

文章编号: 1001-3806(2005)01-0011-03

## Cu-Al 系粉末压坯激光反应烧结研究

郭作兴, 沈平, 胡建东\*, 王红颖

(吉林大学材料科学与工程学院 教育部汽车材料重点实验室, 长春 130025)

摘要: 通过对烧结温度的变化过程、产物相的形成与转变、致密化行为、硬度特征等细致的研究和分析, 揭示了 Cu-Al 系粉末材料激光反应烧结的特性。结果表明, 在激光输出功率 800W、持续作用时间为 16s 的情况下, 反应向试样的纵深方向发展, 表现出剧烈、快速的蔓延燃烧特征, 相的形成是在激光加热与反应阶段的短暂时间内完成。由于激光加热比常规电炉加热速度快, 烧结试样均产生收缩, 在  $\text{Cu}_{75}\text{Al}_{25}$  试样中出现了亚稳态马氏体 (M) 型  $\text{Cu}_3\text{Al}$  相。

关键词: 粉末冶金; 蔓延燃烧; 激光烧结; 马氏体

中图分类号: TG156.99 文献标识码: A

### A study on laser reaction sintering of Cu-Al system powder compacts

GUO Zuo-xing, SHEN Ping, HU Jian-Dong, WANG Hong-Ying

(Key Laboratory of Automobile Materials of Ministry of Education, Department of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025 China)

**Abstract** Characteristics of Cu-Al powder alloys of reaction laser sintering are investigated by study on variation process of sintering temperature, transformation of product phase, densification behavior and hardness of samples. It is showed that under laser power 800W and irradiation time 16s, reaction of sample penetrates deeply, characterization of serious and rapid propagating sintering appears, and phases were formed with in short time of reaction stage during laser heating. All of the samples shrinks and metastable martensite (M)  $\text{Cu}_3\text{Al}$  is formed in  $\text{Cu}_{75}\text{Al}_{25}$  alloy.

**Key words** powder metallurgy; propagating sintering; laser sintering; shrinkage; martensite

## 引 言

材料激光烧结最近发展较快, 其中有选择激光烧结<sup>[1]</sup>, 直接激光烧结<sup>[2-3]</sup>和压坯激光烧结<sup>[4-5]</sup>, 它们使用的材料均是非放热体系。用激光烧结放热体系材料是近期开展的研究<sup>[6]</sup>, 主要集中在 Ni-Al 强放热体系材料上。与 Ni-Al 相比, Cu-Al 属于弱反应放热材料<sup>[7-10]</sup>, 其放热量不足以完成烧结过程, 而继续需要依靠外部热源与内部化学反应热源的共同作用来完成烧结。并且有研究发现<sup>[11]</sup>, Cu-Al 材料在常规热源无预热的条件下是不可能实现燃烧和蔓延的, 即便是长时间的持续加热也是如此。针对弱反应系的这些特点和激光在粉末烧结中的研究现状, 仅对 Cu-Al 反应系粉末材料进行了激光烧结研究, 其目的是为了进一步拓宽激光烧结适用范围。

## 1 实验方法

实验用材料按  $n(\text{Cu}):n(\text{Al}) = 75:25$ ,  $n(\text{Cu}):n(\text{Al}) = 66:33$ ,  $n(\text{Cu}):n(\text{Al}) = 50:50$  配料, 在输出功率 800W、作用时间 16s 光斑直径  $\varnothing 20\text{mm}$  的激光束辐射下, 对  $\varnothing 18\text{mm} \times 10\text{mm}$  的圆柱试样进行烧结。通过 X-Y 函数记录仪对距辐射面 5mm 处的烧结温度进行测试; 根据阿基米德法测定烧结密度; 采用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪对烧结试样进行结构分析; 显微硬度测定时所加载荷为 300g, 加载时间为 15s。

作者简介: 郭作兴 (1963-), 副教授, 从事材料激光加工及激光材料合成研究。

\* 通讯联系人。E-mail: hjk@mail.jlu.edu.cn

收稿日期: 2004-01-05

率 800W、作用时间 16s 光斑直径  $\varnothing 20\text{mm}$  的激光束辐射下, 对  $\varnothing 18\text{mm} \times 10\text{mm}$  的圆柱试样进行烧结。通过 X-Y 函数记录仪对距辐射面 5mm 处的烧结温度进行测试; 根据阿基米德法测定烧结密度; 采用扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪对烧结试样进行结构分析; 显微硬度测定时所加载荷为 300g, 加载时间为 15s。

## 2 结果及分析

### 2.1 烧结温度变化特性

图 1 是不同 Al 含量压坯中心点处的温度变化曲线。可以看出: 压坯中心点的升温速度大致相等, 都有

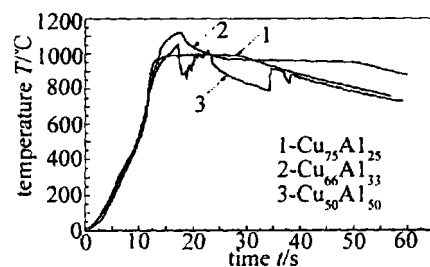


Fig 1 Temperature-time history of the center of Cu-Al system powder compacts during laser reactive sintering  $P = 800\text{W}$ ,  $\tau = 16\text{s}$

一明显的温度陡升过程, 说明反应自上而下以燃烧波的形式蔓延开来, 且在激光束关闭后, 出现了一段温度

平台,这意味着热量的暂时性平衡。从图中还可看出  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$  试样的温度曲线(曲线 3)具有明显不止一次的波动起伏特征,而且波动幅度一次较一次减弱,这表明中心点部位不止一次地经历了吸热和放热交互作用过程。以上现象可以从激光加热的特点上得以解释,在激光作用下,由于激光能够提供极高的能量密度,被辐射面能在瞬间即达到反应所需要的温度,反应迅即进行,并且,通过上层热量的传导会对下层起到一定的预热作用,从而使整个反应表现出远比常规更为剧烈、快速,表现出了燃烧蔓延的特征。

## 2.2 XRD物相分析

图 2 中给出了烧结后空冷试样的 XRD 物相分析结果。与文献 [11] 中常规热爆合成比较可知:激光反应烧结与常规热爆合成获得的产物相大体上是相同的,  $\text{Cu}_{75}\text{Al}_{25}$  和  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$  均为多相共存,只有  $\text{Cu}_{66}\text{Al}_{33}$  空冷试样中为理想的与设计成分一致的单相产物。因为加热速度越快,固相烧结阶段经历的时间越短,一些过渡型的中间产物相形成的就较少;而相对高的烧结温度又极大地促进了原子间的扩散和固溶,因此尽管激光反应烧结的时间很短,也依然能够获得比较理想的产物。

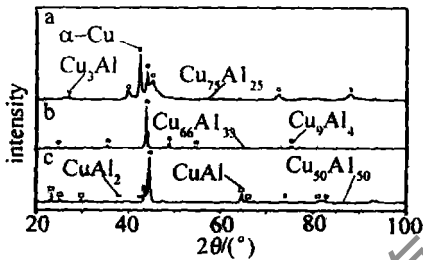


Fig 2 XRD results of Cu-Al system compacts after laser reactive sintering and air cooling

这里值得指出的是,在  $\text{Cu}_{75}\text{Al}_{25}$  的空冷试样中,形成了大量的亚稳相马氏体 (M) 型  $\text{Cu}_3\text{Al}$  相(见图 3),图中标注点部位的成分为  $\text{Cu}_{71.43}\text{Al}_{28.57}$ 。而常规加热



Fig 3 Typical martensite micrographs of a  $\text{Cu}_{75}\text{Al}_{25}$  sample

炉热爆合成的产物中根本不存在此相<sup>[11]</sup>,只有  $\alpha\text{-Cu}$  和  $\gamma_2(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$  相。从 Cu-Al 相图来看,  $\text{Cu}_3\text{Al}$  相的化学计量比成分对应高温段中的  $\beta$  相,这种相只能存在高温态存在,缓慢冷却的情况下将发生共析转变分解成  $\alpha\text{-Cu}$  和  $\gamma_2(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$  相,因此在 WANG 等人<sup>[11]</sup>的研究中未发现此相;而在激光作用并空冷的情况下,由于冷却速度相对较快,反而保留了一部分尚未来得及完全分解的  $\beta(\text{Cu}_3\text{Al})$  相。

为了进一步考察产物相的形成过程和形成速度,采用了 3 种不同的处理方法: (1) 将  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$  试样在激光作用极短时间内(不超过 10s)立即浸水淬熄; (2) 将刚反应烧结完的  $\text{Cu}_{66}\text{Al}_{33}$  试样迅速淬水; (3) 将烧结完的  $\text{Cu}_{66}\text{Al}_{33}$  试样在空气中冷却。图 4 是 XRD 分析结果。可见: (1) 在激光作用的极短时间内,  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$  试样中除了原始粉末颗粒  $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$  外,还形成了少量的  $\theta(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$  相,即反应烧结过程中,  $\theta$  相首先形成,这一点与 WANG 和 MUNR 等人<sup>[11]</sup>的研究结果一致; (2)  $\text{Cu}_{66}\text{Al}_{33}$  烧结后立即淬水与缓慢空冷试样的最终产物相本质的差别,这说明相的形成是在激光加热与反应阶段的短暂时间内完成,而非在后续较长时间的恒温与冷却段才缓慢形成。

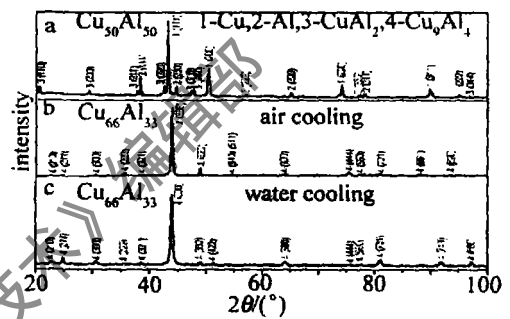


Fig 4 XRD results of  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$  and  $\text{Cu}_{66}\text{Al}_{33}$  samples under different sintering and cooling treatments

## 2.3 致密化行为

图 5 为试样的烧结密度和致密化参数曲线。其

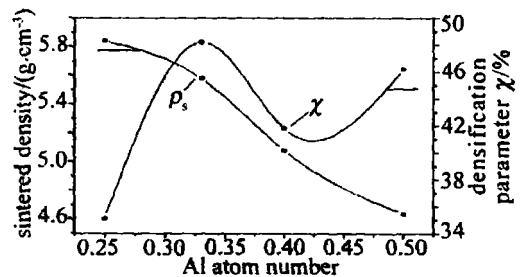


Fig 5 Sintered density and densification parameter of Cu-Al system compacts after laser reactive sintering

中,致密化参数  $\chi$  定义为:

$$\chi = (\rho_s - \rho_g) / (\rho_m - \rho_g) \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $\rho_s$  为试样的烧结密度,  $\rho_g$  为压坯压制密度,  $\rho_m$  为混合物理论密度。从图中可看出:随压坯中 Al 含量增加,烧结密度降低。  $\text{Cu}_{66}\text{Al}_{33}$  致密化效果最佳,  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$  次之,而  $\text{Cu}_{75}\text{Al}_{25}$  最次,但均表现为收缩特征  $\chi > 0$ 。这一点与 WANG<sup>[11]</sup> 和 MITANI<sup>[12]</sup> 等人采用传统炉子烧结得到的膨胀结果完全不同,其根本原因在于激光与传统炉子加热速度的巨大差异。

## 2.4 硬度特征

图 6 为试样的显微硬度变化曲线。可见,随压坯中 Al 含量增加,试样的显微硬度值显著提高。如

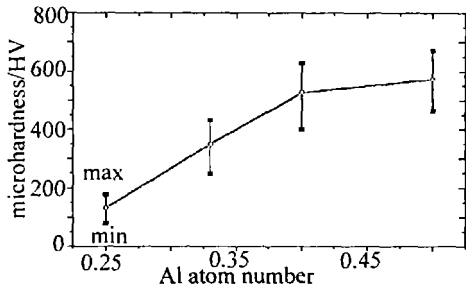


Fig 6 Microhardness of Cu-A1 system samples as well as its relationship with Al content

$\text{Cu}_{75}\text{Al}_{25}$  试样的平均值仅为 132 而  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$  则高达 574。这主要是因为产物相自身的硬度差异,另外也与试样的致密化程度有关,高致密低孔隙显然有助于提高试样的硬度。

### 3 结论

Cu-A1 系粉末压坯在激光反应烧结过程中,表现出剧烈、快速燃烧蔓延的特征;相的形成是在激光加热与反应阶段的短暂时间内即告完成,在获得的产物上,激光反应烧结与常规热爆合成没有太大的本质差别,但在  $\text{Cu}_{75}\text{Al}_{25}$  出现了常规加热炉热爆合成根本不存在的亚稳相马氏体(M)型  $\text{Cu}_3\text{Al}$  相;烧结试样均表现出收缩特征,显微硬度随 Al 含量增多而提高。

### 参 考 文 献

[1] DECKARD C R. Method and apparatus for producing parts by sele-

ctive sintering [P]. USA Patent 4863538, 1989-09-05

- [2] TANG Y, FUH JY H, LOH HT *et al*. Direct laser sintering of a silica sand [J]. *Materials & Design*, 2003, 24: 623~ 629
- [3] WANG XH, FUH JY H, WONG Y S. Formation of copper-based metal part via direct laser sintering [J]. *Advanced Materials Processing II*, 2003(4): 273~ 276
- [4] GUO ZX, HU JD, ZHOU Zh F. Laser sintering of Cu-SrC system P/M alloys [J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34: 5403~ 5406
- [5] SHEN P, HU JD, GUO ZX. A study on laser sintering of Fe-Cu powder compacts [J]. *Metallurgical and Materials Transactions* 1999, A30: 2229~ 2235.
- [6] SHEN P, GUO ZX, HU JD. Study on laser ignition of Ni-33.3Al powder compacts [J]. *Scripta Materialia* 2000, 43: 893~ 898.
- [7] MUN R Z A, ANSELM FTAMBUR NI U. Self-propagating exothermic reaction: the synthesis of high-temperature materials by combustion [J]. *Materials Science Report* 1989, 3: 277~ 365.
- [8] SIKKA V K, DEEVI S C, VOUGHT JD. Exothermic a commercially viable process [J]. *Advanced Materials Processing* 1995, 6: 29~ 31.
- [9] SIKKA V K, WILKINSON D, LIEBETRAU J M. Melting and casting of FeAl based cast alloy [J]. *Water Sci Engng* 1998, A258: 229~ 235
- [10] MOORE J J, FENG H J. Combustion synthesis of advanced materials (Part I)——Reaction parameters [J]. *Progress Material Science* 1995, 39: 243~ 273
- [11] WANG L L, MUN R Z A, HOLT J B. The combustion synthesis of copper alumina [J]. *Metallurgical Transactions* 1990, B21: 567~ 577.
- [12] MATAN IH, SUZUKI M. Sintered High damping alloy of Ni-Cr-Alruminum/Bronze [J]. *Powder Metallurgy International* 1979, 11(4): 183~ 185

(上接第 4 页)

达用的二极管抽运固体激光放大器,能探测、捕获和跟踪从几百公里远的战略导弹上释放的多弹头,并成像。在几分钟的工作时间内平均输出功率达 200W。其它的要求包括距离分辨率为 20cm,速度分辨率为 2cm/s,每秒能测定 50 个目标。

(5) 电化学再生化学氧碘激光器——吸收固体激光器和化学激光器的优点,研制具有高功率、高束质和少量后勤支持的激光器。为了达到后一目的必须采用电化学方法再生化学燃料,并密封排气。

(6) 演示氟化氢泛频激光器——初期研制 10kW 的试验台,随后完成 50kW 的作战型。为 Block 2010 弹道导弹防御系统提供先进的中段识别能力,进一步发展为 Block 2016 弹道导弹防御系统提供更远距离的中段识别能力。

### 参 考 文 献

- [1] WENBERGER S. Missile defense increase to boost next phase of deployment [J]. *Defense Daily*, 2004, 22(19): 1~ 2
- [2] DUFFY T. Pentagon BMDs plan calls for early alert status overseas

basing [J]. *Inside the Pentagon*, 2004, 20(6): 18~ 19.

- [3] 任国光. 评述: 美国天基激光计划的重大调整 [J]. *激光与红外*, 2003, 33(3): 163~ 166.
- [4] RATNAM G. Missile defense big winner in '05 Plan [J]. *Defense News* 2004, 19(5): 30
- [5] GRAHAM B. GAO's report says more tests needed on missile defense, global security news wire [EB/OL]. <http://www.nti.org/news/wire>, 2004-03-11
- [6] BOSE W. Pentagon awards two major missile defense contracts [J]. *Arms Control Today*, 2004, 33(1~ 2): 40
- [7] Boost phase intercept systems for national missile defense: scientific and technical issues report of the American Physical Society study group [R]. Washington: DG APS, 2003, 6
- [8] WALL R. Laser realignment [J]. *AW & ST*, 2004, 160(1): 29
- [9] Fiscal year 2005 budget estimates, missile defense agency [R]. Washington, 2004, 2~ 15.
- [10] KLEPPER D, LAMB F, MOSHER D. Boost phase defense against intercontinental ballistic missile [J]. *Physics Today*, 2004, 57(1): 30~ 35
- [11] The U. S. Air Force transformation flight plan [R]. Washington, 2003
- [12] HEWISH M. Ballistic missile defense aim to keep it on the ground [J]. *JIDR*, 2004(3): 1~ 5