



第11届国际普兰西

难熔金属和硬质合金会议译文集

- 中南工业大学粉末冶金研究所编译
- 中南工业大学出版社

15.1.083
10

第11届国际普兰西 难熔金属和硬质合金会议译文集

●中南工业大学粉末冶金研究所编译

●中南工业大学出版社



内 容 提 要

本书汇集编译了1985年5月下旬在奥地利召开的第11届国际普兰西难熔金属与硬质合金会议大部分主要论文共计65篇,其中难熔金属36篇,硬质合金23篇,涂层6篇。既有水平很高的基础理论研究,又有结合实际的新工艺、新应用的研究成果,反映了近年来国际难熔金属、硬质合金、涂层研究发展的新水平和新动向。

本书对从事粉末冶金及其测试的科研、生产和教学人员有较大的参考价值。亦可作粉末冶金专业及相近专业研究生、本科生教学参考资料。

第11届国际普兰西难熔金属和硬质合金会议译文集

中南工业大学粉末冶金研究所编译

责任编辑: 雷丽云

*

中南工业大学出版社出版发行

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 30.75 字数: 787千字

1987年12月第1版 1987年12月第1次印刷

印数: 0001-2000

*

ISBN 7-81020-103-4/TF·008

统一书号: 15442·035 定价: 7.60元

编 译 者 序

第11届国际普兰西学术会议于1985年5月下旬在奥地利召开,这是具有国际权威性的、内容涉及难熔金属与硬质合金的研究与发展的专业性国际会议。与历届普兰西会议比较,这次会议的规模是空前的,来自30个国家和地区的约650名专家参加了这次学术盛会,其中包括许多国际学术权威及名流。例如,当代著名的物理冶金与粉末冶金学者 H.Fischmeister 教授,英国Surrey大学副校长 M.B.Waldron教授,维也纳工业大学无机化学材料工艺研究所所长 B.Lux 教授,奥地利贝格纳姆公司的学术权威 E.Lassner 教授等人都参加了会议。世界上各著名的难熔金属与硬质合金公司或厂家,如瑞典Sandvik公司,Seco公司,美国的Climax公司,Adamas公司,Amamax公司,西德的Widia公司,日本东京钨公司等等都派出了技术负责人或技术代表团参加了这次会议。

作为东道国的奥地利总统专程参加了大会开幕式,他在大会致词中说:“在科学技术如此迅猛发展的年代,各国科学界不可能不进行频繁的交流 and 密切的协作。……普兰西会议比如某种形式科学领域中的奥运会,通过友好的接触和竞赛,共同进步,共同前进”。四年一届的普兰西会议,正是一次国际难熔金属与硬质合金学术界开展交流和展示自己成就、试比高低的盛会。

会议共宣读和发表论文160篇,其中包括难熔金属77篇,硬质合金和硬质材料50篇,涂层21篇,其他报告10篇,汇编成会议文集共3卷。会议文集从不同方面反映了近年来国际难熔金属与硬质合金研究发展的新水平和新动向,其中值得重视的是:

1. 随着难熔金属材料及其制品的深度加工的进步,一些应用基础研究开展得愈来愈深入。例如,成功地用于粉末钽合金和粉末高温合金等温锻造的模具材料钼合金,已从采用 T2M (Mo-Ti-Zr)、TZC (Mo-Ti-Zr-C) 系合金发展到采用 THM (Mo-Ti-Zr-Hf-C) 系钼合金,对新合金的高温性能正在进行更深入更系统的研究。与此相应,最大的粉末钼合金制品,尺寸达到 $\phi 1300 \times 300$ (毫米),重量达5吨。

2. 在硬质合金的研究与发展不断取得新进步的同时,新型硬质材料也取得了很大的进展。刀具模具材料的领域正在进一步扩大。

3. 涂层技术的研究十分活跃,成就突出。在化学气相沉积 (CVD) 技术进一步发展的同时,也发展了形形色色的物理气相沉积技术,例如离子溅射技术、离子注入技术等。各种热喷涂技术也在继续发展。涂层基底也不限于硬质合金,还有高速钢、难熔金属、石墨等。各种新型耐磨、耐蚀和高温涂层,大大地改善了各种材料和制品的性能。

本文集共汇集了第11届普兰西会议论文译文共65篇,其中难熔金属研究36篇,硬质合金研究23篇,涂层研究6篇。应当说明几点:1) 中国学者和工程师们在本届普兰西会议上共发表论文13篇,考虑到可以向论文作者本人直接索取中文副本,因而没有组织翻译。2) 原文为英语的论文,绝大部分都已译出。3) 由于力量有限,原文为德文的,我们只译了一小

部分,肯定有些较优秀的给遗漏了。4)原文集中关于“可控热核反应装置用首层护墙材料”(First wall materials for fusion reactors)专题研讨会的演讲、讨论资料,十分新颖而精采,由于涉及面较窄也没组织翻译。

本《译文集》编译组由下列人员组成: 胡久智、钱崇梁、邹志强、黄健忠、谭明福、王才德、赵来顺、高秀娟、谢裕厚、刘华一、李会生、王汉和。《译文集》中的金相照片是陈志明同志完成的。

编者希望本文集对从事难熔金属、硬质合金、硬质材料、涂层等方面研究、生产和教学的同行们能有所裨益。由于水平有限、时间仓促,难免出现缺点和错误,恳请读者批评指正。

中南工业大学粉末冶金研究所
“第11届普兰西会议译文集”编译组

一九八七年五月

目 录

1	难熔金属钨钼烧结棒轧制变形的基础和经验.....	(1)
2	用真空超声平整法生产的难熔金属扁平丝材的物理-力学性能和结构的研究.....	(5)
3	用二次再结晶方法制取大尺寸和任意形状的钼单晶体.....	(10)
4	难熔金属和硬质合金热等静压扩散焊接.....	(19)
5	粉末冶金钼及钼合金中短裂纹的产生和长大.....	(26)
6	粒子强化对钼合金抗蠕变的贡献.....	(36)
7	用电渗析和溶剂萃取法制取仲钨酸铵.....	(44)
8	加工和中间退火对掺杂钨丝延脆性的影响.....	(50)
9	杂质对钨的晶界脆性的影响.....	(65)
10	杂质对钨晶粒长大和有关现象影响的定性模式.....	(72)
11	高钨重合金微观结构的限制.....	(77)
12	钨基重合金中某些烧结后热处理效应.....	(85)
13	液相烧结W-Ni-Cr重合金的致密化和显微结构的变化.....	(92)
14	在原子分辨率以内难熔金属的位错与晶界的场离子显微镜研究.....	(101)
15	体心立方(B.C.C.)难熔金属的动力应变时效.....	(106)
16	长时蠕变性能的估算方法.....	(115)
17	生产双层烧结零件的双层粉末压制技术.....	(119)
18	难熔金属(钨、钼)单晶薄片的制取、结构和性能.....	(128)
19	粉末冶金钼合金的高温蠕变性能.....	(133)
20	无掺杂电子束熔炼钼的宏观结构与塑性.....	(141)
21	热加工处理对Mo-5%W合金断裂性能的影响.....	(144)
22	Ti-Zr-Hf-C新型钼基合金的力学性能.....	(149)
23	冷轧两相钼合金的硬化和织构.....	(159)
24	在室温和1400℃间形变速率和加热速度对W-ThO ₂ 合金拉伸性能的影响.....	(165)
25	气体杂质对烧结难熔金属致密化的影响.....	(177)
26	掺杂钨丝晶粒过分长大的起点.....	(181)
27	粘结相成分和烧结时间对W-Fe-Ni重合金性能的影响.....	(185)
28	液相烧结W-Ni-Fe重合金的强化.....	(194)
29	难熔金属氮化物的制取及Ti-N系中某些新发现.....	(203)
30	急冷Fe-Mo-B基合金的机械性能.....	(210)
31	扩散生长的金属间化合物中织构的形成.....	(217)
32	钨和钼合金的回收.....	(225)

33	电冶金回收铝锡合金屑	(228)
34	快速凝固和加工的高强度粉末冶金铝合金	(238)
35	添加 VC、WC 和 TiC 强化铁和高速钢粉末的热成形	(248)
36	陶瓷和金属粉末的泥浆成型	(254)
37	粉末团聚强度的测量方法	(257)
38	耐腐蚀硬质材料的显微组织设计	(263)
39	硬质合金烧结过程中气氛和杂质的作用	(270)
40	冲击式钴眼中硬质合金片凿岩钎头的一种磨损模型	(279)
41	具有少量粘结金属含氮硬质合金的特性	(286)
42	添加 Cr、Mo 对棒材轧机硬质合金轧辊粘结相的影响	(294)
43	镍代钴硬质合金性能及其在钻头中的行为	(299)
44	用超合金粘结的硬质合金	(304)
45	氮化硅和过渡金属: 用新的实验结果来补充现有相图资料的一种临界计算方法	(310)
46	用湿冶金方法回收硬质合金废料中的有用金属	(316)
47	烧结制造硬质合金复合材料时各层显微结构和性能演变的模型	(323)
48	粉末冶金方法生产的新型硬质合金材料的结构与性能	(330)
49	影响硬质合金碳化状态的因素	(342)
50	WC-CO-Ni-Cr-Al 硬质合金中 r' 相的析出对粘结相的强化作用	(348)
51	一种无钴的非常规硬质合金的烧结反应、结构与性能	(359)
52	硬质合金中缺陷的消除	(370)
53	一种简便的硬质合金断裂韧性试验方法	(375)
54	具有不同粘结相成份的 WC 硬质合金的压缩蠕变试验	(379)
55	WC-CO 硬质合金中电子束引起的裂纹和显微组织的变化	(387)
56	表面状态对 WC- (6 和 2.5%) CO 硬质合金疲劳强度的影响	(398)
57	WC-CO 金属陶瓷和陶瓷在泥浆腐蚀性能方面的比较	(410)
58	碳化硅和氮化硅结构陶瓷的热等静压	(419)
59	N/C 之比对 TiC_N -15%Ni 金属陶瓷的机械性能和磨削性能的影响	(426)
60	等离子气相沉积工艺及其应用	(436)
61	关于大功率阴极溅射铬和氮化铬涂层的性质	(449)
62	氮离子注入钴-硬质合金的显微硬度	(460)
63	硬质 CVD 涂层高温显微硬度的分布	(466)
64	阴极溅射法制备耐磨的铬和碳化铬涂层	(475)
65	用 CVD 法制造 SiC-C-W 热套管	(481)

难熔金属钨钼烧结棒轧制变形的基础和经验

G. Kolstrung 等著

摘 要

由NARVA “Rosa Luxemburg” 国营联合企业, 德意志民主共和国科学院固体物理和材料研究中心以及 Riesa 轧制和冶金技术学校之间密切合作, 研究了一种经济的、工艺流程短的、适合于中型冶金企业生产纯钨、Mo-K-Si合金, 以及掺杂和不掺杂的钨的轧制方法。这种方法与传统的锤锻方法相比, 具有以下显著优点:

1. 难熔金属棒可在烧结状态下直接加工, 既适于正方形烧结棒, 也适于等静压后间接烧结的圆棒。

2. 新的轧制工艺比过去采用的锤锻工艺变形程度大, 能较好地控制显微组织的形成, 特别是孔隙的消除。

3. 用轧制工艺生产的半成品能满足电光源工业, 焊接技术 (如 钨-钼 电极) 以及电触头元件生产厂提出的所有要求。

4. 与普通的锤锻方法相比, 新的轧制工艺变形速度快, 并且可以节省某些工序, 因此生产效率明显提高。

5. 轧制方法能大大节省电能和生产用辅助材料 (如工业用煤气和锻造工模具用的特种钢等)。轧制工艺设备 (二辊轧机), 包括连续加料 (烧结棒) 所必需的加热设备在内, 建造投资合理。

6. 特别是要使精确选定的掺杂材料适合于开坯孔型轧制工艺时, 则应调整轧制前后所制定的某些工序。如果需要增加一些中间加热处理, 那么现有线材生产的规范只要略作改变即可。通过对前后加工作最佳处理, 就能进一步挖掘材料收得率的潜力。

7. 而且新的轧制工艺能显著减少过去生产钨钼烧结棒时锤锻机的噪声和振动, 改善工作条件。

一、前 言

众所周知, 从钨粉和钼粉生产丝材, 几十年来都是按照一种可靠的工艺进行的。然而, 这种工艺在提高开坯加工的生产效率方面, 至今仍是有限的。

近几年来, 许多难熔金属丝材生产的企业, 已经在探索用经济的轧制方法来取代方形烧结棒的粗锻技术, 并且同时希望能改善工作条件。

为此目的, NARVA “Rosa Luxemburg” 国营联合企业, 为满足电光源工业、电工技术和电子学方面的要求, 多年来从事开发难熔金属生产的新的变形工艺的研究。在德意志民

主共和国科学院固体物理和材料研究中心以及 Riesa 的轧机和冶金技术工程学校的密切合作下,研究出一种新的、经济的、工序减少的轧制方法。

与常规的锤锻方法相比,这种新的开坯孔型热轧方法,在 NARVA “Rosa Luxemburg” 国营联合企业研制的二辊轧机上生产纯钼、Mo-K-Si 合金和掺杂的和不掺杂的钨时,发挥了方-桶孔型的优点,并与第一道次闭合孔型轧制(可使烧结组织高度致密化和形变)以及轧制过程中必要的加热制度相结合。通过这种方式,就能将经过第一道次后具有均匀延伸分布的多孔烧结组织继续变形,直到烧结棒中的孔隙全部消除,并且大部分组织形成轧制组织。

值得特别注意的是,迄今为止,有关难熔金属轧制工艺的公开报导还相当少见。在国际粉末冶金会议上,对这一问题也很少评论^[1-5]。

二、轧制设备结构

我们研究的二辊轧机是由一台交流电动机,人字齿轮箱和轧机机架组成,它们安装在一个机座上。

转矩是由驱动马达通过一个弹性联轴节传到入字齿轮箱,再经过万向联轴节传到两个轧辊上。工作辊是由装在密封轴承座里面的锥形滚柱轴承支承。轧辊轴承和人字齿轮箱通过循环油系统进行润滑。用一个驱动马达调整上轧辊的压下量,轴向调整则是通过调节下轧辊轴承座下面的楔形块来实现。此外,轧机机架前后卫板,可由调节螺杆调整高度,同时上面部分可沿辊隙方向推进。

两辊轧机功率设计,应能满足断面面积为 280mm^2 的棒材,每道次变形量为 40%,轧制速度为 0.5 米/秒时,对轧制压力和轧辊轴颈上的总扭矩的要求。

轧制时,钨钼棒的予热,采用推进式电加热炉。为了绝热,建炉时使用了标准建筑砖。更好的钨棒加热炉的设计方案,是用耐火混凝土制成的特殊砖衬里,这种砖可支承发热元件。钨棒加热是采用两轨炉,这种炉子的发热元件安装在炉膛顶上。两种炉子的有效加热区长度为 1500 毫米,炉子最高温度均为 1700°C ,炉子的平均寿命为 1000 小时。

三、试验结果

根据目前工业上用二辊轧机对未予致密化的难熔金属烧结棒(包括纯的、合金化的和掺杂的)进行开坯孔型轧制的应用情况,其结果简述如下:

1. 由于运用了方-桶孔型和在第一道轧制时采用了大的变形量,因而难熔金属棒可以在烧结状态下直接加工。这无论是对正方形断面的烧结棒,还是等静压制后间接烧结的圆棒,都同样适用。

首先,轧制比锤锻的变形量大,有利于消除孔隙和产生形变,因而对显微组织的形成,影响极为有利(图 1 和图 2)。用轧制方法生产的半成品能满足电光源工业、焊接技术(如钨-钽电极)和电触头生产厂家提出的高质量的要求。

2. 与传统的锤锻工艺比较,轧制方法可以减少工序和提高变形速度,生产效率按材料种类不同大约提高一倍。

此外，轧制方法可以大大节约电能，氢气、煤气以及锻造工模具用的特种钢。并且轧制工艺设备，包括连续生产所需要的加热设施在内，建造投资合理。

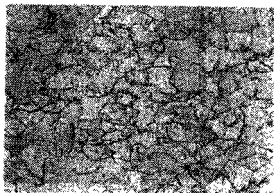


图1 轧制铅的组织

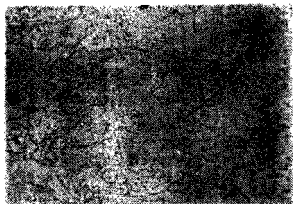


图2 锤锻铅的组织

3. 当生产掺杂材料时，要求对轧制前后工序进行精确调整，以求得最佳经济效益。

为此，现有线材生产工艺规范中有关不同原材料所要求的中间退火、烧结棒的密度及其硬化特性等，均应稍作改变。

4. 用轧制方法代替锤锻工艺可以大大改善劳动条件，如降低噪声和减少机件振动等。

四、最重要的工艺过程的影响

很多变形研究的结果表明：烧结铅棒经过6道次轧成直径为8.5mm的圆棒最为适宜，而对于原始断面积较小的烧结铅棒，经4道次轧到直径为7.0mm的圆棒为宜。

在这个基础上进一步系统的轧制试验得知，为了更好的轧制变形和进一步拉拔加工，坯料应有一个临界密度。烧结铅棒的临界密度 $\rho \geq 9.3$ 克/厘米³，烧结钙棒的临界密度 $\rho \geq 17.8$ 克/厘米³，是获得最佳变形性能的重要前提。

要得到这种高密度的烧结棒，首先要求有相当纯的、烧结活性好的金属粉末原料。这种粉末应含有高的细粉比，具有良好的粒度分布、颗粒形貌和颗粒表面状态。同时还应该采用最佳的压制、烧结条件。

有关研究表明，在铅的轧制变形时，特别重要的是要防止第一道轧制后沿整个棒的周围出现横向裂纹，在第二道次后沿方形棒断面对角线上以及侧面上出现横向裂纹。

这类缺陷的出现，一般来说与孔型轮廓和断面收缩率的大小没有明显的依赖关系。

这类横向裂纹通常是集中在棒的端部。很明显，这主要是烧结钙棒密度不够，在进一步加工时，导致棒的表面碎裂。

如果在第二道轧制后能达到均匀的、接近理论密度的程度，特别是棒端部的横向裂纹就能完全防止。在规定的孔型系统和较高的变形量的情况下，采用原始密度为93%的烧结钙棒，即可达到这一目的。

大量轧制试验表明，较高的轧制温度对被轧材料的宽展行为有决定性的影响。此外，一些杂质也明显地影响到粉末冶金材料的变形性能。

特别是轧制铅的时候，未溶解于金属点阵中的氧夹杂物能使晶移面钝化，材料塑性明显受到干扰，结果晶间温度剧烈下降。这类铅材（如含有大约200ppmO₂的烧结铅棒），在变

形量大于30%时, 中心部分就出现显微裂纹 (图3和图4)。

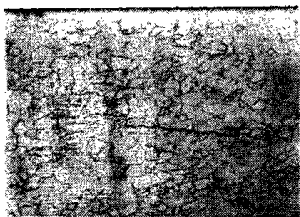
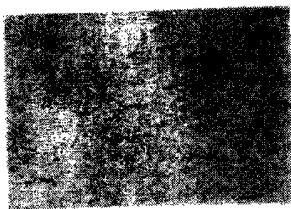


图3和图4 轧制钼显微裂纹形成

用不同的钼的原始材料多次进行轧制试验得出, 金属钼粉中氧含量必须无条件地 ≤ 600 ppm, 烧结钼棒中的氧含量必须 ≤ 50 ppm才能保证有好的轧制性能。通过金相和扫描电子显微镜的观察以及硬度测定, 专门研究了热加工对烧结钼、钼棒轧制组织形成的影响, 并且发现轧制棒材除有少量残留孔隙外, 经拉制后比锤锻棒材和线材有更长的纤维晶粒。

作为进一步工艺探讨的重点, 应该注意现有线材生产方面轧制工艺的调整。这也是由于轧制变形时显微组织变化的必然结果。因为难熔金属棒材轧制变形比锤锻时变形量大, 施加的应力也大, 这势必影响到材料的进一步加工硬化行为。

图5示出轧制材料和锤锻材料不同的硬化曲线。

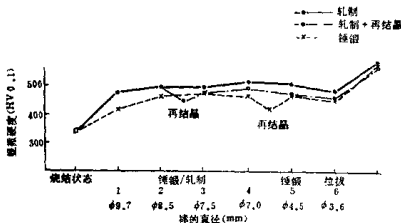


图5 轧制材料与锤锻材料显微硬度与棒的直径的关系

很明显, 锤锻材料与轧制材料之间的硬度差别一直保持到拉拔阶段。

对不同钼、钼原材料进行广泛试验所得到的结果可以知道, 当轧制过程进行到一定道次之后, 应该根据材料纯度、烧结密度和烧结组织的均匀性, 并联系到材料的加工硬化行为和变形能力, 必须进行高频中间退火处理。当生产具有一定最终性能的细金属丝时, 在接着进行的拉拔变形阶段, 还必须施行消除应力的退火。

为了使难熔金属烧结棒的轧制变形工艺在工业上的应用, 得到最佳的经济效益, 生产出性能符合规格的、生产中重复性好的钼粉和钼粉, 是一个很重要的任务。

翻译: 谢裕厚

校译: 蒋建纯

用真空超声热整平法生产的难熔金属 扁平丝材的物理-力学性能和结构的研究

S.P. Kundas等

摘 要

本文介绍用真空超声热整平法 (VHUF) 生产的扁平钨、钼丝材的物理-力学性能 (电阻率、剩余电阻、强度和塑性) 和结构的研究结果。这种方法已在美国、英国、法国、西德和日本获得专利。为了进行比较, 对原始丝材和由超声冷整平法及轧机整平法生产的扁平丝材的某些性能也进行了研究。可以确定: 用真空超声热整平法生产的扁平丝材具有比其原始丝材和用轧机整平法生产的扁平丝材较高的强度和塑性、较小的电阻率和剩余电阻。这就证明扁平丝材的质量好, 其杂质和缺陷可以忽略不计, 并为扫描电子显微镜和 α 射线的研究结果所证实。所得结果可用丝材的变形特性、超声、加热和真空对变形金属的综合影响来进行解释。

目前, 难熔金属和合金的扁平丝材的主要工业生产方法是用多辊整平轧机使丝材变形。根据变形金属的品种, 确定冷态和热态条件下的丝径。但是, 大家知道, 由于难熔金属的高硬度、脆性、分馏倾向和在空气中加热时的强烈氧化, 使其机械加工过程中的效率很低。这就是要发展提高难熔金属变形性能从而提高扁平丝材质量的新的丝材整平方法的原因。在这方面真空超声热整平法具有很好的前景, 其特点是生产率高, 并在保证扁平丝材质的同时可达到0.1~1米/秒的整平速度且在每道次中丝的压缩率可达60~70%。该法的实质是在真空中将丝材加热至金属开始再结晶的温度下进行整平。用超声设备从两端作用于丝材, 实现丝材变形整平。

图1显示一种实现真空超声热整平法的示意图。设备包括真空室1, 它被抽至 $1.3 \sim 1.33 \times 10^{-5}$ 巴。超声源——磁力耦合转换器2, 其功率为0.4~4.5千瓦。根据变形丝径的不同, 谐振频率为18~44千赫兹。丝材加热器3将丝材加热至800~1600K。扁平丝材传送机械包括驱动放丝轴、卷丝轴和测量装置 (超声振幅测量装置6, 扁平丝材拉力测

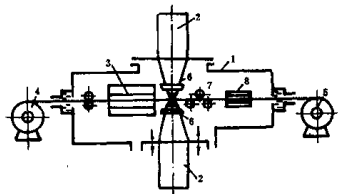


图1 真空超声热整平法示意图

量装置7和测厚仪8)。

本文研究整平条件对扁平丝材物理-力学性能和结构的影响。用 $\phi 0.1 \sim 0.3\text{mm}$ 的钨丝、 $\phi 0.1 \sim 0.8\text{mm}$ 的钼丝作测试样。扁平丝材的抗拉强度(σ_b)和相对延伸率(ϵ)由一个直接压力机器在拉伸速度10毫米/分的最大压力为50kg测定。原丝材和扁平丝材在损坏前的弯曲次数(n)由特殊的附加装置测定。原丝材和整平丝材的电阻率(ρ)和剩余电阻(γ)由上面提到的文章中的装置测定。金相研究由MMP-4型(苏联)光学显微镜和MSM-2(日本)扫描电子显微镜来实现, X射线研究由YPC-50-M型装置(苏联)实现。

研究结果表明:原丝材的道次压缩率(Δ)对整平丝材的物理-力学性能有显著的影响。从图2表明,随着压缩率的增加,整平丝材抗拉强度也增加。这是对的,因为变形时金属硬化。此外,可观察到整平丝材的塑性增加。在此压缩率范围内,其相对延伸率要比原丝材高30~60%。

从图3可见,扁平丝材在拉力作用下的断裂是发生在丝材微面出现明显的预缩阶段。断裂特徵属于穿晶性的。

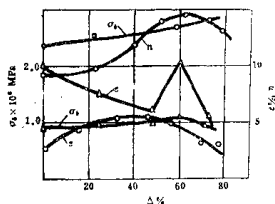


图2 钨和钼扁平丝材的压缩率对力学性能的影响



图3 扁平钨丝断面扫描的电镜照片×100

其结果的规律性可解释为由于高温退火和再结晶(在金属里引起声能消耗形成的)产生的软化过程的减低程度超过了金属的硬化过程。

当道次压缩率增加到高于50~60%时,观察到整平丝材的塑性降低,这是发生更强烈的金属硬化。由整平丝材在损坏前所能经受的弯曲数值表征的整平丝材的工艺性能在压缩率为50~70%(对钨钼丝)的范围内具有最大值,但在压缩率进一步增加时,其工艺性能变差。

整平丝材的力学性能与其电阻率和剩余电阻的研究结果是一致的。如图4所示,用真空超声热整平法,扁平丝材压缩率的增加就包括了电阻率的单调增长。在压缩率超过50~60%时,可观察到电阻率更加剧烈的变化,就是说此时金属激烈变形并产生硬化。比较图4中的数据,清楚地看出,采用真空超声热整平法由于拉伸(ϵ)产生的金属变形高于用超声冷整平的方法。但是在测量精度范围内,由冷、热两种条件生产的整平丝材的电阻率几乎一样。这证明真空超声热整平法的金属的硬化较小。

剩余电阻的研究结果(表1)证明用VHUF法生产的扁平丝材质量比用轧辊整平法好。对在通常情况下,表中给出的金属的电阻率,尤其是剩余电阻值取决于它的硬化率、品格结

表1 用不同方法生产的丝材和扁平丝材的物理-力学性能

实验序号	试样类型 生产方法	σ_b 兆巴	ϵ %	ρ 欧姆·米· 10^{-8}	$\gamma = \frac{R_{T_{H,K}}}{R_{T_{0,K}}}$
1	"W" 丝 $\phi 0.5\text{mm}$	2342	2.7	5.7	0.175
	VHUF 法扁平丝, $\Delta = 60\%$	2780	3.4	6.06	0.199
2	"W" 丝 $\phi 0.5\text{mm}$	—	—	5.3	0.192
	冷轧法扁平丝 $\Delta = 31\%$	—	—	5.63	0.238
3	"Mo" 丝 $\phi 0.82\text{mm}$	966	10	6.17	0.328
	VHUF 法扁平丝 $\Delta = 51\%$	101	15	5.51	0.265
	"Mo" 丝 $\phi 0.80\text{mm}$	968	11	5.71	0.208
	冷轧法扁平丝 $\Delta = 50\%$	1021	7	5.65	0.226

构缺陷(微裂缝、分层)及间隙杂质含量。用真空超声热整平法,钨丝(实验1)的剩余电阻有些增加,但电阻率增加的程度比多辊轧制法要低些。用VHUF(实验3)法生产的扁平丝材的样品在高温变形时(0.4~0.5 $T_{\text{熔}}$)可观察到电阻率和剩余电阻显著减少(达37%)。而强度和塑性增加。用VHUF生产的扁平丝材,其剩余电阻减小及变形时的力学性能得到改善,可解释为由于处理方法使金属结构保持完整,显微缺陷的数目和间隙杂质含量减少。用VHUF法时,发生剧烈变形的金属变形中心没有与真空室隔离,对于真空辊轧法变形中心一般是与真空室隔离的。这就是为什么认为用VHUF法金属变形时,能产生更剧烈的脱气条件并使得丝材间隙杂质浓度减少。真空中金属加热至高温和能增强层间滑动和位移过程的变形金属中的超声能耗也会起促进作用。

用VHUF法生产的扁平丝材无微裂纹和分层,这可由显微结构分析结果证明。钨和钼的扁平丝材具有纤维状结构(图5)。

与再结晶开始温度下进行变形一样(此时晶粒生长速度慢),没有发生高温变形过程中的晶粒生长。此外,再结晶过程被高速超声变形所抑制。用多辊轧制法钼丝高温变形(0.4~0.5 $T_{\text{熔}}$)引起金属再结晶,这从扁平丝材强度和塑性减小显示出来。

比较图6和图7可清楚看出,再结晶退火后,由VHUF法和冷轧法生产的扁平丝材的结构各有特点。用VHUF法生产的丝材的特点是在扁平丝整个截面上具有几乎相同尺寸的晶粒。同时,用冷轧法生产的丝材在边角区却具有未再结晶区。这些区的显微硬度比金属中心区要高(分别是2620兆巴和2120兆巴)。即用冷轧法生产的扁平丝材是魏氏组织(widmanstr-actten)结构特征。这种魏氏组织的出现是由冷轧法生产的扁平丝材的边角附近具有比中心

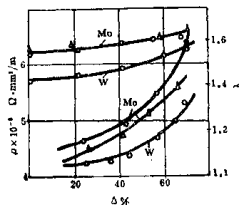


图4 丝材压缩率($\phi 0.15\text{mm}$)对残余电阻和扁平丝材伸长率的影响。1—超声热整平法, 2—超声冷整平法;

层更高的剩余应力决定的，也是由扁平丝的整个断面上金属应力状态具有明显的不均匀性所



图5 用超声热整平法，整平细丝材变形后 ($\times 70$ 倍) 的显微结构

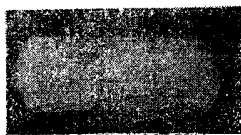


图6 用超声热整平法，整平细丝再结晶退火后的显微结构 ($\times 70$ 倍)
($T = 1400K$, $t = 30$ 分钟)

决定的。这可解释用热轧法生产的扁平丝材的边角附近会出现裂纹和分层。直接与加工工具接触的表面层具有最大的显微硬度值。这种规律性对所有研究过的整平法都很典型。显微硬度在扁平丝材横截面的分布则有其特点。例如：用VHUF法生产的扁平丝材在靠近变形表面的金属层显微硬度要比中心层小些（图8）。用高温加热热轧法生产的扁平丝材具有某种显微硬度分布。用超声冷整平法生产的扁平丝材的特点是表面层的显微硬度最高，中心层的显微硬度最小。

X射线衍射分析证实，用VHUF法生产的扁平丝材在横截面上具有三个特殊的伦琴射线层。靠近表面的A层，过渡层B和中心层C（图8）。其中近表面的层（包括扁平丝表面）可由实际上不存在的组织辨别出来（分散峰的相对强度分布与无结构物质的分布一致）。中心层具有特殊的结构（ $\{100\}$ 晶面的反射密度占优势）。在过渡层存在几种晶向。热轧丝材的特征取自每一个中心层（C）的两个伦琴射线分辨层，具有与VHUF法生产的扁平丝材各层类似结构。但是用热轧法生产的丝材中，其中心层的厚度（见图8）比用VHUF法

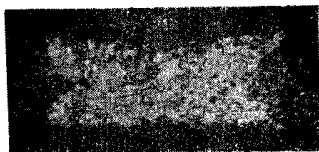


图7 轧制细丝，再结晶退火后的显微结构 ($\times 400$)
($T = 1400K$ $t = 30$ 分钟)

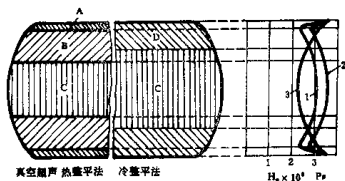


图8 整平丝材横截面的显微硬度
1—真空热超声整平法 2—轧制整平法
3—超声冷整平法

的丝材高。两种方法生产的扁平丝材结构的主要不同是用VHUF法丝材有一个近表面层(3)。对扁平丝样品(3)(见表1)该层厚度为10~15 μm 。

根据整平丝材的腐蚀深度,改变强度参数从而改变第一残余应力(显微应力)时,没有观察到实质性的规律性。根据与大角度反射相应的衍射峰的扩宽比定性地确定,在改变第二类残余显微应力时,则发现有明显的规律性。第二类应力在表面具有最大值,在近表面层有所减少,在扁平丝材中心层又有增加。可以肯定用VHUF法生产的扁平丝材的衍射峰的扩宽度要比冷轧法的高一些,这证明用冷轧法生产的扁平丝材中第二类残余应力较高。

整平丝材的第二类残余应力分布特性与显微硬度分布一致。例如:用VHUF法,生产的扁平丝的近表面层的显微硬度是2810兆巴,而中心层的是3100兆巴。而用冷轧法生产的丝材,其相似层的显微硬度分别为3060和3310兆巴(见图8)。

可根据用VHUF法的金属变形特点、超声、热能、真空对金属结构和性质的影响来解释结果数据。

用VHUF法时,金属与设备之间的低摩擦系数和低的金属变形阻力,引起表面和扁平丝的近表面层内产生剧烈的位移和金属的流动。这样金属沿许多裂纹面发生变形。此即表面和近表面层金属的无结构状态的原因。用VHUF法由于热、超声对金属变形的影响,残余应力和显微硬度要比用冷轧法小。整平丝材表面和近表面层的脱气过程也对此有影响。

因此,用VHUF法生产的难熔金属扁平丝材高质量、适合的强度和塑性特点,扁平丝材内少裂纹和分层可用扁平丝材横截面均匀的金属变形,高质量的磨光表面及金属结构特点等来解释。

扁平丝材近表面层具有无结构物质状态,低内应力和低间隙杂质含量。金属内部具有明显的结构,比近表面层具有更高的硬度。因此将它们放入一个近表面层的“软”的无缺陷的壳体内,便能够完全提供由VHUF法产生的扁平丝材高强度和高塑性二方面的性能。

翻译:李会生

校译:李汉广

用二次再结晶方法制取大尺寸和 任意形状的钼单晶体

T. Fujii等著

摘 要

为了采用高温退火和自身电阻加热方法来生产大尺寸和任意形状的钼单晶,研究了掺杂元素对二次晶粒长大特性的影响和反常晶粒长大的机理。研究发现,一定量的CaO和/或MgO是所研究的钼晶粒长大行为的有效抑制剂。开始时CaO或MgO在初次再结晶晶粒边界上沉淀下来限制正常晶粒长大,相反地,在高温下这些氧化物分解成单质元素,而使晶粒反常长大。

因此,由热加工钼材很容易地制得 $10 \times 10 \times 200\text{mm}$ 的大尺寸单晶片;制得加工成大约 70° 度弯曲角,厚度为 2mm 的弯曲单晶片;直径为 5mm ,长 210mm 的单晶棒;以及外径 16mm 内径 9mm ,长 200mm 的单晶管。

这样,任意形状的大尺寸钼单晶的制取,可能扩大这种材料的应用范围。

一、引 言

钼是一种优质耐热材料,可望用作核聚变反应堆第一层内壁部件材料、集成电路基片、普通炉子的发热元件、坩锅和用于烧结陶瓷以及 UO_2 烧结的舟皿等等。然而,多晶体钼材的一个严重缺点是其晶界脆性。尤其是,经再结晶、焊接或者经中子辐射后的钼,其塑性很差。一般认为,这种塑性的损失,本质上是钼中晶间脆化所致。所以,如果能够制造一种大尺寸的,而且形状是任意的单晶体,就可以推广这种材料的应用。一般说来,使用应变退火和区域熔炼等传统方法来获得单晶体,其形状和尺寸往往受到技术和经济方面的限制。在本研究中,采用二次再结晶方法从热加工钼材来生产单晶体。

众所周知,通常以化学化合物存在的少量杂质,强烈地影响加工态体心立方金属,例3% Si-Fe合金和掺杂钼在高温退火中晶粒生长行为。在本研究中,是将氧化钙和氧化镁加到纯钼中,因为这些氧化物在高温下,化学稳定性好,然而,为了制备单晶体,首先必须较详细地了解象化学成份这样一些因素的影响。

本工作的主要目的首先在于采用高温退火和自阻加热方法来制取任意形状的大尺寸单晶体。其次是阐明采用未掺杂或掺杂一定量的CaO和MgO的热加工钼材制得的反常晶粒生长机理。