

文章编号: 1004-0609(2004)08-1382-07

纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末的烧结特性^①

马运柱, 黄伯云, 范景莲, 熊 翔, 汪登龙
(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, 采用模压成型并在 800 °C 保温 120 min 的条件下对试样进行预烧, 研究了试样在不同烧结温度 and 不同烧结时间下的烧结特性, 采用高倍 SEM 和光学金相分别对断口进行了形貌观察和钨晶粒测试; 对烧结样的相对密度、抗拉强度、延伸率等性能进行了测定与分析。结果表明: 保温时间为 120 min 时, 随着烧结温度的提高, 试样的性能有显著的变化, 当烧结温度为 1 390 °C 时, 试样的抗拉强度和延伸率都达到一个极大值, 分别为 900 MPa 和 13%, 此时试样的相对密度为 99.0%; 当烧结温度为 1 390 °C 时, 随着烧结时间的延长, 试样的性能也有显著的变化, 试样的抗拉强度、延伸率和相对密度都达到一个极大值; 平均钨晶粒度为 15~20 μm, 钨晶粒呈球形或近球形; 复合粉末烧结活性高, 比传统烧结温度降低 80~120 °C; 试样中出现了 W_{30.73}Ni_{40.21}Fe_{29.06} 过渡相。

关键词: 90W-7Ni-3Fe 合金; 纳米粉末; 复合粉末; 烧结特性

中图分类号: TF 125.2; TG 146.4

文献标识码: A

Sintering properties of nanometer 90W-7Ni-3Fe composite powder

MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, FAN Jing-lian, XIONG Xiang, WANG Deng-long
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Nanometer 90W-7Ni-3Fe composite powder synthesized by spray drying-H₂ reduction method was pressed and pre-sintered at 800 °C for 120 min. Sintering characteristic of samples were studied at different sintering temperatures and durations. Fracture morphology and W crystalline sizes were measured by SEM and optical morphology, respectively. Relative density, tensile strength and elongation of samples were also measured and analyzed. The results show that when sintering time is 120 min, properties of samples change evidently with increasing sintering temperature. Relative density, tensile strength and elongation of samples arrive at maximum values of 99.0%, 900 MPa, 13% at 1 390 °C, respectively. When sintering temperature is 1 390 °C, properties of samples change evidently with increasing sintering time. Relative density, tensile strength and elongation of samples arrive at maximum, too. Average W crystalline sizes are 15~20 μm and W crystalline morphology are spherical or nearly spherical. Sintering temperature is lower 80~120 °C than general sintering because of higher sinterability of composite powder. Middle phase W_{30.73}Ni_{40.21}Fe_{29.06} appears in matrix phase.

Key words: 90W-7Ni-3Fe alloy; nanometer powder; composite powder; sintering properties

随着现代坦克防御能力的不断提高, 人们对反坦克动能穿甲弹弹芯材料性能提出了越来越高的要求。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钨合金的强度和韧性。因而在降低合金密度的前提下进一步提高和改善

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA305503)

收稿日期: 2004-02-10; 修订日期: 2004-04-19

作者简介: 马运柱, 男, (1975-), 博士研究生。

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

钨合金的强度和韧性已成为当前重要的研究课题^[1]。

虽然对钨合金性能的研究有许多报道^[2-12],但在通常的烧结温度和烧结时间下,对于高熔点的钨基合金来讲,通过扩散产生的物质迁移是很缓慢的,这就大大降低了钨合金的密度及钨合金的综合性能。粉末颗粒的大小对钨基合金的烧结性能极为重要,随着粉末颗粒减小,其烧结致密度及其它性能有相当程度的提高^[13],而纳米级粉末及其烧结便是解决此问题最有效的途径之一。纳米级粉末与普通的粉末相比,具有极高的扩散速率^[14],因为颗粒和晶粒细小,扩散距离短,粉末比表面能高,使得纳米粉末的烧结活性大大提高。以纳米粉末为原料,可望在较低的温度下达到较高的致密度,烧结温度的下降可以降低生产成本、简化工艺,减少烧结体的污染和成分变化,在冷却过程中,可以减少内应力和裂纹^[15]。纳米材料与普通材料相比,力学性能也有很大的提高,因此,纳米粉末的烧结性能研究具有重要的理论意义和应用价值。本文作者以喷雾干燥-H₂还原法制备的纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末为原料,研究其在不同条件下的烧结性能。

1 实验

1.1 原料

实验按 90W-7Ni-3Fe 的化学成分进行喷雾干燥前驱体溶液的配制,经喷雾干燥制得钨、镍、铁复合氧化物粉末,再将此复合氧化物粉末在氢气中进行还原,得到纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末。粉末特性和粉末形貌分别如表 1 及图 1 所示。

表 1 纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末特性

Table 1 Properties of nanometer 90W-7Ni-3Fe composite powder

d_{BET} / nm				
Crystalline size / nm				
FSSS / μm				
$w(\text{O})$ / %				
96.6	26.1	0.64	0.23	
$w(\text{W})$ / %				
$w(\text{Ni})$ / %				
$w(\text{Fe})$ / %				
$w(\text{N})$ / %				
$w(\text{C})$ / %				
89.6	7.13	2.93	0.07	0.028

1.2 工艺

对所制备的纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末在日产 RAM 型压机上模压成型,使用 GK-2B 高温扩散炉在 800℃下预烧 2 h(图 2),对预烧后的压坯分别在 1 300、1 330、1 360、1 390 和 1 420℃保温

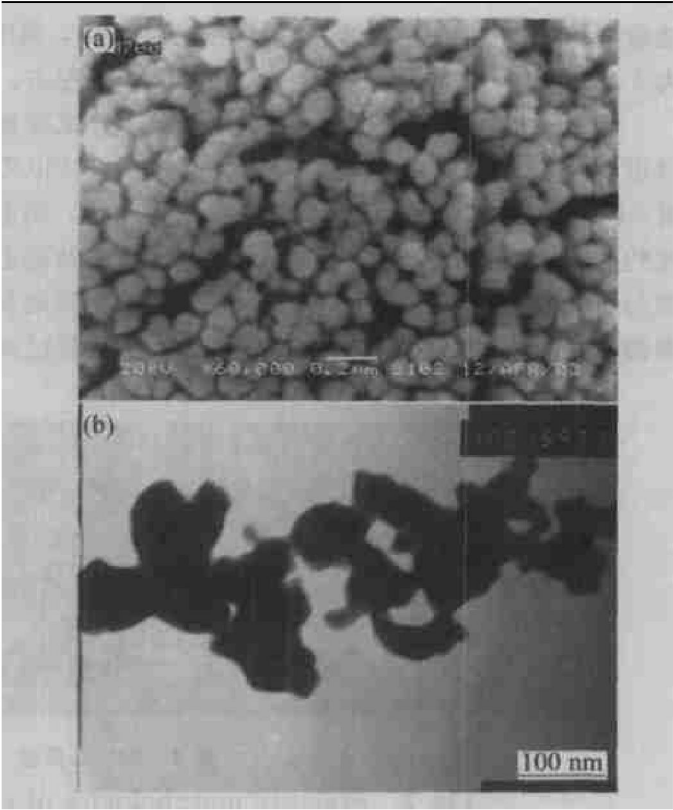


图 1 纳米级 90W-7Ni-3Fe 复合粉末的形貌

Fig. 1 Morphologies of nanometer 90W-7Ni-3Fe composite powder (a) —SEM; (b) —TEM

2 h 的条件下在管式炉中烧结,用排水法在 BS210S 型(精度 0.1 mg)天平仪上测出烧结样的密度,在 LJ-3000A 型机械式拉力试验机上测出烧结样的拉伸强度,并测算出其延伸率,对比烧结样的综合性能,找出最佳烧结温度。在最佳烧结温度下考察不同烧结时间对试样性能及显微结构的影响,烧结时间分别为 30、60、90、120 和 150 min,通过相对密度、抗拉强度和延伸率测试,找出最佳烧结时间。断口形貌及金相分别在日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电镜和日本 OLYMPUS 公司生产的 PMG3 型金相显微镜上测试。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对试样性能的影响

图 3 所示为烧结温度分别在 1 300、1 330、1 360、1 390 和 1 420℃保温 2 h 的条件下试样的相对密度、抗拉强度、延伸率的变化曲线。从图 3 (a)可以看出,随着温度从 1 300℃升到 1 360℃,试样的相对密度稳步上升,从 97.8% 升到 99.6%;而温度从 1 360℃升到 1 390℃,试样相对密度基本维持在

99.0%~99.6%;当烧结温度大于1390℃时,随着烧结温度的提高,试样相对密度急剧下降,温度为1420℃时,试样的相对密度已降至89.5%左右。

图3(b)及图3(c)也有相似的规律。对试样断口形貌及金相组织的分析表明,当温度为1330℃时,因为烧结温度较低,钨晶粒还没有球化,钨晶粒约为1~2μm,拉伸时基本上为沿晶断裂及钨晶粒与基体相的界面剥离(图4),试样的强度和延伸率都不高。当烧结温度为1390℃时,钨晶粒已球

化,平均钨晶粒约为15~20μm,拉伸时绝大部分为钨晶粒的穿晶解理断裂和基体相的延性撕裂(图5),试样的抗拉强度和延伸率出现极大值,分别为900MPa和13%左右。随着温度继续提高,试样抗拉强度和延伸率都急剧下降,抗拉强度降至550MPa,延伸率降至3%左右。

2.2 烧结时间对试样性能的影响

图6所示为在1390℃且烧结时间分别在30、

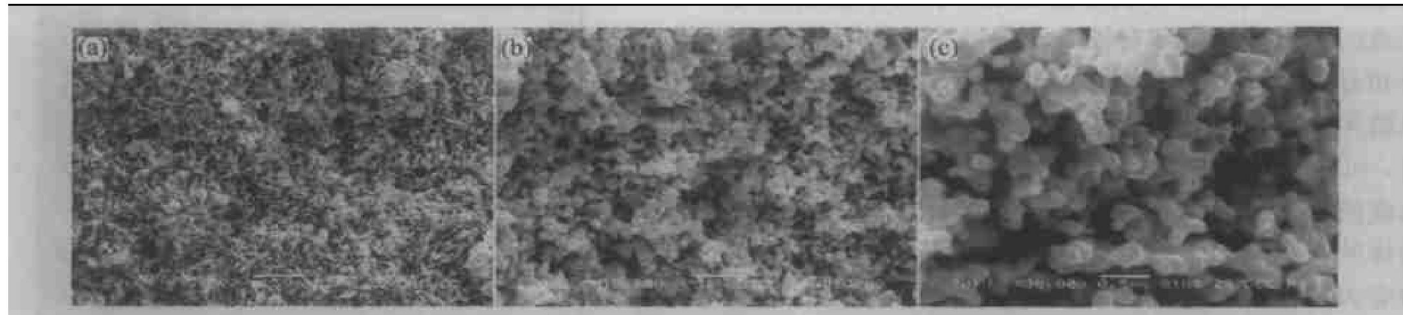


图2 800℃保温120min预烧试样断口形貌

Fig. 2 Fracture morphologies of samples pre-sintered at 800 °C for 120 min

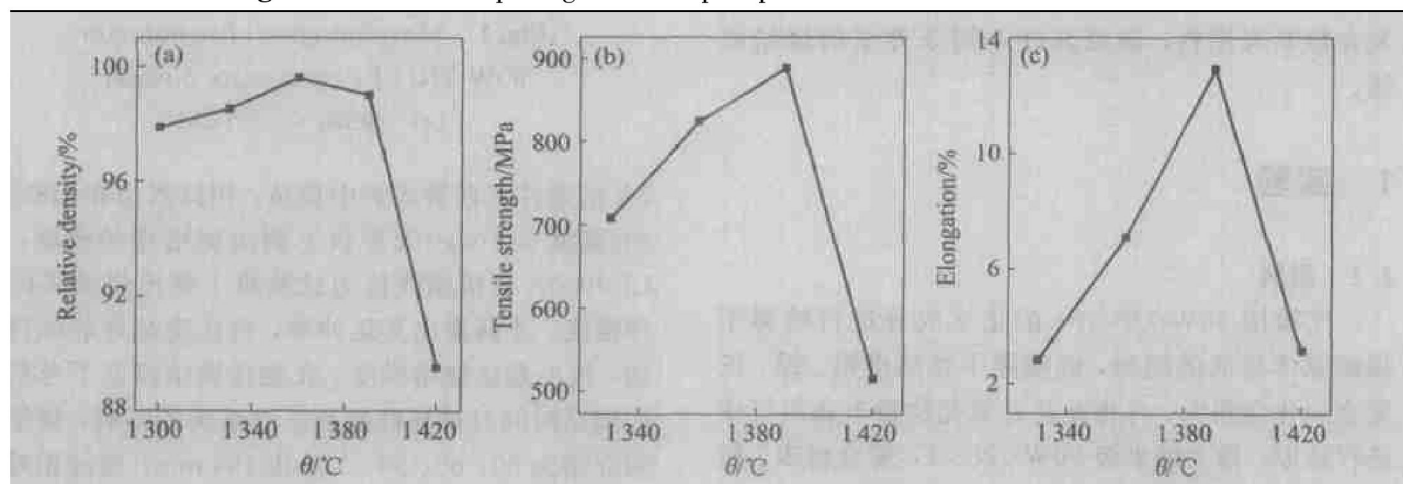


图3 试样特性随烧结温度变化曲线

Fig. 3 Property curves of samples at different sintering temperatures

(a) —Relative density; (b) —Tensile strength; (c) —Elongation

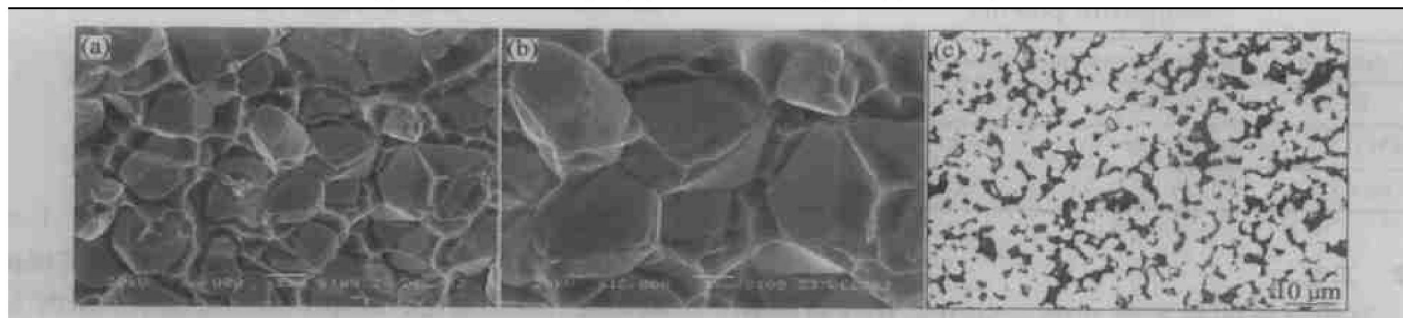


图4 1330℃保温120min试样断口形貌

Fig. 4 Fracture morphologies of samples sintered at 1330 °C for 120 min

(a), (b) —SEM; (c) —OM

60、90、120 和 150 min 的条件下烧结样的相对密度、抗拉强度、延伸率的变化曲线。从图 6(a) 可以看出, 随着烧结时间从 30 min 延长至 120 min, 试样相对密度从 97.5% 升到 99.0%; 当烧结时间超过 120 min 时, 试样相对密度急剧下降, 烧结时间为 150 min 时, 相对密度降为 79% 左右, 此时试样出现明显的过烧, 其表面出现气泡, 内部出现闭孔。

图 6(b) 及图 6(c) 也有相似的规律。对试样断口形貌及金相组织的分析表明, 当烧结时间为 60 min 时, 虽然钨晶粒有所长大, 并已球化, 但烧结不够充分, 基体相的分布还不够均匀, 钨晶粒的连接度过高, 钨晶粒与基体相的结合强度不够高, 拉伸时基本上为沿晶断裂及钨晶粒与基体相的界面剥离(图 7), 试样的强度和延伸率都不高。当烧结时间为 120 min 时, 钨晶粒已完全球化, 拉伸实验时绝大部分为钨晶粒的穿晶解理断裂和基体相的延性撕裂(图 5), 试样抗拉强度和延伸率出现极大值,

随着时间继续延长, 试样抗拉强度和延伸率都急剧下降, 强度降至 600 MPa, 延伸率降至 7% 左右。

喷雾干燥-H₂ 还原法制备的纳米级复合粉末与普通的粉末相比, 成分分布均匀, 颗粒和晶粒细小, 扩散距离短, 有极高的扩散速率, 粉末比表面能高等特点, 使得纳米粉末的烧结活性大大提高, 致使烧结温度大大降低。对试样的基体相进行 EDX 能谱分析(图 8), 发现基体相出现摩尔比 $n(W): n(Ni): n(Fe) = 30.73: 40.21: 29.06$ 的 $W_{30.73}Ni_{40.21}Fe_{29.06}$ 过渡相。这是因为经溶胶配置 → 喷雾干燥 → H₂ 还原法制备的复合粉末是在原子水平上均匀混合的, 而后经过结晶 → 还原 → 晶粒长大等过程, 提高了元素之间的扩散速度, 特别是提高了元素钨在 $\gamma-(Ni, Fe)$ 里的溶解度, 使其形成过渡相 $\gamma-(Ni, Fe, W)$ (出现的 $W_{30.73}Ni_{40.21}Fe_{29.06}$ 就是一种), 根据溶解-析出机理, 促使了钨晶粒的长大。这种过渡相的存在使得合金出现脆性断裂的机会增大, 并降低了形变过程中基体相的协调能力,

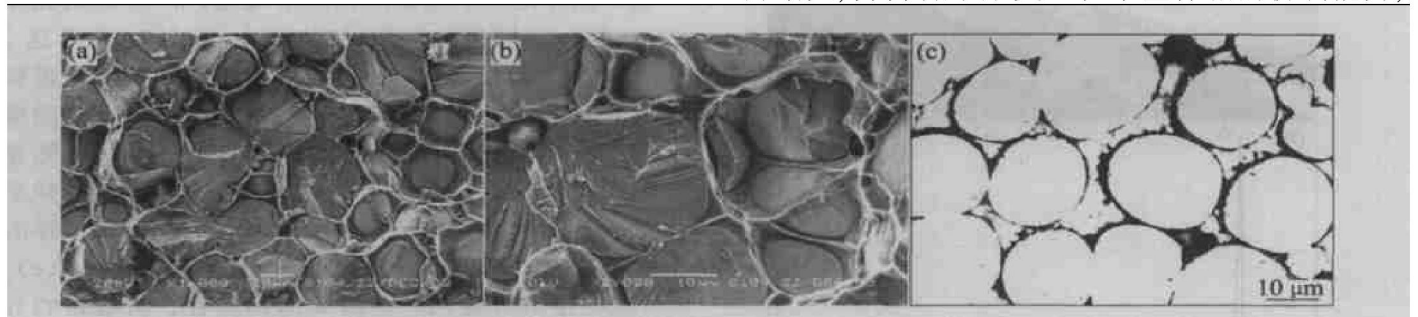


图 5 1 390 °C 保温 120 min 试样的断口形貌

Fig. 5 Fracture morphologies of samples sintered at 1 390 °C for 120 min

(a), (b) —SEM; (c) —OM

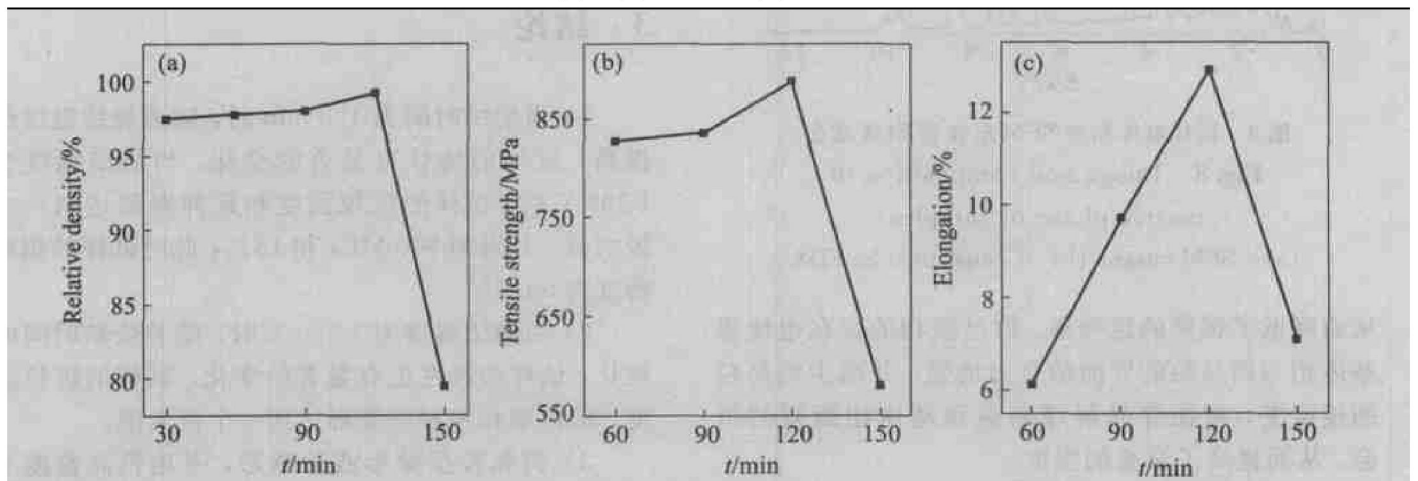


图 6 试样特性随烧结时间的变化曲线

Fig. 6 Property curves of samples sintered at different durations

(a) —Relative density; (b) —Tensile strength; (c) —Elongation

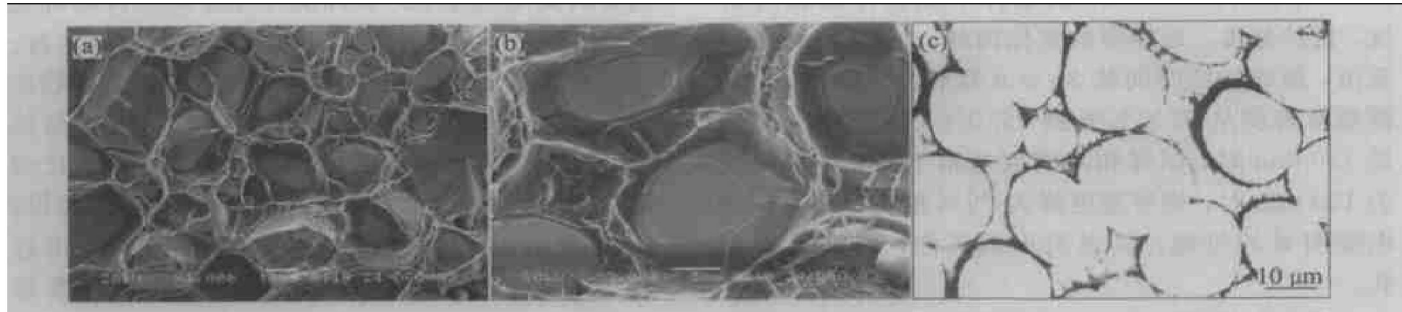


图 7 1 390 °C保温 60 min 试样的断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of samples sintered at 1 390 °C for 60 min
(a), (b) —SEM; (c) —OM

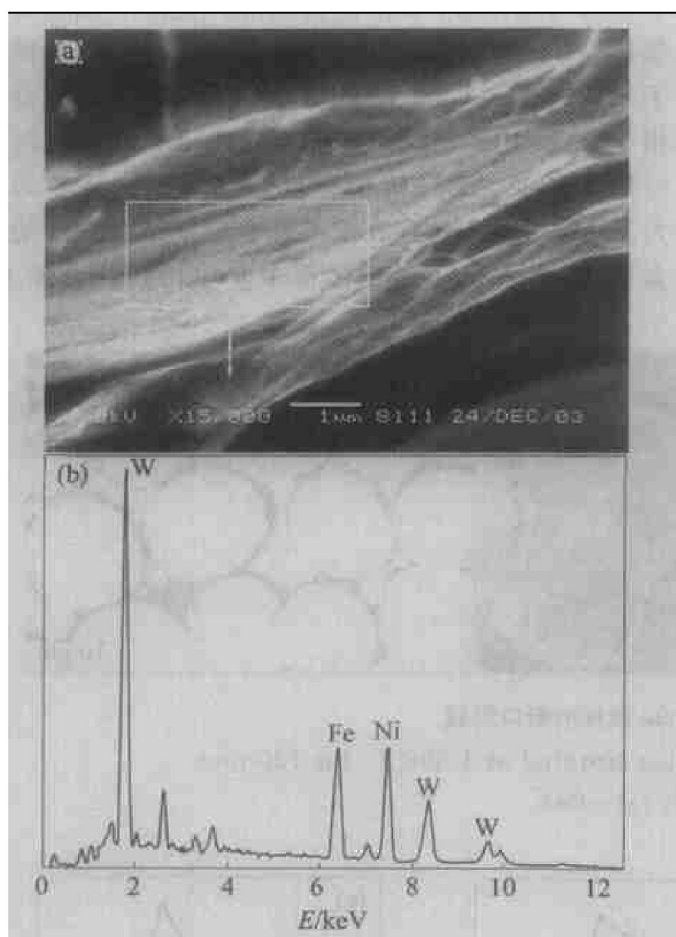


图 8 试样基体相的 SEM 形貌和 EDX 成分

Fig. 8 Image and composition of
matrix phase of samples
(a) —SEM image; (b) —Composition by EDX

从而降低了试样的延伸率。但过渡相的存在也使得基体相与钨晶粒的界面结合力增强,并减少钨晶粒的连接度,增加穿晶解理断裂和基体相撕裂的机会,从而提高了合金的强度。

试样在 1 390 °C并保温 2 h 的烧结条件下的延伸率约为 13%,抗拉强度为 888.3 MPa,相对密度约为 99.0%。造成试样性能偏低的原因主要有 2 点:试样中有内孔(图 9(a));试样表面有气泡(图 9

(b))。从图 9 中可以看出,试样中有小的闭孔存在,这是因为:1) 原料复合粉末为纳米级粉末,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,使得烧结时原子的扩散速度大大提高,试样烧结时收缩速度过快;2) 由于粉末细小,致使烧结时液相出现的温度降低,试样出现了低温液相烧结现象;3) 压坯的孔隙率过高(压坯相对密度只有 48%~55%)。由于这 3 个方面的因素出现,使粉末烧结过程中致密化进程过快,压坯中一部分的小孔隙不能完全被大孔隙所“吃掉”(特别是闭孔)而滞留在样品中,试样收缩速度过快使大孔易于发生突然喷发的现象,致使样品表面会出现起泡现象,如图 9(b) 所示。因此试样的相对密度、延伸率、抗拉强度都偏低。从图 9(c)、(d) 中还可以看出,空隙周围钨晶粒、粘结相的分布不均匀,空隙周围有粘结相偏聚的现象,这也是使试样性能降低的原因之一。

3 结论

1) 当烧结时间为 120 min 时,随着烧结温度的提高,试样的特性有显著的变化,当烧结温度为 1 390 °C时,试样的抗拉强度和延伸率都达到一个极大值,分别为 900 MPa 和 13%,此时试样的相对密度为 99.0%。

2) 当烧结温度为 1 390 °C时,随着烧结时间的延长,试样的特性也有显著的变化,试样的抗拉强度、延伸率和相对密度都达到一个极大值。

3) 钨晶粒呈球形或近球形,平均钨晶粒度为 15~20 μm。

4) 烧结温度大大地降低,比传统烧结温度降低 80~120 °C左右。

5) 对试样的粘结相进行 EDX 能谱分析,发现

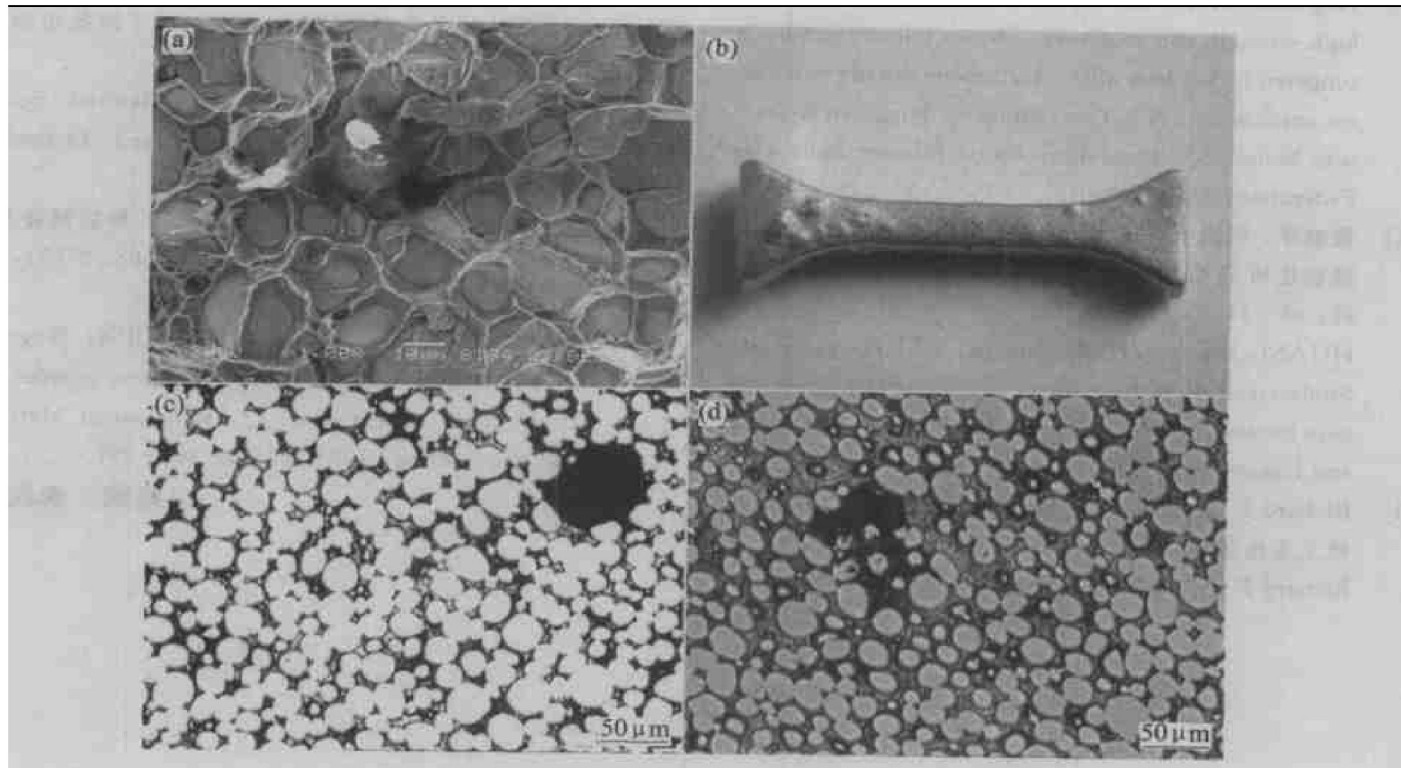


图 9 试样的形貌

Fig. 9 Morphology images of samples

(a) —Fracture morphology (SEM); (b) —Surface morphology; (c), (d) —Optical morphology

元素钨在 γ -(Ni, Fe) 里的溶解度大大提高了, 基体相出现摩尔比 $n(\text{W}):n(\text{Ni}):n(\text{Fe}) = 30.73:40.21:29.06$ 的 $\text{W}_{30.73}\text{Ni}_{40.21}\text{Fe}_{29.06}$ 过渡相。

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] 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.
- [3] Antonsson T, Ekblom L. Initial stage of liquid phase sintering: liquid reaction and particle growth in W-Ni-Fe (Co) [J]. Powder Metallurgy, 2001, 44(3): 325-331.
- [4] LIU Jiarxin, German R M. Microstructure effect on dihedral angle in liquid-phase sintering[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32A: 165-168.
- [5] Rabin B H, Bose A, German R M. Characteristics of liquid phase sintered tungsten heavy alloys[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1989, 25(1): 21-27.
- [6] Fredriksson H, Eliasson A, Ekblom L. Penetration of tungsten grain boundaries by a liquid W-Ni-Fe matrix [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13(2): 173-179.
- [7] Cheynet M C. Strengthening of liquid phase sintered W-Ni-Fe base heavy alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1986, 5(1): 55-60.
- [8] 黄劲松, 周继承, 刘文胜, 等. 钨基重合金的烧结[J]. 粉末冶金工业, 2003, 13(1): 26-29.
HUANG Jinsong, ZHOU Jicheng, LIU Wensheng, et al. Sintering of tungsten heavy alloys[J]. Powder Metallurgy Industry, 2003, 13(1): 26-29.
- [9] James R S, James A M. Tungsten Nickel Iron Alloys [P]. US5145512, 1992.
- [10] Kim D K, Lee S H, Song H S. Effect of size and shape of tungsten particles on dynamic torsional properties in tungsten heavy alloys [J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A(5): 1261-1273.
- [11] Hogwood M C, Bentley A R. The development of high strength and toughness fibrous microstructure in tungsten-nickel-iron alloys for kinetic energy penetrator ap-

- plications[A]. Proceedings of Tungsten Refractory Metal[C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1994. 37 - 45.
- [12] 黄继华, 周国安, 赖和怡, 等. 近十年高比重钨合金强韧化研究动态[J]. 兵器材料科学与工程, 1991, 10: 38 - 44.
- HUANG Jì-hua, ZHOU Guo-an, LAI Hè-yi, et al. Study trend of W-base heavy alloy strengthen toughness for near ten years[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1991, 10: 38 - 44.
- [13] Richard F C. 金属手册[M]. 韩凤麟, 译. 北京: 机械工业出版社, 1994. 532.
- Richard F C. Metal Handbook[M]. HAN Feng-lin, tran. Beijing: China Machine Press, 1994. 532.
- [14] 张立德. 纳米材料学[M]. 沈阳: 辽宁科技出版社, 1994. 160.
- ZHANG Lì-de. Nanocrystalline Material Science[M]. Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1994. 160.
- [15] 陈献峰, 张 晖, 丁秉钧. 纳米晶 W 粉的制备及烧结性能[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27(5): 294 - 297.
- CHEN Xian-feng, ZHANG Hui, DING Bing-jun. Preparation of nanocrystalline tungsten powder and study of its sinterability[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(5): 294 - 297.
- (编辑 李向群)