

续表 7-

氧化物	$\Delta H_{298}, 10^6\text{J/mol}$	$\Delta Z_{298}, 10^6\text{J/mol}$	熔点, C	莫氏硬度
Ta ₂ O ₅	-2.09	-1.97	1890	7
ThO ₂	-1.22	-1.24	3300	
TiO ₂	-0.91	-0.85	1840	
UO ₂	-1.13	-1.07	2280	
V ₂ O ₃	-1.21	-1.13	1977	
Y ₂ O ₃	-1.88	-1.80	2410	
ZrO ₂	-1.08	-1.02	2600	

此外，弥散相也要求具有高的结构稳定性，例如，Al₂O₃在高温下有结构类型的变化 ($\alpha \rightleftharpoons \gamma$)，不过，它在 1000℃以下却是稳定的。

(2) 基体的性质 不同的金属具有不同的属性。就同种金属来看，纯金属的强度就不如固溶体的大，如果使基体合金化形成固溶体，则强度会有提高。例如，在 Ni-ThO₂ 中加入适量的 Mo 使 Ni 基体固溶强化，则强度有所提高（见表 7-4）。

表 7-4 不同镍合金的强度

合金成分	抗拉强度, MPa	制粉方法	试验温度, C
Ni-7%ThO ₂	1085	机械法	室温
Ni-7%ThO ₂ -12%Mo	1450		
Ni-2%ThO ₂	280	化学法	650
Ni-2%ThO ₂ -20%Mo	700		

又如 TD-Ni 中加入 20%Cr 不但能提高 TD-Ni 的强度，而且提高了抗氧化能力^[70]。铬对 TD-Ni 抗氧化性的影响如图 7-29 所示。

2. 弥散相的几何因素和形态

弥散相的含量、粒度和粒子间距互相是有联系的。当含量一定时，粒子愈细，则粒子数愈多，因而粒子间距也就愈小。这些弥散相的几何因素是影响材料强度的重要因素。克雷门斯 (W. S. Cremens) 等^[69]研究了三者之间的关系，得出

$$\lambda = \frac{2}{3}d \left(\frac{1}{f} - 1 \right)$$

式中 λ —— 粒子间距；

f —— 弥散相体积百分率；

d —— 粒子直径。

(1) 弥散相的含量 在研究烧结铝时，Al₂O₃ 的含量对硬度、强度和伸长率的影响如图 7-30 所示^[71]。随着 Al₂O₃ 含量的增加，合金硬度、强度也随着提高，但延性降低。

ThO₂ 对 Ni-ThO₂ 合金性能的影响如表 7-5 所示。随着 ThO₂ 含量的增加，硬度和强度

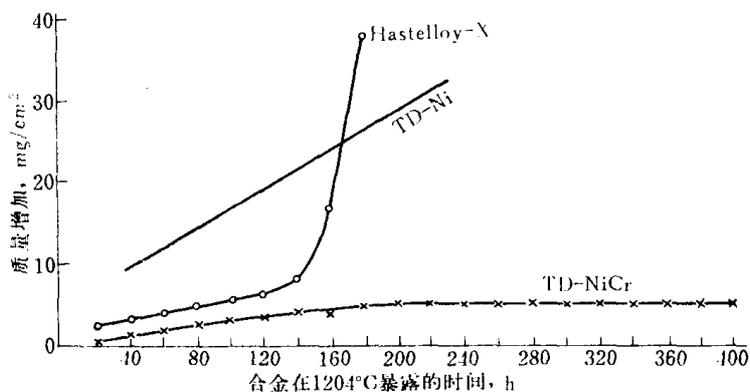


图 7-29 铬对 TD-Ni 抗氧化性的影响

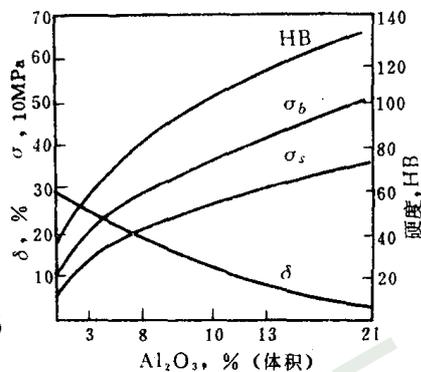


图 7-30 Al₂O₃ 含量对烧结铝性能的影响

增加，延性降低。

表 7-5 Ni-ThO₂ 合金的性能

材 料	ThO₂ % (体积)	密 度 g/cm³	室 温 性 能				高温性能 100h, 815°C 破坏应力, MPa
			HV, MPa (10kg)	σ _b MPa	δ %	ψ %	
镍基镍	0	8.9	750	283	42	65	15.7
镍基镍+ThO₂	1.0	8.90	1310	330	40	80	46
镍基镍+ThO₂	2.5	8.85	1660	420	36	78	94
镍基镍+ThO₂	5.0	8.82	1890	550	23	48	110
镍基镍+ThO₂	7.5	8.83	2030	565	11	14	115
镍基镍+ThO₂	10.0	8.85	2330	610	5	7	117

大量实践证明，弥散相的含量一般可在 1%~15% 的范围内选用。

(2) 弥散相的粒度和粒子间距 讨论位错理论的模型时，已得知弥散强化材料的屈服强度与粒子间距 λ^{-1} 或 $\lambda^{-\frac{1}{2}}$ 成比例（见图 7-25 和图 7-26）。当弥散相含量一定时，粒子愈细，粒子间距也就愈小。根据奥罗万的 $\tau_c = Gb/\lambda$ 的关系式，合金屈服强度如果下限是 $G/1000$ ，则上限是理论断裂强度 $G/30$ ，一般设 $b \approx 0.3\text{nm}$ ，则粒子间距的范围为 $0.01 \sim 0.3\mu\text{m}$ 。粒子间距与粒子大小常为同一数量级，一般粒子大小范围为 $0.1 \sim 0.01\mu\text{m}$ 。

弥散强化材料要求弥散相均匀分布于基体中，这与生产方法有关。分布不均匀，就会导致弥散相的聚集和粒子间距的增大，结果材料性能下降。

关于弥散相的形状对性能的影响尚未进行深入的研究。有人认为：球形粒子可能比片状粒子好，因为片状粒子对于与其平行的原子面上运动的位错阻力小，而球形粒子对任何原子面上的位错具有相同的阻力。

3. 弥散相与基体之间的作用

(1) 弥散相在基体中要求几乎不溶解，与基体不发生化学反应。

(2) 基体与弥散相之间的界面能要求小。二者之间的界面能低意味着两相接合较好，这是粒子阻碍位错运动所需要的。相反，高界面能就等于粒子周围的空洞多，不仅不能阻碍位错运动，而且可能产生显微裂纹。

4. 压力加工

在生产弥散强化材料的过程中，一般采用热挤压工序。热挤压可以提高材料的密度，更重要的是使材料发生高速应变，贮存大量的能量而强化材料。

普悦斯顿等^[66]研究弥散强化材料应变能强化时得出，合金单位体积的储能等于

$$\frac{n\sigma}{r} \left[\left(\frac{3f}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{3f}{4} \right) \right]$$

式中 r —— 粒子半径；

f —— 弥散相的体积百分率；

n —— 贯穿粒子的界面数；

σ —— 界面能。

储能的大小首先是弥散相含量的函数，同时也是挤压温度和挤压比的函数。

5. 生产方法

除了上述主要方面的因素外，不同生产方法制取的弥散强化材料可以有不同的性能。因此，在确定成分后，也要根据具体条件采用适当的生产方法。弥散强化材料的生产方法很多，有内氧化法^[89]、机械混合法^[90]、表面氧化法、氧化-还原法^[73]、弥散相颗粒悬浮液沉积法、共沉淀法、粉末包覆法等。一般来说，共沉淀法生产的弥散强化材料的性能比机械混合法或氧化-还原法生产的就好一些。例如，氧化-还原法生产的 Fe-16%Al₂O₃ 材料（经过挤压），650℃时的抗拉强度为 193MPa；而共沉淀法生产的同样成分的材料，在 650℃时的抗拉强度有 226MPa^[75]。

综合以上影响性能因素，可以得出：为了提高材料的强度性能，除了正确选择合金成分外，还要在一定范围内提高弥散相的含量，减小弥散相的粒度和粒子间距，使弥散相均匀分布于基体中，并采用大的加工形变。但必须指出，在实践中不能片面强调某一方面，因为随着强度、硬度的提高，延性和其他某些性能可能降低，同时还要考虑到经济效果与资源条件。

三、弥散强化材料的性能

自 1946 年烧结铝问世以后，30 多年以来，又研制了许多弥散强化材料新的品种。基体除铝以外，发展了铜^[66,72]、镍^[69]、镍-钼^[70]、镍-铬^[70]、铁^[73,74,75]、铬^[74]、钼^[76,77]、钛^[82]、铍、镁、铅、不锈钢^[79] 以及银^[78]、铂、钯等贵金属。近来，超合金弥散强化材料^[80,81,91] 和弥散强化高温转子材料（钴-铁合金基体中加入弥散相）得到了发展。弥散相除 Al₂O₃ 外，发展了以下化合物：

氧化物：Al₂O₃、ThO₂、MgO、SiO₂、BeO、CdO、Cr₂O₃、TiO₂、ZrO₂ 以及 Y₂O₃ 和镧系稀土氧化物^[82]。

金属间化合物：Ni₃Al、Fe₃Al 等；

碳化物、硼化物、硅化物、氮化物：WC、Mo₂C、TiC、TaC、Cr₃C₂、B₄C、SiC、TiB₂、Ni₂B、MoSi₂、Mg₂Si、TiN、BN 等。

在应用上取得一定效果的有 TD-Ni 及弥散强化无氧铜。其他的还在研究和发展中。

弥散强化材料固有的低延性，需要予以重视和研究改进，但弥散强化材料在性能上的优越性还是主要的。

1. 再结晶温度高，组织稳定

纯金属的再结晶温度 ($T_{再}$) 一般是金属熔点 ($T_{熔}$) 的 35%~40%，即 $T_{再}/T_{熔} = 0.35 \sim 0.40$ 。由于再结晶，金属材料的组织和机械性能都发生变化。因此，提高金属材料的再结晶温度仍是研究耐热合金的一个目标。弥散强化材料在这方面显示了它的特点，它的再结晶温度很高，甚至在金属熔点附近的温度下退火也不发生再结晶。表 7-6 中所列弥散强化铜的数据可以说明这个问题。

表 7-6 弥散强化铜的再结晶温度

合 金	再结晶温度, °C
铜	<300
黄铜	<500
氧化铝弥散强化铜 [Cu-3.5% (体积) Al ₂ O ₃]	~1050
氧化硅弥散强化铜 [Cu-12% (体积) SiO ₂]	~800

2. 屈服强度和抗拉强度高

一般变形材料的屈服强度是不太高的。屈服强度越接近于极限抗拉强度，材料的刚性就越好，就越不容易发生形变。例如，用于微波管中的铜构件就要求刚性很好，以免变形造成误差。弥散强化材料正具有这一优点，弥散强化材料的屈服强度不但有很高的绝对值，而且很接近其抗拉强度，这种关系在高温下更加明显。例如，烧结铝的 σ_b 为 350MPa, $\sigma_{0.2}$ 为 260MPa。烧结铝的抗拉强度如图 7-31 所示，并与 Y 合金 (Cu4%, Ni2%, Mg1.5%, Ti0.1%, Al 余量) 的性能对比^[71]。

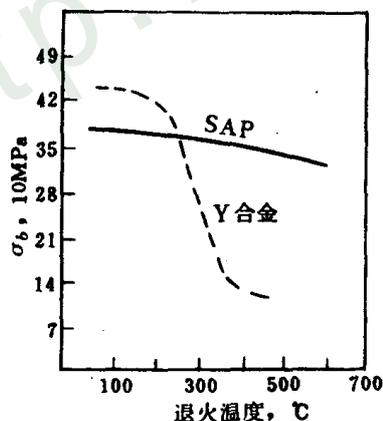


图 7-31 烧结铝 SAP 与 Y 合金抗拉强度的比较

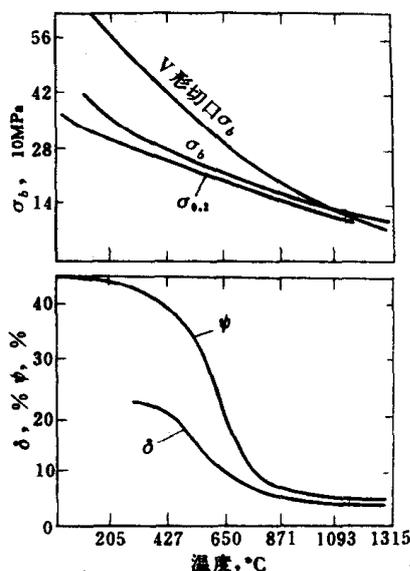


图 7-32 TD-Ni 棒材的短时高温性能

TD-Ni (2%(体积) ThO₂, ThO₂ 粒度小于 0.1μm) 棒材的抗拉强度与温度的关系如图 7-32 所示^[83]。从图中可以看出, 屈服强度和抗拉强度随温度下降得很慢, 室温时屈服强度为 350MPa, 当温度为 1315℃时, 屈服强度还有 70MPa。TD-Ni 与几种耐热材料的高温屈服强度的比较如图 7-33 所示^[84,85]。

内氧化法制的 Cu-Al₂O₃ 合金的屈服强度比铜高得多, 特别是在 300~400℃ 下还降低不多, 如图 7-34 所示^[86]。

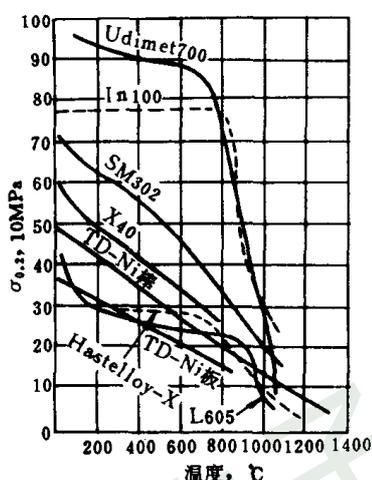


图 7-33 TD-Ni 与几种耐热材料高温屈服强度的比较

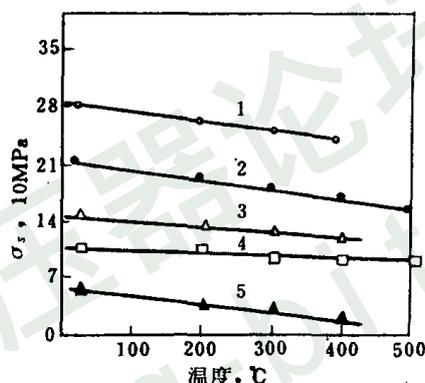


图 7-34 内氧化 Cu-Al₂O₃ 合金的高温屈服强度
1—0.84%Al; 2—0.22%Al; 3—0.09%Al;
4—0.04%Al; 5—0%Al

3. 随温度提高硬度下降得少

随温度提高硬度下降得少是弥散强化材料一个很大的优点。例如, 烧结铝与 Y 合金的高温硬度变化如图 7-35 所示^[71]。Ni-ThO₂ 合金的高温硬度如图 7-36 所示^[88]。再结晶温度高, 高温时硬度变化小以及蠕变速度低都说明弥散强化合金具有很好的热稳定性。

4. 高温蠕变性能好

高温蠕变是衡量高温合金的一个不可缺少的指标, 要求高温材料具有很好的抗蠕变能力。随着温度的提高, 很多耐热合金的持久强度降低得很快, 而温度对弥散强化材料的持久强度的影响较小。例如, TD-Ni100 小时的蠕变断裂强度与几种耐热材料的比较如图 7-37 所示^[83], (Hastelloy-X 的成分: Ni47%, Cr22%, Fe20%, Mo9%; Haynes-25 的成分: Co51%, Cr20%, W15%, Ni10%; SM302 的成分: Co57%, Cr22%, W10%, Ta9%)。TD-Ni1000 小时的蠕变断裂强度与几种耐热材料的比较如图 7-38 所示^[87]。可以看出, TD-Ni 在 1100℃ 时 100 小时的持久强度还有 67MPa, 超过了以超合金著称的镍基合金和钴基合金。这就意味着 TD-Ni 可以在更高的温度下使用, TD-Ni 在发动机上最有希望使用的部件是导向叶片, 此部件经受的应力一般不很高, 而温度却可达 1300℃, 但真正得到应用还需作更多的工作。

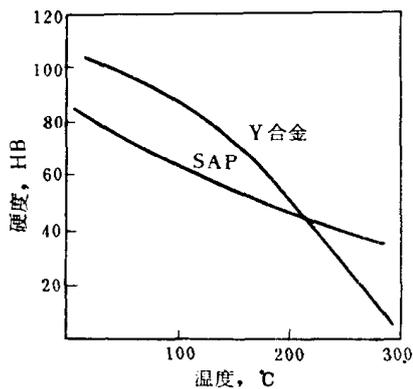


图 7-35 烧结铝与 Y 合金高温硬度的比较

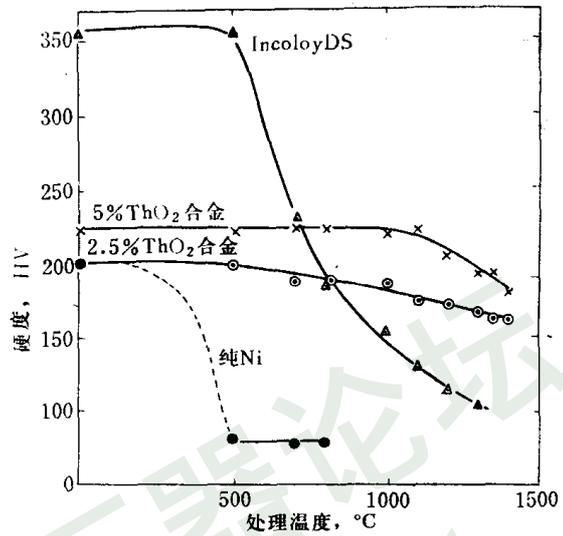


图 7-36 Ni-ThO₂ 合金的高温硬度（处理 2h）

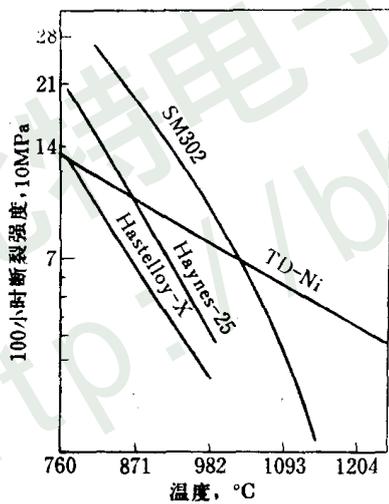


图 7-37 TD-Ni100 小时蠕变断裂强度

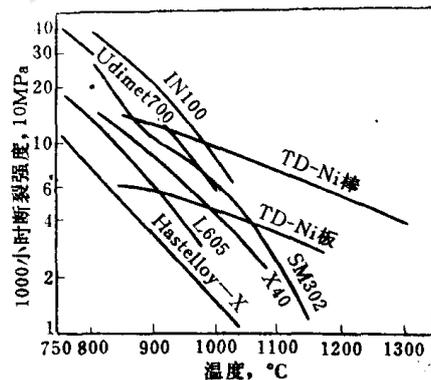


图 7-38 TD-Ni1000 小时蠕变断裂强度

近年，正在研究超合金的弥散强化。弥散强化超合金是使用温度 1100℃ 左右最有希望的耐热合金材料。例如，美国^[81]用 4~7μm 的羰基镍粉、过 200 目的铬粉、10~50μm 的 ThO₂ 和 Y₂O₃、过 200 目的真空熔炼的 Ni-Al-Ti 母合金粉，以干式高能球磨的方法使粉末机械合金化，经成形、挤压、热处理制得了弥散强化的镍基超合金，使超合金的性能提高到一个新的水平。表 7-7 列出了所试制的合金的成分。其机械性能分别如表 7-8 和图 7-39、图 7-40、图 7-41 和图 7-42 所示。

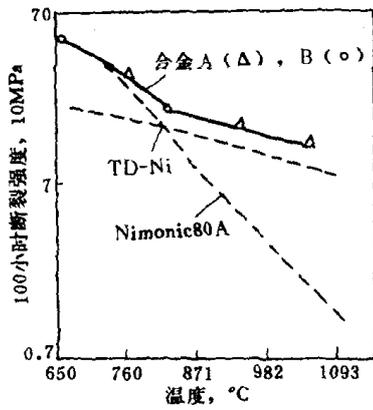


图 7-39 Y₂O₃-超合金 100 小时断裂强度

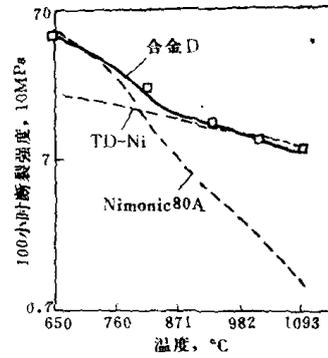


图 7-40 ThO₂-超合金 100 小时断裂强度

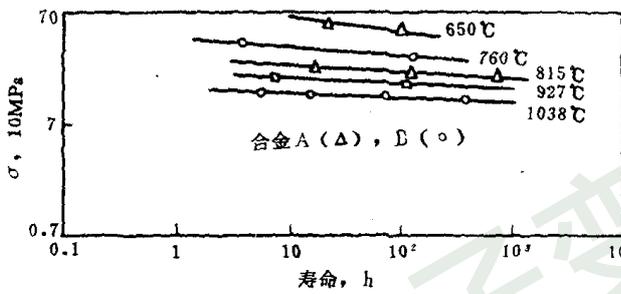


图 7-41 Y₂O₃-超合金应力断裂试验结果

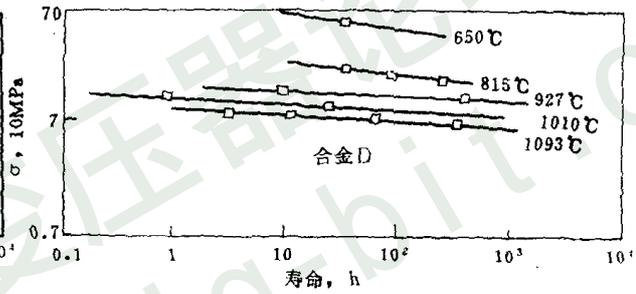


图 7-42 ThO₂-超合金应力断裂试验结果

表 7-7 弥散强化镍基超合金的成分 (%)

合金	C	Al	Ti	Cr	Mo	Nb	Zr	B	ThO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
A	0.061	0.92	2.46	20.4			0.029	0.005	—	1.22	0.37
B	0.049	0.96	2.77	18.7			0.09	0.003	—	1.33	0.99
C	0.056	0.90	2.33	20.6			0.065	0.005	—	1.22	0.83
D	0.055	0.74	2.10	19.0			0.025	0.002	2.71	—	1.30
E	0.069	4.19	0.82	10.4	3.0	1.6	0.03	0.007	3.00	—	1.38

表 7-8 Y₂O₃ 弥散强化超合金的机械性能

合金	试验温度 °C	σ _{0.2} MPa	σ _b MPa	δ %	ψ %
C	室温	903	1225	9	13.5
A	538	748	987	10	10.5
A	760	568	591	25	32.5
A	871	220	232	25	42
A	1038	146	160	9	19

从表中和图中的结果可以看出，在较低温度下，时效沉淀强化起主要作用；在高温下，时效强化消失了，弥散强化使材料仍具有较高的强度；在中等温度范围内，弥散强化与时效强化同时有效。弥散强化超合金具有稳定的性能，不仅表现在温度的作用，而且表现在工作时间内，延长时间对弥散强化合金断裂强度的影响较小，而对时效强化合金的影响则较大。

5. 疲劳强度高

烧结铝和 Y 合金的疲劳断裂应力如图 7-43 所示。在 300 以上重复同样次数，烧结铝的疲劳强度比 Y 合金的好。

6. 高的传导性

很多弥散强化材料的传导性都很好。首先是导热性，高温材料的导热性是非常重要的，如果导热性太差，就可能因工作中温度梯度太大而产生大的热应力，以致使材料遭到破坏。

导电性也是材料的一个重要性能。铜是一种很好的导电材料，可是纯铜的强度差，若能在不降低铜的导电性的前提下又能大大提高强度则是最理想的。铜-铍合金的强度较高，而导电性却大大降低了。弥散强化合金恰好克服了这一困难，例如，以纯铜的电导率为 100% 铜-铍合金的电导率只 35% 左右，而 Cu-Al₂O₃ 弥散合金的电导率却有 95%。我国中南矿冶学院、黄河冶炼厂等单位在弥散强化无氧铜方面作了不少工作，取得了可喜的成绩。

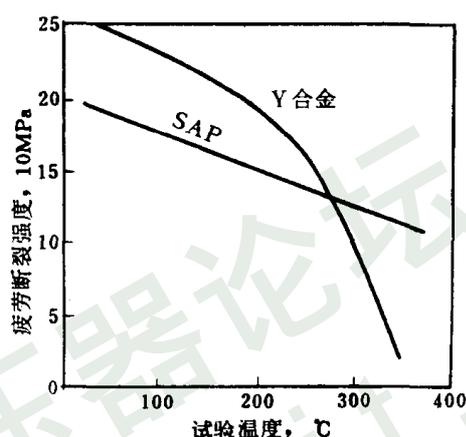


图 7-43 重复 2×10^6 次的烧结铝和 Y 合金的疲劳断裂应力

第五节 颗粒强化

硬质合金和金属陶瓷类复合材料就是利用金属硬质化合物和金属结合的。硬质合金是利用金属硬质化合物相的高硬度与金属的塑性而用作切削工具和耐磨件；金属陶瓷是利用金属硬质化合物相的高温强度与金属的塑性而用作耐热材料。

硬质合金包括：(1) 所谓粘结碳化物的含钨硬质合金；(2) 无钨硬质合金，如碳化钛基硬质合金，碳化铬基硬质合金（抗氧化性和抗腐蚀性好）；(3) 钢结硬质合金^[128]等。

金属陶瓷有：(1) 氧化物基金属陶瓷；(2) 碳化物基金属陶瓷；(3) 其他难熔金属化合物（氮化物、硼化物、硅化物）基金属陶瓷等。

硬质合金和金属陶瓷这一类复合材料的强化属于颗粒强化。

表 7-9 难熔金属硬质化合物

元素	C	N	B	Si
Ti	TiC	TiN	TiB, TiB ₂ , Ti ₂ B ₅	Ti ₅ Si ₃ , TiSi, TiSi ₂
Zr	ZrC	ZrN	ZrB, ZrB ₂ , Zr ₂ B ₅	Zr ₅ Si ₃ , Zr ₂ Si, ZrSi, ZrSi ₂
Hf	HfC	HfN	HfB, HfB ₂	HfSi, HfSi ₂
V	VC	V ₃ N, VN	VB, VB ₂	V ₃ Si, VSi ₂

续表 7-9

元素	C	N	B	Si
Nb	NbC	Nb ₂ N, NbN	Nb ₃ B, Nb ₂ B, NbB, Nb ₃ B ₄ , NbB ₂	NbSi ₂
Ta	Ta ₂ C, TaC	Ta ₂ N, TaN	Ta ₃ B, Ta ₂ B, TaB, Ta ₃ B ₄ , TaB ₂	Ta ₂ Si, Ta ₅ Si ₃ , TaSi ₂
Cr	Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃	Cr ₂ N, CrN	Cr ₂ B, Cr ₃ B ₂ , CrB, Cr ₃ B ₄ , CrB ₂	Cr ₃ Si, Cr ₃ Si ₂ , CrSi, CrSi ₂
Mo	Mo ₂ C, MoC	Mo ₂ N, MoN	Mo ₂ B, Mo ₃ B ₂ , MoB, MoB ₂ , Mo ₂ B ₅	Mo ₃ Si, Mo ₃ Si ₂ , MoSi ₂
W	W ₂ C, WC	W ₂ N	W ₂ B, WB, WB ₂ , W ₂ B ₅	W ₃ Si ₂ , WSi ₂

周期表 IV、V、VI 过渡族难熔金属化合物（见表 7-9）大多数都是属于间隙相，这些化合物的结构特性由金属原子半径（ r_m ）与非金属原子半径（ r_x ）的比值来决定，当比值 $r_x/r_m < 0.59$ ，则形成间隙相。这些间隙相具有高的熔点，高的硬度，同时也具有金属的特性。这些碳化物、氮化物、硼化物和硅化物的主要性能如表 7-10、7-11、7-12 和 7-13 所示。此外，非金属难熔化合物已用于金属陶瓷的有 B₄C, SiC, BN 和 Si₃N₄，这几种化合物的性能如表 7-14 所示。

表 7-10 某些碳化物的主要性能^[92]

化合物	碳含量 %	密度 g/cm ³	熔点 °C	显微硬度 MPa	弹性模量 MPa
TiC	20.1	4.93	3250	28500~32000	350000
ZrC	11.62	6.9	3175±50	28360	355000
HfC	6.3	11.8~12.6	3890±150	28300	359000
VC	19.08	5.48	2830	20940	276000
NbC	14.41	7.82	3500±125	20550	345000
TaC	6.23	14.3	3880±150	15470	291000
Cr ₃ C ₂	13.33	6.68	1895	13000	194000
Cr ₇ C ₃	9.0	—	1680	—	—
Mo ₂ C	5.91	9.18	2690	14790	—
MoC	11.13	8.4	2700	15000	—
W ₂ C	3.16	17.2	2750	30000	42800
WC	6.12	15.5~15.7	2600	17300	72200

表 7-11 某些氮化物的主要性能^[92]

化合物	氮含量 %	密度 g/cm ³	熔点 °C	显微硬度 MPa	弹性模量 MPa
TiN	22.65	5.21	2950±50	21600	256000
ZrN	13.31	6.93~6.97	2980±50	19830	—
HfN	7.28	—	3310	—	—
VN	21.5	6.04	2050~2320	—	—
NbN	13.1	8.4	2030	—	—

续表 7-11

化合物	氮含量 %	密度 g/cm ³	熔点 ℃	显微硬度 MPa	弹性模量 MPa
TaN	7.19	13.80	3087±50	32360	—
CrN	21.7	5.8~6.1	1500℃分解	—	—
Mo ₂ N	6.75	8.04	600℃分解	—	—
W ₂ N	3.67	12.2	—	—	—

表 7-12 某些硼化物的主要性能⁽⁹²⁾

化合物	硼含量 %	密度 g/cm ³	熔点 ℃	显微硬度 MPa	弹性模量 MPa
TiB ₂	31.10	4.45	2980	33700	374000
ZrB ₂	19.18	5.82	3040±100	22500	350000
HfB ₂	10.81	10.5	3250±100	29000	—
VB ₂	29.80	4.61	2400±50	20800	273000
NbB ₂	18.89	6.60	3000±50	25900	—
TaB ₂	10.68	11.70	3100±50	25300	262000
CrB	17.25	6.05	2000±50	—	—
CrB ₂	29.55	5.6	1900±50	18000	215000
MoB ₂	18.4	7.78	2100	12000	—
Mo ₂ B ₅	22.0	8.01	2100	23500	—
WB ₂	10.55	13	—	—	—
W ₂ B ₅	12.81	11	2300±50	26600	—

表 7-13 某些硅化物的主要性能⁽⁹²⁾

化合物	硅含量 %	密度 g/cm ³	熔点 ℃	显微硬度 MPa	弹性模量 MPa
Ti ₅ Si ₃	26.1	—	2120	9860	—
TiSi ₂	53.9	4.39	1540	8700	—
Zr ₅ Si ₃	15.58	5.90	2250	12800~13900	—
ZrSi ₂	38.09	4.88	1700	8300~9800	—
HfSi ₂	24	7.2	—	9300	—
VSi ₂	52.4	4.71	1670	10900	—
NbSi ₂	37.7	5.45	1950~2150	10500	—
TaSi ₂	23.7	9.1	2200	15100~16100	—
CrSi	35.05	5.43	1545±50	10050	—
CrSi ₂	51.9	4.4	1550±20	9960~11600	—
MoSi ₂	36.9	6.28	2030±50	12600	188000
WSi ₂	23.4	9.33	2165	10570~10900	—

表 7-14 几种非金属难熔化合物的主要性能^{〔93〕}

化合物	成分 %	密度 g/cm ³	熔点 ℃	显微硬度 MPa	弹性模量 MPa
B ₄ C		2.48~2.52	2450	48000	116000~145000
SiC		3.76~3.99	2690	33400	—
BN	42.4~44B 54~56N	1.9	2980	—	—
Si ₃ N ₄	59.5Si, 40N	3.18	1900	—	—

一、金属陶瓷性能及其影响因素

氧化物基金属陶瓷最先研究的是 Al₂O₃-Cr 金属陶瓷，在高温性能上，特别是在抗氧化性和化学稳定性方面较为优越。现在已发展使用多种氧化物，除 Al₂O₃ 外 还有 MgO、BeO、Cr₂O₃、ZrO₂ 等，因此也就有了多种氧化物基金属陶瓷，例如，Al₂O₃-Cr·Co·Ni，Al₂O₃-Fe，Al₂O₃-Cr·W，Al₂O₃-TiO₂-Ni·Mo，BeO-Ni·Co·Fe，BeO-Ni·Nb，MgO-NiO-TiN-Co·Ni 等。

众所周知，碳化钨用钴粘结的金属陶瓷材料是作为切削工具发展起来的，不是作耐热结构材料用的。比碳化钨具有更好性能的碳化钛作为耐热材料的基体更适宜。碳化钛比碳化钨难熔，前者熔点是 3250℃，而后者的熔点为 2600℃；碳化钛的密度只有碳化钨密度的 1/3，这一点是耐热材料用在旋转部件中一个很重要的性能；碳化钛的抗氧化能力也比碳化钨强。因此，碳化钛基金属陶瓷得到了广泛的研究和应用。碳化钛基金属陶瓷作为切削材料使用就是碳化钛基硬质合金，这类硬质合金适于碳素钢、合金钢、不锈钢等的精加工。在这一节里不讨论碳化钛基硬质合金，主要讨论碳化钛基金属陶瓷。

现在已有多种碳化钛基金属陶瓷，如奥地利普兰西 (Plansee) 公司的 WZ 合金，美国 K141A、K152B 牌号和 FS 牌号的金属陶瓷，这几种主要牌号的碳化钛基金属陶瓷的成分如表 7-15 所示。

表 7-15 某些碳化钛基金属陶瓷的成分^{〔68,94〕}

合金牌号	化 学 成 分, %						
	TiC	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al
WZ-1b	60	32	—	8	—	—	—
WZ-1c	50	40	—	10	—	—	—
WZ-1d	35	52	—	13	—	—	—
WZ-12a	75	15	5	5	—	—	—
WZ-12b	60	24	8	8	—	—	—
WZ-12c	50	30	10	10	—	—	—
WZ-12d	35	39	13	13	—	—	—
K138	80	—	20	—	—	—	—
K141A	(70)	—	30	—	—	—	—
K152B	(70)	30	—	—	—	—	—
K162B	(70)	25	—	—	5	—	—

续表 7-15

合金牌号	化 学 成 分, %						
	TiC	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al
K163B ₁	(60)	33	—	—	7	—	—
K164B	(50)	42.5	—	—	7.5	—	—
K184B	(50)	40	—	3	4	—	3
K196	(28)	60	—	5	—	7	—
FS-2	63	29.6	—	7.4	—	—	—
FS-5	63	—	25.9	11.1	—	—	—
FS-8	63	22.2	7.4	7.4	—	—	—
FS-26	54.3	40.0	—	5.7Cr ₃ C ₂	—	—	—
FS-27	42.9	50.0	—	7.1Cr ₃ C ₂	—	—	—

注：表中括号（）的数字包括 6% (TiC·TaC·NbC) 固溶体。

某些国家大力研究利用金属陶瓷作喷气发动机涡轮叶片，虽有实例说明，但冲击韧性差，加工问题仍相当麻烦。近来，金属陶瓷的研究工作主要着重改善其抗热震性，注意高韧性金属陶瓷的研究。例如发展以下体系：TiC-Al₂O₃-Co·Ni、TiC-Al₂O₃-Ni·Mo、TiC-B₄C-SiC-Co·Ni、TiC-MgO-Co·Ni、TiC-TiB₂-Ni·Mo 等 特别对 Si₃N₄ 作涡轮盘进行了大量的研究，表现出很有希望。

下面主要讨论碳化钛基金属陶瓷的性能。

1. 机械性能

某些碳化钛基金属陶瓷的机械性能如表 7-16 所示。

从表 7-16 中的数据可以看出：碳化钛基金属陶瓷的硬度比铸造的 X40 高温合金的硬度高；碳化钛基金属陶瓷的抗弯强度和抗拉强度在室温下是相当高的，WZ-12 型的金属陶瓷在 20~300℃ 范围内还可以保持其抗弯强度和抗拉强度，而 WZ-12C 型金属陶瓷甚至在 400℃ 还可以保持其抗弯强度和抗拉强度。这几种金属陶瓷的抗弯强度和抗拉强度与温度的关系如图 7-44 和图 7-45 所示^[95]。

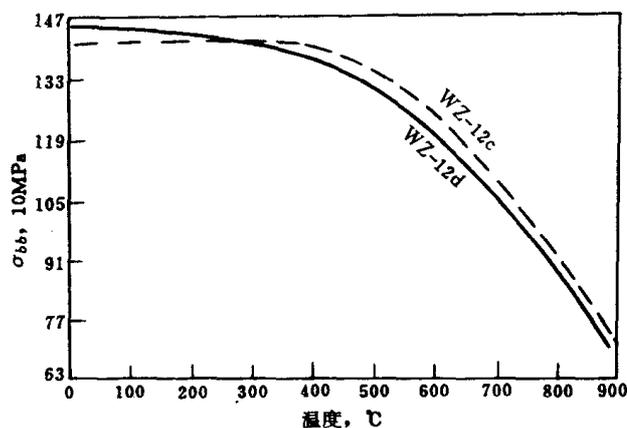


图 7-44 某些金属陶瓷抗弯强度与温度的关系

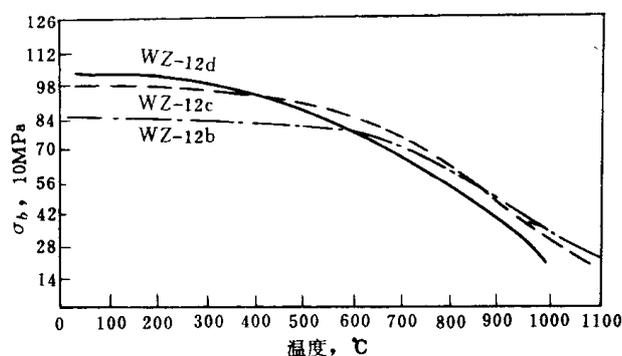


图 7-45 某些金属陶瓷抗拉强度与温度的关系

表 7-16 某些碳化钛基金属陶瓷的机械性能^(68,94)

合金牌号	密度 g/cm ³	硬度	弹性模量 MPa	抗弯强度, MPa		抗拉强度, MPa		冲击功, 9.8J	
				20°C	870°C	20°C	870°C	20°C	870°C
WZ-1b	6.20	HV: 9500	383000	1300~1400	—	700~800	450	0.55	0.55
WZ-1c	6.50	MPa: 7900	—	1590~1700	—	900~1000	500	0.55	0.97
WZ-1d	6.90	5900	—	1700~1790	—	950~1050	420	0.97	—
WZ-12a	6.0	10700	418000	1200~1300	—	600~700	—	0.38	0.43
WZ-12b	6.25	9600	394000	1340~1500	—	800~900	500	0.55	—
WZ-12c	6.55	8200	356000	1590~1790	700	900~1000	450	0.69	0.83
WZ-12d	6.95	6000	323000	1740~1880	620	1000~1080	380	0.97	1.24
K138	5.5	HRA: 90.5	385000	1225	—	—	—	—	—
K141A	6.0	87.0	380000	1330	—	—	—	—	—
K152B	6.0	85	387000	1358	—	875	413	1.52	0.97
K162B	6.0	89	400000	1295	—	784	651	1.52	1.24
K163B ₁	6.2	86	387000	1652	—	790	546	1.79	1.24
K164B	6.6	84	351000	1484	—	882	576	2.21	1.11
K184B	6.3	85	351000	1351	—	938	658	1.52	—
K196	7.4	73	393000	1421	—	896	350	1.11	1.11
FS-2	6.0	87.2	—	1230	—	—	—	—	—
FS-5	6.15	89.5	—	1110	—	—	—	—	—
FS-8	6.05	87.5	—	1138	—	—	—	—	—
FS-26	6.25	85.0	—	1160	—	—	—	0.62	—
FS-27	6.55	81.0	—	1265	—	—	—	0.65	—
X40 高温合金	8.61	62.5	—	—	—	710~850	206	4.6~5.7	>5.7

粘结剂含量极大地影响金属陶瓷的密度、硬度和强度。从表 7-17 可以看出，随着粘结

剂含量的增加，密度和抗弯强度是增加的，而硬度是降低的。不同温度下，Ni-Co-Cr 合金粘结剂对 WZ 合金抗拉强度的影响如图 7-46 所示^[95]。在 900~1000℃时，含粘结剂较多的合金的抗拉强度大大降低。

当前碳化钛基金属陶瓷的主要缺陷是冲击韧性差，从表 7-16 中的数据可以看出冲击功无论是室温还是高温下都比铸造的 X40 高温合金的差很多。

金属陶瓷的冲击韧性首先与金属粘结剂的含量有关。一般规律是随粘结剂含量增加，冲击韧性是增加的，因此，粘结剂含量一般不能太少。TiC-Ni 金属陶瓷的冲击功与镍含量的关系如图 7-47 所示^[68]。

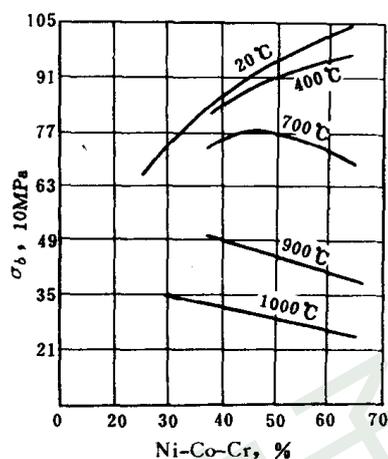


图 7-46 不同温度下 WZ 合金抗拉强度与粘结剂含量的关系

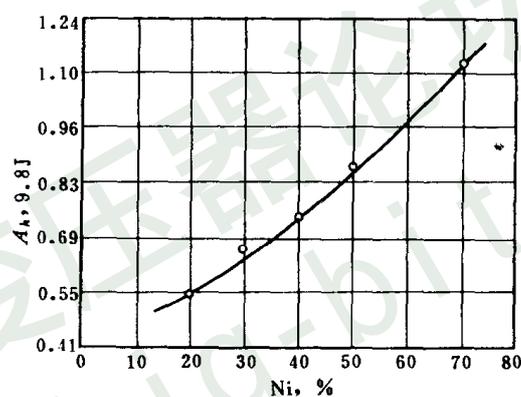


图 7-47 TiC-Ni金属陶瓷冲击功与镍含量的关系

其次，生产方法也影响金属陶瓷的冲击韧性。例如，用熔浸法生产的金属陶瓷，其冲击功有所提高了（见表 7-17）。

表 7-17 碳化钛基金属陶瓷的冲击功^[95]

不同方法生产的合金	冲击功, 9.8J		
	20℃	870℃	980℃
Ni 粘结的 Ti (Ta, Nb) C	0.47~0.58	0.59~0.71	0.91~0.97
Ni-Mo 粘结的 Ti (Ta, Nb) C	0.17~0.32	0.25~0.86	0.29~0.34
Ni-Cr 熔浸的 TiC (SCA100 金属陶瓷)	1.2~1.66	1.38~2.24	2.04~2.7
Co-Cr-Mo 熔浸的 TiC (SCA200 金属陶瓷)	0.63~0.86	0.84~1.01	0.95~1.12
Co-Cr-W 熔浸的 TiC (SCA300 金属陶瓷)	0.58~0.72	0.76~0.91	0.91~1.14
X40 高温合金	4.6~5.7	>5.7	>5.7

还有人试验用金属电镀来避免金属陶瓷表面微裂纹的形成，从而改善金属陶瓷的冲击韧性。例如用 Ni-Cr 合金熔浸 TiC 时若将 TiC 电镀一层 0.15~0.25mm 厚的金属镍，可使冲击功提高 1 倍多；镀镍层厚度为 0.635mm 时，则冲击功可增加到约 33.4J^[94]。

此外，金属陶瓷在高温下恒荷重的持久强度较好。某些碳化钛基金属陶瓷 100h 的持久强度和疲劳极限如表 7-18 所示。

表 7-18 碳化钛基金属陶瓷 100h 的持久强度和疲劳极限⁽⁹⁴⁾

合金牌号	持久强度, MPa		10 ⁸ 次的疲劳极限, MPa		
	870℃	980℃	20℃	870℃	980℃
K152B	130	46	500	330	63
K162B	220	90	600	354	140
K163B ₁	218	84	580	274	150
K164B	204	70	600	274	160
K184B	270	95	586	245	140
K196	170	56	365	224	很低
WZ-12c	240	105	—	—	—
WZ-12d	200	110	—	—	—

SCA300 金属陶瓷 1093℃ 的持久强度如图 7-48 所示⁽⁹⁴⁾。

SCA300 金属陶瓷 1093℃ 100h 的持久强度约 60MPa 为时效 X40 高温合金的 2 倍 ;或者说 当应力 60MPa 时 X40 高温合金仅能使用 3. 3h ,而 SCA300 金属陶瓷使用时间约为 X40 高温合金的 30 倍。

2. 抗氧化性

对于高温下工作的材料来说，抗氧化性是很重要的。金属陶瓷一般来说具有较好的抗氧化性。材料的抗氧化能力取决于表面氧化物的特征。如果氧化层是致密的，能阻碍金属原子由内部向表面扩散和氧原子由气氛中向金属内扩散，材料的抗氧化能力就高；反之，氧化物层疏松，则抗氧化能力差。此外，所形成的氧化物层的成分愈复杂，则金属原子和氧原子通过氧化层扩散愈困难，因而材料的抗氧化能力也就愈高。几种金属陶瓷在 980℃ 保持 200h 后的氧化层厚度如图 7-49 所示⁽⁹⁴⁾。

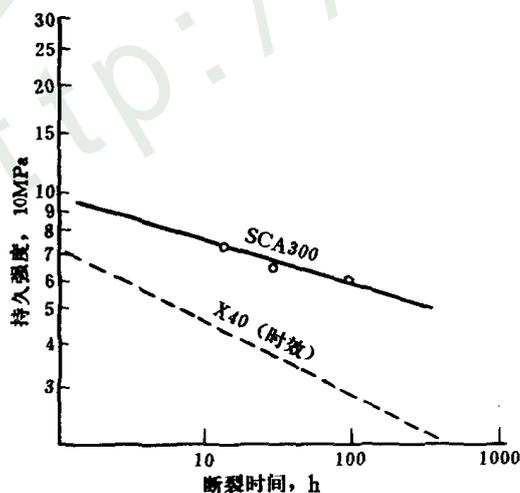


图 7-48 SCA300 金属陶瓷 1093℃ 的持久强度

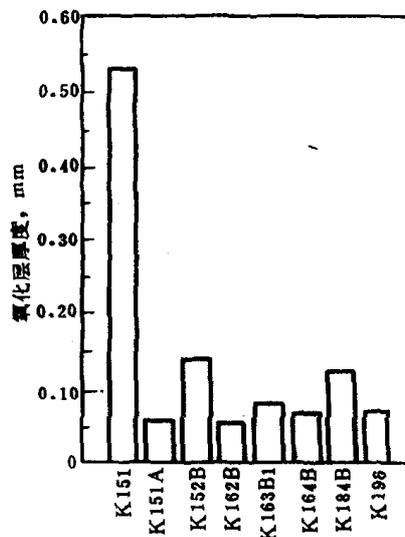


图 7-49 几种金属陶瓷在 980℃ 保持 200h 后的氧化层厚度

从图 7-49 中可看出用 TiC-TaC-NbC 固溶体代替部分 TiC 促进生成一层牢固的氧化膜，可以改善碳化钛基金属陶瓷的抗氧化能力。如 K151 和 K151A 相比，K151 的碳化物不是固溶体，K151A 在 980℃ 保持 200h 的氧化情况只为 K151 的十分之一。

同理，加入某些元素也可改善碳化钛基金属陶瓷的抗氧化能力。例如，加入 Cr 或 Cr₃C₂ 可使 TiC-Ni 金属陶瓷的抗氧化能力在 900℃ 以上，甚至比很多高温合金优越。又如加入少量硅也可改善碳化钛基金属陶瓷的抗氧化能力。但是要注意，硅量过多时往往有较脆的硅化物生成，如与镍生成镍的硅化物，从而大大降低金属陶瓷的强度。

3. 抗热震性

抗热震性是材料抵抗由于环境温度突然变化而产生的热应力导致破坏的能力。当材料处于热应力的条件下，材料的抗拉强度要大于热应力，材料才不致破坏。

稳定态的热应力与下列因素有关：

$$\sigma_t = \frac{C \cdot \alpha \cdot E \cdot \Delta t}{1 - \nu}$$

式中 α —— 热胀系数；
 E —— 弹性模量；
 Δt —— 温度差；
 ν —— 泊松比；
 C —— 几何常数。

因此，要求热应力小时，材料的热胀系数、弹性模量、泊松比和温度差都要小。

研究者们将某些性能与抗热震性联系起来，

$$R' = \frac{\sigma_b \cdot \lambda(1 - \nu)}{\alpha \cdot E}$$

式中 σ_b —— 材料的抗拉强度；
 λ —— 热导率。

R' 称为热应力参数。热应力参数 R' 值愈大，抗热震性愈好。要求材料抗热震性好，则要求材料具有高的抗拉强度和高的热导率，低的热胀系数和低的弹性模量以及低的泊松比。

一般来说，金属陶瓷的抗热震性是比较差的，因此，人们一直注意改善抗热震性的研究。

陶瓷学者赫斯勒曼^[96]发展了微裂纹理论。上述理论是应用于缺陷发生以前情况的，实际上，金属陶瓷中总有缺陷存在的，微裂纹理论则应用于缺陷已存在的条件下。只要缺陷不扩展成大裂纹，就可以吸收大量的热应力，由此得出抗热震损害参数的关系式：

$$R^* = \frac{E \cdot G}{\sigma_b^2(1 - \nu)}$$

式中 G —— 表面断裂能；
 E —— 弹性模量；
 σ_b —— 材料的抗拉强度；
 ν —— 泊松比。

R^* 称为抗热震损害参数，抗热震损害参数越大，材料抗热震性越好。为了达到高的 R^* ，要求材料具有高的表面断裂能和低的断裂弹性性能。而断裂弹性性能低，即要求具有高的弹性模量和低的抗拉强度。

微裂纹理论跳出了经典理论的限制，有一定的贡献。但也存在一些问题：（1） σ_b 愈小，抗热震性愈好，这似乎不太合理；（2）抗热震损害参数没有包含明显影响抗热震性的因素如热胀系数，导热系数等。微裂纹理论提出后，应用于金属陶瓷得到了部分实验的证明，例如，密度 2.54g/cm^3 的有孔的 Si_3N_4 之抗热震性比密度 $3.18\sim 3.19\text{g/cm}^3$ （接近理论密度）的 Si_3N_4 之抗热震性好。但是，也有的实验并不符合微裂纹理论，进一步研究微裂纹理论使之更加完善对发展金属陶瓷具有重要的意义。产生微裂纹的方法有很多，在此不详细讨论了。

二、硬质合金性能及其影响因素

前已指出，碳化钛基金属陶瓷作为切削材料叫做碳化钛基硬质合金。碳化钛基硬质合金已有多种，如表 7-19 所列。

在这一节里主要讨论所谓粘结碳化钨的含钨硬质合金。含钨硬质合金基本上有两大类，一类是钨钴合金（WC-Co）；一类是钨钛钴合金（WC-TiC-Co）。钨钽钴合金（WC-TaC-Co）和钨钽铌钴合金（WC-TaC-NbC-Co）是在钨钴合金基础上加 TaC、NbC 形成的，钨钛钽钴合金（WC-TiC-TaC-Co）和钨钛钽铌钴合金（WC-TiC-TaC-NbC-Co）是在钨钛钴合金基础上加 TaC、NbC 形成的。还有加其他碳化物如 VC 的硬质合金等等。

表 7-19 无钨的碳化钛基硬质合金的发展

材 料	出现的年代	材 料	出现的年代
TiC-Mo ₂ C-Ni·Cr·Mo	1929~1931	TiC-Mo ₂ C-TaC-Ni·Co·Cr	1950
TiC-Ni	1930~1931	TiC-可热处理钢	1952~1961
TiC-TaC-Co	1931	2TiC-1TiB ₂	1957
TiC-VC-Ni·Fe	1938	TiC-Mo ₂ C-Ni·Mo	1965~1970
TiC-NbC-Ni·Co	1944	(Ti·Mo)C-Ni·Cr·Mo	1968~1970
TiC-VC-NbC-Mo ₂ C-Ni	1949	TiC-TiN-Ni	1969~1970

硬质合金是硬质化合物和粘结金属的矛盾统一体。随着生产技术的发展，要求高耐磨性和高强度的硬质合金日益迫切，在发展硬质合金中希望耐磨性和强度得到兼顾，并且这一种性能的提高必需不损害另一种性能，最好强度和硬度同时提高，但强度的提高尤为重要。

根据实践的总结，硬质合金强度与下列各方面的因素有关：（1）合金的组成；（2）合金的烧结组织，包括碳化物相晶粒度、粒度分布和邻接度以及粘结相的分布；（3）合金中碳的含量；（4）合金中的内部缺陷，包括孔隙度和夹杂；（5）合金的表面状态和体积大小。下面分别来讨论影响硬质合金强度和硬度的因素，着重讨论强度方面的问题。

1. 合金的组成

（1）对硬度的影响

各种硬质化合物的性能已如前述。一般来说，碳化物晶粒度相同时，合金中碳化物含量越高，粘结金属（钴）含量越低，则合金的硬度越高。含钴量一样时，钨钛钴合金的硬度比钨钴合金的高。

（2）对强度的影响

合金抗弯强度是合金韧性的标志，从组成来说，碳化物晶粒度相同时，粘结金属（钴）含量愈高，则合金抗弯强度也愈高。含钴量一样时，钨钴合金的抗弯强度大于钨钛钴合金的。钴含量对 WC-Co 合金抗弯强度的影响如图 7-50 所示⁽⁹⁷⁾。从图 7-50 可以看出抗弯强度-钴含量关系曲线上有一转折点。对于 WC 平均晶粒度 $1.64\mu\text{m}$ 和 $3.3\mu\text{m}$ 的合金最高点大约在 20% 钴；而对于 WC 平均晶粒度 $4.95\mu\text{m}$ 的合金，最高点大约在 15% 钴。抗弯强度与钴含量的关系曲线，在一定范围内具有转折点，在此实验结果以前美国的研究结果⁽⁹⁸⁾和在此实验以后西德的研究结果⁽⁹⁹⁾大体上都是一致的，下面还要讨论到。

对钨钛钴合金的情况，WC-TiC-Co 两相合金抗弯强度与钴含量的关系如图 7-51 所示⁽¹⁰⁰⁾。WC-TiC-Co 三相合金抗弯强度与钴含量的关系如图 7-52⁽¹⁰¹⁾和图 7-53⁽¹⁰²⁾所示。前二者也是苏联克列依麦尔等的研究结果，而图 7-53 是基费尔的研究结果。

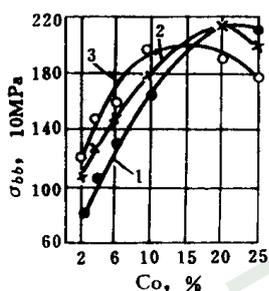


图 7-50 WC-Co 合金抗弯强度与钴含量的关系
1—WC 晶粒度 $1.64\mu\text{m}$ ；2—WC 晶粒度 $3.3\mu\text{m}$ ；3—WC 晶粒度 $4.95\mu\text{m}$

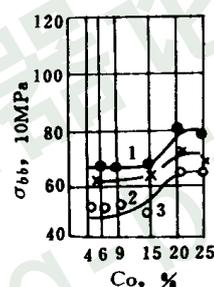


图 7-51 WC-TiC-Co 两相合金抗弯强度与钴含量的关系
1—碳化物晶粒度 $0.9\mu\text{m}$ ；2—碳化物晶粒度 $2.6\mu\text{m}$ ；3—碳化物晶粒度 $5.6\mu\text{m}$

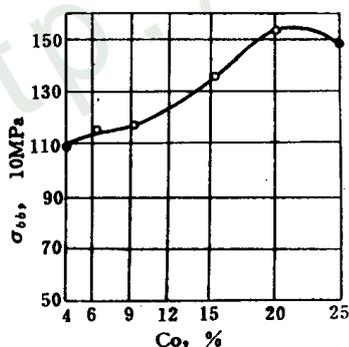


图 7-52 WC-TiC-Co 三相合金抗弯强度与钴含量的关系
TiC : WC = 15 : 79；碳化物晶粒度：
(Ti, W) $3\mu\text{m}$ ；WC $1.8\mu\text{m}$

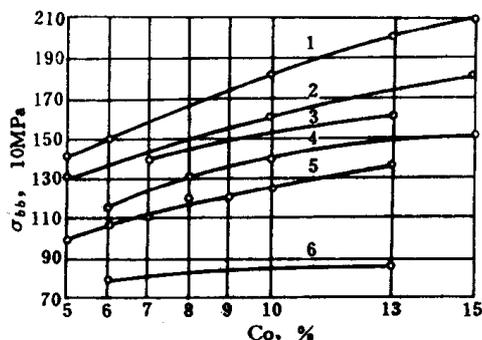


图 7-53 WC-TiC-Co 三相合金抗弯强度与钴和碳化钛含量的关系
1—TiC 2.5%；2—TiC 4.5%；3—TiC 8%；
4—TiC 12%；5—TiC 16%；6—TiC 25%

从图 7-51 可看出:WC-TiC-Co 两相合金抗弯强度与钴含量的关系与上述 WC-Co 合金不同, WC-TiC-Co 两相合金的抗弯强度在 15% 钴以下时不取决于钴的含量。克列依麦尔等^[101]指出, WC-TiC-Co 两相合金在 15% 钴以下时是 (Ti, W)C 晶粒组成的连续碳化物骨架, 断裂时裂纹沿碳化物骨架通过, 因而抗弯强度不取决于钴含量; 当钴含量高于 15% 时, 碳化物骨架的连续性破坏成为被钴包围的 (Ti, W)C 晶粒的聚合物, 抗弯强度-钴关系的曲线与 WC-Co 合金的具有同样的特性, 即具有转折点。

从图 7-52 可看出 对于 WC-TiC-Co 三相合金 在 4%~20% 钴范围内抗弯强度随钴含量增加而增加, 不过在 4%~9% 钴范围内增加不大。钴含量超过 20% 时, 抗弯强度降低。除 4%~9% 钴范围以外, 与 WC-Co 合金的一样。

从图 7-53 可看出: 同样钴含量下, 随着碳化钛含量的增加, 抗弯强度降低。但当碳化钛为 25% 时, 即接近于两相合金 (曲线 6) 成分时, 在钴含量 6%~13% 范围内, 抗弯强度变化不大, 这与上面讨论的 WC-TiC-Co 两相合金的规律很一致。

2. 合金的烧结组织

合金的烧结组织包括碳化物相晶粒度、粒度分布和邻接度以及粘结相的分布等。

(1) 对 WC-Co 合金硬度和强度的影响 碳化钨晶粒度对 WC-Co 合金硬度和抗弯强度的影响分别如图 7-54 和图 7-55 所示^[98]。

粘结相 (钴) 的平均自由路程对 WC-Co 合金硬度和抗弯强度的影响分别如图 7-56 和图 7-57 所示^[98]。

从 WC-Co 合金硬度和抗弯强度与 WC 晶粒度和钴相平均自由路程的关系可以看出, WC-Co 合金的硬度随 WC 晶粒度和钴相平均自由路程的增大线性地下降。

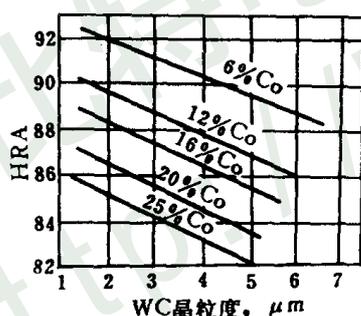


图 7-54 WC-Co 合金硬度与 WC 晶粒度的关系

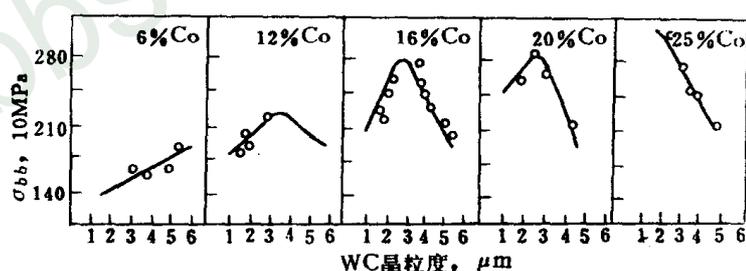


图 7-55 WC-Co 合金抗弯强度与 WC 晶粒度的关系

在 WC-Co 合金的抗弯强度与 WC 晶粒度的关系中 除了 6% 钴和 25% 钴两种情况外, 随着 WC 晶粒度的增加都有一个最高转折点, 古兰德认为, 对 6% 钴的情况, 继续增大 WC 晶粒度也将出现最高点; 对 25% 钴的情况, 继续减小晶粒度也将出现最高点。抗弯强度与 WC 平均晶粒度的关系, 在转折点的两侧上都呈线性关系。

WC-Co 合金抗弯强度与钴相平均自由路程的关系有如图 7-50 所示的抗弯强度与钴含量关系曲线一样的性质, 随着钴相厚度增大, 达最高点后, 抗弯强度下降。

(2) 对 WC-TiC-Co 合金强度的影响 WC-TiC-Co 两相合金抗弯强度与碳化物晶粒度

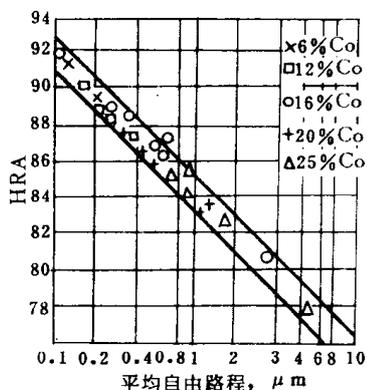


图 7-56 WC-Co 合金硬度与钴相平均自由路程的关系

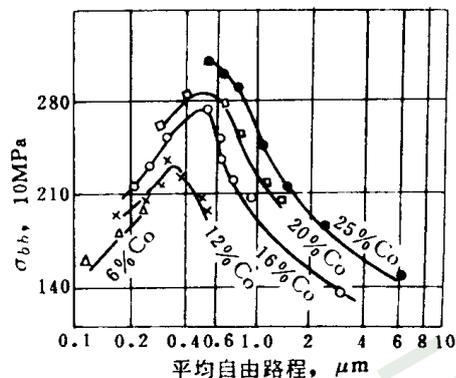


图 7-57 WC-Co合金抗弯强度与钴相平均自由路程的关系

的关系如图 7-58 所示^[100]。WC-TiC-Co 三相合金抗弯强度与碳化物晶粒度的关系如图 7-59 和图 7-60 所示^[101]。

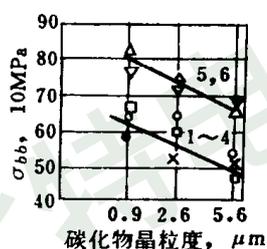


图 7-58 WC-TiC-Co 两相合金抗弯强度与碳化物晶粒度的关系
1—4%Co; 2—6%Co; 3—9%Co;
4—15%Co; 5—20%Co;
6—25%Co

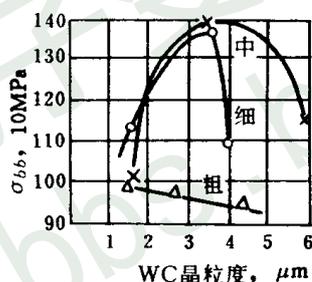


图 7-59 T15K6 合金抗弯强度与 WC 晶粒度的关系粗、中、细表示 WC 的晶粒度

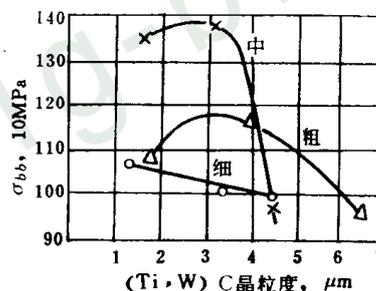


图 7-60 T15K6 合金抗弯强度与 (Ti, W) C 晶粒度的关系
粗—4.5~7μm;
中—2.3~3.5μm;
细—1.2~1.8μm

从图 7-58 可以看出：WC-TiC-Co 两相合金在抗弯强度与碳化物晶粒度的关系上与 WC-Co 合金的很不相同，随着碳化物晶粒度的增加，抗弯强度降低。

从图 7-59 和图 7-60 可以看出在 WC-TiC-Co 三相合金中，粗晶粒 Ti 相合金的抗弯强度虽然较低，但随 WC 相晶粒度的增大而变化不大；细晶粒和中等晶粒的 Ti 相的合金抗弯强度随 WC 相晶粒度由 1.5μm 增到 3.5μm 急剧增加，以后，WC 相晶粒度由 3.5μm 继续增大到 6μm 时，抗弯强度急剧下降；在 WC-TiC-Co 三相合金中，细晶粒 WC 相合金的抗弯强度较低，实际上受 Ti 相晶粒的影响很小；细晶粒 Ti 相合金 (Ti 相晶粒度 1.7μm, WC 相晶粒度 3.8μm) 和中等晶粒 Ti 相合金 (Ti 相晶粒度 3.3μm, WC 相晶粒度 3.2μm) 具有

最高的抗弯强度，随 Ti 相晶粒度增大，三相合金的抗弯强度急剧下降；而粗晶粒 WC 相合金，在 Ti 相为中等晶粒度时，抗弯强度较高，随着 Ti 相晶粒度的增大，抗弯强度也下降。

3. 合金中碳的含量

实践证明，合金中存在有 η 相 (W_3Co_3C) 对合金强度影响极坏。众所周知， η 相是由于脱碳后产生的一种脆性三元复式碳化物。游离碳对合金强度的影响不逊于 η 相的影响。碳含量对 WC-Co 合金抗弯强度、硬度等的影响如图 7-61^[103]和图 7-62^[104]所示。

从图 7-61 可以看出 随着 WC 中的碳从 5.9%增加到 6.2% 即出现游离石墨以前 合金抗弯强度成直线地上升到最大值；出现游离石墨后，抗弯强度开始下降，但下降不如上升的快。不过，这些数据是按研磨料的碳含量控制而不是按烧结合金控制的。从图 7-62 可以看出：在合金中含 0.5% (体积) 石墨到 0.5% (体积) η 相范围内，抗弯强度保持不变，这与 WC 中 6.05%到 6.2%的含碳量相当。在上述 η 相和石墨量的范围外，抗弯强度都大大下降，因为 η 相化合了一部分钴，并且很脆，从而降低强度。游离石墨多时，材料致密性被破坏，强度也随之降低。

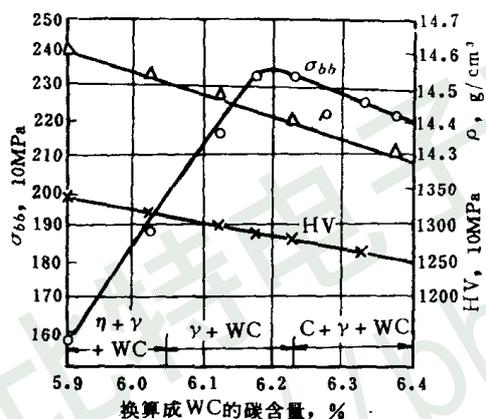


图 7-61 WC-10%Co 合金机械性能与碳含量的关系

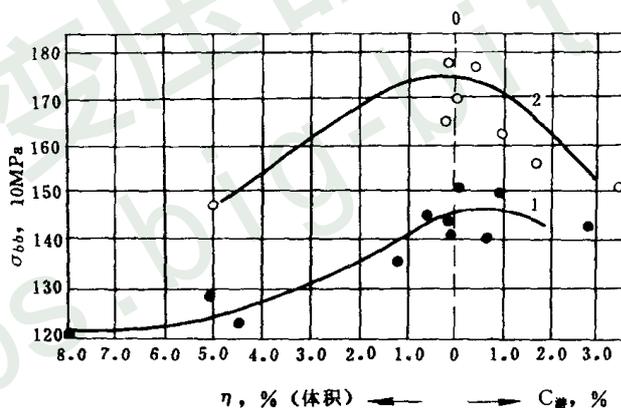


图 7-62 WC-8%Co 合金与 η 相和游离碳的关系
1—C5.13%~6.4%；2—C5.94%~6.7%
0—0 线表示无游离石墨和 η 相的两相合金

4. 合金中的剩余孔隙度

在标准 WC-Co 合金中只要剩余孔隙度达 0.5% (体积) 抗弯强度就大大降低。例如，在粗晶粒 WC-10%Co 合金中没有剩余孔隙度时，抗弯强度可以从 2800~2900MPa 提高到 3400MPa 以上^[105]。采用热等静压是减少孔隙度的有效措施^[43]。减少剩余孔隙度是提高抗弯强度的方向之一，也是值得重视加以研究的。

5. 合金的表面状态和体积大小

这方面因素与上述四个方面的不同，并不受粉末加工过程的影响。但评价合金强度时应予以考虑。

合金抗弯强度与试样表面状态的关系如表 7-20 所示。从表中所列数据可以看出：合金试样表面经研磨后可使抗弯强度提高，因为可以消除表面缺陷。

表 7-20 试样表面状态对抗弯强度的影响^[106]

合 金	抗弯强度, MPa		强度提高%
	表面未加工	表面经研磨	
WC-6%Co	1260	1535	22
WC-8%Co	1500	1700	13
WC-11%Co	1560	1845	18
WC-15%Co	1840	2160	17

合金抗弯强度与试样厚度的关系如图 7-63 所示^[107]。尽管数据有偏差,明显的趋势是试样体积愈大,强度愈低。这种趋势是符合脆性材料的规律的,因为体积增大,其中存在危险性的缺陷就增加,以致降低强度。

硬质合金是一种脆性材料,考虑到对裂纹的敏感性,在给定的应力条件下,单位体积的合金的破坏几率 P_f 是可以确定的。硬质合金试样愈大,单位体积数愈多,任何单位体积中发生的断裂都会造成硬质合金试样的破坏,基于这样的理由,可以推导出硬质合金体积效应和应力效应之间的关系^[106,108]:

$$S = 1 - P_f \quad (7-36)$$

对体积为 V 个单位体积的合金试样而言,则

$$S = (1 - P_f)^V \quad (7-37)$$

而断裂的危险性 R 和使用几率的关系为

$$R = -\ln S \quad (7-38)$$

从式 (7-37) 由于 $P_f < 1$, $(1 - P_f) < 1$, 随着 V 增加,即随试样体积增加, S 减小,即寿命下降。

$$\text{对式 (7-37) 取对数,} \quad \ln S = V \ln (1 - P_f) \quad (7-39)$$

$$\text{从式 (7-38) 和式 (7-39) 得,} \quad R = -V \ln (1 - P_f) \quad (7-40)$$

$$\text{对式 (7-40) 微分得,} \quad dR = -\ln (1 - P_f) \cdot dV \quad (7-41)$$

韦伯尔 (Weibull) 用实验得到

$$-\ln(1 - P_f) = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad (7-42)$$

$$\text{从式 (7-41) 和式 (7-42) 得} \quad dR = \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \cdot dV \quad (7-43)$$

$$\text{对式 (7-43) 积分得} \quad R = V \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \quad (7-44)$$

式中 $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ ——应力梯度;

m ——取决于材料塑性的系数。

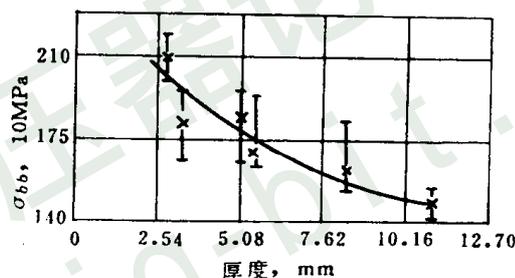


图 7-63 WC-10%Co 合金抗弯强度与试样厚度的关系

在抗拉条件下，若两试样的体积为 V_1 和 V_2 ，则

$$R_1 = V_1 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0} \right)^m$$

$$R_2 = V_2 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_0} \right)^m$$

在两个试样具有相同的断裂危险性的情况下，即 $R_1 = R_2$ ，可得

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/m} \quad (7-45)$$

可清楚地看出，试样体积愈大，则相应的有效强度就愈低；同时，若材料愈脆， m 就小，体积效应越严重。但必须注意，在两试样相差不大的范围内，体积效应往往被测量误差所掩盖，因此式（7-45）在体积相差较大时才有指导意义。

硬质合金的使用几率 S 随试样体积增加而下降的规律，也可推广到试样表面缺陷和不均匀性，那么，式（7-45）可表示为，

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^{1/m}$$

式中 A ——试样的总表面积。

式（7-45）也可改写为，

$$\sigma = \frac{C}{V^{1/m}} \quad (7-46)$$

式中 C ——常数。

对式（7-46）取对数， $\lg \sigma = \lg C - \frac{1}{m} \lg V$

根据 $\sigma-V$ 的关系作图，可求 m 。

有人研究了 WC-2%Co、WC-3%Co、WC-6%Co、WC-8%Co、WC-15%Co、WC-15%TiC-6%Co 合金平均抗弯强度与体积的关系后得出了 m 值（见表 7-21）。

表 7-21 几种硬质合金的 m 值^[106]

材 料	WC-2%Co	WC-3%Co	WC-6%Co	WC-8%Co	WC-15%Co	WC-15%TiC-6%Co
m 值	9.9	11.1	10	11.95	10	8.4

三、硬质合金的断裂机理

上面图 7-50，图 7-55，图 7-57 中 WC-Co 合金抗弯强度与钴含量、WC 晶粒度、钴相平均自由路程的关系曲线上都有一个强度峰值，在峰值两侧有着完全不同的强度变化规律。下面主要讨论解释这种强度变化规律的强度理论。

1. WC-Co 合金强度-成分曲线左支线的断裂机理

WC-Co 合金强度-成分曲线左支线的特征是随着钴含量增加强度增加。为了解释左支线合金断裂的特性，克列依麦尔认为合金的断裂是脆性断裂，根据格雷菲斯方程式，这种合金的强度决定于裂纹的萌生和扩展。为此，有必要先介绍一下格雷菲斯的微裂纹理论。

格雷菲斯微裂纹理论 为了解释实际材料的断裂强度和理论强度的差异，格雷菲斯^[109]提出，材料中有微裂纹存在会引起应力集中，使得断裂强度下降。对应于一定尺寸的裂纹，

有一临界应力值 σ_c ，当外加应力低于 σ_c 时，裂纹不能扩展，只有当应力超过 σ_c 时，裂纹迅速扩大，导致断裂。设试样为一薄板，中间有一长度为 $2c$ 的裂纹贯穿其间（如图 7-64 所示），设板受到均匀张应力 σ 的作用，它和裂纹面正交。在裂纹面两侧的应力被松弛了（应力比 σ 低），而在裂纹两端局部地区引起应力集中（应力超过 σ ）。

格雷菲斯用能量条件导出 σ_c ，即裂纹扩展所降低的弹性能恰好足以供给表面能的增加。裂纹所松弛的弹性能可以近似地看作为形成直径为 $2c$ 的无应力区域（单位厚度）所释放的能量。在松弛前弹性能密度等于 $\frac{\sigma^2}{2E}$ ，被松弛区域的体积为 πc^2 粗略估计弹性能的改变量等于 $-\frac{\pi c^2 \sigma^2}{2E}$ ，更精确计算求出的值为粗略估计值的一倍，即

$$U_1 = -\frac{\pi c^2 \sigma^2}{E}$$

式中 E ——弹性模量。

裂纹所增加的表面能（单位厚度）为

$$U_2 = 4c\gamma$$

式中 γ ——单位面积的表面能。

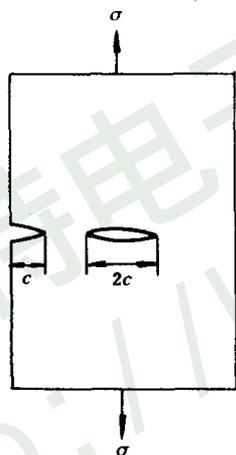


图 7-64 格雷菲斯裂纹的示意图

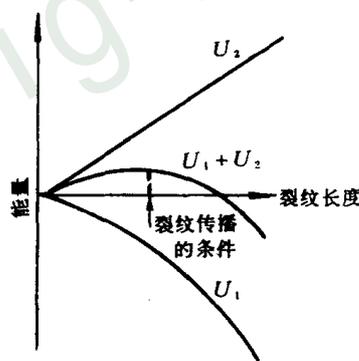


图 7-65 裂纹的能量与长度关系的示意图

U_1 、 U_2 及 U_1+U_2 与裂纹长度的关系可以图 7-65 来表示。如果裂纹的长度对应于能量 U_1+U_2 的极大值，裂纹就可自发地扩展，这样的过程降低系统的能量，因而裂纹传播的能量判据可以表示为

$$\frac{d}{dc}(U_1 + U_2) = \frac{d}{dc}\left(4c\gamma - \frac{\pi c^2 \sigma^2}{E}\right) = 0$$

于是求出裂纹传播的临界张应力为

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma}{\pi c}\right)^{\frac{1}{2}} \approx \left(\frac{E\gamma}{c}\right)^{\frac{1}{2}}$$

此式称为格雷菲斯方程式，表明裂纹传播的临界应力与裂纹长度的平方根成反比。

奥罗万⁽¹¹⁰⁾用 X 光测定，发现低碳钢脆性断裂时，直接连接于断裂表面的金属层产生范

性形变。同时指出，范性形变功比表面能大 2~3 个数量级，奥罗万建议将格雷菲斯方程式中的 γ 值用单位表面的范性变形功 P 来代替。这样，格雷菲斯方程式可写成如下形式：

$$\sigma_c = \left(\frac{2EP}{\pi c} \right)^{\frac{1}{2}}$$

此式称为格雷菲斯-奥罗万方程式。

(1) 克列依麦尔的解释 克列依麦尔^(111,112) 在研究 WC-Co 合金脆性断裂时，发现连接于断裂表面的局部粘结相区产生范性形变。根据格雷菲斯-奥罗万的方程式，显然，钴相的范性形变功应与断裂表面该相所占的面积成比例，而此面积又与合金中钴的体积成比例。因此，连接于断裂表面的局部钴相区的范性形变功与合金中钴相的体积含量成比例。

$$P = aC$$

式中 a —— 比例系数，表示通过单位体积百分含量钴的范性变形功；

C —— 钴含量% (体积) 近似于 % (质量)

这样的比例关系在一定程度上为实验的冲击功与钴含量的关系所证实⁽⁹⁸⁾ (如图 7-66 所示)

考虑 $P=aC$ 的关系，可将格雷菲斯-奥罗万方程式写成如下形式：

$$\sigma^2 = AEC$$

式中 A —— 与 E 同因次的比例常数，等于 $\frac{2a}{\pi c}$ ；

C —— 钴含量% (体积) 近似于 % (质量)

现在，我们来验证表征断裂机理的 $\sigma^2 = AEC$ 关系式的正确性。用此关系式来分析图 7-50 所示的实验的强度-成分曲线上的左支链。为了校正 根据图 7-50 的实验数据作一个 σ^2 与 EC 乘积的关系图^(111,112) (如图 7-67 所示) WC-Co 合金的弹性模量列于表 7-22。

表 7-22 WC-Co 合金的弹性模量⁽¹¹³⁾

Co, % (重量)	6	9	10	15	20	25
$E_1, 10^4 \text{MPa}$	62	—	55	51	47	44

从图 7-67 可以看出：图中直线 1 (WC 晶粒度 $1.64\mu\text{m}$) 与方程式 $\sigma^2 = AEC$ 相符，并通过坐标原点。当 C 接近于 0 时，强度也趋近于 0。而直线 2 和 3，在纵坐标上有一截距 (K)，截距的长度随 WC 晶粒度增加而增长。这可解释如下，在 WC 晶粒度较细时，断裂裂纹仅仅通过两相界面和钴相区，而绕过 WC 晶粒，相界面是强度最小的结构部分，它的断裂功可以忽略不计。在 WC 晶粒中等时，裂纹沿钴相，也沿 WC 晶粒通过，绕过最细的 WC 晶粒，破坏最大的 WC 晶粒。在 WC 晶粒最大时，裂纹也沿钴相，也沿 WC 晶粒通过，破坏所有遇到的 WC 晶粒。因此，方程式 $\sigma^2 = AEC$ 可以改写为

$$\sigma^2 = AEC + K$$

克列依麦尔的基于格雷菲斯-奥罗万方程式的理论只能解释左支链强度与钴的质量 % 关系，为什么在转折点达到最大的范性变形抗力 (见图 7-50)。随着 WC 晶粒的增大，钴层厚度增加，这样，合金范性变形抗力降低，而转折点向减少钴含量的方向移动。

上面的分析均指 WC-Co 两相合金的情况，其中没有 η 相和游离碳。必须注意到，合金

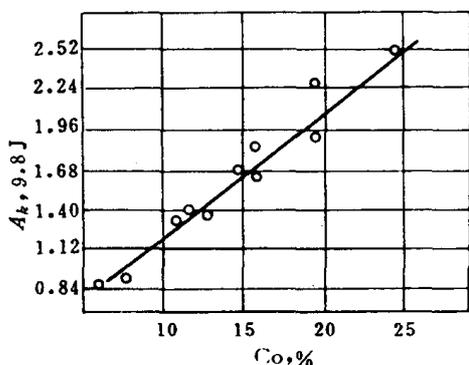


图 7-66 WC-Co 合金冲击功与钴含量的关系 (WC 晶粒度 1.4~3.1 μ m)

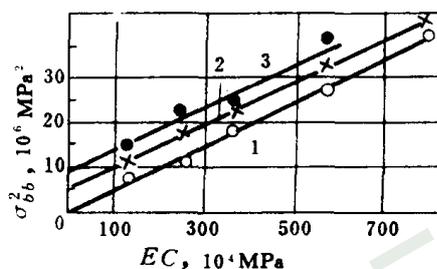


图 7-67 WC-Co 合金抗弯强度的平方与 EC 乘积的关系 [C 取 % (重量)]
1—WC 晶粒度 1.64 μ m; 2—WC 晶粒度 3.3 μ m;
3—WC 晶粒度 4.95 μ m

强度与钴含量、WC 晶粒度和碳含量综合有关。从前面图 7-62 已经得出，合金中含 0.5% (体积) 游离碳和 0.5% (体积) η 相时，合金强度最大。

(2) 古兰德的解释 古兰德⁽¹¹⁴⁾力求正确说明 WC-Co 合金转折点左支线的结构参数与抗弯强度的关系。与克列依麦尔提出的看法相似，他也把断裂看作裂纹的扩展过程，但是他略去了 WC 晶粒度对裂纹扩展路程的影响。粘结相阻碍裂纹沿 WC 晶粒连续扩展 因此 强度随粘结相的平均自由路程增大而增加，这也意味着着强度随钴含量增加和 WC 晶粒度增大而增加。由于钴量正比于碳化物的分离度 (1-C)，古兰德提出了 $\sigma \propto (1-C)$ 的关系 此处 C 是 WC 颗粒接触表面分数。 σ 与 (1-C) 的关系如图 7-68 所示。此 WC-Co 合金的钴含量为 10%、19%、25%、31% (体积)，WC 晶粒度为 1.4 μ m、5.1 μ m。

作者原想找出 (1-C) 对方程式 $\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{\frac{1}{2}}$ 中 γ 和 c 的影响，但是未求得此方程式中的强度参数与合金结构参数间的定量关系。

2. WC-Co 合金强度-成分曲线右支线的断裂机理

(1) 古兰德的解释 古兰德⁽¹¹⁴⁾用弥散强化的观点解释右支线上合金强度与结构参数间的关系。他根据位错数和靠近颗粒基体界面位错堆的应变能推导出了临界应力与强度结构参数之间的关系 (推导从略)

$$(q\sigma - \sigma_0)^2 = k\gamma\mu \frac{f^{2/3}}{d}$$

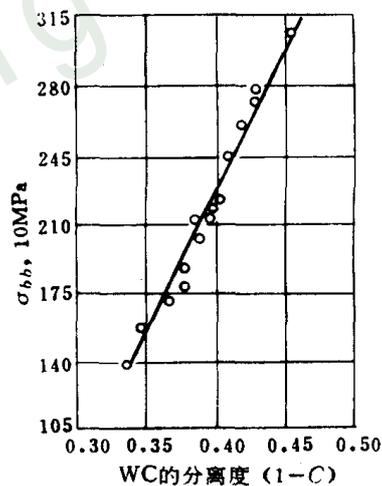


图 7-68 位于强度-Co% 曲线左支线的 WC-Co 合金抗弯强度与 WC 分离度的关系

式中 q —— 应力倍加系数，约等于 $\frac{1}{3}$ ；

σ —— 轴向应力；

σ_0 —— 刚好移动一个被隔绝的位错所需要的应力；

f —— WC 的体积分数；

d —— WC 的平均晶粒度；

γ —— WC 的表面能；

μ —— 基体的弹性模量；

k —— 常数。

这个关系式能够说明右支线合金断裂强度与结构参数的关系。强度与 d (WC 晶粒度) 成反比，与 $f^{2/3}$ 成正比。强度随平均自由路程的减小而增大，或者说，随钴相区厚度的减小而增大。

因此，在钴相平均自由路程临界值以下时，强度与结构参数间的关系服从于格雷菲斯的断裂理论，断裂是连续断裂；在钴相平均自由路程临界值以上时，强度与结构参数间的关系服从于弥散强化，断裂是非连续断裂。在这两个断裂模型之间的过渡达到最大强度。

(2) 克列依麦尔的解释 克列依麦尔^[106,115]应用奥罗万以及安塞尔-勒尼尔的屈服强度的弥散强化理论(见本章第四节)来解释 WC-Co 合金强度-成分曲线右支线的规律。弥散强化理论用到两个公式。第一个是 $\tau_c = \frac{Gb}{\lambda}$ ，钴的切变模量为 84000MPa^[106]，因为基体相不是纯钴，而是 WC 在钴中的固溶体，可以采用切变模量为 10^5 MPa 柏氏矢量 b 可以认为等于 2.5×10^{-8} cm；屈服应力平均等于 10^3 MPa，但切变屈服应力等于正常屈服应力的一半，可以采用 $\tau_c = 0.5 \times 10^3$ MPa。

于是，
$$\lambda = \frac{Gb}{\tau_c} = \frac{10^5 \times 2.5 \times 10^{-8}}{0.5 \times 10^3} = 5 \times 10^{-6} \text{cm}$$

实践中，显微镜可以看到的钴相区厚度一般为 $(1 \sim 2) \times 10^{-4}$ cm，这是光学显微镜分辨能力的界限，在 WC-Co 合金中存在尺寸极微的钴区是不容置疑的。因此，计算得到的 λ 值 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ cm 与弥散强化理论应用于 WC-Co 合金的结果并不矛盾。

另一个公式是屈服应力 $= \sqrt{\frac{G \cdot b \cdot G^*}{2\lambda c}}$ 。两个公式中的 G 、 G^* 、 b 对 WC-Co 合金来说都是不变的，那么，可以写成如下形式：

$$\sigma = \frac{a}{V^n} + b$$

式中 σ —— 强度；

V —— 钴的体积含量；

n —— $\frac{1}{3} \sim 1$ 间的数；

a 、 b —— 常数。

对于屈服极限来说， $b=0$ 。

$$\sigma_s = \frac{a}{V^n}$$

那么，将方程式取对数得：

$$\lg \sigma_s = \lg a - n \lg V$$

根据实验数据，可以作出 σ_s 与 V 的对数坐标的关系， n 就是直线的斜率。

表 7-23 WC-Co 合金的屈服极限、抗压强度和最大变形

钴, %		屈服极限 $\sigma_{0.1}$ MPa	抗压强度 σ_{bc} MPa	断裂前最大变形	
(重量)	(体积)			%	应力, MPa
6	10.5	2000	3550	1.1	3370
15	25	1300	2900	1.49	2700
25	40	890	2550	4.35	2400
35	50	650	2250	5.10	2000
50	64.8	460	2070	6.86	1800

现在根据依万生 (B. A. Ивенсен)^[116] 的数据 (见表 7-23) 来检验上式, 可得满意的直线结果, 如图 7-69 所示。

下面进一步讨论 WC-Co 合金强度-成分曲线右支线上的强度、屈服极限与 WC 平均晶粒度的关系。从 WC 平均晶粒度来考虑, 可把经验公式 $\sigma_s = \frac{a}{d_{\text{平均}}^n}$ 改写成如下形式:

$$\sigma_s = \frac{a}{d_{\text{平均}}^n}$$

式中 $d_{\text{平均}}$ —— WC 的平均晶粒度。

根据实验数据, 可以作出 σ_s 与 d 的对数坐标关系。

现在, 根据杜曼诺夫 (B. И. Туманов) 和克列依麦尔的实验数据 (见图 7-70) 来检验此式, 可得满意的直线结果, 如图 7-71 所示。

3. 铃木寿、林宏尔的关于硬质合金断裂的解释

1974 年起, 日本学者铃木寿、林宏尔^[43,45,46]研究了硬质合金内部组织的缺陷与其强度的关系。缺陷是一种断裂源, 他们称之为白点 (包括孔隙、粗晶粒 WC 钴池等, 见前面图 7-14)。硬质合金抗弯时断裂源的位置如图 7-72 所示。

由于白点往往不是在跨距中心的最大张力面处, 而是在偏离 Δl 及 Δh 的地方。

对于横向偏离 Δl 处的强度 $\sigma_{\Delta l}$

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{\Delta l}}{\sigma_{bb}} &= \frac{M_{\Delta l}/W}{M_m/W} = \frac{M_{\Delta l}}{M_m} \\ &= \frac{P/2 \cdot (l/2 - \Delta l)}{P/2 \cdot l/2} = 1 - \frac{2\Delta l}{l} \end{aligned}$$

式中 M_m —— 中心断面的弯矩;

$M_{\Delta l}$ —— 偏离 Δl 处断面的弯矩;

W —— 试样的抗弯截面模量;

Δl —— 断裂源至跨距中心的距离;

Δh —— 断裂源至最大张力面的距离。

所以

$$\sigma_{\Delta l} = \sigma_{bb} (1 - 2\Delta l/l) \quad (a)$$

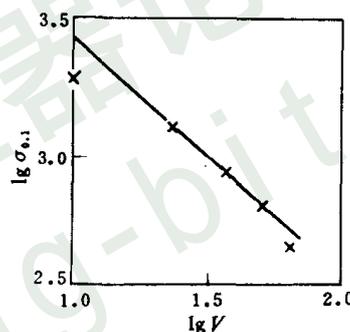


图 7-69 WC-Co 合金 $\sigma_{0.1}$ 与 Co% 的关系 (按依万生的数据, $n=0.93$)

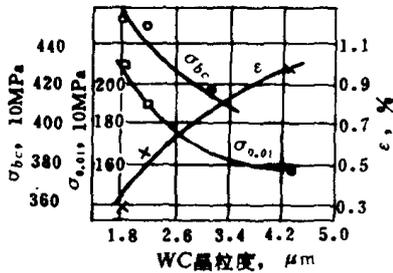


图 7-70 WC-8%Co 合金 WC 晶粒度对强度的影响

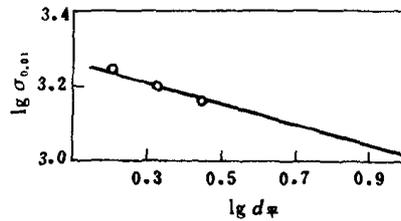


图 7-71 WC-Co 合金 $\sigma_{0.01}$ 与 WC 平均晶粒度的关系 (按杜曼诺夫的数据, $n \approx \frac{1}{3}$)

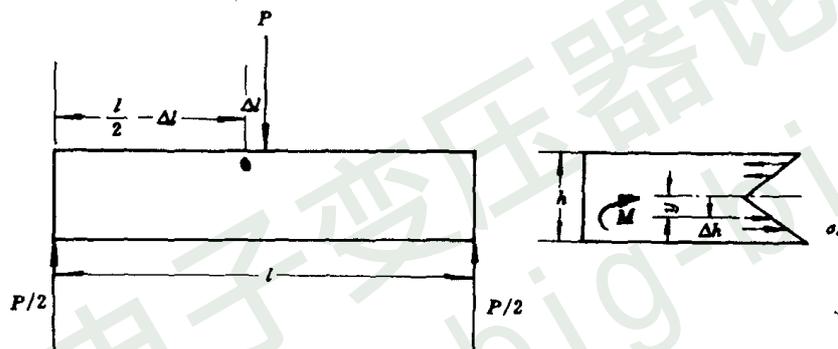


图 7-72 抗弯时断裂源的位置

因为
$$\frac{\sigma_d}{\sigma_{\Delta}} = \frac{y}{h/2} = \frac{h/2 - \Delta h}{h/2} = 1 - \frac{2\Delta h}{h} \quad (b)$$

所以
$$\sigma_d = \sigma_{\Delta} (1 - 2\Delta h/h)$$

将 (a) 式代入 (b) 式, 得横向断裂时作用于缺陷的外加应力 σ_d

$$\sigma_d = \sigma_{bb} (1 - 2\Delta l/l) (1 - 2\Delta h/h) \quad (c)$$

已知孔隙尖端应力集中系数 K_t 为

$$K_t = 1 + \frac{2c}{b} = 1 + 2\sqrt{\frac{c}{r}}$$

那么, 缺陷尖端基体材料的强度 σ_{bb0} 为

$$\sigma_{bb0} = \sigma_d (1 + 2\sqrt{\frac{c}{r}}) \quad (d)$$

再由 (c) 式和 (d) 式综合得到硬质合金的抗弯强度 σ_{bb} 为

$$\sigma_{bb} = \sigma_{bb0} \left\{ \frac{1}{(1 + 2\sqrt{c/r})(1 - 2\Delta l/l)(1 - 2\Delta h/h)} \right\}$$

由此可见, 硬质合金的抗弯强度主要取决于无缺陷基体材料的理论抗弯强度 (σ_{bb0}), 并受缺陷大小及位置的支配。因而提高合金的强度主要是减小缺陷, 特别是孔隙的大小。这

一点得到了实践的证实，他们的理论解释具有一定的实际意义。作者本人在中南工业大学 WC-Co 硬质合金小能多冲性能的研究^[136]中，也得出合金的多冲寿命与断裂源和断裂路径的类型有密切关系。

第六节 纤维强化

弥散强化材料还是利用基体的强度，工作温度不能太高，一般使用温度为熔点的 80%~85%，如弥散强化镍基合金可在 1100℃ 附近的高温使用。而纤维强化材料则是利用纤维的强度，可采用具有高的强度的难熔金属丝或无机纤维，因而纤维强化材料有可能在基体的熔点附近的高温使用，即有可能提供 1100℃ 以上的高温材料。

将具有高强度的纤维或晶须加到金属（合金）基体中使金属得到强化，这样的材料称为纤维强化金属材料。纤维强化金属材料是在纤维强化塑料的基础上发展起来的。以塑料为基体的玻璃纤维复合材料，即所谓玻璃钢从 40 年代后就得到了广泛的应用。以后以金属为基体的纤维复合材料（石墨、碳、SiC、Al₂O₃、钨、钼等）又引起人们所注意。21 世纪将是复合材料的时代，预计纤维强化材料在今后二、三十年会有很大的发展，将是飞机、导弹、宇宙飞行器、人造卫星、舰艇、高压容器等的重要材料。

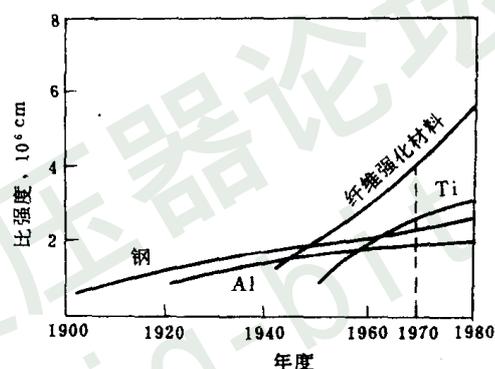


图 7-73 几种材料比强度的变化

纤维强化金属材料的特点首先是高温性能好，因为是软的金属中加入高强度、高弹性模量的纤维或晶须，所以能在高温条件下，长时间稳定有效地工作；其次一个突出点是比强度和比弹性高。如图 7-73 所示，纤维强化金属材料的比强度是最高的。比强度高，意味着达到一定的强度所需材料少；或者说材料一样重时，构件可承受较大的负荷。这是航空技术发展中非常需要的。据报导，F106 截击机如采用 B-Al 复合材料代替钛合金作主要构件，可以减轻 23% 从而增加 115% 的有效载荷而不减少速度和航程；或者在不增加载荷情况下，飞行速度可提高到马赫数 3。

纤维强化材料所使用的纤维类别也是很广泛的，综合如表 7-24 所示。

表 7-24 纤维强化材料所使用的纤维

长纤维	非晶体		玻璃, 熔融 SiO ₂ 等
	多晶体	金属	W, Mo, Be, Ti 等
非金属		C, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , BN 等	
多相体		B/W, B/SiO ₂ , B ₄ C/B/W 等	
晶须	单晶体	金属	Cr, Cu, Fe, Ni 等
		非金属	Al ₂ O ₃ , BeO, SiC, B ₄ C 等

纤维强化材料的基体已有很多类型：有纤维强化塑料、纤维强化橡胶、纤维强化陶瓷和纤维强化金属。

纤维强化的机理对各类材料都是共同的。在这一节里，先讨论纤维强化的机理。对纤

纤维强化材料的性能主要只围绕纤维强化金属复合材料加以讨论。而其他体系纤维强化材料，不是本课程教学大纲的要求，因而不予介绍。

一、纤维强化的机理

纤维强化材料所用的纤维均是具有高键合强度的硬质材料。众所周知，硬质材料虽有高的键合强度，但由于裂纹的存在，导致断裂强度大幅度地下降，使其键合强度不能充分利用。如果将这些材料制成纤维状，一束纤维对裂纹的敏感性就比整块材料低很多，因为几何条件不同了，横跨纤维的裂纹很短，而平行于纤维轴的裂纹基本上变得无害了。硬的纤维束埋在软的基体中，材料所承受的负荷就转嫁到硬的纤维身上，这就构成了纤维强化的复合材料。纤维强化和弥散强化相比，二者都是软硬两种材料掺合在一起，但强化的机理却不相同。弥散强化主要是利用硬的粒子阻碍位错的运动或增强加工硬化的作用，因而弥散相粒子间距对强化极为关键；而纤维强化主要是靠纤维本身承受主要负荷，在工作过程中，外力可能同时作用到基体和纤维上，作用到金属基体上的力，通过基体的范性流变将负荷转嫁到纤维身上，因此，纤维间的间距不一定要在微米尺度内，只要纤维具有高的强度和高的弹性模量，并且数量多到能承担所需的负荷就可以。而金属基体的作用是传递应力，保护纤维表面不受损伤，避免纤维互相接触，从而维持纤维原来的尺寸，稳定纤维的几何排列。金属基体和纤维必须很好结合在一起，有足够的结合强度，否则，基体与纤维互相滑移，材料就会破坏。

下面分析负荷转嫁的问题^[117]。设想长度为 l 的一段纤维（弹性模量 E_f ）埋在基体（弹性模量 E_m ）之中，如图 7-74 (a) 所示。

现在对此复合体沿纤维轴向加一负荷，纤维和基体都发生了弹性形变。由于 E_f 比 E_m 大，因而纤维在局部地区牵制了基体的伸长。这样，基体中的弹性形变就变得不均匀了，在纤维的两端将产生明显的应力集中，如图 7-74 (b) 所示。通过基体-纤维界面上切应力 τ 的作用，在纤维内部产生了轴向张应力 σ ，这样，负荷就从基体转移到纤维身上。考虑到距离纤维一端为 x 处的一小段纤维的平衡条件（见图 7-75）便可以得到 σ 与 τ 所满足的微分方程

$$\pi r_0^2 \frac{d\sigma}{dx} = 2\pi r_0 \tau \quad (7-47)$$

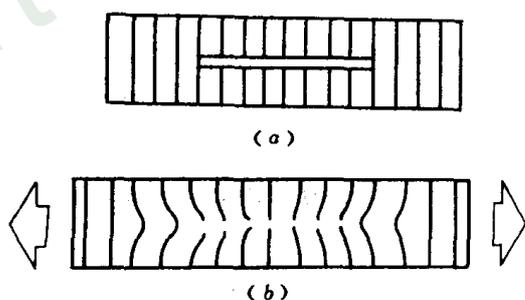


图 7-74 弹性加载下纤维复合体
基体中形变示意图
(a) 加载前；(b) 加载后

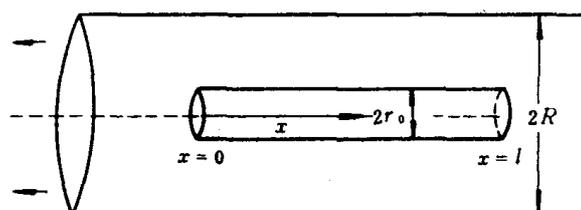


图 7-75 纤维复合体坐标的示意图

在基体和纤维都作弹性形变的情况下，通过简化的理论模型计算，可以求出 σ 和 τ 随 x 的变化关系（见图 7-76）。 τ 的数值在纤维两端为极大，然后逐渐下降，到纤维中部为零；而 σ 则在纤维两端为零，在纤维中部为极大，趋近于 $E_f \bar{\epsilon}$ ($\bar{\epsilon}$ 为复合体的平均应变， $E_f \bar{\epsilon}$ 为连续的纤维 ($l=\infty$) 所承担的张应力)。如果外加负荷是使基体产生范性形变，这样界面上的切应力 τ 就应等于其屈服应力 τ_s 。如忽略加工硬化效应，即可认为 τ 基本上保持恒定的数值。这样，对式 (7-47) 积分，可求出：

$$\int d\sigma = \frac{2\tau}{r_0} dx$$

$$\therefore \sigma = \frac{2\tau x}{r_0} \quad (7-48)$$

此式表示 σ 自纤维两端线性地增大。当 σ 的数值达到纤维的抗拉强度 σ_f 纤维就断裂，因而 σ 的值不能超过 σ_f (见图 7-77)。

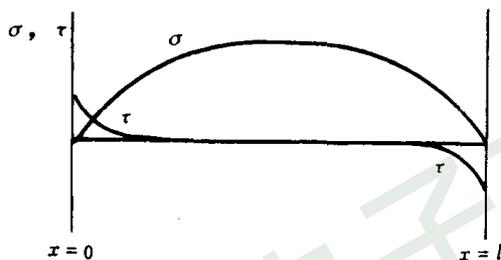


图 7-76 纤维中张应力和界面上切应力分布示意图 (基体和纤维作弹性形变)

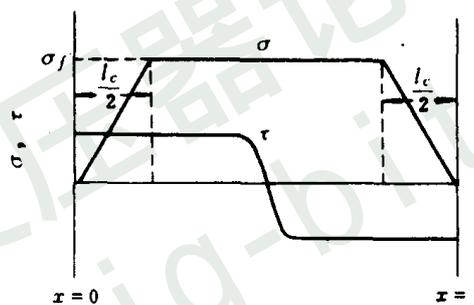


图 7-77 纤维中张应力和界面上切应力分布示意图 (基体发生范性流变, $l > l_c$)

若令 l_c 表示产生纤维断裂所需要的临界长度，则

$$l_c = \frac{r_0 \sigma_f}{\tau_s} \quad (7-49)$$

如果纤维的长度 l 小于临界长度 l_c ，则负荷的转移是不完全的，断裂将在基体内而不是在纤维内发生，这样就不能充分发挥纤维强化的作用。当纤维的长度 l 大于 l_c 时，负荷的转移将在距端为 $l_c/2$ 的长度内实现，因而 $l_c/2$ 称为负荷的转移长度。

纤维长度 l 与纤维直径 d 的比被称为外形比，临界外形比为 l_c/d ，则式 (7-49) 可变成

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_f}{2\tau_s} \quad (7-50)$$

从式 (7-50) 可以看出：临界外形比取决于纤维的断裂强度与基体的屈服强度的比值。提高基体的屈服强度，将使临界外形比减小。

在纤维断裂时，纤维内的平均应力 $\bar{\sigma}$ 应小于 σ_f ，根据图 7-77，可以求得

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_f}{l} (l - l_c) + \frac{\sigma_f}{l} \cdot \frac{l_c}{2} = \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l} \right) \quad (7-51)$$

又复合体的抗拉强度 σ_c 应等于纤维断裂时垂直于拉伸轴的截面上的平均张应力，即

$$\sigma_c A = \sigma A_f + \sigma_m A_m$$

$$\begin{aligned}\sigma_i &= \bar{\sigma}V_f + \bar{\sigma}_mV_m \\ \sigma_i &= \bar{\sigma}V_f + \bar{\sigma}_m(1 - V_f)\end{aligned}\tag{7-52}$$

式中 $\bar{\sigma}_m$ —— 纤维断裂时基体所承受的平均应力；

A —— 复合体的截面积，等于 $A_f + A_m$ ；

V_f —— 纤维所占体积百分数 $= \frac{A_f}{A}$ ；

V_m —— 基体所占体积百分数 $= \frac{A_m}{A}$ 。

将式 (7-51) 代入式 (7-52) 得

$$\sigma_i = \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) V_f + \bar{\sigma}_m(1 - V_f)\tag{7-53}$$

若 $l = \infty$, $\frac{l_c}{2l} \rightarrow 0$, 就得到连续纤维复合材料的抗拉强度。可以得出, 不连续纤维复合材料的抗拉强度要略低一些。但如果 $l \gg l_c$, 二者的差别也不大。 V_f 要达到 0.5 并不困难, 而 $\sigma_f \gg \sigma_m$ 所以纤维复合材料的强度可以接近 $\sigma_f V_f$ 。

二、影响纤维强化材料强度的因素

根据以上纤维强化的机理, 纤维强化材料的强度首先与纤维的本性有关; 此外, 还受下列因素的影响, 如: 纤维的尺寸和体积、纤维的分布与排列、纤维与基体的结合强度以及制作中纤维的损伤程度等等。下面分别加以讨论。

1. 纤维和基体的本性

(1) 纤维本性的影响 纤维强化材料所以得到发展, 就是利用了纤维具有高的强度、高的弹性模量和高的比强度、高的比弹性。纤维强化用的纤维和晶须的抗拉强度和弹性模量如表 7-25 所示。

表 7-25 强化用纤维和晶须的抗拉强度和弹性模量⁽⁹³⁾

名称	性能	熔点 ℃	密度 ρ g/cm ³	抗拉强度 σ_f MPa	比强度 σ_f/ρ 10 ⁴ cm	弹性模量 E_f MPa	比弹性 E_f/ρ 10 ⁴ cm	断面直径 μm
纤维	非晶体							
	钠玻璃	软化点 840	2.5	4550	1820	88000	35200	10
	石英玻璃	软化点 1600	2.19	5950	2720	73500	33500	35
	非金属							
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2050	3.15	2100	666	175000	55000	—
	ZrO ₂	2650	4.84	2100	434	350000	72300	—
	BN	2980	1.9	1400	736	91000	47900	7
	碳/石墨	3650	1.5	2450	1630	210000	140000	5
	B ₄ C	2450	2.36	2300	972	490000	207500	—
	SiC	2690	4.09	2100	512	490000	120000	76
	TiB ₂	2980	4.48	1100	245	520000	116000	—
	B	2300	2.36	2800	1180	385000	163000	115
	金属							
	W	3400	19.4	4060	210	413000	21300	13
	Mo	2610	10.2	2240	220	364000	35600	25
钢	1300	7.74	4200	542	203000	26200	13	
Be	1280	1.83	1300	710	245000	134000	127	

续表 7-25

名称	性能	熔点 ℃	密度 ρ g/cm ³	抗拉强度 σ_f Mpa	比强度 σ_f/ρ 10 ⁴ cm	弹性模量 E_f MPa	比弹性 E_f/ρ 10 ⁴ cm	断面直径 μm
晶	非金属							
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2050	3.96	21000	5300	434000	109500	3~10
	BeO	2570	2.85	13300	4660	350000	123000	10~30
	B ₄ C	2450	2.52	14000	5560	490000	195000	—
	SiC	2690	3.18	21000	6600	490000	154000	1~3
	Si ₃ N ₄	1900	3.18	14000	4400	385000	121000	—
须	石墨	3650	1.66	19900	12000	714000	430000	—
	金属							
	Cr	1890	7.20	9100	1260	245000	34000	—
	Cu	1083	8.92	2990	335	126000	14100	—
	Fe	1540	7.8	13300	1700	203000	25900	—
	Ni	1455	8.98	3920	440	217000	24200	—
W	3400	19.4	14700	750	510000	26200	—	

目前已经使用的增强纤维大都是表中所列的玻璃丝、石英玻璃丝（非晶体纤维）、石墨纤维与碳纤维、硼纤维（非金属纤维）等。制备质量均匀的长纤维丝的工艺已经成熟。潜力最大的增强纤维要算晶须，采用 $V_f=0.5$ 来估计，利用石墨、 Al_2O_3 及 SiC 这一类晶须⁽¹¹⁸⁾ 可能获得抗拉强度达到 10000MPa 的复合材料，为最高强度钢（冷拉钢丝）的 2.5 倍，不仅强度的绝对值高，比强度（ σ/ρ ）也高，可达钢的 5~9 倍 用作航天材料特别有利。但尚待解决的关键问题是如何制得大量质量均一的长晶须。所以，目前实际应用的主要是普通纤维 特别是硼纤维和碳纤维 例如 硼-铝复合材料是当前纤维强化金属的一个典型代表，在航空技术中得到了实际应用。

陶瓷纤维的密度小 弹性模量高 特别在高温下具有良好的抗氧化性，不易与金属及合金反应。但是，陶瓷纤维塑性差，与基体粘合能力弱，制作较难，在加工过程中容易损坏。

难熔金属纤维与陶瓷纤维不同，塑性较好，制作也比较容易；其缺点是密度大，较易与基体金属反应。

各种纤维的高温强度如图 7-78 所示⁽⁹³⁾。

由图 7-78 可以看出：在常温下，玻璃纤维的强度仅次于 Al_2O_3 晶须，但是玻璃纤维的软化温度低，因而玻璃纤维强化材料只能应用于 300℃ 左右。其他纤维强化材料可能在较高的温度下工作，特别是碳纤维的稳定性好，提高温度，对强度影响不大。不过，碳纤维极易与许多金属发生反应，如果能防止碳纤维与基体金属反应，碳纤维强化材料将是非常理想的。

比较 W 和 W-ThO₂ 合金纤维可知，合金化也能提高纤维的高温性能，因此，合金化纤维也是提高纤维强化材料性能的一个途径。同理，复合纤维的性能比单一纤维的好，采用复合纤维也可以提高纤维强化材料的性能，这方面的问题在下面纤维强化材料的性能中还

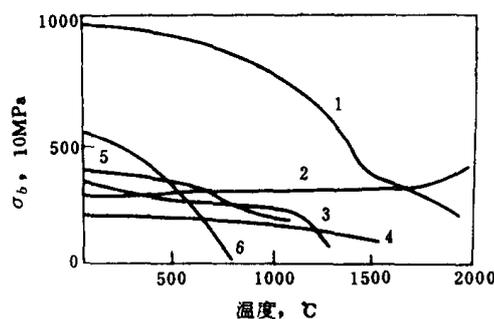


图 7-78 各种纤维的高温强度

- 1— Al_2O_3 晶须；2—碳纤维；3—W 纤维；
- 4—SiC 纤维；5—硼纤维；6—钠玻璃纤维

要讨论到。

(2) 基体本性的影响 纤维强化的基体有高分子材料、金属或陶瓷。要获得最高的比强度和比弹性，最好应用高分子材料作基体，但高分子基体的切变模量小，相应地临界长度 l_c 值较大，使用温度很难超过 200°C 。

金属可以在较高温度使用，而且也可以通过范性流变来松弛纤维两端的应力集中，增加复合材料的断裂韧性。但缺点是在交变应力作用下容易产生疲劳断裂；另外，密度较大，比强度和比弹性较小。

2. 纤维的体积和尺寸

(1) 纤维体积百分数的影响 在上面讨论负荷转嫁问题时所获得的 (7-52) 式 纤维所占体积百分数是很重要的。研究 Borsic 复合纤维 (B 纤维表面上包覆一层 SiC 称为 Borsic) 强化铝时所得纤维体积百分数对复合材料抗拉强度和弹性模量的影响如图 7-79 和图 7-80 所示^[119]。

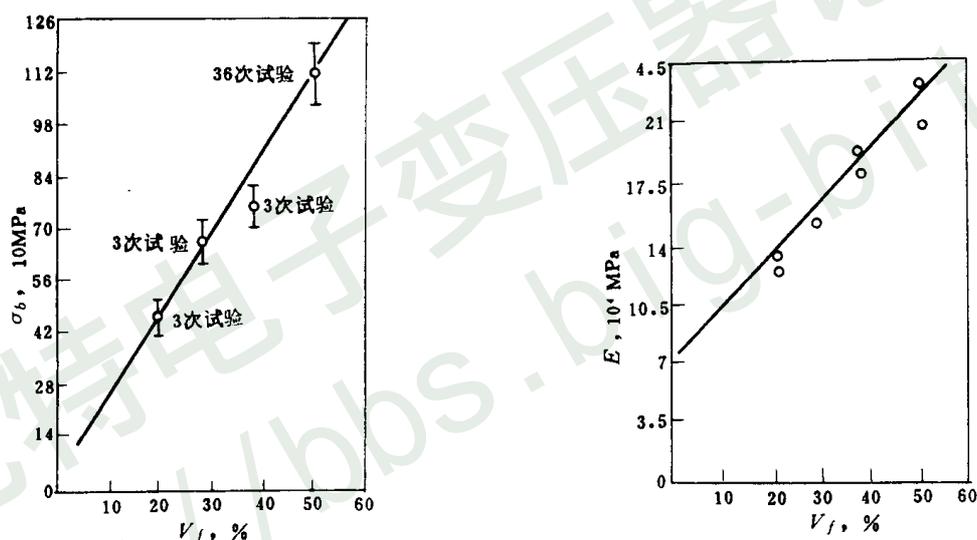


图 7-79 纤维体积百分数对材料抗拉强度的影响 图 7-80 纤维体积百分数对材料弹性模量的影响

可以看出 在 V_f 为 50% 的范围内，材料抗拉强度和弹性模量随着纤维体积百分数的增加线性地增加。因此，在一定范围内要保持足够的纤维体积百分数。

(2) 纤维长度和直径的影响 一般说金属和陶瓷纤维的抗拉强度与其直径成反比，直径增大，则强度减小。从这个意义上看，应选择尽可能细的纤维。但是，由于很难避免纤维与基体之间的不利作用以及在制作过程中纤维受损伤，因此，选用纤维直径不宜过小，要根据具体条件去考虑。例如，直径 $3\mu\text{m}$ 的晶须受到 $1\sim 2\mu\text{m}$ 深度的径向侵蚀后，就可能完全毁坏，而直径为 $25\mu\text{m}$ 的纤维当受到同样深度的侵蚀时，则纤维的有效直径仍比 $3\mu\text{m}$ 大得多。

纤维的长度对纤维复合材料的性能有着重大影响。连续纤维当然是最好的。对于短纤维来说，纤维的长度必须达到一定临界长度以后，才能承受最大的应力。

临界长度 l_c 与其直径之比，称为临界外形比，或者叫临界长细比。纤维外形比对复合

材料强化率的影响如图 7-81 所示^[120]。强化率是指强化后的强度与强化前的强度之比。

从图 7-81 可以看出 不同的系统 有不同的临界外形比。必须指出 在实际生产中 纤维的搭接长度比临界外形比更为重要，因为在一般情况下得到外形比大于临界外形比的纤维是不困难的，而纤维的搭接长度是必须注意的。有人证明，搭接的最小长度不能小于 $l_c/2$ （负载的转移长度），否则，将在连接点上造成基体的剪切断裂。

对于短纤维，特别是晶须来说，纤维在基体中必须有足够的体积百分数，否则，纤维间距过大，对基体的强化效果很小，甚至不起强化作用，反而成为基体中的夹杂，造成弱化。有的研究者指出，当复合体中的纤维间距大于 0.8mm 时，基体实际上得不到强化。

纤维长度、体积百分数与强度之间的关系，如图 7-82 所示。

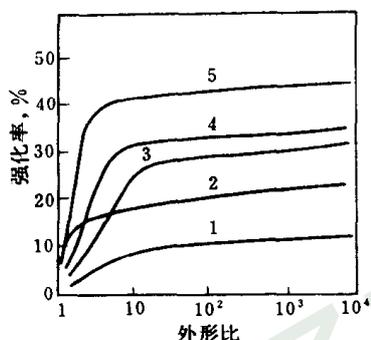


图 7-81 纤维强化率与外形比之间的关系
1—不锈钢-Al, $V_f=0.20$; 2—W-Cu, $V_f=0.5$;
3— Al_2O_3 -Ag, $V_f=0.24$; 4— Al_2O_3 -Al,
 $V_f=0.35$; 5— SiO_2 -Al, $V_f=0.5$

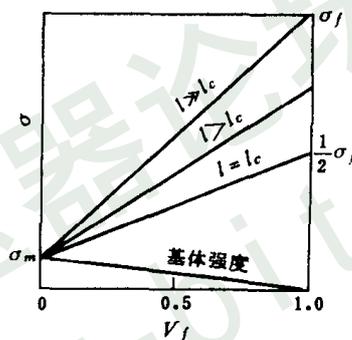


图 7-82 不同长度纤维的体积百分数与强度的关系

在同样长度下，纤维愈细，外形比也就愈大。因此，在同样体积百分数时，愈细的纤维复合材料的强度愈高。根据休顿 (W. H. Sutton)^[78]的研究， Al_2O_3 晶须的粗细、体积百分数与强化银的抗拉强度的关系如图 7-83 所示。当 Al_2O_3 晶须 $V_f=0.3$ 时 复合材料的抗拉强度可达 1130MPa 以上。

3. 纤维与基体金属的结合强度

为了充分发挥纤维的作用，保证材料具有最高的强度，纤维与基体金属的结合强度是很重要的。

提高纤维与基体金属间的结合强度，可以从两方面来考虑，一方面是改善纤维与基体金属间的润湿性，使纤维与基体金属粘合得很好；另一方面也可利用纤维与基体金属间的相互反应，形成如同金属陶瓷中那样的过渡层以提高结合强度。在工艺上，常采用纤维涂层或在基体金属中加入合金元素来调节纤维与基体金属间的润湿性。

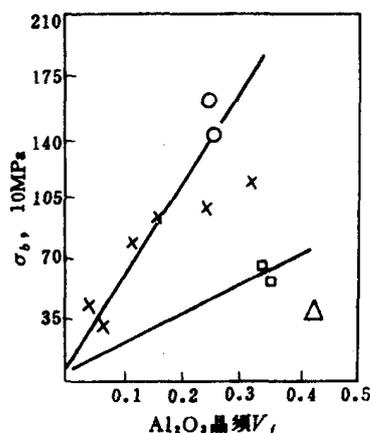
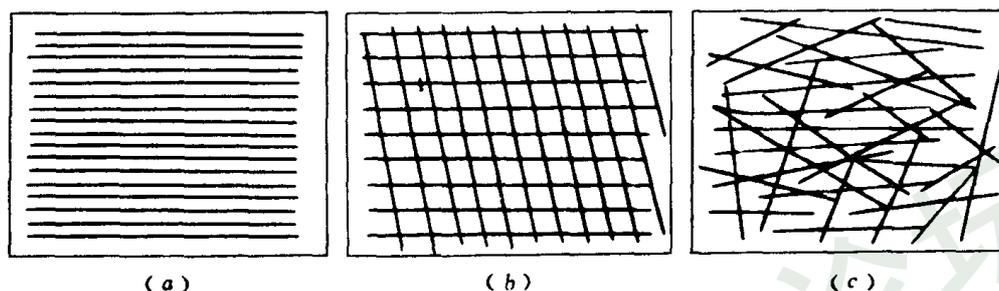


图 7-83 Al_2O_3 晶须大小、体积百分数与强度的关系
○—细晶须；×—混合晶须；
□—粗晶须；△—特粗晶须

4. 纤维的分布和排列

纤维的排列，也就是纤维的取向问题，如同结合强度一样，也是影响纤维复合材料强度的一个重要问题。

在制作复合材料时，纤维的排列可能有三种方式，其示意图如图 7-84 所示。



(a)

(b)

(c)

图 7-84 纤维的排列情况

(a) 平行排列；(b) 交叉排列；(c) 杂乱分布

从力学观点看，纤维平行排列是最好的，这样可以使纤维与主负载轴一致，这时纤维的全面积承受负荷，使纤维得到充分利用。但是，不能认为在实际材料中所有纤维都必须沿一个方向平行排列，因为有些部件承受着复杂的应力，所以在实际生产中，可根据部件所受应力的情况考虑纤维的取向。

总之，应尽量避免纤维的杂乱分布。杂乱分布不但不能充分发挥所有纤维的作用，而且有些纤维有可能成为缺陷从而降低材料的性能。

不同取向的硼-铝复合材料纤维在室温下的强度和弹性模量如表 7-26 和表 7-27 所示^[121,126]。

表 7-26 硼-铝复合材料的室温强度

纤维方向	单 向						0~90°交叉		±30°交叉	
	25		37		50		45		50	
$V_f, \%$	0.508	2.032	0.508	2.032	0.508	2.032	0.508	2.032	0.508	2.032
板材厚度, mm	0.508	2.032	0.508	2.032	0.508	2.032	0.508	2.032	0.508	2.032
纵向抗拉强度, MPa	554	505	879	881	1174	1097	531	414	536	311
横向抗拉强度, MPa	102	110	93	108	85	106	480	297	120	105
剪切强度, MPa	86	90	87	106	91	131	105	92	—	—

表 7-27 硼-铝复合材料的弹性模量

材 料	纤维方向	$V_f, \%$	弹性模量, MPa
硼-6061	单向	45~50	225000~260000
硼-6061	0~90°交叉	45	130000~180000
硼-6061	±30°交叉	50	110000~210000

5. 复合方法

纤维强化材料的纤维与基体的复合方法有很多种。不同复合方法制得的纤维复合材料的性能有很大的差别。因此，根据具体条件选择适当的复合方法时，不仅要考虑材料性能上，而且也要从经济上去考虑。

现在研究和实验过的方法有：扩散结合法、熔融金属浸透法、等离子喷涂法、粉末冶金法、电沉积法、气相沉积法、热挤或轧制法、高速高能成形法、粉浆浇注法、定向凝固法等等。几种方法生产的硼-铝复合材料的性能如图 7-85 所示^[127]。扩散结合法是用得比较广泛的，所制得的复合材料的性能也较好。

三、纤维强化材料的性能

前面已讨论过，纤维基本上分陶瓷（非金属）和金属两类，而基体基本上有塑料、橡胶、金属和陶瓷（非金属）。纤维和基体组合可能有如表 7-28 所示类型。某些纤维强化金属基复合材料如表 7-29 所示。

表 7-28 纤维和基体的组合

纤维	基体	应用和发展
陶瓷	塑料	玻璃纤维强化塑料（玻璃钢）已广泛应用。可能发展硼、碳纤维强化塑料
陶瓷	金属	在迅速发展中
陶瓷	陶瓷	有希望发展碳-碳纤维复合材料，用于非常高的高温
金属	塑料	应用有限
金属	金属	有希望的材料，用于喷气发动机、火箭等喷口
金属	陶瓷	有可能发展

纤维强化材料有许多方面的特点，例如，高的强度和比强度，高的比弹性，高的高温强度，良好的蠕变强度，良好的疲劳强度，良好的抗蚀能力，高的抗磨损性等。下面就抗拉强度、蠕变性能、疲劳强度和抗蚀性，以陶瓷纤维强化金属材料 and 金属纤维强化金属材料为例分别加以讨论。

1. 抗拉强度

硼-铝复合材料与其他铝合金相比，具有很高的强度和弹性模量，更重要的是这些性质对温度的稳定性。不同含量的硼-铝复合材料的抗拉强度与温度的关系如图 7-86 所示^[121,126]。高性能的硼-铝复合材料，在 370℃ 的抗拉强度仍在 700MPa 以上。

几种纤维强化铝的高温抗拉强度如图 7-87 所示^[119]。可以看出纤维强化铝的高温抗拉强度比弥散强化烧结铝高得多，而且从比较中得出，Borsic 纤维强化铝的强度性能比硼纤维

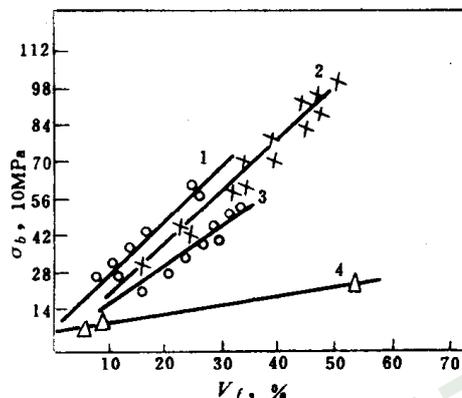


图 7-85 不同生产方法制得的硼-铝复合材料的性能
1—扩散结合 B/Al; 2—等离子喷涂后扩散结合 B/Al;
3—电沉积后扩散结合 B/Al; 4—粉末冶金 B/Al

或其他纤维强化铝的要高。

表 7-29 已发展的纤维强化金属基复合材料

复 合 材 料	制 造 方 法
B-Al, B-Mg, W-Cu, Ta-Cu, W-Ni, W-Ag, 钢-Ag	熔融金属熔浸法
B-Al, Be-Al, 钢-Al, SiC-Al, B (包覆 SiC) -Al, SiO ₂ -Al, B-Mg, B-Ti, Be-Ti, SiC-Ti	扩散结合法
B-Al, W-Ni, Mo-Ni, Mo-Ti, W-Ag	冷压烧结法
B-Al, SiC-Al, B (包覆 SiC) -Al, W-W	等离子喷涂法
B-Al, W-Al, B-Ni, W-Ni, SiC-Ni, B-Ti, SiC-Ti	高速高能成形法
B-Al, SiC-Al, W-Cu, W-Ni, B-Ni, SiC-Ni	电沉积法
B-W, W-W, Be-Al	气相沉积法
B-Al, W-Ni, Mo-Ni, B-Ti, Mo-Ti	热挤轧制法
W (ThO ₂) -Ni 基超合金	粉浆浇注法

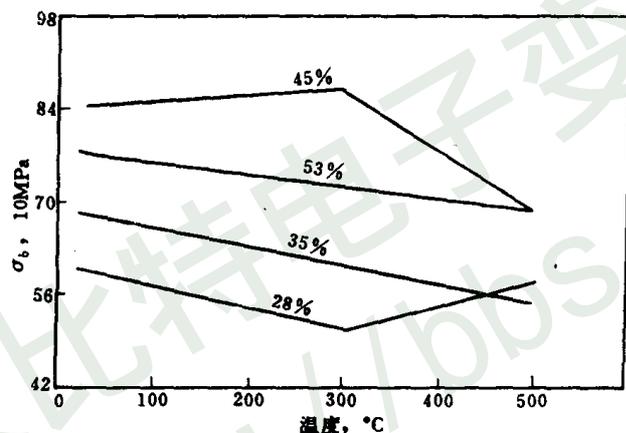


图 7-86 不同含量的硼-铝复合材料的抗拉强度与温度的关系

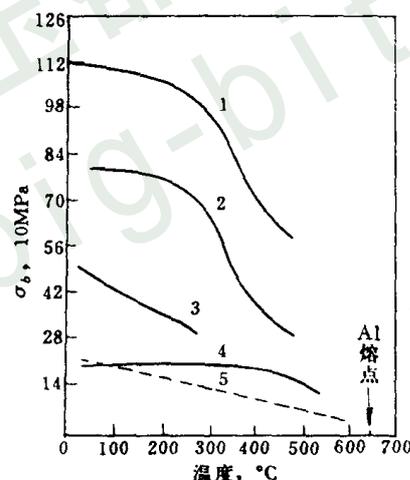


图 7-87 几种纤维强化铝的高温抗拉强度
 1—50% (体积) Borsic 纤维强化铝;
 2—50% (体积) SiO₂ 纤维强化铝;
 3—40% (体积) Be 纤维强化铝;
 4—50% (体积) 玻璃纤维强化铝;
 5—20% (体积) 弥散强化烧结铝

钼纤维强化 Ti-6Al-4V 合金的高温抗拉强度和弹性模量如图 7-88 所示^[122]。钼纤维强化 Ti-6Al-4V 合金的性能比纯钛合金的高得多。

2. 蠕变性能

硼-铝复合材料与烧结铝的高温蠕变性能的比较如图 7-89 所示^[121,126]。硼-铝复合材料的高温蠕变性能比烧结铝的高得多。

Borsic 纤维强化铝的应力与断裂时间的关系如图 7-90 所示，其与硼-铝复合材料蠕变

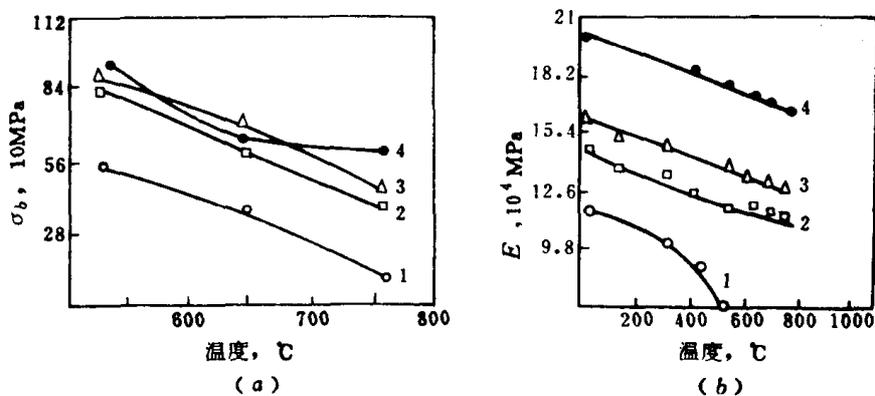


图 7-88 钼纤维强化 Ti-6Al-4V 合金的高温抗拉强度和弹性模量

(a) 抗拉强度; (b) 弹性模量

1—Ti-6Al-4V; 2—20% (体积) 钼纤维; 3—30% (体积) 钼纤维; 4—40% (体积) 钼纤维

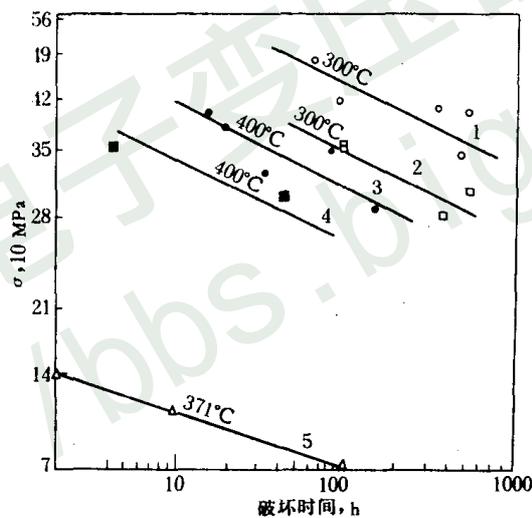


图 7-89 硼-铝复合材料的应力断裂曲线

1—32%硼, 热压的; 2—23%硼, 冷压烧结的; 3—37%硼, 等离子喷涂;

4—23%硼, 冷压烧结的; 5—烧结铝

性能比较如图 7-91 所示^[121]。

Borsic 纤维强化铝的 500°C 时的蠕变性能是很好的, 比 Ti-6Al-4V 耐热钛合金优越; 从图 7-91 可以看出, Borsic 纤维强化铝与 B 纤维强化铝的蠕变性能, 短时间内二者差不多, 时间延长, 差别很大, Borsic 纤维强化铝的效果好多了。

众所周知, 难熔金属纤维有很好的高温强度, 但抗氧化性较差, 而以超合金著称的镍基高温合金, 抗氧化性较好, 但强度又满足不了当前的要求。为此, 综合利用难熔金属纤维和镍基超合金的优点, 就有可能生产出符合要求的新的高温材料。美国莱维斯研究中心

在这方面做了一些工作^[123,124]。

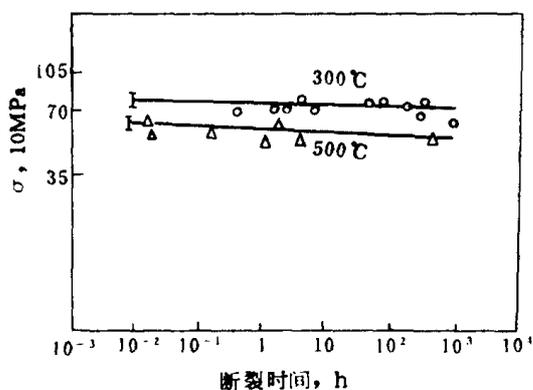


图 7-90 Borsic 纤维强化铝的蠕变性能

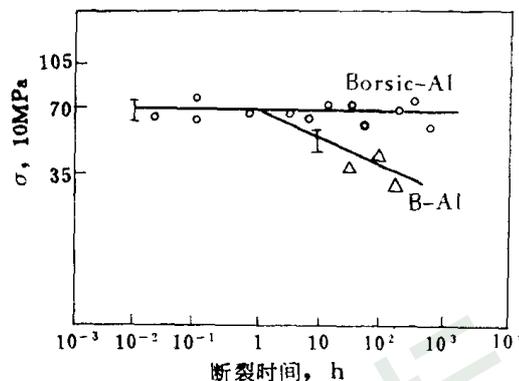


图 7-91 Borsic 纤维强化铝与 B 纤维强化铝的蠕变性能的比较

镍基超合金的成分为：Ni56%，W25%，Cr15%，Al2%和 Ti2%，合金经真空熔炼后雾化成过 325 目的粉末。用 W-ThO₂ 合金丝进行强化。所用几种合金纤维的性能如表 7-30 所示。此种复合材料在 1093℃ 100h 和 1000h 的持久强度如图 7-92 所示。W-ThO₂ 强化的镍基合金 100h 和 1000h 的持久强度 1093℃ 分别为最好铸造镍基合金的 4 倍和 6 倍。此种材料可能用作涡轮叶片，钨合金纤维强化的镍基合金涡轮叶片的使用温度比普通镍基合金可以高 93℃。

表 7-30 几种纤维的抗拉强度

纤维材料	纤维直径, mm	抗拉强度, MPa		
		21℃	1093℃	1204℃
W-2%ThO ₂ -5%Re	0.51	2170	1295	1029
W-2%ThO ₂	0.25	2893	1029	924
W-2%ThO ₂	0.38	2688	1211	1050
W-1%ThO ₂	0.51	2345	812	749

3. 疲劳强度

33% (体积) 硼-铝复合材料的疲劳特性如图 7-93 所示^[125]。可以看出 硼-铝复合材料的疲劳特性是很好的。

4. 抗蚀性

例如 硼-铝复合材料的抗蚀性很好，在 32℃ 的 5%NaCl 盐雾中，质量变化只有铝的质量变化的三分之一，仅在铝的表面形成轻微的麻点，而不影响硼纤维。

上面将纤维强化复合材料的优越性能作了分析。尽管纤维强化复合材料今后会有很大的发展，但必须指出，有很多问题需要作进一步研究，例如，在材料性能方面，有一个方向性问题，使用时要具体考虑；在制作方面，要求纤维与基体结合得很好，并防止纤维损坏，实际上，在高温下它们会发生相互作用而使性能大大降低；在材料焊接时，焊缝也是

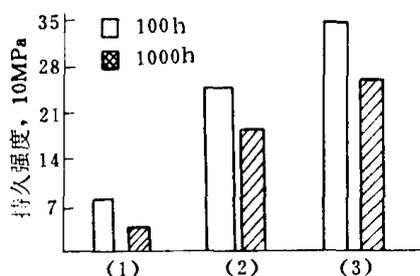


图 7-92 钨合金纤维强化镍基合金在 1093 C 时的持久强度 (纤维体积 70%)

(1) 铸造镍基合金; (2) 70% (体积) W-2% ThO₂ 纤维强化镍基合金; (3) 70% (体积) W-1% ThO₂ 纤维强化镍基合金

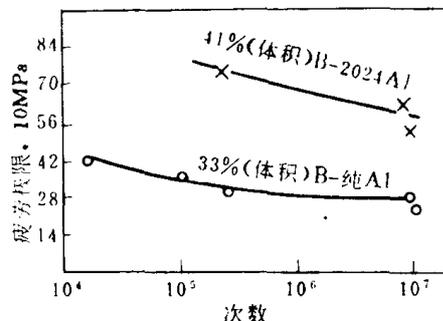


图 7-93 硼纤维强化铝合金的疲劳特性

弱点而妨碍使用等等。只有这些方面的问题解决以后，纤维强化复合材料才会显示出它的优越性。

第七节 相变韧化和弥散韧化

随着现代科学技术对新材料的需要，现代陶瓷得到了发展。现代陶瓷领域有三个方面：(1) 结构陶瓷，包括耐磨陶瓷和工具陶瓷；(2) 电子陶瓷；(3) 涂层。陶瓷材料具有脆性的固有弱点，提高现代陶瓷，特别是结构陶瓷的韧性是非常重要的课题。经过人们的努力，高韧性陶瓷的研究取得了显著的进展。

高韧性陶瓷复合材料的韧化有两种机理：(1) 过程区域机理，包括相变韧化，微裂纹韧化，孪晶韧化等；(2) 桥接区域机理，包括弥散(粒子)韧化，晶须韧化，纤维韧化等。其中相变韧化和弥散韧化的效果最为明显，有代表性的是 ZrO₂ 增韧陶瓷。

一、相变韧化

1. 相变韧化机理

氧化锆增韧陶瓷的制得是利用陶瓷基体内弥散的亚稳四方氧化锆 (*t*-ZrO₂) 粒子在受到外力作用时转变为单斜氧化锆 (*m*-ZrO₂)，吸收了能量从而提高陶瓷的韧性。这类陶瓷有两类：(1) ZrO₂ 基陶瓷，如部分稳定氧化锆 (PSZ 立方氧化锆 (*c*-ZrO₂) 基体十四方氧化锆粒子)，四方氧化锆多晶体 TZP 全部由四方氧化锆细晶粒组成)；(2) 其它陶瓷基的陶瓷，如 ZrO₂ 增韧的 α -Al₂O₃ 陶瓷等。应力诱导 ZrO₂ 马氏体相变韧化是 *t*-ZrO₂ 的主要韧化机理。关于相变韧化机理的解释有几派观点，下面介绍 Griffith 解^[129]。

第一，对于无相变发生的情况

由于新的裂纹表面生成给基体自由能的增加

$$U_s = \pi c^2 G_0 \quad (7-54)$$

式中 *c* —— 裂纹半径；

*G*₀ —— 临界应变能释放率。

第二，由于裂纹扩展增加的应变能与载荷做功的减少一致

$$W_1 = -\frac{8(1-\nu_c^2)\sigma_c^2 c^3}{3E_c} \quad (7-55)$$

式中 σ_c —— 施加拉伸应力；
 E_c —— 材料弹性模量；
 ν_c —— 材料的泊松比。

第三，相变区附加的功

$$W_2 = -2\pi R c^2 V_i W \quad (7-56)$$

式中 $2\pi R c^2$ —— 相变区的容积（其中 R 为相变区的大小）；
 V_i —— 高温相（如 $t\text{-ZrO}_2$ ）的体积分数；
 W —— 诱导相变单位体积所作的功。

W 可通过下式确定：

$$\Delta G_{t-m} = -\Delta G^c + \Delta U_{sef} - W = 0$$

式中 ΔG^c —— $\text{ZrO}_2(t) \rightarrow \text{ZrO}_2(m)$ 反应的化学自由能的变化；
 ΔU_{se} —— 与相变有关的应变能的变化；
 $(1-f)$ —— 应变能的损失。

那末

$$W = -\Delta G^c + \Delta U_{sef} \quad (7-57)$$

将 (7-57) 式代入 (7-56) 式，则

$$W_2 = 2\pi R c^2 V_i (|\Delta G^c| - \Delta U_{sef})$$

综合以上三个方面，系统的总能量为：

$$U_{\text{总}} = \pi c^2 G_0 + 2\pi R c^2 V_i (|\Delta G^c| - \Delta U_{sef}) - \frac{8(1-\nu_c^2)\sigma_c^2 c^3}{3E_c}$$

移项：

$$\begin{aligned} \frac{-8(1-\nu_c^2)\sigma_c^2 c^3}{3E_c} &= \pi c^2 G_0 + 2\pi R c^2 V_i (|\Delta G^c| - \Delta U_{sef}) \\ \sigma_c &= \left\{ \frac{3E_c \pi c^2 G_0 + 6E_c \pi R c^2 V_i (|\Delta G^c| - \Delta U_{sef})}{8(1-\nu_c^2)c^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &= \left\{ \frac{3\pi E_c \{G_0 + 2RV_i (|\Delta G^c| - \Delta U_{sef})\}}{8(1-\nu_c^2)c} \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (7-58)$$

因为 $K_c = \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \sigma_c c^{\frac{1}{2}}$

所以

$$\begin{aligned} K_c &= 1.2 \left\{ K_0^2 + \frac{2RE_c V_i (|\Delta G^c| - \Delta U_{sef})}{(1-\nu_c^2)} \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &\approx \left\{ K_0^2 + \frac{2RE_c V_i (|\Delta G^c| - \Delta U_{sef})}{(1-\nu_c^2)} \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (7-59)$$

式中 $K_0 = \left\{ \frac{E_c G_0}{(1-\nu_c^2)} \right\}^{\frac{1}{2}}$ 即无相变材料的临界应力强度因子。

可以看出，应力诱导相变韧化对复合陶瓷断裂韧性的贡献，正比于 $t\text{-ZrO}_2$ 体积分数的平方根。

2. 相变韧化的实践

ZrO_2 增韧陶瓷的室温断裂韧性和强度列于表 7-31 中以资比较。

表 7-31 ZrO_2 增韧陶瓷的室温断裂韧性和强度^[130]

陶瓷材料	单 基 体		基 体 + ZrO_2	
	K_{1c} , MPa, $\text{m}^{1/2}$	σ_{bb} , MPa	K_{1c} , MPa, $\text{m}^{1/2}$	σ_{bb} , MPa
$c\text{-ZrO}_2$	2.4	180	2~3	200~300
PSZ			6~8	600~800
TZP			7~12	1000~2500
Al_2O_3	4	500	5~8	500~1300
莫来石	1.8	150	4~5	400~500
烧结 Si_3N_4	5	600	6~7	700~900

文献 [132] 研究了 $c\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $t\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷，它们的断裂韧性和强度随 ZrO_2 体积百分数的变化列于表 7-32 中。在 $c\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $t\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷中，强度的提高是由于 K_{1c} 提高的结果。 $c\text{-ZrO}_2$ 并没有 $t\text{-ZrO}_2$ 的相变韧化作用，为什么它能提高 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 K_{1c} 和强度？这主要是由于弥散韧化的作用，其机理将在下面讨论。

表 7-32 $c\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $t\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的断裂韧性和强度

ZrO_2 % (体积)	K_{1c} , MPa, $\text{m}^{1/2}$			σ_{bb} , MPa		
	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	$c\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	$t\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	$c\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$	$t\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$
0	2.28			225		
5		2.44	2.96		280	310
10		2.62	3.44		280	330
15		2.82	4.10		290	360
20		—	4.35		—	395

文献 [133] 研究了 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中 $t\text{-ZrO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 值对热等静压 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体机械性能的影响，其结果列于表 7-33 中。除了 $m\text{-ZrO}_2$ 的量外，还与热等静压温度和密度有关。

二、弥散韧化

1. 弥散韧化的机理

在前面讨论弥散强化时，硬质点提高基体强度的同时会降低韧性。如果基体本身就是脆性材料，塑性区很小，那末粒子可能提高其韧性，这就是弥散韧化的出发点。例如，在 $c\text{-ZrO}_2$ 与 Al_2O_3 ， $t\text{-ZrO}_2$ 与 Al_2O_3 复合陶瓷中，前已指出，应力诱导 ZrO_2 马氏体相变韧化是 $t\text{-ZrO}_2$ 的主要韧化机理，而 $c\text{-ZrO}_2$ 的韧化机理是弥散韧化。

表 7-33 $t\text{-ZrO}_2/m\text{-ZrO}_2$ 对热等静压 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体机械性能的影响

试样 No	煅烧温度 °C	煅烧粉末 中的相	HIP 温度 °C	密度 g/cm ³	$t\text{-ZrO}_2/m\text{-ZrO}_2$ %	K_{Ic} MPa · m ^{1/2}	σ_{bb} MPa
1	800	立方	1000	4.78	70/30	9.5	380
2	800	立方	1100	5.10	40/60	18	470
3	900	立方	1000	4.75	80/20	11.5	330
4	900	立方	1100	5.14	55/45	23	570
5	1000	四方	1000	4.98	95/5	4.5	170
6	1000	四方	1100	5.26	70/30	17	700
7	1000	四方	1125	5.25	50/50	16.5	470
8	1000	四方	1000	4.9	85/15	4.5	130

在复合陶瓷中，当裂纹遇到第二相粒子时会避开粒子而偏转，在弥散粒子之间走“之”字，裂纹形状和长度的改变，新的断裂表面的形成都会吸收能量，从而提高材料的韧性。裂纹遇到圆柱状弥散粒子时发生偏转而走“之”字的示意图如图 7-94 所示^[131]。



图 7-94 裂纹遇到第二相圆柱状粒子发生偏转的情形

第二相粒子的弥散韧化对复合陶瓷 K_{Ic} 的贡献可用下式表示：

$$\Delta K_1 \approx \frac{EV_f e^T \sqrt{\lambda}}{1 - 2\nu} \quad (7-60)$$

式中 E —— 粒子的弹性模量；

V_f —— 粒子的体积分数；

$e^T = \frac{\Delta V}{V}$ —— 粒子的应变，其中 V 和 ΔV 分别为体积和体积变化；

λ —— 粒子间距；

ν —— 泊松比。

即第二相粒子弥散韧化对复合陶瓷 K_{Ic} 的贡献正比于粒子的 E 、 V_f 、 e^T 和 λ 的平方根。

那末可写成

$$K_{Ic} = K_0 + \Delta K_1 \quad (7-61)$$

式中 K_0 —— 陶瓷基体的断裂韧性；

ΔK_1 —— 弥散韧化对 K_{Ic} 的贡献。

如果复合陶瓷体系中同时有弥散韧化和相变韧化作用，则

$$K_{Ic} = K_0 + \Delta K_1 + \Delta K_2 \quad (7-62)$$

式中 ΔK_2 —— 相变韧化对 K_{Ic} 的贡献。

2. 弥散韧化的实践

$c\text{-ZrO}_2/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的断裂韧性和强度^[132]见表 7-32 所列数据。 $c\text{-ZrO}_2$ 能提高 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 K_{Ic} 和强度，便是弥散韧化的结果。

文献^[134]研究了 Al_2O_3 弥散 TZP 的复合陶瓷的性能。 Al_2O_3 添加量和烧结温度对复合陶瓷 K_{Ic} 的影响示于图 7-95 中。由图可见：在 1400°C 烧结时，随 Al_2O_3 含量达 15% 以上，复合陶瓷的 K_{Ic} 逐渐增加到 $6.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ；在 1500°C 烧结时， Al_2O_3 15% 的复合陶瓷 K_{Ic} 达最大值为 $8.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ； Al_2O_3 超过 15% K_{Ic} 迅速下降；在 1600°C 烧结时，随 Al_2O_3 含量增加，复合陶瓷 K_{Ic} 平稳地降低。

不致密陶瓷不仅强度低， K_{Ic} 也是低的。就 TZP 而言，相变韧化对 K_{Ic} 的相对贡献在不同工艺条件下也是不同的。从此研究可以看出，此复合陶瓷的 K_{Ic} 达最大值还与 Al_2O_3 含量和烧结温度有关。 K_{Ic} 的结果是 TZP 基体因添加 Al_2O_3 而抑制晶粒长大的平衡条件的产物。用电子显微镜和扫描电镜研究其微观组织说明产生了晶粒长大抑制效应的相间交互作用，可达到满意的弥散韧化效果。

弥散韧化在其它陶瓷基体如 Si_3N_4 也得到了应用。日本^[135]研究的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ 纳米复合陶瓷材料，用 Y_2O_3 作烧结助剂，添加 20~30nm 的 TiN 微粒。结果是 TiN 弥散于 Si_3N_4 基体晶粒中，复合陶瓷的 K_{Ic} 可达 $10.56\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。人们预言，纳米陶瓷可达到很高的延性足以进行热轧等热加工。

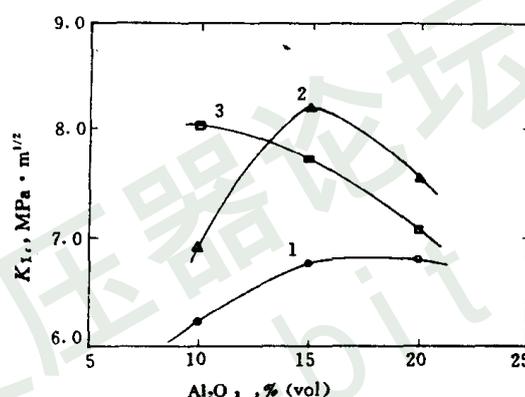


图 7-95 Al_2O_3 添加量和烧结温度对 3Y-TZP/ Al_2O_3 复合陶瓷 K_{Ic} 的影响
1— 1400°C 2h; 2— 1500°C 2h; 3— 1600°C 2h

思考题

1. 粉末冶金多孔材料有哪些孔隙特性？各有哪些主要应用？
2. 孔隙及孔隙度对粉末冶金材料的拉伸性能有什么影响？如何解释？
3. 在粉末冶金材料的机械物理性能中，哪些性能对孔隙形状敏感？哪些不敏感？应采取什么措施来提高对孔隙形状敏感的性能？
4. 粉末冶金材料的一次大能量冲击性能和小能量多次冲击性能各有什么特点？如何解释和选用？
5. 孔隙度对粉末冶金制品的热处理、表面处理和机加工性能有什么影响？应采取什么措施改善？
6. 弥散强化的机理及其影响因素是什么？它在金属基复合材料中有何意义？
7. 弥散强化材料有哪些体系？现在又发展了些什么体系？发展前景如何？
8. 影响金属陶瓷性能的因素有哪些？
9. 影响硬质合金性能的因素有哪些？
10. 举出硬质合金强度理论，比较各家理论优缺点。

11. 金属基复合材料中的纤维强化机理是什么？
12. 纤维强化材料有哪些体系？现在又发展了些什么体系？发展前景如何？
13. 相变韧化的机理是什么？应用于哪些方面？
14. 弥散韧化的机理是什么？它在陶瓷基复合材料中有何意义？

大比特电子变压器论坛
<http://bbs.big-bit.com>

参 考 文 献

第一章

- [1] H. E. McGannon; The Making, Shaping and Treating of Steel, 1971
- [2] R. E. Carter; J. Chem. Phys. , 1961, V. 34, № 6, 2010
- [3] 卢肇基等: 含油轴承(专集), 机械工业出版社, 1958, 5~20
- [4] С. Т. Ростовцев и др.; Термодинамика и Кинетика Процессов Восстановления Металлов, 1972
- [5] В. Я. Буланов; Получение Железных Порошков из Природнолегированного Сырья, 1978
- [6] Д. М. Чижиков; Термодинамика и Кинетика Процессов Восстановления Металлов, 1972
- [7] Van Put J. W. et al.; Int. J. Refract. Met. Hard Mater. , 1991, V. 10, № 3, 123
- [8] В. И. Третьяков; Металлокерамические Твердые Сплавы, Металлургиядат, 1962
- [9] M. Dahl; P/M, SEMP 5, 1978, I, 143
- [10] 住友电气研究部: 硬质合金译文(株洲硬质合金厂), 1973, № 1, 1~11
- [11] 株洲硬质合金厂: 硬质合金的生产, 冶金工业出版社, 1974
- [12] Г. А. Меерсон и др.; Ивуз. Цвет. Мет. , 1972, № 6, 105~110
- [13] 日本特许公报昭 35—3509
- [14] 日本特许公报昭 45—14655
- [15] 原昭夫: 日本金属学会会志, 1969, V. 33, № 12, 1323~1328
- [16] Р. Киффер и др.; Твердые Сплавы, Металлургиядат, 1957
- [17] M. Miyake: 同 [9], 93
- [18] Г. В. Самсонов; Твердые Соединения Тугоплавких Металлов, Металлургиядат, 1957
- [19] Г. В. Самсонов; Сплавы на Основе Тугоплавких Соединений, Оборонгиз, 1961
- [20] F. Habashi; Principles of Extractive Metallurgy, V. 1, 1969
- [21] G. Trageser; Symposium Nickel, 1970
- [22] Y. Saeki et al.; J. Less-Common Metals, 1973, V. 33, № 2, 313~316
- [23] L. Ramqvist; Modern Development in P/M, 1971, V 4, 75~84
- [24] 国外硬质合金, 冶金工业出版社, 1976
- [25] O. Kubaschewski; Metallurgical Thermochemistry, 1952
- [26] A. Münster; Z. Electrochem. , 1953, 57
- [27] В. П. Елюгин и др.; Ивуз чер. Мет. , 1964, т. 7, № 3, 124~130
- [28] M. Lee; J. Electrochem. Soc. , 1973, V. 120, № 7, 993~996
- [29] E. Neuenschwander; J. Less-Common Metals, 1966, V. 11, № 2, 365~375
- [30] R. Kieffer; P. M. I. 1972, V. 4, № 4, 191~193
- [31] ibid. 1973, V. 5, № 1, 25~27
- [32] М. Л. Епископосян; ИЗВ. АН. Арм ССР, Хим. Науки, 1964, т. 17, № 4, 447~456
- [33] J. Kamecki; Polska Akad. Nauk Arch. Hutnic, 1956, № 1, 195~216
- [34] 同 [20], V. 2, 1969
- [35] 北京矿冶研究院: 有色金属(选冶部分), 1976, № 9, 28~34
- [36] V. N. MacKiw et al.; Trans. AIME, 1957, V. 209, 786~793
- [37] R. T. Wimber et al.; ibid. , 1961, V. 221, 1141~1148
- [38] W. Kunda et al.; Bull. Can. Min. Met. 1962, V. 55, 25~29
- [39] D. J. I. Evans et al.; ibid. 1961, V. 54, 530~538
- [40] B. Meddings et al.; Гидрометаллургия (перевод с англ.), 1971
- [41] 中南矿冶学院: 粉末冶金材料, 1973
- [42] 依田连平: 金属材料, 1966, V. 6, № 1, 101~105
- [43] 依田连平: 金属材料, 1966, V. 6, № 2, 75~80

- [44] О. Кудра и др. : Электrolитическое Получение Металлических Порошков, 1952
- [45] А. В. Помосов и др. : Порош. Мет. , 1962, № 2, 58~65
- [46] Н. Т. Кудрявцев и др. : ДАН СССР, 1950, 72
- [47] D. W. Drumiler: Ind. Eng. Chem. , 1950, V. 42, № 10, 2099~2102
- [48] Б. В. Дроздов: ЖПХ, 1955, т. 28, № 1, 45~51
- [49] И. М. 费多尔钦科: 粉末冶金原理 (中译本), 冶金工业出版社, 1974
- [50] А. В. Помосов: ЖПХ, 1957, т. 30, 1225~1228
- [51] 中南矿冶学院粉末冶金教研室: 粉末冶金实验指导书, 1973
- [52] W. D. Jones: Fundamental Principles of Powder Metallurgy, 1960
- [53] 粉末冶金技术协会: 金属粉の生成, 日刊工业新闻社, 1964
- [54] Н. А. Самгунова и др. : Порош. Мет. , 1962, № 2, 49~56
- [55] Б. П. Юрьев: Порош. Мет. , 1967, № 12, 1~9
- [56] J. F. Walkinson: powder Met. , 1958, № 1, 13
- [57] Ю. А. Грацианов: Металлические Порошки из Расплавов. 1970
- [58] H. Lubanska, J. Metals, 1970, V. 22, № 2, 45~49
- [59] М. С. Вольнский: ДАН, СССР, 1948, V. 62, № 3
- [60] О. С. Ниципоренко: Порош. Мет. , 1967, № 12, 46~51
- [61] 同上, 1970, № 12, 1~4
- [62] A. Lawley: Int. J. Powder Met. & Powder Techn. , 1977, V. 13, № 3, 169~188
- [63] E. Klar: P/M for High-Performance Appl. , 1972, Syracuse Univ. , 57~68
- [64] М. Б. Лев: Порош. Мет. , 1964, № 12, 89~98
- [65] W. D. Jones: Symposium on Powder Met. , 1954, 1~7
- [66] P. U. Gummeson :同 [63], 27~55
- [67] N. J. Grant : 同 [63], 85~97
- [68] 徐润泽: 雾化铁粉试生产 (中南矿冶学院科技情报科), 1965
- [69] M. A. 格林柯夫等: 冶金炉 (中译本) 第一册, 商务印书馆, 1953
- [70] S. Small: Int. J. Powder Met. , 1968, V. 4, № 3, 7~17
- [71] G. Naeser: Stahl und Eisen, 1948, № 9, 346~353
- [72] G. A. Robert et al. : Precision Metal Molding, 1952, V. 10, № 7, 23~26, 67~70
- [73] 朱建霞等: 同 [3], 21~32
- [74] C. G. Goetzel: Treatise on Powder Metallurgy, V. 1, Interscience, 1949
- [75] С. С. 基巴里索夫: 粉末冶金学 (中译本), 中南矿冶学院, 1958
- [76] А. И. Августник: Порош. Мет, 1963, № 2, 3~7
- [77] М. Л. Моргулис: Труды НИИХИМАШ, т. 3, 1950
- [78] J. S. Benjamin: Met. Trans. , 1974, V. 5, 1929
- [79] W. D. Jones: Principles of Powder Metallurgy, 1957
- [80] S. B. Brandstedt: Precision Metal, 1969, V. 27, № 4, 52~55

第二章

- [1] М. Ю. Бальшин: Порошковое Металловедение, Металлургиядат, 1948, 7
- [2] J. E. Latty et al. : Nature, 1959, V. 184, 49
- [3] H. H. Hausner: New Types of Metal Powders; Gordon & Breach, 1964
- [4] 久保辉一: 粉体理论与应用, 丸善, 1962
- [5] 陶正已: 硬质合金, 1977, № 4, 1
- [6] ASTM: 1976 Annual Book of ASTM Standards, 9
- [7] P. R. Marshall: Powder Met. , 1961, № 7, 129
- [8] 荒川正文: 粉体工学研究会志, 1974, V. 11, № 4, 216

- [9] 牟田明德：粉体工学研究会志，1977，V.14，№10，576~585
- [10] J. K. Beddow et al.：Planseeberichte für Pulvermetallurgie，1979，V. 27，№1~2，3~12
- [11] H. Heywood：Powder Met.，1961，№7，1
- [12] И. М. 费多尔钦科：粉末冶金原理（中译本），冶金工业出版社，1974
- [13] S. J. 格雷格：固体表面化学（中译本），上海科技出版社，1966
- [14] A. R. Poster：Handbook of Metal Powders，Reinhold，1966
- [15] 松山芳治等：粉末冶金学（中译本），科学出版社，1978，237~238
- [16] 日本粉体工业协会：粉体机器要览，广信社，1974
- [17] 高坂彬夫：材料科学，1970，V. 7，№3，159
- [18] B. H. Kaye：Chem. Eng.，1966，№7，239
- [19] N. G. Stanley-Wood：Powder Met Inter.，1977，V. 9，№1，27~29；№2，81；№3，138
- [20] H. F. Fischmeister：Powder Met.，1961，№7，82
- [21] H. F. Fischmeister：Modern Development in P/M，1966，V. 1，106
- [22] 中国科学院上海硅酸盐研究所：新型无机材料，1977，№1，71
- [23] 张瑞福：粉末冶金（中南矿冶学院），1976，№1，50
- [24] 牟田明德：粉体および粉末冶金，1971，V. 17，№7，285
- [25] 日高重助：粉体工学研究会志，1976，V. 13，№2，81
- [26] H. K. Brian：Chem. Eng.，1966，V. 73，239
- [27] 顾惕人：化学通报，1963，№1，8
- [28] 山本博司：粉体および粉末冶金，1969，V. 16，№1，23
- [29] 上海第二冶炼厂：简化 BET法测粉末表面平均粒度试验报告，1974
- [30] R. M. German：Powder Metallurgy Science，MPIF，1984，22~25
- [31] ASM：Metals Handbook，9th Ed.，V. 7，Powder Metallurgy，Metals Park，Ohio，1984，216~222
- [32] D. T. Wason：Powder Tech.，1976，V. 14，№2，229
- [33] AC 报告，LA-4404 TR UC-25
- [34] 宝鸡有色金属研究所：硬质合金（株洲），1977，№2，25
- [35] W. F. Keyes：Ind Eng. Chem.，1964，V. 18，33
- [36] P. J. Rigden：J. Soc. Chem. Ind.，1943，V. 62，1；1947，V. 66，130
- [37] 曾德麟 硬质合金（株洲），1978，№3，23
- [38] N. G. Stanley-Wood et al.：Powder Tech.，1974，V. 9，№1，7~14
- [39] 上原保彦：粉体工学研究会志，1974，V. 11，№8，466~470
- [40] G. Krass et al.：J. Phys. Chem.，1953，V. 57，330
- [41] Б. В. Дерягин и др.：Определение Удельной Поверхности Порошкообразных Тел по Сопротивлению Фильтрации Разреженного Воздуха，АН СССР，1957，32

第三章

- [1] И. М. Федорченко и др.：Основы Порошковой Металлургии，1961，139~187
- [2] М. Ю. Бальшин：Порошковая Металлургия，1948，50~91
- [3] М. Ю. Бальшин：Порошковое Металловедение，Металлургиядат，1948，65~177
- [4] W. D. Jones：Fundamental Principles of Powder Metallurgy，1960
- [5] 粉末冶金技术协会：粉体の物性と測定検査，日刊工业新闻社，1964
- [6] 中南矿冶学院粉末冶金教研室，粉末冶金基础，冶金工业出版社，1974
- [7] 粉末冶金技术协会：金属粉の成形，日刊工业新闻社，1964，1~67
- [8] 黄培云：粉末压型问题（中南矿冶学院），1980
- [9] 加赖勲：粉体および粉末冶金；1966. V. 13. №3，107~112，132
- [10] 大矢根守哉：同上，113~121
- [11] 若林隆夫：同上，1963. V. 10，№3. 83~87

- [12] 林悦雄：同上，№ 2，64~67
- [13] 川北公夫：同上，№ 6，236~246
- [14] 川北公夫：同上，№ 2，71~75
- [15] 小林成彬：同上，68~70
- [16] D. Yarnnton et al. : P/M, spring 1963, № 11, 7
- [17] C. Agte et al. : Tungsten & Molybdenum, NASA Trans., F-135, 1963, 69
- [18] 冲本邦郎他：粉体および粉末冶金，1975，V. 22, № 7, 205~212
- [19] Порош. Мет. , 1972, № 2, 15~18
- [20] 中南矿冶学院粉冶教研室：粉末冶金原理（第二分册成形部分）
- [21] 松山芳治：总说粉末冶金学，日刊工业新闻社，1972
- [22] Г. А. Виноградов и др.: Прессование и Прокатка Металлокерамических Материалов, Мацгиз, 1963
- [23] 株洲硬质合金厂：硬质合金的生产，冶金工业出版社，1974
- [24] 尾崎义治：粉体および粉末冶金，1972，V. 19 № 4, 137~141
- [25] 成都电讯工程学院：铁氧体磁性材料
- [26] 粉末冶金技术协会：粉末冶金应用制品（Ⅰ）~磁性材料，日刊工业新闻社，1964
- [27] 日本 JSPM 标准 4~69（粉体および粉末冶金，1969. V. 16, № 5, 242）

第四章

- [1] Metal Powder, Report, 1980, V. 35, № 7, 300~304
- [2] N. P. Pinto: Intern. J. Powder Met. Techn., 5~11
- [3] 冶金部钢铁研究院：新金属材料，1976，№ 4, 65~69
- [4] O. W. Reen: Progress in Powder Metallurgy, 1964, 194~201
- [5] Metal Powder Report, 1975, V. 30, № 11, 341~346
- [6] PMI, Vol. 19, № 3, 1987, 3
- [7] MPR, May, 1989, 355
- [8] J. R. Merhar: MPR, May, 1990, 339~342
- [9] W. Robert, R. W Messlev: MPR, May, 1990, 363~370
- [10] 冶金部钢铁研究院：新金属材料，1974，№ 3, 36~45
- [11] P. Popper: Isostatic Pressing, 1976
- [12] М. Ю. Бальшин: Порошковое Металловедение, 1948
- [13] 黄培云，粉末压形问题（中南矿冶学院），1964
- [14] 中南矿冶学院粉末冶金教研室编：粉末冶金原理（中册），1978
- [15] H. C. Jackson: Perspectives in P/M, Plenum, 1967, V. 1, 13~16
- [16] C. E. Van Buren: ibid., 27~64
- [17] P/M SEMP 5, 1978, № 1, 110~116
- [18] H. O. McIntire et al. : Modern Development in Powder Metallurgy, 1974, V. 6, 133~154
- [19] I. B. Pfeffer, Precision Metal, 1973, V. 31, № 8, 30~34
- [20] 赵继贤 硬质合金（株洲），1978，№ 1, 28~41
- [21] Metal Powder Report, 1973, V. 32, № 10, 393~397
- [22] H. D. Blore et al. : Sheet Metal Industries, 1972. V. 49, № 6, 404~408
- [23] 松山芳治等：粉末冶金学（中译本），科学出版社，1978，61~64
- [24] P. E. Evan et al. :同 [15], 99~145
- [25] Г. А. Виноградов и др. : Порокатка Металлических Порошков, Металлургиздат, 1960
- [26] Steel, 1958, № 10, 114~145
- [27] G. M. Sturgeon et al. : Sheet Metal Industries, 1972, V. 49, № 1, 59~65
- [28] 刘清平等：轧制参数对粉末带材性能的影响，大连钢厂研究报告文集，1963
- [29] 冶金部钢铁研究院：新金属材料，1976，№ 5, 55~58

- [30] 冶金部钢铁研究院：新金属材料，1976，№ 6，113~117
- [31] W. Pietsch; Rolling Pressing, 1976
- [32] Г. А. Виноградов и др. : Прессование и Порокатка Металлических Материалов, Машгиз, 1963
- [33] 冶金部有色金属研究院广东分院编译：国外稀有金属，1978，№ 1，22~28
- [34] Metal Powder Report, 1977, V. 32, 391~392
- [35] 冶金部钢铁研究院：新金属材料，1974，№ 4，56~62
- [36] F. Embey : 同 [15], 83~97
- [37] 株洲硬质合金厂：硬质合金的生产，冶金工业出版社，1974，213~223
- [38] A. S. Bufferd; P/M for High-Performance Appl. . 1972, Syracuse Univ, 303~316
- [39] R. V. Watkins et al. :同 [15], 181~194
- [40] И. М. 费多尔钦科等：粉末冶金原理（中译本），冶金工业出版社，1974，230~236
- [41] N. R. Gardner :同 [15], 169~180
- [42] 宝鸡有色金属研究所：粉末冶金多孔材料，（上），冶金工业出版社，88~102
- [43] B. C. Weber :金属陶瓷（中译本），上海科学出版社，63~78
- [44] 株洲硬质合金厂：硬质合金的生产，冶金工业出版社，1974，242~245
- [45] Metal Powder Report, 1976, V. 31, № 11, 407~410
- [46] H. H. Hausner :同 [15], 221~238
- [47] E. M. Stein et al. : Metal Progress, 1964, V. 85, № 4, 83~87
- [48] A. K. Bhalla et al. : Powder Metallurgy, 1976, № 1, 31~37
- [49] C. R. A. Lennon et al. : Powder Metallurgy, 1978, № 1, 29~34
- [50] MPR, March, 1988, 205
- [51] MPR, December, 1983, 607
- [52] R. L. Anderson et al; MPR, October, 1988
- [53] MPR, July/August, 1990, 56
- [54] G. Hotmann, R. Hack et al; PMI, V. 19, №6, 1987
- [55] A. R. E. Singer; Met and Mater, 1970, 246
- [56] A. R. E. Singer; UK Patent, №1262471, 1972
- [57] A. R. E. Singer; The Institute of Metals, 1972
- [58] A. R. E. Singer; The International Journal of Powder Met. and Powder Technology, 1985, V, 21, №3, 219~224
- [59] A. R. E. Singer; Powder Metallurgy, 1982, V, 25, № 4, 195~197
- [60] R. W. Evans, A. G. Leathan et al; Powder Metallurgy, 1985, Vol, 28, № 1, 13~20
- [61] 唐华生：粉末冶金技术，1989, Vol, 8, №3, 189~192
- [62] MPR, November, 1988, 776~778
- [63] PMI, Vol. 22, №1, 1990
- [64] S. L. Lin, R. M. German; PMI, V. 21, №5, 1989
- [65] MPR, May, 1990, 355~357
- [66] MPR, May, 1990, 339~342
- [67] 余根新：粉末冶金技术，1988, V. 16, №4, 321~340
- [68] P. Bhawe, W. Dormon et al; MPR, May, 1990, 559~362

第五章

- [1] 中南矿冶学院：粉末冶金原理（第三分册），1977
- [2] G. G. Goetzal; Treatise on Powder Metallurgy V. 1. Interscience, 1949
- [3] И. М. 费多尔钦科等：粉末冶金原理（中译本），冶金工业出版社，1974
- [4] W. D. Jones; Principles of Powder Metallurgy, Edward Arnold, 1960
- [5] 曾德麟：中南矿冶学院学报，1979, №2, 102~115

- [6] J. S. Hirschhorn; Introduction to Powder Metallurgy, APMI, 1969
- [7] F. Thümmeler et al. ; Metals & Materials and Met. Rev. , 1967, V. 1, № 6, 69~108
- [8] Ф. Айзенкольб; Порошковая Металлургия, Металлургиядат, 1959, 116~118
- [9] G. C. Kuzynski; Powder Met. Proc. Intern. Conf. , Academic, 1961
- [10] Roman Pampuch; Ceramic Materials, Elsevier, 1976, 130~136
- [11] 日本金属协会: 金属便览, 丸善, 1971
- [12] Б. Я. Пинес; Успех. Физ. Наук, 1954, V. 52, 501
- [13] G. C. Kuzynski; Acta Met. , 1956, V. 4, 58
- [14] W. D. Kingery et al. ; J. Appl. Physics, 1955, V. 26 №10, 1205~1212
- [15] G. C. Kuzynski et al. : J. Amer. Ceram. Soc. , 1962, V. 45, № 2, 92
- [16] И. М. Федорченко; Порош. Мет. , 1961, № 1, 9
- [17] J. G. R. Rockland; Acta Met. , 1967, V. 15, № 2, 277~285
- [18] B. H. Alexander et al. ; Acta Met. , 1957, V. 5, № 11, 666~667
- [19] J. E. Burke; J. Amer. Ceram. Soc. , 1957, V. 40, 80
- [20] A. J. Shaler et al. ; J. Phys. Rev. , 1947, V. 72, 79
- [21] A. J. Shaler; J. Metals, 1949, V. 18, 796
- [22] P. W. Clark et al. : J. Metals, 1949, V. 18, 786
- [23] J. K. Mackenzie et al. : Proc. Phys. Soc. , 1949 [13], V. 62, 883
- [24] H. Udin et al. ; Trans. AIME, 1949, V. 185, 186
- [25] 松山芳治等: 粉末冶金学 (中译本), 科学出版社, 1978
- [26] F. V. Lenal et al. ; Modern Development in P/M, Plenum, 1966 V. 1, 281; 1971, V. 4, 199
- [27] F. V. Lenal; P/M for High Performance Appl. , Syracuse Univ, 1972, 119
- [28] J. J. Weertman; J. Appl. Physics, 1957, V. 28, 362
- [29] R. L. Coble; J. Amer. Ceram. Soc. , 1958, V. 41, 55
- [30] H. Jechinose et al. : Acta-Met. , 1962, V. 10, 209
- [31] F. A. Nichols; Acta Met. , 1968, V. 16, № 1, 103~113
- [32] 三谷裕康: 金属, 1976, V. 46, № 6, 17~23
- [33] G. Matsumura; Acta Met. , 1971, V. 19, № 8, 851~855
- [34] D. L. Johnson et al; Acta Met. , 1964, V. 12, № 10, 1173~1179
- [35] D. L. Johnson; J. Appl. Phys. , 1969, V. 40, 192~200
- [36] G. J. Brett et al. ; Acta Met. , 1966, V. 14, № 5, 575~582
- [37] T. L. Wilson et al. : Trans. AIME, 1966, V. 236, 48
- [38] 黄培云: 烧结理论研究之一, 综合作用理论 (沈阳金属物理学术会议文件), 1961
- [39] W. E. Kingston et al. : The Physics of Powder Metallurgy, 1951, 21
- [40] Hōganās AB; Hōganās Iron Powder Handbook, 1957~1962
- [41] И. М. Федорченко; ФММ, 1960, № 10, 72
- [42] А. И. Райченко и др. ; Вопросы Порошковой Металлургии и Прочности Материалов, VI, Изд-во АН УССР, 1958, 3
- [43] B. Fisher et al. ; J. Appl. phys. , 1961, V. 32, 1604~1611
- [44] R. W. Heckel; Trans, ASM. , 1964, V. 57, № 2, 443~463
- [45] V. A. Dymchenko et al. ; Perspective in P/M, Plenum, 1968, 293
- [46] J. Goodison et al. : Agglomeration, Interscience, 1962, 251
- [47] S. J. 格雷格, 固体表面化学 (中译本), 上海科技出版社, 1966, 176
- [48] F. V. Lenel; The Physics of P/M, 1951, McGraw-Hill, 238
- [49] F. V. Lenel et al. ; Plansee Proc. , 1953, 106
- [50] J. Gurland et al. : Trans. AIME, 1952, V. 149, 1051
- [51] W. D. Kingery; Kinetics of High Temp. Processes, 1959, 187

- [52] W. D. Kingery; J. Appl. Physics, 1959, V. 30, 301
- [53] W. D. Kingery et al.; J. Amer. Ceram. Soc., 1961, V. 44, 29
- [54] U. M. Parikh et al.; J. Amer. Ceram. Soc., 1957, V. 40, 315
- [55] P. W. Taubenhlat et al.; Modern Development in P/M, 1974, V. 8
- [56] K. A. Semlak et al.; Trans. AIME, 1957, V. 209, 63; 1958, V. 212, 325
- [57] 渡边侑尚; 粉末および粉末冶金, 1970, V. 16, № 8, 351
- [58] H. S. Nayar; Modern Development in P/M, 1977, V. 9, 213
- [59] N. K. Koebel; Metal Progr., 1957, V. 72, № 2, 65~68
- [60] F. V. Lenel et al.; J. Powder Met., 1974, V. 5, № 2, 13
- [61] 株洲硬质合金厂; 硬质合金的生产, 冶金工业出版社, 1974, 314
- [62] 国外硬质合金编写组; 国外硬质合金, 冶金工业出版社, 1976, 188
- [63] L. Northcott; Molybdenum, Butterworth Science., 1956, 36
- [64] C. Agte et al.; Wolfram and Molybdenum, Praha, 1954, 113
- [65] J. Vacek; Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1959, V. 7, № 1, 2
- [66] И. М. Федорченко и др.; Порошковая Металлургия, Дополнительный Металлургии, НТО Машпром; Ярославль, 1957, 15
- [67] G. Hüttig et al.; Powder Met., Bull., 1950, V. 5, № 3, 30
- [68] M. Eudier; Symposium on Powder Met., spec. rep., 1956, № 58, 59
- [69] В. В. Скороход; Современные Проблемы Порошковой Металлургии, 1970, 81~91
- [70] И. М. Федорченко и др.; Powder Met., 1959, № 3, 147; Порошковая Металлургия, 1961, № 1, 9
- [71] F. Eisencolb; Stahl und Eisen, 1958, V. 78, № 3, 141
- [72] J. H. Brophy et al.; J. Electrochem. Soc., 1963, V. 110, № 3, 805
- [73] 伊藤普; 粉末および粉末冶金, 1969, V. 16, № 6, 274; 1970, V. 17, № 4, 143
- [74] G. H. Gessinger et al.; J. Less-Common Metals, 1972, V. 27, № 2, 129
- [75] I. J. Toth et al.; J. Less-Common Metals, 1967, V. 12, 353
- [76] Г. В. Самсонов и др.; Порошковая Металлургия, 1967, № 8, 10
- [77] 日本特许公报昭 38—6355, 昭 38—6607, 昭 38—13202, 昭 39—27286
- [78] 德国专利 289864 (1912)
- [79] 美国专利 1343976 (1917)
- [80] 德国专利 49558 (1926); 504484 (1927)
- [81] L. Ramqvist; Powder Met., 1966, V. 9, № 7, 1~25
- [82] P. Murray et al.; Trans. Brit. Ceram. Soc., 1954, V. 53, 474~503
- [83] D. McClelland; Powder Met. Proc. Internat. Conf., Academic, 1961, 157
- [84] М. С. Ковальченко и др.; Порошковая Металлургия, 1961, № 2, 3
- [85] R. L. Coble et al.; J. Amer. Ceram. Soc., 1963, V. 46, 441~438
- [86] R. L. Coble; J. Appl. Physics, 1961, V. 32, 793
- [87] S. Scholz; Special Ceramics 1962, Academic, 1963, 293
- [88] F. E. Westerman et al.; Trans. AIME., 1961, V. 221, 649
- [89] E. J. Felten; J. Amer. Ceram. Soc., 1961, V. 44, 381

第六章

- [1] Yasuhiko Ishimaru et al.; New Perspectives in Powder Met., 6, Forging of Powder Met. Proforms, New York, 1973
- [2] 山腰登; 神户制钢技报, 1974, V. 24, № 2, 12~17
- [3] 中南矿冶学院粉末冶金教研室等; 粉末冶金技术(益阳) 1979, № 1, 12~21
- [4] 中南矿冶学院粉末冶金教研室等; 中南矿冶学院学报, 1977, № 1, 6~25
- [5] N. Nokita et al.; Int. J. Powder Met. & Powder Techn., 1978, V. 14, № 3, 203~211

- [6] T. Krantz et al. : *Modern Development in P/M.* , 1977, V. 10, 15~41
- [7] 北京天桥粉末冶金机床配件厂等 : 国外粉末冶金汽车零件, 机械出版社, 1973
- [8] G. T. Brown; *Powder Met.* , 1971, V. 14, № 27, 124~143
- [9] 武谷 : 粉体および粉末冶金, 1969, V. 16, № 2, 90~95
- [10] L. R. Aronin et al. : *Progress in Powder Met.* , 1971, V. 27, pt. 2, 25~44
- [11] 日本特许公报昭 48—34510
- [12] 美国专利 1340805
- [13] 日本特许公报昭 50—29438
- [14] И. И. Одокменко; *Порош. Мет.* 1976, № 5, 1~5
- [15] T. L. Guest et al. : *Powder Met.* , 1973, V. 16, № 32, 314
- [16] B. G. A. Aren et al. : *P. M. I.* , 1972, V. 4, № 3, 117~213
- [17] 日本特许公报昭 51—10802
- [18] T. W. Pietrocini; *Modern Development in P/M.* , 1974, V. 7, 395~410
- [19] G. Bockstiegel et al. : *P/M SEMP5*, 1978, 1, 32
- [20] 益阳粉末冶金厂等 : 粉末冶金技术 (益阳), 1979, № 1, 22~30
- [21] 美国专利 3646176
- [22] G. W. Cull; *Powder Met.* , 1970, V. 13, № 26, 156~164
- [23] R. A. Huseby; *Metal Progress*, 1971, V. 100, № 6, 84~86
- [24] H. Shikata et al. ; 同 [19], 128
- [25] H. H. Hausner et al. ; 同 [1], 1
- [26] H. H. Otto et al. ; *Hot Pressing of Iron Powder Metal Techn.* , 1945, 1919
- [27] 中南矿冶学院 : 美国铁基粉末冶金工业概况, 冶金工业部情报标准研究所, 1978
- [28] 西江宏 : 金属, 1976, V. 46, № 6, 41~45
- [29] G. Hoffman; *Preprints of 4th European Symposium for Powder Met.* , 1975, 7~3~1
- [30] 沈阳汽车齿轮厂 : 粉末冶金汽车行星齿轮, 沈阳汽车齿轮厂, 1979
- [31] R. L. Ruecki; *1975 National Powder Met. Conference Process*, 1975, 23~40
- [32] A. G. Dowson et al. ; *Metal Powder Report*, 1975, V. 30, № 3, 66~69
- [33] R. G. Brooks et al. : *Powder Met.* , 1977, V. 20, № 2, 100~102
- [34] Singer, Ahier : 同 [19], 134
- [35] L. Olsson et al. ; *ibid.* , 237
- [36] J. Ogrodnik et al. : *P. M. I.* , 1977, V. 9, № 3, 133~135
- [37] J. Kotschy et al. ; *Int. J. Powder Met.* , 1973, V. 9, № 4, 135~137
- [38] O. 霍夫曼等 : 工程塑性理论基础 (中译本), 中国工业出版社, 1964
- [39] H. W. Antes; *P/M for High-Performance Appl.* , 1972, Syracuse Univ. , 171~210
- [40] T. J. Griffiths et al. : *Powder Met.* , 1976, V. 19, №. 4, 214~220
- [41] H. A. Kuhn; *1971 Fall Powder Met. Conference Process*, 1972, 299~312
- [42] 姜奎华 : 多孔材料塑性理论的几个问题, 武汉工学院, 1979
- [43] H. F. Fischmeister et al. ; *Powder Met.* , 1971, №. 14, 144~163
- [44] S. J. Donachie et al. ; *Int. J. Powder Met. & Powder Techn.* , 1974, V. 10, №. 1, 33~41
- [45] W. J. Huppmann; *ibid.* , 1976, V. 12, №. 4, 275~279
- [46] H. A. Kuhn et al. ; *J. Eng. Material and Techn.* 1973, 41
- [47] H. A. Kuhn; *Modern Development in P/M.* , 1971, V. 4, 463
- [48] H. F. Fischmeister et al. ; *P. M. I.* , 1974, V. 6, №. 1, 30~41
- [49] 东北工学院钢铁压力加工教研室 : 金属压力加工原理, 中国工业出版社, 1961
- [50] 同 [41], 151~162
- [51] R. W. Evans; *Powder Met.* , 1976, V. 19, №. 4, 202~209

- [52] H. A. Kuhn et al. : Int. J. Powder Met. , 1971. V. 7, №. 1, 15~25
- [53] H. A. Kuhn; 同 [39], 153~169
- [54] H. A. Kuhn et al. : Int. J. Powder Met. & Powder Techn. , 1974, V. 10, №. 1, 59~66
- [55] C. L. Downey et al. : J. Eng. Material and Techn. , 1975, V. 97H, №. 2 121~125
- [56] H. A. Kuhn et al. : 1975 National Powder Met. Conference Process, 1975, 159~174
- [57] М. С. Ковальченко; Порош. Мет. , 1974, №. 6, 29~36
- [58] М. С. Ковальченко; Порош. Мет. , 1973, №. 10, 16~22
- [59] H. W. Antes; Modern Development in P/M. , 1971, V. 4, 415~424
- [60] A. Lawley; The Properties of Consolidated Powders, MPIF, 1972, 67
- [61] R. J. Dower et al. : 同 [19], 59
- [62] P. W. Lee et al. : Met. Trans. , 1973, V. 4, №. 4, 969~974
- [63] H. L. Gaigher et al. : Int. J. Powder Met. & Powder Techn. , 1974, V. 10, №. 1, 21~31
- [64] 中南矿冶学院粉末冶金教研室:粉末冶金原理(第三分册),中南矿冶学院, 1977

第七章

- [1] 宝鸡有色金属研究所:粉末冶金多孔材料(下册),冶金工业出版社, 1979
- [2] 松山芳治等:粉末冶金学(中译本),科学出版社, 1978
- [3] И. М. 费多尔钦科:粉末冶金原理(中译本),冶金工业出版社, 1974
- [4] Р. А. Андриевский; Пористые Металлокерамические Материалы, Изд-ство Мет. , 1964
- [5] 宝鸡有色金属研究所:稀有金属合金加工, 1976, №4, 56~103
- [6] V. Morgan; Symposium on Powder Met. Special Report, 1956, №58, 81
- [7] 刘荣华等:金属纤维增强自润滑材料,北京钢铁研究总院, 1980
- [8] 福山正孝:粉末冶金の技術と材料および性能,地人书馆, 1966
- [9] 中南矿冶学院:粉末冶金材料(中南矿冶学院), 1973
- [10] A. A. Griffith; Trans. Roy. Soc. , 1921 V. 221, 163
- [11] Pranab Ray et al. : Planseeberichte für Pulvermetallurgie, 1976, B. 24, №. 3, 198~207
- [12] A. Squire; Trans. AIME Techn. Publ. . 1947, №. 2165
- [13] D. G. McAdam; J. Iron Steel Inst. . 1951, V. 168, №4, 346~358
- [14] 国防科技大学断裂科研组:断裂力学原理及应用, 1979
- [15] N. Lngelstrom; Powder Met. , 1975, V. 18, №36, 303~322
- [16] R. M. Pilliar et al. : Int. J. Powder Met. & Powder Techn. , 1977, V. 13, №2, 99~119
- [17] T. J. Ladany; Met. Trans. , 1975, 6A, №11, 2037~2048
- [18] М. Ю. Бальшин; ДАН СССР, 1949, т. 67. 831
- [19] Б. Я. Пинес и др. : ЖТФ, 1956, т. 26, №9, 2076
- [20] M. Eudier; Powder Met, 1962, 278
- [21] M. Eudier; Second European Symposium on Powder Met. , V. 1, 1968
- [22] А. Я. Красовский; Порош. Мет. , 1964, №. 4, 1~9
- [23] А. Я. Красовский; Порош. Мет. , 1964, №5, 9~15
- [24] V. Gallina et al. : Powder Met. , 1968, V. 11, №21, 73~82
- [25] В. Т. Трощенко; Порош. Мет. , 1963, 3
- [26] R. Haynes; Powder Met. , 1971, V. 14, №27, 64
- [27] R. Haynes; ibid, 1971, V14, №27, 71
- [28] E. Dudrove et al. : Third Int. Powder Met. Conference, 1970
- [29] E. Dudrove; Pokrcky Prashkove Metlurgiye Vupm, 1971, №3, 25
- [30] Г. С. Писаренко; Прочность Металлокерамических Материалов и Сплавов при Нормальных и Высоких Температурах, 1962, 239~248
- [31] D. J. Millard; Mechanical Properties of Non-Metallic Brittle Materials, Sci. , 1956, 45

- [32] D. P. H. Hassleman; J. Amer. Ceramic Soc. , 1967, V. 50, 399
- [33] E. Ryshkewitsh; J. Amer. Ceramic Soc. , 1953, V. 36, 65
- [34] W. Duckworth; J. Amer. Ceramic Soc. , 1953, V. 36, 68
- [35] Н. И. Щербань; Порош. Мет., 1973, №9, 57~73
- [36] F. P. Knudsen; J. Amer. Ceramic Soc. , 1959, V. 42, 376
- [37] R. M. German; Int. J. Powder Met. & Powder Techn. , 1977, V13, №. 4, 259~271
- [38] 小原嗣朗: 粉体および粉末冶金, 1975, V. 22, №. 4, 141~146
- [39] 同上, 1976, V. 23, №. 6, 196~200
- [40] G. H. Gessinger et al. : Powder Met. , 1971, 289
- [41] Н. И. Романова и др. : Порош. Мет. , 1974, №8, 84
- [42] Н. И. Романова; Цвет. Металлы, 1975, №8, 75~77
- [43] 铃木寿: 日本金属学会志, 1974, V. 38, №11, 1013~1019
- [44] A. Salak et al. ; P. M. I. , 1974, V. 6, №3, 128~132
- [45] 林宏尔: 粉体および粉末冶金, 1976, V. 23, №1, 1~6
- [46] 铃木寿: 金属, 1976, V. 46, №6, 24~30
- [47] S. Joel et al. : Introduction to Powder Met. , New York, 1969
- [48] 周惠久: 材料强度研究及应用, 江西人民出版社, 1978
- [49] 川北宇夫: 粉体および粉末冶金, 1971, V. 17, №8, 331~337
- [50] М. Ю. Бальшин; ДАН СССР, 1964, т. 164, №1
- [51] Ondracek et al. : P/M SEMP5, 1978, II, 206
- [52] В. И. Оделевский; ЖТФ, 1951, т. 21, №6, 678
- [53] W. Doebke; Z. Techn. Phys. , 1930, V. 11, 12~16
- [54] S. H. Reichman et al. ; Int. J. Powder Met. , 1970, V. 6, №1, 65~75
- [55] H. Ferguson; P. M. I. , 1972, V. 4, №2, 89~93
- [56] 竹内荣一: 热处理, 1978, V. 18, №2, 72~78
- [57] P. Szeki; Metalloberfläche, 1960, V. 14 №9, 266~269
- [58] М. Г. Ефимов; Автомобильная Промышленность, 1959, №10, 40
- [59] E. Orowan; Symposium on Internal Stress in Metals and Alloys, 1948, 451
- [60] P. B. Hirsch; 2nd Intern. Confer. on the Strength of Metals and Alloys. ASM, 1970
- [61] N. J. Grant; J. Metals, 1954, V. 6, 247
- [62] G. S. Ansell et al. ; Acta Met. , 1960, V. 8, №9, 612
- [63] G. S. Ansell et al. ; Trans. AIME, 1959, V. 215, 838
- [64] 高橋仙之助: 日本金属学会志, 1964, V. 28, 559
- [65] B. A. Wilcox; Trans. AIME, 1966, V. 236, 570
- [66] O. Preston et al. : Trans. AIME, 1961, V. 221, 164
- [67] D. Mclean; Met. Review, 1962, V. 7, 481
- [68] I. E. Campbell : High-Temperature Technology, 1956
- [69] W. S. Cremens et al. : Amer. Soc. for Testing Materials, №83, 1958
- [70] B. A. Wilcox; Trans. AIME, 1967, V. 239, 1791
- [71] R. Irmann; Metallurgia, 1952, V. 46, 125
- [72] K. M. Zwilsky; Trans. AIME, 1957, V. 209, 1197
- [73] A Gatti; Trans. AIME, 1959, V. 215, 753
- [74] Y. Imai et al. : Powder Metallurgy, Interscience, 1961, 359
- [75] B. Bovanick; Progress in Powder Met. , 1964, V. 20, 64
- [76] C. D. McHugh; J. American Ceram. Soc. , 1966, V. 49, 486
- [77] L. F. Olds : Trans. AIME, 1956, V. 206, 150

- [78] W. H. Sutton; *Fiber Composite Materials*, ASM, 1965, 173
- [79] D. A. J. Miller; *Trans. ASM*, 1954, V. 46, 1544
- [80] R. P. H. Flemting; *P/M SEMP5*, 1978, I. 210
- [81] J. S. Benjamin; *Met. Trans.* 1970, V. 1, №10, 2943
- [82] R. C. Waugh; *Int. J. Powder Met. & Powder Techn.*, 1976, V. 12, №2, 85~89
- [83] F. J. Anders; *Metal Progress*, 1962, V. 82, 88
- [84] 依田连平: *金属材料*, 1966, V. 6, №1, 101
- [85] 依田连平: *金属材料*, 1966, V. 6, №2, 75
- [86] D. L. Wood; *Trans. AIME*, 1959, V. 215, 925
- [87] C. C. Goetzel; *J. Metals*, 1959, V. 11, 276
- [88] D. K. Worn; *Powder Metallurgy*, Interscience, 1961, 309~342
- [89] J. H. Swisher; *J. Inst. Metals*, 1970, V. 98, 129
- [90] J. S. Benjamin; *Met. Trans.*, 1974, V. 5, №8, 1929
- [91] G. H. Gessinger; *High Temperature Materials in Gas Turbine*, 1974
- [92] Г. В. Самсонов; *Твердые Соединения Тугоплавких Металлов*, *Металлургиздат*, 1957
- [93] 林毅: *复合材料工学*, 1971
- [94] J. R. Tinklepaugh; *Cermets*, 1960
- [95] Прахфингер и др.: *Жаропрочные Металлические Материалы (перевод с англ.) Изд-ство ИЛ*, 1958, 138
- [96] D. P. H. Hassleman; *J. American Ceram. Soc.*, 1969, V. 52, №11, 600
- [97] Г. С. Креймер и др.; *Изв. АН СССР, ОТИ, Металлургия и Топливо*, 1959, №3, 92
- [98] J. Gurland; *J. Metals*, 1955, V. 7, №2, 311
- [99] H. Fischmeiser; *Archiv Eisenhüttenwesen*, 1966, B. 37, №6, 499
- [100] Г. С. Креймер и др.; *ФММ*, 1960, Т. 10, №5, 698
- [101] 同上 1962, Т. 13 №. 6, 901
- [102] В. И. Третьяков; *Металлокерамические Твердые Сплавы*, *Металлургиздат*, 1962
- [103] H. Suzuki; *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, 1966, B. 14, №. 2, 96
- [104] Г. С. Креймер и др.; *Порошковая Металлургия*, 1965, №. 6, 24
- [105] P. B. Anderson et al.; *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, 1967, B. 15, №3, 180
- [106] Г. С. Креймер; *Прочность Твердых Сплавов*, 1971
- [107] J. Gurland; *Powdr Metallurgy*, Interscience, 1961, 661
- [108] R. Venter; *Materials Science & Engineering*, 1975, V. 19, №2, 201
- [109] A. Griffith; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1921, V. 221, 163
- [110] E. Orowan; *Reports on Progress Physics*, XI, 1949, 185
- [111] Г. С. Креймер и др.; *ФММ*, 1962, т. 13, №4, 609~614
- [112] 同上, 1963, т. 15, №3, 428~434
- [113] E. Lardner; *J. Inst. Metals*, 1951~1952, V. 80, 369
- [114] J. Gurland et al.; *Trans. AIME*, 1963, V. 227, №5, 1146~1150
- [115] Г. С. Креймер и др.; *ФММ*, 1964, т. 17, №4, 572
- [116] В. А. Ивенсен; *Порош. Мет.* 1964, №4, 43
- [117] 冯端: *金属物理 (下册)*, 科学出版社, 1975
- [118] F. L. V. Snyder; *同 [60]*, V. 3, 1013
- [119] K. Krider; *Trans, AIME*, 1969, V. 245, 1279
- [120] R. H. Krock; *Modern Composite Materials*, 1967, 3~26
- [121] E. M. Breinan; *Met. Trans*, 1970, V. 1, 93~104
- [122] R. W. Jech; *Reactive Metals*, 1959
- [123] D. W. Petrasek; *NASA, TN. D-4787*, 1968

- [124] D. W. Petrasek; NASA, TN.D-5575, 1970
- [125] K. G. Kreider; SAMPE, 1966, V. 10, 1~9
- [126] K. C. Antony; Trans. ASM, 1968, V. 61, 550~558
- [127] 三浦维四他: 日本金属学会志, 1969, V. 33, 1171
- [128] 美国专刊, 2828202, 1958
- [129] F. F. Lange; J. Mater. Sci., 1982, V. 17, No1, 235
- [130] NiLs Claussen; Mater. Sci., 1985, V. 71, No1/2, 23
- [131] K. T. Faber et al.; Acta Metall., 1983, V. 31, No4, 565
- [132] 殷声: 粉末冶金技术, 1990, V. 8, No2, 66
- [133] S. Inamure et al.; J. Mater. Sci. Letters, 1993, V. 12, No17, 1368
- [134] D. D. Upadhyaya et al.; J. Mater. Sci., 1993, V. 28, No22, 6103
- [135] 松井辰珠: 粉体および粉末冶金, 1992, V. 39, No12, 1119
- [136] Xu Runze et al.; Modern Developments in Powder Metallurgy, 1988, V. 19, 53~59

大比特电子变压器论坛
<http://bbs.big-bit.com>

再 版 前 言

《粉末冶金原理》一书自 1982 年 11 月第一版问世以来已经 12 年了。在这期间 经 1985 年 11 月第二次印刷，1988 年 10 月第三次印刷，1991 年 11 月第四次印刷，共印 9600 册。中南工业大学、北京科技大学、东北大学、合肥工业大学、上海工业大学、广东工学院等高等学校将该书用作粉末冶金、金属材料工程、复合材料等专业的教材，也用作这些专业研究生的教学参考书，《粉末冶金原理》在培养粉末冶金专业人才中起了重要作用；同时，也受到了粉末冶金、材料科学方面研究院所和工厂、设计部门技术人员的青睐和好评；也曾与美国、英国、德国、日本等国家的大学进行过交流。该书获 1987 年中国有色金属工业总公司优秀教材一等奖和 1988 年国家教委全国高等学校优秀教材奖。

根据专业教学的需要以及粉末冶金的迅速发展，我们对本书进行了修订，一方面删去了一些比较陈旧的或不成熟的技术以利精简学时，另一方面增加了一些专业更需要、更重要的新技术、新理论。删去的内容有：倒焰炉还原生产铁粉，盐酸水冶法生产铁粉，共沉淀法制取 Ag-CdO 复合粉，楔形成形等。我们已编写出版了粉末冶金专业使用的一整套教材，除《粉末冶金原理》外，还有《粉末冶金材料》、《粉末冶金实验技术》，《粉末冶金模具设计》和《粉末冶金电炉及设计》，因此，为避免重复，删去了原只作为参考资料的第八章粉末材料和制品。增加的内容，粉末制取方面有：复合型铁粉、蓝钨的还原、快速冷凝技术、超细金属粉末及其制取等；粉末性能及其测定方面有：光散射法、电阻法等；成形方面有：喷雾干燥制粒、压制过程应力和应力分析、黄培云压制理论动压成形的研究、喷射成形、粉末注射成形、烧结-热等静压等；复合材料强韧化方面有：复合陶瓷的相变韧化、复合陶瓷的弥散韧化等。另外，从便于学生学习出发，每一章末增加了思考题。全书均采用了法定计量单位。

为了适应新的发展和要求，我们尽了较大的努力作了上述修订。但是，粉末冶金的发展日新月异，领域不断扩大。现在，颗粒材料领域包括粉末材料、金属间化合物、陶瓷和复合材料等都与粉末冶金密切相关，且相互渗透。限于篇幅，有些很重要的内容没有也不可能全包括进去。例如，粉末冶金新技术中的自蔓燃高温合成，大气压力固结，快速多向成形等的一些基础问题，粉末材料中的准晶、非晶粉末、纳米微粒、纳米材料、功能梯度材料以及金属间化合物、现代陶瓷、复合材料等的一些共性理论，因为本书不是写粉末冶金新技术和粉末材料各论，我们只好割爱了。在这里，顺便提及一点，中南工业大学已组织人员正在编写一套粉末冶金丛书，将陆续出版，届时有可能较全面地、较系统地反映粉末冶金领域的新技术、新理论和新材料。

编 者

1995. 7

前 言

粉末冶金是大有发展前途的科学技术，在国民经济和材料科学中有着重要的作用。为了材料科学人才的培养和科学技术的发展，有必要编写一些粉末冶金的教科书和参考书。本书是根据《粉末冶金原理》教学大纲编写的，可作为高等院校专业课教科书，也可供粉末冶金工程技术人员和研究人员参考。

本书共分八章，与过去国内外粉末冶金教科书相比，除了粉末的制取、粉末性能及其测定、成形、特殊成形、烧结等基本章节外，增写了粉末冶金锻造和粉末冶金材料的孔隙性能与复合强化两章；此外，编写了一章粉末冶金材料和制品，是按产品系统而写的，不计入教学时数，只作为参考资料。

本书由黄培云任主编（并编写了黄培云压制理论部分），参加编写的有徐润泽（绪论、第一章、第七章第一、四、五、六、七节）、曾德麟（第二章、第五章）、姚德超（第六章、第七章第二、三节）、张齐勋（第三章）、林炳（第四章）、贾春林（第八章）等同志。

东北工学院李规华、杨宗坡，北京钢铁学院刘传习、吴成义，广东矿冶学院黄声洪、李锡豫等同志在本书审稿中提出了宝贵意见，谨在此致以谢意。

由于编写人员水平有限，书中缺点和错误在所难免，希望广大读者批评指正。

编 者

1981.1

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 粉末冶金原理 第2版

作者 = 黄培云主编

页数 = 461

SS号 = 10952043

出版日期 = 1982年11月第1版

大比特电子变压器论坛
<http://bbs.big-bit.com>

封面页
书名页
版权页
前言页
目录页
绪论

第一章

粉末的制取

- 第一节 概述
- 第二节 还原或还原 - 化合法
- 第三节 气相沉积法
- 第四节 液相沉淀法
- 第五节 电解法
- 第六节 雾化法
- 第七节 机械粉碎法
- 第八节 超细金属粉末及其制取

第二章

粉末性能及其测定

- 第一节 粉末及粉末性能
- 第二节 粉末粒度及其测定
- 第三节 粉末的比表面及其测定

第三章

成形

- 第一节 成形前的原料预处理
- 第二节 金属粉末压制过程
- 第三节 压制压力与压坯密度的关系
- 第四节 压制过程中力的分析
- 第五节 压坯密度的分布
- 第六节 影响压制过程的因素

第四章

特殊成形

- 第一节 等静压成形
- 第二节 粉末连续成形
- 第三节 粉浆浇注成形
- 第四节 粉末注射成形
- 第五节 爆炸成形

第五章

烧结

	第一节	概述
	第二节	烧结过程的热力学基础
	第三节	烧结机构
	第四节	单元系烧结
	第五节	多元系固相烧结
	第六节	液相烧结
	第七节	烧结气氛
	第八节	活化烧结
	第九节	热压
第六章		粉末锻造
	第一节	粉末锻造工艺
	第二节	粉末锻造过程的塑性理论
	第三节	粉末锻造过程的断裂
	第四节	粉末锻造过程的变形机构
第七章		粉末材料的孔隙性能与复合材料的强韧化
	第一节	概述
	第二节	粉末材料的孔隙度特性
	第三节	孔隙度对粉末材料性能的影响
	第四节	弥散强化
	第五节	颗粒强化
	第六节	纤维强化
	第七节	相变韧化和弥散韧化
		参考文献
		附录页