

机械合金化和添加微量 Y_2O_3 对制备细晶钨合金棒材组织的影响

刘 涛, 范景莲, 黄伯云, 祁美贵, 田家敏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用机械合金化、添加微量 Y_2O_3 和冷等静压、液相烧结工艺制备 $\Phi 25$ mm 的晶粒度为 3~4 μm 的细晶 93W-4.9Ni-2.1Fe(质量分数%, 下同)合金棒材, 研究粉末机械合金化、添加微量 Y_2O_3 、烧结温度和保温时间对合金棒材烧结致密化和显微组织的影响。结果表明: 在 1480 $^{\circ}C$ 液相烧结时钨晶粒发生明显球化, 在此温度下降低保温时间对控制钨晶粒长大有较大影响, 保温时间为 30 min 时, 钨晶粒尺寸为 5~8 μm ; 保温时间为 60 min 时, 钨晶粒为 8~10 μm 。添加微量稀土氧化物 Y_2O_3 可以进一步有效地抑制晶粒的长大, 降低合金的钨晶粒尺寸和提高组织均匀性, 在 1480 $^{\circ}C$ 烧结 60 min 时, 钨晶粒为 3~4 μm , 而且晶粒尺寸分布更均匀。

关键词: 机械合金化; 稀土氧化物; 细晶钨合金; 显微组织

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0314-04

高密度钨合金由于具有良好的力学性能, 且对环境无污染, 成为目前一种很重要的穿甲弹弹芯首选材料^[1,2]。传统钨合金一般是将W、Ni、Fe等合金元素粉末采用模压成形, 然后在1500~1550 $^{\circ}C$ 液相烧结达到近全致密, 其合金的显微组织由球形的W晶粒和连续分布的粘结相组成, W晶粒尺寸较大, 一般为40~60 μm ^[3], 而且合金性能低, 不能满足该材料日益增长的应用要求。由于晶粒尺寸效应和晶粒界面效应, 采用超细/纳米粉末能大大细化W晶粒, 从而大大提高合金的强度、延性与硬度等力学性能^[4,5], 因而, 采用超细/纳米复合粉末制备高强韧钨合金是钨合金重要的发展方向之一。

国内外研究者在超细/纳米级钨合金粉末制备方面开展了大量的研究, 其中机械合金化是当前研究比较多的方法^[6,7]。机械合金化能细化粉末颗粒和晶粒, 减小合金晶粒尺寸, 使合金具有优良的力学性能。但是由于机械合金化的复合粉末颗粒和晶粒尺寸细小, 并且粉末中形成W(Ni, Fe)超饱和固溶体和非晶相^[8], 复合粉末具有很高的烧结活性, 在液相烧结过程中容易造成晶粒组织粗大, 严重弱化合金性能。特别是对于大尺寸的棒材, 由于样品尺寸较大, 在棒材烧结过程中钨晶粒更容易出现粗化, 成为纳米W-Ni-Fe复合粉末走向应用的瓶颈。近年来, 本课题组研究发现, 在钨合金中添加稀土氧化物能很好细化钨晶^[9,10], 但

还局限于尺寸较小的样品。

本实验采用机械合金化和添加微量 Y_2O_3 方法制备超细钨合金复合粉末, 并采用冷等静压成形和液相烧结制备出 $\Phi 25$ mm 细晶钨合金棒材, 研究粉末中添加微量稀土氧化物、烧结温度和保温时间对细晶钨合金棒材组织的影响。

1 实 验

试验原料为不规则形还原钨粉、近球形羰基镍粉、近球形羰基铁粉, 其费氏粒度分别为2.91, 2.66, 3.97 μm , 球磨前机械混合的混合粉末形貌如图1所示。所添加的 Y_2O_3 粉末, 费氏粒度为5.00 μm , 球磨介质为分析纯乙醇。

将W、Ni、Fe元素粉末按93W-4.9Ni-2.1Fe成分比例配粉, 分别添加0和0.04% Y_2O_3 (质量分数), 在QM-2SP16球磨机中进行高能球磨, 转速为200 r/min, 为了减少球磨过程中的粉末氧化, 在高纯氩气保护下进行, 球磨时间为40 h。

将所制得的高能球磨复合粉末采用冷等静技术压制成圆棒状压坯, 在氢气保护气氛中烧结制得烧结坯, 烧结温度为1360~1480 $^{\circ}C$, 烧结时间为30~60 min。

烧结样品的密度测定采用排水法。利用MeF3A型金相显微镜进行烧结后样品显微组织观察。在JOEL JSM-6360LV型扫描电子显微镜进行复合粉末形貌观察。在X射线衍射仪上进行复合粉末的XRD分析。

收稿日期: 2009-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50674106); 国家“863”项目(2006AA03A213)

作者简介: 刘 涛, 男, 1977年生, 硕士, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8836652, E-mail: andyliutao@sina.com.cn

2 结果与讨论

2.1 机械合金化复合粉末特征

图2是机械合金化制备的W-Ni-Fe复合粉末形貌。对比图1和图2可以看出, 机械合金化后粉末形成了多金属成分的复合粉末, 而且粉末形状和粒度发生了较大改变, 粉末的比表面大大增加, 粉末粒度大大细化, 其费氏粒度为2.75 μm, 粉末颗粒呈层片状。图3是机械合金化复合粉末的XRD图谱, 可知粉末经机械合金化后, Ni、Fe元素间发生了相互固溶, 平均晶粒尺寸可采用Scherrer公式进行计算:

$$D=0.89\lambda/B_{1/2}\cos\theta$$

式中 D 为晶粒大小, λ 为X射线的波长, $B_{1/2}$ 为衍射峰的半高宽, 单位为弧度, θ 为布拉格衍射角。经计算, 此时复合粉末的晶粒尺寸为28.8 nm, 这是由于粉末在机械合金化过程中, 依靠磨球的高速冲击将粉末击碎, 使粉末粒度和晶粒尺寸变小, 从而形成大量洁净的“原子化”表面, 随着球磨时间的延长, 这些相互接触的不同元素的新鲜表面, 在磨球的反复撞击及摩擦下相互冷焊在一起, 形成在层间有一定原子结合力的复合层显微结构, 失去原始金属元素粉末的形貌, 发生原子间的互扩散。

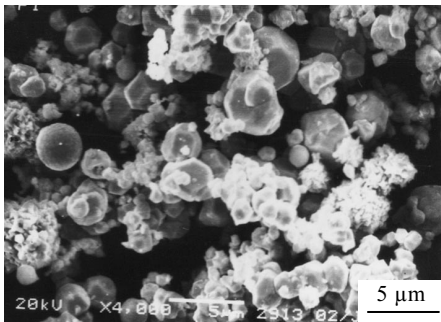


图1 原始混合粉末的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of W-Ni-Fe original mixture powder

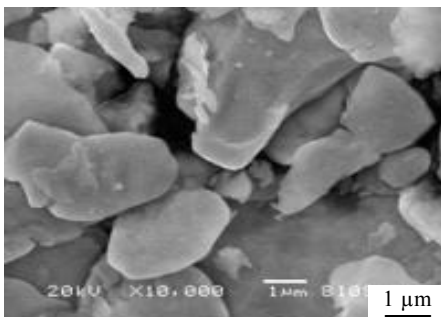


图2 机械合金化粉末的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of MA W-Ni-Fe powder

2.2 烧结工艺对组织的影响

2.2.1 烧结温度对合金组织的影响

图4为机械合金化粉末压坯在1360, 1480 °C下烧结120 min的合金金相组织。从图中可以看出, 1360 °C烧结的合金组织中钨颗粒未发生球化, 仍为不规则多边形结构, 颗粒间相互粘结, 颗粒尺寸为5~8 μm, 此时为固相烧结; 而1480 °C烧结的合金钨晶粒球化, 且明显长大, 晶粒尺寸为10~15 μm, 此时发生了液相烧结。这是由于在烧结过程中, 1360 °C烧结温度远低于液相形成温度(1465 °C)^[9], 烧结时不能产生液相, 颗粒重排过程很难发生, 整个过程的烧结机制为固相烧结,

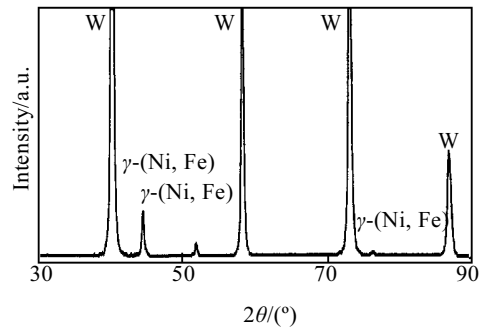


图3 机械合金化粉末的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of MA W-Ni-Fe powder

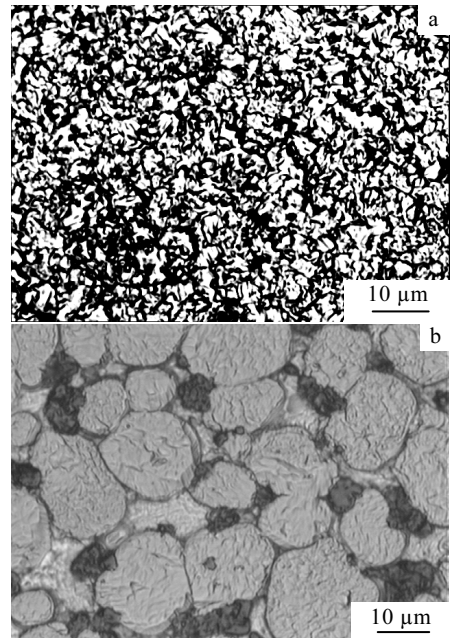


图4 93W-4.9Ni-2.1Fe MA 粉末 1360 °C(a)和在 1480 °C(b)烧结 120 min 的金相组织

Fig.4 Metallographs of MA 93W-4.9Ni-2.1Fe powder sintered at 1360 °C (a) and 1480 °C (b) for 120 min

W颗粒呈现出多边形；而在1480℃烧结时，合金中的粘结相形成液相，在毛细管力的作用下液相渗入到固相晶粒空隙间，使颗粒产生重排、溶解和再析出，晶粒发生球化并长大。

2.2.2 烧结时间对合金组织的影响

图5是机械合金化复合粉末在1480℃经过30和60 min烧结的金相组织。可见，经过60 min的烧结，钨合金的组织得到改善，组织中钨颗粒的球化程度好，晶粒尺寸约为10 μm。

图6是机械合金化复合粉末在1480℃烧结合金相对密度-保温时间的关系曲线。从图中可以看出，随着保温时间的增加，合金密度升高，当保温时间超过60 min后，合金致密化速度下降。这主要是由于保温时间越长，烧结进行的越充分，烧结致密化程度高。在保温初期，颗粒间孔隙中液相所形成的毛细管力以及液相本身的粘性流动，使颗粒调整位置、重新分布成最紧密排列，此时由于合金中孔隙的减少使得合金致密化速度较快，而且合金中大部分钨晶粒仍保持多边形(图5a所示)，且晶粒尺寸细小，有利于钨元素在液相中的溶解-析出，提高致密化速度；而随着保温时间的延长，合金的烧结致密化方式以溶解-析出为主，通过钨元素在液相中的不断溶

解-析出使得钨晶粒充分球化并长大，如图5b所示。

2.3 稀土氧化物对钨合金组织的影响

图7为机械合金化过程中添加Y₂O₃的钨合金的金相组织。从图中可以看出，与未添加Y₂O₃的显微组织(图5b)相比较，添加稀土氧化物Y₂O₃的晶粒尺寸明显细化，钨晶粒尺寸从8~10 μm降低到3~4 μm，而且钨晶粒组织均匀性大大得到改善，合金中钨晶粒尺寸基本一致。这说明稀土氧化物的添加强烈抑制了钨晶粒的长大，提高钨晶粒组织的均匀性。这可能是由于稀土氧化物吸附在颗粒的表面，降低了颗粒的表面能，从而降低W元素在液相中的溶解度；同时稀土氧化物在液相中的溶解减缓钨元素通过液相析出长大速度；稀土氧化物沿W/W界面偏聚，阻碍W界面的迁移，防止W颗粒发生聚集长大^[5,11]。

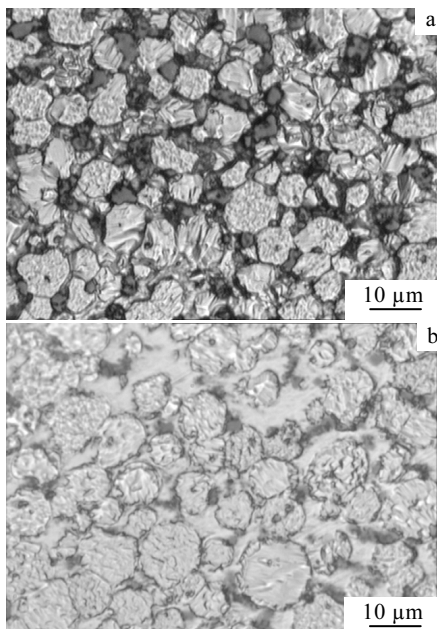


图5 93W-4.9Ni-2.1Fe MA粉末在1480℃烧结30 min (a)和60 min (b)的金相组织

Fig.5 Metallographs of MA 93W-4.9Ni-2.1Fe powder sintered at 1480 °C for 30 min (a) and 60 min (b)

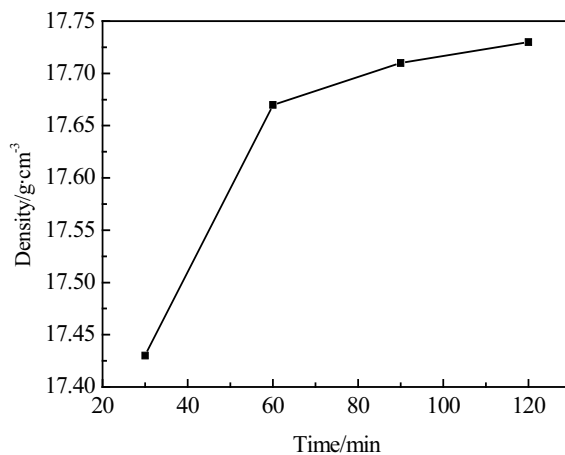


图6 在1480℃烧结，保温时间对钨合金密度的影响
Fig.6 Effect of holding time on density of tungsten alloy sintered at 1480 °C

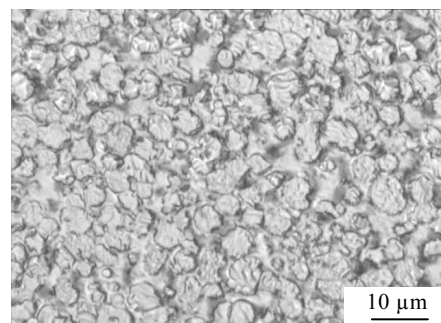


图7 添加Y₂O₃的93W-4.9Ni-2.1Fe MA粉末在1480℃烧结60 min的金相组织

Fig.7 Metallograph of MA 93W-Ni-Fe powder with addition of Y₂O₃ sintered at 1480 °C for 60 min

3 结 论

1) 机械合金化的复合粉末在1480 °C液相烧结60 min可以得到细晶钨合金,其钨晶粒尺寸约为10 μm 。

2) 添加稀土氧化物 Y_2O_3 减缓了钨元素在液相中的溶解-析出,抑制钨晶粒的长大,细化钨晶粒。

参考文献 References

- [1] Fang Wenbin(房文斌), Wang Erde(王尔德), Yu Yang(于洋). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1247
- [2] Magness L S. *Proceedings of the First International Conference on Tungsten and Tungsten Alloys*[C]. Arlington VA: Metal Powder Industries Federation, 1992: 15
- [3] Chaiat D, Tmanas E Y, Otman I. *Tungsten Refract Met Proc Int Conf-1994*[C]. New Jersey: Metal Powder International Federation, 1995: 57
- [4] Fan Jinglian(范景莲), Qu Xuanhui(曲选辉), Huang Boyun(黄伯云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1999, 28(5): 313
- [5] Ryu H J, Hong S H, Baek W H. *Materials Science and Engineering*[J], 2000, 291A: 91
- [6] Ryu H J, Hong S H, Baek W H. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1997, 63: 292
- [7] Fan Jinglian, Huang Baiyun, Qu Xuanhui. *Transactions of NF Soc*[J], 2000, 10(1): 57
- [8] Aning A O, Whang Z, Courtney T H. *Acta Metall Mater*[J], 1993, 41(1): 165
- [9] Fan Jinglian(范景莲), Wang Denglong(汪登龙), Liu Tao(刘涛). *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程)[J], 2006, 29(2): 1
- [10] Ma Yunzhu(马运柱), Huang Boyun(黄伯云), Liu Wensheng(刘文胜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(11): 1708
- [11] Hong S H, Ryu H J, Baek W H. *Materials Science and Engineering*[J], 2002, 333 A (1): 187

Effect of Mechanical Alloying and Trace Y_2O_3 Addition on Microstructure of Fine-Grain Tungsten Heavy Alloy Rods

Liu Tao, Fan Jinglian, Huang Boyun, Qi Meigui, Tian Jiamin

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

Abstract: Fine-grained 93W-4.9Ni-2.1Fe tungsten heavy alloy rods with diameter of 25 mm were fabricated by mechanical alloying (MA), trace Y_2O_3 adding, cold isostatic pressing and sintering. The tungsten grain size of the as-sintered alloy was 3-4 μm . The effects of MA, addition of trace Y_2O_3 and sintering process on the densification and microstructure of the alloy were studied. It is indicated that the tungsten grains were spheroidized during liquid phase sintering at 1480 °C, and at this temperature the sintering time greatly affects the control of tungsten grains growth. The grain size of the tungsten alloy sintered at 1480 °C for 30 min was 5-8 μm . The grain size of the tungsten alloy was 8-10 μm when the sintering time was 60 min at 1480 °C. The addition of trace Y_2O_3 further prevents the tungsten grain growth, effectively refining the tungsten grain and inducing a homogeneous microstructure. The tungsten grain size of tungsten alloy sintered at 1480 °C for 60 min with addition of Y_2O_3 was 3-4 μm and more uniform.

Key words: mechanical alloying; rare earth oxide; fine-grain tungsten heavy alloy; microstructure

Corresponding author: Liu Tao, Master, State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8836652, E-mail: andyliutao@sina.com.cn