

文章编号: 1004 - 0609(2005)06 - 0882 - 06

# 稀土钇对纳米粉 90W-7Ni-3Fe 合金烧结特性的影响<sup>①</sup>

马运柱, 黄伯云, 熊 翔

(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-H<sub>2</sub> 还原法制备的纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末为原料, 研究了不同稀土 Y 含量对试样烧结特性的影响, 采用扫描电镜和金相仪器分别对断口进行了形貌观察和 W 晶粒粒度测试; 并对烧结样的相对密度、抗拉强度、延伸率等性能进行了测定与分析。研究表明: 不添加稀土 Y 时, 试样在液相烧结时容易出现孔洞和气泡, 导致试样力学性能偏低; 当添加稀土 Y 后, 烧结样中没有孔洞和气泡, 添加 0.4% ~ 0.6% 稀土 Y (质量百分数) 时, 合金相对密度、抗拉强度和延伸率分别为 99.6%、1 080 MPa 和 17.6%; 添加 0.4% Y 后, W 晶粒从原来的 20~25 μm 减小到 10~12 μm, W 晶粒由不加稀土时的球形变为近球形或多边形, 且随稀土含量的增加其影响作用更明显; 在相界或晶界上形成了 W<sub>13.07</sub>Ni<sub>2.96</sub>Fe<sub>1.52</sub>Y<sub>23.65</sub>O<sub>x</sub> (摩尔比) 的中间相, 阻止了 W 原子在粘结相中的扩散及 W 晶粒的长大。建立了合金中 W 颗粒的三层微观结构模型。

**关键词:** 90W-7Ni-3Fe 合金; 纳米级粉末; 稀土 Y; 烧结特性

中图分类号: TF 125.2; TG 146.4

文献标识码: A

## Influence of rare earth Y on sintering properties of nano-powder 90W-7Ni-3Fe alloy

MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, XIONG Xiang

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

**Abstract:** Nanosized 90W-7Ni-3Fe composite powder synthesized by spray drying-H<sub>2</sub> reduction method was used as raw material. Effects of sintering characteristics for specimens were studied by adding different contents of Y. Fracture morphology and W crystal sizes were measured by scanning electron microscopy and optical microscopy, respectively. Relative density, tensile strength and elongation of sintering specimens were also measured and analyzed. The results show that the emergence of cavities and vapour inner sintering specimens leads to low mechanical properties during liquid phase sintering with no addition of Y. Cavities and vapour in sintering specimens disappear when adding some Y. When the Y addition is 0.4% - 0.6%, the relative density, tensile strength and elongation of alloy are 99.6%, 1 080 MPa, 17.6%, respectively. Average W crystal size decreases from 20 - 25 μm to 10 - 12 μm by adding 0.4% Y, and the W crystal morphology is nearly spherical or polyhedron. The higher the rare earth addition is, the bigger influence on W crystal morphology is. Middle phase W<sub>13.07</sub>Ni<sub>2.96</sub>Fe<sub>1.52</sub>Y<sub>23.65</sub>O<sub>x</sub> (mole ratio) appears at interface when rare earth Y is added, which decreases the diffuse of W atom in matrix phase and prevents W crystal from growing up. The three layer microstructure model image of W particle inner alloy was established.

**Key words:** 90W-7Ni-3Fe alloy; nanometer powder; rare earth Y; sintering properties

随着现代坦克防御能力的不断提高, 对反坦克动能穿甲弹弹芯材料性能也提出了越来越高的要

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA305503), 中国博士后基金及中南大学博士后基金资助项目

收稿日期: 2004 - 11 - 12; 修订日期: 2005 - 03 - 21

作者简介: 马运柱(1975 -), 男, 博士。

通讯作者: 马运柱, 博士; 电话: 0731 - 8830363; E-mail: yunzhum@163.com

求。当钨合金作为动能穿甲弹弹芯材料时, 其穿甲能力主要受控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。因而在不降低合金密度的前提下进一步提高和改善钨合金的强度和韧性已成为当前重要的研究课题<sup>[1, 2]</sup>。

近几年来, 国内外许多学者研究了烧结工艺参数的控制和微量元素的添加对合金微观结构和性能的影响<sup>[3-7]</sup>, 虽然都可以有效地改善钨基合金材料某一方面的性能, 但在全面改善其综合性能方面仍无突破性进展。纳米材料是 21 世纪最为热门的一种新型材料, 制备纳米级粉末并固结成细晶块体材料是提高钨合金穿甲弹弹芯材料力学性能和动态穿甲性能很重要的研究方向。而钨基高密度合金的烧结是典型的液相烧结, 采用传统的液相烧结钨晶粒会迅速长大, 不利于合金力学性能的改善, 因此如何控制纳米粉末在烧结中晶粒的迅速长大是亟待解决的问题, 本文作者以喷雾干燥-还原法制备的纳米级 W-Ni-Fe 复合粉末为原料, 通过添加稀土 Y 作为晶粒长大抑制剂, 来研究稀土 Y 对纳米粉 W-Ni-Fe 合金烧结特性的影响。

## 1 实验

实验中按 90W-7Ni3Fe 的化学成分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, 再对此复合氧化物粉末在氢气气氛中进行还原, 以得到纳米级 90W-7Ni3Fe 复合粉末, 含稀土 Y 的粉末, 以稀土元素占 90W-7Ni3Fe 复合粉末的质量分数为准, 并以稀土易溶解的硝酸盐形式加入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, 稀土 Y 的含量分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8% (质量分数), 添加稀土复合金属粉末的  $d_{\text{BET}}$  粒度为 45.2~60 nm, 粉末费氏粒度为 0.28~0.36  $\mu\text{m}$ , 粉末晶粒尺寸小于 20~22 nm, 粉末的分散性较好。

对所制备的纳米级 90W-7Ni3Fe 复合粉末在日产 RAM 型压机上模压成型, 使用 GK-2B 高温扩散炉在 800  $^{\circ}\text{C}$  条件下预烧 2 h, 并采用对纳米级 90W-7Ni3Fe 复合粉末烧结条件优化后的烧结温度 1390  $^{\circ}\text{C}$  及保温时间 2 h 对添加不同稀土元素 Y 含量的试样在管式钼丝炉中进行  $\text{H}_2$  气氛烧结, 深入研究稀土元素 Y 对纳米级 90W-7Ni3Fe 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) 天平仪上测试烧结样的密度, 在 LJ-3000A 型机械式拉力试验机上测试烧结样的拉伸强度, 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 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 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 所示为烧结温度在 1390  $^{\circ}\text{C}$  并保温 2 h 条件下烧结样的相对密度、抗拉强度、延伸率随稀土 Y 含量变化曲线。从图 1(a) 可以看出, 随着稀土 Y 含量从 0 增加到 0.4%, 试样相对密度稳步上升, 从 98.9% 升到 99.6%, 而当稀土 Y 含量高于 0.4% 时, 试样相对密度有所下降, 当稀土 Y 为 0.8% 时, 相对密度已经降为 99.1%; 试样的抗拉强度也有相似的规律, 稀土 Y 含量从 0 增加到 0.6%, 试样抗拉强度从 888 MPa 升到 1080 MPa, 而后随着稀土 Y 含量的递增试样抗拉强度呈明显的下降趋势, 当稀土 Y 为 0.8% 时, 试样的抗拉强度已经降至 1022 MPa 左右。而试样的延伸率的极大值点是在稀土 Y 含量为 0.2% 时出现的, 此时延伸率最高为 19.5% 左右, 此后随着稀土 Y 含量的增加而急剧下降, 稀土 Y 含量为 0.4% 时, 试样的延伸率为 17.6%; Y 含量为 0.6% 时, 试样的延伸率为 15.3%; 当 Y 含量达到 0.8% 时, 试样的延伸率已降至 13.3%。

从图 1 中可以看出, 当未添加稀土元素 Y 时 (曲线中 Y 含量为 0 的点), 试样在 1390  $^{\circ}\text{C}$  并保温 2 h 的烧结条件下的相对密度约为 99.0%, 延伸率约为 13%, 抗拉强度为 900 MPa 左右。图 2 所示为未添加稀土元素 Y 试样的断口形貌和烧结样品表面的形貌, 从图 2(a)、图 2(c) 中可以看出试样中有小的闭孔存在, 样品表面还出现了气泡, 如图 2(b) 所示。孔隙周围钨晶粒、粘结相的分布不均匀。这些都是造成试样性能偏低的原因。

根据 W-O 系平衡图, 随着温度的升高, O 在 W 中的溶解度有所增加, 在 1700  $^{\circ}\text{C}$  时, O 在 W 中的溶解度为 0.0006 (摩尔分数)。而本实验中所用的 90W-7Ni3Fe 复合粉末原料经 700  $^{\circ}\text{C}$  还原, 其中氧的含量为 0.23%。此氧含量远远超出了 O 在 W 中的最大溶解度, 根据 W-O 系平衡图可以看出, O 含量超过的部分最有可能是以稳定的  $\text{WO}_2$  形式包

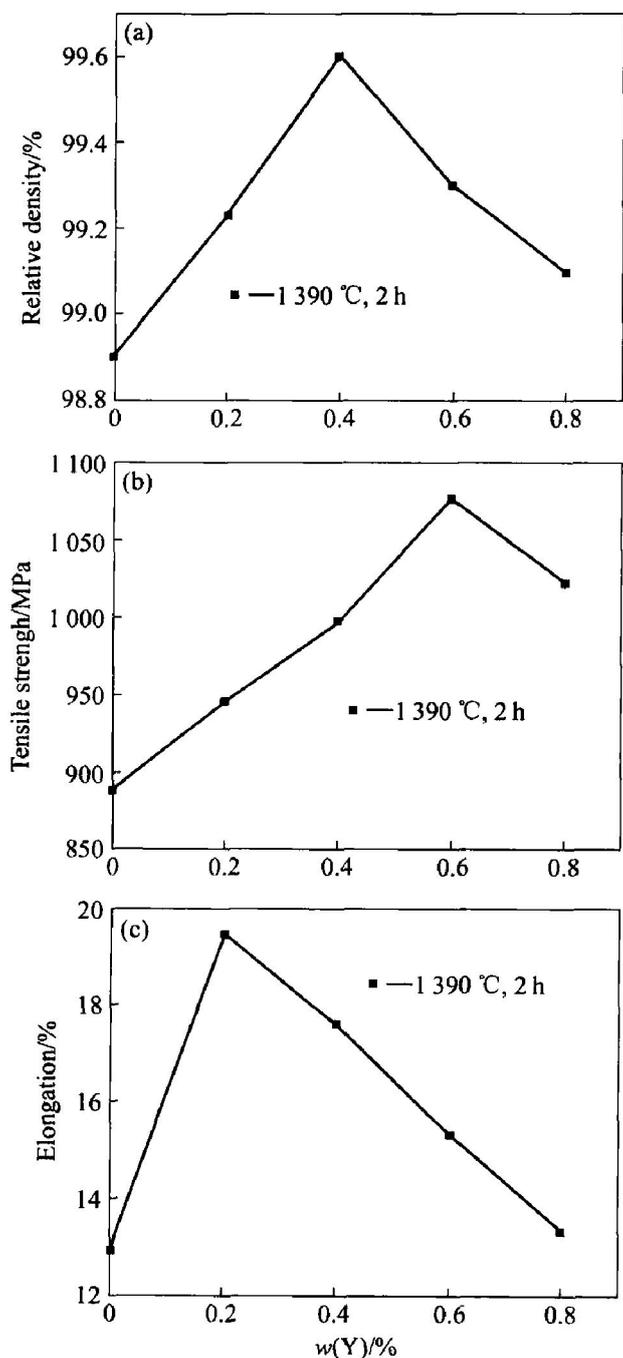


图 1 试样性能随稀土 Y 含量的变化曲线

Fig. 1 Curves of relative density(a), tensile strength(b) and elongation(c) of samples with different addition of rare earth Y

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<sub>2</sub> 形式存在的 O 还有相当一部分没有除去。当温度升到高温阶段, 特别是液相烧结时, H<sub>2</sub> 通过在 γ-(Ni, Fe) 中扩散, 与以 WO<sub>2</sub> 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。当用干氢烧结时(本试样所用氢气露点为 -58~

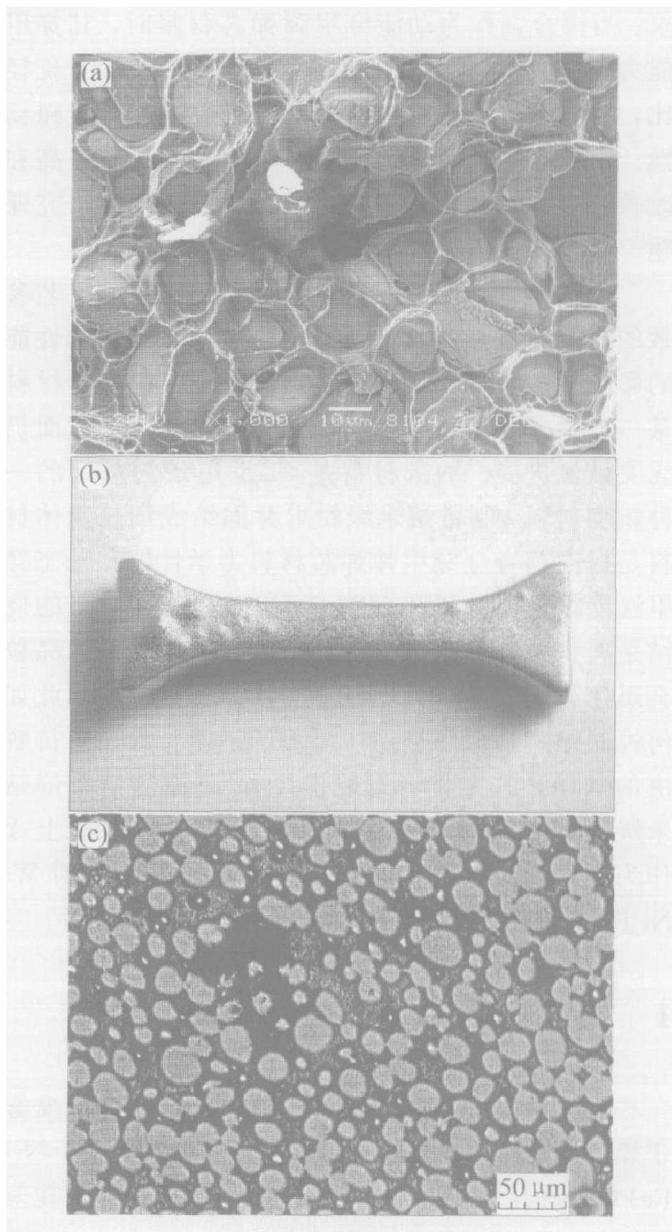


图 2 未添加 Y 时烧结试样的形貌

Fig. 2 Morphologies of sintering specimens without Y

- (a) —SEM fracture morphology;
- (b) —Surface morphology;
- (c) —Optical morphology

-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。若用高露点的氢气烧结, 一方面, 气氛中 H<sub>2</sub> 的分压降低, 降低了 H<sub>2</sub> 在 γ-(Ni, Fe) 中扩散速度, 减少了生成水蒸汽的速度; 另一方面, 气氛中水蒸汽的分压较高, 平衡了试样中所生成水蒸汽的压力, 试样表面不易形成气泡。这与 German 等<sup>[8-11]</sup> 的研究结果相一致。

此外本实验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, 致使烧结时液相出

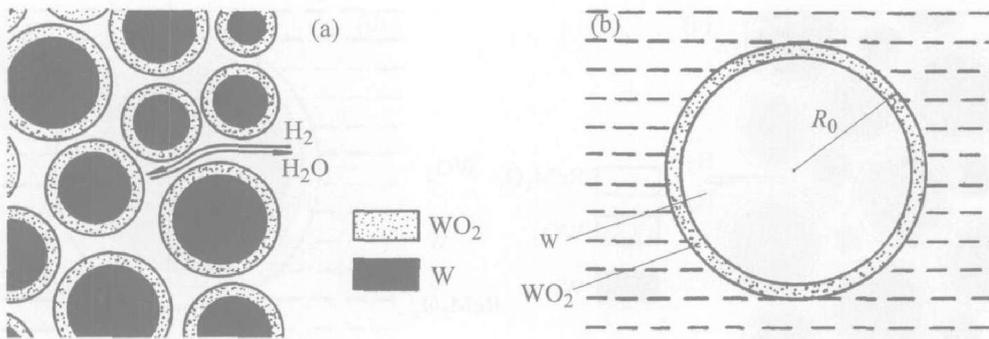


图 3 烧结试样的微观结构模型图<sup>[9]</sup>

Fig. 3 Microstructure model images of sintering specimens

(a) —Partial model image; (b) —Enlarging model image

现的温度降低, 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 4 所示为添加不同含量的稀土 Y 后试样的拉伸断口形貌。由图可知试样绝大部分为钨晶粒的解理断裂或穿晶解理断裂和粘结相的延性撕裂。比较图 4 与图 2 可以看出, 添加 0.4% 的稀土 Y 后, 试样中没有(或极少)出现孔隙, 试样表面也没有出现气泡。从还原制备含稀土 Y 的纳米级复合粉末的 X 射线衍射谱(图 5(b)) 可以看出, 物相不仅有 W 和  $\gamma$ -(Ni, Fe) 两相, 还出现了新相  $Y(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$ , 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  $Y(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$  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 O 含量的减少将降低稳定  $WO_2$  的生成数量, 此时颗粒由三层组成, 如图 6 所示。当用干氢烧结时, 一方面, 颗粒被  $Y(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$  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

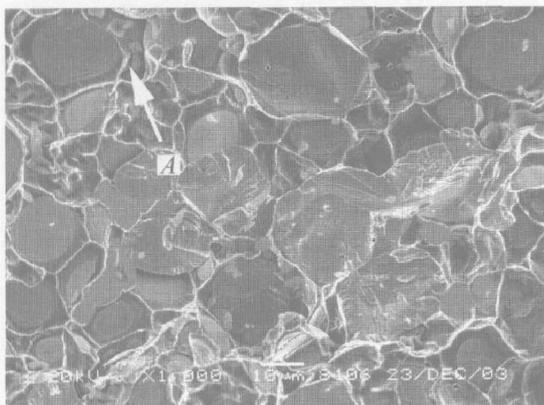


图 4 添加 0.4% 稀土 Y 的试样断口形貌

Fig. 4 Fracture morphology of sample with 0.4% Y

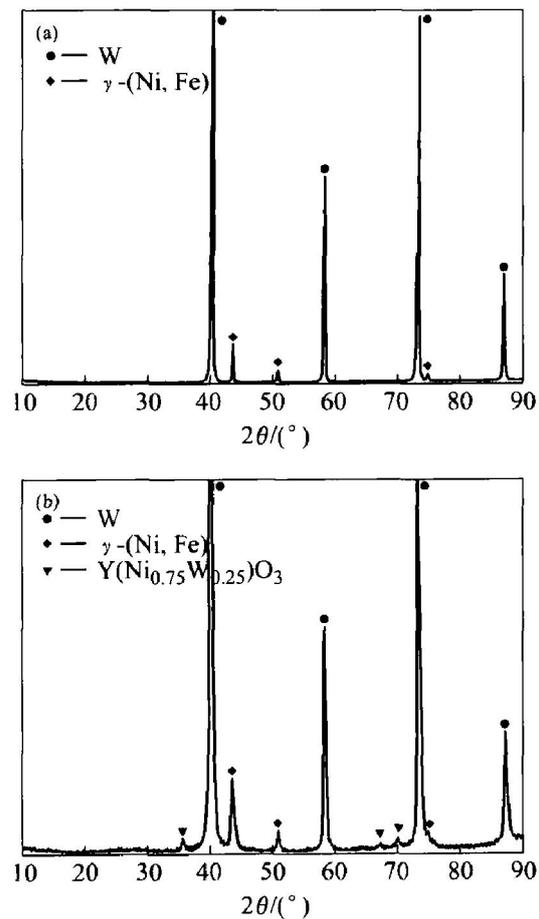


图 5 添加不同量稀土 Y 还原粉末的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of reduced powder with different additions of Y

(a) —Without Y; (b) —With 0.4% Y

$WO_2$  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。

当添加稀土 Y 后复合粉末中总的 O 含量虽有所增加, 但在烧结过程中新相  $Y(Ni_{0.75}W_{0.25})O_3$  是稀土氧化物, 在烧结温度内不被还原, 随着烧结温度的提高, 它会转化成富 Y 的  $W_{13.07}Ni_{2.96}Fe_{1.52}Y_{23.65}O_x$  (摩尔比) 中间相, 其电子能谱如图 7 所示

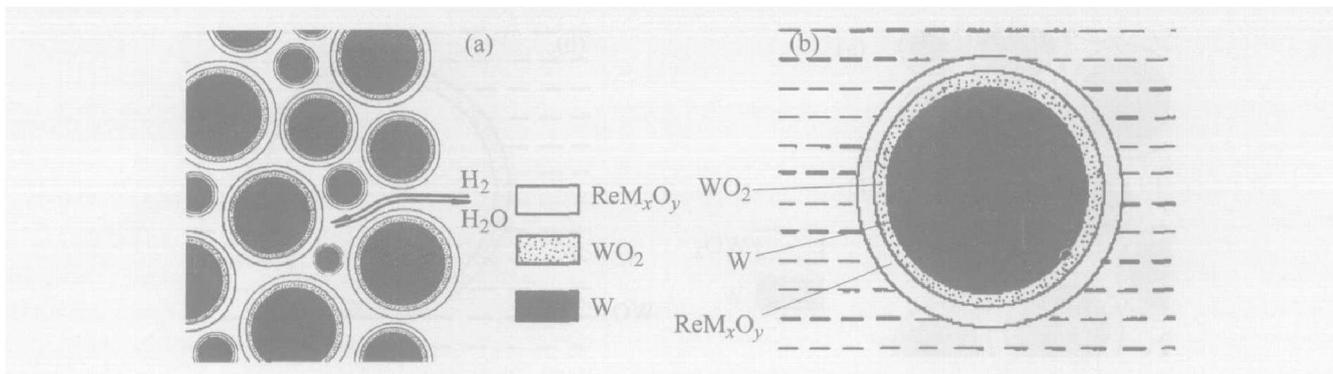


图 6 烧结样的微观结构模型图

Fig. 6 Model images of microstructure of sintering specimens

(a) —Partial model image; (b) —Enlarging model image

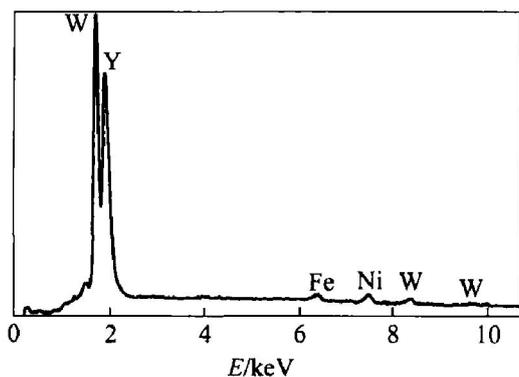


图 7 添加 0.4% Y 相界上生成中间相的电子能谱

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

(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，提高了试样的性能。

图 8 所示为添加不同量的稀土 Y 时试样的显微组织。对比图 8(a) 与(b) 可以看出，添加 0.4% 的稀土 Y 后对 W 晶粒长大的抑制作用较为明显，W 晶粒从未添加稀土 Y 时的 20~ 25 μm 减少到 10~ 12 μm，因此添加一定量的稀土 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，但过量的稀土加入，则会降低试样的相对密度，使微孔增加，降低粘结相的连续性，并使合金的钨-钨界面结合力、钨-粘结相界面结合力大大降低，从而降低了材料的力学性能。同时添加稀土 Y 后对 W 颗粒的形貌有所影响，使 W 晶粒由不加稀土时的球形变成添加 0.4% 稀土 Y 时的近球形，及添加 0.8% 稀土 Y 时的多面体形状，甚至出现少量 W 颗粒的异常长大，如图 8(c) 所示，这是因为稀土元素 Y 的加入改变了 W 颗粒某些晶面的能量状态，使晶粒沿着某些方向生长的更快，而另一些方向的生

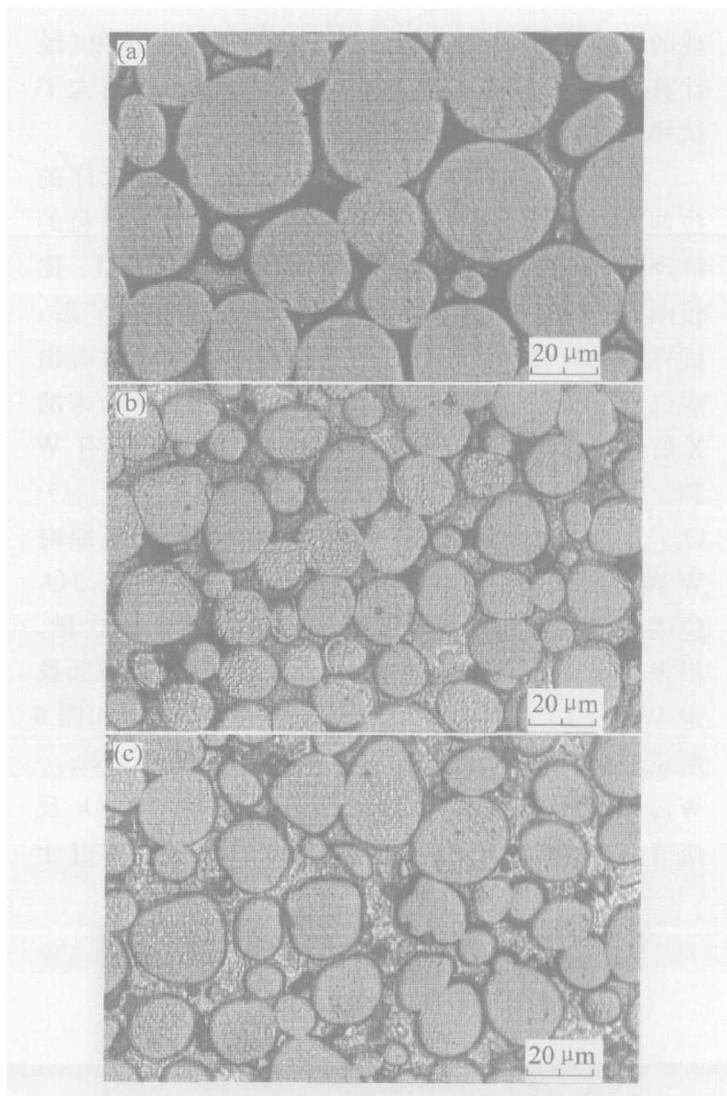


图 8 添加不同量稀土 Y 时试样的显微组织

Fig. 8 Microstructures of samples with different additions of Y

(a) —Without rare earth Y;

(b) —With 0.4% Y; (c) —With 0.8% Y

长受到抑制造成的，且随稀土元素含量的提高，这种择优生长的趋势更显著<sup>[12, 13]</sup>。添加 0.8% 稀土 Y 时 W 晶粒内部出现微孔现象，可能是由于 Y 的原子半径小，Y 易于填补在 W 空格中，富 Y 的中间

相弥散在多晶体 W 的晶界上, 在金相腐蚀时粘相结合相被腐蚀掉而留下的微孔。

## REFERENCES

- [1] 黄继华, 赖和怡, 周国安, 等. 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 Jihua, LAI Heyi, ZHOU Guoan, et al. Relation between microstructure and properties of heavy alloys [J]. Powder Metallurgy Technology, 1992, 10(1): 63 - 68.
- [2] German R M, Bourguignon L L, Rabin B H. Critical developments in tungsten heavy alloys [J]. Powder Metallurgy, 1992, 5: 3 - 13.
- [3] 马国刚. 烧结时间对 W-Ni-Fe 重合金的组织结构及性能影响的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(5): 31 - 34.  
MA Guogang. Effect of sintering time on microstructure and mechanical properties of W-Ni-Fe heavy alloy [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2001, 24(5): 31 - 34.
- [4] Kemp R B, German R M. Mechanical properties of molybdenum alloyed liquid phase sintered tungsten based composites[J]. Metall Mater Trans A, 1995, 26A(8): 2187 - 2189.
- [5] Kemp R B, German R M. Grain growth in liquid phase sintered W-Mo-Ni-Fe alloys[J]. Journal of the Less Common Metals, 1991, 175(2): 353 - 368.
- [6] Park S H, Kim D K, Lee S H, et al. Dynamic deformation behavior of an oxide-dispersed tungsten heavy alloy fabricated by mechanical alloying[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32A(8): 2011 - 2020.
- [7] Ryu H J, Hong S H. Fabrication and properties of mechanically alloyed oxide-dispersed tungsten heavy alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A363(1): 179 - 184.
- [8] German R M, Churn K S. Sintering atmosphere effects on the ductility of W-Ni-Fe heavy metals[J]. Metall Trans A, 1984, 15A(5): 747 - 751.
- [9] Farooq S, Kemp P B, German R M, et al. Effect of initial oxygen content and sintering atmosphere dew point on the properties of tungsten based heavy alloys [J]. Refractory Metals and Hard Materials, 1989, 8(1): 236 - 243.
- [10] Bose A, German R M. Sintering atmosphere effects on tensile properties of heavy alloys[J]. Metall Trans A, 1988, 19A(10): 2467 - 2476.
- [11] German R M. Liquid Phase Sintering [M]. New York: Plenum Press, 1985. 52 - 63.
- [12] 杨 扬, 周美玲, 李汉广. 稀土元素 La, Y 对钨材显微组织和性能的影响[J]. 中南工业大学学报, 1993, 24(1): 69 - 72.  
YANG Yang, ZHOU Meiling, LI Hanguang. Effects of rare earth elements La and Y on microstructure and properties of tungsten material [J]. Journal of Central South University of Technology, 1993, 24(1): 69 - 72.
- [13] 张久兴, 刘心宇, 左铁镛, 等. 稀土元素 La 对掺杂钨粉形貌及其坯条性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 1991, 20(6): 28 - 32.  
ZHANG Jiuxing, LIU Xinyu, ZUO Tieyong, et al. The effect of rare earth element La on the doped tungsten powder morphology and the properties of the bars [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1991, 20(6): 28 - 32.

(编辑 龙怀中)