



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116673589 A

(43) 申请公布日 2023.09.01

(21) 申请号 202310539457.9

B22F 3/17 (2006.01)

(22) 申请日 2023.05.15

B22F 5/00 (2006.01)

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路193号

(72) 发明人 罗来马 陈志鸿 吴玉程 刘东光  
咎祥

(74) 专利代理机构 合肥信诚兆佳知识产权代理  
事务所(特殊普通合伙)  
34159

专利代理师 张影

(51) Int. Cl.

B23K 20/26 (2006.01)

B23K 20/12 (2006.01)

B22F 3/00 (2021.01)

B22F 3/10 (2006.01)

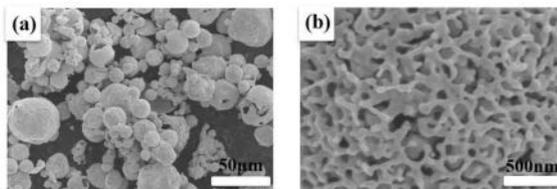
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及钨铌合金技术领域,公开了一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材及其制备方法,一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材,采用钨铌前驱体进行还原、烧结、旋锻制备形成,所述钨铌前驱体采用偏钨酸铵、铌酸铵和草酸为原料,还包括一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材的制备方法,包括以下步骤:S1钨铌前驱体配制:将偏钨酸铵、铌酸铵、草酸溶解、搅拌加热反应配制成前驱体溶液。本发明制备出一种具备良好的固溶度、良好抗高温摩擦磨损性能、高抗弯强度、高硬度、高致密度且具有一定延展性的单相钨铌合金。



1. 一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材,其特征在于,采用钨铌前驱体进行还原、烧结、旋锻制备形成,所述钨铌前驱体采用偏钨酸铵、铌酸铵和草酸为原料。

2. 如权利要求1所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1钨铌前驱体制配:

将偏钨酸铵、铌酸铵、草酸溶解、搅拌加热反应配制成前驱体溶液,将前驱体溶液进行喷雾干燥得到钨铌前驱体粉末;

S2钨铌前驱体粉体还原:

将钨铌前驱体粉末置于氢气环境当中加热还原制得钨铌合金粉末;

S3钨铌合金粉末烧结:

将钨铌合金粉末冷等静压成形之后进行高温氢气烧结,冷却后取出便得到烧结态钨铌合金棒材粗坯;

S4钨铌合金棒材粗坯旋锻:

将烧结得到的钨铌合金棒材粗坯置于氢气环境当中进行高温旋锻,旋锻毕去除表面氧化层得到钨铌合金棒材粗料;

S5钨铌合金棒材粗料退火处理:

将旋锻后的钨铌合金棒材粗料置于保护气氛环境中进行退火处理,从而得到钨铌合金棒材。

3. 如权利要求2所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中:将偏钨酸铵、铌酸铵、草酸分别溶解去离子水中形成前驱体溶液,并将前驱体溶液置于磁力搅拌器中进行加热,利用喷雾干燥设备将配制的前驱体溶液制备成前驱体粉末。

4. 如权利要求2所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材的制备方法,其特征在于,所述前驱体溶液配制条件为:升温至100-120℃,待溶液反应3-5h,前驱体溶液固含量在25%-32%;

喷雾干燥参数为:进风温度200-230℃、出风温度100-120℃、雾化器转速300-350r/min、进料速率1-2L/h;

所述铌酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的27.62%-38.74%、21.26%-29.74%,偏钨酸铵的纯度 $\geq 99.95\%$ 、铌酸铵的纯度 $\geq 99.9\%$ 、草酸的纯度为分析纯。

5. 如权利要求2所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中:将钨铌前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,对氢气还原炉抽真空处理并随后通入氢气,再以8-12℃/min升温至1000-1100℃,保温2-4h,再以8-12℃/min降至480-520℃,随后随炉冷却至室温,便得到钨铌合金粉体;氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为1.2-2.6m<sup>3</sup>/h。

6. 如权利要求2所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中:将钨铌合金粉体置于圆柱形模具后置于冷等静压机中以150-200Mpa进行冷等静压,保压1-3h;将压制后的棒材放置于烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中预烧结,预烧结后的棒材置于烧舟后置于中频炉中高温烧结。

7. 如权利要求6所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材的制备方法,其特征在

于,所述预烧结条件为:氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1300-1400^\circ\text{C}$ ,保温 $1-2\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温;高温烧结条件为:通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $10-15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2100-2200^\circ\text{C}$ ,保温 $2-4\text{h}$ ,以 $10-15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $580-620^\circ\text{C}$ ,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金棒材。

8.如权利要求2所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铼合金棒材的制备方法,其特征在于,所述步骤S4中:将高温烧结得到的钨铼合金棒材放入管式炉并通入氢气加热保温,加热保温后将棒材放入旋锻设备中进行高温旋锻,高温旋锻后去除表面氧化层便得到钨铼合金棒材。

9.如权利要求8所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铼合金棒材的制备方法,其特征在于,所述加热保温条件为:以氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ 通入管式炉,再以 $15-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1450-1650^\circ\text{C}$ ,保温 $0.5-1\text{h}$ ;

高温旋锻条件为:按变形量为 $10\%-16\%$ 、 $8\%-10\%$ 、 $6\%-8\%$ 、 $4\%-6\%$ 、 $2\%-4\%$ 依次进行多道次旋锻成型,旋锻总变形量 $35\%-45\%$ 。

10.如权利要求2所述的一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铼合金棒材的制备方法,其特征在于,所述步骤S5中:将旋锻得到的棒材在保护气氛下进行退火处理,将旋锻钨铼合金置于烧舟中,再将烧舟放入管式炉中,对管式炉抽真空处理并随后通入氩气进行退火处理,从而得到钨铼合金棒材;

其中,退火条件为:保护气氛采用纯度为 $\geq 99.999\%$ ,流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ 的氩气,退火温度采用 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $900-1500^\circ\text{C}$ ,保温 $1-2\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温。

## 一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铼合金棒材及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钨铼合金技术领域,尤其涉及一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铼合金棒材及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 搅拌摩擦焊(FSW,Frictionstirwelding)作为一种新颖的固相连接技术,因其具有节能钨铼合金、热输入低、焊件变形小、焊接精度高、焊接质量高等优势而逐渐被广泛应用。其中搅拌头是搅拌摩擦焊过程中最为关键也是最易失效的部分,其主要由夹持柄、轴肩和搅拌针组成,其中搅拌针深入被焊接材料内部受到强烈的摩擦磨损以及高温循环应力的作用,因此要求搅拌针材料耐高温、抗蠕变性能优异、高硬度、抗热疲劳性能好以及具备一定的塑韧性,研发出性能优异的搅拌针材料会极大地扩大FSW的适用范围。

[0003] 金属钨具有极高的弹性模量(室温下407Gpa)和高的熔点(3380℃),因此它可作为一种理想的高强耐热材料应用于搅拌摩擦焊搅拌头。纯钨有较高的韧脆转变温度(>500℃),所以500℃以下极易发生脆性断裂而失效,同时纯钨在高于1200℃会发生再结晶行为引发高温脆性,因此其实际应用经常会受到限制。铼元素与钨元素在元素周期表中相邻,具有相似的物理化学性质和原子结构,可以形成固溶度良好的钨铼合金并引发“铼效应”产生固溶软化的效果,高含量铼的固溶一方面提高了钨的硬度及强度,同时也显著提高了钨的塑韧性,因而钨铼合金可作为一种理想的搅拌摩擦焊搅拌针材料。

[0004] 目前大多数采用机械合金化的方法来制备钨铼合金粉体,但通过机械合金化依靠外加应力使得钨铼合金固溶需要长时间的球磨处理,并且易引入杂质,同时球磨后钨铼合金粉体存在较大的残余应力使得后续烧结过程中晶粒迅速长大,此外高能球磨是一种高耗能、耗时的粉末制备工艺,很难进行大批量工业化生产。与之相比,利用湿化学法制备的钨铼合金粉体成分分布均匀、简便快捷、成本低、便用于批量化工业生产。

[0005] 常规的钨铼合金制备是利用模压成型之后再高温烧结,因其在保护气氛下进行高温无压烧结,所以此烧结方式得到钨铼合金致密度不高且高温下钨铼合金扩散迅速导致其晶粒粗大,以至于模压烧结得到的钨铼合金硬度、强度等性能较差;放电等离子烧结(SPS)作为一种使钨铼合金快速致密化的新型技术,具有升温速率快、烧结时间短、烧结致密度高等特点,但由于其模具的封闭性以及烧结时间短易引起材料中氧含量过高、晶界强度低、钨铼合金固溶度低等问题,从而导致材料表现出脆性大、强度低等缺点;热轧作为一种高温成型工艺能够利用大塑性变形加工改变烧结态钨铼合金的微观结构组织和性能,但由于其利用轧辊对材料进行轧制成型为板材,无法满足搅拌摩擦焊用搅拌头材料棒材的需要。本发明利用湿化学法并通过添加草酸作为过程控制剂制备成分分布均匀的钨铼前驱体粉末,再将前驱体粉末通过氢气还原出固溶度良好的钨铼合金粉体,然后利用高温氢气烧结制备钨铼合金块体,最后利用高温旋锻技术并结合不同温度退火处理制备出一种成分均匀的耐高温摩擦、高硬度、高致密、超高强度单相W-25(wt%)Re合金。

## 发明内容

[0006] 为解决现有技术中搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材制备不便的技术问题,本发明提供一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材及其制备方法。

[0007] 本发明采用以下技术方案实现:一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材,采用钨铌前驱体进行还原、烧结、旋锻制备形成,所述钨铌前驱体采用偏钨酸铵、铌酸铵和草酸为原料。

[0008] 一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铌合金棒材的制备方法,包括以下步骤:

[0009] S1钨铌前驱体配制:

[0010] 将偏钨酸铵、铌酸铵、草酸溶解、搅拌加热反应配制成前驱体溶液,将前驱体溶液进行喷雾干燥得到钨铌前驱体粉末;

[0011] S2钨铌前驱体粉末还原:

[0012] 将钨铌前驱体粉末置于氢气环境当中加热还原制得钨铌合金粉末;

[0013] S3钨铌合金粉末烧结:

[0014] 将钨铌合金粉末冷等静压成形之后进行高温氢气烧结,冷却后取出便得到烧结态钨铌合金棒材粗坯;

[0015] S4钨铌合金棒材粗坯旋锻:

[0016] 将烧结得到的钨铌合金棒材粗坯置于氢气环境当中进行高温旋锻,旋锻毕去除表面氧化层得到钨铌合金棒材粗料;

[0017] S5钨铌合金棒材粗料退火处理:

[0018] 将旋锻后的钨铌合金棒材粗料置于保护气氛环境中进行退火处理,从而得到钨铌合金棒材。

[0019] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S1中:将偏钨酸铵、铌酸铵、草酸分别溶解去离子水中形成前驱体溶液,并将前驱体溶液置于磁力搅拌器中进行加热,利用喷雾干燥设备将配制的前驱体溶液制备成前驱体粉末。

[0020] 作为上述方案的进一步改进,所述前驱体溶液配制条件为:升温至100-120℃,待溶液反应3-5h,前驱体溶液固含量在25%-32%;

[0021] 喷雾干燥参数为:进风温度200-230℃、出风温度100-120℃、雾化器转速300-350r/min、进料速率1-2L/h;

[0022] 所述铌酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的27.62%-38.74%、21.26%-29.74%,偏钨酸铵的纯度 $\geq 99.95\%$ 、铌酸铵的纯度 $\geq 99.9\%$ 、草酸的纯度为分析纯。

[0023] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S2中:将钨铌前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,对氢气还原炉抽真空处理并随后通入氢气,再以8-12℃/min升温至1000-1100℃,保温2-4h,再以8-12℃/min降至480-520℃,随后随炉冷却至室温,便得到钨铌合金粉末;氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为1.2-2.6m<sup>3</sup>/h。

[0024] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S3中:将钨铌合金粉末置于圆柱形模具后置于冷等静压机中以150-200Mpa进行冷等静压,保压1-3h;将压制后的棒材放置于烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中预烧结,预烧结后的棒材置于烧舟后置于中频炉中高温烧结。

[0025] 作为上述方案的进一步改进,所述预烧结条件为:氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为2m<sup>3</sup>/h),再以8-12℃/min升温至1300-1400℃,

保温1-2h,再以8-12℃/min降至480-520℃,随后随炉冷却至室温;高温烧结条件为:通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$ ),再以10-15℃/min升温至2100-2200℃,保温2-4h,以10-15℃/min降至580-620℃,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金棒材。

[0026] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S4中:将高温烧结得到的钨铼合金棒材放入管式炉并通入氢气加热保温,加热保温后将棒材放入旋锻设备中进行高温旋锻,高温旋锻后去除表面氧化层便得到钨铼合金棒材。

[0027] 作为上述方案的进一步改进,所述加热保温条件为:以氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ 通入管式炉,再以15-20℃/min升温至1450-1650℃,保温0.5-1h;

[0028] 高温旋锻条件为:按变形量为10%-16%、8%-10%、6%-8%、4%-6%、2%-4%依次进行多道次旋锻成型,旋锻总变形量35%-45%。

[0029] 作为上述方案的进一步改进,所述步骤S5中:将旋锻得到的棒材在保护气氛下进行退火处理,将旋锻钨铼合金置于烧舟中,再将烧舟放入管式炉中,对管式炉抽真空处理并随后通入氩气进行退火处理,从而得到钨铼合金棒材;

[0030] 其中,退火条件为:保护气氛采用纯度为 $\geq 99.999\%$ ,流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ 的氩气,退火温度采用8-12℃/min升温至900-1500℃,保温1-2h,再以8-12℃/min降至480-520℃,随后随炉冷却至室温。

[0031] 相比现有技术,本发明的有益效果在于:

[0032] 本发明利用湿化学法并通过添加草酸作为过程控制剂改变前驱体溶液环境,使得草酸与偏钨酸铵、铼酸铵充分反应进而改善前驱体粉末性能,有利于氢气还原后钨铼合金粉体的成分均匀性的提高以及预合金化过程,再通过高温氢气烧结制备出钨铼合金块体,一方面长的高温保温时间使得钨铼元素充分扩散固溶,使“铼效应”在钨基体中充分发挥从而提高钨铼合金的延展性;另一方面氢气可有效去除钨铼合金粉体中残留的氧杂质,避免杂质在晶界的富集进而增加钨铼合金的晶界强度。然后通过高温旋锻技术使得钨铼合金棒材中位错密度、晶粒大小和取向以及晶界强度等微观组织结构发生变化,最后利用不同温度的退火工艺消除加工态合金中的残余应力并确定最佳工艺条件,制备出一种具备良好固溶度、良好抗摩擦磨损性能、高抗弯强度、高硬度、高致密度且具备一定延展性的单相钨铼合金。经高温轧制后的钨铼合金的相对密度达99.6%、室温抗弯强度1360MPa、显微硬度 $572 \pm 5\text{Hv}$ 、平均摩擦系数低至0.4043。

## 附图说明

[0033] 图1为钨铼合金粉体的扫描电子显微镜图,其中,(a)、(b)分别为湿法制备钨铼合金粉体不同放大倍数下的SEM形貌;

[0034] 图2为实例一所得旋锻钨铼合金棒材的X射线衍射图谱;

[0035] 图3为实例一、二、三、四所得钨铼合金的显微硬度折线图;

[0036] 图4为实例一、二、三、四所得钨铼合金的金相显微组织图,其中(a)、(b)、(c)、(d)分别为WRE、A10-WRE、A12-WRE、A14-WRE沿旋锻方向截面的金相显微组织图;

[0037] 图5为实例一、二、三、四所得钨铼合金室温抗弯载荷-位移曲线以及抗弯强度,其中,(a)、(b)分别为WRE、A10-WRE、A12-WRE、A14-WRE抗弯载荷-位移曲线以及其抗弯强度;

[0038] 图6为实例一、二、三、四所得钨铼合金室温抗弯断口的扫描电子显微镜图,其中,

(a)、(b)、(c)、(d)分别为WRE、A10-WRE、A12-WRE、A14-WRE抗弯断口SEM形貌图；

[0039] 图7为实例一、二、三、四所得钨铼合金600℃高温摩擦系数变化曲线。

### 具体实施方式

[0040] 下面,结合附图以及具体实施方式,对本发明做进一步描述,需要说明的是,在不相冲突的前提下,以下描述的各实施例之间或各技术特征之间可以任意组合形成新的实施例。

[0041] 一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铼合金棒材,采用钨铼前驱体进行还原、烧结、旋锻制备形成,所述钨铼前驱体采用偏钨酸铵、铼酸铵和草酸为原料。

[0042] 一种搅拌摩擦焊搅拌头用钨铼合金棒材的制备方法,包括以下步骤:

[0043] S1钨铼前驱体制配:

[0044] 将偏钨酸铵、铼酸铵、草酸溶解、搅拌加热反应配制成前驱体溶液,将前驱体溶液进行喷雾干燥得到钨铼前驱体粉末;

[0045] S2钨铼前驱体粉体还原:

[0046] 将钨铼前驱体粉末置于氢气环境当中加热还原制得钨铼合金粉末;

[0047] S3钨铼合金粉末烧结:

[0048] 将钨铼合金粉末冷等静压成形之后进行高温氢气烧结,冷却后取出便得到烧结态钨铼合金棒材粗坯;

[0049] S4钨铼合金棒材粗坯旋锻:

[0050] 将烧结得到的钨铼合金棒材粗坯置于氢气环境当中进行高温旋锻,旋锻毕去除表面氧化层得到钨铼合金棒材粗料;

[0051] S5钨铼合金棒材粗料退火处理:

[0052] 将旋锻后的钨铼合金棒材粗料置于保护气氛环境中进行退火处理,从而得到钨铼合金棒材。

[0053] 所述步骤S1中:将偏钨酸铵、铼酸铵、草酸分别溶解去离子水中形成前驱体溶液,并将前驱体溶液置于磁力搅拌器中进行加热,利用喷雾干燥设备将配制的前驱体溶液制备成前驱体粉末;

[0054] 所述前驱体溶液配制条件为:升温至100-120℃,待溶液反应3-5h,前驱体溶液固含量在25%-32%;

[0055] 喷雾干燥参数为:进风温度200-230℃、出风温度100-120℃、雾化器转速300-350r/min、进料速率1-2L/h;

[0056] 所述铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的27.62%-38.74%、21.26%-29.74%,偏钨酸铵的纯度 $\geq 99.95\%$ 、铼酸铵的纯度 $\geq 99.9\%$ 、草酸的纯度为分析纯;

[0057] 所述步骤S2中:将钨铼前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,对氢气还原炉抽真空处理并随后通入氢气,再以8-12℃/min升温至1000-1100℃,保温2-4h,再以8-12℃/min降至480-520℃,随后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金粉体;氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为1.2-2.6m<sup>3</sup>/h;

[0058] 所述步骤S3中:将钨铼合金粉体置于圆柱形模具后置于冷等静压机中以150-200Mpa进行冷等静压,保压1-3h;将压制后的棒材放置于烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉

中预烧结,预烧结后的棒材置于烧舟后置于中频炉中高温烧结;

[0059] 所述预烧结条件为:氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1300-1400^\circ\text{C}$ ,保温 $1-2\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温;高温烧结条件为:通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $10-15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2100-2200^\circ\text{C}$ ,保温 $2-4\text{h}$ ,以 $10-15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $580-620^\circ\text{C}$ ,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金棒材;

[0060] 所述步骤S4中:将高温烧结得到的钨铼合金棒材放入管式炉并通入氢气加热保温,加热保温后将棒材放入旋锻设备中进行高温旋锻,高温旋锻后去除表面氧化层便得到钨铼合金棒材;

[0061] 所述加热保温条件为:以氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ 通入管式炉,再以 $15-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1450-1650^\circ\text{C}$ ,保温 $0.5-1\text{h}$ ;

[0062] 高温旋锻条件为:按变形量为 $10\%-16\%$ 、 $8\%-10\%$ 、 $6\%-8\%$ 、 $4\%-6\%$ 、 $2\%-4\%$ 依次进行多道次旋锻成型,旋锻总变形量 $35\%-45\%$ ;

[0063] 所述步骤S5中:将旋锻得到的棒材在保护气氛下进行退火处理,将旋锻钨铼合金置于烧舟中,再将烧舟放入管式炉中,对管式炉抽真空处理并随后通入氩气进行退火处理,从而得到钨铼合金棒材;

[0064] 其中,退火条件为:保护气氛采用纯度为 $\geq 99.999\%$ ,流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ 的氩气,退火温度采用 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $900-1500^\circ\text{C}$ ,保温 $1-2\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温。

[0065] 实施例一:

[0066] 一种钨铼合金的制备方法,包括如下步骤

[0067] 步骤一:钨铼合金粉体的制备

[0068] 将一定比例的偏钨酸铵(AMT,Aladdin,纯度 $\geq 99.95\%$ )、铼酸铵( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,纯度 $\geq 99.9\%$ )、草酸( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯)分别溶解去离子水中,并将溶液置于磁力搅拌器中进行加热,升温至 $100-120^\circ\text{C}$ ,待溶液反应 $3-5\text{h}$ ,前驱体溶液固含量在 $25\%-32\%$ 。随后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末,设置喷雾干燥参数:进风温度 $200-230^\circ\text{C}$ 、出风温度 $100-120^\circ\text{C}$ 、雾化器转速 $300-350\text{r}/\text{min}$ 、进料速率 $1-2\text{L}/\text{h}$ 。随后对钨铼前驱体进行氢气还原,将钨铼前驱体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,对氢气还原炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1000-1100^\circ\text{C}$ ,保温 $2-4\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金粉体。

[0069] 在步骤一中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的 $35.79\%$ 、 $26.49\%$ 。

[0070] 步骤二:高温氢气烧结

[0071] 利用冷等静压机对装有钨铼合金粉体的圆柱形模具以 $150-200\text{Mpa}$ 进行冷等静压,保压 $1-3\text{h}$ 。对压制棒材进行氢气预烧结,将棒材放置于烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1300-1400^\circ\text{C}$ ,保温 $1-2\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强的钨铼合金。最后对预烧结棒材进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $10-15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2100-2200^\circ\text{C}$ ,保温 $2-4\text{h}$ ,以 $10-15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $580-620^\circ\text{C}$ ,然后随炉冷

却至室温,便得到钨铼合金棒材。

[0072] 步骤三:旋锻工艺

[0073] 将高温烧结得到的钨铼合金棒材放入管式炉并通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $15\text{-}20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1450\text{-}1650^\circ\text{C}$ ,保温 $0.5\text{-}1\text{h}$ ,再将棒材放入旋锻设备中进行高温旋锻,依次进行变形量为 $10\%\text{-}16\%$ 、 $8\%\text{-}10\%$ 、 $6\%\text{-}8\%$ 、 $4\%\text{-}6\%$ 、 $2\%\text{-}4\%$ 多道次旋锻成型,旋锻总变形量 $35\%\text{-}45\%$ ,旋锻完毕后用砂轮去除表面氧化层便得到钨铼合金棒材。

[0074] 本实施例得到的合金棒材为经过高温旋锻技术加工态的钨铼合金(WRE)。

[0075] 实施例二:

[0076] 一种钨铼合金的制备方法,包括如下步骤

[0077] 步骤一:钨铼合金粉体的制备

[0078] 将一定比例的偏钨酸铵(AMT,Aladdin,纯度 $\geq 99.95\%$ )、铼酸铵( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,纯度 $\geq 99.9\%$ )、草酸( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯)分别溶解去离子水中,并将溶液置于磁力搅拌器中进行加热,升温至 $100\text{-}120^\circ\text{C}$ ,待溶液反应 $3\text{-}5\text{h}$ ,前驱体溶液固含量在 $25\%\text{-}32\%$ 。随后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末,设置喷雾干燥参数:进风温度 $200\text{-}230^\circ\text{C}$ 、出风温度 $100\text{-}120^\circ\text{C}$ 、雾化器转速 $300\text{-}350\text{r}/\text{min}$ 、进料速率 $1\text{-}2\text{L}/\text{h}$ 。随后对钨铼前驱体进行氢气还原,将钨铼前驱体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,对氢气还原炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8\text{-}12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ ,保温 $2\text{-}4\text{h}$ ,再以 $8\text{-}12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480\text{-}520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金粉体。

[0079] 在步骤一中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的 $35.79\%$ 、 $26.49\%$ 。

[0080] 步骤二:高温氢气烧结

[0081] 利用冷等静压机对装有钨铼合金粉体的圆柱形模具以 $150\text{-}200\text{Mpa}$ 进行冷等静压,保压 $1\text{-}3\text{h}$ 。对压制棒材进行氢气预烧结,将棒材放置于烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8\text{-}12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ ,保温 $1\text{-}2\text{h}$ ,再以 $8\text{-}12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480\text{-}520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强的钨铼合金。最后对预烧结棒材进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $10\text{-}15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2100\text{-}2200^\circ\text{C}$ ,保温 $2\text{-}4\text{h}$ ,以 $10\text{-}15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $580\text{-}620^\circ\text{C}$ ,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金棒材。

[0082] 步骤三:旋锻工艺

[0083] 将高温烧结得到的钨铼合金棒材放入管式炉并通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $15\text{-}20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1450\text{-}1650^\circ\text{C}$ ,保温 $0.5\text{-}1\text{h}$ ,再将棒材放入旋锻设备中进行高温旋锻,依次进行变形量为 $10\%\text{-}16\%$ 、 $8\%\text{-}10\%$ 、 $6\%\text{-}8\%$ 、 $4\%\text{-}6\%$ 、 $2\%\text{-}4\%$ 多道次旋锻成型,旋锻总变形量 $35\%\text{-}45\%$ ,旋锻完毕后用砂轮去除表面氧化层便得到钨铼合金棒材。

[0084] 步骤四:退火处理

[0085] 将旋锻得到的棒材在保护气氛下进行退火处理,将旋锻钨铼合金置于烧舟中,再将烧舟放入管式炉中,对管式炉抽真空处理并随后通入氩气(氩气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氩气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8\text{-}12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $900\text{-}1500^\circ\text{C}$ ,保温 $1\text{-}2\text{h}$ ,再以 $8\text{-}12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480\text{-}520$

℃,随后随炉冷却至室温,便完成了对旋锻钨铼合金棒材的退火处理。

[0086] 本实施例得到的合金棒材为经过高温旋锻技术以及1000℃退火处理的钨铼合金(A10-WRE)。

[0087] 实施例三:

[0088] 一种钨铼合金的制备方法,包括如下步骤

[0089] 步骤一:钨铼合金粉体的制备

[0090] 将一定比例的偏钨酸铵(AMT,Aladdin,纯度 $\geq 99.95\%$ )、铼酸铵( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,纯度 $\geq 99.9\%$ )、草酸( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯)分别溶解去离子水中,并将溶液置于磁力搅拌器中进行加热,升温至100-120℃,待溶液反应3-5h,前驱体溶液固含量在25%-32%。随后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末,设置喷雾干燥参数:进风温度200-230℃、出风温度100-120℃、雾化器转速300-350r/min、进料速率1-2L/h。随后对钨铼前驱体进行氢气还原,将钨铼前驱体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,对氢气还原炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以8-12℃/min升温至1000-1100℃,保温2-4h,再以8-12℃/min降至480-520℃,随后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金粉体。

[0091] 在步骤一中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的35.79%、26.49%。

[0092] 步骤二:高温氢气烧结

[0093] 利用冷等静压机对装有钨铼合金粉体的圆柱形模具以150-200Mpa进行冷等静压,保压1-3h。对压制棒材进行氢气预烧结,将棒材放置于烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以8-12℃/min升温至1300-1400℃,保温1-2h,再以8-12℃/min降至480-520℃,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强的钨铼合金。最后对预烧结棒材进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$ ),再以10-15℃/min升温至2100-2200℃,保温2-4h,以10-15℃/min降至580-620℃,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金棒材。

[0094] 步骤三:旋锻工艺

[0095] 将高温烧结得到的钨铼合金棒材放入管式炉并通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ ),再以15-20℃/min升温至1450-1650℃,保温0.5-1h,再将棒材放入旋锻设备中进行高温旋锻,依次进行变形量为10%-16%、8%-10%、6%-8%、4%-6%、2%-4%多道次旋锻成型,旋锻总变形量35%-45%,旋锻完毕后用砂轮去除表面氧化层便得到钨铼合金棒材。

[0096] 步骤四:退火处理

[0097] 将旋锻得到的棒材在保护气氛下进行退火处理,将旋锻钨铼合金置于烧舟中,再将烧舟放入管式炉中,对管式炉抽真空处理并随后通入氩气(氩气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氩气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以8-12℃/min升温至900-1500℃,保温1-2h,再以8-12℃/min降至480-520℃,随后随炉冷却至室温,便完成了对旋锻钨铼合金棒材的退火处理。

[0098] 本实施例得到的合金棒材为经过高温旋锻技术以及1200℃退火处理的钨铼合金(A12-WRE)。

[0099] 实施例四:

[0100] 一种钨铼合金的制备方法,包括如下步骤

[0101] 步骤一:钨铼合金粉体的制备

[0102] 将一定比例的偏钨酸铵(AMT,Aladdin,纯度 $\geq 99.95\%$ )、铼酸铵( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,纯度 $\geq 99.9\%$ )、草酸( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯)分别溶解去离子水中,并将溶液置于磁力搅拌器中进行加热,升温至 $100-120^\circ\text{C}$ ,待溶液反应 $3-5\text{h}$ ,前驱体溶液固含量在 $25\%-32\%$ 。随后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末,设置喷雾干燥参数:进风温度 $200-230^\circ\text{C}$ 、出风温度 $100-120^\circ\text{C}$ 、雾化器转速 $300-350\text{r}/\text{min}$ 、进料速率 $1-2\text{L}/\text{h}$ 。随后对钨铼前驱体进行氢气还原,将钨铼前驱体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,对氢气还原炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1000-1100^\circ\text{C}$ ,保温 $2-4\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金粉体。

[0103] 在步骤一中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的 $35.79\%$ 、 $26.49\%$ 。

[0104] 步骤二:高温氢气烧结

[0105] 利用冷等静压机对装有钨铼合金粉体的圆柱形模具以 $150-200\text{Mpa}$ 进行冷等静压,保压 $1-3\text{h}$ 。对压制棒材进行氢气预烧结,将棒材放置于烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1300-1400^\circ\text{C}$ ,保温 $1-2\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强的钨铼合金。最后对预烧结棒材进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $10-15^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $2100-2200^\circ\text{C}$ ,保温 $2-4\text{h}$ ,以 $10-15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $580-620^\circ\text{C}$ ,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金棒材。

[0106] 步骤三:旋锻工艺

[0107] 将高温烧结得到的钨铼合金棒材放入管式炉并通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氢气流量为 $5\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $15-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1450-1650^\circ\text{C}$ ,保温 $0.5-1\text{h}$ ,再将棒材放入旋锻设备中进行高温旋锻,依次进行变形量为 $10\%-16\%$ 、 $8\%-10\%$ 、 $6\%-8\%$ 、 $4\%-6\%$ 、 $2\%-4\%$ 多道次旋锻成型,旋锻总变形量 $35\%-45\%$ ,旋锻完毕后用砂轮去除表面氧化层便得到钨铼合金棒材。

[0108] 步骤四:退火处理

[0109] 将旋锻得到的棒材在保护气氛下进行退火处理,将旋锻钨铼合金置于烧舟中,再将烧舟放入管式炉中,对管式炉抽真空处理并随后通入氩气(氩气纯度 $\geq 99.999\%$ ,氩气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$ ),再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1400^\circ\text{C}$ ,保温 $1-2\text{h}$ ,再以 $8-12^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $480-520^\circ\text{C}$ ,随后随炉冷却至室温,便完成了对旋锻钨铼合金棒材的退火处理。

[0110] 本实施例得到的合金棒材为经过高温旋锻技术以及 $1400^\circ\text{C}$ 退火处理的钨铼合金(A14-WRE)。

[0111] 如图2、3所示,旋锻加工态钨铼固溶良好形成单相合金并且硬度可达 $572 \pm 5\text{Hv}$ ,经 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 退火后硬度出现略微下降, $1400^\circ\text{C}$ 退火之后依然能保持 $503 \pm 6\text{Hv}$ 的高硬度。如图4所示,合金经 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ 退火相对于加工态晶粒尺寸以及取向未发生明显变化,而经 $1400^\circ\text{C}$ 高温退火出现等轴晶、晶粒长大以及晶粒吞并等现象,由此判断其发生了再结晶行为。加工态钨铼相对于退火态表现出优异的抗弯强度,但由于存在残余应力导致延伸性较差,A12-WRE在消除残余应力以及发生再结晶行为之间保持了良好平衡,其既能保持 $2279\text{MPa}$ 高抗弯强度,又表现出最佳的延伸性,如图5所示。从断裂方式来看,WRE呈现典型的

沿晶断裂,断口形貌为冰糖状;随着退火温度的提高,以穿晶断裂并伴随着韧性撕裂的比例逐渐增高,表现出较好的延伸性,如图6所示。针对加工态以及退火态的钨铼合金进行600℃高温摩擦磨损试验,WRE、A10-WRE、A12-WRE、A14-WRE的平均摩擦系数依次为0.4303、0.4097、0.4043、0.4438,WRE因存在大量残余应力、A14-WRE因发生部分再结晶行为均呈现出较低差的高温耐摩擦性能,经1000℃、1200℃去应力退火未出现再结晶行为而变现出优异的高温耐摩擦磨损性能,上述结果可以看出,通过利用湿化学法并添加草酸作为过程控制剂制备出的钨铼合金粉体经高温氢气烧结并结合高温旋锻、退火工艺表现出优异的性能。本发明利用湿化学法并添加草酸作为过程控制剂制备钨铼合金粉体,然后通过高温氢气烧结、高温旋锻工艺并结合不同退火工艺,进一步提高了钨铼合金的性能,从而制备出一种具备良好固溶度、良好抗高温摩擦磨损性能、高抗弯强度、高硬度、高致密度且具备一定延展性的单相钨铼合金。

[0112] 上述实施方式仅为本发明的优选实施方式,不能以此来限定本发明保护的范围,本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范围。

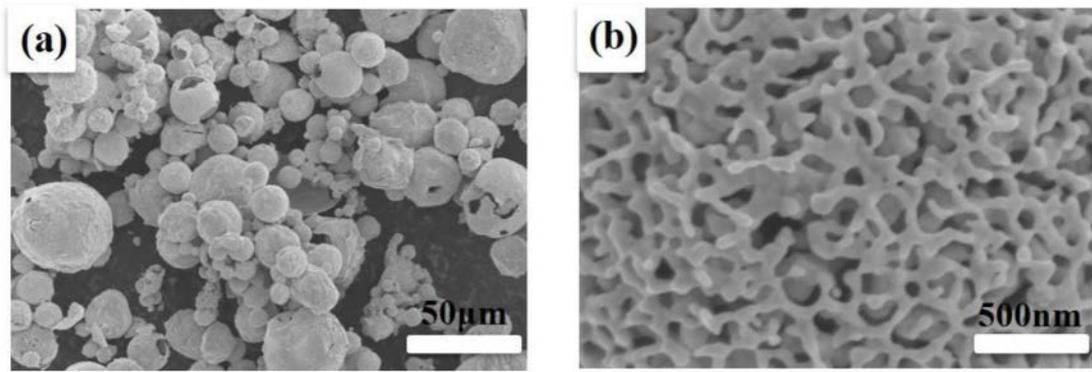


图1

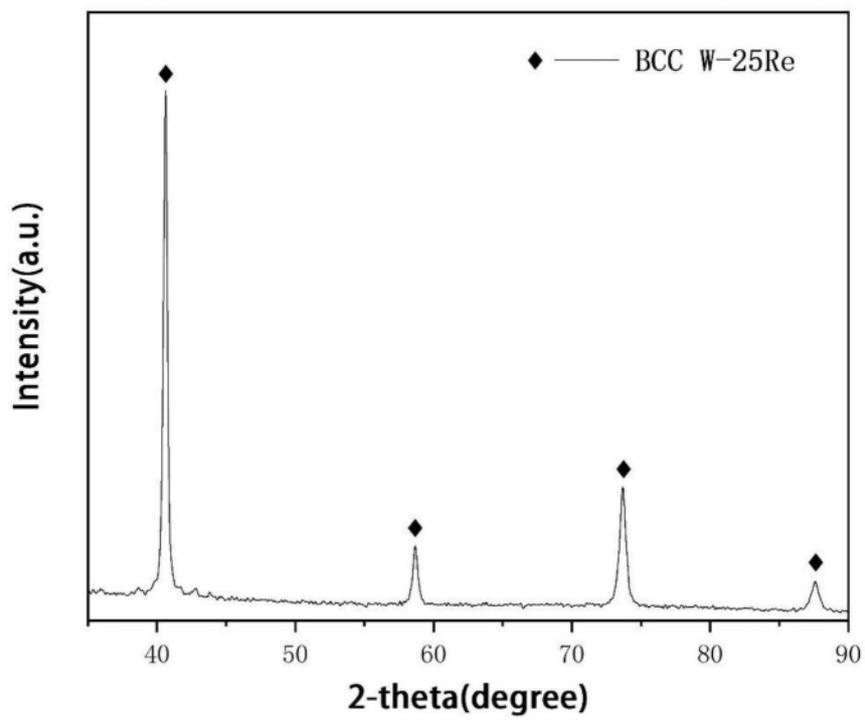


图2

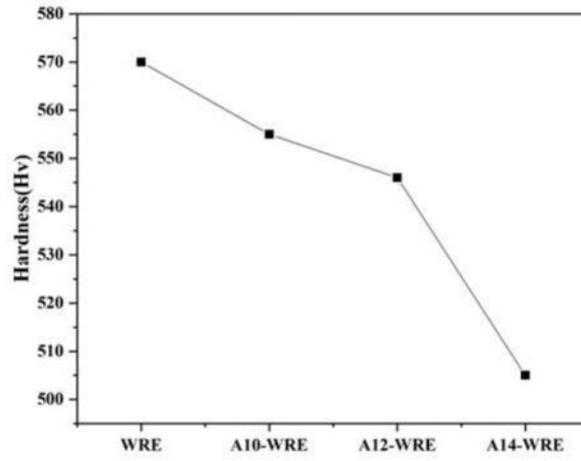


图3

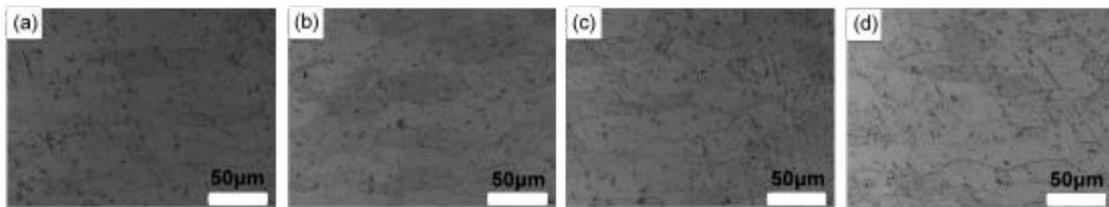


图4

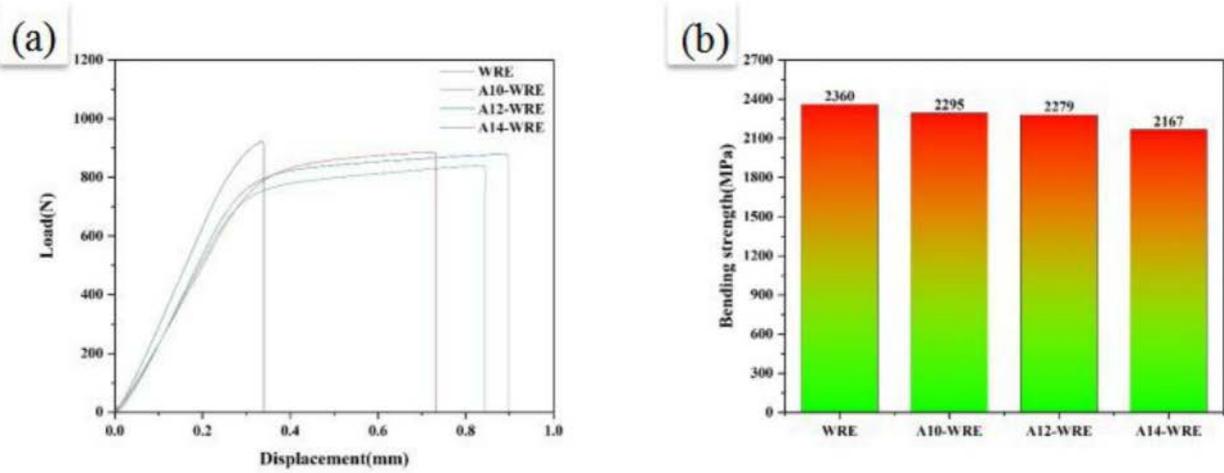


图5

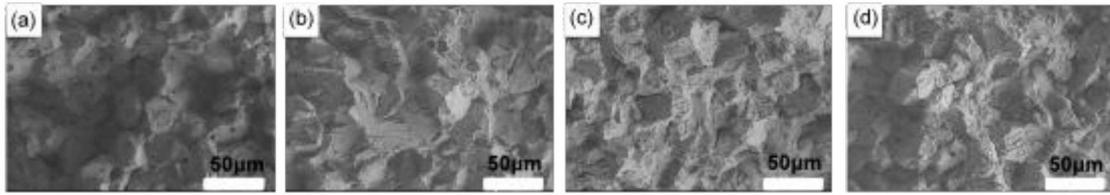


图6

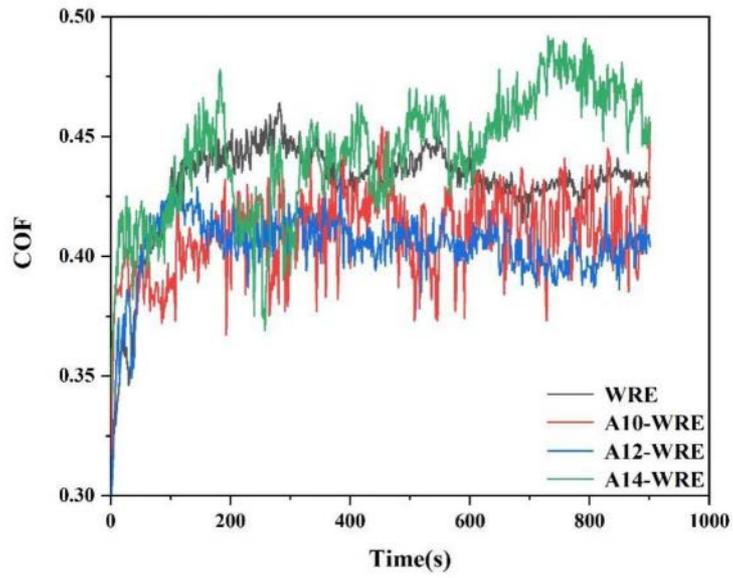


图7