

真空热处理对微波烧结 93W-Ni-Fe 合金 显微组织及力学性能的影响

马运柱, 张佳佳, 刘文胜, 贺柳青, 蔡青山

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 研究真空热处理对微波烧结挤压棒坯 93W-Ni-Fe 合金显微组织及力学性能的影响, 采用高倍 SEM 和光学金相分别对合金断口和显微组织进行观察, 采用能谱分析仪对合金真空热处理前后各元素含量进行定量分析, 并对真空热处理样的相对密度、抗拉强度、延伸率和硬度进行测定和分析。结果表明: 经真空热处理后, 钨合金的各项力学性能都得到了提高, 抗拉强度和延伸率提高显著, 抗拉强度从 920 MPa 提高到了 988 MPa, 延伸率从 9.7% 提高到了 18.6%; 真空热处理后, 显微组织中钨晶粒的连接度降低, 合金断口中钨晶粒的穿晶解理断裂和粘结相的延性撕裂增多; 真空热处理后合金粘结相中的钨含量明显降低。

关键词: 93W-Ni-Fe 合金; 挤压棒坯; 真空热处理

中图分类号: TF135

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2012)09-1680-04

微波烧结是一种利用微波加热对材料进行烧结的技术^[1], 与传统的加热方式相比, 它具有烧结温度低、升温速度快、整体加热、加热均匀、合金组织细小均匀等许多优点^[2-4], 被誉为“烧结技术的一场革命”^[5]和“21 世纪新一代烧结技术”^[6]。微波烧结技术自其问世以来便在陶瓷烧结方面发挥着巨大的优势^[7], 但在金属方面, 自 Roy R 等^[8]报道了部分金属粉末冶金件的微波烧结技术以后, 材料工作者才开始尝试各种金属粉末微波烧结的研究。

W-Ni-Fe 高比重合金是一种重要的军民两用材料, 一般通过固相烧结或者液相烧结致密。由于微波烧结的各种优点, 在改进 W-Ni-Fe 高比重合金烧结技术, 提高合金性能方面, 微波烧结技术已得到国内外众多材料工作者的青睐。彭元东等^[4]研究了压制压力对微波烧结 W-Ni-Fe 高比重合金性能的影响。结果表明合金的各项性能随着压制压力的升高而升高, 在 600 MPa 时达到最大值, 随后下降。Zhou 等^[9]对 W-Ni-Fe 高比重合金微波烧结速率进行研究。结果表明, 当升温速率为 80 °C/min 时, 合金的组织 and 性能最好。Upadhyaya 等^[10]的研究表明微波烧结 W-Ni-Fe 高比重合金中没有金属间脆性相生成, 从而导致微波烧结样品性能较高。

利用真空热处理工艺可以调整钨基合金组织, 从

而提高合金总体力学性能。目前材料工作者已在常规烧结钨基合金的真空热处理上做了大量研究^[11-15], 但对微波烧结钨基合金的真空热处理却鲜有报道^[9-15]。因此, 本研究将微波烧结挤压棒坯 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金进行真空热处理, 研究真空热处理对微波烧结钨合金显微组织及力学性能的影响。

1 实 验

将还原 W 粉、羰基 Ni 粉、羰基 Fe 粉按照 93:4.9:2.1 的质量比进行混合, 加入分析纯乙醇作球磨介质, 然后在 QM-1SP4 行星式球磨机中进行球磨 2 h, 球磨筒为不锈钢, 研磨球为钨球 (TB), 选择转速为 200 r/min, 球料比为 10:1, 固液比为 1:1, 原粉末性质列于表 1。在制得的球磨粉中加入 5.0% (质量分数) 复合型粘结剂, 用自制模具在 YH41-25C 型 250 kN 单柱液压机上反复挤出 $\Phi 15$ mm 的棒坯, 模具挤压比为 7。挤压棒坯经过两步脱脂后, 采用 HAMiLab-V6 型微波炉烧结, 微波频率为 2.45 GHz, 烧结气氛为 90% 氮气 + 10% 氢气 (体积分数) 的混合气体。烧结温度为 1550 °C, 烧结时间为 30 min。微波烧结后在 R121600-1/UM 型真空烧结炉中 1200 °C 保温 2 h, 真空度为 1×10^{-3} Pa。

将微波烧结棒坯和真空热处理棒坯线切割成标准工字型拉伸样, 用阿基米德排水法进行密度测量; 采

收稿日期: 2011-09-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50774098); 国家基础科研资助项目

作者简介: 马运柱, 男, 1975 年生, 博士后, 副教授, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-88877825, E-mail: zhuzipm@mail.csu.edu.cn

表 1 原料粉末特性

Powder	Appearance	Purity /%	Average particle size/ μm
Reduced tungsten powder	Irregular	99.9	2.0
Carbonyl nickel powder	Subglobose	99.5	2.5
Carbonyl iron powder	Irregular	99.5	5.4

用美国 Instron 公司 8802 电液伺服力学性能试验机测算合金的抗拉强度和延伸率，测量中的应变速率为 1 mm/min；在日本 JSM-6360LV 型扫描电镜上观察拉伸断口形貌，并用辅助 EDAX 能谱分析系统进行元素的定性和定量分析；试样在自动抛光机上抛光后采用德国 MeF3A 型金相显微镜观察合金显微组织，并对钨晶粒的连接度进行测算。

2 结果与讨论

2.1 真空热处理对钨合金显微组织及断口的影响

图 1 为 1550 °C 微波烧结 30 min 钨合金经真空热处理前后合金断口的显微组织，黑色部分为粘结相组织，白色部分为钨晶粒组织。两者对比可以发现钨合金断口中钨晶粒的尺寸在真空热处理前后并无明显变化，但真空热处理前钨合金中有粘结相的聚集现象，钨晶粒与粘结相分布很不均匀，而经真空热处理后的合金中钨晶粒与粘结相分布相对均匀，这表明真空热处理可以促进组元扩散，改善合金组织。

图 2 为 1550 °C 微波烧结 30 min 钨合金经真空热处理前后的断口 SEM 形貌。可见，钨合金在受载时粘结相先变形，而后将力传递给钨晶粒，挤压钨晶粒变形、断裂，钨合金的断裂方式有 4 种：钨晶粒间界面断裂、钨晶粒穿晶解理断裂、钨晶粒与粘结相的界面断裂和粘结相的延性断裂。将图 2a 和 2b 对比可以看出，经真空热处理后的合金断口中钨晶粒的穿晶解理

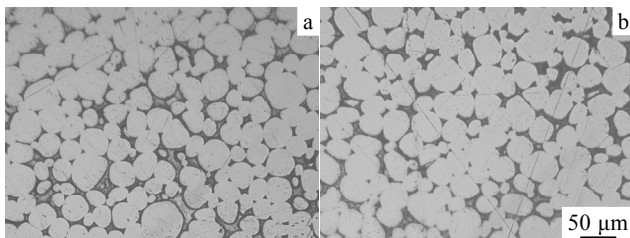


图 1 微波烧结钨合金真空热处理前后断口显微组织

Fig.1 Fracture microstructures of tungsten-based alloy by microwave sintering before (a) and after vacuum heat treatment (VHT) (b)

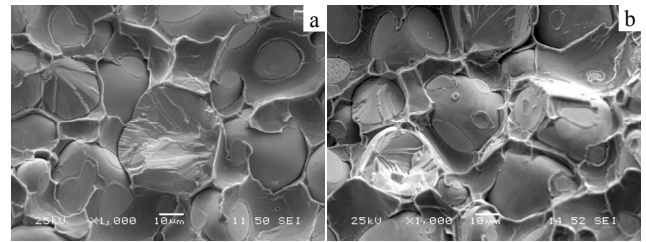


图 2 微波烧结钨合金真空热处理前后断口形貌 (SEM)

Fig.2 Fracture SEM images of tungsten-based alloy by microwave sintering before (a) and after vacuum heat treatment (VHT) (b)

断裂和粘结相的延性撕裂明显增多，这将有利于合金抗拉强度和延伸率的提高。此外，图 2a 中的部分钨晶粒表面非常光滑，表明该部分界面没有与其他界面结合，或者结合相对疏松，在受载荷时，该部分界面容易产生微裂纹，所受载荷增大时，微裂纹扩展和延伸，最终导致材料断裂和失效，合金的总体性能下降。

2.2 真空热处理对合金力学性能影响

表 2 是 1550 °C 微波烧结 30 min 经真空热处理前后钨合金的性能。可以看出，真空热处理后钨合金的抗拉强度和延伸率显著提高，钨合金的抗拉强度从微波烧结态的 920 MPa 提高到真空热处理态的 988 MPa，提高了 7.4%；而延伸率从 9.7% 提高到 18.6%，提高了 91.8%，此外钨合金的相对密度和硬度也有一定程度的提高。抗拉强度和延伸率的提高与合金断口分析相符，也跟真空热处理消除了合金氢脆有关^[11-15]。氢原子因其半径小，本身具有很强的扩散能力，在高温烧结时，极易扩散到合金组织中，此外微波场的作用也将促进氢在合金中的扩散，由于氢脆的原因，合金力学性能较低，而真空热处理有效地降低了合金中的氢含量^[14]，改善了粘结相与钨晶粒的界面结合，消除了氢脆的影响，极大地提高了钨基合金的抗拉强度和延伸率。

2.3 真空热处理对钨晶粒连接度的影响

钨晶粒的连接度是用来度量合金中 W-W 截面数量多少的性能参数，实际测量中一般采用下面的公式对连接度进行测量^[16]：

表 2 微波烧结钨合金真空热处理前后合金的性能
Table 2 Properties of tungsten-based alloy before and after VHT

Sample	Relative density/%	Tensile strength/MPa	Hardness, HRC	Elongation /%
Before VHT	98.3	920	30.5	9.7
After VHT	99.2	988	33.8	18.6

$$C_w = \frac{2N_{w-w}}{2N_{w-w} + N_{w-m}} \quad (1)$$

式(1)中, N_{w-w} 为单位长度上钨晶粒与钨晶粒之间的接触数目, N_{w-m} 为单位长度上钨晶粒与粘结相之间的接触数目。用金相显微镜观察合金显微组织, 可对钨晶粒的连接度进行测算。图 3 为微波烧结钨合金经真空热处理前后的金相显微组织, 对图 3a 和 3b 中对角黑线上的 N_{w-w} 和 N_{w-m} 进行统计, 将数值代入公式(1), 可得微波烧结钨合金的晶粒连接度为 0.64, 而经真空热处理后晶粒的连接度为 0.53, 这说明真空热处理改善了微波烧结合金的组织分布, 降低了钨晶粒的连接度。

这是因为微波烧结冷却过程是一个类似于半淬火的过程^[17], 高温时的合金组织由于冷却速度较快, 从而在室温时得以保存, 钨晶粒之间的接触较为紧密, 造成钨晶粒的连接度较大。而在真空热处理的过程中, 钨晶粒边缘等能量高的部位与粘结相相互扩散, 从而相对“拉大”了钨晶粒之间的距离, 改变了钨晶粒之间较为紧密的接触方式, 同时粘结相由于扩散的作用也分布地更加均匀(图 1b), 致使钨晶粒的连接度降低, 形成了类似于图 4 的理想钨基合金的显微组织^[18]——合金中粘结相与钨晶粒均匀分布, 合金的协调变形能力提高, 最终合金的整体力学性能得以提高。

2.4 真空热处理对粘结相中钨元素含量的影响

对 1550 °C 微波烧结 30 min 经真空热处理前后的合金进行 SEM 的 EDAX 能谱分析(图 5), 检测钨合金粘结相中各种元素的含量列于表 3。可以看出, 与真空热处理后合金相比, 1550 °C 微波烧结钨合金粘结相中 W 含量较高。这表明 1550 °C 微波烧结过程中, 微波场的作用促使元素之间的扩散加剧, 降低了 W 原子的扩散能垒, 形成了过饱和 γ' -(Ni,Fe,W)相。而这些过饱和相的存在导致合金中出现脆性断裂的机会增大, 降低了粘结相的协调变形能力, 合金的延伸率较低^[19,20]。经真空热处理后, 钨元素在粘结相中的含量相对降低, 各种原子充分扩散直到相对平衡, 这时 W 含量较高的非平衡态过饱和 γ' -(Ni,Fe,W)相也大部分

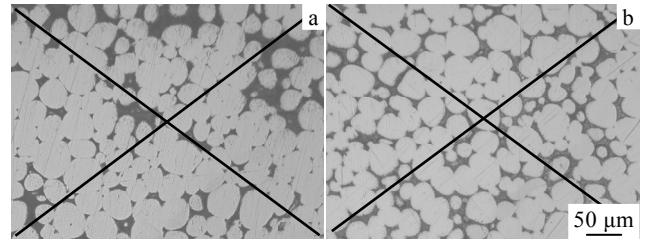


图 3 微波烧结钨合金真空热处理前后显微组织
Fig.3 Microstructures of tungsten-based alloy by microwave sintering before (a) and after VHT (b)

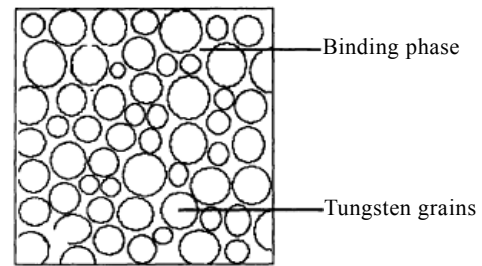


图 4 理想的钨基合金显微组织^[18]
Fig.4 Ideal microstructure of tungsten-based alloy^[18]

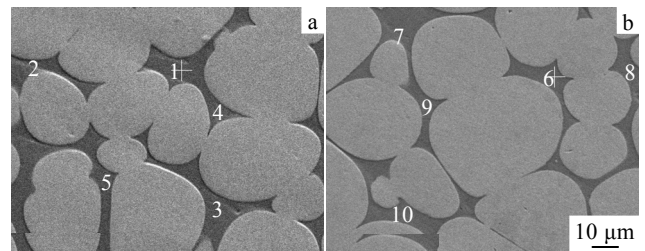


图 5 微波烧结钨合金经真空热处理前后试样的 EDAX 位置
Fig.5 EDAX position of tungsten-based alloy by microwave sintering before (a) and after VHT (b)

完成了向 W 含量较低的平衡态 γ -(Ni,Fe,W)的转变, 粘结相的协调变形能力提高, 所以图 2b 中粘结相的延性撕裂明显增多, 钨合金的抗拉强度和延伸率明显增强。

表 3 图 5 中微波烧结钨合金真空热处理前后试样各点元素含量

Table 3 Content of each element of tungsten-based alloy before and after VHT in Fig.5 (ω/%)										
Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
W	26.14	25.52	25.07	25.21	26.63	24.32	23.15	25.40	24.93	22.66
Ni	52.07	52.72	53.33	52.65	52.41	53.76	54.37	52.45	53.22	54.80
Fe	21.78	21.76	21.60	22.14	20.95	21.92	22.47	22.15	21.84	22.54

3 结 论

1) 真空热处理后, 微波烧结钨合金的抗拉强度和

延伸率显著提高, 抗拉强度和延伸率分别提高了 7.4% 和 91.8%。

2) 真空热处理后, 钨合金的显微组织得到明显改

善, 钨合金断口中钨晶粒的穿晶解理断裂和粘结相的延性撕裂显著增多。

3) 真空热处理后, 钨晶粒的连接度由 0.64 降至 0.53, 粘结相中钨含量有所降低。

参考文献 References

- [1] Ma Jinlong(马金龙), Tong Xuefeng(童学锋), Peng Hu(彭虎). *New Material Industry(新材料产业)*[J], 2001, 11(6): 30
- [2] Prabhu G, Chakraborty Amitava, Sarma Bijoy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009, 27(3): 545
- [3] Zhu Sumin, Fahrenholtz William G, Hilmas Gregory E *et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2008, 39(3): 449
- [4] Peng Yuandong(彭元东), Zhang Zhaohui(张兆辉), Wu Bin(吴彬) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2007, 12(3): 156
- [5] Li Zude(李祖德), Li Songlin(李松林), Zhao Muyue(赵慕岳). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2006, 11(6): 315
- [6] Fan Jinglian(范景莲), Huang Boyun(黄伯云), Liu Jun(刘军) *et al. Power Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 2002, 14(1): 29
- [7] Yang Jin(杨锦), Liu Ying(刘颖), Gao Shengji(高升吉) *et al. China Ceramic Industry(中国陶瓷工业)*[J], 2004, 11(5): 30
- [8] Roy R, Agrawal D, Cheng J *et al. Nature*[J], 1999, 399: 668
- [9] Zhou Chengshang, Yi Jianhong, Luo Shudong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 482(1-2): L6
- [10] Upadhyaya A, Tiwari S K, Mishra P. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(1): 5
- [11] 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): 39
- [12] Yoon H K, Lee S H, Kang S L *et al. Journal of Materials Science*[J], 1983, 18(5): 1374
- [13] Zhen Zhenxian(甄振先), Yao Heng(姚衡), Zhu Guisen(朱桂森) *et al. Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)*[J], 1984, 4: 11
- [14] Ge Rongde(葛荣德), Wang Panxin(王鑫新), Lai Heyi(赖和怡). *Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 1996, 3: 5
- [15] Zhou Guoan(周国安), Lin Guobiao(林国标), Lai Heyi(赖和怡) *et al. Heat Treatment of Metals(金属热处理)*[J], 1995, 5: 13
- [16] German R M. *Liquid Phase Sintering*[M]. New York: Plenum, 1985: 31
- [17] Peng Yuandong(彭元东), Yi Jianhong(易健宏), Guo Yingli(郭颖利) *et al. J Cent South Univ (Science and Technology)(中南大学学报自然科学版)*[J], 2008, 39(4): 723
- [18] Tang Xinwen(唐新文). *Study on the Elongation of W-Ni-Fe Heavy Tungsten Alloys(W-Ni-Fe 高密度合金的延伸率研究)*[D]. Changsha: Central South University, 2003: 35
- [19] Fan Jinglian(范景莲), Wang Denglong(汪登龙), Cao Jianhu(曹建虎). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2005, 15(2): 217
- [20] Ma Yunzhu(马运柱), Huang Boyun(黄伯云), Fan Jinglian(范景莲) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2004, 14(8): 1382

Effects of Vacuum Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of 93W-Ni-Fe Alloy by Microwave Sintering

Ma Yunzhu, Zhang Jiajia, Liu Wensheng, He Liuqing, Cai Qingshan

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Effects of vacuum heat treatment on microstructure and mechanical properties of extruded rods of 93W-Ni-Fe alloy sintered by microwave were studied. Fracture morphology and microstructure were observed by SEM and optical microscope, respectively. Quantitative analysis of each element of the samples before and after vacuum heat treatment was performed by energy spectrum analyzer. Relative density, tensile strength, elongation and hardness of samples were measured. The results show that the mechanical properties of the tungsten-based alloy are increased after vacuum heat treatment. Tensile strength and elongation are improved markedly, which are increased from 920 MPa to 988 MPa and from 9.7% to 18.6%, respectively. After vacuum heat treatment connectivity of tungsten grains is reduced, and transgranular cleavage fracture of tungsten grains and ductile tearing of binding phase are increased evidently. The content of tungsten element in binding phase is obviously reduced after vacuum heat treatment.

Key words: 93W-Ni-Fe alloy; extruded rods; vacuum heat treatment

Corresponding author: Ma Yunzhu, Postdoctoral, Associate Professor, State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-88877825, E-mail: zhuzipm@mail.csu.edu.cn