

提高 W-Ni-Cu 合金膨胀系数等 性能的实例分析^①

王伏生 周载明 梁容海
(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要 为提高 W-Ni-Cu 合金的膨胀系数等性能, 提出了选择添加元素的原则, 进行了金属 Mn、Ag 粉末对 W-Ni-Cu 合金性能影响的研究; 并分析、讨论了影响 W-Ni-Cu 合金性能的因素及研制具有良好综合性能的钨合金的可能途径。

关键词 钨合金 膨胀系数 均匀性 添加元素

W-Ni-Cu 系钨合金因其拉伸强度高、密度大及膨胀系数小, 而在宇航、仪表、机械等部门得到了广泛应用。但高科技发展又对此类钨合金提出了一些的特殊性能要求, 如耐高温、耐磨、抗腐蚀、高膨胀系数等, 以满足各种工程材料的不同需求。对于膨胀系数小的钨合金, 要大幅度提高其膨胀系数难度较大, 因为合金的膨胀系数与其组分的体积因素有关。对单相合金而言, 添加元素能与合金的成分组成均一的单相固溶体, 其膨胀系数一般介于这些组元的膨胀系数之间^[1]; 对多相合金而言, 其膨胀系数由组成此合金的各相膨胀系数相加而成^[2]。本研究通过在钨合金中添加锰或银等金属粉末, 并视其为单相固溶体, 探讨添加元素对钨合金膨胀系数等性能的影响。

1 添加元素的选择与试验方法

在保证钨合金具有较好的综合性能的前提下, 要提高合金的膨胀系数, 添加元素的选择是非常重要的。添加元素的选择必须注意以下几点: 1) 所选添加元素应能与粘结相形成均匀的固溶体, 保证钨在其中有一定的溶解度, 对

钨有较好的润湿性; 2) 根据合金组分的膨胀系数越大越有利于提高合金的膨胀系数, 因此应选择膨胀系数尽可能大的金属; 3) 粘结相组分熔点越高, 则合金烧结温度越高, 而较高的烧结温度有利于钨在粘结相中的溶解, 有利于提高合金的抗拉强度, 故应选择熔点较高的金属元素; 4) 组元的比重越大, 越能保证合金有较高的比重。因此应选择与 Ni、Cu 相近熔点的金属元素, 而膨胀系数大的元素有 Al、Sn、Pb、Zn、Mn、Ag 等, 根据资料^[3] 这些元素可与 Ni 及 Cu 形成二元及三元合金, 且对钨有一定的溶解度, 其中 Mn、Ag 具有较高的熔点, 有与镍、铜相近的密度, 且能与镍、铜形成固溶体。因此本研究确定锰或银作为添加元素。

本试验方法即在钨合金组分中添加锰粉(以 Mn-Cu 中间合金粉末形式加入)或银粉, 混料后, 采用粉末冶金工艺制备出 W-Ni-Cu-Mn 系或 W-Ni-Cu-Ag 系钨合金。然后对试验合金进行有关性能测试。

2 锰对合金性能影响的实例分析

在钨基合金中添加锰, 不但可增加膨胀系

① 粉末冶金国家重点实验室资助项目 收稿日期: 1995-10-10; 修回日期: 1996-01-23 王伏生, 男, 59岁, 教授

数大的组分,且能改善粘结相对钨的润湿性,提高粘结相与钨颗粒相界面的强度^[5]。锰是一种化学性质非常活泼的脆性金属,与氧、硫有较强的亲和力,其氧化物在氢气中难于还原,为保证合金中的锰不被氧化,宜采用 Mn-Cu 中间合金粉作添加剂。为系统地研究锰对 W-Ni-Cu 系合金性能的影响,锰的添加量应在较大范围内进行变化,当锰含量为 4.9% 时,合金的理论膨胀系数值达 $8.96 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,因此,从理论上说,要获得膨胀系数大于 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 是可行的。但经最佳工艺制备的不同锰含量的钨合金所测得的膨胀系数与计算的理论值相差较远,见表 1。其原因可从下面几方面讨论。

2.1 锰、杂质含量对合金性能的影响

对制备的不同 Mn 含量的合金钻取金属屑,经脉冲加热气相色谱仪 SQM 定氧和氢,由定碳仪定碳,分析结果列于表 1。从数据看出,随着 Mn 含量增加,合金中氧含量明显增加,且氧的增加与锰成正比例关系,氢、碳的变化不大。氧的增加一是与制备 Mn-Cu 中间合金粉末工艺有关。熔炼虽是在真空炉中进行的,但喷雾过程中却缺乏严格的防氧化措施,氮气喷雾的粉末采用水冷,造成活性高的锰元素氧化;二是合金烧结过程中,因氢气的露点高达 +20℃ 以上,水氛增加,使锰进一步氧化,从表 1 所列烧结前后氧含量的变化看出烧结后氧含量为原来的 17~20 倍,说明烧结气氛的影响是明显的。文献[4]对钨基合金中氧含量及夹杂进行过研究,发现氧存在于 W- 粘结相界面以及 W-W 晶界上,使钨合金脆化,并指出在整个界面只允许有几个 $10^{-4}\%$ 的氧呈单分子层分布。同时,合金中各组分的饱和蒸气压温度是不同的,当饱和蒸气压为 133 Pa 时, Mn 的温度达到 1290℃, Cu 1688℃, Ni 1810℃,而 W 则为 3990℃,可见 Mn 的烧损是严重的,由此导致烧结液相减少和孔隙增多。这些均降低了粘结相对钨的润湿性及钨在粘结相中的溶解度, W 颗粒间的结合强度也相应减弱,使合金性能降低,同时也阻碍了合金膨胀

系数的增大。但从表 1 中 2、3 号合金看出,当 Mn 含量少时,因 Mn 的添加所带入的氧化物、孔隙不至影响合金的有关性能时,则 Mn 对合金性能的影响与文献[5]所述相似,即 Mn 改善了粘结相对 W 颗粒的润湿性,固溶强化了粘结相,而使 W-Ni-Cu 合金性能提高。

2.2 Mn 在合金中的分布状态

Mn 在合金中的均匀性分布及合金化程度是合金性能好坏的关键之一。所研究的 W-Ni-Cu-Mn 钨合金经金相抛光后进行电子探针分析的结果如图 1 所示,其中谱线 1 为 Ni、谱线 2 为 Cu、谱线 3 为 Mn。在 Ni 谱线出现多的地方, Cu、Mn 的谱线也比较强,说明 Mn 在 Ni-Cu 中分布较均匀,有利于合金性能提高。但 Mn-Cu 予合金化粉末质量直接影响 Mn 在合金中的分布,从图 2(a) 看出, Mn-Cu 合金粉的形状为带菱角的不规则椭球状,经筛分大于 40 μm 的占 30%,颗粒粗大,细颗粒含量少,不利于 Mn 在合金中的分散。将粉末放大,经 Mn、Cu 谱线照射得到谱线图 2(b),可见 Mn、Cu 谱线分布是不均匀的,上为 Mn 谱线,下为 Cu 谱线,在 Mn 颗粒的中心部位有明显的裂纹,说明了 Mn 是一种脆性金属,它的局部富集,降低合金性能。图 2(c) 即合金经金相抛光后由 Mn 照射后的图像,图中富集的白色小点表明为富 Mn 区,说明 Mn 在合金中分布不均匀。

综上所述,如果要研制出综合性能较好的

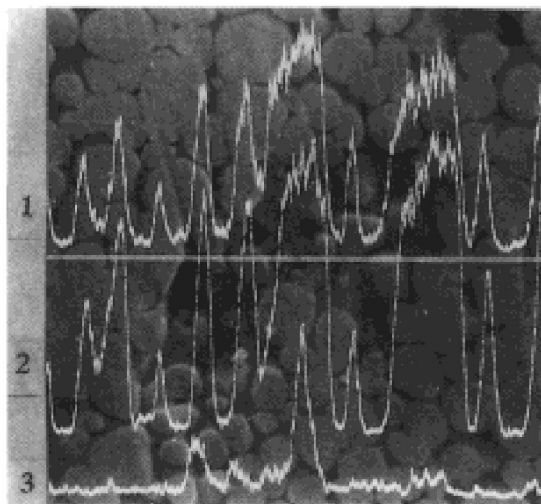


图 1 Ni、Cu、Mn 线分析图 1000×0.6

表 1 Mn 的添加量对合金性能、杂质含量及线膨胀系数的影响

序 号	Mn 含量 / %	σ_b / MPa	γ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	相对密度 / %	烧结前	烧结后			线膨胀系数/ 10^{-6}	
					氧	氧	氢	碳	α 理论值	α 实测值
					/ %	/ %	/ %	/ %	(20 $^{\circ}\text{C}$)	(20~ 200 $^{\circ}\text{C}$)
1	0	676. 24	15. 76	98. 7	0. 005	0. 008	0. 001	0. 030	8. 25	7. 22
2	1. 0	686. 83	15. 40	96. 7	0. 011	0. 22	0. 011	0. 078	8. 40	7. 75
3	2. 5	480. 26	14. 68	92. 7	0. 027	0. 49	0. 010	0. 060	8. 62	7. 81
4	3. 7	411. 67	14. 12	89. 5	0. 039	0. 74	0. 008	0. 035	8. 79	7. 47
5	4. 9	303. 85	13. 63	86. 9	0. 053	0. 94	0. 006	0. 060	8. 96	7. 36

* 各合金的钨含量为 82%，Mn、Cu、Ni 等为 8%。

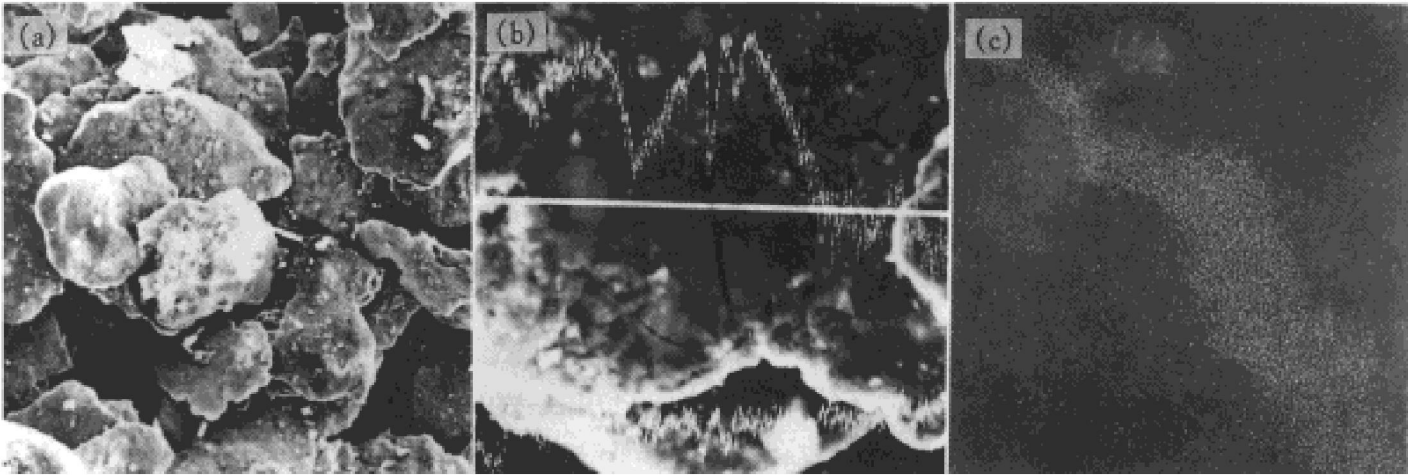


图 2 合金形貌及 X 射线分析图

- (a) —MnCu 合金粉末形貌图(100× 0. 6) ;
- (b) —MnCu 合金粉末的 Cu、Mn K α X-ray 谱线分析图(1200× 0. 6) ;
- (c) —合金的 Mn K α X-ray 照射分布图(600× 0. 6)

W-NiCuMn 合金，一要解决 Mn 在合金中的均匀分布问题，为此首先要制备细而分布均匀的 Mn- Cu 合金粉；二要在制备合金的过程中防止 Mn 氧化，减少氧、氢、碳等杂质的含量。

3 银对合金性能的影响

银除具有高于 Ni、Cu 的比重外，还具有较大的膨胀系数与较高的熔点，也不像 Mn 易于氧化，因此银是提高钨合金膨胀系数值得探讨的添加元素之一。经最佳工艺制备的 W-NiCuAg 系合金，其所测性能见表 2。它表明：随钨合金中 Ag 含量增加，合金的膨胀系数也相应提高，而合金的密度、抗拉强度有所降低，因 Ag 的增加，降低了钨在 NiCu 中的溶解度，且 Ag 对钨的润湿性较差。若能改善 Ag 对 W 的润湿性，可望进一步提高合金的膨胀系数、

密度、抗拉强度等性能。

表 2 W-NiCuAg 系钨合金的主要性能

性能	被检测的合金		
	W-NiCu	B ₁ 合金	B ₂ 合金
膨胀系数 $\alpha/(20\sim 200) \times 10^{-6}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	7. 22	7. 33	8. 16
$\gamma/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	15. 760	15. 639	15. 149
σ_b/MPa	676. 2	622. 6	607. 6

注：B₂ 合金的 Ag 含量高于 B₁ 合金，二者的 W 含量均为 82%。

4 钨合金的均匀性比较

钨合金的密度均匀性是保证陀螺仪精度与稳定性的关键指标之一。文献[6] 研究了三种钨合金的密度及其不均匀度，结果列于表 3。从表 3 看出，加 Ag 的 W-NiCuAg 系合金与

W-Ni-Cu 系合金的密度及均匀度值相差不多;而未加 Ag 的比加 Ag 的致密度相差仅 0.279%,说明此二种合金的固溶程度均较理想。但加 Mn 的合金,均匀性较差,致密度也较低,其密度仅为理论密度的 92.025%。其原因与添加元素的分散性,钨的润湿性及氧、氢、杂质等的含量有关。

表 3 不同合金系列的均匀度数据值			
合金性能项目	W-Ni-Cu	W-Ni-Cu-Ag	W-Ni-Cu-Mn
平均密度 $r/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	15.4028	15.6216	14.6780
理论密度 $r/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	15.7055	15.9740	15.9500
不均匀度/%	0.55	0.58	0.89
致密度/%	98.073	97.794	92.025

5 结论

(1) 采用膨胀系数大且密度、熔点高的金属元素作 W-Ni-Cu 系合金的添加元素,有利于提高合金的膨胀系数等性能。同时添加元素应与钨有良好的润湿性及钨在粘结相中有一定的

溶解度,这是保证钨合金具有良好综合性能的关键。

(2) Ag 是提高 W-Ni-Cu 合金膨胀系数较理想的添加元素,改善 Ag 对 W 的润湿性可进一步提高合金的有关性能。

(3) 改善 Mn 在粘结相中的分散性与采取防氧化措施是提高 W-Ni-Cu-Mn 合金性能的关键。此问题有待于进一步试验和探讨。

参考文献

1 田 蔚等编著. 金属物理性能. 北京: 国防工业出版社, 1980.

2 宋学孟主编. 金属物理性能分析. 北京: 机械工业出版社, 1983: 79.

3 Агеева Н В, Петровой Л А. Диаграммы Состояния Металлических Систем. Часть 1. 11. Москва. Производственно-Издательский Комбинат ВНИИМТ, 1985.

4 German R M. 稀有金属材料与工程, 1986, (1): 54~ 59.

5 周国安. 稀有金属, 1987, 11 (5): 344~ 347.

6 王伏生, 赵慕岳等. 粉末冶金技术, 1993, 11 (1): 37~ 42.

CASE ANALYSIS ON IMPROVING EXPANSION COEFFICIENT AND OTHER PROPERTIES OF THE W-Ni-Cu ALLOY

Wang Fusheng, Zhou Zaiming, Liang Ronghai

Powder Metallurgy Research Institute, Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Based on a selection principle proposed by the authors for adding additive elements to improve the expansion coefficient and other properties of the W-Ni-Cu alloys, the influences of Mn, Ag powders on W-Ni-Cu alloys were investigated and the factors influencing the properties of W-Ni-Cu alloy were also analysed. Besides the possible approaches for developing the novel W-alloys with fairly comprehensive properties have been discussed.

Key words W-alloy expansion coefficient homogeneity additive elements

(编辑 朱忠国)