

新型硬质 Al-Si-B 合金的制备及性能

王 泉, 耿兴国, 臧渡洋, 郎莎莎

(西北工业大学 教育部空间应用物理与化学重点实验室, 陕西 西安 710129)

摘 要: 采用 B 粉、Al 粉、Mg 粉和 SiO₂ 在高温下反应生成的含 AlMgB₁₄ 颗粒的混合体为前驱体, 通过电子束加热重熔的方法, 制备出硬质 Al-Si-B 合金, 其平均硬度值达到 33.8 GPa。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱 (EDS) 以及自制的微小平面摩擦系数测试平台等手段对该合金及其前驱体的形貌、组成结构与性能进行的分析表明, 经电子束重熔得到的 Al-Si-B 合金为非晶态, 其电阻率为 $6.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 摩擦系数为 0.06, 表现出低摩擦系数、良好导电性和优异化学惰性等特点。

关键词: AlMgB₁₄; Al-Si-B; 高硬度; 低摩擦系数

中图分类号: TG135⁺.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)07-1800-05

无论是在生产力相对落后的古代还是在科技发展如此迅猛的今天, 人们追求高硬度材料的努力始终没有停止过。在长时间的探索过程中, 人们发现构建具有较小摩尔体积、键长短、键能高的共价材料是使其获得较高硬度的重要途径。在已知物质中, B 的摩尔体积 (5 cm^3) 与金刚石 (3.5 cm^3) 最为接近^[1]。同时 B 的最外层有 3 个电子, 与其他原子或原子团结合时形成 3 个 SP² 杂化轨道, 对称分布在 B 原子核的周围, 并且每个 SP² 杂化轨道与其它原子或原子团的中心原子的电子形成比较牢固的 δ 键。B 原子的特殊结构使其本身及其某些化合物 (如 B₄C、BN 等) 可形成类似金刚石型的原子晶体。如 2013 年中国燕山大学田永君等^[2]成功合成出硬度超过人造金刚石的纳米孪晶结构的新型立方氮化硼 (c-BN), 并验证了量子限域效应。

虽然以人造金刚石和 c-BN 为代表的超硬材料具有结构简单、硬度高等特点, 但是由于其合成条件苛刻^[3] 使得其制备困难、使用成本相对较高。自 2000 年 B. A. Cook 等^[4]首次成功制备超硬 AlMgB₁₄ 晶体以来, 研究人员发现该物质具有接近 c-BN 的超高硬度, 其高硬度主要由于其微结构中存在 B₁₂ 二十面体基元。因此, 国内外很多课题组都尝试制备类似的含有 B₁₂ 二十面体基元的合金。Natascha Vojteer 等^[5,6]成功制备 Li₂B₁₂Si₂、Li₂B₁₂C₂、LiB₁₃C₂ 等高硬度合金。Thilo Ludwig 和 Shigeru Okada 等人^[7,8]也分别成功的制备了 MgB₁₂Si₂ 和 NaAlB₁₄ 具有 B₁₂ 二十面体结构的晶体。目前, 以 Al-Mg-B 为代表的三元硼基硬质合金被认为是一类极

具研发前景的新型硬质材料。

鉴于此, 本工作研究了一种以 B 粉、Al 粉、Mg 粉和 SiO₂ 在高温下反应生成的含 AlMgB₁₄ 颗粒的混合体为前驱体, 通过电子束加热重熔, 制备 Al-Si-B 硬质合金的方法, 并对其结构和性能进行了研究。

1 实 验

制备含 AlMgB₁₄ 颗粒等物质的混合体 (样品 1), 将 B 粉 (96%)、Al 粉 (99.0%)、Mg 粉 (99.0%) 按一定摩尔比填装在高纯度的刚玉坩埚中, 并用含 SiO₂ 的复合粉料作为密封层; 再将封装有物料的坩埚放入管式高温炉中加热至 1500 °C, 使物料混合体在高温下形成封闭反应体系, 在保温 10 h 后降温冷却, 得到样品 1。

将所制备出的含 AlMgB₁₄ 等物质的前驱体 (样品 1) 放入铜质坩埚中, 并置于高真空室中用电子束轰击, 控制电流强度, 使其前驱体高温熔融, 将低熔点物质蒸发掉, 然后自然冷却得到块状样品 2。

用 X 射线衍射 (XRD, Rigaku D/MAX2200PC 型) 仪对重熔前和重熔后样品的相组成进行分析; 用高性能场发射扫描电镜 (SEM, Supra-55 型) 观察试样的表面形貌与各相分布; 使用数显显微维氏硬度计 (HVS-1000ZDT 型) 测试 AlMgB₁₄ 颗粒和 Al-Si-B 合金的硬度; 并用金相显微镜观察其表面形貌和压痕; 使用数字式四探针电阻测试仪 (SZ-82 型) 测量其电阻率; 采用自制的小平面摩擦系数对比测试平台测试

收稿日期: 2014-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51301139, 10872172); 教育部博士点基金 (20126102120058)

作者简介: 王 泉, 男, 1989 年生, 硕士生, 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710129, E-mail: xywangquan@163.com

合金的摩擦系数。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌分析

图 1 为高温烧制的含 AlMgB_{14} 颗粒等物质的混合体重熔前、后的 SEM 照片。图 1a 是样品 1 重熔前表面的组织形貌, 图像中深色部分多呈规则的多边形, 分散在浅色基底之中, 表面光滑, 平均尺寸为毫米量级, 质地坚硬, 具有明显的金属光泽; 而浅色基底部分表面粗糙, 有较多划痕且质地较软。图 1b 为重熔后样品 2 的表面形貌, 发现经过电子束的高温加热, 图像中原本颗粒状明显的深色晶粒熔融后形成质地比较均匀且坚硬的合金, 具有明显的金属光泽。

2.2 样品成分分析

使用 X 射线衍射仪 (XRD) 和能谱分析仪 (EDS) 对样品各相的成分进行了测试分析。图 2 为样品 1 XRD 图谱。可以观察到 Al、 AlMgB_{14} 、 MgAl_2O_4 以及 Si 的衍射峰。衍射峰在 2θ 为 38.42° 、 44.66° 出现极大值的系列谱表明所烧制的混合物主体是单质 Al, 在 2θ 为 13.76° 、 18.94° 、 25.40° 及 40.58° 等处出现明显的衍射峰, 证明混合物中含有 AlMgB_{14} 晶体。对照 AlMgB_{14} 的 XRD 衍射标准图谱卡, 发现以上衍射峰分别对应 AlMgB_{14} 晶体的 (011)、(110)、(112) 及 (132) 晶面。分析表明: 由于试验中采用过量金属 Al、Mg 形成熔融体, 使得少量的硼粉颗粒能在其中与充足的金属反应, 进而析出 AlMgB_{14} 颗粒; 而 Mg 由于其沸

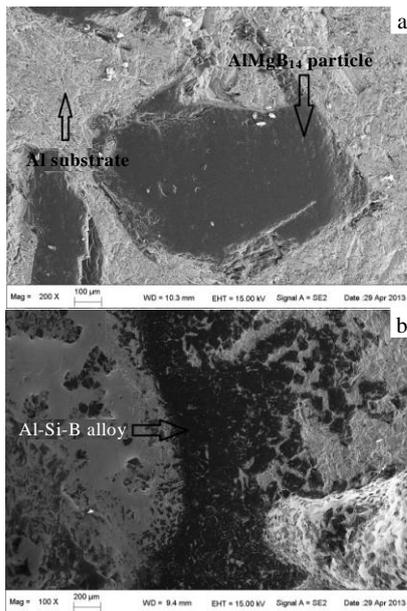


图 1 高温烧制的混合体重熔前后的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of the samples before (a) and after (b) remelting

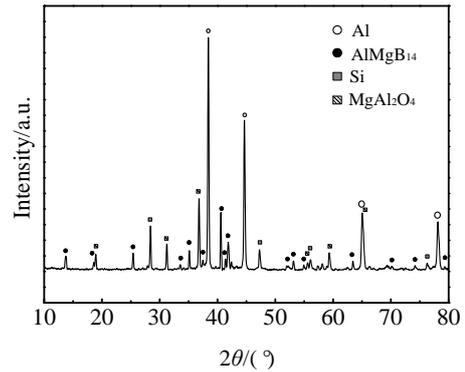


图 2 重熔前样品 1 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the samples before remelting

点过低 (1090°C), 在高温下蒸发过强, 使得混合体中未发现 Mg 单质; 同时过量的 Al 形成混合物基底。由于整个高温烧结反应系统都处于空气之中, 虽然有保护层密封, 但仍不可避免有部分 Al、Mg 发生氧化反应, 形成 MgAl_2O_4 。少量的 Si 是由于保护层中所含的 SiO_2 引入的, 在高温下 SiO_2 可与 Al、Mg 发生置换反应生成单质 Si^[9]。

图 3 为重熔前样品 1 选定区域的能谱定量分析测试结果。对图 3a 中标记处的物质能谱分析, 发现该颗粒部分仅含有 B、Al、Mg 这 3 种元素, 结合上述图 2 中 XRD 的分析结果, 可以确定图 1a 和图 3a 中深色硬质颗粒即为 AlMgB_{14} 颗粒; 而浅色基底的主要元素为 Al, 结合 XRD 分析, 判断该物质主要为单质铝。综合上述分析, 高温烧制的前驱体即为 AlMgB_{14} 颗粒分散在以 Al 为主的基底之中的混合体。

图 4 为经过电子束重熔后样品 2 的 XRD 图谱。其中没有明显的尖锐衍射峰, 说明重熔后的物质呈现非晶态, 究其原因主要是经过电子束高温重熔之后, 加热部分体积较小, 移除热源之后样品快速冷却^[10], 使得合金未能生长出晶体结构, 呈现非晶态。

图 5 为重熔后样品 2 选定区域的能谱定量分析测试结果。对图 5a 中选定点部分的物质进行能谱分析, 发现重熔后的混合体中出现质地均匀且具有金属光泽的物质, 这种物质仅含 B、Al、Si 3 种元素, 并且 B 元素是其中的主体元素。由于重熔后的合金呈现非晶态, 显示出通过电子束重熔含 AlMgB_{14} 颗粒的前驱体制备出的硬质合金即为非晶态的 Al-Si-B 合金。

2.3 性能测试及对比

2.3.1 维氏硬度

使用数显显微维氏硬度计 (HVS-1000ZDT) 对制备的 AlMgB_{14} 和 Al-Si-B 合金的硬度进行了对比测量

并对其压痕进行了金相观察，测试结果见表 1。在测

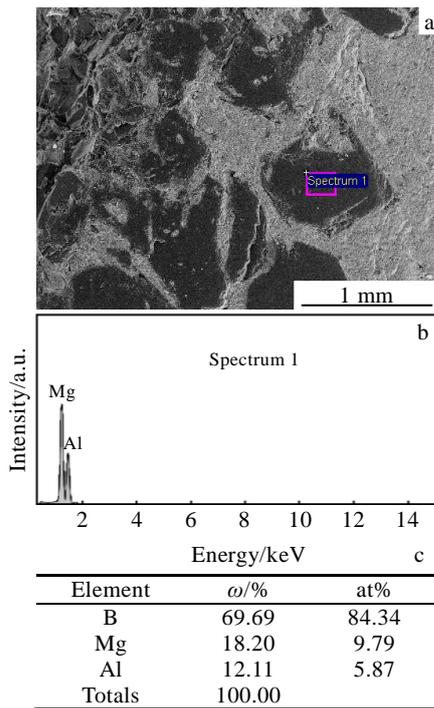


图 3 重熔前样品 1 选定区域的 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.3 SEM image (a) and EDS analysis (b, c) of the sample before remelting

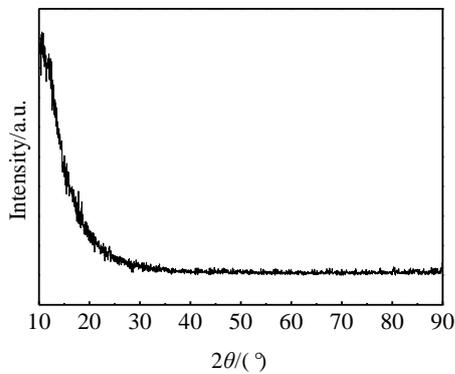


图 4 重熔后样品 2 的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the sample after remelting

量硬度时，采用对不同区域多次测量求平均值的方式，从表 1 中可以看出，同一块样品不同区域的硬度基本保持一致，测试得到 AlMgB₁₄ 和 Al-Si-B 合金的平均硬度值分别为 31.7 和 33.8 GPa。从数值上来看，Al-Si-B 合金的硬度比 AlMgB₁₄ 的硬度要略微大一些，这主要是由于 Al-Si-B 合金呈非晶态的无序结构，使其硬度更高。

2.3.2 耐腐蚀性

将制备的 Al-Si-B 合金分别浸泡在体积分数为 25% 的硫酸(H₂SO₄)溶液和质量分数为 25% 的烧碱

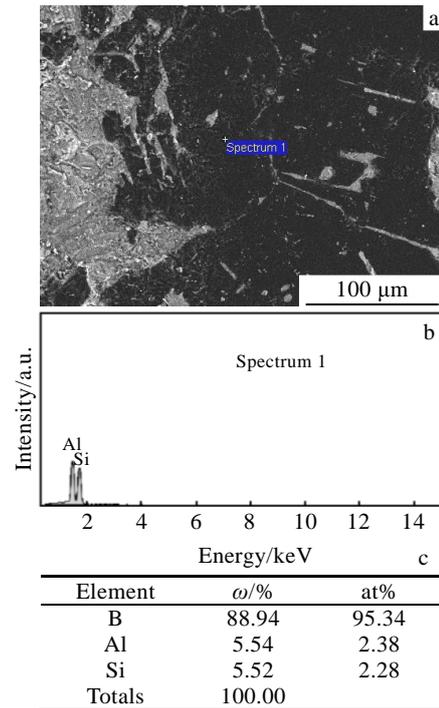


图 5 重熔后样品 2 选定区域的 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.5 SEM image (a) and EDS analysis (b, c) of the sample after remelting

表 1 AlMgB₁₄ 和 Al-Si-B 合金维氏硬度测试值

Table 1 Vickers hardness of AlMgB₁₄ and Al-Si-B (GPa)

Sample	Number					Average	Variance
	1	2	3	4	5		
AlMgB ₁₄	30.8	31.2	34.5	29.7	30.8	31.7	2.742
Al-Si-B	34.6	32.5	37	31.2	33.7	33.8	3.868

(NaOH)溶液之中，每隔 24 h 取出一次，进行清洗、干燥，并使用数显显微维氏硬度计对其进行硬度测试，测试数据如图 6。

实验数据表明，无论是浸泡在硫酸溶液还是在烧碱溶液之中，Al-Si-B 合金的硬度基本上保持在 33 000~

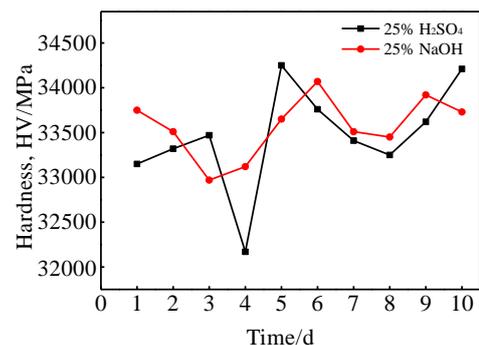


图 6 耐腐蚀性测试

Fig.6 Test of the corrosion resistance

34000 MPa 之间。考虑到实验测试中的误差，可以认为 Al-Si-B 合金在强酸、酸碱溶液中的硬度保持不变。经过 1 个月的浸泡之后，该合金的外形基本上没有变化，表面依然具有很明亮的金属光泽。说明 Al-Si-B 合金对强酸、强碱都保持着稳定状态，具有优异的化学惰性。

2.3.3 电阻率

对 Al-Si-B 的电阻率进行了测试，测得结果为 $6.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过测试结果，发现该类硼基超硬材料和其他传统超硬材料相比具有更好的导电性^[11]，属于金属级别的材料，有望在耐磨导电材料领域获得应用。

2.3.4 摩擦系数

采用旋转摩擦并测量其摩擦力力矩的方法来间接表征其表面摩擦系数，对聚四氟乙烯（PTFE）、AlMgB₁₄、Al-Si-B 以及表面抛磨光滑的高碳合金钢分别进行了摩擦测试，测试结果如图 7。

由于聚四氟乙烯是固体材料中摩擦系数很低的物质，其摩擦系数约一般在 0.04~0.1 之间，故选取它为测量的参考对象，并取其摩擦系数为 0.05 作为参考值，通过相对摩擦力的比较，可以得到 AlMgB₁₄ 和 Al-Si-B 的摩擦系数为 0.06，高碳合金钢的摩擦系数为 0.12。通过对比发现，AlMgB₁₄ 和 Al-Si-B 的摩擦系数均和聚四氟乙烯相接近，并明显低于表面抛磨光滑的高碳合金钢，这说明它们都具有较低的摩擦系数，具有良好的润滑性。

2.4 AlMgB₁₄ 和 Al-Si-B 高硬度的结构分析

AlMgB₁₄ 和 B₄C 都是具有超高硬度的硼基超硬材料，B₄C 基于 B₁₂ 二十面体的三元正交晶系的结构决定了其高硬度的特点^[12]，通过对 AlMgB₁₄ 结构进行模拟计算得出体弹性模量、剪切模量以及杨氏模量等值与实际测量值的对比，证实了 AlMgB₁₄ 晶体也具有基于 B₁₂ 二十面体的三元正交晶系的结构^[13]，如图 8 所示。对 AlMgB₁₄ 进行 X 射线电子能谱分析表明^[14]虽然 AlMgB₁₄ 中存在 Al、Mg 金属原子，但是它们对于价态的贡献很小，Al-B 之间形成了微弱的共价键而

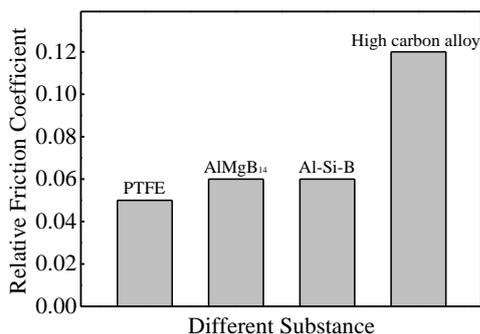


图 7 相对摩擦力比较

Fig.7 Relative friction coefficients

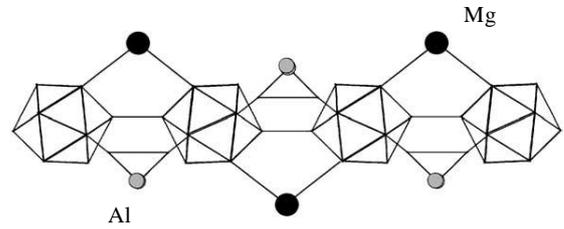


图 8 AlMgB₁₄ 晶体的结构^[13]

Fig.8 Crystal structure of AlMgB₁₄

Mg-B 之间完全是离子键，这使得 Mg 原子对于价态的贡献几乎可以忽略。

在高温重熔精炼过程中，Mg 原子在 AlMgB₁₄ 中结合键能较弱，在其中接近固溶态而非化合物态，因此具有较高活性的 Mg 将 SiO₂ 中的 Si 置换出来，生成 MgO，而 Si 替代了该结构中 Mg 的位置形成更加稳定的 Al-Si-B 合金。通过高温重熔含有 AlMgB₁₄ 颗粒的混合物得到 Al-Si-B 合金这一过程，进一步验证了 AlMgB₁₄ 中 Mg 原子和 B₁₂ 二十面体之间的结合键能较弱。

3 结 论

- 1) 制备的 Al-Si-B 合金质地均匀，具有金属光泽且呈现非晶态。
- 2) 该合金具有较高的硬度，平均硬度可达 33.8 GPa；具有较稳定的化学惰性，对酸、碱都保持较好的稳定性；具有较低的摩擦系数，约为 0.06；具有较好的导电性，其电阻率约为 $6.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

参考文献 References

[1] Badzian, Andrzej R. *Applied Physics Letters*[J], 1988, 53(25): 2495

[2] Tian Yongjun, Xu Bo, Yu Dongli *et al. Nature*[J], 2013, 493(17): 385

[3] Fan Xenjie(范文捷), Liu Fang(刘 芳), Dong Yanli(董艳丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 143

[4] Cook B A, Harringa J L, Lewis T L *et al. Scripta Mater*[J], 2000, 42(6): 597

[5] Natascha Vojteer, Melanie Schroeder, Caroline Roh *et al. Chemistry-A European Journal*[J], 2008, 14(24): 7331

[6] Natascha Vojteer, Harald Hillebrecht. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2005, 45(1): 165

- [7] Thilo Ludwig, Harald Hillebrecht. *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2006, 179(6): 1623
- [8] Shigeru Okadaa, Takaho Tanakab, Akira Sato *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 395(1-2): 231
- [9] Salvo L, Lsperance G, Suery M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1994, 177(1-2): 173
- [10] Dong Tianshun(董天顺), Cui Chunxiang(崔春翔), Liu Shuang-jin(刘双进) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 30
- [11] Kevorkijan V, Skapin S D, Jelen M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(2-3): 493
- [12] Vast N, Lazzari R, Besson J M *et al. Computational Materials Science*[J], 2000, 17(2-4): 127
- [13] Lowther J E. *Physica B*[J], 2002, 322(1-2): 173
- [14] Jiang Xue(蒋雪), Qu Wenchao(曲文超), Zhao Jijun(赵纪军) *et al. Science China* (中国科学)[J], 2011, 41(6): 764

Preparation and Properties of Novel Hard Alloy Al-Si-B

Wang Quan, Geng Xingguo, Zang Duyang, Lang Shasha

(Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry of Ministry of Education,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: In this paper, the hard alloy Al-Si-B has been prepared through melting the precursor, which is obtained by sintering the powders of B, Al, Mg and SiO₂ by electron beam. The structure and properties of the final obtained alloy has been studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results reveal that the alloy is amorphous. Nano indenter test shows that the average hardness of this alloy is 33.8 GPa. The electrical resistivity measured with a four probe instrument of the alloy is $6.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ showing a excellent electrical conductivity. Relative friction test shows that this boride has a extremely low friction coefficient of 0.06.

Key words: AlMgB₁₄; Al-Si-B; hard alloy; low friction coefficient

Corresponding author: Geng Xingguo, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry of Ministry of Education, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, P. R. China, E-mail: gengxg@nwpu.edu.cn