

注射成形高比重合金的性能与显微组织^①

范景莲 黄伯云 曲选辉 邱光汉 李益民

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要 含钨量较高的 W-Ni-Fe 高比重合金具有高的密度、强度等优异性能, 适合用作动能穿甲弹以及防辐射屏蔽材料; 而粉末注射成形技术(PIM)在生产小而形状复杂与性能良好的零件方面具有很大的潜在优势。研究了 95W-3.5Ni-1.5Fe 高比重合金的注射成形工艺, 讨论了其烧结工艺与性能的关系, 并与采用传统粉末冶金(PIM)法制造的合金性能与显微组织进行了比较。结果表明, 采用注射成形所生产的合金, 性能更高, 硬度分布和显微组织结构更均匀。

关键词 注射成形 高比重合金 性能 显微组织

中图分类号 TF125.2 TG146.4

高比重合金是一种以钨为基(其含量为 85%~98%)加入少量 Cu, Ni, Fe, Mo, Cr 等元素组成的合金。W-Ni-Fe 合金具有强度高、延性好、加工性能好等特点, 其用途很广泛。特别是当钨含量较高时, 合金的密度大, 同时又具有好的延性和强度, 适合于用作穿透器和防辐射屏蔽材料。近些年来, 由于高比重合金在穿透器上的应用, 吸引了许多研究工作者的兴趣, 人们对高比重合金的研究又重新进入高潮。

传统粉末冶金方法是将钨粉与铁粉、镍粉机械混合, 压制成形, 再经液相烧结, 然后进行冷加工旋锻等后序处理, 使强度、硬度、延性提高^[1, 2], 但这不能生产形状复杂的产品。

随着粉末注射成形(PIM)——一种新的粉末冶金净近成形工艺的发展, 许多研究者研究了 Fe-Ni 和不锈钢、陶瓷、硬质合金的注射成形^[3], 从而将粉末注射成形引入高潮。对高比重合金的注射成形也有人尝试^[4-7], 但只是泛泛而谈。

本文研究了钨含量为 95% (质量分数) 的高比重合金的注射成形, 比较和讨论了注射成形与模压成形所得的合金的性能与显微组织。

1 实验

采用粒度分别为 2.91, 2.66 和 6.50 μm 的 W 粉, Ni 粉和 Fe 粉; 按照一定的比例混合均匀, 粉末的物理性能如表 1 所示; 将混合好的粉末外加 1% 的硬脂酸后, 再分成两组。一组以 200 MPa 的压力采用模压成形制成拉伸试样, 然后在 800 $^{\circ}\text{C}$ 氢气气氛中预烧 2 h。

表 1 粉末的物理性能

Table 1 Physical properties of W, Ti, Fe elemental powder

Powder characteristic	W	Ni	Fe
$f_{90}/\mu\text{m}$	2.91	2.66	6.50
Surface area (BET)/($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.24	0.69	0.71
Apparent density /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.64	0.60	2.39
Tapping density /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	6.00	1.54	3.77

另一组采用注射成形, 其粘结剂采用石蜡基的多组元聚合物体系, 组成比为石蜡:多组元聚合物:活性剂 = 74:25:1。粘结剂的混合在双行星轮混料机中进行, 混合时间为 2 h。粉末与粘结剂的混合也在双行星混料机中进行,

① 收稿日期: 1997-09-09; 修回日期: 1997-11-24 范景莲, 女, 30岁, 博士研究生

混合 2 h, 混料温度为 115℃, 转速为 40~50 r/min, 粉末的装载量为 54% (体积分数)。注射温度为 110℃。注射成形后将拉伸棒进行热脱脂, 以除去其中的有机物, 其脱脂工艺为: 从室温以 4℃/min 的速度升到 250℃ 保温 2 h, 以除去大部分的石蜡; 再以 3℃/min 升到 500℃, 保温 0.5 h, 以除去部分高分子聚合物; 然后以 10℃/min 的速度升到 950℃, 保温 0.5 h, 以使脱脂后毛坯具有一定的强度。

预烧后在低于固溶度线以下进行固相烧结, 烧结温度为 1400℃, 保温 2 h, 以减少孔隙通道半径, 有助于致密化^[8]。再在 1530℃ 进行液相烧结, 随后炉冷。然后进行真空处理, 以减少氢脆^[9,10]。

2 结果与讨论

经过 1400℃ 固相烧结 2 h 后, 合金发生主要的致密化和收缩。此时, 注射成形和传统模压成形合金的密度分别为 16.19 g/cm³ 和 16.88 g/cm³, 为理论密度的 89.2% 和 93.0%, 形成了具有一定强度的骨架, 减小了孔隙通道的半径, 从而有利于孔隙内的毛细管力增大并促进液相烧结时的致密化和孔隙的均匀充填。

液相烧结时, 发生迅速致密, 随保温时间的增加, 合金的密度增加, 如图 1。这时处于液相烧结早期, 液相生成, 发生液体渗入与颗粒长大, 部分 W 进入固溶体, 液体优先渗入 W 晶粒的晶界和 W 颗粒内部晶界, 然后充填小孔隙。液体的渗入与充填只需 10~20 s 便能完成^[11], 颗粒长大遵循立方指数定律。对于粘结剂含量少于 30%~35% (体积分数) 的高钨高比重合金, 不能单靠液相渗透达到全致密, 还必需采用其它方式, 如颗粒长大和颗粒形状的调整使其接近全致密^[12], 但此时会以强度等性能的降低为代价。对于模压成形, 经过短时的液相烧结, 密度从 93.0% 提高到 98.0%, 但此时的强度只有 550 MPa。经过 30~45 min 液相烧结时, 合金的性能最佳; 当超

过 60 min 时, 合金的密度为 18.09 g/cm³ (99.6%), 趋于稳定, 发生 W 颗粒长大和更多的 W 颗粒接触, 合金的延性, 硬度和强度大大降低。

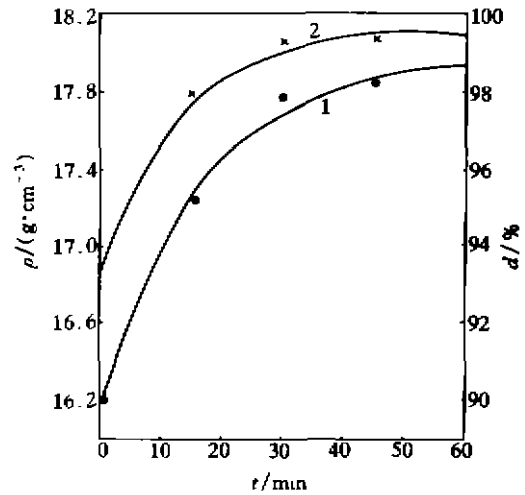


图 1 在 1530℃ 液相烧结时, 烧结密度与保温时间的关系

Fig. 1 Relation of sintered density to time during liquid phase sintering at 1530℃
(a)—PIM; (b)—PM

对注射成形合金而言, 经过 15 min 的液相烧结, 合金的密度为 95.2%, 此时合金已具有较高的强度 (813 MPa) 和一定的延性 (5.7%), 合金的最佳烧结时间为 45~60 min, 超过 60 min 的后, 合金的密度似乎仍可增加, 但此时的强度略有下降。

与传统粉末冶金相比, 注射成形合金的密度偏低, 尤其在固相烧结和短时的液相烧结时, 表现更为明显。这与固相扩散时孔隙度有关。传统的模压成形, 采用大的压制压力, 将各种粒度、形状的粉末机械地结合在一起, 粉末产生大的变形, 粉末之间具有很强的啮合力, 粉末相互接触, 形成桥接, 粉末颗粒原子间的扩散可以借助于桥的作用, 很快地进行; 在液相烧结时, 由于孔隙少, 致密度高。与模压成形不同, 粉末注射成形 (PIM) 是通过具有一定粘度的有机粘结剂将粉末粘接在一起, 粉

未颗粒之间不发生直接接触。脱脂后,粉末之间的结合力差,粉末之间的扩散距离大。根据固相扩散控制的致密化与颗粒之间的距离的关系^[13] $\epsilon = DW \cdot P_L / (K \cdot TL^2)$,粉末间的扩散路径长,固态下扩散产生的合金化和致密化慢,在短时的液相烧结时,由于孔隙较多,有限的液相不能充分填满孔隙,因而其烧结密度较低。但其性能反而比传统的粉末冶金生产的高比重合金好,在延性相差不大的情况下,其强度和硬度高,且硬度分布十分均匀。表2为两者最佳性能的比较:

从表2可以看出,PIM合金的强度比文献[14]报道的传统PM的合金的最佳强度还要高。这与PIM合金的显微组织结构有关系。合金的性能对孔隙和显微组织十分敏感,孔隙度的增加和W-W邻接度的增大均会引起性能的严重下降,当孔隙度大于1%,合金的延性大大降低^[15,16]。但采用注射成形,合金的最大致密度只有98.7%,合金的强度、硬度和延性却很好。从这点看,合金的性能与孔隙大小和孔隙分布以及显微组织的组织均匀性密切相关。

比较它们的显微组织,可以看到它们之间

的明显不同之处:注射成形合金的显微组织分布更为均匀,粘结相 γ -(Ni, Fe, W)相十分均匀地分布在W与W的界面和W颗粒之间,未出现明显的W相和 γ 相富集区,如图2(a)所示,且孔隙小又分布均匀,如图3(a);而采用传统模压成形高比重合金的显微结构存在局部分布不均和 γ 相富集,如图2(b)或局部孔隙的大小不一,如图3(b)。

表2 在本实验最佳条件下,模压成形与注射成形样品的性能的最大值比较

Table 2 Comparison of maximum values of the physicomechanical properties of P/M and PIM specimens

	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%	HRA	Notes
PM	860	664	14.6	65	Unhomogeneous
PIM	1030	692	16.2	69	Homogeneous
Ref[14]	917 ± 8	602 ± 9	18.2 ± 1.0	63.5	

产生这种现象的原因与粉末混料均匀程度有关系。采用传统的PM工艺,机械混料时由于W粉的多晶形、团聚形和W粉末重,难以与Ni粉和Fe粉混合均匀,易于出现W粉和Ni/Fe粉的富集区^[17]。烧结时,Ni/Fe合金形

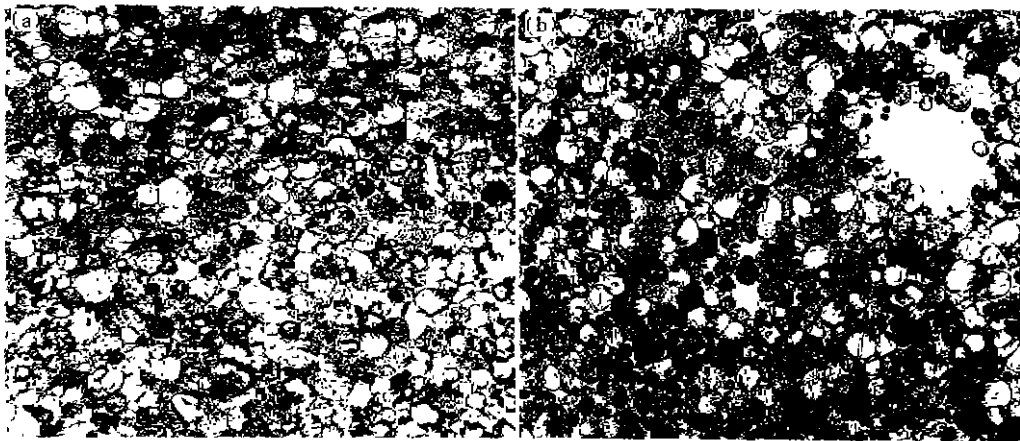


图2 最佳烧结条件下,95W-3.5Ni-1.5Fe合金的显微组织($\times 100$)

Fig.2 Optimum sintering microstructure of 95W-3.5Ni-1.5Fe alloy

(a)—PIM at 1530 °C for 45 min; (b)—PM at 1530 °C for 45 min

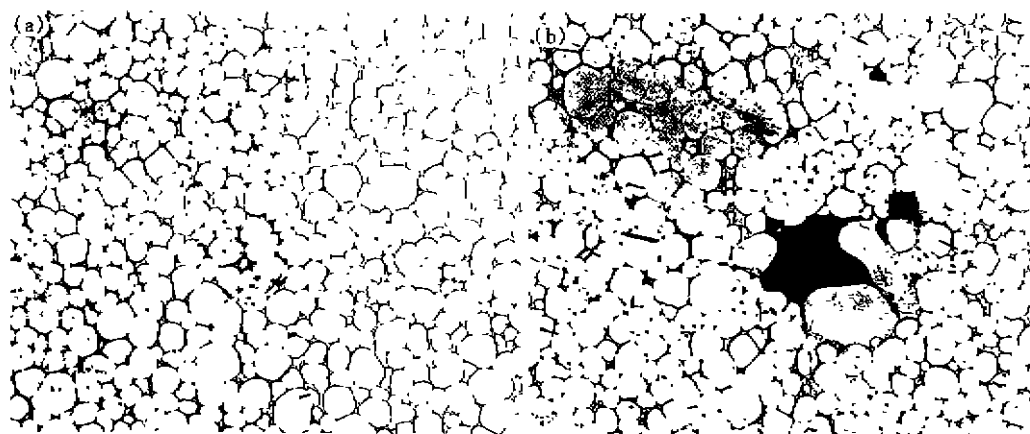


图 3 经 1530℃ 液相烧结 2 h, PIM 与传统 PM 的合金的孔隙比较 (×100, 未腐蚀)

Fig. 3 Comparison of pores between PIM and P/M after sintering at 1530℃ for 2 h (×100, no corrosion)

(a)—PIM; (b)—PM

成 γ 相固溶体, 在 Ni/Fe 相富集区处, 产生大块的 Ni/Fe 相, 如图 2(b), 从而导致局部 W 颗粒富集, 而优先产生 W 颗粒长大, W-W 邻接度增加, 二面角增大, 合金性能下降。当二面角接近为 0 时, 大块的 (Ni/Fe) 相将优先沿着 W 颗粒间和 W 颗粒内部晶界, 以及比 Ni/Fe 相小的孔隙通道渗入, 而在大块的 (Ni/Fe) 相富集处, 留下大的孔隙。当二面角较大时, 液相与 W 颗粒的粘附力差, 毛细管力弱, 仍保留大块的 Ni/Fe 相。而 PIM 将机械混合后的粉末与具有一定粘度和好的流动性的粘结剂在大的剪切应力的作用下均匀混合, 粉末与粘结剂分布均匀, 粉末颗粒之间也分布均匀, 在脱脂后留下均匀分布的小孔, 液相通过 W 颗粒和 W 颗粒内以及均匀分布的小孔渗透、扩散, W 颗粒均匀分布, 显微组织均匀。

3 结论

本文研究了 95W-3.5Ni-1.5Fe 合金的注射成形, 采用适当的工艺, 可获得良好的性能。比较和讨论了注射成形与常规粉末冶金的合金的性能与显微组织, 结论如下:

(1) 粉末注射成形技术能生产具有更高的强度、硬度、好的延性等高性能的高比重合金, 对 95W-3.5Ni-1.5Fe 的粉末冶金而言, 其强度高达 1030 MPa, 硬度高达 HRA69, 与传统的粉末冶金相比, 合金性能提高。

(2) 采用粉末注射成形所生产的合金的性能均匀, 硬度均匀性好, 显微组织结构均匀, W 相与粘结相均匀分布。与传统的粉末冶金相比, 粉末注射成形技术具有很大的竞争力。

REFERENCES

- 1 Zhang Baosheng, Bai Shuzhen *et al.* Horizons of Powder Metallurgy, Part II. 1986: 1131-1134.
- 2 Reston B K and German R M. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26A: 2187-2189.
- 3 German R M. Powder Injection Moulding. MPIF, Princeton, New Jersey, 1990.
- 4 Moon I H, Lee K M and Kang M K. In: Proceedings of the 13th International Plansee Seminar, 1993; I: 252-261.
- 5 Wei Taisheng and German R M. Int J Powder Metall, 1988, 24, 327-335.
- 6 Meendering *et al.* US 5314638, 1994.
- 7 Bose A, Zhang H, Kemp P *et al.* Advances in Pow-

- der Metallurgy, 1990, 1: 403 - 413.
- 8 Danninger H. In: 13th International Plansee Seminar, 1993, 1: 405 - 417.
- 9 Nakal Masao and Okato Nobuyoshi. Advances in Powder Metallurgy, 1992, 3: 259 - 266.
- 10 Zhen Zhenxian(甄振先), Yao Heng(姚 衡) and Zhu Guisheng(朱挂森). Powder Metallurgy(粉末冶金技术), 1984, (4): 11 - 14.
- 11 Heaney D F, German R M and Ahn I S. Advances in Powder Metallurgy, 1993, 2: 169 - 179.
- 12 German R M. Liquid Phase Sintering. MPIF, Princeton: 1985.
- 13 Boiko J, Schatt W *et al.* PM'94, 1497 - 1500.
- 14 Rabin B B and German R M. Metallurgical Transactions A. 1523 - 1531. Vol. 16A,
- 15 German R M. In: 11th International Plansee Seminar'85. 1985: 143 - 158.
- 16 Rabin B H and German R M. Metallurgical Transactions A, 1988, 19A: 1523 - 153.

PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF TUNGSTEN HEAVY ALLOY BY INJECTION MOLDING

Fan Jinlian, Huang Baiyun, Qu Xuanhui, Qiu Guanghan and Li Yiming
*State Key Laboratory for Powder Metallurgy,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China*

ABSTRACT W-Ni-Fe heavy alloy with higher content of tungsten has a series of good properties, such as high density, high strength and so on. It is applicable to be used as penetrators, armor-piercing bullets, and radiation shielders. Powder injection molding (PIM) has a potential advantage in manufacturing small parts with complex shape. The injection process of 95W-3.5Ni-1.5Fe samples molding was investigated, and the sintering process and the dependence of properties on microstructures were discussed. Compared with traditional powder metallurgy (PM), the properties of this kind of alloy made by PIM is higher, the distribution of hardness and microstructure are uniform.

Key words tungsten heavy alloy powder injection molding property microstructure

(编辑 朱忠国)