

粉末冶金原理

冶金工业出版社

粉末冶金原理

[苏] И. М. 费多尔钦科 等著

北京钢铁学院粉末冶金教研室 译

冶金工业出版社

粉末冶金原理

[苏] И.М.费多尔钦科 等著

北京钢铁学院粉末冶金教研室 译

*

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

开本大32 印张 13 9/16 字数346千字

1974年5月第一版 1974年5月第一次印刷

印数00,001~11,900册

统一书号: 15062·3095 定价(科四) 1.65元

译者说明

遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导，为了配合我国社会主义建设中粉末冶金工业迅速发展的需要，我们将《Оснoвы Порошковой Металлургии》一书进行了翻译，供从事粉末冶金生产、科研、教学等方面的有关同志参考。

本书较系统的叙述了粉末冶金的原理和工艺，阐明了金属粉末的制取方法及其性能，论述了压制和烧结的理论，还简要地介绍了粉末冶金制品的补充加工和生产中应注意的劳动保护与安全问题。

在翻译过程中，将原书中明显的谬误作了修正，去掉了吹捧资产阶级学术权威的地方和某些较陈旧的资料，在文字上力求通俗易懂，使它能更好地为社会主义建设服务。但因译者水平所限，书中难免还有缺点或错误，希望读者批评指正。

目 录

| | |
|---------------------|----|
| 绪论 | 1 |
| 第一章 粉末的制取方法 | 4 |
| 第一节 粉末制取方法概述 | 4 |
| 第二节 还原法 | 6 |
| 1. 还原过程的物理化学原理 | 6 |
| 2. 气体还原和碳还原 | 8 |
| 3. 铁的氧化物还原时的反应 | 11 |
| 4. 工业上几种最主要的还原铁的方法 | 14 |
| 5. 铜、镍和钴的氧化物的还原 | 26 |
| 6. 难熔金属氧化物的还原 | 31 |
| 7. 金属热还原法制取金属粉末 | 36 |
| 8. 难熔化合物粉末的制取 | 39 |
| 第三节 电解法制取粉末 | 43 |
| 1. 电解法制取金属粉末概述 | 43 |
| 2. 水溶液电解制取粉末的生产工艺 | 48 |
| 3. 熔盐电解制取粉末的生产工艺 | 53 |
| 第四节 羰基法和其它物理化学法制取粉末 | 55 |
| 1. 羰基法 | 55 |
| 2. 晶间腐蚀法 | 58 |
| 3. 金属冷凝法 | 60 |
| 4. 溶液还原(置换沉淀)和其它方法 | 60 |
| 第五节 机械研磨法制取粉末 | 61 |
| 1. 研磨概述 | 61 |
| 2. 金属粉末研磨的规律 | 69 |

| | | |
|-----|-----------------|-----|
| 第六节 | 液态金属和合金的雾化 | 74 |
| 1. | 雾化法概述 | 74 |
| 2. | 雾化过程中粉末颗粒成形的规律 | 81 |
| 第七节 | 粉末生产方法的选择 | 84 |
| 文献 | | 87 |
| 第二章 | 金属粉末的性能及其检验方法 | 90 |
| 第一节 | 金属粉末性能概述 | 90 |
| 第二节 | 粉末的化学成分 | 90 |
| 第三节 | 物理性能 | 94 |
| 1. | 颗粒大小和粒度组成 | 94 |
| 2. | 颗粒形状 | 107 |
| 3. | 显微硬度 | 110 |
| 4. | 比表面 | 111 |
| 5. | 粉末真密度 | 120 |
| 6. | 金属粉末的晶格状态 | 123 |
| 第四节 | 工艺性能 | 127 |
| 1. | 松装比重和摇实比重 | 127 |
| 2. | 流动性 | 133 |
| 3. | 压制性 | 134 |
| 文献 | | 137 |
| 第三章 | 压制和成型 | 139 |
| 第一节 | 物料准备 | 139 |
| 1. | 退火 | 139 |
| 2. | 筛分 | 141 |
| 3. | 混合 | 142 |
| 第二节 | 金属粉末压制过程的规律 | 150 |
| 1. | 压制现象概述 | 150 |
| 2. | 压制压力对粉末体密度变化的影响 | 151 |
| 3. | 侧压力及压模壁的摩擦 | 155 |

| | |
|--|-----|
| 4. 压坯中密度的分布 | 160 |
| 5. 脱模压力 | 164 |
| 6. 弹性后效 | 165 |
| 7. 各种因素对压制过程的影响 | 168 |
| 8. 压制时粉末体的组织结构和性能的变化 | 180 |
| 第三节 压制工艺 | 187 |
| 1. 压模的计算和制造 | 187 |
| 2. 物料的称量计算和称料 | 191 |
| 3. 压制的基本原则和压模类型及压机简述 | 192 |
| 4. 压制实践 | 202 |
| 第四节 其它成型方法 | 204 |
| 1. 液静压制 | 204 |
| 2. 粉浆浇注 | 207 |
| 3. 热压 | 209 |
| 4. 金属粉末轧制 | 220 |
| 5. 挤压 | 230 |
| 文献 | 237 |
| 第四章 烧结 | 241 |
| 第一节 金属和合金中的扩散、蠕变和再结晶现象概论 (应用于烧结时所发生的过程) | 241 |
| 第二节 单元系烧结 | 256 |
| 1. 粉末体烧结过程概述 | 256 |
| 2. 粉末体烧结时的致密化规律和机理 | 261 |
| 3. 粉末体烧结时再结晶的特点 | 272 |
| 4. 表面扩散和原子通过气相迁移的作用 | 277 |
| 5. 氧化薄膜的行为和杂质的消除 | 281 |
| 6. 粉末性能和压坯密度对烧结过程的影响 | 285 |
| 7. 破坏正常烧结过程的因素 | 288 |
| 8. 活化烧结 | 293 |

| | |
|----------------------|-----|
| 9. 单相合金和化合物的烧结 | 300 |
| 10. 合金添加剂的影响 | 303 |
| 第三节 多元系的固相烧结 | 305 |
| √1. 多元系烧结概述 | 305 |
| 2. 无限互溶系统 | 307 |
| 3. 有限互溶系统和互不溶解组元的混合物 | 318 |
| 第四节 多元系液相烧结、浸透 | 327 |
| √1. 液态金属浸润固体表面的一般原理 | 327 |
| 2. 多元系液相烧结时密度的变化 | 330 |
| 3. 多孔体的浸透 | 339 |
| 第五节 烧结体的性能 | 345 |
| √1. 烧结时性能变化的一般规律 | 345 |
| 2. 孔隙度对烧结体性能的影响 | 348 |
| 3. 烧结体某些性能测量 | 359 |
| √ 第六节 烧结实践 | 367 |
| 1. 烧结气氛 | 367 |
| 2. 烧结时局部防止氧化的方法 | 375 |
| 3. 烧结废品 | 376 |
| 4. 烧结炉简述 | 378 |
| 文献 | 386 |
| 第五章 烧结制品的补充加工 | 393 |
| 第一节 改善制品物理机械性能的加工 | 393 |
| 1. 重压和烧结 | 393 |
| 2. 热机械加工 | 395 |
| 3. 浸油 | 396 |
| 4. 制品的热处理和化学热处理 | 397 |
| 5. 硫化处理 | 400 |
| 第二节 制品的防腐 | 401 |
| 1. 电化镀层 | 401 |

| | |
|-------------------------------|-----|
| 2. 冲击涂层····· | 402 |
| 3. 氧化处理和磷化处理····· | 404 |
| 4. 化学热处理····· | 405 |
| 第三节 制品尺寸和形状的加工····· | 407 |
| 1. 整形····· | 408 |
| 2. 切削加工····· | 410 |
| 3. 拉拔、冲压····· | 412 |
| 4. 焊接和熔焊····· | 413 |
| 文献····· | 414 |
| 第六章 粉末冶金生产中劳动保护措施和安全技术简述····· | 415 |
| 第一节 粉末冶金生产所用材料的有害作用····· | 415 |
| 第二节 防爆和防火····· | 420 |
| 第三节 噪音的有害影响····· | 423 |
| 第四节 劳动保护和安全技术的一般问题····· | 424 |
| 文献····· | 425 |

绪 论

粉末冶金是一种制造各种材料的工业方法，它的特点是以粉末作为原材料，经过压制，成型为一定尺寸的压坯，然后在物料主要组元熔点以下的温度进行烧结。由于粉末冶金的工艺与陶瓷生产工艺在形式上有些相似，所以，用粉末冶金方法生产的制品，通常又称为金属陶瓷制品。

粉末冶金工艺的基本工序是：a) 原料粉末的制取和准备（粉末可以是纯金属或它的合金、非金属、金属与非金属的化合物以及其它各种化合物）；b) 准备好的物料在专用的压模中压成所需形状的压坯；c) 压坯的烧结，以使制品具有最终的物理机械性能和其它特殊性能。在生产和研究工作中，有时也会遇到脱离这些典型工序的工艺，例如：压制和烧结的工序同时进行；用熔融金属浸透多孔压坯；烧结制品进行补充机械加工和其它加工等等。但是，使用原始粉末物料和在压坯主要组元熔点以下温度进行烧结的工艺仍然保持不变。

粉末冶金工艺初看起来，虽然没有任何独特之处，但是，却为制造具有特殊性能的合金和材料提供了广泛的可能性。而这些特殊材料用其它通常的工业生产方法不能制得。

采用粉末冶金工艺可以制取由互不溶解的金属所组成的假合金，例如：铜-钨、银-钨等。这种假合金具有高的导电性和高的抗电蚀稳定性，因而，成为制造电触头制品时不可缺少的材料。

硬质合金工具具有高的切削性能是由于其中既有高硬度、高强度而易脆的碳化钨晶粒，而且又有塑性良好的钴层所致。

粉末冶金工艺的主要优点在于：

1) 绝大多数难熔金属及其化合物、假合金、多孔材料只能用粉末冶金方法来制造；

2) 由于可能压制成具有最终尺寸的压坯，而不需要或很少需要随后的机械加工，因此，能大大地节约金属。用粉末冶金方法生产制品时，金属的损耗总共只有1~5%，而用一般熔铸方法生产时，金属损耗可能达到80%；

3) 有可能制取高纯度的材料，因为，粉末冶金工艺与熔铸法不同，在材料的生产过程中，不会带给材料任何污垢；

4) 就粉末冶金工艺本身的特点而言并不复杂，因此，粉末制品生产的基本工序不要求技能等级高的工人操作。

粉末冶金方法的经济效果只有在大规模生产时才能表现出来。因为，原始粉末和压模的价值都比较高，所以，只有当每批产品的产量在数以千计或数以万计时，采用粉末冶金生产才是合算的。但是，为了使制品得到某些独特的性能而采用小批生产也是合理的。

粉末冶金工艺的缺点是只能生产尺寸有限和形状简单的制品，这是由于粉末成型的特点所决定的；用粉末压制方法生产的机械零件，还存有残余孔隙，所以，在某些情况下，就不可能得到用铸造或锻造法所生产的制品那样的物理机械性能。但是，这些缺点在大多数情况下都是可以克服的。

粉末冶金起源于远古时代。制取铁的第一个方法实质上可以说是粉末冶金法，因为，在生产过程中金属没有达到熔化。那时在原始的炉子里用焦炭还原铁矿，得到由分散的铁块烧结成的海绵铁（熟铁块），然后将海绵铁进行锻打，制成各种器械。

但是，随着冶金炉技术的发展粉末冶金方法在十九世纪中叶就被熔铸法代替了。

粉末冶金技术在十九世纪末，二十世纪初重新被使用是由于电气技术的发展，需要一些材料，而这些材料用当时众所周知的一般方法是不能生产的。如：电灯工业需要的难熔金属钨、钼；

电机设备需要的铜石墨电刷，只有应用粉末冶金方法才可能在工业范围内生产这些材料。几乎就在同一个时期，还出现了碳化物制品，当时，用它来作为拉拔金属丝的拉丝模。

在二十世纪三十年代，粉末冶金开始了飞跃地发展，粉末冶金材料在工业中得到了广泛地应用。由于采用了粉末冶金所制取的减摩材料、摩擦材料、过滤器、磁性材料、触头材料、切削刀具、结构材料以及其它材料，从而保证了许多技术领域取得巨大的进展。近年来，粉末冶金材料在原子能和火箭技术方面也得到了广泛地应用。

从粉末冶金材料广泛在工业上应用时算起，近代粉末冶金也不过是30~40年的历史，因此，粉末冶金生产工艺过程的理论，很大程度上还处在一个形成的阶段。但是，这种情况不能仅仅用粉末冶金的“年青”来解释，而且它还与粉末冶金基本工艺过程（还原法、电解法、研磨法、雾化法，以及羰基热离解法制粉，压制成型和烧结）理论的发展以及许多邻近学科——首先是物理化学和固体物理等的状况有关。

在本书的叙述过程中，力图着重指出粉末冶金理论中的那些悬而未决的问题，以引起人们更进一步的注意研究。

第一章 粉末的制取方法

第一节 粉末制取方法概述

粉末冶金制品的生产工艺流程是从制取原料——粉末开始的。这些粉末可以是纯金属，也可以是化合物。制取粉末的方法很多，采用各种制粉方法的原因不只是由于技术上有可能用这些方法（如还原、研磨、电解等），而且还由于粉末及其制品的质量在很大程度上取决于制粉的方法。因为，制粉方法可以决定粉末的颗粒大小、形状、松装比重、化学成分、压制性、烧结性等。

在生产粉末冶金制品时，原始粉末制取方法的选择主要决定于以下两个因素：最低的成本和粉末的性能。因为，能否制取一定的物理机械性能和其它特殊性能的制品，要取决于粉末的性能。

金属粉末的制取方法可分成两大类：机械法和物理化学法。

机械法是将原材料磨碎成粉而不改变原材料的化学成分。如用切削加工的方法将金属切削成粉末颗粒；在球磨机和锤式破碎机中把金属研磨成粉末以及在涡旋磨机中使金属粉碎等均属机械法。另外，属于这类方法的还有液态金属的制粒和雾化。液态金属的雾化是借助于压缩空气（或水）或者靠转盘叶片的冲击使金属液流碎化。

这些机械制粉方法，例如：雾化、涡旋研磨等，由于生产率高，所以广泛地被用来制取各种金属和合金粉末。但是，这些方法的共同缺点是：粉末的成本相当高。因为，粉末的成本中还要包括用熔铸法制取金属和合金所需的费用。

物理化学法，是在制取粉末过程中，由于原材料受到化学或

物理的作用（不是机械的作用），而使其化学成分和集聚状态发生变化的工艺过程。用气体或固体还原剂还原金属氧化物、电解除水溶液或熔盐、热离解羰基化合物、冷凝金属蒸汽、晶间腐蚀和电腐蚀法都属于物理化学制粉法。在大多数情况下，这些物理化学制粉法是以还原和离解等化学反应为基础的。

制取粉末的主要方法列于表 1。

制取粉末的主要方法

表 1

| 制 粉 方 法 | 所 制 材 料 范 围 |
|---------------------------|--|
| 机 械 法 | |
| 金属切削加工法 | 铜；黄铜；青铜；低硅铸铁等 |
| 球磨法、振动球磨法和锤式破碎法 | Fe, Fe-Ni, Fe-Al, Fe-Cr, Ni-Ti, Fe-Si, Mn, Cr, Si 等 |
| 涡旋研磨法 | Fe, Fe-Ni, Cu, 钢, Al 等 |
| 用压缩空气雾化熔融金属或用转动圆盘叶片碎化金属液流 | Fe, Cu, Ag, Ni, Al, Pb, Sn, Zn, 钢及各种低熔点合金 |
| 制粒（水中浇注） | Fe, Cu, Ag, Pb, Sn, Zn |
| 物 理 化 学 法 | |
| 还原氧化物和盐类 | Fe, Ni, Co, W, Mo, Cu, Cr, Fe-Ni, Fe-Ni-Mo, Ni-Cu, Ti, V, Ta, Zr, Nb, Re, 各种合金及难熔化合物 |
| 电解水溶液 | Fe, Ni, Cu, Pb, Zn, Fe-Ni, Fe-Ni-Mo, Ag |
| 电解熔盐 | Ta, Nb, Th, Be, Zr, Ti |
| 热离解羰基化合物 | Fe, Ni, Co, Fe-Ni, W, Mo |
| 冷凝法 | Zn |
| 电腐蚀法 | 任何金属和合金 |
| 晶间腐蚀法 | 不锈钢 |

整个说来，物理化学法比机械法更为通用。因为，物理化学制粉方法有可能利用便宜的原料（氧化物、盐类以及各种生产废料），而使其中的许多方法成为经济的制粉方法。另外，许多难熔金属粉末、以难熔金属为基的合金和化合物的粉末，也只能用物理化学制粉法来获得。

但是，在粉末冶金实际生产中，机械法和物理化学法之间并

没有明显的界限。制取粉末的工艺过程中，常常是既用物理化学法又用机械法（例如：使用机械法研磨在还原氧化物时所得到的块状海绵体；应用退火，使由涡旋研磨法及雾化法所得到的粉末达到消除残余应力、脱碳以及还原氧化物的目的）。

以上所列举的制粉方法中，工业上普遍采用的有：氧化物还原法、电解法、热离解法、球磨法、涡旋研磨法、雾化法。

第二节 还 原 法

1. 还原过程的物理化学原理

用还原氧化物和盐类制取金属粉末是最普遍应用的制粉方法之一。用这种方法所制得的粉末成本一般较低。特别是在直接利用矿石或利用冶金生产废料（如轧钢铁鳞）以及其它廉价物料作为原料的条件下，这种方法就更是经济。

工业上，还原法广泛地被用来制取铁、铜、镍、钴、钨、钼等金属粉末。这是由于还原法制取的粉末不仅经济，而且，制粉过程比较简单以及在生产时容易控制粉末的颗粒大小和形状。还原法制得的粉末还具有很好的压制性和烧结性。

下面，将简要地研究氧化物还原过程的物理化学原理〔1〕。工艺上所说的还原是指：通过用另一物质——还原剂，夺取氧化物或盐类中的氧（或酸根）而使其转变为元素或低价氧化物（低价盐）的过程。

氧化物还原最简单的反应，可用反应式（1-1）表示：



式中：Me——生成氧化物MeO的任何金属；

X——还原剂。

对于进行还原反应来说，还原剂X对氧的化学亲和力必须大于金属对氧的化学亲和力。

通常，把等压位的变化 ΔZ 当作元素对氧的化学亲和力大小

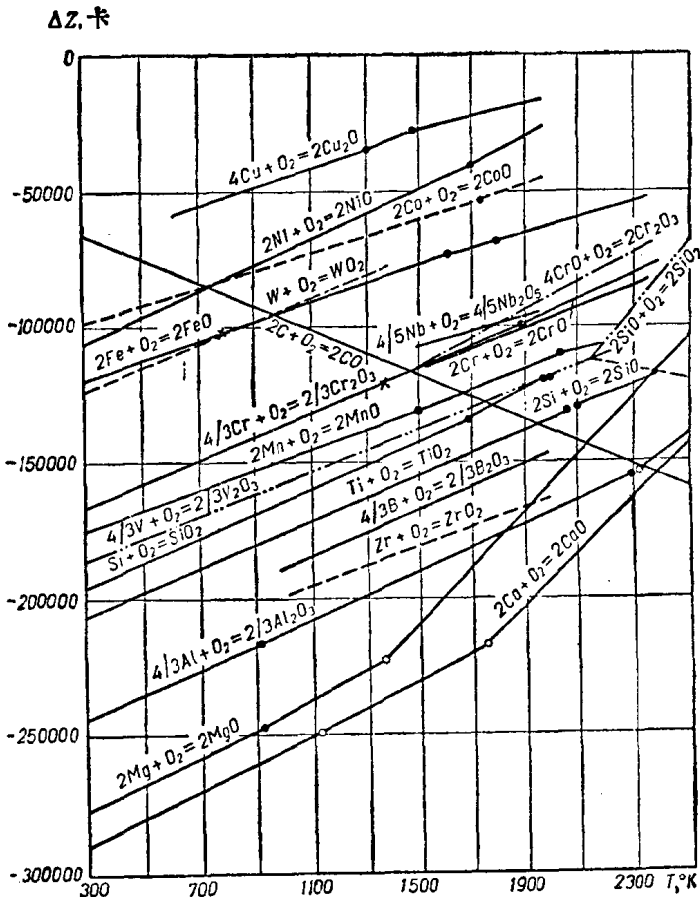


图 1 金属对氧的化学亲和力的变化与温度的关系

的表征。

$$\Delta Z = -A_p = -RT \ln K_p \quad (1-2)$$

式中： A_p ——恒压时的反应最大功；

R ——气体常数；

T ——绝对温度；

K_p ——反应平衡常数。

为了要判断反应 (1-1) 的进行方向，可以比较 MeO 和 XO 的 ΔZ 大小。根据公式 (1-2)，对下列反应， $2Me + O_2 = 2MeO$

和 $2X + O_2 = 2XO$ 可分别写出:

$$\Delta Z_1 = 4.576T \lg(P_{O_2})_{MeO} \quad (1-3a)$$

$$\Delta Z_2 = 4.576T \lg(P_{O_2})_{XO} \quad (1-3b)$$

式中: $(P_{O_2})_{MeO}$ 和 $(P_{O_2})_{XO}$ ——分别为氧化物 MeO 和 XO 的离解压力。

元素对氧的亲合力愈大, 则其等压位降低也愈大, 也就是说, 反应 (1-1) 向金属还原方向进行的条件是 $\Delta Z_2 < \Delta Z_1$, 或者其绝对值 $|\Delta Z_2| > |\Delta Z_1|$ 。图 1 表示了金属对氧的化学亲和力的变化与温度的关系。由图 1 可得出: 对氧的亲合力较大的金属可以还原对氧的亲合力小的金属。

从公式 (1-3a) 和 (1-3b) 中也可得出: 对于反应 (1-1) 的还原过程来说, 化合物 XO 的离解压力应该比 MeO 的离解压力小, 也就是说, $\Delta Z_2 < \Delta Z_1$ 的关系与 $(P_{O_2})_{XO} < (P_{O_2})_{MeO}$ 的关系是一致的。因此, 氧化物的离解压力愈低, 相应地 ΔZ 值愈小, 那么, 该氧化物的还原也就愈困难。铜、镍、钴、钨、钼及铁的氧化物是比较容易还原的, 而铬、锰、钒、硅、铝及镁的氧化物就比较难还原。

氧化物的还原性也可以用氧化物的生成热来判断。在许多情况下, 生成热的数据可以作成有规律的定性图表。但是, 由某一元素的氧化物转变为另一元素的氧化物时, 其生成热的变化和等压位的数值 (或离解压力大小) 之间, 并不是永远相一致的。因此, 仅仅根据生成热的数值来判断元素对氧的亲合力大小是很不严格的。

一般说来, 在冶金中, 特别是在粉末冶金中, 可采用气体、碳或金属作为还原剂, 因此, 还原又分为气体还原, 碳还原以及金属热还原。下面, 对这些还原方式将作简要的说明。

2. 气体还原和碳还原

氢气、一氧化碳以及含有 CO 和 H_2 的各种气体都是活性的气体还原剂。表 2 列出了可以用来还原铁的氧化物的气体的特性。