

文章编号:1009-0622(2002)02-0043-02

钨钼等难熔金属合金材料加工技术及其应用现状

文献标识码:E

本文为英国《Metal Powder Report》的某编辑顾问,从美国粉末冶金研究会/金属粉末工业联合会召开的国际钨、硬质金属与难熔金属会议文集中,甄选的有关钨钼等难熔金属加工技术及应用现状文章的综述,供业内人士参考。

1 钨复合材料

来自德国的与会代表介绍了用金属注射成形法进行微电子封装处理覆盖钨-铜、钼-铜合金材料。

在过去的一年中,无线电通讯业是微电子技术领域中发展最快的行业之一,尽管近期发展速度有所减缓。用砷化镓(GaAs)制备的高频集成电路可在高达100GHz(将来可达到300GHz)频率下工作并产生大量热。这种高频集成电路必须安置在具备高机械强度、高热导性和低热膨胀性的屏蔽箱中以适应于GaAs。用金属注射成形法将钨或钼合金制成网状并镀上铜、镍或金可达到上述要求。

将粉末在滚磨机或碾磨机上进行研磨混合处理,而且,也使用了H.C.斯达克公司研制的微均质钼-铜、钨-铜粉末进行试验。试验结果表明,钼-铜和钨-铜是集成电路箱

的理想选材,其精密度及物理、化学性能都非常合适,且在不添加任何合金元素的情况下也几乎能达到完全致密。

来自GE Superabrasives公司的与会代表在其题为“难熔金属的高压熔凝方法”的论文中详细介绍了GE公司依靠其自身技术优势,应用高压和高温熔凝方法试制合成金刚石和立方氮化硼的一些研究成果。其中“高压”意为大于1.6GPa,而试验中使用的压力则高达7GPa。这就比传统的热等静压制(HIP)压力约高出2个数量级。

试验用合金为钨-铪和TZM(Ti-Zr-Mo)。主要用于x射线管电极,其中有1kW光聚集在5~6mm²区间里。电极旋转可改善其散热条件,因此对密度、完整性、晶粒度控制和所吸附的气体及固体包体的间隙等要求特别高。其表面温度可达到1800~2000,从理论上讲,电极会在长时间循环工作后很快烧毁,不会因其功率和聚焦的逐渐减弱而导致烧蚀点的产生。

表1列出了主要的烧结参数。将层状粉料装进石墨坩埚,并使其在马氏体时效钢密封装置内的耐热硬质合金模中加压。

表1 W和TZM层状结构烧结材料的高压熔凝参数

压力 GPa	温度	水密度 g/cm ³		理论密度 %		晶粒度 μm	
		W	TZM	W	TZM	W	TZM
6.7	2 142	18.43	10.09	94.6	96.7	11.1	22.4
6.7	731	19.01	10.11	97.6	98.9	22.4	未测出
7.4	2 560	18.66	10.07	95.8	98.5	500	151
7.4	1 225	18.70	10.15	96.0	99.3	38	38
传统烧结方法(1个大气压)		18.40	10.10	94.5	98.8	19	38
理论值		19.47	10.22	-	-	-	-

温度和压力会交替变化,压力很高未必就是缺少微裂缝,而极有可能原因相反。尽管如此通过施加2.5GPa压力及高压熔凝仍然可使1个大气压烧结温度减至700。这样就延缓晶粒生长并达到较高密度。一般认为,约在1400温度下最佳烧结压力为6GPa。根据上述选用参数,每立方厘米材料的生产成本在4~40美元之间。据称,该项试验研究是在以前生产超硬材料用过的废弃压力机上进行的。

作者最后还引述了波兰华沙技术大学的一篇题为“钨合金显微结构与韧性关系研究”的论文。论文作者只研究了一种钨合金材料(90W/7Ni/3Fe)。这种金属及金属复合材料在烧结后含有一种几乎完全呈球形的邻接钨粒子,且都夹附在液相烧结的Fe/Ni/W韧性基体内。

烧结合金经工业上的冷加工处理(10%~20%)后进行

冲击试验,其试验结果与显微结构、硬度、晶粒度和邻接系数有关。表2中列出在研究钨重合金(WHA)时使用的显微结构参数。其中d的平均值E(d)是测得的钨粒度,d_{最大}/d是粒子延伸率,即测得的材料形变量。烧结材料的平均值E(d_{最大}/d)约为1.15,当其随形变量而增大时,可用于评估冷加工的效果。表2和表3分别列出了钨重合金材料显微结构图象的分析结果,及显微硬度和冲击韧性的测定结果。

作者还对对比分析了钨粒度的邻接以及材料冲击强度和显微硬度与延伸率E(d_{最大}/d)的关系。结果发现,钨的粒度及几何形状都会影响钨重合金的韧性。在粒度较大(>20μm)的烧结试样中也出现了大量钨劈裂和轻微的界面分离现象。无论其韧性的强弱,更细晶粒度(<20μm)的所有试样在冷加工处理后都呈基体—钨分离和钨—钨晶界松散断面形态。

表 2 钨合金显微结构图象的分析数据

试样状态	E(d) μm	E(d _{最大} /d)	C	Vv
烧结态	25.3~29.4	1.14~1.15	0.19~0.28	0.74
旋锻态	16.5	1.15~1.17	0.36	0.77
轧制态	18.2~18.4	1.27~1.28	0.33~0.35	0.77
液压态	18.4~18.6	1.23	0.28~0.37	0.75

表 3 钨合金显微硬度和冲击韧性测定结果

试样状态	显微硬度(W 粒子)	HV 0.05(基体)	冲击韧性 J/cm ²
烧结态	404 ±4	295 ±7	183.9 ±76.6
旋锻态	478 ±20	354 ±1	72.5 ±20.7
轧制态	557 ±13	360 ±14	10.1 ±3.3
液压态	574 ±10	373 ±10	33.8 ±1.6

论文还详细论述了其他参数的作用,最后得出结论:研究钨合金显微结构与强度的关系为钨合金性能的定量模式奠定了基础。

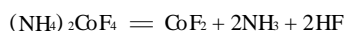
2 精细钨的显微结构

美国陆军研究实验所的某些研究人员检测了钨显微结构在严重的塑性形变情况下的细化过程。重点对高强度、超细粒、纤维状钨合金材料进行了大量的研究。

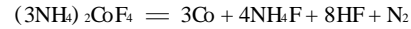
他们运用等距道角压方法(ECA),即通过两个交叉的等距道角度重复压制一根工业用烧结、旋锻态纯钨坯条(呈圆形或方形截面),通常使用 90 角交叉中的剪切形变量约等于 1.15 的实际应变量,一根坯条一般需经 8 道以上工序的 ECA 压制。在前几道工序,坯条显微结构就已急剧变细,并减至 1μm 左右大小,比用同样方法加工铜、铝或镍生成结构增大 3~5 倍。随着坯条在各工序内的旋转度变化而产生显著效果,通常钨的最大旋转度为 180°。由于钨的延展性低,其交错角最大只能增至 110°,同时使每道工序的塑变量减至 0.8,经 8 道工序后,累计的塑变量可达 6.4。因为钨的有效塑性加工温度通常在 1400 以上,所以这种方法十分有效。

3 粉末加工技术

以色列技术学院的研究人员推介了一种适应于生产超细复合金属粉末的新工艺。主要介绍了用卤化铵盐生产细晶和亚微晶金属粉末与复合金属粉末的加工过程。应用这种方法也可生产出细或超细 W、Mo、Co、Ni、Cu、Fe 和其他金属及合金粉末。用湿法冶金技术取代高温合成方法制取上述金属粉末可大大地节省能源和降低成本。该方法主要分三步进行:首先是金属(如氯化物、氮化物等)溶解;然后转化为一种中间络合物(如氟化铵);最后再于封闭式反应器中热分解而一次性直接制取金属粉末。反应器压力低于 1.5×10^5 Pa,副产物可循环处理,只有氮从反应器排到大气中。例如,可用二元氟化铵钴 $(\text{NH}_4)_2\text{CoF}_4$ 生产钴粉。加热至 370 以上温度时亦可分解成氟化钴:



加热至 530 以上温度时,氢与铵分离亦使氟化钴还原成钴,于是便得出下列反应式:



在 600 温度下反应器内生成 1.2μm 粒度的钴粉。其他一些金属的热化学还原温度为 300 (铜)和 800 (钨)之间不等。虽然钴的纯度达到 99.95%,但其在空气中长时间存放时既不自燃也无明显氧化现象。待存放两个月后再用能量一弥散 x 射线分析法测定其粒子表层的氧含量无任何变化。

目前使用这种方法已经生产出的多种金属粉末包括 Co-Ni、Ni-Cu、W-Cu 和 W-Ni-Cu 合金粉末。初始盐类成分越复杂,分解就越容易,且分解所需温度也越低。据称,其加工成本也相当合算,即每公斤 10 美元左右。

捷克 HMZ 公司的研究人员介绍了在实验状态下 RF 放电等离子反应器内还原仲钨酸铵初级粒子成粉末状的一种方法,这和上述在以色列反应器内制取金属粉末的方法形成有趣对比。进料呈“粉末状”,初始料为粗 APT(4H₂O),在一台桶状反应器内经氢等离子体把粗 APT 还原成钨粉(加入残余氧化钨)。围着石英放电管的是一台电热圆筒炉并在 0.8~1.2MPa 还原压力下起反应。该研究人员研究的主攻方向是要使生产钨粉的最高温度降至 500~600,这看来是可以实现的。尽管这种工艺可满足 HMZ 公司的特殊要求,但仍需进一步弄清其是否可在其他钨粉生产厂得到推广应用。

对粉末制备工艺的深入了解得益于 Infranet 公司的某些研究人员撰写的一篇题为“具有良好涂覆性能的超细 WC/Co 原料热喷涂方法”的论文。近年来,烧结态纳米结构 WC/Co 硬质合金行业与硬性涂料行业同步发展。现已发现,纳米级和超细涂料具有独特的性能:硬度大、耐磨性高,且丝毫不减低其可延性和断裂韧性。按照文中论述的方法可利用市场上销售的超细、纳米结构 WC/Co 粉材料,通过在给料仓中添加某些晶粒长大抑制剂和添加合金再加工成理想的热喷涂原料。用粒度 0.2μm 的超细 WC 和 1μm Co 混合成 WC/12Co 粉末混合物。粉块经球磨研碎和混合粉末研碎到 100~200nm 的大小后,再将此混合粉料用水弥散成一种粘性粉浆并用热气烘干。用“Metco DJ”和“2700 Hybrid”喷枪对重新加工的超细 WC/Co 原料进行热喷涂处理。涂料沉积在碳和低碳钢基片试样块上达 250~600μm 厚。

在沉积超细 WC/Co 粉时,高速喷枪会将其以 1~2ms 的速度从喷枪头向基片推进。超细 WC/Co 粉料在移动时也可在不到 1 微秒时间内加热至假共晶温度(1320)。随着超细碳化物粉粒的部分溶解,进一步加热会使钴熔化。沉积纳米晶粉料的烧结几乎在瞬间完成。而微细晶 WC/Co 粉则只是表面熔化且基片积层不厚。这种超细喷涂料能顺利通过抗弯强度和抗剥落等系列测试,其耐磨性也可与其他许多工业用热喷涂料相媲美。超细涂料的横断面显微硬度接近 1000 HV,其表面硬度高达 1200 HV。

据认为,一般微细粉末的主要磨损原理是通过晶界断裂,且带有横向裂纹的晶粒沉积。超细粉料或纳米结构粉料的磨损原理主要是细晶沉积。

(钟培全编译 邱银兰校)