

W, Co, Ni 对时效合金强度和韧性的影响^①

李忠厚 刘小平 徐 重
(太原理工大学表面工程研究所, 太原 030024)

摘 要 研究了 W, Co, Ni 对时效合金强度和韧性的影响。结果表明: 高 Co 的 Fe-W-Co 合金有强的时效硬化能力, 但其韧性较低。以 Ni 取代部分 Co 之后, 合金的韧性得到大的提高。Fe-W-Co 合金的 Co 量约 23%, W, Mo 总量超过 18% 时, 硬度增加甚少, 韧性损害较大, 而 Fe-W-Co-Ni 的 Co 当量达 23%, W, Mo 总量达 24% 时获得最佳的强度和韧性的配合。萃取化合物的 X 射线衍射 (XRD) 分析表明, 时效合金的主要金属间化合物是 Fe₃W₂ 型, 还有 Fe₇W₆ 和 Fe₂W 型化合物。淬火态、退火态萃取物的化学分析表明, 时效合金中, W, Mo 主要存在于化合物中, 而 Co, Ni 主要存在于固溶体中。时效硬化主要通过 W, Mo 金属间化合物的析出引起。而 Co, Ni 主要通过影响析出相的数量、析出物形态及分布状态来影响时效硬化。

关键词 强度 韧性 固溶体 金属间化合物 时效硬化
中图法分类号 TG136.4

Fe-W-Co 时效硬化合金与一般超硬高速钢相比具有如下优点:

- (1) 当与超硬高速钢硬度相同时, 其抗回火稳定性好、高温硬度高。
- (2) 时效合金淬火后, 硬度在 HRC 40 左右, 可进行机加工。机加工之后经时效处理, 能达到所要求的硬度, 因此, 不会象高速钢那样易产生淬火缺陷, 如淬裂、变形等。

由于 Fe-W-Co 合金的合金元素含量高, 特别是 Co 含量高, 使合金的价格高, 同时高 Co 合金的韧性也不足, 这两方面因素限制了这类时效合金的发展。近几年来我们对时效硬化合金进行了一些研究^[1-4], 目的是克服这两方面的缺陷。Ni 与 Co 同为奥氏体形成元素, Ni 的奥氏体形成能力是 Co 的 1.5 倍^[5], Ni 又是较富有元素, 价格也相对便宜; 同时, Fe, Ni 马氏体又有良好的韧性, 因而, 用 Ni 部分取代 Co, 可降低 Fe-W-Co 时效合金的价格, 提高合金的韧性, 满足一些对刀具韧性要求高的场合下的使用。另外, 应用等离子表面冶金技术发

展表面时效硬化合金会使合金成本大大降低。本文就 W, Co, Ni 对合金强度和韧性的影响进行了一些探讨, 目的是促进这类合金在表面合金化方面获得进一步发展。

1 实验方法

以工业纯 Fe, W, Mo, Co, Ni 纯金属为原料, 在真空感应炉中熔炼。合金成分与相转变温度列于表 1。

表 1 实验合金成分 (%) 和相转变温度 (°C)

Table 1 Chemical composition of experimental alloys (%) and transformation temperature (°C)

Alloy No.	C	W	Mo	Co	Ni	Fe	t _{Ac1}	t _{Ac3}
1	0.090	11.69	6.87	21.75	—	Balance	745	840
2	0.011	11.59	6.64	5.12	9.00	Balance	750	800
3	0.015	17.47	6.95	9.84	8.85	Balance	725	830
4	0.013	15.16	6.88	5.35	5.35	Balance	790	900

铸锭锻成 12.0 mm × 12.0 mm 方棒, 锻棒

① 收稿日期: 1998-04-13; 修回日期: 1998-06-12 李忠厚, 男, 49, 硕士, 副教授

按下述工艺进行退火处理: t_{Ac_3} 以上 30~ 50 ℃ 保温 3 h, 冷到 800 ℃, 保温 2 h, 再以 15 ℃/h 的冷速冷到 700 ℃, 保温 20 h, 炉冷到室温。退火后的试棒供实验用。组织观察和硬度测定试样尺寸为 10.0 mm × 10.0 mm × 10.0 mm, 无缺口冲击试样尺寸为 10.0 mm × 10.0 mm × 55.0 mm, 静弯曲试样尺寸为 6.3 mm × 9.5 mm × 70.0 mm。

用晶粒度测定法确定合金的合适的淬火温度, 以获得 10, 11 级晶粒的淬火温度为合金的淬火温度。淬火试样经不同温度不同时间的时效处理, 根据其硬度来确定合适的热处理制度。对 3[#] 合金的淬火试样、时效试样用化学萃取法提取未溶金属间化合物来研究金属间化合物类型和在加热过程中的溶解情况, 及研究合金元素对金属间化合物分布的影响。对冲击试样断口进行扫描分析以研究合金元素对合金韧性的影响。

2 实验结果

在确定的热处理制度下, 对全部的试样进行淬火和时效处理。在洛氏硬度试验机上测定硬度, 在 PS-WO-100 型冲击试样机和 30 吨万能材料试验机上测定无缺口冲击值和静弯曲强度值。热处理制度和实验结果列于表 2。

组织观察表明, 合金的淬火组织与高速钢的淬火组织相似, 为马氏体+ 未溶金属间化合物^[3]。4[#] 合金淬火时, 组织发生异常变化, 1240 ℃ 的淬火组织中除马氏体、未溶化合物外, 还出现了铁素体组织, 且随着淬火温度提

高, 铁素体数量增多, 在 1270 ℃ 变为单相铁素体。图 1, 2 是 4[#] 合金 1240 和 1260 ℃ 的淬火显微组织, 白色块状物为铁素体。用扫描电

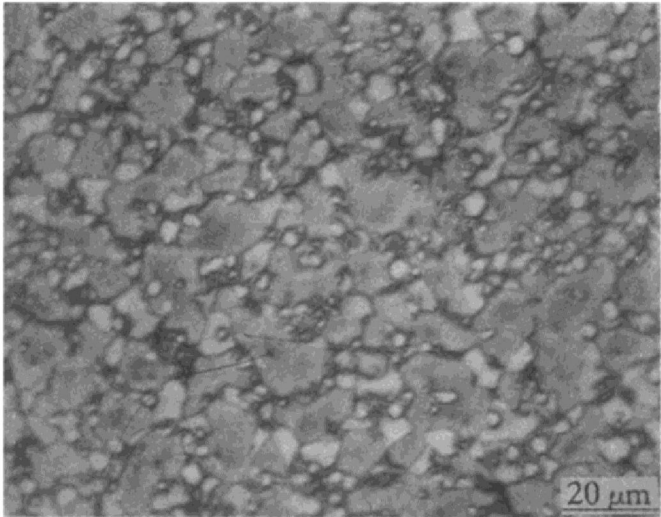


图 1 4[#] 合金淬火组织(1240 ℃)
Fig. 1 Quenching structure of No. 4 alloy at 1240 ℃

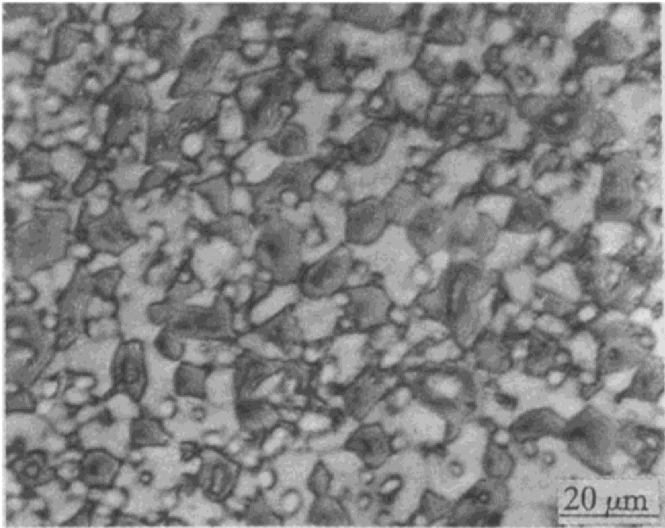


图 2 4[#] 合金淬火组织(1260 ℃)
Fig. 2 Quenching structure of No. 4 alloy at 1260 ℃

表 2 合金的热处理制度及实验结果

Table 2 Heat treatment procedure of alloys and results

Alloy No.	Quenching		Ageing			$a_k / (J \cdot cm^{-2})$	σ_w / GPa
	$t / ^\circ C$	HRC	$t / ^\circ C$	Time/ h	HRC		
1	1230	47.7	580	2	68.9	16	2.310
2	1240	36.0	550	6	62.5	48	3.170
3	1330	40.0	550	3	66.8	28	3.580
4	1240	35.5	570	4	60.0	27	2.960

镜对冲击试样断口进行了观察,图3,4分别是1[#]和2[#]合金的断口扫描图像。图5给出3[#]合金在退火状态下萃取物的XRD谱。

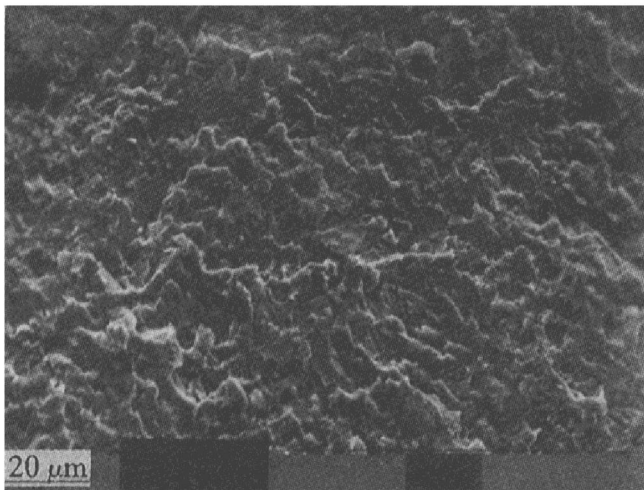


图3 1[#]合金的扫描断口形貌

Fig. 3 Fractograph of No. 1 alloy

表3列出3[#]合金淬火态、退火态萃取物中合金元素在原合金中的质量分数。

3 讨论

4[#]合金淬火时出现铁素体组织(图1,2),随着淬火温度升高,铁素体数量增多。其它各炉的淬火组织为奥氏体。4[#]合金的钴当量为

13%,其它各炉的钴当量均超过18%,说明要避免淬火时出现铁素体组织,合金的钴当量应保持在18%以上。

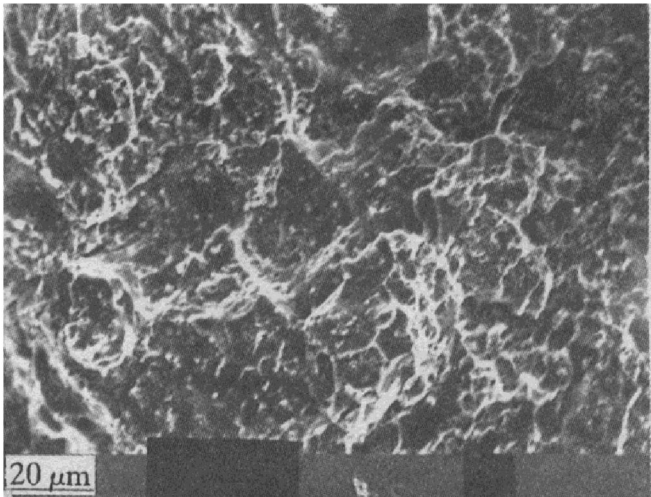


图4 2[#]合金的扫描断口形貌

Fig. 4 Fractograph of No. 2 alloy

表3 3[#]合金淬火态、退火态萃取物中合金元素在原合金中的含量(%)

Table 3 Contents of alloy elements in original alloys of as-quenching and as-annealing for No. 3 alloy

State	Fe	W	Mo	Co	Ni	Amounts
Quenching	3.86	6.28	1.52	0.52	0.31	12.49
Annealing	9.64	15.73	4.48	0.58	0.60	31.03

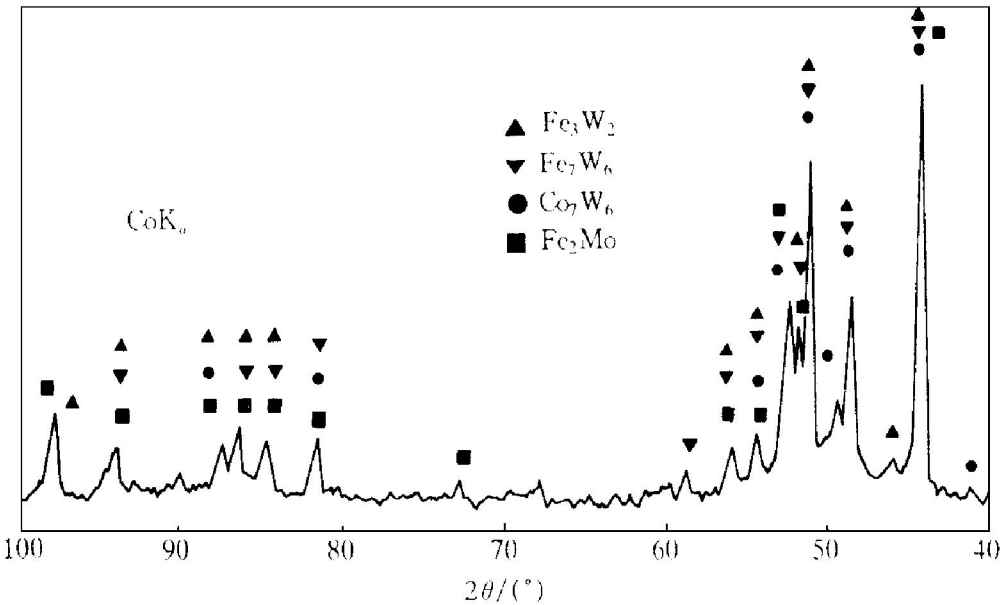


图5 3[#]合金在退火状态下萃取物的XRD谱

Fig. 5 XRD spectrum of as-annealing extraction compounds for No. 3 alloy

比较 1[#], 2[#] 合金, 它们的 W, Mo 含量相同, Co, Ni 含量不同。高 Co 合金 1[#] 时效硬度峰值达到 HRC 68.9, 而 2[#] 合金的时效硬度峰值仅为 HRC 62.5, 表明高 Co 的 Fe-W-Co 合金具有极强的时效硬化能力。1[#] 合金的 α_k 值为 16 J/cm^2 , σ_w 值为 2.310 GPa ; 而 2[#] 合金的 α_k 值为 48 J/cm^2 , σ_w 值为 3.170 GPa 。表明 Ni 取代部分 Co 后, 合金的硬化能力降低, 而强韧性大大提高。在 Fe-W-Co 合金中, W, Mo 总量不宜超过 18%。超过 18% 以后, 合金的硬度增加甚少而韧性剧烈降低^[2]。在 Fe-W-Co-Ni 合金中, 由于 Ni, W, Mo 总量达到 24%, 时效硬度仍继续上升, 而韧性并没有受到损害。3[#] 合金时效硬度达到 HRC 66.8, 是几种 Fe-W-Co-Ni 合金中硬化效果最好的, 同时还具有优良的强韧性, α_k 值达到 28 J/cm^2 , σ_w 达到 3.580 GPa 。从实验结果看, 当 Co 当量达到 23%, W, Mo 总量达到 20%~24% 时, Fe-W-Co-Ni 合金获得高的硬度和高的强韧性。

1[#] 合金的断口是典型的脆性断口, 断面为具有一定走势的山峦状。说明断裂沿一定取向的解理面扩展。从扫描图上明显可见, 在断裂面上分布着一些小颗粒, 这些小颗粒是分布于晶界的金属间化合物, 它们是合金的微裂纹源, 它们的存在是 Fe-W-Co 合金发生脆性断裂的一个原因。2[#] 合金断口有一个个小微坑, 微坑底部平整, 可见一些颗粒状析出物。在微坑上边缘呈现撕裂状, 而且取向杂乱。这表明微坑底部属脆性断裂, 上部撕裂部分显示合金断裂前发生了明显的塑性变形, 限制了裂纹扩展, 因而, 低 Co 高 Ni 的 Fe-W-Co-Ni 合金呈现出较好的韧性。说明 Ni 取代部分 Co 之后, 合金的韧性得到较好的改善。

将表 3 中退火态与表 1 的合金成分进行对比, 可以清楚地看出, 在合金中, W, Mo 主要以金属间化合物存在, 只有少量进入固溶体。而 Co, Ni 主要存在于基体中, 与铁形成合金固溶体, 只有少量存在于化合物中。在时效状态下, Co 绝大部分存在于固溶体中, 而析出相中 Co 含量很少。显然, Co 的时效硬化作用主

要不是本身, 而是通过影响 W, Mo 析出和影响析出相分布来影响位错结构。Co 的作用是增加形核率, 加速时效, 细化析出物尺寸, Co 的另一个作用是降低层错能, 从而使位错易于扩展, 推迟位错回复^[6]。Miller 等人^[7]提出 Co 促进片状沉淀向球状沉淀转化。Co 的强化主要是促进析出相更加弥散^[3,8,9]。而且 Co 降低了强化元素 W, Mo 在基体中的溶解度, 使析出数量增加^[10]。Ni 与 Co 一样, 都是奥氏体形成元素, 但 Ni 显著降低 t_{Ac_1} 、 t_{Ac_3} , 因而时效时引起逆转奥氏体形成^[4], 从而提高了合金的韧性。同时, Ni 提高合金的断裂韧性, 降低合金的脆性延性转变温度^[11]。

X 射线衍射分析结果(图 5)表明, 合金中的金属间化合物是 Fe_3W_2 型、 Fe_7W_6 型、 Fe_2W 型。将表 3 中的质量分数转化为摩尔分数, 在淬火状态下, 合金的摩尔比 $(\text{Fe} + \text{Co} + \text{Ni}) / (\text{W} + \text{Mo}) = 1.67$; 在退火状态下, 合金的摩尔比 $(\text{Fe} + \text{Co} + \text{Ni}) / (\text{W} + \text{Mo}) = 1.42$; 而 Fe_3W_2 的摩尔比 $\text{Fe}/\text{W} = 1.5$, Fe_7W_6 的摩尔比 $\text{Fe}/\text{W} = 1.16$, Fe_2W 的摩尔比 $\text{Fe}/\text{W} = 2$ 。可见, 在退火态、淬火态下, Fe, W 摩尔比与 Fe_3W_2 最接近, 而且, ASTM 卡片上 Fe_3W_2 所列晶面的衍射线都出现了, 因而可以断定, Fe_3W_2 是 Fe-W-Co-Ni 合金中的主要金属间化合物。

4 结论

(1) Fe-W-Co 合金中以 Ni 取代部分 Co, 使合金硬度降低, 韧性提高。Fe-W-Co-Ni 合金中 Co 当量为 23%, W, Mo 总量为 24% 左右时, 获得高的硬度和高的强韧性。

(2) 时效合金中, W, Mo 主要以金属间化合物形式存在。时效时, 通过析出弥散的 W, Mo 金属间化合物引起硬化。Co, Ni 主要存在于固溶体中, 它们通过影响时效析出相析出数量、状态、分布来影响时效硬化。

(3) 时效合金中的化合物为 Fe_3W_2 型、 Fe_7W_6 型、 Fe_2W 型, 其中主要为 Fe_3W_2 型化

合物。

REFERENCES

- 1 Li Zhonghou(李忠厚). Mechanical Engineering Materials(机械工程材料), 1993, 17(3): 36.
- 2 Chen Jingrong(陈景榕) *et al.* Mechanical Engineering Materials(机械工程材料), 1986, 10(6): 23.
- 3 Li Zhonghou(李忠厚), Wu Xiaodong(吴晓东) and Xu Zhong(徐重). Transactions of Metal Heat Treatment(金属热处理学报), 1998, 19(3): 51.
- 4 Li Zhonghou(李忠厚). Mechanical Engineering Materials(机械工程材料), 1993, 17(5): 42.
- 5 Hammond C M. Cobalt, 1964: 36.
- 6 Yajima Etsujiyo. In: Proc Intern Conf, Sci Technol Iron Steel. Tokyo, Sept, 1970.
- 7 Miller G P *et al.* J I S I, 1965: 899.
- 8 Dennis W H. Iron and Steel, 1968. 5: 213.
- 9 Kimura I *et al.* Iron and Steel, (in Japanese), 1972, (9): 1232.
- 10 Peter D T and Cupp C R. Trans AIME, 1966, 10(236): 1420.
- 11 Decker R F *et al.* J Metals, 1967, 11: 60.

INFLUENCE OF W, Co, Ni ON STRENGTH AND TOUGHNESS OF AGEING ALLOYS

Li Zhonghou, Liu Xiaoping and Xu Zhong

Research Institute of Surface Engineering,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China

ABSTRACT The influence of W, Co and Ni on strength and toughness of ageing alloys was studied. The results indicated that the Fe-W-Co alloy with higher cobalt possesses stronger ability of age-hardening but lower toughness. After cobalt is partly substituted by nickel, the toughness of alloy is greatly raised. The hardness almost doesn't increase and toughness decreases greatly, when the total content of (W+ Mo) is over 18% in Fe-W-Co alloy with 23% Co, but when the cobalt equivalent reached 23% and the total quantity of W and Mo reaches about 24% in Fe-W-Co-Ni alloy, the optimum combination of strength and toughness is obtained. X-ray diffraction (XRD) result for extraction compounds showed that Fe_3W_2 type is the main intermetallic compound in ageing alloy, and there are also compounds of Fe_7W_6 type and Fe_2W type. The chemical analysis of extraction compounds showed that the majority of W and Mo exists in compounds, while the majority of Co and Ni exists in solid solution. The age-hardening is mainly caused by deposition of intermetallic compounds of W and Mo. Co and Ni have an effect on age-hardening mainly through affecting quantity, shape and distribution of precipitation phases.

Key words strength toughness solid solution intermetallic compounds age-hardening

(编辑 黄劲松)