

烧结熔渗过程中 W 和 Ti 扩散溶解的研究

王庆相, 杨 怡, 范志康

(西安理工大学, 陕西 西安 710048)

摘 要: 利用扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)和 X 射线衍射(XRD)分析 W 和 Ti 熔渗烧结合金的微观组织形貌和相结构; 利用原子相图(TFDC)讨论 W-Ti 固溶体的形成机制、计算该固溶体的电子密度。结果表明, W 骨架在 1750 °C 熔渗 Ti 的过程中, Ti 和 W 可发生互溶, 形成置换固溶体 Ti_xW_{1-x} 。这种固溶体的 $HV_{0.1}$ 为 3350~5280 MPa, 电子密度为 2.4851×10^{29} 个/ m^3 , 计算其点阵常数为 0.3140 nm。

关键词: W 和 Ti; 扩散; 固溶体; 电子密度

中图分类号: TG 132.3; TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1193-05

随着现代科学技术的高速发展, 对材料性能的要求也就越来越高。W-Ti 合金因具有良好的性能而在微电子、生物医学等领域具有广泛的应用。例如 Ti 含量为 10%~20%(质量分数)的 W-Ti 合金薄膜阻挡层已被成功地应用于布线技术, 并将成为该用途的主导材料^[1~3]; W-Ti 合金靶材还可以用来制备各种高强度、高熔点、良好的耐蚀和耐磨性能的 W-Ti-x(C、N、O)薄膜^[4~7], 在电子材料和切削工具等方面应用广泛; Ti 含量为 90%左右的 W-Ti 合金具有良好的生物活性、耐蚀性、高的强度和无磁性, 同时 W 的加入还能减少弹性模量, 增加植入体和原组织之间的应力分配从而达到应力平衡, 因而在骨替代等生物医学材料方面得到广泛的关注^[8]。当前, 国内外的研究者主要是通过热压、热等静压和爆炸成形等粉末冶金方法来制备 W-Ti 合金^[9~12], 在这些方法中 W 和 Ti 的扩散溶解是最主要的环节; 但到目前为止, 关于 W 和 Ti 的扩散溶解形成固溶体的报道较少。

本实验利用 W 粉和 Ti 片通过熔渗烧结制备 W-Ti 合金, 研究 W 和 Ti 的扩散溶解情况, 并根据程开甲改进的 TFD 模型^[13]和李世春利用 TFDC 电子理论建立的 TFDC 相图^[14]对 W 和 Ti 扩散溶解的机制进行讨论, 为熔渗法制备 W-Ti 合金提供依据。

1 实 验

钨粉选用纯度大于 99.8%, 粒度为 6~8 μm ; 钛片为 TA2。用如下工艺流程制备试样: 将钨粉冷等静压制压坯(压力: 250 MPa, 保压时间: 6 min)→烧结

骨架(800~1000 °C, 1 h)→Ti 熔渗(1750 °C, 0.5 h)→随炉冷却→W-Ti 合金。

采用 X 射线衍射 (XRD)仪分析试样的相组成; 采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM)结合能谱仪(EDS)对 W-Ti 合金进行微观组织观察和成分分析; 用 Wilson-tukon 2100 型显微硬度仪测量合金的显微硬度。

2 结 果

2.1 W-Ti 合金的显微组织和形貌

熔渗烧结过程中添加少量的 Ti 片, 使 W 骨架只发生部分熔渗, 这样有利于观察 W 和 Ti 的扩散溶解情况。

图 1 为 W-Ti 合金的 SEM 照片。图 1a 为熔渗区与未熔渗区的界面区, 共有 4 种不同形貌的组织, 其中图 1d 为熔渗区(图 1a III 区), 主要是尺寸分布较均匀的深灰色球形颗粒, 并且有逐渐长大的趋势, 在颗粒周围则分布着少量的灰区组织; 图 1b 为未熔渗区域(图 1a I 区)即 W 骨架成亮灰色, 存在着大量孔洞; 而这两种组织之间是宽度 1 mm 左右的 W 和 Ti 相互溶解扩散形成的过渡区见图 1c(图 1a II 区), 含有大量球状和长条状的白亮颗粒。

根据 W-Ti 合金的 SEM 照片(图 2a, 2b)利用 EDS 分析不同组织中元素的含量及分布情况, 图 2c 为灰区和球状颗粒的线扫描能谱图。熔渗区内 Ti 的扩散分布比较均匀, Ti 含量在球形颗粒内最大。图 2d 为灰区和骨架界面处的线扫描能谱图。在靠近灰区 W 骨架一

收到初稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2008-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(50474012); 高等学校博士点基金(20050700002)资助

作者简介: 王庆相, 男, 博士研究生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312185, E-mail: big7172153@163.com, 通讯作者: 范志康, 电话: 029-82312185, E-mail: fanzk@xaut.edu.cn

端 Ti 的含量很少, 而灰区到球形区之间 Ti 含量逐渐增多, 但变化范围不大; 白亮颗粒内 Ti 含量达到最大值并且 W 基本上不存在, 说明这些白亮点为未完全扩

散溶解的 Ti 颗粒。球状颗粒内 Ti 的含量为 9.45%, W 的含量为 90.55%, 表明这些组织为 W-Ti 的单相组织, 这与实验设定的成分相差不大。

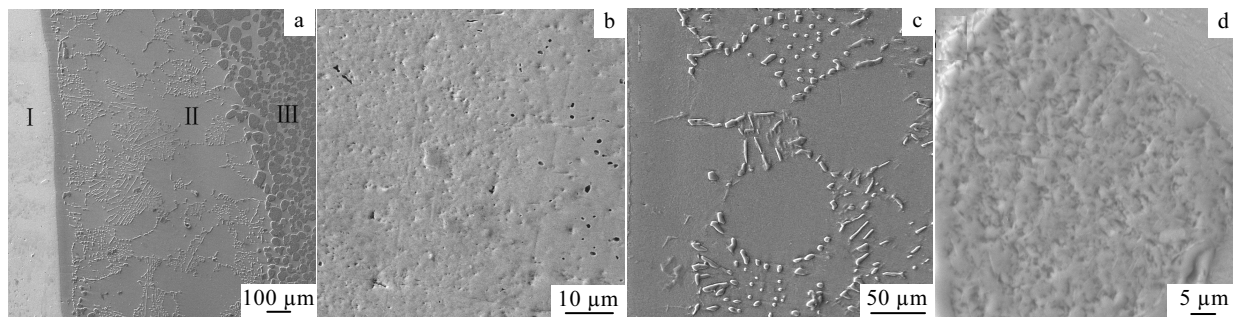


图 1 W-Ti 合金的显微组织

Fig.1 Microstructure of W-Ti alloy: (a) interface zone; (b) I in Fig.1a; (c) II in Fig.1a; and (d) III in Fig.1a

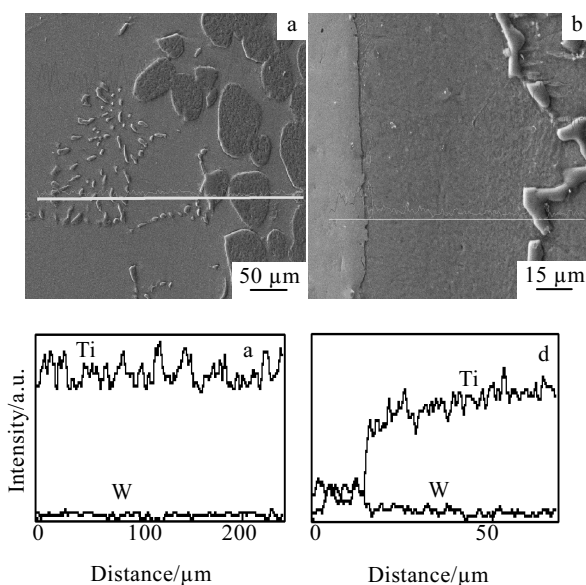


图 2 W-Ti 合金不同区域的 SEM 照片和 EDS 分析图

Fig.2 SEM images and EDS analysis charts of different regions of W-Ti alloy: (a) gray and powder zone; (b) gray and skeleton interface; (c) gray and powder zone; and (d) gray and skeleton interface

2.2 W-Ti 合金的相组织

为了进一步确定 W-Ti 合金的相结构, 对合金熔渗区进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, W-Ti 合金主要是由 W(PDF 卡片号: 04-0806)和 Ti_xW_{1-x} (PDF 卡片号: 49-1440)两相组成, W 相存在主要是由于熔渗烧结过程中 W 未完全溶解扩散, 而由于未溶解的 Ti 颗粒很少, 故未发现其衍射峰。 Ti_xW_{1-x} 固溶体与 W 的衍射面相同, 衍射角 2θ 相差不大, 所以这两者间的衍射峰基本上重合在一起^[15]。根据 W-Ti

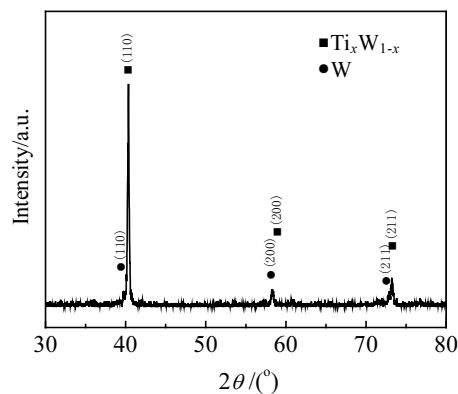


图 3 W-Ti 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of W-Ti alloy

二元合金相图^[16]可知, 当 Ti 含量为 10% 的 W-Ti 合金在温度高于 740 °C 时, Ti 和 W 开始发生互溶, 当温度超过 1250 °C 时就完全固溶生成 β 相, 而制备 W-Ti 合金中还存在 W 和 Ti 单质, 说明反应没有达到热力学平衡, 其主要原因是烧结时间太短; 因此要制备单相的 W-Ti 合金, 延长烧结时间是主要的解决方法之一。

2.3 W-Ti 合金的显微硬度

W-Ti 合金各相的显微硬度曲线如图 4 所示。烧结 W 骨架一端的显微硬度最低, 与烧结态 W 棒的硬度(HB 为 2000~2500 MPa)相差不大; 灰区到 W 骨架之间 HV_{0.1} 从 3350 MPa 逐渐增大到 5280 MPa, 相差 1930 MPa; 球形颗粒硬度比较均匀, 平均值为 3300 MPa。从图 4 硬度曲线可知 W 和 Ti 所形成的固溶体随着 Ti 含量的不同显微硬度相差较大, Ti 含量的减少硬度值反而增加。硬度变化的主要原因是固溶强化机制, 强化的程度受到组成元素含量的变化而变化。

3 分析讨论

采用冷等静压+熔渗烧结的方法, 孔隙分布均匀使 Ti 能够均匀的渗入到 W 骨架内; 熔渗过程中 Ti 是液相, 其原子活性要远高于 W 原子, 在填充孔隙的同时, 能够较快地扩散到 W 里面去。球形区域主要是熔渗过程中 Ti 较多地熔渗到 W 里面形成固溶体后晶粒长大而形成的, 这些区域的硬度值较高; 而灰区内 Ti 的含量少, 原因是烧结过程中 Ti 原子扩散能够达到的距离有限; 两相的界面处发现的细小的颗粒可能是未溶解 Ti 的小颗粒。这些区域强度都比 W 骨架的强度高, 主要是由于 W 和 Ti 形成固溶体, 起到了固溶强化的作用; 同时 W 的强度比 Ti 高, 固溶体中含 W 量越多其强度相对也就越高。

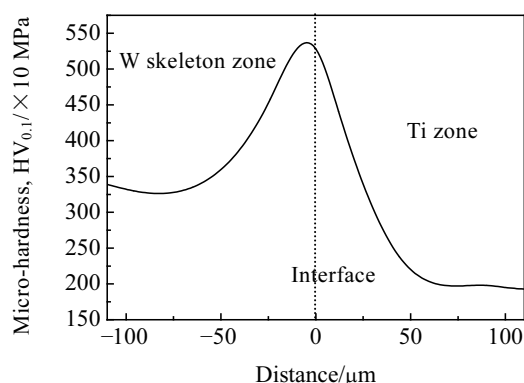


图4 W-Ti 合金的显微硬度分布图

Fig.4 Micro-hardness distribution of W-Ti alloy

3.1 W-Ti 固溶体电子密度的计算

W-Ti 二元相图能够描述处于平衡态时合金相的平衡性质, 两相区内各相的相对含量可以根据杠杆定律求得。程开甲的 TFDC 相图能够描述处于平衡态时原子的平衡性质, 其典型表现形式是“电子密度-原子半径”图, 处于平衡态的两原子的平衡电子密度可以根据杠杆定律求得。

李世春在程氏理论的基础上提出了“二原子模型”^[17]。“二原子模型”将二组元(相)之间的界面接触简化为两个原子之间的接触, 进而可以利用 TFDC 电子理论很方便地处理界面问题。两组元形成固溶体或者化合物时由于原子之间的相互作用使相界面处发生扩散和溶解。电子密度也可以表征元素的结合能, 在原子半径不变时, 电子密度越大其结合能就越高。利用“二原子模型”, 可将熔渗时 W 和 Ti 之间的接触简化为单个 W 原子和 Ti 原子的接触。表 1 是 TFDC 模

表 1 元素 TFDC 模型数据

Table 1 Element data about Thomas-Fermi-Dirac-Cheng model

Elements	W	Ti
Electron density/ $\times 10^{29} \text{m}^{-3}$	3.185	1.278
Atomic radius/nm	0.1368	0.1460
Binding energy/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	832.2	482.5

型给出的 W 和 Ti 的电子密度、原子半径和结合能数据^[18]。

文献[14]论述了 TFDC 模型的电子密度条件, 固体中原子的边界条件就是原子表面电子密度相等的条件, 电子密度相等就是量子力学波函数连续的条件。因此, 当 W 原子和 Ti 原子接触时, 在接触面(相界面)应该满足量子力学波函数连续的条件, 即电子密度相等。为满足电子密度相等的条件, 原子的半径必然发生变化, 即电子密度大的元素原子半径要变大; 而电子密度小的元素原子半径则要变小。因此, W 原子半径要变大、Ti 原子半径要变小, 进而导致 W 晶格膨胀而 Ti 晶格收缩, 同时 Ti 原子之间的结合能要小于 W, 这就使 Ti 的晶体结构更容易解体, 而解体后的 Ti 原子就以置换的方式进入 W 晶体中, 形成富 W 的固溶体, 而少部分被置换出的 W 原子有可能进入未解体的 Ti 晶体中, 这就是含有极少量富 Ti 固溶体存在的原因。当 W 原子和 Ti 原子达到相等电子密度即 W 和 Ti 的平衡电子密度 ρ 时, 称为 W 和 Ti 置换固溶体的电子密度 n_p 。由 TFDC 相图的经验杠杆定律计算出 W-Ti 置换固溶体的电子密度 n 为 2.4851×10^{29} 个/ m^3 , 即:

$$n_p = \frac{n_w E_w + n_{Ti} E_{Ti}}{E_w + E_{Ti}} = \frac{3.185 \times 10^{29} \times 832.2 + 1.278 \times 10^{29} \times 482.5}{832.2 + 482.5} = 2.4851 \times 10^{29}$$

通过上述计算得到的 W-Ti 无限置换固溶体的电子密度, 将有助于利用 W-Ti 扩散偶和扩散溶解层的概念进一步深入研究 W 和 Ti 的扩散溶解机制和规律, 同时对于研究 W、Ti 和 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ 的晶体结合能也有重要意义。

3.2 W-Ti 置换固溶体点阵常数的计算

固溶体中含溶质晶胞的点阵常数往往不能直接从实验中获得, 这就需要通过理论计算求得。晶体中由于单键半距是表征原子尺度的特征量, 且形成共价键的两个原子间的距离可以看作是两个原子的单键半距之和^[19], 基于金属学中点阵常数与原子半径成正比, 可以认为, 置换固溶体中含溶质原子晶胞的点阵常数

与溶剂、溶质原子单键半距之和成正比^[20], 即:

$$a = \mu[R_A + R_B] \quad (1)$$

式中: R_A 为固溶体中溶剂原子的单键半距; R_B 为溶质原子的单键半距; a 为含溶质晶胞的点阵常数; μ 为系数。从式(1)可以看出, 当溶剂中不含溶质原子时, B 原子占据的位置仍为 A 原子所占据, 因此, 可借助这一边缘条件确定系数 μ ; 此时, $R_B = R_A = R_{A0}$, $a = a_0$, R_{A0} 为纯 A 原子晶体时 A 原子的单键半距; a_0 为纯溶剂原子组成的晶体的点阵常数:

$$\mu = \frac{a_0}{2R_A} \quad (2)$$

所以将式(2)代入式(1)得:

$$a = \frac{a_0[R_A + R_B]}{2R_A} \quad (3)$$

这里仅对富 W 的固溶体进行计算, W-Ti 合金中富 W 固溶体的晶胞结构如图 5 所示。已知纯 W 是 A2 型体心立方结构, 其点阵常数 $a = 0.3164 \text{ nm}^{[21]}$, 由于纯晶体时 W、Ti 原子的单键半距相差很小, 故在 α 固溶体含 Ti 晶胞中的 W 和 Ti 原子的杂化状态试取与纯元素晶体相同的原子状态, 即 $R_{\text{Ti}} = 0.1320 \text{ nm}$, $R_{\text{W}} = 0.1300 \text{ nm}$, $R_{\text{Ti0}} = 0.1320 \text{ nm}$ 。根据式(3)可计算出 $a = 0.3140 \text{ nm}$, 即富 W 固溶体的点阵常数为 0.3140 nm 。

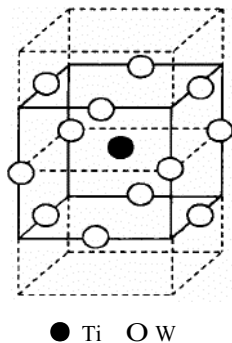


图 5 W-Ti 固溶体含 Ti 晶胞模型

Fig.5 Model of W-Ti solid solution containing Ti

4 结 论

1) 采用冷等静压并熔渗的方法制备的 W-Ti 合金组织中熔渗区为置换固溶体 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ 。

2) Ti 含量不同的 W-Ti 无限置换固溶体最大硬度 ($\text{HV}_{0.1}$) 差为 1930 MPa , 相差较大。

3) 经过计算 $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ 的晶格常数为 0.3140 nm , 利用 TFDC 相图杠杆定律计算得到 W-Ti 无限置换固溶体的电子密度为 $2.4851 \times 10^{29} \text{ 个/m}^3$ 。

参考文献 References

- [1] Jonsson L B, Hedlund C, Katardjiev I V et al. *Thin Solid Films*[J], 1999, 348(1~2): 22
- [2] Fernández S, Peña R, Rodrigo M T et al. *Materials Science and Engineering: B*[J], 2007, 143(1~3): 55
- [3] Glebovsky V G, Yaschak V Yu. *Thin Solid Films*[J], 1995, 257: 1
- [4] Braga D, Dias J P, Cavaleiro A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200: 4861
- [5] Silva P N, Dias J P, Cavaleiro A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(11): 2338
- [6] Cavaleiro A, Trindade B, Vieira M T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 174~175: 68
- [7] Comini E, Sberveglieri G, Guidi V. *Sensors and Actuators B*[J], 2000, 70(1~3): 108
- [8] Dring K, Bhagat R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2006, 419(1~2): 103
- [9] Wang Zanhai(王赞海), Wang Xingming(王星明), Chu Maoyou(储茂友). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 30(5): 688
- [10] Dunlop J, Rensing Hans. *United States Patent*: 200344[P], 1989
- [11] Snowman A et al. *United States Patent*: 047849[P], 1998
- [12] Lo C F. *United States Patent*: 630155[P], 1996
- [13] Cheng Kaijia(程开甲), Cheng Shuyu(程漱玉). *Progress in Natural Science*(自然科学进展)[J], 1993, 3(5): 417
- [14] Li Shichun(李世春). *Progress in Natural Science*(自然科学进展)[J], 2003, 13(11): 1154
- [15] Laszlo J. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1999, 94: 255
- [16] 长崎诚三, Translated by Liu Ansheng(刘安生). *Equilibrium Diagrams of Duality Alloy*(二元合金相图)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 288
- [17] Li Shichun(李世春). *Progress in Natural Science*(自然科学进展)[J], 1999, 9(9): 656
- [18] Cheng Kaijia(程开甲), Cheng Shuyu(程漱玉). *Progress in Nature Science*(自然科学进展)[J], 1996, 6(1): 12
- [19] Kong Xiaoli(孔晓丽), Liu Yongbing(刘勇兵), Yang Bo(杨波). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2002, 10(4): 436
- [20] Sun Zhenguo(孙振国). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2005, 13(5): 475
- [21] Tan Shusong(谭树松). *Materials Science of Nonferrous Metal*(有色金属材料学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 122

Diffusion of W and Ti during Sintering and Infiltration

Wang Qingxiang, Yang Yi, Fan Zhikang

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The microstructure of W and Ti alloy prepared by sintering and infiltration has been studied. The formation mechanism of W-Ti solid solution is discussed and the electron density of W-Ti solid solution is calculated by means of the Thomas-Fermi-Dirac-Cheng phase diagram (TFDC). The results show that the substitutional solid solution of $\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}$ results from the W and Ti atoms diffusing into each other during sintering and infiltration at 1750 °C. The hardness value range of this solid solution is 3350~5280 MPa ($\text{HV}_{0.1}$). The electron density of W-Ti solid solution is $2.4851 \times 10^{29} / \text{m}^3$ and the calculated lattice parameter is 0.3140 nm.

Key words: tungsten and titanium; diffusion; solid solution; electron density

Biography: Wang Qingxiang, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312185, E-mail: big7172153@163.com; Corresponding Author: Fan Zhikang, Tel: 0086-29- 82312185, E-mail: fanzk@xaut.edu.cn