

超细(W, Ni, Fe, Y)复合粉末制备过程中稀土 Y 的物相形态变化

范景莲, 彭石高, 刘 涛, 丁 飞, 田家敏

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用溶胶-喷雾干燥-氢还原法制备稀土 Y 含量分别为 0, 0.4%, 5%, 10% 和 20% 的超细(W, Ni, Fe, Y)复合粉末, 采用 XRD 研究煅烧温度和还原温度以及稀土 Y 含量变化时复合粉末体在制备过程中的相结构变化规律。结果表明: 喷雾干燥前驱体随煅烧温度的升高渐渐从非晶体向复合氧化物晶化转变, 添加稀土 Y 的粉末前驱体经煅烧后, Y 与 W 形成复合氧化物 $Y_2W_3O_{12}$, 且稀土 Y 可以有效地抑制粉末颗粒长大; 随着 Y 含量的增加, Y 和 W 的复合氧化物明显增加, $Y_2W_3O_{12}$ 在 700 °C 才能被还原成低氧复合氧化物相; 含 5% 稀土 Y 粉末中的 $Y_2W_3O_{12}$ 被还原生成新相 Y_2WO_6 ; 当稀土 Y 增加到 10% 以上时, 不仅生成 Y_2WO_6 , 还生成另一种新相 $Y_6W_2O_{15}$ 。

关键词: W-Ni-Fe 复合粉末; 纳米粉末; 稀土; Y

中图分类号: TF 123

文献标识码: A

Phase transformation of Y in fabricating ultra-fine (W, Ni, Fe, Y) composite powders

FAN Jing-lian, PENG Shi-gao, LIU Tao, DING Fei, TIAN Jia-min

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

Abstract: Ultra-fine (W, Ni, Fe, Y) composite powders containing rare earth element Y of 0, 0.4%, 5%, 10% and 20%, respectively were fabricated by sol-spray drying calcination and subsequent hydrogen reduction process. X-ray diffractometry(XRD) was used to analyze the phase transformation of composite powders during calcination and hydrogen reduction. The results show that the amorphous spray-dried precursors transform into composite-oxide powders, composite oxide phase of Y and W forms as $Y_2W_3O_{12}$, and the addition Y can control the grain growth effectively. With the increase of Y contents composite oxide increase obviously. When temperature is 700 °C, the $Y_2W_3O_{12}$ phase is reduced into low-oxygen composite-oxide. A new phase Y_2WO_6 forms with addition of 5%Y, and when the amount of additions increase up to 10%, the new phases Y_2WO_6 and $Y_6W_2O_{15}$ are formed.

Key words: W-Ni-Fe composite powder; nanopowder; rare earth; Y

用作动能穿透器的W-Ni-Fe合金要求材料具有较好的动态力学性能和较好的穿甲自锐性^[1-2]。细化W-Ni-Fe合金中钨晶粒组织结构不仅可以大大提高合金的拉伸力学性能,更重要的是有利于提高合金的动态力学性能和穿甲自锐性^[3],因而,用纳米复合粉末

制备高性能细晶钨合金成为近年来国内外关注的焦点,并在这方面开展了大量研究^[4-7]。研究结果证明,纳米W-Ni-Fe合金复合粉末在固相烧结容易得到比传统钨合金晶粒小 10 倍的细晶钨合金,但在液相烧结会发生快速晶粒粗化、长大、产生孔洞和致密度下降^[8-9],

采用瞬时液相烧结^[10]或添加微量 Y 和 La 等稀土元素可以有效地抑制这一现象的发生, 使合金的拉伸强度和伸长率大大提高^[11-13]。同时还有资料研究表明, 添加稀土氧化物可以提高钨合金在不需要形成大量局部绝热剪切带条件下的穿甲自锐化能力^[14-16]。但由于稀土元素含量太少, 难以分析, 其在合金中的存在形态和作用机制尚不清楚, 为此, 本文作者以稀土元素 Y 为研究对象, 稀土 Y 含量在较大范围内变化, 采用溶胶-喷雾干燥-氢还原法制备含稀土元素 Y 的超细/纳米(W, Ni, Fe)复合粉末^[16], 研究了稀土 Y 对纳米级 W-Ni-Fe 复合粉末过程中物相变化的影响规律, 为进一步深入研究稀土改性高密度钨基合金提供一定的理论与实验基础。

1 实验

以 AMT、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O 为原料按 90W-7Ni-3Fe(质量分数)成分分配比配制前驱体母液, 稀土元素 Y 以易溶解的 Y(NO₃)₃ 形式加入到前驱体母液中, Y 质量分数为 0、0.4%、5%、10% 和 20%, 搅拌均匀, 加入表面活性剂并调节 pH 值形成溶胶体, 然后送入喷雾干燥器以 20 000 r/min 的速度进行喷雾干燥。将喷雾干燥前驱体在 150、300、450、550 和 600

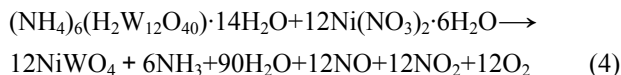
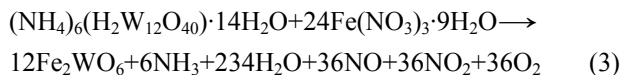
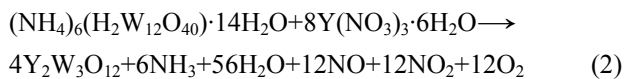
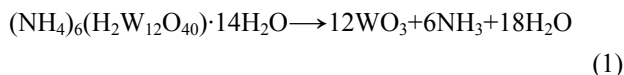
煅烧 2 h, 然后在氢气气氛中不同的温度下还原 60 min, 采用 X 射线衍射 Cu K_α 靶分析喷雾干燥前驱体在不同煅烧和还原温度下的相结构变化及晶粒尺寸, 同时对比不同 Y 含量的粉末体在还原过程中的物相变化。

2 结果与分析

2.1 煅烧粉末体的物相结构特征

图 1 所示为含 20%Y 的(W, Ni, Fe, Y)喷雾干燥非晶前驱体粉末分别在 150、300、450、550 和 600 煅烧 2 h 的 XRD 谱。从图 1 中可以看出, 煅烧温度在 150、300 和 450 时, XRD 谱中没有尖锐的衍射峰, 说明非晶前驱体粉末在 450 以下煅烧, 粉末仍然呈现非晶态, 主要是脱水和释放氨气, 形成非晶态复合氧化物前驱体; 当煅烧温度达到 550 时, 非晶前驱体发生了强烈的晶化反应, 并生成 Y₂W₃O₁₂、WO₃、Fe₂WO₆ 和 NiWO₄ 4 种物相; 随着温度进一步升高至 600, 晶化反应更为明显, 形成尖锐的晶化峰。根据煅烧后粉末的物相组成, 可以推断发生了以下 4 个

反应:



因此, 喷雾干燥前驱体经煅烧后形成复合氧化物粉末, 稀土 Y 与 W 以 Y₂W₃O₁₂ 复合氧化物形式存在。

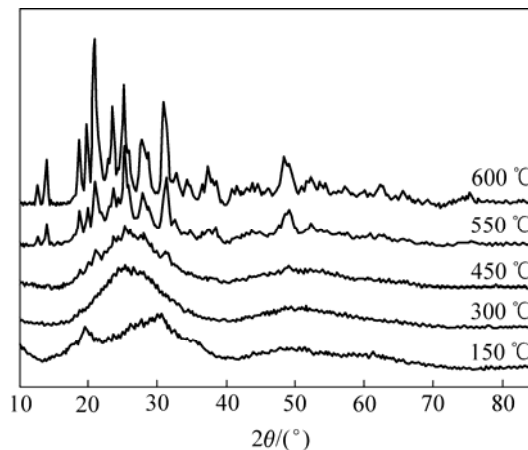


图 1 不同温度煅烧 2 h 后粉末(20%Y)的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of precursor powders (90W-7Ni-3Fe) with 20%Y after calcining for 2 h at different temperatures

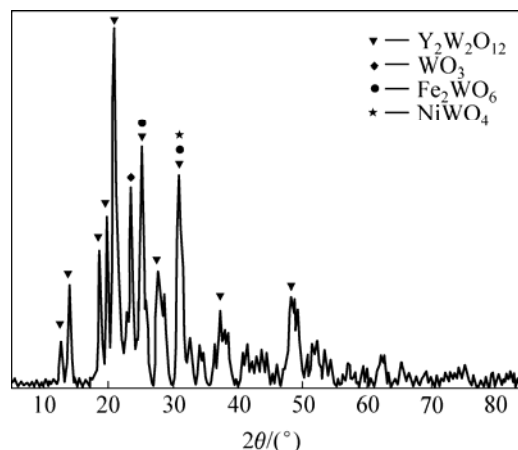


图 2 600 煅烧 2 h 后粉末(20%Y)的 XRD 谱
Fig.2 XRD pattern of powders with 20%Y after calcining for 2 h at 600

2.2 还原过程中粉末的物相结构变化

为了弄清楚还原过程中(W, Ni, Fe, Y)复合粉末

的物相变化规律,将在 600 煅烧后的不含 Y 和含 20%Y 复合氧化物粉末在 300、400、500、600、700 和 800 还原 60 min,以分析 Y 对物相变化的影响。

图 3 所示为 600 煅烧后不含稀土 Y 的复合氧化物前驱体在不同温度下还原 60 min 的 XRD 谱。从图

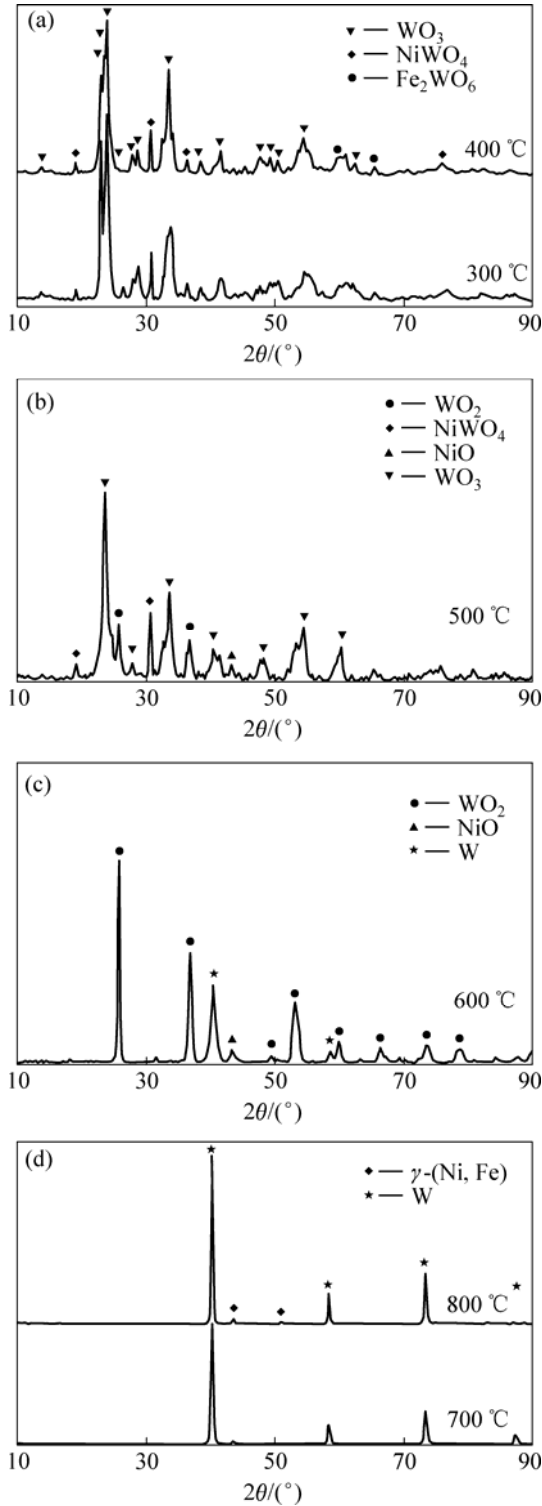


图 3 不含 Y 粉末不同温度一步还原 60 min 的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of powders without Y after reduction for 60 min at different temperatures by one-stage

3(a)中可看出,煅烧后不含Y的复合氧化物前驱体在 400 以下还原时,粉末体由WO₃, NiWO₄和Fe₂WO₆ 3种物相组成, NiWO₄和Fe₂WO₆的含量都比较少,衍射峰较弱。由图 3(b)中可知,当还原温度达到 500 时, Fe₂WO₆的衍射峰已经消失,与此同时出现了比较弱的WO₂和NiO峰。由图 3(c)中可知,当温度达到 600 时, WO₃已经全部都被还原成了WO₂和W,但此时 W的衍射峰还比较弱,粉末体主要以WO₂为主, γ-(Ni, Fe)相的含量非常少,因此也难以看到。由图 3(d)可知,当还原温度升高到 700 时,氧化物相全部消失,粉末体全部由W和γ-(Ni, Fe)两种相组成,基本被还原完全了,随着温度进一步升高到 800 ,与 700 相比,相组成没有变化,衍射峰更加尖锐,也就是说粉末还原得更加完全,粉末晶粒发生明显长大。

图 4 和 5 所示为 600 煅烧后含 20%Y 复合氧化物前驱体在不同温度下还原 60 min 的 XRD 谱。

图 4 和 5 所示为 600 煅烧后含 20%Y 复合氧化物前驱体在不同温度下还原 60 min 的 XRD 谱。

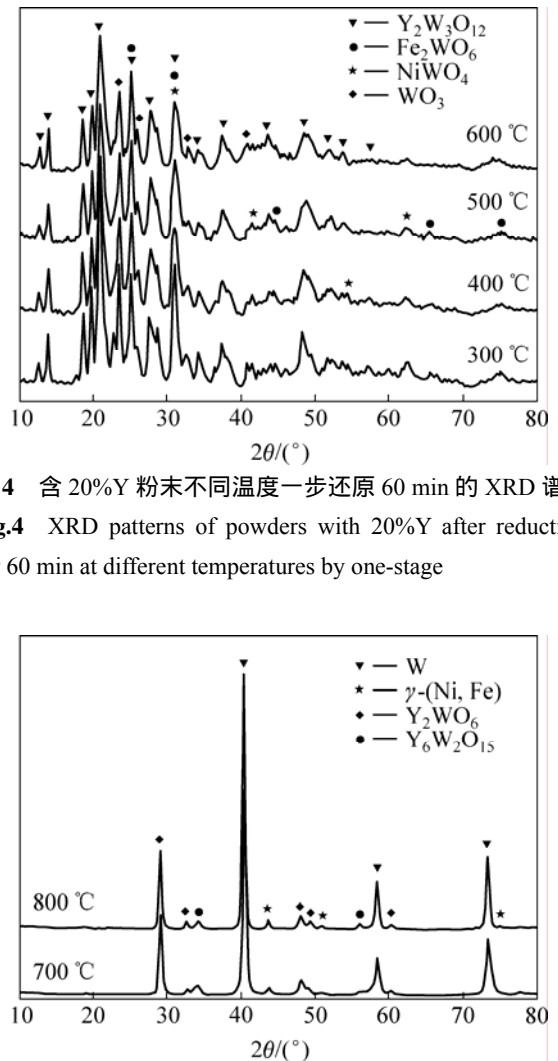


图 4 含 20%Y 粉末不同温度一步还原 60 min 的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of powders with 20%Y after reduction for 60 min at different temperatures by one-stage

图 5 含 20%Y 粉末不同温度一步还原 60 min 的 XRD 谱
Fig.5 XRD patterns of powders with 20%Y after reduction for 60 min at 700 and 800 by one-stage

从图 4 中可以看出, 当还原温度低于 600 时, 粉末的衍射峰完全相同, 物相组成跟煅烧后粉末体的物相组成完全相同; 随着还原温度的升高, 有些衍射峰弱化, 但 $Y_2W_3O_{12}$ 的衍射峰依然非常尖锐, 也没有出现 WO_2 和其他新相的衍射峰, 这说明在此温度下 $Y_2W_3O_{12}$ 基本没有发生还原反应。而 $NiWO_4$ 和 Fe_2WO_6 的含量都比较少, 衍射峰与 $Y_2W_3O_{12}$ 的衍射峰重叠, 因此只能看到有些衍射峰弱化。同时含 20%Y 的粉末体中 WO_3 的含量比较少, 被大量的 $Y_2W_3O_{12}$ 包围其中, 这就使得 WO_3 与氢气接触量大大减少, 只有极少量被还原成 WO_2 , 因此, 在 XRD 图谱中难以看出 WO_2 的衍射峰。

由图 5 可以看出, 当温度升至 700 和 800 时, 粉末体的物相组成发生了明显变化, 煅烧后粉末体中的 $Y_2W_3O_{12}$ 、 Fe_2WO_6 、 $NiWO_4$ 和 WO_3 全部消失, 出现了 W、 γ -(Ni, Fe)、 Y_2WO_6 和 $Y_6W_2O_{15}$ 4 种新相。由此可知, 当温度在 600 以下时, 煅烧后粉末中的 $Y_2W_3O_{12}$ 相非常稳定, 很难被氢气还原; 当温度为 700 时, $Y_2W_3O_{12}$ 相会分解, 一部分 W 被还原出来并生成新相 Y_2WO_6 和 $Y_6W_2O_{15}$ 。

图 6 所示为 450 +750 两步还原和直接在 700 和 800 一步还原的物相结构特征。

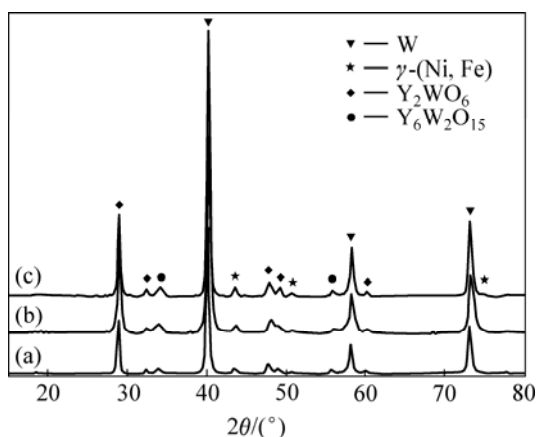


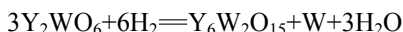
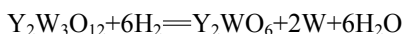
图 6 含 20%Y 粉末 700 和 800 一步还原和 450 + 750 两步还原的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of powders with 20%Y after reducing at 700 and 800 by one step and at 450 +750 by tow-stage: (a) 450 +750 , two-stage; (b) 700 , one step; (c) 800 , one step

结果表明, 一步还原和两步还原的物相组成相同, 800 一步还原的 XRD 衍射峰比 700 的衍射峰更为明显, 这说明 800 粉末的还原更加完全。

根据还原后 Y 在粉末中的物相特征可以推断, 煅烧后粉末中的新相 $Y_2W_3O_{12}$ 在还原过程中发生了如下

反应:



2.3 稀土 Y 含量对(W, Ni, Fe)复合粉末相生成的影响规律

不同 Y 含量(0%、0.4%、5%、10%、20%)的前驱体粉末经过 600 煅烧后, 再在氢气气氛下采用氢气 450 (30 min)+750 (90 min)两步还原, 其 XRD 谱如图 7 所示。

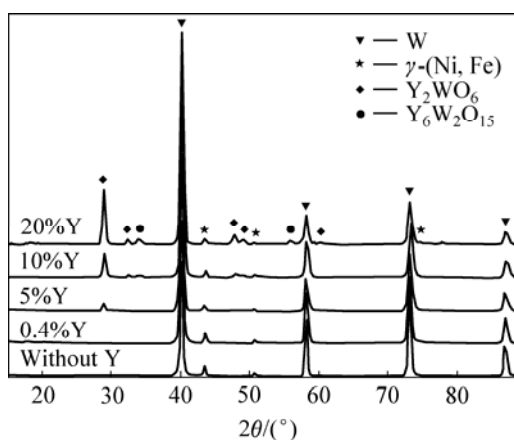


图 7 不同 Y 含量粉末两步还原的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of powders with different Y contents after reduction by two-stage

由图 7 中可看出, 当 Y 含量在 0.4% 时, 由于 Y 含量过低, 没有发现与 Y 有关的新相生成; 而当 Y 含量为 5% 时, 可以明显的看到新相 Y_2WO_6 的衍射峰; 当 Y 含量增加到 10% 时, 新相 Y_2WO_6 的衍射峰更加明显, 还出现了另外一种新相 $Y_6W_2O_{15}$; 当 Y 含量增加到 20% 时, 衍射峰更加明显, 物相组成与 Y 含量为 10% 的相同。

随着还原过程的进行, 还原过程中生成的水蒸气增多, 当氢气流量不够大时, 钨的氧化物与水蒸气化合生成易挥发的水合物 $WO_x \cdot nH_2O$, 一般认为是 $WO_2(OH)_2$ 。随后通过气相迁移, 沉积在低价氧化钨或金属钨粉表面上, 导致颗粒长大。添加稀土 Y 以后, 稀土以钨酸盐 $Y_2W_3O_{12}$ 的形式包围着钨颗粒, 阻止了还原过程中钨的氧化物与水蒸气化合生成易挥发水合物 $WO_2(OH)_2$ 的生成速度; 当稀土 Y 的含量达到 20% 时, 煅烧后的粉末体中已经存在大量的 $Y_2W_3O_{12}$, WO_3 的含量已经比较少, 还原所生成的水蒸气比不添加 Y 的要少很多, 从而减少了其气相迁移, 同时由于 $Y_2W_3O_{12}$ 在 600 以下时非常稳定, 分布在整个粉末体中, 对

还原过程中的挥发沉积作用起到了很强的抑制作用,有效地阻止了粉末颗粒的长大。而只有当温度达到 700 时, $Y_2W_3O_{12}$ 中的部分钨才能被还原出来,也就是说在整个还原过程中, W 的还原是分阶段进行的,所生成的水蒸气也是分阶段平稳产生,从而钨的氧化物与水蒸气化合生成易挥发水合物 $WO_2(OH)_2$ 的生成速度得到了很好的控制,有效地抑制了粉末的长大。

图 8 所示为不同 Y 含量粉末的 SEM 像。从图 8 中

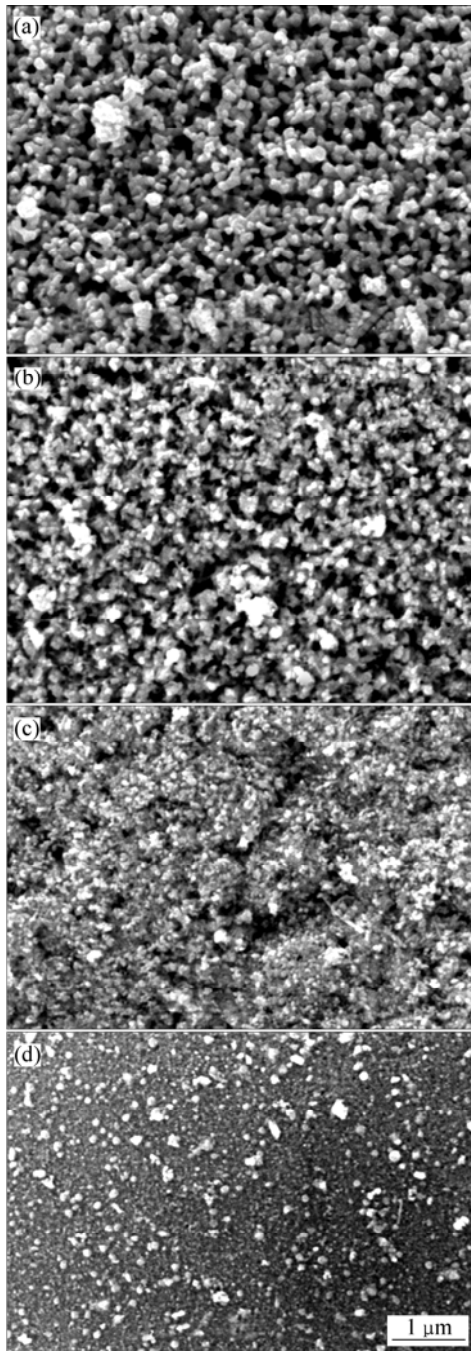


图 8 不同 Y 含量还原粉末的 SEM 像

Fig.8 SEM images of powders with different Y contents after reduction by 450 +750 two-stage: (a) Without Y; (b) 0.4%Y; (c) 5%Y; (d) 20%Y

可看出,随着 Y 含量的增加,粉末明显变细。图 9 所示为根据 XRD 谱 W 最强衍射峰采用 Sherrer 法计算出来的晶粒尺寸大小。由图 9 可看出,还原粉末的晶粒尺寸随稀土 Y 含量的增加而下降,当 Y 含量小于 5% 时,下降明显;而当稀土 Y 含量超过 5% 以后,粉末晶粒尺寸不再变小,这主要是由于受到原始粉末晶粒尺寸的限制;同时当稀土 Y 含量达到 5% 时,钨晶粒之间的稀土复合氧化物晶粒在 700 以上还原时生成大量的微细钨晶粒,而这些微细钨晶粒极易与周围已经被还原出来的钨晶粒聚集长大,也就削弱了原本的抑制长大的作用。

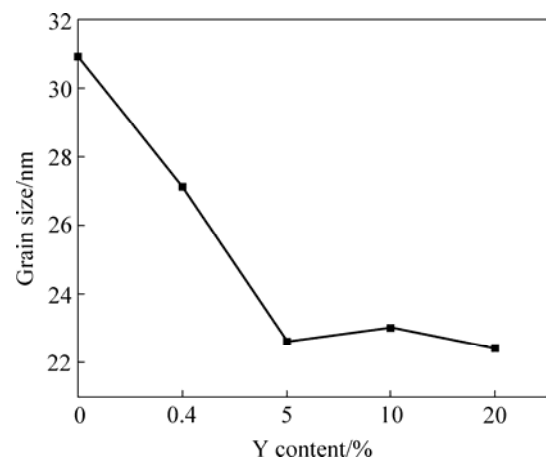


图 9 Y 含量对两步还原粉末晶粒尺寸的影响

Fig.9 Effect of Y content on grain size of powders reduced by tow stage

3 结论

1) 以喷雾干燥法制备的含有不同稀土 Y 的(W, Ni, Fe, Y)前驱体粉末为原料,在 600 煅烧 120 min,得到高度晶化的复合粉末,添加 20%Y 的复合粉末经 700 还原后粉末由 $Y_2W_3O_{12}$ 、 WO_3 、 Fe_2WO_6 和 $NiWO_4$ 相组成。

2) 经 600 煅烧后的粉末(20%Y)采用氢气在 700 和 800 保温 60 min 一步还原和 450 (30 min)+750 (90 min)两步还原,制得了含 Y_2WO_6 和 $Y_6W_2O_{15}$ 的纳米级(W, Ni, Fe, Y)复合粉末。

3) 当不加稀土 Y 时,还原粉末由 W 和 γ -(Ni, Fe) 两相组成;添加一定量稀土 Y,还原粉末由 W, γ -(Ni, Fe) 和新相组成;当 Y 含量为 5% 时,新相为 Y_2WO_6 ; 当 Y 含量为 10% 和 20% 时,新相为 Y_2WO_6 和 $Y_6W_2O_{15}$ 。

4) 当添加 Y 质量分数在 0%~20% 范围内时(占 90W-7Ni-3Fe 复合粉末的质量分数),随着 Y 含量的增

加粉末晶粒尺寸逐渐减小;当添加5%和20%时(W, Ni, Fe, Y)复合粉末晶粒尺寸约为23 nm。

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 alloy and new fabricating technique[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [2] BOSE A, HERVE R A C, LANGFORD JR J. Development and properties of new tungsten-based composites for penetrators[J]. The International Journal of Powder Metallurgy, 1992, 28(4): 383-394.
- [3] DONG-KUK K, SUNGHAK L, JIN H, HYUNG H S, JOON-WOONG N. Correlation of microstructure with dynamic deformation behavior and penetration performance of tungsten heavy alloys fabricated by mechanical alloying[J]. Metall and Mater Trans A, 2000, 31: 2475-2489.
- [4] 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.
- [5] FAN J L, HUANG B Y, XIAO L, KEAR B H. Sintering behavior of nanostructured W based composite powder[J]. Int J Powder Metallurgy, 2005, 41(6): 49-55.
- [6] RYU H J, HONG S H, BACK W H. Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe tungsten heavy alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 63(2): 292-297.
- [7] 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(1): 253-260.
- [8] FAN J L, HUANG B Y. Densification and microstructure characteristics of mechanically alloyed W-Ni-Fe composite powders[J]. Journal of Advanced Materials, 2004, 36(4): 48-52.
- [9] FAN J L, HUANG B Y, QU X H. Microstructure evolution during densification of the nano-structured W-Ni-Fe composite powders[C]// HANADA S, ZHONG Z, NAM S W, WRIGHT R N. The Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4). Sendai: The Japan Institute of Metals, 2001: 2301-2304.
- [10] 范景莲, 汪登龙, 曹建虎. 90W-7Ni-3Fe 纳米晶粉末的瞬时液相烧结强化特征[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 217-223.
FAN Jing-lian, WANG Deng-long, CAO Jian-hu. Transient liquid enhanced sintering characteristics of nanostructured 90W-7Ni-3Fe powders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 217-223.
- [11] 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.
- [12] FAN J L. Preparation of fine grain tungsten heavy alloy with high properties by mechanical alloying and yttrium oxide addition[J]. Materials Science Forum, 2007, 534/536: 1261-1264.
- [13] PARK S, 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]. Metall and Mater Trans A, 2001, 32A(8): 2011-2020.
- [14] RYU H J, HONG S H. Fabrication and properties of mechanically alloyed oxide dispersed tungsten heavy alloys[J]. Mater Sci & Eng A, 2003, 363(1): 179-184.
- [15] 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.
- [16] 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.

(编辑 李艳红)