

低氧超细粉末制备高性能粉末高速钢

孙海霞, 陈存广, 张振威, 郭志猛

(北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 通过电渣重熔-雾化制粉技术制备了低氧、超细高速钢粉末, 采用无包套-热等静压技术制得高性能粉末高速钢。研究了不同粒度、不同氧含量高速钢粉末对其烧结特性的影响, 对高速钢烧结制品的组织 and 性能进行了测试和分析。结果表明, 当高速钢粉末的平均粒度小于 12 μm , 氧含量小于 100 $\mu\text{g/g}$ 时, 烧结致密化后的组织均匀、碳化物细小, 经热处理后抗弯强度达 4200 MPa, 冲击功达 22 J, 硬度达 65 HRC。

关键词: 粉末高速钢; 超细; 低氧; 组织; 碳化物

中图分类号: TF124; TG142.45

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3246-06

高速钢是一类高碳高合金莱氏体钢, 其主要用途为制造各类切削工具, 也部分用于制造高载荷模具、高温轴承及耐热耐磨零部件等, 在制造业、航空、航天等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。高速钢具有高的强度、韧性和硬度, 主要取决于其特有的组织。高速钢的组织是由钢基体和碳化物组成, 碳化物的热稳定性、大小和分布对高速钢的性能有极大的影响^[3-5]。碳化物的热稳定性与碳化物的类型密切相关, 简单型的热稳定性好, 复杂型的热稳定性较差。 M_2C 、 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 属于复杂密堆型碳化物, 这类碳化物主要存在于传统熔铸高速钢中, 由于熔铸的冷速较慢, 导致碳化物急剧长大, 造成严重的组织偏析^[6,7]。而粉末高速钢中的碳化物以 M_6C 、 MC 为主, 这类碳化物的热稳定性较好, 雾化制粉过程中冷速极快, 它们均匀固溶于基体中, 在烧结过程中又均匀析出, 粉末冶金烧结温度远低于熔铸温度, 碳化物不会聚集长大。

粉末高速钢中不存在粗大碳化物的问题。但是, 由于采用了粉末冶金工艺, 雾化过程中会不可避免地发生氧化, 雾化喷嘴的烧蚀也会产生非金属陶瓷夹杂, 这些问题为高性能粉末高速钢的制备带来了很大的困难和挑战。粉末高速钢经过半个多世纪的发展, 历经三代技术的更迭, 其粉末中的非金属陶瓷夹杂也从 0.6 降至 0.002 (夹杂以 1 cm^3 钢中 50 μm 尺寸的夹杂计数)^[8-10]。严格控制氧含量以及去除非金属夹杂物仍然是粉末高速钢制备过程中的难点和关键。

研究表明, 高速钢粉末中的氧含量过高会导致粉

末原始颗粒边界 (prior particle boundary, PPB) 问题的产生。在 2014 年国际热等静压年会的论文集中曾报道, 在粉末高速钢的生产中存在 PPB 问题。为了获得高性能粉末高速钢制品, 粉末中的氧含量需要尽可能低, 并且要尽可能地缩短工艺流程, 以避免过多的工序带来增氧问题^[11,12]。为了消除粉末中的 PPB 问题, 在钢水冶炼和雾化制粉过程中, 须严格控制氧含量, 粉末封包套前需要长时间真空脱气, 以尽可能排除粉末中的氧^[13,14]。虽然真空脱气在一定程度上可以起到降氧的效果, 但是周期较长, 生产效率降低。因此, 制备低氧含量高速钢粉末是获得高性能粉末高速钢的关键。

本研究通过对不同粒度、不同氧含量的高速钢粉末烧结特性的研究, 明确了碳化物的析出长大规律以及粒度和氧含量对粉末高速钢性能的影响。最终确定采用低氧、超细粉末制备高速钢, 通过无包套热等静压技术获得性能优异的粉末高速钢。

1 实验

采用粉末冶金工艺制备高速钢。首先, 根据一胜百 ASSAB PM 30 牌号进行合金成分设计, 采用气雾化技术制备高速钢粉末, 制备出的高速钢粉末成分如表 1 所示, 粉末形貌如图 1 所示, 粉末粒度分布如表 2 所示。将气雾化粉末进行筛分和分级处理, 分别得到平均粒度为 60、30 和 12 μm 的粉末。同时, 采用电渣重熔-雾化技术制备平均粒度为 12 μm 的高速钢粉末。其次, 将上述高速钢粉末进行成型, 采用橡胶包

收稿日期: 2018-10-07

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (FRF-TP-16-017A1)

作者简介: 孙海霞, 女, 1991 年生, 博士生, 北京科技大学新材料技术研究院粉末冶金研究所, 北京 100083, 电话: 010-62334376, E-mail: sunhaix_ustb@126.com

表 1 高速钢粉末的成分

Table 1 Chemical composition of high speed steel powder

C	Cr	W	V	Mo	Co	Fe
1.27	4.42	6.18	3.10	5.08	8.72	Bal.

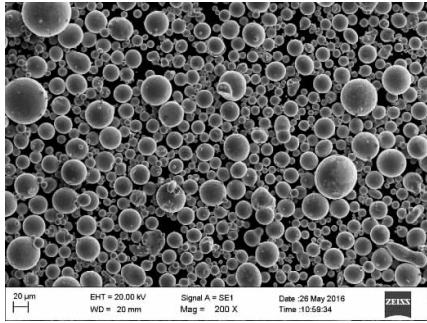


图 1 高速钢粉末的形貌

Fig.1 SEM image of high speed steel powder

表 2 高速钢粉末的粒度分布

Table 2 Particle size distribution of high speed steel powder

Standard sieve		Mass fraction/%
Mesh	Particle size/ μm	
+80	+175	-
-80+100	-175+147	5.5
-100+150	-147+104	15.0
-150+200	-104+74	18.0
-200+250	-74+61	20.5
-250+325	-61+43	14.0
-325	-43	27.0

套,抽真空除气,然后冷等静压成型,压力为 200 MPa。随后将生坯进行真空烧结,烧结温度为 1150~1280 $^{\circ}\text{C}$ 。热处理工艺采用奥氏体化温度 1160 $^{\circ}\text{C}$,时间 3~6 min,油淬,560 $^{\circ}\text{C}$ 3 次回火。此外,将不同氧含量的粉末进行热等静压烧结致密化后,研究粉末的氧含量对烧结组织和性能的影响。无包套热等静压工艺流程为将细颗粒粉末(D_{50} 为 12 μm)进行冷等静压成型,然后真空烧结,最后将真空烧结坯直接进行热等静压烧结,无需装包套以及封包套工艺。热等静压以及无包套热等静压工艺都是采用烧结温度 1100 $^{\circ}\text{C}$,压力 100 MPa,同时升温升压,在最高温度保温保压 2 h。

采用阿基米德排水法测定烧结样品的密度。采用带能谱 EDS 分析的 LEO 1450 扫描电子显微镜观察样品的显微组织。采用 TH320 洛氏硬度计测量样品的硬度。分别采用型号为 CMT6104 和 CMT4105 的材料性能测试设备测试样品的抗弯强度和冲击功。抗弯强度选用三点抗弯测试,加载速率 0.5 mm/s,跨距为 30 mm,样品的尺寸为 35 mm \times 5 mm \times 5 mm。冲击功选用无缺口冲击方式测试,样品的尺寸为 55 mm \times 10 mm \times

10 mm。采用脉冲红外热导氧氮氢分析仪(ONH-2000)对粉末中的氧含量进行测定。

2 结果与讨论

2.1 高速钢粉末粒度对其烧结密度和组织的影响

将平均粒度为 60、30、12 μm 的高速钢粉末压制成型,于真空炉内进行烧结。随着烧结温度的升高,密度逐渐增加,密度随温度的变化如图 2 所示。粉末粒度越细小,烧结致密化温度越低,致密化速率越快。在温度大于 1230 $^{\circ}\text{C}$ 进行烧结时,12 μm 的细粉烧结密度不再变化。在温度大于 1250 $^{\circ}\text{C}$ 进行烧结时,60 μm 的粗粉烧结密度不再变化。

粉末烧结过程的驱动力是烧结系统自由能的降低,主要包括粉末颗粒表面能的降低、烧结体内孔隙的减小以及粉末颗粒内晶格畸变的消除。粉末的粒度越小,粉末的比表面越大、孔隙越小,在烧结过程中相同温度下表面能降低越多、孔隙减小越快,烧结驱动力越大。所以细粉的烧结致密化温度较低,致密化过程较快。12 μm 的细粉在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 的烧结密度远远大于其他两种粒度较粗的粉末,且烧结密度接近理论密度的 95%,这为无包套热等静压技术的研发和应用提供了可能。

对不同烧结温度下的组织进行分析,进一步明确了粉末粒度对烧结组织的影响机理。ASSAB PM 30 粉末高速钢的固/液相线温度在 1230~1250 $^{\circ}\text{C}$,不同粒度的粉末在欠烧(1200 $^{\circ}\text{C}$)和过烧(1260 $^{\circ}\text{C}$)情况下的烧结组织如图 3 所示。图 3a 和 3b 是欠烧情况下的组织,图 3c 和 3d 是过烧情况下的组织。在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 进行烧结,烧结温度低于固/液相线温度呈现欠烧状态,12 μm 的粉末烧结后孔隙较小且分布均匀,而 60 μm 的粉末烧结后有大量的大的孔隙。在 1260 $^{\circ}\text{C}$ 进行

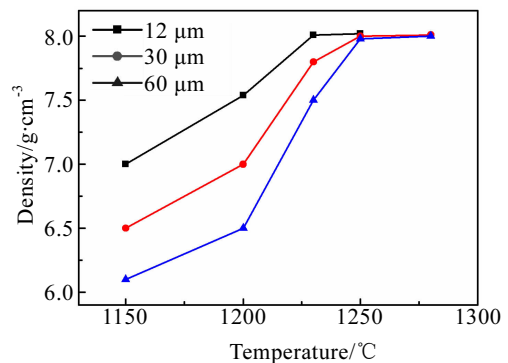


图 2 不同粒度高速钢粉末的真空烧结密度随烧结温度的变化
Fig.2 Vacuum sintering density vs sintering temperature for PM high speed steel with using different particle sizes

烧结，烧结温度高于固/液相线温度呈现过烧状态，无论是细粉还是粗粉，都出现了碳化物长大现象。 M_6C 比 MC 的长大趋势更明显，呈棒条状或者不规则形状。

在烧结过程中孔隙往往是粉末颗粒之间的间隙，粒度较粗的粉末，孔隙分布的不均匀性较明显。粒度较细的粉末，由于粉末颗粒之间的润湿较好，在烧结温度升高过程中，烧结驱动力较大，粉末在烧结过程中均匀收缩，并且烧结收缩后孔隙呈均匀分布。过烧主要是由于烧结温度高于最佳烧结温度，使得烧结组织中出现晶粒粗大、碳化物长大现象。因此，在烧结过程中要严格控制烧结温度。

图 4 是细粉和粗粉在最佳致密化温度下烧结后的组织。粗粉和细粉的最佳烧结温度相差大约 $20\text{ }^\circ\text{C}$ ，主要是因为粉末愈细活性愈强，烧结驱动力也就愈大，在烧结过程中发生活化烧结，从而促进烧结致密化过程。

从不同粒度粉末烧结组织中碳化物的变化规律来看， $12\text{ }\mu\text{m}$ 的细粉于低于 $1230\text{ }^\circ\text{C}$ 进行烧结，碳化物颗粒细小，分布均匀，当温度高于 $1230\text{ }^\circ\text{C}$ 之后，碳化物出现烧结长大现象。 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的粗粉于真空炉内烧结，整个烧结过程中都有少量的棒条状 M_6C 型碳化物，而且烧结致密化温度较高。主要是因为制粉过程中，粗粉的冷却速率低于细粉，导致粉末组织不同，从而对烧结后的组织产生影响。 $12\text{ }\mu\text{m}$ 和 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末于 $1260\text{ }^\circ\text{C}$ 进行烧结，都出现了碳化物长大的现象。这主要是因为粉末高速钢的烧结窗口较窄^[15]，对粉末高速钢的烧结要严格控制烧结工艺参数。

2.2 粉末氧含量对粉末高速钢组织和性能的影响

分别对氧含量为 500 和 $100\text{ }\mu\text{g/g}$ 粉末平均粒度为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末进行热等静压烧结，对烧结后的组织(如图 5 所示)进行观察和分析。氧含量为 $500\text{ }\mu\text{g/g}$ 的粉末烧结后，在粉末颗粒边界产生了大量的孔隙，并以封闭孔隙的形式存在于烧结样品内部。氧含量为 $100\text{ }\mu\text{g/g}$ 的粉末进行热等静压烧结后，没有观察到大量沿颗粒边界分布的封闭孔隙。对这两种样品的抗弯强度和冲击功进行了测试，结果如表 3 所示。氧含量增大使得抗弯强度和冲击功都明显降低。

通过对不同氧含量的粉末烧结特性的研究表明，氧含量严重影响粉末的烧结特性以及性能。粉末中的氧主要存在于粉末颗粒表面，在颗粒内部也有少量存在，在烧结过程中会向着粉末颗粒边界聚集，形成大量孔隙，从而产生 PPB 问题。大量孔隙的存在阻碍了烧结，使得粉末颗粒之间的润湿性变差，粉末组织的均匀性变差，从而性能显著降低。这种封闭孔隙一旦产生，很难彻底消除，只有通过大变形量加工(如锻造)尽可能降低孔隙率，但同时孔隙的存在也会使变形加工时产生开裂。因此，在粉末高速钢的制备过程中必须避免孔隙的产生，最有效的解决办法即尽可能降低粉末中的氧含量(不超过 $100\text{ }\mu\text{g/g}$)。

2.3 热处理后高速钢性能和组织分析

对不同工艺制备的高速钢进行热处理，对抗弯强度、冲击功和硬度进行了测试，结果如表 3 所示。 $12\text{ }\mu\text{m}$ 细粉高速钢的抗弯强度和冲击功均高于 $60\text{ }\mu\text{m}$ 粗粉，

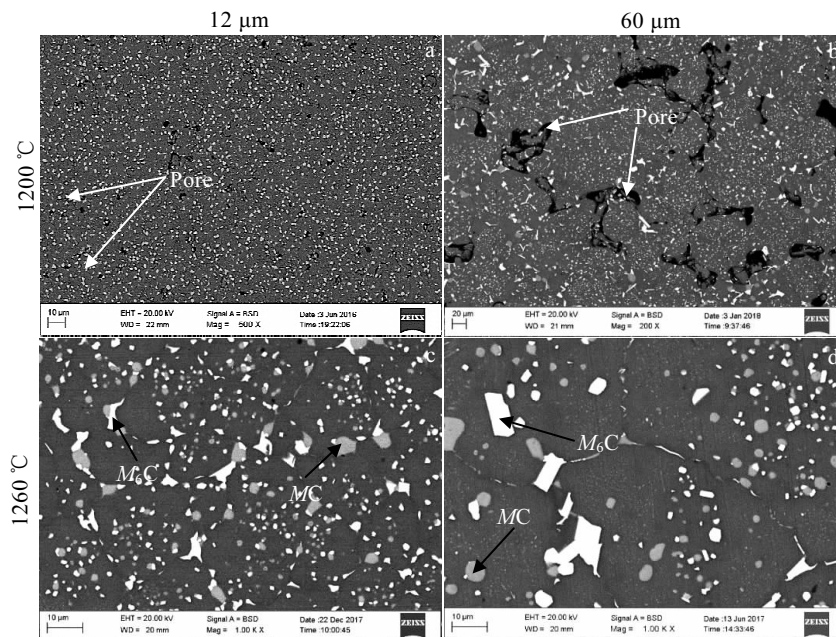


图 3 不同粒度粉末在 1200 和 1260 °C 下的真空烧结组织

Fig.3 Vacuum sintering microstructures of PM high speed steel with different particle sizes sintered at 1200 and 1260 °C

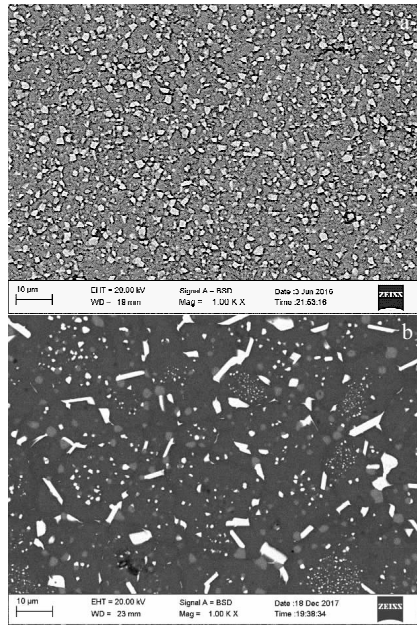


图 4 不同粒度粉末在最佳温度下的真空烧结组织

Fig.4 Vacuum sintering microstructures of PM high speed steel with different particle sizes at optimum temperature: (a) 12 μm/1230 °C and (b) 60 μm/1250 °C

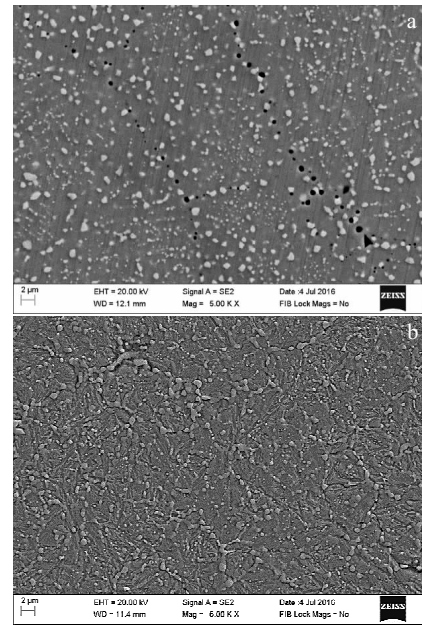


图 5 热等静压烧结粒度 60 μm 不同氧含量粉末高速钢中的 PPB 组织

Fig.5 PPB microstructures in HIPed 60 μm PM high speed steel with different oxygen contents: (a) 500 μg/g and (b) 100 μg/g

表 3 热处理后粉末高速钢的性能

Table 3 Performance of PM high speed steel after heat treatment

Particle size/μm	Oxygen content/μg·g ⁻¹	Sintering method	Bend strength/MPa	Impact toughness/J	Hardness, HRC
60	100	Vacuum	2200	12	63
12	100	Vacuum	2800	16	64
60	500	HIP	3200	6	65
60	100	HIP	4000	20	64
	Commercially available		>4000	>20	55~68
12	100	Non capsule HIP	4200	22	65

主要是因为碳化物和组织均匀性存在较大差异。粗粉的烧结组织中有棒条状的碳化物生成，会在外力作用下产生较大的应力集中，从而成为裂纹源，使得能够承受的抗弯载荷和冲击力较小。将电渣重熔-雾化技术制备的 12 μm 细粉进行无包套热等静压后，抗弯强度达 4200 MPa，冲击功达 22 J，硬度达 65 HRC，其组织如图 6 所示。采用无包套热等静压工艺制备的 12 μm 细粉粉末高速钢组织均匀，晶粒细小，晶粒尺寸小于 10 μm；碳化物细小，碳化物颗粒尺寸小于 2 μm，均匀分布于基体。与真空烧结组织相比，无包套热等静压烧结后碳化物呈球状，而真空烧结后碳化物呈尖角状。主要是因为无包套热等静压烧结温度较低，同时在较大压力的作用下，碳化物的长大受到抑制，呈现球状且与基体之间的结合力增大。

从不同粒度粉末对烧结组织和性能的影响来看，

粉末粒度不同，主要导致烧结后碳化物的形态和分布不同，从而明显影响了抗弯强度和冲击功。从不同氧含量粉末对热等静压烧结组织和性能的影响来看，氧含量较高，会使得热等静压过程中在颗粒边界产生大量的封闭孔隙，导致抗弯强度和冲击功明显降低。

抗弯强度的大小主要取决于碳化物以及碳化物与基体之间的结合力，与碳化物的尺寸、形态、分布密切相关。碳化物的颗粒尺寸较大，则会在受到载荷作用下产生较大的应力集中，使得所能承受的载荷较小，从而强度较低。碳化物呈尖角状，在一定载荷的作用下，碳化物与基体的结合力会显著降低，从而使得强度降低。碳化物分布不均匀，使得在碳化物分布较少的区域承受的载荷较小，则会比碳化物分布较多的区域率先发生断裂，导致抗弯强度降低。所以抗弯强度主要由碳化物的特性决定，在粉末高速钢的制备过程

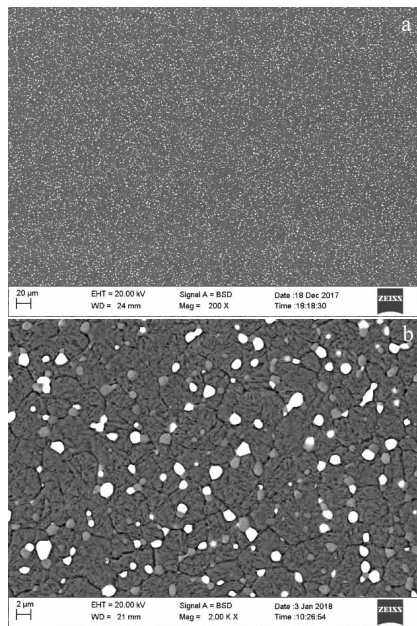


图 6 12 μm 细粉无包套热等静压样品组织

Fig.6 Microstructures of 12 μm PM high speed steel prepared by non-capsule HIP: (a) low magnification and (b) high magnification

中须获得细小、无尖角、分布均匀的碳化物。

冲击功的大小主要取决于组织均匀性，对非金属夹杂、缺陷等非常敏感。当粉末中的氧含量较高时，大量封闭孔隙以缺陷的形式存在于基体中，使得冲击功显著降低。真空烧结组织中碳化物细小、分布均匀，所以组织均匀性较好，使得冲击功很高。采用无包套热等静压工艺可以制备高冲击功的粉末高速钢，主要是因为粉末中没有 50 μm 以上的大颗粒非金属夹杂，且氧含量低，没有大量封闭孔隙缺陷，从而使组织均匀性显著提高，冲击功也显著增大。

硬度则主要取决于高速钢的成分以及碳化物和基体的存在形态，主要与合金成分和热处理制度密切相关^[16,17]。实验中采用同一合金成分的高速钢和相同的热处理制度，因此硬度差异较小。对于不同应用的工模具钢来说，对硬度的要求差异也较大，因此研究合金成分和热处理制度对高速钢硬度的影响也非常有意义，将在后续的实验和研究中逐渐完善。

3 结 论

1) 平均粒度 12 μm 高速钢粉末在 1230 $^{\circ}\text{C}$ 真空烧结可实现接近全致密，烧结组织均匀、碳化物细小。

2) 粉末中的氧含量过高是产生 PPB 问题的主要原因，粉末中氧含量较高会在烧结过程中形成封闭孔

隙，严重降低抗弯强度和冲击功，高速钢粉末中的氧含量要尽可能低于 100 $\mu\text{g/g}$ 。

3) 采用无包套热等静压技术制备粉末高速钢，省去了包套制作工序，提高效率、降低成本。当平均粒度 < 12 μm ，氧含量 < 100 $\mu\text{g/g}$ 时，制备的粉末高速钢组织均匀，晶粒细小，碳化物细小，晶粒尺寸小于 10 μm ，碳化物尺寸小于 2 μm ，热处理后抗弯强度达 4200 MPa，冲击功达 22 J，硬度达 65 HRC。

参考文献 References

- [1] Deng Yukun (邓玉昆), Chen Jingrong (陈景榕), Wang Shizhang (王世章). *High Speed Steel*(高速工具钢)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001
- [2] Wu Yuanchang (吴元昌). *Powder Metallurgy Industry* (粉末冶金工业)[J], 2007, 17(2): 30
- [3] Tornberg C, Fölzer A. *Metal Powder Report*[J], 2005, 60(6): 36
- [4] Hetzner D W. *Materials Characterization*[J], 2001, 46(2-3): 175
- [5] Tokajia K, Horie T, Enomoto Y. *International Journal of Fatigue*[J], 2006, 28(3): 281
- [6] Badger J. *CIRP Annals*[J], 2007, 56(1): 353
- [7] Fu H, Xiao Q, Xing J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 479(1-2): 253
- [8] Wu Lizhi (吴立志). *Hebei Metallurgy*(河北冶金)[J], 2015, 239(11): 1
- [9] Cao Yongjia (曹勇家), Zhong Hailin (钟海林), Hao Quan (郝权) et al. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2011, 21(1): 45
- [10] Grinder O. *Metal Powder Report*[J], 2007, 62(9): 16
- [11] Zhao Junpu (赵军普), Tao Yu (陶宇), Yuan Shouqian (袁守谦) et al. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2010, 20(8): 43
- [12] Chang L, Sun W, Cui Y. *Materials Science and Engineering A* [J], 2017, 682(13): 341
- [13] Yan Jianxin (闫建新), Li Zaiyuan (李在元). *Cemented Carbide* (硬质合金)[J], 2010, 27(5): 316
- [14] Yan Laicheng (闫来成), Lu Guangfeng (卢广锋), Meng Lingbing (孟令兵) et al. *Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2011, 21(3): 1
- [15] Trabadelo V, Giménez S, Iturriza I. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 499(1-2): 360
- [16] Liu Bowen (刘博文), Lu Xin (路新), Pi Ziqiang (皮自强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 829
- [17] Sun Shiqing (孙世清). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(2): 591

PM High Speed Steel with High Performance Manufactured by Super-Fine Powder with Low Oxygen Content

Sun Haixia, Chen Cunguang, Zhang Zhenwei, Guo Zhimeng
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Super-fine high-speed steel powders with low oxygen content were prepared by electroslag remelting and atomizing technology, and high-performance PM high-speed steels were fabricated by a non-capsule hot isostatic pressing technique. The effects of particle size and oxygen content of high-speed steel powders on sintering characteristics, and the microstructure and performance of the sintered high speed steel were studied. The results show that when the particle size of the high-speed steel powder is less than 12 μm and the oxygen content lower than 100 $\mu\text{g/g}$, the as-sintered microstructure is uniform and carbides are fine. After heat treatment, the bend strength, impact toughness and hardness reach 4200 MPa, 22 J, and 65 HRC, respectively.

Key words: PM high speed steel; super-fine; low content of oxygen; microstructure; carbide

Corresponding author: Guo Zhimeng, Ph. D., Professor, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334376, E-mail: zmguo@ustb.edu.cn