

(4) 烧结后对产品性能和外观等没有不良影响。

2. 润滑剂和成形剂的用量及效果

润滑剂和成形剂的加入量与粉末种类及粒度大小、压制压力和摩擦表面值有关，也与它们本身的材质有关。一般说来，细粉末所需的添加量比粗粉末的要多一些。例如，粒度为 $20\sim 50\mu\text{m}$ 的粉末，每克混合料中加入 $3\sim 5\text{mg}$ 表面活性润滑剂，方能使每个颗粒表面形成一层单分子层薄膜；而粒度为 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 的粗粉末则加入 1mg 就足够了。生产实际表明，压制铁粉零件时，硬脂酸锌的最佳含量为 $0.5\%\sim 1.5\%$ (重量) 压制硬质合金时，橡胶或石蜡的添加量一般为 $1\%\sim 2\%$ (重量) 如使用聚乙烯塑料作成形剂，其用量仅需 0.1% 左右。

润滑剂的加入量还随压坯形状因素而变 (形状因素为摩擦表面积与横断面积之比)，如图 3-36 所示。

由图可知，润滑剂的加入量大约与形状因素成正比，即当横截面一定时，压坯的高度越高所需的用量越多。如在压制较长的汽车用钢板销铁基轴套或汽门导管时，需加入 1% 的硬脂酸锌；而压制较短的含油轴套时，加入 $0.3\%\sim 0.5\%$ 就足够了。

润滑剂的添加还影响压坯的密度和脱模压力，如图 3-37 所示。

添加不同粒度的润滑剂对粉末流动性、松装密度、脱模压力及烧结坯的强度的影响如图 3-38、图 3-39、图 3-40 及图 3-41 所示。

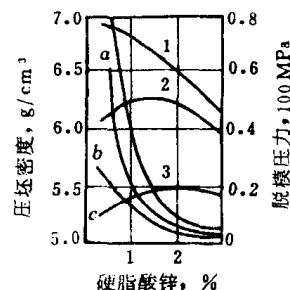


图 3-37 硬脂酸锌含量对旋涡研磨铁粉压坯密度和脱模压力的影响⁽¹⁾

1—压制压力 $P=840\text{MPa}$;
2— $P=420\text{MPa}$; 3— $P=210\text{MPa}$;
a、b、c—与上述压力相对应的脱模压力

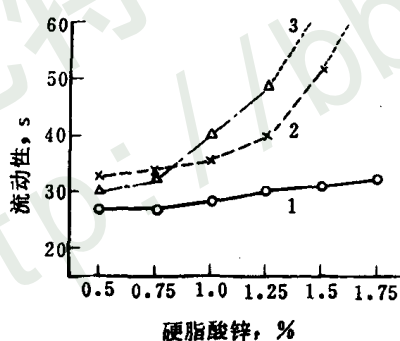


图 3-38 润滑剂对流动性的影响⁽⁷⁾

1— $4.5\mu\text{m}$; 2— $1.9\mu\text{m}$; 3— $1\mu\text{m}$

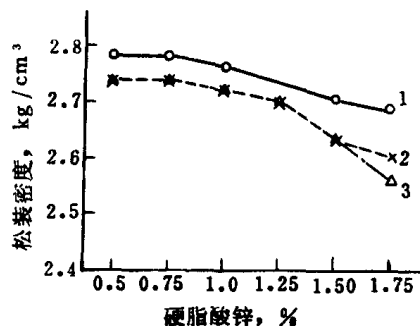


图 3-39 润滑剂对松装密度的影响⁽⁷⁾

1— $4.5\mu\text{m}$; 2— $1.9\mu\text{m}$; 3— $1\mu\text{m}$

由图可知，添加润滑剂对压坯质量和烧结性能都有影响，所以如何正确地选择和使用润滑剂应从多方面来综合考虑。

上述添加剂都是直接加入粉末混合料的，而且大都起着润滑剂的作用，这种润滑粉末的润滑剂虽然广泛地使用，但也有下列不足之处：

(1) 降低了粉末本身的流动性 (如图 3-38 所示)。

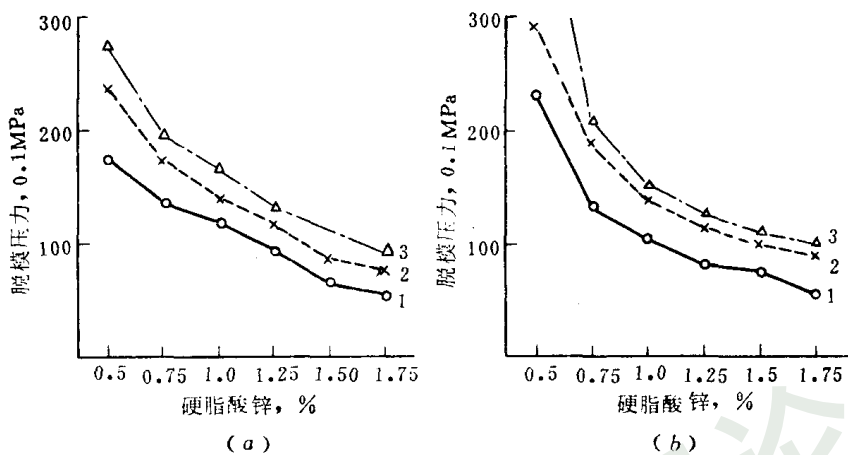


图 3-40 润滑剂对脱模压力的影响^[7]
(a) 硬质合金模；(b) 钢模
1—4.5 μ m；2—1.9 μ m；3—1 μ m

- (2) 润滑剂本身需占据一定的体积，实际上使得压坯密度减少，不利于制取高密度制品。
- (3) 压制过程中金属粉末互相之间的接触程度因润滑剂的阻隔而降低，从而降低某些粉末压坯的强度。
- (4) 润滑剂或成形剂必须在烧结前或烧结中除去，因而可能损伤烧结体的外观。此时排除出的气体可能影响炉子的寿命，有时甚至污染空气。

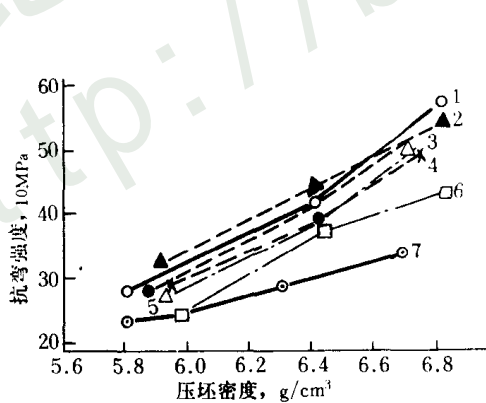


图 3-41 润滑剂对烧结体抗弯强度的影响^[7]
〔预烧：650℃，烧结：1120℃，40min，放热性气氛〕
1—无润滑剂；2—硬脂酸铜（1.25%）；3—硬脂酸钡（0.75%）；4—硬脂酸锌（1.25%）；5—硬脂酸（1.0%）；6—硬脂酸锂（1.0%）；7—硬脂酸钙（1.25%）

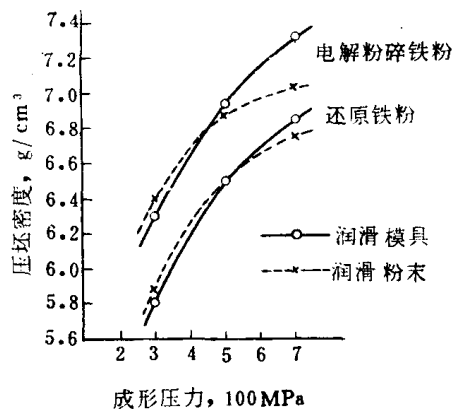


图 3-42 不同润滑方式对压坯密度的影响^[7]

(5) 某些润滑剂容易和金属粉末起作用，降低产品的物理机械性能。

根据这种情况，因此也有人试验过采用润滑压模方法。作为此种润滑剂的有硬脂酸或硬脂酸盐类、丙酮、苯、甘油、油酸、三氯乙烷等。

试验结果如图 3-42 所示。

由图可知，当成形压力比较低时，润滑粉末比润滑压模得到的压坯密度要高。然而，在高压时情形相反。

润滑压模时的脱模压力比润滑粉末时的要小一些。

应当指出，同时润滑粉末和模壁的压形效果并不好，它同仅润滑粉末或模壁比较，压坯的密度无显著提高，脱模压力也没降低。

有时润滑剂或成形剂往往还另起专门作用，如多孔材料（含油轴承、过滤器等）制造中使用的硬脂酸锌，不但是润滑剂，而且也是造孔剂，起着不可忽视的作用。

三、压制方式对压制过程的影响

随着粉末产品应用的不断扩大，材质和形状不断增加，因而成形技术也不断地发展。在压制过程中加压方式的不同，对压坯质量的影响是不同的。下面仅就普通模压中的若干问题进行讨论，而有关特殊成形方法中的问题将在第四章中阐述。

1. 加压方式的影响

如前所述，在压制过程中由于有压力损失，压坯密度出现不均匀现象，为了减少这种现象，可以采用双向压制及多向压制（等静压制）或者改变压模结构等，特别是当压坯的高径比较大的情况下，采用单向压制是不能保证产品的密度要求的。此时，上下密度差往往达到 $0.1 \sim 0.5 \text{g/cm}^3$ 甚至更大，使产品出现严重的锥度。高而薄的圆筒压坯在成形时尤其要注意压坯的密度均匀问题。

对于形状比较复杂的（带有台阶的）零件，压形时为了使各处的密度分布均匀，可采用组合模冲。

生产实践中广泛采用的浮动阴模压制实际上就是利用双向压制来改善密度分布均匀的方式之一。

某些难熔金属化合物（如 B_4C ）的压制操作，有时为了保证密度要求，还采用换向压制的办法。

2. 加压保持时间的影响

粉末在压制过程中，如果在某一特定的压力下保持一定时间，往往可得到非常好的效果，这对于形状较复杂或体积较大的制品来说尤其重要。有资料报导，在压制一个节圆直径 25mm、内径 12mm、齿数 8 的油泵齿轮时，由于保压时间不同，压坯密度的差别如图 3-43 所示。

又如，用 600MPa 压力压制铁粉时，不保压所得之压坯密度为 5.65g/cm^3 ，经 0.5min 保压后为 5.75g/cm^3 ，而经 3min 保压后却达到 6.14g/cm^3 ，压坯密度提高了 8.7%。

在压制 2kg 以上的硬质合金顶锤等大型制品时，为了使孔隙中的空气尽量逸出，保证压坯不出现裂纹等缺陷，保压时间有时长达 2min 以上。

需要保压的理由是：(1) 使压力传递得充分，有利于压坯中各部分的密度分布。(2) 使粉末体孔隙中的空气有足够的时间通过模壁和模冲或者模冲和芯棒之间的缝隙逸出。(3) 给粉末之间的机械啮合和变形以时间，有利于应变弛豫的进行。

是否要保压 要保压多久 应根据具体情况确定。形状较简单、体积小的制品无必要保压。

3. 振动压制的影响

压制时从外界对压坯施以一定的振动对致密化有良好的作用。振动压制是近 40 年来广泛引起人们兴趣的新工艺^[7,9,23,24]。

实验指出, YT30 硬质合金混合料, 如要得到 5.8g/cm³ 的压坯密度, 静压需 120MPa, 而振动压制仅需 0.6MPa 压力降低了 200 倍。对 YT15 的硬质合金混合料, 振动压制压力为 0.3MPa, 即可得到静压力 120MPa 的压坯密度, 从压制压力比较, 动压效果较静压提高了 400 倍。

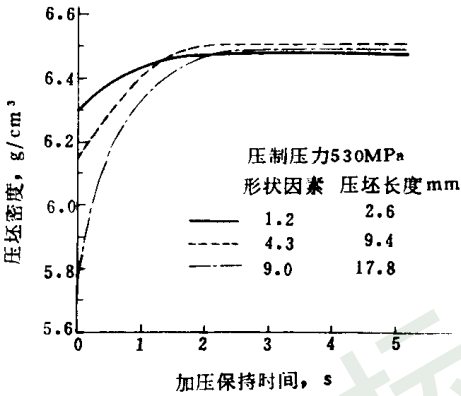


图 3-43 加压保持时间的影响⁽⁷⁾

振动可以是机械的、电磁的、气动的或超声振动等, 振动频率以采用低频为宜 (1000~14000 次/分) 振幅可采用 0.03mm。我国曾有人⁽²⁰⁾用偏心机械振动和电磁振动方式作振动压制的研究, 振动频率 1000~6000 次/分 所得结果如表 3-19 所示。还有人用频率 4200 次/分的气动振动器与上下模冲连结, 在 0.6MPa 的压力下研究了 Al₂O₃ 粉末及 30%Cr-70% Al₂O₃ 粉末以及 85%TiC-15%Ni 粉末的成形, 成功地制得孔隙度为 20%~30%的压坯。

表 3-19 振动压制与静压效果的比粒⁽²⁰⁾

粉末名称	强性模量 10 ⁴ MPa	振动压制		静压		压力降低倍数
		压力 MPa	压块密度 g/cm ³	压力 MPa	压块密度 g/cm ³	
Cu	10.0	1.17	4.13	16.4	4.17	13
Co	20.4	1.99	2.63	31.8	2.06	15
Fe	22.3	1.87	4.05	79.5	3.95	42
Mo	33.37	1.17	6.05	13.9	5.90	118
W	36.38	1.17	11.29	159	11.21	135
TiC	46.0	1.17	3.13	477.1	3.12	408
WC	71.0	1.17	8.89	3021	8.87	258
Al ₂ O ₃	—	1.17	1.66	117	1.64	100
WC+20%Co	—	1.57	7.06	60	7.05	40

实验表明, 振动压制对于 Cu、Al、Co、Fe 等一类软粉末的效果远不如 TiC、WC 等硬而脆的粉末。这些硬而脆的粉末当采用振动压制时, 可以在很低的压力 (0.3~0.6MPa) 下获得在常规静压或等静压制下所无法达到的压坯密度。例如, 高径比等于 5 的产品, 用一般钢模静压时, 压坯的密度差将是很大的; 而采用振动压制时, 即使用 1~5 μ m 较细的粉末, 压坯密度差也只有 5%左右。并且, 粉末粒度较粗时振动压制的效果要比粒度较细时显著, 这是粗粉末颗粒易于相对位移的结果。振动压制的机理还需要进一步研究。

振动压制的效果还与其作用时间及振幅等有关。

综上所述，振动压制具有一系列优点，其应用范围将日益扩大。

然而，振动压制也有其缺点：噪音很大，对操作者的身体有害；由于设备经常处在高速振动状态，所以对设备的设计和材质等要求较高。

4. 磁场压制的影响

在制造磁性材料的工艺中，为了提高材料的磁性，目前已广泛采用了磁场压制^[25]。

磁场压制是在普通模压的基础上加上一个外磁场，利用粉末的磁各向异性，使能够自由旋转的颗粒的易磁化方向旋转至与外加磁场一致，这就在材料中产生一种与单晶体磁状态几乎相同的组织，相当于使每一个易磁化轴平行于磁场方向。磁场压制所用的压模结构与普通压模不同，如图 3-44 所示。

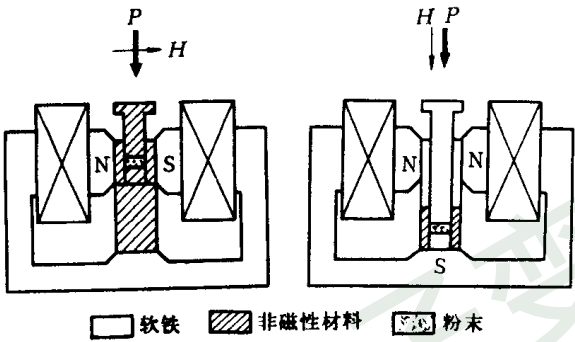


图 3-44 磁场压制压模结构图^[25]

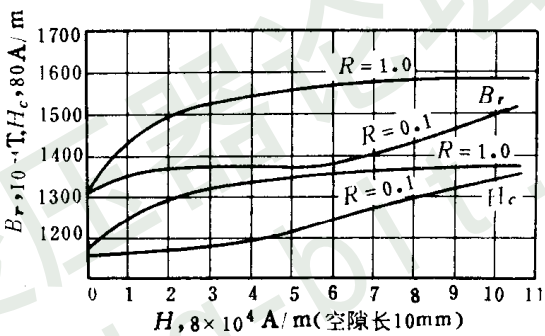


图 3-45 磁场成形的工艺条件和制品性能的关系^[25]

粉末经 900℃ 1h 烧成后再破碎 $R = \frac{\text{水质量}}{\text{粉末质量}}$

由图可知 加压方向 P 和磁场方向 H 有互相平行的方式及互相垂直的方式两种，后者不但成形较困难，而且产品的收缩也可能不均匀。

在生产钕铁氧体等磁性材料时，磁场压制前粉末必须满足下列要求：（1）粉末必须具有磁性；（2）粉末的每一颗粒必须是单晶体，而且是单畴结构。为了满足第一个要求，制造各向异性的钕铁氧体材料必须是已经烧结好的各向同性钕铁氧体。为了满足第二个要求，必须将已经烧结好的各向同性钕铁氧体打碎并磨细，使每个颗粒的直径小于临界直径 $1\mu\text{m}$ 左右，然后方可将这种颗粒放在磁场中进行定向压制处理。

在沿磁场排列的压制过程中，为了使这些颗粒能够很好地克服邻近颗粒的阻碍作用，粉末不能充填得太紧，使每颗粉末都保持有一定的活动余地。

为了使粉末易于旋转，必须把粉末和水调成泥浆倒入模中。为了使压制成的压坯具有较高的密度和一定的机械强度，压制过程中又必须使泥浆中的水分逐步排出。因此，料浆与模冲之间要有一多孔隔板，上下模冲一般均开有小孔，使水分可以流出，必要时还可用机械泵抽水。

在磁场中进行的湿法压制性能较好，适用于制造大型零件，产品磁性好，如图 3-45 所示。

也有资料报导^[26]，磁场压制锰钨磁体时，磁场强度为几万 A/m 压力约为 20MPa ，并

且要在温度为 300℃ 的氦气中进行。

这种磁场压制的工艺目前是制取各向异性钡铁氧体材料的主要方法。

磁场压制过程中如何控制磁场强度是一个重要的问题。如果磁场强度太弱，作用力矩将太弱，不能克服粉末转动时的摩擦力；因此粉末的整齐排列程度很差，磁性能与各向同性材料相差不大。但磁场太强也无必要，反而在模具制造上带来很大的困难，实验结果如表 3-20 所示。

表 3-20 磁场强度对各向异性钡铁氧体磁性的影响^[24]

$H_{\text{初始}}, 80\text{A/m}$	$H_{\text{结束}}, 80\text{A/m}$	$B_r, 10^{-4}\text{T}$	$H_c, 80\text{A/m}$	$(BH)_{\text{最大}}, 7.96\text{kJ/m}^3$
300	650	2400	1600	1.20
550	1300	3200	2350	2.20
900	2200	3350	2250	2.50
1500	3800	3400	2200	2.65
2000	5000	3450	2200	2.90
2700	6500	3550	2200	2.90
2700	8300	3600	2100	2.90
3700	8300	3550	2200	2.90

注： $H_{\text{初始}}$ 表示未压紧前的磁场强度； $H_{\text{结束}}$ 表示压紧后的磁场强度。

由于压紧后，粉末之间的距离减小，因此，在同样励磁电流作用下，磁场强度必然增大，因此，看来 $H_{\text{初始}}$ 为 $2 \times 10^5 \text{A/m}$ 即可， $H_{\text{结束}}$ 约需 $6.4 \times 10^5 \text{A/m}$ ，但 $H_{\text{结束}}$ 对磁性能影响较小。

思 考 题

1. 压制前粉末料需进行哪些预处理？其作用如何？
2. 选择成形剂的原则是什么？成形剂的加入方式有几种？
3. 喷雾干燥制粒的工艺过程如何？有何优缺点？
4. 粉末压制过程的特点怎样？以示意图表示。
5. 压制压力、净压力、摩擦压力、侧压力之间的关系怎样？
6. 压制时压力的分布状况怎样？产生压力降的原因是什么？压坯中产生压力分布不均匀的原因有哪些？
7. 压坯中密度分布不均匀的状况及其产生原因是什么？
8. 试述巴尔申压制理论的简况。
9. 试述艾西-柯罗皮斯基压制理论的简况。
10. 试述川北公夫压制理论的简况。
11. 试述黄培云压制理论的简况及其新发展。
12. 试述各种压制理论的比较。
13. 影响压制过程的因素数有哪些？
14. 压坯废品的种类及其产生原因有哪些？

第四章 特殊成形

粉末的制取、成形和烧结是粉末冶金过程中三个基本环节。在某种意义上说，成形过程对粉末冶金技术的发展影响更大。直到本世纪 50 年代初，金属粉末的成形通常是将需要成形的粉末装入钢模内，在压力机上通过冲头单向或双向施压而使其致密和成形。显然，压机能力和压模的设计就成为限制压件尺寸及形状的重要因素。所以，传统的粉末冶金零件尺寸较小，单重较轻，形状也较简单。

随着粉末冶金制品对各工业部门和科学技术发展的影响日益增加，对粉末冶金材料性能以及制品尺寸和形状提出了更高的要求。所以，人们除了不断地改进钢模压制法外，还广泛地研究了各种非钢模成形法。这些成形法按其工作原理和特点分为等静压成形、连续成形、无压成形、注射成形、高能成形等，统称特殊成形。

上述每一种成形方法都应该从坯件的性能、形状和尺寸三方面适应制品的特殊需要。等静压制法能满足大件致密和形状复杂零件的制造要求，例如用等静压机可压出体积达 2m^3 的工件和锥形薄壁的再入飞行器^[1,2]。粉末轧制法能顺利地制取厚 $1.3\sim 1.5\text{mm}$ 、宽 270mm 、重达 100kg 的多孔纯铁带材和工具钢薄板^[3,4]。挤压法能生产长度原则上不受限制，具有简单或异形截面的棒材和管材。注射成形能制成形状很复杂的零件^[8,9]。金属粉末的粉浆浇注法不仅可生产实心、空心和平扁部件，还可以生产空心瓶状和球状部件，甚至单层多孔构件或复层不同成分的构件。这些方法扩大了粉末冶金技术的应用范围。

第一节 等静压成形

一、等静压制的基本原理

等静压制是伴随现代粉末冶金技术兴起而发展起来的一种新的成形方法。通常，等静压成形按其特性分成冷等静压和热等静压。前者常用水或油作压力介质，故有液静压、水静压或油水静压之称；后者常用气体（如氩气）作压力介质，故有气体热等静压之称。

等静压制法比一般的钢模压制法有下列优点：（1）能够压制具有凹形、空心等复杂形状的压件。（2）压制时，粉末体与弹性模具的相对移动很小，所以摩擦损耗也很小。单位压制压力较钢模压制法低。（3）能够压制各种金属粉末及非金属粉末。压制坯件密度分布均匀，对难熔金属粉末及其化合物尤为有效。（4）压坯强度较高，便于加工和运输。（5）模具材料是橡胶和塑料，成本较低廉。（6）能在较低的温度下制得接近完全致密的材料。

应当指出，等静压制法也具有缺点：（1）对压坯尺寸精度的控制和压坯表面的光洁度都比钢模压制法低。（2）尽管采用干袋式或集体湿袋式的等静压制，生产效率有所提高，但一般地说，生产率仍低于自动钢模压制法。（3）所用橡胶或塑料模具的使用寿命比金属模具要短得多。

等静压制过程可由几个工序构成：借助于高压泵的作用把流体介质（气体或液体）压入耐高压的钢质密封容器内（如图 4-1 所示），高压流体的静压力直接作用在弹性模套内的粉末上；粉末体在同一时间内在各个方向上均衡地受压而获得密度分布均匀和强度较高的

压坯。按照上述次序，我们分别讨论压力与密度分布及密度的关系。

1. 压力分布和摩擦力对压坯密度分布的影响

根据流体力学的原理，压力泵压入钢筒密闭容器内的流体介质，其压强大小不变并均匀地向各个方向传递。无疑，在该密闭容器内放置的物体同样经受输入流体介质的压缩，其力的大小在各方向是一致的。

众所周知，摩擦力是在相互接触的物体间作相对运动或有相对运动的趋向时产生的。摩擦力的方向总是沿着接触面的切线方向而跟物体相对运动的方向相反，阻碍物体间的相对运动。在一定的外力作用下，相互接触的物体之间呈现相对运动的趋势，但又保持相对的静止状态，此时物体接触面上产生的摩擦力称静摩擦力。当外力超过了静摩擦力时，物体间的相对静止状态被打破，发生了相对运动，力图抗衡这种运动的阻力称为滑动摩擦力。

粉末体在压制时，粉末颗粒之间、粉末与压模模壁之间发生了相对运动，结果产生滑动摩擦力。一般把粉末颗粒之间的滑动摩擦力称为内摩擦力，粉末对模壁或压模装置的滑动摩擦力称为外摩擦力。内、外摩擦力都受下列三方面因素的影响：

- (1) 粉末颗粒的特征。粉末种类、颗粒直径的大小、粒度分布、颗粒形状及颗粒表面状态；
- (2) 压制装备的特征。压制的方法、压模的材料、模具的表面粗糙度、压制气氛、压型的温度；
- (3) 润滑剂的特征。润滑剂的种类和添加量、润滑的方法（润滑粉末还是润滑模壁）。

在钢模压制过程中，无论是单向压制还是双向压制都会出现压块密度分布不均匀的现象。图 4-2 是单向和双向压制的压坯密度分布示意图。产生压坯密度不均匀现象的主要原因

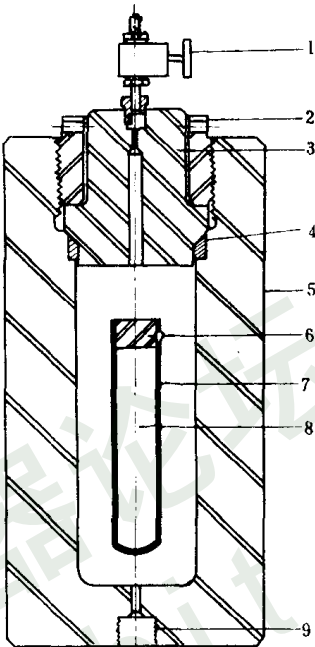


图 4-1 等静压制原理图

- 1—排气阀；2—压紧螺母；3—盖顶；
- 4—密封圈；5—高压容器；6—橡皮塞；
- 7—模套；8—压制料；9—压力介质入口

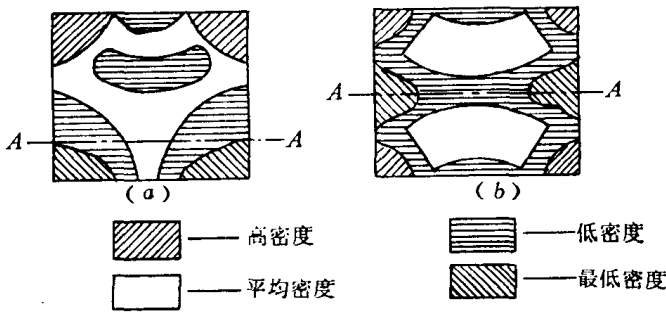


图 4-2 单、双向压制的压坯密度分布图

(a) 单向压制；(b) 双向压制

是粉末颗粒与钢模壁之间摩擦引起压制压力沿压制方向的下降（即压力损失）。可是在等静

压制过程中则恰好相反，流体介质传递压力是各向相等的，弹性模套本身受压缩的变形与粉末颗粒受的压缩大体上是一致的。自然，弹性模套与接触粉末之间不会产生明显的相对运动，实际上它们之间的摩擦力是很小的。压制时，由于各方压力相等，静摩擦力在压件的纵断面上任一点都应相等。毫无疑问，压坯的密度分布沿纵断面是均匀的。但是沿压坯同一横向断面上，由于粉末颗粒间的内摩擦的影响，压坯的密度从外往内逐渐降低。据报道，等静压制的直径 80mm 的圆钼棒，其表层密度和心部直径 20mm 处的密度变化值为 1.5%^[3]。图 4-3 列示铜粉与铁粉在不同的等静压力下压制的圆盘压坯直径与横截面密度的变化关系。可以看出，横截面的密度分布从圆心向外是逐渐增加的，但变化不大^[11]。

2. 压制压力与压块密度的关系

通常，粉末体在钢模压制时常用图 4-4 所示曲线定性描述压制压力与压坯密度的关系。许多学者^[12,13,14]也推导了各种形式的压制方程论述压制压力与粉末体致密过程的规律。

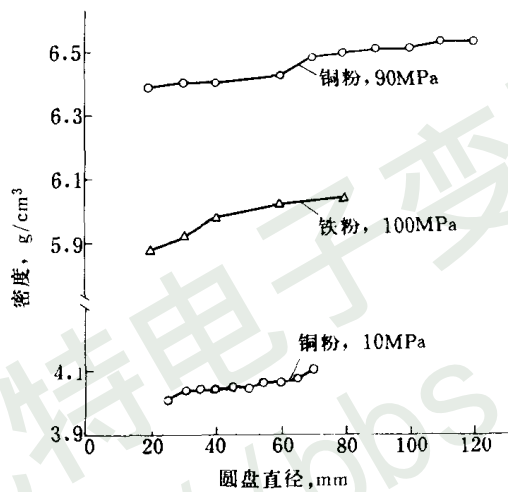


图 4-3 在等静压下不同直径压坯的密度分布

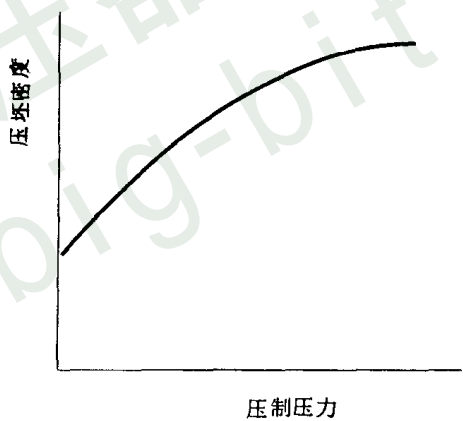


图 4-4 压制压力与密度关系

粉末体在等静压力压制时压制压力与压坯密度的变化关系可用黄培云的压制双对数方程来描述（详见第三章）。例如用铜、钨、锡等金属粉末在实验型冷等静压机上进行压制，实验结果同理论推导的压制双对数方程的计算相吻合。这表明黄培云的压制双对数方程对软硬金属粉末都具有较大的适应性。图 4-5 和图 4-6 所示为等静压力压制铜粉和钨粉的理论计算值与实验验证数据。

二、冷等静压制

1. 冷等静压力机的结构及类型

冷等静压力机主要由高压容器和流体加压泵组成。辅助设备有流体储罐、压力表、输送流体的高压管道和高压阀门等。

图 4-7 所示为流体等静压力机的工作系统^[15]。物料装入弹性模套被放置入高压容器内。压力泵将过滤后的流体注入压力容器内使弹性模套受压。施加压力达到了所要求的数值之后，启开回流阀使流体返回储罐内备用。

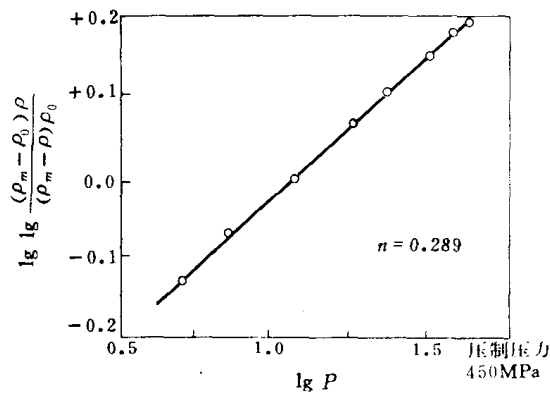


图 4-5 铜粉水静压制数据的双对数方程图

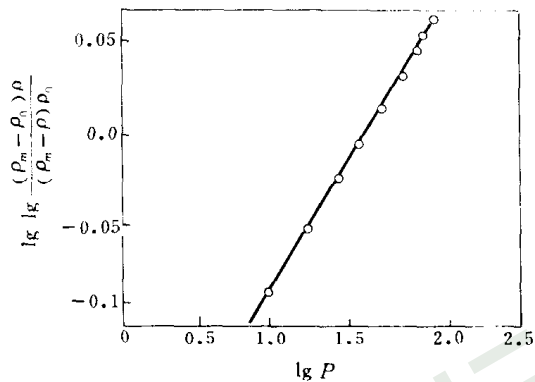


图 4-6 细钨粉水静压制数据的双对数方程图

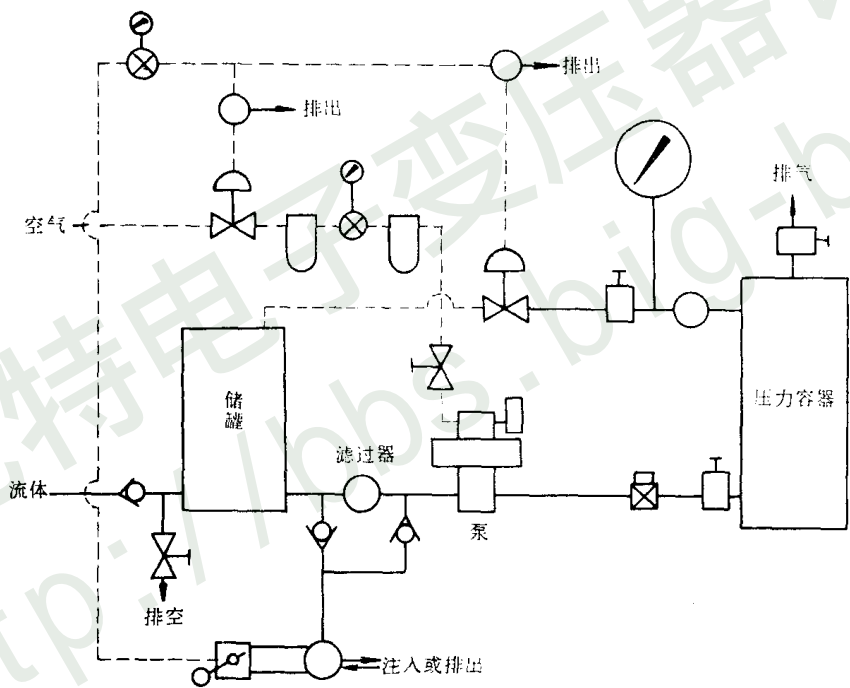


图 4-7 等静压机工作系统示意图

压力容器是压制粉末的工作室，其大小由所需要压制工件的最大尺寸按一定的压缩率放大计算。工作室承受压力的大小应由粉末特性及压坯性能和压坯尺寸来确定。根据不同的要求，高压容器可被设计成单层筒体、双层筒体或缠绕式筒体。等静压力机按照工作室尺寸、压力及轴向受力状态可分成三种基本类型，即拉杆式、螺纹式及框架式。

(1) 拉杆式结构 拉杆式等静压力机的结构如图 4-8 所示^[10]。压力容器 8 是一整体钢筒，外箍 9 用热套法箍套在压力容器 8 上结合成双层结构。容器上端开口以便于装卸料。容器经受的径向压力由筒体壁承受。工作室的纵向压力传递给密封塞 5、6 上被可移动盖板 4

顶住。上横板 2 和下横板 10 由四个螺母连接于两根拉杆 7 共同承受轴向压力。
应当指出，拉杆式压力容器不能承受很高的单位压力。

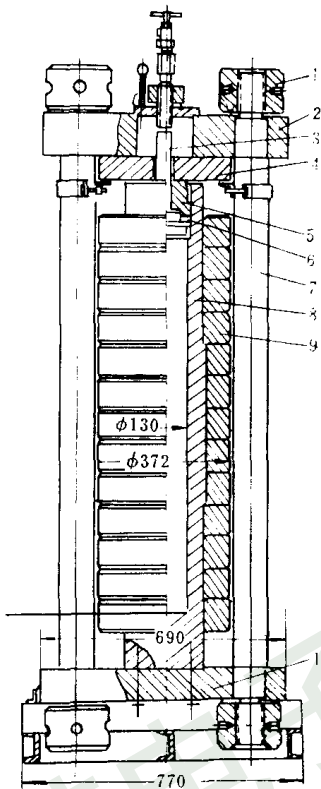


图 4-8 拉杆式压力容器结构

1—螺母；2—上横板；3—介质输入管；4—盖板；
5、6—密封塞；7—拉杆；8—压力容器；9—外箍；
10—下横板

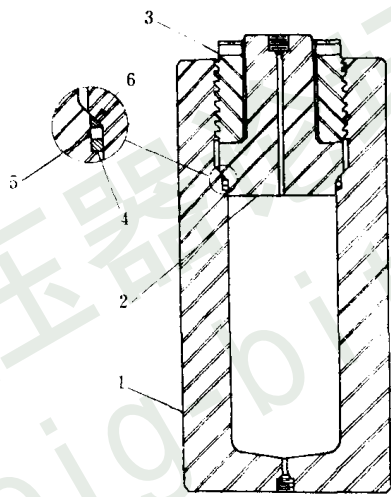


图 4-9 螺纹式压力容器结构图

1—筒体容器；2—密封塞；3—压紧螺母；
4—密封垫圈；5—圆环；6—支承环

(2) 螺纹式结构 螺纹式压力容器结构如图 4-9 所示。压力容器装卸料口是靠压紧螺母 3 压紧密封塞 2 和密封垫圈来密封紧固的。工作室经受的轴向压力由压紧螺母 3 和筒体通过螺纹联接来承受，工作室经受的径向压力由筒体承受。

螺纹式结构压力容器承受流体压力的大小，很大程度上取决于密封接口。图 4-10 (a) 所示为一种最简单的螺纹接口，靠橡皮垫圈密封，容器承压 700MPa。如将橡皮垫圈和皮革垫圈结合在一起改进密封接口，如图 4-10 (b) 所示 则容器承受压力能力可达 1400MPa^[16]。

螺纹式等静压机的优点是结构比较简单，容器能够承受较高的流体压力，投资较小。它的缺点是螺纹在使用过程中磨损严重，操作劳动强度较大，使用寿命短。近年来国内所设计的工作室直径为 100、180、400mm 的等静压机大都采用螺纹式结构。

(3) 框架式结构^[17] 框架式压力容器如图 4-11 所示。容器是一钢质空心圆柱体，外层缠绕高强度钢丝。框架是由两个半圆形钢环和一个牌坊状钢架联接构成。框架也用钢丝缠绕。压力容器和框架上的钢丝是在专门设计的绕丝机上缠绕的，它能使压力容器和框架获得预应力。

螺纹式容器在纵向受压时不均匀的螺纹负荷是造成压力容器破坏的主要因素，所以压

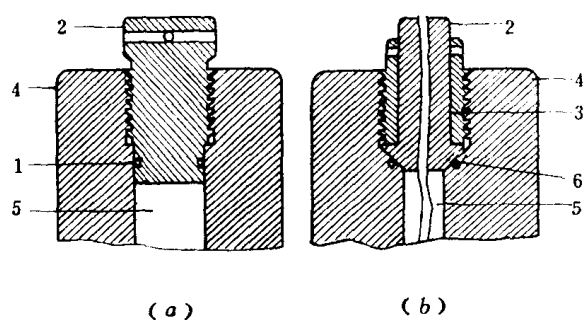


图 4-10 不同形式的螺纹密封接口
1—橡皮垫圈；2—密封塞；3—压紧螺母；4—筒体；5—压力缸；6—皮革垫圈

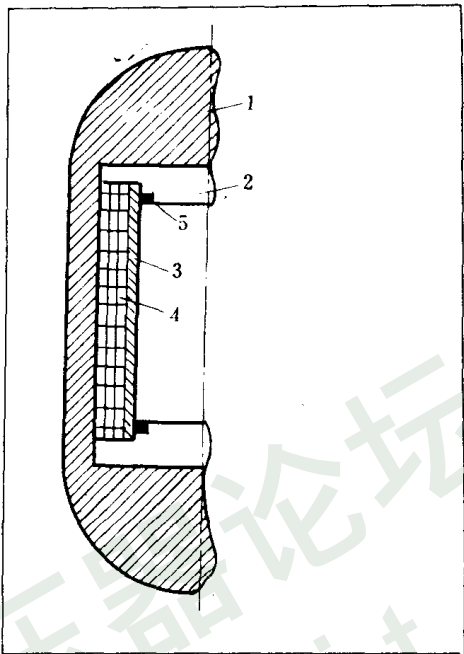


图 4-11 框架结构高压容器示意图
1—框架；2—活动盖；3—衬壁；4—绕钢丝；5—密封圈

力容器的两端应采用无螺纹密封。无螺纹密封盖像普通液体压力机的活塞一样与容器无螺纹联接，故又称活塞式结构。密封盖所受的轴向压力由框架承受，容器不受轴向压力。应对压力容器及框架施加较高的应力，以便压制最大工件时容器和框架钢元件从压缩应力降低到无应力。整个容器组件的轴向、切线向、径向都没有承受张力。

缠绕钢丝的压力容器和框架、非螺纹封盖都起安全罩的作用，可保障操作过程中工作人员的安全。即使万一压力过高使容器破裂，缠绕线的多层丝也不可能在同一时间同一层内或同一面爆破。

上述三种结构类型的等静压力机各具有不同的特点。表 4-1 比较了它们的特点、缺点和适用范围。

表 4-1 三种类型等静压力机的比较^[10]

项 目	等 静 压 力 机		
	拉 杆 式	螺 纹 式	框 架 式
特 点	1. 轴向压力由数根拉杆承受； 2. 手工操作； 3. 压力较低	1. 轴向压力由压紧螺母与筒体联接承受； 2. 手工操作； 3. 压力比较高	1. 轴向压力由框架承受； 2. 机械化程度高； 3. 压力很高，安全系数大
缺 点	拉杆受力不均使螺纹应力集中	螺纹强度受限制，使用磨损大	框架焊接较困难，辅助设备较多
应用范围	适于压制中、小型压件	适于压制中、小型压件	适于压制中、大型压件

冷静压制按粉料装模及其受压形式可分为湿袋模具和干袋模具压制。

(1) 湿袋模具压制 这一过程的压制装置如图 4-12 所示^[16]。把无须外力支持也能保持一定形状的薄壁软模 6 装入粉末料 8，用橡皮塞 5 塞紧密封袋口，然后套装入穿孔金属套 7 一起放入高压容器 9 中，使模袋泡浸在液体压力介质中经受高压泵注入的高压液体压制。

湿袋模具压制的优点：能在同一压力容器内同时压制各种形状的压件；模具寿命长、成本低。湿袋模具压制的主要缺点是，装袋脱模过程中消耗时间较多，需要实现装袋脱模过程自动化。

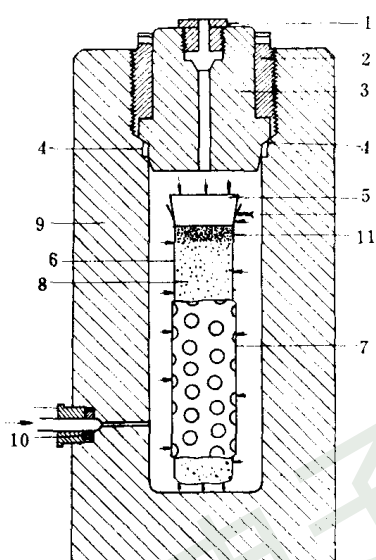


图 4-12 湿袋模具压制

1—排气塞；2—压紧螺帽；3—压力塞；4—金属密封圈；5—橡皮塞；6—软模；7—穿孔金属套；8—粉末料；9—高压容器；10—高压液体；11—棉花

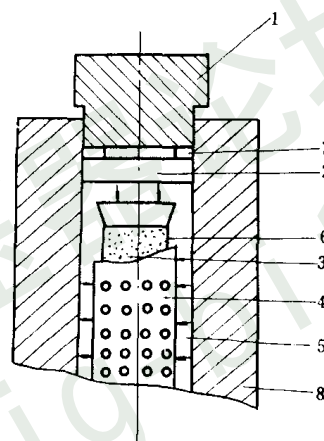


图 4-13 液压钢模湿袋模具压制

1—压盖；2—活塞；3—粉末；4—穿孔金属套；5—液压介质；6—模袋；7—密封圈；8—高压容器

除了如图 4-12 所示的湿袋模具压制装置外，还有一种液压钢模等静压装置（图 4-13）也能进行湿袋模压^[14]。把高压容器 8 放置在大吨位压力机的工作台面上，压力机的上冲头将压力施到高压容器的盖板，通过密封圈 7 与活塞 2 传递给容器内的液体 5，借以产生较大的静压力压缩模袋 6，从而把压力均匀地传递给模袋 6 中的粉末料 3 使其成形。活塞与容器之间的密封靠压盖与活塞之间的弹性密封垫圈（塑料或软金属）受压膨胀而将容器密封。

液压钢模湿袋压制装置结构简单，没有庞杂的高压泵、高压阀门及管道等辅助装置，操作简便、效率高。它的缺点是高压容器的内径受到限制。因此，一般只用来压制小件制品和用于实验研究中压制小件的样品。

(2) 干袋式模具压制^[15,18] 干袋式模具压制的压制方式如图 4-14 所示。干袋 8 固定在筒体 3 内，模具外层衬以穿孔金属护套板 7，粉末装入模袋内靠上层封盖密封。高压泵将液体介质输入容器内产生压力使软模内粉末均匀受压。压力除去后即从模袋取出压块，模袋仍然留在容器内供下次装料用。

干袋式模具压制的特点是生产率高，易于实现自动化，模具寿命较长，据报导^[6,7]自动干袋模具压制生产率已达 10~15 个/min。直径较大的制品如直径为 $\phi 150\text{mm}$ 的压制件的

生产率达 300 件/h。

软模压制是一种在液压机上进行的干袋模具压制。根据等静压制原理，采用一种像流体一样的软质材料作模具。压形时，将粉末 5 装入弹性模具 4 内，然后将它装入钢模筒 2 (图 4-15) 内，就按一般钢模压制那样在普通压力机上进行压制。压制压力是由压力机冲头施加给钢模上冲压缩装袋软模传递给粉末的。由于软模具材料具有流体般的特性，能使模内粉末均匀受压缩成形。受压完毕，卸去压力即可从钢模中的软模袋内取出压块。

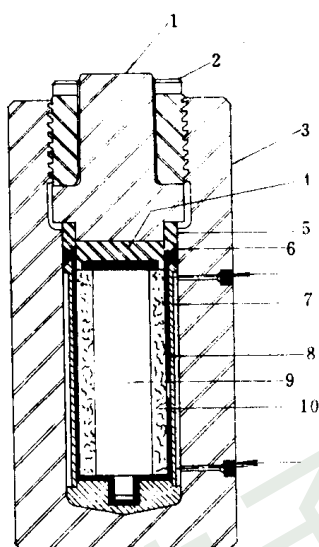


图 4-14 干袋式模具压制图

1—上顶盖；2—螺栓；3—筒体；4—上垫；
5—密封垫；6—密封圈；7—套板；8—干袋；
9—模芯；10—粉末

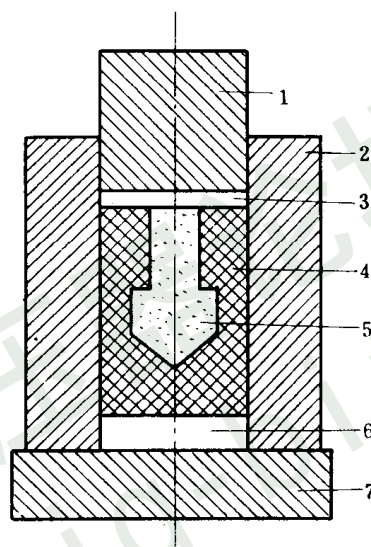


图 4-15 软模成形

1—钢模冲头；2—钢模筒；3—塑料垫片；4—塑料软模；
5—粉料；6—下塑料垫片；7—钢模下垫

软模成形工艺过程的原理实质上与干袋模具等静压制过程的原理一样。所不同的是软模起了模具和液体介质传压的作用。压坯的形状和尺寸的准确性取决于软模的结构和质量。通常采用聚氯乙烯塑料作软模材料。

2. 冷等静压制工艺

冷等静压压制主要工艺过程有：模具材料的选择及模具的制作；粉末料的准备以及将粉料装入模袋；密封、压制和脱模。

(1) 模具材料的选择及模具的制作 不同的粉末体在等静压制成形时需要不同的压力。金属粉末的等静压制成形压力范围为 219~438MPa，陶瓷及碳化物的成形压力范围为 70.4~219MPa。显然，压制金属粉末需要的模具材料应比压制陶瓷粉末需要的模具材料要求更高。因此，等静压制模具材料必须满足下列要求：1) 应有一定的强度和弹性，装粉时能保持原来的几何形状；2) 应具有较高的抗磨损性能，且易于加工；3) 不与压力介质发生物理化学作用；4) 材料不易粘附在压坯上，使用寿命长，价格便宜。

上述要求中最主要的要求是材料的强度和弹性，因为模具在压制时经受拉伸和压缩。干袋式模具由于装料口固定在压力容器上，压制时模具受压缩而相对于固定联接部位又受到一个拉应力，所以，要求材料应有较高的抗张强度。其次是材料的抗磨性能，因为模具与

粉末接触部位易被磨耗，会使模具表面变粗糙而影响压坯的表面质量，此外还会使模具寿命缩短。一般说，材料的硬度愈高，抗磨耗性愈好，模具表面不易磨耗，寿命愈长。通常要求模具材料的硬度范围为 69~95 肖氏硬度。

加工模具所采用的弹性物有天然橡胶或合成橡胶（如氯丁橡胶、硅氯丁橡胶、聚氯乙烯、聚丙烯、聚氨基甲酸脂等）。这些材料中，天然橡胶和氯丁橡胶被广泛用于加工成湿袋压制模具，而聚氨基甲酸脂、聚氯乙烯适于加工成干袋压制模具。某些弹性材料的性质如表 4-2 所示。

表 4-2 某些弹性体的性质

名 称	硬度范围, 肖氏	室温拉伸强度, MPa	室温下延伸率, %
天 然 橡 胶	20~100	7~28	100~700
硅 橡 胶	20~95	3.4~8.2	50~800
聚 丁 二 烯	30~100	7~21	100~700
聚 异 戊 二 烯	20~100	7~28	100~750
聚 氯 丁 烯	20~90	7~28	100~700
聚 异 丁 烯	30~100	7~22	100~700
聚 氨 基 甲 酸 脂	62~95	7~57	100~700
聚 氯 乙 烯	65~72	12~18	270

应当指出：用橡胶制作模具工艺繁长，特别是制作形状比较复杂的模具困难更大，且成本较高；此外，橡胶与矿物油类接触后会变形，使压块表面产生皱皮。因此，近年来渐为塑料所取代。热塑性软性树脂是目前制作模具的主要材料。对模具软硬程度的要求可通过调节增塑剂的成分及其含量来确定。国内目前通用的一个典型配方是：聚氯乙烯树脂 100 份（重量）；苯二甲酸二辛脂（或苯二甲酸二丁脂）100 份；三盐基硫酸铅 3~5 份；硬脂酸 0.3 份。

软模制作的工艺程序如下：先将三盐基硫酸铅、硬脂酸、聚氯乙烯树脂等粉末混合均匀，然后将混合料倒入苯二甲酸二辛脂（或苯二甲酸二丁脂）的溶液中搅拌成料浆，再将金属阴模或阳模置于电烘箱中预热至 140~170℃。根据阴模（或阳模）的尺寸来确定预热时间，一般小型模具的预热恒温时间为 3~5min，大件的预热恒温时间可扩大到 20~30min。然后，把料浆倒入阴模芯中或把阳模浸入料浆中进行搪塑或浸渍至所需要的厚度。若塑料层太薄，可把金属模再放入电烘箱中热至 160℃ 进行第二次浸渍。随后 将粘附了料浆的金属模芯放入电烘箱内在 160~180℃ 温度下保温 1~1.5h 进行塑化处理，塑化完成后取出放入冷水中冷却，冷后随即从水中取出，将塑料模从金属模上剥下来供使用。

应当指出，制作软模成形用的硬质合金整体异形刀具的模具时，要考虑压制松散粉末料的收缩和烧结后的收缩，选用模芯的尺寸必须比产品大，放大系数取决于硬质合金的牌号和产品的形状。通常，YG8 类合金的放大系数为 1.5，YT15 合金的为 1.6。软模成形带有内孔的刀具，制品的内径只有烧结收缩而无压制收缩，内径放大系数比外径放大系数小，通常，YG8 料取 1.21，对 YT15 料取 1.24。

(2) 粉末料的准备 粉末料的工艺性能如流动性、松装密度、摇实密度、粒度分布等

都直接影响压制过程和压坯的质量，其中以粉末料的流动性影响最大，因为流动性好的粉末料装填入模袋内能均匀地填充，在压力的作用下粉末被均匀压缩，压制品的尺寸形状易控制，密度均匀。

多角形或不规则形的粉末容易压得强度较高的压块。粉末料的适当湿度有助于压块有较高的密度；但湿度过大（超过 4%）又使压制过程中难以从模袋内排除空气，容易造成压块分层和在烧结时开裂。

(3)装料和密封抽气 湿袋式装料过程示于图 4-16。料袋内粉末装入的均匀程度直接影响压块的质量。因此，模袋应放置在电磁振动台上装料，通过振动器的振动使粉末摇实均匀的均布。通常，第一次装满料后，振动 30s 以后就可边振边装，直至装满为止。

模袋一般用橡胶塞塞紧袋口，再用金属丝扎紧密封，以防止液体渗入粉料。装粉时伴随粉料带入的空气，在压制过程中一般很难从模袋内逸跑出来，只能随粉料一起被压缩，阻碍粉末被压紧。如气体集中在某一局部又容易使压坯生成大的气孔或使压坯表面出现凹形缺陷。所以，压制密度高的压坯时，通常要先排除粉料的中空气。密封在模袋内粉末料中的空气，可采用注射器针插入橡皮塞内用真空泵抽出^[18]。为了防止针头孔眼被粉末堵塞，装粉袋的上部即橡皮塞与粉末接界面处，可放置一层棉花或其他过滤物，这些东西在脱模后除去。

(4)压制和脱模 密封（抽空）装料模袋要套上多孔金属管，放置在等静压机的高压容器内；把容器上端的活塞和压紧螺帽装好，旋松放气孔的螺钉，旋紧回油阀门（卸压阀），开动压力泵把液体介质压入容器直至充满并从放气孔冒出为止；随即旋紧放气孔的螺钉，开动高压泵使压力直升到所需要的成形压力为止。

升压的速度要掌握适当，升压太快，压坯易出现软心。保压只对某些粉末料才有作用。卸压也不宜太快，否则残留在压坯中受压缩的气体，由于外压降低，会迅速膨胀，容易造成压坯开裂。特别是大型制件降压时更要缓慢，通常卸压速度以 5MPa/min 为宜。

三、热等静压制

1. 热等静压制原理及应用

把粉末压坯或把装入特制容器内的粉末体（称粉末包套）置入热等静压机高压容器中，如图 4-17 所示施以高温和高压，使这些粉末体被压制和烧结成致密的零件或材料的过程称为粉末热等静压制。粉末体（粉末压坯或包套内的粉末）在等静压高压容器内同一时间经受高温和高压的联合作用，强化了压制与烧结过程，降低了制品的烧结温度，改善了制品的晶粒结构，消除了材料内部颗粒间的缺陷和孔隙，提高了材料的致密度和强度。

热等静压法是消除制品内部残存微量孔隙和提高制品相对密度的有效方法^[19]。目前已有许多金属粉末或非金属粉末采用热等静压法压得接近理论密度值的制品和材料，如表 4-

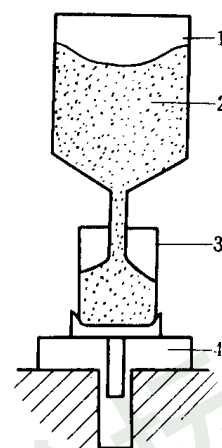


图 4-16 湿袋式装料机构

1—料桶；2—粉末；
3—模袋；4—振动台

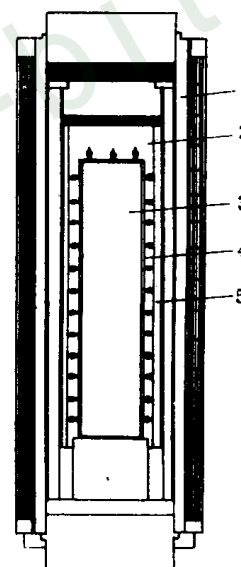


图 4-17 热等静压制原理

1—压力容器；2—气体
压力介质；3—压坯；
4—包套；5—加热炉

3 所示。

表 4-3 热等静压制某些材料的密度值

名 称	压制温度, C	压制压力, MPa	相对密度, %
铍 (Be)	760~780	70~105	99.80
钼 (Mo)	1350	100	99.90
工具钢	1100~1150	100	99.99~100
硬质合金 (YG10)	1245~1360	100~150	99.99~99.999
Al ₂ O ₃	1350	100	99.99
ZrC	1350	100	99.95
SiN	1700~1800	100	99.99

表 4-4 所示为热等静压制法与热压法压制某些材料的密度值的比较。从表中可看出，热等静压制法制取的制品密度比热压法要高些，尤其在压制难熔金属如钼时，差别更为明显。同一材料的热等静压制温度比热压法低，例如难熔金属及其化合物的热等静压制温度通常为其熔点的一半，而热压法为其熔点 70%。考虑到低的压制温度有利于获得细晶粒的合金材料（如粉末高速钢），有利于制取一般方法难于制取的熔点相差悬殊的层叠复合材料，所以，热等静压材料性能普遍高于热压法制取的材料性能。

表 4-4 热等静压法与热压法压制制品密度比较 [20]

材 料	压制温度, C		压制压力, MPa		相对密度, %	
	热等静压法	热压法	热等静压法	热压法	热等静压法	热压法
铁	1000	1100	99.4	10	99.90	99.40
钼	1350	1700	99.4	28	99.80	90.00
钨	1485~1590	2100~2200	70~140	28	99.00	96~98.00
钨-钴硬质合金	1350	1410	99.4	28	99.999	99.00
氧化锆	1350	1700	149	28	99.90	98.00
石墨	1595~2315	3000	70~105	30	93.50~98.00	89.00~93.00

从 50 年代以来，国外已采用热等静压技术制取了核燃料棒、钨喷嘴、陶瓷及金属的复合材料。至今，它在制取金属陶瓷硬质合金、难熔金属制品及其化合物、粉末金属制品、有毒物质及放射性废料的处理等方面都得到了广泛应用。热等静压技术已成为提高粉末冶金制品性能及压制大型复杂形状零件的先进技术。

(1) 硬质合金与金属陶瓷 硬质合金是一种新型工具材料，广泛应用于钻机的钻头、轧机的轧辊、拉拔模头、人造金刚石用压机顶锤、超高压泵的泵体和柱塞、挤压模的模嘴和各种切削工具等。这些制品的生产过去多用冷压烧结法制造，制品孔隙度通常在 0.2%~0.6% 范围内。制品不仅机械强度低，而且使用寿命也低。同时，大型形状复杂的制品，也受到压机能力的限制难以生产。采用热等静压制技术制造硬质合金，就可提高物理机械性能和使用寿命。例如用热等静压法生产的合成金刚石压机上的顶锤，其使用寿命较冷压烧结法高 5~6 倍；用热等静压法生产的硬质合金轧辊，其孔隙度为 0~0.0001% (体积) ；废

品率为 5%(冷压烧结法为 90%);热等静压法生产的硬质合金的抗弯强度比普通热压法高 40%。

热等静压法能够生产高密度的金属陶瓷氧化物、氮化物、硅化物以及复合特殊材料。这些材料是制取耐高温喷管和火箭鼻锥、涡轮盘零件等的主要材料。据报导^[21],用热等静压法生产的致密氮化硅汽车涡轮零件已在生产上获得实际应用。其优点是无需添加任何粘结剂便能获得致密的氮化硅,材料(或零件)的各向同性均匀。零件的表面光洁度很大程度上取决于氮化硅粉末的粒度,控制适宜的粉末粒度能够直接生产出密封公差配合的工件。

近年来还研制成功用热等静压法制取具有特殊用途的金属氧化物和金属组成的致密复合层材料,如一种含 Al_2O_3 75%加 Nb25% 的复合材料。

(2) 金属粉末制品自 1971 年出现用热等静压法制造粉末高速钢以来,热等静压技术在金属粉末制品的应用范围不断扩大,例如生产特种钢、高温合金(即涡轮盘合金)、不锈钢、钛和铍的合金等。

随着热等静压机尺寸的扩大和设备性能的完善,热等静压制的粉末高速钢锭的质量每件已达 3000kg。

值得指出:近年来人们十分重视采用热等静压技术生产飞机涡轮盘,因为这样能制出高性能的整体涡轮盘件,其性能和经济效果是一般方法无法相比的。

(3) 放射性有毒物料的加工及其废料的处理 原子能技术和工业的发展需要用大量的核燃料和有毒物料,例如金属铀和铍等。安全地加工处理这些物料并将用后的废料妥善收储,以防止污染环境,消除对人类和自然界的危害具有重大意义。

早在本世纪 50 年代,国外就用热等静压技术生产大型致密(相对密度达 99.8%)的铍件。近年来,人们又致力于研究用热等静压技术处理原子能反应堆排出的核废料。处理的过程是将核废料煅烧成氧化物并与性能稳定的金属陶瓷料混合,然后用热等静压机将混合废料压制成致密体。这种致密体的化学性能最稳定,是一种不发生裂变的晶体结构,其强度和硬度都超过地球上任何一种岩石,深埋在地下能经受地下水的浸蚀^[6]。

2. 热等静压制设备

热等静压制设备通常是由装备有加热炉体的压力容器和高压介质输送装置及电气设备组成。近年来,为了提高热等静压机的工作效率,除上述设备外还配备了冷等静压机和加热冷压工件的预热炉。配套的冷等静压机的作用是提高压制工件的密度和单重。预热炉的作用是将冷压制工件加热到预定的热等静压制温度,以便及时转入压力容器压制。这样可以缩短热等静压机压力容器内加热炉的升温时间,缩短压制周期。

热等静压制技术发展中的一个值得重视的动向是用预热炉作为热等静压机体外加热工件炉,省去压力容器内的加热炉体,这将会提高压机容器的有效容积,消除了由于容器内炉体装接电极柱造成密封的困难,成倍地提高热等静压机的工作效率。

压力容器是用高强度钢制成的空心圆筒体,直径 150~1500mm,高 500~3500mm,工件的体积在 $0.028\text{m}^3 \sim 2\text{m}^3$ 之间^[1]。通常压力范围 7~200MPa。同冷等静压机的压力容器一样,热等静压机的压力容器也有两种密封形式,即螺纹式及框架式。

螺纹式密封的示意图如图 4-18 所示。从图可以看出筒体上下端采用螺纹弹性密封。热等静压机压力容器的螺纹密封与冷等静压机压力容器的螺纹密封的特点相同,所以,螺纹式密封的热等静压机的压力容器容积都比较小,只适于在实验室内压制小型制品。

框架式密封的压力容器同框架式冷等静压力的压力容器基本相同。这种形式密封的特点是压力容器容积大，运转速度快操作方便，安全可靠。由瑞典艾斯亚公司制造的框架式热等静压机的数据如下：高压容器内径 1270mm，内高 3500mm；工作压力为 138MPa；工作温度为 1200~1400℃

除压力容器外，容器内的加热炉是热等静压机的重要部件，主要由加热元件、热电偶与隔热屏组成加热元件的材料按设计的温度范围选定。当炉子设计温度为 1000~1200℃ 时，可选择 Fe-Cr-Al-Co 耐热合金丝作发热元件，它可在 1230℃ 长期使用。当设计温度在 1700℃ 以上时，可选择钼丝、石墨、钨丝等作发热元件，但这些材料需要在保护气氛或惰性气氛中工作。

炉内加热体的热传递方式有三种形式：多带辐射、单级自然对流、单级强迫对流，如图 4-19 所示。

多带辐射是靠电热元件发热直接辐射到工件上的。这种结构的炉子采用 Al-Cr-Co-Fe 丝作电热体时能在氧化气氛中加热到 1230℃，能够间断地加热。因此，当工件在另一炉子内预热时，能

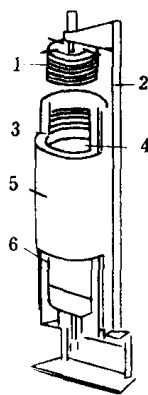


图 4-18 螺纹式密封热等静压力容器

- 1—弹性压盖；2—压盖提升器；3—密封圈；4—炉子；5—简体；6—炉体脚架

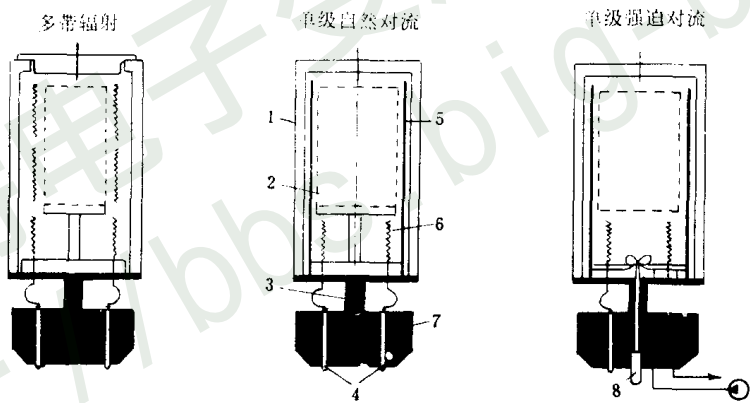


图 4-19 几种热传递形式的炉子

- 1—辐射屏；2—工件；3—支架；4—电极；5—衬套；6—加热元件；7—容器盖；8—风扇

够缩短压机的工作周期。

单级自然对流是一种新型的热等静压炉子。电热元件安装在工件的下面，热交换是通过自然对流方式进行的。这种结构的炉子经实践证明是成功的。

单级强迫对流是借助电风扇的搅动强迫气流循环的。电热元件也安装在工件的下面，这样可以提高热交换效率。因此，能提高工件在热等静压炉子内的加热与冷却速度。

热等静压制时常选用惰性气体如氦及氩作压力介质。由于氩气的热导率比氦低（氩的热导率为 0.158kW/m·K；氦的热导率为 1.38kW/m·K），用氩气作压力介质时能够使工作区炉温很快地达到所要求温度并能保持温度分布均匀。此外，氩气的成本比氦低。

压力温度参数在热等静压制系统中必须精确可靠地控制。适当的自动化能降低成本和

保证安全，两者对于有效的组织生产都是十分重要的。典型的热等静压制过程如图 4-20 中所示。升压和降压速度一般不需任何控制，温度的控制需要特别注意。炉内温度分布均匀度很大程度取于炉子的设计和电热体的配置。目前，工业上使用炉体恒温时温度均匀度可控制在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 到 $\pm 14^{\circ}\text{C}$ 之间，连续冷却速度可大于 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

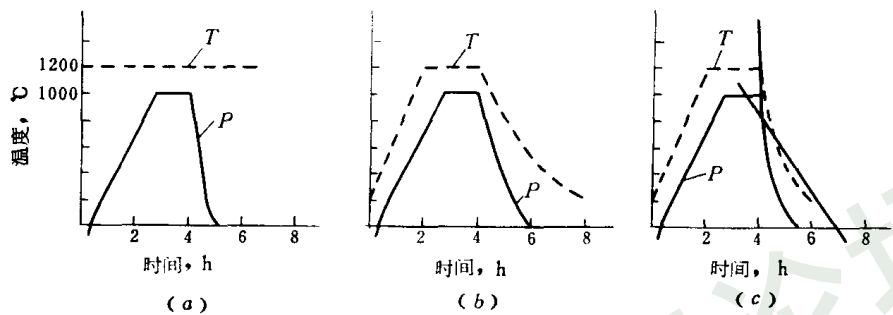


图 4-20 三种加热炉升温施压过程图

(a) 多带辐射加热热等静压炉；(b) 单级自然对流加热热等静压炉；(c) 单级强迫对流加热热等静压炉

3. 烧结-热等静压法

烧结-热等静压制过程是把经模压或冷等静压制的坯块放入热等静压机高压容器内，分别进行脱蜡、烧结和热等静压制，使工件的相对密度接近 100%。这是继常规热等静压制技术的一种先进工艺。图 4-21 为这一工艺过程的示意^[51,54]。

脱蜡 或其他成形剂 和烧结可在真空状态下或在工艺确定的气体（如氢、氮氢混合气）、甲烷保护下进行。按照传统的烧结概念，液相和固相烧结都会促进烧结坯块内部孔隙减少，并产生收缩和致密化。在这一过程中，烧结温度和时间是要准确地控制的参数。热等静压制是使烧结坯块密度进一步提高，以接近理论密度值。

压块在同一炉体（压力空器）内进行烧结和热等静压制，压块在烧结后期直接施加高压，这就避免了降温冷却升温加热的附加操作，也避免了压块移动时可能受到损坏，并保持烧结与热等静压制时温度稳定。

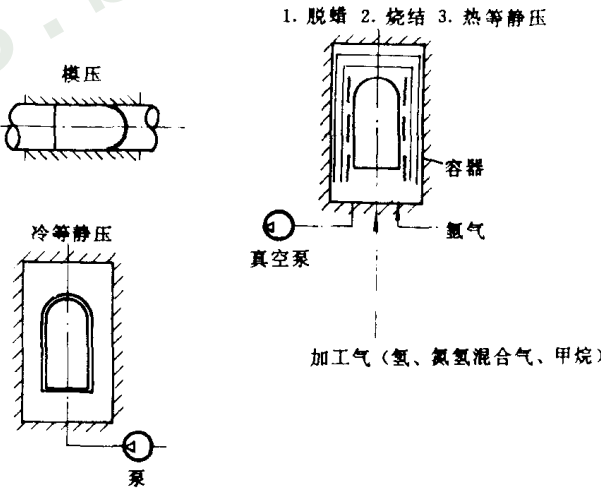


图 4-21 烧结-热等静压制工艺过程示意图

烧结-热等静压过程中的热等静压制阶段使产品均匀收缩与致密化，温度、压力、时间三工艺参数相互关系示于图 4-22。粉末体的致密化是由材料的塑性、高温下蠕变和原子扩散速度所确定。试验结果表明，液相烧结材料在低压下短时热处理可以完全致密化。固相烧结材料要完全致密化则需要更高压力和更长时间。

烧结-热等静压工艺方法的目标是使产品的相对密度接近 100%。要达到此目标必须确

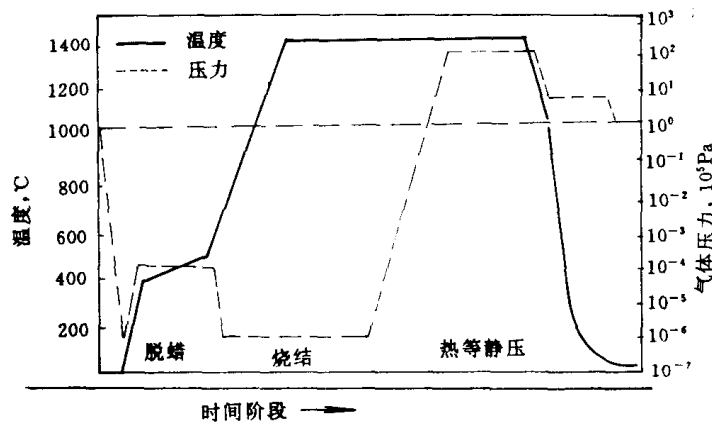


图 4-22 脱蜡-烧结-热等静压时温度、压力及时间的关系⁽⁵¹⁾

定下列参数：

- (1) 确定合理的烧结压力、温度及时间参数。
- (2) 确定热等静压最大压力、温度及时间参数。

4. 准等静压工艺

它采用一种高温下具有流体特性的石墨颗粒作为传递压力的介质以代替热等静压制所用惰性气体，这种石墨颗粒受到外力作用时，它的流体特性将作用力均匀传递给粉末压块而使之成为相对密度接近 100% 的零件。这一过程习惯称之为准等静压制。准等静压制工艺过程如图 4-23 所示^(52,53)。

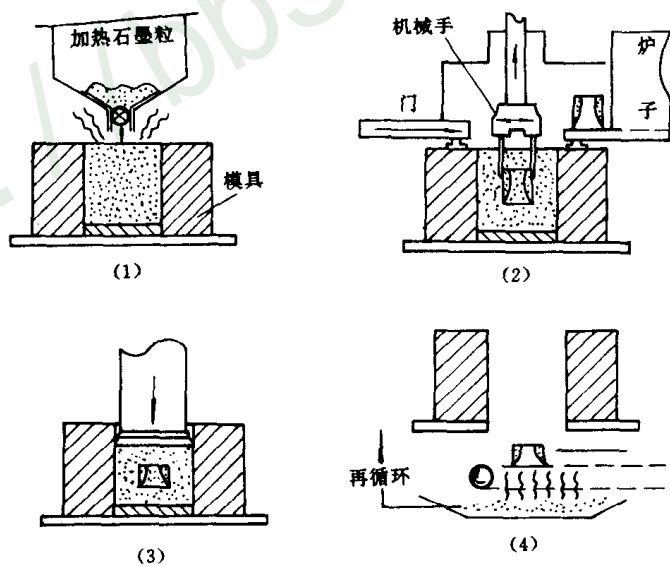


图 4-23 准等静压制工艺过程

- (1) 热石墨粒装模；(2) 用机械手把热的预成形坯插入石墨粒中；(3) 用水压机冲头加压（使预成形坯相对密度接近 100%）；(4) 清理模具，石墨粒返回再循环使用，取出压坯

第二节 粉末连续成形

工业和技术的发展，需要用粉末冶金方法生产各种板、带、条材或管、棒状及其他形状型材，为此近 30 年来，发展了粉末轧制法、喷射成形法和粉末挤压法等。这些方法统称连续成形法、这些方法的特点是：粉末体在压力的作用下，由松散状态经历连续变化成为具有一定密度和强度以及所需要尺寸形态的压块，同钢模压制比较，所需的成形设备较少。

一、金属粉末轧制

1. 粉末轧制发展简述

将金属粉末通过一个特制的漏斗喂入转动的轧辊缝中，即可压轧出具有一定厚度和连续长度且有适当强度的板带坯料。这些坯料经过烧结炉的预烧结和烧结处理，再经过轧制加工、热处理等工序即可制成有一定孔隙度的或致密的粉末冶金板带材。粉末轧制的发展历史应从 1902 年德国西门子和哈尔斯克公司的专利算起^[22,23]。第二次世界大战期间德国人采用铁粉制造弹带时曾试用过粉末轧制法。据报导^[23]，用喷雾铁粉为原料轧制获得的铁基带材，其物理机械性能并不比熔炼法低。1950 年，纳赛尔和齐姆（F. Zirm）发表了粉末轧制法的论文，引起人们的重视。以后，各国比较广泛地开展了粉末轧制理论的研究和工艺过程实践。弗兰森（H. Frannsen）从工业化角度开展用粉末轧制法制取铜及铜合金带材的实验。依万斯（P. E. Evans）等人用电解铜粉作反复试验制得了机械性能良好的带材。鲁德（J. A. Lund）等人用纯镍粉进行实验，制取了高纯致密性能良好的镍带。60 年代，粉末轧制理论研究和工艺实践都得到迅速发展^[24,25,26]，已能用海绵铁粉轧制大型钢板。60 年代后期，工业上已经采用粉末轧制法生产不锈钢、镍、钴等合金粉末带材^[22,27]。

我国在 60 年代初期就广泛开展了粉末轧制的理论研究和试生产，用粉末轧制法生产了多孔过滤镍带、铁带材，并成功地轧制出双层粉末金属制品，其性能都超过熔炼法生产的性能^[28]。近些年来我国有关单位^[3,29,30]用粉末轧制法制取了 W-Ag、W-Cu 假合金带材，用作电火花切割机上的电极；轧制高纯铁粉制取致密纯铁带作为电工材料，用于配制三相异步电动机；轧制铌粉生产铌带作为制造 Nb₃Sn 超导金属材料，简化了垂熔、电子轰击、电弧熔炼、铸锭扒皮、多次轧制退火等繁长工序，提高了成品率，降低了成本。

2. 粉末轧制法的特点和分类

与熔铸轧制法比较，粉末轧制法的优点是：

(1) 能够生产一般轧制法难于或无法生产的板带材，如各种双金属或多层金属带材、难熔金属及其化合物的板带材、磁性材料、减摩材料、多孔过滤材料、电触头材料、粉末超导材料等的带材。

(2) 能够轧制出成分比较精确的带材，如粉末轧制的 Ag-W70、Ag-W60 合金，并且成分易于控制，组分均匀。而熔铸轧制法难免存在成分偏差和组分偏析。

(3) 粉末轧制的板带材料具有各方向同性。对于许多应用领域来说，这一特性是很重要的。

(4) 工艺过程短，节约能源。如图 4-24 所示，不锈钢的粉末轧制法比熔铸轧制法少了七道工序。无疑，这将节约大量热能，降低生产成本。

(5) 粉末轧制法成材率比熔铸轧制法高。粉末轧制法成材率一般可达 80%~90%，而熔铸轧制法仅为 60%，对于难变形的金属及其合金只有 30%左右。

(6) 不需大型设备，减少了大量投资。据估计，一个年产 15 000 吨粉末轧制铜带材厂与同样生产能力的普通轧制工厂相比，建设投资仅为后者的四分之一。

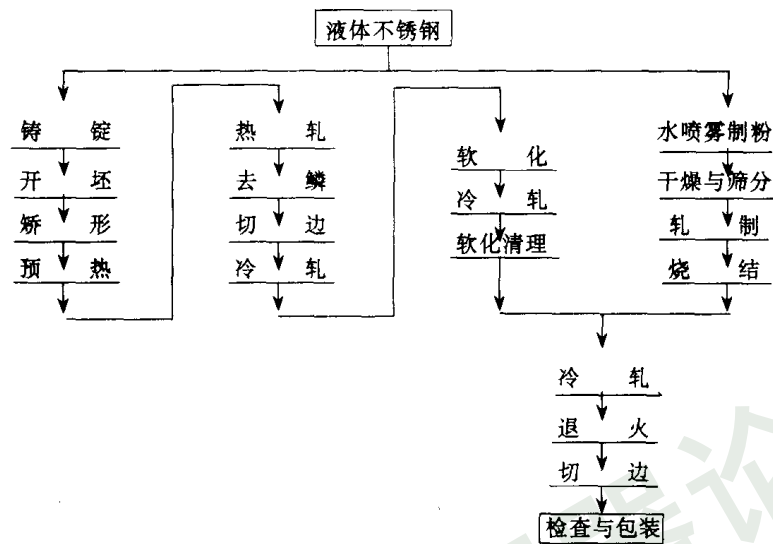


图 4-24 不锈钢熔炼轧制与粉末轧制比较图

粉末轧制作为一种成形方法与模压法比较也具有许多优点：制品的长度原则上不受限制，这是一般模压法无法实现的；粉末轧制品密度比较均匀，而模压成形制品的密度均匀性较差；对压制和轧制同一材料来说，粉末轧机的电动机功率比压力机的要小。

应当指出，粉末轧制法生产的带材厚度受轧辊直径限制（一般不超过 10mm）宽度也受到轧辊宽度的限制；其次，粉末轧制法只能制取形状较简单的板、带材及直径与厚度比值很大的衬套等。

按照轧制过程的特点，粉末轧制可分为冷轧法和热轧法。

(1) 金属粉末冷轧法

1) 粉末直接轧制法 此法是在室温下，将金属粉末通过喂料装置直接喂入转动的轧辊间，被轧辊连续地压轧成坯带。这些坯带经过烧结和加工处理变成具有足够强度和符合所要求的其他物理机械性能的带材。这种方法在工业生产中已得到了广泛应用，它的设备和操作都较为简单，能轧制多种金属和合金粉末，容易实现从轧制、烧结到加工处理的自动化。

2) 粉末粘结轧制法 轧制也在室温下进行，与直接轧制法不同的是将金属粉末同一定数量的粘合剂混合制成薄膜状物，然后在轧机上轧制成所需要厚度的带坯。这些带坯经过预烧结、烧结和加工处理等工序制成带材。粘结轧制法的优点是获得的带材密度比较均匀，允许较高的轧制速度，缺点是需要较细的粉末和粘结剂。

(2) 金属粉末热轧法 粉末在加热达到一定的温度后，直接喂入转动的轧辊缝间进行轧制。例如在 600℃下直接轧制含有 Ni1%、Fe0.3% 的铝粉，制成热轧铝带材。被轧制的粉末由于提高了温度得到一系列有益的效果：增加了粉末间的摩擦系数，有利于粉末喂入轧辊缝内；降低了粉末体中的气体密度从而减少了成形区逸出气体对轧入粉末的反向阻力；改善了粉末的塑性、降低了轧制压力。在轧制参数相同的条件下与粉末冷轧法比较，粉末热轧法可以减小轧辊的直径而获得同样厚度的带材，结果有利于提高轧制速度，增加坯带

的密度和强度。粉末冷轧制速度通常为 $0.05 \sim 0.1 \text{ m/s}$ ，而粉末热轧可达 5 m/s 。

据报导^[26]，热轧铜粉带材的相对密度可达 100% 。所以 热轧法轧制的坯带，一般都不需要再进行烧结处理。

3. 粉末轧制原理

粉末轧制的实质是将具有一定轧制性能金属粉末装入到一个特制的漏斗中，并保持给定的料柱高度，当轧辊转动时由于粉末与轧辊之间的外摩擦力以及粉末体内摩擦力的作用，使粉末连续不断地被咬入到变形区内受轧辊的轧压。结果相对密度为 $20\% \sim 30\%$ 的松散粉末体被轧压成相对密度达 $50\% \sim 90\%$ 并具有一定抗张、抗压强度的带坯。文献^[27]认为，轧制时粉末的运动过程可分成三个区域。如图 4-25 所示，I 区——粉末在重力作用下流动自由区；II 区——喂料区，该区域内的粉末受轧辊的摩擦被咬入辊缝内；III——压轧区，粉末在轧辊的压力作用下，由松散状态转变成具有一定密度和强度的带坯。由此可见，金属粉末的轧制过程可以看成是粉末连续成形过程。它开始于粉末被咬入的截面，结束于两轧辊中心联线的带坯轧出的断面。

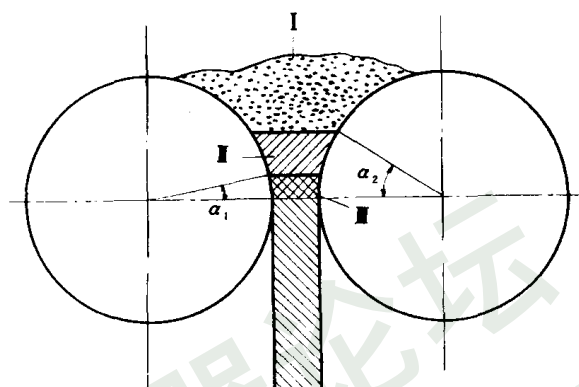


图 4-25 粉末轧制过程示意图

—粉末自由区；II——喂料区；

III——压轧区

粉末轧制也与致密金属轧制一样，要使粉末被咬入轧辊缝内，必须使摩擦系数 μ 与侧压系数 ξ 之和大于咬入角的正切值，即

$$\operatorname{tg} \alpha < \mu + \xi \quad (4-1)$$

式中 μ ——粉末体与轧辊之间的摩擦系数；

ξ ——金属粉末在轧制时产生的侧压力与垂直压力之比。

(4-1) 式中 μ 值的变化，主要取决于粉末的表面状态、轧辊表面粗糙度和轧辊的转速。 ξ 值与粉末的塑性、化学成份、颗粒形态和比表面大小、轧制气氛、轧制温度等因素有关。显然，要全面考虑这些因素并推导出计算 ξ 值的方程式是十分困难的，直接测量也不容易。巴尔申曾导出一个计算 ξ 值的简化公式

$$\xi = \operatorname{tg}^2 \left(45 - \frac{\varphi}{2} \right) \quad (4-2)$$

式中 φ ——粉末的自然堆积角。

若以 ξ' 为致密金属被压缩时的侧压系数， d 为粉末体的相对密度，则粉末体的侧压系数 ξ 为 ξ' 与 d 之积

$$\xi = \xi' \cdot d$$

按照巴尔申的意见，普通金属粉末体松散状态时的相对密度 d 值一般为 $10\% \sim 20\%$ ，致密金属的 ξ' 值为 0.54 ，粉末侧压系数 ξ 值仅为 $0.05 \sim 0.1$ 左右，远远小于摩擦系数 μ 的值。因此，粉末被咬入的条件主要是靠粉末与轧辊表面之间的摩擦作用，靠粉末体颗粒间的内摩擦将粉末连续咬入。

粉末能够被咬入轧辊缝中是轧制过程的必要条件。如众所周知，粉末轧制成形的目的主要是获得具有一定强度、密度和尺寸（宽与厚）的带坯。因此，还必须进一步研究粉末被咬入变形区的情况。图 4-26 所示为粉末轧制时咬入区与变形区的状况。粉末体在 H_a 截面开始被压紧并发生变形，密度有显著的增加。横截面 H 。称为咬入宽度（或称为咬入厚度），从该截面开始至两轧辊中心水平线上的交角 α 称为咬入角。相应的轧辊弧长为咬入区。

若轧制带坯的厚度为 δ_R ，轧辊直径 $D=2R$ ，从图 4-26 可得知

$$\begin{aligned} H_a - \delta_R &= 2R(1 - \cos\alpha) \\ H_a &= D(1 - \cos\alpha) + \delta_R \end{aligned} \quad (4-3)$$

应当指出，粉末轧制同致密金属轧制不一样。致密金属轧制前后的金属体积和密度保持不变。而粉末轧制时，尽管金属颗粒的体积和密度没有变化，但粉末体占据的体积却发生变化，结果孔隙度显著地减小，相对密度明显提高。

设轧制前粉末松装密度为 $\rho_{\text{松}}$ ，粉末料柱宽度为 B ，轧制时进料速为 $v_{\text{进}}$ ，轧制得到的带坯密度为 $\rho_{\text{压}}$ ，厚度 δ_R ，宽度为 b ，带坯的轧出速度为 $v_{\text{轧}}$ ，则由轧制前和轧制后质量不变的原理可得：

$$\rho_{\text{松}} \cdot H_a \cdot v_{\text{进}} \cdot B = \rho_{\text{压}} \cdot \delta_R \cdot v_{\text{轧}} \cdot b \quad (4-4)$$

实际上粉末轧制时带坯宽展很小，因此 $B \approx b$

由此 $\rho_{\text{松}} \cdot H_a \cdot v_{\text{进}} = \rho_{\text{压}} \cdot \delta_R \cdot v_{\text{轧}}$

$$\rho_{\text{压}} = \frac{v_{\text{进}} \cdot H_a \cdot \rho_{\text{松}}}{\delta_R \cdot v_{\text{轧}}}$$

令 $\frac{v_{\text{轧}}}{v_{\text{进}}} = \eta$ ，即 $v_{\text{轧}} = \eta \cdot v_{\text{进}}$ 。 η 称延伸系数

故

$$\rho_{\text{压}} = \frac{H_a \cdot \rho_{\text{松}}}{\eta \cdot \delta_R} \quad (4-5)$$

$$\delta_R = \frac{H_a \cdot \rho_{\text{松}}}{\eta \cdot \rho_{\text{压}}} \quad (4-6)$$

以 (4-3) 式代入 (4-5)、(4-6) 式得

$$\rho_{\text{压}} = \frac{\rho_{\text{松}}}{\eta} \left[1 + \frac{D(1 - \cos\alpha)}{\delta_R} \right] \quad (4-7)$$

$$\delta_R = \frac{D(1 - \cos\alpha)}{\eta z - 1} \quad (4-8)$$

式中 z ——粉末压紧系数， $z = \frac{\rho_{\text{压}}}{\rho_{\text{松}}}$ 。

粉末轧制的延伸系数 η 与致密金属轧制的 μ 相似，可用轧制时的前滑值 s 和后滑值 s' 表示，则 η 值由下式确定

$$\eta = \frac{v_{\text{轧}}}{v_{\text{进}}} = \frac{1 + s}{1 - s'} \quad (4-9)$$

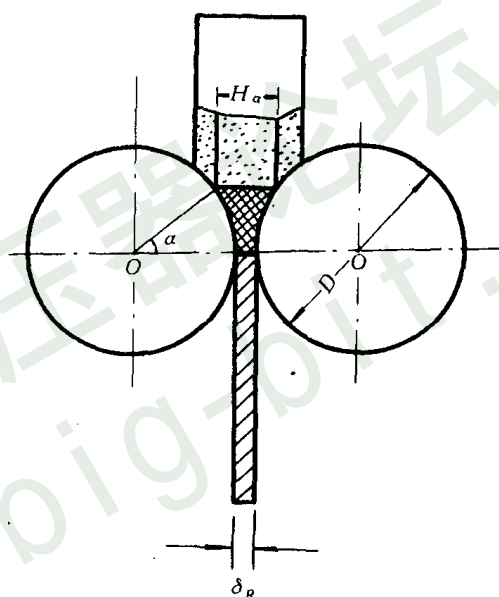


图 4-26 粉末轧制时咬入区与变形区

粉末轧制时延伸系数 η 的准确值很难测定，根据经验常取 $\eta=1.00\sim1.02$ 。

从公式 (4-7) 看出，带坯的密度 $\rho_{\text{压}}$ 与粉末松装密度 $\rho_{\text{松}}$ 成正比，与延伸系数 η 成反比。公式 (4-8) 表明，带坯的厚度 δ_R 与轧辊直径 D 成正比。

按照公式 (4-7)、(4-8)，可以控制一定的轧制参数来计算轧制的带坯的密度和厚度^[25]。但为确保粉末被咬入，粉末颗粒不应大于咬入厚度 $H_a^{[31]}$ ，即

$$d_{\max} \leq D(1 - \cos\alpha) + \delta_R \tag{4-10}$$

$$d_{\text{平均}} = \frac{D(1 - \cos\alpha) + \delta_R}{n} \tag{4-11}$$

式中 d_{\max} ——粉末颗粒最大尺寸；
 $d_{\text{平均}}$ ——粉末颗粒平均尺寸；
 n ——咬入宽度 H 断面上的颗粒数目。

4. 影响轧制过程的主要参数

(1) 粉末性能的影响 如同模压过程一样，粉末的性能对轧制过程的影响是十分明显的。粉末轧制性能不佳将会引起各种不同类型的轧制废品，甚至根本无法轧制成带坯。因此，研究粉末性能对轧制过程的影响，改善粉末性能，掌握轧制主要参数，对制取合乎要求的粉末带材是十分重要的。

粉末的轧制性能应包括粉末的可塑性、成形性和流动性。

1) 粉末流动性对带坯性能的影响 粉末流动性直接影响带坯的密度及其均匀性，影响轧制时的咬入角。采用不同流动性能的铁粉，在辊径为 70mm 的闭式轧机上以 375r/min 的速度和轧缝为 0.54mm 粉末料柱高为 40mm 的轧制条件下轧制成的带坯性能如表 4-5 所示。从表中可以看出，带坯的厚度和平均密度随粉末流动性的变差而降低。

表 4-5 铁粉流动性对带坯性能的影响^[28]

粉末流动性能, g/s	带 坯 性 能		
	厚 度, mm	密 度, g/cm ³	宏 观 特 性
0.378	0.570	5.239	带坯完好
0.266	0.548	5.118	带坯中间碎裂
0.153	0.497	5.020	带坯中间碎裂严重

研究报告^[24]指出，不同方法制取的粉末，尽管有相同的粒度分布，但仍有不同的咬入角。表 4-6 所示为用各种方法制得相同粒度分布的铜粉的咬入角。从表中看出，电解铜粉的咬入角 α 比喷雾铜粉大。显然，这是由于颗粒形状及其表面的光滑程度不同所致。电解铜粉颗粒的表面粗糙，一般为树枝状，粉末颗粒之间的接触面积较大。喷雾铜粉（包括空气及水喷）的颗粒表面光滑，多为球形。由公式 (4-8)、(4-9) 可知，咬入角 α 的改变直接影响带坯的密度和厚度。

表 4-6 不同的制粉方法对咬入角的影响

粉 末 的 制 造 方 法	轧 制 时 的 咬 入 角
电解铜粉	6°±0.5°
水雾化铜粉	3.5°±0.5°
空气雾化铜粉	1.5°±0.5°

2) 粉末的氧含量对带坯性能的影响 金属粉末体的可塑性主要取决于金属本身的特性。但是，粉末的表面氧化物和其他夹杂会严重地损害金属粉末的可塑性能。表面氧化或还原不透的金属粉末，其可塑性和成形性都变得很差，结果使轧制带坯性能变坏。这是由于含氧的粉末颗粒间以氧化物相接触而造成的机械啮合联结强度下降的结果。含氧量高的金属粉末轧制带坯的常见缺陷是裂纹和重皮。表 4-7 所示为不同含氧量铁粉轧制时的带坯外表宏观特征。从表看出，当铁粉含氧量超过 1% 时，轧制的带坯都出现重皮。

表 4-7 粉末含氧量对带坯性能的影响 [28]

还原次数	氧含量, %	带坯的宏观特征
1	1.93	裂纹, 重皮
2	0.53	表面光滑, 不重皮
1	2.39	裂纹, 重皮
2	1.08	偶有重皮
1	1.20	重皮不裂
2	0.81	不重皮

3) 粉末松装密度对带坯性能的影响 粉末松装密度通常是粉末颗粒形状及粒度大小的一种宏观标记。松装密度小，说明粉末形状比较复杂，比表面大，颗粒直径小，一般地说，粉末的轧制性能好，能够轧成强度较高的带坯。粉末的松装密度对轧制带坯的性能产生明显的影响，如表 4-8 和图 4-27 所示。从表 4-8 可以清楚看出，随着粉末松装密度的增大，所获得的带坯的密度和厚度也随之增加。由公式 (4-5)、(4-6) 可知，轧制带坯的密度和厚度与粉末的松装密度的一次方成正比。因为在咬入厚度相同的情况下，松装密度大的粉末在轧制时咬入的粉量按正比增大，自然会使得带坯的厚度和密度同时增大。基于上述分析，轧制带坯的密度和厚度应当随粉末松装密度成直线增加（如图 4-27 中虚线所示），但实际上，当粉末的松装密度超过一定值后，曲线下垂了。这可解释为，粉末松装密度愈大，其比表面愈小，颗粒形状愈简单，结果使颗粒间的摩擦系数相应地降低。又由 (4-1) 式可知，尽管粉末的侧压系数 ξ 因粉末的自然堆积角 φ 之减小而有所增加（见公式 (4-2)），但咬入角 α 主要是由外摩擦系数 μ 值来确定的。咬入角 α 仍然随 μ 值的降低而减小。所以，轧制带坯的密度和厚度自然不可能伴随粉末的松装密度成直线增加。

表 4-8 铁粉松装密度对带坯性能的影响 [28]

粉末松装密度, g/cm ³	计算的咬入角, 度	轧制带坯		
		厚度, g/cm ³	密度, g/cm ³	可弯性, 度
0.90	11°21'	0.359	5.41	37°
1.17	11°43'	0.409	5.75	—
1.48	11°30'	0.435	6.21	32
1.56	11°35'	0.442	6.32	31°31'
1.68	11°45'	0.450	6.33	20°30'

实验结果表明，增大粉末的松装密度会降低轧制带坯的可弯曲性。这是因为粉末颗粒

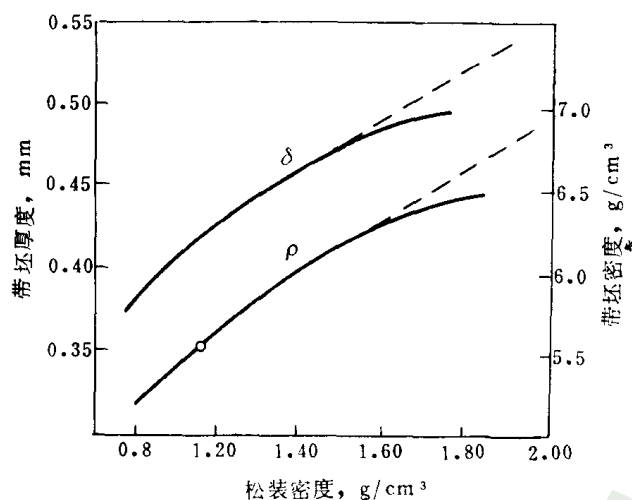


图 4-27 铁粉松装比对带坯性能的影响

尺寸增大和形状变平滑而降低了颗粒间的机械啮合强度。

(2) 轧辊直径的影响 许多研究者^[24,31,32]就轧辊直径对带坯的密度和厚度的影响作过不少实验和理论上的分析。在其他条件不变的情况下,采用不同的轧辊直径对带坯密度和厚度的影响可从图 4-28 所示的关系中推导出来。若以两对轧辊直径分别为 D_a 及 D_b 的轧机轧制同一组的原料,设压紧系数 z 值相同,给定咬入角为 α ,轧制带坯密度为 $\rho_{\text{压}}$,则可得

$$\frac{\delta_0}{\delta_R} = \frac{H_0}{H_R}$$

因为大辊轧机的粉末咬入截面 H_0 大于小辊轧机的咬入截面 δ_0 ,故大辊轧机轧出的带坯厚度 H_R 将大于小辊轧机轧出的带坯厚度 δ_R 。所以,对给定密度的带坯,其厚度将随轧辊直径的增大而增加。

文献〔31〕认为,喂料区及压轧区的尺寸取决于轧辊直径 D ,图 4-29 所示为两个不同的轧辊直径对压轧区的影响。设轧制时咬入角 α 随轧辊直径的变化极微,对直径为 D_1 、 D_2 的轧辊 ($D_2 > D_1$) 在同一轧缝 δ_A 中,粉末装填截面宽度分别为 δ_1 及 δ_2 从图 4-29 可以看出, δ_2 大于 δ_1 。显然,大辊咬入区的粉末量比小辊咬入区的粉末量多。同理,大辊压轧区粉末量也比小辊压轧区粉末量多。因而,大辊轧制的带坯密度要比小辊轧制的带坯密度大。有关轧辊直径与带坯厚度及密度、咬入角之间的相互关系可用下列方程表达。当咬入角 α 趋于零时有:

$$\theta_{\min} = 1 - \frac{\rho_{\text{松}}[D(1 - \cos\alpha) + \delta_A]}{\rho_{\text{压}} \cdot \delta_A} \quad (4-12)$$

式中 D —— 轧辊直径;

δ_A —— 轧制带坯的厚度;

$\rho_{\text{松}}$ —— 粉末的松装密度;

$\rho_{\text{压}}$ —— 带坯的密度;

θ_{\min} —— 带坯的最小孔隙度。

当 $\alpha=0$ 时,因为 θ_{\min} 不可为负值,唯有 $\theta_{\min}=0$,故有

$$\rho_{\text{松}}[D(1 - \cos\alpha) + \delta_A] \leq \rho_{\text{压}} \cdot \delta_A \quad (4-13)$$

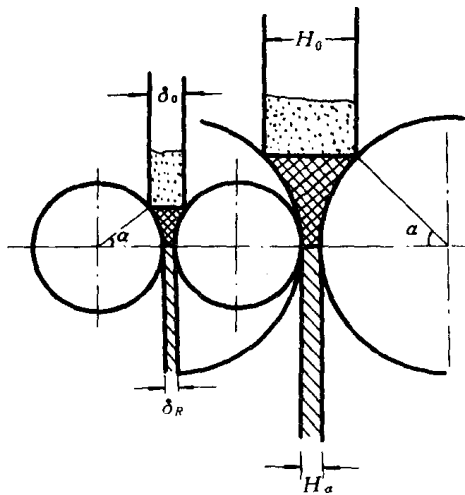


图 4-28 压缩比 $\frac{\delta_0}{\delta_R} = \frac{H_0}{H_R}$ 和咬入角不变
的条件下，轧辊直径与带坯厚度关系

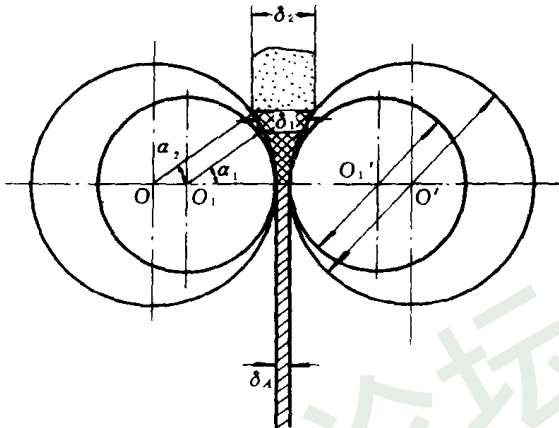


图 4-29 轧辊直径对压轧区的影响

或

$$\delta_A \geq \frac{D (1 - \cos \alpha)}{\frac{\rho_{\text{压}}}{\rho_{\text{松}}} - 1}$$

又因

$$\alpha^2 \cdot R = D (1 - \cos \alpha)$$

故

$$\delta_A \geq \frac{\alpha^2 R}{\frac{\rho_{\text{压}}}{\rho_{\text{松}}} - 1} \tag{4-14}$$

从公式 (4-14) 看出，当其他条件不变时，轧制带坯的厚度 δ_A 与咬入角 α 的平方及轧辊的半径 R 成正比；需要获得厚度大的带坯就必须加大咬入角和轧辊直径。图 4-30 所示为用铁粉、镍粉及不锈钢粉轧制得出轧辊直径与轧制带坯厚度的关系图。

(3) 给料方式的影响 粉末轧制时 按给料的方向可分为垂直给料和水平给料。按给料方式又可分为强迫给料和自然流入给料。无论哪一个方向或哪一种方式，一般地说 其他轧制条件不变 仅改变给料量都将影响轧制带坯的厚度或密度。若带坯厚度不变而减少给料量必然降低轧制带坯

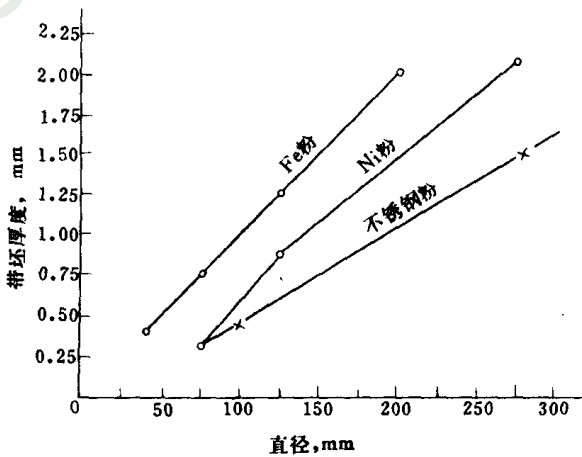


图 4-30 轧辊直径与轧制带坯厚度的关系

的密度；反之亦然。在同一轧制制度和辊缝的条件下，用松装密度为 1.52g/cm^3 的铁粉在轧辊直径为 70mm 的轧机上进行了不同料柱的自由给料轧制及不同压力下的强制给料轧制试验，结果如图 4-31 图 4-32 所示。从图看出，当其他条件不变时，随着料柱高度和强制压力的增大，带坯的厚度和密度有显著提高。这可用公式 (4-6) 来解释：在轧制变形区前

的粉末，因承受料柱或强制给料的压力的作用而预先被压缩，结果粉末的松装密度增大。在变形区的粉末体被预先压缩使其相对密度 d 增大，而导致侧压系数 ϵ 值增大，结果使咬入角 α 也伴之增大；在变形区的粉末体受到压力的作用，使延伸系数 η 值下降，结果也使轧制带坯的相对密度增加。实验结果表明，适当地增大料柱高度或强迫给料，能够提高轧带坯的密度和厚度。当强迫给料压力为 0.0335MPa 时，用轧辊直径 70mm 的轧机轧制铁粉 可获得厚度为 1.34mm 的带坯。应当指出，强迫给料设备比较复杂且难于保证连续均匀的给料致使带坯密度的均匀程度难于控制。

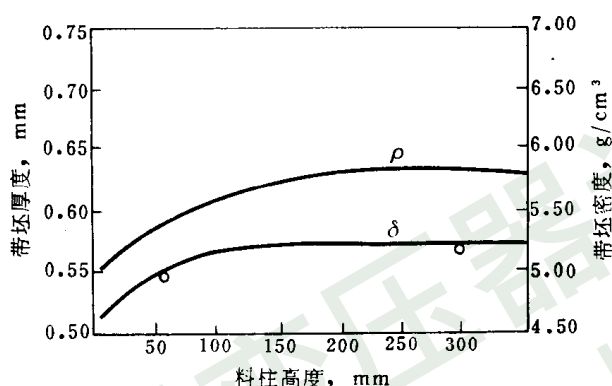


图 4-31 自由给料条件下，料柱高度对带坯密度和厚度的关系^[28]

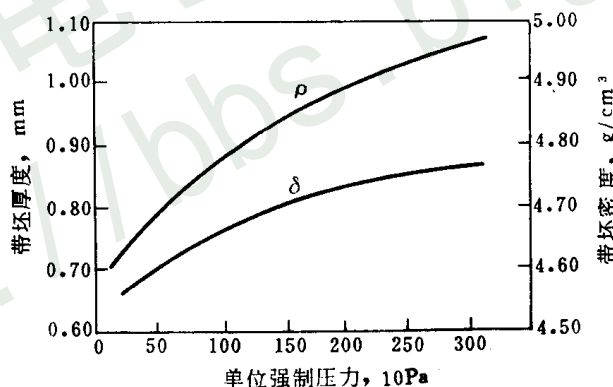


图 4-32 强制给料压力对带坯密度和厚度的关系^[28]

(4) 轧制速度的影响 轧制时轧制速度由零开始逐步提高到某一临界值 v_k 时，带坯的密度和厚度并未发生变化。若继续提高到 v_m 则带坯的密度和厚度便会逐渐下降。随后带坯的密度会变得不均匀，甚至轧不成带。

实验结果证明，在固定喂料速度和辊缝的条件下，增加轧制速度会使轧制带坯的密度和厚度减小。图 4-33 是轧制铜粉时轧制速度对带坯密度和厚度的关系图^[24]。从图可看出，当高速喂料（比低速喂料高四倍）时，轧制带坯的密度和厚度同样随轧制速度的增加而减小，但其厚度和密度值仍然比低喂料速度时都大。

威诺格拉托夫 (Т. А. Виноградов) 等^[25] 研究了在一个轧制速度范围内，轧制速度对带坯

密度和厚度的影响 结果如表 4-9 所示。从表可看出 增加轧制速度 带坯厚度和相对密度随之下降。轧制速度影响带坯厚度和密度的原因，许多研究者持不同解释。威诺格拉托夫等人认为：增加轧制速度会使在变形区内（图 4-25 的Ⅱ区）的粉末体迅速被压缩 粉末颗粒间的空气被压挤向后逸散，结果阻碍自由区（图 4-25 中Ⅰ区）的粉末流入；轧制速度愈快，逸出的空气量愈多，空气的流速就愈快，粉末流量就愈少，结果带坯的密度和厚度下降愈显著，这一作用在低速轧制时的影响并不明显。刘清平等人^[28]认为：即使在低速（0.012~1.5m/min）范围内 轧制仍对带坯的厚度和密度产生影响，其原因是，轧制速度直接影响摩擦系数 μ 值。当速度增大时， μ 值减小。表 4-10 所列实验数据可以验证上述论点。粉末在真空气氛中轧制，摩擦系数 μ 值变化不大，故带坯密度和厚度值变化也不大；而在空气中轧制摩擦系数 μ 值变化显著，结果使密度和厚度值变化较大。

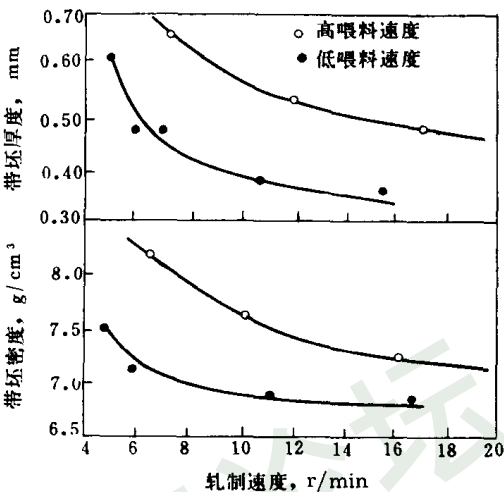


图 4-33 轧制速度对轧制带坯厚度及密度的影响

表 4-9 镍带坯性能与它的厚度及轧制速度的关系（带宽 36mm）^[25]

带坯厚度, mm	轧制速度, m/min	带坯的相对密度, %	轧制带坯的特征
0.310	0.70	98.2	带坯纵横向裂纹, 边缘松散
0.321	0.70	96.2	无裂纹, 弯曲时高脆性, 边松软
0.340	0.70	92.2	无裂纹、弯曲性好, 边松软
0.328	1.37	89.7	同 上
0.323	1.69	88.9	同 上
0.260	3.38	84.8	同 上
0.226	5.18	84.3	同 上
0.150	6.75	72.9	强度低, 沿长宽方向密度低, 边缘较致密

表 4-10 在不同轧制气氛中轧制速度对带坯密度厚度的影响

轧 制 气 氛	轧制速度范围 m/min	带坯厚度, mm		带坯密度, g/cm³	
		变化范围	厚差	变化范围	密度差
真空中 (10 ⁻³ ~1Pa) 空 气	0.534~21.3	0.467~0.407	0.06	5.31~5.05	0.26
	0.534~21.3	0.427~0.253	0.174	5.18~4.33	0.85

同致密金属轧制一样，粉末轧制也存在前滑和后滑现象。刘清平等人实测 $\phi 250$ 轧机轧制铁粉的前滑值如表 4-11。测量结果表明，粉末的前滑值较致密金属的为小。

表 4-11 在 $\phi 250$ 轧机轧制铁粉带坯时的前滑值^[28]

轧制速度, m/min	带坯厚度, mm	带坯密度, g/cm ³	实测印痕长度, mm	轧辊周长, mm	前滑值, %
0.48	1.89	5.72	786.50	778.72	1
0.138	1.90	5.80	787.00	778.72	1.06

值得指出, 与致密金属一样, 随粉末轧制速度的增大, 前滑值减小。后滑值与前滑值正好相反, 随轧制速度增加而增大。由公式 (4-9) $\eta = \frac{1+s}{1-s'}$ 看出, 当轧制速度增大时, 延伸系数 η 值增大。自然, 带坯的密度厚度会减小。

(5) 轧制气氛的影响 实验已证实, 气相的粘度是影响粉末轧制带坯密度和厚度的重要因素之一。采用粘度较小的气体 (例如氢气) 作为轧制气氛有利于提高带坯的密度和厚度。当其他条件不变时, 在氢气中轧制较在空气中轧制得到的带坯密度和厚度可增加到 70% 左右。各种气体对粉末轧制带坯厚度的影响如表 4-12 所示。

表 4-12 气体粘度对镍带坯厚度的影响

气 体 名 称	气体粘度, 10 ⁻⁷ Pa·s	带坯厚度, mm
氢 气	87	0.59
氮 气	175	0.40
空 气	187	0.38
二 氧 化 碳	148	0.46
氩 气	222	0.29

十分有趣的是, 气相粘度还可以影响带坯的其他性能。当轧制羰基镍粉时, 料桶中分别用氢或氮气充填, 其压力为 20Pa, 轧制获得的带坯强度和密度有明显差别。结果列于表 4-13 中。从表所列数据看出, 用氢作为轧制的保护气氛, 明显地提高了轧机的生产能力和带坯的断裂强度, 这是增加了轧制带坯的厚度和密度的结果。

表 4-13 氢和氮气对带坯性能及轧机生产率的影响

气 体 名 称	带坯的尺寸及性能				轧机生产率 kg/h
	厚度, mm	密度, g/cm ³	断裂强度, MPa	弯曲角, 度	
氢	0.75	6.70	24	65°	111
氮	0.50	6.25	7.8	65°	66

研究证实, 用降低空气压力的办法或采用低粘度的气体充填粉末进行轧制, 特别对细颗粒粉末能够获得密度均匀的带坯。从表 4-10 所示常压空气与真空对轧制带坯的厚度和密度的关系看出, 当轧制速度相差达 40 倍时, 真空气氛轧制的带坯密度和厚度变化差值不大。由此可见, 要获得一定厚度和密度的带坯, 可以采取降低轧制气氛的压力, 允许有较高的轧制速度。无疑, 这意味着提高了轧机的生产能力。

(6) 辊缝的大小的影响 调节辊缝能直接影响轧制压力, 结果明显影响轧制带坯的密度和厚度。图 4-34 是辊缝与轧制压力的变化关系。增大辊缝会减小轧辊对粉末体的压力。当辊缝大到一定值时, 粉末体就不受轧制了。图 4-35 是轧缝变化与钛粉带坯的厚度、抗弯强度和密度的关系^[33]。

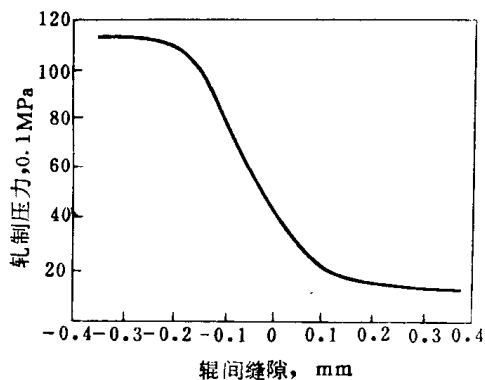


图 4-34 辊缝与轧制压力的关系^[32]

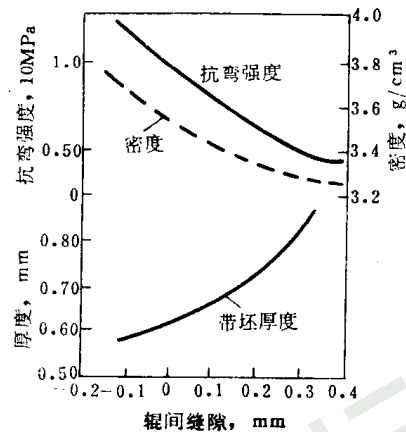


图 4-35 辊缝与钛粉带坯厚度和密度及抗弯强度的关系

(7) 轧辊表面加工程度的影响 轧辊辊面的表面粗糙度影响轧带的厚度。表 4-14 是三种加工粗糙度的轧辊表面对轧出带坯厚度的影响。从表中看出，喷砂处理的轧辊所轧制的带坯要比高度磨光的轧辊轧出带坯厚度增加一倍。这可用粉末体与轧辊表面的摩擦系数的增加以及咬入角的扩大来解释。

表 4-14 轧辊表面粗糙度对带坯厚度的影响^[24]

表 面 粗 糙 程 度	带 坯 厚 度, mm
高 度 磨 光	0.35
平 滑	0.55
喷 砂 处 理	0.70

5. 金属粉末轧制工艺

金属粉末带材的生产过程大体上可分为粉末喂料、轧制成形、轧制带坯的烧结等工序。下面就各工序分别加以叙述。

(1) 粉末喂料 喂料工序对保证获得高质量的带材起着重要作用。因此，一般多采用专门的喂料装置，它的作用是将粉末连续而均匀地输入辊缝内。喂料的任何不连续性或不均匀性都会导致轧制中断或使带坯质量下降。输粉不足会造成带坯缺陷。

根据被轧制粉末的特性和轧制带坯的要求，轧制可在垂直的或水平的、倾斜的方向进行。

1) 水平方向轧制的喂料。图 4-36 (a) 是一种自然流入喂料；图 4-36 (b) 是一种用螺旋送料器强迫喂料。

2) 沿垂直方向轧制喂料。这种喂料方法也有用自然流入和强迫输入两种形式。由于强迫输入的设备较为复杂，垂直方向强迫喂料很少采用。图 4-37 (a) 是单一粉末自然流入喂料轧制的示意图，这一方式在生产上应用广泛。图 4-37 (b) 是双层粉末喂料轧制。图 4-37 (c) 是多层喂料轧制，这种方式对多层复合料的轧带是一种简便而理想的喂料形式，它引起人们的巨大兴趣。一种多层的 Al-Pb-Al 合金轧材已经得到应用^[34]。

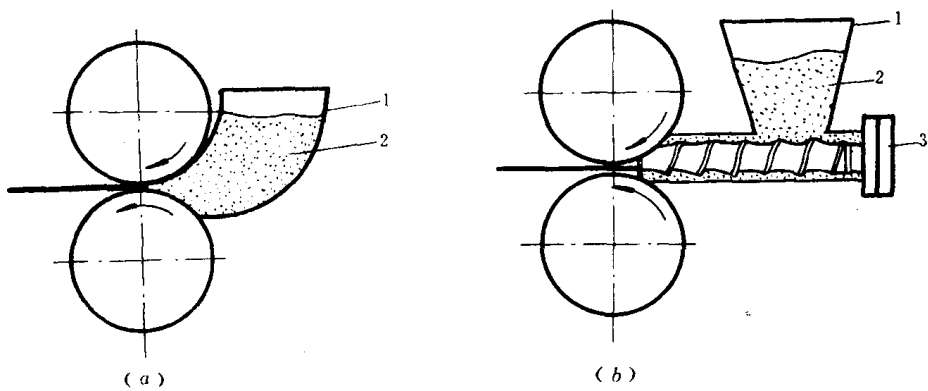


图 4-36 水平轧制喂料方式
(a) 自然流入喂料；(b) 强迫喂料
1—料斗；2—粉末；3—螺旋送料器

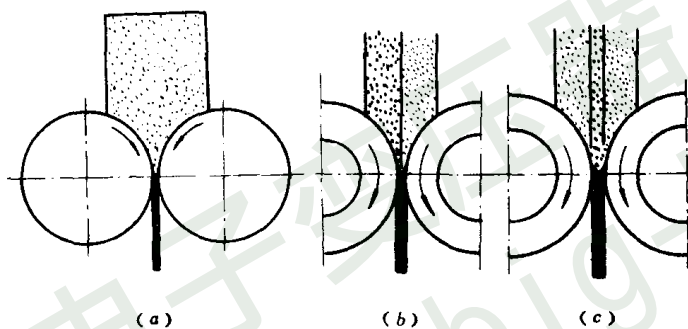


图 4-37 沿垂直方向轧制喂料方式

一种用 X 射线或 γ 射线控制的垂直轧制自然流入喂料装置如图 4-38 所示。轧制时带坯的厚度和密度的均匀性完全由 X 射线或 γ 射线吸收器和高速测微计监示控制，并通过电子仪器自动调整辊缝和喂料挡板角度。

(2) 轧制成形 与一般致密金属的轧制不同，金属粉末在轧制过程中具有下列特点：粉末体的体积显著减小；粉末颗粒发生弹塑性变形，粉末体的成形靠粉末颗粒间的机械啮合或添加有机粘结剂粘结；冷轧未经烧结的带坯强度很低，要提高带坯的强度，必须把粉末加热轧制成形。

1) 金属粉末的冷轧工艺 金属粉末在室温下被轧制压实成带坯。同致密金属带材轧制法相比，粉末冷轧最明显的特点是轧制速度很低。铁粉的轧制速度一般为 0.6~30m/min 其上限速度取决于粉末体内所含的空气。因为粉末体在被轧制压实的过程中，空气企图从辊缝间排出，结果使粉末成涡流状不能均匀流入而影响带坯的质量。

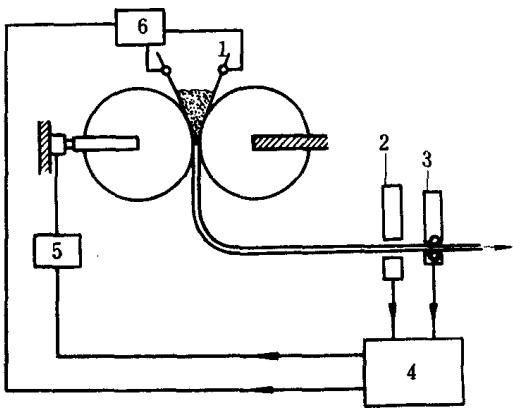


图 4-38 自动控制喂料轧制装置
1—挡板；2—X射线或 γ 射线吸收器；3—高速测微器；4—控制电子仪器；5—轧辊控制器；6—喂料挡板控制器

在控制轧制带坯性能不发生变化的条件下，提高轧制速度将会提高轧机的生产率。提高轧制速度的途径有：在压力下喂料，据报导采用某种强迫性喂料方法可将轧制速度提高到 180m/min，而带坯质量没有降低；在粘度较小的气体如氢气或真空中进行轧制；湿润粉末（如在铁粉中添加少量蒸馏水湿润）将会提高粉末体对轧辊的摩擦系数及增大咬入角；制造一种由水同粉末以及粘合剂组成的悬浮物，放置在载体的带子上，干燥后从载体带上剥离出粘附带再予以轧制。

轧辊直径直接影响带坯的厚度和密度，通常轧辊直径与带坯厚度的比值为 100~300 比 1 粉末的松装密度、流动性、颗粒形状等因素都明显影响轧制带坯的质量。因此，轧制时这些因素都要严格控制。

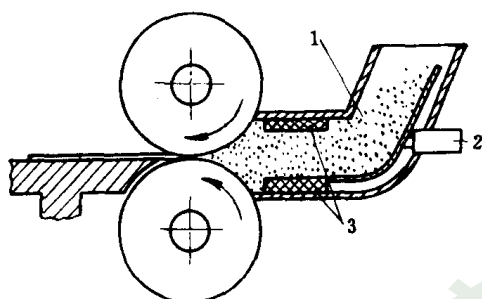


图 4-39 粉末直接加热轧制

1—装料漏斗；2—振动器；3—低频加热器

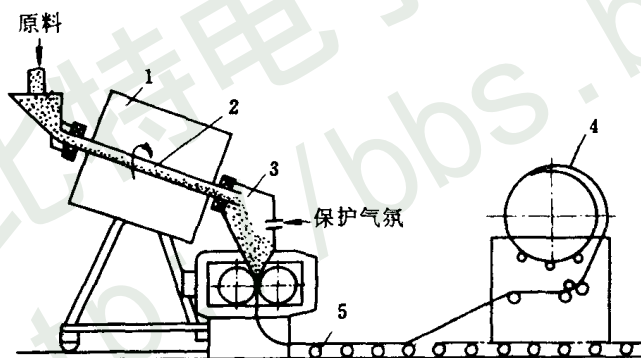


图 4-41 粉末间接加热轧制

1—电加热炉；2—回转炉管；
3—中间容器；4—卷圈机筒；5—辊道

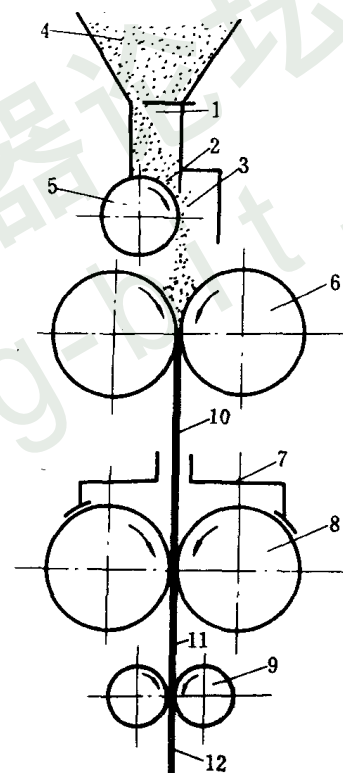


图 4-40 电阻烧结法热轧

1、2、3—闸口；4—粉末；5—滚筒；
6—轧制轧辊；7—导电接线；8—石墨
轧辊；9—热轧轧辊；10—轧制坯；
11—烧结带坯；12—热轧带材

2) 金属粉末的热轧工艺 热轧能够得到压缩量小的无孔带材，并且能够减少设备的数量。一般情况下，这种轧制必须采取防氧化措施，因为大多数粉末都具有较高的氧化趋向。所以热轧的粉末都是在包套（抽真空）或保护气氛中进行的。

图 4-39 是一种自热式轧制方法的简图，振动器将漏斗内的粉末振动摇实，粉末靠低频加热器加热。这种方法的设备比较复杂。图 4-40 是一种用电阻烧结法直接热轧金属粉末的示意图。闸口 1，2，3 控制粉末的喂料速度，滚筒 5 以匀速转动将粉末均衡喂入轧辊 6 轧

出厚度为 0.5~1.0mm 的带坯。带坯 10 又通过一对石墨导电辊 8 在保持电流密度 2~4A/mm² 及电压 5~10V 的条件下被加热烧结。烧结的带坯 11 随即喂入轧辊 9 热轧成高密度的带材。图 4-41 是一种在保护气氛下用电炉间接加热粉末轧制焊接钢带的方法示意图^[35]。

(3) 轧制带坯的烧结 粉末冷轧带坯需要进行烧结处理，以获得一定的物理机械性能，如抗张强度和延伸率等。对于需要致密度很高的材料还要经过冷轧加工及中间退火等工序。至于多孔带材、减摩材料用的带材，大部分都不必再补充致密化。粉末带坯的烧结工艺原理及设备与其他粉末制品的大体上是一致的，但其所需要的烧结时间比一般制品要短得多，因为带坯厚度较薄，在高温下受热很快达到均匀。如众所知，烧结过程是金属原子的扩散、流动和物理化学反应综合作用的过程，因此，带坯的烧结质量同烧结温度、烧结时间有密切的关系。铁基带坯的烧结温度一般在 1000~1300℃ 之间，烧结时间视钢的质量不同而异，可由几分钟到几小时。一般情况下带坯在保护气氛或惰性气氛中进行烧结，也有在真空中进行烧结的。表 4-15 所示为粉末金属及合金轧带坯的烧结工艺。

粉轧带坯的烧结方法有以下几种形式：成卷烧结，即轧制带坯卷起来，成捆后取出送入烧结炉烧结；直接烧结，即由轧机轧出的粉末带坯直接送入烧结炉内烧结，然后热轧。图 4-42 是粉末冷轧、带坯烧结和热轧联合轧制图，粉末通过漏斗均匀地流入冷轧机辊缝间，轧出带坯连续不断地进入有保护气氛或真空的烧结炉内烧结并随之热轧。

表 4-15 某些粉末金属及合金轧带坯的烧结工艺

带 坯 材 料	烧 结 气 氛	烧 结 温 度	保 温 时 间
		℃	min
钛	真空, Ar, He	1100~1300	5~66
不锈钢	真空, 高纯氢气	1100~1400	4
铁	H ₂ 气	1100~1200	120
Ag-W50	H ₂ 气	1000~1050	120~180
Cu-W60	H ₂ 气	1000~1050	120~180
Ni-Fe-Mo 合金	H ₂ 气	1200~1300	数小时
钴	H ₂ 气	800~900	

二、挤压成形

1. 概述

压挤工艺是金属压力加工业中采用已久的一项加工技术。这项技术在现代电器陶瓷、塑料、橡胶工业中也获得广泛应用。压挤工艺在粉末冶金中的应用已有 50 多年历史，硬质合金管材最早就是用此法生产的^[14,37]。应用在粉末冶金中的压挤技术通常称为挤压成形。

粉末挤压成形是指粉末体或者粉末压坯在压力的作用下，通过规定的压模嘴挤成坯块或制品的一种成形方法。按照挤压条件的不同，可分成冷挤法和热挤法。粉末冷挤压是把金属粉末与一定量的有机粘结剂混合在较低的温度下（40~200℃）挤压成坯块。所以，通常又将粉末冷挤法称为增塑粉末挤压成形。挤压坯块经过干燥、预烧和烧结便制成粉末冶金制品。粉末热挤是指金属粉末压坯或粉末装入包套内加热在较高温度下压挤。热挤法能够制取形状复杂、性能优良的制品和材料。近 20 余年来 人们^[38,39,40,41] 特别重视高温合金、弥散强化材料等的热挤压成形。

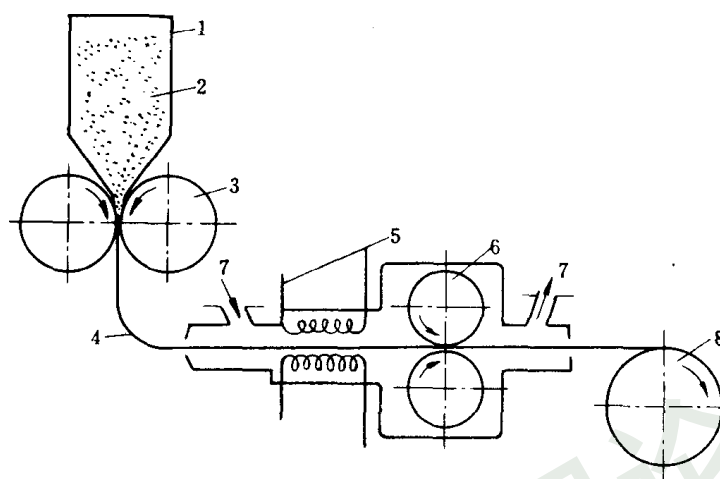


图 4-42 粉末冷热轧制工艺流程

1—漏斗；2—粉料；3—冷轧机；4—冷轧带坯；5—电热体；6—热轧机；7—保护气体；8—卷绕带机

粉末挤压法的特点如下：能挤压出壁很薄直径很小的微形小管（如厚度仅 0.01mm 直径 1mm 的粉末冶金制品）；能挤压形状复杂、物理机械性能优良的致密粉末材料（如烧结铝合金及高温合金）；在挤压过程中压坯横断面不变，因此在一定的挤压速度下制品纵向密度均匀，在合理的控制挤压比时制品的横向密度也是较均匀的；挤压制品的长度几乎不受挤压设备的限制，生产过程具有高度的连续性；挤压不同形状的异形制品有较大的灵活性，在挤压比不变的情况下可以更换挤压嘴；增塑粉末混合料的挤压返料可以继续使用。

2. 增塑金属粉末的挤压

(1) 挤压过程力的分析 挤压增塑粉末混合料同挤压致密金属的过程大体相似。挤压增塑粉末混合料的受力状态如图 4-43 所示。压力 P 通过冲头挤压混合料，结果产生挤压侧压力，其值由下式确定：

$$P_{\text{侧}} = \xi \cdot P_{\text{挤压}} \quad (4-15)$$

式中 ξ ——混合料的侧压系数；

$P_{\text{挤压}}$ ——单位面积压力。

挤压时混合料与模壁间的相对位移产生的摩擦力，其方向与挤压压力方向相反，其值等于侧压力 $P_{\text{侧}}$ 与混合料同模壁间的摩擦系数 μ 的乘积

$$P_{\text{摩}} = \mu \cdot P_{\text{侧}} \quad (4-16)$$

$$P_{\text{摩}} = \mu \cdot \xi \cdot P_{\text{挤压}}$$

从上式可看出挤压的摩擦力与挤压压力及侧压力的相互关系。由此可见挤压时混合料在模筒内的受力状态是挤压方向受压，四周膨胀，向下方挤压。物料被挤压出的必要条件是，挤压压力大于挤压混合料对挤压圆筒模壁和挤压嘴模壁产生的摩擦阻力。摩擦力的方向始终与挤压料运动的方向相反。结果在挤压时混合料在筒内的流动形成三个区域。如图 4-44 所示的 V_3 区内的挤压料受到一个拉力向模嘴流出。而 V_2 区内挤压料则受摩擦力的作用向上回流，在挤压应力的作用下又流入 V_3 区内。 V_1 区内的挤压混合料由于冲头的摩擦阻

力在挤压初期及中期不产生流动，只当挤压后期冲头靠近模嘴时才流入 V_3 区。这三个区域的大小及形状受挤压料的塑性、模具结构、挤压料受热温度的影响。随着挤压高度下降变化， V_3 区不断扩大， V_1 随之渐渐缩小。

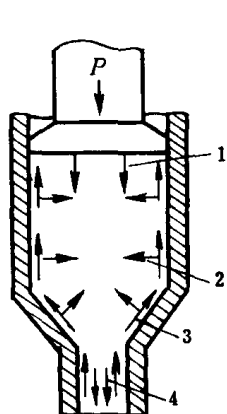


图 4-43 挤压时混合料的
受力状态

1—轴向压力；2—径向压力；
3—模壁摩擦力；4—拉力

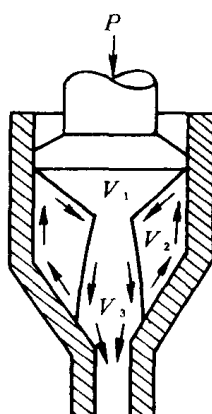


图 4-44 挤压混合料的
流动状态

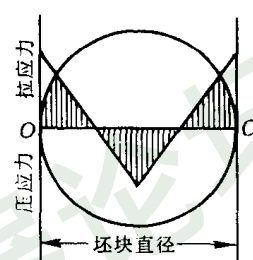


图 4-45 坯块中的轴向
附加应力

· 挤压过程中由于挤压料与模壁之间有摩擦，挤压压力沿高度下降且分布不均匀。靠近冲头的挤压料受力最大，随着远离冲头而逐渐减小。在挤压筒的径向上，愈靠近模壁受阻力愈大，愈接近中心受阻力愈小。结果中心部位的挤压物料的流动速度比外层挤压物料的流动速度快。这种现象称为超前现象。

随着挤压断面的减小，挤压物料中心部位的流动速度随之增快。当物料进入挤压嘴时，由于物料流动断面的突然减小超前现象更为严重。中心部位的挤压物料流动快（相对于靠近模壁），靠嘴壁层的挤压物料流动慢，结果在挤出制品中出现一个剪切拉力，如图 4-45 所示。这个力称为附加内应力。提高挤压模嘴的光洁度，改善挤压物料与模壁的摩擦系数，设计合理的挤压模嘴角度都有助于降低附加内应力。

(2) 挤压工艺过程 增塑粉末挤压成形的过程是将具有一定粘结力和良好塑性的有机物与金属粉末组成的混合料在挤压模内经受压力的作用，迫使物料通过规定几何形状的模嘴挤出的管棒材。

1) 增塑成形剂的选择 增塑成形剂的物理化学性质对挤压过程以及最终制品的性能影响是十分明显的。增塑剂应具有较佳的可塑性，具有较强的粘结能力，不与金属粉末料起化学作用，在制品的烧结温度下能全部挥发除去。

表 4-16 所示是各种增塑剂在空气中灼烧后的残渣。从表可看出，石蜡汽油及石蜡在空气中灼烧后全部挥发除去。所以，生产上常优先选用石蜡作增塑剂。为了改善挤压粉末与增塑剂之间的接触，提高颗粒之间的粘结能力，常常加入少量表面活性剂（如硬脂酸）和粘结剂（如聚乙烯醇）组成混合增塑成形剂。

表 4-16 各种增塑成形剂的灼烧状况

种 类	在空气中灼烧温度 ℃	残 渣 的 含 量 %	碳 含 量 %	与溶剂的比例
淀粉	450	2.45	6.7~6.8	4 : 1
树脂	450	0.58	1.1~1.2	4 : 1
橡胶汽油溶液	200	0.94	1.5~1.6	10 : 1
石蜡汽油	260	0	0	2 : 1
石蜡	400	0	0	—
酚醛树脂汽油溶液	430	—	5.0~5.2	10 : 1

2) 硬质合金与多孔材料的挤压工艺 碳化钨-钴硬质合金料及镍、蒙乃尔合金、不锈钢粉末等多孔材料的挤压工艺如图 4-46 所示^[37,42]

一般碳化钨-钴类合金，常采用石蜡作增塑剂，其用量同合金料的牌号及挤压嘴的孔径大小有关，一般为 6.0%~8.5%。增塑剂同粉料的掺合作用在于使它们混合均匀，以获得具有良好塑性的混合料。WC-Co 料同石蜡掺合的操作程序是把石蜡溶于汽油中并过 300 目滤网 然后倾入已预热 40~50℃ 的 WC-Co 粉料内，反复拌和，直至混合料不呈现颗粒物为止；也可以把石蜡加热融化或将石蜡切碎成粉片状投入预热的粉末料进行反复拌和。掺合均匀的混合料应呈油黑色。

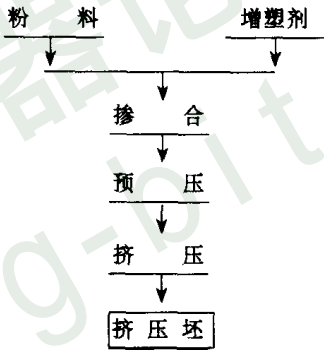


图4-46 增塑混合料挤压工艺流程

混合料预压的作用是使增塑剂与颗粒表面充分接触，消除其中夹杂的气体，使混合料密度均匀。预压的操作程序是将掺合料装入圆筒压模内在压力机上以一定压力压实混合料；或把掺合料直接装入挤压筒内，密封挤压嘴，施以一定压力把混合料挤压密实。

增塑粉末料的挤压可在油压机或专用挤压机上进行。图 4-47 是一种高效能真空挤压机工作示意图。物料进入料仓 1 后，真空系统 6 将料内气体抽除。蜗杆 2(水平向) 将物料传送到挤压套筒 3，蜗杆 2 (垂直) 将物料挤压入模筒内，通过挤压嘴 5 获得所需的制品。蜗杆、压套及挤压模可通过电子控制的加热元件加热或冷却 (可交替加热达 95 或 200℃)。

混合料的挤压温度一般控制在 40~50℃ 之间。为使挤压过程中混合料保持一定的温度，可在模筒外壁装上加热器。

挤压速度可在较大的范围内选择，以实际挤压坯不出现缺陷为限。

挤压法生产镍、蒙乃尔合金、不锈钢多孔过滤器的工艺过程：以石蜡作增塑剂，用量为 4%~11% (重量)。首先将石蜡加热融化，而后拌加入粉末、经掺合均匀；掺合料放入已预热 35~45℃ 的挤压模筒内以 30~35MPa 的压力预压，使挤压筒内物料充填密实；然后进行挤压，挤压压力通常在 300MPa 以下。

(3) 影响挤压过程的主要因素

1) 石蜡的加入量 石蜡的加入量明显地影响挤压压力和颗粒间的结合力。石蜡加入量

过多可降低挤压压力（如图 4-48 所示），但粉末颗粒之间的结合力减弱，致使压坯强度下降。同时也使后继处理如预烧和烧结发生困难。石蜡加量过少，粉末颗粒表面包覆一层薄的石蜡膜，甚至一些粉末颗粒还处于直接接触状态，挤压时颗粒间产生相对运动，表面膜被破坏，粉末颗粒间的接触面扩大，粉末与模壁直接接触，结果产生较大的摩擦阻力，从而增大挤压压力。随着挤压压力的增加，附加内应力也增加，结果使压坯产生横向裂纹和分层。

应当指出，石蜡的用量与粉末粒度有关。一般说，粉末粒度愈细，需要石蜡量愈多。此外，石蜡用量还同挤压制品的形状、截面大小有关。压坯形状愈复杂，壁愈薄，石蜡用量愈多。

2) 预压压力 预压的作用在于尽可能除去挤压前的混合料中的气体，扩大粉末表面与增塑料的接触，使混合料组分分布均匀，使物料初步致密化。预压压力与挤压压力有关。图 4-49 为含石蜡量为 8% 的 WC-Co 混合料，在挤压温度为 42℃ 挤压速度为 750mm/min 时，预压压力与挤压压力的关系。

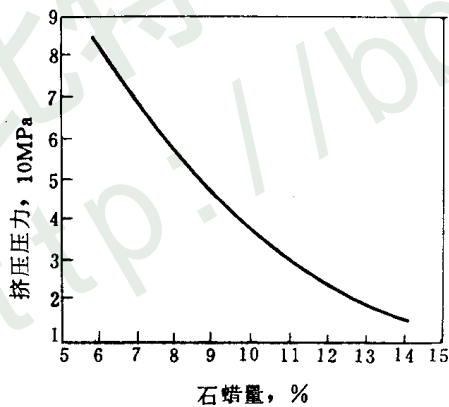


图 4-48 石蜡量对挤压压力的影响

3) 挤压温度 挤压物料的塑性受温度的影响。一般说，挤压物料温度升高，塑性变好。如图 4-50 所示，石蜡在 35~45℃ 时，塑性最佳，但其强度显著降低。因此，挤压温度不宜过高，否则石蜡的强度和粘结能力大幅度下降，导致挤压压力急骤下降，压坯软化，难于保持挤压坯的形状。挤压温度低，物料塑性差，结果需要增加挤压压力，又导致压坯分层和横向裂纹。

4) 挤压速度 挤压速度系指单位时间内挤出坯料的长度，一般用 mm/min 表示。挤压速度过快，压坯易发生断裂，其原因有两种解释：一种认为中心部位的混合料与外层混合

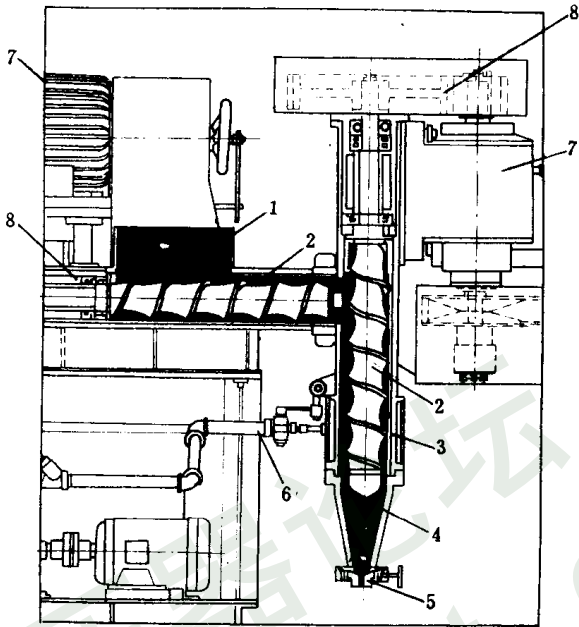


图 4-47 真空挤压机工作示意图

1—料仓；2—蜗杆；3—挤压套筒；4—模筒；
5—挤压嘴；6—真空系统；7—马达；8—传动齿轮

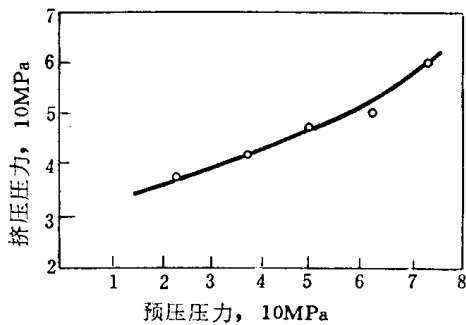


图 4-49 预压压力与挤压压力关系图

料由于流速差过大而引起料层间剧烈的摩擦，由摩擦产生的热造成局部石蜡熔化，减弱颗粒间的粘结而造成断裂；另一种则认为，由于挤压速度过快，中心部位混合料流动的超前现象变得更严重，造成较大的剪切应力而使压坯断裂。

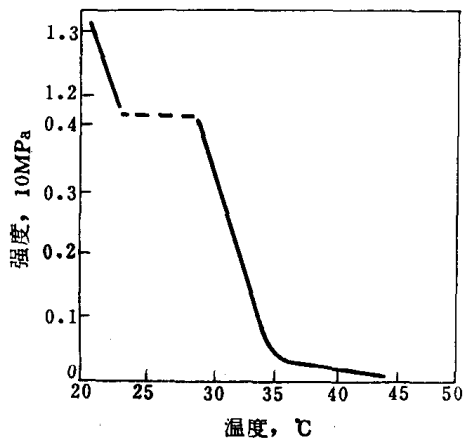


图 4-50 温度对石蜡强度的影响

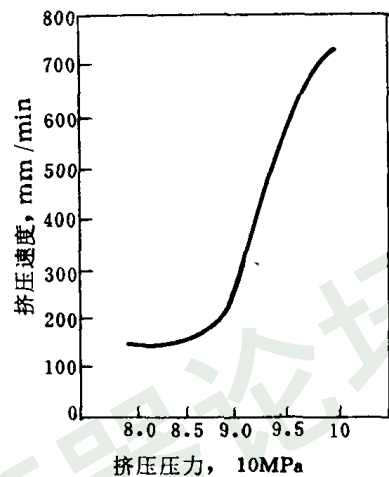


图 4-51 挤压压力与挤压速度关系

挤压速度受挤压压力的影响。当含蜡量及物料挤压温度不变的情况下，挤压压力与挤压速度有如图 4-51 所示关系^[46]。由图看出，当压力增加到一定值时，才能挤出压坯，随着压力的增加，挤压速度相应增加。当挤压速度达到某一值以后，继续增加很小的压力，挤出速度却急剧增加。这种现象可以解释为：挤压初期，挤压压力大部分用于克服物料间的相互位移阻力；当挤压压力达到某定值后，除了消耗于克服物料本身的内摩擦及变形阻力和挤压嘴之间的摩擦力外，尚有部分压力推动物料向外挤出；当挤压压力增大到某一临界值后，继续增加的压力几乎全部用于推动物料向外挤压，故挤压速度急剧增加。

3. 热挤

随着温度的升高，金属或合金的变形阻力降低，塑性提高。利用此特性，将金属粉末或压坯加热通过模具进行挤压成形的过程称为粉末热挤。挤出的坯件尺寸及形状完全由模具嘴的尺寸或型腔来控制。按挤压金属特性和挤压零件形状，热挤法可分成非包套热挤和包套热挤两种形式，其工艺流程如图 4-52 所示。

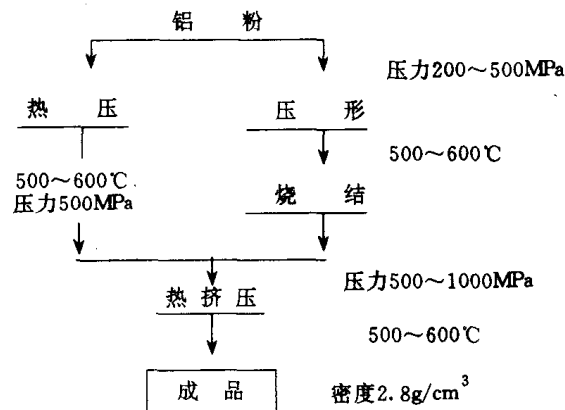


图 4-52 铝粉挤压工艺流程

粉末热挤把成形与烧结、热加工处理结合在一起，从而直接获得物理机械性能较佳的制品。热挤法能够准确地控制制品的成分和合金的内部组织，例如热挤压粉末高速钢可获得很细的碳化物（ $1\mu\text{m}$ 以下），且分布均匀。热挤压粉末高速钢与熔炼高速钢相比，前者的高温硬度、耐磨性能都有明显的提高，切削寿命可提高 4~5 倍。填充坯料挤压能够生产厚度为 0.76mm 的复杂形状的造型材。

粉末热挤的早期研究是从纯金属粉末如铝、镁、铍和弥散强化材料开始的。图 4-52 是热挤压制取 S. A. P 烧结铝粉制品的工艺流程示意图。

热挤压烧结铝粉材料具有很高的的高温极限强度和蠕变性能。因为在挤压加工过程中，铝粉颗粒表面的氧化薄膜在热机械力的作用下被撕裂成超微（ $0.1\sim 0.01\mu\text{m}$ ）的氧化铝粒子，这些细的粒子阻碍了位错的滑移，有效阻碍高温下再结晶过程的发生和载荷下的变形。

用粉末直接加热或用压坯加热挤压粉末高速钢或高温合金挤压件时，为防止挤压料的氧化，粉末或压坯都要装入包套内，经过抽气密封然后再进行热挤压。包套材料应具有如下特点：有较好的热塑性，与挤压材料相适应；不与挤压材料形成合金或低熔相；挤压之后易于用物理或化学方法剥离；来源方便，成本低廉。挤压高温合金及粉末高速钢常用低碳钢板或不锈钢板作包套材料；挤压有色金属选用黄铜作包套材料。近年来有研究表明，用陶瓷作包套在技术和经济上都有明显的特点。

近年来，研制出一种填充坯料挤压工艺^[38]。这是制取复杂断面或凹形的高温合金材料的一种重要方法，其工艺过程如图 4-53 所示。

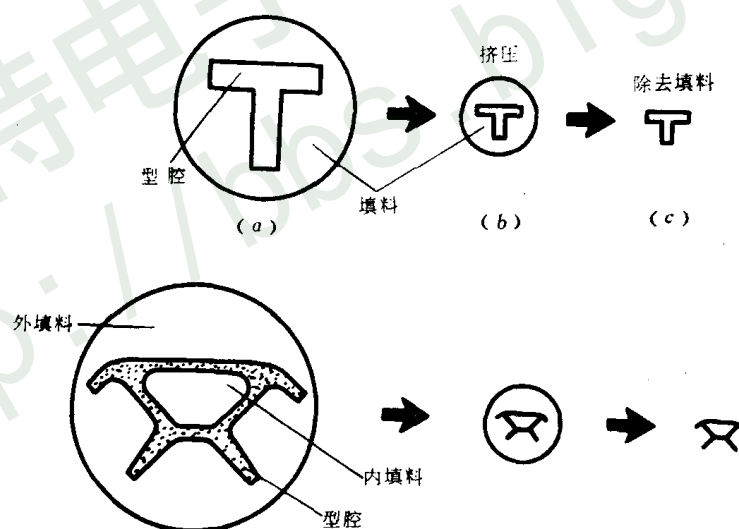


图 4-53 填充坯料挤压工艺流程

(a) 坯块；(b) 挤压；(c) 型材

(1) 包套空腔的准备 包套空腔（或型腔）用软低碳钢或不锈钢加工而成。空腔的尺寸按需要的最终制品尺寸加上放大挤压系数来确定。

(2) 装套 将已确定好的包套空腔放入碳钢盒内，把粉末装入空腔中并经振动摇实（球形粉末摇实密度可达理论密度的 $60\%\sim 62\%$ ）。

(3) 包套的抽空、排气和密封 装入包套内经振动密实的粉末在加热挤压前，必须经过室温下除气。除气装置如图 4-54 所示。真空泵接上排气管抽气，为了完全抽尽空腔内的

气体，须经真空检测后才能将包套加热随后切断抽气管焊接密封尾端。

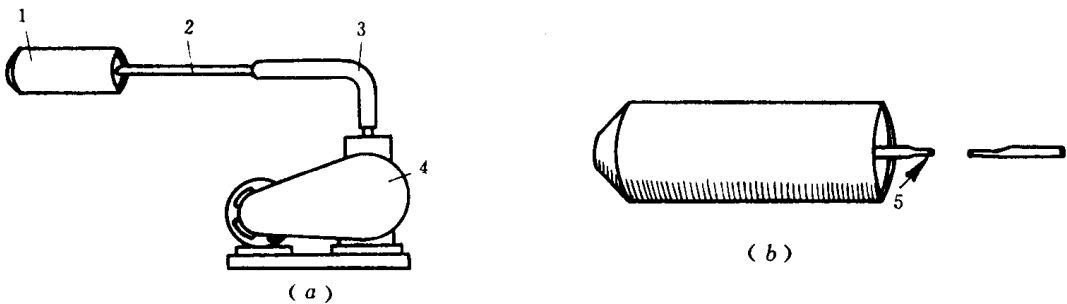


图 4-54 抽气密封

(a) 抽气；(b) 加热焊接密封

1—坯料；2—抽气管；3—真空软管；4—真空泵；5—切断并密封

(4) 挤压 把密封包套的坯料放入炉内加热，然后按一定的挤压比装入模内进行分段挤压。例如热挤 Inconel 718 及 Rane41 高温合金，挤压温度为 1149℃ 挤压比为 12 : 1。挤压包套的厚薄以及挤压方式都会影响挤压制品的质量。图 4-55 是挤压方式不适宜所造成的包套弯曲皱叠现象。为了避免套壁弯曲、皱叠而造成压坯质量下降，可提高包套壁厚同套长的比值或用如图 4-56 所示的穿透技术。

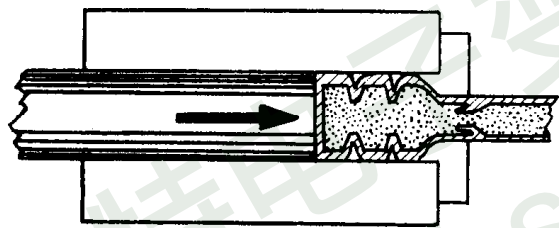


图 4-55 金属包套与松散装填粉末皱叠

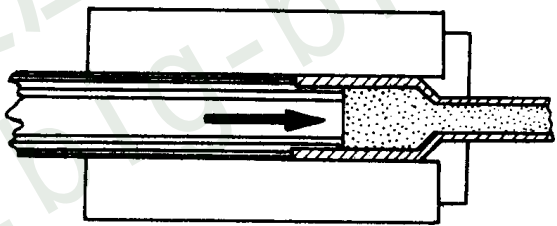


图 4-56 用穿透技术避免包套皱叠

(5) 剥套处理 挤压出的坯料如图 4-57 所示剥去包套，即可获得致密的型材。

三、喷射成形

1. 概述

喷射成形是将喷射沉积与成形技术结合在一起进行加工金属或合金半成品或成品的新工艺。它是将雾化液态微粒先沉积为预成形实体，然后进行各种形式冷热加工成板、带、棒、管材。喷射沉积技术是英国人 A. R. E. Singer (辛格) 于 1969 年发明，1972 年取得英国专利^[55,56,57]。随后 Osprey 公司进行中间性试验和工业生产。

2. 喷射沉积成形工艺的原理及特点

喷射沉积成形工艺过程如图 4-58 所示^[58]，由漏包流出的熔融金属被高压惰性气流粉碎成雾化液态微粒并沉积在转动的衬底上，多余的雾化液态微粒经旋流器回收。

雾化微粒在气流压力或离心力的作用下，形成一股高速雾化液态微粒流直接喷射在低

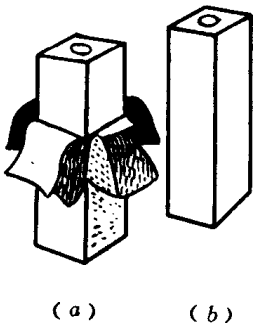


图 4-57 剥套

(a) 剥套；(b) 型材

温的衬底表面上。这些液态微粒流立即被撞扁成薄片状物，经积集、聚结、凝固成沉淀物，如图 4-59 所示。喷射成形是借助气体介质压力或离心力将雾状液态微粒流连续均匀地充填入特殊设计加工的衬底模腔内，冷凝沉积后形成所要求的预成形坯块，沉积物是具有细晶或准晶结构和各向同性的材料。控制沉积物的冷却速度还可以制得非晶态物质。

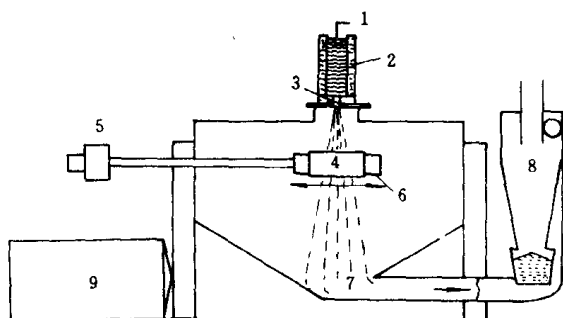


图 4-58 喷射沉积成形工艺过程图

1—熔融金属；2—熔炉（坩埚）；3—Osprey 气体喷嘴；
4—沉积物；5—转动轴；6—转动轴套；7—多余的雾化微粒；
8—旋流器；9—动力柜

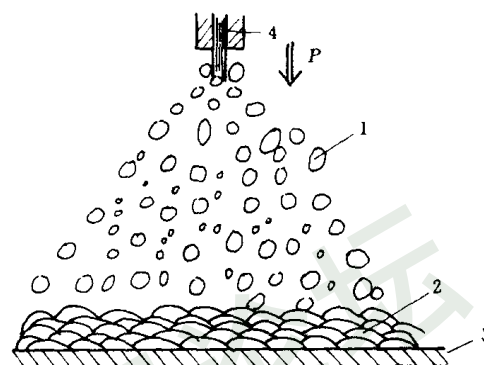


图 4-59 喷射沉积成形原理示意图

1—雾化液微粒流；2—沉积物；
3—衬底；4—金属液流

喷射成形的工艺特点：(1) 能够制成各种板、带、管、筒等异形半成品或成品，能很容易使沉积层的冷却速度达到 10^4K/s 以上，再进行热轧或温轧可使制品具有细晶粒、结构均匀、致密、无偏析、氧量低和无原始颗粒边界等特性；(2) 调节喷射成形工艺参数可以制成准晶或非晶态物质制品；(3) 能够制造多层单元金属或合金的复合材料及制品，如层状铝-铜-铝复合材料；还能制造层状金属或合金与颗粒复合材料如 $[\text{Al}+\text{Si}+\text{Cu}]$ 基体金属及 SiC 颗粒的复合摩擦材料^[58] 其摩擦系数远远大于铁基、石棉及铜基摩擦材料如图 4-60 所示；(4) 能够制备出一般方法难于制造的合金钢和高温合金钢锻件。据报导^[60] Osprey 公司用喷射成形法已制出多种合金和高温合金工件。这些工件具有细晶结构和各向同性，并具有优良的热加工性能和机械性能。

3. 喷射成形工艺

喷射沉积成形技术根据不同的加工方式可分为喷射轧制、喷射锻造、离心喷射沉积及喷射涂层四种。

(1) 喷射轧制成形的工艺过程如图 4-61 所示。喷射沉积物随移动台架（或轧辊）构成连续的板带半成品^[59]，再经热轧成板或带材。

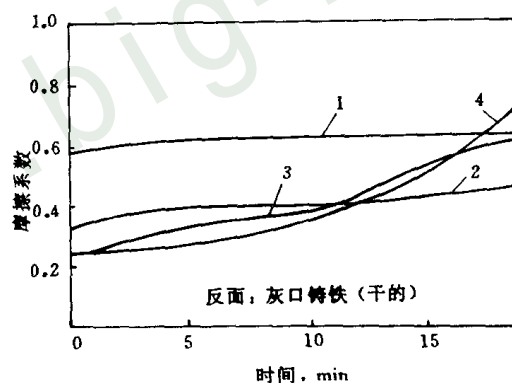


图 4-60 喷射金属与颗粒复合材料的摩擦系数

1— $(\text{Al}+4\%\text{Si}+1\%\text{Cu})+\text{SiC}$ 颗粒的复合材料；2—石棉基摩擦材料；3—铁基（烧结）摩擦材料；
4—铜基（烧结）摩擦材料

(2) 喷射锻造是喷射成形领域中较早期发展工艺之一，其工艺过程如图 4-62 所示。被雾化的金属液态微粒直接喷入一定形状和尺寸的模腔中制成预成形坯，通过操纵器可使预成形坯的孔隙度达 1% 的高喷射密度，随后将预成形坯在空气中进行冷或热锻造，即可得到全致密的制品。

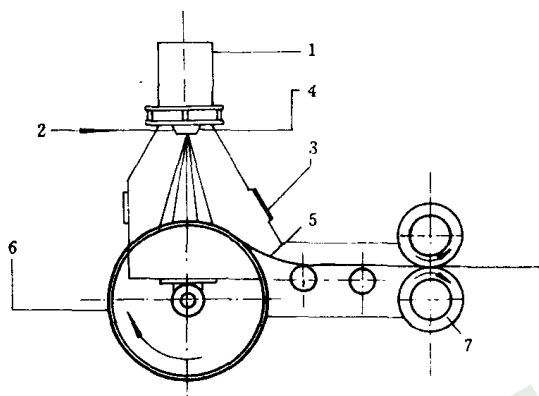


图 4-61 喷射轧制工艺示意图

1—保温炉；2—氮气；3—观察孔；4—喷嘴；
5—沉积带材；6—转动衬板；7—轧辊

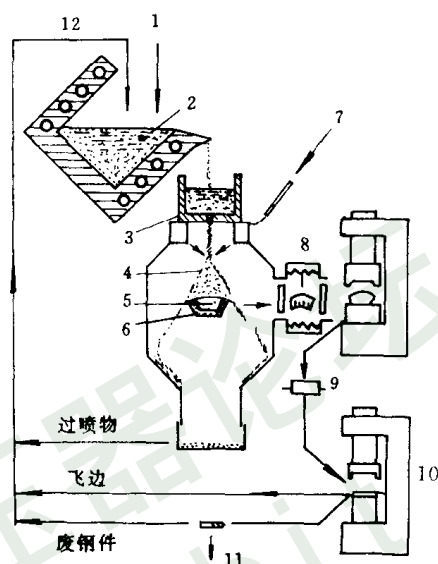


图 4-62 喷射锻造工艺过程示意图

1—废料及铸件；2—感应炉；3—漏包；
4—喷雾；5—预成形坯；6—模腔；7—氮气；
8—调温炉；9—锻造；10—剪切；11—产品；
12—返回料

(3) 离心喷射沉积的工艺过程如图 4-63 所示。熔融金属或合金注入离心雾化机内，产生的雾化液态微粒流以高速射到冷的衬底上，碰扁成薄片积聚冷却凝固成沉积物，再将其从衬底上脱出即可获所需的板、带、片等材料。

(4) 喷射涂层工艺过程如图 4-64 所示。熔融金属通过喷嘴将金属液流喷射成雾状液态微粒涂积在基底上，相互结合在一起形成一层薄的涂层。其实也可以进行多次喷涂获得多层涂层。

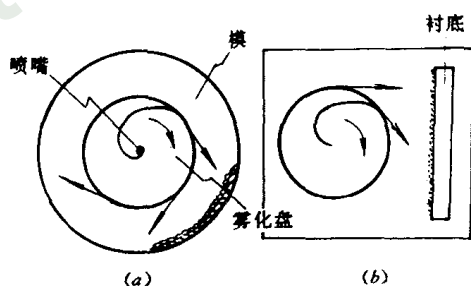


图 4-63 离心喷射沉积示意图

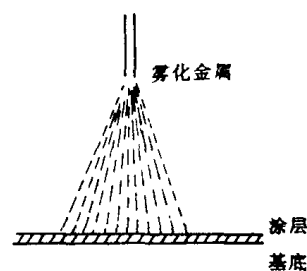


图 4-64 喷射涂层示意图

第三节 粉浆浇注成形

一、概述

粉浆浇注是陶瓷工业中采用了 200 多年的成形技术。1936 年史敏斯(Siemens) 等人首先报导了对金属粉末及碳化物、氮化物和硼化物采用粉浆浇注工艺成形的方法。随后从 1940 年至 1954 年先后有用粉浆浇注成形硬质合金、钨钼坩埚和 TiC、TiN、ZrN 等硬脆材料的报导。1956 年出现用粉浆浇注法成形不锈钢的报导^[43] 这一方法已被公认为制取复杂形状大件粉末冶金制品的有效方法。我国在 60 年代中期曾用粉浆浇注法生产了大型含油铁基机床导轨, 重达 745kg 的钨喷管衬套也是粉浆浇注法生产的^[44]。

随着热等静压制技术的发展, 可以结合粉浆浇注法制取某些新型特殊性能的材料。例如涡轮喷气发动机上用的高温合金, 就可用钨合金纤维做骨架, 然后浇注镍基高温合金粉浆经热等静压制, 制成高密度的(相对密度 99%) 钨合金纤维镍基高温合金复合材料。

用粉浆浇注法生产羰基铁粉制品, 经过适当的烧结处理, 其机械性能接近锻造材料的性能^[45]。

应当指出, 虽然粉浆浇注法具有上述的许多特点, 而且生产过程所用设备简单, 不用压力机, 只用石膏模具, 生产费用低, 但生产周期长, 生产率低。所以, 粉浆浇注技术的发展不是代替普通的粉末压制技术, 实际上是扩大粉末冶金成形技术。

二、粉浆浇注工艺过程

粉浆浇注工艺原理如图 4-65 所示^[46], 其基本过程是将粉末与水(或其他液体如甘油、酒精)制成一定浓度的悬浮粉浆, 注入具有所需形状的石膏模中。多孔的石膏模吸收粉浆中的水分(或液体)从而使粉浆物料在模内得以致密并形成与模具形面相应的成形件。待石膏模将粉浆中液体吸干后, 拆开模具便可取出件。

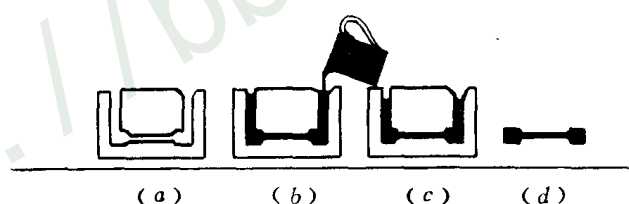


图 4-65 粉浆浇注工艺原理图

(a) 组合石膏模; (b) 粉浆浇注入模; (c) 吸收粉浆水份; (d) 成形件

粉浆浇注的工艺流程如图 4-66 所示^[42]。

(1) 粉浆的制取 粉浆是由金属粉末(或金属纤维)与母液构成的。母液通常是加入各种添加剂的水。添加剂有粘结剂、分散剂、悬浮剂(或称稳定剂)、除气剂和滴定剂等。粘结剂的作用是把粉末体在固化干燥时粘结起来。生产上常用的粘结剂有藻朊酸钠、聚乙烯醇等。分散剂与悬浮剂的作用在于防止颗粒聚集, 制成稳定的悬浮液, 改善粉末与母液的润湿条件并且控制粉末的沉降速度。水是一种极佳的分散剂, 但易使金属粉末氧化而难于获得稳定的悬浮液, 故常需再加入一定数量的某些悬浮剂。常用悬浮剂有氢氧化铵、盐

酸、氯化铁、硅酸钠等。藻朊酸钠也是一种优良的分散悬浮剂。除气剂的作用是促使粘附在粉末表面上的气体排除，常用的除气剂有正辛醇。滴定剂的作用是控制粉浆的酸碱度，调节粉浆的粘度。常用的滴定剂有苛性钠、氨水、盐酸等。

粉浆的制取是将金属粉末与母液同时倒入容器内不断搅拌，直至获得均匀无聚集颗粒的悬浮液为止。悬浮粉浆需要除去吸附粉末表面上的气体。

(2) 石膏模具的制造 一般可按通常的石膏模制造工艺来制造，但应当重视石膏粉的粒度及其组成。石膏粉的粒度与制成的模具的吸水率有如图 4-67 所示的关系。从图可以看出，提高石膏粉末的分散度有助于提高模具的吸水能力。

石膏模的制造程序是，先将石膏粉与水按 1.5 : 1 的比例混合并加入 1% 尿素拌合均匀浇入型箱中，待石膏稍干即可取出型芯，再将石膏模在 40~50℃ 干燥。干燥好了的石膏模轻轻敲击时可发出清脆的声音。

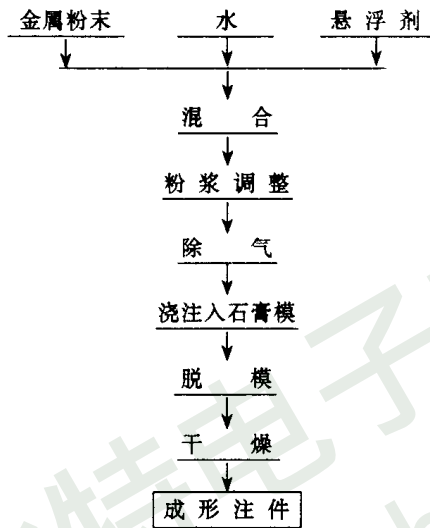


图 4-66 粉浆浇注工艺流程图

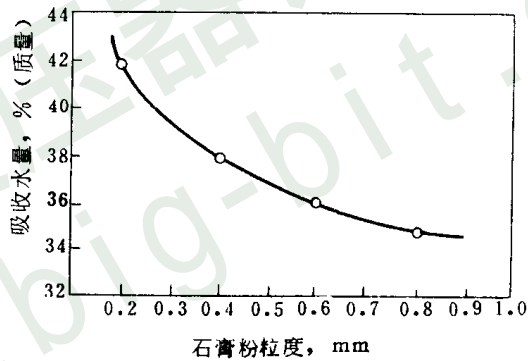


图 4-67 石膏粉粒度对模具吸水能力的关系

(3) 浇注 为了防止浇注物粘结在石膏模上，浇注前应将涂料喷涂到石膏模壁上，这种涂料通常称为离型剂。常用的离型剂有硅油。此外，还可以在石膏模壁上涂一薄层肥皂水以防止粉末与模壁直接接触。同时，肥皂膜还可以控制石膏模的吸收水分的速度，防止铸件因收缩过快而产生裂纹。

(4) 干燥 粉浆注入石膏模后，静置一段时间，石膏模即可吸去粉浆中的液体。实心铸件在浇注 1~2h 后即可拆模。空心铸件则视粉浆的沉降速度和所需要厚度确定静置时间。铸件取出后小心去掉多余料，将铸件在室温下自然干燥或在可调节干燥速度的装置中进行干燥，其时间长短视零件的大小而定。

三、影响粉浆浇注成形的因素

粉浆浇注过程的粉末沉降速度、石膏模吸水速度、粉浆的粘度及稳定性等都是直接影响浇注件质量的重要参数。上述参数的变化取决于粉末原料的粒度、粉末量与母液之比值、粉浆的 pH 值、添加的分散剂、粉末吸附气体量的消除等因素。

(1) 粉末粒度 粉末在悬浮液中的沉降速度可按斯托克斯公式确定。

$$v = KR^2 \left(\frac{\rho_P - \rho_w}{\eta} \right) g \tag{4-17}$$

式中 v —— 沉降速度；
 K —— 系数；
 R —— 粉末颗粒半径；
 η —— 液体的粘度；
 ρ_P —— 粉末密度；
 ρ_w —— 悬浮液的密度；
 g —— 重力加速度。

公式 (4-17) 表明，粉末在液体中的沉降速度 v 与粉末颗粒半径 R 的平方成正比。因此，用细粉末浇注是有利的。

(2) 液固比 液固比是指液体与金属粉末的质量比。液固比对浇注的影响主要是粉浆粘度对粉末沉降速度的影响。液固比愈小，粉浆粘度愈大。如其他条件相同，液固比由 0.30 增到 0.40 时 粘度由 20Pa·s 降至 7.7Pa·s。粉浆粘度愈大，粉末沉降速度愈小。

当 pH 值为 10 并加入 0.5% 藻朊酸钠及 3% 聚乙烯醇时，最佳液固比值受粉末粒度影响，表 4-17 列示不同粒度的不锈钢粉末的最佳液固比。

表 4-17 不同粒度的不锈钢粉末的最佳液固比

粒 度, μm	<45	43~63	63~75	75~100	100~150
液 固 比	0.50	0.40	0.35	0.30	0.25

最佳的液固比还与分散剂的类型及其含量有关。例如 75~100 μm 的不锈钢粉末在 pH 为 10 并加入 0.5% 藻朊酸钠及 3% 聚乙烯醇时，最佳液固比为 0.30 ;当 加入 1% 藻朊酸钠和 5% 聚乙烯醇时，液固比值为 0.50~0.55。

(3) 粉浆 pH 值的影响 粉浆 pH 值的改变直接影响其粘度值和粉末颗粒下沉速度。在一定的 pH 值下，粉浆流动性好，能防止粉末颗粒聚集结团，且颗粒下沉速度较小。粉浆这些性能对于制取形状复杂，断面积小的零件是非常重要的。例如，以水作为分散剂加入 0.5% 藻朊酸钠、0.5% 正辛醇、3% 聚乙烯醇配制成母液同不锈钢粉末（小于 43 μm ）按 液固比为 0.50 混合调配成粉浆，用氢氧化钠和硝酸作滴定剂来调整这一粉浆 pH 值，获得粉浆粘度与 pH 值的关系如图 4-68 所示。从图可以看出，当 pH 值为 10 时粉浆粘度最低，流动性最佳，浇注条件最好。

(4) 分散剂及粘结剂的影响 以藻朊酸钠作分散剂时，其含量明显地影响粉浆中粉末颗粒的沉降速度。图 4-69 所示是它们的变化关系。从图可以看出，随着藻朊酸钠用量的增加，粉末沉降速度不断减低，但当藻朊酸钠量超过 1% 后影响不明显了，这主要是由于粉浆粘度增加的结果。尽管用藻朊酸钠作分散剂时所获浇注坯强度比较低，但若添加入适量的聚乙烯醇作粘结剂即可提高浇注坯的强度，同时也影响粉浆中粉末颗粒的沉降速度。表 4-18 所示是粉浆液固比为 0.50，pH 值为 10~11 时，藻朊酸钠与聚乙烯醇综合加入量对不锈钢粉末（小于 43 μm ）沉降速度的影响。从表可以看出，用 0.5% 藻朊酸钠及 3% 的聚乙烯醇配比时，粉末的沉降速度最小。

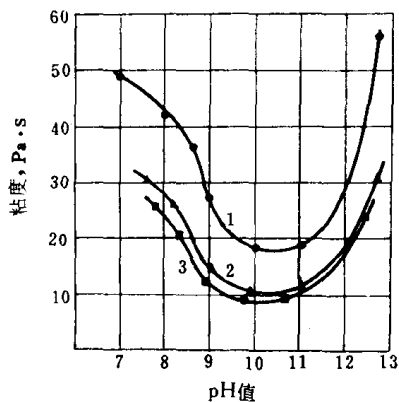


图 4-68 粉浆的 pH 值与其粘度的关系
1—粉浆相对密度 3.87 ± 0.01 , 液/固=0.18;
2—粉浆相对密度 3.79 ± 0.01 液/固=0.19;
3—粉浆相对密度 3.72 ± 0.01 液/固=0.196

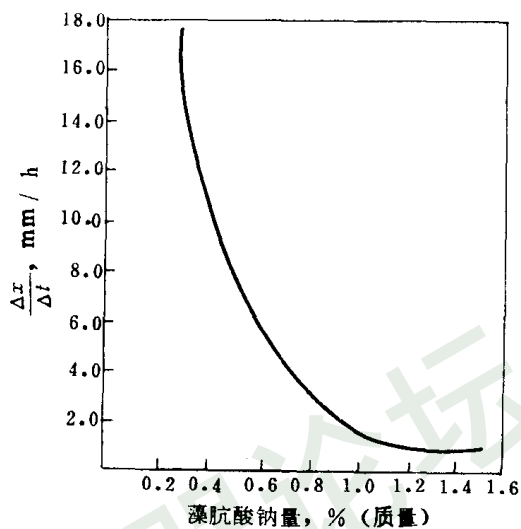


图 4-69 藻朊酸钠量对粉末沉降速度影响关系

表 4-18 藻朊酸钠与聚乙烯醇配比对不锈钢粉末沉降速度的影响

藻 朊 酸 钠, %	0.50	0.50	1	5
聚 乙 烯 醇, %	0.50	3	1	0
粉末沉降速度 $\Delta x / \Delta t$, mm/h	8.4	0	1.8	3.3

(5) 气体的影响 配制粉浆时由于粉末颗粒表面吸附一层气体而阻碍母液对粉末表面的润湿, 浇注时可能造成气泡及颗粒分布不均匀等现象, 导致浇注坯质量降低。因此, 粉浆除气是浇注过程的一个重要工序。

通常, 除气办法有静置除气、化学法除气以及真空除气三种。静置除气是将经搅拌的粉浆静置一定时间使空气由于密度差而不断逸出; 化学除气法是在母液中添加除气剂促进吸附粉末表面上的气体排除, 如在母液中添加 0.5% 正辛醇除气; 真空除气法是将粉浆置入真空系统内, 使粉浆中气体逸出, 这种方法除气效果最好。

第四节 粉末注射成形

粉末注射成形是粉末冶金技术同塑料注射成形技术相结合的一项新工艺^[61,62,63,64]其过程是将粉末与热塑性材料(如聚苯乙烯)均匀混合使成为具有良好流动性能(在一定温度条件下)的流态物质, 而后把这种流态物在注射成形机上经一定的温度和压力, 注入模具内成形。这种工艺能够制出形状复杂的坯块。所得到的坯块经溶剂处理或专门脱除粘结剂的热分解炉后, 再进行烧结。通常粉末注射成形零件经一次烧结后, 制品的相对密度可达

95%以上 线收缩率达 15%~25%，而后根据需要对烧结制品进行精压、少量加工及表面强化处理等工序，最后得到产品。

粉末注射成形的流程如图 4-70 所示^[66]。注射成形常用的粉末颗粒一般在 1~20 μm 以下，粉末形状多为球形（如羰基镍、羰基铁粉等^[62,65]），在工业生产中也采用 30~100 μm 的合金粉末。据报导，用 200 μm 以下的 316 不锈钢粉末也能制出很好的制品。选择粉末的粗细同零件的复杂程度及表面粗糙度有关。一般说，细粉末能制造出几何形状复杂、薄壁、尖棱和表面光滑的零件，除金属粉末外，陶瓷粉末（如氧化铝、氧化锆、碳化物、硅化物、硼化物等）都可以用注射成形方法制造耐高温、耐腐蚀、耐磨性好的零件和工具^[67]。

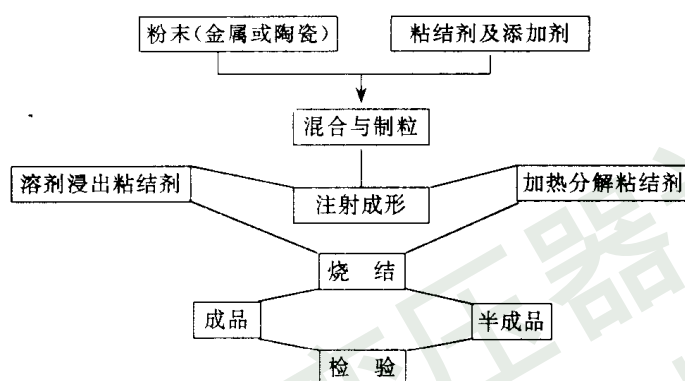


图 4-70 粉末注射成形工艺流程图

粉末注射成形机一般由注射成形喂料器、模具、油压系统及电子和继电器控制四部分组成，其外貌如图 4-71 所示^[64]。注射成形机的模具和喂料机构如图 4-72 所示。

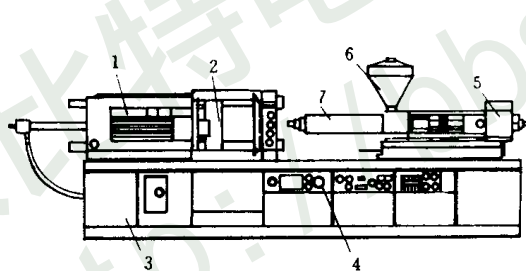


图 4-71 粉末注射成形机

1—电器开关；2—模具；3—液压系统；
4—控制器；5—马达；6—装料斗；7—输料管

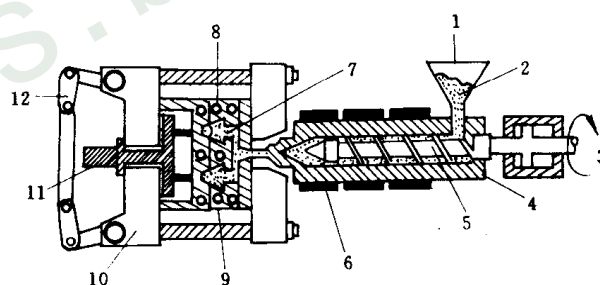


图 4-72 注射成形机的模具和喂料机构

1—装料斗；2—注射混合料；3—转轴；4—圆筒；
5—螺旋器；6—加热器；7—压块；8—冷却套；9—模具；
10—夹具；11—喷射器；12—弓形卡

粉末与热塑性粘结剂在混合器内混合均匀并制成粒状。粘结剂所占体积百分数可在 40%~60% 以上，粘结剂有聚丙烯，聚苯乙烯等热塑料^[62,63,66]，有时也和石蜡混合。将粒状料装入注射成形机的料斗中加热至 220℃ 以下，在 69~270MPa 的压力下注入到模具内使之成形。

目前，粉末冶金注射成形零件截面尺寸为 25~50mm，长度可达 150mm^[64]，单重在 0.10g 到 150g 之间，实际上最经济是在 1~25g。研究的结果表明，对于外形尺寸 0.4×2.5

×1.3mm 的小产品，在经济上是合算的。所以，粉末冶金注射成形适宜于生产批量大、外形复杂、尺寸小的零件。

注射成形的坯块需要除去粘结剂后才能进行烧结。脱去粘结剂的方法有溶解浸出法与加热分解法两种。溶解浸出法脱除粘结剂的过程是把注射成形坯块放入溶剂（常用三氯乙烯）抽取装置中，除去部分粘结剂使生坯孔隙敞开。加热分解法又称为蒸发法，它是把注射成形坯块置入一加热设备上，在加热的条件下使粘结剂逐步分解。这个过程需要几个小时甚至数十个小时^[64,68]。加热分解法脱粘结剂的过程可同烧结联系在一起进行。文献^[68]对溶剂法及加热分解法的脱粘结剂时间、烧结产品密度、硬度、强度作了深入研究，认为溶剂法效果较好。

注射成形坯块的烧结是在气氛控制烧结炉内或真空烧结炉内进行。带脱粘结剂的烧结炉一般多为间歇式烧结炉，也可采用连续式烧结炉或真空炉。文献报导^[64]，注射成形坯块烧结后产品尺寸公差一般能保持在 $0 \pm 0.3\%$ 范围以内，如果生产过程控制得好可保持在 $\pm 0.1\%$ 以内。与一般粉末冶金材料相同，粉末注射成形烧结材料的力学性能随密度的增高而增加，注射成形坯块受压过程是均匀等静压制过程，所以材料的力学性能是各向同性的^[67,68]。

第五节 爆炸成形

一、概述

炸药爆炸后，在极短时间内（几微秒）产生的冲击压力可达 10^6MPa （相当于 1 千万个大气压力），这比通常在压力机上压制粉末的单位压力要大几百倍以至上千倍。这样一种巨大的压力可以直接用于压制超硬粉末料和生产一般压力机无法压制的大型预成形件。爆炸成形能够压出相对密度极高的压坯^[47,48]。例如用炸药爆炸压制电解铁粉，其压坯密度接近纯铁的理论密度值，压坯强度极佳，压坯经过烧结后获得更高的强度和良好的延伸性能。爆炸成形还能压制形状复杂的零件，这些零件轮廓清晰，尺寸公差比较稳定，生产成本较低。

爆炸成形的最初试验始于 1952 年。当时美国凯那金属公司研制金属陶瓷喷气发动机叶片，将 TiC、TaC 和 Ni 粉混合密封在金属袋中，置于 355mm 口径的大炮尾部，用炸药在炮膛内爆炸，产生的冲击波使粉末受压成形。1960 年，英国人对爆炸成形原理进行了研究试验^[14]，他们将铝粉装在薄壁铝管内并放入水下 15cm 深处，从管的上方进行爆炸，爆炸的冲击波通过水传递压力将粉末压制成形。后来又对铁、铜、不锈钢、钨、钛等金属和合金粉末进行了爆炸成形试验，压制出直径 115mm，长 500mm 的金属棒。

近年来，随着火箭、超音速飞机的发展，对难加工的各种金属陶瓷和高温金属材料的成形就成为急迫问题。据报导^[23]，用炸药爆炸压制钛粉，其相对密度达 97% 以上，可用作真空电弧熔炼的钛电极。

二、爆炸成形装置

爆炸成形装置按照爆炸时产生的压力作用于粉末体的方式可分为：直接加压式和间接加压式两种。

图 4-73 是直接式爆炸成形装置示意图。粉末 1 装入圆薄钢管 2 内。钢管两端用钢垫 3 塞封，上端钢垫用木塞（或粘土塞）垫隔。炸药 4 做成层状包扎管外。最外层用硬纸壳 5 包扎实。当爆炸器引爆时炸药起爆，瞬时产生巨大的压力和冲击波压缩钢管内的粉末体，使

其致密成形。

间接式爆炸装置示于图 4-74。粉末 1 装于橡皮胶袋中并浸入高压容器内的液体 2 中，液体面上放置传压钢冲头 3。炸药 4 放置在冲头上端。当点火装置引爆后炸药的爆炸产生的冲击能以极高速度推动钢冲头对容器内的液体施加压力（类似等静压），液体将冲击波的能量传递给橡皮胶袋内的粉末，结果使粉末体被压紧。

直接爆炸压制钛粉的过程简述如下：钛粉 1 装入长为 20.3cm、内径为 4.76cm、厚度为 0.16cm 的无缝冷拔钢管 2 内，如图 4-75 所示。管的一端安放在一块尺寸为 $7.6 \times 7.6 \times 1.27$ cm 的钢板上，另一端用钢塞 4 旋紧密封。用爆炸速度为 7200m/s 的炸药做成层状包套体 5（装填量为 $0.31\text{g}/\text{cm}^3$ ）包住圆钢管 2，在钢塞 4 上层放置粘土制成的圆锥 9；在粘土圆锥的顶上包以装填量为 $0.62\text{g}/\text{cm}^3$ 的炸药 6 和普通雷管 7 系以导线 8 作引爆器。

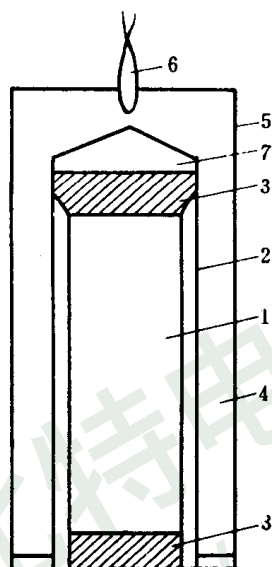


图 4-73 直接式爆炸成形装置
1—粉末；2—钢管；3—钢垫；4—炸药；5—硬纸壳；6—爆炸器；7—木塞

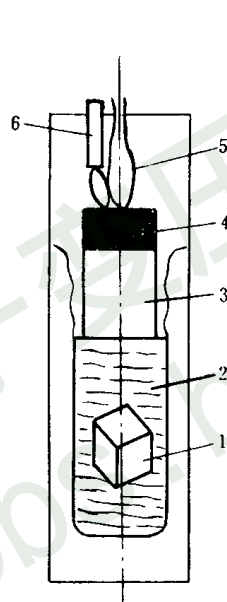


图 4-74 间接式爆炸成形装置
1—粉末；2—液体；3—冲头；4—炸药；5—点火装置；6—缓冲装置

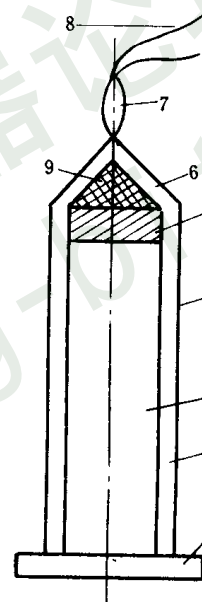


图 4-75 直接爆炸压制钛棒装置
1—钛粉；2—钢管；3—底座；4—钢塞；5—炸药；6—炸药；7—雷管；8—导线；9—粘土锥

这一爆炸装置浸入水中进行爆炸。爆炸之后获得的钛棒强度较高，外观如同致密金属棒一样。棒的密度达 $4.36\text{g}/\text{cm}^3$ ，为理论密度的 97%。

三、爆炸成形机理

金属粉末或非金属粉末在极短的时间内经受巨大的压力作用，将改变粉末体通常所固有的特性，如粉末体一般压制时所呈现的弹塑性。所以，粉末体在爆炸冲击压力作用下致密化成形是一个复杂的过程。与一般的压制法或等静压制法相比较，爆炸成形的特点是爆炸时产生的压力极高，施于粉末体上的压力速度极快。显然，用一般压形理论来解释压坯密度与压力间的关系是有困难的。

实验已经表明^[47]，爆炸冲击速度对铁粉压坯密度的影响是很显著的。爆炸压制电解铁

粉时，当以冲击速度为 76.2m/s 冲击能量为 88J 时，压坯相对密度为 87%；当冲击速度为 134m/s，冲击能量为 278J 时 压坯相对密度为 98%；继续提高冲击速度可使压坯密度接近纯铁体的理论密度。

伦 诺(C. R. A. Lennon) 等人^[49]用直接式爆炸成形装置压制铁、镍、铜、铝金属粉末，研究了不同的冲击能量（压力）与压坯密度的变化关系，比较了铁粉的爆炸压制与等静压制时的行为，确定了爆炸能量与压坯密度的关系式为

$$D_c = D_T - \Delta D \exp(-\beta E^\gamma) \tag{4-18}$$

式中 β, γ —— 粉末特性常数；
 E —— 单位体积粉末的压制能；
 D_T —— 粉末材料的理论密度；
 D_c —— 压坯的密度；
 $\Delta D = D_T - D_I$ ；
 D_I —— 原始粉末的松装密度。

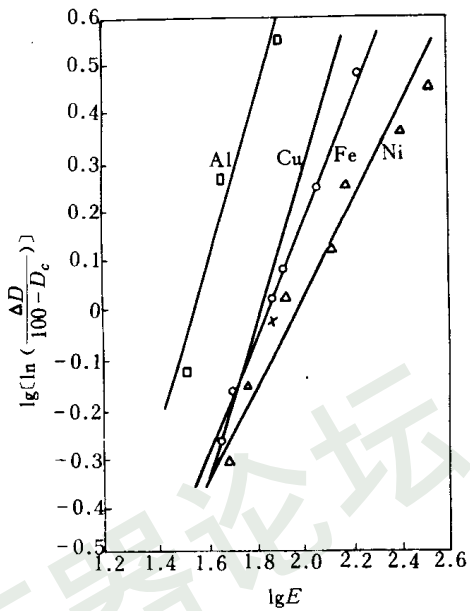


图 4-76 能量与致密化关系的对数图

将（4-18）式整理得双对数方程

$$\lg\left[\ln\left(\frac{\Delta D}{D_T - D_c}\right)\right] = \lg\beta - \gamma \lg E \tag{4-19}$$

将公式（4-19）中的 $\lg\left[\ln\left(\frac{\Delta D}{D_T - D_c}\right)\right]$ 与 $\lg E$ 作图、如图 4-76 所示。从图求出镍粉、铁粉、铜粉及铝粉的 β 与 γ 值，如表 4-19 所列。

表 4-19 各种金属的 β 及 γ 值

粉	末	β	γ
镍	粉	0.016	0.9
铁	粉	0.0043	1.27
铜	粉	0.0027	1.43
铝	粉	0.0025	1.66

为了比较铁粉在爆炸成形和等静压制时的压制行为，把粉末装入橡皮袋内并在等静压机上压到 1000MPa 进行一系列试验，作出密度与压力的关系图。从图中对密度 / 压力曲线下的面积求积分，得出单位体积粉末的能量，所得能量与密度的关系如图 4-77 所示。从图中曲线的变化可以清楚看出，压制能量低于 50MJ/m³ 时(低速范围压制)等静压制的能量与密度变化曲线在爆炸成形之上，即在同一压制能量的条件下，等静压制制品的密度高于爆炸成形的制品密度。但当压制能量超过 50MJ/m³ 以上时(高速范围压制)爆炸成形的能量与密度变化曲线在等静压法之上，即在同一压制能量的情况下，爆炸成制品密度高于等静压制制品的密度。

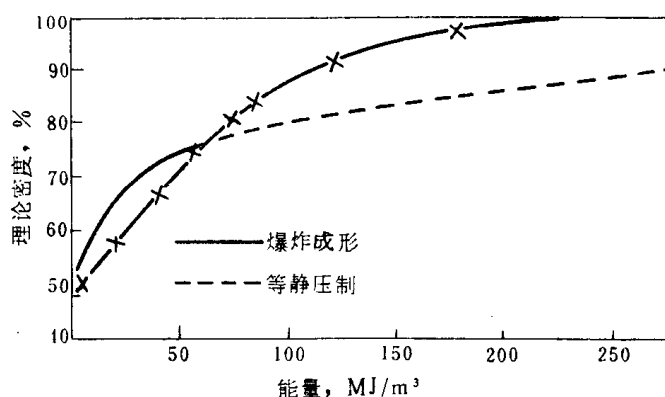


图 4-77 铁粉爆炸成形与等静压成形能量吸收和压坯密度的变化

思考题

1. 粉末冶金技术中的特殊成形包括哪些内容？与一般钢模压制法相比较有什么特点？
2. 假设某企业需要一批 $\phi 40 \times 1000\text{mm}$ 、 $\phi 60 \times 1000\text{mm}$ 的 YG 类硬质合金轧辊，要求材质的孔隙度接近 0%，请你提出一套成形工艺。
3. 与一般的冷压烧结后再进行热等静压制法比较，烧结-热等静压制工艺有什么特色？
4. 热等静压制技术最适宜于加工什么样的材料？同热压法比较，它的特点是什么？它适用于大批生产小型粉末冶金零件吗？为什么？
5. 喷射成形的特点是什么？它有哪些方法？
6. 综述挤压成形法的特点，它适用于什么材料？
7. 市场上十分需要一种铝-铜-铝的复合板材，其尺寸要求为厚 3.0mm，宽 200mm，长为 500mm，请问能用粉末冶金方法成形生产吗？请选择一种最优的制造方法。
8. 某机床厂生产一种专用机床，需要一批 $1000 \times 300 \times 50\text{mm}$ 的导板，要求为含油率在 13%~16% 的粉末铁基制品。请问用什么办法制造？请设计一套制造成形工艺。
9. 注射成形技术适用于生产什么形状的产品？在经济上技术上该方法有什么优缺点？
10. 爆炸成形法有什么特点？同等静压制法比较，它们有什么差异？

第五章 烧 结

第一节 概 述

一、烧结在粉末冶金生产过程中的重要性^{〔1〕}

烧结是粉末冶金生产过程中最基本的工序之一。粉末冶金从根本上说，是由粉末成形和粉末毛坯热处理（烧结）这两道基本工序组成的，在特殊情况下（如粉末松装烧结），成形工序并不需要，但是烧结工序，或相当于烧结的高温工序（如热压或热锻）却是不可缺少的。

烧结也是粉末冶金生产过程的最后一道主要工序，对最终产品的性能起着决定性作用，因为由烧结造成的废品是无法通过以后的工序挽救的，烧结实际上对产品质量起着“把关”的作用。

从另一方面看，烧结是高温操作，而且一般要经过较长的时间，还需要有适当的保护气氛。因此，从经济角度考虑，烧结工序的消耗是构成产品成本的重要部分，改进操作与烧结设备，减少物质与能量消耗，如降低烧结温度，缩短烧结时间等，在经济上的意义是很大的。

二、烧结的概念与分类

烧结是粉末或粉末压坯，在适当的温度和气氛条件下加热所发生的现象或过程。烧结的结果是颗粒之间发生粘结，烧结体的强度增加，而且多数情况下，密度也提高。如果烧结条件控制得当，烧结体的密度和其它物理、机械性能可以接近或达到相同成分的致密材料。从工艺上看，烧结常被看作是一种热处理，即把粉末或粉末毛坯加热到低于其中主要组分熔点的温度下保温，然后冷却到室温。在这过程中，发生一系列物理和化学的变化，粉末颗粒的聚集体变成为晶粒的聚结体，从而获得具有所需物理、机械性能的制品或材料。

由粉末烧结可以制得各种纯金属、合金、化合物及复合材料。烧结体系按粉末原料的组成可以分成：由纯金属、化合物或固溶体组成的单相系，由金属-金属、金属-非金属、金属-化合物组成的多相系。但是，为了反映烧结的主要过程和机构的特点，通常按烧结过程有无明显的液相出现和烧结系统的组成进行分类^{〔3〕}：

（1）单元系烧结 纯金属（如难熔金属和纯铁软磁材料）或化合物（ Al_2O_3 、 B_4C 、 BeO 、 MoSi_2 等），在其熔点以下的温度进行的固相烧结过程。

（2）多元系固相烧结 由两种或两种以上的组分构成的烧结体系，在其中低熔组分的熔点温度以下所进行的固相烧结过程。粉末烧结合金有许多属于这一类。根据系统的组元之间在烧结温度下有无固相溶解存在，又分为：

1) 无限固溶系 在合金状态图中有无限固溶区的系统，如 Cu-Ni 、 Fe-Ni 、 Cu-Au 、 Ag-Au 、 W-Mo 等；

2) 有限固溶系 在合金状态图中有有限固溶区的系统，如 Fe-C 、 Fe-Cu 、 W-Ni 等；

3) 完全不互溶系 组元之间既不互相溶解又不形成化合物或其他中间相的系统，如 Ag-W 、 Cu-W 、 Cu-C 等所谓“假合金”。

(3) 多元系液相烧结 以超过系统中低熔组分熔点的温度进行的烧结过程。由于低熔组分同难熔固相之间互相溶解或形成合金的性质不同，液相可能消失或始终存在于全过程，故又分为：

- 1) 稳定液相烧结系统如 WC-Co、TiC-Ni、W-Cu-Ni、W-Cu、Fe-Cu ($\text{Cu} > 10\%$) 等；
- 2) 瞬时液相烧结系统如 Cu-Sn、Cu-Pb、Fe-Ni-Al、Fe-Cu ($\text{Cu} < 10\%$)、Re-Co 合金等。

熔浸是液相烧结的特例，这时，多孔骨架的固相烧结和低熔金属浸透骨架后的液相烧结同时存在。

对烧结过程的分类，目前并不统一。盖彻尔 (Goetzel)^[2] 是把金属粉的烧结分为：(1) 单相粉末 (纯金属、固溶体或金属化合物) 烧结；(2) 多相粉末 (金属-金属或金属-非金属) 固相烧结；(3) 多相粉末液相烧结；(4) 熔浸。他把固溶体和金属化合物这类合金粉末的烧结看为单相烧结，认为在烧结时组分之间无再溶解，故不同于组元间有溶解反应的一般多元系固相烧结。

三、烧结理论的发展

烧结的应用比近代粉末冶金诞生年代早得多。由于当时对粉末烧结的本质和规律认识不多，在很长一个时期，烧结工艺几乎全凭经验。工业和技术的进步推动了烧结理论的建立和发展。最早的烧结理论仅研究氧化物陶瓷的烧结现象，以后才涉及到金属和化合物粉末的固相烧结。

在粉末冶金学科内，烧结理论大致在 20 年代初产生，即近代粉末冶金诞生之后，而且同陶瓷烧结的理论研究紧密联系在一起，这反映在当时的许多研究成果总是发表在陶瓷学科的刊物上，而直到今天也不例外。

粉末冶金烧结理论研究的先驱是绍尔瓦德 (Sauerwald)，他从 1922 年起，发表了一系列研究报告或论文，并在 1943 年对烧结理论作了总结性的评述^[2]。同时代的许提 (Hüttig) 也发表了许多十分有价值的研究报告。他们俩人是在 20 年代至 40 年代烧结理论研究方面最有成就的代表。稍后，巴尔申、达维尔 (Dawill)^[2] 和赫德瓦尔 (Hedvall) 也陆续发表了许多理论述评和专著。这个时期烧结理论的发展，已由琼斯^[4]、施瓦茨柯勃 (Schwarzkoft)、基费尔-霍托普 (Kiffer-Hotop)、斯考彼 (Skaupy)^[5]、巴尔申、盖彻尔等人系统地总结在他们的许多著作中。

概言之，在 1945 年以前，烧结理论偏重于对烧结现象本质的解释^[5]，主要研究粉末的性能、成形和烧结工艺参数对烧结体性能的影响，也涉及到烧结过程中起重要作用的原子迁移问题。这个时期烧结理论处于萌芽状态，但对烧结工艺和技术发展的贡献是重大的，并为建立后来的系统烧结学说积累了丰富的感性知识和大量的实验资料。

1945 年费仑克尔 (Френкель) 发表粘性流动烧结理论的著名论文，这标志着烧结理论进入一个新的发展时期。他与库钦斯基 (Kuczynski) 创立的烧结的模型研究方法，开辟了定量研究的新道路，对于烧结机构的各种学说的建立起着推动作用。从 50 年代开始，库钦斯基在烧结理论研究的领域内，长期占据重要地位。这个时期，无论就实验研究的范围，还是理论探索的深度，均是全盛的时代。但是，对于建立在单元系烧结基础上的烧结机构 (粘性或塑性流动，蒸发与凝聚，表面或体积扩散) 的研究，尽管获得了许多可喜的成就，仍难以应用于实际粉末的烧结。

到 60 年代, 开始了大量地研究复杂的烧结过程和机构, 如关于粉末压坯烧结的收缩动力学, 多种烧结机构的联合或综合作用的烧结动力学等; 对烧结过程中晶界的行为, 压力下的固相与液相烧结, 热压, 活化烧结, 多元系的固相和液相烧结, 电火花烧结等方面都开展了大量的实验和理论的研究。而且, 烧结锻造、热等静压制、冲击烧结等新工艺和新技术的研究和应用, 也给烧结理论提供了许多新的研究课题, 从而推动了烧结理论向更深的方向发展。

回顾烧结理论的发展过程, 可以看到烧结的研究总是围绕着两个最基本的问题^[6]: 一是烧结为什么会发生? 也就是所谓烧结的驱动力或热力学问题; 二是烧结是怎样进行的? 即烧结的机构和动力学问题。

在烧结理论发展的早期, 对烧结的热力学原理就已形成比较明确和统一的看法, 但是定量的研究结果仍不多; 而对于烧结机构问题, 尽管研究的人和发表的论文很多, 但是观点分歧, 争论很激烈, 而且延续了很长的时间。因为, 烧结过程无论就材料或影响的因素来说, 都是千变万化的, 而且烧结过程的阶段性强, 机构也复杂多变, 因此, 各派观点往往都不能以某一种机构或动力学方程式去说明烧结的全过程或考虑到所有的材料或工艺方面的因素。可以认为, 目前的烧结理论的发展同粉末冶金技术本身的进步相比, 仍然是落后的、欠成熟的。

第二节 烧结过程的热力学基础

粉末有自动粘结或成团的倾向, 特别是极细的粉末, 即使在室温下, 经过相当长的时间也会逐渐聚结。在高温下, 结块更是十分明显。粉末受热, 颗粒之间发生粘结, 就是我们常说的烧结现象。

一、烧结的基本过程

粉末烧结后, 烧结体的强度增加, 首先是颗粒间的联结强度增大, 即联结面上原子间的引力增大。在粉末或粉末压坯内, 颗粒间接触面上能达到原子引力作用范围的原子数目有限。但是在高温下, 由于原子振动的振幅加大, 发生扩散, 接触面上才有更多的原子进入原子作用力的范围, 形成粘结面, 并且随着粘结面的扩大, 烧结体的强度也增加。粘结面扩大进而形成烧结颈, 使原来的颗粒界面形成晶粒界面, 而且随着烧结的继续进行, 晶界可以向颗粒内部移动, 导致晶粒长大。

烧结体的强度增大还反映在孔隙体积和孔隙总数的减少以及孔隙的形状变化上, 图 5-1 用球形颗粒的模型^[6]表示孔隙形状的变化。由于烧结颈长大, 颗粒间原来相互连通的孔隙逐渐收缩成闭孔, 然后逐渐变圆。在孔隙性质和形状发生变化的同时, 孔隙的大小和数量也在改变, 即孔隙个数减少, 而平均孔隙尺寸增大, 此时小孔隙比大孔隙更容易缩小和消失。

颗粒粘结面的形成, 通常不会导致烧结体的收缩, 因而致密化并不标志烧结过程的开始, 而只有烧结体的强度增大才是烧结发生的明显标志。随着烧结颈长大, 总孔隙体积减少, 颗粒间距离缩短, 烧结体的致密化过程才真正开始。因此, 粉末的等温烧结过程, 按时间大致可以划分为三个界限不十分明显的阶段^[7]:

(1) 粘结阶段——烧结初期, 颗粒间的原始接触点或面转变成晶体结合, 即通过成核、结晶长大等原子过程形成烧结颈。在这一阶段中, 颗粒内的晶粒不发生变化, 颗粒外形也

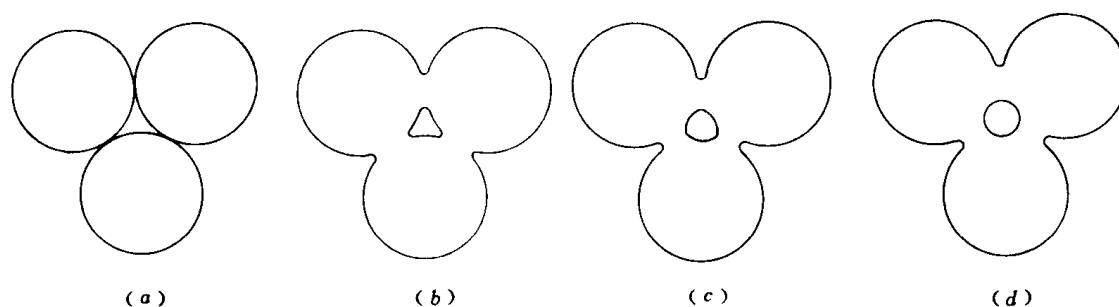


图 5-1 球形颗粒的烧结模型

(a) 烧结前颗粒的原始接触；(b) 烧结早期的烧结颈长大；(c)、(d) 烧结后期的孔隙球化

基本未变，整个烧结体不发生收缩，密度增加也极微，但是烧结体的强度和导电性由于颗粒结合面增大而有明显增加；

(2) 烧结颈长大阶段——原子向颗粒结合面的大量迁移使烧结颈扩大，颗粒间距离缩小，形成连续的孔隙网络；同时由于晶粒长大，晶界越过孔隙移动，而被晶界扫过的地方，孔隙大量消失。烧结体收缩，密度和强度增加是这个阶段的主要特征；

(3) 闭孔隙球化和缩小阶段——当烧结体密度达到 90% 以后，多数孔隙被完全分隔，闭孔数量大为增加，孔隙形状趋近球形并不断缩小。在这个阶段，整个烧结体仍可缓慢收缩，但主要是靠小孔的消失和孔隙数量的减少来实现。这一阶段可以延续很长时间，但是仍残留少量的隔离小孔隙不能消除。

等温烧结三个阶段的相对长短主要由烧结温度决定：温度低，可能仅出现第一阶段；在生产条件下，至少应保证第二阶段接近完成；温度愈高，出现第二甚至第三阶段就愈早。在连续烧结时，第一阶段可能在升温过程中就完成。

将烧结过程划分为上述三个阶段，并未包括烧结中所有可能出现的现象，例如粉末表面气体或水分的挥发、氧化物的还原和离解、颗粒内应力的消除、金属的回复和再结晶以及聚晶长大等。

二、烧结的热力学问题

前已提到，烧结过程有自发的趋势。从热力学的观点看，粉末烧结是系统自由能减小的过程，即烧结体相对于粉末体在一定条件下处于能量较低的状态。

不论单元系或多元系烧结，也不论固相或液相烧结，同凝聚相发生的所有化学反应一样，都遵循普遍的热力学定律^[8]。单元系烧结可看作是固态下的简单反应，物质不发生改变，仅由烧结前后体系的能量状态所决定；而多元系烧结过程还取决于合金化的热力学。但是，两种烧结过程总伴随有系统自由能的降低。

烧结系统自由能的降低，是烧结过程的驱动力，包括下述几个方面^[7]：

(1) 由于颗粒结合面（烧结颈）的增大和颗粒表面的平直化，粉末体的总比表面积和总表面自由能减小；

(2) 烧结体内孔隙的总体积和总表面积减小；

(3) 粉末颗粒内晶格畸变的消除。

总之，烧结前存在于粉末或粉末坯块内的过剩自由能包括表面能和晶格畸变能，前者

指同气氛接触的颗粒和孔隙的表面自由能，后者指颗粒内由于存在过剩空位、位错及内应力所造成的能量增高。表面能比晶格畸变能小，如极细粉末的表面能为几百 J/mol 而晶格畸变能高达几千 J/mol，但是，对烧结过程，特别是早期阶段，作用较大的主要是表面能。因为从理论上讲，烧结后的低能位状态至多是对应单晶体的平衡缺陷浓度，而实际上烧结体总是具有更多热平衡缺陷的多晶体，因此，烧结过程中晶格畸变能减少的绝对值，相对于表面能的降低仍然是次要的，烧结体内总保留一定数量的热平衡空位、空位团和位错网。

在烧结温度（ T ）时，烧结体的自由能、焓和熵的变化如分别用 ΔZ 、 ΔH 和 ΔS 表示，那么根据热力学公式^[8]：

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$$

如果烧结反应前后物质不发生相变，比热变化忽略不计（单元系烧结时不发生物质变化）， ΔS 就趋于零，因此 $\Delta Z \approx \Delta H$ ($\approx \Delta U$)， ΔU 为系统内能的变化。因此，根据烧结前后焓或内能的变化可以估计烧结的驱动力。用电化学方法测定电动势或测定比表面均可计算自由能的变化。例如粒度为 $1\mu\text{m}$ 和 $0.1\mu\text{m}$ 的金粉的表面能（即比致密金高出的自由能）分别为 155J/mol 和 1550J/mol ，即粉末愈细，表面能愈高。

烧结后颗粒的界面转变为晶界面，由于晶界能更低，故总的能量仍是降低的。随着烧结的进行，烧结颈处的晶界可以向两边的颗粒内移动，而且颗粒内原来的晶界也可能通过再结晶或聚晶长大发生移动并减少。因此晶界能进一步降低就成为烧结颈形成与长大后烧结继续进行的主要动力，这时烧结颗粒的联结强度进一步增加，烧结体密度等性能进一步提高。

烧结过程中不管是否使总孔隙度减低，但孔隙的总表面积总是减小的。隔离孔隙形成后，在孔隙体积不变的情况下，表面积减小主要靠孔隙的球化，而球形孔隙继续收缩和消失也能使总表面积进一步减小，因此，不论在烧结的第二或第三阶段，孔隙表面自由能的降低，始终是烧结过程的驱动力。

三、烧结驱动力的计算

上面定性地说明了烧结驱动力。由于烧结系统和烧结条件的复杂性，欲从热力学计算它的具体数值几乎是不可能的。下面将应用库钦斯基^[9]的简化烧结模型，推导烧结驱动力的计算公式。

根据理想的两球模型，将烧结颈放大如图 5-2 所示。从颈表面取单元曲面 $ABCD$ ，使得两个曲率半径 ρ 和 x 形成相同的张角 θ （处于两个互相垂直的平面内）。设指向球体内的曲率半径 x 为正号 则曲率半径 ρ 为负号。表面张力所产生的力 \vec{F}_x 和 \vec{F}_ρ 系作用在单元曲面上并与曲面相切，故由表面张力的定义不难计算

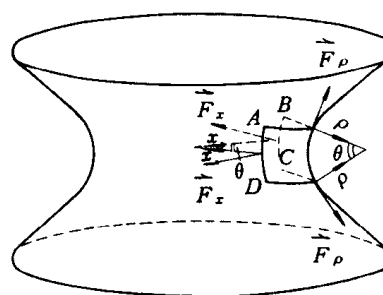


图 5-2 烧结颈模型

$$\begin{cases} \vec{F}_x = \gamma \overline{AD} = \gamma \overline{BC} \\ \vec{F}_\rho = \gamma \overline{AB} = \gamma \overline{DC} \end{cases} \quad (\gamma \text{ 为表面张力})$$

$$\begin{cases} \overline{AD} = \rho \sin \theta \\ \overline{AB} = x \sin \theta \end{cases}$$

但由于 θ 很小， $\sin \theta \approx \theta$ ，故可得

$$\begin{cases} F_x = \gamma\rho\theta \\ F_\rho = -\gamma x\theta \end{cases}$$

所以垂直作用于 $ABCD$ 曲面上的合力为

$$F = 2(F_x + \vec{F}_\rho) = 2(F_x \sin\theta/2 + F_\rho \sin\theta/2) = \gamma\theta^2(\rho - x)$$

而作用在面积 $ABCD = x\rho\theta$ 上的应力为

$$\sigma = \frac{F}{x\rho\theta^2} = \frac{\gamma\theta^2(\rho - x)}{x\rho\theta^2}$$

$$\text{所以} \quad \sigma = \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \quad (5-1)$$

由于烧结颈半径 x 比曲率半径 ρ 大得多, $x \gg \rho$, 故

$$\sigma = -\frac{\gamma}{\rho} \quad (5-2)$$

负号表示作用在曲颈面上的应力 σ 是张力, 方向朝颈外 (图 5-3), 其效果是使烧结颈扩大。随着烧结颈 ($2x$) 的扩大, 负曲率半径 ($-\rho$) 的绝对值亦增大, 说明烧结的动力 σ 也减小。

为估计表面应力 σ 的大小^[10], 假定颗粒半径 $a = 2\mu\text{m}$, 颈半径 $x \approx 0.2\mu\text{m}$, 则 ρ 将不超过 $10^{-8} \sim 10^{-9}\text{m}$; 已知表面张力 γ 的数量级为 J/m^2 (对表面张力不大的非金属的估计值), 那么烧结动力 σ 的数量级约为 10MPa , 是很可观的。

(5-1) 或 (5-2) 式表示的烧结动力是表面张力造成的一种机械力, 它垂直地作用于烧结颈曲面上, 使颈向外扩大, 而最终形成孔隙网。这时孔隙中的气体会阻止孔隙收缩和烧结颈进一步长大, 因此孔隙中气体的压力 p_v 与表面张应力之差才是孔隙网生成后对烧结起推动作用的有效力^[6]

$$p_s = p_v - \frac{\gamma}{\rho}$$

显然 p_s 仅是表面张应力 ($-\gamma/\rho$) 中的一部分, 因为气体压力 p_v 与表面张应力的符号相反。当孔隙与颗粒表面连通即开孔时, p_v 可取为 1atm ($\sim 0.1\text{MPa}$), 这样, 只有当烧结颈 ρ 增大, 表面张应力减小到与 p_v 平衡时, 烧结的收缩过程才停止。

对于形成隔离孔隙的情况, 烧结收缩的动力可用下述方程描述:

$$p_s = p_v - \frac{2\gamma}{r}$$

式中 r ——孔隙的半径。

$-2\gamma/r$ 代表作用在孔隙表面使孔隙缩小的张应力。如果张应力大于气体压力 p_v , 孔隙就能继续收下去。当孔隙收缩时, 气体如果来不及扩散出去, p_v 大到超过表面张应力, 隔离孔隙就停止收缩。所以在烧结第三阶段烧结体内总会残留少部分隔离的闭孔, 仅靠延长烧结时间是不能加以消除的。

在以后讨论烧结机构时将会知道, 除表面张力引起烧结颈处的物质向孔隙发生宏观流动外, 晶体粉末烧结时, 还存在靠原子扩散的物质迁移。按照近代的晶体缺陷理论, 物质扩散是由空位浓度梯度造成化学位的差别所引起的。下面讨论用理想球体的模型, 计算烧结体系内引起扩散的空位浓度差。

由 (5-2) 式计算的张应力 $-\gamma/\rho$ 作用在图 5-4 所示的烧结颈曲面上, 局部地改变了烧结球内原来的空位浓度分布, 因为应力使空位的生成能改变。

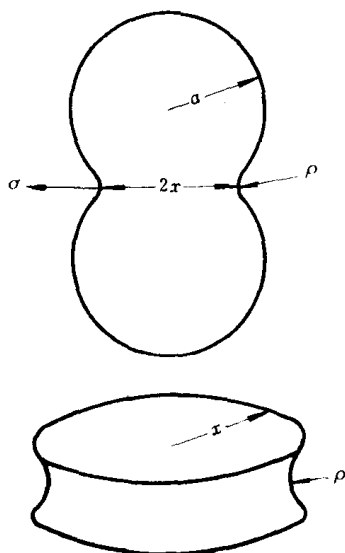


图 5-3 两球模型

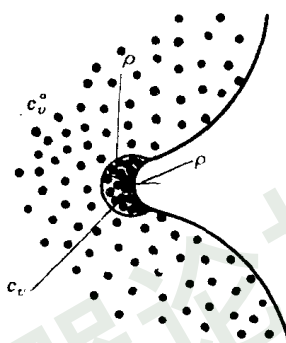


图 5-4 烧结颈曲面下的空位浓度分布

按统计热力学计算，晶体内的空位热平衡浓度^{〔1〕}

$$c_v = \exp(S_f/k) \cdot \exp(-E'_f/kT) \quad (5-3)$$

式中 S_f —— 生成一个空位引起周围原子振动改变的熵值（振动熵）增大；

E'_f —— 应力作用下，晶体内生成一个空位所需的能量（空位生成能）。

由（5-2）式，张应力 σ 对生成一个空位所需能量的改变应等于该应力对空位体积所作的功，即 $\sigma\Omega = -\gamma\Omega/\rho$ （ Ω 为一个空位的体积），负号表示张应力使空位生成能减小。因此，晶体内凡受张应力的区域，空位浓度将高于无应力作用的区域；相反，凡受压应力的区域，空位浓度将低于无应力的区域。因此，在应力区域形成一个空位实际所需的能量应是

$$E'_f = E_f \pm \sigma\Omega \quad (5-4)$$

E_f 为理想完整晶体（无应力）中的空位生成能，将（5-4）式代入（5-3）式得到受张应力 σ 区域的空位浓度为

$$\begin{aligned} c_v &= \exp(S_f/k) \cdot \exp[-(E_f - \sigma\Omega)/kT] \\ &= \exp(S_f/k) \cdot \exp(-E_f/kT) \cdot \exp(\sigma\Omega/kT) \end{aligned}$$

因为无应力区域的平衡空位浓度 $c_v^0 = \exp(S_f/k) \cdot \exp(-E_f/kT)$ ，所以

$$c_v = c_v^0 \exp(\sigma\Omega/kT)$$

同样可得到受压应力 σ 区域的空位浓度

$$c_v' = c_v^0 \exp(-\sigma\Omega/kT)$$

因为 $\sigma\Omega/kT \ll 1$ ， $\exp(\pm \sigma\Omega/kT) \approx 1 \pm \sigma\Omega/kT$ ，因此上两式可写成

$$\left. \begin{aligned} c_v &= c_v^0(1 + \sigma\Omega/kT) \\ c_v' &= c_v^0(1 - \sigma\Omega/kT) \end{aligned} \right\} \quad (5-5)$$

参看图 5-4，在无应力作用的球体积内的平衡空位浓度为 c_v^0 。如果烧结颈的应力仅由表面张力产生，则按（5-5）式可以计算两处的平衡空位的浓度差——过剩空位浓度

$$\Delta c_v = c_v - c_v^{\circ} = c_v^{\circ} \cdot \sigma \Omega / kT$$

以 (5-2) 式代入, 则得

$$\Delta c_v = c_v^{\circ} \cdot \gamma \Omega / kT \rho \quad (5-6)$$

假定具有过剩空位浓度的区域仅在烧结颈表面下以 ρ 为半径的圆内, 故当发生空位扩散时, 过剩空位浓度的梯度就是

$$\Delta c_v / \rho = c_v^{\circ} \cdot \gamma \Omega / kT \rho^2 \quad (5-7)$$

(5-7) 式表明: 过剩空位浓度梯度将引起烧结颈表面下微小区域内的空位向球体内扩散, 从而造成原子朝相反方向迁移, 使颈得以长大。因此 (5-7) 式就是烧结动力的热力学表达式, 是研究烧结机构所需应用的基本公式。

烧结过程中还可能发生物质由颗粒表面向空间蒸发的现象, 同样对烧结的致密化和孔隙的变化产生直接的影响。因此, 烧结动力也可以从物质蒸发的角度来研究, 即用饱和蒸气压的差表示烧结动力⁽¹¹⁾。曲面的饱和蒸气压与平面的饱和蒸气压之差, 可用吉布斯-凯尔文 (Gibbs-Kelvin) 方程计算

$$\Delta p = p_0 \gamma \Omega / kTr \quad (5-8)$$

式中 r —— 曲面的曲率半径;

p_0 —— 平面的饱和蒸气压。

根据图 5-2 烧结模型, 颈曲面的曲率半径 r 按下式计算:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \quad (5-9)$$

因为 $\rho \ll x$, 故 $1/r \approx -1/\rho$, 代入 (5-8) 式得

$$\Delta p_{\text{颈}} = -p_0 \cdot \gamma \Omega / kT \rho \quad (5-10)$$

同样, 对于球表面, 曲率 $1/r = 2/a$, (a 为球半径) 代入 (5-8) 式得

$$\Delta p_{\text{球}} = p_0 \cdot 2\gamma \Omega / kTa \quad (5-11)$$

从 (5-10) 与 (5-11) 两式可知: 烧结颈表面 (凹面) 的蒸气压应低于平面的饱和蒸气压 p_0 , 其差由 (5-10) 式计算; 颗粒表面 (凸面) 与烧结颈表面之间将存在更大的蒸气压差 (用 (5-11) 式减去 (5-10) 式计算), 将导致物质向烧结颈迁移。因此, 烧结体系内, 各处的蒸气压差就成为烧结通过物质蒸发转移的驱动力。

第三节 烧结机构

烧结过程中, 颗粒粘结面上发生的量与质的变化以及烧结体内孔隙的球化与缩小等过程都是以物质的迁移为前提的。烧结机构就是研究烧结过程中各种可能的物质迁移方式及速率的。

烧结时物质迁移的各种可能的过程如表 5-1⁽⁷⁾所示。

烧结初期颗粒间的粘结具有范德华力的性质, 不需要原子作明显的位移, 只涉及颗粒接触面上部分原子排列的改变或位置的调整, 过程所需的激活能是很低的。因而, 即使在温度较低、时间较短的条件下, 粘结也能发生, 这是烧结早期的主要特征, 此时烧结体的收缩不明显。

其它的物质迁移形式, 如扩散、蒸发与凝聚、流动等, 因原子移动的距离较长, 过程的激活能较大, 只有在足够高的温度或外力的作用下才能发生。它们将引起烧结体的收缩,

使性能发生明显的变化，这是烧结主要过程的基本特征。

表 5-1 物质迁移的过程

I	不 发 生 物 质 迁 移	粘 结
II	发生物质迁移，并且原子移动较长的距离	<div>表面扩散</div> <div>晶格扩散（空位机制）</div> <div>晶格扩散（间隙机制）</div> <div>晶界扩散</div> <div>蒸发与凝聚</div> <div>塑性流动</div> <div>晶界滑移</div> <div>组成晶体的空位或原子的移动</div> <div>小块晶体的移动</div>
III	发生物质迁移，但原子移动较短的距离	回复或再结晶

值得指出，烧结体内虽然可能存在回复和再结晶，但只有在晶格畸变严重的粉末烧结时才容易发生。这时，随着致密化出现晶粒长大。回复和再结晶首先使压坯中颗粒接触面上的应力得以消除，因而促进烧结颈的形成。由于粉末中的杂质和孔隙阻止再结晶过程，所以粉末烧结时的再结晶晶粒长大现象不象致密金属那样明显。

在运用模型方法以后，烧结的物质迁移机构才有可能作定量的计算^[11]。这时，选择各种材料做成均匀的小球、细丝与相同材料的平板、小球或圆棒组成简单的烧结系统，然后在严格的烧结条件下观测烧结颈尺寸随时间的变化。根据一定的几何模型，并假定某一物质迁移机构，用数学解析方法推导烧结颈长大的速度方程，再由模拟烧结实验去验算，最后判定何种材料，在什么烧结条件（温度、时间）以哪种机构发生物质迁移。到目前为止，模型研究及实验主要用简单的单元系，而且推导的动力学方程主要适用于烧结的早期阶段。

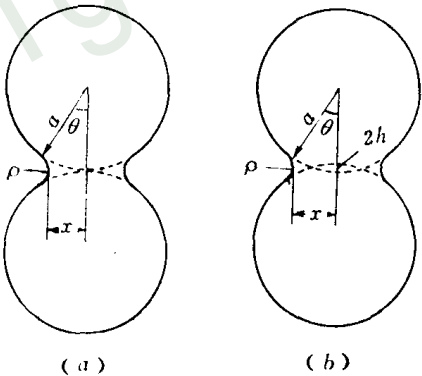


图 5-5 两球几何模型
(a) $\rho \approx x^2/2a$; (b) $\rho \approx x^2/4a$

由理论上推导烧结速度方程，可采用如图 5-5 所示两种基本几何模型：假定两个同质的均匀小球半径为 a ，烧结颈半径为 x ，颈曲面的曲率半径为 ρ ，图 (a) 为两球相切，球中心距不变，代表烧结时不发生收缩；图 (b) 是两球相贯穿，球中心距减小 $2h$ ，表示烧结时有收缩出现。由图示几何关系不难证明，在烧结的任一时刻，颈曲率半径与颈半径的关系是：(a) $\rho = x^2/2a$ ；(b) $\rho = x^2/4a$ 。下面分别按各种可能的物质迁移机构，找出烧结过程的特征速度方程式，并最后对综合作用烧结理论作简单的介绍。

一、粘性流动

1945 年，弗仑克尔最早提出一种称为粘性流动的烧结模型（图 5-6），并模拟了两个晶体粉末颗粒烧结早期的粘结过程。他把烧结过程分为两个阶段：第一阶段相邻颗粒间的接触表面增大，直到孔隙封闭；到第二阶段，这些残留闭孔逐渐缩小。

第一个阶段，类似两个液滴从开始的点接触，发展到互相“聚合”，形成一个半径为 x

的圆面接触。为简单起见，假定液滴仍保持球形，其半径为 a 。晶体粉末烧结早期的粘结，即烧结颈长大，可看作在表面张力 γ 作用下，颗粒发生类似粘性液体的流动，结果使系统的总表面积减小，表面张力所做的功转换成粘性流动对外散失的能量。弗伦克尔由此导出烧结颈半径 x 匀速长大的速度方程

$$x^2/a = (3/2) \cdot \gamma/\eta \cdot t \quad (5-12)$$

式中 γ ——粉末材料的表面张力；

η ——粘性系数。

库钦斯基采用同质材料的小球在平板上的烧结模型（图 5-7），用实验证实弗伦克尔的粘性流动速度方程，并且在 1961 年的论文中，由纯粘性体的流动方程出发，推导出本质上相同的烧结颈长大的动力学方程。

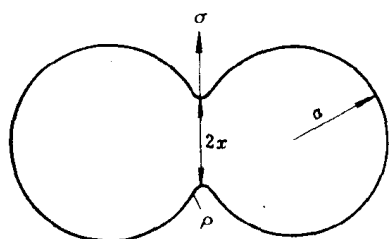


图 5-6 弗伦克尔球-球模型

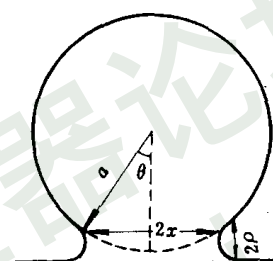


图 5-7 库钦斯基烧结球-平板模型

纯粘性流动方程 $\tau = \eta d\epsilon/dt$ 中的剪切变形速率 $d\epsilon/dt$ 是与烧结颈半径的长大速率 dx/dt 成正比，而剪切应力 τ 与颗粒的表面应力 σ 成正比，因此上式变为

$$\sigma = K' \eta d\epsilon/dt = K' \eta dx/dt \quad (5-13)$$

由 (5-2) 式， $\sigma = -\gamma/\rho$ 并根据图 5-5 (a)， $\rho = x^2/2a$ 。将二关系式代入 (5-13) 式积分后，可得到

$$x^2/a = K \cdot \gamma/\eta \cdot t \quad (5-14)$$

系数 K 由 (5-13) 式中的比例系数 K' 决定，在确定适当的 K' 值以后， $K = 3/2$ ，因而 (5-14) 式变为

$$x^2/a = (3/2) \gamma/\eta \cdot t \quad (5-14')$$

该式与弗伦克尔方程 (5-12) 式的形式完全相同。

弗伦克尔认为晶体的粘性流动是靠体内空位的自扩散来完成的，粘性系数 η 与自扩散系数 D 之间的关系为

$$1/\eta = D\delta/kT$$

式中 δ ——晶格常数。

后来证明，弗伦克尔的粘性流动实际上只适用于非晶体物质。皮涅斯 (Б. Я. Пинес)⁽¹²⁾ 由金属的扩散蠕变理论证明，对于晶体物质上面的关系式应修正为

$$1/\eta = D\delta^3/kTL^3$$

式中 L ——晶粒或晶块的尺寸。

弗伦克尔由粘性流动出发，计算了由于表面张力 γ 的作用，球形孔隙随烧结时间减小的速度为

$$dr/dt = -(3/4) \cdot \gamma/\eta$$

可见，孔隙半径 r 是以恒定速度缩小，而孔隙封闭所需的时间将由下式决定：

$$t = (4/3) \cdot (\eta \cdot r_0/\gamma)$$

式中 r_0 ——孔隙的原始半径。

1956 年库钦斯基^[13]用玻璃毛细管进行烧结实验，证明基于粘性流动机构，闭孔隙收缩应符合关系式

$$r_0 - r = (\gamma/2\eta) \cdot t$$

库钦斯基于 1949 年发表用 0.5mm 玻璃球在玻璃平板上在 575~743℃ 温度下烧结的实验研究，测定了烧结颈半径 x 随时间 t 的变化，证明 x^2/a 与 t 成直线关系。假定在该温度下玻璃的表面能 $\gamma=0.3\text{J/m}^2$ ，这样由各种温度下烧结的实验直线计算得到的 η 值与已知数据是一致的。

1955 年金捷里-伯格(Kingery-Berg)^[14]将半径 49μm 的玻璃球放在玻璃平板上烧结。他测定 x/a 与 t 的关系后得到如图 5-8 所示的直线（对数坐标），并由直线斜率均约等于 2 证明 x^2/a 与 t 成线性关系。取 $\gamma=0.31\text{J/m}^2$ ，计算 η 值：725℃ 时为 $7.2 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ；750℃ 时为 $8.8 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

二、蒸发与凝聚

由(5-10)式知，烧结颈对平面饱和蒸气压的差 $\Delta p = -p_0 \cdot \gamma\Omega/kT\rho$ ，当球的半径 a 比颈曲率半径 ρ 大得多时，可认为球表面蒸气压 p_a 对平面蒸气压的差 $\Delta p' = p_a - p_0$ 比 Δp 小得可以忽略不计，因此，球表面的蒸气压与颈表面（凹面）蒸气压的差可近似地写成

$$\Delta p_a = (\gamma\Omega/kT\rho) \cdot p_a \quad (5-15)$$

蒸气压差 Δp_a 使原子从球的表面蒸发，重新在烧结颈凹面上凝聚下来，这就是蒸发与凝聚物质迁移的模型，由此引起烧结颈长大的烧结机构称为蒸发与凝聚。烧结颈长大的速率随 Δp_a 而增大，当 ρ 与蒸气相中原子的平均自由程相比很小时，物质转移即凝聚的速率可用单位面积上、单位时间内凝聚的物质质量 m 表示，近似地应用南格缪尔公式计算^[14]

$$m = \Delta p_a (M/2\pi RT)^{1/2} \quad (5-16)$$

式中 M ——烧结物质的原子量；

R ——气体常数。

烧结颈长大速率用颈体积 V 的增大速率表示时，有下面连续方程式成立：

$$dV/dt = (m/d)A \quad (5-17)$$

式中 A ——烧结颈曲面的面积；

d ——粉末的理论密度。

由图 5-5 (a) 模型的几何关系 $\rho = x^2/2a$, $A = 4\pi x\rho$, $V = \pi x^2\rho = \pi x^4/a$ ，代入(5-17)式得

$$(x^2/a) \cdot (dx/dt) = (m/d)\rho$$

再以(5-15)与(5-16)式代入，并注意到 $\Delta p_a = p_a \gamma\Omega/kT\rho$, $k = R/N_A$ 和 $N\Omega d = M$ (N_A 为阿佛加德罗常数)，则积分后

$$\frac{x^3}{a} = 3M\gamma \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \cdot \frac{p_a}{d^2 RT} \cdot t \quad (5-18)$$

将所有常数合并为 K' ，则上式简化为

$$x^3/a = K't \quad (5-18')$$

上二式说明，蒸发与凝聚机构的特征速度方程是烧结颈半径 x 的三次方与烧结时间 t 成线性关系。

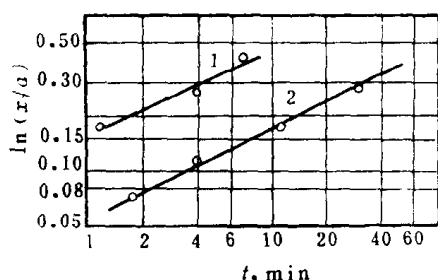


图 5-8 玻璃球-平板烧结实验
1—750℃，直线斜率=2.1；2—725℃，
直线斜率=2.1

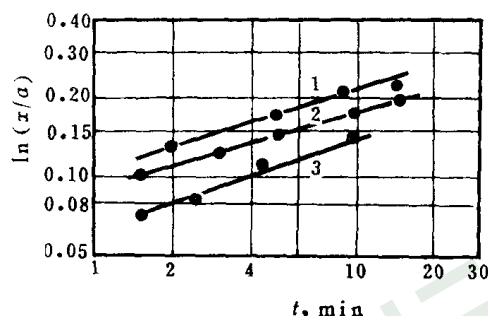


图 5-9 氯化钠小球烧结实验
1—750℃，斜率=3.3；2—725℃，
斜率=3.4；3—700℃，斜率=2.8

金捷里-柏格^[14]用氯化钠小球（半径 $60\sim 70\mu\text{m}$ ），于 $700\sim 750^\circ\text{C}$ 烧结，测量小球间烧结颈半径 x 随 t 的变化，以 $\ln(x/a)$ 对 $\ln t$ 作图，得到如图 5-9 所示的三条直线，其斜率分别为 3.3、3.4、2.8。

库钦斯基^[15]也以氯化钠小球（半径 $66\sim 70\mu\text{m}$ ）作烧结实验，同样证实了 (5-18) 式。

只有那些在接近熔点时具有较高蒸气压的物质才可能发生蒸发与凝聚的物质迁移过程，如 NaCl 和 TiO_2 、 ZrO_2 等氧化物。对于大多数金属，除 Zn 与 Cd 外，在烧结温度下的蒸气压都很低，蒸发与凝聚不可能成为主要的烧结机构；但是某些金属粉末，在活性介质的气氛或表面有氧化膜存在时进行活化烧结，这种机构也起作用。费多尔钦科（Федорченко）^[16]证明，表面氧化物通过挥发，在气相中被还原，重新凝聚在颗粒凹下处，对烧结过程有明显促进作用。气相中添加卤化物与金属形成挥发性卤化物，增大蒸气压，从而加快通过气相的物质迁移，将有利于颗粒间金属接触的增长和促进孔隙的球化。蒸发与凝聚对烧结后期孔隙的球化也起作用。

三、体积扩散

在研究粉末烧结的物质迁移机构时，人们早就注意和重视扩散所起的作用，许多研究工作详细阐述了烧结的扩散过程，并应用扩散方程导出烧结的动力学方程。扩散学说在烧结理论的发展史上长时间处于领先地位。

弗伦克尔把粘性流动的宏观过程最终归结为原子在应力作用下的自扩散。其基本观点是，晶体内存在着超过该温度下平衡浓度的过剩空位，空位浓度梯度就是导致空位或原子定向移动的动力。

皮涅斯进而认为，在颗粒接触面上空位浓度高，原子与空位交换位置，不断地向接触面迁移，使烧结颈长大；而且烧结后期，在闭孔周围的物质内，表面应力使空位的浓度增高，不断向烧结体外扩散，引起孔隙收缩。皮涅斯用空位的体积扩散机构描绘了烧结颈长大和闭孔收缩这两种不同的致密化过程。

如 (5-2) 式所述，烧结颈的凹曲面上，由于表面张力产生垂直于曲颈向外的张应力 σ

$= -\gamma/\rho$ ，使曲颈下的平衡空位浓度高于颗粒的其它部位。根据图 5-5 (a) 模型，以烧结颈作为扩散空位“源”，而由于存在不同的吸收空位的“阱”（尾间），空位体积的扩散可以采取如图 5-10⁽⁷⁾ 所示几种途径或方式。

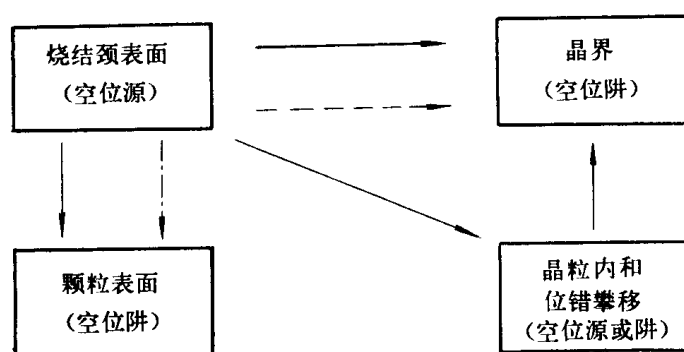


图 5-10 烧结时空位扩散途径

——体积扩散；---晶界扩散；- · - · -表面扩散

实际上，空位源远不只是烧结颈表面，还有小孔隙表面、凹面及位错；相应地，可成为空位阱的还有晶界、平面、凸面、大孔隙表面、位错等。颗粒表面相对于内孔隙或烧结颈表面、大孔隙相对于小孔隙都可成为空位阱，因此，当空位由内孔隙向颗粒表面扩散以及空位由小孔隙向大孔隙扩散时，烧结体就发生收缩，小孔隙不断消失和平均孔隙尺寸增大。

下面用模型推导体积扩散烧结机构的动力学方程式⁽¹¹⁾：

应用图 5-5 (a) 模型，空位由烧结颈表面向邻近的球表面发生体积扩散，即物质沿相反途径向颈迁移。因此单位时间内物质的转移量应等于烧结颈的体积增大，即有连续方程式

$$dV/dt = J_v A \Omega \quad (5-19)$$

式中 J_v —— 单位时间单位面积通过颈上流出的空位个数；

A —— 扩散断面积；

Ω —— 一个空位（或原子）的体积， $\Omega = \delta^3$ （ δ 为原子直径）

根据扩散第一定律， $J_v = D_v' \nabla c_v = D_v' \cdot (\Delta c_v / \rho)$

式中 D_v' —— 空位自扩散系数；

Δc_v —— 空位浓度差；

∇c_v —— 颈表面与球面的空位浓度梯度， $\nabla c_v = \Delta c_v / \rho$ 。

因而 (5-19) 式变为 $dV/dt = A D_v' \Omega \cdot (\Delta c_v / \rho)$ (5-20)

体积表示的原子自扩散系数 $D_v = D_v' c_v^\circ \Omega$ ，由图 5-5 (a) 的几何关系： $\rho = x^2 / 2a$ ， $A = (2\pi x) (2\rho) = 2\pi x^3 / a$ ， $V = \pi x^2 \rho = \pi x^4 / 2a$ ，故 $dV = 2\pi x^3 / a \cdot dx$ 。又根据 (5-7) 式， $\Delta c_v^\circ / \rho = c_v^\circ \cdot (\gamma \Omega / kT \rho^2)$ 。将所有上述关系代入 (5-20) 式，化简后可得到

$$dx/dt = D_v \cdot \gamma \Omega / kT \cdot 4a^2 / x^4$$

积分后得

$$\left. \begin{aligned} x^5 / a^2 &= (20 D_v \cdot \gamma \Omega / kT) \cdot t \\ \text{或} \quad x^5 / a^2 &= (20 D_v \cdot \gamma \delta^3 / kT) \cdot t \end{aligned} \right\} \quad (5-21)$$

金捷里-柏格^[14]基于图 5-5 (b) 模型, 认为空位是由烧结颈表面向颗粒接触面上的晶界扩散的, 单位时间和单位长度上扩散的空位流 $J_v = 4D_v' \Delta c_v$ 。由几何关系 $\rho = x^2/4a$ 得 $V = \pi x^4/2a (=2\pi x^2 \rho)$, 故将这些关系式一并代入连续方程 (5-19) 式, 可得到

$$dV/dt = 2\pi x J_v \Omega$$

$$\begin{aligned} \text{积分后} \quad x^5/a^2 &= (80D_v \cdot \gamma \Omega/kT) \cdot t \\ \text{或} \quad x^5/a^2 &= (80D_v \cdot \gamma \delta^3/kT) \cdot t \end{aligned} \quad (5-22)$$

将上式与 (5-21) 式比较, 仅系数相差四倍, 形式完全相同。因此, 按照体积扩散机构, 烧结颈长大应服从 x^5/a^2-t 的直线关系。如果以 $\ln(x/a)$ 对 $\ln t$ 作图, 可得一条直线, 对纵轴的斜率应接近 5。

库钦斯基用粒度为 $15 \sim 35 \mu\text{m}$ 的三种球形铜粉和 $350 \mu\text{m}$ 的球形银粉, 分别在相同的金属平板上烧结, 根据烧结后颗粒的断面测得: 铜粉在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 氢气中烧结 90h, $\ln(x/a)$ 与 $\ln t$ 的关系如图 5-11 所示。将实验数据代入 (5-22) 式计算不同温度下 Cu 的自扩散系数 D_v , 再以 $\ln D_v$ 对 $1/T$ 作图求出 D_v° 与活化能 Q 值: 如 Cu 的 $D_v^\circ = 700 \text{cm}^2/\text{s}$, $Q = 176 \text{kJ/mol}$ 。这些数值与放射性同位素所测得的结果是吻合的, 这就证实了体积扩散机构。

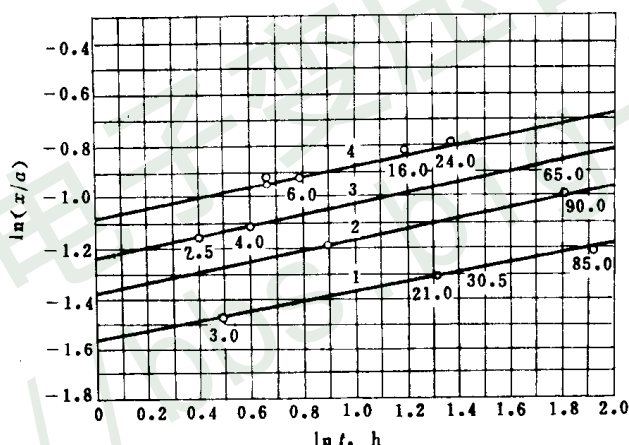


图 5-11 各种温度下烧结铜粉的实验曲线

1— 500°C ; 2— 650°C ; 3— 700°C ; 4— 800°C

由空位体积扩散机构可以推导烧结后期球形孔隙收缩的动力学。因为孔隙收缩速率取决于孔隙表面的过剩空位向邻近晶界的扩散速率, 而孔隙表面的过剩空位浓度应为 $\gamma \Omega c_v^\circ / kTr$ (r 为孔隙半径), 孔隙表面至晶界的平均距离取为 r 则空位浓度梯度应为 $\gamma \Omega c_v^\circ / kTr^2$ 。故孔隙收缩 ($dr < 0$) 速率可由扩散第一定律计算:

$$dr/dt = -D_v' \nabla c_v = -D_v \gamma \Omega / kTr^2 \quad (D_v = D_v' c_v^\circ)$$

$$\text{移项后} \quad r^2 dr/dt = -D_v \gamma \Omega / kT$$

定积分后得到孔隙体积收缩公式

$$r_0^3 - r^3 = (3\gamma \Omega / kT) \cdot D_v t \quad (5-23)$$

可用铜丝束作烧结实验来验证上述方程^[13,17]。假定孔隙为圆柱状, 原始半径为 r_0 , 以 $(r_0^3 - r^3)$ 对烧结时间 t 在不同温度下作图得到如图 5-12 所示三条直线。由直线的斜率和 (5-23) 式可计算铜的自扩散系数 D_v , 证明与已知数据是一致的。

金捷里-柏格根据图 5-5 (b) 模型，以球中心靠拢的速率代表烧结收缩速率，则从几何关系可以证明

$$d(1 - \cos\theta)/dt = d(x^2/2a^2)/dt$$

将上式与 (5-22) 式联立求解可得线收缩率为

$$\Delta L/L_0 = [20\gamma\delta^3 D_v / \sqrt{2} a^3 kT]^{2/5} \cdot t^{2/5} \quad (5-24)$$

用直径 $100\mu\text{m}$ 的球形铜粉，在温度 $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 下烧结在铜板上，测定线收缩率与时间，按自然对数坐标作成图 5-13。两直线的斜率接近 $2/5$ ，从而证明 (5-24) 式是正确的。

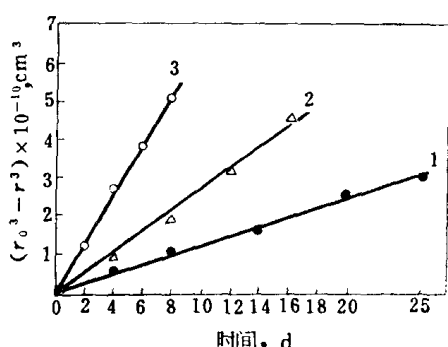


图 5-12 烧结铜丝束时孔隙体积收缩与时间的关系
1— 950°C ；2— 1000°C ；3— 1050°C

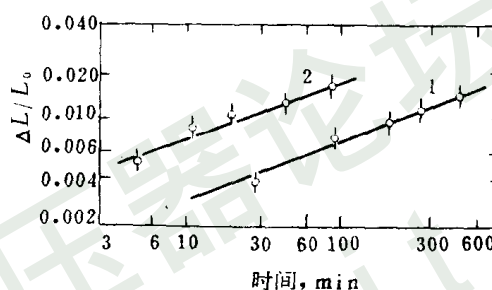


图 5-13 球形铜粉烧结线收缩率与时间的关系
1— 950°C ，斜率 = $2.1/5$ ；2— 1000°C ，斜率 = $1.9/5$

四、表面扩散

蒸发与凝聚机构要以粉末在高温时具有较大饱和蒸气压为先决条件，然而通过颗粒表面原子的扩散来完成物质迁移，却可以在低得多的温度下发生。事实上，烧结过程中颗粒的相互联结，首先是在颗粒表面上进行的，由于表面原子的扩散，颗粒粘结面扩大，颗粒表面的凹处逐渐被填平。粉末极大的表面积和高的表面能，是粉末烧结的一切表面现象（包括表面原子扩散）的热力学本质。塞斯（Seith）研究纯金属粉固相烧结时发现，表面自扩散导致颗粒间产生“桥接”和烧结颈长大。邵尔瓦德也认为，当烧结体内未完全形成隔离闭孔之前，表面扩散对物质的迁移具有特别重要的作用。费多尔钦科根据测定金属粉末在烧结过程中比表面积的变化，计算表面扩散的数据，并证明比表面减小的速度与烧结的温度和时间有关，由比表面随时间的变化关系可以计算一定烧结温度下的表面扩散系数，而由其温度关系又可以计算表面扩散的激活能。他由此得出结论：烧结粉末比表面的变化服从一般的扩散规律，例如铁粉烧结的激活能测定为 67kJ/mol ，正好等于用不同方式将铁从结晶面分开所消耗的功。苗勒尔（Muller）更借助电镜研究了钨粉烧结的表面扩散现象，测定激活能为 $126\sim 445\text{kJ/mol}$ ，取决于钨的不同结晶面。

多数学者认为，在较低和中等烧结温度下，表面扩散的作用十分显著，而在更高温度时，逐渐被体积扩散所取代。烧结的早期，有大量的连通孔存在，表面扩散使小孔不断缩小与消失，而大孔隙增大，其结果好似小孔被大孔所吸收，所以总的孔隙数量和体积减少，同时有明显收缩出现；然而在烧结后期，形成隔离闭孔后，表面扩散只能促进孔隙表面光滑，孔隙球化，而对孔隙的消失和烧结体的收缩不产生影响。

原子沿着颗粒或孔隙的表面扩散，按照近代的扩散理论，空位机制是最主要的，空位扩散比间隙式或换位式扩散所需的激活能低得多。因位于不同曲率表面上原子的空位浓度或化学位不同，所以空位将从凹面向凸面或从烧结颈的负曲率表面向颗粒的正曲率表面迁移，而与此相应地，原子朝相反方向移动，填补凹面和烧结颈。

金属粉末表面有少量氧化物、氢氧化物，也能起到促进表面扩散的作用。

库钦斯基根据图 5-5 (a) 模型，推导了表面扩散的速度方程式。烧结颈表面的过剩空位浓度梯度，按 (5-7) 式为 $\Delta c_v/\rho = c_v^\circ \cdot \gamma\Omega/kT\rho^2$ 。假定表面扩散是在烧结颈一个原子厚的表层中进行，则扩散断面积 $A = 2\pi x\delta$ ，又 $V = \pi x^4/2a$ ， $\rho = x^2/2a$ ，原子表面扩散系数 $D_s = D_s' c_v^\circ \Omega$ (D_s' 为空位表面扩散系数)。将上述的关系式一并代入连续方程式，得

$$dV/dt = (2A \cdot \Delta c_v/\rho) D_s' \Omega$$

得

$$x^6/a^3 \cdot dx = (8\gamma\delta^4/kT) \cdot D_s' dt$$

积分后

$$x^7/a^3 = (56D_s'\gamma\delta^4/kT) \cdot t \quad (5-25)$$

该式表示烧结颈半径的 7 次方与烧结时间成正比。

粉末愈细，比表面愈大，表面的活性原子数愈多，表面扩散就愈容易进行。图 5-14 是由烧结各种粒度铜粉的实验所测定的自扩散系数 D_v 与温度的关系曲线。当温度较低时，测定的数据与按体积扩散预计的直线关系发生很大偏离，即实际的扩散系数偏高，这说明低温烧结时，除体积扩散外，还有表面扩散起作用。

用 3~15 μm 球形铜粉于铜板上于 600 $^\circ\text{C}$ 进行低温烧结实验测定 $\ln(x/a)$ 与 $\ln t$ 的关系直线求得斜率为 6.5，与 (5-25) 式中 x 的指数 7 接近。并且由 $\ln D_s - 1/T$ 的关系直线可以测定表面扩散激活能 $Q_s = 235\text{kJ/mol}$ ， $D_s^\circ = 10^7\text{cm}^2/\text{s}$ ，可见铜的 Q_s 与 Q_v 相近，而 D_s° 比 D_v° 大 10^5 倍之多。这说明，当以表面扩散为主时，活化原子的数目大约是体积扩散时的 10^5 倍。

其它学者，如卡布雷拉 (Cabrera)⁽⁸⁾、罗克兰 (Rockland)⁽¹⁷⁾、皮涅斯⁽¹²⁾、喜威德 (Schwed)⁽⁸⁾ 等也从理论上分别导出表面扩散的特征方程，虽然指数关系各有差别，但多数与 x^7-t 的关系接近。

五、晶界扩散

前已述及，空位扩散时，晶界可作为空位“阱”，晶界扩散在许多反应或过程中起着重要的作用。晶界对烧结的重要性有两方面：(1) 烧结时，在颗粒接触面上容易形成稳定的晶界，特别是细粉末烧结后形成许多的网状晶界与孔隙互相交错，使烧结颈边缘和细孔隙表面的过剩空位容易通过邻接的晶界进行扩散或被它吸收；(2) 晶界扩散的激活能只有体积扩散的一半，而扩散系数大 1000 倍，而且随着温度降低，这种差别增大。

晶界扩散机构已得到许多实验的证明。图 5-15⁽¹⁸⁾ 为铜丝烧结后的断面金相组织，从中看到，靠近晶界的孔隙总是优先消失或减少。

霍恩斯彻拉 (Hornstra)⁽⁴⁾ 发现，烧结材料中晶界也能发生弯曲，并且当弯曲的晶界向

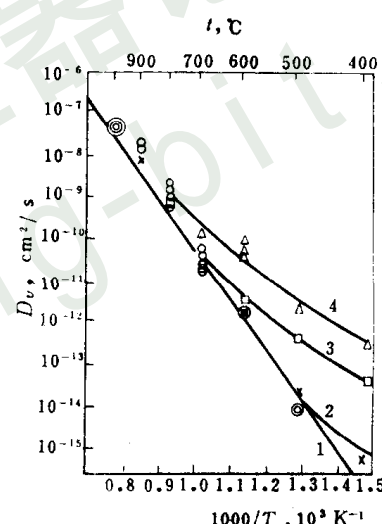


图 5-14 烧结铜粉的自扩散系数与温度的关系

1—40~50 μm ；2—20~30 μm ；
3—10~15 μm ；4—3~5 μm

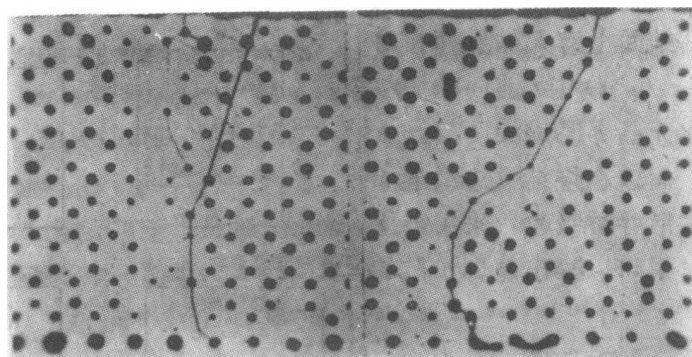


图5-15 直径为 0.13mm 的铜丝绕在铜棒上，
在 1075℃ 氢气中烧结 408h 后的断面 (×44)

曲率中心方向移动时，大量的空位将被吸收。伯克 (Burke)^[19] 在研究 Al_2O_3 烧结时发现，在孔隙浓度、收缩及晶界移动这三者之间存在密切的关系：分布在晶界附近的孔隙总是最先消失，而隔离闭孔却长大并可能超过原始粉末的大小，这证明在发生体积扩散时，原子是从晶界向孔隙扩散的。

图 5-16^[19] 为烧结 Al_2O_3 的金相组织。弯曲晶界移动并在扫过的面上消除微孔，但是当晶界移到新位置时，微孔将聚集成大孔隙，对晶界的继续移动起阻碍作用，直至空位通过晶界很快向外扩散，孔隙减小后，晶界又能克服阻力而继续移动。烧结金属的晶粒长大过程，一般就是通过晶界移动和孔隙消失的方式进行的。

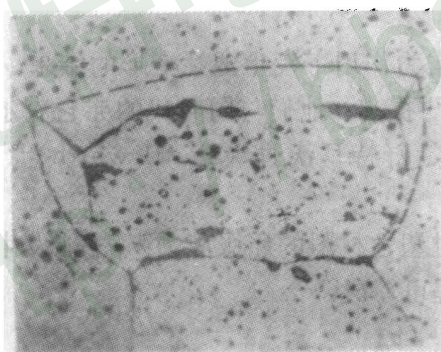


图 5-16 氧化铝粉烧结时由于晶界移动所形成的
无孔隙区域，虚线表示原始的晶界位置

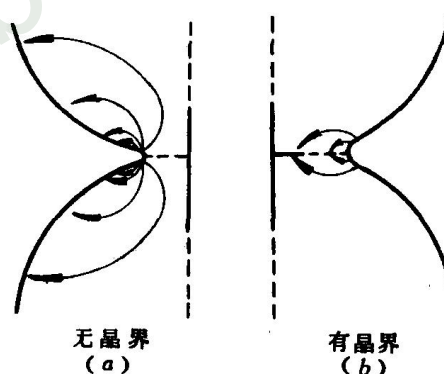


图 5-17 空位从颗粒接触面向颗粒
表面或晶界扩散的模型

晶界对烧结颈长大和烧结体收缩所起的作用，可用图 5-17 模型^[14]来说明。如果颗粒接触面上未形成晶界，空位只能从烧结颈通过颗粒内向表面扩散，即原子由颗粒表面填补烧结颈区。如果有晶界存在，烧结颈边缘的过剩空位将扩散到晶界上消失，结果是颗粒间距离缩短，收缩发生。

伯克^[19] 以图 5-18 的模型说明晶界对收缩的作用。(a) 代表孔隙周围的空位向晶界 (空位阱) 扩散并被其吸收，使孔隙缩小、烧结体收缩；(b) 代表晶界上孔隙周围的空位沿晶界 (扩散通道) 向两端扩散，消失在烧结体之外，也使孔隙缩小、烧结体收缩。

库钦斯基的实验证明了晶界在空位自扩散中的作用：颗粒粘结面上有无晶界存在对体积扩散特征方程 (x^5/a^2-t) 中 t 前面的系数影响很大，有晶界比无晶界时增大两倍。

根据两球模型，假定在烧结颈边缘上的空位向接触面晶界扩散并被吸收，采用与体积扩散相似的方法^[11]，可以导出晶界扩散的特征方程

$$x^6/a^2 = (960\gamma\delta^4 D_b/kT) \cdot t \quad (5-26)$$

如果用半径为 a 的金属线平行排列制成烧结模型，这时扩散层假定为一个原子厚度 ((5-26) 式为 5 个原子厚度) 则晶界扩散的速度方程为

$$x^6/a^2 = (48\gamma\delta^4 D_b/\pi kT) \cdot t \quad (5-27)$$

库钦斯基由球-平板模型推导的晶界扩散方程为

$$x^6/a^2 = (12\gamma\delta^4 D_b/kT) \cdot t \quad (5-28)$$

式中 D_b ——晶界扩散系数。

由两球模型导出的收缩动力学方程为

$$\Delta L/L_0 = [3\gamma\delta^4 D_b/a^4 kT]^{1/3} \cdot t^{1/3}$$

式中 $\Delta L/L_0$ ——是用两球中心距靠拢代表的线收缩率。

六、塑性流动

烧结颈形成和长大可看成是金属粉末在表面张力作用下发生塑性变形的结果。这一观点，最早是由谢勒 (Shaler) 和乌尔弗 (Wulff)^[20,21] 提出。他们与同时代的弗仑克尔、克拉克-怀特 (Clark-White)^[22]、麦肯济 (Mackenzie)、舒特耳沃思 (Shuttleworth)^[23] 和犹丁 (Udin)^[24] 等人，成为流动学派的代表。

塑性流动与粘性流动不同，外应力 σ 必须超过塑性材料的屈服应力 σ_y 才能发生。塑性流动 (又称宾哈姆 (Bingham) 流动) 的特征方程可写成^[25]

$$\eta \cdot d\epsilon/dt = \sigma - \sigma_y \quad (5-29)$$

与纯粘性流动 (又称牛顿粘性流动) 的特征方程 $\sigma = \eta \cdot d\epsilon/dt$ 比较，仅差一项代表塑性流动阻力的 σ_y 。

麦肯济-舒特耳沃思和克拉克-怀特等人用宾哈姆体模型，分别导出代表塑性流动的致密化方程，作为研究烧结后期形成闭孔的收缩和热压致密化过程的理论基础。

塑性流动理论的最新发展是将高温蠕变理论应用于烧结过程。皮涅斯^[12] 最早提出烧结同金属的扩散蠕变过程相似的观点，并根据扩散蠕变与应力作用下空位扩散的关系，找出代表塑性流动阻力的粘性系数与自扩散系数的关系式 $1/\eta = D\delta^3/kTL^2$ 。60 年代末期，勒尼尔 (Lenel) 和安塞尔 (Ansel)^[26,27] 用蠕变理论定量研究了粉末烧结的机构，总结出相应的烧结动力学方程式。

金属的高温蠕变是在恒定的低应力下发生的微变形过程，而粉末在表面应力 (约 0.2~

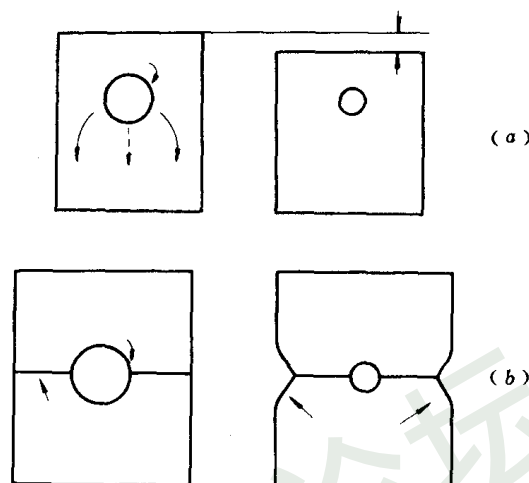


图 5-18 晶界、空位与收缩的关系模型
(a) 晶界成为空位阱；(b) 晶界成为空位扩散通道

0.3MPa) 作用下产生缓慢的流动,同微蠕变极为相似,所不同的只是表面张力随着烧结的进行逐渐减小,因此烧结速度逐渐变慢。勒尼尔和安塞尔认为在烧结的早期,表面张力较大,塑性流动可以靠位错的运动来实现,类似蠕变的位错机构;而烧结后期,以扩期流动为主,类似低应力下的扩散蠕变,或称纳巴罗-赫伦(Nabbarro-Herring)微蠕变。扩散蠕变是靠空位自扩散来实现的,蠕变速度与应力成正比;而高应力下发生的蠕变是以位错的滑移或攀移来完成的。

以上讨论的烧结物质迁移机构,可以用一个动力学方程通式描述

$$x^m/a^n = F(T) \cdot t$$

$F(T)$ 仅仅是温度的函数,但在不同烧结机构中,包含不同的物理常数,例如扩散系数(D_v 、 D_s 、 D_b)、饱和蒸气压 p_0 、粘性系数 η ,以及许多方程共有的比表面能 γ ,这些常数均与温度有关。各种烧结机构特征方程的区别主要反映在指数 m 与 n 的不同搭配(见表 5-2)。

用两球模型推导烧结收缩的动力学方程式如表 5-3^[7]所示。

七、综合作用烧结理论

烧结机构的探讨丰富了对烧结物理本质的认识,利用模型方法研究烧结这一复杂的微观过程,具有科学的抽象化和典型化的特点。但是实际的烧结过程,比模型研究的条件复杂得多,上述各种机构可能同时或交替地出现在某一烧结过程中。如果在特定的条件下一机构占优势,限制着整个烧结过程的速度,那么它的动力学方程就可作为实际烧结过程的近似描述。

表 5-2 $x^m/a^n = F(T) \cdot t$ 的不同表达式^[17]

机 构	研 究 人	m	n	$m-n$
蒸发与凝聚	库钦斯基	3	1	2
	金捷里-柏格	3	1	2
	皮涅斯	7	3	4
	霍布斯-梅森	5	2	3
表面扩散	库钦斯基	7	3	4
	卡布勒拉	5	2	3
	$\pi\rho \gg y_s^{\text{①}}$ 斯威德	5	2	3
	$\pi\rho \ll y_s$	3	1	2
	皮涅斯	6	2	4
	罗克兰	7	3	4
体积扩散	库钦斯基	5	2	3
	卡布勒拉	5	2	3
	皮涅斯	4	1	3
	罗克兰	5	2	3
晶界扩散	库钦斯基、罗克兰	6	2	4
粘性流动	弗伦克尔、库钦斯基	2	1	1

① $y_s^{\text{①}} = D_s' \tau_s$, D_s' 为吸附原子的表面扩散系数; τ_s 为吸附原子为了到达平衡浓度的弛豫时间。

1. 关于烧结机构理论的应用

烧结理论目前只指出了烧结过程中各种可能出现的物质迁移机构及其相应的动力学规律，而后者只有当某一种机构占优势时，才能够应用。不同的粉末、不同的粒度、不同的烧结温度或等温烧结的不同阶段以及不同的烧结气氛、方式（如外应力）等都可能改变烧结的实际机构和动力学规律。

表 5-3 烧结收缩方程表达式

作 者	科布尔 (Coble) ⁽²⁹⁾	库钦斯基与艾奇诺斯 (Ichinose) ⁽³⁰⁾	金捷里-柏格 ⁽¹⁴⁾
晶界作为空位阱	$\Delta L/L_0 = - \left(2 \frac{\gamma D_v \Omega}{RT a^3} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2}$	$\Delta L/L_0 = - \left(\frac{\pi \gamma D_v \Omega}{3 \sqrt{2} RT a^3} \right)^{2/5} \cdot t^{2/5}$	$\Delta L/L_0 = - \left(10 \sqrt{2} \frac{\gamma D_v \Omega}{RT a^3} \right)^{2/5} \cdot t^{2/5}$
颗粒表面作为空位阱		$\Delta L/L_0 = 0$	$\Delta L/L_0 = - \frac{n}{8} \left(40 \frac{\gamma D_v \Omega}{RT a^3} \right)^{4/5} \cdot t^{4/5}$ (n 为每个颗粒的接触点数)

蒸气压高的粉末的烧结以及通过气氛活化的烧结中，蒸发与凝聚不失为重要的机构；在较低温度或极细粉末的烧结中，表面扩散和晶界扩散可能是主要的；对于等温烧结过程，表面扩散只在早期阶段对烧结颈的形成与长大以及在后期对孔隙的球化才有明显的作用。但是仅靠表面扩散不能引起烧结体的收缩。晶界扩散一般不是作为孤立的机构影响烧结过程，总是伴随着体积扩散出现，而且对烧结过程起催化作用。晶界对致密化过程最为重要，明显的收缩发生在烧结颈的晶界向颗粒内移动和晶粒发生再结晶或聚晶长大的时候。曾有人计算过，烧结致密化过程的激活能大约等于晶粒长大的激活能，说明这两个过程是同时发生并互相促进的。

大多数金属与化合物的晶体粉末，在较高的烧结温度，特别是等温烧结的后期，以晶界或表面为物质源的体积扩散总是占优势的。按最新的观点，体积扩散是纳巴罗-赫伦扩散蠕变，即受空位扩散限制的位错攀移机构。烧结的明显收缩是体积扩散的直接结果，而晶界、位错与扩散空位之间的交互作用引起收缩、晶粒大小和内部组织等一系列复杂的变化。

弗伦克尔粘性流动只适用于非晶体物质，某些晶态物质如 ThO_2 、 ThO_2 -CaO 固溶体、 TiO_2 的烧结也大致服从粘性流动的规律。塑性流动（宾哈姆流动）理论是对粘性流动理论的发展和补充，故在特征方程中亦出现粘性系数 η ，但是近代金属理论已将粘性系数与自扩散系数联系起来。因此塑性流动理论已建立在金属微蠕变的现代理论基础上，重新获得了发展的生命力。

烧结机构的模型研究不仅是发展烧结理论的科学方法，而且对研究金属理论中的许多问题，如扩散、晶体缺陷、晶界、再结晶和相变等过程均有贡献。将烧结机构的特征方程同模型烧结实验结合起来，可测定物质的许多物理常数，如粘性系数、扩散系数、扩散激活能、饱和蒸气压等。

2. 烧结速度方程的限制

由理想几何模型导出的早期烧结过程的速度方程，虽然用一定的模拟实验可以验证和判断烧结的物质迁移机构，然而在更多情况下，其应用受到限制，这可以从下面三点得到说明：

(1) 从模拟烧结实验作出 $\ln(x/a)$ 对 $\ln t$ 的坐标图, 再由直线的斜率确定方程中 x 的指数并不总是准确地符合体积扩散 5、表面扩散 7、粘性流动 2、蒸发与凝聚 3, 而是介于某两种数字之间的小数。这说明烧结过程可能同时有两种或两种以上机构起作用。例如库钦斯基实验证明, $4\mu\text{m}$ 铜粉烧结的指数为 6.5, 比粗铜粉 ($50\mu\text{m}$) 的 5 要高, 只能说明体积与表面扩散同时存在于细粉末的烧结过程。尼霍斯 (Nichols)^[31] 引述了罗克兰^[17] 的实验, 对于某些粗粉末, 测得指数是 5.5, 故应是体积扩散与晶界扩散同时起作用。

(2) 对同一机构, 不同人根据相同或不同的模型导出的速度方程的指数关系也不一致 (表 5-2), 主要原因是实验的对象 (粉末种类和粒度) 以及条件不相同, 有次要的机构干扰烧结的主要机构。

(3) 从理论上说, 表面扩散机构不引起收缩, 但有时在表面扩散占优势的实验条件下, 如细粉末的低温烧结, 仍发现有明显的收缩出现, 这只能认为体积扩散或晶界扩散在上述条件下同时起作用。

鉴于上述原因, 从 60 年代起, 已有许多研究者注意到烧结是一种复杂过程, 通常是两种或两种以上的机构同时存在, 下面选出几种代表学说和速度方程加以说明。

3. 关于综合作用的烧结学说

应用罗克兰的体积扩散方程^[17]

$$x^5/a^2 = (20\gamma\delta^3 D_v/kT)t \quad (5-30)$$

$$\text{和表面扩散方程} \quad x^7/a^3 = (34\gamma\delta^4 D_s/kT)t \quad (5-31)$$

当体积扩散与表面扩散同时存在时, 烧结的速度方程应为

$$(dx/dt)_{v+s} = (dx/dt)_v + (dx/dt)_s \quad (5-32)$$

将罗克兰的两个方程微分然后代入上式

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{v+s} = \frac{4D_v\gamma\delta^3}{kT} \cdot \frac{a^2}{x^4} + \frac{4.85D_s\gamma\delta^4}{kT} \cdot \frac{a^3}{x^6} \quad (5-33)$$

令

$$K_1 = \frac{4D_v\gamma\delta^3 a^2}{kT}, \quad K_2 = \frac{1.21\delta a D_s}{D_v}$$

则对 (5-33) 式积分, 得到

$$\frac{x^5}{5} - \frac{K_2 x^3}{3} + K_2^2 x - K_2^{5/2} \arctg\left(\frac{x}{K_2^{1/2}}\right) = K_1 t \quad (5-34)$$

这就是体积与表面扩散同时作用的烧结颈长大动力学方程。

关于非单一烧结机构问题, 有许多的研究和评述^[17,32,33,34,35,36]。约翰逊 (Johnson)^[34] 研究了用 $78\sim 150\mu\text{m}$ 的球形银粉在氩气中于接近熔点的温度下烧结, 证明是体积-晶界扩散的联合机构而威尔逊-肖蒙 (Wilson-Shewmon)^[37] 测定了 $144\mu\text{m}$ 的球形铜粉的烧结颈长大规律, 证明是表面扩散占优势, 同时有体积-晶界扩散参加。

约翰逊等人^[34] 提出的体积扩散与晶界扩散的混合扩散机构是有一定代表性的学说。运用了模型的几何关系, 进行详细的数学推导, 得到表示均匀球形粉末压坯烧结时的线收缩率公式

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{2.1} \cdot \frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} = \frac{2\gamma\Omega D_v}{kTr^3} \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right) + \frac{\gamma\Omega D_b}{2kTr^4}$$

式中 $\Delta L/L_0$ —— 压坯相对线收缩率, L_0 为压坯原始长度;

r —— 粉末球半径;

D_v 、 D_b ——体积与晶界扩散系数。

上式右边第一项代表体积扩散引起的收缩，第二项代表晶界扩散对收缩的影响。他们用膨胀仪测量压坯的烧结收缩值，应用上式计算银的扩散系数：800℃时， $D_v = 4.8 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ， $D_b = 1.4 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ，与放射性示踪原子法测定的数据十分接近。

我国学者黄培云自1958年开始研究烧结理论，在1961年10月的沈阳金属物理学术会议上发表了综合作用烧结理论^[38]。他总结和回顾了关于烧结机构的各种学派的论点和争论后，提出烧结是扩散、流动及物理化学反应（蒸发凝聚、溶解沉积、吸附解吸、化学反应）等的综合作用的观点。由扩散、流动、物理化学反应这三个基本过程引起烧结物质浓度的变化，用数理方程表达，分别为

$$\text{扩散} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5-35)$$

$$\text{流动} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5-36)$$

$$\text{物理化学反应} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -Kc \quad (5-37)$$

不难看出以上三式分别是扩散第二方程、流动方程和一级化学反应方程，其中 D 、 v 和 K 分别为扩散系数（不随浓度 c 改变），流动速度和反应速度常数。由于扩散、流动和物理化学反应综合作用的结果，烧结物质的浓度随时间的改变率 $\partial c / \partial t$ 应是以上三种过程引起的浓度变化的总和，即

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - Kc \quad (5-38)$$

当用烧结体内空穴浓度随位置和时间变化关系描述致密化过程时，上式可改写成

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - K(c - c_\infty) \quad (5-39)$$

式中 c 、 c_∞ ——烧结在 t 时刻和完成时（ $t = \infty$ ）的空穴浓度；

x ——沿 x 轴的物质迁移的变量。

如令 $\theta = \frac{c - c_\infty}{c_0 - c_\infty}$ （ c_0 是烧结开始空穴浓度）

则（5-39）式又可写成（微分 θ 时， c_0 和 c_∞ 为常数）

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - v \frac{\partial \theta}{\partial x} - K\theta \quad (5-40)$$

在适当边界和初始条件下解上面偏微分方程式，可得到解的通式

$$\theta = \{ (1 - y) \exp(vL/D) + y \exp[-vL/2D(1 - y)] \} \exp[-(v^2/4D + K)t]$$

式中 $y = x/L$ ；

L ——烧结试样在 x 轴方向的长度。

当 $vL/2D$ 值不大时，上式右边大括弧内项接近于1，故有

$$\theta = \exp[-(v^2/4D + K)t]$$

$$\text{两边取对数} \quad -\ln \theta = (v^2/4D + K)t \quad (5-41)$$

当 c_∞ 与 c_0 比较可以不计时， $\theta \approx c/c_0$ 。再用 ρ_0 、 ρ_m 代表烧结开始和结束时的密度， ρ 代

表 t 时刻的密度。由于 $c \propto 1 - \frac{\rho}{\rho_m}$ ， $c_0 \propto 1 - \frac{\rho_0}{\rho_m}$ ，故 $\theta \propto \frac{\rho_m - \rho}{\rho_m - \rho_0}$ 。

从弗伦克尔的著作引证了下述物理常数的温度关系式：

$$\text{扩散系数} \quad D \propto \exp(-U_2/RT)$$

$$\text{粘性系数} \quad \eta \propto \exp(U_1/RT)$$

$$\text{流动常数} \quad v \propto \frac{1}{\eta} \propto \exp(-U_1/RT)$$

上面三式中, U_1 、 U_2 为过程激活能。而物理化学反应的速度常数也服从类似的温度关系式

$$K \propto \exp(-U_3/RT)$$

式中 U_3 ——激活能。

因此 (5-41) 式右边变为

$$\left(\frac{v^2}{4D} + K\right)t \propto \left\{\frac{A_1 \cdot \exp(-2U_1/RT)}{\exp(-U_2/RT)} + A_2 \exp(-U_3/RT)\right\} \cdot t$$

式中 A_1 , A_2 ——比例常数。

将上式右边 { } 内较大的一项提出括号外, 即

$$A \cdot \exp[-(2U_1 - U_2)/RT] \left\{1 + \frac{A_1 \cdot \exp(-U_3/RT)}{A_2 \cdot \exp[-(2U_1 - U_2)/RT]}\right\} \cdot t$$

因大括弧内数值变化不大 (一般为 1~2), 可作常数处理。因此当时间 t 不变即烧结至某时刻后, (5-41) 式可化成

$$-\ln\theta \propto \exp[-(2U_1 - U_2)/RT]$$

因 U_1 、 U_2 、 R 均为常数, 故 θ 仅为烧结温度 T 的函数

$$-\ln\theta \propto \exp(-1/T)$$

将 $\theta \propto \frac{\rho_m - \rho}{\rho_m - \rho_0}$ 的关系式代入上式并取对数后得到

$$-\ln \ln \left(\frac{\rho_m - \rho_0}{\rho_m - \rho} \right) \propto \frac{1}{T} \quad (5-42)$$

这就是黄培云综合烧结作用的理论方程式, 表示 $(\rho_m - \rho_0) / (\rho_m - \rho)$ 值的双对数与烧结温度的倒数 $1/T$ 成线性关系。用金属 Ni、Co、Cu、Mo、Ta 的粉末烧结实验数据以及 W 粉活化烧结、Cu、BeO 粉的热压实验数据代入 (5-42) 式验证, 均符合得很好。

第四节 单元系烧结

单元系烧结是指纯金属或有固定化学成分的化合物或均匀固溶体的粉末在固态下的烧结, 过程中不出现新的组成物或新相, 也不发生凝聚状态的改变 (不出现液相), 故也称为单相烧结。

单元系烧结过程, 除粘结、致密化及纯金属的组织变化之外, 不存在组元间的溶解, 也不形成化合物, 对研究烧结过程最为方便。因此, 最早的烧结理论和模型都是研究纯金属或氧化物材料。

一、烧结温度与烧结时间

单元系烧结的主要机构是扩散和流动, 它们与烧结温度和时间的关系极为重要。

莱因斯 (Rhines)^[2] 用如图 5-19 所示的模型描述粉末烧结时二维颗粒接触面和孔隙的变化。(a) 表示粉末压坯中, 颗粒间原始的点接触; (b) 表示在较低温度下烧结, 颗粒表面原子的扩散和表面张力所产生的应力, 使物质向接触点流动, 接触逐渐扩大为面, 孔隙相应缩小; (c) 表示高温烧结后, 接触面更加长大, 孔隙继续缩小并趋近球形。

无论扩散还是流动, 当温度升高后过程均加快进行。因单元系烧结是原子自扩散, 当温度低于再结晶温度时, 扩散很慢, 原子移动的距离也不大, 因此颗粒接触面的扩大很有限。只有当超过再结晶温度使自扩散加快后烧结才会明显地进行。如果流动是一种塑性流

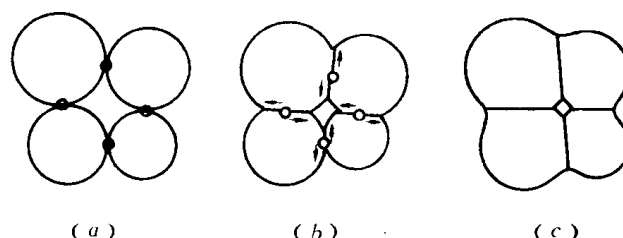


图 5-19 烧结过程接触面和孔隙形状、尺寸的变化模型

动（变形），温度升高也是有利的；虽然引起变形的表面应力也随温度升高而降低，但材料的屈服极限降低更快。

琼斯^[8]根据金属烧结同焊接机构相似的观点，认为引起烧结的力就是决定材料理论强度的联结力，而该力总是随温度升高而降低的。但是，阻碍烧结的一切因素也随温度升高而更迅速地减弱，所以颗粒间的联结强度总是随温度升高而增大。这些阻碍因素包括：（1）颗粒表面的不完全接触；（2）颗粒表面的气体和氧化膜；（3）化学反应或易挥发物析出的气体产物；（4）颗粒本身的塑性较差。

增大压制压力，可改善金属颗粒间的接触；由于气体或杂质（包括氧化物）的挥发还原或溶解等反应使颗粒间的金属接触增加；温度升高使颗粒塑性大大提高，这些均是对金属粉末烧结过程有利的。但是氧化物粉末，一般在接近熔点的温度下才能充分烧结，金属粉末则可在较宽的温度范围烧结。对塑性差的粉末，可采用合适的粒度组成，通过压制尽可能获得高的密度，改善颗粒的接触，使烧结时接触面上有更多的原子形成联结力。

单元系粉末烧结，存在最低的起始烧结温度，即烧结体的某种物理或力学性质出现明显变化的温度。许提^[2]以发生显著致密化的最低塔曼温度指数 α （烧结的绝对温度与材料熔点之比）代表烧结起始温度，并测定出：Au—0.3，Cu—0.35，Ni—0.4，Fe—0.4，Mn—0.45，W—0.4等，大致遵循金属熔点愈高， α 指数愈低的规律。但如果以另外的性能作标准，则烧结起始温度改变。因此，准确地确定一种粉末的烧结起始温度是较困难的。

金斯通-许提^[39]测定了电解铜粉的压坯在不同温度中烧结后的各种性能，作成如图 5-20 所示的曲线。从图可看到，在密度基本上不增加的温度范围内，抗拉强度、特别是电导率有明显的变化。电导率对反映颗粒间的接触在低温烧结阶段的变化十分敏感，所以是判断烧结程度和起始温度的主要标志。低温烧结时，孔隙特性不变化，致密化未发生。利用热膨胀仪来研究和测定烧结体的收缩也是一种有效的方法。

达维尔用测定金属辊对金属丝在不同温度时的咬入性来判断烧结的起始温度，发现各种金属的 α 值在 0.43~0.5，即比金属的再结晶温度稍高一些。

实际的烧结过程，都是连续烧结，温度逐渐升高达到烧结温度保温，因此各种烧结反应和现象也是逐渐出现和完成的。大致上可以把单元系烧结划分成三个温度阶段^[1]。

（1）低温预烧阶段（ $\alpha \leq 0.25$ ） 主要发生金属的回复，吸附气体和水分的挥发，压坯内成形剂的分解和排除。由于回复消除了压制时的残余弹性应力，颗粒接触反而相对减少，加上挥发物的排除，故压坯体积收缩不明显。在这阶段，密度基本维持不变，但因颗粒间

金属接触增加，导电性有所改善。

(2) 中温升温烧结阶段 ($\alpha \leq 0.4 \sim 0.55$) 开始出现再结晶，首先在颗粒内，变形的晶粒得以恢复，改组为新晶粒；同时颗粒表面氧化物被完全还原，颗粒界面形成烧结颈。故电阻率进一步降低，强度迅速提高，相对而言密度增加较缓慢。

(3) 高温保温完成烧结阶段 ($\alpha = 0.5 \sim 0.85$) 烧结的主要过程如扩散和流动充分进行并接近完成，形成大量闭孔，并继续缩小，使得孔隙尺寸和孔隙总数均有减少，烧结体密度明显增加。保温足够长时间后，所有性能均达到稳定值而不再变化。长时间烧结使聚晶得以长大，这对强度影响不大，但可能降低韧性和延伸率。

通常说的烧结温度，是指最高烧结温度，即保温时的温度，一般是熔点绝对温度的 $2/3 \sim 4/5$ 温度指数 $\alpha = 0.67 \sim 0.80$ 其低限略高于再结晶温度 其上限主要从技术及经济上考虑，而且与烧结时间同时选择。

烧结时间指保温时间，温度一定时，烧结时间愈长 烧结体性能也愈高。但时间的影响不如温度大 仅在烧结保温的初期，密度随时间变化较快，从图 5-21^[6]中可以看到这一点。实验也表明，烧结温度每升高 100°F (55°C) 所提高的密度，需要延长烧结时间几十或几百倍才能获得。因此，仅靠延长烧结时间是难以达到完全致密的，而且延长烧结时间，会降低生产率，故多采取提高温度，并尽可能缩短时间的工艺来保证产品的性能。当然过高地提高温度也会给生产设备和操作带来困难。

二、烧结密度与尺寸的变化

控制烧结件密度和尺寸的变化，对生产粉末零件极为重要，而在某种意义上来说，控制尺寸比提高密度更困难。因为密度主要靠压制控制，而尺寸不仅靠压制，还要靠烧结控制，可是零件烧结后各方向的尺寸变化（收缩）往往又是不同的。

在烧结过程中，多数情况下压制件总是收缩的，但有时也会膨胀。造成膨胀和密度降低的原因有：(1) 低温烧结时压制内应力的消除，抵销一部分收缩，因此，当压力过高时，烧结后会胀大；(2) 气体与润滑剂的挥发阻碍产品的收缩，因此升温过快，往往使产品鼓泡胀大；(3) 与气氛反应生成气体妨碍产品收缩。当产品收缩时，闭孔中气体的压力可增至很大，甚至超过引起孔隙收缩的表面张应力，这时孔隙收缩就停止；(4) 烧结时间过长或温度偏高，造成聚晶长大大会使密度略有降低；(5) 同素异晶转变可能引起比容改变而导

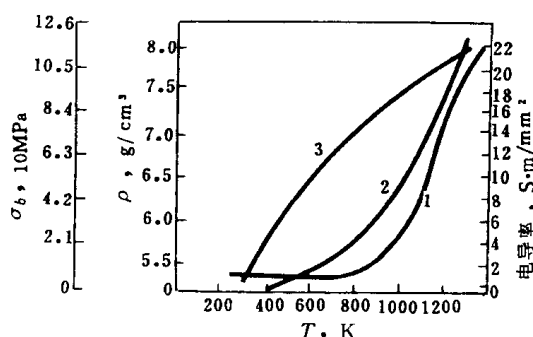


图 5-20 烧结温度对电解铜粉烧结 (H_2 , 2 小时) 的各种性能的影响
(单位压制压力 400MPa)
1—密度；2—抗拉强度；3—电导率

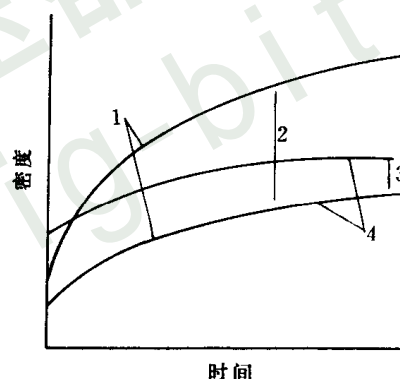


图 5-21 烧结密度-时间关系示意图
1—相同压坯密度；2—升高烧结温度；
3—提高压坯密度；4—相同烧结温度

致体积胀大。

压制产品的收缩，在垂直或平行于压制方向上是不等的，一般说，垂直方向的收缩较大（图 5-22 (a)），但是也有相反的情况（图 5-22 (b)），主要取决于颗粒形状。为表示压坯各方向收缩的不均匀性，可采用收缩比 R/A ——径向（垂直压制方向）同轴向（平行压制方向）的收缩值之比来表示。 $R/A=1$ 的情况不多，一般是 $R/A>1$ 或 $R/A<1$ ， R/A 偏离 1 愈大，收缩愈不均匀。影响 R/A 的因素有压制压力、粉末形状、压件高径比等。

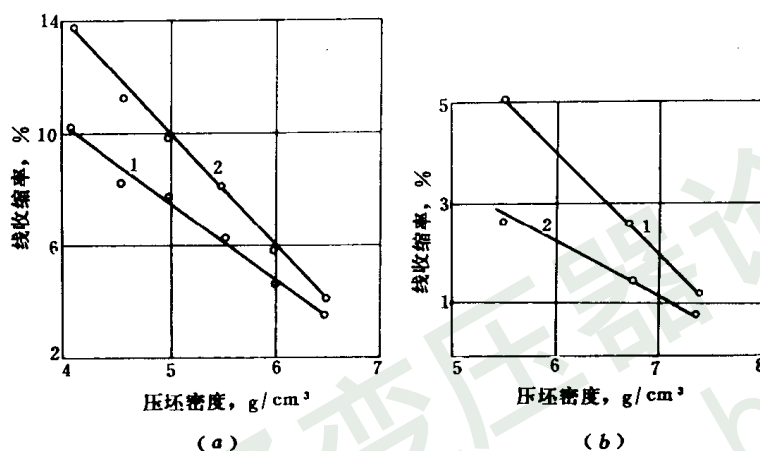


图 5-22 铁粉压坯烧结后的收缩率⁽⁶⁾

(a) 普通铁粉；(b) 片状铁粉

1—平行压制方向；2—垂直压制方向

三、烧结体显微组织的变化

粉末在适宜的条件下经压制、烧结可以获得与致密金属接近的性能。但对于一般的有孔烧结材料，显微组织中的孔隙形态、分布和大小对性能的影响最大。下面分别加以讨论。

1. 孔隙变化

尽管在某些情况下，烧结后的密度或尺寸变化不大，但是孔隙的形状、大小和数量的改变总是十分明显的。

烧结过程中，孔隙随时都在变化，由孔隙网络逐渐形成隔离的闭孔，孔隙球化收缩，少数闭孔长大。连通孔隙的不断消失与隔离闭孔的收缩是贯穿烧结全过程中组织变化的特征。前者主要靠体积扩散和塑性流动，表面扩散和蒸发凝聚也起一定作用；闭孔生成后，表面扩散和蒸发凝聚只对孔隙球化有作用，但不影响收缩，塑性流动和体积扩散才对孔隙收缩起作用。有人认为空位通过体积扩散跑出烧结体外产生孔隙收缩，但实际上是空位通过扩散在晶界上聚集，形成所谓“空位团”或“空位片”，一旦它们长大到一定程度，就会“塌陷”而被许多新的原子层所取代。晶界的存在可认为是隔离闭孔收缩的先决条件，图 5-15、5-16 两张金相照片充分证明了这一点。但也有人认为，空位在晶界上移动十分缓慢，空位聚集成孔隙使移动的晶界锚住，因此，除非有再结晶发生，否则小孔隙在晶界上是稳定的，只有借助于塑性流动才能消除。

—300 目雾化铜粉压制后于 1000℃ 烧结，其烧结体的总孔隙度及开孔隙度与闭孔隙度的变化关系如图 5-23^[4] 所示。总孔隙度 >10% 时，以开孔隙为主；总孔隙度低于 5%~10% 时，大部分为闭孔隙。但是在一般的粉末烧结材料中，由于孔隙度均超过 10%，所以大多数的孔隙为开孔隙。

闭孔的球化进行得很缓慢，所以在一般的烧结粉末制品中，多数孔隙仍为不规则状。因为粉末表面吸附的气体或其它非金属杂质对表面扩散和蒸发凝聚过程阻碍极大，只有极细粉末的烧结和某些化学活化烧结才能加快孔隙的球化过程。另外，提高烧结温度自然有利于孔隙球化。

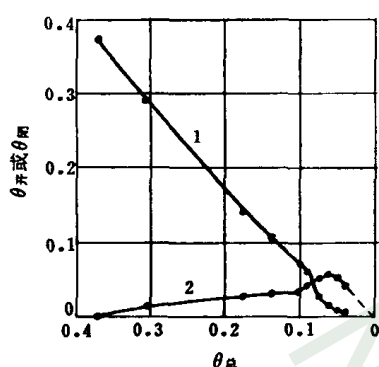


图 5-23 开孔隙度 $\theta_{开}$ 与闭孔隙度 $\theta_{闭}$ 随总孔隙度 θ 的变化
1— $\theta_{开}$ ；2— $\theta_{闭}$

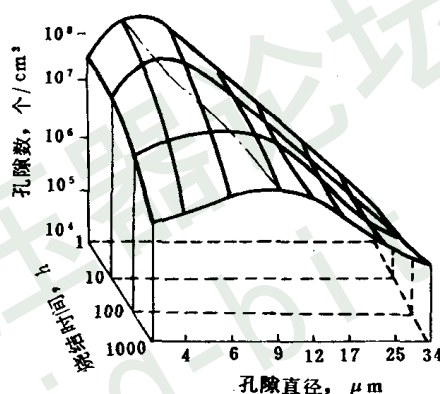


图 5-24 烧结时间对铜烧结体内孔隙分布的影响，1000℃氢气中烧结

莱因斯^[25]等人用铜粉在氢、氩、真空等气氛下烧结后，在显微镜下测定孔隙大小和数量。图 5-24 是在 1000℃ 氢气下烧结所测得的结果，可以看到：随着烧结时间的延长，总孔隙数量减少，而孔隙平均尺寸增大；最小孔隙消失，而大于一定临界尺寸的孔隙长大合并。烧结温度愈高，上述过程进行愈快。烧结后期，有些孔隙已大大超过原来的尺寸，而且在接近烧结体表面形成无孔的致密层。

2. 再结晶与晶粒长大

粉末冷压成形后烧结，同样发生回复、再结晶及晶粒长大等组织变化。回复使弹性内应力消除，主要发生在颗粒接触面上，不受孔隙的影响，在烧结保温阶段之前，回复就已基本完成。再结晶与烧结的主要阶段即致密化过程同时发生，这时原子重新排列、改组，形成新晶核并长大，或者借助晶界移动使晶粒合并，总之是以新的晶粒代替旧的，并常伴随晶粒长大的现象。粉末烧结材料的再结晶，有两种基本方式：

(1) 颗粒内再结晶 冷压制后变形的颗粒，在超过再结晶温度时烧结可发生再结晶，转变为新的等轴晶粒。但由于颗粒变形的不均匀性，颗粒间接触表面的变形最大，再结晶成核也最容易，因此，再结晶具有从接触面向颗粒内扩展的特点。只有压制压力很高，颗粒变形程度极大时，整个颗粒内才可能同时进行再结晶。例如，用 700MPa 的单位压制压力

压制电解铜粉 在 600℃加热 16h后作金相观察，整个颗粒的外形仍未起变化。

(2) 颗粒间聚集再结晶 烧结颗粒间界面通过再结晶形成晶界，而且向两边颗粒内移动，这时颗粒合并，称为颗粒聚集再结晶。当粉末由单晶颗粒组成（如极细粉末）时，聚集再结晶就通过颗粒的合并而发生，晶粒明显长大。在 $\alpha=0.4\sim0.5$ 的温度下烧结 颗粒间产生“桥接”，就是聚集再结晶的开始；而在达到 $\alpha=0.75\sim0.85$ 的温度以后，聚晶就剧烈长大，这时颗粒内和颗粒间的原始界面都变成新的晶界，无法区别。

烧结的回复、再结晶与晶粒长大的动力同烧结过程本身的动力是完全一致的。因为内应力和晶界的界面能与孔隙表面能一样，构成烧结系统的过剩自由能，因而回复使内应力消除，再结晶与晶粒长大使晶界面及界面能减小也使系统自由能降低。但是晶粒长大的动力一般要低于烧结过程的动力。计算表明：如果晶粒长大在多晶体内部均匀进行，从 $1\mu\text{m}$ 长到 1cm 自由能降低仅为 $500\sim2000\text{J/kg}$ ，所以晶粒长大或晶界移动很易受阻而停止，这些障碍包括第二相、杂质的粒子、孔隙和晶界沟。下面分别讨论晶界移动和晶粒长大受阻的情形。

1) 孔隙的影响 孔隙是阻止晶界移动和晶粒长大的主要障碍。图 5-25⁽⁶⁾表示晶界上如有孔隙，晶界长度（实际为晶界表面积）减小，晶界要移动到无孔的新位置去，就要增加晶界面和界面自由能，所以晶界移动困难。特别是大孔隙，靠扩散很难消失，常常残留在烧结后的晶界上，造成对晶界的钉扎作用。

但是，晶界一般是弯曲的，曲率愈大，晶界总长度也愈大。晶界就象崩紧的弦一样，力图伸展变直，以求降低晶界总能量，造成晶界向曲率中心方向移动的趋势。因此，某些曲率较大的晶界，有可能挣脱孔隙的束缚而移动，使晶界曲率减小，晶界总能量降低，以致可以补偿晶界跨越孔隙所增加的那部分晶界能量。金相照片显示了晶界扫过晶粒面上的无数小孔隙向前移动的情形：在晶界扫过的后面留下一片无孔隙的区域，显然是那些小孔隙被晶界吸收而消失的结果；但是留在晶界后面的大孔隙由于离晶界更远，空位扩散的路径更长，因而难于消失，这说明，烧结后期的残留孔隙大都分布在距离晶界较远的晶粒内部⁽⁴⁾。

由于孔隙对晶界移动的阻碍作用，烧结时晶粒长大总是发生在烧结的后期，即孔隙数量和大小明显减小以后。

2) 第二相的作用 如图 5-26⁽⁶⁾所示：当原始晶界 (a) 移动碰到第二相质点如杂质时，晶界首先弯曲，晶界线拉长 (b)，但这时杂质相的原始界面的一部分也变为晶界，使系统总的相界面和能量仍维持不变。但是，如果晶界继续移动，越过杂质相 (c) 基体与杂质相的那部分界面就得到恢复，系统又需增加一部分能量，所以晶界是不易挣脱质点的障碍向前移动的。当晶界的曲率不大，晶界变直所减小的能量不足以抵销这部分能量的增加时，杂质对晶界的钉扎作用就强，只有弯曲度大的晶界才能越过杂质移动。

第二相的体积百分数量愈大，对再结晶和晶粒长大的阻力就愈强，最后得到的晶粒就愈细；如果杂质体积百分数不变，质点尺寸愈大，对再结晶总的阻力相对减弱，因而晶粒也愈大。甄纳 (Zener) 提出下面公式计算再结晶后晶粒的大小：

$$d_f = \frac{d}{f} \quad (5-43)$$

式中 d_f ——晶粒直径；

d ——第二相质点的平均直径；

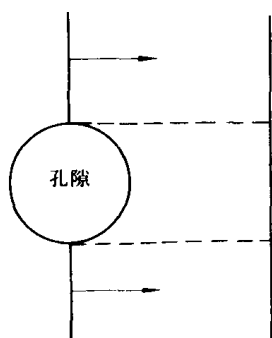


图 5-25 孔隙阻止晶界移动

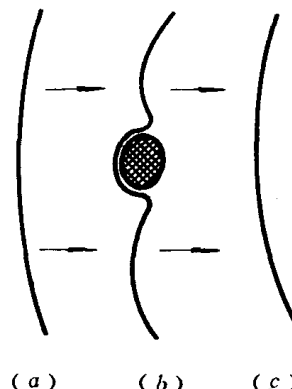


图 5-26 晶界移动通过第二相质点

f —— 第二相体积百分数。

上式也可用来估计孔隙度对再结晶晶粒大小的影响，即计算能防止晶粒长大的最低孔隙度。假定晶粒完全不长大，即新晶粒 d_f 与原始晶粒 d_0 相等，而孔隙尺寸通常为 $d = d_0/10$ ，那么利用 (5-43) 式，则有

$$d/d_0 = d/d_f = f = 0.1$$

表示烧结后，当剩余孔隙度降低到 10% 以下时，晶粒才能开始长大，证明晶粒长大基本上只发生在烧结的后期。

3) 晶界沟的影响 在多晶材料内，露出晶体表面的晶界形成所谓晶界沟 (图 5-27)，它是晶界和自由表面上两种界面张力 γ_b 和 γ_s 相互作用达到平衡的结果。晶界沟的大小用二面角 ψ 表示，根据力平衡原理，有下面方程式成立：

$$\cos(\psi/2) = \gamma_b/2\gamma_s$$

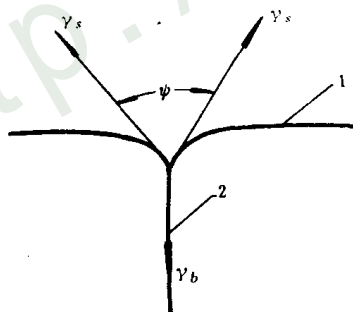


图 5-27 晶界沟的形成
1—晶体自由表面；2—晶粒界面

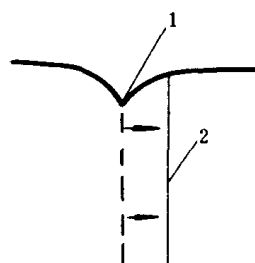


图 5-28 晶界沟上的晶界在晶粒内的移动
1—晶界沟；2—移动后的新晶界

当晶界沟上的晶界移动时 (图 5-28)，晶界面将增加，使系统界面自由能增高，因此，晶界沟是阻止晶界移动或晶粒长大的 [6]。

在致密材料内，晶界沟的阻碍作用不很强，但粉末烧结材料的晶粒细，并且粉末在高温烧结后形成许多类似金属高温退火的晶界沟，因此阻碍作用比较明显。

粉末烧结材料的再结晶同致密材料比较有以下的特点：

1) 粉末烧结材料中如有较多的氧化物、孔隙及其它杂质，则聚晶长大受阻碍，故组织的晶粒较细；相反，粉末纯度愈高，晶粒长大趋势也愈大。

2) 烧结材料中晶粒显著长大的温度较高，仅当粉末压制采用极高压力时，才明显降低。例如钨粉压坯，当单位压制压力为 120MPa 时，用金相方法测定的晶粒长大温度为 1227℃；而在单位压制压力提高到 500MPa 时，降为 927℃⁽²⁾。

3) 粉末粒度影响聚晶长大。因为孔隙尺寸随粉末粒度增大而增大，对晶界移动的阻力也增加，故聚晶长大趋势减小。例如烧结细铁粉压坯，金相观察颗粒外形消失（标志聚集再结晶发生）的温度为 800℃，而粗铁粉甚至在 1200℃ 还能清晰地分辨颗粒的轮廓⁽³⁾。

4) 烧结金属在临界变形程度下，再结晶后晶粒显著长大的现象不明显，而且晶粒没有明显的取向性。因为粉末压制时颗粒内的塑性变形是不均匀的，也没有强烈的方向性。

四、影响烧结过程的因素

粉末的烧结性可以用烧结体的密度、强度、延性、电导率以及其它性能的变化来衡量，反过来也可根据这些变化来研究各种因素对烧结的影响。

对烧结起促进或阻碍作用，或者对物质迁移起加速或延缓作用的各种因素，是通过下面的一种或几种方式起作用的⁽⁷⁾：

- (1) 改变颗粒间的接触面积或接触状态；
- (2) 改变物质迁移过程的激活能；
- (3) 改变参与物质迁移过程的原子数目；
- (4) 改变物质迁移的方式或途径。

主要从四个方面讨论影响烧结的因素。

1. 结晶构造与异晶转变

比较立方、六方和四方晶系的金属粉末的烧结行为，可发现烧结起始温度（以温度指数 α 代表）是随点阵对称性的降低而增高的。但是铅、锡、镉、锌等低熔点金属因为表面氧化膜极难除掉，掩盖了烧结性的优劣，不符合该规律。

关于异晶转变的影响，研究得最多的是铁粉烧结。在 α -Fe 区域，烧结迅速进行，这与 α -Fe 的自扩散系数高于 γ -Fe 的规律一致。如图 5-29⁽⁴⁰⁾所示：铁粉在 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的转变温度附近（800~950℃）烧结时，所有性能的变化曲线上均出现突变点（转折点）。这是因为异晶转变引起体积变化（ $\alpha \rightarrow \gamma$ 比容减小），使孔隙度增大。粉末愈细，现象愈明显。另一原因是，铁在通过奥氏体转变临界温度 A_3 烧结时发生晶粒长大，使孔隙封闭在 γ -Fe 的粗晶粒内破坏了颗粒间的接触，致使强度增高变慢。烧结铈在发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 和 $\beta \rightarrow \gamma$ 异晶转变时，也出现

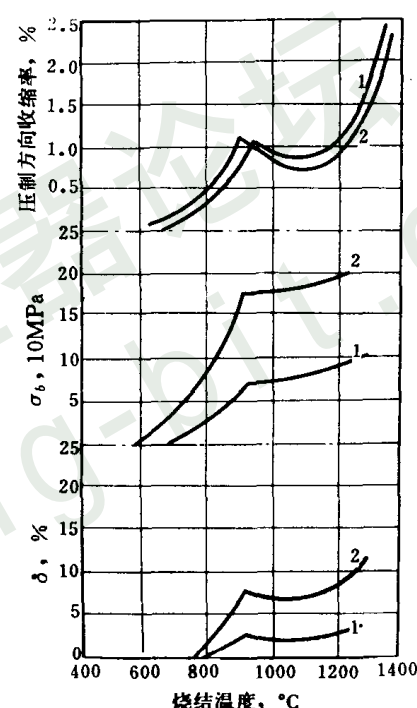


图 5-29 还原铁粉压坯烧结后
收缩率、抗拉强度和延伸率随烧
结温度的变化
1—单位压制压力 300MPa；
2—单位压制压力 700MPa

类似的现象。

2. 粉末活性

粉末活性包括颗粒的表面活性与晶格活性两方面，前者取决于粉末的粒度、粒形（即粉末的比表面大小），后者由晶粒大小、晶格缺陷、内应力等决定。在其他条件相同时，粉末愈细，两种活性同时增高。

费道尔钦科^[41]用 Fe、Ni、Co、Cr 及氧化物粉末研究了粉末的比表面与烧结活性之间的关系。粉末粒度减小将使烧结的起始温度降低，使收缩率增大（图 5-30^[2]、5-31^[2]、5-32^[3]）一般说，低温还原和低温煅烧金属盐类得到的金属和氧化物粉末，具有较细的粒度和高的烧结活性。

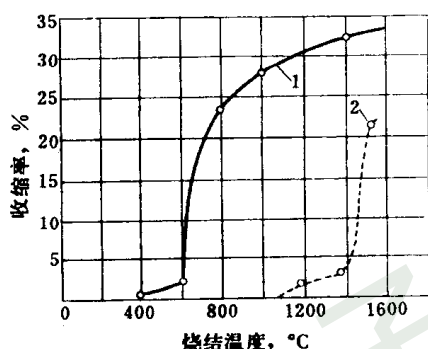


图 5-30 铁粉粒度对压坯烧结收缩率的影响

1—孔隙体积 10% ,细粉 (1 μ m);
2—孔隙体积 25% ,粗粉 (50 μ m)

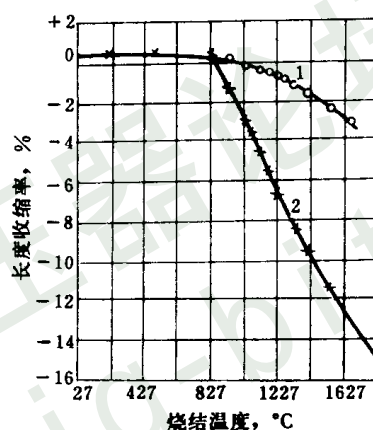


图 5-31 压制钨坯条在不同温度烧结的收缩值

1—粗粉末；2—细粉末

颗粒内晶粒大小对烧结过程也有相当大的影响。晶粒细，晶界面就多，对扩散过程有利，因此由单晶颗粒组成的粉末，烧结时晶粒长大的趋势小；而多晶颗粒则晶粒长大的倾向大。

粉末晶体的非平衡状态由过剩空位、位错及内应力等所决定，与制取粉末的方法关系很密切。高温煅烧的 Al_2O_3 粉，经长时间球磨后，活性提高，因为球磨会造成颗粒内大量的晶格缺陷。球磨对氧化物粉末活性的提高比金属粉末更显著，因为金属的再结晶温度低，在烧结致密化发生之前，再结晶过程就已开始，缺陷大部分得到回复。尽管这样，金属粉末由于冷加工造成的内应力对再结晶和烧结也起一定促进作用。格根津（Гегизин）和皮涅斯研究了存在内应力的电解铜粉的烧结收缩速率与温度的关系（图 5-33）。可以看出：在每一种升温速度下均出现收缩速率的极大值，而对应的温度又是不同的。在该温度下金属颗粒内的晶格畸变能释放得多，扩散系数最大。对于有大量内应力存在的金属粉末，减慢升温速度有利于回复和再结晶在较低温度下充分地完成，因而使烧结体在较低温度时就开始明显收缩。

3. 外来物质

主要讨论粉末表面的氧化物和烧结气氛的影响。

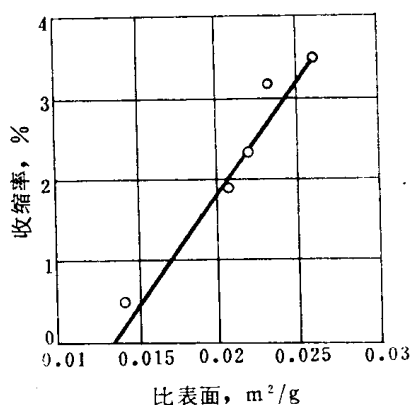


图 5-32 铁粉压坯烧结收缩率和粉末比面的关系

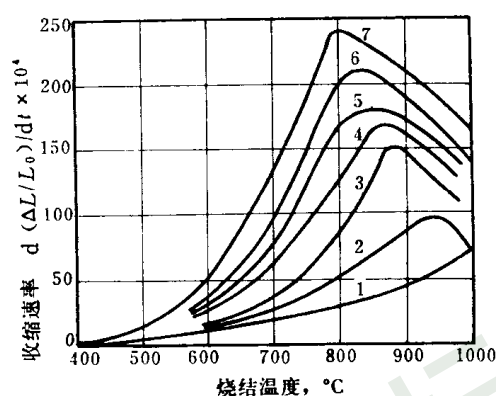


图 5-33 电解铜粉压坯在不同加热

速度下的收缩速率与烧结温度的关系^[7]

1—50℃/s; 2—2℃/s; 3—0.8℃/s; 4—0.4℃/s;

5—0.2℃/s; 6—0.1℃/s; 7—0.05℃/s

(1) 粉末表面的氧化物，如果在烧结过程中能被还原或溶解在金属中，当氧化层小于一定厚度时（铜粉、铁粉的厚度分别为 40~50nm 和 40~60nm），对烧结有促进作用。因为氧化膜很快被还原成金属时，原子的活性增大，很容易烧结。许多实验证明预氧化烧结过程的激活能可以降低，但如果表面氧化物层太厚或不能被还原，反将阻碍烧结进行（扩散的障碍）。例如，铝粉的氧化膜在普通气氛下不被还原，很难烧结致密。不锈钢粉含有 Cr，也由于同样的原因，在露点较高或含碳的气氛下烧结性能差。低熔点金属如 Sn、Zn 等粉末，即使氧化膜很薄也对烧结造成很大阻碍。

(2) 烧结气氛对不同粉末的影响不一样。难还原的金属粉末烧结所需气氛的还原性要强（氧分压低，湿度低），真空烧结对于多数金属的烧结都有利，但真空烧结使金属的挥发损失增大，成分改变，而且容易造成产品变形。烧结气氛中添加活性成分能活化某些粉末的烧结。气氛中氧的分压对氧化物材料的烧结影响最明显。在湿氢或氮、氩等惰性气体中烧结氧化物能降低烧结温度。如在水蒸气存在下烧结氧化铀，只需要 1300℃ 就能获得极高的密度。许多氧化物，在超过正常化学当量的氧含量下，如 UO_2 的 O/U 比值为 2.05~2.15 时，烧结性能最好，只是烧结后还需在干氢中退火以去掉残余氧^[7]。变价 CuO 粉末当离解压与气氛中氧的分压相等时，烧结进行得最快。

4. 压制压力

压制工艺影响烧结过程，主要表现在压制密度、压制残余应力、颗粒表面氧化膜的变形或破坏以及压坯孔隙中气体等的作用上。利尼尔发现，铜粉压坯的残余应力仅在烧结的低温（210~400℃）阶段对收缩有影响，因高温收缩前，内应力早已消除。许多金属粉末的烧结都有类似现象。如压制压力很高，烧结时由于内应力急剧消除使密度反而降低（因高压下压坯密度已经很高）图 5-34 为不同压制压力下，烧结密度随温度变化的示意曲线。可见压力极高时，烧结后密度降低。

皮涅斯等人测定了铜粉压坯在升温 and 保温过程的收缩曲线，如图 5-35 所示：压坯原始

孔隙度（六种不同孔隙度） θ 愈低，压坯内气体阻碍收缩的作用愈强，当孔隙度低于 14% 以后，烧结后根本不收缩， $\Delta L/L_0$ 出现负值（膨胀）。而且，粉末愈细，膨胀愈显著。缓慢升温，使压坯内气体容易在孔隙封闭前排出，可减少压坯的膨胀。

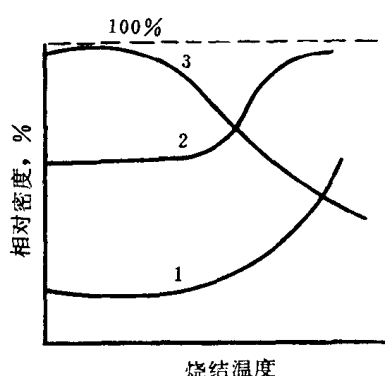


图 5-34 粉末压坯密度对烧结密度的影响⁽²⁾
1—低压力；2—中等压力；3—高压

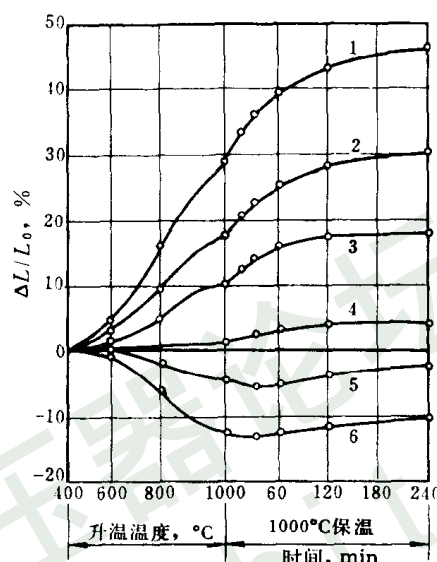


图 5-35 压坯孔隙度对烧结收缩或膨胀的影响⁽⁷⁾

1— $\theta=60\%$ ；2— $\theta=40\%$ ；3— $\theta=26\%$ ；
4— $\theta=18\%$ ；5— $\theta=14\%$ ；6— $\theta=8\%$

第五节 多元系固相烧结

多数粉末冶金材料是由几种组分（元素或化合物）的粉末烧结而成的。烧结过程不出现液相的称为多元系固相烧结，包括组分间不互溶和互溶的两类，单相或均匀合金粉末，如果在烧结过程中不改变成分或不发生相变，也可与纯金属粉末一样看作单元系烧结。

多元系固相烧结比单元系烧结复杂得多，除了同组元或异组元颗粒间的粘结外，还发生异组元之间的反应、溶解和均匀化等过程，而这些都是靠组元在固态下的互相扩散来实现的，所以，通过烧结不仅要达到致密化，而且要获得所要求的相或组织组成物。扩散、合金均匀化是极缓慢的过程，通常比完成致密化需要更长的烧结时间。

一、互溶系固相烧结

组分互溶的多元系固相烧结有三种情况⁽⁷⁾：(1) 均匀（单相）固溶体粉末的烧结；(2) 混合粉末的烧结；(3) 烧结过程固溶体分解。第一种情况属于单元系烧结，基本规律同前一节讲的相同。吐姆勒（Thümmeler）用低浓度的单相固溶体（Fe-Sn、Fe-Mo、Fe-Ni、Cu-Sn）的合金丝绕在同成分的合金棒上进行模拟烧结实验，与单纯的基体金属的烧结对比后发现：合金的烧结性及最终达到的性能取决于固溶体的物理和热力学性质。第三种情况不常有，仅在文献中报导过铜汞齐的烧结实验，发现在 750~900℃ 时汞齐的分解对烧结有促进作用。下面只讨论混合粉末的烧结。

1. 一般规律

混合粉末烧结时在不同组分的颗粒间发生的扩散与合金均匀化过程，取决于合金热力学和扩散动力学^[4]。如果组元间能生成合金，则烧结完成后，其平衡相的成分和数量大致可根据相应的相图确定。但由于烧结组织不可能在理想的热力学平衡条件下获得，要受固态下扩散动力学的限制，而且粉末烧结的合金化还取决于粉末的形态、粒度、接触状态以及晶体缺陷、结晶取向等因素，所以比熔铸合金化过程更复杂化，也难获得平衡组织。

烧结合金化中最简单的情况是二元系固溶体合金。当二元混合粉末烧结时，一个组元通过颗粒间的联结面扩散并溶解到另一组元的颗粒中，如 Fe-C 材料中石墨溶于铁中，或者二组元互相溶解（如铜与镍），产生均匀的固溶体颗粒。

假定有金属 A 和 B 的混合粉末，烧结时在两种粉末的颗粒接触面上，按相图反应生成平衡相 A_xB_y ，以后的反应将取决于 A、B 组元通过反应产物 AB（形成包覆颗粒表面的壳层）的互扩散。如果 A 能通过 AB 进行扩散，而 B 不能，那么 A 原子将通过 AB 相扩散到 A 与 B 的界面上再与 B 反应，这样 AB 相就在 B 颗粒内滋生。通常，A 与 B 均能通过 AB 相互扩散，那么反应将在 AB 相层内发生，并同时向 A 与 B 的颗粒内扩展，直至所有颗粒成为具有同一平均成分均匀固溶体为止。

假若反应产物 AB 是能溶解于组元 A 或 B 的中间相（如电子化合物）那么界面上的反应将复杂化。例如 AB 溶于 B 形成有限固溶体，只有当饱和后，AB 才能通过成核长大重新析出，同时，饱和固溶体的区域也逐渐扩大。因此，合金化过程将取决于反应生成相的性质、生成次序和分布，取决于组元通过中间相的扩散，取决于一系列反应层之间的物质迁移和析出反应。但是，扩散总归是决定合金化的主要动力学因素，因而凡是促进扩散的一切条件，均有利于烧结过程及获得最好的性能。扩散合金化的规律可以概括为以下几点^[4]：

（1）金属扩散的一般规律是：原子半径相差越大，或在元素周期表中相距越远的元素，互扩散速度也越大；间隙式固溶的原子，扩散速度比替换式固溶的大得多；温度相同和浓度差别不大时，在体心立方点阵相中，原子的扩散速度比在面心立方点阵相中快几个数量级。在金属中溶解度最小的组元，往往具有最大的扩散速度（表 5-4）。各种元素在铁中的扩散系数（表 5-5）和溶解度（表 5-6），对于烧结铁基制品中合金元素的选择有一定参考价值。可以看到：在 α -Fe 与 γ -Fe 中溶解度大的元素，扩散系数反而小。

根据表 5-5，在 α -Fe 和 γ -Fe 中扩散系数不同的元素可分为四种类型：1）氢在 α -Fe 以及 γ -Fe 中扩散系数最大，属于间隙扩散；2）硼、碳和氮在铁中也属于间隙扩散，但其扩散系数较小（仅为氢的六百分之一）；3）镍、钴、锰、铝在铁中形成替换式固溶体，扩散系数仅为形成间隙固溶体元素的万分之一到十万分之一；4）氧、硅、铝等元素介于形成间隙式和替换式固溶体之间，由于缺乏扩散系数的可靠数据，尚不能作结论。

表 5-4 元素在银中的扩散系数和溶解度

项 目	元 素						
	Sb	Sn	In	Cd	Au	Pd	Ag（自扩散）
扩散系数（760℃）， $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$	1.4	2.3	1.2	0.95	0.36	0.24	0.16
最大溶解度，%（原子）	5	12	19	42	100	100	100

表 5-5 元素在铁的低浓度固溶体中的扩散系数, cm^2/s

元 素	$\alpha\text{-Fe}$, 800 C	$\gamma\text{-Fe}$, 1100°C
H	2.1×10^{-4}	2.8×10^{-4}
B	2.3×10^{-7}	9.0×10^{-7}
N	1.3×10^{-6}	6.5×10^{-8} (950°C)
C	1.6×10^{-6}	6.3×10^{-7}
Fe (自扩散)	4.0×10^{-12}	9.0×10^{-12}
Si	7.5×10^{-11}	4.0×10^{-10} (1200°C)
Co	1.9×10^{-12}	3.4×10^{-12}
Cr	0.5×10^{-12}	5.1×10^{-12}
W	2.0×10^{-12}	3.9×10^{-12}
Cu	1.1×10^{-12}	—
Ni	—	8.0×10^{-12}
Mn	—	2.0×10^{-11}
Mo	7.0×10^{-12}	4.0×10^{-11}

表 5-6 元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度

元 素	在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度	在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度
Al	36%	1.1% (含碳时稍高)
B	~0.008%	0.018%~0.026%
C	0.02%	2.06%
Co	76%	无限
Cr	无限	12.8% (含 0.5%C 时为 20%)
Cu	700°C 时 1%, 室温时 0.2%	8.5% (含 1%C 时为 8%)
Mn	~3%	无限
Mo	37.5% (低温时降低)	~3% (含 0.3%C 时为 8%)
N	0.1%	2.8%
Nb	1.8%	2.0%
Ni	~10% (与碳含量无关)	无限
Si	18.5% (含碳时溶解度仍很高)	~2% (含 0.35%C 时为 9%)
P	2.8% (与碳含量无关)	~0.2
Ti	~7% (低温时降低)	0.63% (含 0.18%C 时为 1%)
V	无限	~1.4% (含 0.2%C 时为 4%)
W	33% (低温时降低)	3.2% (含 0.25%C 时为 11%)
Zr	~0.3%	0.7%

(2) 在多元系中, 由于组元的互扩散系数不相等, 产生柯肯德尔 (Kirkendall) 效应, 证明是空位扩散机构起作用。当 A 与 B 元素互扩散时, 只有当 A 原子与其邻近的空位发生换位的几率大于 B 原子自身的换位几率时, A 原子的扩散才比 B 原子快, 因而通过 AB 相互扩散的 A 和 B 原子的互扩散系数不等, 在具有较大互扩散系数原子的区域内形成过剩空位, 然后聚集成微孔隙, 从而使烧结合金出现膨胀。因此, 一般说在这种合金系中, 烧结的致密化速率要减慢。

(3) 添加第三元素可显著改变元素 B 在 A 中的扩散速度。例如在烧结铁中添加 V、Si、Cr、Mo、Ti、W 等形成碳化物的元素会显著降低碳在铁中的扩散速度和增大渗碳层中碳的浓度。添加 4%Co 使碳在 $\gamma\text{-Fe}$ (1% 的碳原子浓度) 中的扩散速度提高一倍; 而添加 3%Mo 或 1%W 时, 减小一倍。添加第三元素对碳在铁中扩散速度的影响, 取决于其在周期表中的位置: 靠铁左边属于形成碳化物的元素, 降低扩散速度; 而靠右边属非碳化物形成元素, 增大扩散速度。黄铜中添加 2%Sn 使锌的扩散系数增大九倍。添加 3.5%Pb 时, 增大十四倍; 加 Si、Al、P、S 均可增大扩散系数。

(4) 二元合金中, 根据组元、烧结条件和阶段的不同, 烧结速度同两组元单独烧结时相比, 可能快也可能慢。例如铁粉表面包覆一层镍时, 由于柯肯德尔效应, 烧结显著加快。

Co-Ni, Ag-Au 系的烧结也是如此。

许多研究表明,添加过渡族元素(Fe, Co, Ni),对许多氧化物和钨粉的烧结均有明显促进作用,但是,Cu-Ni 系烧结的速度反而减慢。因此决定二元合金烧结过程的快慢不是由能否形成固溶体来判断,而取决于组元互扩散的差别。如果偏扩散所造成的空位能溶解在晶格中,就能增大扩散原子的活性,促进烧结进行;相反,如空位聚集成微孔,反将阻碍烧结过程。

(5) 烧结工艺条件(温度、时间、粉末粒度及预合金粉末的使用)的影响将在下一段说明。

2. 无限互溶系

属于这类的有 Cu-Ni、Co-Ni、Cu-Au、Ag-Au、W-Mo、Fe-Ni 等。对其中的 Cu-Ni 系研究得最成熟,现讨论如下:

Cu-Ni 具有无限互溶的简单相图。用混合粉烧结(等温),在一定阶段发生体积增大现象,烧结收缩随时间的变化,主要取决于合金均匀化的程度。图 5-36^[7] 的烧结收缩曲线表明:纯 Cu 粉或纯 Ni 粉单独烧结时,收缩在很短时间内就完成;而它们的混合粉末烧结时,未合金化之前,也产生较大收缩,但是随着合金均匀化的进行,烧结反出现膨胀,而且膨胀与烧结时间的方根($t^{1/2}$)成正比,使曲线直线上升,到合金化完成后才又转为水平。因为柯肯德尔效应符合这种关系,所以,膨胀是由偏扩散引起的。图 5-37 为 Cu-Ni 混合粉烧结收缩与合金化程度的关系曲线。

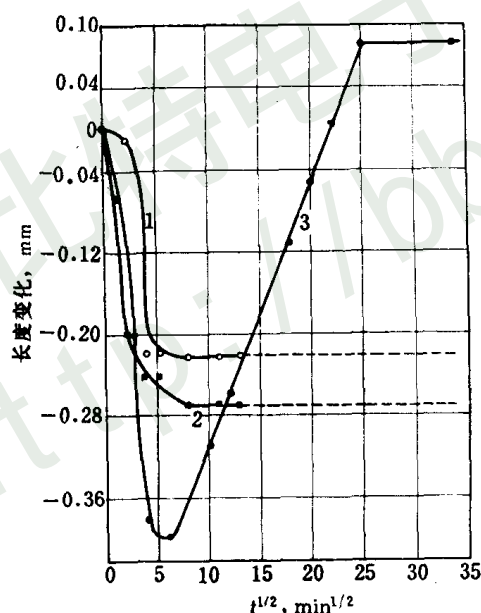


图 5-36 铜粉、镍粉及铜-镍混合粉
烧结的收缩曲线(950℃)
1—纯 Cu 粉; 2—纯 Ni 粉;
3—41%Cu+59%Ni 混合粉

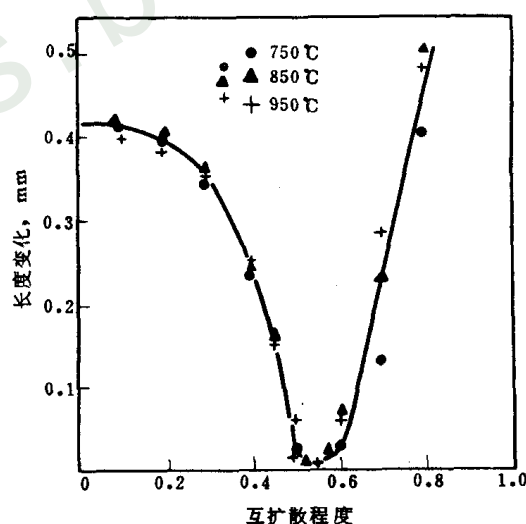


图 5-37 铜-镍混合粉烧结均匀化程度
对试样长度变化的影响

可以采用磁性测量、X 光衍射和显微光谱分析等方法来研究粉末烧结的合金化过程。图 5-38^[42]是用 X 光衍射法测定的 Cu-Ni 烧结合金的衍射光强度分布图,分布愈宽的曲线(1)

表明合金成分愈不均匀。根据衍射光强度与衍射角的关系，可以计算合金的浓度分布。

许多人通过测定激活能数据（43.1~108.8kJ/mol）证明，Cu-Ni 合金烧结的均匀化机构是以晶界扩散和表面扩散为主。Fe-Ni 合金烧结也是表面扩散的作用大于体积扩散。随着烧结温度升高和进入烧结的后期，激活能升高；但是有偏扩散存在和出现大量扩散空位时，体积扩散的激活能也不可能太高。因此，均匀化也同烧结过程的物质迁移那样，也应该看作是由几种扩散机构同时起作用。

费歇尔-鲁德曼（Rudman）^[43]和黑克尔（Heckel）^[44]等人应用“同心球”模型（图 5-39）研究形成单相固溶体的二元系粉末在固相烧结时的合金化过程。该模型假定 A 组元的颗粒为球形，被 B 组元的球壳所完全包围，而且无孔隙存在，这与密度极高的粉末压坯的烧结情况是接近的。用稳定扩散条件下的菲克第二定律进行理论计算所得到的结果与实验资料符合得比较好。按同心球模型计算并由扩散系数及其与温度的关系可以制成算图，借助图算法能方便地分析各种单相互溶合金系统的均匀化过程和求出均匀化所需的时间。

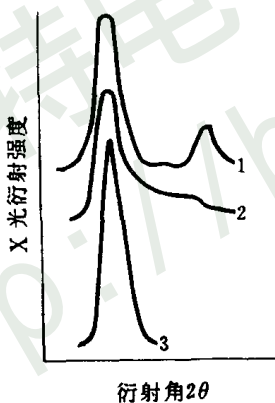


图 5-38 80%Cu+20%Ni 烧结合金
试样的 X 光衍射强度分布曲线
烧结温度 950℃。1—未烧结混合粉；
2—烧结 1h；3—烧结 3h

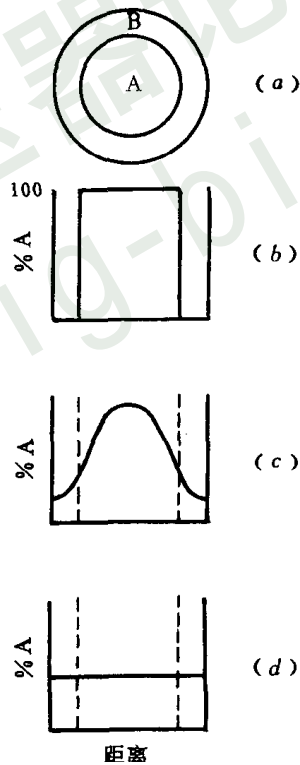


图 5-39 烧结合金化模型
(a) 同心球模型横断面；(b) $t=0$ 时浓度分布；
(c) t 时刻浓度分布；(d) $t=\infty$ 时浓度分布

描述合金化程度，可采用所谓均匀化程度因数：

$$F = m_t / m_{\infty}$$

式中 m_t —— 在时间 t 内，通过界面的物质迁移量；

m_{∞} —— 当时间无限长时，通过界面的物质迁移量。

表 5-7 粉末和工艺条件对 Cu-Ni 混合粉在烧结时合金化的 F 值的影响

混合料粉末类型 ^①	粉末粒度 目	单位压制压力 100MPa	烧结温度 ℃	烧结时间 h	F 值
Cu 粉 + Ni 粉	-100+140	7.7	850	100	0.64
		7.7	950	1	0.29
		7.7	950	50	0.71
		7.7	1050	1	0.42
		7.7	1050	54	0.87
	-270+325	7.7	850	100	0.84
		7.7	950	1	0.57
		7.7	950	50	0.87
		7.7	1050	1	0.69
		7.7	1050	54	0.91
		0.39	950	1	0.41
		7.7	950	1	0.52
Cu-Ni 预合金粉 ^② + Ni 粉	-100+140	7.7	950	1	0.52
		7.7	950	50	0.71
Cu 粉 + Cu-Ni 预合金粉 ^③	-270+325	7.7	950	1	0.65
Cu 粉 + Cu-Ni 预合金粉 ^④	-270+325	7.7	950	1	0.80

所有试样中 Ni 的平均浓度为 52%； 预合金粉成分为 70%Cu+30%Ni；
预合金粉成分为 69%Ni+27%Cu，余为 Si、Mn、Fe 等杂质；
以 Ni 包 Cu 的复合粉末，其成分为 70%Ni+30%Cu。

F 值在 0~1 之间变化， $F=1$ 相当于完全均匀化。表 5-7^[6]列举了 Cu-Ni 粉末烧结合金在不同工艺条件下测定的 F 值，从中可以看出影响 Cu-Ni 混合粉压坯的合金化过程的因素有：

(1) 烧结温度 是影响合金化最重要的因素。因为原子互扩散系数是随温度的升高而显著增大的，如表中数据表明，烧结温度由 950℃ 升至 1050℃ 即提高 10%， F 值提高 20%~40%。

(2) 烧结时间 在相同温度下，烧结时间越长，扩散越充分，合金化程度就越高，但时间的影响没有温度大。如表中数据表明，如 F 由 0.5 提高到 1，时间需增加 500 倍。

(3) 粉末粒度 合金化的速度随着粒度减小而增加。因为在其它条件相同时，减小粉末粒度意味着增加颗粒间的扩散界面并且缩短扩散路程，从而增加单位时间内扩散原子的数量。

(4) 压坯密度 增大压制压力，将使粉末颗粒间接触面增大，扩散界面增大，加快合金化过程，但作用并不十分显著，如压力提高 20 倍， F 值仅增加 40%。

(5) 粉末原料 采用一定数量的预合金粉或复合粉同完全使用混合粉比较，达到相同的均匀化程度所需的时间将缩短，因为这时扩散路程缩短，并可减少要迁移的原子数量。

(6) 杂质 如表 5-7 所示，Si、Mn 等杂质阻碍合金化，因为存在于粉末表面或在烧结过程形成的 MnO、SiO₂ 杂质阻碍颗粒间的扩散进行。

烧结 Cu-Ni 合金的物理-机械性能随烧结时间的变化如图 5-40^[2]所示。烧结尺寸变化 ΔL 的曲线表明，烧结体的密度，比其它性能更早地趋于稳定；硬度在烧结一段时间内有所

降低，以后又逐渐增高；强度、延伸率与电阻的变化可以延续很长的时间。

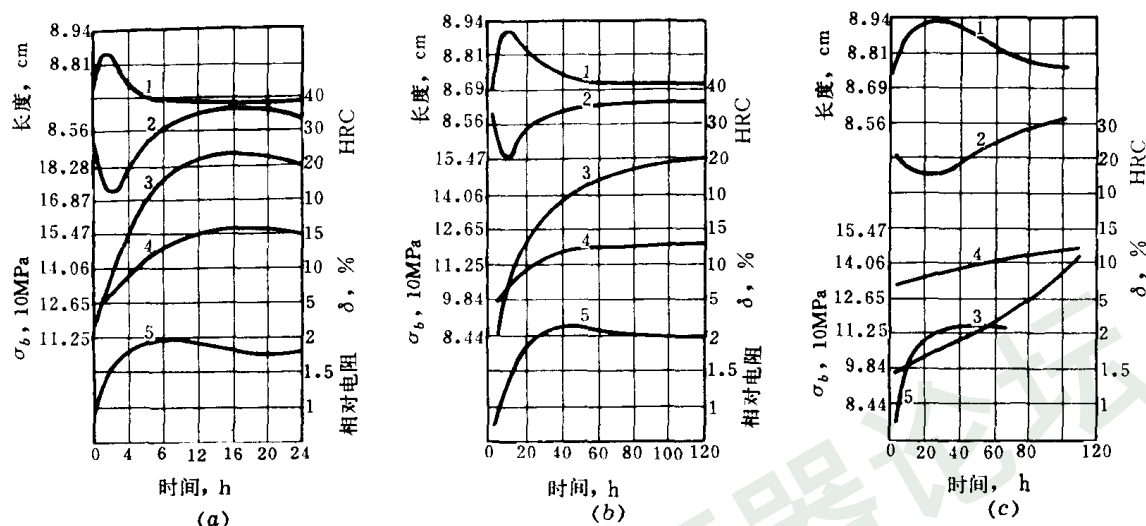


图 5-40 Cu-Ni (70-30) 混合粉烧结体性能随时间的变化 (980 烧结)

粒度: (a) 325 目; (b) 250~325 目; (c) 150~200 目

性能: 1—长度变化 (ΔL); 2—硬度 (HRC); 3—抗拉强度; 4—延伸率; 5—相对电阻

3. 有限互溶系

有限互溶系的烧结合金有 Fe-C、Fe-Cu 等烧结钢, W-Ni、Ag-Ni 等合金, 它们与 Cu-Ni 无限互溶合金不同, 烧结后得到的是多相合金, 其中有代表性的烧结钢。它是用铁粉与石墨粉混合, 压制成零件, 在烧结时, 碳原子不断向铁粉中扩散, 在高温中形成 Fe-C 有限固溶体 (γ -Fe), 冷却下来后, 形成主要由 α -Fe 与 Fe_3C 两种相成分的多相合金, 它比烧结纯铁有更高的硬度和强度。

碳在 γ -Fe 中有相当大的溶解度, 扩散系数也比其它合金元素大, 是烧结钢中使用得最广而又经济的合金元素。随冷却速度不同, 将改变含碳 γ -Fe 的第二相 (Fe_3C) 在 α -Fe 中的形态和分布, 因而得到不同的组织。通过烧结后的热处理还可进一步调整烧结钢的组织, 以得到好的综合性能。同时, 其它合金元素 (Mo、Ni、Cu、Mn、Si 等) 也影响碳在铁中的扩散速度、溶解度与分布, 因此, 同时添加碳和其它合金元素, 可以获得性能更好的烧结合金钢。

下面对 Fe-C 混合粉末的烧结以及冷却后的组织与性能作概括性说明。

(1) Fe-C 混合粉末碳含量一般不超过 1%, 故同纯铁粉的单元系一样, 烧结时主要发生铁颗粒间的粘结和收缩。但随着碳在铁颗粒内溶解, 两相区温度降低, 烧结过程加快。

(2) 碳在铁中通过扩散形成奥氏体, 扩散得很快, 10~20min 内就溶解完全^[45] (图 5-41)。石墨粉的粒度和粉末混合的均匀程度对这一过程的影响很大。当石墨粉完全溶解后, 留下孔隙; 由于 C 向 γ -Fe 中继续溶解, 使铁晶体点阵常数增大, 铁粉颗粒胀大, 使石墨留下的孔隙缩小。当铁粉全部转变为奥氏体后, 碳在其中的浓度分布仍不均匀, 继续提高温度或延长烧结时间, 发生 γ -Fe 的均匀化, 晶粒明显长大。烧结温度决定了 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的相变进行

得充分与否，温度低，烧结后将残留大量游离石墨，当低于 850℃时，甚至不发生碳向奥氏体的溶解，如图 5-42^[46] 所示。

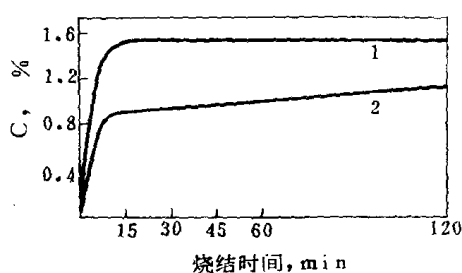


图 5-41 Fe-C 混合粉烧结钢中含碳量与烧结时间的关系 (1050℃)
1—3%C; 2—1.5%C

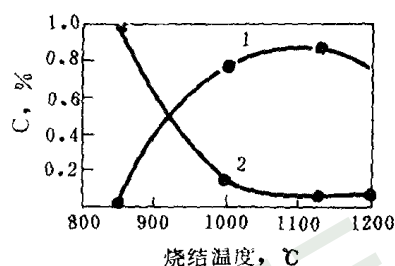


图 5-42 烧结温度对电解铁粉加 1% 石墨粉烧结后化合碳与游离碳含量的影响
1—化合碳; 2—游离碳

(3) 烧结充分保温后冷却，奥氏体分解，形成以珠光体为主要组织组成物的多相结构。珠光体的数量和形态取决于冷却速度，冷却愈快，珠光体弥散度愈大，硬度与强度也愈高。如果缓慢冷却，由于孔隙与残留石墨的作用，有可能加速石墨化过程。石墨化与两方面因素有关：由于基体中 Fe_3C 内的碳原子扩散而转化为石墨，铁原子由石墨形核并长大的地方离开，石墨的生长速度与分布形态将不取决于碳原子扩散，而取决于比较缓慢的铁原子扩散。所以在致密钢中，冷却阶段的石墨化是相当困难的；但在烧结钢中，由于在孔隙中石墨的生长与铁原子的扩散无关，因此石墨的生长加快。在烧结过共析钢中，为避免和消除二次网状渗碳体，一般可在 850~900℃保温一段时间后快冷，即采用相当于正火的工艺，这样靠近共析成分的过共析钢快冷可得到伪共析钢组织。对于高碳 (>2%) 的烧结铁碳合金，可添加微量硫 (0.3%~0.6%) 以控制过共析钢中化合碳的含量和二次网状 Fe_3C 的析出。

(4) 烧结碳钢的机械性能与合金组织中化合碳的含量有关。一般说，当接近共析钢 (~0.8%C) 成分时，强度最高，而延伸率总是随碳含量提高而降低，详见图 5-43 和图 5-44^[11]。但是，当化合碳含量继续增高，冷却后析出二次网状渗碳体，达到 1.1% 化合碳时，渗碳体连成网络，使强度急剧降低。

二、互不溶系固相烧结

粉末烧结法能够制造熔铸法所不能得到的“假合金”，即组元间互不溶且无反应的合金。粉末固相烧结或液相烧结可以获得的假合金包括金属-金属、金属-非金属、金属-氧化物、金属-化合物等，最典型的是电触头合金 (Cu-W、Ag-W、Cu-C、Ag-CdO 等)。

1. 烧结热力学

互不溶的两种粉末能否烧结取决于系统的热力学条件，而且同单元系或互溶多元系烧结一样，也与表面自由能的减小有关。皮涅斯^[4]认为，互不溶系的烧结服从不等式

$$\gamma_{AB} < \gamma_A + \gamma_B$$

即 A-B 的比界面能必须小于 A、B 单独存在的比表面能之和。如果 $\gamma_{AB} > \gamma_A + \gamma_B$ ，虽然在 A-A 或 B-B 之间可以烧结，但在 A-B 之间却不能。在满足上式的前提下，如果 $\gamma_{AB} > \{\gamma_A - \gamma_B\}$ ，那么在两组元的颗粒间形成烧结颈的同时，它们可互相靠拢至某一临界值；如果

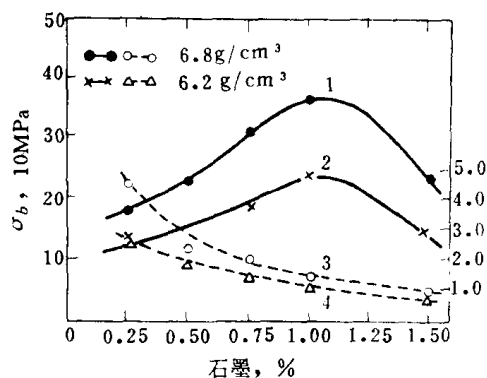


图 5-43 烧结 Fe-C 合金强度及延伸率
与石墨添加量的关系 (1125℃ 烧结 1h)
1, 2—抗拉强度; 3, 4—延伸率

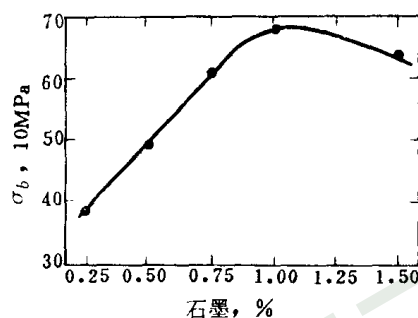


图 5-44 烧结 Fe-C 合金热处理后强度
与石墨添加量的关系 (单位压制压力 900MPa;
于 1125℃ 烧结 1h; 油淬)

$\gamma_{AB} < |\gamma_A - \gamma_B|$, 则开始时通过表面扩散, 比表面能低的组元覆盖在另一组元的颗粒表面, 然后同单元系烧结一样, 在类似复合粉末的颗粒间形成烧结颈。只要烧结时间足够长, 充分烧结是可能的, 这时得到的合金组织是一种成分均匀包裹在另一成分的颗粒表面。不论是上述情况中的哪一种, 只有 γ_{AB} 愈小, 烧结的动力就愈大。即使烧结不出现液相, 但两种固相的界面能也将决定烧结过程。而液相烧结时, 由于有湿润性问题存在, 不同成分的液-固界面能的作用就更显得重要。

2. 性能-成分的关系

皮涅斯和古狄逊 (Goodison)^[46] 的研究表明, 互不溶系固相烧结合金的性能与组元体积含量之间存在着二次方函数关系; 烧结体系内, 相同组元颗粒间的接触 (A-A, B-B) 同 A-B 接触的相对大小决定了系统的性质。若二组元的体积含量相等, 而且颗粒大小与形状也相同, 则均匀混合后按统计分布规律, A-B 颗粒接触的机会是最多的, 因而对烧结体性能的影响也最大。皮涅斯用下式表示烧结体的收缩值:

$$\eta = \eta_A c_A^2 + \eta_B c_B^2 + 2\eta_{AB} c_A c_B \quad (5-44)$$

而 $c_A + c_B = 1$

式中 η_A 、 η_B —— 组元在相同条件下单独烧结时的收缩值, 分别为 c_A 与 c_B 平方的函数;

η_{AB} —— 全部为 A-B 接触时的收缩值;

c_A 、 c_B —— A、B 的体积浓度。

如果
$$\eta_{AB} = \frac{1}{2} (\eta_A + \eta_B) \quad (5-45)$$

则烧结体的总收缩服从线性关系; 如果

$$\eta_{AB} > \frac{1}{2} (\eta_A + \eta_B)$$

则为凹向下抛物线关系, 这时混合粉末烧结的收缩大; 而如果

$$\eta_{AB} < \frac{1}{2} (\eta_A + \eta_B)$$

得到的是凹向上抛物线关系，这时烧结的收缩小。因此，满足（5-45）式条件的体系处于最理想的混合状态。

（5-44）式所代表的二次函数关系也同样适用于烧结体的强度性能，这已被 Cu-W、Cu-Mo、Cu-Fe 等系的烧结实验所证实。这种关系，甚至可以推广到三元系。

如果系统中 B 为非活性组元，不与 A 起任何反应，并且在烧结温度下本身几乎也不产生烧结，那么 η_B 和 η_{AB} 将等于零。这时当该组元的含量增加时，用性能变化曲线外延至孔隙度为零的方法求强度，发现强度值降低。图 5-45^[7] 为 Cu-W（或 Mo）系假合金的抗拉强度与成分、孔隙度的关系曲线。可以看到，随着合金中非活性组元 W（或 Mo）的含量增加（从直线 1 至 4），强度值降低，并且孔隙度愈低，强度降低的程度也愈大。

3. 烧结过程的特点

（1）互不溶系固相烧结几乎包括了用粉末冶金方法制造的一切典型的复合材料——基体强化（弥散强化或纤维强化）材料和利用组合效果的金属陶瓷材料（电触头合金、金属-塑料）。它们是以熔点低、塑性（韧性）好、导热（电）性强而烧结性好的成分（纯金属或单相合金）为粘结相，同熔点和硬度高、高温性能好的成分（难熔金属或化合物）组成的一种机械混合物，因而兼有两种不同成分的性质，常常具有良好的综合性能。

（2）互不溶系的烧结温度由粘结相的熔点决定。如果是固相烧结，温度要低于其熔点；如该组分的体积不超过 50%，亦可采用液相烧结。例如 Ag-W40 可在低于 Ag 熔点的 860~880℃ 烧结，而 Cu-W80 则要采用特殊的液相烧结（浸透）法。

（3）复合材料及假合金通常要求在接近致密状态下使用，因此在固相烧结后，一般需要采用复压、热压、烧结锻造等补充致密化或热成形工艺，或采用烧结-冷挤、烧结-熔浸以及热等静压、热轧、热挤等复合工艺以进一步提高密度和性能。

（4）当复合材料接近完全致密时，有许多性能同组分的体积含量之间存在线性关系，称为“加和”规律。图 5-46^[11] 清楚地表明了这种加和性，即在相当宽的成分范围内，物理与机械性能随组分含量的变化成线性关系。根据加和规律可以由组分含量近似地确定合金的性能，或者由性能估计合金所需的组分含量。

（5）当难熔组分含量很高，粉末混合均匀有困难时，可采用复合粉或化学混料方法。制备复合粉的方法有共沉淀法、金属盐共还原法、置换法、电沉积法等，这些方法在制造电触头合金、硬质合金及高比重合金中已得到实际应用。

（6）互不溶系内不同组分颗粒间的结合界面，对材料的烧结性以及强度影响很大。固相烧结时，颗粒表面上微量的其它物质生成的液相，或添加少量元素加速颗粒表面原子的扩散以及表面氧化膜对异类粉末的反应等都可能提高原子的活性和加速烧结过程。氧化物基金属陶瓷材料的烧结性能，因组分间有相互作用（润湿、溶解、化学反应）而得到改善。

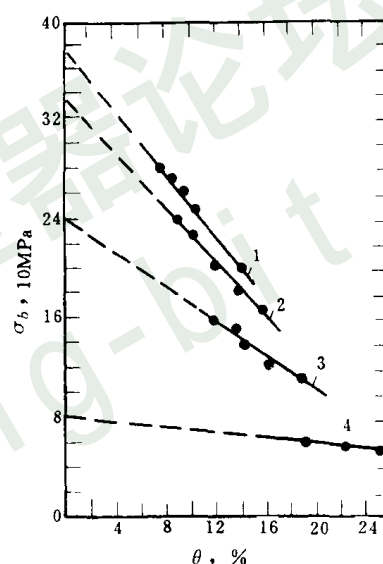


图 5-45 Cu-W (Mo)
合金抗拉强度与孔隙率的关系
1—纯 Cu；2—Cu+5%W（或 Mo）；
3—Cu+20%W（或 Mo）；
4—Cu+46%W（或 Mo），
含钨量均为体积 %

有选择地加入所谓中间相（它与两种组分均起反应）可促进两相成分的相互作用。例如 Cr-Al₂O₃ 高温材料，如有少量 Cr₂O₃ 存在于颗粒表面可以降低 Cr 与 Al₂O₃ 间的界面能，使烧结后强度提高^[7]。这需要控制在一定的气氛条件下使 Cr 粉表面产生轻微的氧化，获得极薄的氧化膜。在 Al₂O₃ 内添加少量不溶的 MgO 对烧结后期的致密化也明显起促进作用，据认为这是 MgO 分散在 Al₂O₃ 的晶界面上，阻止 Al₂O₃ 晶粒长大的后果^[7]。实际上，不溶组分间都有互相妨碍再结晶和晶粒长大的作用，特别是许多靠弥散相质点强化的合金或复合材料，弥散相的大小和分布状态对材料高温性能的影响较显著。为了改善氧化物弥散质点的分布和细度，可采用粉末内氧化或合金内氧化方法，再辅以后续的热成形进一步提高氧化物的弥散度和材料的密度。

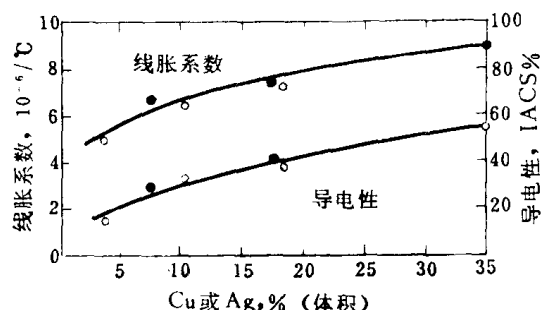


图 5-46 Ag-W、Cu-W 合金的性能与组分的关系

第六节 液相烧结

粉末压坯仅通过固相烧结难以获得很高的密度，如果在烧结温度下，低熔组元熔化或形成低熔共晶物，那么由液相引起的物质迁移比固相扩散快，而且最终液相将填满烧结体内的孔隙，因此可获得密度高、性能好的烧结产品。液相烧结的应用极为广泛，如制造各种烧结合金零件、电触头材料、硬质合金及金属陶瓷材料等。

液相烧结可得到具有多相组织的合金或复合材料，即由烧结过程中一直保持固相的难熔组分的颗粒和提供液相（一般体积占 13%~35%）的粘结相所构成。固相在液相中不溶解或溶解度很小时，称为互不溶系液相烧结，如假合金、氧化物-金属陶瓷材料。另一类是固相在液相有一定溶解度，如 Cu-Pb、W-Cu-Ni、WC-Co、TiC-Ni 等，但烧结过程仍自始至终有液相存在。特殊情况下，通过液相烧结也可获得单相合金，这时，液相量有限，又大量溶解于固相形成固溶体或化合物，因而烧结保温的后期液相消失，如 Fe-Cu (Cu<8%)、Fe-Ni-Al、Ag-Ni、Cu-Sn 等合金，称瞬时液相烧结。

一、液相烧结的条件

液相烧结能否顺利完成（致密化进行彻底），取决于同液相性质有关的三个基本条件⁽¹⁾。

1. 润湿性

液相对固相颗粒的表面润湿性好是液相烧结的重要条件之一，对致密化、合金组织与性能的影响极大。润湿性由固相、液相的表面张力（比表面能） γ_s 、 γ_L 以及两相的界面张力（界面能） γ_{SL} 所决定。如图 5-47 所示：当液相润湿固相时，在接触点 A 用杨氏方程表示平衡的热力学条件为

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (5-46)$$

式中 θ ——湿润角或接触角。

完全润湿时， $\theta=0$ ，(5-46) 式变为 $\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L$ ；完全不润湿时， $\theta>90^\circ$ ，则 $\gamma_{SL} \geq \gamma_L + \gamma_s$ 。图 5-47 表示介于前两者之间部分润湿的状态， $0<\theta<90^\circ$ 。

液相烧结需满足的润湿条件就是润湿角 $\theta<90^\circ$ ；如果 $\theta>90^\circ$ ，烧结开始时液相即使生成：

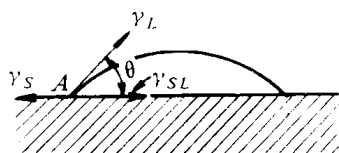


图 5-47 液相润湿固相平衡图

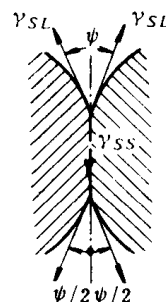


图 5-48 与液相接触的二面角形成

也会很快跑出烧结体外，称为渗出。这样，烧结合金中的低熔组分将大部分损失掉，使烧结致密化过程不能顺利完成。液相只有具备完全或部分润湿的条件，才能渗入颗粒的微孔和裂隙甚至晶粒间界，形成如图 5-48 所示的状态。此时，固相界面张力 γ_{ss} 取决于液相对固相的润湿。平衡时， $\gamma_{ss} = 2\gamma_{SL}\cos(\psi/2)$ ， ψ 称二面角。可见，二面角愈小时，液相渗入固相界面愈深。当 $\psi = 0^\circ$ 时， $2\gamma_{SL} = \gamma_{ss}$ ，表示液相将固相界面完全隔离，液相完全包裹固相。如果 $\gamma_{SL} > 1/2(\gamma_{ss})$ ，则 $\psi > 0^\circ$ ；如果 $\gamma_{SL} = \gamma_{ss}$ ，则 $\psi = 120^\circ$ ，这时液相不能浸入固相界面，只产生固相颗粒间的烧结。实际上，只有液相与固相的界面张力 γ_{SL} 愈小，也就是液相润湿固相愈好时，二面角才愈小，才愈容易烧结。

影响润湿性的因素是复杂的。根据热力学的分析，润湿过程是由所谓粘着功决定的，可由下式表示：

$$W_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

将 (5-46) 式代入上式得到

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta)$$

说明，只有当固相与液相表面能之和 ($\gamma_s + \gamma_L$) 大于固-液界面能 (γ_{SL}) 时，也就是粘着功 $W_{SL} > 0$ 时，液相才能润湿固相表面。所以，减小 γ_{SL} 或减小 θ 将使 W_{SL} 增大对润湿有利。往液相内加入表面活性物质或改变温度可影响 γ_{SL} 的大小。但固、液本身的表面能 γ_s 和 γ_L 不能直接影响 W_{SL} 因为它们的变化也引起 γ_{SL} 改变。所以增大 γ_s 并不能改善润湿性。

实验也证明，随着 γ_s 增大， γ_{SL} 和 θ 也同时增大。

(1) 温度与时间的影响 升高温度或延长液-固接触时间均能减小 θ 角，但时间的作用是有限的。基于界面化学反应的润湿热力学理论，升高温度有利于界面反应，从而改善润湿性。金属对氧化物润湿时，界面反应是吸热的，升高温度对系统自由能降低有利，故 γ_{SL} 降低，而温度对 γ_s 和 γ_L 的影响却不大。在金属-金属体系内，温度升高也能降低润湿角 (图 5-49) 根据这一理论，延长长时间有利于通过界面反应建立平衡。

(2) 表面活性物质的影响 铜中添加镍能改善对许多金属或化合物的润湿性，表 5-8 是对 ZrC 润湿性的影响。

另外，镍中加少量钼可使它对 TiC 的润湿角由 30° 降至 0° ，二面角由 45° 降至 0° 。

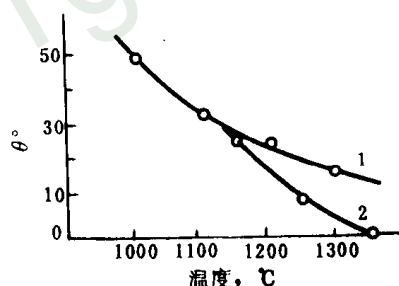


图 5-49 润湿角与温度的关系

1—W-Ag；2—W-Cu

表 5-8 铜中含镍量对 ZrC 润湿性的影响

Cu 中含 Ni, %	θ°
0	135
0.01	96
0.05	70
0.1	63
0.25	54

表面活性元素的作用并不表现为降低 γ_L ,只有减小 γ_{SL} 才能使润湿性改善。举 Al_2O_3 -Ni 材料为例,在 1850℃时, Ni 对 Al_2O_3 的界面能 $\gamma_{SL}=1.86\times 10^{-4}J/cm^2$; 于 1475℃在 Ni 中加入 0.87%Ti 时, $\gamma_{SL}=9.3\times 10^{-5}J/cm^2$ 。如果温度再升高, γ_{SL} 还会更低。

(3) 粉末表面状态的影响 粉末表面吸附气体、杂质或有氧化膜、油污存在, 均将降低液体对粉末的润湿性。固相表面吸附了其它物质后的表面能 γ_s 总是低于真空时的 γ_0 ,因为吸附本身就降低了表面自由能。两者的差 $\gamma_0-\gamma_s$ 称为吸附膜的“铺展压”^[47] ,用 π 表示(图 5-50)。因此,考虑固相表面存在吸附膜的影响后, (5-46) 式就变成:

$$\cos\theta = [(\gamma_0 - \pi) - \gamma_{SL}]/\gamma_L$$

因 π 与 γ_0 方向相反,其趋势将是使已铺展的液体推回,液滴收缩, θ 角增大。粉末烧结前用干氢还原,除去水分和还原表面氧化膜,可以改善液相烧结的效果。

(4) 气氛的影响 表 5-9^[3] 列举了铁族金属对某些氧化物和碳化物的润湿角的数据。可见,气氛会影响 θ 的大小,原因不完全清楚,可以从粉末的表面状态因气氛不同而变化来考虑。多数情况下,粉末有氧化膜存在,氢和真空对消除氧化膜有利,故可改善润湿性;但是,无氧化膜存在时,真空不一定比惰性气氛对润湿性更有利。

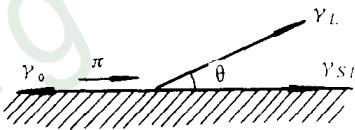


图 5-50 吸附膜对润湿的影响

2. 溶解度

固相在液相中有一定溶解度是液相烧结的又一条件,因为: (1) 固相有限溶解于液相可改善润湿性; (2) 固相溶于液相后,液相数量相对增加; (3) 固相溶于液相,可借助液相进行物质迁移; (4) 溶在液相中的组分,冷却时如能再析出,可填补固相颗粒表面的缺陷和颗粒间隙,从而增大固相颗粒分布的均匀性。

但是,溶解度过大会使液相数量太多,也对烧结过程不利。例如形成无限互溶固溶体的合金,液相烧结因烧结体解体而根本无法进行。另外,如果固相溶解对液相冷却后的性能有不好影响(如变脆)时,也不宜于采用液相烧结。

3. 液相数量

液相烧结应以液相填满固相颗粒的间隙为限度。烧结开始,颗粒间孔隙较多,经过一段液相烧结后,颗粒重新排列并且有一部分小颗粒溶解,使孔隙被增加的液相所填充,孔隙相对减小。一般认为,液相量以不超过烧结体体积的 35% 为宜。超过时不能保证产品的形状和尺寸;过少时烧结体内将残留一部分不被液相填充的小孔,而且固相颗粒也将因直

接接触而过分烧结长大。

表 5-9 液体金属对某些化合物的润湿性

固 体 表 面	液 态 金 属	温 度, C	气 氛	润 湿 角, °
Al ₂ O ₃	Co	1500	H ₂	125
	Ni	1500	H ₂	133
	Ni	1500	真空	128
Cr ₃ C ₂	Ni	1500	Ar	0
TiC	Ag	980	真空	108
	Ni	1450	H ₂	17
	Ni	1450	He	32
	Ni	1450	真空	30
	Co	1500	H ₂	36
	Co	1500	He	39
	Co	1500	真空	5
	Fe	1550	H ₂	49
	Fe	1550	Hb	36
	Fe	1550	真空	41
	Cu	1100~1300	真空	108~70
	Cu	1100	Ar	30~20
	Co	1500	H ₂	0
	Co	1420		~0
	Ni	1500	真空	~0
WC	Ni	1380		~0
	Cu	1200	真空	20
	Co	1420		14
NbC	Ni	1380		18
	Fe	1490		23
TaC	Co	1420		14
	Ni	1380		16
	Ni	1500	真空	21
WC/TiC (30 : 70)	Co	1420		21
	Co	1420		21
	Co	1420	真空	24.5

二、液相烧结过程和机构

液相烧结的动力是液相表面张力和固-液界面张力。液相烧结的过程和机构，在勒尼尔^[48,49]和古蓝德-诺顿 (Gurland-Norton)^[50] 的早期著作中已有详细记载，金捷里在一系列论文^[51,52,53]中也系统地论述了这个问题。

1. 烧结过程