

90W-7Ni-3Fe 高比重合金薄板材的流延法制备

李邦恂, 伍方, 张静, 冯建, 邵嘉骏, 朱玉斌

(上海大学, 上海 200444)

摘要: 采用流延成型工艺, 通过排胶、烧结得到 90W-7Ni-3Fe 合金板坯, 通过冷轧工艺得到厚度小于 0.1 mm 的 90W-7Ni-3Fe 薄板材。通过扫描电子显微镜观察实验制得的素坯, 混合金属颗粒均匀地分布在粘结剂中。对制得的流延素坯进行综合热分析, 制定 90W-7Ni-3Fe 流延素坯的排胶方案。通过碳硫分析仪测得排胶烧结后的 90W-7Ni-3Fe 合金板坯残碳量(质量分数)为 0.012%~0.018%。对不同烧结温度的 90W-7Ni-3Fe 板坯的组织形貌、相对密度及硬度分析, 烧结温度在 1450 °C 时, 致密化程度提高, W 颗粒相未过大生长, 板型保持较好。对烧结后的 90W-7Ni-3Fe 板坯进行冷轧处理, W 颗粒沿轧制方向被拉长成扁扁球状, Ni-Fe 相由于塑性比 W 颗粒好也被沿轧制方向挤压, 消除了部分气孔, 有效地提高了板坯的致密度及硬度。

关键词: 钨镍铁合金; 流延成型; 冷轧

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2616-07

W-Ni-Fe 高比重合金属于钨基合金的一种, 该类合金主要是以 bcc 结构的 W 相及 fcc 结构的 Ni-Fe 粘结相所构成的两相复合材料^[1]。20 世纪 60 到 70 年代北京有色金属研究院、宝鸡有色金属加工厂、西南专用材料厂、自贡硬质合金厂、中南矿业学院等研发并建立 W-Ni-Fe 生产线。20 世纪 80 至 90 年代, 钨基合金进入蓬勃发展时期, 国内引进国外先进技术和设备使得研究及生产水平有了很大的提高^[2]。21 世纪后国内 W-Ni-Fe 合金研究生产不断发展, 在生产传统型产品的同时, 通过研发提高 W-Ni-Fe 合金产品的附加价值, 使之在军用及高端医疗射线屏蔽端有了更深入的应用, 如 W-Ni-Fe 合金板材广泛应用于医学准直器、CT 射线探测器等^[3]。然而对 W-Ni-Fe 合金板材相关制备及工艺的研究报道较少。传统的钨合金薄板材主要采用等静压制坯, 粉末冶金生产工艺, 经过多道轧制及退火才能制得, 对板坯直接冷轧, 变形量较大时容易开裂, 实施过程要求苛刻, 加工工序繁多, 控制难度大^[4]。这些都制约着钨合金板材生产的效率及成本, 本研究采用流延成型工艺, 来制备厚度在 0.1~2 mm 的板坯, 来解决这些问题。

流延工艺是由 Howatt 最早提出并应用于陶瓷成型领域, 并于 1952 年获得专利^[5]。流延法是一种制备大面积、薄平陶瓷材料的重要成型方法, 流延成型用于生产单层或多层薄板陶瓷材料。已成为生产多层电容器和多层陶瓷基片的支柱技术, 同时也是生产电子

元件的必要技术: 如用 Al₂O₃ 制得各种厚度的集成电路基板和衬垫材料; 用 BaTiO₃ 制成电容器介质材料; 用 ZrO₂ 制成固体氧化物燃料电池、氧泵和氧传感器等^[6-8]。此外, 流延成型工艺还可用于造纸、塑料和涂料等行业。

本研究通过流延成型工艺制备了 90W-7Ni-3Fe 素坯, 并通过对 90W-7Ni-3Fe 素坯进行排胶烧结, 轧制退火。制备出厚度小于 0.1 mm 的 90W-7Ni-3Fe 合金板材。通过综合热分析, 制定了 90W-7Ni-3Fe 流延素坯排胶烧结的方案, 通过数码金相显微镜、扫描电子显微镜分析了不同的烧结温度对流延成型 90W-7Ni-3Fe 板材烧结后的合金板材组织形貌的影响, 并通过冷轧工艺提高板材的致密度。

1 实验

实验所采用的原始粉末为军标 W 粉、58 μm 过筛 Ni 粉和 48 μm 过筛 Fe 粉, 3 种粉末为近球形, 主要物理性能如表 1。

首先, 将称量好的 W 粉、Ni 粉、Fe 粉进行干燥除去水分, 并进行球磨充分混合制备出混合金属粉末; 再将混合金属粉末中加入分散剂、溶剂、粘结剂及增塑剂等再次进行球磨混合制备出 90W-7Ni-3Fe 流延浆料; 然后利用走刀式流延机进行流延成型, 得到 90W-7Ni-3Fe 流延素坯如图 1, 采用日本生产的 JSM-6500F 型扫描电子显微镜进行对流延素坯表面形貌的分析,

收稿日期: 2018-08-18

作者简介: 李邦恂, 男, 1990 年生, 博士, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444, E-mail: tonylee@shu.edu.cn

表 1 W、Ni、Fe 粉的物理性能

Table 1 Physical properties of W, Ni and Fe powder

Powder	Purity, $\omega/\%$	Mean grain size/ μm	Particle size/ μm
W	99.99	5.07	2.00~10.00
Ni	99.80	30.46	20.00~50.00
Fe	99.45	41.72	20.00~50.00

采用德国耐驰仪器制造公司生产的 STA409PC 型综合热分析仪, 对流延素片进行综合热分析, 根据热重分析曲线和差热分析曲线来确定合理的排胶温度及保温时间。通过排胶、烧结流延素坯得到 90W-7Ni-3Fe 板坯, 对得到的板坯进行冷轧处理, 获得 90W-7Ni-3Fe 薄板材。

2 结果与分析

2.1 90W-7Ni-3Fe 流延素坯

90W-7Ni-3Fe 流延素坯的性能直接影响到 90W-7Ni-3Fe 烧结板坯的最终成型, 如开裂将导致烧结后的板坯开裂, 流延素坯脆性较大则不便于转运存放及切割加工。将过滤后的 90W-7Ni-3Fe 浆料倒在流延机的浆料槽中, 放置尺寸间隙可调节 (100~1000 μm) 的刮刀, 刮刀移动速度为 2.0~10.0 mm/s, 在走刀式流延机上流延成型, 其中流延基带可选用玻璃基板或者 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 基带^[9], 90W-7Ni-3Fe 浆料会在流延后干燥成膜, 厚度为 60~500 μm ; 剥离后, 即可得到具有一定韧性和强度的结构均匀的 90W-7Ni-3Fe 流延素坯, 其宏观照片如图 2。观察到素坯上表面较为平整, 形状规则, 且自然干燥后具有较好的韧性, 可以卷曲存放, 流延素坯并不会开裂。通过扫描电子显微镜观察流延成型所制备的 90W-7Ni-3Fe 流延素坯样品的表面形貌结构, 从流延刮刀的移动方向依次取流延素坯的前部、中部及后部分分析其水平流延方向上表面结构的均匀程度。图 3a、3b、3c 分别是 90W-7Ni-3Fe 流延素坯沿着刮刀移动方向前部、

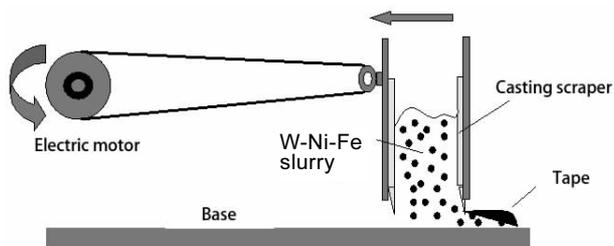


图 1 90W-7Ni-3Fe 金属浆料流延成型示意图

Fig.1 Schematic diagram of tape casting for 90W-7Ni-3Fe metal slurry

中部及后部的表面形貌, 可以看出, 流延素坯中, W、Ni 和 Fe 金属固相颗粒均匀地分散在粘结剂形成的空间三维网状结构中, 流延膜带的前、中和后部颗粒分布均匀, 不存在明显的气孔。

2.2 综合热分析

由于流延浆料制备过程中, 引入了溶剂、粘结剂等有机物, 如果不能及时的排除, 在烧结过程中会因为有机物残留造成烧结缺陷最终将影响烧结体的微观结构和力学性能。因此需要制定排胶工艺, 以排除有机物对烧结的影响^[10]。通过热重/差热综合热分析仪 (STA409PC) 对自然干燥后的流延素坯进行综合热分析, 结果如图 4, 研究其热分解过程。从 TG 曲线可以看出, 当温度从室温升高到 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 时, 热失重约为 3%, 主要为干燥过程中 90W-7Ni-3Fe 流延素坯中残留的物理吸附的水蒸发、溶剂挥发和有机物发生熔融以及粘结剂部分氢和羟基结合而脱出结构水造成的。250~500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 热失重约为 5%, 在 DTA 曲线上 350 $^{\circ}\text{C}$ 处存在 1 个显著的吸热峰, 这是由流延素坯中粘结剂及增塑剂的大量 C-O 键和 C-C 键与自由基反应, 而引起键断裂, 导致大量的 CO、CO₂、H₂O 生成所造成的。在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以后, 流延素坯不再失重, 热重曲线趋于平缓; 至 750 $^{\circ}\text{C}$ 时, 热失重小于 0.5%。根据图 4 中的热失重曲线进行微分, 得到了 90W-7Ni-3Fe 流延素坯的热重损失率, 如图 5。240~500 $^{\circ}\text{C}$ 时流延素坯的热重损失率高, 表明在此温度范围有

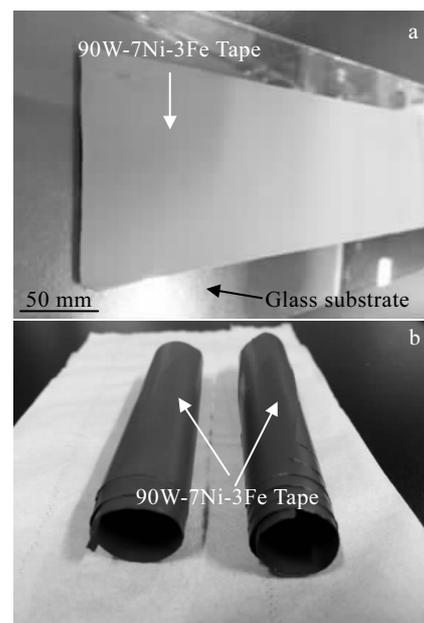


图 2 90W-7Ni-3Fe 流延素坯宏观图

Fig.2 Macro picture of 90W-7Ni-3Fe tape-casting films

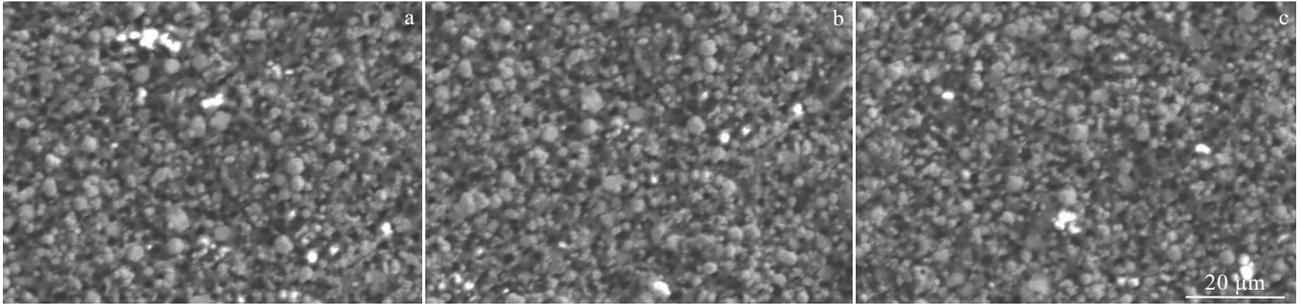


图 3 90W-7Ni-3Fe 流延素坯不同部位的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of the tape casting films at different parts: (a) the front, (b) the middle, and (c) the tail

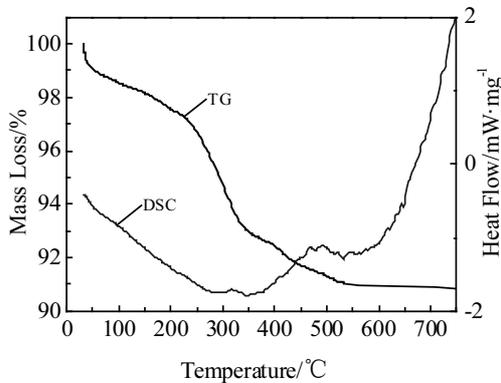


图 4 90W-7Ni-3Fe 流延素坯的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curves of the 90W-7Ni-3Fe tape-casting films

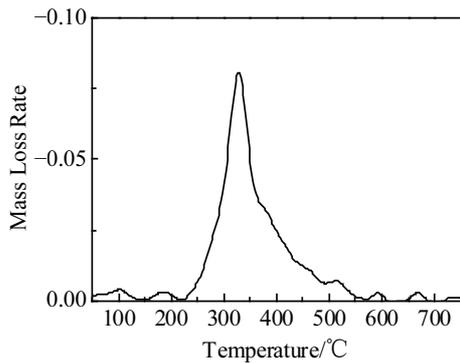


图 5 90W-7Ni-3Fe 流延素坯失重率曲线

Fig.5 Mass loss rate curves of the 90W-7Ni-Fe tape-casting films

大量的有机物脱出，因此应在这个阶段进行慢速升温，并保温一定的时间使有机物充分排出。在 500 °C 后流延素坯的热重损失率较小接近于 0，这时可以按照正常速率升温。根据上述分析结果制定排胶工艺，如图 6。当

温度在 240 °C 以下，由于只有少量水的蒸发、溶剂的挥发，而有机物并无进行热分解，因此排胶可以使用较快的升温速度，升温速率设定为 4 °C/min。在 240~500 °C 的温度范围内，为保证 90W-7Ni-3Fe 流延素坯可以均匀受热，升温速率降为 1 °C/min；在这个温度范围内，因有大量有机物排除，为防止有机物加热分解过程中膨胀速度过快而造成流延素坯卷曲、开裂；分别在 400 °C 和 500 °C 保温 120 min 及 60 min，以保证有机物的完全分解和排出，500 °C 后温度以 4 °C/min 进行升温。对排胶烧结后的 90W-7Ni-3Fe 合金薄板材通过美国 LECO 公司生产的 CS 600CR 型碳硫分析仪，进行碳含量分析，其残碳量（质量分数）仅为 0.012%~0.018%。

2.3 烧结温度

W-Ni-Fe 高密度合金烧结机理属于典型的液相烧结。低熔点的组元在高温下产生液相，液相对于高熔点的钨相有着良好的润湿性，致使钨颗粒在液相中发生自由重排，达到致密化^[11,12]。而传统的烧结温度经验基于油压或等静压生产的厚板坯的烧结，流延成型的素坯往往小于 0.3 mm，因此通过对不同烧结温度得

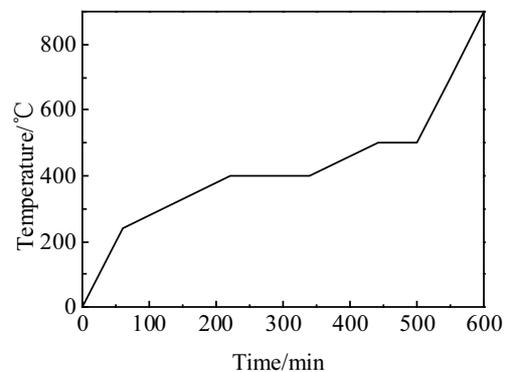


图 6 流延素坯的排胶工艺

Fig.6 Binder removal procedure of the tape-casting films

到的样品进行金相显微镜及扫描电子显微镜观察其组织形貌,判断其烧结程度,从而得到合理的烧结温度。由于板坯厚度薄,W-Ni-Fe 烧结为液相烧结,保温时间过长会造成液相流动过大,导致板坯变形与成分偏析,因此保温时间不宜超过 15 min。对不同烧结温度的 90W-7Ni-3Fe 板坯观察其表面金相组织如图 7。采用 Microhardness Tester HVD-1000 型显微硬度测试仪,对不同烧结温度的 90W-7Ni-3Fe 板坯进行测试,结果如图 8。采用阿基米德排水法对不同烧结温度烧结的板坯密度进行测试,结果如图 9。在烧结温度为 1400 °C 时,板坯的相对密度仅为 92.9%,显微硬度(HV)为 2530 MPa。通过对金相组织观察,发现烧结后板坯中存在微小的气孔,这一方面由于排胶烧结的过程中粘结剂等有机组分挥发留下了孔洞,另一方面是在此温度下,Ni-Fe 液相流动性不足以填补有机物挥发所造成的孔隙,W 颗粒骨架间并未被液相均匀填充共同作用所致。从其扫描电子显微图 10a 可以观察到,W 颗粒相尺寸在 10 μm 左右,W 颗粒彼此开始发生接触,形成烧结颈及烧结颈的长大,伴随着颗粒间距离的靠近,致密化开始发生,晶界处形成大量的光滑的连通的圆柱形管道孔,处于致密化初期。1450 °C 烧结后的板坯,通过图 10b 扫描电子显微照片可以观察到,W 相为类球状,W 颗粒相尺寸长大到 20~50 μm ,Ni-Fe 液相填充于 W 颗粒的周围,孔洞明显减少,且致密化程度提高,相对密度为 95.2%,显微硬度为 2910 MPa。这是由于随着温度提高,W 颗粒表面原子扩散和表面张力产生的应力使物质向接触点移动加快,导致接触面扩大,烧结加快,同时使得孔隙的数量减少和形状缩小,进而烧结密度提高,镍铁液相的粘性流动进一步增强以及在材料内部 W 颗粒之间的毛细管力共同作用下,使得液相能够充分浸润 W 颗粒;当烧结温度为 1500 °C 时,从图 7c 可以明显观察到 W 颗粒尺寸在 50 μm 左右,大于 1450 °C 烧结时的 W 颗粒相尺寸,W 颗

粒相粗大,这是由于随着温度的升高,W 颗粒吞并周围的 W 颗粒继续生长,相对密度达到 96.3%,因为温度升高 Ni-Fe 液相粘度减小,流动性增强,能够更好地对钨颗粒间隙进行填充,此时显微硬度为 2990 MPa。但由于液相的流动性好,液相向表面移动,烧结后板坯边缘及棱角变得圆润,同板的厚度呈现边缘厚中间薄。

2.4 冷轧对 90W-7Ni-3Fe 板材形貌及致密化改变

为了达到生产需求较薄的尺寸($<0.1\text{ mm}$),并一定程度上消除 90W-7Ni-3Fe 板坯中的气孔,增加其致密度,采用冷轧变形的处理方式来解决该问题^[13]。烧结后的 90W-7Ni-3Fe 板料厚度控制在 $0.3\pm 0.05\text{ mm}$,目标轧制厚度为 0.085 mm,轧制变形量约为 70%。宏观轧制效果如图 11,在冷轧变形的过程中,轧辊向板材施加压应力 ρ ,在板材与轧辊接触的变形区域内 90W-7Ni-3Fe 板材受到轧辊表面的摩擦力 f ,板材在压应力及摩擦力的共同作用下,垂直方向向下压缩,水平方向上向轧辊转动切向延伸。从宏观上可以明显看出,90W-7Ni-3Fe 板坯通过轧制,更具有金属光泽,这是由于轧制过程中轧辊对板坯有明显的摩擦作用,使板坯在轧制过程中表面粗糙度提高,具有金属光泽。冷轧过程中,轧制方向长度及厚度变化巨大,不断减小轧辊间距,轧制变形量逐步变大。当烧结温度为 1400 °C 时,通过对图 10a, 10d 轧制前后的形貌进行对比,在该温度烧结的 90W-7Ni-3Fe 板坯的冷轧可以分为 2 个过程:一是在轧制变形量小于 50% 时,90W-7Ni-3Fe 板坯中 W 相颗粒粒径在 10 μm 左右,分在 Ni-Fe 粘结相中,气孔分布在 W 相与 Ni-Fe 粘结相界面及 Ni-Fe 粘结相中。由于板坯中存在着孔洞,当板坯受到压应力 ρ 时,W 颗粒及 Ni-Fe 粘结相会向着力的作用方向填补孔隙,气孔被压扁,达到接近压实的状态,W 颗粒尺寸基本没有发生变化,水平方向轧辊的摩擦力 f 的作用下塑性高的 Ni-Fe 粘结相带动着分布其中的 W 颗粒向长度方向延伸,板坯开始变长,材

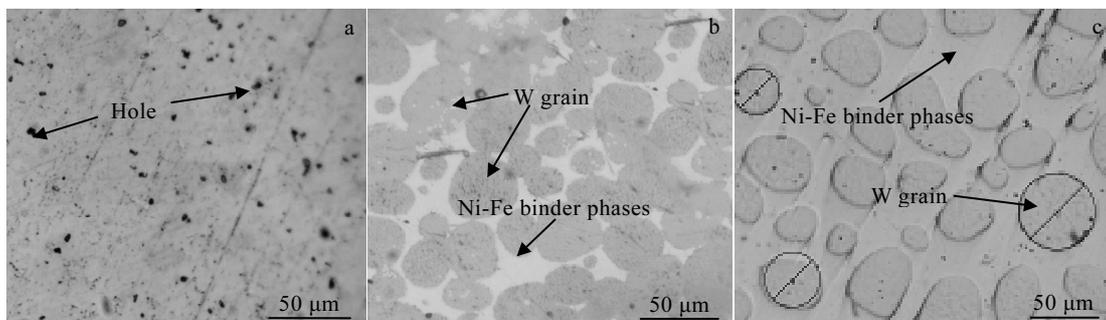


图 7 不同温度烧结 90W-7Ni-3Fe 板坯的金相照片

Fig.7 Metallographic microstructures of 90W-7Ni-3Fe sintered at different temperatures: (a) 1400 °C, (b) 1450 °C, and (c) 1500 °C

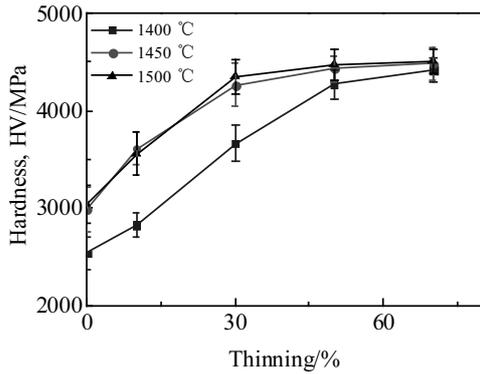


图 8 不同温度烧结的板坯的硬度随着冷轧变形量的变化曲线

Fig.8 Microhardness of slab sintered at different temperatures with different cold deformations

料的相对密度在轧制变形量小于 50%时增加 5%，硬度也由于板材的致密度提升而提升。二是当继续冷轧时，压力加大，W 颗粒由 W 颗粒相间及 W 颗粒相与粘结相的相对移动转为 W 颗粒自身形变，W 颗粒相在轧辊的压应力及摩擦力共同作用下扁平拉伸，材料的相对密度变化较为平缓，轧制对材料产生加工硬化作用硬度略微提升。烧结温度为 1450、1500 °C 时通

过对比图 10b, 10e, 10c, 10f 可以看出，其轧制前后的组织形貌相似，宏观的延伸率与钨颗粒的延伸率较为接近。这是因为，当烧结温度在 1450 °C 以上时，在材料轧制变形初期，轧制变形量小于 30%时，Ni-Fe 粘结相的流动性相对 W 相较好，很大程度上填补了材料当中的孔洞，在轧制变形初期就已经将气孔压扁，此时材料的致密度已达到 99%以上，硬度也在因致密度的提升而增加。继续轧制，由于 Ni-Fe 粘结相的塑性高于 W 颗粒，在受到压应力和摩擦力时，粘结相先

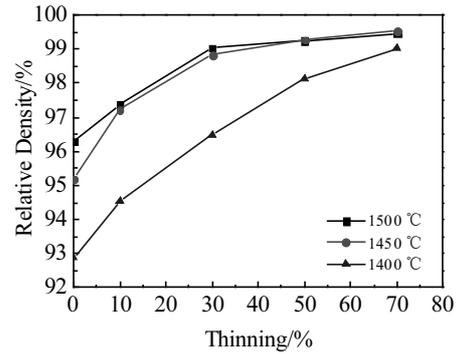


图 9 不同烧结温度的板坯轧制前后的相对密度对比图
Fig.9 Relative density of slab sintered at different temperatures before and after rolling

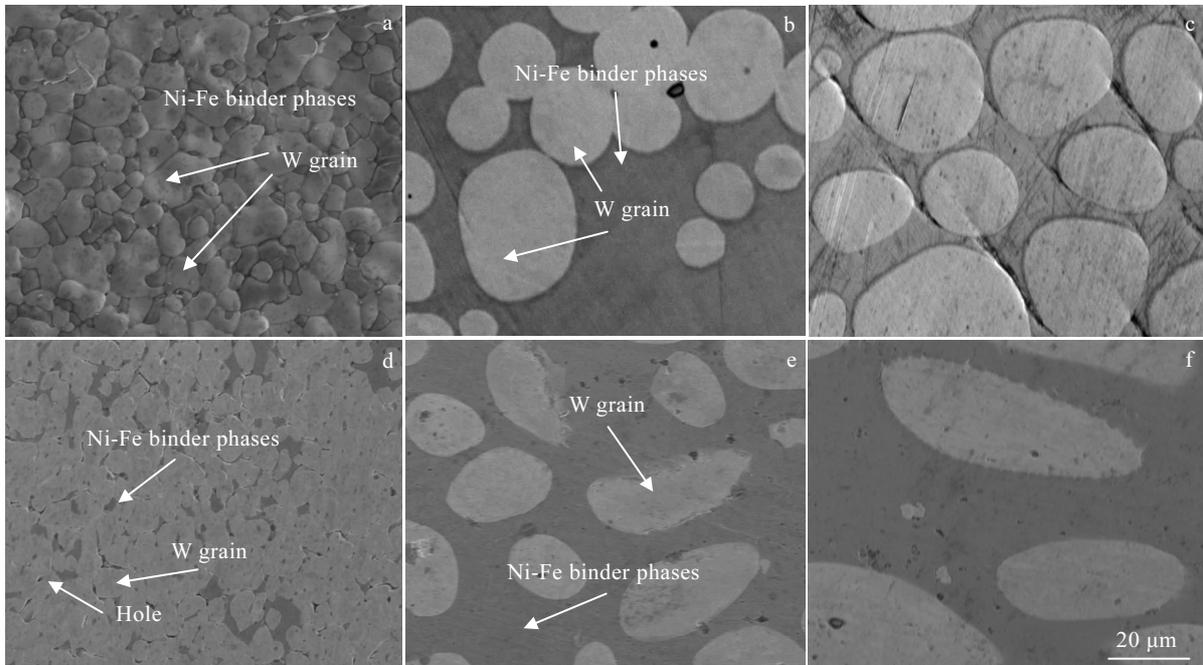


图 10 不同烧结温度轧制前后的 90W-7Ni-3Fe 板材形貌

Fig.10 SEM images of 90W-7Ni-3Fe plate sintered at different temperatures before (a~c) and after (d~f) rolling: (a, d) 1400 °C, (b, e) 1450 °C, and (c, f) 1500 °C

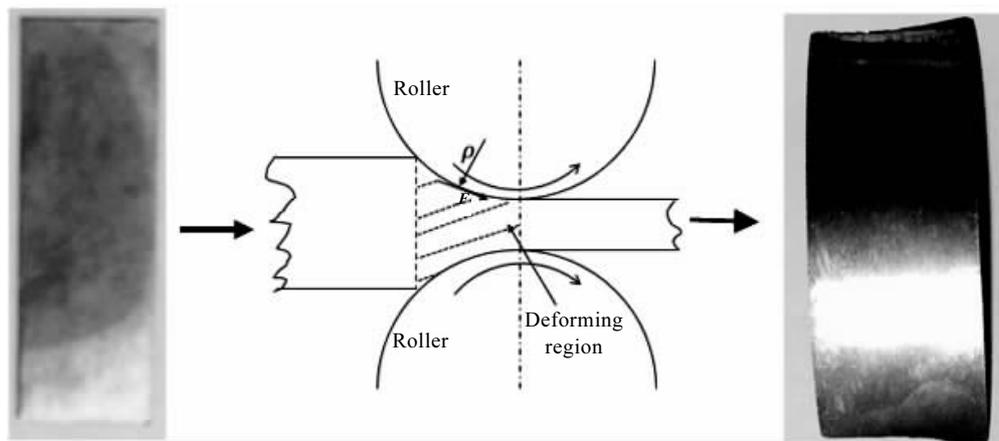


图 11 90W-7Ni-3Fe 轧制效果图

Fig.11 Rolling effect image of 90W-7Ni-3Fe

带动着 W 颗粒在长度方向产生相对移动,随着轧制变形量的增加, W 颗粒相在水平方向上被压扁、拉长,由于 W 的硬度较高,有一定的脆性,一部分 W 颗粒轧出纤维毛边或碎 W 颗粒,如图 10e,这个过程材料的致密度变化不大,在 99%以上,而硬度因加工硬化略微增加。

3 结 论

1) 通过热重/差热综合热分析仪 (STA409PC) 对自然干燥后的流延素坯进行综合热分析,根据分析结果制定出在 240 °C 以下采用 4 °C/min 升温,在 240~500 °C 采用 1 °C/min 慢速升温,并保温一定时间,使有机物充分排出,在 500 °C 恢复正常升温速度的排胶方式,气氛为氢气。排胶后的 90W-7Ni-3Fe 板坯的残碳量为 0.012%~0.018%。

2) 90W-7Ni-3Fe 烧结为典型的液相烧结,烧结温度在 1450 °C 时,烧结的板坯 W 颗粒尺寸在 20~50 μm, Ni-Fe 液相填充于 W 颗粒的周围,孔洞明显减少,相对密度提高,材料硬度明显增加,且 W 颗粒相未过大生长,板型保持较好。

3) 烧结温度为 1400 °C 时, W 相颗粒粒径约为 10 μm,材料内部孔隙较多,轧制初期孔隙受压应力被压扁,塑性较好的粘结相沿摩擦力方向延伸位移,带动着 W 颗粒移动,轧制变形量接近 70% 时 W 颗粒在轧辊的压应力及摩擦力共同作用下扁平拉伸;而 1450 °C 及以上温度时,在材料轧制变形量小于 30% 时, Ni-Fe 粘结相的流动性相对 W 相比较好,轧扁材料当中的气孔,提高了致密度;继续轧制, W 颗粒相在水平

方向上被拉伸至纤维状。Ni-Fe 相由于韧性相对 W 颗粒相比较好也被沿轧制方向挤压,消除了部分气孔,冷轧工艺有效地提高了板坯的致密度及硬度。

参考文献 References

- [1] Gero R, Borukhin L, Pikus I. *Materials Science & Engineering A*[J], 2001, 302(1): 162
- [2] Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛), Cheng Huichao(成会朝). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2009, 24(5): 99
- [3] Wang Song(王松), Xie Ming(谢明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 145
- [4] Li Ping(李萍), Hua Rui(华睿), Xue Kemin(薛克敏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(2): 529
- [5] Howatt G N. *US Patent*, 2582993 A[P], 1952
- [6] Xie Yuzhou(谢雨洲), Peng Chaoqun(彭超群), Wang Xiaofeng(王小锋) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(7): 1846
- [7] Isobe T, Hotta Y, Watari K. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(11): 3720
- [8] Shen Z M, Zhu X D, Le S R et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(13): 10 337
- [9] Belhadjhamida A, Williams D, Davies J. *US Patent*, 8551395 B2[P], 2013
- [10] Ma Jingtao(马景陶), Lin Xuping(林旭平), Ge Ben(葛奔) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 700
- [11] Fan Jinglian(范景莲), Li Yimin(李益民), Qu Xuanhui(曲选

- 辉) *et al. Mining and Metallurgical Engineering*(矿冶工程)[J], 1998, 18(4): 40
- [12] Mondal A, Upadhyaya A, Agrawal D. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(2): 301
- [13] Wang Erde(王尔德), Yu Yang(于洋), Hu Lianxi(胡连喜) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2004, 22(5): 303

Preparation of 90W-7Ni-3Fe Heavy Alloy Sheet by Tape-casting

Li Bangyi, Wu Fang, Zhang Jing, Feng Jian, Shao Jiajun, Zhu Yubin

(Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: 90W-7Ni-3Fe heavy alloy thin plate, with the thickness less than 0.1 mm, was prepared by the process of tape-casting, laminating, rubber discharging, sintering and cold rolling. Scanning electron microscope was used to observe the tapes. The mixed metal particles are evenly distributed in the binder. Comprehensive thermal analysis was carried out to get the binder remove scheme. The results of the carbon/sulfur analysis show that the binder in W-Ni-Fe alloy is almost removed, and the carbon content is 0.012%~0.018%. The morphology, relative density and hardness of 90W-7Ni-3Fe plates with different sintering temperatures were analyzed. When the sintering temperature is 1450 °C, the degree of densification increases and the grain size of W does not grow too large. The sintered 90W-7Ni-3Fe plates were treated by cold rolling. The W grains are elongated into the oblate ellipsoidal shape along the rolling direction, while the Ni-Fe phase which has better toughness than W grains is also stretched and lengthened in the rolling direction, and pores are eliminated, improving the density and hardness of the plate effectively.

Key words: W-Ni-Fe alloy; tape-casting; cold rolling

Corresponding author: Zhu Yubin, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, Tel: 0086-21-56339290, E-mail: ybzhu@staff.shu.edu.cn