

微量 Y_2O_3 对细晶 W-Ni-Fe 粉末烧结行为和显微组织的影响

祁美贵, 范景莲, 张 晓, 刘 涛, 田家敏, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用喷雾干燥-热还原的方法制备纳米级 93W-4.9Ni-2.1Fe 复合粉末和微量稀土掺杂的复合粉末, 研究微量稀土掺杂对烧结致密化和晶粒尺寸的影响。结果表明: 微量稀土掺杂能有效地降低该复合粉末的晶粒尺寸, 并能改善粉末的分散度; 纳米级复合粉末在 1 380~1 410 °C 液相烧结可实现材料的近全致密化, 比同种成分的传统钨合金的烧结温度降低了 120 °C 左右, 合金的相对密度可达 99% 以上; 但微量稀土掺杂对烧结的致密化有一定的抑制作用; 同时微量稀土元素对合金的晶粒尺寸的抑制作用主要发生在液相烧结阶段。

关键词: 钨合金; W-Ni-Fe 复合粉末; Y_2O_3 掺杂; 烧结行为; 显微组织

中图分类号: TG 146.4 文献标识码: A

Influence of trace Y_2O_3 on sintering behavior and microstructure of fine-grain W-Ni-Fe powders

QI Mei-gui, FAN Jing-lian, ZHANG Xiao, LIU Tao, TIAN Jia-min, HUANG Bo-yun

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

Abstract: Nano-grained W-Ni-Fe composite powders and Y_2O_3 doped W-Ni-Fe composite powders were fabricated by spray drying and subsequent thermal reduction process. The influence of trace Y_2O_3 on the sintering behavior of Y_2O_3 doped W-Ni-Fe composite powders was investigated. The results show that trace rare earth addition can reduce the crystalline size proficiently; The near full densification can be realized in the temperature range from 1 380 °C to 1 410 °C, which is 120 °C lower than the temperature of sintered traditional tungsten heavy alloys. The relative density can achieve 99%, and trace rare earth element restrains the growth of tungsten grain, which happens mainly at the liquid phase sintering.

Key words: tungsten heavy alloy; W-Ni-Fe composite powder; Y_2O_3 doped; sintering behavior; microstructure

W-Ni-Fe 合金由于具有密度高、抗拉强度高、延性好等一系列优异的物理力学性能, 用做动能穿甲弹弹芯材料日益受到重视^[1-2]。由于钨合金在穿甲过程中易产生“蘑菇效应”不利于穿甲^[3], 为了提高钨合金的“自锐化效应”和绝热剪切带的形成能力, 人们做了大量的研究。BOSE 等^[4]的研究表明, 钨合金的晶粒细化有利于材料高速加载下局域剪切变形, 这种变形机制是穿甲材料自锐化的实现方式之一。WEI 等^[5]研究了纳米晶钨的局域剪切变形, 进一步验证了晶粒

的细化有利于材料的冲击失稳。BOSE 和 GERMAN^[6]通过添加难熔金属 Mo、Re 来细化材料的组织。近年来人们添加稀土细化组织方面也做了大量的工作^[7-9], 发现添加稀土 Y_2O_3 有利于细化晶粒和提高材料的动态力学性能, 特别是在不形成绝热剪切带的条件下产生“自锐化”提高了穿甲能力。本文作者采用喷雾干燥-热还原的方法制备 93W-4.9Ni-2.1Fe 复合粉末^[10-11], 在此基础上通过在粉末制备过程中添加微量稀土元素 Y, 研究其对 93W-4.9Ni-2.1Fe 复合粉末的

烧结行为和显微组织的影响。

1 实验

按 93W-4.9Ni-2.1Fe(后文简称 93W)的化学成分比将钨酸铵、硝酸镍晶体、硝酸铁晶体配制喷雾干燥前驱体胶体溶液, 喷雾干燥后制得(W、Ni、Fe)复合氧化物粉末, 在氢气气氛中两步还原, 得到超细/纳米 W-Ni-Fe 复合粉末。含稀土 Y 的粉末, 以稀土元素占 93W 复合粉末的质量分数为准, 并以稀土元素易溶解的硝酸盐形式加入喷雾干燥前的前驱体母液中, 稀土 Y_2O_3 的含量为 0.03%。在日产 RAM 型自动压机上进行模压, 压制压力为 300 MPa, 粉末压坯为标准工字形拉伸样, 相对密度为 45%。在 GK-2B 高温扩散炉中于 850 °C 下预烧 2 h, 升温速率为 5 °C/min。将预烧后的试样在 1 320、1 350、1 380、1 410 和 1 460 °C 分别烧结 30、60 和 90 min。烧结密度在精度为 10^{-4} g 的 BS210S 电子分析天平上用排水法测定。在 LJ-3000A 型机械式拉力试验机上测试烧结样拉伸强度, 测量速率为 2 mm/min。采用日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电镜观察试样断面形貌, 并用 SEM 自带的软件测定钨晶粒的大小。用日产 3014-2Z 型 X 射线自动衍射仪对粉末进行物相分析, 用 TC-436 型氮/氧分析仪测粉末的氧含量。

2 结果及分析

2.1 纳米级复合粉末的制备

图 1 所示为喷雾干燥-热还原 93W 和 93W-0.03 Y_2O_3

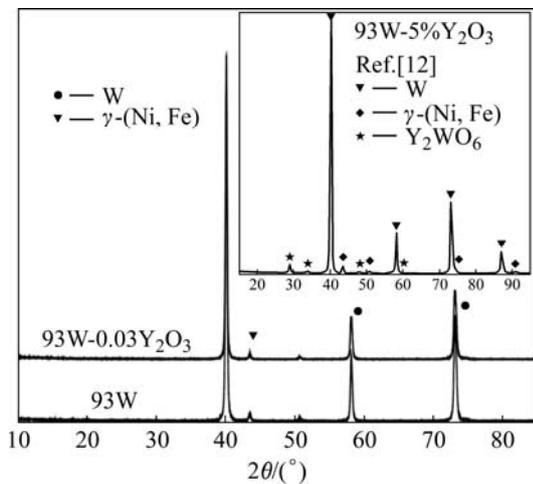


图 1 喷雾干燥-热还原粉末的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of powders with 0% Y_2O_3 , 0.03% Y_2O_3 and 5% Y_2O_3 addition^[12]

复合粉末的 XRD 谱^[12]。从图 1 可以看出, 喷雾干燥-热还原的两种粉末由 W 和 γ -(Ni, Fe)两相组成。由于稀土 Y 含量很少, 不能在 XRD 谱上显示出来。图 1 右上角为添加 5%稀土复合粉末的 XRD 谱, 从中可以看出, 还原后的粉末含有一定量的稀土复合相 Y_2WO_6 ^[12]。根据 Scherrer 公式用 XRD 峰半宽数据计算出两种复合粉末的晶粒尺寸, 其中 93W 复合粉末的晶粒尺寸为 40~50 nm, 微量稀土掺杂后粉末的晶粒尺寸为 20~30 nm 之间, 这说明采用喷雾干燥-热还原的方法所制备的粉末为纳米级复合粉末, 同时添加微量稀土元素可以降低粉末的晶粒尺寸, 抑制粉末颗粒的长大。

图 2(a)和(b)所示分别为两种复合粉末的 SEM 像。从图 2 可以看出, 添加了微量稀土元素的复合粉末的粒度较未添加微量稀土元素的要细, 添加稀土元素可以有效地改善粉末的分散度。究其原因是在钨颗粒表面和内部形成了抑制颗粒长大的复合稀土相^[12], 这种复合稀土相阻滞了在粉末还原过程中钨颗粒的长大。

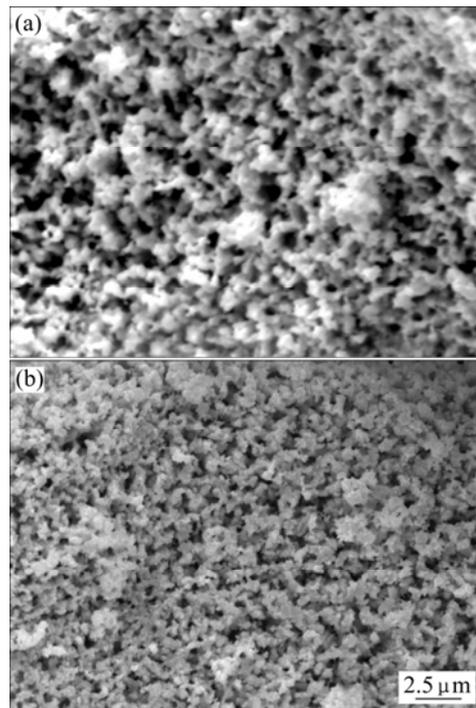


图 2 复合粉末的 SEM 像

Fig.2 SEM images of composite powders: (a) 93W; (b) 93W-0.03 Y_2O_3

2.2 微量 Y_2O_3 对材料致密化的影响

图 3 所示为烧结体的相对密度随温度(<1 300 °C)的变化情况。从图 3 可以看出, 随着升温过程的进行, 烧结体的相对密度升高, 特别是在高于 1 100 °C 的条件下, 烧结体的相对密度升高很快。当温度高于

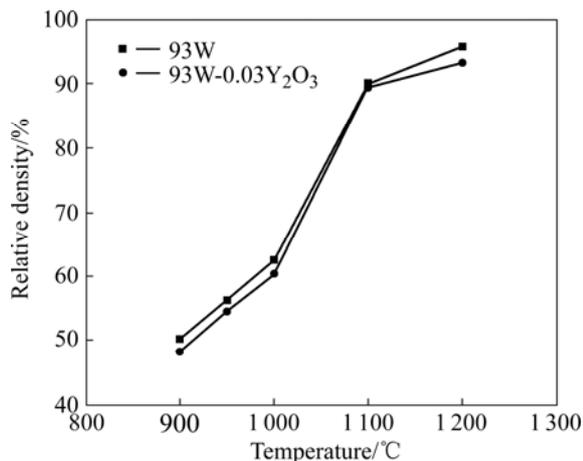


图3 在升温过程中烧结体的相对密度随温度的变化

Fig.3 Variation of relative density of sintered body with temperature during heating process

1 100 °C时, 粉末压坯的相对密度从初始的 45%提高到 90%以上, 线收缩率达到 25%左右。这说明喷雾干燥-热还原法所制备的纳米粉末具有较高烧结活性, 在较低的温度下可以发生显著的致密化。从图 3 中还可以发现, 微量 Y_2O_3 在低温阶段对材料的致密化过程的影响不大。

图 4 所示为 93W-0.03 Y_2O_3 烧结体的烧结行为。由图中可以看出, 1 320、1 350 和 1 380 °C 烧结温度下, 烧结体密度随着保温时间的延长而增大。同样, 在相同的保温时间内, 随烧结温度的提高, 烧结体密度呈上升趋势。但当烧结温度为 1 410 °C 时, 烧结密度随保温时间的延长反而呈下降趋势。究其原因是在较低的烧结温度下, 烧结是以固相扩散方式进行, 温度的升高和保温时间的延长, 有利于烧结致密化。但当烧

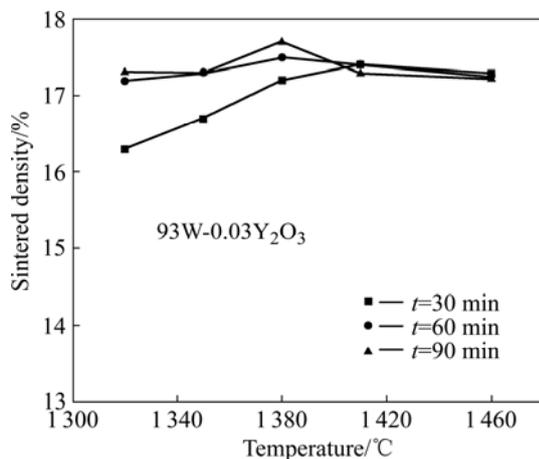


图4 93W-0.03 Y_2O_3 烧结体的烧结行为

Fig.4 Sintering behavior of 93W-0.03 Y_2O_3 sintered body

结温度达到液相温度点以上时, 钨颗粒以溶解-析出机制完成了球化过程, 钨合金的组织呈现出典型的液相烧结特点。尤其是当烧结温度达到 1 460 °C 时, 钨颗粒粗化更严重, 在晶界和晶内的孔隙大大增加, 导致合金的致密度下降。

图 5 所示为微量 Y_2O_3 掺杂对烧结密度的影响。从图 5 可以看出, 在较低的烧结温度下, 微量稀土掺杂后的预烧体的烧结密度与未加稀土的相差比较大, 随着温度的升高, 这种差异性呈减弱的趋势。这也进一步说明了微量稀土掺杂对预烧体的烧结致密化有抑制作用, 其通过抑制晶粒的长大来延缓材料的致密化进程, 从而导致烧结体的密度较低。同时添加稀土的钨合金粉末的氧含量(0.25%)比不加稀土的钨合金粉末的要高, 从而导致在烧结过程中预烧体残留的氧与氢气生成水蒸气存在于烧结体闭孔内, 致使密度降低。

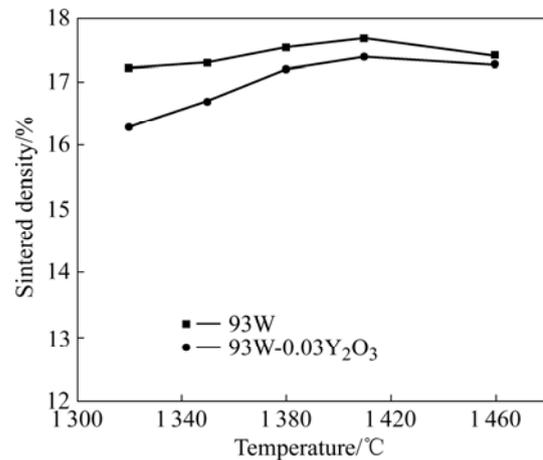


图5 微量 Y_2O_3 对复合粉末烧结密度的影响

Fig.5 Influence of trace Y_2O_3 on sintered density of composite powders

2.3 烧结体显微组织的演化

图 6 所示为在不同烧结温度下烧结体的微观组织。结合图 4 可以看出, 随着烧结温度的上升, 晶粒逐渐长大, 孔隙度下降和致密化程度提高, 且组织逐渐致密。在低于 1 410 °C 的烧结温度下, 钨颗粒的长大不明显, 且钨颗粒呈多边形结构。但当温度升高到 1 410 °C 以上后钨颗粒发生了严重的长大, 钨颗粒发生典型的球化。这也说明在 1 380 °C 下材料是以固相烧结的机制进行, 而烧结温度为 1 410 °C 时烧结机制发生从固相烧结到液相烧结的转变。

图 7 所示为微量 Y_2O_3 对晶粒尺寸的影响。由图可以看出, 当温度低于 1 410 °C 时, 微量稀土掺杂对晶粒尺寸的影响不大; 当温度高于 1 410 °C 后, 添加稀土的合金的晶粒尺寸要明显比不添加稀土的合金的晶

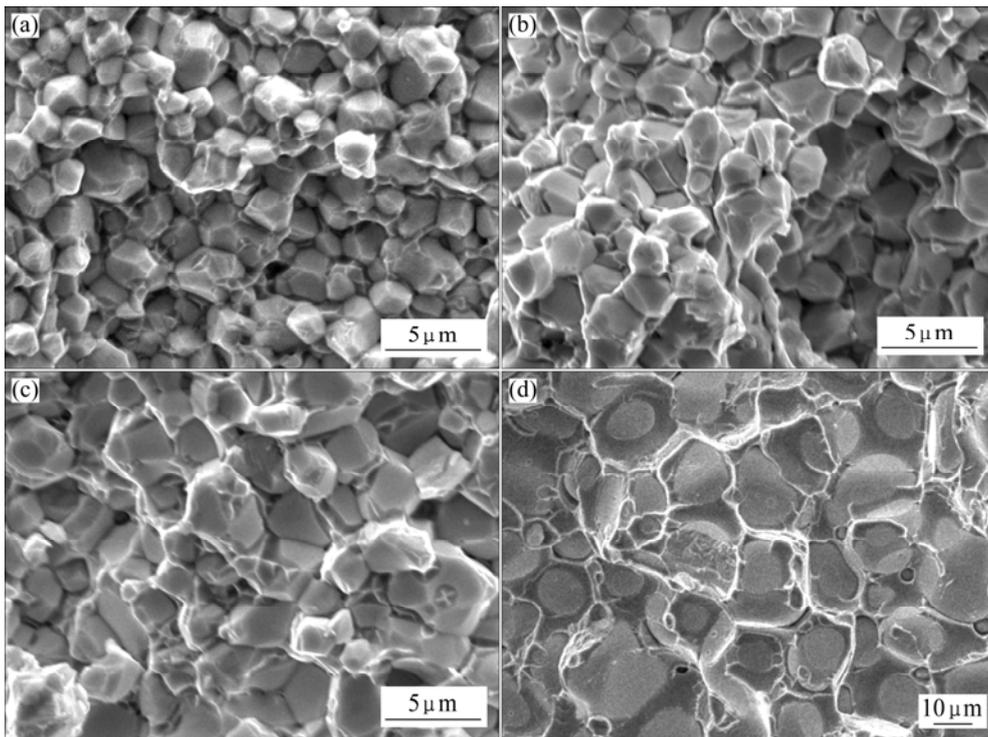


图 6 在不同烧结温度下烧结体的显微组织

Fig.6 Microstructures of sintered body after sintering at different temperatures: (a) 1 200 °C ; (b) 1 320 °C; (c) 1 380 °C; (d) 1 410 °C

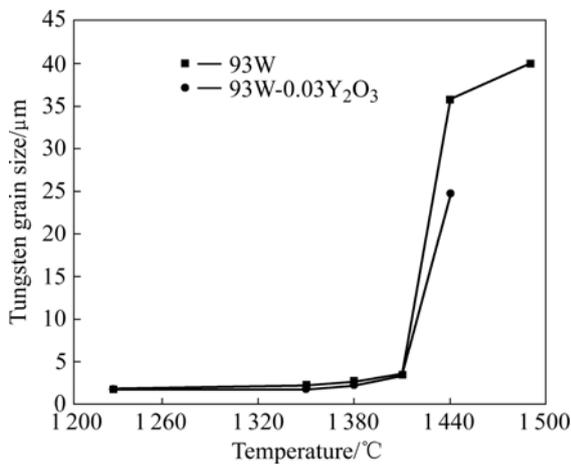


图 7 微量 Y₂O₃ 对晶粒尺寸的影响

Fig.7 Influence of trace Y₂O₃ on grain size

粒尺寸细小, 这说明添加稀土可明显细化晶粒, 同时也说明稀土对晶粒长大的抑制作用主要发生在液相烧结阶段。

图 8 所示为在 1 410 °C 下, 保温时间对钨晶粒的影响。从图 8 可以看出, 随着保温时间的延长, 钨晶粒尺寸增大。通常来讲, 在液相烧结中晶粒尺寸会按照下面的公式与时间呈线性关系^[13]:

$$G^n = G_0^n + Kt \quad (1)$$

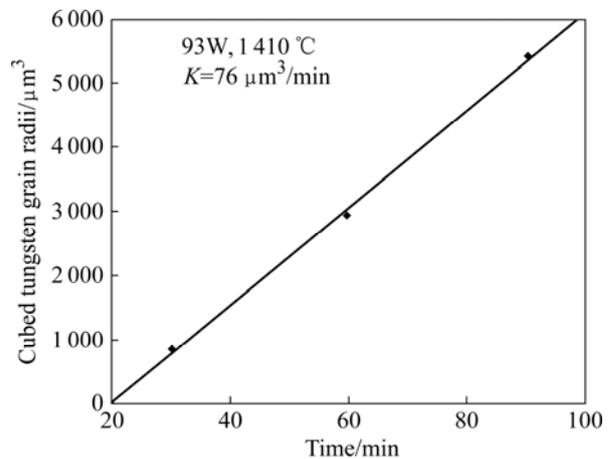


图 8 93W 晶粒尺寸的立方与保温时间的关系

Fig.8 Relationship between cubed tungsten grain radii of 93W and sintering time at 1 410 °C

式中 t 为烧结保温时间; G 为烧结时间 t 时晶粒尺寸; G_0 为原始晶粒尺寸; K 为动力速率常数。

从图 8 还可以发现, 对于在液相烧结中由溶解—析出控制晶粒长大的钨合金体系, 其晶粒尺寸随时间的变化很好地满足式(1)中 $n=3$ 的关系。通过计算可以得出: 1 410 °C 下, 钨晶粒长大的动力速率常数为 76

$\mu\text{m}^3/\text{min}$, 明显高于传统钨合金的动力速率常数 $25.5 \mu\text{m}^3/\text{min}$ ^[14-15]。这也进一步说明纳米级复合粉末在液相烧结情况下, 钨晶粒的长大更为严重, 因此, 采用纳米级复合粉末制备细晶钨合金对工艺的要求是相当严格的。

图9所示为93W-0.03 Y₂O₃的晶粒尺寸的立方与保温时间的关系。微量稀土掺杂复合粉末的动力速率常数为 $K=23 \mu\text{m}^3/\text{min}$ 。与未添加稀土的粉末相比, 稀土掺杂显著降低了晶粒长大的速率。通常式(1)中的动力速率常数 K 是与材料自身相关的常数, 其表述如式(2)^[13]:

$$K=gDC\Omega\tau/[kT(1-\phi^{1/3})] \quad (2)$$

式中 g 为常数; D 为固相在液相中的扩散系数; C 为固相在液相中的溶解度; Ω 为原子体积; τ 为界面能; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; ϕ 为固相体积分数。

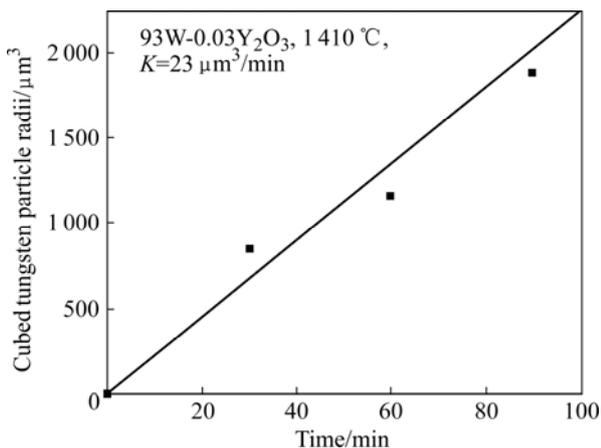


图9 93W-0.03Y₂O₃晶粒尺寸的立方与保温时间的关系

Fig.9 Relationship between cubed tungsten grain radii of 93W-0.03Y₂O₃ and sintering time at 1410 °C

从式(2)可以看出, 动力速率常数 K 与固相在液相中的溶解度及扩散系数、界面能、原子体积、固相体积分数成正比, 与玻尔兹曼常数、绝对温度成反比。当合金中添加稀土元素后, 由于稀土元素及稀土氧化物为表面活性物质, 因而在烧结致密化过程中会吸附于钨颗粒表面, 降低钨颗粒的表面能。由于稀土元素在钨颗粒的吸附, 会降低钨颗粒在液相中的扩散系数和在液相中的溶解度, 因而导致 K 值的减小。

3 结论

1) 采用喷雾干燥-热还原的方法制备了纳米级 W-Ni-Fe 复合粉末; 微量稀土掺杂能有效地细化粉末

的晶粒尺寸, 由未添加稀土元素的 40~50 nm 降为 20~30 nm, 且微量稀土掺杂能改善粉末的分散度。

2) 纳米级复合粉末在 1380~1410 °C 之间烧结可实现材料的近全致密化, 比同种成分的传统钨合金的烧结温度降低了 120 °C 左右, 合金的相对密度可达 99.5%, 但微量稀土掺杂对烧结的致密化有一定的抑制作用。

3) 微量稀土元素对合金的晶粒尺寸的抑制作用主要发生在液相烧结阶段。

REFERENCES

- [1] 范景莲. 钨合金及其制备新技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
FAN Jing-lian. Tungsten heavy alloy and new fabricating technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [2] 范景莲, 祁美贵, 刘涛, 成会朝. 细晶钨合金动态力学性能与组织结构[J]. 稀有金属材料与工程. 2007, 36(4): 633-635.
FAN Jing-lian, QI Mei-gui, LIU Tao, CHENG Hui-chao. Dynamic mechanics properties and micro-structure for fine-grain tungsten heavy alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(4): 633-635.
- [3] MAGNESS L. An overview of the penetration performances of tungsten and depleted uranium alloy penetrators: Ballistic performances and metallographic examinations[C]// 20th International Symposium on Ballistics, 2002: 23-27.
- [4] BOSE A, COUQUE H, LANKFORD J. Critical developments in tungsten heavy alloys[C]// BOSE A, DOWDING R J. Proc Inter Conf on Tungsten and Tungsten Alloys. Princeton, MPIF, 1992: 291-292.
- [5] WEI Q, RAMESH K T, MA E, KESCKES L J, DOWDING R J, KAZYKHANOV V U, VALIEV R Z. Plastic flow localization in bulk-tungsten with ultrafine microstructure[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(10): 101907-101909.
- [6] BOSE A, GERMAN R M. Microstructural refinement of W-Ni-Fe heavy alloys by alloying additions[J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19: 3100-3103.
- [7] PARK S H, KIM D K, LEE S, RYU H J, HONG S H. Dynamic deformation behavior of an oxide-dispersed tungsten heavy alloy fabricated by mechanical alloying[J]. Met Mater Trans A, 2001, 328: 2011-2013.
- [8] RYU H J, HONG S H. Fabrication and properties of mechanically alloyed oxide-dispersed tungsten heavy alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 363: 179-184.
- [9] 范景莲, 汪登龙, 刘涛. 细晶钨合金制备工艺的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(2): 1-5.
FAN Jing-lian, WANG Deng-long, LIU Tao. Preparing process of fine-grain tungsten heavy alloy with high mechanical properties[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006,

- 29(2): 1-5.
- [10] FAN J L. Preparation and sintering of nano-sized W-Ni-Fe powder by sol-spray drying process[J]. Materials Science Forum, 2007, 534/536: 1409-1412.
- [11] 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): 1135-1138.
- 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): 1135-1138.
- [12] 彭石高, 范景莲. 稀土含量和还原温度对制备超细(W, Ni, Fe)复合粉末的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13(2): 106-110.
- PENG Shi-gao, FAN Jing-lian. The influence of rare earth content and reduction temperatures on W-Ni-Fe powder[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2008, 13(2): 106-110.
- [13] GERMAN R M. Sintering theory and practice[M]. New York: Wiley, 1996: 294-296.
- [14] SOON S H, RYU H J. Combination of mechanical alloying and two-stage sintering of a 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 344: 253-260.
- [15] BOSE A, GERMAN R M. Development of a new W-Ni-Fe heavy alloy[J]. Metall Trans A, 1988, 19: 2467-2469.
- (编辑 何学锋)