

Co 添加对固溶淬火态钨基合金微观结构和性能的影响

马运柱, 刘文胜, 贺平华

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要:以高能球磨粉末为原料,研究元素钴对固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金微观结构和性能的影响。对经 1 490 烧结并保温 90 min 的试样在 1 280 固溶 2 h, 随后在水中淬火, 采用光学金相(OM)、扫描电镜(SEM)及 EDAX 能谱等对样品的组织形貌进行表征, 采用准静态拉伸实验对合金的拉伸强度及伸长率进行测试, 采用排水法对合金的相对密度进行测量。结果表明:当 Co 含量为 0~0.9%(质量分数)时, 随着 Co 含量的增加, 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金的拉伸强度、伸长率和相对密度由不添加 Co 时的 1 039 MPa、18.3%和 99.3%分别提高到 0.9%Co 时的 1 085.5 MPa、26.5%和 99.4%; 元素 Co 的适量加入能增加固溶淬火态合金中钨晶粒的穿晶解理断裂和粘结相的延性撕裂, 改善合金组织, 提高合金的性能; 当元素 Co 含量超过 0.9%时, 随着 Co 含量的增加, 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金的性能降低; 当 Co 含量为 1.5%时, 合金的拉伸强度降至 1 039.5 MPa, 伸长率降至 24.6%。

关键词: 93W-Ni-Fe 合金; Co; 固溶淬火; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TF125.2; TG146.4 **文献标志码:** A

Effects of Co addition on microstructure and properties of tungsten-based alloys by solid-solution and water-quenching

MA Yun-zhu, LIU Wen-sheng, HE Ping-hua

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of Co addition on microstructure and mechanical properties of 93W-Ni-Fe alloy treated by solid-solution and water-quenching were investigated. The procedure, which was 2 h solid-solution at 1 280 and quickly quenching in water for samples sintered at 1 490 for 90 min, was performed. Optical microscope(OM), scanning electricity microscope (SEM) and EDAX energy spectrum were used to characterize the microstructure and compositions of the alloys, respectively. The strength and elongation of alloys were tested with quasi-static tensile testing machine, and the relative densities of the alloys were evaluated by using the Archimedes water immersion method. The results indicate that, when Co addition is in the range of 0–0.9%(mass fraction), with the increase of Co content, the tensile strength, elongation and relative density of 93W-Ni-Fe alloys treated by solid-solution and water-quenching increase from 1 039 MPa, 18.3% and 99.3% without Co addition to 1 085.5 MPa, 26.5% and 99.4% with 0.9%Co addition, respectively. Meanwhile, the mechanical properties are enhanced with some Co additions because of increasing the transcrystalline fracture and ductile tearing of the matrix in the solid-solution and water-quenching alloy. When the Co content exceeds 0.9%, the mechanical properties of 93W-Ni-Fe alloy treated by solid-solution and quenching are reduced, so the tensile strength and elongation of alloys reduce to 1 039.5 MPa and 24.6%, respectively with 1.5%Co addition.

Key words: 93W-Ni-Fe alloy; Co; solid-solution water-quenching; microstructure; mechanical properties

钨合金由于具有一系列优异的物理和力学性能而在国防工业和民用工业中得到广泛的应用。此外, 钨

合金材料对环境无毒、无放射性, 是制造杆式动能穿甲战斗部的理想材料, 也将成为保持武器装备可持续

发展能力的重要战略材料,是取代贫铀弹最有希望的一种新型关键军工新材料^[1]。

随着科技的飞速发展,对合金性能提出了越来越高的要求。近几年来,国内外许多研究者对钨合金强韧化进行了大量研究,按照工艺特点划分大致可归结为如下3类:1)添加微量元素,通过加入如La、Y和Ce等元素,使之与有害杂质(如S、O、H和P等)形成更稳定的化合物相,改善杂质元素的分布状态,减少其在固溶体中的浓度,抑制其在W/粘结相界面上的偏析,从而提高材料的强度和韧性^[2-3];添加难熔金属Mo、Ta、Re和Nb等,这些元素具有与W相同的体心立方晶格,它们可以固溶于W中,也可在一定程度上固溶于粘结相中,改善合金界面的缺陷,阻止界面上位错滑移、裂纹成核及扩展,并可限制W在粘结相中的溶解析出^[4-6];添加微量氧化物, Y₂O₃、CeO₂、ZrO₂、La₂O₃、ThO₂和V₂O₃等能在合金中弥散分布,实现合金界面及基体相的弥散强化,提高合金的强度和硬度,但会降低合金的延性^[7-9]。2)对合金材料进行后续处理,如真空热处理可消除H等元素在合金界面的危害,减少氢脆^[10-11];形变强化处理可诱发再结晶、再球化及改善晶粒的取向^[12]。3)通过改善工艺条件来优化工艺参数,如对粉末进行改性处理,改变冷却速度可有效消除合金界面上P和C等脆性相的形成^[13]。以上方法可以有效地改善钨合金材料某一方面的性能,但在改善其综合性能方面仍无突破性进展。目前,已有添加Co元素对烧结态钨合金结构和性能影响的研究报道,结果表明Co的加入可以改善钨合金组织结构,提高力学性能^[14-16]。本文作者以MA制备的93W-4.9Ni-2.1Fe超细预合金粉末为原料,探讨添加元素Co对固溶淬火态93W-4.9Ni-2.1Fe合金微观结构和力学性能的影响规律,以改善钨合金的组织结构,提高其力学性能。

1 实验

将还原W粉、还原Ni粉和羰基Fe粉按照质量比93:4.9:2.1进行混合,加入酒精作球磨介质,然后放入QM-1SP4型行星式球磨机中进行球磨,球磨筒为不锈钢,研磨球采用钨球(TB),球磨的工艺参数为球料比10:1、转速200 r/min、固液比1:1、球磨时间50 h。为了研究元素Co对固溶淬火态93W-Ni-Fe合金微观结构和力学性能的影响,在球磨工艺中,往93W-Ni-Fe复合粉末中额外添加不同含量的元素Co进行球磨,

Co含量(质量分数)分别为0、0.3%、0.6%、0.9%、1.2%和1.5%Co。所制备预合金粉末分散均匀,其BET粒度为0.30 μm。

向高能球磨的93W-Ni-Fe预合金粉末中添加1.0%石蜡作成形剂,经模压成形,模压在25 t YH41-25C液压机上进行。再对坯体进行脱蜡,并在850 °C预烧60 min。采用优化后的氢气烧结条件:温度1490 °C、时间90 min;烧结后试样放入石英试管中抽真空,然后在煅烧炉中于1280 °C固溶处理2 h,再迅速将合金样品放入冷却水中进行淬火处理。

固溶淬火样品的密度测定采用阿基米德排水法;试样在LJ-3000A型机械式拉力试验机上测量其拉伸强度和伸长率,测量时应变速率为2 mm/min;在JSM-6360LV型扫描电镜上观察拉伸断口的形貌特征,电镜加速电压为20 kV,分辨率为3.0 nm,放大倍数为500~3 000;采用EDAX能谱分析系统对合金成分进行分析;试样在自动抛光机上研磨抛光后,在MeF3A型金相显微镜上进行显微组织观察。

2 结果与分析

2.1 Co添加对固溶淬火态93W-Ni-Fe合金性能的影响

图1所示为不同Co含量固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的性能变化曲线。

从图1(a)可以看出,虽然经固溶淬火处理后93W-Ni-Fe合金中添加Co的含量不同,但合金的相对密度基本稳定在99.30%~99.50%。从图1(b)和(c)可以看出,随着Co含量的增加,固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的拉伸强度和伸长率由不添加Co时的1 039 MPa、18.3%分别提高到添加0.9%Co时的1 085.5 MPa和26.5%;对比已有的实验可知,相同Co含量固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的相对密度、拉伸强度和伸长率比烧结态93W-Ni-Fe合金的均有明显提高,并且在0.9%Co时,固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的拉伸强度和伸长率比烧结态合金的分别提高了7%和11%^[14]。

2.2 Co添加对固溶淬火态93W-Ni-Fe合金微观组织的影响

图2所示为未添加元素Co固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的拉伸断口形貌和组织结构。

从图2(a)中可看出,钨合金的断裂方式为粘结相的延性撕裂和钨晶粒的穿晶解理断裂。未添加元素Co

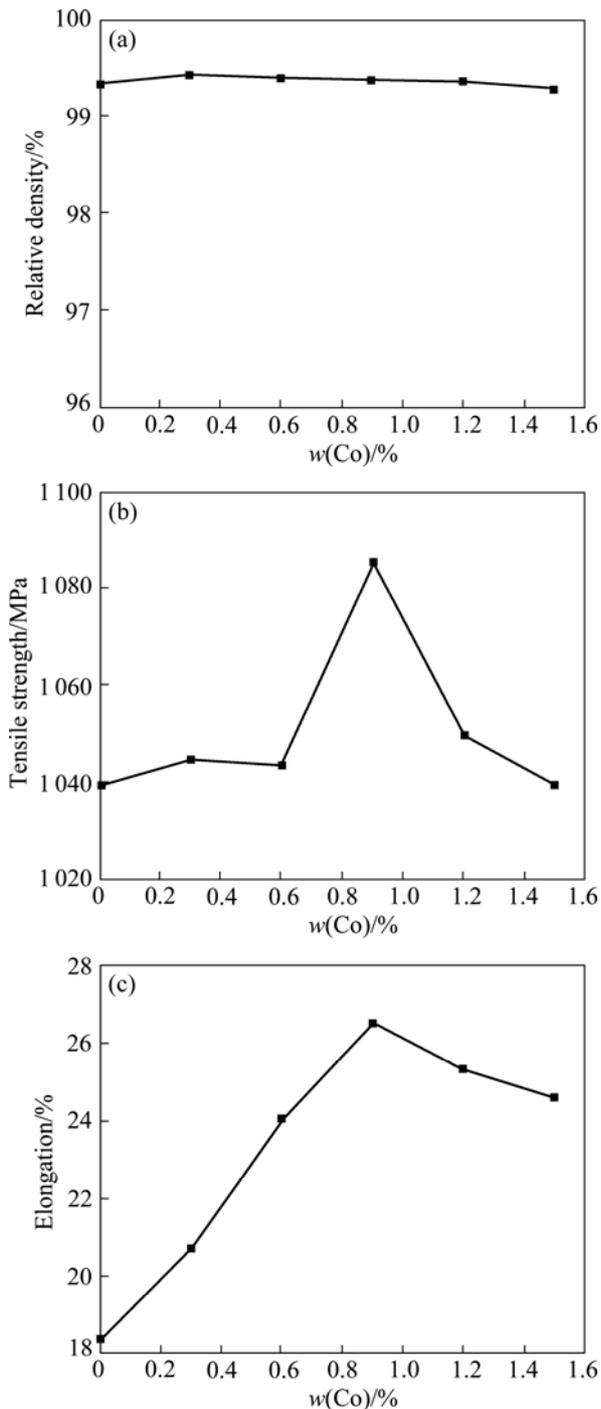


图1 不同Co含量固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的性能变化曲线

Fig.1 Changing curves of properties with Co content for 93W-Ni-Fe alloys treated by solid-solution and water-quenching: (a) Relative density; (b) Tensile strength; (c) Elongation

固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的拉伸断口形貌中粘结相均匀,而且出现较多韧窝,钨晶粒穿晶解理明显增多。从图2(b)可以看到,经固溶淬火处理后钨晶粒形

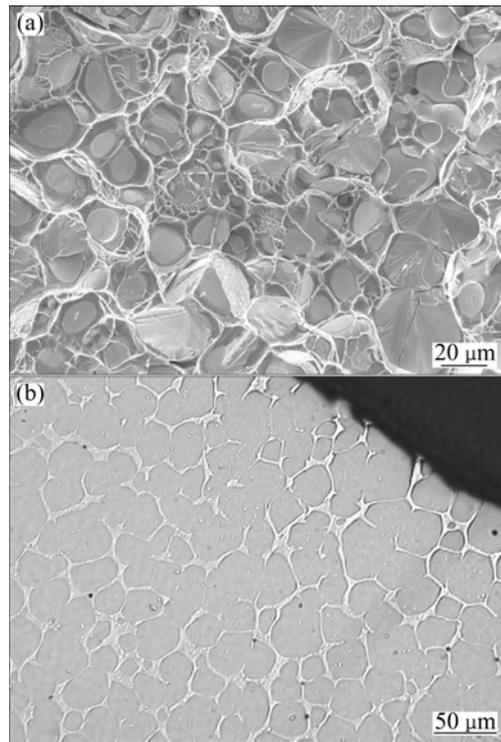


图2 未添加元素Co固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的拉伸断口形貌与组织结构

Fig.2 Fracture morphology (a) and optical microscope (b) of 93W-Ni-Fe alloys treated by solid-solution and water-quenching without Co addition

状为近球形,钨晶粒和粘结相分布均匀,钨晶粒尺寸为20~30 μm,钨合金中的粘结相较多,将钨晶粒均匀包围。

图3所示为添加0.9%Co固溶淬火态93W-Ni-Fe合金的拉伸断口形貌和组织结构。从图3(a)可知,添加元素Co后,固溶淬火态93W-Ni-Fe合金中钨晶粒的穿晶解理断裂和粘结相延性撕裂行为明显增加。在拉伸载荷作用下,在粘结相较少而钨晶粒较大的区域,钨晶粒发生较大的变形,呈明显的撕裂状,钨晶粒表现为穿晶解理断裂。在钨晶粒直径较小、粘结相相对集中的区域,钨晶粒变形较小,但钨晶粒被拔出,断口处表现为在钨晶粒周围形成一个较大的韧窝。从图3(a)可知,添加0.9%Co后,固溶淬火态93W-Ni-Fe合金相界面分布均匀,粘结相增加,钨晶粒为近球形。这是因为元素Co与Ni可以无限固溶,添加适量的元素Co,能明显降低钨合金的润湿角,改善钨合金的溶解-析出特性,从而提高钨合金界面的结合强度^[15]。从图3(b)可知,添加适量Co后,93W-Ni-Fe合金的粘结相与钨晶粒分布更加均匀,并且粘结相均匀地包围钨晶粒,使钨-钨接触几率降低;另外,适量Co的添

加增加了与 W、Ni 和 Fe 外层电子的交互作用, 增加了 W 在粘结相中的溶解度和粘结相的量, 改善了 W 与粘结相的界面关系, 从而提高了合金的性能。

图 4 所示为添加 1.5%Co 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金的拉伸断口形貌和组织结构。由图 4 可以看出, 其延性撕裂减少。与图 3 相比, 图 4 所示合金中钨晶粒增大且分布不均匀, 粘结相增多且分布也不均匀。

这是由于添加过量 Co 元素, 一方面产生大量的液相加速了钨的溶解-析出过程, 致使钨晶粒增大; 另一方面造成部分 Co 的富集, 破坏了粘结相的均匀性, 降低了粘结相的强度, 成为合金失效的裂纹源, 从而导致 93W-Ni-Fe 合金的力学性能降低。

图 5 所示为添加 1.5%Co 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金中粘结相形貌及局部区域的 EDAX 谱。从图 5 可

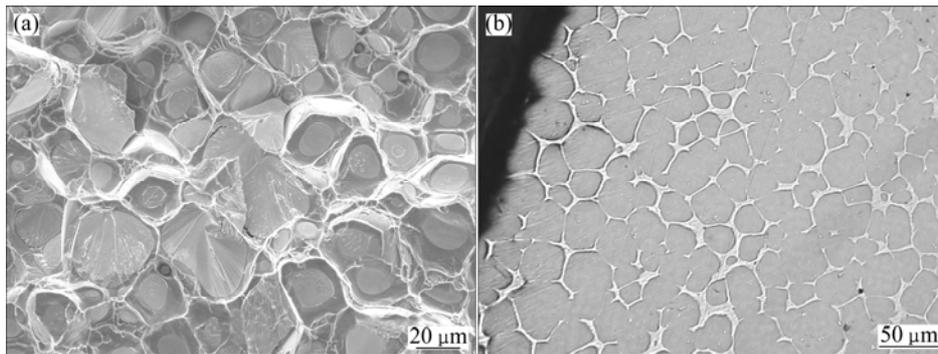


图 3 添加 0.9%Co 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金的拉伸断口形貌和组织结构

Fig.3 Fracture morphology (a) and optical microstructure (b) of 93W-Ni-Fe alloys treated by solid-solution and water-quenching with 0.9%Co addition

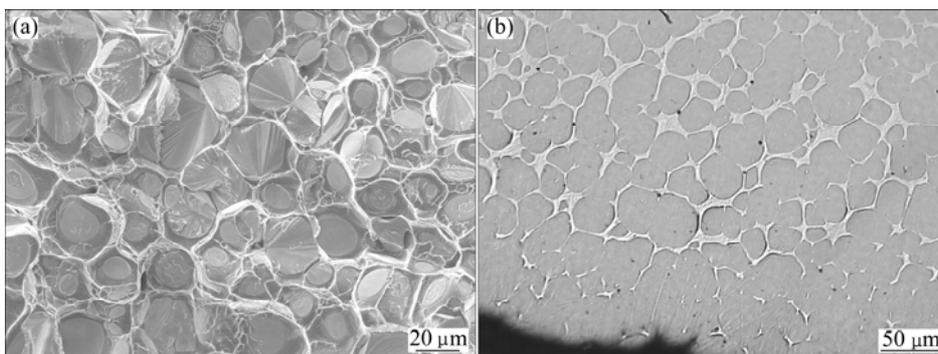


图 4 添加 1.5%Co 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金的拉伸断口形貌和组织结构

Fig.4 Fracture morphology (a) and optical microstructure (b) of 93W-Ni-Fe alloys treated by solid-solution and water-quenching with 1.5%Co addition

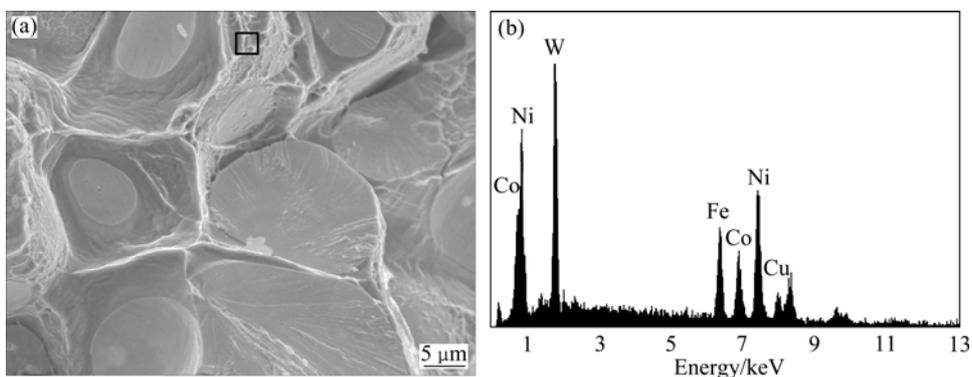


图 5 添加 1.5%Co 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金中粘结相的形貌及局部区域 EDAX 谱

Fig.5 SEM image (a) and EDAX spectrum (b) of matrix phase in fracture plane of 93W-Ni-Fe alloys treated by solid-solution and water-quenching with 1.5%Co addition

以看到, Co 和 Ni 含量都比较高, 这是因为 Co 和 Ni 之间可无限互溶, Co 的添加增加了与 W、Ni 和 Fe 外层电子的交互作用。

3 结论

1) 当 Co 含量为 0~0.9%(质量分数)时, 随着 Co 含量的增加, 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金的拉伸强度、伸长率和相对密度由不添加 Co 时的 1 039 MPa、18.3%、99.3%分别提高到添加 0.9%Co 时的 1 085.5 MPa、26.5%和 99.4%。

2) 当元素 Co 含量超过 0.9%时, 随着 Co 含量的增加, 固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金的性能降低; 当 Co 含量为 1.5%时, 合金的拉伸强度降至 1 039.5 MPa, 伸长率降至 24.6%。

3) 加入适量的 Co 元素可改善固溶淬火态 93W-Ni-Fe 合金的组织结构, 提高合金的综合性能。

REFERENCES

- [1] 才鸿年, 王鲁, 李树奎. 战斗部材料研究进展[J]. 中国工程科学, 2002, 4(12): 21-27.
CAI Hong-nian, WANG Lu, LI Shu-kui. Research progress in warhead materials[J]. Engineering Science, 2002, 4(12): 21-27.
- [2] 张朝晖, 苗凯, 王富耻. 稀土元素 La, Ce 对 93W-Ni-Fe 合金力学性能的影响[J]. 北京理工大学学报, 2006, 26(2): 104-111.
ZHANG Zhao-hui, MIAO Kai, WANG Fu-chi. Influence of rare earth elements La and Ce on the mechanical properties of alloy 93W-Ni-Fe[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2006, 26(2): 104-111.
- [3] WU G C, YOU Q, WANG D. Influence of the addition of lanthanum on a W-Mo-Ni-Fe heavy alloy[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17(4): 299-304.
- [4] HSU C S, LIN S T. Coalescence of tungsten grains around molybdenum grains in the presence of a liquid phase[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(12): 869-873.
- [5] EKBOM L, ANTONSSON T. Tungsten heavy alloy: Deformation texture and recrystallization of tungsten particles[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002, 20(5/6): 375-379.
- [6] ANTONSSON T, EKBOM L, ELIASSON A. Liquid Ni-Fe penetration and recrystallisation in tungsten[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003, 21(3/4): 159-170.
- [7] PARK S H, KIM D K, LEE S H. Dynamic deformation behavior of an oxide-dispersed tungsten heavy alloy fabricated by mechanical alloying[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(8): 2011-2020.
- [8] 马运柱, 黄伯云, 刘文胜, 汪登龙. 稀土 Y 对纳米粉 90W-Ni-Fe 合金性能和微观结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 1708-1712.
MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, LIU Wen-shen, WANG Deng-long. Effect of rare earth Y on properties and microstructure of nanopowder 90W-7Ni-3Fe alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(11): 1708-1712.
- [9] RYU H J, HONG S H. Fabrication and properties of mechanically alloyed oxide-dispersed tungsten heavy alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 363(1/2): 179-184.
- [10] YOON H K, LEE S H, KANG J L. Effect of vacuum-treatment on mechanical properties of W-Ni-Fe heavy alloy[J]. Journal of Materials Science, 2003, 18(5): 1374-1380.
- [11] 周国安, 林国际, 赖和怡, 李家杰. 真空热处理对 95W-3.5Ni-1.5Fe 高密度合金组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 1995, 2(5): 13-15.
ZHOU Guo-an, LIN Guo-ji, LAI He-yi, LI Jia-jie. Effect of vacuum heat treatment on structure and property of heavy alloy 95W-3.5Ni-1.5Fe[J]. Heat Treatment of Metals, 1995, 2(5): 13-15.
- [12] 李淑华, 王富耻, 张朝晖, 许保才, 程兴旺. 几种变形方式对钨合金组织性能及绝热剪切敏感性的影响[J]. 粉末冶金技术, 2006, 24(1): 60-63.
LI Shu-hua, WANG Fu-chi, ZHANG Zhao-hui, XU Bao-cai, CHENG Xing-wang. Effect of several deformation modes on microstructure performance and adiabatic shear sensitivity of tungsten heavy alloy[J]. Powder Metallurgy Technology, 2006, 24(1): 60-63.
- [13] 王富耻, 王迎春, 黄国华, 李树奎. 碳含量对 W-Ni-Fe 系合金析出相及动态力学性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 1998, 16(2): 93-96.
WANG Fu-chi, WANG Ying-chun, HUANG Guo-hua, LI Shu-kui. Effects of carbon content on precipitated phase and dynamic mechanical properties of W-Ni-Fe heavy alloys[J]. Powder Metallurgy Technology, 1998, 16(2): 93-96.
- [14] 马运柱, 刘文胜, 贺平华, 黄伯云, 张传福. 元素 Co 对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金微观组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(10): 1804-1808.
MA Yun-zhu, LIU Wen-sheng, HE Ping-hua, HUANG Bai-yun, ZHANG Chuan-fu. Effect of minor Co on microstructure and properties of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(10): 1804-1808.
- [15] 白淑珍, 张宝生. 合金元素钴和锰对 W-Ni-Fe 合金性能的影响[J]. 稀有金属, 1995, 19(5): 357-361.
BAI Shu-zhen, ZHANG Bao-sheng. Effect of Co and Mn on properties of W-Ni-Fe alloy[J]. Rare Metal, 1995, 19(5): 357-361.
- [16] 冷邦义, 谢东华, 鲜晓斌. 添加 Co, La 元素对 90W-Ni-Fe 合金性能和组织的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11(3): 181-184.
LENG Bang-yi, XIE Dong-hua, XIAN Xiao-bin. Influences of Co and La additions on microstructure and mechanical properties of 90W-Ni-Fe tungsten alloy[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2006, 11(3): 181-184.

(编辑 陈卫萍)