

新型 W-Ni-Fe-TiB₂ 合金^①

刘志国 张宝生 庄育智^②
(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要 讨论了采用高压成型低温烧结技术制造新型高比重钨合金复合材料的方法。通过烧结密度和硬度测定研究了该材料的烧结工艺; 利用 X 射线衍射仪确定了它的相组成, 发现除了 W、 γ - (Fe、Ni) 和 TiB₂ 外, 还存在一种生成相 CoW₂B₂; 在扫描电子显微镜下观察发现 TiB₂ 和 CoW₂B₂ 相均能较均匀地分布于粘结相内, 推断 TiB₂ 和 CoW₂B₂ 对材料的粘结相可能起到强化作用。

关键词 W-Ni-Fe-TiB₂ 生成相 CoW₂B₂ 高比重钨合金 高压成型 弥散强化 低温烧结

高比重钨合金通常是通过液相烧结而成的合金。合金的微观组织是单质的钨颗粒分布在镍固溶体粘结相内。钨颗粒是一种硬而脆的相, 而粘结相是一种韧性相。高比重钨合金具有许多优异的性能, 例如密度、强度及韧性较高, 且具有好的导电导热性、抗腐蚀性和机械加工性。因此在材料领域中高比重钨合金是一种有用的工程材料, 并且广泛应用于各个工业领域。

影响高比重钨合金性能的主要因素有: 原始材料、烧结工艺、合金成分及烧结后的形变处理和热处理过程。上述因素对合金的本质影响就是改变合金的微观组成和结构。高比重钨合金受力时发生变形首先是在粘结相内, 当粘结相内变形到一定程度后将在钨颗粒之间生成裂纹, 最后发生断裂^[1, 2]。

合金多元化是一种有效的强化措施, 钼、钽、稀土加入合金中具有一定的固溶强化和细化组织, 而微量的铝、钛在粘接相中可以起到沉淀强化作用^[3, 4]。

本文在 90%W-7%Ni-3%Fe 合金中加入一定量的 TiB₂ 使它均匀分布在粘结相中, 因为 TiB₂ 的硬度和熔点均较高且稳定, 因此它可能对高比重钨合金实现弥散强化作用。

1 实验材料和过程

实验所用金属粉末的特性如表 1 所示。

表 1 金属粉末的特性

	纯度/%	粒度/ μm	过筛/目	生产方法	产地
W	99.5	3~5	-325	还原法	湖南
Ni	99.5	3~5	-300	还原法	四川
Fe	99.0	5.3	-200	羰基法	陕西
Co	99.0	4.8	-300	电解法	上海
Mn	99.0	4.8	-300	电解法	上海
TiB ₂	99.0	3~5	-300	还原法	自制

本实验所选用的合金成分为: 90%W-7%Ni-3%Fe 及微量的钴和锰, TiB₂ 的加入量为高比重钨合金重量的 2%, 采用干混法对合金粉末进行混制, 用滚筒式混料机混料, 混料时间为 12 h。

利用改造的等静液挤压机进行金属粉末等静压成型, 成型压力为 784 MPa。采用高压成型就是为了实现低温烧结, 减少 TiB₂ 同合金内各组元的反应。有关高压成型低温烧结制备高比重钨合金的报告见另文^[5]。

为了消除金属颗粒表面氧化物的有害作用, 烧结前首先对压制坯块进行预烧, 预烧温度为 900 ℃, 烧结时间为 1 h, 预烧气氛为氢

① 收稿日期: 1994-12-08; 修回日期: 1995-02-06
② 中国劳动科学研究院

气。经过预烧的压制坯块分别进行相同时间不同烧结温度和相同烧结温度不同烧结时间烧结,研究烧结温度和时间对合金密度和硬度的影响。采用真空钨网炉进行烧结。烧结时的真空度为 1.33×10^{-3} Pa。

利用排水法测定了各个状态下试样的密度。对烧结后的试样利用洛氏硬度计进行硬度测定。利用扫描电子显微镜进行微观组织观察。用 X 衍射测定合金内所含各相组成。

2 实验结果

图 1 表明烧结温度对合金相对密度和硬度的影响。在各温度的保温时间为 1 h。升温 and 保温后的冷却条件均相同。由图 1(a)可知,加入 TiB_2 后,合金密度增加的速度要比不加 TiB_2 的快。例如在 1250°C 时,加入 TiB_2 的合金相对密度为 92.1%,而无 TiB_2 的合金相对密度为 89.5%。当温度升高到 1350°C 时,加入 TiB_2 合金相对密度为 97.2%,而无 TiB_2 合金的相对密度只有 94.7%。随着温度的升高,无 TiB_2 合金的密度将继续提高。当烧结温度为 1450°C 时,将接近理论密度,而加入 TiB_2 的合金的密度基本保持不变。

图 1(b)是烧结温度同硬度的关系曲线,显然,加入 TiB_2 可使在各个烧结温度的硬度提高,并且变化趋势也相近。只是达到峰值的温度不同。加入 TiB_2 的合金在 $1350 \sim 1400^\circ\text{C}$ 时就已达到最大值。而无 TiB_2 的合金将在 1450°C 时达到最大值。比较图 1(a), (b)可知合金密度的变化同硬度的变化基本上一致。只有当密度达到比较高的值时,合金的硬度才能达到较高的值,而温度过高将导致硬度下降。

图 2 是烧结时间同合金的相对密度和硬度的关系曲线,烧结温度为 1350°C ,加热升温速率和保温后冷却速率相同,显然加入 TiB_2 可以使合金的致密化所需时间缩短。由图 2(a)可知,加入 TiB_2 的合金只需 30 min 相对密度就能达到 97.1%,而无 TiB_2 的合金相对密度为 93.2%。烧结时间继续延长,加 TiB_2 的合金相对密度基本不再升高,而无 TiB_2 的合金相对密度继续升高,只有烧结时间为 90 min 时,它的相对密度才达到 98.9%,图 2(b)是硬度随着烧结时间的关系曲线, TiB_2 的加入可提高合金在各种绕结时间的硬度。由图可知,对于加入 TiB_2 的合金,当相对密度基本不变时,合金的硬度也基本为一定值,并且在 120 min 内没有下降的趋势,而无 TiB_2 的合金当相对

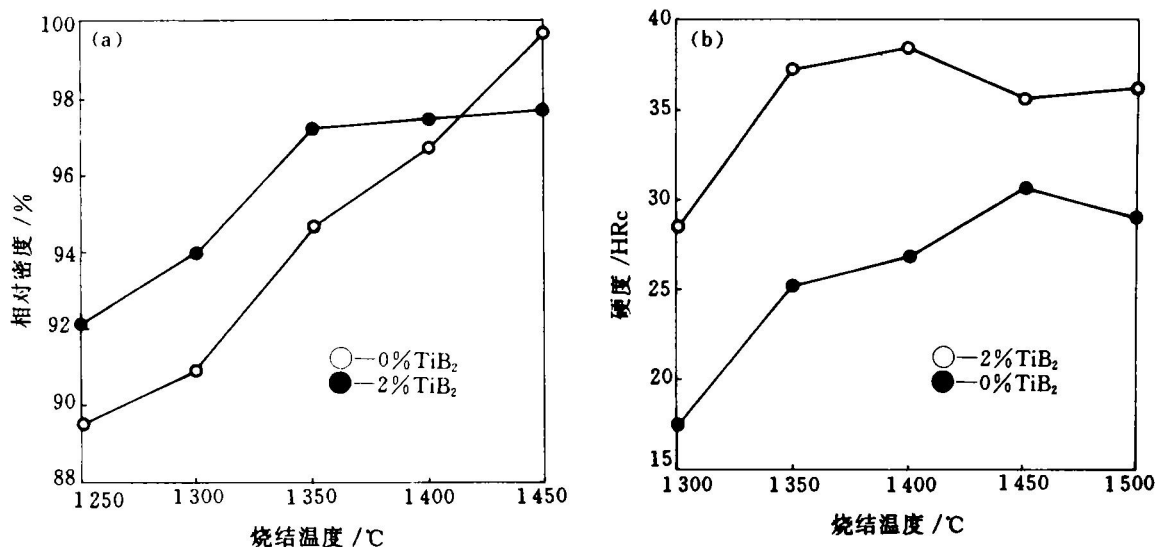


图 1 烧结温度与相对密度和硬度的关系曲线

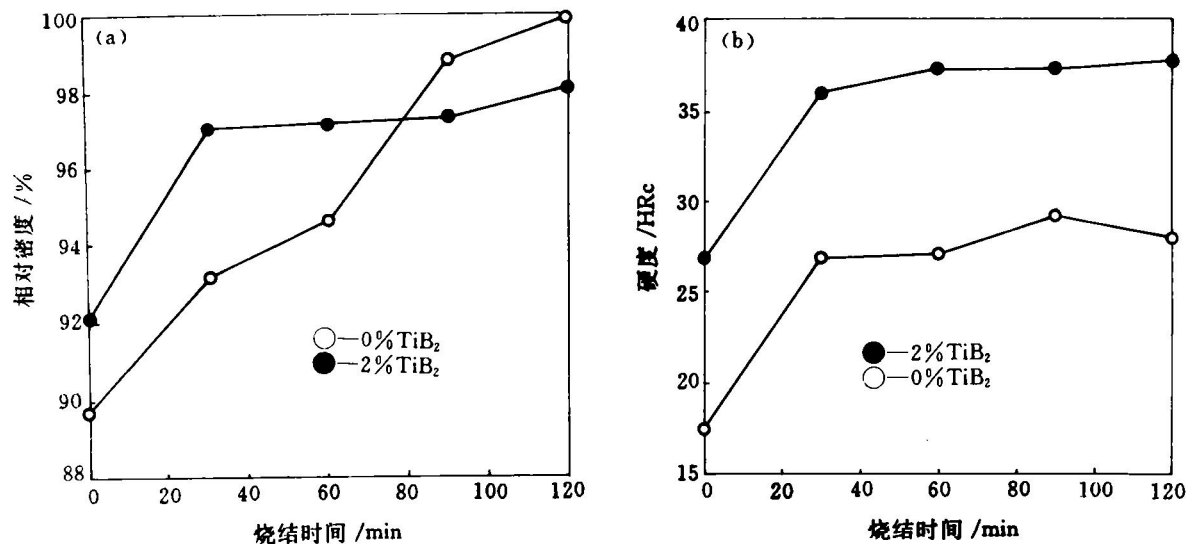


图2 烧结时间与相对密度和硬度的关系曲线

密度为 98.9% 时, 合金的硬度值最大, 烧结时间过长, 硬度反而下降, 由此可以推知, 加入 TiB₂ 可能提高合金的耐热性。

相内生成时, 在 CoWB 相与粘结相之间的界面上, CoW₂B₂ 相一侧 Co、W 的浓度均较高, 但是 Co、W 同 B 已经形成化合物不可能再参与扩散运动, 而粘结相一侧 Co、W 的浓度将较

3 分析与讨论

图 3 是加 TiB₂ 的合金压制态和几种烧结工艺下所得试样的 X 射线衍射曲线, 图 3(a) 是压制态曲线, 在该曲线上只有 W、Ni 的峰值, 因为 Fe、Co 和 TiB₂ 的量较少, 所以没有出现它们的衍射峰, 图 3(b)、3(c)、3(d) 中除了上述的各个峰值外, 又出现了一些新的峰值, 查表可知这些峰值属 CoW₂B₂ 相和 γ -(Fe, Ni) 相, 而纯金属 Ni 的峰值随温度的升高而消失, 其原因在于 Ni 不断同铁互溶形成 γ -(Fe, Ni); CoW₂B₂ 相的形成说明 TiB₂ 同 W、Co 发生了反应, 且反应发生的开始温度又较低, 由图 3(b) 可知在 1250 °C 时 CoW₂B₂ 的峰值就已出现, 反应已经发生, 该化合物的形成可能有利于 W、Co 的扩散。烧结温度较低, 合金的烧结过程是固相烧结。固相烧结原子的扩散起着重要作用。高比重钨合金中加入 TiB₂ 后在粘结相内形成了 CoW₂B₂ 相。CoW₂B₂ 相在粘结

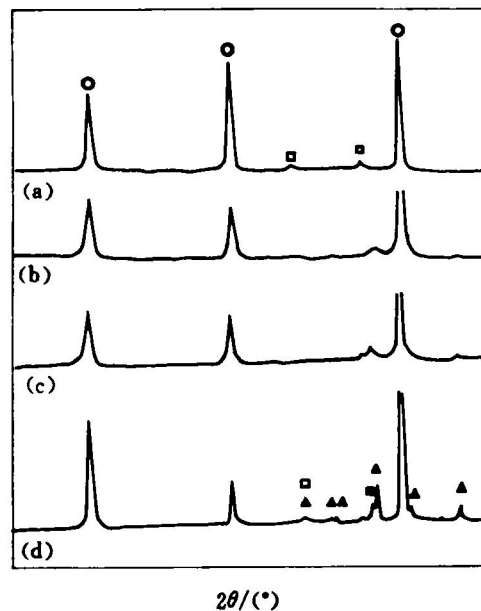


图3 不同烧结度试样的 X 衍射谱线

(a)—压制态; (b)—1250 °C; (c)—1300 °C; (d)—1350 °C

○—W; ■—Ni; □— γ -(Fe, Ni); ▲—CoW₂B₂

低, 存在一个 Co、W 元素的贫集区, 因此在粘结相内就出现了 Co、W 的浓度梯度, 随着 CoW_2B_2 相的不断生长, 将使粘结相内 Co、W 不断地向 CoW_2B_2 相附近扩散, 这样又引起 W 颗粒同粘结相之间 W 浓度梯度的加大, 从而有利于 W 颗粒的不断向粘结相内扩散, 也就是 W 溶入粘结相内。因此 CoW_2B_2 相的生成和生长有利于烧结过程的进行, 从而导致了烧结过程致密化的加快和烧结温度的降低。

图 4 是同一烧结工艺下所得两种合金试样的金相组织, 显然图 4(a)和 4(b)有很大的差

别, 在图 4(a)中只存在两相, 即粘结相和 W 相, 且 W 相完全没有球化, 呈不规则的形状分布, 相对的 W 相所占体积分数也较大, 而图 4(b)中除了上述两相外还有新相出现, 这些新相分布在粘结相内, 图 4(c)是 4(b)的高放大倍数照片, 由图 4(c)可知粘结相内存在两种新相, 一种具有一定棱角(灰色), 由波谱可知富 W 和 Co, 因硼的原子序数太小不能测定, 根据 X 衍射的结果可知这些灰色相为 CoW_2B_2 相, 另一种色暗, 用波谱测得是富 Ti 相, 根据所加原料可知是 TiB_2 相; 除了有新相存在外, 钨相

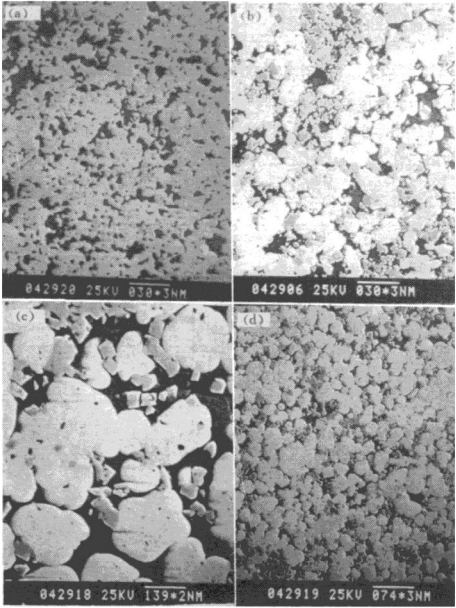


图 4 两种合金的金相照片
(a)— TiB_2 加入量为 0%, $\times 500$; (b)— TiB_2 加入量为 2%, $\times 500$;
(c)— TiB_2 加入量为 2%, $\times 1000$; (d)— TiB_2 加入量为 2%, $\times 200$

的颗粒形状也发生了变化, 钨颗粒在很大程度上已经球化, 不再呈无规则形状。图 4(d)是图 4(b)的低放大倍数照片, CoW₂B₂ 相基本上均匀分布在粘结相内, 颗粒细小。CoW₂B₂ 相是一种金属间化合物, 具有很高的硬度, CoW₂B₂ 相分布在粘结相内必然提高粘结相硬度, 最终导致合金的硬度提高。

4 结论

90%W-7%Ni-3%Fe 高比重钨合金内加入 TiB₂ 后可以通过低温烧结生成复合材料。新生成复合材料的硬度要比原高比重钨合金的硬度高; TiB₂ 的加入使高比重钨合金的烧结速度加快, 即烧结时间缩短。对新型复合材料进

行 X 衍射分析发现有新相 CoW₂B₂ 生成, 其含量随烧结温度的提高而增加; CoW₂B₂ 相呈棱角形状。它的生成对高比重钨合金的烧结和硬度的提高可能起着重要的作用。

参考文献

- 1 Krock R H, Shepard L A. Trans TMS-AIME, 1963, (227): 1127—34.
- 2 Churn K S, German R M. Metall Trans A, 1984, 15A: 331—337.
- 3 Cheynet M C. Int J Refractory Met, Hard Mater, 1986, 5: 55—60.
- 4 Andnade Yanez V, Urcala J J. Tungsten and Tungsten Alloys Galarza, 1992: 119—26.
- 5 刘志国. 稀有金属, 1995, 3(19): 168.
- 6 (编辑 朱忠国)
- 7 (上接 106 页)
- 8 and Hildeman G J(eds). The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1982: 209.
- 2 Towner K J. Met Prog, 1958, 73(5): 70
- 3 Pontikakos I, Jones H. Metal Science, 1982, 16(1): 27.
- 4 Sundaresan K, Froes F H, MPR, 1989, 3: 195.
- 5 Fischer J J, Weber J H, Advanced Mater Proc, 1990, 10: 43.
- 6 Liang Guoxian, Li Zhimin, Wang Erde. J Mater Sci Technol, 1994, 10(4): 285.
- 7 Liang Guoxian, Li Zhimin, Wang Erde, J Mater Proc Technol, 1995, in press.
- 8 Ezz S S, Koczak M J, Lawley A, Premkumar M K. In: High Strength Powder Metallurgy Aluminium Alloy I Hildeman G J, Poczak M J, Warrendale PA(eds) The Metallurgical Society of AIME, 1986: 287.
- 9 Marshall G J, Hughes I R, Miller W S. Material Science and Technology, 1986, 2: 394.
- 10 Lifshitz I M, Slyozov V V. J Phys Chem Solids, 1961, 19: 35.
- 11 Zener C. Private Communication to Smith C S, Trans Am Min Engrs, 1949, 175: 15.
- 12 Liang Guoxian, Li Zhichao, J Mater Sci Technol, 1994, 11(6): (in press).
- 13 Wilsdorf H G F, Kuhlmann-Wilsdorf D, Mater Sci & Eng, 1993, A164: 1.
- 14 Liang Guoxian, Li Zhichao, Wang Erde, J Mater Sci Lett, 1995, 14: 533—535.
- 15 Clark M A, Alden T H. Acta Metall, 1973, 21: 1195.
- 16 Wiilkinson D S, Caceres C H. J Mater Sci Lett, 1984, 3: 395.
- 6 (编辑 朱忠国)