

Mo - Ti 梯度功能材料的显微组织特征研究

陈方明¹ 管俊芳¹ 朱诚意²

(1 中国地质大学测试中心,武汉 430074)

(2 武汉科技大学材料与冶金学院,武汉 430081)

文 摘 应用电子探针(EPMA)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对共沉降法制备的 Mo - Ti 梯度功能材料的化学成分分布、显微组织和断口形貌进行了研究。结果表明,试验材料整体致密,化学元素分布、显微组织和断口形貌具有梯度变化特征。富 Mo 区颗粒以机械混合的形式存在;以 Mo 为主要组分的 Mo - Ti 梯度层,也是以机械混合为主;以 Ti 为主要组分的 Mo - Ti 梯度层,主要以多边形 相存在;富钛区钛主要以球形相存在。富 Mo 区为沿晶脆性断裂,富 Ti 区为典型的穿晶解理断裂,Mo - Ti 梯度层以穿晶解理断裂为主,还表现出延性断裂特征。

关键词 Mo - Ti 梯度功能材料,成分分布,显微组织,断口形貌

Microstructural Characteristics of Mo-Ti Gradient Functional Materials

Chen Fangming¹ Guan Junfang¹ Zhu Chengyi²

(1 Measurement Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074)

(2 College of Material and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract Chemical distribution, microstructures and fractography of Mo-Ti gradient functional materials prepared by co-sedimentation are studied with electron probe microscopic analysis (EPMA), scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectrometry (EDS). The experimental sample that has gradual change feature in element distribution, microstructures and fractography is dense as a whole. In the Mo-rich layer, the grains exhibit mechanically mixed, while in Mo-Ti gradient layer with more Mo, the grains exhibit mechanically mixed mainly. However, in Mo-Ti gradient layer with more Ti, there is more polygonal phase. In the Ti-rich layer, Ti exists mainly as spherical phase. The Mo-rich layer shows brittle fracture along grain boundaries. In the Ti-rich layer, fracture is typical intergranular cleavage. Fractured surface of Mo-Ti gradient layer reveals feature of ductile fracture besides intergranular cleavage.

Key words Mo-Ti gradient functional material, Chemical distribution, Microstructure, Fractography

1 前言

梯度功能材料的研究目标最初是用作新型航天飞机热应力缓和型耐热材料,随着现代科技对材料性能要求的提高,从梯度功能的思想出发,通过金属、陶瓷、塑料等不同物质的复合,梯度功能材料在航天事业、核能源、电子、光学、化学、电磁学、生物医

学乃至日常生活领域,都有着巨大的应用前景^[1]。

20 世纪 80 年代,美国开始研制一种具有密度梯度的新型材料(金属/金属型梯度功能材料),并把它应用于动态高压技术中,为动态物理学研究提供极端的压力或速度等实验条件。这种材料要求具备良好的平行精度和力学性能,密度沿厚度方向呈连

收稿日期:2003 - 05 - 06

陈方明,1970 年出生,博士研究生,主要从事材料测试与微观分析工作

续或准连续变化^[2,3]。目前,金属/金属型梯度功能材料的制备工艺有多种,如粉末冶金法、等离子喷射法、自蔓延高温合成法和沉降法等,但密度沿厚度方向均不能达到理想的连续变化状态^[4]。本工作综合应用电子显微分析术对共沉降法制备的 Mo - Ti 梯度功能材料进行研究,期望作为调整制备工艺的参考依据,达到改善梯度功能材料连续变化状态的目的。

2 材料和方法

试验采用新鲜高纯的 Mo、Ti 粉末,其中 Mo 粉购自株洲硬质合金厂, Ti 粉购自北京有色金属研究总院,原材料的相关参数见表 1。

表 1 原材料的相关参数

Tab.1 Parameters of raw powder materials

粉末 纯度/ % (质量分数)	平均粒径 / μm	理论密度/ g cm^{-3}
钼粉	>99.5	2.4
钛粉	>99.5	6.8

按 1 2.5 的配比称取 Mo、Ti 粉,于酒精中配成体积浓度为 1.0 % 的悬浮液,超声波震荡后于玻璃管中沉降;沉积体经烘干、压制成型,于 1 200 和 30 MPa 压力下,真空烧结 1 h,然后保压随炉冷却,即得

到 Mo - Ti 梯度功能材料的烧结样品。样品沿纵截面切开,经研磨、抛光、腐蚀(腐蚀液为 HNO_3 和 HF 的水溶液,体积浓度分别为 30 % 和 20 %,腐蚀时间 5 min),即制成 SEM 金相样品。样品上截取一长方形小试样,中间锯一小口,室温下掰断,即制成断口分析样品。

实验采用 JEOL JXA -880R 型电子探针 (EPMA) 进行化学成分分布研究;采用日立 S -570 型扫描电镜 (SEM) 进行显微组织和断口形态研究;采用飞利浦 EDAX PV9100/70 型能谱仪 (EDS) 进行元素鉴定和微区化学成分分析。

3 结果与分析

3.1 元素分布特征研究

图 1 是 Mo - Ti 梯度功能材料的背散射电子像 [图 1 (a)] 和组成元素 Mo、Ti 的线扫描曲线 [图 1 (b)、(c)],左侧是富 Mo 区,右侧是富 Ti 区,中间是 Mo - Ti 梯度层。可以看出,组成元素 Mo、Ti 沿厚度方向呈连续变化趋势。富 Mo 区曲线有一定的突变,富 Ti 区曲线变化平缓,Mo - Ti 梯度层曲线变化也较平缓。说明,通过控制颗粒粒度和沉降时间,所制备的 Mo - Ti 梯度功能材料样品基本符合要求。

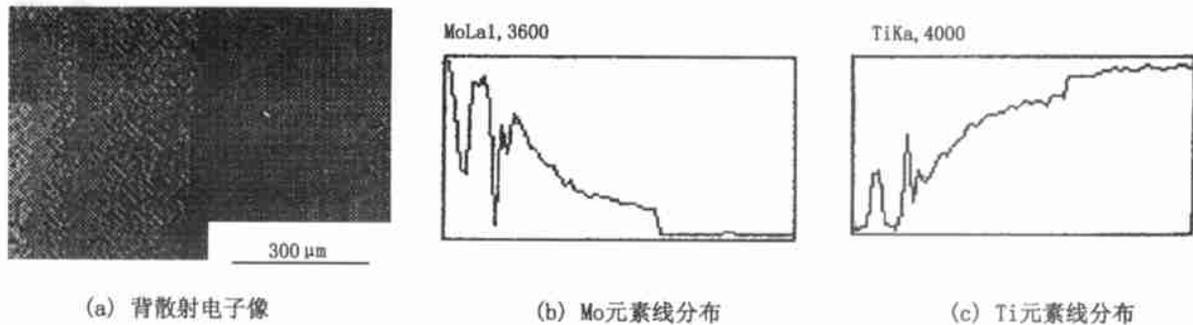


图 1 Mo - Ti 梯度功能材料的背散射电子像及元素的线分布

Fig.1 Back-scattered electron image of Mo-Ti gradient functional materials and element line distribution

钛的熔点较低 (1 678),对于较小的试验样品,试验条件(加热到 1 200 、保温 1 h、随炉冷却)类似于扩散退火工艺,有助于样品中化学成分和组织的均匀化,因而在 Mo - Ti 梯度层和富 Ti 区,线扫描曲线走势平稳。Mo 的熔点高 (3 168),富 Mo 区扩散缓慢,成分和组织不易均匀化,造成线扫描曲线成分起伏较大。

3.2 显微组织特征研究

图 2 为 Mo - Ti 梯度功能材料的显微组织。图 2 (a) 是 Mo - Ti 梯度功能材料的低倍形貌,左侧是富 Mo 区,右侧是富 Ti 区,中间是 Mo - Ti 梯度层。可以看到,材料整体致密,界面明显;这是目前梯度功能材料所有的制备工艺都普遍存在和需要解决的问题之一。

图 2 (b) 是富 Mo 区 [对应于图 2 (a) 中的 A 区] 的显微组织,颗粒以机械混合的形式存在,大部分颗粒

相对独立,极少数颗粒聚集在一起。能谱测量显示,聚集部位含有少量的 Ti,说明这时低熔点的 Ti 起着

粘结作用。

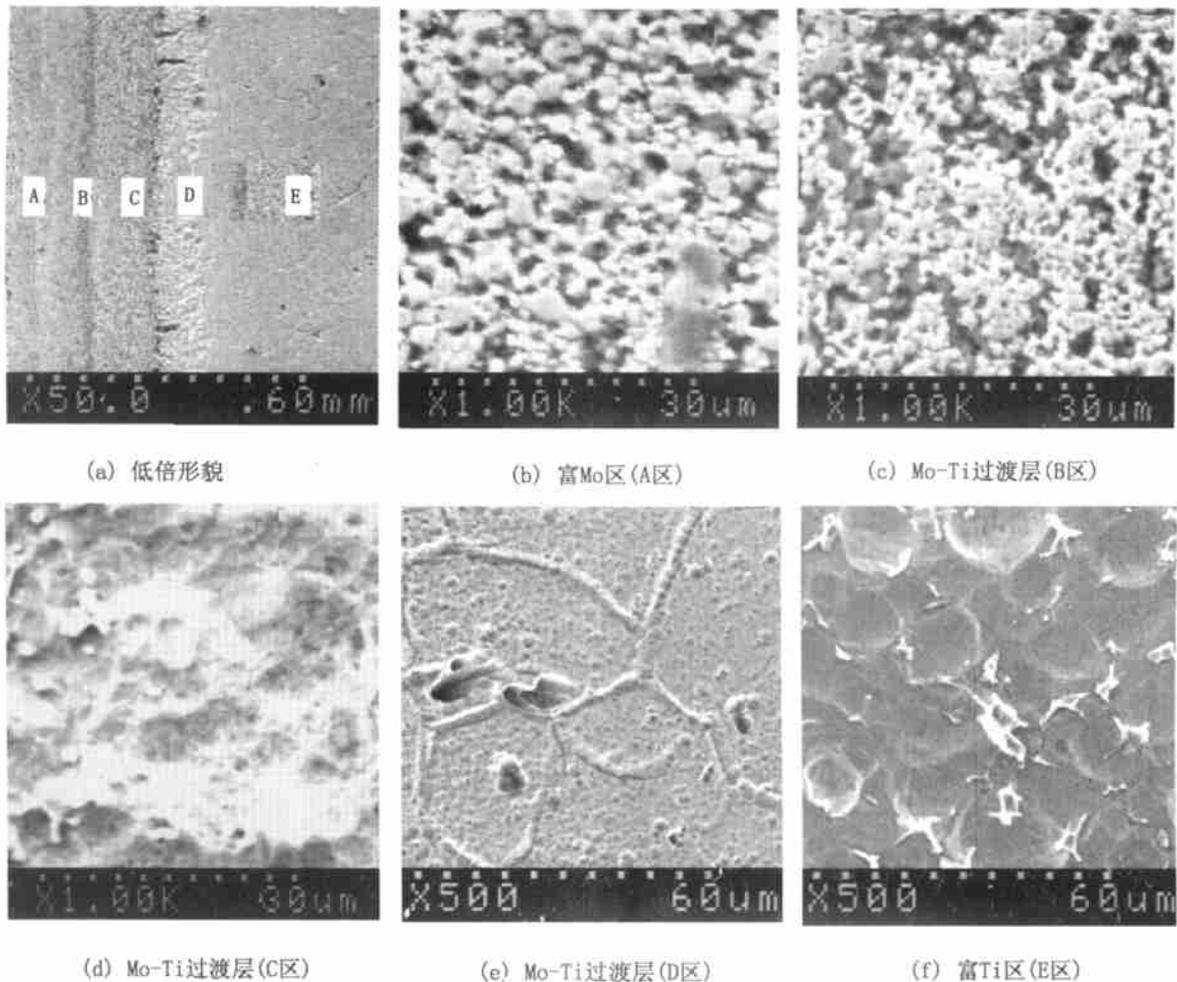


图 2 Mo - Ti 梯度功能材料的显微组织

Fig.2 Microstructure of Mo-Ti gradient functional materials

图 2(c)、(d)、(e)是 Mo - Ti 过渡层[分别对应于图 2(a)中的 B、C、D 区]的显微组织。图 2(c)中 Mo 的含量较高,少量的 Ti 颗粒镶嵌在基体 Mo 上,颗粒的粒度较小,孔洞较少,基本以机械混合的形式存在。图 2(d)中 Ti 的含量有所提高,组织形态不规则,Mo 基体上分布着集结的 Ti 颗粒。图 2(e)中 Ti 含量较高,显微组织主要为多边形的晶粒,尺寸在 $20\ \mu\text{m} \sim 60\ \mu\text{m}$,晶界上有较大的孔洞。能谱测量显示,大的多边形晶粒内部含有 Mo、Ti 元素(Mo、Ti 元素的质量分数分别为 25%、75%),认为是 Mo 在 - Ti 中形成的 相钛合金。晶界只含有 Ti 元素,可能是高温 相发生固相转变生成的 相钛合金。

宇航材料工艺 2003 年 第 6 期

图 2(f) 是富 Ti 区[对应于图 2(a)中的 E 区]的显微组织,晶粒外形呈球状,尺寸在 $10\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。能谱测量显示,晶粒内部只含有 Ti 元素,为 相钛合金,晶界上含有 Mo、Ti 元素,认为是高温保留下来的少量 相钛合金。

Ti 元素具有同素异构转变,882.5 以下为密排六方的低温型 - Ti,高于 882.5 为体心立方的高温型 - Ti。合金元素溶于 - Ti 中形成 相,溶于 - Ti 中形成 相。Mo 在 - Ti 中溶解度很小,750 时溶解度只有 0.4%,室温下更小^[5]。Mo 和 - Ti 都是体心立方结构,它们之间容易相互扩散,形成无限固溶的 相。由于试验样品较小,类似于

扩散退火的试验条件下,Mo-Ti 梯度层的 Mo 和 Ti 发生固溶,形成了 β 相。高纯钛不能将 β 相保持到室温,它在室温下是 β 相晶粒。Mo 是稳定化元素,与 Ti 能形成无限固溶体,降低 Ti 的同素异构转变温度、扩大 β 相区并提高 β 相的稳定性。Mo 含量合适时,能使 β 相在室温下得以保存。这种被 Mo 元素稳定、不发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变的 β 相(或介稳定的 β 相)晶粒,在 β 相区极易长大,生成大的多角形相组织[图 2(e)]。

一般认为,在慢冷过程中, β 相转变时,相形成片状组织。试验在富 Ti 区[图 2(f)]观察到大量球形的 β 相组织,这与材料的制备工艺有关。文献[6]指出,经高温、变形、退火处理后,Ti 为球形晶粒。在一定的变形温度-速度条件下, β 相开始动态再

结晶,生成细小的等轴 β 晶粒,缓慢冷却过程中,这些细小的 β 晶粒可能很快长到几十微米。继续冷却, β 相开始在 α 相的缺陷上析出,析出的 β 相开始呈片状。此时若加压, β 相变形,片弯曲,由于变形可引起再结晶,在弯曲的 β 片中出现新的等轴 β 晶粒。变形还能显著加速晶粒的粗化与球化,使等轴 β 晶粒不断长大,形成球形 β 相组织。高温和长时间保温,有利于 β 相球化作用的充分进行^[7,8]。球化作用的热力学依据为:在其它条件相同的情况下,单位体积的片状组织具有的表面积大于球状组织,因而片状组织表面能大于球状组织,总自由能也大于球状组织,所以片状组织能自发地向球状转变。

3.3 断口形态特征研究

图 3 为 Mo-Ti 梯度功能材料的断口形貌。

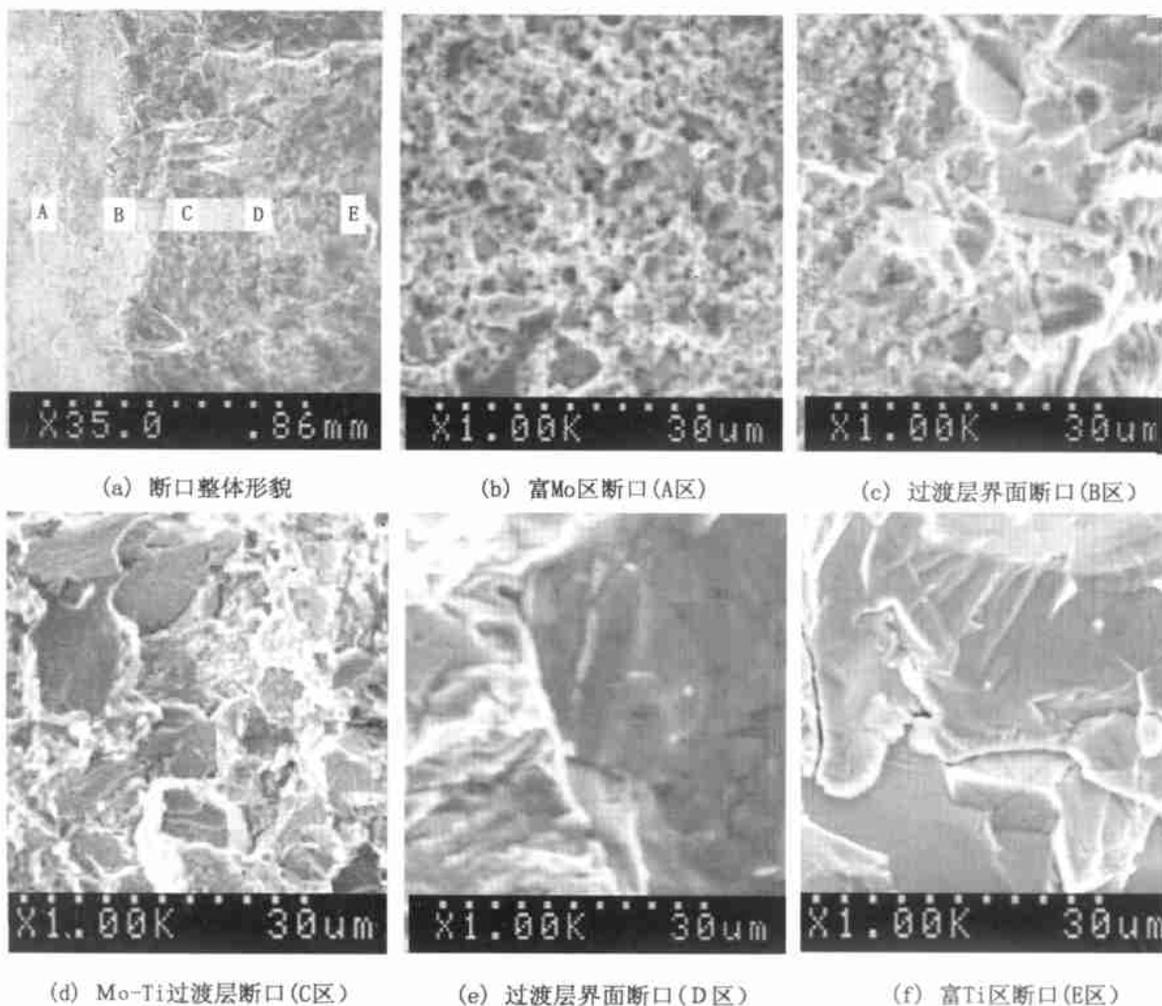


图 3 Mo-Ti 梯度功能材料的断口形貌

Fig. 3 Morphologies of fractured surface of Mo-Ti gradient functional materials

图3(a)是Mo-Ti梯度功能材料的断口形貌,其左侧是富Mo区,右侧是富Ti区,中间是Mo-Ti梯度层。整体上看,断口具有脆性断裂特征。图3(b)是富Mo区[对应于图3(a)中的A区]的断口形貌,大部分颗粒发生沿晶或沿颗粒边界脆性断裂,极少数颗粒发生穿晶脆性断裂。图3(f)是富Ti区[对应于图3(a)中的E区]的断口形貌,为典型的穿晶解理断裂,具有明显的河流花样和解理台阶。图3(d)是Mo-Ti过渡层[对应于图3(a)中的C区]的断口形貌,可以看到,Mo-Ti过渡层的断口形貌明显不同于富钛区,除穿晶解理断裂外,还有撕裂棱特征,属于延性断裂。图3(c)、(e)分别是富Mo区和Mo-Ti过渡层界面[对应于图3(a)中的B区]、Mo-Ti过渡层与富Ti区界面[对应于图3(a)中的D区]的断口形貌,界面分明,可以看出连续变化的断裂特征。

富Mo区熔点高,1200的烧结温度下,颗粒间结合不好。冲击载荷作用下,这种刚性的颗粒沿着晶粒或颗粒边界发生脆性断裂。富Ti区发生典型的穿晶解理断裂,与密排六方结构的低温型相的滑移系较少(3个滑移系)、塑性不好有关。Mo-Ti区具有延性断裂特征,原因在于高温型相具有体心立方结构,有12个滑移系,塑性变形能力较好。不过,试验温度下晶粒急剧长大,降低了塑性,总体上还是脆性断裂,以穿晶解理断裂为主。

4 结论

(1)共沉降法制备的梯度功能材料,化学元素分布、显微组织和断口形貌具有明显的梯度变化特征。

(2)富Mo区线扫描曲线有一定的突变,富Ti区

曲线变化平缓,Mo-Ti过渡层曲线变化也比较平缓。这与Mo、Ti的熔点及扩散情况有关。

(3)富Mo区颗粒以机械混合的形式存在。Mo-Ti过渡层的显微组织与其中Mo、Ti含量有关,以Mo为主要组分的Mo-Ti梯度层,也是以机械混合为主;以Ti为主要组分的Mo-Ti梯度层,主要以多边形相存在,晶界处有少量相。富Ti区钛主要以球形相存在,晶界处有少量相。

(4)富Mo区主要为沿晶脆性断裂,富Ti区为典型的穿晶解理断裂,Mo-Ti过渡层以穿晶解理断裂为主,还表现出延性断裂特征。

参考文献

- 1 张幸红,韩杰才. 梯度功能材料制备技术及其发展趋势. 宇航材料工艺,1999;29(1):52~54
- 2 唐新峰,张联盟,袁润章. 梯度功能材料及其新的研究领域展望. 高技术通讯,1994;(4):37~41
- 3 Zhang L M, Xiong H P, Chen L D et al. Microstructures of W-Mo functional graded material. Journal Of Material Science Letters,2000;19:955~958
- 4 程继贵,雷纯鹏,邓莉萍. 梯度功能材料的制备及其应用研究的新进展. 金属功能材料,2003;10(1):28~31
- 5 莫尔古诺娃 H H 著,徐克玷译. 钼合金. 北京:冶金工业出版社,1984:34,35
- 6 鲍利索娃 E A 著,陈石卿译. 钛合金金相学. 北京:国防工业出版社,1986:198~242
- 7 张晶宇,杨延清,陈彦等. 退火对 Ta15 钛合金组织与性能的影响. 金属热处理,2003;28(3):46~48
- 8 杨延清,张晶宇,温力等. BT20 钛合金大锻件的热处理. 钛合金进展,2003;(2):14~17

(编辑 任涛)