

微波和传统氢气烧结对 93W-Ni-Fe 正挤压棒坯结构和力学性能的影响

张佳佳, 刘文胜, 马运柱, 贺柳青

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 分别研究 93W-Ni-Fe $d15$ mm 挤压棒坯在 1 550 °C、30 min 微波烧结和 1 550 °C、120 min 传统氢气烧结后烧结态的结构及力学性能, 并对两种烧结样品芯部的物相及主要元素含量、相对密度、抗拉强度、硬度和伸长率进行测量和分析。结果表明: 微波烧结样品中钨的平均晶粒尺寸比传统氢气烧结的小, 粘结相中的钨含量比传统烧结的高; 断口中部分钨晶粒与粘结相之间存在微裂纹; 微波烧结样品硬度为 33.8HRC, 略高于传统氢气烧结的硬度, 其相对密度、抗拉强度和伸长率与传统氢气烧结的接近; 对于大尺寸钨合金样品的微波烧结, 需要进一步优化微波烧结工艺才能获得比传统氢气烧结更优的结构和力学性能。

关键词: 93W-Ni-Fe 合金; 挤压棒坯; 微波烧结; 结构; 力学性能

中图分类号: TF124

文献标志码: A

Influence of microwave and conventional hydrogen sintering on microstructure and mechanical properties of 93W-Ni-Fe extruded bars

ZHANG Jia-jia, LIU Wen-sheng, MA Yun-zhu, HE Liu-qing

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

Abstract: The microstructure and mechanical properties of 93W-Ni-Fe powder extruded bars with a diameter of 15 mm sintered via microwave (1 550 °C, 30 min) and conventional hydrogen (1550 °C, 120 min) were investigated, respectively. The phases and quantitative analysis of the main elements in the core portion of samples were measured. The relative density, tensile strength, hardness and elongation of the samples were investigated, respectively. The results show that the average grain size of the alloys sintered via microwave sintering is finer and the tungsten content of the alloys is higher than that via conventional hydrogen sintering. Cracks between part of the tungsten grains and the matrix phase are observed on the fracture of the alloy sintered via microwave sintering. The hardness of the alloys sintered via microwave sintering is 33.8HRC, which is a little higher than that via the conventional hydrogen sintering. The relative density, tensile strength and elongation of the alloys sintered via microwave sintering are fairly close to that via the conventional hydrogen sintering. For the tungsten heavy alloys samples with large size, in order to get the better microstructure and mechanical properties than that via the conventional hydrogen sintering, further optimization of the microwave sintering process is required.

Key words: 93W-Ni-Fe alloy; extruded rods; microwave sintering; microstructure; mechanical property

高密度 W-Ni-Fe 合金具有优异的力学性能^[1]及环境友好的优点^[2], 在军工领域中常用作穿甲弹弹芯材

料^[3]。模压或等静压是常见制备弹芯材料的方法, 但是材料的利用率很低。近年来又开发了用粉末注射成

形方法制备弹芯材料^[4], 但是成形坯体尺寸较小, 致使该技术在制备大长径比弹芯材料方面难于进一步发展。利用另一种粉末近净成形技术——粉末挤压成形 (Powder extrusion molding, PEM) 可以制备大长径比的弹芯材料^[5]。PEM 是在金属铸坯和高聚物加工的压挤工艺基础上发展起来的一种新技术, 现已成为制备粉末管、棒、条及其他异型产品最有效的方法之一^[6], 是钨合金最有发展前景的成形技术之一^[7]。

烧结是粉末冶金生产过程最后一道工序, 对最终产品的性能起决定作用^[8]。在密度 W-Ni-Fe 合金烧结方式中, 传统氢气烧结为最常见, 微波烧结是近几十年发展起来的一种新型烧结方式。由于微波烧结具有升温速度快、烧结温度低、整体加热、加热均匀、合金组织细小均匀等优点^[9], 因此材料工作者积极开展高密度 W-Ni-Fe 合金微波烧结工艺的研究, 已有不少相关方面的报道^[10-14]。但是, 目前关于 W-Ni-Fe 合金传统氢气烧结和微波烧结的直接对比实验研究较少^[12-14], 特别是尺寸较大挤压棒坯两种烧结方式的对比实验更是鲜见报道。为此, 本文作者将热脱脂后的高密度 93W-4.9Ni-2.1Fe 粉末挤压棒坯进行传统氢气和微波烧结, 比较和分析两种烧结状态下挤压棒合金的结构和力学性能, 为今后更大尺寸样件烧结工艺的选择及研究提供一定的参考。

1 实验

将还原 W 粉、羰基 Ni 粉和羰基 Fe 粉按照质量比 93:4.9:2.1 进行配料, 在 QM-1SP4 型行星式球磨机上球磨 2 h, 转速为 200 r/min, 球料比为 10:1(质量比), 球磨介质为分析纯乙醇, 球磨筒为不锈钢, 研磨球为钨球(TB), 原料粉末性质如表 1 所列。在真空干燥后的球磨粉中加入 5.0%(质量分数)复合型粘结剂, 用自制正挤压模具(挤压比为 7)在 YH41-25C 型 250 kN 单柱液压机上挤出无缺陷的 $d15$ mm 棒坯, 然后进行优化工艺的两步脱脂。将两步脱脂后的棒坯进行微波和传统氢气烧结。微波烧结采用 HAMiLab-V6 型微波

表 1 原料粉末特性

Table 1 Properties of raw powders

Powder	Appearance	Purity/%	Average particle size/ μm
Reduced tungsten	Irregular	99.9	2.0
Carbonyl nickel	Subglobose	99.5	2.5
Carbonyl iron	Irregular	99.5	5.4

炉, 烧结温度为 1 550 °C, 烧结时间为 30 min, 微波频率为 2.45 GHz, 烧结气氛为 90%N₂ 和 10% H₂(体积分数)的混合气体; 传统氢气烧结采用一般工业钨丝炉, 烧结温度为 1 550 °C, 烧结时间为 120 min。将两种烧结棒坯在 R121600-1/UM 型真空烧结炉中于 1 200 °C 保温 120 min, 随炉冷却, 其真空度为 1×10^{-3} Pa。

在经真空热处理的两种烧结棒坯的芯部, 沿轴向线切割成标准工字型拉伸样, 然后对拉伸样采用排水法测量样品密度; 用电液伺服力学性能试验机(型号为 8802, 美国 INSTRON 公司生产)测量合金的抗拉强度和伸长率, 测量时应变速率为 1 mm/min; 采用金相显微镜(型号为 MeF3A, 德国生产)观察合金显微组织; 采用 X 射线衍射仪(型号为 RIGAKU-3104, 日本生产)进行物相分析; 在扫描电子显微镜(型号为 JSM-6360LV, 日本生产)上观察拉伸断口形貌, 并用辅助 EDAX 能谱分析系统进行元素的定性和定量分析。

2 结果与讨论

2.1 棒坯烧结工艺及形貌对比

图 1 所示为微波和传统氢气烧结工艺的对比。传统氢气烧结升温速率为 5 °C/min, 在 1 380 °C 保温 60 min, 然后升温到 1 550 °C, 保温 120 min, 随后分 3 次推舟出炉。微波烧结采用手动调节输入功率来控制温度, 由于人为因素的影响, 图 1 中升温速率不呈直线, 但微波烧结平均升温速率为 14.6 °C/min, 远远快于传统氢气烧结的平均升温速度。此外, 微波总的烧结时间约为传统氢气烧结的 1/3, 烧结周期缩短, 对工

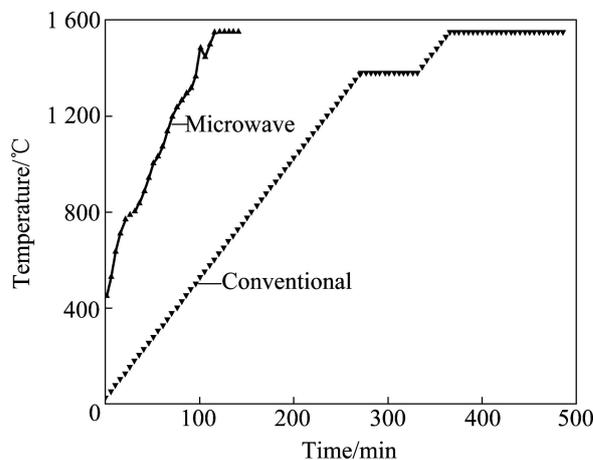


图 1 微波和传统氢气烧结工艺对比

Fig. 1 Comparison of microwave and conventional sintering technique

业生产具有积极的意义,文献[12-14]中有类似报道。

正挤压及两步脱脂后棒坯的径向断口形貌分别如图2和3所示。从图2可以看出,挤压棒坯断口呈波纹状,这是正挤压过程中各部分流速不同所致,表明挤压料的流动性能好,增塑剂在合金粉末之间分布均匀。从图3可以看出,脱脂棒坯断口中有大量均匀分布的孔洞,这些孔洞为增塑剂脱除后所留,孔洞之间相互连通,孔洞总体积和总表面积很大,可为烧结过程的进行提供强大的驱动力。

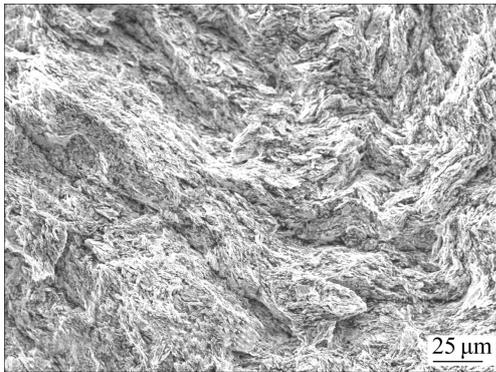


图2 挤压棒坯径向断口形貌

Fig. 2 Radial fractograph of extruded bar

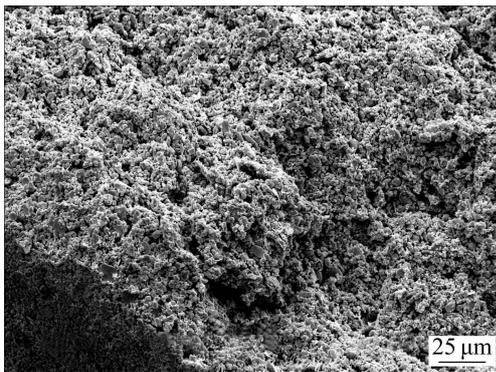


图3 脱脂棒坯径向断口形貌

Fig. 3 Radial fractograph of degreased bar

将脱脂后的棒坯进行微波和传统氢气烧结,所得两种烧结棒坯的表面形貌如图4所示。由图4可以看出,微波烧结样品表面光亮,而传统氢气烧结样品表面较暗淡,这是由于传统氢气烧结棒坯烧结过程中置于氧化铝粉末中。但不管哪种烧结方式,烧结棒坯表面都很光洁,无氧化、鼓泡和开裂等缺陷。图2-4表明,粉末正挤压成形可以制备表面无缺陷的93W-Ni-Fe棒坯材料。

2.2 显微组织及断口形貌对比

图5所示为微波与传统氢气烧结样品的显微组

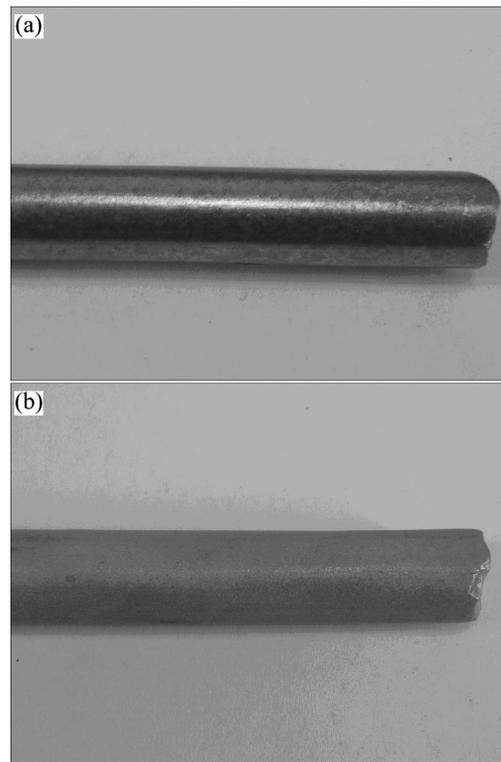


图4 烧结样品的表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of sintered samples: (a) Microwave; (b) Conventional

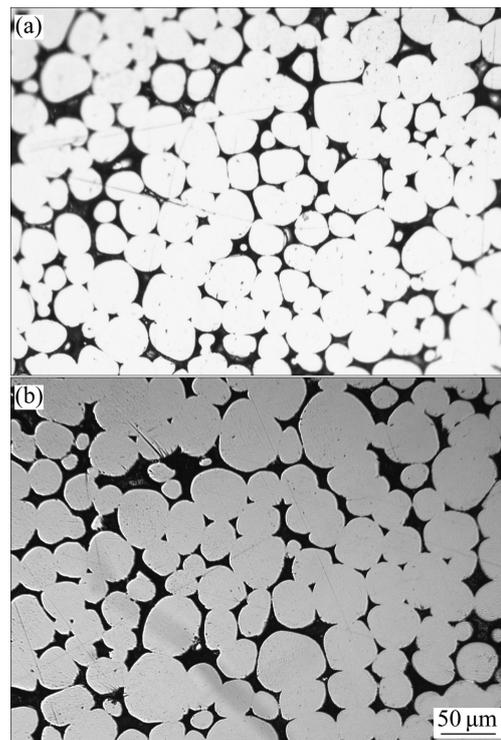


图5 烧结样品的显微组织

Fig. 5 Microstructures of sintered samples: (a) Microwave; (b) Conventional

织。图 5 中, 白色部分为钨晶粒组织, 黑色部分为粘结相组织。在微波与传统氢气烧结合金显微组织中, 钨晶粒分布都较为均匀, 表明两种烧结工艺是可行的。很明显, 微波烧结样的钨晶粒比传统氢气烧结的小, 统计可得, 微波烧结样品的平均晶粒尺寸为 35 μm , 而传统氢气烧结样品的平均晶粒尺寸为 45 μm 。该合金在 1 550 $^{\circ}\text{C}$ 时为液相烧结, 钨晶粒通过溶解析出而长大, 传统氢气烧结的升温速度慢, 保温时间长, 所以, 钨晶粒显微组织粗大; 而微波烧结升温速度快, 烧结时间短, 使钨晶粒显微组织细小, 因此, 微波烧结在提高合金力学性能方面具有很大优势。

图 6 所示为微波与传统氢气烧结样品 SEM 断口形貌。W-Ni-Fe 合金有 4 种断裂方式: 钨晶粒间界面断裂、钨晶粒穿晶断裂、钨晶粒与粘结相的界面断裂和粘结相的延性断裂。可以发现, 两种断口中都有很大比例的钨晶粒穿晶断裂和粘结相的延性断裂, 这有利于合金抗拉强度和伸长率的提高。但在图 6(a) 中有些钨晶粒与粘结相之间存在微裂纹, 而图 6(b) 中无此微裂纹。这可能是钨合金在拉伸过程中造成的, 表明该部分钨晶粒与粘结相之间的界面结合较弱, 图 6(a) 中有些钨晶粒表面非常光滑, 可能是在拉伸过程中这种结合较弱的界面剥落造成的。而这种较弱的界面, 在合金受载荷时容易造成裂纹的扩展和延伸, 从而影

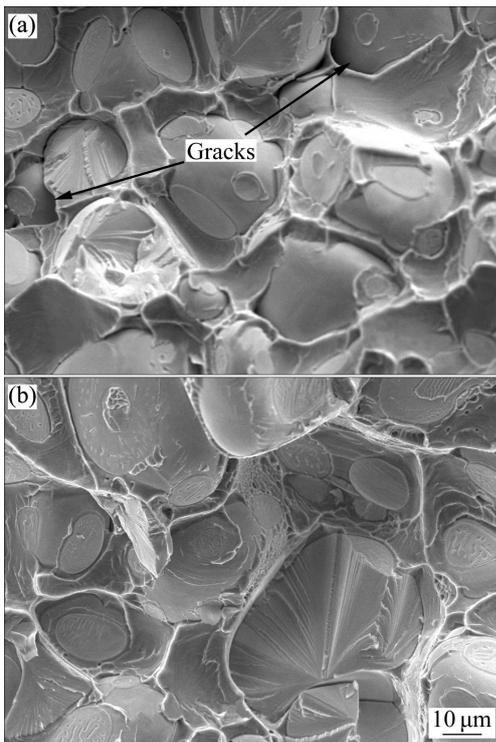


图 6 烧结样品的 SEM 断口形貌

Fig. 6 SEM images of fracture of sintered samples: (a) Microwave; (b) Conventional

响合金最终的力学性能。

2.3 物相及 EDX 分析

图 7 所示为微波和传统氢气烧结样品的 XRD 谱。由图 7 可以看出, 经微波和传统氢气烧结后, 样品中只有 W 相和(Ni, Fe)相, 无其他相出现, 虽然样品都经历了真空热处理, 但是真空热处理并不改变 W-Ni-Fe 的物相^[15], 这可能是 $m(\text{Ni})/m(\text{Fe})$ 为 7/3 的合适比例的结果, 当 $m(\text{Ni})/m(\text{Fe})=7/3$ 时, 将大大降低金属间化合物脆性相生成的可能性^[16]。其次, XRD 谱中也反映出微波烧结钨晶粒尺寸较传统氢气烧结的细小, 与显微组织分析结果相符。

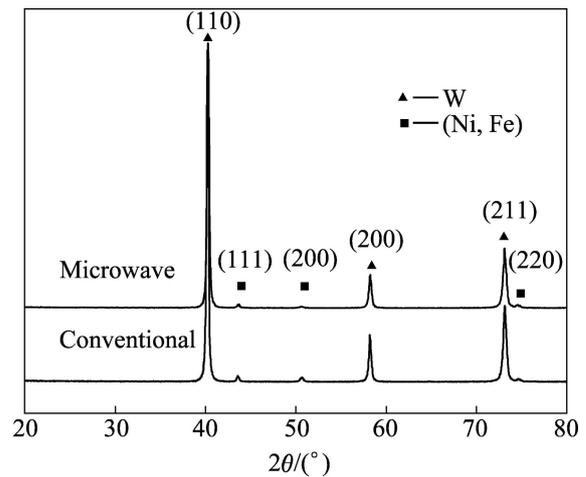


图 7 烧结样品的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of sintered samples

对微波和传统氢气烧结样品内部进行 EDX 测试, 测定图 8 中各点的 W、Ni 和 Fe 元素含量, 结果如表 2 所列。可以看出, 与传统氢气烧结样品相比, 虽然都经历了真空热处理, 微波烧结钨合金粘结相中 W 含量仍较高。这表明微波场降低了钨原子的扩散能垒, 极大地促进了钨元素在粘结相中的扩散。微波烧结时间较短, 停止输入功率后, 降温很快, 类似于半淬火的过程^[17], 高温时大量溶解在粘结相中的钨由于“半淬火”过程而未来得及充分扩散, 所以, 室温时粘结相中钨含量较高, 钨晶粒较小, 同时粘结相中较高的钨含量也将促进合金硬度的提高^[14]; 而传统氢气烧结时间较长, 冷却速度较慢, 合金液相烧结过程充分, 钨在粘结相中经过充分的溶解和再析出过程, 随着钨晶粒的长大, 粘结相中钨元素含量降低。

2.4 力学性能对比

表 3 所列为微波和传统氢气烧结样品的力学性

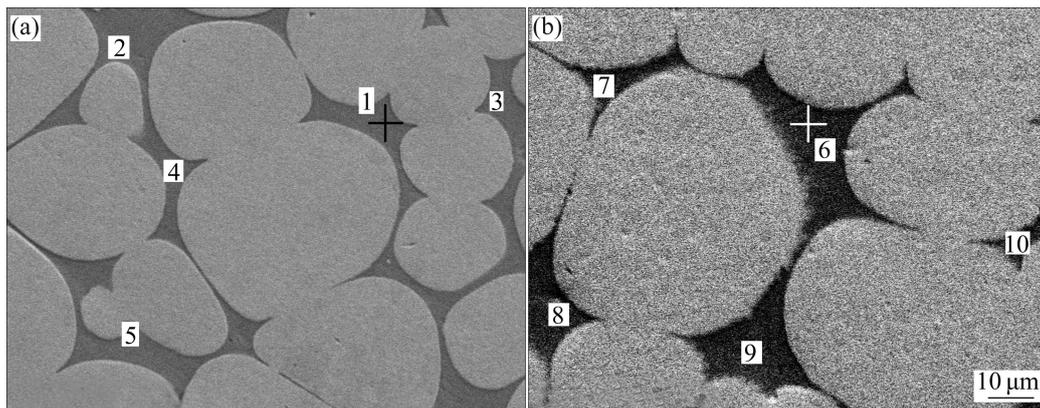


图8 烧结样品的EDX像

Fig. 8 EDX images of sintered samples: (a) Microwave; (b) Conventional

表2 烧结样品中各元素的含量

Table 2 Contents of element of sintered samples (mass fraction, %)

Element	Measured point in Fig. 8									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
W	24.32	23.15	25.40	24.93	22.66	21.71	19.39	17.90	19.54	20.25
Ni	53.76	54.37	52.45	53.22	54.80	55.75	57.27	58.49	56.56	56.54
Fe	21.92	22.47	22.15	21.84	22.54	22.54	23.35	23.62	23.90	23.21

能。由表3可以看出,微波烧结样品的相对密度、抗拉强度和伸长率分别是99.2%、988 MPa和18.6%,与传统氢气烧结样品相对应的性能(99.8%、993 MPa和21.8%)接近,而硬度(HRC)为33.8,略高于传统氢气烧结样品的硬度。从图6(a)中分析可知,部分钨晶粒与粘结相之间的界面结合较弱,但表3中微波与传统氢气烧结样品的抗拉强度接近,这是细晶强化的结果。图5中统计微波烧结样品钨晶粒平均尺寸为35 μm,小于传统氢气烧结样品的平均晶粒尺寸(45 μm),微波烧结合金虽然部分界面结合较弱,但细晶使其总体性能较优。表2中,微波烧结样品粘结相中钨元素的含量较高,这是合金硬度提高的主要原因。微波烧结30 min后合金的性能接近传统氢气烧结的性能,这充分体现了微波快速烧结的优势,但对于大尺寸钨合金样品的微波烧结,仍需进一步优化微波烧结工艺才能获得比传统氢气烧结更优的结构和性能。

表3 烧结样品的力学性能

Table 3 Mechanical properties of sintered samples

Technique	Relative density/%	Tensile strength/MPa	Hardness (HRC)	Elongation/%
Microwave	99.2	988	33.8	18.6
Conventional	99.8	993	31.4	21.8

3 结论

- 1) 微波烧结样品中钨晶粒组织细小,其平均晶粒尺寸比传统氢气烧结的小,粘结相中钨含量比传统烧结的高,断口中部分钨晶粒与粘结相之间存在微裂纹。
- 2) 微波烧结样品硬度(HRC)为33.8,略高于传统氢气烧结的,其相对密度、抗拉强度和伸长率分别为99.2%、988 MPa和18.6%,与传统氢气烧结的接近。
- 3) 对于大尺寸钨合金样品的微波烧结,需要进一步优化微波烧结工艺才能获得比传统氢气烧结更优的结构和性能。

REFERENCES

- [1] ZHOU Xiao-qing, LI Shu-kui, LIU Jin-xu, WANG Ying-chun, WANG Xing. Self-sharpening behavior during ballistic impact of the tungsten heavy alloy rod penetrators processed by hot-hydrostatic extrusion and hot torsion [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(18/19): 4881-4886.
- [2] THOMAS VERNON G, ROBERTS MICHAEL J, HARRISON PAUL T C. Assessment of the environmental toxicity and carcinogenicity of tungsten-based shot [J]. Ecotoxicology and

- Environmental Safety, 2009, 72: 1031–1037.
- [3] PEDERSEN B, BLESS S. Behind-armor debris from the impact of hypervelocity tungsten penetrators [J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2006, 33: 605–614.
- [4] 范景莲, 黄伯云. 注射成形钨合金的显微结构对其力学性能的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(5): 714–719. FAN Jing-lian, HUANG Bai-yun. Influences of injected tungsten alloy microstructure characteristic on their mechanical properties [J]. *J Cent South Univ: Science and Technology*, 2004, 35(5): 714–719.
- [5] 刘文胜, 张佳佳, 马运柱, 贺柳青. 钨基合金粉末挤压成形工艺[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2011, 16(1): 107–114. LIU Wen-sheng, ZHANG Jia-jia, MA Yun-zhu, HE Liu-qing. Investigation of procedure of extrusion molding with tungsten based alloy powders [J]. *Materials Science and Engineering of Power Metallurgy*, 2011, 16(1): 107–114.
- [6] 周继承, 黄伯云, 吴承恩, 曲选辉. 粉末挤压成型的进展[J]. *材料导报*, 1997, 11(6): 13–15. ZHOU Ji-cheng, HUANG Bai-yun, WU Cheng-en, QU Xuan-hui. Development of powder extrusion molding [J]. *Materials Review*, 1997, 11(6): 13–15.
- [7] 马运柱, 赵亚旭, 刘文胜, 张佳佳. 钨基合金系挤压喂料粘度与流变特性研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(11): 1979–1983. MA Yun-zhu, ZHAO Ya-xu, LIU Wen-sheng, ZHANG Jia-jia. The research of the viscosity and rheological properties of the tungsten-based alloys PEM feed [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(11): 1979–1983.
- [8] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997: 265–267. HUANG Pei-yun. Principles of powder metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 265–267.
- [9] MORTEZA O, OMID M. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 494: 175–189.
- [10] 彭元东, 张兆辉, 吴彬, 易健宏, 李丽娅, 王红忠. 压制压力对微波烧结 W-Ni-Fe 高密度合金性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2007, 12(3): 156–159. PENG Yuan-dong, ZHANG Zhao-hui, WU Bin, YI Jian-hong, LI Li-ya, WANG Hong-zhong. Influence of compacting pressure on properties of microwave sintered W-Ni-Fe high density alloy [J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2007, 12(3): 156–159.
- [11] ZHOU Cheng-shang, YI Jian-hong, LUO Shu-dong, PENG Yuan-dong, LI Li-ya, CHEN Gang. Effect of heating rate on the microwave sintered W-Ni-Fe heavy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 482(1/2): L6–L8.
- [12] 彭元东, 易健宏, 吴彬, 叶途明, 李丽娅, 罗述东. 微波烧结 W-Ni-Fe 高密度合金及其机理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(1): 125–129. PENG Yuan-dong, YI Jian-hong, WU Bin, YE Tu-ming, LI Li-ya, LUO Shu-dong. Microwave sintering on W-Ni-Fe heavy-density alloy and its analysis on mechanism [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(1): 125–129.
- [13] 周承商, 易健宏, 罗述东, 彭元东, 陈刚. W-Ni-Fe 高密度合金的微波烧结[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(9): 1601–1607. ZHOU Cheng-shang, YI Jian-hong, LUO Shu-dong, PENG Yuan-dong, CHEN Gang. Microwave sintering of W-Ni-Fe heavy alloys [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(9): 1601–1607.
- [14] UPADHYAYA A, TIWARI S K, MISHRA P. Microwave sintering of W-Ni-Fe alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(1): 5–8.
- [15] 葛荣德, 王盘新, 赖和怡. 真空热处理对 W-7Ni-3Fe 高密度合金力学性能的影响[J]. *金属热处理*, 1996(3): 5–8. GE Rong-de, WANG Pan-xin, LAI He-yi. Effect of vacuum heat treatment on the mechanical properties of W-7Ni-3Fe heavy alloy [J]. *Heat Treatment of Metals*, 1996(3): 5–8.
- [16] 马运柱, 黄伯云, 刘文胜. 钨基合金材料的研究现状及其发展趋势[J]. *粉末冶金工业*, 2005, 15(5): 46–54. MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, LIU Wen-sheng. Status and development of tungsten-based alloy research [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2005, 15(5): 46–54.
- [17] 彭元东, 易健宏, 郭颖利, 罗述东, 李丽娅. 不同温度下微波烧结 Fe-Cu-C 的性能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2008, 39(4): 723–728. PENG Yuan-dong, YI Jian-hong, GUO Ying-li, LUO Shu-dong, LI Li-ya. Properties of Fe-Cu-C alloys microwave sintered at different temperatures [J]. *J Cent South Univ: Science and Technology*, 2008, 39(4): 723–728.

(编辑 陈卫萍)