

①13-15

# 高比重合金显微组织、性能与工艺

## Structure/Property and Process of Tungsten Heavy Alloy

范景莲 曲选辉 黄伯云 赵慕岳 李益民

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

TG146.4

**摘要** 阐述了高比重合金的显微组织与性能的关系,着重讨论了W晶粒大小、W颗粒连接度、W相含量、组织均匀性、孔隙大小和孔隙度、界面杂质偏析与第二相析出等对合金性能的影响。通过工艺的改进可以改变显微结构,从而改进合金的性能。

**关键词** 高比重合金 显微组织 性能 工艺

**Abstract** In this paper, the structure/property relationship in sintered tungsten heavy alloy is reviewed, and the influences of tungsten grain size, contiguity, tungsten phase content, structure uniformity, pore size and porosity, impurities segregation and second phase precipitation to interface on properties of the alloy are also mainly described. The microstructure and properties could be improved through process.

**Key words** tungsten heavy alloy, microstructure, property, process

高比重合金具有密度、强度和延伸率高,以及冲击韧性好等特点<sup>[1]</sup>。其应用范围很广泛,如在航空航天中用作陀螺转子、惯性旋转元件及飞机中的配重件和减震器,在军工中用作穿甲弹、导弹的弹头,在医院中用作屏蔽材料等。尤其在军工中可取代对环境有害的DU作穿透器,具有很大的优势与潜力<sup>[2]</sup>。

高比重合金的性能对工艺、杂质和显微组织十分敏感<sup>[3-4]</sup>。好的性能取决于合金的成分、烧结温度、保温时间、冷却速度、烧结后处理等一系列工艺参数的控制,合金的显微组织特征与性能有着很大的关系。图1为高比重合金的主要断裂模式<sup>[1]</sup>。

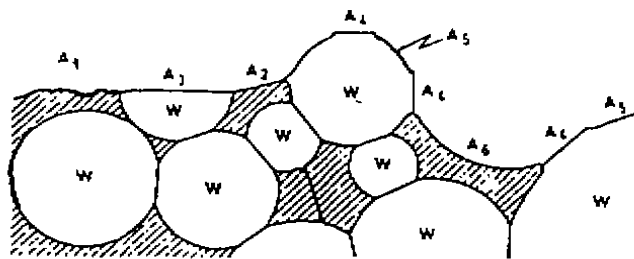


图1 高比重合金的主要断裂模式

A<sub>1</sub> = 粘结相的穿晶延性断裂; A<sub>2</sub> = 粘结相的晶间断裂; A<sub>3</sub> = W晶粒穿晶解理断裂; A<sub>4</sub> = W晶粒的晶间断裂; A<sub>5</sub> = W与粘结相界面断裂的W侧; A<sub>6</sub> = W与粘结相界面断裂的基体相侧

W-W界面结合力最弱,裂纹一般在此产生。随着W-W界面、W-粘结相界面断裂增加,延伸率降低,合金表现为由延性断裂转向脆性断裂,随着W颗粒解理断裂增加和粘结相呈延性撕裂增加,合金具有高的强度和延性<sup>[1,5-7]</sup>。显微组织决定了合金的断裂,从而决定了合金的性能。本文综合前人所作的一系列工作,从W晶粒大小、W颗粒连接度、组织均匀性、孔隙、杂质偏析几个方面阐述了性能与显微组织和工艺的关系,提出了改进性能的途径。

## 1 晶体粒大小

W晶粒大小取决于W粉的原始粒度、W颗粒连接度以及烧结条件,还取决于钨在粘结相中的溶解度。采用粒度细的W粉<sup>[8-11]</sup>和较低的W含量使W晶粒连接度降低<sup>[12-14]</sup>以及快的冷却速率<sup>[15]</sup>都有助于得到较均匀的细W晶粒,提高合金的强度和硬度。

此外,W相在粘结相中的溶解度大小也影响W晶粒大小,在W-Ni-Fe合金中添加难熔金属Mo、Ta、Re等合金元素,可降低W在液相中的溶解度,细化W晶粒,提高合金的强度和硬度<sup>[15-18]</sup>。

## 2 W含量与W颗粒连接度

Rabin等<sup>[9,11]</sup>研究W含量与性能的关系指出,W含量在93%时,具有最好的综合性能。German等<sup>[14]</sup>研究了W含量>90%时W含量与性能的关系,所得结果如图2、图3所示。显然,当W含量超过97%时,强度和塑性急剧降低,这与W颗粒连接度有关。

W颗粒连接度可用下式<sup>[20]</sup>表示:

$$C_w = S_{w-w} / S_w = 2N_{w-w} / (2N_{w-w} + N_{w-b}) \quad (1)$$

式中: C<sub>w</sub> 为W颗粒连接度, S<sub>w-w</sub> 为单位体积中的W-W接触面积, S<sub>w</sub> 为单位体积中的钨颗粒表面积, N<sub>w-w</sub> 为单位长度上W-W颗粒间的截距, N<sub>w-b</sub> 为单位长度上W-粘结相的截距。

随W含量增加,合金的密度增大,W颗粒连接度C<sub>w</sub>增大。当C<sub>w</sub>增大时,W-W界面断裂增加,合金的强度和塑性变差。C<sub>w</sub>与最大延伸率ε<sub>r</sub>的关系<sup>[20]</sup>为:

$$\epsilon_r^m = K(1 - C_w) \quad (K, m \text{ 为常数}) \quad (2)$$

当C<sub>w</sub>为0.6时,C<sub>w</sub>对强度和延伸率的影响都不是很大,当C<sub>w</sub>接近于1.0时,延性急剧降低。细化W晶粒,降低W含量都可降低W颗粒连接度。

在W含量一定时,C<sub>w</sub>由二面角决定,二面角增大,C<sub>w</sub>增大。添加合金元素可改善液相对W相的润湿性,可以降低二面角,从而提高合金的延性。如在W-Ni-Fe合金中添加Co和

Mn<sup>2+</sup>可以改善粘结相对W相的润湿性,降低W颗粒连接度,粘接相呈延性撕裂和W颗粒解理断裂增加,从而提高合金的强度和延性。

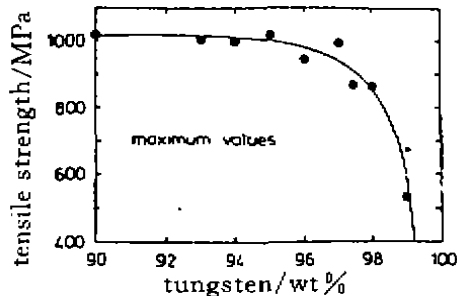


图2 高比重合金最大拉伸强度与W含量的关系

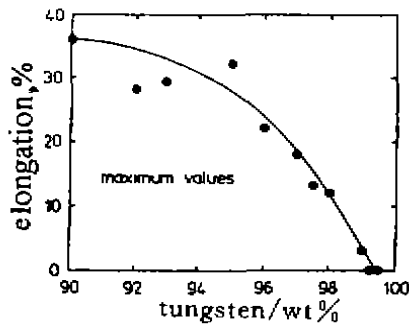


图3 高比重合金最大延伸率与W含量的关系

### 3 组织均匀性

组织的均匀性是指粘结相与W相分布的均匀性。粘结相分布不均,对合金性能影响很大。在液相烧结时,由于固相(密度为19.3g/cm<sup>3</sup>)与液相(密度为10.2g/cm<sup>3</sup>)的密度差别很大,在重力的作用下,产生粘性流动,发生变形与相分离。烧结温度、成分和重力因素都会导致相分离和W颗粒连接度发生变化,W相成分沿重力方向呈梯度变化<sup>[23-27]</sup>,从而产生密度、硬度等性能的变化。密度变化与W相体积变化有着很大的关系:<sup>[27]</sup>

$$\rho = V_s(\rho_s - \rho_l) + \rho_l \quad (3)$$

式中: $V_s$ 为固相W体积分数; $\rho_s$ 为固相W的密度; $\rho_l$ 为液相密度。

相分离的现象取决于固/液体积比。当W相体积分数<78vol%时,液相过多,产生变形与相分离,只能生产形状简单的产品。当W相的量大于78vol%时,也有相分离的现象。在W-Ni-Fe高比重合金中,发生粘性流动的极限体积分数为89vol%,亦即,不发生变形所需的W相最低下限为89vol%<sup>[24]</sup>。W含量对应的W相体积和粘结相 $\gamma$ 体积列于表1<sup>[24]</sup>。

采用高的固相体积和大的毛细管力,以及在液相烧结前采用固相烧结产生W骨架,都有助于阻碍相分离,显微重力烧结可以进一步阻碍非显微组织和物理性能的非均匀性。

表1 W-Ni-Fe高比重合金中W相的体积随W含量的变化

W含量	88	90	93	95	97
W相体积	0.26	0.22	0.15	0.11	0.06
$\gamma$ 相体积	0.74	0.78	0.85	0.89	0.94

### 4 孔隙大小与孔隙度

孔隙来源于包围在孔隙里的气体和冷却时的凝固收缩<sup>[28,29]</sup>。孔隙大小和孔隙度很重要,弥散分布的小的球形孔隙对性能的影响不大<sup>[4]</sup>,大的孔隙对性能非常有害。当孔隙率>0.5%~1.0%时,对机械性能影响很大,尤其是延性。

气氛、冷却速率、W含量和W粉粒度对孔隙都有影响。扩散性较差的气体如H<sub>2</sub>,与粉末中的氧反应产生的水蒸气易陷在孔隙里,它在液相中的溶解度很低,难以通过液相扩散出去。冷却速度快(如淬火),产生凝固收缩和孔洞,尤其当液相量少,不足以填充所有的孔隙时,合金的全致密化困难<sup>[30,31]</sup>,产生残余孔隙。W粉粒度粗,也易产生孔洞粗化<sup>[32]</sup>。

### 5 界面杂质偏析与第二相析出

在高比重合金的显微结构中,存在W-W界面和W-基体相界面。这些界面结合强度对杂质元素偏析和第二相的析出都很敏感。

杂质元素包括H、O、P、S、Si、C,在烧结时,它们优先沿晶界扩散,产生界面偏析,降低合金延性<sup>[33,34]</sup>。氢脆是由烧结气氛所致,可以由烧结后真空处理和惰性气氛处理降低,氧的界面偏析对性能的影响不大,最重要的是P、S的偏析<sup>[11,34,35]</sup>。固溶处理可以降低P的界面偏析使韧性提高,但当原材料中P质量分数大于 $15 \times 10^{-3}$ 时,即使采用热处理,合金的韧性还是下降很大。这时添加0.3wt%的La,可以在合金中生成稳定的LaPO<sub>4</sub>,消除W-基体相界面的P的偏析。

此外,晶界和相界上的第二相析出都对合金性能有影响。

当合金原料中含有0.045wt%左右的碳时,还原后C含量为0.014wt%以上时,烧结后缓冷会在W-基体相界面生成(Ni,Fe)<sub>3</sub>W<sub>2</sub>C立方体碳化物<sup>[1]</sup>,其晶格常数为 $a_c = 1.092 \pm 0.005$ nm。当Ni/Fe为1/1时,易在W-基体相界面形成正交晶型的(Ni,Fe)W的金属间化合物<sup>[1]</sup>。这些中间相在界面析出都会导致机械性能的显著下降。通过固溶处理和淬火处理可以避免中间相在界面的析出<sup>[11]</sup>。

此外,一种与基体相成分和结构相同的 $\gamma$ -(Ni,Fe,W)第二相在W-W晶界的析出,降低了W-W界面数,对提高合金的延性很有用。这种沉淀物在800~1300°C范围生成,并随着时效时间的延长而粗化<sup>[1]</sup>。

### 6 结束语

W含量很高的高比重合金的性能对显微组织和工艺参数十分敏感,其中孔隙度杂质和组织的均匀性对合金的性能的影响最大。改变显微组织和改进工艺参数是提高合金性能的有效途径。在工艺上采用细的W粉、适当的合金成分和烧结热处理工艺以及降低杂质元素含量可以改进合金的性能。

### 参考文献

- Edmonds D V. Int J of Refra Met and Hard Mater, 1991,

- 10:15
- 2 Bose A, et al. Int J of P M. 1992, 28(4): 383
  - 3 German R M. 11th International Plansee Seminar' 85, 1985, vol. 1: 143
  - 4 Kishi Toshihito, et al. Int J of Refra Met and Hard Mater. 1990, 3: 40
  - 5 Niu Joon-Woog, et al. Metall Trans A. 1993, 24A: 2411
  - 6 O'Donnell R G, Ward R L. Metall Trans A. 1990, 21A: 745
  - 7 Rabin B H, German R M. Metall Trans A. 1988, 19A: 1523
  - 8 Dauminger H. 13th International Plansee Seminar, 1993, vol. 1: 405
  - 9 Fleischmann C, et al. Horizons of Powder Metall, Part I, 1986: 1131
  - 10 Ku Park Jong, et al. Metall Trans A. 1989, 20A: 837
  - 11 Belhadjhamda A, et al. Advances in Powder Metallurgy, 1991, 6: 407
  - 12 Ramesh K T, et al. Metall Trans A. 1992, 23A: 2625
  - 13 German R M. Advances in Powder Metall, 1996, 3(11): 81
  - 14 Chul Yang Sung, et al. Advances in Powder Metall, 1990, 1: 469
  - 15 German R M, et al. Advances in Powder Metall, 1989, 1: 401
  - 16 Kemp Reston B, et al. Metall Mater Trans A, 1995, 26A: 2187
  - 17 Rose A, et al. Metall Trans A. 1988, 11: 3100
  - 18 范景莲, 赵慕岳, 徐国富. 粉末冶金技术, 1993, 11(2): 119
  - 19 Rabin B H, et al. Int J of P M. 1989, 25(1): 21
  - 20 German R M. Liquid Phase Sintering, MPIF, Princeton, 1985
  - 21 白淑珍, 张宝生. 稀有金属, 1995, (1): 357
  - 22 Brunsbolz L, Guy Nicolas. 12th Int Plansee Seminar' 89, 1989, vol 1: 869
  - 23 Heaney D F. Advances in Powder Metall, 1993, 2: 169
  - 24 Mani S S, et al. Advances in Powder Metall, 1990, 1: 453
  - 25 German R M. Advances in Powder Metall, 1990, 1: 453
  - 26 German R M. Metall Trans A. 1995, 26A: 279
  - 27 Kipplut C M, et al. Metall Trans A. 1988, 19A: 1905
  - 28 Chul Yang Sung, et al. Metall Trans A. 1991, 22A: 786
  - 29 Jai Cho Seong, et al. Metall Trans A. 1986, 17A: 2175
  - 30 Horacek O, Saal I. 11th Inter Plansee Seminar' 85, 1985, vol. 2: 162
  - 31 Farooq S, et al. Int J of Refra Met and Hard Mater, 1989, 12: 237
  - 32 Bose A, et al. Horizons of Powder Metall, 1986: 1123
  - 33 Fleischmann C, et al. Horizons of Powder Metall, Part I 1986: 1131
  - 34 Hyeon Hong Seong. Metall Trans A, 1991, 22A: 2969
  - 35 Hong, et al. U S Pat 5 306 364, 1994-01-26

(责任编辑 张汉民)

.....

(上接第9页)

- 13 US Pat 4 765 950, 1988
- 14 Anwar M Y, et al. Powder Metall, 1995, 38(2): 113
- 15 US Pat 4 158 688, 1979
- 16 US Pat 5 421 853, 1995
- 17 Van Krevelen D W. Properties of polymers: Their estimation and correction with chemical structure. New York, Elsevier, 1990: 240
- 18 Zhang H, et al. Advances in Powder Metallurgy, Andreotti E R, McGeehan P J, Eds., MPIF, Princeton, New Jersey, 1990, vol. 3: 437
- 19 笹谷幸生, 等. 粉体および粉末冶金, 1992, 39(8): 695
- 20 Yang M J, et al. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, compiled by Phillips M, Porter J, MPIF, Princeton, New Jersey, 1995, vol. 6: 179
- 21 寒川喜光, 等. 粉体および粉末冶金, 1992, 39(8): 680
- 22 Yang M J, German R M. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, Compiled by Cadle T M, Narasimhan K S, MPIF, Princeton, New Jersey, 1996, vol. 5, Part 19: 225

(责任编辑 张汉民)

欢迎订阅 1999 年《材料导报》双月刊