

文章编号: 1004-0609(2003)02-0460-05

低钨含量 W-Ni-Fe 三元合金的预应变时效^①

李荣华, 黄继华, 殷 声, 赵 军
(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 研究了钨含量为 36%, Ni 与 Fe 质量比为 7/3 和 9/1 的两种 W-Ni-Fe 三元合金的预应变时效硬度变化规律, 用 X 射线衍射鉴定了时效后两种合金的物相组成, 并用透射电镜观察其微观结构。结果表明: Ni 与 Fe 质量比为 7/3 的 W-Ni-Fe 三元合金在 800 °C 下进行预应变时效时, 硬度随时间增加而单调降低; 相同条件下 Ni 与 Fe 质量比为 9/1 的 W-Ni-Fe 三元合金时效初期硬度下降, 但随时间延长硬度又逐步提高。X 射线衍射物相鉴定和透射电子显微分析发现: Ni 与 Fe 质量比为 7/3 的合金在预应变时效过程中没有明显沉淀析出物, 其时效硬度下降是固溶度降低、残余应力消除以及回复与再结晶的结果; 而 Ni 与 Fe 质量比为 9/1 的合金经预应变时效后析出了细小弥散的 β 相, 其硬度变化存在两种机制, 一种是固溶度降低、残余应力消除和回复与再结晶引起软化, 另一种是细小 β 相沉淀析出导致弥散强化。

关键词: W-Ni-Fe; 预应变时效; β 相

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

W-Ni-Fe 三元系的重要应用是高密度钨合金的制备, 即钨含量为 90% ~ 95% (质量分数)、由钨、镍、铁三组元粉末的混合压坯经液相烧结而制备穿甲弹弹芯材料。理论和实践表明: 钨合金作为动能穿甲弹弹芯材料时, 其穿甲能力主要受控于合金的密度和弹芯的长径比, 而弹芯的极限长径比取决于合金的强韧性。因此, 钨合金强韧化研究一直是兵器材料科学研究领域的重要课题^[1, 2]。

目前, 国内外 W-Ni-Fe 高密度钨合金的 Ni 与 Fe 质量比都采用 7/3 或 1/1, 其主要原因是: 根据 W-Ni-Fe 三元相图^[3]和实际对比研究^[4~6], 当钨含量介于 90% ~ 95% 之间且 Ni 与 Fe 质量比为 4/6 ~ 8/2 时, W-Ni-Fe 三元系在液相烧结平衡条件下将得到 W + γ 两相组织(其中 γ 相为 W 溶解在 Ni, Fe 中形成的 W-Ni-Fe 面心立方固溶体, 溶解度介于 32% ~ 38% 之间, 通常被称为“粘结相”), 没有金属间化合物析出; 当 Ni 与 Fe 质量比超过 8/2 时, 970 °C 左右时将从粘结相(γ 相)中析出 β 相(WNi₄金属间化合物), 得到 W + β + γ 三相组织, 其力学性能较差^[3~6]。最近的研究表明^[7~11]: 固溶淬火热处理能够抑制非弥散 β 相在粘结相中的析出, 使 Ni 与 Fe 质量比为 9/1 的合金的强韧性大幅度提高, 并显著优于为 7/3 的合金, 但在后续时效过程中 β 相沉淀

缓慢, 对合金的强化作用不明显。本文作者研究了 β 相的预应变时效沉淀行为, 以探索加速 β 相弥散沉淀、进一步强韧化钨合金的方法与途径。

1 实验

考虑到时效沉淀主要发生在粘结相中, 且实际钨合金透射电镜试样制备较困难, 本研究采用钨质量分数为 36% 的 W-Ni-Fe 三元粘结相模拟合金, 其成分与高密度钨合金粘结相一致, 以模拟实际钨合金粘结相中的预应变时效沉淀行为。粘结相模拟合金的 Ni 与 Fe 质量比为 9/1 (以下简称 A_{9/1} 合金), 同时选用了 Ni 与 Fe 质量比为 7/3 的合金(简称 A_{7/3} 合金)进行对比研究。试样制备方法为: 先将还原钨粉、羰基镍粉和羰基铁粉按配比混合均匀并压制成块体, 再在氢气气氛中经 1 520 °C, 30 min 熔炼成合金, 然后在氮气保护下 1 200 °C 固溶处理 2 h 淬火。将淬火后的合金线切割成片状, 经不同变形量轧制变形后在氮气中进行 800 °C 下时效处理, 测量不同时效时间的 HRA 硬度。用 X 射线衍射仪分析物相组成, Hitachi800 型透射电镜分析微观结构。试验所用粉末的品质参数如表 1。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971007)

收稿日期: 2002-05-09 修订日期: 2002-08-03

作者简介: 李荣华(1974-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 黄继华, 教授; 电话: + 86-10-62334859; E-mail: ronghuali@sina.com

表 1 原料粉末的品质参数

Tab. 1 Properties of materials powders
(mass fraction, %)

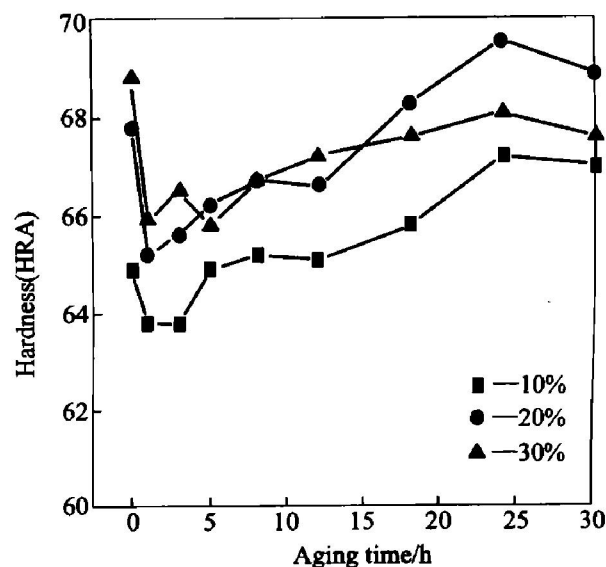
Powder	W	Ni	Fe	O	C	S	$d/\mu\text{m}$
W	99.98	0.0006	0.001	0.079	0.0017		2.60
Ni		99.7		0.16	0.085	0.001	2.80
Fe		99.8	0.13	0.0077			7.58

2 结果与讨论

2.1 预应变时效硬化规律

轧制变形量为 10%、20% 和 30% 的 3 种 $A_{7/3}$ 合金的预应变时效硬度⁴/时效时间曲线如图 1 所示。由图 1 可见, 这 3 种变形量的 $A_{7/3}$ 合金的硬度变化趋势相同, 即硬度随时效时间延长而单调降低。相同条件下 $A_{9/1}$ 合金的预应变时效硬度变化曲线如图 2 所示, 这 3 种变形量的 $A_{9/1}$ 合金的预应变时效硬化规律也相似, 在等温时效初期硬度下降, 1 h 后降至最低点, 但此后随时效进程的继续, 硬度反而随时间延长逐渐提高, 在时效 24 h 左右达到硬度峰值, 对于 10% 和 20% 两种变形量的 $A_{9/1}$ 合金, 其预应变时效峰值硬度超过了变形强化后的硬度, 存在进一步硬化现象。

比较图 1 和图 2 发现, 时效前相同变形量的 $A_{7/3}$ 合金与 $A_{9/1}$ 合金的硬度相近, 但经时效处理后, 两种合金的硬度出现明显差异 (尤其是时效 3 h 后): 相同时效时刻相同变形量的 $A_{9/1}$ 合金的硬度高于 $A_{7/3}$ 合金, 这种硬度差距随时效时间延长逐渐加大, 例如 20% 变形量的两种合金时效 3 h 硬度大

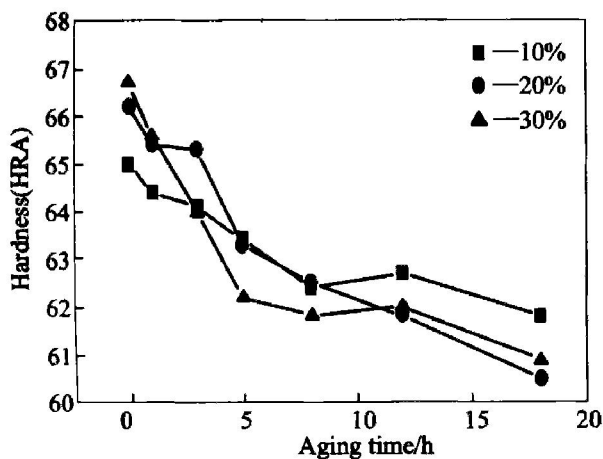
图 2 不同变形量 $A_{9/1}$ 合金预应变时效硬度变化曲线Fig. 2 Hardness of $A_{9/1}$ alloy as function of aging time at different strain aging

致相等, 约为 HRA65, 而时效 18 h 后, $A_{9/1}$ 合金的硬度比 $A_{7/3}$ 高出约 13%。这两种合金硬度变化规律存在差异说明其时效机制不同, 也预示着其物相组成和组织结构有所差别。

2.2 物相组成

采用 X 射线衍射鉴定了 20% 变形量的这两种合金在时效 18 h 后的物相组成 (见图 3)。由图 3 可知, $A_{7/3}$ 合金的相组成是 ($W + \gamma$), 有少量 W 相存在, 但没有发现第三相; $A_{9/1}$ 合金的相组成为 ($W + \beta + \gamma$), 除 γ 相和 W 相外还出现了 β 相。

理论上, 经过固溶淬火热处理和轧制变形后, 合金将得到固溶强化和变形强化, 组织中晶格畸变增大并产生大量的结构缺陷, 如空位、位错、孪晶等。在随后的 800 °C 时效过程中, 部分过饱和的 W 原子将从 γ 中脱溶, 晶格畸变降低, 使固溶强化效果减弱; 同时合金中由于淬火和变形加工引起的残余应力消除; 此外, 合金还将发生回复与再结晶, 使得缺陷密度逐渐降低, 变形强化的效果也被部分减弱。在这些软化机制作用下合金硬度也将随之下降。本研究中 $A_{7/3}$ 合金在整个预应变时效过程中以及 $A_{9/1}$ 合金在时效初期硬度下降都是这种软化机制作用的结果。 $A_{9/1}$ 合金进一步时效时也必然存在这种软化机制, 但其硬度随时效时间延长反而提高的现象表明除这种软化机制外还有一种硬化机制。X 射线衍射分析结果表明这种硬化机制应该与 β 相析出有关。

图 1 不同变形量 $A_{7/3}$ 合金预应变时效硬度变化曲线Fig. 1 Hardness of $A_{7/3}$ alloy as function of aging time at different strain aging

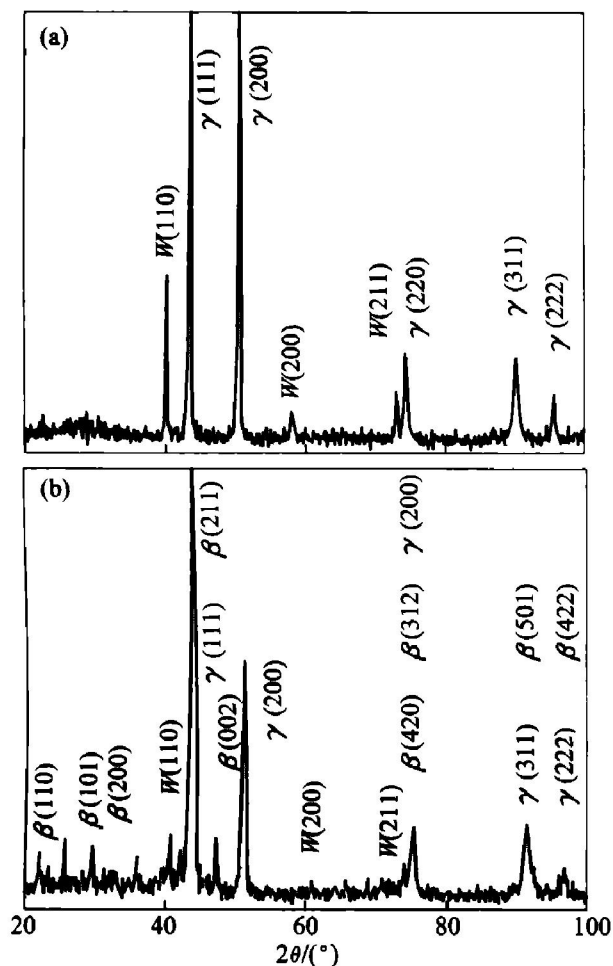


图 3 预应变时效 W-Ni-Fe 三元系合金 X 射线衍射图

Fig. 3 X ray diffraction patterns of strain aging W-Ni-Fe ternary alloy

(a) —Alloy A_{7/3}; (b) —Alloy A_{9/1}

2.3 显微结构

为进一步探讨两种合金时效表象行为的差别, 采用透射电子显微镜观察了其微观结构。在 A_{7/3} 合金预应变时效(20% 变形量, 800 °C 时效 18 h) 试样的明暗场中均没有发现时效沉淀物。图 4 所示是 A_{9/1} 合金预应变时效(20% 变形量, 800 °C 时效 24 h) 试样的明场像(图 4(a)) 和沉淀物的衍射花样(图 4(b)), 可见合金中的确有沉淀相析出, 尺寸约为 100 nm, 呈弥散分布。标定后发现这种析出相是 β 相, 晶带轴为 [3 0 1], $a = 5.73 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 3.553 \times 10^{-10} \text{ m}$, 透射斑附近两个斑点的指数为 (3 2 1) 和 (2 0 2), 属于四方晶系。

细小弥散的 β 相将引起沉淀强化, 使合金硬度提高。时效初期, β 相沉淀量尚少, 强化效果有限; 随时效时间延长, β 相沉淀量逐渐增多, 对合金的弥散强化作用也越来越明显。因此, A_{9/1} 合金时效过程存在两种硬度变化机制: 一种是固溶度降低、残余应力消除和回复与再结晶引起软化, 另一种是 β 相沉淀导致弥散强化。时效初期, 软化机制起主导作用, 引起硬度下降; 随时效继续进行, β 相沉淀引起的弥散强化作用逐渐变为主导机制, 表现为硬度从初始时的降低转为逐渐升高, 两种合金在相同时刻的硬度差距也拉大, 且 10% 和 20% 变形量的 A_{9/1} 合金的时效峰值硬度高于其变形强化后的硬度。

3 结论

1) Ni 与 Fe 质量比为 7/3 的 W-Ni-Fe 三元合金

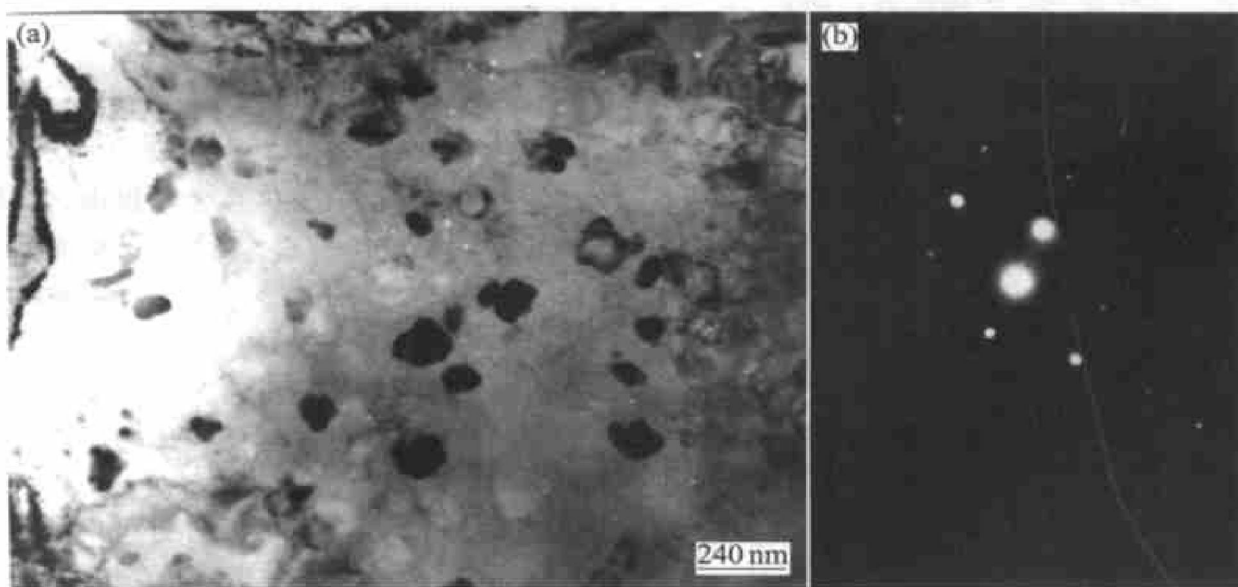


图 4 A_{9/1} 合金预应变时效 TEM 照片 (a) 和沉淀物衍射花样 (b)

Fig. 4 TEM bright field image (a) and deposition diffraction pattern (b) for strain aging alloy A_{9/1}

800 °C 下预应变时效时, 硬度随时效时间延长单调下降, 合金中没有发现时效析出相。其硬度降低是合金的固溶强化作用减弱、残余应力消除以及回复与再结晶软化机制作用的结果。

2) 相同条件下, Ni 与 Fe 质量比为 9/1 的 W-Ni-Fe 三元合金在时效初期硬度也降低, 但随后又逐步提高, 相同变形量和时效条件下, A_{9/1} 合金的硬度明显高于 A_{7/3} 合金, 合金中析出了细小弥散的 β 沉淀相。

3) Ni 与 Fe 质量比为 9/1 的 W-Ni-Fe 三元合金预应变时效过程中存在两种机制, 一种是固溶度降低、残余应力消除以及回复与再结晶引起软化; 另一种是 β 相沉淀导致弥散强化。两种机制联合作用使得这种合金的硬度时效时先降低后升高。

REFERENCES

- [1] 赵慕岳, 范景莲, 王伏生. 我国钨基高密度合金的发展现状与展望[J]. 中国钨业, 1999, 14(5/6): 38-43.
ZHAO Muryue, FAN Jinglian, WANG Fusheng. Respect and development of tungsten heavy alloys in China[J]. China Tungsten Industry, 1999, 14(5/6): 38-43.
- [2] 黄继华, 周国安, 赖和怡, 等. 近十年高比重钨合金强韧化研究动态[J]. 兵器材料科学与工程, 1991, 10: 38-40.
HUANG Jihua, ZHOU Guoan, LAI Heyi, et al. A review of researches on the strengthening of tungsten heavy alloys in the latest decade[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1991, 10: 38-40.
- [3] Winslow F R. The Iron-nickel-tungsten Phase Diagram[M]. Washington: US Atomic Energy Commision Press, 1971. 1-21.
- [4] Caldwell S G. Variation of Ni/Fe ratio in W-Ni-Fe heavy alloys—A current perspective[A]. Proceedings of the First International Conference on Tungsten and Tungsten Alloys[C]. Virginia: Metal Powder Industries Federation, 1992. 89-96.
- [5] Spencer J R, Mullendore J A. Effect of nickel-iron ratios on the mechanical properties, microstructure and processing of W-Ni-Fe alloys[A]. Proceedings of the First International Conference on Tungsten and Tungsten Alloys[C]. Virginia: Metal Powder Industries Federation, 1992. 111-116.
- [6] 李荣华, 张立春, 黄继华, 等. 固溶淬火钨镍铁合金力学性能与镍铁比关系[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(1): 38-40.
LI Ronghua, ZHANG Lichun, HUANG Jihua, et al. The relationship between mechanical properties and nickel to iron ratios of resolutionized/quenched W-Ni-Fe alloys[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002, 24(1): 38-40.
- [7] Dowding R J, Tauer K J. Strain aging in tungsten heavy alloys[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(1): 121-126.
- [8] Yodogawa M. Effects of cold rolling and annealing on the mechanical properties of 90W-7Ni-3Fe heavy alloys[J]. Materials Science Monographs, 1982, 14: 519-525.
- [9] 康志军, 甘长炎, 张宝生, 等. W-Ni-Fe 合金应变时效硬化的研究[J]. 稀有金属, 1988, 7(4): 249-251.
KANG Zhirun, GAN Changyan, ZHANG Baosheng, et al. A study on strain age hardening of W-Ni-Fe alloy[J]. Rare Metals, 1988, 7(4): 249-251.
- [10] Kumar S, Pink E, Grill E. Dynamic strain aging in a tungsten heavy metal[J]. Scripta Materialia, 1996, 35(9): 1047-1052.
- [11] Gurwell W E. 70% tungsten heavy alloy. Processing and properties[A]. 120th TMS Annual Meeting on Recent Advances in Tungsten and Tungsten Alloys[C]. Richland: Minerals, Metals and Materials Society, 1991. 43-52.

Strain aging of W-Ni-Fe ternary alloys with low tungsten content

LI Rong-hua, HUANG Ji-hua, YIN Sheng, ZHAO Jun

(School of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The hardness variation of two kinds of alloys with 36% tungsten content and 7/3, 9/1 nickel to iron mass ratios during strain aging at 800 °C was studied. The microstructures of the aged alloys were analyzed by XRD and TEM. The results show that the strain aging hardness of W-Ni-Fe ternary alloy with 7/3 nickel to iron mass ratio decreases monotonically with the increase of aging time. Under the same conditions, however, the hardness of 9/1 nickel to iron mass ratio alloy decreases in the initial aging stage, and then increases as aging process goes on. XRD and TEM analysis show that there isn't any precipitation depositing from the alloy with 7/3 nickel to iron mass ratio during aging. The monotonic decrease in hardness of this alloy during aging process results from the recovery, recrystallization and solid solubility declining. In the alloy of 9/1 nickel to iron mass ratio, the fine β phase precipitates dispersively during aging. Therefore, there are two different kinds of mechanisms influencing the hardness of the alloy with 9/1 nickel to iron mass ratio, one is recovery, recrystallization and solid solubility declining course, which softens the alloy, and the other one is the dispersion strengthening effect induced by the deposition of β phase, which hardens the alloy. These two mechanisms result in the hardness variation of the alloy with 9/1 nickel to iron mass ratio as mentioned above.

Key words: W-Ni-Fe; strain aging; β phase

(编辑 龙怀中)