

冶金科技消息

国外高比重合金

(内部资料·注意保存)

25

上海钢铁研究所技术情报资料室

一九七七年五月

目 录

1. 高密度合金的发展	1
2. 热膨胀系数低的钨合金(第二报):关于W-Ni-Fe合金的机械性能	10
3. 高密度钨基复合材料的特性及应用	28
4. 延性钨基重金属合金的发展	43
5. 烧结的W-Ni-Fe合金的延性和结合相的组成	49
6. 穿透辐射屏蔽钨合金的生产	61
7. 重金属的制备和性能	75
8. 钨基重合金的研究	84.5
9. 致密合金的改进	96
10. 致密合金的改进	101
11. 高密度和可切削W-Fe-Ni合金	109
12. 重金属合金	112
13. 四元钨基合金	116
14. 钨基合金热处理的改进	118
15. 钨基合金的改进	120
16. 高密度合金的改进	122
17. 高密度金属合金的机加工件	123
18. 致密合金的改进	125
19. 高密度合金的改进	126

20	致密合金的改进	128
21	高温工具元件的改进	130
22	致密合金的改进	135
23	某些高密度复合材料的若干性能	138
24	致密合金的改进	139
25	致密合金的改进	141
26	W-Ni-Fe 成形模	143
27	高密度高延性高强度 W-Ni-Fe 合金及其制法	147
28	钨基高密度金属的标准说明书	151
29	Mallory 3950 (延性钨合金)	157
30	Sylvania WN-102 (重合金)	159
31	Sylvania WN-103 (重合金)	161
32	Anviloy-1150 (高密度合金)	163

高密度合金的发展

除某些特定烧结产品外，一般都希望烧结压块尽可能接近理论密度。在固相烧结中接近理论密度的速率常是不适当地慢。大家知道烧结时有液相能加速致密化的速率并便于达到近理论密度。在合金如烧结铝镍钴的制造中，液相可能只在烧结时期的一部分中存在，并帮助合金化及致密化。但本文涉及这样的合金系统，其中液相存在于压块烧结温度的整个时期中。这样生产的合金达到理论或近理论密度，并有非熔介相的大晶粒嵌在熔介相基体中的组织。熟知的以钨为基的高密度合金就是这样生产的烧结产品的例子。

W-Ni-Cu 特定类型高密度合金已经由 Price, Smithells 及 Williams 详细介绍过 (J. Inst. Metals 1938, Vol 62 pp. 239-254)。这个材料有广泛的应用如放射线屏蔽，重负荷电接点及质量平衡。在烧结这种类型的合金系中，过程的主要特征是：

(1) 混合粉末被压结。

(2) 压块在非氧化气氛中被加热至液相形成的温度。液相可由组元的一个或一个以上的熔化或由粉末组元间的反应而成。

(3) 要保证最大致密化较高熔点的组元即保持固体的组元应在某种程度上溶于液相中。如是这样则在烧结中，固体的软小粒子会溶介而重新沉积在较大粒子上。在冷却时会发生进一步沉淀，视所涉合金系统而定。

W-Ni-Cu 合金

W 与 Cu 被认为是不相互溶介的，虽然在氢气气氛中熔融 Cu “润湿” W，并产生强的结合。另一方面，熔融 Ni 在 1495°C 能溶介高达 4.5 重量%的 W，按照 Ellinger 及 Sykes (Trans. Amer. Soc. Metals 1940, Vol 28 pp 619-642)，溶介度随着温度的降低而减小。加 Cu 减小 W 在 Ni 中的溶介度。Price 及其合作者曾指出 W 在含 Ni 及 Cu 比例在 2:1 的合金中的溶介度在 1420°C 时约 1.7%。

加Cu至Ni-W合金逐步降低液相的熔点并也就降低最佳烧结温度。按照 Ellinger 及 Sgkes 的 Ni-W 平衡图, 在43%W处存在一个脆性 β 相; 因此加Cu以限制W在Ni中的溶介度在30%以下, 就可防止形成这个相。

这些经验曾发展了烧结W-Ni-Cu合金的经济性制造方法, 这种方法满足了高密度材料的工程要求。

在考虑正在研究中的进一步发展以前, 有必要略述W-Ni-Cu合金的制造及性能。

制造方法:

所需粒度尺寸的金属粉末被称量并在桨式混合机中混和。混和物用腊在苯中的溶液润湿苯在继续搅拌时蒸发掉。一个称量的混合物被放在钢模中并施加5吨/吋²的压力。已经能经得住搬运的压块在氢气气氛中给以双阶段热处理。第一阶段温度慢慢增至950°C直至腊蒸发掉。在这个处理中, 发生小的尺寸变化, 虽然压块的强度显著地增加, 如需要可方便地进行任何机加工。压块然后转移至另一炉子保持在1420°C到 $\frac{1}{2}$ 小时。

性能:

理论密度及在实践中能达到的程度决定于W的含量。工业合金含90%W, 7.5%Ni及2.5%Cu能毫无困难地达到理论密度的97%以上。硬度值从290至310D.P.N。

W-Ni-Cu合金的机械性能与从烧结温度的冷却速率有关。快冷的材料有抗张强度>40吨/吋², 延伸率1-2%。慢冷的试样有抗张强度低达25吨/吋², 延伸率<1%。

从断口取的显微试验研究表明它们断在W-基体界面上, 与冷却速率无关。初次W的粒子尺寸在慢冷及快冷试样中是相似的, 但慢冷试样的基体相有晶内偏析。低及高抗张强度试样的X射线检查表明前者的特性特征是基体由Ni-Cu-W相的大晶粒与从烧结温度冷却时形成的W的粗沉淀。在快冷试样中, 基体相有较小晶粒尺寸及高度分散的W相。所以冷却速率对机械性能的影响似乎与基体材料组织中的变更有关。

有有用机械性能但对从烧结温度冷却速率较不敏感的改良合金的研究指出W-Ni-Fe合金是有前途的。以下的本文介绍到目前为止进行的这个系统的研究工作。

W-Ni-Fe合金

W既溶于Fe也溶于Ni。Fe在1540℃时能溶介高达30重量%的W，溶介度随着温度的降低而减小。Ni-Fe平衡图指出68%Ni及32%Fe成份时，凝固点最低是1436℃。假定在W存在时保持这个特征则含上述比例的Ni和Fe的液体将凝固而无初次分离，这将有利的避免在基体相中出现“晶内偏析”组织。因为液相线—固相线曲线实际上在成份的几个%的范围内是水平的，所以所有研究的合金中Ni/Fe比保持恒定在2½:1。

合金的制备

所用粉末是高纯度的，每一类型及粒度尺寸范围示于表1。初步试样的制备相似于刚介绍过的W-Ni-Cu合金，不过热处理是1440℃最长1小时。

表1. 粒度尺寸分布

粉 末	%						
	0-1μ	1-2μ	2-3μ	3-4μ	4-5μ	5-6μ	>6μ
W, 氢还原	10.2	10.9	12.2	11.5	11.5	7.5	36.2
羰基Ni	20.2	35.0	27.0	17.8			
羰基Fe, 脱炭过	3.9	5.6	8.8	20.0	23.8	21.1	16.8

含75-97%W合金的烧结：

含75-97%W的烧结W-Ni-Fe合金的密度及硬度示于表II。

表II 烧结W-Ni-Fe合金的性能

成份 %			密度	硬度
W	Ni	Fe	克/厘米 ³	D.P.N.
75	17.5	7.5	14.65	285
80	14.0	6.0	15.28	298
85	10.5	4.5	16.20	321
90	7.0	3.0	17.00	328
95	3.5	1.5	18.00	337
97	2.1	0.9	18.30	340

合金密度的影响

烧结温度°C 密度 克/厘米³

1000 9.67

1200 11.72

1300 13.19

1400 16.33

1440 16.86

1460 16.86

1500 16.90

所有成份烧结至接近于理论值的密度。W含量增加，密度也增加，同时硬度也增加。相应的显微组织示于图1，它指出当W含量增加时，W粒间的接触点数也逐渐增加，这就有利于液相出现前及出现温度时的扩散及聚结。W含量接近研究范围下限的合金倾向于扭歪甚至压块比较小时也如此。

温度对烧结的影响：

对90%W，7%Ni-3%Fe的合金研究了1000-1500°C范围

内温度的影响。压块的密度在每一温度烧结 $\frac{1}{2}$ 小时的数值示于表 III。

在 1000°C 烧结时没有可测得的收缩，但在较高温度时，密度逐渐增加，虽然 1400°C 以下合金仍很疏松。在 1300 及 1400°C 间密度有显著增加，从 13.19 增至 16.86 克/厘米³，后一数字接近于理论值。约 1440°C 的温度出现液相。

烧结温度及时间对密度及机械性能的影响：

用较细的 W 粉球磨至 24 小时的进一步实验指出在相似烧结条件下能获得较高密度。所以决定按这个方法进行所有的进一步研究。所用的 W 粉的粒度尺寸如下：

粒子直径, μ	0-1	1-2	2-3	> 3
%	10	37.5	38.5	14

选择三种成份做详细的研究。这些合金含 90, 93 及 95%W，其余是 Ni 及 Fe，比例 $2\frac{1}{2}:1$ 。长方形棒被压成这样的尺寸使适用于 Hounsfield，张力机的试棒能容易地从烧结棒机加工而成。因为试样的标距长度只有 $0.447''$ ，所以延伸率由测定试验前后的总长度来计算。

长方形棒在 H_2 气氛中在 1420 及 1460°C 温度间烧结 15, 30 及 60 分。此外，因为 W-Ni-Cu 合金的机械性能受自烧结温度冷却速率的显著影响，所以一半烧结块是快冷，而另一半是在烧结后慢冷。

结果记录于表 IV-VI，而绘出这些性能的三种合金组织的典型显微照片示于图 2。结果指出：

- (1) 所得密度与时间及温度无关。
- (2) 一般抗张强度及延伸率随着烧结时间及温度而增加。
- (3) 慢冷试样的延伸率较大。
- (4) 延伸率随着 W 含量的增加而减小。

图 2 中所示的组织外观是相似的，但液相的体积随着 W 含量的增加而减小。

拉伸断口断面的显微检查证实像 W-Ni-Cu 合金那样断裂发生在初次 W 及基体相边界如图 3 所示。

表IV 烧结时间及温度对90W-7Ni-3Fe合金性能的影响，
理论密度17.15克/厘米³

烧 结		密 度 克/厘米 ³	抗张强度 吨/吋 ²	屈服强度 吨/吋 ²	延伸率 %
温度℃	时间，分				
快 冷					
1420	15	17.06	45.6	42.0	1.3
1420	30	17.01	47.6	42.0	1.8
1420	60	17.03	50.4	43.2	4.4
1430	15	17.04	44.0	40.3	1.1
1430	30	17.00	47.2	43.2	1.7
1430	60	17.03	56.8	43.2	7.1
1440	15	17.04	47.2	44.0	1.5
1440	30	17.05	48.0	42.4	3.2
1440	60	17.03	53.6	41.6	7.0
1450	15	17.04	46.4	40.4	1.6
1450	30	17.04	46.4	42.4	2.1
1450	60	17.05	44.8	40.4	1.7
1460	15	17.07	44.2	40.8	1.6
1460	30	17.09	49.2	43.2	2.2
1460	60	17.03	55.2	44.4	7.5
慢 冷					
1420	15	17.06	45.2	41.6	0.9
1420	30	17.01	52.0	41.6	4.0
1420	60	17.03	59.6	42.8	16.0
1430	15	17.02	52.0	38.8	4.7
1430	30	17.04	70.4	52.8	10.4
1430	60	17.05	60.8	43.6	22.2
1440	15	17.03	50.0	44.0	3.9
1440	30	17.03	55.2	40.0	7.9
1440	60	17.05	59.2	43.2	18.8
1460	15	17.08	56.0	45.2	7.8
1460	30	17.01	60.4	40.2	20.4
1460	60	17.05	60.4	35.8	20.9

表 V 烧结时间及温度对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金性能的影响
理论密度 17.75 克/厘米³

烧 结		密 度	抗张强度	屈服强度	延伸率	冷却速度
温度, °C	时间, 分	克/厘米 ³	吨/吋 ²	吨/吋 ²	%	
1440	15	17.58	43.60*	43.60*	1.3	快
1440	30	17.58	50.64	44.80	2.0	快
1440	60	17.60	51.52	36.80	3.5	快
1460	15	17.60	50.08	44.96	1.8	快
1460	30	17.53	47.60	43.76	2.4	快
1460	60	17.56	40.24	38.00	2.0	快
1440	15	17.17	28.72	27.20	0.7	慢
1440	30	17.57	48.00	40.48	2.4	慢
1440	60	17.63	50.40	40.88	2.1	慢
1460	15	17.60	50.00	46.40	3.4	慢
1460	30	17.65	55.20	44.00	9.0	慢
1460	60	17.58	57.60	43.36	17.5	慢

* 原文可能有错

表 VI 烧结时间对 95W-3.5Ni-1.5Fe 合金性能的影响，

理论密度 18.18 克/厘米³

烧 结		密 度	抗张强度	屈服强度	延伸率	冷却速度
温度℃	时间分	克/厘米 ³	吨/吋 ²	吨/吋 ²	%	
1440	15	17.99	46.24	42.80	1.9	快
1440	30	17.99	44.16	40.00	0.9	快
1440	60	18.00	49.68	44.80	2.3	快
1460	15	17.88	30.04*	30.04*	0.0	快
1460	60	17.96	45.60	42.64	3.6	快
1440	15	17.99	52.72	47.12	2.5	慢
1440	30	18.00	59.20	46.00	11.0	慢
1460	15	18.00	52.40	51.20	0.4	慢
1460	30	18.05	53.60	43.92	3.9	慢

图 1 (照片从略) W-Ni-Fe 合金中基体相体积随着 W 含量的增加而减小，放大 200 倍。

(a) 75W-17.5Ni-7.5Fe

(b) 80W-14Ni-6Fe

(c) 85W-10.5Ni-4.5Fe

(d) 90W-7Ni-3Fe

(e) 95W-3.5Ni-1.5Fe

图 2 (照片从略) 改变 W 含量对 1440℃ 烧结 15 分钟的 W-Ni-Fe 合金的组织的影响，放大 200 倍。

(a) 90W-7Ni-3Fe

(b) 93W-4.9Ni-2.1Fe

(c) 95W-3.5Ni-1.5Fe

图3 (照片从略) W-Ni-Fe 合金拉伸断口的断面, 密度 17.0克/厘米³, 延伸率 22.2%; 放大 50 倍。

加工:

初步研究了含 90%W 的合金的冷加工性能。为此在 6"×1½" 长方形模子中将混合粉末压成最终烧结厚度 1/8" 左右的板。板横轧成 18-24" 长 2-2½" 宽及 6" 长 4-6" 宽的薄板。

所有轧制都是冷轧并能在中间退火间将断面积缩小 60%。冷轧时, 硬度从 330 增至 520 D.P.N. 慢冷或快冷的板能毫无困难地轧制。

中间退火要在 1440-1460°C 进行以便能进一步浓减已经断面积缩减 60% 的薄板而无开裂。

对 W 含量 75-95% 的一系列合金也进行了轧制。所有含 90%W 及以下含量的合金能在中间退火间将断面积缩减 60%。但含 95%W 的合金断面积只能缩减 30% 而无大开裂。

结 论

高密度烧结 W-Ni-Cu 合金的机械性能受从烧结温度冷却速率的影响。慢冷试样的抗张强度及延伸率比快冷试样要降低很多。这类合金的延伸率是低的。X 射线及金相检查指出冷却速度对这些性能的影响是与基体相中的组织差别有关。似乎这是晶内偏析型组织的固有性能。

另一方面, 以 Fe 取代 Cu 的合金有较好延伸率, 其抗张强度对冷却速率较不敏感。采用 Ni/Fe 比 2½:1 是因为这个成份的液相线及固相线是合适的, 可避免有利于晶内大偏析及伴随弱点的条件。慢冷及快冷试样的 X 射线检查指出它们之间的差别很小, 两者都有高度弥散 W 及没有晶内偏析的基体相组织。

此外以 Fe 代 Cu 有 W 的较大溶介度, 这实质上加强基体并同时形成一种有所需延伸率性能合金。

本文给出初步研究的结果, 并希望现在正在进行的工作会导致所涉及的许多因素的更好了解并成为将来出版的内容。

译自: Symposium on Powder Metallurgy 1954, Special Report of the Iron & Steel Institute No. 58 p. 253-256

热膨胀系数低的钨合金。(第二报)

关于W-Ni-Fe 烧结合金的机械性能

竹内久祐 阿部胜夫

I. 绪 言

W具有超过其它材料的种种特性,但由于加工困难而不能广泛应用。很早就开始制造的W丝是目前的主要用途,比较这方面的技术进步,W板的压延技术还是相当迟缓。另一方面,研究具有延展性W基合金,发现了W-Re和W-Re-Ta等有希望的合金,但这些金属价格很高,距一般的实际应用较远。如果能廉价且容易地制作板材,那么就可用作与陶瓷等低膨胀系数的材料封接,还可应用于必须要有高温强度的零件。

作者们首先探讨例如镍的活化烧结的方法,结果发现了若干有兴趣的事实,这些在第一篇报告中已经发表。第一篇报告是关于制作具有非常近似于纯W特性的合金的薄板制品,Ni的添加量在0.1~2%范围内。这次知道了若在W中按适当比例添加Ni和Fe,则在W含量相当高的情况下,与Mo一样能轧制成薄板,还能进行冲压加工。所以对于合金元素在10%以内的本合金的烧结过程及测定的所得合金的机械和物理性能加以报导。

II. 试验方法

Price等人对W-Ni-Cu合金进行了系统的研究,弄清了有液相存在的情况下烧结机理。即为了获得高密度的合金,在烧结时固相成分必须有一定程度地溶解于液相成份中。因此,若以Fe或Co置换Cu,则将更加完全地高密度化。基于这种考虑,Green等人用Fe置换Cu,发现了高密度且有相当延性的W合金。作者们对W-Ni-Cu, W-Ni-Fe和W-Ni-Co进行了比较,结果W-Ni-Fe合金最有延展性。另一方面,着眼于Fe-Ni二元合金的特异性,若以其热膨胀系数小的组成的合金作为结合相,则在相当的添加元素量下可以保持W合金有低的热膨胀系数。综合考虑这一事实和上述的

延展性，在W含量为95%固定的情况下决定最合适的Ni/Fe成分比，其次改变Ni/Fe比的比例，在W为97~90%的范围内进行了下述试验。

成型原料的粉末的调制按前一篇报告中同样的要点进行。即在WO₃粉末中加入所需量的Fe和Ni的硝酸盐水溶液，混合，蒸发干固后，在600℃1小时，随后在850℃1小时氢气中进行二次还原。经过这样处理所得的W-Ni-Fe混合粉末的配合成份、分析值和平均粒径如表1所示。平均粒径是用空气透过法求出的值，均非常细，为0.2~0.3μ，可见上述粉末处理的效果是很大的。但另一方面，由于粉末细，流动性差，成型就困难。因此，作为成型剂，添加0.8%的聚乙烯乙醇。用金属模子两向压缩所得的粉末，用1.5吨/厘米²的压力成型。

表1 混合的W-Ni-Fe粉末的成份和颗粒尺寸

试样号	配合成份			化学分析值		平均颗粒尺寸 (μ)
	Ni%	Fe%	Ni/Fe 比	Ni%	Fe%	
No 1	0.5	4.5	1/9	0.41	4.46	0.31
No 2	1.5	3.5	3/7	1.34	3.41	0.24
No 3	2.5	2.5	5/5	2.44	2.37	0.22
No 4	3.5	1.5	7/3	3.40	1.42	0.24
No 5	4.0	1.0	8/2	-	-	0.23
No 6	4.5	0.5	9/1	4.46	0.54	0.27

用于探讨烧结性的试样为Φ20×2mm，测定导电率和热膨胀用的试样为5×5×100mm，抗张试样的形状如图1所示。但这些都是成型时的尺寸，在试验时由于组成不同，尺寸多少有些差异。

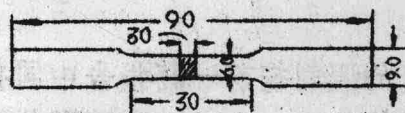


图1 抗张试样的尺寸(mm)

将粉末压块放入氢气炉中以后，缓慢地升温至规定的烧结温度。有液相存在下烧结，试样放在适当的耐火材料上，以防止形状的变形。试样烧结终了以后，立即移至冷却部分进行冷却。烧结时的重量减少很大，为2.5~4.0%，表明所使用的粉末中含有相当数量的氧化物。

同样进行了改变W含量的试验。

II. Ni/Fe 成份比对各性能的影响

1. 烧结性

对于95%W的合金，为了知道Ni/Fe 成份比对烧结性的影响，研究了不同烧结温度引起的密度、导电率、硬度和显微组织的变化。

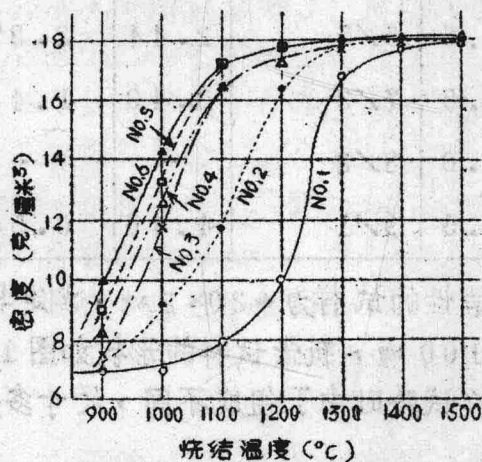


图2 烧结温度对W-Ni-Fe合金密度的影响

图 2 表示用水中置换法求出的密度和烧结温度的关系，即使合金元素的总添加量相同，由于 Ni/Fe 的配合比不同，致密化过程有很大差异。例如，Ni 多的试样 No 6 在 900-1100℃ 的低温下已显示显著致密化，但 Fe 多的试样 No 1 在 1200-1300℃ 才开始达到同样程度的密度，致密化缓慢。这种倾向对于导电率和硬度也同样。其次，将导电率 (I.A.C.S.%) 值对各烧结温度作图，如图 3 所示。这结果显示与上篇中叙述的 W-Ni 合金同样的倾向，在较低的烧结温度下有极大值。而且，显示极大值的烧结温度与此合金的致密化速度相对应，Ni 量越少，Fe 量越多，越移向高温一侧，而且，其极大的导电率和 1500℃ 烧结后的试样的导电率都是 Ni 量越多越高。这些导电率值与纯 W 相比颇低，在 W 的 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{2}$ 范围内。

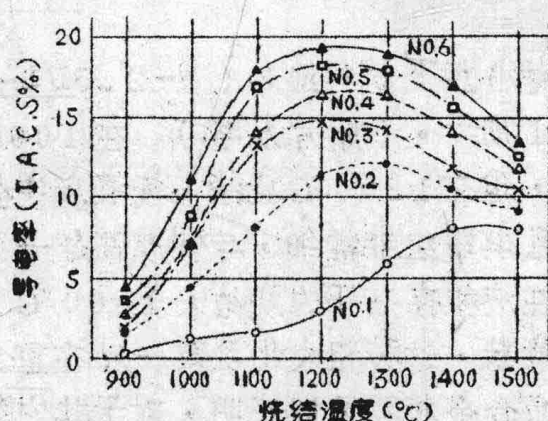


图 3 烧结温度对 W-Ni-Fe 合金导电率的影响

图 4 表示硬度与烧结温度的关系，随着烧结体密度的急剧增加，硬度提高；然后密度的上升缓慢，在晶粒长大得很显著时，硬度就下降。Ni 越少，Fe 越多，极大值越移向高温侧，试样 No 1 有非常高

的硬度，而在试样 No 4 附近硬度最低，这是与结合相的性质，进而与合金的延展性相关连的。关于这一点在后面叙述。

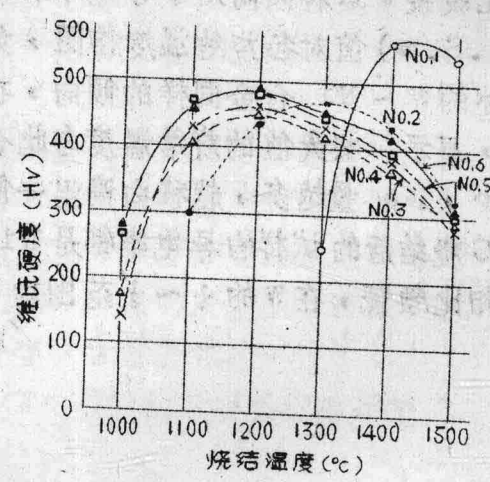


图 4 烧结温度对W-Ni-Fe合金硬度的影响

其次，不同烧结温度下试样 No 3 (W-2.5Ni-2.5Fe) 的显微组织的变化如照片 1 所示。(照片从略) 在 1000 °C 烧结的试样中还有很多气孔存在，但在 1200 °C 烧结，气孔就完全消失，得到完全致密的烧结体。并且其组织非常细，与硬度高是一致的。再提高温度，晶粒长大就显著，在液相存在下的烧结 (1500 °C) 中，晶粒粗大化急剧进行，且成为球状。这种粗大化现象一般在重合金中可观察到，可用 Price 提出的重合金机理予以说明。对于其它组成的合金，上述倾向虽多少随温度而有改变，但是是相同的。

(照片从略)

照片 1 95W-2.5Ni-2.5Fe 合金在各温度
烧结 1 小时后的显微组织