

# 大规格钨基高比重合金材料制备技术研究

周武平<sup>1</sup>, 王玲<sup>2</sup>, 秦颖楠<sup>1</sup>, 熊宁<sup>1</sup>, 刘桂荣<sup>2</sup>, 刘国辉<sup>2</sup>

(1. 安泰科技股份有限公司, 北京 100081)

(2. 安泰天龙钨钼科技有限公司, 北京 100094)

**摘要:** 针对大尺寸高性能钨基高比重合金的制备技术开展一系列研究, 采用常规原料添加微量元素的方法探讨适用于大尺寸高性能钨基高比重合金材料的成分配比, 采用多步骤烧结方法烧结制备大尺寸 93W-Ni-Fe 合金制品, 通过烧结过程材料尺寸的监控以及烧结制品实体取样力学性能分析, 探索大尺寸钨基高比重合金材料液相烧结过程材料内部组织演变规律, 获得 4 t 重, 产品最大直径  $\Phi 700$  mm、最大高度 1400 mm 的 93W-Ni-Fe 的超大钨合金部件, 且产品各部位实体取样抗拉强度大于 920 MPa, 延伸率大于 20%。

**关键词:** 大规格; 钨基高比重合金; 力学性能; 金相分析

中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3957-05

高密度钨合金由于其高密度、高强度、机加工性能好、热膨胀系数小、导热系数大、抗氧化和抗腐蚀性能好等一系列优点被广泛应用于航空航天、电子信息、武器装备等领域, 随着航天、核工业、高端医疗行业的迅猛发展, 对于大尺寸、高性能钨基高比重合金的需求迫在眉睫<sup>[1-7]</sup>。近年来, 国内外学者在如何提高钨基高比重合金综合力学性能及制备工艺方面进行了大量研究, 但研究多为高比重棒材、板材的性能提高方面, 而针对大尺寸、高性能钨基高比重合金材料制备技术相关研究未见报道<sup>[8-10]</sup>。钨基高比重合金材料烧结过程为液相烧结, 大尺寸钨合金材料在液相烧结过程中由于尺寸过大不同部位的冶金驱动力不同, 且由于重力作用的影响, 极易发生坍塌变形及开裂, 最终造成成分、密度、力学性能不均匀等现象。本研究针对大尺寸高性能钨基高比重合金的制备技术开展一系列研究, 采用常规原料添加微量元素的方法探讨适用于大尺寸高性能钨基高比重合金材料的成分配比, 采用多步骤烧结方法烧结制备大尺寸 93W-Ni-Fe 合金制品, 通过烧结过程材料尺寸的监控以及烧结制品实体取样力学性能分析, 探索大尺寸钨基高比重合金材料液相烧结过程材料内部组织演变规律, 获得高均质、高性能、大尺寸钨基高比重合金部件。

## 1 实验

选用 93W-Ni-Fe 合金为研究对象, 原料采用 3  $\mu\text{m}$

细颗粒 W 粉、电解 Ni 粉和羰基 Fe 粉。钨、镍、铁粉分别满足 GB/T 3458-2006、GB5247-2012 和 GJB1081-91 国家标准。按照 93W-5Ni-2Fe 的成分配比作为基础材料, 分别添加微量元素 Mn、Co, 材料具体成分配比见表 1。分别对 3 种原料的粉末采用三维混料设备进行转速 120 r/min, 6 h 的混料。采用冷等静压工艺, 200 MPa/30 min 压制成  $\Phi 18$  mm  $\times$  100 mm 的毛坯棒料, 采用 1460  $^{\circ}\text{C}$  在氢气气氛下保温 1 h 对材料进行液相烧结, 烧结完毕的材料经过真空处理后进行力学性能测试。为了保证大件制品的完整性, 选取同制备工艺的随炉试棒进行取样制备、测试性能以及观察金相, 将制备的材料按照图 1 加工拉伸试样, 采用 GB/T 228.1-2010 的方法在 AG-250KNIS 电子拉伸试验机上进行室温拉伸测试, 并采用扫描电镜中观察材料组织形貌, 研究微量元素对材料性能、组织的影响。

试验研究制备尺寸最大直径 700 mm、最大高度 1400 mm 的大型高性能钨基高比重合金, 材料投料质

表 1 93W-Ni-Fe 合金成分

Table 1 Chemical composition of 93W-Ni-Fe alloy ( $\omega/\%$ )

Sample No.	Composition	Additive element
93CM	93W-5Ni-2Fe	Mn, Co
93C	93W-5Ni-2Fe	Co
93	93W-5Ni-2Fe	-

收稿日期: 2019-11-20

基金项目: 国家重点研发计划专项 (2017YFB0306000)

作者简介: 周武平, 男, 1966 年生, 硕士, 教授级高工, 安泰科技股份有限公司, 北京 100081, 电话: 010-62182532, E-mail: zhouwuoping@atmcn.com

量 4 t, 采用 93WNiFe+Mn+Co 为成分组成, 采用 3 μm 细颗粒 W 粉、电解 Ni 粉和羰基 Fe 粉为原料, 采用三维混料机先后混料共计混料 4 t, 采用冷等静压压制成形, 压坯形状如图 2 所示, 记录各部位尺寸, 为了避免传统液相烧结过程中材料由于重力作用导致的坍塌变形, 通过多步骤烧结工艺, 分别在 1100、1300、1400 和 1460 °C 烧结温度点进行大部件各部位尺寸收缩测试, 考察超大尺寸钨基高比重合金液相烧结过程中材料收缩变形规律。

对烧结完毕的大型钨基高比重合金进行密度检测, 对材料上、下底边缘及下底内部进行取样, 取样位置如图 3 所示。将取下的试样按照图 1 加工拉伸试样, 采用 GB/T 228.1-2010 的方法在 AG-250KNIS 电子拉伸试验机上进行室温拉伸测试, 并在扫描电镜中观察材料组织及断口形貌, 研究大规格钨基高比重合金部件各部位力学性能及组织分布。

## 2 结果与分析

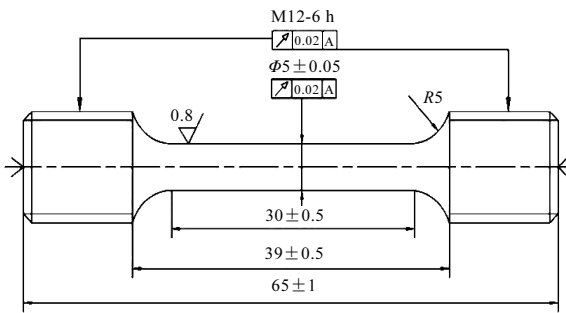


图 1 拉伸试样示意图

Fig.1 Diagram of tensile sample

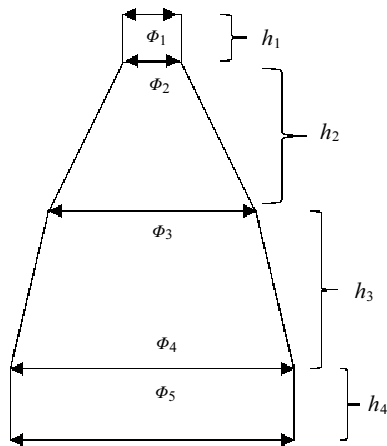


图 2 大规格钨基高比重合金形状尺寸图

Fig.2 Dimension schematic diagram of final component

### 2.1 成分试验结果与分析

不同微量元素添加的钨基高比重合金室温拉伸力学性能见表 2。从力学性能数据可以明显的看出, 合金元素 Co、Mn 同时添加后, 材料延伸率有明显提高, 从 20% 提高到 29%。

图 4 是 3 种不同成分钨合金的 SEM 组织形貌。从图中可以明显的看出, 添加 Co、Mn 元素之后钨颗粒尺寸均匀, 表面光滑圆润, 均匀分布在粘结相中。可以看到钨基高比重合金是由钨颗粒和包围钨颗粒的粘结相所组成的, 合金的机械性能主要取决于钨相和粘结相以及钨相与粘结相的界面状态, 粘结相对合金强度及塑性起着重要作用, 一切改善粘结相性能的因素都有利于提高合金性能<sup>[11-14]</sup>。

图 5 为添加 Co、Mn 后 93WNiFe 的 SEM 照片及 EDS 成分分布。从图中可以看出, 钨颗粒呈球形分布在合金中, 粘结相的组分为 Ni、Fe、Co、Mn 与 W 组成的固溶体。有研究表明, 微量元素 Co 的添加, 降低了粘结相对钨颗粒的浸润角, 提高了界面结合强度。而两相界面结合强度很有可能与外层电子的相互作用有关<sup>[12]</sup>。从元素组元的电子组态分析, W 原子 5d 层易失电子, Co 在 3d 电子层上获取电子能力介于 Fe 和 Ni 之间, 与 W 易形成稳定的化学键。因此, Co 的加入使粘结相与钨颗粒形成更稳定的化学键, 从而提高了界面强度<sup>[12,13]</sup>。Mn 和 Co 有类似的性质, 加入合金后形成置换固溶体, 但与 Co 元素不同, Mn 原子半径大, 置换后增加了点阵常数, 引起晶格畸变, 起到强化合金的作用<sup>[12-14]</sup>。因此, 大规格高性能钨基高比重

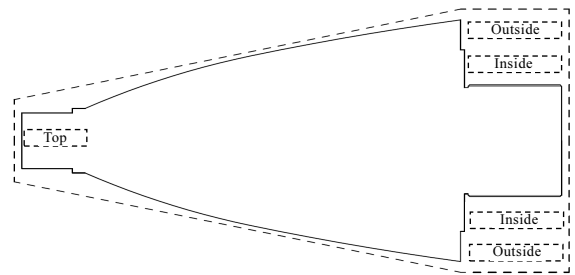


图 3 大规格钨基高比重合金取样示意图

Fig.3 Schematic diagram of sampling position

表 2 室温拉伸力学性能

Table 2 Tensile mechanical properties at room temperature

Sample No.	Tensile strength/ MPa	Yield strength/ MPa	Elongation/%
93CM	955	643	29
93C	914	635	22
93	915	640	20

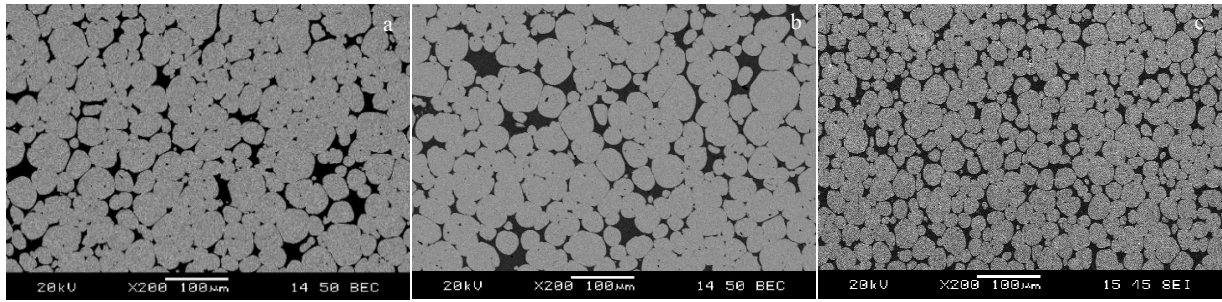


图 4 不同微量元素添加的钨合金 SEM 照片

Fig.4 Microscopic morphology of tungsten alloy: (a) 93WNiFe, (b) 93WNiFe+Co, and (c) 93WNiFe+Co+Mn

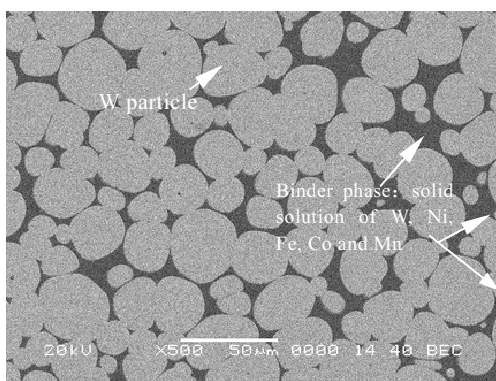


图 5 93WNiFe+Co+Mn 微观形貌及成分分布

Fig.5 Microscopic morphology and composition distribution of 93WNiFe+Co+Mn

合金成分在原钨合金成分基础上添加 Mn、Co 微量元素，可以保证大规格钨基高比重合金制品的高性能。

### 2.2 大尺寸高性能钨合金材料烧结过程分析

表 3 是 4 t 重大规格钨基高比重合金制品在不同烧结温度时材料不同形状部位收缩率，材料位置如图 2 所示。从表中数据可以明显的看到超大制件产品烧结过程尺寸、收缩规律：产品底端由于受到自身 4 t 重的重力影响，直径方向收缩受阻碍，最终底端直径烧结收缩仅为 12%，顶端收缩和常规高比重合金收缩相同为 15%；高度方向收缩由于受重力作用影响收缩剧烈，下部最大收缩达到了 22%。从上述跟踪研究数据可以得到，大尺寸钨基高比重合金的烧结收缩变形与产品外形、单重有着最直接的关系，产品高度方向收缩直接受产品高度及质量影响，产品自重越大高度越高，高度方向液相烧结过程中收缩越剧烈，而同一水平面的横向收缩也与产品整体高度质量相关，高度越大、质量越重，产品底部横向收缩越小。通过研究结果可以看出，不同形状的产品在液相烧结过程中各部位收缩有着明显的

不同，根据研究经验如何模拟预测产品各部位烧结收缩成为制备大尺寸钨基高比重合金制品的关键。

### 2.3 大尺寸钨合金材料性能分析

按照图 3 方式从超大尺寸 4 t 重产品各部位取样，测试力学性能汇总结果见表 4。可以看出，大尺寸钨基高比重合金在液相烧结过程中材料各部位力学性能存在一定的差异，材料各部位抗拉强度均达到 920 MPa 以上，但延伸率有明显的差异，内部取样材料延伸率比外部（底端外部、顶端）明显偏低，而材料冲击韧性同材料延伸率有着相似的测试结果，内部取样材料冲击韧性明显低于外部。从测试结果可以得到：4 t 重超大规格钨基高比重合金制品材料各部位强度均匀，但延伸率存在一定的差异，材料内部延伸率及冲击韧性略低于材料表面。

### 2.4 大尺寸钨合金材料微观形貌及断口分析

为了进一步分析 4 t 重超大规格钨基高比重合金材料力学性能差异的原因及材料内部组织形貌分布规律，分别对材料各个部位微观形貌进行观测如图 6 所示。从组织形貌可以明显的看出，由于材料自重过重，导

表 3 大规格钨基高比重合金在不同烧结温度下的收缩率

Table 3 Shrinkage of large size tungsten based high density alloy at different sintering temperatures (%)

Position	1100 °C	1300 °C	1400 °C	1460 °C
$\phi_1$	0	10	14	15
$\phi_2$	0	10	14	15
$\phi_3$	0	9	13	13
$\phi_4$	0	8	13	14
$\phi_5$	0	7.5	12	12
$h_1$	0	9	14	16
$h_2$	0	10	15	18
$h_3$	0	12	18	21
$h_4$	0	12	18	22

致材料在烧结过程中收缩存在不一致，而大尺寸材料在进入液相烧结阶段，材料受自重影响组织形貌也存在一定的差异。

从顶部及底部的组织形貌可以看出不同部位材料组织的差别，顶部粘结相比例比底部略低，这是由于液相烧结过程中液相的流动导致。由于烧结过程采用了多步骤烧结方式，使得材料在达到液相前材料内部烧结驱动能趋于一致，因此材料顶部及底部微观组织均匀性明显优于常规大件烧结制品。

表 4 大规格钨基高比重合金室温力学性能

Table 4 Tensile properties and impact toughness at room temperature

Sampling position	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Elongation/%	Impact toughness/ $J \cdot cm^{-2}$
Top	928	623	21	80
Bottom outer	935	630	27	85
Bottom inside	924	620	20	64

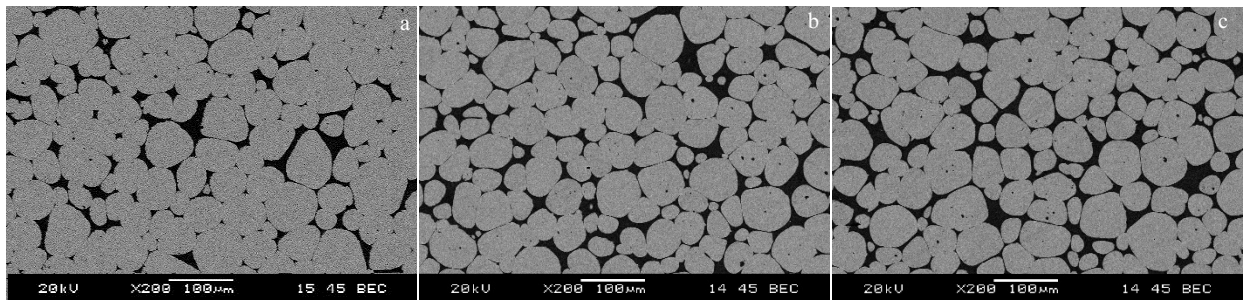


图 6 4 t 重大尺寸钨基高比重合金不同部位取样组织形貌

Fig.6 Microscopic morphologies of top (a), bottom outer (b), and bottom inside (c) of final component

进一步分析 3 个部位 SEM 断口形貌如图 7 所示，结合金相组织形貌的差异也可以解释材料不同部位性能差异。钨合金的断口由 4 种断裂形态组成<sup>[15]</sup>，分别是钨颗粒的穿晶解理断裂、粘结相撕裂、钨颗粒与粘结相界面剥离和钨颗粒与钨颗粒的界面分离。钨合金的断裂基本上以钨颗粒与粘结相界面剥离、粘结相撕裂以及部分钨颗粒穿晶断裂组成，钨颗粒穿晶解理强度很高宏观表现为材料的高抗拉强度，大量的粘结相撕裂宏观表现为材料的高延伸率。从断口和微观形貌综合分析可以看出，大件制品顶端由于液相粘结相受

重力的液相流动偏少，因此粘结相撕裂部分底部略少导致材料延伸率略低，而从底端内部和边部断口及形貌组织未看出明显差异，分析可能是由于材料体重庞大在热处理时材料内部与外部处理效果存在一定的差异导致材料内部延伸率略低于外部。但从整个 4 t 重超大件钨基高比重合金制品取样分析整体看来，制品通过特殊烧结工艺及热处理工艺最终产品取样均获得了较高的力学性能及较为均匀的组织形貌，为大尺寸液相烧结钨基高比重合金材料的进一步研制提供了有力的研究数据及理论依据。

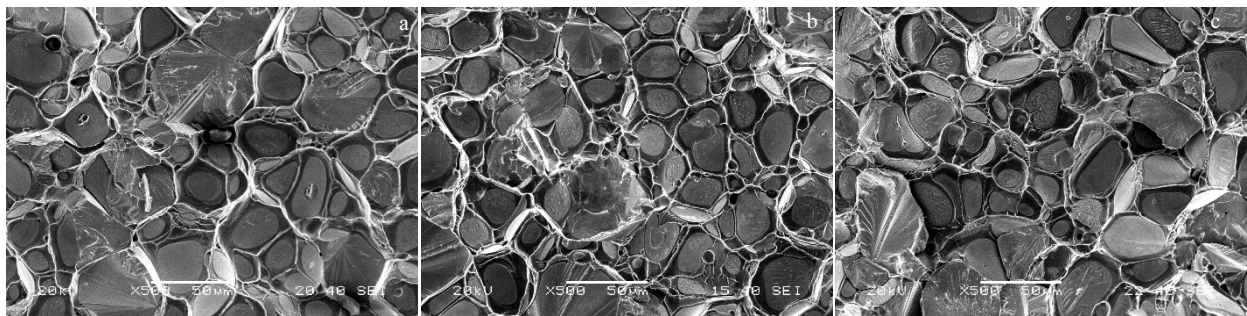


图 7 4 t 重大尺寸钨基高比重合金不同部位试样拉伸断口形貌

Fig.7 Fracture morphologies of top (a), bottom outer (b), and bottom inside (c) of final component

### 3 结 论

1) 在钨基高比重合金中加入 Co 和 Mn 元素, 可以改善粘结相性质, 增强基体相对钨颗粒的润湿性, 提高钨颗粒与基体相间的界面结合强度, 从而提高合金的延伸率。

2) 大尺寸钨基高比重合金材料液相烧结过程中, 各部位收缩变形受材料的形状、尺寸、单重影响而呈现不同的结果; 大型锥状、柱状钨合金在液相烧结过程中, 高度方向收缩随产品高度及质量的增大而增大, 同一水平面上径向收缩同样受产品总高度及质量的影响, 高度越高、质量越重, 产品底部径向收缩越小, 产品上部径向收缩越大。

3) 4 t 重 1400 mm 高超大锥形钨基高比重合金制品通过多步骤烧结及特殊热处理制备后, 材料顶端、底部实体取样, 材料抗拉强度达到 920 MPa 以上, 延伸率达到 20% 以上, 材料各部位延伸率略有差别。

4) 超大质量超大尺寸的钨基高比重合金在液相烧结过程中, 由于重力作用制品顶端粘结相进行流动导致顶端粘结相较底端偏少, 因此粘结相撕裂部分底部略少导致材料延伸率略低, 这种偏差现象可通过特殊烧结工艺来减缓。

#### 参考文献 References

- [1] Raynor G V, Rivlin V G *et al.* *International Metals Reviews*[J], 1983, 26(1): 122
- [2] Kim Y S, Park J K, Yoon D N. *The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*[J], 1985, 21(1): 29
- [3] Elshimy H, Heiba Z K, El-Sayed K. *Advances in Materials Physics and Chemistry*[J], 2014, 4(12): 237
- [4] Islam S H. *Rare Metals*[J], 2011, 30(4): 329
- [5] Wang Ling(王玲), Qin Yingnan(秦颖楠), Xiong Ning(熊宁) *et al.* *2019 National Powder Metallurgy Academic Conference (2019 年全国粉末冶金学术会议暨海峡两岸粉末冶金技术研讨会)*[C]. Boao: National Powder Metallurgy Society, 2019
- [6] Fan Jinglian(范景莲), Huang Boyun(黄伯云), Wang Denglong(汪登龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2001, 30(6): 401
- [7] Wang Ling, Qin Yingnan, Liu Guirong *et al.* *2018 World Congress on Powder Metallurgy*[C]. Beijing: CPMA, 2018
- [8] Walsh J M, Donachie M J. *Metallurgical Trans*[J], 1973, 4(12): 2854
- [9] Liu Guohui, Wang Ling, Qin Yingnan *et al.* *Proceedings of Chinese Materials Conference 2017: High Performance Structural Materials*[C]. Yinchuan: Chinese Society of Materials Research, 2017
- [10] German R M, Bourguignon L L, Rabin B H. *Journal of Metals*[J], 1985, 37(8): 36
- [11] Guo Gengchen(郭庚辰). *Liquid Phase Sintered Powder Metallurgy Materials (液相烧结粉末冶金材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 77
- [12] Zhou Guoan(周国安), Lai Heyi(赖和怡), Wu Qinglian(吴青莲). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 1987, 15(6): 342
- [13] Tang Xinwen(唐新文), Luo Shudong(罗述东), Yi Jianhong(易健宏). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程)*[J], 2003, 8(3): 96
- [14] Bai Shuzhen(白淑珍), Zhang Baosheng(张宝生). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 1995, 24(5): 357
- [15] Xu Yingge(徐英鸽), Kang Jinxing(康进兴), Chen Wentao(陈文涛) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2006, 35(14): 1

## Preparation Technology of Large-Sized Tungsten Heavy Alloy

Zhou Wuping<sup>1</sup>, Wang Ling<sup>2</sup>, Qin Yingnan<sup>1</sup>, Xiong Ning<sup>1</sup>, Liu Guirong<sup>2</sup>, Liu Guohui<sup>2</sup>

(1. Advanced Technology & Materials Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(2. ATTL Advanced Materials Co., Ltd, Beijing 100094, China)

**Abstract:** The study focuses on preparation technology of tungsten based heavy alloy (WHA). Trace element was added into traditional raw material, and composition exploration of large-scaled WHA product was carried out. Large-sized 93WNiFe was prepared by multi-step sintering. Supervisor control on product size in sintering process and sampling for mechanical performance analysis were also performed. Internal structure evolution law was investigated during the sintering process. The final part is 4 t in weight, with maximum diameter of 700 mm and maximum height of 1400 mm. The tensile strength of each part from the products is greater than 920 MPa, and elongation is more than 20%.

**Key words:** large-size; tungsten heavy alloy; mechanical property; metallographic analysis

Corresponding author: Qin Yingnan, Professor, Advanced Technology & Materials Co., Ltd, Beijing 100081, P. R. China, E-mail: qinyingnan@atmcn.com