

合金元素或氧化物强化 W-Ni-Fe 高密度合金的研究进展

向道平^{1,2}, 丁 雷¹

- (1. 海南大学 热带岛屿资源先进材料教育部重点实验室, 海口 570228;
2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广州 510640)

摘 要: 为满足对高力学性能钨合金的需求, 抑制钨晶粒的生长, 制备细晶钨合金是发展趋势。向钨合金复合粉末中添加合金元素或氧化物, 将引起细晶强化、固溶强化或弥散强化, 有利于改善钨合金的强度和硬度。从添加难熔金属元素、稀土元素及其氧化物等方面入手, 并结合本文作者对放电等离子烧结含 Mo 细晶钨合金的研究, 介绍细晶高密度 W-Ni-Fe 合金的合金元素强化技术。最后, 基于目前该领域存在的一些主要问题, 对未来研究方向提出了若干建议。

关键词: W-Ni-Fe 合金; 合金元素; 细晶强化; 固溶强化; 力学性能

中图分类号: TG142.33; TG162.83

文献标志码: A

Research progress of alloying elements or oxides strengthened W-Ni-Fe heavy alloys

XIANG Dao-ping^{1,2}, DING Lei¹

- (1. Key Laboratory of Advanced Materials of Tropical Island Resources, Ministry of Education, Hainan University, Haikou 570228, China;
2. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to meet the demand for W-Ni-Fe heavy alloys (WHAs) with high mechanical properties, fabricating fine-grained WHAs by restraining the growth of W grains is the main development trend. Adding alloying elements or oxides in W-Ni-Fe composite powders can cause fine-grained strengthening, solution strengthening or dispersion strengthening. These strengthening techniques are benefit to the significant improvement of WHAs strength and hardness. From adding refractory metal elements, rare earth elements and oxides in the WHAs, and combining with the studies of the authors on the fine-grained WHAs containing Mo fabricated by spark plasma sintering (SPS), different strengthening techniques were introduced. Based on the existing main problems in the realm of WHAs, some suggestions of future research directions were presented.

Key words: W-Ni-Fe alloys (WHAs); alloying elements; fine-grained strengthening; solution strengthening; mechanical property

高密度钨合金(Tungsten heavy alloys, WHAs)是由体心立方 W 晶粒弥散分布于低熔点韧性金属(如 Fe、

Ni、Co、Cu 等)组成的两相复合材料。合金元素的多元化和应用领域的扩展导致高密度钨合金涵盖的合金

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA032112); 中国博士后基金特别资助项目(200801254); 海南省自然科学基金资助项目(513138); 国家金属材料近净成形工程技术研究中心开放基金资助项目(2011007); 海南大学科研启动基金资助项目(kyqd1114); 海南大学青年基金资助项目(qnjj1231)

收稿日期: 2012-05-20; **修订日期:** 2012-12-20

通信作者: 向道平, 副教授, 博士; 电话: 0898-66279161; E-mail: dpxiang@hainu.edu.cn

种类越来越多,因而很多情况下也简称为“钨合金”^[1-3]。高密度 W-Ni-Fe 合金具有强度高、硬度高、延性好、塑性好、机加工性好等一系列优良性能,在国防军工、航空航天、电子信息、能源、冶金和机械加工等领域中有着不可替代的作用。高密度钨合金的力学性能与 W 晶粒形态及尺寸^[4-5]、W/W 颗粒连接度^[6-7]、组织均匀性^[8]、孔隙大小及孔隙度^[9-10]、界面杂质偏析与第二相析出^[11-12]、原始粉末粒度^[13-14]、粉末混合及团聚状态^[15]等显微组织特征密切相关。已有研究表明,通过细化 W 晶粒方法可以使合金的最大抗拉强度达到 1 700 MPa,相当于常规钨合金抗拉强度的两倍^[16]。为满足科技发展对高性能钨合金的需求,制备细晶、超细晶或甚至纳米晶钨合金材料^[17-21]是发展趋势。目前,为制备高性能细晶高密度钨合金,合金元素或稀土氧化物强化是一条重要途径。本文作者主要从添加难熔金属元素、添加稀土元素及其氧化物等几方面出发,介绍了近年来 W-Ni-Fe 合金强化技术的研究状况,分析了存在的问题,指出了钨合金的发展方向。

1 难熔金属元素

钼(Mo)、钽(Ta)、铌(Nb)、铼(Re)、铪(Hf)、钒(V)、铬(Cr)等与 W 同属于难熔金属,具有与 W 相同的体心立方晶格,其性质相近,在 W 中的固溶度很大,能够形成固溶体,从而产生对高密度钨合金的固溶强化作用;这些元素在 Ni-Fe 基体相里的溶解度也较高,从而使溶解在基体里的 W 含量下降,这最终会使 W 晶粒度变细,引起细晶强化。由于固溶强化与细晶强化的双重作用,高密度钨合金的性能特别是强度得以提高。

1.1 Mo

Mo 和 W 同属 VIA 族元素,二者的晶格常数相差很小,可按任意比例形成 W-Mo 合金;Mo 也可降低合金熔点,细化晶粒。同时,相对于其他难熔金属元素(如 Ta、Re 等),Mo 成本更低、无放射性(对 Re 而言)。因此,添加难熔金属元素 Mo 强化钨合金的相关研究较多。

1.1.1 含 Mo 钨合金的显微组织与力学性能

向原料钨合金复合粉末中加入一定量 Mo 粉可以提高钨合金的硬度、屈服强度及极限拉伸强度,而合金的伸长率、截面收缩率及密度却有不同程度的下降^[22-24]。利用预合金化 Mo-Ni-Fe 粉末比同样的元素

粉末混合更有利细化合金晶粒尺寸和提高合金硬度^[24]。HUANG 等^[25]的研究表明,利用预合金化 Ni-Fe-Mo 粉末作为粘结金属的 W+7(Ni-Fe-Mo)(质量分数,%,下同)高密度合金,比 W+4.9Ni-2.1Fe 高密度合金有更高的拉伸强度和更好的韧性。尽管烧结前 Mo 已经预合金化在粘结金属中,但 Mo 在 W 中的扩散还是非常快,所以烧结后 Mo 均匀地分布在 W+7(Ni-Fe-Mo)合金的 W 晶粒和基体中。W+7(Ni-Fe-Mo)合金的基体中的 W 含量明显下降。然而,烧结期间钨晶粒的长大并未被抑制。预合金化 Ni-Fe-Mo 粘结金属使 W+7(Ni-Fe-Mo)合金在烧结最初阶段液相中 Mo 含量更高,这可能有利于降低钨(固体)/基体(液体)的界面能和 W/W 的连接度。

金属 Mo 对钨合金的强化效果与其添加后对合金显微组织及合金相成分的影响密切相关。PARK 等^[26]用粒度粗细不同的 W 粉来改变其在基体里的溶解时间,研究了液相烧结初期高密度含 Mo 钨合金的晶粒形态和成分变化。当在 1 500 °C 液相烧结由粗 W 粉(粒径 5.4 μm)和细 Mo、Ni 和 Fe 粉(粒径均为 1~2 μm)组成的成分为 W-10Mo-7Ni-3Fe 的压块时,Mo 粉和少量的 W 粉迅速溶解在 Ni-Fe 液相基体里。在 W 颗粒缓慢溶解时,W-Mo 晶粒(含少量的 Ni 和 Fe)在基体中成核和长大。在液相烧结的过渡这种瞬态初始阶段,获得由粗大 W-Mo 晶粒和细小 W 颗粒组成的二相结构复相组织。由于烧结期间 W 颗粒溶解在液相基体中,所以析出固相中的 W 含量也增加。估计小颗粒 W 的溶解部分由 Mo 表面扩散引起的共格应变驱动。在烧结期间,当 W-Mo 晶粒长大时,W 颗粒不断地溶解(图 1)。当压块中的钨为细粉时(1.3 μm),W 颗粒溶解得更快,约 1 h 后,仅留下 W-Mo 晶粒。这些观察表明化学平衡过程可能对液相烧结期间晶粒的形态演变有强烈影响。

含 Mo 钨合金的显微组织及相成分变化与合金烧结工艺紧密相关。CHAN 等^[27]研究了液相烧结温度一定时,保温时间对高密度 W-8Mo-7Ni-3Fe 合金显微组织演变和相成分变化的影响。在保温的最初阶段,发现在液态基体相和 W 基固相里都在进行质量传递。在 Mo 和 W 之间的过渡相互扩散的结果是形成了大量不规则 W 基晶粒。由于 Mo 和 W 之间的过度相互扩散,大量不规则 W 晶粒得以形成。随着过饱和 W 原子在液态基体相里的二次析出,不规则 W 基晶粒逐渐发展为球形 W 基晶粒,同时这也导致冷却期间具有更小晶格膨胀的基体相的结晶。CHAN 等^[28]进一步研究发现,伴随着 W 原子从基体相二次沉淀到 W 基晶粒上,合金的显微组织发生变化。随着保温时间的延长,基

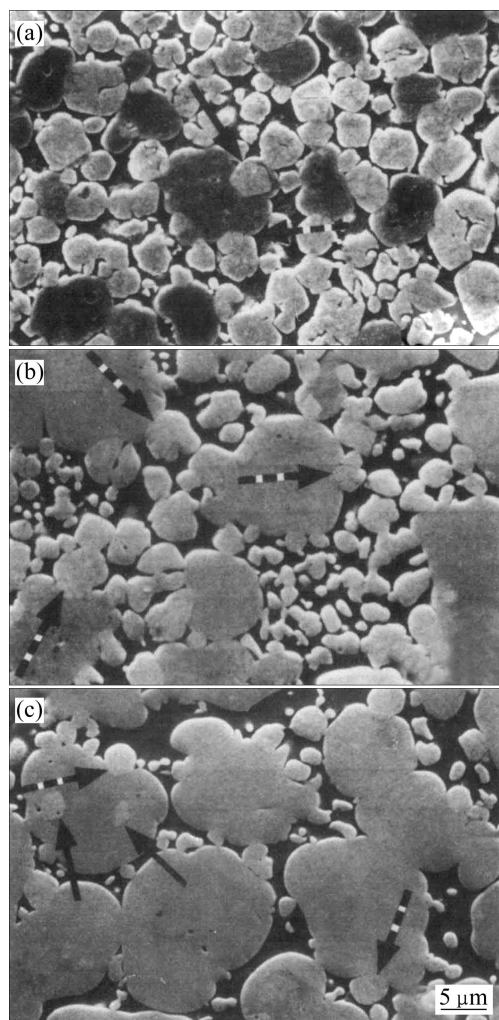


图 1 烧结不同时间含粒径 5.4 μm W 粉的 W-10Mo-7Ni-3Fe 合金的 SEM 像^[26]

Fig. 1 SEM images of W-10Mo-7Ni-3Fe specimens prepared from W powder of 5.4 μm particle size and sintered for 10 min(a), 1 h(b) and 2 h(c)^[26]

体相中的 W 浓度从保温时间 5 min 时的 53.7% 逐渐降低至约 18% 的平衡稳定值。连续的固-液反应导致液相逐渐渗透进 W 固相晶粒骨架。因而, 在保温的最初阶段 W 基晶粒的连接度急剧下降, 并在保温 120 min 后到达最小值。随后, 由于 W 基晶粒的合并, 其连接度再次增加。在 W 基晶粒间连接度下降的同时, 基体相中的 W 浓度同时减少, 这导致保温 120 min 合金的综合力学性能最好。Mo 引起合金显微结构细化, 因此在保温 240 min 后, W 基晶粒的平均大小也只有 22 μm 。在保温 240 min 后, W 基晶粒的平均大小也只有 22 μm , 因此, Mo 引起合金的显微结构显著细化。

1.1.2 含 Mo 钨合金晶粒生长及金属间化合物析出机理

金属 Mo 对钨合金的细晶强化是钨合金强度和硬度改善的主要原因之一, 因而研究液相烧结期间含

Mo 钨合金中 W(W-Mo)晶粒生长现象非常重要。研究表明^[29-30], 在保温的最初阶段, 共晶液相的形成促进了 W 晶粒的长大和球化。然而, 当 Mo 的浓度很高以至于不能完全溶解时, 由于液相烧结期间增强相的边界迁移, W 晶粒围绕 Mo 晶粒聚集, 这导致形成具有富 Mo 核的较大 W-Mo 晶粒。缺 W 液相向 W/W 晶界的渗透使得 W 晶粒骨架结构瓦解, 从而形成大量的小的 W 晶粒。较大的 W-Mo 晶粒以消耗较小的 W 晶粒为代价快速长大。在保温后阶段晶粒长大期间, W 比 Mo 更可能从液相中析出并沉淀到晶粒上。这种竞争行为导致 Mo 逐渐在液相中聚集, 这不仅降低晶粒长大速率, 而且使得冷却期间在固体晶粒和液相的界面之间析出金属间化合物。为了探讨含 Mo 高密度钨合金的晶粒长大控制机理, HSU 等^[31]对 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5~240 min 制备的 W-8Mo-7Ni-3Fe 高密度钨合金进行了研究。结果显示, Mo 原子在 W-Mo 晶粒和液相基体中的分布是不均匀的。较小 W-Mo 晶粒中 Mo 原子含量较低, 分布也均匀。然而, 在较大的 W-Mo 晶粒中有富 Mo 核的存在, 这证实了 Ni-Fe-W-Mo 液相存在时, W 原子围绕 Mo 原子进行活化烧结。另一方面, W 原子析出到 W-Mo 晶粒上的趋势比 Mo 原子的更大, Mo 原子在 W-Mo 晶粒和基体的界面附近聚集。这些富 Mo 界面层的存在会引起 W 原子的溶解-析出速率下降。因而, W-Mo 晶粒的长大被抑制, 晶粒长大控制机理变成 W 原子的界面反应(溶解-析出), 而不是在无 Mo 高密度钨合金中通常观察到的 W 原子在液相中的扩散。

HSU 等^[32]进一步探讨了含 Mo 高密度钨合金中金属间化合物的析出机理。研究表明, 随着合金中 Mo 含量增加, 基体相中 Mo 浓度也增加, 这不仅使基体相的凝固温度从 1 415 $^{\circ}\text{C}$ 下降到 1 336 $^{\circ}\text{C}$, 而且促进了 MoNi 型金属间化合物($\text{W}_{1-a}\text{Mo}_a$)_{0.5-x}($\text{Ni}_{1-b}\text{Fe}_b$)_{0.5+x} ($x=0\sim0.04$) 的形成。该金属间化合物中 Mo 的摩尔比随合金中 Mo 浓度的增加而增加, 但是其析出温度始终在 1 349~1 355 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围。由于基体相凝固温度随合金成分改变而变化, 研究发现金属间化合物的相转变机理由最初合金成分中 Mo 和 W+Mo 的摩尔比 ($n(\text{Mo})/[n(\text{W})+n(\text{Mo})]$) 决定(图 2)。当这一比率大于 0.66 时, 是单共晶(Monoeutectic)反应(偏晶反应); 或者当这一比率大于 0.5 小于 0.66 时, 是共晶反应。当这个比率低于 0.5 时, 发生共析或包析反应, 金属间化合物得以析出。然而, 在比率低于 0.2 时, 由于低的原子扩散率, 没有发现金属间化合物的存在。原子扩散率低与基体相的凝固温度和金属间化合物的析出温度之间具有较大差异有关。

LIN 等^[33-34]的研究也表明, 含 Mo 高密度钨合金冷却期间, 金属间化合物的析出与否与合金烧结保温期间液相中的 Mo 浓度大小有关。保温时间增加导致基体相中 Mo 浓度的上升和 W 浓度的下降, 但基体相

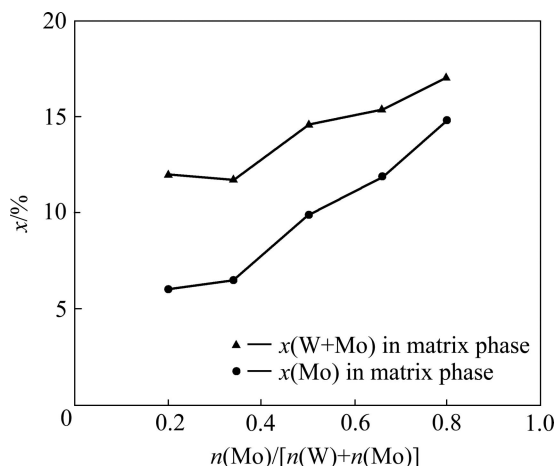


图2 Mo 和 W+Mo 的摩尔分数与 $n(\text{Mo})/n(\text{W+Mo})$ 的关系^[32]

Fig. 2 Curves of $n(\text{Mo})/n(\text{W+Mo})$ vs $x(\text{Mo})/x(\text{W+Mo})$ ^[32]

的晶格常数变化不大。试样水中淬火导致基体相中的 W 和 Mo 浓度都上升, 因而基体相的晶格常数增加。如果在液相基体中的 Mo 摩尔分数超过平衡值 (8%~9%), 在冷却期间, Mo 原子有与 W、Ni 和 Fe 原子一起析出到固相基体界面的强烈趋势。W、Mo、Ni 和 Fe 原子的同时析出导致在固相和基体界面形成可能与 MoNi 有相同结构的金属间化合物 ($\text{W}_x\text{Mo}_{1-x})(\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y})$ 相, 其成分随钨合金成分和烧结后冷却速率的改变而变化。对于随炉冷却条件, 金属间化合物的 W 与 Mo 摩尔比 $[x/(1-x)]$ 是原始钨合金成分 W 与 Mo 摩尔比的约 0.47 倍; 当试样水中淬火时, 这个比例常数下降到 0.30。含有较多 Mo 元素的高密度钨合金在冷却期间更易引起金属间化合物的析出, 延长液相烧结保温时间和降低冷却速率都会增强析出。即无论水冷还是炉冷, 都不会影响该金属间化合物的形成^[35]。对于水冷试样, 发生伪共晶反应, 这时层状结构金属间化合物沿着 Ni 基基体相直接从含 W 和 Mo 过饱和共晶液相中析出, 因而, 金属间化合物主要位于 Ni 基基体相之间的间隙处; 对于炉冷试样, 金属间化合物通过 Ni 基基体相和 W-Mo 晶粒之间的包析反应得以形成, 因而, 金属间化合物主要存在于 Ni 基体相和 W-Mo 晶粒之间的相界面。

1.1.3 先进烧结方式对含 Mo 钨合金的影响

研究者们探索通过放电等离子低温快速烧结制备细晶钨合金^[21, 36-39]。对含 Mo 高密度钨合金 W-2Mo-7Ni-3Fe 复合粉末进行了一定程度机械低能球

磨^[37, 39](或高能球磨^[21, 36, 38])预处理, 接着在较低温度通过放电等离子烧结法制备了含 Mo 细晶钨合金, 探讨了放电等离子烧结温度等对含 Mo 钨合金的物相、显微组织、力学性能的断口形貌等的影响^[39]。研究发现: 低能球磨含 Mo 钨合金具有较好的性能: 含 Mo 钨合金的洛氏硬度(HRA)和抗弯强度随烧结温度的升高均呈现出先增加再减小的趋势(图 3); 低能球磨-放电等离子烧结 W-2Mo-7Ni-3Fe 合金的抗弯断口形貌如图 4 所示, 不同温度烧结的合金其抗弯断裂方式并不相同。在最低 1000 °C 烧结温度(图 4(a)), 合金断口上分布有微孔和微裂纹, 断裂方式以钨晶粒整体剥落为主, 所以合金力学性能较低。在 1100 °C 烧结时(图 4(b)), 合金断裂方式以钨晶粒沿晶断裂和粘结相的韧性撕裂为主, 同时出现了少量钨晶粒的解理断裂, 因而合金的力学性能逐渐升高。到 1200 °C 时(图 4(c)), 合金断裂方式仍以钨晶粒沿晶断裂和粘结相的韧性撕裂为主。在 1250 °C 的最高烧结温度(图 4(d)), 合金相对密度下降, 断口形貌上分布有较大的微孔和较多的微裂纹, 因而其综合力学性能下降。

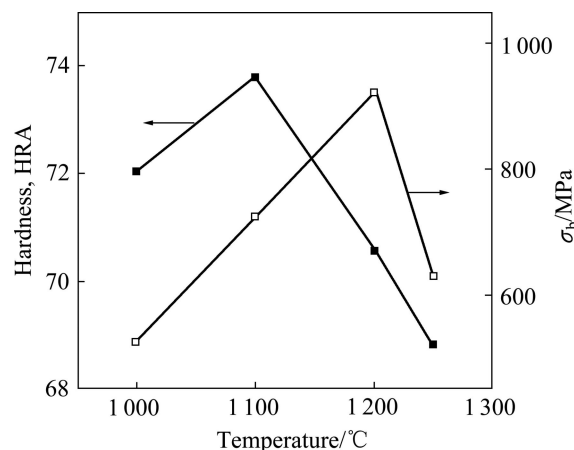


图3 烧结温度对 W-2Mo-7Ni-3Fe 合金力学性能的影响^[39]

Fig. 3 Effect of sintering temperature on mechanical properties of W-2Mo-7Ni-3Fe alloy^[39]

1.2 Ta

Ta 在钨合金两相中均有一定溶解度, 添加 Ta 对钨合金有明显的强化效果。BOSE 等^[23]向 W-7Ni-3Fe 高密度钨合金里添加 5% 的 Ta 或 2%~16% (质量分数) 的 Mo 替换部分 W。合金烧结温度为 1500 °C, 保温时间为 30 min, 烧结气氛为氢气, 保温结束后转到氩气, 烧结完后随炉冷却; 后续热处理温度为 1100 °C, 保温时间为 60 min, 试样处理完后水冷淬火。结果表明, Ta 合金元素的加入使高密度钨合金的硬度、屈服强度、极限拉伸强度大幅增加, 伸长率却有不同程度的下降, 合金化元素添加越多下降程度越大(表 1)。延

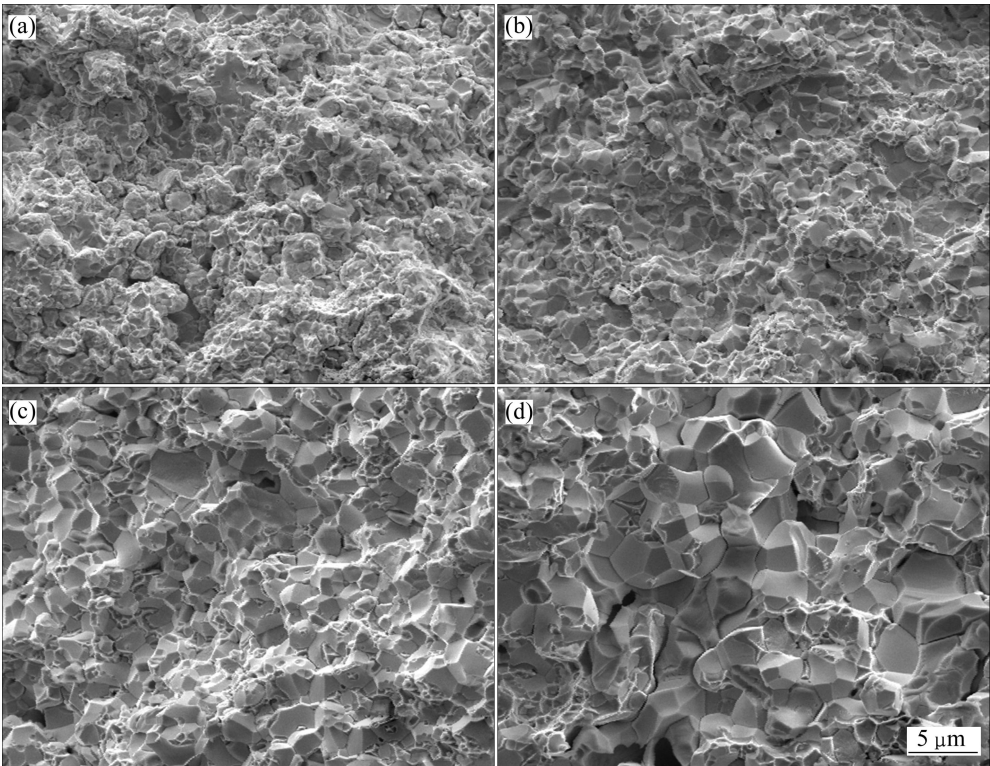


图 4 不同温度放电等离子烧结 W-2Mo-7Ni-3Fe 合金的断口形貌

Fig. 4 Fracture morphologies of W-2Mo-7Ni-3Fe alloy sintered by SPS at different temperatures: (a) 1 000 °C; (b) 1 100 °C; (c) 1 200 °C; (d) 1 250 °C

表 1 含 Mo 或 Ta 的 W-7Ni-3Fe 合金的力学性能^[23]

Table 1 Mechanical properties of Mo or Ta treated heavy alloys^[23]

Alloy	Sintered density/ (g.cm ⁻¹)	Theoretical density/ %	Yield strength/ MPa	Ultimate strength/ MPa	Elongation/ %	Hardness, HRA
90W	17.1	99.6	535	925	31	62.8
85W-5Ta	16.2	95.0	740	1025	3	69.0
88W-2Mo	16.9	100.0	570	945	28	63
86W-4Mo	16.6	100.0	625	980	24	64
84W-6Mo	16.4	99.9	650	1005	24	66
82W-8Mo	16.2	100.1	715	1030	20	68
78W-12Mo	15.7	100.1	835	1100	10	68
74W-16Mo	15.3	100.2	890	1145	7	69
78W-12Mo ¹⁾	15.7	100.1	670	1025	9	66

1) Sintering time 120 min, all other sintering time 30 min.

长液相烧结保温时间有利于提高合金的伸长率，但合金的强度有所下降。

罗述东等^[40-41]研究了 W-7Ni-3Fe、W-5Ta-7Ni-

3Fe、W-10Ta-7Ni-3Fe 3 种成分高密度钨合金。结果表明，含 Ta 合金在 1 400 °C 烧结时密度可达 96.3%，合金密度随烧结温度的提高而增加，在 1 460 °C 时密度

达到最大;含 Ta 合金拉伸强度显著提高,平均高达 1164MPa;Ta 原子固溶到硬质相和粘结相中造成两相硬化,使得合金硬度明显提高,同时 Ta 引起 W 原子在基体相中溶解度的降低,导致合金晶粒细化;含 Ta 合金断口形貌中,粘结相呈沿晶断裂、W 晶粒穿晶断裂及其脱出具有相当比例;Ta 粉末粒度对合金力学性能、微观组织及断裂方式均产生显著影响。经热处理后,合金的相组成发生明显变化,部分中间相得到消除,合金性能得到改善。

1.3 Re/Cr

Re 是改善钨合金综合性能的重要合金元素。BOSE 等^[42]向含 90% W 的钨合金复合粉末中加入合金元素 Re,在 1500℃液相烧结混合粉末 60min 可以得到完全致密化的高密度钨合金。经 Re 改性后钨合金比未合金化钨合金的 W 晶粒更细,合金硬度、强度更高,但是伸长率下降。对于成分为 W-6Re-8Ni-2Fe 的合金,其密度、屈服强度、拉伸强度、伸长率分别为 17.4 mg/cm³、815 MPa、1 180 MPa、13%。这种最佳综合性能源自于 Re 的加入产生的晶粒细化和固溶强化的双重影响。对于加 Re 的钨合金,要得到这样的性能还需要烧结后的锻造和时效处理。

LIU 等^[43]和刘文胜等^[44]研究了添加微量元素 Re 和 Cr 对 W-4.9Ni-2.1Fe 高密度钨合金性能和显微组织的影响。结果表明,当 Re 和 Cr 含量在 0~1.0%范围变化时,高密度钨合金的相对密度、伸长率、拉伸强度分别从未加 Re 时的 99.4%, 26.4%和 997.2MPa 变化添加 1.0% Re 时的 99.5%, 8.6%和 1 161.2 MPa。Re 加入产生固溶强化,晶粒细化,减少了塑性撕裂,并增强了穿晶断裂,这导致了高密度钨合金韧性的降低和强度的增加。随着 Cr 含量从 0 增加到 1.0%,高密度钨合金的相对密度、伸长率、拉伸强度分别从 99.3%、15%、997.2 MPa 下降到 95.2%、5.7%、844.4 MPa。Cr 元素与 W、Ni、Fe、O 元素形成中间相并集聚在合金的界面,降低了界面粘合力,因而导致高密度钨合金力学性能的下降。

2 稀土金属及氧化物

稀土元素 Y、La 和 Ce 等是一种对钨合金很有用的微量合金化元素,它们可通过微合金化方式细化晶粒,降低合金中的 O、P 等杂质含量和晶界偏析,改善合金内的元素分布^[45-46]。研究显示,添加稀土氧化物 Y₂O₃ 能显著细化晶粒和提高钨合金穿晶自锐化能

力^[47-48]。

2.1 Y/Y₂O₃

FAN 等^[49]研究了 Y₂O₃ 弥散 W-7Ni-3Fe 合金的显微组织和力学性能。首先通过机械合金化制备了 Y₂O₃ 弥散分布的纳米晶钨合金复合粉末,接下来在 1 480℃烧结粉末 30 min,最终获得了具有较高拉伸强度和延伸性能的细晶 W 密度合金。该合金中 W 晶粒尺寸为 8~12 μm,最大拉伸强度和伸长率分别为 1 050 MPa 和 30%。RYU 等^[47]则研究了两步烧结制备的氧化物弥散强化高密度钨合金的显微组织和力学性能。首先将 Y₂O₃ 含量为 0.1%~5.0%的 W-5.6Ni-1.4Fe 钨合金粉末机械球磨 72 h。接下来机械合金化粉末先在 1 300℃固相烧结 1 h,再在 1 470℃液相烧结 4~90 min。结果表明,弥散分布的 Y₂O₃ 有效阻止了烧结过程中 W 晶粒的长大。在 800℃对合金进行的高温压缩测试显示,机械合金化-氧化物弥散强化高密度钨合金的强度随 Y₂O₃ 含量的增加而上升。

PARK 等^[48]研究了机械合金化制造的氧化物弥散强化高密度钨合金的动态变形和断裂行为。为了在 3 个 W 晶粒的交点或 W/基体界面形成细小的氧化物,在机械合金化过程中向高密度钨合金粉末中加 1%的 Y₂O₃。对该合金进行了动态扭转试验,其测试数据与常规液相烧结高密度钨合金试样进行了比较。机械合金化和多级热处理可以细化 W 晶粒尺寸,然而 W/W 界面分数没有增加。动态测试结果显示(在较宽的变形区域)钨晶粒间的界面出现剥离,这暗示可能形成了绝热剪切带。氧化物充当了界面剥离的起始位置,因而氧化物弥散在促进界面剥离方面是有效的。研究成果表明:细小氧化物的形成有利于提高高密度钨合金的自锐化和穿透性能。

FAN 等^[19]研究了凝胶-喷雾干燥和氢还原法合成的 W-4.9Ni-2.1Fe 和 W-4.9Ni-2.1Fe-0.03Y 纳米晶复合粉末的致密化行为。XRD 分析表明在最后获得的粉末中形成了 γ-(Ni, Fe)相。SEM 形态表征显示不含 Y 纳米晶复合粉末比含 Y 纳米晶复合粉末团聚更严重,晶粒尺寸更大(图 5)。在 1 410℃烧结 1 h,两种粉末压坯都能完全致密化。当烧结温度大于 1 410℃时,压坯的烧结密度迅速下降。此外,不含 Y 压坯的烧结密度,致密化速率和晶粒粗化速率比含 Y 压坯都要高。FAN 等^[50]也通过液相烧结纳米复合粉末制备了细晶粒(粒径 3~5 μm)Y₂O₃(0.03%)弥散强化 W-4.9Ni-2.1Fe 合金,并研究其单轴动态压缩性能。结果显示:细晶高密度钨合金显示出几乎理想的无加工硬化的弹-塑性变形行为,以及在低应变速率下比传统高密度钨合

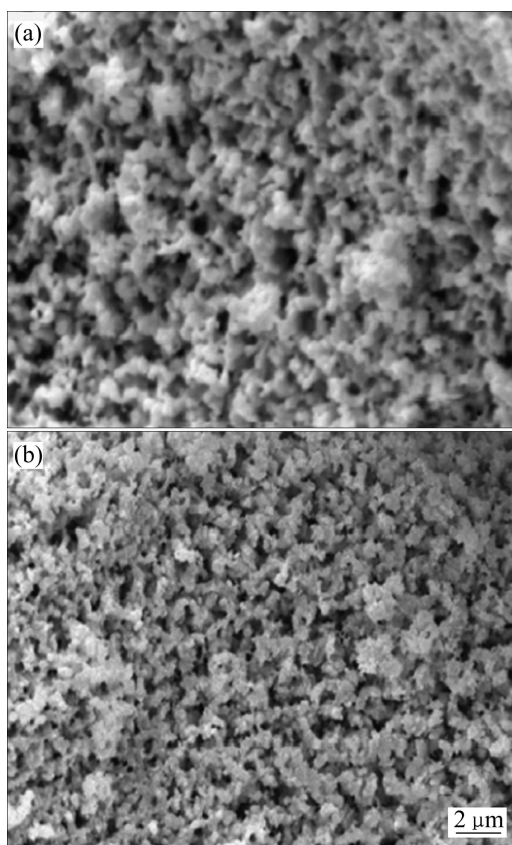


图 5 氢还原法合成的纳米钨合金复合粉末的 SEM 像^[19]

Fig. 5 SEM images of nanocomposite W alloy powders synthesized by hydrogen reduction^[19]: (a) W-4.9Ni-2.1Fe; (b) W-4.9Ni-2.1Fe-0.03Y

金更易形成局部绝热剪切带。

2.2 La

添加适量稀土元素 La 可以显著提高含 Mo 钨合金的力学性能^[45, 51], 其主要原因是稳定的 LaMnO_3 和少量的 Mn_3O_4 的形成, 这改变了杂质元素氧的存在形式和分布状态, 降低了 O 在 W/基体相界面的偏析, 从而增加了 W/基体界面的结合强度, 进而提高了合金的性能。对于含微量 P 的 W-4.9Ni-2.1Fe 高密度合金^[46], 加入 La 则可以减少 P 的脆化效果, 从而提高了合金的冲击性能, 这是因为 La 与 P 可能形成 LaPO_4 稳定化合物, 这几乎可以消除 W/基体界面的 P 偏析。但向无 P 高密度钨合金中添加 La 却对合金冲击性能没有影响。

对于以喷雾干燥- H_2 还原法合成的纳米级 W-7Ni-3Fe 复合粉末, La-Y(La 和 Y 的质量比为 1:1) 的复合添加同样对高密度钨合金的性能有重要影响^[52]。不添加稀土 La-Y 时, 试样在液相烧结时容易出

现孔洞和气泡, 导致力学性能偏低; 添加 0.4% 稀土 La-Y 时, 合金的相对密度、抗拉强度和伸长率分别为 99.4%、983.5 MPa 和 15.2%; 添加 0.4% La-Y 后, 在相界或晶界上形成了 $\text{W}_{13.61}\text{Ni}_{2.61}\text{Fe}_{1.07}\text{Y}_{20.52}\text{La}_{25.27}\text{O}_n$ 的中间相, 阻止了 W 原子在粘结相中的扩散, 抑制了 W 晶粒长大, W 晶粒由原来的 20~25 μm 减少到 12~15 μm 。

2.3 部分稳定氧化锆

LEE 等^[53]研究了机械合金化氧化物弥散强化高密度钨合金的显微组织和力学性能。用行星球磨机对 W、Ni、Fe 元素粉末和 Y_2O_3 部分稳定氧化锆(Partially stabilized zirconia, PSZ)进行机械合金化。为获得完全致密化的合金, 在 H_2 气氛里, 1 465~1 485 $^\circ\text{C}$ 温度范围液相烧结 1 h。图 6 所示为具有不同 PSZ 含量的钨合金在 1485 $^\circ\text{C}$ 烧结 1h 后的金相组织。由图 6 可看出, W 晶粒尺寸随 PSZ 含量增加而下降, 氧化物弥散分布于 W 晶粒内、W/W 和 W/基体界面。氧化物弥散强化高密度钨合金的屈服强度与 PSZ 含量无关, 但是与显微组织因素相关; 尽管合金的伸长率随 PSZ 含量增加而下降。然而, 合金的高温屈服强度随着 PSZ 弥散体含量增加而增加, 这是由于 PSZ 弥散体在高温变形中充当了增强剂。

3 其他金属元素

在原料粉末中添加微量 Co 元素也可改善钨合金的力学性能。除上述难熔金属、稀土金属外, 能改善钨合金强度等力学性能的还有 Co、Mn、Al、Ti 等其他元素。目前, 研究得最多的是含 Co 钨合金。唐新文等^[54]通过液相烧结制备了 W-Ni-Fe 高密度合金, 研究表明, 添加 Co 元素后, 增强了基体相对 W 颗粒的润湿性, 使 W 颗粒表面更加圆滑, 更加有利于塑性变形; 提高了合金的 W 颗粒/基体相之间的界面结合强度, 从而提高了合金的强度和伸长率。RAVI 等^[55]研究了锻造变形和低温时效处理对 W-6Ni-2Fe-2Co 高密度钨合金力学性能的影响。先通过常规氢气气氛烧结制备高密度钨合金, 随后进行真空热处理以及不同断面缩减率(10%~75%)的锻造变形。锻造后样品先在氮气气氛下进行时效处理(300~1 100 $^\circ\text{C}$), 随后进行微结构与力学性能研究。微结构及力学性能与锻造过程中产生的形变量密切相关, 并且不同时效温度也会对力学性能产生一定的影响。合金断口研究显示, 从沿晶断裂到穿晶断裂的合金断裂模式变化与热-机械处理

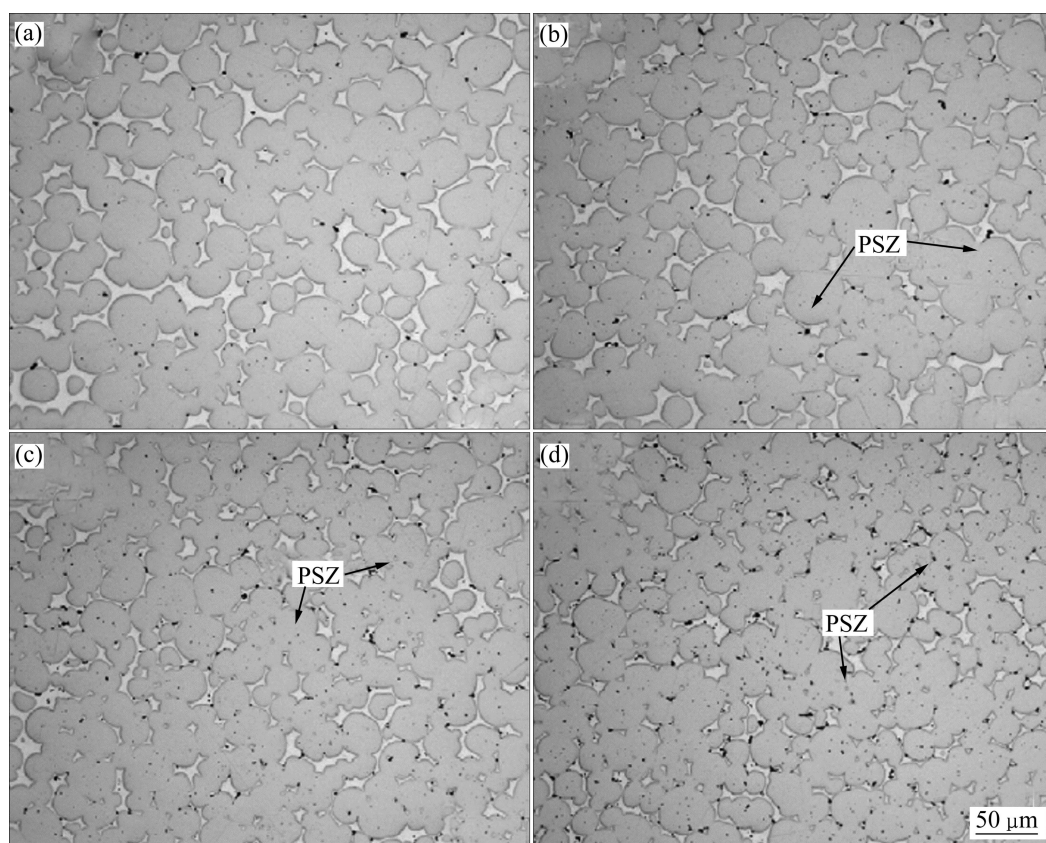


图 6 不同 PSZ 含量钨合金 1 485 °C 烧结 1 h 的金相组织^[55]

Fig. 6 Optical micrographs of tungsten heavy alloy sintered at 1 485 °C for 1 h with different mass fractions of PSZ particles^[55]: (a) Without PSZ; (b) 0.1%; (c) 0.2%; (d) 0.3%

工艺紧密相关, 并且锻造后进行的时效处理也会对合金的断口形貌产生影响。其研究表明, 热处理及锻造变形可以用来改善钨合金的力学性能。

4 展望

为提高高密度钨合金的综合力学性能, W 晶粒细化、超细化甚至纳米化是重要手段, 这也是钨合金领域的研究热点之一。采取向钨合金复合粉末中添加难熔金属元素和稀土元素及其氧化物措施, 从而引起合金细晶强化、固溶强化或弥散强化, 最终获得高强高硬细晶钨合金, 这已成为国内外研究者制备细晶钨合金的选择方式之一。然而, 尽管该方向目前取得了一定进展, 仍有许多问题需要进一步深入研究。概括起来主要有如下几点。

1) 合金元素对钨合金强化效果的对比与评价研究。可强化钨合金的合金元素或氧化物较多, 开展相

同制备工艺条件下的钨合金合金元素强化效果对比研究, 有利于寻找更适宜强化钨合金的合金元素。

2) 合金元素强化钨合金的相关机理研究。在合金元素或氧化物强化钨合金的机理分析中, 含 Mo 钨合金的研究较多, 其他相对较少。开展钨合金的合金元素强化作用机理研究, 可明确不同合金元素或氧化物对钨合金的作用机制, 进一步可优化合金元素的合金强化作用。

3) 多种合金元素对钨合金的协同强化效果研究。综合单一合金元素或氧化物强化钨合金各自的特点, 开展两种或两种以上合金元素(如同时添加难熔金属和稀土元素)协同强化钨合金的研究, 有可能制备出强硬性更好的钨合金。

4) 纳米合金元素粉末对钨合金的强化效果研究。合金元素纳米化应更有利于制备高强钨合金。如果添加纳米合金元素粉末到纳米钨合金复合粉末中, 可能克服一般合金强化钨合金伸长率较低的缺点, 进而制得高强高韧的纳米晶钨合金。

5) 低温快速烧结合金元素强化钨合金的研究。传统液相烧结法制备钨合金,烧结温度高和保温时间长,这对控制钨晶粒尺寸生长很不利,从而制约了钨合金力学性能的改善。因此,利用放电等离子烧结、微波烧结等快速活化烧结法降低烧结温度,缩短保温时间,进而获得细晶多元合金强化钨合金的相关研究很重要。

6) 高强高韧合金元素强化钨合金的研究。钨晶粒细化是提高钨合金强度等力学性能的重要手段,也是提高钨合金穿甲威力的发展方向之一。以纳米W、Ni、Fe粉末为原料,结合合金元素强化,采用先进低温快速烧结方法,突破纳米粉末烧结过程中的关键科学技术问题,全面提高钨合金的综合力学性能,最终制得满足科学技术发展需要的高强高韧纳米晶钨合金。

REFERENCES

- [1] UPADHYAYA A. Processing strategy for consolidating tungsten heavy alloys for ordnance applications[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67(1/3): 101–110.
- [2] HUMAIL I S, AKHTAR F, ASKARI S J, TUFAIL M, QU X H. Tensile behavior change depending on the varying tungsten content of W-Ni-Fe alloys[J]. *Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, 25(5/6): 380–385.
- [3] GERO R, BORUKHIN L, PIKUS I. Some structural effects of plastic deformation on tungsten heavy metal alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 302(1): 162–167.
- [4] KIM D K, LEE S, SONG H S. Effect of tungsten particle shape on dynamic deformation and fracture behavior of tungsten heavy alloys[J]. *Metallurgical and Materials transactions A*, 1998, 29(3): 1057–1069.
- [5] KIM D K, LEE S, SONG H S. Effect of size and shape of tungsten particles on dynamic torsional properties in tungsten heavy alloys[J]. *Metallurgical and Materials transactions A*, 1999, 30(5): 1261–1273.
- [6] WEERASOORIYA T, MOY P, DOWDING R J. Effect of W-W grain contiguity on the high shear strain rate behavior of 93W-5Ni-2Fe tungsten heavy alloy[C]// *Proc 2nd Int Conf Tungsten and Refractory Metals-1994*. McLean, VA: Metal Powder Industries Federation, 1994: 401–409.
- [7] ISLAM S H, QU X H, ASKAN S J, TUFAIL M, HE X B. Effect of microstructural parameters on the properties of W-Ni-Fe alloys[J]. *Rare Metals*, 2007, 26(3): 200–204.
- [8] YANG S C, GERMAN R M. Gravitational limit of particle volume fraction in liquid-phase sintering[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1991, 22(3): 786–791.
- [9] CHO S J, KANG S J, YOON D N. Effect of entrapped inert gas on pore filling during liquid phase sintering[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1986, 17(12): 2175–2182.
- [10] KISHI T, GERMAN R M. Processing effects on the mechanical properties of tungsten heavy alloys[J]. *Int Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1990, 9(1): 40–45.
- [11] EDMONDS D V, JONES P N. Interfacial embrittlement in liquid-phase sintered tungsten heavy alloys[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1979, 10(3): 289–295.
- [12] POSTHILL J B, EDMONDS D V. Matrix and interfacial precipitation in the W-Ni-Fe system[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1986, 17(11): 1921–1934.
- [13] EROGLU S, BAYKARA T. Effects of powder mixing technique and tungsten powder size on the properties of tungsten heavy alloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, 103(2): 288–292.
- [14] PARK J K, KANG S J L, EUN K Y, YOON D N. Microstructural change during liquid phase sintering of W-Ni-Fe alloy[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1989, 20(5): 837–845.
- [15] KIM D K, LEE S, RYU H J, HYUNGHONG S, NOH J W. Correlation of microstructure with dynamic deformation behavior and penetration performance of tungsten heavy alloys fabricated by mechanical alloying[J]. *Metallurgical and Materials transactions A*, 2000, 31(10): 2475–2489.
- [16] HOGWOOD M C, BENTLEY R. The development of high strength and fibrous microstructures in tungsten-nickel-iron alloys for kinetic energy penetrator application[C]// *Proc 2nd Int Conf Tungsten and Refractory Metals-1994*. McLean, VA: Metal Powder Industries Federation, 1994: 37–45.
- [17] POVAROVA K B, ALYMOV M I, GAVRILIN O S, DROZDOV A A, EVSTRATOV E V, KACHNOV A I, SAL'KO A E. Effect of the conditions of sintering W-Ni-Fe-Co heavy alloy nanopowders on the structure and density of compacted samples[J]. *Russian Metall*, 2007, 2007(6): 499–505.
- [18] POVAROVA K B, ALYMOV M I, GAVRILIN O S, DROZDOV A A, KACHNOV A I, KORENOVSKII N L, BANNYKH I O. Structure and properties of W-Ni-Fe-Co heavy alloys compacted from nanopowders[J]. *Russian Metall*, 2008, 2008(1): 52–55.
- [19] FAN J L, GONG X, HUANG B Y, SONG M, LIU T, TIAN J M. Densification behavior of nanocrystalline W-Ni-Fe composite powders prepared by sol-spray drying and hydrogen reduction process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 489(1): 188–194.
- [20] BAHGAT M, PAK M K, PAK J J. Reduction investigation of $WO_3/NiO/Fe_2O_3$ and synthesis of nanocrystalline ternary W-Ni-Fe alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1/2): 314–318.
- [21] DING L, XIANG D P, LI Y Y, LI C, LI J B. Effects of sintering temperature on fine-grained tungsten heavy alloy produced by high-energy ball milling assisted spark plasma sintering[J]. *Int*

- Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 65–69.
- [22] 周国安, 林国标, 赖和怡, 李家杰. 钼对钨-镍-铁高比重合金性能和组织的影响[J]. 上海有色金属, 1995, 16(3): 138–142.
- ZHOU Guo-an, LIN Guo-biao, Lai He-yi, Li Jia-jie. Influences of molybdenum to the characteristics and structures of W-Ni-Fe heavy alloy[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 1995, 16(3): 138–142.
- [23] BOSE A, GERMAN R M. Microstructural refinement of W-Ni-Fe heavy alloys by alloying additions[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1988, 19(12): 3100–3103.
- [24] KEMP P B, GERMAN R M. Mechanical properties of molybdenum alloyed liquid phase-sintered tungsten-based composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26(8): 2187–2189.
- [25] HUANG J H, ZHOU G A, ZHU C Q, ZHANG S Q, LAI H Y. Influence of pre-alloyed Ni-Fe-Mo binder metal on properties and microstructure of tungsten heavy alloys[J]. Materials Letters, 1995, 23(1/3): 47–53.
- [26] PARK H D, BAIK W H, KANG S J L, YOON D Y. The effect of Mo addition on the liquid-phase sintering of W heavy alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(10): 3120–3125.
- [27] CHAN T Y, LIN S T. Interfacial reaction-controlled reprecipitation of W atoms in liquid matrix phase during the sintering of W-8 pct Mo-7 pct Ni-3 pct Fe[J]. Metallurgical and Materials transactions A, 1998, 29(12): 2885–2892.
- [28] CHAN T Y, LIN S T. Microstructural evolution on the sintered properties of W-8 pct Mo-7 pct Ni-3 pct Fe alloy[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(15): 3759–3765.
- [29] HSU C S, LIN S T. Effect of molybdenum on grain growth of W-Mo-Ni-Fe heavy alloys[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38(7): 1543–1549.
- [30] HSU C S, LIN S T. Coalescence of tungsten grains around molybdenum grains in the presence of a liquid phase[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(12): 869–873.
- [31] HSU C S, TSAI P C, LIN S T. Segregation of molybdenum atoms to the liquid-solid interfaces in liquid phase sintering of W-8 pct Mo-7 pct Ni-3 pct Fe[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(1): 95–101.
- [32] HSU C S, LIN K H, LIN S T. Precipitation mechanisms of intermetallic compounds in W-Mo-Ni-Fe alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005, 23(3): 175–182.
- [33] LIN K H, HSU C S, LIN S T. Variables on the precipitation of an intermetallic phase for liquid phase sintered W-Mo-Ni-Fe heavy alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002, 20(5/6): 401–408.
- [34] LIN K H, HSU C S, LIN S T. Structure analysis of the constitutional phases in liquid phase sintered W-Mo-Ni-Fe heavy alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003, 21(3/4): 193–203.
- [35] LIN K H, HSU C S, LIN S T. Precipitation mechanism of an MoNi type intermetallic phase in W-27.0at.%Mo-35.6at.%Ni-17.6at.%Fe[J]. International. Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003, 21(3/4): 125–133.
- [36] DING L, XIANG D P, LI Y Y, ZHAO Y W, LI J B. Phase, microstructure and properties evolution of fine-grained W-Mo-Ni-Fe alloy during spark plasma sintering[J]. Materials and Design, 2012, 37: 8–12.
- [37] XIANG D P, DING L, LI Y Y, LI J B, LI X Q, LI C. Microstructure and mechanical properties of fine-grained W-7Ni-3Fe heavy alloy by spark plasma sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 551: 95–99.
- [38] XIANG D P, DING L, LI Y Y, CHEN G B, ZHAO Y W. Preparation of fine-grained tungsten heavy alloys by spark plasma sintered W-7Ni-3Fe composite powders with different ball milling time[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 562: 19–24.
- [39] XIANG D P, DING L, LI Y Y, CHEN X Y, ZHANG T M. Fabricating fine-grained tungsten heavy alloy by spark plasma sintering of low-energy ball-milled W-2Mo-7Ni-3Fe powders[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 578: 18–23.
- [40] 罗述东, 易健宏, 王太宏, 唐新文. 80W-10Ta-7Ni-3Fe 高密度合金研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(2): 226–230.
- LUO Shu-dong, YI Jian-hong, WANG Tai-hong, TANG Xin-wen. Study of 80W-10Ta-7Ni-3Fe high density alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(2): 226–230.
- [41] 罗述东, 唐新文, 易健宏. 添加 Ta 元素对钨基高密度合金性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2003, 8(4): 333–339.
- LUO Shu-dong, TANG Xin-wen, YI Jian-hong. Study on tungsten heavy alloys with Ta of addition[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2003, 8(4): 333–339.
- [42] BOSE A, JERMAN G, GERMAN R M. Rhenium alloying of tungsten heavy alloys[J]. Powder Metallurgy International, 1989, 21(3): 9–13.
- [43] LIU W S, MA Y Z, HUANG B Y. Influence of minor elements additions on microstructure and properties of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloys[J]. Bulletin of Materials Science, 2008, 31(1): 1–6.
- [44] 刘文胜, 马运柱, 黄伯云, 张林. 微量 Re 对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金性能及微观组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(4): 732–735.
- LIU Wen-sheng, MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, ZHANG Lin. Influence of minor Re on properties and microstructure of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(4): 732–735.
- [45] WU G C, YOU Q, WANG D. Influence of the addition of lanthanum on a W-Mo-Ni-Fe heavy alloy[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17(4): 299–304.

- [46] HONG S H, KANG S J L, YOON D N, BAEK W H. The reduction of the interfacial segregation of phosphorus and its embrittlement effect by lanthanum addition in a W-Ni-Fe heavy alloy[J]. *Metallurgical and Materials transactions A*, 1991, 22(12): 2969–2974.
- [47] RYU H J, HONG S H. Fabrication and properties of mechanically alloyed oxide-dispersed tungsten heavy alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 363(1/2): 179–184.
- [48] PARK S, KIM D K, LEE S, KIM D K, RYU H J, HONG S H, RYU H J. Dynamic deformation behavior of an oxide-dispersed tungsten heavy alloy fabricated by mechanical alloying[J]. *Metallurgical and Materials transactions A*, 2001, 32(8): 2011–2020.
- [49] FAN J L, LIU T, CHENG H C, WANG D L. Preparation of fine grain tungsten heavy alloy with high properties by mechanical alloying and yttrium oxide addition[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 208(1/3): 463–469.
- [50] FAN J L, GONG X, HUANG B Y, SONG M, LIU T, QI M G, TIAN J M, LI S K. Dynamic failure and adiabatic shearbands in fine-grain 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy with Y_2O_3 addition under lower high-strain-rate (HSR) compression[J]. *Mechanics of Materials*, 2010, 42 (1): 24–30
- [51] 吴国才, 王德文, 尤清照. 稀土元素对 GW157 高比重合金力学性能的影响[J]. *钢铁研究学报*, 1996, 8(S): 56–59.
- WU Guo-cai, WANG De-wen, YOU Qing-zhao. Effect of rare earth element on mechanical properties of alloy GW157[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 1996, 8(S): 56–59.
- [52] 马运柱, 刘文胜, 范景莲, 黄伯云. 钨-钼对纳米粉 90W-Ni-Fe 合金显微组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(9): 1434–1439.
- MA Yun-zhu, LIU Wen-sheng, FAN Jing-lian, HUANG Bai-yun. Influence of rare earth La-Y on microstructure and mechanical properties of nano-powder 90W-Ni-Fe alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(9): 1434–1439.
- [53] LEE K H, CHA S I, RYU H J, HONG S H. Effect of oxide dispersoids addition on mechanical properties of tungsten heavy alloy fabricated by mechanical alloying process[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 452/453: 55–60.
- [54] 唐新文, 罗述东, 易健宏. 添加钴对 W-Ni-Fe 高密度合金性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2003, 8(3): 196–200.
- TANG Xin-wen, LUO Shu-dong, YI Jian-hong. The effect of Co addition on the properties of W-Ni-Fe high density tungsten alloys[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2003, 8(3): 196–200.
- [55] RAVI KIRAN U, SAMBASIVA RAO A, SANKARANARAYANA M, NANDY T K. Swaging and heat treatment studies on sintered 90W-6Ni-2Fe-2Co tungsten heavy alloy[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 33: 113–121.

(编辑 龙怀中)