

电子束熔炼制备钼-钛梯度材料的研究

杨尚磊 楼松年 薛小怀(上海交通大学 焊接研究所,上海 200030)

摘要:通过对 Mo、Ti 元素基本性质及 Mo-Ti 二元合金相图的分析,设计了 Mo-Ti 复合层,在钛合金基体上制备了 Mo-Ti 梯度材料。结果表明,Mo-Ti 梯度材料成形良好,复合层中 Mo 元素沿厚度方向连续均匀变化。

关键词:电子束熔炼(EBS);钼钛梯度材料

中图分类号:TG456.3 文献标识码:A 文章编号:0254-6051(2005)11-0022-03

Fabrication of Mo-Ti Gradient Material by Electron Beam Smelting

YANG Shang-lei, LOU Song-nian, XUE Xiao-huai

(Institute of Welding, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The Mo-Ti gradient material was developed on the surface of Ti alloy substrate by electron beam smelting (EBS) technology based on analyzing the properties of Mo, Ti elements and Mo-Ti binary alloy phase diagram. The results show that the formation of Mo-Ti gradient material is fine and the distribution of Mo element in composite layer is continuously uniformly variational along the thickness.

Key words: electron beam smelting (EBS); molybdenum-titanium gradient material

作者简介:杨尚磊(1968—)男,山东枣庄人,高级工程师,博士,主要从事新材料的开发和材料连接技术的研究,发表论文 40 余篇,曾获省部级科技进步二等奖 5 项。联系电话:021-62932557, 0532-84022908, 13671941016 E-mail: ysl@sjtu.edu.cn
收稿日期:2005-06-04

1 引言

功能梯度材料(FGM)的概念由新野正之等人在 1987 年首次提出,目的是开发满足航天飞机机身和推进器使用的新型热阻材料。梯度材料和均质材料相比,实现了对材料的强度、韧性、刚度、光学、电学和热

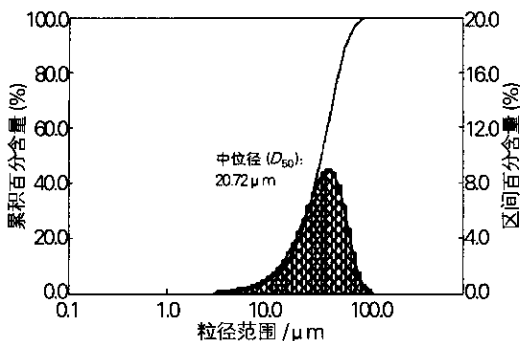


图 7 优化样品的粒度分布

Fig. 7 Granularity distribution of the optimized sample

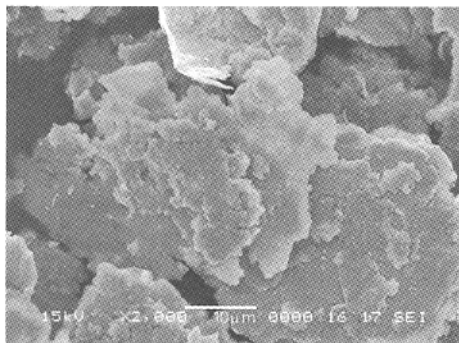


图 8 优化样品的形貌

Fig. 8 Morphology of the optimized sample

0.2 μm 左右,鳞片表面较为光洁,但鳞片表面反光度较低,有微小的细层存在,周边也不规则,说明在轧制和球磨过程中粉体产生了氧化,且成片时细片间的结

合效果还有待提高。粉体的氧化度为 6.8%,与鳞片表面反光度较低相吻合。

3 结论

(1) 轧制次数对粉体细化有一限度,以 2~3 次为宜。

(2) 粉体粒径随球磨时间的延长、转速的提高均呈下降趋势,但有一极限,球磨工艺选择 500r/min \times (60~80)min 为最佳。

(3) A、B 类包覆剂以 3:2 配比,具有较好的包覆和分散作用,可制备出粒度均匀、颗粒细小、氧化度低、光亮较好的鳞片状超微铝粉。

(4) 制备的铝粉,外形呈鳞片状,中位径为 20.72 μm ,84%的颗粒 <36.31 μm ,且粒度分布较为集中,厚度约为 0.2 μm 左右,氧化度为 6.8%。

参考文献:

- [1] 陈玲,李宁,雷孙栓. 达克罗技术研究概况[J]. 材料保护 2001, 34(12): 3-6.
- [2] 于升学. 达克罗处理技术的现状与发展[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(3): 55-57.
- [3] 邓鸿宾. 有机化学[M]. 北京:高等教育出版社,1982.
- [4] 郑水林. 超细粉碎[M]. 北京:中国建材工业出版社,1999.
- [5] 范大佑. 断裂力学基础[M]. 南京:江苏科技出版社,1978.

学等特性的人为设计和控制,使材料在性能和显微结构上具有可设计性和控制性,从而适应不同应用条件^[1,2]。功能梯度材料在航空发动机、微电子领域、装甲、核工业以及光学仪器等领域有着广泛的应用,制备技术是制约功能梯度材料广泛应用的关键,因而梯度功能材料的设计和制备近10年来备受关注。

功能梯度材料的制备技术主要有离心铸造法、粉末冶金法、等离子喷涂法、气相沉积法、自蔓延高温燃烧合成法、无压浸渗法、电沉积法和激光熔敷法等。这些方法制备的功能梯度材料普遍存在组分呈非连续性的阶梯式变化、界面结合性能差、材料致密性较差等问题。开发利用电子束等高能束熔炼方法制备材料内部组分连续变化的功能梯度材料成为必要^[3-5]。钛密度小,具有高的比强度,常用于航空航天结构件等领域,但熔点较低。钼有很高的熔点、高的强度,可用于高温工作环境。Mo-Ti 梯度材料的制备在航空航天、核能

源、电子领域具有重大意义^[6]。本试验的目的即在于制备表面耐高温的低密度结构材料。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料和设备

试验材料用 BT5-1 钛合金棒(4.0~6.0 Al, 2.0~3.0 Sn, 余量 Ti, 质量分数, %, 下同)、Ti 粉($\geq 99.5\%$)、Mo 粉($\geq 99.5\%$)、有机粘结剂、无水乙醇等。试验设备包括 EBW-15C 型真空电子束焊机、工业控制计算机、可编程控制器、数据采集卡、双色远红外测温仪、自动控制工作台等。采用 JAX-840 型扫描电镜进行背散射相和成分分析。

2.2 Mo-Ti 梯度材料的设计

Mo、Ti 元素的基本物理性质见表 1 所示, Mo、Ti 元素的原子半径接近、晶体结构相同,因此两种元素的原子在固溶体晶格点阵中可以相互置换。

Mo-Ti 合金的二元相图见图 1。由图 1 可知,钼钛

表 1 Mo、Ti 元素的基本物理性质

Table 1 Physical parameters of Mo and Ti elements

	atom radius/nm	crystal Structure	smelting point/K	boiling point/K	density/g · mm ⁻³ (293K)	specific heat/ cal · g ⁻¹ · K ⁻¹ (293K)
Mo	13.9	bcc	2888	5785	10.2	0.25
Ti	14.6	hcp($< 1155.5\text{K}$) bcc($> 1155.5\text{K}$)	1941	3586	4.51	0.138

之间可以形成无限固溶体,因此不会有脆性化合物相的生成,两种金属的相容性非常好。其熔点几乎与钼含量成正比,表面层的化学成分可以根据工作环境的温度要求进行设计。钼是钛的强 β 相稳定元素,急剧降低了钛的 α/β 相变温度。600℃时钼在 α 相中的固溶度的质量分数不超过 0.8%,从 1000℃淬火,含钼质量分数大于 11%~12% 的合金的 β 相可以固定到室温,含钼少于 11%~12% 的合金,从 β 相区淬火时能得到硬度较高、脆性较大的马氏体组织(过饱和的钼在钛中的固溶体 α')。因此熔炼后冷却速度不能过快,避免马氏体组织的形成。

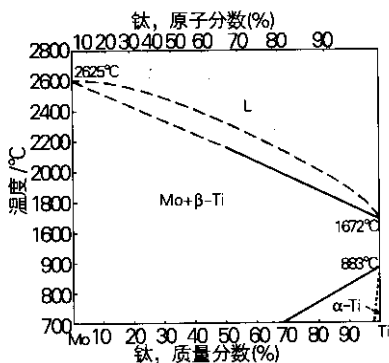


图 1 Mo-Ti 合金的二元相图

Fig. 1 Binary phase diagram of Mo-Ti alloy

2.3 电子束熔炼工艺

钛金属粉末与钼金属粉末进行梯级配比,梯级分 3 级,钼金属粉末占混合粉末的比例分别为 50%、80%、100%。梯度材料内部成分要求过渡非常平缓时,可插入其它梯级,使梯级增加。各梯级钼金属粉末根据表面层的厚度要求和钼化学元素含量的要求熔敷多次。例如梯度材料表面要求钼达到或接近 100% 时,100% 钼梯级应该熔炼 3 次。Mo 粉粒度大于 60 目, Ti 粉粒度大于 100 目,混合必须均匀。

钛基体金属上端面加工成凹槽结构,凹槽深度略低于粉末堆敷厚度 0.5mm,以利于粉末的涂覆,钛钼混合粉末的堆敷厚度为 1.0~3.0mm,粉末堆敷太薄,则熔敷稀释率很大,堆敷太厚,则粉末不容易熔透,一般取 2mm 为宜。

调节电子束扫描轨迹,根据熔炼表面确定扫描半径和旋转半径,熔炼过程中扫描点沿中心旋转,形成圆形或螺旋型的扫描面。输入电子束束流、聚焦电流、加载时间,启动电子束熔炼程序,采用微束流校正电子束扫描轨迹。电子束熔炼程序分预热、熔炼和均匀化处理 3 个阶段。电子束熔炼束流参数见表 2,熔炼并均匀化处理后的复合件在真空室随炉冷却到室温。真空

电子束熔炼复合层的其它主要工艺参数为:加速电压 50kV,聚焦电流 500mA,速度 6r/min,电子枪真空度 2.2×10^{-3} Pa,真空室真空度 2.2×10^{-3} Pa。

表 2 电子束熔炼束流参数

Table 2 Beam current of electron beam smelting

layer	1	2	3
grade	50%	80%	100%
preheating beam current /mA	1.4	1.6	1.8
smelting beam current /mA	14.0	16.0	18.0
homogenizing beam current /mA	7.0	8.0	9.0

3 结果与分析

电子束熔炼工艺制备的 Mo-Ti 梯度材料熔炼复合层的表面成形良好,没有气孔、裂纹等缺陷,结合界面过渡均匀。图 2 为 Mo-Ti 梯度材料界面的显微组织,可见右上部分形成了以针状 α -Ti 为主的固溶体组织,左下区域则由于钼的大量溶入而形成了单相 β 组织,过渡区 β 晶粒的晶界清晰可见,在晶界上含有较高成分的低熔点钛元素,从而使针状 α 组织沿晶界形成。



图 2 Mo-Ti 梯度材料界面的显微组织

Fig. 2 Microstructure in interface of Mo-Ti gradient material

图 3 为 Mo-Ti 梯度材料界面区的微区线扫描成分分析。由图 3 知,富含高原子序数元素的区域亮度高,富含低原子序数元素的区域亮度较暗。因此,在图 3a 的 SEM 背散射电子像 I 区(靠近 Ti 合金区)含有较高的 Ti 元素,背散射电子像区 II(靠近纯 Mo 区)含有较高的 Mo 元素。图 3b 的 Mo 元素线扫描直接显示沿直线特征 X 射线在背散射图中从 I 区到 II 区 Mo 含量逐渐升高,成分连续变化,梯度较小,过渡平缓。

4 结论

(1) 采用电子束熔炼钼钛金属粉末制备了 Mo-Ti

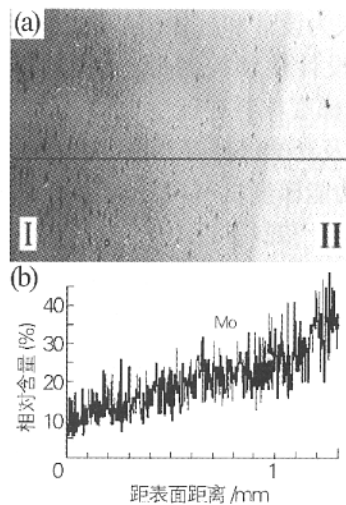


图 3 Mo-Ti 梯度材料界面区的 Mo 元素分布 (a) SEM 背散射图 $\times 500$ (b) Mo 元素线性分布

Fig. 3 Distribution of Mo element in interface of Mo-Ti gradient material

(a) back scattering electron image (b) linear distribution of Mo element 耐高温梯度材料,能够根据材料应用的特定要求制备厚度、成分、工作温度符合使用要求的耐高温复合层,按设计配比的混合金属粉末在可控的电子束扫描轨迹和熔炼规范下制备出目标功能梯度材料。

(2) 电子束熔炼工艺制备的 Mo-Ti 梯度材料复合层中 Mo 元素沿厚度方向连续均匀变化。复合层成形良好,没有产生气孔、裂纹等缺陷。BT5-1 钛合金母材以针状 α -Ti 组织为主,复合层由于钼的大量溶入而形成了单相 β 组织,过渡区的针状 α 组织沿 β 晶粒的晶界形成。

参考文献:

- [1] 杨中民,田丰,张联盟.有连续组分的 Ti-Mo 系梯度材料的制备[J].中国有色金属学报,2002,12(S1):214-217.
- [2] 方海生,陈义良,杜卓林,等.功能梯度材料制备过程影响因素的数值研究[J].材料科学与工程学报,2003,21(4):469-474.
- [3] 陈文革.熔渗法制备 Mo-Cu 系梯度功能材料的研究[J].有色金属,2002,54(2):12-15.
- [4] 张魁武.国外激光熔覆应用和直接熔覆金属零件及梯度材料制造[J].金属热处理,2002,27(9):1-4.
- [5] 李云凯,王勇,李树奎,韩文波.PSZ/Mo 功能梯度材料[J].复合材料学报,2003,20(6):42-46.
- [6] 赵永庆,奚正平,曲恒磊.我国航空用钛合金材料研究现状[J].航空材料学报,2003,23(S1):215-219.

QC 检测仪器网 (<http://www.QCTester.com>)

地址:北京酒仙桥路 2 号电子宾馆旁三楼(100015) 联系人:石众旋

联系电话:010-64385345 64374736 传真:010-64374736 E-mail: qct@QCTester.com mr_shir@163.com