

无包套热等静压对于重合金90W—7Ni—3Fe 机械性能和断裂模式的影响

葛昌纯* 夏元洛

(冶金工业部钢铁研究总院)

〔摘要〕本文考察了无包套热等静压对于合金90W-7Ni-3Fe机械性能的影响以及断裂模式和机械性能之间的关系。亚固相线热等静压使具有低延伸率($<10\%$)烧结试样的延性显著改善(为原来的3倍)。对于具有延伸率20~25%的烧结试样,则可以在一定程度上予以改善(为原来的1.3~1.4倍)。本文探讨了热等静压对于重合金作用的机制。机械性能的改进主要归因于氢含量的降低和基体-钨晶粒间界结合强度的提高,这是通过与氩热处理以及真空热处理的对比而确定的。

一、序言

热等静压已广泛应用于消除烧结硬质合金制品中的残余孔隙,生产致密的粉末冶金高速钢锭或制造高性能的超合金涡轮盘等^[1-3]。然而,迄今为止还没有看到有关重合金热等静压的文献。

钨基粉末冶金高强度重合金在平衡部件、惯性系统、结构用的放射性保护屏以及高负荷部件方面得到愈来愈广泛的应用^[4-6]。但是,有些应用要求重合金有很高的延性^[6],而含90%W的重合金,在延性和强度方面的性能,波动都比较大。

本工作的目的在于研究无包套热等静压对于重合金90W-7Ni-3Fe机械性能的影响和断裂模式与机械性能之间的关系。通过对于以不同烧结冷却制度制得的试样进行亚固相线热等静压和超液相线热等静压,来确定热等静压对于具有不同原始机械性能的90W-7Ni-3Fe烧结试样能否改善性能,改善的幅度以及所应选取的热等静压温度范围;并通过与氩中热处理、真空热处理的对比,探讨无包套热等静压改善

机械性能和组织的机制。

二、实验方法

W粉(HC250, $2.4\mu\text{m}$), Ni粉(HCS T495, $1.5\mu\text{m}$)及Fe粉(HCST496, $5.3\mu\text{m}$)经混合压制后,在1470℃下液相烧结。板状拉伸试样按ASTM标准E8-78制作。在Conaway的BL-1型试验室用小型热等静压机进行亚固相线热等静压与超液相线热等静压两种试验。在亚固相线热等静压前和在超液相线热等静压前,试样在氢中烧结,烧结-冷却制度分别见表1和表2。热等静压均在200MPa氩气中进行。

用扫描电镜及光学显微镜观察断口表面和显微组织。用排水法测量密度。在Zwick1474试验机上以应变速度 $2 \times 10^{-2} \text{mm/mm}$ 进行拉伸试验。氢含量用真空熔融法测定(Evolograph VH-9, Leybold-Heraeus)。在本文所涉及的氢含量范围内,此方法的统计相对误差为7%。试样在测试前贮存于液氮中,以避免氢从试样中逸出。

*洪堡基金会研究员

表1 用于亚固相线热等静压实验试样的
烧结制度 (H₂气氛)

编号	烧 结 制 度
1	以10分钟加热到1470℃,保温30分钟,以3 K/min冷却到1400℃,然后迅速推入冷却水套急冷
2	以10分钟加热到1470℃,保温15分钟,在20分钟内逐渐推入冷却水套 (平均冷却速率50K/min)
3	以10分钟加热到1470℃,保温60分钟,在20分钟内逐渐推入冷却水套 (平均冷却速率50K/min)
4	同上,烧结保温30分钟

表2 用于超液相线热等静压实验试样的
烧结制度 (H₂气氛)

编号	烧 结 制 度
1	以10分钟加热到1470℃,保温5分钟,在20分钟内逐渐推入冷却水套 (平均冷却速率50K/min)
2	同表1中的制度3

三、结果和讨论

1.无包套亚固相线热等静压
实验结果列于表3。

表3 液相烧结和液相烧结—亚固相线热等静压试样的机械性能

编号	烧结条件	H I P 工 艺 参 数	延 伸 率		断 面 收 缩 率		强 度 极 限		断 裂 应 力	
			%	H I P 后 相对提高 %	%	H I P 后 相对提高 %	N/mm ²	H I P 后 相对提高 %	N/mm ²	H I P 后 相对提高 %
1	表1制度1	—	6.30	—	5.50	—	855.9	—	906.4	—
		1350℃,30min 200MPa	20.0	218	26.5	382	986.5	15.3	1342	48.1
		1400℃,30min 200MPa	23.5	273	23.4	326	953.6	11.4	1262	39.2
2	表1制度2	—	9.00	—	5.50	—	912.4	—	971.0	—
		1350℃,30min 200MPa	23.4	160	27.5	400	1009	10.5	1392	43.4
		1400℃,30min 200MPa	25.4	182	24.5	347	953.5	4.51	1263	30.1
3	表1制度3	—	22.7	—	20.7	—	971.0	—	1231	—
		1350℃,30min 200MPa	30.5	34.4	32.1	55.1	985.0	1.44	1353	9.91
		1400℃,30min 200MPa	30.4	33.9	33.6	62.3	971.0	0	1433	16.4
		1400℃,120min 200MPa	29.4	29.5	34.0	64.3	862.5	-11.2	1327	7.80

对由于烧结时间较短而具有低延伸率 (约9%) 的试样,亚固相线热等静压能显著

提高其延性,为原来的2.6~2.8倍。对烧结后以3 K/min缓冷至1400℃然后急冷而具有低延

伸率（约6%）的试样，亚固相线热等静压后试样的延性为原来的3.2~3.7倍。

对延伸率约为22%、断面收缩率约为20%的正常烧结试样，亚固相线热等静压能在一定程度上提高试样的机械性能。延伸率提高率为30~40%，断面收缩率提高率为55~64%。在1350~1400℃，30分钟~2小时范围内进行亚固相线热等静压的试样，其延伸率的差别不大。值得注意的是，亚固相线热等静压的试样，在拉伸后的缩颈现象显著。

对于绝大部分试样，热等静压后断裂应力显著提高。对于低延伸率的试样，断裂应力从900~970N/mm²提高到1260~1390N/mm²。正常烧结的试样，其断裂应力为1230N/mm²，此值接近于L.Ekbom发表的烧结90W-5Ni-5Fe合金的断裂应力1100N/mm²〔7〕。在1350~1400℃热等静压之后，断裂应力提高到1330~1430N/mm²。这显然应归因于基体与钨颗粒之间界面强度的提高，致使出现了更多的钨晶粒的解理断裂。

从实验结果可明显地看到，对于延伸率在6~25%范围内的烧结试样，热等静压之前的延伸率愈低，则亚固相线热等静压后的延伸率提高率愈大。试样在亚固相线热等静压后，较烧结试样其机械性能能保持在一较狭窄的范围内。这是因为烧结较好的试样已能更好地解除缺陷处应力和在基体-钨晶粒界面达到颇为良好的结合，所以与那些延伸率较低的烧结试样相比，其延性的提高率较小。

我们也注意到绝大部分在合适条件下烧结和等静压的试样，其延伸率可达约30%，接近于退火镍的延伸率。

经亚固相线热等静压后的试样，其氢含量显著降低。见表5。

2. 无包套超液相线热等静压

在1470℃烧结5分钟以封闭表面孔，然后在1470℃热等静压30分钟的试样，其延伸率及断裂应力比正常烧结的试样低得多。在正常烧结后于1470℃热等静压30分钟的试样，其延伸

率也低。结果见表6。试样的密度在超液相线热等静压之后增加了0.24~0.68%，但氢含量的变化不显著（见表4及表5）。

表4 热等静压后密度的变化

编号	烧结条件	HIP 工艺参数	密度 g/cm ³		$\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1}$
			HIP 前 ρ_1	HIP 后 ρ_2	ρ_2 %
1	表1制度2	1400℃ 30min 200 MPa	17.143	17.154	0.064
2	表1制度3	1350℃ 30min 200 MPa	17.146	17.167	0.122
3	表1制度3	1400℃ 30min 200 MPa	17.123	17.138	0.088
4	表2制度1	1470℃ 30min 200 MPa	17.118	17.158	0.233
5	表2制度2	1470℃ 30min 200 MPa	17.137	17.255	0.684

表5 液相烧结和液相烧结—热等静压试样的氢含量

编号	烧结条件	HIP 工艺参数	氢含量 ppb
1	表1制度1	—	1085
2		1400℃ 30min 200MPa	300
3	表1制度1	—	956
4		1350℃ 30min 200MPa	270
5	表1制度2	—	670
6		1350℃ 30min 200MPa	310
7	表2制度1	—	635
8		1470℃ 30min 200MPa	498

表 6 液相烧结和液相烧结—超液相线热等静压试样的机械性能

编号	烧结条件	HIP 工艺参数	延伸率 %	断面 收缩率 %	强度极限 N/mm ²
1	表2制度1	—	0.3	0	735.7
2		1470℃ 30min 200MPa	9.9	7.04	954.3
3	表1制度3	—	21.4	19.4	992.0
4		1470℃ 30min 200MPa	9.1	6.9	876.4

3. 断口组织

如图 1、2 所示，在1470℃烧结30分钟，以 3 K/min慢冷至1400℃然后急冷的试样和在 1470℃烧结15分钟然后慢冷的试样，两者的断口表面均为晶间断裂。钨晶粒之间具有清洁、光滑的接触面，没有看到钨晶粒的解理断裂。这种情况表明在基体-钨晶粒之间以及钨晶粒相

互之间的结合很弱。在亚固相线热等静压之后，看到基体呈现波纹状组织（Dimple structure），并出现了一些钨晶粒的解理断裂。扫描断口金相清楚地表明了基体和钨晶粒之间结合的显著改善，延伸率从热等静压前的 6 ~ 9 %，提高为20~25%。

亚固相线热等静压的试样拉伸后，其断裂处的纵断面经抛光腐蚀后的扫描金相显示出钨晶粒显著变形（图 1 d），而热等静压前的试样，钨晶粒仅少量变形（图 1 c）。

从比较正常烧结试样（表 1 制度 3）亚固相线热等静压前后的断口组织（图 3）看到，热等静压之后出现更多的钨晶粒解理断裂。此外，还出现了一些多重断裂面的或二次断裂的钨晶粒，这表明在相界以及钨晶粒间有很强的结合（图 3、4）。

从亚固相线热等静压后的试样拉伸试验断口纵断面扫描金相组织(图 3 c、d)看到，钨晶粒在试样断裂前显著地延伸。很明显，穿晶的

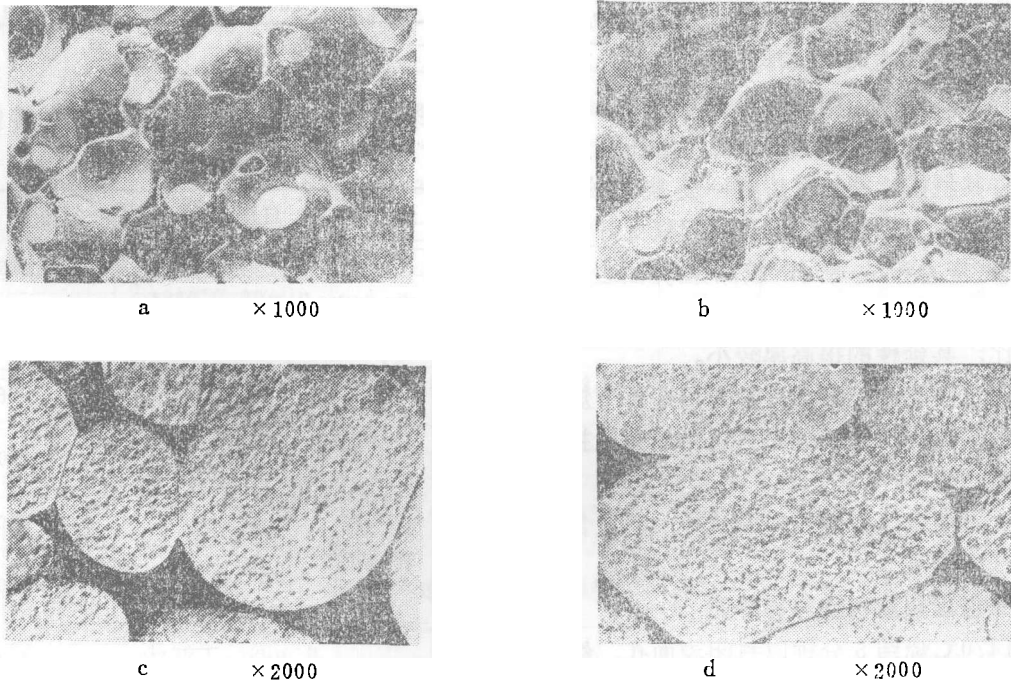
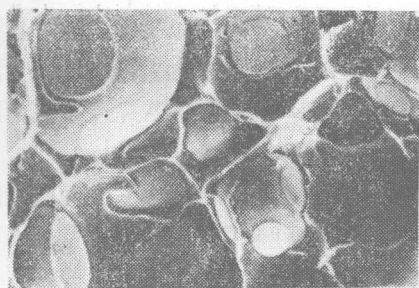
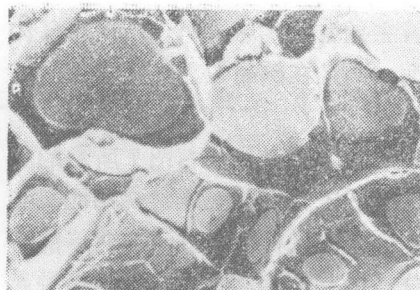


图 1 亚固相线热等静压前后断口组织 (a、b) 和靠近断口的纵向金相组织 (c、d)

烧结制度：1470℃30min；3 K/min至1400℃，急冷(表 3 制度 1)热等静压制度：1400℃30min200MPa

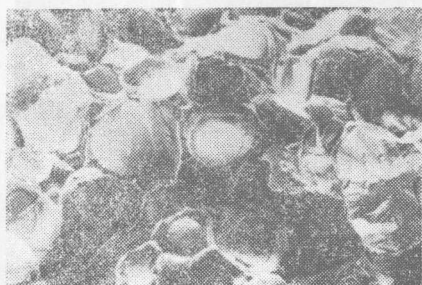


a $\times 2000$

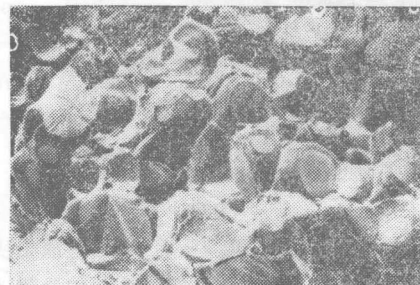


b $\times 2000$

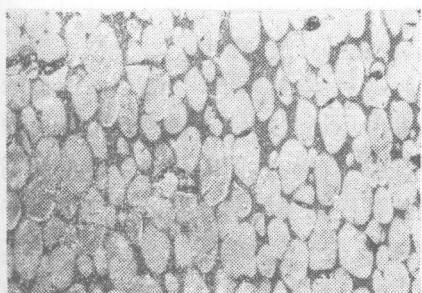
图2 亚固相线热等静压前后的断口组织 烧结制度: 1470°C , 15min; 50K/min冷却 (表1 制度2)
热等静压制度: 1400°C , 30min, 200MPa



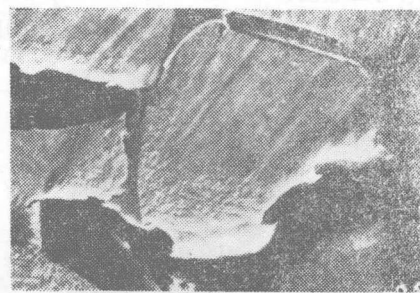
a $\times 600$



b $\times 600$



c $\times 200$



d $\times 2000$

图3 亚固相线热等静压前后的断口组织 (a、b) 和热等静压后靠近断口的纵向金相组织 (c、d)
烧结制度: 1470°C , 1h; 50K/min冷却 (表1 制度3)
热等静压制度: 1350°C , 30min, 200MPa。

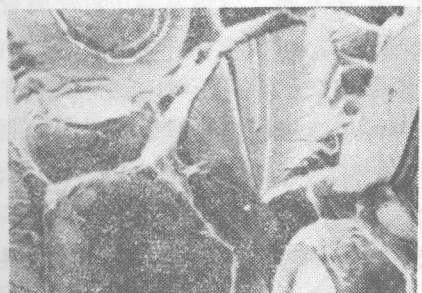


图4 亚固相线热等静压后的断口组织 $\times 2000$
烧结制度: 1470°C , 1h; 50K/min冷却
(表1 制度3),
热等静压制度: 1400°C , 2h, 200MPa

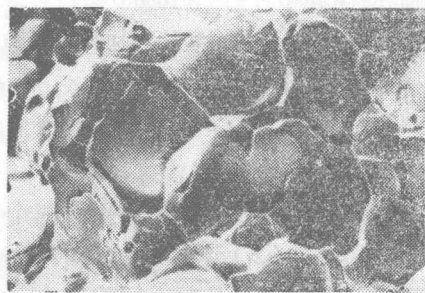


图5 超液相线热等静压后的断口组织 $\times 1000$
烧结制度: 1470°C , 5min; 50K/min冷却
(表2 制度1)
热等静压制度: 1470°C , 30min, 200MPa

断口特征占着主导地位。这表明,不仅在基体—钨晶粒界面,而且在钨晶粒之间有着强的结合力。

钨晶粒间的强的结合可能与图 7 所示的现象有联系,这种现象我们仅在正常烧结而又经亚固相线热等静压的试样中看到。在热等静压条件下,部分塑性基体渗透到钨晶粒间接触面

处的孔隙间,起着如同粘结剂般的作用。在拉伸试验条件下,这部分塑性基体很好地变形。这种现象在烧结试样或者烧结并经超液相线热等静压的试样中没有看到过。

超液相线热等静压导致粗大而脆弱的结构,使试样的延性和强度降低(见表 6 和图 5、6)。

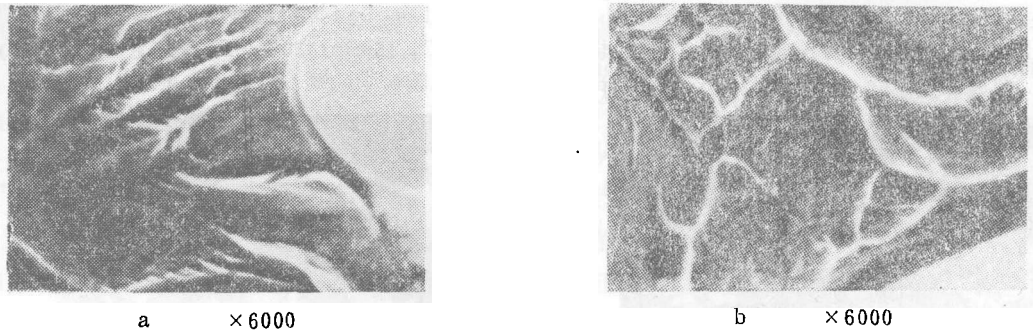


图 6 亚固相线热等静压后(a)和超液相线热等静压后(b)的断口组织中的基体
烧结制度: 1470°C, 1 h; 50K/min 冷却(表 1 制度 3)
热等静压制度: a—1350°C, 30min, 200MPa
b—1470°C, 30min, 200MPa

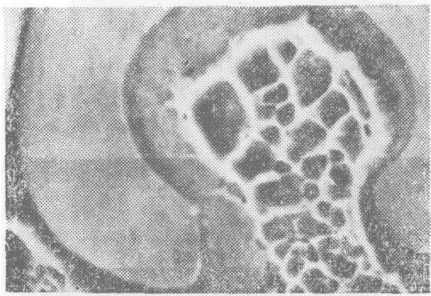


图 7 亚固相线热等静压后的断口组织
基体相渗透到部分钨晶粒间的接触面处的孔隙中 x10000
烧结制度: 1470°C, 1 h; 50K/min 冷却(表 1 制度 3)
热等静压制度: 1350°C, 30min, 200MPa

质合金)。从实验结果中看到,不论经亚固相线热等静压还是超液相线热等静压后的试样,其密度均有提高,而以后者的密度提高得更多。但其延性和强度却较低,甚至还低于正常烧结的试样。另一方面,对于绝大多数具有不同延伸率的试样,看不到密度的明显差别。在试样密度与机械性能之间也没有找到有规律的联系。据此,我们认为,密度提高并不是亚固相线热等静压所以能改进重合金机械性能的主要因素。在这方面,与热等静压对硬质合金的作用颇为不同。

在亚固相线热等静压时,试样的氢含量显著下降,而超液相线热等静压所引起的氢含量变化却不明显。有些作者^[7~10]认为氢脆是影响重合金机械性能的一个关键因素。从本工作的实验结果中,我们设想亚固相线热等静压对氢的消除作用或许比致密化的作用重要。据此,进行了一系列试验,以比较亚固相线热等静压、真空热处理以及在氩中热处理对氢含量及机械性能的影响。结果见表 7。

4. 讨论

我们观察到的亚固相线热等静压有三个作用: (1) 致密化; (2) 消除氢; (3) 改善钨晶粒之间以及基体和钨晶粒之间的结合。

硬质合金进行热等静压后其残余孔隙率可以从 0.1~1% 降至 0.001~0.0001%^[1], 结合强度也显著提高(特别对含钴量低的硬

表7 热等静压 (HIP)、真空热处理 (VHT) 和氩热处理 (AHT) 后的除氢作用和机械性能的变化

组号	试样号	烧结条件	烧结后的处理	氩含量 PPb	延伸率 %	断面 收缩率 %	强度极限 N/mm ²	断裂应力 N/mm ²
1	1	表1 制度 1	—	956	6.30	5.50	855.9	906.4
	2		HIP, 1350°C 30min 200MPa	270	20.0	26.5	986.5	1342
	3		AHT, 1350°C 60min 0.1MPa	380	18.8	22.7	968.1	1253
	4		VHT, 1000°C 60min 10 ⁻⁴ Torr	270	24.0	31.6	967.7	1348
2	1	表1 制度 2	—	670	9.00	5.5	912.4	971.0
	2		HIP, 1350°C 30min 200MPa	310	23.4	27.5	1009	1392
	3		AHT, 1350°C 30min 0.1MPa	340	15.0	20.4	964.9	1220
	4		VHT, 1000°C 60min 10 ⁻⁴ Torr	190	27.0	26.3	988.8	1288
3	1	表1 制度 4	—	750	22.7	20.7	371.0	1231
	2		HIP, 1350°C 30min 200MPa	440	31.4	37.5	884.2	1351
	3		AHT, 1350°C 30min 0.1MPa	270	30.0	32.4	962.1	1310
	4		VHT, 1000°C 60min 10 ⁻⁴ Torr	330	30.5	35.0	1019	1425

由表7可见,不论是哪一种烧结-冷却 制度制备的试样,亚固相线热等静压、真空处理以及在氩中热处理都能显著降低试样中的氢含量并改进试样的延性。这一事实使我们有根据认为:亚固相线热等静压能提高机械性能与氢的消除有密切关系,基体与钨晶粒间结合的加强主要由于相界面或靠近相界面处氢含量的降低。

此外,如前所述,亚固相线热等静压对于烧结试样组织的另一作用,是使基体渗透到钨晶粒接触面的孔隙中,从而加强钨晶粒间的结

合并导致比烧结试样具有更多的解理断裂的钨晶粒。烧结以后热等静压的试样比经氩中热处理的试样具有较高的延性和断裂应力可能与上述事实有关。

Krock及其同事^[11, 12]认为,重合金的形变特征仅取决于钨颗粒的变形行为。根据我们的工作结果,重合金的形变和断裂特征取决于基体和钨晶粒的结合以及钨晶粒之间的结合。而前者与试样的氢含量密切相关。只有当这两类结合强度都很高时,钨晶粒的形变特征才在断裂时起支配作用。

四、结论

1. 对于烧结1小时后慢冷的试样, 亚固相线热等静压能提高其机械性能。延伸率达30%, 比热等静压前提高30~34%。断裂应力可达1430N/mm², 比热等静压前提高约16%。

2. 对于由1400℃急冷的烧结试样或烧结时间很短的试样, 亚固相线热等静压能显著改进机械性能。对于前者, 延伸率提高2.2~2.7倍, 断裂应力提高约44%; 对于后者, 延伸率提高1.6~1.8倍, 断裂应力提高约40%。

3. 超液相线热等静压使正常烧结试样的机械性能恶化。

4. 亚固相线热等静压后机械性能的改进主要归因于氢含量降低及相间界结合强度的提高。在亚固相线热等静压后的试样中发生的塑性基体渗透到钨晶粒接触面间孔隙的现象, 有助于提高钨晶粒之间的结合强度。

5. 与硬质合金的情况不同, 机械性能的提高不能主要归因于亚固相热等静压的致密化作用, 虽然重合金在热等静压后密度提高了0.06~0.12%。

参 考 文 献

- [1] E. Lardner, Powder Metall., Vol. 18, No. 35, 47, 1975
- [2] S. Amberg, E. A. Nylander, B. Uhrenius, Powder Metall. Int., Vol. 6, No. 4, 178, 1974
- [3] H. Grewe, G. Ostermann, Tech. Mitt. Krupp. Forsch.-Ber. Vol. 35, H. 1, 1977
- [4] G. Jangg, R. Kieffer, B. Childeric, E. Ertl, Planseeber, 22, 15, 1974
- [5] D. J. Jones, P. Mummery, Powder Metall., Vol. 10, No. 20, 156, 1967
- [6] J. F. Kuzmick, Modern Developments in P/M, H. H. Hausner, Plenum Press, New York, 166, 1966
- [7] L. Ekbom, Scand. J. Metall., Vol. 5, 179, 1976
- [8] F. E. Sczerzenie, H. C. Rogers, Hydrogen in Metals, ASM, 1974
- [9] G. Zhu, Poster Session C of Inst. P/M Conf. Washington, June, 1980
- [10] Thae-Khapp Kang, Dissertation, MPI, 1981
- [11] R. H. Krock, L. P. Shepard, Trans. Met. Soc. AIME, 227, 1127, 1963
- [12] L. J. Broutman, R. H. Krock, Modern Composite Materials, Addison-Wesley Publ. Co., 1967

The Effects of Containerless HIP on the Mechanical Properties and Fracture Mode of 90W-7Ni-3Fe Heavy Alloy

Ge Changchun, Xia Yuanluo

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing)

ABSTRACT The effects of containerless HIP on the mechanical properties of 90W-7Ni-3Fe alloy and the relationship between fracture mode and mechanical properties were investigated. Sub-solidus-HIP significantly improves the ductility of sintered specimens, which originally have low elongation value (10%), by a factor of 3. While it moderately improves the ductility of specimens, which originally have an elongation value of 20-25%, by a factor of 1.3~1.4. The mechanism of the HIP effect was discussed. The improvement of mechanical properties mainly attributed to the decrease of hydrogen content and improving the bonding strength between matrix-W boundaries which has confirmed after comparing with argon heat treatment and vacuum heat treatment.