

HPT 不同压力下纯钼的组织及性能及热稳定性

李萍, 林泉, 聂爱琴, 田野, 薛克敏

(合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

摘要: 通过高压扭转实验, 在 350 °C 条件下将纯钼粉末制备成相对密度达 98% 以上的金属钼坯, 利用多种检测手段分析了高压扭转过程中钼粉颗粒孔隙演变及致密强化规律。通过改变预压钼坯压力参数, 探讨了压力对压扭钼坯微观结构和力学性能及其热稳定性的影响。结果表明: 压力由 2.0 GPa 增大到 3.0 GPa, 压扭钼坯致密度提升显著, 其内部亚晶细化, 微观应变增加, 试样整体显微硬度值随压力增大而升高, 边缘处略有降低。随压力增大, 差热分析 (DSC) 后组织未发生显著长大, 热稳定性较好。

关键词: 纯钼粉末; 高压扭转; 压力; 微观结构; 热稳定性

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0673-05

20 世纪 40 年代, 哈佛大学 Bridgman 教授团队提出高压扭转 (high-pressure torsion, HPT) 工艺^[1], 随后逐渐发展成为大塑性变形最典型的代表。学者们经过大量研究发现^[1,2], HPT 工艺可以在三向压应力条件下使材料产生剧烈的剪切作用, 变形后材料内部晶粒明显细化, 性能也得到显著改善。同时, 众多材料工作者还利用 HPT 工艺提供的高静水压力和大剪切变形效果, 在较低温度下将多种粉体材料制备成致密体材料。相比其它大塑性变形工艺, 其晶粒细化效果更强, 同时还能有效闭合粉体材料内部孔隙, 提高粉体材料致密度和强度。目前利用 HPT 工艺已完成多种致密体材料的制备, 包括纯金属 W、Cu、Al、Mo、Ni 以及 SiCp-Al、W-Ni 等复合材料^[2-6]。

钼属于典型的难熔金属 (熔点 2620 °C), 为体心立方晶体结构。钼及其合金具有导热率高、热膨胀系数低、耐磨抗蚀性好等优点, 现被广泛应用于航空航天、国防军工、钢铁以及冶金工业等领域^[7-9]。为满足新时代对高性能材料的需求, 必须改善传统粉末冶金制备方法带来的孔隙和杂质较多、氧化、晶粒粗大等缺点, 降低其塑性变形及加工的难度^[8,10]。研究表明, 将 HPT 工艺应用到制备纯钼致密体材料领域是切实可行的, 同时可有效提高材料强度, 细化晶粒^[11], 但关于加载压力影响其致密强化效果和再结晶稳定性的相关研究尚未见报道。

本实验采用高压扭转法, 在 350 °C 将纯钼粉末直

接制备成致密体材料, 主要研究 HPT 变形过程中不同压力对纯钼材料成形性能及微观组织的影响, 并探讨其热稳定性的变化规律。

1 实验

原材料采用平均颗粒尺寸小于 5 μm 的纯钼粉末 (纯度 99.9% 以上), 实验设备为 RZU200HF 高压扭转专用液压机。简易工艺原理如图 1 所示, 上下采用 YG20C 硬质合金压砧, 实验前将定量纯钼粉末通过灌粉机直接压入 304 不锈钢模具中, 其内外径及高度分别为 Φ10 mm、Φ20 mm 和 3 mm。

采用千分表校正模具水平度和同轴度, 随后加热模具至 350 °C, 上压砧下行达到预设压力后下压砧开

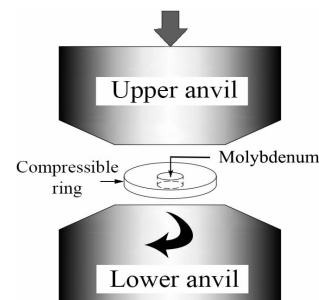


图 1 高压扭转工艺原理

Fig.1 Schematic illustration of HPT processing for molybdenum powder

收稿日期: 2018-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51675154); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-13-0657)

作者简介: 李萍, 女, 1973 年生, 博士, 教授, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62901368, E-mail: li_ping@hfut.edu.cn

始旋转从而施加扭矩,角速度为 0.67 r/min,扭转 5 圈,同时在扭转过程中保持压力示数分别为 2.0、2.5 和 3.0 GPa 恒定。实验所得试样由于外侧包套展宽较大,故取中心 $\Phi 10$ mm 区域作为研究对象,确保实验结果的准确性。

通过 JSM6490/LV 扫描电镜、D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪和 MH-3 型维氏显微硬度计分别对比分析不同压力对 HPT 变形后金属钼试样扭转面形貌、微观结构和显微硬度的影响,采用耐驰 STA449F3 型同步热分析仪进行 DSC-TG 测试,探究其热稳定性规律,最后采用阿基米德排水法测量试样密度,具体测试区域分配如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 组织致密化

图 3 为不同 HPT 压力条件下试样距中心 2 mm 处的 SEM 形貌照片。由图知,当压力为 2.0 GPa 时(图 3a),观察到试样表面有大面积孔洞出现,主要是颗粒间未致密联结的孔隙团聚形成;随着加载压力增加,钼坯基体趋于致密,颗粒孔洞逐渐闭合,演变为长条状或椭圆形,几乎观察不到明显凹坑;进一步增大压

力至 3.0 GPa,整个钼坯基体组织中仅留有少量黑色小凹坑,整体致密良好。可以看出,基体组织中孔隙随加载压力增大而逐渐缩小、闭合。分析认为,这主要与颗粒移动变形和剪切应变积累有关。增大压力可以有效提高钼粉颗粒接触面积,使之更好地传递扭矩^[12],增大颗粒剪切破碎机会和剪切应变积累量,有利于颗粒变形流动,孔隙更易被剪切分割后缩小闭合。

为进一步验证钼坯致密结果,通过排水法测量不同压力下试样的相对密度如表 1 所示。由表知,所有 HPT 变形钼坯相对密度均在 96%以上,致密度相比预压钼坯至少提高了 48%,说明实验所选参数条件对钼粉颗粒的致密联结效果是显著的。压力较小时,由于 HPT 工艺提供的剪切扭矩无法充分传递到钼粉颗粒上,颗粒塑性变形小,粉末间会留有初始孔隙,难以彻底闭合,对应图 3a 所示,导致钼坯致密效果相对较差;随着加载压力增大,致密度提升并趋于稳定。分析主要是因为增大压力会显著提高 HPT 剪切变形力,大大增加了其塑性变形量,同时粉末颗粒间有效接触增多,从而致密度得到提升;而在 3.0 GPa 时密度出现小幅减小,可能是因为压力越大,实验用模具越容易在 HPT 过程中发生剪切破裂,导致钼坯边缘少量粉末颗粒不再受三向压应力作用,从而导致整体的 HPT 变形致密效果未有进一步改善。

2.2 微观结构特征

图 4 所示为不同压力条件下钼的 XRD 图谱。图谱中各压力下(110)晶面的特征峰强度最大,这是由于金属钼为体心立方结构,在(110)晶面易发生滑移变形。同时也说明随着压力的增大,HPT 变形后金属钼内部晶体结构及塑性变形方式没有发生改变。取 4 个晶面衍射峰相对强度总和为 100%,不同压力条件下钼坯(200)、(211)和(220)晶面衍射峰相对强度分布如图 5 所示。由图知,(200)和(211)晶面衍射峰相对强度随压力增加逐渐增大,而(220)晶面衍射峰

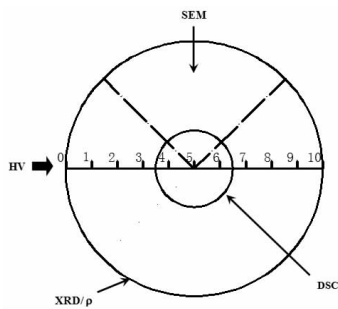


图 2 测试区域分配

Fig.2 Distribution of the test area

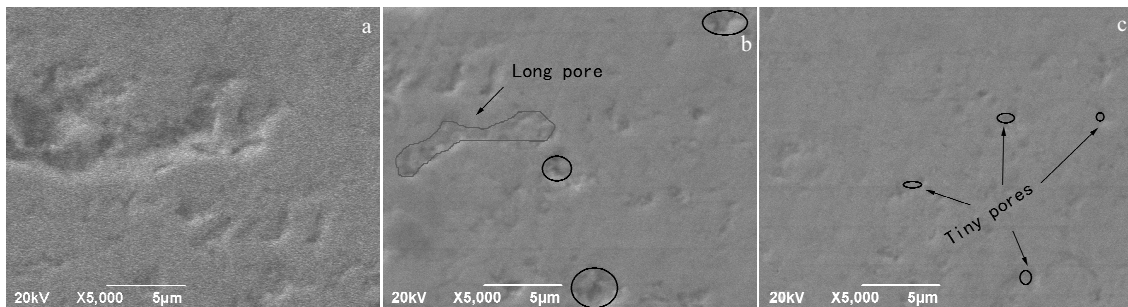


图 3 不同压力下钼坯的 SEM 形貌

Fig.3 SEM micrographs of pure molybdenum under different pressures: (a) $P=2.0$ GPa, (b) $P=2.5$ GPa, and (c) $P=3.0$ GPa

表 1 不同压力下钼坯的相对密度

Table 1 Relative densities of molybdenum under different pressures

Pressure/GPa	Preloading	2.0	2.5	3.0
Relative density/%	64.9	96.1	98.8	98.6

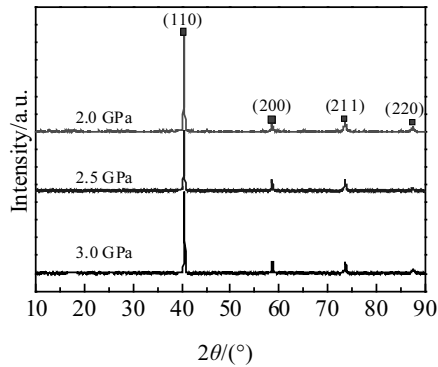


图 4 不同 HPT 压力下钼的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of molybdenum under different pressure

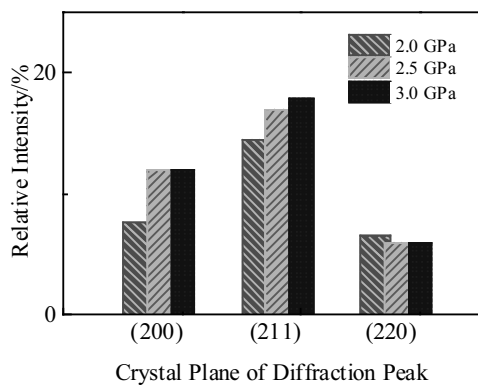


图 5 不同 HPT 压力下钼的相对衍射峰强度

Fig.5 Relative intensity of diffraction peak of molybdenum under different pressures

相对强度基本不随压力变化而变化。分析认为, 这主要与材料塑性变形过程中涉及的晶体滑移和孪生有关。晶体滑移变形在压力较小时, 以 (110) 晶面为主, 当压力逐渐增至 3.0 GPa 时, 变形在主滑移面 (110) 达到一定饱和, 其它晶面滑移变形随之显著增加, 表现为其对应的衍射峰强度也随之增大。而对于 (220) 晶面, 虽然在此晶面上无原子排列, 却仍存在一定衍射峰强度, 这是因为 (110) 晶面在滑移变形时会带动其平行晶面 (220) 发生转动, 形成一定有序取向的衍射峰。

对 XRD 图谱数据进行半峰宽补偿和衍射角校正, 通过线性拟合得到钼坯晶内亚结构尺寸和微观应变结

果, 如图 6 所示。结果表明, 不同 HPT 变形钼坯拟合曲线线性相关程度均较高, 保持扭转圈数不变逐渐增大压力, 钼粉颗粒破碎, 晶内亚结构细化明显, 由 49.4 nm 减小至 42.8 nm, 微观应变略有增加, 由 1.23×10^{-3} 增大到 1.34×10^{-3} 。分析认为, 晶内亚结构的形成与细化主要与多晶体材料 HPT 变形过程中产生的滑移系开动和位错增殖有关。压力增大时, 晶体内部滑移变形和位错增殖现象加强, 晶格中偏离平衡位置、能量较高的原子以及高密度缠结的位错亚结构胞壁数量显著增加, 金属钼内部随之出现微观应变增大和晶内亚结构细化^[13]。

表 2 为不同 HPT 压力下钼的晶格常数和位错密度计算结果。由表知, 晶格常数随加载压力增大而减小。分析认为, 压力的增大会加剧晶格压缩变形, 同时也会促进少量残留杂质碳进入晶格中形成置换固溶体, 缩短了钼原子之间距离^[14]。加载压力由 2.0 GPa 增加至 3.0 GPa, 位错密度由 $3.164\ 55 \times 10^{14}/\text{m}^2$ 增大至 $3.970\ 58 \times 10^{14}/\text{m}^2$ 。有研究表明, 在高压扭转过程中存在动态回复再结晶软化现象, 会形成低能态的位错网络, 大大降低位错密度^[15]。同时, 增大 HPT 变形压力也可以使位错相互作用增强, 形成剧烈的位错强化效果, 相当于 HPT 过程中同时存在两种对立的影响位错密度变化的机制。但从结果来看, 较高的 HPT 加载压力对位错密度的增殖影响更大。

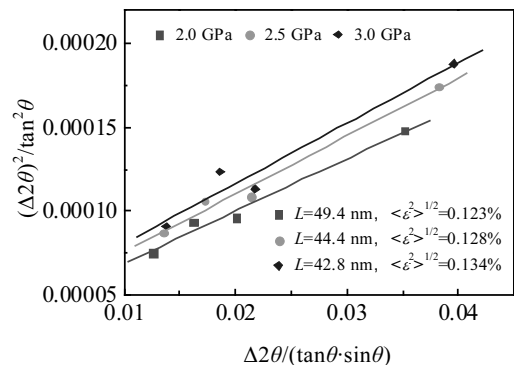


图 6 不同 HPT 压力下钼的晶内亚结构尺寸和微观应变

Fig.6 Subgrain size and microstrain of molybdenum under different pressures

表 2 不同 HPT 压力下钼的晶格常数和位错密度
Table 2 Lattice parameter and dislocation density of molybdenum under different HPT pressures

Pressure/GPa	Powder	2.0	2.5	3.0
Lattice parameter/nm	0.314 22	0.315 06	0.314 72	0.314 61
Dislocation density/ $\times 10^{14}/\text{m}^2$	0.776	3.164 55	3.664 69	3.970 58

2.3 显微硬度

图 7 为几种压力条件下钼坯沿半径方向的显微硬度分布图。可以看出，图中显微硬度沿半径方向分布并不均匀，整体呈“M”形分布。2.0 GPa 对应曲线最大值 6175 MPa 出现在距中心 4 mm 处，2.5 和 3.0 GPa 边缘位置存在明显低硬度区。这可能是因为压力较大情况下模具更易发生破裂，无法使边缘钼粉颗粒继续处于三向压应力状态，从而硬度值下降。

对比不同加载压力下钼坯中心显微硬度可以发现：压力越大，扭转中心的显微硬度值提高越显著，沿半径方向分布越均匀。其中 3.0 GPa 下硬度值较 2.0 GPa 时提高 28.2%，达到 4409 ± 299 MPa，较初始灌粉坯硬度 1590 MPa 提升了 177%，较 3.0 GPa 下预压坯中心硬度 2200 MPa 也提升了 100%。

2.4 热学再结晶行为

图 8 为不同 HPT 压力条件下的 DSC 曲线。由图可知，25~1200 °C 温度区间 3 条曲线都存在 3 个吸热峰和 1 个放热峰。相关研究表明：在 120 °C 左右金属钼会有一个水分分解挥发过程，在 430 °C 左右低价氧化物会向高价氧化物进行转变，在 1050 °C 左右 MoO_3

等高价氧化物会挥发，结合峰值所处温度，正好对应 3 个吸热峰位置。而不同压力下 3 个放热峰处于 800~900 °C 区间，对应纯钼的再结晶温度。从不同压力下的放热峰数据来看：随着压力增大，再结晶温度仍然处于高值，但略有降低。这可能是因为压力越大，HPT 所累积的变形量越大，钼坯组织形变储存能越高，从而再结晶所需外界能量减少，再结晶温度降低。

DSC 后金属钼坯中心的金相组织如图 9 所示。图中显示，各压力下钼坯组织内部均有不同程度的再结晶行为发生，且随着压力增大，晶粒形状更加规整、边界也更加清晰，晶粒尺寸为 2~7 μm 。尽管变形组织形变储存能较烧结组织增大，但高压扭转钼坯的变形组织经 DSC 测试后未发生显著长大，且随着压力增大，再结晶组织保持着较高的尺寸稳定性，表明 HPT 变形组织的热稳定性相对较好。

分析认为，由于加热过程中形变储存能的明显降低，导致后续再结晶驱动力不足，显著抑制了再结晶晶粒的长大^[14-16]。同时组织内分布的大量位错结构均可能进一步演化为再结晶晶粒，促进位错运动所需的驱动力显著增大，从而进一步提高了 HPT 组织的热稳定性。

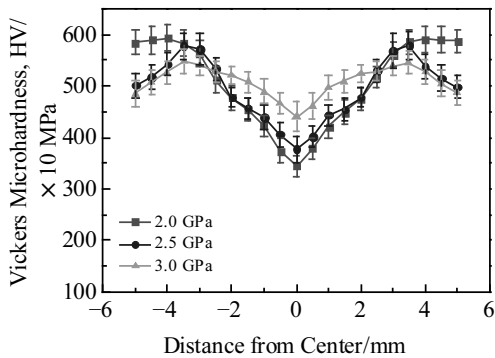


图 7 不同 HPT 压力下钼的显微硬度分布

Fig.7 Microhardness of molybdenum under different pressures

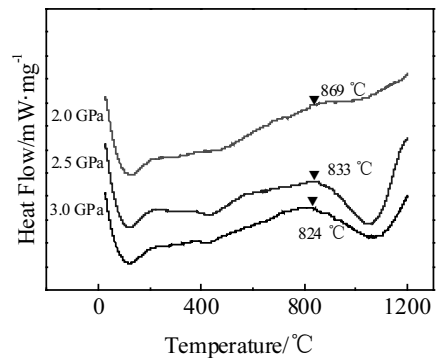


图 8 不同 HPT 压力下钼的 DSC 曲线

Fig.8 DSC curves of molybdenum under different pressures

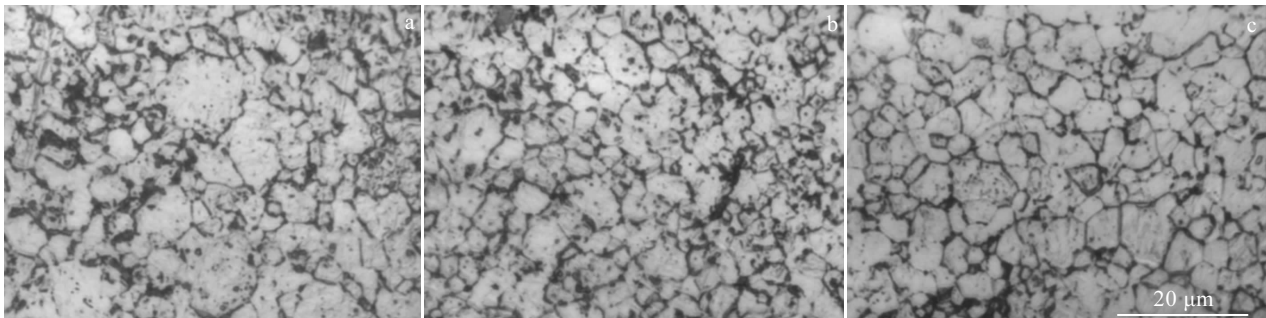


图 9 DSC 测试后压扭钼坯中心的金相组织

Fig.9 Center microstructures of molybdenum by high pressure torsion after DSC testing: (a) $P=2.0$ GPa, (b) $P=2.5$ GPa, and (c) $P=3.0$ GPa

3 结 论

1) 随着 HPT 压力增大, 变形钼坯组织趋于致密, 空洞逐渐缩小闭合, 3.0 GPa 条件下致密度达 98.64%。

2) 压力增大会促使 HPT 变形过程中微观应变增加和晶内亚结构细化, 加载压力由 2.0 GPa 增加至 3.0 GPa, 位错密度由 $3.164\ 55 \times 10^{14}/\text{m}^2$ 增大至 $3.970\ 58 \times 10^{14}/\text{m}^2$ 。

3) 增大加载压力可以有效提高钼坯显微硬度和沿半径方向硬度分布的均匀性, 最大值达 6175 MPa, 且再结晶温度随压力增大略有降低, 热稳定性得到改善。

参考文献 References

- [1] Alexander P, Zhilyaev A P, Terence G *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2008, 53(6): 893
- [2] Li Xiao(李晓), Li Ping(李萍), Xue Kemin(薛克敏) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(2): 74
- [3] Kecskes L J, Cho K C, Dowding R J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 467(1-2): 33
- [4] Liang Chen, Li Ping, Tian Ye *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(12): 3089
- [5] Edalati K, Toh S, Iwaoka H *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60(9): 3885
- [6] Li Ping, Wang Xue, Xue Ke-Min *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 439
- [7] Xu Kedian(徐克玷). *Material Science and Engineering of Molybdenum*(钼的材料科学与工程)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014
- [8] Wang Xue, Li Ping, Xue Kemin. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2015, 24(11): 4510
- [9] Tian Ye(田野), Li Ping(李萍), Wang Xue(王雪) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2015, 20(1): 32
- [10] Huang Yongzhang(黄永章), Li Xingyan(李兴彦), Wang Lijun(王力军) *et al.* *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2010, 34(5): 685
- [11] Seungwon L, Kaveh E, Zenji H. *Materials Transactions*[J], 2010, 51(7): 1072
- [12] Wetscher F, Vorhauer A, PipPan R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 410-411: 213
- [13] Cui Zhongqi(崔忠圻), Qin Yaochun(覃耀春). *Physical Metallurgy and Heat Treatment*(金属学与热处理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2009
- [14] Sakai T, Belyakov A, Kaibyshev R *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2014, 60: 130
- [15] Alfonso A, Jensen D J, Luo G N *et al.* *Fusion Engineering & Design*[J], 2015, 98-99: 1924
- [16] Andrievski R A. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(4): 1449

Microstructure, Performance and Thermal Stability of Pure Molybdenum by HPT Method Under Different Pressure

Li Ping, Lin Quan, Nie Aiqin, Tian Ye, Xue Kemin
(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The pure molybdenum powder was consolidated to bulk materials with a relative density over 98% via the high-pressure torsion (HPT) processing at 350 °C. The deformation of particles and pores, the evolution of crystallite size and dislocation density, and the strengthening mechanism during HPT processing were analyzed through scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and the Vickers microhardness. The influence of applied pressure on the microstructure evolution, mechanical properties and thermal stability during HPT were discussed. The results show that the relative density and average microhardness of the HPT processed sample improve obviously with the increasing applied pressure from 2.0 GPa to 3.0 GPa. Also, the crystallite size and microstrain experience a decrease and an increase with the increasing applied pressure, respectively, which leads to the increase in dislocation density. In addition, the grain size in the HPT processed sample has a finite increase during the DSC processing, which indicates the thermal stability of the HPT processed microstructure.

Key words: pure molybdenum powder; high-pressure torsion; applied pressure; microstructure evolution; thermal stability

Corresponding author: Xue Kemin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62905110, E-mail: xuekm@hfut.edu.cn