

钨基高比重合金技术的发展*

J. J. Qakes 等 Qakes, JJ 林本初

(【美国】特列达因先进材料研究开发中心)

TG146.411

【摘要】钨基高比重合金是钨的最重要的两大市场之一,是现代工业经济不可缺少的组成部份。近年来,由于钨基高比重合金技术的发展,已造就一系列高性能材料,其使用周期成本及环保方面的优势均明显胜过与之竞争的其它高比重材料。

1 前 言

钨基高比重合金(Tungsten Heavy Alloys, WHAs)是广泛应用于那些既需要高密度,同时又需要高强度、高延性和最小化学反应场合的最佳选择材料。其用途包括军用品、防辐射屏蔽、惯性质量件、平衡锤及体育运动器材等。这一门类合金自商品化以来已有近六十年的历程。在六十年代,WHAs 由于在主要改进其机械性能的合金技术方面进展甚微,因此,那些除具有很高密度外还具有严格机械性能要求的产品往往都用贫化铀(Depleted Uranium, DU)合金制作。

在近二三十年里,钨工业界和各有关研究机构花了很大力气来改进制造 WHAs 的原料和生产工艺技术。这些进展以及按最佳原则设计这类合金的新构思给合金性能带来了显著改观,从而为机械设计师们拓宽了使用范围。

由于采用 WHAs 的初衷在于其密度,因此,在这里与其它两种竞争性的高比重金属 Pb 和 U 全面比较一下各自的材料特性是很有意义的。

从表 1 可见,对高比重应用来说,WHAs 在各方面的优势是显而易见的。

实际上,对 Pb 的每一工业运用都需要合金化以获得足够的强度和抗蠕变性能。尽管合金化,但它在施加应力的场合下保持其体积的稳定性的能力仍然很差,即使在室温条件下也是如此。由于 Pb 的强度低,加上其化合物有毒,因而它在经济因素占上风的大宗应用方面颇受限制。然而,这种合金的原料成本低,加上熔点不高,易于浇铸成最终形状,所以总成本低。但 Pb 合金正面临前所未有的严格的环保和政府规定的挑战。不再用 Pb 制作各种焊料和猎水鸟的枪弹便是这种挑战的两个例子。

与 Pb 及其合金成鲜明对照的是,DU 拥有很好的机械性能,并且在这里讨论的三大类高比重材料中,数它衰减光辐射的能力最强,其熔点适中,可后序浇铸成型,能制成大件。但 DU 的应用也由于一系列的因素受到限制。首先是核管理规定要求严格的材料责任,其次是该金属在化学上最为活泼。这一特性主要体现在它在空气中要强烈自燃并易于生成一系列十分有害的化合物。人们通常认为这种材料的化学

* 译者单位:四川省自贡硬质合金厂销售公司,自贡市 623011

毒性比其放射性更为有害。再就是 DU 的使用周期成本费用很高,因为可选用的重新加工处理的方法不多,处理低放射性废料的费用十分昂贵。正是由于这些值得考虑的因素,尽管 DU 拥有一系列优异性能,

它在今后工业和军事上的应用必然会越来越少。据目前估计,用于清除海湾战争中伊拉克留在科威特沙漠里的 DU 的费用要超过 10 亿美元⁽²⁾。

表 1 高比重材料特性比较

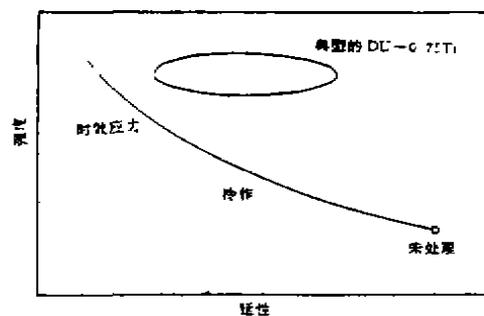
性能	Pb	DU—0.75Ti	WHA _s
密度(g/cm ³)	11.4	18.6	17.1—19.0
环境嬗变	会	不会	不会
熔化温度	低	中	中
反应性	中等活泼	很活泼	不活泼
放射性	无	轻微	无
回收	能	有限	能
毒性	大	大	小
弹性模数	很低	中等	很高
责任	无	有	无
自燃性	不会	会	不会
使用周期成本	低	高	适中

相比之下,WHA_s 具有优良的防辐射能力,最大可能的密度,良好的机械性能,相对高的耐腐蚀性能以及现在和今后均不会受到环保规定的威胁且价格颇具吸引力等无与伦比的优点。另外 WHA_s 还具有优良的弹性刚度(约 330 兆帕,DU 为 175 兆帕),这是制造最小变形的镗刀杆和其它高刚性刀具的最重要的性能。WHA_s 的回收处理并不难,这便大大降低了使用周期成本费用和材料占用费用。

目前,WHA_s 的化学成份为 90—95% (重量百分比)的 W (最常见的为 90—95%)和由 Ni、Fe、Co 和 Cu 组成的粘结相。Ni 含量高在合金冷却时能使 W 在粘结相中具有更好的金属稳定性,从而明显提高了合金的机械性能。这种合金通常是在 H₂ 气氛中经液相烧结而制成的,这就导致生成含有相对纯的 40—60μm 直径的球形 W 相。如果要求很高的机械性能,可在烧结之后进行 H₂ 脱气处理。改进的粘

结剂成份一般要求进行烧结后的热处理(消退和淬火)以控制金属间的沉淀作用和由此而引起的脆化。淬火通常能使各种合金得益于大大降低由于微量晶隙物质而引起的脆性,提高动态机械性能⁽³⁾。只要恰到好处地选用粘结元素,便能容易地生产出无磁合金。

把未处理过的合金的延性调到最大值,在加工处理过程中就能得到最佳绕性,这种关系示于下图。



强度—延性与加工处理的相互关系

对 WHAs 进行冷作处理,其复合应力将得到调质,从而在相应调整延性的前提下提高强度。为了获得切实可能的最高强度和最大硬度,必须充分利用应力调质以避免在这种情况下过量机械加工处理可能发生的显微结构破坏。目前,改进的 WHAs 的性能仅稍低于经最佳热处理的 DU—0.75Ti 材料。WHAs 能满足所设定的性能的能力提供了把成本/性能调到最佳值的可能性。下面将从使用性能、安全、经济及材料的可获得性等方面简要总结一下这些合金目前的情况。

2 使用性能

“材料的使用性能”这一定义的普通含义是:一已知材料的特性和功效满足一给定运用的要求情况。对于 WHAs 来说,给定用途包括一系列不同情况。为讨论方便起见,这里要说的应用将限于防辐射屏蔽、惰性质量件和军工产品。

防电磁辐射各种穿透形式的屏蔽有各种不同形状,从用于同位素箱屏蔽的大型、连续体形到用于高频电疗室屏蔽的薄型、大面积片材。为了降低成本,同位素箱一般用铸 Pb 合金制作。这种装置无需太高的机械性能,而只要能在其运输及日常操作中保持其结构的整体性就行。但对于那些需承受很高机械应力的箱子来说,在今后由于 DU 使用的减少,WHAs 的采用可望大量增加。现在,采用 WHAs 来制作辐射准直仪。这种准直仪必须保持精确对中,而不允许 Pb 基合金材料产生环境温度蠕变现象,正因如此,Pb 基材料用作薄片就受到限制。这正是 WHAs 聚合物粘结的 W 粉材料使用频率越来越高的另一场合。

实际上,制作需要很高的机械性能和密度的那些商品和消耗品的材料都非 WHAs 莫属。其在体育运动方面的用途有

标枪、猎水鸟的枪弹和高尔夫俱乐部的压块。这些材料具有机械紧固和抗冲击所必备的强度以防止形变。而其它与之竞争的高比重材料相比之下显得大为逊色——要么强度不够,要么有毒。WHAs 优于 Pb 高比重合金的另一点在于它的强度要高 50%,这点对于需要最佳容积效率的应用来说无疑是极其重要的。WHAs 用塑料封装或带保护层后,可制作潜水呼吸用具的重锤和制作水下环境,包括盐水中的有关器具。

军工产品比起其它单项运用来,更是始终把 WHAs 的使用性能发挥得淋漓尽致。目前世界上所有高性能穿甲弹均采用硬质合金、WHAs 或 DU 合金弹芯以获得动能击毁目标。由于在近二十年里装甲设计的发展,提出了更高的穿透威力要求,从而使硬质合金的实际运用限制在 25mm 以下口径。从 0.50mm 口径以上各种杀伤炸弹均已转向用 WHAs 来制造,但采用 WHAs 来制造大口径(60mm 以上)弹芯的动作最为迟缓。尽管在欧洲已广泛使用,但目前在美军中使用的还只有两类 WHAs 弹芯,即 20mm MK149 法兰克斯弹芯和 25mm M791 布什玛斯特 APDS 弹芯。用 WHAs 制作的短棒形(长度/直径 <5)穿甲弹的使用性能与用 DU 制造的相比毫不逊色,甚至更好。例如,用 WHAs 取代 DU—2Mo 合金制造的法兰克斯弹芯的威力就要大得多。

近十年来,就用于大口径弹芯和动能导弹应用的 WHAs 穿甲弹的设计作了大量的研究发展工作。推动这些研究发展工作的动力来自对环境、毒性、政治和经济等因素的综合考虑。这已至少迫使一家机构承诺只在特别情况下才对 DU 作进一步的进一步研究开发工作⁽⁴⁾。在许多情形下,用于装盛 DU 的装置的研究费用已被完全砍

掉。其它的限制包括只给用于 DU 试验的少数试验装置发放许可证等。最初人们不愿意采用 WHAs 来制造大口径弹芯,其原因主要是在那时决定采用这类材料和进行

设计时,其机械性能还不高。那时的 WHAs 与现在的根本无法相提并论,其发展趋势见表 2。

表 2 WHAs 的发展趋势

性 能	1970 年左右	1988 年左右	1993 年左右
抗拉强度极限(兆帕)	80	1100	1370
弹性限度	2	13	15
硬度(HRC)	28	40	44
摆锤冲击值(CHARPY J)	18	110	170
合 金	W-Ni-Cu	W-Ni-Fe	W-Ni-Co

二十年前,WHAs 的强度还不高,且很脆。后来,广泛采用的 W-Ni-Fe 系列 WHAs(Fe/Ni 比范围为 2—4)的性能有了巨大的改进。从上表可以看出,含 Co 配方的 WHAs,无论是 W-Ni-Fe-Co 四元系列还是 W-Ni-Co 三元系列,其机械性又大大前进了一步。

WHAs 不断改进和完善的趋势可用以下几方面的技术发展来说明。首先,在改进工艺控制的基础上,又可获得更为清洁的原料。工艺控制的改进是人们对 WHAs 的烧结机理以及其结构/性能间的关系有了更进一步的了解的结果。最近,由于烧结后热处理的运用使一给定合金系统间形成相隔区已成为可能,这在以前因脆性的金属间化合物是完全不可能形成的。这对于含有一定量的 Co 或很大组份的 Ni 的最新合金配方来说是特别重要的。H₂脱气处理后再进行烧结后的溶解和淬火处理有效地改进了合金的韧性。

目前,由于最好的 WHAs 长棒形弹芯的终段弹道性能仍比 DU-0.75Ti 合金的低 5~12%,因此,研究的重点仍在继续设计能加强装甲穿透力的 WHAs。从原理上讲,有两个必须考虑的基本方向。首先,把

WHAs 棒作得更“扎实”些,这样便可能使这根“棒”在开火时脱离发射架所需的机械支撑力小一些,从而减小寄生质量并最大限度地利用给定兵器系统所能产生的能量,同时也使这根“棒”能改进自身的能力,以承受冲击多层斜交装甲板时所遇到的交替折曲应力。这一研究启迪合金的研究者们通过特殊的热机械处理⁽⁶⁾、减短 W-W 晶粒连接^(8,7)、改进粘结剂强度配方^(8,9)以及超细晶粒和 Co 粉还原技术^(10,11)等,来制造具有新的显微结构的 WHAs。

这些研究多半致力于开发更为有效的 W 基穿甲弹材料。特殊的热机械处理已导致 WHAs 产生高延性 W 骨架结构,并成功地展示出一些有趣的机械性能,但这还不可能从根本上改进其穿透性能。通过缩短 W-W 晶粒连接而使合金韧性加强同样也能进一步改进其机械性能,尤其是那些含较细球形 W 晶粒的材料更为明显。改进粘结相的研究几乎从未间断过。这些研究旨在通过改进 W-Ni-Fe 系列合金的粘结剂配方,并已过渡到 W-Ni-Co 系列第三代 WHAs 合金。无论是通过 Co 还原,毫微研磨技术还是其它技术生产具有十分精细的晶粒的显微结构的 WHAs 至

今仍然是最活跃的研究领域。这些研究通常都必须考虑到一些快速热熔凝方法以避免在常规液相烧结过程中会出现的有害的显微结构的晶粒长大问题。只要达到精细的显微结构便能轻而易举地获得很高的强度和硬度,但延性值通常很低,这多半是因为细颗粒的表面活化性能,易于“吸附”工艺环境中的杂质的缘故。除改进粘结剂的化工技术外,其它技术一般来说都要花大钱——这也许正是那怕这项技术已取得显著成效,但其具体运用仍然受到限制的原因之一。

另一种观点是,必须把 WHAs 制成更像“DU”那样具有很好的应变变形特性⁽¹²⁾。萌发这一观念的根据是,通过系统地观察,发现 DU 棒在穿甲过程中腐蚀的形态是保持了相对锋利的凿刀形弹头,而 WHAs 棒在穿甲时却保持一种蘑菇状弹头。在把一定量的动能传递给目标的过程中,前者击成的是较窄、较深的孔洞,而后者击成的是较宽、较浅的孔洞。总的来说,已经了解到,在目标穿孔的过程中,凿刀形弹头的形成是由于剪切力集中在局部,导致破裂,从而不断抛去棒料所致。目前的研究已经发现几种获得 WHAs 剪切模型的方法^(13,14)。绝大多数 WHAs 在高速应变过程中都有一定程度的剪切力集中于局部地区的现象。但是,为了有效地抛去棒料和防止生成蘑菇状弹头,必须解决所存在的体积塑性太大的问题,这也是研究 WHAs 的一个十分活跃的课题。

3 安全性

对安全的任何讨论必须从人身和环境安全这两个方面来看,且必须包括制造、最终使用和废物处理。遗憾的是 WHAs 过去一直被称为“重金属”,但它却不具备真正的重金属,如 Hg 和 Pb 那样的化学特性,

特别是毒性。WHAs 是由类似 Ni 超合金基体中的相对无化学反应的难熔相组成的金属/金属基体复合物。WHAs 的明显的安全界线与其它高比重材料的相互关系可以用这些竞争材料的主要成份的毒性对比来说明。93W—4.9Ni—2.1Fe 合金的成份将作为对比标准。目前(1994 年)美国安全卫生组织(OSHA)放射极限规定:W 为 5mg/m³,Ni 为 1mg/m³,Fe 为 10mg/m³。由于最具毒性的 Ni 成份远不到整个物质的 20%,其放射极限便由所存在的 W 的含量来决定。

与 Pb 比,目前美国安全卫生组织 TWA 规定的 Pb 化合物为 0.05mg/m³。这一数值比工业标准的 WHAs 配方高 100 倍。这一差别从职业安全以及环境保护方面来看,对生产车间都是十分重要的。另外,Pb 的职业的放幅要求按 29CFR1910,1025 标准进行严格监测。毫无疑问在不久的将来,对含 Pb 产品的生产、使用和处理势必施行更加严格的限制。出自人们对于 Pb 在湖底的积累沉积,给湖底水生动物和水鸟食物带来危险的担心,从而禁止使用 Pb 枪弹猎杀水鸟。目前,人们很感兴趣的是研究性能与 Pb 合金相当,甚至优于 Pb 合金的 W 基枪弹。最初的努力还仅获得一定成功,几项新的研究目前看来很有希望。

与 DU 相比,W 基合金所呈现的化学安全性也是明显的。目前,美国安全卫生组织 TWA 规定的 U 的溶解和不溶解化合物(如穿甲弹冲击装甲车而发生燃烧所生成的氧化物)均为 0.05mg/m³。DU 棒实际上等于纯 U,因为它只含 0.75%(重量比)的 Ti。当用现有的数字来比较综合毒性值时,便可看出 DU—0.75Ti 合金的尘埃的毒性比标准 WHAs 合金的高 100 倍。此外,值得注意的是,WHAs 不会自燃,这就把在弹道冲击时形成的尘埃量降到最

小程度,更有甚者,典型的 DU 很高的化学反应活性能使 U 很快释放到潮湿的土地里或水中,从而造成局部浓度很高。

4 经济性

在近期内除非有严格的规定严禁使用 Pb 基合金材料,否则,在大宗运用方面 WHAs 材料在成本价格上不可能与低性能的 Pb 材料相竞争。富 Pb 合金原料成本低,加上易于经济地浇铸成型和机械变形加工,使之在这方面的应用上成为首选材料。然而,在工业领域,这种材料只限于用于那些对机械强度要求不高,而且不涉及高温用途的场合。举个例子来说明它的这一局限性:人们很有兴趣地看到,普通的 Pb 合金部件不能用机械紧固件来牢牢实实在在地铆定,因为即使是在室温下它也会产生过量蠕变,对于其它所有应用,WHAs 将提供最佳成本/性能,即使是从目前基于 W 的材料价格呈上涨趋势来看,它也会很快会竞争过低性能的 Pb 类材料,因为含钨物粘结的 W 粉材料已经问世。这种新材料具有比得上的强度、密度和易于成型而不象 Pb 那样的毒性等优点。

对于军事和宇航应用来说,当既需要很高的强度同时又需要很高密度时,便广泛采用 DU。在过去的几十年里,人们从核工业裂变燃料生产中为合格的国内用户搞到绿盐(UF₄),因为实际上是把运费作为减少政府储备的一种手段。然而,近年来许多相关因素已发生变化。绿盐不再像过去那样容易搞到,且其价格大大上涨。现在,核管理规定越来越严格。再则,几十年前进行的导致把 DU 作为军品的许多成本分析都低估了真实的周期成本费用,因为没有计算其退役和废物处理费用,而今这两者均已被公认为成本的组成部分,且对军工和铀工业来说都是棘手的难题。

WHAs 为既需要高强度又需要高密度的应用找到了解决成本费用的更好、更有效的办法。这种合金不像核材料那样在国内具有材料责任,WHAs 可通过化学和氧化/还原技术很方便地进行回收处理,这就能为在部件制造过程中出现的废品进行有效的成本费用利用。它还为先几代军品的非军事化处理提供了现成的手段。鉴于目前使用的 U 基材料对人类和环境的很大的毒性这一难题的存在,所以这一研究受到广泛关注,毫无疑问,一系列的担心必将促使在不久的将来 WHAs 在军品市场的扩大。

5 可获得性

生产准备涉及可靠的优质原料来源,足够的设施和合格的人员以及生产能满足或超过应用要求的稳定优质的最终产品的技术。世界上已建立起良好的 WHAs 生产基地。其部份原因是它的绝大部份装备设施都与大型硬质合金切削刀具工业密切相关,使用的原料相似,工艺技术类同。

要获得世界 W 消耗和连续可靠数据并非易事,因为一些资料来源仅是西方世界的数据和仅为民用消耗。任何会议都只能估计世界 W 储量和钨精矿生产能力并预计近期需求量。近年来,中国以其丰富的钨资源和廉价的钨原料主宰了钨市场,从而使其它地方的钨矿从经济角度来说已无法运作。

鉴于美国军方乐于将许多军品项目从 DU 转向 WHAs,这样一来,是否仍能连续不断地提供足够的 W 便成为头等重要的问题。Dowding 和 Tauer 最近的一项研究^(15,16)强调了这一令人关注的问题。他们观察到近年来世界 W 的消耗量已经下降。其部份原因是由于目前占估计的世界 W 制品三分之二的硬质合金切削工具工业的

技术发展节约了 W 资源的缘故。如刀片几何形状的改进,耐磨涂层的发展以及金刚石涂层刀具的竞争等都会进一步减少 W 的消耗量。Dowding 和 Tauer 还注意到在 1989 年这一年里,美国的 W 基材料的回收生产能力仅只有一部份得到充分利用,他们研究的结论认为,现在充足的资源和生产能力足以为现在和将来 WHAs 的需要提供 W。

6 结 论

以上综述以使钨基高比重合金 (WHAs) 成为既需要高密度又需要良好的机械性能的所有应用场合的理想材料这一连续发展过程为基础,说明了 WHAs 所具有的使用性能,对使用者和环境的安全性,使用周期经济费用情况以及可获得性。目前的研究活动看来要进一步扩大 WHAs 的变形特性范围和找到更多的制造技术以促进 WHAs 的广泛运用是大有希望的。

参 考 文 献

- [1] Metals & Minerals Annual Review 1993, ed. D. Bird et al., Mining Journal Ltd, London, England, PP73
- [2] J. C. McLennan and C. J. Smithells, J. Sci. Instr. 12(1935)159.
- [3] R. J. Dowding, M. C. Hogwood, L. Wong, and R. L. Woodward, "A Review of Tungsten Alloy Properties Relevant to Kinetic Energy Penetrator Performance," Presented at the 1994 International Conference on Tungsten and Refractory Metals, McLean, VA, 17 October 1994.
- [4] G. B. Dudder and W. E. Gurwell, "Hydrogen Embrittlement Effects on Tensile Properties of Tungsten Heavy Alloys," Tungsten and Tungsten Alloys, Recent Advances, A. Crowson and E. S. Chen, eds., The Metallurgical Society, Warrendale, PA, 1991, PP. 43—52.
- [5] MICOM, "Use of Depleted Uranium (DU) in MICOM Weapon Systems," memorandum AMSMI—SF (385—16a), 21 September 1988.
- [6] R. J. Dowding, "The Recrystallization and Respheroidization of Tungsten Grains in a Tungsten Heavy Alloy," report MTL TR 89—31, U. S. Army Materials Technology Laboratory, Watertown, MA, 1989.
- [7] K—S. Churn, J—W. Noh, H—S. Song, E—P. Kim, S. Lee, and W. H. Baek, "The Effect of Contiguity on the Mechanical Properties of 93W—5.6Ni—1.4Fe Heavy Alloy," Proc. Intl. Conf. on Tungsten & Tungsten Alloys—1992, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993, PP. 397~405.
- [8] J—W. Noh, E—P. Kim, H—S. Song, and W. H. Baek, "matrix Penetration into W/W Grain Boundaries and It's Effect on W Heavy Alloy with Various Grain Sizes During the Cyclic Heat Treatment," Presented at the 1994 International Conference on Tungsten and Refractory Metals, McLean, VA, 18 October 1994.
- [9] S. G. Caldwell, "Variation of Ni/Fe Ratio in W—Ni—Fe Heavy Alloys; A Current Perspective," Proc. Intl. Conf. on Tungsten & Tungsten Al-

- loys—1992, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993, PP. 89—96.
- [10] S. P. Doepker, J. H. Mullendore, and J. R. Spencer, "A Comparison of W—Ni—Fe and W—Ni—Co Heavy Alloys," Proc. Intl. Conf. on Tungsten & Tungsten Alloys — 1992, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993, PP. 273—280.
- [11] W. E. Gurwell, "Freeze—Dried Processing of Tungsten Heavy Alloys," report PNL—6887, Battelle Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, 1989.
- [12] B. E. Williams and J. J. Stiglich, Jr., "Hafnium and Titanium Coated Tungsten Powders for Kinetic Energy Penetrators, Phase I, SBIR," report MTL TR 92—36, U. S. Army Materials Technology Laboratory, Watertown, MA, 1992.
- [13] L. S. Magness, Jr., "Properties and Performance of KE Penetrator Materials," Proc. Intl. Conf. on Tungsten & Tungsten Alloys—1992, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993, PP. 15—22.
- [14] J. A. Belk, C. H. Watson, A. R. Bentley, and M. C. Hogwood, "Dynamic Deformation Characteristics of Tungsten Heavy Alloys," Presented at the 1994 International Conference on Tungsten and Refractory Metals, McLean, VA, 19 October 1994.
- [15] S. Guha, C. Kyriacou, J. C. Withers, and R. O. Loutfy, "The Development of a Tungsten Heavy Alloy That Fails by an Adiabatic Shear Mechanism, Phase I—SBIR," report APL—CR—56, U. S. Army Research Laboratory, Watertown, MA, 1993.
- [16] R. J. Dowding and K. J. Tauer, "The Supply of Tungsten in 1989," report MTL TR 89—80, U. S. Army Materials Laboratory, Watertown, MA, 1989.
- 【林本初译自 1994 年 11 月在美国亚拉巴马州亨茨维尔召开的国际钨协第七届年会论文,本刊校】



迎接联合国第四次世界
妇女大会在北京召开



纪念抗日战争和世界反法
西斯战争胜利五十周年

(李兵兵
篆刻)