

〔苏〕M.B. 马尔采夫 等 著 李沐山 译

●
**难熔金属
和
硬质合金
的
真空冶金**
●

冶金工业出版社



难熔金属和硬质合金的 真空冶金

〔苏〕M·B·马尔采夫 等著
李沐山 译



中国有色金属加工协会组织翻译

冶金工业出版社

难熔金属和硬质合金的真空冶金

〔苏〕 M·B 马尔采夫 等著

李沐山 译

•

冶金工业出版社出版

(北京西便门大街26号院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

轻工业出版社印刷厂印刷

•

850×1168 1/32 印张: 7 3/4 字数: 202千字

1986年12月第一版 1986年12月第一次印刷

印数: 00,001~1,100册

统一书号: 15062·4453 定价: 2.10元

译 者 的 话

本书系根据苏联冶金出版社1981年出版的《Вакуумная Металлургия тугоплавких Металлов и твердых сплавов》一书翻译而成。该书是一部系统论述有关难熔金属和硬质合金的真空冶金理论与实践问题的专著。

书中系统地叙述了真空冶金的理论基础，详细地论述了难熔金属固相精炼与液相精炼的原理与工艺过程（包括真空烧结、真空电子束熔炼、真空电弧熔炼、真空区域熔炼、真空等离子弧熔炼等），全面地讨论了难熔金属单晶及其单晶合金的生长问题，概括地阐述了硬质合金混合料的真空制取与合金的真空烧结以及提高新型硬质合金质量的途径，简要地介绍了难熔金属真空冶金的特殊领域，包括真空取向熔接法制取双金属及多层金属，真空变形和真空热处理，着重地研究了现代工业用真空冶金设备。本书可供冶金工业科学工作者和工程技术人员参考，亦可作为高等院校师生的教学参考书。

在翻译过程中，对原书中明显的谬误作了修正。唐普林同志对译稿进行了全面审阅并提出了一些宝贵意见，谨致谢意。由于译者水平有限，难免有不妥之处，敬请读者批评指正。

译 者

一九八四年十一月

前 言

难熔金属和硬质合金冶金生产的发展方向之一，是采用各种真空过程。在较高的温度条件下使用高真空和纯真空，不仅可以进一步清除这些材料的气体杂质和挥发性金属杂质，而且可大大地简化冶金过程，保证制取具有崭新的物理化学性能和机械性能的制品。

在现代技术文献中，在黑色和有色金属及其合金真空冶金方面有一系列有价值的著作〔1~3〕，但却缺少在现代技术中最重要的结构材料和工具材料的难熔金属及硬质合金真空冶金的专著。

考虑到组织难熔金属和硬质合金现代生产迫切需要一本技术手册，以及真空冶金过程对控制这些材料质量的特殊作用，作者试将技术期刊文献中在这方面所发表的大量材料加以系统化和科学总结，在此基础上写成此书。

在本书编写过程中，也使用了作者本人以前在该领域研究方面发表过的材料。

本书第一、三、六、八章和第四章第一、二节由技术科学博士М·В·马尔采夫 (М·В·Мальцев) 教授编写，第二章由技术科学副博士Л·И·克里雅奇科 (Л·И·Клячко) 和 А·В·阿巴里欣 (А·В·Абалихин) 编写，第四章第三节由技术科学副博士 А·В·阿巴里欣编写，第五章由 Е·Д·多罗尼金 (Е·Д·Доронькин) 和 А·В·阿巴里欣编写，第七章由技术科学副博士 Л·И·克里雅奇科和 Е·Д·多罗尼金编写。

作者对提出宝贵意见的评阅者技术科学博士 М·В·皮库诺夫 (М·В·Пикунов) 教授致以诚恳的谢意。

目 录

前言

第一章 真空冶金的基础	(1)
第一节 气体和金属杂质与难熔金属反应的物理化学原理。杂质对原始坯料质量的影响	(1)
第二节 金属真空脱气与蒸发过程的科学原理	(21)
第三节 真空介质对难熔金属精炼过程的影响	(29)
第二章 难熔金属固相真空精炼与烧结	(36)
第一节 原始粉末真空脱气	(36)
第二节 坯条的真空精炼与烧结(垂熔)	(37)
第三节 松散和轻敲压制的粉末在固相烧结过程中真空精炼与脱气	(48)
第三章 难熔金属液相真空精炼与原始纯金属及合金的制取	(55)
第一节 过程实质及其实施	(55)
第二节 在液相精炼过程中脱气与挥发性金属和非金属杂质的蒸发	(61)
第三节 难熔金属用碳及其他活性添加剂脱氧	(67)
第四节 难熔金属通过氧化熔炼以及以活性碳化物生成剂中和碳的方法脱碳	(73)
第五节 在电子束精炼时中和有害的易熔和脆性杂质	(78)
第六节 多孔烧结粉末坯条与致密工业条料电子束精炼的动力学特点	(82)
第七节 难熔金属及其合金电子束精炼的条件与规范	(84)
第八节 改进电子束熔铸的锭料性能与结构质量的途径	(110)
第四章 真空电弧熔炼制取大型锭料与合理坯料	(119)
第一节 真空电弧熔炼方法的原理与特点	(119)
第二节 用真空电弧熔炼法以冷却式结晶器生产难熔金属与合金的锭料	(129)

第三节	凝壳电弧熔炼法生产难熔金属扁平锭料、管状坯料和 异形铸件	(147)
第五章	工业真空熔炼炉	(154)
第一节	真空电子束炉	(154)
第二节	真空电弧炉	(164)
第六章	单晶的真空冶金	(170)
第一节	无坩埚区域熔炼法制取难熔金属单晶	(170)
第二节	熔滴等离子弧熔炼法制取难熔金属单晶	(190)
第三节	难熔金属单晶合金的制取	(199)
第七章	硬质合金真空冶金	(207)
第一节	粉末混合料的真空制取与硬质合金的真空烧结	(207)
第二节	提高新型低钨和无钨硬质合金质量的途径	(211)
第三节	工业硬质合金真空烧结炉	(213)
第八章	难熔金属真空冶金的特殊领域	(217)
第一节	不同种类难熔金属真空取向附生熔接法制取双金属坯 料	(217)
第二节	难熔金属真空变形	(219)
第三节	难熔金属及其合金的真空加热与热处理	(228)
参考文献		(233)

第一章 真空冶金的理论基础

第一节 气体和金属杂质与难熔金属反应的物理

化学原理。杂质对原始坯料质量的影响

工业用难熔金属粉末和烧结坯条，按其性质是由基体金属和各种气体、金属及非金属杂质组成的一种复杂的物理化学物系。这样复杂的化学成分首先是由冶金原料的多金属性质所决定的。尽管原料在湿法冶金处理过程中在很大的程度上清除了共生的金属与非金属杂质。

关于原材料湿法冶金处理及清除杂质的问题在许多专著，如〔4，5〕中，作了详细论述，因此在本书中不加研讨。在火法冶金处理工序中（在粉末还原与烧结、坯条垂熔及其压力加工等过程中），难熔金属会在某种程度被杂质，特别是间隙杂质（碳、氮、氧、氢）所污染，这是由于吸附和溶解周围介质中的气氛及其他气体，以及由于这些气体、基体金属和金属杂质之间发生活性的化学反应而生成氧化物、氮化物、氢化物、碳化物及其他更复杂的化合物所造成的。此外，金属杂质本身会与基体金属发生反应而生成新的结构组分（固溶体、易熔的和脆性的共晶体、化合物等）。

为了弄清在火法冶金处理各个工序中难熔金属内发生的这些复杂的物理化学过程，必须首先对杂质与基体金属的反应以及由此而引起的结构变化有一个明确的概念。众所周知，这种反应的性质是由金属——杂质状态图所决定的^[8]。下面就研究一下间隙杂质和某些金属杂质与难熔金属的反应情况，并引述一些有关这些杂质对上述金属性能影响的资料。

一、间隙杂质与难熔金属的反应

与铌的反应

氧 氧与铌可生成间隙固溶体和一系列氧化物： NbO 、

NbO_2 和 Nb_2O_5 。低价氧化物 NbO 和 NbO_2 在低于 400°C 的温度下生成,而高价氧化物 Nb_2O_5 的生成温度则不低于 400°C 。一氧化铌 NbO 具有面心立方晶格,其晶格常数 $a=0.42$ 纳米,而二氧化铌 NbO_2 具有金红石结构,其晶格常数 $a=0.48$ 纳米, $c=0.30$ 纳米。

五氧化物 Nb_2O_5 有三种晶型:在低于 900°C 的温度下稳定的低温 α 晶型、在 $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度范围内存在的中温 M 晶型和在不低于 1100°C 的温度下稳定的高温 H 晶型。低温晶型具有两种形态: α 和 β 。 α 相是介稳相,存在于 900°C 以下,并且在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 时开始 $\alpha\rightarrow\beta$ 的转变,但是这一转变的速度是很低的($1000\sim 5000$ 小时)。在 900°C 时 $\alpha\rightarrow\beta$ 的转变则大大地强化并在30分钟内结束。

根据图1^[7]所示的相系状态图,氧在铌中的溶解度在

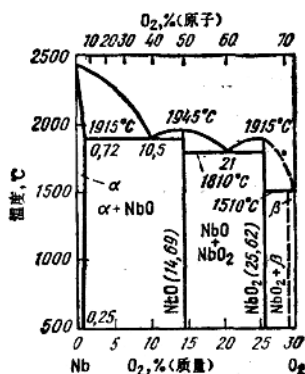


图1 Nb-O₂状态图^[7]

1915°C 下为 0.72% (质量),在 500°C 下为 0.25% (质量),而在室温下则不超过 0.1% (质量)。氧在铌中溶解度随着温度的降低这样急剧的变化,是与晶格压缩和在生长间隙固溶体时被氧原子所

占据的原子间空洞减小有关。由于固溶体分解，氧向晶界扩散，并与铌反应，生成氧化物夹杂。

当氧含量大于0.72% (质量)时，便生成沿晶界分布的 Nb-NbO共晶体。在晶界面上生成氧化物和共晶体，则引起晶间键合的破坏和降低铌的塑性。

最后，必须指出，在进行各种火法冶金工序（粉末还原与烧结、坯条热加工等）时，如果真空度不够好和系统气密性不佳，以及惰性气体介质未经净化和干燥，则铌的表面总会发生一定程度的氧化。在加热时，铌从150~200℃开始明显被氧化；随着温度的升高，氧化度急剧增大。

根据文献〔8〕的资料，铌试样在各种温度下质量增加与时间的关系如图2所示。

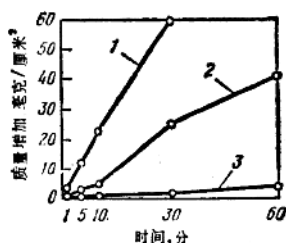


图2 在各种温度下铌的氧化度(%)

1—1200℃, 2—1000℃, 3—800℃

在高温下的不同氧化速度，不仅是由金属中的气体随温度升高而变化的扩散速度所决定，而且也是受氧化膜结构中发生的性质变化所制约。文献〔8〕详细地论述了这些问题。由于生成的氧化膜保护性能很低，因此，当气氛中氧含量高时，在发生氧化的同时，氧则向金属内扩散，从而生成脆性的气体饱和层，其深

度则取决于加热的温度（图3）。

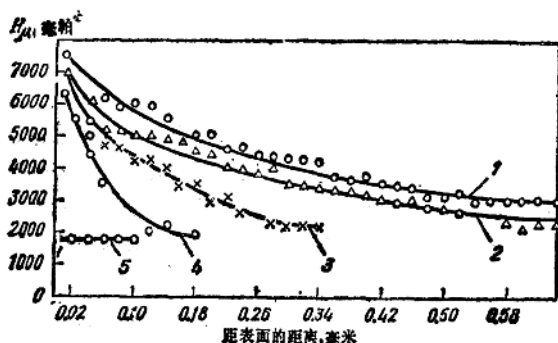


图3 铌中扩散的气体饱和层深度变化与加热温度的关系^(*)

（加热时间为1小时）

1—1200℃；2—1000℃；3—800℃；4—600℃；5—400℃

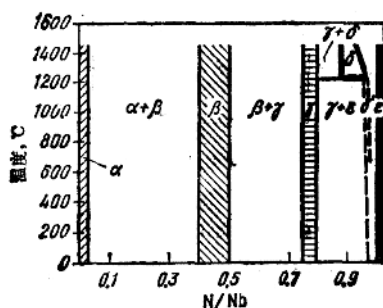


图4 Nb-N系相图^(*)

氧化膜和气体饱和层的生成会导致铌的塑性和耐蚀性降低，并且在压力加工（锻造、冲压、轧制等）过程中会使其产生裂纹。因此，在研究氧与铌的反应时，不仅必须考虑在基体金属中

产生的物理化学过程，而且还应当考虑在其表面上发生的过程。

氮 氮与氧一样，与铌可生成间隙固体和一系列氮化物相。图4是根据文献〔9〕的资料列出的Nb-N₂状态示意图。 α -相是氮在铌中的固溶体。与该相处于平衡状态的 β -相相当于化合物Nb₂N₃，具有密排六方晶格，其晶格常数： $a=0.30$ 毫微米， $c=0.56$ 毫微米， $c/a=1.85$ 。根据文献〔10〕的资料，在300、600、800、950和1100℃的温度下氮在铌中的溶解度分别为0.005%、0.019%、0.03%、0.04%和0.05%（质量）。

在文献〔11〕中计算了在500~600℃下氮在铌中扩散而生成固溶体的扩散系数：

$$D=8.05 \times 10^{-4} \exp(-363/T)$$

在同一文献中指出，在600~900℃下氮在铌中扩散而生成Nb₂N₃的扩散系数用如下的等式计算：

$$D=4.5 \times 10^{-3} \exp(-5000/T)$$

在低于1000℃的各种温度下，生成Nb₂N₃和NbN的氮化物的混合，而在高于1000℃时，则只生成NbN〔7，第145页〕。

同时还查明有氮氧化物类型的较复杂的铌的化合物存在，这种化合物是在约750℃的温度下氮化铌与氧化物反应生成的。现已查明有两种氮氧化物，其分子式相当于NbN_{1.5}O_{2.5}和Nb_{0.5}N_{0.5}O_{1.5}。这两种化合物只有在不超过900℃的温度下才是稳定的。氮化物夹杂具有典型的针状。沿晶界分布的脆性氮化物相，可使铌的塑性及其塑性变形能力急剧下降。

氢 氢和其他气体一样，可溶解于铌中，并与铌生成间隙固体。在室温下氢在铌中的溶解度为9.89%（原子），或0.9%（质量）。在与氢溶解的同时，生成氢化物。现已查明，铌与氢在500℃和500℃以下生成氢化物NbH₂。根据文献〔6〕的资料，氢化铌具有斜方晶格，其晶格常数： $a=0.48$ 毫微米， $b=0.49$ 毫微米， $c=0.35$ 毫微米。

氢化铌以脆性针状夹杂形式分布于 α -固溶体晶界，并且是

最有害的杂质，因为它可使金属变脆。在真空中加热到 1000~1200℃ 时，氢化物分解而生成氢。

还必须指出，铌具有吸气剂的性质，并能在其表面上吸附大量的氢和其他气体。被铌捕集的氢量取决于温度和压力。在大气压力下氢在铌中溶解度的一些数据如下：

温度 (℃)	20	200	300	350	400	450
溶解度 (厘米 ³ /克)	104	93.3	88.0	83.6	76.8	65.6
温度 (℃)	500	550	650	700	800	900
溶解度 (厘米 ³ /克)	74.4	29.7	18.5	9.7	6.1	4.0

从这些数据可以看出，随着温度的升高，氢在铌中的溶解度减小，当加热到 900℃ 时减小到室温下的二十五分之一。既然扩散过程是气体溶解及其从金属中排除的基础，那么应当认为，氢具有相当大的扩散速度。

在文献 [11] 中详细地研究了氢在铌中的扩散条件。研究确定，氢在铌中的扩散系数可用下式进行计算：

$$D = 1.6 \times 10^{-5} \exp(-4400/RT)$$

式中 R——气体常数；

T——温度。

碳 碳与铌可生成间隙固溶体和一系列碳化物相。状态图的富铌合金区域部分如图 5 所示。在共晶温度 2335℃ 下碳在铌中的溶解度为 0.03% (质量)，或 0.2% (原子)。随着温度的降低，碳在铌中的溶解度明显减小，并在室温下小于 0.01% (质量)。

在碳含量达 0.03% (质量) 的铌中，当 α -固溶体分解时，便析出碳化物 Nb_2C ，沿晶界形成很细的脆性网状物。当碳含量超过溶解度极限 (0.03% C) 时，则沿晶界生成 $\alpha + Nb_2C$ 共晶体间层。在生成网状碳化物和共晶体间层的同时，晶间键合则遭到破坏，铌的塑性变形性能急剧下降。因此，碳在纯铌中是一种极为有害的杂质，其含量应当小于 0.01% (质量)。

但是，在某些铌合金中，特别是在含有比铌活性更强的生成碳化物的添加剂 (Zr、Ti、Hf) 的铌合金中，当碳含量高到

0.08%~0.1%时(质量)也不会明显地降低其塑性。

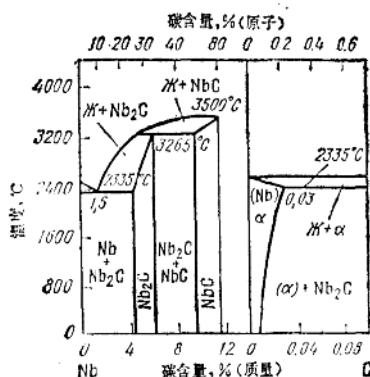


图5 Nb-C状态图的富铌区

这是因为在固溶体分解时生成ZrC、TiC、HfC等碳化物，分布于晶粒内部和以高度弥散的夹杂形式分布于晶界。这些碳化物具有很高的强度和硬度，从而促使金属强化。碳化物强化是现代铌合金强化的主要方法之一。

与钽的反应

氧 氧与钽，和铌一样，可生成间隙固溶体和一系列氧化物——TaO、TaO₂和Ta₂O₅。氧在钽中的溶解度在1550℃下为3.7% (原子)，在1200℃下为2.9% (原子)，在750℃下为1.4% (原子)。在室温下固溶体中氧含量不超过0.02% (质量)。在固溶体范围内随着钽中氧含量增加，发现弹性模量增大(以180增大到198.4千兆帕)和强度提高，同时塑性降低。

由于氧的溶解度随着温度降低而减小，固溶体便发生分解，并沿晶界生成一氧化物TaO薄膜，从而导致晶间键合变弱和降低金属塑性。当钽中氧含量超过溶解度极限(3.7% (原子))时，晶间生成Ta-TaO共晶体间层，从而对钽的塑性变形性能也产生

不利的影响。因此，钽中允许氧含量不应超过其室温下的溶解度极限——0.01%~0.02%（质量）。在含氧的介质中加热时，钽和铌一样，从200~300℃便开始被明显氧化。钽在各种温度下氧化的动力学曲线如图6所示^[12]。

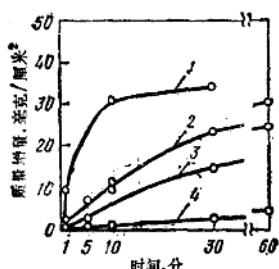


图6 钽在各种温度下的氧化度^[12]

1—2200℃；2—1000℃；3—800℃；4—600℃

氮 氮可在很宽的浓度区与钽生成间隙固溶体。根据文献^[13]的资料，在室温下钽可溶解2%（原子）氮，在1000℃下——4%（原子），在2300℃下——13%（原子）。

在Ta-N系中，已查明有四种氮与钽的化合物： $TaN_{0.5}$ （具有钽的体心立方晶格）、 TaN （具有密排六方晶格）、 $TaN_{0.5-0.6}$ （具有简单六方晶格）及 TaN （具有六方晶格，其晶格常数： $a=0.52$ 毫微米， $c=0.29$ 毫微米， $c/a=0.561$ ）^[14]。氮化物 TaN 可在1000℃下生成，但只在不含氧的介质中生成；在有氧存在的情况下则生成复杂成分的氧化氮化钽。氮化钽和氧化氮化钽都是脆性相，他们沿晶界析出可引起钽的塑性明显下降。因此，氮是钽中最有害气体杂质之一，其允许含量不应超过室温下溶解度极限——0.05%~0.1%（质量）。

氢 氢与钽可生成间隙固溶体和具有六方晶格的氢化物相 β

(Ta_2H)。在有氢存在的情况下加热钽时,可生成氢化物 Ta_2H ,从而使钽变脆。因此,氢和氮一样,被认为是钽中最有害的杂质之一,氢含量允许在万分之几的范围内。

钽和铌一样,对氢和其他气体具有很大的吸附能力。随着温度的升高,钽的吸附能力降低,吸附的氢含量急剧减少。钽在低温区强烈地吸收氢大概是与生成氢化物有关。随着温度的升高,氢化物相变得不稳定,并产生分解,析出氢气。

在文献〔15〕中曾指出,致密钽或粉态钽是一种活性极高的吸气剂,并且具有不仅吸附氢,而且也吸附氮、氧、一氧化碳和二氧化碳的能力。在吸收这些气体时,则生成各种化合物——氮化物、氢化物、氧化物和碳化物。下面列出片状、丝状和粉状钽吸气剂的工作条件〔15〕:

温度, $^{\circ}C$,

工作.....700~1200

脱气.....1800~2000

与各种气体的反应温度, $^{\circ}C$,

氢.....700

氧.....750

氮.....800

一氧化碳和二氧化碳.....800

水蒸汽.....700

碳 碳少量地溶解于固态钽,并与钽生成两种碳化物, Ta_2C 和 TaC 。在状态图(图7)上可以看出碳与钽的反应性质。根据文献〔16〕的资料,固态钽可溶解大约3% (原子)碳,从而生成间隙固溶体。此时钽的体心立方晶格常数 a 由0.3306毫微米减小到0.3303毫微米。

碳化物 Ta_2C 具有立方晶格,其晶格常数: $a=0.31$ 毫微米, $c=0.49$ 毫微米,而碳化物 TaC 具有立方晶格,其晶格常数: $a=0.45$ 毫微米。

在有哪怕很少量的碳存在的情况下,沿晶界也会生成脆性的

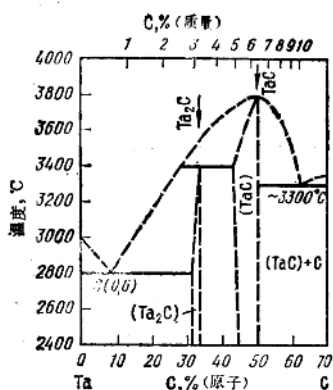


图7 Ta-C状态图(°C)

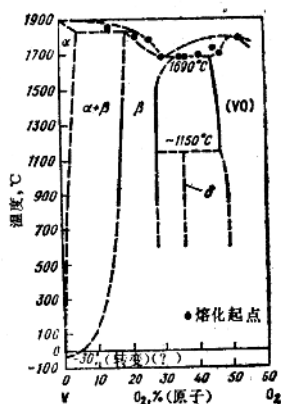


图8 V-O₂状态图(°C)

碳化物间层，从而导致钽的塑性明显下降。

与钒的反应

钒是V a族最活泼的元素之一，并可与间隙杂质发生激烈的反应。

氧 氧与钒可在其含量低的情况下生成间隙固溶体，而且随着温度的降低，氧在钒中的溶解度显著降低（图8）。在包晶反应的温度1850℃下溶解度为5.0%（原子），或1.6%（质量），在室温下溶解度则小于0.8%（原子），或0.25%（质量）。

与α-固溶体处于平衡状态的是成分不定的氧化物相β，后者具有体心正方晶格，其晶格常数： $a=0.29$ 毫米， $c=0.35$ 毫米， $c/a=1.180$ 。该相相当于成分 $VO_{0.11} \sim VO_{0.33}$ 。

在温度降低时，由于氧在钒中的溶解度发生急剧变化，氧化物相β便以微细氧化物间层形式从α-固溶体中沿晶界析出。此时，钒的塑性及其压力加工性能均下降，所以，应当认为氧是钒中的一种有害杂质，其含量不应超过其室温下的溶解度极限，