

W+Nb 对 Fe-Ni 因瓦合金膨胀性能和显微硬度的影响

王超¹, 袁守谦¹, 王治均², 冯振平¹

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 依据磁致伸缩理论和细晶强化方法, 选取了具有细化晶粒作用的顺磁性元素 W、Nb, 借助热力学计算软件 Factsage 进行合金辅助设计, 以 FeNi36 为基础, 通过 W+Nb 二元合金化熔炼、锻打成形及热处理等工艺, 制取具有低膨胀系数、高强度的膨胀合金, 并根据试样化学分析、金相和电镜扫描、晶粒度、显微硬度以及膨胀系数等检测结果, 研究了合金低膨胀和高强度的机理。结果表明: W+Nb 具有良好的细化晶粒作用, 能够使基体保持低的膨胀系数和高的显微硬度。

关键词: Factsage 合金设计; 二元合金化; 磁致伸缩; 膨胀系数; 显微硬度

中图分类号: TG132.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0460-05

因瓦合金因具有良好尺寸稳定性的物理性能而被广泛应用于精密测量仪器、彩电荫罩等, 近年来, 由于其应用领域的扩展, 特别是海洋长途运输用液化天然气储罐、特殊传输电缆、大型电子望远镜的基座定位装置、因瓦合金模具等^[1,2], 对其性能提出了更高的要求。

Fe-Ni 低膨胀因瓦合金具有低的膨胀系数, 其强度和硬度不高, 抗拉强度小于 500 MPa^[3,4], 而 Al、Be、Sn 等元素虽然能提高基体合金的强度, 但是合金的膨胀性能也随之大幅增加^[5,6]。因此, 具有较低线膨胀系数而同时有较高强度的高强度低膨胀合金 (high strength low thermal expansion, HSLTE) 是研究者关注的方向^[7,8]。

本实验是在 Factsage 热力学计算软件进行合金辅助设计基础上, 以真空熔炼的 FeNi36 返回料为主原料, 通过 W+Nb 二元合金化熔炼、锻打成形和热处理等方法, 并借助于化学成分分析、金相和电镜扫描、显微硬度、晶粒度和以及膨胀系数的测量, 研究合金化元素对膨胀性能和显微硬度的影响。

1 实验

1.1 Factsage 软件合金辅助设计

Factsage 是加拿大 Thermfact/CRCT (加拿大, 蒙

特利尔) 和 GTT-Technologies (德国, 阿亨) 合作开发的热力学计算软件, 其中的 Phase Diagram 模块可以计算、画出和编辑单元、二元相图以及三元和多元相图的二维截面 (图 1), 该模块的 Phase Equilibrium Mode 模式可以输出绘制相图过程中对应热力学和相组成的计算数据。

根据 Phase Equilibrium Mode 得出温度为 302.7 °C, Ni 为 35.79% 的相组成为:

(1) 面心立方的质量分数为 51.68%, 其中主要

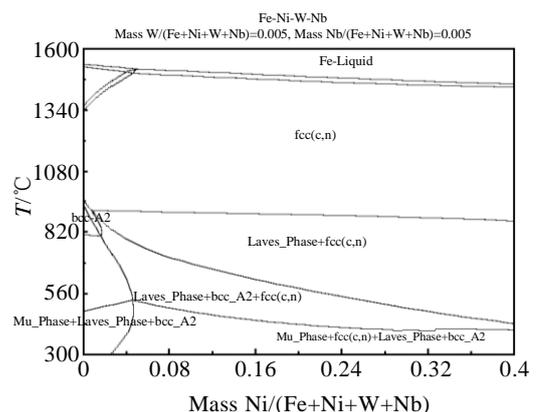


图 1 Factsage 运行的 Fe-Ni-0.5W-0.5Nb 相图截面

Fig.1 Fe-Ni-0.5W-0.5Nb phase diagram run with Factsage software

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 陕西省教育厅自然科学研究项目 (12JK0802)

作者简介: 王超, 男, 1969 年生, 博士生, 副教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, 电话: 029-82205114, E-mail: wangchao1409@163.com

是由 88.32% Ni_3Fe_1 和 0.020% 的 Fe_3Ni_1 , 而 Ni_3Fe_1 的次晶格中 Ni 的摩尔分数为 0.881, Fe 的摩尔分数为 0.119; Fe_1Ni_1 的次晶格中 Ni 的摩尔分数为 0.0017, Fe 的摩尔分数为 0.998。

(2) 体心立方的质量分数为 46.58%, 其 M:C 中的 M 分别代表 Fe、Ni、Nb 和 W, 各占 97.7%, 2.3%, 0.0040% 和 0.062%。

(3) Laves 相的质量分数为 1.1%, 该相中 Nb 的质量分数为 45.4%、Fe 对应为 54.6%; 其中主要是 Fe_2Nb 和极微量的 Fe_1Nb_1 , Fe_2Nb 的次晶格中 Fe 的摩尔分数为 1.0, Nb 的摩尔分数为 8.6×10^{-11} ; Fe_1Ni_1 的次晶格中 Fe 的摩尔分数约为 7.5×10^{-6} , Nb 的摩尔分数约为 1.0。

(4) 复合金属间化合物的质量分数为 0.64%, 主要有 $Fe_7W_2Ni_4$ 、 $Ni_7W_2Nb_4$ 等, Fe_7Ni 型的次晶格中 Fe 的摩尔分数为 0.99, Ni 的摩尔分数为 0.014; Nb_2W 型的次晶格中 Nb 的摩尔分数为 2.7×10^{-18} , W 的摩尔分数为 1.0; Fe_4NiNbW 型的次晶格中 Fe 的摩尔分数为 2.3×10^{-2} , Ni 的摩尔分数为 2.0×10^{-3} , Nb 的摩尔分数为 3.1×10^{-12} , W 的摩尔分数为 0.97。

该体系的吉布斯自由能为 -403.7 J/mol 。

1.2 试样制备

实验所选用的主原料为真空熔炼的 FeNi36 返回料、金属 W 粉和 Nb 粉以及辅助材料铝箔等。金属 W 粉的主成分 W 99.85%、S 0.08%、Ca 0.07%。金属 Nb 粉的主成分 Nb 99.987%、Ni 0.13%。FeNi36 返回料成分见表 1。

实验制备合金料质量各占主原料 0.5% 的试样, 对应标识为 1#, 制备的空白样为 0#。实验熔炼选用的是 RJ2-8-16 井式电阻炉, 用氩气 Ar 全程保护, 在合金化后保温 10 min, 断电、随炉冷却、脱模; 试样选用锻打成形工艺, 开锻温度 1050~1150 °C, 终锻温度 850~950 °C, 锻为 $\Phi 10 \text{ mm}$ 左右的棒料, 分别制取金相样和膨胀样, 在 850 °C 条件下退火软化处理后, 进行平均线膨胀系数测定以及金相照相、电镜扫描、晶粒度、显微硬度等检测。

线膨胀系数的测定选用 DP-49 型热膨胀仪, 用 OLYMPUS51GX 型光学显微镜 OM (optical microscopy) 和 ZEISS_SUPRA55 型 SEM (scanning electron microscopy) 扫描电镜进行金相拍照, 选用 401MVD 型数显显微维氏硬度计测定试样显微硬度。

2 结果与讨论

2.1 化学成分分析

合金化后取样进行化学成分分析, 其结果列于表 2。

表 1 实验原料 FeNi36 合金成分
Table 1 Experimental raw material FeNi36 alloy composition ($\omega/\%$)

C	Ni	Mn	Si	S	P	Fe
0.022	36.12	0.41	0.11	0.002	0.004	Bal.

表 2 试样化学成分
Table 2 Chemical composition of the sample ($\omega/\%$)

Ni	W+Nb	C	P	S	Mn	Si	Fe
35.88	0.50+0.40	0.011	0.003	0.003	0.42	0.15	Bal.

表 2 的化学成分分析均符合 YB/T5235~5241-2005 相应的要求。另外, 计算在试验条件下 W、Nb 的收得率分别为 97.8%、80.1%。

2.2 Factsage 实际计算

根据试样的 W、Nb 含量, 利用 Factsage 计算得到二元合金化相图截面如图 2。根据 Phase Equilibrium Mode 得出温度为 302.7 °C, Ni 为 35.79% 的相组成为:

(1) 面心立方的质量分数为 51.85%, 其中主要是由 88.10% Ni_3Fe_1 和 0.02% Fe_3Ni_1 , 而 Ni_3Fe_1 的次晶格中 Ni 的摩尔分数为 0.879, Fe 的摩尔分数为 0.121; Fe_1Ni_1 的次晶格中 Ni 的摩尔分数为 0.0019, Fe 的摩尔分数为 0.9981。

(2) 体心立方的质量分数为 46.64%, 其 M:C 中的 M 分别代表 Fe、Ni、Nb 和 W, 各占 97.6%, 2.3%, 0.0041% 和 0.064%。

(3) Laves 相的质量分数为 0.88%, 该相中 Nb 的质量分数为 45.4%、Fe 对应为 54.6%; 其中主要是 Fe_2Nb 和极微量的 Fe_1Nb_1 , Fe_2Nb 的次晶格中 Fe 的摩尔分数为 1.0, Nb 的摩尔分数为 9.6×10^{-11} ; Fe_1Nb_1 的次晶格中 Fe 的摩尔分数约为 8.0×10^{-6} , Nb 的摩尔分数约为 1.0。

(4) 复合金属间化合物的质量分数为 0.64%, 其

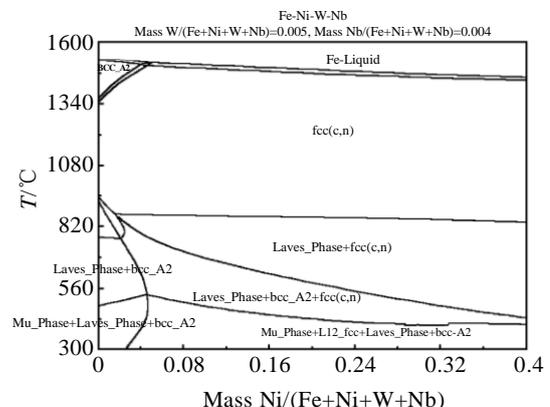


图 2 Factsage 运行的 Fe-Ni-0.5W-0.4Nb 相图截面
Fig.2 Fe-Ni-0.5W-0.4Nb phase diagram run with Factsage software

中 W、Ni 和 Fe 的质量分数分别为 73.2%，0.44% 和 26.4%，Nb 的含量很少。

Fe₇Ni 型、Nb₂W 型和 Fe₄NiNbW 型对应次晶格中 Fe、Ni、W 和 Nb 摩尔分数与图 1 的结果基本接近。该体系的吉布斯自由能为-405.4 J/mol。

对于含 Ni 在 36% 左右的因瓦合金，在实际中存在比较严重 α 与 γ 相变热滞现象，实验根据这个特点采用随炉冷却以获得奥氏体组织。

2.3 平均线膨胀系数的测定

试样在气氛保护下加热至 850 °C，保温 1 h，水淬后在 350~400 °C 条件下保温 1 h，取出空冷，测量 20~100 °C 软态条件下的平均线膨胀系数，0#、1# 试样测量值分别为 0.8×10⁻⁶ °C⁻¹、1.3×10⁻⁶ °C⁻¹。标准 YB/T5235~5241-2005 要求 FeNi36 线膨胀系数 α_{室温-100 °C} ≤ 1.5×10⁻⁶ °C⁻¹。从分析结果来看，W+Nb 合金化后基体的膨胀系数符合标准要求。

这个结果依据磁致伸缩理论的解释认为，因瓦合金的因瓦效应是由物质的磁性引起的，物质的磁性与质量磁化率有关，其定义式为^[9]：

$$\chi_\sigma = \sigma/H = \chi/d \tag{1}$$

$$\sigma = M/d \tag{2}$$

$$\chi = M/H \tag{3}$$

式中：σ 为单位质量物质的磁矩，也称为比磁化强度，A m²/kg；H 为磁场强度，A/m；χ 为磁化率或体积磁化强度，无量纲；d 为物质的密度，kg/m³；M 为磁化强度，即单位体积中的磁矩，A/m。

将式(3)代入式(1)，则质量磁化率的表达式为：

$$\chi_\sigma = \frac{M}{d \cdot H} \tag{4}$$

上式说明质量磁化率是磁化强度、密度以及磁场强度的函数，在物质的密度和磁场强度确定的条件下，质量磁化率高的物质，其磁化强度即单位体积中的磁矩也就相应的高，对应的磁致伸缩效应就大。实验用合金化元素 W、Nb 的相关性质列于表 3。

从表 3 可看出 W、Nb 质量磁化系数均大于零，属于顺铁磁性物质，结合公式(4)和磁致伸缩理论以及居里-外斯定律可知^[9]，在低于居里温度的条件下，由于磁致伸缩效应，抵消了热膨胀的体积增大值，又由于 W、Nb 也具有较低的自身膨胀系数，二者共同作用使基体整体表现为较小的膨胀系数。

另外，由于物质的磁性来源于电子的轨道运动及自旋运动产生的磁矩，而因瓦合金的因瓦效应、磁致伸缩效应等均与物质的磁性有关，其根源为原子的磁矩。根据济纳的 s-d 电子模型理论，合金元素 W、Nb 的原子序数分别为 74、41，其外层电子分布分别为

表 3 合金化元素 W、Nb 的相关性质

Table 3 Related properties of alloy elements W and Nb^[10]

	$\alpha_{20-100^\circ\text{C}} / \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Elastic modulus/ GPa	Solubility in γ -Fe/%	Atomic radius/nm	Quality magnetization coefficient, $\chi / \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
W	4.3	375	~3.2	0.141	0.248
Nb	7.2	85.5	2.0	0.146	1.5~2.28

5s²5p⁶5d⁴6s² 和 4s²4p⁶4d⁴5s¹，两种元素次外层的 d 亚层各有 4 个具有相同自旋状态的电子，均未占满原子轨道，并且空出 1 个轨道空间。由于 W 和 Nb 均存在 1 个空位轨道，被激发的电子按照泡利(Pauli)不相容原理和洪特(Hund)规则，进入空位与同一亚层轨道上的电子保持方向一直，不会削弱原子磁矩，进而增加了磁致伸缩效应，对基体具有较小的膨胀系数有正的作用。

2.4 金相分析及显微硬度

对于具有单一奥氏体组织的金相试样，选用腐蚀液的配比为：4 gCuSO₄·5H₂O+20 mL HCl+20 mLH₂O。试样经过磨、抛后进行金相侵蚀，拍取金相照片，用扫描电镜观察试样显微组织。结果分别列于图 3，4。

对比图 3，图 4 的金相照片，相对于 0# 试样，1# 试样晶粒尺寸分布小而均匀。分别测量计算 2 个试样的平均晶粒直径，0# 为 16.7 μm、1# 为 4.8 μm。由于合金化元素 W、Nb 具有较高的熔点，又属于强碳化物形成元素，而 W 和 Nb 作为细化晶粒的元素在传统钢铁材料方面已有广泛的应用^[11-15]，其在凝固过程中作为非均匀形核的基底而细化晶粒，同时，细小钨、

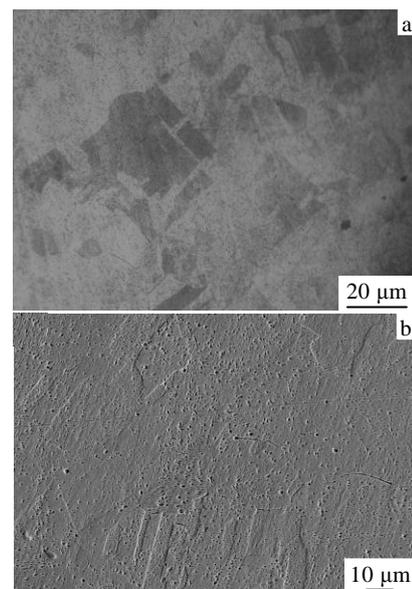


图 3 0#试样 OM 及 SEM 照片

Fig.3 OM (a) and SEM (b) images of the sample 0#

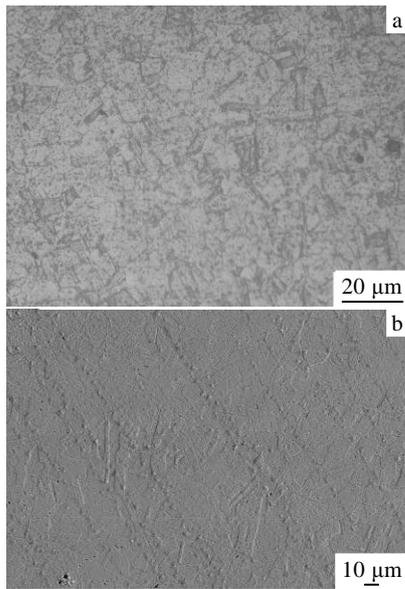


图 4 1#试样 OM 及 SEM 照片

Fig.4 OM (a) and SEM (b) images of the sample 1#

铌碳化物颗粒也有阻止晶粒长大作用。

另外,测定试样显微硬度,测量时选取的载荷为 1.96 N,载荷保持时间为 15 s,测算 $HV_{0.2}$ 显微硬度值。本试验选取 6 个测点计算其平均值,0#、1#的显微硬度值分别为 1284, 1703 MPa。根据 1#试样 Ni 含量为 35.88%,在室温条件下基体组织为单一面心立方 fcc 结构的奥氏体。由于孪晶界面能和大角界面能的比值很小,再结晶退火时容易形成退火孪晶。孪晶使晶界数量增加,细化了晶粒,加大位错运动阻力,提高了合金强度。

试样加工采取了锻打工艺以及退火软化处理,1#试样金相中有许多孪晶和亚晶结构,这主要是锻打过程中晶粒破碎形成更为细碎的亚晶,晶界附近出现位错堆积,表现为加工强化。同时,基体中的 Laves 相以及复合金属化合物对合金强度的增加均有不同程度的贡献。

根据试样显微硬度测量、晶粒尺寸和处理工艺,结合霍尔-配奇公式和综合强化相关理论分析认为,晶粒细化、退火孪晶以及基体的亚结构均对强度的提高有不同程度积极贡献。另外,晶粒细化对基体膨胀系数也有正的影响作用,其原因可能是大量增多了的晶界,相应地增加了基体变形阻力而表现为膨胀系数较小。

3 结 论

1) 在试验条件下经过 W+Nb 合金化,实验试样膨胀系数为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,符合 YB/T5235~5241-2005 对膨胀系数的规定值。

2) W+Nb 合金化后,合金化后试样晶粒平均直径为 4.8 μm ,相对于空白试样的 16.7 μm 减小了 71.3%,对基体晶粒细化的效果明显,而显微硬度 $HV_{0.2}$ 相对于空白试样提高了 32.6%。

参考文献 References

- [1] Luo Liangshun(骆良顺), Zhang Yumin(张宇民), Zhang Fenghai(张凤海) *et al.* *Foundry(铸造)*[J], 2010, 59, 407(10): 1012
- [2] Zhang Jianfu(张建福), Xu Jin(徐进), Wang Xinlin(王新林). *Metallic Functional Materials(金属功能材料)*[J], 2006(2): 37
- [3] Vinogradov A, Hashimoto S, Kopylov V I. *Materials Science and Engineering*[J]: 2003, 355(1-2): 277
- [4] Tu Y, Xu J, Zhang J *et al.* *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*[J], 2007, 14(1): 46
- [5] Gulyaev A A, Svistunova E L. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33(9): 1497
- [6] Wang R M, Song Y G, Han Y F. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2000, 311: 60
- [7] Shga M. *Solid State & Materials Science*[J], 1996(1): 340
- [8] Zhang J, Tu Y, Xu J *et al.* *Journal of Iron and Steel Research, International*[J], 2008, 15(1): 75
- [9] He Kaiyuan(何开元). *Precision Alloy Materials(精密合金材料学)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 32
- [10] Edited by Iron and Steel Research Institute of Ministry of Metallurgy Industry(冶金工业部钢铁研究院主编). *Alloy Steel Manual(合金钢手册)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1973: 96
- [11] Xie K Y, Zheng T, Cairney J M *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(9): 710
- [12] Yi H, Du L, Wang G *et al.* *Journal of Iron and Steel Research, International*[J], 2009, 16(4): 72
- [13] Li Jianhua(李建华), Fang Fang(方芳), Xi Tianhui(习天辉) *et al.* *Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2010(05): 1
- [14] Liu Yanchun(刘彦春), Zhu Fuxian(朱伏先), Ren Peidong(任培东) *et al.* *Steel Rolling(轧钢)*[J], 2005(02): 7
- [15] Du Haijun, Li Chun, Zhao Dewen *et al.* *Journal of Mechanical Engineering*[J], 2011(02): 58

Effects of W+Nb on Thermal Expansion Property and Microhardness of Fe-Ni Invar Alloy

Wang Chao¹, Yuan Shouqian¹, Wang Zhijun², Feng Zhenping¹

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The elements W and Nb with paramagnetism and grain refinement was selected according to the magnetostrictive theory and the fine grain strengthening method. The thermodynamic software Factsage was used in alloy aided design. The samples with a low coefficient of thermal expansion (CTE) and a high strength were made by W+Nb binary alloying of FeNi36, forging and heat treatment. The mechanism of the low coefficient of thermal expansion and the high strength was analyzed by means of the results of Chemical analysis, metallographic and scanning electron microscopy, grain size, microhardness and CTE testing. The result shows that the elements of W+Nb have good grain refinement effect, the binary alloying can make the microhardness of matrix improved and maintain it at the lower CTE.

Key words: factsage alloy design; binary alloying; magnetostrictive; coefficient of thermal expansion; microhardness

Corresponding author: Wang Chao, Candidate for Ph. D., Associate Professor, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82205114, E-mail: wangchao1409@163.com