

钨基高比重合金性能的研究进展*

晏建武^{1,2}, 鲁世强¹, 周继承², 邓 建¹, 胡春文¹, 马燕青¹

(1. 南昌航空工业学院材料科学与工程系, 江西 南昌 330034

2. 中南大学物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083)

[摘 要] 合金化和机械合金化是改善和提高钨基高比重合金性能的重要方法, 本文对这方面研究的国内外动态进行了综述。

[关键词] 钨基高比重合金; 合金化; 机械合金化

The Development of Tungsten Heavy Alloys' Investigation

YAN Jian-wu, LU Shi-qiang, ZHOU Ji-cheng, DENG Jian, HU Chun-wen, MA Yan-qing

(1. Dept. of Material Sci. and Eng., Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang, 330034)

(2. School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha, 410083)

[Abstract] Alloying and Mechanical Alloying are two important methods to develop and to enhance the properties of tungsten heavy alloys. The development of investigation in this field is mainly reviewed in this paper.

[Key words] Tungsten Heavy Alloys; Alloying; Mechanical Alloying

0 引言

钨基高比重合金 (WHAs) 由于具有密度大(一般在 $17.0 \sim 18.5 \text{ g/cm}^3$ 之间变化), 强度、硬度高、同时又具有足够的韧性^[1]以及热膨胀系数小, 可焊性好等一系列优异的物理、力学和使用性能而在尖端科学领域、国防工业和民用工业中都得到了广泛的应用: 在航天航空工业中用作陀螺转子、惯性件、

飞机上的配重件; 在军事上用作穿甲弹、导弹弹头; 利用其吸收射线强的特点, 在医疗卫生部门用作屏蔽材料; 在电气工业中用作电热钨粗砧块材料、点焊嘴、触头材料; 在压铸工业中用作压铸模材料等^[2]。

随着科学技术的飞速发展, 各种应用领域对材料的性能提出了越来越高的要求, 因此改善和提高 WHAs 合金的性能已成为当务之急。本文综述了目前通过合金化和机械

* [基金项目] 江西省材料科学与工程研究中心开放基金资助项目 (ZX200301008)。

合金化来改善 WHAs 合金的性能的研究状况。

1 合金化对 WHAs 合金性能的影响

自上个世纪 30 年代开发出 WHAs 合金以来,已相继开发出 W-Ni-Cu, W-Ni-Fe, W-Ni-Mo, W-Ni-Mn, W-Ni-Co 等多个系列合金^[3],目前一般认为 WHAs 合金是一种以钨为基(其质量分别为 80%~98 wt% W)添加少量 Ni、Cu、Fe、Cr、Mo 等元素作为粘结剂而组成的合金。

WHAs 合金中钨的含量对合金性能的影响极为复杂。一般来说,当 $\omega(W) < 80\%$ 时,因粘结相过多,合金的综合性能较差。而当 $\omega(W) > 97\%$ 时,由于钨-钨颗粒的接触增多,导致合金的拉伸强度明显下降^[2]。因此,WHAs 合金中 $\omega(W)$ 一般在 80%~98% 之间。人们经过长期的实践,认为 $\omega(W)$ 为 90% 时的合金具有较好的综合力学性能^[2]。

不同的用途必须合理选择 WHAs 合金的化学组成。科学地确定合金元素的配比,对合金的性能影响极大。到目前为止,已经被采用的合金化元素有:Cr(CrO₂)、Mn、Co、Mo、Nb、Re、Si、Na、Ru、Pd、Zr(ZrO₂)、V、B、U、Ti、Al、Ag、Y、Ce、La、C 等。在合金化过程中,必须妥善考虑加入元素之间的溶解度极限,对它们的原子特性及化合价、电子浓度等也要一并考虑,否则有可能不仅达不到效果,反而使合金性能降低^[4]。

金属合金化是将一些合金元素如 Cr、Mn、Co、Mo、Nb、Re 等单一地或复合地加入到合金中,获得具有各种特殊性能的化合物,从而赋予合金以高硬度、高耐磨性、红硬性、抗蚀性及抗高温氧化性等特殊性能。

在 W-Ni-Cu 系中, Ni-Cu 作为粘结相,在烧结温度高于 Cu 的熔点使粘结相熔化,将

W 颗粒粘结在一起形成合金。另外, W-Ni-Cu 高比重合金中 Cu 的加入可以减小 W 在 Ni 中的溶解度,有效地阻止形成 β 脆性相(WNi₄金属间化合物),从而提高钨合金的强度和韧性。在 WHAs 合金中, Ni 是活化元素,它可以降低烧结温度;加入 Fe、Cu 可以有效地控制 W 在 Ni 中的溶解度,以避免脆性相生成。在此基础上,人们又在该合金中加入新的合金元素,发展了四元、五元、甚至六元合金^[5]。新合金元素的加入,不仅使富 W 的弥散体向延性转化,而且主要又使粘结相获得强化,或达到其它性能参数改善的目的,使得钨基高比重合金获得新的性能。

Cr 可改善合金的塑性和抗氧化能力,提高合金的耐蚀性。加入到钨合金中的 Cr 首先存在于 Ni-Fe 粘结相内,提高扩散温度, Cr 也在 W 中固溶并形成针状组织。原因是表面形成了氧化膜。Cr 取代 Mo,可提高强度,起到固溶强化作用。 $\omega(Cr)$ 在 15% 以下时,合金的强度、延性、抗冲击性、耐蚀性等都很好^[4]。

在 WHAs 合金中加入微量的 Mn 元素可显著提高合金的强度。虽然 Mn 的加入量少,但它在合金中的作用相当复杂。例如加入 Mn 的合金,其性能的改善不是在烧结态,而是在真空热处理后的强度和延伸率随着 Mn 含量的增加而提高。其作用机制为: Mn 与 W-粘结相界面中偏聚的杂质元素 O、S 等形成氧化物和硫化物并弥散分布于粘结相中,净化了粘结相的界面,提高了粘结相对 W 相的浸润性,从而大大提高了粘结相界面的结合强度,合金的力学性能尤其是塑性和韧性得以提高^[6]。此外, Mn 对粘结相也有一定的固溶强化作用^[7]。

金属 Co 与 Ni、Fe 同属过渡族元素,并且它们性质相似。Co 的加入使得 Ni/Fe 比可以在较大范围内调整, Co 作为合金元素添加到

钨基合金中还可有效抑制 $W-Ni-\beta$ 脆性相和 $Mo-Fe$ 金属间化合物的生成。同时又对 $W-Ni-Fe$ 之间的相互溶解度影响极小, 烧结温度降低, 可以改善合金的高温特性。其机理为: 改善镍基固溶体对 W 颗粒的浸润性, 从而在合金中达到较好的填充作用^[6]。

在 $W-Ni-Fe$ 系高比重合金中加入少量的 Mo 可以有效地改善合金的性能。通常合金的抗拉强度、屈服强度和硬度都随 Mo 加入量的增加而增加, 但只有选择合适的 Mo 含量才能获得较好的综合性能。添加 Mo 元素可以使得 W 晶粒细化。 Mo 元素的加入有三个目的: 一是作为固溶强化元素来强化钨相, 部分取代钨; 二是作为固溶强化元素来强化粘结相, 部分取代 Fe 。 Mo 元素的加入细化了晶粒, 起到了固溶强化的作用; 三是减小 W 在粘结相中的固溶度, 并能阻止烧结过程中的晶粒长大, 改善合金的机械性能, 提高其高温强度。一般来说, Mo 的加入量 $\omega(Mo)$ 为 $0 \sim 25.0\%$, 随着 Mo 含量的增加, 合金的密度降低, 而硬度、强度提高, 延伸率逐渐减小^[5]。

在添加 Co 、 Mo 元素后的 $90W-Ni-Fe-Co-Mo$ 五元合金中其强度可达 $3430 MPa$, 扭转角约 360° , 其加入的结果是在不降低合金的延伸率的情况下提高合金的强度和硬度^[4]。根据已知的结果, 当 Co 的加入量 $\omega(Co) < 1.0\%$ 时, 既可取代 Fe , 又可取代 Ni 。 Mo 作为合金化元素加入, 可以提高合金的强度, 特别是高温强度和韧性^[8]。

Nb 作为合金化元素特别受到关注, 它的加入可以使 O 、 S 、 P 等元素的含量下降, 对提高合金的性能极有帮助。一般 Nb 的加入量 $\omega(Nb) < 1.0\%$ 。适当提高 Nb 含量有利于改善合金高温持久性能, 但各元素间存在强交互作用。

适量添加稀土对改善合金持久蠕变性

能效果独特。原子序数 75, 原子量 186 的 Re , 在元素周期表的位置与 W 相近, 作为固溶元素可以部分取代钨。由于电子结构的特殊性会形成所谓的“铼效应”^[9]。 Re 可以有效地提高合金的塑性和强度, 并使脆性转变温度降低, 再结晶温度升高, 增加抗热疲劳性和抗热振动能力。 $W-25Re$ 可加工成细丝, 可作为 $3000^\circ C$ 高温热电偶元件。此外, $W-Re$ 合金适于制作推进系统的部件、X 射线管的旋转阳极^[3]。一般来说, Re 的添加量 $\omega(Re)$ 为 $0.2\% \sim 5\%$ 。

由于稀土元素氧化物以固体微粒弥散分布于粘结相内, 将阻碍粘结相 Cu 与 Ni 之间合金化的进行, 这些固体微粒又往往分布于粘结相与钨晶粒的接触界面, 因而又将阻碍钨晶粒在粘结金属中的位移发生, 使合金的致密化过程受到阻碍。一般来说, 随着时间的延长, 将能使上述过程充分地进行, 故可使合金的抗拉强度得以显著提高^[10]。文献 [11] 认为 La 的氧化物 La_2O_3 等也可以通过弥散分布来达到弥散强化, 而且一般稀土金属氧化物的添加量应低于 0.3% 。

$Kemp$ 和 $German$ 研究发现添加合金化元素 Ta 、 Mo 、 Re 能显著细化晶粒, 从而改善强度和硬度^[12]。 V 、 Zr 、 Ti 的加入也可以细化晶粒, 提高合金的高温强度和硬度。

刘志国、张宝尘等人研究了 $90\% W-7\% Ni-3\% Fe$ $WHAs$ 合金内加入 TiB_2 后通过低温烧结形成的复合材料。这种新生成的复合材料的硬度要比原钨合金高得多。对这种新材料进行 X 衍射分析发现有新相 CoW_2B_2 生成, 该相含量随烧结温度的提高而增加, 在这种材料中, 钨相颗粒形状也会球化, 并且 CoW_2B_2 相弥散分布于粘结相内, 颗粒细小。由于 CoW_2B_2 相具有极高的硬度, 故提高了合金的硬度。

文献 [13] 研究了 Sn 对 $W-Ni-Cu$ 合金的

影响, $\omega(\text{Sn})$ 为 1% 的 85W-Ni-Cu-Sn 合金与不含 Sn 的 93W-Ni-Cu 相比, 其液相烧结温度从 1 320 °C 降低到 1 140 °C, 约降低 200 °C, 抗拉强度和热膨胀系数分别提高了 294 MPa 和 28%。

在 93W-Ni-Cu 合金中, 除加入上述金属元素外, 还可加入 Al、Ti、B 和 Pb、Ce、Th 等元素及一些化合物^[5], 使合金得到一些特殊性能。另外, 金属在加入前的状态对合金化后的性能也有较大影响^[14]。

2 WHAs 合金的机械合金化

为改善 WHAs 的性能, 人们开始将纳米技术应用在 WHAs 合金的混料工艺中。WHAs 复合材料的纳米晶粉末的制取方法很多, 目前研究的比较深入的有机械合金化、喷雾干燥法、溶胶-凝胶法等。机械合金化简称 MA, 是将各元素粉末在搅拌、行星式高能转子球磨机中进行高能球磨, 利用金属球对粉末体的碰撞而使粉末晶块细化, 采用气体保护, 防止粉末氧化。在 MA 过程中, 粉末体反复发生混合, 碰撞, 温度升高, 冷焊与撕裂, 各元素粉末混合达到非常均匀的程度, 并且形成纳米晶的过饱和固溶体和非晶相^{[15][16]}。MA 由于增加合金的活性可以降低烧结温度。机械合金化高能球磨的过程中, 粉末的变形、断裂等反复发生, 产生很多诸如空位、位错、堆垛层错等缺陷, 从而可使合金的性能发生变化。

目前, 人们对 MA 工艺和过程机理都作了较为深入的研究。范景莲等通过对 W-Ni-Fe 高比重合金纳米晶预合金粉末的制备, 研究了不同的球磨介质、球料比、以及不同的保护气氛对球磨后粉末性能的影响^[17]。采用同材质的钨球, 在 Ar 气保护气氛下, 球料比为 5 时进行球磨是最合适的, 能够

在 20 h 球磨后得到平均晶粒尺寸为 17 nm 的细小晶粒。

Rgu 等人对 93W-5.6Ni-1.4Fe 钨合金 MA 过程的研究表明^[18], MA 过程由 5 个步骤组成: 颗粒扁平化过程、焊接过程、等轴晶的形成过程、随机薄片的形成过程和随时间的增加而最终达到的稳定化过程。在转速为 75 r/min, 球料比为 20 和球装填系数为 15% 的条件下球磨 48 h 后达到了稳定态, 最终获得了 16 nm 的晶粒。Lu 等人对 MA 中的扩散行为进行了研究^[19], 指出 MA 过程中产生的大量缺陷致使活化能降低, 这在 MA 的扩散过程中起到了主要作用。热力学的扩散是一个稳定的过程, 而机械合金化的扩散则是一个动态的过程。内部扩散层可能迅速被撕裂而更易与其他成分的界面接触, 这样便形成了动态的扩散。减小晶粒尺寸和升高温度能有效地提高扩散率, 可以使不扩散的合金元素通过机械合金化进行扩散而达到合金化的目的。

此外, 人们对 W-Hf-Ti 合金弹道材料^[20]和 W-Cu 电子封装热沉材料的机械合金化^[21]也进行了大量的研究, 采用 MA 可以大大提高合金的烧结致密度。

采用机械合金化制备纳米晶粉末及其复合材料, 其工艺设备简单, 而且随着德国产 60 L、100 L 大容量高能转子球磨机的出现, 使得该技术最适合于大批量生产纳米晶复合粉末。

MA 是一项具有广阔应用前景的技术, 其主要缺点是过程中易引入杂质, 粉末易于成团。

3 结束语

目前, 通过合金化来改善 WHAs 合金的性能是一种有效的方法, 这方面的研究历史

较长,研究得也较深入。但由于可加入的元素种类繁多,互相之间影响机制复杂,还有大量的工作要做。开发合理的、性能更加优越的合金牌号仍然具有重要的现实意义。另外,通过机械合金化制备纳米晶粉末及其复合材料,再结合合理的烧结工艺来改善 WHAs 合金的性能是一种较先进的方法,它对提高合金的强度和延性等性能具有重要的作用和显著的效果,也是一种极为有效和有广阔发展前景的新工艺。

参考文献

- [1] Posthill J B, Edmonds D V. Matrix and interfacial precipitation in the W-Ni-Fe system[J]. Metall Trans, A, 1986, (17A): 21 ~ 34.
- [2] 刘光俊. 高比重钨合金的生产、研究和应用[J]. 国外难溶金属与硬质材料, 1995, 11(1): 14 ~ 43.
- [3] 宋桂明. 钨与钨合金研究[J]. 航天工艺, 1997(6): 43 ~ 47.
- [4] 范景莲、赵慕岳. 高比重合金的研究现状[J]. 稀有金属材料与工程, 1993, 22(3): 7 ~ 12.
- [5] 张文禄. 钨基重合金的合金化和掺杂技术[J]. 稀有金属与硬质合金, 1991(3): 13 ~ 15.
- [6] 王玉金、宋桂明等. 合金元素及第二相对钨的影响[J]. 宇航材料工艺, 1998(5): 11 ~ 18.
- [7] 聂常绅、吴琳等. W-Ni-Fe-Co 系重合金中锰的作用机制的研究. 兵器材料科学与工程, 1994, 17(5): 10 ~ 14.
- [8] 白淑珍、张宝生. 合金元素钴和锰对 W-Ni-Fe 合金性能的影响[J]. 稀有金属, 1995, 19(5): 357 ~ 361.
- [9] A. Bose, G. German and R. M. German. Rhenium Alloying Of Tungsten Heavy Alloys[J]. Powder Metallurgy International, 1999, 21(3): 9 ~ 13.
- [10] 孙杏因等. 液-固混料法抽取钨-稀土氧化物包覆粉的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(4): 36 ~ 39.
- [11] 赵慕岳、易屏华、王伏生. 添加 CeO₂ 与 La₂O₃ 的新型钨基合金的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1988, (3): 9 ~ 12.
- [12] Kemp R. B., German R. M. Mechanical properties of molybdenum alloyed liquid phase sintered tungsten based composites[J]. Metall & Mater. Trans A1 995, 26A: 2187 ~ 2189.
- [13] 李秋娟、赵慕岳. W-Ni-Cu-Sn 系高比重合金的研究[J]. 粉末冶金技术, 1988, 6(4): 201 ~ 205.
- [14] D. V. Edmonds. Structure/Property Relationships in Sintered Heavy Alloys[J]. Refractory Metals & Hard Materials. 10(1991)15 ~ 26.
- [15] Aning A Q, Whangz, Courtney T. H. Tungsten solution kinetics and a morphologization of Nickel in mechanically alloyed Ni-W Alloys[J]. Acta metal moder, 1993, 41(1): 165 ~ 175.
- [16] Fan J L, Huang B Y, Qu X H. W-Ni-Fe nanostructure materials synthesized by high energy ball milling[J]. Trans. of NF. Soc. 2000, 10(1): 57 ~ 59.
- [17] 范景莲等. W-Ni-Fe 高比重合金纳米晶预合金粉末的制备[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(2): 89 ~ 93.
- [18] Rgu H J, Hong S H and Back W H. Mechanical alloying process of 93W-5.6Ni-1.4Fe Tungsten heavy alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, (63): 292 ~ 297.
- [19] Lu L, Lai M O and Zhang S. Diffusion in mechanical alloying[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, (67): 100 ~ 104.
- [20] Edelman D G, Palatka B J and Subhash G. Mechanical alloying of W-Hf-Ti alloys[J]. Tungsten Refract. Met-1994, Proc. Int. Conf, 2nd, 1995: 227 ~ 233.
- [21] Kim J C, Rgu SS, Lee H. and Moon I H. Metal injection molding of nanostructured W-Cu composite power[J]. The Inter, J. of Powder Metal, 1999, 35(4): 47 ~ 55.