

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102296198 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 28

(21) 申请号 201110308405. 8

(22) 申请日 2011. 10. 12

(71) 申请人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 沈卫平 张莘莘 周亚南 张庆玲

李岩 王拉娣 王占朋 赵晓琳

(74) 专利代理机构 北京东方汇众知识产权代理
事务所（普通合伙） 11296

代理人 朱元萍

(51) Int. Cl.

C22C 1/05(2006. 01)

C22C 32/00(2006. 01)

C22C 27/04(2006. 01)

B22F 3/16(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的制备

方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纳米 TaC 弥散强化制备钨块体材料的方法。该制备过程主要包括：通过液相法制备纳米 TaC，将纳米 TaC 和钨粉进行球磨混料；将混合后的粉料装入自制的聚氯乙烯包套中进行冷等静压；冷等静压后的坯体放入石墨模具中，然后将坯体连同石墨模具一起放到叶腊石包套中准备进行超高压通电烧结。烧结后得到致密度较高和力学性能较好的块体材料，钨块体的相对密度可以达到 95.23~99.48%。本发明制备的高致密度钨材料可应用于需承受高热流负荷的聚变堆面向等离子体部件。同时，此高致密度的钨材料还可以应用于航空、航天和原子能等高温领域，因此，高致密度的钨块体材料具有广泛的应用前景。



1. 一种纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的制备方法,其特征在于,制备过程包括以下几步:

(1)通过液相先驱体法制备纳米 TaC 粉末,纳米 TaC 的制备工艺为:将 $TaCl_5$ 和无水乙醇在 $40\sim80^\circ C$ 下超声振荡反应生成乙醇钽,然后加入纳米碳粉在 $1200\sim1300^\circ C$ 的真空气氛下保温烧结 $10\sim40min$,制备出纳米 TaC 粉末;

(2)取一定量的纳米 TaC 粉末和微米级的纯钨粉进行球磨混料,混料的工艺为:球磨转速为 $130\sim180r/min$,球料比为 $5:1\sim10:1$ (质量比),球磨时间为 $5\sim7$ 小时;

(3)将混合好的粉料装入聚氯乙烯包套中,进行冷等静压成型;

(4)将冷等静压成型好的坯体装入石墨模具中,然后将材料坯体和石墨模具一同放到叶腊石包套中,进行超高压通电烧结。

2. 根据权利 1 要求所述的制备纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的纳米 TaC 粉末其粒径为 $50nm$,残余含碳量 $<5\%$ 。

3. 根据权利 1 要求所述的制备纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的微米级钨粉其含氧量为 0.045% 。

4. 根据权利 1 要求所述的制备纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的方法,其特征在于,步骤(2)中采用卧式球磨机进行球磨混料的方式,使混合后的粉料中纳米 TaC 在钨粉基体中的分布均匀。

5. 根据权利 1 要求所述的制备纳米碳化钽弥散钨块体材料的方法,其特征在于,步骤(2)中的一定量的纳米 TaC,其在钨粉中的含量应 $0.5\sim5\%$,作为弥散分布的第二相分布在钨粉基体中。

6. 根据权利 1 要求所述的制备纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的方法,其特征在于,步骤(3)中混合后的粉料进行了冷等静压预压成型,冷等静压的成型工艺为:在压力为 $200\sim250MPa$ 时,保压 $10\sim20min$,保证在烧结前具有了相对较高的密度。

7. 根据权利 1 要求所述的制备纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的方法,其特征在于,步骤(4)中超高压通电烧结的工艺:烧结压力为 $1\sim10GPa$,通电功率为 $1800\sim2200W$,烧结时间为 $10\sim20min$ 。

8. 根据权利 1 要求所述的制备纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)通过液相先驱体法制备纳米 TaC 粉末,纳米 TaC 的制备工艺为:将 $1g$ 的 $TaCl_5$ 和 $10mL$ 的无水乙醇在 $50^\circ C$ 下超声震荡反应生成乙醇钽,然后加入纳米碳粉在 $1300^\circ C$ 的真空气氛下保温烧结 $30min$,制备出纳米 TaC 粉末;

(2)取一定量的纳米 TaC 粉末和粒度为 $1\sim3 \mu m$ 的纯钨粉进行球磨混料,混料的工艺为:在氩气气氛下,采用 $\phi 8\times10$ 的纯钨棒作为磨球,球磨转速为 $150r/min$,球料比为 $5:1$ (质量比),球磨时间为 6 小时;

(3)将混合好的粉料装入聚氯乙烯包套中,在 $250MPa$ 的压力下,进行保压 $10min$ 的冷等静压成型;

(4)将冷等静压成型好的坯体装入石墨模具中,然后将材料坯体和石墨模具一同放到叶腊石包套中,进行超高压通电烧结,超高压通电烧结的工艺为:烧结压力为 $1\sim10GPa$,通电功率为 $1800\sim2200W$,烧结时间为 $10\sim20min$ 。

一种纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明设计一种制备纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的方法，具体为一种冷等静压成型和超高压通电烧结相结合的方法。特别是在烧结前进行了冷等静压预成型，使坯体在烧结前具有了较高的成型密度，并且超高压通电烧结也提供了较高的烧结压力，有利于制备出致密度较高的钨块体材料。

背景技术

[0002] 钨是一种难熔金属(熔点高达3410℃)，具有良好的导电性、低的溅射腐蚀速率、较小的热膨胀系数、低的蒸汽压及高温强度等性能，因此，钨制品被广泛应用于航空、航天、原子能和高温领域，如被选为ITER(International Thermonuclear Experimental Reactor)中的面向等离子体材料。

[0003] 但由于钨的熔点高，难以通过熔铸的方法制备，所以大多采取粉末冶金的方法制备块体材料。但一般的粉末冶金方法制备的钨块体材料组织不致密，在烧结后孔隙率较高，需要锻轧才能致密化，而小尺寸钨块体材料无法锻轧。另外，为了提高钨的再结晶温度，需要加入弥散强化第二相。面向等离子体材料要求采用低原子序数或(和)高原子序数材料；不能含氧，因此不能用氧化物作为弥散强化相。碳化钽作为弥散强化相可用于面向等离子体材料，纳米碳化物有更好的弥散强化和提高再结晶温度的效果。

[0004] 所以，发明一种新的纳米碳化钽弥散强化钨块体材料，其具有重要的意义和广泛的应用领域。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种制备纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的方法，以此方法可制备出具有高致密度、高硬度、高抗弯强度的钨块体材料。具体的提供了一种添加纳米TaC制备高致密度钨块体材料的方法。

[0006] 本发明提供了一种纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 通过液相法自制纳米TaC粉末，纳米TaC的制备工艺为：将 $TaCl_5$ 和无水乙醇在40~80℃下超声振荡反应生成乙醇钽，然后加入纳米碳粉在1200~1300℃的真空气氛下烧结10~40min；

(2) 将上述的一定量纳米TaC粉末和商业钨粉进行球磨混料；

(3) 将上述的混合粉料装入自制的聚氯乙烯包套中，冷等静压成型；

(4) 将上述冷等静压成型的坯体材料放入石墨模具中，然后将坯体连同石墨模具一起放入到叶腊石包套中进行超高压通电烧结。

[0007] 其中，步骤(1)中所述的纳米TaC的粒径大小约为50nm，残余碳含量<5%。

[0008] 步骤(2)中所述的一定含量的纳米TaC含量应在0.5%~5%，作为弥散强化相；钨粉为微米级的商业钨粉，含氧量为0.045%。

[0009] 步骤(2)中所述的球磨工艺为：在氩气气氛下，采用Φ8×10的纯钨棒作为磨球，

球磨转速为 130~180r/min, 球料比为 5:1~10:1 (质量比), 球磨时间为 5~7 小时。

[0010] 步骤(3) 中所述的冷等静压工艺为 : 在压力为 200~250MPa 时, 保压 10~15min。

[0011] 步骤(4) 中所述的超高压力通电烧结的工艺为 : 烧结压力为 1~10GPa, 通电功率为 1800~2200W, 烧结时间为 10~20min。

[0012] 较为优选的是, 一种纳米碳化钽弥散强化钨块体材料的制备方法, 包括以下步骤 :

(1) 通过液相先驱体法制备纳米 TaC 粉末, 纳米 TaC 的制备工艺为 : 将 1g 的 $TaCl_5$ 和 10mL 的无水乙醇在 50℃下超声振荡反应生成乙醇钽, 然后加入纳米碳粉在 1300℃的真空气氛下保温烧结 30min, 制备出纳米 TaC 粉末。

[0013] (2) 取一定量的纳米 TaC 粉末和粒度为 1~3 μm 的纯钨粉进行球磨混料, 混料的工艺为 : 在氩气气氛下, 采用 $\phi 8 \times 10$ 的纯钨棒作为磨球, 球磨转速为 150r/min, 球料比为 5:1 (质量比), 球磨时间为 6 小时。

[0014] (3) 将混合好的粉料装入自制的聚氯乙烯包套中, 在 250MPa 的压力下, 进行保压 10min 的冷等静压成型。

[0015] (4) 将冷等静压成型好的坯体装入石墨模具中, 然后将材料坯体和石墨模具一同放到叶腊石包套中, 进行超高压力通电烧结, 超高压力通电烧结的工艺为 : 烧结压力为 1~10GPa, 通电功率为 1800~2200W, 烧结时间为 10~20min。

[0016]

本发明的有益效果是 :

上述制备方法具有操作方便、工艺简单等特点。所获得的钨块体材料具有高致密度、高硬度和高的抗弯强度。

[0017] 制品的相应性能测试, 密度通过排水法测定 ; 采用 MH-6 显微硬度计测量显微硬度 ; 三点抗弯法测定抗弯强度 ; 用扫描电镜观察烧结钨块体的断面形貌。通过测试, 制品的最高相对密度可达到 99.48%, 最高硬度为 923.92HV0.1/10, 最高抗弯强度为 892MPa。

[0018]

附图说明

[0019] 下面结合附图及具体实施方式对本发明做进一步详细的说明 :

图 1 (a) 为 TaC 含量为 0.5% 的烧结钨块体材料的断面 SEM 形貌示意图 ;

图 1 (b) 为 TaC 含量为 1% 的烧结钨块体材料的断面 SEM 形貌示意图 ;

图 1 (c) 为 TaC 含量为 2% 的烧结钨块体材料的断面 SEM 形貌示意图。

[0020]

具体实施方式

[0021] 实施例 1

制备纳米 TaC 含量为 0.5% 的烧结钨块体材料

该实施例中, 通过液相先驱体法制备纳米 TaC 粉末, 纳米 TaC 的制备工艺为 : 将 1g 的 $TaCl_5$ 和 10mL 的无水乙醇在 50℃下超声震荡反应生成乙醇钽, 然后加入纳米碳粉在 1300℃的真空气氛下保温烧结 30min, 制备出纳米 TaC 粉末。将 0.2g 纳米 TaC 和 39.8g 钨粉放入球

磨罐中,再放入 200g 规格为 $\Phi 8 \times 10$ 的纯钨棒作为磨球。将球磨罐放到卧式球磨机上进行球磨混料,球磨工艺为:球磨转速为 150r/min,球料比为 5:1(质量比),球磨时间为 6 小时。将混合后的粉末放到聚氯乙烯包套中,在 200MPa 的压力下,进行保压 15min 的冷等静压成型。将成型后的坯体放到石墨模具中,然后将坯体和石墨模具一同放到叶腊石包套中进行超高压通电烧结,超高压通电烧结的工艺为:烧结压力为 1.2GPa,通电功率为 1800W,烧结时间为 20min。

[0022] 对所得到的钨块体材料进行密度、硬度、抗弯强度和断口 SEM 形貌的实验。图 1(a) 为断口形貌的扫描电镜图片,从图中可以看出烧结钨内部几乎没有闭孔存在。通过相应的测试测得密度为 $18.619\text{g}/\text{cm}^3$, 相对密度为 96.57%; 显微硬度为 786.24HV0.1/10 ; 抗弯强度为 837.7MPa。

[0023] 实施例 2

制备纳米 TaC 含量为 1% 的烧结钨块体材料

该实施例中,将 0.4g 纳米 TaC 和 39.6g 钨粉放入球磨罐中,再放入 200g 规格为 $\Phi 8 \times 10$ 的纯钨棒作为磨球。将球磨罐放到卧式球磨机上进行球磨混料,球磨工艺为:球磨转速为 150r/min,球料比为 5:1(质量比),球磨时间为 6 小时。将混合后的粉末放到聚氯乙烯包套中,在 250MPa 的压力下,进行保压 10min 的冷等静压成型。将成型后的坯体放到石墨模具中,然后将坯体和石墨模具一同放到叶腊石包套中进行超高压通电烧结,超高压通电烧结的工艺为:烧结压力为 1GPa,通电功率为 2102W,烧结时间为 15min。

[0024] 对所得到的钨块体材料进行密度、硬度、抗弯强度和断口 SEM 形貌的实验。图 1(b) 为断口形貌的扫描电镜图片,从图中可以看出烧结钨内部几乎没有闭孔存在。通过相应的测试测得密度为 $18.933\text{g}/\text{cm}^3$, 相对密度为 98.34%; 显微硬度为 803.22HV0.1/10 ; 抗弯强度为 892MPa。

[0025] 实施例 3

制备纳米 TaC 含量为 2% 的烧结钨块体材料

该实施例中,将 0.8g 纳米 TaC 和 39.2g 钨粉放入球磨罐中,再放入 320g 规格为 $\Phi 8 \times 10$ 的纯钨棒作为磨球。将球磨罐放到卧式球磨机上进行球磨混料,球磨工艺为:球磨转速为 150r/min,球料比为 8:1(质量比),球磨时间为 5 小时。将混合后的粉末放到聚氯乙烯包套中,在 250MPa 的压力下,进行保压 10min 的冷等静压成型。将成型后的坯体放到石墨模具中,然后将坯体和石墨模具一同放到叶腊石包套中进行超高压通电烧结,超高压通电烧结的工艺为:烧结压力为 1GPa,通电功率为 2102W,烧结时间为 15min。

[0026] 对所得到的钨块体材料进行密度、硬度、抗弯强度和断口 SEM 形貌的实验。图 1(c) 为断口形貌的扫描电镜图片,从图中可以看出烧结钨内部几乎没有闭孔存在。通过相应的测试测得密度为 $19.104\text{g}/\text{cm}^3$, 相对密度为 99.48%; 显微硬度为 915.15HV0.1/10 ; 抗弯强度为 668.25MPa。

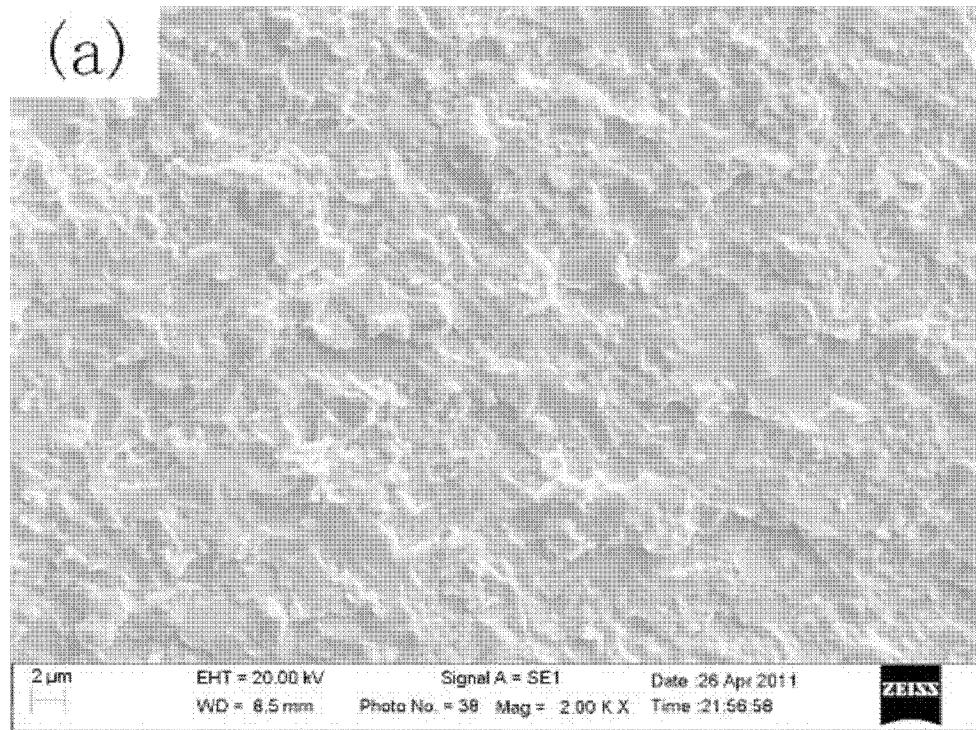


图 1a

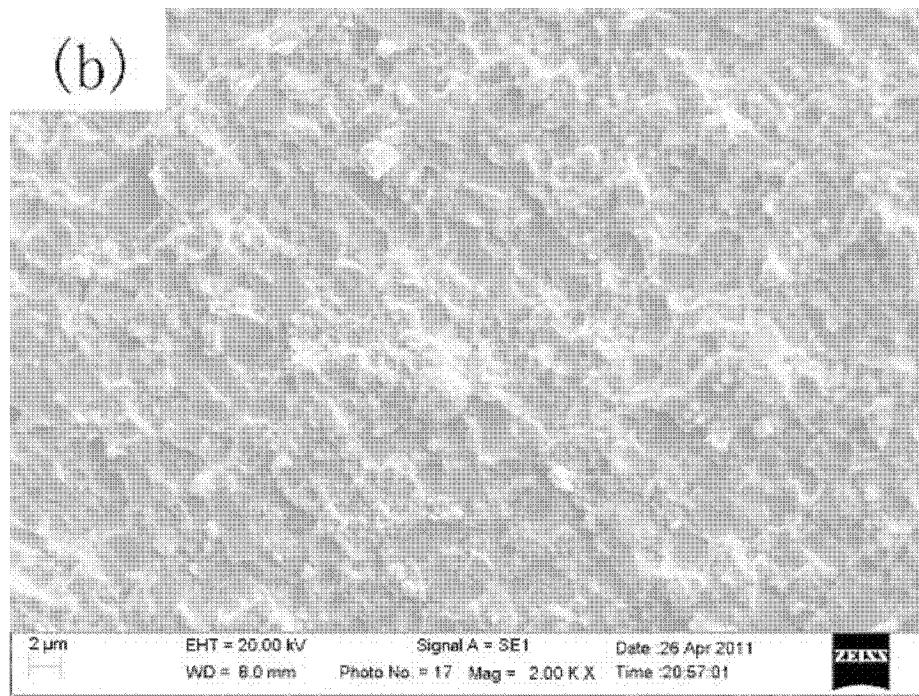


图 1b

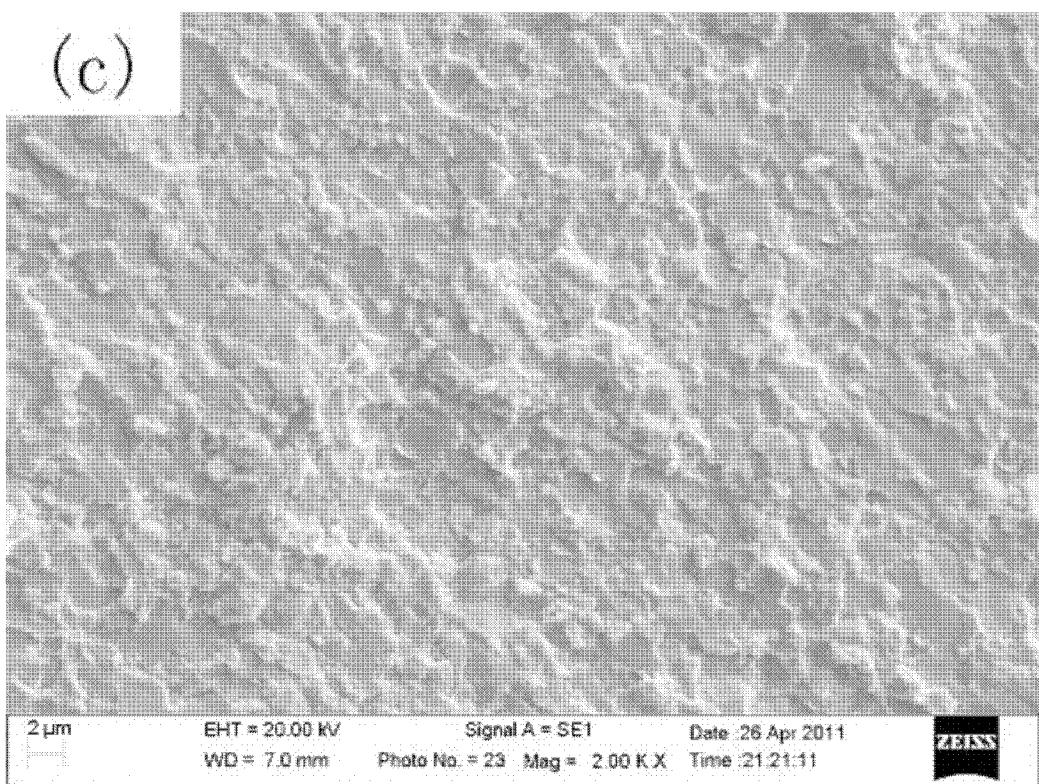


图 1c