

SPS 循环热处理对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金 组织和性能的影响

关 模, 李小强, 胡 可, 杨 帆, 朱德智

(华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广东 广州 510640)

摘 要: 基于放电等离子烧结 (SPS) 技术对烧结态的 93W-4.9Ni-2.1Fe 高密度钨合金进行真空循环热处理, 并通过光学显微镜、SEM、EDS 和三点弯曲实验分析循环热处理对合金的显微组织、成分和力学性能的影响规律。结果表明, 随着循环次数的不断增加, 粘结相渗入 W-W 界面不断增多, W-W 连接度和二面角不断降低, 而钨晶粒尺寸变化较小; 粘结相则因 W 含量的增加得到了固溶强化, 进而致使合金的硬度有所提高。合金的抗弯强度在循环 2 次后明显提高, 当循环次数增加到 20 次后, 合金的平均抗弯强度达到 2321 MPa, 相比液相烧结后淬火处理的合金提高了约 160 MPa。因此, SPS 循环热处理可以明显改善 93W-4.9Ni-2.1Fe 高密度钨合金的组织 and 力学性能。

关键词: 93W-4.9Ni-2.1Fe; 放电等离子烧结; 循环热处理; 抗弯强度

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)07-2210-06

高密度钨合金是指以钨为基体 (钨含量 80%~97%), 并且添加少量的 Ni、Fe、Cu、Mo、Co 和 Cr 等元素组成的合金, 密度高达 16.5~19.0 g/cm³, 又被称为重合金或钨基高比重合金, 传统钨合金的制造方法是将元素粉末混合后模压或冷等静压成型, 然后在 1500~1550 °C 进行液相烧结^[1-3]。由于高密度钨合金具有高密度、强度和延性好、抗蚀性和抗氧化性能好、良好的加工性能和射线吸收能力、可形变强化、可焊接和表面电镀等优点。因此, 作为陀螺仪转子材料、仪表及发动机上的配重元件、穿甲弹弹芯材料、屏蔽材料等, 在航空航天、兵器工业、核工业、电气工业等国防军工和民用领域得到了广泛应用^[4-6]。

高密度 W-Ni-Fe 合金是典型的两相合金, 包括硬而脆的纯钨相和较软的 Ni-Fe-W 粘结相, 且两相界面结合强度较高, 而 W-W 界面结合强度较低^[7]。循环热处理能够改善合金组织分布的均匀性, 促进 Ni-Fe-W 粘结相渗入 W-W 界面, 提高粘结相对 W 晶粒的润湿性, 降低 W-W 连接度, 提高钨合金的强韧性^[8]。传统循环热处理采用循环加热-淬火的方法, 工艺过程耗时, 并且冷却速度很快时容易产生残余应力。放电等离子烧结 (SPS) 由于其特殊的加热方式, 可实现快速加热, 而且其随炉冷却速度虽不及水淬的冷却速度, 但远高于普通热处理工艺中随炉冷却速度。因此, 本

研究将采用 SPS 技术对烧结态 93W-4.9Ni-2.1Fe 高密度钨合金进行循环热处理, 从而实现在不产生过高残余应力的情况下, 改善合金的组织 and 性能, 并将烧结态高密度钨合金的除氢和循环热处理同步进行。

1 实 验

本研究所制备的 93W-4.9Ni-2.1Fe 高密度合金选用的原料粉末分别为还原 W 粉、羰基 Ni 粉和羰基 Fe 粉, 粉末特性及制备方法如表 1 所列。

首先将原料粉末按照化学计量成分 93%W-4.9%Ni-2.1%Fe (质量分数) 进行配比并称重, 混粉 24 h, 然后经 250 MPa 冷等静压成型并在推杆式钼丝炉中进行液相烧结, 烧结温度为 1520 °C, 保温时间为 90 min, 随炉冷却, 烧结气氛为氢气, 采用阿基

表 1 原料粉末特性及制备方法

Table 1 Characteristics and fabrication methods of elemental powders

Elemental powder	Purity/%	Particle size/ μm	Fabrication method
W	99.95	2.4~2.6	Oxide reduction
Ni	99.90	2.2~2.5	Carbonyl process
Fe	99.50	3.0~5.0	Carbonyl process

收稿日期: 2017-07-16

基金项目: 总装基金资助项目 (9140A18070114JW16001); 国家自然科学基金 (51504100); 中央高校基本科研业务费培育项目 (2015ZP029); 广东省自然科学基金资助项目 (2015A030310170)

作者简介: 关 模, 男, 1990 年生, 硕士, 华南理工大学国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广东 广州 510640, E-mail: guanmgxl@126.com

米德排水法测试烧结后合金的密度, 烧结态合金的致密度达到 99.46%。

将烧结后的合金加工成 $\Phi 20\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ 的圆柱形试样, 并在 SPS-825 型放电等离子烧结设备中进行真空 (真空度 $< 8\text{ Pa}$) 条件下 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 min 的快速加热冷却循环热处理。循环热处理次数分别取 1、2、5、10 和 20, 相应处理的试样分别记为 CHT1、CHT2、CHT5、CHT10 和 CHT20, 以上试样均重复实验 4 次。热处理工艺曲线如图 1 所示。从图中可以看出, SPS 炉膛在循环水下的冷却速度要远大于普通炉冷的冷却速度。

热处理后合金的组织表征主要包括 W 晶粒大小、W-W 连接度和二面角。采用截线法测定钨晶粒大小和 W-W 连接度, 采用三点法测定二面角。测量钨晶粒大小时至少测 400 个晶粒, 然后取平均值, 并乘以三维修正系数 $1.571^{[9]}$ 。W-W 连接度 (C_{WW}) 用来表示钨合金微观组织中钨晶粒与钨晶粒之间的接触程度, 其计算公式如下^[10]:

$$C_{\text{WW}} = \frac{2N_{\text{WW}}}{N_{\text{WM}} + 2N_{\text{WW}}} \quad (1)$$

式中, N_{WW} 和 N_{WM} 分别表示扫描电镜 (SEM) 照片上被单位长度所截取的 W-W 界面个数和钨-粘结相 (W-M) 界面个数。测量时为了减小误差, N_{WW} 数量至少要达到 200 个。

采用光学显微镜 (DMI 5000M, Leica, Germany)、环境扫描电子显微镜 (Quanta200, FEI, USA)、数显维氏硬度计 (HNV-2T, Shimadzu, Japan) 观察合金组织和测定硬度, 测量硬度时载荷为 9.8 N , 保持时间为 20 s 。采用规格为 $16\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的三点弯曲试样在万能材料试验机 (CMT5105, Sans, China) 上测定

热处理后合金的抗弯强度, 试样跨距为 10 mm , 加载速率为 $0.5\text{ mm/min}^{[11]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 显微组织分析

图 2 为烧结态 93W-4.9Ni-2.1Fe 高密度合金及其 SPS 循环热处理 20 次后的光学显微组织照片。经 20 次循环热处理后, 粘结相渗入 W-W 界面明显增多, 如图 2b 中黑色箭头所示。结合图 3 统计的晶粒大小、W-W 连接度以及二面角的变化情况进行分析, 随着循环次数的不断增加, 钨晶粒平均尺寸仅由 $25.7\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $26.5\text{ }\mu\text{m}$, 晶粒长大程度并不明显, W-W 连接度和二面角则随循环次数增加显著降低, 分别由循环热处理前的 0.268° 和 43.45° 下降为 0.163° 和 30.05° , 降幅分别达到 39.2% 和 30.8%, 并且二面角随着 W-W 连接度的降低而降低, 这与 R. M. German 提出的模型相一致^[12]。不同循环热处理后合金的维氏硬度呈现出先升高后降低的趋势 (实际测量所含区域和锥形压痕大小如图 2a 所示), 如图 3b 所示。由于循环热处理对钨晶粒尺寸影响小, 因此硬度的变化与粘结相有关。此外, 随循环次数的增加合金的致密度略有增加 (循环次数为 20 次时合金致密度达到最大值 99.61%), 但是相对于烧结态合金, 变化并不明显。

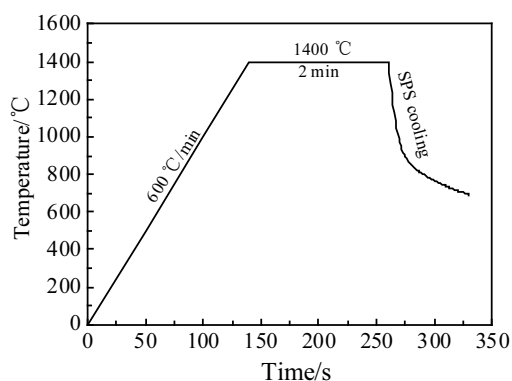


图 1 循环热处理工艺曲线

Fig.1 SPS cyclic heat-treatment processing curve of 93W-4.9Ni-2.1Fe heavy alloy

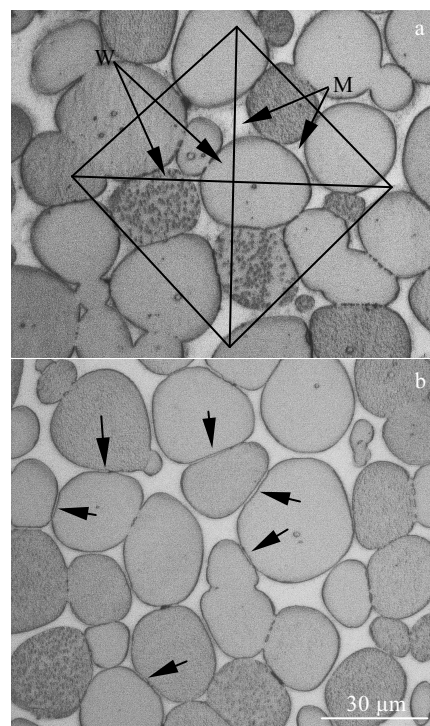


图 2 循环热处理后合金的显微组织照片

Fig.2 OM images of the specimens: (a) as-sintered and (b) CHT20

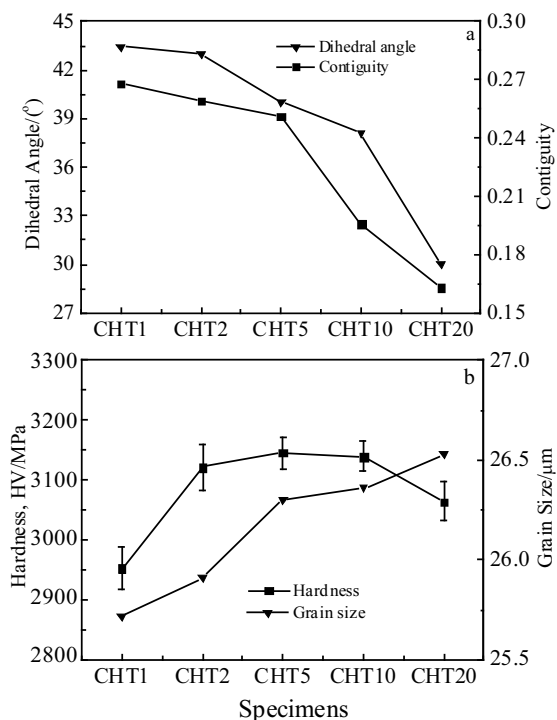


图 3 循环热处理次数对二面角、连接度和维氏硬度、晶粒尺寸的影响

Fig.3 Influence of heat-treatment cyclic index on dihedral angle and W-W contiguity (a), vickers hardness and tungsten grain size (b)

循环热处理时粘结相渗入 W-W 界面的主要原因与各相的热膨胀有关,在 93W-5.6Ni-1.4Fe 合金中粘结相的热膨胀系数是 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,而纯 W 的热膨胀系数是 $4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13],由于这两相热膨胀系数相差较大,因此在试样快速冷却过程中,拉应力和压应力分别会在 W-M 界面和 W-W 界面产生,形成储存能,当再次加热时粘结相便向 W-W 界面间扩散,驱动力使所产生的储存应变能降低。研究表明 W-W 界面属于弱面,合金断裂时裂纹通常先在此处产生,因此 W-W 连接度的降低能够在一定程度上提高合金的强度[14]。

表 2 列出了不同循环热处理次数后合金中 Ni-Fe-W 粘结相成分的变化情况。同一个试样中粘结相成分比较均匀,随循环热处理次数增加粘结相中 W 元素的含量呈现出先升高后降低的趋势,并在循环热处理 5 次后达到最大值。一般随炉冷却情况下,冷却速度相对较慢,固溶于 γ -(Ni, Fe)相中的 W 元素将析出并沉淀在 W 晶粒上,从而促进 W 晶粒的长大,所以烧结态合金的粘结相中 W 的含量明显降低。但在 SPS 循环热处理过程中由于冷却速度较快, W 元素的沉淀析出受到阻碍,因此固溶于 γ 相的 W 元素含量随

着循环次数的增加不断增大。研究表明 1400 °C 时 W 元素在 γ 相中的最大溶解度约为 30% (质量分数)[15],因此,当循环 5 次后 W 元素在 γ 相中的溶解度达到了最大值。随着热处理循环次数的进一步增加,钨晶粒有所长大和球化,在加热过程中 W 向粘结相中扩散溶解的总量略有下降,低于冷却时由粘结相中析出的 W 的总量,从而导致粘结相中 W 含量又出现了一定程度的降低。从粘结相中 W 元素含量的变化情况可以看出,在 SPS 真空热处理的冷却速度下能够抑制 W 元素从 γ 相中析出,从而对粘结相起到固溶强化作用。伴随粘结相中 W 含量的变化, Ni 和 Fe 含量的变化则相应呈现出先降低后升高的趋势,合金的硬度也因固溶强化而呈现出与黏结相中 W 含量一样的变化趋势。

2.2 合金的弯曲强度和断口分析

图 4 为不同次数循环热处理的 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金的抗弯应力-挠度曲线。从图中可以看出,随着循环次数的不断增加,合金的抗弯强度也随之增大。经 1 次循环热处理后,合金的抗弯性能基本与烧结态相当,抗弯强度约为 1500 MPa,最大挠度数值较小。当经过 2 次循环热处理后,合金的抗弯强度有了明显提高,达到了 2127 MPa,最大挠度也有明显改善,但在实际实验过程中发现合金的性能很不稳定,即有个别试样的抗弯性能基本不受热处理的影响,表现出较低的强度和最大挠度值小的断裂特征。当热处理次数达到 5 次时,合金的抗弯性能基本稳定,多次测试样品均表现出较高的抗弯强度和最大挠度,抗弯强度达 2173 MPa。合金的最大挠度在经 10 次循环后达到最大值,抗弯强度进一步增至 2257 MPa。抗弯强度在 20 次循环热处理后达到最大值 2321 MPa,相对于传统淬火处理态 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金的抗弯强度(2159 MPa)提高约 160 MPa。由于本研究中钨合金的烧结是在氢气气氛下进行的,以致烧结态钨合金中的氢含量总体上相对较高,又因为氢在粘结相中的固溶度远大于其在钨相中的固溶度,且氢主要聚集在 W-M 界面及 W 晶粒周围,导致粘结相的塑性和相界面结合

表 2 不同循环热处理次数后粘结相 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis of matrix phase in the specimens heat treated for different cycles (wt%)

Specimens	W content	Ni content	Fe content
As-sintered	26.77	52.72	20.50
CHT1	27.57	51.98	20.44
CHT2	29.39	50.76	19.86
CHT5	30.66	49.53	19.81
CHT10	29.24	50.51	20.25
CHT20	28.12	51.44	20.43

强度下降,从而削弱了合金的强度和塑性性能^[16,17]。在本研究的实验中,将热处理除氢和循环热处理改性相结合,利用循环热处理同时降低合金中的氢含量。从合金的性能变化可以看出,当循环次数低于2次时,合金中由于仍具有相对较高的氢含量,从而表现出较高的脆性,随着循环热处理次数增加,氢不断扩散逸出,W-M界面的结合强度不断提高,并且粘结相中氢含量的降低导致其延性提高的作用要大于W元素向粘结相中固溶导致延性降低的作用,再加上W-W连接度降低的作用,所以合金的抗弯强度和最大挠度相应提高。经循环热处理后,由于W-M界面能量的不匹配,在界面上会形成许多位错,随着循环次数的增加,位错不断增殖,甚至在界面处诱发再结晶,形成许多微小的亚晶,这也是合金强度提高的另一个原因。氢的扩散除了空位扩散以外,由于相界、晶界、亚晶界和位错管道的存在,在这些位置氢扩散的激活能相对较低,对氢扩散起到很大的促进作用^[18]。文献[19]根据金属内部气体扩散的动力学理论,认为当试样尺寸和热处理温度一定时,合金中氢含量与热处理时间有关,即随热处理时间的延长合金中氢含量不断降低,因此,循环热处理次数达到20次后,氢致脆化得到了较为充分的抑制。研究表明,当粘结相体积分数保持不变时,粘结相的宽度也会影响钨合金的变形能力^[20,21],当循环20次后,虽然此时粘结相分布更为均匀,但由于渗入W-W界面间粘结相量的增加,粘结相的宽度

有所减小,再加上W元素对粘结相的固溶强化以及亚晶强化,引起了粘结相塑性下降,从而降低了钨合金的整体塑性。

图5为经过不同次数循环热处理试样的弯曲断口SEM照片。从图中可以看出,合金存在4种断裂模式:W-W界面分裂(WW)、W-M界面分裂(WM)、粘结相的撕裂(M)及W晶粒的穿晶断裂(W)。不同循环次数热处理合金的断口形貌呈现出了不同的特点,主要表现为不同断裂模式所含比例的变化。已有研究认为高密度钨合金的断裂强度可由下列公式进行估算^[22]:

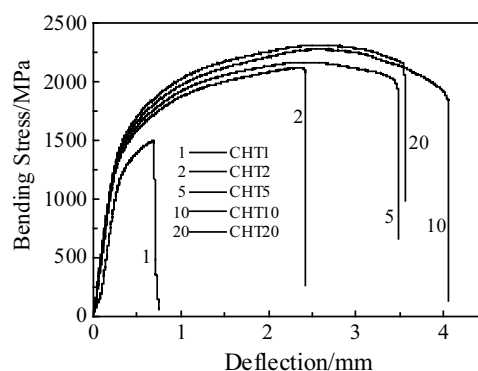


图4 循环热处理后合金的弯曲应力-挠度曲线

Fig.4 Bending stress-deflection curves of the cyclic alloy heat-treated specimens

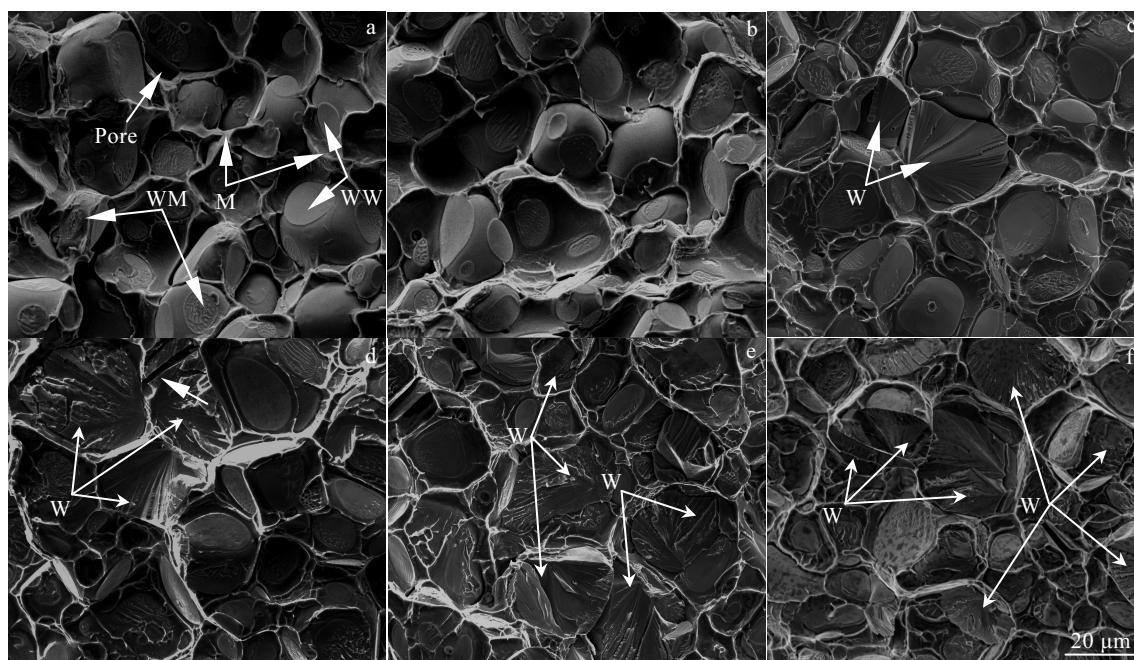


图5 循环热处理后合金的断口形貌

Fig.5 Fractographs of the cyclic alloy heat-treated specimens: (a) as-sintered, (b) CHT1, (c) CHT2, (d) CHT5, (e) CHT10, and (f) CHT20

$$\sigma \approx f_W \sigma_W + f_{WM} \sigma_{WM} \quad (2)$$

式中, f_W 和 f_{WM} 分别代表断口中 W 晶粒穿晶断裂和 W-M 界面断裂所占比例, σ_W 和 σ_{WM} 分别为 W 晶粒穿晶断裂和 W-M 界面断裂所需的临界应力。一般情况下随着 W 晶粒穿晶断裂和粘结相塑性撕裂的增加, 钨合金的强度和塑性变形能力将相应提高, 而随着 W-M 和 W-W 界面断裂比例的增加, 合金的强度和塑性变形能力将有所降低。当热处理循环次数仅 1 次时, 合金弯曲断口的形貌特征与烧结态时基本相同, 以 W-W 界面开裂和粘结相低塑性断裂为主。由于此时 W 与粘结相的结合力较弱, W-M 界面分离表面比较光滑, 断裂后部分形成了孔隙, 如图 5a 所示。在弯曲断裂过程中, 裂纹易在 W-W 界面形成, 并沿着 W-W 界面和 W-M 界面扩展, 以致相应合金的强度和变形能力均相对较低。当热处理循环次数增至 2 次时, 断口中开始出现 W 晶粒的穿晶断裂和粘结相的相对高塑性(相对于 1 次循环热处理时)撕裂, 但是在断面中所占比例仍相对较低。当热处理循环 5 次以上时, W 晶粒穿晶断裂所占比例明显增大, 并随着循环次数的增加而上升, 甚至出现了 W 晶粒沿垂直弯曲断面方向的破裂(如图 5d 白色箭头所示), 这主要是由于 W-M 界面的结合强度得到了不断提高, 这也导致了在 W-M 界面分离处形成更多絮状粘结相。由于钨晶粒穿晶断裂的不断提高(如图 5 各图中箭头所示), 再加上 W-W 连接度的降低和亚晶强化作用, 因此钨合金的强度不断得到改善。由图还可看出, 当循环次数从 2 次增加到 10 次时, 粘结相的高塑性撕裂比例逐渐提高, 并在 10 次循环后达到最大值, 但当循环次数增加到 20 次后又有所降低, 这与合金在进行弯曲试验时最大挠度变化的趋势是一致的。

3 结 论

1) 基于 SPS 技术对烧结态 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金进行循环热处理, 随着循环次数的增加, 合金中各相分布更为均匀, W-W 连接度和二面角降低, 而钨晶粒仅略有长大; 粘结相中 W 元素的含量相比烧结态时不断提高, 并在 5 次循环热处理后达到最大值; 粘结相因 W 含量的增加而得到固溶强化, 导致合金硬度提高。

2) 随着 SPS 循环热处理次数的增加, 钨合金弯曲断口中 W 晶粒穿晶断裂比例相应增加, 甚至出现了 W 晶粒沿垂直弯曲断面方向的破裂, 粘结相的塑性撕裂特征更为明显, 钨合金的抗弯强度和变形能力不断提高。当循环次数增加到 20 次后, 合金的平均抗弯强度达到了 2321 MPa; 对应粘结相成分的变化, 循环处理 10 次时钨合金的变形能力最好。

参考文献 References

- [1] Sun Wen(孙文), Zhang Xiaobo(章晓波). *Rare Metals Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2014, 42(2): 36
- [2] Liu Tao(刘涛), Fan Jinglian(范景莲), Huang Baiyun(黄伯云) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 314
- [3] Zhang Cunxin(张存信), Qin Libai(秦丽柏), Mi Wenyu(米文宇) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2006, 11(3): 127
- [4] Wang Song(王松), Xie Ming(谢明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 145
- [5] Fan Jinglian(范景莲), Huang Baiyun(黄伯云), Wang Denglong(汪登龙) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(6): 401
- [6] Ma Yunzhu(马云柱), Huang Baiyun(黄伯云), Lin Wensheng(刘文胜). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2005, 15(5): 46
- [7] Woodward R L, O'Donnell R G. *Journal of Materials Science*[J], 2000, 35: 4067
- [8] Zhang Jun(张俊), Luo Zhenzhong(罗振中), Chen Jianxiong(陈健雄). *Rare Metals Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2013, 41(2): 60
- [9] ASTM E112-96[S]. 2004
- [10] Kiran U R, Kumar J, Kumar V et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 656: 257
- [11] Li X Q, Hu K, Qu S G et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 599: 234
- [12] Li Y Y, Hu K, Li X Q et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 573: 247
- [13] Hu Ke(胡可). *Fine-grain 93W-5.6Ni-1.4Fe Heavy Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering*(放电等离子烧结(SPS)制备细晶 93W-5.6Ni-1.4Fe 高比重合金)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013
- [14] Prabhu G, Kumar N A, Sankaranarayana M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 607: 63
- [15] Fan Jinglian(范景莲). *Tungsten Alloy and Its Preparative Technique*(钨合金及其制备技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 18
- [16] Zhu Guisen(朱桂森), Liu Mingcheng(刘铭成), Lin Zhongjie(林忠杰) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报) [J], 1981, 17(1): 42
- [17] Huang Jinsong(黄劲松), Zhou Jicheng(周继承), Huang Baiyun(黄伯云). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(5): 457

- [18] Cui Zhongqi(崔忠圻), Tan Yaochun(覃耀春). *Metallography & Heat Treatment*(金属学与热处理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 227
- [19] Zhu Guisen(朱桂森). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1988, 17(3): 38
- [20] Noh J W, Hong M H, Kim G H *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1994, 25(12): 2830
- [21] Lee D W. *Metals and Materials*[J], 2000, 6(3): 246
- [22] Fan Jinglian(范景莲), Wang Denglong (汪登龙), Liu Tao(刘涛). *Ordinance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2006, 29(2): 3

Effect of SPS Cyclic Heat-Treatment on the Microstructure and Properties of 93W-4.9Ni-2.1Fe Alloy

Guan Mo, Li Xiaoqiang, Hu Ke, Yang Fan, Zhu Dezhi

(National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effect of vacuum cyclic heat-treatment based on spark plasma sintering (SPS) technique on the microstructure, composition and properties of as-sintered 93W-4.9Ni-2.1Fe tungsten heavy alloy was studied by optical microscope, SEM, EDS and three-point bending tests. The results show that the matrix penetration into W-W grain boundaries increases in amount remarkably, and the W-W contiguity and dihedral angle decrease gradually with the increase of the cycle index. SPS cyclic heat-treatment does not obviously change the micro-hardness and grain size. The matrix is strengthened by the increase of tungsten content owing to the treatment. The bending strength of the alloy is significantly increased after 2 cycles. When the number of cycles is increased to 20, the average bending strength reaches 2321 MPa, which is 160 MPa higher than that of the conventional liquid-sintered and solution-treated 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy. The microstructure and properties of 93W-4.9Ni-2.1Fe tungsten heavy alloy can be improved greatly by SPS cyclic heat-treatment.

Key words: 93W-4.9Ni-2.1Fe; spark plasma sintering; cyclic heat-treatment; bending strength

Corresponding author: Li Xiaoqiang, Ph. D., Professor, National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, Tel: 0086-20-87111080, E-mail: lixq@scut.edu.cn