

低 W-W 连接度 65W-25Cu-10Ni 合金的制备及其准静态力学性能

赵紫盈, 刘金旭, 张鸿雁, 郭文启, 李树奎

(北京理工大学, 北京 100081)

摘要: 利用 W 颗粒表面化学镀 Ni 结合 SPS 的方法, 制备了低 W-W 连接度 65W-25Cu-10Ni 合金, 并开展了其准静态力学性能研究。结果表明, 制得的 Ni 包 W 复合粉中, Ni 包覆层分布均匀且与 W 结合良好; 以 Ni 包 W 复合粉和 Cu 粉为原料制备的 65W-25Cu-10Ni 合金的组织均匀且致密。在准静态压缩加载条件下, 与 65W-35Cu 合金相比, 65W-25Cu-10Ni 合金的强度及塑性均大幅度提高; 在准静态拉伸加载条件下, 与 65W-35Cu 合金相比, 65W-25Cu-10Ni 合金的强度较高, 塑性没有明显提高。机理分析表明, 与 65W-35Cu 合金相比, 65W-25Cu-10Ni 合金中 W-W 连接度较低, 粘结相由 Cu 相转变为 $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$ 固溶体, 且 W 与粘结相之间形成了冶金结合, 以上 3 个因素共同导致 65W-25Cu-10Ni 合金强度的提高; 此外, W-W 连接度的降低以及 W-粘结相界面结合强度的提高是 65W-25Cu-10Ni 合金在准静态压缩加载条件下塑性提高的原因。

关键词: 65W-25Cu-10Ni 合金; 准静态力学性能; 化学镀 Ni; SPS; W-W 连接度

中图分类号: TG146.4[†]11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0182-05

W-Cu 合金是由高强度、高硬度的 W 和具有良好塑性变形能力的 Cu 组成的互不相溶的两相合金, 具有高硬度和良好的耐高温、耐腐蚀性能, 以及良好的导电性、导热性和低热膨胀系数等特点^[1], 在电器工业领域 (电极材料) 及航空航天领域 (耐高温材料) 得到了广泛的应用^[1], 同时由于其具有高密度及高声速等特性, W-Cu 合金在战斗部材料领域展现出了良好的应用前景^[1,2]。

在战斗部材料领域的应用中, W-Cu 合金仍存在一些问题, 如强度不够高以及塑性较差。为了改善 W-Cu 合金的力学性能, 研究人员开展了多方面的研究, 如细化 W 晶粒^[3]、改善烧结方法^[4,5]、添加合金元素^[6]以及调节 W 颗粒粒度配比^[7]等。这些研究工作在一定程度上改善了合金的组织均匀性、提高了合金致密度、改善了 W 与 Cu 的润湿性, 但均未使合金的强度及塑性得到大幅度提高。

作者在前期研究中通过分析 W-Cu 合金的破坏机制, 揭示了限制其强度和塑性大幅度提高的因素, 并对这些限制因素进行改善: W-Cu 合金的断裂模式有 4 种, 即 Cu 相的撕裂、W 颗粒解理断裂、W-Cu 界面分离以及 W-W 界面分离^[8]。其中, 由于 W-W 界面结合

最差^[9], 同时, W-Cu (粘结相) 之间没有冶金结合, 界面结合也较差, 两种界面在加载过程中都容易分离, 并导致微裂纹的形成与扩展, 造成合金强度及塑性的降低。另外, W-Cu 合金作为典型的两相材料, 其强度值取决于较软的 Cu 相。因此, Cu 相强度低的特点在一定程度上限制了 W-Cu 合金强度的提高。综合分析, 只有减少 W-W 界面的比例、促进 W-粘结相界面的冶金结合并提高粘结相的强度, 才能大幅度提高 W-Cu 合金的强度及塑性。K. Zangeneh-Madar 等人^[10,11]利用 W 颗粒表面化学镀 Ni 结合熔渗法制备了低 W-W 连接度 W-Cu-Ni 合金, 结果表明, W-W 连接度的降低使合金的强度及塑性得到了提高。但由于未解决界面结合强度及粘结相强度低的问题, 提高的幅度较小。本研究采用 W 颗粒表面化学镀 Ni 结合 SPS 的方法制备低 W-W 连接度 W-Cu-Ni 合金, 并使 W-粘结相之间形成冶金结合, 同时利用 Ni 与 Cu 之间的固溶强化作用提高粘结相的强度。一方面, 通过降低 W-W 连接度来改善合金的塑性, 另一方面, 通过提高 W-粘结相界面结合强度及粘结相自身的强度来提高合金的强度, 进而达到大幅度提高合金力学性能的目的。

收稿日期: 2015-01-14

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51201013)

作者简介: 赵紫盈, 女, 1990 年生, 硕士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68913937-802, E-mail: 861341020@qq.com

1 实验

以粒径 3~5 μm 的 W 粉为原料，通过化学镀 Ni 的方法制备 Ni 包 W 复合粉。将其与 Cu 粉混合均匀后利用 SPS 法制备 65W-25Cu-10Ni 合金（简称 W-Cu-Ni 合金）。化学镀 Ni 所用试剂有 NiSO₄·7H₂O、NaH₂PO₂·H₂O、NH₄Cl、Na₄P₂O₇·10H₂O 及 Na₃C₆H₅O₇·2H₂O。SPS 的工艺参数为烧结温度 850 °C，保温 5 min，压力 40 MPa。利用阿基米德排水法测量 W-Cu-Ni 合金的密度，并计算相应的致密度；利用 Image-Pro Plus 软件，采用网格法^[11]计算合金的 W-W 连接度；并利用 XRD 对合金的物相进行分析。

对 W-Cu-Ni 合金分别进行准静态压缩和准静态拉伸力学性能研究，应变率均为 10⁻³ s⁻¹。将上述准静态试验后的试样与未加载的试样分别制备成金相试样，利用 SEM 观察合金的原始微观组织、压缩加载后试样的微观组织以及拉伸加载后试样的断口形貌，并对合金的破坏机理进行分析。

为了分析 W 颗粒表面化学镀 Ni 结合 SPS 法对合金力学性能的影响，将 W-Cu-Ni 合金和 65W-35Cu 合金（简称 W-Cu 合金）的力学性能及破坏机理进行对比分析。

2 结果与讨论

2.1 微观组织分析

图 1a 是将 Ni 包 W 复合粉进行镶样、磨样及抛光处理之后观察到的剖面微观组织。其中颜色较浅部分为 W，颜色较深部分为 Ni 包覆层。可以看出，Ni 包覆层分布均匀且与 W 结合良好；图 1b 是 W-Cu-Ni 合金的原始微观组织。其中颜色较浅部分为 W 相，颜色较深部分为粘结相。可以看出，合金组织均匀，没有明显的杂质和孔洞等缺陷。利用排水法测量 W-Cu-Ni 合金的密度并计算致密度。结果显示，合金的密度为 13.5 g/cm³，相应计算出的致密度为 97.8%。由此表明，利用 W 颗粒表面化学镀 Ni 结合 SPS 的方法可以制得

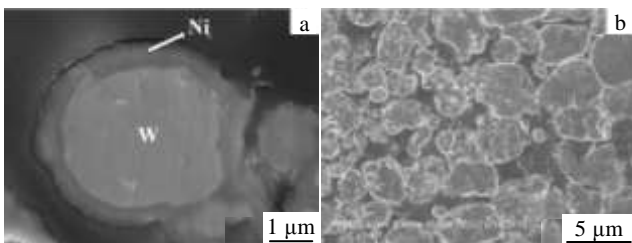


图 1 Ni 包覆 W 粉和 W-Cu-Ni 合金的微观组织

Fig.1 Microstructure of Ni coated W powder (a) and W-Cu-Ni alloy (b)

组织均匀且致密的 W-Cu-Ni 合金。

利用 Image-Pro Plus 软件，采用网格法计算 W-Cu-Ni 和 W-Cu 合金的 W-W 连接度。结果显示，W-Cu-Ni 合金的 W-W 连接度为 0.29，远低于 W-Cu 合金的 W-W 连接度 (0.51)。由此表明，利用 W 颗粒表面化学镀 Ni 结合 SPS 的方法可以有效降低合金的 W-W 连接度。

为了分析 Ni 对合金物相的影响，利用 XRD 对合金的物相进行了分析，图 2 为分析结果。如图所示，W-Cu-Ni 合金中生成了 Cu_{0.81}Ni_{0.19} 固溶体和 Ni₁₇W₃ 中间相，且只包括 W 相、Cu_{0.81}Ni_{0.19} 固溶体以及 Ni₁₇W₃ 中间相。

为了进一步分析 Cu_{0.81}Ni_{0.19} 固溶体和 Ni₁₇W₃ 中间相在合金中存在的位置，对 W-粘结相界面进行了 EDS 线扫描分析，图 3a 为 W-Cu-Ni 合金微观组织，图 3b

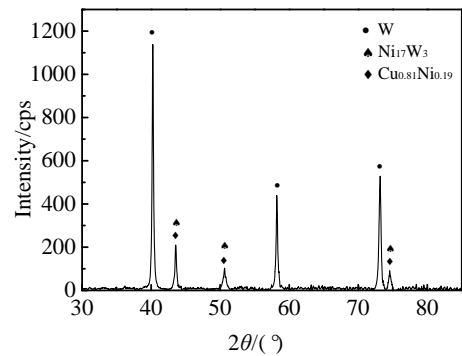


图 2 W-Cu-Ni 合金的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of W-Cu-Ni alloy

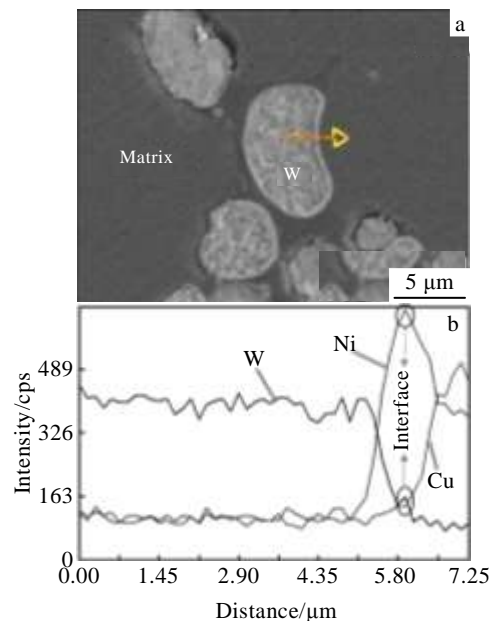


图 3 W-粘结相界面 EDS 分析结果

Fig.3 Microstructure (a) of W-Cu-Ni alloy and the EDS analysis (b) of W-matrix interfaces

为 EDS 线扫描分析结果。从图中可以看出, Ni 含量在 W-粘结相界面处达到最高; 随着与界面距离的增加, 在 W 相中, Ni 含量逐渐降低至基值; 在粘结相中, Ni 含量逐渐降低, 直至达到与 Cu 元素含量相当的水平。这一结果表明, $Cu_{0.81}Ni_{0.19}$ 固溶体分布于粘结相中, $Ni_{17}W_3$ 中间相分布于 W-粘结相界面处。综合分析, Ni 的加入使粘结相由 Cu 相转变为 $Cu_{0.81}Ni_{0.19}$ 固溶体, 同时使 W 与粘结相形成了冶金结合, 这有利于粘结相自身的强度及 W-粘结相界面结合强度的提高。

2.2 准静态力学性能分析

图 4 为准静态压缩加载条件下 W-Cu-Ni 合金与 W-Cu 合金的真应力-真应变曲线。如图所示, 在准静态压缩加载条件下, W-Cu-Ni 合金的屈服强度约为 900 MPa, 发生破坏时的真应变约为 0.6; W-Cu 合金的屈服强度约为 400 MPa, 发生破坏时的真应变约为 0.35。结果表明, 在准静态压缩加载条件下, W-Cu-Ni 合金的强度及塑性均明显高于具有相同 W 含量的 W-Cu 合金。

图 5 为准静态拉伸加载条件下 W-Cu-Ni 合金与 W-Cu 合金的真应力-真应变曲线。如图所示, 在准静态拉伸加载条件下, W-Cu-Ni 合金的抗拉强度约为 350 MPa, 断裂时真应变约为 0.006; W-Cu 合金的抗拉强度约为 300 MPa, 断裂时真应变约为 0.009。结果表明, 在准静态拉伸加载条件下, W-Cu-Ni 合金的强度高于具有相同 W 含量的 W-Cu 合金, 2 种合金的断裂应变相近。

2.3 Ni 对准静态力学性能的影响机制分析

图 6a 和 6b 分别是 W-Cu-Ni 合金和 W-Cu 合金经准静态压缩加载后的微观组织。从图中可以看出, W-Cu-Ni 合金中部分 W 颗粒被明显压扁, 但 W 与粘结相没有发生开裂; 而 W-Cu 合金中 W 颗粒几乎没有

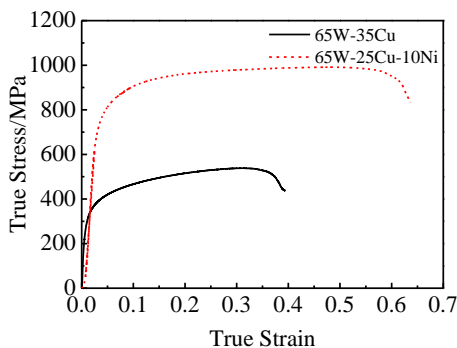


图 4 准静态压缩加载条件下 W-Cu-Ni 合金和 W-Cu 合金的真应力-真应变曲线

Fig.4 True stress-strain curves of W-Cu-Ni alloy and W-Cu alloy under quasistatic compression

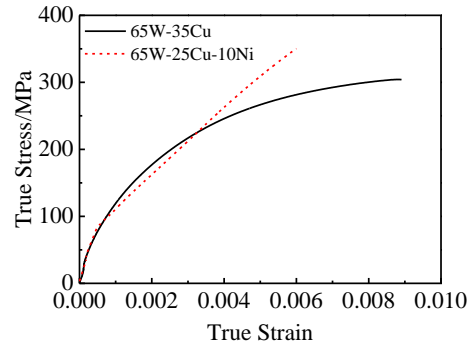


图 5 准静态拉伸加载条件下 W-Cu-Ni 合金与 W-Cu 合金的真应力-真应变曲线

Fig.5 True stress-strain curves of W-Cu-Ni alloy and W-Cu alloy under quasistatic tension

变形, 但出现了 W-W 界面分离、W-粘结相界面分离以及粘结相撕裂的现象, 并形成了明显的裂纹。由此表明, 相对于 W-Cu 合金, W-Cu-Ni 合金中 W-W 及 W-粘结相界面结合强度较高, 抑制了后续加载过程中微裂纹的形成与扩展, 有利于合金力学性能的提高。

图 7a, 7b 和 7c, 7d 分别是 W-Cu-Ni 合金和 W-Cu 合金经准静态拉伸加载后的断口形貌。如图所示, W-Cu-Ni 合金的断裂方式以粘结相的撕裂及 W-粘结相界面分离为主, 并伴随 W-W 界面分离及少量 W 颗粒解理断裂; 而 W-Cu 合金的断裂方式以粘结相撕裂及 W-W 界面分离为主, 且 W-W 界面分离量远多于 W-Cu-Ni 合金中 W-W 界面分离量。相对于 W-Cu 合金, W-Cu-Ni 合金中 W-W 界面分离量较少, W-粘结相界面分离量较多。这是因为本实验大幅度降低了 W-Cu-Ni 合金的 W-W 连接度, 减少了合金中 W-W 界面的比例, 这有利于材料强度及塑性的提高。另外, 由于只有在界面及粘结相的强度均较高时钨合金中才会形成 W 颗粒解理断裂, 因此 W-Cu-Ni 合金中 W 颗粒解理断裂的出现表明合金中界面及粘结相自身的强度均得到了显著提高。

由前文分析可知, 相对于 W-Cu 合金, W-Cu-Ni 合金中 W-W 连接度较低, 粘结相由 Cu 相转变为 $Cu_{0.81}Ni_{0.19}$ 固溶体, 提高了粘结相自身的强度, 且 W-粘结相界面形成了冶金结合, 提高了界面结合强度。结合图 6 和图 7 可知, 在准静态加载过程中, W-W 连接度的降低及界面结合强度的提高使合金中微裂纹的形成与扩展得到了抑制, 有利于合金塑性的提高; 同时, W-W 界面的减少及 W-粘结相界面结合强度的提高有利于合金强度的提高; 另外, 粘结相自身强度的提高也有利于合金强度的提高。

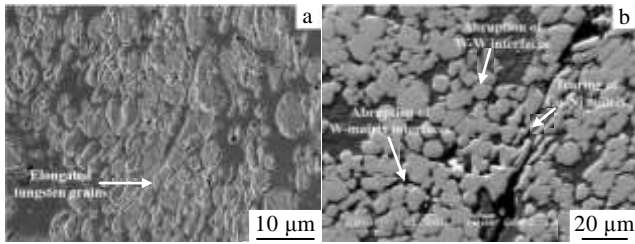


图 6 准静态压缩加载后合金的微观组织

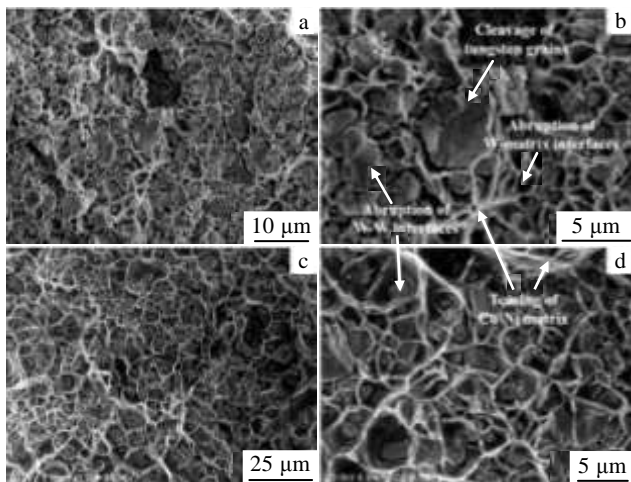
Fig.6 Microstructures of alloys under quasistatic compression:
(a) W-Cu-Ni and (b) W-Cu

图 7 准静态拉伸加载后合金的断口形貌

Fig.7 Fracture surfaces of alloys under quasistatic tension:
(a, b) W-Cu-Ni and (c, d) W-Cu

综上所述, 在准静态压缩加载条件下, W-Cu-Ni 合金中 W-W 连接度的降低、W 与粘结相之间冶金结合的形成及粘结相自身强度的提高, 促进了合金强度的提高; 同时 W-W 连接度的降低以及 W 与粘结相之间冶金结合的形成促进了合金塑性的提高。在准静态拉伸加载条件下, W-W 连接度的降低、W 与粘结相之间冶金结合的形成及粘结相自身强度的提高是 W-Cu-Ni 合金强度提高的原因。

3 结 论

1) 利用 W 颗粒表面化学镀 Ni 结合 SPS 的方法, 可以制得组织均匀、致密度高且 W-W 连接度低的 W-Cu-Ni 合金。

2) 在准静态压缩加载条件下, 相对于 65W-35Cu 合金, 65W-25Cu-10Ni 合金的屈服强度提高了约 500

MPa, 断裂应变提高了约 0.25; 在准静态拉伸加载条件下, 相对于 65W-35Cu 合金, 65W-25Cu-10Ni 合金的抗拉强度提高了约 50 MPa。

3) 相对于 65W-35Cu 合金, 65W-25Cu-10Ni 合金中 W-W 连接度显著降低, 粘结相由 Cu 相转变为 $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$ 固溶体, 且 W 与粘结相之间形成了冶金结合, 以上 3 个因素共同导致合金强度的提高; 此外, W-W 连接度的降低及 W-粘结相界面结合强度的提高使 65W-25Cu-10Ni 合金在准静态压缩加载条件下的塑性得到提高。

致 谢: 本研究得到国家自然科学基金青年基金的资助, 并在冲击环境材料技术重点实验室所提供的条件下完成, 谨致谢意。

参考文献 References

- [1] Fan Jinglian(范景莲), Peng Shigao(彭石高), Liu Tao(刘涛) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2006, 34(3): 30
- [2] Shu Dayu(舒大禹), Chen Qiang(陈强), Hu Chuankai(胡传凯) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27(S1): 339
- [3] Liu Huiming(刘辉明), Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛) et al. *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2011, 26(1): 38
- [4] Yang Lirong(杨梨容), Wei Chengfu(魏成富), Luan Daocheng(栾道成) et al. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2010(3): 35
- [5] Jia C C, Li Z G, He Y T et al. *Rare Metals*[J], 2004, 23(3): 269
- [6] Chen P G, Luo G Q, Li M J et al. *Materials & Design*[J], 2012, 36: 108
- [7] Liu Binbin(刘彬彬), Chen Jianghua(陈江华), Xie Jianxin(谢建新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 17
- [8] Guo Wenqi(郭文启), Liu Jinxu(刘金旭), Lü Cuicui(吕翠翠) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 793
- [9] Fan Jinglian(范景莲). *Tungsten Heavy Alloy and the New Preparation Technology*(钨合金及其制备新技术)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2005: 52
- [10] Zangeneh-Madar K, Amirjan M, Parvin N. *Surface and Coatings Technology*[J], 2009, 203(16): 2333
- [11] Amirjan M, Parvin N, Zangeneh-Madar K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(26): 6922

Preparation and Quasistatic Mechanical Properties of 65W-25Cu-10Ni Alloy with Low W-W Contiguity

Zhao Ziyang, Liu Jinxu, Zhang Hongyan, Guo Wenqi, Li Shukui

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: W particles were coated with Ni using an electroless plating technique, and the Ni coated W powders were mixed uniformly with copper powders. 65W-25Cu-10Ni alloy with low W-W contiguity was prepared by a SPS method using the composite powders, and the quasistatic mechanical properties were studied. The results show that after the Ni electroless plating process, Ni uniformly distributes on the surface of W particles, and the interface bonding is well. The 65W-25Cu-10Ni alloy prepared by SPS is uniform and dense in microstructure. Compared with 65W-35Cu alloy, 65W-25Cu-10Ni alloy exhibits higher strength and better ductility under quasistatic compression condition, while it presents higher strength under quasistatic tensile condition, but the ductility is not obviously improved. The analysis of the failure mechanism shows that compared with 65W-35Cu alloy, W-W contiguity evidently decreases in the 65W-25Cu-10Ni alloy, the matrix is replaced by $\text{Cu}_{0.81}\text{Ni}_{0.19}$ solid solution, and metallurgical bonding is formed between W and the matrix. All these above factors are beneficial to increase the strength of 65W-25Cu-10Ni alloy. Meanwhile, the decrease of W-W contiguity and the increase of the interfacial strength account for the ductility increase of 65W-25Cu-10Ni alloy under quasistatic compression condition.

Key words: 65W-25Cu-10Ni alloy; quasistatic mechanical properties; Ni electroless plating; SPS; W-W contiguity

Corresponding author: Liu Jinxu, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68913937-802, E-mail: liujinxu@bit.edu.cn