

# 热处理对低 W-W 连接度 W-Cu-Zn 合金静、动态力学性能的影响

刘 爽, 刘金旭, 郑玲玲, 李树奎, 王国辉

(北京理工大学, 北京 100081)

**摘 要:** 采用钨粉表面化学镀铜与 SPS 固相烧结 2 种工艺相结合的方法, 制备出具有低 W-W 连接度特征及以黄铜作为粘结相的 W-Cu-Zn 合金, 研究了热处理工艺对合金组织与性能的影响。微观分析表明所制备出的 W-Cu-Zn 合金中, 钨颗粒均匀分布在黄铜粘结相中, 粘结相为  $\alpha$  相 Cu-Zn 固溶体。热处理后钨与黄铜粘结相的两相分布没有发生变化, 但力学性能变化显著, 经 870 °C 随炉冷却热处理后, W-Cu-Zn 合金硬度 (HV) 由 1438 MPa 提高至 1723 MPa, 准静态压缩加载时抗断裂强度由 650 MPa 提高至 750 MPa, 临界失效应变由 0.18 增大至 0.26, 静态力学性能显著提高。动态压缩加载时抗断裂强度由 710 MPa 提高到 900 MPa, 临界失效应变由 0.24 提高到 0.4, 动态力学性能显著提高。机理分析表明, 热处理前 W-Cu-Zn 合金的黄铜粘结相中存在 Zn 元素分布不均的现象, 经 870 °C 随炉冷却热处理后黄铜粘结相中 Zn 元素分布的均匀性大幅度提高, 这是合金力学性能提高的原因之一; 此外, 热处理后黄铜粘结相中形成了大量细小弥散分布的  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  析出相, 起到弥散强化作用, 这是合金的强度显著提高的另一个原因。

**关键词:** 钨铜锌合金; SPS; 热处理; 微观结构; 力学性能

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)04-1043-06

W-Cu-Zn 合金是一种由钨、铜、锌 3 种元素组成的两相合金, 钨分布在铜、锌形成的黄铜粘结相中, 钨与铜、锌均不能形成固溶体, 也不能形成金属间化合物。W-Cu-Zn 合金兼具了钨和黄铜各自的优良性能, 具有高密度、高强度、低的热膨胀系数及良好的导电导热性等性能。因此在航空、航天、民用工业和兵器领域有良好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。目前, W-Cu-Zn 合金的制备方法主要有固相压力烧结和钨骨架熔渗黄铜 2 种制备方法。

Chen 等<sup>[4,5]</sup>开展了 W-Cu-Zn 合金的制备研究, 采用固相压力烧结法制备出 Zn 质量分数在 0%~20%, Cu 体积分数为 40%的 W-Cu-Zn 合金。在较低的烧结温度制备出致密度为 97.9%的 W-Cu-Zn 合金, 这说明加入 Zn 元素可以有效地降低合金的烧结温度。该方法制备出的 W-Cu-Zn 合金强度较高, 且随着 Zn 含量的增加, 材料的硬度和抗弯强度也随之增加。Fang 等<sup>[6]</sup>采用钨骨架熔渗黄铜的方法成功制备出致密度为 97.2%的 80W-14Cu-6Zn 合金。该方法制备出的 W-Cu-Zn 在动态压缩加载时, 屈服强度为 1200 MPa, 且具有穿甲“自锐化”特性, 证明了 W-Cu-Zn 合金在兵器领域具有很好的应用前景。

作者对目前国内外 W-Cu-Zn 合金的研究现状进行了充分分析, 发现目前国内外制备的 W-Cu-Zn 合金虽然具有致密高, 导电导热性能良好等优良性能, 但与 W-Cu 合金相比力学性能的改善并不明显。固相热压烧结法和熔渗法制备出的 W-Cu-Zn 合金中存在大量的 W-W 界面, 而 W-W 界面是钨合金中结合力最弱的界面, 因此成为影响 W-Cu-Zn 合金力学性能的主要因素<sup>[7]</sup>。如果在制备过程中可以有效地抑制或减少 W-Cu-Zn 合金中 W-W 界面的连接度, 可以进一步改善 W-Cu-Zn 合金的力学性能。此外, W-Cu-Zn 合金中黄铜粘结相的组织 and 性能可以通过热处理工艺进行调控, 因此 W-Cu-Zn 合金也可以通过热处理进一步提高其性能, 而这方面的研究还鲜有文献报道。

本研究采用钨粉表面化学镀铜<sup>[8]</sup>与放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 2 种工艺相结合的方法, 制备了具有低 W-W 连接度特征的 W-Cu-Zn 合金。重点研究了 2 种热处理工艺对 W-Cu-Zn 合金组织与性能的影响。

## 1 实 验

### 1.1 W-Cu-Zn 合金的制备及热处理工艺

收稿日期: 2016-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目青年基金 (51201013)

作者简介: 刘 爽, 女, 1989 年生, 硕士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68913937, E-mail: 764080769@qq.com

采用钨粉表面化学镀铜与 SPS 固相烧结相结合的方法制备 W-Cu-Zn 合金。第一步,在钨粉表面通过化学镀的方法包覆一层铜,制备铜包覆钨复合粉体,并在氢气气氛中对复合粉体进行还原处理,温度为 300 °C,保温 0.5 h,然后在真空气氛中进行退火处理,温度为 600 °C,保温 1.5 h。第二步,将包覆粉体与锌粉按一定比例混合,混粉设备为行星磨,混合介质为乙醇,混合时间为 1 h,而后将混合粉体置于真空烘干箱中干燥。采用 SPS 烧结法在真空中对混合粉体进行固相烧结。SPS 烧结温度为 800 °C,烧结时间为 20 min,施加压力为 50 MPa。

采用 2 种热处理工艺对所制备的 W-Cu-Zn 合金进行扩散退火热处理调控粘结相组织。由于制备出的合金为 75W-17.5Cu-7.5Zn (质量分数, %), Cu-Zn 粘结相中 Cu、Zn 的理论质量分数分别为 70%和 30%,即 H70 黄铜,由 Cu-Zn 相图可知, H70 黄铜的熔点为 920 °C,而扩散退火温度为  $0.95 \times$  固相线温度 (K),因此本实验 2 种热处理工艺的退火温度定为 870 °C,第 1 种热处理工艺是在 870 °C 下,保温 2 h 后随炉冷却。第 2 种热处理工艺是在 870 °C 下,保温 2 h 后空冷。

### 1.2 微观组织分析及力学性能测试

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对铜包覆钨复合粉体及热处理前后 W-Cu-Zn 合金的微观组织形貌进行观察和分析。采用能谱仪 (EDS) 对 W-Cu-Zn 合金粘结相中 Zn 元素的分布进行分析,采用透射电子显微镜 (TEM) 对热处理前后 W-Cu-Zn 合金粘结相微观组织的变化进行分析,采用 X 射线衍射仪对热处理前后的 W-Cu-Zn 合金进行 XRD 物相分析。

采用 CMT4305 电子万能试验机对 W-Cu-Zn 合金试样进行准静态压缩力学性能分析,试样尺寸为  $\Phi 7$  mm $\times$ 10 mm 的圆柱体,应变率为  $10^{-3}$  s $^{-1}$ 。采用分离式霍普金森压杆 (简称 SHPB) 系统对 W-Cu-Zn 合金的动态力学性能进行分析,试样尺寸为  $\Phi 5$  mm $\times$ 5 mm 的圆柱体。采用 450SVD 型数显维氏硬度计测量 W-Cu-Zn 合金试样的硬度值,试验载荷为 9.8 N,持续时间为 10 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原始组织分析

图 1 所示为铜包覆钨复合粉体剖面微观组织的 SEM 照片。如图所示,钨颗粒表面均匀地包覆了一层铜,铜镀层厚度约为 2  $\mu$ m,镀层以及 W-Cu 结合界面上没有裂纹和孔隙的存在,表明铜镀层致密均匀,铜层和钨颗粒之间结合紧密,这为制备具有低 W-W 连接度特征的合金奠定了良好的基础。

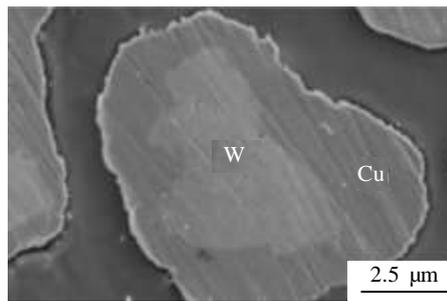


图 1 铜包覆钨复合粉体剖面微观形貌

Fig.1 Cross-section SEM image of Cu-coated tungsten powder

图 2 所示为 SPS 烧结后制备获得的 W-Cu-Zn 合金的 SEM 微观组织照片。如图所示,钨颗粒均匀地分布在黄铜粘结相中,组织致密,没有观察到裂纹,存在少量的微小孔隙,根据阿基米德排水法测量合金的体积和质量,经计算合金的致密度达 97%。此外,从图中可以看到合金中存在少量的 W 颗粒聚集的现象,这是由于对钨粉进行表面化学镀铜时将多个 W 颗粒包覆在一起,因此烧结后仍聚在一起。

利用 Image-Pro Plus 软件计算图片中 W 颗粒与粘结相界面的长度  $L_{W-M}$ ,以及 W-W 界面的长度  $L_{W-W}$ 。

$$C_{W-W} = \frac{2L_{W-W}}{2L_{W-W} + L_{W-M}} \quad (1)$$

式中:  $C_{W-W}$  为 W-W 连接度;  $L_{W-W}$  为 W-W 界面的长度;  $L_{W-M}$  为 W 颗粒与黄铜粘结相界面的长度。将计算得到的数值代入式 (1) 中计算合金的 W-W 连接度。经过计算 W-Cu-Zn 合金的 W-W 连接度为 17.19%。而采用 W 粉压坯熔渗 Cu 工艺制备获得的 80W-20Cu 合金的 W-W 连接度高达 49.19%。

由此可见采用钨粉表面化学镀铜与 SPS 固相烧结 2 种工艺相结合的制备方法可以显著降低合金的 W-W 连接度。这是由于采用化学镀铜工艺在钨粉表面均匀包覆了一层铜,有效地避免了烧结过程中钨颗粒间的

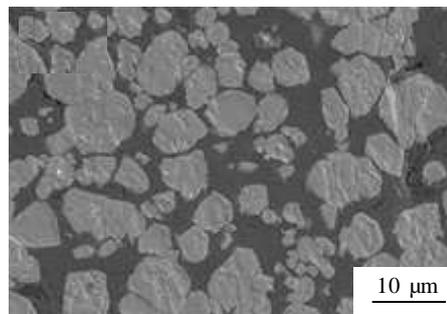


图 2 W-Cu-Zn 合金的微观形貌

Fig.2 SEM image of W-Cu-Zn alloy

直接接触,从而显著降低了合金的W-W连接度。同时,采用SPS固相快速烧结工艺,避免了Cu熔化后流动引起的W-W连接度提高。

### 2.2 热处理工艺对合金力学性能的影响

#### 2.2.1 静、动态压缩力学性能测试

图3所示为W-Cu-Zn合金的准静态压缩真应力-应变曲线。如图所示,热处理前,合金的屈服强度为560 MPa,抗断裂强度为650 MPa,临界失效应变值为0.18。870 °C随炉冷却退火热处理后,合金的屈服强度略有提高,抗断裂强度达到750 MPa,提高了15%,临界失效应变值达0.26,提高了44%,合金的静态力学性能显著提高。而870 °C空冷退火热处理获得的合金,与热处理前的合金相比,强度虽有所提高,但塑性没有明显改善。

图4所示为W-Cu-Zn合金的动态压缩真应力-应变曲线。如图所示,热处理前合金的屈服强度为670 MPa,抗断裂强度为710 MPa、临界失效应变值为0.24。870 °C随炉冷却退火热处理后,合金的屈服强度有所提高,抗断裂强度达到900 MPa,提高了27%,临界失效应变值达0.4,提高了67%,合金的动态力学性能显著提高。870 °C空冷退火热处理后,强度虽有所提高,但塑性没有明显改善。由此可见,随炉冷却退火热处理有利于提高合金的强度和塑性,而空冷退火热处理则对合金的塑性没有明显影响。

#### 2.2.2 硬度测试

图5所示为热处理前后W-Cu-Zn合金的硬度值。如图所示,870 °C随炉冷却退火热处理获得的合金的硬度值(HV)由1438 MPa增大到1723 MPa,而870 °C空冷退火热处理获得的合金的硬度值由1438 MPa降低为1184 MPa。可见随炉冷却退火热处理可以提高合金硬度,而空冷退火热处理则降低合金硬度。

综上所述,870 °C随炉冷却退火热处理后,W-Cu-Zn合金的硬度和静、动态压缩加载下的强度及

Fig.3 True stress-strain curves of W-Cu-Zn alloys under quasi-static compression

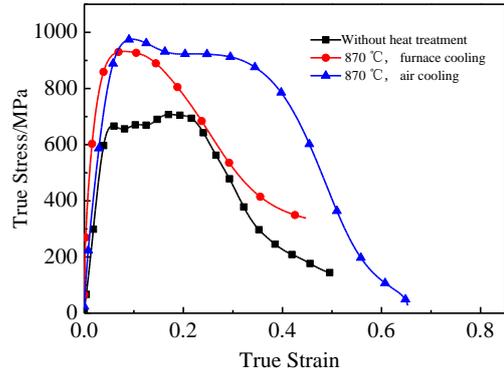


图4 动态压缩真应力-真应变曲线

Fig.4 True stress-strain curves of W-Cu-Zn alloys under dynamic compression

塑性显著提高。870 °C空冷退火热处理后,W-Cu-Zn合金的静、动态压缩加载下的强度有所提高,但硬度及塑性没有明显改善。

### 2.3 热处理工艺对合金力学性能影响的机理分析

图6所示为热处理前后W-Cu-Zn合金微观形貌照片及EDS元素线扫描图。图6a为热处理前W-Cu-Zn合金的微观形貌,图6d、6g分别为870 °C炉冷和空热处理后合金的微观形貌,经对比发现,热处理前后的W-Cu-Zn合金中钨颗粒与粘接相的两相分布没有发生变化,可见两种热处理工艺对合金的两相分布特征没有影响。

为了进一步分析热处理工艺对W-Cu-Zn合金Cu-Zn粘结相组织特征的影响,对W-Cu-Zn合金进行EDS能谱分析。如图6c所示为热处理前合金的EDS元素线扫描图,如图所示,粘结相中的Zn元素相对含量曲线波动较大,表明粘结相中Cu、Zn 2种元素分布不均,存在Zn的偏聚现象,而Zn的聚集区域塑性差,

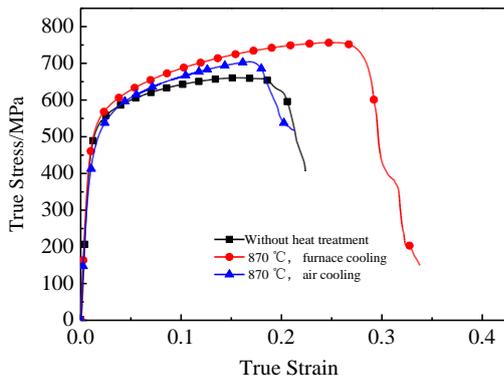


图3 静态压缩真应力-真应变曲线

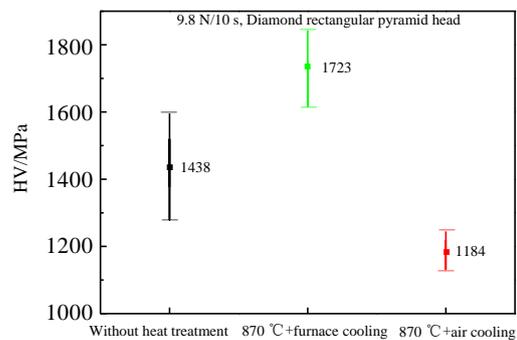


图 5 热处理前后 W-Cu-Zn 合金硬度值

Fig.5 Microhardness HV of W-Cu-Zn alloys

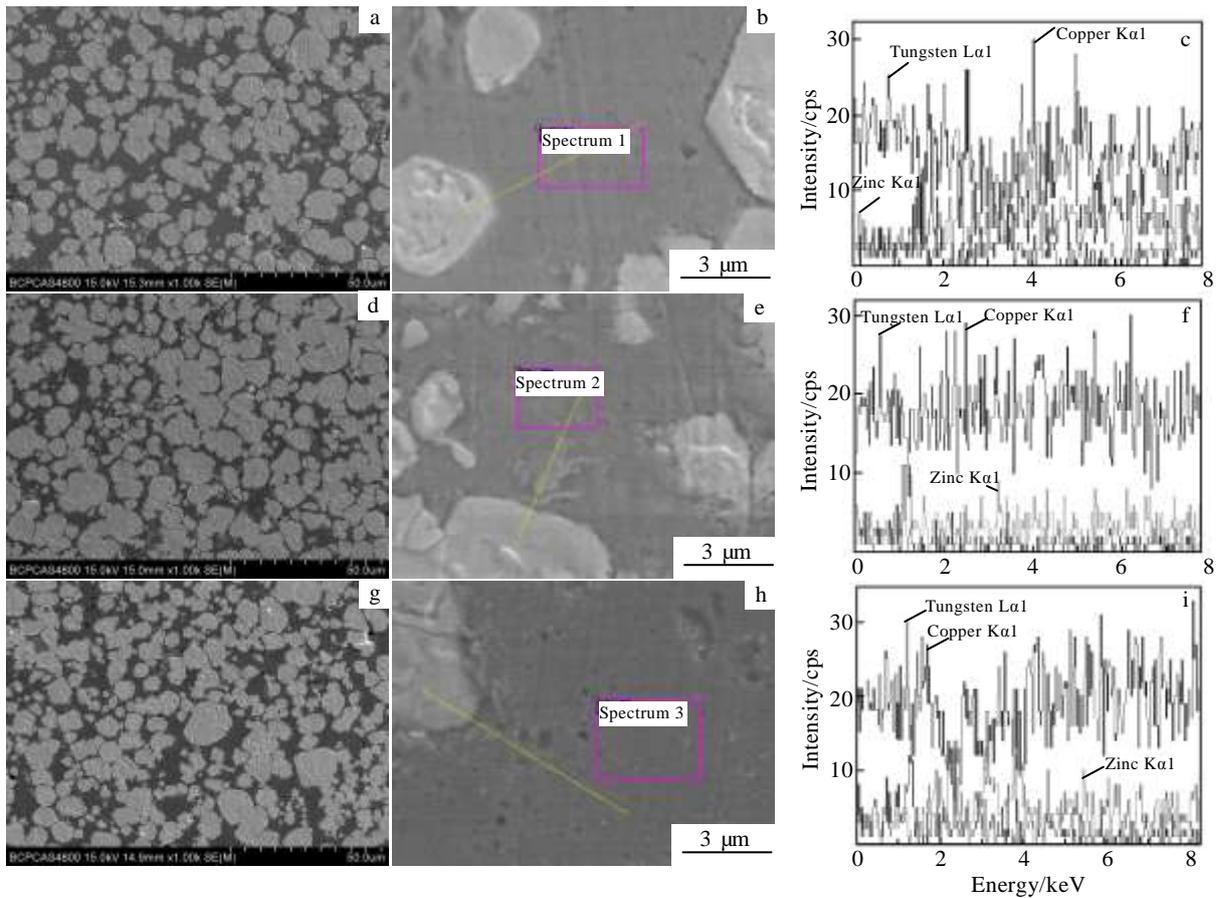


图 6 热处理前后 W-Cu-Zn 合金的微观组织形貌及 EDS 元素线扫描图

Fig.6 SEM images and EDS analyses of W-Cu-Zn alloys: (a~c) without heat treatment, (d~f) 850 °C+furnace cooling, and (g~i) 850 °C +air cooling

加载时易在 Zn 的聚集区域萌生微裂纹并扩展，进而导致材料失效。

图 6f 为 870 °C 随炉冷却热处理后合金的 EDS 线扫描结果，如图所示，Zn 元素相对含量曲线较为平稳，即粘结相中 Cu、Zn 2 种元素分布较为均匀。分析结果表明，经过 870 °C 炉冷热处理，W-Cu-Zn 合金粘结相中的 Zn 元素充分扩散，固溶入 Cu 晶格，使 Cu 晶格畸变更大，增大了位错运动的阻力，使滑移更加难以进行，从而固溶强化更充分，提高了合金粘结相的强度，因此提高了合金的整体强度。同时，870 °C 随炉冷却热处理改善了合金粘结相中 Zn 元素分布的均匀性，加载时合金粘结相能够更加充分地进行塑性变形，因此提高了合金的整体塑性。

图 6i 为 870 °C 空冷热处理后合金的 EDS 线扫描结果，如图所示，Zn 元素相对含量曲线在接近 W 颗粒附近波动较大，与 W 颗粒呈一段距离后，曲线较为平稳，

即 Zn 元素分布均匀性仍然较差。分析结果表明，经过 870 °C 空冷热处理，W-Cu-Zn 合金粘结相中的 Zn 元素部分固溶入 Cu 晶格，起到一定的固溶强化作用，但仍存在偏聚现象，因此 W-Cu-Zn 合金的强度略有提高，但塑性却没有得到改善。

图 7 为 W-Cu-Zn 合金的 XRD 分析结果，图谱标定结果显示，热处理前后 W-Cu-Zn 合金的粘接相的组织均为  $\alpha$  相 Cu-Zn 固溶体。

图 8 为热处理前后 W-Cu-Zn 合金粘结相的透射电镜照片，图 8a 为热处理前 W-Cu-Zn 合金粘结相的透射电镜照片，图 8b 为其电子衍射花样，衍射花样标定表明其为铜的变形点阵，因此粘结相为  $\alpha$  相 Cu-Zn 固溶体，与 XRD 分析结果相一致。图 8c 为 870 °C 随炉冷却热处理后 W-Cu-Zn 合金粘结相的透射电镜照片，如图所示，粘结相中存在大量尺寸小于 100 nm 的弥散颗粒，图 8d 为其电子衍射花样，通过衍射花样标定表明，

这些颗粒为  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  析出相,  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  是一种有序化合物, 为硬质相。大量弥散细小的  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  析出相分布在黄铜粘结

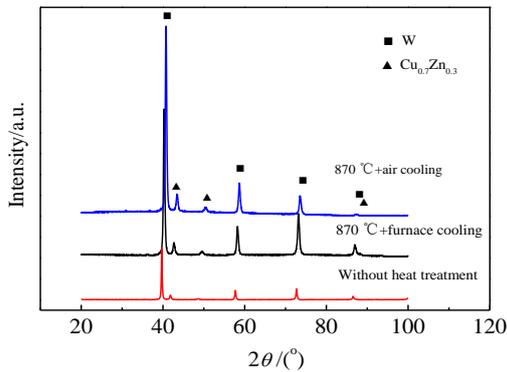


图7 W-Cu-Zn合金的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of W-Cu-Zn alloys

相中, 在合金承受载荷时, 阻碍位错的运动, 起到弥散强化的作用, 进一步提高了合金的整体强度。XRD 分析结果中没有发现  $\text{Cu}_3\text{Zn}$ , 这是由于本实验制备的 W-Cu-Zn 合金粘结相较少,  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  析出相的量则更少, 因此 XRD 检测不到  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  析出相。

综上所述, 将  $870\text{ }^\circ\text{C}$  随炉冷却热处理后的 W-Cu-Zn 合金与热处理前的合金对比, 发现粘结相中 Zn 元素分布均匀性显著提高, 并得到充分扩散, 固溶强化更加充分, 且在粘结相中形成了大量弥散细小的  $\text{Cu}_3\text{Zn}$  析出相, 起到弥散强化作用, 因此 W-Cu-Zn 合金的硬度、强度和塑性显著提高。此外, 经  $870\text{ }^\circ\text{C}$  随炉冷却热处理后的 W-Cu-Zn 合金的力学性能显著优于  $870\text{ }^\circ\text{C}$  空冷热处理后的合金。这是因为扩散退火时,

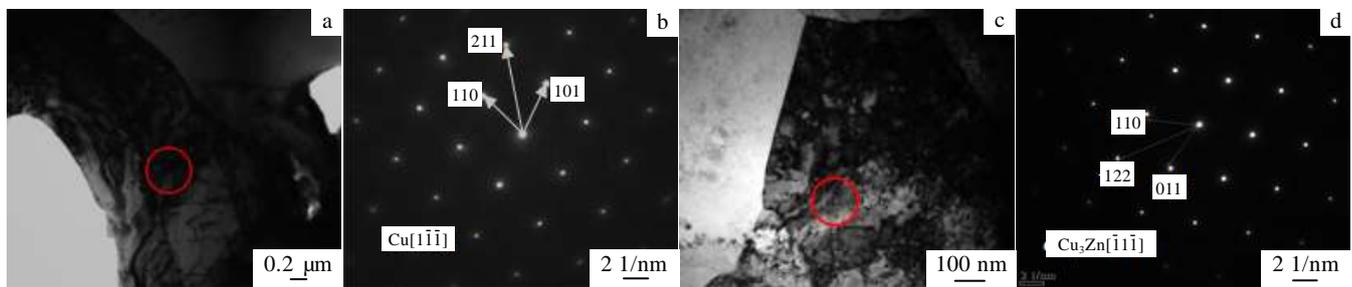


图8 W-Cu-Zn合金的粘结相形貌的TEM图片及电子衍射花样

Fig.8 TEM images and electron diffraction patterns of W-Cu-Zn alloys: (a, b) without heat treatment and (c, d)  $870\text{ }^\circ\text{C}$ +furnace cooling

低冷却速度条件下, 原子扩散更充分。随炉冷却热处理与空冷热处理相比, 冷却速度更低, Zn 元素扩散更充分, 在粘结相中分布得更为均匀, 因此  $870\text{ }^\circ\text{C}$  随炉冷却退火热处理后合金的力学性能更好。

### 3 结论

1) 与热处理前相比, 本研究中的 2 种热处理工艺均提高了合金的强度。

2) 经  $870\text{ }^\circ\text{C}$  随炉冷却退火热处理后的 W-Cu-Zn 合金的塑性、强度及硬度均得到显著改善。

3) 经  $870\text{ }^\circ\text{C}$  空冷退火热处理后的 W-Cu-Zn 合金的塑性及硬度没有得到改善。

致谢: 本研究在北京理工大学冲击环境材料技术重点实验室所提供的条件支持下完成, 谨致谢意。

#### 参考文献 References

[1] Chen Wei(陈伟), Kuang Yonggeng(邝用庚), Zhou Wuping(周武平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(1): 11

料与工程)[J], 2004, 33(1): 11

[2] Ibrahim A, Abdallah M, Mostafa S F *et al. Materials and Design*[J], 2009, 30(4): 1398

[3] Fan Jinglian(范景莲), Yan Dejian(严德剑), Huang Boyun(黄伯云) *et al. Power Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2003, 13(2): 9

[4] Chen Pingan, Luo Guoqiang, Li Meijuan *et al. Materials and Design*[J], 2012, 36: 108

[5] Chen Pingan, Shen Qiang, Luo Guoqiang *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 36: 220

[6] Fang Xiaoliang, Liu Jinxu, Wang Xing *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 607: 454

[7] Guo Wenqi(郭文启), Liu Jinxu(刘金旭), Lv Cuicui(吕翠翠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2289

[8] Shi Pingping(史萍萍). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2011

## Effects of Heat Treatment on Mechanical Properties of W-Cu-Zn Alloy with Low W-W Contiguity

Liu Shuang, Liu Jinxu, Zheng Lingling, Li Shukui, Wang Guohui

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** W-Cu-Zn alloy with Cu-Zn matrix and low W-W contiguity was prepared by electroless copper plating combined with SPS solid-phase sintering. The influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the alloy was investigated. Microstructure analysis reveals that tungsten particles distribute in the Cu-Zn matrix phase homogeneously. The Cu-Zn matrix phase is  $\alpha$ -phase solid solution. The distribution of tungsten particles and Cu-Zn matrix phase does not change after the normalizing heat treatment. However, the mechanical properties of W-Cu-Zn alloy are evidently improved after annealing at 870 °C followed by furnace cooling. Under quasi-static compression, the strength of W-Cu-Zn alloy increases from 650 MPa to 750 MPa, and the critical failure strain increases from 0.18 to 0.26. While under dynamic compression, the strength of W-Cu-Zn alloy increases from 710 MPa to 900 MPa, and the critical failure strain increases from 0.24 to 0.4. The hardness (HV) increases from 1438 MPa to 1723 MPa. Mechanism analysis shows that there are two factors contributing to improvement of the mechanical properties of W-Cu-Zn alloy. Firstly, the distribution of element Zn is inhomogeneous within the original W-Cu-Zn alloy. The specimen processed by annealing at 870 °C followed by furnace cooling exhibits more homogeneous distribution of Zn within the matrix. Secondly, a large number of fine Cu<sub>3</sub>Zn precipitates are formed uniformly in the Cu-Zn matrix phase of W-Cu-Zn alloy after annealing at 870 °C followed by furnace cooling, which plays a role of dispersion strengthening.

**Key words:** W-Cu-Zn alloy; SPS; heat treatment; microstructure; mechanical properties

---

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