

DOI: 10.11973/jxgccl240124

时效时间对 Ni-W-Al-Ti 高密度合金组织与性能的影响

高达¹, 张丽辉¹, 侯振昌², 聂志华², 齐 闯¹, 张楚博¹, 张 强¹

(1. 北京航空材料研究院, 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095;

2. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘 要: 基于面心立方结构及细小弥散相强化原理, 设计了一种新型 Ni-W-Al-Ti 高密度合金(密度为 $10.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 将其在 750°C 下进行不同时间(0, 8, 16, 24, 32 h)的时效处理, 研究了时效时间对合金显微组织和拉伸性能的影响。结果表明: 时效处理后, Ni-W-Al-Ti 高密度合金中析出了长程有序的 D_{1a} 型 Ni_4W 和 L_{12} 型 Ni_3Al 强化相, 随着时效时间延长, Ni_4W 相尺寸增大, 形状由球状变为椭球状, Ni_3Al 相数量增多; 随着时效时间延长, 合金的屈服强度先增加后趋于稳定, 抗拉强度无明显变化, 断后伸长率减小; 当时效时间为 24 h 时, 合金的屈服强度最大, 为 740 MPa, 抗拉强度和断后伸长率适中, 分别为 886 MPa, 9%, 综合拉伸性能较佳。

关键词: 高密度合金; 时效处理; Ni_4W 相; Ni_3Al 相; 拉伸性能

中图分类号: TG146.15

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2024)06-0081-07

0 引言

高密度合金通常是指钨含量(质量分数, 下同)在 90% 以上、密度在 $17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上的钨合金, 具有强度高、硬度高、热膨胀系数小、导电导热性好、抗氧化和耐腐蚀性好、机械加工性和焊接性好等优点, 广泛用于航空、军事和核领域^[1]。然而, 传统的高密度钨合金均采用粉末冶金法制造, 存在两相黏结较弱、力学性能较差等缺点^[2-4], 难以满足严苛的服役要求。研究人员通过成分设计, 改进制备、加工和热处理工艺等开发了具有优异力学性能的新型高密度合金。已有研究^[5-7]表明, 对锻造态 Ni-W-Co-Ta 高密度合金(密度为 $11.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 进行 $750^\circ\text{C} \times 10 \text{ h}$ 时效处理后, 其基体中析出了直径约为 20 nm 的 Ni_4W 相, 相较于未进行时效处理的锻造态合金, 屈服强度和抗拉强度均有所增加。李辰昊^[8]在 700°C 下对锻造态 DT750 高密度镍钨合金(密度为 $12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 进行时效处理, 发现随着时效时间延长, 合金的动态抗压强度增大。可见, 时效处理能够有效提升新型高密度镍钨合金的力学性能。

作者基于面心立方结构及细小弥散相强化原

理, 通过向镍钨合金中添加铝、钛元素并进行固溶+冷轧+退火+时效处理制备出一种新型 Ni-W-Al-Ti 高密度合金, 研究了时效时间对合金显微组织和拉伸性能的影响, 以期新型 Ni-W-Al-Ti 高密度合金制备和应用提供试验依据和技术支撑。

1 试样制备与试验方法

试验原料包括 Ni42W(质量分数/% , 下同)中间合金锭和纯度高于 99.9% 的铝、钛金属单质。利用砂纸去除原料表面的氧化皮等杂质, 再用无水乙醇进行超声波清洗。按照名义化学成分(质量分数/%) 为 Ni-33.0W-1.7Ti-2.0Al 称取原料, 置于 DHL-400 型高真空非自耗电弧熔炼炉中进行熔炼, 制备得到 Ni-W-Al-Ti 合金纽扣锭毛坯, 直径为 50 mm。将合金毛坯进行 $1180^\circ\text{C} \times 8 \text{ h}$ 的固溶处理(空冷), 再进行变形量为 75% 的冷轧。对冷轧态合金进行 $1180^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 的再结晶退火处理(空冷), 以获得均匀细小的等轴晶组织, 然后进行时效处理, 时效温度为 750°C , 时效时间分别为 0, 8, 16, 24, 32 h, 冷却方式为空冷。由阿基米德法测得时效态合金的密度为 $10.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

在时效态合金表面制取金相试样, 用由 200 mL 盐酸+200 mL 无水乙醇+10 g 氯化铜组成的溶液腐蚀后, 采用 Hitachi S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM)的二次电子(SE)和背散射电

收稿日期: 2024-03-12; 修订日期: 2024-05-23

作者简介: 高达(1995—), 男, 北京人, 助理工程师, 硕士

通信作者: 张丽辉高级工程师

子(BSE)模式观察显微组织,采用Image-Pro软件测定晶粒尺寸,统计6~8个视场取平均值。将试样机械研磨至厚度为50 μm 以下,进行温度 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、电流30 mA下的双喷电解减薄,电解液为25% HNO_3 +75% CH_3OH (体积分数),采用Tecnai G2 F30 S-TWIN型透射电子显微镜(TEM)观察微观形貌,电子束加速电压为200 kV。采用Bruker D8型X射线衍射仪(XRD)分析物相组成,铜靶, K_{α} 射线,工作电流为40 mA,工作电压为40 kV,步长为 0.02° ,扫描范围为 $20^{\circ}\sim 110^{\circ}$ 。采用Instron-5966型万能试验机进行室温准静态拉伸试验,拉伸试样尺寸如图1所示,厚度为1 mm,应变速率为 $1\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ 。

2 试验结果与讨论

2.1 晶粒形貌

由图2可见:时效处理不同时间后Ni-W-Al-Ti

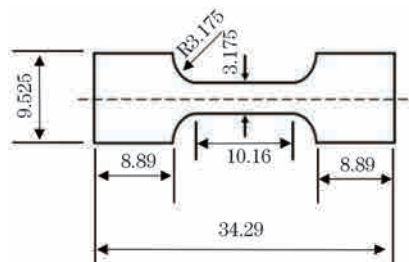


图1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Size of tensile sample

高密度合金的晶粒内部有大量的退火孪晶;随着时效时间延长,晶粒尺寸无明显变化,均约为100 μm 。这是由于合金晶界在时效温度 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的迁移速率较慢,延缓了晶粒的长大。

2.2 析出相

由图3可知:时效处理0, 8 h后的Ni-W-Al-Ti高密度合金均主要由 Ni_{17}W_3 基体相组成,未观察到

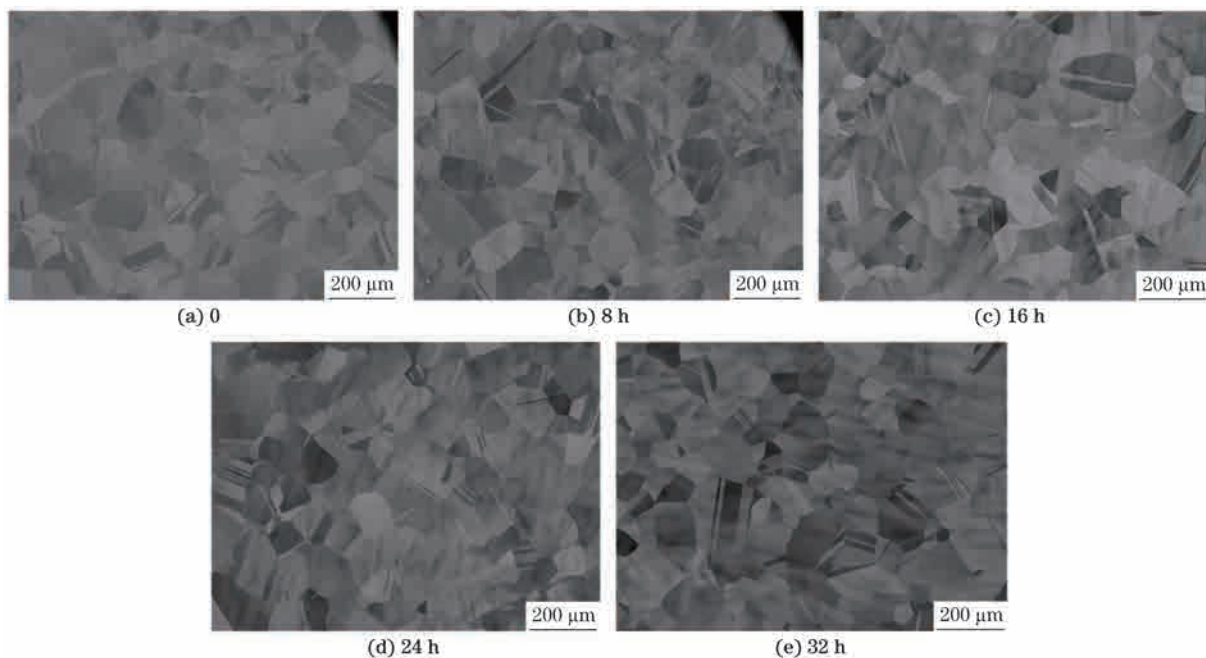


图2 不同时间时效处理后Ni-W-Al-Ti高密度合金的BSE形貌

Fig. 2 BSE morphology of Ni-W-Al-Ti high density alloy after aging for different times

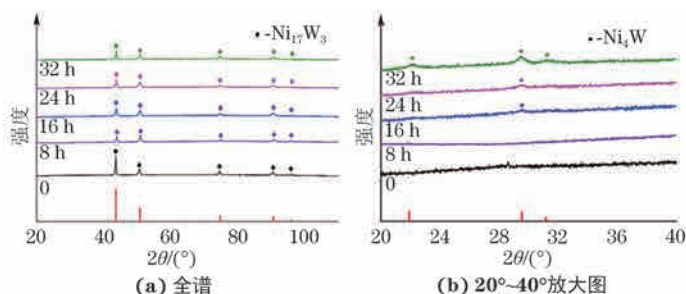


图3 不同时间时效处理后Ni-W-Al-Ti高密度合金的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of Ni-W-Al-Ti high density alloy after aging for different times: (a) overall pattern and (b) enlarged pattern at 2θ of $20^{\circ}\sim 40^{\circ}$

第二相的衍射峰;当时效时间延长至16, 24 h时,出现 Ni_4W 相(101)晶面衍射峰,当时效时间继续延长至32 h时,除(101)晶面之外,还出现 Ni_4W 相(200)晶面衍射峰,并且 Ni_4W 相的衍射峰强度不断增大。

由图4可见:时效前Ni-W-Al-Ti高密度合金中既没有对应任何长程有序超晶格的反射,也没有从短程有序向长程有序位置延伸的弧,这与Ni-Cr-W高温合金的衍射花样相似^[9-11];在 $(1\frac{1}{2}0)$ 处(圆圈所示)以及由短程有序相位引起的等效位置衍射斑点的弥散强度最大;暗场像中出现大量钨原子在镍基体中的短程有序结构区域,以白点形式存在,平均尺寸在0.3~0.5 nm,呈球形均匀弥散分布在基体中。

由图5和图6可见:时效不同时间后Ni-W-Al-Ti高密度合金沿基体[001]晶带轴的选区电子衍射花样相似,均表现为钨原子在镍基体中的短程有序结构消失,除了面心立方(FCC)结构 Ni_{17}W_3 基体相对应的衍射斑点外,出现了长程有序 D_{1a} 型 Ni_4W 相和 L_{12} 型 Ni_3Al 相超点阵。

D_{1a} 型 Ni_4W 相由FCC基体相(420)晶面中钨原子每隔5层替代一层中的镍原子形成。当时效时间分别为8, 16, 24, 32 h时, Ni_4W 相直径分别约为5, 10, 20, 50 nm,可见其尺寸随着时效时间延长逐渐

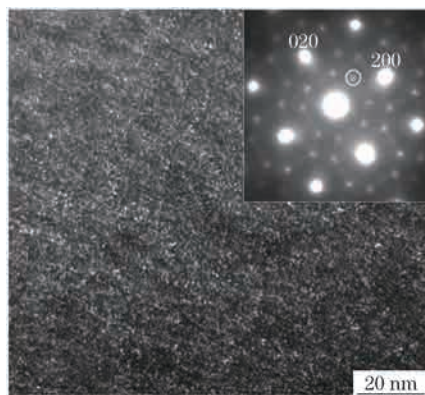


图4 时效前Ni-W-Al-Ti高密度合金的TEM暗场像和选区电子衍射花样

Fig. 4 TEM dark field image and selected electron diffraction pattern of Ni-W-Al-Ti high density alloy before aging

增大。当时效时间为8~24 h时 Ni_4W 相近似球状,当时效时间为32 h时呈椭球状。这是因为析出相的平衡形貌演化趋向于使体系总能量(包括弹性能和界面能)最小化^[12-15]:当析出相尺寸较小时,由晶格错配引起的总弹性能较小,为使界面能最小化,析出相以球状析出;随着析出相尺寸增加,弹性能逐渐占据主导地位,为使弹性能最小化,析出相形状发生改变,而Ni-W-Al-Ti高密度合金基体为FCC结构, Ni_4W 相沿 $\langle 001 \rangle$ 方向长大所需要的弹性能最小,因

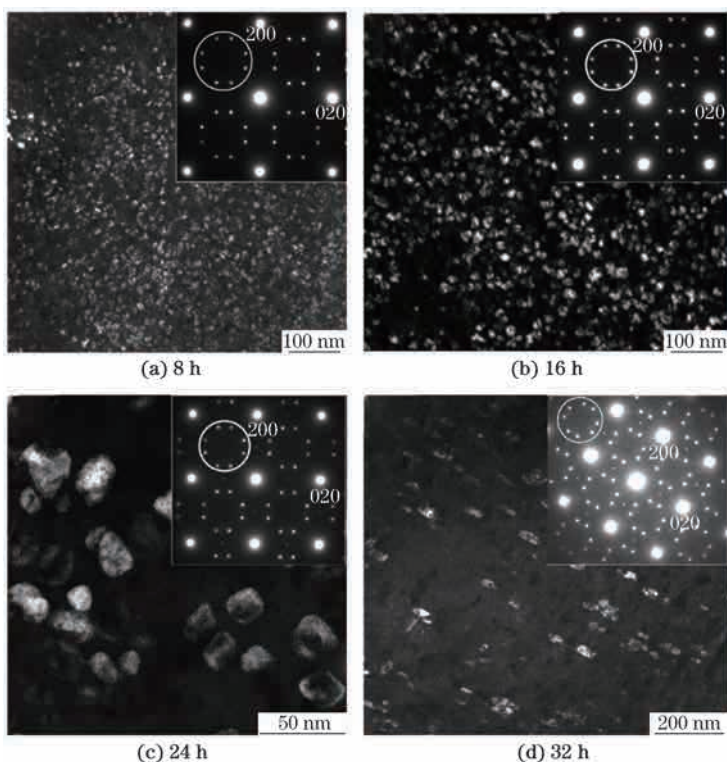


图5 不同时间时效处理后Ni-W-Al-Ti高密度合金中 Ni_4W 相的TEM暗场像和选区电子衍射花样

Fig. 5 TEM dark field images and selected electron diffraction patterns of Ni_4W phase in Ni-W-Al-Ti high density alloy after aging for different times

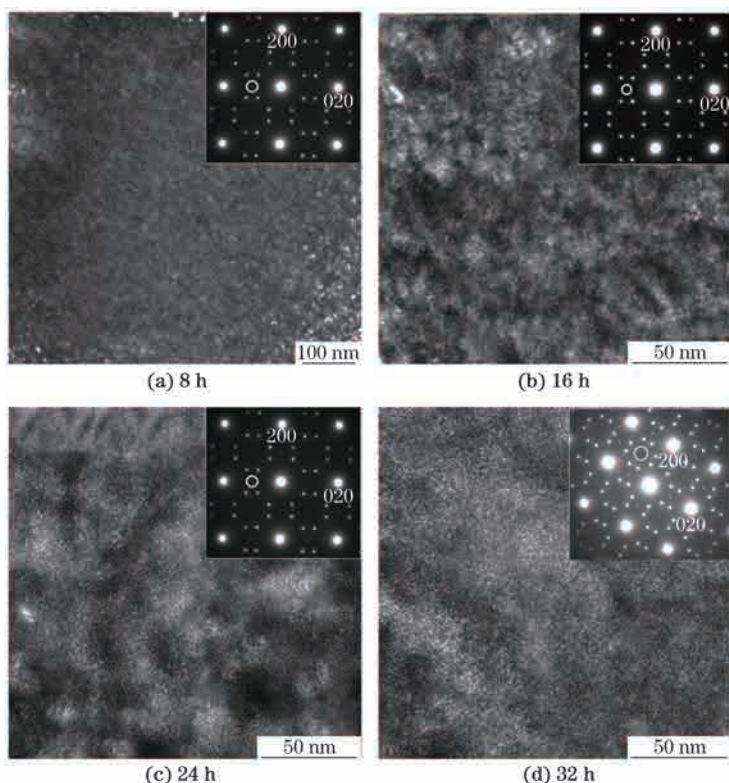


图6 不同时间时效处理后 Ni-W-Al-Ti 高密度合金中 Ni₃Al 相的 TEM 暗场像和选区电子衍射花样

Fig. 6 TEM dark field images and selected electron diffraction patterns of Ni₃Al phase in Ni-W-Al-Ti high density alloy after aging for different times

此 Ni₄W 相沿〈001〉方向呈椭球状生长。

L1₂型 Ni₃Al 相从 FCC 基体相中共格析出,其镍原子占据晶胞6个面心位置,铝原子占据8个顶点位置。Ni₃Al 共格析出相与基体之间的晶格错配度较小,大大减小了界面处的弹性应变,避免了应力集中,有效抑制了裂纹萌生,在大幅提升合金强度的同时保留了足够的塑性。当时效时间为8 h时, Ni₃Al 相的衍射斑点强度较弱,暗场像中未观察到明显的 Ni₃Al 相;随着时效时间继续延长, Ni₃Al 相衍射斑点强度逐渐增大, Ni₃Al 相的数量增多,暗场像中可以观察到少量的 Ni₃Al 相(白色区域)。

2.3 拉伸性能

不同时间时效处理后 Ni-W-Al-Ti 高密度合金的工程应力-应变如图7所示,根据曲线可得不同合金的拉伸性能。由图8可知:随着时效时间延长, Ni-W-Al-Ti 高密度合金的屈服强度先增加后趋于稳定,时效时间为24 h时最大,为740 MPa,相比时效前(330 MPa)增大了124.2%;抗拉强度无明显变化,在800~900 MPa之间波动;断后伸长率逐渐减小,时效时间为32 h时最小,为3.1%,相比时效前(52.4%)减小了49.3%。综上可知, Ni-W-Al-Ti 高密度合金经750 °C×24 h的时效处理后,屈服强度最

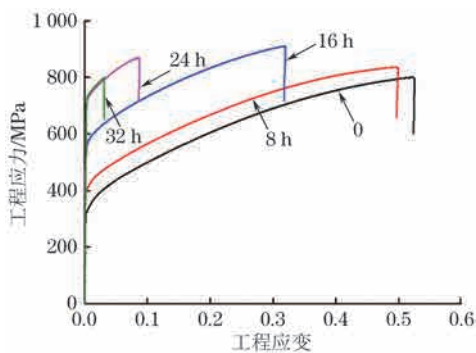


图7 不同时间时效处理后 Ni-W-Al-Ti 高密度合金的工程应力-工程应变曲线

Fig. 7 Engineering stress-engineering strain curves of Ni-W-Al-Ti high density alloy after aging for different times

大,为740 MPa,抗拉强度和断后伸长率适中,分别为886 MPa,9%,综合拉伸性能较佳。

由图9可知,时效前 Ni-W-Al-Ti 高密度合金拉伸断口呈微孔聚集型断裂特征,断口表面存在不同形状、大小和深浅的韧窝,呈网状相连。这些韧窝由内部出现的深浅不同的孔洞在滑移的作用下逐渐长大并与其他孔洞相连形成^[16]。最大韧窝的内壁上出现涟波状花样,这是因为较大的主应力会导致与其垂直的韧窝自由表面产生新的滑移,并且发展成蛇

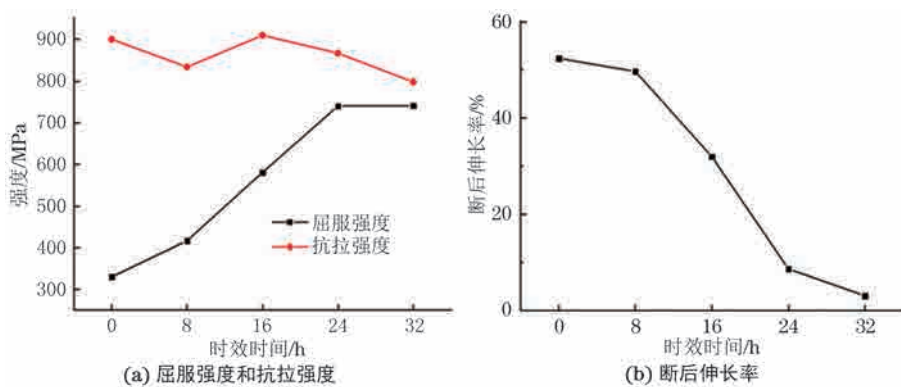


图8 Ni-W-Al-Ti 高密度合金的拉伸性能随时效时间的变化曲线

Fig. 8 Changing curves of tensile properties vs aging time of Ni-W-Al-Ti high density alloy: (a) yield strength and tensile strength and (b) percentage elongation after fracture

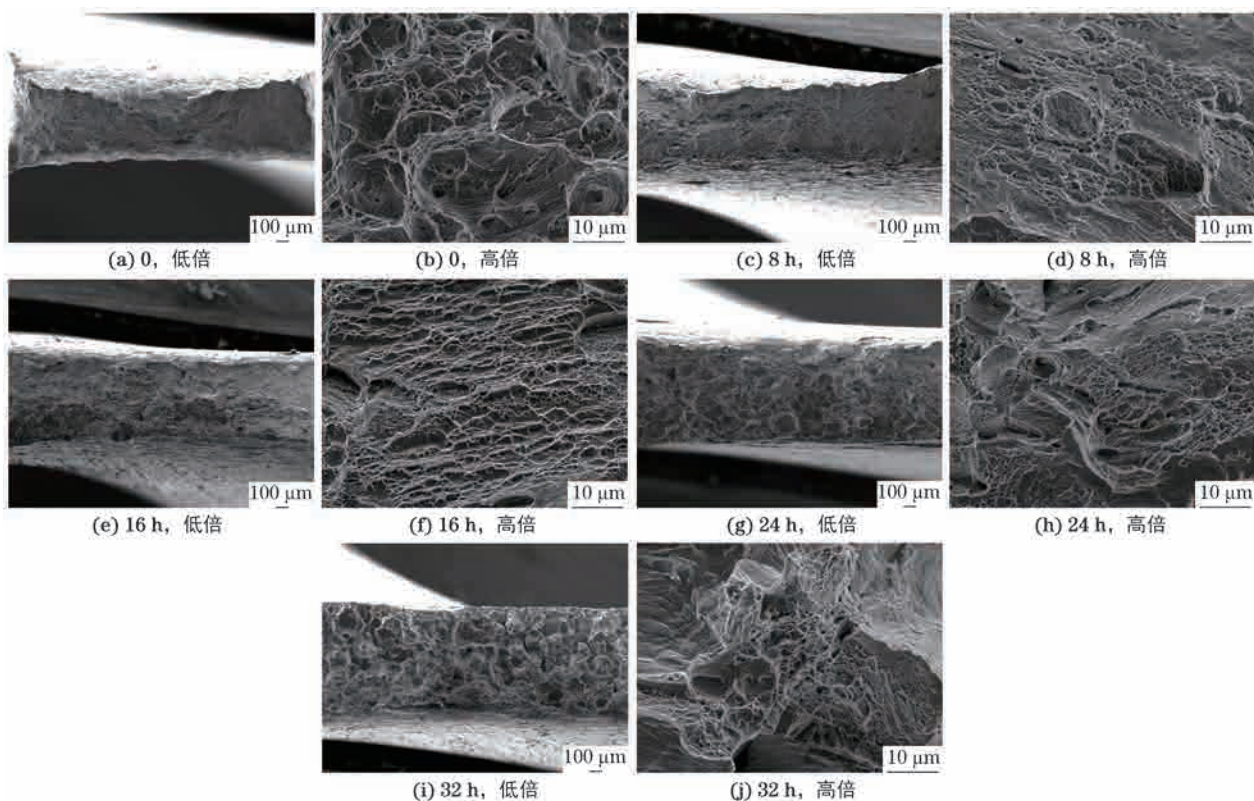


图9 不同时间时效处理后 Ni-W-Al-Ti 高密度合金的拉伸断口形貌

Fig. 9 Tensile fracture morphology of Ni-W-Al-Ti high density alloy after aging for different times: (a, c, e, g, i) at low magnification and (b, d, f, h, j) at high magnification

状花样,进而形成涟波状花样^[17]。

随着时效时间延长, Ni-W-Al-Ti 高密度合金拉伸断口处韧窝数量减少,韧窝深度变浅;当时效时间延长至 16 h 后,断口开始呈现出脆性断裂特征,许多区域出现解理断裂形成的撕裂棱和河流状花样;当时效时间延长至 24, 32 h 时,韧窝消失,断口呈明显的“冰糖状”,属典型沿晶脆性断裂特征。有 3 种情况会导致合金材料发生沿晶断裂:一是脆性沉淀相在晶界处析出;二是晶界处存在导致其弱化的夹杂

物;三是环境因素导致晶界弱化或者脆化^[18-20]。结合以上内容可以推测,引发沿晶脆性断裂的原因是在长时间的时效过程中 Ni-W-Al-Ti 高密度合金晶界处析出了导致晶界弱化的大尺寸 Ni_4W 脆性相。

3 结 论

(1) 时效处理后, Ni-W-Al-Ti 高密度合金中钨原子在镍基体中的短程有序结构消失,出现长程有序 D1_a 型 Ni_4W 和 L1_2 型 Ni_3Al 强化相; Ni_4W 相尺寸随着

时效时间延长而增大,形状由球状变为椭球状; Ni_3Al 相的数量随着时效时间延长而增多。

(2) 随着时效时间延长, Ni-W-Al-Ti 高密度合金的屈服强度先增加后趋于稳定, 抗拉强度无明显变化, 断后伸长率减小。当时效时间为 24 h 时, 合金的屈服强度最大, 为 740 MPa, 抗拉强度和断后伸长率适中, 分别为 886 MPa, 9%, 综合拉伸性能较佳。

(3) 当时效时间延长至 24 h 及以上时, Ni-W-Al-Ti 高密度合金拉伸断口呈典型沿晶脆性断裂特征, 这是因为在长时间的时效过程中晶界处析出了导致其弱化的大尺寸 Ni_4W 脆性相。

参考文献:

- [1] RAJENDHRAN N, PONDICHERRY K, HUANG S G, et al. Influence of grit particles characteristics on the abrasive wear micro-mechanisms of NbC-Ni and WC-Co hard materials[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 118: 106422.
- [2] 赵新宝, 谷月峰, 鲁金涛, 等. GH4169 合金的研究新进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(3): 768-774.
ZHAO X B, GU Y F, LU J T, et al. New research development of superalloy GH4169 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(3): 768-774.
- [3] XU Z J, HUANG F L. Thermomechanical behavior and constitutive modeling of tungsten-based composite over wide temperature and strain rate ranges[J]. International Journal of Plasticity, 2013, 40: 163-184.
- [4] 杨广宇, 陈靖海, 刘楠, 等. 粉末原料对粉床型电子束增材制造高比重钨基合金成形过程的影响[J]. 稀有金属, 2022, 46(11): 1422-1428.
YANG G Y, CHEN J H, LIU N, et al. Selective electron beam melting (SEBM) of tungsten heavy alloys with mixed and pre-alloy raw powder[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(11): 1422-1428.
- [5] LI Y, LIU G Q, HU X B, et al. A novel medium heavy alloy (MHA) with excellent static/dynamic properties and impact toughness[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 311-315.
- [6] 刘冠旗, 王春旭, 刘少尊, 等. 新型高密度合金的组织与性能[J]. 材料工程, 2019, 47(8): 154-160.
LIU G Q, WANG C X, LIU S Z, et al. Microstructure and properties of a new high density alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(8): 154-160.
- [7] 刘冠旗, 王春旭, 刘少尊, 等. 时效处理对 NiW750 高密度合金组织与性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(2): 36-43.
LIU G Q, WANG C X, LIU S Z, et al. Effect of aging treatment on microstructure and properties of a new high density alloy NiW750 [J]. Materials Science and Technology, 2019, 27(2): 36-43.
- [8] 李辰昊. 镍钨高密度合金时效强化机制及其动态力学行为研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
LI C H. Study on aging mechanism and dynamic mechanical behavior of nickel-tungsten high density alloy[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.
- [9] ABE F, TANABE T. Change in lattice spacing of nickel by dissolved chromium and tungsten[J]. International Journal of Materials Research, 1985, 76(6): 420-425.
- [10] KIM S, KUK I H, KIM J S. Order-disorder reaction in alloy 600 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 279(1/2): 142-148.
- [11] TAWANCY H M, ABOELFOTOH M O. High strength and high ductility in a nanoscale superlattice of $\text{Ni}_2(\text{Cr}, \text{Mo})$ deformable by twinning[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(8): 846-849.
- [12] 张永刚. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
ZHANG Y G. Intermetallic compound structural material[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001.
- [13] HE J Y, WANG H, HUANG H L, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. Acta Materialia, 2016, 102: 187-196.
- [14] HE J Y, WANG H, WU Y, et al. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2016, 79: 41-52.
- [15] REN B, LIU Z X, CAI B, et al. Aging behavior of a $\text{CuCr}_2\text{Fe}_2\text{NiMn}$ high-entropy alloy[J]. Materials & Design, 2012, 33: 121-126.
- [16] 邹文栋, 黄长辉, 欧阳小琴, 等. 合金韧窝断口微观形貌的扫描白光干涉三维检测重构及 Motif 表征[J]. 机械工程学报, 2011, 47(10): 8-13.
ZOU W D, HUANG C H, OUYANG X Q, et al. Scanning white-light interferometric measurement 3D reconstruction and motif evaluation of alloy dimple fracture microtopography[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(10): 8-13.
- [17] 王佳. 基于 σ 相的 2205 双相不锈钢细化晶粒的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2009.
WANG J. Grain refinement of 2205 duplex stainless steel based on σ phase[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2009.
- [18] 林治明. 第二相引起钢的沿晶断裂[J]. 金属材料与热

- 加工工艺, 1982, 5(4): 60-66.
- LIN Z M. The second phase causes intergranular fracture of steel[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1982, 5(4): 60-66.
- [19] 周根树, 薛小敏, 颜战勇. 高碳马氏体钢球淬火开裂失效分析[J]. 金属热处理, 2004, 29(6): 74-76.
- ZHOU G S, XUE X M, YAN Z Y. Failure analysis on quenching cracking of high carbon martensite steel ball[J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(6): 74-76.
- [20] 梁成广, 张瑗. 利用界面偏析控制沿晶断裂: II. 晶界偏析与晶间脆性的预测[J]. 中国科学, 1993, 36(2): 211-218.
- LIANG C G, ZHANG Y. Control of intergranular fracture by intergranular segregation: II. Prediction of grain boundary segregation and intergranular brittleness[J]. Science China, 1993, 36(2): 211-218.

Effect of Aging Time on Microstructure and Properties of Ni-W-Al-Ti High Density Alloy

GAO Da¹, ZHANG Lihui¹, HOU Zhenchang², NIE Zhihua², QI Chuang¹, ZHANG Chubo¹, ZHANG Qiang¹

(1. Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A new Ni-W-Al-Ti high density alloy with density of $10.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ was designed based on the face-centered cubic structure and the strengthening principle of fine dispersion phase. The test alloy was aged at 750°C for different times (0, 8, 16, 24, 32 h). The effects of aging time on the microstructure and tensile properties of the alloy were studied. The results show that after aging, D_{1a} type Ni_4W and L_{12} type Ni_3Al long range order strengthening phases were precipitated in Ni-W-Al-Ti high density alloy. With the extension of the aging time, the size of Ni_4W phase increased and the shape changed from spherical to elliptic, and the quantity of Ni_3Al phase increased. With the extension of aging time, the yield strength of the alloy increased first and then tended to be stable, the tensile strength had no obvious change, and the percentage elongation after fracture decreased. When the aging time was 24 h, the yield strength of the alloy was the highest of 740 MPa, the tensile strength; percentage elongation after fracture were moderate, which were 886 MPa and 9%, respectively; the comprehensive tensile property was relatively good.

Key words: high density alloy; aging treatment; Ni_4W phase; Ni_3Al phase; tensile property