

液相烧结过程大致上可划分为三个界线不十分明显的阶段：

(1) 液相流动与颗粒重排阶段 固相烧结时，不可能发生颗粒的相对移动，但在有液相存在时，颗粒在液相内近似悬浮状态，受液相表面张力的推动发生位移，因而液相对固相颗粒润湿和有足够的液相存在是颗粒移动的重要前提。颗粒间孔隙中液相所形成的毛细管力以及液相本身的粘性流动，使颗粒调整位置、重新分布以达到最紧密的排布，在这阶段，烧结体密度迅速增大。

(2) 固相溶解和再析出阶段 固相颗粒表面的原子逐渐溶解于液相，溶解度随温度和颗粒的形状、大小而变。液相对于小颗粒有较大的饱和溶解度，小颗粒先溶解，颗粒表面的棱角和凸起部位（具有较大曲率）也优先溶解，因此，小颗粒趋向减小，颗粒表面趋向平整光滑。相反，大颗粒的饱和溶解度较低，使液相中一部分过饱和的原子在大颗粒表面沉析出来，使大颗粒趋于长大。这就是固相溶解和再析出，即通过液相的物质迁移过程，与第一阶段相比，致密化速度减慢。

(3) 固相烧结阶段 经过前面两个阶段，颗粒之间靠拢，在颗粒接触表面同时产生固相烧结，使颗粒彼此粘合，形成坚固的固相骨架。这时，剩余液相充填于骨架的间隙。这阶段以固相烧结为主，致密化已显著减慢。

2. 烧结机构

(1) 颗粒重排机构 液相受毛细管力驱使流动，使颗粒重新排列以获得最紧密的堆砌和最小的孔隙总表面积。因为液相润湿固相并渗进颗粒间隙必须满足 $\gamma_s > \gamma_L > \gamma_{ss} > 2\gamma_{SL}$ 的热力学条件，所以固-气界面逐渐消失，液相完全包围固相颗粒，这时在液相内仍留下大大小小的气孔。由于液相作用在气孔上的应力 $\sigma = -2\gamma_L/r$ (r 为气孔半径) 随孔径大小而异，故作用在大小气孔上的压力差将驱使液相在这些气孔之间流动，这称为液相粘性流动。另外，如图 5-51 所示，渗进颗粒间隙的液相由于毛细管张力 γ/ρ 而产生使颗粒相互靠拢的分力（如箭头所示）。由于固相颗粒在大小和表面形状上的差异，毛细管内液相凹面的曲率半径 (ρ) 不相同，使作用于每一颗粒及各方向上的毛细管力及其分力不相等，使得颗粒在液相内漂动，颗粒重排得以顺利完成。

基于以上两种机构，颗粒重排和气孔收缩的过程进行得很迅速，致密化很快完成。但是，由于颗粒靠拢到一定程度后形成搭桥，对液相粘性流动的阻力增大，因此，颗粒重排阶段不可能达到完全致密，还需通过下面两个过程才能完全致密化。

(2) 溶解-再析出机构 因颗粒大小不同、表面形状不规整，各部位的曲率不相同造成饱和溶解度不相等，引起颗粒之间或颗粒不同部位之间的物质通过液相迁移时，小颗粒或颗粒表面曲率大的部位溶解较多，相反地，溶解物质又在大颗粒表面或具有负曲率的部位析出。同饱和蒸气压的计算一样，具有曲率半径 r 的颗粒，它的饱和溶解度与平面 ($r = \infty$) 上的平衡浓度之差为

$$\Delta L = L_r - L_\infty = \frac{2\gamma_{SL}\delta^3}{kT} \cdot \frac{1}{r} \cdot L_\infty$$

即 ΔL 与 r 成反比，因而小颗粒先于大颗粒溶解。溶解和再析出过程使得颗粒外形逐渐趋于球形，小颗粒减小或消失，大颗粒更加长大。同时，颗粒依靠形状适应而达到更紧密堆积，

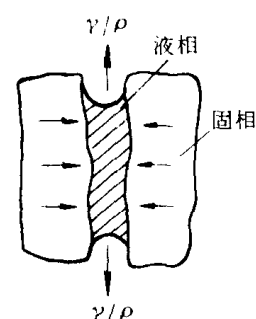


图 5-51 液相烧结
颗粒靠拢机构

促进烧结体收缩。

在这一阶段，致密化过程已明显减慢，因为这时气孔已基本消失，而颗粒间距离更缩小，使液相流进孔隙变得更加困难。

(3) 固架烧结机构 液相烧结有时还出现第三阶段：颗粒互相接触、粘结并形成连续骨架。当液相不完全润湿固相或液相数量较少时，这阶段表现得非常明显，结果是大量颗粒直接接触，不被液相所包裹。这阶段满足 $\gamma_{ss}/2 < \gamma_{sl}$ 或二面角 $\psi > 0$ 的条件。固架形成后的烧结过程与固相烧结相似。

3. 烧结合金的组织

液相烧结合金的组织，即固相颗粒的形状以及分布状态，取决于固相物质的结晶学特征、液相的润湿性或二面角的大小。

当固相在液相中有较大的溶解度时，液相烧结合金通过溶解和再析出，固相颗粒发生重结晶长大，冷却后的颗粒多呈卵形，紧密地排列在粘结相内，如重合金 (W-Cu-Ni) 组织具有这种明显的特征。但是 WC-Co 硬质合金，由于 WC 的非等轴晶特征和溶解度较小，故烧结后的合金组织中 WC 保持多边形形状。

再看液相烧结合金组织与二面角的关系。根据液相对固相的润湿理论，二面角是由固-固界面张力 γ_{ss} 和固-液界面张力之比决定的^[10]： $\cos(\psi/2) = 1/2 \cdot \gamma_{ss}/\gamma_{sl}$ 。 $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} = 1$ 时 $\psi = 120^\circ$ ； $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} = \sqrt{3}$ 时 $\psi = 60^\circ$ ；如 $\gamma_{sl} > \gamma_{ss}$ ，则 $\psi > 120^\circ$ ，这时液相呈隔离的滴状分布在固相界面的交汇点上 (图 5-52 (b))；如 γ_{ss}/γ_{sl} 介于 1 与 $\sqrt{3}$ 之间， ψ 角为 $60^\circ \sim 120^\circ$ ，液相能渗进固相间的界面；当 γ_{ss}/γ_{sl} 值大于 $\sqrt{3}$ 即 $\gamma_{sl} < \gamma_{ss}$ 时， ψ 角小于 60° 液相就沿固相界面散开，完全覆盖固相颗粒表面 (图 5-52 (a))。

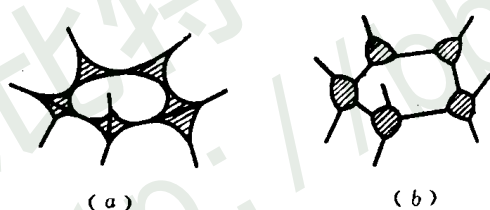


图 5-52 液相在固相界面上的分布状态
(a) $\psi < 60^\circ$; (b) $\psi = 135^\circ$

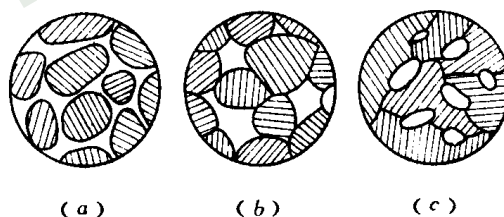


图 5-53 合金组织与二面角的关系
(a) $\psi = 0$; (b) $0 < \psi < 120^\circ$; (c) $\psi > 120^\circ$

图 5-53^[11]进一步描述了液相烧结合金的组织特征，这是当液相数量足够填充颗粒所有间隙而且没有气孔存在的理想状况下得到的：(a) $\psi = 0$ 时，烧结初期液相浸入固相颗粒间隙，引起晶粒细化，再经过溶解-析出颗粒长大阶段，固相联成大的颗粒，被液相分隔成孤立的小岛；(b) $0 < \psi < 120^\circ$ 时，液相不能侵蚀固相晶界，固相颗粒粘结成骨架，成为不被液相完全分隔的状态；(c) $\psi > 120^\circ$ 时，固相充分长大，使液相被分割成孤立的小块镶嵌在骨架的间隙内。

以上是从热力学的观点讨论液相烧结合金的显微组织的形成和特点，实际上，前述烧结三个阶段的相对快慢 (动力学问题) 也影响合金的最终组织。科特内 (Courtney) 研究了

液相烧结过程中颗粒合并长大的动力学及对合金组织的影响，他认为固相颗粒在液相内发生类似分子布朗运动的位移和重排，因而造成颗粒之间的直接接触，同时在颗粒间发生粘结，融合成更大的颗粒。如果颗粒合并的速度快，就形成彼此隔离的分布；相反，当颗粒互相接触的速度较高，则形成连续的骨架。同时，固相的体积比愈大，则愈容易生成隔离组织；固相数量减少，趋向于形成连续骨架。

4. 致密化规律

液相烧结的典型致密化过程如图 5-54 所示，由液相流动、溶解和析出、固相烧结等三个阶段组成，它们相继并彼此重叠地出现。致密化系数

$$\alpha = \frac{\text{烧结体密度} - \text{压坯密度}}{\text{理论密度} - \text{压坯密度}} \times 100\%$$

首先定量描述了致密化过程的是金捷里^(51,52)。

他根据液相粘性流动使颗粒紧密排列的致密化机构，提出第一阶段收缩动力学方程

$$\Delta L/L_0 = 1/3 \cdot \Delta V/V_0 = Kr^{-1}t^{1+x} \quad (5-47)$$

式中 $\Delta L/L_0$ —— 线收缩率；

$\Delta V/V_0$ —— 体积收缩率；

r —— 原始颗粒半径。

该式表明：由颗粒重排引起的致密化速率与颗粒大小成反比。当 $x \ll 1$ ，即 $1+x \approx 1$ 时，与烧结时间的一次方成正比。收缩与时间近似成线性函数关系是这一阶段的特点。随着孔隙的收缩，作用于孔隙的表

面应力 $\sigma = -2\gamma_L/r$ 也增大，应当使液相流动和孔隙收缩加快，但由于颗粒不断靠拢对液相流动的阻力也增大，收缩维持一恒定速度。因此，这阶段的烧结动力虽与颗粒大小成反比，但是液相流动或颗粒重排的速率却与颗粒的绝对尺寸无关。

金捷里描述第二阶段的动力学方程式为

$$\Delta L/L_0 = 1/3 \cdot \Delta V/V_0 = K'r^{-3/4}t^{1/3} \quad (5-48)$$

该式是在假定颗粒为球形，过程被原子在液相中的扩散所限制的条件下导出的。图 5-55⁽⁵²⁾ 是不同成分和粒度的铁-铜混合粉末压坯在 1150℃ 进行液相烧结时的致密化动力学曲线。直线转折处对应烧结由初期过渡到中期。转折前，收缩与时间的 1.3~1.4 次方成正比；转折后，收缩与时间的 1/3 次方成正比，从而由实验证明了 (5-47) 式与 (5-48) 式的正确性。

尚未有人对第三阶段提出动力学方程，不过这阶段相对于前两阶段，致密化的速率已很低，只存在晶粒长大和体积扩散。液相烧结有闭孔出现时，不可能达到 100% 的致密度，残余孔隙度

$$\theta_r = (p_0 r_0 / 2\gamma_L)^{3/2} \cdot \theta_0$$

式中 θ_0 —— 原始孔隙度；

p_0 —— 闭孔中的气体压力；

r_0 —— 原始孔隙半径。

5. 影响液相烧结过程的因素

前面讨论液相烧结的三个基本条件实际上也是基本影响因素，此外，压坯密度、颗粒

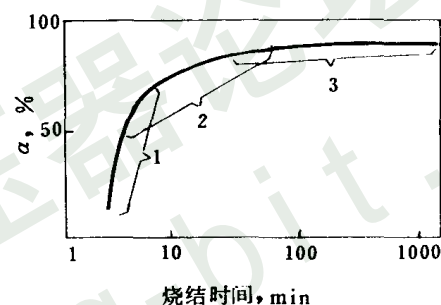


图 5-54 液相烧结致密化过程

1—液相流动；2—溶解-析出；3—固相烧结

大小、粉末混合的均匀程度、烧结温度、时间、气氛等也是基本因素。

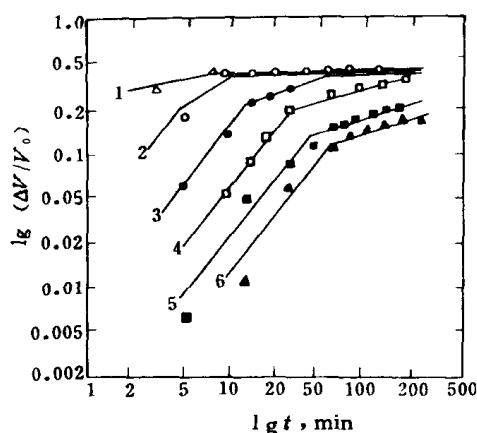


图 5-55 不同成分与不同粒度的 Fe-Cu 粉末
压坯烧结时体积收缩率同时间的关系

1—43%Cu, 粒度 9.4 μ m; 2—22%Cu, 3 μ m;
3—22%Cu, 9.4 μ m; 4—22%Cu, 15.8 μ m;
5—11.3%Cu, 9.4 μ m; 6—22%Cu, 33.1 μ m

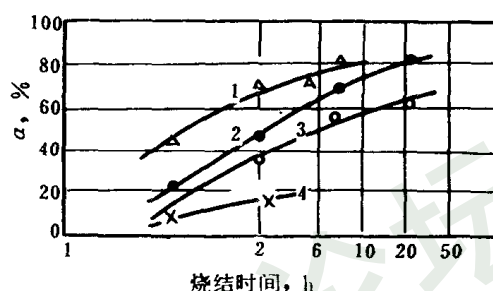


图 5-56 W-Cu 合金烧结时间、
成形压力和气氛对致密化系数的影响

1—10%Cu, 78MPa, 真空; 2—15%Cu,
78MPa, H₂; 3—10%Cu, 78MPa,
H₂; 4—10%Cu, 156MPa, 真空

图 5-56^[25]是 W-Cu 合金在 1310℃液相烧结时，单位压制压力和气氛对致密化的影响。压力大，致密化系数反而低。因为压坯密度高，颗粒的原始接触面大，妨碍液相流动，在致密化曲线上看不到流动引起的高致密化速率阶段，相反，固相烧结的特征显著。真空烧结有利于气体排除和孔隙收缩，因而致密化系数较高。

Fe-Cu 系是烧结后期液相消失的例子。铜形成液相后向铁中扩散，大量溶解于固相颗粒内，而且于原来铜粉存在的地方留下一些微孔，故烧结体出现膨胀。铜含量达到 γ -Fe 的饱和溶解度（ $\sim 8\%$ ，1150℃）时，膨胀达到最高值^[3]，如图 5-57 所示。这时铜完全溶于固相骨架，形成固溶体，液相完全消失。当铜含量超过饱和溶解度之后，随着铜量的增加液相也增加，所以变成典型的液相烧结，收缩值又重新增大。烧结时间不同，收缩值也不同。

研究外力对液相烧结收缩的影响证明：（1）外力促进液相流动，加快颗粒重排致密化过程；（2）外力会增大颗粒接触面上原子的扩散与溶解速度；（3）外力引起固相烧结阶段颗粒内的塑性流动。因此，外力对于液相烧结过程是有利的。

三、液相烧结合金举例

1. WC-Co 硬质合金

WC-Co 硬质合金是液相烧结的典型例子，因为：（1）Co 对 WC 完全润湿（ $\theta \rightarrow 0$ ）；（2）WC 在 Co 中部分溶解；（3）烧结温度超过钴的熔点，而液相在 WC 中不溶解，故保温阶段始终存在液相。图 5-58 是 W-Co-C 三元相图的 WC-Co 纵截面（WC 含 C6.1%），称 WC-Co 伪二元系相图。

工业合金含钴量为 3%~25%（重量），因此，合金成分处于伪二元相图共晶点 E（52.5%重量 WC）的右方，在过共晶相区。烧结温度随合金 Co 含量增高而降低，一般在

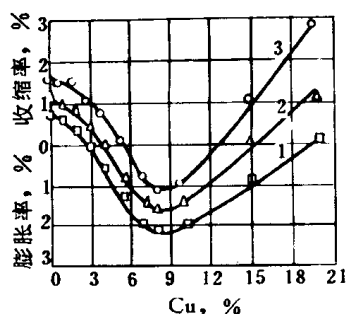


图 5-57 Fe-Cu 系烧结收缩
与铜浓度的关系曲线

1—烧结 15min; 2—烧结 60min; 3—烧结 180min

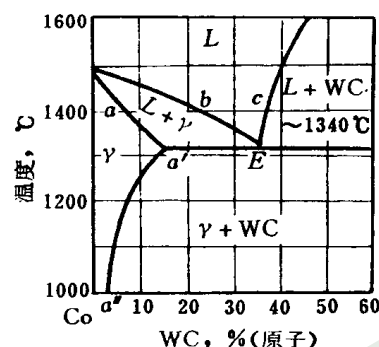


图 5-58 W-C-Co 相图沿 Co-WC 线的垂直截面

1350~1480℃ 范围内,超过了共晶点温度(~1320℃)。WC 在 Co 中的溶解度随温度而增大,在 700~750℃,以 Co 为基的 γ 固溶体中含 WC 约 1.5% (原子), 1000℃ 时约 4% (原子) 共晶温度下约 10% (原子) (约 22% 重量)。Co 在 WC 中溶解度极低。

合金烧结时,混合料中常有少量游离碳存在,故烧结温度下还形成 WC+ γ +C 三元共晶,其熔点比 WC+ γ 二元共晶熔点更低,约为 1280℃,因此,WC-Co 合金的烧结总会有二元或三元共晶的液相出现。现根据图 5-58 相图,观察合金烧结的全过程以及组织的变化。

(1) 预烧及升温阶段 为低于共晶温度的固相烧结。超过 500℃ 之后,在 Co 颗粒之间以及 Co 与 WC 颗粒之间开始发生烧结,压坯强度已有增加;约 1000℃ 时,WC 开始向 Co 中迅速扩散,并随温度继续升高而加快,使 γ 相中 WC 的浓度沿着 $a''a'$ 线增加,至共晶温度时达到最大。

(2) 达到共晶温度 γ 相与 WC 发生共晶反应,生成液相,如充分保温达到完全平衡, γ 相应全部进入液相,但仍有大量 WC 固相存在。

(3) 继续升温到烧结温度 超过共晶温度继续升温,有更多 WC 溶解到液相中,液相数量剧增,而液相的成分将沿 Ec 线变化,达到 c 点即烧结温度后,系统才又趋于平衡。但如果升温过程中有一部分钴来不及转变为 γ 相,而且 γ 相的成分在共晶温度下也达不到 a' 点。不能全部转入液相,那么剩下的这部分 γ 相在超过共晶点继续升温时还会继续溶解 WC,转变成液相,其成分将沿着 Eb 线变化。这样,在达到烧结温度 (1400℃) 时,整个液相的平均成分将不是 c 点 而是介于 b 与 c 之间的某一点。同时,还可能残留一部分 WC 含量小于 a' 点的 γ 固溶体 这部分 γ 相还可以在保温阶段继续溶解 WC 使成分沿 ab 变化,达到 b 点后又转变为液相。

(4) 烧结保温阶段 WC 继续溶解到液相中,使液相平均成分由 b 向 c 点变化,这时一直未溶解完的 WC 颗粒才与 c 点的液相达到真正的平衡。继续保温只发生 WC 通过液相的溶解和再析出过程,WC 晶粒逐渐长大,而两相的成分和比例都维持不变。保温时,液相的数量随合金钴含量的增高而增加,如钨-钴 6 合金为 14% (体积),钨-钴 15 为 32%,钨-钴 30 为 58%。

(5) 保温完成后冷却 从液相中析出 WC (沿 cE 线) 液相数量减少 至共晶温度时, 液相成分又回到 E 点, 开始析出 γ (a' 点成分), 并同时结晶出共晶。

(6) 低于共晶温度冷却 共晶中 γ 相的成分由 a 向 a'' 变化 不断析出二次 WC 晶体 有些附在原来的 WC 初晶颗粒上。冷至室温后, 合金组织应由原始未溶解的 WC 初晶加冷却过程中从液相或 γ 相中析出的二次 WC 晶体以及共晶 ($WC+\gamma$) 所组成。因为二次 WC 晶体有的附着在 WC 初晶上, 而且共晶中的 WC 也不是单独结晶, 因此, 合金仍为 $WC+\gamma$ 两相的组织。故有人将原始 WC 颗粒称为 α 相, 冷却过程结晶析出的 WC 称为 α_1 相, 但通常是难以区分的。

合金的收缩主要发生在液相出现之后。由液相流动引起 WC 颗粒重排与溶解和析出等过程使合金收缩显著, 并且导致 WC 颗粒长大。保温时间愈长, WC 晶粒愈粗并且愈不均匀。烧结保温的后期, 还发生 WC 的聚晶长大, 它与通过液相的重结晶长大不同, 是发生在 WC 固架形成之后。但帕里克 (Parikh) 和休姆尼克 (Humenik)^[54] 认为, WC 晶粒主要是靠聚晶长大。他们用实验证明, 在液相完全润湿固相的情况下, 晶粒不会长大, 而只有在润湿不良的情况下, 靠颗粒彼此接触、聚合生长。他们比较了 WC-Co 和 WC-Cu 两种液相烧结合金, 于 1340℃ 烧结 24h 后发现, 虽然 WC 可溶于 Co, 但长大不多, 而 WC 由于不溶于 Cu, 反而明显长大。这与溶解和析出颗粒长大的早期观点是矛盾的, 作者是用润湿性解释这一现象。因为在 1340℃ 时, Cu 对 WC 的润湿角为 20°, 而 Co 对 WC 为 0°。金相组织中也发现, 由于 Cu 液相层厚而不连续, 才使大量的细 WC 聚集长大成为大颗粒。

2. W-Cu-Ni 合金

这也是一种典型的液相烧结合金。Cu、Ni 或 Cu-Ni 合金对 W 的润湿角都接近于 0°, W 几乎不溶于 Cu, 但在 Ni 中溶解度很大, 1510℃ 时达 50%。把细钨粉与适量的镍和铜粉混合, 压制后在 1350~1500℃ 烧结可得到接近完全致密的合金, 密度在 17g/cm³ 以上, 故称为重合金。以 Ni-Fe、Ni-Cr、Ni-Cu-Mo、Fe-Cu 为粘结相的重合金也有人研究, 并已获得应用。重合金的强度与钢接近, 容易机械加工, 因此主要用来制造精密仪器 (如陀螺仪) 的平衡锤、自动钟表摆锤、防放射性辐射的屏蔽材料以及电触头材料等; W-Fe-Ni 合金还被用来制作炮弹芯。

高比重的合金, 含钨常在 90% 以上。但由于纯钨粉烧结性不好, 即使在接近熔点的温度, 也难达到理论密度, 而且钨性质脆。最初选择 W-Ni 二元合金, 但烧结温度高, 后来选用 W-Cu-Ni 系, 以降低生成液相 (Cu-Ni 合金) 的温度, 就能在较低温度 (~1400℃) 下烧结成致密状态。

Ni 在 W 中的固溶度很小; 但 W 在 Ni 中的固溶度很大, 600℃ 为 30%, 高温 (970℃) 下 39%。加入 Cu 以后, W 在 Cu-Ni 相中的溶解度有所降低, 于 1420℃, 当 Ni/Cu=2 时, 溶解度约 17%, 而且 Cu-Ni 也几乎不固溶于 W 中。

合金烧结过程: W-Cu-Ni 粉末压坯在升温过程中, Cu 与 Ni 粉在较低温度下就相互扩散固溶, 同时发生 W 与 Ni 之间的扩散, 但 W 粉尚未烧结。当温度升到 Cu 的熔点 (1083℃) 时, 一部分 Cu 与 Ni 生成合金先熔化; 随着温度继续升高, 液相逐渐增多; 达到 Cu-Ni 状态图的液相线时, 液相量最多; 但烧结温度一般仍选择比液相线低一些。当超过 1350℃ 时, Cu-Ni 全部熔化, 这时溶解的 W 达到 ~18%。烧结后保温 15min, W 颗粒已开始长大, 并长成球形。这是 W 通过液相发生溶解和再析出过程或重结晶过程, 造成细的 W 颗粒溶解,

大的 W 颗粒更大。重合金烧结未发现 W 颗粒直接联结长大的现象。高温烧结时间愈长，钨颗粒显得愈粗大，由接近卵形的钨颗粒与呈网状分布的 Cu-Ni 粘结相形成特有的重合金结构。图 5-59^[25] 为一种普通牌号的重合金在两种保温时间下烧结后的金相组织，可见烧结 6h 后，钨颗粒已长大十好几倍。

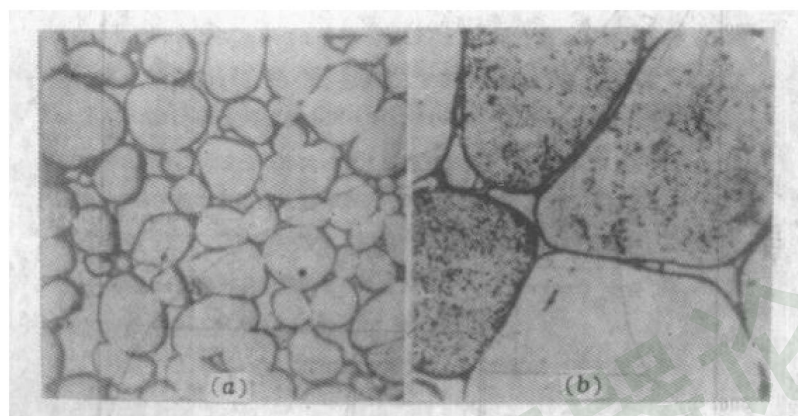


图 5-59 1450℃ 下烧结重合金 (7.5%Ni+2.5%Cu+90%W) 的金相组织 (×600)
(a) 1h; (b) 6h

3. Cu-Sn 合金

烧结青铜或青铜-石墨是应用最早的多孔减摩材料，常用成分含 10%Sn，有时添加 1%~3% 石墨或 <3%Pb 以进一步提高抗卡性和减摩性能。混合粉或雾化预合金粉经压制后在保护气氛（还原气体或固体碳填料）中于 800~850℃ 的温度范围内烧结，制得有 20%~30% 孔隙度的多孔零件。

与前述两类合金不同，Cu-Sn 系在烧结后期液相消失。Cu 与 Sn 能相互溶解，形成一系列中间相（电子化合物）和相应的有限固溶体，其相图^[4]如图 5-60 所示。

现以含 10%Sn (α 相区) 的合金为例说明混合粉的烧结过程。升温过程中，Sn 粉达到 232℃ 就熔化，并流散在 Cu 粉压坯的孔隙内。Cu 在 Sn 的液相中溶解，经过共晶反应，生成 η 相 (~60%Sn)。继续升温，液相又不断溶解 Cu；达到 415℃，发生包晶分解，生成 ϵ 相 (38%Sn)，这时液相又增加。故升温过程中 Cu 仍可继续溶解，直至再熔反应温度 (640℃)， ϵ 相转变为 γ 相，液相才明显减少。再升温至 755℃ 时，包晶反应又使 γ 转变为 β 相，又出现少量液相。因为烧结温度已超过另一包晶反应温度 (798℃)，故 β 相又分解，最后得到以 Cu 为基的高温 α 固溶体。由相图中临界点知道，含 10%Sn 的合金粉末，只有当烧结温度超过 850℃ 才有稳定的液相出现；含 Sn 量更高时，在较低温度下也有稳定的液相生成。冷却下来后的合金，如按平衡成分应得到 $\alpha+\epsilon$ 相组织，但实际上当使用混合粉，且扩散不充分时，得到的室温组织可能由不均匀的 α 相和少量高温 δ 相构成。

Cu 在液态 Sn 中溶解得极为迅速，特别是当 Cu 粉很细 (<15 μ m) 时，Sn 熔化几分钟后，就能达到饱和浓度。随着温度升高，由于 γ 相的出现，液相很快地减少或消失。但在液相消失之前，由于 Cu 的溶解，烧结过程进展很快，密度一直增大。当 γ 相出现后，烧结基本上在固相下进行，而在包晶反应温度 (798℃) 以上烧结，主要是通过少量液相完成 α

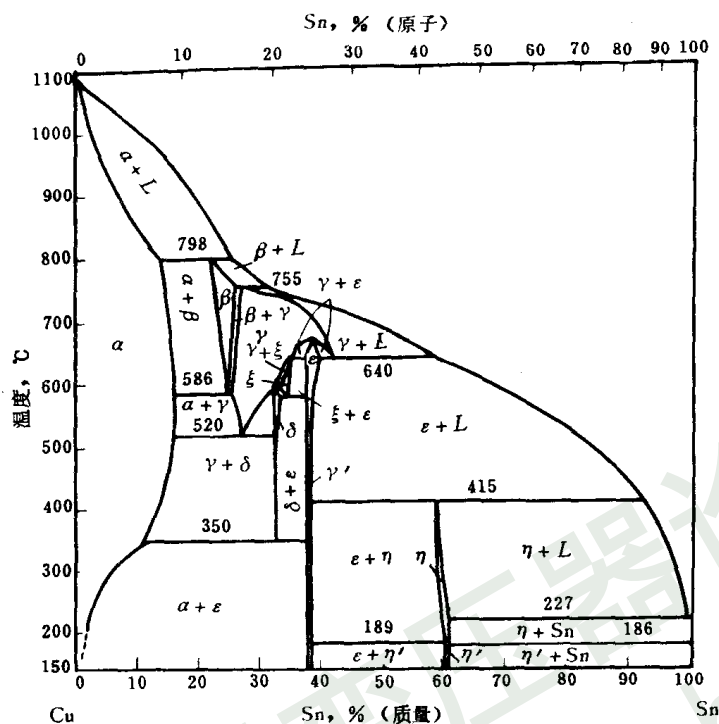


图 5-60 Cu-Sn 相图

相的均匀化。

在包晶反应温度 798℃ 以上烧结，体积急剧膨胀，以 820℃ 时最明显，再高又急变为收缩。原因是包晶反应 ($\beta \rightarrow \alpha + \text{液相}$) 后液相向 α 中扩散继而又消失，在凝固过程中，液相内溶解的气体（如在 Cu 中溶解度较大的氢）急剧排除，在合金中留下许多气孔^[25]。为此，可在包晶温度下保温，使扩散充分进行，让液相缓慢凝固，这时再超过包晶温度烧结体积就不致胀大。

四、熔浸

将粉末坯块与液体金属接触或浸在液体金属内，让坯块内孔隙为金属液填充，冷却下来就得到致密材料或零件，这种工艺称为熔浸。在粉末冶金零件生产中，熔浸可看成是一种烧结后处理，而当熔浸与烧结合为一道工序完成时，又称为熔浸烧结。

熔浸过程依靠外部金属液润湿粉末多孔体，在毛细管力作用下，液体金属沿着颗粒间孔隙或颗粒内孔隙流动，直到完全填充孔隙为止。因此，从本质上来说，它是液相烧结的一种特殊情况。所不同的，只是致密化主要靠易熔成分从外面去填满孔隙，而不是靠压坯本身的收缩，因此，熔浸的零件，基本上不产生收缩，烧结所需时间也短。

熔浸作为工艺方法主要用于生产电触头材料 (Cu-W、Ag-W)，Fe-Cu 机械零件以及金属陶瓷材料或复合材料^[55]。

熔浸所必须具备的基本条件是：(1) 骨架材料与熔浸金属的熔点相差较大，不致造成零件变形；(2) 熔浸金属应能很好润湿骨架材料，同液相烧结一样，应满足 $\gamma_s - \gamma_{SL} > 0$ 或 $\gamma_L \cos\theta > 0$ ，由于 γ_L 总是 > 0 ，故 $\cos\theta > 0$ ，即 $\theta < 90^\circ$ ；(3) 骨架与熔浸金属之间不互溶或溶

解度不大，因为如果反应生成熔点高的化合物或固溶体，液相将消失；（4）熔浸金属的量应以填满孔隙为限度，过少或过多均不利。

熔浸理论研究内容之一是计算熔浸速率。莱因斯和塞拉克 (Semlak)^[56] 详细推导了金属液的毛细上升高度与时间的关系。假定毛细管是平行的，则一根毛细管内液体的上升速率可代表整个坯块的熔浸速率，对于直毛细管有

$$h = \left[\frac{R_c \gamma \cos \theta}{2\eta} \cdot t \right]^{1/2}$$

式中 h —— 液柱上升高度；

R_c —— 毛细管半径；

θ —— 润湿角；

η —— 液体粘度；

t —— 熔浸时间。

由于压坯的毛细管实际上是弯曲的，故必须对上式进行修正。如假定毛细管是半圆形的链状，对于高度为 h 的坯块，平均毛细管长度就是 $\pi/2h$ ，因此，金属液上升的动力学方程为

$$h = \frac{2}{\pi} \cdot \left[\frac{R_c \gamma \cos \theta}{2\eta} \cdot t \right]^{1/2} \quad (5-49)$$

或

$$h = K \cdot t^{1/2}$$

上式表示：液柱上升高与熔浸时间呈抛物线关系 ($h \propto t^{1/2}$)。但要指出 式中 R_c 是毛细管的有效半径，并不代表孔隙的实际大小，最理想的是用颗粒表面间的平均自由长度的 1/4 作为 R_c 。

熔浸液柱上升的最大高度按下式计算：

$$h_{\infty} = 2\gamma \cos \theta / R_c \rho g$$

式中 ρ —— 液体金属密度；

g —— 重力加速度。

在考虑了坯块总孔隙度及透过率（代表连通孔隙率的多少）以后，渡边恍尚^[57] 提出熔浸动力学方程

$$V = KS\phi^{1/4}\theta_r^{3/4}[\gamma \cos \theta / \eta]^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (5-50)$$

式中 V —— 熔浸金属液的体积， cm^3 ；

S —— 熔浸断面积， cm^2 ；

ϕ —— 骨架透过率， cm^2 ；

θ_r —— 骨架孔隙度；

γ —— 金属液表面张力， N/cm ；

K —— 系数。

因为 (5-50) 式中 $V/S=h$ (坯块高度) 故与 (5-49) 式形式基本一样，只是考虑了孔隙度对熔浸过程有很大影响。温度的影响，要看 $\gamma \cos \theta / \eta$ 项是如何变化的。

熔浸如图 5-61 所示有三种工艺^[36]。最简便的是接触法 (c)，即把金属压坯或碎块放在被浸零件的上面或下面，送入高温炉，这时需根据压坯孔隙度计算熔浸金属量。

在真空或熔浸件一端形成负压的条件下，可减小孔隙气体对金属液流动的阻力，提高

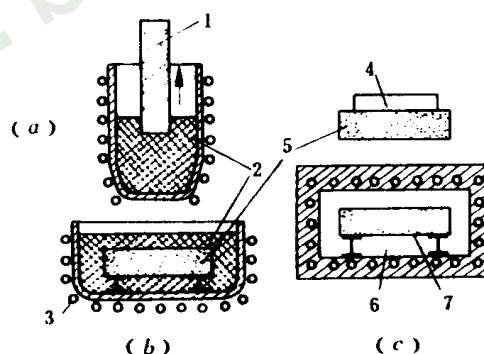


图 5-61 熔浸方式

(a) 部分熔浸法；(b) 全部熔浸法；(c) 接触法

1、5—多孔体；2—熔融金属；3—加热体；

4—固体金属；6—加热炉；7—烧结体

熔浸质量。

第七节 烧结气氛

一、气氛的作用与分类

烧结气氛的作用是控制压坯与环境之间的化学反应和清除润滑剂的分解产物，具体说有三个方面^[6]：

(1) 防止或减少周围环境对烧结产品的有害反应，如氧化、脱碳等，从而保证烧结顺利进行和产品质量稳定。

(2) 排除有害杂质，如吸附气体、表面氧化物或内部夹杂。净化后通常可提高烧结的动力，加快烧结速度，而且能改善烧结制品的性能。

(3) 维持或改变烧结材料中的有用成分，这些成分常常能与烧结金属生成合金或活化烧结过程，例如烧结钢的碳控制、渗氮和预氧化烧结等。

烧结气氛，按其功用可分为五种基本类型^[2]：

(1) 氧化气氛 包括纯氧、空气和水蒸气。可用于贵金属的烧结、氧化物弥散强化材料的内氧化烧结、铁或铜基零件的预氧化活化烧结。

(2) 还原气氛 对大多数金属能起还原作用的气体，如纯氢、分解氨（氢-氮混合气体）、煤气、碳氢化物的转化气（ H_2 、 CO 混合气体），使用最广泛。

(3) 惰性或中性气氛 包括活性金属、高纯金属烧结用的惰性气体（ N_2 、 Ar 、 He ）及真空；转化气对某些金属（ Cu ）也可作为中性气氛； CO_2 或水蒸气对 Cu 合金的烧结也属于中性气氛。

(4) 渗碳气氛 CO 、 CH_4 及其它碳氢化物气体对于烧结铁或低碳钢是渗碳性的。

(5) 氮化气氛 NH_3 和用于烧结不锈钢及其它含 Cr 钢的 N_2 。

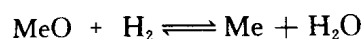
上述分类不是绝对的，因为同一气氛对不同金属可以是中性或还原性甚至氧化性的，也可以是渗碳性或中性、脱碳性的。例如 CO_2 水蒸气对 Cu 是中性的，但对含碳烧结钢则是氧化性和脱碳性的； N_2 对大多数金属是中性的，但对 Cr 、 V 、 Ti 、 Ta 等则可形成氮化物；此外，转化 $C-H$ 化物混合气的成分变化很大，对某些金属可能是氧化性或还原性的，对另一些金属也可能是渗碳性或脱碳性的。

目前，工业使用的烧结气氛主要有氢气、分解氨气、吸热或放热型气体以及真空（表 5-10）。近 20 年来，氮气和氨基气体（表 5-11）的使用日渐广泛，它们适用于大多数粉末零件的烧结，如 Fe 、 Cu 、 Ni 和 Al 基材料等。纯氮中的氧极低，水分可减少至露点 $-73^\circ C$ ，是一种安全而价廉的惰性气体，而且可根据需要添加少量氢及有渗碳或脱碳作用的其它成分，使其适用范围更加扩大。

二、还原性气氛

烧结最常采用含有 H_2 、 CO 成分的还原性或保护性气体，它们对大多数金属在高温下均具有还原性。

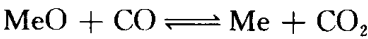
气氛的还原能力由金属的氧化-还原反应的热力学所决定。当用纯氢时，其还原平衡反应为



平衡常数

$$K_p = p_{H_2O} / p_{H_2}$$

当采用 CO 时，其还原平衡反应为



平衡常数

$$K_p = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$$

表 5-10 国外粉末冶金工业用烧结气氛举例^[58]

气氛种类	应用所占比例	应用举例
吸热型气体	70%	碳钢
分解氨气体	20%	不锈钢、碳钢
放热型气体	5%	铜基材料
H ₂ 、N ₂ 、真空	5%	铝基材料及其它

表 5-11 普通烧结气氛的成分

成分比例	吸热型气体	放热型气体	分解氨	氨基气体
N ₂ , %	39	70~98	25	75~97
H ₂ , %	39	2~20	75	20~2
CO, %	21	2~10	—	—
CO ₂ , %	0.2	1~6	—	—
O ₂ , ppm	10~150	10~150	10~35	5
露点, °C	-16~10	-25~-45	-30~-50	-50~-75

在指定的烧结温度下，上面两个反应的平衡常数都为定值，也就是在反应系统内有固定的气体组成或分压比。只要气氛中 H₂O/H₂ 和 CO₂/CO 的比值维持低于平衡常数所规定的临界分压比，还原反应就能够进行；如高于临界分压比，则金属要被氧化。临界分压比是温度的函数，铁的临界分压比与温度的关系如图 5-62 所示。当气氛中同时有氢和一氧化碳存在时，在一定温度下，都有一很宽的还原区。对于 CO 来说，CO₂/CO 的比值随温度的降低而增大，就是说，低温气氛中 CO₂ 含量很高仍是还原性的，但在高温下，这种气氛将变为氧化性。CO₂ 在有 H₂ 同时存在时，将发生下述反应：



从而使 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 比值降低，使之又具有更强的还原性，因为在干燥的气氛中生成的水蒸气，不致使 $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 值变得太高。

从图 5-62 还可看到，在 800℃ 以上氢气的还原区比一氧化碳的宽得多。氢的还原能力与气氛中的水蒸气含量直接有关。通常用露点描述气氛的干湿程度：露点愈低，水蒸气含量愈少（表 5-12）。由于还原反应不断生成水蒸气，使气氛的露点升高，因此，测量和控制气氛的露点是必要的。

对于活性高的金属 Be、Al、Si、Ti、Zr、V、Cr、Mn 来说，气氛中哪怕有极微量的氧或水气都是不允许的，因为这些金属极易生成难还原的氧化膜而阻碍烧结过程。烧结上述金属或含有这些元素的合金，如不锈钢、高速钢、钢结硬质合金、钛合金等，要用经过严

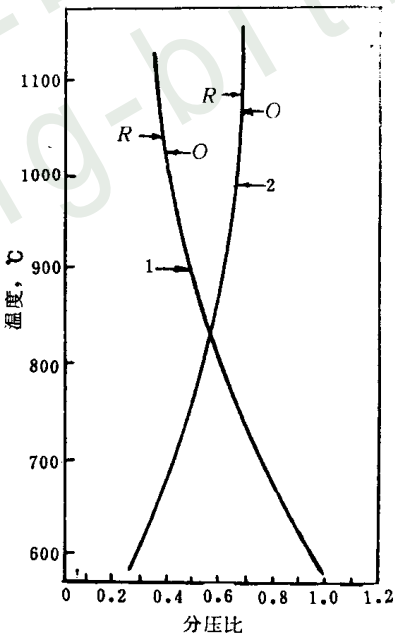


图 5-62 氧化铁还原时 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 和 $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 的临界分压比与温度的关系曲线
1—CO₂/CO；2—H₂O/H₂；
O—氧化；R—还原

格脱水和净化的氢气，而最好采用真空或惰性气氛。电解氢的纯度仅 99%，露点在 0 以上；采用冷冻干燥或钯管净化后，可提纯到 99.99%。分解氨气露点较低（-40~-50℃），游离氨在 0.05%以下，可广泛代替电解氢使用。烧结 Fe、Cu、Ni、W、Mo 等金属时，对气氛含氧量与露点的要求可放宽一些。图 5-63 比较了各种金属的氧化-还原反应的临界温度与露点的关系，可以看出：烧结温度愈低，要求氢气的露点也愈低，因为氢还原反应的平衡常数随温度降低而减小；活性金属（Be、Zr、Al、Ti 等）要求气氛有极低的露点，而 Fe、W、Mo 则高得多。

表 5-12 气氛的水蒸气含量与露点对照表 [6]

露 点,℃	水 蒸 气		露 点,℃	水 蒸 气	
	mg/L	% (体积)		mg/L	% (体积)
40	51.0	7.30	-25.6	0.675	0.076
30	30.2	4.18	-30	0.455	0.0503
20	17.3	2.31	-35.6	0.272	0.0294
10	9.4	1.21	-40	0.178	0.0189
0	4.8	0.60	-45.6	0.107	0.0112
-5.6	3.28	0.40	-50	0.064	0.0065
-10	2.35	0.282	-65	0.009	0.0008
-15.6	1.54	0.18	-73.3	0.002	0.0002
20	1.08	0.125			

纯一氧化碳因为有剧毒且制造成本高，不适于单独用作还原性气氛。甲烷等碳氢化物由于有强渗碳性也不直接用作烧结气氛，但可以用空气或水蒸气加以高温转化，得到以 H₂、CO、N₂ 为主要成分的混合气，可用于一般铁、铜基粉末零件的烧结。

三、可控碳势气氛

粉末冶金碳钢或合金钢中的碳含量对其机械性能影响很大，而烧结气氛对于控制和调整烧结钢零件的碳成分显得很重要。气氛按其对于烧结材料中碳含量的影响可以分为渗碳、脱碳和中性三种。

1. 渗碳与脱碳的原理

Fe 与含碳气体之间进行渗碳-脱碳反应的平衡方程式为

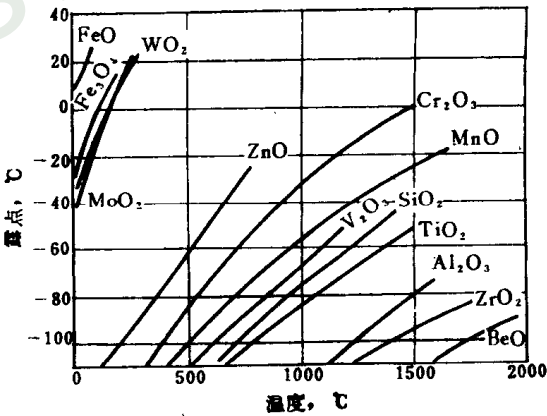
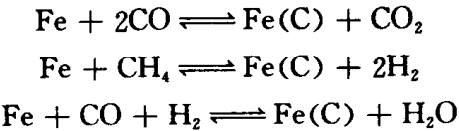
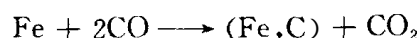


图 5-63 金属氧化物的氢还原平衡
温度与露点的关系

先看第一个反应式。在 CO 气氛下，烧结铁的渗碳反应为



(Fe, C) 表示碳溶于铁中的固溶体，因烧结是在 γ -Fe 相区的温度中进行，这时，碳在 γ -Fe 中有较大的溶解度。假定气氛为 1atm ($\sim 0.1\text{MPa}$)，上式的平衡常数

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}}}{p_{\text{CO}}^2 \cdot a_{\text{Fe}}}$$

式中 a_{C} ——为碳在 (Fe, C) 固溶体中的活度，约等于浓度；而 $a_{\text{Fe}} = 1$ 。

故上式变为

$$K_p = p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}} / p_{\text{CO}}^2$$

根据相律 $F = C - P + 2$ ，反应系内独立组元数 $C = 3$ ，相数 $P = 2$ (气与固相) 即自由度 $F = 3$ 。因为反应温度和压力已定，还剩一个自由度就是 a_{C} 或 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 中的一个，因此，为要获得一定的 a_{C} ，即烧结铁中一定的碳浓度，必需控制气氛的 $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 或气体浓度比。当要提高 a_{C} 时， $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ 必须降低，即 CO 的浓度必须提高。如果在烧结压坯内有游离碳（一般为石墨粉）存在或烧结金属中的碳浓度超过该气体成分所允许的临界值，就会有一部分碳损失到气氛中去，这就是脱碳现象。如果烧结体内的碳含量低于临界浓度，气氛就将补充一部分碳到烧结材料中去，这就是渗碳现象。当气氛被控制到与烧结体中的某一定碳浓度平衡，即具有严格相等的“碳势”或“碳位”时，就成为中性气氛。控制气氛的碳势就是要在一定温度下维持气体成分的一定比例，这里为 CO_2 与 CO 的比。

再看另一种渗碳反应



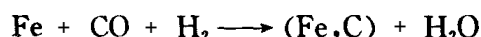
平衡常数

$$K_p = p_{\text{H}_2}^2 \cdot a_{\text{C}} / p_{\text{CH}_4}$$

同样，反应系有三个自由度，气氛中 $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CH}_4}$ 值是用来控制碳势的。

图 5-64 为奥氏体铁的渗碳-脱碳平衡气体分压比的温度关系曲线。图上标明的渗碳区和脱碳区是指奥氏体铁的饱和碳溶解度，对烧结碳钢的含碳量控制有参考价值。由图 5-62 知道，不致使铁氧化的 CO_2/CO 平衡比值在整个温度范围都较高，但根据图 5-64，当温度高于 900°C 时，为了不使钢脱碳 CO_2/CO 值必须控制很低 (< 0.1)，只是在低于 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 以后，脱碳的趋势才大为减小。从图上又看到，在通常的烧结温度范围，铁渗碳的平衡 CH_4/H_2 值极低，只要气氛中 CH_4 的浓度高于 0.01% 就能引起渗碳；在低温中， CH_4 的渗碳能力才大为减弱。

第三种可能的渗碳反应是



平衡常数

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{C}} / p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}$$

这说明，在有 H_2 存在时，CO 的渗碳反应还与气氛的 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (即露点) 有关。通常碳氢化物的转化气体含有 CO、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 、 H_2O 、 N_2 等六种成分，根据相律分析应有 5 个自由度。烧结过程通常固定温度和压力，当控制气氛中氢与一氧化碳的浓度后，那么可变的参量就是钢中含碳量、气氛的露点、 CO_2 或 CH_4 的浓度，这时露点、 CO_2 或 CH_4 浓度三个参数中任一个改变都影响钢中碳的平衡浓度。另外，只要转化混合气中残留的 CH_4 含量不变，就可通过控制混合气的露点或 CO_2 的含量，达到改变气氛碳势的目的。吸热型气体的正常成分是： $\text{CO} 20\%$ 、 $\text{H}_2 40\%$ 、 $\text{CH}_4 1\%$ 和 $\text{N}_2 39\%$ 。在各种烧结温度下，钢中含碳量与

这种气体的露点的关系如图 5-65^[59]所示：(1) 随温度升高 不发生脱碳的露点降低；(2) 在指定温度下，水蒸气的脱碳作用将随钢中含碳量增高而加剧。另外，不同温度下，二氧化碳含量与钢中含碳量的关系如图 5-66 所示 随温度升高 气氛中 CO₂ 的脱碳作用迅速增加。

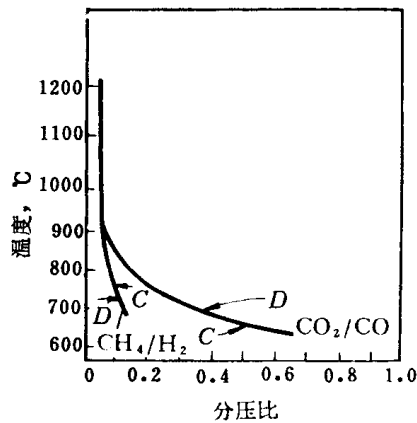


图 5-64 对于碳饱和的 γ -Fe, CO_2/CO 与 CH_4/H_2 的临界分压比与温度的关系
C—渗碳；D—脱碳

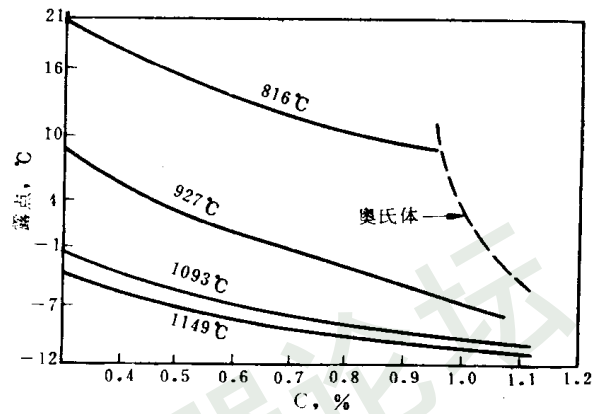


图 5-65 吸热型气体的露点对钢中含碳量的影响

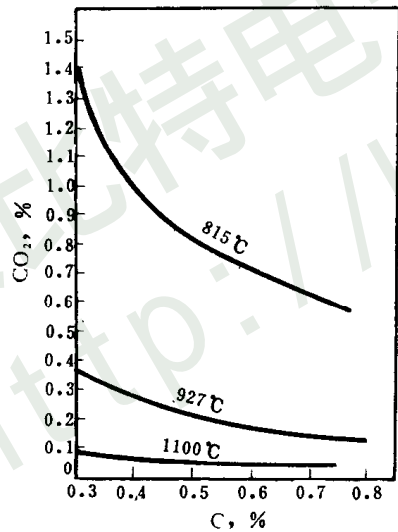


图 5-66 奥氏体钢中含碳量与气氛中二氧化碳浓度的关系

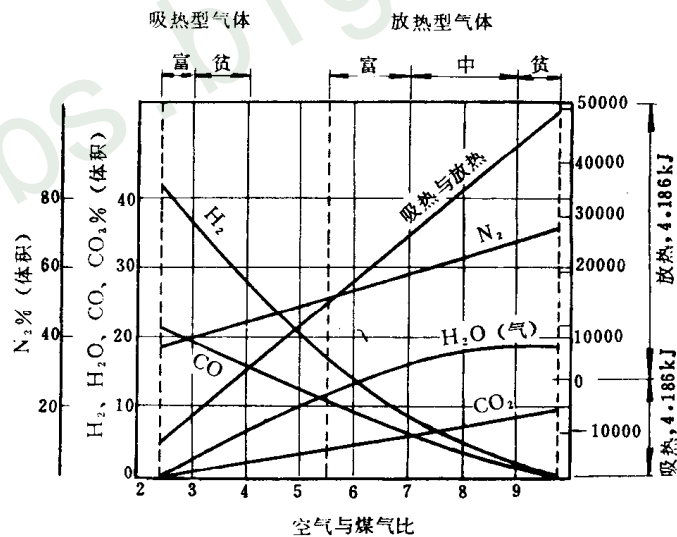


图 5-67 甲烷转化气的类型及组成与空气 / 甲烷混合比的关系

上面用热力学分析了烧结气氛与金属之间的化学反应，但要指出，烧结的实际过程并非处在平衡状态。炉内气氛的成分与刚通入炉内的气体成分有差别；而气氛与金属间的反应产物和炉气本身的反应产物，除非能及时排出炉外，否则都可能改变原来在热力学平衡

基础上的预期结果；而且炉内各部位气氛的成分也有变化，这时气体扩散的快慢是决定反应在各处是否均匀发生的重要动力学条件。因此烧结大零件时，碳浓度的分布可能是不均匀的，因表面渗碳或脱碳总是最早发生，而且还受烧舟材料（如石墨）或填料（碳粒）的影响。实际生产过程中必须考虑各种因素对平衡的影响。

2. 吸热型与放热型气氛

根据上面的热力学分析，对含碳材料（如烧结钢）来说，气氛中的 H_2 、 CO_2 和 H_2O 成分是脱碳性的， CO 和 CH_4 等碳氢化物是渗碳性的。脱碳与渗碳是可逆反应，在一定温度和气体分压比之下与金属中的一些含碳量维持平衡。

转化碳氢化物所得到的混合气中含 H_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2 和少量 CH_4 、 H_2O 随转化方法和条件不同，上述成分可以在很宽的范围内变化。因此在一定温度下，对一定含碳量的材料，由于其中 CO/CO_2 和 CH_4/H_2 两种分压比的不同或 H_2O 含量的不同，气氛可能是渗碳性、脱碳性的，也可能是中性的。

碳氢化物（甲烷、丙烷等）是天然气的主要成分，也是焦炉煤气、石油气的重要成分。以这些气体为原料，采用空气或水蒸气在高温下进行转化（实际上为部分燃烧），从而得到一种混合气称为转化气。当用空气转化而且空气与煤气的比例较高时，转化过程中反应放出的热量足够维持转化器的反应温度，转化效率较高，这样得到的混合气称放热型气体。如果空气与煤气之比较小，转化过程放出的热量不足以维持反应所需的温度而要从外部加热转化器，则得到吸热型气体。究竟在怎样的空气比例下可制得放热型或吸热型气体，还取决于原料气的类型，即碳氢化物（主要是甲烷）的含量。

将空气与甲烷气按 2~10 的比例混合，在 900~1100℃ 的温度下预热，经氧化镍触媒的催化转化后得到的混合气体成分如图 5-67 所示^[4]。当混合比为 5.5~10 时，得到的放热型气体可分为富、中和贫三类，富放热气含 H_2 （体积）为 8%~16% 贫放热气为 0~0.5%，前者的 CO 含量也较高，但 CO_2 、 H_2O （气）和 N_2 成分较低。当混合比为 2~4 时转化为吸热型气体，又可分为富吸热型气（ H_2 37%~40%）和贫吸热型气（ H_2 30%~36%）。吸热型气体与放热型气体的成分差别主要在于前者的 H_2 、 CO 含量高，后者由于一部分 H_2 被燃烧成 H_2O 和一部分 CO 被燃烧成 CO_2 ，使 H_2O 、 CO_2 含量增高相应地含 N_2 量也较高。

吸热型气体的露点，可以通过调节混合比例来控制。表 5-13^[25] 为用城市煤气经空气转化后得到的吸热型气体的成分。吸热型气体具有强还原性，而且对于高碳材料来说，由于能将露点稳定地控制在 $\pm 2^\circ C$ ，作为不脱碳的烧结气氛是很理想的。如果需要把它变为渗碳性，还可以掺进一些丙烷气；需要氮化气氛时，还可加入 10% NH_3 ，因此又广泛应用于钢件的化学热处理。

表 5-13 吸热型气体的组成（用城市煤气转化）

城市煤气/空气	含 量,%						露点,℃
	CH_4	CO	CO_2	H_2	N_2	水蒸气	
2.3	1.2	28.6	0	48.0	22.2	0.093	-23
2.1	0.7	28.5	0.1	47.4	23.3	0.295	-9
1.9	0.4	28.0	0.2	45.0	26.4	0.600	0
1.7	0.3	27.6	0.6	43.0	28.5	1.45	+13
1.5	0	27.2	1.0	42.2	29.6	2.31	+20

放热型气体经过充分脱水，露点虽可降到 0 左右 但仍具有脱碳性 故仅适用于铜基或纯铁材料的烧结。进一步用氟石除去 CO₂ 并干燥至 -40~-50℃ 的露点，对铁-碳材料烧结实际上是一种中性气氛。

表 5-14 列举了吸热型和放热型气体的标准成分和应用范围⁽⁴⁰⁾

表 5-14 铁制品烧结用转化气体标准成分及应用

气 体	标 准 成 分	应 用 举 例
吸 热 型	40%H ₂ ，20%CO，1%CH ₄ ，39%N ₂	Fe-C，Fe-Cu-C 等高强度零件；爆炸性极强
放 热 型	8%H ₂ ，6%CO，6%CO ₂ ，80%N ₂	纯铁，Fe-Cu 烧结零件；有爆炸性

再讨论吸热型气氛的碳势控制。所谓气氛的碳势是指该气氛与含碳量一定的烧结材料在某种温度下维持平衡（不渗碳也不脱碳）时，该材料的含碳量。由于转化气的成分可调，碳势可控制，故又称为可控碳势气氛。吸热型转化气的主要成分为 H₂ 和 CO，两者在 60% 以上，而残留的 CO₂、H₂O、CH₄ 的总量不超过 1%，而 N₂ 为惰性气体，不影响总碳势，因此，气氛的碳势实际上可通过调节其中的 CO₂、H₂O 或 CH₄ 中的任一成分来控制。一般可用露点仪测量 H₂O 含量，最好用红外线吸收气体分析仪测定 CO₂ 含量。露点或 CO₂ 含量降低或 CH₄ 增加极少量就可提高气氛的碳势。对标准吸热型气氛（H₂40%，N₂40%，CO20%）测定其碳势与 CO₂ 含量的关系如图 5-68 所示⁽⁶⁰⁾，可以看出：

- (1) 碳势随 CO₂ 含量增高而降低；
- (2) 温度愈高，维持一定碳势所要求的 CO₂ 含量愈低；
- (3) 在 1122℃ 要求碳势为 0.1%~0.8%，则 CO₂ 含量必须控制在百分之二到千分之二以内，这正是红外线分析仪所能测量和控制的范围。

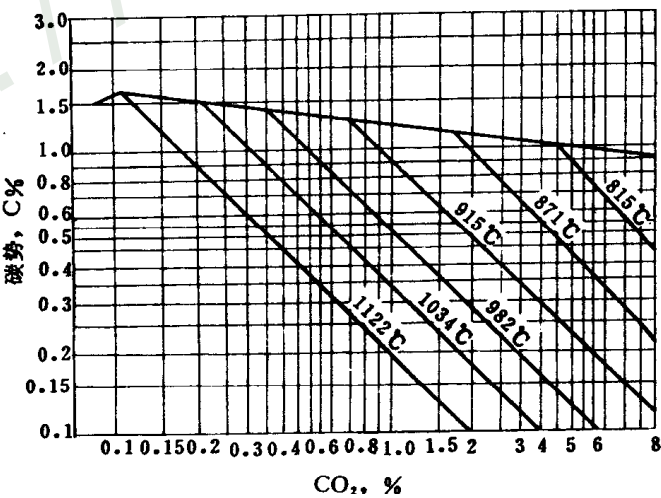


图 5-68 吸热型气氛碳势与 CO₂ 含量的关系

四、真空烧结

真空熔炼在高纯和优质金属材料的制取方面应用很广泛，但真空烧结在粉末冶金中使用的历史并不长，主要用于活性和难熔金属 Be、Th、Ti、Zr、Ta、Nb 等，含 TiC 硬质合金，磁性合金与不锈钢等的烧结。30 年代硬质合金就开始应用真空烧结，近三十年来获得了较大发展^[61,62]。

真空烧结实际上是低（减）压烧结，真空度愈高，愈接近中性气氛，即与材料不发生任何化学反应。真空度通常为 $1.3 \times 10^2 \text{Pa} \sim 1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。

真空烧结的主要优点是：（1）减少气氛中有害成分（ H_2O 、 O_2 、 N_2 ）对产品的玷污，例如电解氢的含水量要求降至 -40°C 露点极为困难，而真空度只要达到 $1.3 \times 10^2 \text{Pa}$ 就相当于含水量为 -40°C 露点，而获得这样的真空度并不困难；（2）真空是最理想的惰性气氛，当不宜用其他还原性或惰性气体时（如活性金属的烧结），或者对容易出现脱碳、渗碳的材料均可采用真空烧结；（3）真空可改善液相烧结的润湿性，有利于收缩和改善合金的组织；（4）真空有助于 Si、Al、Mg、Ca 等杂质或其氧化物的排除，起到提纯材料的作用；（5）真空有利于排除吸附气体（孔隙中残留气体以及反应气体产物），对促进烧结后期的收缩作用明显。

从经济上看，真空烧结除设备投资较大、单炉产量低的缺点之外，电能消耗是较低的，因为维持真空的消耗远远低于制备气氛（如氢）的成本。

真空下的液相烧结，粘结金属的挥发损失是个重要问题，它不仅改变和影响合金的最终成分和组织，而且对烧结过程本身也起阻碍作用。粘结金属在液态时的挥发速度与金属的蒸气压和真空度有关，而金属蒸气压又与温度有关：

$$\lg p = -L/RT + C$$

式中 p —— 金属蒸气压；

L —— 液态金属的挥发潜热；

C —— 常数。

当然，粘结金属的挥发损失量还与保温时间有关。经计算，钴的蒸气压在 1400°C 时约 $1.3 \times 10^2 \text{Pa}$ ，在 1460°C 约 $1.6 \times 10^2 \text{Pa}$ 。为减少钴的损失，硬质合金不能在太高的真空度中烧结，一般维持炉内剩余压力为几千 Pa。即使这样，在 $1400 \sim 1450^\circ\text{C}$ 的高温中烧结，钴的损失仍不可避免，因而需要在压制混合料中配入过量（0.5%）的钴粉。在更高的温度下烧结 T15 合金，控制炉内剩余压力不低于 1300Pa 时，钴不致明显挥发。例如在 $1.3 \times 10^2 \text{Pa}$ 、 1550°C 烧结 T15 合金 1h 合金钴含量由 6% 降低到 4%，而在 $1.3 \times 10^2 \text{Pa}$ 下只降到 5%。

真空烧结时粘结金属的挥发损失，主要是在烧结后期即保温阶段，因此在可能条件下，应缩短烧结时间或在烧结后期关闭真空泵，使炉内压力适当回升或充入惰性气体或氢气提高炉压。

真空烧结含碳材料的脱碳问题也值得重视。脱碳主要发生在升温阶段，这时炉内残留的空气、吸附的含氧气体（ CO_2 ）以及粉末内的氧化杂质及水分等与碳化物中的化合碳或材料中的游离碳发生反应，生成 CO 随炉气排出，同时炉压明显升高，合金的总碳减少。因此真空烧结含碳材料虽有补充还原作用，但也造成合金脱碳。显然，碳含量的变化取决于原料粉末中的氧含量以及烧结时的真空度，两者愈高时，生成 CO 的反应愈容易进行，脱碳也愈严重。所以，根据原料中的含氧量，要控制混合料中的碳含量比在氢气烧结时更高。例

如 WC-Co 合金, 当炉压在 13~65Pa 时, 原料中配碳应增加 0.2%~0.3%, 另外, 通过调节泵速(抽气量), 控制真空度不太高亦可以减少脱碳。真空烧结采用石墨粒填料保护时, 硬质合金仍有脱碳现象, 因为脱碳主要发生在低温 (<1000℃), 这时石墨粒不足以生成更多 CO。

真空烧结与气体保护烧结的工艺没有根本区别, 只是烧结温度更低一些, 一般可降低 100~150℃, 这对提高炉子寿命、降低电能消耗和减少晶粒长大均是有利的。过去认为真空烧结不经济的看法已在改变, 因为真空炉应设计得结构简单、操作连续, 而且由于没有庞大的造气设备而更易于被人们采用。

第八节 活化烧结

采用化学或物理的措施, 使烧结温度降低、烧结过程加快, 或使烧结体的密度和其它性能得到提高的方法称为活化烧结。活化烧结从方法上可以分为两种: 一是依靠外界因素活化烧结过程, 如在气氛中添加活化剂, 使烧结过程循环地发生氧化-还原或其它反应, 往烧结填料中添加强还原剂(如氢化物), 循环改变烧结温度, 施加外应力等; 二是提高粉末的活性, 使烧结过程活化, 例如粉末或粉末压坯的表面预氧化, 使粉末颗粒产生较多晶体缺陷或不稳定结构, 添加活化元素以及使烧结形成少量液相等。

一、烧结活化能

烧结与任何物理化学过程一样, 当被活化而加速时, 活化能必定降低。尽管烧结过程十分复杂, 但总是受流动、扩散、蒸发凝聚等机构所限制, 只要使这些过程的活化能降低, 就能加快烧结反应的速度, 这就是活化烧结的热力学本质。

设 K 代表烧结反应的速度常数, 它与烧结过程活化能 Q 的关系为

$$K = A \exp(-Q/RT)$$

$$\text{或} \quad \ln K = \ln A - Q/RT \quad (5-51)$$

故以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图, 则 $\ln K$ 与 $1/T$ 成线性关系。只要测定直线的截距和斜率, 就可求得上式中的 A 与 Q 值。例如铜粉烧结的活化能为 234.4 kJ/mol, 与铜的自扩散激活能相近。

实际上, 按上述方法测定金属粉末的烧结活化能的数据不多, 因为在较宽的温度范围内, 难以准确求得上述线性关系, 也就难以测定斜率和截距。

根据 (5-51) 式, 欲加快烧结反应的速度有三种途径⁽¹⁾:

(1) 降低烧结活化能 Q , 能使 (5-51) 式中 $\exp(-Q/RT)$ 值增大, 从而使 K 值增大。通常所指活化烧结, 都是 Q 降低的过程。

(2) 升高烧结温度 T 也能使 K 值增大, 但对一般的烧结过程也都适用, 故不算活化烧结。

(3) 增大 A 值 在 Q 与 T 均不变的情况下, 也能使 K 值增加, 从而加快烧结过程。 A 值包含所谓反应原子碰撞的“频率因素”, 因而在固相烧结反应中, 改善烧结粉末的接触情况往往能促进反应, 但不涉及活化能的改变, 严格说来, 也不属于“活化”, 可称作“强化”。

强化烧结 (Enhanced Sintering), 或广义的活化烧结, 按现代的观点可以包括热压、液相烧结、活化烧结 (Activated Sintering) 以及称作相稳定或混合相烧结。

二、钨的活化烧结

活化烧结最重要的应用是通过添加 Ni 等过渡族金属的钨粉活化烧结。

液相烧结的机构表明，当固相的原子溶解于液相（粘结相）时致密化速度增加，烧结所需时间缩短，从这个意义上讲，能在烧结温度下形成液相的就可用作活化烧结的添加元素。但是对于 W-Cu-Ni 重合金，当 Cu 与 Ni 之比为 1/2.5 时，合金在低于 Cu-Ni 相熔点的 1350℃ 烧结后，同样可看到钨颗粒形成明显的卵形结构，并有明显的收缩。这说明，有液相出现并不是产生活化烧结的唯一条件，在固相烧结时，亦可通过添加合金元素促进烧结制品收缩，改善其性能。

在钨粉中添加 VIII 族过渡金属进行活化烧结已有不少人做过实验与理论的研究。艾特在 1953 年发现 0.5%~2%Ni 能使钨粉烧结活化；1959 年瓦西克研究了添加少量 Fe、Co、Ni 在 1000~1300 进行钨粉活化烧结；1961~1963 年，布罗费（Brophy）^[72] 等人进而研究了 W-Ni 活化烧结的动力学，以及其它 VIII 族过渡金属对钨的活化烧结效果（图 5-69）。

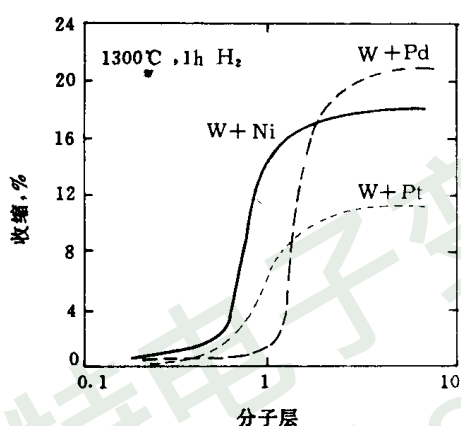


图 5-69 0.6μm 钨粉采用不同活化剂烧结后收缩率比较
添加量以覆盖钨粉表面的分子层数表示

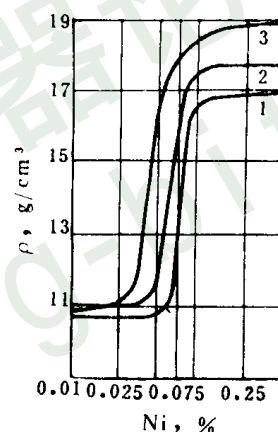


图 5-70 添加镍对钨粉压坯
烧结密度的影响
1—1100℃；2—1200℃；3—1300℃

钨粉活化烧结时，镍加入量一般为 0.1%~0.5%，由于加入量很少，为了使镍在钨粉中分散均匀，可以采用下述几种方法制备 W-Ni 复合粉：

- (1) 将 WO_3 粉与 $Ni(NO_3)_2$ 水溶液混合，经 150℃ 干燥或煅烧，再于 600~800℃ 氢气中共还原得到 W-Ni 复合粉；
- (2) 采用气相沉积法使 $Ni(NO_3)_2$ 直接包覆在 W 粉颗粒表面，然后在氢气中还原得到 W-Ni 包覆粉；
- (3) 将 WO_3 或 W 粉与镍盐的含铵溶液混合，用高压氢还原直接获得 W-Ni 包覆粉；
- (4) 将 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶于酒精或丙酮，再用预烧结钨粉压坯浸渍上述溶液，然后在低于 130℃ 温度中干燥，使溶剂挥发，再于 600℃ 氢气中还原。

镍添加量对钨粉压坯烧结密度的影响如图 5-70 所示^[3]。平均粒度为 0.56μm 的超细钨粉，当 Ni 加入量为 0.1%~0.25%，在 1300℃ 经过 16h 烧结后，密度达到 18.78g/cm³，即理论密度的 98%。用镍活化烧结方法制造钨接点，以 1150~1200℃ 烧结 1h，密度可达到 18.5~18.8g/cm³，硬度 HV=4000~4200MPa。

钨粉活化烧结 除用镍外 还可采用镍-磷合金^[73]。将钨粉与 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和次亚磷酸钠 (NaH_2PO_2) 的混合溶液以 90°C 温度搅拌均匀, 反应后钨颗粒表面就包覆一层镍-磷合金 这称为溶液电镀法。这种粉末经真空干燥后压制成形 (150MPa) 并烧结。当镍含量为 0.12% , 磷含量为 0.02% 时, 以 1000°C 烧结半小时, 密度可达到 18.85g/cm^3 , 即理论密度的 97.7% ; 1200°C 烧结 1h 可达到 19.05g/cm^3 , 即理论密度的 98.6% 。烧结过程中 磷大部分挥发 镍残留下来, 经分析, 磷残留量为 0.002% , 镍为 0.12% 。

钨粉活化烧结, 其镍含量应以钨粉颗粒表面完全被镍的单原子层覆盖为最理想。实验证明, 平均粒度为 $3.3\mu\text{m}$ 的 W 粉 加镍量以 0.13% 为最适宜; 如果用更细 ($0.5\mu\text{m}$) 的 W 粉, 由于比表面增大, 镍的用量要相应增加到 $0.2\% \sim 0.5\%$ 。比较 VIII 族过渡金属对 W 粉烧结活化的效果, 钯最好, 镍、铑、铂、钌其次。

对活化烧结的机构存在不同的看法^[74,75], 但大都认为体积扩散是主要的。镍等元素活化烧结钨的动力学介于固相烧结与液相烧结之间, 类似液相烧结的溶解和析出过程。因为钨在 VIII 族过渡金属中均有较大的溶解度 ($10\% \sim 20\%$); 相反, 后者在钨中的溶解可忽略不计。当钨在镍等金属中溶解时, 首先在钨颗粒表面生成所谓“载体相”, 然后钨原子通过该相向镍中不断扩散, 这与液相烧结时液相成为物质迁移的载体有类似的地方, 只是固相活化烧结时, 载体相并不溶化。扩散的结果使钨的颗粒不断靠拢, 粉末坯块发生体积收缩。由于钨与镍等金属的互扩散系数不相等, 钨颗粒表面层内留下大量的空位缺陷, 有助于物质迁移的进行。烧结速度应受钨原子通过载体相的扩散所限制, 但也有人认为是被钨在镍等金属中的溶解速度所限制。总之, 当活化金属层超过一定厚度, 即载体相层太厚时, 烧结致密化速度就会降低。钨在镍中的体积扩散激活能测定为 $Q_v = 322\text{kJ/mol}$, 应用经验公式, 晶界扩散能 $Q_{gb} = 0.7Q_v = 227\text{kJ/mol}$, 表面扩散能 $Q_s = 0.5Q_v = 162\text{kJ/mol}$ 而镍活化烧结过程的活化能经测定为 213kJ/mol 正好介于 Q_{gb} 与 Q_s 之间, 因此, 可以预计镍活化烧结如果是受扩散步骤限制, 那末晶界扩散与表面扩散也应同时起作用。事实上, 钨原子通过载体相扩散和钨向富镍层的溶解这两个步骤是交替出现的, 而且, 溶解过程的激活能一般要比扩散过程激活能低, 所以烧结速度最终仍受其中最慢的, 也就是激活能最高的扩散步骤所限制。沙姆索洛夫^[76] 运用电子理论解释活化烧结的本质。

三、电火花烧结

电火花烧结可看成是一种物理活化烧结, 称为电活化压力烧结。这是利用粉末间火花放电所产生的高温而且同时受外应力作用的一种特殊烧结方法。

60 年代中期, 日本首先研究成功电火花烧结^[77], 美国洛克希德导弹及宇航公司 (LMSC) 很快将这一新技术用于制造钎零件。该公司的第一台电火花烧结机于 1967 年投入生产, 1969 年又安装了五台功率为 $35 \sim 1035\text{kVA}$ 的电火花烧结机, 供生产钎、钛、镍、难熔金属及合金。这些装置也可用来制造超合金、硬质合金、各种复合材料以及金刚石制品。

电火花烧结机原理如图 5-71 所示。通过一对电极板和上下模冲向模腔内粉末直接通入高频或中频交流和直流的叠加电流。压模由石墨或其它导电材料制成。加热粉末靠火花放电产生的热和通过粉末与模冲的电流产生的焦耳热。粉末在高温下处于塑性状态, 通过模冲加压烧结并且由于高频电流通过粉末形成的机械脉冲波的作用, 致密化过程在极短的时间 ($1 \sim 2\text{s}$) 就可完成。

火花放电主要在烧结初期发生, 此时预加负荷很小, 达到一定温度后控制输入的电功

率并增大压力，直到完成致密化。从操作看，这与一般电阻烧结或热压很相近，但是有区别：（1）电阻烧结和热压仅仅依靠粉末本身的电阻发热，通入的电流极大；（2）热压所用的压力高达几十 MPa 以上，而电火花烧结所用压力低得多（几 MPa）。

电火花烧结的零件既可作成接近致密（一般为理论密度的 98%~100%），也可有效地控制孔隙度，如制造大型自发汗冷却的火箭鼻锥。用电火花烧结制成的铍制件可重达 7.7kg，制造形状复杂的铜制件，压制面积可达到 426cm²。

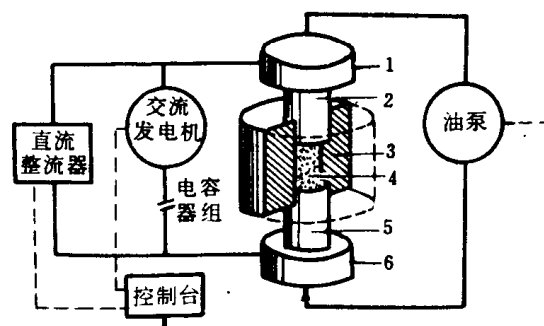


图 5-71 电火花烧结机原理图

1、6—电极板；2、5—模冲；3—压模；4—粉末

第九节 热 压

热压又称为加压烧结，是把粉末装在模腔内，在加压的同时使粉末加热到正常烧结温度或更低一些，经过较短时间烧结成致密而均匀的制品。热压可将压制和烧结两个工序一并完成，可以在较低压力下迅速获得冷压烧结所达不到的密度，从这个意义上说，热压是一种强化烧结。原则上，凡是用一般方法能制得的粉末零件，都适于用热压方法制造，尤其适于制造全致密难熔金属及其化合物等材料。

热压是粉末冶金中发展和应用较早的一种热成形技术。1912年德国和 1917 年美国发表了用钨和碳化钨粉热压制造致密件的专利^[78,79]；1926~1927 年用于制造硬质合金^[80]；从 1930 年起，热压更快地发展了，主要用于 WC-Co 合金大型制品以及难熔化合物、陶瓷、复合纤维材料等方面。目前，又发展了真空热压、振动热压、均衡热压和等静热压等新技术。

一、工艺特点

热压方法的最大优点是可以大大降低成形压力和缩短烧结时间，另外可以制得密度极高和晶粒极细的材料，其应用主要有：（1）制造硬质合金拉丝模、压制模、精密轧辊及其它耐磨零件；（2）热压压力仅为冷压成形的 1/10，可以压制大型制件；（3）热压时，粉末热塑性好，可以压成薄壁管、薄片及带螺纹等异型制品；（4）粉末粒度、硬度对热压过程影响不明显，因此可压制一些硬而脆的粉末。然而，热压法也有明显的缺点：（1）对压模材料要求高，难以选择，而且压模寿命短、耗费大；（2）单件生产、效率低；（3）电能和压模消耗多，效率低，制品成本高；（4）制品表面较粗糙，精度低，一般需要清理和机加工。

热压模可选用高速钢及其它耐热合金，但使用温度应在 800℃ 以下。当温度更高（1500~2000℃）时，应采用石墨材料，但承压能力又降低到 70MPa 以下。故一般对于低温、高压的操作，可选择金属或硬质合金模；高温、低压操作则选择石墨模。

热压加热的方式分为电阻直热式、电阻间热式和感应加热式三种。采用第一种方式时，由于电流主要通过压模材料发热，使得与上下模冲和模腔接触的部位比其它部位温度高。采用感应加热时，由于粉末坯块中的涡流大小与坯块密度有关，在热压后期密度升高，电阻降低，涡流发热也减少，使温度不好控制。因此，热压模的设计，除保证温度外，要特别

注意温度分布的均匀性。

热压采用保护气氛较困难。对于不渗碳材料（各种碳化物与硬质合金）石墨模可以适用，但对渗碳金属及活性金属则不适合。为了减少空气中氧的危害，可以采用如下措施：（1）加热前先将粉末压实；（2）模具配合严密，防止空气大量进入模腔；（3）将保护气氛经过专门的管道引入模腔内；（4）采用间接加热或感应加热方式，便于采用有保护气氛或真空室的热压炉；（5）在粉末中加进一些高温下能产生还原性气氛的物质，如碳、金属氢化物、酒精等。

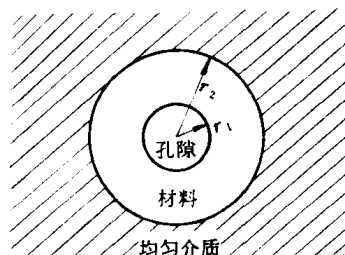


图 5-72 塑性流动模型

二、热压致密化理论
热压理论的研究较工艺的应用要晚得多，较完整的理论直到 50 年代中期才形成，60 年代才有较大的发展。热压理论的核心在于研究致密化的规律和机构。热压致密化理论是在粘性或塑性流动烧结理论的基础上建立起来的^{〔81〕}，并主要沿着两个方向发展：（1）热压的动力学即致密化方程式，分为理论的和经验的两类，前者由塑性流动理论和扩散蠕变理论导出；（2）热压的致密化机构，包括颗粒相互滑过、颗粒的破碎、塑性变形以及体积扩散等。

1. 塑性流动理论

1949 年，麦肯齐和舒特耳沃思^{〔23〕}发表了塑性流动烧结理论，奠定了热压塑性流动理论的基础。他们根据烧结后期形成闭孔的特点，提出图 5-72 所示模型，即一个闭孔（半径 r_1 ）和包围闭孔的不可压缩的致密球壳。孔隙的表面应力（ $-2\gamma/r_1$ ）使孔隙周围的材料产生压应力而变形，迫使孔隙缩小。根据塑性体（又称宾厄姆体）的流动方程

$$\tau = \eta s + \tau_c$$

当剪应力 τ 超过材料的屈服极限 τ_c 时，就发生塑性流动，而且变形速率 s 与应力 τ 成正比，比例系数 η 为材料的粘度。由于塑性流动，孔隙缩小。由孔隙表面能的减小等于变形功，可以导出致密化的速度方程式

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \cdot \frac{\gamma n^{1/3}}{\eta} \cdot (1 - \rho)^{2/3} \rho^{1/3} \left[1 - a \left(\frac{1}{\rho} - 1 \right)^{1/3} \ln \frac{1}{(1 - \rho)} \right] \quad (5-52)$$

式中 $a = \sqrt{2} (3/4\pi)^{1/3} \cdot \tau_c / 2\gamma n^{1/3}$ ；

n ——对应于致密材料球壳的单位体积内的孔隙数；

ρ ——相对密度，即孔隙加致密材料球壳的平均密度与材料理论密度之比；

γ ——材料的表面张力。

由图 5-72 模型：

$$\rho = 1 - \frac{r_1^3}{r_2^3}$$

移项并且用 $4\pi/3$ 同乘以分子分母后得到

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = 1 - \rho$$

或

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r_1^3}{\frac{4}{3}\pi r_2^3 - \frac{4}{3}\pi r_1^3} = \frac{1-\rho}{\rho}$$

即

$$\frac{1}{\text{球壳体积}} = \frac{1-\rho}{\rho} \cdot \frac{3}{4\pi r_1^3}$$

因为在包括球壳致密材料在内的体积中只有一个孔隙，故上式左边实际上代表单位体积内的孔隙数，即

$$n = \frac{1-\rho}{\rho} \cdot \frac{3}{4\pi r_1^3} \quad (5-53)$$

将 (5-53) 式代入 (5-52) 式，化简后得到

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{P=0} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma}{\eta r_1} \cdot (1-\rho) \left[1 - \frac{\sqrt{2}\tau_c r_1}{2\gamma} \cdot \ln \frac{1}{(1-\rho)}\right] \quad (5-54)$$

该式为无外力作用 ($P=0$) 时烧结速度方程式，描述了相当于烧结后期 (孔隙度 $<10\%$)，靠表面张力使闭孔收缩的致密化过程。

1954 年默瑞 (Murray)、罗杰斯 (Rodgers) 和威廉斯 (Williams)^[82] 从塑性流动的烧结理论出发，认为热压过程与烧结后期闭孔缩小的致密化阶段相似，所不同的是除受孔隙表面应力 ($2\gamma/r_1$) 作用外，还有外加应力 P ，因此，只要在 (5-54) 式中，以 $(2\gamma/r_1 + P)$ 代表 $2\gamma/r_1$ 就可直接导出：

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{P>0} = \frac{3\gamma}{2\eta r_1} \left(1 + P \frac{r_1}{2\gamma}\right) (1-\rho) \left[1 - \frac{\sqrt{2}\tau_c r_1}{2\gamma \left(1 + P \frac{r_1}{2\gamma}\right)} \ln \frac{1}{(1-\rho)}\right] \quad (5-55)$$

将上式整理后再与 (5-54) 式比较，可知：

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{P>0} = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{P=0} + \frac{3P}{4\eta} (1-\rho) \quad (5-56)$$

该式表明热压的致密化速度 $(d\rho/dt)_{P>0}$ 比普通烧结的致密化速度 $(d\rho/dt)_{P=0}$ 大一项 $3P/4\eta(1-\rho)$ ，而且随着外加应力 P 的增大和粘性系数 η 的减小，热压的致密化过程加速。

通常，热压的外压力比表面应力大得多，例如当孔隙半径 $r_1=1\mu\text{m}$ 表面能 $\gamma=1\text{J/m}^2$ ，计算孔隙表面应力 $2\gamma/r_1=2\text{MPa}$ 而外压力 P 为 10MPa 数量级；而且材料在高温下的屈服极限 τ_c 比外压力也小得多。因此，热压方程 (5-55) 式可简化，即在包括 P 的所有项内将 γ/r_1 和 τ_c 均略去不计，那么 (5-56) 式中的 $(d\rho/dt)_{P=0}$ 项实际上也可以略去，最后 (5-56) 式变成

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{P>0} = \frac{3P}{4\eta} (1-\rho) \quad (5-57)$$

或

$$\ln \frac{1}{(1-\rho)} = \frac{3Pt}{4\eta} + C$$

式中 $C = \ln \frac{1}{(1-\rho_0)}$ ；

ρ_0 ——热压开始 ($t=0$) 的相对密度。

热压的致密化速度 $d\rho/dt$ 很高 在较短时间(通常为 15~20min)内就可达到平衡密度, 即终极密度, 这时 $d\rho/dt=0$, 密度不再随时间增大。终极密度可令 $d\rho/dt=0$ 由 (5-55) 式求得。由于该式中 $\frac{3\gamma}{2\eta r_1} \left(1 + P \frac{r_1}{2\gamma}\right)$ 不为零, 只有方括号内的值可为零, 因此

$$1 - \frac{\sqrt{2} \tau_c r_1}{2\gamma \left(1 + P \frac{r_1}{2\gamma}\right)} \ln \frac{1}{(1 - \rho_E)} = 0$$

式中 ρ_E ——终极密度。

上式整理后可得

$$\ln \frac{1}{(1 - \rho_E)} = \frac{\sqrt{2} \gamma}{\tau_c r_1} + \frac{P}{\sqrt{2} \tau_c} \quad (5-58)$$

因在任一确定温度下, γ 和 τ_c 均为常数(它们只与温度和材料有关)故在指定的压力 P 下, 上式中的可变的量仅有 ρ_E 和 r_1 。但由 (5-53) 式, r_1 也应由 ρ_E 所决定, 即

$$n^{1/3} = \left(\frac{1 - \rho_E}{\rho_E} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \cdot \frac{1}{r_1}$$

故将上式代入 (5-58) 式, 可得到:

$$\ln \frac{1}{(1 - \rho_E)} = \frac{\sqrt{2} \gamma n^{1/3}}{\tau_c} \left(\frac{\rho_E}{1 - \rho_E} \right)^{1/3} \cdot \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} + \frac{P}{\sqrt{2} \tau_c} \quad (5-59)$$

由默瑞的热压致密化方程所导出的 (5-59) 式可以用来解释下面的现象:(1) 当热压温度不变(即 τ_c 一定)时, 增大热压压力 P 可提高密度;(2) 当压力不变时, 温度升高 (τ_c 减小) 密度也提高。图 5-73^[81] 是在已知的 γ 和 n 值下, 由五种不同压力按 (5-59) 式计算得到的终极密度, 再对 τ_c 值的对数作图得到的。压力逐渐增大, 曲线由 1 逐渐左移到 5, 这时对应同一密度 ρ_E 的 $\lg \tau_c$ 值增大, 说明热压温度可以降低, 而提高温度, 由于 $\lg \tau_c$ 减小, 使达到相同密度 ρ_E 所需的压力降低。

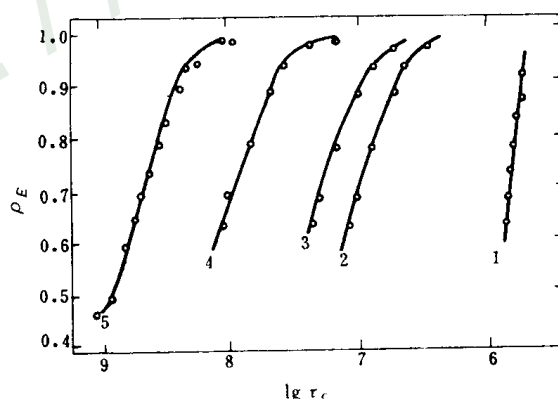


图 5-73 温度与压力对终极密度的影响

($\gamma=0.5\text{N/m}$, $n=1.57 \times 10^8/\text{cm}^3$)

1— $P=0$; 2— $P=1.56\text{MPa}$; 3— $P=3.0\text{MPa}$; 4— $P=15.6\text{MPa}$; 5— $P=78\text{MPa}$

1960 年麦克莱兰德 (McClelland)^[83]对默瑞的热压方程 5-55 式作了重大的修正。他依然是根据麦肯齐-舒特耳沃思的烧结方程 (5-52) 式, 认为塑性流动是热压致密化的主要机构, 但是他认为默瑞方程中的压力 P 是随密度而变化的, 因为随着致密化孔隙的缩小, 传递压力的有效面积增大, 使得孔隙收缩的有效压应力并不等于外压力, 而是孔隙度的函数, 即与密度有关。为求出此有效应力与孔隙度的准确关系, 他假定外压力是通过图 5-75 模型中的球壳层传递的, 并作用在由球壳和孔隙面积构成的总面积上, 则应力作用的有效面积 A_E 与总面积 A_T 之间应有下面的关系:

$$A_E/A_T = 1 - (r_1/r_2)^2$$

故使孔隙收缩的有效压应力 P_E 和外压力之间的关系则为

$$P_E = P[1 - (1 - \rho)^{2/3}]^{-1} \quad (5-60)$$

将上式代入前面的 (5-54) 式, 即用 P_E 代替 $2\gamma/r_1$ 就得到

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3P}{4\eta}(1 - \rho) \left\{ \left[\frac{1}{1 - (1 - \rho)^{2/3}} \right] - \frac{\sqrt{2}\tau_c}{P} \cdot \ln \frac{1}{(1 - \rho)} \right\} \quad (5-61)$$

同样, 令 $d\rho/dt=0$, 由 (5-61) 式中 $\{ \}$ 的项等于零可得到

$$[1 - (1 - \rho_E)^{2/3}] \cdot \ln \frac{1}{(1 - \rho_E)} = \frac{P}{\sqrt{2}\tau_c} \quad (5-62)$$

它表示终极密度 ρ_E 与外压力 P 和温度 (τ_c) 有关。由于 τ_c 依赖于温度 T

$$\tau_c = A \exp(Q/RT)$$

将上式代入 (5-62) 式可求得终极密度 ρ_E 与压力 P 和温度 T 的关系式为

$$[1 - (1 - \rho_E)^{2/3}] \cdot \ln \frac{1}{(1 - \rho_E)} = \frac{P}{\sqrt{2} A \exp(Q/RT)}$$

移项后

$$\exp(Q/RT) = \frac{1}{[1 - (1 - \rho_E)^{2/3}] \ln \frac{1}{(1 - \rho_E)}} \cdot \frac{P}{\sqrt{2} A}$$

两边取对数并令 $b = \ln(P/\sqrt{2}A)$, 可得到

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{R}{Q} \right) \cdot \{ \ln[1 - (1 - \rho_E)^{2/3}] \cdot \ln(1 - \rho_E) \} + b$$

上式代表了对某一特定材料, 在恒压下热压的终极密度随温度而变化的关系式

2. 扩散蠕变理论

1961 年, 柯瓦尔钦科 (Ковальченко) 和萨姆索诺夫^[84]运用由气孔分散在非压缩粘性介质中所组成的系统的模型, 从流变学理论推导了热压方程式, 并根据纳巴罗-赫伦的蠕变理论, 考虑晶界的作用和晶粒大小的影响, 对方程作进一步修正。

他们的热压方程的原始形式为

$$\frac{d\theta}{dt} = - \frac{P}{4\eta} \cdot \frac{\theta(3 - \theta)}{1 - 2\theta} \quad (5-63)$$

式中 θ ——为孔隙率, P 为压力, η 为粘度。

根据蠕变理论, 粘度 η 同体积扩散系数 D_v 以及晶粒大小 d 的关系为

$$\eta = kTd^2/10D_v\Omega \quad (5-64)$$

式中 Ω ——原子体积;

k —— 玻尔兹曼常数；

T —— 绝对温度。

晶粒长大与时间的关系为

$$d^2 = d_0^2(1 + bt)$$

式中 d_0 —— 原始平均晶粒大小。

将上式代入 (5-64) 式，得到

$$\eta_{(t)} = d_0^2(1 + bt)kT/10D_v\Omega$$

即

$$\eta_{(t)} = \eta_0(1 + bt)$$

而

$$\eta_0 = kTd_0^2/10D_v\Omega$$

最后，(5-63) 式可变为

$$\frac{d\theta}{dt} = - \frac{P}{4\eta_0(1 + bt)} \cdot \frac{\theta(3 - \theta)}{1 - 2\theta}$$

科布尔^[85,86]也认为硬质粉末热压的后期是受扩散控制的蠕变过程，在考虑了晶粒长大使致密化速率降低的影响以后，他将 $\eta = kTd^2/10D_v\Omega$ 关系式直接代入默瑞方程 (5-57) 式而得到

$$\frac{1}{1 - \rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = \frac{15}{2} \cdot \frac{PD_v\Omega}{kT} \cdot \frac{1}{d^2}$$

再将 $d^2 = d_0^2(1 + bt)$ 式代入上式，得到

$$\frac{1}{1 - \rho} \cdot \frac{d\rho}{dt} = \frac{15}{2} \cdot \frac{PD_v\Omega}{kT} \cdot \frac{1}{d_0^2(1 + bt)}$$

因孔隙度 $\theta = 1 - \rho$ ，故上式又变为

$$\frac{d\theta}{\theta} = - \frac{15}{2} \cdot \frac{PD_v\Omega}{kTd_0^2} \cdot \frac{dt}{1 + bt}$$

或

$$\frac{d\theta}{\theta} = - \frac{15}{2} \cdot \frac{PD_v\Omega}{kTd_0^2b} \cdot \frac{d(1 + bt)}{(1 + bt)}$$

令 $K = 15/2 (D_v\Omega/kTd_0^2b)$ ，则上式成为

$$\frac{d\theta}{\theta} = - KP \cdot \frac{d(1 + bt)}{1 + bt}$$

两边积分，令原始孔隙度为 θ_0 ，则

$$\ln(\theta/\theta_0) = - KP \ln(1 + bt) = \ln(1 + b)^{-KP}$$

因此

$$\theta = \theta_0(1 + bt)^{-KP}$$

式中 P —— 压力；

b —— 常数。

扩散蠕变理论同样可说明热压终极密度的存在。因为随着温度升高，材料的粘度 η 和临界剪切应力 τ_c 降低均有利于孔隙的缩小，但是温度升高又使热压后期材料的晶粒明显长大，对由扩散控制的致密化过程不利。这两种因素对致密化的作用相反，因此，热压的密度不能无限地增大。

3. 经验方程式

舒尔茨 (Scholz) 和勒斯马歇尔 (Lersmacher)^[87] 由 Ta、Zr、Hf 等金属的碳化物热压

实验数据总结出经验公式

$$\theta = \theta_0(1 + \beta t)^{-n}$$

式中 θ 与 θ_0 —— 为时间 t 和 $t=0$ 时的孔隙度；

B —— 为经验常数；

n —— 为与材料有关的常数。

该式表明热压致密化与时间成双曲线型函数关系，对该式取对数后， $\ln\theta$ 与 $\ln(1+\beta t)$ 成线性关系，由直线斜率决定 n 值。该式与默瑞方程一样，主要适用于热压的早中期。

韦斯特曼 (Westerman) 和卡尔松 (Carlson)⁽⁸⁸⁾ 根据铅粒的热压实验，找到热压经验公式

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{K\theta}{t} \quad (5-65)$$

该式表示 $\ln\theta$ 对 $\ln t$ 的线性关系，与默瑞方程 $\ln\theta$ 对 t 的线性关系不同。(5-65) 式经舒尔茨修正后又变为

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{K\beta\theta}{1 - \beta t}$$

式中 K, β —— 经验常数。

4. 致密化过程

许多实验证明，当热压温度较高，时间较长时以默瑞为代表的塑性流动方程对于硬质材料 (Al_2O_3 、碳化物) 存在较大误差，说明在这样条件下，塑性流动对致密化的影响较小，而主要是靠扩散或受扩散控制的蠕变，而且，塑性流动理论没有考虑晶粒大小的变化对致密化的影响。但是，在热压的早中期或者对于金属等塑性好的材料，塑性流动仍然是致密化的主要机构。另外，在热压过程的早期，当温度和压力都不高时，也发生像普通压制过程一样的粉末颗粒的位移、重排。因此有理由认为热压过程比前述塑性流动和扩散蠕变更为复杂，难以用一个统一的热压动力学方程描述。在分析了多数氧化物和碳化物等硬质粉末的热压实验曲线后，可以看到致密化过程大致有三个连续过渡的基本阶段：(1) 快速致密化阶段——又称微流动阶段，即在热压初期，颗粒发生相对滑动、破碎和塑性变形，类似冷压的颗粒重排，致密化速度较大，主要取决于粉末的粒度、形状及材料的断裂和屈服强度。这阶段的线收缩，由费尔坦 (Felten)⁽⁸⁹⁾ 表示为 $\Delta L/L \propto t^n$ (n 为 $0.17 \sim 0.58$)；(2) 致密化减速阶段——以塑性流动为主要机构，类似烧结后期的闭孔收缩阶段，可适用默瑞热压方程式，即孔隙度的对数与时间成线性关系；(3) 趋近终极密度阶段——受扩散控制的蠕变为主要机构，此时，晶粒长大使致密化速度大为降低，达到终极密度后，致密化过程完全停止，这阶段可适用柯瓦尔钦科-萨姆索诺夫或科布尔方程。

热等静压制的致密化规律同样可以适用上述各种理论和公式。

思 考 题

1. 烧结理论研究两个基本问题是什么？为什么说粉末体表面自由能降低是烧结体系自由能降低的主要来源或部分？
2. 粉末等温烧结的三个阶段是怎样划分的？实际烧结过程还包括哪些现象？

3. 用机械力表示的烧结驱动力的表达式是怎样？式中的负号代表什么含义？简述空位扩散驱动力公式推导的基本思路和原理。

4. 应用空位体积扩散的学说解释烧结后期孔隙尺寸和形状的变化规律。

5. 从晶界扩散的烧结机构出发，说明烧结金属的晶粒长大（再结晶）与孔隙借空位向或沿晶界扩散的关系。

6. 如何用烧结模型的研究方法判断某种烧结过程的机构？烧结温度、时间、粉末粒度是如何决定具体的烧结机构的？某一烧结机构占优势是什么含义？

7. 简要叙述粉末粒度和压制压力如何影响单元系固相烧结体系的收缩值？

8. 由烧结线收缩率 $\Delta L/L_0$ 和压坯密度 ρ_g 计算烧结坯密度 ρ_s 的公式为 $\rho_s = \rho_g / (1 - \Delta L/L_0)^3$ ，试推导此公式。假定一压坯（相对密度 68%）烧结后，相对密度达到 87%，试计算线收缩率是多少？

9. 分析影响互溶多元系固相烧结的因素。

10. 互不溶系固相烧结的热力学条件是什么？为获得理想的烧结组织，还应满足怎样的充分条件？

11. 简明阐述液相烧结的溶解-再析出机构及对烧结后合金组织的影响。

12. 分析影响熔浸过程的因素和说明提高润湿性的工艺措施有哪些？为什么？

13. 当采用 H_2 和 CO 作还原性烧结气氛时，为什么说随温度升高 H_2 的还原性比 CO 强？

14. 可控碳势气氛的制取原理是什么？如何控制该气氛的各种气体成分的比例？指出其中的还原性和渗碳性气体成分。

15. 何谓碳势？用天然气的热分解气作烧结气氛，其渗碳反应式是怎样的？随温度升高，哪一种反应使碳势升高？为什么？

16. 活化烧结和强化烧结的准确含义有什么不同？简单说明用 Ni 等过渡金属活化烧结钨的基本原理和烧结机构。

17. 热压工艺的基本特点怎样？它与热等静压有什么异同点？

18. 用塑性流动理论（默瑞方程为代表）说明热压工艺参数对致密化的影响。

19. 扩散蠕变理论的要点是什么？简单说明晶粒长大（再结晶）与致密化的关系。

第六章 粉末锻造

第一节 粉末锻造工艺

粉末锻造通常是将烧结的预成形坯，加热后在闭式模中锻造成零件的工艺，是将传统的粉末冶金和精密模锻结合起来的一种新工艺。它兼有粉末冶金和精密模锻两者的优点，可

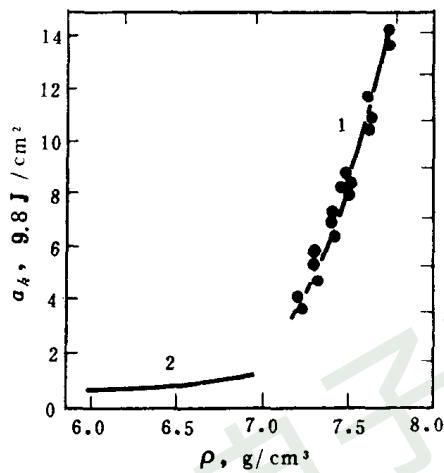


图 6-1 粉末锻钢和烧结钢（均为还原铁粉加 0.4% C）的冲击韧性 α_k 和密度 ρ 的关系
1—粉末锻钢；2—烧结钢

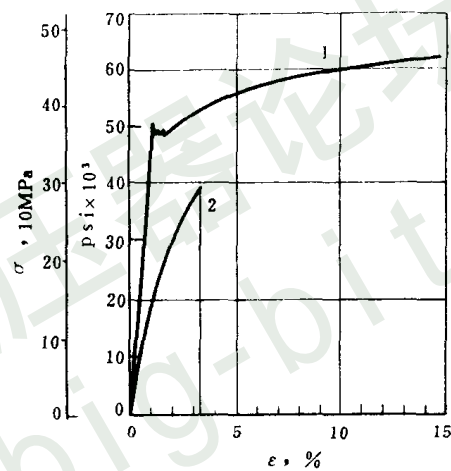


图 6-2 粉末锻钢和烧结钢（均为还原铁粉加 0.4% C）的应力-应变曲线
1—粉末锻钢；2—烧结钢

以制取相对密度在 98% 以上的粉末锻件，克服了普通粉末冶金零件密度低的缺点；可获得较均匀的细晶粒组织，并可显著提高强度和韧性，使粉末锻件的物理机械性能接近、达到甚至超过普通锻件水平（见图 6-1、6-2、6-3）^[1]。同时，它又保持普通粉末冶金少、无切屑工艺的优点，通过合理设计预成形坯和实行少、无飞边锻造，具有成形精确、材料利用率高、锻造能量低、模具寿命高和成本低等特点。因此，粉末锻造为制取高密度、高强度，高韧性粉末冶金零件开辟了广阔的前景，成为现代粉末冶金技术重要的发展之一。

粉末锻造的目的是为了把粉末预成形坯锻成致密无裂纹的符合规定尺寸形状的零件。目前常用的粉末锻造方法有粉末热锻和粉末冷锻；而粉末热锻又分为粉末锻造、烧结锻造和锻造烧结三种，其基本工艺过程如图 6-4 所示。

实践指出，粉末锻造的技术关键问题有：粉末原料的选择、预成形坯的设计、锻模的设计和使用寿命、锻造工艺条件和热处理等。

粉末原料的选择是关系到锻件性能和成本的重要问题，包括粉末锻件材质的选择、粉末类型、杂质含量和粒度分布以及预合金化程度等等。国外已经研制了专用于粉末锻造的低合金钢粉和高速钢粉等特殊品种^[2] 特别是无镍粉末锻钢体系 如锰钼钢^[3]、铜钼钢^{[4][5]}、

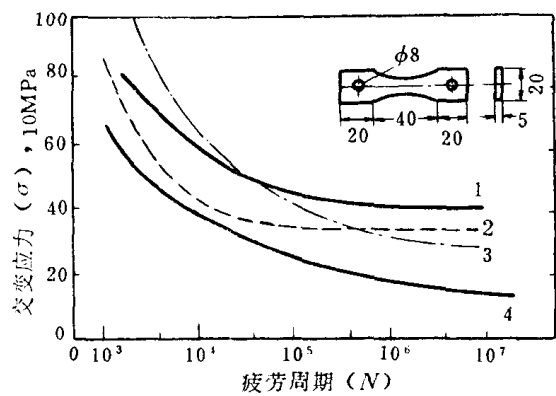


图 6-3 粉末锻钢、烧结钢和普通锻钢热处理后的疲劳试验曲线
1—粉末锻钢 Fe-2Ni-0.5C；2—粉末锻钢 Fe-0.5C；3—普通锻钢 1045；4—烧结钢

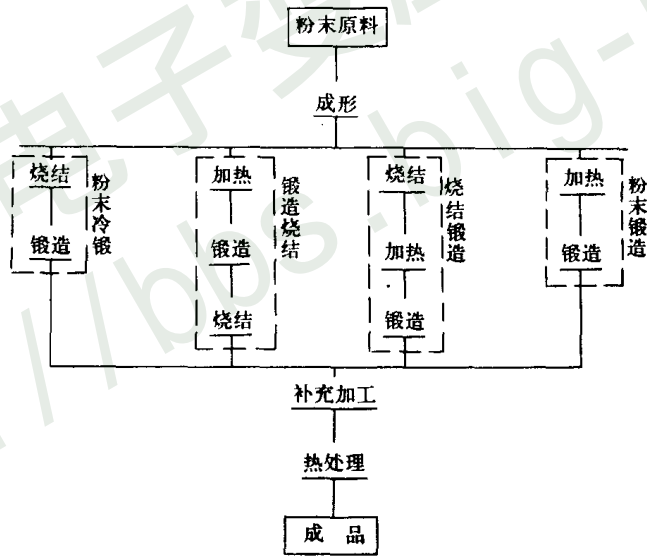


图 6-4 粉末锻造的基本工艺过程

锰铜钼钢^[6]等)的研究受到了国内外的重视。预合金钢粉末锻件比混合粉末锻件具有更好的综合性能(见表 6-1)^[7]。粉末原料中的杂质,主要是氧含量和氧化物形态及其分布,即使在氧化物易于还原的镍钼钢中,对锻件性能的影响也是很大的,氧含量 0.02%的锻件,其断裂韧性 K_{Ic} 的最高值为 $64.5\text{MPa}/\text{m}^{3/2}$;而氧含量 0.1%的锻件,其断裂韧性 K_{Ic} 的最高值只有 $39.6\text{MPa}/\text{m}^{3/2}$ ^[8]。氧含量还会使粉末锻钢的淬透性显著降低。因此,减少预合金粉末的氧化夹杂十分重要。为此,应当改进雾化装置,降低粉末含氧量;还可对预合金粉末进行真空碳还原^[9]、氢还原^[10]、酸洗^[11]、机械酸洗^[12]、轧制还原^[13]和超声波处理^[14]。总之,

采用高性能、低杂质、低成本的粉末原料是粉末锻造的一项基本要求。

表 6-1 预合金粉末锻钢热处理后的机械性能和混合粉锻钢的比较

粉末类型	材 质	屈服强度 MPa	抗拉强度 MPa	延伸率 %	硬度 HRC
混合粉	1.85Ni-0.5Mo-0.5C	1472	1973	4.4	46
雾化预合金钢粉	1.85Ni-0.5Mo 0.5C	1515	1970	4.9	49

注：预成形坯密度为 6.5g/cm³，锻件相对密度为 98%。

锻造过程中材料的致密、变形和断裂主要取决于预成形坯的设计，包括预成形坯的形状、尺寸、密度和质量的设计。设计时应综合考虑预成形坯的可锻性、零件形状的复杂程度、锻造时的变形特性、锻模磨损、锻件性能和制造成本等。预成形坯的形状大体上分为两种类型：一种是预成形坯形状极为简单，零件的主要轮廓在锻造过程中成形；另一种是预成形坯形状和锻件形状相似，锻造时主要是轴向压缩，材料的横向流动很小，故锻模的磨损较少。实践中要根据具体对象来进行选择，对于有利于材料横向流动的零件，如伞齿轮，可选择形状简单的预成形坯；对于不利于材料横向流动的零件，如圆柱直齿齿轮和连杆，可选用相似形状的预成形坯。一般认为，粉末锻钢预成形坯的相对密度以 70%~85% 为宜。粉末热锻铝合金（如 601AB、201AB）预成形坯的相对密度以 90% 为宜。生产精密的无飞边锻件时，预成形坯的质量必须控制在 ±0.5% 的范围内。

按照多孔预成形坯的形状和锻模结构，可将粉末热锻分为三种方式：热复压、有限飞边模锻和无飞边闭式模锻。热复压采用形状与锻件极为相似的预成形坯，是一种横向流动很小的纯压缩致密过程，可认为是粉末热压和冷复压工艺的发展。有限飞边模锻采用形状简单的预成形坯，可认为是现代精密模锻的发展。无飞边闭式模锻是一种新发展起来的粉末锻造工艺，综合了粉末冶金和精密模锻的优点，预成形坯的质量必须严格控制，预成形坯的形状与锻件不必很相似，要保证一定的材料流动和变形，以便获得形状完整的高性能锻件。

影响粉末锻造的工艺因素，除多孔坯的可锻性以外，还有锻造压力、锻造温度、锻模温度、润滑及冷却等。盖斯特（T. L. Guest）等^{〔15〕}研究了粉末镍钼钢的密度与锻造压力的关系并指出：锻造初期由于多孔坯易于变形，锻件密度增加很快；锻造后期由于部分孔隙封闭，金属流动阻力增大，锻造压力迅速增高，若要排除锻件中的残留孔隙，则需要非常高的锻造压力。阿忍（B. G. A. Aren）等^{〔16〕}研究了铁粉预成形坯在 820~1080℃ 锻造到一定应变（真空应变 $\epsilon=0.85$ ）所需要的锻造压力与温度的关系，并指出：当锻造温度低于 900℃ 时，锻造压力随温度的升高而降低；达 900℃ 以上时，锻造压力几乎不再降低。锻模的温度、润滑及冷却状况强烈影响锻件的质量和锻模的使用寿命。在粉末热锻低合金钢时，锻模温度一般为 200~310℃，所采用的润滑剂与精密模锻相同，常采用胶体石墨水剂或二硫化钼油剂；且用压缩空气来强制冷却锻模以得到均匀的润滑薄膜。据^{〔17,18,19〕}报导 美国通用汽车公司的粉末行星齿轮锻模寿命为 2~3 万件；克利伐脱公司的粉末键轮锻模寿命为 10 万件；瑞典霍格纳斯公司的粉末热锻螺母自动线，生产 5 万件后锻模磨损只有 20~30μm。

为了进一步提高粉末锻件的性能和精度，可进行必要的后续处理，包括锻件的烧结、精整、机加工和热处理等。我们于 1977 年对锻造烧结工艺的研究结果表明^{〔4〕} 锻造烧结的锻

件与烧结锻造及粉末锻造的锻件相比，经同样的热处理后，前者的综合性能较好，这是由于复烧可使锻件组织均匀、孔隙球化、颗粒间联结加强，从而进一步稳定和提高了锻件性能；特别是对于热复压锻件和高碳锻件来说，复烧是有益的。一般认为，粉末锻件的精度比普通铸锻件高，比烧结精整件低，和普通精密锻件相同。粉末热锻齿轮经精整之后，齿轮精度可显著提高^[20]。粉末锻钢的热处理可参照同成分普通锻钢热处理规范进行，但由于粉末锻钢具有晶粒细、氧化夹杂含量高、硅锰等强淬透性元素含量低和残留孔隙的影响，使粉末锻钢的淬透性低于同成分普通锻钢^[21、22、23]。希卡塔（H. Shikata）等^[24]研究了含0.25%C的粉末镍钼钢（4600）的连续冷却图并指出，它的“鼻温”位置大约是2s，可见其临界冷却速度是很高的。同时，热处理时必须设法提高粉末锻件的淬透性，或利用其低淬透性特点来提高锻件性能。同时，热处理时要特别注意粉末锻钢的脆性问题。

虽然1910年库利奇用粉末热锻研制成功了可锻钨，40年代德国和美国也发表过铁粉锻造和热压的试验报告^[25、26]，然而粉末锻钢的迅速发展是从60年代中期开始的。美国通用汽车公司1964年用铁粉锻造成连杆，1968年又研制成功汽车差速器行星齿轮，1970年又与辛辛纳提公司合作建成了世界上第一条粉末热锻生产自动线^[27]。1970年在纽约召开的第三届国际粉末冶金会议上发表了许多热锻论文，展出了美国和日本的粉末热锻零件。从此以后，粉末锻造像雨后春笋在世界各主要国家迅速发展起来。目前，不仅粉末锻造材质和应用范围迅速扩大，而且粉末锻造方法也层出不穷。主要有两次锻造法^[28、29、30]，松装锻造法^[31、32]，喷射锻造法（Osprey Process）^[33]，球团锻造法^[34]，步锻法^[35]，摇摆模冷锻法^[36、37]和粉末温锻法等。

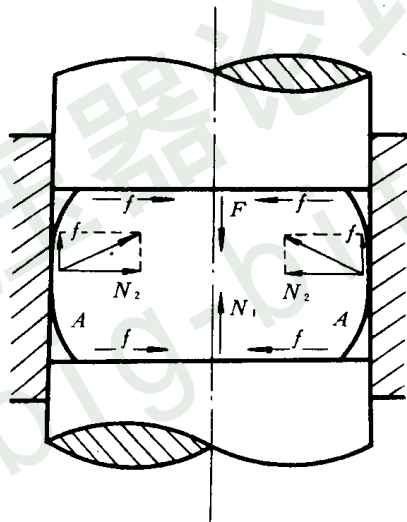


图 6-5 预成形坯在模锻过程中的受力状态

第二节 粉末锻造过程的塑性理论

一、粉末锻造过程三种基本变形和致密方式

在模锻过程中，多孔预成形坯受到外力和内力的作用产生变形而致密，如图6-5所示。作用在预成形坯上的外力通常有三种：作用力（ F ）、反作用力（ N_1 、 N_2 ）的摩擦力（ f ）。作用力是由锻压机械的机械动作产生的，并通过模冲传递给预成形坯的冲击力。冲击力的大小由预成形坯锻造所需的能量确定，对于一定的锻压设备来说，其大小与它的吨位及打击状态有关。对于动压设备（如摩擦压机、高能高速锤等）来说

$$Mdv = Fdt$$

式中 M —— 锻锤的质量；

v —— 锻锤向下运动的速度；

t —— 锻造打击力作用在预成形坯上的时间；

F —— 作用在预成形坯上的冲力，等于即时单位压力 $p(t)$ 和横断面积 A 的乘积。

$$F = p(t) \cdot A$$

由上式可知，增大锻锤质量 M 或提高打击速度 v ，都能使作用力增大，即打击能量增大。但是，在粉末锻造时，增大锻锤质量比增大打击速度更易于控制。

锻造时，当预成形坯受到作用力 F 后，由于下模冲和模壁的阻碍所产生的反作用力 N_1 和 N_2 ，阻止预成形坯向下运动和横向流动，从而造成闭式模锻的条件。其反作用力与预成形坯作用于下模冲和模壁的力大小相等、方向相反，且垂直于下模冲和模壁。

当预成形坯产生流动时，在预成形坯与模壁的接触面上，产生一个与金属流动方向相反的摩擦阻力 f ，它作用于金属与模壁接触面的切线方向。由于摩擦力作用的结果，改变了反作用力的方向，其合力不再垂直于模壁，而偏向于与金属流动相反的方向，并使预成形坯的变形抗力增高，显著影响预成形坯的变形和致密过程。改变金属流动的方向，使图 6-5 中 A 部位产生拉应力，出现低密度，造成锻件密度分布和变形的不均匀性，甚至引起开裂。

由外力引起同一物体内部各部分之间的相互作用力称为内力。外力使物体变形，内力阻止物体变形。所以内力是金属内部对外力作用所引起变形的一种抗力。内力可能为了平衡外部机械作用而产生，也可能由于物理过程或物理化学过程（如温度差、组织变化等）相互平衡而产生。应力是内力在其作用面上的分布密度。如果内力（ ΔF ）在预成形坯中是均匀分布的，就可用平均应力 $\sigma_{\text{平}}$ 表示：

$$\sigma_{\text{平}} = \frac{\Delta F}{\Delta A}$$

当面积 ΔA 趋近于零时，比值 $\frac{\Delta F}{\Delta A}$ 的极限值称为该面上的应力。即

$$\sigma = \lim_{\Delta A \rightarrow 0} \frac{\Delta F}{\Delta A} = \frac{dF}{dA}$$

当截面上各处的应力相等时，应力 σ 等于单位截面上的内力。但是应该注意，应力与单位压力是两个不同的概念，应力是度量内力强弱的，而单位压力是度量外力强弱的。当外力增大时，物体的变形增大，这时内力也随之增大。

由于工程应变（又叫条件应变）

$$\epsilon' = \frac{l - l_0}{l_0}$$

式中 l_0 —— 试样应变前的长度；

l —— 试样应变后的长度。

只适应于应变量很小的条件，可是粉末锻造的体积应变和高度应变是很大的，如果采用微小应变的关系式来计算误差很大。所以采用真实应变（又叫自然应变或对数应变）^{〔38〕}，

$$\epsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \frac{l}{l_0}$$

这样，其真实体应变为三个真实主应变之和

$$\epsilon_v = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \quad (6-1)$$

式中 ϵ_v —— 真实体应变；

—— 分别为三个真实主应变。

在粉末模锻过程中，多孔预成形坯的变形和致密有三种基本方式：单轴压缩、平面应变压缩和复压（见图 6-6）^{〔39,40〕}。

(1) 单轴压缩 这是在无摩擦平板模锻粗时所发生的变形方式。在闭式模锻变形的第一阶段，当预成形坯与模壁接触以前，所发生的无摩擦锻粗变形也属于单轴压缩。因此，这是一种无侧向约束的压缩变形。

(2) 平面应变压缩 在平板模锻粗长条预成形坯时，在长条坯的中心截面上产生平面应变压缩。在闭式模锻变形的第二阶段，当预成形坯开始同模壁接触时，在预成形坯的横向流动部分受阻情况下所发生的变形，也属于平面应变压缩。因此，这是一种在一个侧向上有约束的压缩变形。

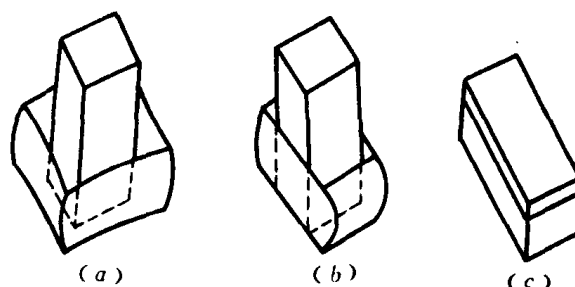


图 6-6 在粉末锻造过程中，多孔预成形坯变形和致密的三种基本方式
(a) 单轴压缩；(b) 平面应变压缩；(c) 复压

(3) 复压 是发生在热复压过程中的一种变形。在闭式模锻变形的最后阶段，当预成形坯填满模腔后所发生的变形，也属于复压。这是一种全约束的压缩变形。

在粉末锻造过程中，上述三种基本变形和致密方式进行的情况，取决于预成形坯的形状尺寸和锻模结构的设计。应该指出，在复压阶段，预成形坯的各个部位都处于三向压应力状态。在单轴压缩和平面应变压缩阶段，在预成形坯内各个部位存在着不同的应力状态。例如，锻粗时，预成形坯的中心部位受到最大的三向压应力；在预成形坯与上、下模冲接触部位，由于外摩擦的影响，在接触面的中间部位也处于三向压应力状态；而在预成形坯侧面的鼓形表面则处于两向压、拉应力状态。同时，各种应力状态是相互联系的，也是可彼此转换的，在预成形坯内同一部位，在不同变形阶段其应力状态可以转换。例如，在闭式模锻过程中，在变形第一阶段鼓形表面所产生的两向压、拉应力状态，到变形第二阶段和最后阶段则变为三向压应力状态^[41]。因此，在锻造过程中，预成形坯内各个部位所处的应力状态，与预成形坯的变形方式有关，也就是与预成形坯的形状、尺寸和锻模结构有关；其应力状态将严重影响预成形坯的可锻性，对于低拉伸塑性的多孔预成形坯来说，应力状态是一个重要控制因素。

二、锻造过程多孔预成形坯的变形特性

多孔预成形坯的变形特性是研究粉末锻造过程塑性理论的基础。锻造时，与致密金属坯的塑性变形相比，多孔预成形坯具有下列变形特性。

1. 质量不变条件

致密体在塑性变形过程中遵循着体积不变条件，而多孔体在锻造时遵循着质量不变条件^[42]。由于质量 M 不变，所以体积 V 和密度 ρ 成反比

$$\rho_0 V_0 = \rho V$$

式中 ρ_0 、 ρ —— 分别为变形前后的密度；

V_0 、 V —— 分别为变形前后的体积。

$$\ln\left(\frac{\rho V}{\rho_0 V_0}\right) = \ln \frac{\rho}{\rho_0} + \ln \frac{V}{V_0} = 0$$

如果定义 $\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \epsilon_d$ (真实密度应变), $\ln \frac{V}{V_0} = \epsilon_v$ (真实体应变)

$$\text{则} \quad \epsilon_d + \epsilon_v = 0 \quad (6-2)$$

将 (6-1) 式代入 (6-2) 式, 质量不变条件可表示为

$$\epsilon_d + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 0 \quad (6-3)$$

圆柱体多孔预成形坯在无摩擦单轴压缩时 (见图 6-7)

$$\sigma_2 = \sigma_3 = 0$$

$$\epsilon_1 = \ln \frac{h}{h_0} = \epsilon_h \quad \epsilon_2 = \epsilon_3 = \ln \frac{D}{D_0} = \epsilon_r$$

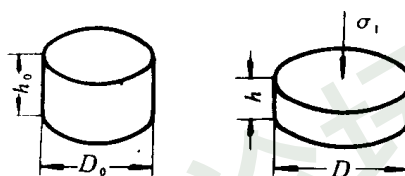
$$\text{泊松比} \quad \nu_p = - \frac{\epsilon_r}{\epsilon_h}$$

$$\text{所以} \quad \epsilon_2 = \epsilon_3 = - \nu_p \epsilon_h$$

代入 (6-3) 式得

$$- \epsilon_d = (1 - 2\nu_p) \epsilon_h \quad (6-4)$$

图 6-7 圆柱体多孔预成形坯的无摩擦单轴压缩试验



由 (6-4) 式可知: 当 $\nu_p = 0.5$ 时, 则 $\epsilon_d = 0$, $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 0$, 即密度和体积都不变, 这属于致密坯的纯塑性变形, 这时质量不变条件就是塑性变形中的体积不变条件。当 $\nu_p \rightarrow 0$ 时, 则 $-\epsilon_d = \epsilon_h$, 即高度应变全部转变为多孔坯的致密化, 没有横向应变, 这属于多孔坯的纯压实过程, 热复压属于这种情况。当 $0 < \nu_p < 0.5$ 时, 则 $-\epsilon_d = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$, 即多孔坯同时发生塑性变形和致密化两种过程, 多孔坯的锻造属于这种情况。由此可见, 致密坯塑性变形时的体积不变条件只是多孔坯变形一致密时质量不变条件的一个特例。质量不变条件是描述变形一致密的一种更普遍的规律, 既适合于多孔坯的锻造和粉末体的压实, 又适合于致密体的塑性变形。因此, 用质量不变条件可概括多孔坯锻造时塑性变形和致密化的双重特性。

2. 低屈服强度和低拉伸塑性

阿忍等研究了铁粉预成形坯无润滑平面应变热锻时, 锻造压力与高度真实应变及相对密度的关系 (见图 6-8 和图 6-9)^[16, 43]。从图 6-8 中可以看出, 曲线开始部分 ($\epsilon < 0.5$) 服从于下列关系式:

$$\sigma_p = \sigma_s + K_p \epsilon^{n_p} \quad (6-5)$$

式中 σ_p —— 多孔坯的屈服强度;

σ_s —— 相应致密金属的屈服强度;

K_p —— 多孔坯的强化系数;

ϵ —— 多孔坯的真实应变;

n_p —— 多孔坯的加工硬化指数, 当 $\epsilon < 0.5$ 时, 可视为常数; 当 $\epsilon \geq 0.5$ 时, 随应变增大而增加。

曲线的后部分 ($\epsilon \geq 0.5$), 由于外摩擦和加工硬化的影响, 应力-应变曲线与 (6-5) 式所示关系产生了偏离。如果把曲线外推到应变 $\epsilon = 0$ 时, 可以测得具有不同孔隙度的预成形坯的屈服强度 (见表 6-2)。

由图 6-9 中的曲线外推到较低相对密度时, 可以测得具有不同孔隙度的预成形坯的屈服强度^[43]。且所得屈服强度值 (见表 6-2) 服从于下面的经验公式:

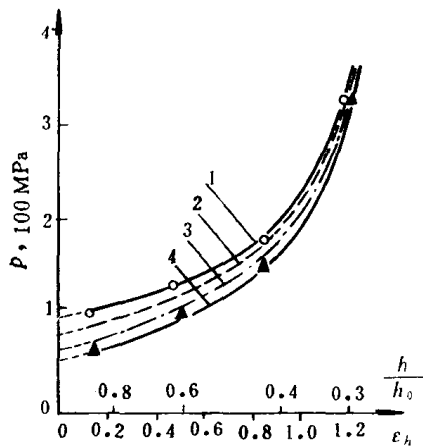


图 6-8 对还原铁粉预成形坯进行平面应变热锻时，平均单位锻造压力 p 与高度真实应变 ϵ_h 的关系

预成形坯孔隙度：1—19.8%；2—25.7%；3—32.7%；
4—37.4%；锻造温度为 1160℃

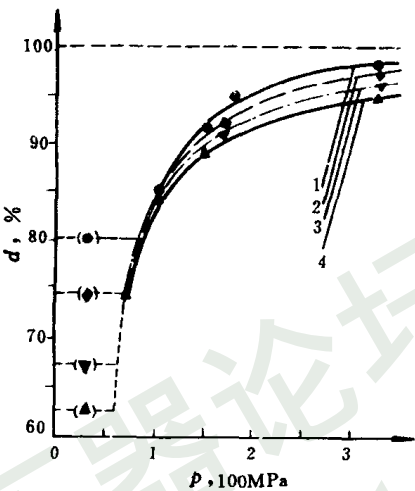


图 6-9 在无润滑平面应变条件下，预成形坯平均相对密度 d 与平均单位锻造压力 p 的关系

预成形坯孔隙度：1—19.8%；2—25.7%；
3—32.7%；4—37.4% 锻造温度 1160℃

$$\sigma_p = 1.15(\sigma_s - K\theta^{2/3}) \tag{6-6}$$

式中 θ ——多孔预成形坯的孔隙度；
 K ——常数；
1.15——按照密悉司（Mises）平面应变条件推导出来的系数。

表 6-2 多孔铁预成形坯的屈服强度与孔隙度的关系

预成形坯的孔隙度，%	屈服强度，MPa		
	取自图 6-8	取自图 6-9	取自公式 (6-6)
37.4	58	55	56
32.7	63	65	65
25.7	84	78	79
19.8	88	94	91

上述实验结果表明，无论由锻造压力与高度真实应变的关系曲线，还是由锻造压力与相对密度的关系曲线得到的屈服强度，均随着预成形坯孔隙度的增大而减小；且比致密铁的屈服强度（ $\sigma_{s(Fe)} \approx 200\text{MPa}$ ）小得多。当应力低于多孔坯的屈服强度 σ_p 时，预成形坯不发生变形，因而不产生致密作用。预成形坯由于密度较低，在较小的锻造压力下就开始了塑性变形。当预成形坯相对密度达 95%~98% 以后，由于基体材料产生显著塑性变形，材料

对进一步致密化的变形抗力很大，必须用很高的锻造压力才能接近全致密。不过，当所需锻造压力较低时，锻件的最终形状就基本上形成了；当所需锻造压力很高时，锻件的大部分精细外形已经成形。锻造的最后阶段几乎是一种纯复压，只产生轻微的塑性流动。因此，在相同锻造压力下，粉末锻造能达到更精确的形状。

同时，随着锻造温度的升高，材料塑性变形的两个重要指标——变形抗力和塑性，均会发生变化。多纳契厄（S. J. Donachie）等对六种钢粉预成形坯于 649~982℃ 进行锻造试验的结果指出^[44]，流动应力的极小值出现在 $\alpha+\gamma$ 两相区。对水雾化铁粉和还原铁粉预成形坯于 700~1150℃ 进行锻造试验结果^[45]，也发现在 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 相变温度范围内存在着极小锻造力。

外摩擦引起的不均匀应力状态会造成一种严重后果，即锻件的鼓形表面在周向拉应力作用下开裂，如图 6-10 所示。虽然多孔预成形坯由于显著致密化和较小横向流动而使鼓形曲率减小，导致鼓形表面的周向应力减小，但是与致密坯相比，孔隙对拉应力更加敏感，从而使多孔预成形坯在拉应力状态下具有低塑性的特点。

3. 小的横向流动

金属在压缩过程中的横向流动是锻造时的主要变形特性。在无摩擦单轴压缩过程中，这一特性用泊松比 ν_p 表示。致密金属在塑性变形过程中，遵循体积不变条件，其高度的减小等于宽度的增加，因此泊松比 $\nu_p=0.5$ ，并且在整个塑性变形过程中 ν_p 值是不变的。多孔预成形坯在锻造过程中同时产生变形和致密化，遵循着质量不变条件，但其体积是不断减小的。由于锻造时消耗了部分能量来减少预成形坯的孔隙，所以多孔预成形坯同致密坯相比，具有较小的横向流动，其泊松比 $\nu_p<0.5$ ，并且在整个塑性变形和致密化过程中 ν_p 值是变化的。因此，较小的横向流动是多孔预成形坯锻造时最突出的变形特性之一。

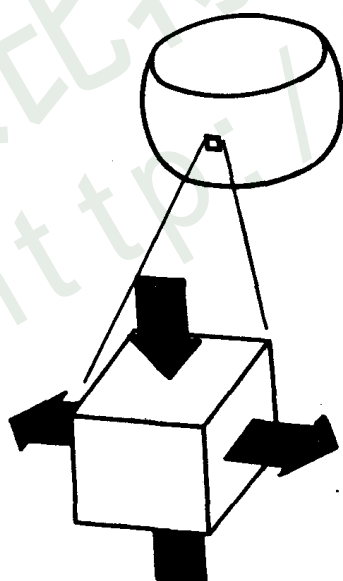


图 6-10 有外摩擦存在时，
锻造圆柱体预成形坯鼓形表面
面的应力状态

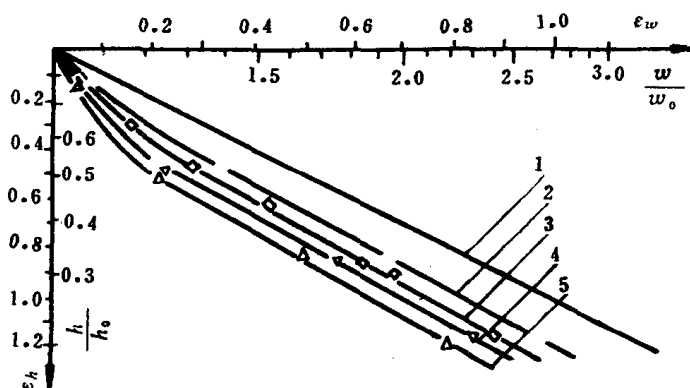


图 6-11 在 1160℃ 锻造还原铁粉预成形坯时，于无润滑平面应变条件下，高度真实应变 ϵ_h 与横向真实应变 ϵ_w 的关系
预成形坯孔隙度：1—0；2—19.8%；3—25.7%；4—32.7%；5—37.4%

为了确定预成形坯的泊松比与孔隙度的关系，阿忍通过实验得到图 6-11^[16]。图中曲线的斜率就是所求的塑性泊松比 ν_p 。图中曲线所测得的多孔预成形坯的泊松比 ν_p 值列于表 6-3 中^[43]。

由图 6-11 和表 6-3 可以看出，在锻造变形初期，泊松比强烈地依赖于预成形坯的孔隙度，预成形坯的孔隙度越大， ν_p 越小（即曲线斜率越小），当预成形坯孔隙度为 37.4% 时， $\nu_p=0.13$ 。这说明锻造初期的变形主要是高度压缩，横向流动非常小，致密化速度很快。只

表 6-3 图 6-11 所示的预成形坯的泊松比

预成形坯孔隙度， %	37.4	32.7	25.7	19.8	0
项目名称					
开始时 ($\epsilon=0$) ν_p	0.13	0.16	0.20	0.25	0.50
图 6-11 中直线段 ν_p	0.43	0.43	0.45	0.45	0.50
直线段高度真实应变 ϵ_h	>0.55	>0.5	>0.40	>0.35	
直线段相对密度 d	>84%	>86%	>89%	>94%	

有当相对密度为 85%~95% 时，才显示出泊松比 $\nu_p \rightarrow 0.5$ 的横向流动特性。预成形坯锻造初期横向流动小这一特性，在闭式模锻中将减少预成形坯与模壁的过早接触，从而减小模壁的摩擦阻力，有利于预成形坯的致密化。多孔预成形坯这种主要沿高度方向变形的特性，对于无飞边锻造的锻模设计来说，是一个突出的优点，也是预成形坯设计时“把变形量主要放在高度方向”的理论依据。但是，它也给预成形坯设计带来困难，使预成形坯横向充填模腔的能力变差，所以横断面形状复杂的锻件，要求预成形坯形状与锻件形状相似。并且在锻件顶部和底部的边缘可能存在不易填满的部位；模腔的棱角和尖端部位，由于具有大的局部表面积和体积之比，将产生高的摩擦力和不均匀的冷硬，所以成形这些部位需要很高的压力，往往到锻造后期才能充填满。因此，通过设计展开面较小的预成形坯，可以改善其充填模腔的情况。同时，还可以看出，在高度应变量大时，孔隙度低的预成形坯比孔隙度高的横向流动大些。所以提高预成形坯密度也可增大横向流动，使预成形坯易于充填模腔。图中直线段表明，在较高应变量大下，横向应变几乎变得和高度应变相同；并且当横向应变达到最高值以前，预成形坯的孔隙度已减少了一半以上。

格雷菲斯 (T. J. Griffiths) 等由上述实验数据得出，在平面应变压缩条件下，泊松比 ν_{ap} 与相对密度 d 的经验公式^[40]

$$\nu_{ap} = 0.5d^3$$

并且通过推导和计算，得到了与图 6-11 实验曲线相似的理论曲线。应该指出，上述实验是在无润滑条件下进行的，如果润滑模壁，减少摩擦，将减弱预成形坯孔隙度对横向流动的影响。

库恩 (H. A. Kuhn) 对还原铁粉预成形坯于室温下进行无摩擦压缩试验（用聚四氟乙烯薄膜衬于预成形坯与模壁之间，可基本上消除摩擦）得出了泊松比 ν_p 与相对密度 d 的关系（见图 6-12），并且用最小二乘法得到了 ν_p 与 d 之间的实验曲线和经验公式^[46]

$$\nu_p = 0.5d^{1.92} \tag{6-7}$$

同时，对烧结铝合金（201ABAl、601ABAl）、烧结铜和雾化铁粉预成形坯，在室温下进行无摩擦压缩试验，也得到了同样的规律。对烧结 601ABAl 合金预成形坯，在 371℃ 进行了

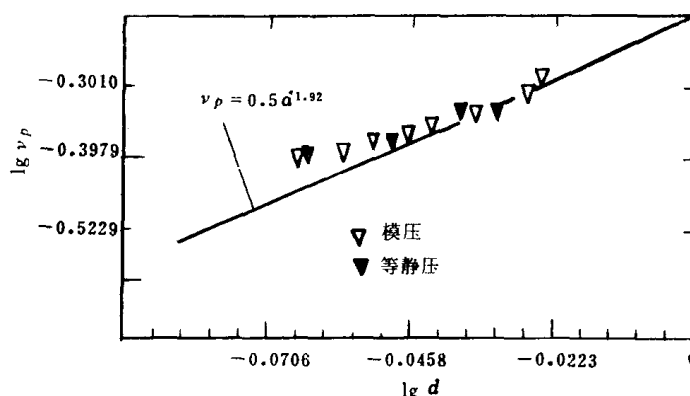


图 6-12 在室温下无摩擦压缩还原铁粉预成形坯时，泊松比 ν_p 与相对密度 d 的关系

无摩擦热锻试验，得到下面经验公式^[41]

$$\nu_p = 0.5d^2 \quad (6-8)$$

比较公式 (6-7) 和 (6-8) 可以知道，在预成形坯密度相同的情况下，热锻比冷压缩的泊松比稍低些。这是由于铝合金预成形坯的加工硬化指数 n_p 在室温变形时为 0.20~0.32，而在高温变形时由于回复和再结晶的作用使 n_p 变得很小。所以在预成形坯密度相同的情况下，高温变形比室温变形的 n_p 小得多，使得整个预成形坯基体内的变形比较均匀，产生较大的压缩应变和较好的致密程度，从而使泊松比降低。这也就是较低的加工硬化指数导致较小的泊松比的原因。

4. 变形和致密的不均匀性

在粉末锻造过程中，由于外摩擦的存在，使预成形坯内的应力分布不均匀，应力状态不同，导致预成形坯变形和致密的不均匀性。库恩对预成形坯变形和致密的不均匀性进行了研究。在平板模锻粗还原铁粉长条坯时，使坯中心区成为无润滑平面应变条件，从粉末锻棒中心区切取纵截面，测定各部位的布氏硬度值，并显示出各部位的孔隙度分布照片，如图 6-13 所示^[47]，在该条件下相应的变形场如图 6-14 所示^[48]。

由图 6-13 和 6-14 可以看出，在无润滑平面应变锻造条件下，预成形坯的变形和致密是很不均匀的。第 I 区，受到平板模与预成形坯接触时的摩擦和急冷作用，成为“难变形区”，又叫“摩擦死区”。在轴向压力作用下，该区内的金属有横向流动的趋势，但受到模板摩擦力的阻碍。尽管该区内的金属处于三向压应力状态，但其应力值较低，因此，它是粉末锻件内密度较低区，尤其是在与模板接触的表面区孔隙较多。第 II 区是“易变形区”，在轴向压力作用下，该区内的金属亦有横向流动的趋势，但由于受到周围金属的强大阻力，使该区内的金属处于三向压应力状态，且应力值很高。该区的应力状态变形和致密化情况与闭式模锻相似。因此，金属易于变形，可获得高密度，其残留孔隙较少。第 III 区处于锻件侧面的中间位置，是最低密度区。在轴向压力作用下，预成形坯内各部位的金属都有横向流动的趋势。根据最小阻力定律^[49]，变形物体各质点在向不同方向自由移动时，一定向阻力最小的方向移动。如果接触面上的质点有两个可能的移动方向时，则该点应该是在此

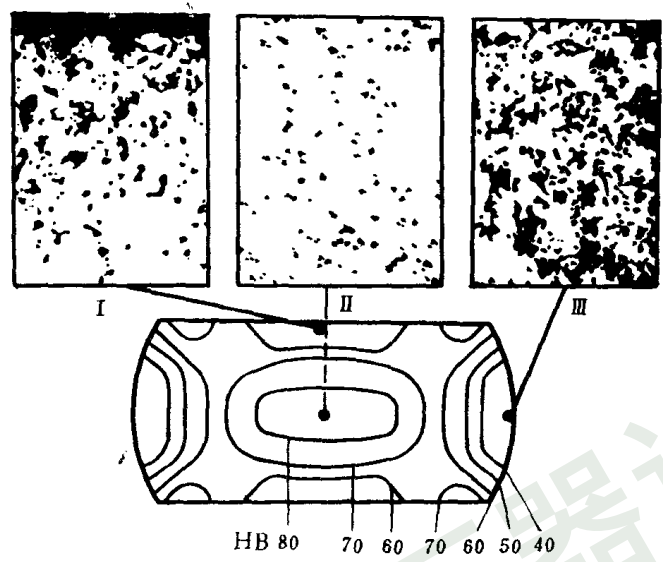


图 6-13 在无润滑平面应变条件下，粉末锻件纵截面上硬度和孔隙分布（锻粗到 $\epsilon=0.85$ 时）

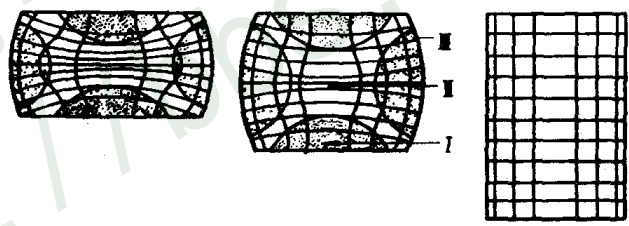


图 6-14 无润滑平面应变锻造时的变形场

点到物体周边最短的法线距离上移动。所以锻粗时，预成形坯侧面的中间部位的横向流动阻力最小，横向流动最大，因而形成鼓形。由图 6-10 可以看出，在鼓形区产生了周向拉应力，使之成为最低密度区，存在很多孔隙，并且容易导致锻件开裂。

应该指出，采用闭式模锻，可以提高鼓形区的密度。在图 6-15 中将锻粗时锻件中心区的密度与闭式模锻时锻件的平均密度作了比较^[16]。他证实了锻粗时锻件中心区的致密化比其它部位快得多，但与闭式模相比，仍然要慢些。这种差别是由于锻粗时的横向约束力仅仅是外摩擦力；而在闭式模锻中还存在强有力的模壁约束作用。

润滑模壁可以减少外摩擦力，改善锻件密度分布的不均匀性。图 6-16 表示将粉末

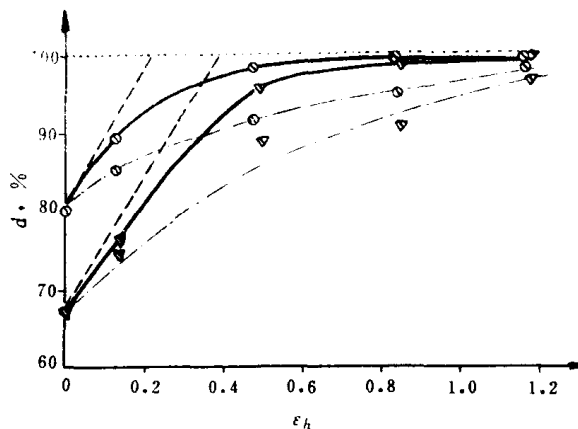


图 6-15 锻粗时锻件中心区相对密度、平均相对密度和闭式模锻件的平均相对密度同高度真实应变 ϵ_h 的关系

—— 闭式模锻时锻件的平均相对密度；
 --- 闭式模锻时锻件中心区的相对密度；
 —•— 锻粗时锻件的平均相对密度；
 - - - 锻粗时锻件中心区的相对密度；

锻造温度 1160℃

601ABAl 合金圆柱体预成形坯于 371℃ 锻造时，锻件密度沿半径方向的变化^[50]

实验结果指出^[51]，如果采用剪切变形的锻造方式，则在剪切变形的中心将出现最低密度区。这种情况类似剪切金属板时大的剪缝之间所遇到的情况。这样在锻棒中心区可能形成横向裂纹。

三、粉末锻造过程的塑性理论

致密金属的塑性理论是建立在连续介质力学基础上的，有关金属压力加工的塑性理论只适用于连续介质。而多孔预成形坯是一种松散的非连续介质，最多也不过是一种半连续介质，因此，不宜把建立在连续介质基础上的塑性理论硬搬过来，这样给粉末锻造过程塑性理论的研究带来很大困难，近年来，粉末锻造过程的塑性理论主要有下面三种：

第一种塑性理论是由库恩等提出来的。它是对密悉司屈服条件和勒维-密悉司（Levy-Mises）应力-应变方程所表达的塑性理论进行了修改，提出了多孔预成形坯锻造的塑性理论，并建立了多孔体屈服条件和应力-应变方程。通过推导和实验，找出了在三种基本变形和致密方式下，应力、应变和密度的关系^[52,41,53]；并且研究了多孔预成形坯锻造过程的断裂极限，为粉末预成形坯的设计提供了理论依据^[54,55,56]。

第二种塑性理论是由柯瓦尔钦科等提出的^[57,58]，他们从多孔坯的体积粘性理论出发，把粉末预成形坯看作是牛顿粘性体，运用粉末冶金动热压理论研究了粉末热锻时粘性多孔体的致密化问题。他们指出，粉末热锻和动热压一样使粘性多孔体产生显著的致密化；但又与动热压不同，动热压时粘性多孔体的变形是在三向压缩条件下进行的，而粉末热锻开始阶段，粘性多孔体是在单向压缩（锻粗）和双向压缩（平面应变压缩）条件下进行的，到锻造最后阶段才在三向压缩（复压）条件下进行。他们通过对可压缩的粘性多孔体进行热

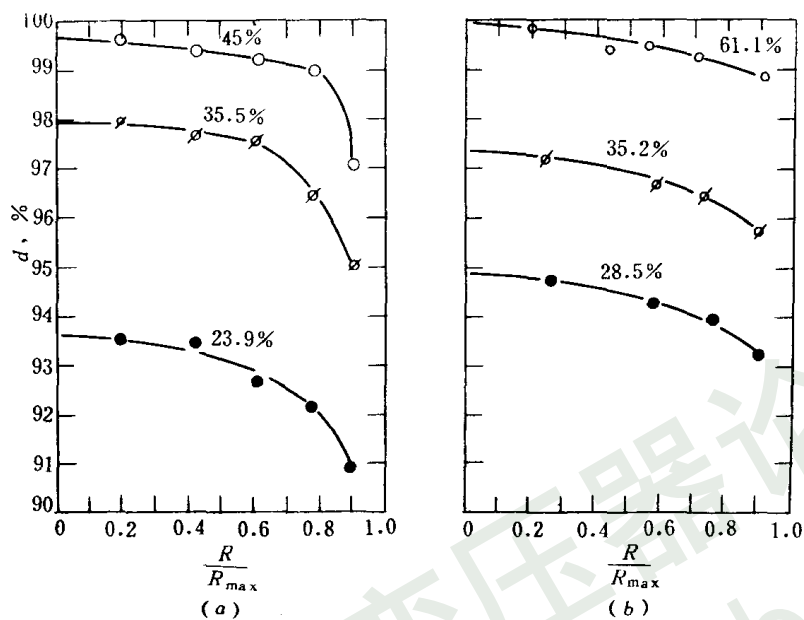


图 6-16 601ABAl 合金圆柱体预成形坯于 371℃ 锻造时，在两种摩擦条件（润滑与无润滑）下，锻件密度沿半径方向的变化（图中曲线上的百分数为锻造时的高度缩减率）
(a) 无润滑；(b) 用 MoS_2 润滑

锻时致密化的研究指出，在固相（基体金属）和孔隙的两相复合体中，多孔体的固相是不可压缩的，且服从于流动的非线性规律

$$\epsilon \propto \sigma^n$$

式中 ϵ ——变形速度；

σ ——应力；

n ——多孔体固相的非线性粘性流动方程的参数。

并且从动量原理出发，得到了密度变化与打击参数及多孔体固相流动之间的关系式，提出了粉末热锻时改善致密化条件的途径。

第三种塑性理论是由格雷菲斯等提出的^[40]。他们根据粉末锻造过程的三种变形和致密方式，利用多孔预成形坯的泊松比与相对密度的经验公式，考虑到在闭式模锻中侧向约束对致密化速率的影响，建立了粉末锻造过程的协调方程，并用来描述多孔预成形坯在三种基本变形和致密方式中的几何关系。由协调方程所得到的密度和高度缩减率关系的理论曲线，与实验曲线比较，在较宽的范围内相当一致。

任何一种材料的塑性变形理论，总是首先确定屈服条件，然后从而导出应力-应变方程的，例如致密材料的塑性变形，常用密悉司屈服条件和勒维-密悉司应力-应变方程。对于多孔坯锻造时的塑性变形和致密化，库恩根据其变形特性，对密悉司屈服条件进行了修改，提

出了多孔坯的屈服条件和由它导出的应力-应变方程。在不可压缩的致密坯中，水静压应力状态（即球形应力状态，它的三个主应力 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$ ）不引起屈服。但在多孔坯中，水静压应力状态会引起屈服。这是由于孔隙体积一般是可压缩的，且多孔坯颗粒间的联结强度较小，在水静压应力状态下颗粒间可能引起相对移动和转动，所以对于孔隙周边的每个颗粒来说不一定保持水静压应力状态。因此，对于多孔坯的屈服条件，只考虑形状变形能，不考虑体积变形能就不行了。库恩考虑到水静压应力状态的影响，对致密坯的屈服条件进行了修改，提出了多孔坯的屈服条件：

$$f = \left[\frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}{2} + (1 - 2\nu_p)(\sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1) \right]^{1/2} \quad (6-9)$$

式中 f ——屈服函数；

σ_1 、 σ_2 、 σ_3 —— 分别为三个方向的主应力。

从（6-9）式可以看出，多孔坯的屈服条件反映了密度变化的影响，当多孔坯相对密度接近 100% 时，泊松比 $\nu_p \rightarrow 0.5$ ，方括号中反映水静压应力状态影响的第二项消失，与不可压缩的致密体的屈服条件完全相同。

同致密体的塑性理论一样，通过对屈服函数（6-9）式的微分可得到下面的应变增量-应力方程：

$$\left. \begin{aligned} d\epsilon_1 &= \frac{d\lambda}{f} [\sigma_1 - \nu_p(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ d\epsilon_2 &= \frac{d\lambda}{f} [\sigma_2 - \nu_p(\sigma_3 + \sigma_1)] \\ d\epsilon_3 &= \frac{d\lambda}{f} [\sigma_3 - \nu_p(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{aligned} \right\} \quad (6-10)$$

式中 $d\epsilon_1$ 、 $d\epsilon_2$ 、 $d\epsilon_3$ ——分别表示在给定方向上的应变增量；

$d\lambda$ —— 与材料先前的应变总量有关的比例系数。

方程（6-9）和（6-10）构成了粉末多孔坯的塑性理论。在普通加工硬化致密材料中，屈服应力随着有效应变（定义为 $\epsilon_{\text{有效}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)^2 + (\epsilon_3 - \epsilon_1)^2}$ ）而增长^{〔38〕}，并从简单拉伸试验中确定： $f = Y(\epsilon_{\text{有效}})$ 。在多孔材料中，屈服应力不仅与基体材料的应变硬化有关，而且还与变形时的致密化有关。因此，多孔坯的屈服应力是密度和加工硬化的函数： $f = Y(d, \epsilon_{\text{有效}})$ 。但在方程（6-9）和（6-10）中，没有考虑加工硬化的影响，屈服应力仅仅是作为密度的函数 $f = Y(d)$ 来处理的。当在平面应变压缩和复压条件下应用这些方程（室温）时，在低密度下能精确地推算成形压力；但达较高密度时，其精确度就降低了。这是由于基体材料的加工硬化增大了，所以，在用有效应变来表示。将由方程（6-10）得到的主应力值代入方程（6-9）中解出 $d\lambda$ ，得到有效应变增量 $d\epsilon_{\text{有效}}$ 的关系式：

$$d\lambda^2 = d\epsilon_{\text{有效}}^2 = \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)^2 + (\epsilon_3 - \epsilon_1)^2}{2(1 + \nu_p)^2} + \frac{\nu_p(2 - \nu_p)[(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)^2 + (\epsilon_3 - \epsilon_1)^2]}{2(1 + \nu_p)^2} + \frac{(\epsilon_1 d\epsilon_2 + \epsilon_2 d\epsilon_3 + \epsilon_3 d\epsilon_1)}{(1 - 2\nu_p)} \quad (6-11)$$

由方程 (6-11) 可以看出, 当应用应变增量为 $d\epsilon_1$ 横向应变增量为 $d\epsilon_2=d\epsilon_3=-\nu_p d\epsilon_1$ 时, 则方程 (6-11) 可简化为 $d\epsilon_{有效}=d\epsilon_1$, 即同致密体的塑性理论一样。多孔材料的有效应变增量等于简单墩粗试验中的高度应变增量。

同时, 根据质量不变条件, 密度变化与应变之间的关系为:

$$-\frac{dd}{d} = d\epsilon_1 + d\epsilon_2 + d\epsilon_3 \quad (6-12)$$

因此, 方程 (6-9)、(6-10)、(6-11)、(6-12) 和 (6-7) 或 (6-8) 构成了一套完整的方程组, 可用来确定粉末锻造过程中的成形应力与密度、应力与应变、应变与密度之间的关系。上述方程组在三种基本变形和致密方式中应用时, 得到了令人满意的结果。

1. 单轴压缩

无摩擦单轴压缩试验如图 6-7 所示, 试验中的施加应力为 σ_1 径向应力 σ_2 和周向应力 σ_3 均为零 ($\sigma_2=\sigma_3=0$), 由方程 (6-9) 得到 $f=Y(d)=\sigma_1$ 。试验中的施加应变增量为 $d\epsilon_1$, $\nu_p = -\frac{d\epsilon_2}{d\epsilon_1}$, 所以径向应变增量 $d\epsilon_2$ 和周向应变增量 $d\epsilon_3$ 为: $d\epsilon_2=d\epsilon_3=-\nu_p d\epsilon_1$ 。因此, 由方程 (6-11) 得到 $d\epsilon_{有效}=d\epsilon_1$ 。

在无摩擦单轴压缩条件下, 相对密度变化可由方程 (6-12) 得到

$$-\frac{dd}{d} = (1 - 2\nu_p)d\epsilon_1 \quad (6-13)$$

将 (6-7) 式代入 (6-13) 式得到

$$-\frac{dd}{d(1 - d^{1.92})} = d\epsilon_1 \quad (6-14)$$

由方程 (6-13) 可知, 在无摩擦单轴压缩条件下, 如果要达到完全致密, 则需要无穷大的高度压应变。换句话说, 多孔预成形坯在无摩擦单轴压缩条件下是不可能达到完全致密的。

将 (6-14) 式积分, 可得到无摩擦单轴压缩条件下相对密度 d 与高度压应变 ϵ_1 的关系式。图 6-17 中所示为两种不同预成形坯密度的积分结果及其与雾化铁粉、1020 和 4620 钢粉烧结预成形坯的冷压缩试验结果^[15]的比较。可以看出, 理论计算值稍低于 4620 钢粉坯的数据。这可能是由于 4620 钢粉坯的加工硬化较严重, 所以需要修正 ν_p 与 ρ 的经验关系。库恩的塑性理论在单轴压缩中应用结果较好的实例, 是菲奇梅斯特 (H. F. Fischmeister) 等所提供的海绵铁粉坯的热锻数据。由于采用粉末热锻, 所以用 (6-8) 式代入 (6-13) 中得到类似于 (6-14) 的公式

$$-\frac{dd}{d(1 - d^2)} = d\epsilon_1 \quad (6-14)'$$

它的积分结果示于图 6-18 中。图中结果表明, 方程 (6-14)' 的计算值与实验结果一致。

2. 平面应变压缩

平面应变压缩时的应力状态如图 6-19 所示。试验中的应用应力为 σ_1 且 $\sigma_3=0$ 。由于 $d\epsilon_2=0$, 将 σ_1 、 $\sigma_3=0$ 代入方程 (6-10) 的第二式中, 可得到: $\sigma_2=\nu_p'(\sigma_1+\sigma_3)=\nu_p'\sigma_1$, 又将三个主应力值代入方程 (6-9) 得到

$$f = Y(d) = \sigma_1(1 - \nu_p'^2)^{1/2} \quad (6-15)$$

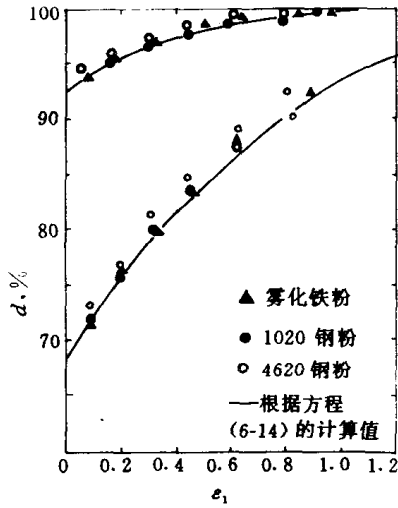


图 6-17 单轴压缩时，相对密度 d 与高度真实应变 ϵ_1 的关系
(Antas 的实验数据)

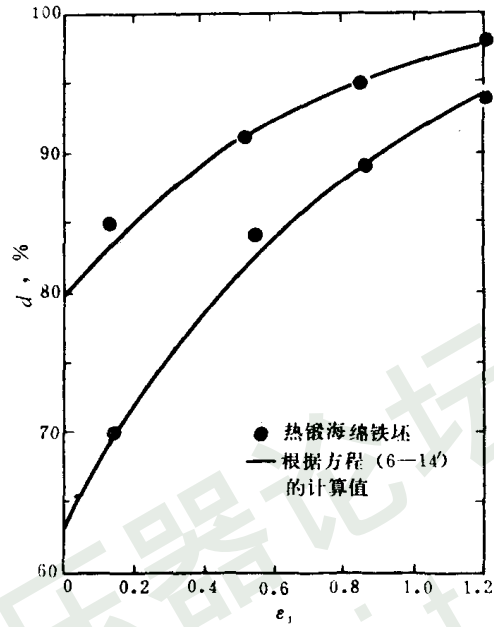


图 6-18 单轴压缩时，相对密度 d 与高度真实应变 ϵ_1 的关系

由 (6-15) 式可知 当 $\nu_p = 0.5$ 时, $\sigma_1 = \frac{2\sqrt{3}}{3}Y(d)$ 。也就是说, 当预成形坯达到完全致密时, 它与不可压缩的致密材料塑性理论的结果一致。 $Y(d)$ 仍由无摩擦均匀压缩试验确定。

在平面应变压缩中, 施加应变增量为 $d\epsilon_1$, 而 $d\epsilon_2 = 0$, 将 $\sigma_1, \sigma_3 = 0, \sigma_2 = \nu_p \sigma_1$ 代入方程 (6-10) 的第一、三式中得到

$$\frac{d\epsilon_3}{d\epsilon_1} = \frac{\frac{d\lambda}{f}[-\nu_p(\sigma_1 + \sigma_2)]}{\frac{d\lambda}{f}[\sigma_1 - \nu_p\sigma_2]} = \frac{-\nu_p}{1 - \nu_p}$$

$$\therefore d\epsilon_3 = -\frac{\nu_p}{1 - \nu_p}d\epsilon_1$$

又将 $d\epsilon_1, d\epsilon_2 = 0, d\epsilon_3 = -\frac{\nu_p}{1 - \nu_p}d\epsilon_1$ 代入方程 (6-12) 得到

$$-\frac{dd}{d} = \frac{1 - 2\nu_p}{1 - \nu_p}d\epsilon_1 \quad (6-16)$$

用 (6-7) 式代入上式得到

$$-\frac{dd(1 - 0.5\rho^{1.92})}{d(1 - d^{1.92})} = d\epsilon_1 \quad (6-17)$$

同样, 屈服条件由方程 (6-9) 给出

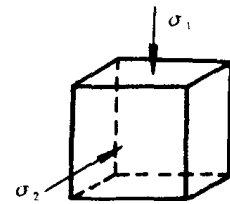


图 6-19 平面应变压缩时的主应力图

$$\sigma_1 = \frac{Y(\epsilon_{\text{有效}})}{(1 - \nu_p^2)^{1/2}} \quad (6-18)$$

有效应变增量由方程 (6-11) 给出

$$d\epsilon_{\text{有效}} = \frac{d\epsilon_1}{(1 - \nu_p^2)^{1/2}} \quad (6-19)$$

通过积分 (6-17) 式, 得到在平面应变压缩条件下的 d 与 ϵ_1 的关系, 其计算结果示于图 6-20 中, 图中还有安特斯 (H. W. Antes) 由平面应变压缩所得到的实验数据。由图可以看出, 两者相当一致, 说明了库恩的塑性理论在平面应变压缩条件下的正确性。同时, 对于海绵铁粉和 4600 钢粉, 由方程 (6-18) 计算得到的平面应变压缩应力 σ_1 ; 由相同材料的应力-应变曲线确定 $Y(\epsilon_{\text{有效}})^{(59)}$, 再从方程 6-19 计算得到 $\epsilon_{\text{有效}}$ 结果示于图 6-21 中, 说明了计算结果与实验结果的一致性。以前在高密度下所出现的大偏差, 由于改进了确定 $Y(\epsilon_{\text{有效}})$ 的方法而消除。

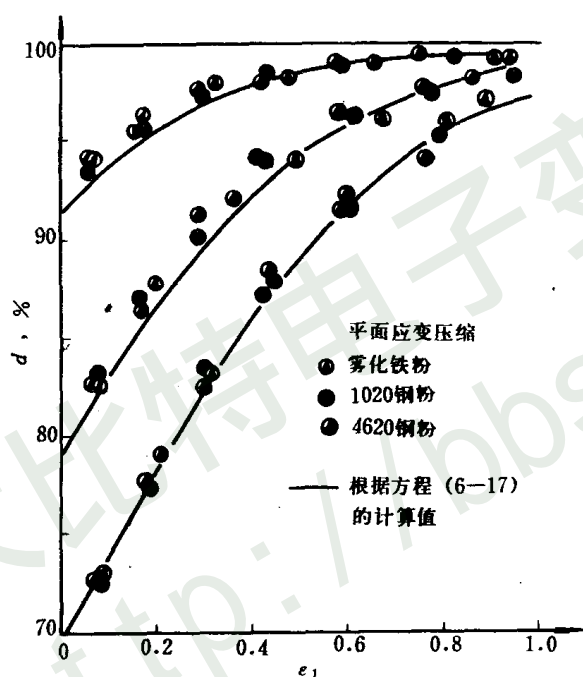


图 6-20 在室温平面应变压缩条件下, 铁粉和钢粉预成形坯致密化的理论计算数据与实验结果的比较

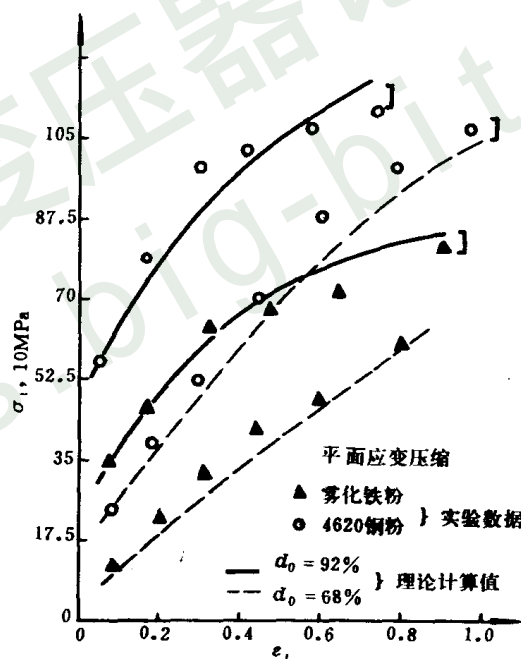


图 6-21 在室温平面应变压缩条件下, 由方程 (6-18) 和 (6-19) 计算的应力、应变值与实验结果的比较

3. 复压

复压时的应力状态如图 6-22 所示。施加应力为 σ_1 将横向应变 $d\epsilon_2 = d\epsilon_3 = 0$ 代入方程 (6-10) 中的第二、三式得到

$$\begin{cases} \sigma_2 - \nu_p(\sigma_3 + \sigma_1) = 0 \\ \sigma_3 - \nu_p(\sigma_1 + \sigma_2) = 0 \end{cases}$$

解此联立方程得到

$$\sigma_2 = \sigma_3 = \frac{\nu_p}{1 - \nu_p} \sigma_1 = \xi \sigma_1 \quad (6-20)$$

将 σ_1 、 $\sigma_2 = \sigma_3 = 1 - \frac{\nu_p}{\nu_p} - \sigma_1$ 代入屈服条件 (6-9) 式得到

$$f = Y(d) = \left[\frac{(1 - 2\nu_p)(1 + \nu_p)}{1 - \nu_p} \right] \sigma_1 \quad (6-21)$$

复压时的施加应变增量为 $d\epsilon_1$ ，而 $d\epsilon_2 = d\epsilon_3 = 0$ ，代入 (6-12) 式得到

$$-\frac{dd}{d} = d\epsilon_1 \quad (6-22)$$

同样，屈服条件由方程 (6-9) 给出

$$\sigma_1 = Y(\epsilon_{\text{有效}}) \frac{1}{\left[\frac{(1 - 2\nu_p)(1 + \nu_p)}{1 - \nu_p} \right]^{1/2}} \quad (6-23)$$

有效应变增量由方程 (6-11) 给出

$$d\epsilon_{\text{有效}} = d\epsilon_1 \frac{1}{\left[\frac{(1 - 2\nu_p)(1 + \nu_p)}{1 - \nu_p} \right]^{1/2}} \quad (6-24)$$

由 (6-20) 式可知，在多孔坯复压中，用塑性力学推导出来的侧压系数 ξ 与在粉末体的钢模压制中由弹性力学推导出来的侧压系数的表达式相同。因此，无论是多孔预成形坯的复压还是粉末体的钢模压制，均可由方程 (6-20) 来计算横向应力。

为了验证方程 (6-21) 的正确性，采用与均匀单轴压缩相同的方法（压制、烧结）制取复压用铁粉试样，复压后测定其复压应力 σ_1 和高度真实应变 ϵ_1 ，并计算出密度，实验结果示于图 6-23 中。利用无摩擦单轴压缩的密度-应力关系曲线确定屈服应力 $Y(d)$ 并由 (6-7) 式确定 ν_p 值，然后代入方程 (6-21) 中，得到复压应力 σ_1 的计算值。在图 6-23 中将 σ_1 的理论值与实验值进行比较。可见，除高应力范围以外，由方程 (6-21) 计算的理论与实验结果一致。然而由方程 (6-22)、(6-23) 和 (6-24) 计算得到的复压应力 σ_1 (式中 Y

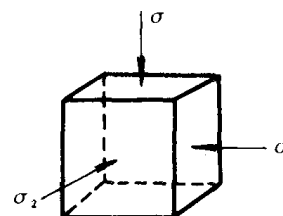


图 6-22 复压时主应力图

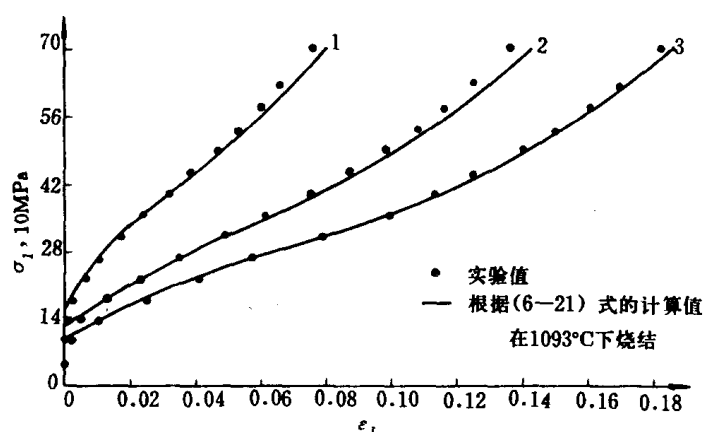


图 6-23 还原铁粉预成形坯复压时，复压应力 σ_1 的理论值与实验值的比较
预成形坯相对密度：1—87%；2—81%；3—77%

($\epsilon_{有效}$ 由单向拉伸应力-应变关系曲线确定)与阿恩特斯的雾化铁粉试样复压实验数据进行比较表明,用雾化铁粉试样复压时,在所试验范围内理论值与实验结果很好地符合,如图 6-24 所示。

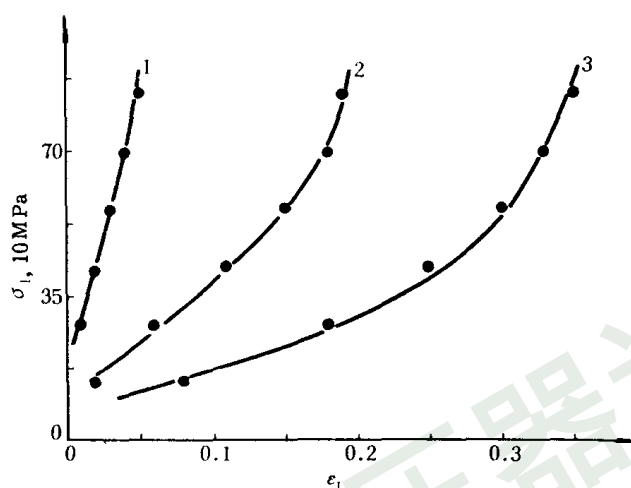


图 6-24 雾化铁粉预成形坯复压时,复压应力 σ_1 的理论值与实验值的比较
预成形坯相对密度: 1—92%; 2—79%; 3—68%; (黑点表示实验值,粗黑线表示计算值)

第三节 粉末锻造过程的断裂

一、粉末锻造过程的断裂

在粉末冶金锻造过程中预成形坯的横向流动,对粉末锻件的冶金结构完整性和机械性能有很大的影响。据研究指出^[60,54],热复压件比同材质的热锻件,具有较小的冲击韧性,且随着横向流动量的减少而降低;同时,由于横向流动而使孔隙受到垂直压缩和剪切变形的作用,从而有利于孔隙的闭合,降低预成形坯致密时所需的压力。但是,在闭式模锻过程中,预成形坯极易产生裂纹。在闭式模锻的开始阶段,当预成形坯与锻模侧壁接触之前,与简单无润滑镦粗相似。圆柱体预成形坯鼓形表面的拉应力大小取决于自由表面凸出的程度,它随着凸面曲率的增大而增加,而凸面曲率又随着圆柱体预成形坯的高径比和外摩擦的增大而增加。

多孔预成形坯的低拉伸塑性是限制粉末锻造的主要因素。为了解决预成形坯低拉伸塑性和锻造时需要横向流动之间的矛盾,目前采取的办法有:改善润滑条件和合理设计预成形坯,控制变形方式,以便增加裂纹产生前的应变量;采用高温烧结方法,提高预成形坯的可锻性(据报导^[61],经 1300℃ 高温烧结的钢粉预成形坯,在粉末冷锻过程中不易开裂);采用无横向流动无断裂危险的热复压方式;利用粉末合金的微细晶粒超塑性和相变超塑性状态进行锻造;还可以采用大变形量锻造方式使锻造初期出现的裂纹重新锻合起来。为了防止多孔坯开裂,寻求设计预成形坯的科学方法,需要研究粉末锻造过程的断裂极限。李(P. W. Lee)、库恩和道尼(C. L. Downey)等^[62,56,55]采用与致密材料相同的方法,通过一系列圆柱体试样的镦粗试验,测定断裂点的压应变(高度真实应变 $\epsilon_h = \ln(h/h_0)$)和拉应变

(周向真实应变 $\epsilon_0 = \ln \frac{w}{w_0} = \ln \frac{D}{D_0}$), 如图 6-25 所示。从而可以得到多孔坯断裂时表面主应变之间的关系, 叫做断裂应变迹线, 又叫成形极限应变曲线, 如图 6-26 所示。

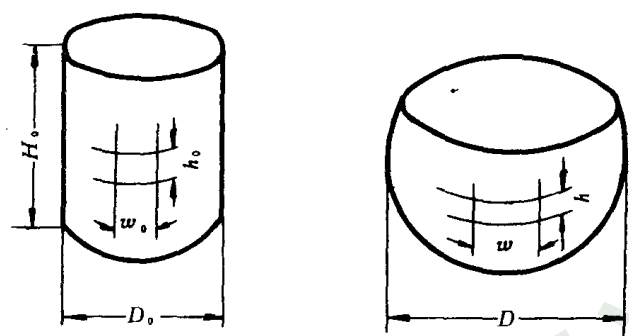


图 6-25 无润滑镦粗圆柱体试样时, “赤道线”上的表面应变

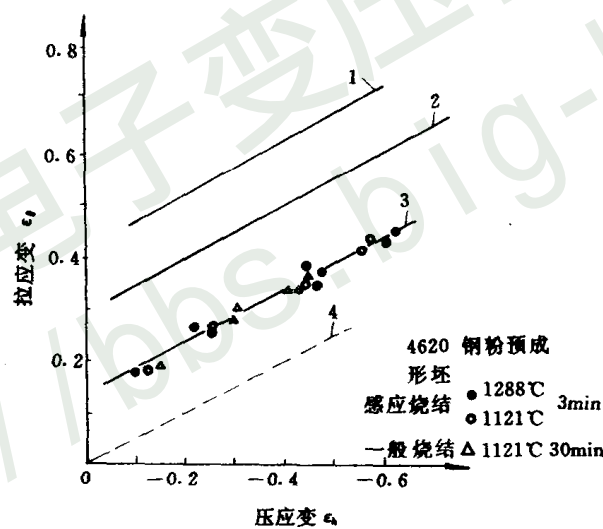


图 6-26 镦粗多孔 4620 钢粉坯、601ABAl、201ABAl 坯和 1020 致密钢坯过程
表面断裂时的总应变关系 (4620 在 982℃ 下镦粗)
1—1020 致密钢; 2—601ABAl (371℃); 3— 烧结铝合金 (601AB、201AB)
(室温); 4—均匀压缩

由图 6-26 可以看出, 所有试验材料的断裂应变迹线都是一条斜率为 1/2 的直线, 且平行于均匀压缩 (无摩擦) 的应变迹线。这说明各种材料断裂时鼓形表面的总应变关系相同。在均匀压缩中, 圆柱体表面不形成鼓形, 其周向应力为零, 所以不会产生断裂。而偏离此条件时则可能产生断裂, 也就是说, 离开均匀压缩应变迹线向上弯曲的应变迹线可能穿过断裂线。各条断裂应变迹线与纵坐标轴的截距, 表示在平面应变条件下断裂前的应变。可见材料的抗断裂能力是随着预成形坯的塑性增加而增大的。烧结坯由于存在孔隙, 所以其

断裂应变迹线的纵截距比致密坯低得多，且室温下的断裂应变迹线比高温下低。由于烧结铝合金材料的应变硬化小，601ABAl 合金坯冷变形时的断裂应变迹线与烧结钢坯热变形的几乎重叠，所以 601ABAl 合金是供粉末锻造过程断裂极限研究用的较好的模型材料。

二、基本流动模型的研究——变形分析

库恩和道尼等对锻造过程的基本流动模型进行研究后指出^[55,56]，运用上述断裂极限来研究复杂形状粉末锻件的临界断裂区时，要把断裂极限和基本流动模型的研究结合起来，用模型材料模拟实际零件的变形，并在可能断裂的区域测定表面应变，然后将这些应变与实际材料的断裂应变迹线相比较。如果所测得的应变曲线高于断裂应变迹线时，导致断裂，则必须根据断裂应变迹线来修改预成形坯的设计，或改善润滑条件，以便增加表面压应变和减少表面拉应变。经过反复试验和修改，可以确定预成形坯的设计参数。

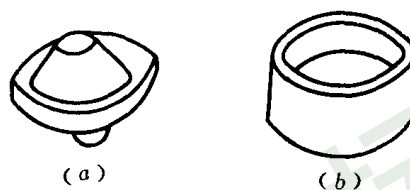


图 6-27 两种基本锻件形状
(a) 带凸缘的壳体；(b) 杯状体

在锻造过程中，可把复杂形状的粉末锻件分割为几个区域，每个区域都用一个特殊的塑性流动模型来表征。对于各种轴对称锻件，这些区域包括横向流动（垂直于冲头运动方向）、后挤压（与冲头方向相反）和前挤压（与冲头运动方向相同）。图 6-27 所示的两种基本锻件形状，包括了上述基本流动模型，并用来作为变形分析的物理模型。其模型材料是相对密度为 80% 的 601ABAl 合金粉末烧结件。

图 6-28 表示锻造带凸缘壳体时金属变形和流动的几种方式。预成形坯先填满模腔的壳体区，然后靠横向流动形成凸缘（见图 6-28 (a)）；或先填满模腔的凸缘，再靠挤压形成壳体（见图 6-28 (b)）或壳体 and 凸缘两者均靠变形后形成（见图 6-28 (c)）。

图 6-29 表示锻造杯状和环状零件时，金属变形和流动的几种方式比较。预成形坯先在冲头作用下横向流动，然后形成边缘（见图 6-29 (a)）；或先填满锻模底部，再通过前挤压形成边缘（见图 6-29 (b)）；或先充填满边缘，然后朝内横向流动形成圆环（见图 6-29 (c)）。

图 6-28 (a) 表示的预成形坯的压缩，包括轴向压应变和周向拉应变，它与在平板模间简单墩粗圆柱体的情况相同。典型的应变曲线如图 6-30 所示，当应变曲线与断裂应变迹线相交时产生断裂。跟平板模间墩粗一样，增加高径比和减少凸缘表面的摩擦力，可增大所形成的凸缘直径而不产生断裂。但减少壳体区表面的摩擦力没有效果。降低壳体区模具的倾角，则可增大变形约束，应变曲线明显地朝顺时针方向旋转，因而减少了断裂时的应变。

图 6-28 (b) 表示预成形坯通过前挤和后挤流向壳体区，上部表面为自由表面。由于模具转角处周围的摩擦力作用，使预成形坯向上凸出，使自由表面产生拉应变。这些表面主应变大小相等，其应变曲线沿着双向拉伸线延伸到应变平面的第 I 象限（见图 6-31）。当应变曲线与断裂应变迹线的外延线相交或接近时就产生断裂。

图 6-28 (c) 表示预成形坯通过变形后形成壳体区和凸缘。虽然在凸缘区可能开裂，但在壳体区的自由表面出现了有趣的现象：自由表面的应变大小相等，应变符号取决于模具角和摩擦情况。如图 6-32 所示，当摩擦系数为 0.1 模具角 α 为 40° 和 50° 时，壳体区表面产生拉

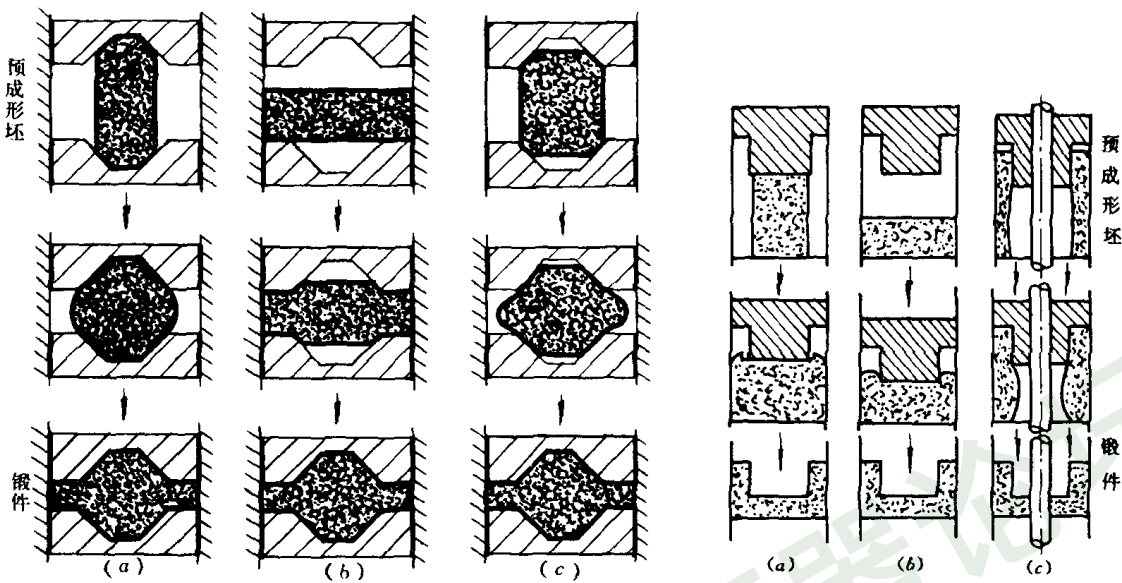


图 6-28 锻造带凸缘壳体零件时预成形坯的选择图 6-29 锻造杯状或环状零件时预成形坯的选择

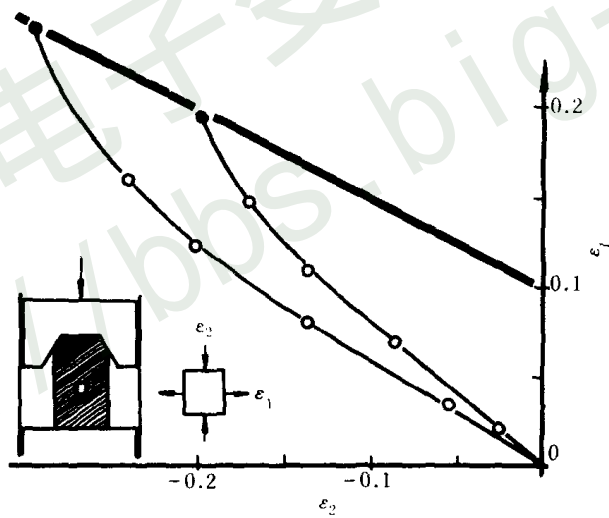
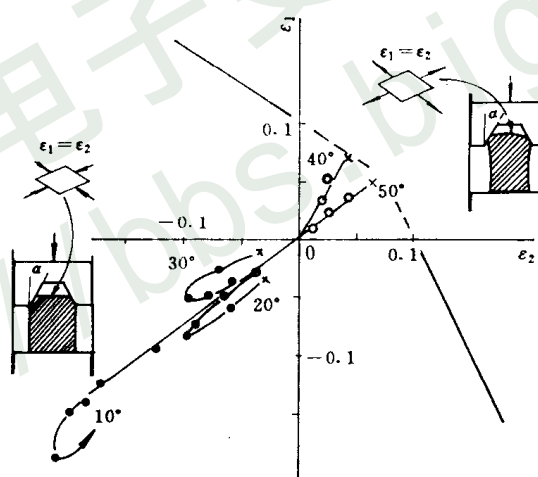


图 6-30 用图 6-28 (a) 的变形方式压缩圆柱体预成形坯时，鼓形表面的应变曲线
(黑粗线表示 601ABAl 合金的断裂应变迹线 黑点表示断裂 圆圈表示实验值)

应变，同时当应变曲线在第Ⅰ象限与断裂应变迹线的外延线相交时，则产生断裂。当模具角 α 为 10° 、 20° 和 30° 时，开始为压应变，然后倒转成为拉应变，这是沿着圆锥模表面的摩擦力作用的结果。在第Ⅲ象限的应变曲线倒转以后，当其拉应变与在第Ⅰ象限断裂时的拉应变大小相等时产生断裂。当模具角 α 在 10° 以内时不会产生断裂，因为当鼓区达到模具顶部时变形停止。无论从理论上和实践上均可证明，在热锻过程中，当摩擦系数大于 0.3 时，

(黑粗虚线表示断裂应变迹线在第 I 象限内的外延线; 箭头表示应变曲线的变化趋向;
其他图例同上)



综上所述,用测量表面应变状态的方法研究金属流动,为设计预成形坯避免断裂提供了有用资料。将各种变形模型断裂时的表面主应变,与通过简单镦粗试验所测定的线性断裂应变迹线进行比较,从而可得出预成形坯的设计方法。用这种方法可以修正预成形坯的形状和尺寸,使材料的应变位于断裂应变迹线之下。在轴对称零件锻造过程中,基本流动

模型的主要特征是通过简单形状的实验应变分析测定的，其结果可应用于组合流动模型的分析 and 复杂形状零件的预成形坯设计。根据基本流动模型的研究结果，各种轴对称零件的预成形坯都能设计出来。

应该指出，在上面的分析中只考虑了表面断裂问题，没有研究锻造时由于预成形坯的低拉伸塑性，或者由于剪切变形所造成的内部断裂问题，而且也没有涉及锻模的磨损问题。锻模的磨损是一个重要的经济因素，因此设计时必须考虑材料流动对锻模磨损的影响。

三、预成形坯设计

预成形坯的设计不仅要考虑材料的流动和致密化，而且还要考虑锻造过程中的断裂问题。为了研究外摩擦和高径比对表面拉应力和断裂的影响，库恩等对烧结铝合金圆柱体预成形坯进行了锻造试验^[54]，图 6-33 和 6-34 分别表示 601ABAl 合金预成形坯在热锻造过程中，产生断裂时的高度真实应变和断裂应变迹线。由图 6-33 可以看出，断裂时的应变量随着预成形坯的高径比的增大和模壁摩擦力的降低而增大，且接近于线性变化。由图 6-34 可知，图中直线的斜率为 1/2，直线与纵坐标轴的截距随着预成形坯密度的增大而升高。

在闭式模锻过程中，锻模侧壁的横向约束作用，既是为了达到全致密所需要的，又是防止鼓形表面产生断裂的有效办法。这是由于模壁的约束作用，可使鼓形表面的拉应力变为压应力。如果能让圆柱体预成形坯的鼓形表面在产生断裂之前与模壁接触，就可以防止裂纹产生。不过，粉末锻件的性能随预成形坯横向流动的增大而增高，而锻造时所允许的横向流动量又受到产生断裂的限制。库恩和道尼还利用图 6-33 和 6-34 以烧结 601ABAl 合金为例，推导出预成形坯的高径比和断裂时锻件的高径比的关系。并假设裂纹即将产生的时刻就是预成形坯到达模壁的时刻，这样产生裂纹时的高径比就是复压阶段开始的高径比。

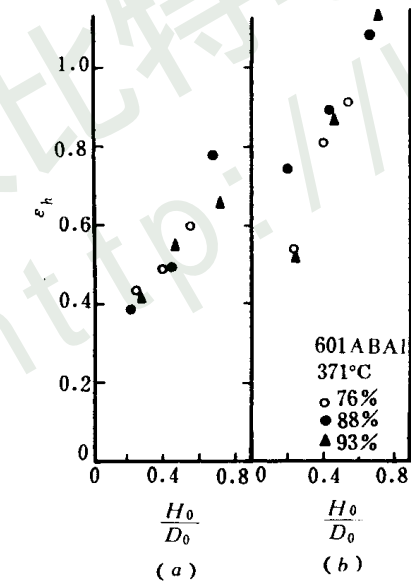


图 6-33 烧结铝合金圆柱体预成形坯在热锻造过程中断裂时的高度真实应变 ϵ_h
(a) 无润滑；(b) 润滑

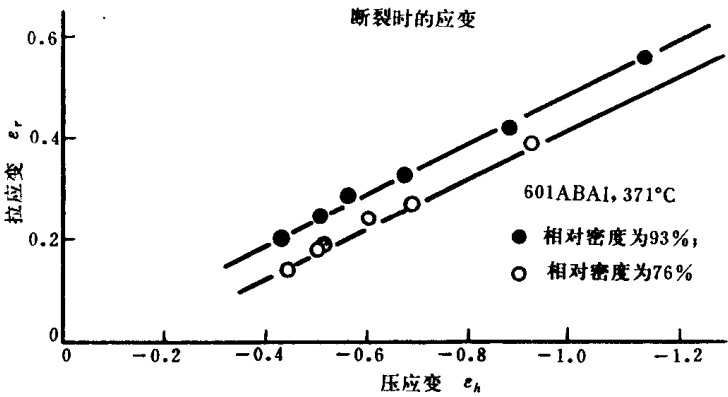


图 6-34 烧结铝合金圆柱体预成形坯在热锻造过程中断裂时拉应变（横向真实应变）和压应变（高度真实应变）的关系

由图 6-34 中的线性关系可知，断裂时拉应变 ϵ_r 与压应变 ϵ_h 之间的关系为

$$\epsilon_r = C - \frac{1}{2}\epsilon_h \quad (6-25)$$

式中 C ——直线与纵坐标轴的截距。

同样，由图 6-33 可以得到，断裂时高度真实应变 ϵ_h 与预成形坯高径比之间的关系为

$$-\epsilon_h = A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right) \quad (6-26)$$

式中 A 、 B ——用最小二乘法求得的直线截距和斜率；

H_0 、 D_0 ——分别表示预成形坯的高度和直径。

根据锻造过程中质量不变条件得到

$$\frac{\pi D_f^2}{4} H_f = d_0 \frac{\pi D_0^2}{4} H_0 \quad (6-27)$$

式中 d_0 ——预成形坯的相对密度；

H_f 、 D_f ——分别表示锻件的高度和直径。

由 (6-25)、(6-26) 和 (6-27) 式得到

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= \ln \frac{D_1}{D_0} = C - \frac{1}{2}\epsilon_h = C + \frac{1}{2}\left[A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right)\right] \\ \frac{D_f}{D_0} &= \frac{D_1}{D_0} = \exp\left\{\frac{1}{2}\left[A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right)\right] + C\right\} \end{aligned} \quad (6-28)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_h &= \ln \frac{H_1}{H_0} = -\left[A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right)\right] \\ \frac{H_1}{H_0} &= \exp\left\{-\left[A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right)\right]\right\} \end{aligned} \quad (6-29)$$

式中 H_1 、 D_1 ——分别表示断裂时锻件的高度和直径。

由 (6-27) 和 (6-28) 式得到

$$\begin{aligned} \frac{H_f}{H_0} &= d_0 \frac{D_0^2}{D_f^2} = 2d_0 \exp\left\{-\frac{1}{2}\left[A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right)\right] - C\right\} \\ &= d_0 \exp\left\{-\left[A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right)\right] - 2C\right\} \end{aligned} \quad (6-30)$$

由 (6-28) 和 (6-29) 式得到断裂时锻件的高径比与预成形坯高径比之间的关系

$$\frac{H_1}{D_1} = \frac{H_0}{D_0} \exp\left\{-\frac{3}{2}\left[A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right)\right] - C\right\} \quad (6-31)$$

可用连乘法展开的方法，求得热复压件的高径比 $\frac{H_f}{D_f}$ 与 $\frac{H_1}{D_1}$ 的关系

$$\frac{H_f}{D_f} = \left(\frac{H_1}{D_1}\right) \cdot \left(\frac{H_f}{H_1}\right) \cdot \left(\frac{D_1}{D_f}\right) \quad (6-32)$$

根据假设预成形坯断裂时已与模壁接触，所以 $D_1 = D_f$ 。

将 (6-28)、(6-30)、(6-31) 式代入 (6-32) 式中得到

$$\begin{aligned} \frac{H_f}{D_f} &= d_0 \frac{H_0}{D_0} \exp\left\{-\frac{3}{2}\left[A + B\left(\frac{H_0}{D_0}\right)\right] - C\right\} \exp(-2C) \\ &= d_0 \left(\frac{H_1}{D_1}\right) \exp(-2C) \end{aligned} \quad (6-33)$$

1—总变形（复压+镦粗）；2—镦粗；3—复压

从 a 点或 b 点向纵坐标轴投影, 就可得到所需要设计的预成形坯的高径比 $\frac{H_0}{D_0}$ 。在图中给出

第四节 粉末锻造过程的变形机构

由于多孔预成形坯是由基体金属和孔隙组成的复合体,在锻造时同时产生塑性变形和

致密化，与致密金属坯锻造时塑性变形的微观机构相比，具有不同的特点。致密金属塑性变形的微观机构主要是金属晶体的位错运动；而多孔预成形坯塑性变形和致密化的微观机构，不仅基体金属晶体产生晶间和晶内变形，而且与孔隙的变形有关。因此，研究粉末锻造过程塑性变形和致密化的微观机构时，由于基体金属晶体的塑性变形很小，故应着重研究颗粒间变形机构和孔隙变形的规律。

一、粉末锻造过程孔隙变形的规律

李等^[62]对还原铁粉预成形坯进行无摩擦均匀单轴压缩，得到在无开裂现象情况下试样密度与轴向压应力的关系曲线（见图 6-36），并运用金相显微镜和扫描电子显微镜对试样进行了观察和分析。

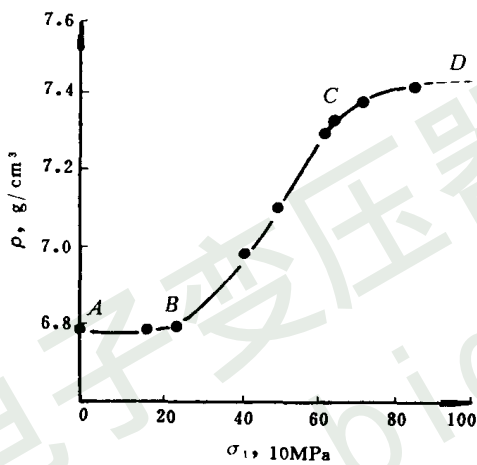


图 6-36 在无摩擦均匀单轴压缩条件下，试样密度 ρ 与轴向压应力 σ_1 的关系

对海绵铁粉和烧结态预成形坯轴向断口的扫描电子显微照片分析指出，单个海绵铁粉的形状是不规则的，具有任意分布的管状孔隙，大多数孔隙直径在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 之间，少数孔隙直径大于 $5\mu\text{m}$ ；孔隙与孔隙在粉末颗粒表面上的间距为 $0.15\sim 10\mu\text{m}$ 。经过在 1093°C 于氢中烧结 1h 的预成形坯，其相对密度为 86% 。烧结态预成形坯的内孔结构与原始粉末的内孔结构没有显著差别，在颗粒内部的晶界上分布着小而圆的孔隙，在颗粒间界上存在着比较大的角状孔隙。从显微镜上直接测得的孔隙直径（见表 6-4）表明，小孔隙对预成形坯的孔隙度起着决定性作用，大多数颗粒间的孔隙直径由 0.5 至 $5\mu\text{m}$ 而直径大于 $8\mu\text{m}$ 的颗粒间孔隙造成密度上的变化最多不超过 1% 。

表 6-4 烧结海绵铁粉预成形坯的孔隙尺寸分布

孔隙直径 $D, \mu\text{m}$	所占份额
$D \geq 12$	2%
$8 \leq D < 12$	16%
$4 < D < 8$	13%
$D < 4$	79%

注：预成形坯的相对密度为 86% ，测量面积为 $\sim 0.4\text{mm}^2$ （轴向断口）。

由图 6-36 可以看出, 曲线 AB 段相当于轴向应力小于 175MPa、高度缩减率小于 5% 的情况。金相分析指出, 其孔隙形态几乎没有发生什么变化, 唯一发现的孔隙结构变化是大孔隙 ($D \geq 20\mu\text{m}$) 数量减少, 以及材料朝颗粒间的孔隙内横向流动由于这些大孔隙只占总孔隙度的 1% 强, 所以这个阶段的密度变化很小。锻件轴向断口扫描电子显微照片的分析表明, 当高度缩减率为 17% 时, 颗粒和孔隙两者都在一定程度上被压扁; 当高度缩减率为 48% 以上时, 压扁现象进一步加剧; 当高度缩减率接近 48% 时, 尚有一些小圆形孔 ($D < 1\mu\text{m}$) 存在; 但当高度缩减率达 70% 时, 这些内孔也在不同程度上被压扁。锻件横向断口的扫描电子显微照片分析指出, 孔隙闭合但没有压扁。这是由于材料朝孔隙内横向流动所造成的。从这个方向观察, 在各种不同变形程度下, 许多内孔都保持不变。因此, 在曲线 BC 段, 其长轴与压缩方向大致垂直的小圆柱形孔隙被压扁, 使这个阶段的密度迅速增大。材料朝颗粒间孔隙内横向流动的现象延续到这个阶段的初期。曲线 CD 段相当于在 490~700MPa 的轴向应力范围内, 锻件的相对密度大约为 96%。由于存在着长轴与压缩方向大致平行的圆柱形孔隙, 这些孔隙在锻造过程中难压扁, 因而密度不能进一步提高。

孔隙的变形不但与变形程度有关, 而且还受到变形方式及应力状态的影响。图 6-37 表示孔隙变形与应力状态的关系^[39,54]。第一种孔隙变形方式如图 6-37 (a) 所示, 孔隙只受到水静压应力状态的作用。按照经典应力理论, 水静压应力状态对致密体只能引起弹性变形, 不可能产生塑性变形; 但水静压应力状态可以使多孔坯致密, 孔隙体积可以通过弹性变形和塑性变形方式减小。但是, 想通过水静压应力状态来完全消除孔隙是困难的, 因为需要无穷大的压应力。正如描述热压致密化机构时所指出的^[64], 根据塑性流动模型, 被一层不可压缩的致密材料所包围的球形孔隙, 在水静压应力状态作用下的致密化过程, 在一定的温度和压力下存在一个“终点”密度。第二种孔隙变形方式如图 6-37 (b) 所示, 孔隙同时受到水静压应力和切应力的作用, 在变形过程中, 孔隙体积不仅受到水静压缩, 而且由于剪切变形使孔隙闭合和拉长。因此, 采取不同的锻造方式, 孔隙变形的方式是不同的, 锻件的残留孔隙度和孔隙形态也不同。热复压时, 由于材料几乎不产生横向流动, 只靠轴向压应力将孔隙压扁; 墩粗时, 由于材料产生横向流动, 使孔隙同时受到轴向压缩和剪切变形的作用, 这种剪切变形作用容易使孔隙拉长和闭合, 并降低多孔坯致密化所需要的力。热复压时由于没有材料的横向流动和孔隙剪切变形的作用, 锻件中长轴与压缩方向大致平行的圆柱形残留孔隙比热墩粗多, 从而使热复压件的动力学性能和颗粒界面结合强度比热锻件低。从理论上和实践上都可证明, 对热复压件和高碳钢件进行复烧, 可使锻件组织均匀、孔隙球化、颗粒间联结加强, 有利于稳定和提高锻件性能。

还应该指出, 锻造过程中夹杂物的变形往往伴随着孔隙的产生。安特斯用图 6-38 表示锻造时多孔预成形坯中夹杂物变形的几种方式^[39]。图 6-38 (a) 表示变形前基体中夹杂物的断面。如果夹杂物的强度比基体金属高, 在变形过程中夹杂物可能不产生变形也不破碎, 但在基体和夹杂物的界面上形成孔隙, 如图 6-38 (b) 所示。如果夹杂物的强度不比基体高, 则塑性夹杂物可能产生拉伸变形, 在变形后的两端形成孔隙 (见图 6-38 (c)); 而脆性夹杂物可能被压碎, 在各碎片之间形成孔隙 (见图 6-38 (d))。因此, 在锻造过程中, 夹杂物的变形往往伴随着产生孔隙。同时, 在变形夹杂物和基体的界面上材料容易流动。

二、粉末锻造过程的颗粒间变形机构

在致密金属多晶体中, 晶粒间的结合力很强, 常温下晶界对塑性变形有显著的阻碍作

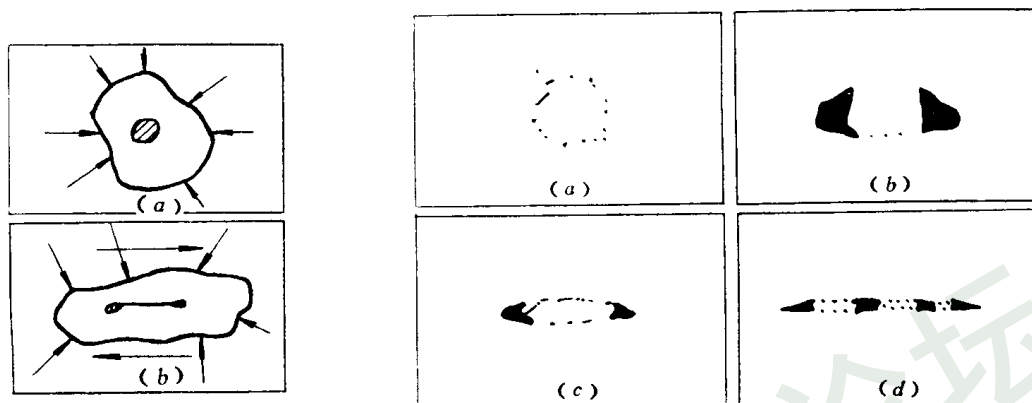


图 6-37 孔隙变形与应力状态的关系

图 6-38 锻造时多孔预成形坯中夹杂物变形的几种方式

用，在晶界附近形成一个难变形区，使常温下的晶界强度高于晶内，所以塑性变形先从晶内开始当温度升高时，晶界对塑性变形的阻碍作用减弱，接近熔点时，晶界强度比晶内低，塑性变形先从晶界产生。在多孔预成形坯中，晶界特性比较复杂，包括原始颗粒内的晶界和原始颗粒间晶界两种。原始颗粒内的晶界，首先是在制粉过程中形成的，类似于致密金属多晶体的晶界，但往往存在较多的缺陷，特别是可能存在许多微孔。原始颗粒间晶界存在大量缺陷和夹杂物，特别是由于含有大量孔隙而严重地削弱了晶界强度，使常温下原始颗粒间晶界强度比晶内低得多。所以，在常温下进行塑性变形时，晶界容易产生塑性变形和脆性断裂。因此，常温下多孔坯的原始颗粒间晶界不是难变形区，而是易变形区。高温下，在这种原始颗粒间晶界上，畸变晶格原子由于获得较大的能量，当受外力作用时，会出现晶界塑性流动。同时，在原始颗粒间晶界上，可能存在较多的易熔杂质，使晶界的熔点比晶内低。因此，无论在常温下还是在高温下，当多孔预成形坯进行塑性变形时，原始颗粒间晶界是容易产生滑移和塑性流动的区域。

阿忍指出^[16]，在压制烧结过程中预成形坯内形成的一部分颗粒间联结，被热锻开始时的轻微变形所破坏，使得通过烧结所得到的冲击韧性又大部分丧失，所以经轻微变形锻件的冲击韧性比烧结态还要低。但随着变形程度的增大，宏观塑性流动又使颗粒间接触面增大，联结增强，所以冲击韧性又增高。这说明预成形坯颗粒间晶界是很容易产生滑移和塑性流动的区域。粉末热锻似乎是松散金属塑性流动的热压缩过程，锻件颗粒间的联结主要在热锻过程中形成。

综上所述，作者认为，粉末锻造过程塑性变形和致密化的微观机构，应该包括孔隙变形、晶体塑性变形、颗粒间位移和变形，但由于基体金属晶体的塑性变形是有限的，所以孔隙变形、颗粒间位移和变形的影响将是主要的，而孔隙的变形也依赖于颗粒间位移和变形。因此，可动性的颗粒间变形机构成为多孔坯锻造过程塑性变形和致密化的主要机构。由于孔隙周围的颗粒形状和位向是不同的，颗粒间的联结强度又很低，所以在外力作用下，每个颗粒所处的应力状态不同，使每个颗粒的变形和颗粒间晶界的滑移也不同，从而引起颗

粒间多种形式的相对移动、转动和变形，造成孔隙的倒塌、闭合和拉伸。如图 6-37 (b) 所示，在水静压应力和切应力同时作用下的孔隙闭合和拉伸是显而易见的；而处在水静压应力状态下孔隙的变形也不难理解。当整个预成形坯中某一个包含孔隙的区处于水静压应力状态时，作用到每一个颗粒上时则不一定保持水静压应力状态。只有当三个方向大小相等的水静压应力汇交于一点时，才能保持水静压应力状态，这时颗粒不产生塑性变形和移动。但颗粒的形状和位向极不规则，要求处于水静压应力状态下的孔隙周围颗粒保持水静压应力状态是很困难的，因而，在水静压应力状态作用下的孔隙区，同样会引起颗粒间的相对移动、转动和变形，造成孔隙变形。然后在原孔隙周围形成较小的孔隙，小孔隙又变成更小的孔隙，直到高密度时，所有残留的小孔隙近似于球形为止。这是因为原来位错密度较高的颗粒界面和孔隙周边，在变形过程中由位错塞积所产生的位错“钉扎”现象，造成高的局部应力，使位错继续运动困难，从而阻碍了颗粒间晶界的继续滑移和变形。同时，可以预见，从上述可动性的颗粒间变形机构出发，在粉末锻造过程中，通过获得微细晶粒的超塑性状态，有可能发展超塑性锻造和固液相锻造方法。

思考题

1. 粉末热锻的三种方式的预成形坯设计和锻模结构各有什么特点？其锻件性能如何？各适合于什么情况？
2. 粉末锻造时多孔体的变形为什么用真实应变表示而不用工程应变？真实应变与真实主应变之间有什么关系？
3. 粉末锻造过程中多孔预成形坯变形和致密的三种基本方式各发生在什么情况下？其主应力图和主应变图如何？
4. 多孔体变形过程的质量不变条件和致密体变形过程的体积不变条件有什么联系和区别？
5. 多孔体锻造时横向流动小的特点在预成形坯设计中有什么作用？
6. 多孔体锻造时的屈服条件与致密体压缩时的屈服条件有什么不同？公式 (6-9) 中的修正项应如何理解？
7. 叙述粉末锻造过程断裂产生的条件、位置和原因及其预防措施。
8. 锻造时多孔体变形和致密的不均匀性状况及原因是什么？它对锻件性能有什么影响？应如何改善？
9. 预成形坯设计包括哪些内容？应考虑哪些因素？如何合理设计圆柱体预成形坯的高径比？
10. 锻造时多孔预成形坯中孔隙和夹杂的变形规律及其与锻造方式的关系是什么？

第七章 粉末材料的孔隙性能与复合材料的强韧化

第一节 概 述

在本书的绪论中曾根据用途对粉末材料和制品进行分类。随着科学技术的进步，粉末材料的发展非常迅速，目前，材料科学领域的颗粒材料 (Particulate Material) 用途极广，它包括粉末材料、金属间化合物、陶瓷和复合材料，并且都与粉末冶金密切相关。图 7-1 形象地表示了复合材料的范畴。颗粒材料按体系分类，如图 7-2 所示。

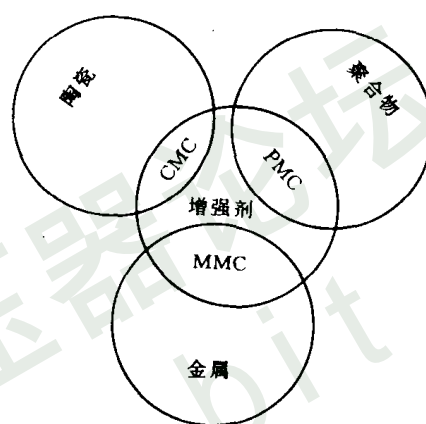


图 7-1 复合材料的范畴

第二节 粉末材料的孔隙度特性

一般粉末冶金材料是金属和孔隙的复合体，其孔隙度范围很广，有低于 1%~2% 残留孔隙度的致密材料，有 10% 左右孔隙度的半致密材料，有 > 15% 孔隙度的多孔材料，也有高达 98% 孔隙度的泡沫材料。孔隙是粉末冶金材料的固有特性，孔隙度显著地影响粉末冶金材料的机械、物理、化学和工艺性能。在普通铸件中，气孔和缩孔是常见的缺陷，也是熔铸法难以克服的问题；而用粉末冶金法制取的材料，其孔隙度、孔径及分布可以有效地控制，并且可在相当宽的范围内调整。由于孔隙的存在，多孔材料具有大的比表面和优良的透过性能，以及易压缩变形、吸收能量好和质量轻等特性。这些孔隙度特性是粉末冶金多孔材料的基本特性，也是它们得到广泛应用的基本原因。

一、粉末材料孔隙度和孔径的测定

孔隙度和密度是粉末冶金材料的基本特性，孔隙度和密度的测定是控制粉末冶金材料质量的主要方法之一。试样的体积可采用量度几何尺寸的方法，也可采用液体静力学称量方法来测定。对于致密材料，可直接将试样放在水中称重，其残留孔隙度也可以采用显微镜法进行定量估算。对于具有开孔隙的材料，用液体静力学法称量时，为了不让液体介质进入孔隙，可浸渍熔融石蜡、石蜡-泵油、无水乙醇-液体石蜡、油、二甲苯和苯甲醇等物质，或者涂覆硅树脂汽油溶液、透明胶溶液和凡士林等物质，使烧结体的开孔隙饱和或堵塞。多孔材料的密度和孔隙度常采用真空浸渍法来测定^[1,2]。浸渍试样的方法和粉末真密度的测定方法相同，首先将清洗干净的试样在空中称重；接着在真空状态下浸渍熔融石蜡、石蜡-泵油或油等液体介质，使全部开孔隙饱和后取出试样，除去表面多余介质；再一次在空中称重，然后在水中称重；最后，按下列公式计算烧结试样的密度和孔隙度：

$$\rho = \frac{w_1 \rho_l}{w_2 - w_3} = \frac{w_1}{w_2 - w_3}$$

式中 ρ —— 试样密度，g/cm³；

ρ_l ——称量时所用液体介质的密度，若用蒸馏水时， $\rho_l = 1\text{g/cm}^3$ ；

w_1 ——试样在空中的质量，g；

w_2 ——浸渍后试样在空中的质量，g；

w_3 ——浸渍后试样在液体介质（水）中的质量，g。

应 用 举 例

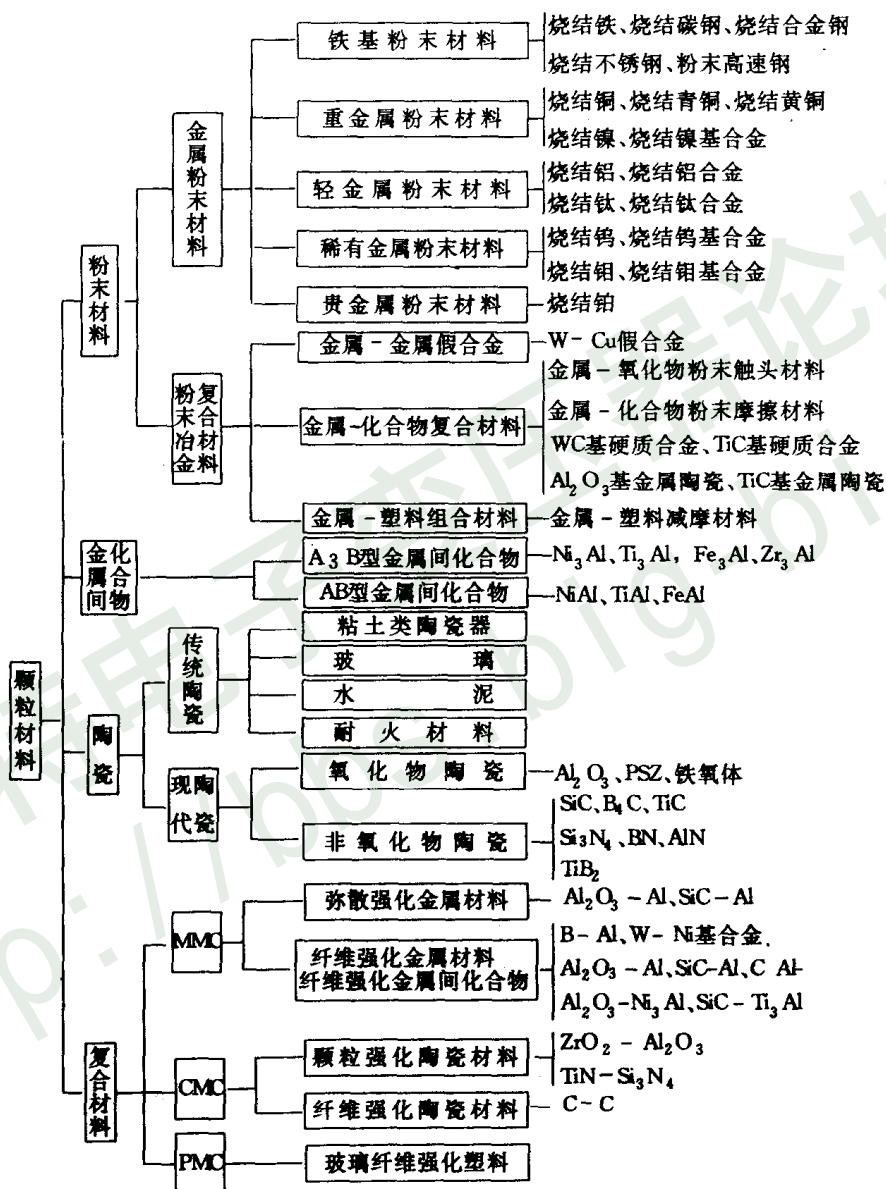


图 7-2 颗粒材料按体系的分类图解

$$V_{\text{开}} = \frac{w_2 - w_1}{\rho_l}$$

$$\theta_{\text{开}} = \frac{(w_2 - w_1)\rho_l}{(w_2 - w_3)\rho_l} \times 100 = \frac{w_2 - w_1}{(w_2 - w_3)\rho_l} \times 100$$

$$\theta = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{w_1 \rho_l}{(w_2 - w_3) \rho_0}\right) \times 100$$

$$\theta_{\text{闭}} = \theta - \theta_{\text{开}}$$

式中 $V_{\text{开}}$ ——试样的开孔隙体积, cm^3 ;

θ ——试样的总孔隙度, %;

$\theta_{\text{开}}$ ——试样的开孔隙度, %;

$\theta_{\text{闭}}$ ——试样的闭孔隙度, %;

ρ_l ——浸渍介质的密度, g/cm^3 ;

ρ_0 ——相应材质的理论密度, g/cm^3 。

“假合金”和成分之间相互作用很弱的合金,可采用加和法求其理论密度;否则,需要采用与测定粉末真密度相同的方法进行测定。求加和密度的公式为:

$$\rho_0 = \frac{1}{\frac{A\%}{\rho_A} + \frac{B\%}{\rho_B}}$$

式中 $A\%、B\%$ ——分别为试样中合金成分的质量百分含量;

$\rho_A、\rho_B$ ——分别为相应合金成分的理论密度, g/cm^3 。

据资料〔3〕介绍,使用具有低蒸汽压和稳定密度的苯甲醇浸渍试样,可以获得良好的结果;使用无水乙醇-液体石蜡浸渍试样,精度也较高。但是浸渍介质不可能浸渍到所有孔隙中去,特别是不易填满窄缝,结果开孔隙度的测量值偏低。

图 7-3 表示烧结铁的开孔隙度、闭孔隙度和总孔隙度之间的关系〔4〕。从图中可以看出,当总孔隙度为 20%~30% 时,闭孔隙度大约为 1%~2%;当总孔隙度为 8% 左右时,全部开孔隙都变成了闭孔隙。

目前测定孔径及其分布的方法很多,主要有:汞压入法、气泡法,离心力法、悬浊液过滤法、透过法、气体吸附法、X 射线小角度散射法和显微镜分析法等等,其中使用较多的是汞压入法。这是利用汞对固体表面不润湿的特性,把汞用一定压力压入多孔体的孔隙中以克服毛细管阻力。假设在孔壁光滑的直圆柱形毛细管孔内,当作用在液面与孔壁的接触线的平面法线方向上的压力 $\frac{1}{4}\pi D^2 p$ 与同一平面上表面张力在法线方向上的分量 $\pi D \gamma \cos \alpha$ 平衡,则:

$$\frac{1}{4} \times 10^{-6} \pi D^2 p + 10^{-6} \pi D \gamma \cos \alpha = 0$$

$$D = - \frac{4 \gamma \cos \alpha}{p} \quad (7-1)$$

式中 p ——对汞所施压强, MPa;

γ ——汞的表面张力, N/m;

α ——汞对试验材料的润湿角,度;

D ——孔隙直径, μm 。

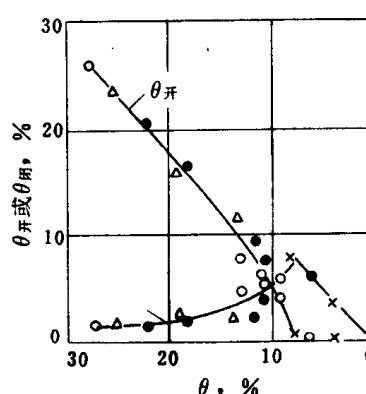


图 7-3 烧结铁的开孔隙度

$\theta_{\text{开}}$ 、闭孔隙度 $\theta_{\text{闭}}$ 和

总孔隙度 θ 之间的关系

烧结温度: \circ —850°C; \triangle —950°C;

\bullet —1200°C; \times —1350°C

如果 γ 取 0.473N/m (20°C) 对于多孔镍来说 $\alpha=130^\circ$ 压强 p 以 MPa 表示 则 (7-1) 式可简化为:

$$D = \frac{1.22}{p} \quad (\mu\text{m}) \quad (7-2)$$

汞压入法测定多孔材料孔径分布的方法如下: 将试样置于膨胀计中, 并放入充汞装置内, 在真空条件 (真空度为 $1.33\sim 0.013\text{Pa}$) 下, 向膨胀计充汞, 浸没试样。压入多孔体的汞量是以与试样部分相联结的膨胀计毛细管内汞柱的高度变化来表示的。当对汞所施的附加压强低于大气压强时, 向充汞装置中导入大气, 从而使膨胀计中的汞, 对于多孔镍来说, 获得可测大于 $1.22\mu\text{m}$ 以上的孔径所需的压强。为了使汞进入孔径小于 $1.22\mu\text{m}$ 的孔隙, 必须对汞施加高压。随着对汞所施压强的增加, 汞逐渐地充满到小孔隙中, 直到开孔隙为汞所填满为止。从而得到汞压入量与压强的关系曲线, 并由此可求得其开孔孔径分布。汞压入法可测定的最小孔径为 $2\mu\text{m}$ 左右。但由于装置结构必然具有一定的汞头压力, 所以最大孔径的测定是有限的。一般可测最大孔径, 对于高压汞压测孔仪来说不超过 $200\mu\text{m}$, 对于低压汞压测孔仪来说可达 $300\mu\text{m}$ 。由于汞压入法可测范围宽, 测量结果重复性好, 仪器专门化, 操作和数据处理比较简便, 也比较精确, 所以已成为研究多孔材料孔隙度特性的重要手段之一, 可用来测定孔径及其分布、孔道形状分布、比表面、孔隙度和密度等。

气泡法测定最大孔径及孔径分布的原理与汞压入法相同, 但过程相反。它利用能润湿多孔材料的液体介质 (如水、乙醇、异丙醇、丁醇、四氯化碳等) 浸渍, 使试样的开孔隙饱和, 再用压缩气体将毛细管中的液体挤出来。气泡法仪器设备简单, 操作容易。但气泡法无论是在测定孔径分布的重复性还是测量分布区间方面, 都不如汞压入法, 所测数值相当于汞压入法所测定的孔径体积分布比较集中的贯穿孔隙部分。气泡法与汞压入法相反, 尽管测量最小孔径比较困难, 但是测量最大孔径的精确度高。

宝鸡有色金属研究所介绍了测定孔径及其分布的悬浊液过滤法^[5]。该法分析过滤前后悬浊液系统的粒度分布变化规律, 得出表征多孔材料的孔径分布。它是一种模拟过滤过程的方法, 具有较好的稳定性, 对于过滤材料来说, 用此法测得的孔径, 可以预计多孔材料对悬浊液的净化效果, 从而可作为选择过滤材料的依据。本方法的主要缺点是粒子计数困难, 如果配备粒子自动计数装置, 将是一种快速测定孔径的方法。

二、粉末多孔材料的透过性能

对于过滤器、含油轴承和其他多孔材料来说, 透过性能是一种很重要的孔隙度特性。研究流体通过多孔材料的透过性能, 可为设计、工艺和应用提供参考数据。在多孔体中, 当作用在流体上的压差较小, 流速较低, 流体的雷诺数 Re 小于临界雷诺数 Re_{crit} 时, 则为层流。对于多孔材料来说, 临界雷诺数与孔中流体的雷诺数、孔道表面的相对粗糙度, 以及孔道长度上孔截面的变化程度有关。在多孔材料中, 层流时比能损失较小 (和流速的一次方成正比), 而且在流体流过很细的孔道时, 流速一般不会很高。下面着重研究在层流条件下流体的透过规律。

当有层流的流体通过多孔材料时, 在单位面积上的流速与其压力梯度成正比, 通常以达尔西公式表示

$$\frac{Q}{A} = \beta \frac{\Delta p}{\eta \delta} \quad (7-3)$$

式中 Q ——流速，单位时间内流过的流体体积， m^3/s ；

A ——流体通过试样的横截面积， m^2 ；

η ——流体的粘度系数， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；

$\frac{\Delta p}{\delta}$ ——压力梯度， Δp 为压差， Pa ； δ 为试样厚度， m ；

β ——透过系数；这是取决于材料的一个比例常数，对于气体叫透气系数，对于液体叫渗透系数。

为了工程上使用方便，在实际测量中多采用相对透过系数 K ， $K = \frac{\beta}{\eta\delta}$ 。对于气体叫相对透气系数；对于液体叫相对渗透系数。则 (7-3) 式可变为：

$$\frac{Q}{A} = K \Delta p \quad (7-4)$$

(7-4) 式简明地表达了单位面积上体积流速 (Q/A) 与压差 (Δp) 的线性关系。

应该指出，达尔西公式对实际多孔体的透过规律具有普遍意义，但只适用于层流条件，而过滤材料往往不一定只限于层流状态，是否属层流取决于临界雷诺数。据测量多孔体的渗透性时发现，流体（液体或气体）的体积流速与压差并不呈线性关系。这说明在一定压力下，在某些孔隙大小范围内，将超过临界雷诺数而出现紊流。关于雷诺数 Re 的计算，由于孔道结构复杂，表达式也各不相同。摩尔根 (Morgan)^[6] 对于过滤材料推荐如下公式：

$$Re = \frac{4\rho Q}{A\eta S_v(1 - \alpha)} \quad (7-5)$$

式中 ρ ——流体密度；

S_v ——体积比表面，即单位体积所具有的表面积。

由 (7-5) 式可知，用粗粉末制取的高孔隙度试样出现紊流的情况比低孔隙度试样要早。用球形粉末制取的多孔材料其临界雷诺数要比用非球形粉末制取的大，而且颗粒形状越复杂，雷诺数越低。

还应该指出，当孔径较小，例如 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 时，液体与气体的透过系数相差可达 20 倍。这种现象，并不是滤流的层流条件被破坏所产生的，而是由于固体和液体的介电常数的数量级不同，使固体表面形成过剩电场，处于固体表面的液体附面层的物理性质与液体内部的性质不同，使液体附面层的粘滞系数较高，并且在净化液体中可能存在固体微粒，从而引起所谓毛细通道“闭合”现象^[1]。

多孔材料由于对液体和气体介质的透过性均匀，具有很好的过滤作用和均匀分流作用，可以制成各种过滤器和流体分布元件。

由于孔隙的毛细管作用和蓄积作用，粉末多孔材料具有很好的浸透性和自润滑性。孔隙的毛细管作用是用各种液态物质浸透（渍）多孔骨架制取浸透材料和多孔含油轴承的基础。多孔含油轴承具有良好的自润滑性能。制造时润滑油靠毛细管作用渗入并贮存于孔隙中；使用时，轴在轴承中旋转，像一只旋转式真空泵，在轴和轴承的间隙中造成低真空状态，把孔隙中所贮存的油吸到轴承工作表面；同时，由于摩擦热使轴承工作温度升高，热膨胀引起孔隙体积减小和油体积的增大，并且油的膨胀系数比金属大得多，从而把孔隙中的一部分油挤向轴承工作表面。结果在轴和轴承之间形成润滑油膜，使摩擦系数降低。如果有胶体石墨存在时，石墨能吸附润滑油，可保护油膜的连续性，使润滑效果更好。当轴

停止转动时，轴承和油的工作温度降低，孔隙体积增大，轴承工作表面多余的润滑油又靠毛细管作用渗入孔隙；不过，由于油的表面张力的作用，在轴承工作表面上仍保留部分润滑油。用聚四氟乙烯和二硫化钼浸渍制取的金属纤维增强自润滑材料，具有低的摩擦系数良好的导热性和小的热膨胀系数，是一种既减摩又耐磨的无油润滑材料；由于用高强度高弹性模量的纤维制取网格骨架，所以具有高机械性能，能储存大量润滑剂，易形成润滑膜，且具有良好的塑性、弹性、密封性和加工性，能承受较高的负荷和较宽的工作温度范围⁽⁷⁾。

三、粉末多孔材料的表面特性

大量孔隙的存在使多孔材料具有很大的比表面，而比表面的大小又是决定其使用性能的重要指标。测定开孔隙比表面的方法很多，可用类似于测量粉末比表面的方法来测定。用 B. E. T. 法测定每克只有十分之几平方厘米的比表面的试样已相当困难，因此，对一般由粒度在微米以上的粉末制取的多孔材料，就不大适用了。当孔隙度大于 20% 时，用透过法测定比表面可以得到足够精确的结果，满足实际应用的需要。

测定比表面的透过法是通过测定透过系数来求得比表面的。这个方法的原理是根据柯青-卡门公式⁽⁸⁾

$$S_v = \rho S_w = 14 \times 10^{-3/2} \sqrt{\frac{\Delta p \cdot A}{\eta \cdot \delta Q} \cdot \frac{\theta^3}{(1 - \theta)^2}} \quad (7-6)$$

式中 S_v —— 体积比表面， m^2/cm^3 ；
 S_w —— 质量比表面， m^2/g ；
 A —— 流体通过试样的横截面积， m^2 ；
 δ —— 试样的厚度， m ；
 η —— 流体的粘度系数， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；
 Q —— 单位时间内通过试样的流体体积， m^3/s ；
 θ —— 孔隙度，%；
 ρ —— 试样密度， g/cm^3 ；
 Δp —— 流体通过试样两端的压力差， MPa 。

测定比表面的透过法，通常是以气体（特别是空气）为介质，操作简便、迅速，得到了广泛应用。但此法只适用于层流而不适用于紊流，并且当孔道很细，接近气体分子平均自由程时，也不适用。

粉末多孔材料由于具有发达的表面，从而具有很强的穿流介质热交换作用和表面作用，可制成各种多孔电极、催化剂、发汗材料、热交换器和止火器等。由于多孔材料和穿流介质之间存在很大的接触面，具有十分迅速的热交换作用，所以常将高温部件做成多孔体，用冷却剂通过加以冷却。这种冷却方式的吸热过程一般通过三条途径实现：利用冷却介质和热流的逆向冷却；冷却剂发生物态变化（如熔化、分解、蒸发等）以吸收大量热量；喷射冷却改变附面层状态，以隔绝壁表面与高热气流。“发散冷却”又称为“多孔壁冷却”或“射流冷却”。它是解决宇航高温材料的重要途径。按照冷却剂物态不同，发散冷却又可分为气体发散冷却、液体发散冷却和固体发散冷却。气体发散冷却是将冷气流通入多孔体，再由壁上小孔排出，在壁表面形成一层冷气膜，将壁表面与热气流隔绝。实验结果⁽⁴⁾表明，其冷却效果主要取决于冷却气体的分子量，当消耗同重量的氢、氦和氮时，冷却效果最好的是氢气，效果最差的是氦气；但在多孔材料内部进行热交换时，由于没有冷气膜，其散热

效果在很大程度上取决于材料的孔隙度。液体发散冷却的效果更好，它除了多孔壁表面形成液膜以外，还发生液体的蒸发吸热过程。这种冷却方式又称为发汗冷却。当在多孔材料基体中浸透固体冷却剂时，在工作温度下固体冷却剂熔化、蒸发，因吸收大量热而使多孔壁冷却，这种固体发散冷却方式又称自发汗冷却，其冷却过程主要依靠传导冷却、蒸发冷却和界面冷却三种效应起降温作用。当工作温度突然升高时，含固体冷却剂的多孔体大量吸热，使固体冷却剂发生熔化和汽化，体内的冷却剂通过表层多孔壁而流向加热表面，形成气-液冷却界面，在多孔壁表面形成冷气膜，将壁表面与热气流隔绝，这就是界面冷却效应。冷却剂在达到沸腾以后的各种效应几乎全是界面冷却的结果，它是阻止表面温升最有效的途径。

多孔体止火的原理，是根据火焰通过毛细孔时产生热交换，使燃烧物的热量通过孔壁而散失，从而阻止燃烧过程的进行，使火焰熄灭。换句话说，火焰在管道中传播的速度和孔隙大小是有一定关系的，当孔径减小到某一临界尺寸时，可燃气体将不可能着火。孔径的这一极限值称为临界熄火孔径。它与燃气的各种性能之间的关系用皮克来（Peclet）数 $Pe_{\text{临界}}$ 表示⁽¹⁾：

$$Pe_{\text{临界}} = \frac{v_n D_{\text{临界}} c_p p_{\text{临界}}}{RT\lambda} \quad (7-7)$$

式中 v_n —— 混合燃气火焰传播的正常速度，m/s；

λ —— 混合燃气的导热系数，W/m·K；

R —— 气体常数，Pa·m³/mol·K；

c_p —— 混合燃气的比热容，J/mol·K；

$D_{\text{临界}}$ —— 临界熄火孔径，m；

$p_{\text{临界}}$ —— 混合燃气的临界压强，Pa；

T —— 燃气温度，K。

由（7-6）式可知，火焰传播速度越快，燃气压力越高，临界熄火孔径则越小。实验指出，氢、甲烷、乙炔与空气或氧的混合气体燃烧时，其 $Pe_{\text{临界}}$ 是一个常数，约为 65。火焰传播的正常速度最大的是乙炔-氧与氢-氧火焰。粉末多孔材料孔径小、透气性好、强度高，最适于作高速火焰的止火器。粉末多孔电极具有大的比表面和晶体缺陷，可以有效地降低氢的超电压。

多孔材料的耐腐蚀性比相应的致密材料差，多孔材料的表面非常发达，所以与周围介质反应的能力显著增强。致密材料的腐蚀常常发生在表面，多孔材料的腐蚀不仅发生在表面，而且发生在基体内部，并且腐蚀介质（特别是液态介质）进入孔隙后，就很难清除掉。因此，由易腐蚀材料制取的多孔产品，常常需要进行防腐处理。

安德里叶夫斯基（Р. А. Андриевский）对铁基和镍基多孔材料抗氧化性的研究⁽⁴⁾指出，多孔金属的氧化与温度的关系具有非单调性特点。例如，多孔铁 600℃时的氧化比 800℃时强烈。这是由于 800℃时氧化产物堵塞了孔隙出口，造成孔隙内氧的分压比孔隙外低，从而使氧化速度减慢。然而当温度继续升高时，由于试样表面迅速形成氧化物而使氧化速度加剧。

四、粉末多孔材料的其他特性

粉末多孔材料易压缩变形的特性，是通过各种变形方式使多孔体致密化的基础。关于

多孔体的变形特性，第六章已经详细讨论过，不再重复。在工业技术上也常利用这一特性来制取密封材料。高孔隙度的多孔铁的柔软性和易压缩变形特性接近于铅。德国曾用多孔铁代替铜制造炮弹箍，以节约大量铜材，它具有和铸铜相同的硬度，当炮弹沿炮身来复线射出时，炮弹箍由于易压缩变形和孔隙中润滑剂的作用，不至于磨坏来复线。粉末多孔材料除了可作通常的管接头、套管和凸缘的密封垫以外，还用于航空燃气轮机转动部分的密封，可承受高温、高压、高速气流的作用。

粉末多孔材料具有质量轻和吸收能量好的特性，可用做消音、消震和隔热装置，使用效果很好。消音器是控制声音衰减的一种零件，从喷射工程中的吸音材料到助听装置中的衰减器，均有所应用。用粉末冶金方法可以通过控制材料密度、原始粉末大小、孔径、孔隙形状和零件尺寸来生产有严格声学要求的零件。用金属纤维制得的粉末多孔材料，在低频时具有优越的消音性能。用不锈钢纤维制得的多孔材料，在 815℃ 高温中仍然不丧失消音性能^[4]。由于孔隙多，多孔材料的弹性内耗很大，消震性能很好。高孔隙度的泡沫材料在宇航技术中是一种很有发展前途的新型材料，具有消音、消震、隔热和质量很轻等特性。例如，泡沫钨的密度只有 0.475g/cm³，孔隙度高达 98%；泡沫铝的密度为 0.45g/cm³，孔隙度为 80%；泡沫镍和泡沫铜的密度仅为致密金属的 2%~7%；镁及超合金的密度则可降低到 0.02g/cm³^[9]。

第三节 孔隙度对粉末材料性能的影响

一、机械性能与孔隙及孔隙度的关系

随着材料、温度、应力状态和加载速度的不同，金属材料的断裂表现出多种类型。根据断裂前发生塑性变形的情况，一般可分为脆性断裂和延性断裂两类。粉末材料除了一部分由塑性金属制成的致密（低孔）材料属于延性断裂以外，大多数材料均具有脆性断裂的特征。按照孔隙对材料断裂影响的机理不同，可将粉末材料分为两大类：一类是具有高硬度和脆性的致密（低孔）及多孔材料，如硬质合金、金属陶瓷、难熔化合物、淬火的粉末锻钢和烧结钢等；另一类是具有一定塑性的，由塑性金属制成的致密（低孔）及多孔材料，如烧结金属、合金和多孔金属等。在脆性粉末材料中，孔隙引起强烈的应力集中，成为材料中的薄弱环节，使材料在较低的名义应力下断裂。在具有一定塑性的粉末材料中，孔隙并不引起相当大的应力集中，主要是削弱了试样承载的有效断面，存在着应力沿材料显微体积的不均匀分布。并且随着孔隙度的增加，材料的塑性降低；即使是由塑性金属制成的粉末材料，当含有大量孔隙时，材料断口仍没有宏观塑性变形的特征。所以，一般孔隙度较高的材料具有低拉伸塑性，其断裂应力与同成分的普通铸锻材料相比是相当低的。

脆性材料的断裂问题已经取得了较好的研究成果，早在本世纪 20 年代初 格雷菲斯从能量观点出发，提出了微裂纹理论^[10]。为了解释实际强度和理论强度之间的巨大差异，他假设材料中有微裂纹存在，引起应力集中，使断裂强度大为下降。一定尺寸的裂纹有一对应的临界应力值 σ_c 。当外力低于 σ_c 时，裂纹不会扩大；只有当应力超过 σ_c 时，裂纹才迅速扩展，引起断裂。

由格雷菲斯微裂纹理论（见本章第四节）可知，影响粉末冶金脆性材料强度的主要因素有三个：弹性模量（ E ），它反映了物质结构的本质，对显微组织不大敏感，但与孔隙度有一定的关系；单位面积表面能（ γ ），它是显微组织和结构的函数，决定着材料对断裂的

阻力；裂纹(c)，它是一种与粉末材料的孔隙大小和形状有关的材料内部缺陷，会造成局部应力集中，引起材料断裂。所以，粉末冶金脆性材料的断裂可认为是裂纹的形成、扩展和分离的过程。当外力作用时，沿孔隙尖端所引起的应力集中可能形成微裂纹，而这种微裂纹一旦产生，应力集中将更为剧烈，促使裂纹迅速扩展，引起材料断裂；或者由于孔隙和微裂纹已经存在于整个材料体中，在外力作用下，已有的微裂纹和孔隙迅速扩展和连接，从而引起材料的断裂。因此，孔隙和裂纹在粉末脆性材料中成为应力集中的断裂源，引起材料在较低的应力下断裂，使强度降低，特别是使塑性和韧性显著降低。

图 7-4 表示一种含有椭圆形孔隙的板形试样，垂直于椭圆长轴方向进行拉伸。其应力集中系数 K_t 可从理论上计算。通常对于弹性应力有算式：

$$K_t = \frac{\text{最大应力 } \sigma_{\max}}{\text{名义应力 } \sigma} \quad (7-8)$$

对于一种无限宽的板来说，椭圆形孔隙尖端的应力集中系数 K_t 可用下式计算：

$$K_t = 1 + \frac{2c}{b} = 1 + 2\sqrt{\frac{c}{r}} \quad (7-9)$$

式中 c ——椭圆形孔隙的长半轴；

b ——椭圆形孔隙的短半轴；

r ——椭圆形孔隙尖端的曲率半径。

由 (7-9) 式可以看出，对于圆孔来说， $c=b$ ，则 $K_t=3$ 这说明最大应力 σ_{\max} 只比名义应力 σ 大三倍；而对于狭长的扁孔隙来说， $c \gg b$ ，则 $K_t \gg 3$ ，这说明引起了剧烈的应力集中。这时在椭圆形孔隙尖端可能形成裂纹，并迅速扩展而断裂。实际上对于有限宽度的板来说，情况比较复杂。对于球形孔隙， K_t 更小，最大值为 2。所以，孔隙的球化可以减少应力集中。因而，在粉末脆性材料中，由于孔隙和裂纹的存在所引起的应力集中，可使局部产生塑性变形，导致局部弹性极限降低，引起孔隙和裂纹的扩展以至断裂，使材料的屈服强度和抗拉强度降低。这类引起应力集中和强度下降的孔隙因素包括：孔隙度的增大，孔隙不规则程度的增加，孔隙曲率半径的减小，孔隙间距的减小和孔隙邻接度的增加，等等。

普雷纳布 (Pranab Ray 等) 研究了烧结铁的断裂机理^[11]。他们采用细 (—325 目)、中 (—200+325 目)、粗 (—100+200 目) 三种海绵铁粉，制取高 (孔隙度 $\theta > 15\%$)、中 ($\theta = 10\% \sim 15\%$)、低 ($\theta < 5\%$) 三种孔隙度的烧结试样，然后进行拉伸和冲击试验，并用扫描电镜观察断口。研究表明，烧结材料的断裂机理在很大程度上取决于孔隙度以及与孔隙度有关的几何、物理参数。由于在各种孔隙度值时，孔隙的形态和分布是不同的，因而断裂机理也不同。高孔隙度的烧结铁主要沿原始颗粒晶界断裂，塑性变形所吸收的能量很低；由于孔隙的非均匀分布，原始颗粒之间的联结很弱，容易发生解理和分离，所以断裂在原始颗粒之间孔隙的连接处发生。低孔隙度的烧结铁主要是穿晶断裂，细小孔隙在切应力作用下迅速长大，使

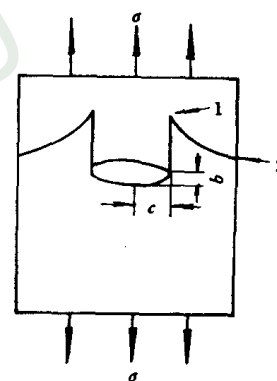


图 7-4 在含有椭圆形孔隙的板形试样中拉伸时的应力分布状态

1—最大应力 σ_{\max} ;
2—名义应力 σ

裂纹扩展；其塑性变形是相当大的，断裂可通过解理产生，但纯解理几乎是不存在的；由于孔隙细而均匀分布，所以断裂可通过孔隙的聚合而扩展。中等孔隙度的烧结铁的断裂机理，由穿晶断裂到原始颗粒间的晶界断裂两者都有可能，但有所侧重，也可能仅有一种，且比正常解理要求较大的能量。同时，从平面应力断裂韧性与孔隙度之间的关系曲线（见图 7-5）可以看出，随着孔隙度的变化，平面应力断裂韧性在孔隙度为 10%~15% 时发生了突变。事实上，这条曲线可以近似地以两条直线代表，此二直线在孔隙度为 14.5% 时相交，斜率也发生了急剧改变，从而可以证明，孔隙度 14.5% 是断裂机理是由原始颗粒之间的晶界断裂到穿晶断裂转变的分界点。

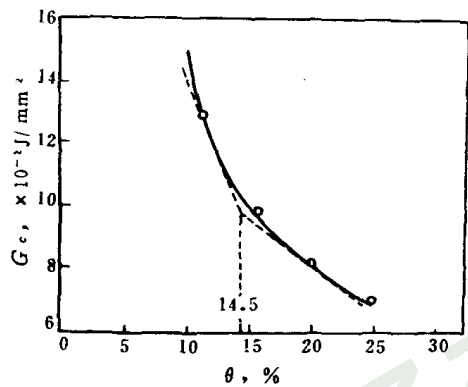


图 7-5 烧结铁的平面应力断裂韧性 G_c 与孔隙度 θ 的关系

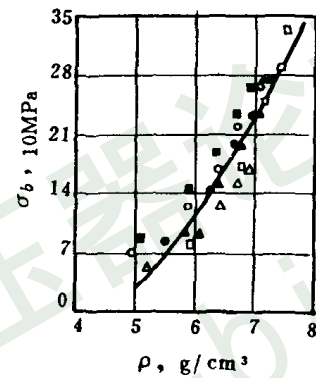


图 7-6 烧结铁的抗拉强度 σ_b 与密度 ρ 的关系

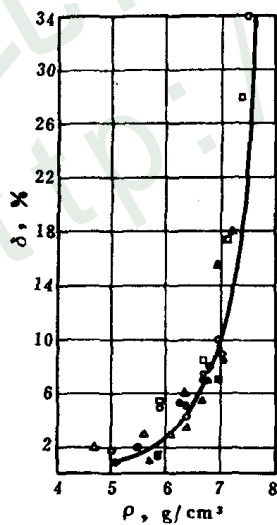


图 7-7 烧结铁的延伸率 δ 与密度 ρ 的关系

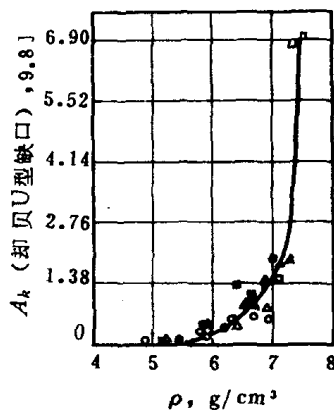


图 7-8 烧结铁的冲击功 A_k 与密度 ρ 的关系

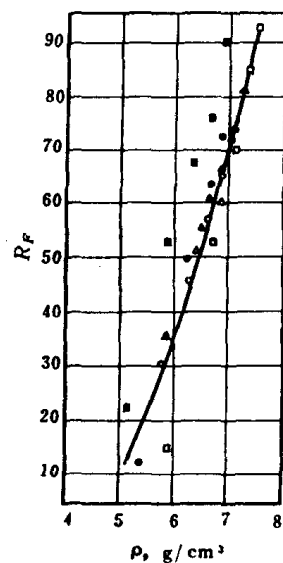


图 7-9 烧结铁的硬度 R_F 与密度 ρ 的关系

工程上常用的机械性能包括断裂韧性、静态强度、塑性、动态性能、硬度和弹性模量等。由图 7-5~7-11 的实验结果可以看出^[12,13,2]，常用机械性能与孔隙度有密切关系，其中抗拉强度、抗弯强度、塑性、韧性、疲劳强度和断裂韧性等，不仅与孔隙度有关，而且与孔隙形状关系密切。

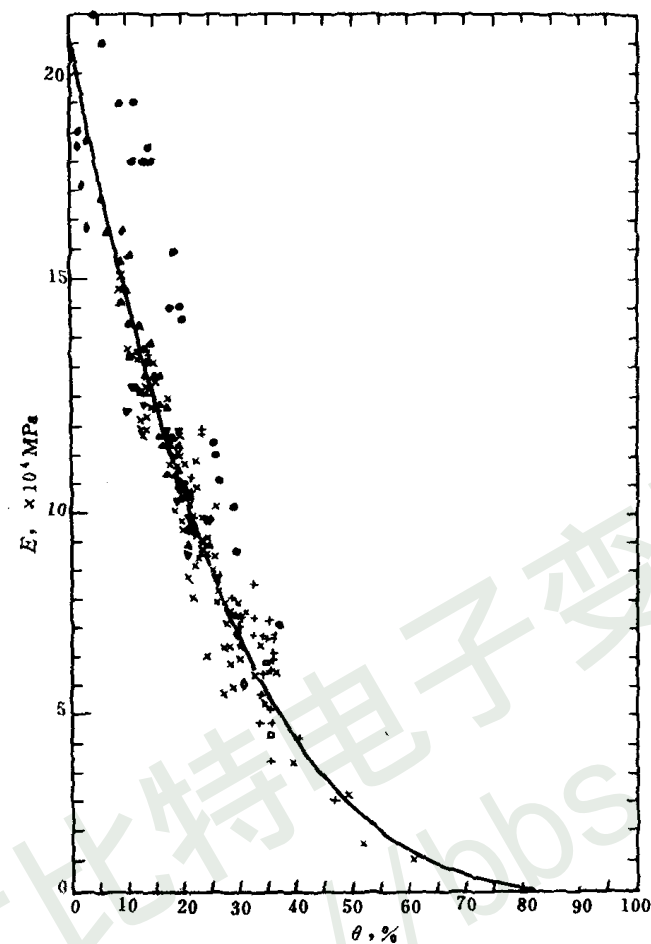


图 7-10 各种铁基粉末材料的弹性模量 E 与孔隙度 θ 的关系

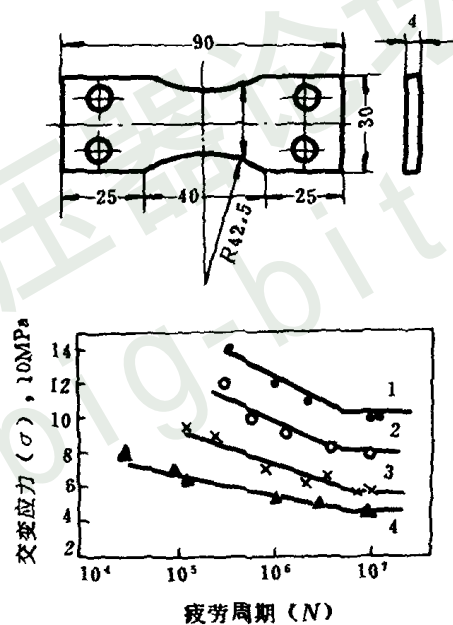


图 7-11 烧结铁的弯曲疲劳试验曲线
1—密度为 7.2g/cm^3 ；2—密度为 6.9g/cm^3 ；3—密度为 6.4g/cm^3 ；
4—密度为 6.1g/cm^3

1. 断裂韧性

工程材料常常存在能引起应力集中的各种内部和表面缺陷，如裂纹、缺口、孔隙、擦痕、焊缝和夹杂物等。因此，既要允许材料有一定尺度的裂纹存在，同时又保证材料在实际使用过程中不会发生灾难性的断裂事故，就成为工程设计上要解决的重要问题。60年代以来，基于格雷菲斯微裂纹理论，奥罗万 (E. Orowan)、伊尔温 (Irwin) 塑性功理论和伊尔温裂纹前端应力强度因子理论而发展起来的断裂力学，着眼于裂纹尖端应力集中区的应力和应变场分布，研究裂纹的萌生、扩展而引起断裂的过程和规律，以及抑制裂纹的扩展，

防止断裂的条件；并建立了一整套测试材料断裂韧性（即裂纹增长抗力）的实验技术，作为工程设计的依据。

材料的断裂起源于裂纹，但断裂又受到裂纹扩展的控制。对具有中心缺口的薄板试样，研究其断裂过程后指出，断裂过程一般包括三个不同阶段：（1）裂纹开始增长，（2）裂纹缓慢增长时期，（3）灾难性的裂纹传播，导致完全断裂。在第三阶段中，这种迅速失稳扩展的裂纹，不仅要具备一定的尺寸条件，而且还要具备一定的应力（应变）或能量条件。这种条件称为裂纹迅速扩展的临界条件，也就是材料的断裂条件。材料的断裂韧性常用 G_c 或 K_{Ic} 来作为裂纹迅速扩展的判据。当裂纹尖端处于平面应力状态下（此时，试样厚度较薄，垂直于板面的应力分量为零），能量释放率（单位面积的裂纹扩展所释放的弹性变形能 G ）达到临界值 G_c 时，裂纹就迅速扩展，发生失稳断裂（脆性断裂）；同样，对于平面应变状态，裂纹尖端的应力强度因子 K （即应力集中系数）达到临界应力强度因子 K_{Ic} 时，裂纹就迅速失稳扩展。如图 7-12 所示，随着试样厚度的增加， K_{Ic} 或 G_c 值减小，当试样厚度超过一定限度后， K_{Ic} 或 G_c 趋近于极限值 K_{Ic} 或 G_{Ic} 。这样定出的是平面应变状态的断裂韧性（此时，试样厚度足够大，厚度方向的变形受到约束而不能发生，垂直于板面方向有拉应力）。由此可知，临界应力强度因子 K_{Ic} 是一个基本上与试样几何形状无关的材料常数，是材料的固有性质，反映了带裂纹材料抵抗脆性断裂的能力。它是根据带裂纹试样的断裂试验测定出来的，可作为评价材料和工程设计的依据。能量释放率 G 和应力强度因子 K 之间有一定关系，I 型（张开型）裂纹的能量释放率同应力强度因子的关系如下^[14]：

$$\text{在平面应力状态下} \quad K_c = \sigma_f \sqrt{\pi c} = \sqrt{EG_c}$$

$$\text{在平面应变状态下} \quad K_{Ic} = \sigma_f \sqrt{\pi c} = \sqrt{\frac{EG_{Ic}}{1-\nu^2}}$$

式中 σ_f ——断裂应力；
 ν ——泊松比。

近年来，对粉末材料的断裂韧性进行了不少研究。据资料〔15〕介绍，由预合金钢粉 4640 制取的密度 $6.7 \sim 7.8 \text{ g/cm}^3$ 的烧结钢和粉末锻钢，经 850°C 加热 30min 油淬，再经

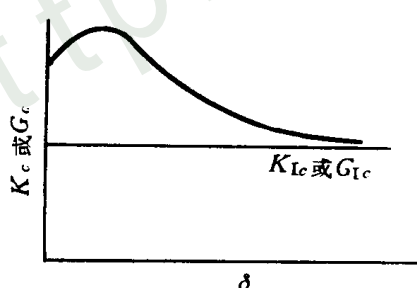


图 7-12 板厚 δ 对断裂韧性 K_c (或 G_c) 的影响

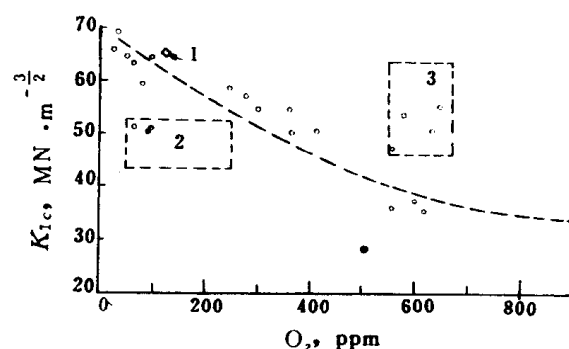


图 7-13 粉末锻造镍钼钢的断裂韧性 K_{Ic} 与含氧量 O_2 的关系
(所有试样热处理后硬度为 $45 \sim 47\text{HRC}$)

1—普通锻造试样；2—低密度试样；

3—46F₂-3M 试样

600 或 650 回火 60min，制成断裂韧性试样，试验结果指出，其平面应变断裂韧性随着孔隙度的降低而增加。当密度由 6.7g/cm³ 增到 7.8g/cm³ 时 室温下的 K_{Ic} 值由 28MN/m^{3/2} 增到 80MN/m^{3/2}，200K 时的 K_{Ic} 值由 34MN/m^{3/2} 增到 58MN/m^{3/2}。应该指出 试样中的夹杂物和孔隙的作用一样，对断裂韧性影响很大。图 7-13 说明，粉末锻造镍铝钢的断裂韧性 K_{Ic} 强烈地依赖于试样的含氧量^{〔16〕}。这是由于各种各样的氧化物夹杂聚集在原始颗粒边界上，造成类似于孔隙的薄弱区，容易形成裂纹，导致 K_{Ic} 值降低。拉达尼 (T. J. Ladany) 研究了粉末包套锻造铬锰钢的断裂韧性^{〔17〕}，用光学和扫描电子显微镜、X 射线荧光分析及电子衍射等方法对断口和夹杂物作了广泛的研究。试验结果指出，断裂韧性 K_{Ic} 随含氧量的增加而明显下降，最低含氧量 (0.0125%) 试样的 K_{Ic} 为 61.5MN/m^{3/2}，约为同成分同硬度的普通锻钢 (含氧量为 0.008%) K_{Ic} 值 (78.5MN/m^{3/2}) 的 80%。夹杂物有两种基本类型：粗夹杂 (>10μm) 是硅酸锰和硅酸铝，主要分布在颗粒内部，有时也分布在颗粒边界；细夹杂 (约 1μm) 是尖晶石型氧化物和硅酸锰 (或铝)，密集地分布在颗粒边界上。断口呈凹窝结构，含氧量高的试样为晶间断裂，是由细夹杂物在断口上留下的凹窝；从穿晶断裂的断口上，可观察到粗夹杂物留下的凹窝。无论是晶间断裂还是穿晶断裂，断裂韧性 K_{Ic} 与断面上凹窝之间的间距 λ_c 的关系均可用下式表示：

$$K_{Ic} \approx \sqrt{2\sigma_s E \lambda_c}$$

(7-10)

式中 σ_s ——屈服应力，MPa；
 E ——弹性模量，MPa；
 λ_c ——夹杂物之间的间距，相当于断口上凹窝之间的间距，μm。

由此式可以大致估算 K_{Ic} 值。当 σ_s 为 1.3×10³MPa， E 为 2×10⁵MPa， λ_c 为 2~5μm 时，对于晶间断裂试样来说， K_{Ic} 值估算为 38~51MN/m^{3/2} 且同实验值比较一致。改善断裂韧性的途径可根据锻造工艺条件对 λ_c 的影响：一种是在致密化之前，通过对粉末和预成形坯的处理，使夹杂物含量减少，有效地增大夹杂物之间的间距；另一种是锻造时采用大横向流动的变形方式和两次锻造法，使夹杂物分散，也可以有效地增大 λ_c 。

表 7-1 粉末材料的静态强度与孔隙度的关系式

序号	公 式	注 释	作 者	时间	资料来源
1	$\sigma_b = \sigma_0 (1 - \theta)^m$	m ——常数，依赖于试样制取工艺条件， $m=2 \sim 6$ 。在一定孔隙度下，对于一般多孔金属确保最佳性能的烧结制度来说， $m=3$ ；对于多孔纤维金属来说， $m=2$	巴 尔 申	1949 年	〔18〕
2	$\sigma_b = \sigma_0 [1 - \frac{3}{2}\theta (1 + 2s) + \frac{9}{2}s\theta^2]$	s ——削弱系数，由实验确定，大致等于 2/3	皮 涅 斯	1956 年	〔19〕
3	$\sigma_b = \sigma_0 K \theta^{2/3}$	K ——常数，与原始粉末形状和粒度有关。对于形状不规则的还原粉末， K 值较小；对于形状规则的雾化粉末， K 值较大；对于细粉末， K 值较小；对于粗粉末， K 值较大	尤 迪 尔 (M. Eudier)	1962 年	〔20〕
4	$\sigma_b = \sigma_0 (1 - K \theta^{2/3})$			1968 年	〔21〕

续表 7-1

序号	公 式	注 释	作 者	时间	资料来源
5	$\sigma_b = \sigma_0 (1 - \theta/\theta_0)^m$	m ——常数 θ_0 ——松装粉末的初始孔隙度	克拉索夫斯基 (А. Я. Красовский)	1964 年	[22] [23]
6	$\sigma_b = \sigma_0 d^2 (1 - \theta/\theta_s)$	θ_s ——粉末压实后的孔隙度	巴 尔 申	1964 年	[18]
7	$\sigma_b = \sigma_0 (1 - c\theta) (1 - \theta)^{2/3}$	c ——常数, 对于烧结铁来说, $c = 1.36$	加 利 讷 (V. Gallina)	1968 年	[24]
8	$\sigma_b = \sigma_0 \frac{1 - 1.5\theta}{1 + 1.5\beta\theta}$	β ——常数, 由应力沿断面不均匀分布所确定, 它取决于粉末特性和烧结条件, 即取决于孔隙的大小和形状	特 罗 申 柯 (В. Т. Троценко)	1963 年	[25]
9	$\sigma_b = \sigma_0 \frac{1 - \theta}{1 + 3\theta}$		赫 讷 斯 (R. Haynes)	1971 年	[26] [27]
10	$\sigma_b = \frac{1}{0.03\theta + 0.02}$		杜德罗维 (E. Dudrove) 库贝利克 (J. Kubelik)	1970 年	[28] [29]
11	$\sigma_{b\pi} = \sigma_0 (1 - \alpha) (1 - \frac{1}{n+1})$	α ——在 1cm^2 断面上孔隙所占据的面积, 由孔隙形状所决定。对于球形和椭圆形孔隙来说, $\alpha = 3/2\theta$ $\sigma_{b\pi}$ ——粉末材料瞬时破断的平均拉应力 n ——常数	皮萨连柯 (Г. С. Писаренко)	1962 年	[30]
12	$\sigma_b = [1 - \theta/\theta_n E] [1 + F (\theta/\theta_n)^c]$	E, F, G ——实验常数 θ_n ——粉末松装烧结时的孔隙度	米拉德 (D. J. Millard)	—	[31]
13	$\sigma_b = f(\theta) \cdot F(\xi)$	$f(\theta)$ ——孔隙度的指数函数 $F(\xi)$ ——孔隙大小的指数函数	赫斯勒曼 (D. P. H. Hasslemann)	1967 年	[32]
14	$\sigma_b = \sigma_0 \exp(-b\theta)$	b ——常数, 取决于材料制造和实验条件	鲁什凯威茨 (E. Ryshkewitch) 杜克沃思 (W. Duckworth)	1953 年	[33] [34]
15	$\sigma_b = \sigma_0 (1 - \theta^2)^2 \exp(-b\theta)$	b ——常数	谢尔班 (Н. И. Щербань)	1973 年	[35]
16	$\sigma_b = (K_1 + K_2 G^{-1/2}) \times \exp(-K_3 \theta)$	K_1, K_2, K_3 ——常数 G ——晶粒尺寸	克努曾 (F. P. Knudsen)	1959 年	[36]
17	$\sigma_b = K_4 \sigma_0 dm/G$	G ——晶粒尺寸 K_4 ——常数, 取决于材料的几何因素和烧结周期 m ——常数, $m = 6$	日尔曼 (R. M. German)	1977 年	[37]

续表 7-1

序号	公 式	注 释	作 者	时间	资料来源
18	(1) 对于低密度范围: $\sigma_{b1} = \sigma'_0 - \kappa_1 \theta$ (2) 对于中等密度范围: $\sigma_{b2} = \sigma_0'' \exp(-b\theta)$ (3) 对于高密度范围: $\sigma_{b3} = (\sigma_0 \kappa_2 G^{-1/2}) \times \exp(-b\theta)$ 如果晶粒大小 G 是 θ 的函数时, 则: $\sigma_{b3} = (\sigma_0 + \kappa_3 \theta^n) \times \exp(-b\theta)$	$\sigma'_0, \sigma''_0, \kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, a, b$ ——均为实验常数 G ——晶粒大小	小原嗣朗	1975 年	[38] [39]
19	$\sigma_{bc} = A l_{\pi} (1 - \theta) \exp(-K\theta)$	l_{π} ——孔隙的平均截取长度 σ_{bc} ——粉末材料的抗压强度 A, K ——常数	格逊契尔 (G. H. Gessinger)	1971 年	[40]
20	$\gamma = \alpha \exp(-\beta\theta)$	γ ——在硬质合金强度试验中, 出现危险孔隙的几率 α, β ——常数	克列依麦尔 (Г. С. Креймер)	1974 年	[41]
21	$\sigma_{bb} = \sigma_{bb0} \exp(-b\theta)$	b ——常数	鲁什凯威茨、罗曼诺娃 (Н. И. Романова)	1975 年	[42]
22	$\sigma_{bb} = \sigma_{bb0} [1 / (1 + 2 \sqrt{c/r}) (1 - 2\Delta l/l) \times (1 - 2\Delta h/h)]$	σ_{bb0} ——无缺陷硬质合金基体材料的理论抗弯强度 r ——缺陷尖端的曲率半径 c ——椭圆形缺陷的长半轴 h ——试样高度 l ——试验跨度 Δh ——断裂源至最大张力面的距离 Δl ——断裂源至跨距中心的距离	铃木寿、林宏尔	1974 年	[43]

附注: θ —粉末材料的孔隙度; σ_{bb} —粉末材料的抗弯强度; d —粉末材料的相对密度; σ_0 —相应致密材料的抗拉强度; σ_b —粉末材料的抗拉强度。

2. 静态强度

静态强度包括抗拉、抗弯和抗压强度。由于粉末原料和制造工艺不同, 即使粉末材料的孔隙度相同, 但孔隙形状、大小及分布的变化也是复杂的, 所以实验数据很分散, 理论推导较困难。目前大量的研究工作是关于抗拉强度与孔隙度的关系, 而对孔隙形状影响的规律研究得较少。由图 7-6 可知, 只在不宽的密度范围内, 抗拉强度才与密度呈线性关系。若要描述宽密度范围内的关系, 需要较复杂的数学表达式。表 7-1 列举了有关粉末材料静态强度与孔隙度的关系式。

由表 7-1 可知, 关于粉末材料的静态强度与孔隙度的关系式是很多的, 其中有理论公

式，但大多数是经验公式和半经验公式。它们分别适用于不同的材质和不同的制造工艺，均不能全面地准确地表达粉末材料的静态强度与孔隙度的关系。这主要是由于粉末材料的静态强度不仅与孔隙度有关，而且还与孔隙的形状、大小和分布有关。概括起来，粉末材料的静态强度与孔隙度的关系可用下式表示：

$$\sigma = K\sigma_0 f(\theta) \quad (7-11)$$

式中 σ —— 粉末含孔隙材料的强度；

σ_0 —— 相应致密材料的强度；

K —— 常数，取决于材质和制造工艺；

$f(\theta)$ —— 孔隙度（或相对密度）的函数。

从表 7-1 中可以看出，函数 $f(\theta)$ 的形式是多种多样的，有线性函数、二次函数和多次函数，还有指数函数。发表较早的公式 1 是 1949 年由巴尔申提出的。目前应用比较多的公式 14，是由杜克沃思和鲁什凯威茨对陶瓷材料提出来的，大量关于氧化物和 Si_3N_4 的试验结果都证实了它的实用性。谢尔班对大量数据进行分析比较后指出，对于粉末材料来说，公式 14 中的 b 取 4~7，当孔隙度为 0%~30% 时，公式 14 与实验数据符合，此时， $(1-\theta)^2 \approx 1$ ，公式 15 与 14 一致。萨拉克 (A. Salak) 等^[44]在大量实验数据的基础上，也建立了与公式 14 同类型的经验公式。对于烧结铁来说，可以精确地表示为：

$$\sigma_b = 344 \exp(-0.043\theta) \text{MPa} \quad (7-12)$$

当 $\theta=0$ 时， $\sigma_b=324\text{MPa}$ 。这个抗拉强度的平均值与低碳钢的 σ_b 一致。可见，在低孔隙度范围内，此经验公式是相当精确的。公式 21 也是公式 14 在硬质合金中的应用和推广，当钨钴硬质合金的残留孔隙度小于 0.5% 时，抗弯强度与孔隙度的关系符合于公式 21 的规律。

表 7-1 中公式 11 是根据从塑性金属制取的多孔材料推导出来的理论公式。在这类材料中，孔隙不会引起相当大的应力集中，主要是由于孔隙削弱了试样承载的有效断面，并且应力沿材料显微体积的分布不均匀。在公式 11 中考虑了对单相粉末材料抗拉强度影响的三个方面，说明材料颗粒间的联结强度取决于材质、试样有效断面的减小和瞬时断裂时应力沿断面的不均匀分布。公式 11 实质上相当于第一强度理论，认为材料的断裂是由最大正应力引起的，此公式可以解释同成分、同孔隙度材料，由于制造工艺不同所得的不同抗拉强度值。

日本铃木寿、林宏尔研究组织缺陷对硬质合金抗弯强度的影响时发现，无论是高强度还是低强度硬质合金的断裂，都是从缺陷区开始的。这是一种直径为 0.3~0.5mm 的平滑区，周围呈放射状，在偏光下呈微白色（见图 7-14）这个缺陷区称为断裂源，又称为白点。用光学显微镜或扫描电子显微镜进一步观察结果表明，白点是硬质合金的一种组织缺陷，如孔隙、粗晶粒 WC、钴池、碳化物的聚集体、游离石墨 η 相和外来夹杂等。

铃木寿、林宏尔还研究了组织缺陷的位置对硬质合金抗弯强度的影响，并提出了硬质合金抗弯强度的新解析式^[43]：



图 7-14 白点照片

$$\sigma_{bb} = \sigma_{bb0} [1 / (1 + 2 \sqrt{c/r}) (1 - 2\Delta l/l) (1 - 2\Delta h/h)] \quad (7-13)$$

由(7-13)式可知,硬质合金的抗弯强度 σ_{bb} 主要取决于无缺陷基体材料的理论抗弯强度 σ_{bb0} 和断裂源的大小及位置。据研究指出,硬质合金的强度在很大程度上取决于孔隙。即使在孔隙度低于标准要求的硬质合金中,每平方厘米内仍含有几百个至几千个孔隙。因此,降低孔隙度是提高硬质合金强度的重要途径。

应该指出,多孔体在压缩过程中是依靠外力的作用而提高其密度的。因此,多孔体的抗拉强度比抗压强度低得多。并且粉末特性和烧结条件对抗压强度的影响是很小的。抗压强度与孔隙度的关系在一定条件下是线性的。

3. 塑性

塑性包括延伸率和断面收缩率。粉末材料由于孔隙的存在,有利于裂纹的形成和扩展,所以表现出低拉伸塑性和脆性。如图7-7所示,延伸率强烈地依赖于试样密度。延伸率除了受孔隙度的强烈影响以外,还对孔隙形状很敏感。据对孔隙周围的应力分析可知,较大的孔隙可以减小应力集中,不利于变形过程。周耳(S. Joel)在一种塑性金属的断裂理论模型中,导出了表示塑性与孔隙度的关系式^[47]。对于较大的孔隙度(约大于10%)而言

$$\delta = K_1 - K_2 \ln \theta$$

式中 δ —— 粉末材料的延伸率, %;

K_1 和 K_2 —— 材料常数,取决于孔隙的形状和分布。

克拉索夫斯基^[23]和萨拉克^[44]分别在大量实验数据的基础上,建立了烧结铁的延伸率和孔隙度之间的经验公式

$$\begin{aligned} \delta &= \delta_0 (1 - \theta)^n \\ \delta &= \delta_0 \theta^{-K_1} \exp(-K_2 \theta) \end{aligned} \quad (7-14)$$

式中 δ_0 —— 相应致密材料的延伸率, %;

n 、 K_1 和 K_2 —— 常数。

对于不同制造工艺的烧结铁, (7-14)式可具体化为:

$$\text{一般烧结} \quad \delta = 22.4 \exp(-0.058\theta) \quad (7-15)$$

$$\text{复压复烧} \quad \delta = 37.15 \exp(-0.066\theta) \quad (7-16)$$

实验结果表明^[23]在低孔隙度范围内,(7-14)式较好地与实验数据符合。按(7-15)式和(7-16)式计算的结果也与实验数据比较符合。例如,按(7-16)式计算得到的无孔隙烧结铁的延伸率为37.15%,相当于退火低碳钢延伸率的下限;当试样孔隙度为55%时,其延伸率为零。同时,比较(7-15)式和(7-16)式的计算结果可知,在孔隙度相同时,复压复烧铁的延伸率比一般烧结铁高6%左右。例如,孔隙度10%的一般烧结铁的平均延伸率为12.2%而复压复烧铁的平均延伸率达18.3%以上。这是由于用两种工艺方法制取的试样,其孔隙结构具有不同特征。孔隙由于复压时变形,在复烧过程中引起孔壁的圆滑平直化和球化,从而使得对孔隙结构敏感的延伸率得到改善。

4. 动态性能

动态性能包括冲击韧性和疲劳强度,它们强烈地依赖于材料的塑性,从而也像塑性一样强烈地依赖于孔隙度,如图7-8和图7-11所示。据研究指出^[2],粉末材料的冲击韧性与密度的关系服从于指数函数规律,随着密度的增加而增高。由于冲击韧性对孔隙结构非常

敏感，所以孔隙度为 15%~20% 的粉末材料，其冲击韧性 a_k (或冲击功 A_k) 值是很小的，比相应致密材料的值低几倍。如果采用氯化铵填料进行活化烧结的铁粉试样，在相同孔隙度下，与一般烧结铁相比，其冲击韧性 a_k 值高 5~6 倍。同时，纤维材料的冲击韧性比粉末材料高得多。例如，用铁纤维制造的孔隙度为 40% 的试样的冲击韧性等于烧结铁粉试样的八倍^[4]。

图 7-15 表示 WC-Co 硬质合金的冲击韧性 a_k 值与孔隙度的关系^[42]。结果表明，WC-8%Co 和 WC-15%Co 合金的 a_k 值随孔隙度的增大而降低，在很低的孔隙度范围内下降得非常强烈，当进一步增大孔隙度时，下降率减缓。这可能是由于引起最大应力集中的危险孔隙的影响。 a_k 值与孔隙度的关系服从于杜克沃思和鲁什凯威茨所提出的公式类型 (见表 7-1 中的 14 式)：

$$a_k = a_{k0} \exp(-b\theta)$$

式中 a_k —— 硬质合金的冲击韧性；

a_{k0} —— 相应的无孔硬质合金的冲击韧性。

从图 7-15 可以看出，带粗孔 ($>50\mu\text{m}$) 的硬质合金 a_k 值同细孔 ($<50\mu\text{m}$) 的比较，下降得更快。从表面上看，粗孔的应力集中应该比细孔小，但金相研究指出，细孔隙一般呈球形或近球形状态；而粗孔呈不规则的拉长状态，从而使应力集中严重。

据周惠久等研究指出^[48]，绝大多数机械零件都不是受到一次巨大冲击负荷而破坏的，是在单位体积内承受小能量的多次冲击负荷条件下，经过数百万次运转以后才断裂的。以大能量的一次摆锤冲击试验所得到的 a_k 值不能衡量机件抵抗小能量多次冲击的能力。一次摆锤冲击试验是一次加载断裂，多次冲击断裂是裂纹发生发展的结果，有个损伤的积累过程。实践证明，材料对能量很大次数很少的冲击抗力，主要决定于材料的冲击韧性 a_k ；而对小能量次数很多的冲击抗力，则主要决定于材料的强度，而不决定于 a_k 。例如，球墨铸铁的 a_k 值很低，但在小能量多次冲击负荷下球墨铸铁的性能优于 45 号钢，所以球墨铸铁曲轴已经广泛使用，甚至比钢制造的更为合适。同样道理，粉末材料，特别是多孔材料的 a_k 值虽低，但是由于有大量孔隙存在，材料的弹性内耗很大，减震性能好，缺口敏感度较连续基体小，小能量多次冲击性能较好，所以在能量不大的冲击和循环负荷下使用，能够获得满意的结果。

粉末材料的疲劳试验与致密金属一样，把疲劳周期为 10^7 次时的应力作为材料的疲劳强度 (即疲劳极限)，表 7-2 表示烧结钢、粉末锻钢和普通锻钢的疲劳强度和疲劳比 (即疲劳强度与抗拉强度之比)。从表中可以看出，当粉末锻钢的密度达 7.8g/cm^3 时，它的疲劳强度与普通锻钢相同，疲劳比相近；而密度为 7.0g/cm^3 的烧结钢的疲劳强度和疲劳比都较低。对疲劳断口的分析指出^[49]，在粉末烧结材料的疲劳试验过程中，首先从带锐角的孔隙开始产生微裂纹，当疲劳裂纹扩展时，这些裂纹便相互连接起来，向变粗的主裂纹发展。所

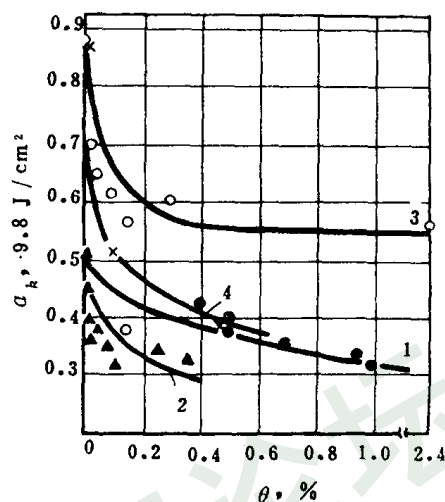


图 7-15 硬质合金的冲击韧性与孔隙度的关系
1, 2—WC-8%Co; 3, 4—WC-15%Co;
1, 3—细孔; 2, 4—粗孔

以孔隙起了断裂源的作用，这是烧结钢疲劳强度低的主要原因。

表 7-2 烧结钢、粉末锻钢和普通锻钢的疲劳强度和疲劳比

材 料	密 度 g/cm ³	状 态	硬 度	抗拉强度 σ_b MPa	旋转弯曲疲劳强度 σ_{wB} MPa	疲劳比 σ_{wB}/σ_b
烧 结 钢	7.0	烧结态	HRB 55~65	490	130	0.27
Fe-2Ni-0.3Mn-0.3Mo-0.4C	7.0	淬火-回火态	HRB 90~100	710	210	0.30
粉末锻钢	7.8	退火态	HRB 80~90	700	220	0.31
Fe-2Ni-0.3Mn-0.3Mo-0.4C	7.8	淬火-回火态	HRC 30~35	117	540	0.45
普通锻钢 SCM-4		淬火-回火态	HRC 30~35	105	550	0.52

由于应力集中对于疲劳强度的有效作用，常常采用带缺口的疲劳试样来测定缺口疲劳极限。材料在交变负荷下对缺口的敏感程度称为缺口敏感度，常用 q 表示

$$q = \frac{K_f - 1}{K_t - 1} \tag{7-17}$$

式中 K_t ——理论应力集中系数，由公式 (7-9) 计算；

K_f ——疲劳应力集中系数，若以 σ_{-1} 表示光滑疲劳极限， σ_{-1n} 表示缺口疲劳极限 则可由下式计算：

$$K_f = \frac{\sigma_{-1}}{\sigma_{-1n}}$$

由 (7-17) 式可知， q 值在 0~1 之间， q 值愈大对缺口愈敏感。实验测定结果表明^{〔47〕}，烧结钢具有比较低的缺口敏感度 q 值，与铸铁相似，但比普通锻钢低。

5. 硬度

硬度属于对孔隙形状不敏感的性能，主要取决于材料的孔隙度。如图 7-9 所示 宏观硬度随孔隙度的增大而降低。这是由于基体材料被孔隙所削弱，测量硬度时，压头同时压在金属基体和孔隙上，使抵抗压头的体积显著减少，从而使材料表层抗塑性变形的能力降低，结果使所测硬度值偏低。因此，宏观硬度值由于孔隙的存在，不能反映多孔金属基体的真实硬度。但如果采用显微硬度测量法，有选择地把压头压在金属基体上，一般可测得材料金属基体的真实硬度。图 7-16 表示同一材料的显微硬度值宏观硬度值与相对密度的关系^{〔47〕}。从图中可以看出，宏观硬度随试样密度的增加而增大，而显微硬度几乎与试样密度无关。不过，含有显微孔隙的试样，也会使所测显微硬度值偏低。因此，将多孔材料的宏观硬度值与致密材料相比较是不合理的。有时为了初步鉴别材料中的相组织和合金化程度，也常采用显微硬度测量法。

实验结果表明，烧结铁的 HB 硬度值不受制造工艺方法（一般烧结法和复压复烧法）的影响，说明它对孔隙形状不敏感，主要依赖于孔隙度。萨拉克（前面两个公式）和谢法尔德（R. G. Shephard）等得到有关经验公式^{〔44〕}：

$$H_s = H_0 \theta^{K_1} \exp(-K_2 \theta) \tag{7-18}$$

$$HB_s = 831 \theta^{0.127} \exp(-0.049 \theta) \quad (\text{MPa}) \tag{7-19}$$

$$H'_s = H'_0 (1 - K \theta)$$

式中 H_s 和 HB_s ——烧结铁的硬度；

H'_0 ——相应锻造材料的硬度；

K_1 、 K_2 和 K ——常数；

H'_s 和 H'_0 ——分别为粉末高速钢和普通高速钢的硬度。

按 (7-19) 计算，当孔隙度为零时，烧结铁的硬度值为 HB83.1 接近于相应锻造材料的硬度值。萨拉克对 (7-18) 和 (7-19) 式进行修正，可得到硬度与孔隙度之间的线性关系⁽⁴⁴⁾：

$$H_s = K_1\theta + K_2$$

$$HB_s = -2\theta + 877 \quad (\text{MPa})$$

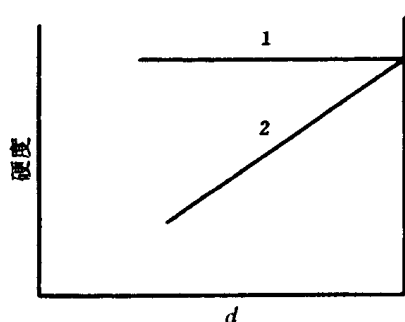


图 7-16 同一材料的显微硬度、宏观硬度与相对密度 d 的关系
1—显微硬度；2—宏观硬度

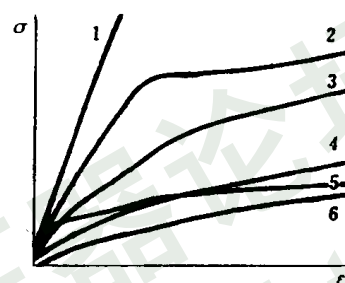


图 7-17 致密钢、铜和具有不同孔隙度 θ 的烧结铁的拉伸图开始部分
1—钢；2— $\theta=10\%$ ；3— $\theta=20\%$ ；
4— $\theta=30\%$ ；5—铜；6— $\theta=35\%$

6. 弹性模量

弹性模量表征着点阵中原子间的结合强度，是应力-应变曲线在弹性范围以内直线段的斜率。如图 7-17 所示，烧结多孔铁的比例极限是很低的，其弹性模量随孔隙度的增加而降低，高孔隙度 ($\theta > 30\%$) 烧结铁的弹性模量比铜还低。在给定应力下，弹性模量的降低意味着较大的弹性应变。

麦克亚当 (D. G. McAdam) 根据实验数据绘制了各种铁基粉末冶金材料的弹性模量与孔隙度的关系曲线 (见图 7-10)。其实验数据的分散度较小，说明弹性模量对烧结时间、合金化程度和原始粉末粒度大小不敏感。麦克亚当根据图 7-10 曲线，得到了对于烧结铁和钢 (退火态) 的弹性模量与孔隙度的经验公式⁽¹³⁾：

$$E = E_0(1 - \theta)^{3.4}$$

式中 E ——粉末冶金材料的弹性模量；

E_0 ——相应致密材料的弹性模量。

巴尔申推荐用与抗拉强度相同的公式来计算弹性模量⁽⁵⁰⁾：

$$E = E_0 d^2 \left(1 - \frac{\theta}{\theta_y} \right)$$

式中 符号 (d 、 θ_y 、 θ) 与表 7-1 中公式 6 相同。

费多尔钦科介绍了一种多孔体弹性模量的计算公式⁽³⁾：

$$\frac{E}{E_0} = 1 - 15\theta \frac{1 - \nu}{7 - 5\nu} + A\theta^2 \quad (7-20)$$

式中 ν —— 多孔材料的泊松比，式中假设 ν 与 θ 无关；

A —— 实验常数。

在大多数情况下， θ 的平方项可以忽略。多孔体的弹性实验研究结果与公式 (7-20) 很好地符合。

翁德腊歇克 (Ondracek) 等⁽⁵¹⁾把多孔材料看作是孔隙和基体金属的两相复合体，并且分为基体型和穿透型两种基本显微组织。穿透型显微组织的两相都是连续的，而基体型显微组织是在连续基体相中非连续地分布第二相的。如果第二相为孔隙，则穿透型和基体型的显微组织分别具有连通孔隙和闭孔隙。他们着重分析了显微组织中的闭孔隙对弹性模量的影响。通过对烧结材料的定量显微分析，考虑到显微组织对弹性模量影响的三个因素：孔隙度 θ 、孔隙形状因子 F 和孔隙方向因子 $\cos\alpha$ 。对于各向同性的两相材料（即含孔隙材料， $\cos^2\alpha=0.33$ ）和球形孔隙 ($F=0.33$) 来说，得出了多孔材料弹性模量和显微组织的关系式：

$$\frac{E}{E_M} = \frac{3(3 - 5\theta)(1 - \theta)}{9 - \theta(9.5 - 5.5\nu_M)} \quad (7-21)$$

式中 E_M —— 基体相的弹性模量；

E —— 多孔材料的弹性模量；

ν_M —— 基体相的泊松比。

实验结果表明，各向同性含孔隙材料的弹性模量的实验数据，与由 (7-21) 式计算得到的理论曲线很好地符合。但应该指出，当闭孔隙为 60% 时，含有球形孔隙的各向同性材料的弹性模量为零。这说明 (7-21) 式只当 $\theta < 60\%$ 时才是有效的。

二、物理性能与孔隙度的关系

在稳定条件下，电流、热流、磁感应和极化等现象都可以用完全相似的方法来描述，因此，可以概括地用传导性来加以研究，电导率、热导率、磁导率和电容率都属于传导性。

根据资料⁽⁵²⁾的介绍，基体型多相系统的传导性为

$$\lambda = \lambda_1 \left[1 + \frac{\theta_2}{\frac{1 - \theta_2}{3} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}} \right] \quad (7-22)$$

式中 λ_1 —— 连续基体（第一相）的传导性；

λ_2 —— 孤立夹杂物（第二相）的传导性；

θ_2 —— 夹杂物（第二相）的体积百分数。

(7-22) 式可用来计算基体型两相复合材料的传导性。如果把孔隙当作孤立夹杂物，则公式中的 $\lambda_2=0$ ，即孔隙的传导性为零。因此，对于具有孤立孔隙的多孔体来说，可由 (7-22) 式得到

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 - \frac{3\theta}{2 + \theta} \right) \quad (7-23)$$

式中 λ_0 —— 相应无孔材料的传导性；

θ —— 孔隙度，% (体积)

对于非孤立夹杂物呈混乱分布的多相系统，可得到如下关系式：

$$\sum_i \frac{\lambda_i - \lambda}{\lambda_i + 2\lambda} \theta_i = 0 \quad (7-24)$$

式中 λ_i —— i 相的传导性；

θ_i —— i 相的体积百分数。

对于孔隙度为 θ 的多孔体，由 (7-24) 式得到

$$\frac{\lambda_1 - \lambda}{\lambda_1 + 2\lambda}(1 - \theta) + \frac{\lambda_2 - \lambda}{\lambda_2 + 2\lambda}\theta = 0 \quad (7-25)$$

因为第二相为非孤立夹杂物-孔隙，所以 $\lambda_2 = 0$ 。因此得到

$$\lambda = \lambda_0(1 - 1.5\theta) \quad (7-26)$$

若混合物各组元的传导性相差不大时，则该混合物的传导性可表示为

$$\lambda^{1/3} = \sum \theta_i \lambda_i^{1/3} \quad (7-27)$$

(7-22) 式 ~ (7-27) 式都已经被多孔体和一般两相材料的电导率、热导率和电容率的实验数据所证实。在粉末冶金实践中最常用的是 (7-26) 式，当 $\theta = 60\%$ 时， $\lambda \approx 0$ ，所以该式只有当 $\theta < 60\%$ 时才适用。按 (7-26) 式计算的结果与实验数据的比较，如图 7-18 所示。从图可以看出，烧结铁和烧结铜的电导率对于孔隙度的关系，其计算值与实验数据较好地一致。

多孔体的电导率可用来衡量颗粒间接触面大小。但在确定多孔体的电导率公式时，假设多孔体颗粒间是具有完整接触的；而实际上粉末多孔材料颗粒间的接触是不完整的。例如，由球形粉末制取的材料，颗粒间的接触半径 r 与颗粒半径 R 之比 ξ 只有 0.2~0.5，由还原粉末制取的不锈钢材料， ξ 为 0.6~0.9。因此，(7-26) 式只适用于烧结性能良好的非球形粉末制品，如铜、铁、银和镍等，而对于大多数粉末材料是不合适的。对于颗粒间接触不完整的多孔体，斯科罗霍德 (B. B. Скороход) 提出了计算电导率的修正公式：

$$\lambda = \xi \lambda_0(1 - 1.5\theta) \quad (7-28)$$

ξ 值可由下述两种方法进行估算。由球形粉末制取的材料可用显微镜法估算 ξ 值。由非球形粉末制取的材料，先从手册中查出相应无孔隙材料的电导率 λ_0 ，再将实验数据代入 (7-26) 式计算得到

无孔材料的电导率 λ'_0 ，然后按 $\xi = \frac{\lambda_0}{\lambda'_0}$ 计算，即可得到 ξ 值。实验证实了由上述方法计算的 ξ 值与由铜粉和镍粉制取的试样的显微分析数据一致。用这两种方法确定的 ξ 值相差不超过 10%~20%。

烧结材料的传导性与孔隙度的关系，如前面所述的弹性模量与孔隙度的关系一样，翁德腊歇克等^[51]通过定量显微组织分析法从孔隙度 θ 、孔隙形状因子 F 和孔隙方向因子 $\cos\alpha$ 三种组织因素出发，对于各向同性的含孔隙材料和球形孔隙，提出传导性与显微组织的关系式

$$\frac{\lambda}{\lambda_M} = (1 - \theta)^{\frac{3}{2}}$$

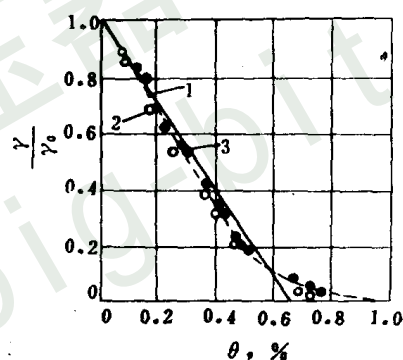


图 7-18 烧结铁和烧结铜的电导率 λ 与孔隙度 θ 的关系同

(7-26) 式的计算结果比较

——按 (7-26) 式计算得到的曲线；

○—在 1150~1200℃ 烧结的多孔铁；

●—在 700~1000℃ 烧结的多孔铜

式中 λ_M ——基体相的传导性。

根据多埃布克 (W. Doebke)^[53]所提供的计算两相系统传导性的公式

$$\lambda = \lambda_1 \frac{\lambda_2(1 + 2K) - 2K\rho_1(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1(1 + 2K) - \rho_1(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (7-29)$$

式中 λ ——多相材料的传导性；

λ_1 和 λ_2 ——分别为相应组元的传导性；

ρ_1 ——第一组元的体积百分数；

K ——常数。

当第二相为孔隙时，则孔隙的传导性 $\lambda_2 = 0$ ， $\rho_1 = 1 - \theta$ 。因而由 (7-29) 式得到

$$\lambda = \lambda_0 \frac{2K(1 - \theta)}{2K + \theta} \quad (7-30)$$

常数 K 取决于材料的组织因素，即与孔隙形状、大小、分布和取向有关。当孔隙扁平且垂直于传导流向时， $K < 1$ ；当孔隙为针状且平行于传导流向时， $K > 1$ ；当孔隙为球形， $K \approx 0.3$ ；当孔隙分布具有各向同性时， $K = 1$ 。

应该指出，孔隙形状对磁导率和电容率的影响很大。例如，最大磁导率主要取决于孔隙形状，孔隙形状越接近于球形，在颗粒表面凹凸部分的退磁场影响就越小；同时，孔隙阻碍磁畴壁的迁移，从而降低最大磁导率。

多孔体的热容与饱和磁化强度均属于加和性能，服从于多相系统的加和算法^[3]：

$$B_s = \sum B_{si} \theta_i$$

式中 B_s ——混合物的饱和磁化强度或其他加和性能；

B_{si} ——混合物中 i 组元的饱和磁化强度或其他性能；

θ_i ——混合物中 i 组元的百分含量。

对于多孔体来说

$$B_s = B_{s0}(1 - \theta)$$

$$C = C_0(1 - \theta)$$

式中 C ——多孔体的热容；

C_0 ——相应无孔材料的热容；

B_{s0} ——相应无孔材料的饱和磁化强度。

三、工艺性能与孔隙度的关系

为了提高烧结多孔体的机械、物理、化学性能和精度，以及生产所需要的线材、板材、带材、管材和零件，对多孔体还要进行烧结后处理，包括熔浸、浸渍、复压复烧、精整、整形、等静压、锻造、轧制、挤压、拉丝、机加工、焊接、热处理、化学热处理和其他表面处理等。然而这些烧结后处理工艺都受到孔隙度的影响。与致密金属的加工处理相比，粉末冶金材料具有下列一系列特点。

首先，在烧结后处理的各种加热过程中，晶粒有较小的过热敏感性和较强的气氛敏感性。在加热过程中，晶粒长大主要通过再结晶进行，而再结晶长大又是以晶界迁移方式进行的。在粉末多孔材料中，原始颗粒间晶界是孔隙、夹杂物聚集和晶格不完整的区域，又是加工变形过程中接触变形最大的区域，所以它是再结晶形核可能性最大的区域。但是，在烧结体内存在大量孔隙、氧化物夹杂和低熔点夹杂，它们强烈地阻碍再结晶过程。晶界的

迁移受到烧结体内第二相（如孔隙、夹杂物等）的强烈阻碍。第二相对于晶粒长大的抑制作用，已研究得出定量结果，例如当第二相为球状物或孔隙时，有泽纳尔（Zener）公式^[47]：

$$R = \frac{4r}{3f} \quad (7-31)$$

式中 R ——晶粒的平均曲率半径；

r ——第二相（如孔隙）的平均半径；

f ——第二相（如孔隙）的体积百分数。

由(7-31)式可以看出，材料的晶粒度和孔隙度存在相互关系，较小的孔隙或弥散相数量较多时，也就是孔隙或弥散相的弥散度 f/r 较大时，对晶粒长大的阻碍作用也较大，所以粉末材料易获得均匀的细晶粒组织。例如，不下坠钨丝就是由于在钨中包含了微量的 K_2O ，在高温退火时形成弥散的气泡，而气泡对晶界有钉扎作用，从而有效地阻碍了钨晶粒的再结晶长大。可见，孔隙度对于晶粒长大是一种很有效的障碍。在较低的温度下加热时，多孔体由于晶界迁移困难，实际上晶粒不长大；随着加热温度的升高和保温时间的延长，由于孔隙度减少和孔隙球化，晶粒才再结晶长大；只有当温度过高和保温时间过长时，晶粒才明显长大。因此，多孔体在复烧、熔浸、热变形和热处理的加热过程中，具有较小的过热敏感性，容许在较高的温度下加热。

由于烧结体内存在孔隙，易使加热介质进入孔隙，并残留下来，从而引起氧化、脱碳和腐蚀。因此，加热介质的选择对于多孔体是非常重要的。例如，在致密钢热处理过程中常用的盐浴加热法，对于多孔烧结钢是不合适的，因这时熔盐进入孔隙并残留下来，引起烧结钢内部腐蚀。所以烧结钢常采用可控制碳势的吸热性气氛作加热介质，严格控制气氛的碳势和露点，保证加热过程中不氧化、不脱碳、不渗碳。为了满足各种粉末材料加热时的要求，可以分别采用氢、分解氨、氮、氩、吸热性气氛、放热性气氛、空气和真空等加热介质，以得到良好的效果。

正如在第六章已经论述的，多孔体在锻造、挤压、轧制等静压和复压过程中，遵循着质量不变条件，同时发生塑性变形和致密化两个过程，并具有低屈服强度、低拉伸塑性、小横向流动和变形致密不均匀性等变形特性。粉末多孔体的断裂应变迹线与纵坐标的截距比致密材料低得多，说明多孔体在变形过程中容易产生断裂。为了减少变形外力和避免多孔体在变形过程中断裂，在复压、轧制、拉拔之间可进行中间退火。例如，在多次压制时进行中间退火，可消除加工硬化，使多孔体复压在较低压力下进行。如图 7-19 所示，复压时，压制压力可以大大降低^[3]。例如，制取孔隙度为 5%~6% 的制品，采用一次压制烧结法，压制压力至少要 900~1000MPa；而采用二次压制工艺，压制压力只要 500~600MPa 就行了。

应该指出，由于粉末材料的晶粒可以满足超细化、等轴化和稳定化的要求，所以有可能在一定应变速率和温度下产生超塑性，实现所谓微细晶粒超塑性变形。例如，粉末高温

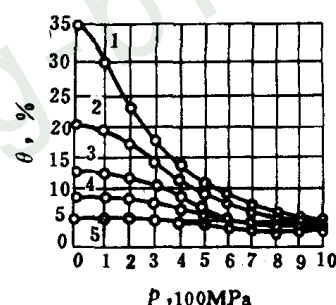


图 7-19 多孔铁坯复压时孔隙度

θ 与复压压力 p 的关系

（铁粉压块经 850℃ 预烧结 0.5h）

1—第一次压制压力 100MPa；

2—第一次压制压力 300MPa；

3—第一次压制压力 500MPa；

4—第一次压制压力 700MPa；

5—第一次压制压力 1000MPa

合金由于采用雾化预合金粉末，每一颗粉末相当于一个“微小铸件”，可把合金成分的偏析控制在粉末颗粒范围以内；粉末由于是多晶体，其晶粒度比颗粒尺寸小得多；并且粉末表面残留氧化夹杂而坯块内残留孔隙，在热成形过程中有效地阻碍晶粒长大。因此，粉末高温合金具有微细晶粒组织，与熔铸高温合金相比，较容易获得超塑性状态，从而大大改善了高温合金的热加工性能，使难于塑性变形的高温合金具有良好的压力加工性能。如对熔铸高温合金 In100 采用轻微热锻时，极易引起裂纹；而粉末高温合金 In100 在 $980\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 下进行等温锻造时，显示出明显的超塑性，其延伸率可达 1000% 以上，因此，可用很低的单位压力等温锻成复杂形状锻件^[54]。

当制品尺寸精度要求较高时，必须精整，精整后的尺寸精度可与机加工的精度媲美。烧结多孔制品的精整实际上是通过少量塑性变形来提高产品的精度和减小表面粗糙度，并且使制品表面有一定程度的硬化。精整压力与制品孔隙度及组织有关，并随着孔隙度的增加而显著降低；具有珠光体组织制品的精整压力几乎是具有铁素体组织制品的两倍。因此，采用微脱碳气氛烧结的铁基制品，由于制品表面轻微脱碳，精整后可得到高精度。为了减少模具的磨损和降低精整压力，模壁应该润滑，可将润滑剂喷涂到模具工作面上或浸涂在精整坯件上。据资料^[8]推荐，硬脂酸锌是一种良好的耐高压润滑剂，用硬脂酸锌酒精溶液浸涂坯件，可得到良好的润滑效果。如果坯件内浸入较多的油，加压时呈现抗压性，去压后将产生弹性后效。

粉末材料和致密材料一样，用热处理和化学热处理方法可以有效地提高材料性能。但孔隙的存在，对粉末材料的热处理性能影响很大。常用的热处理和化学热处理方法有：退火、正火、淬火、回火、渗碳、碳氮共渗、盐浴氮化、离子氮化、氧化处理、硫化处理、渗铬、渗硼和渗锌等等。

在烧结钢中，晶粒细、氧化夹杂含量高，而硅、锰含量低，特别是孔隙多，使烧结钢的导热性降低，淬火的临界冷却速度提高。

因此，烧结钢的淬透性比同成分致密钢要低。费多尔钦科^[3]指出，由于多孔铁的导热性低，试样断面大于 12mm、含碳量小于 0.1% 的烧结铁 实际上是不能淬硬的。甚至在含碳量较高的情况下，如果不采用特别强烈的冷却手段，也很难得到马氏体组织。图 7-20 表示密度对淬透性的影响^[55]。试样由与 1080 钢成分相同的混合粉制成，烧结后于氮中加热 870°C 保温 30min，然后顶端淬火并绘制其淬透性曲线。由图可以看出 低密度的烧结钢，由于导热性低，淬硬层硬度 HRA 随密度的减小而降低，淬硬层的深度也随密度的降低而减少。淬火时，淬火液易浸入孔隙引起制品腐蚀；孔隙和夹杂物的尖端也往往由于缺口效应而引起淬火裂纹。但是，孔隙的存在，可使淬火试样的内应力减小，热处理前后的试样尺寸变化不大。

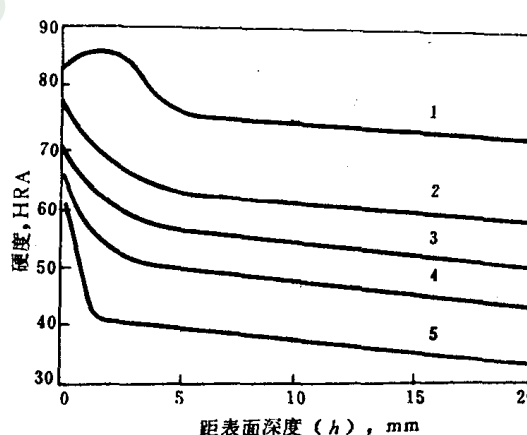


图 7-20 烧结钢密度对淬透性的影响

1—C-1080 锻钢；2— $7.1\text{g}/\text{cm}^3$ 烧结钢；
3— $6.8\text{g}/\text{cm}^3$ 烧结钢；4— $6.4\text{g}/\text{cm}^3$ 烧结钢；
5— $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 烧结钢

图 7-21 表示烧结钢密度对渗碳层深度的影响^[55]。由图可以看出 烧结钢渗碳层的深度随密度增加而成比例下降，一直到密度 6.8g/cm^3 为止。大于 6.8g/cm^3 后，渗碳层深度急剧下降，渗碳层明显，有利于提高材料的疲劳强度；当密度达 7.2g/cm^3 时 渗碳层深度已不受试样密度的影响。如果将图 7-21 和 7-3 联系起来分析，就可知道，由于低密度烧结钢渗碳时，渗碳气体通过开孔隙以分子扩散方式向试样中心穿透，通过碳原子扩散的作用不大；而高密度烧结钢的开孔隙很少，当密度达 7.2g/cm^3 时，几乎没有开孔隙，主要通过碳原子扩散方式进行渗碳。所以，前者渗碳过程进行得非常迅速，短时间内能得到深的渗碳层。如果用密度小于 6.8g/cm^3 的烧结钢渗碳时，则由于试样内部也同时渗碳，而使整个试样变脆。为此，一般要求渗碳试样不低于 7g/cm^3 ；或者用滚压、精整、喷砂、机加工等方法提高试样表层的密度；或者在混合料中添加少量硫（以 0.25% 硫较好）由于硫化亚铁与铁在 988°C 时形成低熔共晶使孔隙封闭；或者采用氧化处理和硫化处理来使孔隙封闭，从而可得到稍薄而明显的渗碳层^[8]。

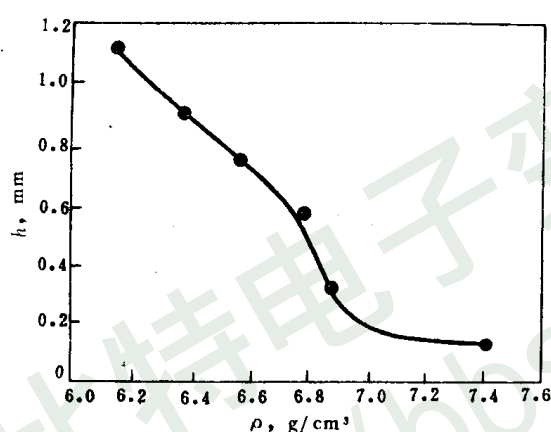


图 7-21 烧结钢密度 ρ 对
渗碳层深度 h 的影响

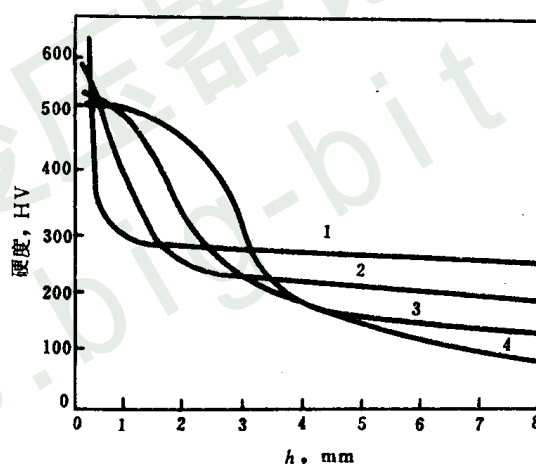


图 7-22 烧结铁密度对碳氮共
渗淬硬层深度 h 的影响

条件：纯铁粉试样于 870°C 碳氮共渗 30min 后油淬

1—C-1080 锻钢；2— 6.8g/cm^3 烧结铁；

3— 6.4g/cm^3 烧结铁；4— 6.0g/cm^3 烧结铁

烧结铁的密度对碳氮共渗淬硬层深度的影响，与渗碳相似。如图 7-22 所示^[55] 由于气体通过开孔隙以分子扩散方式向试样内部穿透，所以烧结铁的密度愈低，淬硬层愈深；由于孔隙使热导率下降，所以试样表层硬度随密度的减小而降低，而试样心部硬度随密度的增加而增高。碳氮共渗温度通常比渗碳温度稍低，但变形比渗碳大。因而在温度较低的碳氮共渗中，必须注意防止网状碳化物的形成，温度较高（ $826\sim 870^\circ\text{C}$ ）时这些碳化物可以溶解。

盐浴氮化可以改善粉末制品的机械强度、耐磨性和疲劳性能，减缓材料疲劳性能的缺口敏感度，并且试样尺寸变化小。离子氮化使氮原子在直流电场中成为带电离子，氮离子打入金属零件表面形成氮化层，可使试样表面硬化。密度为 $6.2\sim 6.3\text{g/cm}^3$ 的 Fe-13%Cr 不

锈钢粉末，在 500℃进行离子氮化（80% H_2 、20% N_2 、压力为 267Pa）5h后，表面硬度约为 HV1300，硬化层总深度为 0.1mm。由于氮化反应主要在试样表面进行，密度较低的粉末材料的硬度分布曲线，几乎和成分相近的熔铸钢相同^[56]。

由于孔隙的存在，在烧结铁的氧化处理和硫化处理过程中，金属的氧化物和硫化物，不仅在试样表面形成，而且穿透于试样内部；结果孔隙由于氧化物或硫化物的阻塞而变得狭窄，甚至被封闭。例如据资料^[57,58]介绍，孔隙为 27%的零件，经水蒸气处理后孔隙度下降到 2%左右；经硫化处理的零件，由于孔隙尺寸减小而使硬度提高 0.5~1 倍。同时，烧结铁的孔隙度，特别是开孔隙及其孔隙形状、大小，对渗金属处理（如渗锌、渗铬等）和浸渍润滑剂处理（如浸油、浸聚四氟乙烯等）的影响很大。据资料指出^[3] 渗铬层的深度随密度的增加而线性下降，但渗铬速度仍比致密金属高几十倍。

为了提高粉末零件的抗腐蚀性、耐磨性和表面质量，常进行电镀处理和涂层处理。大量孔隙的存在，对烧结零件的电镀工艺和效果影响很大。当零件的孔隙度不大时，其电镀方法与致密金属相同；当制品孔隙度较大时，电解液进入孔隙引起内部腐蚀，且镀层表面不致密。因此，电镀前多孔制品需采取封闭表面孔隙的措施。封闭孔隙的方法可以分为四种：（1）机械封闭。例如，采用精整、滚压、滚磨、复压、喷砂和各种抛光方法，可以有效地封闭制品孔隙。同时，喷砂等本身也是一种有效的表面硬化处理方法。（2）用固体物质堵塞。例如，采用石蜡、硬脂酸锌和塑料等物质堵塞孔隙，可获得良好效果。（3）渗金属提高零件密度和堵塞孔隙。例如，渗铜、滚磨渗锌等能得到很好效果。（4）用憎水液体填充孔隙。例如，某些有机硅化物可以形成表面薄层，并允许金属离子渗入表面薄层下面，所以采用硅油的四氯化碳或四氯乙烯溶液填充孔隙，能使孔隙较小的粉末制品得到满意的电镀层。同时，由于孔隙成倍地增高了制品的表面积，高电流密度和酸性溶液具有很好的微粒沉积能力。例如，当孔隙度为 40%的低密度制品电镀时，与同成分致密体相比，在同样的电镀时间内，电流密度需要加大到四倍，才能得到同样厚度的镀层。为了用加热方法排除孔隙中残留的洗涤液和电镀液，也可以采用低温预烧-电镀-烧结工艺，它不仅可排除孔隙中残留的电解液，而且由于扩散而改善了镀层与基体之间的粘结，又可以大大地减少镀层的孔隙。

粉末制品为了达到最终形状、尺寸和精度，有时要进行切削、钻孔、磨削等机加工。低孔隙度（ $\theta \leq 5\%$ ）粉末材料的机加工，与普通致密材料相同。但随着孔隙度的增加，孔隙破坏了材料的完整性，出现冲击载荷和断屑等现象，使粉末多孔材料的机加工具有需要锋利刀具、高切削速度和小走刀量等特点；同时，切削孔隙度大于 10%的材料时，使用水乳浊液是不适宜的。此外，焊接粉末多孔材料时，要注意避免制品氧化，并防止熔化了的焊料进入孔隙。采用高温熔焊、对焊烧结、烧结钎焊和高频焊接等方法，可以获得良好的效果。

第四节 弥散强化

各种热力机械（燃气轮机、喷气发动机、火箭）、宇航工业、原子能工业对耐热材料的要求很高。现在，飞机喷气发动机使用的耐热金属材料主要是镍基和钴基超合金，其主要强化机构是通过热处理析出第二相，但使用温度还是有一定限度的。钼基合金、铌等高熔点金属及其合金的高温强度是优越的，但抗氧化性差。弥散强化合金作为这二者中间的耐热材料有希望得到应用。

为了防止钨条高温时晶粒长大，加入 ThO_2 得 W-ThO_2 合金，这是应用弥散强化的开始。弥散强化的结构材料，最先是 1946 年瑞士依尔曼 (R. Irman) 发现烧结铝 ($\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 合金) 以后又有 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 、 Ni-ThO_2 等。金属化合物或氧化物用作高强度合金的第二相，比基体金属硬得多。在基体中渗入第二相的方法有好几种，最常见的是利用固溶体的脱溶沉淀，进行时效热处理，这就是沉淀强化；以后又发展了内氧化法、粉末冶金法，称为弥散强化。所谓弥散强化，就是使金属基体（金属或固溶体）中含有高度分散的第二相质点而达到提高强度的目的。虽然加入第二相的方法不同，但强化的机理却有共性，沉淀强化的情况更复杂。

一、弥散强化的机理

弥散强化机构的代表理论是位错理论。在弥散强化材料中，弥散相是位错线运动的障碍，位错线需要较大的应力才能克服障碍向前移动，所以弥散强化材料的强度高。位错理论有多种模型用以讨论屈服强度、硬化和蠕变。下面分析几种主要的位错理论模型。

1. 屈服强度问题

(1) 奥罗万机构^[59] 奥罗万机构的示意图如图 7-23 所示。

按照这个机构，位错线不能直接超过第二相粒子，但在外力下位错线可以环绕第二相粒子发生弯曲，最后在第二相粒子周围留下一个位错环而让位错通过。位错线的弯曲将会增加位错影响区的晶格畸变能，这就增加了位错线运动的阻力，使滑移抗力增大。电子显微镜薄膜透射的观测证实了这个设想^[60]。

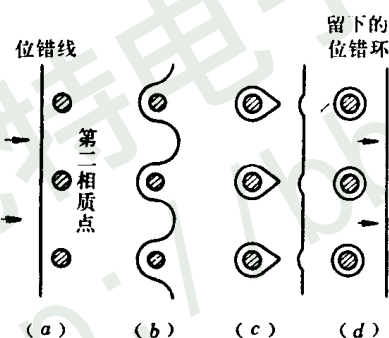


图 7-23 奥罗万机构示意图

(a) 位错线通过前；(b) 位错线弯曲；
(c) 形成位错环；(d) 位错线通过后

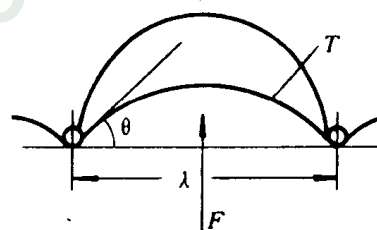


图 7-24 位错线的平衡

在切应力 τ 作用下，位错线和一系列障碍相遇将弯曲成圆弧形，圆弧的半径取决于位错所受作用力和线张力的平衡。在障碍处位错弯过角度 θ (见图 7-24)，障碍对具有柏氏矢量 b 的位错的作用力 F 将与位错的线张力 T 保持平衡

$$F = 2T \sin \theta$$

作为位错运动的障碍，第二相粒子显然比单个溶质原子要强，因此 θ (临界值) 要大些。当 $\theta = \pi/2$ 时，位错线成半圆形，作用于位错的力 F 最大。

如果用线张力的近似值 $\frac{1}{2}Gb^2$ (G 是切变模量)^[59] 临界切应力 $\tau_c = \frac{F_{\max}}{\lambda b}$ (λ 是位错线上

粒子的间距)代入上式,则可得

$$\lambda b \tau_c = G b^2$$

$$\text{所以} \quad \tau_c = \frac{G b}{\lambda}$$

从此式可以看出,屈服应力与粒子间距成反比,粒子间距越小,材料的屈服强度越大。这基本与实践结果符合,烧结铝的屈服应力与粒子间距的关系^[61]如图 7-25 所示。

(2) 安塞尔-勒尼尔机构^[62] 安塞尔等人对弥散强化合金的屈服提出了另一个位错模型。他们把由于位错塞积引起的弥散第二相粒子断裂作为屈服的判据。当粒子上的切应力等于弥散粒子的断裂应力时,弥散强化合金便屈服。

由于位错塞积而在一个弥散第二相粒子上的切应力可认为等于

$$\tau = n \sigma \quad (7-32)$$

式中 n —— 一个弥散粒子前边或周围塞积的位错数;

σ —— 所加的应力。

对一个粒子起作用的位错数取决于粒子间距

$$n = \frac{2\lambda\sigma}{Gb} \quad (7-33)$$

式中 λ —— 弥散粒子间距;

G —— 基体金属的切变模量;

b —— 柏氏矢量。

综合式 (7-32) 和式 (7-33), 第二相粒子上的切应力为

$$\tau = \frac{2\lambda\sigma^2}{Gb} \quad (7-34)$$

使弥散粒子断裂的极限应力与粒子的切变模量成正比

$$\text{极限应力} = \frac{G^*}{C} \quad (7-35)$$

式中 G^* —— 第二相粒子的切变模量;

C —— 比例常数, 可以通过理论计算, 通常约为 30。

综合式 (7-34) 和式 (7-35), 可以得弥散强化两相合金的屈服应力为

$$\text{屈服应力} = \sqrt{\frac{G \cdot b \cdot G^*}{2\lambda C}}$$

从该方程式可以得出: 1) 屈服应力与基体和弥散相的切变模量的平方根的积成正比, 也就是说与基体和弥散相的本性有关; 2) 屈服应力与粒子间距的平方根成反比, 这也符合实验结果^[62](见图 7-26); 3) 柏氏矢量是位错的重要因素, 屈服强度的大小直接与位错有关。

如果第二相粒子的分布不好, 按屈服应力公式计算的应力小于引起位错从位错源处集结所需的应力时, 则该式不能使用。

2. 蠕变问题

金属在恒定应力下, 除瞬时形变外还要发生缓慢而持续的形变, 称为蠕变。对于蠕变,

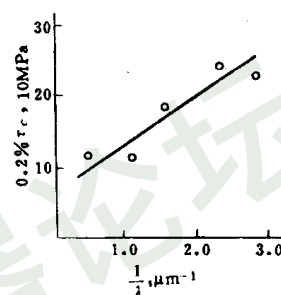


图 7-25 烧结铝屈服应力与粒子间距的关系

弥散粒子的强化有两种情况。

(1) 弥散相是位错的障碍，位错必须通过攀移始能越过障碍。显然，位错扫过一定面积所需的时间比纯金属要长，因而蠕变速率降低。设粒子直径为 d ，粒子间距为 λ ，因每次攀移时间正比于 d ，攀移次数反比于 λ ，因而蠕变速率与 λ/d 成正比。若第二相总量不变，粒子长大总伴随着粒子间距的增大， d 和 λ 是接近比例增长的，因此，在过时效以前，蠕变速率不受粒子长大的影响。

安塞尔和威特曼 (J. Weertmann)^[63] 推导了低应力和高应力情况下的蠕变速率。

在低应力情况下

$$K = \frac{\pi \sigma b^3 D}{2kTd^2}$$

在高应力情况下

$$K = \frac{2\pi \sigma^4 \lambda^2 D}{G^3 kTd}$$

式中 σ —— 应力；

λ —— 粒子间距；

D —— 自扩散系数；

d —— 粒子直径；

G —— 基体切变模量；

k —— 玻尔兹曼常数；

T —— 绝对温度。

在低应力情况下，弥散强化材料的蠕变速率与弥散粒子直径的平方成反比；在高应力情况下，蠕变速率与弥散粒子直径成反比。粒子越大，位错攀移的高度越大，结果金属形变的速度就越慢。当然，不能片面地认为粒子越大越好。在弥散相含量一定时，粒子增大，粒子间距也会变大，可能失去阻止位错运动的能力。当粒子间距增大到位错能绕过粒子时，蠕变速率增加，强化作用逐渐消失。安塞尔和威特曼的理论适用于烧结铝的蠕变，而与 Ni-Al₂O₃ 弥散强化合金^[64] 和 TD-Ni^[65] 的蠕变实验结果不一致。但总的来说，弥散强化合金的蠕变强度是高的。上述情况还不能说明第二相粒子对回复的阻抑作用，因此有第二种可能的机构。

(2) 第二相粒子沉淀在位错上阻碍位错的滑移和攀移 这种具有弥散相的合金的抗蠕变能力与抗回复能力有对应关系。普悦斯顿 (O. Preston) 等人^[66] 研究内氧化法弥散强化铜时，形变烧结铜合金的回复温度几乎接近熔点，而形变纯铜的软化在低于 $T_{\text{熔点}}$ 的温度即已完成 (见图 7-27)。麦克林 D. McLean^[67] 认为滑移可以在几个面和几个方向上进行。如图 7-28 所示，实线代表滑到纸面上的位错，虚线代表运动出纸面的位错，在粒子之间两组可以相交而形成结点。点线表示在第三种平面上的位错又可与这两组位错形成结点，结果弥散粒子被这些位错乱网所联结。由于乱网中位错密度很高，造成强烈的应变硬化；同时，粒子又阻碍这些位错的滑移与攀移，因而得以保持这种硬化状态而不产生回复。这一过程是提高耐热强度的关键，因为一般加工硬化状态是容易获得的，但要保持到高温不回复则是不容易的。

必须指出，以上两种强化机构能够发挥作用的前提是弥散相粒子要稳定而不长大或保

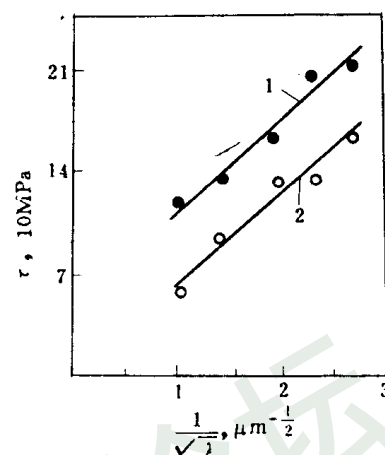


图 7-26 烧结铝的强度与粒子间距的关系

1—25℃的屈服强度；2—400℃的抗拉强度

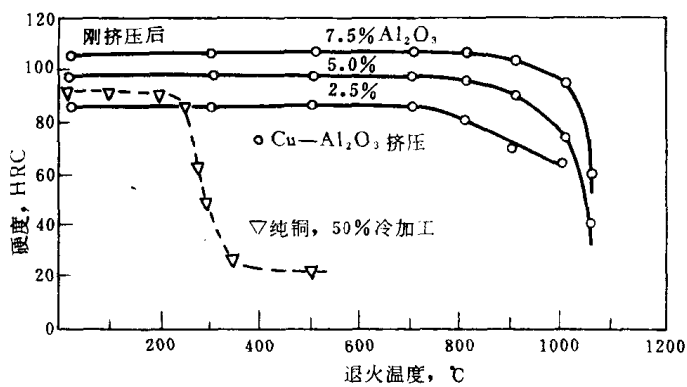


图 7-27 形变 Cu 和 Cu-Al₂O₃ 合金的软化

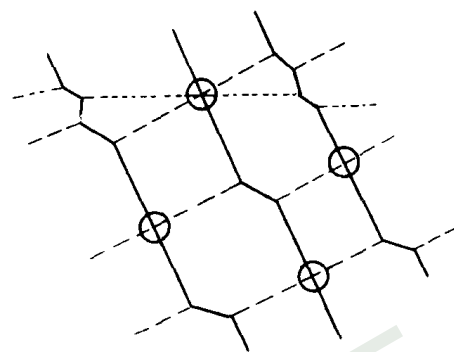


图 7-28 被弥散相质点钉扎的位错网示意图

持高的弥散度。

二、影响弥散强化材料强度的因素

弥散强化材料的强度不但取决于基体和弥散相的本性，而且决定于弥散相的含量、粒度、分布、形态以及弥散相与基体的结合情况，同时也与工艺（如加工方式，加工条件）有关。下面分别加以讨论。

1. 弥散相和基体的性质

(1) 弥散相的性质 根据以上讨论，弥散相粒子稳定而不长大是强化的前提之一。

对同一基体而言 弥散相不同会有不同的强化效果。例如 实践证明 采用 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、MgO、ZrO₂ 等作为镍合金的弥散相都未得到突出的效果，而 Ni-ThO₂ 的强度很高；在铜合金的研究中，Al₂O₃ 就比 ZrO₂、SiO₂ 好。这就是说对弥散相的硬度、化学稳定性等有一定的要求。

弥散相要求具有高的化学稳定性、高的熔点，从热力学来说，要求弥散相的生成自由能负值大。因为物质生成自由能的大小反映物质的稳定性，生成自由能负值越大，弥散相在合金中就越稳定。从这一点出发，一般认为选用氧化物作弥散相比碳化物、氮化物、硼化物、硅化物较好。在氧化物中用得较多的是 Al₂O₃、ThO₂、Y₂O₃（见表 7-3）。

表 7-3 氧化物的生成自由能和某些性能^[68]

氧 化 物	$\Delta H_{298}, 10^6\text{J/mol}$	$\Delta Z_{298}, 10^6\text{J/mol}$	熔 点, °C	莫 氏 硬 度
Al ₂ O ₃	-1.67	-1.58	2050	9
BeO	-0.61	-0.58	2550	9
CaO	-0.64	-0.60	2600	4.5
Cr ₂ O ₃	-1.13	-1.05	2265	
HfO ₂	-1.14	-1.08	2777	
La ₂ O ₃	-1.92	-1.82	2305	
MgO	-0.60	-0.57	2800	6
SiO ₂	-0.86	-0.80	1728	7