



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111531173 B

(45) 授权公告日 2021.09.07

(21) 申请号 202010552868.8

G22C 38/22 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.17

G22C 38/24 (2006.01)

G22C 33/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111531173 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2020.08.14

CN 111172470 A, 2020.05.19

CN 102277525 A, 2011.12.14

(73) 专利权人 中南大学

CN 103182506 A, 2013.07.03

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

CN 108642402 A, 2018.10.12

CN 103233182 A, 2013.08.07

(72) 发明人 熊翔 杨宝震 刘如铁 陈洁
汪琳 廖宁

CN 109112357 A, 2019.01.01

CN 102251132 A, 2011.11.23

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

CN 110629100 A, 2019.12.31

CN 110499441 A, 2019.11.26

代理人 钟丹 魏娟

JP 2003239035 A, 2003.08.27

CN 103966500 B, 2017.11.14

(51) Int. Cl.

CN 102071360 A, 2011.05.25

B22F 3/105 (2006.01)

B22F 9/04 (2006.01)

G22C 32/00 (2006.01)

审查员 张建明

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种含钇粉末冶金高速钢及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含钇粉末冶金高速钢及其制备方法。按质量百分比计,其原料组成如下:羰基铁粉80~90wt.%;碳化钨粉3~9wt.%;碳化钼粉2.5~8wt.%;碳化铬粉2~6wt.%;碳化钒粉1~3wt.%;氢化钇粉0.02-0.10wt.%.制备方法为以碳化物粉、羰基铁粉和氢化钇粉为原料,经过球磨混合、真空干燥、放电等离子烧结等步骤制备出高性能的粉末冶金高速钢。本发明具有稀土元素利用率高、工艺流程简单、烧结温度低等优点。所提供的放电等离子烧结粉末冶金高速钢氧含量低、晶粒细小、碳化物分布均匀,材料具有优异的抗弯强度与冲击韧性。

1. 一种含钇粉末冶金高速钢的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:按照设计成分比例称取原料:羰基铁粉、碳化钨粉、碳化钼粉、碳化铬粉、碳化钒粉、氢化钇粉,球磨混合获得混合粉末;混合粉末干燥后置于模具中,于真空气氛下进行SPS烧结即得含钇粉末冶金高速钢;

按质量百分比计,其原料组成如下:羰基铁粉80~90 wt.%;碳化钨粉3~9 wt.%;碳化钼粉2.5~8 wt.%;碳化铬粉 2~6 wt.%;碳化钒粉 1~3 wt.%;氢化钇粉0.02-0.10 wt.%;

所述球磨所用磨球由直径为5 mm的磨球A 与直径为3 mm的磨球B构成,所述磨球A与磨球B的比例为1.5~3:1;

所述干燥于真空环境下进行,真空度 $\leq 1 \times 10^{-1}$ Pa,干燥的温度为70~80℃,干燥的时间为90~120min;

所述SPS烧结的压力为20~40 MPa、烧结的温度为1080~1120℃,烧结的时间为5~10 min,真空度 ≤ 5 Pa。

2. 根据权利要求1所述的一种含钇粉末冶金高速钢的制备方法,其特征在于:所述羰基铁粉的粒度范围为5~10 μ m,所述碳化钨粉、碳化钼粉、碳化铬粉、碳化钒粉和氢化钇粉的粒度范围均为0.5~2 μ m。

3. 根据权利要求1所述的一种含钇粉末冶金高速钢的制备方法,其特征在于:所述SPS烧结的升温速率 ≥ 80 ℃/min。

一种含钇粉末冶金高速钢及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金高速钢制造技术领域,涉及一种含钇粉末冶金高速钢及其制备方法。

背景技术

[0002] 高速钢(HSS)是一种高碳高合金工具钢,在全球切削刀具消耗中占比超过 30%。HSS具有高的抗磨性、红硬性和相比于陶瓷刀具更高的冲击韧性和经济性,适用于制备形状复杂的切削工具,如丝锥、齿轮插刀等。高速钢的力学性能极大程度地受到组织中碳化物种类、尺寸和分布的影响。

[0003] 采用传统铸造工艺制备的高速钢,由于在冷却过程中合金碳化物优先从液体中析出,不可避免地产生粗大莱氏体碳化物偏析组织。偏析的存在不但使钢的锻、轧热加工变得困难,而且还明显降低钢的强度和耐磨性等性能。为使碳化物均匀分布,最理想的方法是采用粉末冶金工艺(PM)。在雾化制粉过程中,由于合金液滴极快的凝固速度抑制了共晶形成,粉末颗粒内部能够产生非常细小的碳化物颗粒。通过适当的控制加工,这些颗粒可以保留在烧结和热处理的最终产品中,从而提高高速钢的可加工性、抗磨损性和热处理过程中的尺寸一致性。粉末冷压-烧结工艺是一种已被广泛采用的低成本粉末冶金制品生产方法。由于在制粉过程中粉末颗粒表面活泼元素易发生氧化,使得粉末氧含量过高,需要在烧结过程中脱除。然而过高的脱氧温度会造成碳化物长大及晶粒粗化,严重损害了高速钢抗弯强度和冲击韧性。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种含钇粉末冶金高速钢及其制备方法,该方法以羰基铁粉和碳化物粉末为原料,经过球磨混合、真空干燥、SPS烧结等步骤制备出高性能的PM HSS材料。本发明的制备方法,采用碳化物为原料能够避免材料制备过程中活泼金属元素的氧化,从而可以降低粉末中氧含量;同时加入了适量的稀土元素钇,稀土元素钇的表面活性较强,其在较低温度烧结时也能够与压坯中的氧结合,达到脱除粉末中氧元素目的;采用SPS烧结可有效减少保温时间,从而避免晶粒长大和粗化,使得材料组织中碳化物更加细小、分布更加弥散;最终使得材料具有更加优异的抗弯强度、抗磨损性能与冲击韧性。

[0005] 本发明一种含钇粉末冶金高速钢,按质量百分比计,其原料组成如下:羰基铁粉80~90wt.%;碳化钨粉3~9wt.%;碳化钼粉2.5~8wt.%;碳化铬粉2~6wt.%;碳化钒粉1~3wt.%;氢化钇粉0.02-0.10wt.%。

[0006] 本发明中,以羰基铁粉;碳化钨粉;碳化钼粉;碳化铬粉;碳化钒粉;氢化钇粉为高速钢的原料,合金元素W、Mo、Cr、V的碳化物化学性质稳定,高温下也不易与氧发生反应。因此,以碳化物为原料能够有效避免较活泼合金元素的氧化,同时在烧结过程中碳化物颗粒可以作为硬质相,稳定晶界,阻碍晶粒长大,从而得到晶粒细小的组织,而钇一方面自身可

以强化晶界,同时由于氢化钇性能活泼,钇元素可以与氧结合生成的稀土氧化物可起到弥散强化作用,从而达到脱除粉末中氧元素目的,并且进一步降低烧结温度。

[0007] 当然为能使高速钢最终具有高强韧性,优异的抗磨损性能,上述成分的配比关系也很重要,比如说碳化钨,碳化钨粉在烧结过程中会结合Fe以及少量Mo 和Cr等元素形成一定数量的难熔一次碳化物 M_6C ,提高钢的耐磨性和硬度。并且,在高温固溶后部分碳化物会发生固溶,回火时会以细小弥散的MC碳化物形式析出,决定了钢的红硬性。碳化钨加入过少,容易造成材料硬度降低,降低材料抗磨损性能。又比如说氢化钇加入过量会导致稀土钇在晶界富集析出,降低晶界结合力,导致材料强度降低。

[0008] 作为优选方案,所述含钇粉末冶金高速钢,按质量百分比计,其原料组成如下:

[0009] 羰基铁粉80~90wt.%;碳化钨粉4~6.5wt.%;碳化钼粉2.5~5.5wt.%;碳化铬粉2~5wt.%;碳化钒粉1~2.6wt.%;氢化钇粉0.02-0.08wt.%。

[0010] 本发明一种含钇粉末冶金高速钢的制备方法,包括如下步骤:按照设计成分比例称取羰基铁粉、碳化钨粉、碳化钼粉、碳化铬粉、碳化钒粉、氢化钇粉,球磨混合获得混合粉末;混合粉末干燥后置于模具中,于真空气氛下进行SPS烧结即得含钇粉末冶金高速钢,所述SPS烧结的压力为20~40MPa、烧结的温度为 1080~1120℃,烧结的时间为5~10min,真空度 $\leq 5Pa$ 。

[0011] 作为优选方案,所述羰基铁粉的粒度范围为5~10 μm ,所述碳化钨粉、碳化钼粉、碳化铬粉、碳化钒粉和氢化钇粉的粒度范围均为0.5~2 μm 。

[0012] 作为优选方案,所述球磨时,球料比为7~12:1,球磨时间为20~60h,转速为200~280r/min,分散剂为无水乙醇。

[0013] 在实际操作过程中,所用球磨机优选为行星式球磨机,罐体与磨球材质均优选为硬质合金。

[0014] 作为优选方案,所述球磨所用磨球由直径为5mm的磨球A与直径为3mm 的磨球B构成,所述磨球A与磨球B的比例为1.5~3:1。

[0015] 作为优选方案,所述干燥于真空环境下进行,真空度 $\leq 1 \times 10^{-1} Pa$,干燥的温度为70~80℃,干燥的时间为90~120min。

[0016] 作为优选方案,所述SPS烧结的升温速率 $\geq 80^\circ C/min$,优选为90~100 $^\circ C/min$ 。

[0017] 原理与优势

[0018] (1) 本发明中,以羰基铁粉;碳化钨粉;碳化钼粉;碳化铬粉;碳化钒粉;氢化钇粉为高速钢的原料,合金元素W、Mo、Cr、V的碳化物化学性质稳定,高温下也不易与氧发生反应。因此,以碳化物为原料能够有效避免较活泼合金元素的氧化。并且,在原料成分、原料尺寸、混料时间以及SPS烧结程序的协同作用下,本发明所得的高速钢中,即含有细小弥散的纳米级碳化物提高材料可磨削性和硬度,同时也含有0.5-3 μm 范围内微米级大颗粒碳化物提高材料抗磨损性能。

[0019] (2) 本发明中采用氢化钇的形式加入了稀土元素钇,稀土元素钇表面活性较强,在较低温度烧结时也能够与压坯中的氧结合,生成的稀土氧化物能够均匀细小地分布在基体中,产生弥散强化作用,提高材料强度,因而本发明加入的稀土元素钇不仅强化了晶界,而且还将其粉末中、以及球磨过程中引入的氧元素固定下来,达到在较低温度下脱除粉末中氧元素目的。另外利用粉末冶金方法在高速钢中引入稀土元素,能够更加精确控制材料

中稀土元素质量分数,减少稀土元素浪费。

[0020] (3) 本发明以碳化物粉末为原料结合SPS快速烧结工艺,有效削弱了烧结过程中碳化物及基体晶粒长大趋势,使得最终材料组织中碳化物和基体晶粒更加细小。

[0021] (4) 本发明具有稀土元素利用率高、工艺流程简单、烧结温度低等优点。所提供的放电等离子烧结粉末冶金高速钢氧含量低、晶粒细小、碳化物分布均匀,材料抗弯强度与冲击韧性得到进一步提升。

附图说明

[0022] 图1为实施例1中制备的SPS烧结态PM HSS典型显微组织SEM照片。微观组织中深灰色晶粒为基体,主要成分为Fe;明亮球形晶粒为复合型碳化物M₆C,主要成分为W、Fe、Mo和C;灰色晶粒为复合型碳化物MC,主要成分为V、Fe、Cr和C。

[0023] 图2为实施例2中制备的SPS烧结态PM HSS典型显微组织SEM照片。

[0024] 图3为实施例3中制备的SPS烧结态PM HSS典型显微组织SEM照片。微观组织中深灰色多边形晶粒为基体,白色区域为复合型碳化物M₆C;灰色区域为复合型碳化物MC。

[0025] 图4为对比例1中制备的SPS烧结态PM HSS典型显微组织SEM照片。微观组织中灰色区域为基体,亮白色区域为粗化的复合碳化物。由于SPS烧结温度的提高,碳化物成长条状,并出现聚集。

[0026] 图5为对比例2中制备的真空烧结后PM HSS典型显微组织SEM照片。微观组织中灰色区域为基体,亮白色晶粒为复合型碳化物M₆C;灰色晶粒为复合型碳化物MC。相比于SPS烧结,基体和碳化物平均晶粒尺寸增大3-5倍。

[0027] 图6为对比例3中制备的真空烧结后PM HSS典型显微组织SEM照片。微观组显示晶界处聚集钷颗粒。

具体实施方式

[0028] 为更好的理解本发明,下面结合实施例对本发明作进一步说明,但本发明的实施方式不仅限于此。

[0029] 实施例1

[0030] 将90g (10 μ m) 羰基铁粉、0.02g (2 μ m) 氢化钨粉、4.26g (0.5 μ m) WC 粉、2.55g (1.5 μ m) Mo₂C粉、2.02g (1.5 μ m) Cr₃C₂粉、1.17g (1.5 μ m) VC 粉装于硬质合金球磨罐中,按照球料比10:1,大小球比5:3加入硬质合金球;加入40ml无水乙醇后,将球磨罐固定于行星球磨机上进行球磨,球磨时间40h,转速220r/min。

[0031] 将球磨后的浆料倒入托盘中,铺平置入真空干燥箱,干燥温度为70 $^{\circ}$ C,干燥时间90min,之后将粉末统一过100目筛网,得到干燥的混合粉末。

[0032] 称取55g混合粉末,装入SPS ϕ 40模具中,以100 $^{\circ}$ C/min升温速率加热到 1080 $^{\circ}$ C,烧结压力40MPa,烧结时间10min,烧结时炉内真空度为5Pa。

[0033] 烧结体性能测试结果如表1所示,显微组织如图1所示。

[0034] 实施例2

[0035] 将97.4g (10 μ m) 羰基铁粉、0.05g (2 μ m) 氢化钨粉、7.67g (0.5 μ m) WC粉、6.38g (1.5 μ m) Mo₂C粉、5.54g (1.5 μ m) Cr₃C₂粉、3.01g (1.5 μ m) VC装于硬质合金球磨罐中,按照球料比10:

1,大小球比5:3加入硬质合金球;加入45ml无水乙醇后,将球磨罐固定于行星球磨机上进行球磨,球磨时间50h,转速200r/min。

[0036] 将球磨后的浆料倒入托盘中,铺平置入真空干燥箱,干燥温度为70℃,干燥时间100min,之后将粉末统一过100目筛网,得到干燥的混合粉末。

[0037] 称取110g混合粉末,装入SPS ϕ 60模具中,以100℃/min升温速率加热到 1100℃,烧结压力40MPa,烧结时间10min,烧结时炉内真空度为5Pa。

[0038] 烧结体性能测试结果如表1所示,显微组织如图2所示。

[0039] 实施例3

[0040] 将81.17g (5 μ m) 羰基铁粉、0.08g (2 μ m) 氢化钨粉、6.39g (0.5 μ m) WC粉、5.32g (1.5 μ m) Mo₂C粉、4.62g (1.5 μ m) Cr₃C₂粉、2.51g (1.5 μ m) VC装于硬质合金球磨罐中,按照球料比10:1,大小球比5:3加入硬质合金球;加入40ml无水乙醇后,将球磨罐固定于行星球磨机上进行球磨,球磨时间60h,转速250r/min。

[0041] 将球磨后的浆料倒入托盘中,铺平置入真空干燥箱,干燥温度为70℃,干燥时间120min,之后将粉末统一过100目筛网,得到干燥的混合粉末。

[0042] 称取100g混合粉末,置入SPS ϕ 60模具中,以100℃/min升温速率加热到 1120℃,烧结压力40MPa,烧结时间8min,烧结时炉内真空度为5Pa。

[0043] 烧结体性能测试结果如表1所示,显微组织如图3所示。

[0044] 对比例1

[0045] 将90g (10 μ m) 羰基铁粉、0.02g (2 μ m) 氢化钨粉、4.26g (0.5 μ m) WC粉、2.55g (1.5 μ m) Mo₂C粉、2.02g (1.5 μ m) Cr₃C₂粉、1.17g (1.5 μ m) VC粉装于硬质合金球磨罐中,按照球料比10:1,大小球比5:3加入硬质合金球;加入40ml无水乙醇后,将球磨罐固定于行星球磨机上进行球磨,球磨时间 40h,转速220r/min。

[0046] 将球磨后的浆料倒入托盘中,铺平置入真空干燥箱,干燥温度为70℃,干燥时间90min,之后将粉末统一过100目筛网,得到干燥的混合粉末。

[0047] 称取55g混合粉末,装入SPS ϕ 40模具中,以100℃/min升温速率加热到1180℃,烧结压力40MPa,烧结时间10min,烧结时炉内真空度为5Pa。

[0048] 烧结体性能测试结果如表1所示,显微组织如图4所示。

[0049] 对比例2

[0050] 将90g (10 μ m) 羰基铁粉、0.02g (2 μ m) 氢化钨粉、4.26g (0.5 μ m) WC 粉、2.55g (1.5 μ m) Mo₂C粉、2.02g (1.5 μ m) Cr₃C₂粉、1.17g (1.5 μ m) VC 粉装于硬质合金球磨罐中,按照球料比10:1,大小球比5:3加入硬质合金球;加入40ml无水乙醇后,将球磨罐固定于行星球磨机上进行球磨,球磨时间40h,转速220r/min。

[0051] 将球磨后的浆料倒入托盘中,铺平置入真空干燥箱,干燥温度为70℃,干燥时间90min,之后将粉末统一过100目筛网,得到干燥的混合粉末。

[0052] 称取混合物料在模具中进行成形,采用双向压制,压制压力650MPa,保压时间4s,随后脱模得到压坯。

[0053] 将压坯置入真空炉中进行烧结,真空度为 3×10^{-3} pa,以升温速率8℃/min 均匀加热到1150℃,保温60min,之后以降温速率70℃/min均匀冷却至80℃以下出炉,得到烧结体。

[0054] 烧结体性能测试结果如表1所示,显微组织如图5所示。

[0055] 对比例3

[0056] 将90g (10 μ m) 羰基铁粉、0.50g (2 μ m) 氢化钽粉、4.26g (0.5 μ m) WC 粉、2.55g (1.5 μ m) Mo₂C粉、2.02g (1.5 μ m) Cr₃C₂粉、1.17g (1.5 μ m) VC 粉装于硬质合金球磨罐中,按照球料比10:1,大小球比5:3加入硬质合金球;加入40ml无水乙醇后,将球磨罐固定于行星球磨机上进行球磨,球磨时间40h,转速220r/min。

[0057] 将球磨后的浆料倒入托盘中,铺平置入真空干燥箱,干燥温度为70 $^{\circ}$ C,干燥时间90min,之后将粉末统一过100目筛网,得到干燥的混合粉末。

[0058] 称取混合物料在模具中进行成形,采用双向压制,压制压力650MPa,保压时间4s,随后脱模得到压坯。

[0059] 将压坯置入真空炉中进行烧结,真空度为 3×10^{-3} pa,以升温速率8 $^{\circ}$ C/min 均匀加热到1150 $^{\circ}$ C,保温60min,之后以降温速率70 $^{\circ}$ C/min均匀冷却至80 $^{\circ}$ C以下出炉,得到烧结体。

[0060] 烧结体性能测试结果如表1所示,显微组织如图6所示。

[0061] 对比例4

[0062] 将90g (10 μ m) 羰基铁粉、0.02g (2 μ m) 氢化钽粉、8.5g (0.5 μ m) WC 粉、2.55g (1.5 μ m) Mo₂C粉、2.02g (1.5 μ m) Cr₃C₂粉、1.17g (1.5 μ m) VC 粉装于硬质合金球磨罐中,按照球料比10:1,大小球比5:3加入硬质合金球;加入40ml无水乙醇后,将球磨罐固定于行星球磨机上进行球磨,球磨时间40h,转速220r/min。

[0063] 将球磨后的浆料倒入托盘中,铺平置入真空干燥箱,干燥温度为70 $^{\circ}$ C,干燥时间90min,之后将粉末统一过100目筛网,得到干燥的混合粉末。

[0064] 称取55g混合粉末,装入SPS ϕ 40模具中,以100 $^{\circ}$ C/min升温速率加热到 1180 $^{\circ}$ C,烧结压力40MPa,烧结时间10min,烧结时炉内真空度为5Pa。

[0065] 烧结体性能测试结果如表1所示。

[0066] 表1实施例以及对比例所得样品的基本性能

| 编号 | 密度 /g·cm ⁻³ | 硬度 /HRC | 三点弯曲强度 /MPa | 冲击韧性 /J·cm ⁻² |
|--------------|---------------------------|------------|----------------|-----------------------------|
| 实施例 1 | 8.06 | 60.5 | 2560 | 36 |
| 实施例 2 | 8.10 | 60.9 | 2770 | 34 |
| [0067] 实施例 3 | 8.12 | 61.2 | 2875 | 29 |
| 对比例 1 | 8.11 | 61.4 | 1630 | 22 |
| 对比例 2 | 8.20 | 61.6 | 1920 | 26 |
| 对比例 3 | 8.17 | 61.3 | 1855 | 23 |
| 对比例 4 | 8.45 | 63.2 | 2725 | 14 |

[0068] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

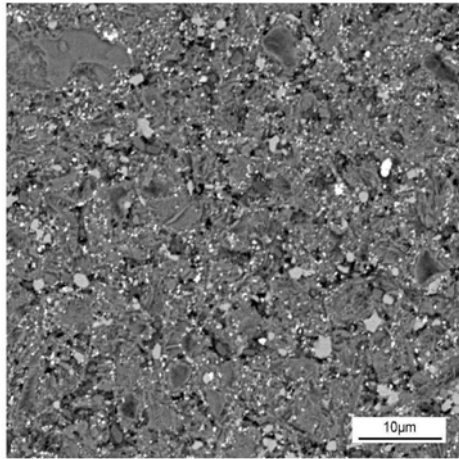


图1

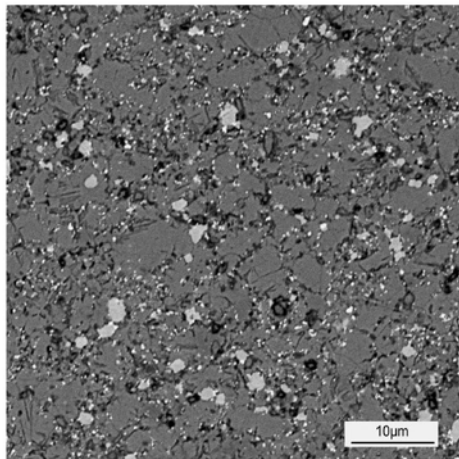


图2

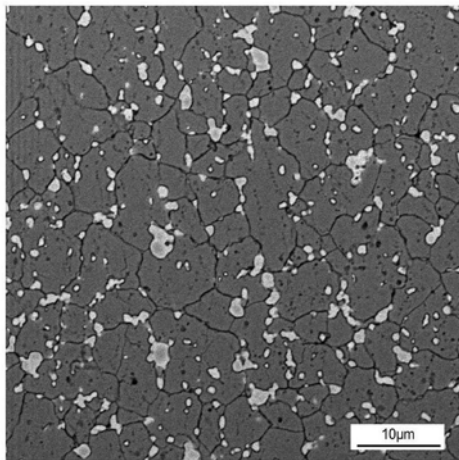


图3

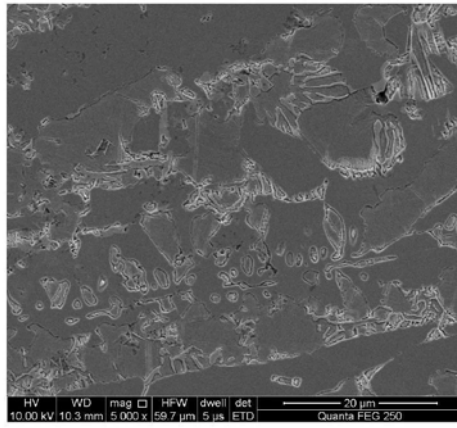


图4

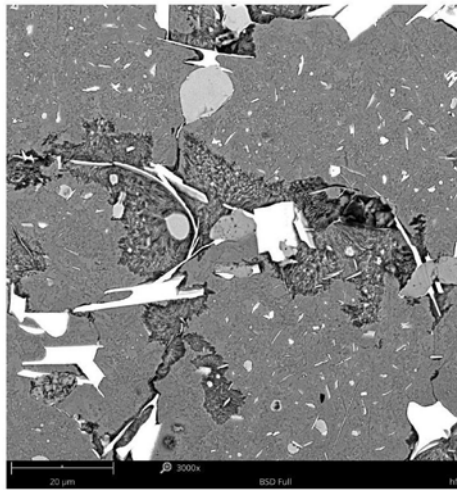


图5

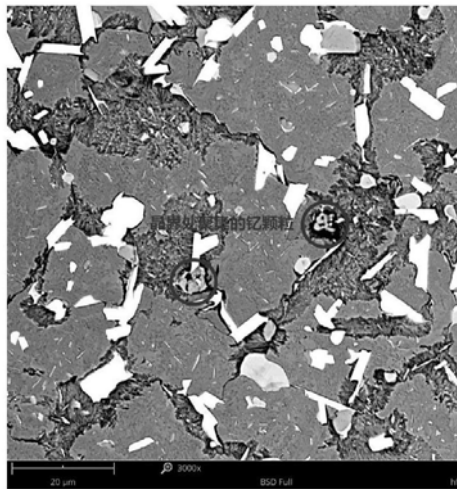


图6