

高压扭转对难熔金属粉末组织致密及强化的影响

田野, 李萍, 马俊林, 薛克敏, 林泉

(合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用高压扭转法在 350℃ 下将纯钼粉末直接制备成致密体材料。用金相显微镜、显微维氏硬度计、扫描电镜和 X 射线衍射仪分析高压扭转过程中粉末颗粒孔隙闭合及性能强化规律。结果表明: 高压扭转后钼颗粒粉末在剪切力作用下通过移动和变形相互啮合联结, 颗粒间大块链状孔隙逐渐缩小、闭合, 此时颗粒间界面结合较好; 高压扭转前后材料内部亚晶尺寸由 59.8 nm 细化到 46.9 nm, 微观应变由 1.04×10^{-4} 增大到 1.12×10^{-3} ; 晶粒细化和微观应变增大引起的晶格缺陷会促进晶粒内部位错增殖、缠结来强化基体。

关键词: Mo 粉末; 高压扭转; 致密联结; 微观应变; 细晶强化; 位错密度

中图分类号: TG146.4+12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-2987-06

钼的晶体结构为体心立方, 其熔点高达 2620 ℃, 是一种典型的高熔点稀有金属。钼及其合金具有强度高、硬度大, 导电导热性好以及耐磨性和抗蚀性优良等一系列优点^[1-3], 在化工、冶金、航空航天、国防军工和医疗诊断等方面有着广泛的应用前景^[2,4]。传统方法(如粉末冶金)制备的钼坯孔隙和杂质较多, 往往存在氧化、晶粒粗大、室温韧性差等问题, 常需要二次加工来增大压力和变形量改善材料性能以适应用户需求^[5,6]。

高压扭转(high-pressure torsion, HPT)作为大塑性变形中最典型的一种, 最早由哈佛大学 Bridgman 教授于 1943 年提出^[7], 其工艺原理如图 1 所示。材料在三向压应力作用下产生剧烈的剪切变形, 不仅可以有效细化基体晶粒, 改善组织分布, 而且可以大幅度闭合粉体材料内部孔隙, 提高材料致密度和强度^[8]。目前, 利用高压扭转法已成功将多种面心立方粉体材料制备成致密体材料, 如: 纯铜、纯铝、纯镍^[8-10]。中外关于体心立方钨、钼等难熔金属高压扭转晶粒细化和性能改进方面, 对钨、钼粉末关于组织致密强化方面的研究较少^[3,5,11]。

本实验采用高压扭转法在 350 ℃ 下将纯钼粉末直接制备成致密体材料, 研究高压扭转过程中粉末颗粒孔隙闭合演变规律, 在实验结果的基础上总结分析高压扭转对纯钼粉末组织致密强化机理。

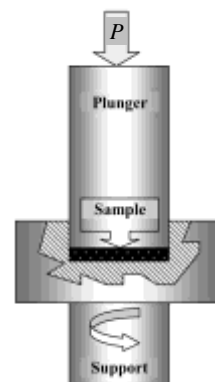


图 1 高压扭转工艺原理示意图

Fig.1 Schematic illustration of HPT processing

1 实验

实验选用平均颗粒尺寸 $< 5 \mu\text{m}$ 的工业钼粉(纯度 99.9% 以上)作为初始材料。钼粉末颗粒表面形貌如图 2 所示。松散状态下颗粒主要以链状团聚形式存在, 这可能是还原制粉过程中小颗粒黏结造成的。此时钼粉颗粒大小均匀, 单个颗粒形状接近球形, 呈规则的空间多面体形。这种颗粒形貌的钼粉相比片状和絮状钼粉, 在外界压力作用下, 粉末压制时产生的搭桥效应更容易被破坏, 颗粒间孔隙更容易被填充, 更易获得致密度较高的钼坯。

收稿日期: 2016-10-13

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(2013JYXR0657)

作者简介: 田野, 男, 1991 年生, 硕士生, 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: clcx2009ty@163.com

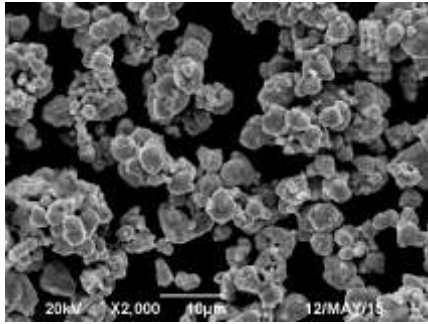


图 2 纯钼粉末颗粒的 SEM 形貌

Fig.2 SEM micrograph of pure molybdenum particles

实验前室温下,利用灌粉机直接将纯钼粉末压入内径 10 mm 外径 20 mm 高为 3 mm 的 304 不锈钢包套中,通过预压粉末确保初始粉体材料相对密度约为 65%。将预压坯放置在型腔内,上下压砧合模后对其进行加热,待温度达到 350 °C 时,上压砧下行直到压力表达达到设定值时,下压砧开始旋转。实验过程中扭转角速度约为 0.67 r/min,压力为 1.5 GPa,扭转圈数为 15 turns,扭转后获得的钼坯尺寸约为 $\Phi 14$ mm \times 1 mm。

通过线切割切取中心 $\Phi 10$ mm 的圆片作为压扭后的试样,扭转面经打磨和抛光后利用 4XB-TV 倒置显微镜、JSM6490/LV 扫描电镜、MH-3 型显微维氏硬度计和 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪进行组织、形貌观察和性能测试,最后利用排水法对其密度进行测量,分析高压扭转对纯钼粉末致密强化效果。

2 结果与讨论

2.1 钼坯致密及孔隙演变规律

图 3、图 4 分别为不同阶段钼坯中心扫描电镜形貌及相对密度和显微硬度分布曲线。与图 2 对比知,粉末松散堆积时颗粒间孔隙呈大块链状,孔隙大且多,钼粉

内部仅依靠小颗粒间黏结作用维持,基本无强度;机器预压后颗粒形状由初始规则多面体变成扁长块状,部分较大颗粒在压力超过其强度极限后发生脆性断裂,脆性断裂的颗粒多呈细小球状填充在孔隙中,钼坯内部孔隙明显缩小;350 °C 下,将预压钼坯加压到 1.5 GPa,由高压造成断裂的球状小颗粒通过移动和变形与其它块状颗粒相互楔住和勾连啮合在一起,颗粒间大块链状孔隙在颗粒塑性压缩变形过程中逐渐缩小、闭合成细长条状,钼坯相对密度和显微硬度分别从 64.89% 和 1534 MPa 提高到 74.27% 和 2137 MPa,相对密度提高仅 10% 左右是因为粉末压制中压力超过 1 GPa 后,粉末压坯已发生较大尺寸的变形,粉末颗粒加工硬化也越发明显,继续单纯增大压力无法进一步提高压坯密度^[12];保持压力、温度不变,扭转 15 圈后的钼坯内部颗粒孔隙已基本全部闭合,整个钼坯仅存在极少数的扁平状微孔隙,钼坯相对密度可达 96.45%,接近全致密,颗粒间除了机械啮合、焊合作用外还存在粉末原子扩散联结产生的界面结合力,钼坯显微硬度可达 3558 MPa。

2.2 显微组织性能分析

图 5 所示为试样不同扭转半径处的金相组织。由图知,中心处基体晶粒大小不一,近似呈等轴状,无明显扭转变形特征,部分较大晶粒附近存在少量密排链状孔隙和小晶粒聚集形成的团簇集团,这与文献[13]结果一致。分析认为,这可能是高压扭转中发生了动态再结晶造成的。随着扭转半径增大,等轴状晶粒逐渐沿着扭转方向拉长变形呈细长状,当扭转半径增大到 5 mm 时,晶粒已基本完全变形,晶界模糊不清,基体组织中存在明显的纤维状组织。此时中心处存在的链状孔隙已基本消失,仅留有少量扁平状微孔隙。这是由于中心 ($r=0$ mm) 剪切变形量为零,钼坯处于单向压制状态,链状孔隙不易被压缩闭合,扭转半径增大,剪切作用增强,变形量增加,有利于颗粒流动,链状孔隙易被剪切分割后缩小闭合。

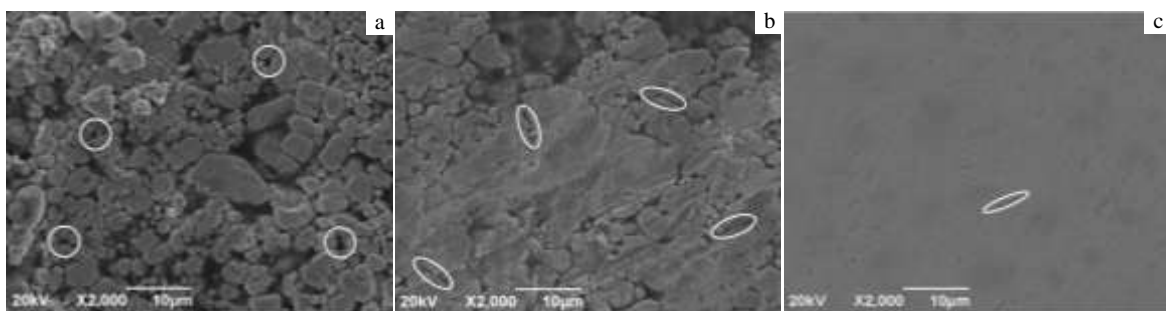


图 3 不同阶段钼坯的 SEM 形貌

Fig.3 SEM micrographs of molybdenum billet at different stages: (a) machine preloading, (b) suppression under 1.5 GPa, and (c) high-pressure torsion under 1.5 GPa and 15 turns

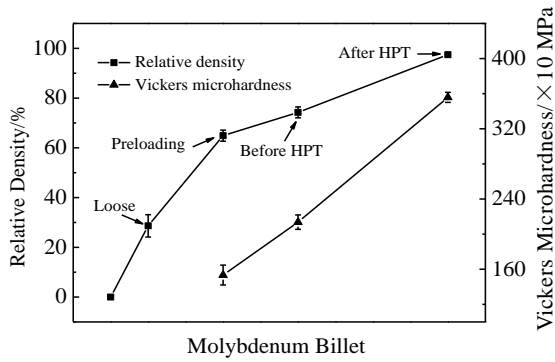


图 4 不同阶段钼坯的相对密度和显微硬度

Fig.4 Relative density and microhardness of molybdenum billet at different stages

图 6 为温度 350 °C、压力 1.5 GPa 下高压扭转前后钼坯表面显微硬度分布曲线。由图知，经高压扭转作用后钼坯整体显微硬度由 2100 MPa 提高到 4900 MPa，钼坯硬度提高 1.3 倍。高压扭转前后钼坯硬度分布都不均匀，中心存在一低硬度区，随着扭转半径的增大先增大后减小。压扭前钼坯硬度沿径向不均主要是由于粉末颗粒间变形摩擦作用引起的中心到边缘逐渐增加的压力造成的^[14]，此时边缘处硬度略有下降是因为钼粉压缩变形中会对包套产生一个径向胀模力，而钼粉硬度要高于 304 不锈钢包套，部分钼粉会压入包套中造成边缘钼粉不足，硬度下降。图 7 为压扭钼坯相对密度和理论等效应变分布图，压扭后钼坯硬度沿径向不均是因为半径越大，剪切变形力和等效应变越大^[9,11]，剪切变形力增加有利于颗粒流动、孔

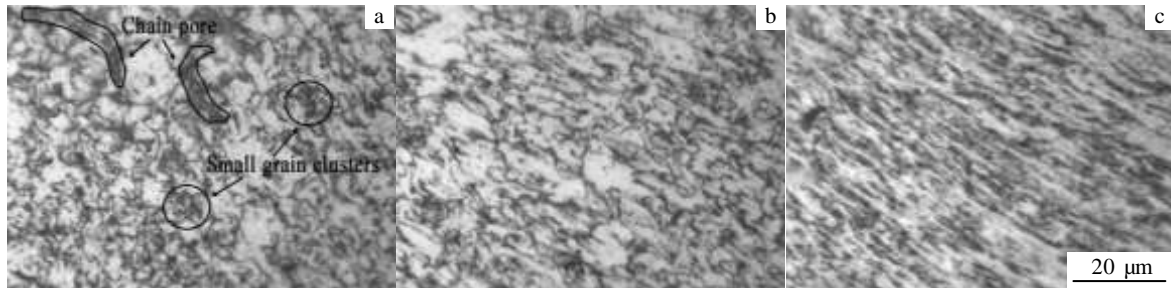


图 5 试样不同扭转半径处金相组织

Fig.5 Microstructures of samples at different distances from center: (a) center, (b) r=2 mm, and (c) r=5 mm

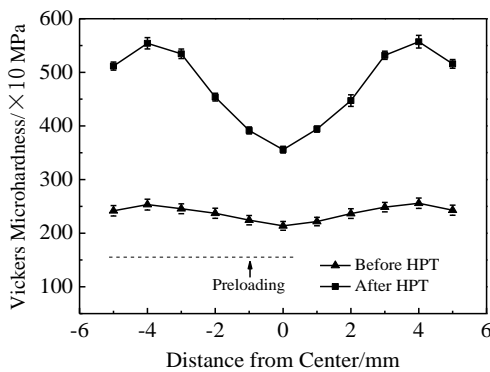


图 6 试样不同扭转半径处显微硬度

Fig.6 Microhardness of samples at different distances from center

开裂，钼坯径向不受约束，材料不再受三向压应力作用，有效剪切作用减弱造成的。

图 7 中，理想情况下 HPT 过程中剪切应变^[9,11]为：

$$\gamma = \frac{2\pi Nr}{H} \tag{1}$$

等效应变为：

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \left[\left(1 + \frac{\gamma^2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{\gamma}{2} \right] \tag{2}$$

式中^[9,11]：γ为剪切应变、ε为等效应变，r为扭转半径，N为扭转圈数，H为试样厚度。

2.3 高压扭转强化机理分析

图 8 所示为不同变形参数下钼的 XRD 图谱。由图知，高压扭转前后钼基体均以 α-Mo 为主，4 个 X 射线特征峰对应的晶面指数分别为 (110)、(200)、(211) 和 (220)，其中 (110) 衍射峰强度要明显高于其它衍射峰，这是因为钼作为典型的体心立方结构，其塑性变形主要以滑移为主，(110) 晶面作为其滑移面 {110} 的一种，原子排列最密，原子间结合力最强，但面与面间距离最大，密排面间原子结合力最弱，滑

隙缩小、焊合，提高钼坯相对密度，等效应变增加有利于提高颗粒间机械啮合和扩散联结强度。压扭后钼坯边缘相对密度和硬度略有下降是由于边缘材料位于高压扭转压砧与包套间隙影响区，扭转后期包套剪切

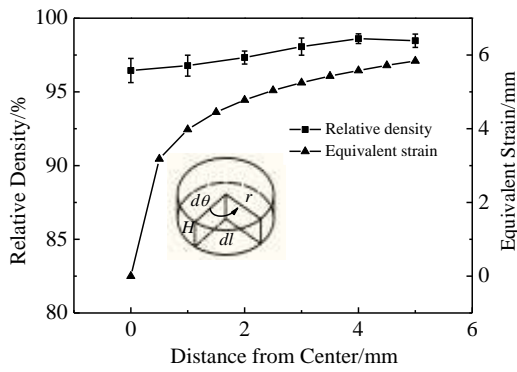


图 7 试样不同扭转半径处相对密度和等效应变

Fig.7 Relative density and equivalent strain of samples at different distances from center

移阻力最小。设 (110) 晶面衍射峰强度值为 100%，压扭后 (200)、(211) 和 (220) 晶面衍射峰相对强度分别为 13.7%、15.5% 和 5.1%，较压扭前均有所下降。这是因为变形量一定时，晶体开始发生滑移变形，此时滑移阻力较小的 (110) 晶面优先变形，其它晶面要滑移变形或孪生变形（孪生面 {112} 包括 (211) 晶面）只有在主滑移面变形达到一定程度后才会发生，表现为 (110) 晶面特征峰强度增大，其它晶面特征峰相对强度降低。

除衍射峰强度外对比图 8 衍射峰形状知，高压扭转后试样的 4 个衍射峰均存在不同程度的宽化。根据 X 射线衍射理论知，除去仪器本身线形宽干扰外，造成衍射峰宽化的主要原因是材料内部晶粒细化和微观应变造成的位错密度增加^[15]。图 9 是考虑材料内部亚晶尺寸和微观应变变化，对 XRD 图谱进行半峰宽补偿和衍射角校正去除后利用柯西-高斯加权等式^[16]计算拟合结果。由图知，各变形参数下线性拟合效果均较好，高压扭转前材料内部亚晶尺寸较大，微观应变较小，高压扭转后材料内部微观应变略有增加但亚晶尺寸细化明显，由 59.8 nm 细化到 46.9 nm，细化程度达 21.6%，说明高压扭转变形过程能够对其亚晶组织进行细化，实现亚晶对组织的细晶强化作用。

假设材料内部无微观应变，衍射峰宽化仅由晶粒细化引起，此时：

$$(\Delta 2\theta)^s = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (3)$$

假设材料内部结晶完整，衍射峰宽化仅由微观应变引起，此时：

$$(\Delta 2\theta)^D = 4e \cdot \tan \theta \quad (4)$$

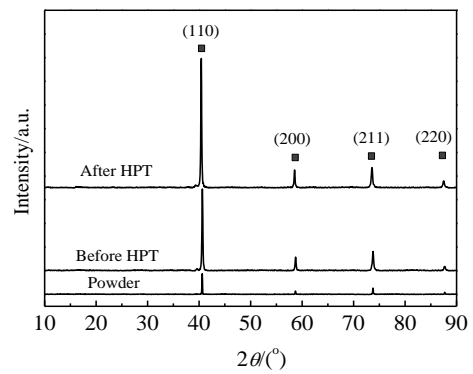


图 8 不同变形参数下钼的 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of Mo under different deformation parameters

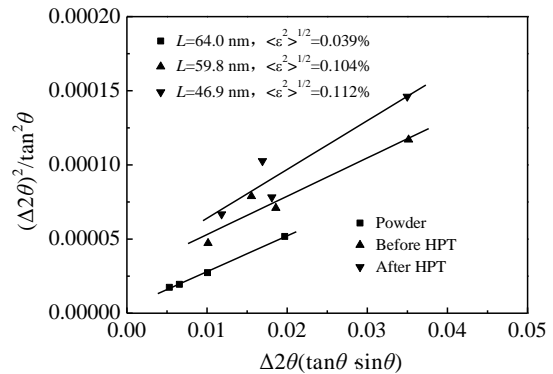


图 9 变形组织内部亚晶尺寸和微观应变

Fig.9 Subgrain size and microstrain in deformed samples

同时考虑晶粒细化和微观应变，此时：

$$\frac{(\Delta 2\theta)^2}{(\tan \theta)^2} = \frac{\lambda}{L} \left(\frac{\Delta 2\theta}{\tan \theta \cdot \sin \theta} \right) + 16e^2 \quad (5)$$

位错密度与材料内部亚晶尺寸和微观应变存在：

$$\rho = \frac{2\sqrt{3} \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}}{|\vec{b}|L} \quad (6)$$

式中^[16,17]： $(\Delta 2\theta)^s$ 为晶粒细化引起的衍射峰积分宽度， $(\Delta 2\theta)^D$ 为微观应变引起的衍射峰积分宽度， K 为谢乐常数， λ 为 Cu 靶 $K\alpha$ 的 X 射线波长， L 为亚晶尺寸， $(\Delta 2\theta)$ 为衍射峰积分宽度， 2θ 为衍射峰衍射角， e 为晶格畸变量，其值为微观应变 $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ 的 1.25 倍， ρ 为位错密度， $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ 为微观应变变量， $|\vec{b}|$ 为柏氏矢量，bcc 结构的钼 $|\vec{b}| = \sqrt{3}a/2$ ， a 为晶格常数， L 为亚晶尺寸。

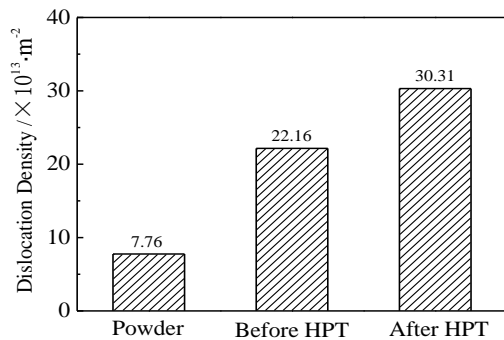


图 10 变形组织内部位错密度

Fig.10 Dislocation density in deformed samples

图 10 为根据亚晶尺寸和微观应变估算得到的材料内部位错密度分布图^[17]。由图知, 初始松装粉末内部晶粒尺寸较大, 微观应变和位错密度较小, 此时粉末颗粒间多为弹性接触, 变形量较小; 将粉末在 350 °C、1.5 GPa 下压制后进行高压扭转, 材料内部位错密度提高显著, 由 $7.76 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ 增加到 $3.031 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, 高压扭转前位错密度增加主要是由压制变形引起晶格中部分原子偏离其平衡位置形成的微观应变造成的; 高压扭转后位错密度增加主要是材料内部晶粒在切应力作用下剪切细化引起的晶格畸变造成的。

高压扭转前粉末颗粒间孔隙大且多, 颗粒间黏结强度较低, 高压扭转后颗粒间大块链状孔隙随颗粒移动和变形逐渐缩小和闭合, 颗粒间通过机械啮合和原子间扩散联结致密, 强度明显提高; 粉末颗粒致密联结后, 由高压扭转提供的高静水压力和大剪切变形会增加材料变形量和有效剪切应变积累量, 会显著细化材料内部晶粒及其亚晶结构, 使得单位体积内晶界面积增多, 造成晶粒内部微观应变和晶格畸变增大; 这些由晶粒细化和微观应变引起的晶格缺陷会促进晶粒内部位错增殖、缠结, 阻碍位错运动, 进一步提高基体强度。

3 结 论

1) 采用高压扭转法可将纯钨粉末在 350 °C 远低于其烧结温度条件下直接制备成致密体材料, 获得的钨坯相对密度在 96% 以上。

2) 高压扭转中由高压造成断裂的球状小颗粒在剪切力作用下通过移动和变形与其它块状颗粒相互楔住和勾连啮合在一起, 颗粒间大块链状孔隙逐渐缩小和闭合, 钨坯基本接近完全致密。

3) 高压扭转后钨坯相对密度和显微硬度沿半径方向分布不均, 随扭转半径的增大先增大后减小。

4) 高压扭转后基体组织在剪切力作用下主要沿 (110) 晶面发生滑移变形, 材料内部亚晶尺寸由 59.8 nm 细化到 46.9 nm, 微观应变由 1.04×10^{-4} 增大到 1.12×10^{-3} ; 由晶粒细化和微观应变增大引起的晶格缺陷会促进晶粒内部位错增殖、缠结来强化基体。

参考文献 References

- [1] Wang Ning(王 宁), Li Jian(李 健). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 24
- [2] 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
- [3] Xie Hanfang(谢汉芳), Li Fuguo(李付国), Wang Yufeng(王玉凤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 669
- [4] Feng Pengfa(冯鹏发), Dang Xiaoming(党晓明), Hu Lin(胡林) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2015, 39(1): 46
- [5] Seungwon L, Kaveh E, Zenji H. *Materials Transactions*[J], 2010, 51(6): 1072
- [6] Lin Xiaoqin(林小芹), He Yuehui(贺跃辉), Wang Zhengwei(王政伟) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2003, 8(2): 128
- [7] Zhilyaev A P, Langdon T G. *Progress in Materials Science*[J], 2008, 53(6): 893
- [8] 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): 401
- [9] Zhilyaev A P, Nurislamova G V, Kim B K *et al. Acta Materialia*[J], 2003, 51: 753
- [10] Cheng X, Zenji H, Terence G L. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 203
- [11] Kecskes L J, Cho K C, Dowding R J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 467: 33
- [12] Lapovok R, Tomus D, Bettles C. *Scripta Materialia*[J], 2008, 58: 898
- [13] Gao Xing(高 星). *Investigation on Pure Tungsten by Severe Plastic Deformation*(纯钨的剧烈塑性变形研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008
- [14] Kondo M. *Metal Powder Report*[J], 2007, 54(7): 506
- [15] Zhao Jie(赵 杰), Xu Haifeng(徐海峰), Shi Jie(时 捷) *et al. Iron and Steel*(钢铁)[J], 2012, 47(8): 57
- [16] Zhang Z, Zhou F, Lavernia E J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2003, 34A: 1349
- [17] Mathaudhu S N, Hartwig K T, Kecskes L J. *Materials*

Science and Engineering A[J], 2009, 503(1-2): 28

Effects of High-Pressure Torsion on Dense Compact and Strengthening of Refractory Powder

Tian Ye, Li Ping, Ma Junlin, Xue Kemin, Lin Quan

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Pure molybdenum powder was directly compacted into the dense body material by high-pressure torsion (HPT) at 350 °C. The effects of HPT on pore closure and performance strengthening of the powder particle were investigated by optical telescope, microhardness-testing device, scanning electronic telescope and X-ray diffractometer. The results indicate that the molybdenum powder mechanical mesh each other by particles movement and deformation under shear force; at this time the interface bonding performance is better, the large chain pores in particles are welded effectively after high-pressure torsion. In the HPT process the subgrain size decreases from 59.8 nm to 46.9 nm, the micro strain increases from 1.04×10^{-4} to 1.12×10^{-3} . The lattice defects caused by grain refinement and micro strain can promote dislocation multiplication and tangling to strengthen the matrix.

Key words: Mo powder; high-pressure torsion; dense compact; micro strain; grain strengthening; dislocation density

Corresponding author: Li Ping, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62901368, E-mail: li-ping@hfut.edu.cn