

## 机械合金化制备 TiC/W 纳米晶复合粉体的烧结特性

陈 勇<sup>1</sup>, 吴玉程<sup>1</sup>, 于福文<sup>1</sup>, 陈俊凌<sup>2</sup>

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009;

2. 中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031)

**摘 要:** 利用高能机械球磨制备出 W-10%TiC 复合粉体并进行烧结, 分析了粉体特性和烧结体的组织形貌。结果表明: 球磨使引入的镍铁和钨形成固溶体, 并且产生大量缺陷, 从而促进烧结致密化。随着球磨时间的延长, 粉体晶粒尺寸下降, 点阵畸变逐渐增大, 经过球磨后粉体具有较高的烧结活性, 并且随着球磨时间的延长, 复合粉体烧结后密度逐渐增加。烧结体显微组织均匀致密, 没有间隙和空洞出现, 其中钨颗粒近似呈球状, 粒径为 20~30  $\mu\text{m}$ , 碳化钛颗粒基本保持原始颗粒大小(1~2  $\mu\text{m}$ )弥散分布在相邻的钨颗粒边界处; 钨镍铁相呈网状组织包围着部分钨和碳化钛颗粒, 其体积随着球磨时间延长而增加。

**关键词:** 钨碳化钛; 高能球磨; 纳米晶复合粉体; 烧结特性

中图分类号: TB331; TF124

文献标识码: A

文章编号: 1000-3738(2007)07-0004-04

## Sintering Property of TiC / W Nanocomposite Powders Prepared by Mechanical Alloying

CHEN Yong<sup>1</sup>, WU Yu-cheng<sup>1</sup>, YU Fu-wen<sup>1</sup>, CHEN Jun-ling<sup>2</sup>

(1. University of Technology Hefei, Hefei 230009, China;

2. Institute of Plasma Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** W-10%TiC composite powders were prepared by ball milling. Powder properties and structures of sintered samples were analyzed. The results show that Ni and Fe are induced into powders and large number of defects are formed. The powders have a higher sintering activity after ball milling. All these improve sintering densification of powders. Ni and Fe form (Ni, Fe, W) solid solution during mechanical milling. The grain size of powders decrease gradually, and the lattice distortion increase with increasing milling time. In the microstructure tungsten grains present a sphere-like shape and have a size of 20–30  $\mu\text{m}$  and TiC particles keep their original size of 1–2  $\mu\text{m}$  and distributed at the tungsten grain boundaries, and there is no obvious hole or interstice in the sintering structure. (Ni, Fe, W) phase surrounded tungsten grains as a reticulation and its volume increase with increasing ball milling time.

**Key words:** W-TiC; high energy mechanical milling; nanocomposite powder; sintering property

## 0 引 言

钨因其熔点高、导电导热性好、溅射腐蚀速率低、热膨胀系数小、蒸气压低以及高温下优良的高温强度等而被广泛应用于尖端科学领域、国防工业和

民用工业中,同时选为 ITER(international thermo-nuclear experimental reactor)偏转器中的等离子壁材料<sup>[1]</sup>。但是,钨也具有低温脆性、韧脆转变温度较高(200~400  $^{\circ}\text{C}$ )、再结晶温度低以及辐照硬化和脆化等应用缺陷<sup>[2]</sup>。为了进一步提高钨合金的高温性能,研究人员向钨中加入铼元素进行合金化、固溶化或者加入 TiC、ZrC 等碳化物弥散强化来提高其高温韧性和强度<sup>[3,4]</sup>,并取得了很好的效果。但是,由于铼价格昂贵,即使加入很少量都会使成本急剧增加,而且第二相弥散颗粒加入量较少时,强化效果并不明显,并且在钨基复合材料制备过程中的烧结环

收稿日期:2006-08-21;修订日期:2006-11-02

基金项目:合肥工业大学中青年创新群体基金资助项目(103-037016);中国科学院等离子体物理研究所合作项目

作者简介:陈勇(1979-),男,河南信阳人,博士研究生。

导师:吴玉程教授

节对材料的致密度、晶粒大小、偏析、组织形貌等有很大的影响。因此,作者研究了机械高能球磨制备 W-10%TiC 复合粉体的特性及其对烧结组织的影响,并对烧结机理进行了探讨。

### 1 试样制备与试验方法

原料采用平均粒径 1.5~3.0 μm 的钨粉(纯度 ≥99.9%)和 1.5 μm 的 TiC 粉(纯度 ≥99.9%)。球磨机为 XQM-2L 型行星式球磨机,采用不锈钢材质的磨罐和磨球,磨球采用大小球搭配,其中球径 20 mm 与 8 mm 的磨球数量比为 1:5,转速为 400 r/min;球磨 TiC 与钨粉复合时按质量比 1:9 配制混合原始粉末,球料比为 20:1(质量比)。在球磨过程中,为了防止粉末氧化,预先将磨罐抽真空,再充入高纯氩气(纯度 ≥99.99%)作为保护气体。对球磨 20,40,60 h 的粉体在 200 MPa 压力下冷压成型,压坯放入真空烧结炉在  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa 真空下 1823 K 烧结 2 h,制得 W-10%TiC 复合材料。用 XRD、TEM、SEM、EDS 等研究球磨后的粉末特性,XRD 分析采用 D/max-r $\beta$  型 X 射线衍射仪,管压 40 kV,管流 100 mA,扫描速率 4°/min,入射波长  $\lambda = 0.15406$  nm;扫描电镜(SEM)型号为 Sirion 200,加速电压 5 kV;透射电镜(TEM)型号为 HT800,加速电压为 200 kV;利用阿基米德排水法测得烧结体的密度,用光学显微镜观测烧结体的显微组织。

### 2 试验结果与讨论

#### 2.1 球磨后的粉体特性

由图 1 可见,随着球磨时间的延长,钨的衍射峰出现宽化和衰减,而 TiC 的衍射峰则变得很不明显,强度较弱,衍射峰的宽化和降低主要归因于晶粒细化 and 点阵畸变<sup>[5]</sup>。根据衍射峰的宽化度  $B$ ,估算了机械球磨后粉末的晶粒尺寸  $d$  和点阵畸变  $\epsilon$ <sup>[3,4]</sup>:

$$B \cos \theta = 0.94 \lambda / d + 4 \epsilon \sin \theta$$

式中: $\lambda$  为入射 X 射线波长; $\theta$  为 Bragg 角; $B$  为衍射峰半高宽。由图 2 可见,随着球磨时间的增加,晶粒尺寸逐渐降低,晶格畸变却逐渐增大,并且在最初的 20 h 内晶粒尺寸降幅最快,畸变程度最大;球磨至 60 h 时,钨晶粒尺寸为 35 nm,点阵畸变为 0.43%。球磨 20,40,60 h 后,衍射谱中均出现有铁镍的微弱衍射峰,这是由于球磨时采用不锈钢制球磨罐和磨球、钨粉和碳化钛均为脆硬物质,刮削磨罐和磨球而易产生微量镍铁。

用 EDS 对球磨后的复合粉体进行成分扫描,在

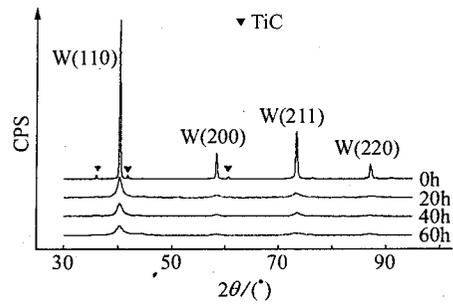


图 1 TiC/W 复合粉体球磨不同时间的 XRD 谱  
Fig. 1 XRD patterns of TiC/W composite powders milled for different times

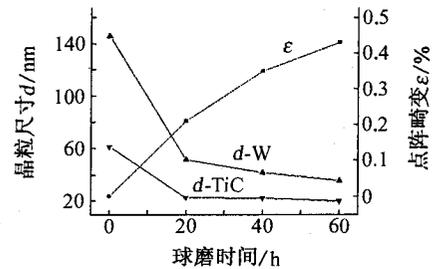


图 2 TiC/W 复合粉晶粒尺寸和点阵畸变随球磨时间的变化  
Fig. 2 Grain size and lattice distortion of TiC/W composite powders vs milling time

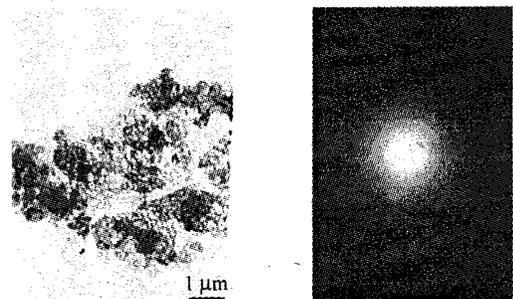
不同的球磨时间引入的铁镍氧元素含量见表 1。

表 1 不同球磨时间的粉体中铁镍氧元素含量(原子分数/%)

Tab. 1 Fe, Ni and O contents of powders milled for different times( atom/%)

球磨时间/h	Fe	Ni	O
20	9.58	1.75	10.62
40	16.01	3.26	11.34
60	26.50	4.98	12.52

由图 3 可见,电子衍射花样为弥散的晕环,证明球磨产生的镍铁和钨互溶形成了固溶体,球磨 20 h 后镍铁固溶进入钨中形成钨基非晶相<sup>[6]</sup>。



(a) 明场像 (b) 衍射花样  
图 3 球磨 20 h 时复合粉体的 TEM 明场像和选区衍射花样  
Fig. 3 TEM of powders milled for 20 h

2.2 球磨时间对烧结体致密度的影响

由图 4 可见,未球磨粉体烧结后密度为 10.47 g/cm<sup>3</sup>,球磨 20 h 后烧结体密度为 13.14 g/cm<sup>3</sup>,随着球磨时间的延长,烧结体密度逐渐增加。这是由于球磨过程中粉体受到冲击而发生畸变而细化晶粒并且产生大量晶格缺陷和纳米晶晶界,使系统的自由能、原子活性和分布在纳米晶界上的原子数增加从而促进了原子扩散,同时由于球磨使粉末的混合达到原子级水平<sup>[7]</sup>,缩短了原子扩散距离,促进了烧结致密化。根据位错密度估算<sup>[8]</sup>, $\rho_d = 3n/d^2$  ( $n$  为单位面积的位错数,  $d$  为晶粒尺寸),得到未球磨  $\rho_d = 10^6 \sim 10^8/cm^2$ ,球磨后  $\rho_d = 10^{10} \sim 10^{12}/cm^2$ ,球磨后这些缺陷有利于原子扩散和物质迁移,与未球磨粉体的烧结体密度相比,球磨后烧结体密度得到显著提高。另一方面,由于镍是钨的活化烧结元素<sup>[9]</sup>,

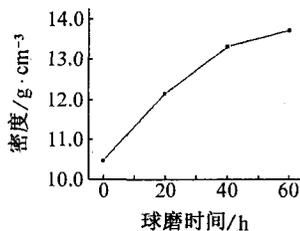


图 4 粉体烧结后密度随球磨时间的变化  
Fig. 4 Density of sintered samples vs milling time

无论固相烧结还是液相烧结,致密化速率都随着镍含量的增加而增大,而镍含量是随着球磨时间的延长而增加,因此球磨引入的镍对致密化是有利的。

2.3 球磨时间对烧结组织的影响

由图 5 可见,未球磨粉体的烧结组织中碳化钛颗粒团聚严重且分布不均匀,基体中的孔隙空洞较多,烧结后致密化程度较低。粉体球磨 20, 40, 60 h 后烧结组织中钨颗粒近似球状,颗粒大小为 20~30 μm,白色网状组织包围着钨颗粒;碳化钛颗粒基本保持原始颗粒大小(1~2 μm)弥散分布在相邻的钨颗粒边界处或白色网状组织内,组织均匀致密,没有间隙和空洞出现,并且白色网状组织随着球磨时间的延长而增加。一般认为钨-镍-铁系合金形成液相的起始温度为 1465 °C,液相烧结温度为 1500~1550 °C<sup>[10]</sup>,因此本试验烧结过程中出现有液相,并且由于球磨引入的镍铁在球磨过程中部分与钨相互固溶形成 W (Ni, Fe) 固溶体及少量非晶相,并且钨原子向液相中扩散从而形成了这种白色网状组织。对粉体球磨 60 h 后烧结组织(图 6)进行 EDS 点分析可知, a 点为钨晶粒组织, b 点黑色块体为碳化钛颗粒,由其元素成分分析可知烧结后少量的钨扩散进入碳化钛颗粒中,包围钨晶粒的 c 点白色网状组织为含钨镍铁的粘结相,各点的元素含量见表 2。

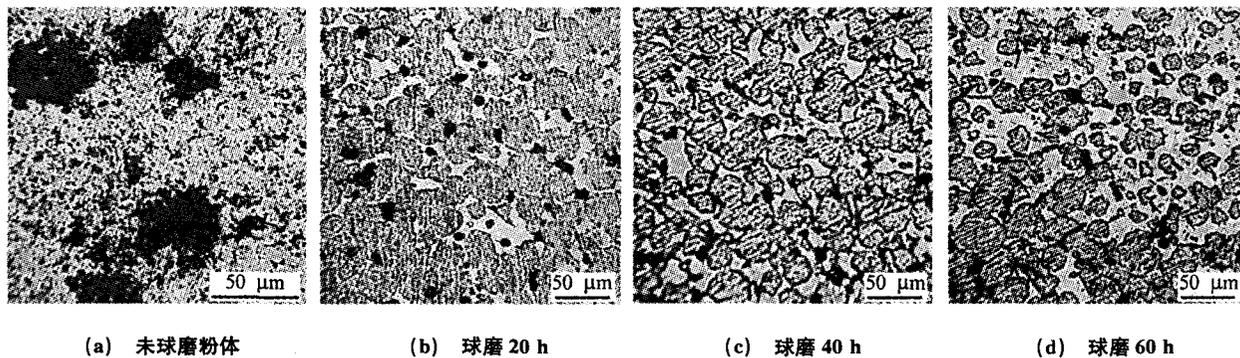


图 5 粉体球磨不同时间后烧结体的组织

Fig. 5 Microstructure of samples sintered with powders milled for different times

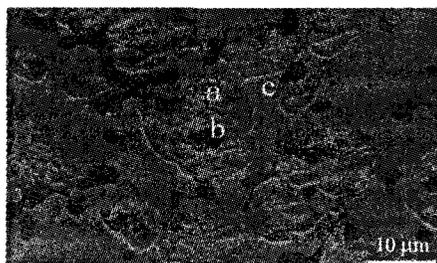


图 6 球磨 60 h 后烧结组织的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM of the sample sintered with powders milled for 60 h

表 2 图 6 中各点的成分(原子分数/%)

Tab. 2 Compositions at different points in Fig. 6(atom/%)

位置	W	Ni	Fe	Ti	C	Cr
a	98.35	—	1.65	—	—	—
b	1.49	—	—	37.53	60.98	—
c	43.89	7.97	42.39	—	—	5.75

在出现液相之前,钨颗粒和镍铁粘结相之间发生了互扩散以及其中各元素间发生了合金化<sup>[11]</sup>。由于球磨后粉体中存在大量晶格缺陷,如空位、位

错,并且在烧结时,颗粒接触产生的 Laplace 应力和晶格参数不协调引起的不协调应力又形成许多新的缺陷,这些缺陷的存在促进原子扩散,而表面自由能的降低是烧结早期阶段的驱动力。空位浓度与烧结温度的关系见下式<sup>[12]</sup>:

$$C_v = C_{v0} \exp[-p\omega/(KT)]$$

式中: $C_v$  为空位浓度; $C_{v0}$  为原始空位浓度; $p$  为应力; $\omega$  为空位体积; $K$  为玻尔兹曼常数; $T$  为温度。随着烧结的进行,钨颗粒将大量向粘结相中溶解,钨镍互溶溶解度的差异导致早期的体积收缩和致密化<sup>[12]</sup>。从 1 300 °C 开始,钨在  $\gamma$  相中的扩散已较均匀,形成  $\gamma$ -(Ni, Fe, W) 固溶体,在 1 400 °C 时基体中钨的成分已经趋于稳定,所有的钨颗粒产生接触,形成烧结颈<sup>[13]</sup>。在烧结过程中,钨和碳化钛颗粒因其熔点高而始终以固相存在,而钨原子会扩散进入碳化钛中形成(W, Ti)C 固溶体,并保持碳化钛的晶点阵<sup>[14]</sup>。

随着温度升高出现液相后,在颗粒的孔隙间出现毛细管力  $F$ <sup>[13]</sup>:

$$F = \pi X^2 \Delta p + 2\pi\sigma_{l-v}\cos\phi$$

$$\Delta p = 2\pi\sigma_{l-v}/r$$

式中: $\Delta p$  为毛细管里产生的液压; $X$  为两颗粒间的液相桥面; $\phi$  为固液接触角; $\sigma_{l-v}$  为气液界面能; $r$  为毛细管半径。在毛细管力的作用下,固相的钨和碳化钛颗粒发生重排,相互靠近聚集,钨颗粒之间发生合并长大,而钨与 TiC 颗粒靠近聚集的结果是碳化钛颗粒分布在钨颗粒边界上。与此同时,液相也在毛细管力的作用下填充渗入钨-钨界面、钨-TiC 界面和小孔隙中,将固相颗粒隔离开并产生闭孔隙。钨颗粒重排过程结束后,钨颗粒开始长大。由于复合粉体经过机械球磨,粉末粒度分布较宽,大小颗粒并存,并且钨含量较高,因此钨颗粒长大的主要机制是聚合粗化。在钨颗粒聚集以及烧结后期的长大过程中,弥散分布的碳化钛颗粒,特别是分布在钨颗粒边界上的碳化钛颗粒会阻碍其聚集长大,从而迫使钨颗粒向着闭孔隙内生长,孔隙随着钨颗粒长大而消失,烧结体达到致密。烧结后的组织也说明了这一点,当钨颗粒被多个碳化钛颗粒包围时,钨颗粒长大受到抑制,而边界处没有碳化钛颗粒分布的钨颗粒,聚集呈不规则形状,并且长大明显。

### 3 结论

(1) 采用高能球磨制备 TiC/W 纳米晶复合粉

体,随着球磨时间的延长,晶粒尺寸下降,点阵畸变逐渐增大。经过球磨后粉体具有较高的烧结活性,且随着球磨时间的延长烧结密度逐渐增加。

(2) 烧结体显微组织均匀致密,没有间隙和空洞出现,钨颗粒近似球状,粒径为 20~30  $\mu\text{m}$ ,碳化钛颗粒基本保持原始颗粒大小(1~2  $\mu\text{m}$ )弥散分布在相邻的钨颗粒边界处,钨镍铁相呈网状组织包围着部分钨和碳化钛颗粒,其体积随着球磨时间延长而增加。

### 参考文献:

- [1] 赵慕岳,范景莲,王伏生. 我国钨基高密度合金的发展现状与展望[J]. 中国钨业,1999,14(5/6):38-42.
- [2] Yuji Ktisunai, Hiroaki Kurishita, Hideo Kayano, *et al.* Microstructure and impact properties of ultra-fine grained tungsten alloys dispersed with TiC[J]. Journal of Nuclear Materials,1999(271/272):423-428.
- [3] Lonnberg B. Characterization of milled  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [J]. Journal of Material Science,1994,29:3224-3230.
- [4] Hall W H. X-ray line broadening in metals[J]. Proceeding of the Physical Society,1949,A62:741-743.
- [5] Gaffet E, Abdellaoui M, Malhouroux-Gaffet N. Formation of nanostructural materials induced by mechanical processing[J]. Material Transactions,1995,36(2):198-209.
- [6] Zhang Zhongwu, Zhou Jingen, Xi Shengqi, *et al.* Formation of crystalline and amorphous solid solutions of W-Ni-Fe powder during mechanical alloying [J]. Journal of Alloy and Compound,2004,370:187-188.
- [7] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. Progress in Materials Science,2001,46:181-184.
- [8] Fan Jing Lian, Xuan Xuan Hui, Li Yi Min, *et al.* Sintering of nanocrystalline tungsten heavy alloy powders prepared by high energy ball milling [J]. J Cent South Univ Technol,1998,29(5):450-453.
- [9] 王玉金,宋桂明,周玉,等. 合金元素及第二相对钨的影响 [J]. 宇航材料工艺,1998(5):10-14.
- [10] German R M. Advances in powder metallurgy [J]. Powder Metallurgy,1991,4:183-191.
- [11] Lin Kuan Hong, Hsu Chen Shen, Lin Shun Tian. Structure analysis of the constitutional phases in liquid phase sintered W-Mo-Ni-Fe heavy alloys [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,2003,21:193-198.
- [12] Fan Jing Lian, Xuan Xuan Hui, Li Yi Min, *et al.* Sintering of W-Ni-Fe heavy alloy [J]. Mining and Metallurgy Engineering,1998,18(4):41-42.
- [13] 范景莲,李益民,曲选辉,等. W-Ni-Fe 高密度合金的烧结 [J]. 矿冶工程,1998,18(4):40-43.
- [14] 宋桂明,王玉金,周玉,等. TiC 和 ZrC 颗粒增强 W 基复合材料 [J]. 固体火箭技术,1998,21(4):55-59.