

钨合金

WUHEJIN JIQI ZHIBEI XINJISHU

及其制备新技术

范景莲 编著

冶金工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

钨合金及其制备新技术

范景莲 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2006

内 容 提 要

本书共分三篇。第一篇为钨合金的研究、发展现状,介绍了钨合金的特性与用途,传统制备工艺,破坏机理与形变强化等。第二篇为钨合金的注射成形技术,介绍了钨合金注射成形的黏结剂设计、脱除工艺,黏结剂与喂料的热性能,喂料的流变性、均匀性与成形性,注射缺陷与最佳工艺参数,注射坯尺寸精度与质量控制,PIM钨合金的液相烧结过程,致密化与变形,强化烧结原理与变形控制等。第三篇为超细/纳米钨合金复合粉末及细晶钨合金制备技术,介绍了机械合金化和溶胶-喷雾干燥法制备超细/纳米粉末,添加稀土元素的作用等。

本书可供钨合金的科研、生产人员以及高等院校、中等专业学校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钨合金及其制备新技术/范景莲编著. —北京:冶金工业出版社, 2006. 4

ISBN 7-5024-3892-0

I. 钨… II. 范… III. 钨合金—研究 IV. TG146. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 143152 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 郭庚辰 (手机: 13693126653) 美术编辑 李 心

责任校对 符燕蓉 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2006 年 4 月第 1 版, 2006 年 4 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 21.25 印张; 511 千字; 324 页; 1-3000 册

65.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

高密度合金具有密度高、强度和硬度高、导电性和导热性好、热膨胀系数小、抗腐蚀和抗氧化性好、机械加工性和焊接性好等一系列优异的物理力学性能和使用性能，因此钨合金在国防工业和民用工业中都得到了广泛的应用，特别是 W-Ni-Fe 合金在国防工业上用做强毁伤战斗部材料，是一类日臻成熟又极具发展潜力的军用新材料。

本书作者多年来一直从事钨合金的注射成形技术、超细/纳米钨基复合粉末和细晶钨合金制备技术的研究，查阅了大量的文献资料，长期的工作经验积累获得了丰富的研究素材。作者在这一领域的研究工作获得了国家自然科学基金、国家“863”高技术研究计划和国家“973”研究计划的重点支持和资助，取得了重要的研究成果。

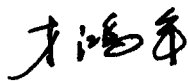
本书是关于钨合金制备新技术的著作。全书分为三篇：第一篇介绍了国内外多年来钨合金的研究应用和钨合金制备的基础理论、钨合金的形变强化、高应变率动态力学行为等；第二篇主要包括钨合金的粉末注射工艺、黏结剂的选择、注射坯质量的控制、脱脂技术与脱脂理论、液相烧结变形机理以及变形的控制；第三篇主要针对制备高强韧细晶钨合金这一目前最前沿的学术问题，从超细/纳米粉末制备、粉末烧结行为、固相烧结制备细晶钨合金、液相烧结特征和快速短时烧结制备细晶钨合金、稀土抑制钨晶粒长大和强化钨合金的作用等方面，介绍了一些最新的研究成果。

本书内容丰富、新颖、针对性强，是从事钨合金基础研究、工程技术与生产的科技工作者的一本重要参考书，也是粉末冶金领域本科生、研究生充分认识和了解钨合金的一本重要参考书。我相信本书的出版，将会进一步推动我国在这一领域的研究与开发工作。

中国工程院院士

北京理工大学教授、博士生导师

2005 年 10 月



前 言

钨合金是一种以钨为基（钨含量为 85% ~ 98%），加入少量 Ni、Fe、Cu、Co、Mo、Cr 等元素组成的合金，其密度高达 $16.5 \sim 19.0 \text{g/cm}^3$ ，又常常被称为重合金或高密度钨合金。它主要分为两大系列：W-Ni-Cu 和 W-Ni-Fe。钨合金的研究起源于 20 世纪 30 年代，由于它具有高密度、高强度、高硬度和好的延性、好的导电性与导热性等综合优异性能而在第二次世界大战的武器制造中发挥了重要作用，继而在国防工业、航空航天和民用工业，如电气行业等各行业得到广泛的应用，成为一种备受关注的军民两用合金材料。与 W-Ni-Cu 合金相比，W-Ni-Fe 合金有着更好的力学性能而在国防工业和国民经济各领域发挥着巨大的作用，是国防工业一种很重要的军工新材料。近年来，钨合金在现代电子信息业和国防工业高尖端领域中日益扩大的应用更是受到国内外广泛的关注。W-Ni-Fe 合金以其良好的综合力学性能在国防工业方面用做战斗部材料而备受关注，它被认为是取代贫铀弹最具有潜力的环保型军用新材料。现代技术的发展对钨合金提出了更高的要求，科学技术的发展使得新材料及材料的制备新技术显得日益重要。

钨合金的制备新技术（包括钨合金的近净成形技术和超细/纳米粉体材料与细晶钨合金制备技术），受到越来越广泛的关注，在 20 世纪末 21 世纪初掀起了新的研究热潮。金属粉末注射成形技术是近来迅速发展起来的一种新兴的粉末冶金近净成形技术，其独特的优点是：零部件形状可以非常复杂，零部件可以非常细小、尺寸精度高、组织性能均匀、原材料利用率高，烧结收缩各向同性，工艺自动化程度高，因此越来越受到企业和科研院所的重视，尤其对原材料较贵，只能采用粉末冶金方法制备的钨合金更是如此。采用粉末注射成形制备钨合金零部件可以弥补传统粉末冶金方法多方面的不足，可以为迅速发展的现代工业和国防工业提供各种形状的零部件以满足多方面的要求，钨合金的注射成形已成为制备高精度异形钨合金零部件的一种最佳成形技术。与此同时，随着科学技术日新月异的发展与更新，对钨合金材料的力学性能提出了更

为苛刻的要求,尤其是钨合金作为军工用的穿甲弹材料,必须具有更高的强度和韧性、更好的动态力学性能和好的穿甲自锐性,才能较好地取代一直被认为具有最佳穿透性能的贫铀弹材料。为提高钨合金的力学性能,国内外科研人员进行了许多研究:(1)添加合金元素如 Mo、Ta、Re 等以细化晶粒并提高合金的性能。研究表明,Mo、Ta、Re 可以较有效地细化钨晶粒(可以使其晶粒度降低 $10\mu\text{m}$ 左右),提高钨合金的强度,但延性下降。(2)采用形变强化可以较大幅度地提高合金的抗拉强度(大致提高 $400\sim 500\text{MPa}$),但由于形变强化改变了合金的组织结构,使钨晶粒成纤维状,导致延性下降且下降幅度比较大,而且由于原始烧结态钨晶粒组织粗大,变形抗力有限,易出现开裂,成品率低,合金性能的提高也有限。很明显,采用原始粒度细的超细/纳米粉末是制备高强韧细晶钨合金的必然趋势。因此,进入 21 世纪以来,随着 20 世纪末人们对纳米材料的认识和纳米材料制备技术的发展,细化钨合金的显微组织成为制备高强韧钨合金新材料的热点。超细/纳米钨合金复合粉末的制备方法及其烧结是又一个新的研究热点,已引起国内外许多研究者、科研院所、企业乃至政府的高度重视。

作者从 20 世纪 90 年代以来一直从事钨合金的材质及材料制备新技术——注射成形的研究,以及纳米/超细粉体材料与细晶钨合金制备技术的研究工作。1990~1993 年,主要从事钨合金材质及电热墩粗钨合金砧块破坏机理的研究,并完成硕士学位论文。1996~1999 年从事钨合金的粉末注射成形研究,完成博士学位论文“注射成形高密度合金的致密化过程的研究”(指导教师:黄伯云院士、长江学者曲选辉教授)。2000 年到现在,结合钨合金穿甲弹材料的近净形产品的开发与高强韧钨合金穿甲弹材料的研究,进一步完善钨合金的注射成形技术,并着重开展纳米/超细粉体材料与细晶钨合金制备新技术的研究,2001 年完成了博士后出站报告“高性能高密度合金材料制备技术的研究”。参加和承担了多项省部级和国家“863”有关钨合金制备新技术的研究,具有较丰富的相关知识积累,取得了大量的科研成果,开发了一系列具有自主知识产权的新技术。在钨合金的注射成形方面,提出了钨合金注射成形坯的低温热脱脂动力学机理,开发了多组元黏结剂体系与脱脂技术,实现了较大直径钨棒和大直径、大截面变化的薄壁大钨环散弹的注射成形技术,提出了二步烧结法和

粉末纳米晶化有效控制钨合金注射成形在液相烧结阶段的变形方法。在细晶钨合金的制备技术方面,在超细/纳米粉末制备方法如机械合金化和溶胶-喷雾干燥法方面做了大量深入的研究,提出用多种表面活性剂等过程控制剂和其他最优化工艺参数控制机械合金化的最优化工艺,开发了用溶胶-喷雾干燥-氢还原制备超细/纳米粉末技术,在细晶钨合金的烧结技术方面,提出了一系列烧结方法,如固相烧结、快速短时液相烧结和稀土强化等。

本书介绍了国内外多年来钨合金的研究和发展现状,系统地总结了作者从硕士、博士、博士后工作期间和近几年来指导研究生关于钨合金制备新技术等方面所取得的研究成果和进展。书中较全面地介绍了钨合金及其制备新工艺、新技术、新理论,尤其是在钨合金的注射成形和超细/纳米钨合金复合粉末及细晶钨合金的制备技术方面,介绍了10多年来作者的研究工作。其内容全面、新颖、超前、针对性强,既有较深的理论,又有较强的实践性。本书第一篇介绍了国内外几十年来的研究,从钨合金的性能、用途、传统制备工艺、材质、破坏机理、断裂机理、形变强化等方面进行了较为详细和全面的阐述,让读者对钨合金的发展有较详细的了解。第二篇针对解决钨合金异形零部件的成形,从粉末注射工艺、黏结剂选择、注射坯质量的控制、脱脂技术与脱脂理论、液相烧结的变形机理与变形的控制工艺与机理等方面,在理论和实践上进行了详细阐述,让读者对钨合金异形零部件的注射成形技术从理论上和实践上有更深入、更全面的认识 and 了解,这部分内容对直接生产也具有一定的指导作用。第三篇针对制备高强韧细晶钨合金这一目前最前沿最尖端的学术问题,从超细/纳米粉末制备的两种方法——机械合金化和溶胶-喷雾干燥-多步氢还原法,从粉末的性能和烧结行为、固相烧结制备细晶钨合金、液相烧结特征和快速短时烧结制备细晶钨合金、稀土抑制钨晶粒长大和强化钨合金的作用等方面进行了深入详细的探讨和阐述(其中机械合金化稀土抑制钨晶粒主要是汪登龙的硕士研究内容,溶胶-喷雾干燥部分主要是马运柱博士的研究内容),为广大读者展示了一些具有吸引力的研究成果。

本书凝聚了作者15年来研究工作的积累和心血,同时也凝聚了作者的导师黄伯云院士、长江学者曲选辉教授和课题组研究生多年的心血。在此,谨以此书向多年来指导我、对我整个人生道路给予了亲切关心和支持的黄伯云院

士、曲选辉教授表示由衷的谢意！同时也非常感谢课题组研究生勤勤恳恳的工作和付出！在此之际，让我久久不能忘怀的还有总装备部专家组组长、北京理工大学材料学院才鸿年院士，北京理工大学材料学院李树奎教授和兵器部第五二研究所一直从事钨合金穿甲弹弹芯材料研究的史洪刚研究员等多位同行，他们对我近几年来钨合金的研究给予了很大的支持，也是他们提醒和激发了我写作本书，促成了本书的问世！

作 者

2005 年 10 月

目 录

第1篇 钨合金的研究、发展现状

1 概 述

- 1.1 钨合金的发展简史 1
- 1.2 钨合金的分类 2
- 1.3 钨合金的性能 3
- 1.4 钨合金的用途 3

2 钨合金制备的理论基础

- 2.1 经典液相烧结理论 5
 - 2.1.1 液相烧结条件 5
 - 2.1.2 液相烧结机制 5
- 2.2 液相出现以前固相烧结阶段的致密化机理 13
 - 2.2.1 缺陷的增生、扩散以及缺陷的相互作用 14
 - 2.2.2 合金相的形成 16
- 2.3 液相烧结阶段的致密化 20

3 钨合金的传统制备工艺与材质的研究

- 3.1 材质成分设计与研究 22
 - 3.1.1 钨含量 22
 - 3.1.2 $w(\text{Ni})/w(\text{Fe})$ 比 23
 - 3.1.3 多元合金化 26
 - 3.1.4 新型三元钨合金体系 31
 - 3.1.5 杂质的影响 37
- 3.2 制备工艺 39
 - 3.2.1 工艺流程 39
 - 3.2.2 粉末混合与改性 40
 - 3.2.3 烧结工艺参数 41
- 3.3 烧结后热处理 47
 - 3.3.1 淬火和快速冷却热处理 48

- 3.3.2 真空或惰性气氛脱氢处理 48
- 3.3.3 循环热处理 49
- 3.3.4 冷变形后再结晶 49
- 3.3.5 预应变时效 50
- 3.3.6 新型 W-Ni-Mn 合金的烧结后热处理 50
- 3.3.7 热等静压 (HIP) 处理 51
- 3.3.8 表面处理 51

4 钨合金的破坏机理研究

- 4.1 钨合金的断裂机理 52
 - 4.1.1 钨合金的断裂模式 52
 - 4.1.2 钨合金的脆裂机理 53
 - 4.1.3 钨合金的组织、性能与工艺 56
- 4.2 电热钨粗砧块材料的破坏机理 58
 - 4.2.1 电热钨粗工艺与钨砧块材料 58
 - 4.2.2 电热钨粗后钨砧块的形貌、相变化 58
 - 4.2.3 砧块材料的破坏机理 61
- 4.3 在高速加载条件下的失效机理 62
 - 4.3.1 钨合金的动态力学性能 63
 - 4.3.2 各种因素对动态力学性能的影响 66
 - 4.3.3 动态加载下钨合金的失效机理 72

5 钨合金的形变强化

- 5.1 引言 75

5.2 形变强化工艺原理	75	5.3.3 热-机械加工技术	80
5.3 几种形变强化技术	76	5.4 形变强化和断裂机制	83
5.3.1 锻造	76	参考文献	85
5.3.2 静液挤压技术	78		

第2篇 钨合金的注射成形技术

6 粉末注射成形技术概述

6.1 粉末注射成形技术的概念与特点	97
6.2 粉末注射成形技术的应用与产业化发展	98
6.3 粉末注射成形技术在难熔钨合金与硬质合金中的发展和应用前景	101
6.4 影响钨合金注射成形的因素	103
6.4.1 粉末因素	104
6.4.2 黏结剂与喂料性能	106
6.4.3 注射成形	108
6.4.4 脱脂与烧结	109
6.5 钨合金注射成形技术发展存在的问题	110

7 主要实验工艺、检测与方法

7.1 实验用主要原材料	112
7.1.1 金属粉末	112
7.1.2 有机黏结剂	113
7.1.3 主要工艺设备	114
7.2 实验工艺与方法	114
7.3 几个重要的计算公式	116
7.4 分析与测试	117
7.4.1 黏度测定	117
7.4.2 热失重分析(TGA)及差热分析(DTA)	118
7.4.3 扫描电镜(SEM)观察	118
7.4.4 黏结剂脱脂率分析	118
7.4.5 碳分析	118

7.4.6 密度测定	118
7.4.7 力学性能测试	119

8 黏结剂的设计及黏结剂与喂料的热性能

8.1 引言	120
8.2 黏结剂的选择与设计	121
8.3 黏结剂主要添加组元的热性能	122
8.4 黏结剂及其喂料的热性能	126
8.4.1 黏结剂的热性能	126
8.4.2 喂料的热性能	132

9 喂料流变性、均匀性与成形性评价

9.1 基本流变学	135
9.2 黏结剂组成对喂料流变性的影响	137
9.2.1 黏结剂组成对喂料流动指数 n 的影响	137
9.2.2 不同黏结剂组成对喂料黏度的影响	139
9.2.3 不同黏结剂组成的喂料在不同温度下的黏度	140
9.3 PW ₁ 、BO、OP3010 黏结剂对喂料的流变性和成形性影响的综合评价	140
9.3.1 喂料的流变性	140
9.3.2 喂料的成形性	141
9.4 粉末预处理和添加表面活性剂对喂料流变性的影响	142

9.4.1 喂料中的颗粒与黏结剂 的相互作用	142	形貌特征	173
9.4.2 粉末球磨预处理和添加 低分子耦合剂对喂料流 变性的影响	143	12.5 小结	175
10 注射缺陷与最佳注射工艺参数		13 PIM 钨合金的致密化、性能 与显微组织	
10.1 引言	150	13.1 PIM 脱脂坯的致密化特点	177
10.2 注射工艺的确定	150	13.1.1 烧结收缩模型	177
10.2.1 注射温度的影响	150	13.1.2 PIM 注射坯与 P/M 压坯 的烧结致密化特点	179
10.2.2 注射压力的影响	151	13.2 性能和显微组织	179
10.2.3 保压压力的影响	152	13.2.1 不同热脱脂工艺对 95W-3.5Ni-1.5Fe 合金 性能的影响	179
10.3 注射过程中出现的缺陷 及解决办法	153	13.2.2 热脱脂 PIM 与 P/M 钨合金的性能和显微 组织比较	180
11 注射坯尺寸精度与质量控制		13.2.3 溶剂脱脂和热脱脂工艺 PIM 钨合金的力学 性能与显微组织	182
11.1 引言	155	13.3 弹芯材料实物样品	186
11.2 模型的建立	155	13.4 小结	186
11.3 模型的实际应用	158	14 PIM 钨合金在液相烧结 过程中的变形	
11.4 小结	160	14.1 引言	188
12 黏结剂脱除工艺与理论		14.2 变形模型	188
12.1 引言	161	14.2.1 重力因素导致变形	188
12.2 脱脂方式	161	14.2.2 W 晶粒压紧协调数	190
12.2.1 热脱脂	161	14.3 模型应用	190
12.2.2 溶剂脱脂	162	14.4 变形对显微组织和性能 的影响	192
12.2.3 催化脱脂	162	14.5 小结	193
12.2.4 虹吸脱脂	162	15 (固+液) 两步烧结控制 变形工艺与原理	
12.3 热脱脂缺陷控制与 脱脂动力学	162	15.1 引言	194
12.3.1 不同热脱脂工艺参数 对脱脂缺陷的影响	163	15.2 两步烧结模型的建立	194
12.3.2 石蜡在喂料中的低温 热脱脂行为	165	15.2.1 坚固的固相 W 骨架 的形成	194
12.3.3 热脱脂机理	168		
12.4 溶剂脱脂	169		
12.4.1 溶剂脱脂特性与溶剂 脱脂机理	170		
12.4.2 溶剂脱脂样品的			

15.2.2 相生成对 W 骨架的影响·····	195	16.2.2 实现 W-Ni-Fe 高密度合金 协同强化烧结的准则·····	200
15.3 实验·····	196	16.2.3 合金元素的选择·····	201
15.4 二步烧结工艺对变形的影响·····	196	16.2.4 协同活化烧结动力学·····	203
15.5 二步烧结工艺对组织与 性能的影响·····	197	16.2.5 协同活化烧结对 变形的影响·····	207
15.6 小结·····	198	16.3 机械活化固相强化烧结·····	207
16 强化烧结原理与变形控制		16.4 小结·····	209
16.1 引言·····	199	参考文献 ·····	210
16.2 协同活化烧结的原理与工艺·····	199		
16.2.1 合金元素的选择·····	200		

第3篇 超细/纳米钨合金复合粉末与细晶钨合金制备新技术

17 概述		(Mechanochemical Synthesis)·····	226
17.1 引言·····	221	17.2.10 溶胶-喷雾干燥-二步 氢还原法·····	226
17.2 超细/纳米钨合金粉末的 制备技术·····	222	17.3 超细/纳米粉末存在的 突出问题·····	226
17.2.1 机械合金化·····	222	17.4 超细/纳米粉末的烧结 技术研究·····	227
17.2.2 喷雾干燥法(Spray Drying 或 Spray Conversion Process) ·····	223	17.4.1 超细/纳米粉末的 烧结行为·····	227
17.2.3 溶胶-凝胶法(Sol-Gel)·····	224	17.4.2 晶粒抑制烧结技术·····	228
17.2.4 冷凝干燥法(Freeze Drying)·····	225	17.5 应用发展前景与本篇研究 的指导思想、研究内容·····	231
17.2.5 化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)·····	225	18 机械合金化(MA)制备纳米 钨合金复合粉末	
17.2.6 反应喷射工艺制粉法 (Reaction Spray Process, RSP) ·····	225	18.1 引言·····	232
17.2.7 真空等离子体喷射沉积 (Vacuum Spray Consolidation process)·····	226	18.2 MA 工艺流程·····	232
17.2.8 机械-热化学工艺合成 (Mechano-thermochemical Process)·····	226	18.3 无过程控制剂下球磨 W-Ni-Fe 粉末的特性·····	233
17.2.9 机械-化学合成法		18.3.1 X 射线衍射(XRD)特征·····	233
		18.3.2 粉末的形貌特征和颗粒 成分变化·····	235
		18.3.3 粉末的表面特性·····	238

18.4 过程控制剂 (PCA) 对 MA	原料杂质对前驱体母液
过程和粉末性能的影响	配制的影响
18.4.1 单一组元 PCA 的影响	19.4 喷雾干燥
18.4.2 多组元 PCA 的影响	19.4.1 喷雾干燥原理
18.5 MA 工艺参数的最优化	19.4.2 喷雾干燥粉末前驱体
18.5.1 转速对粉末性能的	特征
影响	19.4.3 表面活性剂在干燥过程
18.5.2 球装填系数对粉末	中的作用机理
性能的影响	19.5 复合氧化物前驱体的
18.5.3 球料比对粉末性能的	还原动力学
影响	19.5.1 钨氧化物的还原理论
18.5.4 液体介质比对粉末性能的	基础
影响	19.5.2 复合氧化物前驱体的
18.5.5 气氛对粉末氧含量的	还原动力学
影响	19.6 稀土元素对氧化物复合
18.5.6 机械合金化时间对粉末	粉末还原特性的影响
性能的影响	19.7 小结
18.6 小结	
19 溶胶-喷雾干燥法制备	20 固相烧结制备细晶钨合金
超细/纳米粉末	
19.1 引言	20.1 引言
19.2 纳米复合溶胶体体系的稳定性	20.2 粉末体的烧结致密化行为
理论基础	20.2.1 烧结温度对致密化的
19.2.1 纳米颗粒的润湿	影响
19.2.2 静电位阻稳定机理	20.2.2 保温时间对致密化的
19.2.3 空间位阻稳定机理	影响
19.2.4 静电-空间位阻协调稳定	20.3 热稳定性
机制	20.4 相和显微组织变化
19.2.5 表面活性剂在颗粒表面的	20.4.1 相变化
作用形式	20.4.2 显微组织和黏结相中 W
19.3 控制纳米溶胶体体系的	的成分变化
各因素	20.4.3 金相组织特征
19.3.1 表面活性剂对含 (W, Ni,	20.5 TEM 形貌特征
Fe) 盐溶胶体系 Zeta 电位	20.6 致密化机理分析
的影响	20.6.1 纳米化对扩散活性的
19.3.2 Zeta 电位及表面活性剂对	影响
颗粒分散性的影响	20.6.2 W 晶粒长大
19.3.3 pH、溶液浓度、黏度及	20.6.3 致密化机理
	20.7 性能与拉伸断口形貌
	20.8 小结

21 液相烧结特征与瞬时 强化液相烧结	
21.1 引言	298
21.2 液相烧结过程中的致密化 行为	298
21.3 液相烧结性能与组织特征	299
21.3.1 MA 粉末的液相烧结特征	299
21.3.2 溶胶-喷雾干燥粉末的 液相烧结特征	300
21.4 瞬时液相烧结性能与特征	301
21.5 小结	302
22 添加稀土元素的作用	
22.1 引言	304
22.2 微量稀土元素的添加形式 与添加方法	304
22.3 稀土元素含量与种类对致密 化的影响	304
22.3.1 MA 粉末中稀土氧化物对 致密化的影响	304
22.3.2 溶胶-喷雾干燥粉末中 的稀土元素对致密化 的影响	306
22.4 稀土元素对性能与显微 组织的影响	306
22.4.1 稀土氧化物对 MA 钨合金 力学性能和显微组织 的影响	306
22.4.2 溶胶-喷雾干燥粉末中的 稀土元素对性能与显微 组织的影响	315
22.5 小结	317
参考文献	318

第1篇 钨合金的研究、发展现状

1 概 述

1.1 钨合金的发展简史

钨基高密度合金是一类以钨为基（含钨量为 85% ~ 99%），并添加有少量 Ni、Cu、Fe、Co、Mo、Cr 等元素组成的合金，其密度高达 $16.5 \sim 19.0 \text{ g/cm}^3$ ，被世人通称为高比重合金、重合金或高密度钨合金^[1]。合金元素的多元化和应用领域的扩展导致钨基高密度合金涵盖的合金种类越来越多，现在被越来越多地简称为“钨合金”。由于钨合金是一种典型的用液相烧结法制备的由硬质相 W 相和软相 γ 相组成的两相合金，也被国外许多学者称为双相复合材料（Composite Material）^[2,3]。20 世纪 30 年代，H. S. Prince 和 C. J. Smithells 等人用液相烧结方法首先成功研制出用做屏蔽材料的 W-Ni-Cu 合金，此时，标志着钨合金的诞生。在 20 世纪 40 年代，E. C. Green 和 D. J. Jones 等人又用液相烧结法研制出 W-Ni-Fe 合金^[4]，标志着钨合金发展的开始。在第二次世界大战期间，W-Ni-Fe 合金发挥了很重要的作用，推动了该合金体系和制备技术的快速发展。钨合金从诞生到发展至今，经历了许多不同的阶段。

从应用领域方面，钨合金的发展主要分为以下几个方面：最开始，20 世纪 30 年代 H. S. Prince 和 C. J. Smithells 成功地制备出 W-Ni-Cu 合金并用于防辐射屏蔽材料；自第二次世界大战以后，由于宇宙飞行、空间飞行及其他军事领域的发展推动钨合金的研究首次进入研究高潮^[5]。我国于 60 年代初随着军事工业的发展而开始对钨合金的研究，为了满足某些重点工程和尖端科学技术发展的需要，中南矿冶学院与北京有色金属研究院等多家单位联合研制成功 W-Ni-Cu 合金，满足了国产飞机的陀螺导航和第一颗人造卫星的需要。同时，该合金在人造卫星和其他军工、航空航天产品上也得到应用。以后开发了多种 W-Ni-Cu 合金产品，在仪表、机械等部门得到广泛应用。至 60 年代末，钨合金已在近 20 项重大军事工程中得到应用。70 年代中期，研制成功大型配重材料并在模拟导弹发射中得到应用，70 年代末期研制成功核潜艇中应用的陀螺转子、配重件，在通讯卫星的姿态仪以及斯贝发动机中用做平衡、配重的材料；在民用领域中，由于钨合金在密度等方面的特异性能，从 70 年代就掀起钨合金在民用工业应用的研究高潮，北京有色金属研究院等六家科研院首先研制成功 95W-Ni-Fe 和 WNF-185 合金，先后应用于 Co60 治疗机和 BJ-10 电子直线加速治疗机。这些治疗设备的研制成功，结束了我国长期依赖进口的被动局面。此后又研究了这类合金应用于探测煤层厚度的“小口径放射性测井仪”和“低能 γ 源荧光分析仪”。20 世纪 80 年代至 90 年代，又研制 W-Ni-Fe 系合金用于电气工业中的电热钨

粗的砧块材料,在压铸工业中用做压铸模具材料,以及 W-Cu、W-Ni-Fe 等钨合金用做电触点材料和电极材料等,都获得广泛应用。从 90 年代末至 21 世纪初,随着电子、通讯、信息科学技术的发展和人们对生活质量要求的提高,钨合金在民用工业中应用的研究再次进入高潮,如 W-Ni-Fe 合金用做 BP 机、手机的振动材料, W-Ni-Fe 合金用做捕鱼的渔具和高尔夫的球头材料等^[6];在兵器工业中,由于钨合金尤其是 W-Ni-Fe 合金的杰出性能(如密度高、强度延性好、对环境无污染等),近 30 年来成功地用做穿甲弹弹芯材料、烟雾弹、脱壳弹等各种轻武器和大炮等武器材料。如美国 20mmMK149 法兰克斯弹芯和 25mmM791 布什玛斯特 APDS 弹芯即由 W-Ni-Fe 合金取代 DU-2Mo 合金制备而成,而且穿甲威力更大^[7]。1976 年美国陆军 FSTC 会议标志着钨合金穿甲弹弹芯材料基本研究成功。到 20 世纪 80 年代,世界一些主要国家分别在十几种坦克和几十种火炮上装备了钨合金穿甲弹,火炮口径从 60mm 到 125mm,弹芯重量最大可达 4kg。随着钨合金穿甲弹弹芯材料性能的改进,美国主张用钨合金作为穿甲弹弹芯材料。在国内,70 年代至 80 年代,北京有色金属总院研究了 GW-1、GW-2S、GW-3S 三种高密度钨合金作为穿甲弹弹芯材料获得应用^[8]。80 年代末至 90 年代,国内兵器工业部第五二研究所等单位通过对钨合金进行形变强化成功地研究了杆式箭弹钨合金穿甲弹弹芯材料,大大提高了穿甲威力^[9]。由于钨合金的应用领域扩大,钨合金的年需求量和消费量呈指数增加,美国是世界上最大的钨合金消费国和生产国,80 年代末 90 年代初,美国年产量当时已超过 1000t,而我国当时最高年产量仅超过 300t^[1]。2003 年,我国钨合金的年产量超过了 1200t^[10]。

从钨合金材料的制备技术方面,其研究发展大致可以分为四个阶段和四次研究高潮。20 世纪 30 年代至 40 年代为钨合金的研究起始阶段;自第二次世界大战至 20 世纪 80 年代中后期,由于钨合金在航空航天、国防军工中的应用掀起第一次钨合金的研究高潮。在此阶段,主要特点是采用粉末混合、压制成形和液相烧结而成,通过添加或改变合金元素来研究钨合金材质对合金性能的影响^[11~16];20 世纪 80 年代末至 90 年代,由于钨合金用做穿甲弹弹芯材料具有很多优点而引起重视,从而掀起钨合金用做武器关键材料的第二次研究高潮。国内外许多研究者采用锻造、挤压等形变强化技术和时效、循环热处理等方法提高合金性能^[17~20];进入到 20 世纪 90 年代中期,粉末注射成形技术的出现,使得制备三维形状非常复杂的钨合金精细零部件成为可能,为钨合金在民用工业和军工行业中的应用提供了更广阔的领域。因此,异形钨合金零部件的注射成形技术的研究再度引起各国学者的广泛重视,成为第三次研究高潮^[21~25];20 世纪 90 年代末期至 21 世纪初,纳米材料的出现使人们从原子、分子水平认识和制备材料。纳米颗粒具有高的表面活性和晶粒尺寸效应,使得烧结活性和烧结后的块体材料在力学性能和晶粒尺寸上发生很大变化。人们利用这一点以期制备具有更高性能的细晶高强韧钨合金以更好地满足军工等方面的需要。因此,纳米钨基复合粉末的制备技术的研究^[26~30]和用纳米粉体材料制备高性能的细晶钨合金块体材料的制备技术的研究^[31~35]成为 21 世纪钨合金材料研究的高潮,亦即钨合金研究的第四次高潮。

1.2 钨合金的分类

钨合金材料主要包括两大系列:W-Ni-Cu 合金和 W-Ni-Fe 合金。这两种合金的应用范围较广而引起人们的高度重视。W-Ni-Fe 合金由于具有比 W-Ni-Cu 合金更好的抗拉强度和

延性而获得更为广泛的应用。其次包括 W-Cu、W-Ni-Mo、W-Ni-Co 等其他以钨为主的钨合金材料体系, 这些成分体系的钨合金材料的应用范围正以很快的速度发展, 如日本 W-Cu 合金的生产和消费以每年 10% 的速度增长。

1.3 钨合金的性能

钨合金具有一系列优异的物理力学性能, 主要体现在以下九个方面。

(1) 密度高——高密度钨合金的密度一般为 $16.5 \sim 19.0 \text{ g/cm}^3$, 即相当于钢密度的两倍以上。

(2) 抗拉强度高——烧结态 W-Ni-Fe 高密度合金的抗拉强度为 $800 \sim 1000 \text{ MPa}^{[2]}$, 热处理和形变加工处理后其强度可提高到 $1300 \sim 1500 \text{ MPa}^{[3]}$ 。

(3) 延性好——W-Ni-Fe 高密度合金具有很好的延性, 其烧结态的伸长率可以达到 $10\% \sim 15\%^{[2]}$, 经真空或气氛脱氢处理后, 伸长率可提高到 $20\% \sim 30\%$ 。

(4) 良好的吸收射线的能力——高密度合金的吸收射线的能力比铅高 $30\% \sim 40\%$, 其稳定性也比铅好。

(5) 良好的电性能——W-Ni-Cu、W-Ni-Fe 高密度合金具有较好的导电性、耐电蚀性、耐高压等电性能。

(6) 良好的导热性及较低的线胀系数——其导热系数为模具钢的 5 倍, 而线胀系数只有铁或钢的 $1/2 \sim 1/3$ 。

(7) 良好的耐腐蚀性与抗氧化性。

(8) 良好的可焊接性——高密度合金可以用铜、银焊接料进行钎焊, 可进行电镀。

(9) 良好的机加工特性——由于 W-Ni-Fe 高密度合金具有很好的延性, 可以进行车、铣、刨、车螺纹和攻丝等机加工, 还可以进行轧制、旋锻和锻造加工等大形变强化处理。

鉴于高密度合金具有如上所述的一系列优异的物理力学性能, 因而广泛地被应用于航空航天、军事工业、电器仪表工业、压力铸造工业等行业。

1.4 钨合金的用途

(1) 在航空航天等尖端科学技术中主要用于以下几个方面:

1) 陀螺仪的转子材料。陀螺仪是飞机、人造卫星、各种导弹和宇宙飞船核潜艇的导航和控制系统的的核心: 陀螺仪的稳定性随着回转体重量的增加而提高, 采用高密度合金作为陀螺仪转子, 可使其稳定性和控制精度大大提高。

2) 飞机上的惯性旋转元件。

3) 各种仪表及发动机上的平衡配重元件。如“斯贝”发动机上用的配重元件以及在高速运转下控制分油门可调节油量的配重元件等。

此外, 还大量地用于副翼、转向舵两侧的静态及动态平衡配重和直升飞机旋转叶片的平衡配重等。

(2) 在军事工业中, 主要用于以下几个方面:

1) 具有很高密度、强度、塑性和硬度的 W-Ni-Fe 高密度合金在军事工业中是一种很关键的材料, 被用做枪弹中集束箭弹的小箭, 聚能弹中的“火药性罩”, 散弹, 子母弹, 屏幕弹, 穿甲弹, 具有很大的杀伤威力。