

印协世 编著

钨钨合金

和钨钨热电偶



社

钨铼合金和钨铼热电偶

印协世 编著

冶金工业出版社

(京) 新登字036号

内 容 提 要

本书主要介绍钨铼合金的生产工艺、性能和用途,比较详细地叙述了钨铼热电偶的特性和应用范围。本书供从事高温技术和测温技术方面生产、科研和设计人员使用。

钨铼合金和钨铼热电偶

印协世 编著

*

冶金工业出版社出版发行

(北京北海沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

河北香河县第二印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 8.625 字数 225 千字

1992年12月第一版 1992年12月第一次印刷

印数 00,001~1,400 册

ISBN 7-5024-1049-X

TF·248 定价7.60元

序 言

钨和铼都是高熔点金属，它们具有优良的高温性能，是高温技术中不可缺少的材料。但它们有各自的缺点，钨很脆，易氧化，在使用上受到许多限制；铼虽然塑性好，但高温再结晶变脆，同时价格昂贵，应用局限性更大。钨和铼制成的各种成分（铼含量要低于30%）合金，具有一系列的优良性能，如高熔点、高硬度、高强度、高塑性、高的再结晶温度、高电阻率、高的热电势值和热电势率、低蒸气压、低电子逸出功和低的塑-脆性转变温度等，因此钨铼合金是高温技术领域中最优良的结构材料和热电偶热电极材料，在电真空技术方面、电器接点方面和耐磨方面具有广泛的用途。

我国是盛产钨和钼的国家，铼的资源也相当丰富，为生产性能优良和价廉的钨铼合金创造了条件。目前，我国已形成完整的钨铼合金生产线，为用户提供各种性能和各种形状规格的产品。

钨铼合金是新发展起来的一种新型合金，有关钨铼合金的强化和塑化理论研究还不够，这方面的文献资料也比较少，同时，由于作者水平有限，本书难免有错误，诚望读者批评指正。

作者

1992年1月

目 录

1 概述	(1)
1.1 钨和铼及其合金的发展史	(1)
1.2 钨铼合金相图和“铼效应”机理	(4)
2 钨铼合金	(9)
2.1 钨铼合金的生产	(9)
2.1.1 钨化合物和钨粉生产	(9)
2.1.2 铼化合物和铼粉生产	(30)
2.1.3 钨铼合金坯件生产	(43)
2.1.4 钨铼合金的压力加工	(67)
2.2 钨铼合金的性能	(80)
2.2.1 金属钨、钼和铼的性能比较	(81)
2.2.2 钨铼合金的性能	(87)
2.2.3 钨铼合金的金相组织和断口特征	(127)
2.3 钨铼合金的应用	(131)
2.3.1 在电真空技术方面的应用	(132)
2.3.2 电接点材料	(140)
2.3.3 热电偶材料	(144)
2.3.4 其他方面的应用	(144)
3 钨铼热电偶	(146)
3.1 概述	(146)
3.2 钨铼热电偶的特性	(154)
3.2.1 钨铼热电偶的热电特性	(154)

3.2.2	退火制度对钨铼热电偶热电势值大小的影响	(159)
3.2.3	钨铼热电偶丝的均匀性	(163)
3.2.4	钨铼热电偶的稳定性	(165)
3.2.5	钨铼裸丝热电极的高温特性	(166)
3.2.6	氧化铍瓷珠绝缘钨铼热电极的高温热电特性	(173)
3.3	钨铼热电偶的分度	(176)
3.3.1	钨铼热电偶分度前的准备	(177)
3.3.2	钨铼热电偶的分度	(178)
3.3.3	分度钨铼热电偶的分度装置	(183)
3.3.4	分度钨铼热电偶的真空钨管炉	(187)
3.3.5	真空钨管炉分度钨铼热电偶的误差和误差估算	(191)
3.4	钨铼热电偶的应用	(204)
3.4.1	钨铼偶的选型	(205)
3.4.2	钨铼热电偶丝的连接和焊接	(205)
3.4.3	钨铼偶丝的绝缘与保护	(208)
3.4.4	钨铼热电偶参考端温度和补偿导线	(214)
3.4.5	钨铼热电偶用二次仪表	(218)
3.4.6	钨铼热电偶测量线路及误差	(219)
3.4.7	钨铼偶丝防氧化措施	(223)
3.4.8	钨铼热电偶应用实例	(228)
参考文献		(242)
附录1 钨铼3-钨铼25热电偶整百度点上的热电势率 和热电势允许范围		(245)
附录2 钨铼5-钨铼26热电偶整百度点上的热电势率和 热电势允许范围		(246)
附录3 钨铼3-钨铼25热电偶分度表		(247)
附录4 钨铼5-钨铼26热电偶分度表		(257)

1 概 述

1.1 钨和铼及其合金的发展史

1747年发现了钨矿，1781年用盐酸分解钨矿得到了钨酸，1847年取得了生产钨酸钠第一个专利权。用钨酸钠制取钨酸、仲钨酸铵和三氧化钨，随后制得高纯金属钨。1857年取得铁钨合金制造方法的专利权；1868年发明了高碳Mn-W合金工具钢，它的典型成分为：2%C、7%W、2.5%Mn；1893年研究成功用钨精矿生产钨铁的方法，1900年第一次世界博览会上展出了含钨高速钢，1905~1910年发明了钨的粉末冶金方法，棒材和丝材形状的致密金属钨在电子工业中得到了广泛的应用；1913年开始用掺杂钨丝生产灯泡，该种掺杂钨丝是在钨的氧化物中添加硅、铝、钾化合物，经还原、压型、烧结、旋锻和拉拔制成，它大大提高了灯泡的色温和使用寿命。

1915~1928年是碳化钨硬质合金研究和生产阶段。碳化钨合金的性能大大超过了各种工具钢，对现代机械工业起了重要的推动作用，并促进了钨冶金的发展。

1935年高密度钨合金研究成功。该合金基本上都是三元合金，大致可以分为W-Ni-Fe和W-Ni-Cu两大类，若再加入少量锰、钴和钼，可以得到更强化的高密度钨合金。

到20世纪50~60年代，由于空间技术和高温技术的迅速发展，对金属钨及其合金的需求量越来越多，特别是对大尺寸异形件的需求量日益增加。由于大型熔炼、粉末冶金（等静压机和间接加热高温烧结炉）和压力加工设备的相继出现，生产出了大尺寸异形钨及合金部件，如火箭喷管、大尺寸板材、大尺寸棒材和管材等。

门捷列夫于1869年预测到存在于周期表第Ⅷ族中的元素铼。

1922年德国化学家瓦尔特尔 (Вальтер) 和诺达卡 (Нодлак) 开始系统地从各种矿物中寻找铼, 到1925年发现了金属铼。几个月之后, 捷克斯洛伐克科学家И. 德鲁茨 (Друце) 和Ф. 洛林格 (Лоринг) 以及Я. 赫洛夫斯基 (Гейровский) 和В. 道列热克 (Долейжек) 先后宣布他们在软锰矿中发现了铼元素, 后来在辉钼矿中又发现了铼元素。到1929年, 诺达卡处理了660kg辉钼矿, 获得1克金属铼。

铼是典型的稀散元素, 它在地壳中的含量极少, 约为 $10^{-7}\%$ (质量)。大概有三种铼的矿物, 即以氧化物、硫化物和硫铼铜形态存在于矿物中。但从它们中的任何一种矿物中都未获得金属铼。后来发现伟晶花岗岩或气成矿床中含铼量比较高, 特别是硫化铜矿和辉钼矿中含铼量最多, 而且具有工业提炼的价值。

铼和钼以 MoS_2 和 ReS_2 类质同晶现象联结, 在各种辉钼矿中铼的含量约为 $10^{-2} \sim 10^{-5}\%$, 钼铜矿床中的辉钼矿含铼量最多, 含量为0.01%; 经过选矿得到的铜精矿, 铼含量约为0.002~0.003%。

由于铼资源十分缺乏, 在很长一段时间内没有引起人们的重视, 金属铼和合金在工业上一直未得到实际应用。第二次世界大战以后, 一些主要工业发达国家, 如美、苏、英、法、德等国对铼和钨铼合金进行了大量的研究工作, 如在研究铼对钨和钼的“铼效应”机制过程中, 发现铼可以提高钨和钼的塑性, 同时还提高它们的强度, 这就大大扩大了钨和钼的应用范围, 进一步推动了钨铼合金的发展。

铼的熔点仅次于钨, 它的高温性能优于纯钨。在高温下使用钨铼合金发生再结晶而不变脆, 同时由于铼的抗“水循环”作用性能好, 能大大提高各种钨铼合金加热丝的使用寿命。

钨和钼与铼制成不同成分的钨铼合金和钼铼合金, 它们的综合性能优于纯钨、钼和铼, 从而扩大了钨、钼和铼的应用范围。

钨铼合金可分为两大系列, 以纯钨为基的钨铼合金, 如W-5Re、W-10Re、W-20Re、W-25Re、W-26Re、W-5Re-

ThO₂、W-Re-HfC等；以掺杂钨为基的钨铼合金，如掺杂W-1Re、掺杂W-3Re、掺杂W-3Re-ThO₂等。两大系列钨铼合金的性能差别较大。纯钨为基铼含量低的钨铼合金丝退火后的延伸率为1~5%；而掺杂钨为基铼含量低的钨铼合金丝退火后的延伸率达23%左右，同时它的再结晶温度约提高750℃左右。

本世纪70年代初，掺杂W-1Re和掺杂W-3Re合金丝代替掺杂钨丝用于显象管热丝，不仅提高了显象管的稳定性，而且寿命提高1~2倍。

1931年，戈德克 (Goedecke) 首次将两种成分不同的钨铼合金丝匹配成热电偶，该种热电偶的热电势与温度成线性关系。本世纪50年代末到70年代初，美国、苏联和中国研究了钨铼热电偶的生产工艺、分度方法及应用。到目前为止，美国、原苏联和中国均有钨铼热电偶供应市场。美国Hoskins公司生产的钨铼热电偶有：W/W-26Re、W-3Re/W-25Re、W-5Re/W-26Re等。分度的最高温度为2315℃，并且以1℃给出了分度表。

原苏联从本世纪50年代初开始研究钨铼合金的物理化学和机械性能、各种类型钨铼热电偶的热电特性和稳定性。经过几年的试验与研究，于1968年制定了W-5Re/W-20Re和W-10Re/W-20Re两种热电偶分度表。

中国从1958年开始研究钨铼合金和钨铼热电偶，现已制定了钨铼热电偶国家标准。钨铼热电偶不仅在真空、还原和惰性气氛中广泛使用，而且在氧化气氛中可以代替铂铑热电偶测温。特别是钨铼快速偶测钢液温度技术已研究成功，在经济上取得了明显的效益。

中国的钨矿和钼矿资源丰富。铼主要从辉钼矿的焙烧烟尘中和炼铜烟尘中提取，因而铼资源也很丰富。到目前为止，中国已形成生产钨和钨铼合金完整工业体系，其产品已广泛应用于各工业部门。

1.2 钨铼合金相图和“铼效应”机理

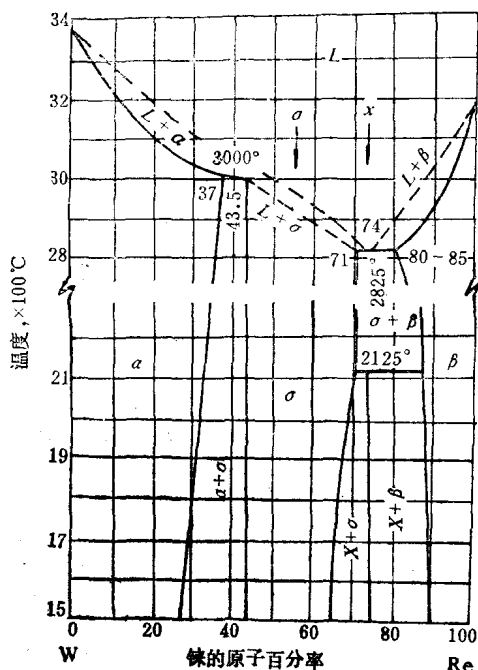


图1 钨铼合金相图

许多研究者研究了钨铼合金相图，其结果稍有差别（见表1），比较典型的钨铼合金相图示于图1。钨铼合金是一种固溶合金，铼在钨中生成 α -固溶体，在3000℃时的最大溶解度为37%Re（原子），在1600℃时的最小溶解度为28%Re（原子）。W-35Re铸造合金是单相的 α -固溶体，在2000℃淬火和1100℃回火后，便形成了两个相，在 α -固溶体的晶界上出现了 σ 相。当铼含量为43.5~71%（原子），在3000℃时，按 $L + \alpha \rightleftharpoons \sigma$ 包晶反应生成 σ 相。当铼含量达到73%（原子），在2125℃时，它就按 $\sigma + \beta \rightleftharpoons X$ 包晶反应生成X相。

钨在铼中生成 β -固溶体，其固溶范围很窄，在2825℃时，钨在铼中的最大溶解度为15~20%W（原子），在1600℃时，钨在铼中的最小溶解度为11%W（原子）。

W-Re系中的 σ 相为四边形结晶，它的晶格常数为： $a = 9.53 \sim 9.645 \text{ \AA}$ ， $c = 4.95 \sim 5.00 \text{ \AA}$ ， $c/a = 0.52$ ，硬度为19613MPa，W-Re系中的X相为 α -Mn型结晶，它的晶格常数为： $a = 9.57 \sim 9.588 \text{ \AA}$ ，硬度为14710MPa。

从钨铼相图得知：铼在钨中的固溶范围为28~37%Re（原子），

表1 钨铼合金相图数据比较

W-Re系相	内 容	参考文献[14]	参考文献[15]
α -相(钨基)	最大溶解度,%Re(原子)	37(2880℃)	37(3000℃)
	最小溶解度,%Re(原子)	32(1100℃)	28(1600℃)
σ -相	生成范围,%Re(原子)	45.0~66.0	43.5~71.0
	包晶反应温度,(℃)	2890	3000
X-相	生成范围,%Re(原子)	75	73
	包晶反应温度,(℃)	1050	2125
β -相(铼基)	最大溶解度,%W(原子)	15(2800℃)	20(2800℃)
	最小溶解度,%W(原子)	12(1100℃)	11(1600℃)
	共晶温度,(℃)	2815(75%)	2825(74%)

但在实际生产中,钨铼合金的铼含量一般不超过26% (质量)。当铼含量超过26% 时,钨铼合金将析出第二相(即 σ 相—— W_2Re_3),它是一种高强度和高硬度的组织结构,它给钨铼合金的压力加工和机械加工以及热处理带来困难,同时它对钨铼合金材料的性能有显著的不良影响,特别是对材料的均匀性有明显的影响。

W-28Re合金按常规工艺进行生产,采用不同的退火制度处理,析出的第二相数量是不同的,其结果列于表2中。退火后随炉冷却(缓冷)的W-28Re合金样品,析出的第二相数量最多,

表2 W-28合金退火后第二相析出情况

状 态	退火制度		冷却 方式	抗拉强度 σ_b (MPa)	延伸率 δ (%)	第二相析出数(%)		
	温度(°C)	时间 (min)				最 大	最 小	平 均
加工态	0	0		2707	1.00	11.22	8.29	9.80
退火态	1480	10	缓冷	1824	1.75	21.85	20.56	21.21
退火态	1350	5	快冷	2000	5.20	8.30	5.80	6.70
退火态	1400	5	快冷			7.00	5.20	5.60
退火态	1450	5	快冷			6.30	5.50	6.00
退火态	1500	5	快冷			6.20	5.10	5.50
退火态	1550	5	快冷			10.30	7.70	9.30
退火态	1600	5	快冷			11.40	6.90	8.50

该种材料的拉伸强度和延伸率降低，丝材严重发脆。当退火温度超过1550℃时，第二相析出数量增加，从而材料的脆性更增加。因此在生产实践中，1450~1500℃退火后进行快冷，丝材塑性最好，超过1500℃退火，丝材变脆。材料性能的改变与第二相析出数量有关。

钨铼合金与纯钨比较，不仅强度高，而且延性好，这就是“铼效应”作用的结果，解释如下：

①铼添加到钨（或钼）中，生成具有大的表面张力的络合氧化物。这种氧化物并不润湿晶界，而是聚集成圆球状，它提高了钨铼合金（或钼铼合金）的晶界强度，同时也提高了延

性。

②钨（或钼）中添加铌，主要降低氧在合金晶间的溶解度，这是由于价电子从铌转移到钨（或钼）的晶格上。

③钨（或钼）中添加铌，在变形过程中有利于孪晶形成，减少了堆垛层位错能量。

R.P.西姆普森（Simpson）对“铌效应”作了评述。对钨（或钼）而言，常常在晶界面的纯净区域中孕育出裂纹，这些裂纹是由于晶间解理而扩散形成的。因此他认为：用上述第一条理论（生成具有大的表面张力的络合氧化物）来解释“铌效应”是不重要的，用第二条理论（降低氧在合金晶间的溶解度）解释“铌效应”常常与实际情况相反；用第三条理论，即形成孪晶的说法被多数人所承认。铌降低位错移动的晶界阻抗（即佩尔斯-纳巴罗应力），从而导致位错迁移率增加，促使钨（或钼）固溶软化。

流变应力中含有两个分力：一是热分力（ σ_1 ），称之为有效应力；二是非热分力（ σ_2 ），称之为内应力。内应力（ σ_2 ）随溶质的添加而增大，高于 $0.2T_m$ （金属熔点）温度时，内应力（ σ_2 ）将起主导作用；低于 $0.2T_m$ 温度时，热分力（ σ_1 ）将随温度降低而迅速增大。当溶质原子产生的热分力（ σ_1 ）的减量超过内应力（ σ_2 ）的增量时，这些溶质原子将起固溶软化作用。

在钨铌合金系列中，铌浓度低时，合金软化现象明显。铌浓度高时，软化现象消失。这可能是由于溶质原子产生的内应力（ σ_2 ）的增量超过热应力（ σ_1 ）的减量。

铌添加到钨中制取的钨铌合金，由于“铌效应”的作用，钨铌合金具有一系列的优良性能，如高熔点、高硬度、高强度、高塑性、高的电阻率、高的热电势值、高的再结晶温度、低蒸气压、低的电子逸出功和低的塑-脆性转变温度等。它是宇航技术的高温结构材料、测量高温的热电偶材料、可靠性高、寿命长的电子材料、耐磨抗蚀的电接点材料等。

有关钨铼合金的生产工艺、性能及应用范围详述于第二章；
有关钨铼热电偶的分度、热电特性及应用特点详述于第三章；钨
铼热电偶的热电势-温度对应关系（即分度表）见附录。

2 钨 铼 合 金

2.1 钨铼合金的生产

钨铼合金的主要特性是高熔点、高强度、高硬度和高纯度(99.95%以上)，一般的冶金方法是生产不了的，要应用特殊冶金方法，且工艺冗长。钨铼合金生产工艺流程简述于图2。

钨铼合金生产工艺大致包括四大部分：①钨化合物和钨粉生产；②铼化合物和铼粉生产；③钨铼合金粉和坯件生产；④钨铼合金的压力加工等。

从钨铼合金生产工艺流程图(图2)可以看出：粉末冶金法占主导地位，而熔炼法占次要地位。两种方法生产的钨铼合金，其主要性能相似，但粉末冶金法成品率高而成本低，所以大多数采用粉末冶金方法生产钨铼合金。钨化合物和铼化合物生产以离子交换法和萃取法占主要地位，它所生产的化合物纯度高，同时收得率高，成本低，是当前普遍采用的生产工艺。

2.1.1 钨化合物和钨粉生产

具有工业价值的钨精矿主要是黑钨矿(FeWO_4 和 MnWO_4)和白钨矿(CaWO_4)。分解钨精矿的目的是分离钨与杂质，使钨转变成一种随后便于处理和提纯的化合物。

钨精矿的工业分解方法可分为碱法和酸法两大类：碱法包括苏打焙烧法、苏打溶液压煮法和苛性钠溶液分解法等；酸法主要是盐酸分解法。含有硫和砷的黑钨矿一般采用碱法处理。含有磷的白钨矿采用酸法处理。

制取化合物的过程主要是提纯过程。由钨精矿制取钨酸钠的主要目的是除去铁、锰和钙等杂质，由钨酸钠生产钨酸的主要目的是除去硅、磷、砷和钼等杂质；由钨酸生产仲钨酸铵的主要目的是为了进一步除去残留杂质。

由钨酸钠生产仲钨酸铵，大多采用离子交换法和萃取法，它

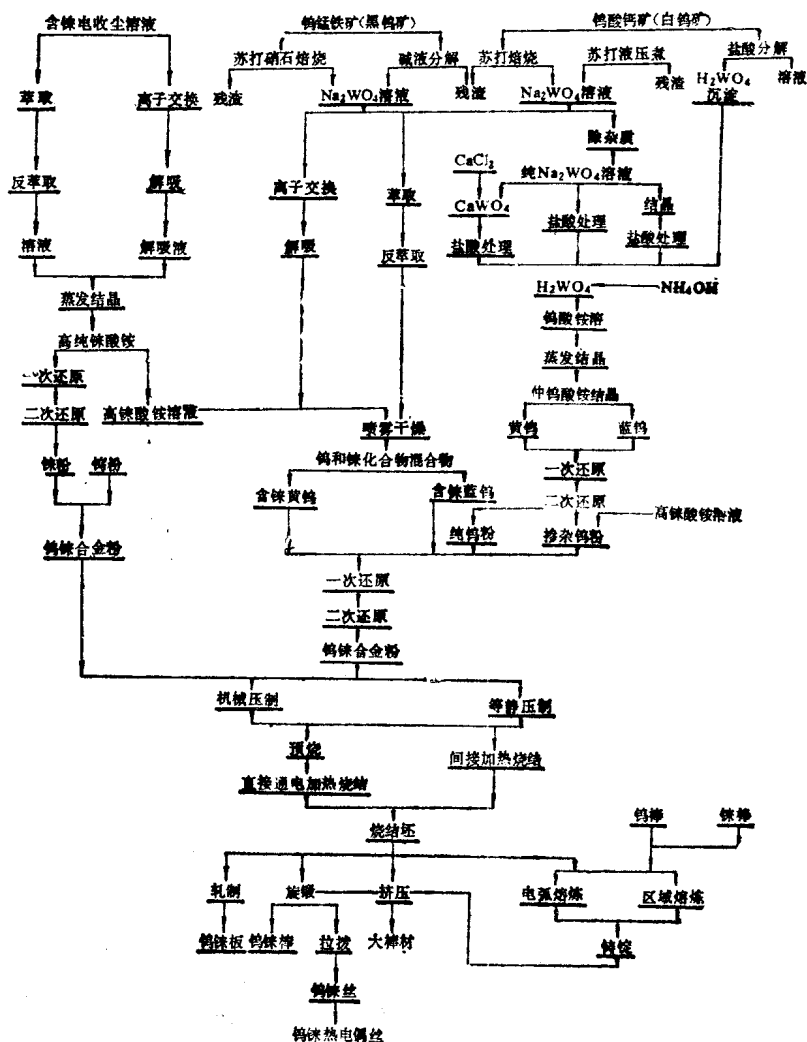


图2 钨钴合金生产流程图

们是目前较先进的工艺，不仅工艺流程简单，而且产品纯度高、回收率高和成本低。

由钨精矿生产仲钨酸铵的工艺流程示于图3。

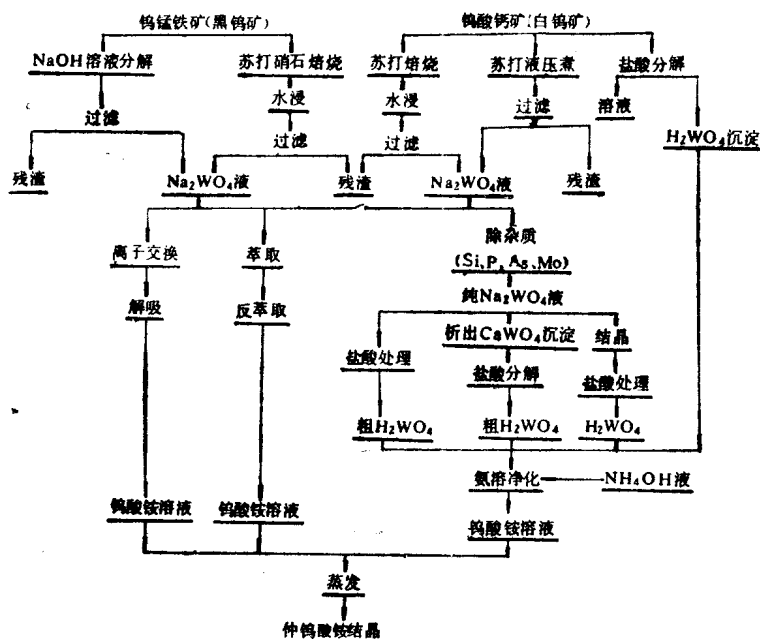


图3 仲钨酸铵生产工艺流程图

2.1.1.1 钨精矿的分解

分解钨锰铁矿的方法有：苏打硝石焙烧分解法，苛性钠溶液分解法。分解钨酸钙矿的方法有：苏打硝石和食盐焙烧分解法，苏打水溶液在压煮器中分解法和酸分解法等。

(1) 苏打焙烧法分解黑钨精矿

黑钨精矿与苏打混合，在回转窑中于800~900℃焙烧，并充分搅拌，促使铁和锰充分氧化，焙烧时产生如下化学反应：

