

第四届
全国金属粉末学术会议
论文集

金属粉末专业学组论文集编辑组 编

中国金属学会粉末冶金学术委员会

1985年6月 成都

第四届全国金属粉末学术会议论文集

金属粉末专业学组论文集编辑组 编

中国金属学会粉末冶金学术委员会

1985年6月 成都

责任编辑：刘明扬 于 彬

第四届全国金属粉末学术会议论文集
金属粉末专业学组论文集 编辑部 编
《苏联科学与技术》杂志社出版(内部发行)

※ ※
哈尔滨铁路局印刷厂 印

※ ※
开本：16开 印张：18.25 字数：448千
1985年5月 第1版 第1次印刷
印数：0001—2050册 定价：7.50元
黑龙江省期刊登记证第158号

前 言

根据中国金属学会粉末冶金学术委员会金属粉末专业学组一九八三年十月茂名会议决定,在中国金属学会第四届全国金属粉末学术会议前出版《第四届全国金属粉末学术会议论文集》。在各单位的支持下,经过大家的努力,经过征文、选编、审改、加工、排版印刷,原茂名会议的决定和计划已实现了,现将论文集献给第四届全国金属粉末学术会议。

文集分为理论研究、铁粉工艺研究、铁精矿还原铁粉研究、合金钢粉研究、有色金属粉末研究、金属粉末应用研究、设备及测试技术、标准讨论等八个部份,共计52篇论文。文集内容较为广泛、丰富,对从事粉末冶金专业科研、教学、生产的工程技术人员有较大的参考价值。这本文集反映了这几年我国金属粉末专业获得的可喜进展。

本论文集的出版得到了鞍钢、武钢、上海第二冶炼厂分厂、晋江粉末冶金厂、西南金属制品厂、天津粉末冶金厂和钢铁研究总院等单位赞助经费;鞍钢综合利用公司经理吕福元同志和晋江粉末冶金厂厂长黄文庆同志对本文集给予了大力支持;《苏联科学与技术》杂志社与哈尔滨铁路局印刷厂协助印刷出版,在此,对以上单位和个人特致以深切谢意。

本文集的编辑是高一平、胡云秀、任崇信、谭金起、刘明扬和景润灵等同志。李森蓉、王善春、范吉稭、黄藻枢、屈子梅和张义印等同志也参加了编辑工作。由于时间紧迫,编辑水平所限,文集中可能存在不少缺点和错误,请论文作者、会议代表和各地读者提出批评指正。

金属粉末专业学组《论文集》编辑组
一九八五年二月

目 录

理 论 研 究

不同相成分的蓝色氧化钨氢还原过程的研究·····	吴恩熙、邹志强、谭爱纯、钱崇梁 (1)
烧结体塑性理论滑移线法几个理论问题的研究·····	赵仲治、华 林 (8)
凝固速度与高速钢·····	王洪海 (14)
粉末锻造成形理论的几个问题·····	赵仲治、王华昌 (19)
转化天然气、固体碳还原和联合还原轧钢铁鳞的动力学研究·····	····· 谢 嘉、张世年、周体勇、俞斐廷 (28)
对影响铣削镁粉颗粒尺寸和形状因素的探讨·····	范德有 (35)
铁粉中锰的存在形态·····	王政修 (39)

铁 粉 工 艺 研 究

提高还原铁粉压制性能的研究·····	孟传奎、唐瑞珠、金大康、双清海 (46)
海绵铁球团制取粉末冶金用铁粉的研究·····	杨宗坡等 (51)
还原剂对还原铁粉性能的影响·····	王鸿瀛 (65)
用鞍钢铁鳞为原料采用链篦机一回转窑制取还原铁粉工艺条件实验室试验总结·····	····· 史占彪 韩学义 (69)
振动球磨对还原铁粉性能的影响·····	孟传奎、双清海 (74)
湿氢对精还原铁粉中碳、氧及压缩性能的影响·····	侯海滨 (77)
提高还原铁粉工艺性能的研究·····	王鸿瀛、李吉厚、代国顺 (80)

铁 精 矿 还 原 铁 粉 研 究

用铁精矿粉为原料生产还原铁粉的研究·····	罗厚智、黄腾政、吴思俭、周律文 (83)
由本溪铁精矿粉制取粉末冶金用还原铁粉的研究·····	黄腾政、吴思俭、罗厚智、周律文 (88)
用本溪南芬铁精矿粉制取电焊条用还原铁粉的研究·····	····· 罗厚智、周律文、黄腾政、吴思俭、徐爱生等 (96)
利用安徽霍邱铁精矿粉制取还原铁粉的探索试验研究·····	····· 罗厚智、黄腾政、童瑞泉、吴思俭 (100)
铁精矿原料在还原中盐酸不溶物含量变化的研究·····	史占彪 (104)
电焊条用还原铁粉产品质量控制·····	侯春福 (111)

合金钢粉研究

- Fe—Co—Ni软磁性合金粉末的研究……………王洪海、吴细珍、黄素娥 (115)
- 氮气雾化316L不锈钢粉末中铁磁性粉末的研究……………徐锡文、马继清、白运兰 (122)
- 氩气雾化高温合金粉末中粘结粉末研究……………万国岩、葛立强、王思珂、刘红 (128)
- 水雾化低含氧量不锈钢粉末的研究……………祁兆和 (135)
- 两种不同类型WC—Co热喷涂粉末性能的研究……………廖传美、杜登明 (143)
- BK S合金粉的性能研究……………韩学义 (150)
- René95粉末中非金属夹杂物的初步分析……………丁福昌、陈生大、葛立强、王思珂 (151)
- 合金元素对雾化镍基自熔合金粉末特性的影响……………徐锡文等 (157)
- 烧结合金钢合金均匀化的研究……………杨宗坡 (157)

有色金属粉末研究

- 电真空钴粉试制……………范吉祯 (158)
- 气相沉积(碳基)法镍包铝粉的特性和作用……………金志和、严寒松 (162)
- 一种改善钨粉生产的新方法——制粒……………谭爱纯、邹志强、吴恩熙 (167)
- 铝粉粒度、颗粒形态与比电容关系的探讨……………贾宝珍 (174)
- 新型钨粉试制工艺……………宁夏有色金属研究所四〇一室 (180)
- 高频等离子法合成超细氮化钛粉……………朱联锡、金鹏、冉均国、李升章等 (185)
- 雾化法制取铝合金粉末……………侯继福 (195)
- 影响铜粉氧化因素的分析……………姚德辉 (199)
- 从含铜废触媒剂中提取纯铜粉的研究……………韩金贵 (207)

金属粉末应用研究

- 雾化粉末及其应用……………高一平 (207)
- 浅谈金刚石钻头胎体粉末及性能要求……………李岳 (216)
- 静电复印专用原料铁粉及其今后发展动向的探讨……………崔耀贤 (222)
- 冷等静压—真空烧结法制取微型强中子源反应堆用侧铍反射层……………宁夏有色金属研究所 (226)

设备及测试技术

- 振动电机激振的振动机械在粉体工程中的应用……………何筑生 (236)
- 初还原铁粉生产机械联动线主要设备性能及其对产品质量的影响……………王善春、赵政伟 (241)
- 金属粉末单轴双向压缩性装置……………王鸿灏、周立泉 (243)
- 还原温度和时间对铁粉氢损值测定结果的影响……………罗文周、黄腾政 (245)
- 测试粉末粒度分布的新方法……………贾宝珍 (249)

标 准 讨 论

贯彻执行还原铁粉国家标准 努力提高我国铁粉质量·····	孙向东、李献璐 (252)
发展不同牌号铁粉 提高铁粉适用性·····	李森蓉、吴昌南、李 品 (256)
还原铁粉测铁技术标准中几个问题的探讨·····	马树星 (261)

国内外钢铁粉末的发展及主要成就·····	李献璐 (270)
工业化气体雾化制粉工艺的发展·····	葛昌纯 (276)

附 件

中国金属学会粉末冶金学术委员会金属粉末专业学组工作会议纪要·····	(280)
中国金属学会粉末冶金学术委员会金属粉末专业学组成员名单·····	(282)

不同相成分的蓝色氧化钨氢还原过程的研究

吴恩熙 邹志强 谭爱纯 钱崇梁

(中南矿冶学院粉末冶金研究所)

摘要 对相成分分别为A T B、 $W_{20}O_{58}$ 的蓝色氧化钨和黄色氧化钨,在不同的温度下进行氢还原试验。对还原钨粉进行B E T比表面、F S S S平均粒度及S K C粒度分布的检测。指出,无论在高温或低温下还原蓝色氧化钨均可获得比表面较大、B E T粒度较小的钨粉,而相成分为A T B的蓝色氧化钨其结果最佳。

采用X射线高温衍射法对A T B、 $W O_3$ 、 $W_{20}O_{58}$ 连续升温至800°C氧还原的动态相变过程和各种温度下的还原动力学进行了研究。发现了不同成分的蓝色氧化钨其相变过程大体一致而黄色氧化钨与蓝色氧化钨的相变过程有明显的差异,低温还原时不同相成分的蓝色氧化钨还原活性均比黄色氧化钨大,高温还原时蓝色氧化钨与黄色氧化钨的还原活性相近。

一、概 述

蓝色氧化钨是指相成分为A T B (铍—钨青铜)、 $W_{20}O_{58}$ ($W O_{2.9}$)、 $W O_{2.72}$ 、 $W O_3$ 的一种复杂成分的混合物。它具有比表面大、表面活性高、易还原等优点。与黄色氧化钨相比,用此种蓝色氧化钨还原所得的钨粉制得的硬质合金强度亦有所提高,所以国内外许多厂家已采用由蓝色氧化钨制取钨粉的工艺。

近年来,许多研究者对蓝色氧化钨还原机理进行了系统的研究^[1,2,3],并指出,气相迁移是蓝色氧化钨还原的主要机理,并提出了几种蓝色氧化钨还原成钨粉的反应途径。但对不同相成分的蓝色氧化钨还原过程的动态、高温相变过程的研究报导甚少。

最近的研究^[4]指出,当蓝色氧化钨还

原为金属钨粉时,由于受反应温度、装料量、氢气流量、水蒸气浓度及其排除速度的影响,钨粉的粒度有很大变化,而蓝色氧化钨的相成分、氧指数对细粒钨粉的粒度亦有着很大影响。

本研究目的在于通过对不同相成分的蓝色氧化钨氢还原相变过程及其动力学过程的研究,寻找蓝色氧化钨相成分对钨粉粒度影响的规律性,确定制取细钨粉所需蓝色氧化钨的最佳组成。

二、实验方法

1、原 料

以不同温度、不同气氛下还原焙解A P T所得的蓝色氧化钨为原料,并尽可能使其成分比较单一。蓝色氧化钨的性质如表1所示。

表1 各种蓝色氧化钨的性质

主要成分	FSSS粒度 (μm)	BET比表面 (m^2/g)	氧指数
ATB'	4.60	15.22	2.89
ATB''	—	5.74	2.89
W ₂₀ O ₅₈	9.10	7.44	2.88
WO ₃	4.02	5.17	3.00

注: ATB'、ATB''指含水量不同的钨青铜[4]。

2、蓝色氧化钨的还原试验

各种氧化钨的还原试验均在SK系列的管式电炉内进行。还原温度分别为700°C、750°C、800°C、850°C、900°C;炉温波动 $\pm 1^\circ\text{C}$,为避免各种氧化钨的相互影响,采用双层舟装料,单舟步进式逆氢推舟法。料层厚度为3~4mm,物料经高温区时间为2小时左右。试验用氢气经硅胶、分子筛、钯分子筛净化处理,露点可达 -35°C 左右。氢气流速达到 $0.441/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 。

3、氧化钨高温X射线衍射试验

将试样装入高温X射线衍射仪附件内,在氢气中从室温连续升温至800°C,每升到一个测温点,立即保温7分钟,进行X射线衍射测量。试验在薄层,供氢充分的条件下进行。

在高温X射线衍射仪上,将试样分别快速升温至700°C、750°C、800°C,立即保温,同时进行X射线衍射测量,记录不同保温时间下的钨粉还原量。

4、性能检测

(1) 用氮吸附(BET)法检测蓝色氧化钨及钨粉的比表面;

(2) 用FSSS筛检测蓝色氧化钨及钨粉的平均粒度;

(3) 用SKC-2000光透式粒度测定仪检测钨粉的粒度分布。

三、实验结果与分析

1、钨粉性能

(1) 钨粉的BET比表面图1表明主要相成分分别为ATB'、ATB''、W₂₀O₅₈的蓝色氧化钨和黄色氧化钨还原得到的钨粉BET比表面与温度的关系。从图中可以看出,所得钨粉比表面曲线随温度的变化趋势相同,即升高温度比表面下降、BET粒径增大。蓝色氧化钨还原所得的钨粉比表面曲线随温度的变化速率较黄色氧化钨大。不同相成分的蓝色氧化钨在700°C、750°C、800°C下还原,其钨粉比表面均大于黄色氧化钨还原所得的钨粉。其中,相成分为ATB'的蓝色氧化钨还原所得的钨粉比表面最大,700°C时能获得BET粒径为 $0.04\mu\text{m}$ 的极细钨粉,其比表面达 $7.75\text{m}^2/\text{g}$ 。在高温时,特别在900°C时,几种不同的还原钨粉比表面相近。

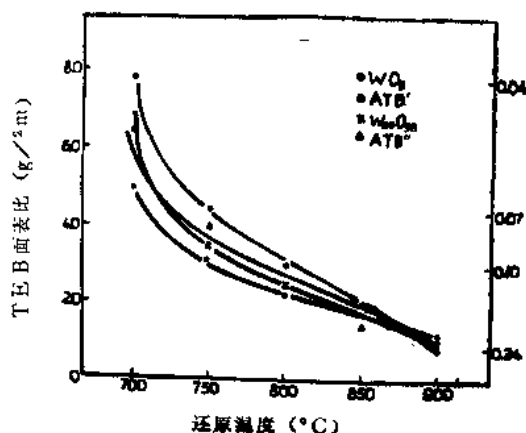


图1 还原钨粉的比表面与还原温度的关系

研究[4]指出,由APT制取蓝色氧化钨的焙解温度为450°C时,尽管焙解气氛不同,所得蓝色氧化钨的相成分主要为ATB或ATB'、ATB''(指点阵常数和成分不同的同一晶体结构的蓝色氧化钨);还原此种蓝色氧化钨所得钨粉的比表面最大,这与本研究相符合。

(2) 钨粉的FSSS粒度 钨粉FSSS粒度与温度的关系如图2所示。从图中可以看出, 几种不同钨粉的FSSS平均粒度随温度升高而增大。在薄料层还原的条件下, 各种蓝色氧化钨还原钨粉的FSSS粒度相近; 低温下, 黄色氧化钨还原的钨粉FSSS粒度比蓝色氧化钨还原的钨粉稍小。

钨粉颗粒分为一次颗粒和二次颗粒, 一次颗粒指最初生成的单一颗粒; 二次颗粒指两个或两个以上的一次颗粒结合而成、不易分离的聚集颗粒。低温下, 由蓝色氧化钨制取的还原钨粉比表面大, 一次颗粒小, 颗粒间易聚集成团。此时, FSSS法测得的颗粒平均粒度, 在试样不进行研磨的情况下, 实际上是聚集颗粒的大小。因此, 出现了黄色氧化钨还原的钨粉FSSS粒度比蓝色氧化钨还原的钨粉稍小的情况。

(3) 钨粉的粒度分布 图3表示了不同成分的蓝色氧化钨在700°C还原所得钨粉的粒度分布。蓝色氧化钨还原的钨粉粒度分布较窄, 不同相成分的蓝色氧化钨还原所得的钨粉粒度分布相近。

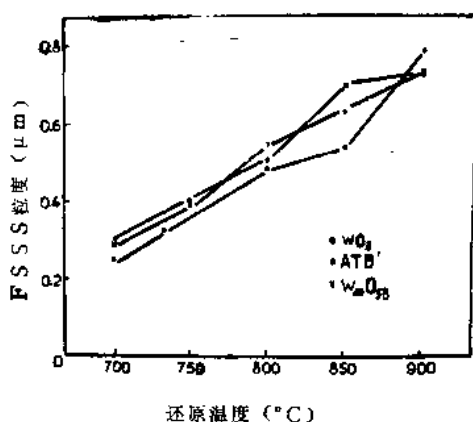


图2 还原钨粉的FSSS粒度与还原温度的关系

图4表示不同成分的蓝色氧化钨在不同温度下还原所得的钨粉的粒度分布。如图所示, 随着温度上升, 钨粉的粒度分布逐渐变宽。

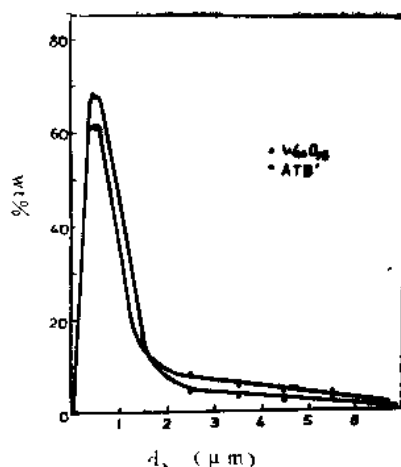


图3 不同相成分的蓝色氧化钨700°C还原所得钨粉的粒度分布

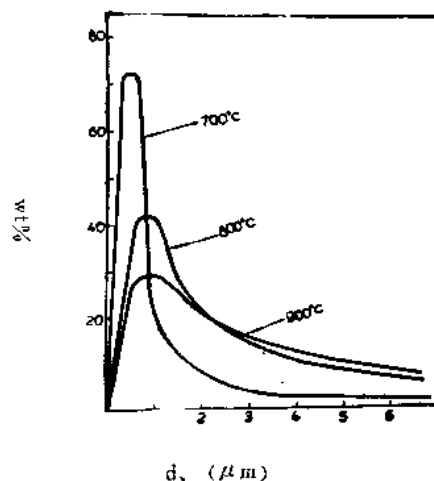


图4 还原钨粉粒度分布与还原温度的关系

表2列出了蓝色氧化钨还原所得到钨粉中0~3 μm颗粒所占的重量百分含量。在700°C、750°C、800°C还原时, 钨粉粒度为<3 μm的颗粒约占90%左右, 温度升高时粒度分布变化很小。但当温度升至850°C、900°C时, 由于颗粒急剧长大, 从而使其粒度分布变宽。说明在低温下还原蓝色氧化钨所得的钨粉粒度容易控制。

表2 各种温度下还原钨粉 $<3\mu\text{m}$ 的颗粒所占的重量百分数(%)

温度($^{\circ}\text{C}$)	700	750	800	850	900
ATB'	89.4	91.3	89.3	60.9	48.5
$\text{W}_{20}\text{O}_{58}$	88.7	91.8	88.0	77.9	62.0

2、氧化钨相变过程

(1) 主要成分为ATB'和ATB''的蓝色氧化钨

图5和图6分别表示ATB'、ATB''由室温升至 800°C 时的氢还原相变过程。此相变过程与文献〔2〕〔8〕提出的蓝色氧化钨相变过程是一致的,但中间相的出现和消灭的温度区间有差异。特别值得注意的是,蓝色氧化钨在 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 区间表现出最大的活性,此时是一个四相甚至五相共存的多相反应相变过程,其反应交替发生。同时,每一中间相都有一个从少到多,然后逐渐消失的过程。 600°C 时, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 含量达最大值的约占试样总重量的65%; 700°C 时 WO_2 含量达最大值约为60%。

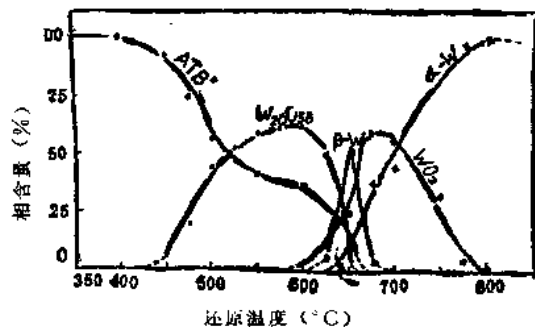


图5 相成分为ATB'的蓝色氧化钨氢还原过程相变图

比较图5与图6可知,这两种蓝色氧化钨相变过程中, $\beta\text{-W}$ 相的含量有所不同。相成分为ATB'的蓝色氧化钨,在 675°C 时, $\beta\text{-W}$ 相的含量为最大值但仅为15%,而相成分为ATB''的蓝色氧化钨,在 650°C 时, $\beta\text{-W}$ 相含量为最大值,达

50%。由此可见,相成分为铍—钨青铜的蓝色氧化钨相变过程中, $\beta\text{-W}$ 相的含量与所含的铍含量有关。

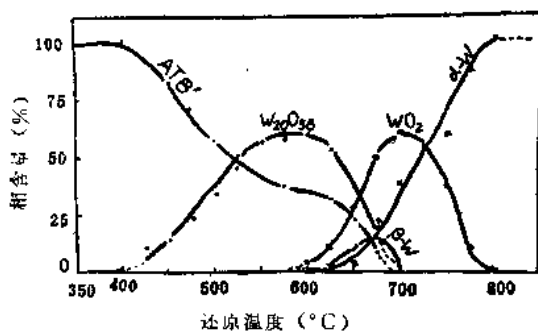


图6 相成分为ATB''的蓝色氧化钨还原过程相变图

(2) 主要成分为 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 的蓝色氧化钨图7表明 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 由室温升至 800°C 时氢还原相变过程。由图可以看出,此种蓝色氧化钨在温度为 $550\sim 725^{\circ}\text{C}$ 时活性最大,是一个四相共存的多相反应区。随着温度的升高, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 迅速还原至 WO_2 ,同时有少量 $\beta\text{-W}$ 形成。 650°C 时, $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 完全消失, WO_2 含量达到最大值,约为80%,此时 $\beta\text{-W}$ 亦达到最大值,但仅为10%。 725°C 以后是 $\text{WO}_2\rightarrow\alpha\text{-W}$ 的单一转变过程,其反应速度随温度的升高而增大。

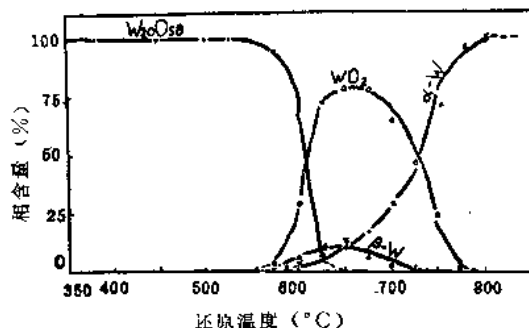
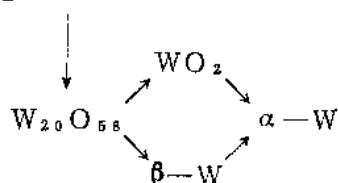


图7 相成分为 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 的蓝色氧化钨氢还原过程相变图

比较不同相成分的蓝色氧化钨相变过程得出:不同相成分的蓝色氧化钨氢还原相变过程是一致的,相变过程中都经历了 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 WO_2 、 $\beta\text{-W}$ 相的出现和消失

阶段, 最终产物都为 α -W。中间相的出现和消失温度区间、各相的相对含量与相成分有关。成分为 $W_{20}O_{58}$ 的蓝色氧化钨相变过程中, β -W存在的温度区间较宽, 大约在 $575\sim 725^\circ\text{C}$ 之间; 相成分为 ATB'' 的蓝色氧化钨相变过程中, β -W相的含量最高, 达到50%。各种相成分的蓝色氧化钨相变过程可按下列示意图进行:

ATB' 或 ATB'' —



(3) 黄色氧化钨 WO_3 连续升温至 800°C 氢还原相变过程如图8所示。从图8中可以看出, 黄色氧化钨氢还原相变过程比蓝色氧化钨简单。 400°C 左右时 WO_3 发生晶形转变, 由三斜晶系的 WO_3 转变为四方晶系的 WO_3 。(在图上未表示出)。 450°C 左右时, $WO_3 \rightarrow W_{20}O_{58}$ 的转变开始发生, 转变速度随温度升高而加快。 525°C 时, WO_3 完全消失, 全部转变为 $W_{20}O_{58}$, $550\sim 625^\circ\text{C}$ 区间是 $W_{20}O_{58} \rightarrow WO_2$ 的转变温区。 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 区间是 $WO_2 \rightarrow \alpha-W$ 的转变区间。由此可见, WO_3 整个相变过程由三个单一转变过程所组成, 每一中间相的最大含量均为100%。反应途径可按下列形式进行:

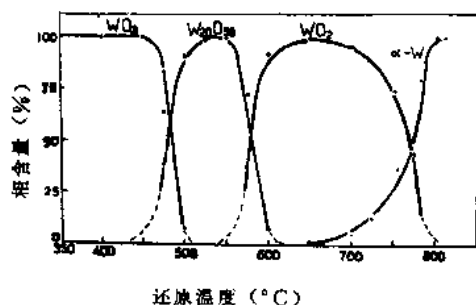


图8 WO_3 氢还原过程相变图



与蓝色氧化钨不同的是, 在试验中黄色氧化钨相变过程不经过 β -W阶段, 同时, WO_2 存在的温度区间宽, 大约在 $550\sim 800^\circ\text{C}$ 。说明在还原过程中, WO_2 较稳定, 停留的时间长。在本试验中, 黄色及蓝色氧化钨氢还原相变过程中均未发现 $WO_{2.72}$ 和四方晶格的 $WO_{2.80}$ 。

3、黄色氧化钨和蓝色氧化钨氢还原动力学过程

图9、图10、图11分别表明蓝色氧化钨和黄色氧化钨在不同温度下氢还原动力学过程。

从图中得知, 各种蓝色氧化钨在不同温度下的还原动力学过程相似。在料层厚度、氢气流量一定的情况下, 温度是影响动力学过程的主要因素。在低温(700°C)时, 还原速率较低, 保温时间近2小时, 钨粉还原量仅为70%。随着温度的升高, 反应速度加快, 还原量增大, 还原时间大大缩短。

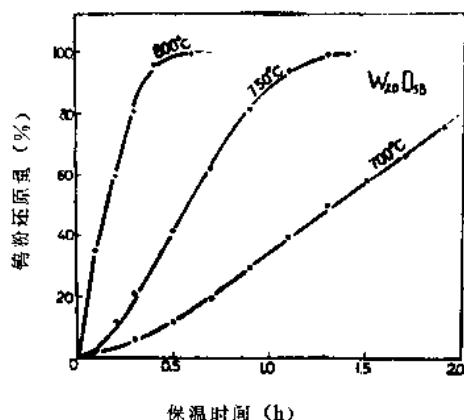


图9 相成分为 $W_{20}O_{58}$ 的蓝色氧化钨在各种温度下的还原动力学曲线

比较图10、图11可以看出, 低温下还原黄色氧化钨动力学过程相当缓慢, 保温时间为2小时, 钨粉还原量仅为54%。总之, 蓝色氧化钨比表面大、活性高、易还原。特别在低温下显示了这一特点, 升高温度后还原动力学过程加快, 蓝色氧化钨与黄色氧化钨还原速率相近。

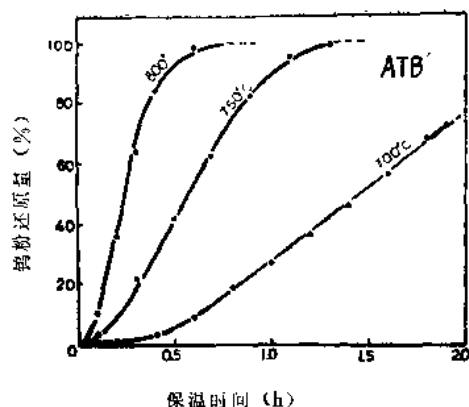


图10 相成分为ATB'的蓝色氧化钨在各种温度下的还原动力学曲线

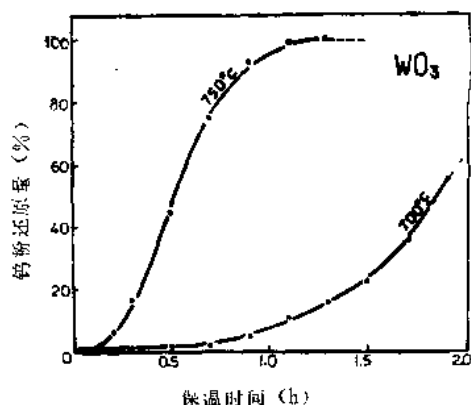


图11 WO_3 在各种温度下的还原动力学曲线

四、讨论

许多研究结果指出,合理地选择还原参数,如温度、时间、料层厚度、氢气流速等都能使钨粉性能得到不同程度的改善。本研究认为,除以上因素外钨氧化物的相成分与钨粉性能有着密切的关系。

各种相成分的蓝色氧化钨有较大的比表面,晶体内有大量裂纹、结构不稳定。在整个相变过程中呈现出复杂的多相反应,600~700℃是一个四相甚至五相共存,相转变交替进行的温度区间,此时蓝色氧化钨表现出最大的活性。气体还原金属氧化物可分几个过程,第一过程为气体还原剂分子扩散到固体化合物外表面按吸附机理发生化学反应^[5]。经验指出,固体吸附气体时吸附量

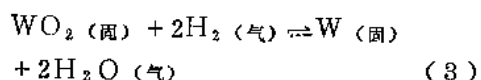
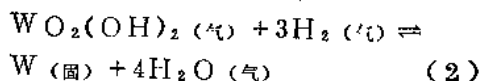
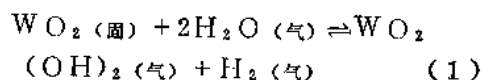
与固体表面性质、结构有关。蓝色氧化钨比表面大、晶体内有大量裂纹存在,还原时除表面吸附的还原剂量较大外,还原气体通过其裂纹极易渗透到内层中去,使还原反应速度加快。更重要的是相变过程呈现的多相反应中固相表面起了催化作用,促使各种化学反应的连续进行,从而使整个还原过程加快。由此可见,还原蓝色氧化钨时多相过程具有一定的优越性。

还原钨氧化物时, $WO_2 \rightarrow \alpha-W$ 的反应是控制整个反应速率的一步^[2,5]。此反应的活化能为23300cal/mol。根据活化能愈大反应愈难进行的原则,该反应速度较慢。蓝色氧化钨还原过程中经历 $\beta-W$ 相的出现和消失阶段, $\beta-W$ 是一种活性极大、结构不稳定的细小粒子,极易转变为 $\alpha-W$,这对整个还原过程的进行是有利的。而 WO_3 还原过程中,不经过 $\beta-W$ 的生成和消失阶段, $WO_2 \rightarrow \alpha-W$ 的反应速率决定了整个反应速度,且此时 WO_2 存在的温度区宽、含量高,完全转化成 $\alpha-W$ 的时间较长;同时 WO_3 比表面小、晶体内部裂纹少,水蒸气扩散速度慢,最后导致其整个还原动力学过程较蓝色氧化钨慢,随着温度升高,反应速度差减小,整个还原过程加快。因此黄色氧化钨与蓝色氧化钨还原动力学相近。

有关文献指出,ATB的成分可写成 $[NH_4]_xH_2WO_6$,亦可称之为还原的多钨酸盐,而蓝色氧化钨的最大活性出现在还原时转变成严格的青铜成分前不久,具有ATB成分的蓝色氧化钨在掺杂过程中起着重要的作用。从本研究的结果可以看出,在制取还原钨粉时,相成分为ATB的蓝色氧化钨,其结果最佳。可见,含一定氢、小量的ATB,其化学活性比 W_2O_5 大,在还原过程中释放出的 NH_3 在高温下有可能裂解为还原力强的原子氢,加速了还原过程。因此,相成分为ATB的蓝色氧化钨不仅是制取掺杂材料的重要原料,也同样是制取还原

细钨粉的最佳相组成。

气相迁移是还原氧化钨过程中颗粒长大的主要机理^[2]。在炉气中有大量水蒸气的情况下, WO_2 、 H_2 、 H_2O 按下列方程式进行化学反应:



由于反应(2)是气—气间发生的均相反应,其反应时传质比固—气间非均相反应容易。而 $WO_2(\text{OH})_2$ 的生成与水蒸气浓度有关。 WO_3 还原时, WO_2 含量高,晶体内部水蒸气浓度比蓝色氧化钨高, $WO_2(\text{OH})_2$ 水合物生成量大。此物沉积在已还原的钨颗粒上被还原,促使其颗粒长大,造成比表面下降。

五、结 论

1、不同相成分的蓝色氧化钨氢还原时经历的反应途径相同,多相——600~700℃间四相甚至五相共存,是蓝色氧化钨相变过程的最大特点。

2、黄色氧化钨氢还原相变过程与蓝色氧化钨不同,各温度区间发生的均是单一转变过程,且不经 $\beta-W$ 的生成与消失阶段。

3、不同相成分的蓝色氧化钨还原动力学相似。低温还原时,蓝色氧化钨的还原活性大于黄色氧化钨;高温还原时,两种氧化物还原活性相近。

4、相成分对还原蓝色氧化钨制取细钨粉的粒度有很显著的影响,低温还原制取细钨粉时,ATB(铍钨青铜)为最佳蓝色氧化钨相组成。

参 考 文 献

- [1] R·Haubner, W.D. Schuber, Part I, Internationnal Journal of Refractory &c Hard Metals, Vol.2, No.3, September 1983
- [2] R·Haubner, W.D. Schuber, part II, Internationnal Journal of Refractory &c Hard Metals, Vol.2, No.4, December 1983
- [3] T·Wilken, C·Wert, Modern Developments in P/M, Vol.9, 161~169
- [4] 邹志强等, 硬质合金, 1984, No.2
- [5] 黄培云主编, 粉末冶金原理, 冶金工业出版社, 1982

(上接38页)

状变坏使松装密度下降。实践证明,如果降低工件温度(控制工件温升)是改善颗粒形状提高松装密度的关键。

总之,影响铣削钨粉颗粒形状的因素很

多,除上面谈到的之外,尚有安装铣刀刀轴,装刀水平,工作台运行状态及操作水平等等许多较为复杂的因素,本文就不一一阐述。

烧结体塑性理论滑移线法几个理论问题的研究

赵仲治 华 林

(武 汉 工 学 院)

摘要 以烧结体的瞬时屈服应力为依据, 给出屈服准则方程, 该瞬时屈服应力由简单压缩实验确定, 并适用于一切烧结条件。以变形区中某点实际速度分量表达式建立速度场的特征线方程, 进而对边值问题、间断问题进行了讨论, 并推导出有关的理论公式。

一、前 言

随着粉末锻造工艺的发展, 世界上许多学者更加重视多孔体塑性理论的研究。对烧结体的平面变形问题, 1974年日本的大矢根、田端强首次提出了滑移线理论, 随后一些学者在烧结体的挤压变形中曾使用过这个理论。

本文就滑移线理论中未解决的几个问题进行讨论。这些问题是 (1) 屈服条件的改进; (2) 速度场方程式的更正; (3) 边值处理; (4) 间断解问题。

二、多孔烧结体屈服条件的改进

多孔体的变形包括体积变化和形状变化。它的流动应力在变形过程中是不断增加的。这种流动应力的增加一方面来自多孔体的致密强化, 另一方面来自基体材料的形变强化, 特别是在多孔体的相对密度很大时, 形变强化将起主要作用。因此, 屈服条件中应该考虑到形变强化。

大矢根所采用的屈服条件是:

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{\rho^{2n}} \left\{ -\frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] + \left(\frac{\sigma_n}{f} \right)^2 \right\} \quad (1)$$

式中: σ_0 ——基体材料的屈服应力, 并假定无加工硬化;

f — ρ 的函数。 f 、 n 由实验来确定。

考虑到 f 、 n 的测量很麻烦, 且所得结果仅适用于特定的烧结条件, 作者建议采用以下屈服条件的表达式,

$$y^2 = \frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] + (\alpha \sigma_n)^2 \quad (2)$$

式中: y —多孔体瞬时屈服应力, 用单向压缩实验确定;

α —数值等于 $3 \sqrt{\frac{1-\rho^2}{2+\rho^2}}$, 此系数是经

严格的数学推导得出的, 并得到了实验验证, 适用于任何烧结条件。

式(2)反映了形变强化,适用于任何烧结条件,且形式简单。

类似于大矢根的简化,得出平面应变情况下的屈服条件:

$$\sigma \leq 0, \sigma_1 - \sigma_2 - 2\sigma \sin \theta = y \cos \theta \quad (3)$$

$$\sigma > 0, \sigma_1 - \sigma_2 + 2\sigma \sin \theta = y \cos \theta \quad (4)$$

式中: $\sigma = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2)$,

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{2} \alpha$$

根据塑性势理论和 $\dot{\epsilon}_3 = 0$, 得

$$\sigma_3 = \frac{(\theta - 2\alpha^2)(\sigma_1 + \sigma_2)}{2(\theta + \alpha^2)}$$

根据平衡方程和屈服条件可得出应力特征线方程和应力沿特征线的变化规律:

$$\sigma \leq 0 \begin{cases} dy = \operatorname{tg}[\varphi - (\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2})]dx \\ d\sigma - (y + 2\sigma \operatorname{tg} \theta) d\varphi = 0 \end{cases} \quad (5)$$

$$\sigma \geq 0 \begin{cases} dy = \operatorname{tg}[\varphi + (\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2})]dx \\ d\sigma + (y + 2\sigma \operatorname{tg} \theta) d\varphi = 0 \end{cases} \quad (6)$$

其中 φ 是 X 轴与最大主应力 σ_1 的夹角, 由 X 轴起度量, 逆时针为正。

还可以证明滑移线与应力特征线一致, 所以以上方程组就是应力沿滑移线的变化规律。

三、速度场

用(3)作为塑性势 g , 则各主应变率为:

$$\dot{\epsilon}_1 = \dot{\lambda} \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma_1} \right) = \dot{\lambda} (1 - \sin \theta) \quad (7)$$

$$\dot{\epsilon}_2 = \dot{\lambda} \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma_2} \right) = -\dot{\lambda} (1 + \sin \theta) \quad (8)$$

$$\dot{\epsilon}_3 = \dot{\lambda} \left(\frac{\partial g}{\partial \sigma_3} \right) = 0 \quad (9)$$

用应变率莫尔圆表示, 对 $\sigma \leq 0$, 则如图 1 所示。

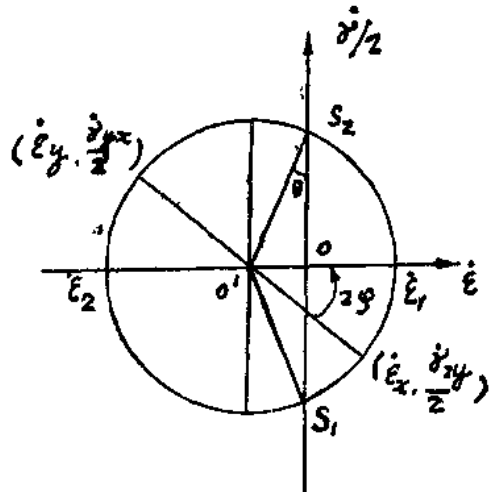


图 1

由图 1 可以证明:

正应变率为零的两个方向是两条滑移线的方向。

设变形区某点速度分量为 V_α 、 V_β , 即 $\bar{V} = V_\alpha + V_\beta$, 则根据滑移线方向正应变率为零这个结论可导出沿滑移线方向速度的变化规律。

由图 2:

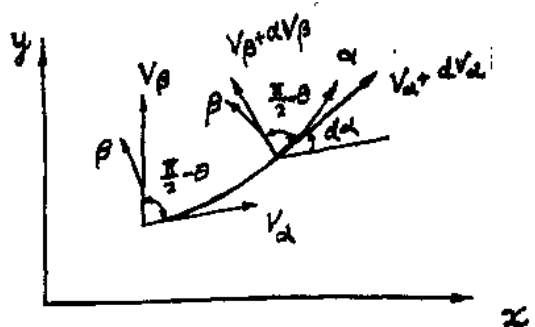


图 2

$$\dot{\epsilon}_\alpha = \frac{(V_\alpha + dV_\alpha)\cos d\alpha + (V_\beta + dV_\beta)\cos(\frac{\pi}{2} - \theta + d\alpha) - V_\alpha - V_\beta\cos(\frac{\pi}{2} - \theta)}{dS_\alpha}$$

略去高阶小量则:

$$\dot{\epsilon}_\alpha = \frac{dV_\alpha - V_\beta\cos\theta d\alpha - \sin\theta dV_\beta}{dS_\alpha}$$

$$\text{因为 } \dot{\epsilon}_\alpha = 0, d\alpha = d[\varphi - (\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2})]$$

$= d\varphi$, 所以有:

$$dV_\alpha - V_\beta\cos\theta d\varphi + \sin\theta dV_\beta = 0 \quad (\text{沿 } \alpha \text{ 线}) \quad (10)$$

对 β 线可得出类似结论:

$$dV_\beta + \sin\theta dV_\alpha + V_\alpha\cos\theta d\varphi = 0 \quad (\text{沿 } \beta \text{ 线}) \quad (11)$$

也可以利用数学推导得出以上结论。由图 1 所示莫尔应变率圆:

$$\dot{\epsilon}_x = \dot{\lambda} (\cos 2\varphi - \sin \theta)$$

$$\dot{\epsilon}_y = -\dot{\lambda} (\cos 2\varphi + \sin \theta)$$

$$\dot{\gamma}_{xy} = 2\dot{\lambda} \sin 2\varphi$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\dot{\epsilon}_x}{\cos 2\varphi - \sin \theta} = \frac{\dot{\epsilon}_y}{-\cos 2\varphi - \sin \theta} \quad (12) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\dot{\gamma}_{xy}}{\dot{\epsilon}_x - \dot{\epsilon}_y} = \tan 2\varphi \quad (13) \end{array} \right.$$

$$\text{将 } \dot{\epsilon}_x = \frac{\partial V_x}{\partial x}, \quad \dot{\epsilon}_y = \frac{\partial V_y}{\partial y},$$

$$\dot{\gamma}_{xy} = (\frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x}) \text{ 代入以}$$

上方程可求出速度场的特征线方程。

沿 α :

$$dV_x + \tan[\varphi - (\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2})]dV_y = 0 \quad (14)$$

沿 β :

$$dV_x + \tan[\varphi + (\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2})]dV_y = 0 \quad (15)$$

由图 3:

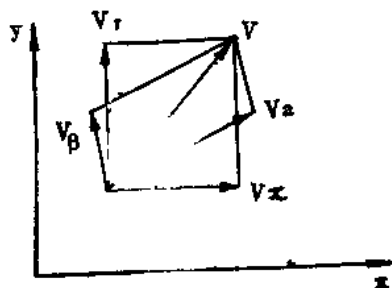


图 3

$$V_\alpha = V_x \frac{\cos(\alpha - \theta)}{\cos \theta} + V_y \frac{\sin(\alpha - \theta)}{\cos \theta} \quad (16)$$

$$V_\beta = -V_x \frac{\sin \alpha}{\cos \theta} + V_y \frac{\cos \alpha}{\cos \theta} \quad (17)$$

将 V_α 、 V_β 代入 (14)、(15) 亦可得 (10)、(11)。

大矢根导出的速度场方程式为:

沿 α :

$$dV_\alpha - (V_\beta \sec \theta + V_\alpha \tan \theta) d\varphi = 0 \quad (18)$$

沿 β :

$$dV_\beta + (V_\alpha \sec \theta + V_\beta \tan \theta) d\varphi = 0 \quad (19)$$

是用 V 在 α 线 (β 线) 上的投影来代替 V 在 α 线 (β 线) 上的分量导出的, 误差较大。

四、边值处理

微分方程 (5)、(6) 一般是得不出解析表达式的, 所以解决实际问题时要用数值解, 而求微分方程的数值解必须先知道边值条件。

考虑 $\sigma_n \leq 0$ 时的情况, 用图形表示屈服条件 (3)。

设已知边界处的应力 (σ_r, τ_{rt}) 及边界的方向 φ_0 , 如图 5 所示。

设最大主应力 σ_1 与边界 t 的夹角为 λ , 规定由 t 到 σ_1 逆时针为正。边界处的应力状