

76.134
432

粉末冶金新技术 ——电火花烧结

高一平 编著

31297/50



前 言

电火花烧结是粉末冶金领域里的一项新技术，是将电能与机械能同时赋予烧结粉末的一种新工艺。它具有充分放电、强活化、高效能和快速烧结等特点，是一种特殊的热压技术。采用这项新工艺在较低烧结温度和较小成形压力条件下能制成具有高性能的粉末冶金材料或制件。该工艺特别适于制取在粉末原料的颗粒表面上被覆有强固氧化膜的铍、钛和铝等粉末材料，以及生产周期短、要求具有特殊性能的小批量材料或制件。

电火花烧结工艺具有使用的粉末原料广泛、成形压力小、烧结温度低、烧结时间短、在大气下可进行烧结、能耗低、材料晶粒度细、性能优异、成本低等特点，并能制取各种复合材料与异型材料。电火花烧结技术是一项崭新的、富有潜力的特殊加工工艺，在国内外日益受到粉末冶金界的重视。

本书末列出有关电火花烧结技术的 200 多篇主要参考文献，这对同行和读者全面了解与研究这一新技术将是有益的。期望本书对我国粉末冶金事业的发展能够有所裨益。

本书在撰写过程中，作者参考了日本 Japax 研究所所长井上潔博士赠送的技术资料，特向日本朋友致以谢意。本书引用了国内同志进行电火花烧结研究的实验数据；也得到了廖荣松、朱馥榴、胡锐束、高维国等同志的帮助，并提出了许多宝贵意见；李献璐高级工程师对本书的编写给予了热情的支持与指导。在此，一并向以上同志致以衷心地感谢。

由于作者水平所限，再加上电火花烧结理论和技术还在不断地发展，书中错误和不妥之处难免，恳请读者批评指正。

编著者

目 录

前言

第一章	概论	1
第一节	概述	1
第二节	电火花烧结工艺特点	3
第三节	电火花烧结的材料及其性能特点	4
第二章	电火花烧结原理	6
第一节	初始加压	6
第二节	电火花形成及其作用	8
第三节	烧结扩散	10
第四节	烧结机构	11
第五节	烧结反应模型	13
第三章	电火花烧结机	14
第四章	电火花烧结电源及其控制系统	19
第一节	直流与交流叠加电源	19
第二节	直流与交流叠加电源效果	23
第三节	其它电源装置	24
第五章	电火花烧结压制及其控制系统	32
第一节	上模冲加压装置	32
第二节	下模冲加压装置	33
第三节	初压控制装置	35
第四节	成形压控制装置	40
第五节	自动控制电路	44
第六章	电火花烧结工艺	47
第一节	粉末原料	48
第二节	初始加压	51

第三节	压制成形	54
第四节	烧结气氛	57
第五节	脱模	60
第六节	提高烧结材料密度的途径	61
第七章	电火花烧结用模具	71
第一节	石墨模具	72
第二节	石墨模具的表面处理工艺	74
第三节	金属模具	79
第四节	绝缘模具	82
第五节	复合模具	84
第六节	模冲	86
第八章	电火花烧结·等静压复合工艺	90
第一节	工艺	90
第二节	原理	92
第三节	装置	94
第四节	弹性模具	99
第五节	异型制件烧结装置	102
第九章	电火花烧结·焊接复合工艺	104
第一节	制件间烧结·焊接	101
第二节	粉末体-制件烧结·焊接	112
第三节	多处烧结·焊接	115
第四节	粉末体-粉末体烧结·焊接	115
第十章	电火花烧结·锻造等复合工艺	117
第一节	电火花烧结·锻造复合工艺	117
第二节	电火花烧结·轧制复合工艺	124
第三节	电火花烧结·挤压复合工艺	125
第四节	电火花烧结·磁场复合工艺	127
第十一章	电火花烧结铍、钛和铝材料	130
第一节	铍材	130

第二节	钛材	134
第三节	铝材	138
第十二章	电火花烧结金刚石材料	144
第一节	金刚石钻头	145
第二节	金刚石刀具	150
第三节	金刚石珩磨油石	153
第十三章	电火花烧结特殊材料 (一)	155
第一节	磁性材料	155
第二节	多孔材料	157
第三节	摩擦材料	160
第四节	减摩材料	162
第五节	耐磨材料	165
第六节	硬质材料	166
第七节	高温合金	167
第八节	密封材料	168
第九节	金属陶瓷材料	169
第十节	钢铁及其合金材料	172
第十四章	电火花烧结特殊材料 (二)	175
第一节	电阻材料	175
第二节	绝缘材料	177
第三节	电触头材料	178
第四节	氟化锂材料	178
第五节	各种化合物材料	179
第六节	模具材料	180
第七节	球墨铸铁材料	182
第八节	石墨材料	183
第九节	电极材料	184
第十节	复合材料	184
第十五章	电火花烧结异型材料	187

第一节 管材	187
第二节 T字型材	188
第三节 陀螺型材	190
第四节 凹凸型材	192
第五节 其它	194
参考文献	199

第一章 概 论

第一节 概 述

电火花烧结(Spark Sintering)是将金属等粉末装入由石墨等材质制成的模具内,利用上、下模冲兼通电电极将特定烧结电源和压制压力施加于烧结粉末,经放电活化、热塑变形和冷却阶段完成制取高性能材料或制件的一种方法。它是粉末冶金的一种新的烧结技术,是将电能和机械能同时赋予烧结粉末的一种新工艺。它具有充分放电、强活化、高效能和快速烧结等特点,在较低烧结温度和较小成形压力条件下可将粉末原料烧结成具有高性能的材料或制件。

电火花烧结也称为放电烧结、瞬间烧结、电脉冲烧结、压力下电脉冲烧结、脉冲电阻烧结、电活化加压烧结和高速放电烧结等[1~14]。

对金属粉末进行通电烧结的方法早在1912年已在德国出现[15,16]。

1930年美国泰勒(Taylor, G.F.)曾建议并研究过电火花烧结工艺,当时主要是通电烧结[16~18]。

1959年日本Japax公司研究了放电成形工艺。

1961年日本井上潔博士改良了通电烧结工艺,开发出电火花烧结工艺[14]。

1965年井上潔运用新的原理研究了电火花烧结工艺,1966年由实验室研究转向工业化生产。

1966年美国洛克希德导弹与宇宙航行公司(Lockheed

Missiles & Space Company, 简称LMSC)为探索降低制造导弹和宇宙飞船用钎制零件成本,发展了电阻烧结工艺,并于1967年初制造了美国第一台电火花烧结机,获得了专利权^[17,18]。

1968年LMSC由JaPax公司全面引进了电火花烧结工艺,并购买了5件有关专利。

1969年LMSC自行设计和制造了两台电火花烧结机,并投入了工业生产,开始为美国海军“海神”导弹生产钎制件^[19,20]。美国费城军事材料和机械研究中心利用这一新工艺研制并生产了机枪触发加速器等军工用粉末冶金制件^[21]。

电火花烧结技术的研究和开发在日本比较发达,从事这方面工作的还有东京工业大学材料研究所、东海大学工学部、明治大学工学部、三菱金属矿业公司中央研究所、九州工业技术试验所,以及丰田汽车、日本油密封、日本密封、住友金属、住友特殊钢、东洋炭、川崎重工和旭钻石等株式会社。1977年日本粉末冶金计划产值中电火花烧结制件产值与等静压制件产值相当,均为150百万日元^[22,23]。

乌克兰科学院全苏建筑与道路材料学设计工艺研究所和粉末冶金研究所就电火花烧结技术进行了大量开发性工作。意大利拿波里大学工程学工艺学会也从事电火花烧结技术的研究与开发工作。

70年代以来,我国粉末冶金界人士对于电火花烧结技术产生了很大兴趣,冶金工业部钢铁研究总院于1977年制成我国第一台电火花烧结机,其型号为GDS-I型。10年来,这台装置除用来从事新材料的研究与开发工作外,还承担了为各地生产大量特殊制件的任务。80年代中期,桂林、燕郊等地也先后制成了供生产某种产品使用的电火花烧结机^[24~27]。

第二节 电火花烧结工艺特点

电火花烧结是由热压烧结发展而来的,是一种特殊的热压技术。这两种工艺都是将金属粉末装入由石墨等材质制成的模具里同时加压和通电,都是以模冲为通电电极兼加压体,电流直接流过烧结粉末和模具,压制与烧结同时进行。二者的最大不同点是前者需经放电处理。

与传统的粉末冶金工艺相比,电火花烧结工艺的特点是:

(1) 粉末原料广泛。各种金属、非金属、合金粉末,特别是活性大的各种粒度粉末都可以用作电火花烧结原料。

(2) 成形压力低。电火花烧结时经充分微放电处理,烧结粉末表面处于高度活性化状态,为此,其成形压力只需要冷压烧结的 $1/10 \sim 1/20$ [28,29]。

(3) 烧结时间短。烧结小型制件时一般只需要数秒至数分钟,其加热速度可以高达 $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$,自动化生产小型制件时的生产率可达400件/h[30~32]。

(4) 采用石墨模具。通常采用石墨模具,其优点是成本低、加工方便。

(5) 大气下烧结。电火花烧结时一般是在大气下进行,甚至高活性铍制件也可以在大气下烧结。

(6) 脉动电源。通常采用的是直流与交流叠加的脉动电源。

(7) 节约能源。热效率高、省电能,耗电量只相当于电阻烧结的 $1/10$ 。

电火花烧结工艺尚存在电源装置较复杂,其投资较大等问题,但由于电火花烧结原理所具有的特殊性,因此,这一

工艺具有广泛的潜在力^[20,32,33]。

第三节 电火花烧结的材料及其性能特点

电火花烧结工艺不但能够制造采用传统粉末冶金工艺制造的制件和材料，而且能够制造采用传统粉末冶金工艺难以制造的制件和材料^[34~38]，计有：

- (1) 铁基材料；
- (2) 铍、钛、铝及金刚石材料；
- (3) 特殊材料、致密材料和多孔材料；
- (4) 线材、棒材、管材、板材和陀螺形、T字形、凹凸形等异型材料^[39~41]；

(5) 复合制件。即将某种粉末体烧结·焊接到金属坯件上，或将两种制件烧结·焊接在一起，形成一个新的特殊构件^[9]。

利用电火花烧结工艺制取大型制件时，无论批量大小如何，其经济效益都是合理的，特别是更适于制取生产周期短、要求具有特殊性能的小批量制件^[20,42]。

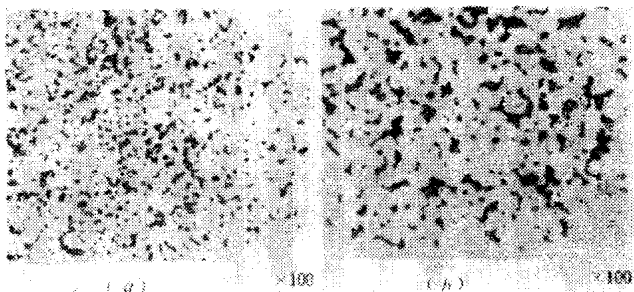


图 1 电火花烧结工艺与传统冷压烧结工艺制造材料的组织结构
a—电火花烧结 (23s)，b—传统冷压烧结 (3h)

电火花烧结材料性能具有如下特点：

(1) 晶粒度细。以75Cu-21Pb-4Sm合金粉末为原料，观察并比较了电火花烧结与传统粉末冶金工艺烧结制成材料的显微结构，如图1所示。由图1可见，电火花烧结材料的晶粒度较细^[17,18]。

(2) 性能好。电火花烧结材料质量均一，物理、化学和力学性能好，密度、强度、疲劳系数和合金化程度都高。

第二章 电火花烧结原理

本章阐述了电火花烧结技术的原理,包括初始加压、电火花的形成及作用、烧结扩散、烧结机构及烧结反应模型等。

第一节 初始加压

粉末颗粒集合体的基本单位是如图2所示的半球对,电火花烧结时,供给该半球对的电功率 W 由下式给出:

$$W = \int_0^t i v dt = i^2 R t \quad (1)$$

式中 i ——通过半球对的电流;

v ——加在半球对上的电压;

R ——球对的电阻;

t ——通电时间。

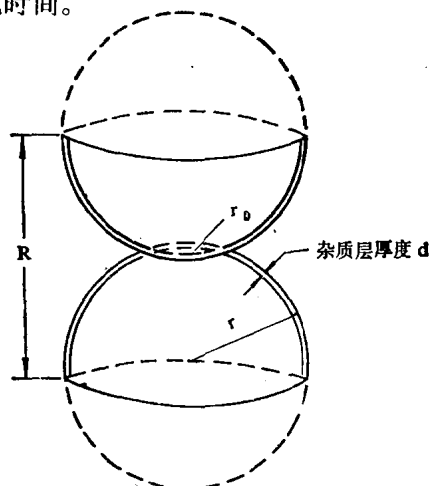


图 2 粉末粒子间的接触状况

R 为粉末粒子间的接触电阻，当颗粒表面存在杂质时，则 R 为集中电阻与界面电阻之和。集中电阻 R_1 是当电流通道从大断面流向极狭窄断面时，导体内部出现的电位差造成的电阻。界面电阻 R_2 是由包覆在粉末颗粒表面的氧化物或吸附物等杂质引起的电阻。设集中电阻与界面电阻的电阻率分别为 ρ_1 、 ρ_2 ，则接触电阻 R 为：

$$R = \frac{\rho_1}{2r_0} + \frac{d\rho_2}{\pi r_0^{\frac{2}{3}}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{r_0} = a \left(\frac{f}{p} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

式中 r_0 ——接触的面积；

r ——粉末粒子半径；

f ——粉末粒子弹性率；

a ——常数；

d ——杂质层厚度；

p ——外界压力。

若粉末粒子半径 r 和杂质层厚度 d 为已知量，由式(2)、(3)可将集中电阻 R_1 及界面电阻 R_2 简略表示为：

$$R_1 = \frac{\rho_1}{2r_0} = K_1 P^{-\frac{1}{3}} \quad (4)$$

$$R_2 = \frac{d\rho_2}{\pi r_0^{\frac{2}{3}}} = K_2 P^{-\frac{2}{3}} \quad (5)$$

$$R = R_1 + R_2 = K_1 P^{-\frac{1}{3}} + K_2 P^{-\frac{2}{3}} \quad (6)$$

式中 K_1 、 K_2 为常数。

由式(6)可知，外界压力越小，接触电阻越大。所以，当所需电功率 W 一定时，由式(1)可知接触电阻越大所需电

流越小。即由式(6)可知,加在粉末体上的压力越小,所需电流也越小。因此,初期加于烧结粉末上的压力以尽可能低为好,并且要求轻压跟踪。这样,电能可以充分地供给烧结粉末,并可使粉末体间暂时存在连通的开孔,以利于排出粉末体表面吸附的气体等杂质。这是电火花烧结技术的实质所在[17,18,43]。

第二节 电火花形成及其作用

通常,金属粉末暴露于大气中,其表面或多或少地会产生氧化,形成厚度约 $1\mu\text{m}$ 的氧化膜,此外,表面上还吸附着气体,在微小压力作用下,金属粉末粒子相互接触时的模式图如图3所示[44]。图4为放电机构示意图,当向金属粉末粒子

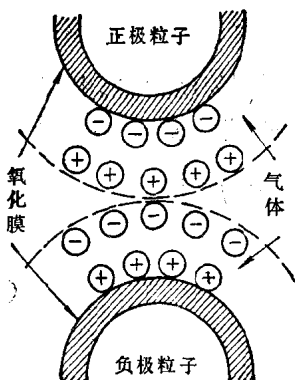


图3 金属粉末粒子模式图

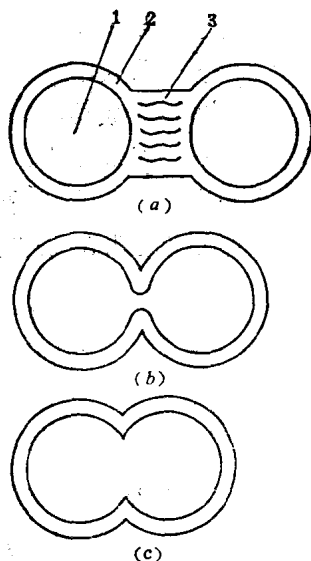


图4 放电机构示意图

1—粉末粒子, 2—氧化膜, 3—电火花

上外加脉冲电压时,会产生齐纳(Zener)效应,夹在粉末体间的气体便会电离,在电子、离子冲击下,粉末体表面的氧化膜被击穿,瞬时破坏绝缘状态,金属粒子间随即产生微放电现象,如图4(a)所示;受电火花冲击,击穿了包覆在粉末粒子表面的氧化膜,如图4(b)所示;最后达到如图4(c)所示的加速烧结扩散、湍动搅拌与强化烧结的目的。

放电现象由粉末体中心部位开始,紧接着迅速向外侧扩展。烧结电流产生的焦耳热来自粉末粒子间的接触点。随后,向粉末体中心部位扩展,高效率地加热烧结粉末^[43]。

电火花烧结时出现的放电现象产生热、冲击压力、电磁波、振动和交变磁场等效应,这对于烧结起着以下重要作用:

(1) 高效能急速加热作用。放电开始以后继续维持电压,放电电流集中流过除掉了氧化膜的粉末体,由放电产生的焦耳热与直流成分产生的大量焦耳热叠加,烧结温度迅速提高,高效率烧结得以进行^[13,45]。

(2) 电场扩散作用。放电时产生的电场扩散作用能极大地加速原子扩散速度^[46~49],这一特点将在下节详细论述。

(3) 净化作用。放电时在相邻粒子的接触点上,从阴极发射出的电子和阳极上发生的离子相互冲击,使粒子表面的氧化膜破坏,并进一步将破坏的氧化膜与吸附的气体杂质分解、排除,将粒子表面净化^[46~51]。

(4) 均一化作用。当脉冲放电电流流经粉末层时产生相当大的冲击压力,电压间断变化,放电压力间歇产生,使烧结粉末得到充分地振动。这种类似超声波的作用使最终达到烧结组织的均一化^[17]。该作用还将在第四章第二节中进一步阐述。

以上所述的几种作用是在极短的时间里同时发生的,是

相互影响、相互促进的十分复杂的过程。其共同特点是促进了粒子变形、晶格歪扭、实现了放电强活化，有利于烧结粉末塑性变形，促进烧结扩散，这是电火花烧结特有的放电活化和热塑变形致密化两个阶段。

放电作用与热压所引起的塑性流动作用发挥了相乘效果，从而实现了在秒数量级的时间内高效率地制取包括异型、大型制件在内的组织均匀、强度高、密度高的烧结材料或制件的目的〔48,52〕。

第三节 烧结扩散

烧结时电流产生的焦耳热是以粉末颗粒间的接触点为中心产生的，金属原子通过接触点高效率地进行扩散。因为金属是离子的集合体，所以当外部电场存在时，颗粒间产生离子扩散，除了热扩散外还有电场扩散。用公式表示如下〔15〕：

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mu E \frac{\partial n}{\partial x} \quad (7)$$

$$D = C_{\text{exp}} \left(-\frac{\varepsilon}{kT} \right) \quad (8)$$

$$C = N_0 \quad (9)$$

式中 n —— 扩散的原子数；
 t —— 烧结时间；
 x —— 原子扩散距离；
 E —— 电场强度；
 μ —— 原子在电场作用下的位移；
 ε —— 活化能；
 k —— 玻耳兹曼常数；
 C —— 常数；

N ——晶格的空位数;
 T ——绝对温度;
 ν ——原子的固有振动频率;
 D ——扩散系数。

放电时,全部放电能量集中在极小的接触区域,使之处于高能与移动状态,促使粒子变形,(9)式中晶格内的空位数 N 大量生成,相互接触的原子处于活性化,在电场扩散作用下使细微的晶粒界面产生易迁移、滑移、位错或微裂纹,从而大大活化了晶格,强化了物质的迁移,加速了扩散速度,其扩散系数 D 值能提高数十倍至数百倍,甚至高出3个数量级。一般只需要相当于冷压成形的 $1/10 \sim 1/20$ 的压力就可以使粉末粒子接近^[13]。

第四节 烧结机构

热压(本书均指中频感应热压)时的热能由感应磁场供给,电火花烧结时的热能除部分由放电供给外,其余部分由电流直接通过烧结粉末产生。电火花烧结比热压烧结极有助于提高烧结速度,其电能利用率高。图5(a)、(b)分别为热压和电火花烧结时的加热形态示意图。图6(a)、(b)分别是利用这两种工艺烧结时相邻粉末粒子(P_1 、 P_2)烧结机构示意图^[53~55]。

热压烧结是从外侧粉末体向内侧进行,随温度升高,外侧烧结层对夹杂在内侧的气体构成了屏障,使其不易清除,从而形成气孔。

此外,热压烧结时采用高压,如图6(a)所示,其结合部分A处面积逐渐肥大,粒子间孔隙变为孤立的孔洞,烧结过程产生的气体形成闭合状态,因而也会导致形成气孔。电