

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0491-06

一次烧结制备 W-Mo-Ti-TiAl 系密度梯度材料^①

熊华平^{1, 2}, 张联盟¹, 李俊国¹, 沈强¹, 袁润章¹

(1. 武汉工业大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 北京航空材料研究院 焊接与锻压工艺研究室, 北京 100095)

[摘要] 设计了 W-Mo-Ti-TiAl 系新型密度梯度材料。分别采用 Ni-Cu 和 Fe-Al 烧结剂, 对 W-Mo 合金和 Mo-Ti 合金进行了低温热压烧结, 讨论了合金中主要组成元素的结合形式。最终通过在 1473 K, 30 MPa, 1 h 条件下一次烧结, 获得整体致密且平行精度较好的梯度材料, 材料的密度在 3.81~17.15 g/cm³ 的较大范围内沿厚度方向呈准连续变化。

[关键词] W-Mo-Ti-TiAl; 梯度材料; 烧结; 密度

[中图分类号] TB331

[文献标识码] A

早在上世纪 80 年代美国就准备研制一种具有密度梯度的新型材料, 并期望它在动态高压技术中获得应用, 为动态物理学研究提供极端的压力或速度等实验条件^[1]。最近也有关于采用焊接技术制备 Ti-Cu-Ti-Al 等体系叠层材料并在动态高压技术中应用的报道^[2], 但这种叠层材料的密度值沿厚度方向仍然以大幅度跳跃的方式上升, 未达到理想的连续变化状态。从原理上讲, 如果能制备出一种密度梯度材料, 使该材料具有较好的平行精度和较好的力学性能, 各过渡层的致密度都很高, 而且材料的密度沿厚度方向连续或准连续变化, 那么在实际应用中将会产生更好的效果^[1]。针对上述材料的使用要求, 文献[3]曾报道过 Al-Cu 体系密度梯度材料的尝试性研究, 现在有必要在更宽的密度值范围内制备这种梯度材料, 并对异相材料的同时致密化及梯度材料结构形成原理等相关问题进行研究。

根据二元合金相图, 金属 W 与 Mo, Mo 与 Ti 之间无形成脆性化合物的倾向, 而纯金属 W 和 Mo 的脆性可以在烧结过程中通过加入合适的添加剂和烧结剂予以改善。Ti 本身就是一种塑性较好的金属, 因此选择密度值逐渐变化的 W, Mo 和 Ti 作为密度梯度材料的组成元素有利于获得综合力学性能较好的材料。考虑到最终制备整体梯度材料时体系将由 Ti 向轻金属 Al 过渡, 故 Ti 与 Al 之间引入过渡相 TiAl 化合物(它本身的脆性可通过加入合金元素, 如 Mn 等予以减缓), 以避免 Ti-Al 界面的密度

值发生突变。本文选择粉末冶金法制备这种 W-Mo-Ti-TiAl 系梯度材料。

W, Mo 和 Ti 的致密化是通过液相烧结方法实现的, 烧结温度分别为 1683~1793 K^[4~7], 1523~1573 K^[8, 9], 1533~1573 K^[10, 11]。TiAl 的致密化则通过真空无压烧结或热等静压来实现, 烧结温度为 1473~1673 K^[12~14]。作者在对 W, Mo, Ti 金属及相应的混合体系合金进行低温热压烧结研究的基础上, 通过在 1473 K 下的一次烧结制备了整体致密的 W-Mo-Ti-TiAl 系梯度材料, 并对材料制备过程及材料内部结构的形成机理进行了探讨。

1 实验材料与方法

实验使用新鲜高纯的 W, Mo, Ti, Fe, Al, Ni, Cu 粉末, 其平均粒径分别为 1.7, 2.4, 30, 30, 20, 20, 16 μm。各种粉末按设计的配比称量后机械搅拌足够长时间使之混合均匀, 随后填入石墨模具中, 在通有氩气的加热炉中进行烧结, 烧结温度、压力和时间分别为 1473 K, 30 MPa 和 1 h。所有合金烧结样品尺寸均为直径 26 mm, 高 3~4 mm。采用排水法测量各样品的密度。采用热爆反应法合成 TiAl: 实验时先按 TiAl 化合物中 Ti 与 Al 的质量配比称量高纯 Ti 粉(平均粒度 38 μm)及高纯 Al 粉(平均粒度 44 μm), 在氩气保护下以 25~30 K/min 的加热速度加热至 973 K, 而后以 15 K/min 的加热速

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59771028)

[收稿日期] 1999-09-03; [修订日期] 2000-03-03

[作者简介] 熊华平(1969-), 男, 博士。

度升温至 1473 K 并保温 30 min, 以促进 TiAl 产物的均匀化; 冷却后将反应产物破碎、研磨并过筛, 即得所需 TiAl 粉末(粒度小于 38 μm), 采用 X 射线衍射仪(XRD)对反应产物进行物相检测。制备 W-Mo-Ti-TiAl 系梯度材料时, 先采用粉末铺填法构成梯度材料(通过材料的组分以较小的幅度变化来实现材料的密度准连续变化), 配合热压烧结法使材料致密(烧结条件仍为 1473 K, 30 MPa, 1 h)。

利用扫描电镜(SEM)观察 W, W-Mo 和 Mo-Ti 合金的组织形貌, 采用 X 射线波谱仪进行上述合金中相关元素的面扫描及 W-Mo-Ti-TiAl 体系梯度材料横截面上 W, Mo 和 Ti 元素的线扫描。对 Ti-TiAl 段梯度材料沿厚度方向逐层剥离, 同样采用 XRD 鉴定剥离层的物相。

2 实验结果与讨论

2.1 钨合金及 W-Mo 合金的低温热压烧结

若选用 3Ni+2Cu(质量分数, %) 烧结剂, 钨合金在 1573 K 烧结温度下相对密度可高达 99.0%, 这主要是由于在该温度下液态 Cu 较多地溶解活化烧结剂 Ni, 使其充分发挥活化烧结作用所致^[15]。但如此高的烧结温度及压力条件有可能造成 Ti 合金的软化而被挤出, 因此有必要降低烧结温度。实验结果表明, 当烧结温度降低至 1473 K 时, 钨合金的相对密度已下降至 95.3%。这是因为在较低的烧结温度下, 被液态 Cu 所溶解的 Ni 量有所降低, 使得相当一部分 Ni 仍以固态形式存在, 因而不能充分发挥其活化烧结作用。为此, 对 Ni+Cu 烧结剂的

含量与配比进行了微调, 设计了组成为 3.5Ni+3.5Cu 的烧结剂, 不仅适当增加了总的烧结剂含量, 而且 Cu 与 Ni 的含量比例相对于原来有所提高。这样调整后, 不仅使活化烧结剂 Ni 的含量增加, 而且在 1473 K 下能被液态 Cu 溶解的 Ni 也获得提高。图 1 表明, 此时钨合金中烧结剂 Ni 与 Cu 彼此之间较好地溶解, 并分布于钨的晶界, 起到较好的烧结效果。密度测量表明, 采用 3.5Ni+3.5Cu 烧结剂, 钨合金在 1473 K 温度下的烧结致密度可提高至 96.2% (如图 2 所示)。

图 3 显示, 在 1473 K 较低烧结温度下, W 与 Mo 主要形成机械混合物, 并在 W 与 Mo 晶粒的界面部分形成 W-Mo 固溶体。采用体积混合法则近似计算 W-Mo-Ni+Cu 合金的理论密度, 计算结果表明, W-Mo 合金的相对密度可达 96.2%~98.9%。

2.2 Mo-Ti 合金的致密化烧结

Fe 作为一种活化剂对 Mo 合金的烧结致密化有一定效果^[16]。文献[17]表明, 在 4% (质量分数) 的范围内 Fe 的添加量增多不仅可提高 Ti 合金烧结体的致密度, 而且还可提高材料的抗弯强度, 而 Al 又是 Ti 合金中的一种基本合金组元, 因此, 本文作者设计了 Fe-Al 体系的烧结剂, 在 1473 K, 30 MPa, 1 h 的烧结条件下对 Mo 合金和 Ti 合金进行烧结致密化研究。实验结果表明, 采用 3Fe+1.5Al 为烧结剂对 Mo 合金和 Ti 合金均可获得好的致密化效果: Mo95.5Fe3Al1.5 合金的相对密度则由 Mo97Fe3 合金的 89.7% 提高至 97.8%, Ti95.5Fe3Al1.5 合金的相纯 Ti 的 95.2% 提高至 99.2%。图 4 是相应的 Mo-Ti 合金的显微组织及元素 Mo, Ti 的面扫描

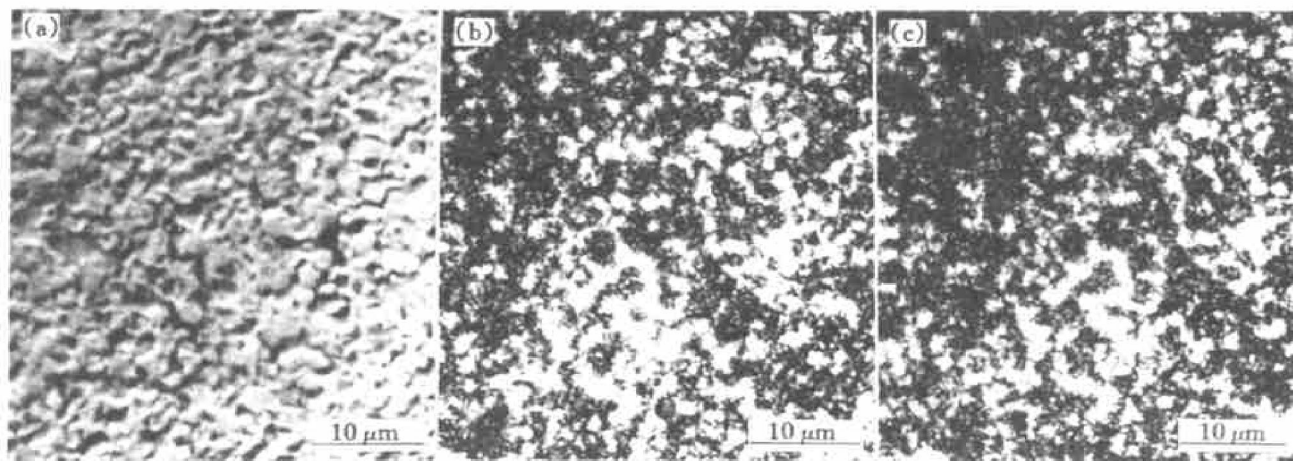


图 1 W93Ni3.5Cu3.5 合金的显微组织形貌(a)及元素 Ni(b)和 Cu(c)的面扫描图

Fig. 1 Microstructure of W93Ni3.5Cu3.5 alloy (a) and area distribution images of elements Ni(b) and Cu(c)

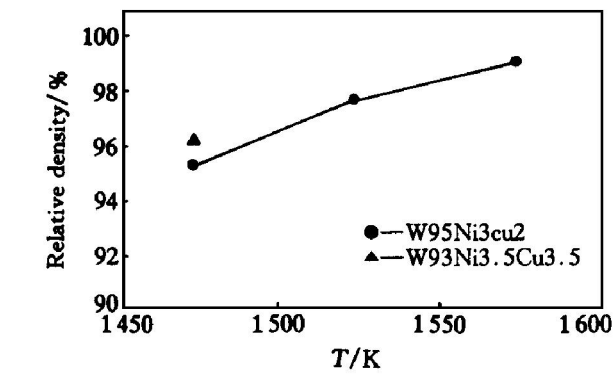


图 2 钨合金的烧结密度随温度的变化

Fig. 2 Changes of sintered density of tungsten alloys with sinter temperature

图。可见,在1473 K的烧结条件下,MoTi合金中形成了部分MoTi固溶体,并有部分Mo和Ti弥散分布于MoTi基体上。测量结果表明,某些MoTi合金的实际密度甚至超过了按体积混合法则计算的MoTi合金的理论密度值。

2.3 Ti与TiAl界面的热应力缓和

根据文献[18]的报道,加入1%~3% Mn(摩尔分数)在一定程度上可降低TiAl的脆性。本文选择Mn的加入量为2%(摩尔分数),对TiAl粉末进行

1473 K, 30 MPa, 1 h 烧结,测试和计算结果显示,TiAl的相对密度达到97.2%。对Ti与TiAl进行直接叠层烧结,发现获得的烧结体在TiAl一侧出现了几乎贯穿其整个厚度的网状裂纹,这主要是由于Ti与TiAl热膨胀系数存在一定差异(前者为 $8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,后者为 $14.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[19~21],在冷却过程中产生了较大残余热应力,从而在塑性相对较差的TiAl一侧引发了裂纹。在Ti与TiAl之间插入一层混合层Ti+TiAl(Ti与TiAl的体积比为1:1)后,上述现象可以得到控制,因为中间过渡层能起到缓和界面热应力的作用。单独烧结得到的TiAl及Ti+TiAl过渡层的背散射电子像如图5所示。进一步的微观组织分析及物相鉴定结果还表明,烧结过程中Ti+TiAl混合层内部发生了化学反应,有TiAl₂化合物生成,这部分结果将另文报道^[22]。

2.4 W-MoTiTiAl系梯度材料的制备

按表1设计的梯度层成分及厚度进行了粉末铺填,通过在1473 K, 30 MPa, 1 h的热压条件下一次烧结,制备出W-MoTiTiAl体系梯度材料(图6)。一次烧结不仅简化了材料制备工艺,而且有利于保证材料的平行精度。从图6可见,制得的梯度材料不仅整体致密,而且其平行精度也较好。此外,该

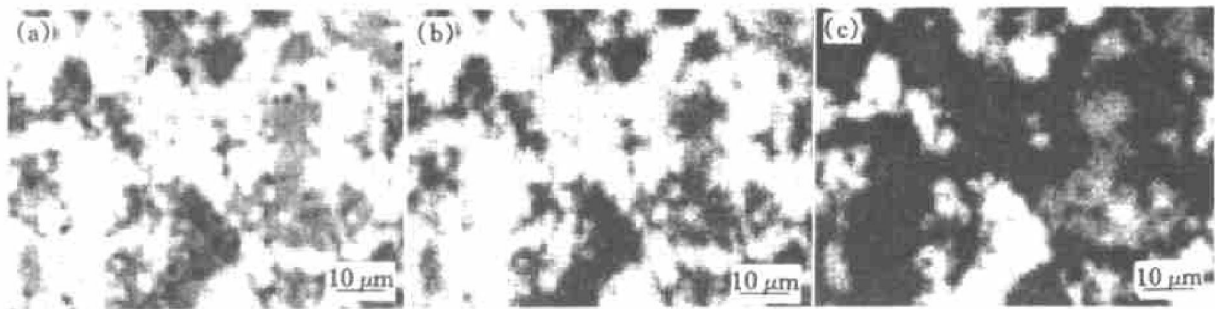


图 3 钨-钼合金的显微组织形貌(a)及元素W(b)和Mo(c)的面扫描图

Fig. 3 Microstructure of W-Mo alloy (a) and area distribution images of elements W (b) and Mo (c)

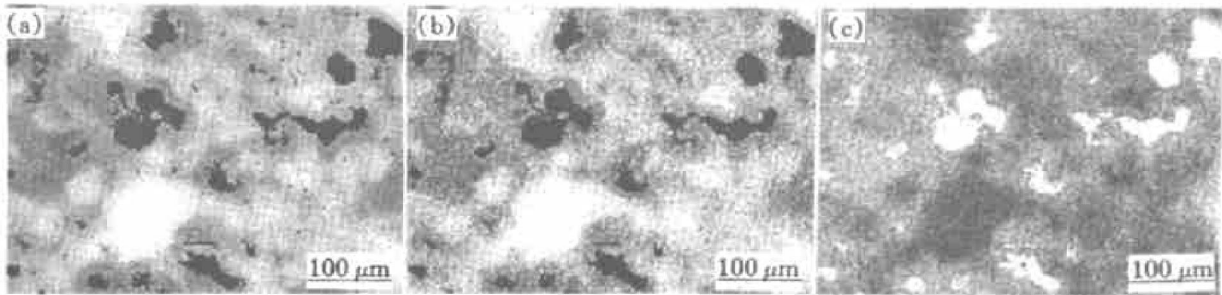


图 4 MoTi合金的背散射电子像(a)及元素Mo(b)和Ti(c)的面扫描图

Fig. 4 Back-scattered electron image of MoTi alloy (a) and area distribution images of elements Mo (b) and Ti (c)

表 1 W-Mo-Ti-TiAl 系密度梯度材料中各梯度层的成分、密度和厚度

Composition/(mass fraction, %)	Calculated theoretical density/(g•cm ⁻³)	Measured density / (g•cm ⁻³)	Relative density/ %	Thickness / mm
TiAl [with additions of 2% (mole fraction) Mn]	3. 92	3. 81	97. 2	0. 30
Ti+ TiAl (volume ratio of 1: 1)	4. 21	4. 13	98. 0	0. 10
Ti95. 5Fe3Al1. 5	4. 52	4. 48	99. 2	0. 15
Ti52. 5Mo43Fe3Al1. 5	4. 98	4. 92	99. 0	0. 15
Mo65Ti30. 5Fe3Al1. 5	7. 10	7. 12	*	0. 15
Mo80Ti15. 5Fe3Al1. 5	8. 19	8. 24	*	0. 15
Mo89Ti4Ni3. 5Cu3. 5	9. 63	9. 37	97. 3	0. 15
Mo80W13Ni3. 5Cu3. 5	10. 77	10. 51	97. 6	0. 15
Mo57W36Ni3. 5Cu3. 5	12. 16	12. 00	98. 6	0. 15
W54Mo39Ni3. 5Cu3. 5	13. 52	13. 37	98. 9	0. 15
W69Mo24Ni3. 5Cu3. 5	14. 91	14. 58	97. 8	0. 15
W82Mo11Ni3. 5Cu3. 5	16. 37	15. 81	96. 8	0. 15
W97Ni3. 5Cu3. 5	17. 85	17. 15	96. 2	0. 50

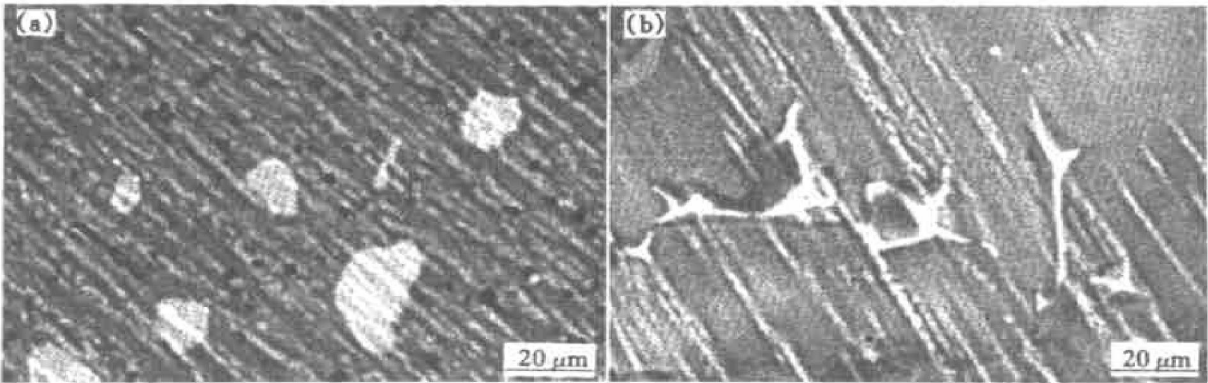


图 5 烧结后的 TiAl(a) 及 Ti+ TiAl 混合层(b) 的背散射电子像
Fig. 5 Back-scattered electron images of TiAl (a) and Ti+ TiAl (b)

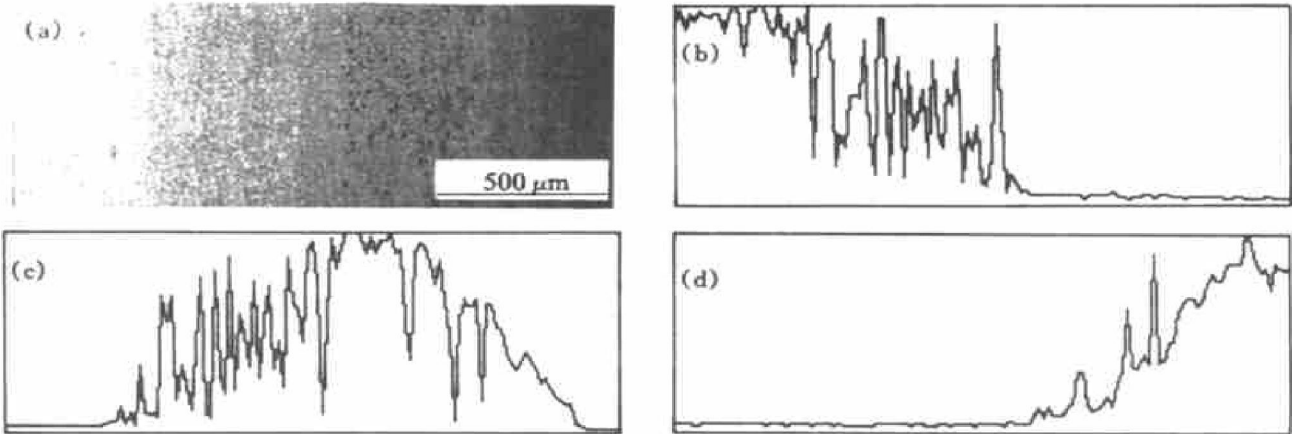


图 6 W-Mo-Ti-TiAl 系密度梯度材料的背散射电子像(a) 及元素 W(b), Mo(c) 和 Ti(d) 的线扫描
Fig. 6 Back-scattered electron image of W-Mo-Ti-TiAl system FGM (a) and line distribution images of elements W (b), Mo (c), and Ti (d)

梯度材料的密度沿厚度方向作准连续变化(从 3.81 g/cm^3 平缓增加到 17.15 g/cm^3), 如图 7 所示。

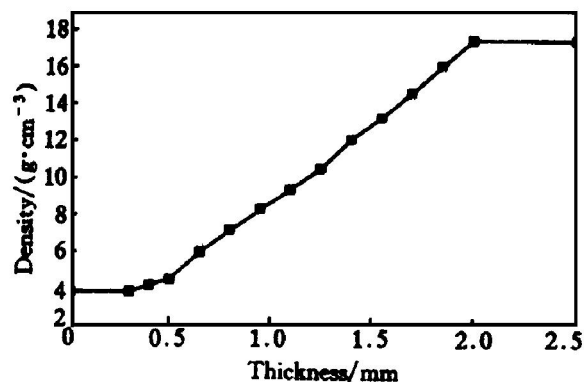


图 7 W-Mo-Ti-TiAl 系密度梯度材料的密度沿厚度方向的变化

Fig. 7 Density variations of W-Mo-Ti-TiAl system FGM in its thickness direction

3 结论

1) 在 1473 K 热压烧结条件下, 采用 $3.5\text{Ni}-3.5\text{Cu}$ 烧结剂实现了 W, Mo 及 W-Mo 合金的致密化。W-Mo 合金中 W 与 Mo 以机械混合的方式存在, 晶粒之间发生了部分固溶反应。

2) 使用 Fe-Al 烧结剂, 可实现 Mo 合金和 Ti 合金在 1473 K 下的同时致密, 在烧结的 Mo-Ti 合金中, Mo 与 Ti 之间发生了不完全固溶反应。

3) Ti 与 TiAl 之间插入 Ti+TiAl 过渡层可有效缓和界面残余热应力。

4) W-Mo 段选用 $3.5\text{Ni}-3.5\text{Cu}$ 烧结剂, Mo-Ti 段选用 $3\text{Fe}-1.5\text{Al}$ 烧结剂, 经 1473 K , 30 MPa , 1 h 条件下的一次烧结, 制备了 W-Mo-Ti-TiAl 体系梯度材料, 其密度值在 $3.81 \sim 17.15 \text{ g/cm}^3$ 的较大范围内沿厚度方向呈准连续变化。

[REFERENCES]

- [1] Chhabildas L C. Method of producing extreme pressure or velocity [A]. In: Bulletin of the 1995 APS Topic Conference on Shock Compress of Condensed Matter [C]. Scatter, Washington: 1995.
- [2] Chhabildas L C, Kmetyk L N, Reinhart W D, et al. Enhanced hypervelocity launcher capability to 16 km/s [J]. Int J Impact Eng, 1995, 17: 183– 194.
- [3] Tu R, Shen Q, Hua J S, et al. Fabrication of Al-Cu system functionally graded material [A]. Shiota I and Miyamoto Y. Functionally Graded Materials 1996, Proceedings of the 4th International Symposium on Functionally Graded Materials [C]. 1996. 307– 311.
- [4] Bose and German R M. Sintering atmosphere effects on tensile properties of heavy alloys [J]. Metall Trans A, 1988, 19A: 2467– 2476.
- [5] Jong-ku Park, Kang Suk-Joong L, Kwang Yong Eun, et al. Microstructural change during liquid phase sintering of W-Ni-Fe alloy [J]. Metall Trans A, 1989, 20A: 837 – 845.
- [6] Kaneko T. Effect of Co addition on mechanical properties of sintered W-Ni-Fe alloys [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1991, 38 (7): 864– 871.
- [7] Lea C, Muddle B C and Edmonds D V. Segregation to interphase boundaries in liquid-phase sintered tungsten alloys [J]. Metall Trans A, 1983, 14A: 667– 677.
- [8] Sakamoto T. Effect of Boron and carbon addition on densification of sintered Mo-Ni powder compacts [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1991, 38: 839– 843.
- [9] Sakamoto T. Effects of Ni, Fe and Co addition on the densification of Mo powder compacts [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1990, 37: 878– 891.
- [10] Park J, Toaz M W, Ro D H, et al. Sintering of Ti alloys [A]. Froes F H and Eylon D. Annual meetings of the metallurgical society [C]. Los Angeles, California: 1984. 95– 106.
- [11] Mizunuma S, Tomokiyo T and Mimaki T. Sintering and forging characteristics of sintered Ti-6Al-4V alloy produced by blended elemental method [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1996, 43 (7): 918– 923.
- [12] Katsuhisa U, Park Y and Hitoshi H, et al. Change in morphology and some properties of TiAl powder particles during mechanical alloying by vibratory ball milling [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1991, 38: 42– 46.
- [13] Taguchi K, Ayada M and Shingu H. Structure and high temperature bending strength of TiAl intermetallic compound synthesized by vacuum pseudo-HIP [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1993, 40: 501– 505.
- [14] Muramatsu Y, Ohkoshi T and Suga H. Sintering of TiAl containing Nb and their densification by HIPing [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1995, 42: 611– 617.
- [15] Xiong H P, Zhang L M, Shen Q, et al. Densification of W-Ni-Cu and W-Fe-Cu alloys at 1573 K [J]. J Mater Sci Technol, 1999, 15(1): 94– 96.

- [16] Sakamoto T. Effects of Ni, Fe and Co addition on the densification of Mo powder compacts [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1990 (37): 878– 884.
- [17] Kyogoku H and Shinohara K. Sintering behaviour of injection moulded Ti-Fe alloy [C]. France: Powder Metallurgy World Congress, 1994(2): 1177– 1180.
- [18] CHEN Guo-liang (陈国良), WANG Yan-dong (王沿东) and ZHU Dan-qing (朱丹青). 锰对合金的组织性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1996, 6 (2): 56– 60.
- [19] Nicholas M G. Overview [J]. Joining of Ceramics Chapman and Hall, 1990: 2.
- [20] McKee D W and Luthra K L. Surface modification of TiAl based alloy [J]. Surf Coat Technol, 1993, 56: 109– 112.
- [21] TANG Zhao-lin (唐兆麟) and WANG Fu-hui (王福会). 涂层对 TiAl 金属间化合物抗循环氧化性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8 (1): 56– 60.
- [22] XIONG Hua-ping (熊华平), ZHANG Lian-meng (张联盟), SHEN Qiang (沈强), et al. TiAl/Al 的连接及 Ti/TiAl/Al 系梯度材料的制备 [J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1999, 35(10): 1053– 1056.

Preparation of W-Mo-Ti-TiAl system functionally graded material by one-step sintering

XIONG Hua-ping^{1, 2}, ZHANG Lian-meng¹, LI Jun-guo¹, SHEN Qiang¹, YUAN Run-zhang¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China;

2. Welding and Forging Lab. Beijing Institute of Aeronautical Materials,

Beijing 100095, P. R. China)

[Abstract] A new kind of material, W-Mo-Ti-TiAl system functionally graded material, was designed. The hot pressing of W-Mo and Mo-Ti alloys at a low temperature was studied, and the combination form of main elements in the sintered alloys was also discussed. The dense W-Mo-Ti-TiAl system FGM with good parallel precision, was finally obtained through one-step sintering at 1473 K for 1 h under a pressure of 30 MPa, and its density changes quasi-continuously in its thickness direction within a wide range of 3.81 ~ 17.15 g/cm³.

[Key words] W-Mo-Ti-TiAl; functionally graded material; sintering; density

(编辑 杨 兵)