

镧-钇对纳米粉 90W-Ni-Fe 合金显微组织和性能的影响

马运柱, 刘文胜, 范景莲, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以喷雾干燥-H₂ 还原法制备的纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末为原料, 研究稀土 La-Y 含量对试样烧结特性的影响, 采用高倍 SEM 和金相仪器分别对断口进行形貌观察和 W 晶粒测试; 对烧结样的相对密度、抗拉强度、延伸率等性能进行测定与分析。结果表明: 不添加稀土 La-Y 时, 试样在液相烧结时容易出现孔洞和气泡, 导致力学性能偏低; 添加 0.4% 稀土 La-Y (质量分数) 时, 合金的相对密度、抗拉强度和延伸率分别为 99.4%、983.5MPa 和 15.2%; 添加 0.4% La-Y 后, 在相界或晶界上形成了 W_{13.61}Ni_{2.61}Fe_{1.07}Y_{20.52}La_{25.27}O_n 的中间相, 阻止了 W 原子在粘结相中的扩散, 阻碍了 W 晶粒长大, W 晶粒由原来的 20~25 μm 减少到 12~15 μm。

关键词: 90W-Ni-Fe 合金; 纳米粉末; 稀土 La-Y; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TF 125.2; TG 146.4

文献标识码: A

Influence of rare earth La-Y on microstructure and mechanical properties of nano-powder 90W-Ni-Fe alloy

MA Yun-zhu, LIU Weng-sheng, FAN Jing-lian, HUANG Bai-yun

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

Abstract: Using nano-sized 90W-7Ni-3Fe composite powder synthesized by spray drying-H₂ reduction method as raw material, the effects of La-Y content on sintering characteristic for specimens were studied. Fracture morphology and W crystal sizes were measured by SEM and optical metallography, respectively. And the relative density, tensile strength and elongation of sintering specimens were also measured and analyzed. The results show that the emergence of cavities and bubbles in sintering specimens leads to lower mechanical properties after liquid phase sintering when no La-Y is added. When 0.4% La-Y is added, the relative density, tensile strength and elongation of the alloy are 99.4%, 983.5MPa and 15.2%, respectively. When the La-Y content is 0.4%, the middle phase W_{13.61}Ni_{2.61}Fe_{1.07}Y_{20.52}La_{25.27}O_n (molar ratio) forms at interface, which restrains the diffusion of W atom in matrix phase and prevents W crystal from growing up, and the average W crystal size decreases from 20~25 μm to 12~15 μm.

Key words: 90W-Ni-Fe alloy; nanosized powder; rare earth La-Y; microstructure; mechanical properties

随着科技的飞速发展, 坦克、装甲车等武器的防御能力不断地提高, 而坦克、装甲车等正是陆军作战的主攻力量, 这就迫使我们研制出高性能、高威力的穿甲材料。当钨合金作为动能穿甲弹弹芯材料时, 其穿甲能力主要取决于合金的密度和钨合金弹芯的长

径比, 而弹芯的长径比又取决于钨合金的强度和韧性^[1-2]。因此, 高强韧钨合金材料仍是世界各国穿甲弹弹芯材料的研究重点。晶粒大小对合金性能有很大的影响^[3]。Ryu 等^[4]最近报道, 细化钨晶粒不仅可以提高合金的力学性能, 而且还可以提高钨基合金的绝热剪

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ30027); 中国博士后科学基金资助项目(20060390261); 教育部重点资助项目(104142)

收稿日期: 2006-10-25; **修订日期:** 2007-03-20

通讯作者: 马运柱, 博士; 电话: 0731-8877825; E-mail: zhuzipm@mail.csu.edu.cn

切变形能力。因此, 大大细化钨晶粒是提高钨基合金性能的一个新的发展方向。细化晶粒主要有两个途径: 一是原材料粉末的微纳化; 二是添加晶粒长大抑制剂并进行相关强化烧结。先前对粉末的微纳化制备进行了大量的研究^[5-14]。本文作者主要以溶胶-喷雾干燥-还原法所制备的纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末为原料, 通过添加混合稀土 La-Y 以研究其对纳米粉 90W-7Ni-3Fe 合金显微结构及力学性能的影响, 并探讨其作用机理。

1 实验

1.1 原料

实验按化学成分 90W-7Ni-3Fe 进行喷雾干燥前驱体溶液的配制, 经喷雾干燥制得(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末, 再将此复合氧化物粉末在氢气气氛中进行还原, 得到纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末。含混合稀土 La-Y 的粉末, 以稀土元素占 90W-7Ni-3Fe 复合粉末的质量分数为准, 以稀土易溶解的硝酸盐形式加入到喷雾干燥前的前驱体母液中, 搅拌均匀, 然后送入喷雾干燥器进行喷雾干燥, 制得(W, Ni, Fe)复合氧化物粉末, 再对复合氧化物粉末进行氢气还原得 90W-Ni-Fe 复合金属粉末。其中混合稀土 La-Y 是以两种元素的质量配比为 1:1 混合加入的, 混合稀土 La-Y 的含量为 0.2%~0.8%, 添加稀土还原粉末的 d_{BET} 粒度为 50~70 nm, 粉末 Fss 粒度为 0.33~0.40 μm , 粉末晶粒尺寸小于 22~24 nm, 粉末的分散性较好。

1.2 工艺

将所制备的纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末在日产 RAM 型压机上模压成型。在 800 $^{\circ}\text{C}$ 对模压坯体预烧 2 h, 而后于 1 390 $^{\circ}\text{C}$ 在钼丝炉中烧结 2 h, 深入研究稀土 La-Y 对纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末烧结性能的影响。用阿基米德排水法在 BS210S 型(精度 0.1 mg)天平仪上测试烧结试样的密度。在 LJ-3000A 型机械式拉力试验机上测试烧结试样的拉伸强度, 测量中的应变速率为 2 mm/min, 并测算出试样的延伸率。采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电镜观察试样断口形貌, 电镜分辨率为 3.0 nm。用日本 OLYMPUS 公司生产的 PMG3 型金相仪器测试钨晶粒尺寸并观察钨晶粒形貌。

2 结果与讨论

图 1 所示为在烧结温度 1 390 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h 条件下烧结试样的相对密度、抗拉强度、延伸率随稀土 La-Y 含量的变化。从图 1(a)可以看出, 随着稀土 La-Y 含量

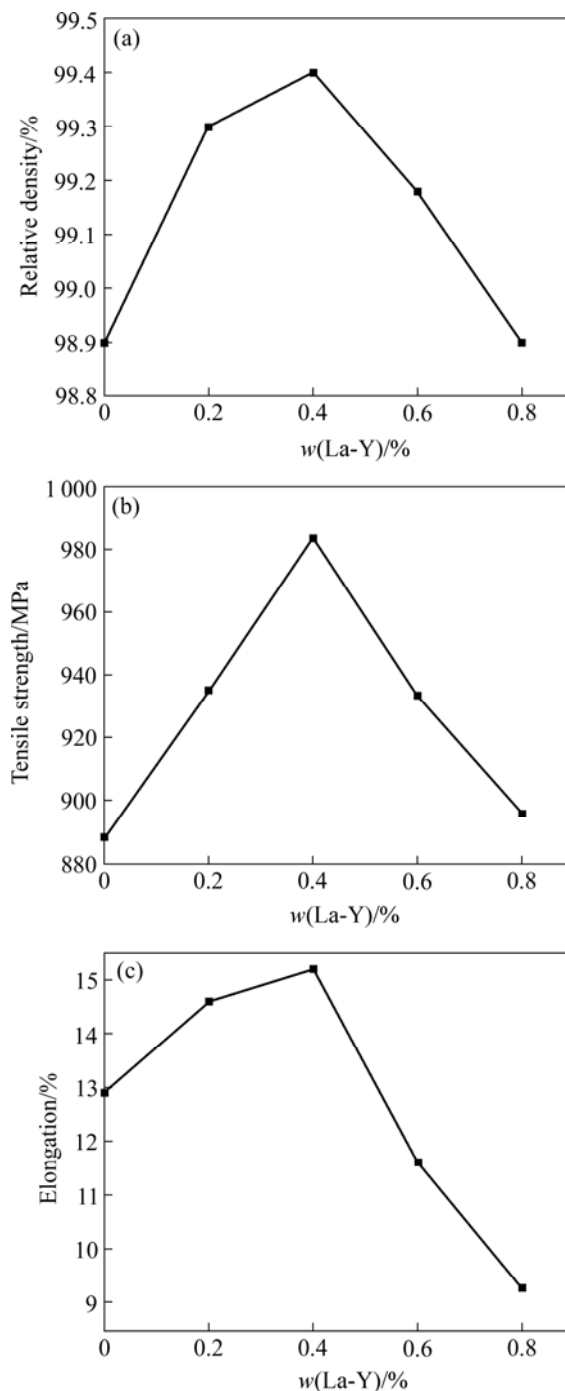


图 1 试样力学性能随稀土 La-Y 含量的变化

Fig.1 Variations of mechanical properties of samples with different content of La-Y

从 0 增加到 0.4%, 试样的相对密度从 98.9% 提高到 99.4%; 而当稀土 La-Y 含量高于 0.4% 时, 试样相对密度有所下降; 当稀土 La-Y 含量为 0.8% 时, 相对密度降为 98.9%。试样的抗拉强度和延伸率都有相似的变化规律, 当稀土 La-Y 含量从 0 增加到 0.4%, 试样的抗拉强度从 888 MPa 升高到 983.5 MPa; 而后随着稀土 La-Y 含量的增加试样抗拉强度呈明显的下降趋势, 当稀土 La-Y 含量为 0.8% 时, 试样的抗拉强度降至 895.5 MPa 左右。当稀土 La-Y 含量从 0 增加到 0.4%, 试样的延伸率从 12.9% 升高到 15.2%, 而后随着稀土 La-Y 含量的增加试样的延伸率呈下降趋势, 当稀土 La-Y 含量为 0.8% 时, 试样的延伸率降至 9.3%。

从图 1 中可以看出, 未添加稀土 La-Y 时(曲线中 La-Y 含量为 0 的点), 试样在 1390 °C 保温 2 h 的烧结条件下的相对密度约为 99.0%, 延伸率约为 13%, 抗拉强度约为 900 MPa。图 2 所示为未添加稀土 La-Y 试样的断口形貌和烧结样品的表面形貌。从图 2(a)、2(c) 中可以看出, 试样中有小的闭孔存在, 从图 2(b) 可看出样品表面有鼓泡现象。孔隙周围 W 晶粒、粘结相的分布不均匀, 这些都是造成试样力学性能偏低的原因。

根据 W-O 系平衡相图可知, 随着温度的升高, 氧在钨中的溶解度有所增加, 在 1700 °C 时, 氧在钨中的溶解度为 0.000 6(摩尔分数)。而本实验中所用的 90W-7Ni-3Fe 复合粉末原料经 700 °C 还原, 其中氧的含量为 0.23%。此氧含量远远超出了氧在钨中的最大溶解度, 根据 W-O 系平衡相图, O 含量超过溶解度的部分最有可能是以稳定的 WO_2 形式包围在 W 颗粒表面, 如图 3 所示。当压坯在氢气气氛中升温烧结时, 与 Ni、Fe 结合的 O 早已被还原去除, 而与 W 结合的 O, 即以稳定的 WO_2 形式存在的 O 还有相当一部分没有除去。当升到高温阶段, 特别是液相烧结时, H_2 通过在 γ -(Ni, Fe) 中扩散, 与以 WO_2 形式存在的 O 结合形成水蒸汽, 一旦水蒸汽形成, 就会生成气孔, 随着烧结的进行, 样品中生成的水蒸汽越来越多, 气孔会渐渐变大。当用于氢烧结时(本试样所用氢气露点为 -58~-60 °C), 由于气氛中水的分压过低, 而样品中生成的水蒸汽压力较高, 水蒸汽就会向外冒出, 使样品表面形成气泡。这与 German 等^[15-18]的研究结果一致。

此外, 本试样所用原料是纳米级复合粉末, 由于复合粉末的比表面积大, 比表面能高, 粉末烧结活性大, 粉末烧结的活化能较低, 致使烧结时出现液相的温度降低, 粉末出现了低温液相烧结现象(经计算可降低 70~100 °C)。液相的早期出现增大了试样形成孔隙和气泡的机会。

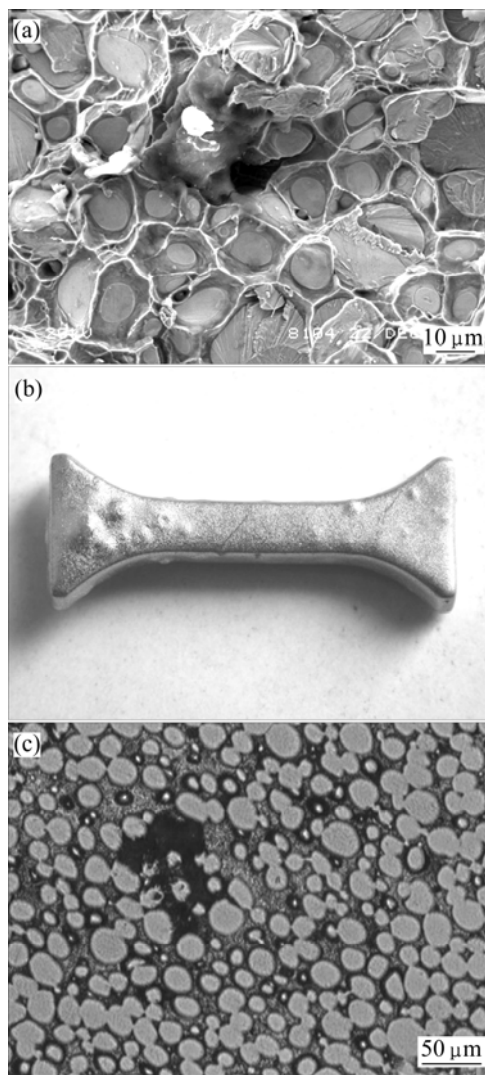


图 2 未添加 La-Y 时烧结试样的形貌

Fig.2 Morphologies of sintering specimens without La-Y addition: (a) Fracture morphology(SEM); (b) Surface morphology; (c) Optical morphology

在相同的烧结条件下, 通过添加适量的稀土元素可改善合金的微观结构, 提高合金的力学性能。图 4 所示为添加不同量的稀土 La-Y 后试样的拉伸断口形貌。对比图 4(a)与图 2 可以看出, 添加 0.4% 的稀土 La-Y 后, 试样中没有(或极少)出现孔隙。从还原制备含稀土 La-Y 的纳米级复合粉末的 XRD 谱(图 5(b))可以看出, 物相不仅有 W 和 γ -(Ni, Fe)两相, 还出现了新相 $R(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ (R 为 La 或 Y), 这种新相包围在 W 颗粒表面, 阻止了还原时 W 颗粒的长大。同时也因为新相 $R(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 包围在粉末颗粒表面, 降低了颗粒内部 O 的含量, 根据 W-O 平衡相图, 从而降低了生成稳定 WO_2 的数量, 此时颗粒由三层组成(如图 6 所示)。当用于氢烧结时, 一方面, 颗粒被

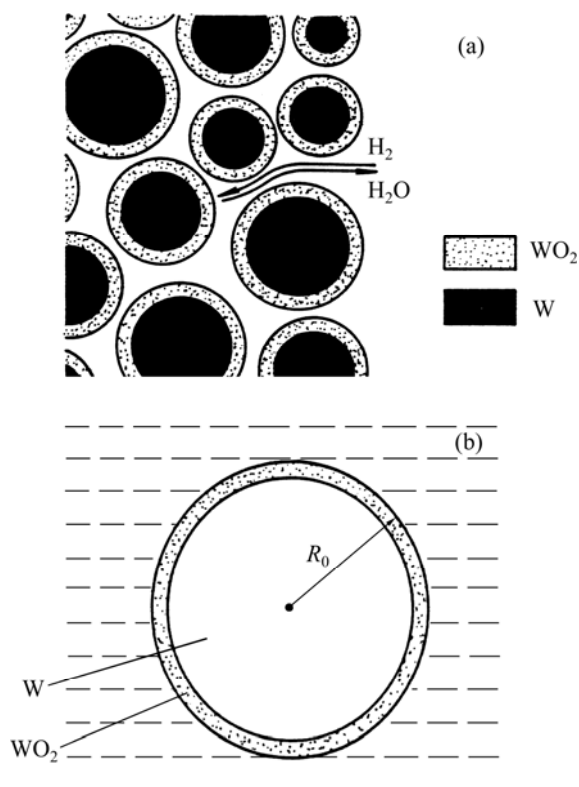
图 3 烧结试样的微观结构模型^[16]

Fig.3 Microstructure models of sintering specimens: (a) Partial model; (b) Enlarging model

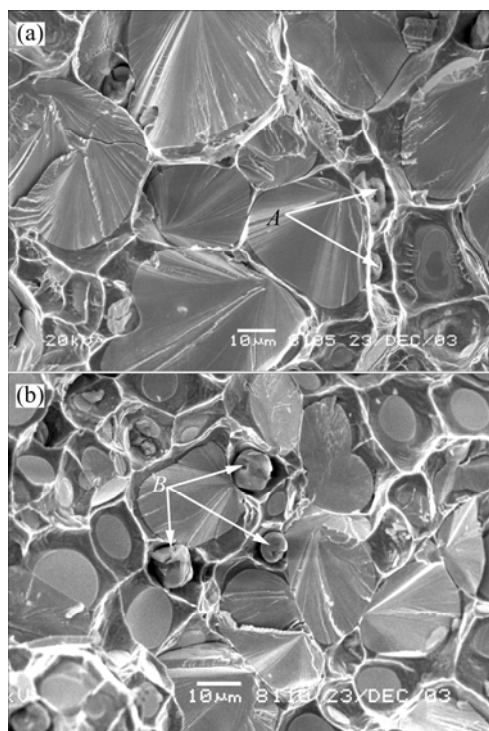


图 4 添加不同含量稀土 La-Y 的试样断口形貌(SEM)

Fig.4 Fracture morphologies of samples with different content of La-Y: (a) 0.4% La-Y; (b) 0.8% La-Y

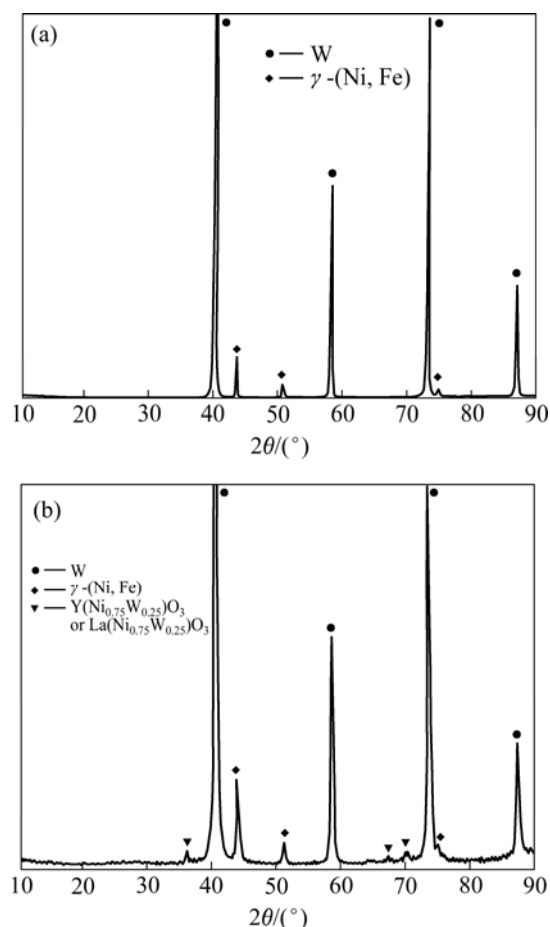


图 5 添加不同含量稀土 La-Y 还原粉末的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of reduced powder with different content of La-Y: (a) Without La-Y; (b) 0.4% La-Y

$R(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 包围, H_2 不易进行扩散与内部的 WO_2 反应生成水蒸汽(如图 6(b)所示); 另一方面, 由于 WO_2 的数量较少, 受 W-O 平衡的制约不易形成足够量的水蒸汽, 减少了试样中出现孔洞、表面出现气泡的机会。

当添加一定量稀土 La-Y 后, 复合粉末中总的 O 含量虽有所增加, 但在烧结过程中由于新相 $RE(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ 是稀土氧化物, 在烧结温度内不会被还原, 随着烧结温度的提高, 它会转化成富 La、Y 的 $W_{13.61}Ni_{2.61}Fe_{1.07}Y_{20.52}La_{25.27}O_n$ (摩尔比) 中间相, 其 EDX 能谱如图 7 所示(图 4 中的 A 点)。此中间相分布在 W-W 晶界、W-M 相界之间, 阻止了 W 原子的扩散, 抑制了 W 晶粒的长大, 并对合金在变形中产生的缺陷运动起到阻碍的作用, 强化了合金, 提高了试样的力学性能。从图 4(b)可以看出, 添加 0.8% 的混合稀土 La-Y 后, 试样中富 La、Y 的中间相有明显的偏聚现象(图 4 中的 B 点), 因此过量的稀土加入会降低试样的相对密度, 使微孔增加, 降低粘结相的连续性, 造成材料的力学性能降低。

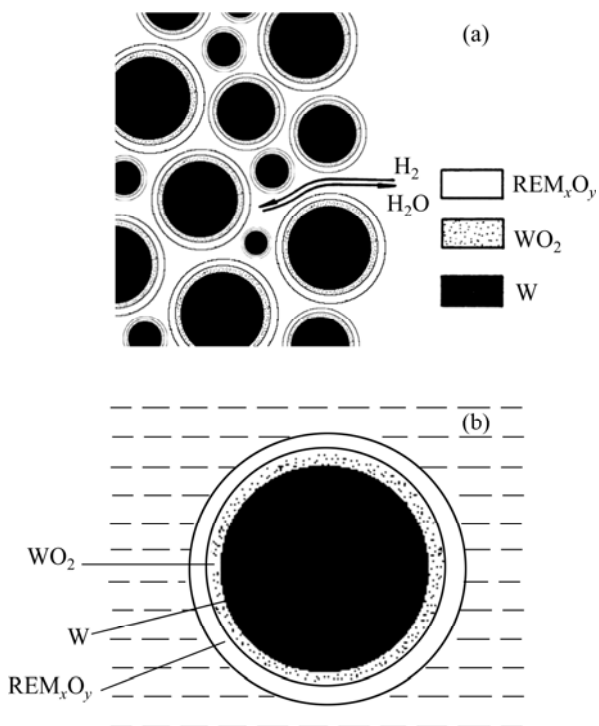


图6 烧结试样的三层微观结构模型

Fig.6 Three-layer microstructure models of sintering specimen: (a) Partial model; (b) Enlarging model

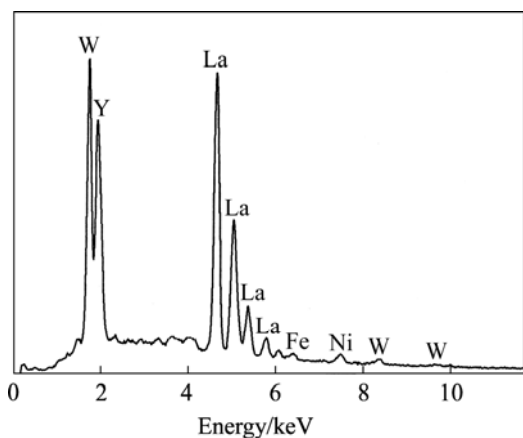


图7 添加0.4% La-Y合金相界上生成中间相的EDX谱

Fig.7 EDX pattern of middle phase at interface with 0.4% La-Y addition

图8所示为添加不同含量的稀土La-Y时试样的显微结构。比较图8(a)与图8(b)可以看出,添加0.4%的稀土La-Y对W晶粒长大的抑制作用较为明显,W晶粒从未添加稀土时的20~25 μm 减少到12~15 μm 。因此添加一定量的稀土La-Y对合金起到了细化晶粒的作用,使合金的力学性能有显著的提高。

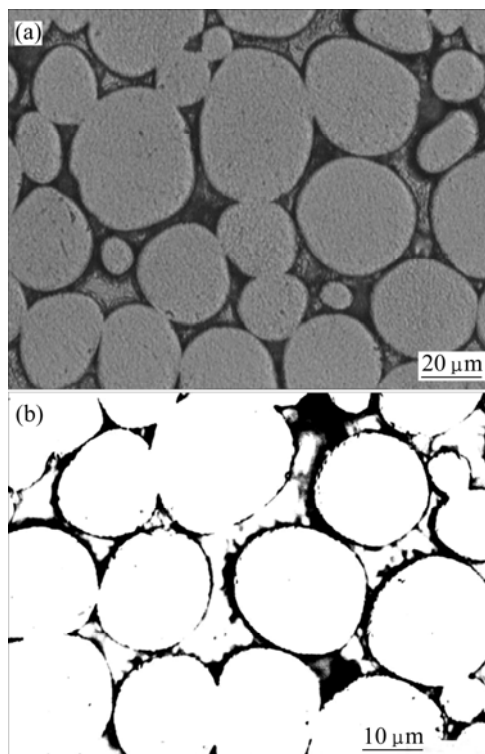


图8 添加不同含量稀土La-Y试样的显微组织

Fig.8 Microstructures of samples with different contents of La-Y: (a) Without La-Y; (b) 0.4% La-Y

4 结论

1) 不添加稀土La-Y时,烧结样的平均W晶粒度为20~25 μm ,W晶粒呈球形或近球形;粉末中高的氧含量和在干氢中的烧结,使得试样在液相烧结时容易出现孔洞和气泡,W晶粒和粘结相分布不均匀,致使试样力学性能偏低。

2) 添加稀土La-Y后,烧结样中没有孔洞和气泡出现,此时W颗粒以三层颗粒模型为主;添加0.4% La-Y(质量分数)时,合金的相对密度、抗拉强度和延伸率分别为99.4%、983.5 MPa及15.2%。

3) 添加0.4%的La-Y对W晶粒长大的抑制作用较为明显,W晶粒从原来的20~25 μm 减少到12~15 μm 。稀土La-Y同W、Ni、Fe三种元素在晶界、相界上形成了 $\text{W}_{13.61}\text{Ni}_{2.61}\text{Fe}_{1.07}\text{Y}_{20.52}\text{La}_{25.27}\text{O}_n$ (摩尔比)中间相,抑制了W原子在粘结相中的扩散,阻止了晶粒长大。

REFERENCES

- [1] 黄继华, 赖和怡, 周国安, 张滨茹, 汪清泉. 高比重钨合金的

- 微观结构和性能的关系[J]. 粉末冶金技术, 1992, 10(1): 63-68.
- HUANG Ji-hua, LAI He-yi, ZHOU Guo-an, ZHANG Bin-ru, WANG Qing-quan. Relation between microstructure and properties of heavy alloys[J]. Powder Metallurgy Technology, 1992, 10(1): 63-68.
- [2] German R M, Shen J W, Campbell L G, Suri P. Liquid-phase-sintered tungsten heavy alloys: development of microstructure during densification[J]. Int J Powder Metall, 2005, 41(2): 37-45.
- [3] German R M, Olefsky E. Strength predictions for bulk structures fabricated from nanoscale tungsten powders[J]. Int J of Refractory Metals and Hard Materials, 2005, 23(1): 77-84.
- [4] Ryu H J, Hong S H, Baek W H. Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed and solid-state sintered tungsten heavy alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A291: 91-96.
- [5] 马运柱, 黄伯云, 范景莲, 熊翔, 汪登龙. 镧和钇对氢气还原(W,Ni,Fe)复合氧化物粉末的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1551-1556.
- MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, FAN Jing-lian, XIONG Xiang, WANG Deng-long. Effect of La and Y on H₂-reduction of (W,Ni,Fe) composite oxide powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(9): 1551-1556.
- [6] Manusson M H, Deppert K. Single-crystalline of tungsten nanoparticles produced by thermal decomposition of tungsten exacarbonyl[J]. J Mater Res, 2000, 15 (7): 1564-1569.
- [7] 马运柱, 黄伯云, 范景莲, 熊翔, 汪登龙. 纳米级 W-Ni-Fe 复合粉末的制备[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(1): 40-43.
- MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, FAN Jing-lian, XIONG Xiang, WANG Deng-long. Preparation of nano-sized W-Ni-Fe composite powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 2005, 23(1): 40-43.
- [8] 范景莲, 汪登龙, 黄伯云, 曹建虎, 马运柱. MA 制备 W-Ni-Fe 纳米级复合粉末的工艺优化[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 6-12.
- FAN Jing-lian, WANG Deng-long, HUANG Bai-yun, CAO Jian-hu, MA Yun-zhu. Optimization on mechanical alloying process of 90W-7Ni-3Fe nanocrystalline composite powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 6-12.
- [9] 徐晓娟, 张丽英, 郭志猛, 吴成义. 纳米级 WO₃ 粉的还原动力学特征[J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 147-150.
- XU Xiao-juan, ZHANG Li-ying, GUO Zhi-meng, WU Cheng-yi. Reduction kinetics characteristic of nanometer tungsten trioxide powders[J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(3): 147-150.
- [10] 范景莲, 黄伯云, 曲选辉, 李益民. W-Ni-Fe 高比重合金纳米晶预合金粉的制备[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(2): 89-93.
- FAN Jing-lian, HUANG Bai-yun, QU Xuan-hui, LI Yi-min. Preparation of W-Ni-Fe nanocrystalline prealloyed powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 1999, 17(2): 89-93.
- [11] 张丽英, 吴成义, 汪志勇, 宴洪波, 吴庆华. 硬质合金用纳米级(W,Ni,Fe,V)系复合氧化物粉末的制备[J]. 金属学报, 1999, 35(2): 152-154.
- ZHANG Li-ying, WU Cheng-yi, WANG Zhi-yong, YAN Hong-bo, WU Qing-hua. Preparation of nanometric oxide composite powders of (W,Ni,Fe,V) system for carbide alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(2): 152-154.
- [12] Rgu H J, Hong S H, Back W H. Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 6(3): 292-297.
- [13] 马运柱, 黄伯云, 范景莲, 熊翔, 汪登龙. 稀土元素钇对纳米级 W-Ni-Fe 复合粉末制备的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(7): 1134-1138.
- MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, FAN Jing-lian, XIONG Xiang, WANG Deng-long. Effect of rare earth Y on preparation of nanometer W-Ni-Fe composite powder[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(7): 1134-1138.
- [14] 马运柱, 黄伯云, 范景莲, 熊翔, 魏定池, 汪登龙. La-Y 对纳米级 W-Ni-Fe 复合粉末制备的影响[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(4): 463-466.
- MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, FAN Jing-lian, XIONG Xiang, WEI Ding-chi, WANG Deng-long. Effect of adding La-Y on preparation of nanometer W-Ni-Fe composite powder[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(4): 463-466.
- [15] German R M, Churn K S. Sintering atmosphere effects on the ductility of W-Ni-Fe heavy metals[J]. Metallurgy Trans A, 1984, A15(4): 747-751.
- [16] Farooq S, Kemp P B, German R M, Base A. Effect of initial oxygen content and sintering atmosphere Dew point on the properties of tungsten based heavy alloys[J]. Int J of Refractory Metals and Hard Materials, 1989, 8(4): 236-243.
- [17] Bose A, German R M. Sintering atmosphere effects on tensile properties of heavy alloys[J]. Metall Trans A, 1988, A19(10): 2467-2476.
- [18] German R M, Bose A, Mani S S. Sintering time and atmosphere influences on the microstructure and mechanical properties of tungsten heavy alloys[J]. Metall Trans A, 1992, A23: 211-219.

(编辑 袁赛前)