

部结构等)的因素。

(1) 雾化介质

1) 雾化介质类别的影响 雾化介质分为气体和液体两类。气体可用空气和惰性气体——氮、氩等，液体主要用水。不同的雾化介质对雾化粉末的化学成分、颗粒形状、结构有很大的影响。

在雾化过程中氧化不严重或雾化后经还原处理可脱氧的金属（如铜、铁和碳钢等）一般可选择空气作雾化介质。

采用惰性气体雾化可以减少金属液的氧化和气体溶解。防止粉末氧化对于喷制铬粉以及含 Cr、Mn、Si、V、Ti、Zr 等活性元素的合金钢粉或镍基、钴基超合金是十分重要的。使用氮气可以喷制不锈钢和合金钢粉。如果合金中含有 Ti、Zr 等元素或对于镍基、钴基超合金，则要使用氩气喷制。

用水作雾化介质，与气体比较有以下的特点：（1）由于水的热容比气体大得多，对金属液滴的冷却能力强。因此，用水作雾化介质时，粉末多为不规则形状，同时，随着雾化压力的提高，不规则形状的颗粒愈多，颗粒的晶粒结构愈细。相反，气体雾化易得球形粉末。（2）由于金属液滴冷却速度快，粉末表面氧化大大减少。所以，铁、低碳钢、合金钢多用水雾化制粉。虽然在水中添加某些防腐剂可以减少粉末的氧化，但目前水雾化法还不适于活性很大的金属与合金、超合金等。

2) 气体或水的压力的影响 实践证明，气体压力愈高，所得粉末愈细。1965 年中南矿冶学院徐润泽^[68]研究雾化铁粉所得粉末粒度组成与压缩空气压力之间的关系如表 1-45 所示。

表 1-45 空气压力对雾化铁粉粒度组成的影响

压 力 MPa	粒 度 组 成, %							
	+40 目	-40+60 目	-60+80 目	-80+100 目	-100+120 目	-120+140 目	-140+160 目	-160 目
0.52	41.20	11.65	9.05	11.95	4.45	6.85	0.20	13.47
0.64	3.50	5.60	8.00	8.40	16.10	14.10	1.50	41.90

注：液体金属温度 1300℃ 漏嘴直径 6mm，喷嘴环缝宽 1.3mm。

表 1-46 水压对雾化青铜粉粒度组成的影响

水 压	粒 度 组 成, %				
MPa	-100+145 目	-145+200 目	-200+250 目	-250+325 目	-325 目
4.9	24.7	23.8	15.4	17.9	18.2
5.4	22.3	22.1	15.7	19.1	20.8
5.9	18.6	19.3	15.9	19.5	26.8

注：液体金属温度 1050℃。

1972 年古门逊 (P. Gummeson)^[66] 用水雾化青铜时，所得水压与粉末粒度组成的关系如表 1-46 所示。

雾化介质流体的动能愈大，金属液流破碎的效果就愈好。而流体的动能与运动的机械

能一样，可用其速度和质量（对流体来说应是流量）两个参数来描述，即 $N = \frac{Mv^2}{2}$ 。因此，要增大气体动能 N 可以增大流量也可提高流速，但因为 $N \propto v^2$ ，故提高流速的效果更为显著。用水作雾化介质时，由于水不可压缩，只有应用高压水（3.5~21MPa）才能获得高的流速。对于可压缩的气体，气流速度不仅取决于进气压力，还与喷管形状和气体温度有密切关系。

根据气体动力学原理^[69]，喷嘴出口处的气体速度可用下面公式计算。

$$v = \sqrt{\frac{2gK}{K-1}RT_2\left[1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{K-1}{K}}\right]}$$

式中 g —— 重力加速度；

R —— 气体常数；

K —— $\frac{C_p}{C_v}$ （压容比）对空气而言， $K=1.4$ ；

T_2 —— 压缩气体进喷嘴前温度，K；

P_1 —— 气流所流往处的介质（如大气）的压力；

P_2 —— 使气体流出的压力。

雾化过程中，如果 T_2 不变化 将 $P_1=1\text{atm}$ （~0.1MPa）， $K=1.4$ 代入上式，并与 g 和 R 等常数合成一个比例系数 k ，则上式变为 $v^2 = k(1 - P_2^{-0.29})$ 。随着 P_2 值的增加， v 也随着增加，但到一定限度后即成为常数。

气体的速度还与喷管形状有关。前已指出，应用收缩型喷管时，在气流临界压力时，气流出口的速度最大，约等于音速。空气的临界压力 $P_{\text{临}} = 0.527P_2$ 。因而在用收缩型喷管时，如果不提高气流的温度，气流出口的速度是不能超音速的。而用拉瓦尔型喷管，则可使气流出口速度超过音速。

前已指出，提高进气温度也可以增大气流出口速度。但大规模生产时难以实现，故一般仍采用常温气体。

气体压力不但直接影响粉末粒度组成，同时还间接影响粉末的成分。例如，纳赛尔（G. Naeser）^[71] 用高碳生铁制雾化铁粉时，随着空气压力增加，雾化铁粉半产品中的氧含量由于氧化而提高，碳含量由于燃烧而下降，但降低不多（见图 1-80）。

斯莫尔（S. Small）用惰性气体雾化 Haynes Stellite-31 合金时，随着气体压力的增加，粉末氧含量也是增加的。但是用水雾化时，随着雾化压力的增加，粉末氧含量是降低的，因为在同样条件下，水雾化比气体雾化冷却得快些。其具体实验数据^[70]如表 1-47 所示。

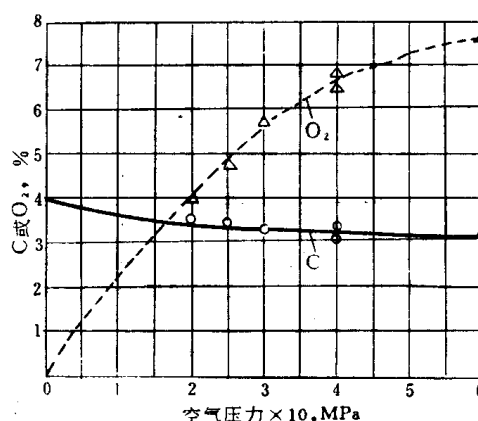


图 1-80 雾化铁粉时空气压力对粉末半产品成分的影响

表 1-47 雾化压力对 Haynes Stellite-31 合金粉氧含量的影响

元 素	元 素 含 量, $10^{-4}\%$			
	用氩喷射		用水喷射	
	2.1MPa	4.2MPa	5.6MPa	9.8MPa
O	160	280	7450	5740
N	70	60	590	500
H	11	5	28	24

(2) 金属液流

1) 金属液的表面张力和粘度的影响 在其他条件不变时, 金属液的表面张力愈大, 粉末成球形的愈多, 粉末粒度也较粗; 相反, 金属液的表面张力小时, 液滴易变形, 所得粉末多呈不规则形状, 粒度也减小。

金属液流形成流股或液滴, 显然受表面张力大小的制约。有人作过试验, 采用同一喷嘴, 在相同的气流和液流条件下, 观察不同液体流的破碎情况: 表面张力为 $2.3 \times 10^{-4} \text{N/cm}$ 的乙醇, 能生成明显的液滴, 表面张力为 $7.3 \times 10^{-4} \text{N/cm}$ 的水只能生成粗的液滴, 而表面张力为 $1.87 \times 10^{-3} \text{N/cm}$ 的熔融钠, 则根本不出现液滴。一般液体金属的表面张力要比水大 5~10 倍, 因此, 雾化金属需要消耗较大的能量。液流破碎程度不仅取决于气流的速度, 也与阻碍破碎的内力即液流的表面张力和粘度有关。所以在液流能破碎的范围内, 表面张力愈小, 粘度愈低, 所得粉末颗粒愈细。从热力学观点看, 液滴成球形是最容易的, 因为表面自由能最小, 故表面张力愈小, 颗粒形状偏离球形的可能性愈大。

液体金属的表面张力受加热温度和化学成分的影响: (1) 所有金属, 除铜、镉外, 其表面张力都是随温度升高而降低的; (2) 氧、氮、碳、硫、磷等活性元素大大降低液体金属的表面张力。例如, 熔融铁中氧的浓度达 0.06% 时, 则纯铁的表面张力降低三分之一^[57]。同时在液滴表面形成氧化膜, 大大提高金属液的粘度而阻碍形成球状颗粒。不过, 氮、碳、磷虽降低铁的表面张力, 但不影响颗粒成球形, 这与氧的作用不同。因为碳、磷是活性还原剂, 能降低液体铁中的氧含量, 因而减小金属的粘度, 促进液滴球化。氮可以保护金属不受强烈氧化, 因而也促进液滴球化。

同样, 液体金属粘度也受温度和化学成分的影响: (1) 金属液流的粘度随温度升高而减小; (2) 金属液强烈氧化时, 粘度大大提高; (3) 金属中含有硅、铝等元素也使粘度增加; (4) 合金熔体的粘度随成分变化的规律是: 固态或液态下都互溶的二元合金, 其粘度介于两种金属之间; 液态合金在有稳定化合物存在的成分下粘度最大; 共晶成分的液态合金的粘度最小。

2) 金属液过热温度的影响在雾化压力和喷嘴相同时, 金属液过热温度愈高, 细粉末产出率愈高, 愈容易得球形粉末。金属液的不同过热温度对铁粉粒度组成的影响如图 1-81 所示^[57]。

金属熔体的粘度和表面张力, 随着温度的降低总是增加的, 因而影响粉末粒度和形状。粘度愈低, 愈容易雾化得到细的粉末。温度高的液滴冷凝过程长, 表面张力收缩液滴表面的作用时间也长, 故容易得到球形粉末。特别是水雾化时, 增加过热温度, 总是增加球状粉末的。生产上按金属与合金的熔点选择过热温度, 低熔点金属 (如锡、铅、锌等) 为 50

~100℃ 铜合金为 100~150℃ 铁及合金钢为 150~250℃。

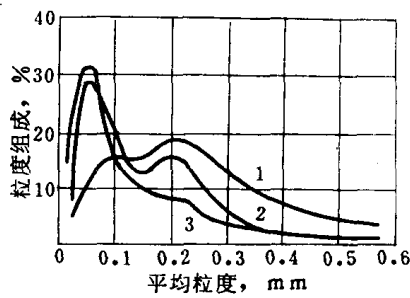


图 1-81 金属液的不同过热温度
对铁粉粒度组成的影响
1—金属液温度 1570℃；2—金属液温度 1650℃；
3—金属液温度 1720℃

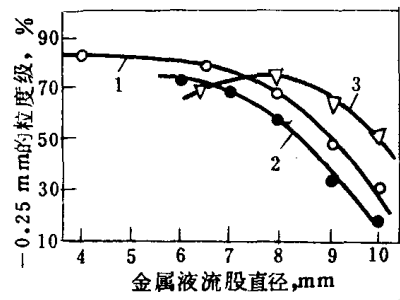


图 1-82 金属液流股直径对
细粉产出率的影响
1—生铁；2—铁；3—铁铝合金

在用铁碳合金喷制铁粉时，生铁液的温度对粉末半产品的氧和碳的含量有很大的影响。生铁液温度愈高，含氧量也愈高，徐润泽的实验结果^[68]如表 1-48 所示。因此，在喷制铁粉时，为了控制粉末半产品的一定氧碳比，也要注意选择适当的生铁液温度。

表 1-48 生铁液温度对铁粉氧碳比的影响

生铁液温度,℃	O ₂ , %	C, %	O : C
1370	5.04	3.24	1.56
1320~1300	4.37	3.67	1.18
1280	3.31	3.96	0.84

3)金属液流股直径的影响 当雾化压力与其他工艺参数不变时，金属液流股直径愈细，所得细粉末也愈多。金属液流股直径对细粉产出率的影响^[57]如图 1-82 所示。

当其他条件相同时，金属液流股直径愈小，单位时间内进入雾化区域的熔体量愈小。所以，对大多数金属和合金来说，减小金属液流股直径，会增加细粉产出率。但是，对某些合金，例如铁铝合金，金属液流股有一适当直径，过小时，细粉产出率反而降低，因为在雾化的氧化介质中，液滴表面形成了高熔点的氧化铝，而且氧化铝的量随流股直径减小而增多，液流粘度增高，因而粗粉增多。生产上除根据压缩空气的压力和流量选择金属液流股直径外，还要考虑金属熔点的高低。金属熔点低于 1000℃ 金属液流股直径 5~6mm；金属熔点低于 1300℃ 金属液流股直径 6~8mm；金属熔点高于 1300℃，金属液流股直径 8~10mm。

金属液流股直径太小还会引起：(1)降低雾化粉末生产率；(2)容易堵塞漏嘴；(3)使金属液流过冷，反而不易得到细粉末，或者难以得到球形粉末。

(3) 其他工艺因素 为了控制粉末的粒度和形状，除了上述主要参数外，还要考虑下列其他工艺因素：

1) 喷射参数的影响 金属液流长度（金属液流从出口到雾化焦点的距离）短、喷射长

度（气流从喷口到雾化焦点的距离）短、喷射顶角适当都能更充分地利用气流的动能，从而有利于雾化得到细颗粒粉末。当然要以雾化过程顺利进行而不堵塞喷嘴为前提。对不同的体系，适当的喷射顶角一般都通过试验确定。水雾化^[66]时，较大的喷射顶角（60°）可以允许采用低限的水压（3.5MPa）；而较小的喷射顶角（40°），需要较高的水压（如7MPa）。

2) 聚粉装置参数的影响 液滴飞行路程（从雾化焦点到冷却水面的距离）较长，有利于形成球形颗粒，粉末也较粗。这是因为在缓慢冷却过程中，表面张力充分作用于液滴使之聚成球形；同时，由于冷却慢，在途中颗粒互相粘结，因而粗粉多。因此，冷却介质的选择不仅影响粉末性能，也涉及雾化工艺的是否合理。用水作冷却介质对喷制熔点高的铁粉、钢粉等是必要的，不然，粉末容易粘在聚粉桶壁上；同时，可以通过调节冷却水面的高低，适当控制粉末的粒度和形状。而熔点不高的铜、铜合金与低熔点金属锡、铅、锌、铝等，常在空气中冷却或采用水冷夹套的聚粉装置。这种干式集粉方式所得的粉末不必干燥，并可进行空气分级，简化了操作。

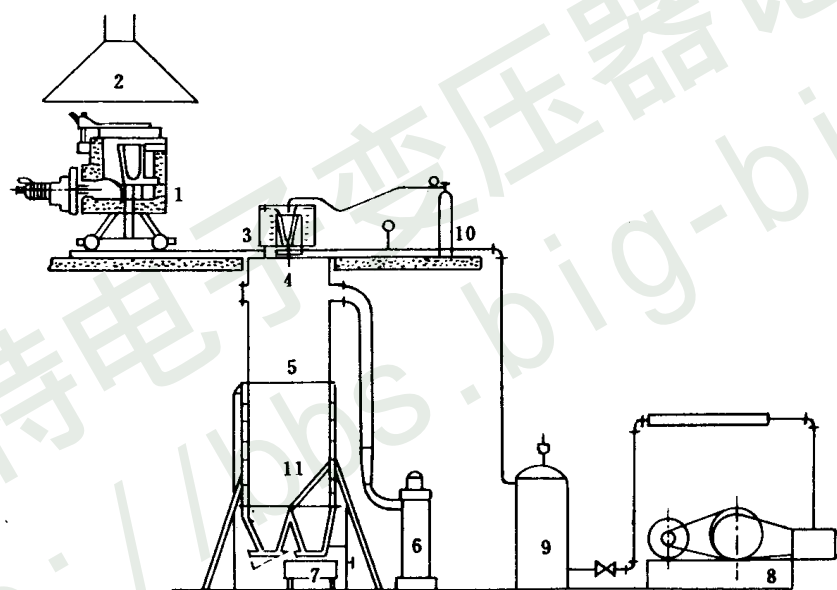


图 1-83 气体雾化制取铜合金粉的设备示意图

1—移动式可倾燃油坩埚熔化炉；2—排气罩；3—保温漏包；4—喷嘴；5—集粉器；
6—集细粉器；7—取粉车；8—空气压缩机；9—压缩空气容器；10—氮气瓶；11—分配阀

4. 气体和水雾化的工艺

(1) 气体雾化法制取铜和铜合金粉工艺 气体雾化法制取铜合金粉的设备示意如图 1-83 所示^[73]。

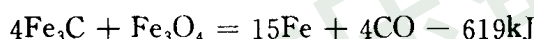
金属液一般过热 100~150℃ 后注入预先烘烤到 600℃ 左右的漏包中。金属液流股直径 4~6mm 空气压力 0.5~0.7MPa。喷嘴可用环孔或环缝喷嘴，环缝喷嘴用于喷制青铜时，在相同工艺条件下，过 100 目的粉末产出率一般比环孔喷嘴高 30%。雾化粉末喷入干式集粉器，下部有水冷套，粗粉末直接从集粉器下方出口落到振动筛上过筛，中、细粉末从器内抽出，经集细粉器沉降。更细的粉末进入风选器，抽风机的出口处装有布袋收尘器。

空气雾化铜或铜合金粉末，表面均有少量氧化，通常在 300~600 范围内进行还原。为了制得球形铜合金粉，通常在熔化时加入 0.05~0.1% 磷含量的磷铜，可降低粘度而增加流动性，这样，成球率大大增加。

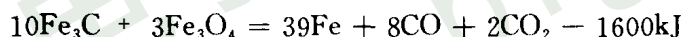
(2) 气体雾化法制取铁粉工艺 气体雾化法制取铁粉，通常不使用纯铁直接熔化，因为工业纯铁熔点高，加上过热铁水温度将高达 1650~1700℃，设备和操作都有困难；同时，纯铁易氧化，若采用氮气雾化便很不经济。德国纳赛尔^[71]提出用高碳生铁水进行空气雾化，将所得的一定程度氧化的高碳铁粉进行脱碳还原而得所要求的铁粉，这就是所谓 R-Z 法，德国曼勒斯曼公司首先用这种方法生产铁粉。以后美国、法国用气体雾化法生产铁粉，称为曼勒斯曼法。气体雾化法生产铁粉的流程图的一个实例如图 1-84 所示。

熔制人造低硅生铁有几种方案：1) 高炉铁水用转炉吹炼并通过碳塔增碳；2) 电炉熔化并同时增碳；3) 化铁炉熔化废钢并增碳。图 1-84 所示是第三种方案，此种方案适应性广，中、小厂都可采用。铁水温度维持在 1300~1350℃，含碳控制在 3.2%~3.6%。金属液流股直径 6~8mm，空气压力 0.6~0.7MPa，一般用环缝喷嘴。

脱碳还原是雾化法制取铁粉工艺中很重要的一个阶段。雾化铁粉半成品是靠自身所含碳、氧的相互作用脱碳还原的。可能的反应为：



在 950℃ 时，



上述反应在 1000℃，20min 可以完成；在 900℃，80min 可以完成。如果氧含量或碳含量不够时，则采取配氧化铁或碳的办法使其达到所要求的氧碳比。一般选择脱碳还原时的温度为 950~1100℃。如果还原时还通入氢或分解氨，则效果更好，此时氧碳比可选为 1.7 或更大一些。

(3) 水雾化法制取铁粉和合金钢粉的工艺 由于水比气体的粘度大且冷却能力强，水雾化法特别适于熔点较高的金属与合金以及制造压缩性好的不规则形状粉末。目前，水雾化法用来喷制铁、低碳钢及合金钢粉是有效的。水雾化法制取铁粉和合金钢粉的工艺流程如图 1-85 所示。

熔化用电炉可以是感应电炉，也可以是电弧炉。水雾化所使用的水压通常为 3.5~10MPa，喷嘴以前用环形喷嘴，现在发展到使用板状流 V 型喷射的喷嘴。

水雾化时，控制好以下条件可以得细粉末：水的压力高，水的流速、流量大，金属液流股直径小，过热温度高，金属的表面张力和粘度小，金属液流长度短，喷射长度短，喷射顶角适当等。控制好以下条件可以得球形粉末：金属表面张力要大，过热温度高，水的流速低，喷射顶角大，液滴飞行路程长等。

水雾化时，金属液过热温度低，水压高，水的流速大，以及液滴飞行路程短可以得到显微组织较细并具有致密颗粒结构的粉末。

二、离心雾化法

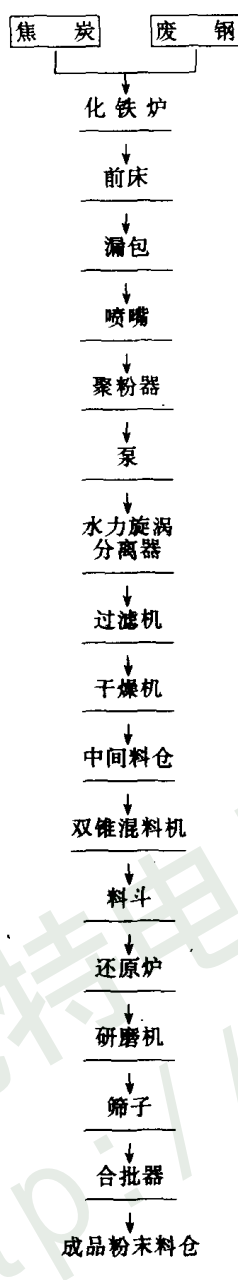


图 1-84 气体雾化法生产铁粉的工艺流程图

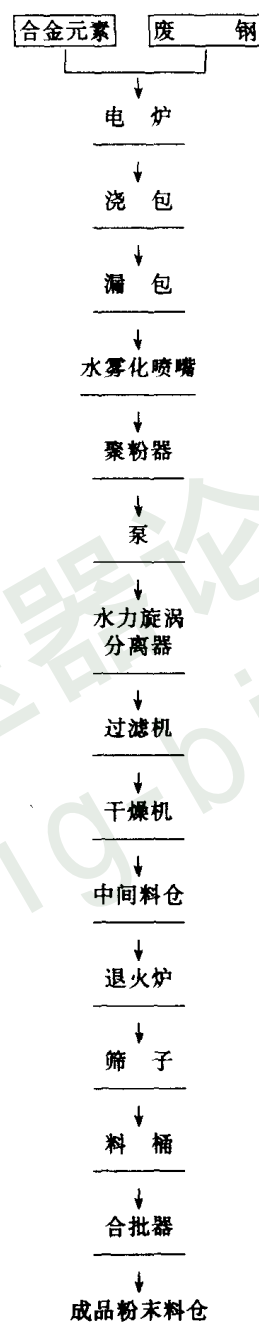


图 1-85 水雾化法生产铁粉和合金钢粉的工艺流程图

离心雾化利用机械旋转的离心力将金属液流击碎成细的液滴，然后冷却凝结成粉末。最早是旋转圆盘雾化，即所谓 D. P. G 法。后来有旋转水流雾化、旋转电极雾化、旋转坩埚雾化等，下面分别加以简介。

1. 旋转水流雾化

水雾化所用的高压水一般由高压水泵获得，但也可以通过高速旋转加速而得到。旋转

水流雾化就是利用此原理而设计的。最早由美国钒合金钢公司用来制造不锈钢粉，并取名为罗伯特 (Robert) 粉碎机^[72]，其示意图如图 1-86 所示。

合金在容量为 450kg 的感应电炉坩埚内熔化后，倒进衬有钨硅酸盐耐火材料的电加热的中间漏包，金属液流从直径为 4.8~5.6mm 的 ZrO_2 漏嘴流入雾化室，被从带有 16 个孔的转动的环形喷射器喷出的水流击碎。喷射器的转动速度是 6000r/min，能保证很好雾化，细粉产出率较高。从雾化室底部出来的粉末含有 10%~15% 的水分，经过旋转过滤器后含水率降到 3%~5%，再经干燥后送去退火或还原。

2. 旋转电极雾化

旋转电极雾化法不仅可以雾化低熔点的金属和合金，而且可以制取难熔金属粉末。旋转电极雾化装置如图 1-87 所示^[67]。

把要雾化的金属和合金作为旋转自耗电极，通过固定的钨电极发生电弧使金属和合金熔化。当自耗电极快速旋转时，离心力使熔化了了的金属或合金碎成细滴状飞出。电极装于粉末收集室内，收集室先抽成真空，然后在喷制之前，充入氩或氦等惰性气体，熔滴在尚未碰到粉末收集室的器壁以前，就凝固于惰性气氛之中，凝固后的粉末落于器底。

旋转电极转速为 10000~25000r/min，电流强度为 400~800A。一般生产的粉末介于 30~500 μ m 之间，大量生产过 325 目的粉末尚有困难。由于旋转电极雾化不受熔化坩埚及其他的污染，生产的粉末很纯，粉末形状一般为球形。此法已用于雾化无氧铜、难熔金属、铝合金、钛合金、不锈钢以及超合金等。

3. 旋转坩埚雾化

这是一种新的离心雾化形式，其装置如图 1-88 所示。

旋转坩埚雾化用一根固定电极和一个旋转的水冷坩埚，电极和坩埚内的金属之间产生电弧而使金属熔化，坩埚旋转速度 3000~4000r/min，在离心力作用下，金属熔体在坩埚出口处破碎成粉排出。整个熔化、雾化、凝固均在惰性气氛（氩、氦）的密封容器中完成。用于雾化钛合金、超合金等，粉末粒度 150~1000 μ m，多呈球形。

三、快速冷凝技术

快速冷凝技术 (RST) 是雾化技术的发展。快速冷凝技术的主要特点为：(1) 急冷可大幅度地减小合金成分的偏析；(2) 急冷可增加合金的固溶能力；(3) 急冷可消除相偏聚和形成非平衡相；(4) 某些有害相可能由于急冷而受到抑制甚至消除；(5) 由于晶粒细化达微晶程度，在适当应变速度下可能出现超塑性等。快速冷凝技术可制得非晶、准晶和微晶粉末，因此得到了飞速的发展。除了非晶软磁材料、微晶永磁材料外，在粉末冶金领域研

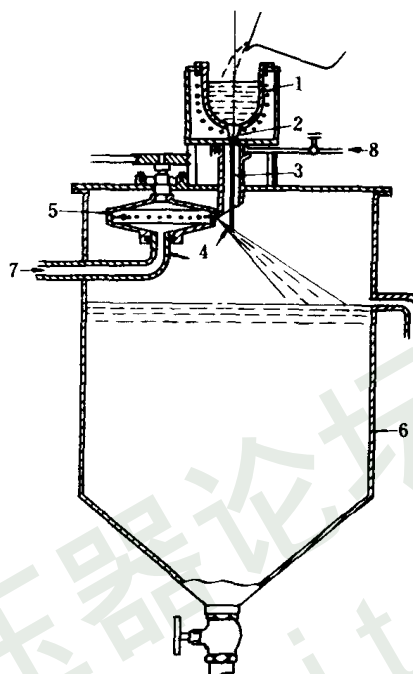


图 1-86 旋转水流雾化装置示意图

1—漏包；2—漏嘴；3—金属液流；4—水流；
5—环形喷射器；6—雾化室；7—进水管；
8—进气管

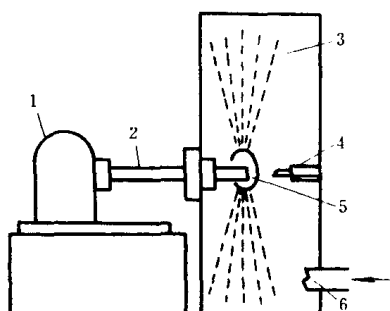


图 1-87 旋转电极雾化示意图

1—电动机 2—送料器；3—粉末收集室；4—固定钨电极；5—旋转自耗电极；6—惰性气体入口

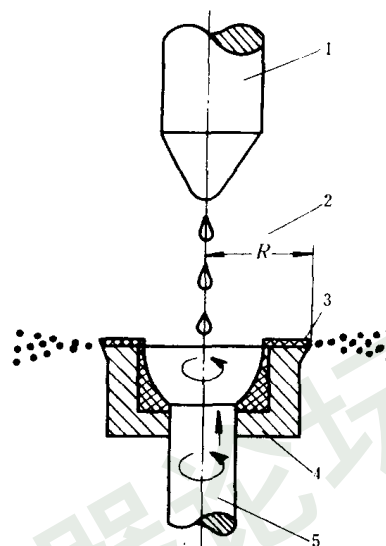


图 1-88 旋转坩埚雾化装置示意图

1—电极；2—雾化半径；3—雾化缘；4—旋转坩埚；5—电极

制试用的有碳钢、不锈钢、高速钢、镍基高温合金、铝、钛及其合金等粉末。

从液态金属制取快速冷凝粉末（RSP）有传导传热和对流传热两种机制。

1. 传导传热机制

基于传导传热机制的方法，其冷却速度在 $10^6 \sim 10^8 ^\circ\text{C}/\text{s}$ 。有熔体喷纺法和熔体沾出法。

(1) 熔体喷纺法

熔体喷纺法过程如图 1-89 所示。熔融金属通过一圆孔被压出，当熔体流碰撞在转动的水冷固体表面的外缘，熔体便凝固成连续带。这种带一般宽数毫米，厚 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ 。熔体喷纺法早在 1980 年得到了发展，开始用来生产高速钢非晶带，每分钟达 1500m 后来又生产了镍基高温合金非晶带。将非晶带破碎成非晶粉末，再用热挤压或热等静压可固结成整体材料。

(2) 熔体沾出法

熔体沾出法如图 1-90 所示。转动的水冷圆盘边缘与熔融金属接触，在很短的时间内粘附，熔体在圆盘边缘上凝固后脱离圆盘而成为一定长度的纤维。用此法生产了钢和不锈钢的纤维可用作增强剂。

2. 对流传热机制

基于对流传热机制的方法，其冷却速度在 $10^4 \sim 10^6 ^\circ\text{C}/\text{s}$ 。主要方法有 超声气体雾化法、离心雾化法（如旋转盘雾化法、旋转杯雾化法）。此外，还有单辊淬冷法、双辊淬冷法、活塞砧座法、锤砧法、喷枪法等。

(1) 超声气体雾化法

超声气体雾化法是在一般气体雾化法基础上发展起来的。高速气流靠频率为 60 到 120kHz 速度可超过 2 马赫数（ Ma ）的激波管加速，高速气流波切击金属液流而使金属液

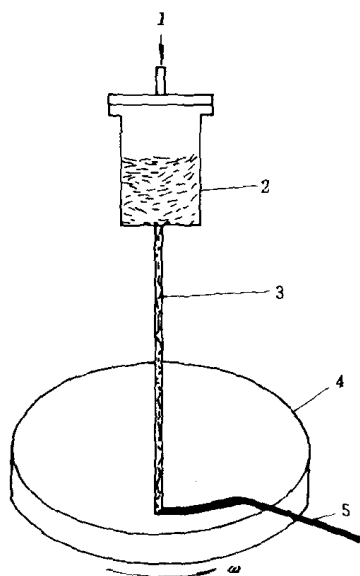


图 1-89 熔体喷纺法过程示意图

1—气体压力；2—熔体；3—熔体
流股；4—急冷表面；5—带

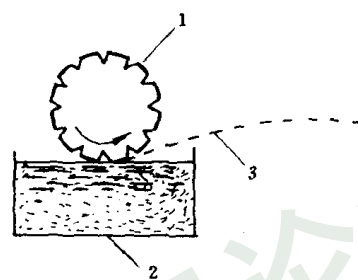


图 1-90 熔体沾出法过程示意图

1—水冷带切口圆盘；
2—熔融金属；3—纤维

流碎化成细滴，通常可小于 $30\mu\text{m}$ ，其冷却速度大约 $10^5\text{ }^\circ\text{C/s}$ 。

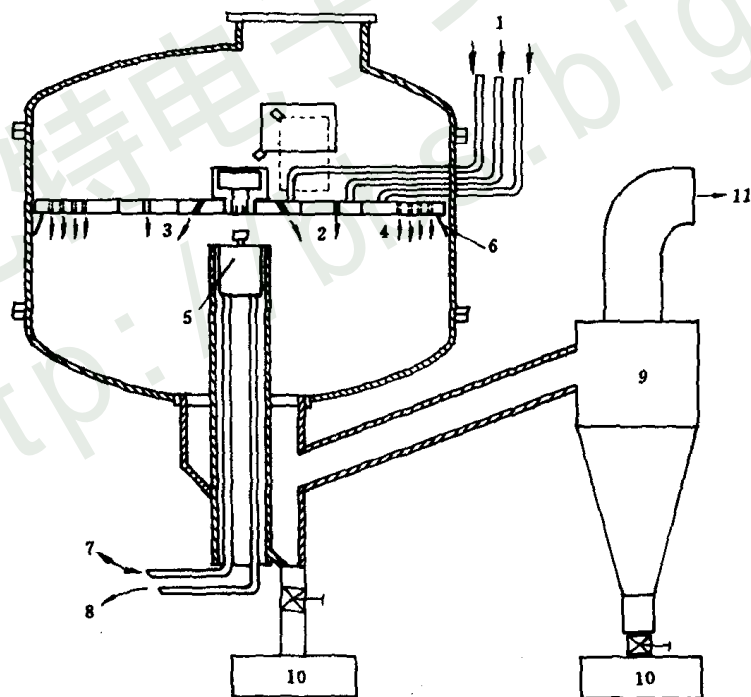


图 1-91 旋转盘雾化装置结构示意图

1—输入氢；2—第一喷嘴；3—第二喷嘴；4—第三喷嘴；5—涡轮（24000r/min）；
6—挡板；7—空气和冷却剂；8—放空空气；9—旋风分离器；10—聚集器；11—抽空

超声气体雾化法已经用来生产低熔点铝合金粉。对于像不锈钢、镍基和钴基高温合金等熔点高些的合金粉只是在实验室规模和试制规模生产。超声气体雾化法已发展用于含铁、钴、钼的新的弥散强化铝合金粉。

(2) 离心雾化法

离心雾化法中有旋转盘雾化法、旋转杯雾化法等。旋转杯雾化的装置原理与本节前述的旋转坩埚雾化装置相同，只是水冷旋转杯的转速高一些，每分钟达 24000 转，因此粉末粒度可小于 $100\mu\text{m}$ ，此种装置的冷却速度大约 $10^5\text{ }^\circ\text{C/s}$ 。下面主要介绍旋转盘雾化法。

旋转盘雾化装置结构如图 1-91 所示。

金属熔体与旋转盘接触机械地被击碎并离旋转盘而去，在冷却气流中凝固。冷却速度大约 $10^5\text{ }^\circ\text{C/s}$ ，冷却气体一般用氩。粉末粒度 $100\mu\text{m}$ 左右。

第一代快速冷凝的旋转盘装置金属容量是 23 到 46kg。第二代装置金属容量增加了两倍，氩气密闭并循环。第三代保留了第二代的特点，金属容量增加到 900kg。旋转盘雾化已用来生产铝合金、镍基高温合金粉用于航空、航天。

(3) 气体雾化与旋转盘雾化相结合的雾化法

此法综合了气体雾化与旋转盘雾化的特点，在此不详述。

第七节 机械粉碎法

固态金属的机械粉碎既是一种独立的制粉方法，又常作为某些制粉方法不可缺少的补充工序。例如，研磨电解制得的硬脆阴极沉积物，研磨还原制得的海绵状金属块等。因此，机械粉碎法在粉末生产中占有重要的地位。

机械粉碎是靠压碎、击碎和磨削等作用，将块状金属或合金机械地粉碎成粉末的。根据物料粉碎的最终程度，基本上可以分为粗碎和细碎两类；根据粉碎的作用机构，以压碎作用为主的有碾碎、辊轧以及颚式破碎等；以击碎作用为主的有锤磨等；属于击碎和磨削等多方面作用的有球磨、棒磨等。相应的设备中，碾碎机、双辊滚碎机、颚式破碎机等属粗碎设备；锤磨机、棒磨机、球磨机、振动球磨机、搅动球磨机等属细碎或研磨设备。

虽然所有的金属和合金都可以被机械地粉碎，但实践证明，机械研磨比较适用于脆性材料。研磨塑性金属和合金制取粉末的有旋涡研磨、冷气流粉碎等。

一、机械研磨法

机械研磨主要用来：(1) 粉碎脆性金属和合金，如锑、锰、铬、高碳铁、铁合金等以及研磨还原海绵状金属块或电解阴极沉积物；(2) 可以研磨经特殊处理后具有脆性的金属和合金，例如，研磨冷却处理后的铅以及加热处理后的锡；又如钛经氢化处理后，进行研磨，最后脱氢可以制取细粒度的高纯钛粉。下面主要以球磨为例讨论机械研磨的规律。

1. 球磨的基本规律

几种研磨机中用得较多的还是球磨机，而滚动球磨机又是最基本的。研究球磨规律对了解研磨机构和正确使用球磨机是十分重要的。

球磨粉碎物料的作用（压碎、击碎、磨削）主要取决于球和物料的运动状态，而球和物料的运动又取决于球磨筒的转速。球和物料的运动有三种基本情况，如图 1-92 所示。

(1) 球磨机转速慢时，球和物料沿筒体上升至自然坡度角，然后滚下，称为泻落。这时物料的粉碎主要靠球的摩擦作用，如图 1-92 (a) 所示。

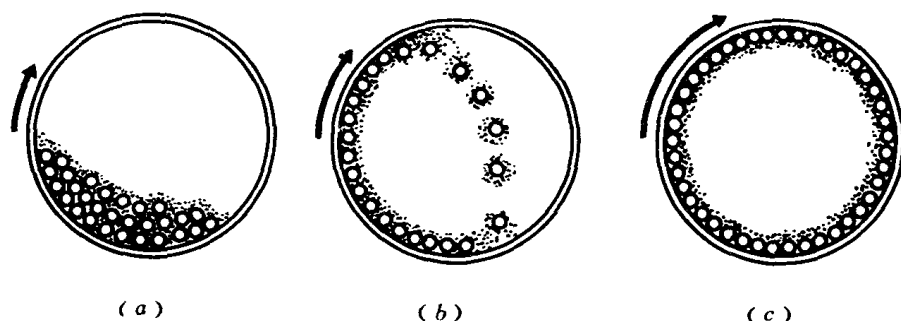


图 1-92 球和物料随球磨机转速不同的三种状态

(a) 低转速；(b) 适宜转速；(c) 临界转速

(2) 球磨机转速较高时，球在离心力的作用下，随着筒体上升至比第一种情况更高的高度，然后在重力作用下掉下来，称为抛落。这时物料不仅靠球与球之间的摩擦作用，而主要靠球落下时的冲击作用而被粉碎，其效果最好，如图 1-92 (b) 所示。

(3) 继续增加球磨机的转速，当离心力超过球体的重力时，紧靠衬板的球不脱离筒壁而与筒体一起回转，此时物料的粉碎作用将停止。这种转速称为临界转速，如图 1-92 (c) 所示。

下面讨论临界转速问题。为了简化起见，先作如下的假设：(1) 筒体内只有一个球；(2) 球的直径比筒体小得多，可用筒体半径表示球的回转半径；(3) 球与筒壁之间不产生相对滑动，也不考虑摩擦力的影响。在这些假定条件下，当筒体回转时，作用在球体上的力就只有离心力 P 和重力 G (见图 1-93)。

球随筒体一起回转并上升到一定高度，当上升到 A 点时 则球就会离开筒壁而落下 球运动轨迹上的 A 点称为脱离点。球在 A 点平衡，此时，

$$P = G \cos \alpha$$

$$\frac{Gv^2}{gR} = G \cos \alpha, \therefore \cos \alpha = \frac{v^2}{gR} \quad (1-14)$$

$$v = \frac{2\pi Rn}{60} = \frac{\pi Rn}{30}$$

$$\text{将 } v \text{ 代入式 (1-14), } \cos \alpha = \frac{\pi^2 R n^2}{g \cdot 30^2} \quad (1-15)$$

以 $g = 9.8 \text{ m/s}^2$ 代入式 (1-15)，则得

$$\cos \alpha \approx \frac{n^2 R}{900} \quad (1-16)$$

从式 (1-16) 可以看出，球上升的高度取决于筒体的转速和球的回转半径，而与球的重量无关。如果增大转速，使离心力 $P > G$ 时，则球被提升到最大高度 (A_1)，球和筒体一起回转而不离开筒壁。球在临界转速时的 α 角等于零，代入式 (1-16)，则得

$$\frac{n^2 R}{900} \approx \cos \alpha \approx 1$$

$$\therefore n_{\text{临界}} = \frac{30}{\sqrt{R}} = \frac{42.4}{\sqrt{D}} \text{ r/min}$$

式中 D ——球磨筒的直径, m。

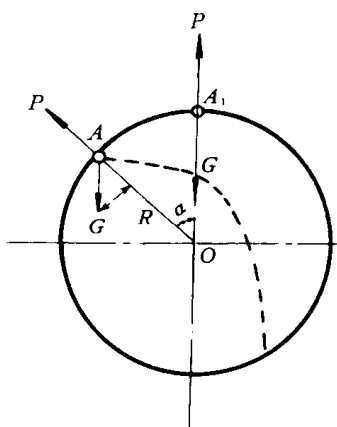


图 1-93 加到球体上的力的相互作用

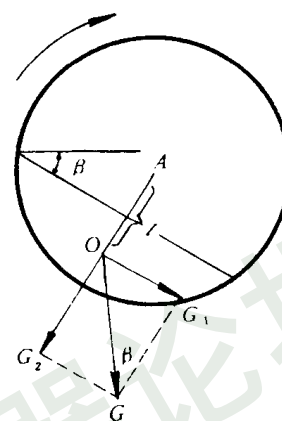


图 1-94 球体倾斜时重力及其分力的方向

上述推导中由于作了一些假定,因而不是完全精确的。总之,要粉碎物料,球磨转速即通常所说的工作转速必须小于临界转速。根据上面所指出的,球在筒体内呈抛落状态时效果最好。如果取 α 角等于 $54^{\circ}40'$ 时,代入式 (1-16),可得抛落状态的工作转速的经验式。

$$n_{\text{工}} = \frac{32}{\sqrt{D}} \text{ r/min}$$

$$\frac{n_{\text{工}}}{n_{\text{临界}}} = \frac{32/\sqrt{D}}{42.4/\sqrt{D}} \approx 0.75$$

转速慢时,球体(研磨体)作滑动还是滚动,不仅取决于筒体的转速,而且与装球量有关。据前苏联硬质合金研究所^{〔8,75〕}的研究,筒体转动时,球体表面发生倾斜,在一定转速和装球量的情况下倾角 β 也一定,如图 1-94 所示。

转速低,装球量小,则 β 角小;反之, β 角便加大。假定 β 角不太大,转速不太快, β 角取决于两个力矩的大小,摩擦力矩 M_1 是带动球体往上转的,重力矩 M_2 是阻止球体随筒壁上升的。

$$M_1 = \mu \cdot G_2 \cdot R = \mu \cdot R \cdot G \cos \beta$$

$$M_2 = G_1 \cdot l$$

式中 μ ——摩擦系数,摩擦力 = 摩擦系数 $\times G_2$;

R ——筒体半径。

$l = OA$ 又可用球磨筒半径和 α 角来表示(见图 1-95)。图中 O 为重心, $DE \parallel BC$, $\angle DAF = \angle EAF = \alpha$

$$l = R \cdot \cos \alpha$$

$$\therefore M_2 = G_1 \cdot l = G \cdot \sin \beta \cdot R \cdot \cos \alpha$$

倾斜面稳定即 β 不再增加时,表示 M_1 和 M_2 两力矩平衡,故

$$\mu \cdot R \cdot G \cdot \cos\beta = G \cdot R \cdot \cos\alpha \cdot \sin\beta$$

化简得

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\mu}{\cos\alpha}$$

可见在一定转速下，球体倾角 β 只取决于摩擦系数与 α 角；而 α 角又取决于相对装球量，装球量大， α 角也大。所以由公式可得出 β 角是随装球量的增加而增大的。

当 $\beta <$ 自然坡度角时，球体在筒内只滑动；当 $\beta >$ 自然坡度角时，球体在筒内就滚动。自然坡度角亦可称为 $\beta_{\text{临界}}$ ，故可由上公式得

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\mu}{\cos\alpha} < \operatorname{tg}\beta_{\text{临界}} \text{ 时 球作滑动}$$

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{\mu}{\cos\alpha} > \operatorname{tg}\beta_{\text{临界}} \text{ 时 球作滚动}$$

2. 影响球磨的因素

(1) 球磨筒的转速 前已指出，球体的运动状态是随筒体转速而变的。实践证明， $n_{\text{I}} = 0.70 \sim 0.75n_{\text{临界}}$ 时，球体发生抛落； $n_{\text{I}} = 0.60n_{\text{临界}}$ 时，球体滚动； $n_{\text{I}} < 0.60n_{\text{临界}}$ 时，球以滑动为主。球的不同运动状态对物料的粉碎作用是不同的。因而，在实践中采用 $n_{\text{I}} = 0.60n_{\text{临界}}$ 使球产生滚动来研磨较细的物料；如果物料较粗、性脆，需要冲击时，可选用 $n_{\text{I}} = 0.70 \sim 0.75n_{\text{临界}}$ 的转速。

由于推导临界转速时作了一些假设，公式是不很精确的。有的磨矿机是在超临界转速下工作的，球磨效率仍然很高。影响球磨的因素是复杂的，在选择实际球磨转速时，还要综合考虑其他因素，具体分析才能确定。

(2) 装球量 在一定范围内增加装球量能提高研磨效率。在转速固定时，装球量过少，球在倾斜面上主要是滑动，使研磨效率降低；但是，装球量过多，球层之间干扰大，破坏球的正常循环，研磨效率也降低。

装球量的多少是随球磨筒的容积而变化的。装球体积与球磨筒体积之比，叫做装填系数。一般球磨机的装填系数以 0.4~0.5 为宜，随着转速的增大，可略有增加。

装填系数可通过理论计算来判断。根据上面讨论的，在规定的转速下应该使装球量足以将球体表面倾角 β 达到 $\beta_{\text{临界}}$ 而使球体能产生滚动。由图 1-95 可知

$$\begin{aligned} \text{弧形 } DFE \text{ 面积} &= \text{扇形 } DAE \text{ 面积} - \text{三角形 } ADE \text{ 面积} \\ &= \frac{2\alpha}{360}(\pi R^2) - \left(\frac{2R \cdot \cos\alpha \cdot R \cdot \sin\alpha}{2} \right) \\ &= R^2 \left(\frac{2\pi\alpha}{360} - \cos\alpha \cdot \sin\alpha \right) \end{aligned}$$

知道 R 与 α 便不难求出弧形 DFE 的面积，但按此式由弧形面积 DFE 求 α 时则比较复杂。为了运算方便，可用图解法。

令 $\varphi = \frac{2\pi\alpha}{360} - \cos\alpha \cdot \sin\alpha$ ，则 DFE 面积 $= \varphi R^2$ 。以 $\varphi = f(\alpha)$ 的关系作成一图（见图 1-96），用此图由 φ 可很方便地求出 α 。

$$B(\text{装填系数}) = \frac{\text{装球体积}}{\text{球磨筒体积}} = \frac{\text{弧形 } BFC \text{ 面积}}{\text{圆面积}} = \frac{2 \times DFE \text{ 面积}}{\pi R^2}$$

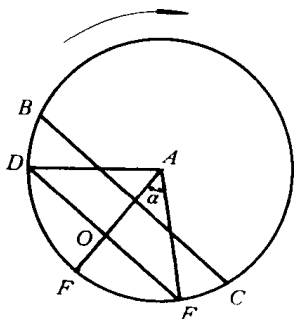


图 1-95 α 角与相对装球量的关系

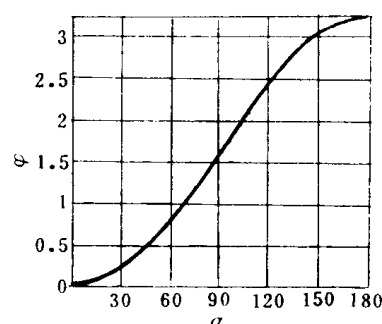


图 1-96 φ 与 α 的关系图

$$= \frac{2\varphi R^2}{\pi R^2}$$

$$\therefore B = \frac{2\varphi}{\pi} \text{ 或 } \varphi = \frac{\pi B}{2}$$

现在讨论一下求装球量的步骤。要求得出装球量，必须知道临界装填系数 $B_{\text{临界}}$ 。而要求出 $B_{\text{临界}}$ ，首先必须用实验方法测定球体与球磨筒壁间的摩擦系数 μ 和球体在料中的自然坡度角 $\beta_{\text{临界}}$ 。

1) 实验法求摩擦系数 装一定量的球于球磨机中，使装填系数 B 为已知。在一定的转速下，可由实验求出倾角 β 。又由 $\varphi = \frac{\pi B}{2}$ 求出 φ ，再由 φ 用图解法求得 α 。当 β 、 α 均为已知时，则可按 $\text{tg}\beta = \mu / \cos\alpha$ 求出摩擦系数 μ 。

2) 实验求出球体的自然坡度角，当 $\beta_{\text{临界}}$ 已知时，再按 $\cos\alpha_{\text{临界}} = \mu / \text{tg}\beta_{\text{临界}}$ 可求得 $\alpha_{\text{临界}}$ 。以 $\alpha_{\text{临界}}$ 用图解法可求出 $\varphi_{\text{临界}}$ ，再按 $B_{\text{临界}} = 2\varphi_{\text{临界}} / \pi$ 便可求出 $B_{\text{临界}}$ 。由 $B_{\text{临界}}$ 可估算出装球量。

(3) 球料比 在研磨中还要注意球与料的比例。料太少，则球与球间碰撞加多，磨损太大；料过多，则磨削面积不够，不能很好磨细粉末，需要延长研磨时间，能量消耗增大。

同时，料与球装得过满，使磨筒上部空间太小，球的运动发生阻碍后球磨效率反而降低。一般在球体的装填系数为 0.4~0.5 时，装料量应该以填满球间的空隙稍掩盖住球体表面为原则。也有建议装料量为磨筒容积的 20% 的。总之，球与料不能装得过满。

(4) 球的大小 球的大小对物料的粉碎有很大影响。如果球的直径小，球的质量轻，则对物料的冲击力弱；但球的直径太大，则装球的个数太少，因而撞击次数减少，磨削面积减小，也使球磨效率降低。

一般是大小不同的球配合使用，球的直径 d 一般按一定的范围选择：

$$d \leq \left(\frac{1}{18} \sim \frac{1}{24} \right) D$$

式中 D ——球磨筒直径。

另外，物料的原始粒度愈大，材料愈硬，则选用的球也应愈大。实践中，球磨铁粉一般选用 10~20mm 大小的钢球；球磨硬质合金混合料，则选用 5~10mm 大小的硬质合金球。

(5) 研磨介质 物料除了在空气介质中干磨外，还可在液体介质中进行湿磨，后者在硬质合金、金属陶瓷及特殊材料的研磨工艺中常被采用。根据物料的性质，液体介质可以采用水、酒精、汽油、丙酮等。水能使粉末氧化，故一般不用。在湿磨中有时加入一些表面活性物质，可使颗粒表面为活性分子层所包围，从而防止细粉末的焊接聚合；活性物质还可渗入到粉末颗粒的显微裂纹里，产生一种附加应力，促进裂纹的扩张，对粉碎过程是有利的。总之，湿磨的优点主要有：1) 可减少金属的氧化；2) 可防止金属颗粒的再聚集和长大，因为颗粒间的介电常数增大了，原子间的引力减小了；3) 可减少物料的成分偏析并有利于成形剂的均匀分散；4) 加入表面活性物质时可促进粉碎作用；5) 可减少粉尘飞扬，改善劳动环境。

当然，湿磨增加了辅助工序（如过滤、干燥等），因此应根据物料的要求来选择干磨或湿磨。必须指出，不是所有研磨介质都是为了加强粉碎作用的，有时可把研磨介质作为保护介质，如有的活性易氧化的金属的研磨就在惰性介质中进行。

(6) 被研磨物料的性质 物料是脆性的还是塑性的对研磨过程有很大的影响。前苏联于 1963 年在这方面的研究指出物料的粉碎遵循着如下规律^[76]：

$$\ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S} = kt$$

式中 k —— 分散速度常数；

t —— 研磨时间；

S_m —— 物料极限研磨后的比表面；

S_0 —— 物料研磨前的比表面；

S —— 物料研磨后的比表面。

实验证明，很多金属与化合物在研磨时很好地遵循上述公式的关系（见图 1-97）。由图可以看出，脆性物料虽然硬度大，但可很快粉碎；而较塑性的物料虽然硬度小，但却较难粉碎。显然这是由于脆性和塑性物料粉碎的机理不同。因此，被碎物料的人工脆性化便具有重大的意义。已知吸氢的电解阴极沉积物是很脆的，因此稀有金属如钛、锆等，常先在氢中加热脆化，然后再研磨脆性氢化物，最后再在真空中加热脱氢便得纯金属粉末。此外，还有合金的晶间脆化、电化学处理脆化等，只要不损害粉末的性能都可应用以利研磨。

其次，要求物料的最终粒度愈细时，则所需研磨时间愈长，这从图 1-97 中也可看出。当然，这并不意味着无限制延长研磨时间，粉末就可无限地被粉碎，存在着极限研磨的颗粒大小，不可能更小。在实际研磨过程中，研磨时间一般是几小时到几十小时，很少超过 100 小时，还远远达不到极限研磨状态。

在研磨过程中，由于颗粒表面被磨平，氧化层剥落，内孔隙减少等都促使粉末松装密度增大，因此，球磨常用来调节粉末的松装密度。

3. 研磨的强化

球磨粉碎物料是一个很慢的过程，特别是粉碎得很细时，研磨时间很长。如何强化研磨提高研磨效率是重要的课题。强化研磨的方法很多，下面简单介绍振动球磨和搅动球磨。

(1) 振动球磨 振动球磨机的结构示意图如图 1-98 所示。

振动球磨主要是惯性式，由偏心轴旋转的惯性使筒体发生振动。球体的运动方向和主轴的旋转方向相反，除整体的运动外，每个球还有自转运动，而且振动的频率愈高，自转

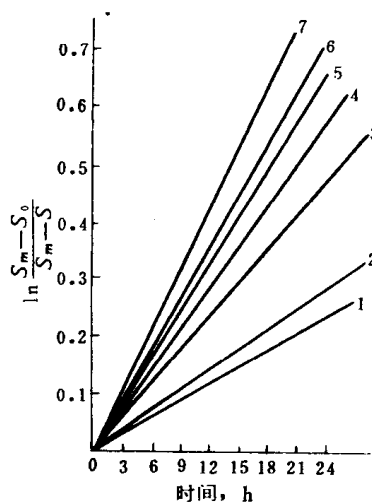


图 1-97 $\ln \frac{S_m - S_0}{S_m - S}$ 与研磨时间的关系

1—Ti; 2—Ni; 3—NbC; 4—ZrO₂;
5—SiC; 6—ZrC; 7—Al₂O₃

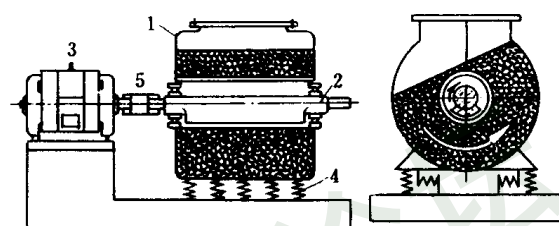


图 1-98 振动球磨机结构示意图

1—筒体; 2—偏心轴; 3—马达;
4—弹簧; 5—弹性联轴节

愈激烈。随着频率增高，各球层间的相对运动增加，外层运动速度大于内层运动速度，频率越高，球层空隙越大，使球如处于悬浮状态。球体在内部也会脱离磨筒发生抛射，因而对物料产生冲击力。

为了计算在单位时间内传给球体的总冲击次数，可采用如下的经验公式⁽⁷⁷⁾：

$$m = V \cdot K \cdot B \cdot n \cdot Z \cdot E \text{ 次/min}$$

式中 m —— 单位时间内研磨体造成的总冲击次数；

V —— 振动球磨筒的体积；

K —— 每立方分米中可容纳研磨体的数量；

B —— 研磨体的装填系数；

n —— 振动器轴每分钟转数；

Z —— 轴每转一周由磨筒传给研磨体的冲击数；

E —— 轴每转一周由邻近的研磨体传给每个研磨体的补充冲击数。

如果假设 $K=1250$ 个/dm³ (平均直径为 10mm)， $B=0.8$ ， $n=1500$ r/min， $Z=1$ ， $E=1$ 即不计由邻近研磨体传给每个研磨体的补充冲击数，那末，容积为 200dm³ 的振动磨内传给研磨体的总冲击次数为

$$m = 200 \times 1250 \times 0.8 \times 1500 \times 1 \times 1 = 3 \times 10^8 \text{ 次/min}$$

由此看来，振动球磨每分钟作用于物料的冲击数是很大的，因而研磨效率大大提高。如果研磨效率以单位时间物料比表面增加量 R 来表示，则 R 为下列因素的函数：

$$R = f(\omega, e, d, d_m, \rho, \sigma, B, \tau)$$

式中 ω —— 振动频率；

e —— 振幅；

d —— 球的直径；
 d_m —— 物料粒度；
 ρ —— 球体密度；
 σ —— 物料的强度；
 B —— 球体的装填系数；
 τ —— 物料的装填系数。

由实验得知， $R = \frac{\rho \cdot \omega^5 \cdot e \cdot d \cdot d_m}{\sigma^2}$ ，可见振动频率对 R 的影响是极大的，因此，提高频率是提高研磨效率的有效方法。不过，频率高时，振幅应小，可用来研磨极细的粉末，有时达 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ ；频率低时，振幅应大，适于作稍粗的研磨。同时，振动球磨的装填系数比普通球磨的可高一些，可达 0.8。

振动球磨虽然效率高，但也有缺点：弹簧在高频振动下易于疲劳；振幅小，进料粒度不能很大。

(2) 搅动球磨 一种内壁不带齿的搅动球磨机的结构如图 1-99 所示^[24]。另外，也有内壁带齿的搅动球磨机。

搅动球磨与滚动球磨的区别在于使球产生运动的驱动力不同，搅动球磨机的磨筒是用水冷却的固定筒，内装硬质合金球或镍球，球由模具钢制的转子搅动，转子表面镶有硬质合金或钴基合金，转子搅动球使产生相当大的加速度传给物料，因而对物料有较强烈的研磨作用。同时，球的旋转运动在转子中心轴的周围产生旋涡作用，对物料产生强烈的环流，使粉末研磨得很均匀。此外，搅动球磨的氧含量比一般滚动球磨或振动球磨的要低，杂质如铁的增量也要低。

搅动球磨除了用于物料粉碎和硬质合金混合料的研磨外，也用于机械合金化生产弥散强化粉末以及金属陶瓷等。例如，70年代初，国际镍公司用搅动球磨将镍、镍铬铝钛母合金和氧化钽混合料机械合金化制取弥散强化超合金取得了较好的效果^[78]。现在机械合金化得到了广泛的应用。

二、其他机械粉碎法

1. 旋涡研磨

一般机械研磨只适于粉碎脆性金属和合金，旋涡研磨就是为了有效地研磨软的塑性金属而发展起来的方法，最先用来生产磁性材料的纯铁粉。旋涡研磨机又称汉米塔克研磨机^[79]。旋涡研磨机的结构如图 1-100 所示。

旋涡研磨机的工作室中不放任何研磨体，主要是靠被研磨物料颗粒间自相撞击和物料颗粒与磨壁、螺旋桨间的撞击来进行研磨的。螺旋桨以每分钟约 3000 转的转速旋转，形成两股相对的气流，气流带起粉末颗粒，使其相互撞击而被磨碎。

由于旋涡研磨所得的粉末较细，为了防止细粉末被氧化，可以通入惰性气体、还原性气体作为保护气氛。旋涡研磨所得粉末在多数情况下颗粒表面形成特别的凹形，通常称为碟状粉末。旋涡研磨进料可以是细金属丝、切屑及其他废屑，能广泛利用边角余料来生产金属粉、合金粉。

2. 冷气流粉碎

冷气流粉碎的基本工艺^[80]是：利用高速高压的气流带着较粗的颗粒通过喷嘴轰击于击

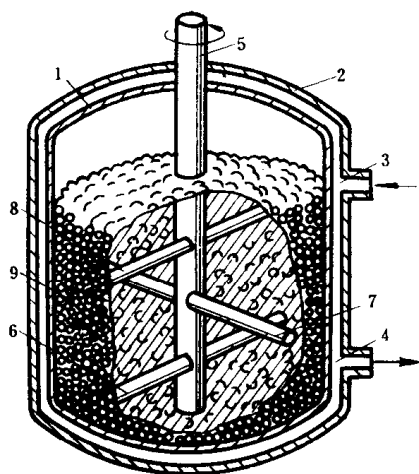


图 1-99 搅动球磨机结构示意图
1—圆筒；2—冷却套；3—冷却剂入口；4—冷却剂出口；
5—轴；6、7、8—水平搅拌转子；9—研磨体

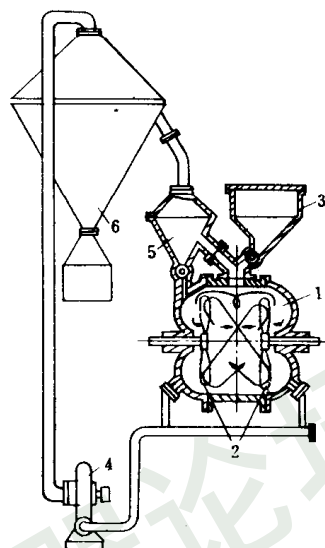


图 1-100 旋涡研磨机结构示意图
1—研磨室；2—螺旋桨；3—料斗；
4—泵；5—集粉箱；6—空气分离器

碎室中的靶子上，压力立刻从高压（高达 7MPa）降到 0.1MPa，发生绝热膨胀，使金属靶和击碎室的温度降到室温以下甚至零度以下，冷却了的颗粒就被粉碎。这样可以保证金属靶不损坏并防止粉末发热氧化。整个操作是连续的，粉末都用空气动力输送。所用的原料要求破碎到一定细度以适于运送，现有设备能使用过 8 目的颗粒，有时可用过 4 目的颗粒。

气流压力愈大，制得的粉末的粒度愈细。用冷气流粉碎法制取的钴基超合金的粉末粒度、氧含量与气流压力的关系如表 1-49 所示。

表 1-49 冷气流粉碎钴基超合金粉末粒度、氧含量与气流压力的关系

气流压力, MPa	粉末平均粒度, μm	粉末氧含量, $10^{-4}\%$
0.7	60	215
1.4	46	200
2.1	25	200
2.8	17.5	335
5.6	8.2	1820

冷气流粉碎法生产的粉末颗粒细而均匀，形状不规则，几乎无氧化。此法粉碎塑性金属和合金，如不锈钢、合金钢、超合金等效果都很好。

第八节 超细金属粉末及其制取

一、超细金属粉末

近年来，将粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 而必须用电子显微镜才能看见的颗粒定为超细颗粒。超细金属粉末是指许多单个超细金属颗粒的聚合体。纳米科技出现后，纳米材料科学包括纳米

微粒和纳米固体两个层次。纳米科技的研究尺度为 $0.1 \sim 100\text{nm}$ 。

当大块材料采用物理、化学、生物等方法细分成纳米微粒时，它的性质与大块材料便显著不同了，它具有许多特异性能：如（1）能完全吸收光而成为近于理想的黑体，能充分吸收电磁波和红外线，例如，金、银细分为纳米微粒后呈黑色，成为对可见光几乎全部吸收的黑体；（2）熔点比大块金属低得多，例如，超细镍粉在 200°C 开始部分熔化；（3）在极低温度下几乎无热阻，导热性能好；（4）导电性能好，显示出超导性；（5）超细铁系合金粉末呈单畴结构，例如 $2 \sim 10\text{nm}$ 的氧化铁具有极强的磁性和导光性能。因此，超细金属粉末具有广阔的应用前景，广泛应用于电子、原子能、航天、化学以及生物工程等领域用作波能吸收材料、信息贮存材料、磁流体、薄膜集成电路的导电材料、催化剂和助燃剂、微孔过滤器及敏感元件等。

二、超细金属粉末制取方法简介

超细金属粉末的制取方法很广，分物理法、化学法和物理化学法三大类。

物理法有：物理气相沉积法（PVD）、流动油面上真空蒸发法（VEROS）、低压气中蒸发法（包括等离子射流蒸发法，电子束法等）。

化学法有：金属羰基物热分解法、等离子化学气相沉积法（PCVD）、溶胶—凝胶法（SOL-GeL）、气体还原法。

物理化学法有：活化氢熔融金属反应法、真空电弧等离子射流蒸发反应法。

上述这些方法有些已在前面有关章节中提到过。下面仅就气体还原法和真空电弧等离子射流蒸发反应法加以简单介绍。

气体还原法 例如氢还原法可用来制取高密度、高质量磁记录用针状铁磁金属超细微粒。

制取针状金属超细微粒时，制得针状 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒是关键步骤之一。按 $\text{Al}/\text{Fe}^{2+} = 1.67\%$ 及 $\text{P}/\text{Fe}^{2+} = 1.46\%$ 的摩尔比分别称取所需的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，并称取适量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 NaOH 。在 N_2 保护下将 NaOH 、 Na_3PO_4 、 FeSO_4 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 混合使其发生共沉淀反应。将反应液用蒸馏水洗至中性，洗后结块烘干并研碎，即制得橙黄色的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒。

将所制得的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 微粒脱水，在 400°C 用 H_2 还原，再空气钝化或甲苯钝化，即制得较稳定的针状铁磁金属超细微粒。

真空电弧等离子射流蒸发反应法是真空电弧等离子蒸发法与等离子化学气相沉积法结合起来的一种方法，就是利用热转换率较高的转移弧加热蒸发块体材料，同时将反应气体导入等离子射流与蒸气直接反应，通过弧与周围气氛陡降的温度场形成超细微粒。该法的过程如图 1-101 所示。

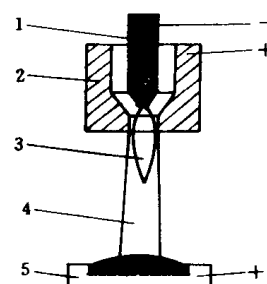


图 1-101 电弧等离子射流蒸发反应法过程示意图

1—阴极；2—阳极；3—非转移弧；
4—转移弧；5—坩埚

思 考 题

1. 碳还原法制取铁粉的过程机理是什么？影响铁粉还原过程和铁粉质量的因素有哪些？
2. 制取铁粉的主要还原方法有哪些？比较其优缺点。
3. 发展复合型铁粉的意义何在？
4. 还原法制取钨粉的过程机理是什么？影响钨粉粒度的因素有哪些？
5. 作为还原钨粉的原料，蓝钨比三氧化钨有什么优越性，其主要工艺特点是什么？
6. 试举出还原-化合法的应用范围。
7. 试举出气相沉积法的应用范围。
8. 试举出液相沉淀法的应用范围。
9. 水溶液电解法的成粉条件是什么？与电解精炼有什么异同？
10. 影响电解铜粉粒度的因素有哪些？
11. 电解法可生产哪些金属粉末？为什么？
12. 金属液气体雾化过程的机理是什么？影响雾化粉末粒度、成分的因素有哪些？
13. 离心雾化法有什么特点？
14. 快速冷凝技术的特点是什么？快速冷凝技术的主要方法有哪些？
15. 雾化法可生产哪些金属粉末？为什么？
16. 有哪些方法可生产铁粉？比较各方法的优缺点。
17. 从技术上、经济上比较生产金属粉末的三大类方法：还原法，雾化法和电解法。
18. 试论述超细粉末的前景及应用。

第二章 粉末性能及其测定

第一节 粉末及粉末性能

一、粉末体

粉末冶金制品或材料，同制成它们的粉末一样属于固态物质，而且化学成分和基本的物理性质（材料的熔点、密度和显微硬度）也相近，但是就分散性和内部颗粒的联结性质而言，是不一样的。通常把固态物质按分散程度不同分成致密体、粉末体和胶体三类^[1]，即大小在 1mm 以上的称为致密体或常说的固体， $0.1\mu\text{m}$ 以下的称为胶体微粒，而介于二者的称为粉末体。

粉末冶金用的原料粉末基本上在粉末体的范围内，但在特殊情况下，也用毫米级以上的粗颗粒，称为颗粒冶金；同时， $0.1\mu\text{m}$ 以下的超细粉末的应用也日渐增加。

粉末体，简称粉末，是由大量的粉末颗粒组成的一种分散体系，其中的颗粒彼此可以分离，或者说，粉末是由大量的颗粒及颗粒之间的空隙所构成的集合体；而普通的固体或致密体则是一种晶粒的集合体。致密固体内，晶粒之间没有宏观的空隙，靠原子间的键力联结；而粉末体内，颗粒之间有许多的小空隙，而且联结面很小，面上的原子间不能形成强的键力。因此，粉末不像致密体那样具有固定的形状，而表现为与液体相似的流动性；然而由于颗粒间相对移动时存在摩擦，粉末的流动性又是有限的。至于气溶胶体或液溶胶体中的微粒，彼此间的距离更大，仅存在类似分子布朗运动引起的粒子间不规则的碰撞，因而联结力是极微弱的。

二、粉末颗粒

1. 颗粒聚集状态

粉末中能分开并独立存在的最小实体称为单颗粒。多数场合下，颗粒与邻近的颗粒粘附，并且有时形成链状或更复杂的形状。颗粒间的粘附力，据拉提（Latty）和克拉克（Clark）^[2]计算 比范德华引力大得多 而接近电荷的库仑引力。

单颗粒如果以某种方式聚集，就构成所谓的二次颗粒，其中的原始颗粒就称为一次颗粒。有的单颗粒，虽然也可以按其中的晶粒划分为更小的单位，但与上述意义的二次颗粒不同。

图 2-1^[3]描绘了由若干一次颗粒聚集成二次颗粒的情形，一次颗粒之间形成一定的粘结面，在二次颗粒内存在一些微细的空隙。一次颗粒或单颗粒可能是单晶颗粒，而更普遍情况下是多晶颗粒，但晶粒间不存在空隙。

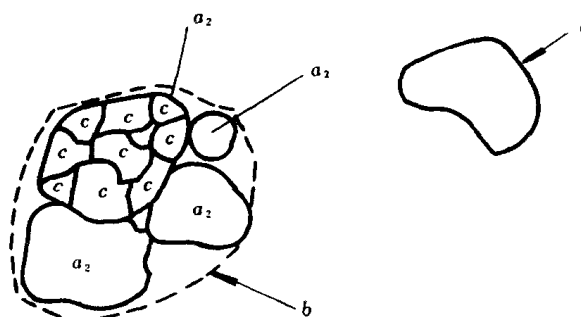


图 2-1 聚集颗粒示意图

a—单颗粒；b—二次颗粒；a₁—一次颗粒；c—晶粒

二次颗粒，可以由化合物的单晶体或多晶体经分解、焙解、还原、置换或化合等物理化学反应并通过相变或晶型转变而形成；也可以由极细的单颗粒通过高温处理（如煅烧、退火）烧结而形成。例如：由仲钨酸铵盐单晶体煅烧后得到三氧化钨的颗粒团，还原时由于烧结作用，其中的单颗粒逐渐成长，彼此结合成为多晶体，从而使整个颗粒团收缩，形成牢固的钨的二次颗粒；超细钨粉通过高温碳化，由数个或数十个钨的单颗粒在转变成碳化钨晶体的同时烧结成一个较大的碳化钨二次颗粒。用液相沉淀或气相沉积方法制造粉末时，可以由离子或原子通过结晶直接转变为二次颗粒。

通过聚集方式得到的二次颗粒被称为聚合体或聚集颗粒。实际上，颗粒的聚集还有两种形式，即所谓团粒和絮凝体^[4]。前者是由单颗粒或二次颗粒靠范德华引力粘结而成的，其结合强度不大，用研磨、擦碎等方法或在液体介质中就被分散成更小的团粒或单颗粒，例如低温干燥得到的氧化物粉末或由金属盐类经低温煅烧得到的氧化物粉末，均属于这种聚集颗粒。絮凝体则是在粉末悬浊液中，由单颗粒或二次颗粒结合成的更松软的聚集颗粒。

颗粒的聚集状态与聚集程度不同，粒度的含义和测定方法也就不同。因为，用一般的方法所测定的粒度均是反映单颗粒或二次颗粒的大小的，即在分散不良的情况下，只能反映聚集颗粒的粒度。但是二次颗粒中的一次颗粒的大小才对烧结体显微组织内晶粒的结构与大小起决定作用，因而也需要测定一次颗粒的大小。另外，有些粒度测定方法的误差以及不同测定方法结果的对比或换算的难易，均与颗粒的聚集状态与聚集的程度有直接关系。

颗粒的聚集程度对粉末的工艺性能影响很大。从粉末的流动性和松装密度看，聚集颗粒相当于一个大的单颗粒，流动性和松装密度均较细的单颗粒高，而且压缩性也较好。但是，一次颗粒在压制过程中同样经受变形，也能影响压缩性和成形性；而烧结过程中，一次颗粒所起的作用比二次颗粒显得更重要。

2. 颗粒结晶构造

金属及多数非金属颗粒都是结晶体，但颗粒的外形却不总与其特定的晶型相一致。因为除少数的粉末生产方法，如气相沉积和液相结晶能提供粉末晶体充分成长的条件之外，通常是在晶体生长不充分的情况下得到粉末的；而且原始粉末在经过破碎、研磨等加工后，晶体的外形已遭到破坏。

制粉工艺对颗粒的晶粒结构起着主要的作用。一般说，颗粒具有多晶结构，而晶粒大小取决于工艺特点和条件。对于极细的粉末，可能出现单晶颗粒。但正如图 2-1 中所示 即使由这样的单晶一次颗粒组成的二次颗粒，也仍然是多晶颗粒。

将粉末制成金相样品进行观察，会发现颗粒的晶粒内可能存在亚晶结构（即嵌镶块组织）。进一步由金相磨片制成碳复膜在放大倍数更高的电镜下观察，就更容易识别和测定颗粒内的亚结构。图 2-2 和图 2-3^[5]分别显示了颗粒内的晶粒和亚晶粒结构。

粉末颗粒实际结构的复杂性还表现为晶体的严重不完整性，即存在许多结晶缺陷，如空隙、畸变、夹杂等；从更微观的角度看，粉末晶体由于严重的点阵畸变，有较高的空位浓度和位错密度。因此，粉末总是贮存了较高的晶格畸变能，具有较高的活性。

3. 表面状态

粉末颗粒细，有发达的外表面；同时粉末颗粒的缺陷多，内表面也相当大。外表面包括颗粒表面所有宏观的凸起和凹进的部分以及宽度大于深度的裂隙；而内表面包括深度超过宽度的裂隙、微缝以及与颗粒外表面连通的孔隙、空腔等的壁面，但不包括封闭在颗粒

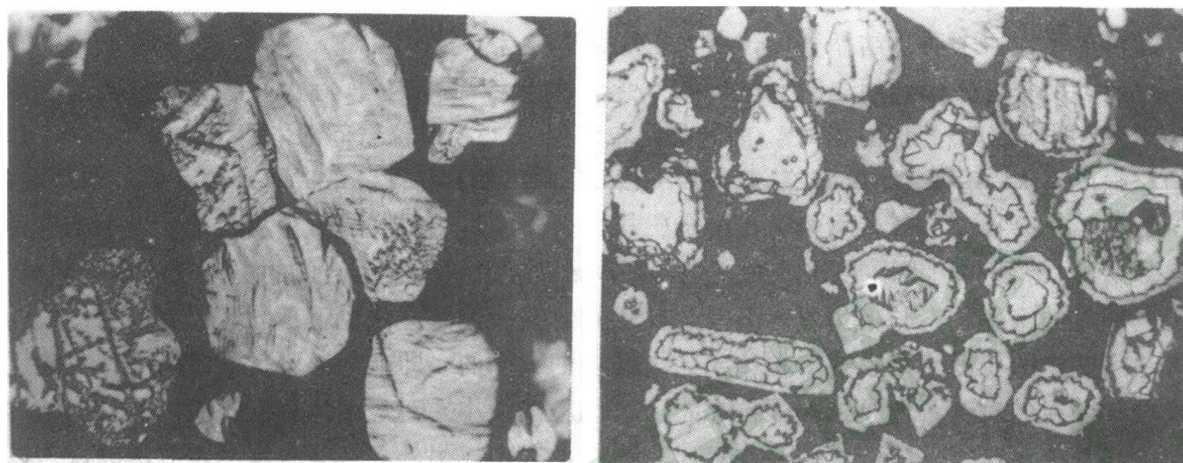


图 2-2 中偏粗钨粉的断面结构（放大 1000 倍） 图 2-3 粗碳化钨粉的断面结构（放大 200 倍）

内的潜孔。多孔性颗粒的内表面常常比外表面大几个数量级，特别是二次颗粒和粉末的压坯，已有相当大的一部分外表面变成了内表面。

粉末发达的表面积贮藏着高的表面能，对于气体、液体或微粒表现出极强的吸附能力。因而，超细粉末容易自发地聚集成二次颗粒，并且在空气中极易氧化或自燃。

金属粉末长时间暴露在大气中，与氧或水蒸气作用，表面形成氧化膜，加上吸附的水分和气体（ N_2 、 CO_2 ），使颗粒表面覆盖层可达到几百个原子的厚度。超细铝粉（粒度为 20~60nm）的比表面高达 $70m^2/g^{(3)}$ ，其氧化膜层可占质量的 16%~18%。

粉末冶金工业用的铁、铜、钨等金属粉末，在技术标准中都规定了氧含量，其中包括表面吸附和氧化膜中的氧。

三、粉末性能

粉末是颗粒与颗粒间的空隙所组成的分散体系，因此研究粉末体时，应分别研究属于单颗粒、粉末体以及粉末体的孔隙等的一切性质⁽³⁾。

(1) 单颗粒的性质

1) 由粉末材料所决定的性质：点阵构造、固体密度、熔点、塑性、弹性、电磁性质、化学成分。

2) 由粉末生产方法所决定的性质：粒度、颗粒形状、有效密度、表面状态、晶粒结构、点阵缺陷、颗粒内气体含量、表面吸附的气体与氧化物、活性。

(2) 粉末体的性质 除了单颗粒的性质以外，还包括：平均粒度、粒度组成、比表面、松装密度、摇实密度、流动性、颗粒间的摩擦状态。

(3) 粉末的孔隙性质 它包括：总孔隙体积 P 、颗粒间的孔隙体积 P_1 、颗粒内孔隙的

体积 $P_2 = P - P_1$ 、颗粒间的孔隙数量 n 、平均孔隙大小 P_1/n 、孔隙大小的分布、孔隙形状。

粉末性能的上述分类，使我们对粉末性能有一全面的认识。但在实际工作中不可能对它们逐一进行测定，通常按粉末的化学成分、物理性能和工艺性能进行划分和测定。

1. 化学成分

粉末的化学成分应包括主要金属的含量和杂质的含量。杂质主要指：(1) 与主要金属结合，形成固溶体或化合物的金属或非金属成分，如还原铁粉中的 Si、Mn、C、S、P、O 等；(2) 从原料和从粉末生产过程中带进的机械夹杂，如 SiO_2 、 Al_2O_3 、硅酸盐、难熔金属或碳化物等酸不溶物；(3) 粉末表面吸附的氧、水汽和其它气体 (N_2 、 CO_2)。制粉工艺带进的杂质有：水溶液电解粉末中的氢，气体还原粉末中溶解的碳、氮或氢，羰基粉末中溶解的碳等。

金属粉末的化学分析与常规的金属分析方法相同，即首先测定主要成分的含量，然后测定其它成分（包括杂质）的含量。

金属粉末的氧含量，除采用库仑分析仪测定全氧量之外，还采用一种简便的氢损法^[6]，即测定可被氢还原的金属氧化物中的那部分氧含量，适用于工业铁、铜、钨、钼、镍、钴等粉末（表 2-1）。金属粉末的试样在纯氢气流中煅烧足够长时间（铁粉为 150°C ，1h；铜粉为 875°C ，0.5h），粉末中的氧被还原生成水蒸气，某些元素（C、S）与氢生成挥发性化合物，与挥发性金属（Zn、Cd、Pb）一同排出，测得试样粉末的相对质量损失，称为氢损，氢损值按下面公式计算：

$$\text{氢损值} = \frac{A - B}{A - C} \times 100\%$$

式中 A —— 粉末试样（5g）加烧舟的质量；
 B —— 氢中煅烧后残留物加烧舟的质量；
 C —— 烧舟质量。

氢损法被认为是对金属粉末中可被氢还原的氧化物的氧含量的估计，但如果粉末中有在分析条件下不被氢所还原的氧化物（ SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 ），测得的值将低于实际的氧含量；如果在分析条件下粉末有脱碳、脱硫反应及金属挥发时，测得的值将高于实际氧含量。氢损法测量氧含量范围：Cu、Fe 粉为 0.05%~3.0%，W 粉为 0.01%~0.5%。

表 2-1 氢损试验温度与时间参数

粉末种类	煅烧温度, $^\circ\text{C}$	煅烧时间, min	烧舟材料
铁	1150 ± 20	60	刚玉
合金钢	1150 ± 20	60	刚玉
铜	875 ± 20	30	石英
镍	1050 ± 20	60	刚玉
钴	1050 ± 20	60	刚玉
锡	550 ± 10	30	刚玉
铜-锡合金	775 ± 15	30	石英
铅	550 ± 10	30	刚玉
铅-锡合金	550 ± 15	30	刚玉
钨	1150 ± 20	60	刚玉
钼	1100 ± 20	60	刚玉

金属粉末的杂质测定还采用所谓酸不溶物法。国内外对测定铜粉和铁粉中不高于 1% 的矿物酸不溶性杂质含量的方法均有标准^[6]。该方法的原理是 粉末试样用某种无机酸（铜用硝酸，铁用盐酸）溶解，将不溶物沉淀和过滤出来，在 980℃ 下煅烧 1h 后称重，再按下列公式计算酸不溶物含量：

$$\text{铁粉盐酸不溶物} = \frac{A}{B} \times 100\%$$

式中 A —— 盐酸不溶物的克数；

B —— 粉末试样的克数。

$$\text{铜粉硝酸不溶物} = \frac{A - B}{C} \times 100\%$$

式中 A —— 硝酸不溶物的克数；

B —— 相当于锡氧化物的克数；

C —— 粉末试样的克数。

锡氧化物含量 B 的测定是在硝酸不溶物中加 NH_4I ，于坩埚内加热至 425~475℃，经 15min 后冷却，再加 2~3mL HNO_3 使其溶解，再称残留物重量，前后的质量差就是 B 值。

显然，在煅烧时能挥发的酸不溶物将不包括在测定结果中。因此铜粉的硝酸不溶物包括 SiO_2 、硅酸盐、 Al_2O_3 、 CaO 、粘土及难熔金属，也可能包括硫酸铅；铁粉的盐酸不溶物除以上杂质外，还包括碳化物。

先进的仪器分析方法已被用于金属与合金粉末的化学分析上，这包括发射光谱法、色谱法、X 荧光法及中子激活分析等。电子或离子束微区分析可以测定粉末颗粒内化学元素的分布。颗粒表面化学分析也日益受到重视，主要方法有俄歇电子谱仪、X 光或电子谱仪、质谱仪以及离子散射谱仪等，用来测定超微粉、活性粉、高温合金粉颗粒表面的化学组成及变化。

2. 物理性能

粉末的物理性能包括：颗粒形状与结构，颗粒大小和粒度组成，比表面积，颗粒的密度、显微硬度，光学和电学性质，熔点、比热容、蒸气压等热学性质，由颗粒内部结构决定的 X 射线、电子射线的反射和衍射性质，磁学与半导体性质等。

实际上，粉末的熔点、蒸气压、比热容与同成分致密材料的差别很小，而光学、X 射线、磁学等性质与粉末冶金的关系不大，因此，这里仅介绍颗粒形状、粒度及粒度组成、比表面、颗粒密度、粉末体密度及其测定方法。粒度及粒度组成、比表面将在第二节单独论述，下面先讨论颗粒形状、颗粒密度与显微硬度。

(1) 颗粒形状 将粉末试样均匀分散在玻璃片上，用放大镜或各种显微镜观察，可发现粉末的单颗粒具有类似的几何形状。颗粒形状主要由粉末的生产方法决定，同时也与物质的分子或原子排列的结晶几何学因素有关。

颗粒形状，可以笼统地划分为规则形状和不规则形状两大类，前者是指颗粒的外形或结构可用某种几何形状的名称近似地描述，一般有图 2-4 所示的几种典型形状，它们与生产粉末的方法的关系如表 2-2^[3] 所示。

颗粒形状直接影响粉末的流动性、松装密度、气体透过性，另外对压制性与烧结体强度也有显著影响。

观察和研究颗粒的形状和表面结构，可以采用光学显微镜、透射电镜与扫描电镜；特别粗的粉末也可用肉眼或放大镜观察。但肉眼的分辨率约 0.1mm，所以对更细的粉末，一定要用各种显微镜放大观察（见表 2-3^[8]）。

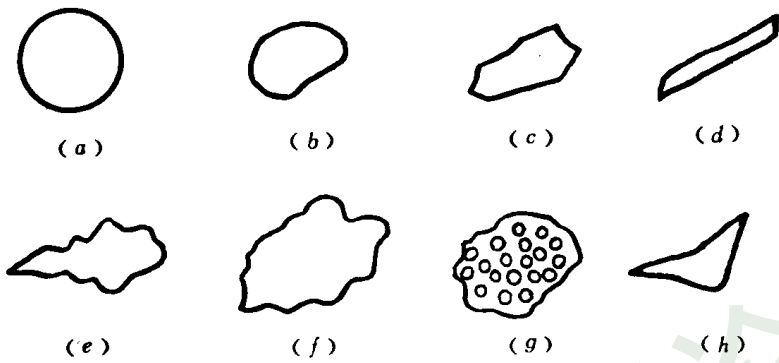


图 2-4 粉末颗粒的形状

(a) 球形；(b) 近球形；(c) 多角形；(d) 片状；(e) 树枝状；(f) 不规则形；
(g) 多孔海绵状；(h) 碟状

表 2-2 颗粒形状与粉末生产方法的关系

颗粒形状	粉末生产方法	颗粒形状	粉末生产方法
球形	气相沉积，液相沉淀	树枝状	水溶液电解
近球形	气体雾化，置换（溶液）	多孔海绵状	金属氧化物还原
片状	塑性金属机械研磨	碟状	金属旋涡研磨
多角形	机械粉碎	不规则形	水雾化，机械粉碎，化学沉淀

显微镜的分辨率

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{n\sin\theta}$$

式中 λ ——光波波长；
 n ——镜头与试样间介质的折射率；
 θ ——透镜的界角。

表 2-3 各种显微镜的分辨能力与有效放大倍率

显微镜种类	分辨能力 δ , nm	有效倍率 $M^{①}$
光学显微镜	$\delta_{最高} = 200$	$M = 1500$
	$\delta_{一般} = 400$	$M = 750$
透射电镜	$\delta_{最高} = 0.15$	$M = 2 \times 10^6$
	$\delta_{一般} = 0.5$	$M = 4 \times 10^5$
扫描电镜	$\delta_{最高} = 3$	$M = 1 \times 10^5$
	$\delta_{一般} = 30$	$M = 1 \times 10^4$

有效倍率 $M = \delta_{眼} / \delta = 0.3mm / \delta$

由此可见：波长 λ 愈小， $n\sin\theta$ 愈大，则分辨率愈小，即分辨能力愈高。一般讲， θ 不超过 70° ， n 随介质而变化。选用油镜头时 $n\sin\theta = 1.4$ ，因此当可见光波长为 $420nm$ 时，则

按上式计算 $\delta=0.18\mu\text{m}$; 用干式镜头时, $n\sin\theta<1$, 则 $\delta=0.4\mu\text{m}$ 。

电镜使用比可见光波长短得多的电子射线, 大大提高了分辨能力。例如当电子加速电压为 100kV 时, 电子射线波长 $\lambda=0.004\text{nm}$, 为可见光波长十万分之一, 因此电镜的分辨率 δ 可达到光学显微镜的 $1/1000\sim 1/3000$, 即 $0.5\sim 0.2\text{nm}$, 但实际上最便于应用的分辨能力为 $5\sim 10\text{nm}$ 。使用透射电镜观测时, 粉末颗粒只需适当加以分散, 无需制作透明复膜; 但作颗粒表面结构研究时, 制备复膜是必不可少的。

扫描电镜也已用于颗粒的观测。电子束扫描粉末试样后, 产生二次电子射线, 在 Braun 管上显像。其分辨能力一般为 $50\sim 100\text{nm}$, 虽不及透射电镜, 但可显示颗粒的三维形貌和表面结构。

粉末颗粒形状影响粉末的流动性和压制性能, 它主要由粉末粒度和粉末生产方法所决定。在测定和表示粉末粒度时, 常常采用所谓形状因子或形状系数作为定量描述颗粒形状的参数。如果颗粒都有相同的简单几何形状, 如球体、圆柱体或立方体, 粒度就可用颗粒的直径 (对球体)、直径和高度 (对圆柱体) 或边长 (对立方体) 以及类似的量表示。可是, 实际的颗粒几乎总是很不规则的, 仅用长、宽、高来表示是不准确的, 但为了简化测量工作, 仍以这三维尺寸为基础, 用某种形状因子将它们联系起来。目前主要采用下面几种⁹⁾ :

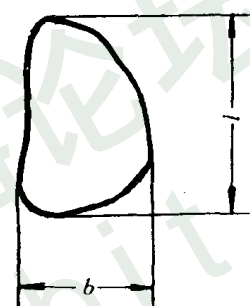


图 2-5 颗粒最大投影面

1) 延伸度 对于任意形状的颗粒, 取其最大尺寸作为长度 l (图 2-5) 从垂直于最稳定平面的方向观察到颗粒的最大投影面上两切线间的最短距离作为宽度 b , 而与最稳定平面垂直的尺寸作为厚度 t , 则延伸度定义为 $n=l/b$ 。

延伸度愈大, 说明颗粒愈细长, 如针状、纤维状粉末; 而对称性愈高的粉末, 延伸度愈小。延伸度显然不能小于 1。

2) 扁平度 片状粉末用延伸度显然不能描述颗粒厚度方向的不对称性, 因而又定义扁平度 $m=b/t$ 。此值愈大, 说明颗粒愈扁。

3) 齐格 (Zigg) 指数 定义为延伸度 / 扁平度 $= \frac{l}{b} / \frac{b}{t} = \frac{lt}{b^2}$, 其值偏离 1 愈大, 表示颗粒形状对称性愈小。

4) 球形度 与颗粒相同体积的相当球体的表面积对颗粒的实际表面积之比称为球形度。它不仅表征了颗粒的对称性, 而且与颗粒的表面粗糙程度有关。一般情况下, 球形度均远小于 1。

5) 圆形度 与颗粒具有相等投影面积的圆的周长对颗粒投影像的实际周长之比称为圆形度。

6) 粗糙度 (皱度系数) 球形度的倒数称粗糙度。颗粒表面有凹陷、缝隙和台阶等缺陷均使颗粒的实际表面积增大, 这时皱度系数值也将增大。确定粗糙度最精密的办法是用吸附法准确测定颗粒的比表面。

以上形状因子大多数是应用显微镜方法时提出的。在应用其它粒度测定方法时, 例如沉降法、吸附法和透过法等, 常常使用名义直径或当量直径, 这时的形状因子是表示实际

粉末偏离球形的程度的，包括表面形状因子、体积形状因子及两者的比值——比形状因子^{〔4〕}。

直径为 d 的均匀球体，其表面积和体积分别是： $S=\pi d^2$ 和 $V=\frac{\pi}{6}d^3$ ，其中的系数 π 和 $\pi/6$ 就称为球的表面形状因子和体积形状因子。对于任意形状的颗粒，其表面积和体积总可以认为与某一相当球体直径的平方和立方成正比，而比例系数则与选择的直径有关。如果用投影面直径 d_a 则表面积和体积可由 $S=f d_a^2$ 和 $V=K d_a^3$ 二式表示，式中的 f 、 K 也叫做表面形状因子和体积形状因子，二者的比值 f/K 称为比形状因子。对于规则球形颗粒， $f=\pi$ ， $K=\pi/6$ 比形状因子 $f/K=6$ ；同样可算得规则正方体颗粒的比形状因子也等于 6。其它任何形状的颗粒， f/K 值均大于 6；而且形状愈复杂，颗粒的表面积愈发达，则比形状因子就愈大（表 2-4）。

表 2-4 某些金属粉末的形状因子^{〔4〕}

粉末名称	颗粒形状	f	K	f/K
	球 形	π (3.14)	$\pi/6$ (0.524)	6.0
雾化锡粉	近球形	2.90	0.4	7.3
不锈钢粉	多角形	2.65	0.36	7.4
钨 粉	不规则角形	3.37	0.45	7.5
铝 粉	长球形	2.75	0.32	8.6
铝-镁合金粉	多角形	2.67	0.25	10.7
电解铜粉	树枝状	2.32	0.18	12.9
电解铁粉	细长不规则形	2.73	0.15	18.2
铝 箔	薄片状	1.60	0.02	80.0

测定体积形状因子时 先用严格分级方法取出粒度范围很窄的已知粒度的粉末试样 再由颗粒数 n 、平均粒度 $d_{\text{平}}$ 、粉末质量 m 和颗粒的比重瓶密度 $d_{\text{比}}$ 计算一个颗粒的体积 $V=\frac{m}{nd_{\text{比}}}$ ，如果平均粒度是由投影面直径计算的体积平均径，则由前面的公式 $V=Kd_{\text{平}}^3=\frac{m}{nd_{\text{比}}}$ 可算得 $K=\frac{m}{nd_{\text{比}}d_{\text{平}}^3}$ 。然而表面形状因子很难由小颗粒的外表面积直接求得，但可以根据几何相似原理由粗颗粒经测量和计算得到。

贝多 (Beddow)、埃里希 (Ehrlich) 和麦洛 (Meloy) 在细颗粒的形貌分析上有创造性的贡献^{〔10〕}。他们把颗粒形状定义为“颗粒表面上全部点的图像”在颗粒轮廓外表上取一系列点用极坐标 (R, θ) 对应表示在平面图形上，称为数字化处理，然后利用富里哀级数变换成下面的方程式：

$$(R, \theta) = A_0 + \sum_{n=2}^{\infty} A_n \cos(n\theta - \alpha_n)$$

式中 A_0 ——颗粒的名义
 A_n ——富里哀系数；
 α_n ——相角；
 n ——级数的项数。

项数 n 取得愈多，也就是点取得愈多，则所描述的颗粒外形愈精确。富里哀系数 A_n 代

表示了颗粒不同的几何特征。如 A_2 表示形态比，即颗粒的投影面积径与颗粒厚度之比 (\sqrt{f}/t)； A_3 表示三角形数。运用这种方法对颗粒的外形作解析性或全貌性的表示十分有用而可靠，如对电解铜粉颗粒进行数字化处理后由富里哀系数再现颗粒的外形，则与原来的颗粒形状非常接近。

(2) 颗粒密度 粉末材料的理论密度，通常不能代表粉末颗粒的实际密度，因为颗粒几乎总是有孔的。有的孔与颗粒外表面相通，叫做开孔或半开口（一端相通）；颗粒内不与外表面相通的潜孔叫做闭孔。所以计算颗粒密度时，看颗粒的体积是否计入这些孔隙的体积而有不同的值，一般讲，有两种颗粒密度^[11]必须加以区别，即：

1) 真密度 颗粒质量用除去开孔和闭孔的颗粒体积除得的商值。真密度实际上就是粉末的固体密度；

2) 有效密度 颗粒质量用包括闭孔在内的颗粒体积去除得到的。用比重瓶法测定的密度接近这种密度值，故又称为比重瓶密度（GB5161—85）。

测定颗粒有效密度的比重瓶如图 2-6 所示，它是一个带细颈的磨口玻璃小瓶，瓶塞中心开有 0.5mm 的毛细管以排出瓶内多余的液体。当液面平齐塞子毛细管出口时，瓶内液体具有确定的容积，一般有 5、10、15 以至 25、30mL 等不同的规格。

粉末试样预先干燥后再装入比重瓶，约占瓶内容积的 $1/3 \sim 1/2$ ，连同瓶一道称重后再装满液体，塞紧瓶塞，将溢出的液体拭干后又称一次重量，然后按下式^[12]计算密度：

$$\rho_{\text{比}} = \frac{F_1 - F_2}{V - \frac{F_3 - F_2}{\rho_{\text{液}}}}$$

式中 F_1 —— 比重瓶质量；

F_2 —— 比重瓶加粉末的质量；

F_3 —— 比重瓶加粉末和充满液体后的质量；

$\rho_{\text{液}}$ —— 液体的密度；

V —— 比重瓶的规定容积。

液体要选择粘度和表面张力小，密度稳定，对粉末润湿性好，与粉末不起化学反应的有机介质，如乙醇、甲苯、二甲苯等。

如果先将装好粉末试样的比重瓶置于密封容器内抽真空，再充入介质，就能保证液体渗透到颗粒内的连通小孔隙和微缝，使测得的结果更准确，更接近颗粒的有效密度。

(3) 显微硬度 粉末颗粒的显微硬度，亦是采用普通的显微硬度计测量金刚石角锥压头的压痕对角线长，经计算得到的。先将粉末试样与电木粉或有机树脂粉混匀，在 $100 \sim 200\text{MPa}$ 下制成小压坯，然后加热至 140°C 固化。压坯按制备粉末金相样品的办法磨制并抛光后，在 $20 \sim 30\text{g}$ 负荷下测量显微硬度。颗粒的显微硬度值，在很大程度上取决于粉末中各种杂质与合金组元的含量以及晶格缺陷的多少，因此代表了粉末的塑性。

用不同方法生产同一种金属的粉末，显微硬度是不同的。粉末纯度愈高，则硬度愈低

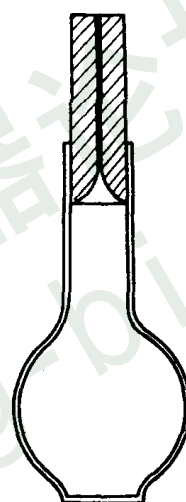


图 2-6 比重瓶

(参看表 2-5 中电解铁粉和用转化天然气还原的铁粉的数据^[12])。粉末退火后消除加工硬化或减少氧、碳等杂质含量后，硬度也会降低。

3. 工艺性能

粉末的工艺性能包括松装密度、振实密度、流动性、压缩性与成形性。工艺性能也主要取决于粉末的生产方法和粉末的处理工艺（球磨、退火、加润滑剂、制粒等）。在粉末的标准中，除化学成分外，也对粒度组成和工艺性能作了明确的规定。

表 2-5 各种铁粉的显微硬度值

粉 末	显微硬度, MPa	粉 末	显微硬度, MPa
转化天然气还原铁粉	1180~1440	退火旋涡铁粉	1240~1480
固体碳还原铁粉	1200~1620	退火电解铁粉	1220~1480

(1) 松装密度与振实密度 在粉末压制操作中，常采取容量装粉法，即用充满一定容积的型腔的粉末量来控制压件的密度和单重，这就要求每次装满模腔的粉末应有严格不变的质量。但是，不同粉末装满一定容积的质量是不同的，因此规定用松装密度或振实密度来描述粉末的这种容积性质。

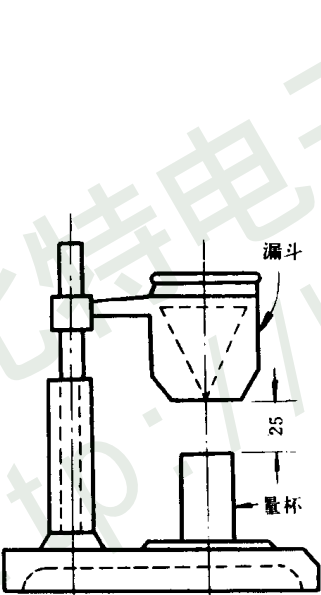


图 2-7 松装密度测定装置之一

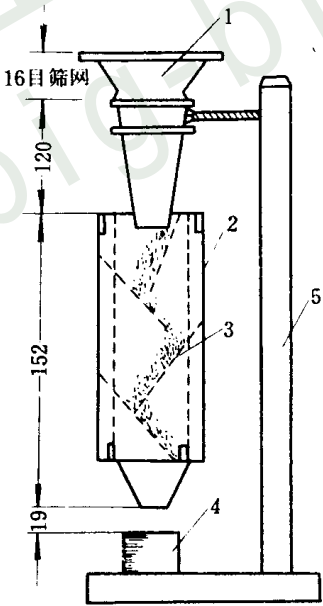


图 2-8 松装密度测定装置之二

1—漏斗；2—阻尼箱；3—阻尼隔板；4—量杯；5—支架

松装密度是粉末在规定条件下自然充填容器时，单位体积内的粉末质量，单位为 g/cm^3 。测定松装密度的标准装置如图 2-7 和图 2-8 分别对应国标 GB1478—84 和 GB5060—85。振实密度系将粉末装于振动容器中，在规定条件下，经过振动后测得的粉末密度（GB5162—85）。

松装密度是粉末自然堆积的密度，它取决于颗粒间的粘附力、相对滑动的阻力以及粉

末体孔隙被小颗粒填充的程度虽然敲击或振动会使粉末颗粒堆积得更紧密（如振实密度），但粉末体内仍存在大量的孔隙，其所占的体积称为孔隙体积。孔隙体积与粉末体的表观体积之比称为孔隙度 θ 。显然，松装粉末的孔隙度比振实粉末的孔隙度高。粉末体的孔隙度包括了颗粒之间空隙的体积和颗粒内更小的孔隙体积在内。如果以 ρ 代表粉末体的密度（松装密度或振实密度）以 $\rho_{理}$ 代表粉末材料的理论密度或颗粒的真密度，那么它们与粉末体孔隙度 θ 的关系将是 $\theta = 1 - \rho / \rho_{理}$ ，而 $\rho / \rho_{理}$ 称为粉末体的相对密度，用 d 代表，其倒数，即 $\beta = 1 / d$ 称为相对体积。因此孔隙度与相对密度和相对体积的关系应为 $\theta = 1 - d$ 和 $\theta = 1 - 1 / \beta$ 。

粉末体的孔隙度或密度是与颗粒形状、颗粒的密度和表面状态、粉末的粒度和粒度组成有关的一种综合性质。由大小相同的规则球形颗粒组成的粉末的孔隙度，可用几何学方法计算^[13]：最松散的堆积， $\theta = 0.476$ ；最密集的堆积， $\theta = 0.259$ 。但实际上，由于颗粒间的粘附，产生搭桥，会使孔隙度提高。如果颗粒的大小不等，较小的颗粒填充到大颗粒的间隙中，孔隙度将降低；如果形状也不规则，那么，从理论上计算孔隙度就不可能。实验研究证明，实际粉末的孔隙度一般均大于理想值 0.259，例如球形粉末的松装密度最高，孔隙度最低，约为 50%；片状粉末的孔隙度可达 90%；而介于这两种形状之间的还原粉或电解粉，孔隙度则为 65%~75%。表 2-6 为粒度和粒度组成大致相同的三种铜粉，由于形状不同，密度和松装时孔隙度相差很大。

表 2-6 三种颗粒形状不同的铜粉的密度

颗粒形状	松装密度, g/cm ³	振实密度, g/cm ³	松装时孔隙度, %
片状	0.4	0.7	95.5
不规则形状	2.3	3.14	74.2
球形	4.5	5.3	49.4

粉末的平均粒度对松装密度的影响如表 2-7 所示。细粉末易“搭桥”和互相粘附，妨碍颗粒相互移动，故松装密度减小。

表 2-7 钨粉平均粒度对松装密度的影响

费歇尔平均粒度, μm	松装密度, g/cm ³	费歇尔平均粒度, μm	松装密度, g/cm ³
1.20	2.16	6.85	4.40
2.47	2.52	26.00	10.20
3.88	3.67		

粒度组成的影响是：粒度范围窄的粗细粉末，松装密度都较低；当粗细粉末按一定比例混匀后，可获得最大的松装密度（表 2-8）。此时粗颗粒间的大孔隙可被一部分细颗粒所填充。

表 2-8 粒度不同的不锈钢粉混合后的松装密度

粒度 (目数)	质量百分数, %					
	100	80	60	40	20	—
—100+150 —325	—	20	40	60	80	100
松装密度, g/cm ³	4.5	4.9	5.2	4.8	4.6	4.3

(2) 流动性 粉末流动性是 50g 粉末从标准的流速漏斗流出所需的时间，单位为 s/50g，俗称为流速。

流动性采用前述测松装密度的漏斗来测定。标准漏斗（又称流速计）是用 150 目金刚砂粉末在 40s 内流完 50g 来标定和校准的。美国标准还规定用孔径 1/5in 的标准漏斗测定流动性差的粉末。另外，还可采用粉末自然堆积角（又称安息角）试验测定流动性^[14]。让粉末通过一粗筛网自然流下并堆积在直径为 1in 的圆板上。当粉末堆满圆板后，以粉末锥的高度衡量流动性，粉末锥的底角称为安息角，也可作为流动性的量度。锥愈高或安息角愈大，则表示粉末的流动性愈差；反之则流动性愈好。

流动性同松装密度一样，与粉末体和颗粒的性质有关。一般讲，等轴状（对称性好）粉末、粗颗粒粉末的流动性好；粒度组成中，极细粉末占的比例愈大，流动性愈差。但是，粒度组成向偏粗的方向增大时，流动性变化不明显。

流动性还与颗粒密度和粉末松装密度有关^[14]。如果粉末的相对密度不变，颗粒密度愈高，则流动性愈好；如果颗粒密度不变，相对密度的增大会使流动性提高。例如球形铝粉，尽管相对密度较大，但由于颗粒密度小，流动性仍较差。

另外，流动性也同松装密度一样，受颗粒间粘附作用的影响，因此，颗粒表面如果吸附水分、气体或加入成形剂会减低粉末的流动性。

粉末流动性直接影响压制操作的自动装粉和压件密度的均匀性，因此是实现自动压制工艺中必须考虑的重要工艺性能。

(3) 压缩性与成形性 粉末的化学成分和物理性能，最终反映在工艺性能、特别是压制性和烧结性能上。

所谓压制性是压缩性和成形性的总称。压缩性代表粉末在压制过程中被压紧的能力，在规定的模具和润滑条件下加以测定，用在一定的单位压制压力（500MPa）下粉末所达到的压坯密度表示。通常也可以用压坯密度随压制压力变化的曲线图表示。成形性是指粉末压制后，压坯保持既定形状的能力，用粉末得以成形的最小单位压制压力表示，或者用压坯的强度来衡量。

影响压缩性的因素有颗粒的塑性或显微硬度。当压坯密度较高时，可明显看到塑性金属粉末比硬、脆材料粉末的压缩性好；球磨的金属粉末，退火后塑性改善，压缩性提高。金属粉末内含有合金元素或非金属夹杂时，会降低粉末的压缩性，因此，工业用粉末中碳、氧和酸不溶物含量的增加必然使压缩性变差。颗粒形状和结构也明显影响压缩性，例如雾化粉比还原粉的松装密度高，压缩性也就好。凡是影响粉末密度的一切因素都对压缩性有影响。

成形性受颗粒形状和结构的影响最为明显。颗粒松软、形状不规则的粉末，压紧后颗粒的联结增强，成形性就好。例如还原铁粉的压坯强度就比雾化铁粉高。

在评价粉末的压制性时，必须综合比较压缩性与成形性。一般说来、成形性好的粉末，往往压缩性差；相反，压缩性好的粉末，成形性差。例如松装密度高的粉末，压缩性虽好，但成形性差；细粉末的成形性好，而压缩性却较差。

第二节 粉末粒度及其测定

一、粒度和粒度组成

以 mm 或 μm 表示的颗粒的大小称为颗粒直径 简称粒径或粒度。由于组成粉末的无数

颗粒一般粒径不同，故又用具有不同粒径的颗粒占全部粉末的百分含量表示粉末的粒度组成，又称粒度分布。因此严格讲，粒度仅指单颗粒而言，而粒度组成则指整个粉末体，但是通常说的粉末粒度包含有粉末平均粒度的意义，也就是粉末的某种统计性平均粒径。

粉末冶金用金属粉末的粒度范围很广，大致为 $500\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ ，可以按平均粒度划分为若干级别（见表 2-9）。生产机械零件的粉末，大都在 150 目（ $104\mu\text{m}$ ）以下，并有 50% 比 325 目（ $43\mu\text{m}$ ）还细；硬质合金用钨粉则更细得多，靠近粒级的下限，所以钨粉或碳化钨粉的粒级划分要比表中的级别窄得多，一般为 $20\sim0.5\mu\text{m}$ ；但是生产过滤器的青铜粉就偏向用粗粒级的粉末。随着技术的发展，今后所谓超细或超微粉末的应用将日益扩大。

表 2-9 粉末粒度级别的划分^{〔12〕}

级 别	平均粒径范围, μm	级 别	平均粒径范围, μm
粗粉	150~500	极细粉	0.5~10
中粉	40~150	超细粉	<0.1
细粉	10~40		

粉末的粒度和粒度组成主要与粉末的制取方法和工艺条件有关。机械粉碎粉一般较粗，气相沉积粉极细，而还原粉和电解粉则可通过调节还原温度或电流密度，在较宽的范围内改变粒度组成。

粉末的粒度和粒度组成直接影响其工艺性能，从而对粉末的压制与烧结过程以及最终产品的性能产生很大影响。

1. 粒径基准

用直径表示的颗粒大小称粒径。规则球形颗粒用球的直径或投影圆的直径表示是一样的，也是最简单和最精确的一种情况。对于近球形、等轴状颗粒，用最大长度方向的尺寸代表粒径，其误差也不大。但是，多数粉末的颗粒，由于形状不对称，仅用一维几何尺寸不能精确地表示颗粒真实的大小，所以最好用长、宽、高三维尺寸的某种平均值来度量，称为几何学粒径。由于测量颗粒的几何尺寸非常麻烦，计算几何学平均径也较繁琐，因此又有通过测定粉末的沉降速度、比表面积、光波衍射或散射等性质，而用当量或名义直径表示粒度的方法。可以采用下面四种粒径基准^{〔16〕}。

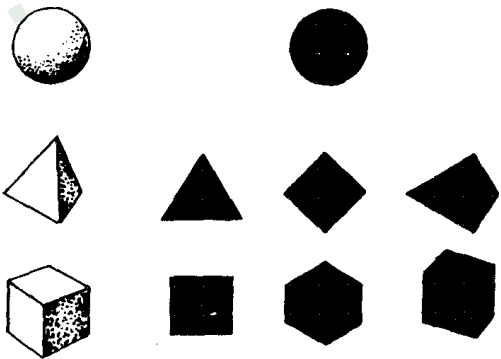


图 2-9 各种形体的投影像〔4〕

(1) 几何学粒径 d_g 用显微镜按投影几何学原理测得的粒径称投影径。球的投影像是圆，故投影径与球直径一致；但是正四面体和正六面体的投影像则因投影的方向而异（图 2-9），这时由投影像决定投影径就不那么容易。一般要根据与颗粒最稳定平面垂直的方向投影所得到的投影像来测量，然后取各种几何学平均径（见图 2-9）：

- 1) 二轴平均径 $\frac{1}{2} (l+b)$;
- 2) 三轴平均径 $\frac{1}{3} (l+b+t)$;
- 3) 加和 (调和) 平均径 $\frac{3}{(1/l) + (1/b) + (1/t)}$;
- 4) 几何平均径 $(2lb+2bt+2tl)^{1/2}/6$;
- 5) 体积平均径 $3lb/ (lb+bt+tl)$ 。

还可根据与颗粒最大投影面积 (f) 或颗粒体积 (V) 相同的矩形、正方体或圆、球的边长或直径来确定颗粒的平均粒径, 称名义粒径:

- 1) 外接矩形名义径 $(lb)^{1/2}$;
- 2) 圆名义径 $(4f/\pi)^{1/2}$;
- 3) 正方形名义径 $f^{1/2}$;
- 4) 圆柱体名义径 $(ft)^{1/3}$;
- 5) 立方体名义径 $V^{1/3}$;
- 6) 球体名义径 $(\frac{6V}{\pi})^{1/3}$ 。

(2) 当量粒径 d_e 利用沉降法、离心法或水力学方法 (风筛法、水簸法) 测得的粉末粒度, 称为当量粒径。当量粒径中有一种斯托克斯径, 其物理意义是与被测粉末具有相同沉降速度且服从斯托克斯定律的同质球形粒子的直径。由于粉末的实际沉降速度还受颗粒形状和表面状态的影响, 故形状复杂、表面粗糙的粉末, 其斯托克斯径总是比按体积计算的几何学名义径小。

(3) 比表面粒径 d_{sp} 利用吸附法、透过法和润湿热法测定粉末的比表面, 再换算成具有相同比表面值的均匀球形颗粒的直径, 称为比表面积径。

因为球的表面积 $S=\pi d^2$, 体积 $V=(\pi/6) d^3$ 故体积比表面 $S_v=S/V=6/d$ 。因此, 由具有相同比表面的大小相等的均匀小球的直径可以求得粉末的比表面积径 $d_{sp}=6/S$ 。或 $d_{sp}=6/S_w\rho$, S_w 为克比表面, ρ 为颗粒密度 (一般可取比重瓶密度)。

(4) 衍射粒径 d_x 对于粒度接近电磁波波长的粉末, 基于光与电磁波 (如 X 光等) 的衍射现象所测得的粒径称为衍射粒径。X 光小角度衍射法测定极细粉末的粒度就属于这一类。

2. 粒度分布基准

粉末粒度组成是指不同粒径的颗粒在粉末总量中所占的百分数, 可以用某种统计分布曲线或统计分布函数描述。粒度的统计分布可以选择四种不同的基准^[16]:

(1) 个数基准分布 以每一粒径间隔内的颗粒数占全部颗粒总数 $\sum n$ 中的个数表示, 又称频度分布;

(2) 长度基准分布 以每一粒径间隔内的颗粒总长度占全部颗粒的长度总和 $\sum nD$ 中的多少表示;

(3) 面积基准分布 以每一粒径间隔内的颗粒总表面积占全部颗粒的表面积总和 $\sum nD^2$ 中的多少表示;

(4) 质量基准分布 以每一粒径间隔内的颗粒总质量占全部颗粒的质量总和 $\sum nD^3$ 中的多少表示。

四种基准之间虽存在一定的换算关系，但实际应用的是频度分布和质量分布。下面以频度分布为例讨论粒度分布曲线的具体作法，而粒径和颗粒数是用显微镜方法测量和统计的。

先根据所测粉末试样的粒径分布的最大范围和显微镜的测量精度，将粒径范围划分成若干个区间，统计各粒径区间的颗粒数量，再以各区间的颗粒数占所统计的颗粒总数的百分率（称颗粒频度）作纵坐标，以粒径（ μm ）为横坐标作成频度分布曲线。粒径划分愈细，统计的颗粒总数愈多，则作出的分布曲线愈光滑、连续，但计算和绘制曲线所花费的时间也愈长。实际上，一般取粒径区间 10~20 个，颗粒总数为 500~1000 就足够了。

参看表 2-10，以 $1\mu\text{m}$ 为粒径间隔，将粉末分为 10 个粒级，统计各级的颗粒数为 n_i ($i=1、2、3\cdots\cdots 10$)，颗粒总数 $N=1000$ 。各粒级粉末的个数百分率 $f_i=(n_i/N)\times 100\%$ 称为频度。图 2-10 是按颗粒数与颗粒频度对平均粒径所作的粒度分布曲线，称频度分布曲线。曲线峰值所对应的数径称多数径。

如果用各粒级的间隔 $\Delta\mu$ （表 2-10 中为 $1\mu\text{m}$ ）去除该粒级的频度 $f_i\%$ 则得到所谓相对频度 $f_i\%/\Delta\mu$ 单位是 $\%/\mu\text{m}$ 。以相对频度对平均粒径作图又可得到相对频度分布曲线（图略）在本例中，因粒级间隔取为 $1\mu\text{m}$ ，故相对频度在数值上与频度相等，两种分布曲线重合，但是纵坐标的单位与意义仍是不同的。

如果将颗粒数换成粉末质量进行统计，也能绘得质量基准的频度分布或相对频度分布曲线。

表 2-10 频度分布统计计算表⁽⁴⁾

级 别	粒级间隔 μm	平均粒径 d_i μm	颗粒数 n_i	个数百分数 (频度) $f_i, \%$	累积百分数 $\%$
1	1.0~2.0	1.5	39	3.9	3.9
2	2.0~3.0	2.5	71	7.1	11.0
3	3.0~4.0	3.5	88	8.8	19.8
4	4.0~5.0	4.5	142	14.2	34.0
5	5.0~6.0	5.5	173	17.3	51.3
6	6.0~7.0	6.5	218	21.8	73.1
7	7.0~8.0	7.5	151	15.1	88.2
8	8.0~9.0	8.5	78	7.8	96.0
9	9.0~10.0	9.5	32	3.2	99.2
10	10.0~11.0	10.5	8	0.8	100
总计			$N=1000$		

使用相对频度分布曲线比较直观和方便，可采用面积比较方法求得任意粒径范围的颗粒数百分含量。因为相对频度的含义是在任一粒级内，粒径值每变化一个单位（微米）时，百分含量的平均变化率。如果粒级取得足够多，则光滑曲线上每一点的纵坐标值就代表该粒径下百分含量的瞬时变化率，即曲线函数对粒径变量的微分，所以相对频度分布曲线又称微分分布曲线。该曲线与粒径坐标之间所围成的面积就是微分曲线对整个粒度范围的积分，应等于 1，也就是全部颗粒的总百分含量 100%。

粒度分布曲线的另一种形式是直方分布图⁽⁴⁾，如图 2-11 所示。它由以各粒级间隔的横坐标长为底边，相应的频度 %或相对频度 $\%/\Delta\mu$ 为高的小矩形群所组成的图形。显然，以相

对频度作成的直方图的总面积也应等于 1。

严格讲，无论是按平均粒度作成的相对频度分布曲线或是按粒级间隔作成的直方分布图，均不是真正的微分分布曲线，只有当粒级取得无限多、间隔无限小和颗粒总数极大时，才接近理想的微分分布曲线。这时，可严格地用面积法求任意粒径范围的百分含量，即以曲线、横轴和任意两个粒径下横坐标的垂直线之间所围成的面积代表该粒径区间的粉末百分含量。如果要知道在某一粒径以上或以下的那部分粉末所占的百分含量，同样可按上述面积法求出。但是，为更明显起见，可从表 2-10 最后一栏数据直接绘制所谓累积分布曲线，这是粒度分布的另一种表达形式，应用也很普遍。

表中累积百分数代表包括某一级在内的小于该级的颗粒数占全部粉末数 N (1000) 中的百分含量，以它对平均粒径作图就得到图 2-12 中实线所代表的“负”累积分布曲线；如果按大于某粒级（包括该粒级）的颗粒数百分含量进行累积和作图，则得到与之对称的另一条曲线（未画出），称为“正”累积分布曲线。

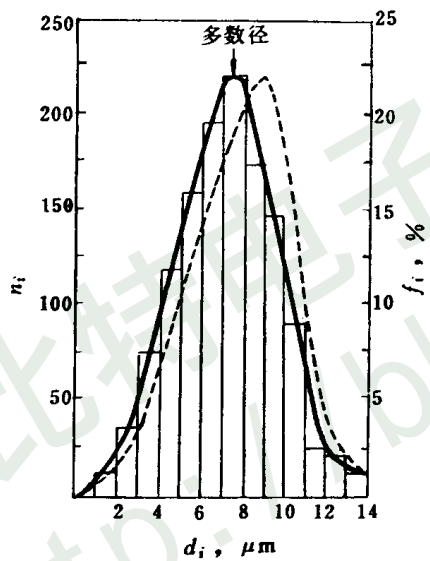


图 2-10 频度分布曲线

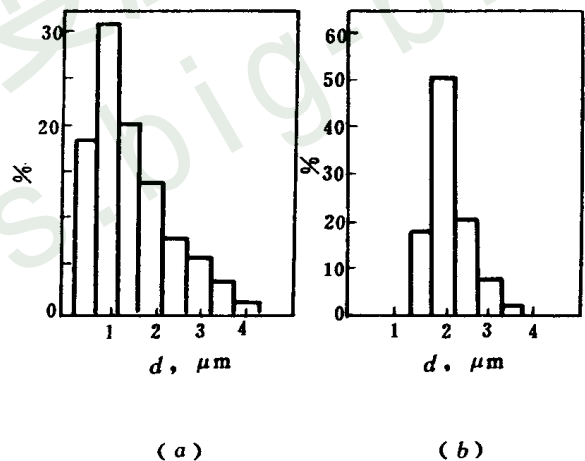


图 2-11 直方分布图

(a) 电镜 $d_{75}=1.45\mu\text{m}$; (b) 光学显微镜 $d_{75}=2.13\mu\text{m}$

累积分布曲线在数学意义上是相对于微分分布曲线的积分曲线。因为在累积曲线上各点的斜率，即累积曲线函数对粒径变量的微分正好是微分曲线上对应点的纵坐标值。而且，微分分布曲线上的多数径正对应积分分布曲线拐点的粒径，表示在该粒径附近，粒径变化一个单位 (μm) 时，颗粒数百分含量的变化率最大。积分曲线上对应 50% 的粒径称中位径。

3. 粒度分布函数

粒度分布曲线若用数学式表达，就称为分布函数。黑赤-乔特 (Hatch-Choate) 由正态几率分布函数导出计算粉末中具有粒径 d 的颗粒频度 n 的公式⁽⁴⁾：

$$f(d) = n = \Sigma n / \sigma_a \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \exp[1 - \frac{1}{2}(d - d_a / \sigma_a)^2] \tag{2-1}$$

式中 d_a ——算术平均粒径；
 σ_a —— 标准偏差。

设 d_i 为各粒径的测量值， n_i 为对应 d 的颗粒数，则 $d_i - d_a$ 就是粒径偏差，则算术平均偏差 $m = \Sigma n_i (d_i - d_a) / \Sigma n_i$ 。均方根偏差即标准偏差

$$\sigma_a = [\Sigma n_i (d_i - d_a)^2 / \Sigma n_i]^{1/2} = \frac{1}{N} [\Sigma n_i d_i^2 - d_a^2]^{1/2}$$

按正态分布函数 (2-1) 式作出的频度分布曲线是以算术平均径为均值的，这时，算术平均径与多数径和累积分布曲线上的中位径是一致的，这是一种最理想的分布曲线。

用各种粉末实测的粒度分布曲线常常比正态分布曲线复杂得多。如图 2-13⁽³⁾ 所示，其中 (a) 就是标准的正态分布，只有一个峰值，而其它几种型式的曲线很难用数学函数描述。

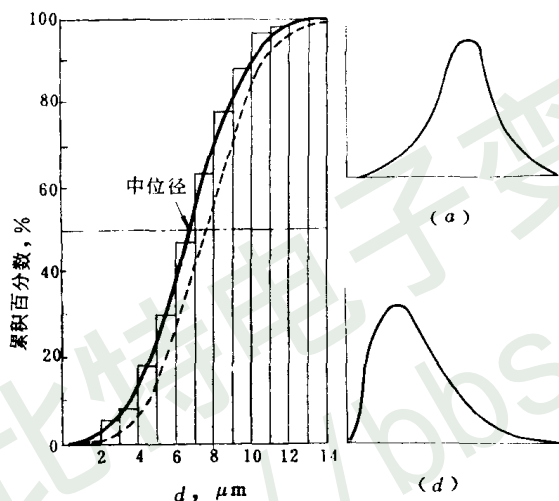


图 2-12 累积分布曲线

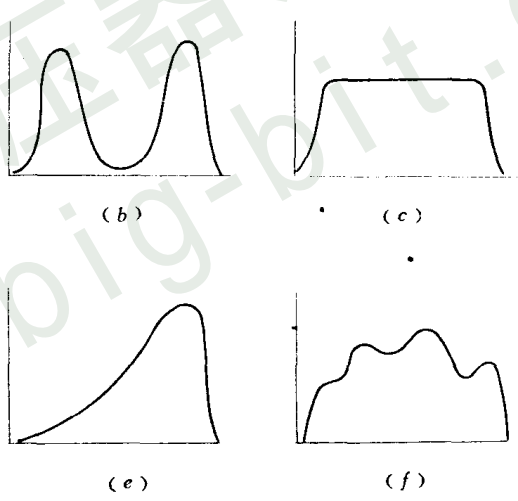


图 2-13 粒度分布曲线的几种类型

4. 平均粒度

粉末粒度组成的表示比较麻烦，应用也不太方便，许多情况下只需要知道粉末的平均粒度就行了。由符合统计规律的粒度组成计算的平均粒径称为统计平均粒径，是表征整个粉末体的一种粒度参数。

计算平均粒径的公式，如表 2-11 所示。公式中的粒径可以按前述四种基准中的任一种统计。

表 2-11 粉末统计平均粒径的计算公式^(3,4)

算术平均径	$d_a = \Sigma nd / \Sigma n$	n — 粉末中具有某种粒径的颗粒数
长度平均径	$d_l = \Sigma nd^2 / \Sigma nd$	d — 一个数为 n 的颗粒径
体积平均径	$d_v = \sqrt[3]{\Sigma nd^3 / \Sigma nd}$	ρ — 颗粒密度
面积平均径	$d_s = \sqrt{\Sigma nd^2 / \Sigma n}$	S_w — 粉末克比表面

续表 2-11

体面积平均径	$d_{vs} = \Sigma nd^3 / \Sigma nd^2$	K—粉末颗粒的比形状因子
重量平均径	$d_w = \Sigma nd^4 / \Sigma nd^3$	
比表面平均径	$d_{sp} = K / \rho S_w$	

不同的粒度测定方法，均有相应的最简便的计算平均粒径的公式。例如，用显微镜法测得颗粒数百分含量，按算术平均径计算时：

$$d_a = \Sigma n_i d_i / \Sigma n_i = \frac{n_1}{N} d_1 + \frac{n_2}{N} d_2 + \dots + \frac{n_i}{N} d_i$$

也就是 $d_a = f_1 d_1 + f_2 d_2 + \dots + f_i d_i = \Sigma f_i d_i$

f_i 和 d_i 分别为表 2-10 中的个数百分数和平均粒径。以体积或质量百分数表示粒度组成，如筛分析、沉降分析等，实际上是按质量平均径计算平均粒度。

比表面平均径是吸附法和透过法用以表示粒度的形式，它实质上就是表 2-11 中的体面积平均径。因为克比表面 $S_w = \frac{K}{\rho} \Sigma nd^2 / \Sigma nd^3$ ，而 $\Sigma nd^2 / \Sigma nd^3 = 1/d_{vs}$ ，且 $d_{sp} = K / \rho S_w$ ，所以 $d_{sp} = d_{vs}$ 。

各种平均粒径之间遵循不等式：

$$d_a < d_s < d_v < d_e < d_{vs} < d_w$$

最大值与最小值可相差三倍以上。因此，究竟采用哪种平均粒径，要根据粉末的性质、用途以及粒度测试方法具体决定。

二、粒度测定原理

粉末粒度的测定是粉末冶金生产中检验粉末质量以及调节和控制工艺过程的重要依据。

粉末颗粒形状的复杂性和粒度范围的扩大，特别是超细粉末的应用使得准确而方便地测定粒度变得很困难，目前测定方法已多达几十种，其中多数是为了测定亚筛级（<40μm）粉末而在最近二十年内发展起来的。随着技术的进步，粒度测定装置越来越精密、可靠，并利用微机控制，能做到快速测定、自动记录和直接显示。

1. 粒度测定方法分类

根据粉末粒径的四种基准，可将粒度测定方法分成四大类，如表 2-12 所示。其中并未列出所有的方法或每一种方法由于测试装置不同而出现的不同名称。

这些方法中，除筛分析和显微镜法之外，都是间接测定法，即通过测定与粒度有关的颗粒的物理与力学性质参数，然后换算成平均粒度或粒度组成。

表 2-12 粒度测定主要方法一览表^{〔4.17〕}

粒径基准	方法名称	测量范围，μm	粒度分布基准
几何学粒径	筛分析	>40	质量分布
	光学显微镜	500~0.2	个数分布
	电子显微镜	10~0.01	同上
	电阻（库尔特计数器）	500~0.5	同上

续表 2-12

粒径基准	方法名称	测量范围, μm	粒度分布基准
当量粒径	重力沉降	50~1.0	质量分布
	离心沉降	10~0.05	同上
	比浊沉降	50~0.05	同上
	气体沉降	50~1.0	同上
	风筛	40~15	同上
	水簸	40~5	同上
	扩散	0.5~0.001	同上
比表面粒径	吸附(气体)	20~0.001	比表面积平均径
	透过(气体)	50~0.2	同上
	润湿热	10~0.001	同上
光衍射粒径	光衍射	10~0.001	体积分布
	X光衍射	0.05~0.0001	体积分布

2. 筛分析法

筛分析的原理、装置和操作都很简单，应用也很广泛。筛分析适于 $40\mu\text{m}$ 以上的中等和粗粉末的分级和粒度测定。

(1) 操作 称取一定质量（通常为 50g 或 100g）的粉末，使粉末依次通过一组筛孔尺寸由大至小的筛网，按粒度分成若干级别，用相应筛网的孔径代表各级粉末的粒度。只要称量各级粉末的质量，就可计算用质量百分数表示的粉末的粒度组成。

筛分析常用的标准筛是由 5~6 个筛孔尺寸不同的筛盘加上盖和底盘所组成。将干燥好的粉末称重后，用手摇或在专用的振筛机上作筛分析试验。振筛机以约 290 次/min 的频率作水平旋转运动，同时以约 150 次/min 的频率敲击筛盘，这样筛网在回转的同时，以约 3cm 的振幅作上下振动。经 15min 过筛完毕，将留在各级筛网和底盘上的粉末逐一称重，准确到 0.1~0.2g，各级粉末的总和不得少于原粉末试样重量的 99%。这样重复试验 2~3 次，取平均值，即可计算粒度组成，少于 0.5% 的算作痕迹量。

粉末试样的取量，一般由粉末的松装密度来确定：1.5g/cm³ 以上的取 100g，1.5g/cm³ 以下的取 50g⁽¹⁴⁾。

(2) 筛网标准 筛盘由金属丝编织的筛网加边框制成，直径 200mm，高 50mm。各国制定的筛网标准不同，网丝直径和筛孔大小也不一样。目前，国际标准采用泰勒（Taylor）筛制，而许多国家（包括我国，但不包括德国）的标准也同泰勒筛制大同小异。下面介绍泰勒筛的分度原理和表示方法。

习惯上以网目数（简称目）表示筛网的孔径和粉末的粒度。所谓目数是筛网 1 英寸长度上的网孔数，因目数都已注明在筛框上，故有时称筛号。目数愈大，网孔愈细。由于网孔是网面上丝间的开孔，每 1 英寸上的网孔数与丝的根数应相等，所以网孔的实际尺寸还与丝的直径有关。如果以 m 代表目数， a 代表网孔尺寸， d 代表丝径，则有下列关系式：

$$m = \frac{25.4}{a + d}$$

因为式中 25.4 是 1in 的毫米数，故 a 与 d 应以 mm 为单位。

制定筛网标准时，应先规定丝径和网孔径，再按上式算出目数，列成表格就得到标准

筛系列，或简称筛制。泰勒筛制的分度是以 200 目的筛孔尺寸 0.074mm 为基准 乘以主模数 $\sqrt{2}=1.414$ 得到 150 目筛孔尺寸 0.104mm。所以 ,比 200 目粗的 150、100、65、48、35 等目数的筛孔尺寸可由 0.074mm 乘 $(\sqrt{2})^n$ ($n=1、2、3\cdots\cdots$ 等整数) 而分别算出；如果 0.074mm 被 $(\sqrt{2})^n$ 除，则得到比 200 目更细的 270、400 目的筛孔尺寸。泰勒筛制还采用副模数 $\sqrt[4]{2}=1.1892$ 用它去乘或除 0.074mm，就得到分度更细的一系列目数的筛孔尺寸。显然，其中必有一半同以主模数计算的重复。表 2-13 为泰勒标准筛制的目数与筛孔尺寸、丝径的对照表。显而易见，各相邻目数的筛孔尺寸之比均等于副模数 $\sqrt[4]{2}$ ，而相隔一个目数的筛孔尺寸之比均等于主模数 $\sqrt{2}$ 。

表 2-13 泰勒标准筛制^[(14)]

目数 m	筛孔尺寸 a mm	网丝直径 d mm	目数 m	筛孔尺寸 a mm	网丝直径 d mm
32	0.495	0.300	115	0.124	0.097
35	0.417	0.310	150	0.104	0.066
42	0.351	0.254	170	0.089	0.061
48	0.295	0.234	200	0.074	0.053
60	0.246	0.178	250	0.061	0.041
65	0.208	0.183	270	0.053	0.041
80	0.175	0.142	325	0.043	0.036
100	0.147	0.107	400	0.038	0.025

标准筛中最细的为 400 目，因此，筛分析的粒度适用范围的下限为 $38\mu\text{m}$ 而非标准微米筛，也只能细到几 μm 。

(3) 筛分析粒度组成 当用筛分析法测定粒度组成时，通常以表格形式记录和表示，并不绘制粒度分布曲线。工业粉末的筛分析常选用 80 目、100 目、150 目、200 目、250 目、325 目等筛组成一套标准筛。各级粉末的粒度间隔是以相邻两筛网的目数或筛孔尺寸表示，例如 -100 目 + 150 目表示通过 100 目和留在 150 目筛网上的那一粒度级的粉末 例如表 2-14^[(14)] 表示。

表 2-14 某还原铁粉的筛分析粒度组成的实例

标 准 筛		质量, g	百分率, %
目数	mm		
+80	+0.175	0.5	0.5
-80+100	-0.175+0.147	5.0	5.0
-100+150	-0.147+0.104	17.5	17.5
-150+200	-0.104+0.074	19.0	19.0
-200+250	-0.074+0.061	8.0	8.0
-250+325	-0.061+0.043	20.0	20.0
-325	-0.043	30.0	30.0

3. 显微镜法

显微镜除用于观察颗粒形状、表面状态和内部结构外，还广泛用于粉末粒度的测定。显微镜法具有直观、测量范围宽的特点。利用单色光可提高显微镜的分辨能力，如紫外光显微镜可将测量范围扩大到 $1 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。普通光学显微镜的分辨能力，在低倍下是 $1000 \sim 100 \mu\text{m}$ ，高倍下是 $100 \sim 0.2 \mu\text{m}^{(19)}$ ，但一般讲，主要用于 $40 \mu\text{m}$ 以下的粉末，而最佳测量范围是 $20 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。显微镜法还用来校准或比较其它粒度测定方法。光学（生物、金相）显微镜、透射电镜和扫描电镜均可采用，它们的放大倍率和分辨能力可参看表 2-3。

光学显微镜借助带测微尺的目镜能在放大 $200 \sim 1500$ 倍的状态下直接观测视场内颗粒的投影像尺寸，或在投影装置的荧光屏上测量；金相显微镜和电镜也可在显微照片上观测。对总数量不少于 500 的颗粒逐一测量后，按粒径间隔计数，再以个数基准计算粒度组成和绘制粒度分布曲线。对粒度范围特别宽的粉末，可预先分级再分别测定，以减少误差。

粉末取样和制样要求较高。因粉样一般不超过 1mg ，故对较粗的粉末可直接用酒精、二甲苯等分散剂在玻璃片上制样；而小于 $5 \mu\text{m}$ 的粉末，则需用较多的粉样先用分散剂调成悬浊液，必要时还要用超声波进行分散，然后将均匀的悬浊液滴在玻璃片上并烘干。此外，还可用树脂与粉末捏合的方法分散并制片。金相显微镜需要采用特殊的粉末制样方法，即用环氧树脂或虫胶使粉末粘合并固化后磨制抛光，或用粉末压坯浸铜试样制备金相样品，但后者只适于难熔金属钨或碳化钨等粉末。

使用光学显微镜时，由于细微粉末的光散射效应，使分辨能力降低；而电镜分辨率高，而且透视深度大，可以区别单颗粒和聚集颗粒，所以 $1 \mu\text{m}$ 以下粉末特别适于采用电镜。

显微镜测定的是一种几何学统计粒径，至于采用哪一种几何学粒径和如何统计视场的颗粒数，尚无统一规定，目前习惯上选用两种统计粒径⁽⁴⁾：

(1) 定向径 (d_G) 以任一方向的二平行线或相当于目镜测微尺的两刻度线，将视场内全部颗粒的图像外切所得线间距离，定为统计粒径（图 2-14）。

(2) 定向等分径 (d_M) 以某一固定方向（如图 2-15 中横轴）的直线，将视场内颗粒投影的面积二等分，割线段长就定为统计粒径。

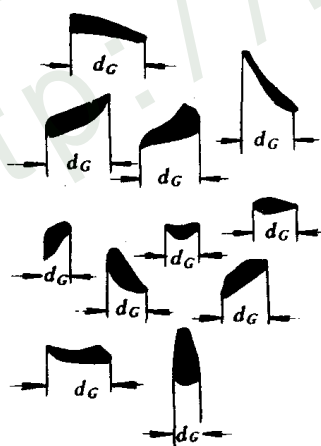


图 2-14 定向径

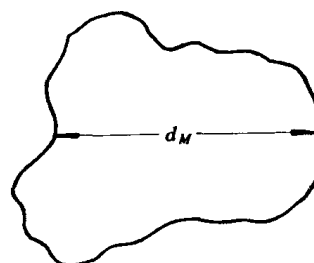


图 2-15 定向等分径

还有一种统计粒径的简便方法，如图 2-16 所示：在一个视场内的颗粒，凡落在 0—0 轴线上的，逐一进行测量和统计，当移动载物台改变视场，就可沿同一轴线，即测微尺上的

中心线统计足够数量的颗粒。显然，用此法测定的粒径类似于定向径，只是不需转动目镜去改变测微尺刻度的方向，使用起来更方便。当一个视场内颗粒数较多时，常用这种方法。

视场下颗粒总是处在具有最大投影面的最稳定方位，所以，显微镜法表示粒度可以采用前述属于几何学粒径中的圆名义径。如测出颗粒的长径和短径为 l 和 b ，则可按公式 $d_{\text{圆}} = (4f/\pi)^{1/2} = (4lb/\pi)^{1/2}$ 计算圆名义径。再根据前面讲的可绘制成按个数基准统计的粒度分布曲线，通过换算，亦可作成按体积或质量基准表示的粒度分布曲线。

显微镜法的取样和计数对分布曲线上粗粒度一侧的影响十分明显，特别是按质量基准统计时更如此。因为计数时，粗颗粒虽不多，但所占质量百分率大，只要统计粗颗粒时有少量错误，都会给结果带来很大误差。因此，可以采用分步多至三步操作法^[20]，即先用低倍统计粗颗粒，再增大倍数统计细颗粒。这样，不仅可提高统计精确度，而且减少了每次统计颗粒的总数量。

显微镜法的最大缺点是操作繁琐和费力，一个熟练人员，每小时仅可计数 500~1000，而对于粒度范围特别宽的粉末，要求统计的颗粒总数量常在一万以上，粒度窄的一般也有一千左右^[17]。采用光电计数器自动读数，可以大大缩短测试时间，例如 Reichert 显微镜就附有这种自动计数装置^[21]。

60 年代出现了光扫描自动粒度分布测定装置，如图像分析计数仪和 Quantimet 粒度计^[19]。它们是用点光束或窄光带对粉末的试样或显微像片扫描，当光被颗粒遮断后，光强改变，其效应由电子计数器自动记录下来；测量颗粒大小则需要更复杂的电路，要重复扫描，并利用记忆装置跟踪光束被连续遮断的动作。

70 年代又将电子计算技术、电视监控系统与光学显微镜配合使用，作成显微图像自动测定仪^[22]。这种仪器是将投射到电视摄像管上的显微图像转换成视频信号，以监控仪进行图像显示，而把联结摄像机的探测器所输出的信息通过电脑运算，这样能在两分钟内迅速而自动地把结果以粒度分布曲线形式打印出来。图像分析仪配合扫描电镜可作粒度定量分析用。

较简单的半自动计数装置是应用数字显示的测微目镜。只要将一只精密的绕线式电位器与普通测微目镜共轴联结，使目镜测微刻度的机械位移量 (μm) 转换为相应的电阻值，以改变输出电压，这样在数字电压表上显示的电压读数直接与颗粒的 μm 值一一对应起来。当然，当进一步把电压读数直接换算成 μm 值显示出来，就可以将目镜刻度的位移量运用电子外围设备显示而大大提高测试的自动化程度和缩短测试的时间。

4. 沉降分析

沉降分析方法有很多，可分为液体沉降（图 2-17）和气体沉降两大类。属于前者的有吸液管法（Anderson 沉降瓶）、压力法、比重计法、沉降天平法、离心沉降法、比浊沉降（浊度）法；属于后者的有氮气沉降分析仪（Sharples 显微记谱仪）、气流沉降法等。

除离心沉降和气流沉降法之外，其它都属静态沉降。粉末颗粒在静止的气体或液体介

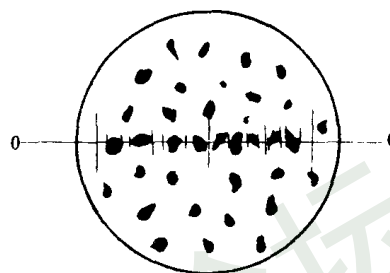


图 2-16 定向定轴径

质中，依靠重力克服介质的阻力和浮力而自然沉降，由此引起悬浊液的浓度、压力、相对密度、透光能力或沉降质量的变化，测定这些参数随时间的变化规律，就能反映出粉末的粒度组成。重力沉降法测量的粒度范围是 $50 \sim 1 \mu\text{m}$ ；对于小于 $1 \mu\text{m}$ 的粉末，宜采用离心沉降或超离心沉降法（可到 $0.01 \mu\text{m}$ ）。

沉降法的优点是粉末取样较多，代表性好，使结果的统计性和再现性提高，并由于可选择不同的装置，能适应较宽的粒度范围（ $50 \sim 0.01 \mu\text{m}$ ）；加上应用电子和计算机技术，沉降装置更可具备直接读数、自动记录和快速测定等优点。例如光扫描沉降装置能在几分钟内给出粒度分布的结果。当然，沉降法的测量精度与结果重现性与粉末在介质中分散的好坏和颗粒的再聚集或絮凝作用有密切关系。

(1) 沉降规律——斯托克斯公式 在具有一定粘度的粉末悬浊液内，大小不同的颗粒自由沉降时，其速度是不同的，粗颗粒沉降快。如果大小不同的颗粒从同一起点高度同时沉降，经过一定距离（或时间）后，就能将粉末按粒度的差别分开，这就是最简单的沉降分级的原理。

颗粒等速降落过程同时受三种力作用 颗粒重力 $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g$ ；介质（一般只用液体）的浮力 $\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g$ ；悬浊液介质对运动的阻力 $6\pi r \eta v$ 。 r 为颗粒半径， ρ 与 ρ_0 为颗粒与介质的密度， η 为介质的粘度， g 为重力加速度。

在颗粒开始降落的瞬间，因速度小，阻力也小，重力克服阻力和浮力后使颗粒作加速度运动；一旦速度增大到重力正好等于阻力加浮力时，颗粒开始匀速降落。假定颗粒的质量为 m ，则可用下面运动方程描述匀速降落（速度为 v ）过程：

$$m \frac{dv}{dt} = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g - 6\pi r \eta v \quad (2-2)$$

$$\text{解微分方程 (2-2) 得: } v = \frac{t_0 (\rho - \rho_0) g}{\rho} (1 - e^{-t/t_0}) \quad (2-3)$$

由 (2-3) 式可知： v 随 t 而增大，并很快趋近一稳定值。经计算，只要 $t/t_0 \geq 10$ ，则 $e^{-t/t_0} \leq 0.0001$ ，根据 (2-3) 式

$$v \approx t_0 (\rho - \rho_0) g / \rho = \text{常数} \quad (2-4)$$

(2-4) 式说明：开始沉降后经过短暂时间，颗粒就以匀速沉降。在实际测定的条件下，小于 $200 \mu\text{m}$ 的粉末几乎都是如此。

由 (2-3) 式 $t_0 = m / 6\pi r \eta = 2r^2 \rho / 9\eta$ 和 (2-4) 式 $v = t_0 (\rho - \rho_0) g / \rho$ 得到 $v = (2r^2 \rho / 9\eta)$

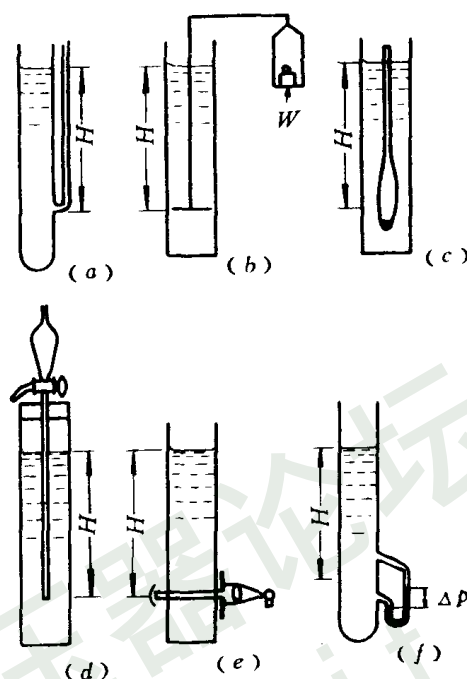


图 2-17 液体沉降分析法分类〔4〕

(a) 压力法；(b) 天平法；(c) 比重计法；

(d) 吸液管法；(e) 浊度法；(f) 压差法

$(\rho-\rho_0)g/\rho=2r^2(\rho-\rho_0)g/9\eta=d^2(\rho-\rho_0)g/18\eta$ 。如令 h 为沉降起始高度，那末 $v=h/t=d^2(\rho-\rho_0)g/18\eta$ ，所以颗粒直径：

$$d = [18\eta/(\rho - \rho_0)g]^{1/2}(h/t)^{1/2} \tag{2-5}$$

这就是理想球形颗粒的斯托克斯沉降方程的基本形式。如果（2-5）式中各参数的单位除 d 和 t 外均用厘米·克·秒制，即 $d(\mu\text{m})$ 与 $t(\text{min})$ 则可写成：

$$d = 175[\eta/(\rho - \rho_0)]^{1/2} \cdot (h/t)^{1/2} \tag{2-6}$$

对于非球形颗粒，（2-6）式中的沉降系数不等于 175，但可用等体积名义径（显微镜法测定）代入该式计算沉降系数。例如正方形颗粒的名义边长 $a = (\pi/6)^{1/3}d \approx 0.806d$ ， d 为等体积当量球径。代入（2-6）式则得到以正方形边长表示的沉降公式：

$$d = 141[\eta/(\rho - \rho_0)]^{1/2} \cdot (h/t)^{1/2} \tag{2-7}$$

其它复杂形状的粉末不能用简单的几何关系换算出沉降系数，必需实际测定。这时沉降公式的通式为

$$d = c[\eta/(\rho - \rho_0)]^{1/2}(h/t)^{1/2} \tag{2-8}$$

测定沉降系数 c 要先用显微镜或其它方法测量经过严格分级的粉末的名义粒径或当量粒径，然后在已知条件（介质、浓度）下测定颗粒降落 h 距离所经的时间 t ，最后代入（2-8）式计算沉降系数

$$c = d_{\text{影}} / [\eta h / (\rho - \rho_0) t]^{1/2}$$

采用不同的粒度基准作名义径 $d_{\text{影}}$ 所得到的 c 值也不同。表 2-15^[23] 所示为几种粉末按体积名义径 $d_{\text{体}}$ 和投影面名义径 $d_{\text{影}}$ 所测定的沉降系数值。可以看出： $e=d_{\text{体}}/d_{\text{影}}$ 值的变化依赖于颗粒的形状和结构。致密的球形颗粒， e 值接近 1，即用两种名义径测得的沉降系数很接近；多角形的疏松粉末， e 值为 0.5 左右，即两种粒径相差一倍，沉降系数也约差一倍。因为根据球形颗粒导出的沉降公式，对于沉降阻力大的不规则粉末来说，误差很大，因沉降速度受颗粒形状的显著影响。因此，对非球形粉，斯托克斯径是一种当量粒径。

表 2-15 几种粉末沉降系数的实测值

粉末名称	结构特点	取样方式	体积名义径 $d_{\text{体}}$ μm	投影面名义径 $d_{\text{影}}$ μm	沉降系数 $c_{\text{体}}$	沉降系数 $c_{\text{影}}$	沉降介质	雷诺数 Re	$e=d_{\text{体}}/d_{\text{影}}$
球磨 TiC	多角形	筛分级 40~50 μm	43	47.4	164~175	183~195	酒精	3.16×10^{-1}	0.897
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	多角形 碎片状	水力分级 9~12 μm	11.95	19.53	126.7	202~203	酒精	$3.1 \sim 3.9 \times 10^{-4}$	0.612
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	多角形 碎片状	水力分级 9~12 μm	11.95	19.53	126.7	225	丙酮	$3.14 \sim 3.23 \times 10^{-4}$	0.612
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	多角形 碎片状	水力分级 9~12 μm	11.95	19.53	126.7	223	水	1.13×10^{-2}	0.612
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	多角形 碎片状	水力分级 9~12 μm	11.59	19.53	126.7	202	乙二醇	56.2×10^{-6}	0.612
原生 B ₄ C	针杆状	筛分级 40~50 μm	19.85	25.1	65.2	100	酒精	17.6×10^{-2}	0.617 ~0.701

续表 2-15

粉末名称	结构特点	取样方式	体积名义径 $d_{\text{体}}$ μm	投影面名义径 $d_{\text{投}}$ μm	沉降系数 $C_{\text{体}}$	沉降系数 $C_{\text{投}}$	沉降介质	雷诺数 Re	$e=d_{\text{体}}/d_{\text{投}}$
原生 B_4C	针杆状	筛分级 40~50 μm	19.85	25.1	161	186	乙二醇	1.8×10^{-6}	0.617 ~0.701
原生 B_4C	针杆状	筛分级 40~50 μm	19.85	25.1	72	110	丙酮	2.6×10^{-1}	0.617 ~0.701
还原 Mo	多角形 疏松状	筛分级 70~90 μm	38.4	73.3	180	332	酒精	—	0.542
制粒 Sn	球形致 密状	筛分级 40~50 μm	36.1	39.5	159	161	乙二醇	3.4×10^{-3}	0.96

沉降公式是在满足层流的条件下推导的，当雷诺数 $Re = \frac{dv\rho_0}{\eta} < 0.2$ 时，才能应用，显然，这就要求 d 、 v 小而 η 大。如 Re 值过大，颗粒沉降速度也增大，这时由于紊流所造成的水力学阻力就增大，使得沉降微分方程 (2-2) 式的阻力项 $F = 6\pi r\eta v$ 的关系不能成立，必需改用式 $F = 6\pi r\eta v K_0$ 。 K_0 为动形状因子，是对颗粒形状所引起的误差进行修正的。显然，理想球形粉的 $K_0 = 1$ ；形状复杂， K_0 增大，通常为 1~2。

表 2-16^[20] 所示为几种粉末适用于沉降公式的临界粒径。可见，密度愈大的金属，适用沉降公式的粒度上限愈小。

(2) 沉降天平法原理 沉降天平的型式很多，其工作原理如图 2-17 (b) 所示。天平一端的金属盘吊在玻璃沉降管中粉末悬浮液内一定的深度 H ，粉末从不同的高度以不同的速度逐渐降落在盘上，通过自动机构使天平杠杆随时恢复平衡。测量并记录沉降盘上粉末的累积质量随时间的变化，就可计算粉末的粒度组成。自动天平的平衡装置有电磁式和光电式两种，并且均有自动记录机构，能直接绘出沉降曲线。如果让同一粒径的粉末从距离沉降盘为 H 的液面自由降落，经过 t_1 时间后，所有颗粒将同时达到盘上。把 H 、 t 代入沉降公式就很容易算出粒径。这时，沉降曲线具有图 2-18 (a) 的形式，称为一齐沉降法^[4]，测定沉降系数就是应用此法。如果粉末具有三种粒径，则沉降相同高度 H 所需的时间将分别

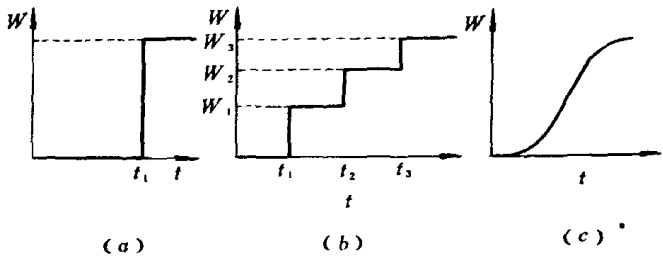


图 2-18 一齐沉降法

为 t_1 、 t_2 、 t_3 ，对应三个时刻的沉降质量将分别为 W_1 、 W_2 、 W_3 ，沉降曲线就是图 2-18 (b) 的形式。当粉末具有连续分布的粒径，则得到图 2-18 (c) 的光滑曲线。用一齐沉降法测定粒度组成，存在许多操作上的困难，所以通常应用分散沉降法。这就是，先将粉末制成均匀的悬浊液，倒进沉降管，静止后就开始记录沉降曲线。下面介绍分散沉降法由沉降曲线计算粒度组成的原理。

1) 单分散系 由相同粒度的颗粒组成的悬浊液称单分散系。由沉降公式知道，单分散系内所有颗粒的沉降速度应相等。均匀分散在系统中的颗粒，将从离盘不同的高度先后落到盘上，沉降质量从 $t=0$ 开始连续均匀地增加，即 W 与 t 成正比（图 2-19 (a) 中直线段 OA ）。到某时刻 t_c ，当离盘最远（ H 高）处的颗粒也落到盘上时，沉降过程结束，悬浊液中应不再有粉末， OA 从 t_c 开始变成水平线。

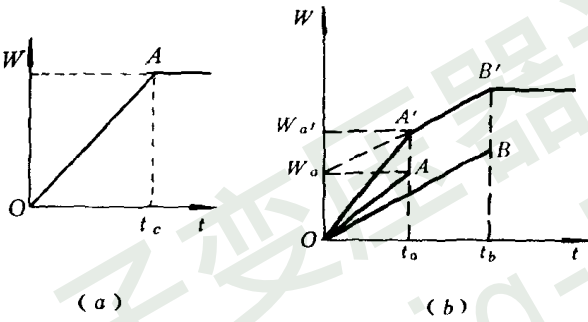


图 2-19 分散沉降法
(a) 单分散系；(b) 双分散系

表 2-16 斯托克斯临界粒径 (μm)， $Re=0.2$

金 属	密度, g/cm^3	在 15℃ 水中	在 15℃ 空气中
Mg	1.7	87	41
Al	2.7	65	35
Zn	7.1	42	25
Sn	7.3		
Fe	7.8		
Cu	8.9	39	24
Pb	11.4	35	22
W	19.3	30	18

2) 双分散系 由两种粒度的颗粒组成的悬浊液称双分散系。图 2-19 (b) 中线段 OA 和 OB 代表粗颗粒和细颗粒的单独沉降， OA 斜率大于 OB ，表示粗颗粒沉降速度快，单位时间内 W 的增量大。当它们同时沉降时，总的沉降曲线是 OA 和 OB 的叠加，即折线 $OA'B'$ 。折点 A' 对应于粗颗粒全部沉降的时刻 t_a 。折点后的 $A'B'$ 代表悬浊液中剩余那部分细颗粒继续

沉降所引起的重量增加, 所以 $\overline{A'B'} \parallel \overline{OB}$ 。对应 B' 点 (t_b 时刻) 离盘面 H 的液面上的细颗粒也沉降完毕, 整个沉降过程结束。

将 $B'A'$ 延长与纵轴相交于 W_a 点, OW_a 代表至 t_a 时刻已沉降的粗颗粒的累积量。与此同时落在盘上的细颗粒 (由于它们距离盘面较近) 的重量则为 $\overline{W_aW_a'}$ (或 AA') , 所以 $\overline{OW_a'}$ 就是总沉降曲线上对应 t_a 时刻已沉降的粉末总重量, 它由两部分组成: ① OW_a 代表粗颗粒; ② $AA' = Ot_a \cdot \tan \angle A'W_aA$, 代表经过 t_a 时间沉降的细颗粒。式中的正切值就是沉降曲线 $OA'B'$ 在 A' 点的斜率, 代表 t_b 时刻沉降量 W 增加的速率 dW/dt 。用数学式表示 t_b 时刻沉降量为

$$OW_{a'} = OW_a + (dW/dt)t_a \quad (2-9)$$

3) 连续分散系 由前面的分析知道, 当悬浊液内粉末的粒级逐渐增加, 粒度组成变为连续分布时, 沉降曲线上的折线段将无限增多, 最后成为一连续的曲线 (图 2-20)。在曲线上的每一点, 都对应于某时刻 t 某个粒度颗粒的沉降完毕。用沉降公式可算出该时刻的粒度 d , 它表示经过 t 时间后, 悬浊液内原处于最高位置 (液面) 上等于或大于 d 的一切颗粒均沉降完毕, 液内不再存在 $\geq d$ 的颗粒了。但是液内 $< d$ 的一部分颗粒, 由于离盘面较近, 在 t 时间内也能降落到盘上, 因此, 对应 t 时刻的沉降总量 W 中, 减去这一部分细颗粒才是原悬浊液内 $\geq d$ 的全部颗粒的净重 q 。根据 (2-9) 式: $q = W - dW/dt \cdot t$, q 等于曲线上过 P 点作切线与纵轴相交的坐标值, dW/dt 为 t 时刻的沉降速率, 即曲线在 P 点的切线的斜率。

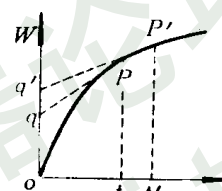


图 2-20 实际的沉降曲线

又在曲线上取一邻近点 P' 由其对应的时刻 t' 算出粒度 d' 再作 P' 点的切线与纵轴交 q' 点, 则 q' 值代表原悬浊液内 $\geq d'$ 的颗粒的净重。因为 $t' > t$, 显然 $d' < d$ 。那么, 粒度在 $d' \sim d$ 之间的粉末净重为 $q' - q$ 。从沉降完成 (t_∞ 时刻) 起, 曲线成为水平, 对应的 q_∞ 应代表液内原粉末的总重量, 以 q_∞ 除 $q' - q$ 则得该粒级内粉末的相对百分含量。

按上述方法, 在沉降曲线上取若干点 (沉降初期沉降量增加快, 取点可密些), 分别作曲线的切线, 量出切线的纵截距值, 再由各点对应的沉降时间按沉降公式计算粒径, 最后计算所取若干粒级内粉末的百分含量, 就可作成粒度分布曲线。

(3) 光度沉降原理 光度沉降法又称比浊法或浊度计法, 其原理是: 当可见光或 X 光的光束透过粉末悬浊液时, 由于颗粒对光的吸收、散射等效应, 使光强减弱, 其减弱程度与颗粒大小有关, 故透过光强度的变化能反映悬浊液内粉末的粒度组成。应用光电效应可把光强的变化转换为电参数的改变, 根据这一原理可以设计成各种形式的光度沉降分析仪。

美国最早在 1933 年应用 Wagner 浊度计测定陶瓷粉末的粒度, 现已被列为测定难熔金属粉末粒度组成的国家标准^[6]。英国罗西 Rose 教授于 1951~1953 年发表了光度沉降分析的理论, 并研制成功光沉降仪。

将光扫描技术与计算机相结合, 可制成快速沉降装置, 如日本 PSA 光扫描装置, 能在 7s 内直接得到粒度分析的读数^[24]。英国的宽角扫描光沉降仪也是较先进的^[19]。

为了扩大测量的粒度范围, 又出现了所谓离心式光沉降装置。

光度测降分析的原理是建立在斯托克斯和兰伯特-比尔 (Lambert-Beer) 定律的基础

上⁽⁴⁾。该定律应用于单分散系时，透过光的强度与悬浊液浓度（实际上是与沉降时间）的关系为

$$\lg(I_0/I) = ACI \quad (2-10)$$

式中 I_0 、 I ——入射光和透过光的强度；

A ——光束路程中 $1g$ 颗粒的平均投影面积， cm^2 ；

C ——粉末颗粒的浓度， g/cm^3 ；

l ——光束透过悬浊液的厚度， cm 。

球形颗粒的投影面积与表面积之比为 $1/4$ ，故粉末的克比表面 S_w 与 A 的关系为 $A = S_w/4$ ，代入(2-10)式，则

$$\lg(I_0/I) = S_w Cl/4 \quad (2-11)$$

对于多分散系悬浊液，当粉末具有一定的粒度分布时，罗西提出下面修正公式：

$$\lg(I_0/I) = KCl \sum_0^d K_x n_x d_x^2 \quad (2-12)$$

式中 K_x ——罗西吸光系数，与粒径（或颗粒投影面积）的大小有关；

n_x —— $1g$ 粉末中具有粒径 d_x 的颗粒数；

d_x ——悬浊液中的最大粒径；

K ——颗粒形状的修正系数，球形时为 $1/4$ 。

粒径在 $d_1 \sim d_2$ 之间的颗粒所遮断的光量，应等于粒径 $< d_2$ 的颗粒和粒径 $< d_1$ 的颗粒所遮断的光量之差，即

$$KCl \sum_{d_1}^{d_2} K_x n_x d_x^2 = KCl \sum_0^{d_2} K_x n_x d_x^2 - KCl \sum_0^{d_1} K_x n_x d_x^2$$

以(2-12)式代入上式，得：

$$KCl \sum_{d_1}^{d_2} K_x n_x d_x^2 = \lg(I_0/I_2) - \lg(I_0/I_1)$$

即

$$KCl \sum_{d_1}^{d_2} K_x n_x d_x^2 = \lg I_1 - \lg I_2 \quad (2-13)$$

如果 d_1 与 d_2 的粒径间隔取得充分小的话，上式中的 K_x 可看作常量与 Σ 前的 K 合为一新的系数 $1/K_m$ 。将(2-11)与(2-12)式代入(2-13)式，得到：

$$K_m S_w Cl/4 = \lg I_1 - \lg I_2 \quad (2-14)$$

K_m 为罗西吸光系数的平均值 ($d_1 \sim d_2$ 粒径范围) 而 $S_w Cl/4$ 是与该粒径范围所有颗粒的全部表面积成比例的量；因此由(2-14)式得到：

$$S_m = 1/K_m C' (\lg I_1 - \lg I_2) \quad (2-15)$$

式中 S_m ——粒径 $d_1 \sim d_2$ 所有颗粒的总表面积；

C' ——比例系数 ($=4/Cl$)。

而 S_m 与质量 W_m 的关系为

$$W_m = K' d_m S_m \quad (2-16)$$

式中 K' ——与颗粒形状有关的因子；

d_m ——平均粒径。

由(2-15)与(2-16)两式得

$$W_m = Cd_m/K_m (\lg I_1 - \lg I_2) \quad (2-17)$$

式中的 C 为新的常数 ($=K'/C'$)。因此用质量分率表示的粒度组成为

$$W_w = \frac{\frac{d_m}{K_m}(\lg I_1 - \lg I_2)}{\sum \frac{d_m}{K_m}(\lg I_1 - \lg I_2)} \quad (2-18)$$

如果不太严格,可假定吸光系数 K_m 与粒径无关,则上式简化为

$$W_m = \frac{d_m(\lg I_1 - \lg I_2)}{\sum d_m(\lg I_1 - \lg I_2)} \quad (2-19)$$

在测定操作中,沉降管内均匀分散的颗粒以不同速度下沉,假定由液面降落同样高度 h 所需的时间为 t_1 对应的粒径为 d_1 ,时间 t_2 对应 d_2 ,而 d_1 和 d_2 皆可用沉降公式算出,如果 $t_1 > t_2$,则 $d_1 < d_2$ 。另外,在时刻 t_1 与 t_2 的透过光强度 I_1 与 I_2 由光电管所反映的电流读数测出。那么由 (2-17) 式知道

$$W_{m12} = C d_{m12} (\lg I_1 - \lg I_2)$$

式中 W_{m12} ——悬浊液内颗粒为 $d_1 \sim d_2$ 的颗粒质量;

I_1 ——比 d_1 大的颗粒全部降至光束下所对应时刻 t_1 的透光强度;

I_2 ——比 d_2 大的颗粒全部降至光束下所对应 t_2 时刻的透光强度;

C ——系数。

显然 $I_2 > I_1$, 因此该粒径间隔内的颗粒质量分率为

$$W_{m12} = \frac{d_{m12}(\lg I_1 - \lg I_2)}{\sum d_{mij}(\lg I_j - \lg I_i)} \quad (2-20)$$

式中 d_{mij} ——粒径 $d_j \sim d_i$ 范围内颗粒的平均粒度;

I_i, I_j ——分别为比粒径 d_i, d_j 大的颗粒降至光束下所对应时刻的透光强度。

光度沉降装置的示意图如图 2-21 所示。

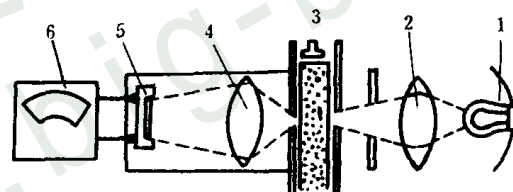


图 2-21 光度沉降装置原理图^[24]

1—光源; 2—聚光系统; 3—沉降管;
4—透镜; 5—光电管; 6—光电指示计

5. 光散射法^[30]

光散射 (Light Scattering) 法是基于光衍射原理而设计的。由于粉末颗粒的尺寸大于光波长,当粉末的悬浮液流被一束单色光 (如激光) 直射时,相干光的散射角大小将随颗粒直径成反比变化,而散射光的强度则与颗粒直径的方根值有关。因此,用微机采集和分析散射光的强度一角度扫描数据就可以提供粉末粒度组成的信息。测量仪器主要由样品管、光源、光探测器及电子系统等组成。该法具有方便、迅速、结果重现性好的特点,适合测量 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 范围的粒度及粒度组成。

6. 光遮法^[30]

光遮 (Light Blocking) 法的原理是流动的粉末悬浮液中的颗粒,遮挡住一束射向光电管的光束,光量与颗粒的横截面积成正比。由光电管记录下光强度的变化反映了悬浮液内粉末的粒度组成。该法测量的粒度下限是 $2 \mu\text{m}$ 。

7. 电阻法^[31]

由一种导电液制备的粉末悬浮液连续通过玻璃管电极的小孔,使电解液的电阻改变,输

出一电压脉冲。电阻改变是与通过小孔颗粒的体积成正比的，因而记录下的电脉冲反映了粒度大小。英国的库尔特计数器（Coulter Counter）就是该法的一种仪器，它是由计数人体红血球的仪器演变而来的。该法的粒度测量范围是 $1\sim 100\mu\text{m}$ 与颗粒密度有关。密度愈大，可测的最大粒度极限值愈小。

8. 淘析法

颗粒在流动介质（气体或液体）中发生非自然沉降而分级称为重力淘析或简称淘析，气体淘析就是风选，液体淘析也称为水力分级。淘析法用于对极细和超细粉末的分级，具有设备和操作简单、效率高的特点。

淘析法的原理是：流体逆着粉末向上运动，粉末按颗粒沉降速度大于或小于流体线速度而彼此分开，改变流速，就可按不同的临界粒径分级。对分级后的各部分粉末，用其它辅助方法（如显微镜法、透过法等）分别测定平均粒度，就可计算粒度组成。临界粒径与分级容器的尺寸、流体流量与流速等参数有一定关系，但计算分级粒度的方法尚未得到应用。

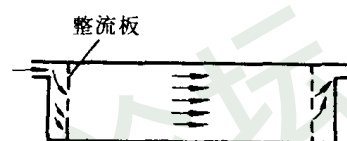


图 2-22 水平液流分级

气体淘析（风筛法）的装置有 Roll 分级器与霍尔旦分级器，此外还有离心式空气分级器，主要用于工业烟尘的净化和极细粉尘的回收。

液体淘析的典型方式^[4]如下：

（1）水平液流式 粉末悬浮液以一定速度 v_x 沿水平方向流动，颗粒同时发生重力沉降（服从斯托克斯方程）这样颗粒将在 v_x 和沉降速度 v 的合成速度与方向沿曲线路径降落。粗颗粒由于 v 大，较早落下，细颗粒将被液流带至较远处才落下，这样在沿水平方向的不同距离内收集的粉末，将是按粒度自然分级的。图 2-22 为水平液流分级工业装置的示意图。图 2-23 为另一种型的水平液流分级器。

（2）上升液流式 在一竖直圆柱容器内，当悬浊液以临界粒径的沉降速度连续向上流动时，液内具有大于临界粒径的颗粒将降落到底部，而小于临界粒径的从上方溢流中排出，从而达到分级的目的。改变液流上升速度，就能使分级粒径变化。由于靠近管轴的流速较管壁大，带走一部分粗粉末，因此这种分级方法并不精确。所谓 Schöne 装置、Crook 装置以及 Andrens 淘析器均属于这种分级形式^[25]。

（3）离心淘析式 悬浮液如以一定的切线速度绕一中心轴旋转流动，由此产生的离心力将强化粉末的重力沉降过程，从而加快细粉末的分级速度。

图 2-24 为两种形式的旋流器。（a）图粉末悬浮液在恒定速度下从切向进入旋流筒，并作高速旋转流动，粗粉末在相等流速下离心力大，被甩向靠近筒壁，当碰着筒壁失去动能后就自然沉向筒底，随沉流排出；细粉绝大部分保留在液流中心线附近，沿着螺线从上方溢流中排走，这样，以临界粒径为界限，把粉末分成粗细两部分；（b）图是倒置的旋流器，液流和细粉的方向相反，优点是粗粉在液流中可经过多次分选。旋流分离的精度并不高，在一种流速条件下，不可能按某一固定不变的粒度将粉末截然分开，因此，常将几个旋流器按一定方式组合使用，以期按要求粒度精密分级。

有两种串联方式——沉流串联和溢流串联（图 2-25）。沉流串联能从前一级的沉流中进一步分离出较细的粉末；溢流串联则可从前一级的溢流中进一步回收一部分较粗粉末。前

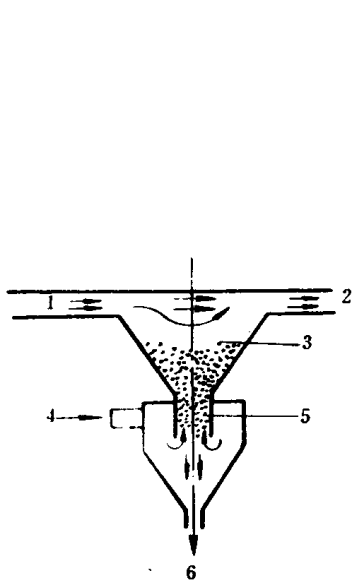


图 2-23 水力分级器原理
1—原液；2—溢流（细粉）；3—沉降区；
4—水；5—分级区；6—沉流（粗粉）

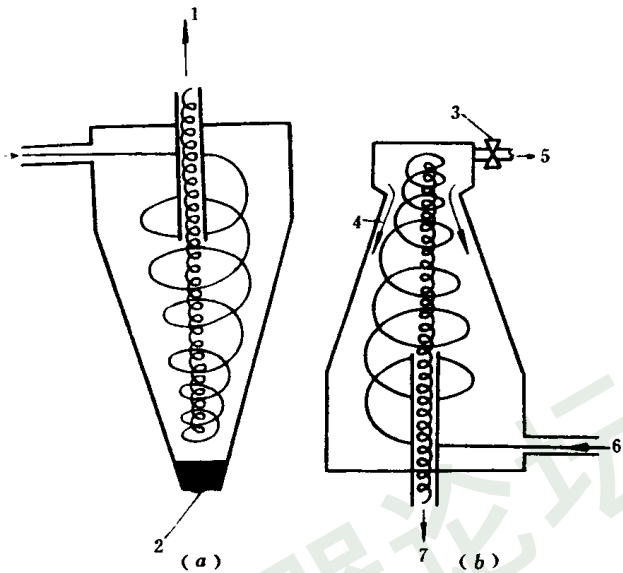


图 2-24 水力旋流器工作原理¹²⁶
1、7—细粉；2、4—粗粉；3—阀门；
5—出口；6—进口

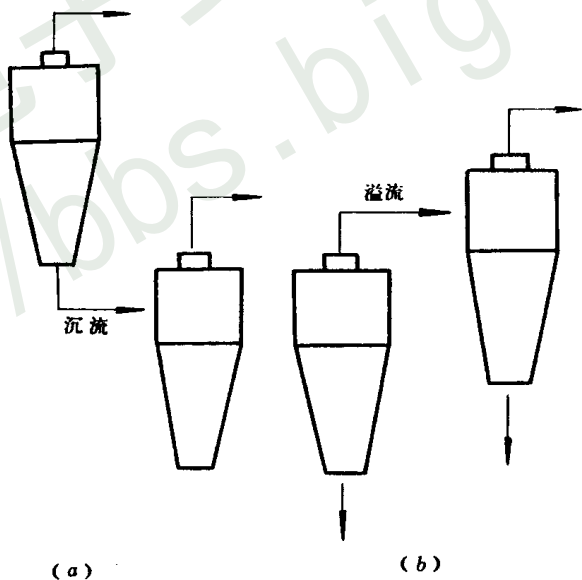


图 2-25 旋流器串联方式
(a) 沉流串联；(b) 溢流串联

者使最终分离出来的粗粉末的粒度更精确 后者使最终分离出来的细粉末的粒度更精确 因此可视不同情况分别采用沉流串联或溢流串联。

第三节 粉末的比表面及其测定

比表面属于粉末体的一种综合性质，是由单颗粒性质和粉末体性质共同决定的。同时，比表面还是代表粉末体粒度的一个单值参数，同平均粒度一样，能给人以直观、明确的概念。所以用比表面法测粉末的平均粒度称为单值法，以区别于上述分布法。比表面与粉末的许多物理、化学性质，如吸附、溶解速度、烧结活性等直接有关。

粉末克比表面 S_w 定义为 1g 质量的粉末所具有的总表面积，用 m^2/g 或 cm^2/g 表示，致密体的比表面，也用 m^2/cm^3 单位，称体积比表面 S_v 。粉末比表面是粉末的平均粒度、颗粒形状和颗粒密度的函数^[8]。测定粉末比表面通常采用吸附法和透过法。1969 年比表面测定国际会议推荐的方法共有：气体容量吸附法、气体质量吸附法、气体或液体透过法、液体或液相吸附法、润湿热法及尺寸效应法等^[19]。

所谓尺寸效应法^[11]是根据粉末粒度组成和形状因子计算比表面的一种方法。假若将粉末按粒径间隔 δx 和平均粒径 x_1, x_2, \dots 分成若干级别，各粒级颗粒数为 $\delta N_1, \delta N_2, \dots$ ，那末，总表面积为 $f \sum x^2 dN$ ，总质量为 $\rho_e K \sum x^3 dN$ 。如以 f 为表面形状因子， K 为体积形状因子， ρ_e 为颗粒有效密度，则计算的比表面等于

$$S_{if} = (f/\rho_e K) \sum x^2 dN / \sum x^3 dN$$

$$\text{即} \quad S_{if} = (f/\rho_e K) 10^4 / d_{vs} \quad (2-21)$$

式中 d_{vs} ——体面积平均径， μm 。

因此，按上式由均匀球形颗粒比表面计算的统计粒径就是表 2-11 中的体面积平均径。但如果用透过法或氮气吸附法测定比表面，再按 (2-21) 式计算平均粒径 d_{vs} ，则由于透过法比表面包括颗粒的全部外比表面，而氮气吸附法测得的更接近全比表面（即包括内比表面），所以，两者均比 S_{if} 大。或者说，透过法平均粒径和吸附法平均粒径比计算平均粒径要小，特别是吸附法平均粒径更小。

由吸附法或透过法比表面计算平均粒径并不反映颗粒的实际大小，因为计算中假定颗粒为均匀球形，有相同的平均直径。由 (2-21) 式和 $f/K=6$ 可以直接得到下面两个计算式（以 μm 为单位）：

$$\text{透过比表面平均径} \quad d_{透} = (6/\rho_e) 10^4 / S_{透};$$

$$\text{吸附比表面平均径} \quad d_{吸} = (6/\rho_e) 10^4 / S_{吸}.$$

一、气体吸附法

1. 基本原理

利用气体在固体表面的物理吸附测定物质比表面的原理是：测量吸附在固体表面上气体单分子层的质量或体积，再由气体分子的横截面积计算 1g 物质的总表面积，即得克比表面。

气体被吸附是由于固体表面存在有剩余力场，根据这种力的性质和大小不同，分为物理吸附和化学吸附。前者是范德华力的作用，气体以分子状态被吸附；后者是化学键力起作用，相当于化学反应，气体以原子状态被吸附。物理吸附常常在低温下发生，而且吸附量受气体压力的影响较显著。建立在多分子层吸附理论上的 BET 法是低温氮气吸附，属于物理吸附。这种方法已广泛用于比表面测定。

描述吸附量与气体压力关系的有所谓“等温吸附线”（图 2-26）横坐标 p_0 为吸附气体

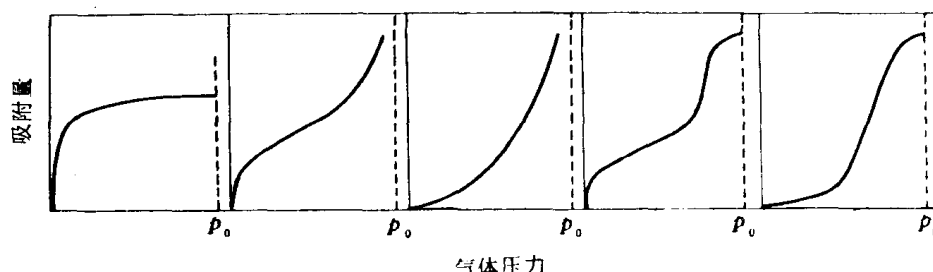


图 2-26 等温吸附线的几种类型⁽⁴⁾

的饱和蒸气压力。图左起第一类适用于朗格谬尔 (Langmuir) 等温式, 描述了化学吸附或单分子层物理吸附; 其余四类描述了多分子层吸附, 也就是适用于 BET 法的一般物理吸附。

朗格谬尔吸附等温式 $V = V_m b p / (1 + b p)$ 可写成如下形式:

$$p/V = 1/V_m b + p/V_m \quad (2-22)$$

式中 V —— 当压力为 p 时被吸附气体的容积;

V_m —— 全部表面被单分子层覆盖时的气体容积, 称饱和吸附量;

b —— 常数。

(2-22) 式表明 p/V 与 p 成直线关系。由实验先求得 $V-p$ 的对应数据, 作出该直线, 根据直线的斜率和纵截距求得 (2-22) 式中的 V_m , 再由气体分子的截面积计算被吸附的总表面积和克比表面值。

一般情况下, 气体不是单分子层吸附, 而是多分子层吸附, 这时 (2-22) 式就不能应用。这时应该用多分子层吸附 BET 公式

$$V = \frac{V_m C p}{(p_0 - p) [1 + (C - 1) \frac{p}{p_0}]}$$

或改写成 BET 二常数式

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2-23)$$

式中 p —— 吸附平衡时的气体压力;

p_0 —— 吸附气体的饱和蒸气压;

V —— 被吸附气体的体积;

V_m —— 固体表面被单分子层气体覆盖所需气体的体积;

C —— 常数。

即在一定的 p/p_0 值范围内, 用实验测得不同 p 值下的 V 并换算成标准状态下的体积。以 $p/V(p_0 - p)$ 对 p/p_0 作图得到的应为一条直线, $1/V_m C$ 为直线的纵截距值, $(C - 1)/V_m C$ 为直线的斜率, 于是 $V_m = 1/(\text{斜率} + \text{截距})$ 。因为 1mol 气体的体积为 22400mL, 分子数为阿佛加德罗常数 N_A , 故 $V_m/22400W$ 为 1g 粉末试样 (取样重 Wg) 所吸附的单分子层气体的 mol 数, $V_m N_A/22400W$ 就是 1g 粉末吸附的单分子层气体的分子数。因为低温吸附是在气体液化温度下进行, 被吸附的气体分子类似液体分子, 以球形最密集方式排列, 那么, 用

一个气体分子的横截面积 A_m 去乘 $V_m N_A / 22400W$ 就得到粉末的克比表面

$$S = V_m N_A A_m / 22400W \tag{2-24}$$

表 2-17 为常用吸附气体的分子截面积。

由直线的斜率和截距还可求得 (2-23) 式中的常数：

$$C = (\text{斜率} / \text{截距}) + 1$$

其物理意义为 $C = \exp (E_1 - E_L / RT)$

式中 E_1 —— 第一层分子的摩尔吸附热；

E_L —— 第二层分子的吸附热，等于气体的液化热。

表 2-17 吸附气体分子的截面积

气体名称	液化气体密度, g/cm ³	液化温度, °C	分子截面积, 0.01nm ²
N ₂	0.808	-195.8	16.2
O ₂	1.14	-183	14.1
Ar	1.374	-183	14.4
CO	0.763	-183	16.8
CO ₂	1.179	-56.6	17.0
CH ₄	0.3916	-140	18.1
NH ₃	0.688	-36	12.9
NO	1.269	-150	12.5
NO ₂	1.199	-80	16.8

如果 $E_1 > E_L$ ，即第一层分子的吸附热大于气体的液化热，则为图 2-26 中第二类吸附等温线；如果 $E_1 < E_L$ ，则是第三类正常的吸附等温线。在上述两种情况下，BET 氮吸附的直线关系仅在 p/p_0 值为 0.05~0.35 的范围内成立。在更低压力或 p/p_0 值下，实验值比按公式计算的偏高，而在较高压力下则偏低。在第四、五类情况下，除存在多分子层吸附外，还出现毛细管凝结现象，这时 BET 公式要经过修正后才能运用。

2. 测试方法

气体吸附法测定比表面灵敏度和精确度最高。它分为静态法和动态法两大类，前者又包括容量法、质量法、单点吸附法。下面分别作简要的介绍。

(1) 容量法 根据吸附平衡前后吸附气体容积的变化来确定吸附量，实际上就是测定在已知容积内，气体压力的变化。BET 比表面装置就是采用容量法测定的。图 2-27 为 BET 装置原理图。连续测定吸附气体的压力 p 和被吸附气体的容积 V 并记下实验温度下气体的蒸气压 p_0 再按 BET 方程 (2-23) 式计算，以 $p/v (p_0 - p)$ 对 p/p_0 作等温吸附线。

(2) 单点吸附法 BET 法至少要测量三组 $p-V$ 数据才能得到准确的直线，故称多点吸附法。

由 BET 二常数式 $\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p}{V_m C p_0}$ 所作直线的斜率 $S = (C-1) / V_m C$ 和截距 $I = 1 / V_m C$ 可以求得 $V_m = 1 / (S + I)$ 和 $C = S / I + 1$ 。用氮吸附时，一般 C 值很大， I 值很小，即二常数式中的 $1 / V_m C$ 项可忽略不计，而第二项中 $C-1 \approx C$ 。最后，BET 公式可简化成

$$p / V (p_0 - p) = 1 / V_m \cdot p / p_0 \tag{2-25}$$

该式说明：如以 $p / V (p_0 - p)$ 对 p / p_0 作图，直线将通过坐标原点，其斜率的倒数就代表

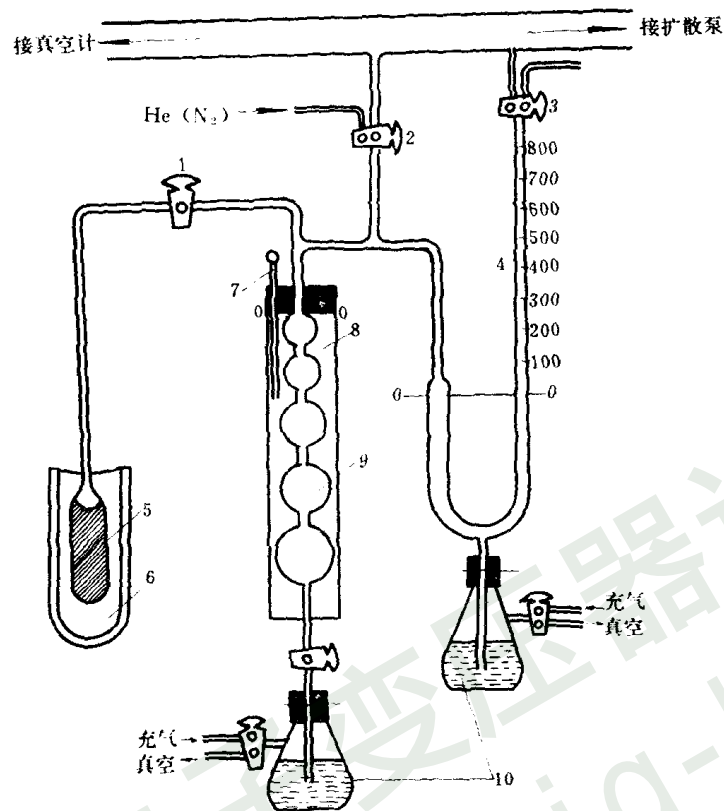


图 2-27 BET 装置原理^[14]

1、2、3—玻璃阀；4—水银压力计；5—试样管；6—低温瓶（液氮）；
7—温度计；8—恒温水套；9—量气球；10—汞瓶

所要测定的 V_m 。因此，一般就利用 (2-25) 式，在 $p/p_0 \approx 0.3$ 附近测一点，将它与 $p/V(p_0 - p) - p/p_0$ 坐标图中的原点联结，就得到图 2-28 的直线 2。单点法与多点法比较，当比表面在 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ 范围时，误差为 $\pm 5\%$ ^[28]。

根据 (2-24) 式，将 $A_m = 1.62 \text{ nm}$ ， $N_A = 6.023 \times 10^{23}$ 代入可得到单点吸附法的比表面计算式

$$S = 4.36 V_m / W \quad (2-26)$$

式中 W ——粉末试样的质量，g。

实验证明：单点吸附法的系统重复性较好，但在不同的 p/p_0 值下测量的结果会有偏差，如 p/p_0 偏大所得比表面值偏高故应控制 p/p_0 值约为 0.1 最好。

(3) 质量法 质量法^[4,13]是用吸附秤直接精确称量粉末试样在吸附前后质量的变化来确定比表面的方法，它能避免容量法测系统“死空间”的麻烦和消除由此带来的测量误差，因此更为简便更为实用。

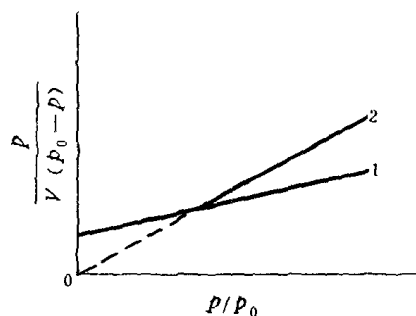


图 2-28 单点吸附与多点吸附
1—多点法；2—单点法

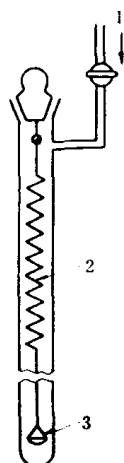


图 2-29 吸附秤原理
1—气体入口；2—石英弹簧；
3—试样杯

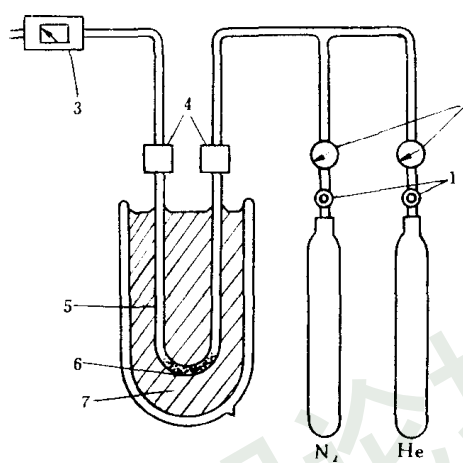


图 2-30 流动法吸附测定装置
1—流量控制阀；2—压力表；3—流量计；4—热导率测定元件；
5—样品管；6—粉末试样；7—液氮

如图 2-29 所示，装好粉末的试样杯悬挂在一根灵敏度极高的石英弹簧的下端，系统抽真空后用显微镜测距仪测量吸附前样杯的高度，然后引入吸附气体，等吸附达到平衡后再测量样杯的高度，而两次测量高度之差即为被吸附气体的质量。弹簧的伸长与悬挂质量在一定范围内成比例，可先用标准质量校准刻度，实验时可直接由弹簧的伸长度（高度差）来确定吸附量。

真空微量天平的发展使测量精度提高到 $10^{-6} \sim 10^{-8} \text{g}$ ，因而扩大了质量吸附法的应用范围^[19]。氮气吸附质量法必需校正气体浮力和除试样粉末外的其它部分（挂钩、样杯）吸附气体所带来的误差，特别是后者，当粉末比表面值较小时，对结果的影响很大。

（4）流动法 容量法和质量法都属于静态吸附法，要等吸附过程达到平衡后才测量吸附量，所以较费时间。流动法能克服上述缺点。

流动法^[4,19,26]是运用气体微量分析技术测定吸附或解吸前后气体的浓度变化，从而确定吸附量的方法。它不需要抽真空，操作简单而迅速，所以被用于现场分析。如图 2-30 所示，含有氮（吸附剂）和氦（载体）的混合气流通过粉末试样玻璃管。液氮温度下氦不被粉末吸附，氮发生物理吸附。测定在不同分压下被吸附氮的量以计算比表面值。

当试样管浸入液氮时，吸附发生；当从液氮中取出时发生解吸附。吸附和解吸附使氮与氦的比例改变，采用专门设计的热导率检测器测得图 2-31 近似高斯分布的信号，曲线的峰值高度与吸附和解吸附的速率成正比，而曲线的积分面积与被吸附气体量成正比。由于测定气体热导率灵敏度高，使得流动法能推广到低比表面值范围内应用。

二、透过法

透过法根据所用介质的不同，分为气体透过法和液体透过法。后者只适用于粗粉末或孔隙较大的多孔性固体（如金属过滤器），在粉末测试中用得很少，故不介绍。

气体透过法是测定气体透过粉末层（床）的透过率来计算粉末比表面或平均粒径的，其

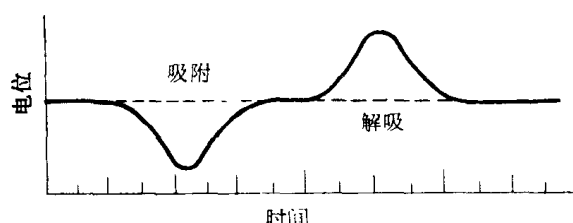


图 2-31 流动吸附法记录曲线

原理是由卡门 (Carman) 在 1938 年奠定的。他推导了关于常压气体通过粉末床的流速、压力降与粉末床的孔隙率、几何尺寸及粉末的表面积等参数之间的关系式，以后经过修正又推广到低压气体。气体透过法已成为当前测定粉末及多孔固体的比表面，特别是测定亚筛级粉末平均粒度的重要工业方法。

透过法测定的粒度是一种当量粒径，即比表面平均径。这里主要介绍常压气体透过法和低压气体扩散法的原理和费氏仪装置。

1. 透过法原理

流体通过粉末床的透过率或所受的阻力与粉末的粗细或比表面的大小有关。粉末愈细，比表面愈大，对流体的阻力也愈大，因而单位时间内透过单位面积的流体量就愈小。换句话说，当粉末床的孔隙度不变时，流体通过粗粉末比通过细粉末的流速大。因为透过率或流速是容易测定的，所以只要找出它们与粉末比表面的定量关系，就可以知道粉末的比表面。

最早，达尔西 (Darcy) 测定了水流过粗砂层的线速度，考虑水的粘度后总结出下面流速公式：

$$\frac{Q_0}{A} = \frac{K_p \Delta p}{L \eta} \quad (2-27)$$

式中 Q_0 —— 水的流量，g/s；

A —— 砂层的断面积，cm²；

Δp —— 在厚度 L (cm) 的砂层两端水的压力降，g/cm²；

η —— 水的粘度，分帕秒 (dPa · s)；

K_p —— 与砂层的孔隙率、粒度大小与形状等有关的系数，称比透过率。

因此，(2-27) 式表明：流速（单位时间内流过单位面积砂床的水量 (Q_0/A)）是与压力梯度 ($\Delta p/L$) 成正比，与粘度 (η) 成反比的。比例系数 K_p 就代表了透过性，称比透过率。

泊肃叶 (Poiseuille) 导出液体在层流条件下，通过圆形直毛细管束的流量公式：

$$Q_0 = \frac{\pi g \Delta p r^4}{8 L_c \eta} \quad (2-28)$$

式中 Q_0 —— 流量，g/s；

g —— 重力加速度，980cm/s²；

L_c —— 毛细管长度，cm；

r ——毛细管半径, cm。

流体线速度:

$$u_c = \frac{Q_0}{\pi r^2} = \frac{g \Delta p r^2}{8 L_c \eta} \quad (2-29)$$

(2-28) 与 (2-29) 两式合称为泊肃叶方程。

柯青 (Kozeng) 假定: 粉末床由球形颗粒组成, 颗粒间有许多由截面不等的并联圆柱形毛细管束形成的通道, 流体沿着这些毛细孔流过粉末床。毛细孔的平均半径 r_m 将与颗粒间的孔隙体积对孔壁的总表面积之比成正比, 即 $r_m = K_c$ (粉末床孔隙体积 / 孔壁总面积)。 K_c 与毛细孔截面的形状有关, 圆形时, $K_c = 2$ 。另外孔壁可看作是粉末的外表面积, 这样, 流速与粉末的比表面或粒度之间就存在一定的数学关系。

设粉末床的松装体积为 V , 孔隙度为 θ , 则孔隙体积为 θV , 粉末床被颗粒占据的有效体积为 $(1-\theta)V$ 。颗粒密度为 ρ , 则粉末床的质量就是 $(1-\theta)V\rho$ 。假定颗粒间均为点接触, 那末粉末的外表面积, 即毛细孔壁的面积是 $(1-\theta)V\rho S_w$ (S_w 为粉末克比表面) 因此

$$r_m = \frac{K_c \theta V}{(1-\theta)V\rho S_w} = \frac{K_c \theta}{(1-\theta)S_0} \quad (2-30)$$

式中 S_0 ——体积比表面, $S_0 = \rho S_w$ 。

1937年, 卡门用实验证实了柯青方程的正确性并作了修正。他认为: 流体通过粉末床的实际路程 L_c (毛细孔的有效长度) 比粉末床的厚度 L 要长, 即毛细孔是弯曲的, 因而通过它的实际流速 u_c 大于 u , 即 $u_c = u \cdot L_c / L$ 。另外, 由于毛细孔束的总截面积是粉末床截面积的 θ 倍, 为了维持流量相等, 通过毛细孔的实际流速 u_c 还必须是 u 的 $1/\theta$ 倍, 因此 $u_c / u = (L_c / L) (1/\theta)$, 即

$$u = u_c \cdot \frac{\theta L}{L_c} \quad (2-31)$$

将 (2-29) 式代入 (2-31) 式得

$$u = \frac{\theta L g \Delta p r^2}{8 L_c^2 \eta} \quad (2-32)$$

假定 $r = r_m$, 则将 (2-30) 式代入 (2-32) 式得

$$u = \frac{\theta L g \Delta p}{8 L_c^2 \eta} \left[\frac{K_c \theta}{(1-\theta) S_0} \right]^2 = \frac{K_c^2 (L/L_c)^2}{8} \cdot \frac{g \theta^3}{(1-\theta)^2 S_0^2} \cdot \frac{\Delta p}{L \eta} \quad (2-33)$$

$$\text{令} \quad K_c = (8/K_c^2) (L_c/L)^2 \quad (2-34)$$

K_c 称为柯青常数, 与颗粒形状有关, L_c/L 代表毛细孔的弯曲程度。可见 K_c 应由颗粒形状因子和毛细孔的弯曲系数决定。因此由 (2-33) (2-34) 两式得到

$$\frac{Q_0}{A} = u = \frac{g}{K_c} \frac{\theta^3}{(1-\theta)^2 S_0^2} \frac{\Delta p}{L \eta} \quad (2-35)$$

将 (2-35) 式与达尔西流速公式 (2-27) 式比较可求得比透过率

$$K_p = \frac{\theta^3}{(1-\theta)^2} \cdot \frac{g}{K_c S_0^2} \quad (2-36)$$

又将 (2-36) 式代回 (2-27) 式得

$$\frac{Q_0}{A} = \frac{\theta^3}{(1-\theta)^2} \cdot \frac{g}{K_c S_0^2} \frac{\Delta p}{L \eta}$$

和

$$S_0 = \sqrt{\frac{\Delta p g A \theta^3}{K_c Q_0 L \eta (1 - \theta)^2}} \quad (2-37)$$

该式称为柯青-卡门方程，是透过法测比表面的基本公式。如将比表面积平均径的计算式 $d_m = 6/S_0$ 代入 (2-37) 式并以 μm 表示，则平均粒度的计算公式为：

$$d_m = 6 \times 10^4 \times \sqrt{\frac{K_c Q_0 L \eta (1 - \theta)^2}{\Delta p g A \theta^3}} \quad (2-38)$$

2. 空气透过法

柯青-卡门方程是由泊肃叶粘性流动理论导出的，适用于常压液体或气体透过粗颗粒粉末床。目前测定粉末比表面的主要工业方法——空气透过法就建立在该方程的基础上。

常压空气透过法分两种基本形式^[32]：

1) 稳流式 在空气流速和压力不变的条件下，测定比表面和平均粒度，如费歇尔微粉粒度分析仪和 Permaran 空气透过仪。

2) 变流式 在空气流速和压力随时间变化的条件下，测定比表面或平均粒度，如 Blaine 粒度仪和 Rigden 仪。

(1) 费歇尔微粉粒度分析仪 费氏仪全名是 Fisher Sub-Sive Sizer 简写成 F. S. S. S.，已被许多国家列入标准^[6]。其计算粒度的原理是根据古登 (Gooden) 和史密斯^[33]变换柯青-卡门方程后建立的公式。他们对 (2-38) 式作了如下变换：

1) 用粉末床几何尺寸表示孔隙度：

$$\theta = 1 - \frac{W}{\rho_c AL}$$

2) 取粉末床的质量在数值上等于粉末材料的密度， $W = \rho_c$ ，故上式变成

$$\theta = 1 - \frac{1}{AL} \quad (\text{规定 } A = 1.267\text{cm}^2) \quad (2-39)$$

3) Q_0 和 η 作常数处理；

4) 对大多数粉末，柯青常数 K_c 取为 5；

5) Δp 用 $p - p'$ (通过粉末床前后的压力差) 表示。

根据 (2-39) 式去变换 (2-38) 式中包含孔隙度 θ 的项：

$$\frac{(1 - \theta)^2}{\theta^3} = \frac{\left(\frac{1}{AL}\right)^2}{\left(\frac{AL - 1}{AL}\right)^3} = \frac{AL}{(AL - 1)^3}$$

$$\sqrt{\frac{K_c}{g}} = \sqrt{\frac{5}{980}} = \frac{1}{14}$$

最后整理 (2-38) 式得

$$d_m = \frac{6 \times 10^4 L}{14 (AL - 1)^{3/2}} \sqrt{\frac{Q_0 \eta}{\Delta p}} \quad (2-40)$$

设上式中 $Q_0 = kp'$ (k 为流量系数)，再用 $p'/(p - p')$ 代替 $p'/\Delta p$ ，当 η 和 k 为常数可提到根号外与其它常数合并为一新系数 $C = 6 \times 10^4 / 14 (k\eta)^{1/2}$ ，则 (2-40) 式简化成：

$$d_m = \frac{CL}{(AL - 1)^{3/2}} \sqrt{\frac{p'}{p - p'}} \quad (2-41)$$

式中 p —— 流过粉末床之前的空气压力；

p' —— 通过粉末床之后的空气压力。

该式中 A 和 p 在实验中均可维持不变，可变参数只剩下 L 和 p' 。根据(2-39)式， L 由粉末床孔隙度 θ 决定，因此当 θ 固定不变时，仅有 p' 或空气通过粉末床的压力降 $p - p'$ 才是唯一需要由实验测量的参数。基于以上原理设计的费氏空气透过仪如图 2-32 所示。

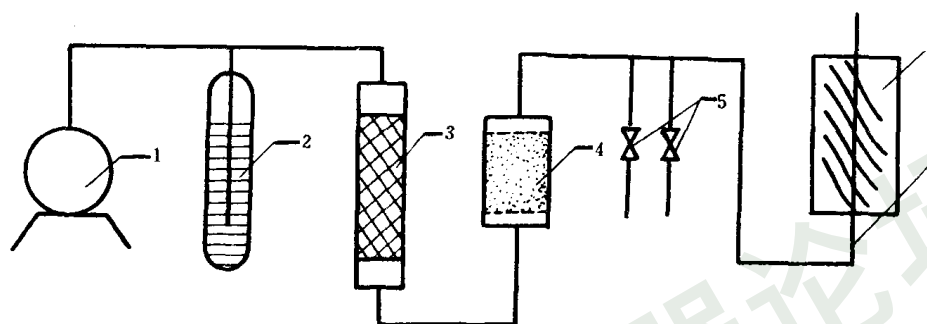


图 2-32 费氏仪原理

1—微型空气泵；2—压力调节管；3—干燥管；4—粉末试样管；5—针形阀；
6—U形管压力计；7—粒度曲线板

从微型空气泵 1 打出的空气通过压力调节管 2 获得稳定的压力，经过 CaSO_4 干燥管 3 除去水分。粉末试样管 4 中粉末的质量在数值上等于粉末材料的理论密度，借助专门的手动机构将它压紧至所需要的孔隙度 θ 。空气流速反映为 U 形管压力计 6 的液面差，因而由粒度曲线板 7 与管 6 中液面重合的曲线上可读出粉末的平均粒度。

粒度曲线板是根据(2-41)式，用已知粒度的标准粉末计算并刻绘出来的。每次实验前，只要用标准试样管代替试样管 4 校准仪器后，就可利用粒度读数板直接得到结果，不再需要计算。操作简便、迅速，这是费氏仪的最大优点。

粒度曲线板的绘制方法是：应用(2-41)式，在各种已知粒径 d_m 下，以 U 形管压力计液面差高度的 1/2，即 $p'/2$ 作为曲线的纵坐标，以各种孔隙度 θ 为横坐标作图，得到的一系列曲线，包括从 0.2 至 50 μm 的整个粒度范围。公式(2-41)式中常数 C 是由仪器本身决定，当取 A 为 1.267 cm^2 、取 p 为 50 cm 水柱(4900 Pa)时，可算得 $C = 3.8^{[34]}$ 。图 2-33 所表示的几根实线，代表了三种不同平均粒度的读数曲线，而虚线是用来控制粉末床厚度 L 或孔隙度 θ 的标准高度线。因为由(2-41)式，平均粒度 d_m 除取决于压力计两臂的液面高差的一半 ($p'/2$) 外，还与粉末床的 θ 或 L 有关。在不同的 L 或 θ 下测量，液面的位置是不同的，但都应反映同一 d_m 值（对同一粉末试样），因此，曲线板上代表不同粒径的各条曲线的走向均是随着 θ 增大而向上。 θ 一般控制在 0.4~0.8，超出这个范围，测量误差增大。

透过法测定粒度由于取样较多，有代表性；使结果的重现性好。对较规则的粉末，同显微镜测定的结果相符合。空气透过法所反映的是粉末的外比表面，代表单颗粒或二次颗粒的粒度，如果与 BET 法（反映全比表面和一次颗粒的大小）联合使用，就能判断粉末的聚集程度和决定二次颗粒中一次颗粒的数量。

(2) 布莱因 (Blaine) 法 与费氏法不同，布莱因法是在变流条件下测定空气透过粉末

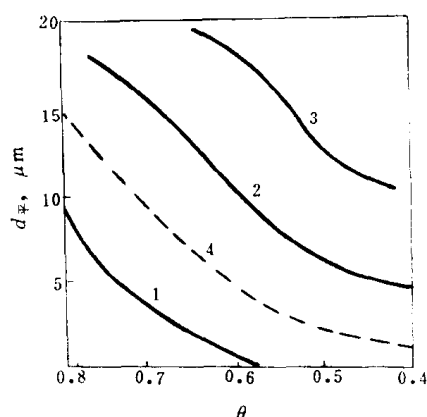


图 2-33 粒度曲线板

1— $d_m=5\mu\text{m}$; 2— $d_m=10\mu\text{m}$; 3— $d_m=20\mu\text{m}$; 4—粉末床高度线

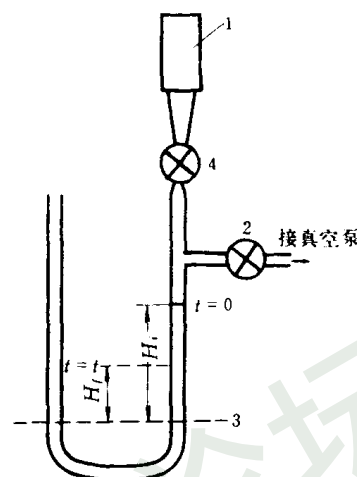


图 2-34 变流式 U 形管透过仪

1—样品管; 2—阀; 3—平衡位置线; 4—阀

床时, 平均压力或流量达到某规定值所需的时间, 同样是用柯青-卡门公式计算平均粒度。

布莱因微粉测试仪^[32]的原理如图 2-34 所示。变流透过法计算比表面的近似公式是凯斯 (Keyes)^[35]提出的:

$$S_0^2 = \frac{\theta^3}{(1-\theta)^2} \cdot \frac{2Ag\rho_f}{\ln\left(\frac{H_i}{H_f}\right)K_c\eta A_m} \cdot \frac{t}{L} \quad (2-42)$$

令

$$K_B^2 = \frac{K_c A_m \eta}{2Ag\rho_f}$$

式中 A ——样品管断面积;

ρ_f ——U 形管内液体的密度;

A_m ——U 形管断面积;

η ——空气粘度;

K_c ——柯青常数;

g ——重力加速度。

则 (2-42) 式变为

$$K_B^2 S_0^2 = \frac{1}{\ln\left(\frac{H_i}{H_f}\right)} \cdot \frac{\theta^3}{(1-\theta)^2} \cdot \frac{t}{L} \quad (2-43)$$

K_B 是由仪器结构所决定的系数, 而其余参数均由实验测定。实验步骤如图 2-34 所示 样品管 1 通过阀 4 与 U 形压力计严密联结。样品管中粉末床的上端通大气, 下端经阀 2 接至真空泵。打开 2、4 阀后, 空气经粉末床进入 U 形管, 使管内液面由打开阀前的 H_i 逐渐降低, 记录液面降至平衡位置 H_f 所经过的时间 t 。粉末床的 θ 和 L 可预先定好, 这样应用 (2-

43) 式就可计算比表面 S_0 。因为在测量时间 t 内, 透过粉末床的空气压力降和流量均是变化的, 所以叫做变流空气透过法。

为了避免测定所有的参数 (θ 、 L 、 t 、 H_i 、 H_f) 和每次计算的麻烦, 目前国外标准中规定与比表面值已知的标准粉末进行比较测定, 即先固定 H_i 、 H_f 、 L 等参数, 将粉末试样与标准粉末比较, 这时计算比表面的公式为:

$$S_0 = S_{0s} \sqrt{\frac{t}{t_s}} \cdot \sqrt{\frac{\frac{\theta^3}{(1-\theta)^2}}{\frac{\theta_s^3}{(1-\theta_s)^2}}} \quad (2-44)$$

上式中带脚标 “S” 的所有参数是用标准粉末测定的。这样, 每次只要测定粉末试样的 θ 和压力计内液面由开始的 H_i 降至 H_f 所需的时间 t , 代入 (2-44) 式计算就得到体积比表面值 S_0 。

如果对同一种粉末, 进一步把 θ 也固定的话, 计算将变得更简单: $S_0 = K_{B1} \sqrt{t}$ 。 K_{B1} 是用标准粉末确定的仪器常数, 这样, 实验所要测定的唯一参数就是时间 t 。

与布莱因法属于同一类的还有雷金 (Rigden) 法^[36] 该法与费氏法比较 有下列优点^[32]:

- 1) 设备简单、操作容易;
- 2) 粉末床厚度 L 规定为 10cm, 不受粉末材料密度的影响;
- 3) 使用玻璃试样管, 便于操作者观察;
- 4) 不用计算粒度曲线板, 直接计算较简单;
- 5) 常用于 BET 比表面的预测;
- 6) 对于比表面大于 $6\text{m}^2/\text{cm}^3$ 的粉末, 测量精确度高。

3. 低压气体扩散法

常压空气透过法是建立在柯青-卡门方程的基础上的。业已证明: 粒度小于 $2\mu\text{m}$ 的粉末, 费氏比表面值低于 BET 比表面; 而粒度小于 $0.5\mu\text{m}$ 时, 差别将更大, 此时费氏法已完全不适用了^[37]。因为空气的流动, 除粘性流外还存在所谓分子流或叫做克努曾 (Knudsen) 扩散流, 两种流动阻力的大小和本质是不同的, 计算公式也不同。可以根据分子流理论对柯青-卡门方程进行修正, 从而使常压空气透过法也适用于超细粉末。

由粘性流 (又称泊肃叶流) 理论导出的泊肃叶方程, 当应用于气体时必须假定气体分子在毛细管壁处的速度为零, 管壁对气体流动不造成阻力, 流速仅取决于层流中各层之间气体分子的摩擦阻力 这也就是粘度 η 的物理含义。如果粉末床的毛细管半径由于粉末粒度减小而变细或者气体压力降低, 使得气体分子的平均自由程与毛细管尺寸相当或更大时 粘性流赖以存在的条件消失。这时气体分子间的碰撞机会已少于其与管壁的碰撞, 因此粘滞阻力大大减小, 而分子与管壁的碰撞所引起的流动阻力增大, 成为决定流速的主要因素。这时, 如果仍以粘性流方程计算流速将远远小于实际的, 因为该方程根本不能反映分子与管壁碰撞的阻力。流速反常增大的这种现象称为滑动^[32]。滑动效应给泊肃叶方程带来的计算误差将随气体分子平均自由程的相对增大 (即毛细管半径相对减小或气压相对降低) 而显著增加, 这就是常压空气透过法不适用于超细粉末的基本原因。

分子流模型是建立在气体分子平均自由程比毛细管半径至少大十倍的条件下, 因而不考虑气体分子间的碰撞和气体粘度的影响^[38]。分子流阻力是按气体分子与毛细管壁作非弹

性碰撞的理论计算的。标准状态下，空气分子的平均自由程为 $0.11\mu\text{m}^{[39]}$ 所以对 $0.1\mu\text{m}$ 以下的粉末，空气透过时已处于分子流的范围，不能应用柯青-卡门方程。但在许多情况下粘性流与分子流可能同时出现，即处于层流和滑动并存的过渡流域。这时，必须考虑分子流或滑动，对柯青-卡门方程进行修正，即在粘性流方程中增加分子流的项。

雷金和阿耐尔 (Arnell) 在其著作中详细讨论了这种修正式，而克劳司 (Kraus) 和罗斯 (Ross)^[40] 综合了他们的工作，将修正后的柯青-卡门方程表达为

$$Q_0 = \frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{dn}{dt} \cdot \frac{L}{A}$$

$$= \frac{\theta^3}{K(1-\theta)^2 S_0 \eta RT} \cdot \bar{p} + Z \cdot \frac{\theta^2 \pi}{(1-\theta) S_0 \sqrt{2\pi MRT}} \quad (2-45)$$

式中 Q_0 ——在单位压力梯度 ($\Delta p/L$) 下透过面积为 A 的粉末床的摩尔 (n) 气体流量，又称比流速；

\bar{p} ——粉末床内气体的平均压力；

M ——气体克分子量；

K ——决定于粉末床几何形状的常数，卡门取为 5；

Z ——常数。

该式中第一项代表泊肃叶粘性流，称泊肃叶项；第二项代表分子流，称克努曾项。在选定气体和孔隙度 θ 的条件下，用实验测定比流速 Q_0 随平均压力 p 的变化并作图，将得到一直线。它对 \bar{p} 坐标的斜率就代表 (2-45) 式右边第一项 \bar{p} 前的数值，由此可求出泊肃叶项的比表面值 S_0 ；再由直线的纵截距 (第二项) 可求出克努曾项的比表面值 S_0 。由两种流动的阻力所测定的比表面之和就代表粉末的全比表面。

在分子流条件下 (低压气体或超细粉末)，泊肃叶项的比表面很小，如果忽略不计，就变成完全按克努曾项计算比表面，这就是气体扩散法的理论出发点。

吉良金 (Дерягин)^[41] 根据分子流的现代理论，推导出分子流状态下的流速方程：

$$Q = \frac{24}{13} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \frac{\theta^2}{S_0 \sqrt{MRT}} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (2-46)$$

可以证明，上式与 (2-45) 式的第二项完全相等，仅流速单位不同；而且对照得到 (2-45) 式中的常数 $Z = 48/13\pi$ ，代表毛细管壁同气体分子碰撞的摩擦因素，与粉末的形状、毛细管的弯曲程度有关。

思 考 题

1. 粉末颗粒有哪几种聚集形式？它们之间的区别在哪里？
2. 氢损法测定金属粉末的氧含量的原理是什么？该方法适用于怎样的金属？为什么说它测定的一般不是全部氧含量？
3. 什么叫当量球直径？今假定有一边长为 $1\mu\text{m}$ 的立方体颗粒，试计算它的当量球体积直径和当量球表面直径各是多少？
4. 假定某一不规则形状颗粒的投影面积为 A ，表面积为 S ，体积为 V ，请分别导出与该颗粒具有相等 A 、 S 和 V 的当量球投影面直径 D_A ，当量球表面直径 D_S 和当量球体积直

径 D_v 的具体表达式。

5. 请解释为什么粉末的振实密度对松装密度的比值愈大时, 粉末的流动性愈好?

6. 将铁粉过筛分成 $-100+200$ 目和 -325 目两种粒度级别, 测得粗粉末的松装密度为 2.6g/cm^3 。再将 20% 的细粉与粗粉合批后测得松装密度为 2.8g/cm^3 , 这是什么原因? 请说明。

7. 沉降分析的计算粒度公式 (2-5) 中的密度 ρ 应该用什么颗粒密度表示? 为什么说悬浊液中粉末分散不好是造成分析误差的最大原因?

8. 单点吸附法是怎样将 BET 吸附二常数式简化成通过坐标原点的直线方程? 吸附法测定的粉末粒度是用一种什么当量球直径表示? 为什么它比透过法测定的粒度偏小? 原则上它应该反映聚集颗粒的什么颗粒的大小?

9. 气体通过粉末床的阻力同粉末粒度有什么关系? 为什么费氏仪 (常压空气透法) 测定的粉末比表面值不是全比表面值?

10. 用沉降分析方法测得铝粉 (密度为 2.7g/cm^3) 的粒度组成如下:

粒度范围, μm	质量, g
0~1	0.0
1~2	0.4
2~4	5.5
4~8	23.4
8~12	19.0
12~20	17.6
20~32	5.9
32~44	1.1
44~88	0.3
>88	0.0

(1) 绘制粒度分布图, 以表示累积质量百分数与粒度的 \log 值的变化关系;

(2) 以质量基准表示的平均粒度值是多少?

(3) 估计以个数基准表示的平均粒度值是多少?

(4) 说明哪几种粒度测定方法适合于这种粉末?

第三章 成 形

成形是粉末冶金工艺过程的第二道基本工序，是使金属粉末密实成具有一定形状、尺寸、孔隙度和强度坯块的工艺过程。

成形分普通模压成形和特殊成形两大类。前者是将金属粉末或混合料装在钢制压模内通过模冲对粉末加压，卸压后，压坯从阴模内压出。在这过程中，粉末与粉末、粉末与模冲和模壁之间由于存在着摩擦，使压制过程中力的传递和分布发生改变，由于压力分布不均匀、就造成了压坯各个部分密度和强度分布的不均匀，从而，在压制过程中产生一系列复杂的现象。为了正确地制订成形工艺规范，合理地设计压模结构，计算压模参数等，就需要对这些现象进行详细的研究。

第一节 成形前的原料预处理

粉末原料由于产品最终性能的需要或者成形过程的要求，在成形之前都要经过一些预处理。预处理包括：粉末退火、筛分、混合、制粒、加润滑剂等。

一、退 火

粉末的预先退火可使氧化物还原，降低碳和其它杂质的含量，提高粉末的纯度；同时，还能消除粉末的加工硬化、稳定粉末的晶体结构。用还原法、机械研磨法、电解法、喷雾法以及羰基离解法所制得的粉末通常都要退火处理。此外，在某些特殊情况下，例如，为了防止某些超细金属粉末的自燃，需要将其表面钝化，这时也要退火处理。

退火温度根据金属粉末的种类而不同，通常为该金属熔点的 $0.5 \sim 0.6T_m$ 。有时为了提高粉末的化学纯度，退火温度也可超过此值。一般来说，电解铜粉的退火温度约为 300°C ，电解铁粉或电解镍粉约为 700°C ，不能超过 900°C 。

退火一般用还原性气氛，有时也可用惰性气氛或真空。在要求清除杂质和氧化物，即进一步提高粉末化学纯度时，要采用还原性气氛（氢、分解氨、转化天然气或煤气等）或真空退火；为了消除粉末的加工硬化或者使细粉末粗化防止自燃时，就可以采用惰性气体作为退火气氛。退火气氛对粉末压制性能的影响如表 3-1 所示。

表 3-1 退火气氛对粉末压制性能的影响⁽¹⁾

压力, MPa	压块的孔隙度, %		
	H ₂	HCl	真空, Pa
200	34.4	32.0	4.0
400	23.8	21.0	2.5
600	16.9	14.7	1.7
800	12.6	11.3	1.2
1000	11.3	8.0	0.9

注：电解铁粉， 750°C ，2h

二、混合

混合一般是指将两种或两种以上不同成分的粉末混合均匀的过程。有时候，为了需要

也将成分相同而粒度不同的粉末进行混合，这种过程称为合批。

混合有机械法和化学法两种。其中用得最广泛的是机械法，即用各种混合机如球磨机、V型混合器、锥形混合器、酒桶式混合器和螺旋混合器等将粉末或混合料机械地掺和均匀而不发生化学反应。机械法混料又可分为干混和湿混，干混在铁基制品生产和钨粉、碳化钨粉末的生产中广泛采用，湿混在制备硬质合金混合料时经常采用。湿混时使用的液体介质常为酒精、汽油、丙酮、水等。为了保证湿混过程能顺利进行，对湿混介质的要求是：不与物料发生化学反应，沸点低易挥发，无毒性，来源广泛成本低廉等。湿磨介质的加入量必须适当，过多时料浆的体积增加，球与球之间的粉末相对减少，从而使研磨和混合效率降低；相反，介质过少时，料浆粘度增加，球的运动困难，球磨效率也因而降低。

化学法混料是将金属或化合物粉末与添加金属的盐溶液均匀混合，或者是各组元全部以某种盐的溶液形式混合，然后经沉淀、干燥、还原等处理而得到均匀分布的混合物。与机械法相比较，化学法能使物料中的各组元分布得更加均匀，从而更有利于烧结的均匀化。而且，由于化学混料的结果，基体组元的每一颗粒表面都包覆上了一层金属添加剂，这有利于烧结过程中的合金化。因此，所得的最终产品组织结构较理想，综合性能优良。在现代粉末冶金生产中，为了获得高质量的产品，已广泛采用了化学法。如制造W-Cu-Ni高密度合金、Fe-Ni磁性材料、Ag-CdO触头合金等。化学混合法的缺点是操作较麻烦，劳动条件较差。

机械混合的均匀程度取决于下列因素：混合组元的颗粒大小和形状、组元的比重、混合时所用介质的特性、混合设备的种类和混合工艺（装料量、球料比、时间和转速等）。在生产实践中，混合工艺参数大都是用实验方法来选定的。

在球磨机或振动球磨机中混料时，可以把混合和研磨工序合并进行。在这些设备中，粉末可以得到比较强烈的混合，同时，粉末颗粒也会进一步粉碎，因此，在硬质合金、结构材料和其它材料的生产中得到了广泛地应用。此时，软金属（如铜、钴、镍等）会把较硬的组元颗粒覆盖起来，使物料均匀分布。

在粉末冶金中，不仅要生产金属粉末的混合物，而且还常常要生产含有非金属组元（例如石墨、氧化物、硅等）的混合物。如在生产铁-石墨或铜-石墨减摩材料和铁-硅磁性材料时，为了避免颗粒的加工硬化，混料时不需要研磨体。

下面简单介绍检验粉末混合料均匀程度的方法。

物料的混合结果可以根据物料的工艺性能来检验，即检验粉末的粒度组成、松装密度、流动性、压制性、烧结性；测定烧结体的物理机械性能；或者用化学分析和微量化学分析等方法进行检验。对所有工艺性能进行综合鉴定的方法虽然可以反映出混合料最全面的质量概念，但是，这种方法较繁杂，并且所需时间较长。对混合料进行化学分析，由于只能局部取样，所以也只能得出混合质量的粗略估计。实践中通常只是检验混合料的部分工艺性能，并且进行化学分析。至今还没有评价粉末料混合质量的可靠、方便而又快速的检验方法。用仪器检测混合料的混合质量情况还处于研究阶段，尚未广泛使用。

三、筛分

筛分的目的在于把颗粒大小不同的原始粉末进行分级。

通常用标准筛网制成的筛子或振动筛来筛分，而对于钨钼等难熔金属的细粉或超细粉末则使用空气分级的方法。

在硬质合金生产中，筛分（擦筛）也可以用来制粒。

四、制粒

制粒是将小颗粒的粉末制成大颗粒或团粒的工序，常用来改善粉末的流动性。在硬质合金生产中，为了便于自动成形，使粉末能顺利充填模腔必须先制粒。

能承担制粒任务的设备有圆筒制粒机、圆盘制粒机和擦筛机等，有时，也用振动筛来制粒。

目前，较先进的工艺是喷雾干燥制粒。它是将液态物料雾化成细小的液滴，与加热介质（ N_2 或空气）直接接触后液体快速蒸发而干燥。

硬质合金生产中由于需要进行湿式研磨与混合，故已较广泛的采用了喷雾干燥制粒，该套装置如图 3-1 所示。

喷雾干燥制粒全过程是在密封系统中完成，共分为四个阶段：（1）料浆的雾化；（2）液滴群与加热介质相接触；（3）液滴群干燥；（4）料粒与加热介质分离。这种工艺所制得的料粒形状规则，粒度均匀，流动性好，可减少压制废品的出现。

此外，松装密度低的粉末可经过一次成形（压团）处理，将团块粉碎后再使用。但是，这时由于粉末的加工硬化而往往需要重新退火。

五、加成形剂、润滑剂

在压形前，粉末混合料中常常要添加一些改善压制过程的物质——成形剂或者添加在烧结中能造成一定孔隙的物质——造孔剂。

另外，为了降低压形时粉末颗粒与模壁和模冲间摩擦、改善压坯的密度分布、减少压模磨损和有利于脱模，常加入一种添加物——润滑剂，如石墨粉、硫磺粉和下述的成形剂物质。

成形剂是为了提高压坯强度或为了防止粉末混合料离析而添加的物质，在烧结前或烧结时该物质被除掉，有时也叫粘结剂，如硬脂酸锌、合成橡胶、石蜡等。

选择成形剂、润滑剂的基本条件是：

- （1）有较好的粘结性和润滑性能，在混合粉末中容易均匀分散，且不发生化学变化。
- （2）软化点较高，混合时不易因温度升高而熔化。
- （3）混合粉末中不致于因添加这些物质而使其松装密度和流动性明显变差，对烧结体特性也不能产生不利影响。
- （4）加热时，从压坯中容易呈气态排出，并且这种气体不影响发热元件、耐火材料的寿命。

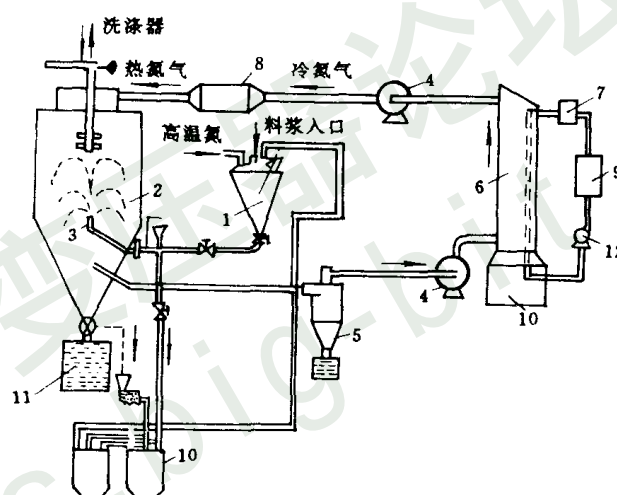


图 3-1 喷雾干燥制粒装置示意图

- 1—搅拌槽；2—雾化塔；3—喷嘴；4—鼓风机；5—旋风收集器；
6—洗涤冷凝器；7—冷凝器；8—加热器；9—水槽；10—贮槽；
11—料桶；12—泵

粉末冶金铁、铜基零件中常加入硬脂酸锌作成形剂、润滑剂，对其技术要求是：

金属锌	游离脂肪酸	水	粒度
10.2%~11.2%	<0.5%	<0.5%	-200 目

对石墨粉的技术要求是：

灰分	硫	挥发物	夹杂	溶于盐酸的铁	粒度
<5%	<0.2%	<1%	<0.8%	<1.0%	-200 目

硬质合金制造工艺中常用石蜡、合成橡胶作成形剂，此外，还有聚乙烯醇、乙二醇等。

成形剂通常在混料过程中以干粉末的形式加入，与主要成分的金属粉末一起混合，在某些场合（如硬质合金生产）也以溶液状态加入，此时，先将石蜡或合成橡胶溶于汽油或酒精中，再将它掺入料浆或干的混合料中。压制前，需将其中的汽油或酒精挥发。

第二节 金属粉末压制过程

一、金属粉末压制现象

粉末料在压模内的压制如图 3-2 所示。

压力经上模冲传向粉末时，粉末在某种程度上表现有与液体相似的性质——力图向各个方向流动，于是引起了垂直于压模壁的压力——侧压力。

粉末在压模内所受压力的分布是不均匀的，这与液体的各向均匀受压情况有所不同。因为粉末颗粒之间彼此摩擦、相互楔住，使得压力沿横向（垂直于压模壁）的传递比垂直方向要困难得多。并且粉末与模壁在压制过程中也产生摩擦力，此力随压制压力而增减。因此，压坯在高度上出现显著的压力降，接近上模冲端面的压力比远离它的部分要大得多，同时中心部位与边缘部位也存在着压力差，结果，压坯各部分的致密化程度也就有所不同。

在压制过程中，粉末由于受力而发生弹性变形和塑性变形，压坯内存在着很大的内应力，当外力停止作用后，压坯便出现膨胀现象——弹性后效。

二、金属粉末压制时的位移与变形

众所周知，粉末在压模内经受压力后就变得较密实且具有一定的形状和强度，这是由于在压制过程中，粉末之间的孔隙度大大降低，彼此的接触显著增加。也就是说，粉末在压制过程中出现了位移和变形。

1. 粉末的位移

粉末在松装堆集时，由于表面不规则，彼此之间有摩擦，颗粒相互搭架而形成拱桥孔洞的现象，叫做搭桥。

粉末体具有很高的孔隙度，如还原铁粉的松装密度一般为 $2\sim 3\text{g/cm}^3$ 而致密铁的密度是 7.8g/cm^3 ；工业用中颗粒钨粉的松装密度是 $3\sim 4\text{g/cm}^3$ ，而致密钨的密度是 19.3g/cm^3 。当施加压力时，粉末体内的拱桥效应遭到破坏，粉末颗粒便彼此填充孔隙，重新排列位置，增加接触。现用两颗粉末来近似地说明粉末的位移情况，如图 3-3 所示。

然而，粉末体在受压状态时所发生的位移情况要复杂得多，可能同时发生几种位移，而且，位移总是伴随着变形而发生的。

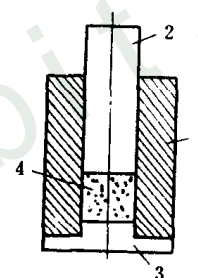


图 3-2 压制示意图 (2)

1—阴模；2—上模冲；
3—下模冲；4—粉末

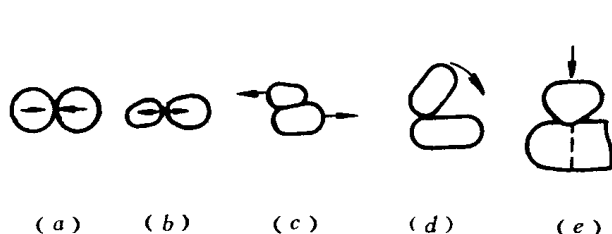


图 3-3 粉末位移的形式^[3]

(a) 粉末颗粒的接近；(b) 粉末颗粒的分离；(c) 粉末颗粒的滑动；(d) 粉末颗粒的转动；(e) 粉末颗粒因粉碎而产生的移动

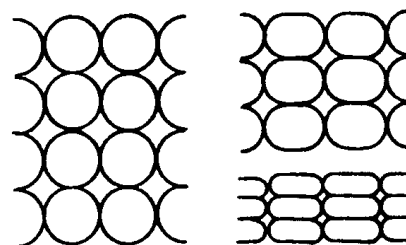


图 3-4 压制时粉末的变形^[4]

2. 粉末的变形

如前所述，粉末体在受压后体积大大减少，这是因为粉末在压制时不但发生了位移，而且发生了变形，粉末变形可能有三种情况：

(1) 弹性变形 外力卸除后粉末形状可以恢复原形。

(2) 塑性变形 压力超过粉末的弹性极限，变形不能恢复原形。压缩铜粉的实验指出，发生塑性变形所需要的单位压制压力大约是该材质弹性极限的 2.8~3 倍。金属的塑性越大，塑性变形也就越大。

(3) 脆性断裂 单位压制压力超过强度极限后，粉末颗粒就发生粉碎性的破坏。当压制难熔金属如 W、Mo 或其化合物如 WC、Mo₂C 等脆性粉末时，除有少量塑性变形外，主要是脆性断裂。

粉末的变形如图 3-4 所示。

由图可知，压力增大时，颗粒发生变形，由最初的点接触逐渐变成面接触；接触面积随之增大，粉末颗粒由球形变成扁平状，当压力继续增大时，粉末就可能碎裂。

三、金属粉末的压坯强度

在粉末体成形过程中，随着成形压力的增加，孔隙减少，压坯逐渐致密化，由于粉末颗粒之间联结力作用的结果，压坯的强度也逐渐增大。

实验指出，粉末颗粒之间的联结力大致可分为两种：(1) 粉末颗粒之间的机械啮合力。如前所述，粉末的外表面呈凹凸不平的不规则形状，通过压制，粉末颗粒之间由于位移和变形可以互相楔住和钩连，从而形成粉末颗粒之间的机械啮合，这是使压坯具有强度的主要原因之一。粉末颗粒形状越复杂，表面越粗糙，则粉末颗粒之间彼此啮合得越紧密，压坯的强度越高。(2) 粉末颗粒表面原子之间的引力。在金属晶格结构中，金属原子之间因引力和斥力相等而处于平衡状态，当原子间距小于平衡时的常数值时，原子之间产生斥力；反之，便产生引力。能够产生这种引力的区间称为引力范围。在金属粉末处于压制后期时，粉末颗粒受强大外力作用而发生位移和变形，粉末颗粒表面上的原子就彼此接近，当进入引力范围之内时，粉末颗粒便由于引力作用而联结起来，于是，压坯便具有一定的强度，粉末的接触区域越大其压坯强度越高。

应当注意，上述两种力在压坯中所起的作用并不是相同的，还与粉末压制过程有关。对于任何金属粉末来说，压制时粉末颗粒之间的机械啮合力是使压坯具有强度的主要联结力。

需要指出，金属粉末在压形前往往必须添加成形剂，才能使压坯具有足够的强度。

下面介绍压坯强度的测定。

压坯强度是指压坯反抗外力作用保持其几何形状和尺寸不变的能力，是反映粉末质量优劣的重要标志之一。压坯强度的测定方法目前主要有：压坯抗弯强度试验法和测定压坯边角稳定性的转鼓试验法，此外还有圆柱状或轴套形压坯沿其直径方向加压测试破坏强度（压溃强度）的方法。

抗弯强度试验用压坯试样 ASTM 标准是宽 12.7mm，厚 6.35mm，长 31.75mm（中国标准 GB5319—85：12×6×30mm）。在标准测定装置上测出破断负荷，根据下列公式计算：

$$\sigma_{bb\text{压坯}} = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3-1)$$

式中 $\sigma_{bb\text{压坯}}$ —— 压坯抗弯强度，MPa；

P —— 破断负荷，N；

L —— 试样支点间距离，ASTM：25.4mm（中国：25mm）；

b —— 试样宽度，mm；

h —— 试样厚度，mm。

压溃强度的测试方法如图 3-5 所示。这种压溃强度是粉末冶金轴套类零件的特有的强度性能表示方法。

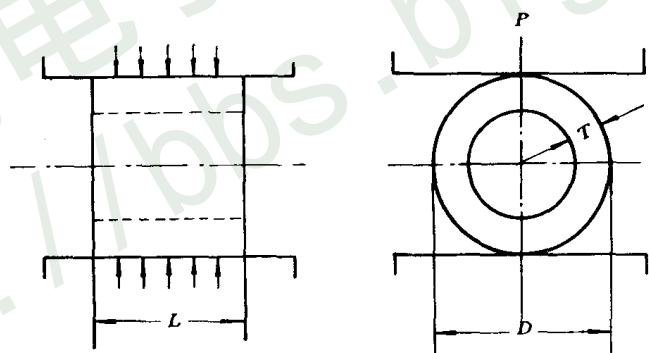


图 3-5 压溃强度测定示意图

测定时，将轴套试样放在两个平板之间，逐渐增加负荷直到试样出现裂纹而负荷值不再上升为止。此时，所指的压力即为压溃负荷，按下列公式计算得的 K 值即为径向压溃强度：

$$K = \frac{P(D - T)}{LT^2}$$

式中 K —— 压坯径向压溃强度，MPa；

P —— 压溃负荷，N；

T —— 试样厚度，等于 $\frac{1}{2}$ （外径—内径），mm；

D —— 试样外径，mm；

L —— 试样长度，mm。

电解铜粉和还原铁粉压坯的抗弯强度与成形压力的关系如图 3-6 和图 3-7 所示。

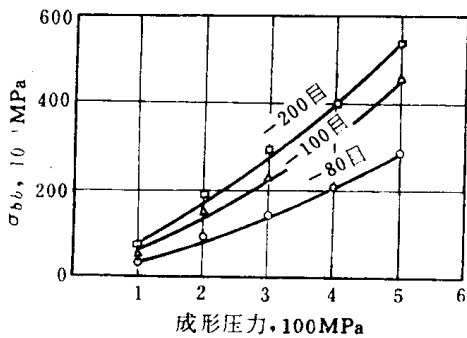


图 3-6 电解铜粉压坯的抗弯强度与成形压力的关系^[5]

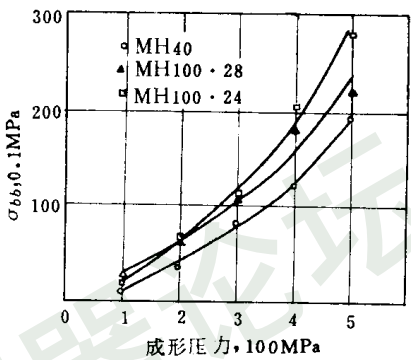


图 3-7 还原铁粉压坯的抗弯强度和成形压力的关系^[5]

测定边角稳定性的转鼓试验是将直径 12.7mm 厚 6.35mm 的圆柱状压坯装入 14 目的金属网制鼓筒中，以 87r/min 的转速转动 1000 转后，测定压坯的质量损失率来表征压坯强度的^[27]。

$$S = \frac{A - B}{A} \times 100 \tag{3-2}$$

式中 S —— 质量减少率，%；

A —— 试样的原始质量，g；

B —— 试样的最终质量，g。

在转鼓试验中，质量减少率越小，压坯的强度越好。电解铜粉与还原铁粉的转鼓试验结果如图 3-8 和图 3-9 所示。

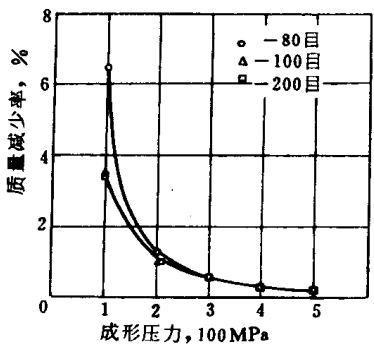


图 3-8 电解铜粉的转鼓试验压坯强度^[5]

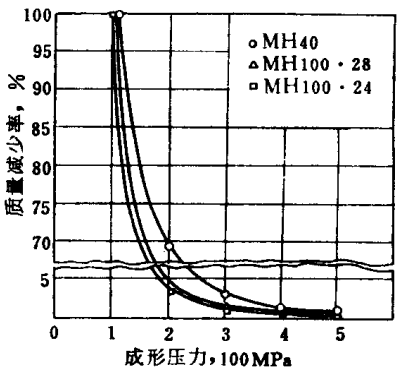


图 3-9 还原铁粉的转鼓试验压坯强度^[5]

第三节 压制压力与压坯密度的关系

一、金属粉末压制时压坯密度的变化规律

粉末体受压后发生位移和变形，在压制过程中随着压力的增加，压坯的相对密度出现有规律的变化，通常将这种变化假设为如图 3-10 所示的三个阶段。

第 I 阶段：在这阶段内，由于粉末颗粒发生位移，填充孔隙，因此当压力稍有增加时，压坯的密度增加很快，所以，此阶段又称为滑动阶段。

第 II 阶段：压力继第 I 阶段施压后继续增加时，压坯的密度几乎不变。这是由于压坯经第 I 阶段压缩后其密度已达到一定值，粉末体出现了一定的压缩阻力，在此阶段内，虽然加大压力，但孔隙度不能减少，因此密度也就变化不大。

第 III 阶段：当压力继续增大超过某一定值后，随着压力的升高，压坯的相对密度又继续增加，因为当成形压力超过粉末的临界应力后，粉末颗粒开始变形，由于位移和变形都起作用，因此，压坯密度又随之增加。

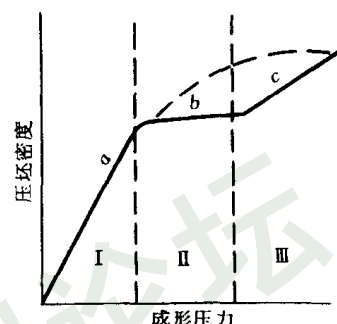


图 3-10 压坯密度与成形压力的关系⁽⁶⁾

应当指出，上述三个阶段是为了讨论问题而假设的理想状态，实际情况是复杂的。在第 I 阶段，粉末体的致密化虽然以粉末体的位移为主，但同时也必然会有少量的变形；同样，在第 III 阶段，致密化是以粉末颗粒的变形为主，而同时伴随着少量的位移。

其次，第 II 阶段的存在情况也是根据粉末种类的不同而有差异的。硬而脆的粉末，其第 II 阶段较明显，曲线较平坦；而塑性较好的粉末其第 II 阶段则不明显。如压制铜、锡、铅等塑性很好的金属粉末时，第 II 阶段基本消失，如图 3-11 所示。

二、压制压力与压坯密度关系的解析

在粉末冶金过程中，成形是仅次于烧结的一个主要工序，随着粉末冶金技术的不断发展，对成形工艺的研究也引起了人们的高度重视，尽管如此，有关粉末冶金成形的理论至今仍然众说纷纭并无定论。

1923 年汪克尔（Walker）根据实验首次提出了粉末体的相对体积与压制压力的对数呈线性关系的经验公式。几十年来，许多科学家对压形问题进行了一系列的研究，并提出了许多压制的理论公式或经验公式，其中尤以巴尔申（Бальшин）、川北、艾西（Athy）和黄培云方程式最为重要。这些理论公式和经验公式如表 3-2 所示^(8,9,10,11,12,13,14,15)。

由表 3-2 所列压制理论的公式数量不少，但没有一个公式在实践检验中是完全正确无误的。多数理论都把粉末体作为弹性体处理，并且未考虑到粉末在压制过程中的加工硬化，有的作者未考虑到粉末之间的摩擦，而且多数理论全都忽略了压制时间的影响。不言而喻，这些问题都必将影响到压制理论的正确性和使用范围。进一步探索和研究出符合实践并能起指导作用的压制理论是今后粉末冶金工作者急待解决的重要任务之一。

现将几个有代表性的压制理论介绍如下：

1. 巴尔申压制理论简介^[3,8]

由虎克定律可知，对于致密金属，应力无限小的增量正比于变形无限小的增量，即

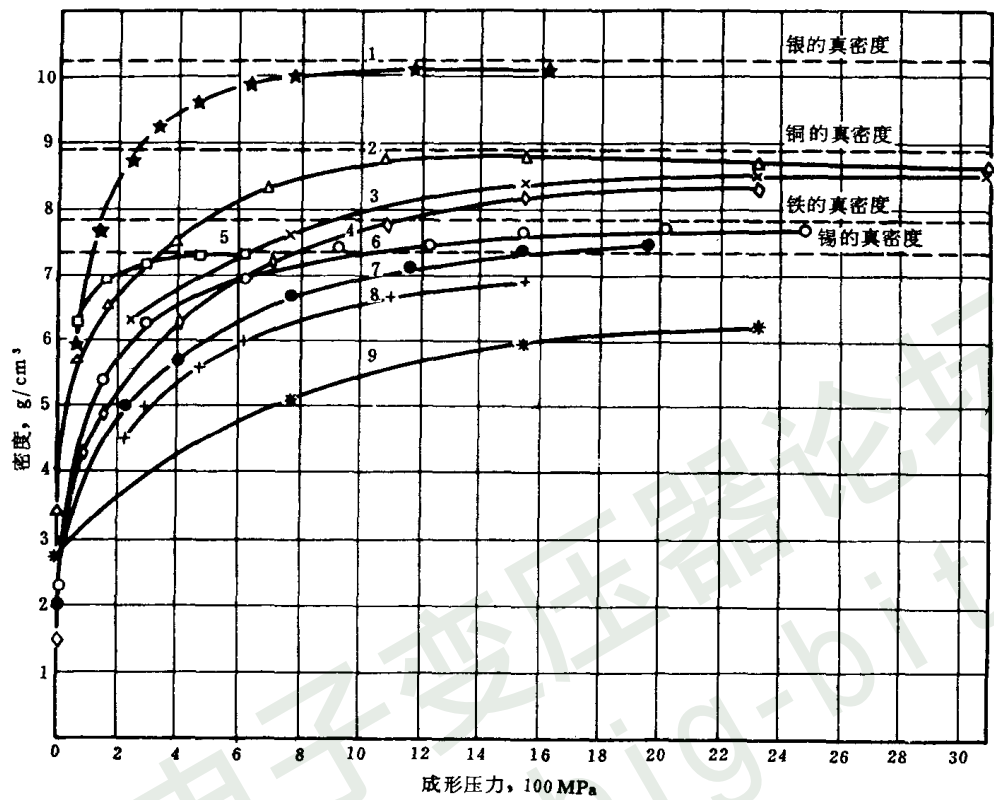


图 3-11 各种粉末的成形压力和压坯密度的关系^[7]

1—结晶银粉—100 目；2—粗电解铜粉—100 目；3—析出细铜粉；4—电解细铜粉；5—喷雾锡粉—325 目；
6—软纯电解铁粉；7—氢还原铁粉—100 目；8—纯铁粉；9—退火粉碎钢粉—100 目

$$d\sigma = \frac{dP}{A} = \pm Kdh \quad (3-3)$$

式中 P —— 压力；
 A —— 横断面积；

表 3-2 关于粉末压形的理论公式及经验公式

序号	提出日期	著者名称	公 式	注 解
1	1923	汪克尔	$\beta=k_1-k_2\lg P$	k_1, k_2 —系数 P —压制压力 β —相对体积
2	1930	艾西	$\theta=\theta_0e^{-\beta P}$	θ —压力 P 时的孔隙度 θ_0 —无压时的孔隙度 β —压缩系数

续表 3-2

序号	提出日期	著者名称	公 式	注 解
3	1938	巴尔申	$\frac{dP}{d\beta} = -lP$ $\lg P_{\max} - \lg P = L (\beta - 1)$ $\lg P_{\max} - \lg P = m \lg \beta$	P_{\max} —相应于压至最紧密状态 ($\beta=1$) 时的单位压力 L —压制因素 m —系数 β —相对体积
4	1944	沙皮罗 (I. Shapiro)	$\frac{1-D}{1-D_0} = e^{-kP}$	D —压坯相对密度 D_0 —压坯原始相对密度 k —系数
5	1948 1948	柯诺皮斯基 (K. Konopicky) 托勒 (C. Torre) 浮西 (E. Voce)	$\frac{dD}{dP} = k (1-D)$ $P = k \ln \frac{\theta_0}{\theta_P}$ $\frac{1-D}{1-D_0} = e^{-kP}$	θ_0 — $P=0$ 时的孔隙体积的外推值 θ_P —压力为 P 时的孔隙体积
6		特尔查赫 (Terzaghi)	$\theta = a \lg (P + P_c) - \beta (P + P_c) + \gamma$	θ —孔隙度系数 P —外压 a 、 β 、 γ —系数
7	1948	史密斯	$\rho_{\text{压}} = \rho_{\text{松}} + k \sqrt[3]{P}$	$\rho_{\text{压}}$ —压坯密度 $\rho_{\text{松}}$ —粉末松装密度
8	1949	卢特柯夫斯基 (Rutkowski)	$\rho_{\text{压}} = a \lg P - \lg b$	a 、 b —系数
9	1951	巴尔豪逊 (C. Ballhausen)	$P = \frac{kx}{1-x}$	x —模冲行程 k —系数
10	1951	艾特 (C. Agte) 帕特尔德里克 (M. Petrdlik)	$\rho_{\text{压}} = kP^{\frac{1}{n}} + \rho_{\text{松}}$ $\rho_{\text{压}} = kP^{\frac{1}{n-1}} + \rho_{\text{松}}$	$\rho_{\text{松}}$ —粉末摇实密度 n —系数, 粉末粒度为 $5\mu\text{m}$ 时, $n=4$; $200\sim 300\mu\text{m}$ 时, $n=3$; $300\sim 1000\mu\text{m}$ 时, $n=2$
11	1954	那托科娃 (Т. Н. Знатокова) 里赫特曼 (В. И. Л. ИХТМАН)	$\ln \theta' = kP + \ln \theta'_0$	θ' —压坯孔隙度 θ'_0 —粉末松装时的孔隙度 k —系数, 对铜-石墨粉料, $k = 1.34 \times 10^{-2}$
12	1956	川北公夫	$C = \frac{abP}{1+bP}$	C —粉末体积减少率 a 、 b —系数
13	1960	巴宾 (В. И. Бабин) 波尔特诺依 (К. И. Портной) 萨姆索诺夫 (Г. В. Самсонов)	$\ln P = -m \lg \beta + C$	m —系数, 对于 TiB_2 、 CrB_2 (TiCr) B_2 , $m = 10.5 \sim 11.3$, $C = 3.02 \sim 3.24$

续表 3-2

序号	提出日期	著者名称	公 式	注 解
14	1961	黑克尔 (R. W. Heckel)	$\ln \frac{1}{1-D} = kP + A$	A 、 k —系数
15	1962	尼古拉耶夫 (А. Н. Николаев)	$P = \sigma_s C D \ln \frac{D}{1-D}$	σ_s —金属粉末的屈服极限 C —系数
16	1962	米尔逊 (Г. А. Меерсон)	$\lg (P+k) \approx -n \lg \beta + \lg P_k$	P_k —金属最大压密时的临界压力 k 、 n —系数
17	1963	库宁 (Н. Ф. Книн) 尤尔钦科 (Б. Д. Юрченко)	$\rho = \rho_{\max} - \frac{k_0}{\alpha} e^{-\alpha P}$	ρ_{\max} —压力无限大时的极限密度 α 、 k_0 —系数
18		奴挺 (Nutting)	$\epsilon = \phi^{-1} P^{\beta} t^k$	ϵ —体积应变 P —压缩应力 t —时间 ϕ 、 β 、 k —系数
19	1963	平井西夫	$\frac{d\epsilon}{dt} = \left(\frac{\beta}{\phi} t^k f^{\beta-1} \right) \frac{df}{dt} + \left(\frac{K}{\phi} t^{k-1} f^{\beta-1} \right) f$	f —外力 ϵ —应变 ϕ 、 β 、 k —系数
20	1964~1980	黄培云	$\lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)}{(\rho_m - \rho)} \frac{\rho}{\rho_0} = n \lg P - \lg M$ $m \lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)}{(\rho_m - \rho)} \frac{\rho}{\rho_0} = \lg P - \lg M$	ρ_m —致密金属密度 ρ_0 —压坯原始密度 ρ —压坯密度 P —压制压强 M —相当于压制模数 n —相当于硬化指数的倒数 m —相当于硬化指数
21	1973	巴尔申 查哈良 (Н. В. Захарян) 马奴卡 (Н. В. Манукян)	$P = 3^* P_0 d^2 \frac{\Delta d}{\theta_0}$	P_0 —初始接触应力 d —相对密度 θ_0 — $(1-d)$ $\alpha = \frac{d^2 (d-d_0)}{\theta_0}$

σ ——应力 $= \frac{P}{A}$;

dh ——物体高度变形无限小的增量;

K ——比例常数。

当物体的加工硬化忽略不计时，上述公式也可应用于塑性变形。

对粉末冶金压制过程应用虎克定律即可得出有关压制理论方程。如图 3-12 所示 将粉末装在圆柱形压模中，在压制压力 P 作用下，高度为 h_0 。如增加压力 dP 高度减少 dh ，压坯的接触横断面为 A'_H ，则有

$$d\sigma = \frac{dP}{A'_H} = -kdh \quad (3-4)$$

式中 k ——常数。

在 (3-3)、(3-4) 两式中比例常数 K 及 k 与初始高度 h_0 有关, 即

$$d\sigma = \frac{dP}{A'_H} = -k' \frac{dh}{h_0} \quad (3-5)$$

式中 k' ——比例系数, 与加工硬化程度无关, 在一定程度上相当于弹性模数。

h_0 是装粉高度, 但它在经受压力之后变为最终产品高度 h_K (此时压坯孔隙度为零), 于是可得出更接近实际的公式

$$\frac{dP}{A'_H} = -k'' \frac{dh}{h_K} \quad (3-6)$$

式中 k'' ——压缩模数。

当压坯横截面积一定时, 即

$$S = S_K$$

所以

$$\beta = \frac{V}{V_K} = \frac{hS}{h_K S_K} = \frac{h}{h_K}$$

式中 β ——相对体积, 即压坯体积 V 与致密金属体积 V_K 之比, $\beta > 1$ 。

$$d\beta = \frac{dh}{h_K} \quad (3-7)$$

将 (3-7) 代入 (3-6) 可得:

$$\frac{dP}{A'_H} = -k'' \frac{dh}{h_K} = -k'' d\beta \quad (3-8)$$

因为

$$A'_H = \frac{P}{\sigma}$$

所以

$$\frac{dP}{\frac{P}{\sigma}} = -k'' d\beta$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{-k''}{\sigma} d\beta = -l d\beta \quad (3-9)$$

式中 l ——压制因素。

压制过程中压坯体积的缩小仅仅是孔隙的缩小, 特别是在开始压制阶段是如此, 于是

$$\frac{dP}{P} = -l d\epsilon = -l d(\beta - 1) \quad (3-10)$$

式中 ϵ ——孔隙度系数, $\epsilon = \beta - 1$ 。

如前所述, 孔隙度 $\theta = 1 - d$ (相对密度) $= 1 - \frac{1}{\beta}$

而 $d = \frac{\rho_K}{\rho_m}$, $\beta = \frac{V_K}{V_m} = \frac{\rho_m}{\rho_K}$

式中 ρ_K , ρ_m ——分别是压坯和致密金属的密度。

所以

$$\beta = \frac{1}{1 - \theta}$$

$$\epsilon = \beta - 1 = \frac{1}{1 - \theta} - 1 = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

即孔隙度系数 ϵ 为孔隙体积与粉末颗粒的体积之比

对 (3-10) 式积分

$$\int \frac{dP}{P} = -l \int d(\beta - 1)$$

$$\ln P = -l(\beta - 1) + C$$

当 $\beta=1$ 时, C 即相当于最大压紧程度时的最大压力的对数 $\ln P_{\max}$

$$\text{所以} \quad \ln P = \ln P_{\max} - l(\beta - 1) \quad (3-11)$$

利用 $\ln x = \frac{\lg x}{\lg e}$ 的关系, 换成常用对数, 得

$$\lg P = \lg P_{\max} - L(\beta - 1) \quad (3-12)$$

$$L = \lg e \cdot l = 0.434l \quad (3-13)$$

根据方程式 (3-12), 可以作成如图 3-13 所示的理想压制图。

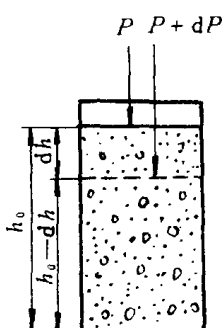


图 3-12 压制过程示意图

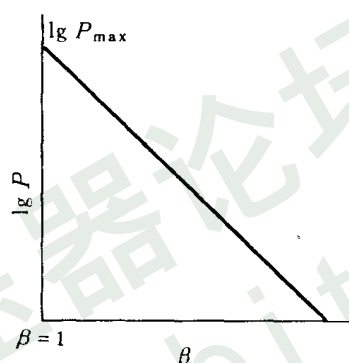


图 3-13 理想压制图

米尔逊为了简化推导, 假设粉末塑性变形时既无加工硬化, 又无接触区域的应力 (σ) 变化。在压制过程中, 压坯总断面上的接触断面的增值 $A'_H/S_{\text{压坯}}$ 与相对密度 $d = \frac{1}{\beta}$ 有关。随着粉末的逐步压紧, 当 $h \rightarrow h_K$ 时, β 与 $d \rightarrow 1$, 即

$$\frac{h}{h_K} = \beta = \frac{1}{d}$$

由于 $A'_H/S_{\text{压坯}}$ 增加比 β 的降低 (或相对密度的增加) 要快得多, 所以

$$\frac{A'_H}{S_{\text{压坯}}} = d^m = \frac{1}{\beta^m} \quad (3-14)$$

式中 m ——压缩因素。

而

$$\frac{P}{A'_H} = \sigma_K = \text{常数}$$

代入 (3-14) 得

$$\frac{P}{\sigma_K} = \frac{1}{\beta^m}$$

两边取对数, 得

$$\lg P - \lg \sigma_K = -m \lg \beta$$

所以

$$\lg P = \lg P_{\max} - m \lg \beta \quad (3-15)$$

式中 $P_{\max} = \sigma_K = HM \approx HB \approx HV$

HM —— 麦氏硬度;

HB —— 布氏硬度;

HV —— 维氏硬度。

巴尔申的压制方程已经过很多学者的实验检验, 表明此方程仅在一定场合中是正确的,

压制因素 L 与 m 都取决于粉末粒度和粒度组成。实际的压制曲线不等于直线，巴尔申本人也指出，当用松装密度 1.42g/cm^3 的电解铜粉作成直径 9.25mm 高度 2mm 的试样进行试验时，得出的图形如图 3-14 所示。

与此图形相对应的数据如表 3-3 所示。

表 3-3 临界应力 σ_K 与压缩程度之间的关系

粉末压缩程度特性			压制因素 L	$\sigma_K, 10\text{MPa}$
单位压制压力 MPa	压坯相对体积	孔隙度, %		
34	2.5	60	0.68	36
107	1.82	45	0.88	56
69	1.089	8	1.39	88

由图和表可知，随着压制压力的增加，压制因素不是不变，而是随之增加， σ_K 也发生了变化。

巴尔申方程曲线之所以与实际情况不大一致是由于：(1) 他将粉末体当作理想弹性体看待，运用虎克定律于压制过程。但是实际上，粉末体在压制过程中并不适用虎克定律。在压制初期，较小的压力就可使粉末体发生很大的塑性变形；压制终了时，这种塑性变形可高达 70% 以上。因此，目前有不少人提出应把粉末体当作弹塑性体看待。

(2) 假定粉末变形时无加工硬化现象，事实上，粉末体在压制过程中必然产生加工硬化现象；并且粉末愈软，压制压力越高，则加工硬化现象愈严重。(3) 未考虑摩擦力的影响，在压制中，粉末之间或粉末与模壁之间存在着摩擦，从而必然出现压力损失。(4) 未考虑到压制时间的影响。(5) 只考虑了粉末的弹性性质，而未考虑或忽略了粉末的流动性质。(6) 在公式推导过程中，未能将“变形”与“应变”严格区分开来。综上所述，巴尔申在推导其压制理论过程中所作的一些假设条件与实际情况有较大出入，因此，该压制理论仅在某些情况下才能应用，没有普遍意义。

2. 川北公夫压制理论简介^[13,14]

日本的川北公夫于 1956 年发表了关于各种粉末（大部分是金属氧化物）在压制过程中的行为的研究报导。他在研究时采用的钢压模受压面积为 2cm^2 粉末粒度 200 目左右 粉末装入压模后在油压机上逐步加压，最高压力达 10136kgf ($\sim 0.1\text{MN}$) 然后测定粉末体的体积变化，作出了各种粉末压力-体积曲线，并得出了一个经验公式。

川北在研究压制过程中作了下述假设：

- (1) 粉末层内所有各点的单位压力相等。
- (2) 粉末层内各点的压力是外力和粉末内固有的内压力之和，这种内压力的原因虽然

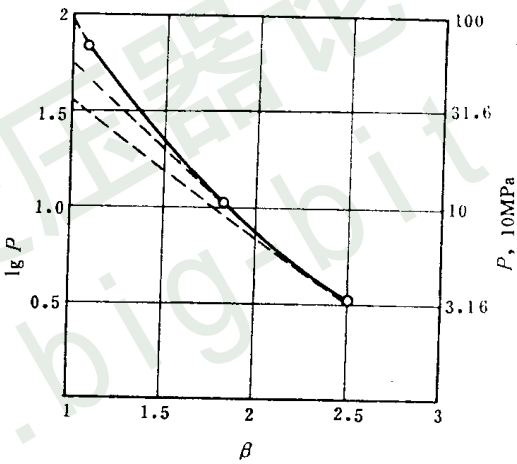


图 3-14 典型实际压制图

暂时还不清楚，但可以根据粉末的聚集力或吸附力来考虑，它和粉末的屈服值有密切关系。

(3) 粉末层各断面上的外压力与该断面上粉末的实际断面积受的压力总和保持平衡。外压如增加，粉末体便压缩，断面上粉末颗粒的实际接触断面积增加，于是又处于新的平衡状态。

(4) 每个粉末颗粒仅能承受它所固有的屈服极限的能力。

(5) 粉末压缩时的各个颗粒位移的几率 ω 和它邻接的孔隙大小成比例。如果没有孔隙即使外压再大也不能产生压缩，因此，粉末层能承受极大的负荷，并且它所承受的负荷和 ω 成反比。

川北在此五个假设的基础上考察了压制过程。设无压时和受外部单位压力 P 时的粉末体的体积为 V_0 和 V ，粉末固有的内部单位压力为 P_0 ，则粉末体各部分所受的力是 $P + P_0$ ，如粉末体的断面积为 S_0 ，则各层所受的全部负荷是 $(P + P_0) S_0$ 。

各层的粉末颗粒数为 n ，各个颗粒的平均断面积是 s_0 ，颗粒固有的屈服极限是 π ，粉末体完全充填时的颗粒数为 n_∞ ，

$$n_\infty = S_0/s_0 \quad (3-16)$$

一个颗粒所邻接的孔隙几率 $\omega = \frac{n_\infty - n}{n_\infty}$ ，粉末体层各部分承受的负荷根据假设条件 (3)、(4)、(5) 项为 $\pi s_0 n / \omega$ ，在平衡状态时应等于 $(P + P_0) S_0$

$$\therefore (P + P_0) S_0 = \pi s_0 n n_\infty / (n_\infty - n) \quad (3-17)$$

全部颗粒的实际体积以 V_∞ 表示，从几何学知道

$$\frac{n s_0}{S_0} = \frac{V_\infty}{V} \quad (3-18)$$

由 (3-16)、(3-17)、(3-18) 式可得

$$(P + P_0)(V - V_\infty) = \pi V_\infty = \text{常数} \quad (3-19)$$

$$P = 0 \text{ 时 } V = V_0$$

由 (3-19) 式可得粉末固有的内压力 P_0 和粉末颗粒的屈服值 π 有如下关系：

$$P_0 = \pi V_\infty / (V_0 - V_\infty) \quad (3-20)$$

将 (3-19) 式代入 (3-20) 式得

$$(V_0 - V)/V_0 = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} \times \frac{\frac{P}{P_0}}{1 + \frac{P}{P_0}} \quad (3-21)$$

设

$$a = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} \quad (3-22)$$

$$b = \frac{1}{P_0} = \frac{V_0 - V_\infty}{\pi V_\infty} \quad (3-23)$$

由 (3-22)、(3-23) 两式可得

$$\pi = \frac{a}{b(1 - a)} \quad (3-24)$$

$$\therefore C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{abP}{1 + bP} \quad (3-25)$$

式中 C —— 粉末体积减少率；

P —— 荷重；

V_0 —— 无压时的粉末容积；

V —— 压力为 P 时的粉末容积。

(3-24) 式中 π 与粉末性质有什么直接关系至今还不太清楚，需进一步研究。

表 3-4 所示为几种粉末的 a 、 b 和 π 值。

表 3-4 各种粉末的 a 、 b 和 π 值

名 称	a	b	π
Ni 粉	0.3571	0.164	—
Fe 粉	0.5263	0.079	—
粗 Cu 粉	0.5882	0.171	—
Sn 粉	0.6135	0.096	—
细 Cu 粉	0.6536	0.153	—
锌白粉	0.5559	0.124	10.1
MgO	0.7307	0.228	11.9
SiO ₂	0.7937	0.252	15.3

川北对十种粉末进行压制得到的粉末体积减少率与压力的关系如图 3-15 所示。

3. 艾西-沙皮罗-柯诺皮斯基压制理论简介^(8,11,13,14)

1930 年艾西研究了关于沉积岩和粘土的孔隙率和压力的关系，得出了如下的规律：

$$\theta = \theta_0 e^{-\beta P} \quad (3-26)$$

式中 θ_0 —— 无压时的孔隙率；

θ —— 压力 P 时的孔隙率。

$$\therefore \theta_0 = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} \quad \theta = \frac{V - V_\infty}{V} \quad (3-27)$$

将 (3-26) 式展开近似到第二项，并代入 (3-27) 式则

$$\frac{V - V_\infty}{V} = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} (1 - \beta P) \quad (3-28)$$

所以粉末体积减少率为

$$C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\left(\frac{V_0 - V_\infty}{V_\infty}\right)\beta P}{1 + \left(\frac{V_0 - V_\infty}{V_\infty}\right)\beta P} \quad (3-29)$$

(3-29) 式即 (3-25) 式中 $a \rightarrow 1$ 时的情况，即 $V_0 \gg V_\infty$ 的情况：

$$b = \left(\frac{V_0 - V_\infty}{V_\infty}\right)\beta \approx \frac{V_0}{V_\infty}\beta \quad (3-30)$$

也就是说， b 和 β 成比例。

现在，假定粉末压缩过程中成立下列状态方程式

$$(P + P_0)(V - v_0) = K \quad (3-31)$$

式中 P —— 外压；

V —— 外压力 P 时粉末的体积；

P_0 —— 自然状态下的粉末有效内部力，如聚集力等；

v_0 —— 粉末的真体积，等于 $P \rightarrow \infty$ 时的体积 V_∞ ；

K —— 常数。

(3-31) 式可改写成

$$P = \frac{K}{V - v_0} - P_0 \quad (3-32)$$

由 $C_\infty = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} = a$ 式得

$$V_\infty = v_0 = V_0(1 - a) \quad (3-33)$$

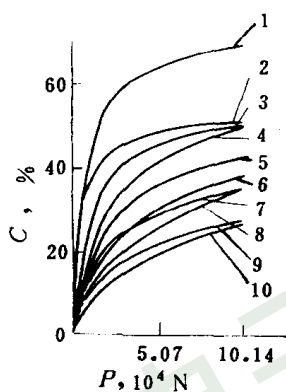


图 3-15 粉末体积减少率和压力之间的关系

1—氧化镁；2—滑石粉；3—硅酸铝；4—氧化锌；5—皂土；6—氯化钾；7—硅酸镁；8—糖；9—碳酸钙；10—糊精

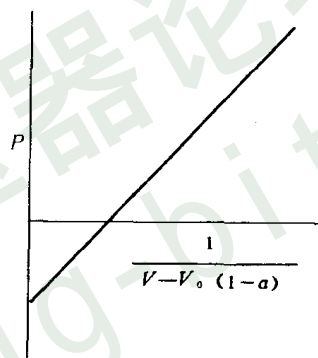


图 3-16 P 与 $1/[V - V_0(1 - a)]$ 的关系

将 (3-33) 式代入 (3-32) 式则得

$$P = \frac{K}{V - V_0(1 - a)} - P_0 \quad (3-34)$$

P 和 $1/[V - V_0(1 - a)]$ 的关系，如图 3-16 所示，呈直线关系。

(3-34) 式和 (3-31) 式很好地表明了粉末的特性。

由 (3-31) 式

$$V = \frac{K}{P_0 + P} + v_0 \quad (3-35)$$

再者，当外压 P 为零时

$$V_0 = \frac{K}{P_0} + v_0 \quad (3-36)$$

粉末体积减少率 C 为

$$C = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{V_0 - v_0}{V_0} \cdot \frac{\frac{1}{P_0}P}{1 + \frac{1}{P_0}P} \quad (3-37)$$

(3-37) 式和 (3-25) 式完全相同, 所以 (3-25) 式中的系数

$$a = \frac{V_0 - v_0}{V_0} \quad b = \frac{1}{P_0}$$

4. 黄培云压制理论简介⁽⁸⁾

1964 年我国黄培云教授对粉末压形问题进行研究之后, 考虑了粉末体的非线性弹滞体的特征与压形时应变大幅度变化这些事实, 根据理论推导和实验验证, 提出了一种新的压制理论, 其内容大致如下。

对于一个理想弹性体, 根据虎克定律应有如下关系:

$$\sigma = M\epsilon \quad (3-38)$$

式中 σ —— 应力;

ϵ —— 应变;

M —— 弹性模量。

上式对时间求导数, 得

$$\frac{d\sigma}{dt} = M \frac{d\epsilon}{dt} \quad (3-39)$$

对一个同时具有弹性和粘滞性的固体, 马克斯威尔 (Maxwell) 曾指出有如下关系:

$$\frac{d\sigma}{dt} = M \frac{d\epsilon}{dt} - \frac{\sigma}{\tau_1} \quad (3-40)$$

在恒应变情况下, $d\epsilon/dt=0$, 则

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{\sigma}{\tau_1}$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{\tau_1} dt$$

积分后得

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (3-41)$$

式中

σ_0 —— $t=0$ 时的应力;

τ_1 —— 应力弛豫时间。

随后凯尔文 (Kelvin) 等人应用应变弛豫的概念, 得出描述同时具有弹性与应变弛豫性质的固体 (称为凯尔文固体) 的方程为

$$\sigma = M\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt} = M(\epsilon + \tau_2 \frac{d\epsilon}{dt}) \quad (3-42)$$

式中 η —— 粘滞系数, $\eta = M\tau_2$ 。

τ_2 —— 应变弛豫时间。

后来, 阿夫雷 (Alfrey) 与多特 (Doty) 等人同时考虑了应力弛豫与应变弛豫的关系, 引进标准线性固体的概念, 并指出它服从以下关系:

$$(\sigma + \tau_1 \frac{d\sigma}{dt}) = M(\epsilon + \tau_2 \frac{d\epsilon}{dt}) \quad (3-43)$$

标准线性固体的概念尽管已广泛地应用于金属内耗的研究中, 但不适用于粉末体的压形研究, 因为: (1) 在应力与应变都已充分弛豫或接近充分弛豫的情况下, 标准线性固体的应力与应变呈线性关系, 而粉末体则不然。 (2) 粉末体在压形时的变形程度比金属内耗

或蠕变时要大得无可比拟。此时，必然有粉末体的加工硬化，所以粉末在压制时的应力应变关系不可能维持线性关系，而应有某种非线性弹滞体的特征。据此，粉末体的压制应该用下述关系：

$$(\sigma + \tau_1 \frac{d\sigma}{dt})^n = M(\epsilon + \tau_2 \frac{d\epsilon}{dt}) \quad (3-44)$$

式中 n ——系数，一般 $n < 1$ 。

在压力为恒应力 σ_0 的情况下， $\frac{d\sigma}{dt} = 0$ ，(3-44) 式可简化为

$$\sigma_0^n = M(\epsilon + \tau_2 \frac{d\epsilon}{dt})$$

$$\frac{dt}{\tau_2} = - \frac{d[(\frac{\sigma_0^n}{M}) - \epsilon]}{[(\frac{\sigma_0^n}{M}) - \epsilon]}$$

积分后得

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-t/\tau_2} + (\frac{\sigma_0^n}{M})[1 - e^{-t/\tau_2}] \quad (3-45)$$

当粉末压制过程充分弛豫（即 $t \gg \tau_2$ ）时， $e^{-t/\tau_2} \rightarrow 0$ ，(3-45) 式可简化为：

$$\epsilon = \frac{\sigma_0^n}{M} \quad (3-46)$$

$$\lg \epsilon = n \lg \sigma_0 - \lg M \quad (3-47)$$

设粉末体在压制前的体积为 V_0 ，压坯体积为 V ，相当于致密金属所占的体积为 V_m ，压制前粉末体中孔隙体积为 V_0' ，压坯中孔隙体积为 V' ，实际上粉末体在压制时的体积变化可用 $V_0' - V'$ ($V_0' = V_0 - V_m$ ， $V' = V - V_m$) 来表征，致密金属所占的实际体积 V_m 没有变化或变化很小，所以只有孔隙体积发生了改变，可视为粉末体在压制过程中所发生的应变。

应用自然应变的概念，可得到

$$\begin{aligned} \epsilon &= \ln \frac{V_0'}{V'} = \ln \frac{V_0 - V_m}{V - V_m} = \ln \frac{\frac{V_0}{V_m} - 1}{\frac{V}{V_m} - 1} = \ln \frac{\frac{\rho_m}{\rho_0} - 1}{\frac{\rho_m}{\rho} - 1} \\ &= \ln \frac{\frac{\rho_m - \rho_0}{\rho_0}}{\frac{\rho_m - \rho}{\rho}} = \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)\rho}{(\rho_m - \rho)\rho_0} \end{aligned} \quad (3-48)$$

将 (3-48) 式代入 (3-47) 式，并用单位压制压力 p 代替恒应力 σ_0 ，可得：

$$\lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)\rho}{(\rho_m - \rho)\rho_0} = n \lg p - \lg M \quad (3-49)$$

式中 ρ ——压坯密度， g/cm^3 ；

ρ_0 ——压坯原始密度（粉末充填密度）， g/cm^3 ；

ρ_m ——致密金属密度， g/cm^3 ；

p ——单位压制压力，Pa；

n ——硬化指数的倒数， $n=1$ 时，无硬化出现；

M ——压制模量。

1980年,黄培云对双对数压制理论又做了如下发展:

(1)对(3-49)式的数学模型进行了量纲分析。指出 M 的量纲与 p^n 相同,由于不同粉末的 n 值与 M 值各不相同,因而不同粉末的 M 量纲也不相同,很难进行比较。如果改用数学模型:

$$(P + \tau_1 \frac{dP}{dt}) = M(\epsilon + \tau_2 \frac{d\epsilon}{dt})^m \quad (3-50)$$

在维持恒压力 ($\frac{dP}{dt}=0$) 情况下,解以上方程,可得:

$$\epsilon = \epsilon_0 e^{-t/\tau_2} + (\frac{P}{M})^{1/m} [1 - e^{-t/\tau_2}] \quad (3-51)$$

在充分弛豫情况下, $e^{-t/\tau_2} \rightarrow 0$, 这时

$$\epsilon = (\frac{P}{M})^{1/m} \quad (3-52)$$

对方程两边取对数,并应用自然应变概念后,可得:

$$m \lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0) \rho}{(\rho_m - \rho) \rho_0} = \lg P - \lg M \quad (3-53)$$

由于

$$\epsilon = \ln \frac{(\rho_m - \rho_0) \rho}{(\rho_m - \rho) \rho_0}$$

\therefore

$$\frac{(\rho_m - \rho_0) \rho}{(\rho_m - \rho) \rho_0} = e^\epsilon$$

$$\rho = \frac{\rho_0 \rho_m e^\epsilon}{[\rho_m + (e^\epsilon - 1) \rho_0]}$$

这样, $\lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0) \rho}{(\rho_m - \rho) \rho_0}$ 仍然应该与 $\lg P$ 值呈直线关系,如以前者为横坐标,后者为纵坐标,则所得直线的斜率为 m 值,直线与纵轴的截距为 $\lg M$ 值。如图 3-17 所示。

M 的量纲与 P 相同, M 值的大小表征粉末体压制的难易。 M 值越大,表示粉末体越难压制。 m 代表粉末体压制过程的非线性指数, m 值的大小表征粉末体压制过程硬化趋势的大小, m 值愈大表示粉末体硬化趋势愈强。 $m=1$ 时,表示粉末体压制过程呈线性变化,全无硬化趋势。一般情况下, $m>1$ 。

用压坯高度变化表示应变,由于样重 w 、压坯密度 ρ 、压坯体积 V 、压坯高度 h 、压模横断面积 A 存在着简单关系:

$$w = \rho V, V = hA, h = \frac{w}{\rho A}$$

$$(V_0 = h_0 A, h_0 = \frac{w}{\rho_0 A}; V_m = h_m A, h_m = \frac{w}{\rho_m A})$$

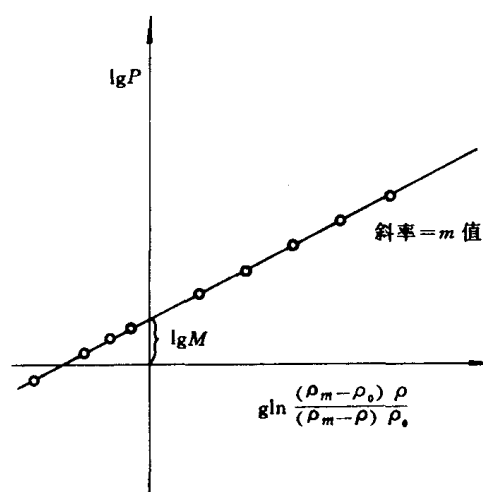


图 3-17 $\lg P$ 与 $\lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0) \rho}{(\rho_m - \rho) \rho_0}$ 的关系

$$\therefore \epsilon \equiv \ln \frac{V_0 - V_m}{V - V_m} \equiv \ln \frac{Ah_0 - Ah_m}{Ah - Ah_m} \equiv \ln \frac{h_0 - h_m}{h - h_m}$$

$$e^\epsilon = \frac{h_0 - h_m}{h - h_m}; e^{-\epsilon} = \frac{h - h_m}{h_0 - h_m}$$

其中 $h_0 - h_m =$ (模冲) 最大可能压下量

$h - h_m =$ 剩余可能压下量

设 $s = h_0 - h =$ (模冲) 压下量

$$h = e^{-\epsilon} h_0 - e^{-\epsilon} h_m + h_m = e^{-\epsilon} h_0 + h_m (1 - e^{-\epsilon})$$

$$s = h_0 - h = h_0 - e^{-\epsilon} h_0 - h_m (1 - e^{-\epsilon})$$

$$= h_0 (1 - e^{-\epsilon}) - h_m (1 - e^{-\epsilon}) = (h_0 - h_m) (1 - e^{-\epsilon})$$

$$h_0 - h_m = \frac{w}{A} \left(\frac{\rho_m - \rho_0}{\rho_m \rho_0} \right)$$

$$h = h_m + e^{-\epsilon} (h_0 - h_m) = \frac{w}{A} \left[\frac{1}{\rho_m} + e^{-\epsilon} \left(\frac{\rho_m - \rho_0}{\rho_0} \right) \right]$$

$$(1 - e^{-\epsilon}) = \frac{h_0 - h}{h_0 - h_m} \quad (= \frac{\text{实际压下量}}{\text{最大可能压下量}}), \text{可定名为压下比例。}$$

$$e^{-\epsilon} = \frac{h - h_m}{h_0 - h_m} \quad (= \frac{\text{剩余可能压下量}}{\text{最大可能压下量}}), \text{可定名为剩余(可能)压下比例。}$$

e^ϵ 可定名为剩余压下比例的倒数。

(2) 对模壁摩擦进行了理论研究。设 $P_{\text{摩}}$ 为由于粉末与模壁摩擦作用而损失的压强, 则实际作用于粉末坯块的压强 $P_{\text{实}}$ 小于压制压强 P , 即

$$P_{\text{实}} = P - P_{\text{摩}} \quad (3-54)$$

$P_{\text{摩}}$ 的数值与粉末对模壁的摩擦系数 μ 模壁的高度 h , 压模内径 r 有关。

琼斯 (W. D. Jones) 曾指出:

$$\frac{P_1}{P_2} = e^{-2\mu kh/r} \quad (3-55)$$

式中 P_1 ——任意截面上的压力;

P_2 ——压制压力;

k ——常数。

当 μ 、 h 、 r 、 k 是固定值时, 则 P_1/P_2 值为常数, 因此, 可以认为:

$$\frac{P_{\text{摩}}}{P} = K'$$

即

$$P_{\text{摩}} = K' P$$

$$P_{\text{实}} = P - P_{\text{摩}} = P - K' P = P(1 - K') = KP \quad (3-56)$$

式中 K' 与 K 都是常数。

因此, 当摩擦存在时, 真正作用于压坯上的实际压强 $P_{\text{实}}$ 小于压制压强 P , 故有

$$\begin{aligned} m \lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)\rho}{(\rho_m - \rho)\rho_0} &= \lg P_{\text{实}} - \lg M = \lg KP - \lg M \\ &= \lg K + \lg P - \lg M = \lg P - \lg \frac{M}{K} \end{aligned} \quad (3-57)$$

由此可见, 不论有无摩擦损失, 压制压强 (不论是 $P_{\text{实}}$ 或 P) 的对数值都将维持与 $\lg \ln$

$\frac{(\rho_m - \rho_0)}{(\rho_m - \rho)} \frac{\rho}{\rho_0}$ 值呈直线关系。

如果有模壁摩擦损失，而用 P 代替 $P_{\text{实}}$ 代入双对数方程式时， M 值内将包含忽略摩擦所引进的误差，使得 M 值偏大，直线平行上移。

用等静压法对各种软硬粉末如 Sn、Zn、Cu、黄铜、Fe、Ni、Co、Mo、Cr、W、WC、TiC 等在 $0 \sim 6 \text{ t/cm}^2$ 范围内进行的压形试验以及用普通模压法对各种粉末如 Mo、Cu、Fe、W 等进行的压制实验都证实了上述规律的正确性。

这说明，双对数压制方程不仅适用于等静压制，也适用于一般单向压制。

(3) 黄培云教授关于动压成形的研究。压制过程中的加压速度不仅影响到粉末颗粒间的摩擦状态和加工硬化程度，而且影响到空气从粉末颗粒间孔隙中的逸出情况，如果加压速度过快，空气逸出就困难。因此，通常的压制过程均是以静压（确切的讲是缓慢加压）状态进行的。

加压速度很快的压制如冲击成形，属于动压范畴。动压成形的研究已有半个多世纪的历史，压制速度已由每秒几米增加到每秒 200 米以上。目前，已经出现了粉末冶金用的冲击压力机，其加压速度相当于锻造速度，为 $6.1 \sim 18.3 \text{ m/s}$ 能压制单重为 0.5 kg 的铁基零件，密度可达 6.5 g/cm^3 ，相对密度为 85% 以上。有人指出，铁粉冲击成形的相对密度可达 97%，铜粉可达 98%，混合粉可达 93%~96%。实践已指出，高速冲击成形所得的压块密度分布比用缓慢加压所得的更加均匀。这是为什么呢？

当压制压力由静压变成动压时，粉末体不仅受到静压力 P 的作用 还将受到动量 mv 的作用 速度 v 越大，动量 mv 也越大，一般静压的速度是每秒钟零点几米，而落锤冲击的速度是 $6.1 \sim 18.3 \text{ m/s}$ 。冲击成形的时间很短，只需百分之几到千分之几秒。因此，冲击力 $F = mv/t$ 便是一个很大的数值，比静压作用在粉末体上的力要大，所以冲击成形的效率远比静压成形高。

在 60 年代中期，黄培云教授对粉末体在动压状态下的成形问题进行了研究，并在世界上首次将拉格朗日 (Lagrange) 方程成功的应用在粉末的动压成形上。他的研究结果如下：

根据拉格朗日方程：

$$\frac{d\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}}\right)}{dt} - \frac{dL}{dq} = 0, \quad L = \underset{\text{动能}}{T} - \underset{\text{位能}}{V}$$

若忽略位能变化，则

$$\frac{d\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}\right)}{dt} - \frac{dT}{dq} = 0 \quad \text{[附注: } \frac{\partial T}{\partial \dot{q}} = \text{动量, } \left[\frac{\partial \frac{1}{2}mv^2}{\partial v}\right] = mv]$$

$T = \text{总动能}$

设落锤质量为 W_H 接触上模冲时速度为 v_H 设上模冲质量为 W_P ，锤接触模冲后与上模冲成为整体，则

$$\text{总质量 } W_{\text{总}} = W_H + W_P$$

并共同以 $v_{\text{总}}$ 速度开始运动。由动量不变原理可知

$$W_H \times v_H = (W_H + W_P) \times v_{\text{总}}$$

所以
$$v_{\text{总}} = \frac{W_H}{W_H + W_P} \times v_H$$

其总动能
$$= \frac{1}{2} (W_H + W_P) \left(\frac{W_H}{W_H + W_P} \times v_H \right)^2$$

$$= \frac{(W_H v_H)^2}{2 (W_H + W_P)}$$

其总动量
$$= W_{\text{总}} \times v_{\text{总}} = (W_H + W_P) \left(\frac{W_H}{W_H + W_P} \times v_H \right)$$

$$= W_H \times v_H$$

下面就 $\frac{dT}{dq}$ 值与 $\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{q}}$ 值进行计算对比。

根据拉格朗日方程，动能随距离而变化，相当于动量随时间而变化，都将产生作用力。

计算动能随距离而变化：

$$\text{总作用力} = \frac{dT}{dq} = \frac{\text{动能变化}}{\text{距离}} = \frac{\left[\frac{(W_H \times v_H)^2}{2(W_H + W_P)} \right] - 0}{\Delta s}$$

(其中 $\Delta s = h_0 - h = [1 - e^{-\epsilon}](h_0 - h_m)$)

开始时总动能为 $\frac{(W_H v_H)^2}{2(W_H + W_P)}$ ，经 Δs 后动能为 0。

所以
$$\frac{dT}{dq} = \frac{(W_H \times v_H)^2}{2(W_H + W_P)(1 - e^{-\epsilon})(h_0 - h_m)}$$

计算动量随时间而变化：

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = \frac{\Delta \text{动量}}{\Delta \text{时间}}$$

开始时总动量 $= W_H \times v_H$ ， Δt 时间后，动量为 0。

先进行作用时间 Δt 的计算(即总动量 $W_H \times v_H$ 在 s 距离内减小到 0 的所用时间)，它与减速度(负加速度 a)有关， $s = h_0 - h = (1 - e^{-\epsilon})(h_0 - h_m)$ ，

由 $v_{\text{总}} = \sqrt{2as}$ 可知，

$$a = \frac{v_{\text{总}}^2}{2s} = \frac{(W_H \times v_H)^2}{2(W_H + W_P)^2(1 - e^{-\epsilon})(h_0 - h_m)}$$

由 $v = at$ 可知，

$$t = \frac{v_{\text{总}}}{a} = \frac{\frac{W_H \times v_H}{(W_H + W_P)}}{\frac{(W_H \times v_H)^2}{2(W_H + W_P)^2(1 - e^{-\epsilon})(h_0 - h_m)}}$$

$$= \frac{2(W_H + W_P)(1 - e^{-\epsilon})(h_0 - h_m)}{W_H \times v_H}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}} \right) = \frac{\text{动量变化}}{\text{时间 } t} = \frac{\frac{W_H \times v_H}{1}}{\frac{2(W_P + W_H)(1 - e^{-\epsilon})(h_0 - h_m)}{(W_H \times v_H)}}$$

$$= \frac{(W_H \times v_H)^2}{2(W_H + W_P)(1 - e^{-\epsilon})(h_0 - h_m)}$$

可见，正如拉格朗日方程所示，

$$\text{作用力} = \frac{d(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}})}{dt} = \frac{dT}{d\dot{q}} = \frac{(W_H \times v_H)^2}{2(W_H + W_P)(1 - e^{-\epsilon})(h_0 - h_m)}$$

现在，通过解方程

$$\epsilon^n(1 - e^{-\epsilon}) = \frac{\rho_m \rho_0 (W_H \times v_H)^2}{2MW(\rho_m - \rho_0)(W_H + W_P)} \text{ 求 } \epsilon;$$

$$\text{由于 } h_0 = \frac{W}{A\rho_0}, h_m = \frac{W}{A\rho_m}$$

$$(h_0 - h_m) = \frac{W}{A} \left(\frac{\rho_m - \rho_0}{\rho_0 \rho_m} \right)$$

$$\text{作用力} = \frac{d(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}})}{dt} = \frac{dT}{d\dot{q}} = \frac{A (W_H \times v_H)^2 \times \rho_0 \times \rho_m}{2W (W_H + W_P) (1 - e^{-\epsilon}) (\rho_m - \rho_0)}$$

此作用力将作用于粉末体，使粉末压坯密度按 $P = M\epsilon^n$ 规律由 ρ_0 压至 ρ 应变则由 0 至

ϵ)

令 P 代表压强（则 M 也必须使用同样相同单位）即

作用力
面积 A

$$\text{因为 } P = M\epsilon^n = \frac{A (W_H \times v_H)^2 \rho_0 \rho_m}{2W (W_H + W_P) (1 - e^{-\epsilon}) (\rho_m - \rho_0)} / A$$

消掉 A 并移项

$$\text{所以 } \epsilon^n(1 - e^{-\epsilon}) = \frac{\rho_m \times \rho_0 \times (W_H \times v_H)^2}{2MW(\rho_m - \rho_0)(W_H + W_P)} = K$$

式中 K 为常数（因为 ρ_m 、 ρ_0 、 W_H 、 v_H 、 M 、 W 、 W_P 均为已知）

由于上述方程中的 n 也是已知，故可求出未知的 ϵ 。

ϵ 值的求法有下列四种：

(1) 图解法：由于不同的 n 值需作出不同的图形，并且此法不太准确，一般可精确到小数点后一位数。

(2) 查表法：预先作好常用 ϵ 值的对应 $\epsilon^n(1 - e^{-\epsilon})$ 值表，由上式等号右边计算所得 K 值，按此表查出 ϵ 值。此方法的预备工作量很大，不同的 n 值需要作出不同的表格。

(3) 反复调试法 (Trial and Error)：将等号右边 K 值固定，试估计 ϵ 值，调算等号左边的 $\epsilon^n(1 - e^{-\epsilon})$ 值，反复调试 ϵ 值，使等号左边与右边相等。

(4) 计算机法：将“DROPHM48·HPY”程序与“DROPHM49·HPY”程序^①输入 ρ_m 、 ρ_0 、 M 、 n 、 W 、 A 、 W_H 、 W_P 、 v_H 等已知数据后，通过计算机在瞬间内可自动计算出每次冲压所达到的 ϵ 值与 ρ 值，其精确程度可达到小数后第 6、7 位。

计算机法还能计算出落锤加模冲的运动总速度与总动能，同时，还可计算出总动能在 $\Delta s = h_0 - h$ 距离内变化为 0 时所产生的作用力以及模冲的负加速度和模冲由 h_0 降到 h 所经

① “DROPHM48·HPY”与“DROPHM49·HPY”程序系作者本人自己编制的专门程序，限于篇幅，书中省略。

历的时间等。

动压对粉末成形时的效果非常明显。作者们（黄培云、吕海波、陈振华等教授）曾对各种粉末（如较软粉末 Al、Sn，中等软硬粉末 Cu、Fe、Ni，较硬粉末 Al₂O₃、W、Mo 等）进行过试验，效果都非常显著。举例如表 3-5、表 3-6 所示。

表 3-5 铜粉冲击压形实验数据 吕海波[●]，1965. 3. 25)
(阴模 φ8mm; 截面积 0. 503cm²; 落锤质量 5. 0kg ; 落差 1m)

样品质量 (g)	冲击次数	压坯高度 (cm)	体积 (cm ³)	密度 (g/cm ³)
2. 95	1	0. 998	0. 50165	5. 88
2. 97	2	0. 846	0. 42595	6. 98
3. 03	3	0. 782	0. 39308	7. 71
3. 07	4	0. 796	0. 40011	7. 67
3. 08	5	0. 720	0. 36192	8. 51
3. 09	6	0. 712	0. 35789	8. 63
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
2. 77	10	0. 630	0. 31668	8. 75

此表是幸存数据，其中缺 ρ₀，估计约为 1. 3。

表 3-6 铁粉动压实验数据 (吕海波[●]，1965. 3. 25)
(阴模截面积 0. 503cm²; 落锤质量 5. 0kg ; 落差 1m)

样品质量 (g)	冲击次数	压坯高度 (cm)	体积 (cm ³)	密度 (g/cm ³)
3. 42	1	1. 220	0. 62	5. 49
3. 32	2	1. 025	0. 523	6. 35
3. 28	3	0. 955	0. 49	6. 74
3. 47	4	0. 98	0. 50	6. 94
3. 50	5	0. 971	0. 495	7. 07
3. 63	6	1. 005	0. 513	7. 08

此表是幸存数据，其中缺 ρ₀，估计约为 1. 6。

另外，根据材料力学关于静动载荷的理论可知，在弹性变形范围内当一个质量为 Q 的物体自由下落时，动静载荷之间的关系如下：

$$P_{\text{动}} = K_{\text{动}} P_{\text{静}}$$

式中 $P_{\text{动}}$ ——动载荷；
 $P_{\text{静}}$ ——静载荷（数值上等于 Q）；
 $K_{\text{动}}$ ——动荷系数。

$$K_{\text{动}} = 1 + \sqrt{1 + \frac{2H}{\delta_c}}$$

式中 H ——运动的距离；

δ_c —— 静负荷的变形值。

如以 $\frac{v^2}{2g} = H$ 代入上式，则得

$$K_{\text{动}} = 1 + \sqrt{1 + \frac{v^2}{g\delta_c}}$$

式中 v —— 冲击开始时的速度；

g —— 重力加速度。

当 $v \ll 1$ 时， $\frac{v^2}{g\delta_c} \approx 0$ ，代入则得 $K_{\text{动}} = 2$

所以 $P_{\text{动}} = 2P_{\text{静}}$

即当物体突然受到外力作用时，其动载荷至少为静载荷的 2 倍。

当 $v \gg 1$ 时，则 $K_{\text{动}} \approx \sqrt{\frac{c^2}{g\delta_c}}$

所以 $P_{\text{动}} \approx P_{\text{静}} \sqrt{\frac{v^2}{g\delta_c}}$

例如 自由落锤的质量为 5kg 开始冲击时的速度为 10m/s 若压模中的粉末体受到 5kg 静载荷时，压下量为 1mm，代入，则得

$$P_{\text{动}} = 5 \sqrt{\frac{10^2}{9.8 \times 1 \times 10^{-3}}} \approx 500(\text{kgf})$$

即所受到的冲击力比静载荷 5kg 大 100 倍，实际上粉末的变形量是相当小的，假设其值为 0.01mm，则此时粉末体所受到的动载荷是 5000kg，即比静载荷大 1000 倍。

有人曾作过这样的试验，用同样的粉末和压模，称取相同质量的粉末，分别在液压机上加 5000kg 的静压力或者用质量 2kg 的落锤以 4m/s 的速度冲击两次，结果发现两种情况下的压块密度几乎一样。这就是说，用 5000kg 静压的效果与 2kg 落锤的动压效果基本相同。即冲击成形的效果比静压几乎提高了 2500 倍！

但是形状复杂的制品如加压速度太快，由于最上层粉末瞬时飞散，也可造成密度分布的不均匀。

综上所述，如能将动压成形理论应用于实践中，对粉末的压制将产生重大的变革甚至革命。由于动压的作用时间很短，仅为若干毫秒，在阴模模壁上所受到的侧压力非常小，这就为压制用阴模材料的强度和厚度带来了十分有利的影响，特别是对于大型压坯压制时，可以采用小吨位压机和不同于静压时所用压模的材料和尺寸。在今后实践中，还可以采用如下的一些压制方式：高速高能一次成形；低吨位多次累积成形等。

5. 某些压制理论的初步比较

黄培云教授对某些压制理论的评价如下。

国际上关于粉末压形规律的研究都选用压制压强的某种函数与压坯密度的某种函数间的直线关系，例如：

巴尔申： $\lg P$ 与 $(\beta - 1)$ (I)

艾西-沙皮罗-柯诺皮斯基： $\ln \frac{1-D}{1-D_0}$ 与 P (II)

川北公夫：
$$\frac{1}{C} \text{与} \frac{1}{P} \tag{I}$$

黄培云：
$$\lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)}{(\rho_m - \rho)} \frac{\rho}{\rho_0} \text{与} \lg P \tag{IV}$$

过去各学说对于这种直线关系只有定性描述而缺乏定量校验。黄培云用最小二乘法对每组压形实验 n 对数据 $(x_i, y_i; i=1, 2\cdots\cdots n)$ 进行处理所得最佳回归直线，其斜率为 m ， y 轴截距为 b 。

$$m = \frac{\sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}, b = \frac{\sum y_i - m \sum x_i}{N}$$

该回归直线与该组数据的相关系数 $R = m \frac{\sigma_x}{\sigma_y}$ (3-58)

其中 $\sigma_x = x$ 集合的标准差 $\equiv \left[\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N-1} \right]^{1/2}$

$\sigma_y = y$ 集合的标准差 $\equiv \left[\frac{\sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}}{N-1} \right]^{1/2}$

表 3-7 用不同压制方程对雅尔顿 (D. Yarnnton) 和戴维斯 T. J (Davies) 铜粉模压数据 (8.16) 进行验算的结果

		$\rho_0 = 2.27$			$\rho_m = 8.96$		
$P, 15.44$ MPa	ρ	$\lg P$	$(\beta-1)$	$\ln \frac{1-D}{1-D_0}$	$\frac{1}{P}$	$\frac{1}{C}$	$\lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)}{(\rho_m - \rho)} \frac{\rho}{\rho_m}$
0.00	2.27						
4.50	4.72	0.653213	0.898305	-0.456051	0.222222	1.92653	0.0748455
9.00	5.59	0.954243	0.602862	-0.685701	0.111111	1.68373	0.200550
15.75	6.49	1.19728	0.380586	-0.996396	0.0634921	1.53791	0.311092
22.50	7.08	1.35218	0.265537	-1.26934	0.0444444	1.47193	0.381447
30.40	7.55	1.48287	0.186755	-1.55702	0.0328947	1.42992	0.440719
38.3	7.90	1.58320	0.134177	-1.84234	0.0261097	1.40320	0.489878
47.3	8.18	1.67486	0.0953545	-2.14908	0.0211416	1.38409	0.535419
54.1	8.30	1.73320	0.0795181	-2.31613	0.0184843	1.37645	0.557820
$R(I) = -0.989188;$		$b(I) = 1.33911;$		$m(I) = -0.759079$			
$R(II) = -0.996551;$		$b(II) = -0.368562;$		$m(II) = -0.0375189$			
$R(III) = 0.993804;$		$b(III) = 1.34258;$		$m(III) = 2.72859$			
$R(IV) = 0.999720;$		$b(IV) = -0.226231;$		$m(IV) = 0.451660$			

注：表中 P 的数据原文系英制单位，可按 1 吨/英寸²=15.44MPa 换算。

如果所有实验点全部落在回归直线上，则相关系数应该为 ± 1.000000 ，否则相关系数将在 $+1.000000$ 与 -1.000000 之间，计算所得相关系数偏离程度愈大，表示这组数据愈不符合直线关系。这样用相关系数 R 值是否偏离 ± 1 值可以做为校验直线关系的准确可靠方

法。

对同一种压形数据，用不同压制方程计算相关系数 R 值校验其适用程度结果如表 3-7 ~ 表 3-12 所示。

表 3-8 用不同压制方程对艾特和瓦西克 (J. Vacek) 作的细钨粉模压数据^[8,17] 进行验算结果

		$\rho_m=19.3$			$\rho_0=2.07$		
P 100MPa	ρ	$\lg P$	$(\beta-1)$	$\ln \frac{1-D}{1-D_0}$	$\frac{1}{P}$	$\frac{1}{C}$	$\lg \ln \frac{(\rho_m-\rho_0)}{(\rho_m-\rho)} \frac{\rho}{\rho_0}$
1.25	8.9	0.0969100	1.16854	-0.504846	0.800000	1.30307	0.292997
1.70	9.5	0.230449	1.03158	-0.564270	0.588235	1.27860	0.319733
2.00	9.9	0.301030	0.949495	-0.605942	0.500000	1.26437	0.336646
2.84	10.9	0.453318	0.770642	-0.718420	0.352114	1.23443	0.376510
3.79	11.5	0.578639	0.678261	-0.792528	0.263852	1.21951	0.399211
4.35	11.8	0.638489	0.635593	-0.831749	0.229885	1.21274	0.410322
$R(I)=-0.996618;$		$b(I)=1.25659;$		$m(I)=-1.00286$			
$R(II)=-0.991439;$		$b(II)=-0.387827;$		$m(II)=-0.106139$			
$R(III)=0.993328;$		$b(III)=1.17783;$		$m(III)=0.163043$			
$R(IV)=0.998298;$		$b(IV)=0.270838;$		$m(IV)=0.222019$			

表 3-9 用不同压制方程对曾德麟作的铜粉等静压数据^[9] 进行验算的结果

		$\rho_m=8.96$			$\rho_0=1.22$		
P 100MPa	ρ	$\lg P$	$(\beta-1)$	$\ln \frac{1-D}{1-D_0}$	$\frac{1}{P}$	$\frac{1}{C}$	$\lg \ln \frac{(\rho_m-\rho_0)}{(\rho_m-\rho)} \frac{\rho}{\rho_0}$
0.50	4.92	-0.301021	0.821138	-0.650157	2.00000	1.32973	0.310611
0.70	5.36	-0.154902	0.671642	-0.765468	1.42857	1.29463	0.351329
1.00	5.87	0.000000	0.526405	-0.918231	1.00000	1.26237	0.396066
1.50	6.47	0.176091	0.384853	-1.13412	0.666667	1.23238	0.447537
2.00	6.85	0.301030	0.308029	-1.29971	0.500000	1.21670	0.480741
2.50	7.23	0.397940	0.239281	-1.49828	0.400000	1.20300	0.515565
3.00	7.47	0.477121	0.199465	-1.64763	0.333333	1.1952	0.539035
3.50	7.65	0.544068	0.171242	-1.77637	0.285714	1.18974	0.557775
4.00	7.83	0.602060	0.144317	-1.92418	0.250000	1.18457	0.577870
5.00	8.08	0.698970	0.108911	-2.17424	0.200000	1.17784	0.609037
6.00	8.20	0.778151	0.0926829	-2.32084	0.166667	1.17479	0.625942
$R(I)=-0.985164;$		$b(I)=0.550121;$		$m(I)=-0.677188$			
$R(II)=-0.987138;$		$b(II)=-0.629927;$		$m(II)=-0.309092$			
$R(III)=0.992176;$		$b(III)=1.16688;$		$m(III)=0.0864770$			
$R(IV)=0.999660;$		$b(IV)=0.396981;$		$m(IV)=0.296837$			

表 3-10 用不同压制方程对曾德麟作的锡粉等静压数据⁽⁸⁾进行验算的结果

		$\rho_m = 7.28$			$\rho_0 = 3.65$		
P 100MPa	ρ	$\lg P$	$(\beta-1)$	$\ln \frac{1-D}{1-D_0}$	$\frac{1}{P}$	$\frac{1}{C}$	$\lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0) \rho}{(\rho_m - \rho) \rho_0}$
0.15	5.38	-0.823909	0.353160	-0.647379	6.66667	3.10983	0.0159830
0.20	5.82	-0.698970	0.250859	-0.910796	5.00000	2.68203	0.139050
0.30	6.21	-0.522880	0.172303	-1.22157	3.33333	2.42578	0.243784
0.50	6.70	-0.301030	0.0865672	-1.83396	2.00000	2.19672	0.387628
0.70	6.92	-0.154902	0.0520231	-2.31088	1.42857	2.11621	0.469906
1.00	7.10	0.000000	0.0253521	-3.00403	1.00000	2.05797	0.564595
1.20	7.16	0.0791812	0.0167598	-3.40950	0.833333	2.03989	0.611009
1.50	7.21	0.176091	0.0097087	-3.94849	0.666667	2.02528	0.665509
2.00	7.23	0.301030	0.0069156	-4.28496	0.500000	2.01955	0.696223
2.50	7.25	0.397940	0.0041379	-4.79579	0.400000	2.01389	0.738944
3.00	7.26	0.477121	0.0027548	-5.20126	0.333333	2.01108	0.770035
$R(I) = -0.924501;$		$b(I) = 0.0650250;$		$m(I) = -0.247837$			
$R(II) = -0.965582;$		$b(II) = -0.978154;$		$m(II) = -1.59455$			
$R(III) = 0.991750;$		$b(III) = 1.90751;$		$m(III) = 0.167658$			
$R(IV) = 0.993586;$		$b(IV) = 0.537727;$		$m(IV) = 0.572942$			

表 3-11 用不同压制方程对曾德麟作的碳化钨粉（加有 1% 石蜡）等静压数据⁽⁸⁾进行验算的结果

		$\rho_m = 15.45$			$\rho_0 = 3.10$		
P 100MPa	ρ	$\lg P$	$(\beta-1)$	$\ln \frac{1-D}{1-D_0}$	$\frac{1}{P}$	$\frac{1}{C}$	$\lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0) \rho}{(\rho_m - \rho) \rho_0}$
0.50	1.27	-0.301030	1.12517	-0.411964	2.00000	1.74341	0.101856
0.70	7.56	-0.154902	1.04365	-0.448060	1.42857	1.69507	0.126952
1.00	7.91	0.000000	0.953224	-0.493434	1.00000	1.64449	0.155384
1.5	8.31	0.176091	0.859206	-0.547943	0.666667	1.59501	0.185826
2.0	8.64	0.301030	0.788194	-0.595264	0.500000	1.55957	0.209586
2.5	8.90	0.397940	0.735955	-0.634191	0.400000	1.53448	0.227589
3.0	9.06	0.477121	0.705298	-0.658922	0.333333	1.52013	0.238395
4.0	9.41	0.602060	0.641870	-0.715252	0.250000	1.49128	0.261411
5.0	9.68	0.698970	0.596074	-0.760984	0.200000	1.47112	0.278672
6.0	9.91	0.778151	0.559031	-0.801662	0.166667	1.45521	0.293098
$R(I) = -0.999110;$		$b(I) = 0.957074;$		$m(I) = -0.525324$			
$R(II) = -0.973956;$		$b(II) = -0.427131;$		$m(II) = -0.0685635$			
$R(III) = 0.971570;$		$b(III) = 1.46297;$		$m(III) = 0.155514$			
$R(IV) = 0.999896;$		$b(IV) = 0.155144;$		$m(IV) = 0.177227$			

表 3-12 用不同压制方程对吕海波作的钨粉模压数据^{〔8〕}进行验算的结果

		$\rho_m=10.22$			$\rho_0=1.2$		
P 100MPa	ρ	$\lg P$	$(\beta-1)$	$\ln \frac{1-D}{1-D_0}$	$\frac{1}{P}$	$\frac{1}{C}$	$\lg \ln \frac{(\rho_m-\rho_0)}{(\rho_m-\rho)} \frac{\rho}{\rho_0}$
1	4.64	0.000000	1.20259	-0.480256	1.00000	1.34884	0.263079
2	5.37	0.30103	0.903166	-0.620466	0.500000	1.28777	0.326125
3	5.95	0.477121	0.717647	-0.747831	0.333333	1.25263	0.370865
4	6.39	0.60206	0.599374	-0.85658	0.250000	1.23121	0.402948
5	6.67	0.69897	0.532234	-0.932497	0.200000	1.21933	0.422884
6	6.94	0.778151	0.472622	-1.0116	0.166667	1.20906	0.441943
7	7.20	0.845098	0.419445	-1.09419	0.142857	1.20000	0.460288
8	7.33	0.90309	0.39427	-1.13819	0.125000	1.19576	0.469504
$R(I)=-0.996405;$		$b(I)=1.17683;$		$m(I)=-0.906155$			
$R(II)=-0.988384;$		$b(II)=-0.440128;$		$m(II)=-0.0933495$			
$R(III)=0.982023;$		$b(III)=1.18356;$		$m(III)=0.175203$			
$R(IV)=0.999399;$		$b(IV)=0.260417;$		$m(IV)=0.233264$			

通过以上分析可以看出，在多数情况下，黄培云的双对数方程式不论对软粉末或硬粉末适用效果都比较好。巴尔申方程用于硬粉末比软粉末效果好。艾西-沙皮罗-柯诺皮斯基方程适用于一般粉末。川北公夫方程在压制压力不太大时优越性显著。

第四节 压制过程中力的分析

粉末体在压模内是如何受到外力作用而成形的呢？我们前面所说的压制压力都是指的平均压力，实际上作用在压块断面上的力并非都是相等的，同一断面内中间部位和靠近模壁的部位，压坯的上、中、下部位所受的力都不是一致的，除了轴向应力之外，还有侧压力、摩擦力、弹性内应力、脱模压力等，这些力对压坯都将起到不同的作用。

一、应力和应力分布

压制压力作用在粉末体上之后分为两部分，一部分是用来使粉末产生位移、变形和克服粉末的内摩擦，这部分力称为净压力，通常以 P_1 表示；另一部分，是用来克服粉末颗粒与模壁之间外摩擦的力，这部分力称为压力损失，通常以 P_2 表示。因此，压制时所用的总压力为净压力与压力损失之和，即

$$P = P_1 + P_2$$

压模内模冲、模壁和底部的应力分布如图 3-18 所示。

由图可知：压模内各部分的应力是不相等的。由于存在着压力损失，上部应力比底部应力大；在接近模冲的上部同一断面，边缘的应力比中心部位大；而在远离模冲的底部，中心部位的应力比边缘应力大。

二、侧压力和模壁摩擦力

粉末体在压模内受压时，压坯会向周围膨胀，模壁就会给压坯一个大小相等方向相反

的反作用力，压制过程中由垂直压力所引起的模壁施加于压坯的侧面压力称为侧压力。由于粉末颗粒之间的内摩擦和粉末颗粒与模壁之间的外摩擦等因素的影响，压力不能均匀地全部传递，传到模壁的压力将始终小于压制压力，也就是说，侧压力始终小于压制压力。

为了分析受力的情况，我们取一个简单立方体压坯来进行研究，如图 3-19 所示。

当压坯受到正压力 P (z 轴方向) 作用时，它力图使压块在 y 轴方向产生膨胀。从力学可知 此膨胀值 ΔL_{y1} 与材料的泊松比 ν 和正压力 P 成正比，与弹性模量 E 成反比，即

$$\Delta L_{y1} = \nu \frac{P}{E} \quad (3-59)$$

在 x 轴方向的侧压力也力图使压坯在 y 轴方向膨胀 ΔL_{y2} ，即

$$\Delta L_{y2} = \nu \frac{P_{\text{侧}}}{E} \quad (3-60)$$

然而， y 轴方向的侧压力对压坯的作用是使其压缩 ΔL_{y3} ，即

$$\Delta L_{y3} = \frac{P_{\text{侧}}}{E} \quad (3-61)$$

压坯在压模内由于不能侧向膨胀，因此在 y 轴方向的膨胀值之和 ($\Delta L_{y1} + \Delta L_{y2}$) 应等于其压缩值 ΔL_{y3} ，即

$$\begin{aligned} \Delta L_{y1} + \Delta L_{y2} &= \Delta L_{y3} \\ \nu \frac{P}{E} + \nu \frac{P_{\text{侧}}}{E} &= \frac{P_{\text{侧}}}{E} \\ \nu \frac{P}{E} &= \frac{P_{\text{侧}}}{E} (1 - \nu) \end{aligned} \quad (3-62)$$

$$\frac{P_{\text{侧}}}{P} = \xi = \frac{\nu}{1 - \nu} \quad (3-63)$$

$$P_{\text{侧}} = \xi P = \frac{\nu}{1 - \nu} P \quad (3-64)$$

在此式中单位侧压力与单位压制压力的比值 ξ 称为侧压系数。 P 为垂直压制压力或轴向压力。

同理，也可以沿 x 轴方向推导出类似的公式。

侧压力的大小受粉末体各种性能及压制工艺的影响，在上述公式的推导中，只是假定在弹性变形范围内有横向变形，既没有考虑粉末的塑性变形，也没有考虑到粉末特性及模壁变形的影响。这样把仅适用于固体物体的虎克定律应用到粉末压坯上来与实际情况是不尽相符的，因此，按照公式 (3-64) 计算出来的侧压力只能是一个估计数值。

还应指出，上述侧压力是一种平均值。由于外摩擦力的影响，侧压力在压坯的不同高

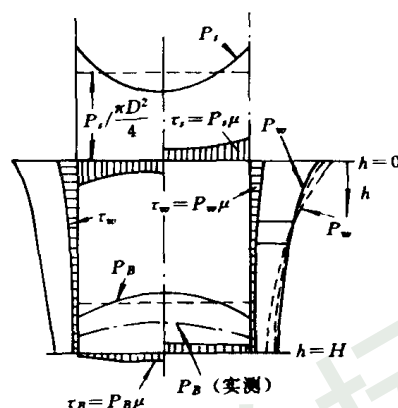


图 3-18 压模内模冲、模壁和底部的应力分布
 P_t —模冲压力； P_w —模壁压力； P_B —底部压力；
 τ_t —模冲的剪切应力； τ_w —模壁的剪切应力；
 τ_B —底部的剪切应力； h —两断面间距离；
 H —最大距离； μ —摩擦系数

度上是不一致的，即随着高度的降低而逐渐下降。侧压力的降低大致具有线性的特性，且直线倾斜角随压制压力的增加而增大。有资料^{〔1〕}介绍，高度为 7cm 的铁粉压坯试样，在单向压制时，试样下层的侧压力要比顶层的侧压力小 40%~50%。

目前还需要继续进行关于侧压力理论的和实验的研究。研究这个问题的重要性是：如果没有侧压力的数值就不可能确定平均压制压力，而这种平均压制压力是确定压坯密度变化规律时所必不可少的；此外，在压模设计计算时，也需要知道侧压力的数据。

侧压系数的研究也吸引了不少学者^{〔1,3,4,18,19〕}，有人建议^{〔3〕}把侧压系数如同泊松比一样来看待，其值取决于压坯孔隙度的大小。某些试验表明，泊松比随铁粉压坯孔隙度的增加而减少。即粉末体的侧压系数与密度有如下关系：

$$\xi = \frac{P_{侧}}{P_{压}} = \xi_{最大} \times d \tag{3-65}$$

式中 $\xi_{最大}$ ——达到理论密度的侧压系数；
 d ——压坯相对密度。

有资料^{〔1〕}指出，与实验数据最相符的侧压系数公式是：

$$\xi = \text{tg}^2(45^\circ - \frac{P_i}{2}) \tag{3-66}$$

式中 P_i ——摩擦角。

据报导^{〔1〕}，对铁粉所作的实验结果：当压力在 160~400MPa 范围时，侧压力与压制压力之间具有线性关系， $P_{侧}=0.38\sim0.41P$ 。用转化天然气还原氧化物所得的铁粉进行试验的结果如表 3-13 所示^{〔20〕}

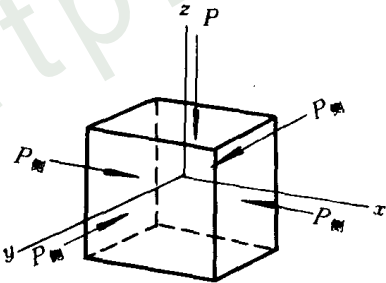


图 3-19 压坯受力示意图^{〔2〕}

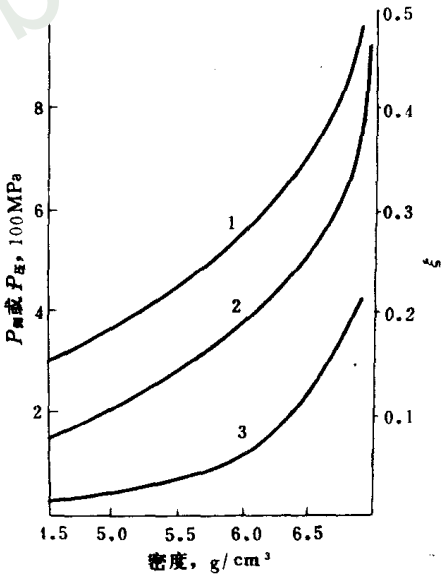


图 3-20 压制压力、侧压力、侧压系数与压坯密度的关系
1—压制压力；2—侧压系数；3—侧压力

由表可知 侧压系数 ξ 随侧压力的增加而增加，也就是说，当侧压力沿着压坯高度逐渐

减小时，侧压系数也随之减小。它们三者的关系如图 3-20 所示。

表 3-13 侧压系数与压力及密度的关系

压块密度, g/cm ³	压力, MPa	侧压力, MPa	侧压系数 ξ
4.52	148.83	22.32	0.150
4.92	205.65	37.01	0.180
5.17	259.78	50.91	0.196
5.51	316.66	75.21	0.247
5.76	375.23	106.94	0.285
6.00	434.70	143.45	0.330
6.17	476.26	165.26	0.347
6.40	549.32	212.03	0.386
6.51	608.86	243.54	0.400
6.61	666.55	278.61	0.418
6.73	734.91	316.01	0.430
6.88	780.48	359.02	0.460
6.94	895.45	463.05	0.495

由上述分析讨论可知，侧压力在压制过程中的变化是很复杂的。它对压坯的质量有直接的影响，而要直接准确地测定又颇感困难。国内外粉末冶金工作者在设计压模时，一般采用侧压系数为 $\xi=0.25$ 左右。

资料〔1〕指出，消耗在粉末与模壁摩擦上的外摩擦力可以用测量模底压力的方法来测定，用于测定压力分布的压模如图 3-21 所示。根据小球在铁底座 3 和铜垫圈 5 上的压痕大小，借助校准曲线可以判断出所受的压力，即判断压制时应力的分布。此时，摩擦力与小球在垫圈 5 上的压痕大小成比例。

有资料〔20〕指出，当其它条件一定时，粉末体与模壁间的摩擦系数 μ 值有如下关系：在小于 100MPa 的低压区， μ 值随压制压力而增加；在高压区，对于塑性金属粉末，压力在 100~200MPa 以上时， μ 值便不随压制压力而变；对于较硬的金属粉末，当压力达 200~300MPa 以上时， μ 值也不随压制压力而变。并且实验证明，在某一很宽的压力范围内， ξ 与 μ 有如下关系：

$$\xi \times \mu = \text{常数}$$

这种关系对可塑性金属粉末的误差是 $\pm 5\%$ ，对较硬的金属粉末误差是 $\pm 3\%$ 。

粉末体与模壁之摩擦力的大小 $P_{\text{摩}}$ 与摩擦系数 μ 有如下关系：

$$P_{\text{摩}} = \mu P_{\text{侧}}$$

而

$$P_{\text{侧}} = \xi P_{\text{压}}$$

$$\therefore P_{\text{摩}} = \mu \xi P_{\text{压}}$$

图 3-22 是压制不锈钢粉时，下模冲的压力与总压制压力的关系。

由图可知，在无润滑剂情况下进行压制时，外摩擦的压力损失为 88%；当使用硬脂酸四氯化碳溶液润滑模壁时，由于摩擦的减小，外摩擦的压力损失将会降低至 42%。在用

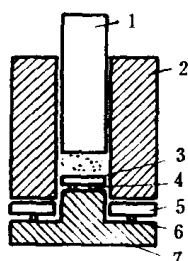


图 3-21 用于测定压力分布的压模示意图
1—模冲；2—阴模；3—支持粉末用底座；4 和 6—小球；
5—支持阴模用垫圈；7—压模底座

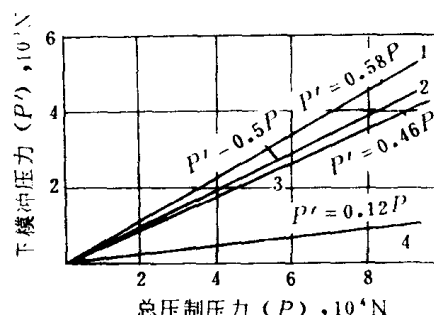


图 3-22 下模冲的压力 P' 与总压制压力 P 的关系⁽¹⁾

1—用硬脂酸润滑模壁；2—3—用二硫化钼润滑模壁；
4—无润滑剂

300~600MPa 的压力压制铁粉和铜粉时，也得出了 $P' = RP$ 的类似关系。因此，可以得出结论，外摩擦的压力损失是很大的，在没有润滑剂的情况下，损失可达 60%~90%，这就是引起压块密度沿高度分布不均匀的根本原因。

在一般情况下，外摩擦的压力损失应当取决于：压坯、原料与压模材料之间的摩擦系数，压坯与压模材料间粘结的倾向，模壁加工的质量，润滑剂的情况，粉末压坯高度，压模的直径等。

外摩擦的压力损失可用下面的公式表示：

$$\Delta P = \mu P_{\text{侧}}$$

式中 ΔP ——摩擦的压力损失；

$P_{\text{侧}}$ ——总侧压力；

μ ——摩擦系数。

外摩擦的压力损失 ΔP 与正压力 P 之比为

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\mu P_{\text{侧}}}{P} = \frac{\mu \xi \pi D H P}{\frac{\pi D^2}{4} P} = \mu \xi \frac{4H}{D}$$

即

$$\frac{dP}{P} = \mu \xi \frac{4}{D} dH$$

积分整理后，可得

$$P' = P e^{-\frac{4H}{D} \mu \xi} \quad (3-67)$$

式中 P' ——模底受到的力；

P ——上模冲的作用力即压制压力；

H ——压坯高度；

D ——压坯直径。

若干实验指出，如果考虑到消耗在弹性变形上的压力，则

$$P_1 = P e^{-\frac{4H}{D} \mu \xi} \quad (3-68)$$

此时， P_1 即为考虑弹性形变后的 P' ，并且由于压力沿高度有急剧的变化，所以式中的指数增加了一倍。

上述的经验公式，已为许多实验所证实，这就是说，沿高度的压力降与高度和直径成指数关系。

实验指出，对不同的压坯，虽然其组成元素相同，而所用的压制压力或单位压制压力也不应用同一数值，否则压坯会出现分层、裂纹等缺陷，如表 3-14 所示。

表 3-14 压坯尺寸与单位压制压力的关系^[20]

试样编号	压坯尺寸 mm	计算压力		实用压力 10 ⁴ N	实用单位压力 MPa	烧结块尺寸 mm	收缩率，%	
		单位压力 MPa	总压力 10 ⁴ N				外径	内径
1	$\phi_{\text{外}} 47 \times \phi_{\text{内}} 28$	200	22.37	9~10	82~90	$\phi_{\text{外}} 36 \times \phi_{\text{内}} 22$	23.4	21.4
2	$\phi_{\text{外}} 81 \times \phi_{\text{内}} 48$	200	44.31	18~20	54~60	$\phi_{\text{外}} 62 \times \phi_{\text{内}} 35$	23.5	20.5

注：1 压坯高度均为外径的 一半左右，成形剂为硬脂酸酒精溶液。 1、2号产品烧结后各项物理机械性能基本一致。
2. 计算压力指用 $\phi 10$ 的试样在研究时采用的单位压力和总压力。

由表可知，为了获得密度大致相同的压坯，2号产品所用的单位压力比1号产品几乎小了三分之一，而1号产品所需的单位压力又较研究时的值小了一倍多。即随着压坯尺寸的增加，所需的单位压制压力相应地减少。

下面我们用模拟方式来讨论这个问题。

假设压坯是一个理想的正方体，而粉末颗粒也是一些小立方体，如图 3-23 所示^[20]。

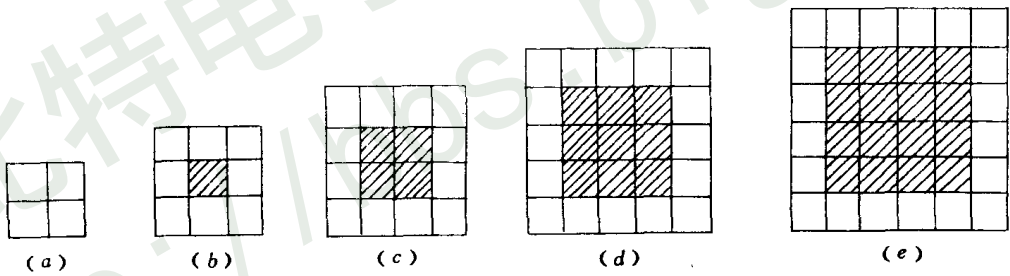


图 3-23 粉末压坯与模壁接触的断面示意图

图 (a) 表示压坯边长为 2 个单位，若每一颗粒粉末的边长恰为一个单位长度，那么，在图 (a) 中的全部 8 颗粒粉末都与模壁接触，受到外摩擦力的影响。在图 (b) 中，压坯边长增加一个单位，这时每层便有一个颗粒不与模壁接触，即有 1/9 的粉末不受外摩擦力的影响。在图 (c) 中，当压坯边长增加到 4 时，便有 1/4 的粉末不受外摩擦力的影响，图中 (d) 和 (e) 便分别有 9/25 和 16/36 的颗粒不与模壁接触，以此类推。这就是说，当压坯的截面积与高度之比一定时，尺寸越大，则与模壁不发生接触的粉末颗粒数越多，即不受外摩擦力影响的粉末颗粒的百分数越大。所以，压坯尺寸越大，消耗于克服外摩擦所损失的压力越小。由于压制压力是消耗于粉末内摩擦的净压力和压力损失之和，所以，大压坯的压力损失相对减少，所需的总压制压力和单位压力也就会相应减少。

从压坯的比表面积概念也可以说明这个规律。如表 3-15 所示。

表 3-15 压坯尺寸与压坯比表面积的关系

压坯边长, cm	总表面积, cm ²	体积, cm ³	比表面积, cm ⁻¹
1	6	1	6
2	24	8	3
3	54	27	2
4	96	64	1.5
5	150	125	1.2
⋮	⋮	⋮	⋮

由表可知，随着压坯尺寸的增加，压坯的比表面积相对减小，即压坯与模壁的相对接触面积减小，因而消耗于外摩擦的压力损失便相应减少，所以对于尺寸大的压坯所加的单位压制压力比小压坯所需的要相应减少。

如上所述，外摩擦力造成了压力损失，使得压坯的密度分布不均匀，甚至还会产生因粉末不能顺利充填某些棱角部位而出现废品。

为了减少因摩擦出现的压力损失，可以采取如下措施：（1）添加润滑剂；（2）提高模具光洁度和硬度；（3）改进成形方式如采用双面压制等。

摩擦力对于压形虽然有不利方面，但也可加以利用来改进压坯密度的均匀性，如带摩擦芯杆或浮动压模的压制。

三、脱模压力

使压坯由模中脱出所需的压力称为脱模压力。它与压制压力、粉末性能、压坯密度和尺寸、压模和润滑剂等有关。

脱模压力与压制压力的比例，取决于摩擦系数和泊松比。除去压制压力之后，如果压坯不发生任何变化，则脱模压力都应当等于粉末与模壁的摩擦力损失。然而，压坯在压制压力消除之后要发生弹性膨胀，压坯沿高度伸长，侧压力减小。有资料报导，铁粉压坯卸除压力之后，侧压力降低 35%。塑性金属粉末，因其弹性膨胀不大，所以脱模压力与摩擦力损失相近。

铁粉的脱模压力与压制压力 P 的关系如下：

$$P_{\text{脱}} \approx 0.13P$$

硬质合金物料在大多数情况下

$$P_{\text{脱}} \approx 0.3P$$

如用图形来表示，则如图 3-24 所示。

由图可知，脱模压力与压制压力呈线性关系。但是，也有人指出，压制旋涡铁粉，当压力从 50 增加到 300MPa 脱模压力呈非线性增加。近来有人对 Fe、Co、Ni 与 ZrC、NbC、Mo₂C 等二元系压坯进行研究，发现脱模压力与压制压力的关系也是非线性的，且随碳化物含量的增加而降低。

脱模压力随着压坯高度而增加，在中小压制压力（小于 300~400MPa）的情况下，脱模压力一般不超过 0.3P。当使用润滑剂且模具质量良好时，脱模压力便会降低。

在使用硬脂酸锌作为润滑剂来压制铁粉时，可以将脱模压力降低到 0.03~0.05P。

四、弹性后效

在压制过程中，当除去压制压力并把压坯压出压模之后，由于内应力的作用，压坯发生弹性膨胀，这种现象称为弹性后效。

弹性后效通常以压块胀大的百分数表示

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100\% = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100\% \tag{3-69}$$

式中 δ ——沿压坯高度或直径的弹性后效；
 l_0 ——压坯卸压前的高度或直径；
 l ——压坯卸压后的高度或直径。

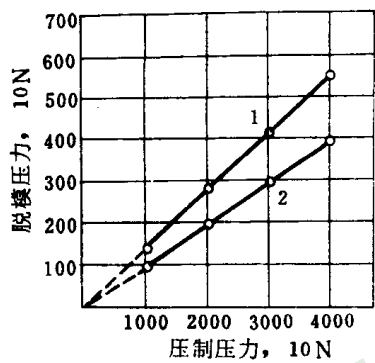


图 3-24 脱模压力与压制压力的关系^{〔13〕}
1—铁粉；2—添加 2% 石墨的铁粉

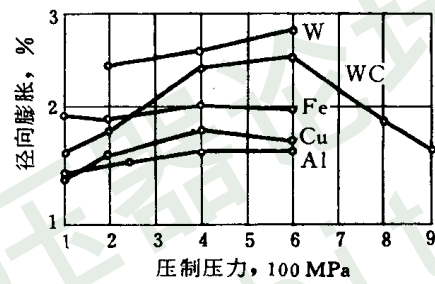


图 3-25 径向弹性后效与压制压力的关系

弹性膨胀现象的原因是：粉末体在压制过程中受到压力作用后，粉末颗粒发生弹塑性变形，从而在压坯内部聚集很大的内应力——弹性内应力，其方向与颗粒所受的外力方向相反，力图阻止颗粒变形。当压制压力消除后，弹性内应力便要松弛，改变颗粒的外形和颗粒间的接触状态，这就使粉末压坯发生了膨胀。如前所述，压坯的各个方向受力大小不一样，因此，弹性内应力也不相同，所以，压坯的弹性后效就有各向异性的特点。由于轴向压力比侧压力大，因此，沿压坯高度的弹性后效比横向的要大一些。压坯在压制方向的尺寸变化可达 5%~6%，而垂直于压制方向上的变化为 1%~3%，不同方向上的弹性后效与压制压力的关系如图 3-25 和图 3-26 所示^{〔1〕}。

有人指出 $\Delta H/H - f(P)$ 曲线可分成三个阶段 第一阶段 压力 P 小于 300~400MPa，弹性后效随压制压力的增加而增加，在某些情况下，这一阶段的 $\Delta H/H$ 值与压力 P 无关；第二阶段，压力小于 800MPa 时， $\Delta H/H$ 值与压力 P 无关 第三阶段 压力 P 大于 800MPa 时，压坯接触区域的强度很高，弹性后效就降低。

影响弹性后效大小的因素很多，如粉末种类及其粉末特性——粉末粒度及粒度组成 粉末颗粒形状、硬度等；压制压力大小及加压速度；压坯孔隙度；压模材质或结构；成形剂等等。

各种不同粉末的弹性后效如图 3-27 所示^{〔7〕}。

由图可知，各种铁粉因其颗粒的表面形状、内部结构或纯度不同等对可塑性的影响不同，因而应力的消除或弹性应变的回复就不同，弹性后效也就不同。电解铁粉、还原铁粉、

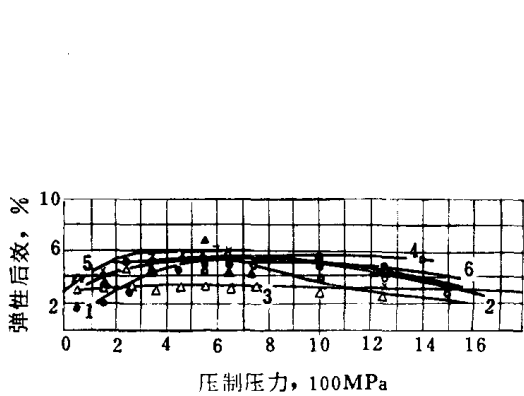


图 3-26 各种粉末的轴向弹性后效与压制压力的关系
1—雾化铅粉；2—机械研磨法铬粉；3—旋涡铁粉；4—电解铁粉（1.4%FeO）；5—电解铜粉；6—电解铁粉（25.8%FeO）

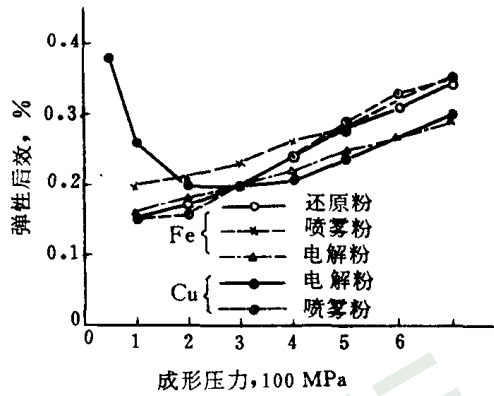


图 3-27 各种粉末的弹性后效

喷雾铁粉由于压制性能依次降低，所需压制压力依次加大，因而弹性后效依次加大。喷雾铜粉的弹性后效随着成形压力的升高而增大。电解铜粉的弹性后效曲线上则出现拐点。电解铜粉由于是树枝状结构，加压时容易崩坏，粉末之间有松弛现象。因此，在弹性后效曲线转折点的前段（左侧）出现压坯膨胀，如果压力增加，随着粉末颗粒的崩坏和松弛，弹性后效达到极小点；在曲线转折点的后面阶段，由于弹性应变的回复而出现膨胀。此转折点可以看成是粉末集合体与压坯的转变点。

此外，弹性后效还受粉末粒度的影响，如果还原铁粉粒度小，则弹性后效大。电解铜粉在成形压力 100~300MPa 时，则与此相反，轴套状和片状压坯的弹性后效也是不同的。

我们在利用烧结碳化法制取硬质合金的研究工作中，对 W+C+Co 压坯的弹性后效进行了测定，发现比常规 WC+Co 压坯弹性后效要大得多，高达 30%左右。

其次，压模的材质和结构对弹性后效有影响，如表 3-16 所示。

表 3-16 压模对弹性后效的影响⁽⁷⁾

压块形状	模 具				粉末种类	成形压力 MPa	弹性后效 %
	尺寸, mm	模具构造	热压配合				
			温度	过盈量			
圆柱	φ25.4×125.4	简单型淬火钢	—	—	Cu	340	0.10
						780	0.35
					Fe	780	0.30
						1180	0.55
正方形板	□50.8×12.7	简单型淬火钢	—	—	Cu	390	0.15
						780	0.35
					Fe	310	0.10
						620	0.25
					1080	0.50	

续表 3-16

压块形状	模 具				粉末种类	成形压力 MPa	弹性后效 %
	尺寸, mm	模具构造	热压配合				
			温度	过盈量			
长方形板	57.1×47.6×12.7	• 阴模外套软钢 φ _内 152.4 阴模淬火钢	370℃	0.51mm	Cu	390	0.03
						780	0.10
						1160	0.20
					Fe	390	0.04
						780	0.12
						1160	0.20
长方形板	47.6×41.3×12.7	阴模外套软钢 φ _内 152.4 阴模淬火钢	540℃	0.89mm	Fe	390	0
						780	0.02
						1160	0.10
						1550	0.30

压坯及压模的弹性应变是产生压坯裂纹的主要原因之一，由于压坯内部弹性后效不均匀，所以脱模时在薄弱部分或应力集中部分就出现了裂纹。

第五节 压坯密度的分布

一、压坯中密度分布的不均匀性

压坯的密度分布，在高度方向和横断面上，是不均匀的。

有人研究过铁粉等压坯中密度和硬度的分布，压制后把压坯分成体积为 1cm³ 的小立方体，然后测量密度和硬度，实验表明，密度和硬度的变化是相类似的，如图 3-28 所示^[7]。

由图可知，在与模冲相接触的压坯上层，密度和硬度都是从中心向边缘逐步增大的，顶部的边缘部分密度和硬度最大；在压坯的纵向层中，密度和硬度沿着压坯高度从上而下降低。但是，在靠近模壁的层中，由于外摩擦的作用，轴向压力的降低比压坯中心大得多，以致在压坯底部的边缘密度比中心的密度低。因此，压坯下层的密度和硬度之分布状况和上层相反。

镍粉各部分的密度分布如图 3-29 所示^[4]。

图中所示的数据表明，靠近上模冲的边缘部分压坯密度最大，而靠近模底的边缘部分压坯密度最小，其变化规律和图 3-28 相类似。

二、影响压坯密度分布的因素

第四节已经谈到，压制时所用的总压力为净压力与压力损失之和，而这种压力损失就是在普通钢模压制过程中造成压坯密度分布不均匀的主要原因。

实践证明，增加压坯的高度会使压坯各部分的密度差增加；而加大直径则会使密度的分布更加均匀。即高径比越大，密度差别越大。为了减少密度差别，降低压坯的高径比是适宜的。因为高度减少之后压力沿高度的差异相对减少了，使密度分布得更加均匀。

实验表明，采用模壁光洁度很高的压模并在模壁上涂润滑油，能够减少外摩擦系数，改善压坯的密度分布。

压坯中密度分布的不均匀性，在很大程度上可以用双向压制法来改善。在双向压制时，

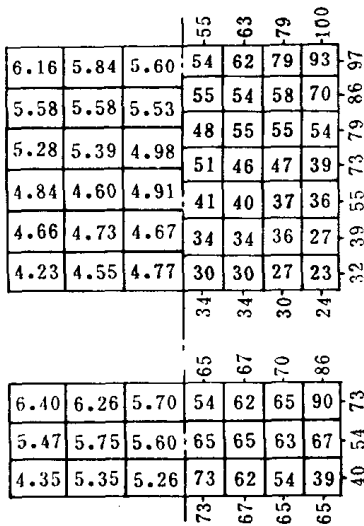


图 3-28 还原铁粉压坯中密度和硬度的分布状况
压模直径 $\phi 72\text{mm}$ 压制压力 550~680MPa; 粉末质量上图 3kg; 下图 1kg 图左为密度 (g/cm^3), 图右为硬度 HB (kg/mm^2)

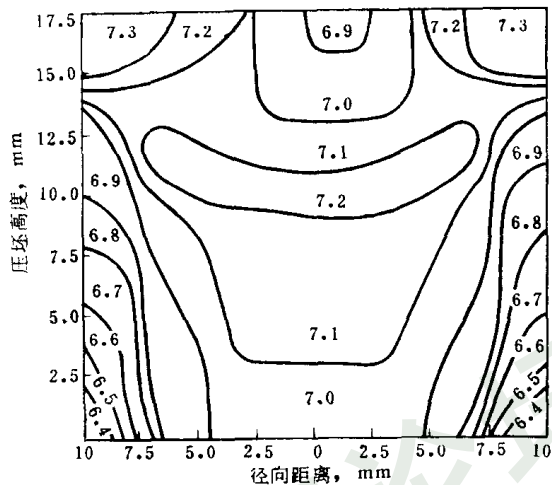


图 3-29 镍粉压坯的密度分布
压力 $P=700\text{MPa}$; 阴模直径 $D=20\text{mm}$;
高径比 $H/D=0.87$

与模冲接触的两端密度较高, 而中间部分的密度较低, 如图 3-30所示^[6]。电解铜粉压坯的密度分布情况如图 3-31 所示^[21]。

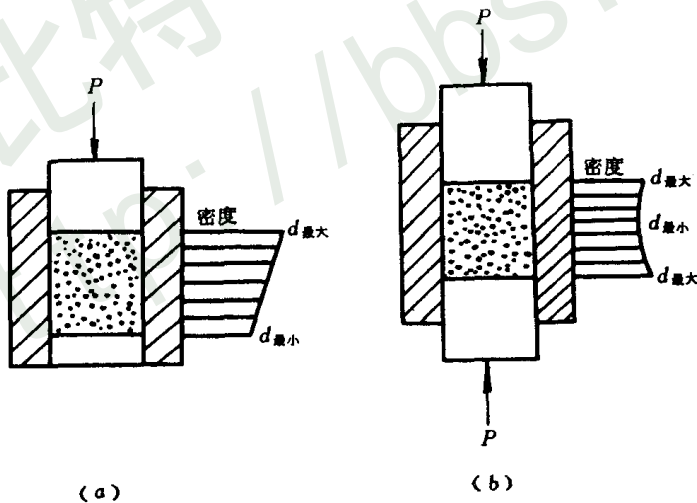


图 3-30 单向压制与双向压制压坯密度沿高度方向的分布
(a) 单向压制; (b) 双向压制

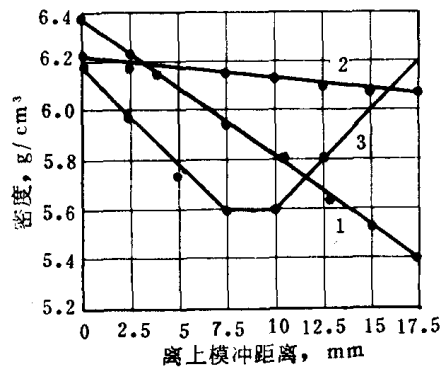


图 3-31 电解铜粉压坯的密度沿高度的变化
1—单向压制, 无润滑剂; 2—单向压制 添加 4% 石墨粉; 3—双向压制 无润滑剂

由图可知 单向压制时 压坯各截面平均密度沿高度直线下降(直线 1) 在双向压制时, 尽管压坯的中间部分有一密度较低的区域, 但密度的分布状况已有了明显的改善(折线 3)。

实践中, 为了使压坯密度分布得更加均匀, 除了采用润滑剂和双向压制外, 还采用利用摩擦力的压制方法。虽然外摩擦是密度分布不均匀的主要原因, 但在许多情况下却可以利用粉末与压模零件之间的摩擦来减小这种密度分布的不均匀性。例如, 套筒类零件如汽车钢板销衬套、含油轴套、汽门导管等, 就是在带有浮动阴模或摩擦芯杆的压模中压制的。因为阴模或芯杆与压坯表面的相对位移可以引起与模壁或芯杆相接触的粉末层的移动, 从而使得压坯密度沿高度分布得均匀一些, 如图 3-32 和图 3-33 所示。

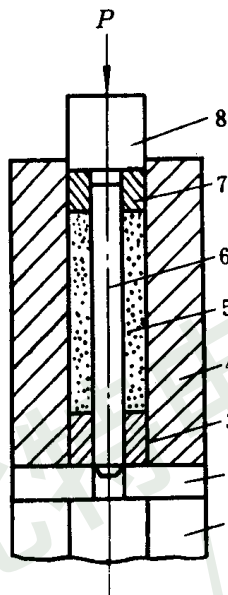


图 3-32 带摩擦芯杆的压模^[6]

1—底座; 2—垫板; 3—下压环; 4—阴模;
5—压坯; 6—芯杆; 7—上压环; 8—限制器

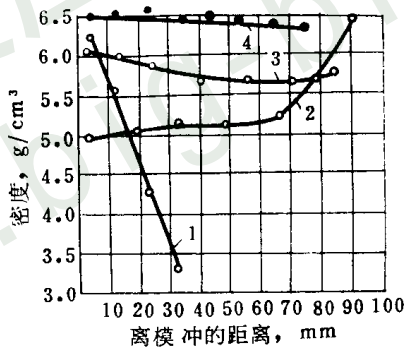


图 3-33 套管压坯密度沿高度的变化^[1]

1—只润滑芯杆; 2—只润滑阴模; 3—不润滑;
4—同时润滑芯杆和阴模

用带摩擦芯杆的压模进行压制时, 如只润滑可动芯杆, 则出现密度沿高度方向急剧降低的现象(图 3-33 直线 1)。这时, 粉末由于与阴模壁的摩擦会引起压坯密度沿高度的降低, 而经润滑后的芯杆因摩擦力极小不会引起粉末层的移动。

只润滑模壁时, 情况相反(图 3-33 线 2), 没有润滑的芯杆运动时会带动粉末颗粒向下移动, 使得压坯密度随着与模冲端面的远离而增加。

不采用润滑剂(曲线 3)时, 密度分布得比较均匀; 而当对芯杆和阴模都进行润滑时, 密度沿高度的变化只有 0.2g/cm^3 (曲线 4), 这是内外层粉末颗粒自由移动所致。

三、复杂形状压坯的压制

在压制横截面不同的复杂形状压坯时, 必须保证整个压坯内的密度相同, 否则在脱模

过程中，密度不同的连接处就会由于应力的重新分布而产生断裂或分层。压坯密度的不均匀也将使烧结后的制品因收缩不一急剧变形而出现开裂或歪扭。

为了使具有复杂形状的横截面不同的压坯密度均匀，必须设计出不同动作的多模冲压模，并且应使它们的压缩比相等，如图 3-34 所示。

对于具有曲面形状的压坯，压模结构也必须作相应的调整，以便使压坯密度尽可能均匀，如图 3-35 所示。

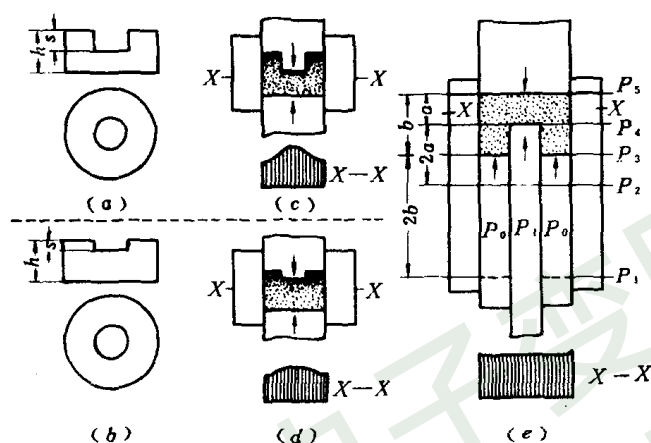


图 3-34 异形压坯的压制^[21]

(a) (b) 单向压制；(c) (d) 密度分布；(e) 多模冲压制

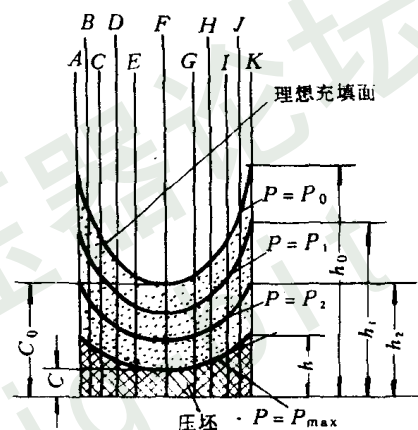


图 3-35 曲面压坯的压缩方法^[21]

由图可知，当压坯截面上各部分的压缩比相同时，其密度也就可以保证均匀了。即 $P = P_0$ 面为理想充填面，压缩比为 4 : 1； P_1 和 P_2 的压缩比为 3 : 1 和 2 : 1 是中间的理想压缩面， $h_0 = 4h$ ， $h_1 = 3h$ ， $h_2 = 2h$ 。然而，这种理想的加压方法在实际上是不大可能的。

为了使压坯密度分布尽可能均匀，生产上可以采取下列行之有效的措施：（1）压制前对粉末进行还原退火等预处理，消除粉末的加工硬化，减少杂质含量，提高粉末体的压制性能。（2）加入适当的润滑剂或成形剂，如铁基零件的混合料中加硬脂酸锌、机油、硫等，硬质合金混合料中加橡胶（石蜡）汽油溶液或聚乙烯醇等塑料溶液等。（3）改进加压方式，

根据压坯高度（ H ）和直径（ D ）或厚度（ δ ）的比值而设计不同类型的压模，当 $\frac{H}{D} \leq 1$ 而 $\frac{H}{\delta} \leq 3$ 时，可采用单向压制；当 $\frac{H}{D} > 1$ 而 $\frac{H}{\delta} > 3$

要采用带摩擦芯杆的压模或双向浮动压模、引下式压模等。当对压坯密度的均匀性要求很高时，则需采用等静压制，对于很长的制品，则可以采用挤压或等静挤压成形。（4）改进模具构造或者适当变更压坯形状，使不同横截面的连接部位不出现急剧的转折；模具的硬度一般需要达到 HRC58~63；在粉末运动部位，模具的表面粗糙度应达到 9 级以上，以便降低粉末与模壁的摩擦系数，减少压力损失，提高压坯的密度均匀性。

第六节 影响压制过程的因素

影响压制过程的因素很多，如粉末性能、润滑剂和成形剂、压制方式等。

一、粉末性能对压制过程的影响

1. 粉末物理性能的影响

(1)金属粉末本身的硬度和可塑性 金属粉末的硬度和可塑性对压制过程的影响很大，软金属粉末比硬金属粉末易于压制，也就是说，为了得到某一密度的压坯，软金属粉末比硬金属粉末所需的压制压力要小得多，如表 3-17 所示。

软金属粉末在压缩时变形大，粉末之间的接触面积增加，压坯密度易于提高。塑性差的硬金属粉末在压制时则必需利用成形剂，否则很容易产生裂纹等压制缺陷。

(2)金属粉末的摩擦性能 金属粉末的摩擦性能对压模的磨损影响很大，一般说来，压制硬金属粉末时压模的寿命短。例如，压制银-氧化铜粉末混合料比压制铁制品零件对压模的磨损要小得多。而压制硬质合金粉末又比压制铁制品消耗更多的压模，这是由于硬质合金粉末比铁粉更难于压制。为了保证得到合格压坯和降低压模损耗，在压制时通常要添加润滑剂或成形剂。

表 3-17 金属粉末的硬度与压制压力的关系 [22]

金属粉末	松装密度, g/cm ³	硬 度		不同相对密度下的压制压力			
		HB	标称单位	80%		90%	
				P, MPa	标称单位	P, MPa	标称单位
铅	3.98	35	1	0.25	1	0.631	1
锡	3.50	50	1.5	0.525	2.1	1.05	1.65
铜	3.51	490	14.5	2.25	9.0	3.80	6.0
铁	2.70	700	20.5	2.87	11.5	5.0	7.9

2. 粉末纯度（化学成分）的影响

粉末的纯度（化学成分）对压制过程有一定的影响，粉末纯度越高越容易压制。制造高密度零件时，粉末的化学成分对其成形性能影响非常大，因为杂质多以氧化物形态存在，而金属氧化物粉末多是硬而脆的，且存在于金属粉末表面，压制时使得粉末的压制阻力增加，压制性能变坏，并且使压坯的弹性后效增加，如果不使用润滑剂或成形剂来改善其压制性，结果必然降低压坯密度和强度。

金属粉末中的氧含量是以化合状态或表面吸附状态存在的，有时也以不能还原的杂质形态存在。当粉末还原不完全或还原后放置时间太长时，含氧量都会增加，压制性能变坏。如铁粉的含氧量超过 1%，压坯就会出现裂纹等缺陷，压坯的孔隙度也很大，如表 3-18 所示。

表 3-18 还原程度不同时铁粉的孔隙度 (压制压力 400MPa)^[20]

还原条件		还原程度 %	松装密度 g/cm ³	孔隙度, %	
温度, °C	时间, min			实际的	计算的
600	30	51.7	0.22	48.2	65.5
700	30	58.9	0.21	39.6	57.4
700	60	100	0.18	32.3	32.3
800	10	76.1	0.23	36.8	48.5

因此，为了保证获得合格的压坯，一般要求粉末的含氧量在规定范围内。例如在压形前预先将粉末进行还原退火处理，进行真空退火也可得到很好的效果。

粉末的化学成分对压模的磨损程度影响很明显，例如，只要有少量的氧化铝或氧化硅，压模的磨损就会显著增加。

3. 粉末粒度及粒度组成的影响

粉末的粒度及粒度组成不同时，在压制过程中的行为是不一致的。一般来说，粉末越细，流动性越差，在充填狭窄而深长的模腔时越困难，越容易形成搭桥。由于粉末细，其松装密度就低，在压模中的充填容积大，此时必须有较大的模腔尺寸。这样在压制过程中模冲的运动距离和粉末之间的内摩擦力都会增加，压力损失随之加大，影响压坯密度的均匀分布。

与形状相同的粗粉末相比较，细粉末的压缩性较差，而成形性较好，这是由于细粉末颗粒间的接触点较多，接触面积增加之故。

对于球形粉末，在中等或大压力范围内，粉末颗粒大小对密度几乎没有什么影响。

生产实践表明，非单一粒度组成的粉末压制性较好，因为这时小颗粒容易填充到大颗粒之间的孔隙中去，因此，在压制非单一粒度组成的粉末时，压坯密度和强度增加，弹性后效减少，易于得到高密度的合格压坯。

4. 粉末形状的影响

粉末形状对压制过程及压坯质量都有一定的影响，具体反映在装填性能、压制性等方面。

粉末形状对装填模腔的影响最大，表面平滑规则的接近球形的粉末流动性好，易于充填模腔，使压坯的密度分布均匀；而形状复杂的粉末充填困难，容易产生搭桥现象，使得压坯由于装粉不均匀而出现密度不均匀。这对于自动压制尤其重要，生产中所使用的粉末多是不规则形状的，为了改善粉末混合料的流动性，往往需要进行制粒处理。

粉末的形状对压制性能也有影响，不规则形状的粉末在压制过程中其接触面积比规则形状粉末大，压坯强度高，所以成形性好，例如，电解法粉末的成形性能比还原法、喷雾法粉末的成形性能优越。

粉末形状对模具的磨损没有特别的影响关系。

5. 粉末松装密度的影响

粉末的松装密度是设计模具尺寸时所必须考虑的重要因素。

松装密度小时，模具的高度及模冲的长度必须大，在压制高密度压坯时，如果压坯尺寸长、密度分布容易不均匀。但是，当松装密度小时，压制过程中粉末接触面积增大，压

坯的强度高却是其优点。

松装密度大时，模具的高度及模冲的长度可以缩短，在压模的制作上较方便，亦可节省原材料，并且，对于制造高密度压坯或长而大的制品有利。在实践中究竟使用多大的松装密度为宜，需视具体情况而定。

二、润滑剂和成形剂对压制过程的影响

金属粉末在压制时由于模壁和粉末之间，粉末和粉末之间产生摩擦出现压力损失，造成压力和密度分布不均匀，为了得到所需要的压坯密度，必然要使用更大的压力。因此，无论是从压坯的质量或是从设备的经济性来看，都希望尽量减少这种摩擦。

压制过程中减少摩擦的方法大致有两种：一种是采用高光洁度的模具或用硬质合金模代替钢模；另一种就是使用成形剂或润滑剂。成形剂是为了改善粉末成形性能而添加的物质，可以增加压坯的强度。润滑剂是降低粉末颗粒与模壁和模冲间摩擦、改善密度分布、减少压模磨损和有利于脱模的一种添加物。

1. 润滑剂和成形剂的种类及选择原则

不同的金属粉末必须选用不同的物质作润滑剂或成形剂。铁基粉末制品经常使用的润滑剂有硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸钡、硬脂酸锂、硬脂酸钙、硬脂酸铝、硫磺、二硫化钼、石墨粉和机油等。硬质合金经常使用的成形剂有合成橡胶、石蜡、聚乙烯醇、乙二脂、松香等。其它粉末材料在压形中还使用淀粉、甘油、凡士林、樟脑、油酸等作成形剂。这些润滑剂或成形剂有的可直接以粉末状态与金属粉末一同混合；有的则需要先溶于水、酒精、汽油、丙酮、苯、四氯化碳等液体中，再将溶液加入到粉末中去，液体介质在混合料干燥时挥发掉。

粉末冶金用的润滑剂或成形剂一般应满足下列要求：

(1) 具有适当的粘性和良好的润滑性且易于和粉末料均匀混合。

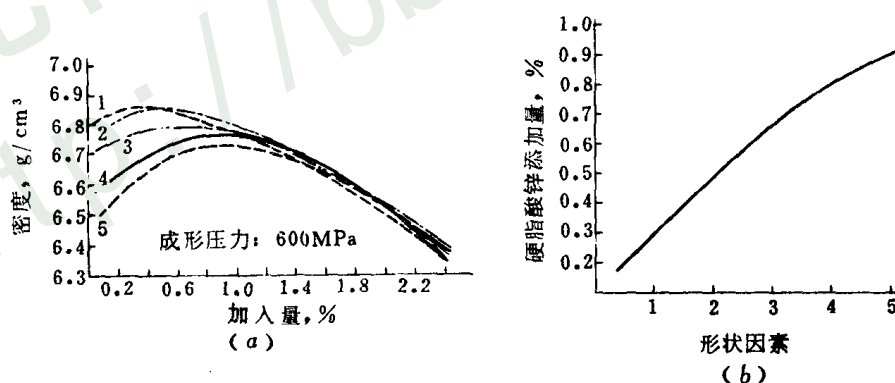


图 3-36 形状因素对润滑剂加入量的影响^{〔7〕}

形状因素：1—0.5；2—1.0；3—2.0；4—2.4；5—8.0

(2) 与粉末物料不发生化学反应，预烧或烧结时易于排除且不残留有害杂质，所放出的气体对操作人员、炉子的发热元件和筑炉材料等没有损害作用。

(3) 对混合后的粉末松装密度和流动性影响不大，除特殊情况（如挤压等）外，其软化点应当高，以防止由于混料过程中温度升高而熔化。