

多元稀土钨线材轧制致密化及退火分析

韩兆新^{1,2}, 侯玉柏^{1,2}, 王芦燕^{1,2}, 于月光^{1,2}

(1. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 北京市工业部表面强化与修复工程技术研究中心, 北京 102206)

摘要:通过使用二辊轧机,采用一火八道次的热轧制工艺进行多元稀土钨合金线材开坯,对开坯后的多元钨合金线材进行退火处理。利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱、光学显微镜、显微硬度计等表征分析轧制致密化过程,轧制、退火对钨线材组织性能的影响。研究表明:轧制过程中烧结孔发生变形、闭合,最终在剪切力的作用下消失,多元稀土钨线材密度增加,在轧制温度 1 650 ℃,保温时间 30 min,轧制速度 170 m/s 下进行轧制,孔隙度由 6.50% 减少至 4.61%,钨线材密度由 17.84 g/cm³ 增加到 18.12 g/cm³;轧制组织中的晶粒在轧制方向上伸长,形成相互挤压、重叠的加工态组织,热轧过程主要发生动态回复过程,在晶粒内部形成胞状亚结构;在 1 100 ℃ 至 1 300 ℃ 退火保温时仅发生回复并未再结晶,在 1 400 ℃ 保温 60 min 发生再结晶,晶粒未完全长大,在 1 600 ℃ 退火保温 60 min 时,再结晶过程完成。

关键词:多元稀土钨合金线材;热轧;致密化;轧制组织;再结晶退火

中图分类号: TG146.411

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2020)01-0001-07

Densification and Annealing Analysis of Multi-rare Earth Tungsten Wire Rolling

HAN Zhaoxin^{1,2}, HOU Yubai^{1,2}, WANG Luyan^{1,2}, YU Yueguang^{1,2}

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China; 2. Beijing Engineering Research

Center on Surface Strengthen and Restoration of Industrial Parts, Beijing 102206, China)

Abstract: By using a hot two-roll mill, the multi-rare rare earth tungsten alloy wire was opened by a hot rolling process, and the multi-tungsten alloy wire after the rolling was annealed. The effects of rolling densification, rolling and annealing on the microstructure and properties of tungsten wire were analyzed by scanning electron microscope (SEM), energy spectrum, optical microscope, and micro-hardness tester. The results indicate that the sintered holes were deformed and closed during the rolling process, and finally disappears under the action of shearing force. The density of the multi-rare earth tungsten wire increases at the rolling temperature of 1 650 ℃, the holding time of 30 min, and the rolling speed of 170 m/s, the sintered porosity θ is reduced from 6.50% to 4.61%, and the tungsten wire density is increased from 17.84 to 18.12 g/cm³. The grains in the rolled structure are elongated in the rolling direction to form a mutual squeeze pressed and overlapped processed microstructures, the hot rolling process mainly occurs in the dynamic recovery process to form a cellular substructure inside the grains; When it is annealed at 1 100 to 1 300 ℃, only recovery occurs and no-recrystallization occurs. The recrystallization occurs at 1 400 ℃ for 60 min, and the recrystallized grains did not grow completely. The annealing process was completed after annealing at 1600 ℃ for 60 min.

Key words: multi-rare earth tungsten alloy wire; hot rolling; densification; rolling structure; recrystallization annealing

收稿日期: 2019-04-11

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAE06B02)

Fund: National Sci-Tech Support Plan(2012BAE06B02)

作者简介: 韩兆新(1990—),男,硕士研究生,研究方向: 钨材加工。

引用格式: 韩兆新,侯玉柏,王芦燕,等. 多元稀土钨线材轧制致密化及退火分析[J]. 有色金属工程, 2020, 10(1): 1-7.

HAN Zhaoxin, HOU Yubai, WANG Luyan, et al. Densification and Annealing Analysis of Multi-rare Earth Tungsten Wire Rolling[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(1): 1-7.

稀土钨合金常用作电极材料,广泛应用于惰性气体保护焊、等离子焊接、喷涂、切割等领域^[1-3],由于传统钨电极生产和使用操作过程存在放射性污染,多元复合稀土钨电极研究成为替代钨电极研究热点^[1-3]。旋锻是钨线材生产的关键加工工序之一,存在劳动强度大、工艺可控性差、单次变形量少、变形不均匀等缺点^[4-5]。钨钼轧制开坯的研究始于 20 世纪 60 年代,70 年代德国 KOCKS 公司成功制备三辊 Y 型轧机,德国奥斯兰(OCAM)公司从 KOCKS 订购 $\Phi 250$ mm 三辊 Y 型轧机,并成功将 $\Phi 17$ mm 的坯料连续轧制成 $\Phi 4\sim 10$ mm,我国于 20 世纪 80 年代引进 KOCKS 公司三辊 Y 型轧机,并于 1998 年研制成功 $\Phi 370$ mm Y 钼型连轧机^[6-9],目前常用的钨钼条轧制开坯方法有:两辊孔型轧制、四辊轧制、行星轧制和三辊 Y 型连轧机轧制等。目前应用较多的是三辊 Y 型连轧机轧制开坯,二辊轧机在理论上要劣势于三辊轧机,在应用上有很多成熟的经验,通过合理设计钨坯条密度、轧制温度、轧辊孔型,可获得满足工艺要求产品^[4,7]。与旋锻相比,轧制钨线材在组织均匀性、生产效率、产品质量上均有优势^[10],钨线材经轧制开坯后,后续加工组织均匀,表面质量高^[11]。利用轧制工艺替代旋锻工艺近年来引起国内稀土钨合金电极生产厂家的关注,成为发展趋势^[7-9]。

轧制完成后,多元稀土复合钨合金线材中存在较大残余应力,再结晶退火可使残余应力充分释放,同时消除轧制过程中产生的纤维组织,使棒材内部缺陷减少^[12],热轧加工的纯钨通常在 1 200 °C 时发生再结晶现象,而钨钼由于钼泡的存在,钼泡对亚晶界和位错的钉扎作用使得再结晶温度提高^[13-14],多元稀土钨合金中稀土颗粒的存在方式与钼泡类似,对退火过程中的再结晶温度产生影响。

多元钨合金线材开坯通常采用旋锻方式,由于稀土相颗粒大,变形能力差^[5],存在加工困难成品率低等特点^[2]。对于多元稀土钨合金线材轧制开坯工艺的研究,研究较少,本实验通过使用二辊轧机,采用正交实验的方法得到优化轧制工艺参数,通过对成品率和密度的分析得到优化的轧制工艺参数,研究轧制过程中的致密化过程,分析轧制组织,探究不同退火温度对轧制组织的影响。

1 实验材料与方法

本次实验采用江苏北钨新材料科技公司生产的多元稀土钨合金棒材,棒材的直径为 13 mm,多元

稀土棒材中的掺杂稀土氧化物摩尔比例为 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Y}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 = 1 : 3 : 1$,稀土氧化物设计总质量分数为 2 wt%。

实验方法:选择同一批次的中频烧结钨棒材进行轧制实验,实验采用二辊孔型轧机进行轧制,采用一火八道次轧制方式,轧制工艺正交实验参数如表 1 所示,通过正交分析,轧制优化工艺参数见表 2,将轧制样品放入氢气炉中退火,退火工艺设计如表 3 所示。

表 1 轧制工艺正交实验参数

Table 1 Orthogonal experimental parameters of rolling process

level	A	B	C
	Rolling temperature/°C	Holding time/min	Rolling speed/(m · s ⁻¹)
1	1 550	20	160
2	1 650	30	170
3	1 750	40	180

表 2 轧制优化工艺参数

Table 2 Rolling optimization process parameters

Rolling temperature/°C	Holding time/min	Rolling speed/(m · s ⁻¹)
1 600	30	170

表 3 退火工艺设计

Table 3 Annealing process design

Annealing temperature/°C	Annealing time/min
1 100	60
1 200	60
1 300	60
1 400	60
1 500	60

实验样品沿纵截面,使用线切割方式切开,将样品进行镶样、磨抛处理,使用氢氧化钠(10%)和铁氰化钾(10%)及去离子水组成的腐蚀液进行腐蚀,腐蚀的时间为 30 s 左右。进行金相、扫描电子显微镜、能谱观察,退火样品在机械抛光完成后进行三离子束抛光处理,进行 EBSD 观察。

2 结果与分析

2.1 轧制致密化分析

利用优化后的轧制参数:轧制温度 1 650 °C,保温时间 30 min,轧制速度 170 m/s,多元稀土钨合金轧制过程中使钨合金的密度会显著的增加,密度由原始烧结密度 17.84 g/cm³ 增加到 18.21 g/cm³,多元稀土钨合金为粉末冶金材料,其塑性变形不同于

致密熔铸材料,粉末冶金材料内部存在大量细小空洞,在塑性变形过程中会遵循体积变化,质量不变原理^[15]。孔隙度和密度是粉末冶金材料的基本特征,孔隙度和密度有如下关系:

$$\theta = (1 - \frac{\rho}{\rho_0}) \times 100\% \quad (1)$$

ρ —为多元稀土复合钨试样的密度, g/cm^3 ;

ρ_0 —为多元稀土复合钨的理论密度, g/cm^3 ;

$$\text{烧结态孔隙度 } \theta = (1 - \frac{17.840}{19.08}) \times 100\% = 6.50\%$$

$$\text{轧制态孔隙度 } \theta = (1 - \frac{18.21}{19.09}) \times 100\% = 4.61\%$$

在轧制过程中,多元稀土复合钨线材的孔隙度由烧结态 6.50% 下降到轧制态的 4.61%,多元稀土

钨轧制致密化的过程主要是烧结孔闭合过程,烧结态烧结孔如图 1(a)所示,烧结孔合金棒材的烧结孔主要集中在晶界处,少部分分布在晶粒内部,多数呈椭圆形,少部分有不规则的形状,在轧制力的作用下,钨晶粒在轧制方向产生塑性变形,晶粒间接触区域增加,同时晶粒在径向产生塑性变形,轧制态烧结孔如图 1(b),烧结孔在轧制方向上伸长,随着压缩比的增加,烧结孔某些区域内壁接触,相接触的原子在高温和压力的作用下生成原子键,降低表面自由能^[16],形成相连的烧结孔,在热轧过程中相连烧结孔逐步分离,最终在剪切力的作用下烧结孔逐步消失,致密化过程完成^[17-18]。

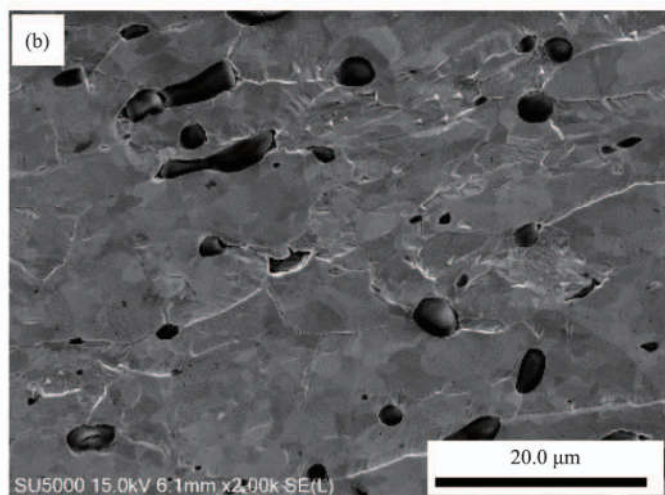
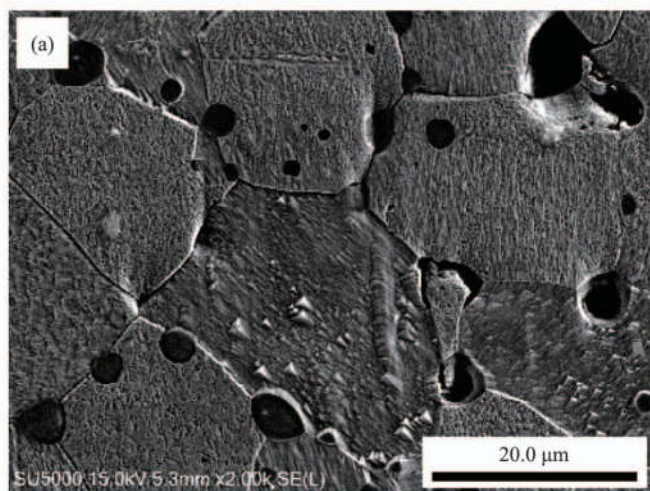


图1 烧结孔图: (a)烧结态; (b)轧制态

Fig. 1 Sintered holes: (a) Sintered state; (b) rolled state

2.2 轧制组织分析

多元稀土钨合金线材 SEM 下的 EDS 分析及面扫描图像如图 2 所示,主要由基体和第二相组成,基体主要是由钨构成。氧、镧、铈、钇等元素富集在第二相,形成三种稀土氧化物的聚集体。烧结态的晶粒呈等轴状,晶界清晰;第二相颗粒主要分布在晶界处,呈椭圆形;有少量形状不规则,轧制后晶界不明显;第二相颗粒基本保持原样,有少量发生断裂,主要第二相颗粒变形程度差所致。

不同状态下的多元稀土钨合金线材金相组织如图 3 所示,烧结态的晶粒呈等轴状,晶界清晰,第二相主要分布在晶界处,晶粒大小均匀;多元稀土钨合金旋锻开坯的温度为 1 600 °C,保温 20 min 后进行旋锻,在相同的加工压缩比 $\epsilon = 62.13\%$ 的条件下,

旋锻开坯晶粒在径向方向上伸长,相较于烧结态的晶粒,晶粒发生剧烈长大,表层区域和芯部区域晶粒尺寸不同,表面区域晶粒尺寸小于芯部区域晶粒尺寸,组织不均匀性显著;轧制开坯晶粒在轧制方向上伸长,晶粒相互挤压、形成重叠的加工组织,纤维化程度高。表层和芯部区域晶粒大小均匀,小于旋锻晶粒尺寸。

轧制组织晶界分布如图 4 所示,蓝色线代表小角度晶界,粉色线代表大角度晶界,在晶粒内部存在等轴状亚晶,说明在轧制过程中主要发生动态回复,在热轧过程中位错不易形成扩展位错,位错主要以滑移、攀移和交错滑移等方式运动,进而进行动态回复过程,消耗变形过程中产生的能量,能量降低,未能在轧制过程中出现动态再结晶。

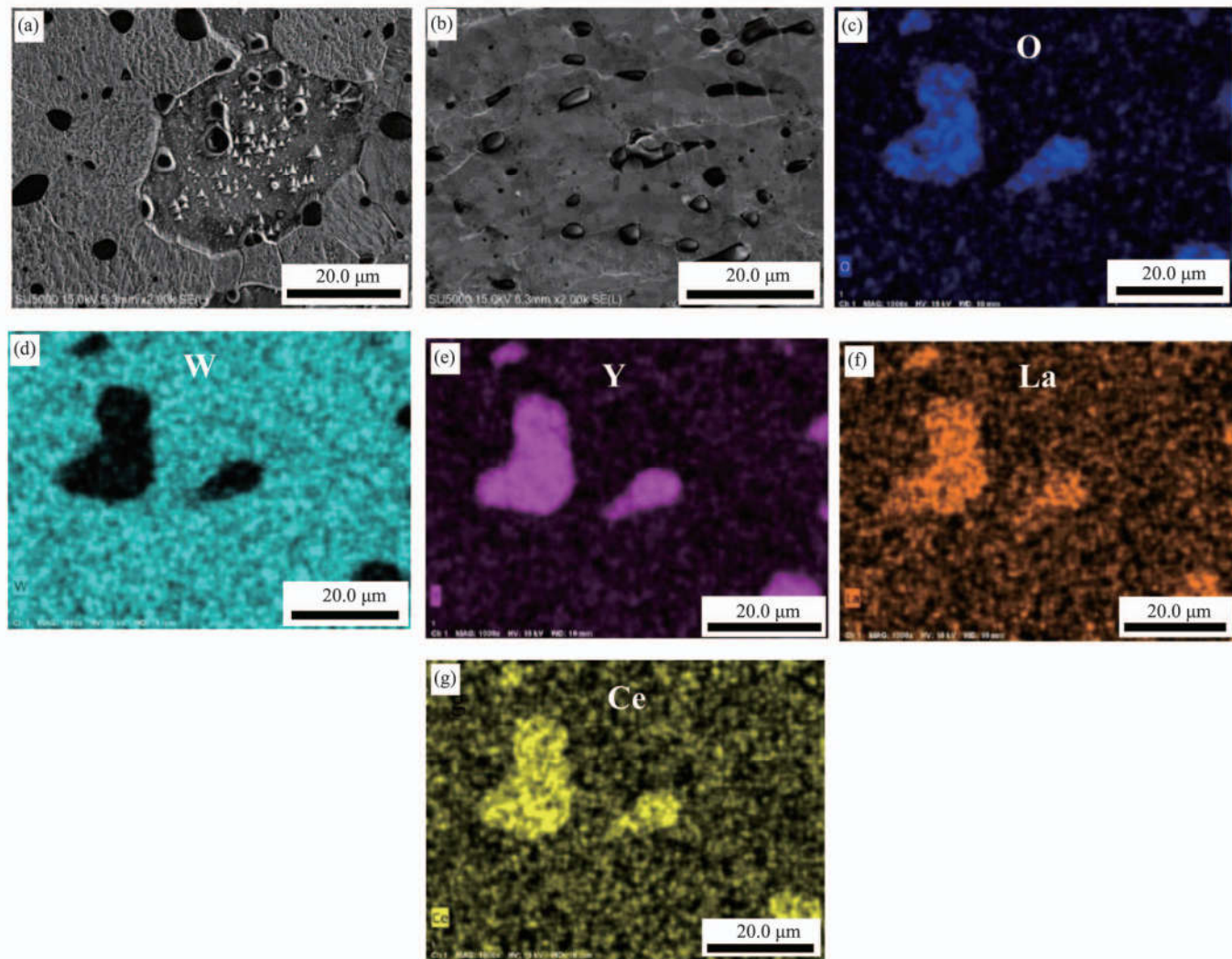


图2 SEM图像:(a)烧结态;(b)轧制态;各元素EDS能谱分布图(c)O;(d)W;(e)Y;(f)La;(g)Ce

Fig. 2 SEM images: (a) sintered state; (b) rolled state; energy disperse spectroscopy (EDS) spectrum distribution of each element (c) O; (d) W; (e) Y; (f) La; (g) Ce

2.3 退火过程的EBSD分析

轧制致密化过程中,应力逐渐聚集累积,为便于后续进一步加工,轧制完成后需要对多元稀土钨合金轧制线材进行退火处理,采用退火温度为1100、1200、1300、1400、1600℃,退火时间为60 min,退火后进行EBSD分析。

图5所示为轧制、退火温度1100、1200、1300、1400、1600℃条件下的垂直轧向EBSD晶体取向图像,在退火过程中,晶粒由纤维态逐步向等轴态转变,EBSD结果表明,在1100、1200、1300℃时,晶体结构未有明显的改变,在1400℃时出现了再结

晶,存在未再结晶区域,晶粒在1400℃保温60 min时,晶粒并未完全长大,晶粒尺寸较小,在1600℃退火时,再结晶过程完成,形成等轴晶。图6所示为硬度与退火关系图,随着退火温度的增加,显微维氏硬度逐渐降低,在1100℃至1300℃期间,硬度变化缓慢,此阶段发生回复过程,位错密度变化不大,在1300、1400和1600℃退火时,硬度变化显著,因为再结晶过程中密度变化显著,1600℃退火保温60 min时密度进一步降低,主要是晶粒尺寸增加在退火过程中出现二次再结晶。

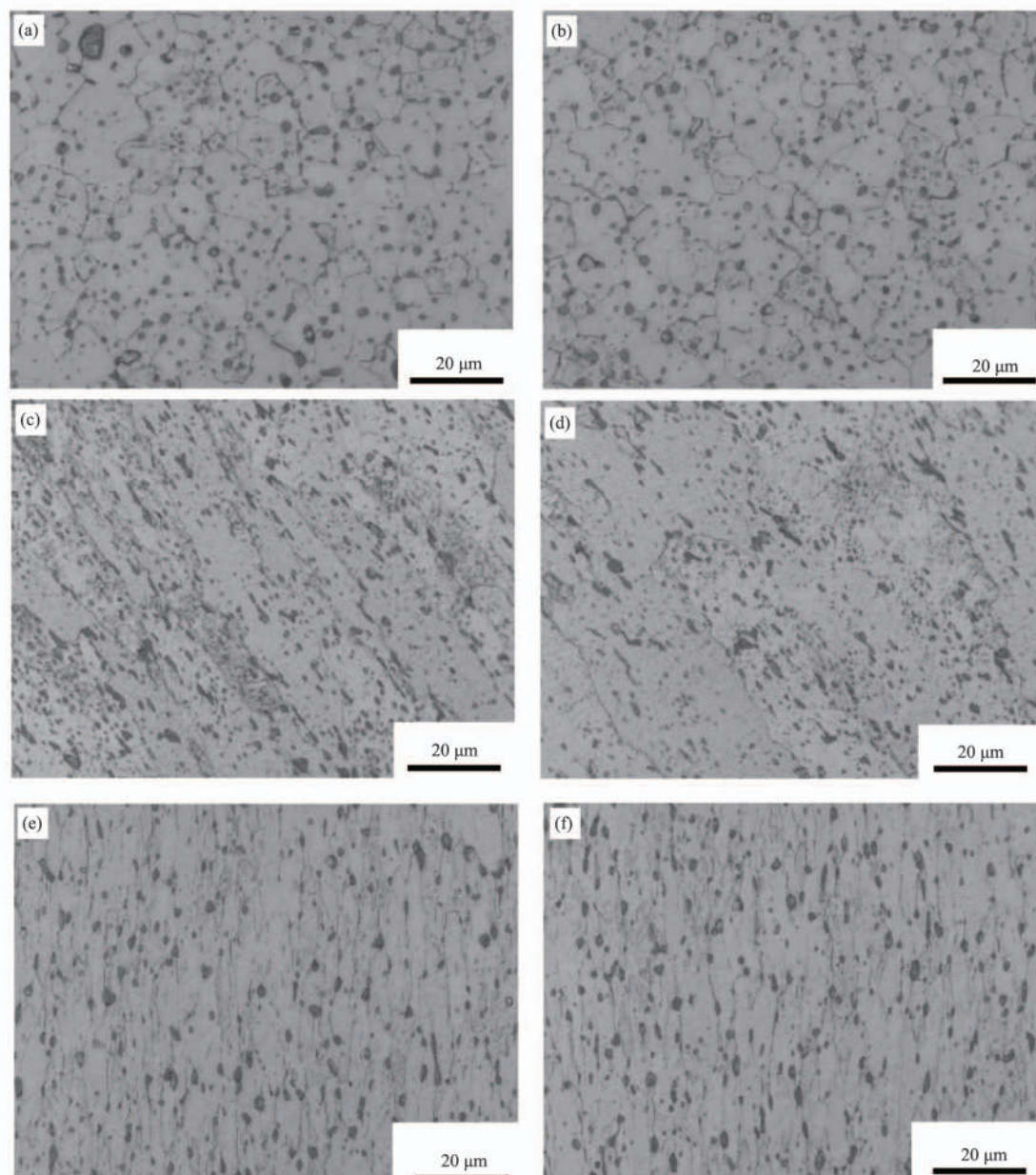


图 3 多元稀土钨合金线材金相图:(a)、(b)烧结态;(c)、(d)旋锻态;(e)、(f)轧制态;
(a)、(c)、(e)为表层区域;(b)、(d)、(f)为芯部区域

Fig. 3 Metallographic diagrams of multi-rare-earth tungsten alloy wire: (a), (b) sintered state;
(c), (d) spin-forged state; (e), (f) rolled state; (a), (c), (e) Surface area; (b), (d), (f) Core area

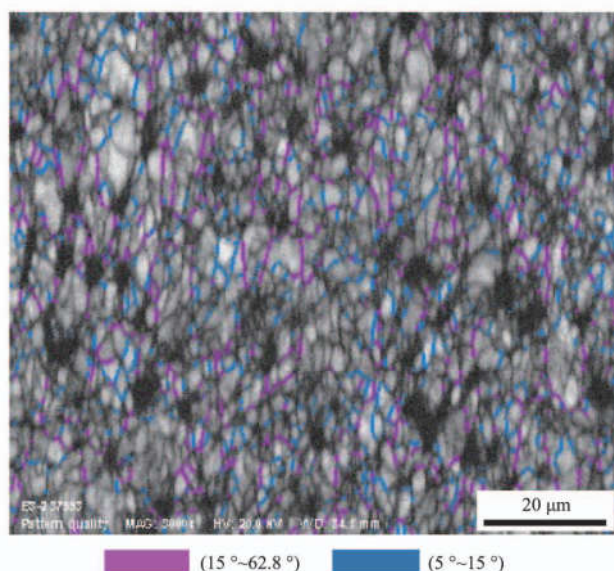


图 4 轧制组织晶界分布图

Fig. 4 Grain boundary distribution of rolled structure

3 结论

1) 轧制过程中钨线材的密度增加, 发生致密化过程, 致密化过程主要是在轧制过程中烧结孔发生变形、闭合, 最终在剪切力的作用下消失, 在轧制温度 1650°C , 保温时间 30 min , 轧制速度 170 m/s 进行轧制, 孔隙度 θ 由 6.50% 减少至 4.61% 钨线材密度由 17.84 g/cm^3 增加到 18.12 g/cm^3 。

2) 在相同的压缩比 $\epsilon=62.13\%$ 下, 轧制开坯晶粒尺寸、均匀性要优于旋锻组织, 轧制开坯组织晶粒在轧制方向上伸长, 相互挤压、重叠的, 形成纤维化程度高加工态组织。热轧过程主要发生动态回复过程在晶粒内部形成等轴状亚晶-胞状亚结构。

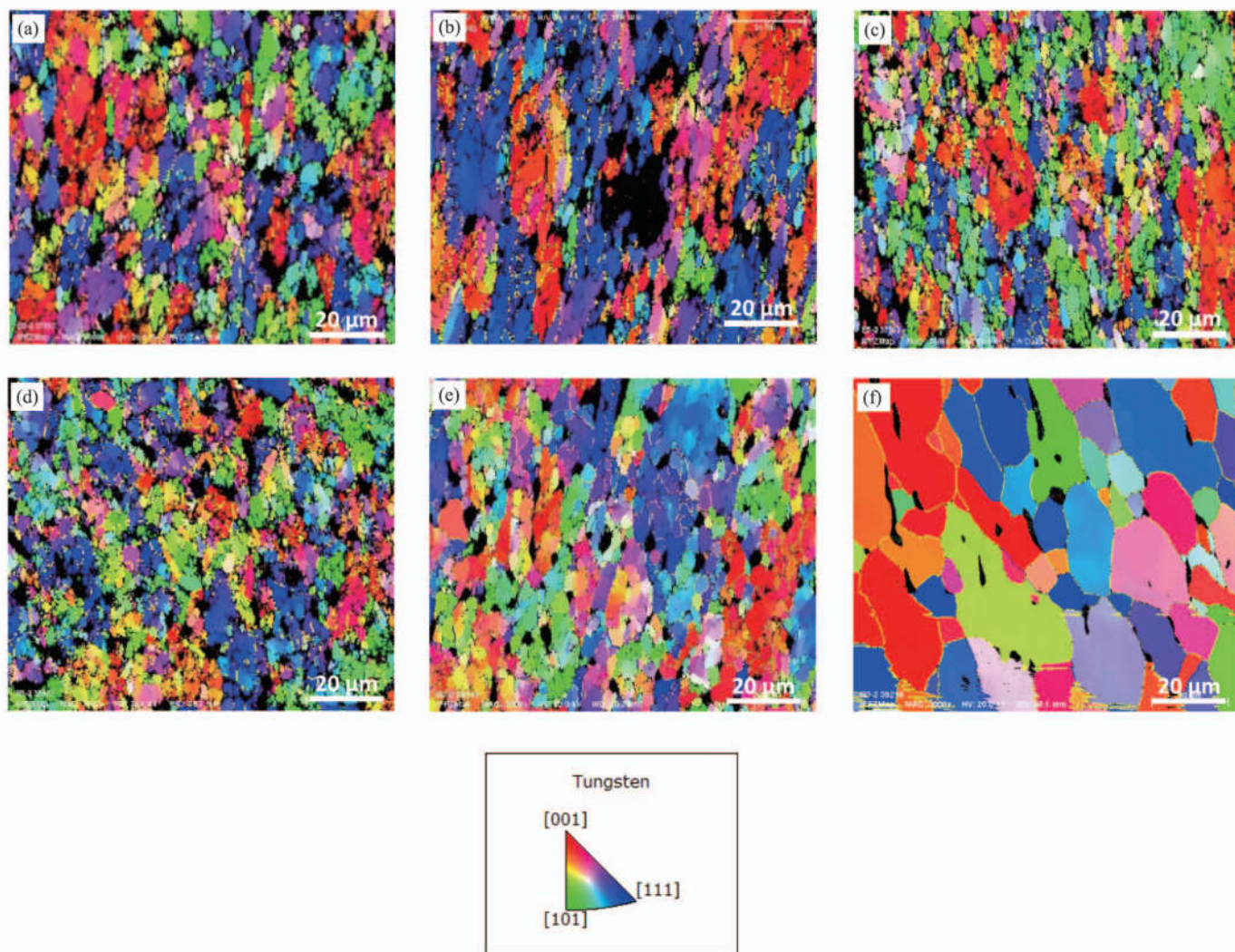


图5 EBSD晶体取向图:(a)轧制态;(b)1 100 °C;(c)1 200 °C;(d)1 300 °C;(e)1 400 °C;(f)1 600 °C

Fig. 5 Electron back-scattered diffraction (EBSD) crystal orientation maps: (a)rolled state;(b)1 100 °C;(c)1 200 °C;(d)1 300 °C;(e)1 400 °C;(f)1 600 °C

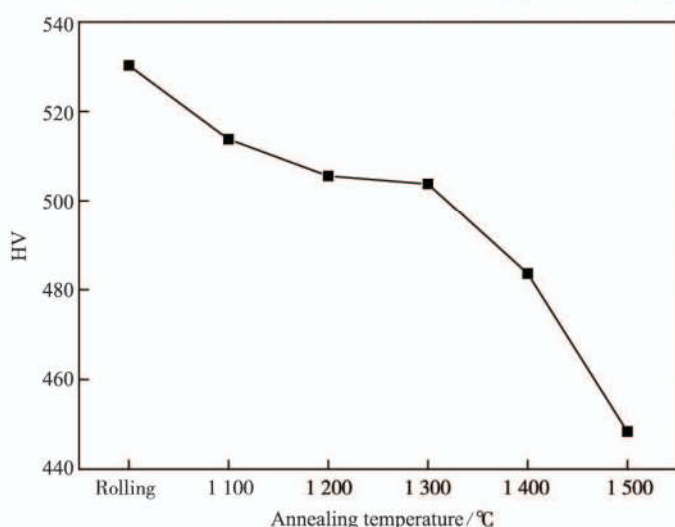


图6 硬度-退火温度图

Fig. 6 Hardness-annealing temperature diagram

3) EBSD 晶体取向分析和硬度实验分析,在 1 100 °C至 1 300 °C退火保温时仅发生回复并未再结晶,在 1 400 °C保温 60 min 发生再结晶,晶粒未完全长大,在 1 600 °C退火保温 60 min 时,再结晶

完成,形成无畸变的等轴晶。

参考文献:

- [1]崔云涛,李炳山,彭 鹰,等.多元复合稀土钨电极的制备及其焊接特性研究[J].热喷涂技术,2013,5(2):65-68.
CUI Yuntao, LI Bingshan, PENG Ying, et al. Study on welding performance and fabrication of tungsten electrode doped with non-radiating rare earths oxide [J]. Thermal Spray Technology, 2013, 5(2): 65-68.
- [2]杨建参,聂祚仁,周美玲,等. 稀土钨电极材料的研究[J]. 中国钨业, 2007(1): 39-41.
YANG Jiancan, NIE Zuoren, ZHOU Meiling, et al. Study on rare earth tungsten electrode materials [J]. China Tungsten Industry, 2007(1): 39-41.
- [3]王芦燕,李炳山,彭 鹰,等. 环保型稀土钨电极坯条制备[J]. 有色金属工程, 2013, 3(5): 15-17.
WANG Luyan, LI Bingshan, PENG Ying, et al. Preparation of environmentally friendly rare earth tungsten electrode preforms [J]. Nonferrous Metals

- Engineering, 2013, 3(5): 15-17.
- [4] 杨宇峰. 钨材加工技术的现状与发展[J]. 中国钨业, 2004(5): 61-66.
- YANG Yufeng. The status and development of process technology of tungsten materials [J]. China Tungsten Industry, 2004(5): 61-66.
- [5] 周美玲, 左铁镛. 旋锻加工过程中钨的形变与组织的研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1984(4): 11-18.
- ZHOU Meiling, ZUO Tieyong. An investigation of the deformation and microscopic structure of tungsten during swaging[J]. Journal of Zhongnan Institute of Mining and Metallurgy, 1984(4): 11-18.
- [6] 郭顺兴. 三辊 Y 型连轧机在钨钼轧制开坯中的应用[J]. 中国钨业, 2001(6): 35-39.
- GUO Shunxing. The application of three-roll-y-continuous rolling mill to the cogging of tungsten-molybdenum [J]. China Molybdenum Industry, 2001(6): 35-39.
- [7] 李玉峰. 钨钼棒材轧机调研的综述[J]. 中国钨业, 2001(4): 33-34.
- LI Yufeng. Summarization of the study and research on rolling mill for tungsten & molybdenum [J]. China Molybdenum Industry, 2001(4): 33-34.
- [8] KOHLSTRUNG G, 屈乃琴. 钨钼烧结棒轧制变形的基础与经验[J]. 稀有金属材料与工程, 1986(1): 46-48.
- KOHLSTRUNG G, QU Naiqin. Foundation and experience of rolling deformation of tungsten-molybdenum sintered bar [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1986 (1): 46-48.
- [9] 李渝. 钨棒材的轧制研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1996(4): 29-34.
- LI Yu. Study on rolling of tungsten bar [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1996(4): 29-34.
- [10] 凌松尉, 杨宇峰. 重熔烧结钨棒轧制工艺[J]. 稀有金属合金加工, 1977(2): 7-17.
- LING Songwei, YANG Yufeng. Remelting sintered tungsten bar rolling process[J]. Rare Metal Alloy Processing, 1977(2): 7-17.
- [11] 印协世. 钨丝生产原理、工艺及其性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 301-302.
- YIN Xieshi. Tungsten wire production principle, process and performance [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 301-302.
- [12] 傅崇伟, 黄江波, 魏修宇. 纯钨棒材锻造和退火工艺研究[J]. 硬质合金, 2015, 32(2): 83-87, 94.
- FU Chongwei, HUANG Jiangbo, WEI Xiuyu. Research of forging and annealing process of pure tungsten bars[J]. Cemented Carbide, 2015, 32 (2): 83-87, 94.
- [13] TSUCHIDA K, MIYAZAWA T, HASEGAWA A, et al. Recrystallization behavior of hot-rolled pure tungsten and its alloy plates during high-temperature annealing[J]. Nuclear Materials and Energy, 2018: S2352179117301886.
- [14] 夏福中, 汪明朴, 李周, 等. 掺杂钨带退火过程中的组织与织构演变[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(4): 1359-1366.
- XIA Fuzhong, WANG Mingpu, LI Zhou, et al. Recrystallization and texture of tungsten strip[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2013, 44(4): 1359-1366.
- [15] 华林, 赵仲治. 粉末烧结材料屈服条件[J]. 武汉理工大学学报(信息与管理工程版), 1999, 21(2): 26-30.
- HUA Lin, ZHAO Zhongzhi. Yielding conditions of powder sintered materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Information & Management Engineering), 1999, 21(2): 26-30.
- [16] 马庆贤, 钟约先, 曹起骧. 高温塑性加工过程中缺陷修复规律[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1999(11): 94-96.
- MA Qingxian, ZHONG Yuexian, CAO Qixiang. The defect repairing process in high temperature plastic processing[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology), 1999(11): 94-96.
- [17] DUBE R K, BAGDI P K. Densification and deformation-behavior of aporrus metal strip during hot-rolling [J]. 1993.
- [18] BHAIGAVA S, DUBE R K. Changes in the longitudinal flow and apparent plastic poisson's ratio of a porous metal strip during hot densification rolling[J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19(5): 1205-1211.