

(10) 38-43

我国钨基高密度合金的发展现状与展望

赵慕岳 范景莲 王伏生
(中南工业大学 长沙 410083)

TG146.411

摘要 分别从材质研究、新工艺研究与机理研究等方面系统介绍了我国近 40 年钨基高密度合金领域所取得的重大进展。并介绍了这些成果在我国有关重大军事工程与民用工业中应用所取得的巨大成绩。大量事实说明,钨基高密度合金已是钨资源应用的四大领域之一。对我国钨基高密度合金今后的发展提出了若干意见。

关键词 钨基高密度合金 材质 新工艺 机理

0 前言

钨基合金是一类以钨为基(含钨量为 85%~99%),并添加有 Ni、Cu、Fe、Co、Mo、Cr 等元素组成的合金,其密度高达 16.5~19.0g/cm³,而被世人通称为高比重合金、重合金或称为高密度钨合金。此外,它还具有一系列优异的机械性能,如强度高、硬度高、延性好、韧性好、机加工性好、热膨胀系数小、抗腐蚀和抗氧化性好、导电导热性好、可焊性好等。在尖端科学领域、国防工业和民用工业中都已得到非常广泛的应用。如利用高密度合金的密度高、强度高、塑性好(与硬质合金相比)等特点^[1],用作陀螺转子及飞机上的配重和减震材料,在军工中用作穿甲弹和子母弹等。利用其吸收射线能力强的特点,在医疗行业中用作防 X 射线屏蔽材料和 γ 射线刀。在民用工业中用作 BB 机上的高密度合金振子,电热敏电阻块和电极材料等。大量资料证明,钨基高密度合金是除硬质合金、含钨钢铁及钨丝材以外用钨量最大的领域。我国从 60 年代初随着军事工业的发展而开始高密度合金的研究,先后有 10 余所高等院校、科研院所和

工业部后总

工厂参加高密度合金的研究与生产试制,为我国国防建设作出了十分重要的贡献。钨合金在各工业发达国家中约占钨总量的 10%,而我国仅为 2%左右,美国是世界上高密度合金的最大生产国和消费国,其产量已达 1 000 多 t。而我国虽然是钨资源大国,但是从事钨基高密度合金的研究、试制与生产却起步较晚。我国钨基高密度合金的研究与生产试制,经过 30 多年的努力取得了很大的进展,已拥有 W-Ni-Cu 和 W-Ni-Fe 两个系列合金的 10 余种产品,其产量与美国相比差距甚大,估计我国最高年产量仅为 300 t 左右。

随着国民经济的发展和科学技术的进步,高密度合金的应用开发有着巨大的发展潜力,人们对高密度合金的认识和研究已进入一个新的阶段。近几年,国外从采用新的粘结相或合金元素以降低烧结温度以及新技术新工艺如 CVD 法和 PIM 等方面进行了大量的研究。而我国也迎头赶上,追踪前缘科学技术,已成功制造了高密度合金箭弹,达到了国际领先水平。而且在新材料、新工艺、新技术与基础理论方面作了大量的研究。本文从材质、新工艺、新技术和机理等

方面较全面地阐述国内高密度合金的发展现状与动态。

1 我国钨基高密度合金材质方面的研究

高密度合金出现于本世纪30年代中期。由于它具有一系列优异的物理机械性能,因而问世后立即引起人们的重视,并得到广泛的应用。特别是在军事工业和其他尖端科学技术部门更是如此。第二次世界大战以后,由于宇宙航行、空间飞行及其他军事工业的发展促使高密度合金的研究出现了一个高潮。

与国外相比,我国在着手从事高密度合金的研究与产品试制与开发应用这一方面的工作起步较晚。为了满足某些重点工程和尖端科学技术发展的需要,60年代初中南工业大学与株洲硬质合金厂率先研制成功W-Ni-Cu高密度合金,满足了国产飞机的陀螺导航和第一颗人造卫星上的需要。同时,在其他军工、航空航天产品上也得到应用。至60年代末,高密度合金已在近20项重大军事工程中得到运用,一年最多的新产品试制项目约达70项。陀螺仪是飞机、卫星、各种导弹和宇宙飞船的导航和控制系统的核心。陀螺仪的稳定性是直接和回转质量成比例的。由于高密度合金的密度高,稳定性好,70年代中期,所研制的大型配重材料(50kg/件)在模拟导弹发射成功中得到应用。70年代末期又成功地研制出核潜艇中应用的陀螺转子、配重件等,使其稳定性和精度大大提高。70~80年代,在通讯卫星的姿态仪中需要一种密度高达 $18.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的材料,以及“斯贝”发动机中用的3种牌号的高密度合金用作平衡锤以及在高速旋转下控制分油门调节油量的质量块等,中南工业大学成功地完成了这些材质方面的工作。此外,由于W-Ni-Cu高密度合金拉伸强度

高、密度大、膨胀系数小、无磁性,而在宇航、仪表、机械等部门得到广泛地应用。随着科学技术的发展,近几年来,对这类合金又提出了一系列新的特殊性能要求,为了提高陀螺仪的性能,希望转子材料能与轴更好的匹配,而提出了高均匀大膨胀系数新型高密度合金的研究任务,中南工业大学采用合金添加元素以达到提高合金膨胀系数的目的及采用一系列新技术以提高合金均匀度的研究均取得了可喜的成果。

其次,我国另一类重要的钨基高密度合金是W-Ni-Fe系高密度合金。与W-Ni-Cu合金相比,这类合金除了具有高的密度外,在力学性能方面具有很大的优势,如其拉伸强度、延性和冲击韧性都比W-Ni-Cu合金高得多,尤其是延性和冲击韧性。70年代初,北京有色金属研究总院等6所科研院所首先研制成的95W-Ni-Fe和WNF-185合金先后应用于Co60治疗机和BJ-10电子直线加速治疗机。这些新型医疗设备的研制成功,结束了我国长期依赖进口的局面。此后又研究了这类合金应用于探测煤层厚度的“小口径放射性测井仪”和“低能 γ 源荧光分析仪”。此外,北京有色金属研究总院已先后研制成GW-1型、GW-2S和GW-3S等牌号的多组元W-Ni-Fe合金,为研制高威力反坦克穿甲弹提供了高性能的弹芯材料。在电气工业方面,为延长电热加工用的电钎头和砧子头的使用寿命,已研制成W-Ni-Fe-Mo系合金,其使用寿命较原用合金提高几十倍,获得显著的经济效益。

随着国防工业和科学技术发展,对穿甲弹和反坦克弹芯提出了更高的要求。进一步提高W-Ni-Fe系高密度合金的强度、硬度和延伸率等性能成为研制高密度合金的一个很热门的话题。为了进一步提高高密度合金的性能以更好地满足需要,我国许多科研

工作者从合金成分、合金强化这些方面作了许多工作。

在 W-Ni-Fe 合金中, Ni/Fe 比对合金性能影响很大, 当 Ni/Fe 比例不适当时, 易生成金属间化合物, Ni/Fe 比在 2~4 之间时, 合金的强度和延性都较好, 并且随 Ni/Fe 比的增大, 镍在粘结相中的固溶度和钨晶粒度稍高一些, 合金的塑性提高, 强度降低。合金元素加入的主要目的包括两方面, 一方面是提高性能, 另一方面是降低烧结温度。难熔金属 Mo、Ta、Nb、Re 等与 W 的固溶度很大, 在合金中起到固溶强化的作用, 在 W-Ni-Fe 高密度合金中添加 Mo 可大大提高合金的抗拉强度、室温硬度和高温硬度, 细化钨晶粒, 降低 W 在粘结相中的溶解度^[1]。Co 在 W-Ni-Fe 高密度合金中可与粘结相同时作用, 起到协调强化烧结的效果, 在较低的烧结温度下, 大大提高合金的强度和延性, 在高密度合金中添加 Co、Mn 可提高和稳定性能^[4]。稀土元素 Y、Ce、La 等作为合金元素可通过微合金化方式细化晶粒、脱氧来提高合金硬度和强度, 其氧化物 CeO₂、La₂O₃ 等亦可以通过弥散分布来达到弥散强化以提高合金机械性能的目的。在 W-Ni-Fe 合金中添加 TiB₂, TiB₂ 与 Co 作用, 生成 CoW₂B₂ 相, 促进了合金早期的致密化, 混合粉末经高压成形后在 1350℃ 烧结时, 合金的相对密度可达 96%^[5]。在 W-Ni-Fe 合金中添加 1%Sn 可将烧结温度降低 200℃ 左右, 抗拉强度和热膨胀系数都大大提高, 获得了较好的综合性能以满足热膨胀和性能要求高的场合^[6]。

2 新工艺新技术的研究

传统的高密度合金是将各元素粉末机械混合, 经模压成型和液相烧结而成。但这存在许多缺点, 首先由于元素粉末的机械混合难以将各元素粉末混合得十分均匀, 易造成

成分不均匀性, 对合金性能影响较大; 其次传统的模压成型只能满足简单形状零部件的生产要求。最后, 由于液相烧结温度高, 变形大, 难以满足零部件的尺寸精度要求。这 3 个方面的原因迫使我们必须寻求新的工艺和技术。

2.1 粉末改性研究

采用二次热解还原粉末、二次湿法包覆粉末^[7]和共还原法可制得粉末细、成分分布十分均匀、分散性好的 W-Ni-Cu 高活性复合粉末, 其烧结温度可降低至 1320℃, 而一般传统的 90W-Ni-Cu 的烧结温度为 1420~1450℃, 利用改性粉末及一系列新技术较好地完成了高均匀度大膨胀系数高密度合金的研究, 该成果已在有关军事工程中得到应用, 并于 1996 年获国家科技进步奖。

2.2 烧结后处理研究

高密度合金的性能对杂质、气候、冷却速度较敏感。对 W-Ni-Cu 系合金采用淬火或快速冷却处理不仅可以得到细而均匀的晶粒组成, 而且可控制 W 在颗粒粘结相中的溶解度, 而达到固溶强化的目的, 使合金的强度提高 1/4~1/3。对 W-Ni-Fe 系合金采用真空快速冷却和在真空中脱氢处理可降低杂质在界面的偏析以及氢气引起的“氢脆”, 使合金的强度得到显著提高。

2.3 表面硬化处理研究

在“331”工程的姿态仪中需要一种密度很高而表面又需很硬的新型高密度合金。中南工业大学在完成材质研究的同时, 又研究了表面硬化处理。采用表面特种硬化处理可使表面硬度大大提高, 使材料能经受高精度研磨, 而达到镜面光度, 很好地满足了姿态仪对球体的设计要求, 为保证通讯卫星的姿态做出了重要贡献, 该科技成果获国家科技进步奖。

2.4 挤压和旋锻

烧结态的 W-Ni-Fe 高密度合金的拉

伸强度一般在 700~1 000 MPa, 为了提高合金的拉伸性能, 采用挤压、旋锻可大大提高其拉伸性能, 经旋锻后的合金, 其拉伸强度可达 1 500 MPa 左右。目前我国高性能的高密度合金如穿甲弹等, 一般采用这种方法制造。

2.5 净近形成形研究

形状复杂和尺寸小的零件一般需要经过机械加工, 工序太长, 浪费原材料, 而且很难保证批量生产产品形状的一致性, 使产品合格率大大下降, 因而使生产成本大大增加。相反, 采用挤压成形^[8]和注射成形^[9](PIM)可以生产形状复杂、尺寸小和高径比大的高性能高密度合金产品, 如采用 PIM 生产高密度合金集束箭弹, 其长径比可达 20 而不变形, 性能和显微组织的均匀性均优于采用传统粉末冶金方法所生产的合金, 大大节约原材料和减少加工工序。该产品获国家科技进步三等奖。采用特殊成球工艺技术^[10]可以制成各种球径不同的小球, 这种小球在国内外已广泛应用于战术导弹中作为高动量杀伤碎片, 每个弹头战斗部位可装 2 万个小球, 其组织均匀, 零件形状可接近最终的几何形状, 减少辅助工序, 节约原材料, 降低成本, 这对本身就采用粉末方法原材料较贵的高密度合金零部件有很大的优势与潜力。中南工业大学采用这一技术已批量研制的高密度合金球为我国东风-15 号工程的成功做出重要贡献。

2.6 强化烧结

传统的 W-Ni-Fe 合金的液相烧结温度较高, 一般在 1530~1550℃之间, 产品易于变形, 对合金的性能和净近形成形都非常不利。因此采用新的技术以降低烧结温度势在必行。为此对高密度合金的固相烧结, 二步烧结工艺进行了大量的研究。高密度合金由于在固相烧结阶段发生了大部分的致密化, 形成了坚固的连通 W 骨架, 有助于阻

碍液相烧结过程中的变形。采用二步烧结工艺即固相烧结加液相烧结可控制变形, 提高尺寸精度和性能, 这对净近形成形是非常有用的, 采用超高压静液挤压成形可以大大增加颗粒的形变, 提高系统的应变能, 降低烧结温度^[11]。将 W、Ni、Fe 各元素粉末采用高能球磨, 可以实现各元素粉末的原子级水平的合金化, 晶粒大大细化, 产生大量的晶格畸变和形成超饱和固溶体, 促进烧结致密化, 在固相烧结温度下可以达到近全致密和得到非常细的晶粒及非常好的性能^[12]。据悉, 超高性能的纳米晶穿甲弹也是国外的一种发展趋势。

3 机理方面的研究

3.1 断裂机理

高密度合金的性能与其断裂方式有着密切的关系, 高密度合金的断裂方式有 4 种: W 晶粒解理, W-W 界面断裂, W-粘结相界面断裂, 粘结相的延性撕裂。W-W 界面结合力最弱, 裂纹一般在此产生。随着 W-W 界面, W-粘结相界面断裂方式增加, 延伸率降低, 合金表现为延性断裂转向脆性断裂, 随着 W 颗粒解理断裂方式增加和粘结相呈延性撕裂增加, 合金的强度和延性增加。在高密度合金中, W 相体积含量、W 晶粒大小、金属间化合物在界面的析出, 以及 C、H、O、N、P、Si 等杂质在界面的偏析对合金的断裂方式均有很大的影响。W 相体积增加, W-W 界面接触增多, W 颗粒增大和界面偏析都会使 W-W 界面和 W-粘结相界面断裂增加, 合金的脆性增加。采用真空脱氢以消除氢脆、添加 La 等微量元素和采用固溶处理以消除界面杂质的偏析和避免脆性的中间化合物相生成等, 都会使 W 颗粒相和粘结相的界面结合力增强, W 颗粒解理断裂增加, 合金的强度、延性和断裂韧性大大提高。

3.2 破坏机理研究

高密度合金除了在机械受力状态下需要高的机械性能以外,在高温状态下使用时,还需要较好的抗腐蚀性和热疲劳性能,尤其作为电热锻粗用的粘块材料时,电锻温度高达 $900\sim 1150^{\circ}\text{C}$,电锻压力为 $180\sim 250\text{MPa}$,砧块面承受着巨大的热-机械应变应力的作用,同时由于环境条件的作用,砧块还受到空气腐蚀的作用,这几个方面的综合作用导致砧块经多次使用后破坏。其破坏机制有3种^[1]:第一种是由于在高的温度下,合金表面的W, Ni, Fe, Mo等元素发生氧化、蒸发以及由于电流作用产生强烈的电子迁移而导致的腐蚀破坏,在砧块工作面出现蚀坑,裂纹在此萌生并扩展。第二种是在加热和冷却过程中因热胀冷缩不一致而产生热-机械疲劳裂纹所导致的热-机械疲劳破坏。第三种是由于腐蚀/热-机械疲劳的交互作用,一方面物质的氧化促进了热-机械疲劳裂纹形核,另一方面,裂纹形核和扩展促进了内部物质氧化和迁移。在这3种破坏方式下,裂纹沿晶界扩展,相互交叉形成网状的龟裂裂纹。

3.3 致密化机理研究

高密度合金在液相烧结过程中发生严重的变形。正确认识和研究高密度合金的致密化机理对指导和改进工艺及控制高密度合金的变形很重要。传统的液相烧结理论认为,高密度合金在固相烧结中不发生显著的致密化,而在液相烧结中,由于液相的生成,W颗粒迅速发生重排,通过溶解和析出,W颗粒形状调整而发生全致密化。而现代的烧结理论认为^[1]高密度合金在固相烧结阶段由于缺陷增生和缺陷的相互作用,合金相生成所形成的扩散驱动力以及孔隙迁移、扩散引起表面能减少等综合作用,而发生了大部分的致密化;W颗粒接触平面化,形成连通的W骨架,而在液相烧结过程中,液相

的生成和孔隙的填充而达到近全致密。通过对高密度合金全致密化机理的认识,可以更新观念从而控制液相烧结高密度合金的变形,如采用的二步烧结工艺,以及高能球磨实现固相强化烧结就是在此基础上的延伸和扩展。

4 展 望

高密度合金发展的历史虽然悠久,人们对高密度合金的性能研究很多。但是,随着科学技术日新月异的发展,对高密度合金的要求愈来愈高。因此,对高密度合金的研究不能仅停留在现有的水平上裹足不前。为了充分发掘高密度合金的应用潜力以发挥我国钨资源的优势,无论在材质方面、新技术、新工艺方面以及高密度合金的推广应用与开发方面都有待于进一步深入研究。

高性能或具有特殊性能的高密度合金、复杂形状零件的制备以及新产品的开发是21世纪应引起重视的几个很重要的方面。采用多元合金化,以更好地提高性能满足更高强度、不同合金的膨胀系数的匹配,从而更好地满足不同场合的需要,乃是今后在材质研究方面应继续深入的重要工作。

科学技术的进步对零部件的形状复杂程度要求愈来愈高,形状复杂程度直接关系到产品的推广应用与开发,采用近净形成型工艺可以生产形状十分复杂的零部件以满足不同形状的需要,大大节约原材料和加工成本,因此近净形成型技术在高密度合金的开发与推广应用中值得进一步努力。

此外,高密度合金在军事工业、航空航天应用的进一步推广应引起注意。到目前为止,我国高密度合金产品种类、数量、应用范围与美国相比,都相差甚远。在美国,高密度合金产品从航空航天、军事工业、电气工业到体育器材几乎渗透到每一个领域。因此,进一步开发高密度合金在民用工业如电

气工业、体育用品等方面的应用势在必行。

参考文献

- 1 赵慕岳等. 高比重合金在国防工业和民用工业中的应用. 粉末冶金, 1982
- 2 王伏生, 周载明, 梁容海. 提高 W-Ni-Cu 合金膨胀系数等性能的实例分析. 中国有色金属学报, 1997, 7(1): 103-106
- 3 范景莲, 赵慕岳, 徐国富. 钨对钨基合金砧块性能的影响. 粉末冶金技术, 1993, 11(2): 119-124
- 4 白淑珍, 张宝生. 合金元素钴和锰对 W-Ni-Fe 合金性能的影响. 稀有金属, 1995, 19(1): 357-361
- 5 刘志国等. 新型 W-Ni-Fe-TiB₂ 合金. 中国有色金属学报, 1995, 5(4): 107-111
- 6 李秋娟, 赵慕岳. W-Ni-Cu-Sn 系高比重合金的研究. 粉末冶金技术, 1988, 6(4): 200-205
- 7 王伏生, 赵慕岳, 梁容海等. 影响 W-Ni-Cu 合金材质均匀性的工艺因素的研究. 粉末冶金技术, 1993, 11(1): 39-41
- 8 白淑珍, 张宝生. 高密度钨合金静液挤压形变及形变时效强化的研究. 粉末冶金技术, 1995, 13(3): 186-190
- 9 范景莲, 黄伯云, 曲选辉等. 注射成形高比重合金的性能与显微组织. 中国有色金属学报, 1998, 8(4): 590-594
- 10 王伏生, 梁容海, 周载明等. 钨合金球制造工艺的研究. 中南工业大学学报, 1996, 27(6): 699-702
- 11 范景莲, 曲选辉, 李益民等. 高比重合金的固相烧结. 中国有色金属学报, 1999, 9(2)
- 12 Fan Jinglian, Zhao Muye, Xu Guofu. Breakage mechanism of tungsten based alloy block for electro-heat upsetting. Transactions of NFAoc, 1993, 3(3): 56-60
- 13 范景莲, 李益民, 曲选辉等. W-Ni-Fe 高密度合金的烧结. 矿冶工程, 1998, 18(4): 40-43

(上接第 21 页)

生存能力的那一块, 在分立后实行股份合作制. 没有劳动对象的那一块实施关闭. 对上述第三类企业, 实施关闭安置。

可以预言, 重组后的中钨矿冶集团公司,

一定会充满生机和活力. 所有经历了江西钨业巨大变化并为此贡献了智慧和力量的钨业人, 有理由相信江西钨业一定会在红土地上重新崛起, 未来的中国钨业将更加辉煌。