



钼对钨基合金砧块性能的影响

范景莲 赵慕岳 徐国富

(中南工业大学,长沙 410083)

摘要 研究了烧结温度及合金成分对合金的室温、高温力学性能以及合金成分对合金导电性能的影响。结果表明,对于含 W90% (wt)、Ni : Fe 为 2 : 1 的合金,在 1450℃烧结保温 1.5h,合金性能最好,Mo 的加入有利于合金的强度、硬度及高温性能的提高,较好地改善了钨基合金砧块的综合性能。Mo 有助于 W 晶粒的细化,它固溶到 W 相和粘结相中从而达到强化两相的目的。当两相的延性相差不大时,断口大多出现沿 W—粘结相的界面断裂,W 穿晶断裂数目有所减少。

主题词 钨合金 砧块 性能 钼合金元素

1 前言

高比重合金是一种以 W 为基,添加少量 Cu、Ni、Co、Fe 等元素经液相烧结而成的合金。它具有强度硬度高、导电导热性能好的特点,被广泛地用于航空、军事和电气工业诸方面,如:陀螺转子、动能穿透器、钨合金穿甲弹、防射线屏蔽材料;电触头材料、电热镦粗模具、电铆机的铆头等。

高比重合金一般分为 W—Ni—Cu 和 W—Ni—Fe 两个系列。由于后者具有比前者强度硬度高等优点,因此是一种理想的电镦模具材料^[1~4]。人们对 W—Ni—Fe 合金成分进行了许多研究,R. M. German^[4]认为:W 含量为 90% 的 W—Ni—Fe 合金,其强度和延性最好。在对 Ni,Fe 比方面,有研究表明,比值在 2~4 时,其强度和塑性最好^[5];也有人认为,Ni : Fe 在 1~3 之间,其综合性能最好,当超过此范围时,易生成脆性金属间化合物^[6]。但 Ni : Fe 较高时,合金的延性提高而强度硬度降低^[7]。

Mo 是一种体心立方金属,能与 W 互溶,在 Ni、Fe 中也有较大的固溶度,将 Mo 加到 W—Ni—Fe 合金中可能起到细化晶粒的效果^[6,8~10]。此外,Mo 还具有导电导热性好的特点,因此 Mo 的加入有可能使合金的强度硬度、导电性能都有所改善,这对于要求导电导热性能好、高温强度硬度和抗氧化性能好的电热镦粗用砧块材料是重要的^[11]。

2 实验方法

2.1 成分选择

实验采用含 W90%、Ni : Fe 为 2 : 1 的合金并在该合金中,分别加入 2%、4%、6% 的 Mo,以研究 Mo 对 W—Ni—Fe 合金砧块性能的影响。

2.2 原材料

本实验用的 W 粉为株洲硬质合金厂生产,纯度高达 99.5% 以上,氧含量低于 0.2%,平均费氏粒度为 3.12μm。Ni 粉和 Fe 粉分别为电解粉末和还原粉末,纯度分别为 99.8% 和 98%,过 320 目筛后使用。Mo 粉纯度大于 99.5%,平均费氏粒度为 4μm。

2.3 工艺流程及参数

以酒精为介质将四种合金成分的合金粉末分别按比例湿混 18~24h, 球料比为 2:1, 然后添加 1% 的硬脂酸于水浴中干燥。干燥后的粉末在 25T 液压机上以 200MPa 的单位压力压制成形。试样于 700~800℃ 预烧 2h 后在钼丝炉中通氢烧结, 烧结温度分别为 1420℃、1450℃、1480℃、1510℃, 保温 1.5h, 然后将样品在冷却水端冷却。

2.4 性能测试

测试前将样品在 200 目砂纸上磨平, 以去掉毛刺。对于测高温硬度的样品, 与制金相试样一样表面抛光成镜面。

- (1) 合金密度测试, $d = A/(A-B)$, A、B 分别为样品在空气中和水中的重量(g);
- (2) 测定极限抗拉强度;
- (3) 测定合金的洛氏硬度 HRC;
- (4) 测定电阻率, 做成 $60 \times 4 \times 4$ (mm) 的试样, 采用四引线法测电阻;
- (5) 金相组织观察、照相;
- (6) X-650 扫描电镜分析拉伸断口面貌。

3 实验结果分析

3.1 烧结温度对合金物理力学性能的影响

图 1、图 2 分别示出烧结温度对合金的密度、抗拉强度的影响。

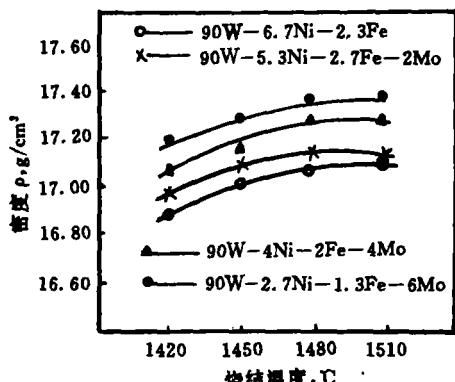


图 1 烧结温度对合金密度的影响

Fig. 1 Influence of sintering temperature on the density of alloy

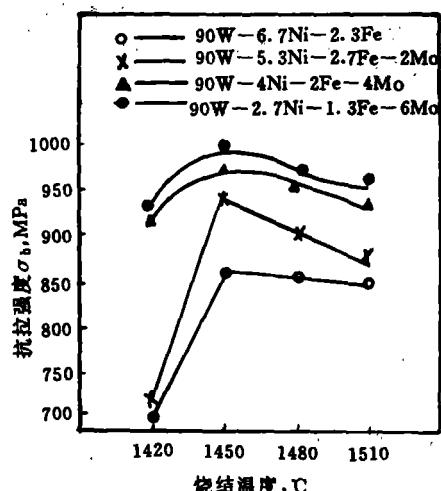


图 2 烧结温度对合金抗拉强度的影响

Fig. 2 Influence of sintering temperature on the tensile strength of alloy

从图中可以看出, 随着烧结温度的提高, 合金的密度、强度增加。这是因为高比重合金是一种液相烧结的合金, 在液相烧结过程中, 存在液相生成与颗粒重排, 固相溶解和析出, 固相骨架形成阶段。当烧结开始一段时间后, 孔隙减少, 液相量增加, 从而使得合金的性能提高。但是当温度超过 1450℃ 以上时, 强度有降低的趋势, 这是因为 W 颗粒长大, 颗粒之间的接触增多, 从而使得抗拉强度下降^[12,13]。

3.2 Mo 对合金性能的影响

3.2.1 Mo 对合金室温力学性能的影响

从图 3、4 可知, 在同一温度下, 随 Mo 含量增加, 合金的抗拉强度和硬度增加。这是因为 Mo 在 W 中具有无限的溶解度, 在 γ-粘结相中也有一定的溶解度, Mo 的加入不仅强化了 W 相而且也强化了粘结相; 同时 Mo 的加入也起到了细化晶粒的作用, 这可以从图 5 中得到反映。当加 Mo 超过 4% 后, 钨晶粒显著变细, 因此, 加入一定量的 Mo 后合金的强度与硬度显著提高。

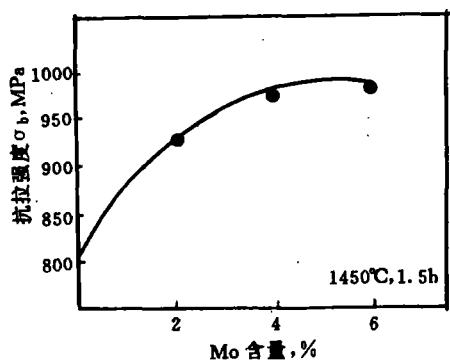


图 3 合金抗拉强度随 Mo 含量变化的曲线

Fig. 3 Curve of tensile strength of alloy vs contents of Mo

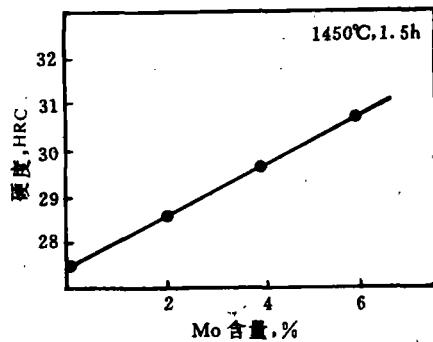
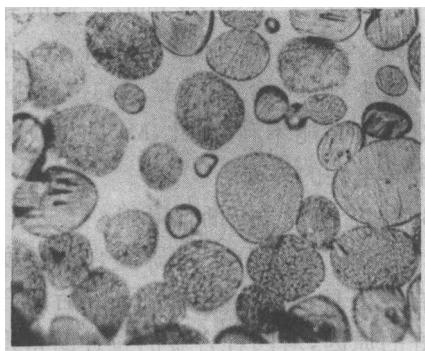
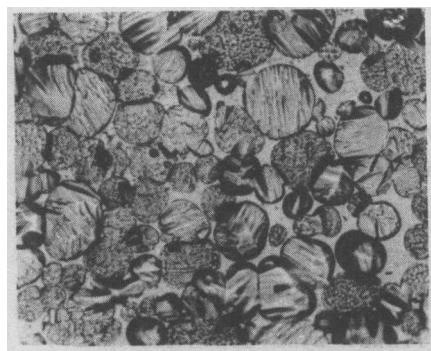


图 4 合金硬度随 Mo 含量变化的曲线

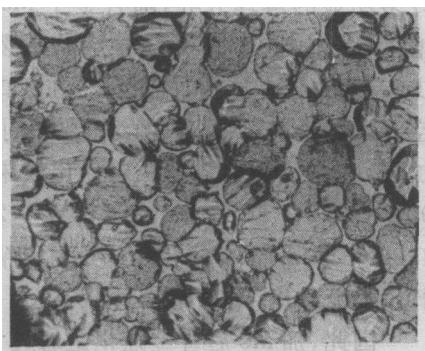
Fig. 4 Curve of hardness of alloy vs contents of Mo



a. 90W-6.7Ni-2.3Fe



b. 90W-5.3Ni-2.7Fe-2Mo



c. 90W-4Ni-2Fe-4Mo



d. 90W-2.7Ni-1.3Fe-6Mo

图 5 Mo 添加量不同的合金的金相组织 $\times 300$

Fig. 5 Metallographical structure of alloy with different Mo addition

3.2.2 Mo 对合金高温硬度的影响

合金在 800℃ 的高温硬度值如图 6 所示,从图中可以看出:随合金中 Mo 含量的提高,合金的高温硬度增加。文献[13]指出:液

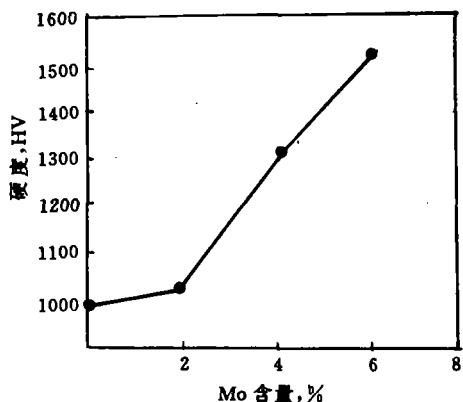


图 6 Mo 含量不同的合金 800℃ 时的 HV 值变化曲线

Fig. 6 Curve of HV value changes of alloy with different Mo content at 800°C

相烧结的高比重合金高温性能是由在烧结过程中液相的添加剂来控制的。随试验温度的提高,合金的性能如强度、硬度、弹性模量都下降。在低于液相温度下,低熔点的机体导致了蠕变破坏,随液相的增加,蠕变破坏加剧。对于液相量较少,颗粒接触较多的合金,其抗蠕变性能较好。因此,本研究中 90W—6.7Ni—2.3Fe 合金中液相最多,其高温硬度最低,只有 990Pa,加 Mo 最多的 90W—2.7Ni—1.3Fe—6Mo 合金液相最少,而它的高温硬度最高,达到 1530Pa。

3.2.3 Mo 对合金导电性能的影响

从图 7 可以看出,合金的导电率随 Mo 含量的递增而减少。Mo 含量为 60% 的合金其电阻率为 $1.47 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{mm}$, 远比未加 Mo 的合金的电阻率 $1.74 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{mm}$ 低。因为 Mo 是一种导电性良好的金属,在室

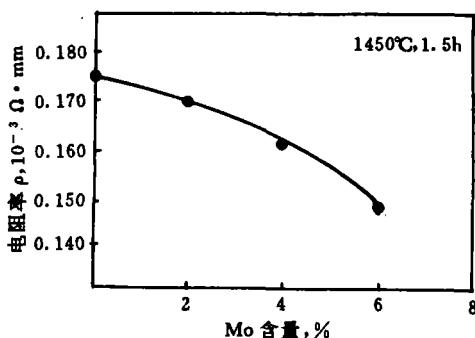


图 7 合金电阻率随 Mo 含量变化的曲线
Fig. 7 Curve of specific resistance vs content of Mo

温下其比电阻为 $5.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{mm}$, 而 W、Ni、Fe 的比电阻分别为 5.65×10^{-5} 、 6.84×10^{-5} 、 $9.71 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{mm}$, 它们的导电性都比 Mo 差。在 W 不变的情况下,Mo 的加入势必减少 Ni、Fe 含量, 文献[14]指出:Ni 的增加对导电性能不利,因此,Mo 的增加有利于合金导电性的提高。

3.3 合金成分与断口形貌

SEM 断口分析是研究合金强度提高的有效工具,为了弄清楚加 Mo 后的合金性能好的原因,对四种合金的拉伸断口形貌分别进行 SEM 分析(见图 8)。从图 8 可以看出:合金中存在大量的 W 晶粒穿晶断裂,并出现了许多明显的解理分界,随合金中 Mo 含量的增多,W 晶粒变细,W 晶粒穿晶断裂有所减少。有些晶粒在拉伸时被拔出,在断口上出现空洞。这说明:W 晶粒的细化阻止了裂纹的扩展,提高了合金强度。对强化效果明显的 90W—4Ni—2Fe—4Mo 和 90W—2.7Ni—1.3Fe—6Mo 两种合金中的 W 相和粘结相进行了成分分析,结果如表 1 所示。

因此,加 Mo 后合金强化是通过 Mo 固溶到 W 相和粘结相中提高 W 相和粘结相的强度来实现的。

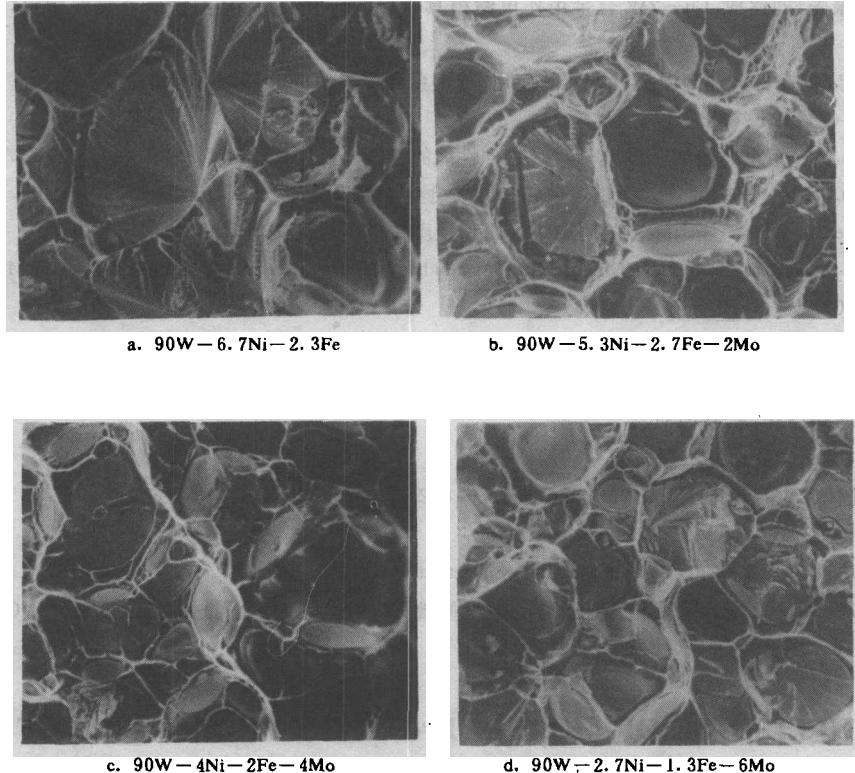
图 8 合金拉伸断口形貌 $\times 600$

Fig. 8 Morphology of tensile fracture surface of alloy

表 1 合金中各相的元素含量, %

Table 1 The content of elements of various phases in alloy

| 合 金 | W 相 | | | | 粘 结 相 | | | |
|---------------------|-------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| | W | Mo | Fe | Ni | W | Mo | Fe | Ni |
| 90W—4Ni—2Fe—4Mo | 87.27 | 6.85 | 1.92 | 3.96 | 37.11 | 7.04 | 17.76 | 38.09 |
| 90W—2.7Ni—1.3Fe—6Mo | 84.70 | 5.19 | 3.10 | 7.01 | 45.96 | 3.06 | 20.65 | 30.48 |

4 结论

(1) 90W—2.7Ni—1.3Fe—6Mo 合金在 1450℃、保温 1.5h 烧结后的性能最好, 随 Mo 含量的增加, 合金的强度、硬度提高, 导电性能增强, 高温性能也随之变好。

(2) Mo 在 W—Ni—Fe 合金中起到细化

晶粒的作用, Mo 通过固溶到 W 相和粘结相强化了两相, 从而提高合金强度。

(3) 两相之间的塑性变形行为相近时, 呈现较多的沿 W—粘结相界面断裂, 因而, 随 Mo 含量增加, W 晶粒穿晶断裂数目有所减少。

5 参考文献

- 1 王伏生,梁容海.电热镦粗用新型砧块材料的应用研究. 钨钼科技, 1986, (2): 18~23.
- 2 朱桂森,甄振先,刘铭成. Cu—7W 合金用作电镦模具材料的研究及应用. 钢铁研究总院学报, 1984, 4(3): 309~314.
- 3 王声宏,吕忠. 钨钼材料在高温模具方面的应用. 难熔金属文集, 1986. 190~193.
- 4 Metal, 1973, (7): 724~728.
- 5 A Bose, et al. 钨—钼重合金的基本成分对其拉伸性能的影响. 国外稀有金属, 1990, (2): 50~52.
- 6 R M German. 第十一届国际普兰西难熔金属和硬质合金会议论文集, 1985. 77~84.
- 7 V Srikant, et al. 第十一届国际普兰西难熔金属和硬质材料会议论文集, 1985. 185~193.
- 8 A Bose, D M Sims, R M German. High strength tungsten heavy alloys with molybdenum additions. RM & HM, June 1988, 98~102.
- 9 A Bose, R M German. Microstructural refinement of W—Ni—Fe heavy alloys by alloying additions. Metallurgical Transactions, 1988, 19A(12), 3100~3103.
- 10 美国专利. 4801330, A, 890131.
- 11 王伏生. 内燃机配件, 1992, (1), 49~56.
- 12 金子武. 粉体おしし粉末冶金, 1990, 37(5): 885~892.
- 13 Randall M German. Liquid Phase Sintering, 1985.
- 14 G H Gesinger, K N Melton. Powder Metallurgy International. 1977, 9(2): 67~72.
- 15 黄健忠. W—Ni—Cu 重合金液相烧结过程的电子显微断口研究. 稀有金属材料与工程, 1985, (6): 1~4.

INFLUENCE OF MOLYBDENUM ON PROPERTIES OF TUNGSTEN BASE ALLOYED ANVIL

Fan Jinglian Zhao Muyue Xu Guofu

(Central-South University of Technology, Changsha 410083, China)

Abstract The influences of sintering temperature and the alloy composition on the properties of the alloys both at room and high temperature and of the alloy composition on the electric conductive properties of the alloys have been studied. The results have shown that the alloy containing W 90wt% and with Ni : Fe = 2 : 1 and sintered at 1450°C for 1.5h has optimum properties. The addition of Mo offers the advantages for increasing the strength, hardness and high temperature properties of the alloys, and improving the combined properties of tungsten base alloyed anvil. Mo is help to make W grains fine. Mo dissolves into W phase and binder phase with the result that strengthens the two phases. In case of no obvious difference of elongation between W phase and binder phase, breaks along interface of W-binder phase will be revealed in most of the fracture surface with the decrease of the amount of fracture surface through grains.

Key words tungsten based alloy anvil property molybdenum alloying element