

一种新型难熔金属异型件的制备技术及其应用*

闵小兵^{1)*} 王跃明²⁾ 夏光明¹⁾ 严淑群¹⁾ 卢静¹⁾

1)(湖南省冶金材料研究所,长沙 410014)

2)(中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

摘 要: 主要介绍了粉末高能喷涂成形技术及其在耐高温材质构件上的应用研究。采用真空热压和高压热等静压提高构件的致密度。结果表明:等离子喷涂成形纯钨喉衬的相对密度为 85.6%;经真空热压处理后,喉衬相对密度提高到 91.7%;经高压热等静压处理后,喉衬相对密度增大至 96.7%。由此可见,高压热等静压可大大提高喷涂成形件的致密度。高能喷涂成形技术可制备出形状复杂的耐高温材质构件,如钨/钼复合喷管、钨坩埚、钨发热体、破甲弹药形罩等异形构件和二硅化钼回转体等。

关键词: 高能喷涂成形;难熔金属;异型件;应用

Preparation and applications of a new heterotypical refractory metal part

Min Xiaobing¹⁾, Wang Yueming²⁾, Xia Guangming¹⁾, Yan Shuqun¹⁾, Lu Jing¹⁾

1)(Hu'nan Research Institute of Metallurgy and Materials, Changsha 410014, China)

2)(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The high energy spray forming technology and its applications to heat-resistant materials were introduced. Vacuum hot pressing and high-pressure hot isostatic pressing were used to improve densification. The results show that the relative density of pure tungsten throat liner fabricated by plasma spray forming is 85.6%, that by vacuum hot pressing is increased to 91.7%, and that by high-pressure hot isostatic pressing is to 96.7%, which indicates that high-pressure hot isostatic pressing can raise density. High energy spray forming technology can also fabricate heat-resistant materials with complicated shape, such as special-shaped parts like W/Mo composite nozzle tube, tungsten crucible, tungsten heating unit, heterotypical component of highexplosive antitank HEAT and MoSi₂ gyrorotor etc.

Key words: high energy spray forming; refractory metal; heterotypical part; application

随着国防工业及国民经济的迅速发展,耐高温薄壁或复杂形状零部件在各部门的应用日益广泛,典型例子^[1-3]如固体火箭发动机喷管喉衬、破甲弹药形罩、耐高温坩埚及感应炉用发热体等。然而,耐高温材质的成形与制备技术却是国际上公认的技术难题,传统的方法包括化学气相沉积^[4]、物理气相沉积、自蔓延高温合成^[5]、粉末冶金^[6]等方法在技术上各有优劣,也有其适用范围,但在制备复合材料和梯度材料的薄壁或复杂形状构件时有一定的局限

性,有待开发出一种制备高性能难熔材质异型件的新技术。

高能喷涂成形技术是利用高温、高速焰流将经过设计和特别处理的粉末粒子喷射到芯模表面,粉末粒子在芯模表面沉积而得到具有特定形状的制品。高能喷涂成形技术包括等离子喷涂技术、超音速火焰喷涂技术、爆炸喷涂技术、电弧喷涂技术等。目前,国内外采用高能喷涂成形技术制备异型或复杂形状构件的报道较少。在国外,美国的 Brogan J

* 湖南省应用基础研究计划重点项目(2007FJ2004)

* 闵小兵(1958-),男,副研究员。E-mail: mxb_0731@sina.com

收稿日期:2010-03-17

A 等用火焰喷枪喷涂制备了高强度构件^[7],英国的 Newbery A P 等用电弧喷涂法制备塑料成形用工具模具^[8],法国的 Rovssel E 等用等离子喷涂成形法制造太空用 X 射线天文望远镜罩^[9],Reatherford V 等用热喷涂成形整体阀门座^[10]等。在国内,吴子健等用等离子喷涂成形制备了大直径钨管发热体^[11],可应用于高温($\geq 2300^{\circ}\text{C}$)中频感应烧结炉;徐文骥采用等离子熔射成形法制造零件^[12]等。本文主要介绍高能喷涂成形技术制备纯钨喉衬及致密化研究,以及高能喷涂成形技术在耐高温材质薄壁或复杂形状构件上的应用。

1 试验

喷涂成形用原料钨粉粒度为 $33 \sim 70\mu\text{m}$,纯度为 99.95%。根据成形件的形状、尺寸及性能等要求,制备石墨沉积模具。为防止喷涂成形时粉末阻塞送粉软管,需先将粉末置于干燥箱中干燥 1h。为防止高能喷涂时粉末氧化,高能喷涂成形试验在密

闭室(尺寸为 $1300\text{mm} \times 1700\text{mm}$)内进行,将石墨芯模固定在密闭室内的转盘上,密闭室先抽真空,然后充入高纯氩气进行保护。采用 DH-1080 高能喷涂设备进行喷涂成形,喷涂过程中室内通以循环冷却气体。当喷涂沉积层厚度达零部件设计要求后停止喷涂,充分冷却后取出喷涂成形件。

等离子喷涂成形工艺参数见表 1。真空热压工艺为:温度为 1800°C ,保温时间 30min,试验设定压力为 30kN。高压热等静压工艺为:温度为 1600°C ,保温时间 120min,压力 150MPa。热等静压处理时升温速度均为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,压力介质为高纯 Ar 气,随炉冷却。

采用阿基米德排水法测定喷涂成形件的密度;采用 Buehler5410 维氏硬度计测定其显微硬度,加载 25g,加载时间 15s,测 6 个点后取平均值;采用 JEOL JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察喷涂成形件的显微组织。

表 1 等离子喷涂成形工艺参数

Fig. 1 Technical parameter of plasma spray forming

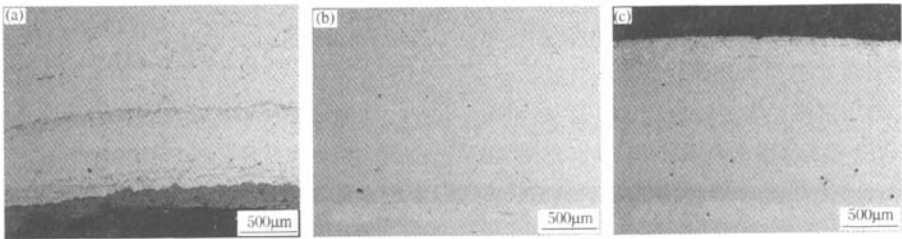
功率 /kW	喷距/mm	主气(N ₂) 流量/(L·h ⁻¹)	次气(H ₂) 流量/(L·h ⁻¹)	载气(N ₂) 流量/(L·h ⁻¹)	转盘转速/ (r·min ⁻¹)	室内压力 /Pa
40(500A,80V)	150	2 000	0	300	60	1.01×10^5

2 结果与讨论

2.1 等离子喷涂成形件的组织与性能

图 1 所示为纯钨喉衬截面显微形貌。实验测得喉衬表面显微硬度高达 $549.3\text{HV}_{0.025}$ (载荷为 25g,

加载时间为 20s)。经阿基米德排水法测定,等离子喷涂成形纯钨喉衬相对密度为 85.6%。由图 1 可见,等离子喷涂成形纯钨发动机喉衬截面均匀分布着一定量的细微孔隙,并可见有微细裂纹存在。



(a)截面内部;(b)截面中部;(c)截面外部

图 1 喉衬截面显微形貌图

Fig. 1 Microstructure of throat liner section

在热应力作用下,凝固后的涂层常会产生裂纹。孔隙的形成原因与液态金属的流动性以及液态金属与基体的润湿性有关^[13]。当熔滴的温度偏低时,液态金属的流动性差,不易将已凝固的涂层颗粒之间

的空隙填满。喷涂粉末在飞行过程中未完全熔化,则涂层的孔隙度会大幅度增加。在熔滴充分熔化且流动性好的情况下,熔滴与固态金属(包括已凝固的熔滴颗粒和基体表面)的润湿性则起着决定性的

作用。如果润湿性良好,液态金属便可借助自身的动量和毛细现象的共同作用充满颗粒间的空隙和凹陷。尽管液态金属与已凝固的颗粒是同质的,从理论上讲应该可以完全润湿,但实际上由于氧化的作用,在熔滴表面和颗粒表面可能存在着局部甚至是完整的氧化膜,使熔滴与固态金属的润湿性降低。即使熔滴的流动性和润湿性均好,熔滴在凝固之前是否有足够的时间流动并填充空隙和凹陷仍是个问题。如果基体的温度偏低,熔滴撞击表面后的冷却过于迅速,也同样会造成孔隙度上升。孔隙的存在降低了涂层的有效承载面积,破坏了涂层的连续性,从而损害了涂层结合强度。孔隙不但能降低结合强度,还能降低涂层本身的强度。为了获得高性能的等离子喷涂成形件,需要进一步的致密化处理。

2.2 等离子喷涂成形 + 真空热压构件的组织与性能

为进一步提高等离子喷涂成形件的致密度,以进一步提高其抗冲刷强度等力学性能,对喉衬进行真空热压处理。真空热压温度为 1800°C ,喉衬两头施以压力,设定压力为 30kN ,采用如下计算公式将其换算为标准压强

$$P = \frac{G}{S} = \frac{30 \times 10^3 \text{ N}}{\pi R^2 - \pi r^2} = \frac{30 \times 10^3 \text{ N}}{\pi (20.1 + 7)(20.1 - 7) \text{ mm}^2} = 26.90 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2} = 26.90 \text{ MPa}$$

式中: P 为压强, G 为压力, S 为有效作用面积。

真空热压工艺流程为:温度从室温在 70min 内升温至 1800°C ,在等离子喷涂成形件的两端施加 26.9MPa 的压力,保温保压 30min 后,以 $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至室温,工艺流程如图 2 所示。

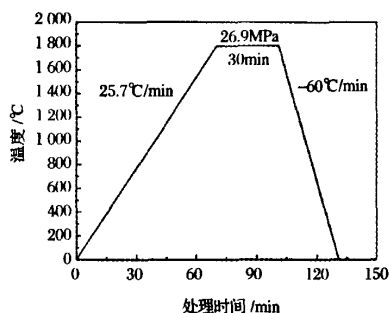


图 2 真空热压工艺流程图

Fig. 2 Vacuum hot-pressing technology flow chart

经真空热压处理后喉衬截面显微形貌如图 3 所示。由图 3(a) 可见,经真空热压处理后,喷涂沉积层中仍然存在少量孔隙。造成上述现象的原因是:一方面,在 1800°C 的真空热压处理过程中细小的钨晶粒相互吞噬而使晶粒长大,导致均匀分布的小孔隙汇聚成少量孔洞;另一方面,对喉衬施以机械压力作用时钨晶粒的塑性增加,钨晶粒在应力作用下发生塑性变形,挤压或排除小孔隙,致使孔隙数量减少。但同时,在涂层内部易局部产生微裂纹;随着热压时间的延长,微裂纹形核长大,发展为破坏性的宏观裂纹。

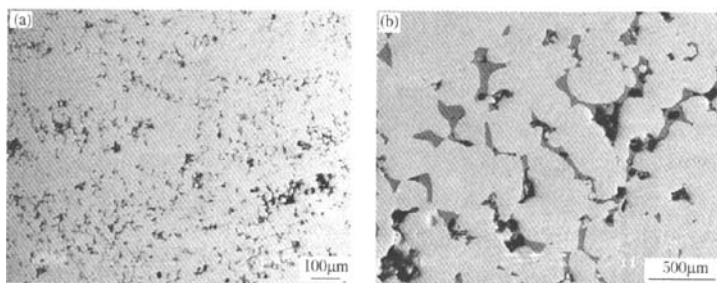


图 3 经真空热压处理后的喉衬截面 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of throat liner section after vacuum hot-pressing

由图 3(b) 可见,经真空热压处理后,沉积层中形成了颜色较深分布较为均匀的第二相,经能谱分析测定,颜色较深的第二相为 WC。这是由于真空热压处理时,喉衬置于石墨罐中并与之接触,在 1800°C 高温下石墨与钨反应形成 WC。同时还可观

察到沉积层的组织并不十分致密,存在较多空隙,这将降低喷涂成形件的性能。经阿基米德排水法测定,经真空热压处理后的纯钨喉衬相对密度为 91.7% 。由此可见,真空热压处理对提高等离子喷涂成形件致密度的效果并不十分理想。

2.3 等离子喷涂成形 + 高压热等静压构件的组织与性能

采用高压热等静压法以进一步提高喉衬的致密度。高压热等静压是在真空热压的基础上提高了试验压力和保温、保压时间。保温、保压时间延长至120min,压力增高到150MPa。图4所示为经高压热等静压处理后,成形件截面显微形貌图。由图4可见,经高压热等静压处理后,沉积层中大部分微观缝

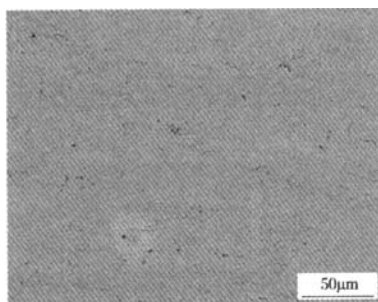


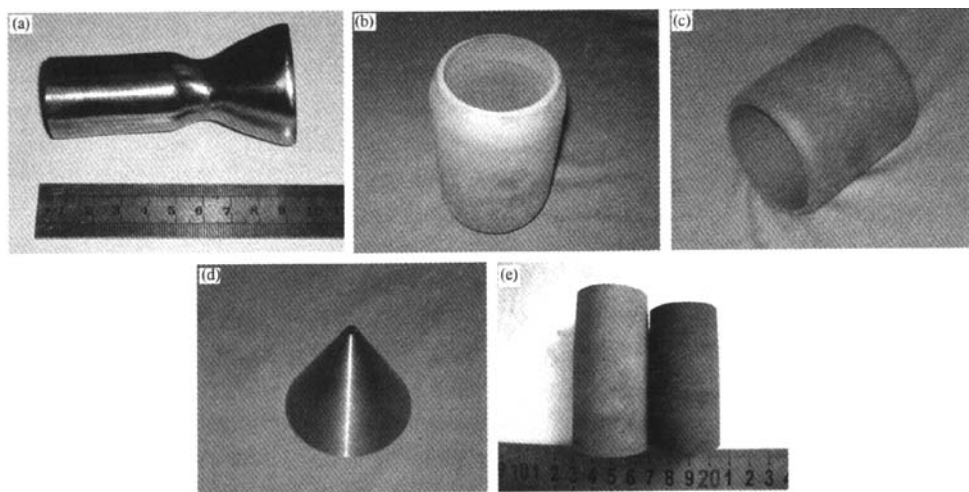
图4 经高压热等静压处理后喉衬截面的SEM形貌

Fig.4 The SEM morphology of throat liner section after high-pressure hot isostatic pressing

隙和孔隙均愈合,仅局部可观察到微观缝隙及少量细微孔隙的存在。经高压热等静压处理后的喉衬相对密度为96.7%,可满足工程应用的需求。由此可见,高压热等静压可显著提高等离子喷涂成形纯钨喉衬的致密度。

3 高能喷涂成形技术的应用

通过高能喷涂成形技术的系统研究,将该成形技术结合后续致密化处理可制备耐高温材质薄壁或复杂形状的高性能构件,如制备钨/钼复合喷管(内圈为钨、外圈为钼,壁厚为5mm)、钨坩埚、钨发热体、破甲弹药形罩等异形构件和二硅化钼回转体等(图5)。钨坩埚外径为 $\phi 116.0\text{mm}$,壁厚为13.0mm,高为115.0mm,底部厚度为15mm,重量为11kg。钨发热体外径 $\phi 120.0\text{mm}$,壁厚10mm,高150.0mm,重10kg。破甲弹药形罩为典型的薄壁异形件,底部外径为 $\phi 110.0\text{mm}$,顶部外径为 $\phi 11.0\text{mm}$,壁厚仅 $(1.7 \pm 0.05)\text{mm}$ 。



(a) 试制的某型轨/姿控发动机用钨/钼复合喷管;(b) 钨坩埚样件;(c) 钨发热体;
(d) 钨浸彻弹药形罩(壁厚为1.7mm);(e) MoSi₂ 回转件

图5 高能喷涂成形的构件样品

Fig.5 Specimens fabricated by high energy spray forming technology

4 结论

1) 等离子喷涂成形钨喉衬的相对密度为85.6%;经真空热压处理后,喉衬相对密度提高到

91.7%;经高压热等静压处理后,喉衬相对密度提高至96.7%。由此可见,高压热等静压可大大提高喷涂成形件的致密度。

2) 高能喷涂成形技术结合后续致密化处理可

制备钨/钼复合喷管、钨坩埚、钨发热体、破甲弹药形罩等异形构件和二硅化钼回转体等耐高温材质薄壁或复杂形状的高性能构件。

3) 高能喷涂成形技术可制备特种材质的大型薄壁、层状复合和梯度功能构件等。该技术生产方法直观、简单、生产效率高、生产周期短,是一种近终成形技术,并可实现低成本加工,是一种技术与经济综合优势强的成形技术,具有广阔的应用和研究前景。

参考文献

- [1] 宋桂明,周玉,王玉金,等. 固体火箭发动机喉衬材料. 固体火箭技术, 1998, 21: 51-55
- [2] 张全孝,高云,贾万明,等. 机械合金化铜-钨药型罩材料的研究. 兵器材料科学与工程, 2000(3): 44-50
- [3] 吴志盈,窦永庆. 稀土用钨坩埚的研制. 稀有金属快报, 2001(1): 21-22
- [4] 李汉广,彭志辉. 氟化物 CVD 法直接制取纯高致密异形钨制品. 稀有金属材料与工程, 1994, 23(6): 74-77
- [5] 许剑光,张厚安,张光业,等. 自蔓延高温合成制备二硅化钼基材料的研究进展. 材料导报, 2007, 21(4): 69-72
- [6] 李栋梁,董剑敏. 用粉末冶金法制造钨钼及其合金坩埚. 上海钢研, 1993, 3: 24-27
- [7] Brogan J A, Berndt C C, Claudon C. The mechanical performance of composite component formed by spray technique. The 15th international thermal spray convention, 1998
- [8] Newbery A P, Grant P S, Jordan R M, et al. Arc welding spray forming tools: examples research. The 15th international thermal spray convention, 1998
- [9] Roussel E, Formenton J P, Freslon A. Plasma spray forming mirror shell of X-ray chronometer telescope. The 15th international thermal spray convention, 1998
- [10] Reatherford V. Method of making spray-formed articles using a polymeric mandrel; US, 6305459 B1, 2001-10-23
- [11] 吴子健,张虎寅,堵新心,等. 大直径钨管发热体等离子喷涂成形制造技术. 粉末冶金工业, 2005, 15: 1-4
- [12] 徐文骥. 等离子熔射成形法制造零件技术的基础研究. 大连: 大连理工大学, 2005
- [13] 王新洪,邹增大,曲仕尧. 表面熔融凝固强化技术——热喷涂与堆焊技术. 北京: 化学工业出版社, 2005
- [5] Hennings D, Klee M, Waser R. Advanced dielectrics; bulk ceramics and thin films. Adv Mater, 1991, 3: 334-339
- [6] Xia Changtai, Shi Erwei, Zhong Weizhuo, et al. Preparation of BaTiO₃ by the hydrothermal method. J Eur Ceram Soc, 1995, 15(12): 1171-1176
- [7] Wang J, Fang J. Ultrafine Barium Titanate powders via microemulsion processing routes. J Am Ceram Soc, 1999, 82(4): 873-881
- [8] Yoshifumi Itoh, Wuled Lenggoro I, Kikuo Okuyama. Size tunable synthesis of highly crystalline BaTiO₃ nanoparticles using salt-assisted spray pyrolysis. J Nanoparticle Res, 2003, 5: 191-198
- [9] Wang Weining, Wuled Lenggoro I, Kikuo Okuyama. Effect of ethanol addition and Ba/Ti ratios on preparation of barium titanate nanoparticles via a spray pyrolysis method. J Am Ceram Soc, 2006, 89(3): 888-893
- [10] Nonaka K, Hayashi S, Okada K, et al. Characterization and control of phase segregation in the fine particles of BaTiO₃ and SrTiO₃ synthesized by the spray pyrolysis method. J Mater Res, 1991, 6(8): 1750-1756
- [11] Agus Purwanto, Wang Weining, Wuled Lenggoro I. Formation of BaTiO₃ nanoparticles from an aqueous precursor by flame-assisted spray pyrolysis. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 4489-4497
- [12] Lee Sangjin, Son Taehwan, Yun Jondo. Preparation of BaTiO₃ nanoparticles by combustion spray pyrolysis. Mater Lett, 2004, 58: 2932-2936
- [13] Gao Lian, Xu Huarui. Preparation of spherical, solid barium titanate particles with uniform composition at high precursor concentration by spray pyrolysis. J Am Ceram Soc, 2004, 87(5): 830-833
- [14] Gary Messing L, Zhang Shichang, Gepal Jayanthi V. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis. Journal of American Ceramic Society, 1993, 76(11): 2707-2725
- [15] Olivera Milosevic B, Mirjana Mirkovic K, Dragan Uskokovic P. Characteristics and foamation mechanism of BaTiO₃ powders prepared by twin-fluid and ultrasonic spray-pyrolysis methods. J Am Ceram Soc, 1996, 79(6): 1720-1722
- [16] Chen Y F, Lee C Y, Yeng M Y, et al. The effect of calcination temperature on the crystalline of TiO₂ nanoparticles. J Cryst Growth, 2003, 247: 363-370
- [17] Zhang S C, Messing G L, Huebner W. Yb₂Cu₃O_{7-x} superconductor powder synthesis by spray pyrolysis of organic acid solution. J Aerosol Sci, 1991, 22: 585-597