

稀土改性钨合金的研究现状与发展趋势

罗来马^{1,3}, 卢泽龙¹, 李浩¹, 罗广南², 咎祥^{1,3}, 吴玉程^{1,3*}

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009; 2. 中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031; 3. 安徽省有色金属材料与加工工程实验室, 安徽合肥 230009)

摘要: 钨合金由于具有高熔点、高强度、低蒸汽压、低溅射腐蚀速度、良好的热稳定性、及高强度和高延展性等优良的综合性能, 广泛应用国防、航空航天、冶金、电子、机械等众多领域, 但同时钨合金也存在再结晶温度低、脆-韧转变温度(DBTT) 高以及高温强度低等问题。而稀土元素作为金属的维生素, 以其独特的性质, 添加在合金当中, 能有效的细化晶粒、净化晶界, 使材料各方面性能有很大程度的提升。所以通过加入稀土元素改善钨合金性能, 使其能够符合相关的指标与需求, 成为国内外研究热点之一。主要介绍了稀土元素在钨合金 W-Cu 合金、W-Ni-Fe(Cu) 合金、其他合金(W-TiC 合金、W 电极) 中所导致的性能改变及相关的作用机制, 同时也指出了稀土元素改善钨合金性能过程中存在的一些问题及未来的发展趋势。

关键词: 稀土; 钨合金; 作用机制

doi: 10.3969/j.issn.0258-7076.2013.06.021

中图分类号: TG146.4⁺11 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2013)06-0993-11

Current Status and Development Trend on Rare Earth Modified Tungsten Alloys

Luo Laima^{1,3}, Lu Zelong¹, Li Hao¹, Luo Guangnan², Zan Xiang^{1,3}, Wu Yucheng^{1,3*}

(1. College of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academic Sciences, Hefei 230031, China; 3. Laboratory of Nonferrous Metal Material and Processing Engineering of Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: Because of its high melting point, high strength, low vapor pressure, low sputter etching rate, good thermal stability and high strength ductility and excellent comprehensive properties, tungsten alloys were widely used in national defense, aerospace, metallurgy, electronics and other fields. However, tungsten alloys also existed a variety of problems, such as low recrystallized temperature, high ductile-brittle transition temperature (DBTT) and low temperature strength. Moreover, as the vitamin for metal, the rare earth elements with their unique properties could refine grain, effectively purify grain boundaries, and make the material improve to a great extent. Therefore, adding rare earth elements into tungsten alloys for improving mechanical properties of tungsten alloys became one of the hottest researches. This review introduced the function and the mechanism of the rare earth elements in tungsten alloys (W-Cu alloys, W-Ni-Fe (Cu) alloy, W-TiC alloy and the tungsten in the electrode) and came up with some problems on it and also pointed out how it developed in future.

Key words: rare earths; tungsten alloys; mechanism of action

收稿日期: 2013-06-05; 修订日期: 2013-07-25

基金项目: 国家科技部国际热核聚变实验堆(ITER)计划专项(2010GB109004); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2012HGQC0032); 国家大学生创新项目(201210359013)资助

作者简介: 罗来马(1980-), 江西奉新人, 博士, 副教授; 研究方向: 难熔金属制备及应用

* 通讯联系人(E-mail: ycwu@hfut.edu.cn)

钨基材料是仅次于硬质合金的第二大类钨的深加工制品,主要包括 W-Ni-Fe, W-Ni-Cu, W-Cu 以及其他合金^[1],如图 1 所示。由于不仅包含了钨的高熔点、高强度、低蒸汽压等优异的特点又可以综合其他金属材料的一些特殊性能,钨基合金广泛地应用于能源、冶金、电子信息、机械加工、航空航天、国防军工等众多领域^[2-4]。但随着现代社会的不断发展,对材料的要求也越来越高,考虑到钨合金存在钨本身的一些性能缺陷^[5],研究人员研究各种改善钨合金性能的方法,如添加有益合金元素,细化晶粒,形变强化等^[6-8]。而稀土自 18 世纪末叶发现以来,由于其独特的性能特点,能与其他材料组成性能各异、品种繁多的新型材料受到广泛的关注,能够显著提高其他产品的质量和性能,被称为金属材料的维生素^[9-13]。因此,众多研究将各种稀土作为合金化元素加入钨合金中优化其性能,本文对此研究现状展开了讨论,并指出了存在的相关问题以及未来发展的趋势。

1 稀土改善 W-Cu 复合材料的性能

钨铜材料是一种综合了钨和铜的诸多优良特性的复合材料,它结合了高的强度、硬度、耐电弧侵蚀性、耐高温抗氧化性、良好的导电、导热性及抗熔焊性等特点,已经应用于许多领域^[14-17]。

1.1 稀土改性 W-Cu 电触头材料

早在 20 世纪 30 年代,钨铜复合材料就已问世,普通的 W-Cu 复合材料结合了高的耐压强度和

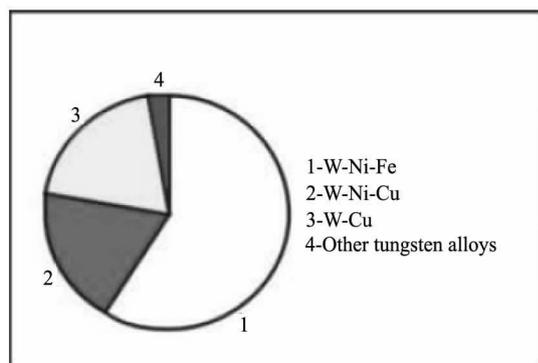


图 1 中国钨基合金材质体系比例示意图

Fig. 1 Proportion of tungsten-based alloy system diagram

耐电烧蚀性能,大大提高了高压电器开关的耐压等级和使用功率,首先作为电触头的材料开始生产使用。

然而,随着现代工业的高速发展,高压输变电网路负荷日益增加,开关电器向更大容量,更高电压发展,对 W-Cu 电触头材料提出了更高的要求,而 W-Cu 本身物理性能相差太大,生产之后作为假合金来说,结合力也不强,局部性能不均匀,这些都促使着钨铜材料的不断发展与改善。

为了解决上述问题,研究人员就钨铜复合材料中添加了稀土元素展开了研究。实验发现,在钨铜材料中添加一定量的稀土元素可以改善其显微组织,如图 2 所示^[18]。原始组织的钨铜材料,形貌为连续不规则分布的网带状,其中熔渗的 Cu,呈黑色带状形态;连续白色部分基体为 W。在加入 1% 的稀土 Ce 后,合金发生极大改变,由于少量稀土降低了 Cu 的活性,不利于材料两相(W, Cu)的结合,导致组织呈云团状, Cu 发生很大的团聚。但是在 Ce 的含量增加到 3% 时,组织明显改善,大量稀土元素存在于基体相的晶界附近,阻止晶粒长大偏聚达到细化晶粒的效果,使得 Cu 的团聚大大减少。正是这种弥散均匀的组织能够显著提高合金的硬度,导电性,高温强度以及平均介电强度,并且在真空电击穿试验中,发现其能有效降低斩波电流,而在电冲击下,正如图 3 所示,材料也具有更强的抗烧蚀性^[19]。不过,当稀土元素 Ce 含量进一步提高时,会形成 CeCu₆ 等金属间化合物,减少了稀土原子细化晶粒作用,组织恶化,合金反而粗化。

同时,由于稀土及其氧化物的密度较钨铜小,无论其加入含量多少,最终合金的密度都有一定的下降。除此之外,不同稀土元素以不同的添加方式添加到钨铜材料中也会有不同的效果。陈勉之等^[18, 20]研究发现就提高 W-Cu 材料的相对密度、硬度及导电性能而言添加稀土较稀土氧化物有更好的效果,添加稀土单质 La 的效果要好于添加单质 Ce 所产生的效果。

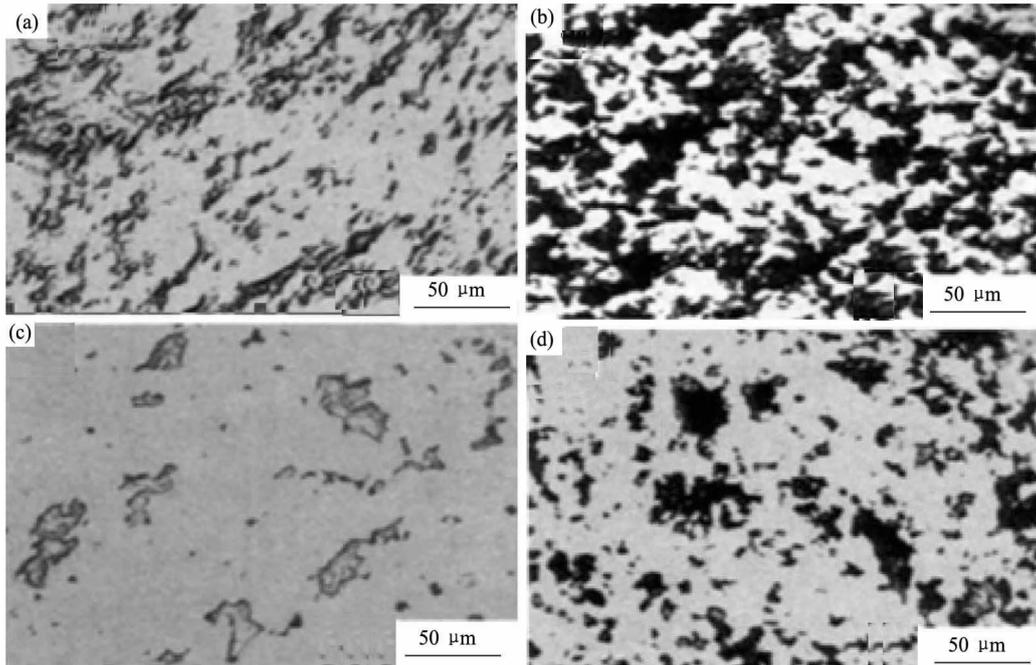


图2 不同含量稀土添加物的试样金相照片

Fig.2 Metallograph of W-Cu alloys with different contents of rare earth addition

- (a) Original microstructure of Cu20W80; (b) Microstructure of Cu20W80 with 1% cerium;
- (c) Microstructure of Cu20W80 with 3% elemental cerium; (d) Microstructure of Cu20W80 with 10% elemental cerium

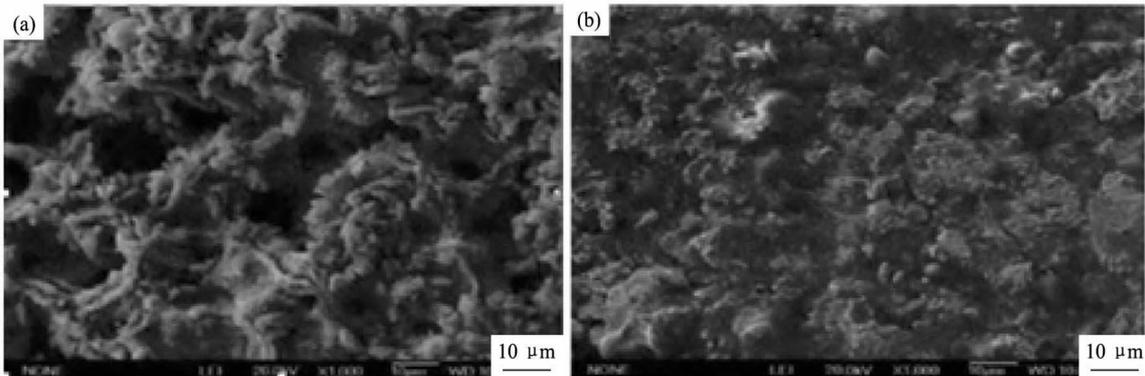


图3 经过 100 次电弧击穿实验 W-Cu 触头合金的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of W-Cu contact alloys after 100 times arcing breakdown experiment

- (a) Conventional W-Cu alloy; (b) Ce-doped alloy

1.2 稀土改性 W-Cu 功能梯度材料(热沉与电子封装材料)

到了 20 世纪 90 年代,随着大规模集成电路和 大功率电子器件的发展,W-Cu 材料开始大规模地 用作电子封装和热沉材料,其中 W-Cu 功能梯度材 料(functionally graded material, FGM)的引入更使 得 W-Cu 的应用趋于广泛,其不同工艺过程如图 4

所示^[21]。

这种新型的钨铜梯度材料一侧是高导电、高导热 的铜,另一侧是低膨胀、高熔点、高硬度的钨,中间则 为组成梯度变化的过渡区。这种连续改变材料的组成 和结构,使其内部界面消失,具有热应力缓释功能, 能充分发挥钨、铜元素各自的本征特性^[22-24]。

同样,由于钨铜的热物理性能相差太大,国内

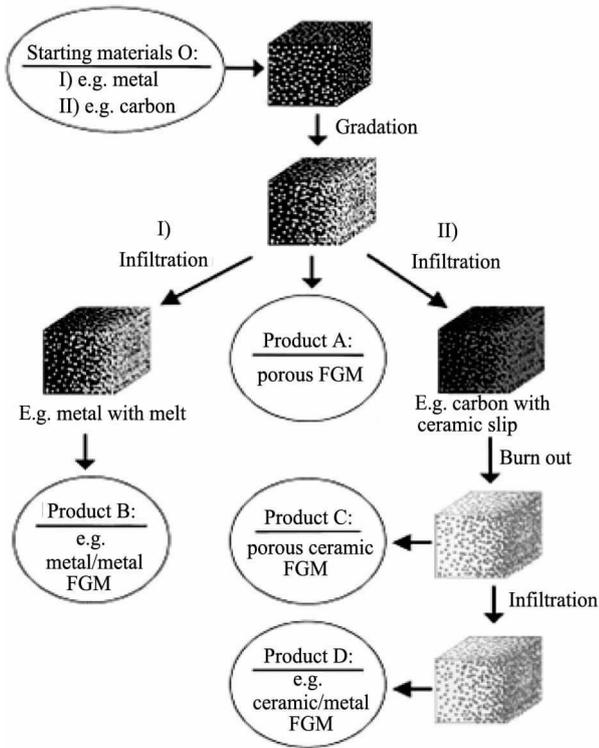


图 4 不同工艺所生产的梯度材料

Fig. 4 Production process of graded materials

外研究学者采用钨骨架渗铜法等都不易获得成分严格意义上梯度分布的 W-Cu 材料。图 5 所示为溶渗法中钨骨架沿纵截面的 SEM 形貌^[25]，这与理想状态下的钨骨架(如图 6)^[26]是有所差距的。

为了进一步提高 W-Cu 梯度材料的性能，研究人员就掺入稀土元素展开了研究。一般认为在溶渗法中，往往在 W-Cu 梯度材料中添加稀土元素，一方面可以使稀土元素弥散强化和控制再结晶的

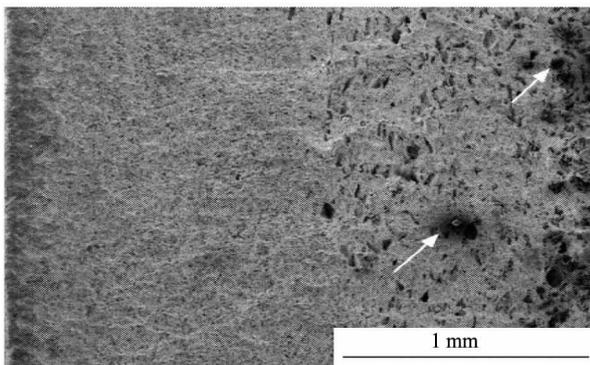


图 5 钨骨架的 SEM 照片

Fig. 5 Tungsten skeleton SEM image of functionally graded materials

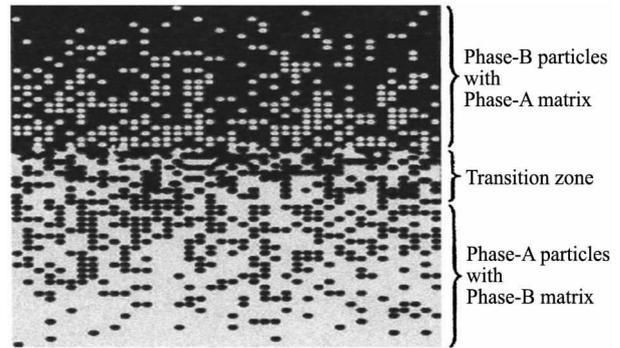


图 6 理想功能梯度材料的形貌模型

Fig. 6 Morphology model of ideal functional graded material

作用充分发挥，细化 W 基体晶粒，提高合金烧结性能，细化甚至消除了复合材料的孔隙。而另一方面，由于稀土的独特性能也可以帮助不同层次中 Cu 基体的纯净化，从而保证合金整体的高导电率和导热性能。张珂等^[27]通过超高压压力通电快速烧结工艺分别制备了含 1% La₂O₃ 的 W-Cu 梯度合金与未添加的 W-Cu 梯度合金相比，在激光热冲击试验中，其抗腐蚀性明显提高。

每一次钨铜材料新应用的开发，均对其质量和性能提出了新的更高的要求，也促使钨铜材料得以不断的更新发展，而稀土进一步去改性这种发展着的 W-Cu 材料相信也会有相当大的研究前景。

2 稀土改性 W-Ni-Fe(Cu) 合金

钨镍铁(铜)合金(W-Ni-Fe(Cu))是我国应用最为广泛的钨合金。其中钨镍铜合金是我国最早开发的一种钨基合金，它的抗拉强度高、弹性模量大且无磁性，发展至今已经有了多种合金成分体系与 10 余个合金品牌^[1 28-29]。而钨镍铁由于具有密度高、抗拉强度高、耐腐蚀、抗高温氧化，并且又有良好的表面可焊接性，表面电镀性以及良好的塑性和射线吸收能力等优异的物理力学性能，在航空航天、兵器工业、核工业、电气电机工业和仪表等精密仪器工业中均具有较大的应用^[30-32]。本文考虑到 W-Ni-Cu 合金与 W-Ni-Fe 合金在制备工艺(典型的液相烧结)和一些性能上有很大的相似，为了避免重复，主要从 W-Ni-Fe 的角度阐述稀

土元素对其合金的主要作用和改性机制。

2.1 稀土对细晶 W-Ni-Fe 合金显微组织的影响

稀土的加入能有效地抑制钨合金在烧结过程中晶粒的长大。图 7 为经过喷雾干燥后的细晶 W-Ni-Fe 复合粉末的形貌图片^[33]，可以看出添加稀土 La 之后，粉末分散度增大，并且随着 La 的加入量的增加，分散作用越明显，这是由于微量稀土在钨颗粒的表面和内部形成抑制颗粒长大的复合稀土相^[34]，这种复合稀土相阻碍了粉末还原过程中钨的挥发—沉积，从而抑制钨颗粒的聚集和长大，使合金强化和韧化。范景莲等^[35]也对 Y 在 W-Ni-Fe 合金中的存在形态进行了研究，实验表明 Y 与 La 相似，主要以氧化物形式(复合稀土相)分布在粘结相区域，钨颗粒内部未发现 Y。

但是不同的添加量对钨合金本身的影响并不是不变的。如图 8 所示^[33]，通过断口形貌进一步分析，可以知道添加 0.04% La 后试样的断口中主要以粘结相的延性撕裂和钨颗粒的解理断裂为主，其中粘结相的延性撕裂所占比例明显增加，这表明添加 0.04% La 后合金钨颗粒与粘结相的结合强度有所增加。而添加 0.4% La 后，合金晶粒大小有显著降低，但断口中主要以 W 颗粒和粘结相的剥离为主，同时可看到在钨颗粒及钨-钨颗粒的界面和粘结相的界面上存在许多二次相粒子(图 7(f)中 B 所示)。因此，虽然 0.4% La 的加入使合金中 W 晶粒尺寸更细小，但因其在界面的偏聚，使得合金中的界面结合强度大大降低，细晶强化作用无法表现出来。

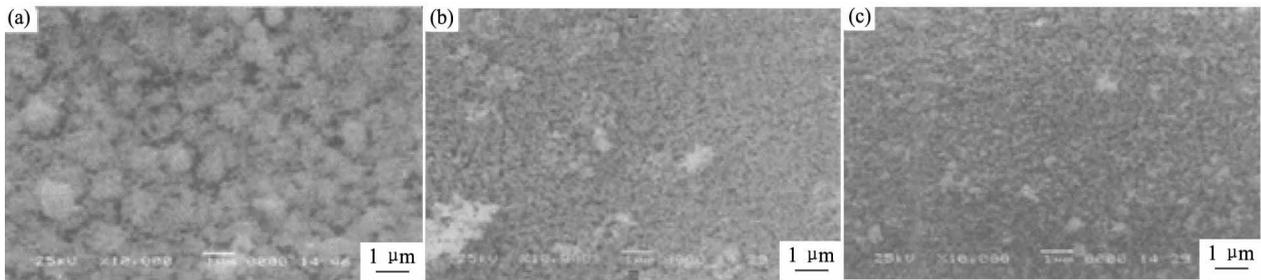


图 7 还原后的 W-Ni-Fe 复合粉末形貌照片

Fig. 7 SEM images of W-Ni-Fe composite nanopowders after hydrogen reduction (a) Without adding rare earth La; (b) 0.04% La alloy; (c) 0.4% La alloy

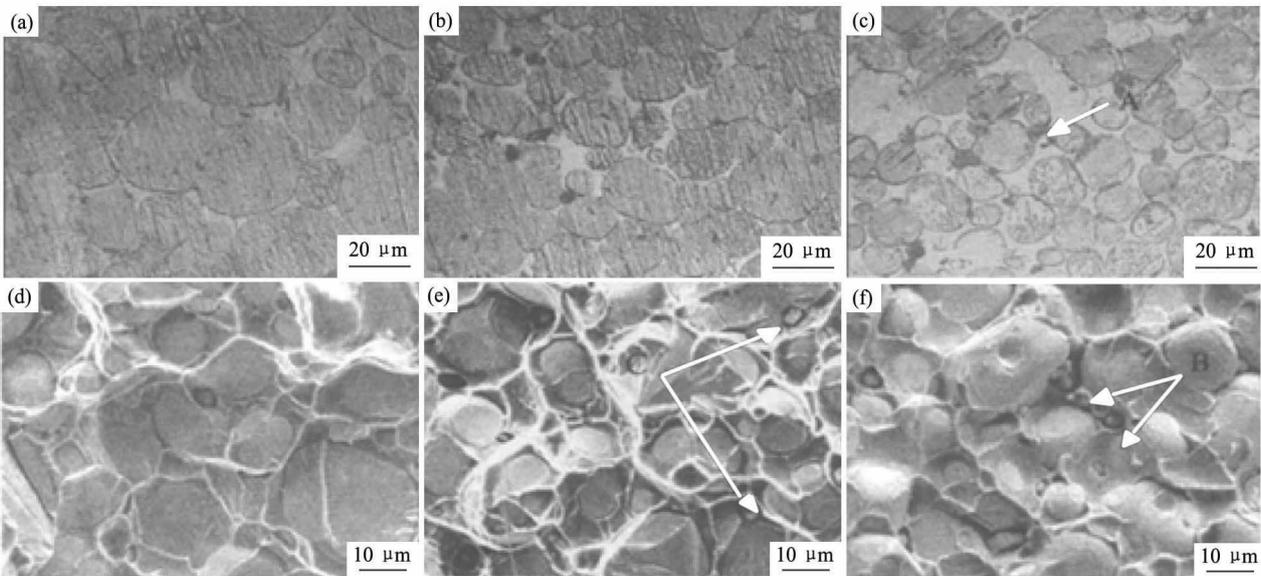


图 8 微量稀土对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金金相组织及断口形貌影响的显微照片

Fig. 8 Microphotography of rare earth on microstructure and fracture surface of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloys (a), (d) 93W-4.9Ni-2.1Fe; (b), (e) 93W-4.9Ni-2.1Fe-0.04% La; (c), (f) 93W-4.9Ni-2.1Fe-0.4% La

此外, W-W 的临界度作为能够表征液相烧结中显微组织变化的一个重要参量。丁飞等^[36]通过在 W-Ni-Fe 合金中添加 0.4% 的 La, 发现 La 的添加降低了液相对钨颗粒的润湿性, 使得液相不能充分的穿透钨颗粒之间的间隙, 使得 W-W 的临界度增大。

2.2 稀土对细晶 W-Ni-Fe 合金性能的影响

在加入稀土元素之后, W-Ni-Fe 合金的性能也有所改善。据文献 [33] 报道, 1460 °C 烧结 30 min 后, 微量稀土的添加能有效提高合金的强度和伸长率, 但添加过量的稀土 La, 合金的性能反而降低, 这与上述所说的显微组织结构变化有一定的对应。

除了对原合金强度和拉伸率影响之外, 作为一般的粉末冶金产品, 稀土元素的加入是否会影晌烧结产品的致密度这个问题显得非常重要。图 9 所示为 W-Ni-Fe 合金在不同烧结温度下保温 60 min 后合金密度的变化曲线^[36]。由图 9 可见, 稀土 La 的添加在一定程度上可抑制烧结致密化过程的进行, 这是因为添加稀土 La 后, 合金的烧结密度降低, 需要在较高温度下才能达到近全致密。图 10 为在 1460 °C 烧结时, 93W-4.9Ni-2.1Fe 和 93W-4.9Ni-2.1Fe-0.4% La 合金密度和烧结时间的关系图^[36]。由图 10 可见, 加入稀土后的材料当烧结时间为 90 min 时才达到最大值 17.61 g·cm⁻³ (相对密度为 99.3%), 再次证明了稀土 La 的添加在一定程度上会抑制合金致密化过程, 使合金达到最大致密度所需烧结时间延长。

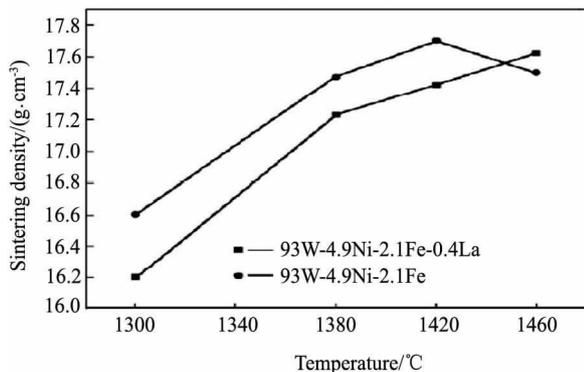


图 9 不同烧结温度下稀土 La 对合金密度的影响

Fig. 9 Effect of rare earth La on density at different sintering temperatures

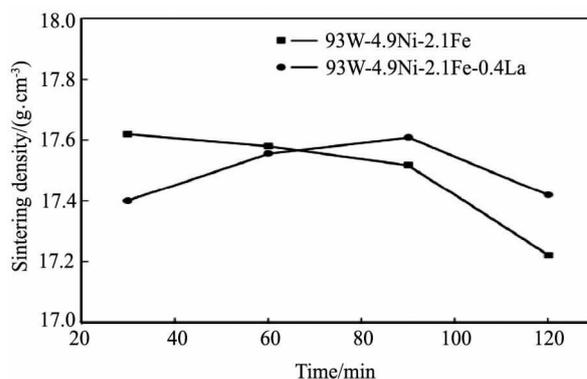


图 10 1460 °C 下保温不同时间后合金的烧结密度比较

Fig. 10 Comparison of sintered density of alloys after preserving heat to 1460 °C for different times

最后, 值得注意的是不同稀土元素直接对 W-Ni-Fe 材料的作用效果也有一定的差异, 马云柱等^[37]对不同稀土元素 (La, Y) 在 W-Ni-Fe 粉末中的影响程度进行了相关研究, 发现当添加相同含量的稀土元素时, 对粉末性能影响程度的大小顺序是 Y > La-Y (混合稀土) > La。

3 稀土改性其他合金

3.1 W-TiC 合金

在钨中加入 TiC, ZrC 等硬质碳化物可产生弥散强化、细晶强化的作用, 对材料的高温强度、断裂能和韧性有一定程度的提高, 但是高体积分数碳化物导致材料相对密度低, 室温力学性能不理想, 影响烧结致密化, 其抗弯强度甚至低于纯钨^[38-40]。而稀土元素作为有益元素加入其中, 由于性质奇特, 能够起到进一步细化晶粒, 净化晶界的作用从而材料起到掺杂改性的作用, 其显微金相组织如图 11 所示^[2], 这种复合材料的晶粒较为细小, 其中 TiC 为颜色较深的黑色颗粒, La₂O₃ 为浅灰色颗粒均匀分布在白色的钨基体上, 无明显团聚现象。

另一方面 La₂O₃ 的加入也能够提高相对密度, 促进烧结体的致密化, 弥补 TiC 含量过高所导致的问题。如图 12 所示^[41], 当 TiC 含量一定时, 复合材料的相对密度却随 La₂O₃ 含量的增加而出现先增后降的趋势, 这个说明了一定量

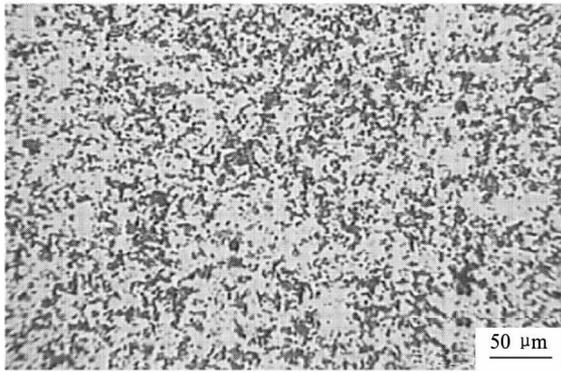


图 11 1% La₂O₃-5% TiC/W 复合材料金相图片

Fig. 11 Metallography of 1% La₂O₃-5% TiC/W

的 La₂O₃ 颗粒能够提高复合材料相对密度，这主要是由于 La₂O₃ 具有较高的化学活性，在烧结过程中能够提高粉末的烧结活性，使烧结致密化。从另一个角度说，当烧结温度较高时，La₂O₃ 本身在 2100℃ 融化呈液相也能进一步提高了烧结致密性。

一般来说，细晶强化和载荷传递机制为 La₂O₃-TiC/W 复合材料的主要强化机制，而 La₂O₃-TiC/W 复合材料的韧化机制主要包括细晶韧化、裂纹偏转和微桥接。对于 La₂O₃-TiC/W 复合材料而言，La₂O₃ 和 TiC 共同作用时的强化效果要强于 La₂O₃ 和 TiC 单独作用时的强化效果，并且它也并不是二

者的强化效果的简单叠加，如图 13 所示^[41]，TiC 含量较高时，La₂O₃-TiC 相互补强效果不甚明显甚至出现产生弱化效果，此时材料的相对密度下降明显，缺陷增多，界面处、晶隅和晶粒间的微孔作为裂纹源的几率大大增加，因此，只有当 TiC 含量降低到一定程度，La₂O₃-TiC 相互补强效果才比较明显^[2]。

3.2 稀土元素改性钨电极材料

钨由于熔点高、蒸汽压低、电子发射能力强，最早作为热电子发射材料，是切割技术、氩弧焊、等离子体中的关键材料。而传统的钨钍电极由于钍的天然放射性危害，不再适用于大规模的生产应用，而加入稀土元素后可激活电子发射并提高再结晶温度，在某些方面比钨钍电极具有更好的性能，从而稀土钨电极的开发利用得到重视^[42-43]。

在电火花加工钨电极中添加少量稀土元素也改善电弧特性，提高使用寿命，并且不同稀土和稀土添加形式在钨电极中产生的作用不同。一般来说，Y-W 系电极在大功率使用下稳定性较好，Ce-W 系电极的加工性能好，成本较低，而 La-W 系电极具有优良的起弧特性。研究进一步表明，电极的

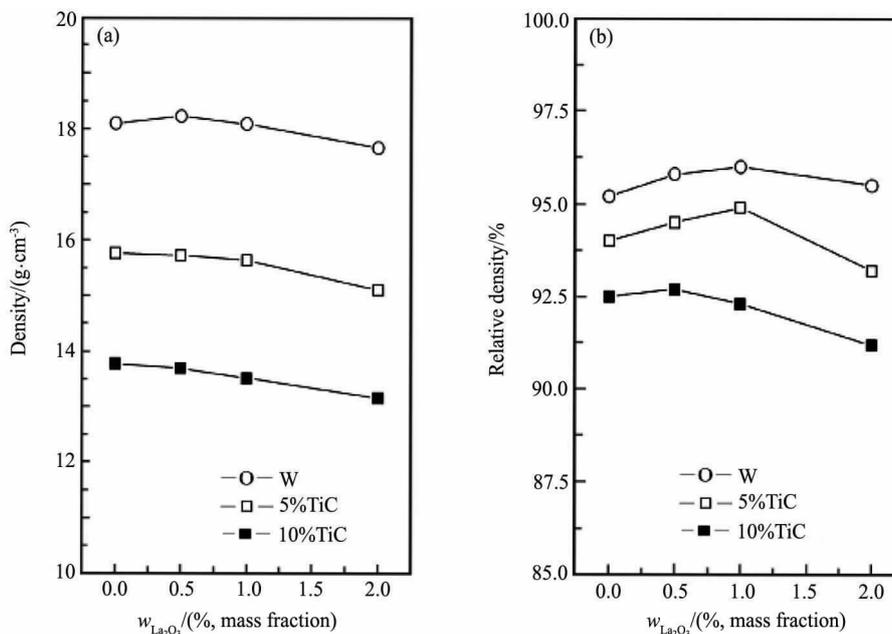
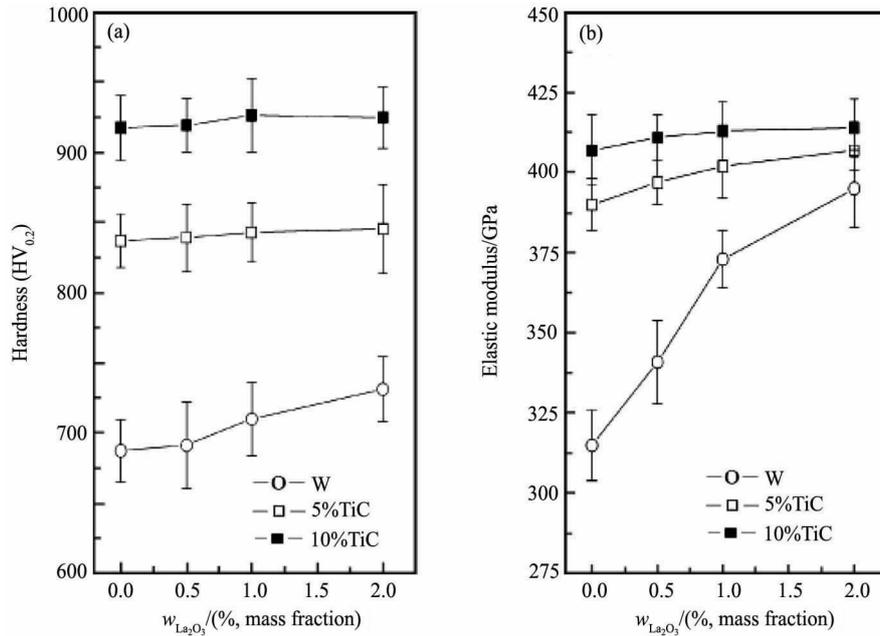


图 12 La₂O₃-TiC/W 复合材料的密度和相对密度

Fig. 12 Density and relative density of La₂O₃-TiC/W composites

图 13 La_2O_3 -TiC/W 复合材料的硬度和弹性模量Fig. 13 Hardness and elastic modulus of La_2O_3 -TiC/W composites

使用性能,是强烈依赖于稀土金属氧化物的,燃弧过程中它们的行为是影响电极温度、逸出功,电极使用性能和电极稳定性的最重要的因素。而电极的工作特性决定于稀土氧化物在电极表层内的补给速率与它在电极表面的蒸发损失速率的关系^[44]。

与此同时,不同稀土元素加入到钨合金中的行为各不相同。 CeO_2 的钨酸盐熔点最低、迁移速率也最高,较易迁移并不断补充到电极端部,所以 CeO_2 的损耗率是很高的。 La_2O_3 及其氧化钨酸盐的较高熔点与其稳定性是相关联的,而且 La_2O_3 迁移对蒸发的补偿也较为合理、稳定。可以认为是在燃弧过程中, La_2O_3 容易迁移,不断地输送到电极表面,其逸出功低于W-Th电极。对于W- Y_2O_3 电极来说,因为 Y_2O_3 迁移率大大低于 La_2O_3 。所以电极表面没有足够的氧化物作为电子发射物,因而其逸出功也较W- La_2O_3 为高。总的来说,加入 CeO_2 的电极损耗率最高,但是易于加工。加入 Y_2O_3 的电极显然稳定性最好, La_2O_3 具有一定的稳定性且有较低的逸出功,这与实际符合的较好,所以说上述各类电极均具有其各自的特点。因此,周美玲

等^[45-46]等进一步对二元和三元复合稀土氧化物钨电极进行了实验研究,发现一定配比的复合稀土氧化物钨电极比单元系稀土钨电极和钍电极具有更好的热电子发射性能和电弧稳定性,综合表现为电极长时间工作稳定性好。

4 结 语

钨基复合稀土材料无疑是一种具有优良性能的新型材料,在已有的钨基材料研究的基础之上,使用稀土使其改性,符合材料向更高综合性能的研发要求,获得更大范围内的应用,满足科技高速发展的需求。

稀土钨合金的研发显然存在很多的问题,例如在合金组合中不同稀土作用机制,存在形式及最佳含量并没有很明确的认识和把握,其中的共性与规律也没有得到充分的证明与应用,仍需进一步的研究和探讨。除此之外,不同的稀土元素的添加对相同合金而言,效果可能也有所差异,而国内外就多元混合稀土的研究较少,对怎样完全发挥出不同稀土元素的作用的报道也比较罕见。

不过,这些问题的存在即是挑战也是机遇,对

于发展中的中国而言,作为钨与稀土的资源大国,有更加大的机会与舞台去应用探索,抓住机遇,使钨稀土合金向超细、超均匀的方向不断的发展,从而适应生产力的需求,加速综合实力的进步,促使我国从资源大国转变为技术强国。

参考文献:

- [1] Fan J L, Liu T, Cheng H C. The progress and development of the Chinese tungsten alloy [J]. China Tungsten Industry, 2009, 24(5): 99.
(范景莲,刘涛,成会朝. 中国钨基合金的进步与发展 [J]. 中国钨业, 2009, 24(5): 99.)
- [2] Chen Y, Wu Y C. Preparation and Properties of the Tungsten Matrix Composites Face to the Plasma [M]. Hefei: Hefei University of Technology Press, 2008.
(陈勇,吴玉程. 面对等离子体钨基复合材料的制备及其性能研究 [M]. 合肥: 合肥工业大学出版社, 2008.)
- [3] Wang S, Xie M. Research status and development trend of high-density tungsten alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(2): 145.
(王松,谢明. 高密度钨合金的研究现状与发展趋势 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(2): 145.)
- [4] Peng L, Li S K, Cai H N, Zhou X Q. Influence of deformation ratio on microstructure and adiabatic shear banding in tungsten heavy alloy processed by rotary swaging [J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2011, 3(2): 218.
(彭磊,李树奎,才鸿年,周晓青. 变形量对旋锻钨合金组织及绝热剪切敏感性影响 [J]. 稀有金属, 2011, 3(2): 218.)
- [5] Tanabe T, Wada M. Application of tungsten for plasma limiters in TEXTOR [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, (283-287): 1128.
- [6] Ryu H J, Hong S H. Fabrication and properties of mechanically alloyed oxide-dispersed tungsten heavy alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 363: 179.
- [7] Park S, Kim D K. Dynamic deformation behavior of an oxide-dispersed tungsten heavy alloy fabricated by mechanical alloying [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32A(8): 2011.
- [8] Cai L H, Liu G R, Cao J. Preliminary study for effect of high energy ball milling on mechanical properties of tungsten heavy alloy [J]. Powder Metallurgy Industry, 2005, 15(3): 15.
(蔡立辉,刘桂荣,曹靖. 高能球磨对 W-Ni-Fe 合金力学性能影响的初步探讨 [J]. 粉末冶金工业, 2005, 15(3): 15.)
- [9] Mabuchi M, Okamoto K, Satio N. Tensile properties at elevated temperature of W-1% La₂O₃ [J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 214(1/2): 174.
- [10] Kim Y, Hong M H, Lee S H, Kim E P, Lee S, Nohl J W. The effect of yttrium oxide on the sintering behavior and hardness of tungsten [J]. Metals and Materials International, 2006, 12(3): 245.
- [11] Mabuchi M, Okamoto K, Satio N. Deformation behavior and strengthening mechanisms at intermediate temperatures in W-La₂O₃ [J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 237(2): 241.
- [12] Zong X, Lu Y X. Current development status of rare earth cemented carbides [J]. Mining Machinery, 2012, 38(22): 1.
(宗霞,鲁玉祥. 稀土硬质合金的发展现状 [J]. 矿山机械, 2012, 38(22): 1.)
- [13] Du Y B, Liu Z G, Cui S. Performance and preparation of W-Yb alloy with melt penetration method [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(3): 378.
(杜永波,刘志国,崔舜. 熔渗法制备 W-Yb 合金及其性能的研究 [J]. 稀有金属, 2011, 35(3): 378.)
- [14] Laszlo J K, Matthew D T. Densification and structural change of mechanically alloyed W-Cu composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(11): 2885.
- [15] Cheng J G, Wan L, Cai Y B, Zhu J C, Song P, Dong J. Fabrication of W-20wt. % Cu alloys by powder injection molding [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(1): 137.
- [16] Yang N, Wang Z H. A new process for fabrication W-15wt% Cu sheet by sintering, cold rolling and re-sintering [J]. International Journal of Refractory Metal & Hard Material, 2010, 28(2): 198.

- [17] Kin Y D. The conductivity of W-Cu composites at various temperatures [J]. *Materials Letters*, 2001, 5(15): 420.
- [18] Chen M Z, Chen W G, Dai G Q. Influence of rare earth and its oxide on properties of W-Cu alloy [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2008, 12(6): 417.
(陈勉之, 陈文革, 戴广乾. 稀土和稀土氧化物对钨铜电触头材料性能影响的对比分析 [J]. *粉末冶金技术*, 2008, 12(6): 417.)
- [19] Yang X H, Liang S H, Wang X H, Peng X, Fan Z K. Effect of WC and CeO₂ on microstructure and properties of W-Cu electrical contact material [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28(2): 305.
- [20] Chen M Z, Chen W G, Xing L Q, Dai G Q. The influence to the performance of W-Cu electrical contact material by different rare earth elements [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2008, 28(7): 570.
(陈勉之, 陈文革, 刑力谦, 戴广乾. 不同稀土元素对 W-Cu 电触头材料性能的影响 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2008, 28(7): 570.)
- [21] Jedamzik R, Neubrand A, Rodel J. Functionally graded materials by electrochemical processing and infiltration: application to tungsten/copper composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(2): 477.
- [22] Yoshiyasu. Design of tungsten/ copper graded composite for high heat flux components [J]. *Fusion Engineering and Design*, 1996, 31(4): 279.
- [23] Ravichandran K S. Thermal residual stress in a functionally graded material system [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1995, 201(1/2): 269.
- [24] Ling Y H, Bai X D, Ge C C. Design and thermal shock performance of W/Cu functionally graded materials used as plasma facing component [J]. *Materials Science Forum*, 2003, 423(425): 49.
- [25] Tao G Y, Zheng Z Q, Liu S H. Fabrication of W/Cu functionally graded material and analysis of thermal cycle stress [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2006, 23(4): 72.
(陶光勇, 郑子樵, 刘孙和. W/Cu 功能梯度材料的制备及热循环应力分析 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(4): 72.)
- [26] Gasik Michael M. Micromechanical modeling of functionally graded materials [J]. *Computational Materials Science*, 1998, 13(1/3): 42.
- [27] Zhang K, Shen W P, Ge C C. Comparative study on W/Cu FGMs doping TiC and La₂O₃ [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2007, 10(5): 352.
(张珂, 沈卫平, 葛昌纯. 钨铜功能梯度材料中掺杂 TiC 和 La₂O₃ 性能比较研究 [J]. *粉末冶金技术*, 2007, 10(5): 352.)
- [28] Wang F S, Zhou Z M, Liang R H. The instances of to improve the expansion coefficient analysis of W-Ni-Cu alloy [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1997, 7(1): 103.
(王伏生, 周载明, 梁容海. 提高 W-Ni-Cu 合金膨胀系数等性能实例分析 [J]. *中国有色金属学报*, 1997, 7(1): 103.)
- [29] Mohsin I U, Gierl C, Danninger H. Sintering study of injection molded W-8% Ni-2% Cu compacts from mixed powders by thermoanalytical techniques [J]. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29(4): 534.
- [30] Upadhyaya A, Tiwari S K, Mishra P. Microwave sintering of W-Ni-Fe alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56: 5.
- [31] Zhu J, Cao S H, Liu H Y. Fabrication of W-Ni-Fe alloys with gradient structures [J]. *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 36(1): 72.
- [32] Prston B, Randall M. Mechanical properties of molybdenum alloyed liquid phasesintered tungsten-based composites [J]. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 1995, 26(8): 2187.
- [33] Zeng Y, Fan J L, Li Y M, Liu T, Tian J M. Influence of trace La on microstructure and properties offline-grained W-Ni-Fe alloys [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2012, 28(6): 403.
(曾毅, 范景莲, 李勇明, 刘涛, 田家敏. 微量稀土 La 对细晶 W-Ni-Fe 合金显微组织和性能的影响 [J]. *粉末冶金技术*, 2012, 28(6): 403.)
- [34] Peng S G, Fan J L. Effects of rare earth content and reduction temperature on preparation of superfine (W, Ni, Fe) composite powder [J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2008, 13(2): 106.

- (彭石高,范景莲. 稀土含量和还原温度对制备超细(W,Ni,Fe)复合粉末的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2008,13(2):106.)
- [35] Fan J L, Liu T, Pen S G, Yi M G, Tian J M. The presence of the morphology and distribution characteristics of rare earth Y in 90W-7Ni-3Fe alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(8):1438. (范景莲,刘涛,彭石高,祁美贵,田家敏. 稀土Y在90W-7Ni-3Fe合金中的存在形态和分布特征[J]. 稀有金属材料与工程,2011,40(8):1438.)
- [36] Ding F, Fan J L, Zeng Y, Gong X, Tian J M. Effect of rare-earth element La on densification and microstructure of fine-grained 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2011, 16(4):517. (丁飞,范景莲,曾毅,龚星,田家敏. 稀土La对细晶93W-4.9Ni-2.1Fe合金致密化与显微组织的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2011,16(4):517.)
- [37] Ma Y Z, Huang B Y, Fan J L, Xiong X, Wang D L. Effect of La and Y on H₂-reduction of (W, Ni, Fe) composite oxide powder [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(9):1551. (马运柱,黄伯云,范景莲,熊翔,汪登龙. 镧和钇对氢气还原(W,Ni,Fe)复合氧化物粉末的影响[J]. 中国有色金属学报,2004,14(9):1551.)
- [38] Ktisunai Yuji, Kurishita Hiroaki. Microstructure and impact properties of ultra-fine grained tungsten alloys dispersed with TiC [J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, (271-272):423.
- [39] Song G M, Wang Y, Zhou Y. The mechanical and thermal physical of ZrC/W composites at elevated temperature [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 334(1/2):223.
- [40] Song G M, Wang Y, Zhou Y. Thermo mechanical properties of TiC particle-reinforced tungsten composites for high temperature applications [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2003, 21(1/2):1.
- [41] Chen Y, Wu Y C, Yu F W, Chen J L. Structure and mechanical properties of La₂O₃-TiC/W composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(5):1. (陈勇,吴玉程,于福文,陈俊凌. La₂O₃-TiC/W复合材料组织结构与力学性能[J]. 复合材料学报,2008,25(5):1.)
- [42] Nie Z R, Zhou M L, Zhang Y X. Development in research of rare earth tungsten electrode materials [J]. Materials Review, 1997, 11(5):19. (聂祚仁,周美玲,张永兴. 稀土钨电极材料研究进展[J]. 材料导报,1997,11(5):19.)
- [43] Chen W G, Zhang Y K, Bing J D. Nanostructured W-La₂O₃ electrode material with high content La₂O₃ doping [J]. Materials Letters, 2005, 59(10):1138.
- [44] Zhou M L, Nie Z R, Chen Y, Zhang J X, Zuo T Y. Research and application of rare earth tungsten electrodes [J]. China Tungsten Industry, 2000, 15(1):30. (周美玲,聂祚仁,陈颖,张久兴,左铁镛. 稀土钨电极研究与应用[J]. 中国钨业,2000,15(1):30.)
- [45] Zhou M L, Nie Z R, Chen Y, Zhang J X, Zuo T Y. The characteristics of tungsten electrodes with two combined addition of rare earth metal oxides [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(3):334. (周美玲,聂祚仁,陈颖,张久兴,左铁镛. 二元复合稀土钨电极材料的性能[J]. 金属学报,1999,35(3):334.)
- [46] Zhou M L, Nie Z R, Chen Y, Zhang J X, Zuo T Y. Distribution and action mechanism of combined rare-earth oxides in tungsten electrodes [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(9):981. (周美玲,聂祚仁,陈颖,张久兴,左铁镛. 复合稀土氧化物在钨电极中的分布规律和作用原理[J]. 金属学报,1999,35(9):981.)