

钼合金耐火材料液相烧结性能热力学研究^①

龚伟平, 陈腾飞, 龚育平

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 利用文献已有的体系热力学数据, 采用计算材料学的方法计算了 Cu-Ni、Cu-Mo、Ni-Mo 3 个二元体系相图, 并热力学外推了 Mo-Ni-Cu 三元体系 1 273 K 等温截面图, 发现在富 Mo 角存在一个狭小的液相区, 表明在 1 273 K 的温度下已通过添加适量的铜镍固溶液可改善 Mo 合金的液相烧结性能, 并实验验证了计算结果。

关键词: CALPHAD 技术; 热力学外推; 液相烧结; Mo-Ni-Cu 三元体系

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-6099(2006)03-0065-03

Thermodynamic Investigation on the Liquid Sintering of the Refractory Mo Alloys

GONG Wei-ping, CHEN Teng-fei, GONG Yu-ping

(State Key Lab of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Using CALPHAD method, the phase diagrams of the Cu-Ni, Cu-Mo and Mo-Ni binary systems were calculated by employing the thermodynamic database in literature. Through extrapolation from the relative binary systems, the isothermal section of Mo-Ni-Cu ternary system at 1 273 K was calculated. It is found that there is a narrow liquid phase area at the Mo-rich side, which demonstrates the possibility of liquid phase sintering at 1 273 K with some amount of addition of Cu and Ni. Furthermore, necessary experiment was carried out to confirm the calculation results.

Key words: CALPHAD technology; thermodynamic extrapolation; liquid phase sintering; Mo-Ni-Cu ternary system

耐火材料钼合金通常需要在高达 1 700 °C 以上的高温才能够烧结, 如此高的温度使得实验条件苛刻, 也造成了能源的极大浪费。大量研究结果表明: 通过添加铜镍形成液相烧结时可以显著改善金属钼的烧结性能^[1-2], 但是铜镍液相粘结剂对金属钼烧结性能的影响还较少有研究报道。在以温度和成分为坐标的相空间中, 每一点都反映一定条件下某一成分的材料平衡状态下的相组成、相的成分与含量, 因此, 相图能明确说明各种物相存在的范围和相变发生的条件, 是材料研究的重要基础。对于钼基合金耐火材料, 相图是选择烧结催化剂或液相烧结粘结剂、烧结温度等的基本依据。

但是由于实验测定相图的工作量和难度都非常大, 因此, 本文研究从计算材料学的角度计算了 Mo-Ni-Cu 体系的相图热力学性质, 研究了铜镍固溶体对金属钼烧结性能的影响。

1 实 验

为了实验验证铜镍固溶体对金属钼烧结性能的作用, 本工作设计实验如下:

1) 制备 1 073 K 的铜镍二元扩散偶(如图 1 所示), 即把 10 mm × 10 mm × 20 mm 的高纯铜块和高纯镍块叠合在一起, 在氢气保护下, 在 1 073 K 保温 600 h。

2) 将一高纯钼片(10 mm × 20 mm × 20 mm)与铜镍二元扩散偶捆绑在一起, 在 1 273 K 下保温 12 h 制备三元扩散偶(如图 1 所示)。

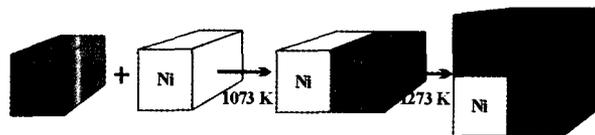


图 1 Mo-Ni-Cu 三元扩散偶的制备示意

3) 用金相砂纸打磨掉样品表皮以尽量避免氧化、

① 收稿日期: 2006-01-27

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(33354)

作者简介: 龚伟平(1970-), 女, 湖北应城人, 博士, 副教授, 主要从事材料设计和先进材料研究。

通讯作者: 陈腾飞(1971-), 男, 湖南邵阳人, 博士, 主要从事先进复合材料制备和界面研究。

杂质等的影响,通过金相观察、扫描电镜对三元扩散偶截面的微观结构进行分析。金相观察采用了 MET100 光学显微镜,扫描电镜为国产 KYKY-2800 型扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 Mo-Ni-Cu 体系的相图、热力学性质计算

利用文献已有的热力学数据库^[3-6]计算 Cu-Ni、Mo-Ni 和 Cu-Mo 共 3 个二元体系的相图热力学性质,并在此基础上热力学外推 Mo-Ni-Cu 三元体系 1 273 K 等温截面图。这是因为有关二元体系的热力学数据库具有高度的兼容性^[3-6],不需要引入三元相互作用参数就可以合理描述所涉及的三元体系。

图 2~图 5 分别为计算所得 Cu-Ni、Mo-Ni 和 Cu-Mo 二元体系相图以及 Mo-Ni-Cu 三元体系 1 273 K 等温截面图。由图可知,Cu-Ni 体系相图在整个成分范围内液相和固相完全互溶;Mo-Ni 体系中存在 MoNi, MoNi₃ 和 MoNi₄ 3 个中间化合物相;Cu-Mo 和 Mo-Ni-Cu 体系则存在液相分层现象,Mo-Ni-Cu 体系富 Mo 角存在一个狭小的液相区。

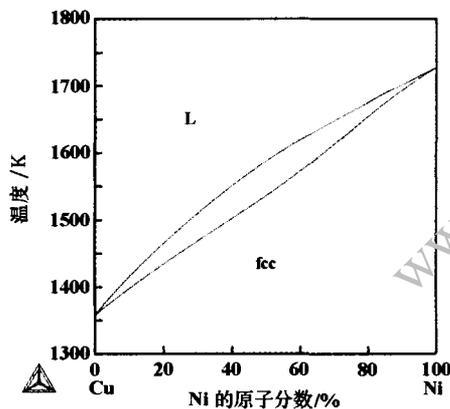


图 2 计算所得 Cu-Ni 体系相图

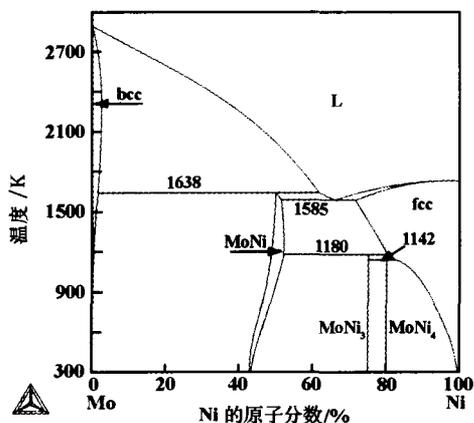


图 3 计算所得 Mo-Ni 体系相图

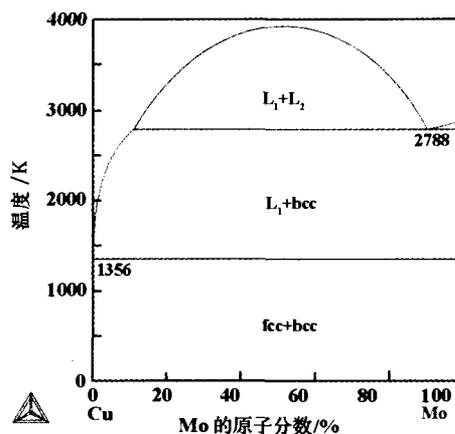


图 4 计算所得 Cu-Mo 体系相图

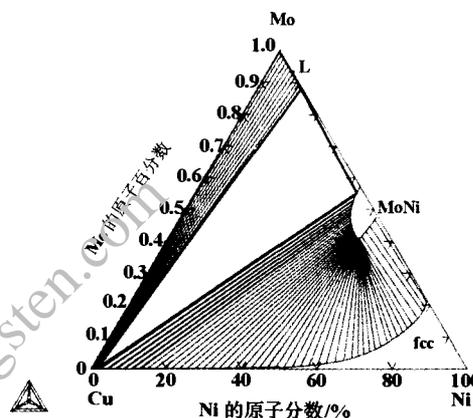


图 5 外推计算所得 Mo-Ni-Cu 体系 1 273 K 等温截面图

2.2 相图计算在钼合金耐火材料液相烧结性能研究中的应用

在选择液相烧结粘结剂以及烧结温度时,首先应该解决的问题是液相烧结粘结剂的作用机制以及对材料微观组织以至性能的影响。由于铜与镍在整个成分范围内液相和固相完全互溶,非常适合于用作液相烧结粘结剂,对高比重钨合金的烧结性能研究已经证明了这一点^[1-2]。另外,Cu-Mo 体系出现的液相分层现象(L₂→L₁+(Mo)),以及其中一个液相可以在较低的温度下存在对于改善金属钼的液相烧结性能也具有重要意义。但是,Mo-Ni 体系中 MoNi, MoNi₃ 和 MoNi₄ 3 个中间化合物相在一个较为广泛的成分、温度范围内存在则是带来烧结脆性的主要原因,应该尽量避免。

在 Mo-Ni-Cu 体系 1 273 K 等温截面图中可以发现一个非常狭小的富钼角液相区,该液相区远离脆性中间化合物相,在避免烧结脆性的同时使得低温液相烧结成为可能。但是由于该液相区的成分范围狭窄,所以根据计算相图的结果针对性地选择 Mo-1Ni-0.5Cu (原子百分比)合金,有望得到烧结性能良好的钼基金合金耐火材料。

在计算相图的指导下,进行了实验验证铜镍固溶体对金属钼烧结性能影响的研究。图6为 Mo-Ni-Cu 合金 1 273 K 下热处理后电子探针形貌分析照片和扫描电镜照片,可以看到在添加了铜镍固溶体后的金属钼中出现了 2 种不同状态的液相凝固组织。该实验在相图计算结果的基础上验证了添加一定量的铜镍固溶体可以使金属钼在 1 273 K 温度下液相烧结。

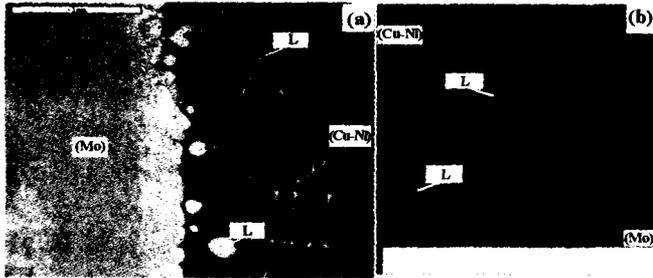


图6 Mo-Ni-Cu 三元体系 1 273 K 扩散偶微观结构
(a) 金相显微照片; (b) 扫描电镜照片

3 结 论

利用已有的热力学数据,采用国际上通用的计算材料学软件 Thermo-Calc 计算了 Cu-Ni、Cu-Mo、Ni-Mo

3 个二元体系相图,并热力学外推了 Mo-Ni-Cu 三元体系 1 273 K 等温截面图,预测了该体系低温液相烧结的可能性。以计算相图为指导分别在 1 073 K 和 1 273 K 温度下配制 Cu-Ni 二元扩散偶和 Mo-Ni-Cu 三元扩散偶。实验结果验证了 Mo-Ni-Cu 三元体系中液相在 1 273 K 温度下的存在,与计算结果相一致。

该工作以研究 Mo-Ni-Cu 三元体系液相烧结性能的实例说明了计算材料学在材料成分和工艺参数设计方面的应用。

参考文献:

- [1] 王伏生,梁容海,周载明,等. 钨合金球制造工艺的研究[J]. 中南工业大学学报,1996,27(6): 699.
- [2] 梁容海,汤灵芝,刘红卫. 高钨块材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报,1999,9(2): 263.
- [3] Jansson A. TRITA - MAC 340 (1987).
- [4] Frisk K. TRITA - MAC 428 (1990).
- [5] Frisk K. TRITA - MAC 429 (1990).
- [6] Subramanian P R, Laughlin D E. The Cu-Mo (Copper - Molybdenum) System [J]. Bull All Phase Diagrams, 1990, 11(2): 169 - 172.

(上接第 64 页)

压力下降 1.8 MPa;对中精度为 0.18 mm;同步精度为 0.2 mm;均高于标准 1 倍以上。首台产品销售出厂即在湖南宁乡某公司创造了新压机安装后开机即连续运行 4.5 个月顶锤消耗为零,连续运行 6.5 个月只裂一个顶锤的好成绩(采用 $\varnothing 42$ 腔体合成金刚石)。后来在湖南省岳阳市某公司又开创了使用工作缸直径为 520 mm 压机用间接加热工艺在 $\varnothing 42$ 腔体中合成金刚石的纪录。经过 1 年多时间的运行,用户普遍反映该压机运行稳定,性能可靠,特别是对中性、同步性和保压性能好,装拆方便,合成的金刚石质量好,顶锤消耗低。

5 结 语

1) 大吨位六面顶金刚石压机铰链梁和工作缸采用兜底结构。

2) 铰链梁之间的联接采用弹性无间隙销轴,可以提高设备的对中性、同步性和保压性能。

3) 主要零部件强度高、可靠性好,制造成本较低,设备运行可靠,装拆方便。

4) 设备结构简单,合成操作容易,生产金刚石成本低。

参考文献:

- [1] 李志宏,赵 博,宣云雷. 对超硬材料行业未来发展的思考[C]. 中国超硬材料技术发展论坛论文集. 郑州:中国机床工具协会超硬材料分会,2005.
- [2] 邓福铭,陈启武,李启泉. 试论我国金刚石行业超高压技术的发展问题[J]. 超硬材料工程,2005(3): 33 - 36.
- [3] 李裕民. 我国铰式六面顶设备发展概述与展望[C]. 98 郑州国际超硬材料及制品研讨会论文集. 郑州:中国机床工具协会超硬材料分会,1998.
- [4] 王光祖,翟小青,罗 明,等. 铰链式六面砧超高压高温装置[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2000(6): 34 - 37.
- [5] 杨东平. 关于铰链式六面顶金刚石压机的改进设计[C]. 中国超硬材料新技术研讨会论文集. 郑州:中国机床工具协会超硬材料分会,2004.
- [6] 方啸虎. 超硬材料科学与技术[M]. 北京:中国建材工业出版社,1998.
- [7] 张建华,丁 捷,王飞翔,等. 无缸压机的研制开发[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2005(4): 59 - 61.
- [8] 陈启武,熊湘君,邓福铭. 超高压技术研究[J]. 矿冶工程,2001, 21(1): 65 - 68.
- [9] 陈启武. 超高压设备大型化的几个问题[C]. 硬质合金顶锤使用技术研讨会论文集. 长沙:湖南省超硬材料协会,1995.