

微波烧结工艺对钨基合金挤压棒坯 显微组织及力学性能的影响

刘文胜, 张佳佳, 马运柱, 赵亚旭, 徐志刚, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 研究了微波烧结温度和时间对钨基合金挤压棒坯显微组织及力学性能的影响。采用高倍 SEM 和光学金相显微镜分别对合金断口和显微组织进行了形貌观察; 对合金相对密度、抗拉强度、延伸率和硬度进行了测定和分析。结果表明: 当微波烧结时间为 30 min 时, 随着烧结温度的升高, 合金性能呈峰值变化, 烧结温度为 1550 °C 时, 合金的力学性能达到极大值, 相对密度、抗拉强度、延伸率和 HRC 硬度分别为 98.3%、920 MPa、9.7% 和 30.5; 当微波烧结温度为 1550 °C 时, 随着烧结时间的延长, 合金的力学性能先上升后下降; 随着微波烧结温度的升高及微波烧结时间的延长, 钨晶粒的尺寸逐渐增大。

关键词: 钨基合金; 挤压棒坯; 微波烧结; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.4⁺11; TF125.2⁺41

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2012)07-1284-05

钨基合金具有密度高、硬度高、强度高、延性好等一系列优异的物理、力学性能, 在军工领域中常用作穿甲弹弹芯材料^[1-4]。随着科技的发展和装甲防护能力的不断提高, 反坦克弹体的威力也需不断提高, 这就要求提高大口径杆式动能穿甲弹的长径比和相应的钨基合金弹芯材料的强韧性。利用粉末挤压成形技术 (powder extrusion molding, PEM) 可以制备大长径比穿甲弹弹芯材料, 它是在金属铸坯和高聚物加工的挤压工艺基础之上发展起来的一种新技术, 现已成为制备粉末冶金管、棒、条等产品最有效的方法之一^[5]。传统氢气烧结方式制备的钨基合金显微组织粗大, 合金性能较低, 并且烧结时间长, 消耗能量多。材料工作者一直致力于研发新的烧结技术来改善合金组织, 提高合金的力学性能。例如: SPS 烧结^[6], 激光烧结^[7], 微波烧结等。微波烧结是一种全新的烧结工艺, 比传统氢气烧结具有烧结温度低、升温速度快、加热均匀、合金组织细小、均匀等许多优点, 因此微波烧结是近年来优先发展的一种烧结工艺^[8-19]。目前, 材料工作者已在陶瓷材料微波烧结方面做了大量研究^[10-12], 极大地丰富了微波烧结技术, 而在钨基合金微波烧结方面, 国内外学者研究较少, 对大样件钨基合金的微波烧结更是鲜有报道^[13-19]。因此, 本实验将 93W-4.9Ni-2.1Fe 粉末挤压成形大棒坯进行微波烧结,

重点研究微波烧结温度和烧结时间对合金显微组织及力学性能的影响。

1 实验

按照 93W-4.9Ni-2.1Fe 的比例配制粉末, 在行星式 QM-1SP4 型球磨机上进球磨 2 h, 选择转速为 200 r/min, 球料比为 10:1, 固液比为 1:1, 球磨介质为分析纯乙醇, 原料粉末性质如表 1 所示。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, 在 YH41-25C 型 250 kN 单柱液压机上用自制正挤压模具挤出无缺陷的 $\Phi 15$ mm 棒坯, 模具挤压比为 7。粉末挤压棒坯经两步脱脂后, 采用 HAMiLab-V6 型微波炉烧结, 微波频率为 2.45 GHz, 烧结气氛为氢气和氮气 (流量比为 1:9) 混合气体。烧结温度分别为 1535、1550、1565 和 1580 °C, 烧结时间分别为 15、30 和 45 min。

表 1 原料粉末特性

Table 1 Characteristics of raw material powders

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

收稿日期: 2011-07-25

基金项目: 国家自然科学基金 (50774098); 国家基础科研基金

作者简介: 刘文胜, 男, 1967 年生, 博士, 教授, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083; 通讯作者: 马运柱, 博士, 副教授, 电话: 0731-88877285, E-mail: zhuzipm@mail.csu.edu.cn

将微波烧结棒坯用线切割加工成标准工字型拉伸样，用阿基米德排水法进行密度测量；采用 8802 电液伺服力学性能试验机测算合金拉伸强度和延伸率；并在 JSM-6360LV 型扫描电镜上观察拉伸断口的形貌特征；采用 MeF3A 型金相显微镜观察合金显微组织。

2 结果与讨论

2.1 微波烧结温度对合金显微组织及断口的影响

将热脱脂后的粉末挤压棒坯分别在 1535、1550、1565 和 1580 °C 微波烧结 30 min，图 1 是各温度下的显微组织。可以看出，随着烧结温度的升高，钨晶粒尺寸逐渐增大。钨晶粒尺寸与原子扩散速度有关，原子扩散速度大，则有利于在液相烧结过程中钨的溶解和析出，最终促进钨晶粒的长大。原子的扩散速率 D 可用下列公式表示^[20]：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中， D_0 —扩散系数 (cm^2/s)； Q —扩散活化能 (J/mol 或 kJ/mol)； R —气体常数； T —热力学温度 (K)。在微波烧结过程中，微波场属于交变电场，材料内部偶极子随着电场变化而引起旋转和震动，材料本身吸收电场能量而温度升高^[18]。从式 (1) 可以看出，随着烧结温度的升高，扩散速率增大，同时微波场的作用也加快了各种原子的扩散速率^[21]，从而促使钨溶解和析出，导致晶粒长大。

图 2 是在不同微波烧结温度下烧结 30 min 试样的断口形貌。可以看出，合金在 1535 °C 微波烧结时 (图 2a)，钨晶粒之间存在大量孔洞，表明合金在 1535 °C

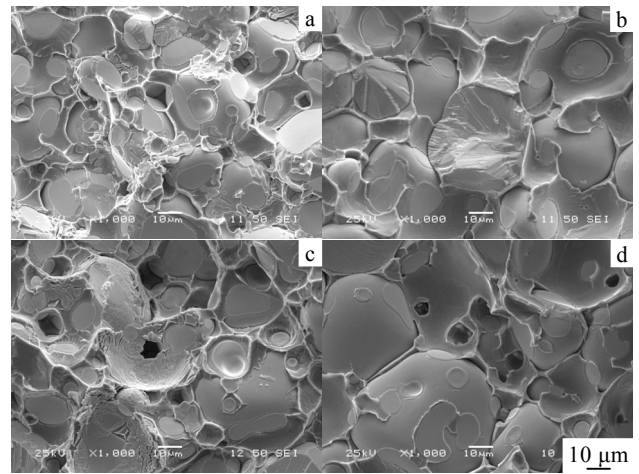


图 2 不同微波烧结温度下烧结 30 min 试样的断口形貌
Fig.2 Fracture morphologies of samples microwave-sintered at different temperatures for 30 min: (a) 1535 °C, (b) 1550 °C, (c) 1565 °C, and (d) 1580 °C

时，微波烧结温度较低，液相烧结过程还未充分完成，虽然钨晶粒已大部分球化，但液相并没有充分填充钨晶粒之间的孔隙，合金的断裂方式以钨晶粒的沿晶断裂及钨晶粒与粘结相界面断裂为主；合金在 1550 °C 微波烧结时 (图 2b)，液相烧结较为充分，合金断口中没有发现孔洞，致密化程度提高，同时合金断口中有大量钨晶粒的穿晶解理断裂和钨晶粒与粘结相的界面断裂；合金在 1565 °C 微波烧结时 (图 2c)，粘结相中出现大量孔洞，孔洞的形成与高温下粘结相中一些活性高的物质挥发及水蒸气的形成有关^[22]，合金断口以钨晶粒的沿晶断裂及钨晶粒与粘结相的界面剥离为主；合金在 1580 °C 微波烧结时 (图 2d)，温度进一步提高，粘结相中出现大量孔洞，同时钨晶粒异常粗大，合金断口与 1565 °C 微波烧结类似，以钨晶粒的沿晶断裂及钨晶粒与粘结相的界面剥离为主。

2.2 微波烧结温度对合金力学性能的影响

图 3 是不同微波烧结温度下烧结棒坯的相对密度、抗拉强度、延伸率和硬度的变化曲线。可以看出，随着微波烧结温度由 1535 °C 升到 1550 °C，合金的相对密度、抗拉强度、延伸率和硬度不断升高。在 1550 °C 时，合金的各项力学性能达到了极大值，相对密度、抗拉强度、延伸率和硬度分别为 98.3%、920MPa、9.7% 和 30.5。当微波烧结温度高于 1550 °C 时，随着烧结温度的升高，合金的各项力学性能急剧下降。当微波烧结温度为 1580 °C 时，合金的相对密度、抗拉强度、延伸率和硬度分别降至 96.9%、577 MPa、0.4% 和 22.8。

钨基合金的抗拉强度与合金的断裂方式有关，Sun

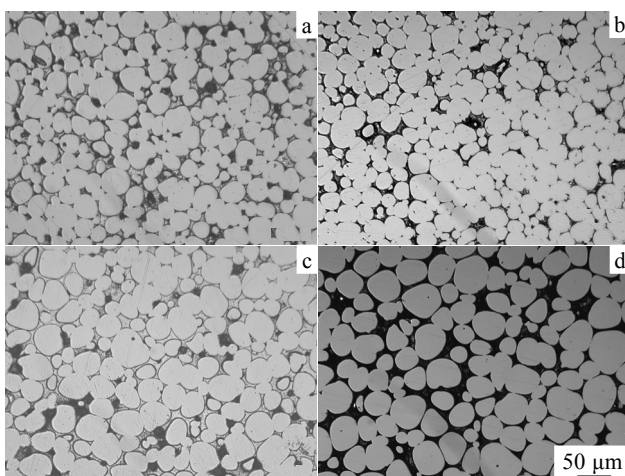


图 1 不同微波烧结温度下烧结 30 min 试样的显微组织
Fig.1 Microstructures of samples microwave-sintered at different temperatures for 30 min: (a) 1535 °C, (b) 1550 °C, (c) 1565 °C, and (d) 1580 °C

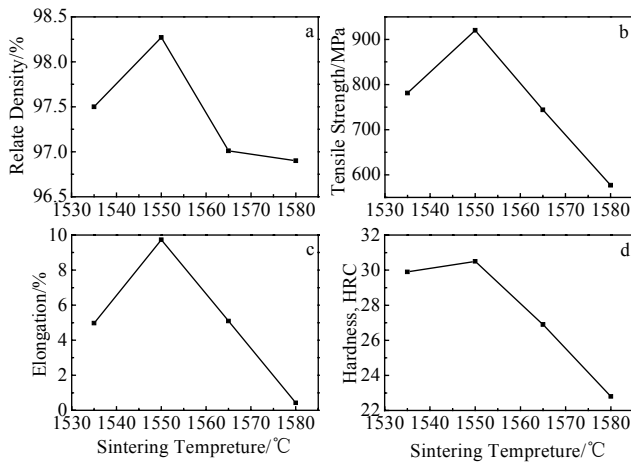


图 3 合金性能随微波烧结温度的变化曲线

Fig.3 Properties vs microwave sintering temperature: (a) relative density, (b) tensile strength, (c) elongation, and (d) hardness

Jun 等^[23]提出钨合金总的断裂强度由不同断裂方式的强度迭加得到, 如下式:

$$\sigma = f_w \sigma_w + f_{w-M} \sigma_{w-M} + f_M \sigma_M + f_{w-w} \sigma_{w-w} + \sigma_0 \quad (2)$$

式中, f_w 、 f_{w-M} 、 f_M 和 f_{w-w} 分别为断口上 W 穿晶断裂、W-M 界面分离、粘结相延性断裂和 W-W 界面断裂所占的百分数; σ_0 表示 W、M 两相组织结构差异的应力不均匀和三轴应力状态下的强度。一般情况下, σ_0 、 σ_{w-w} 和 σ_M 较小, 合金抗拉强度主要由该式的前两项决定, 即^[23-25]:

$$\sigma \approx f_w \sigma_w + f_{w-M} \sigma_{w-M} \quad (3)$$

图 2b 合金断口中有大量钨晶粒的穿晶解理断裂和钨与粘结相的界面断裂, 所以合金在 1550 °C 烧结时表现出最高的抗拉强度。其次, 从图 2 中还可以看出, 合金在 1535、1565 和 1580 °C 微波烧结时, 断口中有大量孔洞。孔洞的出现是造成合金密度和硬度低下的主要原因。同时孔洞起到裂纹源的作用, 当外力作用时, 孔洞附近应力集中, 沿孔洞尖端易形成微裂纹, 随着载荷的增加, 裂纹迅速扩展和延伸, 最终导致合金断裂和失效, 合金强度和延伸率降低。合金的力学性能和孔隙的关系如下^[26]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-K\theta) \quad (4)$$

式中: σ 为含孔隙材料的强度, σ_0 为致密材料的强度, K 为常数, 取决于材质和制造工艺, θ 为孔隙率。由此可见, 合金孔隙越多, 合金的强度越小。在 1550 °C 微波烧结时, 合金断口致密, 孔洞最少, 各项力学性能最高。

2.3 微波烧结时间对合金显微组织及断口的影响

图 4 是在 1550 °C 不同微波烧结时间下合金的显

微组织。可以看出, 在较短的时间内, 钨晶粒的尺寸随着烧结时间的延长明显长大。1550 °C 微波烧结 15 min 时 (图 4a), 钨晶粒尺寸较小, 且与粘结相分布不均匀。这表明 15 min 的微波烧结时间较短, 液相烧结过程不充分; 微波烧结 30 min 时 (图 1b), 合金中近球形的钨晶粒被粘结相包覆, 钨晶粒和粘结相分布较均匀; 微波烧结 45 min (图 4b), 钨晶粒粗大, 棒坯表面有鼓泡现象 (图 5), 表明合金已经过烧。

在烧结过程中, 钨晶粒尺寸随烧结时间延长的变化关系如下^[27]:

$$G^n = G_0^n + Kt \quad (5)$$

式中, t 为烧结保温时间; G 为保温时间为 t 时的 W 晶粒尺寸; G_0 为 W 晶粒原始尺寸; K 为动力学速率常数。通常 K 是与材料自身相关的常数, 可表示为^[27]:

$$K = gDC\Omega\tau / [kT(1 - f^{1/3})] \quad (6)$$

式中, g 为常数; D 为溶质在基体中的扩散系数; C 为固溶度; Ω 为原子体积; τ 是界面能; k 是 Boltzmann 常数; T 是绝对温度; f 是固相的体积分数。从式 (6) 可以看出, 动力学速率常数 K 与固相在液相中的固溶度及扩散系数、界面能、原子体积成正比, 而微波场的作用将促使元素之间的扩散加剧^[21], 增大扩散系数, 最终导致 K 值的增大。同时周承商^[17]的研究也表

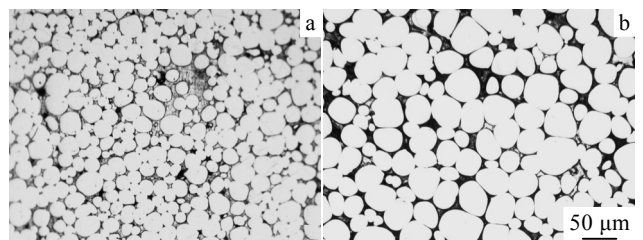


图 4 1550 °C 不同微波烧结时间下合金的显微组织

Fig.4 Microstructures of samples microwave-sintered at 1550 °C for different time: (a) 15 min and (b) 45 min



图 5 1550 °C 微波烧结 45 min 棒坯的表面形貌

Fig.5 Surface topography of sample microwave-sintered at 1550 °C for 45 min

明,微波烧结的动力学常数 K 高于常规烧结。所以微波烧结时,合金的烧结进程加快,较短时间内容易出现过烧现象。

从 1550 °C 不同微波烧结时间下合金断口可以看出(图 6 和图 2b),微波烧结 15 min,合金断口以钨晶粒的沿晶断裂及钨晶粒与粘结相的界面断裂为主,同时由于烧结过程不充分,钨晶粒之间夹杂着大量孔洞;当烧结时间延长到 30 min 时,合金断口中钨晶粒的穿晶解理断裂增多;微波烧结 45 min 时,合金的断裂方式主要为钨晶粒的沿晶断裂及钨晶粒与粘结相的界面剥离,同时由于烧结时间过长,合金中钨晶粒异常粗大,并且粘结相中出现大量孔洞。

2.4 微波烧结时间对合金力学性能影响

表 2 是 1550 °C 下不同微波烧结时间对合金力学性能的影响。可以看出,随着微波烧结时间的延长,合金的各项力学性能呈现先上升后下降的趋势。微波烧结 15 min,由于烧结时间较短,合金液相烧结不充分,钨晶粒与粘结相分布不均匀(图 4a),并且钨晶粒之间有液相烧结未完成所留下的大量孔洞(图 6a),这都将影响合金各项力学性能的提高;微波烧结 30 min,合金断口中钨晶粒的穿晶解理断裂及钨晶粒与粘结相的界面断裂较多,并且合金较为致密,断口中未发现孔洞(图 2b),所以合金的各项力学性能最高;微波烧结 45 min,由于样品烧结时间过长,合金的各项力学性能急剧下降,抗拉强度和延伸率比微波烧结 30 min 分别下降了 46.3%和 93.7%。

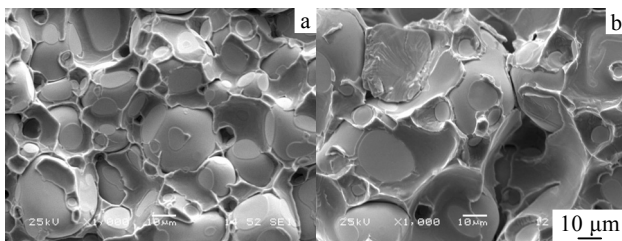


图 6 1550 °C 不同微波烧结时间下合金的断口形貌

Fig.6 Fracture morphologies of samples microwave-sintered at 1550 °C for different time: (a) 15 min and (b) 45 min

表 2 1550 °C 不同微波烧结时间下合金的性能

Table 2 Properties of samples at 1550 °C for different microwave sintering time

Sintering time /min	Relative density/%	Tensile strength/MPa	Hardness/HRC	Elongation/%
15	98.2	780	29.2	1.8
30	98.3	920	30.5	9.7
45	96.5	494	24.9	0.6

3 结 论

1) 微波烧结时间为 30 min 时,钨合金的各项力学性能随着微波烧结温度的升高呈现出先上升后下降的趋势,当烧结温度为 1550 °C 时,合金的各项力学性能达到了极大值,相对密度、抗拉强度、延伸率和硬度分别为 98.3%、920 MPa、9.7%和 30.5。

2) 当微波烧结温度为 1550 °C 时,钨合金的各项力学性能随着微波烧结时间的延长先上升后下降,当烧结时间为 30 min 时,合金的各项力学性能都达到一个极大值。

3) 随着微波烧结温度的升高及微波烧结时间的延长,钨晶粒的尺寸逐渐增大。微波烧结温度过高及微波烧结时间过长,都将导致钨晶粒异常粗大。

参考文献 References

- [1] Zhang Cunxin(张存信), Qin Libai(秦丽柏), Mi Wenyu(米文语) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2006, 11(3): 127
- [2] Pedersen B, Bless S. *International Journal of Impact Engineering*[J], 2006, 33: 390
- [3] Couque Herve, Nicolas Guy, Altmayer Claude. *International Journal of Impact Engineering*[J], 2007, 34(3): 412
- [4] Zhou Xiaoqing, Li Shukui, Liu Jinxu et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(18-19): 4881
- [5] Zhou Jicheng(周继承), Huang Boyun(黄伯云), Wu Chengen(吴承恩) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 1997, 11(6): 13
- [6] Matejcek J, Koza Y, Weinzettl V. *Fusion Engineering and Design*[J], 2005, 75: 395
- [7] Kawakami Yuji, Ozawa Eiichi. *Applied Surface Science*[J], 2003, 218: 175
- [8] Demirskyi D, Agrawal D, Ragulya A. *Materials Letters*[J], 2010, 64: 1433
- [9] Li Haoxuan, Agrawal Dinesh K, Cheng Jiping et al. *Cement and Concrete Research*[J], 1999, 29(10): 1611
- [10] Huang S G, Li L, Vander Biest O et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(2-3): 689
- [11] Zhu Sumin, Fahrenholtz William G, Hilmas Gregory E et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2008, 39(3): 449
- [12] Travitzky N A, Goldstein A, Avsian O et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 286(2): 225
- [13] Prabhu G, Chakraborty Amitava, Sarma Bijoy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2009,

- 27(3): 545
- [14] Mondal Avijit, Upadhyaya Anish, Agrawal Dinesh. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(26): 6870
- [15] Upadhyaya A, Tiwari S K, Mishra P. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(1): 5
- [16] Zhou Chengshang, Yi Jianhong, Luo Shudong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 482(1-2): 6
- [17] Zhou Chengshang(周承商), Yi Jianhong(易健宏), Luo Shudong(罗述东) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(9): 1601
- [18] Peng Yuandong(彭元东), Yi Jianhong(易健宏), Wu Bin(吴彬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 125
- [19] Peng Yuandong(彭元东), Zhang Zhaohui(张兆辉), Wu Bin(吴彬) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2007, 12(3): 156
- [20] Wu Enxi(吴恩熙), Wu Aihua(吴爱华). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2004, 32(4): 16
- [21] Oghbaei Morteza, Mirzaee Omid. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 494: 175
- [22] Fan Jinglian(范景莲). *Tungsten Alloys and Its New Preparation Technologies*(钨合金及其制备新技术)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 6, 45
- [23] Sun Jun, Deng Zengjie, Li Zhonghua *et al. International Journal of Fracture*[J], 1990, 42: 39
- [24] Liu Wensheng(刘文胜), Ma Yunzhu(马运柱), Huang Boyun(黄伯云). *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2007, 17(4): 26
- [25] Fan Jinglian, Liu Tao, Cheng Huichao *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 208: 463
- [26] Huang Peiyun(黄培云). *Principles of Powder Metallurgy*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 382
- [27] Bose A, German R M. *Metallurgical Transactions A*[J], 1988, 19(2): 3100

Effect of Microwave Sintering Parameters on Microstructure and Mechanical Properties of Powder Extruded Rods of Tungsten-Based Alloy

Liu Wensheng, Zhang Jiajia, Ma Yunzhu, Zhao Yaxu, Xu Zhigang, Huang Boyun
(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of temperature and time of microwave sintering on the microstructure and properties of powder extruded rods of W-based alloy were studied. Fracture morphologies and microstructures were examined by SEM and optical microscope, respectively. The relative density, the tensile strength, the elongation and the hardness of samples were measured and analyzed. The results show that when microwave sintering time is 30 min, the properties of samples change as a peak shape with the increase of sintering temperature. Upon sintered at 1550 °C, relative density, the tensile strength, the elongation and the hardness of the samples reach the maximum values of 98.3%, 920 MPa, 9.7% and 30.5, respectively. When the microwave sintering temperature is 1550 °C, the mechanical properties of samples increase firstly and then decrease with the increase of sintering time. The size of tungsten grains increases gradually with increasing of microwave sintering temperature and prolonging of microwave sintering time.

Key words: tungsten-based alloy; extruded rods; microwave sintering; microstructure; mechanical property

Corresponding author: Liu Wensheng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China; Ma Yunzhu, Ph. D., Associate Professor, Tel: 0086-731-88877285, E-mail: zhuzipm@mail.csu.edu.cn