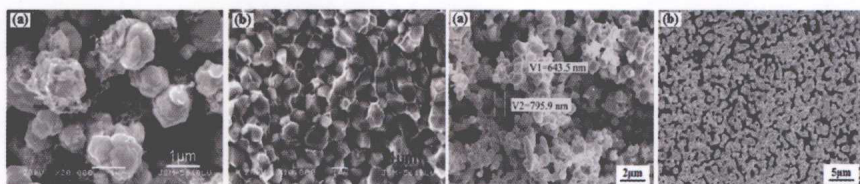


©汪峰涛 吴玉程 著

W-Cu FUHE CAILIAO DE
SHEJI ZHIBEI YU XINGNENG

W-Cu复合材料的 设计、制备与性能



W – Cu 复合材料的 设计、制备与性能

汪峰涛 吴玉程 著

合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

W-Cu 复合材料的设计、制备与性能/汪峰涛,吴玉程著. —合肥:合肥工业大学出版社,2010.7

ISBN 978-7-5650-0244-1

I. ①W… II. ①汪…②吴… III. ①钨基合金—复合材料—设计
②钨基合金—复合材料—材料制备③钨基合金—复合材料—性能分析
IV. ①TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 140254 号

W-Cu 复合材料的设计、制备与性能

汪峰涛 吴玉程 著

责任编辑 权 怡

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2010 年 7 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2010 年 8 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1000 毫米·1/16
电 话	总编室:0551-2903038	印 张	9.25
	发行部:0551-2903198	字 数	140 千字
网 址	www.hfutpress.com.cn	印 刷	中国科学技术大学印刷厂
E-mail	press@hfutpress.com.cn	发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-0244-1

定价:20.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换。

前 言

汪峰涛博士学位论文研究工作是在吴玉程教授的指导下完成的,本论文基于研究的结果总结而成。此研究得到安徽省自然科学基金资助项目(070414180)、中科院合肥物质研究院合作项目(103-413361)以及合肥工业大学中青年创新群体基金(103-037016)等项目的资助,以高性能细晶 W-Cu、W-Cu/AlN 复合材料和 W-Cu 梯度功能材料的优化设计、制备工艺和性能为研究内容,试图进一步成熟和拓展机械合金化制备 W-Cu 复合材料的技术工艺,并结合计算机优化设计,开发出新型 W-Cu/AlN 复合材料和 W-Cu 梯度功能材料,为今后高性能 W-Cu 复合材料在实际生产和应用领域中的拓展提供理论依据和数据支撑。

在论文的研究过程中,得到合肥工业大学材料学院的黄新民、汤文明、王文芳、李云、郑玉春、程娟文、刘岸平、舒霞、徐光青等老师,及本实验室成员王德宝、陈勇、邓景泉、王德广、王涂根、任榕、宋林云、洪雨等在实验和分析过程中给予的帮助,合肥工业大学化工学院的唐述培老师在 XRD 分析过程中给予的帮助,中科院固体物理研究所孔明光老师在样品表面测试方面给予的帮助,在此一并向他们表示诚挚的谢意!

由于作者水平有限,写作中难免出现错误,敬请读者批评指正。

作 者

2009 年 12 月于合肥

目 录

第 1 章 概 论	(001)
1.1 纳米结构 W-Cu 复合材料的发展和应用	(002)
1.1.1 纳米结构 W-Cu 复合材料的发展现状	(002)
1.1.2 W-Cu 复合材料的应用	(003)
1.1.2.1 微电子封装材料	(003)
1.1.2.2 高性能电触头、电极材料	(005)
1.1.2.3 航天、军工领域高温用 W-Cu 复合材料	(006)
1.2 功能梯度材料(FGM)发展和应用	(007)
1.2.1 FGM 的发展现状	(007)
1.2.2 FGM 的优化设计	(009)
1.2.3 W-Cu 功能梯度材料的发展现状	(010)
1.2.3.1 熔渗法	(011)
1.2.3.2 粉末冶金法	(011)
1.2.3.3 等离子喷涂法	(012)
1.2.4 W-Cu 功能梯度材料的应用	(012)
1.2.4.1 面对等离子部件用 W-Cu 功能梯度材料	(012)
1.2.4.2 电子材料领域用 W-Cu 功能梯度材料	(013)
1.3 W-Cu 复合材料的制备方法	(014)
1.3.1 传统 W-Cu 复合材料的制备工艺	(014)

1.3.1.1	熔渗烧结	(015)
1.3.1.2	W-Cu 混合粉的活化液相烧结	(015)
1.3.1.3	钨铜复合材料的注射成型技术	(016)
1.3.2	细晶钨铜复合材料的制备工艺	(016)
1.3.2.1	溶胶-凝胶法	(017)
1.3.2.2	喷雾干燥法	(017)
1.3.2.3	机械-热化学合成法	(019)
1.3.2.4	机械合金化	(020)
1.3.3	FGM 的主要制备技术	(022)
1.3.3.1	粉末冶金法	(022)
1.3.3.2	等离子喷涂法	(023)
1.3.3.3	气相沉积法	(024)
1.3.3.4	自蔓延高温燃烧合成法(SHS)	(025)
参考文献		(025)
第 2 章 W-Cu 纳米晶粉体的机械合金化过程及热稳定性		(036)
2.1	球磨粉体的相结构演变和微观组织	(037)
2.1.1	MA 过程中 W-Cu 复合粉体的相组成	(037)
2.1.2	MA 过程中 W-15Cu 复合粉体的微观组织和结构	(041)
2.2	机械合金化合成 W-Cu 纳米晶粉体的特性	(043)
2.2.1	MA 过程中 W-15Cu 复合粉体的表面形貌	(043)
2.2.2	MA 过程中 W-15Cu 复合粉体的粒度和比表面积	(044)
2.2.3	MA 过程中 W-Cu 复合粉体的成分分析	(046)
2.3	MA 过程中纳米晶 W(Cu)过饱和固溶体的形成机制	(048)
2.4	机械合金化 W-Cu 复合粉体的热稳定性	(051)
2.4.1	退火后 W-15Cu 复合粉体的 XRD 分析	(051)
2.4.2	MA 合成 W-15Cu 复合粉体的 DSC 分析	(053)
2.4.3	退火后 W-15Cu 复合粉体的微观组织和结构	(054)

参考文献	(055)
第 3 章 纳米结构 W - Cu 复合材料的致密化及性能表征	(058)
3.1 纳米晶 W - Cu 复合粉体的烧结致密化工艺	(059)
3.1.1 成型压力对粉末压坯密度和烧结体致密度的影响	(059)
3.1.2 烧结温度和保温时间对 W - Cu 复合材料致密度的影响	(061)
3.1.3 机械合金化工艺对 W - Cu 复合材料致密度的影响	(063)
3.1.4 热压烧结 W - Cu 复合材料的致密度	(064)
3.2 W - Cu 复合材料的显微组织结构和成分分析	(065)
3.2.1 烧结体表面的显微组织结构	(065)
3.2.2 烧结体的断口形貌	(067)
3.2.3 烧结体的成分分析	(068)
3.3 纳米晶 W - Cu 复合粉末的烧结致密化机理	(070)
3.3.1 传统的粉末冶金液相烧结机制	(070)
3.3.2 机械合金化纳米晶 W - Cu 复合粉末的烧结致密化机制	(072)
3.4 W - Cu 复合材料的力学和物理性能	(075)
3.4.1 W - Cu 复合材料的硬度	(075)
3.4.2 W - Cu 复合材料的抗弯强度	(076)
3.4.3 W - Cu 复合材料的导热性能	(078)
3.4.4 W - Cu 复合材料的导电性能	(079)
参考文献	(081)
第 4 章 W - Cu/ALN 复合材料的制备及性能表征	(084)
4.1 W - Cu/AlN 复合材料制备工艺和参数	(085)
4.1.1 实验原料	(085)
4.1.2 W - Cu/AlN 复合材料的成分设计与制备	(086)

4.1.2.1	成分设计	(086)
4.1.2.2	实验路线	(086)
4.2	实验结果与讨论	(087)
4.2.1	纳米 AlN 颗粒对 W-Cu 复合材料密度的影响	(087)
4.2.2	热压烧结 W-Cu 和 W-Cu/AlN 烧结体的 XRD 分析	(088)
4.2.3	AlN 对 W-Cu 复合材料的显微组织的影响	(089)
4.2.4	W-Cu/AlN 复合材料的成分分析	(091)
4.2.5	AlN 对 W-Cu 复合材料的硬度的影响	(092)
4.2.6	AlN 对 W-Cu 复合材料抗弯强度的影响	(093)
4.2.7	热压烧结 W-Cu 和 W-Cu/AlN 复合材料的抗弯断口形貌	(094)
4.2.8	复合材料的导热性能	(095)
4.2.9	复合材料的导电性能	(096)
	参考文献	(097)
第 5 章	W-Cu 梯度功能材料的有限元优化设计	(99)
5.1	热应力有限元模拟的理论知识	(100)
5.1.1	热应力理论基础	(100)
5.1.2	温度场问题的微分方程与定解条件	(103)
5.1.2.1	温度场问题的微分方程	(103)
5.1.2.2	温度场问题的定解条件	(103)
5.1.3	热弹性问题的基本方程与求解	(105)
5.1.3.1	热弹性基本方程及边界条件	(105)
5.1.3.2	热弹性基本方程的求解	(107)
5.2	钨铜功能梯度材料结构设计与优化	(108)
5.2.1	有限元分析几何模型及边界条件	(108)
5.2.2	成分分布函数和物性参数模型	(109)
5.2.2.1	FGM 的成分分布函数	(109)

5.2.2.2 材料物性参数模型	(110)
5.2.3 钨铜功能梯度材料残余热应力计算结果	(112)
5.2.3.1 封接层与散热层间无过渡情况的残余热 应力分析	(112)
5.2.3.2 三层 W-Cu 梯度材料的残余热应力分析	(114)
5.2.3.3 四层 W-Cu 梯度材料的残余热应力分析	(117)
参考文献	(122)
第 6 章 W-Cu 梯度功能材料的制备及性能	(124)
6.1 W-Cu 梯度功能材料成分设计与制备工艺	(125)
6.1.1 梯度材料成分设计	(125)
6.1.2 工艺路线	(125)
6.2 实验结果与讨论	(126)
6.2.1 W-Cu FGM 的显微结构	(126)
6.2.2 W-Cu FGM 的成分分析	(127)
6.2.3 W-Cu FGM 的抗弯强度	(132)
6.2.4 W-Cu FGM 的导热性能	(132)
6.2.5 W-Cu FGM 的抗热震和热疲劳性能	(133)
6.2.5.1 W-Cu FGM 的抗热震性能	(133)
6.2.5.2 W-Cu FGM 的热疲劳性能	(134)
参考文献	(134)

第1章 概 论

W-Cu 复合材料是由高熔点、低热膨胀系数的钨和高电导率、热导率的铜组成的复合材料,它综合了两者的优点,具有高密度、高强度、高硬度和良好的延展性、好的导电性和导热性、低热膨胀系数等特点。20 世纪 30 年代,伦敦镭协会的 Melennan 和 Smithels 最早进行了 W 基高密度合金的研制,由于它具有优异的综合性能,在国防工业、航空航天、电子信息和机械加工等领域得到了广泛的应用,在国民经济中占有重要的地位,因此,钨基合金一直受到世界各国的高度重视,已成为材料科学界较为活跃的研究领域之一。近年来,现代电子信息业和国防工业高尖端领域的快速发展使钨合金及其复合材料在该领域的应用日益扩大。其中,W-Cu 复合材料性能好,成本低,被认为是极具发展潜力和应用前景的新型功能材料。例如,由于 W-Cu 复合材料具有高导热和低热膨胀系数等特点,使其在大功率器件中被视为一种很好的热沉材料。但随着现代科学技术的发展,微波半导体功率器件不断小型化、高度集成、高功率的发展,而导致的高发热率要求有更高的导热、低膨胀和良好的散热性能。为提高钨铜合金的强度和气密性,要求其具有接近完全致密的密度(相对密度大于 98%);为获得特定的物理性能要求,严格控制该材料的成分和微结构形态;对复杂形状部件的净成型,特别是粉末注射成型技术的应用,则要求严格控制尺寸及变形等,这些都对 W-Cu 复合材料的性能提出了更高的要求。为了适应这些特殊应用的要求,W-Cu 复合材料生产工艺的改进和制取新技术的发展被不断推进。因此,近年来国内外对 W-Cu 复合材料,无论从材料本身、材料的制取工艺以及新应用等方面都进行了大量的研究工作,以使其适应各种新技术的要求。从目前的主要研究方向来看,细晶(纳米)结构材料和梯度结构功能材料是钨铜复合材料研究的主要特点;从制备工艺来说,W-Cu 超细粉体的制备技

术,如机械合金化、喷雾-干燥法、溶胶-凝胶法、均相沉淀法、机械热化学法、氧化物共还原法等都为材料工作者广泛研究。

本书系统介绍了机械合金化法结合常压或热压的方法制备 W - Cu 复合材料、W - Cu/AlN 复合材料和 W - Cu 梯度功能材料的工艺及性能,分析了机械合金化制备的 W - Cu 纳米晶复合粉体的结构特点,并涉及计算机优化设计新型 W - Cu/AlN 复合材料和 W - Cu 梯度功能材料。本章节就各种新型 W - Cu 复合材料的发展和应用、W - Cu 复合材料的制备技术,以及功能梯度材料的发展现状、优化设计和主要工艺进行了介绍。

1.1 纳米结构 W - Cu 复合材料的发展和应用

1.1.1 纳米结构 W - Cu 复合材料的发展现状

纳米结构的材料由于具有常规结晶材料所不具有的特异性能,而受到国内外材料研究者的关注。近年来采用纳米粉体促进、改善及制备具有纳米结构的 W - Cu 复合材料引起了广泛重视。经过不同工艺制得的 W - Cu 纳米复合粉体,粉末粒度极大地细化,分散度大大提高,这都将有效地改善 W - Cu 系统的烧结特性,进而有助于 W - Cu 复合材料获得接近完全的致密度。不仅能满足材料高强度、高气密性的要求,相应的大幅度提高了复合材料的导电、导热性能。

目前纳米结构 W - Cu 复合材料的研究,主要集中在纳米 W - Cu 复合粉体的制备工艺和烧结特性两个方面:首先制备工艺的研究,国内外研究较多地是溶胶-凝胶法(Sol - Gel)、喷雾干燥法(Spray Drying Method)、机械合金化法(Mechanical Alloying)、机械-热化学法(Mechanical Thermo - chemical Process)等合成法制备纳米 W - Cu 复合粉;其次烧结特性,由于纳米粉末的晶粒细小(粒径在 100nm 以下),比表面积大,粉末之间的接触界面大,表面活性大,烧结驱动力大,烧结温度低且致密化快。因此,采用纳米 W - Cu 复合粉体制备钨铜复合材料时,在固相和液相烧结条件下都呈现强烈的致密化效果。文献[23]研究表明,钨铜氧化物共还原粉在高度弥散状

态下,仅靠毛细管作用引起的颗粒重排就可以实现完全致密化,获得接近100%的相对密度。Hong等人研究了采用喷雾干燥燃烧结合后续还原处理制备的纳米结构W-(10~40)Cu复合粉体的烧结致密化,发现Cu含量在20%~40%时,通过1250℃保温1h的烧结可以获得致密度在98%以上的W-Cu复合材料;而铜含量 $\leq 10\%$ 时,经过1450℃保温2h的烧结致密度最高也只能达到92%。Lee等采用将机械-热化学法与液相烧结相结合的方法,在没有烧结活化剂的情况下,制得了钨的平均颗粒尺寸为1 μm 的接近全致密的含Cu量为20%的W-Cu复合材料。Kim J. C.等用机械合金化的方法,在较低的温度(1100℃)下液相烧结,制取了几乎全致密的纳米W-20Cu和W-30Cu复合材料,并发现MA给W-Cu复合粉体带来的纳米结构特征有效地强化了粉体的烧结性能。Ryu S. S.和Kim Y. D.等也对该方法进行了研究,并认为固相或液相烧结均对烧结致密化起着极其重要的作用,纳米晶钨铜粉烧结性能的改善源于假合金内同种颗粒W-W之间的相互作用,以及不同颗粒W-Cu之间的相互作用。文献[28,29]报道了通过高能球磨将金属钨粉和铜粉混合进行长时间研磨,可以制得高均匀分布的超细W-Cu复合粉末,它们具有极均匀的纳米尺寸W相结晶组织。含Cu量为30%的W-Cu混合粉球磨50h后,可得到20nm~30nm的钨相,将此纳米粉成型并在较低温度下烧结,可得到相对密度98%、钨晶粒600nm、组织均匀的W-Cu复合材料。含Cu量为20%(质量分数)的W-Cu混合球磨50h后,发现复合粉末的X-衍射图谱已看不到单独的Cu衍射峰;将这种粉末压制、烧结后,在X射线衍射图谱上消失的Cu重新析出,形成W和Cu两相组织组成的W-Cu复合材料。

可见,以上对于纳米结构W-Cu复合材料的研究均获得了良好的效果;采用各种工艺得到的纳米W-Cu复合粉体均制备出了具有较高致密度W-Cu复合材料,尤其是机械合金化技术在该方面的应用被得到了广泛的研究。

1.1.2 W-Cu 复合材料的应用

1.1.2.1 微电子封装材料

近年来,在电子、空间与信息等高科技领域,对材料的性能要求越来越高。随着集成电路(Integrated Circuit, IC)芯片技术的迅猛发展,对微电子

封装技术也提出了新的要求,轻薄、短小、无铅和低成本是目前微电子封装技术发展的趋势。因此,微电子集成电路的集成规模进一步扩大,集成电路的单位面积功率和发热量大大增加,致使其工作环境日趋复杂和恶劣,对集成电路封装材料的要求也越来越苛刻。传统的电子封装材料如 Invar、Kovar、W、Mo 等,由于其单一的性能已经不能满足封装行业日益发展的需要,这就使得低膨胀、低密度、高导热、合适强度和生产成本的新型电子封装材料的研制变得十分迫切。而采用几种组元形成的复合材料则可发挥其性能可调的优势,充分利用各组元材料的优点,制备出综合性能优异的封装材料,从而满足微电子工业发展的要求。

目前,电子封装复合材料主要有三大类:聚合物基复合材料(Polymer - matrix Composites,PMC);金属基复合材料(Metal - matrix Composites,MMC);碳 - 碳复合材料(Carbon - carbon Composites,CCC)。其中,金属基电子封装材料(MMC)是当前电子封装材料的研究和发展的重点方向,而向金属基体内添加低热膨胀系数的陶瓷或其他物质制成金属基电子封装复合材料,又成为金属基复合材料今后研究的重点。W - Cu 电子封装材料就是其中的一种,它可以通过适当的调整 W、Cu 之间的成分比例,获得适宜的热膨胀系数,进而与微电子器件中硅片、砷化镓等半导体材料及管用陶瓷材料很好匹配联结,避免热应力所引起的热疲劳破坏;同时获得较高的导电导热性能或优异的微波屏蔽功能以及高的强度等。正是这些特点,使 W - Cu 复合材料近年来在大规模集成电路和大功率微波器件中的应用得到了迅速发展。例如,W - Cu 复合材料作为高效的散热和热沉材料,已经应用于微处理器、微波组件、无线电通讯装置和 RF 动力装置等高新技术产品上,它的高导热及耐热性大大提高了微电子器件的使用功率,使器件进一步小型化,对电子封装材料的 W - Cu 复合材料的性能要求远高于电触头用 W - Cu 合金。主要体现在含 W 量高,质量分数为 80%~90%,一般选用 W - 10Cu 和 W - 15Cu(表 1 - 1 列出了这两种成分 W - Cu 复合材料的主要性能),成分要求准确,尺寸精度高,而且要能加工成各种复杂形状;气密性高,即致密度高(相对密度>98%)。因此,高性能 W - Cu 电子封装材料的制备仍是一项技术难度大且工艺复杂的工作。

表 1-1 封装用 W-10Cu 和 W-15Cu 复合材料的主要性能

材 料 (%)	理论密度 $/(g \cdot cm^{-3})$	理论热导率 $/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	实际热导率 $/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	线膨胀系数 $/(\times 10^{-7} \text{ } ^\circ C^{-1})$	抗弯强度 $/(MPa)$
W-10Cu	17.30	210	147~210	58	>804
W-15Cu	16.45	230	167~223	62	>765

1.1.2.2 高性能电触头、电极材料

电触头亦称触点或接点,是高、低压电器中的关键元件,担负着接通与分断电流的任务,它直接影响开关、电器运行的可靠性及使用寿命,所以人们将触头称为电器的“心脏”。电加工电极材料是电火花加工中的关键因素,直接关系到放电加工的效果,在很大程度上决定了加工的稳定性、加工的精度、加工面的光洁度以及精细加工的能力。理想的电触头材料必须满足以下要求:低电阻率、高导热率、高熔点和沸点、高熔化热和升华热、热稳定性好、热容量大、蒸汽压低、起弧最低电流和电压高、电子逸出功高,室温及高温强度高、硬度高、塑性和韧性好;耐电弧烧蚀、接触电阻低且稳定、熔焊桥接及金属转移的倾向小;在较宽的温度范围内于不同介质中的耐蚀性高以及良好的加工制造性能;电火花加工用工具电极材料应满足高熔点、低热胀系数、良好的导电导热性能和力学性能等基本要求,从而在使用过程中具有较低的损耗率和抵抗变形的能力。此外,工具电极材料本身应易于加工、来源丰富及价格低廉。要满足以上要求,只通过单一的材料是无法实现的,一般需要将两种或两种以上具有不同性能的材料通过合金化或粉末冶金的方法制备出来。W-Cu 复合材料即是符合这种要求的典型材料,它同时具有优良的导热性、导电性,可调的线膨胀系数,较高的强度和相对良好的抗烧蚀、抗熔焊、低截流等特性。一直以来,W-Cu 复合材料的主要用途就是代替纯 Cu 和 Cu 合金触头,作为传统高压开关电器的电触头和各种电加工电极。国家标准(GB8320—1987)对 W-Cu 电触头产品的使用性能要求规定:密度应不小于其理论密度的 96%;产品尺寸应满足一定的精度要求;W-Cu 电触头产品的微结构中,W、Cu 两相要均匀分布,具有较少的气孔、夹杂,并具有一定的力学性能。20 世纪 80 年代真空开关电器的出现,促进了真空用 W-Cu 复合材料的开发和应用,并已成为其重要的应用新领

域。这类电器除应具备常规电触头所需性能外,还特别要求其应符合真空应用材料中的气体杂质(O_2 、 N_2 等)含量极低的要求,故需采用特殊工艺,如高温或真空脱气、真空熔渗等制备。

近年来,随着开关电器向更高电压、更大容量发展,对 W - Cu 复合材料的技术要求也不断提高,因此对于新型的 W - Cu 复合材料和新制备技术的研究已迫在眉睫。

1.1.2.3 航天、军工领域高温用 W - Cu 复合材料

高温用 W - Cu 复合材料作为 W - Cu 材料研究的一个分支,由于成功应用到航天和军事工业领域中,受到了世界各国的广泛关注。从 20 世纪 60 年代起,美国已开始将钨铜合金用于火箭、导弹和飞行器的喷管喉衬、燃气舵、鼻锥、配重等高温部件,其主要利用了 W - Cu 合金的耐高温和发汗冷却作用,当燃气温度接近或超过合金的熔点(3000°C)时,铜在 1083°C 时熔化,在 2580°C (0.1MPa) 时蒸发而吸收大量热量,并为合金中的钨骨架提供良好的冷却作用,保证了部件的正常工作,从而使材料能承受一般材料无法承受的高温。另外,近年来 W - Cu 复合材料在军事上的一些新用途也在不断发展,例如,电磁炮的导轨材料应用了 W - Cu 材料的耐高温、高导电性和抗电弧、抗摩擦等优异性能;破甲弹的药型罩主要利用 W - Cu 材料的高密度、高强度和高动态性能,可以大大提高破甲弹的破甲威力。目前,高温用 W - Cu 复合材料制备方法主要采用熔渗法,从材料的性能研究来看,W - Cu 材料的高温强度主要取决于钨骨架的强度。钨渗铜材料从室温至 1200°C 的抗拉强度取决于铜和钨骨架的结合强度,温度更高时,由于金属铜的熔化和挥发,材料强度则主要决定于钨骨架的结构、骨架的连续性程度、钨颗粒之间的连接状态以及孔隙形态和大小等因素,对于一定孔隙度的钨骨架,其连续性程度愈大,孔隙形状圆化或棱角钝化程度愈大,材料的高温抗拉强度愈高;铜含量高,渗铜均匀的材料,抗热震性相对较好;通过调整制备工艺参数和采用颗粒较粗的钨粉,能有效地控制部件由于高温下二次烧结所产生的尺寸变化。对于材料合金化的研究表明,在钨基体中加入 Zr、C 和 Mo 等元素后,材料密度在降低了 $4\%\sim 5\%$ 的同时,高温强度显著提高。随着更多国家和地区航天及军事工业的发展,高温 W - Cu 复合材料在该领域的应用也将不断拓展。但作为高科技及军事国防用 W - Cu 复合材料,其可靠性必须

得到保证,这便对材料性能提出了更高的要求,特别是高温强度和高温燃气中的烧蚀性能等。表 1-2 所列为我国钢铁研究总院安泰难熔生产的高温用 W-Cu 复合材料的主要性能指标。

表 1-2 高温用 W-Cu 复合材料的主要性能

铜含量 /(%)	相对密度 /(%)	硬度 /HRC	断裂韧性 /(MPa·m ^{1/2})	抗拉强度/MPa		
				室温	800℃	1800℃
13.2	98.5	28	17.2	822	307	54
7.6	98.6	33	14.1	948	340	98
5.9	98.4	33	13.0	755	343	84

1.2 功能梯度材料(FGM)的发展和应用

1.2.1 FGM 的发展现状

20 世纪 80 年代,随着航空航天等领域高技术的发展,尤其是人类对高性能航空航天飞行器的不断追求,对材料的要求更加苛刻。例如,以航天飞机的推进系统中最有代表性的超音速燃烧冲压式发动机为例,燃烧室内的工作温度常常超过 2000℃,对燃烧室内壁产生强烈的热冲击;在如此高的热负荷下,必须用燃料液氢对燃烧室外壁进行冷却,此时燃烧室内外壁温差达到 1000℃,这么高的温差将产生极大的热应力。能满足如此苛刻的工作环境要求的发动机材料必须具备以下特点:工作的一侧要具有优异的耐热隔热特性,能承受 2000K 以上的高温 and 热冲击;与制冷剂接触的一侧能耐低温,且具有优良的导热性能,以保证冷却介质的强制冷却效果;同时材料要有优良的机械性能。陶瓷和耐热金属等单一均质材料无法满足如此苛刻的工作条件,必须开发出一种新型的材料,以满足航空航天技术发展的要求,梯度功能材料便是在此背景下提出的。

1984 年前后,日本学者新野政之(Masyuhi NINO)、平井敏雄(Toshio HIRA)和渡边龙三(Ryuzo WATANBE)等提出了功能梯度材料

(Functionally Graded Materials, FGM) 的概念, 但真正的研究则起始于 1987 年日本“用于热应力缓和的 FGM 开发基础技术的研究”的研究项目的提出, 随即在世界范围内引发了梯度功能材料的研究热潮。所谓功能梯度材料, 就是依据使用要求, 选择两种不同性能的材料, 采用先进的材料复合技术, 使中间部分的组成和结构连续地呈梯度变化, 内部不存在明显的界面, 从而使材料的性质和功能沿厚度方向也呈梯度变化的一种新型复合材料。图 1-1 为功能梯度材料结构示意图。它的最大特点是克服了两种材料结合部位的性能不匹配因素, 同时材料的两侧具有不同的功能; 其设计目的是消除非均一材料中的宏观界面, 合成一种机械、物理和化学特性连续变化的非均一复合材料。例如, 对上述的燃烧室壁, 与燃料气体接触的内壁使用耐热性的陶瓷, 赋予材料耐热性能; 与制冷剂接触的外壁使用金属, 赋予材料导热性和机械强度。在两者中间, 通过连续地控制内部组成和微细结构的变化, 使两种材料之间不出现界面。材料从陶瓷过渡到金属的过程中, 其耐热性逐渐降低, 机械强度逐渐升高, 热应力在材料两端均很小, 在材料中部达到峰值, 从而具有热应力缓和功能。表 1-3 比较了功能梯度材料与普通混杂材料和复合材料的区别。

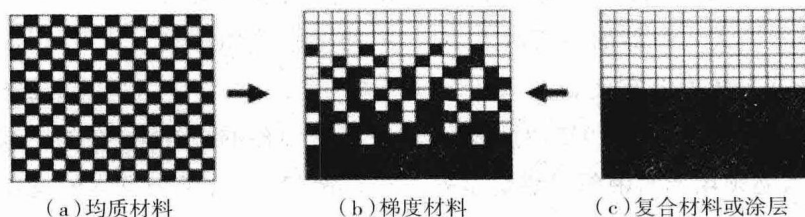


图 1-1 功能梯度材料结构示意图

自 FGM 概念被提出以后, 鉴于其广阔的应用前景, 立即引起了日本、德国、美国、俄罗斯等国的高度重视。1993 年, 日本启动了 FGM 第二个国家级五年研究计划, 研究的重点是模拟件的试制及其在高温、高温梯度落差及高温燃气高速冲刷等条件下的实际性能测试评价。除日本外, 美国的 NASP 计划、德国的 Sanger 计划、英国的 HOTOL 计划及俄罗斯的图-2000 计划等, 都把耐热隔热 FGM 及其制备技术作为重点关键技术来研究开发。近年来我国的一些大专院校和科研机构亦在积极开展这方面的研究, 并且