

W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料的制备及烧结性能

赵美玲¹, 罗来马^{1,2}, 王 爽¹, 谭晓月¹, 朱晓勇^{1,2}, 管 祥^{1,2}, 吴玉程^{1,2}

(1. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

(2. 有色金属与加工技术国家地方联合工程研究中心, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 采用化学镀获得 Ni-Yb₂O₃ 复合粉体, 然后通过机械球磨制备了不同质量分数的 W-(0.2%, 0.5%, 1%, 2%) Ni/Yb₂O₃ 复合粉末, 最后在 1600 °C 下烧结 3 h 获得了 W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)分析了 Ni-Yb₂O₃ 复合粉体形貌、W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料表面形貌, 测定了 W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料相对密度、显微硬度和热导率。结果表明, W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料的相对密度和显微硬度随着 Ni-Yb₂O₃ 含量增加而增加, Ni-Yb₂O₃ 的加入促进了钨基材料的烧结致密化; 同时, 添加 Ni-Yb₂O₃ 复合粉体使钨基材料的晶粒得到细化, 但对钨基材料导热性起到降低的作用。

关键词: 化学镀; Ni-Yb₂O₃ 复合粉体; W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料; 晶粒细化; 热导率

中图分类号: TL341

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3181-05

W-Ni系高比重钨合金具有高密度、高强度、高熔点、高辐射吸收、良好的机械性能和良好的耐蚀性, 是航天导航陀螺仪、尾翼稳定脱壳穿甲弹、辐射屏蔽等领域的理想材料^[1,2]。目前钨合金的制备通常是将合金所含元素的所有粉末混合, 在1460 °C以上进行液相烧结^[3]。通常用机械合金化法、溶胶-凝胶法、喷雾干燥法、化学气相沉积法和化学镀^[4-8]等方法来制备微米级与纳米级钨基复合粉末, 其中化学镀制备复合粉末的方法具有设备简单、包覆效果好、施镀对象无选择性等优点, 是当前最有实用性和发展潜力的包覆型粉体的制备方法。有研究将传统的粉末冶金与金属塑性加工工艺^[9]结合起来, 可以提高合金强度, 但是液相烧结与传统热处理过程会使晶粒迅速长大^[10], 降低合金的机械性能。添加Ni^[11]来促进钨合金的致密化是钨粉活化烧结一个重要的研究方向, Ni元素的活化烧结作用可以降低烧结温度、缩短烧结时间, 提高钨合金的综合性能。通过第二相掺杂强化钨合金是目前研究的热点, 其中碳化物掺杂和稀土氧化物掺杂是2个重要的途径。如赵慕岳^[12]等人研究了添加有CeO₂与La₂O₃的W-Ni-Cu合金的抗拉强度有所提高; 范景莲^[10,13]等人研究通过添加少量Y₂O₃, 有效地防止了在样品液相烧结过程中产生气泡, 从而提高了合金的密度, 同时细化钨晶粒。而关于稀土氧化物Yb₂O₃增强钨合金的研

究未有报道, 本研究使用化学镀结合机械球磨工艺制备了不同成分的W-Ni/Yb₂O₃复合粉末, 压制烧结获得W-Ni/Yb₂O₃复合材料, 并研究该稀土氧化物包覆粉末对W-Ni/Yb₂O₃复合材料微观结构和性能的影响。

1 实 验

本实验使用的Yb₂O₃粉体的粉末颗粒尺寸在1~3 μm范围内, 化学镀液的成分以及施镀过程的工艺参数列于表1。将Yb₂O₃加入到配置好的镀液中, 在恒温水浴锅中加热施镀, 并不断搅拌以分散粉体。反应完成后, 静置沉淀, 用去离子水清洗, 在恒温干燥箱中60 °C干燥, 得到Ni包覆的Yb₂O₃粉体。

将化学镀处理后粉末按照成分 W-(0.2%, 0.5%, 1%, 2%) Ni/Yb₂O₃(质量分数, 下同)比例精密称量, 在QM-3SPR行星式球磨机上球磨10 h。将混合粉末在300 MPa压力下压制成形后, 在N₂保护气氛中400 °C预烧2 h, 然后在真空烧结炉中1600 °C烧结3 h, 制得W-(0.2%, 0.5%, 1%, 2%) Ni/Yb₂O₃复合材料。

2 结果与分析

2.1 Ni 包覆 Yb₂O₃ 粉末形貌

图1为Ni包覆Yb₂O₃复合粉末低倍和高倍SEM形貌照片。图2分别为图1a中箭头a与箭头b区域的

收稿日期: 2015-12-05

基金项目: 国际热核聚变实验堆 (ITER) 计划专项资助项目 (2014GB121001); 国家自然科学基金面上项目 (51474083)

作者简介: 赵美玲, 女, 1991年生, 硕士生, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62901362

能谱分析结果。结合图 2 可知，图 1 中化学镀处理后的 Yb_2O_3 表面沉积着颗粒状的 Ni，说明通过化学镀工

表 1 化学镀液成分以及施镀工艺参数

Table 1 Composition of electroless plating bath and operating parameters of electroless plating

Parameter	Value
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{g L}^{-1}$	15~20
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{g L}^{-1}$	20~30
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{g L}^{-1}$	10~15
$\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}/\text{g L}^{-1}$	0.02~0.10
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{mL L}^{-1}$	80~100 (80%)
Temperature/ $^\circ\text{C}$	80
pH value	9~11
Powder load/ g L^{-1}	10

艺能够得到 Ni 包覆 Yb_2O_3 复合粉体。这种包覆粉体 Yb_2O_3 掺入钨粉中在烧结时，改变一般烧结异相形成烧结颈，有利于烧结坯体致密化。图 1 中 Yb_2O_3 粉体表面存在一些原子尺度的台阶等缺陷，具有催化活性，为化学镀的反应物 Ni 依附这些缺陷(吸附中心)发生吸附、形核、长大提供了条件，而少量表面完整平滑活性较低的 Yb_2O_3 粉体没有形成包覆。整体上化学镀法制备出来的 Ni 包覆稀土氧化物 Yb_2O_3 的复合粉末包覆效果较好。

2.2 W-Ni/ Yb_2O_3 复合材料烧结性能

经过测量烧结后的 W-Ni/ Yb_2O_3 复合材料的相对密度如图 3 所示。显微硬度如图 4 所示。可见，随 Ni- Yb_2O_3 包覆粉含量的增加，合金的密度与硬度都在上升，其中 W-2%Ni/ Yb_2O_3 复合材料的相对密度最大为 96%，显微硬度 HV 为 4490 MPa。

图 5a 为 W-0.2% Ni/ Yb_2O_3 复合材料的表面形貌图。图 5b 为 W-0.5% Ni/ Yb_2O_3 复合材料的表面形貌图。W-0.2% Ni/ Yb_2O_3 与 W-0.5%Ni/ Yb_2O_3 复合材料在晶粒大小上没有明显的差别，但复合材料内部的孔洞减少，密度和硬度都有明显上升。结果说明，包覆粉体有利于合金的致密化，减少合金内的孔隙。原因是 Ni 在烧结过程中提高了钨原子的活性，加快了原子扩散速率^[14]；而稀土元素活性较大，能够优先吸收合金内的氧化物等杂质，能够减少合金在烧结过程中产生气泡，即可以减少合金内部的孔洞^[10]。这 2 种元素的作用促进了合金的烧结致密化。

图 6 为 W-(0.2%, 0.5%, 1%, 2%) Ni/ Yb_2O_3 复合材料的表面形貌 SEM 照片。由图可见 Ni- Yb_2O_3 含量为 0.2%、0.5%、1% 时细化效果不明显，晶粒尺寸约在 4~10 μm 范围内，W-2% Ni/ Yb_2O_3 复合材料的晶粒最细小，晶粒尺寸在 3~5 μm 范围内。由图 6c, 6d 可见，包覆粉 Ni- Yb_2O_3 主要分布在晶界上(箭头 b、d)，

也有部分颗粒分布在晶内(箭头 a、c)。图 7 为图 6c 的 EDS 面扫描图。从图中可以看出镶嵌在钨基体晶界

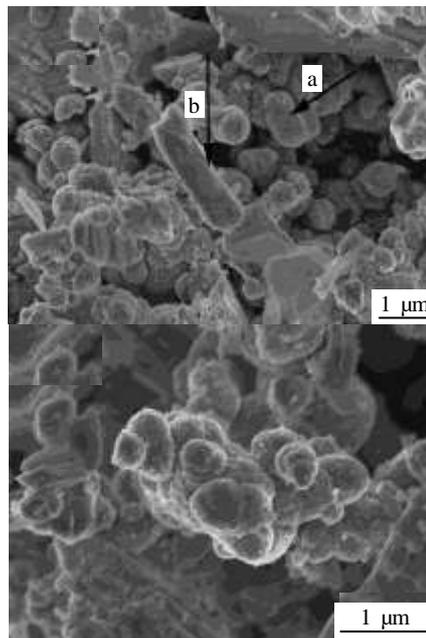


图 1 化学镀后的 Ni 包覆 Yb_2O_3 复合粉末 SEM 形貌

Fig.1 SEM surface morphology of the Ni coated Yb_2O_3 powders after electroless plating

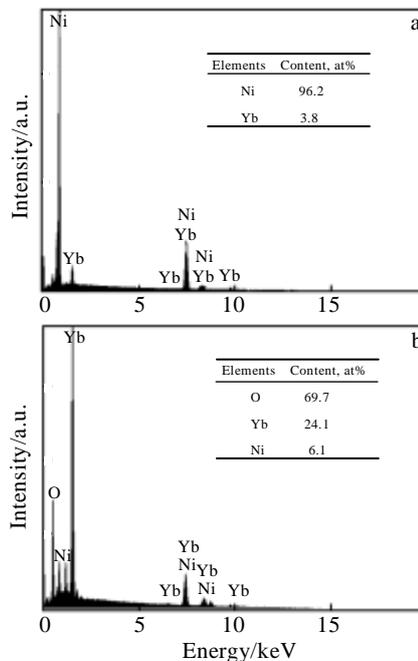


图 2 图 1a 中化学镀后的 Ni 包覆 Yb_2O_3 复合粉末 EDS 能谱分析结果

Fig.2 EDS of the Ni coated Yb₂O₃ powders after electroless plating: (a) arrow a in Fig.1a and (b) arrow b in Fig.1a

Fig.5 SEM surface morphologies of W-Ni/Yb₂O₃ composite materials (a) W-0.2%Ni/Yb₂O₃ and (b) W-0.5%Ni/ Yb₂O₃

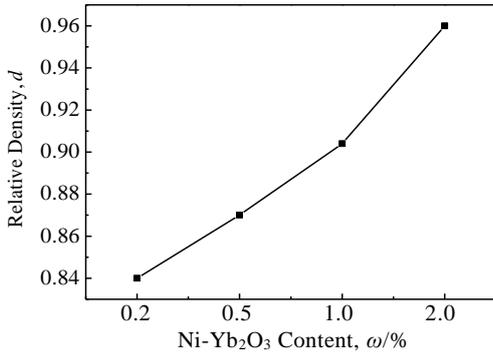


图 3 W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料的相对密度曲线

Fig.3 Relative density of W-Ni/Yb₂O₃ composite materials

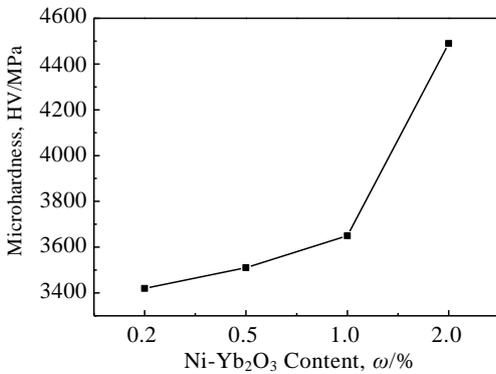


图 4 W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料的显微硬度曲线

Fig.4 Microhardness of W-Ni/Yb₂O₃ composite materials

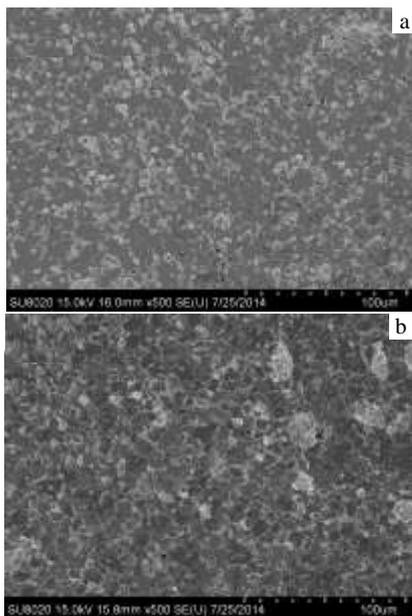


图5 W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料的表面SEM形貌

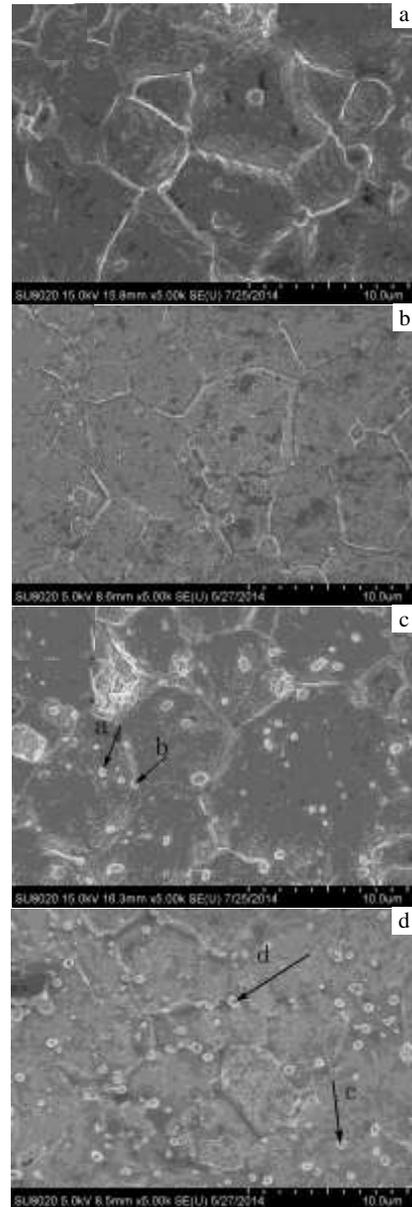


图 6 W-(0.2%, 0.5%, 1%, 2%) Ni/Yb₂O₃ 复合材料的表面 SEM 形貌

Fig.6 SEM surface morphologies of W-(0.2%, 0.5%, 1%, 2%) Ni/Yb₂O₃ composite materials: (a) W-0.2%Ni/Yb₂O₃, (b) W-0.5%Ni/Yb₂O₃, (c) W-1%Ni/Yb₂O₃, and (d) W-2%Ni/ Yb₂O₃

及晶内的颗粒确为第二相，而且分布较为均匀，以上结果表明球磨后的钨粉在烧结过程中钨颗粒未出现明显的长大现象，这主要是由于弥散分布在钨晶界上的包覆粉颗粒降低了钨晶粒的界面能，减小了钨晶粒长

大的驱动力；同时起到钉扎晶界、增大晶界迁移阻力的作用，有效地阻碍钨晶粒间的聚集长大。

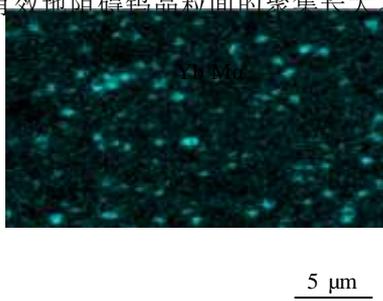


图 7 对应图 6c 的 W-1% Ni/Yb₂O₃ 复合材料的 EDS 面扫描
Fig.7 Area-scanning EDS of W-1% Ni/Yb₂O₃ composite materials corresponding Fig.6c

图 8 是 W-(0.2%, 0.5%, 1%, 2%) Ni/Yb₂O₃ 复合材料的导热系数。材料导热系数的影响因素有很多，其中表观密度是最直接的影响因素，金属密度越高导热系数越高。由图中可见，Ni-Yb₂O₃ 粉末含量的增加使得合金的导热性降低，尤其是 W-2%Ni/Yb₂O₃ 复合材料的导热能力下降较大。原因可能是稀土氧化物粉末由于缺乏大量自由电子是热的绝缘体，随着稀土氧化物的增加会降低合金的导热性；同时晶界会成为电子振动传热的阻碍，合金的晶粒越细，晶界越多，热导率也会随之降低。

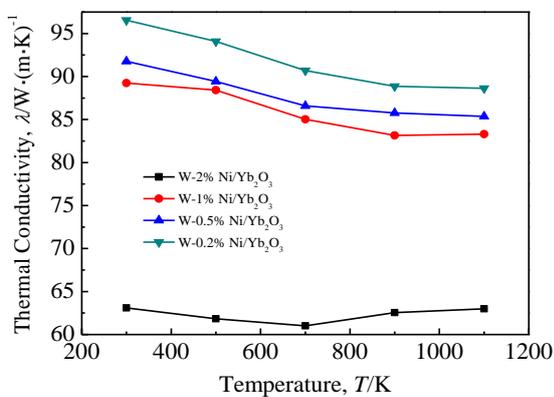


图 8 W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料的导热系数曲线

Fig.8 Thermal conductivity of W-Ni/Yb₂O₃ composite materials

3 结 论

1) 通过化学镀的方法可以制备 Ni-Yb₂O₃ 包覆粉体，Ni 沉积吸附在 Yb₂O₃ 有活性的表面上，整体上包覆效果较好。

2) 随着 Ni-Yb₂O₃ 包覆粉的含量增加，W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料相对密度提高，显微硬度增大，Ni-Yb₂O₃

包覆粉体起到了减少钨合金的孔洞和弥散强化的作用，促进了复合材料的烧结致密化。

3) W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料中第二相同时分布在晶界上和晶粒内，分布较均匀。

4) 添加 Ni-Yb₂O₃ 复合粉体后，W-Ni/Yb₂O₃ 复合材料的晶粒得到细化，但对复合材料导热性起到降低的作用。

参考文献 References

[1] Magness L S, Scheffler D, Weerasooriya T *et al.* *Tungsten, Hard Metals, and Refractory Alloys*[J], 2000(5): 35

[2] Lu P, German R M. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(14): 3385

[3] Ryu H J, Hong S H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 363(1): 179

[4] Yu Fuwen(于福文), Wu Yucheng(吴玉程), Chen Yong(陈勇) *et al.* *Nuclear Fusion and Plasma Physics*(核聚变与等离子体物理)[J], 2008, 28(1): 81

[5] Liu R, Wang X P, Hao T *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 450(1): 69

[6] Fan Jinglian(范景莲), Huang Boyun(黄伯云). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(6): 401

[7] Chen Zhigang(陈志刚), Yan Binyou(颜彬游), Feng Zhenlie(冯振雷). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2013, 41(6): 17

[8] Amirjan M, Zangeneh-Madar K, Parvin N. *Powder Metallurgy* [J], 2010, 53(3): 218

[9] Zhaohui Z, Fuchi W. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2001, 19(3): 177

[10] Fan Jinglian, Liu Tao, Chen Huichao *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 208(1): 463

[11] Ouyang Mingliang(欧阳明亮), Qin Mingli(秦明礼), Qu Xuanhui(曲选辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 122

[12] Zhao Muyue(赵慕岳), Yi Pinghua(易屏华), Wang Fusheng(王伏生). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1988, 17(3): 9

[13] Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛), Peng Shigao(彭石高) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1438

[14] Gupta V K, Yoon D H, Meyer III H M *et al.* *Acta Materialia* [J], 2007, 55(9): 3131

Preparation and Sintering Performance of W-Ni/Yb₂O₃ Composite Materials

Zhao Meiling¹, Luo Laima^{1,2}, Wang Shuang¹, Tan Xiaoyue¹, Zhu Xiaoyong^{1,2}, Zan Xiang^{1,2}, Wu Yucheng^{1,2}

(1. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. National-Local Joint Engineering Research Centre of Nonferrous Metals and Processing Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Ni coated Yb₂O₃ composite powder was obtained by electroless plating. The W-Ni/Yb₂O₃ composite powder dispersed with different contents of Ni coated Yb₂O₃ composite powder was first fabricated by the mechanical alloying (MA) process; then the powder was pressed and sintered at 1600 °C for 3 h. Surface morphology of Ni coated Yb₂O₃ composite powder and the W-Ni/Yb₂O₃ composite material were observed by FE-SEM. Relative density, microhardness and thermal conductivity of W-Ni/Yb₂O₃ composite material were tested. The results show that the relative density and microhardness of W-Ni/Yb₂O₃ composite material are enhanced with the increase of Ni-Yb₂O₃ contents, and the addition of Ni coated Yb₂O₃ composite powder promotes the sintering densification of W-Ni/Yb₂O₃ composite material. At the same time, the addition of Ni coated Yb₂O₃ composite powder refines the grains of the tungsten based material, but reduces its thermal conductivity.

Key words: electroless plating; Ni coated Yb₂O₃ composite powder; W-Ni/Yb₂O₃ composite material; grain refinement; thermal conductivity

Corresponding author: Luo Laima, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62901012, E-mail: luolaima@126.com