



高比重钨合金的 微观结构和性能的关系

黄继华 赖和怡 周国安

张滨茹 汪清泉

(北京科技大学,北京 100083) (兵器科学研究院,北京 100072)

摘要 介绍和评述了国内外近十年来所进行的有关影响高比重钨合金力学性能的几个微观结构因素的研究成果和动态。

关键词 高比重钨合金

前言

高比重钨合金是由钨颗粒相和少量的Ni-Fe或Ni-Cu等粘结相组成的两相复合材料。由于该合金具有密度高,强度大和塑性好等优点,因而被用作动能穿甲弹的弹芯材料。70年代以来高比重钨合金在穿甲弹上的应用大大提高了穿甲弹的穿甲能力。但是随着现代坦克防御能力不断加强,对反坦克动能穿甲弹弹芯材料性能也提出了越来越高的要求。当钨合金作为动能穿甲弹的弹芯材料时,其穿甲能力主要受控于合金的密度和钨合金弹芯的长径比,而弹芯的长径比又取决于钨合金的强度和韧性。因而在不降低该合金密度的前提下进一步提高和改善钨合金的强度和韧性已成为当前重要的研究课题。

钨合金的两相复合的组织结构特点决定了其力学性能对于微观结构的敏感性。近年来国外研究者就钨合金中的相界面结合强度、杂质元素的偏析和金属间化合物的沉淀等微观结构因素及其对钨合金性能的影响等作了大量的研究工作,并取得了不少成果。本文根据最新文献资料,综合评述了近十年(1980~1990)来国内外在影响钨合金综合性能的几个主要微观结构因素方面的研究成果和动态。

1 相界面结合强度和钨颗粒连接度对钨合金性能的影响

从理论分析,钨合金的断裂有四种可能的途径:钨颗粒的解理(W);基体相撕裂(M);基体相与钨颗粒的界面剥离(W-M)和钨一钨界面的开裂(W-W)。事实已证明上述四种断裂途径都存在。German等人^[1,2]的研究表明,合金的延伸率和断裂模式与断口上各种断裂途径所占比例有明显的对应关系。随着钨一基体相和钨一钨界面断裂的增加,合金的延伸率降低,断裂模式也从延性断裂转向脆性断裂,如表1。王成福等^[3]研究了90W-7Ni-3Fe合金的断裂行为后,也发现钨颗粒解理数目的增加有利于合金塑性的提高。对断裂力学参量——断裂韧性与高比重钨合金断裂行为关系进行研究的结果表明,合金的断裂韧性和断口形貌也有明显的对应关系。粘结相呈延性撕裂和钨颗粒呈穿晶解理,均标志着合金具有较高的断裂韧性^[4,5]。上述所有的研究结果均表明,在微观结构上钨合金的延性主要受控于钨一基体相界面和钨一钨界面强度。高的钨一基体相界面和钨一钨界面强度,即低的钨一基体相界面和钨一钨界面断裂比例,对应着好的合金延性(韧性)。

表 1 钨合金断裂模式和各种断裂途径所占的比例^[2]
Table 1 Fracture modes and percent of crack paths through the tungsten-matrix interfaces(W-M) and tungsten grain boundaries(W-W)

合金, %	93W-4.9Ni-2.1Fe	95W-3.5Ni-1.5Fe	95W-3.5Ni-1.5Fe	
烧结温度, °C	1465	1475	1475	
烧结时间, h	1.5	3	5.5	
失效模式	延性	脆性	很脆	
延伸率, %	15	3	0	
各种断裂途径比例 %	W M W-M W-W	68 8 2 22	60 3 6 31	50 2 16 32

实际中由于钨—钨界面结合强度很低，以至往往形成假结合，一旦不同钨颗粒间直接接触而形成钨—钨界面，则该界面在变形中常常成为裂纹源，因而钨—钨界面的多少直接影响钨合金性能。German在大量研究的基础上提出了“钨晶粒连接度”的概念，以度量钨—钨界面的多少，其定义为^[2]：

$$C_w = \frac{S_{w-w}}{S_w}$$

式中 C_w 为钨晶粒连接度； S_w 为单位体积中的钨颗粒表面积； S_{w-w} 为同一单位体积中的钨

—钨接触面积。研究表明，当粘结相确定时，钨合金的力学性能主要取决于钨晶粒连接度 (C_w)^[2, 6~8]，见图1、2。在一定的假设条件下，German还从理论上推导了钨合金的最大延伸率 (ϵ_f) 和钨晶粒连接度 (C_w) 间的数学关系^[2]：

$$\epsilon_f^m = K(1 - C_w)$$

式中 K 、 m 为常数。研究表明，钨晶粒连接度主要取决于合金中的钨含量和钨晶粒与基体相间的二面角，随钨含量和二面角的增加钨晶粒连接度增加，如图3、4所示。

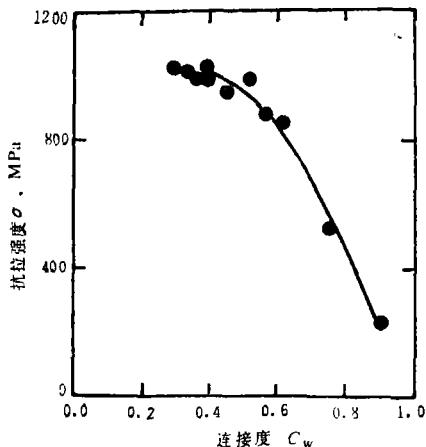


图 1 钨合金的抗拉强度和钨晶粒连接度的关系曲线^[2]

Fig. 1 The tensile strength versus the tungsten contiguity for tungsten alloys

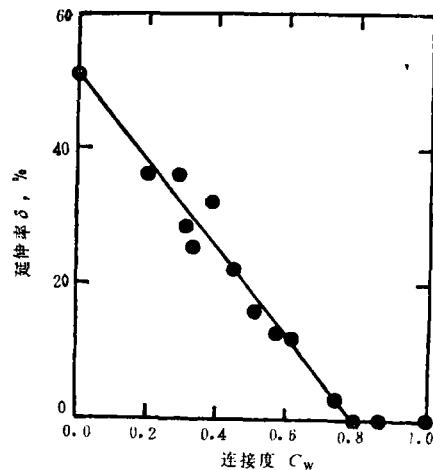


图 2 钨合金的延伸率和钨晶粒连接度的关系曲线^[2]

Fig. 2 The elongation versus the tungsten contiguity for tungsten alloys

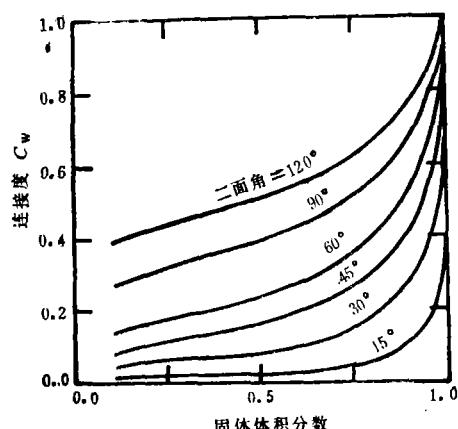


图3 钨晶粒连接度与固相体积分数和两面角的关系曲线（按球形颗粒计算）^[6]

Fig.3 The tungsten contiguity variation with volume fraction solid and dihedral angle (calculated based on spherical particles)

无论从提高钨一基体相界面结合强度考虑还是从降低钨晶粒连接度考虑，都应该改善基体相对钨晶粒的润湿，因而减小基体相和钨晶粒间的二面角应当成为高比重钨合金强韧化研究中的主要方向。

2 杂质元素的偏析

高比重钨合金中的杂质元素包括氢、氧、碳、硫、磷等，由于这些元素的原子半径较小，在合金中有很强的扩散能力，因而比较容易在晶界、相界等能量较高的位置发生偏聚，甚至形成脆性相，削弱合金中的界面结合强度，降低合金的性能。这些元素中尤以氢和磷两个杂质元素对合金的性能危害最大。一般认为，当试样在氢气氛或含氢气氛中烧结时，将有一部分氢残留在烧结体中，这些氢主要分布在基体相和基体相—钨颗粒界面上，因为氢在钨中的溶解度远低于它在镍和铁中的溶解度。研究表明氢对于高比重钨合金性能的危害取决于合金中的氢含量。见表2。对于95W-3.5Ni-1.5Fe合金，烧结后1200℃下真空处理1h可使合金中的氢含量降低70%，强度相应提高约30%^[10]。Yoon等人^[10]研究了合金烧结后在真空和氢气氛条件下热处理对钨合金性能的影响，发现真空处理后合金的性能提高，而在氢气氛中处理后合金的延伸率降低。他们认为这是由于氢脆所引起的。为了确定热处理时间，他们还用数学模式表达了合金中的氢含量与处理时间等因素间的关系。文献^[11]研究了烧结后热处理对90W-7Ni-3Cu合金性能的影响，发现合金烧结再经热处理后，合金中的氢含量降低，延伸率增加。真空处理后的试样再放入氢气氛下处理，合金中的氢含量和延伸率又都回到烧结状态水平，见表3。从而证明合金中的氢含量确实是影响合金性能的重要因素，而真空处理提高合金性能的实质，则是降低合金中的氢含量。目前对合金中氢含量达到多少才会引起氢脆尚无一致的看法。

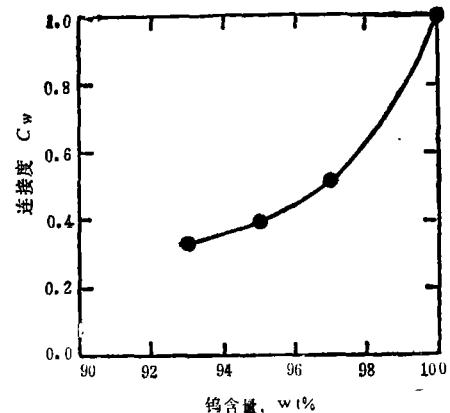


图4 钨晶粒连接度与钨含量关系曲线^[6]

Fig.4 The tungsten contiguity versus the tungsten content of tungsten alloys

件下热处理对钨合金性能的影响，发现真空处理后合金的性能提高，而在氢气氛中处理后合金的延伸率降低。他们认为这是由于氢脆所引起的。为了确定热处理时间，他们还用数学模式表达了合金中的氢含量与处理时间等因素间的关系。文献^[11]研究了烧结后热处理对90W-7Ni-3Cu合金性能的影响，发现合金烧结再经热处理后，合金中的氢含量降低，延伸率增加。真空处理后的试样再放入氢气氛下处理，合金中的氢含量和延伸率又都回到烧结状态水平，见表3。从而证明合金中的氢含量确实是影响合金性能的重要因素，而真空处理提高合金性能的实质，则是降低合金中的氢含量。目前对合金中氢含量达到多少才会引起氢脆尚无一致的看法。

磷是高比重钨合金中危害较大的又一个杂质元素。钨合金中的磷很容易偏析到基体相—钨颗粒相界面，使合金脆化。研究表明，当试样从烧结温度缓慢冷却时，合金中发生严重的磷偏析现象。Edmonds等人应用俄歇技术分析了W-Ni-Fe和W-Ni-Cu系合金试样断裂表面和杂质污垢，发现凡试样断口表面脆化均有严重的磷和硫偏析，并认为这种偏析可以通过高温固溶处理和水淬冷却工艺来减小或消除^[12]。他们在另一篇文献中

表 2 钨合金中的氢含量与力学性能的关系^[9]

Table 2 The relation of mechanical properties to hydrogen content of tungsten alloy

合金状态	氢含量 ppm	抗拉强度 σ_b MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ MPa	延伸率 δ %	收缩率 ψ %	冲击韧性 a_k $J \cdot cm^{-2}$
烧结态	2.85	650	640	2.8	2.4	3.75
真空处理	0.80	940	640	11.4	13.1	5.42
Ar气处理	1.70	864	—	6.7	4.34	5.00

表 3 热处理方式对钨合金氢含量和延伸率的影响^[10]

Table 3 Influence of heat treatment process on hydrogen content and elongation of tungsten alloy

热处理方法	氢气中烧结	氢气中烧结后 真空热处理(1100℃, 5h)	氢气中烧结, 真空热处理后 再氢中热处理(1100℃, 1h)
	氢含量, ppm	3.6	6.6
延伸率 δ , %	3.65	12.55	2.24

指出, 磷在烧结态合金中均匀地分布在相界面上, 而且当断裂沿界面发生后, 磷主要附着在基体相一侧^[18]。关于磷的分布, Chaint发表了另一种看法, 他认为磷在相界面上优先占据钨的一侧^[14]。GZies 对 96W-4(FeNi) 合金中的磷偏析问题作了研究, 认为当磷含量超过其在 W (55ppm) 和 Fe Ni (1100 ppm) 中的极限溶解度时将发生磷的偏析和磷化物沉淀, 这种磷化物通常为 NiP₂, 主要沉淀在基体相一钨颗粒界面上, 并且认为磷脆就是 NiP₂ 在界面上的沉淀造成的^[15]。持“极限溶解度”观点的还有 Danninger 等, 他们认为只有当合金中的含磷量超出某一临界(极限)值时, 才会出现磷的偏析并产生磷脆。根据已有的数据估计, 磷在 90W 和 96W 合金中的极限溶解度约分别为 300ppm 和 160 ppm, 并以此解释了他的试验结果, 见表4。对 90W 合金, 当磷含量约为 300ppm 时, 合金并不显示出明显的脆性, 而对 96W 合金, 当磷含量为 200ppm 时, 合金就已显示出一定的脆性。当磷含量为 350ppm 时, 合金显示出明显的脆性。根据实际生产钨合金粉末中磷含量远低于上述极限值这一事实, 该文作

者进而认为, 在通常情况下磷不是引起合金脆性的主要因素^[16]。

杂质元素对合金性能的影响不仅与其含量有关, 更重要的还和杂质元素在合金中的分布状态有关。当含量一定时, 杂质元素在合金中的分布状态主要取决于合金的烧结工艺, 因而在不同工艺条件下得出截然不同的结论是可能的。事实上, 工艺条件对杂质元素分布状态的影响恰恰提供通过控制工艺条件来避免或减少杂质元素有害作用的可能性。综合考虑, 在一定范围内通过优化工艺来控制杂质的有害作用比起过严地限制粉末中的杂质含量要来得更为经济而现实。

3 金属间化合物

脆性金属间化合物的沉淀, 尤其是在相界面上的沉淀是严重影响高比重钨合金性能的又一个重要的结构因素。多数情况下化合物相都降低合金的强度和塑性。为避免脆性化合物相的析出, 改善和提高合金的性能, 近十年来众多的研究者围绕高比重合金中金属间化合物相的类型、析出条件、机理及其对合金性能的影响等做了大量的研究工作。概括起来高比重钨合金中的金属间化合物相

表 4 不同磷含量钨粉生产的钨合金的性能(烧结时间30min)^[16]
Table 4 Properties of tungsten alloys made from W powders containing different amount of phosphorus(sintering for 30 min)

合 金 %	粉末类型 磷添加量, ppm	密 度 ρ g/cm ³	抗拉强度 σ_b MPa	延 伸 率 δ %	P含量 ppm
90W-6.7Ni-3.3Fe 烧结温度: 1475°C	I/0	17.071	944±27	20.8±3.3	55
	I/50	17.073	954±24	23.0±3.9	91
	I/100	17.085	947±14	24.4±3.0	136
	I/500	17.073	942±14	22.7±2.5	309
	II/0	17.099	962±14	20.2±3.5	73
	II/50	17.091	953±16	21.3±4.2	93
96W-2.7Ni-1.3Fe 烧结温度: 1550°C	II/100	17.093	953±16	22.0±3.8	80
	II/500	17.095	955±12	26.5±1.6	136
	I/0	18.332	930±19	16.5±3.8	38
	I/50	18.321	932±11	16.2±1.7	89
	I/100	18.325	923±13	14.6±2.3	134
	I/500	18.301	829±10	10.6±0.8	360
	II/0	18.351	949±8	17.4±2.4	25
	II/50	18.343	956±16	17.3±1.2	44
	II/100	18.347	946±12	17.0±1.9	64
	II/500	18.337	926±10	14.2±2.1	143

• P添加量为50ppm, 余类推。

主要有两种类型, 一类是合金组元(钨、镍、铁)之间的化合物相, 一类是合金组元和杂质元素(主要是碳)之间的化合物相。

D.V.Edmonds 等^[17]对高比重钨合金的界面脆性进行专门研究, 表明, W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu 合金在缓冷后均有脆化倾向。W-Ni-Fe 合金的脆化原因是界面上沉淀了 W(Ni, Fe) 相, 而对 W-Ni-Cu 合金, 其脆化的主要原因是磷、硫等的界面偏析。哈尔滨工业大学硕士陈社伟在其 95W-5(Ni, Fe, Co) 合金的热等静挤压变形研究过程中, 也发现该合金在高于 300°C 的热变形过程中粘结相中有一种 (Ni, Fe, Co)W 金属间化合物相析出, 其成分约为(wt%): W70.82, Ni 15.395, Fe 11.135, Co 2.680, 晶格类型为复杂立方, 晶格常数为 5.6974 Å。当变形温度较低(300~500°C)时, 该化合物在粘结相中呈弥散分布, 使合金强化。当变形温度较高(>600°C)时, 该化合物长大成条状或片状, 使合金塑性降低。

高比重钨合金在缓冷条件下沉淀出合金组元和碳之间的化合物相, 似乎比前一类型更为普遍, 而且危害也更大。研究表明, 当平均碳浓度 > 0.05% (wt) 时, 90W-Ni-Fe 合金在缓冷条件下将在钨颗粒周围形成 (Ni, Fe)₆W₆C 型的金属间化合物, 其晶格常数为 10.935 Å^[18, 19]。Muddle 等人在高含碳量的工业 W-4.5Ni-4.5Fe 合金中也发现上述 (Ni, Fe)₆W₆C 金属间化合物的相界沉淀。并且在经等温时效(900~950°C, 10h) 处理低碳富集的试验用 W-5.2Ni-4.8Fe 合金中, 通过 1350°C 固溶处理 1h 和水淬, 再现了上述金属间化合物^[20, 21]。Postill 在另一篇文献中则发现 90W-5Ni-5Fe 合金经固溶处理(1350°C, 1h) 和随后的时效(750~850°C) 处理后, 在钨—基体相界面有 M₁₂C (M=Ni, Fe, W) 面心立方金属间化合物沉淀, 其晶格常数 a₀=10.96±0.04 Å。他指出, 为了获得最大的延伸率和冲击韧性, 应避免出现这种沉淀相^[22]。

钨合金中金属间化合物的沉淀主要和合金中杂质元素的含量和烧结工艺有关。一般认为烧结后快冷有利于控制金属间化合物的沉淀，但快冷有可能导致氢脆。为解决这一矛盾，可以采用高温固溶和淬火处理。

4 结束语

高比重钨合金是由硬的钨颗粒相和软的粘结相组成的两相复合材料。这种结构特点使得钨合金的力学性能对微观结构因素极为

敏感。要使钨合金强韧化，首先必须使钨合金具有一个良好的组织结构，改善钨—基体相界间的结合强度，降低钨颗粒连接度，避免相界面的杂质元素偏析和脆性金属间化合物的沉淀，控制钨晶粒长大。从已有的研究成果看，采用单一的强韧化方法往往很难同时满足上述要求，要进一步提高钨合金性能必须开发新的综合强韧化途径。

5 参考文献

- 1 R.M.German,J.E.Hanafee,S.L.Digiallardo. Metall. Trans. A,1984,15A;123
- 2 K.S.Churn,R.M.German. Metallurgical Transactions A,1984,15A;31
- 3 王成福,陶杰.机械工程材料,1986,(3);42.
- 4 黄建忠,童子奇.中南矿冶学院学报,1982,(2);81
- 5 黄建忠,李晋尧.粉末冶金技术,1983,1(3);15
- 6 R.M.German,L.I.Bourguignon et al. Journal of Metals, August 1985;36
- 7 R.M.German,L.L.Bourguignon. Powder Metall. in Defense Technol.1986,6;117
- 8 Barry H.Rabin,Animesh Bose,et al Int. J. Powder Metall.1989,25(1);22
- 9 朱桂森,刘铭成等.金属学报,1981,17(1);39
- 10 H.K.Yoon et al.Journal of materials Science,1983, 18(5);374
- 11 张玉华,吕海波.粉末冶金技术,1988, 6(2);69
- 12 B.C.Muddle,D.V.Edmonds. Metal Science,1983,17;209
- 13 C.Lea et al. Metall. Trans.,1983,14A;667
- 14 D.Chaist,Proceedings of 11th Int. Plansee Seminar,1985,1;113
- 15 G.Zies,K.Wetzig, P. Wilhartitz et al. Fresenius Z Anal. Chem.1987,326;218
- 16 H.Danninger,F.Knoll,B.Lux. Int.J.Refract. & Hard Metals, June,1985,92
- 17 D.V.Edmonds et al. Metallurgical Transactions,1979 10(3);289
- 18 雷秉强,朱桂森.粉末冶金,1985,(2);1
- 19 雷秉强,朱桂森.金属学报,1987,23(3) PA182
- 20 B.C.Muddle. Metall. Trans.1984,.15A;1089
- 21 B.C.Muddle,D.V.Edmonds,Acta metall.,33(12),2119
- 22 J.B.Postill,D.V.Edmonds,Metall. Trans.,1986,17A;1921

RELATION BETWEEN MICROSTRUCTURES AND PROPERTIES OF HEAVY ALLOYS

Huang Jihua,Lai Heyi,Zhou Guoan

(University of Science and Technology Beijing,Beijing 100083,China)

Zhang Binru,Wang Qingquan

(National Research Institute of Arms Science,Beijing 100072,China)

Abstract In this paper, the recent achievements and developments in studying the influence of some microstructure factors on the mechanical properties of tungsten alloys in our country and abroad during the past 10 years have been summarised and reviewed.

Key words heavy alloys