

# 粉末 CPM10V 钢常压烧结工艺研究

朱文浩 陈景榕

本文研究了 CPM10V 及其经不同氮势氮化的粉末钢常压烧结特性及其组织特征。结果表明:未氮化 CPM10V 钢在接近熔点温度 (1300℃) 下烧结的相对密度仅为 95.8%, 而氮化粉末钢存在一个相对于未氮化钢烧结温度低 30℃~90℃ 且能使烧结密度产生突变并接近理论密度 (相对密度 99.3%) 的最佳烧结温度, 在此温度下, 无共晶莱氏体出现, 粉末颗粒边界消失, 碳化物颗粒相对未氮化钢细小。能谱分析表明:氮化粉末钢烧结体基体上存在一种黑色氮化物共析组织, 它在随后的退火、淬后过程中消失。

## Study on the Structure of CPM10V Powder Alloy under the No-pressure Sintering

Zhu Wenhao Chen Jingrong

The structure of the nitrided and no-nitrided CPM10V powder alloy under the no-pressure sintering is studied. The relative density of no-nitrided alloy sintered at 1300℃ (approximate to the melting point) is about 95.8%, however, for the nitrided alloy, the sintering temperature, at which the compact gets a relative density of 99.3% due to the present of a liquid phase, is 30℃~90℃ lower than that of no-nitrided alloy by change of powder surface nitrogen content, and no eutecticum is obtained at the powder boundary.

### 一、前言

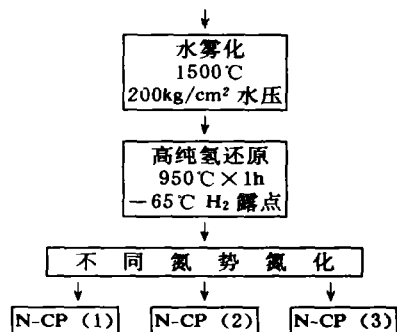
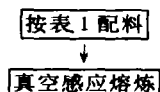
CPM10V 粉末钢是美科尔特工业公司, 坩埚特殊金属分公司研制的一种高耐磨粉末工业钢, 成分设计如表 1<sup>[1]</sup>, 其高碳、高钒的特点表明它具有很高的耐磨性, 目前已被广泛应用于深拉模、滚孔机、陶瓷零件挤压模等方面<sup>[2]</sup>。

为得到高密度 CPM10V 烧结体, 国外普遍采用热等静压 (HIP) 和热挤压法成型烧结。但此工艺所需设备昂贵, 工艺复杂, 在我国难以推广。为此探索一种 CPM10V 常压烧结新工艺具有重要的经济价值。众所周知, 氮能强烈降低 Fe 基合金的初熔温度, 通过对 V<sub>3</sub>N 超硬高速钢的研究表明<sup>[3]</sup>, 氮在钢中的作用和碳类似, 钢中形成的碳-氮化合物甚至比碳化物具有更好的热稳定性, 因此, 本文研究了经表面氮化的 CPM10V 粉末钢的常压烧结特性, 达到了降低烧结温度提高烧结密度的目的。

### 二、实验方法

#### 1. 粉末制备

粉末制备流程如下图:



#### 2. 成型烧结

成型单向压力为 65kg/mm<sup>2</sup>, 压坯尺寸为 10mm×10mm×50mm, 成型过程不加任何润滑剂。压坯烧结采用纯氢 (99.7%) 保护, 坯料在含有少量活性碳的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末保护下随炉升温, 到温后保温 1h, 随炉降温出炉。

#### 3. 检测方法

密度采用排水法测量, 计量采用万分之一天平。金相浸蚀剂如无特殊说明, 均采用 (4% HNO<sub>3</sub> + 酒精) 溶液。

### 三、实验结果

#### 1. 成分分析结果

如表 1 所示, 经熔炼, 水雾化后的 CPM10V 粉末钢合金元素含量和原成分设计基本一致。

由表 2 可知, 高纯氢气对 CPM10V 中的氧化物无还原效果; 经不同氮势下渗氮的 N-CP (1), N-CP (2), N-CP (3), 随着氮势的增加, 含氮量也增加, 同时氧、碳含量也相应增加, 这是由于渗氮剂在高温下分解出少量氧、碳活性原子, 同时渗入粉末表面造成的; 经过高温烧结, 未氮化 CPM10V 的氧、碳含量无明显减少, 而氮化态 CPM10V 的氧、碳、氮含量均显著下降, 特别是氧含量低于未氮化 CPM10V 钢烧结体的氧含量。

表 1 CPM10V 粉末钢成分设计分析结果

元 素 含量(wt%)	C	Cr	Mo	V	Fe	O
设计成分	2.45	5.25	1.30	9.75	81.25	—
分析成分	2.66	5.34	1.37	10.58	79.57	0.48

表 2 CPM10V 及其氮化态、压坯态  
和烧结态 O、C、N 含量 (wt%)

材料状态	烧结工艺	O		C		N	
		压坯态	烧结态	压坯态	烧结态	压坯态	烧结态
未还原 CPM10V		0.48	—	2.66	—	—	—
还原 CPM10V	1300℃×1h	0.53	0.56	2.67	2.36	—	0.14
N-CP (1)	1265℃×1h	1.05	0.23	3.07	2.48	1.09	0.77
N-CP (2)	1230℃×1h	1.09	0.35	3.68	2.97	1.87	1.09
N-CP (3)	1205℃×1h	1.27	0.39	3.63	3.01	2.26	1.19

2. 粉末颗粒形态及其组织特征

水雾化 CPM10V 粉末组织如图 1 所示, 基体上是细小白亮的碳化物, 碳化物体积比很大, 这是高碳、高钒

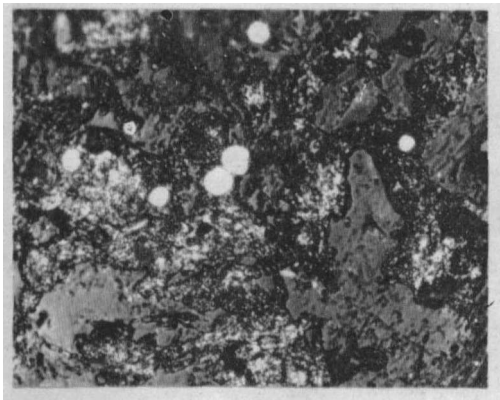


图 1 CPM10V 粉末组织 (热浸, FeCl<sub>3</sub>+HCl 饱和液浸蚀) 400×

另外, 实验还发现, N-CP (3) 由于第一次烧结温度 (1190℃) 偏低, 烧结相对密度只有 70%, 而在随后高于 N-CP (3) 最佳烧结温度 (1250℃) —1215℃ 和 1230℃ 两次复烧后, 相对密度无显著提高, 只达到 80%, 这说明第一次烧结温度的选择非常重要, 不可低于最佳烧结温度。

材料工程

CPM10V 的一个显著特征, 其中少量白亮大圆颗粒是水雾化重熔时没有完全溶解的碳化物。图 2 是 N-CP (2) 组织, 可见, 氮化处理已使粉末颗粒表面上形成一层白亮的氮化物组织, 由于氮势较高, 颗粒心部也有少量白亮氮化物生成, 这说明, 若来控制氮化物只在粉末颗粒表面形成, 而严格控制氮势非常关键。

3. 压坯烧结特性

根据对 CPM10V 差热分析结果, 从 1100℃~1300℃ 之间选择一系列温度进行烧结试验, 保温均为 1h, 结果如表 3 所示。与未氮化 CPM10V 相比, 三种氮化钢在烧结过程中均明显存在一个使压坯剧烈收缩并接近理论密度 (7.4g/cm<sup>3</sup>) 的温度值, 此温度值随着粉末表面含氮量的增加而降低 (在 1205℃~1265℃ 之间), 若设此温度为最佳烧结温度, 则三种氮化粉末钢在相应最佳温度下烧结对应的相对密度如表 4 所示, 均大于 99%, 而未氮化 CPM10V 在 1150℃~1200℃ 烧结, 压坯出现反常膨胀现象, 在 1200℃~1250℃ 烧结, 随烧结温度的提高, 压坯收缩较明显, 在 1250℃~1300℃ 烧结, 随温度的提高, 压坯收缩率降低, 整个压坯密度对温度的曲线连续、光滑, 在接近熔点温度—1300℃ 下烧结, 相对密度为 95.8%, 明显低于氮化态 CPM10V 烧结密度, 将 N-CP (2) 冲击试样压坯置于具有温度梯度的炉中烧结, 试样长度方向出现了界线分明、具有不同收缩率的三个区域, 通过对试样三个区域切片、测定其密度及其所对应的温度, 结果如图 3 所示。N-CP (2) 在当烧结温度达到 1215℃ 时, 烧结密度出现突变并接近理论密度, 温度继续升高对提高烧结密度已无贡献; 当烧结温度低到 1190℃ 时, 烧结相对密度为 72%, 实际目这时压坯无任何收缩; 在过渡区 1190℃~1215℃ 内, 随温度的下降, 相对密度急剧降低。

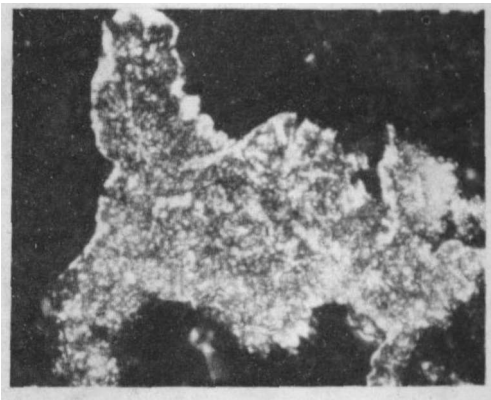


图 2 N-CP (2) 粉末颗粒组织 (冷浸) ×400

4. 烧结态组织特征

未氮化 CPM10V, 1295℃×1h 烧结组织如图 4 所示。晶界角隅形成了粗大的碳化物, 并有沿晶界延伸的趋势, 这是由于烧结温度过高引起的碳化物颗粒角状化, 这将严重影响耐磨性和韧性, 是一种不理想的组织特征。

表 3 烧结温度对 CPM10V 及其氮化粉末钢烧结密度的影响

温度, °C		1150	1175	1190	1200	1205	1215	1220	1230	1250	1265	1280	1290	1300
密度, g / cm <sup>3</sup>														
CPM10V	5.30	5.05	5.35	—	5.45	—	—	—	6.05	6.70	6.81	6.95	7.05	7.10
N-CP (1)	4.92	—	—	—	—	—	—	—	5.31	5.62	7.39	7.40	7.40	▲
N-CP (2)	4.67	—	—	5.30	5.34	—	—	7.34	7.36	7.39	▲	▲	▲	▲
N-CP (3)	4.60	—	5.2	5.26	—	7.33	7.35	7.36	7.36	▲	▲	▲	▲	▲

▲- 熔化

表 4 三种氮化粉末钢在其最佳烧结温度下的相对密度

材料	最佳烧结温度, °C	相对密度, %
N-Cp (1)	1265	99.8
N-Cp (2)	1220	99.3
N-Cp (3)	1205	99.3

图 5 为 N-Cp (1)、N-Cp (2)、N-Cp (3) 在各自最佳烧结温度下的组织, 和图 4 相比可见晶界角隅上的碳

化物颗粒较小, 并无沿晶界延伸的趋向, 另外三种氮化 CPM10V 烧结体中都出现了一种黑色组成物, 它存在于晶界及晶界角隅并向基体晶粒内部发展, 其数量随粉末中含氮量的增加而增加, N-Cp (2), 1230°C × 1h 烧结体的能谱分析结果如表 5 所示, 表明这种黑色组成物其 Fe、Cr、V 含量和基体接近, 由此认为它是含氮过饱和基体在冷却过程中在较低温度下发生分解的复相组成物。这种黑色复相组织经 880°C 退火、1150°C 油淬后基体消失, 如图 6 所示。

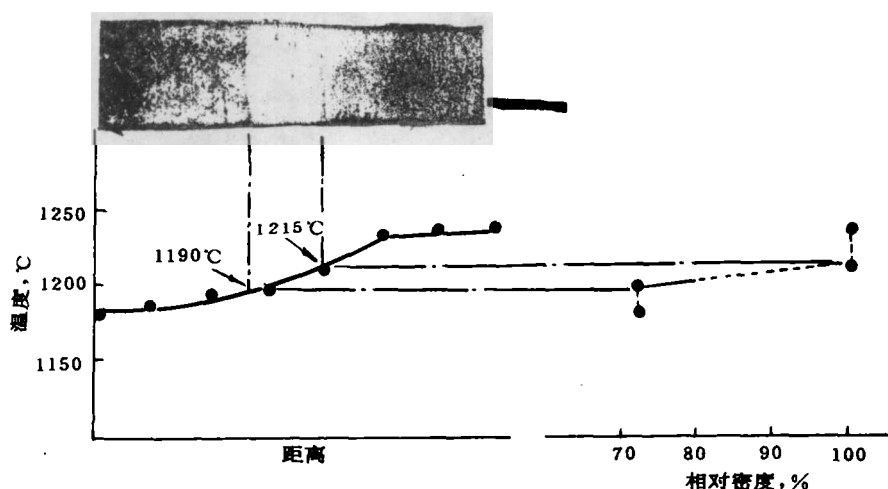


图 3 N-Cp (2) 在不均匀温度场中烧结造成收缩突变的宏观形貌

表 5 能谱分析结果

分析部位	Fe%	Cr%	V%
晶粒角隅碳化物	2	10	86
晶粒内部碳化物	26	7.8	63
基 体	85	5	7.62
黑色组成物	85	4.5	8.7

另外, 能谱分析还表明: 烧结体中存在两类 Fe、V 含量不同的碳化物, 其中存在于晶界角隅上的粗大碳化物, 钒含量很高, 含铁很低; 而晶粒内部细小碳物, 相对含钒低, 含铁量高。

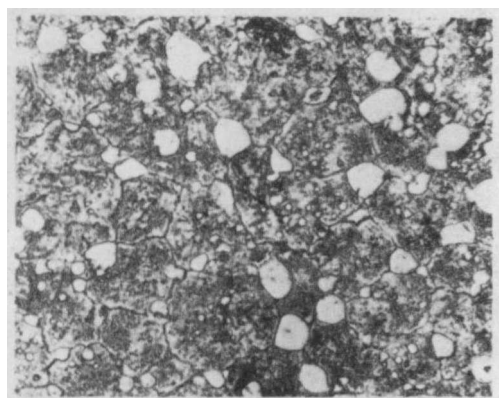


图 4 未氮化 CPM10V, 1295°C × 1h 400×

#### 四、分析与讨论

CPM10V 粉末表面渗氮能显著降低烧结温度起引活化烧结作用。另外,对  $V_3N$  超硬高速钢的研究认为氮在钢中的作用和碳相似<sup>[3]</sup>,因此氮在粉末表面聚集可近似认为原粉末颗粒由表面至心部产生一个由高到低的碳浓度梯度。设烧结温度  $T_s=1220^\circ\text{C}$ ,  $C_{Ts}$  为  $T_s=1200^\circ\text{C}$  时出现液相的临界碳浓度;  $C_1$ 、 $C_2$  分别为粉末表面和心部的碳浓度,如图 7。则当烧结温度为  $T_s$  时,粉末颗粒表面  $S_{Ts}$  厚度内将发生熔化,则伴随着表面液相的产生,压坯发生剧烈收缩,密度迅速提高,  $T_s$  即为最佳烧结温度;然后,随着高温  $T_s$  保温时间的延长,粉末颗粒表面液相内部及液—固相之间将发生碳、氮扩散,导致表面和心部碳、氮浓度梯度逐渐减小,这时表面液相层厚度  $S_{Ts}$  也随之减小,当  $C_1=C_1'\leq C_{Ts}$  时(其中  $C_1'$  为扩散后的表面碳浓度),  $S_{Ts}=0$ ,即粉末颗粒边界上的液相层已完全固化,显然这一固化过程是在高温(保)温阶段随着碳、氮元素成分均匀化过程中进行的,温度高于共晶温度,因此会导致熔化区内产生共晶体等不良组织,但由于氮扩散不完全,从而造成局部氮的聚集形成黑色氮化物相。这些已被氮化 CPM10V 烧结体组织特征所证实。经过退火及淬火前的高温奥氏体化,使氮在钢中进一步扩散、均匀化,使黑色含氮化合物在钢中基本消失,避免了粉末颗粒边界上的高氮脆性层的 CPM10V 氮化粉末钢韧性的不良影响。

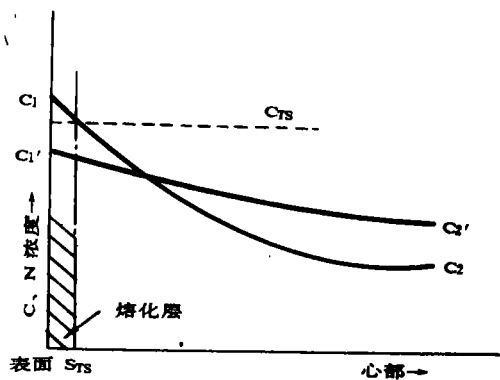


图 7 粉末表面及心部在烧结过程中 C、N 浓度变化示意图

另外,对 N-CP (2) 三次复烧不能致密化的现象可解释为:由于第一次烧结温度低于最佳烧结温度  $15^\circ\text{C}$ ,则氮化粉末表面没有熔化,当然不会产生大量收缩,但在此温度下烧结使粉末表面碳、氮原子向颗粒心部扩散均匀化,浓度梯度减小,表面熔点提高,使后两次烧结虽在最佳烧结温度以上却不能使压坯产生大量收缩。

#### 五、结 论

1. 水雾化 CPM10V 粉末具有较高含氧量(—  
(下转第 35 页)

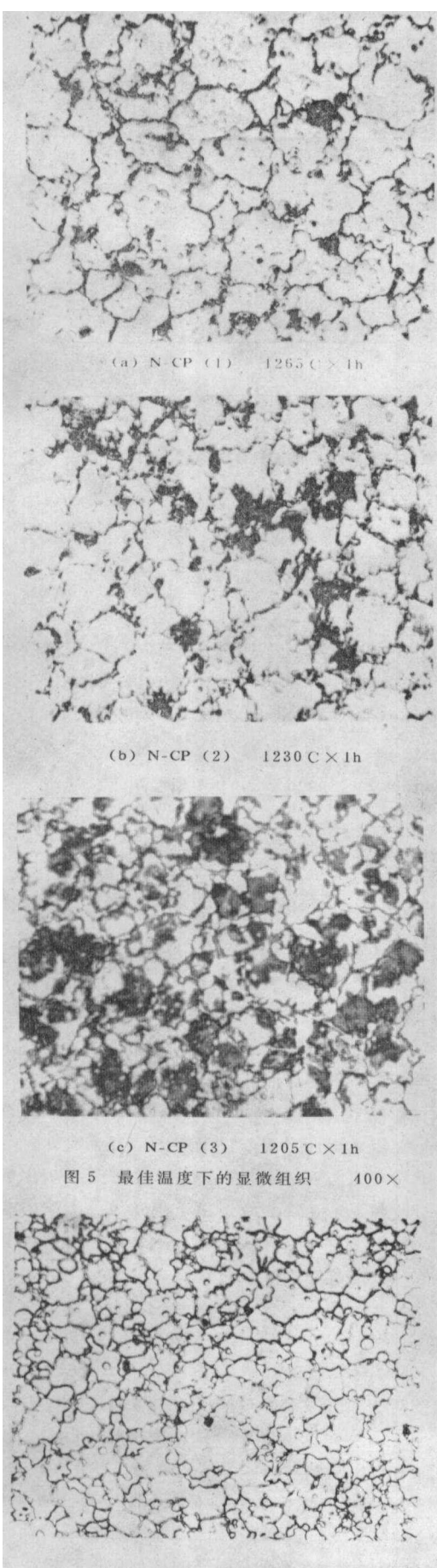
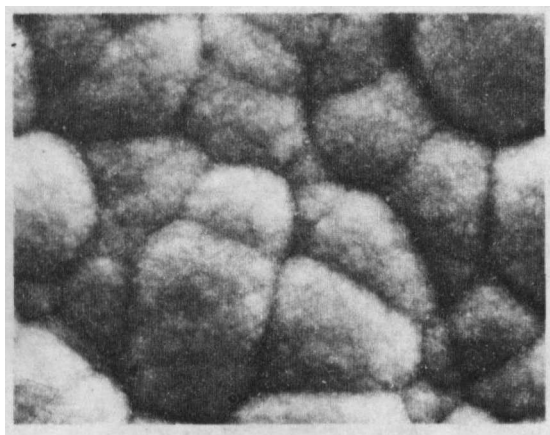
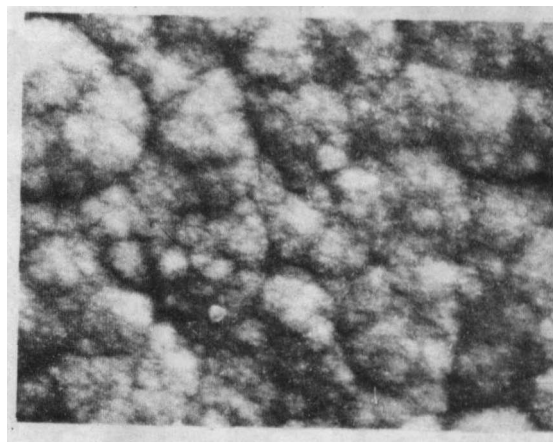


图 5 最佳温度下的显微组织 400×

图 6 N-CP (3) 880 C 退火  
1150 C x 15min 油淬 400×



(a)



(b)

图2 TPGT (a) 与 PCGT (b) 管内表面形貌

能差异的原因主要在于升温速度不同(如图1所示)。马怡载等<sup>[7]</sup>及周南根等<sup>[9]</sup>都曾指出,对高温难熔元素,较快的升温速度可得到较好的吸收信号。

由10支全热解石墨管和10支热解涂层石墨管测量得到的平均质量及电阻值如表3所示。

表3 TPGT 与 PCG 物理性质的比较

	TPGT	PCG
10支管平均质量(g)	0.4329	2.2749
10支管平均阻值(mΩ)	44.7	9.02

由上述分析结果可见,在相同加热程序(电流)下,当大电流通过石墨管电阻加热时,全热解石墨管具有较小的质量、较大的电阻,因而全热解石墨管比热解涂层石墨管的热效应好,具有较快的升温速度。

## 六、结 论

在无温度控制装置的石墨炉原子吸收分光光度计上测定高温难熔元素钼时,使用全热解石墨管得到了较好的吸收信号、较高的测量灵敏度和精密度,可实现准确

\*\*\*\*\*

(上接第27页)

5000ppm),氧化物稳定,难以还原。

2. 在常压、氢气保护下,氮化CPM10V在烧结过程中存在一个使压坯显著收缩并达到99.3%相对密度的最佳温度,它低于未氮化钢熔点30℃~100℃,并随粉末表面碳、氮含量的增加而降低。

3. 从烧结组织看,氮化CMP10V烧结体没有共晶莱氏体出现,碳化物颗粒相对未氮化钢细小,出现黑色含氮化合物,这种黑色组织在随后的退火(880℃×1h)及淬火(1150℃×15min)过程中消失。

测定,使用热解涂层石墨管则难以进行分析测定。全热解石墨管比热解涂层石墨管具有较好的热效应,升温速度较快,从而使测定高温难熔元素钼的灵敏度和精密度提高,记忆效应减小。此外,全热解石墨管的使用寿命较长。

## 参 考 文 献

1. T. Nakahara, C. L. Chakrabarti, Anal. Chim. Acta 104, 99 (1979)
2. W. Slavin, D. C. Maming, G. R. Carnrick, Anal. Chem. 53, 1504 (1981)
3. J. W. Steiner, K. M. Ryan, Analyst, 109, 581 (1984)
4. T. F. Brown, L. K. Zeringue, Commun. in Soil Sci. Plant Anal. 19, 167 (1988)
5. A. Lechotycki, J. Anal. At. Spectrom. 5, 25 (1990)
6. 杨凡, 光谱学与光谱分析, 12, 116 (1992)
7. 马怡载, 李绍元等, 化学通报(8), 18 (1984)
8. 李盛亮, 夏令伟, 袁俊华, 原子吸收光谱法, P32, 上海科学技术出版社(1989)
9. 周南根, W. Frech, L. de Galan, 光谱学与光谱分析, 7, 34 (1987)

4. 实验证明: CPM10V粉末氮化是获得常压烧结高密度的有效途径, 但如何合理控制碳、氮浓度使之符合CPM10V合金化要求, 还需进一步研究。

## 参 考 文 献

1. Alloy Digest, 1987, 2
2. A. Kasak et al, powder Metallurgy Vol. 21, 1978, No. 2, P114~121
3. 陈景榕, 超硬高速钢的合金化问题, 《北京钢铁学院科学研究论文集》(金属学), 1980, 11, P2~1
4. Металловенение И Термичеки Ме-ат, 1961, P556