

591

783-11
2011

材料工程基础

主编 邵潭华

编者 方其先 周根树 浩宏奇



A0940716

西安交通大学出版社

前 言

“材料工程基础”是材料科学与工程专业的四门专业核心课程之一,它是“材料科学基础”的后继课程。

本课程的主要任务是阐明材料的制备、加工、强化、改性的基本工艺原理、方法、质量控制,使学生学完本课程后能基本了解材料科学与工程领域内主要材料的制备方法、成形加工、强化工艺、改性技术及其质量控制的基础知识,以拓宽学生有关材料的知识面,为以后学习各类材料的有关知识和研制开发新材料奠定良好的基础。

本教材的主要特点是:在材料制备方面仍以当今在工业生产中应用占主导地位的钢铁材料为基础,着重介绍其熔炼基本原理、常用方法、应用范围、冶金质量控制以及为提高冶金质量所采取的特殊熔炼方法。同时包含了在近代工业中得到日益广泛应用的粉末冶金制备材料方法以及材料制备新技术的基础知识;在材料的成形加工方面突出金属的热加工工艺性能及其影响因素,以此作为基础,着重介绍铸造、压力加工和焊接生产的一般方法、特点、质量控制及其应用范围,同时对一些特殊的铸造、压力加工和焊接方法也作了适当的介绍;在材料的强化与改性方面从热处理工艺扩展到表面技术,着重介绍热处理和表面技术的基本工艺原理、方法、质量控制及其应用。

本教材每章末尾均附有习题与思考题,以帮助学生掌握重点内容,巩固所学知识,培养归纳总结、综合分析问题和解决问题的能力。

本书的第1篇第1和第2章、第2篇第3至第5章由邵潭华教授编写,第3篇第6和第7章由方其先教授编写,第4篇第8至第9章由浩宏奇副教授编写,第4篇的前言、8.1.4和9.2节以及第5篇第10和11章由周根树副教授编写。全书由邵潭华教授主编。

西安交通大学材料科学与工程学院石德珂教授审阅了全书并提出了不少宝贵意见和建议,编者在此表示衷心感谢。

由于本教材是专业教学改革의初步尝试,目前国内还没有这样的教材,加上编者学识水平有限,书中难免存在缺点和错误,恳切希望广大师生提出批评和建议。

编者 2000年2月

第 1 篇

钢铁生产与钢的冶金质量

钢铁是工农业、交通运输业、建筑业和国防工业等部门用来制造机器零件最广泛的金属材料。因此,钢铁生产对国民经济各部门的发展具有极其重要的意义。

钢铁生产包括由铁矿石在高炉中熔炼成生铁,再由生铁在炼钢炉中熔炼成钢两大过程。生铁除作为炼钢的原料以外,也是生产铸铁的主要原料。铸铁是用生铁与其它原料适当配合后在冲天炉、电炉、反射炉及坩埚炉等设备里重新熔化而成的,它直接用于铸造具有一定成分、组织和性能要求的铸件。炼钢炉中所炼成的钢除少数直接铸成各种形状的铸钢件外,绝大多数都是先浇注成钢锭,然后再将钢锭轧制或锻压成各种钢材或锻件,以供进一步加工使用。

钢的冶金质量与其生产过程密切相关,其中钢的熔炼和浇注过程是决定钢的冶金质量的关键性环节。因此,严格控制炼钢过程,尽量采用先进的熔炼和浇注方法,对控制钢的冶金质量具有十分重要的意义。

本篇简要介绍生铁的冶炼过程,着重阐明钢熔炼的基本原理和方法以及各种炼钢方法、浇注工艺和熔炼时的成分控制对钢的冶金质量的影响。

第 1 章 铁的冶炼

1.1 高炉炼铁的原料和设备

1.1.1 炼铁的原料

高炉(Blast Furnace)炼铁的原料主要是铁矿石、焦炭和熔剂。

1. 铁矿石

在铁矿石中,铁以 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 FeCO_3 等化合物形式存在。此外,在铁矿石中还有大量的脉石,其主要成分是 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 和 MgO 等。高炉炼铁用的铁矿石是以含铁量(55%~60%)较高的赤铁矿(Hematite Fe_2O_3)和磁铁矿(Magnetite Fe_3O_4)为主,而褐铁矿(Limonite $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和菱铁矿(Siderite FeCO_3)使用较少,因为它们不仅含铁量较低,且褐铁矿含有结晶水,在高炉内会发生热裂而粉化,故大多不直接使用,而是先制成烧结矿或球团矿后再用。菱铁矿在炼铁时会放出 CO_2 ,消耗较多热量。

为了提高高炉的生产率,降低焦炭的消耗和改善生铁的质量,对铁矿石的质量要求品位高、酸性脉石低、有害杂质少、粒度均匀、强度较高、还原性好和成分波动小。此外,在冶炼前必须对矿石进行预处理,主要是通过选矿处理来提高矿石的品位,通过整粒处理以获得所需要的最佳矿石粒度(通常为 10~25mm),使矿石在高炉内具有快速反应条件和对煤气流保持良好的透气性。

2. 焦炭

焦炭是高炉炼铁的主要燃料,它是焦煤在焦炉内干馏得到的一种多孔碳质固体。焦炭在高炉中的主要作用是作为发热剂提供热量,从而获得必须的温度和形成把铁从矿石中还原出来的条件。此外,还可作为高炉料柱骨架,保证料柱的透气性和透液性。对焦炭的质量要求:含碳量高,硫等有害杂质要少,水分要稳定,强度好,粒度均匀。为了节约焦炭的消耗,近年来采用向高炉里喷燃重油、天然气和煤气,以代替部分焦炭。

3. 熔剂

高炉炼铁时所使用的熔剂是石灰石,其主要作用是在高炉内受热分解后形成 CaO 和 MgO ,当温度达到 1 100~1 200℃时,它们能与矿石中的杂质和焦炭中的灰分(其中的主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3)组成低熔点的硅酸盐炉渣,这种炉渣在 1 400~1 500℃的温度下具有相当好的流动性,能顺利地流入炉缸,浮在铁水表面,并从渣口排出。对熔剂的质量要求:碱性氧化物含量高,酸性氧化物含量低,硫、磷等有害杂质少,强度好,粒度均匀。

1.1.2 高炉设备及其工作概况

高炉设备由炉体本身及其附属系统(主要有供料系统,加料装置、送风系统等)所组成,图 1-1 为其示意图。为了使矿石在炉内充分还原,现代高炉的炉体高达 30~40m 以上。世界上最大高炉的有效容积为 5 000 m^3 ,我国最大的是宝钢 1 号高炉,有效容积 4 063 m^3 。

高炉工作时,炉料通过加料装置倒入料斗,当小料钟和大料钟依次下降时,炉料便进入炉腔。在高炉底部的炉缸和炉腹内装的全是焦炭,在炉身中装的是层层相间的铁矿石、焦炭和石灰石,一直到炉喉。

炉缸上部的进风装置的作用是向炉内送入燃烧焦炭所需的预热空气。预热空气由热风炉提供:高炉排出的煤气经除尘净化后通入热风炉的燃烧室里燃烧,所产生的热气流加热热风炉中的砖格子,当鼓入的压缩空气通过砖格子时,便被加热到 $1\,000\sim 1\,200^{\circ}\text{C}$ 。一座高炉配有几座热风炉交替工作,这样既可减少高炉的热损失,又可降低焦炭的消耗。

在冶炼过程中,底部焦炭燃烧所产生的高温炉气向上运动,使风口以上一定高度处的温度达到 $2\,000^{\circ}\text{C}$ 以上,热气流上升时把热传递给炉料,从而将炉料加热,而气流本身则被冷却,到达炉喉时,热气流的温度降至 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$,最后从炉顶的排气管排出。炉料则迎着上升的炉气而下降,经过一系列的物理化学过程,形成铁水和炉渣滴入炉缸。每隔 $3\sim 4\text{h}$ 从炉中放一次铁水,每隔 $1\sim 1.5\text{h}$ 从炉中放一次炉渣。高炉一旦点火后,通常可持续工作 10 年以上才停炉大修。

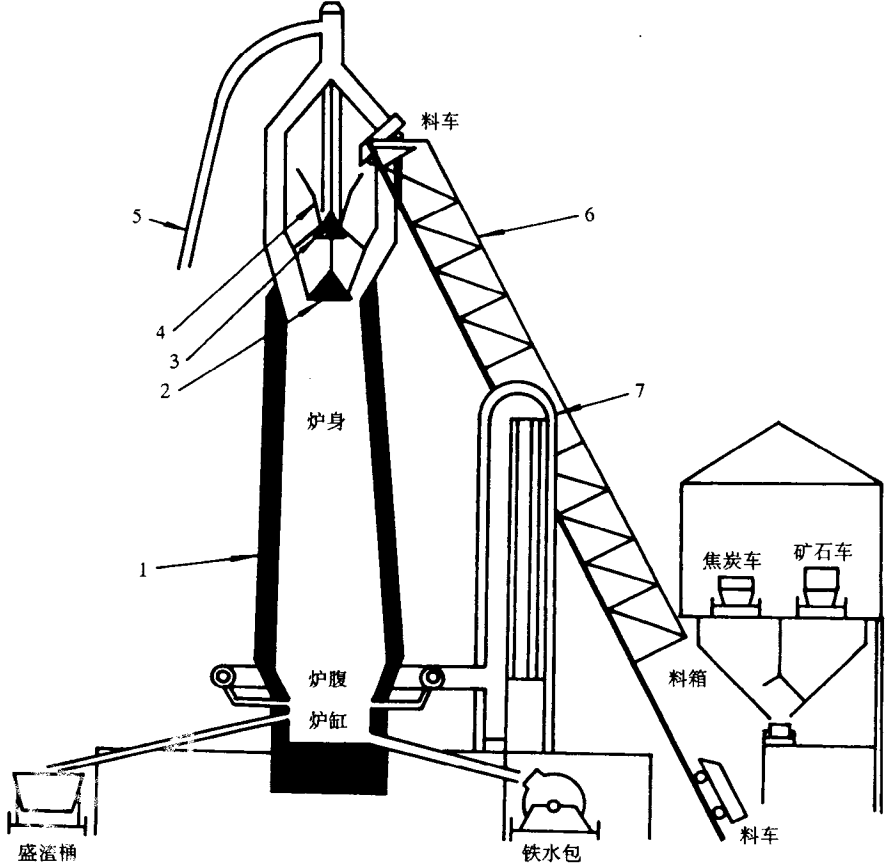


图 1-1 高炉设备示意图

1-高炉;2-大料钟;3-小料钟;4-料斗;5-煤气排气管;6-加料装置;7-热风炉

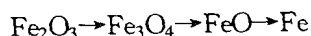
1.2 高炉内发生的基本反应

高炉内铁的冶炼过程实质上就是将铁矿石中的各种氧化铁还原成铁,以及将部分锰和硅的氧化物、磷酸盐和矿石、焦炭中的硫化物还原出锰、硅、磷和硫,并和碳一起溶于铁中的一系

列物理化学过程,于是便形成了生铁。在上述过程中,高炉内将发生如下所述的一系列基本反应。

1.2.1 铁的氧化物的还原反应

铁矿石中铁的氧化物以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 为主,其还原过程是从高价氧化物向低价氧化物的转化来实现的,即



由于铁的氧化物的分解压很低,为使其还原,必须使用还原剂。高炉中所用的还原剂为一氧化碳、固体碳和氢。一氧化碳是由高炉底部很厚的焦炭层在高温(1 800℃左右)不完全燃烧所产生的。固体碳是由于高炉使用燃料主要是焦炭,故有过剩固体碳存在。氢是由燃料和鼓风带入的水分解产生的,特别是当向高炉内喷燃重油等碳氢化合物燃料来代替部分焦炭时,炉气中的氢含量会明显增加。在高炉内铁的氧化物几乎 100% 的还原成铁。用一氧化碳、固体碳和氢还原铁的氧化物的基本反应如下:

1. 一氧化碳还原铁的氧化物

一氧化碳的还原能力并不很大,但由于它易向矿石气孔内扩散,能与矿石界面充分接触,在 1 000℃ 以上,有固体碳存在时,一氧化碳的还原能力可大大提高,故一氧化碳是炼铁过程中的主要还原剂。当温度大于 570℃ 时,用一氧化碳还原时存在下列反应



一氧化碳还原铁的氧化物主要在高炉上部 800℃ 以下的低温区进行,由于气体产物为 CO_2 ,故常称为间接还原。

2. 固体碳还原铁的氧化物

高炉内固体碳的还原作用主要是经一氧化碳的还原和碳的气化反应共同完成的,碳对氧化铁的还原可看成以下反应的组合。



CO 还原 FeO 生成的 CO_2 与碳反应形成的 CO 又去还原 FeO 。上述反应的结果是消耗碳而不是 CO , CO 仅起了把 FeO 的氧传给固体碳的作用,相当于碳对氧化铁的直接还原,即



这是一个吸热反应,在 800~1 000℃ 以上才能迅速进行,所以消耗固体碳还原铁的氧化物主要在高炉下部 1 000℃ 以上的高温区内进行。由于气体产物是 CO ,故常称为直接还原。

3. 氢还原铁的氧化物

当温度高于 570℃ 时,氢还原铁的氧化物反应如下:



当温度低于 570℃ 时, $3\text{Fe}_3\text{O}_4$ 将直接被氢还原成金属铁。



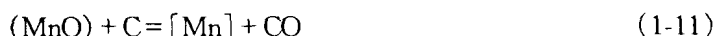
在上述用氢还原铁的氧化物中,除 Fe_2O_3 外,其余铁的氧化物还原反应都是吸热反应。由于氢的扩散速度比一氧化碳高得多,所以氢还原铁氧化物的速度较快。此外,氢的存在还强化了一氧化碳和碳的还原作用,这是因为一氧化碳和碳能把水蒸汽还原释放出氢,又充当还原剂之故。

1.2.2 锰的氧化物的还原反应

铁矿石中锰的氧化物以 MnO_2 , Mn_2O_3 和 Mn_3O_4 的形式存在。在高炉内锰的氧化物的还原过程也是从高价氧化物到低价氧化物的转化来实现的,即



锰的高价氧化物易被一氧化碳依次还原成低价锰的氧化物 MnO ,然后由固体碳直接还原成锰。但是 MnO 较 FeO 难还原,所以绝大部分锰都是在炉缸内从炉渣还原出来的。当含有 MnO 的炉渣滴落时,受到被铁水中的碳(或焦炭)还原,其反应式为



这是一个强吸热反应,因此高温有利于锰的还原。由于 MnO 在炉渣中呈弱碱性,故提高炉渣碱度(渣中碱性氧化物和酸性氧化物浓度之比,常用 (CaO) 与 (SiO_2) 摩尔分数之比表示,比值大于 1 的称碱性渣,小于 1 的称酸性渣)有利于 MnO 的还原,约有 $1/3$ 的 MnO 能被还原,被还原的锰大约有 $40\% \sim 60\%$ 进入生铁。

1.2.3 硅的氧化物的还原反应

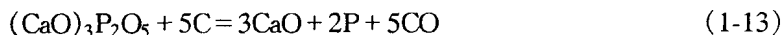
铁矿石中硅的氧化物以 SiO_2 的形式存在,由于 SiO_2 很稳定,所以绝大部分都进入炉渣,只有少量的 SiO_2 在 1450°C 以上的高温下被焦炭还原后进入生铁。因此,在高炉内二氧化硅的还原过程是以固体碳为还原剂进行的直接还原反应。因为硅的氧化物比二氧化碳和水稳定,所以根据化学反应的平衡理论不能用一氧化碳或氢作还原剂。用碳还原 SiO_2 是吸热反应,其反应式为



二氧化硅被还原的程度与炉温有关,炉温愈高,硅被还原的数量愈多。因此在硅的氧化物的还原过程中,仅一部分硅从其氧化物中被还原出来,并溶于铁中。若要得到含硅较高的生铁,必须提高炉温,这就要消耗较多的燃料,而且还会降低生产率,所以冶炼铸造生铁和高硅生铁的成本较高。

1.2.4 磷酸盐的还原反应

矿石中的磷主要以磷酸钙 $(\text{CaO})_3\text{P}_2\text{O}_5$ 的形式存在,磷酸钙在 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ 以固体碳为还原剂发生直接还原反应,其反应式为



而 SiO_2 的存在,又能与磷酸钙中的 CaO 相结合,使 P_2O_5 游离出来,从而加速磷酸钙的还原,其反应式为



由于 P_2O_5 易挥发,且与焦炭有良好的接触条件,因此有利于 P_2O_5 的还原,其反应式为

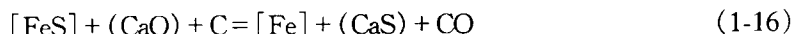


被还原出来的磷除小部分挥发外都溶入铁中。由于磷在高炉内有很好的还原条件,所以在冶炼普通生铁时,炉料中的磷几乎全部被还原后进入生铁,仅在冶炼高磷生铁时,才有大约

5%~10%的磷进入炉渣。因此,控制生铁含磷量的唯一办法是控制炉料的含磷量。

1.2.5 脱硫反应

在矿石和焦炭等燃料中的硫主要以硫化铁的形式存在,它与石灰石中的CaO(或MgO)以及固体碳作用,发生的炉渣脱硫主要是在铁水滴入炉缸穿过渣层时进行的,其反应式如下:



由于这是一个吸热反应,因此当(CaO)的数量愈多,还原剂碳的量愈充足,炉缸的温度愈高时,则脱硫效果愈好。由炉料带入高炉中的硫大部分进入炉渣,一部分硫因挥发而随炉气排出炉外,其余溶于铁中。由于高炉是强还原性气氛,而且铁水中碳、硅含量高,硫的活性大,故脱硫条件好。

硫是钢铁材料中最有害的元素之一。为了降低生铁中的含硫量,应尽量采用优质炉料,这是降低生铁含硫量,获得优质生铁的基本措施。而炉料中的硫主要由焦炭带入,其量约占60%~80%,它是生铁中硫的主要来源。因此降低焦比(每炼1t铁消耗的焦炭量),有利于减少入炉硫量,其关键是洗煤,它可除去其中的无机硫。另一措施是提高炉渣的脱硫能力,即提高硫在渣和铁中的分配系数($L_s = (S)/[S]$, (S)、[S]分别表示硫在渣和铁中的百分含量)。因为炉渣脱硫是在渣、铁界面进行的,所以要使更多的硫转入渣中,就要求有高的炉温和炉渣碱度。这是由于脱硫反应是吸热反应,温度高不仅有利于脱硫反应的进行,而且还可降低炉渣的粘度,有利于脱硫组元的扩散。碱度高,表明渣中CaO含量高,也有利于脱硫反应的进行。

1.2.6 铁的溶碳过程

炉料在高炉内的下降过程中,当进入1000~1100℃温区时,从铁矿石中还原出来的铁与一氧化碳、焦炭相互作用会溶进大量碳,使铁的熔点降低,铁在炉身下部和炉腹处开始熔化,熔滴顺焦炭块流向炉缸,在此过程中碳还会大量进入铁的熔滴,并达到饱和程度,其含碳量可达到4%或更高。

综上所述,高炉内所发生的冶金反应主要是还原反应,在铁从铁矿石中被还原的同时,其它一些非铁元素锰、硅、磷和硫等也分别从它们的化合物中被还原出来,并与碳一起溶于铁中,使生铁中含有较高的碳和一定量的锰、硅、磷和硫,其中磷和硫是有害元素,它们的存在会增加钢铁的脆性。由于高炉中无法除磷,除硫作用也很有限,因此要得到低磷、低硫生铁,必须采用优质炉料。

1.3 高炉冶炼产品

1.3.1 生铁和铁合金

生铁是高炉冶炼的主要产品,根据使用要求的不同,在高炉中可以生产出两类不同成分的生铁:一类是炼钢生铁,约占生铁总产量的80%~90%,它专供转炉或平炉炼钢之用,其含碳量一般为4.0%~4.4%,含硅量较低,通常低于1.5%,有利于缩短炼钢吹炼时间。不同炼钢法对生铁的其它元素的含量也有不同的要求。另一类是铸造生铁,约占生铁总产量的10%~20%,它是供机械制造厂用于生产成形铸件的,与炼钢生铁相比,其成分的最大特点是含硅量较高,一般为2.75%~3.25%,因为硅能促进生铁中碳的石墨化,使铁水有良好的填充性能,并有利于抗震减磨。

高炉中还可冶炼铁与其它元素的合金,如硅铁、锰铁等,用作炼钢时的脱氧剂和合金元素添加剂。

1.3.2 炉渣和高炉煤气

炉渣和高炉煤气是高炉冶炼的副产品,每炼 100t 生铁,大约有 60t 炉渣,并产生 500t 高炉煤气。炉渣成分与水泥相近,其中含有 50% 的 CaO ,可用来制造水泥、渣砖和高温陶瓷等材料。高炉煤气中含有大量的 CO 、 CH_4 和 H_2 等,可作为燃料,用于炼焦、炼钢和各种加热炉,具有很高的经济价值。

1.4 非高炉炼铁法

1.4.1 概述

高炉炼铁过程需要消耗大量焦炭和熔剂,为生产鼓风用的压缩空气,还需要消耗大量电能。因此,在应用高炉炼铁的同时,正越来越广泛地采用各种更经济的非高炉炼铁法。所谓非高炉炼铁法是指不采用高炉而将铁矿石直接还原成铁的方法,所以相对于高炉炼铁的间接法而言,此法可称为直接炼铁法或直接还原法。

非高炉炼铁法所用矿石可以是块矿和粉矿,粉矿一般制成烧结矿或球团矿使用,亦可直接应用。还原剂可用煤、焦炭、木炭、重油和天然气等。大多数还原装置是采用各种重整还原气体的方法,即把还原剂变成还原气体后再使用的方法,但有些还原装置也可以直接使用原来的还原剂。直接还原法所需的热量除可利用上述还原剂作为燃料外,还可利用电能和核能。

非高炉炼铁法由瑞典在 20 世纪初首先用于工业生产,随后在美国、日本、联邦德国和墨西哥等国家得到了应用,虽工业化生产的规模均很小,但其产量却在逐年增加,预计在不久的将来非高炉炼铁法的生产能力将有相当大的增加。

1.4.2 非高炉炼铁的生产方法

非高炉炼铁法根据所用原料、还原装置形式和产品用途等的不同,其生产方法有百余种之多,但最近在固定床、竖炉和流化床等还原装置中,使用经过重整的天然气作为还原剂还原矿石的方法已成为主流,而采用固体还原剂的回转炉法在回收钢铁厂所产生的粉尘方面也正在引起人们的注意。上述各种生产方法中以竖炉法生产的产量最多,因为此法的生产率高,冶炼工艺也较成熟,所以已成为小型钢厂的主要设备,故以下仅以竖炉法生产作一简介,其它一些生产方法可参阅有关参考文献。

竖炉法生产所用的原料为球团矿,它是由经富集处理的精矿粉、熔剂和燃料等炉料加水湿润后,在制粒机上制成直径为 30mm 的小球,经烘干和 $1200 \sim 1350^\circ\text{C}$ 焙烧后,即可得到坚实而又多孔的球团矿。以氢和一氧化碳为主要成分的还原气是由煤气或天然气经重整装置转化处理后获得。在竖炉中炉料与还原气体逆向运动,下降的炉料逐步被还原气加热和还原,有较高的热传输效率。

竖炉法以 Midrex 法为代表,其生产流程示于图 1-2,由图可见,球团矿由料斗 1 经筛粉机 2 进入装料机构的提斗 10 中,然后送入竖炉 9 内。筛粉机筛下的碎球团矿落到漏斗内,经团压机压成

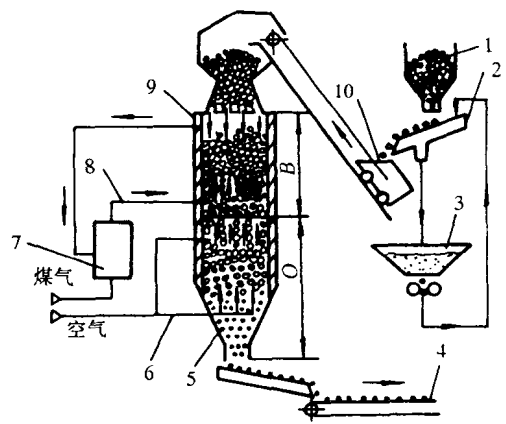


图 1-2 竖炉法生产流程示意图

球团矿后,再重新经筛粉机 2 送入装料机构。为了把铁从球团矿中还原出来,将竖炉的炉顶废气和高炉煤气(或天然气)送入重整装置 7 中,产生出以氢和一氧化碳为主要成分的高温还原气体,经通风管道 8 在还原区 B 的下部送入竖炉内,穿过料层上升,供给炉料升温 and 进行还原反应所需热量,使竖炉还原区的温度达到 $1\,000\sim 1\,100^{\circ}\text{C}$,在该温度下氢和一氧化碳把球团矿中的氧化铁还原成固态海绵铁,从而使球团矿中的含铁量达到 $90\%\sim 95\%$ 。为了冷却这种金属化球团矿,将空气经管道 6 送入竖炉的冷却区 O。冷却后的金属化球团矿 5 落在传送带 4 上,供电炉炼钢使用。温度降低了的还原废气,从炉顶排出。由于废气中含有大量未参加反应的氢和一氧化碳,因此可将它再送入重整装置 7 中循环使用。

为了提高生产率,要求炉料粉末少,炉内热裂和还原粉化以及还原膨胀少,并且易于还原。还原气中氢和一氧化碳含量要高,还原气的温度应在不使炉料熔融粘结的范围内尽量提高。

1.4.3 还原铁的用途

由于非高炉炼铁法的还原度和温度都较低,故得到的还原铁中硅、锰、碳的含量低,不能用于转炉炼钢,而主要适合于作电弧炉炼钢的原料,以代替部分废钢,这样可以形成直接还原炉——电炉的钢铁生产新流程,从而可降低能耗,简化作业程序。还原铁粉可用于粉末冶金或用作电焊条的原料。

在此还要附带指出,经预还原的铁矿石还可作为高炉炉料,从而可降低焦比,增加高炉产量。

习题与思考题

1. 高炉炼铁的原料有哪些?有何质量要求?它们在炼铁过程中分别起什么作用?
2. 高炉炼铁过程的实质是什么?在高炉内发生哪些基本冶金反应?
3. 能否采用增加渣量的办法来降低高炉生铁的含硫量?在实际生产中降低高炉生铁中硫含量的基本措施是什么?
4. 炼钢生铁和铸造生铁有何主要不同点?
5. 为什么非高炉炼铁所得到的直接还原铁不能用于转炉炼钢,而主要适合于电弧炉炼钢?

主要参考文献

1. 日本钢铁协会. 炼铁与炼钢. 上海宝山钢铁总厂资料室翻译组译, 上海: 上海科学技术出版社, 1981
2. 黄希祜. 钢铁冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1986
3. 施月循, 戴云阁. 普通钢铁冶金学. 沈阳: 东北工学院出版社, 1988
4. D. V. Brown. Metallurgy Basics. New York: Van Nostrand Reinhold Co. Inc., 1983
5. D. J. Davies, L. A. Oelmann. Metallurgical Process and Production Technology. London: Pitman Publishing Ltd., 1985

第2章 钢的熔炼与质量控制

2.1 炼钢过程的基本反应

钢和生铁最主要的区别在于碳含量不同,钢的含碳量在 2.11% 以下,大于此值为生铁。实际上,工业用钢的含碳量一般均低于 1.3%,而生铁的含碳量一般可达 3.5%~4.5%。此外,生铁中的硅、锰、磷和硫等杂质元素的含量也远比钢中的含量高。所以炼钢实际上就是以生铁为主要原料,通过一系列冶金过程,使其含碳量大幅度降至某一成分范围,并使各种杂质元素的含量降低到一定限度以下,这样便可得到钢。由于碳、硅、锰、磷与氧的亲合力比铁大,故可采用氧化的方法把它们除去。因此,把生铁冶炼成钢的过程主要是一个氧化过程,任何一种炼钢方法,其实质就是将生铁中多余的碳和各种杂质通过有选择的氧化、造渣和形成气体等途径来降低它们的含量。

炼钢温度约在 1500~1700℃,在这样高的温度下,炉料已经熔化。供氧化反应所需要的氧来自空气以及向熔池供给的工业纯氧、铁矿石或氧化铁皮。由于铁在铁液中的浓度最高,根据质量作用定律,化学反应速度与反应物的浓度成正比,因此在炼钢炉中,进入铁液的氧首先与铁反应生成氧化铁,其反应式为



高温氧化亚铁又能与生铁中的碳、硅、锰和磷等元素发生反应,将它们氧化,而铁则被还原出来(在有些情况下也会发生直接的氧化反应),反应产物进入炉气或转入炉渣而排出,最后得到所需成分的钢液。由此可见,炼钢过程将发生以下基本反应。

2.1.1 脱碳反应

钢中含碳量要比生铁中低得多,所以炼钢过程几乎都包括碳的氧化过程,它是靠高温时溶解在金属液中氧[O]、气态氧 O_2 和炉渣中的氧化铁(FeO)与金属液中碳[C]进行氧化反应,生成一氧化碳气体,从金属液中逸出,其反应式分别为



除反应式(2-4)为吸热反应外,其余为放热反应。通常提高温度促进碳与(FeO)的反应,所以金属液温度较高时碳的氧化过程会激烈进行,故这一反应主要发生在熔炼的中期,此时金属熔池的温度已显著升高,反应生成的一氧化碳气体从金属液逸出时使熔池产生强烈沸腾,在此过程中,金属液中的含碳量逐渐被降低到所要求的水平,同时部分非金属夹杂物和气体将分别被粘附在 CO 气泡上和渗入到 CO 气泡内一起被排除出去,从而有利于钢液中非金属夹杂物和气体的去除,使钢的质量得到提高,钢液的成分和温度也趋于均匀。为了加速脱碳反应的进行,就必须向炼钢炉中加入大量的矿石、含氧化铁很多的氧化铁皮或吹入氧气等氧化剂,同时要改善炉渣的流动性和升高温度。

2.1.2 硅的氧化反应

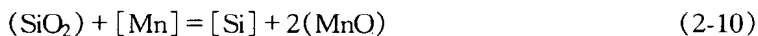
硅与氧有很强的亲和力,所以硅很易被氧化。硅可以直接和溶于金属液中的氧和气相中的氧相互作用发生氧化,也可与炉渣中的氧化铁发生作用而被氧化,其反应式为



上述反应都是放热反应,所以当钢液温度较低时硅的氧化反应便剧烈地进行,它实际上发生在炼钢的初期,因为此时钢液温度不高,当有大量氧化剂存在时,硅便迅速地被氧化,同时放出大量热,使钢液温度显著升高。硅被氧化的程度除取决于是否存在大量的氧化剂和钢液温度的高低外,还与炉渣的成分有关。在炉衬耐火材料的主要成分为 MgO 的碱性炼钢炉中,硅的氧化反应实际上可以进行到底,这是由于反应生成的二氧化硅能与加石灰所造的碱性渣中的 (CaO) 相互作用形成硅酸钙,其成渣反应如下:



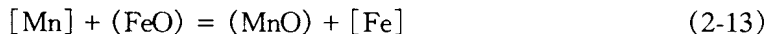
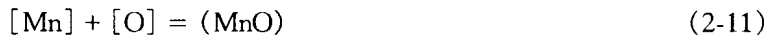
此时,随渣中 (CaO) 和 (FeO) 含量的增加,硅便被迅速氧化至微量。相反,在炉衬耐火材料的主要成分为 SiO_2 的酸性炼钢炉中,硅的氧化反应会受到限制,甚至会出现硅的还原反应,这是因为酸性炼钢炉的渣系主要是 $(\text{FeO}) - (\text{MnO}) - (\text{SiO}_2)$,其中 (SiO_2) 约含 50%,如果向钢液供应的氧化剂不充分,则 (FeO) 的含量低,炉渣就会被 (SiO_2) 所饱和,并可与钢液中的碳和锰等发生如下的还原反应



而且,酸性炼钢炉中炉渣的流动性愈低、炉渣的氧化铁含量愈少、钢液中碳和锰的含量愈多、熔池的温度愈高,对硅的还原愈有利。

2.1.3 锰的氧化反应

锰和硅一样,与氧有很强的亲和力,因此在炼钢过程中很易被氧化。锰也是通过与溶解在钢液中的氧、气相中的氧和炉渣中的氧化铁发生相互作用而被氧化,其反应式为



上述反应也都是放热反应,所以当钢液温度较低时,锰的氧化反应便发生,此反应在炼钢的初期就可开始。当温度升高时,锰有可能从炉渣中逐渐被还原。锰的氧化还强烈地受炉渣成分的影响,在酸性氧化物 (SiO_2) 占优势的酸性炉渣中冶炼时,金属液中的锰将氧化得较完全,这是因为 (MnO) 是一种碱性氧化物,它可与酸性炉渣中的 (SiO_2) 形成稳定的硅酸盐 $(2\text{Mn} \cdot \text{SiO}_2)$,使 (MnO) 的活度降低,故锰的氧化进行得更强烈,金属中的锰量可被氧化到残量。但是在碱性炉渣中冶炼时,锰的氧化程度还取决于 (FeO) 的活度,若在熔池中加入大量氧化剂,则将使 (FeO) 的浓度增加,并降低其活度,锰将被氧化,金属中锰含量降低。反之,当炉渣中的 (FeO) 的浓度较低,而 (MnO) 的含量较高时,则锰的氧化不仅不能发生,相反会出现锰的还原

现象,且温度愈高,锰的还原愈显著。因此,在碱性炉渣炼钢的末期,由于熔池温度较高,锰的还原反应较显著,从而使钢液中含有较高的锰。所以在实际炼钢过程中,常利用锰的还原情况来判断熔池温度的高低。

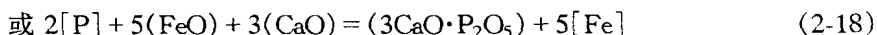
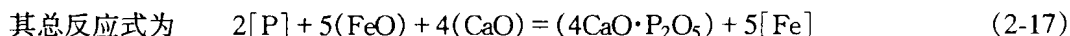
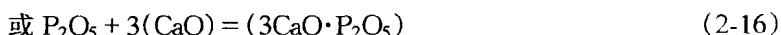
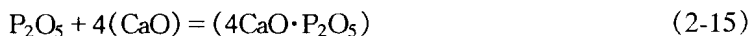
2.1.4 脱磷反应和回磷现象

1. 脱磷反应

炼钢过程中磷主要来源于生铁、废料和铁合金,磷存在于钢中通常是有害的,因此在炼钢过程中应尽量将磷清除掉,这一过程称为脱磷。

磷可大量溶解在铁中,为了将磷从金属中除去,并把脱磷产物留存在渣里,这就必须在碱性炉内进行熔炼,因为碱性炼钢炉耐火材料的主要成分是 MgO ,因此,炉料中可加入多量的石灰或石灰石等碱性熔剂,以造出氧化钙含量高的碱性熔渣,从而可将脱磷产物转移到渣中而被清除。

通常脱磷反应是按下列程序进行,溶于金属中的磷 $[P]$ 与炉渣中的氧化铁 (FeO) 发生氧化作用,生成 P_2O_5 ,然后再与靠加入石灰或石灰石所造成的碱性渣中的氧化钙 (CaO) 发生反应,生成稳定化合物磷酸钙,并进入炉渣而被清除,其反应式如下:



上述反应都是放热反应,因此在温度较低的炼钢初期就可发生脱磷反应,提高温度将不利于脱磷的进行,而有利于磷的还原。从上述反应式中可以看出,增加渣中氧化钙的含量,提高氧化钙的活度,有利于脱磷反应的进行。但是若渣中氧化钙量过高,则会使渣变粘,反而不利于脱磷反应。炉渣脱磷程度常用 $(4CaO \cdot P_2O_5)/[P]^2$ 比值或 $(P_2O_5)/[P]^2$ 的简单比值来描述,比值大表明炉渣脱磷能力强。此外,渣中还必须含有足够数量的氧化铁,这是因为氧化铁在脱磷过程中有双重作用:一方面,它是磷的氧剂,增加渣中氧化铁量,提高其活度,可促进磷的氧化过程;另一方面,它在较低温度下可直接与 P_2O_5 作用形成磷酸铁 $(3FeO \cdot P_2O_5)$ 而随富含铁炉渣被排除掉,故有部分脱磷作用。为提高炉渣中氧化铁含量,在炼钢初期,必须向炼钢炉中加入氧化铁皮、铁矿石造成铁质渣。但渣中氧化铁含量也不能太高,否则将会使 (CaO) 浓度降低,从而影响脱磷效果。为此,要综合考虑炉渣碱度和 (FeO) 含量对炉渣脱磷能力的影响,其关系示于图 2-1。由图可见,当炉渣氧化铁含量一定时,它的碱度愈高,则从金属中转移到炉渣中的磷也愈多。而当炉渣碱度一定时,它的 (FeO) 浓度愈高,则从金属中脱磷的能力也就愈强。金属成分对脱磷反应也有影响,主要是易氧化杂质硅、锰或碳的含量。若易氧化杂质浓度较高时,脱磷过程将受到抑制,这是因为它们能与氧化铁相互作用,使渣中氧含量减少。其中影响较大的是硅,其氧化物 SiO_2 还将影响炉渣的碱度而不利脱磷。最后还要指出,渣量对脱磷反应亦有一定的影响,这是因为在炼钢过程中磷在金属与炉渣中的浓度很快可以接近平衡,为了破坏这个平衡,就要增加渣量,来稀释渣中 P_2O_5 浓度,从而降低渣中磷酸钙的含量,这可以加入不含磷的造渣材料来实现。但是增加渣量就需要消耗附加的热量来加热它,且还要增加铁的损耗。为此,在实际生产中采用使炉渣发泡的自然排渣法或倾动炼钢炉和用耙扒渣

等有目的地排渣法将含有一定量磷的炉渣全部或部分排出,然后在钢水上再加入不含磷的造渣材料造新渣,由于新渣中含磷很低,于是反应的平衡向有利于磷氧化的方向移动,并使它转入渣中。在大多数情况下,造一次新渣就足以能满足脱磷反应的需要。

综上所述,脱磷的基本条件是较低的炉温、较高的炉渣碱度、形成较高氧化铁浓度的氧化性炉渣和造成氧化性炉内气氛,以及降低炉渣中磷的浓度。这些条件在实际生产中可通过以下措施来获得:在冶炼初期钢水温度不太高时脱掉大部分磷;加入石灰或石灰石以增加氧化钙;加入铁矿石或铁鳞以增加氧化铁,或向熔池中吹氧和空气,以形成氧化性炉内气氛;向炉中加入提高流动性的辅助材料或通过搅拌形成活泼的流动性好的炉渣,扒掉旧渣造新渣。

2. 回磷现象

所谓回磷现象是指在炼钢过程的某一时期,当脱磷的基本条件得不到满足时,则已氧化进入炉渣的磷会重新被还原,并返回到钢液中,称此为回磷现象。回磷经常发生在炼钢炉内加入铁合金或出钢的过程中。例如,在炼钢后期,当金属液温度太高,且又加入硅铁、

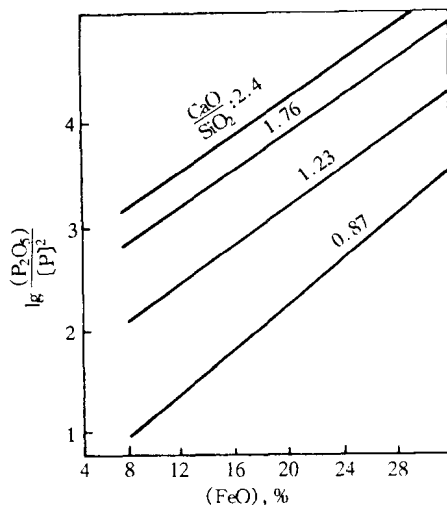


图 2-1 炉渣碱度(CaO)/(SiO₂)和(FeO)含量对炉渣脱磷能力 $\lg(P_2O_5)/[P]^2$ 的影响

锰铁等脱氧剂,这时就可能发生回磷现象。这是因为此时炉渣中氧化铁与脱氧剂作用,使金属液中部分硅被氧化成 SiO₂ 而进入炉渣,这样不但降低了炉渣中氧化铁的活度,而且由于炉渣中二氧化硅浓度增高,使炉渣碱度降低,从而为回磷提供了有利条件。在炼钢完成后的出钢过程中,钢水流入盛钢桶后,炉渣与含有二氧化硅的酸性耐火材料衬层相互用用,发生如下反应:

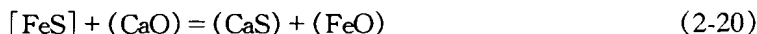


其结果不仅使渣中(P₂O₅)浓度增高,而且使炉渣碱度逐渐下降,从而导致钢中发生回磷。

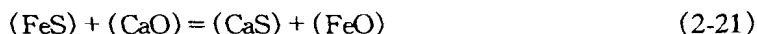
为了防止回磷的发生,在炼钢后期控制钢液温度不过高,同时应尽量减少钢液在盛钢桶内的停留时间。此外,还可向盛钢桶中炉渣加石灰来提高它的碱度,以及采用碱性衬层的盛钢桶等。

2.1.5 脱硫反应

炼钢过程中硫主要来源于生铁、废钢等炼钢炉料和煤气或重油等燃料,由于硫也是钢中有害杂质元素之一,因此在炼钢过程中应尽可能将硫从钢液中除去,这一过程常称之为脱硫。为了将硫在炼钢过程中除去,它和脱磷一样也必须在碱性炼钢炉内进行,最常用的脱硫剂是石灰或石灰石,它们溶于炉渣后便可造出氧化钙含量高的碱性渣,由于硫以硫化铁形式存在于钢中,因此它可与渣中的氧化钙(CaO)在钢液和熔渣的界面处发生以下反应

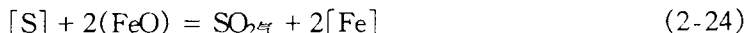


所形成的化合物 CaS 溶于渣中,而不溶于钢液,这样硫就被排除到渣中。此外,硫化铁也可溶解在碱性渣中,且温度越高溶于渣中的硫化铁越多,这样溶于渣中的硫化铁可与渣中的氧化钙发生相互作用,形成硫化钙,并溶于渣中。其反应式为



由于上述反应都是吸热反应,因此炉温高,熔渣中氧化钙越多、氧化铁越少和降低硫在渣中的浓度,则脱硫就越充分。为此,在炼钢过程中必须增加炉渣的碱度或降低炉渣的含氧量,造氧化钙含量高的碱性还原渣。在实际生产中,可通过加石灰或石灰石;扒掉含硫高的初期渣,造无硫的新渣;加入 CaF_2 , MnO 等能降低炉渣粘度的造渣材料,以提高炉渣的流动性;搅拌钢液,以增加钢液与熔渣的接触面积等工艺措施来实现脱硫。

在炼钢过程中,溶于铁液中的一部分硫还可通过与溶解在金属中的氧、喷射入金属内部的氧以及炉渣中的氧化铁发生氧化反应,生成二氧化硫气体,排入气相之中,称此为气化脱硫,其反应式分别为



上述反应一般不能进行到底,故气化脱硫效果一般低于炉渣脱硫。但是在转炉炼钢中,气化脱硫可得到较好的效果,而炉渣脱硫效果则相对较小。

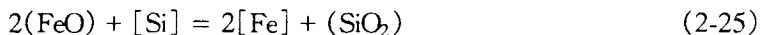
为了进一步降低钢中含硫量,在钢熔炼完毕出钢时,还可在盛钢桶中用氧化钙活度高的合成渣(此渣是在单独炉子中制备的)进行脱硫,或者将固体石灰和萤石的混合物放入盛钢桶内,将钢水冲入,进行搅拌(常用惰性气体喷吹),可取得较好的脱硫效果。

2.1.6 脱氧反应

在炼钢过程中,为了要除去铁液中的碳、硅、锰、磷等杂质元素,需要向铁液中加入铁矿石或吹入纯氧,以提供杂质氧化反应所需要的氧,随着杂质氧化反应的进行和钢中含氧量的不断增加,到氧化精炼的末期,杂质已被氧化至所需要的程度,此时钢液中氧含量相当高,与钢中碳几乎达到平衡,从而会降低钢的力学性能。因此,当钢中杂质元素被除去到规格要求后,应采取一定方法来降低钢液中的含氧量,称此为脱氧。脱氧是炼钢过程的最后步骤,在很大程度上影响着钢的质量。炼钢生产中所采用的基本脱氧方法有扩散脱氧和沉淀脱氧两种。

1. 扩散脱氧

扩散脱氧的基本原理是根据分配定律:在一定温度下,氧在炉渣和钢液中的浓度之比是一个常数。当向渣面上加脱氧剂时,渣中氧化铁含量随之减少,钢液中氧便逐渐向炉渣中扩散,从而使钢中含氧量减少,并使渣中的氧和钢液中的氧浓度之比保持常数。当向渣面重新加入新的脱氧剂时,渣中氧化铁和其它氧化物再次受到还原,钢液中的氧又将通过扩散转入炉渣。渣中氧化铁浓度愈低,则脱氧过程进行得愈快、愈完全。因此,重复多次向渣面加脱氧剂,最终可使钢中含氧量降到一定数值。常用的扩散脱氧剂有硅铁粉、炭粉,其脱氧反应分别为



扩散脱氧的一个必要条件是炉内尽可能保持还原性炉气和炉渣,以防止用还原剂处理炉渣时被大量烧损。由于转炉和平炉具有氧化特征,故几乎不能也不宜采用扩散脱氧。而电弧炉炼钢在还原期可以造成保持还原气氛,故扩散脱氧主要应用于电弧炉炼钢。但是为了缩短电弧炉炼钢的还原期,在实际操作中,还是采用扩散和沉淀两者结合的综合脱氧法。

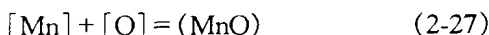
扩散脱氧的优点是脱氧产物不是在钢液内部产生,而是在熔渣中产生,故钢液没有被非金属夹杂物污染的危险,钢液较为纯净。扩散脱氧的主要缺点是脱氧速度慢、时间长、设备生产

率低。因此,实际应用于炼钢生产的主要脱氧方法是沉淀脱氧。

2. 沉淀脱氧

沉淀脱氧方法是将脱氧剂加入到钢液中,与溶解在钢液中的氧发生反应,形成一种溶解度很低、密度比钢液小的氧化物,使反应产物上浮进入炉渣而被排除。脱氧剂的脱氧能力是指在一定温度下与一定浓度的脱氧元素相平衡的氧量的高低。图 2-2 为各种元素的脱氧能力,曲线位置在下部的依次比上部的脱氧能力强。选择脱氧剂除首先要考虑有一定的脱氧能力外,还应考虑脱氧产物应尽量不溶于钢和易于排除,即使以夹杂形式滞留在钢中,其危害程度应尽可能小。此外,脱氧剂最好还能减小硫、氮等杂质的危害。最常用的脱氧剂有锰铁、硅铁和铝以及各种复合脱氧剂,它们的脱氧特性如下:

锰铁 锰铁是弱脱氧剂,它通常在冶炼完毕后加入到盛钢桶中,溶于钢液中的锰与氧发生如下的脱氧反应



这是一个放热反应,因此锰的脱氧能力随温度的降低而提高。但是,即使在低温条件下,其脱氧能力也是很弱的。其脱氧产物氧化锰实际上不溶于钢液中,故它能使氧由钢液向渣中输送,有利于排除非金属夹杂物。氧化锰还能与硅和铝的氧化物形成低熔点的液态渣,以利于凝聚上浮,因此可增加硅和铝的脱氧能力。此外,锰在凝固过程中和硫可形成硫化锰,其熔点比硫化铁高得多,故能降低硫的有害作用。锰还有益于钢的强化。正由于此,锰铁虽然是一种较弱的脱氧剂,它不可能把氧降到所希望的限度,但是它几乎在所有钢种中被采用,尤其在电炉冶炼过程中,往往要求还原一开始就向炉内加入锰铁或含锰的复合脱氧剂。锰在碱性炼钢炉中的脱氧能力较酸性炉中弱,这是因为氧化锰在碱性炉内的活度大。

硅铁 硅铁的脱氧能力比锰铁强得多,它是最广泛应用于镇静钢的脱氧剂之一,溶于钢液中的硅与氧发生如下的脱氧反应



这也是一个放热反应,温度越低,硅的脱氧能力越强。硅的脱氧能力在碱性炉中比在酸性炉中强,这是因为脱氧产物(SiO_2)能与渣中的碱性氧化物作用,使二氧化硅在渣中的活度降低之故。但是应当指出,铁极易被硅酸盐润湿,所以从钢液中排除硅酸盐夹杂较困难。

铝 铝是比硅还强的脱氧剂,通常以铝棒、铝锭或铝合金形式加入钢液中进行最终脱氧。铝是镇静钢必须采用的脱氧剂,其脱氧反应为



这也是一个放热反应,其脱氧产物(Al_2O_3)不易被金属润湿,故易与钢液分离,铝还能和钢液中的氮形成氮化铝,这样不仅可减弱氮的有害作用,使钢的时效敏感性降低,而且在钢锭凝固过程中可与氧化铝一起细化晶粒尺寸。

复合脱氧剂 复合脱氧剂中包含两种或两种以上的脱氧元素,目前在炼钢中采用的复合脱氧剂一般有硅锰合金、硅锰铝合金和硅钙合金等。当加入复合脱氧剂后,各元素同时在反应区参加脱氧反应,使氧化反应和聚集反应易于进行,并使脱氧产物易形成熔点低、颗粒大的硅

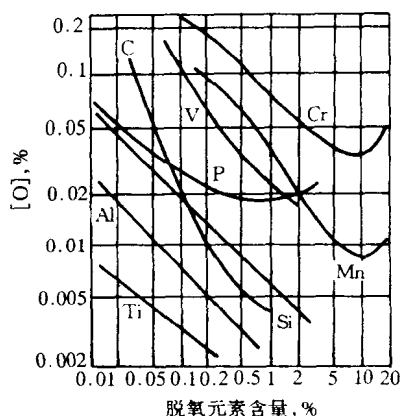


图 2-2 1600℃ 时各元素的脱氧能力

酸盐、铝酸盐等复杂化合物,有利于从钢液中排除。因此,采用复合脱氧剂能提高各脱氧元素单独脱氧能力,加速脱氧并能有效地降低钢中非金属夹杂物,起到净化作用,改善钢的性能,故使用复合脱氧剂的脱氧效果远比单一脱氧剂优越。

沉淀脱氧的主要优点是脱氧反应在钢液内部进行,速度快。但其缺点是脱氧产物排除需要一定时间,且可能留存在钢液中成为非金属夹杂物,使钢的性能受到损害。这种脱氧方法主要应用在转炉和平炉炼钢。

2.2 一般炼钢法

根据炼钢所用的设备不同,一般炼钢方法有转炉炼钢、电弧炉炼钢和平炉炼钢之分,其中平炉炼钢法在 20 世纪 50 年代曾一直占据主导地位,它的产量占世界总钢产量的 82%。但是,自 1952 年顶吹氧气转炉问世以来,平炉炼钢便处于逐步被取代的地位,这是由于其生产率、钢锭成本、基建投资等方面无法与顶吹氧气转炉相比。因此,目前世界先进工业国家,除东欧和俄罗斯等以外的西方工业发达国家已全部关闭了平炉,我国也即将在近期内全部停止平炉炼钢。为此,以下仅介绍转炉和电弧炉炼钢法。

2.2.1 转炉炼钢法

1. 概述

转炉为梨形容器,因装料和出钢时需倾转炉体而得名。转炉炼钢以高炉冶炼出来的炼钢生铁作为原料,炼钢生铁的成分一般要求含碳 4% 左右,硅 0.6%~1.6%,锰 0.5%~1.5%,磷 0.4%~0.8%,硫不大于 0.04%~0.07%。冶炼时,将空气或氧气吹入直接由高炉或化铁炉提供的温度约为 1 250~1 400℃ 的液体生铁中,使其中的碳、硅、锰、磷等元素迅速氧化,并靠这些元素氧化反应时所放出的大量热来升高铁水的温度,熔化造渣材料,从而在熔渣和铁水间发生一系列物理化学反应,把碳氧化到一定范围,并去除铁液中的杂质元素。吹炼完毕后即可脱氧出钢。

转炉炼钢具有设备简单(不需要其它热源)、生产周期短、成本低等优点,是发展最早的一种炼钢方法。

最初的转炉炼钢是靠鼓入空气进行吹炼的,空气从转炉底部吹入铁液,称底吹转炉炼钢法。此法所炼钢的质量很差,因为空气中含大量氮气,在高温下被钢液所吸改,故钢中含氮量很高。此外,由于氮气带走了熔池中大量热故吹炼时升温速度慢,渣料不易熔化,导致不能及时形成高碱度的炉渣,因此脱磷和脱硫效果差,故钢中磷和硫的含量也较高。为改进底吹转炉钢的质量,发展了侧吹转炉炼钢法,即空气从转炉侧面吹在熔池面上,这样吹炼有利于提高炉温,因为当熔池内碳、氧反应的产物 CO 逸出液面时遇到吹入的冷空气,即在炉内燃烧,放出大量热。此外,这样的吹炼方法也有利于在熔池表层形成高氧化能力的高碱度炉渣,使脱磷和脱硫能力稍高于底吹转炉。但是这种炼钢法仍不能从根本上克服由于空气吹炼所带来的熔池吸收的热量少,产生的废气量大,以及使钢水增氮等缺点,故炼出钢的质量远较平炉钢差。因此,空气转炉炼钢已经很少使用了。

目前,世界各国采用的转炉绝大多数是氧气转炉,其主要特点是生产率高、钢的质量好、可炼品种多、原料适应性强、成本低、投资少和建厂快等。此外,它还有利于与连铸配合和实现生产自动控制。50 年代初首先在奥地利的 Linz 厂和 Donawitz 厂出现了顶吹氧气转炉,简称为 LD 转炉,由于它克服了空气吹炼所带来的缺点,使钢的质量可与平炉钢相媲美,因此已发展

成为目前主要的转炉炼钢方法,随后又相继发展了底吹氧气转炉、侧吹氧气转炉和复合吹炼转炉,使转炉炼钢更趋完善,并发展到一个崭新的阶段。下面仅以顶吹氧气转炉为例,介绍氧气转炉炼钢的基本工艺过程及其特点。

2. 顶吹氧气转炉熔炼过程

顶吹氧气转炉在美国称 BOF(Basic Oxygen Furnace)转炉,在英国,加拿大和澳大利亚等国则称 BOS(Basic Oxygen Steel-making)转炉,其结构示意图如图 2-3 所示,炉体在加料、出渣或出钢时可以绕水平耳轴旋转 360°,目前世界上大型顶吹氧气转炉的容量已达 400t。顶吹氧气转炉炼钢的基本过程通常是由装料、吹炼、脱氧和出钢等阶段所组成,现分述如下:

装料 在清除完上一炉的炉渣后,按炉料配比从倾斜炉口加入废钢(不大于 30%),倒入 1 250~1 400℃ 的液体生铁,然后将炉体转到垂直位置,从顶部插入水冷吹氧管,用它来吹入压力为 0.9~1.4MPa 的氧气。在开始吹氧时,需向炉内加入石灰、铁矿石和铝钒土等造渣剂与稀释剂。

吹炼 由于铁的浓度大大高于杂质浓度,故在氧气流与生铁接触区里首先把铁氧化,生成的氧化铁溶于熔渣和生铁液之中,这就大大增加了液体生铁中的含氧量,使铁水中的硅、锰、碳、磷等先后被迅速氧化,其含量相应降低。氧化杂质所放出的大量热

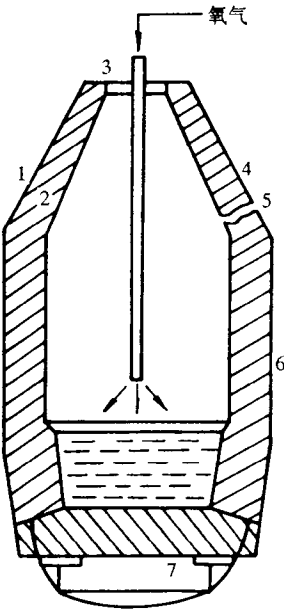


图 2-3 顶吹氧气转炉示意图
1-炉壳;2-炉衬;3-炉口;4-炉帽;
5-出钢口;6-炉身;7-炉底

还能加热熔池,促使炉内废钢等炉料的熔化,此时炉口冒出火焰和浓烟。在吹氧过程中还要往炉内追加石灰等造渣材料,以便为脱磷、脱硫创造条件。吹炼过程中金属和炉渣成分的变化如图 2-4 所示,从图中可以看出,在吹炼初期主要进行硅、锰的氧化,同时能脱除较大比例的磷和少量硫。此外,还有大量的铁和部分碳被氧化。吹炼中期主要进行碳的氧化,在脱碳的同时,能脱除部分磷和硫。由图还可看出,顶吹氧气转炉的脱碳速度相当大,故生产率高。其脱磷反应几乎是与脱碳反应同时进行的,这是因为在吹氧转炉中 FeO 和 CaO 在渣内的含量都很高,因而熔渣具有高的氧化能力和较高的碱度,且金属液与熔渣处于搅动之中,金属熔池的温度在吹氧初期也较低,所有这些都为从金属液中脱磷创造了良好的条件。但是需要指出,当吹炼含磷高达 0.3% 的生铁时,要脱除磷,则必须采用双渣法,即放渣和重造新渣,这势必会降低转炉生产率,因此转炉炼钢生铁中的磷含量要求较低,一般不应大于 0.15%。硫从金属液中被排除是在整个吹炼时间内进行的,其中炉渣脱硫贯穿整个吹炼过程,而气化脱硫明显发生在吹炼后期,这

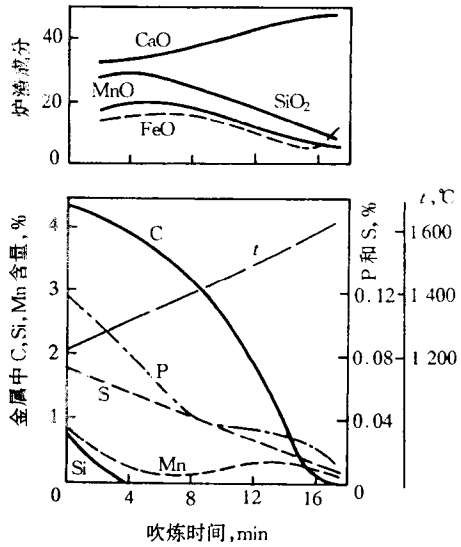


图 2-4 氧气转炉吹炼期间金属和炉渣成分的变化

因此转炉炼钢生铁中的磷含量要求较低,一般不应大于 0.15%。硫从金属液中被排除是在整个吹炼时间内进行的,其中炉渣脱硫贯穿整个吹炼过程,而气化脱硫明显发生在吹炼后期,这

是因为吹炼后期钢液温度、钢中[O]和炉渣中(FeO)都很高,一部分硫可与钢中[O]、渣中(FeO)反应生成气态 SO_2 而排出炉外,因而有利于气化脱硫的进行。顶吹氧气转炉的脱硫率一般为 50%~65%,其中气化脱硫所占比例较大,约占总脱硫量的 60%,而炉渣脱硫约占 40%,因为炉渣中(FeO)含量较高,达 7%~20%,故影响炉渣脱硫效果。当金属中碳、锰、硅等元素降至一定范围后,即停止吹氧,取出氧枪,然后取样分析和测温,若温度过高,则加废钢调温,待钢液成分和温度达到要求后即可准备出钢。

脱氧和出钢 在钢液成分和温度满足要求后便可进行脱氧操作。转炉主要采用沉淀脱氧,对某些特殊钢还配合盛钢桶的扩散脱氧和真空脱氧。镇静钢常用脱氧方法是炉内加硅锰合金和铝预脱氧,盛钢桶内加锰铁等补充脱氧或全部盛钢桶内脱氧。沸腾钢主要用锰铁脱氧,脱氧剂全部加入盛钢桶内。出钢时加适量的铝,以调节钢水氧化性。在冶炼合金钢时,可将在电炉内预熔化的合金附加材料在出钢时倾入盛钢桶内,或将固体铁合金在出钢前加入盛钢桶内,并用惰性气体搅动钢液,以均匀钢水的温度和成分。出钢后再从炉中倒出熔渣。

3. 顶吹氧气转炉钢的质量

钢的质量主要取决于钢中有害杂质、气体和非金属夹杂物的含量,生产实践表明,顶吹氧气转炉钢具有与平炉钢相同或更高的质量,这是因为:

(1) 钢中气体含量少

由于顶吹转炉炼钢时直接向熔池喷吹纯氧,外界空气不易进入炉内,且碳氧反应产物使炉内气氛具有还原性,在这种情况下熔池内上浮的 CO 气泡将带走大量的氮和氢,故顶吹氧气转炉钢的气体含量较低。例如精炼低碳沸腾钢时,顶吹氧气转炉钢中的氮要比平炉钢和电炉钢低得多,因而大量被用于要求时效敏感性低的深冲、冷轧薄板。当用顶吹氧气转炉冶炼低合金高强度钢板时,其含氢量为 $(1.0 \sim 2.5) \times 10^{-6}$,约为一般平炉钢和电炉钢的一半,因而有利于改善钢的塑性、韧性和焊接性能。

(2) 有害杂质元素磷、硫的含量并不比平炉钢和电炉钢高

例如顶吹氧气转炉冶炼的冷轧等薄板钢,其磷、硫含量很低,分别为 0.012%P 和 0.019% S,与平炉钢相同。当采用喷吹石灰粉冶炼时,由于成渣速度快,炉渣反应能力强,所以脱除磷和硫的效率高。一般情况下,脱磷率为 90%~95%,脱硫率可达 70%~80%,此时可吹炼低磷、低硫的合金钢。

(3) 残余元素和非金属夹杂物含量低

由于顶吹氧气转炉炼钢时所用废钢比例不大,因此钢中外来的镍、铬、钼、铜、钴等残余元素含量均比平炉和电炉钢低。此外,由于顶吹氧气转炉炼钢时熔池剧烈搅动,这为非金属夹杂物的聚集和排除创造了良好的条件,因而与平炉和电炉钢相比,其非金属夹杂物的含量最低,这有利于改善钢的性能。

由于氧气顶吹转炉钢具有较好的质量,因此其力学性能接近于平炉钢,但由于含氮量较平炉钢低,故成分相同的钢,顶吹氧气转炉钢的强度较平炉钢稍低,但是只要将其含碳量控制在中上限,即可达到平炉钢相同强度。此外,顶吹氧气转炉钢的冷变形性能,抗应变时效性能和焊接性能均优于平炉钢,因此它可以代替所有的平炉钢和部分电炉钢,特别是由于炉内具有良好的脱碳条件,所以更适宜于吹炼低碳和超低碳钢种。此外,还由于它具有高的生产率、低的成本和原材料适应性强等优点,目前已在世界范围内得到迅速发展。冶炼钢种的范围可从低碳钢到高碳钢,乃至合金钢,此法最适合生产冷加工性能和时效性能是关键问题的薄板钢

种,以及对锻造和焊接性有较高要求的焊接钢管和无缝钢管等用钢。

2.2.2 电弧炉炼钢法

1. 概述

电弧炉(Electric-arc Furnace)炼钢是现代重要的炼钢方法之一,它是以三相交流电为电源,利用电极与炉料间产生高温电弧使电能转变成热能来熔炼钢的一种方法,此种炼钢方法的主要特点是:

(1) 炉温和热效率高

电弧区温度高达 $3\ 000^{\circ}\text{C}$ 以上,可以快速熔化各种金属炉料,并使钢液温度迅速加热到 $1\ 600^{\circ}\text{C}$ 以上,且温度易调整和控制,有利于熔炼各类钢。其热效率一般可达65%以上,比平炉约高一倍。因此,电弧炉是优良的熔炼设备。

(2) 炉内既可造成氧化性气氛,又可造成还原性气氛

有利于除去钢中有害元素和非金属夹杂,有利于钢的合金化和钢的成分的控制,这是转炉和平炉所不可比拟的。

(3) 见效快,有利于环境保护

设备较简单,占地少,投资省,建厂快,污染易控制。

正由于电弧炉炼钢具有以上特点,因此高合金工具钢、不锈钢和耐热钢等大多是在电弧炉内熔炼的,目前世界上电弧炉钢占电炉钢的95%以上。但是,电弧炉炼钢也有其不足之处,主要是电能消耗大,生产率低,因而生产成本低。此外,由于电弧能使空气和水蒸气电离出大量的氢和氮,它们在还原期易被钢液所吸收,故电弧炉钢中氢和氮的含量常比转炉和平炉钢高。

电弧炉设备主要由炉体及其机械装备和产生电弧的电气设备所组成,图2-5为炼钢电弧炉示意图,其容量一般为 $0.5\sim 400\text{t}$ 。

电弧炉炼钢和其它炼钢法一样,也有酸性和碱性之分。酸性电弧炉炼钢对炉料要求严格,故很少采用。通常使用的主要是碱性电弧炉,它所用的金属炉料主要是废钢,按其熔炼工艺又有不氧化法(使用返回优质废钢作炉料,熔炼中无氧化期)、返回氧化法(主要以返回料作炉料,为提高钢质量,需吹氧降碳)和氧化法(可使用各种废钢,熔炼过程既有氧化期,又有还原期)之分。其中氧化法原料来源广,可除磷和硫、脱碳和脱氧,降低钢中氢和氮以及氧化物和硫化物,因而它能使使用磷高,锈多和碳量较高的原料熔炼出高质量的碳素钢和合金钢,所以它是碱性电弧炉最常用的熔炼方法。

2. 碱性电弧炉氧化法熔炼工艺特点

氧化法是碱性电弧炉各种熔炼方法中各个阶段最完整、涉及问题多的一种方法,其熔炼过程包括补炉、装料、熔化期、氧化期、还原期和出钢六个阶段,现分述如下:

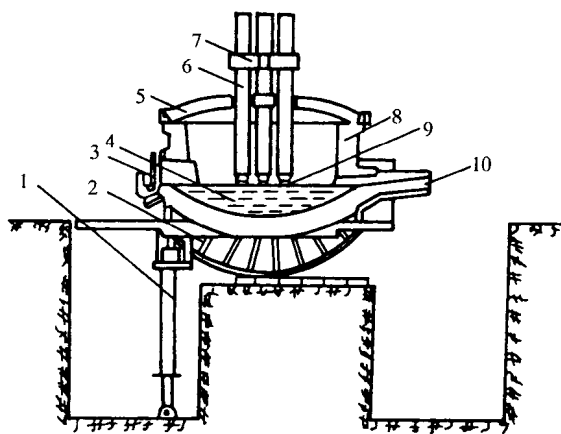


图2-5 电弧炉示意图

- 1-倾炉用液压缸;2-倾炉摇架;3-炉门;4-熔池;
5-炉盖;6-电极;7-电极夹持器(连接于升降装置);
8-炉衬;9-电弧;10-出钢槽

(1) 补炉

由于炉料以废钢为主,加料时炉衬受到很大的撞击和急冷急热的变化,熔炼时炉衬受熔体 and 高温电弧的侵蚀和冲击作用,所以炉衬易损坏,尤其是渣线部位更严重,因此出钢后必须用镁砂或白云石加焦油、沥青等粘结剂进行补炉,补炉操作要求快速、高温和薄补,以保证补炉料依靠炉内余热进行良好的烧结。

(2) 装料

装料对熔炼时间、合金元素烧损和炉衬寿命均有很大影响,故应按照准确配料,一定次序和合理布料的原则进行快速、密实地装料,以缩短熔炼时间和减少热损失。通常炉底均匀地装一层石灰,以保护炉底和供熔化期早期成渣用。石灰上面加小块料的一半和轻薄料,以免大料冲击炉底。然后在三根电极下和高温区内装全部大块料和其它难熔料,靠近炉墙和大料上面装入全部中块料,最上面装其余小块料。如配料中有电极块或冶金焦等增碳剂时,则应将其加在底层石灰上或底层小块料的上面。若有铁合金装入时,铬铁应放在炉坡四周,镍应避免装入电弧区,钨铁、钼铁等不易氧化且难熔的合金可放在高温区,但也不宜放在电极下面。

(3) 熔化

熔化期的首要任务是保证炉料快速熔化,其次是提前造好熔化渣,以除去钢液中约 30%~40% 的磷,减轻氧化期的任务。熔化期时间约占总熔炼时间的 50%,电耗约占总耗电量的 60%~70%。因此,为了缩短熔化时间、提高产量、降低电耗和成本,必须采取适当措施,加速炉料熔化,其主要措施有提高变压器的输入功率、吹氧助熔和炉外预热废钢等。在熔化过程中要尽快造好熔化渣,并使其具有较高的碱度和氧化铁含量。当钢液上覆盖熔渣后,不仅能使电弧稳定,减少钢液热量的散失,加速炉料的熔化和熔池的升温,而且能去除钢中的磷和硫、吸收上浮到钢液面上的夹杂、减缓吸收氢和氮以及减少铁和元素的蒸发等,这为氧化期创造了有利条件,也是提高钢质量的关键。

(4) 氧化

氧化期的任务是氧化钢液中的碳,使其含量降低;继续氧化钢液中的磷,使其低于成品规格;去除钢液中的气体和夹杂;提高钢液温度。

在氧化期碳的氧化是实现精炼的重要手段,其氧化方法有矿石氧化、吹氧氧化和矿氧综合氧化。用矿石氧化碳时温度低、时间长和速度较慢,为提高其脱碳速度,操作时应做到高温、薄渣、分批加矿石和活跃沸腾。吹氧脱碳时由于提高了供氧速度,高压氧气气泡剧烈搅动熔池,产生活跃沸腾,且吹氧脱碳为放热反应,故其脱碳速度比加矿石脱碳快得多,但渣中(FeO)含量较低,对脱磷特别不利。因此,通常较多地采用矿石和氧气综合化法,以保证渣中(FeO)含量,有利于去磷。考虑到还原期脱氧和电极增碳,氧化末期的含碳量应比规格下限低 0.03%~0.1%。

为了脱磷,氧化期必须造高氧化性、高碱度和良好流动性的熔渣,为此必须向熔池中加入铁矿石和石灰,以保证炉渣中有高的氧化铁和氧化钙的含量,使磷氧化后能与氧化钙生成较稳定的磷酸钙进入渣中,并利用加矿石沸腾使其从炉门自动溢出。由于脱磷反应是放热反应,故低温有利于脱磷。在氧化前期,熔池温度不高,是脱磷的有利时机,应采用大渣量脱磷操作。氧化后期熔池温度很高,不利于脱磷反应的进行,宜采用高温薄渣操作。实际上氧化期常是中温脱磷,因为足够的温度可以保证铁矿石和石灰的熔化以及炉渣具有良好的流动性,从而使渣中氧化铁和磷的氧化物具有高的扩散速度。在氧化末期钢液中磷的含量低于钢种成分规定含

量。

钢中气体和夹杂的去除是靠碳的氧化反应进行的,一氧化碳气泡上浮使熔池产生强烈沸腾,氮和氢被上浮的一氧化碳气泡所吸附,并向气泡内扩散,随着一氧化碳气泡的上浮,氮和氢便从钢液中被排除。悬浮在钢液中的氧化物夹杂也靠熔池沸腾引起的搅拌作用,促使其碰撞并结合成较大的颗粒,增大上浮能力而进入炉渣。此外,在一氧化碳气泡上浮过程中,一些夹杂物也可粘附在气泡表面被排入炉渣。因此,控制好脱碳反应的速度和强度,保证熔池有一定时间的强烈沸腾,是去除钢中气体和夹杂物的有效办法。

氧化期温度的控制应兼顾脱磷和脱碳的需要,并保证优先脱磷。因此,氧化前期应适当控制升温速度,待脱磷达到要求后再放手升温。在氧化末期要把钢液温度升高到高于出钢温度 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$,以便为还原期创造条件。

(5) 还原

在各种炼钢方法中有还原期是电弧炉熔炼工艺的重要特点之一,还原期的任务是脱氧和脱硫、根据钢种要求调整钢液成分和进行合金化、调整钢液温度。

脱氧是还原期的主要任务之一,因为氧化末期钢液内和熔渣中含有较多的氧,如果不进行完全脱氧,不仅会降低钢的性能,而且会妨碍脱硫和调整钢液成分。根据钢种不同,电弧炉炼钢可采用沉淀脱氧,扩散脱氧和综合脱氧方法,但使用较多的是沉淀脱氧和扩散脱氧交替使用的综合脱氧法。一般在还原初期采用沉淀脱氧,常称为预脱氧。此时直接向钢液加入块状的硅铁、硅锰铝、硅钙和铝等脱氧剂,它们直接和钢液中的氧反应生成脱氧产物,在一定时间内部分氧化物上浮而被排除,其余则残留在钢液内。当采用含有两种以上脱氧元素的复合脱氧剂时,由于脱氧产物易聚集长大而上浮,故有利于降低钢中残存的非金属夹杂物含量。经沉淀脱氧后,钢液中含氧量很快降低,然后进行扩散脱氧。此时向炉内加入石灰、萤石等造渣材料,造还原渣,同时加碳粉、硅铁粉、铝粉、硅钙粉和电石块等脱氧剂进行扩散脱氧。由于粉状脱氧剂和电石块的密度比渣小,加入炉内后浮在渣面上,直接脱除渣中不稳定的氧化物,以降低渣中的氧,提高炉渣的还原能力,从而充分发挥炉渣的界面脱氧作用,减少炉气中自由氧通过炉渣的溶解度。此外,还可提高炉渣的脱硫能力和提高合金元素的收得率。根据造渣材料和脱氧剂的不同,扩散脱氧可造白渣和电石渣。造白渣的主要造渣材料为石灰和萤石,脱氧剂为碳粉和硅铁粉,使渣具有高碱度、低氧化能力,为钢液的脱氧、脱硫创造条件,当渣中 (FeO) 小于1%时,熔渣冷却后变白,称为白渣。它与钢液的浸润性小,钢渣易分离,故可减少钢中非金属夹杂物。白渣脱氧能力一般,对钢液的增碳作用不大,故主要用于冶炼低、中碳钢。造电石渣的脱氧剂是电石或较多的碳粉,碳粉在电弧高温作用下与石灰反应形成电石(CaC_2),电石能均匀地溶入渣中,冷却后呈灰黑色。由于电石渣具有更强的还原性,故比白渣具有更强的脱氧和脱硫能力,可使渣中 (FeO) 含量小于0.5%,但对钢液增碳作用强,故适用于冶炼高碳钢。此外,电石渣易润湿钢液,出钢时易发生钢液混渣,增加钢中非金属夹杂物。因此,在出钢前必须将电石渣变为白渣,其方法是打开炉门,让空气进入炉内,同时增大电压,使电石渣氧化,或向渣面吹氧氧化。也可加入石灰和粘土砖块,增大渣量,以降低其浓度。在还原末期(出钢前)再用强脱氧剂铝进行最终沉淀脱氧,终脱氧后一般镇静钢中的氧可降至0.006%左右。

电弧炉炼钢过程中的脱硫主要在还原期进行,这是因为此时已具备充分的脱硫条件,即高的熔渣碱度(3.5左右),低的 (FeO) 含量(小于1%)和高的炉内温度,而且渣量大、流动性好,因此渣钢之间硫的分配系数可达30~50。适当增大渣量对脱硫有明显效果,但渣量不宜过

大,否则会延长还原时间,增大电耗。一般钢种硫可降到 0.045% 以下,优质钢可降至 0.02% ~0.03%。

在冶炼合金钢时,为了得到性能符合要求的钢,必须调整钢液成分到规格之内。为了提高元素的收得率和稳定钢液成分,加入铁合金的时间、方法和次序应根据铁合金的物化性质来确定。加入铁合金的基本原则是不易氧化的元素铜、镍、钴、钼和钨等可在氧化期或还原期加入;较易氧化的元素铬、锰一般在还原初期加入;极易氧化的元素铝、钛、硼和稀土等一般在还原末期加入。对密度大、熔点高的铁合金加入时应加强搅拌,块度应小些。易氧化元素加入量大时要先烘烤加热,以便迅速熔化。

在还原期由于加入各种材料都会使钢液温度降低,从而影响出钢温度,为此必须根据钢种成分将钢液调整到出钢温度。通常出钢温度应比钢的熔点高 70~120℃。

(6) 出钢

当钢液成分和温度合格,并用铝进行终脱氧后即可出钢。电弧炉有两种出钢方法,先出钢后出渣或钢渣混出。前者不会出现夹渣现象,但钢液降温大、二次氧化严重。后者的先决条件是熔渣流动性好、碱度高和氧化铁低,故钢渣混出不仅使钢液二次氧化较少,而且大大增加了钢与渣的接触面积,可强化脱氧和脱硫反应,从而缩短炉内还原时间。因此,钢渣混出是较为广泛采用的一种出钢方法。

3. 电弧炉钢的质量

电弧炉钢与转炉、平炉钢相比,其质量总的来说均优于后两种,主要表现在:

(1) 电弧炉钢能最大限度地去除磷和硫

这是因为在氧化期能形成高碱度氧化性的炉渣,且炉温不太高,故氧化末期绝大部分磷已进入渣中而被扒除,重造新渣进入还原期,避免了高温回磷现象。在还原期炉渣碱度比转炉、平炉高,一般达到 3~5;渣中(FeO)含量低,通常小于 1%;炉温又很高,所以为脱硫创造了最充分的条件,其渣与钢中硫的分配系数($L = (\text{FeS})/[\text{FeS}]$)高达 50,这是转炉、平炉炼钢法远不能及的。

(2) 电弧炉炼钢夹杂物很少

这是因为电弧炉炼钢的还原期采用造白渣或电石渣进行扩散脱氧,相对减小了沉淀脱氧产物对钢液的污染。而转炉、平炉钢均以沉淀脱氧为主。此外,电弧炉炉温较高,在还原期绝大部分夹杂物都能上浮到渣中而被排除。

(3) 电弧炉冶炼成分易控制

由于电弧炉具有上述优点,所以优质钢通常都在碱性电弧炉中熔炼。

电弧炉钢的不足之外是在高温下吸收氢气和氮气均较平炉严重,特别是碱性渣吸收氢更为严重。

2.3 钢的浇注和钢锭

炼钢中冶炼成的钢液经出钢进入盛钢桶后,除少部分钢液(占钢总产量的 3%~5%)直接浇注成成型铸件外,大部分钢液被用于浇注成钢锭,然后再经轧制或锻造制成各种规格的钢材。钢的浇注是炼钢生产的最后一道工艺,也是炼钢生产过程控制钢的冶金质量的重要环节。钢的大部分冶金缺陷是在浇注和钢锭凝固过程中形成的,这是由于浇注的时间短,在浇注过程中改变工艺因素的可能性很小,故钢锭很易产生缺陷,甚至出现废品。所以下面将着重讨论钢

锭的浇注工艺和其结晶过程对钢的冶金质量的影响。

2.3.1 钢锭的浇注

1. 浇注方法

钢液在浇注以前需在盛钢桶内静置一段时间,使钢液在盛钢桶内脱氧和合金化,并使钢液成分和温度进一步均匀,同时还促使脱氧产物、钢液和空气接触产生的二次氧化物、外来夹杂和夹渣上浮到渣中,达到纯洁钢液的目的。根据钢液在浇注时进入钢锭模的方式不同,浇注方法有上注法和下注法之分。上注法是将钢液直接由钢锭模上口注入,下注法是使钢液经中注管和流钢砖从钢锭模底部注入,它们的示意图分别见图 2-6 和图 2-7。

上注法的主要优点是耐火材料的消耗和钢液损失少,且钢液不会被耐火材料所沾污,因而带入钢中夹杂物含量少,浇注准备工作简单。其缺点是在浇注时由于钢流冲击引起钢水飞溅在锭模表面,并受到强烈氧化,从而易导致钢锭表面产生结疤等缺陷。上注法适宜于生产大钢锭,且钢锭根数少以及对钢锭内部质量要求较严格的场合,如轴承钢和炮钢等。

下注法的主要优点是可同时浇注多根钢锭,浇注时间比上注短,故生产率高,而且由于钢液自下而上平稳上升,因此钢锭表面质量较好。其缺点是钢液易被中注管和汤道中的耐火材料所沾污,并吸收气体,这样不仅会增加钢中夹杂和气体含量,从而影响钢的质量,而且还会使耐火材料的消耗和钢液的损失增多。此外,由于钢液进入锭模后表面形成一层氧化膜,在钢液上升时,氧化膜变厚,如操作不当,钢液流速过快,这层氧化膜可能会被卷入钢液中形成翻皮,这会导致钢锭热加工时造成钢材开裂和表面产生大块疤皮。为防止翻皮的形成,现广泛采用固体石墨渣保护浇注工艺,即在浇注前把石墨粉或煤渣灰为主的固体原料置于模底,浇注时这些固体原料覆盖在钢液表面,可防止钢液表面氧化和形成翻皮。下注法宜应用在生产钢锭小,而每炉浇注根数多以及对表面质量要求较严格的场合,如不锈钢、硅钢和薄板钢等。此外,沸腾钢一般都采用下注法,以保证浇注时钢水的良好沸腾。

2. 浇注工艺

钢液在浇注时的浇注温度和浇注速度是影响钢锭质的两个最基本的工艺参数,因为钢锭中产生的各种缺陷如疏松、缩孔,结晶时产生的偏析、气体和夹杂物的析出,以及裂纹和翻皮等都与浇注温度和浇注速度密切相关。因此,确定浇注温度和浇注速度是制定浇注工艺的重要内容。

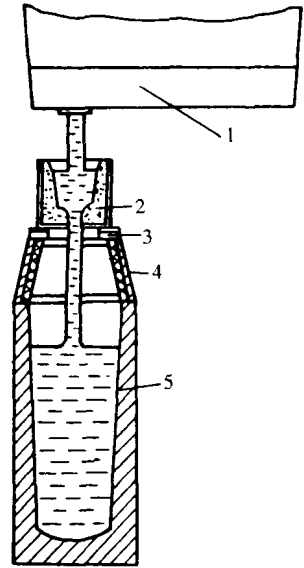


图 2-6 上注法

1-盛钢桶;2-中间漏斗;
3-底座;4-保温帽;5-钢锭模

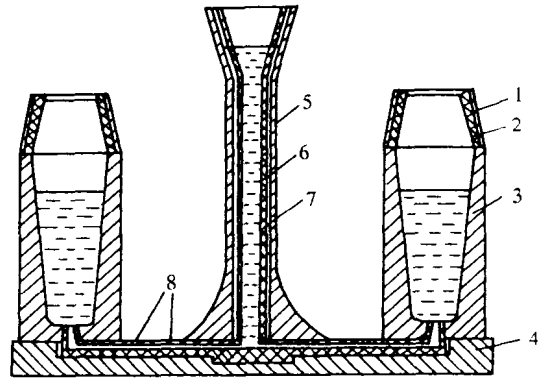


图 2-7 下注法

1-保温帽壳;2-绝热层;3-钢锭模;
4-底盘;5-中注管铁壳;6-石英砂;
7-中注管砖;8-流钢(汤道)砖

合适的浇注温度是保证钢水顺利浇成合格钢锭的前提条件之一。浇注温度过低,钢水流动性差,易造成中途凝结或不能充满锭模;浇注温度过高易引起断棒、跑钢和焊模。通常合适的浇注温度是指钢液温度必须高于液相线一定值,即必须具有一定的过热度,它应根据钢种、锭型和浇注方法来确定。其原则是浇注裂纹倾向大、钢水粘性大、流动性差的钢种,钢水的过热度应高些;大钢锭比小钢锭过热度可低些;下注比上注时的过热度要高些。

浇注速度与浇注温度、浇注方法和钢种有关。其控制的原则是高温慢注,低温快注,以调整钢液带入的热量,保证钢锭表面质量和避免短锭。此外,上注比下注的浇注速度要快。裂纹倾向大的钢种慢注,流动性差和易氧化元素含量高的钢种宜快注。

当前许多精炼后的钢液仍然在大气中进行浇注,因而不可避免地会产生钢液的二次氧化、吸氮和形成夹杂物等。为了减少钢锭在浇注凝固过程中钢的再次污染和进一步提高钢锭的质量,在浇注过程中可采取气封、钢锭模涂油、加保温剂和保护渣等保护措施,其中以固体保护渣浇注最为有效。保护渣是由一定配比的 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和碳粉组成,将其覆盖在锭模内的钢液面上,熔化后的渣液、粉末层与熔渣同时存在,利用熔渣对钢液表面发生作用,吸收钢液表面的非金属夹杂物。利用粉末层隔热保温,不仅有利于熔渣溶解夹杂物或氧化膜,而且在模壁与钢锭之间形成厚薄均匀的渣衣,改善钢锭与模壁间的传热条件,减少钢锭凝固过程中产生的热应力,有利于减少钢锭裂纹。此外,粉末层和熔渣能隔断钢液与空气的接触,防止钢液在锭模内二次氧化和吸氮。

2.3.2 钢锭的凝固和结构

1. 镇静钢钢锭

镇静钢是钢液在浇注前经过充分脱氧的钢,这种钢的含氧量一般在 $0.002\% \sim 0.003\%$ 。因此,当钢液注入锭模后不发生碳—氧反应和析出一氧化碳气体,钢液可较平静地凝固成锭,故称之为镇静钢。镇静钢钢锭的主要特点是成分比较均匀,组织比较致密,成材具有较高的力学性能,因此许多要求力学性能较高的碳钢和大部分低合金钢以及合金钢都为镇静钢。但是,镇静钢锭的成材率低,成本较高。

(1) 钢锭的结构及其形成

镇静钢锭的结构由表层细小等轴晶带、中间柱状晶带和中心粗大等轴晶带所组成。钢锭的头部有缩孔和疏松,下部有沉积锥形带,其结构示意图如图 2-8 所示。

钢锭表层细小等轴晶带的形成是由于高温钢水与模壁接触时温差大,使钢水受到强烈激冷,获得较大过冷度,因而可形成大量结晶核心。此外,钢水中的杂质以及粗糙模壁都可能成为现成的结晶核心,几乎同时形成大量的晶核,彼此间妨碍各自的长大,因而得到不同取向的细小等轴晶,其厚度一般为 $5 \sim 15\text{mm}$ 。

随着细小等轴晶带的形成,模壁被加热,同时凝固的壳与模壁间产生气隙,热阻增大,使未凝固钢水的散热速度显著减慢,凝固前沿钢水中的过冷度减小,但仍存在温度梯度,此时钢水的大量热量和结晶潜热主要通过凝固层导出,形成向模壁定向传热,并且由于

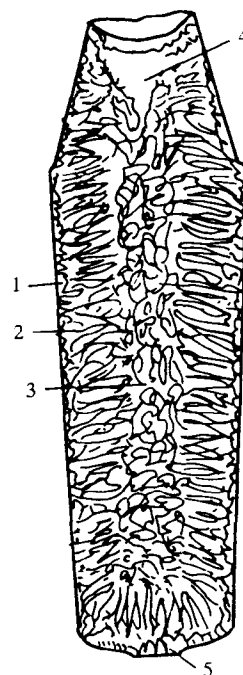


图 2-8 镇静钢钢锭结构

1-激冷层;2-柱状晶带;
3-粗大等轴晶带;4-缩孔;
5-锥形带

晶核长大所需的过冷比形核要小得多,因此没有新的晶核形成,只有已有晶核的长大。在此过程中,与模壁垂直的树枝晶的一次轴散热路径最短,散热最快,离成分未变的钢水最近,过冷降低较小,所以首先向锭心长大,而其余方向树枝晶的一次轴的长大则受到彼此间妨碍而被抑制。于是在表层细小等轴晶带之后呈现出平行于热流方向生长的有明显方向性的柱状晶带。柱状晶带的宽度随浇注温度的升高而增大,当浇注条件一定时,随合金元素含量的增加而减小。

在柱状晶的生长过程中,随着柱状晶区的加厚和凝固外壳的收缩,钢锭与锭模间出现间隙,使模壁温度的升高和模壁方向的散热速度逐渐减慢,沿截面的温度分布渐趋均匀。此外,随着柱状晶的发展,由于富含杂质的液相被推向其前沿,因而在柱状晶前沿形成了一个成分过冷区域阻止了柱状晶的继续发展。当中心部位钢液温度继续下降时,致使整个残留液体几乎同时出现结晶核心,由于过冷度小,生成核心少,且无定向散热,晶核可向各个方向长大,从而形成锭心粗大等轴晶带。

钢锭下部沉积锥形带的形成是由于钢液在凝固过程中,因对流的作用,凝固前沿孤立的晶体和碎断的枝晶在重力作用下,沉降形成“结晶雨”,留在钢锭的底部,在此同时,一些粗大的硅酸盐夹杂也一起被带下,组成钢锭底部的沉积带。由于钢液的对流和锥体上下层晶体的互相挤压,被磷、硫、碳等杂质所富集的钢液浮到钢锭头部,所以钢锭底部锥形体是由含磷、硫、碳等杂质少而含硅酸盐夹杂多的细小等轴晶所组成。钢锭愈粗,锥形体愈高。

钢锭头部的缩孔和疏松是由于钢液自下而上凝固体积收缩得不到钢液补充而形成的。为使缩孔不深入到钢锭内部,可采用绝热帽和加发热剂,以保证钢锭本体的补缩,减小缩孔。

(2) 钢锭的缺陷及其防止

镇静钢锭的缺陷有内部缺陷和表面缺陷两类。内部缺陷包括偏析、缩孔、疏松、夹杂和裂纹等;表面缺陷包括裂纹、结疤、翻皮和气孔等。

① 偏析

钢锭内部出现化学成分的不均匀性称为偏析。若这种化学成分的不均匀性发生在一个初生晶粒的内部称为显微偏析,可采用金相分析鉴别。若在宏观区域内出现化学成分的不均匀性称为宏观偏析,可用硫印、酸浸等低倍检验判定,或通过取样进行化学分析得知。

显微偏析是钢锭在凝固过程中由于选分结晶和元素扩散不充分的结果,使一个晶粒内部树枝状晶轴与晶间的成分不均匀,故也称枝晶偏析,如偏析严重时恶化钢的工艺性能和力学性能。注锭时适当控制钢液浇注温度和冷却速度可限制枝晶偏析的发展。钢锭经高温长时扩散退火,使晶内成分趋于均匀,可减轻枝晶偏析。此外,采用大的锻造比对钢锭进行锻压加工,可以破碎树枝晶,并形成纤维状组织,使钢材力学性能呈现各向异性。

宏观偏析也称区域偏析,镇静钢锭纵切面上的宏观偏析如图 2-9 所示。由图可见,钢锭上部存在 Δ 型偏析区,上部中心为 V 形偏析区,底部为锥形偏析区。 Δ 形偏析的形成是由于柱

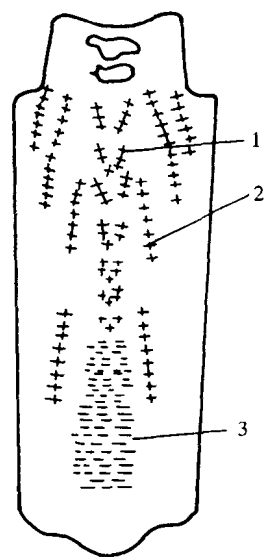


图 2-9 镇静钢锭的偏析带

- 1-V 型正偏析;
- 2- Δ 型正偏析负偏析;
- 3-负偏析

状晶结晶时,杂质元素堆积在结晶前沿,由于富含杂质的钢液比重较轻,逐渐上浮,集中在钢锭上部,当中心等轴晶带开始结晶时,这些杂质大量地被固定在柱状晶和中心等轴晶带之间,从而形成钢锭上部 Δ 形偏析区,此处往往主要是碳、磷、硫的偏析区。 Δ 形偏析在钢锭或初轧坯的横截面上表现为方形偏析或点状偏析。 V 形偏析是由保温帽内钢液向下补缩而形成的,因为保温帽内钢液的杂质含量最高,故向下补缩时形成了 V 形偏析。保温帽的保温性愈好, V 形偏析程度愈轻。 V 形偏析在钢锭或初轧坯的横截面上表现为中心偏析。 V 形和 Δ 形偏析均为正偏析,因为在凝固后期钢液纯度较低,故凝固后晶体内杂质元素含量高于钢液平均成分。钢锭底部的锥形偏析是由于固液两相的比重差引起的,在中心等轴晶开始结晶时,先长成的晶体因比重较大而下沉,由于最先结晶的晶体最纯,杂质元素的含量低于钢液的平均含量,所以底部的锥形偏析是负偏析区,但含有晶体下沉时带来的高熔点硅酸盐夹杂。为减轻钢中的区域偏析,要从根本上降低偏析倾向大的元素的含量,尤其是磷和硫,因为它们在相图上凝固区间最宽,偏析最严重。此外,采用合适的浇注温度和浇注速度可抑制柱状晶的发展,不使杂质大量富集在两个晶带之间。目前广泛使用较低的浇注温度,通常取熔点以上 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。同时注意改善保温帽的保温效果,可使杂质尽量向保温帽上方移动,从而可减轻 V 形偏析。选择合适的钢锭尺寸和形状也可改善偏析,通常减小钢锭尺寸,采用多边形锭模可增加冷速,减轻偏析。

② 缩孔和疏松

缩孔和疏松分别是由于钢锭凝固时因集中的和分散的体积收缩得不到钢液补充而形成的空腔和小空隙。缩孔位于钢锭头部,纵剖面呈漏斗状,疏松往往在其下部沿钢锭纵向中心线分布。

缩孔中聚集着较多的偏析元素和非金属夹杂,且其表面氧化严重,故在锻轧过程中不能焊合,加工时必须完全切除,否则在热加工时会引起严重的内部破裂。为提高钢材的收得率和冶金质量,必须减少这种缺陷,其主要途径是选择合理的钢锭模形状和合适的保温帽容积,并采用保温和加热措施。在实际生产中,大部分优质钢都采用上大下小的锭模,并在较大容积的保温帽内加入发热剂,使钢锭在凝固过程中保温帽内的钢水长期保持液态,以便不断地向下补缩,使缩孔最后集中在保温帽内。此外,控制合适的浇注工艺也有利于减小缩孔,尤其是采用较低的浇注温度,不仅能减小缩孔尺寸,而且也有利于减小偏析。

形成疏松的主要原因是钢液中的晶核在以树枝状方式长大的过程中,由于结晶后期树枝晶相遇,使钢液通向树枝间的通道受阻,导致树枝间富集杂质的低熔点钢液在最后凝固过程中得不到补充,因收缩而形成了许多细小的孔隙。与此同时,脱溶气体的逸出和夹杂物的存在也产生孔隙。因此,疏松是钢致密性差的表现,大多出现在钢锭上、中部,在这些部位集中了较多的杂质和气体,当钢中的气体和夹杂较多时,会增大疏松的程度。严重的疏松会降低钢横向的塑韧性和影响零件的加工粗糙度。为防止严重疏松的产生,除减少钢中气体和夹杂含量外,应采取加速结晶措施,如选用较小锭型,结晶器强制水冷,降低浇注温度和浇注速度等。此外,锻轧时采用较大的锻压比,也能在一定程度上减轻疏松。

③ 非金属夹杂物

非金属夹杂物主要来源于浇注过程中因浸蚀和冲刷而带入钢中的耐火材料、再生夹杂以及未被排除的脱氧产物。通常上部 V 形偏析区大多为硫化物夹杂,而底部锥形区多半为硅酸盐和铬酸盐夹杂。钢中存在大量的非金属夹杂对钢的使用性能和工艺性能都会带来不良的影

响,因此应尽量减少非金属夹杂物。其主要途径是:选择合适的脱氧方法并强化脱氧产物的排出;采用保护浇注措施,减少钢液的二次氧化;适当提高浇注温度,并在保温帽内加发热剂;改善耐火材料质量等。

④ 裂纹

在钢锭内部的裂纹称为内裂,如皮下裂纹、白点、轴心裂纹和柱状晶角交面裂纹等。产生内裂的原因主要与钢的纯洁度、强度和塑性较低有关。此外,还与钢所受的各种应力有关。为防止和减少内裂的发生,应尽量减少钢中气体和夹杂的含量,尽量降低导致产生裂纹的内应力。

钢在浇注过程中或完全凝固后出现在钢锭表面的裂纹称为外裂,有纵向和横向两种。纵裂主要产生在钢液凝固壳薄、强度较低、塑性较差而承受不住钢水静压力的部位。横裂大多由于凝固壳产生局部悬挂,限制钢锭的正常收缩,当凝固层局部存在质量缺陷或外力超过凝固强度时,表面层被拉裂而形成。为减少表面裂纹,应尽量增大浇注初期钢锭凝固壳厚度和减小其不均匀性,同时要尽量消除钢锭凝固过程中阻碍其收缩的因素。

⑤ 结疤、翻皮和皮下气泡

结疤是钢锭表面的一种金属壳皮,大多出现在钢锭下部,易在上注开浇或注流不正时产生。当钢液飞溅在模壁上即被氧化,冷却后不能再与钢液融合,而嵌在钢锭表面成为结疤。为减少结疤的产生,应采用合适的浇注操作,防止钢液飞溅和氧化。

翻皮是钢锭模内钢液表面上氧化膜卷入钢锭表面而造成的。合理的浇注操作和采用保护浇注可防止这种缺陷的产生。

皮下气泡分布在钢锭表面以下 10~15mm 内,当钢锭加热表层氧化脱落时,皮下气泡即暴露并被氧化,锻轧时不能焊合,便在钢材表面形成发纹或裂纹。皮下气泡的产生主要与钢中气体含量高和浇注设备潮湿有关。因此,尽量降低钢中气体、保证浇注设备干燥和减少钢锭模涂料水分等可减少皮下气泡的产生。

2. 沸腾钢钢锭

沸腾钢是脱氧不完全的钢,一般只用弱的脱氧剂锰铁脱氧。由于脱氧后钢液中仍保留一定含量的氧,故在结晶过程中继续发生碳氧反应,有大量 CO 气体逸出,引起锭模内钢水沸腾,故称沸腾钢。由于钢水的强烈沸腾,有利于钢中气体和夹杂物的排除,钢锭表面质量好,残留在钢锭内部的部分气泡能补偿钢液的凝固收缩,故钢锭头部无集中缩孔,切头率低,成材率比镇静钢高。此外,采用上小下大不带保温帽的锭模使脱模、整模简单,成本低;由于钢中碳、硅含量低,故其延展性能、焊接性能和冷冲压性能较好。但钢锭组织不致密、成分偏析较大,钢材力学性能不够均匀。沸腾钢主要用于生产含碳量在 0.06%~0.27% 的低碳钢,并轧制成板、管和线材,用于工程构件和冲压件。

(1) 钢锭的结构及其形成

沸腾钢钢锭的结构由表及里依次由坚壳带、蜂窝气泡带、中间坚固带、二次气泡带和定心带所组成,图 2-10 为其结构示意图。

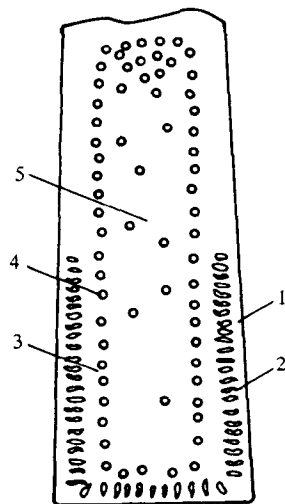


图 2-10 沸腾钢的钢锭结构

- 1-坚壳带;2-蜂窝气泡带;
- 3-中间坚固带;
- 4-二次气泡带;5-锭心带

表面坚壳带是由任意取向的细小等轴晶粒所组成,它是因钢液注入模内时受到模壁的激冷而形成的。坚壳带的厚度是沸腾钢质量的重要标志,如坚壳带薄,钢锭在加热时因表面氧化造成的气泡暴露,气泡内壁被氧化,在锻轧时气泡不能焊合而造成废品。当注速慢、钢液含氧量高、沸腾愈强烈时,气泡易上浮被排除,可得到较厚的坚壳带。

蜂窝气泡带的形成是由于在柱状晶的生长过程中,选分结晶使碳和氧富集于柱状晶粒间的母液内,继续发生碳氧反应生成 CO 气泡。同时由于钢液温度下降,钢中氢、氧不断析出,并向 CO 气泡扩散。随着柱状晶的生长,结晶速度减慢,气泡也逐渐长大。由于钢水静压力增加,气泡不能被排除而残留在柱状晶内,最后形成蜂窝状的长气泡。因此,蜂窝气泡带一般都分布在钢锭下半部。

中间坚固带是在钢锭封顶后,由于钢锭内部形成 CO 气泡需要克服的外部压力突然增大,碳氧反应受到抑制,气泡停止生成,而此时结晶仍在继续进行,从而形成没有气泡的、由柱状晶组成的中间坚固带。

二次气泡带的形成是由于随着结晶过程的进行,凝固前沿母液中的碳和氧的浓度不断富集,同时由于凝固收缩在柱状晶之间形成了小空隙,促使碳氧反应再次发生,但生成的气泡已不能排出,从而形成圆形的二次气泡带,分布在整個钢锭高度上。

锭心带是由粗大等轴晶组成,其形成与镇静钢相仿。但由于在继续结晶过程中碳、氧不断富集,故仍有碳氧反应,生成分散的 CO 小气泡,这时锭心温度又较低,钢液粘度大,气泡便留在锭心带,有的可上浮到钢锭上部汇集成较大的气泡和气囊。

(2) 沸腾钢锭的缺陷及其防止

沸腾钢锭内部和表面的主要缺陷有坚壳带过薄、偏析、上涨和下陷、分层等,其产生原因和防止措施如表 2-1 所示。

表 2-1 沸腾钢钢锭缺陷产生原因及防止措施

缺陷名称	产生原因	防止措施
坚壳带过薄	注温和注速过高或过低;钢液中氧和碳浓度比值过低,钢液沸腾不良	适当控制注温和注速;采用下注法;增加钢液中氧浓度
偏析	钢液在模内过分沸腾	及时封顶,抑制沸腾;控制好钢液的含氧量,保证合适的沸腾强度和沸腾时间;减少钢中偏析元素含量
上涨 (俗称菜花头)	钢液氧化性过低,模内沸腾微弱;钢液中锰偏高;注温偏低	提高钢液中氧浓度或降低锰量,以提高钢液氧化性;适当提高注温
下陷 (俗称靴筒)	注速过快,钢液氧化性过强	适当降低钢液注速和氧的浓度;及时封顶
分层	钢锭头部硫化物和底部氧化物夹杂含量高	减少钢中硫量及硫化物偏析程度;防止钢液过氧化;适当降低注温和注速;采用瓶口模浇注

3. 半镇静钢钢锭

半镇静钢是脱氧程度介于镇静钢和沸腾钢之间的钢,通常先用硅铁在盛钢桶内脱氧,然后再在锭模内加少量铝补充脱氧,采用上小下大的锭模浇注,模内只发生短时间微弱的沸腾。

半镇静钢钢锭的结构介于镇静钢与沸腾钢钢锭之间,按脱氧程度,其结构有偏镇静型、中间型和偏沸腾型三种,如图 2-11 所示。钢液的化学成分、气体含量、浇注速度和锭型等都会影响钢锭的结构。通常对半镇静钢应采用低温快注,因为这不仅可加厚激冷层厚度、加快钢锭的凝固、减少钢锭表面裂纹和降低偏析程度,而且能抑制模内的碳氧反应、减轻脱氧和气体含量对钢锭结构的影响,同时还能消除结疤和减少浮渣卷入钢锭内部,从而可减少结疤和夹层等缺陷。

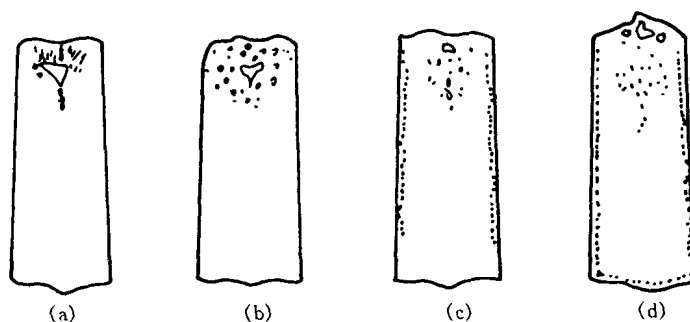


图 2-11 半镇静钢钢锭结构示意图
(a)偏镇静型;(b)中间型;(c),(d)偏沸腾型

半镇静钢与同类的镇静钢、沸腾钢相比,偏析程度比沸腾钢轻而接近镇静钢,故钢锭各部位性能较沸腾钢均匀,从而可减少轧制废品,提高成材率。力学性能优于沸腾钢而接近镇静钢。因此,可用来代替某些镇静钢,从而简化生产工艺,降低成本。但是其脱氧和脱气程度要求严格控制,夹杂物含量高于镇静钢,氧、氮含量较高,钢的时效倾向大。所以半镇静钢一般不宜作重要用途的钢种,目前大多用于生产普通碳素钢和普通低合金钢。

2.3.3 连续铸钢

连续铸钢是钢铁工业在 50 年代出现的一项新技术,它是通过连铸机直接把钢液凝固成钢坯,从而可以逐步代替传统的锭模浇注和钢锭开坯工序,为发展钢铁生产的连续化和自动化创造有利条件。

1. 连铸设备与工艺

迄今为止连铸机的类型有立式、立弯式、弧型、椭圆型和水平式等多种,其特征示意图见图 2-12。其中弧型和椭圆型连铸机由于其设备高度大大降低,故投资低,操作方便,所以目前得到广泛应用。图 2-13 为弧型连铸机工艺流程示意图。由图可见,浇注时盛钢桶中的钢液经过中间罐进入铜制水冷结晶器,通过结晶器侧壁散出热量,使钢液迅速冷却,并凝固成具有一定厚度的钢坯外壳,为避免坯壳与结晶器内表面粘连,通过振动装置使结晶器和铸坯产生相对运动,从而起到脱模作用。从结晶器中形成的坯壳,通过拉坯机从结晶器下部连续不断地被拉出,并进入二次冷却装置,由冷却水喷嘴喷出雾状水均匀地喷射到铸坯表面,使坯壳内的钢液全部凝固,经矫直机矫直后,便可通过切割机切成一定长度的钢坯。

控制连铸工艺的主要参数是注温、注速和冷却强度。

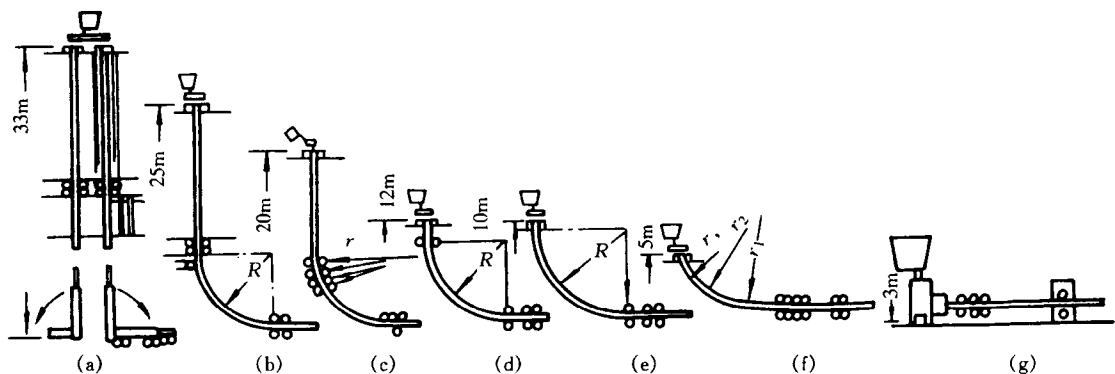


图 2-12 各种连铸机结构特征示意图

- (a)立式;(b)立弯式;(c)直结晶器多点弯曲型;
(d)直结晶器弧型;(e)弧型;(f)椭圆型;(g)水平式

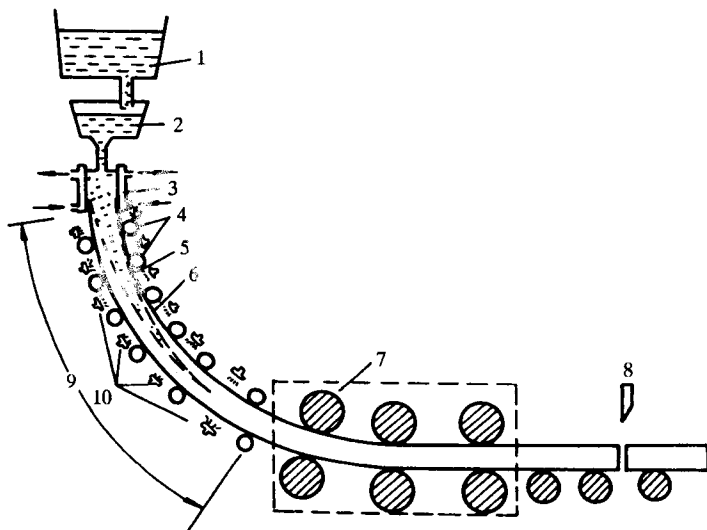


图 2-13 弧形连铸机工艺流程示意图

- 1-盛钢桶;2-中间罐;3-结晶器;4-夹辊;
5-液相穴(铸坯未凝固区域);6-铸坯;7-拉矫机;
8-切割装置;9-二次冷却区;10-冷却水喷嘴

注温通常指中间罐内钢液的温度,其确定原则与模铸相同,但连铸要求较严,由于连铸时间长,而且又增加了中间罐散热,因此大包内钢液温度要求比模铸高 20~50℃。

注速即拉坯速度,因为钢液注入结晶器内的速度与自结晶器内拉出铸坯的速度是相一致的。拉坯速度主要由铸坯断面形状、尺寸、钢种和设备状态等因素确定,通常可根据经验公式求得,并根据注温作适当调整。拉坯速度的计算公式为

$$V = KL/A \quad (2-30)$$

式中 V 为拉坯速度(m/min); L 为铸坯横断面周长(mm); A 为铸坯横断面面积(mm²); K 为

系数($\text{m}\cdot\text{mm}/\text{min}$),它由钢种、结晶器长度与结构、冷却制度等决定,方坯为45~75,矩形坯为45~60,圆形坯为35~45。一般小断面铸坯K值取上限,大断面铸坯取下限。

为了保证钢液及时凝固,因此要求结晶器和二次冷却装置有相应的冷却强度。若冷却强度过小,则不仅不能保证坯壳厚度,而且也不能保证铸坯在二次冷却区完全凝固,容易引起拉漏或切漏事故,同时还影响拉坯速度的提高。冷却强度若过大,则铸坯凝固快,在坯壳与结晶器间的气隙过早形成,使铸坯向结晶器传热减少,从而影响拉坯速度的提高,而且过分冷却易使铸坯产生裂纹。冷却强度主要决定于结晶器和二次冷却装置的用水量。为保证铸坯冷却均匀,避免产生裂纹,水的分配原则上应上多下少,外弧多于内弧。

2. 铸坯的结构和质量

连铸与模铸相比,其钢坯凝固的特点是冷却强度大,钢坯凝固速度快,结构致密;沿连铸机任一位置钢液的凝固条件都不随时间变化,故铸坯长度方向上结构比较均匀;铸坯中未凝固钢液强制循环区小,自然对流差,加之凝固速度快,故铸坯成分均匀,偏析小,夹杂物排除差。

连铸坯的结构与模铸钢锭基本相同,当连铸镇静钢时,铸坯横断面上一般也有三个晶带,但由于连铸坯表层的凝固速率、结晶前沿与表面间的温度梯度比钢锭的大,故其激冷层较厚,柱状晶发达,晶粒也要细一些,有时没有锭心带。连铸沸腾钢时,铸坯内部也有五带组成,但由于连铸的冷却特点,铸坯的坚壳带较厚,当注速较慢时,钢液静压头增长缓慢,气泡能在钢液凝固过程中自由逸出,致使有时不存在二次气泡带和中间坚固带。

连铸坯的主要缺陷有内裂、中心疏松、皮下气泡、非金属夹杂、表面裂纹、菱变和鼓肚、疤皮、夹渣、重皮和重接等,其产生条件和机理本质上与模铸钢锭基本相同,只要选择合适的注温和注速;控制好二次冷却制度;采用保护浇注措施,避免二次氧化;提高钢的质量;严格浇注操作和保证设备正常运转,基本上可以防止上述缺陷的产生。

由于连铸的冷却和凝固特点,连续铸钢的内在质量较模铸钢锭好,主要表现在钢水被耐火材料的污染少,故钢坯中硅酸盐夹杂低,且夹杂物总量也明显减少;铸坯内部的显微偏析和区域偏析倾向小,且合金元素和杂质元素的含量基本一致。正由于连铸钢坯有较好的内在质量,因而可明显改善轧制后钢材的横向冲出韧性。

连铸与传统模铸相比还具有以下优点:它不需要整模、脱模设备,省去了初轧工序,因而使工艺流程大大缩短,不仅节省了投资,而且提高了生产率;钢坯切头率低,使成材率大幅度提高;降低了浇注系统原材料及能耗;节省人力,减轻劳动强度,有利于钢铁生产的连续化和自动化。目前连续铸钢能浇注从碳素钢、一般合金钢到特殊钢的几乎所有钢种。

2.4 钢的冶金质量及其控制

钢材的生产要经过冶炼、浇注和锻轧等工艺过程,这些工艺过程所控制的质量一般称为冶金质量。钢的冶金质量的好坏,不仅影响机件在加工制造过程中工艺性能的优劣,而且对机件的使用性能和服役寿命的高低有着很大的影响。为此,必须首先讨论钢在冶炼和浇注过程中的一些主要因素对钢的质量的影响及其控制。

2.4.1 钢的化学成分的影响及其控制

从钢的冶炼过程中已经知道,不管哪种钢都不可避免地含有硅、锰、磷、硫和氢、氮、氧等元素,其含量与冶炼时所用的原材料、燃料、冶炼方法和工艺操作等有关,它们在冶炼过程中未能除去,而是以固溶体或非金属夹杂物的形式存在于钢中,通常把这些元素称为常存元素。当冶

炼时原材料中使用废钢或一定产地的生铁时,钢中还会含有其它一些元素,它们在炼钢过程中也未能去除,通常称此为残存元素。在冶炼合金钢时,为获得一定的组织和性能,特意向钢中加入某些元素,称此为合金元素。为保证钢材的质量,在各种标准规范中,对不同钢的化学成分都有一定的规格限制,且成分的波动范围应尽量小,确保少量或微量合金元素有效地加入,只有钢的成分得到了保证,才能保证其有稳定的性能。以下主要讨论常存元素对钢的质量和性能的影响及其控制。

1. 硅和锰

硅和锰是炼钢过程中随脱氧剂进入钢中的。部分硅和锰可把钢液中的 $[\text{FeO}]$ 还原成铁,并形成 SiO_2 和 MnO 。锰还能与钢液中的硫形成 MnS ,减轻硫的有害作用。这些反应产物大部分进入炉渣,小部分残留于钢中成为非金属夹杂,通常不利于钢的性能。硅和锰均可固溶于奥氏体和铁素体中,产生固溶强化,从而提高钢的强度。由此可见,硅和锰是钢中有益元素。但是,硅在强化的同时降低钢的塑韧性,因此一般把硅量限制在保证脱氧水平,镇静钢中硅量通常在 $0.17\% \sim 0.37\%$ 左右,而沸腾钢中硅含量只有 $0.03\% \sim 0.07\%$ 。锰与硅有所不同,它还可细化铁素体晶粒,增加珠光体相对量和弥散度,因此不仅可进一步提高钢的强度,而且还可改善钢的塑性和韧性。碳钢中锰的含量通常控制在 $0.25\% \sim 0.8\%$ 范围内。在优质碳素结构钢中,随碳量的增加,锰量可适当提高到中上限,以提高钢的淬透性,但在优质碳素工具钢中,锰量限制得很低,一般为 $0.2\% \sim 0.4\%$,高优质碳素工具钢限制更严,不仅其量低,且上下限波动范围小,为 $0.15\% \sim 0.3\%$,这是因为锰是显著降低马氏体转变点的元素,锰量高会增加钢的淬裂倾向。

2. 硫

硫主要由炼钢原料、燃料中带入钢中,它是在冶炼时不能除尽的有害杂质。由图 2-14 Fe-S 相图可知,硫只能溶于钢液,而在固态铁中溶解度极小。当钢中含锰量低时,硫在钢中主要以硫化铁形式存在,其熔点为 1190°C ;含锰高时亦有硫化锰存在。硫对钢质量的影响主要表现在:

(1) 恶化钢的热加工性能

从图 2-14 可见,碳化铁在液态铁中无限溶解,但在固态铁中硫化铁的溶解度极小,它与 $\gamma\text{-Fe}$ 在 989°C 形成 $(\text{FeS} + \gamma\text{-Fe})$ 共晶,由于选分结晶的结果,使这种低熔共晶析集在奥氏体晶界上,形成连续或不连续网状组织,若把含有这种低熔点硫化物共晶体的钢加热到高温进行热轧(一般加热温度为 $1250 \sim 1350^\circ\text{C}$),共晶体就会熔化,一经锻轧,钢就会沿奥氏体晶界开裂,造成钢的热脆,严重恶化钢的热加工性能。为了抑制硫的这种有害影响,必须提高钢中锰的含量,因为它与硫的亲合力大于铁与硫的亲合力,因此可形成稳定的硫化锰,其熔点为 1260°C ,远高于热加工温度,且硫化锰在高温下有一定的塑性,从而可避免热脆的发生。此外,钢中含有钛或锆也可减轻热脆,因为它们能和硫形成高熔点硫化物,在钢液凝固过程中能以粒状夹杂物均匀分布在晶粒内部或晶界处。

(2) 使钢的铸造性能和焊接性能变坏

铸钢件虽不经锻造,但含硫量高时也会引起铸件在铸造应力作用下发生热裂。钢中含硫高还会增大钢在焊接时的热裂倾向,而且在焊接过程中硫易氧化,生成二氧化硫气体逸出,导致在焊缝金属中产生气孔和疏松,从而降低焊接接头的强度。

(3) 降低钢的使用性能

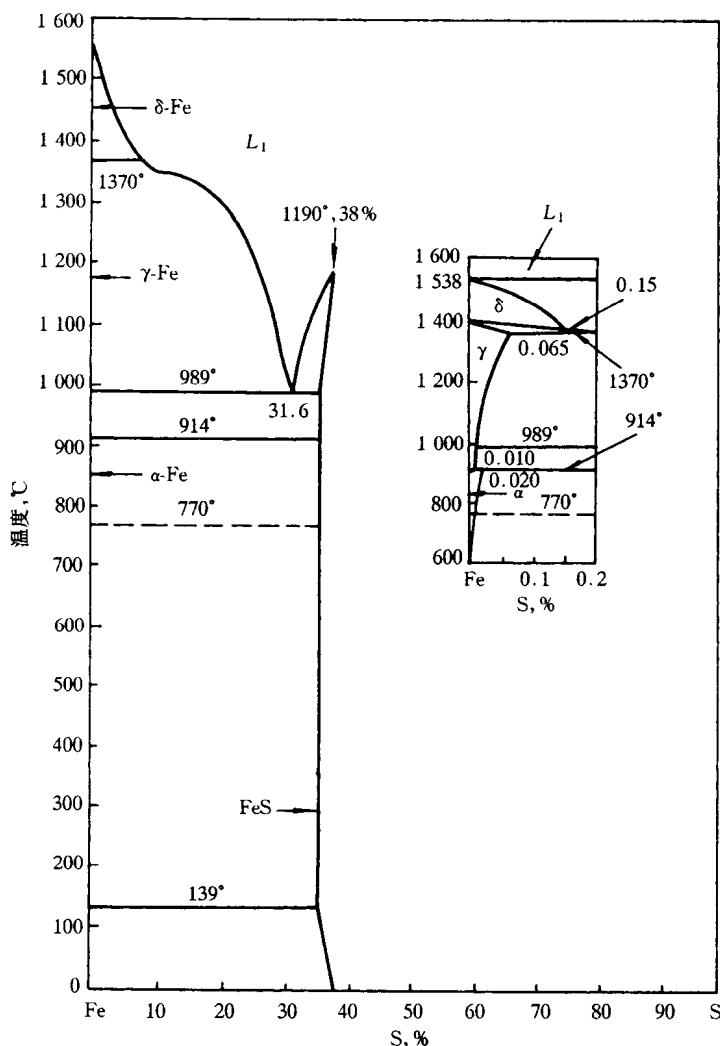


图 2-14 铁硫相图

钢中硫量高时,硫化物夹杂相应增多,在热加工时,硫化物夹杂(主要是硫化锰)会沿锻轧方向伸长,使钢材横向的塑韧性显著低于纵向。当钢中含硫大于 0.06% 时,会显著恶化钢的耐蚀性。硅钢中含硫高会增加磁滞损失。硫的严重偏析也会对钢的力学性能带来不利影响。

综上所述,硫对绝大部分钢种是有害的,因此必须严格控制钢中硫含量,通常规定一般钢含硫量 $\leq 0.05\%$,优质钢含硫量 $\leq 0.04\%$,高优质钢含硫量 $\leq 0.03\%$,可见钢中含硫量的多寡是衡量钢冶金质量的重要标志之一。

应当指出,硫也能改善钢的某些性能,例如硫能改善钢的切削加工性能,因此易削钢中硫可高达 0.08%~0.3%。在硅钢中,可利用硫化锰作为有利夹杂,获得良好电磁性能取向的硅钢片。

3. 磷

磷也是炼钢过程中不能除尽的元素,它在大多数钢中是有害的,主要表现在:

(1) 磷使钢的偏析严重

由于磷显著扩大液固两相区,因此使钢锭或铸件在凝固时会强烈地产生枝晶偏析,而且通过热处理也不易消除。枝晶偏析会使钢在锻轧过程中易产生带状组织,造成钢材纵横向性能不一;在零件热处理时易产生变形和开裂。

(2) 磷含量高时钢会发生冷脆

这是由于钢中的磷能全部溶于铁素体中,有很强的固溶强化作用,使钢的强度和硬度显著升高。但是磷强烈地降低钢的塑性的韧性,特别是低温韧性,使韧脆转变温度升高,增大脆性断裂的倾向,通常称此为冷脆。钢中含碳量越高时,这种脆化作用越严重。

(3) 磷促进钢的回火脆性,还使钢的焊接性能变坏

由此可见,根据用途要严格控制钢的含磷量:普通钢含磷量 $\leq 0.045\%$,优质钢含磷量 $\leq 0.03\%$,高优质钢含磷量 $\leq 0.02\%$ 。

但是,磷的有害作用在一定条件下也可以加以利用。例如炮弹钢($0.6\% \sim 0.9\% \text{C}$, $0.6\% \sim 1.0\% \text{Mn}$)中加入较多的磷,可使钢脆性增大,炮弹爆炸时碎片增多,从而可提高炮弹的杀伤力。在易削钢中把磷量提高到 $0.08\% \sim 0.15\%$,使铁素体适当脆化,可改善低碳钢的切削加工性能。此外,磷不仅可提高钢的强度,而且可以提高钢在大气中的抗蚀性,特别是当钢中同时含有铜时,它的作用更为明显。因此,磷可作为合金元素在一些低合金高强度钢中加以利用。

最后还要指出,钢中碳和合金元素的波动范围以及残存元素的含量也影响钢的质量,因为钢中碳和合金元素的波动范围大、残存元素的含量高不仅会影响热处理工艺的稳定性,而且会引起热处理后的力学性能产生较大的波动,所以优质钢的碳和合金元素的允许波动范围小,并严格限制残存元素的含量,以保证零件热处理工艺性能和热处理后力学性能的稳定性。

2.4.2 钢中气体的影响及其控制

钢中气体主要是指溶解在钢中的氢和氮,它们来源于炼钢原材料、空气等。表 2-2 列出了不同炼钢方法时钢中气体的大致含量。由表可见,碱性顶吹氧气转炉钢的含气量最少。钢中气体含量是影响钢质量的重要因素,但常为人们所忽视,实际上它们对钢的危害不亚于硫和磷,有时甚至更危险。

表 2-2 不同炼钢方法钢中气体大致含量

炼钢方法	钢 种	[H], ml/100g	[N], %
碱性平炉	碳素镇静钢	5~7	0.004~0.006
碱性电弧炉	低合金结构钢	4~7	0.007~0.014
碱性顶吹氧气转炉	低碳镇静钢	3~5	0.002~0.004
碱性底吹氧气转炉	低碳镇静钢	5~12	0.002~0.005
碱性侧吹氧气转炉	低碳镇静钢	5~7	0.002~0.004

1. 氢

氢在钢中基本上是有损无益,且随钢的强度的提高,危害性增大,主要是引起氢脆和产生白点。

(1) 氢脆

钢中只要含有 0.5ml/100g 的氢就可引起氢脆,使钢的塑性特别是断面收缩率明显降低,而对其它力学性能影响不大。氢脆属于应变时效型脆性,亦称滞后破坏,表现为在应力作用下经过一段时间后钢突然出现沿晶脆断。氢所造成的这种脆性主要与在应力作用下的应变速度和试验温度有关,当应变速度较慢、特别是慢速拉伸试验时最能显示这种脆性。试验温度一般在 $-100 \sim +100^{\circ}\text{C}$ 范围内,以室温附近最敏感。这是因为氢脆断裂过程是由钢中氢原子在应力作用下扩散所控制的,当形变速度较慢时,氢原子在应力的作用下扩散到位错附近,形成柯氏气团。产生钉扎作用,使位错运动受阻,出现严重应力集中而导致裂纹的萌生和扩展。温度低时氢原子扩散能力差,扩散速度跟不上位错在应力作用下的运动速度,起不到钉扎位错的作用;温度过高,尽管氢原子扩散速度很快,但位错的热振动加剧,使氢原子对位错的钉扎作用相对减弱。因此,温度过低或过高氢脆均不明显。

(2) 白点

当钢中含氢量高达了 3ml/100g 左右时,经锻轧后在钢材内部会产生白点。它是钢中的内部裂纹,大多位于钢材的致密部分,在经浸蚀后的横向低倍断口上可见到发丝状的裂纹,而在纵向断口上则呈现出圆形或椭圆形的银白色斑点,故称为白点。白点通常主要出现在珠光体钢、马氏体钢和贝氏体钢的轧材或锻坯中,尤其在镍铬钢中最敏感,且截面尺寸越大越易出现白点。而在铁素体钢、奥氏体钢和莱氏体钢等高合金钢中以及碳钢中均很少见到白点;在钢锭或铸件中一般也很少遇到白点。

白点是一种非常危险的缺陷,它的存在不仅会大大降低钢的力学性能,使零件在淬火时裂纹会逐渐扩展,甚至开裂,而且机件在服役过程中易发生突然的脆性断裂。历史上曾因白点而发生过多起重大事故,例如在第一次世界大战期间,美国飞机发动机轴因存在白点而突然断裂,造成飞机失事。在 50 年代,美国曾发生多起汽轮机转子或发电机转子的飞裂事故,也大多与钢中出现白点有关。所以白点是一种不允许存在的缺陷。

钢中产生白点的原因一般认为是由氢和应力联合作用的结果。氢的存在是钢中产生白点的根本原因,因为它造成氢脆,使钢的塑性降低,当氢量达到一定值时会使钢完全变脆,特别是在局部地区更易实现,此时如果再附加一定的应力作用,便会在局部地区出现裂纹,白点就此而形成。钢中应力可能主要来自原子氢扩散聚集成分子氢,对钢产生高的压力,以及冷却时奥氏体发生转变所产生的组织应力。为了防止白点的产生,应尽量降低钢中的氢含量。在实际生产中最根本的办法是在炼钢、浇注时采用真空冶炼、真空浇注和钢液真空除气,使钢中氢含量降到不能形成白点的程度。另一办法是采用锻后热处理,即进行 $600 \sim 650^{\circ}\text{C}$ 的去氢退火,这是因为氢在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中扩散系数大得多,且随温度的升高而增大,如图 2-15 所示。

2. 氮

氮在钢中的有害作用主要是引起钢的淬火时效和应变时效,从而使钢的强度、硬度升高、塑性、韧性降低,冷脆转变温度升高,使钢变脆。造成淬火时效脆性的原因是由于氮在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度随温度下降而降低,快冷时氮在钢中处于过饱和状态,当在室温停留或受热过程中,钢中氮原子将不断向晶界和晶内缺陷处聚集或析出弥散的超显微氮化物阻碍位错的运动,导致钢的脆化。当钢中含氧量较高时,会加剧淬火时效脆性。因此,沸腾钢的淬火时效倾向大于镇静钢。应变时效脆性是由于经冷变形后钢中位错密度显著增加,氮和碳等间隙原子扩散到

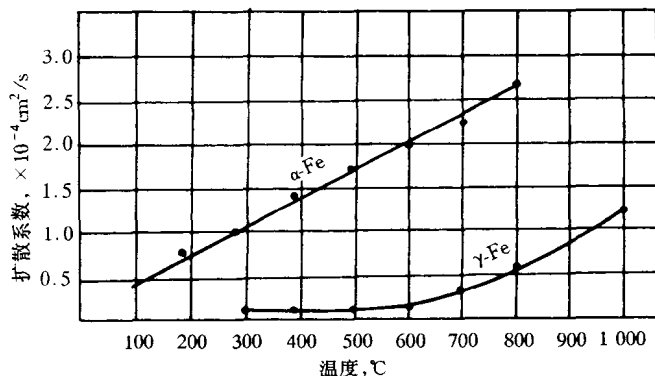


图 2-15 氢在 α -Fe 和 γ -Fe 中的扩散系数

位错处牢固地钉扎位错,从而引起脆化。

时效脆性对用来制造桥梁、船舶、锅炉、化工容器等工程构件的钢是十分不利的,会影响构件使用的安全性,有时甚至是发生灾难性事故的原因。为防止时效的发生,向钢中加入少量的铝、钒、钛、铌、锆等碳、氮化合物形成元素,使氮、碳原子固定在稳定的氮化物和碳化物中,可有效地防止时效的发生。

钢中含氮较高时还易形成气泡和疏松,皮下气泡在热轧时易产生裂纹。

氮的有益作用在于它与铝、钒等所形成的氮化物可细化钢的晶粒,强化铁素体基体,从而提高低合金高强度钢的强韧性。在奥氏体不锈钢和耐热钢中加氮可代替部分镍,促进奥氏体的形成。

为降低钢中气体,其主要途径是严格控制原材料质量和氧气的纯度,并对原材料和冶炼浇注设备进行干燥和烘烤;完善冶炼操作,强化排气,保持熔池活跃沸腾;采用钢液炉外脱气处理(例如钢包吹氩、真空处理等)和采取保护浇注措施等。

2.4.3 钢中非金属夹杂物的影响及其控制

钢中非金属夹杂物主要是指钢中的铁及其它元素与氧、硫、氮等作用形成的化合物,如 FeO , MnO , Al_2O_3 , SiO_2 , FeS , TiN , AlN 等,它们是在冶炼和凝固过程中由于钢中气体与脱氧剂、铁和其它元素的化学反应产物未能全部上浮而残留在钢中,或者是在高温下溶解在钢中的硫、氧、氮等的非金属物质,由于溶解度降低从钢中以夹杂物形式析出而存在于钢中,通常称此为内生夹杂物,它比较细小,不易控制。此外,在炼钢和浇注时混入钢液中的耐火材料碎片和熔渣在钢锭凝固时未能上浮而存在于钢中,其成分也大多是硅、铝、铁、铬、钙和镁的氧化物,通常称此为外来夹杂物,一般比较粗大,在操作时有可能避免。

1. 钢中非金属夹杂物的类型

钢中常见的非金属夹杂物主要是氧化物、硫化物、氮化物和硅酸盐四类。

(1) 氧化物

钢中氧化物主要是在冶炼末期加入脱氧剂时形成的,虽然大部分脱氧产物进入炉渣,但还有一定数量的氧化物残存于钢液内部。常见的简单氧化物有 FeO , MnO , SiO_2 , 和 Al_2O_3 等。 FeO 和 MnO 在钢中大多以大小不等的颗粒状存在,其性质甚脆,压力加工时不变形。 SiO_2 在钢中以球状分布。 Al_2O_3 硬度高,性质很脆,经压力加工后在钢中沿变形方向成群分布,都为

不规则的细小颗粒,主要见于以铝脱氧和用铝合金化的钢中。实际上钢中氧化物常以上述简单氧化物的复合物存在,如 $\text{FeO} \cdot \text{MnO}$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等复合氧化物或铁、锰、铝的硅酸盐。

(2) 硫化物

钢中硫化物很少单独以 FeS 和 MnS 形式存在。 FeS 与 Fe 在 989°C 可形成共晶体,由于熔点低,所以常呈薄膜或链状分布在晶界,当钢锭凝固强烈收缩时或在随后热加工时会发生热脆。 MnS 熔点高,先于铁凝固,故以球状或粒状分布于晶内,对钢的危害比 FeS 小。为防止硫化铁共晶的危害,钢中的锰硫比至少为 3~8。由于硫化锰能大量溶解硫化铁,所以钢中常见的硫化物夹杂大多是以硫化锰为基的 MnS-FeS 固溶体,而最常见的实质上是硫化物与氧化物的复合物。根据钢的脱氧程度的不同,这种复合硫化物的形态有三种。当脱氧不充分、钢中含氧量大于 0.02% 时,形成 I 型硫化物,它是铁锰硅酸盐和硫化铁的复合物,呈较大的球状,分布在树枝间隙,它对性能的各向异性上影响最小,一般出现在沸腾钢中;当加入适量的铝进行充分脱氧,钢中含氧量小于 0.01% 时,形成 II 型硫化物,它是由低熔点的共晶硫化物 (FeS-MnS) 和三氧化二铝所组成的复合物,呈枝晶间共晶形态分布在初生晶的晶界上,经锻轧后会引引起钢材塑韧性的急剧下降,一般出现在镇静钢中;当加过量的铝进行脱氧时,形成 III 型硫化物,它的组成以硫化锰为主,熔点较高,呈不规则的角状形态分布在晶内,它对轧制后钢材横向性能的影响较小,常出现在完全脱氧钢中。

(3) 氮化物

在普通碳钢和低合金钢中常见的氮化物为氮化铝,一般认为它是弥散而难熔的超显微夹杂物,分布在晶界和晶内,有利于细化晶粒和提高钢的强韧性。

(4) 硅酸盐

用锰铁、硅铁或硅锰合金脱氧时,氧化物都以硅酸盐形式存在。钢中硅酸盐夹杂物成分较复杂,常见的有硅酸亚铁 ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)、硅酸锰 ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$)、铁锰硅酸盐 ($n\text{FeO} \cdot m\text{MnO} \cdot p\text{SiO}_2$)、硅酸铝 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 和锰铝硅酸盐 ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 等。铸态下硅酸盐夹杂物大多呈球状,其大小与凝固速度及其中氧化硅的含量有关,冷速愈慢、氧化硅含量愈高,则夹杂物的尺寸愈大,通常硅酸盐夹杂的尺寸均比其它各类夹杂大。经锻轧后大部分硅酸盐能变形,仅当 SiO_2 比例较高时变形较困难。

2. 非金属夹杂物对钢的性能的影响

钢中非金属夹杂物对钢的性能有很大的影响,其影响的程度主要取决于夹杂物的类型、数量、大小、形状和分布。通常非金属夹杂物对钢的使用性能和工艺性能大多是不利的,但在有些情况下也可加以利用。

(1) 对钢的力学性能的影响

由于非金属夹杂物破坏了钢的基体的连续性,同时会产生较大的应力集中和成为显微裂纹的起源,在应力的作用下往往成为裂纹的萌生点,从而不同程度地影响钢的力学性能,特别是损害钢的塑性、韧性和疲劳强度,常导致机件的早期失效。

当铸钢中存在枝晶间共晶形态 II 型硫化物时,其塑性很低,容易引起热裂。为此,要加较多的铝脱氧,使硫化物变为 III 型。如果非金属夹杂物沿晶界呈网状分布时,会使铸钢的冲击韧性显著降低。经压力加工的钢材由于大部分硅酸盐和 II 型、III 型硫化物有一定塑性,它们会沿轧制方向伸长,从而造成各向异性,使横向的塑韧性明显低于纵向。

非金属夹杂物还显著降低钢的疲劳强度,特别是高强度钢中更为明显,其中以氧化物夹杂

(尤其是脆性 Al_2O_3)、球状不变形夹杂(钙铝酸盐、纯 SiO_2 和 SiO_2 含量大于 70% 的硅酸盐)最为有害。而塑性硫化物夹杂不影响疲劳强度。目前认为这主要与夹杂物和金属基体间的膨胀系数的差别有关,当夹杂物的膨胀系数小于金属基体的膨胀系数时,在淬火冷却后由于基体收缩受阻,使夹杂物与基体的界面上产生拉应力,从而降低钢的疲劳强度,通常氧化物类夹杂属此。相反,如夹杂物的膨胀系数大于基体的膨胀系数,则淬火后夹杂物收缩大于基体,因而在夹杂物与基体间形成显微空隙,它不会形成拉应力,且这些显微空隙可成为氢或其它气体的去处,故可能是无害而有益的,硫化物类夹杂属于此。此外,对于同一类型的 Al_2O_3 夹杂,疲劳极限随其含量的增加而下降。当其它条件相同时,夹杂物颗粒愈大,则不利影响愈大,且多角状夹杂物的影响大于球状夹杂物的影响。试验还指出,即使很细小的粒状夹杂物分布在表层时也是有害的,而分布在内部的夹杂物只有尺寸大于 $60\mu\text{m}$ 时才带来不利影响。

(2) 对钢的化学、物理性能影响

处在腐蚀介质中服役的钢制件,当存在大量的非金属夹杂物时,会使钢的抗蚀性显著降低,这是因为夹杂物和钢基体的电极电位不同,硫化物、氧化物和硅酸盐等夹杂物的电位比基体电位高,故这此夹杂物都是阴极,而基体为阳极,从而构成腐蚀电池,引起电化学腐蚀,致使夹杂物与基体交界处发生点腐蚀。此外,钢中的硫化物易为酸所溶解,并产生硫化氢,加速钢的腐蚀;在钢中夹杂物聚集区由于组织疏松,易积聚大量的液体腐蚀介质,大大降低钢的耐蚀性;在腐蚀介质中服役的动载荷机件,当机件表面存在夹杂物时,首先在夹杂物处引起腐蚀,形成缺口,并不断向内部扩展成疲劳裂纹,导致腐蚀疲劳破坏。

由于非金属夹杂不是铁磁性物质,它的存在减少了铁磁性基体的体积,破坏了基体的连续性,且使基体变形时产生内应力,造成基体磁化不均,从而会降低钢的磁性。但是在一定条件下,弥散分布的微小夹杂($\sim 0.1\mu\text{m}$)对冷轧硅钢片有利于形成单一取向的再结晶退火织构,高温退火时有利于得到大晶粒的硅钢片,以增大磁性。

(3) 对钢的工艺性能的影响

钢中非金属夹杂多时,会使钢的流动性降低,并影响铸件的表面质量。大量夹杂物在铸钢件中偏析,常常是铸钢件产生热裂纹的主要原因,这是因为大量沿晶界分布的低熔点夹杂物降低了钢晶粒间的结合力,在铸件冷却时所产生的热应力和组织应力的作用下形成裂纹。

钢中非金属夹杂物降低了钢的塑性和韧性,必然会使钢的冷变形性能变坏。钢在冷轧、冷拉、冷挤压和冲压过程中,不仅会因非金属夹杂物过多而引起裂纹,而且还会降低制品的表面质量和损坏模具。在热轧和锻造过程中,钢材也常因硫化铁及其共晶体引起裂纹,这是因为硫化铁及其与铁或氧化亚铁形成的共晶体的熔点都很低,而一般钢均在 $1200\sim 800^\circ\text{C}$ 温度范围内进行热压力加工,上述夹杂物在此温度范围内已呈熔融状态,从而降低了钢晶粒间的结合力和热塑性,在锻轧时首先在夹杂物处产生裂纹,常称此为热裂。

钢中夹杂物对切削加工性能的影响与夹杂物的性质有关,硬度高的脆性氧化物(如 Al_2O_3)和硅酸盐夹杂物不利于切削加工,它们不仅增大零件的粗糙度,而且还使刀具过早地磨损。但是,硫化物(如 MnS)夹杂可改善钢的切削加工性能,因为硫化物破坏了钢的连续性,易产生应力集中,形成裂纹源,因而增加了钢的脆性,使切屑易断。据此,在一些情况下可向钢中加入一定量的硫、铅、硒、碲和钙等元素,它们能和钢中其它元素结合而形成夹杂,来改善钢的切削加工性能,但是这往往使钢的其它性能变坏,例如在不锈钢中加硫或硒后,切削加工性能得到了改善,但却使钢的耐蚀性和冲击韧性降低,所以实际应用不多,且只能用于受力不大的

零件。

钢中若有大块非金属夹杂物存在,它会起着局部缺口的作用,常是导致零件淬火开裂的重要因素之一。钢在氮化处理时若表面存在大量非金属夹杂物,氮向内部的扩散会受到阻碍而大量聚集在夹杂周围,引起氮化层局部体积的急剧膨胀而出现起泡现象,此种情况大多出现在为 Al_2O_3 夹杂所污染的 38CrMoAl 专用氮化钢中。

钢中非金属夹杂物也是焊缝产生热裂纹的主要原因,这种裂纹多见于晶界有大量低熔点硫化物非金属夹杂物及其共晶的焊缝熔合处。

3. 减少钢中非金属夹杂物的途径

综上所述,由于在大多数情况下钢中非金属夹杂物对钢的性能是不利的,因此必须对其严格限制。减少钢中非金属夹杂物的主要途径是从冶炼和浇注工艺上采取措施:如选用纯净的原材料和高质量的耐火材料,保证有良好的炉衬;氧化期保证有一定的脱碳量和脱碳速度,使钢液能充分沸腾,以利于排除夹杂;还原期采用合理的脱氧制度;出钢后使钢液在钢包内保持一定的镇静时间,以利夹杂上浮等。此外,由于钢中非金属夹杂与钢中气体含量密切相关,因此减少钢中气体含量对减少钢中夹杂有很大的意义。所以在炼钢生产中采用真空熔炼、电渣重熔、钢液真空处理、惰性气体净化和渣洗等新技术可以卓有成效地减少钢中气体和非金属夹杂物。

2.4.4 钢中偏析的影响及其控制

前已述及钢中通常可以产生枝晶偏析和区域偏析,它们都会在不同程度上影响钢的质量。

结构钢中如果存在比较严重的枝晶偏析,不仅会引起铸钢的热裂、降低铸钢的力学性能,而且经热加工后易形成带状组织,造成力学性能的各向异性,并恶化加工性能。为减轻结构钢的枝晶偏析,通常采用高温长时扩散退火。

在工具钢中产生的显微偏析主要表现为碳化物的不均匀分布,特别在高合金工具钢中更为突出,经轧制后常形成网状或带状碳化物,严重的带状或网状碳化物会造成性能的各向异性,降低钢的强度、塑性和耐磨性,尤其是使横向的塑韧性降低。此外,还会恶化工艺性能,在锻造时容易引起开裂;热处理时易过热,增大变形开裂倾向,造成回火不足,降低钢的红硬性等。为了减轻碳化物的偏析,除采用电渣重熔、浇注时加孕育剂、采用小锭模或扁锭模浇注外,还可采用连续浇注和快速凝固技术;在锻造时采用大的锻造比进行反复锻造,可有效地降低碳化物的偏析程度。

区域偏析对钢的性能有重要影响,例如零件热处理后横截面上不能得到均匀一致的组织 and 性能,严重的区域偏析可使零件在冷热加工和热处理时在杂质元素和夹杂的偏析区开裂。降低钢中杂质元素、气体和夹杂物的含量和改善浇注工艺可减轻钢中区域偏析。

2.5 特殊炼钢法

随着现代工程技术的飞速发展,特别是航空、航天、海洋、电子和核工业等方面的需求不断增长,对钢的质量要求也日益多样化和严格化,尤其是要求钢材化学成分稳定、波动范围要尽量小,确保微量元素有效地加入,最大限度地降低钢中有害杂质元素、有害气体和非金属夹杂物的含量,力求减少钢锭的偏析、疏松等缺陷,以获得高纯净和高均匀致密的铸锭,从而保证钢材性能具有高的稳定性和可靠性。为此,一般的炼钢方法无论在质量上和生产率上已远远不能满足要求。目前,提高钢冶金质量的主要途径有二:其一是采用钢液炉外精炼技术,其二是

采用特殊炼钢方法。

2.5.1 钢液炉外精炼

钢液炉外精炼实际上就是把一般炼钢炉内要完成的精炼任务移至炉外另一装置中进行,这样在一般转炉、电弧炉和平炉内进行粗精炼,而在钢包或专用容器中进行最终精炼,在国外称此为二次炼钢。钢液炉外精炼的主要任务是:脱碳、脱硫、脱磷、脱氧、去气、去除非金属夹杂物或改变其形态;调整和均匀钢液的成分、温度;添加特殊元素以及细化晶粒等。为了完成这些任务可采用不同的炉外精炼方法,现有的炉外精炼方法很多,其中最主要的有合成渣洗、钢包吹氩、喷吹粉料、真空处理和钢包精炼等。

炉外精炼是从 50 年代以来发展的炼钢新技术,一般的炼钢炉都可以配合上述精炼方法的一种或几种进行炉外精炼。因此,它的应用范围广,适应性强,而且可改善钢的质量,提高炼钢效率,节约能源和降低原材料消耗,降低生产成本,所以近年来炉外精炼在国内外已得到了迅速发展和广泛应用。

1. 合成渣洗法

合成渣洗的主要目的是降低钢中氧、硫和夹杂物含量。为此,要求合成渣具有较高的碱度和还原性、较低的熔点以及良好的流动性。表 2-3 为转炉、电炉和平炉用合成渣的成分。当钢液从一定高度注入盛有合成渣的钢包时,借助于钢液的冲击力搅拌钢液,大大增加了钢液与渣的接触面积,促使充分发生反应,加快精炼的进行,使氧和硫进入合成渣。合成渣洗可使钢中含氧量降低至 0.002%,硫降至 0.003%,脱硫率可达 50%~80%,非金属夹杂物明显降低,从而使钢的塑性、韧性和耐寒性提高。合成渣洗法是一种比较廉价的炉外处理方法,它作为提高转炉、电炉和平炉钢的纯洁度措施已广泛应用于制造高强度钢板、钢管、航空及耐寒和深冲变形机件的钢种。

表 2-3 合成渣的化学成分(%)

渣	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	S
电炉渣	42~56	11~21	14~22	9.20	0.4~0.8	0.05~0.29	1.0~5.0	0.2~0.8
罐内石灰粘土合成渣	50.91	3.34	16.14	22.27	0.52	—	—	0.18
罐内脱氧渣	57.7	5~8	13.4	6.0	1.78	1.03	9.25	0.64

2. 钢包吹氩

钢包吹氩的主要目的是去除钢中气体和夹杂、均匀钢液成分和温度,它也是一种成本低而简便的炉外处理方法。当氩气吹入钢包时,引起钢液的搅拌和气泡的上浮,对钢液进行清洗,使夹杂物上浮和带走有害气体,并均匀钢液成分和温度,此外还有利于碳氧反应的继续进行,可起到脱氧和脱碳作用,并提高脱气效果,从而达到精炼钢液的目的。但是简单钢包吹氩的脱氧效果是有限的,因为钢水和空气接触可造成二次氧化。为此,可采用合成渣吹氩法或电弧加热的钢包吹氩(称 LF 法,是盛钢桶炉 Ladle Furnace 的简称),不仅可提高吹氩的脱氧效果,而且更有利于除去夹杂和降低硫含量,大大提高钢的纯洁度。此外,还易调整成分,生产率高,可与转炉一起进行双联操作。由于吹氩进一步纯净了钢液,使钢的塑性、韧性和抗蚀性得到了明显的改善。

3. 钢包喷吹粉末(喷射冶金)

通常用氩气将精炼剂 Ca , Mg , Re , Ca-Si 和 CaC_2 等粉剂喷入钢液进行精炼的方法称为喷射冶金。喷粉精炼的主要目的有三: 其一是脱硫, 例如喷吹 10min, 硫量可由 0.02% 降至 0.006%~0.01%, 且不成易变形的硫化锰夹杂, 从而可改善钢锻轧后的各向异性。其二是可改善夹杂物形态和类型, 消除 Al_2O_3 链状夹杂和成堆积状的夹杂。例如当向钢液喷吹 Ca-Si 或稀土金属粉剂时, 在获得良好的脱氧去硫效果的同时可使群簇状 Al_2O_3 夹杂变为细小圆球状的 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂, 使塑性和冲击韧性显著提高而不降低强度, 且纵横向性能趋于一致。此外, 还可改善钢液的流动性, 降低浇注温度。其三可提高合金元素的收得率, 减少烧损, 正确控制钢液成分, 这对加入 Al , Ti , B , V , Ca , Re 等易氧化元素更为有效。

4. 真空处理

真空处理可去除钢中的有害气体和减少非金属夹杂物的含量。真空除气是利用在真空条件下气相中各气体分压下降而降低钢中氢、氮、氧的含量, 而且对氧来说真空使碳氧反应的平衡向生成 CO 方向移动, 使脱氧和脱碳同时进行, 并且不生成钢中夹杂物。在真空处理时放出的气体强烈地搅动熔池, 有利于非金属夹杂物的去除, 并使成分均匀。真空炉外精炼的方法很多: 有钢包静态脱气; 钢液滴流脱气; 分批脱气; 电弧加热、电磁搅拌、真空脱气; 真空电弧脱气; 真空吹氧脱碳法等。

(1) 钢包静态脱气

钢包静态脱气是将出钢后的盛钢桶置于真空室内 40~50min, 靠真空作用使钢中气体由液面逸出, 由于这种脱气主要发生在钢液上层, 且真空对降低气相中各种气体的分压和提高碳的自脱氧能力有限, 因此这种脱气方法效果不太好, 且使钢液温度降低较多, 在大气浇注过程中钢液又被二次氧化所污染。但是此法设备简单, 操作方便, 处理后钢液流动性得到改善。

(2) 钢液滴流脱气

此法是把盛钢桶中的钢液以流束状注入置于真空室内的另一盛钢桶或钢锭模中, 由于钢液与真空室接触面积显著增大, 因此脱气效果明显优于钢包静态脱气。此法去氢效果好, 是提高大锻件用钢锭质量的主要处理方法, 但温度和成分不能控制和调节。属于这种方法的有倒包脱气、真空浇注脱气、出钢脱气和真空滴流保护渣处理等。其中真空浇注还可防止注锭过程中钢液被二次氧化, 因而被广泛应用。

(3) 分批脱气

当处理大量钢液时可对钢液进行分批脱气, 其方法有真空循环脱气法和真空提升脱气法。

真空循环脱气法是由联邦德国 Ruhrstahl 和 Heraeus 于 1959 年共同研制成功的, 简称 RH 真空脱气法。目前最大的 RH 装置为 300t。此法是将钢液周期地提升到真空室中除气, 其工作原理如图 2-16 所示。由图可见, 在处理钢液时将真空室下端的吸引和排放钢液的上升管和下降管插入钢液, 通过抽真空使钢液在真空室内上升至相当于真空室与大气压力之差的高度(约 1.5m)。此时向上升管吹入氩气, 使上升管的钢液内充满气泡,

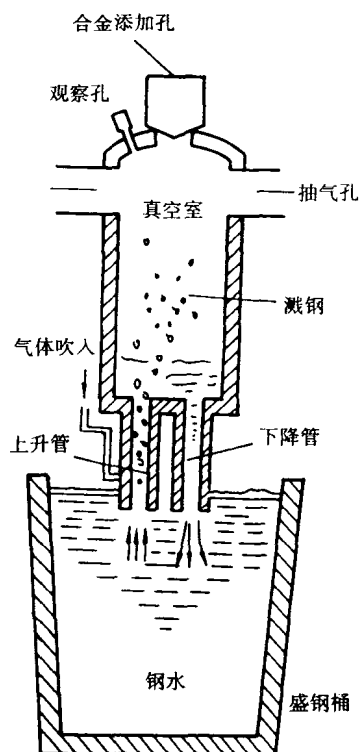


图 2-16 RH 法的原理图

因而其密度明显减小,使钢液立即上升,真空室内由于气体爆胀,使钢液分布成细滴,增大脱气反应面积,气体迅速自钢液析出并被抽走,经脱气的钢液滴掉回室底。由于下降管内钢液本身密度相对较大而自动流回盛钢桶。这样连续反复地进行循环,钢液连续流经真空室而实现脱气处理。RH法脱气效果好,脱氢率通常可达 50%~80%,经 20min 处理后含氧量很易降至 2×10^{-5} 以下,但脱氮效果差,通常为 10%~25%。此外,还可减少钢中非金属夹杂含量,均匀成分,提高合金收得率,而且钢液温度降低少。

真空提升脱气法是由联邦德国 Dortmund Hörder 联合公司于 1956 年研制成功的,简称 DH 真空脱气法。此法采用一根浸渍管抽吸和吐出钢液,其脱气原理如图 2-17 所示。当钢液脱气时,将浸渍管插入钢液,并将真空室抽真空,此时大气压力迫使钢液进入真空室接受真空处理,然后提升真空室或下降盛钢桶,使脱气后的钢液重返盛钢桶,如此反复多次吸吐可使钢液充分脱气。在处理末期可加入合金以调整钢液成分。此法脱气效果较好,非金属夹杂含量减少,钢液温度降低少。

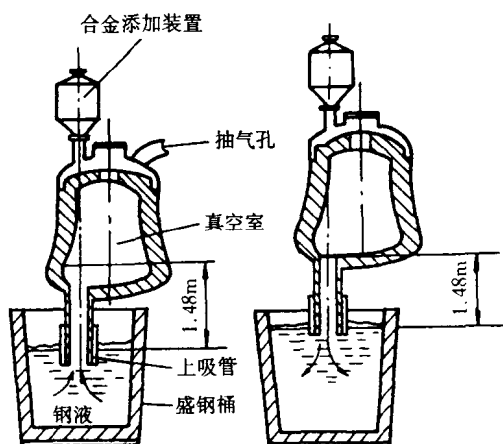


图 2-17 DH 真空脱气法原理图

(4) 电弧加热、电磁搅拌、真空脱气

此法是由瑞典 ASEA 公司和 SKF 公司于 1965 年联合研制成功的,故常称为 ASEA-SKF 法。它是将真空装置和加热装置组合在一起,利用电弧加热钢液,可造渣、脱硫、大幅度调整钢液成分和温度。靠电磁感应搅拌钢液,有利于排除熔渣和夹杂。最后在真空下脱气,从而达到精炼目的。其装置示意图见图 2-18。处理时将盛有钢液的盛钢桶置于台车上,盖上加热盖,用电弧加热,在此期间可添加造渣材料与合金进行脱硫和均匀成分,当钢液温度合适后,移动台车,将盛钢桶加上真空盖,进行真空脱气处理,然后再对钢液成分和温度进行最后调整,全部处理为 1.5~3.0h。此法主要优点可进行脱气、脱硫、脱碳、去除夹杂、调整成分和温度,使钢的冶金质量显著提高。此外,由于精炼过程可加入铁合金,因而扩大了冶炼品种,提高了初炼炉生产能力和合金收得率,并降低能耗。此法处理费用较高,适合于处理滚动轴承钢、低碳合金钢、高强度结构钢等优质钢。

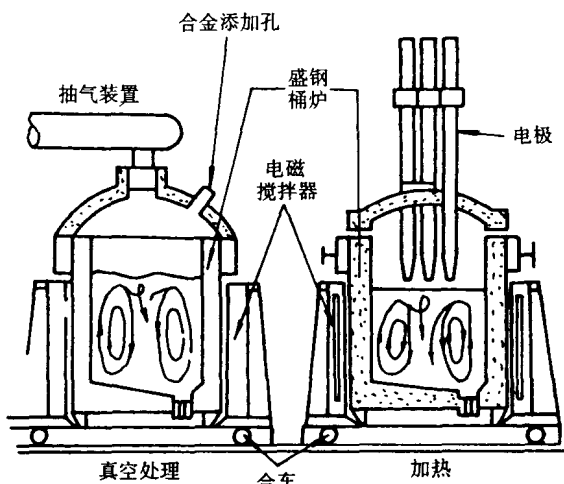


图 2-18 ASEA-SKF 法示意图

(5) 真空电弧脱气(Vacuum Arc Degassing 简称为 VAD 法)

真空电弧脱气是由美国 Finkle 和 Mohr 公司于 1967 年共同发明的,故也称 Finkle-Mohr 法,此法在真空下用电弧加热钢液和吹氩气搅拌钢液脱气,其设备示意图见图 2-19。VAD 法

的主要特点是具有良好的脱气效果, $[H] < 2 \times 10^{-6}$, $[O] < 2 \times 10^{-5}$, $[N] < 5 \times 10^{-5}$; 可加入造渣剂和其它造渣材料进行脱硫、脱碳, 钢中 $[S] < 0.005\%$; 精炼过程搅拌充分, 钢液成分稳定, 且可加入合金, 适于冶炼多种合金钢。此法可生产低碳钢、工具钢、轴承钢、高强钢和不锈钢等, 一般适用于大型铸锻件生产。

(6) 真空吹氧脱碳法 (Vacuum Oxygen Decarburization 简称 VOD 法)

真空吹氧脱碳法是由联邦德国 Witten 公司于 1967 年发明的, 故也称 Witten 法。其装置示意图见图 2-20。此法通常与电炉或转炉双联使用, 由真空室顶部向钢液面上吹氧精炼来强制降碳保铬, 并通过钢包底部吹氩促进钢液循环, 促使气泡和非金属夹杂上浮, 因而有较好的降碳脱气和去除夹杂的效果, 故特别适宜于冶炼不锈钢, 尤其是超低碳不锈钢。此外, 还可冶炼超低硫、低氮和低磷钢, 以及对各种特殊钢进行真空精炼或真空脱气处理, 从而可简化电弧炉操作, 提高生产率和铬的回收率, 降低钢的成本。

5. 氩氧脱碳法 (Argon Oxygen Decarburization 简称 AOD 法)

AOD 法是由美国联合碳化物公司于 1968 年发明的, 其装置示意图示于图 2-21。此法主要用于在常压下与电炉双联生产各种不锈钢, 目前其产量约占世界上不锈钢总产量的 75% 以上。由于不锈钢为低碳高铬钢, 而且随着对不锈钢抗蚀性要求的不断提高, 要求发展碳量更低的超低碳不锈钢, 因此当用一般电炉吹氧冶炼时, 脱碳保铬操作较困难, 这是由于在一般炼钢温度下吹氧降碳, 则钢液中的铬也会被急剧氧化; 如果采用高温吹氧降碳, 虽铬的氧化损失可减少, 但严重侵蚀炉衬; 同时还要求使用低碳或微碳铬铁原料。因此, 采用电炉冶炼不锈钢不仅生产率低, 而且成本高。

采用 AOD 法精炼不锈钢可达到脱碳保铬的目的, 其基本原理是向盛有钢液的装置中吹入氩氧混合气体, 此时氧气与熔池中的碳发生脱碳反应生成 CO, 氩气通过熔池不发生变化, 从而使 CO 得到稀释, 并使其分压明显降低, 因此改善了钢液中碳-铬的平衡关系。图 2-22 示出了不同 CO 分压下碳-铬的平衡关系。由图可见, 在相同的温度下降低 CO 分压, 可大大提高与碳平衡的铬含量。换言之, 在相同的铬含量下可以在较低的温度下把碳降到所需要的水平, 这样就为不锈钢的脱碳保铬冶炼工艺创造了条件。

AOD 法主要与电炉、转炉双联使用, 其精炼过程分为氧化期、还原期和成分调整期三个阶段。氧化期的主要任务是将氧与氩按一定比例混合吹入 AOD 炉内进行脱碳, 脱碳完毕后便

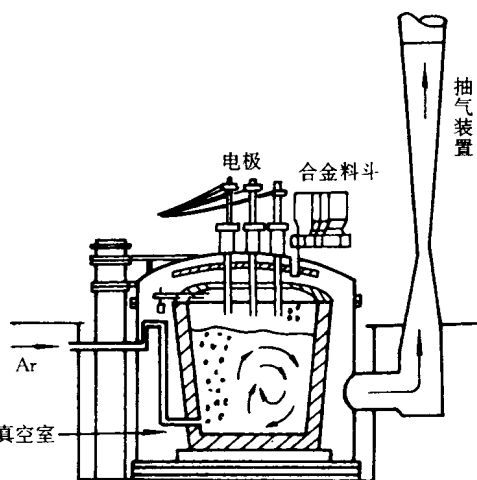


图 2-19 VAD 法设备示意图

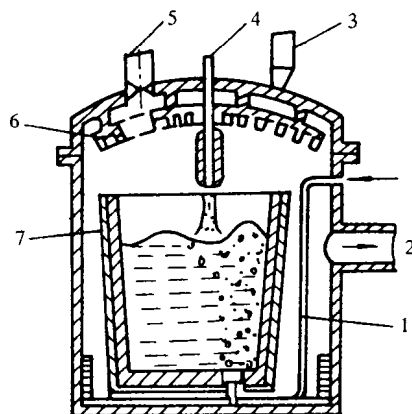


图 2-20 VOD 法装置示意图

- 1. 吹氩装置; 2. 脱气真空室;
- 3. 铁合金加料装置; 4. 吹氧装置;
- 5. 取样和测量装置; 6. 保护盖; 7. 钢包

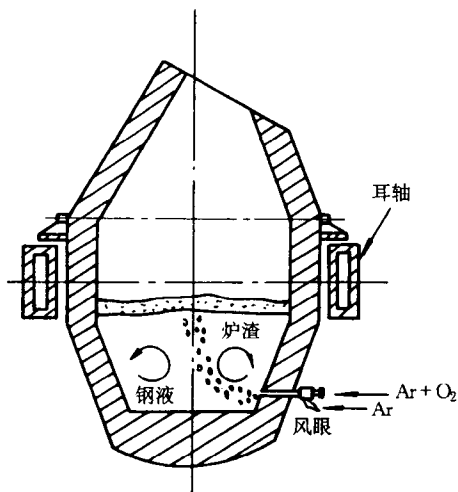


图 2-21 AOD 炉示意图

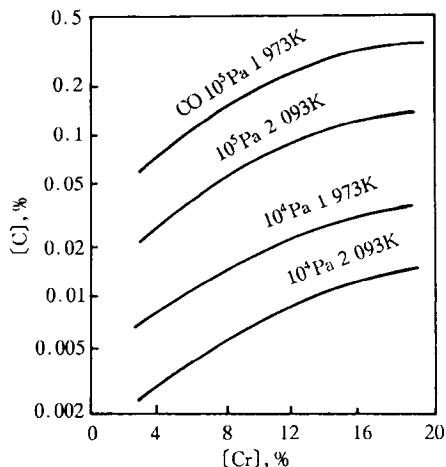


图 2-22 不同温度和 P_{CO} 下碳与铬的平衡关系

进入还原期,此时向炉内加入硅铁和铝等还原剂,并吹入纯氩搅拌进行脱氧,以回收渣中有用金属,然后根据化学成分的要求添加少量铁合金,以调整成分。当脱氧良好、温度和成分合适时即可出钢。

AOD 法的精炼质量与电弧炉相比,钢中气体含量显著降低,氢含量约低 30%,氧含量低 50%,氮含量低 30%~50%。此外,由于强烈的氩气搅拌和高碱度炉渣的作用,故有显著的脱硫效果,硫很易达到 0.005%,这是电弧炉无法实现的,同时钢中氧化物夹杂也比电弧炉有明显减少。由于钢的纯度越高,钢材的热加工性能和切削加工性能优于一般电弧炉冶炼的钢。但 AOD 法与其它精炼法相比,钢中气体含量要稍高些,这是因为 AOD 法不能直接浇注,冶炼完毕后还要倒入钢包再行浇注,故难免产生二次氧化。

AOD 法具有设备和操作简单、生产率高、成本低、质量高等优点,因而除用来生产各种类型不锈钢外,还可生产耐热钢、部分超级合金、硅钢和低碳合金等。

2.5.2 特殊炼钢法

特殊炼钢法通常是指为特别提高钢的质量或熔炼含有大量活泼金属合金的冶炼方法。目前最主要的特殊炼钢法有电渣重熔、真空感应炉熔炼、真空自耗电弧重熔、真空电子束熔炼和等离子弧熔炼等。

1. 电渣重熔(Electroslag Remelting, 简称 ESR)

电渣重熔是利用一般冶炼方法炼成的钢或合金制成自耗电极在熔渣中重新熔化精炼,并利用水冷结晶器重新凝固,以得到高质量钢锭的一种精炼方法,其重熔过程示意图如图 2-23 所示。由图可见,将需要精炼的钢或合金所制成的自耗电极插入装有液体炉渣的铜制水冷结晶器内,当接通电流时,炉渣产生电阻热,使炉渣处于高温熔融状态,自耗电极端部在渣中逐渐被加热分层熔

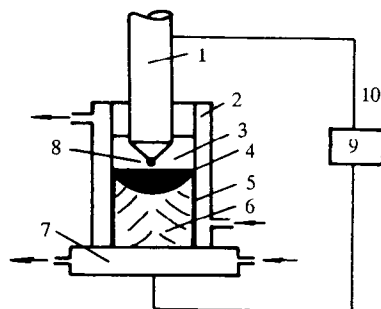


图 2-23 电渣重熔过程示意图

- 1-自熔电极;2-水冷结晶器;
- 3-渣池;4-金属熔池;5-渣壳;
- 6-钢锭;7-底水箱;8-熔滴;
- 9-变压器;10-短网导线

化,形成熔滴并穿过熔池经受渣洗,由于炉渣大多采用以 CaF_2 为基的渣系,故熔滴和熔渣间便发生一系列物理化学反应,以进一步清除其中的杂质,最后进入金属熔池。由于结晶器的强制冷却,液态金属逐渐自下而上凝固成电渣锭,金属熔池和渣池便不断向上移动,上升的渣池在结晶器内壁形成一层薄渣壳,从而降低其径向导热,有利于改善钢锭内部结晶组织,且可获得平滑光洁的铸锭表面。

电渣重熔的主要特点是:

① 提高了钢的纯洁度。非金属夹杂物显著减少(约可降低 30%~50%)、夹杂物尺寸明显减小且分布较均匀;脱硫效果显著,钢中硫可减少 30%~60%;气体含量明显降低,氧降低 33%~50%,氮降低 66.6%。

② 钢锭组织致密,成分均匀,表面光洁,无缩孔、疏松、偏析、裂纹等缺陷。

③ 大大改善了钢的使用性能和工艺性能,特别是提高了钢的横向塑性和韧性、疲劳强度、耐蚀性以及热塑性和焊接性等。

④ 设备简章、生产费用低。

⑤ 主要不足是去气效果不如真空自耗熔炼;由于受熔池温度的限制,故不适合熔化高熔点金属;在熔炼含有钛、铝等高活性元素的合金时必须采用特殊保护气氛装置。

电渣重熔主要用于生产滚珠轴承钢、不锈钢、耐热钢、高温合金、高速钢、高锰钢、高优质结构钢、精密合金和工业纯铁等。

2. 真空感应熔炼(Vacuum Induction Melting,简称 VIM)

真空感应熔炼就是将无芯感应熔炼电炉置于真空中进行熔化精炼,此法起始于 1920 年,在 50 年代初为适应喷气发动机部件的质量要求,用此法生产超耐热钢和合金,从而得到了迅速的发展。

真空感应炉的容量可从实验室用的几公斤到工业生产用的几十吨,目前最大容量为 60t,真空度可达 1.33×10^{-2} Pa,图 2-14 示出了大型真空感应熔炼装置示意图。

在真空下进行精炼的主要目的是促使钢液进行脱气反应,去除氧气、氢气和氮气;去除蒸气压高的锡、锌、锑和铅等有害元素。

真空感应熔炼的基本原理是在真空状态下利用电磁感应作用在金属炉料内产生交变感应电流,依靠炉料的电阻热来加热和熔化金属炉料。由于熔化、精炼和合金化都是在真空下进行的,因此

在金属熔池中碳与溶解在金属中的氧和氧化物夹杂发生剧烈的碳氧反应,其反应产物 CO 不断地被抽至炉外,因此不用一般脱氧剂就能得到含氧很低的钢,从而克服了采用金属脱氧剂的

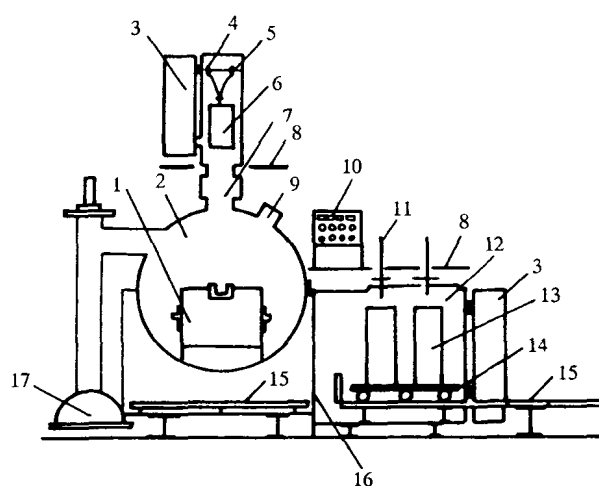


图 2-24 大型真空感应炉结构示意图

- 1-感应炉;2-熔炼室;3-门;4-装料室;
- 5-加料机构;6-料筐;7-真空阀;8-工作平台;
- 9-观测孔;10-控制台;11-电加热装置;
- 12-锭模室;13-锭模;14-锭模车;15-轨道;
- 16-闸门;17-真空系统

脱氧物污染的倾向。此外,在真空条件下的去氮、去氢过程也进行得很快,因为氮、氢在铁中溶解度与它们在熔池上的气相分压平方根成正比,因而可以精确地把与氮、氧亲和力强的铅、钛、硼、锆等活性元素控制在很窄的范围内。随着脱氧的进行,去硫过程也随之发生。硫以气体氧化物或挥发性的自由硫形式从钢液中逸出。而低熔点的易挥发元素如铅、铋、锡、锑、砷等几乎完全蒸发去除。强烈的感应搅拌作用可有效地加速上述各个过程,使熔池温度和钢液成分均匀。

真空熔炼钢的质量如下:

① 气体含量低,从而可改善钢的性能。表 2-4 列出了变压器钢真空熔炼效果。由表可见,真空熔炼后,钢中氧、氢含量大大降低,不仅使变压器钢的塑性得到很大改善,而且铁损比大气熔炼的低 15%~20%,矫顽力低 50%,从而改善了变压器钢的磁性,同时还改善了它的冷轧性能。在不锈钢中氧含量的降低可显著提高钢的冲击韧性。

表 2-4 真空感应炉熔炼变压器钢的气体含量

熔炼方法	[O]%	[H]%
真空感应炉	$(19\sim26)\times10^{-4}$	0.5×10^{-4}
非真空电弧炉	$(145\sim195)\times10^{-4}$	$(2\sim4)\times10^{-4}$

② 由于真空熔炼没有渣、气体的作用,非金属夹杂物特别是氧化物类夹杂含量低,从而可提高钢的力学性能。例如真空熔炼的轴承钢不仅夹杂总量降低、尺寸减小,而且分布均匀、不成链状,点状夹杂物仅为 1~1.5 级,而一般轴承钢为 2.5 级,从而可显著提高轴承钢的接触疲劳强度。此外,真空熔炼的高温轴承钢的持久强度要比大气熔炼的高得多。

③ 可熔炼含碳和含硫量很低的钢,从而可获得某些良好的物理化学性能。例如真空变压器钢的含碳量不超过 0.02%,硫含量仅为 0.012~0.015%,因此可改善变压器钢的性能。不锈钢返回料在真空感应炉中重熔后可使其碳含量降至 0.02% 以下,因而获得良好的抗蚀性。此外,真空熔炼还可缩小与氧、氮亲和力强的活性元素的成分范围,例如真空熔炼镍基合金中钛、铝含量比非真空熔炼的缩小一倍,因而合金具有稳定的性能。

④ 由于真空熔炼钢的气体含量低,非金属夹杂少,有害杂质元素硫的含量低,低熔点杂质元素如铅、铋、锡、锑、砷等几乎完全被去除,因而大大地改善了钢的性能。例如真空熔炼的结构钢其横向塑性达到或接近纵向水平;真空熔炼可提高高铬铁素体不锈钢室温下的塑性,并使脆性转变温度大大低于 +20℃;真空熔炼的铁基、镍基和钴基耐热合金具有较好的热塑性,使锻轧性能得到显著改善,提高了成材率。

由于真空感应熔炼钢具有高的质量,因此生产品种很广,现在主要用于熔炼低碳不锈钢、耐热钢和耐热合金、磁性材料和电器件材料等。

3. 真空电弧重熔(Vacuum Arc Remelting,简称 VAR)

真空电弧重熔目前在工业生产上最广泛使用的是自耗电极熔炼法,它是将需要重熔精炼的材料由电弧炉、感应炉或真空感应炉熔炼后铸成或热加工成电极,熔炼时电极本身熔化到水冷结晶器中凝固成锭,故常称为自耗电极真空电弧重熔(Consumable electrode vacuum arc remelting)。此法起始于 1839 年,用于生产白金,后来于 1957 年被推广应用到钢铁生产。目前世界上最大炼钢用自耗电极真空电弧炉容量已达 54t。

自耗真空炉主要由炉体(包括自耗电极、水冷坩埚和炉壳)、电源设备、真空系统和电控制系统所组成,图 2-25 为自耗电极真空电弧重熔设备的示意图。

自耗电极真空电弧重熔的基本原理是以自耗电极为阴极,水冷结晶器(亦称坩埚)为阳极,当通以低压大电流时两极间便产生电弧,得到高温,使自耗电极端部熔化成液滴,落入水冷结晶器中形成熔池,并产生一定的物理化学反应,由于处在高真空和高温条件下,一部分气体被去除,一些不稳定的非金属夹杂物发生离解或被碳还原而除去。某些稳定性较高的非金属夹杂在电弧冲击作用下使之破碎或上浮至熔池表面而去除,从而达到精炼提纯的目的。熔炼好的钢液在水冷结晶器中,被迅速冷却,进行定向的逐层顺序结晶,最后得到均匀、无缩孔、致密的钢锭。

自耗电极真空重熔的冶金质量取决于电极材料的质量、真空度和熔炼条件。在目前各种熔炼方法中,真空电弧重熔若采用最适当的条件进行熔炼,能得到最好的质量。与大气熔炼相比,其主要优点是:

① 能降低钢中气体氧、氢、氮。氧含量的降低主要依靠非金属夹杂物的上浮,因为真空重熔钢一般都经过良好的脱氧,所以只有少量的氧以 CO 气泡的形式被排除。表 2-5 列出了自耗电极真空重熔钢的含氧量变化,由表可见,氧含量的降低与碳在钢中的浓度无关。因此,真空电弧重熔高碳或低碳钢都具有同样的脱氧效果。自耗真空重熔脱氢效率较高,重熔不锈钢时,含氢量降低 80%,重熔高温合金时,氢降低 88%。重熔钢的脱氮效果一般取决于其原始含氮量和钢种,例如轴承钢原始氮含量较高(大于 0.01%)时,可脱氮 50%左右,当钢中含有能与氮生成稳定氮化物的元素时脱氮效果不显著。

② 减少并细化非金属夹杂物。主要减少氧化物类夹杂,其它夹杂也有不同程度的减少,例如真空重熔的 GCr15 轴承钢氧化物由平均 2~2.5 级降低到 0.5 级,硫化物平均由 1.5 级降至 0.5 级。

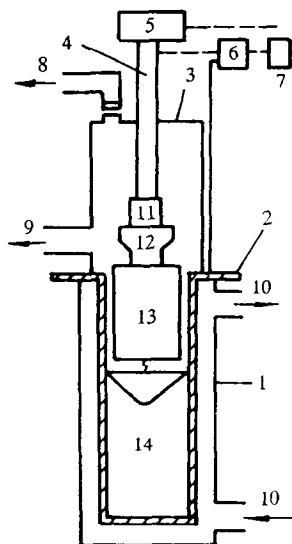


图 2-25 自耗电极式真空电弧熔炼炉示意图

- 1-铸坑;2-水冷铜坩埚;
3-炉体;4-自耗电极;
5-自耗电升降机构;6-电源;
7-控制板;8-观察监视装置;
9-抽气系统;10-冷却水;
11-电极夹;12-电极接头;
13-自耗电极;14-钢锭

表 2-5 自耗电极真空电弧重熔钢的氧含量变化

钢 种	含碳量 %	含 氧 量, %		含氧量降低 %
		重熔前	重熔后	
GCr15	1.0	0.004 0	0.001 9	52
1Cr13	0.13	0.006 9	0.002 0	71
1Cr18Ni9Ti	0.10	0.005 2	0.001 9	77
18-8 超低碳不锈钢	0.02~0.03	0.014 4	0.005 2	64

③ 可去除部分硫和易挥发杂质。重熔钢的脱硫效果与钢中含碳量有关,实践证明重熔高碳钢种可去除部分硫,这是由于碳量高时能提高硫的活度,硫以挥发形式被除去。例如高碳轴

承钢经真空重熔后,硫含量大约可降低 15%~25%,但重熔低碳钢时脱硫不明显。易挥发杂质铅、锡等去除的效果不如真空感应熔炼。

④ 合金成分的变化与钢种有关。当真空重熔不锈钢、高速钢和镍基合金时,未发现其成分有明显变化。在重熔轴承钢时,铬和碳含量无显著变化,硅含量稍有降低,而锰含量降低 20%~25%。重熔高锰钢时,锰大量挥发。由此可见在采用真空电弧重熔钢种只有对那些含大量高蒸气压元素的成分才会有显著变化。

⑤ 改善钢的性能。由于重熔过程可使气体和非金属夹杂降低,去除硫和某些低熔点有害杂质元素,改善了钢锭组织,从而使钢的冷热加工性能和力学性能得到显著的改善和提高,特别可减少钢的纵横向性能的差异,提高钢的塑性、韧性、疲劳强度和蠕变强度,并使冷脆转变温度降低。

由于真空电弧重熔有高的冶金质量,因此它主要用来熔炼耐热钢、不锈钢、工具钢、轴承钢等优质合金钢以及镍基高温合金等特殊合金。此外,也用它来熔炼钛、锆、钨、钼、钽、铌等活泼金属和难熔金属以及它们的合金。

4. 电子束熔炼(Electron Beam Melting,简称 EBM)

电子束熔炼是用高真空中产生的高压、高速电子束流轰击自耗电极(为精炼的料棒),藉高速运动电子的能量转变为热能来进行熔炼的一种方法,故又常称此为电子束轰击熔炼,目前可熔炼出重达 10t 以上的锭子。

电子束熔炼主要由炉体、真空系统和电气系统三部分组成,炉体主要包括电子枪、加料装置、结晶器和真空外壳等,图 2-26 给出于 1 200kW 电子束熔炼炉结构示意图。

电子束熔炼的基本原理是将高温下能发射电子的钨或钼做成阴极,被加热精炼材料做成阳极,把它们置于同一高真空熔炼室中,并分别与直流电源的负极和正极相接,此时阴极被加热到高温而发射电子,由于高压电场的作用电子射向阳极(即自耗电极),并在运动过程中受到加速,当到达阳极表面时具有很大动能,在电子撞击阳极表面时,其动能转变成热能,使阳极得到加热而被熔化,金属液滴便落入水冷结晶器中,由于电子束流同时轰击结晶器中的物料,因此使之形成一个金属熔池。在阳极熔化形成液滴和滴落过程中进行着物理化学反应,在高真空条件下可除去大量气体杂质,而且较高的过热温度可使某些非金属夹杂物分解或被碳还原而去除,因为在高真空中碳是很强的还原剂,脱氧产物 CO 不断被排出。许多低价金属氧化物或类似化合物具有相当快的挥发速度,也伴有一定的脱氧作用,因而脱氧

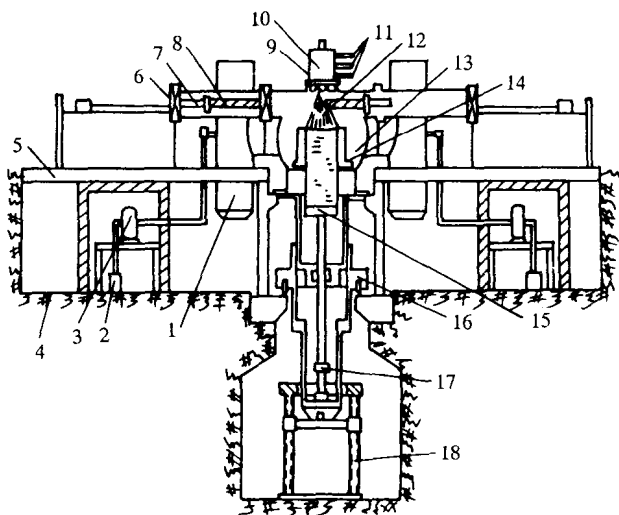


图 2-26 1 200kW 电子束熔炼炉结构简图

- 1-油扩散泵;2-预真空机械泵;3-罗茨泵;4-车间地平面;
- 5-操作平台;6-装料门;7-料棒推送机构;8-料棒;
- 9-电子束偏转系统;10-电子枪;11-电子枪真空接口;
- 12-电子束;13-熔炼室(真空室);14-水冷结晶器;
- 15-水冷锭模座;16-锭车;17-引锭机构;18-引锭机构架

是完全的。而低熔点的有害金属杂质可去除得更完全。熔炼好的钢液在铜质水冷结晶器中被凝固成锭。

电子束熔炼是目前提纯效果最佳的方法之一,因为电子束熔炼采用水冷结晶器,熔融金属不致被耐火材料污染;熔炼时金属熔化成熔滴落下,冶金效果好;在高温、高真空(0.13~0.013Pa)下重熔有利于除气和精炼,能通过蒸发或分解去除金属中的高蒸汽压的氮、氧夹杂物;可在很大范围内调节熔炼或加热速度,能做到快速加热和冷却,因而铸态组织均匀、无缩孔和偏析。其冶金质量的提高主要表现在以下几方面:

① 氧、氢、氮气体含量显著降低。表 2-6 列出了不同熔炼方法对 1Cr₁₈Ni₉Ti 钢氧含量的影响,由表可见,电子束重熔的氧含量最低。表 2-7 列出了电子束重熔后软磁合金气体含量的变化,由表可见,经电子束重熔后软磁合金中的氧、氢、氮含量显著降低。

表 2-6 不同熔炼方法对 1Cr₁₈Ni₉Ti 钢含氧量的影响

熔炼方法	钢中含氧量, %
电渣重熔	0.005
真空自耗重熔	0.003
电子束重熔	0.001
等离子电弧重熔	0.001 3

表 2-7 电子束重熔后软磁合金气体含量的变化

牌号	状态	气 体 含 量, %		
		[O]	[H]	[N]
Ni ₅₀ J	原 始	0.006	0.000 4	0.002
	电子束重熔	0.001	0.000 1	0.001
Ni ₇₉ Mo ₄	原 始	0.013	0.000 5	0.014
	电子束重熔	0.002	0.000 1	0.002 5
Ni ₈₀ Cr ₃ Si	原 始	0.001	0.000 2	0.001 4
	电子束重熔	0.001	0.000 1	0.001 0

② 非金属夹杂可大大降低,并消除粗大夹杂。例如电子束重熔的软磁合金其非金属夹杂物比原来低 3~4 倍,粗大的硅酸盐夹杂几乎完全被消除。

③ 可去除有色金属杂质。例如电子束重熔时铅、铋、锑等有色金属低熔点杂质可除去 80%,而铜含量可降低 1/2~1/3。

④ 显著改善了钢和合金的性能。例如电子束精炼的合金结构钢与普通炼钢法生产的相比较,其延伸率可提高 35%,断面收缩率可提高 65%,冲击值几乎提高了 100%。各向异性系数从 0.6 提高到 0.9。电子束熔炼可显著提高软磁合金的导磁率,降低其矫顽力,还可改善其工艺性能。

由于电子束熔炼的热源为电子束,且具有极好的提纯效果,因此它主要用于活泼金属或高熔点难熔材料如钽、钼、钨、钨等的熔炼,以及优质合金钢、高强度高纯度高耐蚀不锈钢和镍基、钴基等特殊合金的熔炼,其质量较真空自耗电极电弧重熔更好。此外,它还可用来制取半导体

材料和高温合金的单晶。

5. 等离子弧熔炼(Plasma Arc Melting, 简称 PAM)

等离子弧熔炼是利用等离子弧作为热源来熔融、精炼和重熔金属的一种新型熔炼方法,它是在等离子炉内进行的。所谓等离子炉就是利用由电能所产生的等离子体和被加热金属之间的电离气体产生的电弧使电能转变为热能而进行熔炼的一种电炉。而等离子体是指当气体原子获得一定能量发生电离后,由自由电子、正离子以及气体的原子和分子所组成的混合物。目前应用于工业生产上的是低压等离子体,其产生的方法有电弧法和高频感应法两种,而应用较多的是转移弧式电弧等离子枪,其结构示意于图 2-27。由图可见,这种等离子枪是由阴极和阳极构成,阴极通常是一根钨棒(钨钍、钨钨电极),阳极是一根水冷铜电极,其端头做成喷口形状,工作气体氩气由上通入,自喷出口处喷出,被加热材料也是阳极。工作时先在两极间加上直流电压,并通入氩气,然后用并联的高频发生器引弧,其放电过程与电弧加热原理一样,即阴极受到正离子的撞击被加热到高温而不断发射电子,且由于电场的加速射向阳极,在途中撞击其它气体原子而使之电离,从而产生等离子体。起弧后,再在钨极和被加热材料之间加上直流电压,并降低喷枪,使非转移弧逐渐接近炉料,这样钨极和炉料间就会起弧,称此为转移弧。一旦转移弧形成,喷口电路便切断,非转移弧就熄灭,可见直流等离子炉是以转移弧为工作电弧。采用这种等离子枪被加热材料所吸收的能量中大约有 2/3 是电弧直接提供的,但其特点是存在着由工作气体的等离子体所形成的等离子流,它具有流束细长(可达 1m 以上)、温度高(可达 20 000℃ 左右)以及射速快(100~500m/s)等特性,故能使材料得到迅速加热和熔化。工作气体可采用氩、氦、氮以及氩-氦或氩-氮混合气体等,其中以氩气用得最多,因为它是单原子气体,易电离,且是一种最廉价的情性气体,对电极和被加热材料均可起到保护作用。

等离子弧熔炼炉根据不同的结构和熔炼特点大致有等离子电弧炉、等离子弧感应炉和等离子弧重熔炉三类。图 2-28 为具有耐火炉衬的等离子炼钢炉结构示意图,它是由与电弧炉基本相似的炉体和等离子枪所组成,在炉底正中有一个石墨电极(或水冷铜电极)与直流电源正极相连接,在炉底外侧设置电磁搅拌器,采用转移弧式等离子枪,工作气体为工业纯氩,操作时炉内保持正常大气压,目前最大容量已达 30t。

等离子弧熔炼的冶金质量可与真空熔炼方法相当,主要表现在:

① 气体含量低。表 2-8 列出了用氩-氢和氩等离子弧重熔前后气体含量的变化,由表可见,重熔后气体总量及氢和氮的含量均有所减少,氧量变化不大。

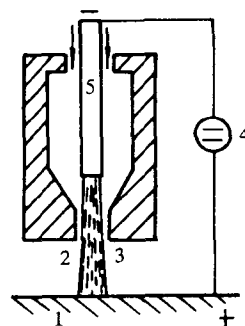


图 2-27 转移弧式电弧等离子枪的工作原理图

1-阳极;2-电弧等离子流;
3-喷口;4-直流电源;
5-钨或钨钍阴极

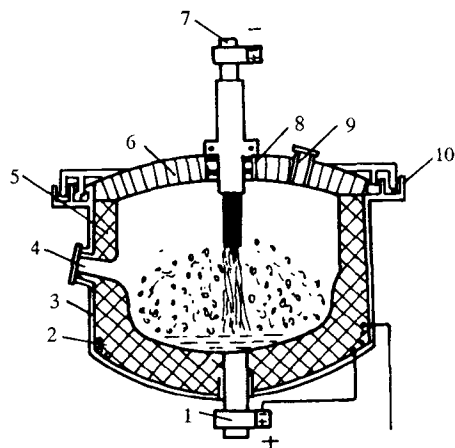


图 2-28 具有耐火炉衬的炼钢用等离子电炉

1-炉底电极;2-搅拌线圈;
3-炉体;4-出钢口;5-炉衬;
6-炉盖;7-等离子枪;8-密封圈;
9-窥孔;10-砂封

表 2-8 等离子弧重熔 NiMn₄₅V 合金前后气体含量

熔炼方法	气体总量, cm ³ /100g	气体含量, %		
		O ₂	H ₂	N ₂
大气感应熔炼	115	0.035	0.004	0.026
氩-氢等离子弧重熔	65	0.025	0.002	0.011
氩等离子弧重熔	85	0.040	0.001	0.015

② 脱硫效果好。一般不锈钢可脱硫 30%, 工具钢可达 60%, 最低硫含量可低于 0.005%, 因而使钢中硫化物夹杂降低。

③ 减少和细化非金属夹杂, 且使之分布均匀。因为使用炉渣有利于夹杂上浮去除, 夹杂尺寸不大于 8~10 μ m。

④ 合金收得率高。由于可选择在不同压力下进行熔炼, 故可避免合金元素的蒸发, 尤其是易挥发元素锰的挥发, 其收得率可优于真空熔炼。表 2-9 列出了等离子电弧炉合金的收得率。由表可见, 其收得率是很高的。

表 2-9 等离子电弧炉的合金收得率

成分	Ni	W	Mo	Cr	Mn	Al	Ti
收得率, %	100	100	100	97~100	96~100	50~70	60~80

⑤ 能显著提高合金的热塑性, 因为锭中没有砂眼和轴心疏松。

等离子弧常用来熔炼钨、钼、钽、钛、锆等难熔和活泼金属及其合金; 也可用来熔炼特种轴承钢和结构钢, 含氮、钛或铝钢, 高锰钢, 超耐热钢; 精密合金, 电热合金等。

习题与思考题

1. 炼钢过程的实质是什么? 在炼钢过程中发生哪些基本冶金反应?
2. 试分析炼钢过程中脱磷和脱硫的基本条件, 在何种情况下出现回磷现象? 应如何防止?
3. 综合分析比较顶吹氧气转炉和电弧炉的冶金质量。
4. 分析比较镇静钢钢锭、沸腾钢钢锭和半镇静钢钢锭的结构特点、冶金质量及其应用场合。
5. 为什么连铸钢的质量优于模铸钢?
6. 评定钢冶金质量的主要依据是什么? 为提高钢的冶金质量可采取哪些主要措施?

主要参考文献

1. 陈家祥. 钢铁冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1990
2. 陈永彝. 钢冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1980
3. 日本钢铁协会. 炼铁与炼钢, 上海宝山钢铁总厂资料室翻译组译. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
4. [俄] V. A. 库德林. 炼钢学. 丁成勋, 刘冀琼译自英文版. 北京: 冶金工业出版社, 1988
5. D. V. Brown. Metallurgy Basics. New York: Van Nostrand Reinhold Co. Inc., 1983
6. A. Choudhury. Vacuum Metallurgy. ASM International, 1990

第 2 篇

金属材料的成形加工基础

通过各种熔炼方法所制备出来的金属材料要应用于各工业部门,通常都要经过铸造、压力加工、焊接和切削加工成形以及热处理,才能获得具有一定形状尺寸和组织性能的机器零件,从而满足其在不同服役条件下的需求。金属材料的切削加工成形不能改善机件内在的质量,而主要改变机件的外观和表面状态,从而在一定程度上影响机件的使用寿命。但是,铸造、压力加工和焊接等成形加工不仅可使材料成形,而且对机件内在的质量有很大的影响,因为其工艺过程控制正确与否在很大的程度上将影响机件内部的组织性能,从而对其使用寿命有显著的影响。

本篇仅讨论铸造、压力加工和焊接成形加工,着重阐明它们的基本工艺原理、方法、质量控制及其应用。

第3章 铸造生产及其质量控制

3.1 铸造生产概述

铸造生产是熔炼金属,制造铸型并将熔融金属浇入铸型、凝固后获得成形毛坯或零件的一种生产方法。因此它是机器零件成型的主要方法之一,在机械制造中应用十分广泛,特别是在汽车、拖拉机中铸件重量约占60%~70%,在金属切削机床中约占70%~80%,在重型机械、矿山机械、水力发电设备中约占85%以上。铸造之所以被如此广泛地应用,是因为铸造是液态成形。由于液态金属易于成形,因而能铸造出各种尺寸形状复杂的铸件。铸件的轮廓尺寸可小至几毫米,大至几十米,重量可从几克到数百吨,几乎可以铸造出任何形状的铸件,特别是内腔很复杂的铸件,这是其它成形方法难以达到的。此外,绝大多数金属材料均能用铸造方法生产铸件,对于一些不能或不宜用锻压、焊接生产的铸铁件、青铜件等,铸造是一种较好的成形方法。

铸造用原材料来源广,价格低廉,材料消耗和切削加工费少,生产周期短,因而铸件成本较低。

由于铸造生产是由多道工序所组成,因此每一道工序都将直接或间接地影响铸件的最终质量。特别是铸造材料的性能与熔炼质量、铸造方法和浇注工艺对铸件所产生的缩孔、缩松、气孔、夹渣、夹杂物和裂纹等缺陷都有很大影响。

在铸造生产中应用最广泛的金属材料有各种铸铁、铸钢和青铜、黄铜、铝合金以及锌合金等有色金属材料,不同的铸造材料具有不同的铸造性能,它与铸件的质量密切相关。

铸件生产的方法很多,但基本可分为砂型铸造和特种铸造两大类。目前砂型铸造仍是最主要的铸造方法,生产的铸件约占铸件总产量的80%以上。但是砂型铸造生产工序较多,有些工艺过程难以控制,因此易产生一些铸造缺陷,铸件质量也不够稳定,废品率较高。特种铸造是一种少用或不用型砂而采用特殊的工艺装备使金属浇注成形的铸造方法。因此可以获得表面光洁、尺寸更精确和质量高的铸件。

本章将主要讨论合金的铸造性能和各种铸造方法及其对铸件质量的影响。

3.2 液态金属的充型能力

3.2.1 液态金属的充型能力及其影响因素

液态金属的充型过程是铸件形成的第一阶段,在充型不利的情况下,易产生浇不足、冷隔、砂眼、铁豆、抬箱、卷入性气孔和夹砂等铸造缺陷。为了获得优质的铸件,必须首先了解液态金属充填铸型的能力及其影响因素,从而可采取相应措施来提高或改善合金的充型能力,防止一些铸造缺陷的产生,以满足生产合格铸件最基本的要求。液态金属的充型能力(Mold-filling Capacity)是指液态金属充满铸型型腔,获得形状完整、轮廓清晰的健全铸件的能力。它是一个很重要的铸造性能。液态金属的充型能力首先取决于金属本身的流动能力,同时又受铸型性质、浇注条件、铸件结构等外界条件的影响。因此充型能力是上述各因素的综合反映。

1. 液态金属本身的流动能力

通常把液态金属本身的流动能力称为流动性,它是影响熔融金属充型能力的主要因素之一。一般来说,流动性好的铸造合金,在多数情况下其充型能力强,在浇注后可以获得轮廓清晰、尺寸正确、薄壁和形状复杂的铸件,同时有利于液态金属中非金属夹杂物和气体的上浮与排除,使合金净化,得到不含气孔和夹杂的铸件。此外,铸件凝固期间产生的缩孔可得到金属液的补缩,在凝固后期因尺寸收缩受阻所出现的热裂纹能及时得到液态金属的充填而弥合,因此有利于这些缺陷的防止,若铸造合金的流动性差,其充型能力就差,但是可通过改善外界条件来提高其充型能力。在不利的情况下,由于液态金属充型能力不好,铸件容易产生浇不足、冷隔、夹渣、气孔、缩孔和热裂等缺陷。铸造合金的流动性通常在试样结构、铸型性质和浇注条件等因素固定条件下,将不同的液态合金浇入试样,按其填充型腔的长度或充填缝隙的厚薄程度来进行测定的,若流过距离长或充填缝隙小,则表示该合金的流动性好。常用螺旋形流动试样来测定合金的流动性,而且通常用上述固定条件下所测得的合金流动性来表示合金的充型能力。合金的流动性主要与合金的成分和物理性质有关。

(1) 合金的成分

合金的流动性与其成分间的关系可根据合金状态图获得。一般规律是在合金状态图上对应于纯金属、共晶成分和金属间化合物的地方流动性出现最大值,而有结晶温度范围的地方流动性下降,且在最大结晶温度范围附近出现最小值。合金成分对流动性的影响主要是由于成分不同时合金的结晶特点不同所造成的。

纯金属、共晶成分合金和金属间化合物是在恒定的温度下结晶的,结晶是从铸件壁表面逐层向中心推进,与尚未凝固的液体之间的界面分明,且凝固层内表面较平滑,对尚未凝固的液态合金的流动阻力小,另外,这类合金是在结晶出较多固相时才停止流动的,流动时间较长,故结晶潜热能较充分地发挥作用,所以它们的流动性好。

具有一定结晶温度范围的合金在结晶时,由于在铸件断面上存在着一个较宽的既有发达的树枝晶,又有未凝固液体相混杂的两相区,越靠近液流前端,枝晶数量越多,金属液的粘度增加,流速降低。此外,由于这类合金在其结晶潜热还只散失一小部分(约20%)时,晶体就已连成骨架而阻塞流动,致使大部分结晶潜热不能发挥作用,所以流动性差。合金的结晶温度范围愈大,两相区愈宽,树枝晶愈发达,液态金属停止流动也就愈早,故流动性愈差。

图3-1示出铁碳合金的流动性与成分的关系,由图可见,纯铁流动性好。随碳量的增加,结晶温度范围扩大,流动性降低,在含碳2%附近结晶温度范围最大,在过热度(浇注温度与液相线温度之差)相同情况下,流动性最差。在亚共晶铸铁中随碳量的增加,流动性升高,共晶成分流动性最好。这是因为随含碳量增加,结晶温度范围减小,初生奥氏体枝晶数量减少,它对铁水阻塞作用相应减小,而且液相线温度降低,故在相同浇注温度下铁水流动性随碳量的增加而迅速提高。在共晶成分时,全部为较细的共晶组织,不仅凝固表面平整,流动阻力小,而且共晶成分铁水的浇注温度低,向铸型散热慢,流动时间也较长,故流动性最好。过共晶铸铁在冷却速度不大时,初晶组织为石墨,它悬浮于铁水中使铁水粘度增加,故流动性下降。铸钢的结晶温度范围虽然一般都比铸铁窄,但是其流动性却比铸铁差,这是由于铸钢的熔点高,钢液的过热度一般都比铸铁小,维持液态的流动时间短。此外,由于钢液的温度高,在铸型中散热速度大,很快就结晶出一定数量的枝晶,使钢液更快地失去流动能力。在生产中为了保证铸造合金有良好的流动性,获得强的充型能力,应尽量选用共晶成分合金或结晶温度范围较小的合金。

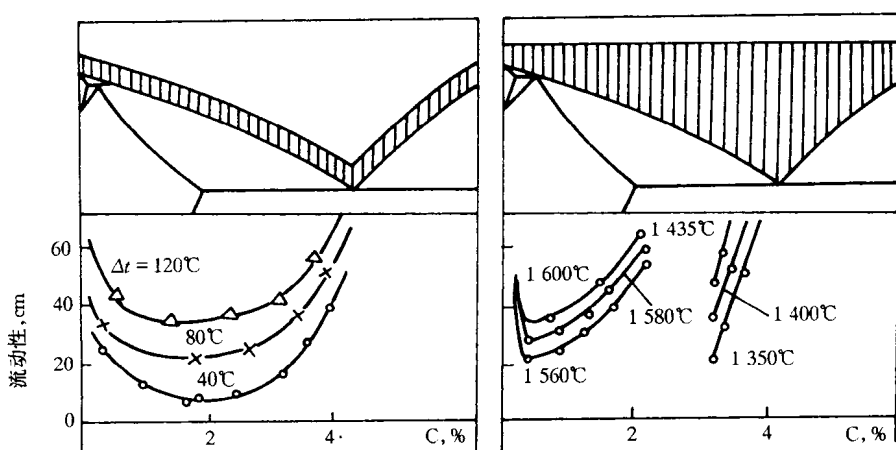


图 3-1 Fe-C 合金的流动性与状态图的关系

合金中的杂质元素对流动性也有影响,其规律是:凡是能形成低熔点化合物,降低液相线温度并能使合金液的粘度和表面张力减小的元素,均能提高合金的流动性。相反,会降低合金流动性。例如,铸铁中的磷可形成 Fe_3P , 并与 Fe 的固溶体、渗碳体形成 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{P}-\text{Fe}_3\text{C}$ 三元共晶,其熔点为 950°C , 大大低于共晶温度,因而磷可显著改善铸铁的流动性。但通常不用增加磷含量来提高铸铁的流动性,因为磷量增加使铸铁变脆,只有对不承受载荷,要求轮廓清楚,花纹清晰的艺术品铸件为使铁水有很好的充型能力,才可适当增加磷含量。而灰铸铁中的硫和锰能形成高熔点(1620°C)的硫化锰,成为固体夹杂物悬浮在铁水中增加铁水的粘度,妨碍铁水的流动。在实际生产中可通过熔炼过程来提高合金的流动性。例如选用纯净的熔炼原材料及炉料,严格控制熔炼操作过程,减少液态金属中的非金属夹杂物和气体。

(2) 合金的物理性质

合金的物理性质主要是比热、密度、导热系数、结晶潜热和粘度等。比热和密度较大的合金因其本身含有较多的热量,在相同的过热度下,保持液态的时间长、流动性好。导热系数小的合金,不仅热量散失慢,保持流动的时间长,而且在凝固期间液固共存的两相区窄,流动阻力小,故流动性好,在金属中加入合金元素后,一般都使导热系数明显降低。但是,有时加入合金元素后,会改变合金的结晶特性,反而会使流动性降低。例如,在 Al 合金中加入少量的 Fe 或 Ni,合金的初晶变为发达的树枝晶,并出现针状 FeAl_3 ,使流动性显著降低,在 Al 合金中加 Cu,结晶温度范围扩大,也降低流动性。合金的结晶潜热在结晶过程中释放得越多,则凝固进行得越慢,流动性就越好。但是结晶潜热对流动性的良好作用能否发挥,取决于合金的结晶特性。如上所述,结晶潜热对纯金属、共晶成分合金能充分发挥作用,而对结晶温度范围较宽的合金则影响不显著。液态金属的粘度不仅与其成分有关,而且还与温度、夹杂物的含量和状态有关,通常粘度对流动性的影响表现在充型的最后很短的时间内,由于通道面积缩小或液流中出现液固混合物时,因温度下降而使粘度显著增加,此时粘度对流动性才表现出较大的影响。

2. 铸型的性质

铸型的性质对液态合金的充型能力有重要的影响,这是因为铸型的阻力会影响液态金属的充型速度;铸型与金属的热交换又会影响合金液保持流动的时间。因此,通常通过调整铸型

的性质来改善合金的充型能力,也往往取得较好的效果。铸型的性质对充型能力的影响主要表现在以下几个方面。

(1) 铸型的蓄热系数

铸型的蓄热系数表示铸型从其中的金属吸取并储存在本身中热量的能力,它与铸型材料的导热系数、比热、密度有关。铸型的导热系数、比热和密度越大,铸型的蓄热系数就越大,因而铸型的激冷能力就越强,金属液在其中保持液态的时间也就越短,使充型能力降低。相反,铸型的蓄热系数小,则容易被金属液充满。表 3-1 列出了几种铸型材料的蓄热系数。由表可知,金属型比粘土砂型的蓄热系数大得多。所以液态合金在金属型中的充型能力比在砂型中差。但由于金属型可使液态合金迅速降温,使铸件受到激冷,因此,从控制铸件温度分布和凝固或细化晶粒出发,往往要在铸件的局部或整体上采用金属型。为了使金属型浇冒口中的金属液缓慢冷却,常在一般涂料中加蓄热系数很小的石棉粉,以降低涂料的蓄热系数。砂型的蓄热系数与造型材料的性质、型砂成分的配比和其紧实度等因素有关。在砂型铸造中,利用蓄热系数很小的烟黑涂料以解决大型薄壁铝镁合金浇不足的问题,已在生产中收到较好的效果。

表 3-1 几种铸型材料的蓄热系数

材料	温度(℃)	蓄热系数($\text{J}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{\frac{1}{2}}) \times 10^4$)
钢	20	3.67
铸铁	20	1.34
铸钢	20	1.30
粘土砂	20	0.11
粘土砂	900	0.17
湿砂	20	0.23
干砂	900	0.11
锯末	20	0.029 6
烟黑	500	0.007 6

(2) 铸型的温度

预热铸型可以减小液态金属与铸型的温差,减慢合金的散热,从而提高其充型能力。例如,在金属型浇注铝合金铸件时,若将铸型温度由 340℃ 提高到 520℃,在相同的浇注温度(760℃)下,螺旋线长度可从 525mm 增加到 950mm。用金属型浇注灰铸铁和球墨铸铁件时,铸型的温度不仅影响充型能力,而且还影响铸件是否会产生白口组织,提高铸型的温度可以防止白口的产生。

(3) 铸型的表面状态和铸型中的气体

光滑的铸型壁表面,或在型腔表面涂以导热系数小的涂料均可提高充型能力。如果铸型具有一定的发气能力,能在金属液与铸型之间形成一层气膜,这样就可减小合金充型流动时的摩擦阻力,有利于提高充型能力。例如,湿砂型中含有小于 6% 的水和小于 7% 的煤粉,能提高液态金属的充型能力,高于此值充型能力反而降低,如图 3-2 所示。这是由于水分,煤粉含量过多,会加大液态金属的冷却能力,而且高温液态金属会使其大量气化或燃烧,产生大量气体。

若铸型的排气能力小或浇注速度太快,则会增大型腔中的气体压力,从而阻碍液态金属的流动,使充型能力降低。因此适当控制型砂中的含水量和发气物质的含量,提高型砂的透气性,在砂型上扎通气孔,或在离浇注端最远或最高部位设通气冒口,以增加砂型的排气能力,可减小铸型中气体压力对充型能力的不利影响。

3. 浇注条件

浇注条件主要是指浇注温度、充型压头和浇注系统结构。

(1) 浇注温度

浇注温度对液态合金的充型能力有决定性的影响,在一定温度范围内,充型能力随浇注温度的提高而明显增大。这是因为

提高浇注温度可增大合金液的过热度,从而可延长液态合金保持流动的时间,同时也升高铸型的温度,使合金散热更加缓慢。此外,还降低液态金属的粘度,使流动阻力减小,流速加快,因此可大大提高合金的充型能力。在生产中,对于薄壁铸件或流动性差的合金,为有效而方便地改善它们的充型能力,常采用在一定温度范围内提高浇注温度,以防止铸件产生浇不足、冷隔、气孔及夹渣等缺陷。但是超过一定范围后,随着浇注温度的提高会使合金吸气增多、氧化严重、充型能力的提高幅度越来越小。而且,过高的浇注温度还会使铸件的一次结晶粗大,容易产生缩孔、缩松、粘砂等缺陷。为此,根据生产经验,每种铸造合金都有一个合适的浇注温度范围。例如一般铸钢的浇注温度为 $1\ 520\sim 1\ 620^{\circ}\text{C}$,铝合金为 $680\sim 780^{\circ}\text{C}$,薄壁复杂铸件取上限,厚大铸件取下限。不同壁厚的灰铸铁的浇注温度参阅表 3-2。此外,在实际生产中,对铸铁常采用高温出炉,低温浇注的工艺措施,其目的就是为了使高温出炉的铁水能把一些高熔点的杂质全部熔化,使铁水粘度降低,有利于流动性的提高,从而改善铁水的充型能力。而铁水经一段时间静置后,可使一些难熔杂质上浮至铁水表面,起到净化铁水的作用。

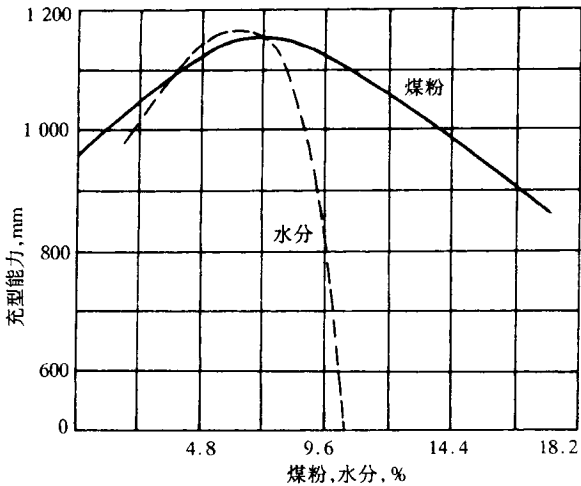


图 3-2 铸型中水分和煤粉含量对低硅铸铁充型能力的影响

表 3-2 灰铸铁件的浇注温度

铸件壁厚(mm)	~4	4~10	10~20	20~50	50~100	100~150	>150
浇注温度(℃)	1 450~1 360	1 430~1 340	1 400~1 320	1 380~1 300	1 340~1 230	1 300~1 200	1 280~1 180

(2) 充型压头

液态合金在流动方向上所受的压头越大、充型能力越好。在生产中经常采用增大直浇口的高度,以增加液态合金的静压头的工艺措施来提高充型能力。此外,还可采用人工加压方法来提高充型压头。例如压力铸造、低压铸造、真空吸铸等,都能提高合金液的充型能力。但是,要注意合金液的充型速度不能过高,否则会发生金属液飞溅,使合金氧化和产生铁豆缺陷,而且型腔中气体来不及排出,使反压力增加、以致造成浇不足或冷隔缺陷。

(3) 浇注系统的结构

浇注系统的结构越复杂,液态金属的流动阻力越大,在静压头相同情况下,液态金属的充型能力越低。例如,在铸造铝合金和镁合金时,为使液态合金流动平稳,常采用蛇形、片状直浇道,流动阻力大,充型能力显著降低。在铸铁件上常用的阻流式、缓流式浇注系统也影响铁水的充型能力。在实际生产中简化浇注系统,增大浇口面积可在线速度较小的情况下,提高充填速度,使铸型很快充满,有助于大型薄壁铸件的成形。在设计浇注系统时,除选择恰当的浇注系统结构外,还必须合理布置内浇道在铸件上的位置,以及选择合适的直浇道、横浇道和内浇道的断面积,否则,即使液态金属有较好的流动性,也会产生浇不足、冷隔等缺陷。

4. 铸件结构

铸件结构对充型能力的影响主要表现在铸件的折算厚度和复杂程度的影响。

(1) 铸件的折算厚度

铸件的折算厚度是指铸件的体积与铸件的全部表面积之比。如果铸件的体积相同,在相同的浇注条件下,折算厚度小的铸件,由于它与铸型的接触表面积相对较大,热量散失快,充型能力差。在铸件壁厚相同时,直壁比水平壁容易充满。因此,为提高薄壁铸件的充型能力,除采取适当提高浇注温度和压头,增加浇口数量和尺寸等措施外,还应正确选择浇注位置。例如,当浇注盖类铸件时,应选择图 3-3(c)所示的位置,让薄壁主要部分(水平壁)位于下箱,使金属液从上向下流动而且还增加了静压头,不易出现缺陷。

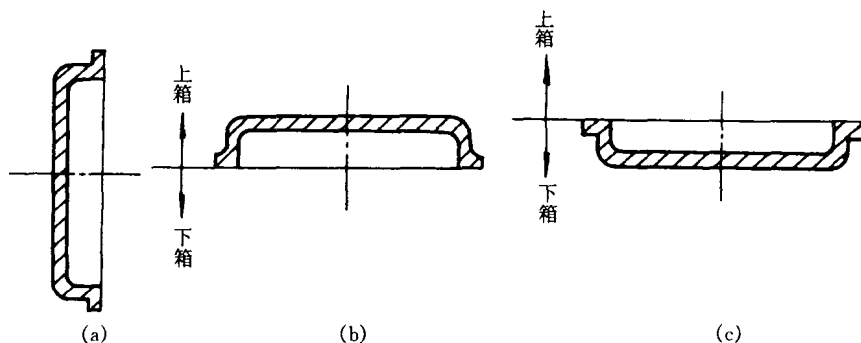


图 3-3 盖类铸件的不同浇注位置

(2) 铸件的复杂程度

如果铸件的结构复杂,厚、薄部分的过渡面多,增加了型腔结构的复杂程度,从而增大流动阻力,故充填铸型困难。

3.2.2 提高充型能力的措施

从上述对液态金属充型能力的影响因素的分析可知,为提高充型能力,相应地可采取以下三方面的措施。

1. 正确选择合金的成分和采用合理的熔炼工艺

在不影响铸件使用性能的前提下,可根据铸件的结构尺寸和铸型的性质等因素,将合金成分尽可能调整到共晶成分附近,或选用结晶温度范围小的合金,以保证液态合金本身有好的流动性,从而有好的充型能力。

熔炼合金所采用的原材料要洁净、干燥;严格控制熔炼操作过程,并进行充分脱氧或精炼除气,以减少液态金属中气体和非金属夹杂物。此外,对某些合金进行变质处理,使晶粒细化,

也有利于提高充型能力。

2. 提高充型能力调整铸型的性质

提高金属铸型和熔模壳等的铸型温度;利用涂料增加铸型的热阻;适当降低型砂中的含水量和发气物质的含量,以减小砂型的发气性;在砂型上扎通气孔,在离浇注端最远或最高部位设通气冒口,以提高砂型的透气性。以上措施均有利于提高充型能力。

3. 改善浇注条件

适当提高浇注温度和充型压头以及简化浇注系统,这些也是提高充型能力经常采取的工艺措施。

3.3 铸造合金的收缩特性及其对铸件质量的影响

铸造合金从液态冷至室温的过程中,其体积和尺寸发生减小的现象称为收缩,它是铸件产生缩孔、缩松、热裂、内应力、变形和冷裂等缺陷的基本原因,可见,它对铸件质量有着很大的影响。因此,收缩是合金的重要铸造性能之一。为了获得符合要求的几何形状和尺寸及内部致密健全的铸件,必须要了解铸造合金的收缩特性及其对铸件质量的影响。

3.3.1 合金的收缩特性

任何一种液态合金注入铸型以后,从浇注温度冷却到室温的整个收缩过程均由液态收缩、凝固收缩和固态收缩三个阶段所组成,而各阶段有不同的收缩特性。

1. 液态收缩

当液态合金在充满铸型瞬间,从浇注温度冷却到开始凝固的液相线温度过程中,由于温度的降低而发生体积收缩称为液态收缩。由于在此阶段金属处于液态,因此体积的缩小仅表现为型腔内液面的降低。液态收缩一般以体收缩率表示,其大小与合金的成分和温度有关。合金成分一定时,提高浇注温度能增大过热度,使液态体收缩率增大。合金成分主要影响液态体积收缩系数的大小和液相线温度的高低。例如铸钢和铸铁的液态体积收缩系数均随碳含量的增加而增大。而液相线温度随碳量的增加相应降低。因此,当浇注温度固定后,提高钢或铸铁的含碳量不仅使液相线温度降低,过热度增大,而且由于它们的液态体积收缩系数增大,故液态体收缩率显著增大。

2. 凝固收缩

凝固收缩是合金在液相线和固相线之间的体积收缩,也用体收缩率表示,通常仍表现为型腔内液面的降低。对于恒温结晶的纯金属和共晶合金,凝固收缩仅由状态的改变引起的,故具有一定的数值。对于具有一定结晶温度范围的合金,由液态变为固态时,除伴随着体积收缩外,还因凝固过程中温度降低,也使体积缩小。因此,合金的凝固收缩率既与状态改变时的体积变化有关,又与温度降低有关,而且结晶温度范围大者,由于温度降低所产生的体收缩率也就比较大。例如铸钢随含碳量的增加,其结晶温度范围变宽,由温度降低引起的体收缩率增大。必须指出,铸造合金在凝固过程中有时会发生某些反应,例如钢的包晶反应,铸铁中的渗碳体分解,析出石墨等,都会引起比容的变而影响凝固体收缩率。以亚共晶灰铸铁为例,在凝固后期共晶转变时,由于石墨的形成使体积膨胀,从而减小其凝固体积收缩率。且随碳和硅含量的增加,硫和锰含量的减少而减小。这是因为碳、硅是促进石墨化的元素,而硫、锰是阻止石墨化的元素。因此,增加碳、硅含量,减少硫、锰含量有利于结晶时石墨的形成,而且碳、硅含量的增加还可减小结晶温度间隔,也有利于凝固收缩的减小。因此,灰铸铁的凝固收缩比铸钢小

得多。

3. 固态收缩

固态收缩是合金从固相线温度冷却到室温过程中所发生的体积收缩。通常直接表现为铸件外形线尺寸在各个方向上的缩小,因此,常用线收缩率表示。合金的线收缩率约为其固态体积收缩率的 $1/3$ 。必须指出,对于具有一定结晶温度范围的合金,其线收缩不是从完全凝固后才开始的,而是在结晶温度范围中某一温度开始的,称此为线收缩开始温度。实验证明,此时合金中尚有 $20\% \sim 45\%$ 的残留液体。如果合金的线收缩率没有受到铸型等外部条件的阻碍,则其值仅与合金的固态线收缩系数和合金的线收缩开始温度有直接关系,且合金的固态线收缩系数越大,或合金的线收缩开始温度越高,则线收缩率越大,而合金的线收缩系数和线收缩开始温度又受合金成分的影响,因此合金的线收缩和合金成分之间有一定的变化规律,如图 3-4 所示。

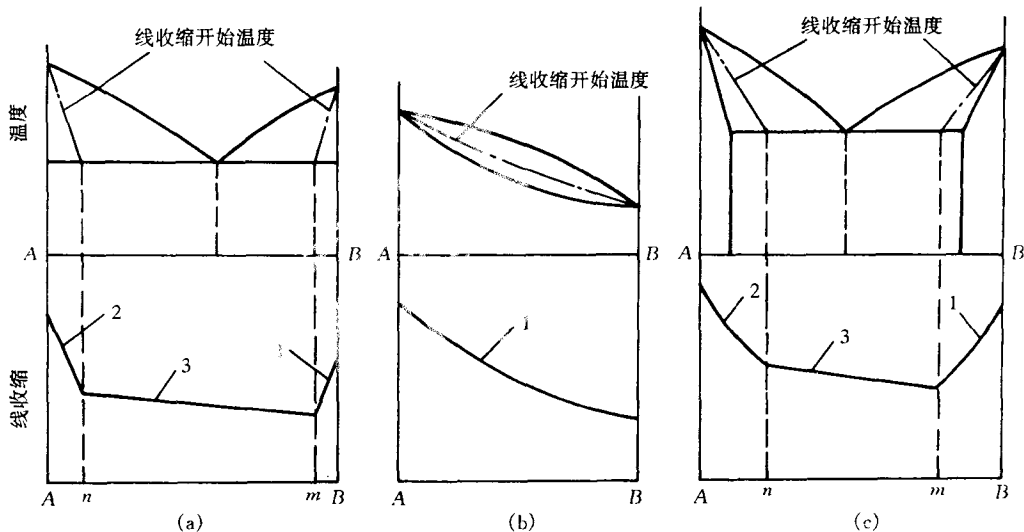


图 3-4 合金的线收缩与成分的关系

从图可知,共晶型合金随 A 或 B 成分的增加和线收缩开始温度的降低,线收缩率急剧下降,在 $n-m$ 之间的合金,其线收缩开始温度都与共晶温度相同,故线收缩率仅与 B 含量有关,变化较缓慢。固溶体合金的线收缩率向熔点较低的成分 B 方向逐渐减小。这种变化规律,对正确估计合金的线收缩率及收缩过程所发生的许多重要现象有一定的参考价值。

此外,合金的线收缩还与固态时的相变、气体含量及其析出过程有关。例如,碳素钢凝固冷却到室温的过程中要发生共析转变,因共析转变产物的比容增大而膨胀,从而使线收缩系数发生变化。因此,钢的固态收缩不仅与温度和含碳量有关,而且还与固态下所发生的相变有关。

3.3.2 合金的收缩特性对铸件质量的影响

由于液态合金冷却至室温的各个阶段具有不同的收缩特性,因而对铸件质量便有不同的影响。

1. 液态收缩和凝固收缩是铸件产生缩孔和缩松的基本原因

如上所述,由于液态收缩和凝固收缩均表现为型内液面降低的体积收缩,因此,在恒温或

很窄的温度范围内结晶的合金,铸件的凝固是由表层向内逐层推进的方式进行的,当合金的液态收缩和凝固收缩之和大于其固态收缩,且得不到应有的外来金属液的补充时,便形成缩孔。且合金的液态收缩和凝固收缩越大,则缩孔的容积就越大。此外,缩孔的容积还与铸型的冷却能力和浇注速度等因素有关。缩孔通常位于铸件顶部或最后凝固的部位,如果在这些部位设置冒口,则可将缩孔移入冒口中。

具有较宽结晶温度范围的合金或较大截面的铸件,其凝固是以体积凝固的方式进行的。若合金的液态收缩和凝固收缩之和大于其固态收缩,则在凝固后期会在铸件截面的一定宽度区域内存在一个同时凝固区,由于凝固区中的结晶骨架将残余合金液分割,甚至被封闭而得不到液态合金的补充,便在相应部位形成分散的收缩孔洞即为缩松。缩松大多产生在凝固速度小并难以补缩的部位,例如铸件厚大部位、冒口根部和内浇口附近,也常分布在集中缩孔的下方。这种缩松一般用肉眼便可观察出来,所以也称为宏观缩松。但是并非所有的缩松都能直接观察到,通常分布在枝晶间或分枝间的缩松更为分散细小,只有在显微镜下才能发现,故称此为显微缩松。

铸件中由于缩孔和缩松的存在,都会减小铸件有效承受载荷的面积,甚至造成应力集中,因而大大降低铸件的力学性能。同时还会使铸件的气密性、抗蚀性显著降低,增大加工后的表面粗糙度。因此,缩孔和缩松是铸件的主要缺陷之一,为防止其产生,提高铸件的质量,通常可根据合金凝固收缩的特点以及对铸件质量要求的程度采取以下措施:

(1) 采用顺序凝固的方式,并在最后凝固处设置冒口

采用这种方式可将缩孔集中在最后凝固的冒口内,将其切除后便得到无缩孔致密度高的铸件。为了保证实现顺序凝固,使冒口能有效地起到补缩作用,必须通过合理设计冷铁、冒口和补贴,采取有利于顺序凝固的浇注系统和采用合理的浇注温度及浇注速度等措施,使铸件上的纵向温度分布曲线在向冒口的方向建立一个逐渐递增的温度梯度,从而使铸件能实现从远离冒口处向冒口方向进行顺序凝固,如图 3-5 所示。这样就可保证铸件各个部位的凝固收缩都能得到合金液的补缩,从而将缩孔转移到冒口中,获得完整致密的铸件。顺序凝固主要适用于凝固收缩大或壁厚差别较大,易产生缩孔的合金铸件,如铸钢、高强度铸铁和球墨铸铁件等。其缺点是铸件各部分温差较大,在凝固期间容易产生热裂,凝固后也容易使铸件产生应力和变形。此外,增加材料消耗和加工工时,从而增加铸件成本。

(2) 加压补缩

将铸型置于压力罐内,浇注后迅速关闭浇注孔,使铸件在压力下凝固可以消除或减轻显微缩松的程度。这是由于在压力下进行凝固,可增大补缩力,使铸件最后凝固部位的树枝晶间及

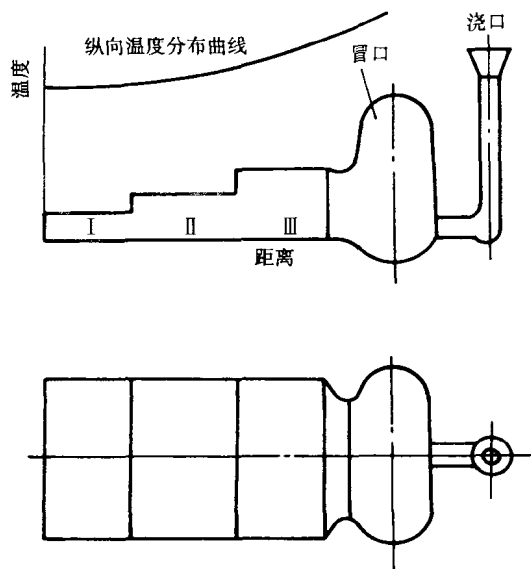


图 3-5 顺序凝固方式示意图

枝晶内的补缩得到改善,同时阻碍了溶入气体的析出,减小了补缩阻力所致。通常建压时间越早,压力越高,补缩效果越好。此外,厚大铸件或铸件的厚大部位在压力作用下还可能产生塑性变形而更趋致密。加压补缩特别适合于致密度要求高而缩松倾向又较大的铸件。

(3) 热等静压法消除缩孔和缩松

将铸件置于压力容器内,在高温、高压下通过惰性气体介质(如氩气)把压力从各个方面等压地传递到铸件表面上,金属经蠕变—扩散过程,使内部孔洞闭合而消除。此法主要控制容器内的温度要均匀地保持在金属的蠕变温度,常用压力为 50~200MPa,通过实验确定保温、保压时间。经热静压处理后的铸件,不仅可消除缩孔和缩松,而且还可显著减轻或消除晶内偏析,改善铸件的力学性能。例如由钛合金制造的直升飞机螺旋桨轮 经热等静压处理后,其性能可与锻件相仿,且价格低廉。

除上述措施外,保证合金有正确的熔炼工艺,采用各种细化晶粒的措施以及合理的铸件结构,也有助于防止或消除缩孔和缩松。

2. 固态收缩是使铸件产生热裂、内应力、变形和冷裂等缺陷的内在原因

上面讨论的铸件在凝固后的冷却过程中所发生的固态收缩,只考虑了合金成分、温度和相变的影响。实际上,铸件在铸型中进行固态收缩时,还要受到诸如铸件结构和铸型条件等阻碍作用,使铸件的固态自由收缩受阻,且其受阻收缩率总是小于自由收缩率。由于固态收缩受阻,必然会影响铸件尺寸,产生热裂、铸造内应力、变形和裂纹。在这里仅讨论固态收缩对铸件产生热裂的影响,而铸造内应力、变形和冷裂的影响将在下节讨论。

(1) 热裂的形成

热裂是在合金凝固温度范围内的固相线温度附近形成的,或者说是在有效结晶温度范围(其上限为线收缩开始的温度,下限为凝固终了的温度)形成的,此时合金液已形成枝晶骨架,并进入固态收缩阶段,而骨架间尚有液体存在,合金的强度和塑性都很低,当合金固态收缩受阻时,便会产生应力和变形。若应力超过合金在该强度时的温度极限或变形超过塑性变形极限,铸件便产生热裂。热裂的特征是裂纹沿晶界萌生和扩展,外形不规则,裂纹短,缝隙宽,且裂纹表面呈现氧化色。热裂主要产生在铸件壁厚薄不均匀的连接处、铸件拐角处和外冷铁边缘附近,因为这些部位极易产生应力或应力集中。热裂是铸钢件,可锻铸铁坯件和某些铝合金铸件生产中最常见的铸造缺陷之一。

(2) 铸件产生热裂的倾向

铸件产生热裂的倾向与铸造合金的成分有密切关系,因为合金成分决定了有效结晶温度间隔的宽窄。若合金的有效结晶温度间隔越宽,其固态线收缩率就越大,在其它条件相同时,使铸件内产生的收缩阻力和应变就越大,因此热裂倾向就越大。反之亦然。例如,具有有限固溶体的共晶类型状态图的合金,成分越靠近其晶点,热裂倾向越小。此外,凡是能扩大有效结晶温度间隔的元素都能促使热裂的形成。例如钢中的硫因形成低熔点共晶使固相线下移,扩大了有效结晶温度间隔,同时这些低熔共晶沿晶界分布,大大削弱钢的高温强度和塑性,使钢的热裂倾向增大。铸件产生热裂的倾向除与成分有关外,还与铸型的性质、铸件结构和浇注条件有关。通常铸型和型芯的退让性好,铸件受到的阻力较小,形成热裂的可能性小。例如湿型较干型的退让性好,故铸件不易形成热裂。铸件壁厚不均,两壁间相接圆角太小,均易产生热裂。浇注位置及浇注系统设计不当,可能使铸件收缩受阻而产生热裂。浇注温度和浇注速度对不同铸件有不同的影响。例如提高浇注温度和采用快速浇注,可增大厚壁铸件的热裂倾向,

但对薄壁铸件则相反。铸件一旦产生热裂,不仅会严重降低其力学性能,而且还会引起应力集中,在以后的服役过程中由于裂纹扩展而可能会导致铸件断裂,以致发生事故。因此,如何根据影响铸件产生热裂的因素,采取相应的措施来防止热裂产生有着重要的意义。

(3) 防止热裂的主要措施

①提高合金抗热裂能力。在满足铸件使用性能的前提条件下,调整合金成分或选用热裂倾向小的合金。例如在铸铁中调整硅、锰含量,以缩小合金有效结晶温度间隔,或采用接近共晶成分的合金;在铝中加硅,使线收缩系数减小;控制炉料中的夹杂含量和采取有效的精炼措施,改善夹杂物在铸件中的形态和分布(例如严格限制铸钢和铸铁中的硫和硫化铁含量,以减少或防止合金中形成低熔共晶);采用变质处理、振动结晶、在旋转磁场中凝固和悬浮铸造等措施细化一次结晶组织,均可提高合金抗热裂能力。

②改善铸型和型芯的退让性,减小铸件收缩时的各种阻力。例如铸型紧实度不应过大,使用溃散性好的型砂和型芯;以湿砂型代替干砂型;粘土砂中加入木屑;采用空心型芯或在大型芯中加入焦炭、草绳等松散材料,都可改善退让性。再如,避免芯骨和箱档阻碍铸件的收缩,浇注系统的结构不应增加铸件收缩应力,避免过长或截面积过大的横浇道等。以上措施均可减小铸件收缩时的阻力。

③合理设计铸件结构。例如在铸件结构设计中尽量缩小或消除热节和应力集中,增强高温脆弱部位的冷却条件及抗裂能力;在厚薄相接处逐渐过渡;在两壁转角处尽可能采用较大圆角;在铸件易产生热裂的部位设置防裂筋;减小铸件不等厚截面收缩时的相互阻碍等。

④减小铸件各部位温差,建立同时凝固的冷却条件。其具体措施是预热铸型;在铸件薄壁处开设多个分散的内浇口;在热节和铸件内角处放置冷铁,并在单个大冷铁边缘采用导热能力好的材料(例如铬矿砂)过渡;薄壁铸件可采取高温快速浇注。上述措施均可使铸件冷却均匀,从而达到减小热裂的目的。

3.4 铸件的应力、变形和冷裂对铸件质量的影响

3.4.1 铸造应力

铸件在凝固后的冷却过程中将继续发生固态收缩,有些合金在固态下还要发生相变而伴有收缩或膨胀,从而引起铸件的体积和尺寸的变化。此时,如果这种变化受到阻碍,铸件内将产生内应力,称为铸造应力。铸造应力按其产生原因可分为热应力、相变应力和机械阻碍应力三种。

1. 热应力

热应力是铸件在冷却过程中由于各部分冷却速度不同,因而同一时刻的收缩量不同,彼此互相制约的结果而产生的。它通常可残留到室温,这种残余热应力的分布规律是铸件壁薄部位或表层冷速快为压应力,厚壁部位或内层冷速较慢为拉应力。

影响热应力的因素主要有铸件材料的弹性模量 E , 线收缩系数 α 和铸件各部分壁厚的温差。热应力的大小与铸件的弹性模量和线收缩系数成正比关系。因此,铸件材料的弹性模量和线收缩系数大,则产生的热应力就大。例如铸钢件的热应力比灰铸铁件大,就是因为铸钢的弹性模量和线收缩系数都比灰口铸铁大。铸件不同部位的壁厚温差越大,则热应力越大。厚薄壁两部分的温度差除受材料的导热能力影响外,还显著受铸型蓄热系数、浇注温度和内浇口位置等因素的影响。蓄热系数大、冷却速度快而温度越不均匀,则温差增大,因而热应力大。

金属型铸造时,铸件热应力比砂型时大就是一例。浇注温度高,铸型被加热的温度也高,减弱了激冷能力,有助于铸件温度的均匀,从而减小热应力。内浇口的位置由厚壁部位引入金属,使温差增大,从而增大热应力。铸件厚薄壁两部分的截面积比越大,温差也越大,使热应力增大。

减小热应力的根本途径是在设计铸件时应尽可能使壁厚均匀,减小铸件各部位的温差,使整个铸件均匀冷却。在铸造工艺上采取同时凝固的原则。例如将浇口开在铸件薄壁处,在厚壁处安置冷铁以加速冷却,使铸件各部分温度尽量相同,从而实现同时凝固。但在铸件壁的中心处易产生缩松,所以同时凝固原则主要用于收缩较小的普通灰铸铁,也用于结晶范围大、不易实现冒口补缩和对气密性要求不高的锡青铜铸件或各种合金壁厚均匀的薄壁铸件(如铸钢件)。此外,对铸件进行去应力退火是消除残余热应力的重要措施。

2. 相变应力

相变应力是具有固态相变的铸件在冷却过程中因各部位达到相变温度的时间不同,相变程度也不同,相变前后的组织具有不同的比容,使各部分体积发生不均衡变化而产生的应力。一般厚壁处为压应力,薄壁处为拉应力。相变应力既可能是临时应力,也可能是残余应力,应力符号与相变时体积发生膨胀或缩小有关。相变应力与热应力可能互相抵消、也可能叠加(如相变体积收缩的情况)。当相变应力很大,或与热应力叠加后很大,都会导致铸件变形或开裂。

3. 机械阻碍应力

机械阻碍应力是铸件冷却到弹性状态后,由于铸件收缩受到铸型、型芯、箱档或芯骨等外部机械阻碍,使铸件不能自由收缩而产生的应力。机械阻碍应力一般都是拉应力或剪切应力,由于它是在铸件处于弹性状态下产生的,因此,一旦阻碍铸件收缩的原因被消除,如打箱清砂、打断浇冒口后,此应力也立即消失,所以它是一种出现在铸造过程中而不残存在铸件内部的应力。但是,如果机械阻碍应力产生的瞬时值很大,或与其它应力叠加后很大,同样可能造成铸件变形和开裂。

综上所述,铸造应力实际上是热应力、相变应力和机械阻碍应力的矢量和,有时各种应力可以抵消一部分,有时则叠加增大。铸造应力的存在对铸件质量有很大的影响。它主要使铸件产生变形和冷裂纹,降低铸件的耐蚀性。有残余应力的铸件,在长期存放过程中或经机械加工后往往会产生新的变形,从而使铸件的精度和使用寿命大大降低。因此,应尽量设法防止或减小铸造应力的产生、消除铸件内的残余应力。

4. 防止或减少铸造应力的主要措施

(1) 选择弹性模量和收缩系数小的材料

在铸件满足服役条件所要求的使用性能的前提条件下,应尽量选择弹性模量和收缩系数小的材料,以减小热应力。

(2) 合理设计铸件结构

在设计铸件结构时壁厚差要尽可能小,厚薄壁连接处要合理过渡,热节要小而分散,使铸件冷却均匀。

(3) 调整铸型的性质

改善铸型和型芯的退让性,例如控制合适的紧实度、加木屑和焦炭等,采用壳型、树脂砂效果尤其显著。提高铸型预热温度,减小铸件各部分温差常广泛用于金属型和熔模制造。减小铸件厚壁部分砂层或放置冷铁可加速其冷却,实现同时凝固。此外,掌握好合理打箱时间也可

有效地减小铸造应力。

(4) 改善浇注条件

开设内浇口和放置冒口,应尽量选择能促使铸件各部分温度分布均匀的位置,内浇口数量和布置要同时考虑温度分布均匀和阻力最小的要求。

5. 消除铸件内残余应力的主要措施

(1) 自然时效

将存在残余应力的铸件放置在自然环境中数月或半年以上,让应力慢慢自然消失,由于时间长,效率低,已较少采用。

(2) 人工时效

将铸件加热到塑性状态温度范围,经一定时间保温后,使应力消失,再缓慢冷却到室温。

(3) 共振法

利用激振器的激振作用,使铸件发生共振,从而消除铸件中的残余应力。其优点是时间短、能耗少、费用低、无污染、且操作方便,铸件表面不产生氧化皮,不损害铸件尺寸精度。

3.4.2 变形

当铸件中存在应力时,会使其处于不稳定状态,如铸造应力超过合金的屈服强度时,则会产生塑性变形,使铸件发生弯曲或扭曲。铸件发生翘曲变形后,常因加工余量不够或因铸件放不进夹具无法加工而报废。变形虽可削减一部分内应力,但不能使其完全消失,故必有残余应力存在,在随后的运输、存放、切削加工和使用过程中还会使应力重新分布,产生新的变形,从而使铸件失去应有的精度。为此,防止铸件变形的根本办法除采用上述各种减小铸造应力和消除残余应力的方法外,还可采用反变形措施。即可根据已掌握铸件的变形规律,设计并制造出与铸件变形量相等而方向相反的模样,以抵消铸件产生的变形。如大型机床床身常采用此法。此外,还可针对铸造应力集中状况及变形趋势,在铸件上附加工艺肋,以增强刚性防止变形。工艺肋在铸件经去应力退火后予以切除。

3.4.3 冷裂

冷裂是铸件在全部凝固后继续冷却到较低的温度时,铸件已处于弹性状态,而铸造应力超过材料的强度极限时所产生的裂纹。冷裂产生的部位与热裂相同,也总是产生在拉应力最集中处,例如铸件的厚部或内部以及转角等处。但冷裂的特征不同于热裂,裂纹常为穿晶扩展,呈连续直线状,且裂纹较细,断口表面干净,并具有金属光泽或呈轻微氧化色。

铸件产生冷裂的倾向与铸件内产生的热应力和相变应力的大小有关。因此影响冷裂的因素主要是铸件的形状、大小以及合金的成分、组织和性能。

大型复杂的铸件,壁厚差大,由于冷却不均匀,铸造热应力和相变应力大,易产生冷裂。

合金的成分、组织和性能对冷裂的影响很大,通常凡是使导热性降低和使塑性变差的合金成分和组织都增大冷裂倾向。例如钢中随碳和合金元素含量的增加,钢的导热性降低,增大钢的冷裂倾向。磷增大钢和灰铸铁的冷裂倾向。当钢中含磷量大于0.1%时,引起冲击韧性急剧降低,冷裂倾向明显增加。而灰铸铁中磷的含量超过0.5%时,往往会出现大量硬而脆的网状磷共晶,使强度和塑性显著降低,冷裂倾向也明显增大。低碳奥氏体钢虽然导热性很低,产生热应力大,但由于其组织为奥氏体,具有低的弹性极限和高的塑性,使铸件易产生塑性变形,故很少产生冷裂。而高锰钢含碳量较高,铸件冷却时沿奥氏体晶界析出较多碳化物,使钢的脆性增大,故易产生冷裂。

此外,合金的熔炼质量差,若有较多非金属夹杂物并呈网状分布时,也会降低合金的韧性,增大冷裂倾向。

冷裂主要是由铸造应力所引起的,因此凡是能降低或消除铸造应力的措施都可防止冷裂的发生。此外,应严格控制合金熔炼质量,特别是减少有害元素和非金属夹杂物的含量,提高合金的强度或改善其塑韧性也有利于防止冷裂的产生。

3.5 铸件中的偏析及其对铸件质量的影响

各种合金在铸造时,要获得化学成分完全均匀的铸件是很困难的。因此铸件和铸锭凝固时一样,也会发生化学成分的不均匀性,即产生偏析。偏析是铸件的主要缺陷之一,它对铸件的质量影响很大,主要表现在对铸件的力学性能、切削加工性能、抗热裂和冷裂性能以及抗腐蚀性能都会有不同程度的损害作用。因此要予以充分的重视。根据产生偏析的部位不同,在铸件中的偏析有显微偏析和宏观偏析两类。

3.5.1 显微偏析

显微偏析起因于合金结晶过程中溶质的再分配。主要有晶内(枝晶)偏析和晶界偏析

1. 晶内偏析

晶内(枝晶)偏析是由合金的不平衡凝固造成的。它大多产生于具有结晶温度范围、能形成固溶体的合金中。影响其偏析程度的因素主要有:

(1) 合金相图上液相线与固相线的水平距离

距离越大,则晶内偏析越严重。例如铸造锡青铜的晶内偏析大于铸造黄铜。

(2) 偏析元素在固溶体中的扩散能力

扩散能力越小,则晶内偏析越大。例如铸钢中杂质元素磷、硫的扩散能力小,因而它们易在铸钢件中产生晶内偏析。

(3) 铸件的冷凝速度

在其它条件相同时,通常增大冷凝速度,偏析元素不能充分扩散,则晶内偏析也就较严重。但是另一方面,由于冷凝速度的增大,因溶体晶粒可能被细化,从而有利于减轻晶内偏析。因此要综合考虑这两方面的作用。

晶内偏析程度常用偏析比表示。所谓偏析比是指晶内最高溶质浓度与晶内最低溶质浓度之比,这个数值可用电子探针测定。

晶内偏析通常是有害的。严重的晶内偏析使晶粒内部成分不均匀,特别在靠近晶界和枝晶处的溶质浓度与平均浓度有很大的差别,这会引起铸件力学性能的降低,特别是塑性和韧性的明显降低。此外,由于化学成分的不均匀性还会导致铸件抗蚀性的降低。为了减轻或消除铸件的晶内偏析,一般将铸件加热到低于固相线 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 进行长时间的高温扩散退火,使铸态合金中的偏析溶质元素得到充分扩散达到均匀化的目的。此外,还可对合金进行孕育处理以细化晶粒或加入某些元素使枝晶尺寸减小或增加单位面积上枝晶数量,也可减轻偏析程度,并可减少均匀化退火时间。例如,在 Cu-Sn 合金中加 Fe, Ni 或微量 P, 不仅能增加枝晶数量,而且能减轻晶内偏析程度,有利于铸件质量的提高。

2. 晶界偏析

铸件在结晶过程中产生的晶界偏析有两种情况。一种情况是两个晶粒彼此相对生长,结果晶界彼此相遇,这样,在最后凝固的晶界部分将含有较多的溶质和其它低熔点物质,从而造

成晶界偏析,如图 3-6 所示。另一种情况是晶界与晶体生长方向平行。由于表面张力平衡条件的要求,在晶界与液相交界处出现一个凹槽,此处不利于溶质原子扩散,从而使溶质元素富集,同样也可能存在其它低熔点和高熔点杂质,凝固后便形成晶界偏析,如图 3-7 所示。

晶界偏析对铸件质量的影响主要表现在低熔共晶集中晶界,不仅降低合金的高温力学性能,使铸件在凝固过程中的热裂倾向增大,而且还降低铸件的塑性。此外,一些铸造高碳高合金钢,例如铸造高速钢,当晶界出现碳化物偏析时,会显著降低工具的使用寿命,减轻或消除晶界偏析的途径与晶内偏析的相同。

3.5.2 宏观偏析

铸件中的宏观偏析按其表现形式有:正常偏析、反偏析和比重偏析。

1. 正常偏析

所谓正常偏析是指平衡分配系数 $K_0 < 1$ 的合金先结晶区域的溶质浓度低于后结晶区域溶质的浓度。 $K_0 > 1$ 的合金则与上述情况相反。按照溶质再分配规律,这是正常现象,故称为正常偏析。其偏析程度与结晶速度、液体对流以及溶质扩散等条件有关。

正常偏析很难完全避免,但其存在会使铸件性能不均匀。为减轻其偏析程度,在浇注时可采取适当措施加以控制。

2. 反偏析

反偏析是指在 $K_0 < 1$ 的合金中,虽然结晶是由外层逐渐向内进行,但在外层的一定范围内溶质的浓度分布由外向内逐渐降低,这恰好与正常偏析相反,故称反偏析。反偏析的产生与凝固区域内液体在枝晶间的流动有关。通常铸造合金的结晶温度范围宽,冷却速度慢,则易形成粗大的树枝晶。当铸件产生体积收缩时,可使内部溶质浓度较高的液体通过枝晶之间通道,由内部流向表层,从而提高铸件表层中的溶质浓度而造成反偏析。如果液态合金所受的压力较大或溶解较多气体,则会促进反偏析的产生。Cu-Sn 和 Al-Cu 合金的凝固区域宽,树枝晶粗大,凝固收缩率较大,因此是产生反偏析的典型合金。铸件产生反偏析将使其力学性、耐水压和气压性能降低,恶化切削加工性能。

防止或减轻反偏析的主要途径是增大温度梯度,或向合金中添加晶粒细化剂,这将有助于抑制液体的晶间流动。例如,用砂型浇注厚大的锡青铜铸件,表面易产生反偏析,通常称为“锡汗”。若改用金属型浇注,可增大铸件的温度梯度,从而能防止“锡汗”的产生。此外,减小液态金属在结晶过程中所受的压力,减少合金的含气量,也有利于减轻反偏析的产生。

3. 比重偏析

比重偏析是合金熔体凝固时先结晶的固相与周围熔体之间有明显的密度差或熔体中存在

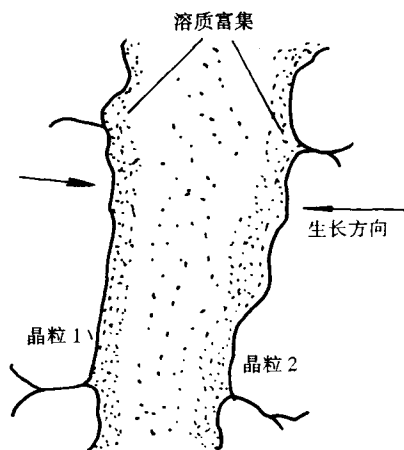


图 3-6 晶粒相碰形成的晶界偏析

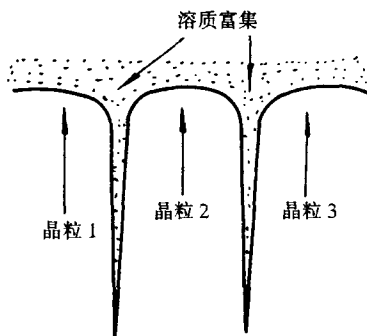


图 3-7 晶粒平行生长方向形成的晶界偏析

互不相溶且密度明显不同的两种液相时,在重力的作用下会造成铸件上、下部分化学成分明显的不同,称此为比重偏析。例如 Cu-Pb 合金熔体有分层现象,铸件上部含 Cu 多,而下部则含 Pb 多,在浇注前即使搅拌,凝固后也难免形成比重偏析。Sn-Sb, Pb-Sb 等滑动轴承合金也易产生比重偏析。为减轻或消除比重偏析,通常可采用加快凝固速率和充分搅拌熔体。此外,可加入能防止初晶沉浮的元素,在凝固时先形成与熔体密度相近的树枝状新相作骨架,使偏析相的浮沉受阻。例如在 Cu-Pb 合金中加少量 Ni,能使 Cu 固溶体枝晶在熔体中形成枝晶骨架,从而阻碍 Pb 下沉。在 Sn-11% Sb 滑动轴承合金中加 6% Cu 可形成 Cu_3Sn 针状骨架,可防止 β 相 (SbSn) 的上浮。

3.6 铸件中的气体与非金属夹杂物及其对铸件质量的影响

铸件中的气体和非金属夹杂物对铸件的质量有很大的影响,因为它们不仅影响铸件的使用性能,而且还影响铸件的工艺性能。所以了解铸件中气体和非金属夹杂物的来源、存在形式、排除方法及其对铸件性能的影响,就可采取相应措施减少它们在铸件中的含量,以便提高铸件的质量。

3.6.1 铸件中的气体

1. 气体来源

铸件中的气体一般来源于合金的熔炼过程、铸型和浇注过程三个方面。熔炼过程中气体主要来自各种炉料的锈蚀物、炉衬、工具、熔剂及周围气氛中的水分、氮、氧等气体。铸型中的气体主要是来自型砂中的水分,即使烘干的铸型、浇注前也会吸收水分,且其中的粘土在金属液的热作用下结晶水还会分解,有机物的燃烧也会产生大量气体。浇注过程的气体主要来自浇包未烘干,接触金属液时便产生气体;铸型浇注系统设计不当会卷入气体;铸型透气性差,引起气体进入型腔。另外,由于浇注速度控制不当,或型腔内气体不能及时排除,当温度急剧上升、气体体积膨胀使型腔内压力增大时,也会使气体进入金属液,增加金属中的气体含量。

2. 气体种类及存在形态

在铸件中存在的气体主要是氢和氧,其次是氮,以及一氧化碳和二氧化碳等。气体在铸件中的存在形态主要有固溶体、化合物和气态三种,当气体以原子态溶解于金属中时,则以固溶体形态存;当气体与金属中某些元素的亲和力大于气体本身的亲和力时,气体就与这些元素形成化合物,此时以化合物形态存在。例如铸钢、铸铁件中的氧主要以氧化物、硅酸盐和成分复杂的硫氧化物等夹杂物形态存在。若气体以分子状态聚集成气泡存在于金属中时,则以气态形式存在。因此,铸件中的氢,以及脱氧不完全的钢和含氧较高的钢的铸件易产生气孔,这是由于氢氧在金属中的含量超过其溶解度,以分子状态(即气泡形态)存在于金属中,若凝固前气泡来不及排除,便在铸件中产生气孔。

3. 气体对铸件质量的影响

金属吸收了气体对铸件的力学性能有很大的影响。当铸件表面和内部由气体而产生各种形状和大小的气孔时,由于减少了铸件的有效截面积,而且当孔穴有尖角时,还会引起应力集中,增大缺口敏感性,从而降低铸件的力学性能,尤其是使铸件的塑性、冲出韧性和疲劳强度明显降低。溶于固溶体的气体,通常恶化金属塑性和冲击韧性。例如钢中含氢量高时,可造成氢脆。铸铁中固溶的氢还会增大白口倾向。如果气体以化合物形态存在时,就成为非金属夹杂物,它对性能的影响将在下面讨论。气体还影响合金的铸造性能,主要表现在影响热裂性能。

试验表明,对某些合金而言,它们的热裂倾向会因含有气体而增大。当金属中溶有大量气体时,由于凝固期间大量气体的析出也会产生裂纹。此外,还影响疏松和充型能力。铸件凝固时析出的气体阻碍金属液的补缩,造成晶间疏松。轻合金中的这些缺陷随氢含量的增加而加剧。合金液含有气体会降低其流动性。例如铸件中含 $[H]$ 为 $0.8\text{cm}^3/100\text{g}$ 时,流动性为 53cm ,含 $[H]$ 为 $4.1\text{cm}^3/100\text{g}$ 时,则下降为 31cm ,从而使铸铁的充型能力降低。

3.6.2 铸件中的非金属夹杂物

1. 夹杂物的来源

铸件中的非金属夹杂物来源于合金熔炼时的原材料、脱氧和脱硫产物、熔渣、耐火材料以及在精炼后的转包和浇注过程中所产生的二次氧化物等。熔炼合金原材料中的夹杂来自材料本身所含有的夹杂、金属回炉料上的粘砂(SiO_2)、炉料的氧化锈蚀、燃料的灰分等当这些杂质进入金属液后,即使经精炼后也不易全部除去。许多合金熔炼时大部分都有脱氧和脱硫过程,其脱氧和脱硫产物是夹杂物一个重要来源。例如钢液加锰铁、硅铁和铝脱氧时,其脱氧产物 MnO 、 SiO_2 和 Al_2O_3 即成为钢中的夹杂物。液态金属与炉衬、浇包的耐火材料以及熔渣接触时,有时会相互作用形成非金属夹杂物,例如钢中的锰和铝可与耐火砖中的 SiO_2 发生作用生成 MnO 和 Al_2O_3 。此外,钢液对炉衬和浇包的侵蚀作用,浇注时钢液与铸型作用产生粘砂、夹砂等都是非金属夹杂的来源。

2. 非金属夹杂物对铸件质量的影响

铸件中的非金属夹杂物都以独立相存在,它的存在不仅破坏了合金基体的连续性,使合金的组织变得不均匀,而且由于大多数夹杂物比基体金属的塑性要低得多,因此铸件在受力过程中极易在夹杂物周围产生较大的应力集中而萌生裂纹,从而影响铸件的使用性能和工艺性能,此外,夹杂物的类型、大小、数量和分布不同时,对铸件的性能有不同的影响。因此控制铸件中非金属夹杂物的类型、数量、大小及分布对确保铸件的质量具有很大的作用。

(1) 非金属夹杂物对铸件使用性能的影响

铸件中的非金属夹杂物对使用性能的影响主要表现在降低铸件的塑性、韧性和疲劳强度,尤其是脆性氧化物、硅酸盐等夹杂危害最大,而且数量越多,尺寸越大,棱角越尖锐、分布越不均匀时,应力集中越严重,则损害作用就越大。此外,还降低铸件在腐蚀介质中的抗蚀性,这是由于非金属夹杂物与基体相的电极电位不同,构成腐蚀微电池,发生电化学腐蚀。例如钢中硫化物、氧化物和硅酸盐都是腐蚀电池的阴极,它们的存在会加速钢的腐蚀。此外,钢中的 FeS 和 MnS 夹杂物,易于被酸溶解并产生硫化氢加速钢的腐蚀。在不锈钢中,非金属夹杂物不仅破坏钝化膜产生点蚀,而且还易在疏松的夹杂聚集区积聚大量的腐蚀介质,加速钢的腐蚀。

(2) 非金属夹杂物对铸件工艺性能的影响

非金属夹杂物对铸件工艺性能的影响首先是使合金的铸造性能变坏,主要表现在难熔夹杂物以固态悬浮于合金液中,会降低液态合金的流动性,从而使充型能力变差。易熔夹杂物如钢中的硫化铁与铁形成低熔共晶,分布在晶界,常成为热裂的直接原因。夹杂物的存在还影响铸件的切削加工性。当夹杂物分布在铸件表面时,加工时夹杂物自表面剥落而出现缺陷,使粗糙度增大,恶化铸件表面的加工质量。硬度较高的氧化物和硅酸盐夹杂的存在会加速刀具的磨损,使切削性能变坏。但是硫化锰夹杂可改善钢的切削加工性能,因为可增加钢的脆性,切屑易断,可提高切削速度和降低表面粗糙度。此外,非金属夹杂还会影响铸件的热处理性能和焊接性能:例如铸件中存在夹杂,在氮化时易起泡;焊接时夹杂物是产生焊接热裂的主要原因。

3.6.3 减少铸件中气体和非金属夹杂物的措施

由于合金液中的气体和非金属夹杂物对铸件性能带来不利影响,因此在熔炼和浇注过程中,要采取适当措施,尽可能地将它们除去,这对薄壁铸件尤为重要。目前排除气体和非金属夹杂的主要方法有以下几种。

1. 吸附净化法

此类净化方法是靠在合金液中加入净化剂,或靠过滤器的机械过滤作用,以达到去除液态合金中的有害气体和夹杂物的目的。

通常向液态金属中通入氮、氩等气体,或加入能产生这类气体的盐类,使之产生大量气泡,由于气泡中有害气体(如氢)的分压为零,因而有害气体便会不断地进入气泡,达到一定值后,气泡便浮出液面,从而将有害气体带入大气。气泡表面所吸附的夹杂物也随之上浮而排除,同时也去除了吸附在夹杂物表面上原有的小气泡。例如,铝合金、铜合金等均可通氮或氩除氢,以通氩除氢的效果为最佳。此外,在精炼过程中也可加入 ZnCl_2 、 MnCl_2 等氯盐,使之产生不溶于合金液的气态产物,达到除氢的目的。选择合适的熔剂还可除去合金液中的氧化物夹杂。

机械过滤作用是靠过滤器的机械阻碍或吸附作用达到去除合金液中夹杂物的目的。过滤器有铁皮冲制的、玻璃纤维编织的、或钛金属制的网状过滤器,由镁砖碎屑、刚玉碎屑、氯氟混合盐类、石墨碎屑和氧化镁微粒组成的粒状过滤器以及泡沫陶瓷过滤器等。目前以泡沫陶瓷过滤器的应用较广。对铝、铜、镁等有色合金和黑色金属合金在砂型、金属型、压铸和熔模等铸造方法中均可应用,这是由于这种过滤器与金属液的接触面积很大,且有很长的毛细通道,故净化效果好,而且过滤器的作用除机械阻留外,还有沉降和吸附作用,当金属液通过过滤器时,速度降低,有利于夹杂物的沉降与排除。

2. 非吸附净化法

此类方法主要借助物理作用达到净化效果。通常可采用真空处理和超声波处理。

(1) 真空处理

钢液的真空净化处理已在第2章中阐述过。此法同样也可用于铝等有色合金液的净化处理,由于它可作用于整合金液,故去氢和排除夹杂的净化效果较好。

(2) 超声波处理

超声波处理合金液净化的基本原理是当合金液通入弹性波时,在合金液内部会产生大量的显微真空空穴,使合金液结构的连续性遭到破坏,此时,合金液中的氢便迅速逸入这些空穴中,成为气泡的核心,随后继续长大成为气泡逸出合金液,达到净化的目的。

3. 化学法

采用化学方法净化合金液在钢铁材料中主要是脱氧和脱硫。如第2章所述,在炼钢过程中采用正确有效的脱氧和脱硫工艺可显著降低钢中夹杂物的数量,并可改善其形态和分布,从而显著改善钢的综合力学性能。关于钢中脱氧、脱硫的基本原理与方法已在第2章中介绍过,这里不再赘述。

3.7 砂型铸造及其质量控制

3.7.1 砂型铸造的质量控制

砂型铸造(Sand Casting)是用型(芯)砂制作成铸型的一种最常用的铸造生产方法,它也是其它铸造方法的基础。砂型铸造的主要工序为制造模型和芯盒、制备造型材料、造型和造芯、

烘干、合箱、熔化与浇注、清理和检验等。在上述工序中,影响砂型铸造质量的因素除合金的熔炼质量和浇注工艺外,主要是造型材料的质量、浇注系统冒口和冷铁的设计以及造型和造芯方法。

1. 造型材料

砂型铸造用的造型和造芯材料主要由原砂、粘土和油类等粘结剂、木屑和煤粉等添加剂以及适量的水等所组成。根据铸造工艺要求,将上述各种材料按一定配比混制后便成为砂型铸造所需的型(芯)砂,其质量直接影响到铸件的质量。因为质量差的型砂,易使铸件产生气孔、砂眼、粘砂、夹渣和裂纹等缺陷。这是由于在砂型铸造中,当高温液态金属浇入铸型后,将与铸型发生激烈的热交换作用、化学作用和机械作用,其结果必然会对铸件的质量产生重要影响。

当液态金属浇入铸型后,由于金属与铸型间存在大的温度差而发生强烈的热交换作用,其结果使铸型温度不断升高,铸型中的水分发生迁移,并使铸型产生大的温度梯度和水分梯度,从而使铸型各部分的强度发生变化。如图 3-8 所示。若在金属表面结成具有足够强度的硬壳之前,在铸型的型腔内、外层发生分离或表层掉砂,将会导致铸件中产生夹砂或表面缩沉等缺陷。液态金属对铸型的热作用,还会使铸型中的各种附加物和有机物发生化学反应,产生气体和氧化物,从而可能使铸件产生气孔、氧化和夹渣等缺陷。例如铝合金在通常的浇注温度下铝与水汽会发生化学反应,产生三氧化二铝和氢气,并放出大量热,其结果会导致在铸件中形成夹渣和气孔等缺陷,并使铸件进一步氧化。

此外,在浇注过程中,液态金属除对铸型产生冲刷和静压力作用外,在铸件凝固收缩时还会受到铸型和砂芯的机械阻碍作用。金属与铸型间的这种机械作用可能会使铸件产生砂眼、裂纹和尺寸超差等缺陷。

(1) 型(芯)砂应具备的性能要求

根据液态金属和铸型的相互作用可见,用于制造砂型的型砂和芯砂的性能优劣直接影响到铸件的质量。为此,通常要求型砂和芯砂应具备如下主要性能。

① 型砂应具有一定的强度,以保证在浇注时铸型在液体金属的冲刷和压力作用下不掉砂、不变形以及在造型、合箱和搬运过程中不损坏。型砂强度的大小与水分、粘结剂含量以及紧砂程度有关。水分过多或过少,都使强度降低。粘结剂含量越多,砂的粒度越细和紧实度越大,则强度越高。但是型砂的强度太高,又会使铸型太硬,透气性变差,阻碍铸件收缩而使铸件形成气孔和裂纹等缺陷。

② 型砂应具有良好的透气性,以保证在液态金属的作用下,铸型中产生的大量气体能通过砂粒间的空隙顺利排出型外,从而消除或减少铸件内产生气孔等缺陷。通常砂粒大、粘结剂含量少、水分适当、混合均匀及紧实度小,均有利于改善型砂的透气性。

③ 型砂应具有一定的耐火度和化学稳定性,以保证在高温液态金属作用下不软化、不熔化、不与液态金属发生化学反应,使铸件不易粘砂和不产生过量气体。影响耐火度的因素有原砂的化学成分、形状、大小和粘结剂的种类等。通常型砂中石英(SiO_2)含量高而杂质少时,其

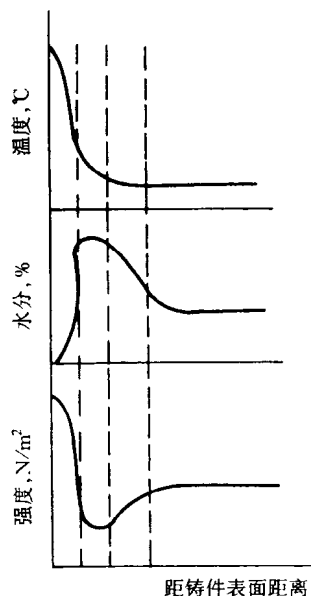


图 3-8 铸型温度、湿度分布和铸型强度的变化示意图

耐火度好。圆形和大颗粒的砂比多角形和细小颗粒的耐火度要好。为提高型(芯)砂的耐火度,防止粘砂,常加入一些附加物或在型腔(芯)表面涂刷涂料。例如常在铸铁用型砂中加入适量煤粉或在铸型表面涂一层石墨涂料。而在铸钢件铸型表面涂石英粉加粘结剂的涂料。

④ 型砂应具有良好的退让性,这是因为铸件在凝固和随后冷却过程中将伴随着体积的收缩。为了不使铸件产生内应力、变形和裂纹,要求铸型在高温下丧失部分强度,当铸件发生收缩时,能发生相应的变形和退让。影响退让性的主要因素是粘结剂的种类和数量。例如为了提高型砂的退让性,除用油、树脂等粘结剂外,还可在型砂中加入锯木屑、焦炭粒等。

⑤ 型砂应具有良好的工艺性能,即在造型时不粘模,具有好的流动性和可塑性,使铸型有清晰的轮廓,从而保证铸件有精确的轮廓尺寸。此外,在铸件落砂和清理时具有好的出砂性。

需要指出的是在实际生产条件下,要求型砂全部满足上述要求既不可能,也不必要,而是应根据铸造合金的种类和铸件的技术条件,在某些性能方面有所侧重。否则不仅会使铸造工艺过程复杂化,而且还使生产成本大大提高。

(2) 常用型(芯)砂的种类

根据粘结剂的种类不同,常用的型(芯)砂有粘土型砂、水玻璃砂和有机粘结剂砂三类。

① 粘土型砂

粘土型砂是铸造生产中最常用的型砂,它是由原砂、粘土、附加物及水按一定比例混制而成。

粘土型砂的质量受原砂的矿物组成和含泥量、原砂的颗粒组成和粘土种类的影响。

原砂的矿物组成和含泥量对原砂的耐火度、热化学稳定性和复用性都有很大的影响,因此直接关系到铸件质量。例如原砂中的主要矿物组成之一石英,由于其耐火度和硬度都较高,故它的复用性好。而铁的氧化物和硫化物的熔点和硬度都比石英低,因此它们的存在对原砂性能有害。原砂中粘土含量对型砂的透气性和强度有很大影响,故它是原砂主要性能指标之一。

原砂颗粒组成主要是指颗粒大小、不同颗粒之间比例、颗粒形状和表面状况等,它们对型砂的强度、透气性、流动性和可塑性都有很大影响,因此也是判断原砂质量的重要指标之一。

粘土是型砂中应用最广的一种粘结剂,它的主要成分是颗粒细小的含水硅酸盐铝矿物($m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$),根据它含有的粘土矿物不同,可分为普通粘土和膨润土两种。由于膨润土的颗粒更细,表面和层间均可吸附水分,故其湿态粘结力比普通粘土好。但由于膨润土失水后体积收缩大,容易引起铸型和砂芯的开裂,所以一般不单独用膨润土作为干型的粘结剂。

不同型砂的成分配比应根据合金的种类、铸件的尺寸和技术条件、造型方法及原材料的性能等进行综合考虑。表 3-3 列出了几种典型铸造合金用粘土砂的配比。

这里需要指出的是对铸铁用型砂中,湿型中加煤粉(或重油)是为了提高其抗夹砂能力。在湿型、干型中加 0.5%~2% 木屑是为了保证砂型具有良好的透气性、退让性和高的抗夹砂能力。由于干型所用原砂很粗,为保证铸件表面质量,必须使用由石墨粉、膨润土、水玻璃和水配制的涂料。

对铸钢用型砂,由于其浇注温度高(在 1500℃ 左右),钢水密度和收缩大,铸件易产生氧化、粘砂、夹砂、变形和裂纹等缺陷。因此型砂应有较高的耐火度、好的透气性和退让性、低的发气性和热膨胀性。故铸钢用原砂为耐火度高的石英砂,且粒度比铸铁的粗。加纸浆或糖浆是为了提高砂型表面强度。干型均要刷涂料,以防铸件粘砂。

表 3-3 几种铸造合金用粘土砂的成分配比

铸造合金	型砂种类	型砂成分 (%)									性能	
		新砂		旧砂	膨润土	粘土	煤粉	木屑	水分	湿透气率	湿压强度 10 ⁴ Pa	干拉强度 10 ⁴ Pa
		粒度	加入量									
铸铁	湿型	15	25	65	4~6	—	5	0.5	6~7	>80	13.72~15.68	—
	干型	60	30	60	2~4	1.5~3	—	1~2	7.5~9	>100	>7.84	>7.84
铸钢	湿型	30	20~30	80~70	3~8	—	纸浆 1~1.5	—	5~6	>100	4.90~5.88	—
	干型	85	50	50	—	10~14	—	糖浆 3	6.8~8	>80	6.37~7.84	≥9.80
铝合金		15	97~98	—	2~3	—	—	—	4~5	>50	3.43~5.88	—
铜合金		15	10~30	—	—	8~12	重油 10~45	—	4.5~5.5	>30	2.94~5.88	—

对于铝(镁)合金用型砂,由于其密度小、浇注温度低、易氧化,故对型砂的耐火度无严格要求。对型砂的透气性和强度也相应要求较低,而主要要求型砂必须干净,否则易使铸件产生气孔。此外,要求原砂粒度较细,以获得表面光洁、轮廓清晰、尺寸精确的铸件。

由于粘土砂的性能基本能满足铸造工艺要求,且粘土储备量丰富,来源广,价格低,故被广泛应用于各种黑色和有色合金铸件的生产,其用量约占整个型砂用量的 70%~80%。一般大型、复杂的重要铸件用干型(芯)砂或表面干型砂,而中小型铸件或成批大量生产大都采用湿型砂。

② 水玻璃砂

水玻璃砂是以水玻璃为粘结剂的一种型砂。它是由原砂、水玻璃和附加物(膨润土、NaOH 水溶液等)配制而成。

水玻璃砂铸型或型芯无需烘干,通常向铸型或型芯吹 CO₂ 气体便可快速硬化。其原理在于 CO₂ 是酸性氧化物,它能与水玻璃(硅酸钠水溶液)水解产物中的 NaOH 反应,生成 Na₂CO₃ 和水,从而促使硅酸溶胶的生成,并将砂粒包裹连接起来,使型砂具有一定强度。

一般水玻璃砂湿强度低、粘模倾向大、高温溃散性差。为提高其湿强度,可在水玻璃砂中加 3%~5% 的粘土。为提高型砂的流动性,减小粘模倾向和改善溃散性,可在型砂中加 0.5%~1% 的重油或柴油。水玻璃砂的主要优点是硬化速度快、生产周期短、易实现机械化、劳动条件好。其缺点是易粘砂、干强度高、退让性差、出砂困难、回用性差。因而它的应用受到一定限制。目前主要用于铸钢件生产,在铸铁和有色合金铸造中仅少量使用。

③ 有机粘结砂

有机粘结砂是用植物油、合脂和树脂作粘结剂将原砂、粘土、附加物和水混制而成的一种型砂,它主要用作芯砂。

植物油砂一般用亚麻油、桐油、豆油等作粘结剂,其主要特性是有高的干强度、低的发气量、小的吸湿性、好的流动性和不易粘模。同时,植物油在高温燃烧分解可生成还原性气体 CO 和 H₂,形成气体隔膜,有利于提高铸件内腔的表面光洁度,并使砂芯具有良好的透气性、退让性和溃散性。但其湿强度太低,不易打芯,烘干前和烘干过程中容易变形。为提高其湿强

度,通常在油砂中加入少量粘土、水或纸浆废液。由于植物油来源有限,且是工业的重要原料,所以不能广泛用作粘结剂。

合脂砂是用制皂生产中的石蜡经氧化、蒸馏提取皂用脂肪酸后所剩下的残液,经煤油或汽油稀释后作粘结剂。其性能与植物油砂相近,干强度高、透气性和退化性好、发气量较低、不吸湿。但单纯用合脂配制的芯砂湿强度低,砂芯易发生变形,甚至倒塌。为此,通常在合脂砂中加适量糊精、纸浆、粘土等可提高湿强度。此外,合脂砂比植物油砂易粘模。因此,要严格控制合脂粘度、加入量和合脂砂的含水量。合脂是工业的副产品,来源广、价格低,且合脂砂性能与植物油砂相近,故得到了迅速推广。

树脂砂是以合成树脂作粘结剂的型(芯)砂。它是一种新型的制芯或造型材料。制芯时,只要在芯盒内通入固化剂(乌洛托品)或加热,树脂在芯盒内就可迅速固化,将砂粒固结在一起。我国第二汽车厂的主要型芯,几乎全都采用树脂砂加热固化工艺。树脂砂的主要优点是发气量比植物油砂低,透气性好,固化后干强度高,且溃散性好,因此铸件质量高。此外,铸型或型芯能自行硬化或稍加热就固化,故可节省能源,节省工时费用、且工艺过程简单,易实现机械化和自动化,适于成批大量生产。其主要问题是有少量游离甲醛气味污染环境,成本较高,对模样有较高的粘着性,其质量和生产率受气候的影响。

2. 浇注系统、冒口和冷铁的设计

(1) 浇注系统

浇注系统是将液态金属引入铸型的必要通道,它的设计正确与否是影响铸件质量的关键因素之一。在实际生产中,许多铸造缺陷如浇注不足、冷隔、气孔、夹渣、缩孔和缩松等都与浇注系统设计不当有关。因此,必须重视浇注系统的设计。通常一个设计合理的浇注系统,首先应能保证在一定的浇注时间内使液态金属充满型腔,以防止大型薄壁铸件产生浇注不足的缺陷。同时应能使液态金属平稳地流入型腔,并能将金属液中的溶渣挡在浇注系统中,以及能将型腔中的气体顺利排出,从而可避免金属液的冲击、飞溅,防止铸件产生氧化、夹渣和气孔等缺陷。其次,应能够合理地控制和调节铸件各部分的温度分布,以减小或消除缩孔、缩松、裂纹和变形等缺陷。最后,浇注系统的结构应尽可能简单且体积较小,以简化造型操作、减少金属液的消耗和清理工作量。

一般情况下,一个完整的浇注系统由浇口杯直浇道、横浇道和内浇道四部分组成,如图 3-9 所示。

浇口杯的作用在于承接来自浇包的金属液,并将其引入直浇道。如果设计正确的浇口杯,还可对来自浇包的金属液起缓冲、挡渣和浮渣作用。例如池形浇口杯(见图 3-10)比漏斗形浇口杯(见图 3-11)的缓冲、挡渣和浮渣作用好。常用于大、中型铸铁件和有色合金铸件的手工造型中。而漏斗形浇口杯广泛用于机器造型的小型铸铁件

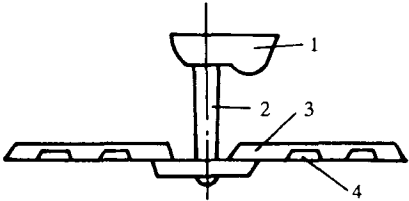


图 3-9 浇注系统的基本结构
1-浇口杯;2-直浇道;
3-横浇道;4-内浇道

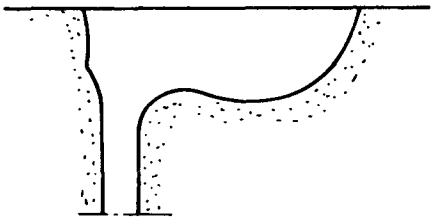


图 3-10 池形浇口杯

和铸钢件。为防止最初浇入的合金液中氧化夹杂从浇口杯流入直浇道,对一些重要的大、中型铸件常采用带浇口塞的平底池形浇口杯,如图 3-12 所示。浇注前先用浇口塞堵住浇口杯的流出口,然后进行浇注,待浇口杯被充填到一定高度,熔渣已浮起时,即可拔起浇口塞,合金液流入直浇道,同时不断浇注入合金液,保持液面高度不变,以利浮渣。

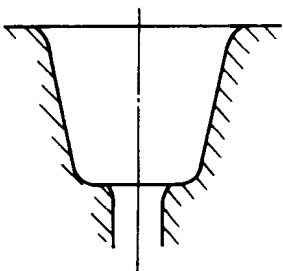


图 3-11 漏斗形浇口杯

直浇道的功用是把金属液从浇口杯引入横浇道或直接导入型腔,并建立起金属液充填整个铸型的压头。直浇道的截面设计应自上而下逐渐缩小的到圆锥形,以保证金属液流不产生离壁和吸入空气。为增大金属液在直浇道中的流动阻力,降低出口处流速,缓和紊流程度,以保证直浇道各个截面上均为正压,常采用蛇形或片状直浇道,如图 3-13 所示。这种直浇道形式常应用于铝、镁合金铸造中。此外,在直浇道底部设置缓冲窝,并用圆角连接直浇道与横浇道,可以减轻合金液沿直浇道下落时对横浇道的冲击作用,平稳地改变液流方向,以减小涡流、氧化和吸气倾向。

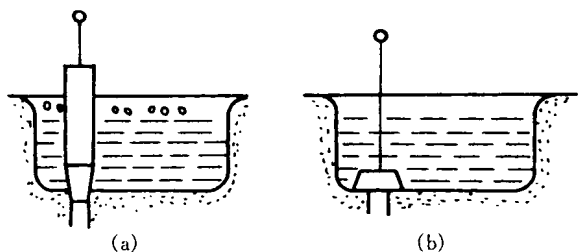


图 3-12 拔塞浇口杯
(a) 锥形塞头; (b) 平塞头

横浇道的作用是把直浇道和内浇道连接起来,并使金属液平稳而均匀地地分配给各个内浇道。此外,还起最后一道挡渣作用。横浇道的设计应有利于熔渣的上浮和滞留在其顶部而不进入型腔。对于大型薄壁铸件,为了均衡各个内浇道的流量,应将横浇道设计成渐缩形结构,如图 3-14 所示,这样可以避免个别内浇道内流量过大而引起局部过热。此外,在生产中为了使横浇道起到良好的挡渣作用,通常将横浇道置于内浇道之上(称为搭接式横浇道),或在横浇道中设置集渣包或过滤网,都有很好的挡渣效果。

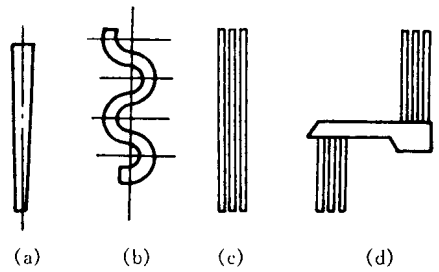


图 3-13 铝、镁合金用直浇道形式
(a) 圆柱形; (b) 蛇形;
(c) 片状; (d) 阶梯形

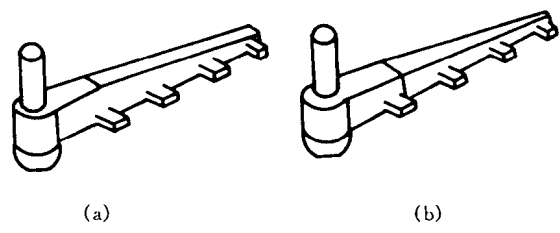


图 3-14 渐缩式横浇道
(a) 横浇道高度渐缩;
(b) 横浇道高度、宽度同时渐缩

内浇道是液态金属由浇注系统进入型腔的最后通道。内浇道的合理设置可以调节铸型和铸件各部分的温差和凝固顺序,控制金属液的充型速度和方向,使之平稳地充填型腔。此外,内浇道合理的结构尺寸与横浇道的连接方式将有助于横浇道挡渣。通常要求内浇道与横浇道

的连接方式将有助于横浇道挡渣。通常要求内浇道与横浇道的交角不小于 90° ，但不大于 120° ，可防止最初被合金液带入横浇道的杂质进入型腔。内浇道的截面形状为扁平梯形，其位置不应开在直浇道的下方或横浇道的尽头，可增加横浇道的挡渣效果，且易从铸件上清除。

除浇注系统的设计正确与否影响铸件质量外，浇注系统的类型也影响铸件的质量。根据金属液相对于铸件引入的位置不同，浇注系统的类型有顶注式、底注式、中注式、阶梯式和垂直缝隙式等，它们分别示于图 3-15~3-18。

顶注式浇注系统是液态金属从铸件顶部引入，铸件大多位于下箱。生产中常见的顶注式浇注系统有压边浇口和雨淋式浇口，如图 3-15 所示。它们的共同特点是能细化流股，金属液对铸型和液面的冲击力小，温度分布下低上高，有利于铸件自下而上的顺序凝固，因而边浇注边补缩的作用能得到充分发挥。

压边浇口的优点是熔渣易上浮，结构简单，便于清除。其不足是在压边缝隙处常因过热而出现粗大的晶粒。故它主要适用于位于下箱，壁厚较大的中、小型铸铁件和小型铝合金铸件。雨淋式浇口挡渣效果好，避免了铸件的局部过热。但由于流股的细化，加剧了合金的氧化和吸气。故它主要用于要求较高的薄壁铸件，对铸钢和易氧化的有色合金不宜采用。

底注式浇注系统是液态金属从铸件下部引入型腔，如图 3-16 所示。其优点是内浇道很快被金属液充满，因此充型平稳，不会产生飞溅和卷入气体，利于挡渣和排除型腔内的气体。缺点是下高上低的温度分布不利于铸件自下而上的顺序凝固。这种浇注系统主要用于高度不大，结构复杂的铸钢件及易氧化的铝、镁合金铸件。

中注式浇注系统是金属液从铸件中部某位置引入，内浇口都开在分型面上，因而可根据需要，开设足够数量的内浇口，使充型条件得到显著改善。这种浇注系统兼有顶注式和底注式的优缺点。故一般适用于高度不大，但水平尺寸较大的中、小型铸件。

阶梯式浇注系统是液态金属由下而上逐层充填型腔，其内浇道呈阶梯形。因此，这种浇注系统既可消除合金液从高处下落时的冲击作用，又可保证铸件具有合理的温度分布。此外，还兼有顶注式和底注式的优点。生产中通常采用带有中间直浇道的阶梯式浇注系统，如图 3-17 所示。

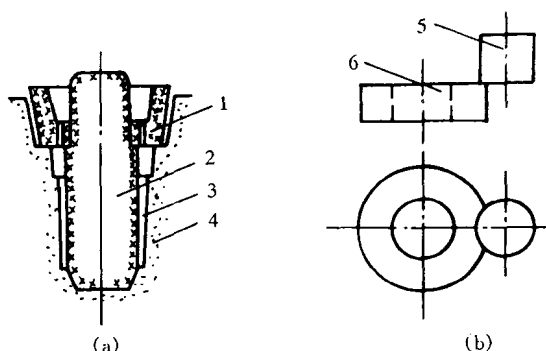


图 3-15 顶注式浇注系统
(a) 雨淋式浇注系统；(b) 压边浇口
1-雨淋浇口；2-型芯；3-型腔；
4-铸型；5-压边浇口；6-铸件

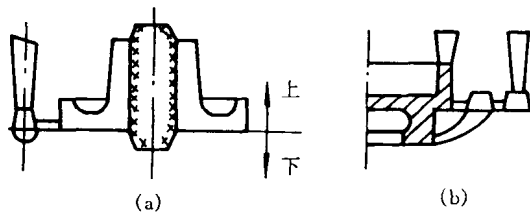


图 3-16 底注式浇注系统
(a) 一般式；(b) 牛角式

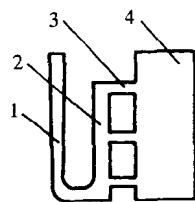


图 3-17 带有中间直浇道的阶梯式浇注系统
1-直浇道；2-中间直浇道
3-内浇道；4-铸件

垂直缝隙式浇注系统是金属液首先由直浇道经内浇道进入立筒,然后沿立缝从下到上逐层进入型腔,如图 3-18 所示。这种浇注系统的金属液流平稳,温度分布合理,有利于铸件顺序凝固。其缺点是缝隙内浇道的切割和清理很麻烦,且合金液的消耗较大。这种浇注系统主要应用于轻合金铸造中,尤其是在缩松倾向大的镁合金中应用更广。

应当指出,对于一些大型复杂铸件,若采用某种单一的浇注系统,往往难以满足质量要求,因此常采用两种或多种浇注系统的联合形式,以取长补短,满足生产要求。

(2) 冒口

冒口一般设置在铸件最后凝固部位的上方或侧面,它的主要作用是利用冒口中液体金属来补偿铸件凝固过程中所产生的体积收缩,避免铸件最后凝固区域产生缩孔和缩松缺陷,以获得致密的铸件。此外,冒口还有集渣和排气作用。因此,冒口的正确设计与否也影响铸件的质量。

生产中最常用的冒口有明冒口和暗冒口两种,如图 3-19 所示。明冒口有较好重力补缩效果和排气浮渣作用,但由于它顶部敞开,热量散发快,故特别适用于熔点较低的有色合金铸件。暗冒口被设在砂型中,其热量散失小,故补缩效果优于明冒口,大多用于铸钢件中、下部热节处的补缩。

冒口在铸件上的位置安放得正确与否,对能否获得健全铸件有重要影响。因为若冒口位置安放不当,不仅不能消除铸件的缩孔和缩松缺陷,反而会加重冒口附近的缩松,并可能使铸件产生裂纹。通常应根据铸件和浇注系统的结构特点等因素来确定冒口的位置,一般应遵循以下原则:

- ① 冒口应设置在铸件最后所需补缩部位的上方或热节附近。
- ② 冒口应尽量设置在铸件最高最厚处,以便于靠金属液的自重进行补缩。
- ③ 对铸件上不同高度处的热节进行补缩时,冒口可分别设置,但要用冷铁把各个冒口的补缩范围隔开,如图 3-20 所示。这样可以防止上部冒口对下部冒口进行补缩而导致铸件高处产生缩孔或缩松。
- ④ 冒口的设置应尽量不阻碍铸件的收缩,不要设置在铸件应力集中部位,以免产生裂纹。

确定合理的冒口尺寸是保证获得致密铸件和降低生产成本的重要措施之一。因此冒口尺寸的确定,应保证有足够的金属液,且其凝固时间应大于或等于铸件的凝固时间,以补充铸件的收缩。此外,在整个凝固期间,应保证冒口与铸件被补缩部位之间有通畅的补缩通道。

(3) 冷铁

冷铁的作用是加速铸件厚壁部位的冷却,使其与邻近部位同

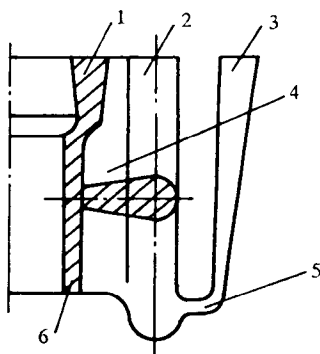


图 3-18 垂直缝隙式浇注系统
1-冒口;2-立筒;3-直浇道;
4-立缝;5-内浇道;6-铸件

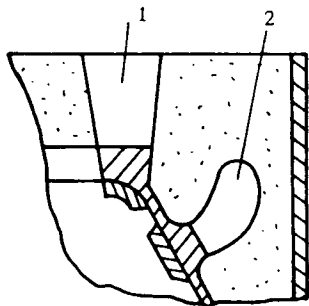


图 3-19 明冒口和暗冒口
1-明冒口;2-暗冒口

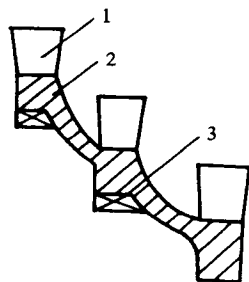


图 3-20 铸件冒口的分区补缩
1-冒口;2-铸件;3-冷铁

时凝固,避免在热节处出现缩孔、缩松,当它与冒口配合使用时,可实现铸件的顺序凝固和扩大冒口的有效补缩距离,从而消除铸件的缩孔、缩松缺陷。

冷铁可分为内冷铁和外冷铁两种。内冷铁是采用与铸件材质相同或相近的材料直接插入需要激冷处的型腔内,随后与浇注金属熔接在一起,成为铸件壁的一部分。内冷铁大多用于厚大而不十分重要的铸件,例如砧座、落锤等。对于承受高温、高压的铸件不宜采用。外冷铁只与铸件上被激冷部位表面相接触而不熔接,故用后可回收重复使用。

冷铁的设计包括安放位置、形状和尺寸。通常冷铁位置的安放与冒口同时考虑。凡在铸件热节处不设置冒口就必须放冷铁。冷铁的尺寸取决于铸造合金的种类和冷铁的用途。通常冷铁的厚度为铸件壁厚的1~25倍。冷铁的形状应与铸件激冷处的型面一致,其厚度应逐渐向边缘处减薄,使激冷作用平缓过渡,以防止冷铁和砂型交界处因不同步收缩而产生热裂。为防止铸件在冷铁处产生气窝缺陷,在较大冷铁工作表面要开通气槽,并在其上开通气孔等。

3. 造型和造芯方法

造型和造芯是砂型铸造中最重要的工序之一。选择合理的造型和造芯方法对提高铸件质量、简化工艺操作和降低生产成本具有重要影响。通常有手工和机器造型(芯)两大类。

(1) 手工造型(芯)

手工造型(芯)是最基本的造型(芯)方法。其主要特点是适应性强,无需复杂设备,成本低。但铸件质量不稳定、生产效率低、劳动强度大。故主要用于单件,小批量或大型铸件的生产。由于铸件的形状、尺寸、生产条件和使用要求不同,手工造型(芯)的具体方法也不同。因此,选择合理的造型(芯)方法是获得合格铸件、减小制模和造型(芯)工作量、缩短生产周期和降低成本的关键。关于各种手工造型方法的特点及其适用范围可查阅有关铸造手册。

(2) 机器造型(芯)

机器造型(芯)与手工方法相比,其主要特点是铸件质量稳定、表面质量好、尺寸精度高、加工余量小、生产率高、劳动条件好、生产总成本低、便于机械化。但设备和工装费投资大,生产准备周期长。故适用于大量和成批生产铸件。

机器造型(芯)的两个主要环节是铸型的紧实和起模。造型机的紧砂方法很多,生产中最常用的是震压紧实和抛砂紧实。震压紧实可使型砂紧实度分布均匀,且生产率高,它是生产中小型铸件或型芯的主要方法。抛砂紧实生产率高,型砂紧实度均匀。由于抛砂头可沿水平面运动,适应性强,故可用于任何批量的大、中型铸件或大型芯生产。造型机的起模方法有顶箱起模、漏模起模和翻转起模,其示意图示于图3-21。顶箱起模时易掉砂,仅适用于型腔形状简单,高度较小的铸型,且用于制造上箱,以省去翻箱工序。漏模起模时避免了掉砂,故常用

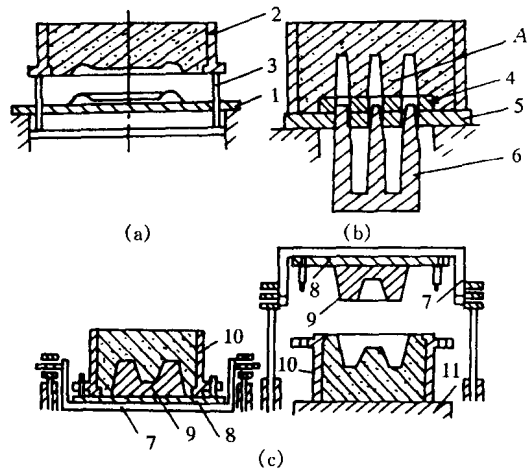


图 3-21 起模方法示意图

(a) 顶箱起模; (b) 漏模起模; (c) 翻转起模

1-模板; 2-砂箱; 3-顶杆;

4-模型(平面部分); 5-模板;

6-模型(凸起部部分); 7-造型机转板;

8-模板; 9-模型; 10-砂箱; 11-承受台

于形状复杂或高度较大的铸型。翻转起模不易掉砂,适用于型腔较深、形状复杂的下箱起模。

3.7.2 砂型铸造的特点及应用

砂型铸造的主要优点是工艺设备简单,适应性强,它可用于生产不同形状、尺寸和各类铸造合金的铸件,特别是对生产批量小、更新快和大型复杂铸件的生产更能显示其优越性。因此,目前铸造生产中大约有 80%~90% 铸件(按吨位计)都是砂型铸造的。此法的主要缺点是一个铸型只能铸一次,铸件几何尺寸精度低,表面粗糙度大,故机械加工余量较大。此外,铸件内部质量受多种因素控制,因而往往不能满足某些重要机械零件的性能要求,废品率也较高。其次,砂型铸造的生产率低,劳动条件差。为了克服砂型铸造的不足,通过改变铸型材料、改变液态金属充填铸型的方法? 外界凝固条件等,发展了许多新的特种铸造方法。

3.8 特种铸造及其质量控制

特种铸造是砂型铸造以外的其它铸造方法的统称。目前特种铸造方法已有 10 多种、本节主要对应用较普遍的熔模铸造、金属型铸造、压力铸造、低压铸造和离心铸造作简要介绍。

3.8.1 熔模铸造

熔模铸造(Investment Casting)是用可熔性材料制成尺寸精确、没有分型面的实体模样,并在其上涂挂数层耐火材料,经硬化、干燥制成型壳,然后加热使模样熔失,获得空心型壳,再将其经高温焙烧后即可浇注金属液的一种铸造方法。由于熔模材料常用蜡质材料,铸件尺寸精度高,故这种铸造方法又称失蜡铸造或精密铸造。

1. 熔模铸造的质量控制

熔模铸造的主要工艺过程为制造熔模和型壳以及浇注合金。在上述工艺过程中,控制制造熔模和型壳的质量是控制熔模铸造质的环节。

(1) 熔模质量控制

由于熔模的尺寸精度和表面质量直接影响到型壳和铸件的尺寸精度及表面质量。因此要制造出高质量的熔模,首先要求模料应具有一定的性能。主要是要有:合适的熔点和软化点,以便于模料制备、熔模压制和熔失;良好的流动性、成型性、焊接性和涂挂性,以保证压制时能准确而清晰地复制出压型型腔表面,易完成熔模组合,熔模易被耐火涂料润湿,且不与耐火涂料发生化学反应;小的收缩和膨胀系数,以保证模料在凝固冷却过程中的收缩率小而稳定和防止脱模(熔失)时型壳的胀裂;足够的强度和硬度、少的残留灰分,以保证制作用过程熔模不损坏、不变形和保证铸件质量。

此外,应根据铸件的结构特点和技术要求正确选用模料和采用合理的成型方法。例如,对于制造精度要求不高的小型铸件的熔模,一般应选用石蜡—硬脂酸配制而成的低熔点模料,这是因为其熔点低(50℃左右),制备方便,流动性好,且可多次反复使用。但是它的强度和软化点低、热稳定性差、易发生变形,且硬脂酸能和水玻璃涂料发生一定程度的皂化反应。对于要求制造精度高和粗糙度低的铸件的熔模,则应选用以松香为基体的高熔点模料。因为这类模料熔点高,强度和热稳定性好,受热不易变形,且线收缩小。

为减小熔模在凝固过程中的收缩,提高熔模的尺寸精度和降低表面粗糙度,在条件许可的情况下,熔模的成型方法应尽量采用液态或半液态模料的压注成型和以半固态或固态模料的挤压成型。

(2) 型壳质量控制

型壳质量的优劣将直接影响到铸件质量,为了能制造出高质量的型壳,首先要选择适于制造型壳用的耐火材料和粘结剂。

制造型壳的耐火材料应具有一定的熔化温度范围,且其开始出现液相的温度应超过铸造合金的浇注温度,以保证型壳在高温焙烧和浇注过程中不发生软化变形。此外,要求耐火材料的组成稳定、杂质含量低、并具有低而稳定的线膨胀系数,以保证型壳高温时不与液态金属及其氧化物发生化学反应,不与粘结剂中的氧化物形成低熔点共熔物以及保证型壳在高温浇注时的尺寸精度。因此,应根据浇注合金的种类正确选用制造型壳的耐火材料。目前生产中常用的耐火材料有石英粉和石英砂、电熔刚玉以及铝硅酸盐三类。其中石英粉和石英砂是一种酸性耐火材料,在高温下它能与碱金属、碱土金属的氧化物形成低熔点的共熔物,降低型壳的高温强度,且在 573℃ 会发生由 β 石英转变为 α 石英的多晶型转变,体积发生突然膨胀,易使型壳开裂。因此它仅适用于要求不高的普通碳钢和低合金钢的熔模铸造,而不宜用于浇注高温合金和高合金钢的型壳和型芯,否则会恶化铸件表面质量。电熔刚玉为中性氧化物,化学稳定性好,耐火度高,线膨胀系数小,适于制造浇注高温合金和高合金钢的型壳和型芯。

制造型壳用耐火涂料的粘结剂的性能对型壳的质量也有显著的影响。目前国内外普遍采用的粘结剂有硅溶胶、水玻璃溶液和硅酸乙酯水解液,它们均为酸性粘结剂,其性能指标都有一定的规定,若达不到要求,则会影响型壳的质量。例如,水玻璃粘结剂的模数(数水玻璃中 SiO_2 与 Na_2O 两者摩尔数之比)应控制在 3.0~3.4 范围内,其密度应小于 $1.34\text{g}/\text{cm}^3$ 。若模数过低,水玻璃溶液中 SiO_2 的含量和硅酸的浓度低,壳型硬化后,由于没有足够数量的硅酸凝胶,因此就不能保证型壳的粘结强度。但若模数过高,易使型壳产生裂纹,恶化涂料层的渗透硬化能力,并降低涂料的稳定性。

其次,在型壳的制造过程中,要控制好耐火涂料的配比,模组涂挂前应进行除油脱脂处理,以保证耐火涂料对熔模的润湿。制壳时每涂挂一层,必须进行充分的干燥和硬化。针对不同熔点的模料和粘结剂采用相应的脱模方法,以保证模料顺利流出而不脱裂型壳。脱模后还应采用合适的焙烧工艺,以清除型壳中的挥发物质和凝胶中的水分,使型壳具有所需的高温强度和透气性,便于浇注液态金属。例如,低熔点模料的水玻璃型壳主要采用热水脱模法,焙烧工艺采用 400~600℃ 入炉,升温至 800~850℃ 保温 2h。而中温模料为主的硅酸乙酯和硅溶胶型壳,广泛采用高压蒸汽脱模,焙烧工艺为 500~600℃ 入炉,升温至 950℃ 保温 2h。

2. 熔模铸造的特点及适用范围

熔模铸造与其它铸造方法相比,其主要特点是铸件尺寸精度高(可达到 CT4~7),表面粗糙度低(为 $6.3\sim 1.6\mu\text{m}$),且可铸造出形状复杂的铸件。此外,生产批量不受限制,从单件到大批量均可,且便于机械化流水作业线生产。但是,这种铸造方法工序繁多,生产周期长(4~15d),且铸件不能太大(一般小于 25kg),生产成本较高。

熔模铸造是少无切削加工工艺的重要方法,主要用于制造汽轮机、燃汽轮机、涡轮发动机的叶片和叶轮以及汽车、拖拉机、纺织机械、机床、风动工具和测量仪表等精密铸件。能用于各种合金铸造,从铜、铝等有色合金到各种合金钢,以及镍基和钴基等高熔点难加工合金,而对耐热合金的复杂铸件尤为适宜。

目前国内外熔模铸造技术发展很快,不仅新模料、新粘结剂及制壳新工艺不断涌现,而且正在研究与开发熔模铸造和消失模型铸造法的综合新工艺,即用发泡模代替蜡模的新工艺。

3.8.2 金属型铸造

金属型铸造(Permanent Mold Casting)是用自由浇注的方法将液态金属浇入金属铸型中以获得铸件的一种铸造方法。由于金属型可多次使用,故称永久型铸造。金属型铸造的工艺过程和浇注系统与砂型铸造类似,所不同的是铸型材料为金属,一般用铸铁制成,也可采用铸钢。其型芯即可是金属芯,也可使用砂芯。

1. 金属型铸造的质量控制

由于金属型热容量大、导热快,可使液态金属很快凝固,而且铸件的凝固收缩无退让性,易使铸件产生很大的内应力,因此铸件容易产生浇不足、冷隔、变形和裂纹等缺陷,而灰口铸铁还常出现白口组织。此外,在高温金属液的冲刷下,型腔易损坏,这不仅影响铸件表面质量,而且还影响金属型寿命。金属型的上述特性表明,其铸造工艺规范对铸件质量十分敏感。因此,要控制金属型铸造质量,主要从工艺规范着手,特别是要对金属型的工作温度,合金的浇注温度、金属型的热平衡要进行严格的控制。

(1) 金属型的工作温度

金属型应保持一定的工作温度,这不仅是为了喷涂涂料的需要,更主要的是为了减缓铸型的冷却速度,有利于液态金属的充填和铸铁的石墨化。但是,若铸型工作温度过高,则会使铸型的冷却能力降低,铸件晶粒粗大,并会出现缩孔和缩松,从而降低铸件的力学性能。相反,铸型工作温度过低会造成型壁内外的温差很大,使铸型的应力急剧增大,容易使铸型开裂,尤其是浇注黑色金属时更为严重。因此,一定要控制好金属型的工作温度。其实际工作温度应根据浇注合金的种类、浇注温度,以及铸件的结构、大小和壁厚等来确定。表 3-4 列出了浇注不同合金时金属型的工作温度范围。通常对厚大铸件,为加速铸件冷却、应选用较低的铸型温度。对于薄壁铸件,浇注与凝固几乎同时完成,为了改善液态金属的充型能力和获得轮廓清晰的铸件,就要选择较高的铸型温度。

表 3-4 金属型工作温度

浇注合金的种类	铸铁	铸钢	铝合金	镁合金	铜合金
工作温度(℃)	250~350	150~300	220~350	200~380	120~200

在预热金属型时,要做到缓慢升温,均匀加热,以防金属型发生挠曲变形。

(2) 合金的浇注温度和浇注速度

合金的浇注温度应合理。因为过高的浇注温度,铸件冷却慢,凝固后组织粗大、力学性能差,且易形成气孔等缺陷。而过低的浇注温度,易产生浇不足、冷隔等缺陷。浇注温度应根据铸件的形状、尺寸、金属型的工作温度、浇注速度和浇注方法等来确定。通常大型复杂薄壁铸件浇注温度应高些,而形状简单的厚壁铸件或有较大砂芯的铸件浇注温度应低些。当金属型的工作温度偏低时,应相应提高浇注温度,尤其在充填铸件薄断面时,提高浇注温度往往比提高铸型温度更有效。浇注速度快时,应适当降低浇注温度。当液态金属从铸件上部注入时,采用较低的浇注温度;相反,则选用较高的浇注温度。表 3-5 列出了金属型常用合金的浇注温度。

表 3-5 金属型铸造常用合金的浇注温度

合金的种类	铸铁	铸钢	铝硅合金	铝铜合金	黄铜	锡青铜	镁合金
浇注温度(℃)	1 300~1 400	1 500~1 560	680~760	700~750	950~1 100	1 100~1 200	700~780

浇注速度主要根据铸件的形状、尺寸和浇注方法来确定。在大多数情况下,特别是对于有较大金属型芯的大型复杂薄壁铸件,通常希望充填时金属液的体积速度要大,以使在尽可能短的时间内充满型腔,避免流动性的急剧降低。而金属液在型腔内的流动线速度要小,使液态金属流动平稳,避免产生飞溅和涡流。为此,可增加浇注系统的断面尺寸和内浇口的数量。当液态金属从铸件上部引入铸型时,应采用较小的浇注速度,因为这样有利于铸件自下而上地顺序凝固,并有边浇注边补缩的效果。若液态金属从铸件下部引入时,则应采用较大的浇注速度,以免铸型下部局部过热,并可保证冒口的补缩效果。

(3) 金属型的热平衡

由于金属型铸造通常都是成批连续浇注的,为了保证铸件有稳定的质量,故必须要保证金属型有稳定的工作温度。因为铸型在一个浇注周期中,温度是发生变化的,当预热到正常工作温度的铸型在浇入液态金属和凝固阶段中,会使铸型吸收大量热而使型温升高。随后,特别是在开型、取出铸件和清理铸型时间内,由于铸型向外散热而使型温降低。相反,若铸型得到的热量和散失的热量基本相等,则就使金属铸型在本浇注周期中保持了热平衡,其温度又恢复到正常工作温度,便于进行下一次浇注。若在这一浇注周期中,铸型温度不断升高,则将会导致铸件产生缩松。而如果铸型温度不断降低,将会使铸件产生冷隔等缺陷。为了维持金属铸型的热平衡,就要在浇注过程中相应地进行强制冷却或辅助加热。金属型热平衡的判断通常可采用实际测量或理论计算方法确定。

(4) 铸件在铸型中的停留时间

由于金属型无退让性,为避免铸件产生变形或裂纹和便于抽芯和取出铸件,必须要控制好铸件在金属型中的停留时间。停留时间的长短主要取决于铸造合金的特性和铸件的结构尺寸。实际生产中通常在冒口尚未完全凝固时即可抽芯,冒口全部凝固后就可开型取出铸件,使铸件的部分固态收缩在型外完成,以减小铸件的内应力。

(5) 金属型涂料

金属型在浇注前需要在型腔和金属型芯的工作表面喷刷一层由耐火材料配制的涂料,这样可以减轻高温液态金属对铸型的“热击”作用,以降低型壁的内应力,避免铸型开裂。同时可避免铸型与液态金属直接接解,防止铸型与液态金属熔焊在一起。此外,涂料有隔热作用,不仅可防止液态金属流动性的急剧降低,从而改善铸型的充填性能;而且还可根据铸件凝固过程补缩的需要,在金属型不同部位涂不同厚度或不同成分的涂料来控制铸件各部分的凝固速度,从而实现铸件的顺序凝固。因此,选择合适的涂料和控制涂层的厚度,对金属型铸造的质量也有较大的影响。通常根据铸造合金的性质和铸件特点来选择涂料。对有色合金铸件常用氧化锌、滑石粉和白垩等材料为主的涂料,而铸铁件用石墨、炭黑和石英粉等耐火材料为主的涂料,铸钢件则常用石英粉、耐火粘土等为主的涂料。涂层厚度应根据铸件截面尺寸、凝固特点而定。通常铸件厚大部分型腔涂层厚度为 $0.05\sim 0.2\text{mm}$,薄壁部分为 $0.2\sim 0.5\text{mm}$,金属型芯上为 $0.1\sim 0.3\text{mm}$,浇冒口上为 $0.5\sim 1\text{mm}$ 。此外,金属型型体、型芯和金属型的排气系统的设计合理与否也会在一定程度上影响金属型铸造的质量,这里不再赘述。

2. 金属型铸造的特点和应用范围

金属型铸造与砂型铸造相比,其主要特点是铸件力学性能高,强度约提高25%;尺寸精度高,可达到CT6~9;表面粗糙度低, R_a 可达 $12.5\sim 3.2\mu\text{m}$;铸件质量稳定,且切削加工余量小。此外,铸型复用性好,可实现“一型多铸”。这不仅节省造型材料和工时,而且还提高了生

产率。由于金属型可采用垂直的和互相垂直的多分型面,故铸件结构有较宽的适应性,外型复杂的铸件也可铸造出来。但是,金属型铸造的成本高,周期长。

金属型铸造广泛应用于飞机、汽车、拖拉机、运输机械和机床等制造行业,尤其适用于大批量生产有色金属铸件。例如各种发动机的活塞、轴瓦和轴套等。

3.8.3 压力铸造

压力铸造(Pressure Casting)是将液态或半液态的金属在高压和高速下充填铸型,并在压力下凝固而获得铸件的一种铸造方法。

压力铸造的基本设备是压铸机,它有热压室和冷压室两类。热压室压铸机的压室与合金熔化炉连成一体,并浸泡在液体金属中,为避免压室被高温金属液腐蚀损坏,故主要用于压铸锌、铅、锡等低熔点合金铸件。冷压室压铸机的压室与熔化炉是分开的,每次压铸时,要从保温炉中用定量勺舀取金属液倒入压室再进行压铸。它被广泛应用于生产熔点较高的铝合金、镁合金和铜合金铸件。冷压室压铸机根据加压方式不同,可分为卧式和立式两种。生产中广泛采用卧式冷压室压铸机,其工作原理示于图 3-22。

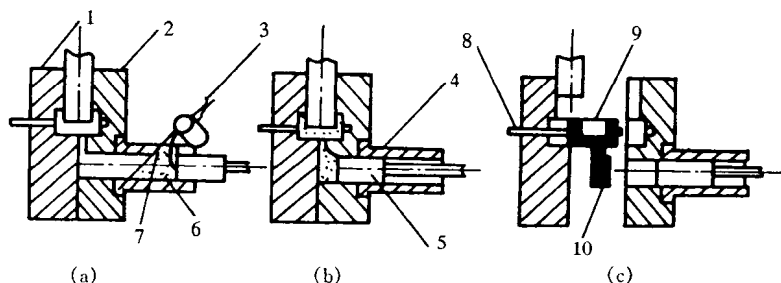


图 3-22 卧式冷压室压铸机压铸原理图

(a) 合型浇注;(b) 压射;(c) 开型并顶出铸件

1-动型;2-静型;3-浇勺;4-压室;5-压射冲头;

6-金属液;7-浇注孔;8-顶杆;9-铸件;10-余料

压铸型与金属型一样,也是由金属材料经机加工而成的永久性铸型。为防止粘模和便于铸件出型以及使铸型受摩擦部分在高温下具有润滑性能,在相应部位要喷刷涂料。

1. 压力铸造的质量控制

要生产优质的压铸件必须要有设计合理、制造完善的压铸模及其浇注系统,还要有性能优良的压铸合金和压铸机,以及正确的压铸工艺。而正确的压铸工艺则是上述因素综合运用的体现。因此压力铸造质量的控制主要从工艺角度来进行讨论。

压力铸造的工艺过程大致为:压铸型喷涂料,闭合压型、压入液态金属,保压凝固,开型和顶出铸件。在上述工艺过程中影响压力铸造质量的主要工艺参数是压铸压力、充填速度、合金的浇注温度和压铸模的工作温度等。因此,正确地控制上述工艺参数是保证压铸质量的关键。

(1) 压铸压力

压铸过程中,作用在金属液上的压力一般以比压表示,所谓比压是指压射过程中压室内单位面积上液态金属所受到的静压力。通常比压过小会导致铸件组织的不致密和轮廓不清晰。因此,增大比压可提高铸件的致密度。但比压过大,又会使压铸模受到金属液的强烈冲刷和增

大合金的粘模倾向,降低压铸模使用寿命。因此在生产中一般应根据压铸合金的种类和铸件的结构选择合适的压射比压,其大小可通过调整压铸机的压射力或更换不同直径的压室来改变。

(2) 充填速度

充填速度是指金属液通过压铸型内浇口导入型腔的线速度,它的高低直接影响到铸件内部的质量和尺寸精度。通常充填速度过低,易使铸件轮廓不清晰,甚至不能成形。充填速度过高,会使铸件产生气孔和氧化夹杂等缺陷,并使铸件粘型,降低铸件表面质量和压铸模寿命。充填速度的选择应视铸件的结构形状、压铸合金种类、比压的大小而异。对简单厚壁铸件应选择低的充填速度,而且比压要高,浇口要大。对复杂厚壁铸件,为更好地成形,应采用高的充填速度和高的比压。充填速度的大小可通过改变压射速度、比压和压室内径来调整。

(3) 合金的浇注温度

压铸合金的浇注温度通常用保温坩埚中液态合金的温度表示。浇注温度的高低,直接影响铸件成形、尺寸精度、表面质量、力学性能和压铸模的使用寿命。因为过高的浇注温度不仅增大铸件的凝固收缩,促使裂纹产生,而且铸件晶粒粗大,易粘模,故铸件力学性能低,表面质量差,模具寿命低。而过低的浇注温度易产生浇不足、冷隔等缺陷。由于压铸过程是在高速、高压下进行充型的,因此金属液本身的流动性对充填过程不起主导作用。所以在生产中为了减少铸件中的气体,防止铸件厚壁处产生缩孔和缩松以及延长压铸模具寿命,应尽量采用较低的浇注温度,甚至可采用“粥状”金属液压铸。但是,对于含硅量较高的铝合金则不宜使用“粥状”压铸,因为初生硅大量析出,以游离状态存在于铸件内,恶化铸件的加工性,故浇注温度不宜过低。在生产中浇注温度主要根据压铸合金的种类、压铸件的壁厚和复杂程度来确定。

(4) 压铸模的工作温度

压铸模工作温度的高低对铸件质量的影响与合金的浇注温度有类似之处。因此,在生产过程中应控制压铸模的工作温度,使之保持在一定温度范围内。其确定依据与确定合金的浇注温度相同。为了使压铸模在连续生产过程中温度不升高,通常可采用空气或循环冷却液进行强制冷却。

(5) 压铸型涂料

压铸型涂料对铸件质量的影响主要通过控制涂料性能和涂料厚度起作用的。如果涂料具有良好的高温润湿性能,对铸件和铸型无腐蚀,高温不析出有害气体,其溶剂能在 100~150℃ 温度范围内尽量挥发,则可防止粘模,改善铸件表面质量,减少铸件中的含气量,从而可提高铸件的质量和延长模具寿命。涂料的厚度要适当。若太厚,不仅会造成铸件在转折或凹角部位轮廓不清晰,而且使涂料中的溶剂难于挥发,增大铸件的气孔倾向,还可能使成形困难。

(5) 压铸时间

压铸时间包括充填、持压和铸件在压铸模中停留时间。

充填时间是指金属液开始进入型腔到充满型腔所需的时间。充填时间与压铸件的轮廓尺寸、壁厚和结构以及金属液和压铸模的温度等因素有关。通常结构简单的厚壁铸件以及液态金属的浇注温度与压铸模的温差小时,充填时间可长些。相反,则应短些。充填时间主要通过控制压射比压、压射速度或内浇口尺寸来实现,一般为 0.01~0.2s。

持压时间是指金属液充满型腔后,仍需在压力下持续的时间,以使压射冲头通过未凝固的金属将压力传递给铸件,从而获得组织致密的铸件。持压时间与合金特性和铸件壁厚有关。

对于熔点高、结晶温度范围宽的合金和压铸壁厚较大的铸件,应用足够的持压时间,一般为 3~5s。在这种情况下,若持压时间不够,铸件易产生缩孔或缩松。相反,对于结晶温度范围窄的合金、压铸薄壁铸件,持压时间可短些,一般为 1~2s。

留模时间是指铸件在压铸模中从持压终了到开型取出铸件所需的时间。留模时间太短,铸件出模时温度较高,强度低,故铸件从型内顶出时易产生变形,且铸件中气体膨胀使其表面易产生鼓泡。但是,若留模时间过长,铸件出模温度低,收缩大、抽芯及顶出铸件阻力大,对有热脆性合金铸件会发生开裂。留模时间也与合金种类和铸件壁厚有关。某些合金的常用留模时间可查阅有关手册。

2. 压力铸造的特点及其应用范围

压力铸造与其它铸造方法相比具有以下特点

(1) 铸件的尺寸精度高,表面粗糙度低

尺寸精度可达 GB6103-86 之 CT4~8,表面粗糙度可达 GB1031-83 之 3.2~0.8 μ m。因此,一般铸件可不经机械加工或仅是个别部位加工即可使用。

(2) 铸件的强度和表面硬度较高

这是由于压铸模的激冷作用使铸件冷却快,且在压力下结晶凝固,从而获得晶粒细小、组织致密的铸件。其抗拉强度一般比砂型铸件高 25%~30%,比金属型铸件高 10%~12%。由于表层晶粒更细,因此不仅硬度高,且坚实耐磨。

(3) 可压铸形状复杂的薄壁铸件

这是因为压铸件的成形过程始终是在压力作用下充填和凝固,对于轮廓峰谷、凸凹、窄槽、花纹、图案、文字等都能清晰地被压铸出来。压铸出的最小壁厚,铝合金为 0.5mm,而锌合金仅为 0.3mm。

(4) 生产率高

压铸是所有铸造方法中生产率最高的一种铸造方法。这是由压铸过程的特点所决定的,不仅每一次操作循环时间短(一般仅 10~60s),且可实现一模多腔的工艺、机械化、自动化程度高。

(5) 压铸件的主要缺点

在压铸件内部常存在许多弥散分布的微小气泡。这主要是由于压铸过程金属液的充填速度很高,且凝固很快,型腔中的气体以及金属凝固所析出的气体来不及排出所致。这些微小气泡的存在会降低压铸件的气密性和塑性,特别是延伸率。因此,在很大动载荷或强烈振动条件下工作的零件不宜用普通压铸法生产。同样,压铸件也不能进行焊接和热处理,也不宜在高温条件下工作。这是因为当加热时,铸件内部气体膨胀会使铸件表面产生鼓泡,影响外观和质量。此外,压铸合金的类别也受到一定限制,主要是由于目前尚缺乏优良的耐高温的模具材料,压铸模的使用寿命较短,故目前熔点高的黑色金属的压铸还不能被广泛应用。

综上所述,压力铸造是一种高效率、少无切削的精密铸造方法,铸件质量优、精度高,表面质量好。因此被广泛应用于汽车、拖拉机、精密仪器、航空、航海等工业部门的大批零件的生产。目前生产的一些压铸零件最小的只有几克,最大的铝合金铸件重量可达 50kg,最大直径可达 2m。压铸形状也可多种多样,从一般的盘、盖、圆环、筒体、壳体类到特殊形状的叶轮、喇叭和字体等均可。目前,压铸广泛用于铝、锌、镁和部分铜的有色合金的压铸件,其中以铝合金比例最高,约达到 30%~60%,锌合金次之。在国内锌合金铸件大部分为压铸件。镁合金铸

件易产生裂纹,且工艺复杂,故慎用。铜合金比例仅占压铸件总量的1%~2%。

为了扩大压力铸造的应用范围和进一步提高压铸件的质量,近年来在国内外,真空压铸、充氧压铸和精速密压铸等特殊压铸工艺的推广应用取得了很好成效。同时研制开发了熔点高、耐热疲劳性能好的新型压铸模具材料,使模具寿命得到提高。所有这些必将进一步扩大其应用范围。

3.8.4 离心铸造

离心铸造(Centrifugal Casting)是将液态金属浇入高速旋转的铸型中,使金属液在离心力的作用下充填铸型和结晶而获得铸件的一种铸造方法。

根据铸型在离心机上所处的位置,离心铸造可分为立式和卧式两种。立式离心铸造时,铸型绕垂直轴旋转。铸件内表面呈抛物线形状,故铸造中空铸件不宜过高,但铸型的固定和浇注较方便。主要用于浇注高度小于直径的环、套类短铸件。而卧式离心铸造时,铸型绕水平轴旋转,铸件无论在长度方向或圆周方向均可获得均匀的壁厚,故应用较广泛,它主要用于铸造长度大于直径的套筒类铸件和双金属铸件。

离心铸造的铸型可以是金属型、也可是砂型。它既适合浇注中空铸件,又能浇注成形铸件。

1. 离心铸造的质量控制

离心铸造的工艺过程为铸型预热、刷涂料、调整铸型转速、定量浇注、冷却、取出铸件并清理铸型。为了要获得优质的铸件,除严格控制涂料配比、涂料厚度、铸型的温度、合理的浇注温度和进行定量浇注外,其最重要的条件是确定铸型的合适转速。因为液体金属的离心力与铸型转速的平方成正比,当铸型转速足够大时,在离心力的作用下,液态金属中结晶出的晶体移向型壁,可促进铸件由外向内的顺序凝固,使金属中的气体、熔渣及夹杂物因密度小而集中在内表面,从而消除铸件内的缩孔、缩松和气体缺陷。此外,还可阻碍枝晶发展,使晶粒细化以及增强晶间补缩,使铸件更致密,从而可获得优质的铸件。

2. 离心铸造的特点及其应用

离心铸造的主要特点是铸件晶粒较细,组织致密,无缩孔、缩松和夹杂等缺陷,铸件质量高,力学性能好。当铸造空心圆筒铸件时,可省去型芯和浇注系统,既省工又省料。此外,还便于铸造双金属铸件。但离心铸造铸出的内表面质量比较差,内孔不准确。故加工余量较大。

离心铸造大多用于黑色金属及铜合金制造各种套、环、管、筒、辊和叶轮等零件。例如汽车拖拉机的气缸套、活塞环、轴瓦、铸铁管、炮筒、双金属铸铁轧辊等。

3.8.5 低压铸造

低压铸造(Low-pressure Casting)是介于重力铸造和压力铸造之间的一种铸造方法。它是将干燥的压缩空气或惰性气体通入储存液态金属的密封坩埚中,使坩埚内的金属液面上保持一定的压力(0.02~0.07MPa),在此压力的作用下,金属液通过升液管自下而上地压入型腔内,并继续保持一定压力,直到型腔内金属凝固为止。然后除去液面上的压力,使浇注系统和升液管中尚未凝固的金属液在重力作用下返回坩埚中。然后开型取出铸件。图3-23为低压铸造示意图。

低压铸造的质量控制除要合理控制好预热、涂料、排气、集渣等问题外,主要是根据铸件特点控制好浇注和凝固过程中加压工艺,如升液压力、充型压力、凝固压力和保压压力。控制得当不仅可使铸件实现自上而下的顺序凝固,保证液态金属在凝固过程中对铸件进行充分的补

缩,避免产生缩孔和缩松;而且使升液管和型腔中气体顺利排出,可有效地减少针孔等缺陷,提高铸件的密封性,同时还可减小金属液对型腔的冲刷和飞溅。

由于低压铸造充型压力低,充型速度慢,故适应性强。对于金属铸型、砂型、壳型和熔模型均可使用。而且这种铸造方法可改善铸型的可充填性,提高铸件的致密度和密封性,且金属液对型腔的冲刷和飞溅小,故能获得高质量的铸件。此外,还能大大降低金属液在浇注系统中的消耗量,设备简单,操作方便。因此,低压铸造主要用于生产铝合金、镁合金和铜合金等有色金属铸件。例如用铝合金铸造汽油机汽缸体、缸盖等。此外,少量用于生产钢制薄壁壳体类铸件。

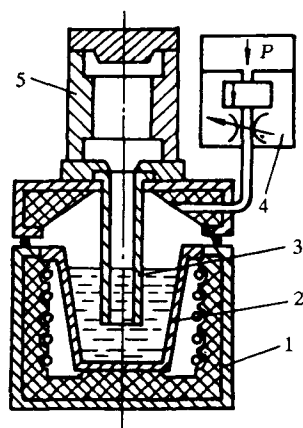


图 3-23 低压铸造示意图

1-保温室;2-坩埚;3-升液管;
4-贮气罐;5-铸型

习题与思考题

1. 影响液态金属充型能力的因素有哪些? 充型能力的优劣对铸件质量会产生怎样的影响?
2. 在生产中为改善大型薄壁铸件的成形性,提高其充型能力,通常可采取哪些措施?
3. 试分析铸造合金的收缩特性对铸件质量影响的基本规律。
4. 试述铸件产生热裂和冷裂的原因,裂纹形态特征及其防止措施。
5. 铸件中的气体和非金属夹杂物对铸件质量有何影响? 如何减少铸件中的气体和非金属夹杂物?
6. 影响砂型铸造质量的主要因素有哪些? 在砂型铸造中可能产生哪些铸造缺陷? 相应可采取哪些防止措施?
7. 金属型铸造与砂型铸造相比有哪些工艺特点? 控制金属型铸造质量的主要因素有哪些?
8. 试分析比较熔模铸造、压力铸造、离心铸造、低压铸造的工艺特点及其应用范围。

主要参考文献

1. 安阁英. 铸件形成理论. 北京:机械工业出版社,1990
2. 王寿彭. 铸件形成理论及工艺基础. 西安:西北工业大学出版社,1994
3. A. J. Clegg. Precision Casting Processes. Oxford: Pergamon, 1991
4. E. A. Herman. Die Casting Handbook. Illinois: SDCE Inc., 1982
5. 曾昭昭. 特种铸造. 杭州:浙江大学出版社,1990
6. 林再学,樊铁船编. 现代铸造方法. 北京:航空工业出版社,1991

第4章 压力加工生产及其质量控制

4.1 压力加工生产概述

压力加工是金属坯料在外力作用下产生塑性变形,从而获得一定形状、尺寸和力学性能的原材料、毛坯或零件的加工方法。

由于工业生产中所应用的各种金属材料都具有不同程度的塑性,因此它们大多可在热态或冷态下进行压力加工,制成各种型材、毛坯和成品零件,广泛应用于机械、冶金、造船、航空、航天和兵器等各个工业部门。所以压力加工是金属材料成形加工的重要方法之一,在国民经济中占有极重要的地位。

压力加工成形与切削加工成形相比,其显著的优点是可大大减少金属的消耗量,提高劳动生产率,同时还可消除或降低材料内部的某些缺陷,改善材料的组织和性能,从而可进一步减小产品的有效截面积尺寸和重量。因此,用压力加工方法可生产出重量轻、使用性能好的各种产品,这对制造现代化的交通工具、工程构件和宇航设备是非常重要的,因为这不仅可节约能耗,而且可提高承载能力。但是压力加工与铸造相比不能制造形状较复杂的零件,而且对于某些低塑性材料如铸铁等不能进行压力加工成形。

金属压力加工方法按加工目的可分为两大类:一类是轧制、挤压和拉拔,它主要用于生产建筑结构、切削加工和塑性加工用的等截面型材、管材和板材等,在一些情况下也可用于生产毛坯、半成品和成品零件。另一类是自由锻、模锻和冲压,它们主要用于生产各种毛坯、半成品或成品零件。

本章将在讨论金属的塑性加工成形性的基础上,从金属原材料的成形加工和毛坯或零件的成形加工两方面来讨论各种压力加工方法、质量控制、特点及其应用。

4.2 金属的塑性加工成形性

金属的塑性加工成形性是衡量金属在外力作用下发生塑性变形而不易产生裂纹的能力,它是金属重要的工艺性能之一,其优劣主要取决于金属材料的成分、组织、性能以及压力加工的方法和条件。

通常把金属在再结晶温度以上进行的塑性加工称为热加工,而在再结晶温度以下进行的塑性加工称为冷加工。下面将分别讨论金属的热成形性和金属的冷成形性及其影响因素。

4.2.1 金属的热成形性能

1. 金属的可锻性

金属与合金在热态下可通过锻造、轧制和挤压等方法来生产各种机器零件的毛坯以及各种型材、板材和管材等。金属在热状态下的成形性能通常用金属的可锻性(Forgeability)来衡量,它是表示材料在热状态下经受压力加工时塑性变形的难易程度。若材料在热态下很易进行塑性变形,则说明其可锻性好。相反,则可锻性差,因而不宜用压力加工方法来成形。因此,可锻性是金属热加工的一种重要工艺性能。

可锻性的优劣一般常用金属的塑性和变形抗力两个指标来衡量。金属的塑性愈高,变形抗力愈低,则其可锻性愈好,反之则差。这是因为塑性高、变形抗力低,即使在变形量很大的情

况下也不易产生裂纹,且变形时消耗的能量也小。

2. 影响可锻性的因素

可锻性是金属在热态下进行塑性加工的基础,它主要取决于金属的成分、组织和加工条件。

(1) 金属的成分

不同成分的金属材料的可锻性是不一样的。一般来说,纯金属的可锻性比合金好,低碳钢的可锻性优于高碳钢,低碳低合金钢的可锻性优于高碳高合金钢。这是由于纯金属的塑性比合金好,变形抗力低。在钢中,随碳和合金元素含量的增加,不仅固溶强化作用增大,而且还会形成熔点高、硬而脆的合金碳化物,特别是在高碳高合金钢中往往易出现硬而脆的共晶莱氏体,使钢的强度和塑性显著降低,脆性增大,所以高碳高合金钢的可锻性较差。

有害杂质元素的存在也会严重影响材料的可锻性,例如钢中含有较高的硫或氢,工业纯铜中含有较高的铅或铋,都会使材料的可锻性显著变坏。

(2) 金属的组织

金属的组织不同,其可锻性有很大的差别。通常单相组织的可锻性比多相组织的可锻性好,这是因为单相组织均匀、塑性高。多相组织易造成组织的不均匀性,且各相的塑性有很大差别,会引起变形的不均匀性,因而可锻性差。例如在高速钢和高碳高铬钢等高合金工具钢中,由于有大量的硬而脆的合金碳化物存在,且常易在晶界上形成连续或不连续的网状组织,使钢变脆,故其可锻性比一般的碳钢、低合金钢要差得多。此外,铸态下的柱状组织、粗晶粒组织、晶界上存在偏析、或有共晶莱氏体组织存在,均使塑性变差,易产生不均匀变形,故其可锻性也差。

(3) 加工条件

①变形温度 一般来说,随变形温度的升高,可提高金属的可锻性。这是因为温度高,原子的热振动增大,使滑移变形的阻力减小,因此使塑性增大、变形抗力减小,从而提高金属的可锻性。但是,对于不同的合金随温度的升高其可锻性有很大的差异,如图 4-1 所示。由图可见,对于晶粒长大很敏感的合金(类型 II),其可锻性随温度升高因晶粒急剧长大反而降低,尤其是当晶界形成脆性相时,晶粒尺寸的增大对可锻性的不利影响更为明显。对于具有不溶解化合物的合金(类型 III),不

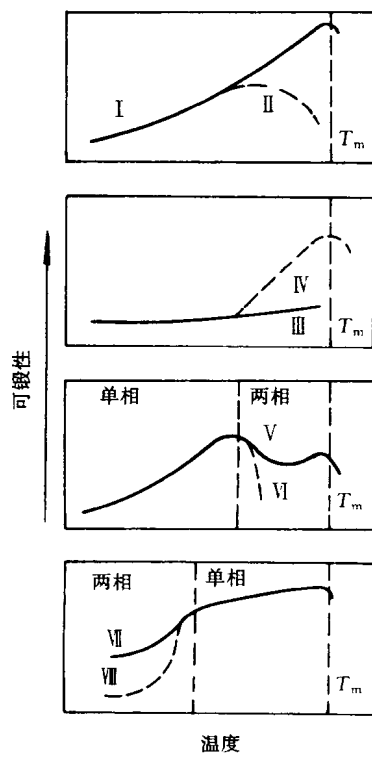
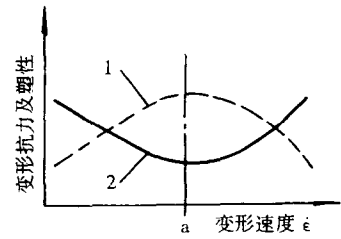


图 4-1 不同合金系列 8 种典型金属的可锻性

I—纯金属及单相合金(铅合金,铝合金,镁合金); II—纯金属及单相合金(晶粒长大敏感者)(铍,镁合金,钨合金,β钛合金); III—具有不溶解组分的合金(高硫钢,含硒不锈钢); IV—具有可溶组分的合金(含氧化物的铝合金,含可溶性碳化物和氮化物的不锈钢); V—加热时形成有塑性第 2 相的合金(高铬不锈钢); VI—加热时形成低熔点第 2 相的合金(含硫的铁,含锌的镁合金); VII—冷却时形成有塑性第 2 相的合金(碳钢和低合金钢,α-β钛合金和α钛合金); VIII—冷却时形成脆性第 2 相的合金(高温合金,沉淀硬化不锈钢); T_m—熔化温度。

管变形温度如何都呈现出脆性,可锻性很差。而对于具有可溶化合物的合金(类型Ⅳ),随温度升高化合物可不断溶入基体,因此可改善其可锻性。此外,从图中还可看到,类型Ⅴ到类型Ⅷ合金的可锻性随变形温度的变化规律,这均说明了不同特性的第二相随变形温度的升高对合金的可锻性具有不同的影响。最后还应指出,对于所有的合金,当温度接近熔点时,会引起过烧,使可锻性急剧降低。



②变形速度 变形速度对金属可锻性的影响具有双重性,一方面由于随着变形速度的增加,回复与再结晶过程来不及进行,因而不能及时消除加工硬化现象,故使塑性降低,变形抗力增大,可锻性变坏。另一方面,由于随着变形速度的增高,产生热效应,使金属的塑性升高,变形抗力降低,又有利于改善可锻性。这种变化关系示于图 4-2,由图可见, a 点左侧其可锻性随变形速度的增大而变差,在 a 点的右侧则相反。但是必须指出,变形时的热效应,除高速锤锻造和高能成形外,在一般压力加工成形过程中,由于变形速度低,故不太显著。

③应力状态 用不同的压力加工方法成形金属时,所产生的应力状态和变形抗力是不同的,对相同试件进行拉拔与挤压的对比试验结果表明,拉拔时变形区内呈现两向压缩和一向拉伸应力状态,拉拔力 $P_{拉}$ 为 10.5kN。而挤压时,则变为三向压应力状态,挤压力 $P_{压}$ 为 335kN,如图 4-3 所示。由此可见,采用拉拔方法成形省力,但对材料的塑性要求较高些;而用挤压方法成形费力,但可降低对材料的塑性要求。所以对低塑性材料进行压力加工时,应尽可能创造压应力状态的变形条件。理论和实践都证明,在应力状态图中,压应力成分的数量愈多,则其塑性愈好;拉应力成分的数量愈多,则其塑性愈差。这是因为在金属内部难免会存在程度不同的微小气孔或裂纹等缺陷,在拉应力的作用下,易在缺陷处产生应力集中而破裂,从而损害金属的塑性。而压应力则会增加金属的内摩擦,使变形难以产生,从而增大金属的变形抗力。

图 4-2 变形速度与塑性及抗力的关系
1—表示变形抗力变化的曲线;
2—表示塑性变化的曲线

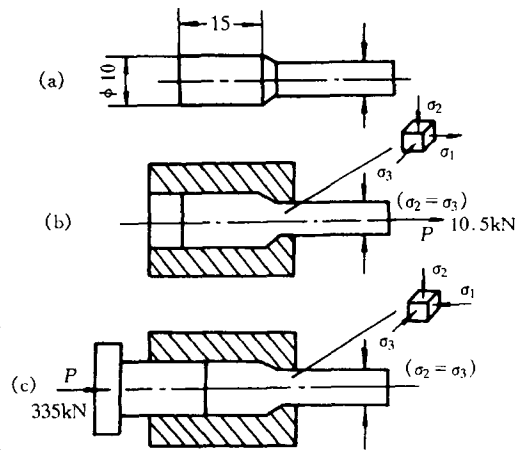


图 4-3 应力状态条件对可锻性的影响
(a)—试样;(b)—拉拔;(c)—挤压

3. 降低变形抗力的途径

在热压力加工过程中,为了创造最有利的变形条件,充分地进行变形,而所消耗的能量又最少,必须充分发挥金属的塑性,降低变形抗力,其主要途径有:

(1)降低材料自身的变形抗力

最有效的措施是适当提高热变形时的温度。

(2)改善变形时的受力状态

主要是采用合理的变形方案,设计合理的模膛,减少变形时的摩擦阻力。例如圆筒形零件

可采用挤压方法成形。

(3)减少加工过程中的接触面积

这样可显著减小总变形力,可用小设备加工大零件。例如近年采用的摆动辗压新工艺就是利用这一原则。

4.2.2 金属的冷成形性能

1. 影响金属冷成形性的主要力学性能参量

金属与合金在冷态下可通过冲压、拉拔、弯曲、轧制、挤压和锻造等各种成形工艺来生产零件和半成品。金属通过冷成形不仅可获得一定形状尺寸的产品,而且可改善其组织和性能。通常影响金属冷成形性的主要力学性能参量如下:

(1)屈服强度 σ_s

为了使冷变形易于进行,而且能均匀地发生变形,一般要求材料有低而均匀的屈服强度。

(2)应变硬化指数 n

在拉伸试验中,对钢的加工硬化行为可用下式表达

$$\sigma = k\epsilon^n \quad (4-1)$$

式中 σ ——真实流变应力;

ϵ ——真应变;

k ——常数;

n ——应变硬化指数,其大小表示材料发生颈缩前依靠加工硬化使材料发生均匀变形能力的大小。

可以证明, n 在数值上与均匀变形量 ϵ_u 是相等的。因此, n 值大,均匀变形量大,这意味着因硬化而使应变均匀分配的能力大,材料在变形过程中不易发生颈缩,这对于深冲压的拉延成形是一个极为重要的性能指标。所以为了保证最佳的拉延成形性,要求材料有大的 n 值。

(3)塑性应变比 γ

塑性应变比是材料塑性应变方向性的度量,它可用下式表示

$$\gamma = \frac{\epsilon_w}{\epsilon_t} \quad (4-2)$$

式中 ϵ_w ——宽度真应变;

ϵ_t ——厚度真应变;

γ 大,表明材料的宽度真应变大,而厚度真应变小,所以它是决定材料深冲性能的关键参量。为了保证材料有良好的深冲性能以及使一般的冷成形工艺得以顺利进行,要求材料的塑性应变比要大于1。

(4)均匀变形量 ϵ_u 和断裂总应变量 ϵ_f

通常要求 ϵ_u 和 ϵ_f 尽可能的高,这无论是对于弯曲、拉拔和冷轧等成形工艺的顺利进行都是有好处的。

2. 影响金属冷成形性力学性能参量的冶金因素

影响金属冷成形性的力学性能参量的冶金因素主要是材料的种类和成分、组织结构以及冶金质量。

(1)材料的种类和成分

不同的金属或合金对上述力学性能参量有不同的影响。通常面心立方金属或合金比体心

立方金属或合金具有低的屈服强度、更好的塑性和较大的 n 值,故其冷成形性能比体心立方金属或合金好。在纯金属中加入了合金元素后将形成固溶体,并可能出现第二相,形成多相合金,由于固溶强化和第二相的强化作用将会引起合金屈服强度的升高、塑性和应变硬化指数的降低。因此,一般均降低材料的冷成形性能。例如冷压力加工用钢,随钢中碳、锰、硅和磷等含量的增高,其冷成形性能将变坏。为此,对冷压力加工用钢,在满足强度要求的前提下,应尽可能降低碳、硅含量,严格控制有害元素磷的含量。例如冷冲压薄板钢通常都采用低碳沸腾钢 08F 和 10F。

(2) 材料的组织结构

通常细化晶粒不仅可提高材料的屈服强度,而且可改善塑性。在钢中随铁素体的细化,虽然塑性可得到改善,但屈服强度提高,应变硬化指数减小。因此,对冷压力加工用钢而言,为改善其冷成形性能,铁素体晶粒不宜太细。此外,采用适当的合金化与热处理可获得较好的组织状态,来改变材料的力学性能,从而改善其冷成形性能。例如相同含碳量的钢经球化退火后,可获得球状珠光体的组织,它比片状珠光体具有更低的屈服强度和较高的塑性,因而低碳钢和低碳合金钢的冷挤压成形加工及高碳滚动轴承钢的冷镦成形加工都要求具有球状珠光体的原始组织。又如汽车工业中出现的铁素体 + 10% ~ 15% 马氏体的复相钢,由于它的屈服强度 ($\sigma_s = 275 \sim 345 \text{MPa}$) 比高强度低合金钢的屈服强度 ($\sigma_s = 550 \text{MPa}$) 低,其均匀变形量和断裂时的总延伸率都比后者大一倍,而且没有不连续屈服,因此,它比高强度低合金钢具有更好的冷成形性能。由于这种复相钢有高的加工硬化速率,因此经冷成形后,其最终强度可达到低合金高强度钢水平,故很适宜于用作冲压成形,例如用于汽车保险杆和底盘等零部件的冲压成形。晶体结构主要影响塑性应变比 γ , 研究表明,当 $\{111\}$ 晶面平行于轧制平面时, γ 值就大。在钢中加入少量的钛和铌,可形成特殊的铁素体组织,使它的 $\{111\}$ 晶面和 $\langle 112 \rangle$ 晶向平行于轧制板面,从而可增大 γ 。另外,用铝稳定的钢也可提高 γ 值(最高可达 1.4 ~ 1.8,而通常沸腾钢的 γ 值约为 1.0 ~ 1.2)。

(3) 材料的冶金质量

冶金质量主要影响材料的塑性指标,例如钢中夹杂物过多时,必然会导致塑性降低,使冷成形性能变坏。

4.3 金属原材料的成形加工及其质量控制

冶金厂生产的各种黑色和有色金属原材料通常都以型材、板材和管材等供应,这些材料都是经过轧制、挤压和拉拔等成形加工方法生产出来的,下面将分别讨论这些成形加工方法及其质量控制。

4.3.1 轧制

1. 概述

轧制是金属坯料在旋转轧辊的间隙中靠摩擦力的作用连续进入轧辊而产生塑性变形的一种压力加工方法,大约有 90% 左右的钢和大部分有色金属都要经过轧制。

轧制的主要形式有纵轧、横轧和斜轧三种,其示意图示于图 4-4。由图可见,纵轧时坯料在转向相反的两个轧辊作用下产生变形,并沿着垂直于轧辊轴线方向移动。横轧是坯料在转向相同的两个轧辊作用下转动并产生变形,且坯料与轧辊轴线互相平行。斜轧是坯料轴线与轧辊轴线相交成一定角度的轧制方法,在变形过程中坯料既转动,又沿自身的轴线向前移动。

其中纵轧主要用于各种型材、板材和管材等成形加工,但在某些情况下也可用于零件的成形加工。横轧和斜轧主要用于零件成形加工,而斜轧还可用于无缝管材的成形加工。

轧制所用的坯料主要是钢锭或铜、铝等有色金属及其合金铸锭。轧材的类型取决于轧辊的种类和形状。图 4-5 示出了常见轧辊的种类和形状,其中平轧辊用于板材和带材的轧制,带槽轧辊用于各种型材的轧制。在多辊机座中(图 4-5(d), (e)),只有两个为工作辊,其余均为支承辊,有了支承辊,便可使用小直径的工作辊,因而可提高延伸比,降低变形力。

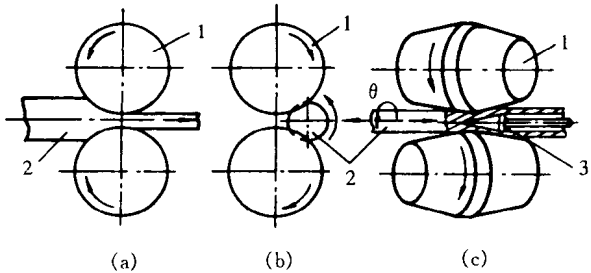


图 4-4 轧制的主要形式
(a)纵轧;(b)横轧;(c)斜轧
1—轧辊;2—坯料;3—芯棒

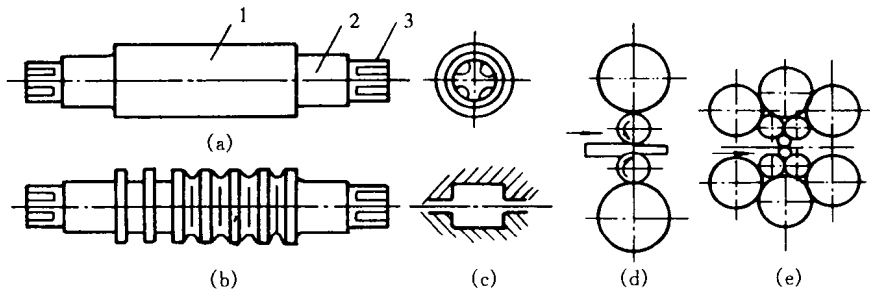


图 4-5 轧辊
(a)平轧辊;(b)带槽轧辊;(c)孔型;(d)4 辊机座上的轧辊分布;
(e)12 辊机座上的轧辊分布

轧机按用途可分为初轧机和成品轧机两大类。初轧机的作用是将金属铸锭轧制成各种形状和规格的半成品,为型材、板材和管材等的轧制提供坯料。成品轧机有型材轧机、板材轧机、管材轧机和特种轧材轧机。在轧制生产中,型材轧机的规格都是用轧辊辊身的直径来表示的,如 350 型材轧机。板材轧机的规格用轧辊辊身的长度来表示,如 3600 轧机。管材轧机的规格用轧制管材的外径来表示。

轧材生产的一般工艺过程是首先将铸锭经加热后在初轧机上热轧成各种形状和规格的坯料,然后将初轧坯料再经加热后在不同的成品轧机上热轧成各种型材、板材和无缝管材等。对于薄板材(厚度在 1.5mm 以下)和冷弯型材,则通常分别用热轧卷材和热轧板带材作坯料,经酸洗后进行冷轧并经退火,得到冷轧薄板和冷轧型材。现在,轧制板坯正在被日益广泛使用的连铸板坯所代替,连铸板坯大多是在连续热轧机上轧制的。焊管所用坯料为带材或板材,经热轧或冷轧成管坯后将缝隙焊接而成。此外,热钢管经冷轧或拉拔后可生出壁厚更小、表面质量更好、尺寸精度更高的管材。

2. 轧制产品的质量控制

(1) 热轧(Hot Rolling)

热轧具有塑性好、变形抗力低、生产规模大、效率高、成本低等优点,故许多型材、板材和管

材都是通过热轧成材的。典型热轧材的一般生产工艺流程如下：

①热轧型材

型材坯料准备→加热→轧制→切断→冷却→矫直→清理→检查→捆扎

②热轧薄板

板坯准备→加热→粗轧→精轧→冷却→卷取→松卷→剪切→热轧薄板

③热轧无缝管

实心管坯准备→加热→斜轧穿孔机穿孔→自动轧管机轧制成毛管→滚轧机轧制均整→纵轧定径机轧制成要求管径→精整

为控制热轧产品的质量,在生产过程中应采取如下有关工艺措施:

①轧前应对坯料表面结疤、裂纹、夹渣、折叠、飞刺等各种缺陷进行仔细的清理,这是保证轧材表面质量的关键,否则氧化皮被压入表面会产生缺陷,而原有缺陷在轧制中会进一步扩大,引起更多的缺陷,甚至会影响轧材的塑性和成形性,降低轧材的表面质量和合格率。有些坯料(例如合金钢坯)在清理前往往还要进行退火处理,以降低硬度,便于进行表面清理,同时还可消除内应力、均匀成分、去除有害气体,以提高轧材塑性,防止轧制开裂,提高成材率。

②根据坯料的种类、成分和尺寸确定合适的加热温度、加热速度和保温时间,以降低坯料在加热过程中的氧化脱碳倾向,避免引起过热、过烧,降低内应力,从而使轧材表面不易产生麻点、氧化皮或发裂等表面缺陷,防止轧材力学性能的降低和轧制开裂的产生。

③正确控制轧制温度、轧制速度和变形程度是保证轧制产品质量的一个中心环节。因为它不仅可保证产品的精确成形,而且可改善其组织性能。轧制温度主要包括开轧和终轧温度的确定,终轧温度控制轧材的组织性能,而开轧温度的确定必须以终轧温度为依据。例如碳钢的开轧温度一般比加热温度低些,而终轧温度视成分而异。轧制亚共析钢,终轧温度一般应高于 A_{r3} 线约 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$,以便终轧后迅速冷至相变温度,获得细晶粒组织。若终轧温度过高,则会得到粗晶粒组织和低的力学性能。反之,终轧温度低于 A_{r3} 线,则有加工硬化产生,使强度升高,塑性降低。对于含铌、钛、钒等合金元素的低合金钢,由于再结晶较困难,故通常可以提高终轧温度。轧制过共析钢,其终轧温度应不高于 A_{cm} 线,否则沿奥氏体晶界析出的网状碳化物就不能被破碎,这会恶化钢材的力学性能。若终轧温度过低(低于 A_1 线),则会产生加工硬化,且易析出石墨。因此过共析钢的终轧温度应比 A_1 高 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。轧制速度和变形程度不仅影响产品的组织性能,而且还影响产量,所以在设备和工艺允许的条件下,应提高轧制速度和采用大的变形量,并尽可能保持轧制变形条件的稳定以及控制好适当的终轧压下量。

④轧后冷却制度应根据轧材的特性和技术要求来确定,不仅要控制冷却速度,而且要力求均匀地冷却,否则容易引起轧材的扭曲变形、组织性能的不均匀性,增大内应力,甚至形成裂纹等缺陷。例如轧制亚共析钢时,为获得均匀细小的组织和良好的力学性能,轧后应进行喷水急冷。而轧制高碳工具钢时,为避免轧后形成网状碳化物,轧后需快速冷到相变温度以下,随后应进行缓冷,以减小内应力,避免发生冷裂。对于塑性和导热性差的轧材,如高速钢、高碳高铬钢等,轧后即使在空气中冷却或堆放也会产生裂纹,故必须采用极缓慢的冷却速度,例如在缓冷坑或保温炉中冷却,以减小内应力,防止裂纹的产生,同时可降低硬度,提高塑性,有利于对表面缺陷的清理。

(2)控制轧制(Controlled Rolling)

控制轧制是指在热轧过程中通过对金属的加热制度、变形制度和温度制度的合理控制,使

塑性变形与固态相变相结合,以获得细小晶粒组织,使钢材具有优异的综合力学性能的一种轧制方法。

按钢材轧制时所处的温度和组成相条件的不同,目前一般将控制轧制分为奥氏体再结晶区控制轧制(又称为Ⅰ型控制轧制)、奥氏体未再结晶区控制轧制(又称为Ⅱ型控制轧制)和奥氏体+铁素体两相区控制轧制三种方式,如图4-6所示。

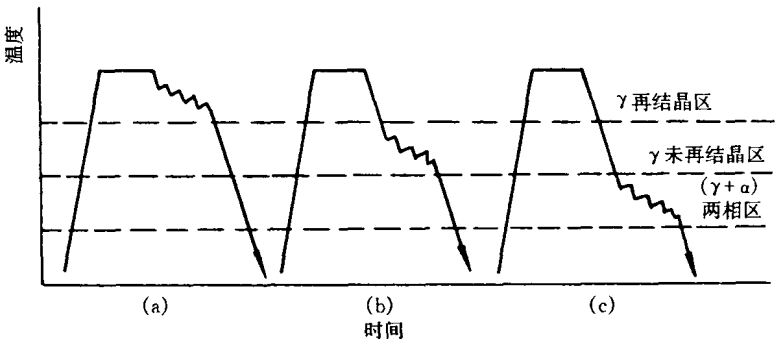


图4-6 控制轧制方式示意图

(a) 奥氏体再结晶区控轧;(b) 奥氏体未再结晶区控轧;(c) $(\gamma + \alpha)$ 两相区控轧

奥氏体再结晶区控制轧制通常是在 950°C 以上温度范围进行的,其目的是通过对加热时粗化的初始奥氏体晶粒反复进行轧制-再结晶使之得到细化,相变后得到细小的铁素体晶粒。而且相变前的奥氏体晶粒越细,相变后的铁素体晶粒的也就越细。很显然,仅靠通过奥氏体多次变形和再结晶使奥氏体晶粒得到细化,从而来细化铁素体晶粒是有限的。

奥氏体未再结晶区控制轧制的温度区间一般为 $950^{\circ}\text{C} \sim A_{r3}$,由于轧制是在奥氏体的再结晶温度以下进行的,因此奥氏体晶粒不仅沿轧制方向伸长,使晶界面积增加,而且在奥氏体晶粒内部产生变形带,随后相变时铁素体可同时在奥氏体晶界上和变形带上形核,提高了铁素体的形核率,从而进一步促进了铁素体晶粒的细化,而且相变后的铁素体晶粒随未再结晶区总压下率的增加而变细。

在 A_{r3} 以下的奥氏体+铁素体两相区控制轧制时,未相变的奥氏体晶粒进一步伸长,在晶内形成更多的变形带,已相变的铁素体晶粒在受到压下时也发生变形,在晶内形成亚结构,在轧后的冷却过程中,未再结晶的奥氏体发生相变,形成细小的等轴铁素体晶粒,而变形的铁素体因回复在晶内形成了亚晶粒,亚晶的出现可使钢材的强度升高,脆性转变温度降低。

在控制轧制的生产实践中,常常把上述三种轧制方式联系在一起而进行连续轧制,并称之为控制轧制三阶段,图4-7示出了控制轧制三阶段及其显微组织变化示意图。

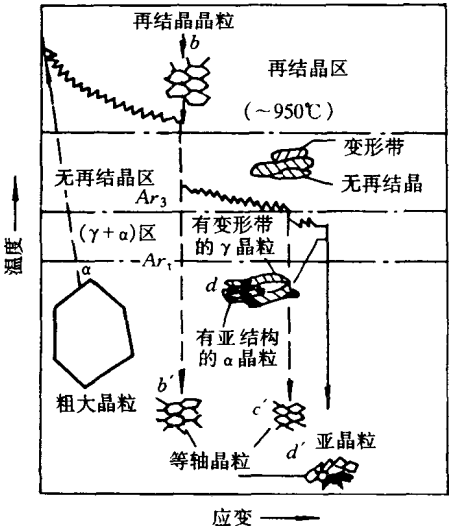


图4-7 控制轧制三个阶段及每个阶段变形时显微组织的变化示意图

控制轧制工艺是在保证产品成形的基础上根据产品的性能要求而制定的。因此,为确保控制轧制产品的质量,其轧制工艺与一般热轧工艺相比有以下主要特点:

①控制加热温度 控制轧制钢的加热温度比常规热轧钢的加热温度(一般为 $1\ 250^{\circ}\text{C}$)低,例如对含铌和钛的钢,加热温度以 $1\ 150^{\circ}\text{C}$ 为宜,若低于此温度,奥氏体晶粒大小不均,加工后易产生混晶。相反,会使奥氏体晶粒过分长大,加工后晶粒难以细化。对于不含特殊元素的普通钢,其加热温度可降至 $1\ 050^{\circ}\text{C}$ 以下,以获得细而均匀的奥氏体晶粒。

②控制轧制温度 在控制轧制中所采用的轧制温度随控制轧制的阶段而异。当在奥氏体区轧制时,终轧温度越高,奥氏体晶粒越粗大,转变后的铁素体晶粒也就越粗大,并易出现魏氏组织,对钢性能不利。因此要求最后几道次的轧制温度要低,一般要求终轧温度尽可能接近奥氏体开始转变温度,这样可起到相似于正火的作用。对轧制含铌钢,其 A_3 为 720°C 左右,故终轧温度可控制在 750°C 。而一般的低碳结构钢约为 830°C 或更低些。当进入奥氏体 + 铁素体两相区控制轧制时,也应根据对钢材性能的不同要求确定其终轧温度。例如对于 16Mn 钢,为获得一定的强度、较高的塑钢韧性和较低的韧脆转变温度,其两相区的终轧温度不宜太低,一般当压下量为 $20\% \sim 30\%$ 时,终轧温度应控制在 740°C 左右,这是由于在该轧制条件下形变的铁素体发生了再结晶,形成了细小的铁素体晶粒和大量细小的亚晶粒,且晶内位错密度较低。若终轧温度过高,则形变铁素体将发生过度再结晶,晶粒长大,亚晶数量减少,必然会引起强度显著降低。反之,过低的终轧温度会使形变铁素体处于回复或变形状态,晶内位错密度高,因而必然会使塑韧性降低,而强度升高。

③控制变形程度 为保证轧材的强度和韧性,在各轧制区要求有一定大小的变形程度。在奥氏体再结晶区轧制时,道次变形量应大于临界变形量,且要连续轧制,使全部晶粒进行再结晶,这样就能使奥氏体晶粒逐道细化,最后得到非常细小的奥氏体晶粒,相变后便可得到细小的铁素体晶粒。否则将会产生混晶。在奥氏体未再结晶区多道次轧制时,变形量对细化晶粒能起到叠加效应。因此可以不必过分强调道次变形量,而只要有足够的总变形量。例如轧制含铌钢时,在 $950 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 的未再结晶区的总变形量一般要求大于等于,最好接近 70% ,否则易产生贝氏体和粗大铁素体混合组织。在奥氏体 + 铁素体两相区轧制时,随变形量的增大,会使铁素体晶粒变细、位错密度增大、亚晶发达,从而使轧材的强度升高,低温韧性得到改善。具体变形量大小应视对产品性能要求和生产条件而定。

④控制轧后冷却速度 轧后可以采用空冷、吹风、喷水等冷却方式来控制轧材具有不同的冷却速度,因而可以得到不同的组织和性能。例如对于低碳铬钼钢在奥氏体区控轧后的连续冷却过程中先析出一定量的铁素体(约 $80\% \sim 90\%$),使碳在奥氏体中富集,因而使未转变的奥氏体变得很稳定,此时进行卷板,最后再采用快速冷却,使奥氏体发生马氏体相变,这样通过控制轧制和控制冷却工艺可以直接生产出铁素体 + 马氏体双相钢,由于它具有连续屈服的特点、低的屈强比(一般为 0.5 左右)、较大的加工硬化指数(一般为 0.2)和良好的塑性,因而比一般的高强度低合金钢具有更好的冷成形性。目前控制轧制后的控制冷却已在钢板生产、型钢生产和钢管生产中得到越来越广泛的应用。

控制轧制的主要优点是可使钢材的强度和低温韧性有较大幅度的改善。例如厚度为 12mm 的 09MnNb 钢板,当用一般热轧方法生产时,其 $\sigma_s = 3\ 900\text{MPa}$, -40°C 时的 $\alpha_k = 63\text{J}/\text{cm}^2$;而采用控制轧制方法生产时, -40°C 的 $\alpha_k = 60 \sim 120\text{J}/\text{cm}^2$,这主要与铁素体晶粒明显细化有关,其晶粒可达 12 级,而常规热轧后铁素体晶粒仅为 7~8 级。此外,控制轧制可充分

发挥微量元素的作用,从而可获得更优良的综合力学性能。例如在普通低碳钢中加入微量铌、钒、钛等元素后,当采用控制轧制工艺时,可以同时发挥细化奥氏体和铁素体晶粒以及碳氮化合物的沉淀强化作用,从而可综合提高轧材的强韧性。最后,控制轧制可节省能源和简化生产工艺,这是由于降低了坯料的加热温度,同时在一定条件下可以取代一般热轧后的正火处理或淬火回火处理。正由于此,用控制轧制方法生产出来的低合金高强度、高韧性并具有良好的焊接性能的钢已在建筑、桥梁、船舶、汽车、机车、农机、重型矿山机械、管道以及海上采油平台等方面都获得了广泛的应用。在其它合金钢和合金的生产中,控制轧制也越来越多地得到了应用。但在采用控制轧制工艺时需考虑轧机的设备条件。例如为改善某些钢的强韧性,要求在低温给予较大的压下率,这就增大了轧机的负荷。此外,为降低终轧温度,除采用低温加热外,还需要在轧制过程中降低温度,这就要求有相应的速冷措施。

(3) 冷轧(Cold Rolling)

冷轧与热轧相比其主要优点是轧制过程中不存在温度和温度降的不均匀性,因而可生产厚度极薄、尺寸精度很高的轧材。其次,由于坯料经过酸洗,且无次生氧化皮,故表面光洁度高。此外,还由于冷轧变形与热处理的恰当配合,可以获得高的综合力学性能以及某些特殊组织,因而可在较大的范围内满足用户要求。正由于此,许多要求表面光洁、几何尺寸精度和力学性能高、厚度薄的板带材以及管材都是采用冷轧方式生产的。

典型冷轧材的生产工艺流程如下:

① 冷轧薄板钢

热轧板卷→酸洗→冷轧→表面清理→退火→平整→剪切→冷轧钢板

② 冷轧钢管

热轧管坯→酸洗→冷轧→热处理→矫直→切断→检查

由上述典型冷轧材的生产工艺流程可知,为确保冷轧产品的质量,应控制好以下主要环节:

① 冷轧坯料在轧前必须仔细地进行酸洗,以去除热轧坯料的氧化皮,保证轧材表面的光洁度及随后进行表面处理(如镀锡、镀锌等)的质量。

② 在轧制板材过程中必须采用张力轧制,以获得良好平整度、一定表面光洁度和规定厚度的薄板,同时还可降低轧材的变形抗力,便于轧制更薄产品。张力的确定视轧机种类、轧制道次和轧件的品种、规格而定。通常可改变卷取机或开卷机的转速、各架轧机主电机的转速以及压下量来调整。此外,在冷轧过程中必须进行有效的冷却和润滑,以防止冷轧过程中轧材所产生的变形热与摩擦热使轧辊的温度升高,保证轧辊正常工作所需的组织性能和辊型,同时使冷轧润滑剂不失效,从而不损害板型和轧制精度。润滑剂的主要作用是减小金属的变形抗力,这不仅有益于降低冷轧过程中的发热率和轧辊的温度,而且有助于在已有设备条件下实现更大压下量,生产厚度更小的产品。在轧制某些品种时,还可防止金属粘辊,保证轧件的表面质量。

③ 控制好轧后的中间退火和成品退火。中间退火是为了消除经一定道次冷轧后轧材的加工硬化,恢复塑性,降低变形抗力,以便继续冷轧。成品退火是为了与形变量的适当配合以获得高的力学性能和良好的深冲压性能。需要指出的是对于镀锡薄板在冷轧后往往要先进行脱脂,以去除板面上的油污,然后再进行成品退火,否则会影响其表面质量和耐蚀性。

④ 控制好平整工序。在冷轧板带钢的生产工序中,平整实质上是一种小压下率(0.6%~3%)的二次冷轧,其主要目的是为了使退火后的板带材在相当长的一段时间内保证表面不产

生冲压滑移线(即 Luders 带),不形成桔皮,同时可改善板材的平直度和光洁度。此外,改变平整的压下率还可在一定范围内调整板材的力学性能,以满足不同用途板材的性能要求。由于平整是影响板材成品质量的最后一道工序,因此应根据成品的不同用途并通过控制压下率、轧制润滑剂、辊型曲线、轧辊表面光洁度和轧制压力等来保证成品所需的力学性能、平直度和表面光洁度。

冷轧板带材最具有代表性的产品有金属镀锡、镀锌薄板,汽车用深冲钢板,电工用硅钢板以及不锈钢板等。

冷轧管法最适合于高强度、低塑性的有色金属及其合金以及不锈钢、轴承钢等生产高精度高表面质量的薄壁管材。冷轧管与拉拔管相比,其表面质量可与拉拔管相媲美,且在生产低塑性、难变形合金的薄壁管材时具有高的生产率。

4.3.2 挤压

1. 概述

所谓挤压就是把坯料放入模具内加压,使之通过模孔成形的一种压力加工方法。

挤压的方法有多种,但是最基本的方法是正挤压和反挤压,如图 4-8 所示。由图可见,在正挤压时,坯料的流动方向与挤压杆的运动方向是一致的,其特点是坯料与挤压筒内壁间有相对滑动,因而两者间存在很大的外摩擦。反挤压时,坯料的流动方向与挤压杆的运动方向相反,其特点是坯料与挤压筒内壁间无相对滑动,因而无外摩擦存在。正挤压与反挤压的不同特点对挤压过程、产品质量和生产效率等都有很大的影响。

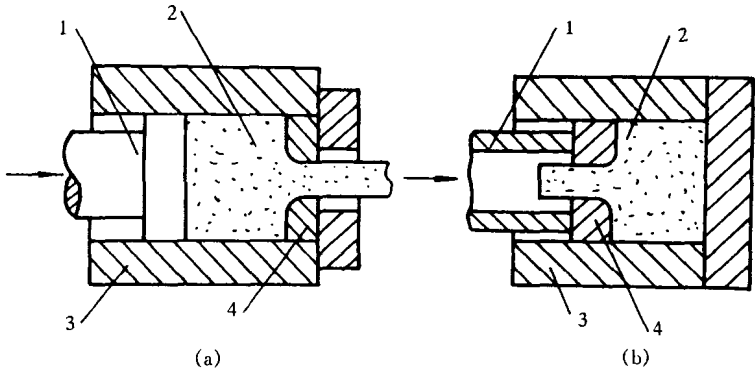


图 4-8 挤压示意图

(a)正挤压;(b)反挤压

1—凸模;2—坯料;3—挤压筒;4—挤压模

挤压坯料可用初轧坯、锻造坯或者采用铸造坯、连铸坯。

挤压设备有机械挤压机和液压挤压机两大类。机械挤压机的最大特点是挤压速度快,但挤压速度是变化的,故对工具寿命和制品性能均不利,因此应用有限。目前应用最为广泛的液压传动卧式挤压机可用来生产棒材、型材和管材等。

热挤压(Hot Extrusion)生产型材或管材的一般工艺流程如下:

坯料准备→加热→挤压→冷却→矫正→酸洗→成品

其中坯料准备包括按规定长度切断和进行表面清理,对空心制品的坯料还需进行钻孔或在塑性状态下进行穿孔。加热温度视材料种类而定,例如对碳钢、合金钢一般为

1 050~1 200℃, 不锈钢为 1 100~1 230℃。在挤压时要去除铁鳞, 并在坯料表面涂上玻璃粉或玻璃纤维润滑剂, 以起润滑和绝热作用。轧制后的酸洗是为了除去玻璃润滑剂。

用挤压法生产型材、管材与轧制方法相比具有以下特点:

(1) 挤压可提高坯料的变形能力。

因为挤压具有强烈的三向压应力作用, 因此可以发挥坯料最大塑性, 挤压比能达到 50 以上, 所以它可以加工用轧制或锻造有困难甚至无法加工的脆性金属材料, 生产各种形状复杂或变断面的型材和管材。

(2) 产品尺寸精度和表面质量

热挤压制品的精度和光洁度介于热轧与冷轧、冷拔或机械加工之间。用挤压法可生产出最小断面尺寸为 2mm, 壁厚为 0.3mm 的型材, 其尺寸偏差为名义尺寸的 +0.5%, 制品的表面粗糙度 R_a 可达 1.6~2.5 μm 。

(3) 生产灵活性大

在同一台设备上可生产出各种品种和规格的产品, 只要更换相应的模具即可, 且操作方便、简单、时间短。因此, 挤压法非常适合于生产小批量、多品种和多规格的产品。

(4) 挤压法的主要缺点

主要缺点是挤压制品在断面上和长度上组织性能不够均一, 这是由于挤压时锭坯内外层和前后端变形不均匀所致。其次, 金属的固定废料损失较大, 挤压终了所留的挤压余量一般为锭坯重的 10%~15%, 而轧件的切头尾损失仅为锭重的 1%~3%。另外, 工具消耗较大, 因为工作应力高, 可达到金属变形抗力的 10 倍, 在高温和高摩擦的作用下使挤压工具容易磨损, 其寿命比轧辊低得多。

挤压法非常适合于生产品种、规格和批数繁多的有色金属棒、型、管材和线坯等, 特别适于生产断面复杂或薄壁的型材管材以及脆性的钢铁材料和有色金属材料, 例如大部分轴承钢管、耐热钢管、不锈钢管和原子反应堆用的高级钢管等几乎全部采用此法生产。

2. 挤压制品的质量控制

挤压制品的质量主要受挤压工艺、挤压模具和挤压机参数的控制, 下面仅讨论挤压工艺参数对制品质量的影响。

(1) 挤压温度

挤压温度对制品的组织性能影响很大, 通常挤压温度越高, 制品晶粒越粗大。而某些会发生高温相变的合金在高于相变温度挤压时, 晶粒会变得很粗大, 从而使制品的强度、硬度和塑性均降低。例如 TC6 和 TC2 等钛合金不宜在 900℃ 以上挤压, 以防止产生粗晶, 降低力学性能。此外, 过高的挤压温度会使坯料表面过度氧化, 易粘结工具, 恶化制品表面质量。相反, 当挤压温度过低时, 不仅会增大变形抗力, 而且在制品表面由于金属流动的不均匀而出现拉应力, 易导致周期性横向裂纹的产生。在挤压生产中, 适宜的挤压温度范围应根据合金的种类和成分、合金的高温塑性和变形抗力以及制品的质量要求来确定。例如为避免挤压时的热脆性, 挤压温度的上限可根据合金固相点温度的 0.75~0.95 倍来确定; 对有相变合金的材料最好在单相区热挤压; 对易产生氧化皮或易粘结工具的材料挤压温度不宜过高。各种材料的实际挤压温度范围可查阅有关手册。最后还需指出, 为确保制品组织性能沿断面上和长度上的均一性, 应采用等温挤压技术, 最常采用的是沿锭坯长度上的梯温加热, 而挤压速度不变, 如图 4-9 所示。

(2) 挤压速度

挤压速度对制品组织性能的影响主要通过改变金属热平衡来实现的,其一般规律是挤压速度低,金属散失热量较多,致使挤压制品尾部出现加工组织,使强度、硬度升高,塑性降低。挤压速度高,热量传递来不及进行,温升大,甚至有可能在变形区内发生绝热挤压过程,导致温度越来越高,变形金属可充分地再进行再结晶,得到粗大的晶粒,使强度、硬度降低,严重情况下可引导起制品表面产生裂纹。在实际生产中挤压速度常受挤压温度、被挤材料的性质、制品的形状以及设备条件等所制约。通常挤压温度高时应采用较低的挤压速度,只有在较低温度挤压时才允许提高挤压速度,且速度的提高以不影响挤压制品的质量为条件。由此可见,适当降低挤压温度可相应地提高挤压速度,从而提高挤压机生产率。当被挤材料为高温、高灵敏度的钢或钛合金时,一般采用高速挤压,以免工具对金属的冷却作用和钢质模具受高热变形而影响挤压制品的质量。对于高温时易产生表面粘结的一些易变形合金,应采用较低的挤压速度,以免出口温度升高引起金属与工具的粘结,导致制品表面质量恶化和力学性能的降低。当挤压型材时,其挤压速度应比棒材的低,尤其是对断面形状复杂、壁厚不均的型材更应如此,这是因为较低的挤压速度可使金属流动趋于均匀,从而可以避免充不满型孔和局部产生较大的附加应力,或使挤压制品纵向不产生弯曲与扭拧等形状缺陷。还需指出,挤压速度的提高将使变形速度升高,从而增大金属的变形抗力,因此不允许挤压力超过设备能力。

(3) 变形程度

变形程度影响挤压制品纵横向变形的均匀性,从而影响组织性能的均一性。通常当挤压比 λ 较小时,外层金属的变形程度总是大于内层,尾部金属的变形程度大于头部,因而出现沿径向和轴向变形不均匀,这样外层和后端的晶粒细、强度较高,而内层和前端的晶粒较粗大、强度较低。当挤压比较大时,变形趋于均匀,因而制品的组织性能的不均匀性减小。当挤压比很大时,纵横向性能基本趋于一致。图4-10和图4-11分别示出了在不同挤压比下沿制品长度

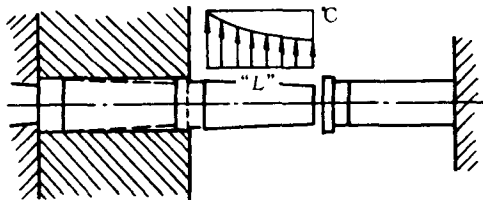


图 4-9 梯温锭坯的挤压
实线—入筒前;虚线—入筒后

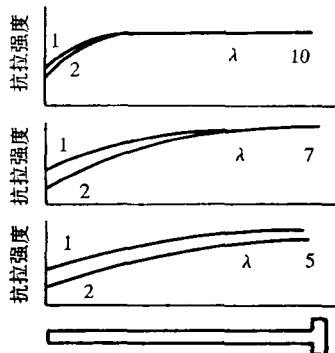


图 4-10 沿制品长度与径向上的抗拉强度变化
1—外层;2—内层

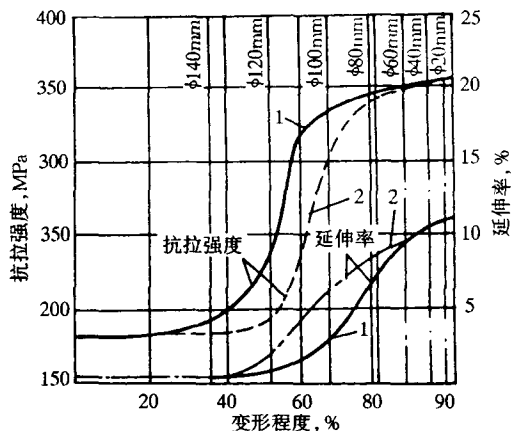


图 4-11 镁合金棒材力学性能与变形程度的关系
1—外层;2—内层

与径向上的抗拉强度变化和镁合金挤压棒材的力学性能与变形程度的关系。由图可见,随挤压比 λ 或变形程度的增大,沿制品长度方向和径向上的性能差异逐渐减小。因而在生产中为保证制品性能的均匀性,一般规定挤压比不得小于10~12,为获得高表面质量的制品挤压比一般不小于20。当用组合模挤压空心型材时,应尽可能采用较高的挤压比值以及较高的挤压温度与较长的焊合腔,以保证制品的焊缝质量。

4.3.3 拉拔

1. 概述

拉拔(Drawing)是在外加拉力的作用下迫使金属坯料通过模孔以获得相应形状、尺寸制品的一种塑性加工方法,它是生产棒材、型材、线材和管材的主要方法之一。

(1) 拉拔方法的分类

拉拔按制品截面形状可分为实心材与空心材拉拔,前者主要为棒材、型材和线材的拉拔,后者则为管材和异型材的拉拔。

空心材拉拔的基本方法有空拉、长杆拉拔、固定短芯头拉拔、游动芯头拉拔、顶管法和扩径拉拔,如图4-12所示。

①空拉 管坯内不放芯头,通过模孔后外径减小,管壁变化不大,故通常适于小直径管材、异型管材、盘管拉拔以及减径量很小的减径与整形拉拔。

②固定短芯头拉拔 可同时实现减径和减壁,内表面质量比空拉好,故此法在管材生产中应用最为广泛;但拉拔细管困难,且不能生产长管。

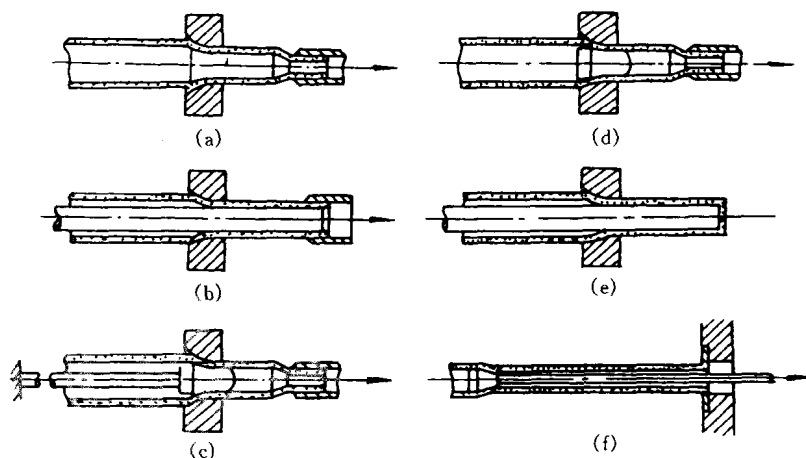


图4-12 空心材拉拔

(a) 空拉; (b) 长芯杆拉拔; (c) 固定短芯头拉拔;
(d) 游动芯头拉拔; (e) 顶管法; (f) 扩径拉拔

③游动芯头拉拔 芯头靠本身特有的外形建立起来的力平衡被稳定在模孔中,它对提高拉拔生产率、成品率和管材内表面质量极为有利,故是一种较为先进的管材拉拔方法,极适于长管和盘管生产。但此法拉拔难度较大,工艺条件和技术要求较高。

④顶管法 将芯杆套入带底的管坯中,操作时管坯与芯杆一同由模孔中顶出,此法常用于生产大直径管材。

⑤扩径拉拔 主要是在设备能力受到限制而不能生产大直径管材时采用。

⑥长芯杆拉拔 道次加工率大,但由于需要准备众多不同直径的长芯杆并增加脱管工序,故生产中很少采用,此法主要适于生产薄壁管材和塑性较差的钨、钼管材。

拉拔的原始坯料为轧制的或挤压的棒材和管材,材料可以是钢或有色金属及其合金。

(2)拉拔机械

管材、棒材拉拔机有多种形式,目前应用最广泛的是链式拉拔机,其结构简单、适应性强,管材、棒材和型材均可在同一台设备上拉拔。线拉拔机有单模拉线机和多模连续拉线机之分,由于单模拉线机的生产率低,所以现在大批量拉拔铝、铜及其合金以及钢等的中、细线都采用多模连续拉线机,它的总加工率大、拉拔速度和自动化程度高。

(3)拉拔工艺流程

拉拔通常都是在冷态下进行的,其一般工艺流程如下:

坯料→打头→酸洗清理→润滑→拉拔→脱脂→退火→成品

在拉拔前必须对坯料表面进行酸洗清理,以保证拉拔产品的表面质量。同时还必须抛光模孔,并用矿物油、乳化液或二硫化钼等润滑剂进行润滑,以降低拉拔时在坯料和模孔间所产生的摩擦力。此外,为消除多次拉拔所产生的加工硬化、恢复塑性和继续进行拉拔,必须对经拉拔的材料进行中间退火和表面清理。

需要指出,对一些常温下强度高、塑性差的金属材料如某些合金钢和钨、钼以及具有六方晶格的锌和镁合金,为提高它们的塑性,则需采用温拔。

(4)拉拔工艺的特点

拉拔与其它压力加工方法相比其主要特点是:

①制品的尺寸精度高、表面质量好、性能优良。

②可以生产各种钢和有色金属型材、管材、棒材和线材、尤其适合于连续高速生产断面很细的长制品。

③生产工具与设备简单,维护方便,在一台设备上可生产多种品种与规格的制品。

2. 拉拔制品的质量控制

为了获得一定形状尺寸、力学性能和表面质量的制品,一般要将坯料经过几次拉拔来完成,因此必须控制好总的变形量和各次拉拔的变形量以及各道次所需的模孔形状和尺寸。

(1)拉拔总变形量

拉拔总变形量直接影响拉拔制品的性能和表面质量,通常根据拉拔材料的加工硬化曲线来确定保证制品规定性能所需的总变形量。为使制品不产生粗晶组织,应避免采用临界变形度进行加工,适当增大总变形量有利于保证制品表面质量。

(2)各次拉拔的变形量(又称道次加工率)

各次拉拔的变形量将影响制品的形状、尺寸、成品率和生产率。道次加工率一般不宜过大,否则易导致拉拔制品尺寸、形状不合格,对实心材易产生中心裂纹,甚至被拉断。在拉拔异型管时,大的加工率会使拉拔力相应增大、金属不易充满模孔,因而不能获得尺寸精确的成品,同时使残余应力增大,这不仅影响产品的力学性能,而且对成品尺寸的稳定性也有不良作用。管材制品的道次加工率过大,管壁易失稳而产生凹陷或折皱缺陷。相反,道次加工率过小会增加拉拔道次、退火、酸洗等工序,降低成品率和生产率。通常道次加工率控制在 20% ~ 60% 范围内。

(3)模孔形状、尺寸

模孔形状、尺寸设计正确与否直接影响拉拔时变形的均匀性,从而影响制品形状的精确性、组织性能的均匀性以及拉拔缺陷的产生。模孔设计的关键是使坯料各部分同时受到尽可能均匀的压缩,以尽量减小变形的不均匀性,这要求根据道次加工率、被拉拔材料的种类和模子材料采用最佳的模角,通常随道次加工率的增大,最佳模角值增大。拉拔软金属时由于摩擦系数较大,故最佳模角值要大;而硬金属则相反。此外,还要正确地确定原始坯料的形状和尺寸,以尽可能受到相等的延伸变形。通常要求成品型材的外形必须包括在坯料之中,因为拉拔变形时坯料的横向尺寸难于增加。坯料与模孔各部分要同时接触,以免未接触壁部分的强迫延伸而影响制品形状的精确性。实心材在拉拔过程中的不均匀变形易引起表面裂纹缺陷,这是由于被拉金属所受轴向基本拉应力是周边层大于中心层,当发生不均匀变形时,同边层受到较大的附加拉应力作用,叠加到轴向基本应力上,使周边层所受的实际应力较中心层大得多,当此应力超过材料的抗拉强度时便产生表面裂纹。

4.4 毛坯或零件的成形加工及其质量控制

机器零件毛坯或成品的成形加工除用铸造方法外,也广泛采用锻造、冲压、冷锻、冷挤压和精锻等压力加工方法。由于压力加工生产的毛坯或零件的组织性能比用铸造生产的有很大的改善,所以对一些受力复杂和承受重载的机件如汽车、拖拉机的变速箱和后桥齿轮、发动机的曲轴和连杆、涡轮机的叶轮和叶片等都采用压力加工方法生产。此外,随着少无切削锻造新工艺的出现,其加工精度和表面粗糙度已达到了车、铣加工,甚至磨加工的水平。因此,锻造加工不仅能提供毛坯,而且能直接提供成品零件。

4.4.1 锻造

1. 概述

锻造生产广泛应用于机械、冶金、造船、航空、航天和兵器等许多工业部门,其主要任务是完成锻件的成形和改善其内部的组织性能,以获得所需要的几何形状、尺寸和优质的锻件。因此,一些重要机器零件都是用锻造成形的,锻造主要用于机件的毛坯生产。

(1) 锻造方法

锻造方法按所用工具的不同可分为自由锻和模锻两大类。自由锻按其设备类型和作用力性质的不同又有手工锻造、锤上自由锻造和水压机与自由锻造之分。模锻是利用模具使坯料变形而获得锻件的一种锻造方法,根据变形特点的不同有开式模锻和闭式模锻之分;根据所用设备的不同,模锻又可分为锤上模锻、曲柄压力机上模锻、螺旋压力机上模锻、平锻机上模锻、水压机上模锻和高速锤上模锻等。

某种锻件采用哪种锻造方法生产取决于锻件的形状、尺寸、技术要求和批量大小等因素。通常单件、小批量生产采用自由锻方法,而批量大时则采用模锻法生产。但是对有些重要产品的锻件,虽批量不大一般也采用模锻方法生产。而大型锻件因受设备吨位的限制,通常采用自由锻方法生产。

(2) 锻件生产的工艺流程

锻件生产的工艺流程一般都要经历备料、加热、锻造、冷却、热处理和清理等工序。但是,不同类型锻件的锻造工艺过程是不一样的,即使是同一锻件当用不同设备锻造时,由于设备特点不同其锻造工艺方案也往往是不同的。

2. 锻前加热和锻后冷却对锻件质量的影响

锻前加热和锻后冷却是锻造工艺中的一个重要环节,其控制正确与否对保证锻件质量、提高锻造生产率和节约能源都有直接影响。

1) 锻前加热

金属的锻前加热是锻件生产的重要工序之一,为确保锻件的质量,锻前加热主要控制好加热规范和锻造温度范围。

(1) 合理的加热规范是保证锻件质量的前提

坯料应根据材料的种类和成分、锻件的尺寸和要求制定合理的加热规范,力求防止或减少坯料在加热过程中产生氧化、脱碳、过热、过烧和裂纹等缺陷,因为这些缺陷的存在会影响锻件锻后的组织性能和质量。例如氧化皮在成形时若被压入锻件表面会降低锻件表面质量和尺寸精度;脱碳会使锻件表面强度和耐磨性降低,当脱碳层深度大于加工余量时就要影响锻件质量;过热的坯料若锻造时的变形度较小、终锻温度偏高,则锻后将会出现过热组织,有时用一般热处理方法也不易改善或消除,这会引起锻件力学性能的降低;过烧的坯料在锻造时轻则会在锻件表面产生龟裂,重则会导致坯料破裂而报废;裂纹会直接引起坯料在锻造时的开裂。为此,必须合理制定坯料在加热过程中不同时期的加热温度、加热速度和加热时间。通常对断面尺寸大、导热性低的高合金钢坯料应限制装炉温度和控制在该温下的保温时间,并在 800℃ 以下采用较低的加热速度加热。因为坯料温度低、塑性差,同时由于存在蓝脆区,产生裂纹的倾向大。此外,炉温和料温的差别大,由此而引起的内应力也大。所以高速钢、高碳高铬钢和高锰钢等的装炉温度一般为 400~600℃,并在此温下要经一定时间保温后才能采用较小的允许加热速度升温,只有当炉温高于 800℃ 以后才允许按最大可能的加热速度加热到锻造温度,锻造温度不能过高,保温时间也不宜过长,否则会增大氧化脱碳倾向和引起过热、过烧等缺陷。对于导热性较好的低碳钢、低合金钢或截面尺寸较小的坯料,可以直接装入高温炉内以最大速度进行加热。

(2) 正确确定锻造温度范围是保证锻件质量的关键

确定锻造温度范围的依据是合金的平衡相图,再参考合金的塑性图、变形抗力图和再结晶图,便能确定出合金的始锻温度和终锻温度。从而使合金在锻造温度范围内具有良好的塑性和较低的变形抗力,能锻出优质的锻件。同时又可使锻造温度范围尽可能大一些,以减少加热火次,提高锻造生产率。

一般而言,碳钢的锻造温度范围可根据铁-碳相图直接确定。由于多数合金结构钢的锻造温度范围可以参照含碳量相同的碳钢来考虑。但对塑性较差的高合金钢以及不发生相变的奥氏体钢和铁素体钢,则必须通过试验才能订出合理的锻造温度范围。

钢的始锻温度的确定,首先必须保证钢无过烧现象,其次,还应考虑坯料组织、锻造方式和变形工艺等因素。因此对碳钢而言,始锻温度应比铁-碳相图的固相线低 150~250℃,如图 4-13 所示。若以钢锭为坯料时,由于铸态组织较稳定,产生过烧倾向小,故其始锻温

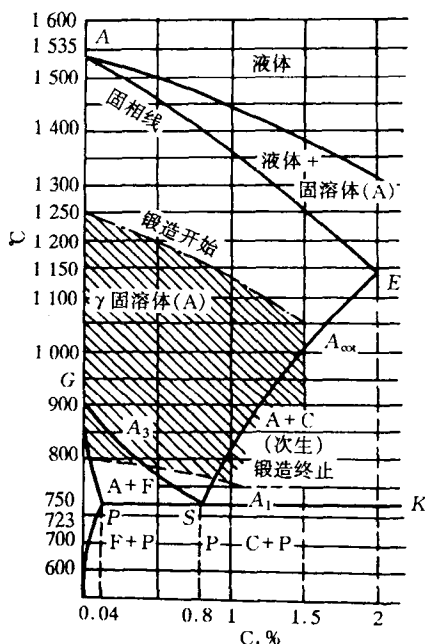


图 4-13 碳钢的锻造温度范围

度比同钢种的钢坯或钢材要高 20~50℃。当采用高速锤锻造时,因高速变形产生很大的热效应会使坯料温度升高,以致引起过烧,所以其始锻温度应比通常约低 100℃左右。对于大型锻件的锻造,最后一火的始锻温度应根据该火的变形量来确定,以免锻后晶粒粗大,这对不能用热处理方法细化晶粒的钢种尤为重要。

钢的终锻温度应略高于其再结晶温度,这样既能保证坯料在终锻前仍有足够的塑性,又可使锻件在锻后能完全再结晶,得到细小的组织和良好的性能。因此对碳钢的终锻温度应在铁-碳相图 A_1 线以上 25~75℃左右,如图 4-13 所示。由图可见,对于中碳以上亚共析钢的终锻温度处于 A_3 以上的单相奥氏体区。而对含碳小于 0.3% 的低碳钢,其终锻温度处于奥氏体和铁素体的两相区,因为钢仍具有足够的塑性,变形抗力也不高,不会给锻造带来困难。此外,还扩大了锻造温度范围,有利于减少锻造火次和提高生产率。高碳钢的终锻温度处于奥氏体和渗碳体的两相区,此时析出的二次渗碳体能被打碎,且可均匀弥散地分布在钢的基体上,从而可以避免因终锻温度过高沿奥氏体晶界析出网状渗碳体。还需指出,钢的终锻温度也与钢的组织、锻造工艺和后续工艺有关。例如对无相变的钢,由于不能通过热处理来细化晶粒,因此只能依靠锻造均匀变形来控制晶粒度,所以这类钢的终锻温度应偏低些,以免锻后晶粒长大,降低锻件的力学性能。对于精整工序的终锻温度应允许比规定值低 50~80℃。而对于锻后要立即进行余热处理的锻件,其终锻温度要满足余热处理的要求,若为低碳钢锻件,终锻温度应稍高于 A_3 温度。

各类钢的锻造温度范围列于表 4-1,由表可见,碳钢的锻造温度范围较宽,可达 400~580℃,而合金钢尤其是高合金钢则很窄,只有 200~300℃。因此,高合金钢最难锻造,对锻造工艺要求也最严格。

表 4-1 各类钢的锻造温度范围

钢 种	始锻温度(℃)	终锻温度(℃)	锻造温度范围(℃)
普通碳素钢	1 280	700	580
优质碳素钢	1 200	800	400
碳素工具钢	1 100	770	330
合金结构钢	1 150~1 200	800~850	350
合金工具钢	1 050~1 150	800~850	250~250
高速工具钢	1 100~1 150	900	200~250
耐热钢	1 100~1 150	850	250~300
弹簧钢	1 100~1 150	800~850	300
轴承钢	1 080	800	280

2) 锻后冷却

锻后冷却的重要性不亚于锻前加热和锻造变形过程,如果锻后冷却方法选择不当,锻件还有可能产生裂纹、白点或网状碳化物等缺陷,使锻件的力学性能降低,甚至报废。

锻件冷却规范的关键是冷却速度,通常应根据坯料的化学成分、组织特点、原料状态和断面尺寸等因素来确定合理的冷却速度。一般来说,坯料的化学成分越单纯,锻后允许的冷却速度越快;反之则慢。因此,对成分简单的碳钢和低合金钢中小型锻件,锻后均采用空冷。而成分复杂的中高合金钢锻件,锻后应采用坑冷或炉冷。对于含碳较高的工具钢和轴承钢等,为防止网状碳化物的析出,锻后先用空冷、鼓风或喷雾快速冷至 700℃,然后再把锻件放入坑中或

炉中缓慢冷却。对于无相变的奥氏体钢、铁素体钢,由于锻后冷却过程无相变,同时为获得单相组织,锻后可采用快冷,所以这类钢的锻件锻后通常采用空冷。对于高速钢、高碳高铬钢和马氏体不锈钢等空冷自淬钢,因空冷就能发生马氏体相变,由此会引起很大的组织应力,很易产生冷却裂纹,所以这类钢的锻件锻后必须缓慢冷却。对于含铬镍白点敏感的钢种,为防止冷却过程中产生白点,应按一定的冷却规范进行炉冷。通常用钢材锻成的锻件在锻后的冷却速度比用钢锭锻成锻件的冷却速度快。对于大断面尺寸的锻件,因冷却过程中的温度应力大,锻后应缓慢冷却;而对断面尺寸小的锻件,锻后则可快速冷却。

关于各种钢锻件锻后的冷却规范可查阅有关手册来确定。

3. 自由锻(Free Forging)

1) 自由锻设备及其特点

自由锻所使用的设备有锻锤和水压机两类。

(1) 锻锤

锻锤是以冲击力使坯料变形的,其能力的大小是以落下部分的质量来表示。锻锤按其驱动方式有空气锤和蒸汽-空气锤两种。

空气锤的构造原理如图 4-14 所示。其特点是结构简单,无需由外部供给动力,操作方便,吨位较小,一般为 65~75kg。因此广泛应用于无动力站的锻造车间里生产小型锻件,其吨位按锻件尺寸和重量来选择。

蒸汽-空气锤是用压力为 0.4~0.9MPa 的蒸汽或压缩空气为动力来推动锤头工作的,最常见的为双柱式蒸汽-空气锤,如图 4-15 所示。其特点是打击能力大可小,落下部分的质量较空气锤的大得多,一般为 1~5t,适宜于锻造中型或较大的锻件。通常根据锻件材质、外形尺寸和重量来选择锻锤的吨位。

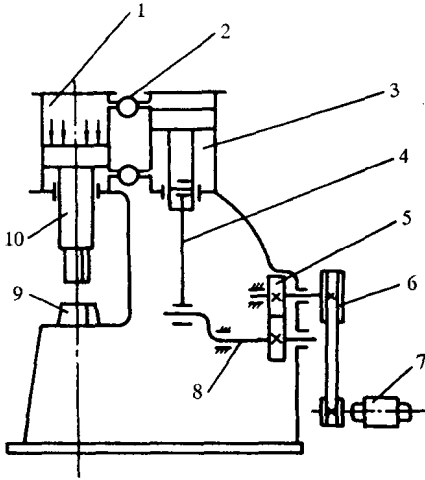


图 4-14 空气锤结构原理图

1—工作缸;2—控制阀门;3—压缩缸;
4—连杆;5—齿轮;6—带轮;7—电动机;
8—曲轴;9—下砧;10—锤头

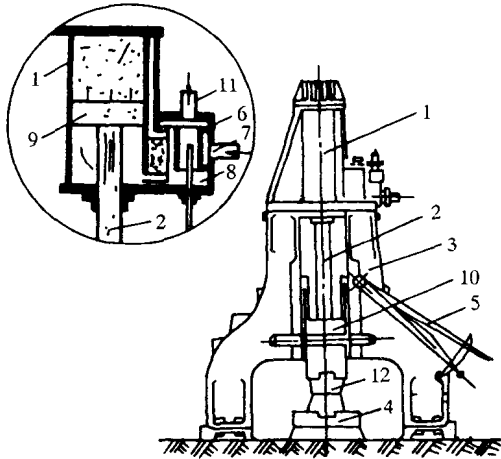


图 4-15 双柱式蒸汽-空气锤的构造
及工作原理

1—工作缸;2—锤杆;3—机架;
4—砧座;5—手柄;6—中空滑阀;
7—进气管;8—滑阀汽缸;9—活塞;
10—锤头;11—排气管;12—上砧子

(2) 水压机

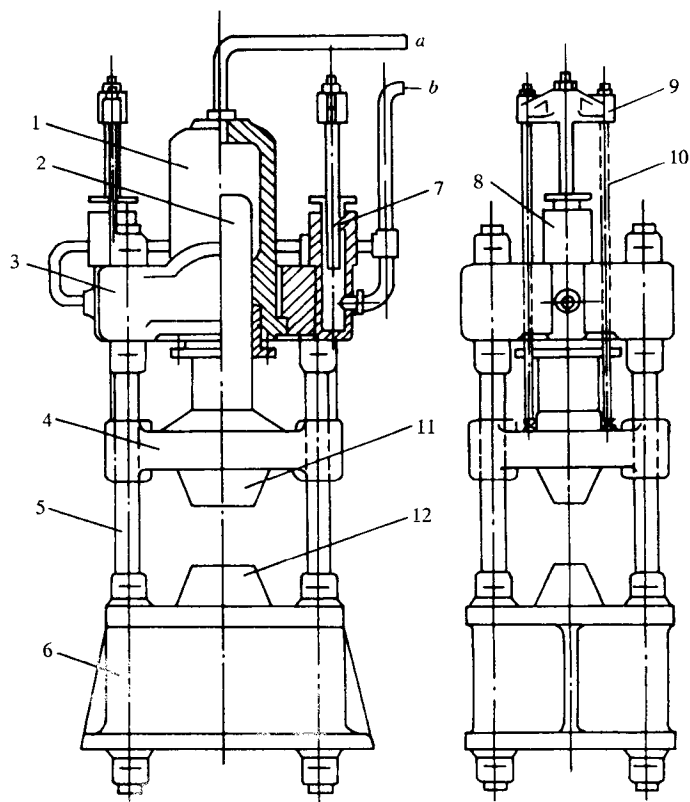


图 4-16 标准型水压机

1—工作缸;2—工作柱塞;3—横梁;4—活动横梁;5—立柱;6—下横梁;7—回程缸;
8—回程缸;9—短梁;10—拉杆;11—上砧块;12—下砧块; a, b—导管

水压机是以高压水为动力进行工作的,图 4-16 示出了标准型水压机结构。水压机与锻锤相比其工作特点是以静压力代替锻锤的冲击力做功,从而避免了对地基和建筑物的振动,减小噪音,改善了工人的劳动条件。此外,水压机锻造的变形速度较慢,有利于改善工件的锻造性能,并使工件整个截面上的变形比较均匀。水压机的吨位一般用其所产生的总压力来表示。自由锻用水压机一般压力在 $5 \sim 125 \text{ MN}$ 范围内,由于压力大,特别有利于钢锭的锻造,可以压碎粗大的铸态组织,使锻件沿整个截面上获得均匀细致的组织,从而有利于提高锻件的力学性能。因此大型锻件大都在水压机上锻造,能锻压钢锭的最大重量达 300 t 。水压机的吨位按锻件重量和尺寸选择。

2) 自由锻主要工序及其质量控制

自由锻最主要的变形工序是由镦粗、拔长、冲孔、扩孔和弯曲等组成,正确控制各变形工序,不仅能确保锻件的良好成形,而且可以避免在成形过程中出现某些缺陷,以获得高质量的锻件。

(1) 镦粗

镦粗是使坯料高度减小、横截面增大的变形工序,其主要作用是可得到比坯料横截面大的

锻件;冲孔前增大坯料横截面积和平整坯料断面;提高下一步拔长时的锻造比;提高锻件横向力学性能和减小纤维组织的方向性。

坯料在镦粗时应尽量避免不均匀变形的产生,否则在锻件侧面易产生纵向裂纹,镦料镦粗后在其上下端易保留铸态组织,从而影响锻件质量。产生不均匀变形的主要原因与工具和坯料接触面间存在摩擦以及工具接触部分坯料降温太快有关。为防止不均匀变形的产生,可在工具与坯料接触面间加润滑剂,以降低摩擦力,使变形易于进行。例如当镦粗低塑性材料时可用玻璃粉、石墨粉等润滑剂来降低工具与坯料间摩擦。此外,预热镦粗工具至 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$,可防止与工具接触部分变形金属快速降温而引起变形抗力的增大。另外,还可在工具和坯料间放置一块温度不低于坯料温度的软金属垫后再镦粗或在环套内进行镦粗,均可减小不均匀变形,降低附加拉应力,这对镦粗低塑性的高速钢和高碳高铬钢等特别有利。

其次,坯料在镦粗时要控制好高度与直径之比,若比值过大,则镦粗时易失稳而发生纵向弯曲。为防止这一缺陷的产生,高度与直径之比应控制在 $2.5\sim 3$ 范围内。

(2) 拔长

拔长是使坯料横截面减小而长度增加的变形工序,常用于锻造长轴杆类零件。

拔长的变形程度常用锻造比(拔长前坯料的原始横截面积与拔长后的横截面积之比)表示,其大小直接影响锻件的组织性能,因而它是控制锻件质量的一个重要因素。通常随着锻造比的增大,由于内部孔隙被焊合,铸态树枝晶被打碎,锻件纵横向的力学性能均能得到明显提高。但是,当锻造比超过一定数值后,由于形成了纤维组织,会使横向塑性急剧降低,导致锻件出现各向异性。因此,在制定锻造工艺规程时,应根据所锻材料的种类和锻件的类型合理确定锻造比的大小。例如当用铸锭锻制大型锻件时,为改善其组织性能,一般应采用较大的锻造比,通常对用合金结构钢锻制的汽轮发电机转子和叶轮,锻造比取 $4\sim 6$;对锻造高速钢或高碳高铬钢等莱氏体钢锻件,为破碎共晶碳化物,降低碳化物偏析,必须采用更大的锻造比,一般取 10。当用钢材锻制锻件时,除莱氏体钢锻件外,通常无需考虑锻造比,因为钢材已经过大变形的锻或轧,其组织性能已得到改善。但是对截面尺寸较大的莱氏体钢材,为进一步降低碳化物的不均匀性,提高锻件使用寿命,也应尽可能采用大的锻造比,而且要进行反复的镦粗和拔长。此外,为获得高质量的锻件,在设计成形工艺时,必须使纤维组织合理分布,避开纤维组织的不利影响。一般原则是零件工作时的正应力最好与纤维方向一致,切应力与纤维方向垂直,并使纤维分布与零件外形轮廓相一致而不被切断。

在拔长过程中还应控制好坯料的送进量(坯料送进长度与料高之比)和压下量,同时要不断地翻转坯料,否则易产生不均匀变形,从而会产生较大的拉应力或剪切应力,导致在锻件表面或内部产生裂纹。通常送进量过大或过小和压下量过大都会产生较大的拉应力。为防止裂纹的产生,较合适的送进量控制在 $0.5\sim 0.8$,压下量不宜过大,并采用适当的操作方法和工具。例如拔长高速钢时采用“两轻一重”的操作方法,即始锻和接近终锻温度时轻击,在 $900\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 塑性较好区重击,并采用较大圆角的锤砧,可降低变形的不均匀性和产生裂纹的可能性。对于圆截面采用型砧拔长可避免内部产生纵向裂纹。而空心件采用 V 型砧拔长可防止内孔壁产生裂纹和厚薄不均等缺陷。

(3) 冲孔

冲孔是用冲头将坯料冲出透孔或不透孔的锻造工序。常用的冲孔方法有实心冲头冲孔、空心冲头冲孔和在垫环上冲孔。实心冲头冲孔操作简单,芯料损失少,广泛用于 400mm 以下

的小孔径锻件。空心冲头冲孔坯料变形小,但芯料损失大,可将料心质量差的部分冲除,主要用于孔径在 400mm 以上的大锻件。在垫环上冲孔坯料形状变化小,但芯料损失较大,故仅适用于薄环锻件。

在冲孔过程中出现的主要质量问题是走样、裂纹和孔冲偏等。

走样表现为坯料高度减小,外径上小下大,上端面内凹,下端面凸出,如图 4-17 所示。通常坯料直径 D_0 与孔径 d 之比愈小,走样愈严重。

冲孔时产生的裂纹常出现在冲低塑性材料的外侧表面和内孔圆角处,且为纵向裂纹,如图 4-18 所示。外表面裂纹的产生也与坯料直径与孔径之比过小有关,在冲孔时使外层金属受到较大的切向拉应力。因此,为防止走样过大和避免产生外表面裂纹,应合理选取坯料直径与孔径之比,在生产中常取 $D_0/d=3$ 。内孔圆角处裂纹是由于冲孔时此处温度降低较多、塑性较低所引起。为避免内孔圆角处出现胀裂,不仅要求冲头锥度小,而且要经过多次加热逐步冲成。

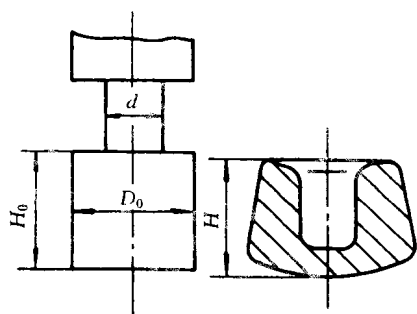


图 4-17 冲孔时的“走样”现象

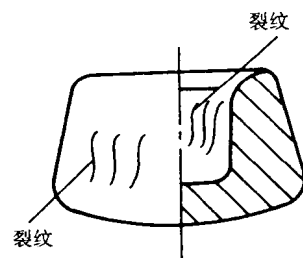


图 4-18 冲孔时的裂纹

孔冲偏通常是由于冲头放偏、环形部分金属性质不均匀、冲头各处的圆角斜度不一致等所引起,且坯料愈高,愈易冲偏。因此应控制坯料高度小于直径。

(4) 扩孔

扩孔是减小空心坯料壁厚而增加其内、外径的锻造工序。常用的扩孔方法有冲头扩孔、芯轴扩孔和辗压扩孔,如图 4-19、4-20 和 4-21 所示。

①冲头扩孔 类似胀形变形方式,坯料切向受拉应力,容易胀裂,故应控制每次扩孔量不宜太大。此法一般用于锻件外径 D 与扩孔冲头直径 d_2 之比大于 1.7 和锻件高度 $H \geq 1.125D$ 的壁不太薄的锻件。

②芯轴扩孔 类似于拔长变形方式,坯料沿圆周方向延伸。由于变形区金属受三向压应力,故不易产生裂纹。因此,芯轴扩孔可以锻制薄壁锻件。为保证芯轴的强度、刚度和锻件的质量,应选择好芯轴的尺寸。若芯轴过细,不仅锻造时芯轴易折断,而且还会使锻件内壁形成梅花压痕。

③辗压扩孔 和芯轴扩孔一样,类似拔长变形方式,但工具是旋转的,产生连续变形,扩孔时一般压下量小,故具有表面变形特征。其优点是锻件形状接近零件形状,且精度高,还可提高材料利用率,生产环形件的尺寸范围大,直径可从 40mm 到 5m,在扩孔机上可以轧制火车轮箍、轴承套圈、齿圈和法兰等锻件。

(5) 弯曲

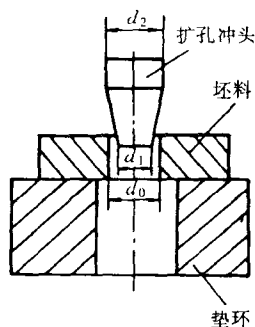


图 4-19 冲头扩孔

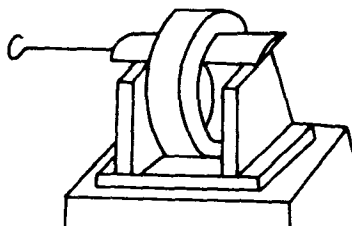


图 4-20 芯轴扩孔

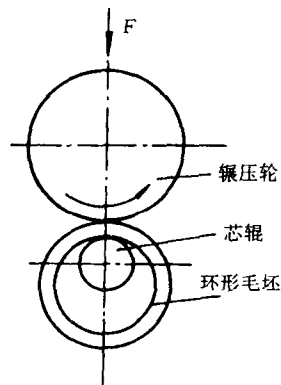


图 4-21 辗压扩孔

弯曲是将坯料弯成规定外形的锻造工序,此法可用于锻制起重机吊钩、弯曲轴杆等各种弯曲锻件。坯料在弯曲时,变形区的内侧受压缩,可能起皱而产生折叠,外侧受位伸,容易产生裂纹。此外,弯曲处坯料断面形状要发生畸变,断面面积要减小,当弯曲半径越小、弯曲角度越大时,上述现象越严重。

为保证锻件的质量,弯曲变形区坯料断面应比锻件断面稍大(约增大 10%~15%),锻时先将不弯曲部分拔长到锻件尺寸,然后再进行弯曲成形。此外,坯料加热部分不宜过长,最好仅加热弯曲段,并要求加热均匀。当锻件有数处弯曲时,弯曲次序一般是先弯端部,其次弯曲与直线相连接的部分,然后再弯其余部分。

自由锻的基本工序还有错移(将坯料的一部分相对另一部分相互平移的锻造工序)、扭转(将坯料的一部分相对另一部分绕其同一轴线扭转一定角度的锻造工序)和切割等,其中错移和扭转工序常用于锻制曲轴类锻件,此处不再一一介绍。

4. 模锻(Die Forging)

1) 模锻设备及其特点

常用模锻设备有模锻锤、热模锻压力机、螺旋压力机和平锻机等。

(1) 模锻锤(图 4-22)

模锻锤有蒸汽-空气模锻

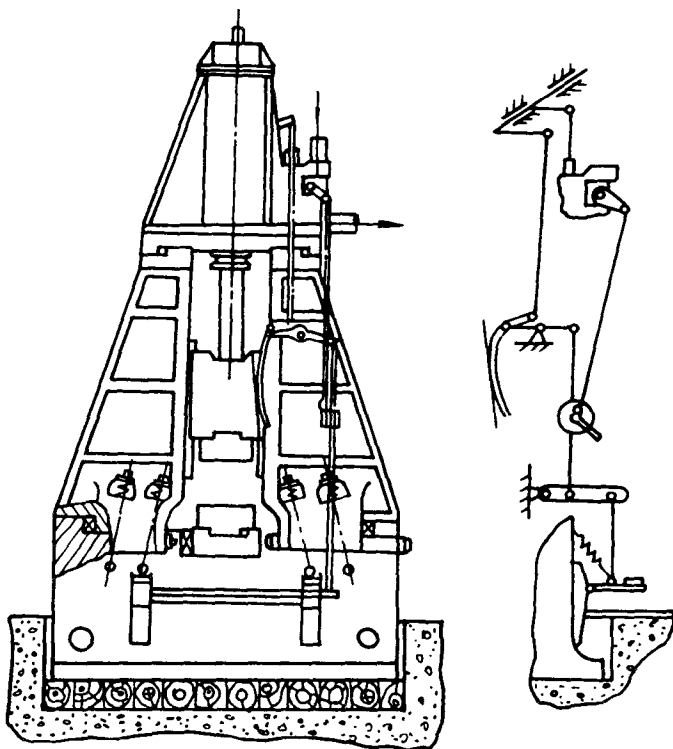


图 4-22 模锻锤结构简图

锤、无砧座锤、高速锤和液压模锻锤。其中应用最普遍的是蒸汽-空气锤,一般将其简称为模锻锤。模锻锤的吨位一般为0.01~0.16MN(1~16t)。

模锻锤的工艺特点是:靠冲击力使金属变形,利用金属的流动惯性充满模膛,且上模膛比下模膛有更好的填充性,因此,应尽可能将锻件上难充满的部分放在上模。此外,锤头行程不固定,金属在模膛中的变形是经锤头多次打击后完成的,因此,可完成各种模锻工步,一般不需为其制坯,可锻出各种形状的锻件,适应性广,通用性大。但是模锻件的精度不高,因为模锻锤的导向精度较差、工作时的冲击和行程不固定和无顶出装置。此外,模锻锤冲击震动和噪声大,劳动条件差,对厂房地基要求高。

(2)热模锻压力机

热模锻压力机是针对模锻锤的缺点而发展起来的,其结构如图 4-23 所示。热模锻压力机的吨位用滑块运行到接近下死点时所产生的最大压力来表示,一般为 2~120MN(200~12 000t)。

热模锻压力机的主要工艺特点是:锻件尺寸精度高。因为滑块行程一定,机架刚性大,导轨与滑块间隙小,装配精度高,能保证上下模不产生错动。同时有上、下顶出机构,故锻件出模斜度小,甚至可锻出不带模锻斜度的锻件。此外,由于金属变形在滑块一次行程中完成,坯料内外几乎同时发生变形,故变形深透而均匀,锻件各处力学性能基本一致,有利于提高锻件质量。而且还由于滑块的压力基本上属于静压,金属在模膛内流动较慢,这十分有利于对变形速度敏感的低塑性合金的成形,例如某些耐热合金和镁合金等。但是,对主要靠压入方式成形的锻件应采用多模膛模锻,使坯料逐步成形。对断面变化较大的锻件,需用其它设备制坯,这主要是由于锻压机行程固定,不适合拔长和滚压等制坯工步。此外,由于锻压时坯料表面氧化皮不易去除,故应尽量采用电加热或少无氧化加热。热模锻压力机主要应用于大批量、专业化生产。

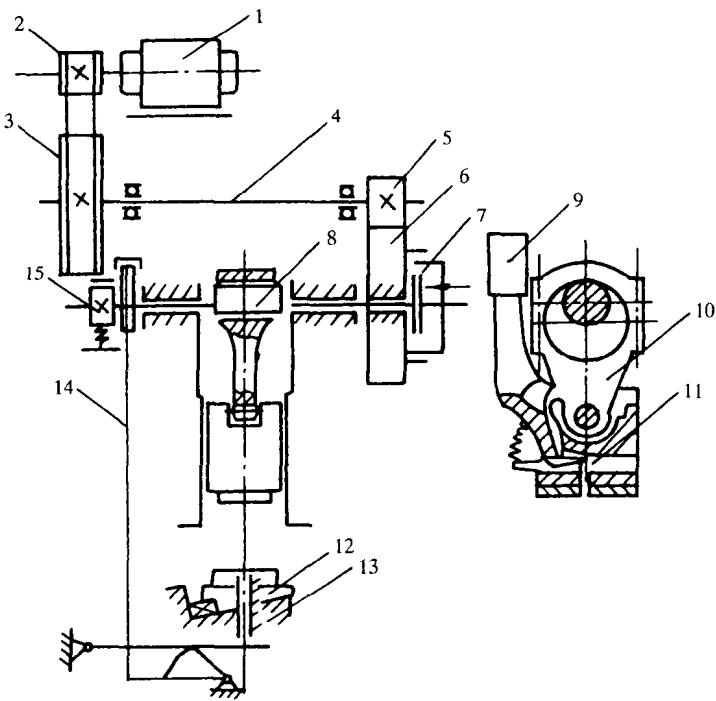


图 4-23 热模锻压力机结构简图

- 1—电动机;2—小带轮;3—大带轮(飞轮);4—中间轴;5—小齿轮;
- 6—大齿轮(飞轮);7—摩擦离合器;8—曲轴;9—连杆;
- 10—象鼻形滑块;11—上顶杆;12—楔式工作台;13—下顶杆;
- 14—凸轮杠杆;15—制动器

(3)螺旋压力机

螺旋压力机有摩擦压力机、液压螺旋压力机和电动螺旋压力机,其中以摩擦压力机应用较广,它的结构和工作原理示于图 4-24。摩擦压力机的吨位一般为 $0.8 \sim 12.5\text{MN}$ ($80 \sim 1\,250\text{t}$),常用于锻制小型零件和带端头的杆类小件。

摩擦压力机的主要工艺特点是:由于螺杆和滑块间为非刚性联接,故承受偏心载荷的能力差,一般只用于单模膛锻造,对复杂零件需用自由锻锤或辊锻机等设备制坯。此外,由于滑块行程不固定、速度低、次数少,一般采用组合式模具进行无毛边的闭式模锻,若配合无氧化加热可进行精密模锻。同时由于坯料在变形过程中可进行充分再结晶,故较适合于模锻一些再结晶速度较低的低塑性合金钢和有色金属材料。最后还要指出,摩擦压力机的工艺万能性大,除作模锻外,还广泛用于弯曲、压印、热压、精压和校正等工序。

(4) 平锻机

平锻机相当于卧式曲柄压力机,因为其主滑块作水平往复运动,图 4-25 示出了平锻机的传动图。平锻机的吨位以凸模所产生的最大压力来表示,一般为 $0.5 \sim 31.5\text{MN}$ ($50 \sim 3\,150\text{t}$),可加工直径为 $25 \sim 230\text{mm}$ 的棒料。

平锻机的工艺特点是:锻造时坯料水平放置,其长度不受设备工作空间限制,能锻出在模锻锤上或压力机上难以锻造的长杆类锻件。而且由于有两个互相垂直的分模面,故可以锻出在两个方向有凹档、凹孔的锻件,如双凸缘轴套等,这在一般立式锻压设备上难以锻成的。此外,平锻机刚度大、行程固定、抗偏载能力较强,因此可进行开式和闭式模锻,完成制坯和终锻成形,还可进行弯曲、压扁、切料、穿孔和切边等工序。锻件长度方向尺寸稳定性比锤上模锻高。但平锻机所用坯料一般为高精度热轧钢材或冷拔整径钢材,否则凹模会夹不紧或在凹模间产生大的纵向毛刺。平锻机不宜模锻非对称锻件。此外,平锻机造价高,只适用于成批、大量生产。

从以上不同模锻设备的工艺特点可知,模锻与自由锻相比其主要优点是锻件尺寸精度高,表面光洁;能锻制外形复杂的零件;节省原材料和机加工工时;生产效率高。其主要不足是锻大件有困难;模锻用钢的加工成本高,不适合单件小批生产。

2) 模锻件的质量控制

为了保证模锻件的质量,除控制好锻前加热和锻后冷却外,还必须正确制定锻件图和正确设计锻模模膛和结构。

(1) 正确制定锻件图

正确制定锻件图的关键是确定分模面、机加工余量、锻件公差和圆角半径以及模锻斜度。

分模面位置和形状选择得正确与否会影响锻件的成形、质量和出模等。其基本原则是最好选择在使模膛最浅的部位,且在锻件的最大尺寸截面上,以便于金属快速充满模膛,容易取出锻件。此外,必须使沿分模面上下模的模膛外形一致,便于在锻造过程中发现上下模的错

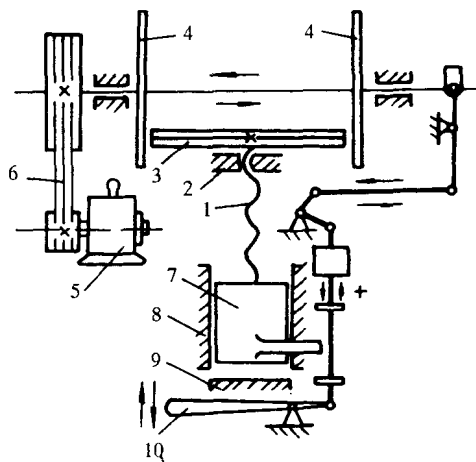


图 4-24 摩擦压力机结构原理图

- 1—螺杆;2—螺母;3—飞轮;4—圆轮;
5—电动机;6—三角胶带;7—滑块;
8—导轨;9—工作台;10—操作手柄

移。

正确确定机械加工余量和锻件公差可以减少锻件的废品率、降低切削加工量和金属的消耗、提高锻件的精度,从而保证零件的形状和尺寸精度、表面粗糙度和力学性能的要求。通常可根据锻件重量、加工精度及锻件复杂程度查表确定模锻件的加工余量。而锻件公差则可根据锻件尺寸、重量、精度级别、形状复杂程度和材质等因素查表确定。

锻件上的圆角半径对保证金属流动、易于充满模膛、提高锻件质量、延长模具寿命都是十分重要的。通常锻件上外圆角半径过小,金属充满模膛困难,且易引起锻模崩裂;若过大,会影响机加工余量。锻件上的内圆角半径过小,模锻时金属流动的纤维会被割断,导致力学性能降低;还可能因此产生折叠,使锻件报废;或使模膛产生压塌,影响锻件出模。若内圆角半径太大,不仅会增加机械加工余量和金属损耗,而且对某些锻件会使金属过早流失,导致发生充不满现象。圆角半径与锻件形状和尺寸有关,一般锻件高度尺寸大,圆角半径应大,其值可按有关规定确定。

模锻斜度是为了使锻件成形后能顺利地由模膛中取出和有利于金属顺利充填。若斜度过小,锻件难以从模膛中取出,尤其是在无顶出装置的模锻锤上更甚。若斜度过大,金属充填困难,且会增加金属的消耗和机加工余量。通常模锻斜度应根据模锻设备、锻件形状和尺寸、斜度位置、锻件材料等因素来确定。

(2) 正确设计模锻模膛和结构

模锻模膛的正确设计是保证锻件能够获得良好的几何形状、尺寸精度和组织性能的重要条件,尤其是终锻模膛的设计正确与否将直接关系到锻件的几何形状和尺寸以及折叠、充不满等缺陷的产生。通常终锻模膛的形状和尺寸根据热锻件图设计;而预锻模膛根据所用模锻设备、预锻工步图和防止终锻常易产生折叠、充不满等缺陷进行设计。

锻模结构设计对锻件质量、生产率、锻模寿命等有很大的影响。由于不同模锻设备有不同的锻模结构型式,因此锻模结构设计应随不同模锻设备而异。以锤用锻模为例,由于其结构为整体式,且常采用多模膛,故锻模结构设计主要解决好模膛的合理布排、错移力的平衡、锻模的强度和模块尺寸,因为它们直接影响锻件尺寸精度和设备寿命。例如为减少上下模产生错移、

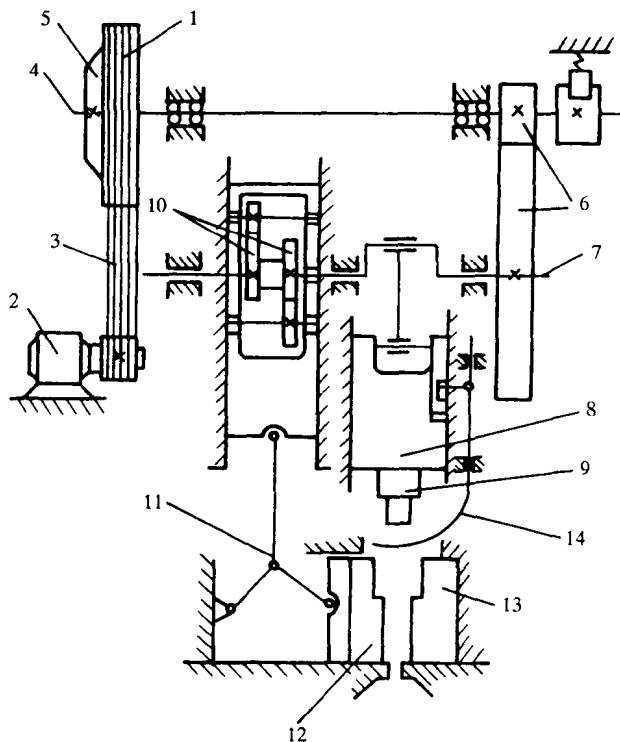


图 4-25 平锻机传动图

- 1—带轮;2—电动机;3—三角胶带;4—传动轴;5—离合器;
6—齿轮;7—曲轴;8—主滑块;9—冲头;10—凸轮;11—杠杆;
12—副滑块和活动模;13—固定模;14—挡料板

保证锻件质量、降低设备磨损,模膛的布排应力求使终锻和预锻模膛中心靠近锻模中心;为平衡错移力和保证锻件质量,应针对产生错移力的不同情况来设计模具结构。

不同模锻设备锻模的具体设计要求可参阅有关锻模设计手册。

4.4.2 冲压

1. 概述

冲压(Stamping)是压力加工中毛坯或零件成形的重要生产方法之一,它是用压力机通过模具对板坯进行加工,使其产生塑性变形,从而获得一定形状、尺寸和性能的制件。板料冲压通常是在冷状态下进行的,故常称为冷冲压。只有当板料厚度大于20mm时才采用热冲压。

冲压生产所用的坯料要求具有较高的塑性,特别是冲制中空环形件和弯曲形、钩环形等制品时往往要产生较大的塑性变形,故坯料要有足够的塑性。在板料冲压中使用最多的金属材料有低碳钢板、塑性较好的合金钢板、紫铜板、含铜量高的黄铜板、铝及其合金板、镁合金和钛合金板等。此外,也可使用某些非金属材料的板带材。

冲压生产的基本工序可分为分离工序和成形工序两大类。分离工序包括剪切、冲裁和整修等。成形工序包括弯曲、拉深、胀形、翻边和缩口等。

冲压生产所用的设备为各种冲压机床,最常用的是机械传动式冲床,它主要有曲柄压力机和螺旋压力机,其中尤其以曲柄压力机应用更为广泛,图4-26示出了曲柄压力机的典型结构。

板料冲压工艺的特点是可冲制出其它加工方法难以生产的形状复杂的零件,且零件的尺寸精度和表面质量相当高,互换性好,一般不再需要大量的机械加工就能获得强度高、刚性好、重量轻的零件。此外,生产率高、成本低、比较容易实现机械化与自动化。正由于此,板料冲压广泛应用于各个工业部门,特别是汽车、拖拉机、电机、电器、仪表以及日常生活用品等生产方面都占有十分重要的地位。

2. 冲压主要工序的质量控制

(1) 冲裁

冲裁是利用模具使板料产生分离的一种冲压工序,它包括落料、冲孔、切边和切口等。冲裁既可为成形工序准备坯料,也可直接生产出成品零件。

冲裁件的质量主要受断面质量和尺寸精度所控制。

冲裁件的断面一般由圆角带、光亮带和断裂带三部分组成。其中光亮带为垂直断面,其表面光洁、平直,质量最佳;断裂带的断面粗糙,不光亮,有斜度和毛刺。为保证冲裁件有平直、光洁、毛刺小的高质量断面,必须设法增加光亮带的高度,这主要通过控制冲裁模的合理间隙来实现。图4-27示出了冲裁模的间隙大小对制件断面质量的影响,由图可见,在合理间隙下冲裁时,从凸凹模刃口沿最大剪切应力方向产生的裂纹相互重合,此时冲出的断面虽有一定斜度,但比较平直光洁,毛刺很小,而且冲裁力也很小。当间隙过小或过大时,均将导致上、下裂

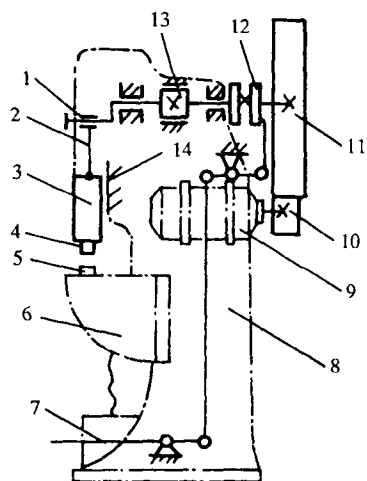


图 4-26 曲柄压力机结构图

- 1—曲轴;2—连杆;3—滑块;4—上模;
5—下模;6—工作台;7—踏板;8—机身;
9—电动机;10—小齿轮;11—大齿轮;
12—离合器;13—制动器;14—导轨

纹不能相交重合于一线,其结果是:间隙过小在上、下裂纹之间部分将产生二次剪切,在制件断面的中部形成撕裂面,而两头为光亮带,在端面出现挤长的毛刺;间隙过大使材料受到很大的拉应力,材料易被撕裂,且裂纹在离刃口稍远的侧面上产生,导致制件光亮带减小,而毛刺、圆角带和断裂斜度都增大。冲裁模的间隙还影响制件尺寸精度和模具寿命。通常间隙过大或过小均使冲裁尺寸和冲模刃口尺寸的偏差增大,从而降低冲裁件尺寸精度。而过小的

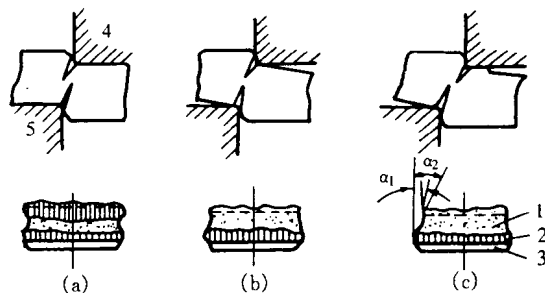


图 4-27 间隙大小对制件断面质量的影响
(a) 间隙过小;(b) 间隙合适(合理间隙);(c) 间隙过大
1—断裂带;2—光亮带;3—圆角带;4—凸模;5—凹模

间隙还会增大模具与坯料间摩擦,故对模具寿命是不利的。在实际生产中冲裁模的合理间隙主要根据冲裁件的断面质量和模具寿命来确定的,一般来说,当要求获得高质量的冲裁断面时,应采用较小的间隙值;反之,则应增大间隙值,以利于提高模具寿命。其具体数值可依据材料的厚度、性能等通过有关公式计算确定。

控制冲裁件尺寸精度的首要因素是模具刃口尺寸的精度。因此,正确确定冲裁模刃口尺寸及其公差是冲裁模设计中的一个极其重要的问题。其一般原则是:当设计落料件尺寸时,以凹模作为设计基准,且凹模基本尺寸应取工件尺寸公差的较小值,间隙取在凸模上;而设计冲孔件尺寸时,以凸模为设计基准,且凸模基本尺寸应取工件孔的尺寸公差的较小值,间隙取在凹模上。这样在凸凹模磨损到一定程度时仍能冲出合格的制品。其次,材料的性质和厚度、模具制造精度、结构和间隙大小等也影响冲裁件尺寸精度。此外,在确定模具刃口制造公差时要综合考虑制件的精度要求、模具制造难易程度和使用寿命等问题。

(2)弯曲

弯曲是将平板、型材或管材等坯料弯成具有一定角度、曲率半径和形状的工序,它在冲压生产中占有很大比重,例如汽车纵梁、自行车把、电器仪表外壳等都是用弯曲方法制成的。

坯料在弯曲过程中易产生的质量问题主要有弯曲件尺寸精度低和形状误差大、弯曲变形区厚度变薄、弯曲外缘表层拉裂等。

弯曲件尺寸精度低和形状误差大是由于弹复量过大导致工件的弯曲半径和弯曲角与模具产生差别所引起的,因而在模具设计和制造时必须考虑弹复的影响。通常可修正模具工作部分的尺寸和形状,使工件的弹复量得到补偿。此外,还可用校正法、拉弯法等减少弹复,从而提高弯曲件尺寸精度和形状正确性。

弯曲变形区厚度变薄是由于切向应力为零的中性层内移,使外层拉伸变薄量大于内层压缩增厚量所引起的。因而在制定弯曲工艺和设计模具时必须采取适当措施,才能得到合乎要求的制件。例如 U 型件弯曲时,必须选择适当的凸、凹模间隙,可防止制件边部变薄,还可降低弹复,提高制件尺寸精度和延长模具寿命。

弯曲外缘表层拉裂是因外缘表层的切应力最大,当外层的合成应力超过板料的抗拉强度时,就会沿板料弯折线方向产生拉裂,特别是当相对弯曲半径(弯曲半径与板厚之比)很小时拉裂可能性更大。为防止弯曲外缘表层拉裂,一般应根据被弯材料的力学性能、弯曲线方向、板

材表面质量和坯料边缘状况等来确定合适的弯曲半径。例如对于塑性较好的材料可采用较小的弯曲半径,对加工硬化的材料可先软化退火后再进行弯曲。当弯曲时切向变形方向与板材的纵向相重合时可用最小的弯曲半径,这是因为顺纤维方向的塑性高于垂直方向的塑性。当板材的表面质量和坯料剪切断面质量差时易造成应力集中和降低塑性变形的稳定性,使材料过早地破坏,所以此时应采用较大的弯曲半径。在生产中经常采用清除毛刺、切掉剪切表面的硬化层等来提高弯曲变形的成形性能。

(3)拉深

拉深是利用拉深模将平板坯料压制成各种形状的开口空心零件的冲压工艺方法。用拉深可以加工出筒形、阶梯形、锥形、球形、盒形和其它不规则的薄壁零件。拉深与其它成形工艺相配合还可制造形状极为复杂的零件,因此,它广泛应用于汽车、拖拉机、航空航天、电机电器、电子仪表和日用五金等工业部门。

板坯在拉深过程中可能产生的工艺缺陷有起皱、拉裂、材料变薄、形状歪扭和回弹等,其中起皱和拉裂对拉伸件质量影响最大。

在拉深过程中当板坯的相对厚度(板料厚度与坯料直径之比)和拉深系数(拉深件的直径与坯料直径之比)较小时,在圆筒形拉深件的凸缘部分因切向压应力过大造成板料失稳而发生起皱。板坯起皱不仅会影响拉深件的表面质量和尺寸精度,而且严重时就难以通过凸、凹模间隙,会被拉断而形成废品。为防止拉深起皱,生产中主要通过改变工件变形时的变形方式和受力状况来解决。例如采用防皱压边圈把坯料紧压在凹模平面上进行拉深,可制止坯料起皱,图 4-28 示出了采用两种不同结构压力圈的拉深。此外,还可采用反拉深和锥形凹模拉深来防止起皱。

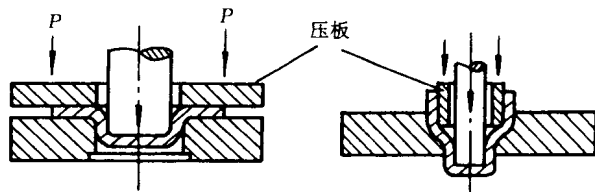


图 4-28 带压边拉深

拉裂通常与拉深系数和凸、凹模圆角半径选取不合理有关。当拉深系数和凸、凹模圆角半径取得过小都会显著增大拉深应力,使工件筒壁严重变薄、强度显著降低而导致拉裂。为防止拉裂,拉深系数不能取得太小,若一次拉深达不到成品所要求的高度和直径时可进行多次拉深,但一般需中间退火,以消除加工硬化,同时每次拉深系数值应逐次略增大。此外,应尽量采用较大的凸、凹模圆角半径和适当增大模具间隙,这不仅可降低拉裂倾向,而且也有利于延长模具寿命。但是凸、凹模圆角半径和间隙也不能过大,否则又会引起拉深起皱和坯料口部变厚得不到消除。在实际生产中拉深系数、拉深次数、模具圆角半径和间隙等值可根据有关公式进行计算和查阅有关资料来确定。最后还要指出,选用屈强比小、塑性应变比大的材料以及采用必要的润滑也有利于防止筒壁减薄,不易产生拉裂。

上述所讨论的拉深由于模具间隙通常比坯料厚度略大,故拉深前后材料的厚度基本上是不变的。为了提高拉深件的精度和表面光洁度以及能获得薄壁、厚底的拉深零件,则要采用变薄拉深,它是靠拉深过程中使坯料壁厚变薄来增加制件的高度,因此变薄拉深的模具间隙必须小于坯料的厚度。由于制件在较大均匀压力下发生变形,加工硬化大,故晶粒细,强度高。但模具与坯料摩擦严重,故要保持良好润滑。变薄拉深主要用来制造薄壁、厚底的空心零件,例如枪、炮弹壳和软饮料罐等。

(4) 胀形

胀形是利用模具迫使板条厚度减薄、表面积增大,得到所要求的几何形状和尺寸制件的冲压加工方法。

胀形的方法有刚性模和软模胀形两类。刚性模胀形一般利用刚性分块模在压力作用下向外扩张,使毛坯产生径向增大的凸肚变形,由于此法胀形均匀性较差,难以得到尺寸公差等级较高的零件。生产中常采用软模胀形法来制取尺寸精度要求高的复杂零件。软模胀形是将橡胶、PVC 塑料、石蜡、液体和气体等传压介质装入毛坯中,加压后传压介质强迫筒形坯紧靠凹模而成形。

毛坯在胀形过程中可能出现的主要质量问题是拉伸破裂,因为胀形时板料处于切向和径向拉应力状态,当变形区某点的应变量超过胀形成形极限时便出现破裂。为防止产生胀形破裂,除正确选用胀形方法外,在实际生产中常采用改变成形毛坯或成形模具的几何条件,调整压边力,修磨凸、凹模圆角,改善润滑条件或更换原材料等措施,使应变均匀分布,提高成形极限,从而防止胀形破裂的发生。

(5) 翻边

翻边是利用模具把坯料上孔的边缘或外边缘翻成竖立或带有一定角度直边的冲压加工方法,如图 4-29 所示。利用翻边可以加工出具有特殊空间形状和良好刚度的零件,还能在冲压件上制出与其它零件装配的部位,如铆钉孔、螺紋底孔和轴承孔等。此外,翻边可代替某些复杂零件的拉深工序,改善材料塑性流动,避免发生起皱或破裂。

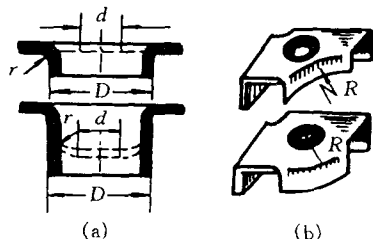


图 4-29 翻边

(a) 内孔翻边; (b) 外缘翻边

内孔翻边过程中易在其边缘产生拉裂,这主要与该处受切向拉应力和变形程度过大有关。为防止拉裂,应根据材料的塑性、凸模型式、孔的加工方法和材料的相对厚度确定合适的翻边变形程度。此外,凸模圆角半径尽量做得大些,或做成球形、抛物线形。还可采用钻孔代替冲孔,或整修冲孔后再翻边,以提高翻边前孔边的表面质量。

外缘翻边有外凸和内凹两种。外凸外缘的翻边与浅拉深相似,变形区主要为切向受压,在变形过程中材料易起皱。为避免起皱可采用压边装置。内凹外缘翻边的变形特点近似于内孔翻边,变形区主要是切向受拉,边缘易拉裂。为防止拉裂,内凹外缘翻边的变形程度不能太大。

(6) 缩口

缩口是利用缩口模具使筒形件或管形件敞口处直径缩小的一种冲压成形方法。枪、炮弹壳等成形都需采用缩口工序。

当筒形件的相对厚度不大时,在缩口过程中变形区主要受切向和径向压应力作用,故径向为压缩变形,厚度和长度方向为伸长变形。一次缩口的变形程度主要受缩口压力大小所控制。当缩口压力过大时,由于纵向失稳会产生弯曲、环状波纹、直径变粗或局部凹陷等,而切向失稳会发生起皱。为避免上述工艺缺陷的产生,必须根据材料的性能、料厚、模具结构和润滑条件等采用适宜的缩口变形程度。例如材料塑性好、料厚大,有利于缩口成形,可采用较大的变形程度。采用内支承(模芯)模具结构时口部不易起皱。良好的润滑条件有利于缩口成形。

4.4.3 其它成形加工方法

1. 挤压

挤压按坯料的变形温度不同有热挤、冷挤和温挤压之分。其中热挤压主要用于金属原材料的成形加工,这已在 4.3.2 中讨论过了,但是目前也越来越多地用于机器零件和毛坯的生产。下面简要介绍冷挤压和温挤压的成形加工。

1) 冷挤压(Cold Extrusion)

冷挤压是坯料的变形温度低于材料再结晶温度的挤压工艺,一般情况下坯料不加热,经常在室温下进行挤压变形。因此,冷挤压的变形抗力比热挤压大得多,允许变形量小,模具寿命低,高强度难变形材料的挤压受到一定限制。但冷挤压制品表面光洁、尺寸精度和强度高,而且可提高生产率,节约原材料。目前已广泛应用于机器零件和毛坯的成形加工,如汽车、拖拉机发动机中的活塞销,双水内冷汽轮发电机的水冷接头与壳体等。

冷挤压一般采用曲柄压力机械液压机,也常采用专用冷挤压机。其基本挤压工艺有正挤压、反挤压和复合挤压。正挤压可用实心或空心坯料制造实心或空心零件,断面形状可以是圆形、椭圆形、矩形或棱柱形等。此外,还能制造等断面的不对称零件。反挤压可用于制造断面是圆形、方形、长方形、多层圆形等空心零件。复合挤压是坯料同时进行正挤压与反挤压,如图 4-30 所示。此法可用于制造断面是圆形、方形、六角形、齿形等零件。

冷挤压常用的材料有低碳和中碳钢、低合金结构钢、奥氏体不锈钢以及铝、铜、锌、镍等有色金属及其合金。

冷挤压零件的一般工艺路线是:坯料制备→坯料软化处理→坯料表面处理与润滑处理→冷挤压→成品

冷挤压零件的质量主要受下列因素的控制:

(1) 被挤材料的组织性能、质量和表面状况

通常要求被挤材料具有均匀、适宜大小的等轴晶粒,低的变形抗力和良好的塑性,细而均匀分布的非金属夹杂物以及良好的表面质量。这是因为晶粒大小不均会增大变形的不均匀性,而晶粒太大会使挤压件表面变得粗糙,易产生伤痕与裂纹,晶粒太小会增大挤压力。材料的变形抗力大、塑性差会使挤压力显著增大,从而降低模具寿命和限制每道挤压变形的程度。因此,冷挤压前的毛坯一般都要经过软化处理,以降低变形抗力和提高塑性。粗大或细而集中的非金属夹杂物在冷挤压过程中易导致应力集中而出现裂纹。被挤材料的表面质量差不仅会降低挤压件的表面质量,甚至可能产生表面裂纹。因此,冷挤压前对毛坯均要用机械或化学方法进行表面清理,以去除表面缺陷和氧化、脱碳层。

(2) 挤压毛坯的质量

为保证挤压产品的尺寸精度和表面光洁度,延长模具使用寿命,挤压毛坯的形状和尺寸应设计合理,并具有一定的平直度、光洁度和尺寸精度以及良好的润滑。因为毛坯的形状、尺寸设计是否合理将影响挤压件的形状和尺寸以及模具寿命。而毛坯质量与尺寸精度的优劣将直接关系到挤压产品的表面质量和尺寸精度。毛坯润滑良好,可降低模具与坯料间摩擦,减小附加应力,防止工件产生表面裂纹;还可降低挤压力,延长模具使用寿命。因此,挤压毛坯在挤压前都要进行润滑处理,例如对钢制毛坯通常都进行磷化-皂化处理,以得到良好的润滑性能。

(3) 冷挤压零件的形状

挤压零件的形状应尽量对称,对称性愈高,所需挤压力愈小,模具使用寿命愈高,而且也有利于提高产品的精度。此外,挤压零件的断面积之差应尽可能小,并防止断面突然过渡。否则

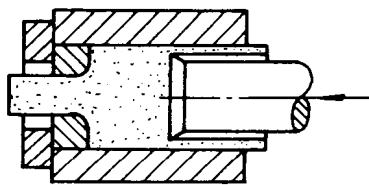


图 4-30 复合挤压

会在断面变化部位加剧变形程度的不均匀性,产生附加拉应力而形成裂纹,同时还可能引起模具局部过载,加剧磨损,导致早期损坏。因此,应将零件断面变化设计成锥形过渡,在过渡衔接处尽量采用较大的圆弧连接,以便于该处的金属流动。

(4) 模具形状

生产实践表明,模具形状决定冷挤压变形区的大小和形式,直接影响挤压时金属流动的均匀性,从而影响挤压产品的质量。例如正挤压凹模入口角的大小直接影响金属流动的均匀性,当入口角较大时,金属主要变形区范围扩大,导致金属内外层流动的不均匀性增加,死角区也相应增大,如果变形程度较大,而润滑又不良时,则会进一步增大变形的不均匀性,使中心层金属的流动远远高于外层金属的流动,其结果会产生严重缩孔缺陷,影响产品质量。因此,应采用较小的入口角,同时保持坯料与凹模间有良好的润滑,这样可使内外层金属流动比较均匀,保证变形区主要集中在模口附近,减小变形区死角,有利于产品质量的提高。

2) 温挤压(Warm Extrusion)

温挤压是介于热挤压和冷挤压之间的挤压方法,它通常是将坯料加热到材料的再结晶温度以下某个适当的温度($100\sim 800^{\circ}\text{C}$)进行挤压。

温挤压在一定程度上克服了热挤压和冷挤压各自的缺点而仍兼有各自的优点。温挤压与热挤压相比,材料的氧化、脱碳程度显著减小,产品的尺寸精度、表面粗糙度和力学性能得到显著改善。与冷挤压相比,由于加热,金属变形抗力明显降低,挤压力显著减小,形变量和模具寿命均可相应提高。因此,对一些强度高、变形度大、难以进行冷挤压的材料均可采用温挤压成形。此外,在较高温度温挤压还可省去软化退火、表面处理和工序间退火。但温挤增加了加热设备,劳动条件变差,零件尺寸精度、表面质量和力学性能略低于冷挤压。

温挤压零件的质量主要受下列因素的控制:

(1) 温挤温度范围

温挤温度范围选择合适与否是控制温挤零件质量的关键因素之一。因为温挤温度范围的高低直接影响材料的塑性、变形抗力、氧化和脱碳,从而影响挤压产品的质量。温挤温度范围确定的一般原则是应尽可能选择在变形抗力明显下降和材料发生强烈氧化之前的温度范围内。这样既可降低单位挤压力,有利于温挤的进行,同时又能改善温挤零件的尺寸精度和表面质量,所以温挤钢零件常选在 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 范围内。此外,对一般碳钢、低合金钢或某些有脆性相析出的材料应避免选择“蓝脆区”($250\sim 500^{\circ}\text{C}$)或塑性明显降低区进行温挤压,因为此时材料的塑韧性低,变形抗力基本不变,甚至略有上升,故单位挤压力大,表面质量明显降低,严重时会出现裂纹。

(2) 毛坯加热方法

毛坯加热方法合适与否对挤压件的质量和生产率有很大的影响。在生产中应尽可能采用煤气炉、电炉和感应加热等方法,以保证坯料加热均匀,氧化、脱碳倾向小,温度易控制,零件质量易得到保证。

(3) 模具型腔设计与模具预热

模具型腔设计直接影响温挤零件尺寸的精确性。通常模具型腔尺寸的设计要综合考虑零件图的要求、模具受热引起的膨胀和冷却引起的收缩以及受挤压力引起弹性变形所产生的尺寸变化。此外,在温挤后加一道冷整形工序可提高温挤件的精度。模具预热可防止毛坯放入模具后不致过度降温,减小毛坯表心温差,从而使变形较均匀,不增加变形抗力,有利于毛坯的成

形和不易损坏模具。

(4) 润滑条件

良好的润滑条件可降低温挤压的单位挤压力、保证挤压件的质量延长模具使用寿命。目前常用的温挤压润滑剂有石墨油(或水)剂、二硫化钼油剂和玻璃粉等。

2. 冷镦(Cold Heading)

冷镦通常是在室温下以镦粗变形为主的冷成形工艺,它一般在冷镦自动机上进行,可自动地按预定尺寸进行下料、镦粗、挤压、缩径和聚料、冲孔、搓丝和倒角等变形工步。

冷镦零件具有足够高的尺寸精度和良好的表面质量,不少冷镦件不再需要进行切削加工,故它也是一种少无切削的成形加工方法,材料的平均利用率可达到 95% 左右,而且生产率很高。在工业生产中常采用这种成形方法来生产各种螺钉、螺枪、螺母和垫圈等标准件以及钢球、滚柱、铆钉、钉子等。

冷镦用原材料通常为直径 0.5~40mm 的黑色金属和有色金属坯料。为保证冷镦零件的质量,要求原材料有低的硬度、高的塑性,否则冷镦时在切向应力的作用下易产生纵向表面裂纹。因此,冷镦用钢材的硬度要求控制在 75~85HRB。此外,还要求冷镦用原材料具有高的表面质量和尺寸精度,这是因为冷镦成形工艺主要用于标准件生产,这些产品一般不再进行切削加工,尤其是螺钉、螺栓等的杆部在冷镦过程中变形极少,仍保持坯料原有的表面。因此,必须要求原材料表面的粗糙度低,不允许有划伤、麻斑和锈迹等表面缺陷。为保证坯料的体积正确,必须要求坯料有很小的直径公差。

4.4.4 特种塑性成形加工

目前特种塑性成形加工的方法很多,本节主要对生产上应用较多的精密模锻、粉末热锻、特种轧制、高能率成形和超塑性成形作简要介绍。

1. 精密模锻(Precision Die Forging)

精密模锻是在一般模锻基础上发展起来的一种少无切削成形加工的新工艺,它可在普通模锻设备上锻出形状复杂、精度高的锻件。如精锻的直齿圆锥齿轮,其齿形不再进行机械加工,齿轮精度即可达到 IT10 级;精锻的叶片,轮廓尺寸精度可达到 $\pm 0.05\text{mm}$,厚度尺寸精度可达到 $\pm 0.06\text{mm}$ 。

精密模锻具有以下工艺特点:

(1) 精确计算原始坯料尺寸

要精确计算原始坯料尺寸,除满足重量要求外,还要选择适当的直径。否则会增大锻件的尺寸公差,降低精度,影响锻件的成形质量。

(2) 保证坯料表面质量

坯料的表面质量是实现精锻的前提。所以在加热坯前应仔细清除表面氧化皮、脱碳层及其它缺陷,锻后应在保护介质中冷却锻件,以免发生二次氧化。

(3) 合理选择成形工序

应根据锻件形状合理选择成形工序,以保证成形质量、有效地减小单位变形力和提高模具寿命。例如对齿形在端面且齿较高的钢制锥形齿轮,由于变形抗力较大,应先采用 1 000~1 100℃ 的高温初成形,经切边和清理后再加热到 800~850℃ 用高精度模具进行温热精压。温热精压是保证该类锻件尺寸精度和表面粗糙度的关键。

(4) 模具应具有高的精度

因为模具的精度直接影响锻件的精度,通常要求模具的精度比锻件精度高 2 级。

(5)良好的润滑和冷却锻模

良好的润滑和冷却锻模可使金属易充满模膛、有效地降低变形抗力和减小弹复量,从而提高锻件的尺寸精度和延长模具使用寿命。

(6)模锻设备要求刚度大、精度高

精密模锻一般应刚度大、精度高的曲柄压力机、摩擦压力机和高速锤等模锻设备上进行,以保证锻件尺寸的精度要求。

精密模锻与一般模锻相比其主要优点是锻件表面质量好,尺寸精度高,机加工余量少,材料利用率高,金属流线沿零件轮廓合理分布。因此,对形状复杂、批量大的中小型锻件用精密模锻生产可显著提高产品质量生产率、降低成本。目前精密模锻主要应用于以精锻工序代替粗切削加工,这样可将精锻件直接进行精切削加工而得到成品零件。另外用于精锻零件,一般用于精密成形零件上难切削加工部位,而其它部位仍需进行少量切削加工。有时可直接用于生产成品零件。

2. 粉末热锻(Powder Hot-forging)

粉末热锻通常是指将粉末烧结的预成形坯经加热后在闭式模中锻造成零件的工艺。所以它实际上是将传统的粉末冶金和精密模锻结合起来的一种新工艺,兼有两者的优点。它一方面吸取了模锻工艺的特点,将粉末预成形坯通过加热锻造提高了制品的密度,从而使粉末锻件的性能达到甚至超过同类熔铸锻件的水平。另一方面它又保持了粉末冶金制坯的特点,既无成分偏析,组织结构均匀,尺寸精度高和能实现少无切削加工。此外,还具有能耗低、材料利用率高和能锻造难于锻造成形的金属或合金等优点。正由于此,粉末热锻已在许多领域中得到应用,尤其在汽车制造业中用来制造齿轮、连杆等。目前除用于生产铁基零件外,也已被用于生产镍基、铜基、钛基等合金的粉末锻件。

控制粉末热锻件质量的主要环节是:

(1)合理设计预成形坯

预成形坯的密度、形状尺寸的设计必须保证预成形坯有足够的强度,在工序间传输不损坏;在锻造时有利于致密和充满型腔、有较大的横向流动和尽可能在三向压应力状态下成形。以保证锻件有高的密度和性能,减小拉应力,避免产生裂纹。

(2)必须正确地选择预成形坯的锻造温度、速度和变形力等参数

通常较高的锻造温度和速度、较大的变形力有利于获得致密、高性能的粉末锻件。此外,预成形坯的锻前加热需用保护气氛下的电炉加热或感应加热,严格控制在空气中的暴露时间,以防止或减少氧化和脱碳。

(3)模具应具有高的精度,且要润滑和预热

这样才能保证锻件的精度和质量,延长模具的寿命。模具预热温度一般为 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$;常用润滑剂为水基或胶体石墨悬浮液,也可在模具或预成形坯表面喷涂水溶性玻璃润滑剂。

(4)锻压机要有良好的刚性和导向精度

这样才能保证锻件精度。一般用曲柄压力机或精度较高的摩擦压力机。

3. 特种轧制(Special Rolling)

轧制除用于原材料的成形加工外,近年来已被广泛用于机械制造中生产各种零件或毛坯。轧制与锻造相比其产品具有尺寸精度高、表面粗糙度低、质量好、生产率高、成本低和节材效果

显著等优点。但由于零件毛坯长度不大,且沿长度方向不是等截面的,故轧制辊轮的形状和模具设计与制造较复杂,成形工艺的通用性较差,大多用于品种少、批量大的场合。

通常用于零件或毛坯的轧制方式有辊锻轧制、横轧、楔横轧、斜轧和辗环轧制。

(1) 辊锻轧制(Form Rolling)

辊锻轧制是将坯料通过装有圆弧模块的一对相对旋转的轧轮时因使受压而变形的一种压力加工方法,它是将纵向轧制引入锻造生产的一种新工艺。其示意图如图 4-31 所示。由于辊锻时毛坯受压部位的截面积和高度都减小,宽度略有增加,长度伸长较大,故辊锻大多用于以伸长变形为主的成形过程。

目前辊锻成形主要用于扁截面、且其形状变化简单的锻件,如板手、航空发动机涡轮叶片、汽车变截面板簧、十字镐和链环等。辊锻除直接用于零件成形外,还常用于模锻前的制坯或初成形,如大型汽车曲轴和前轴、形状复杂和厚度差大的连杆等,以提高生产率、节约原材料。

(2) 横轧(Transverse Rolling)

横轧是轧辊轴线与坯料轴线相互平行的轧制方法。此法主要用于齿轮等的轧制,如汽车、拖拉机中的直齿轮和斜齿轮均可用热轧来制造。图 4-32 为一种热轧齿轮示意图,圆柱形坯料经感应器加热后,在既有转动、又有径向移动的齿轮轧轮的作用下逐渐压入坯料,从而使坯料形成轮齿,再经轧轮将齿轮外表面辗平,轧后将齿轮从棒料上切割下来,整个热轧过程可在半自动设备上完成。

热轧齿轮具有高的疲劳强度和耐磨性,这主要是由于热轧所形成的宏观组织好,纤维是沿齿的轮廓分布的。此外,热轧齿轮还具有高的生产率和节省材料等优点。

(3) 楔横轧(Wedge Rolling)

楔横轧是利用两个带楔形的轧辊以相同的方向旋转,对沿轧辊轴向送进坯料进行轧制的一种成形方法,如图 4-33 所示。由于楔横轧的变形主要靠两个楔形模压缩坯料,使坯料的径向尺寸减小、轴向伸长。因此,楔横轧主要用于加工阶梯轴、锥形轴等各种对称零件,也可用它为模锻精确制坯。

楔横轧产品有优良的质量和高的尺寸精度,这是由于产品内部的纤维是连续的,且晶粒细、组织好,故力学性能显著提高。热轧件的径向尺寸公差可控制在 0.2mm 以内,长度尺寸公差可达 0.1~1mm。若采用高刚度轧机或冷轧,尺寸精度还可提高,甚至可达到无切削加工要求。此外,楔横轧进出料方便,生产率高,节省原材料,模具寿命长,易实现机械化与自动化,适于大批量生产。

楔横轧的产品质量主要受一次轧制的断面收缩率、轧辊孔型的成形角及展宽角控制。通常楔横轧的一次断面收缩率要求小于 75%,否则易产生轧件不旋转、螺旋缩颈、甚至拉断。因

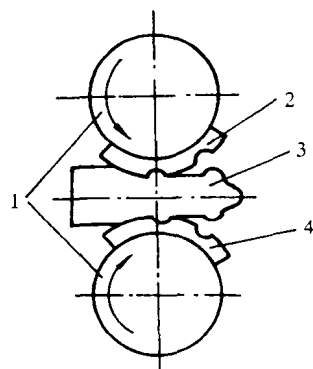


图 4-31 辊锻示意图

1—轧轮;2—上辊锻模;
3—辊锻件;4—下辊锻模

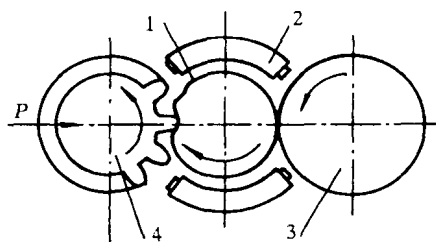


图 4-32 热轧齿轮示意图

1—坯料;2—感应加热器;
3—轧轮;4—齿轮轧辊

此,当轴类零件直径尺寸相差很大时,为防止轧制时一次断面收缩率大于 75%,可采用在同一轧辊多次楔入轧制。但是一次断面收缩率不能小于 35%,否则由于变形未渗透到中心而容易出现中心疏松等缺陷。为避免产生疏松缺陷,应选择较小的展宽角和较大的成形角。

(4)斜轧(Oblique Rolling)

斜轧是轧辊轴线与坯料轴线相交成一定角度的轧制方法。轧制时两个相交斜放的并刻有螺旋形槽的轧辊作同方向旋转,而坯料在轧辊间作反向旋转并向前作直线运动,在此同时坯料受压变形获得所需产品,所以斜轧又称螺旋轧制。

由于斜轧的生产率和材料利用率高,产品质量好,且进出料方便,故常用于轧制钢球或周期截面的毛坯。此外,还可热轧出带螺旋线的高速钢滚刀体、自行车后闸壳体以及冷轧丝杆等。斜轧的主要不足是轧辊形状较复杂、工艺调整困难,故仅对轧制长度小、生产批量大的零件才具有优越性。

(5)辗环轧制(Ring Rolling)

辗环轧制是利用摩擦力使坯料在辗压辊和芯辊间受压而变形,以减小毛坯壁厚,扩大其内外径,从而获得各种环状零件的一种轧制方法,如图 4-34 所示。辗环时,辗压辊由电动机驱动旋转,并可藉油缸推动作上下移动,改变辗压辊与芯辊间距离。辗坯通过与辗压辊之间的摩擦力被曳入并连续地被加压,在导向辊的作用下使坯料正常运送。芯辊在与环形坯间的摩擦力作用下转动,同时辗压辊在油缸的推动下逐渐缩小与芯辊间的中心距,使坯料厚度逐渐减小,直径增大,当环坯直径达到所需值与信号辊接触时,信号辊便旋转传出信号,使辗压辊停止工作。可见辗环轧制主要是径向压缩、切向伸长的锻造过程。

辗环轧制坯料的尺寸和形状是获得合格辗环制品的决定因素之一,当用模锻压力机或摆动辗压机进行制坯时,可以完成辗环工艺所需毛坯形状的轴向变形,从而可达到精辗的目的。

目前辗环轧制主要用于生产环类零件,如火车轮箍、滚动轴承内外套圈、齿轮圈、衬套、法兰以及各种加强环等。

4. 高能率成形(High-Energy-Rate Forming)

高能率成形是一种在极短时间(几毫秒)内释放高能量而使金属变形的的方法。

高能成形与常规成形方法相比其特点是:仅有凹模在液体、气体等传力介质作用下便可实现毛坯成形,且制品精度高、表面质量好。此外,还可提高材料的塑性变形能力和有利于采用

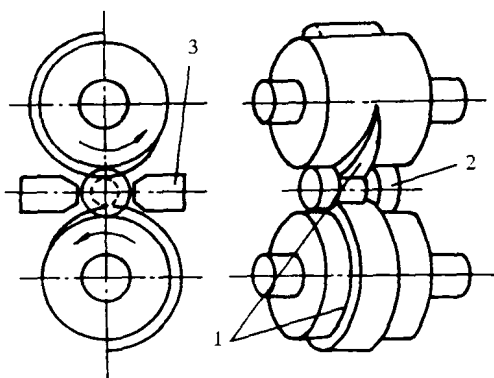


图 4-33 楔横轧原理图

1—带楔形模具的轧辊;2—坯料;3—导板

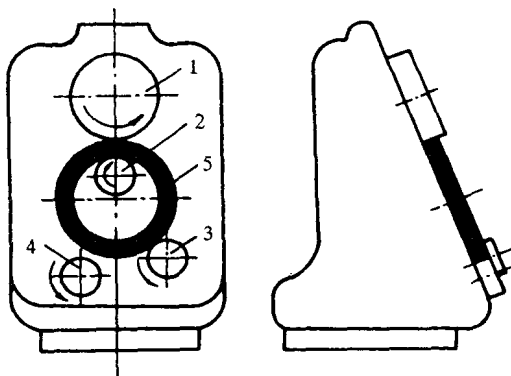


图 4-34 辗环轧制示意图

1—辗压辊;2—芯辊;3—导向辊;

4—信号辊;5—辗坯

复合工艺,故对塑性差难成形的材料是一种理想的成形方法,并能有效地缩短生产周期,降低成本。

在生产实践中所应用的高能率成形方法有爆炸成形、电液成形和电磁成形等。

(1)爆炸成形(Explosive Forming)

爆炸成形是利用火花在爆炸瞬间所释放出的巨大化学能对金属坯料进行压力加工的方法,其装置如图 4-35 所示。当用电雷管将炸药引爆后,位于爆炸中心周围的水在爆炸所生成的高温、高压气体的骤然作用下,形成了向四周急速扩散的高压冲击波,并与成形毛坯相接触,由于冲击波的压力大大超过毛坯塑性变形的抗力,毛坯开始运动,并以很大的加速度积累自己的运动速度,冲击波压力很快降低,当其值降至毛坯变形抗力时,毛坯位移速度达到最大值。此时毛坯所获得的动能使它在冲击波压力低于毛坯变形抗力以及在冲击波停止作用后仍能继续变形,并以一定速度贴模,从而完成成形过程。

爆炸成形的突出优点是所用模具简单,无需冲压设备,能简易地加工出大型板材零件,这不仅省去了设备费用,简化了生产条件,而且制造模具及工装简单,周期短,成本低。故特别适于小批量或试制特大型冲压件。

爆炸成形主要用于板材拉深、胀形、校形、冲孔和翻边等成形工艺。

(2)电液成形(Electro-hydraulic Forming)

电液成形是利用液体中强电流脉冲放电所产生的强大冲击波对金属坯料进行压力加工的方法,其成形装置原理如图 4-36 所示。由图可见,当来自线路的交流电经升压变压器升压和整流器整流后变为高压直流电,并向电容器充电,当充电电压达到一定数值时,辅助间隙被击穿,高电压便瞬时加到两放电电极所形成的主放电间隙上,并击穿主间隙,在其间产生高压放电,形成非常大的冲击电流(可达 30 000A),结果在电极周围的介质中形成冲击波和液流冲击,使坯料成形。

电液成形与爆炸成形相比其特点是能量易调整和控制,成形过程稳定,操作方便,生产率高,且便于组织生产。但是由于受到设备容量的限制,电液成形仅限于中小型零件的加工,主要用于板材的拉深、胀形、翻边和冲裁等成形工艺。

(3)电磁成形(Electromagnetic Forming)

电磁成形是利用脉冲磁场对金属坯料进行压力加工的一种高能率成形方法,其成形装置原理如图 4-37 所示。由图可见,装置原理与电液成形基本相同,所不同的仅是放电元件为空气中的线圈,而电液成形则为水介质中的电极。当工作线圈通过强脉冲电流时,线圈周围便产生均匀的强脉冲磁场,此时线圈内管坯的外表面就会产生感应脉冲电流,该电流在管坯周围又

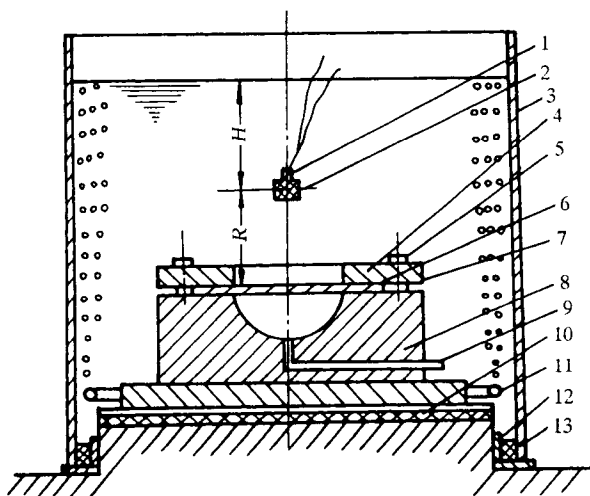


图 4-35 爆炸成形示意图

- 1—电雷管;2—炸药;3—水筒;4—压边圈;5—螺栓;
6—毛坯;7—密封;8—凹模;9—真空管道;
10—缓冲装置;11—压缩空气管道;12—垫环;13—密封

会产生感应脉冲磁场。放电瞬间,在管坯内部空间,放电磁场与感应磁场方向相反而相互抵消;而在管坯与线圈之间,放电磁场与感应磁场方向相同而得到加强,其结果使管坯外表面受到很大磁场的压力作用,当管坯受力达到屈服点时,就会引起缩径变形,从而完成管坯的缩径工艺。若将工作线圈放在管坯内部,放电时会产生相反的结果,使管坯内表面受到强大磁场压力,使管坯发生胀形,从而完成管坯的胀形工艺。若用平面螺旋线的成形线圈,则可完成平板毛坯的拉深工艺。

电磁成形零件应具有良好的导电性,如果毛坯的导电性很差或不导电,则应在毛坯表面放置由薄铝板制成的驱动片,用以带动毛坯成形。

电磁成形的最大特点是不需要传压介质即可实现金属的成形,并可在真空或高温下成形,能量易控制,成形过程稳定,再现性强,生产效率高,易实现机械化和自动化。但电磁成形的加工能力受到设备容量的限制,故只能加工厚度不大的小零件,适于板材、尤其是管材的胀形、缩口、翻边、压印等。

5. 超塑性成形(Superplastic Forming)

超塑性通常是指某种金属或合金在低应变速度($\dot{\epsilon} = 10^{-2} \sim 10^{-4}/s$)、一定的变形温度($T \geq 0.5T_m$)和等轴稳定细晶粒(晶粒尺寸 $\leq 10\mu m$)条件下,其拉伸延伸率比常规变形高一个数量级以上。从力学特性讲,超塑性最主要的特性是材料的流变应力对应变速率的敏感性,这一特性常用 Backofen 方程描述,

$$\sigma = k\dot{\epsilon}^m \quad (4-3)$$

式中 σ ——超塑性流变应力;

$\dot{\epsilon}$ ——应变速度;

m ——应变速率敏感性指数;

k ——材料常数。

当 $m \geq 0.3$ 时可认为是超塑性。当金属或合金具有超塑性时,就可在比常规变形低得多的载荷下成形出高质量的形状极其复杂的零件。

目前用于超塑性成形的材料主要有锌铝合金、铜合金、铝基合金、钛合金、高温合金和合金钢等。不同材料超塑性成形时具有不同的成形温度、应变速率、应变速率敏感性指数、延伸率和流变应力,上述工艺参数可查阅有关资料。

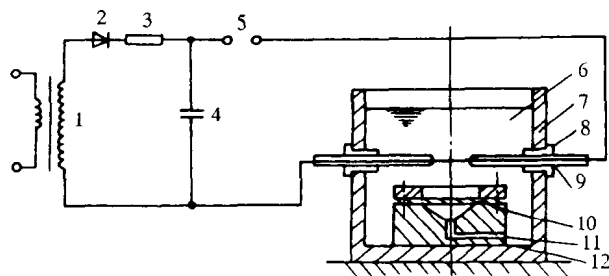


图 4-36 电水成形原理图

- 1—升压变压器;2—整流器;3—充电电阻,4—电容器;
5—辅助间隙;6—水;7—水槽;8—绝缘;9—电极;
10—毛坯;11—抽气机;12—凹模

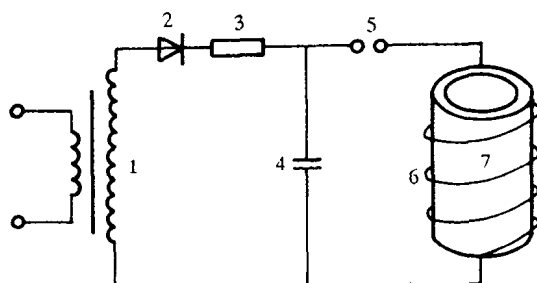


图 4-37 电磁成形装置原理图

- 1—升压变压器;2—整流器;3—限流电阻;
4—电容器;5—辅助间隙;6—工作线圈;7—毛坯

超塑性成形工艺主要有模锻和气压成形。

(1)超塑性模锻

超塑性模锻的工艺特点是：

①可显著提高材料的工艺塑性。因此对过去认为某些不能变形的铸造镍基合金经超塑性处理后也可进行超塑性模锻。

②金属的变形抗力极低。故超塑性模锻的总压力仅相当于普通模锻的几分之一到十几分之一。

③金属填充模腔的性能良好，锻件尺寸精确，机加工余量很小，金属消耗比普通模锻降低一半以上。这对很难加工的高温合金和钛合金锻件特别有利。

④超塑性模锻件的晶粒细小均匀，故产品有高而均匀的整体力学性能。

⑤能一次锻出高质量和高精度的薄壁、薄腹板、高筋和其它形状复杂的锻件。若有未充满部分，还可重复模锻，不影响合金性能，故废品率显著减少。

为满足超塑性锻造工艺的需要，超塑性模锻的设备一般应采用可调速、能保压的液压机，并具有在成形过程中能保持模具和变形材料恒温的加热装置，通常采用感应加热或电阻加热。此外，根据不同材料超塑性成形的温度区间，应采用不同的润滑剂，以降低模具与毛坯间的摩擦系数，保护毛坯表面，便于脱模。一般在 280℃ 以下用硅橡胶作润滑剂，280 ~ 430℃ 用 MoS_2 ，高于 600℃ 需用不同软化点的玻璃润滑剂。

超塑性模锻常用于铝、镁、钛合金的叶片、翼板等薄腹板带筋件或难成形材料复杂零件的成形。

(2)超塑性气压成形

超塑性气件成形是利用凹模或凸模上的形状，将超塑性板料和模具加热到预定温度，用压缩空气加压，将板料贴紧在凹模或凸模上，以获得所需的薄板工件。目前能加工的板料厚度为 0.4~4mm，主要应用于航空航天器和机电工业等领域成形钛合金、铝合金和锌合金等壳体零件。

习题与思考题

1. 金属的热成形性能通常用什么指标来衡量？它受哪些因素的影响？举例说明之。
2. 金属冷成形性能的优劣主要取决于哪些力学性能参量？它们受哪些冶金因素的影响？
3. 什么叫控制轧制？控制轧制三阶段如何影响轧材的组织性能？控制轧制与常规热轧相比其工艺有何特点？其主要优越性表现在哪些方面？
4. 试比较冷轧、冷拉、冷冲压、冷挤压、冷镦成形工艺的特点、质量控制及其应用。
5. 综合分析控制锻件质量的主要因素。

主要参考文献

1. 马怀宪．金属塑性加工学．北京：冶金工业出版社，1991
2. 日本钢铁协会．钢材生产．上海宝山钢铁总厂资料室翻译组译．上海：上海科学技术出版社，1981
3. 王有铭，李曼云，韦光．钢材的控制轧制和控制冷却．北京：冶金工业出版社，1995
4. 王允禧．锻造与冲压工艺学．北京：冶金工业出版社，1994

5. 吕炎. 锻造工艺学. 北京:机械工业出版社,1995
6. KURT LANGE. Handbook of Metal Forming. New York:McGraw Hill Book Company,1985
7. 王仲仁. 特种塑性成形. 北京:机械工业出版社,1994
8. Edward M. Mielnik. Metalworking Science and Engineering. New York: McGraw – Hill. Inc. ,1991

第5章 焊接生产及其质量控制

5.1 焊接生产概述

金属的焊接是通过加热或加压、或既加热又加压、焊接时加填充金属或不加填充金属,使分离的两部分金属牢固地连接起来的一种加工方法。

被焊的两部分金属之所以能牢固地连接起来,是由于通过加热或加压、或两者兼用等手段,使被焊的两部分金属表面原子通过互相扩散与溶解,并使原子间距离达到晶格常数数量级(约0.3~0.5nm),形成原子间结合。因此,焊接不同于螺栓和铆钉等连接方法,它是一种永久性的连接金属材料的工艺方法。由此可见,焊接过程的实质是通过适当的物理化学过程,使两部分分离金属表面的原子达到原子间结合距离,在金属键的作用下,形成原子结合,从而达到永久性的冶金连接的目的。

5.1.1 焊接工艺方法的分类

通常根据焊接过程的物理化学特点,可将焊接工艺方法分为熔化焊、压力焊和钎焊三大类。

1. 熔化焊

熔化焊是将两块被焊金属联接处局部加热熔化成液体,而且大多数情况下,还要同时向焊接部位加入熔化状态的填充金属,冷凝后,使两块被焊金属形成一体的一种焊接方法。

为了实现熔化焊接,关键是要有一个能量集中、温度足够高的加热热源。按形成焊接热源的不同形式,熔化焊的基本方法有:

- ① 气焊 以氧、乙炔或其它可燃性气体的燃烧火焰为热源。
- ② 铝热焊 以铝热剂放热反应热为热源。
- ③ 电弧焊 以气体导电时产生的热为热源。
- ④ 电渣焊 以熔渣导电时产生的电阻热为热源。
- ⑤ 电子束焊 以高速运动的电子束流为热源。
- ⑥ 激光焊 以单色光子束流为热源。

此外,等离子焰流和太阳能等也可作为熔化焊的热源。

熔化焊时,为了防止局部熔化的高温金属与空气接触而造成金属的损失、形成组织缺陷和恶化接头性能,因此还需要采取有效隔离空气的保护措施。如用真空、气相、渣相或气-渣联合保护等。因此,按保护方式不同,熔化焊有诸如真空焊、气-渣联合保护的手工电弧焊、渣保护的埋弧焊和电渣焊以及各种气体保护焊等方法。

2. 压力焊

压力焊是利用加压摩擦和扩散等物理作用,克服两个连接表面的不平度,挤走氧化膜及其它污染物,使两个连接表面上的原子相互接近到原子间的结合距离,从而在固态下实现连接的一种焊接方法,故压力焊又称为固相焊接。为了使固相焊接容易实现,在大多数情况下,在加压的同时还伴随有加热,但加热温度通常都远低于焊件的熔点。固相焊接(除扩散焊外)一般无需保护措施。

按加热方法的不同,压力焊的基本方法有:冷压焊(不加热)、摩擦焊、超声波焊、爆炸焊、锻焊,扩散焊、电阻对焊和闪光对焊等。

在此需要指出的是,通常所指的电阻焊都可称为压力焊,即属于固相焊接,但由于电阻焊中的电阻点焊、缝焊和闪光对焊等在焊接接头形成过程中也伴随有金属的熔化和结晶过程,同时又在加压条件下进行,因此这些焊接方法有时也可归属在熔化焊中。

3. 钎焊

钎焊是利用某些低于被连接材料熔点的金属(称钎料)作连接的媒介物,在加热条件下,在连接界面上起流散、浸润作用,并充满连接间隙,然后冷却结晶形成结合面,将焊件连接起来的一种焊接方法。

在进行钎焊时,多数情况下必须进行加热,使钎料熔化,而母材不熔化,同时要采取必要的保护措施,使熔化钎料不与空气接触。按加热和保护条件的不同,钎焊的基本方法有以氧-乙炔等为热源的火焰钎焊、以高频感应的电阻热为热源的真空或充气感应钎焊、以电阻炉辐射热为热源的电阻炉钎焊和以高温盐浴为热源的盐浴钎焊等。

图 5-1 是根据焊接过程的不同物理化学特点而划分的基本焊接工艺方法。

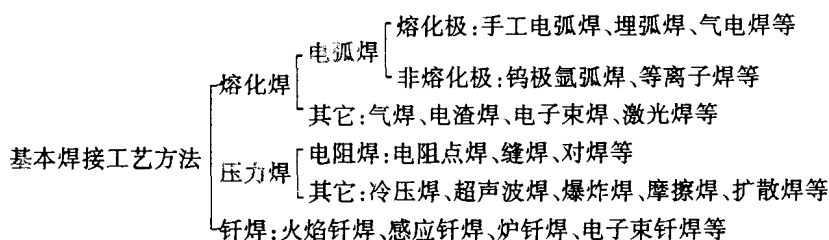


图 5-1 基本焊接工艺方法

在这些焊接工艺方法中,以熔化焊应用最为广泛,因此,在以后各节讨论有关问题时,将以熔化焊为主。

5.1.2 焊接生产的优点

焊接生产与铸造和压力加工生产一样,是现代工业生产中制造各种机器部件、工程构件和装备的主要生产方法之一。利用焊接技术,不仅可以直接将金属的各种轧材形成各种形式的构件,而且还可与铸造、锻造等成形加工结合起来生产组合件。此外,它还可将异类金属或金属与非金属连接起来,使制品在一定部位能获得某种所需的性能。因此,焊接成形加工与铸、锻等其它成形加工相比,其主要优点是:

1. 简化生产工艺

便于产品的生产,特别是在制造大型结构或复杂机器部件时显得更优越。这是因为它可以将大型结构或复杂的部件分成形状简单的几部分,分别进行铸造或锻压,然后再将各部分焊接起来,便可获得所要求的大型构件或复杂部件。这种通过化大为小,化复杂为简单的办法来进行备料和生产,不仅简化了铸造或锻造生产工艺,而且又可解决铸锻设备生产能力不足的问题,从而使只有小型铸锻设备的工厂也具有生产大型、复杂零部件的能力,这是其它成形加工方法难以做到的。

2. 能焊接异种材料

既可节省贵重材料,又可保证零部件的使用性能。例如在碳钢刀杆上焊上硬质合金刀片或将碳钢钻柄与高速钢刀杆相对接所制成的车刀和钻头,既可节省硬质合金和高速钢等贵重材料,又可满足刀具进行高速、重负荷切削加工的性能要求。此外,利用异种材料的焊接还可生产复合材料的容器,例如用廉价的低碳钢为基层,不锈钢为复层制成的焊接容器,在节约贵重不锈钢的同时还可获得耐蚀、耐热、无磁性等特殊性能。

3. 可修复部分丧失功能的机件

例如对于磨损件,可采用堆焊的方法在受磨损的部位堆焊上一层耐磨材料,不仅可恢复零件的尺寸和形状,而且可使易磨损部位的耐磨性得到提高,延长其服役寿命。对那些在制造或使用过程中出现裂纹甚至断裂的构件,也可通过适当的焊接工艺来进行修复。

4. 焊接构件质优、生产周期短

焊接构件与铆接件相比,不仅其接头性能优良、气密性好、重量轻、节约材料,而且构件厚度可在很大范围内选择(铆接件厚度一般小于 50mm),这样为制造大厚度的巨型构件创造了条件。此外,焊接结构生产周期短,例如制造一艘 2×10^5 t 油轮,只需三个月,而用铆接方法制造需一年多时间。

正由于焊接这一成形加工工艺具有上述的优越性,因此到 20 世纪 90 年代,焊接结构不仅已基本取代了铆接结构,而且部分替代了铸造和锻造结构。随着焊接技术的进展,各种焊接材料被广泛采用,焊接工艺已为国民经济各工业部门生产了各种重要的零部件、构件和装备。如能源工业中的水轮机和汽轮机主轴、转轮、锅炉和核能设备等;冶金工业中的高炉和炼钢炉壳体、大型轧钢机的轧辊、机架等;机械制造业中的锻压机械、汽车、拖拉机部件和切削工具等;石油化工工业中的各种压力容器、管道、反应塔等;船舶和海洋开发中的船体、深潜设备和海洋石油钻井平台等;交通运输业中的桥梁、车辆和起重运输设备等;以及航空航天工业中的高压气瓶、飞机和火箭壳体等。据统计,在工业发达国家中,焊接钢结构占全部钢材总产品的 45%,预计到 2000 年后,将超过全部钢产量的 50%。目前,我国焊接钢结构仅为钢铁总消耗量的 22%,与工业发达国家相比相差甚远,尽管如此,焊接生产在我国工业生产中也已成为重要的金属成形加工方法之一,对工业的发展起着十分重要的作用。

由于焊接生产是由焊接构件的备料(包括材料的复验与矫正、放样和划线、切割加工和成形加工、清理等)、构件的装配、焊接、焊后变形矫正或热处理、质量检验等多道工序所组成,而且每一道工序都将在不同的程度上间接或直接地影响焊件的质量,其中焊接方法、焊接材料等的选择正确与否将直接影响焊件的质量。

本章将主要讨论金属材料的焊接性和各种焊接方法及其对焊件质量的影响。

5.2 金属材料的焊接性

5.2.1 焊接性概念

金属材料的焊接性(weldability)通常是指金属是否能适应焊接加工而形成具有一定使用性能的焊接接头的特性。换句话说,焊接性概念包括两个方面:一是金属在经受焊接加工时,对产生缺陷的敏感性;二是焊成的接头在一定的服役条件下可靠运行的能力。因此,焊接性不仅要考虑到金属的结合性能如何,而且还要考虑到结合后的使用性能能否满足服役条件的要求。

从理论上讲,大多数金属或合金,无论是同种材料还是异种材料相互焊接时,只要在高温熔化状态下能相互形成溶液(或共晶),都可以形成焊接接头,即使个别金属材料之间形成焊接接头有困难,还可通过过渡层办法加以解决。所以可以认为,几乎所有的金属材料相互之间都具有良好的焊接结合性能。但以上所说的是理论上的焊接性,这里没有考虑到在实际生产中能否实现有关金属材料相互形成符合质量要求的焊接接头问题。例如焊接时是否会产生质量问题而造成使用性能不合格;焊接时是否需要特殊的焊接辅助材料或复杂的焊接工艺措施以及生产成本等问题。因此分析金属材料焊接性时,必须要十分重视具体的工艺条件,也就是说,要着重分析“工艺焊接性”问题。

所谓工艺焊接性是指金属材料在一定的工艺条件下形成具有一定使用性能的焊接接头的的能力。如果一种金属材料可以在很简单的工艺条件下进行焊接,且其接头的性能能满足具体服役条件的要求,就可以说这种金属材料的可焊性良好。反之,为了焊接某种金属材料,必须在很复杂的工艺条件(如焊前要高温预热、焊接时要采用高能密度的热源、高纯度保护气体或高真空度以及焊后须进行复杂的热处理等)下才能焊接,或者即使采用了很复杂的工艺措施,其焊接接头性能仍不能很好地满足服役条件的要求,可以说这种金属材料焊接性差。由此可见,金属材料工艺焊接性的好坏不仅决定于材料本身的特性,而且还与焊接工艺条件等因素有着密切的关系。下面以熔化焊为例来讨论影响金属材料工艺焊接性的因素。

5.2.2 影响工艺焊接性的因素

1. 母材和焊接材料

母材和焊接材料(如焊条、焊丝、焊剂等)直接参与熔池或熔合区的物理化学反应,其中焊接材料对焊缝金属的成分、组织和性能的影响甚至可能超过母材材质的影响,如果焊接材料与母材匹配不当,则不仅会引起焊缝化学成分、显微组织不合格,从而导致力学性能和其它使用性能的降低,而且可能会产生气孔、裂纹等各种缺陷。母材本身的成分和材质又对热影响区的组织和性能有着决定性的影响,因为热影响区在焊接高温的作用下极易发生过热,形成粗大晶粒,所以相变合金在焊后急冷时往往易获得淬硬组织,从而导致脆化,引起韧性的显著降低,甚至产生裂纹。即使对无相变的单相合金(如奥氏体钢、铁素体钢等)或纯金属也可能因晶粒长大、形变硬化作用消失或某些微量元素在晶界的扩散迁移而使其性能发生明显的变化。由此可见,为保证良好的焊接性,必须充分重视材料因素。

2. 焊接工艺

焊接工艺因素对焊接性的影响主要反映在焊接方法和具体工艺措施两方面。生产实践证明,同种母材当采用不同的焊接方法和工艺措施时,其工艺焊接性会有很大的差别。

焊接方法对工艺焊接性的影响主要表现在焊接热源特点(即功率密度)、加热最高温度和功率大小等,它们可直接改变焊接热循环的各项参数,如焊接线能量(焊接热源输给单位长度焊缝的能量, J/cm)、高温停留时间、相变温度区间的冷却速度等,从而影响接头的组织和性能。其次,表现在对熔池和接头附近区域所采用的保护方式。不同的保护方式(如熔渣保护、气体保护、气-渣联合保护或在真空中焊接等)对焊接冶金过程会产生不同的影响,从而影响接头的性能和质量。例如焊接纯铝时,若采用气焊方法,接头性能很差,因为气焊的热源温度低、热量分散、且保护不良,故气孔、未焊透等缺陷很难避免;如采用氩弧焊方法,由于电弧热量集中、热影响区窄、有惰性气体氩气保护,且对焊接区氧化膜有自动清除作用,因此接头质量高,可完全满足使用性能要求。可见焊接热过程和冶金过程对接头的性能和质量有决定性的影

响。

工艺措施对防止接头产生缺陷和提高使用性能有重要作用。最常采用的工艺措施是焊前预热和焊后热处理,这些措施可显著降低焊接残余应力和减缓冷却速度,从而可较有效地防止热影响区产生淬硬脆化,避免焊缝热裂或氢致冷裂。此外,严格烘干焊条、焊剂,仔细清洗焊丝和坡口,合理安排焊接顺序,控制焊前冷变形,保证坡口形状、尺寸和装配间隙等均对改善工艺焊接性有较大的作用。

3. 焊接接头的结构

焊接接头的结构设计主要影响其受力状态,从而影响焊接时产生缺陷的可能性和焊后接头力学性能的高低。为防止焊接裂纹的产生,避免引起应力集中,提高承载能力,焊接结构的设计应尽量使接头处于拘束度较小、能较自由伸缩的状态,尽量避免存在缺口、截面突变、堆高过大和焊缝交叉,以及控制母材厚度或焊缝体积不要过大等。

4. 服役条件

由于焊接结构必须满足服役条件的要求,因此服役条件苛刻与否必然影响工艺焊接性。例如承受冲击载荷或在低温下工作的焊接构件要考虑脆性断裂的可能性;承受交变载荷或在腐蚀介质中工作的焊接构件要考虑疲劳破坏或应力腐蚀破坏的可能性。通常服役条件越苛刻,对接头的质量要求就越高,工艺焊接性也往往就不易保证。

5.2.3 焊接性评定

目前世界各国对金属材料焊接性的评定主要是通过金属焊接性试验来进行的,而评定焊接性的试验方法很多,但每一种方法都只能从某一特定的角度来考核,或仅能说明金属焊接性的某一方面的问题。因此,要比较全面地说明某种金属材料的焊接性往往需要进行一系列试验,才能正确地选择焊接方法和焊接材料,制订合理的焊接工艺规范以及采取必要的焊接工艺措施。

1. 焊接性试验方法的类型

(1) 模拟类

这类焊接性试验无需实际焊接接头,仅在专门试验机上模拟焊接热循环及焊接应力,用人为制造的缺口或电解充氢等手段来评定金属在焊接时可能发生的问题,为制订合理的焊接工艺规范提供必要的依据。这类试验方法的优点是省时、省料,并且可以把狭窄的某一焊接区(如热影响区的过热区)局部放大,从而使有些因素孤立出来,便于进行分析研究和寻求改善该金属焊接性的途径。其缺点是试验结果与实际焊接条件下有一定的差异。属于这类试验方法的有热-应力模拟试验和插销试验等。

(2) 实焊类

这类方法的特点是在一定条件下进行焊接,通过实焊来评定金属的焊接性。此法既可在生产条件下进行,也可采用一定尺寸的试样在规定条件下进行,然后检查焊接接头是否产生缺陷,或进行力学性能等试验。这类试验有很多方法,常用的有斜 Y 或直 Y 型坡口对接裂纹试验、刚性固定对接裂纹试验和不锈钢晶间腐蚀试验等。

(3) 理论计算类

这是一种在获得大量生产经验和科学研究数据的基础上归纳总结出来的理论计算方法。此类方法主要根据母材或焊缝金属的化学成分、焊接接头的拘束度和焊缝中的扩散氢含量等,通过一定的经验计算式来估算出现冷裂、热裂、再热裂等倾向的大小。由于这是通过经验公式

估算得出的,故其应用是有条件的,而且大多数公式只能间接或粗略估计有关金属的焊接性。这类方法中应用最多的是碳当量法和冷裂纹敏感系数等。

2. 常用焊接性试验方法

由于焊接性试验方法繁多,这里只简要介绍评定焊缝和热影响区裂纹敏感性最常用的三种方法。

(1) 斜 Y 型和直 Y 型坡口对接裂纹试验

斜 Y 型坡口对接裂纹试样如图 5-2 所示。它被广泛应用于评价打底焊缝和热影响区产生冷裂纹的倾向,通常根据试验焊缝长度上表面和内部的裂纹发生率(裂纹总长/试验焊缝长)来评价冷裂纹的敏感性,当测得的裂纹发生率在 20% 以下时,则实际构件焊接时就不致于产生裂纹。

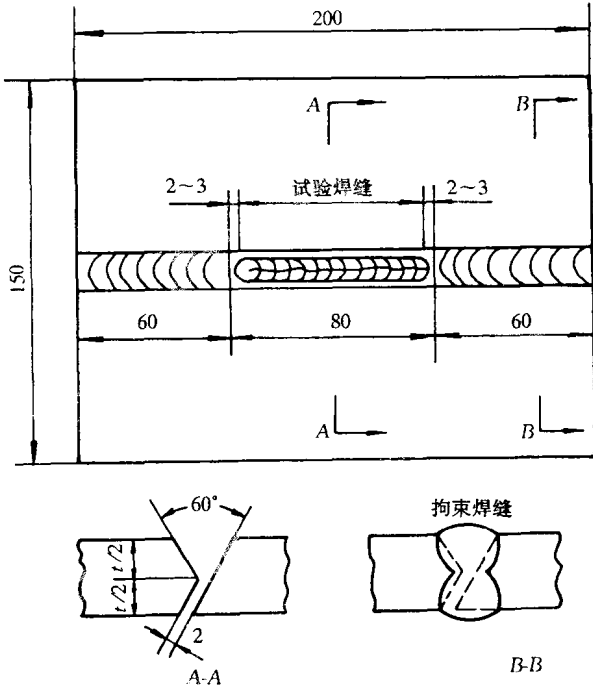


图 5-2 斜 Y 型坡口对接裂纹试样

直 Y 型坡口对接裂纹试样如图 5-3 所示。这种坡口使试验焊缝的裂纹易在焊缝根部尖角处萌生,然后向焊缝中扩展,因此,它更适用于评定焊缝金属的裂纹敏感性。

(2) 插销试验

插销试验是一种简便而又节省材料的试验方法,主要用于评定材料的氢致延迟裂纹敏感性,也可用于评定再热裂纹及层状撕裂等的敏感性。插销试验装置简图及其试样的形状、尺寸分别示于图 5-4 和图 5-5,要求试样上的缺口尖端位于最易产生冷裂纹的焊缝熔合线附近的粗晶区。通常根据所测得的临界应力(相应于加载后无论延长多长时间试样不被拉断的应力)大小来评定材料产生冷裂纹的倾向,若临界应力越小,则表明该材料的冷裂倾向越大。此法的最大优点是焊接热循环接近实际焊接条件,而且可通过改变基板厚度或预热温度方便地调整焊接热循环及冷却速度。此外,若用全熔敷金属制成插销试样,还可测定焊缝金属的冷裂纹敏

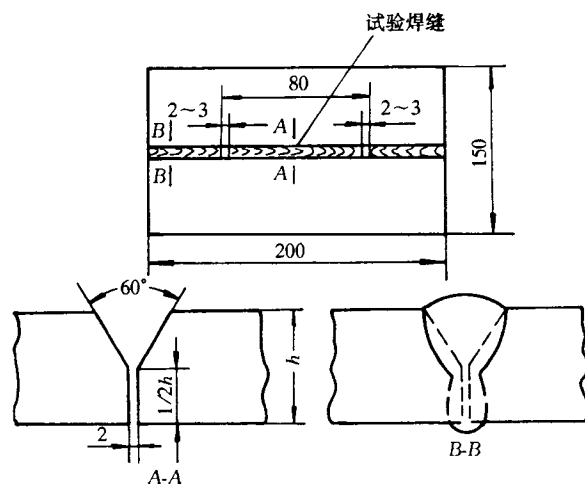


图 5-3 直 Y 型坡口对接裂纹试验试样

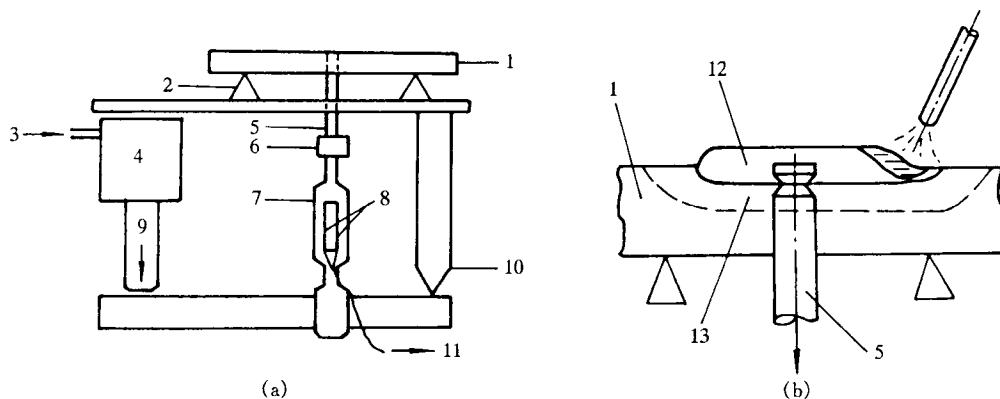


图 5-4 插销试验装置

(a) 装置示意图; (b) 插销试棒与基体板及焊道的相对位置

1—基体板; 2—支点; 3—加压; 4—油缸; 5—插销试样; 6—加载夹头; 7—加载棒;
8—应变片; 9—载荷; 10—支柱; 11—导线; 12—焊缝; 13—热影响区

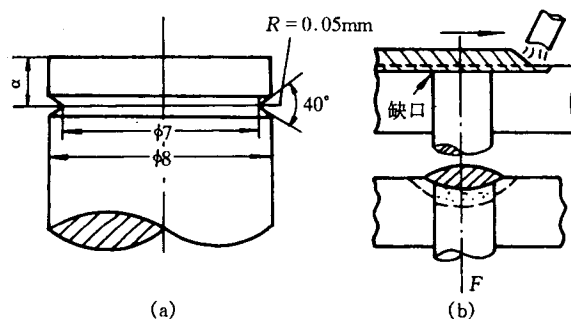


图 5-5 插销试样形状、尺寸实例

感性。

(3) 间接计算方法

间接计算方法有多种经验计算公式,其差别悬殊,这主要是由于试验条件有很大的不同,故其应用范围也有很大的差别。以下主要介绍常用的碳当量公式和焊接裂纹敏感性指数公式。

由于焊接热影响区的过热区产生冷裂纹的倾向主要与该区的奥氏体晶粒大小、马氏体的淬透性与淬硬性、马氏体的开始转变温度等因素有关,而这些因素又受母材化学成分的控制,其中以碳含量的影响最大,其它元素的影响折合成碳的作用,然后与碳含量叠加起来,即为碳当量 C_{eq} 。因此,在生产中常用碳当量来评定或估计材料的焊接性,通常被焊材料的碳当量越大,其焊接性越差,反之,焊接性越好。根据国际焊接学会所推荐的碳当量计算公式为

$$C_{eq} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Ni + Cu}{15} (\%) \quad (5-1)$$

上式适用于 HT50-60 级非调质钢,当 $C_{eq} \leq 0.45\%$ 时,焊接厚度为 25mm 的板可以不预热。当 $C_{eq} < 0.41\%$ 且 $C_{eq} < 0.207\%$ 时,焊接厚度小于 37mm 的板也可不预热。

必须指出,单纯以碳当量来评定冷裂纹倾向是比较片面的,因为根据冷裂纹形成的机理表明,焊缝中的扩散氢含量、焊接接头所承受的拘束度和焊接热循环条件等对冷裂纹的形成都有较大的影响。因此,日本伊藤等人提出了以下两种焊接裂纹敏感性指数公式:

$$P_w = P_{cm} + \frac{[H]}{60} + \frac{R_F}{4082} \quad (5-2)$$

$$P_c = P_{cm} + \frac{[H]}{60} + \frac{t}{600} \quad (5-3)$$

式中 P_w ——考虑到焊缝中扩散氢和接头所承受拘束度影响的焊接裂纹敏感性指数;

$[H]$ ——焊缝中的扩散氢含量;

R_F ——焊接时接头所承受的拘束度大小;

P_{cm} ——与被焊材料化学成分有关的碳当量,

$$P_{cm} = C + \frac{Mn}{20} + \frac{Si}{30} + \frac{Ni}{60} + \frac{Cr}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + \frac{Cu}{20} + 5B \quad (5-4)$$

P_c ——考虑焊缝中扩散氢和板厚影响的焊接裂纹敏感性指数;

t ——板厚,它影响焊接热循环。

上述公式适用于下列化学成分范围的钢: $C = 0.07\% \sim 0.22\%$, $Si = 0\% \sim 0.60\%$, $Mn = 0.4\% \sim 1.40\%$, $Cu = 0\% \sim 0.50\%$, $Ni = 0\% \sim 1.20\%$, $Cr = 0\% \sim 1.20\%$, $Mo = 0\% \sim 0.07\%$, $V = 0\% \sim 0.12\%$, $B = 0\% \sim 0.005\%$, 且扩散氢 $[H] = 1.0 \sim 5.0 \text{ ml/100g}$, 板厚 $t = 19 \sim 50 \text{ mm}$, 焊接线能量 $q = 17 \sim 30 \text{ kJ/cm}$, 试样坡口为斜 Y 型。根据裂纹敏感性指数 P_c , 可按下式求出在斜 Y 坡口对接裂纹试验时不产生冷裂纹的临界预热温度 T_0

$$T_0 = 1440 P_c - 392 (^\circ\text{C}) \quad (5-5)$$

上式对不同焊接接头形式可供参考。

5.3 电弧焊及其质量控制

在现代焊接方法中,电弧焊(Arc Welding)是应用最广泛、最重要的焊接方法。据统计,电

弧焊在各国焊接生产总量中约占 60% 以上,因此在焊接方法中将对电弧焊进行重点讨论。

电弧焊的热源是电弧。电弧是一种气体放电现象。它是在一定条件下电荷通过两电极间气体空间的一种导电过程,如图 5-6 所示。借助于此能有效而又简便地将电能转换成焊接过程中所需要的热能和机械能,从而达到连接金属的目的。

5.3.1 手工电弧焊

1. 工作原理及其特点

手工电弧焊(Shielded Metal Arc Welding—SMAW)是电弧焊中应用最广泛、最古老的一种焊接方法,其典型焊接电路和焊接示意图分别示于图 5-7 和图 5-8。焊接时利用焊条端部和被焊工件间气体放电时所产生的电弧热(电弧温度可高达 3 600℃ 以上)来熔化母材金属和焊条形成熔池,熔池冷凝后便得到牢固的焊接接头。

焊条由钢芯(或称焊芯)和药皮两部分组成。

钢芯在焊接回路中作为引燃电弧的一个电极,既可传导电流,又可在电弧热的作用下使钢芯与药皮同时熔化,并以熔滴形式进入熔池,成为焊缝的填充金属,与熔化了了的母材共同组成焊缝金属。

钢芯外围的药皮通常由造渣剂(主要有硅酸盐、钛铁矿和金红石等)、造气剂(主要有碳酸盐、木粉和淀粉等)、脱氧剂(如硅铁、锰铁等)、合金添加剂(如各种合金元素及其铁合金)和稳弧剂(主要有碳酸钾、钾水玻璃和长石等)所组成。在焊接过程中药皮主要起保护作用、冶金作用和改善焊接工艺性能作用。这是因为药皮中的造渣剂和造气剂在电弧热的作用下可形成熔渣和氢、二氧化碳等气体,从而隔离空气,保护熔滴、熔池和焊接区,防止空气进入焊缝。而造渣剂、脱氧剂和合金添加剂与熔化金属所发生的冶金反应,又能最大限度地除去焊缝中的氧、氮、氢、硫、磷等有害杂质元素,使焊缝具有较好的抗气孔性和抗裂性,同时还能减少焊缝金属中合金元素的烧损和进行适当合金化,以保证焊缝的力学性能。药皮中的稳弧剂和造渣剂可使焊接电弧容易引燃,且能稳定而连续地燃烧,还可减少焊接飞溅,使焊缝成形美观,易于脱渣,并可在任意空间位置进行施焊。由此可见,焊条药皮能显著提高焊缝金属的质量。

手工电弧焊最突出的优点是设备简单,使用灵活方便,适于任意空间位置和任意形状焊缝

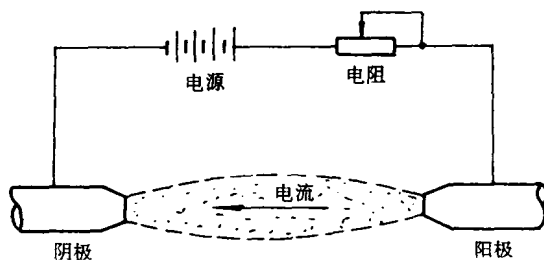


图 5-6 电弧示意图

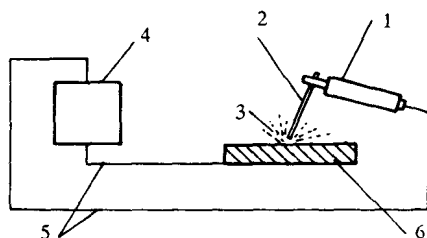


图 5-7 手工电弧焊的典型焊接电路的组成

1—焊钳;2—焊条;3—电弧;
4—电源;5—电缆线;6—工件

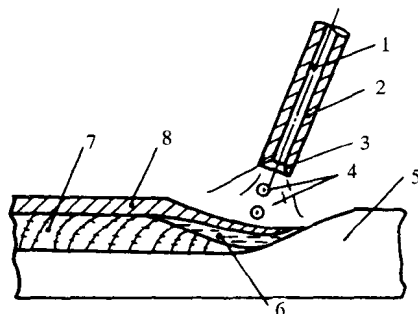


图 5-8 手工电弧焊示意图

1—钢芯;2—药皮;3—焊条端头套筒;
4—包有熔渣的熔滴;5—母材;6—熔池;
7—已凝固的焊缝;8—渣壳

的连接。正由于此,手弧焊至今仍是电弧焊生产中的主要方法。但其缺点是焊接生产率较低,劳动强度大,焊接质量与焊工技术水平密切相关。

2. 焊接质量的控制

焊接质量主要是指由焊缝和热影响区所组成的焊接接头能否满足一定服役条件所提出的性能要求,这在很大程度上取决于焊缝和热影响区可能产生的各种焊接缺陷,其性质、大小、数量和危害程度将直接影响焊接质量的优劣。

手工电弧焊时可能产生的焊接缺陷主要有焊缝表面缺陷、焊缝气孔和夹渣以及焊接裂纹等。

(1) 焊缝表面缺陷

焊缝表面缺陷主要是指焊缝形状缺陷(如焊波高低不平和焊缝形状突变等)、角焊缝尺寸不符合规定值、咬边和未焊透等。焊缝形状缺陷和角焊缝尺寸不合要求主要与焊工操作时运条、纵横向摆动和焊接速度不均匀有关。造成咬边的原因通常与焊接参数选择不当有关,如焊接电流和电压过大或焊速太慢均会引起咬边。未焊透主要是因焊接坡口角过小,对接接头间隙太窄,或钝边太大,焊接电流小,焊接速度快,或操作时偏离焊缝中心等所引起的。

焊缝形状尺寸缺陷的存在,将使焊缝承载面积减小。咬边和未焊透将造成应力集中,使焊件在服役过程中易在该处萌生裂纹而导致焊件破坏。为了防止焊缝表面缺陷的产生,应针对不同表面缺陷产生的原因,根据焊件的材料、板厚和接头形式等相应地选择合适的焊接规范,同时还应提高焊工的操作技能和责任心。

(2) 焊缝气孔

在焊接过程中,由于熔池液体金属在高温溶解了过量气体以及焊接冶金反应过程中所产生的不溶于液体金属的气体在熔池随后的冷却凝固过程中未能及时逸出,便在焊缝中形成气孔,它可分布在焊缝的表面或内部。焊接钢时,不同气体所形成气孔的原因是不相同的。例如,氮气孔的形成主要是由于焊接电弧区保护不良,电弧电压过高,导致空气进入电弧区而形成的。氢气孔和一氧化碳气孔主要与焊条未按规定烘干,焊接坡口未清理干净有残留铁锈和油污有关。

气孔的存在,在一定程度上减少了焊缝的承载面积,穿透性气孔将破坏焊接容器的密闭性,而连续状气孔则可能成为导致焊接构件破坏的直接原因。因此,在焊接时应控制电弧不能拉得过长,焊前必须根据焊条类型按规定进行烘干,并仔细清理坡口两侧的铁锈和油污。

(3) 焊缝夹渣

在焊接过程中熔渣残留在焊缝中便成为夹渣,其形成原因与焊接电流过小、焊接速度过快、运条不当、坡口太窄以及多层多道焊时每道每层焊完后未彻底清除熔渣等因素有关。

夹渣的危害性比气孔严重,因为其几何形状不规则,若以棱角状或尖角存在,则易造成应力集中,在焊件服役过程中易在该处形成裂纹。为防止焊缝夹渣的形成,在焊接时应根据焊件的板厚和接头形式等选择合适的焊接规范和坡口形式,并利用恰当的运条操作尽可能使熔渣浮出熔池。在多层多道焊时,应彻底清除前层前道焊缝上的熔渣后再施焊。

(4) 焊接裂纹

焊接裂纹是所有焊接缺陷中危害最大的一种缺陷,绝大多数焊接结构所发生的灾难性脆性破坏事故大多是由于焊接接头中存在裂纹而引起的。例如,英国于1965年对132台压力容器所发生的灾难性事故的统计表明,因裂纹而引起的突然爆裂有118台,占其总数的89.3%。

因此,焊接裂纹已成为各国焊接工作者共同关注的重要课题之一。

在焊接生产中,由于被焊材料和焊接结构形式不同,其可能产生的焊接裂纹类型是极其繁多的。若按裂纹形成原因分类,则有焊接热裂纹、再热裂纹、冷裂纹、层状撕裂裂纹和应力腐蚀裂纹等,其中以焊接热裂纹和冷裂纹最为常见,故以下主要讨论这两类裂纹。

① 焊接热裂纹

焊接热裂纹是焊件在高温下产生的一种裂纹,其特征是裂纹沿晶扩展,表面常有氧化色和低熔点杂质。根据被焊材料、裂纹形态、形成温度和形成原因的不同,焊接热裂纹又有结晶裂纹、高温液化裂纹和多边化裂纹之分,其中以结晶裂纹最常见,故这里仅讨论这种裂纹。

结晶裂纹是焊缝在结晶过程中形成的,它大多沿焊缝中树枝晶的交界处萌生和扩展,最常见的是沿焊缝中心纵向开裂。这是因为先结晶的金属较纯,后结晶的金属杂质较多,并富集于晶界,易形成低熔点共晶。在焊缝凝固结晶的后期,这些低熔共晶被排挤在柱状晶体交汇的中心部位,形成一层所谓“液态薄膜”,此时由于焊缝金属收缩而受到拉应力,从而易在这个薄弱地带萌生裂纹。由此可见,产生结晶裂纹的原因是由于焊缝中存在液态薄膜和焊缝在凝固过程中受到拉应力共同作用的结果。而液态薄膜的形成主要与所焊材料及其成分、杂质等因素有关。对钢而言,杂质元素硫、磷是促使形成低熔共晶并成为液态薄膜最有害的元素。碳可加剧硫、磷的有害作用,所以应严格控制焊缝中碳、硫和磷的含量。钢中的锰有脱硫作用,还可使薄片状的 FeS 变为球状的 MnS ,从而有利于提高焊缝的抗裂性。硅是铁素体形成元素,少量的硅有利于消除结晶裂纹,但当硅量超过 0.4% 时易形成硅酸盐夹杂,又会增大裂纹倾向。为减少结晶裂纹的产生,从焊接工艺上可采用合理的焊接规范、适当的焊缝成形系数(焊缝宽/熔深)和合理的焊接次序等,这些工艺措施都有利于改善焊缝结晶状态和焊接应力状态,从而可减少产生结晶裂纹的倾向。

② 焊接冷裂纹

焊接冷裂纹是一种普通而又十分严重的工艺缺陷,其危害性比焊接热裂纹更严重,因为它有时不是在焊后立即出现的,而是要经过相当长时间,甚至在使用过程中才出现。

焊接冷裂纹通常有以下特征,它主要发生在易淬硬的中、高碳钢和低、中合金高强钢的焊接热影响区,但某些超高强度钢、钛及其合金等的冷裂纹也发生在焊缝中;产生冷裂纹的温度范围通常在焊后冷却到马氏体开始转变温度 M_s 附近或更低的温度区间;冷裂纹大多起源于有缺口效应的焊接热影响区或有物理化学不均匀的氢聚集的局部地带,其扩展途径可以是沿晶的,也可以是穿晶的,这主要取决于焊接接头的显微组织、应力状态和含氢量等;冷裂纹可以在焊后立即出现,也可经一段时间后才出现,对于这种不是在焊后立即出现的冷裂纹常称为延迟裂纹,它是生产上经常遇到的一种冷裂纹,故下面主要讨论这类冷裂纹。

最常见的延迟裂纹有焊道下裂纹、根部裂纹和焊趾裂纹,如图 5-9 所示。焊道下裂纹经常发生在淬硬倾向较大和含氢量较高的焊接热影响区的粗晶区,裂纹走向一般与熔合线平行。

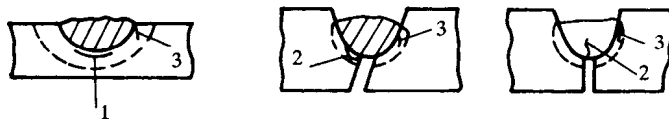


图 5-9 几种冷裂纹的分布示意

1—焊道下裂纹;2—根部裂纹;3—焊趾裂纹

根部裂纹起源于焊缝根部应力集中最大部位处,它是延迟裂纹中比较常见的一种形式,主要发生在含氢量较高和预热温度不足的情况下,它不仅可能出现在焊缝根部热影响区的粗晶区,而且也可能出现在焊缝中,这取决于母材和焊缝的强韧性以及根部的形状。焊趾裂纹起源于母材与焊缝交界处,并有明显的应力集中部位,裂纹走向常平行于熔合线,一般起始于焊趾表面,然后向母材深处扩展。

生产实践表明,引起焊接冷裂纹的因素很多,但从冷裂纹的形成机制出发,其产生主要与钢的淬硬倾向、焊缝中的含氢量以及焊接接头的应力状态综合作用有关。

钢的淬硬倾向是产生焊接冷裂纹的重要条件。因为冷裂纹主要发生在易淬硬钢热影响区的过热区,该区温度可高达 1350°C 以上,使奥氏体晶粒急剧长大,在焊后冷却过程中稳定的过冷奥氏体便转变为粗大的马氏体,从而使过热区金属的塑韧性急剧降低而导致脆化。因此,焊接时钢种的淬硬倾向越大,就越易产生冷裂纹。而钢的淬硬倾向主要决定于化学成分,因为它直接影响奥氏体晶粒的长大倾向、马氏体的淬透性和淬硬性以及马氏体转变温度的高低。此外,还与板厚、焊接工艺和冷却条件有关。

焊缝中的氢不仅使焊缝产生气孔、白点和氢脆等缺陷,而且促进冷裂纹的形成。例如,采用含氢较高的酸性焊条焊接高强钢时,极易在热影响区产生冷裂纹,而采用含氢较低的碱性焊条并按规定烘干后使用时,就可避免或减少出现冷裂纹。研究表明,氢是引起高强钢焊接冷裂纹并使其具有延迟性的重要因素之一,图 5-10 形象地说明了高强钢延迟裂纹的形成过程。如前所述,焊接中、高碳钢或低、中合金高强钢时产生冷裂纹倾向较大,因此总是将焊缝的含碳量控制得比母材低,从而使焊接过程中焊缝的奥氏体相变超前于热影响区。又因焊缝在焊接高温下所溶解的大量氢在随后冷凝时因溶解度的急剧降低要极力进行扩散和逸出,但由于它在不同的组织中有不同的溶解度和扩散速度,因而必然会影响到氢在焊缝和热影响区的溶解和扩散。因此,当焊缝冷却时由奥氏体转变为铁素体、珠光体等组织时,由于氢在奥氏体中的溶解度远大于在铁素体中大,而扩散速度则相反,故氢的溶解度突然降低,但它在铁素体、珠光体中的扩散速度却增大,此时原子氢会很快越过熔合线 ab 向滞后相变的且仍为奥氏体的热影响区扩散。由于氢在奥氏体中的扩散速度较小,不能很快地扩散到母材中去,因而在熔合线附近形成了氢的富集带,当滞后相变的热影响区发生马氏体转变时,氢便以过饱和状态保留在马氏体中,从而促进该区进一步脆化,在焊接应力作用下就可能在该处产生焊道下裂纹。由于原子氢在钢中扩散、聚集需要一定时间,所以冷裂纹往往具有延迟性。如果氢的浓度较低,则仅在应力集中较大的焊趾和焊缝根部出现焊趾裂纹或根部裂纹。

焊接接头中的应力状态对冷裂纹的产生也有很大的作用。试验研究表明,焊接时产生的应力主要有焊缝和热影响区在不均匀加热和冷却过程中产生的热应力、金属相变时产生的组织应力以及焊接过程中由于焊件的刚度、自重、焊接顺序和胎夹具等对焊接部位的拘束作用所产生的附加应力。焊接应力的存在不仅直接促进冷裂纹的产生,而且还可通过对氢的扩散聚

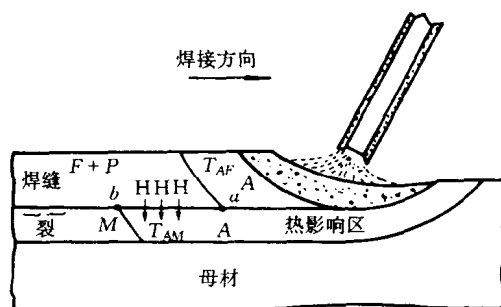


图 5-10 高强钢热影响区(HAZ)延迟裂纹的形成过程

T_{AF} —焊缝金属由 A 转变为 F 的等温面;

T_{AM} —热影响区由 A 转变为 M 的等温面

集和马氏体相变的影响间接地对冷裂纹的产生发生作用。

为防止冷裂纹的产生,通常应同时从焊接工艺和冶金两方面采取适当措施加以控制。

焊接工艺方面的措施主要是正确选择焊接线能量、焊前预热、焊后缓冷和热处理等。这些措施均能有效地降低焊接冷却速度,从而降低焊接热影响区的淬硬倾向,并加速氢的扩散逸出,同时还可降低焊接应力。在生产中以采用预热最普遍,其关键是控制预热温度,因为预热温度过高,不仅恶化劳动条件,浪费能源,而且影响焊接接头质量。而预热温度过低,则达不到预热的目的。为此,通常可根据式(5-5)来确定合适的预热温度,但应注意该计算式的应用条件,否则会导致错误的结果。此外,在焊接生产中降低焊接应力也是防止产生焊接冷裂纹的重要措施之一。为降低焊接应力,应合理设计焊接结构,如焊缝分布不能过密;尽量避免应力集中,特别是缺口效应;在满足焊缝金属强度的前提下尽可能减少填充金属量;坡口形状宜对称,避免单边开半V型坡口等。此外,合理的焊接顺序以及焊前预热、焊后缓冷和热处理均可有效地降低焊接应力。

冶金方面的措施可从两方面入手。其一是冶炼时改进母材的化学成分,在降低碳含量的同时,采用多组元微合金化,从而可降低碳当量和裂纹敏感性指数,还可改善母材的塑韧性。另一方面,在焊接时应严格控制氢的来源,如尽可能选用优质低氢焊条,按规定烘干,并存放在炉中随用随取;焊前认真清理焊口上的锈、油污等。此外,对某些淬硬倾向大的低合金钢可选用奥氏体组织焊条进行焊接,能较有效地防止冷裂纹的产生。这是因为奥氏体有优良的塑韧性,可松弛焊接应力,还可溶解更多的氢,从而可降低焊接应力和减小扩散氢的有害作用。但奥氏体焊缝强度较低,只适用于接头强度要求不高的情况。

3. 手工电弧焊的应用范围

由于目前已成功地研制出了适用于常用金属和合金的各种电焊条,因此手工电弧焊可以用来焊接大多数常用金属和合金。此外,手工电弧焊也可用于连接化学成分不同但冶金特性相似的材料。从理论上讲,手工电弧焊适用于焊接任何厚度的材料,但由于它的熔敷系数(单位时间、单位安培电流熔化的金属质量)有限,故手工电弧焊大多用于板厚为3~38mm的焊件。对于形状不规则的焊缝,甚至可焊接厚度为250mm的材料。目前手工电弧焊广泛应用于船舶、锅炉、桥梁、建筑结构、炼油化工设备、矿山机械、农业机械和管道等。

5.3.2 埋弧焊

1. 工作原理及其特点

埋弧焊(Submerged Arc Welding—SAW)是电弧深埋在焊剂层下燃烧的一种电弧焊方法,它的全称是埋弧自动焊,或称焊剂层下自动焊。埋弧焊的工作原理如图5-11所示。由图可见,从焊剂漏斗中流出的焊剂被均匀地堆敷在装配好的焊件上,焊丝通过送丝滚轮和导电嘴送入焊接电弧区。焊接电源的两端分别与导电嘴和工件相接,以建立焊丝和工件间的电弧。通过操作控制盘上的按钮开关可对焊丝的送给速度和焊接电流、电压及焊接速度等实现自动控制。

埋弧焊焊缝形成过程示于图5-12。由图可见,电弧被深埋在颗粒状焊剂之下,当焊丝和工件间引燃电弧后,电弧热使工件、焊丝和焊剂熔化,部分发生蒸发。由于金属和焊

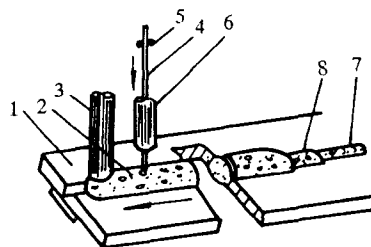


图5-11 埋弧焊的焊接过程

1—焊件;2—焊剂;3—焊剂漏斗;
4—焊丝;5—送丝滚轮;6—导电嘴;
7—焊缝;8—渣壳

剂所蒸发的气体形成了一个“气泡”，电弧就在这个气泡内燃烧，气泡的上部被一层熔化了了的焊剂所形成的熔渣所包围，这层熔渣不仅能很好地隔离空气与电弧和熔池金属的接触，而且还消除了有碍操作的弧光辐射。随着电弧沿焊接方向移动，被熔化的金属和熔渣便冷凝成焊缝和渣壳。位于熔渣上部未熔化的焊剂可回收后再用。

埋弧焊的主要特点如下：

(1) 焊接生产率高

这是因为埋弧焊与手工电弧焊相比，其焊丝导电长度大大缩短，故在焊丝直径相同时可大幅度提高焊接电流和电流密度，因而能显著提高电弧的熔透能力和焊接熔敷系数。此外，由于焊剂和熔渣有隔热作用，使电弧热辐射散失少，且基本无飞溅，故热效率显著提高，从而可大幅度提高埋弧焊的焊接速度。

(2) 焊缝质量高

这是因为埋弧焊熔渣隔离空气的效果比手弧焊更优，而且电弧区气体的成分主要是一氧化碳，因此焊缝中氮、氧的含量较低。此外，埋弧焊的焊接参数可通过自动调节和控制使焊接过程保持稳定，因而焊缝有稳定的成分和较好的力学性能。

(3) 劳动条件好

因为可减轻手工操作的劳动强度和免受强弧光的辐射。

埋弧焊主要适合于水平位置的直线长焊缝的焊接，而对于其它位置或复杂形状焊缝的焊接则不如手弧焊灵活机动。

2. 焊接质量控制

由于埋弧焊的焊接规范可通过自动调节保持稳定，故其质量较手弧焊好。但有时也会由于某些原因而产生焊接缺陷，从而影响焊接质量。埋弧焊常见的主要缺陷、产生原因及其防止和消除方法列于表 5-1。

3. 埋弧焊的应用范围

埋弧焊是工业生产中最常用的一种自动电弧焊方法，目前主要用于焊接碳素结构钢、低合金结构钢、不锈钢和耐热钢等钢板结构，也可焊接复合钢板以及镍基合金和铜合金等构件。埋弧焊所焊钢板的厚度可从最薄 1.5mm 到很厚的重型件，而且对较厚的板可采用双丝或三丝埋弧焊一次焊成，因而在造船、锅炉、化工容器、桥梁、起重和冶金机械等方面得到广泛应用。此外，丝极或板极埋弧焊还可堆焊耐磨和耐蚀合金。但埋弧焊和手弧焊一样不适合焊接铝、钛、锆等氧化性强的活性金属及其合金，因为埋弧焊焊剂中主要含有 MnO 和 SiO_2 等金属和非金属氧化物。此外，埋弧焊也不适合进行仰焊和立焊等。虽然国外已采用特殊装置和磁性焊剂，可使堆敷在焊接区的焊剂不落下，从而解决除水平位置以外的其它位置的焊接，但其应用均不普遍。

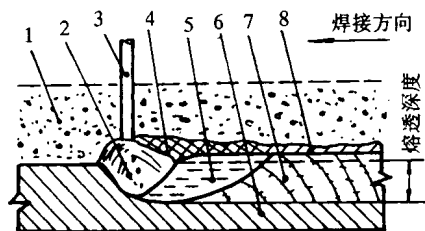


图 5-12 埋弧焊时焊缝的形成过程

1—焊剂；2—电弧；3—焊丝；4—熔渣；
5—熔池；6—焊件；7—焊缝；8—渣壳

表 5-1 埋弧焊常见主要缺陷、产生原因及其防止和消除方法

缺陷名称	产生原因	防止和消除方法
焊缝宽度不均匀	1. 焊速或焊丝送速不均匀 2. 焊丝导电不良	防止:找出原因排除故障 消除:用手工焊修整并磨光
焊缝堆积 高度过大	1. 电流太大而电压过低 2. 上坡焊时倾角过大 3. 环缝焊接位置不当	防止:调节规范 调整好上坡焊倾角 相对于一定的焊件直径和焊速,选适当的焊接位置 消除:除去表面多余部分,并打磨圆滑
咬边	1. 焊接位置或角度不正确 2. 焊接规范不当	防止:调整焊丝位置或调节规范 消除:用手工焊修补
未熔合	1. 焊丝未对准 2. 焊缝局部弯曲过甚	防止:调整焊丝并精心操作 消除:去除缺陷部分并补焊
未焊透	1. 电流过小,电弧电压过高 2. 坡口不合适 3. 焊丝未对准	防止:调整焊接规范 修正坡口 调整焊丝位置 消除:去除缺陷部分后修补
气孔	1. 焊剂潮湿 2. 焊剂覆盖厚度不当或焊剂斗不通畅 3. 焊丝表面清理不够 4. 电压过高	防止:按规定烘干焊剂 调整焊剂覆盖高度,并疏通焊剂斗 焊丝应彻底清理并尽快使用 调整电压 消除:去除缺陷后焊补
裂纹	1. 焊件、焊丝、焊剂等材料配合不当 2. 焊接区域冷却速度过快 3. 焊缝成形系数太小	防止:合理选配焊接材料 降低焊速及焊前预热和焊后缓冷 调整焊接规范和改进坡口 消除:去除缺陷后补焊

5.3.3 气电焊

气电焊的全称为气体保护焊(Gas Shielded Arc Welding),它是利用气体作为保护介质的一种电弧熔化焊方法。此法直接依靠保护气体在电弧周围造成局部保护层,以防止空气中的有害气体侵入焊接区域,这样才有可能获得优质焊接接头。另外,由于焊接时为明弧,易于观察控制,而且没有熔渣,故无需清渣或担心产生夹渣,因此易获得优良的焊接接头。气电焊与手工电弧焊一样,可适合于任何空间位置的焊接。用作保护的气体有氩气、二氧化碳气体、氢气、水蒸气、氮气和氦气等。但目前应用最多的是氩气和二氧化碳气体。以下将主要讨论这两种气电焊。

1. 氩气保护焊

用氩气保护的电弧焊称氩弧焊(Argon Arc Welding)。氩气是一种无色无味的惰性气体,它既不与金属起化学作用,也不溶解于金属,因此用氩气作为保护气体时,可以避免焊缝金属中各合金元素的氧化损失及由此带来的各种焊接缺陷,使焊接冶金反应变得简单和容易控制。氩气的另一特点是导热系数小,它是单原子气体,高温时不发生分解吸热,所以氩弧焊时电弧

热量损失较少。而且电弧一旦引燃就能稳定地燃烧,故在各种保护气体中,氩弧焊的电弧稳定性最好。

常用的氩弧焊有两种方式,一种是非熔化极氩弧焊,另一种是熔化极氩弧焊。下面分别简单介绍。

1) 非熔化极氩弧焊

(1) 工作原理及其特点

非熔化极氩弧焊最常用的电极材料为难熔金属钨或其合金,故常称为钨极惰性气体电弧焊(Tungsten Inert-Gas Arc Welding—TIG),简称钨极氩弧焊,其设备装置示于图 5-13。由图可见,TIG 焊的主要设备有电源、焊枪和钨极、保护气体供给装置及控制系统。焊接时,电流通过被电离的惰性气体使钨极端头与焊件之间产生电弧,为熔化母材和填充金属提供热能。保护气体通过焊枪的气体通道流向焊接电弧区域,使焊接区域与钨极不受空气污染。

钨极氩弧焊的主要特点是:

① 焊接质量高 这是因为 TIG 焊时能很好地控制线能量,同时因为惰性气体本身不溶于金属,也不与金属起化学反应,能充分保护焊接区,故焊接质量高。

② 电弧热量集中,焊接热影响区窄和焊接变形小 这是由于氩气是单原子气体,高温不分解,没有吸热作用,与其他气体相比,它的热传导值很小,所以在氩气中燃烧的电弧热量损失最少,这一特点非常有利于促使电弧稳定,可采用交流电源。

③ 具有阴极雾化作用 在 TIG 焊中常用交流电源,交流 TIG 焊的负半周瞬间呈反极性(工件为负极,钨棒为正极)状态,在高温电弧作用下氩气被电离成大量正离子,质量较大的正离子在阳极区电场加速作用下高速冲击熔池及其周围表面,此时正离子所释放出来的能量足以击碎焊接区表面的难熔氧化膜,并使其分解、蒸发,从而氧化膜被清除。这一现象称为“阴极雾化作用”,这个作用是 TIG 焊焊接铝、镁、钛、锆等活性金属时之所以能顺利进行,并能获得高质量焊接接头的重要原因。

钨极氩弧焊的不足之处是焊接速度较低,因而焊接生产率较低。此外,钨极一旦被熔化进入熔池,则将污染焊缝,形成所谓夹钨,使焊缝性能变脆。同时,该方法成本也较高。因此,TIG 焊只有在手工电弧焊和埋弧焊不能满足质量要求时才考虑采用。

(2) 非熔化极氩弧焊焊接质量的控制

由于钨极氩弧焊的焊接线能量易于控制,因此它是一种高质量的焊接方法。但是如果操作不当或规范参数不正确,也会产生一些焊接缺陷,从而影响焊接质量。TIG 焊可能产生的主要焊接缺陷有夹钨和气孔等。

① 夹钨 是电极钨棒熔化而进入熔池所造成的。夹钨将使焊缝金属变得硬而脆。造成夹钨的主要原因是钨极与高温焊接熔池相接触,或填充金属与热的钨极尖端接触所致。此外,在使用给定的电极规格或类型时,电流过大、电极伸出长度超过正常值、夹头或电极卡头夹得不紧以及保护气体流量不足或通风过大造成电极尖端氧化等也会导致产生夹钨。一旦发现

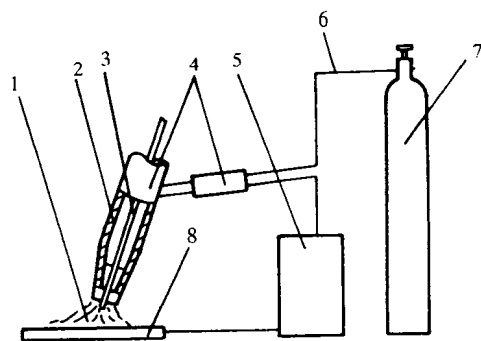


图 5-13 钨极氩弧焊设备布置示意图

- 1—氩气;2—导电体;3—钨极;
4—带绝缘外套的焊枪;5—电源;
6—通气管道;7—气瓶;8—焊件

夹钨,应仔细分析其产生的具体原因,并采取相应措施加以消除。

② 气孔 TIG 焊很少出现气孔,但当保护气体不足,或保护气体不纯,含氧、氮、水蒸气等杂质过高,或焊前工件上油污、铁锈未能予以清除,就有可能出现气孔。所以 TIG 焊时应选用高纯度的氩气(99.99%),焊接时应保证焊接区有足够流量的氩气,在焊前必须认真清除坡口处的油污和铁锈等。采取以上措施即可避免气孔的产生。

(3) TIG 焊的应用范围

TIG 焊可以焊接各种金属材料,特别适宜于焊接铝、镁、钛等易氧化金属及其合金、不锈钢和高温合金以及钼、铌、锆等难熔活性金属。这是因为氩气为惰性气体,它可有效地隔离空气对熔化金属的有害作用,而且 TIG 焊有阴极雾化作用,可自动清除焊接区的氧化膜,从而能获得优质焊接接头。所以 TIG 焊在航空、航天、原子能和化工等工业部门获得最广泛的应用。此外,由于 TIG 焊的线能量易于控制,所以特别适合于焊接厚度小于 6mm 的薄板。另外,大量管线焊接时常用 TIG 焊进行打底焊(在正面焊接根部焊缝),这是因为氩气能使熔融金属具有较大的表面张力,有利于单面焊双面成形,以保证底部焊透,然后再用其他焊接方法完成管子焊接,这样既可获得高质量焊接接头,又可大大降低成本。

由于钨极氩弧焊载流能力有限,电弧功率受到限制,致使熔深浅,焊接速度较慢,故 TIG 焊只适用于焊接厚度小于 6mm 的工件。

TIG 焊不适合焊接铅、锡、锌等低熔点金属及其合金。

2) 熔化极氩弧焊

(1) 工作原理及其特点

熔化极氩弧焊的全称为熔化极惰性气体保护焊(Metal Inert-Gas Arc Welding,简称 MIG 焊)。其工作原理示于图 5-14。由图可见,填充金属焊丝被储存在焊丝盘中,焊接时由送丝滚轮将焊丝(即为熔化电极)通过导电嘴送入焊接区,并在焊丝与工件(即母材)之间建立电弧,随着焊丝熔化并连续送进,熔化了了的焊丝与熔化的母材组成熔池。与此同时,保护气体从喷嘴喷出,从而排除焊接区域的空气,起到保护焊接区域的作用。随着焊接电弧向焊接方向移动,熔池金属冷却结晶形成焊缝,这样便完成连接金属的全过程。

熔化极氩弧焊的特点与 TIG 焊一样,几乎可以焊接所有的金属,尤其适合于焊接铝及铝合金、铜及铜合金以及不锈钢等材料。由于采用焊丝作为熔化电极,故可采用高电流密度,因而母材熔深大,填充金属的熔敷速度快,因此特别适用于焊接铝、铜等厚板金属。其生产效率比 TIG 焊高,而且焊件变形小。当采用直流反极性焊接铝及其合金时有良好的阴极雾化作用。此外,熔化极氩弧焊的保护气体除用纯氩外,还可使用氩-氧、氩-二氧化碳、氩-二氧化碳-氧等混合气体。由于弧气中通常仍为富氩,故其电弧不仅仍保持氩弧焊的特性,而且可进一步改善焊丝熔滴的过渡形式,提高电弧的燃烧温度,增加熔深和减小飞溅,从而扩大了它的应用范围。

(2) 熔化极氩弧焊焊接接头质量的控制

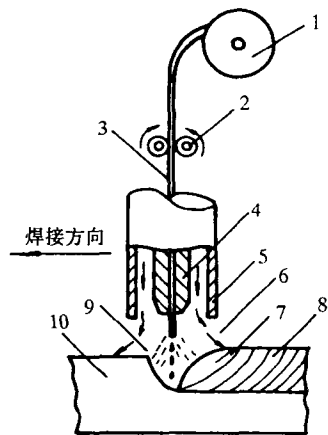


图 5-14 熔化极氩弧焊示意图

- 1—焊丝盘;2—送丝滚轮;
- 3—焊丝;4—导电嘴;
- 5—保护气体喷嘴;6—保护气体;
- 7—熔池;8—焊缝金属;
- 9—电弧;10—母材

当采用 MIG 焊时,只要根据所焊工件的材料、结构等具体条件,正确选择焊丝和焊接工艺参数,焊前认真清理焊丝和工件,就能获得高质量的焊接接头。但是当采用含有一定量脱氧元素的焊丝进行焊接时,也会产生少量脱氧产物的浮渣,若多层焊清除不干净也会引起夹渣。此外,焊接工艺参数和焊接材料选择不合理或操作工艺不当也可能导致裂纹、夹渣和气孔等缺陷的产生。熔化极氩弧焊的主要焊接缺陷、形成原因及其防止措施列于表 5-2。

表 5-2 熔化极氩弧焊主要焊接缺陷、形成原因及其防止措施

缺陷名称	可能形成的原因	主要防止措施
焊缝或火口裂纹	1. 焊缝深、宽比过大易形成焊缝裂纹 2. 火口冷却快易形成火口裂纹	增大电弧电压或减小焊接电流 采用衰减功率,并填满弧坑
气 孔	1. 保护气体不足 2. 焊丝被污染 3. 电弧电压过高 4. 喷嘴距工件距离太大	适当增大气体流量,减慢行走速度 清理焊丝 降低电弧电压 减小焊丝伸出长度
未 熔 合	1. 焊接区域表面有氧化膜或锈皮 2. 线能量不足	焊前清除被焊区表面氧化皮等 提高送丝速度和电弧电压,减小行走速度
未 焊 透	1. 坡口不合适 2. 线能量不合适	坡口应能使电弧到达坡口底部 增大电流与电压,并保持喷嘴与工件有适当的距离

(3) 熔化极氩弧焊的应用范围

从熔化极氩弧焊的特点可知,它和 TIG 焊一样,几乎可以焊接所有的金属和合金,尤其适于焊接活性金属材料。当用富氩的混合气体作为保护气体时,可焊接板厚为 2~3mm 的各种接头形式的低合金高强度钢和耐热钢等,因而其应用范围比 TIG 焊更广。但是由于 MIG 焊焊接时焊枪必须靠近被焊部位,所以对焊枪难以达到的焊接位置就不如手弧焊灵活方便。此外,MIG 焊和 TIG 焊一样,不宜在室外进行施焊,如必须在室外施焊,则一定要有防护装置,以防室外强气流对焊接保护区的干扰作用。

2. 二氧化碳气体保护焊

1) 二氧化碳气体保护焊的工作原理及其特点

CO₂ 气体保护焊(Carbon-Dioxide Arc Welding)的工作原理与熔化极氩弧焊相同,也是依靠焊丝与工件之间产生的电弧来加热和熔化金属的一种熔化极气电焊,所不同的仅是用 CO₂ 气体作为保护气体。

CO₂ 气体保护焊的主要特点是:

(1) 生产率高

因为 CO₂ 电弧穿透力强、熔深大、焊丝熔化率高,所以熔敷速度快。生产率比手弧焊高 1~3 倍。

(2) 生产成本低

因为 CO₂ 是酿酒厂和化工厂的副产品,来源广、价格低,故生产成本只有埋弧焊和手弧焊

的 40%~50%。

(3) 能耗低

以 3mm 厚的低碳钢板对接焊为例,每米焊缝所消耗的电能仅为手弧焊的 40%。可见它是一种节能焊接方法。

(4) 对铁锈敏感性低,抗冷裂性好

这是因为工件或焊丝上所存在的铁锈在焊接高温下会分解出氧和氢,其中氧能被焊丝中的脱氧元素经脱氧反应清除。而氢在焊接高温区与氧化性气体 CO_2 作用形成不溶于液体金属的水蒸气与羟基,使焊缝含氢量降低,从而减轻了氢的有害影响。

(5) 焊接时易监控,并可进行全位置焊接

因为焊接时为明弧,且无焊剂,因此有利于实现焊接过程的机械化和自动化。

2) 二氧化碳气体保护焊的焊接质量控制

由于 CO_2 气体在焊接高温下会发生分解形成一氧化碳和氧,故具有强烈的氧化性,所以焊接时易引起各种元素的氧化损失,使焊缝成分不合要求。此外,还可能形成气孔和产生飞溅等焊接缺陷,从而影响焊件的质量。

(1) 元素的氧化损失

CO_2 焊接时铁、锰、硅、碳等元素的氧化损失一般通过两个途径进行,其一是当温度低于金属熔点时 CO_2 直接与各元素发生氧化反应;其二是元素被 CO_2 在高温所分解出来的原子氧所氧化。而原子氧对元素的氧化通常是在熔滴和熔池中进行的,其氧化程度取决于元素的种类和浓度,元素与氧的亲合力越强或浓度越高,则氧化损失越严重。例如焊接钢时,虽铁与氧的亲合力比硅、锰等元素小,但因其浓度高,故铁的氧化非常剧烈。被氧化元素的氧化物如 FeO , SiO_2 , MnO 等浮于熔池表面,如操作不当,会在焊缝中形成夹渣。

为防止和减少元素的氧化损失,采用含有一定量铝、硅、锰和钛等脱氧元素的合金焊丝来进行脱氧。

(2) 气孔

CO_2 气体保护焊时熔池表面基本无熔渣覆盖,而且由于 CO_2 气流对熔池有加速冷却作用,故熔池凝固相对较快,若焊缝中的气体不能及时逸出,则在焊缝中形成气孔。主要有一氧化碳气孔、氢气孔和氮气孔。

产生 CO 气孔的原因主要是熔池中的 $[\text{FeO}]$ 和 $[\text{C}]$ 在熔池处于结晶温度时较剧烈地发生以下反应:



上述反应所产生的 CO 气体由于熔池已开始凝固而不易逸出,于是在焊缝中形成气孔。为防止 CO 气孔的产生,主要措施是选用含有足够脱氧元素硅和锰的焊丝以及限制焊丝中的含碳量,以抑制上述的氧化反应,从而可有效地防止 CO 气孔的产生。

氢气孔的形成与熔池在高温溶入大量氢气,在结晶过程中又未能充分排出有关。而熔池中的氢主要来自 CO_2 气体中的水分以及焊丝、工件表面的油污和铁锈,因为它们在电弧高温下都能分解出氢气,并大量溶入熔池。因此,要防止氢气孔的产生,就必须杜绝氢的来源。首先应尽可能使用含水分低的 CO_2 气体,因为 CO_2 中的水分常常是形成氢气孔的主要原因。其次,焊前要适当清除焊丝和工件表面的油污和铁锈。

产生氮气孔的主要原因是由于焊接过程中 CO_2 的保护气层遭到破坏,使大量空气侵入焊

接区所致。因为氮主要来自空气。而引起保护气层破坏的直接原因可能是由于 CO_2 气体流量过小或喷嘴被飞溅物部分堵塞,喷嘴与工件距离过大或焊接场所有强烈定向风所致。由于氮主要来自空气的入侵,所以在焊接过程中保证保护气层稳定可靠是防止焊缝中产生氮气孔的关键。为此,焊接过程中应有足够流量的 CO_2 ,以形成可靠的保护气层,防止空气侵入焊接区。此外,焊接过程中还应控制电弧电压不能过高和焊接速度不能太快,这有利于降低空气的侵入,且使熔池中的气体容易排出。

(3) 飞溅

飞溅是 CO_2 气体保护焊中较为突出的问题。因为它不仅影响焊缝成形和焊接质量,而且降低熔敷率(焊接时过渡到焊缝中的焊丝金属质量与所熔化的焊丝质量之比),从而降低焊接生产率。此外,还恶化劳动条件,焊后需进行清理。

引起 CO_2 气体保护焊飞溅的原因主要与熔滴呈粗颗粒过渡和 CO_2 气体具有强烈的氧化性有关。这是因为 CO_2 气体在电弧高温下的热导率较高,且其分解时要吸热,从而引起弧柱和斑点强烈收缩,促使熔滴呈粗颗粒状过渡。实践证明,过渡熔滴颗粒越粗,飞溅越严重。又因 CO_2 具有强烈的氧化性,所以当焊丝熔化后向熔池过渡时,熔滴中的碳与氧化铁发生反应所生成的 CO 气体在高温下膨胀而发生爆炸,从而引起金属的飞溅。影响飞溅的因素主要有焊接规范、焊丝直径和成分以及气体介质的种类等。图 5-15(a)示出了焊接电流、焊丝直径和气体介质的种类与飞溅率 Ψ (飞溅损失金属的质量与熔化焊丝的质量之比)的关系。

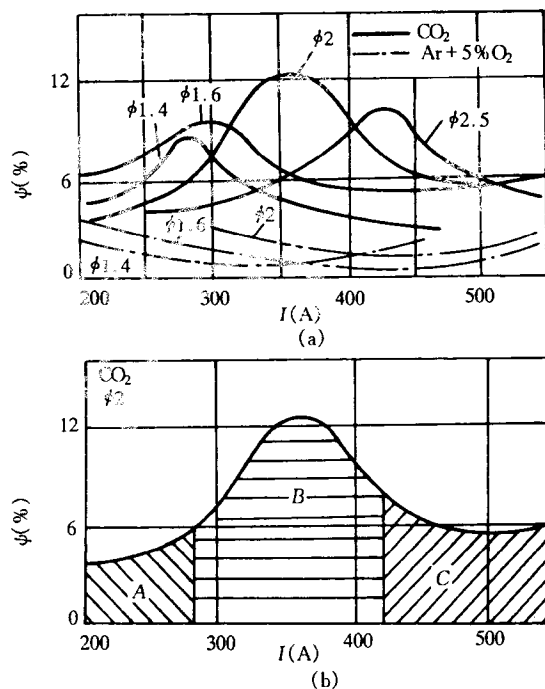


图 5-15 CO_2 气体保护焊时熔滴过渡与飞溅率的关系

A—短路过渡区; B—中等电流区; C—细颗粒过渡区

(a) 焊接电流、焊丝直径和气体介质的种类与飞溅率 Ψ 的关系;

(b) 焊接电流与飞溅率 Ψ 的关系

图 5-15(b)为焊接电流与飞溅率的关系由图可见,为减少飞溅,应尽量采用小直径焊丝,焊接电流应选用短路过渡区(小电流区)和细颗粒过渡区(大电流区)。此外,在 CO_2 气体保护焊时同时加入一定量的氩气,对降低粗颗粒熔滴飞溅也有明显的效果。这是因为在 CO_2 中加氩气后改变了纯 CO_2 气体的物理和化学性质所致。

3) 二氧化碳气体保护焊的应用范围

CO_2 气体保护焊是 50 年代初期发展起来的一种焊接技术,由于其生产率高、成本低、能耗小,所以在造船、机车和汽车制造、石油化工、工程机械等部门得到广泛的应用。 CO_2 保护焊主要用于焊接低碳钢、低合金钢和耐热钢等黑色金属。此外,还可用于耐磨零件的堆焊,铸钢和铸铁件的补焊和水下切割等。但 CO_2 保护焊不适合焊接不锈钢,因为它会引起不锈钢焊缝中增碳,使抗蚀性降低。 CO_2 气体保护焊可用于全位置焊接,焊接板厚最薄为 1mm 左右,当多层焊时板厚几乎不受限制。

为了克服 CO_2 气体保护焊的氧化性和飞溅,并扩大其应用范围,现已进一步发展了气-渣联合保护焊和混合气体保护焊。气-渣联合保护焊有药芯焊丝 CO_2 电弧焊、磁性焊剂 CO_2 电弧焊以及涂药焊丝 CO_2 电弧焊等。混合气体保护焊有 CO_2 和 Ar 气以及双层气体(一层氩气,一层 CO_2 气体)保护焊等。

3. 等离子弧焊

1) 等离子弧焊的工作原理及其特点

等离子弧是电弧的一种特殊形式,从本质上讲,等离子弧仍然是一种电弧放电的气体导电现象,但等离子弧是一种压缩电弧,因为它受到水冷喷嘴对电弧造成的机械压缩效应、电弧被外围通入的冷却气体强烈冷却而产生的热收缩效应以及电弧磁场对其作用而产生的电磁收缩效应。由于上述三种收缩效应(其中以热收缩效应作用最为主要)的结果,使等离子弧导电面积大大缩小,所以等离子弧具有极高的能量密度。等离子弧可采用纯氩或富氩(95% 氩和 5% 氢)、或 75% 氩和 25% 氩、或 50% 氩和 50% 氮、或 100% 氮等气体作为等离子气。

等离子弧焊接 (Plasma Arc Welding—

PAC)的工作原理与普通钨极气体保护焊相似,但等离子弧焊有两种形式,一种是在电极与工件之间直接形成电弧,如图 5-16(a)所示,称此为转移电弧或等离子弧。此时水冷喷嘴不接电源,仅起冷却拘束作用。这种转移电弧既可用于焊接,也可用于切割。另一种是在电极与喷嘴之间形成电弧,如图 5-16(b)所示,称此为非转移电弧或等离子焰。此时水冷壁喷嘴就是电弧的电极,并起冷壁拘束作用,而工件不与电源相接。这种非转移电弧主要用于焊接。

等离子弧焊接的主要特点:

(1) 等离子弧温度和能量密度高,等离子流力大

普通钨极氩弧焊的电弧为自由电弧,其最高温度为 10 000~20 000K,能量密度小于 10^4W/cm^2 ,而等离子弧焊的电弧为压缩电弧,其温度高达 24 000~25 000K,能量密度可达 10^5

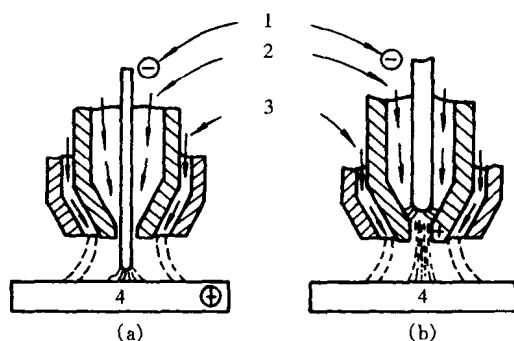


图 5-16 等离子弧焊

1—电极;2—等离子气体;3—保护气体;4—工件

(a) 转移电弧;(b) 非转移电弧

$\sim 10^6 \text{W/cm}^2$ 。图 5-17 为自由电弧与等离子弧之对比。等离子弧温度和能量密度之所以高，是由于等离子弧受到上述三种收缩效应所致，从而使等离子弧形成如图 5-17(b) 右侧那样的

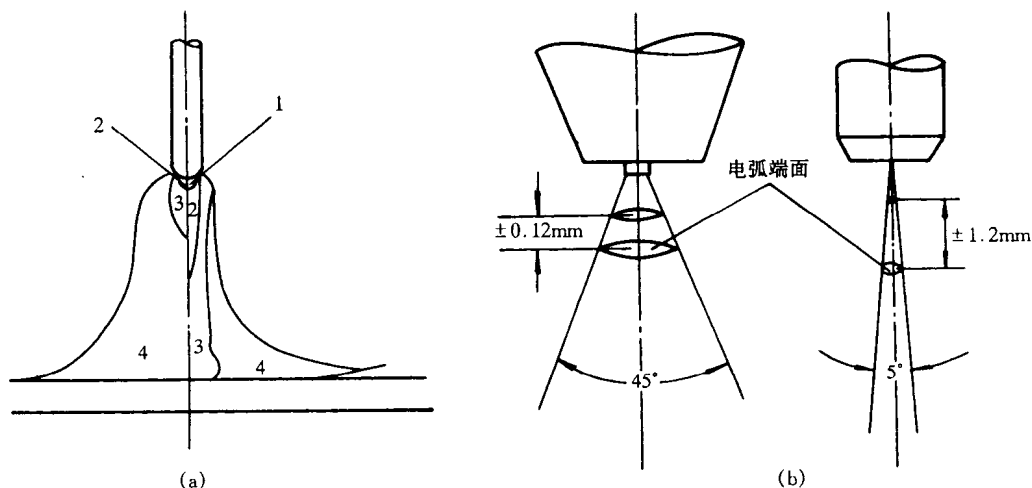


图 5-17 自由电弧和等离子弧的对比

(a) 温度分布; (b) 挺直度 (左—自由电弧; 右—等离子弧)

1—24 000~50 000K; 2—18 000~24 000K; 3—14 000~18 000K; 4—10 000~14 000K

自由钨弧 200A, 15V, 1 120L/h; 压缩电弧 200A, 30V, 1 120L/h, 压缩孔径 $\phi 2.4\text{mm}$

形状, 其电弧扩散角仅为 5° 左右, 以致使等离子弧几乎呈圆柱形状, 所以电弧具有高的温度和能量密度。而自由电弧的扩散角约为 45° , 呈圆锥形, 由于电弧较分散, 因此其电弧温度和能量密度较低。利用等离子弧的这种特点, 进行适当调节可分别进行穿孔型焊接和熔透型焊接。穿孔型焊接是利用等离子弧能量密度高和等离子流力大的特点, 在适当焊接参数条件下, 可以实现如图 5-18 所示的熔化穿孔型焊接。当等离子弧把工件完全熔透, 并在等离子流的作用下形成一个穿透工件的小孔, 此时熔化金属被排挤在小孔周围, 随着等离子弧沿焊接方向移动, 熔化金属便沿电弧周围的熔池壁相应地向熔池后方移动, 于是小孔也随等离子弧向焊接前方移动。这种穿孔型焊接是不用衬垫而实现单面焊双面成形的好方法。因此穿孔型等离子弧焊接特别受到重视, 一般适合于用大电流 (100~350A) 焊接厚板, 可一次焊透 2~12mm 不锈钢板或 8~10mm 钛板。熔透型焊接是利用适当减小等离子弧的离子气流量, 使小孔效应逐渐消失, 此时仍能焊接, 但无小孔效应, 故称为熔透型焊接。熔透型等离子弧焊与钨极氩弧焊非常相似, 主要用于电流小于 10A 的薄板焊接, 例如用 0.1~0.5A 电流时可焊 0.01~0.05mm 的薄板。这种小电流下的熔透型等离子弧焊通常称为微束等离子弧焊。此外, 熔透型等离子弧焊还可用于多层焊缝的盖面和角焊缝。

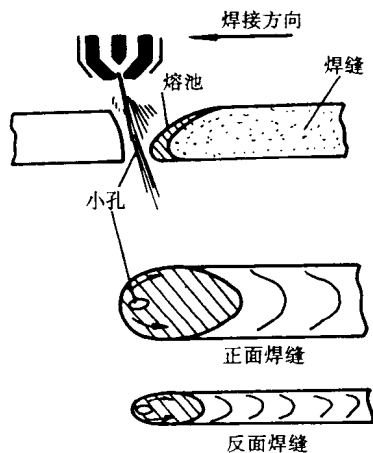


图 5-18 穿孔型等离子弧焊接

(2) 焊接质量高

这是由于等离子弧能量密度高而集中,电弧稳定性和挺度好;焊接时对电弧长度变化不敏感;焊接加热面积小使焊缝收缩小,因此引起的焊接应力和焊接变形小;同时等离子弧对焊接熔池的搅拌作用有利于细化焊缝金属的晶粒,减少缺陷的产生等,从而易获得高质量的焊接接头。此外,其焊接质量受焊工操作技能的影响也小。

(3) 焊接生产率高

这是由于等离子弧焊接方法具有大的熔透能力之故,例如不开坡口一次可焊透 12mm 的不锈钢板,并可达到单面焊双面成形的要求。如果板的厚度更大,则可开 V 型坡口,钝边可增加到 5mm,这相对于氩弧焊而言,可以明显减少焊接层数,减少填充金属,从而可大大提高生产率,而且还可节约焊接材料。

2) 等离子弧焊的质量控制

等离子弧焊与钨极氩弧焊一样,也是一种高质量的焊接方法。但在焊接过程中,若工艺参数选择不当或不注意工艺过程等也可能产生一些焊接缺陷,从而影响其焊接质量。

在等离子弧焊过程中,当喷嘴结构一定时,控制其焊接质量的主要工艺参数是:等离子气流量、焊接电流和焊接速度。一定的等离子气流量,可增加等离子气流力和穿透能力,但等离子气流力过大,不能保证焊缝成形。焊接电流过小,不能形成小孔效应,而电流过大,则会造成熔池中液体金属坠落。焊接速度过慢也会引起熔池中液体金属坠落,使焊缝产生咬边,且表面凸出而造成应力集中。若焊接速度太快,则会在焊缝中形成气孔,这是因为过快的焊速不仅使等离子气流不能及时从小孔中充分排出,甚至根本无法排走,而且也易破坏焊接区域的保护条件,从而导致在焊缝中形成气孔。由此可见,为保证等离子弧焊的焊接质量,在焊接过程中应使等离子气体流量、焊接电流和焊接速度保持适当的数值和良好的匹配。此外,还应注意保护气体与等离子气体流量的比例,因为若保护气体流量过大,则会造成等离子气流的紊乱,影响等离子弧的稳定性和保护效果,从而影响焊接质量。

3) 等离子弧焊的应用范围

由于等离子弧焊的焊接质量好、生产率和可靠性高,因此现已被广泛应用于航天、核能、电子、造船及其它各工业部门中。通常可根据被焊材料的种类、厚度和接头形式等具体情况,选择不同形式的等离子弧来进行焊接。对被焊材料而言,凡是可用钨极氩弧焊的绝大多数金属材料均可用等离子弧焊获得满意的焊接接头。等离子弧焊最适合于焊接高熔点的合金钢、不锈钢、镍及其合金、钛及其合金以及铜、钨、钼等金属材料。对不开坡口的不同材料能被一次焊成的板厚:不锈钢为 $\leq 7\text{mm}$,低碳钢为 $\leq 8\text{mm}$ 。目前等离子弧焊所能焊接的板厚限于 25mm 以下。板厚大于 2~6mm 的焊件,可采用穿透型等离子弧焊。焊接薄板可采用熔透型等离子弧焊。焊接极薄的板,如波纹管、细丝网筛过滤器等可采用电流小于 30A 的熔透型微束等离子弧焊。

等离子弧还可用于表面堆焊、表面喷镀以及切割用氧-乙炔无法切割的不锈钢等。

5.4 电渣焊及其质量控制

5.4.1 电渣焊的工作原理及其特点

1. 工作原理

电渣焊(Electro-Slag Welding—ESW)的热源与电弧焊不同,它是利用电流通过液体熔渣所产生的电阻热来熔化工件和焊丝的一种焊接方法。其工作原理示于图 5-19。由图可见,焊

接时首先将焊丝(单根或多根)与接头底部之间引燃电弧,并随即加入颗粒状焊剂,则所加的焊剂立即被电弧熔化,当形成一定厚度的液体熔渣(称渣池)后,电弧过程便结束而开始形成电渣焊过程。由于熔渣具有导电性,因此当电流由焊丝通过液体渣池所产生的电阻热足以熔化工件边缘和焊丝时,便形成焊接熔池。通常渣池温度可达2 200K。导电熔渣不仅是焊接热源,而且浮在熔池表面可保护熔池中的液体金属不受空气的有害影响。电渣焊时,保持合适的渣池深度是保证获得良好焊缝的重要条件之一,所以电渣焊要在处于垂直或接近垂直位置上进行焊接。为使熔池液体金属和渣池中的液态熔渣不流失,通常在焊接接头两侧用水冷铜滑块挡住,而且水冷滑块安装在焊机上,并随同焊机一起作垂直上升移动。当冷却滑块向上移动时,熔池金属随之冷却并凝固成焊缝。冷却滑块的移动速度即为焊接速度,而焊缝的冷凝速度与冷却滑块的上升速度相同。

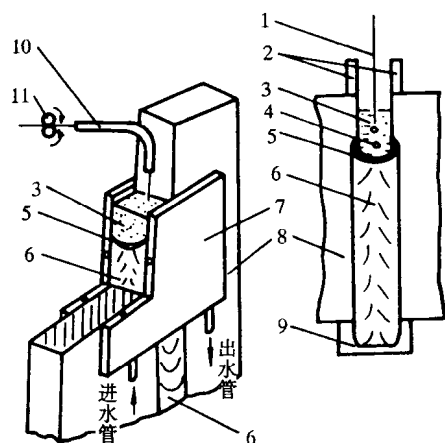


图 5-19 电渣焊过程示意图

- 1—焊丝;2—引出板;3—渣池;
4—熔滴;5—熔池;6—焊缝;
7—冷却滑块;8—母材;9—引弧板;
10—导电嘴;11—送丝轮

2. 电渣焊的特点

电渣焊与一般电弧焊相比较有以下主要特点:

(1) 焊接热源不是电弧,而是电流通过液体熔渣所产生的电阻热

熔渣的导电率视焊剂的成分而定。虽然熔渣温度比电弧温度低得多,但它已足以能熔化工件边缘和焊丝,从而可顺利地达到连接金属的目的。

(2) 焊接接头易过热,组织粗大

与埋弧焊相比,电功率相近,但由于电渣焊时焊接速度很慢,所以比埋弧焊的线能量大得多,而且焊接过程中的加热和冷却也慢,导致焊接熔池和焊接热影响区在高温停留时间长,因此电渣焊焊缝具有粗大的树枝状晶,热影响区不仅很宽,而且也严重过热形成粗大组织。在焊接低碳钢时,焊缝和热影响区均因过热而形成粗大的魏氏组织。为保证接头质量,电渣焊后一般均需通过热处理来改善过热组织。

(3) 焊接易淬硬钢无需预热

由于电渣焊时焊接速度小,冷却速度也小,故焊接易淬硬钢不预热也不易产生淬硬组织。此外,熔池中的杂质和气体也有充分时间浮出熔池表面,所以电渣焊不易形成夹渣和气孔等缺陷。

(4) 可以一次焊接很厚的工件

所焊工件厚度仅受设备能力和电源容量的限制。焊接厚板时无需开坡口,可以一次成形,消耗能量比埋弧焊低。在焊接大厚板时,显示出高的生产率和明显的经济效益。

5.4.2 电渣焊的质量控制

在正常焊接条件下,电渣焊焊缝具有较高的焊接质量,但控制不当也会产生某些焊接缺陷,影响焊接质量。电渣焊常见主要缺陷有焊缝与热影响区组织粗大和焊缝产生热裂纹、气孔、夹渣以及未焊透和未熔合等。

1. 焊缝和热影响区组织粗大

这是由电渣焊本身的特点所决定的。因为电渣焊时焊速慢,使焊缝和热影响区在高温时停留时间长,促使焊缝形成粗大柱状晶,而热影响区形成粗大奥氏体。所以焊接低碳钢时,焊缝和热影响区的粗大奥氏体冷却时易转变为塑性差的魏氏组织。为改善电渣焊的过热组织,通常采用焊后正火或退火处理使焊缝和热影响区的组织细化,从而改善其性能。有时也可在焊丝中添加铝、钛、钒和锆等细化晶粒的合金元素,给熔池加超声波或电磁场以及适当提高焊接速度等,可在一定程度上细化焊缝一次组织,从而提高其力学性能。

2. 热裂纹

由于电渣焊焊缝有粗大的柱状晶,因此易在焊缝的晶界处或焊缝中心的对接处出现热裂纹。其形成原因基本与手工电弧焊焊缝中形成热裂纹的原因相同,也是由于焊缝中的碳、硫和磷等杂质元素在最后结晶的晶界或焊缝中心形成呈液态薄膜状的低熔共晶并在焊接应力共同作用下引起的。电渣焊焊缝中一旦出现裂纹,生产中极难返修,因此在焊接过程中必须尽量避免裂纹的产生。为此,应当限制焊缝中的碳、硫和磷等杂质元素的含量,选择优质焊丝和母材,采用合理的焊接规范,使熔池中造成热裂的有害杂质易浮至渣中,并改善焊缝结晶方向,以减小热裂倾向。

3. 气孔

电渣焊时因焊速慢,正常焊接条件下熔池中的气体有充分时间可以顺利逸出,所以焊缝中形成气孔的可能性很小。但当冷却滑块中冷却水漏水而进入熔池,或焊件边缘、焊丝等未予清理,或焊剂未经烘干等原因,均会造成氢或 CO 气孔。只要注意上述问题,气孔即可避免。

4. 夹渣

若电渣焊过程中焊接规范变化或电渣过程不稳定等,有可能形成夹渣缺陷。因此应严格控制电渣焊过程的焊接参数,使电渣焊过程始终处于稳定状态,这样可避免产生夹渣。

5. 未焊透和未熔合

电压过低、焊速过快、渣池太深、熔池停留时间太短、焊丝与冷却滑块之间距离大以及多丝焊时丝与丝之间距离大等因素,都可能产生未焊透或未熔合缺陷。保持焊接过程中正确的焊接参数、焊丝间和焊丝与冷却滑块之间适当的距离,可避免这类缺陷的产生。

5.4.3 电渣焊的应用范围

自从 1950 年发明电渣焊以后,由于该焊接方法可一次焊接很厚的工件,且焊接易淬钢无需预热等独特优点,所以在生产上很快得到推广与应用。目前已广泛应用在重型机械、锅炉和石油化工等大型结构的制造,可用铸焊或锻焊部分代替整体铸、锻件,因而可减少大型铸锻设备,简化制造和安装过程。电渣焊除可用于焊接碳钢,低、中、高合金钢和铸铁外,还可用来焊接铝、镁、钛和它们的合金以及铜等有色金属。

在实际生产中,根据焊件断面的不同情况,可采用相应的电渣焊方式进行焊接。例如,根据工件的厚度不同可选用单丝或多丝电渣焊。对大断面焊件,可采用板状电极的电渣焊。对变断面或特大断面的焊件,可采用熔嘴电渣焊。所谓熔嘴电渣焊就是在钢制板极(即熔嘴)中预先制造一些通焊丝的专用通道,将焊丝插入其中,焊接时焊丝便可通过这些通道送入熔池,此时熔嘴与焊丝同时熔化进入熔池。由此可知,熔嘴不仅起导电电极和焊丝的导向作用,而且与焊丝一起共同成为填充金属。为了进一步改善电渣焊质量,可采用管极电渣焊,即在空心管状熔嘴的外壁涂一层相当于手工焊焊条上的药皮,而管子中心仍可通焊丝,其作用与板极熔嘴

电渣焊相同,通常称此为管极电渣焊。此外,还可采用气电渣焊,这是一种利用气-渣联合保护的自动立焊法,填充金属采用药芯管状焊丝(空心管内装有相当于药皮成分的混合粉剂),电渣焊过程中同时通入保护气体,这种气-渣联合保护的电渣焊过程非常稳定,因此可以获得高质量的焊接接头。

5.5 压力焊及其质量控制

5.5.1 概述

压力焊(Pressure Welding)是指在焊接过程中不管加热与否,必须对焊件施加压力,从而完成连接金属的一种焊接方法。在大多数压力焊过程中,焊接区金属处于固相状态,仅在点焊和滚焊等少数压力焊时,焊接区金属被加热至熔化状态。压力焊的焊接接头是通过对焊件被焊区施加压力,使焊接区产生塑性变形、再结晶和扩散等过程而形成的。由此可见,压力对形成焊接接头起了主导作用,但是也不可忽视加热的作用,因为加热可提高被焊金属材料的塑性,降低其塑性变形能和增大原子的扩散速度等。因此加热可以促进焊接过程的进行,使焊接更易实现。所以在大多数情况下,压力焊是在热和压力的联合作用下进行的。正由于此,有些金属在压力焊时的焊接性比一般熔化焊时好。例如当用 TIG 焊焊接钛或其合金时,只有在焊件正、反两面的一定温度范围内通氩气保护,才能获得优质接头。而压力焊时,则无需保护即可获得优质接头。

压力焊的种类很多,有电阻焊、摩擦焊、扩散焊、超声波焊和爆炸焊等。但在实际生产中以电阻焊应用最为广泛,因此在本节中将重点介绍电阻焊,而其它各种压力焊将在特种焊一节中适当介绍。

5.5.2 电阻焊

1. 电阻焊的工作原理、特点及其应用

电阻焊(Resistance Welding—RW)包括点焊、滚焊、电阻对焊和闪光对焊等焊接方法。

(1) 点焊与滚焊

点焊(Spot Welding)根据其焊接时焊件的尺寸、结构和焊接处的敞开性等状况有双面单点焊、单面双点焊和单面单点焊之分,如图 5-20 所示。由图可见,在双面单点焊时,上下电极与焊件正反两面同时接触并加压和通电完成点焊,因此每焊一次便形成一个焊点。由于此法电极加压较大,在适当的压力下进行焊接时流向焊接区以外的电流(称分流)最少,故焊接电流可

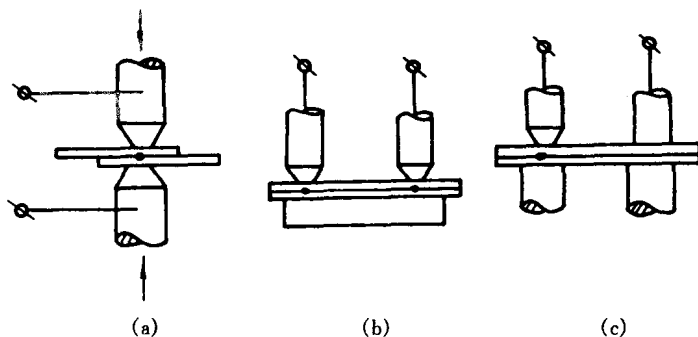


图 5-20 点焊

(a) 双面单点焊; (b) 单面双点焊; (c) 单面单点焊

以集中通过焊接区,减少焊件的加热面积,因此焊接质量最好,一般情况下应尽量采用这种点焊方法。在单面双点焊或单面单点焊时,仅在焊件的一面用电极施加压力并导入电流,与焊接变压器形成一个回路,从而完成点焊。此法能保证焊件一面无电极压痕,但部分电流直接经上面的焊件形成分流,并使焊件产生翘曲变形。为了减少分流,保证焊接电流密度,通常可在焊件下面加铜垫板。另外,由于电极压力大小受焊件刚性限制,故应使用刚性大的带铜垫的胎具。单面点焊主要适用于焊件尺寸大、形状复杂、敞开性差和电极无法从焊件的另一面接触的金属构件,因此在汽车和机车车箱、飞机机翼等大型构件中得到更为广泛的应用。

滚焊(Roll Welding)又称缝焊(Seam Welding),其工作原理与点焊非常相似,图 5-21 为滚焊工作原理示意图。由图可见,焊接时,焊件被装配成搭接接头,并置于两个滚轮电极之间,滚轮对焊件施加压力并转动,与此同时通过滚轮电极连续或断续地进行送电,这样便可形成重叠的焊点,从而获得一条连续的焊缝。滚焊广泛应用于电冰箱壳体等家用电器、汽车和拖拉机的油箱以及火箭的燃料贮箱等要求密封性的接头上。

点焊与滚焊适合焊接碳钢、合金钢、不锈钢、耐热钢和铝、钛及其合金等各种活泼金属材料,但是主要用于薄壁结构件的焊接。

(2) 电阻对焊和闪光对焊

电阻对焊简称对焊(Butt Welding),其工作原理示于图 5-22。由图可见,对焊时将两个工件分别夹持在两个电极上,利用加压机构,使工件端面紧密接触,并通以焊接电流,利用工件本身所产生的电阻热以及工件端面的接触电阻热加热工件。当工件被加热到低于被焊材料熔点的塑性状态时迅速施加顶锻力,从而完成两工件的对接。

对焊的主要特点是接头光滑,毛刺小,且焊接过程简单。但其接头的力学性能较低,

对焊件的准备工作要求较高。电阻对焊主要用于截面小于 250mm^2 的棒材、管材、板材和厚壁管材等型材的对焊。在拉丝厂中应用最为广泛,因为各盘料通过电阻对焊连接后便于进行连续拉丝加工。所焊材料有碳钢、不锈钢和某些铝合金等,其中以低碳钢用得最多。

闪光对焊(Flash Butt Welding—FBW)装置与对焊相似,但操作过程不同。闪光对焊的工作原理是,在焊件未接触之前就接通电源,然后使两焊件缓慢地移动靠近直至两端面局部接触。此时由于电流仅通过少数接触点,电流密度很大,利用所产生的电阻热使这些接触点很快被加热至熔化状态,并形成所谓液体金属的过桥,当过桥达到很高温度便形成高压蒸气,使过桥爆炸,熔融金属飞溅产生电弧闪光,随着焊件端面继续移动靠近,接触点也随之不断增加,使之进一步闪光形成连续的火花放射,在此过程中,焊件端面也被强烈地加热,直至整个端面在一定深度范围内被加热到预定温度时,便迅速对焊件施加顶锻力,从而完成焊接过程。由此可见,闪光对焊的实质与电阻对焊相同,也属于固相连接。故通常将其归类于电阻焊中。

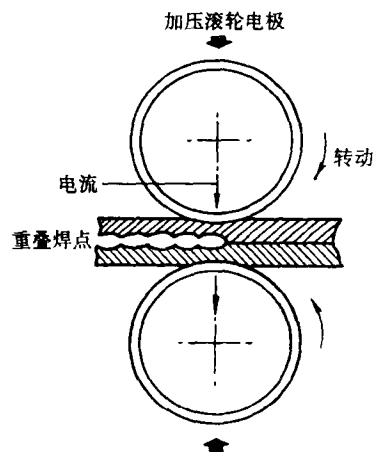


图 5-21 滚焊

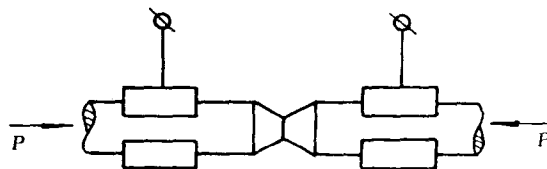


图 5-22 电阻对焊

闪光对焊的主要特点是,焊件的热源主要来自工件端面的接触电阻热和端面之间形成电弧闪光时所产生的电弧热。闪光过程有利于获得优质接头,这是因为闪光时可烧掉焊件端面上的氧化物或脏物,因而还可降低焊前对工件端面的准备工作要求。闪光时还产生 CO 气体和薄层液体金属,前者对焊口可形成自保护作用,从而防止空气中的氧、氢侵入焊接区,后者不仅有利于加热工件,而且在顶锻时容易把端面的氧化物或过热金属挤出接头,因而可获得优质接头。

闪光对焊有连续闪光焊和预热闪光焊两种。连续闪光对焊主要焊接断面为 1 000mm² 左右的闭合构件的拼接,例如车圈和铝窗等。预热闪光对焊可焊接 5000~10 000mm² 大型厚截面的黑色金属焊件,例如铁路钢轨的接长等。近年来新发展的脉冲闪光对焊可焊接 1×10⁵mm² 截面的输气管道。

2. 电阻焊的质量控制

电阻焊是一种高效率的焊接方法,多数用于批量生产。为保证批量生产的焊接质量,在生产中已采用微机质量监控装置,这对提高电阻焊接头质量很有成效。但是,在焊接过程中有时可能会受到焊件表面状况、电极磨损程度、焊件装配间隙以及电极压力和焊接规范等随机波动的影响,使个别接头中会产生某些缺陷,从而影响焊接接头的质量。表 5-3 和表 5-4 分别列出了点焊和滚焊以及对焊时可能形成的主要缺陷、产生原因及其防止措施。

表 5-3 点焊和滚焊的主要焊接缺陷、产生原因及其防止措施

缺陷名称	产生的可能原因	防止措施
未焊透或熔核尺寸小	电流小,通电时间短,电极压力过大	调整规范
滚焊时重叠量不够	电流小,脉冲持续时间短而间隔时间长,点距不当,缝焊速度过快	调整规范
焊点压痕过深及表面过热	电极接触面积过大,电流过大,通电时间过长,电极压力不足,电极冷却条件差	修整电极,调整规范,加强冷却
表面压痕形状及波纹不均匀(滚焊)	电极表面形状不正确或磨损不均匀,焊件与滚轮电极相互倾斜,焊速过高或规范不稳	修整滚轮电极,调整滚轮电极倾角,调整焊速及规范
焊点表面径向裂纹	电极压力不足或加压不及时,电极冷却条件差	调整规范,加强冷却
裂纹、缩松、缩孔	焊接时间过长,电极压力不足或加压不及时,大量飞溅,滚焊速度过高	调整规范,清理表面,增大电极压力,调整焊速
气孔	表面有异物(镀层、锈等)	清理表面

表 5-4 对焊的主要焊接缺陷、产生原因及其防止措施

缺陷名称	产生的可能原因	防止措施
形状偏差,端面中心线偏移	毛坯弯曲,端面不平直,外伸长度过长,顶锻量留得过大,顶锻力过大,夹钳电极磨损、变形,零件装夹不正	焊前校正毛坯,调整规范,更换夹钳电极,重新夹紧并检验
尺寸(长度、圆周)偏差	烧化留量、顶锻留量不当或不稳定	调整规范,检修设备控制装置

续表 5-4

缺陷名称	产生的可能原因	防止措施
未焊透	二次空载电压(或电流密度)太低,有电顶锻时间太短,顶锻留量太小,闪光留量太小,闪光速度太大,预热时间太短或预热温度太低,顶锻速度过低,对口端面清理不干净或端面不平齐	调整规范 清理表面,加工端面,施加保护气体焊接
裂纹(层状撕裂)	加热不足而顶锻留量、顶锻力过大,过烧时顶锻留量、顶锻力又较小,母材中有夹层或夹渣	调整规范
裂纹(表面纵向和环形裂纹)	有电顶锻时间太长,零件过热,夹头和顶锻机构的零件产生弹性变形	调整规范 增加刚性
灰斑及氧化夹杂	闪光不稳定,尤其顶锻前停电,闪光終了时的闪光速度太小,顶锻留量、顶锻速度太小,端面加热不均匀,区域烧化不够强烈	调整规范

5.6 特种焊接方法

特种焊接方法主要有电子束焊、激光焊、摩擦焊、扩散焊、爆炸焊和超声波焊等。本节仅简要介绍前三种特种焊接方法的基本原理、特点及其应用。

5.6.1 电子束焊

1. 基本原理与方法

电子束焊接(Electron Beam Welding—EBW)是一种新颖、高能量密度的熔化焊接方法。其基本原理是:电子枪中的阴极被加热到高温发射电子,经聚焦线圈收敛成截面很小而能量密度很高的电子束流,并在电子枪的高压作用下,电子束流以极高速飞向阳极,再经偏转线圈轰击焊件的接缝处,此时定向高速运动电子的动能在瞬间转变为热能,将被焊部位熔化并形成焊缝,从而完成焊接过程。

根据被焊工件所处的环境,电子束焊接有真空电子束焊和非真空电子束焊两类。

真空电子束焊是将焊件置于压强为 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Pa 的真空室内进行焊接的,图 5-23 为真空电子束焊机的组成。由于在高真空条件下电子束很少发生散射,而且能有效地防止焊接熔池中各元素的氧化和烧损,所以高真空电子束焊接特别适用于活性金属、难熔金属和要求高质量焊件的焊接。其主要不足是被焊工件的大小受工作室尺寸的限制,且生产率较低,而成本较高。控制真空电子束焊的主要工艺参数是加速电压、电子束电流、焊接速度等。通常提高加速电压、增大电子束电流和降低焊接速度可增加焊缝熔深。为获得优良的焊接接头,必须严格控制 and 合理匹配上述工艺参数。

非真空电子束焊接是把真空条件下所形成的电子束流引到大气压环境中对工件进行施焊。为了保护焊缝金属不受污染和减少电子束的散射,当电子束流进入大气前先经氮气室,然后与氮气一起进入大气,从而也能获得优质接头。非真空电子束焊的优点是焊件尺寸不受限制,生产率高,从而扩大了电子束焊的应用范围。

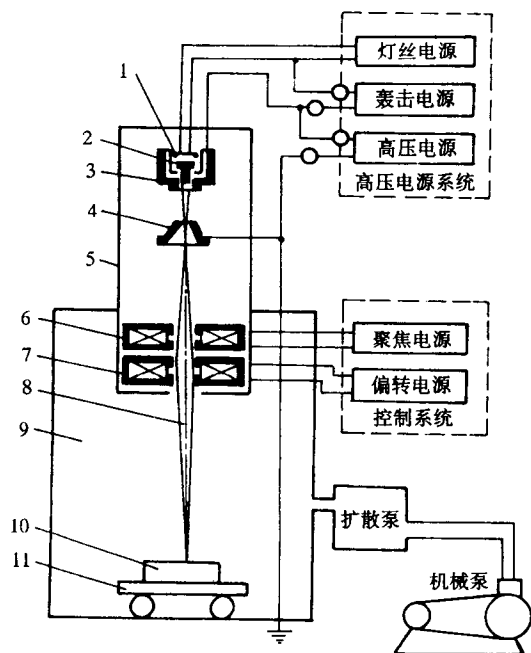


图 5-23 真空电子束焊机的组成

1—灯丝;2—阴极;3—聚束极;4—阳极;5—电子枪;6—聚焦线圈;
7—偏转线圈;8—电子束;9—真空室;10—焊件;11—焊接台

2. 电子束焊的特点

(1) 加热功率密度大

电子束斑点功率密度可达 $10^6 \sim 10^8 \text{ W/cm}^2$, 比电弧功率密度高 100~1 000 倍, 故加热集中, 热效率高, 形成相应焊缝所需热输入量小, 所以适宜于焊接难熔金属和热敏感性强的金属材料。此外, 焊后工件变形小, 故可对精加工零件进行焊接。

(2) 焊缝深宽比(熔深与熔宽之比)大

通常电弧焊的深宽比很难超过 2, 而电子束焊的深宽比可达 20~30。所以用电子束焊焊接对接接头基本上不产生角变形, 而且还可使用大功率电子束对 300mm 以上的厚板进行不开坡口的单道焊, 从而可显著提高焊接厚板的技术经济指标。

(3) 焊接质量高

当采用真空电子束焊接时, 熔池周围的污染程度比高纯氩弧焊低几百倍, 因此真空电子束焊不存在焊缝金属污染问题, 接头力学性能接近母材, 所以焊接质量高。它几乎可用于除蒸汽压较低和含气量较高材料以外的所有金属材料的焊接。

(4) 焊接规范参数调节范围广, 适应性强

电子束焊的规范参数不像电弧焊那样易受焊缝成形和焊接过程稳定性的制约而互相牵连, 它们各自可在较宽范围内单独进行调节, 都能焊出满意的焊缝。电子束焊可焊接的材料几乎不受限制, 可焊接的工件厚度最薄小于 0.1mm, 最厚超过 100mm, 并能焊接一般焊接方法难以施焊的复杂形状的工件。

3. 电子束焊的应用

电子束焊接技术在工业领域中首先应用于原子能工业中用锆和铍制造的核反应堆燃料罐外壳和燃烧元件等,因为这些材料用其它焊接方法很难施焊,且产品合格率极低。此外,在航空工业中用于航空仪表传感器、喷气发动机的压气机静子叶片和涡轮静子叶片的组合焊接,以及平尾传动轴、机翼连接件和发动机齿轮等的焊接。现在电子束焊接已用于一般工业部门,特别适于大批量和流水线生产,如汽车工业中的齿轮组合件、后轿、传动箱体和轴承等;能源工业中的电站锅炉、汽轮机、发动机和化工容器等的焊接;电子工业中的微型器件和真空器件的焊接等。

5.6.2 激光焊

1. 基本原理与方法

激光是利用原子受激辐射的原理,使工作物受激而产生一种单色性高、方向性强和光亮度高的光束。由于激光的单色性和方向性极好,因此经聚焦后可获得极高的能量密度(约 10^{13} W/cm^2)。当光束照射到被焊金属表面时,被金属吸收的那部分光能与电子发生弹性碰撞,光子将其能量传给电子,使电子由原来的低能级跃升到高能级,并与其它电子碰撞以及与晶格发生相互作用,在此过程中进行能量的传递,在几千分之几秒甚至更短的时间内,光子的能量最终转变为晶格的热振动能,使材料的温度升高,并可达上万度以上,从而使各种对激光有一定吸收能力的金属和非金属极易发生熔化和气化,所以激光束可以作为焊接热源用于金属材料的焊接。此外,激光束还可用于材料的切割、加工和工业测量等。图 5-24 为激光焊接设备的结构方块图。

根据激光对工件的作用方式不同,激光焊(Laser Welding)有脉冲激光焊和连续激光焊之分。

脉冲激光焊一般由固体激光器产生激光。固体激光器常用的激光工作物质为红宝石、掺钕钇铝石榴石和钕玻璃。由于固体激光器输出光波的波长较短,有利于金属的吸收;而且脉冲宽度可以控制,脉冲能量可以调节,故脉冲激光焊能量密度大、加热时间短、冷却速度快、热影响区很窄。但是,其能量转换环节多、效率低。

连续激光焊广泛用二氧化碳激光发生器,它具有输出功率大、能量转换率高、输出稳定等特点,因而其应用非常广。

为保证激光焊接质量,必须根据材料对光的吸收、反射和材料的热物理性能等选择合适的工艺参数。例如在连续深熔焊时的主要工艺参数为入射光束功率、光斑直径、焊接速度等。对不同材料、不同厚度和不同接头形式的连续激光焊参数可查阅有关手册。

2. 激光焊接的特点

(1) 能量密度大,适合于高速焊接

激光的能量密度比电子束还大,所以加热、冷却速度快,因而热变形和热影响区极小,非常适合于精密件和热敏感材料的焊接。

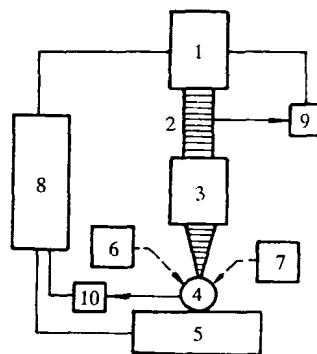


图 5-24 激光焊接设备的结构方块图

- 1—激光器;2—激光光束;
- 3—光学系统;4—焊件;
- 5—转胎;6—观测瞄准系统;
- 7—辅助能源;8—程控设备;
- 9,10—信号器

(2) 焊接装置与被焊件之间无机械接触

因而可避免焊件变形和污染焊缝金属。这特别有利于真空仪器元件的焊接。

(3) 可焊接难以接近的部位

激光可通过玻璃或其它透明材料的壁进行焊接,因此有很大的灵活性。此外,还可对绝缘导体直接进行焊接,而用普通焊接方法则必须先剥除绝缘材料后才能进行焊接。

(4) 可对物理性能相差很大的异种金属材料进行焊接

例如可方便地焊接钢与铝,且可获得优质接头。

3. 激光焊的应用范围

由于激光焊具有以上独特的优点,所以它在电子、仪表、军工和医学等领域获得了广泛的应用。激光焊既可焊接厚度为几个微米的微型件,也可焊接厚度为 50mm 的厚大件。能焊的材料除用常规焊接方法能焊的材料或有冶金相容性的材料外,还可焊常规焊接方法难焊的材料,如高碳钢、高合金工具钢和钛合金等。

脉冲激光焊特别适用于电子工业和仪表工业中的微型件焊接。例如焊接厚度为 0.5mm 以下的金属薄板、几微米到几十微米的金属箔和直径为 0.6mm 以下的金属丝等。此外,还可用于零件的修理等。它除可焊接大部分金属材料外,还可焊接高熔点的难熔金属,如钨、钼、钽等。对焊接异种金属材料有更大的优越性。

连续激光焊可用于从薄板精密焊到厚板深穿入焊的各种焊接。可焊接的材料有碳钢、不锈钢、钛合金、蒙乃尔合金、硅钢和钛及其合金。但不宜对铝及其合金、铜、银、镍、铬、钨、钼、钽等进行焊接,因为上述金属对二氧化碳激光具有高的反射率。但若在上述金属表面涂覆高吸收率、高熔点的非金属膜或形成氧化膜后,便可提高对激光的吸收率,从而能改善连续激光焊的效果。

5.6.3 摩擦焊

1. 基本原理

摩擦焊(Friction Welding)是利用被焊金属表面相互摩擦所产生的热并对被焊件施加顶锻压力而进行的一种热压焊接方法。按能量输入的方式不同,摩擦焊有连续驱动摩擦焊和惯性摩擦焊两种。

(1) 连续驱动摩擦焊

连续驱动摩擦焊原理图示于图 5-25。由图可见,圆形截面工件 3 和 4 分别被夹持在旋转夹头和移动夹头上。焊接开始时工件 3 高速旋转,然后使工件 4 移向工件 3,使之接触并施加一定压力,这时摩擦表面所消耗的机械能转换成热能,摩擦加热过程开始。当通过一段选定的摩擦时间或达到规定的摩擦变形量(即工件 4 的摩擦位移量)以后,被焊金属即可达到焊接温度,此时对接头施加较大的顶锻压力,并保持一定时间,使其产生一定的顶锻变形量,然后松开夹头,取出焊件,整个焊接过程通常仅需 2~3s。

连续驱动摩擦焊的主要工艺参数是转速、摩擦压力、摩擦时间和顶锻压力。转速和摩擦压力将直接影响摩擦加热功率,从而改善变形层的厚度和温度。因此转速和摩擦压力的适当匹配可控制变形层的厚度和温度。摩擦时间决定接头的加热过程,从而影响接头的温度及其分布。理想的摩擦加热时间应使接头上形成较厚的变形层和较宽的不易过热的高温金属区。顶锻压力的大小将影响接头表面变形层中氧化金属和其它有害杂质能否被挤碎和挤出以及接头处的变形量和晶粒大小。因此,当被焊工件的材料、形状、尺寸和焊接表面准备情况确定后,正

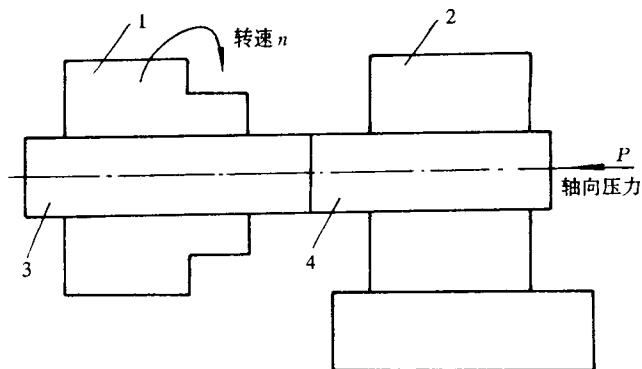


图 5-25 连续驱动摩擦焊原理图
1—旋转夹头;2—移动夹头;3,4—工件

确控制上述焊接参数就可得到高质量的接头。

(2) 惯性摩擦焊

惯性摩擦焊的基本原理图示于图 5-26。由图可见,焊前首先将飞轮、主轴系统和旋转夹头上的工件 1 加速到预定转速,然后将主轴与电动机的离合器脱开,同时将工件 4 移向工件 1,使之接触并施加轴向压力,这时飞轮中所贮存的动能使接触表面摩擦而转化为热能并加热工件。在摩擦加热过程中飞轮受到摩擦扭矩的制动,使转速降低,当转速降至零时,接头上的加热温度及其分布便达到要求,此时施加轴向顶锻压力,使两个工件焊在一起,整个焊接过程仅 0.3~3s。

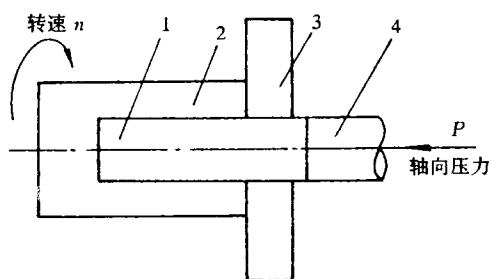


图 5-26 惯性摩擦焊原理图
1,4—工件;2—夹头;3—飞轮

惯性摩擦焊的主要工艺参数是飞轮的转动惯

量、转速和轴向压力。转动惯量的大小由焊件所需能量来确定。转动惯量过小会导致焊不透;过大会引起接头处金属过热。转速高低取决于焊件所需能量和焊接工艺对转速的要求,过高会使接头热影响区变窄,焊缝金属易过热;过低又会引起能量不足,若顶锻量不够则会使焊接面连接不上。轴向压力影响摩擦力和顶锻压力,过大的轴向压力会使顶锻量过大;过小又会引起顶锻量不够,使热影响区变宽。试验表明,上述参数的合理匹配能获得最佳的接头性能。

惯性摩擦焊与连续驱动摩擦焊相比,在接头性能、被焊材料、工艺的适应性和焊接质量等方面都得到较大的改善,最明显的优点是对大截面工件的焊接可降低主轴电动机的功率,焊接时不受网压波动和环境的影响,且焊接工艺参数少,易于优化和监控,故其发展前景更为广阔。

2. 摩擦焊的特点

(1) 接头的焊接质量及其再现性好

因为摩擦焊为固相加压连接,没有铸造组织,焊缝为细小晶粒的锻造组织。又因焊接过程中有较大的变形量,使焊接表面有自清理作用,一般不会产生气孔、缩孔等缺陷。同时由于焊接热输入速度快、热影响区窄,因此接头强度与母材相当,而塑性略低,其废品率仅为闪光对焊

的1%左右。此外,其焊接参数少,且易控制,因而焊接参数的波动对接头影响不敏感。环境对其影响也较小。

(2) 被焊材料广

摩擦焊不仅可焊接普通材料,而且对熔焊难以进行的沉淀强化高温合金、高强度钛合金和超高强度等材料具有良好的焊接性能。同时特别适合于焊接异种材料,如碳素钢与高速钢、铜与不锈钢、铝与铜以及铝与钢等的焊接。

(3) 焊件尺寸精度高,可实现直接装配焊接

因为摩擦焊为固相连接,加热均匀、同步,故焊接变形小。此外,焊接时的顶锻缩短量可精确测量和控制。

(4) 焊接生产率高、成本低

因为摩擦焊时间短,消耗功率小,省电,而且焊前不需特殊处理,焊时不需填充金属和保护气体。

(5) 机械化和自动化程度高,劳动条件好

因为摩擦焊操作简单,易实现机械化和自动化。同时工作场地无火花、弧光和有害气体,使劳动条件得到了很大的改善。

3. 摩擦焊的应用范围

由于摩擦焊具有上述特点,因此自60年代后期便得到了大量应用。例如在汽车、拖拉机工业中用于焊接汽车轴套、载重汽车推进轴、拖拉机液压活塞杆、发动机排气阀和圆柄刀具等,在石油机械工业中用于焊接石油钻杆、抽油杆等,在航空工业中用于焊接航空发动机压气机转子、涡轮盘与轴、燃烧室内套、起落架作用筒和主旋翼驱动轴等。但是,目前摩擦焊仅适用于焊接圆截面工件,对非圆截面焊件、不易夹持的大型盘状件和薄壁管件以及摩擦系数较小的材料难以进行摩擦焊。此外,对大截面工件的焊接还受到焊机主轴电动机功率和焊机压力不足的限制。目前摩擦焊工件的截面积一般不超过 $2 \times 10^4 \text{mm}^2$ 。由于摩擦焊设备一次投资较大,因此它不适于单件小批量生产。

习题与思考题

1. 金属材料焊接性与工艺焊接性的基本含义是什么?影响工艺焊接性的主要因素有哪些?
2. 在生产中为什么可用碳当量或焊接裂纹敏感性指数来粗略估计金属材料的焊接性?
3. 电弧焊有哪些基本焊接方法?它们各有何特点?其应用范围如何?
4. 试比较焊接热裂纹和冷裂纹的特征、产生原因及其防止措施。
5. 电渣焊的基本原理是什么?有哪些基本特点?应用在何种场合?
6. 压力焊有哪几种基本焊接方法?比较它们的特点及应用范围。
7. 为确保活性金属及其合金的焊接接头质量,一般应采用何种焊接方法?为什么?
8. 难熔金属、热敏感性强的金属材料、物理性能相差很大的异种金属材料分别应采用何种焊接方法才能获得优质焊接接头?为什么?

主要参考文献

- 1 周振丰, 张文钺. 焊接冶金与金属焊接性. 北京: 机械工业出版社, 1990
- 2 邹莱莲. 焊接理论及工艺基础. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994
- 3 L. M. Gourd. Principles of Welding Technology. London: Edward Arnold Ltd. , 1980
- 4 AWS. Welding Handbook Vol2. 7th ed. Miami: AWS, 1978
- 5 AWS. Welding Handbook Vol3. 7th ed. Miami: AWS, 1980
- 6 姜焕中. 电弧焊及电渣焊. 北京: 机械工业出版社, 1988
- 7 赵熹华. 压力焊. 北京: 机械工业出版社, 1989
- 8 沈世瑶. 焊接方法及设备, 第三分册, 电渣焊与特种焊. 北京: 机械工业出版社, 1982

第 3 篇

金属热处理与表面技术

随着近代高新技术的发展,对材料提出了更高的性能要求。通过热处理和表面技术能改变基体或表面的成分、组织结构,赋予材料高硬度、高疲劳强度、高耐磨性和耐蚀性以及高的其他物理性能(导电性、导磁性、绝缘性)等。

几乎所有与金属相联系的工业部门都涉及到热处理和表面技术,它们是提高产品质量、降低成本、节约材料不可缺少的工序。

第6章 金属热处理

热处理(Heat Treatment)是把材料加热到预定温度,并在这个温度保持一定时间,然后以规定的冷却速度冷到室温的工艺过程。由于加热温度、加热速度、冷却方法、冷却速度不同,热处理又分为许多类型。常用的热处理工艺有:

- ① 整体热处理 退火、正火、淬火、回火。
- ② 表面热处理 感应加热表面淬火、火焰加热表面淬火、激光热处理、脉冲表面淬火等。
- ③ 化学热处理 渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼、渗硫、渗金属。

本章以钢为例,重点阐明钢的热处理的基本工艺原理、方法、质量控制及其应用。

6.1 金属热处理加热

钢的大多数热处理工艺(如退火、正火、淬火等)首先都需将其加热到临界点以上的某一温度,得到全部或部分的奥氏体组织,随后以适当的速度冷却到室温,获得预期的组织和性能,为此首先要讨论加热的问题。

6.1.1 加热温度

加热温度是热处理最重要的工艺参数,确定加热温度主要根据以下原则:

1. 根据合金状态图或临界点确定加热温度

合金状态图是成分、温度和组织的图解,例如根据 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 状态图可以确定碳钢和白口铁各种热处理的加热温度。图 6-1 是碳钢常用热处理工艺的加热温度范围。对于合金钢可根据其临界点来确定加热温度。

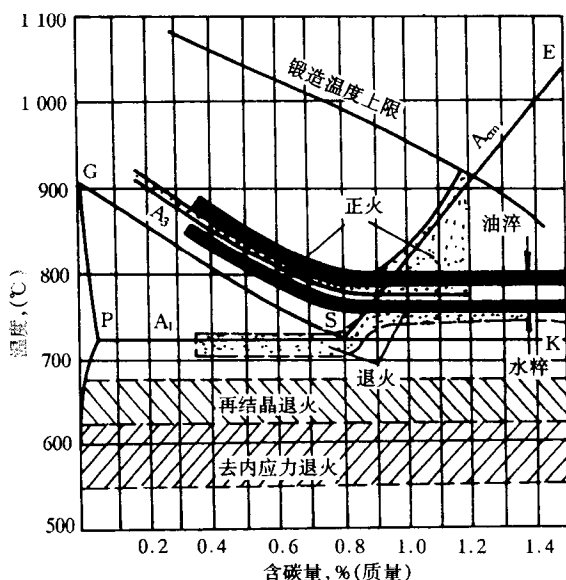


图 6-1 碳钢常用热处理工艺的加热温度范围

2. 根据工艺方法确定加热温度

工艺方法不同,加热温度也不一样,如 T10 钢球化退火加热温度是 760~780℃,而正火加热温度为 830~850℃。

3. 根据加热速度确定加热温度

淬火加热温度与加热速度有关,快速加热比一般炉内淬火加热温度高,如 45 钢 一般炉内淬火加热温度是 820~840℃,而高频感应加热可提高到 880~920℃。

4. 根据后续工序要求确定加热温度

后续工序不同,淬火加热温度也不一样。如碳钢工件油淬比水淬加热温度高,分级或等温淬火比普通淬火加热温度高。

5. 根据组织与性能要求确定淬火加热温度

例如,用 W18Cr4V 高速钢制作刀具,其淬火加热温度为 1 260~1 310℃。当制作冷变形模具时,为了提高韧性,减少模具折断或崩刃,淬火加热温度可比刀具的加热温度低 80~100℃。

6.1.2 加热介质

加热介质的分类方法很多,如果按加热介质的物态分类,有:

① 固体介质 煤,焦炭,铸铁屑,各种固体渗剂。

② 气体介质 空气, H₂, N₂, Ar, 烃类裂解气。

③ 液体介质 熔盐,熔融金属,油。

④ 流态介质 流态床。

6.1.3 加热速度的控制

加热速度是由被加热工件在单位时间内单位面积上所接受的热量来确定的,工件的实际加热速度主要取决于加热介质类型、加热方式、介质的温度、工件大小、装炉量、材料的导热系数等。

对于导热性差的高合金钢工件,为了减小加热时的畸变开裂倾向,加热速度要慢,通常采用一次或二次预热的方法。

6.1.4 加热时间的确定

热处理加热时间是工件升温时间与保温时间之和。升温时间是工件入炉后,表面温度到达预定温度的时间,它与加热速度有关。保温时间包括透烧时间和完成组织转变所需要的时间。

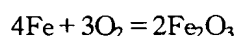
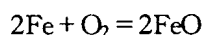
加热时间与钢的化学成分、加热介质、炉温及预热情况、装炉方式和装炉量、工件形状和大小等因素有关,其计算方法可参看本章淬火加热中的经验公式。

6.1.5 加热时的氧化脱碳及其控制

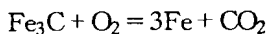
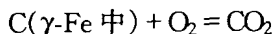
1. 钢在空气中加热时的氧化脱碳

空气的主要成分是 N₂ 和 O₂, O₂ 在高温下非常活泼,使钢表面发生强烈的氧化和脱碳。

(1) 氧化



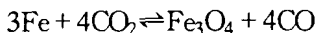
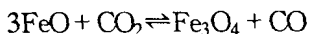
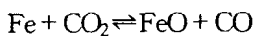
(2) 脱碳



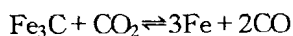
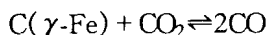
上述反应是不可逆的,是不能控制的。

2. CO_2 和 CO 加热时与钢的作用

(1) 氧化、还原反应



(2) 脱碳、增碳反应



上述反应是可逆的,反应方向取决于混合气体中 CO_2/CO 的比值,因而是可以控制的。

图 6-2 为铁在 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合气氛中,于各种温度下的氧化-还原平衡曲线。 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 气氛中钢的脱碳、增碳平衡曲线示于图 6-3。

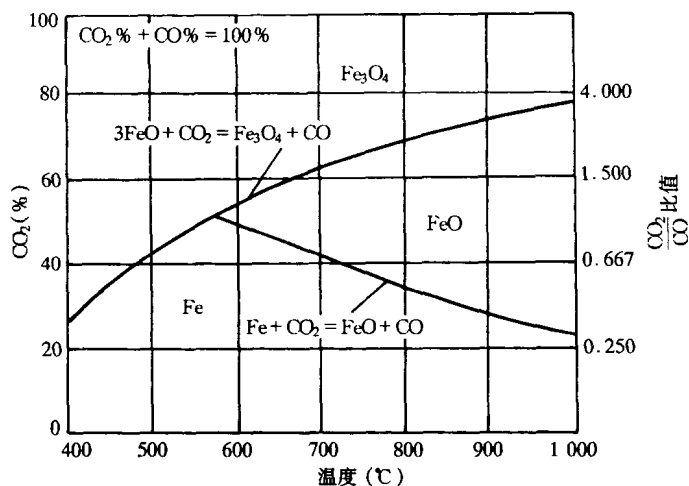
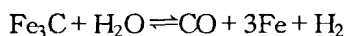
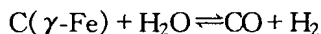
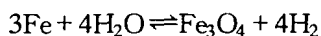
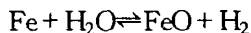


图 6-2 铁在 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 气氛中氧化、还原平衡曲线

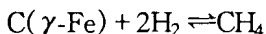
3. 在加热过程中水蒸气与钢的作用

水蒸气在高温下对钢有氧化脱碳作用:



4. 氢与钢的作用

纯氢对钢有脱碳作用:



脱碳程度取决于炉温和水蒸汽含量(图 6-4)。

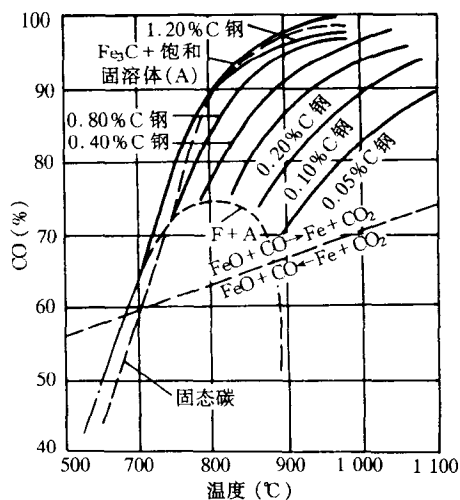


图 6-3 CO-CO₂ 气氛中钢的不同含碳量的平衡曲线 ($p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 101.325 \text{ Pa}$)

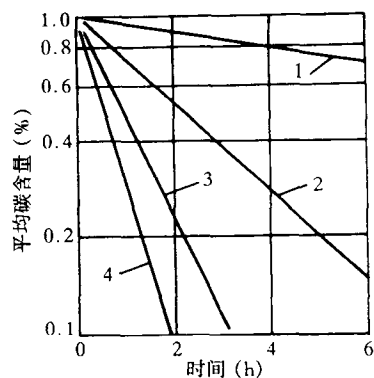
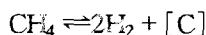


图 6-4 钢在 H₂ 中加热时的脱碳与 H₂ 中含水蒸汽量的关系
(钢片厚 1mm, 在 1000°C 加热)
1—干燥 H₂; 2—含水汽 133.3Pa;
3—含水汽 666.5Pa;
4—含水汽 2666Pa

5. 甲烷与钢的作用

甲烷是一种强烈的增碳气氛:



钢在甲烷中的状态图示于图 6-5。

钢在炉气中加热时,属于脱碳气氛的有 CO₂, H₂, H₂O, O₂ 等,属于增碳的气氛有 CO, CH₄。通过调节炉气各种成分的比例,可以使钢件表面进行光亮加热,也可以进行渗碳或复碳处理。

6. 钢在盐浴中加热时的氧化脱碳

在熔融盐浴中加热时,由于盐浴表面和空气接触会氧化

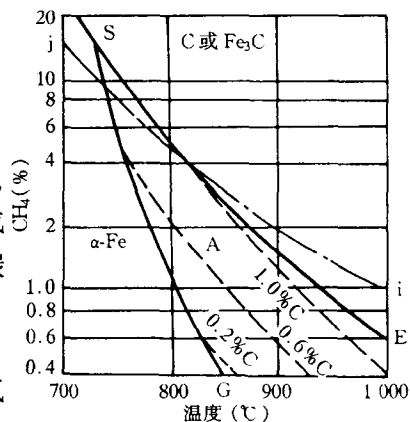
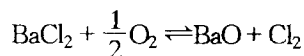
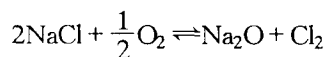


图 6-5 Fe-CH₄-H₂ 状态图
($p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2} = 101.325 \text{ Pa}$)



盐浴中氧化物的逐渐增多,会加剧钢件表面的氧化脱碳。防止与减轻氧化脱碳的措施见表 6-1。

表 6-1 防止与减轻氧化脱碳的措施

缺 陷	加 热 介 质	防 止 与 减 轻 措 施
氧化	空气	1. 工件埋入石英砂 + 铸铁屑装箱加热 2. 采取感应加热、激光加热方式 3. 涂防氧化涂料 4. 用不锈钢箔密封加热 5. 采用密封炉罐抽真空通保护气氛
	火焰炉燃烧产物	1. 调节燃烧比,使炉气略带还原性 2. 将燃烧产物净化通入炉罐作保护气氛
	保护气氛	1. 采用一定纯度的惰性气体 2. 在制备气体中,调整到合理的 $\text{CO}/\text{CO}_2, \text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比值
	盐浴	1. 用优良脱氧剂定期脱氧除渣 2. 采用含有脱氧成分的盐浴补充剂
脱碳	空气	1. 工件埋入石英砂 + 铸铁屑 + 木炭粉装箱加热 2. 工件表面涂防氧化脱碳涂料 3. 用不锈钢箔包装密封加热 4. 采用密封炉罐抽真空,通可控气氛 5. 已脱碳件可在吸热式气氛中复碳
	火焰炉燃烧产物	1. 调节燃烧比,使炉气带还原性可适当减轻脱碳 2. 利用燃烧产物净化通入罐式炉作保护气
	保护气氛	深度净化惰性气体,使 $\text{O}_2 < 10^{-5}$,露点 $< -50^\circ\text{C}$
	可控气氛	制备气体中的 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 要降到能保证所需要的碳势。要采取适当的炉气碳势控制措施
	盐浴	1. 严格要求脱氧 2. 中性盐浴要添加含碳的活性成分,如木炭粉, CaC , SiC 等 3. 使用长效盐

6.2 钢的过冷奥氏体冷却转变图

钢经加热获得奥氏体(Austenite),随后冷至室温,通常有两种冷却方式,一种是等温冷却,即由高温奥氏体迅速冷至 A_1 以下某一温度恒温停留一段时间,使其发生组织转变,然后再冷到室温。另一种冷却方式是连续冷却,即由高温奥氏体状态连续不断地冷至室温,如炉冷、空冷、油冷、水冷等。由于冷却方式和冷却速度不同,其组织转变产物和性能是不一样的,如直径为 $\phi 15\text{mm}$ 的共析钢加热至 780°C 水冷,可获得 63~64HRC 硬度值,若采用炉冷,硬度值仅有 180~200HB。

由于热处理冷却过程绝大多数不是极其缓慢的,得到的是不平衡组织,因此用 Fe-C 相图讨论 A_1 以下的转变产物和性能就不适用了,而是要借助于过冷奥氏体的冷却转变图才能解决。

6.2.1 过冷奥氏体的等温冷却和连续冷却转变图

图 6-6 是共析钢过冷奥氏体等温冷却转变图(Time Temperature Transformation, 又称 TTT 图),图 6-7 是 45 钢的过冷奥氏体连续冷却转变图(Continuous Cooling Transformation, 又

称 CTT 图)。

从 TTT 图中看出:

① 曲线呈“C”字型,因此 TTT 图又称“C”曲线。

② 图中左边的一条曲线为等温转变开始线,右边的一条曲线为等温转变终了线,两条线之间为奥氏体与转变产物共存区。

③ 在恒温时奥氏体并非立即发生转变,而要经过一段时间组织转变才开始,这段时间称为孕育期。孕育期的长短反映过冷奥氏体稳定性的大小。孕育期最短的地方称为“C”曲线的“鼻子”,相对应的温度称为鼻温,共析钢的鼻温约为 550℃。

④ 在共析钢过冷奥氏体的 TTT 图上有三个组织转变区,即珠光体转变区($A_1 \sim 550^\circ\text{C}$),贝氏体转变区($550^\circ\text{C} \sim M_s$)和马氏体转变区(M_s 以下)。

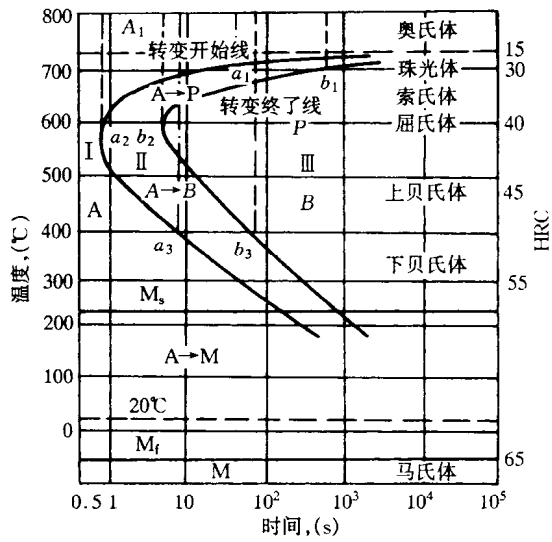


图 6-6 共析钢过冷奥氏体等温冷却转变图(TTT 图)

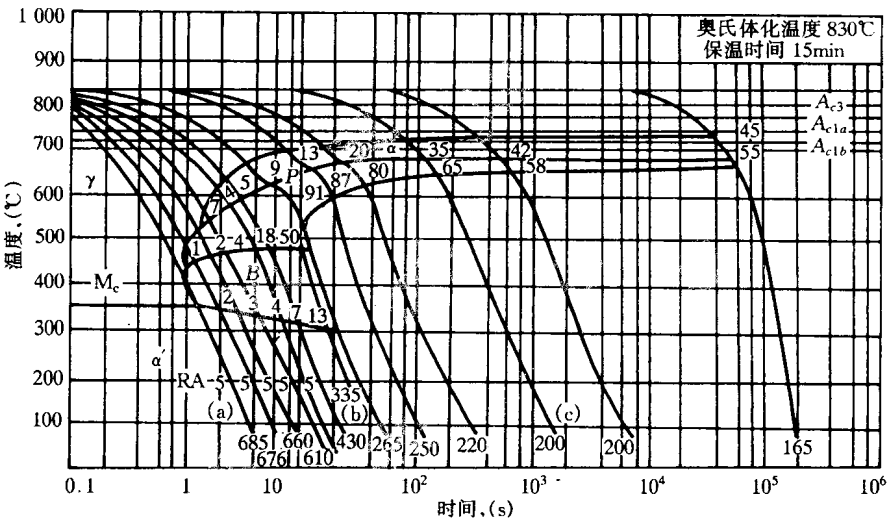


图 6-7 45 钢过冷奥氏体连续冷却转变图(CCT 图)

从 45 钢的 CCT 图中也可以看出:

① 图中有若干条代表不同冷速的冷却曲线,这些曲线与铁素体、珠光体和贝氏体转变终止线相交处所注的数字,代表以该冷速冷至室温后组织中铁素体、珠光体和贝氏体所占的百分数。冷却曲线下端的数字代表以该冷却速度冷到室温时所获得组织的维氏硬度值。

② 冷却速度不同,所得到的组织也不一样,如缓慢冷却得到铁素体和珠光体,冷却速度大时得到铁素体 + 珠光体 + 贝氏体和马氏体,当冷却速度大于某一临界冷速 v_c (临界冷却速度 v_c 是获得全部马氏体的最小冷速)时可以获得全部马氏体组织。

6.2.2 影响过冷奥氏体冷却转变图的因素及转变图的应用

图 6-6 和图 6-7 已分别讨论了共析钢过冷奥氏体的等温转变图(TTT 图)和 45 钢过冷奥氏体的连续冷却转变图(CCT 图)。钢材不同,其等温冷却转变图的形状和位置也不一样,但可归纳为图 6-8 所示的 6 种基本类型。在 M_s 以上两种“C”字形的曲线实际上分别代表珠光体转变和贝氏体转变的动力学曲线。钢的过冷奥氏体的连续冷却转变图与等温转变图一样,也对应地有 6 种基本类型,其影响因素与等温转变图相同,故下面仅讨论等温转变图。

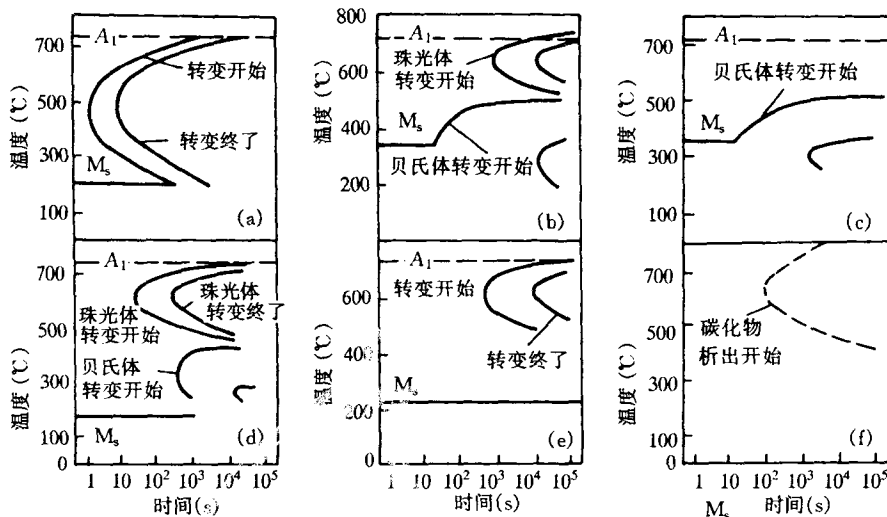


图 6-8 过冷奥氏体 TTT 图基本类型

- (a) 碳钢及不含碳化物形成元素的低合金钢; (b) 含碳化物形成元素的中碳合金钢;
(c) 含碳较低的用 Cr, Ni, Mo 合金化的钢; (d) 含碳化物形成元素的高碳合金钢;
(e) 含高 Cr 量的高合金钢; (f) 高合金奥氏体钢

1. 影响奥氏体等温转变图的因素

(1) 碳的影响

亚共析和过共析钢的 TTT 图上分别多了一条先共析铁素体或先共析渗碳体的析出线(图 6-9(a)和图 6-9(b))。在正常加热条件下,亚共析钢的“C”曲线随碳含量增加向右移,过共析钢的随碳含量增加向左移,即在碳钢中共析钢的“C”曲线最右,过冷奥氏体最稳定。

(2) 合金元素的影响

① 合金元素 Cr, Mo, W, V, Ti 等,当溶入奥氏体时不仅使“C”曲线右移,而且在 TTT 图上出现两个“鼻子”,即珠光体转变的“C”曲线与贝氏体转变的“C”曲线发生分离(图 6-8(b)和(d))。

② 合金元素 Mn, Ni, Si 不改变碳钢 TTT 图的形状,即只有一个鼻子,但使“C”曲线右移。

③ 合金元素 Co 不改变碳钢 TTT 图的形状,即只有一个鼻子,但使“C”曲线左移,降低过冷奥氏体的稳定性。

(3) 奥氏体晶粒大小的影响

粗大的奥氏体晶粒使“C”曲线向右移,使珠光体和贝氏体的转变速度减慢,过冷奥氏体稳定性增加。

(4) 奥氏体化温度和保温时间的影响

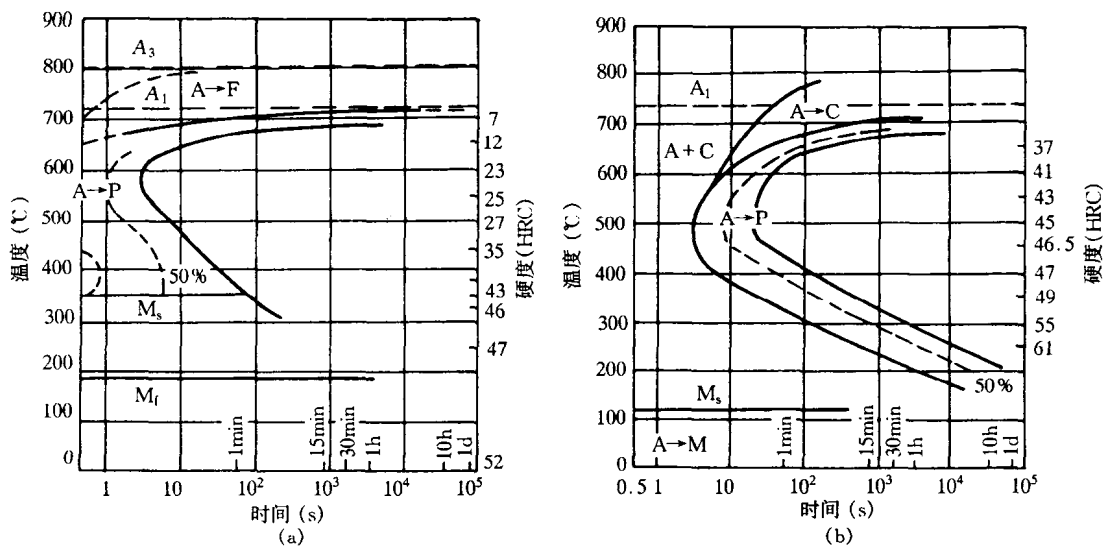


图 6-9 钢的 TTT 图
(a) 亚共析钢; (b) 过共析钢

提高奥氏体化温度, 延长保温时间, 奥氏体成分均匀、晶粒粗大, 增加过冷奥氏体稳定性, 使“C”曲线右移。

2. CCT 图与 TTT 图的比较

图 6-10 中虚线为共析钢的 TTT 曲线, 实线是该钢的 CCT 曲线, 两者相比, 有以下区别:

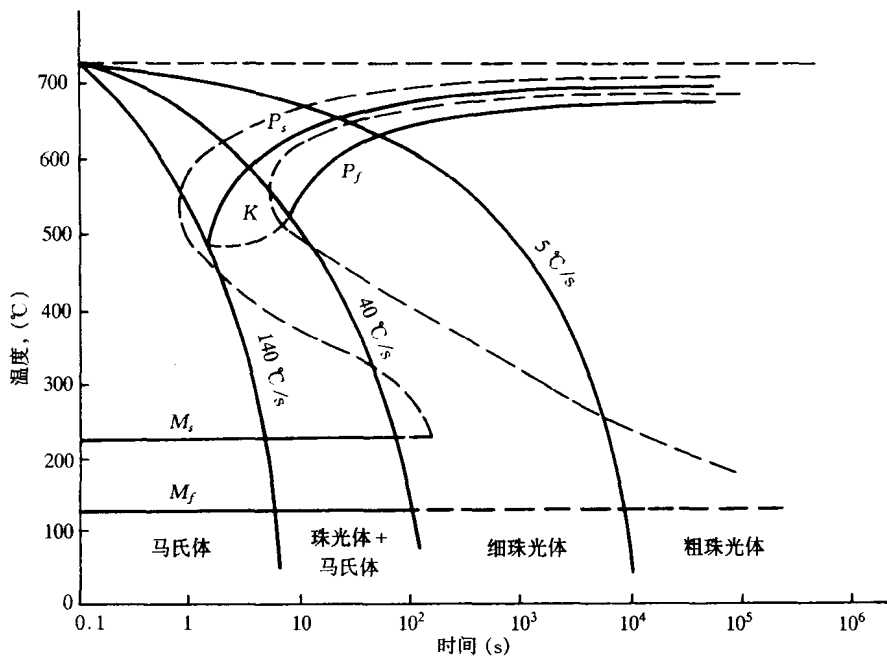


图 6-10 共析钢的 TTT 曲线(虚线)与 CCT 曲线(实线)的比较

(1) CCT 曲线位于 TTT 曲线的右下方

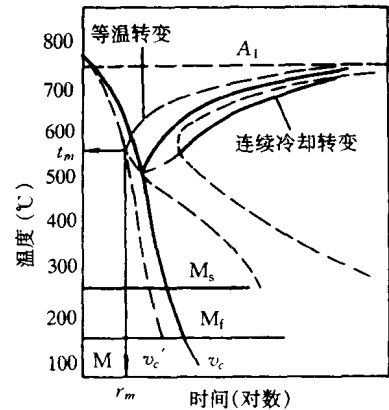
这表明过冷奥氏体连续冷却转变比等温转变的温度要低,孕育期长。

(2) 共析钢(和过共析钢)的 CCT 曲线无贝氏体转变区

这是由于奥氏体碳浓度高,贝氏体转变孕育期增长,当连续冷却时,贝氏体来不及转变便冷至低温发生马氏体转变。

(3) 钢的临界冷却速度 v_c 是在 CCT 曲线上得到的

若用 TTT 图去估算临界冷速(用 v'_c 表示),则 $v'_c > v_c$ (参看图 6-11), v'_c 约为 v_c 的 1.5 倍。



3. TTT 图和 CCT 图的应用

(1) 利用奥氏体冷却转变图判定在不同冷却条件下获得何种组织

如图 6-12 是 40MnB 钢的 CCT 图,以 v_1 冷却得到铁素体 + 珠光体(F + P),以 v_2 冷却得到铁素体 + 珠光体 + 贝氏体 + 马氏体(F + P + B + M),以 v_3 冷却得到马氏体(M)。

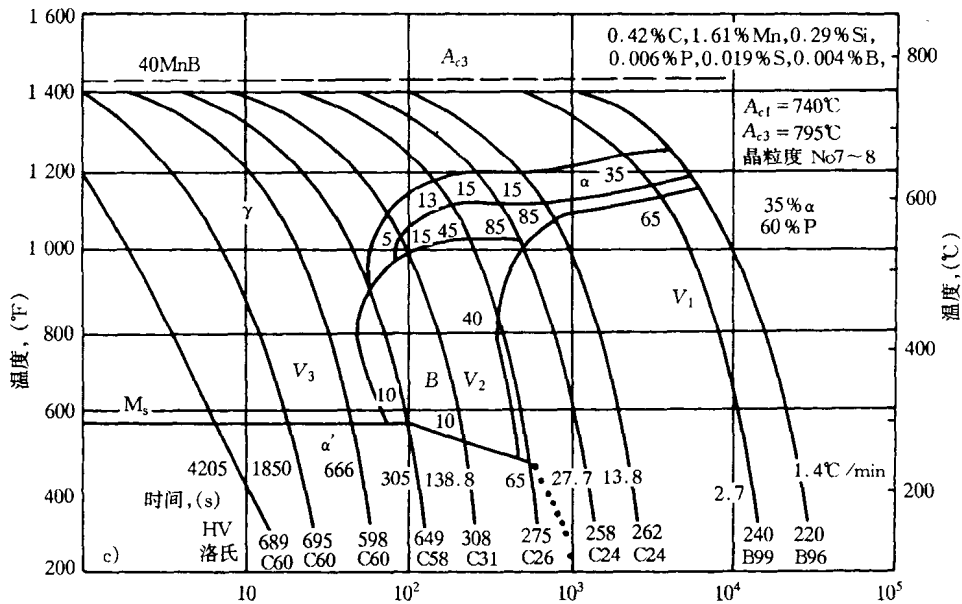


图 6-12 40MnB 钢的 CCT 图

(2) 奥氏体冷却转变图是制订热处理工艺的依据

如“C”曲线愈左(碳素钢),其临界冷却速度 v_c 愈大,淬火时为了获得马氏体,应该选用冷却快的淬火介质(水或盐水)。若“C”曲线偏右(合金钢),其临界冷却速度 v_c 小,淬火时选用冷却速度缓慢的淬火介质(油)也能够得到马氏体。

6.3 钢的退火和正火

机械零件在加工制造过程中的工艺路线大致有:铸造(或锻造)→退(正)火→切削加工→成

品,或者是铸造(或锻造)→退(正)火→粗加工→淬火→回火→精加工→成品。对于不太重要的零件,退火和正火可以作为最终热处理;但是对于多数零件,正火和退火都是作为预先热处理,其作用是调整硬度(中、高碳碳素钢降低硬度)便于机加工,消除铸造或锻造缺陷(如晶粒粗大、枝晶偏析、带状组织等),改善组织,消除应力,为后续机加工和最终热处理作好组织准备。

6.3.1 钢的退火

把钢加热到某一温度保温后随炉缓慢冷却,获得平衡组织的工艺过程称为退火(Annealing)。退火工艺主要有:

1. 完全退火

完全退火是把钢加热到 A_{c3} 以上(A_{c3} 是加热时的临界转变温度,比 A_3 稍高) $20 \sim 50^\circ\text{C}$, 保温一定时间随炉冷却(图 6-13)。主要用于中碳碳素钢和中碳合金钢的铸件(或锻件),其目的在于消除不均匀的内部组织和过热组织。例如铸钢件和终锻温度过高的锻件会形成一种魏氏组织(组织特征是先共析铁素体沿奥氏体一定晶面呈针片状析出),是由于过热引起奥氏体晶粒粗化形成的,完全退火可以消除魏氏组织。

完全退火后的组织是铁素体 + 珠光体(F + P)。

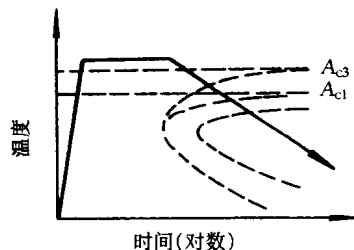


图 6-13 完全退火工艺曲线

2. 均匀化退火

均匀化退火又称扩散退火,主要用于高合金钢的铸锭或铸件。为了消除铸造产生的枝晶偏析,使成分均匀,通常把铸钢件加热到 A_{c3} 以上 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 。由于退火温度高,原子扩散快,可加速合金成分均匀化,缩短退火时间。

均匀化退火加热温度高,奥氏体晶粒粗大,均匀化退火后还需进行完全退火或正火处理,以便细化晶粒。

3. 球化退火

球化退火是把钢加热到 A_{c1} 以上 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 经保温后随炉缓慢冷却,或冷到 A_1 以下 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 保温一段时间后空冷(又称等温球化退火),从而使片状渗碳体变成球(粒)状渗碳体的工艺过程(图 6-14)。它适用于制造工模具的共析钢和过共析钢的预先热处理。经球化退火后

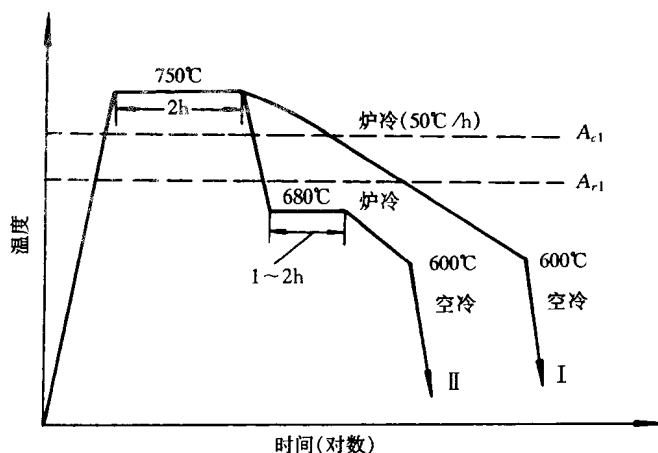


图 6-14 T7~T12 钢球化退火工艺曲线

1—普通球化退火;2—等温球化退火

硬度降低,便于机加工,且能减少刀具磨损,球化退火还能提高工模具淬火后的韧性,减少工模具崩刃与折断。此外,球化退火能降低淬火畸变和开裂倾向。

4. 去应力退火

去应力退火是将工件加热到 A_1 以下某一温度(通常是 $550\sim 650^\circ\text{C}$),保温一定时间后,再缓慢冷却至低温,然后出炉空冷的工艺过程,其目的是为了消除工件内部的残余应力(机加工应力,铸造与焊接应力等)。

5. 再结晶退火

它是把经过冷变形的金属制品加热至再结晶温度 T_R 以上 $150\sim 250^\circ\text{C}$,保温一定时间,然后冷却到室温的工艺过程。通过再结晶退火,冷变形金属发生回复再结晶,消除冷作硬化及冷变形应力,使被拉长的晶粒变成细小等轴晶粒。

6. 去氢退火

溶解于固溶体中的氢是造成钢中出现白点缺陷的主要危险,对大型合金钢和高合金锻件,氢的危害更大。因此,锻件在锻后通过去氢退火,使高温下固溶于钢中的氢脱溶析出。

去氢退火时将钢加热至 A_{c3} 以上保温,然后在该钢的 TTT 图的鼻温处等温。由于在 $\gamma\rightarrow\alpha$ 转变时氢的扩散速度较快,因而选择鼻温处长期保温,达到去氢目的。

6.3.2 钢的正火

将钢加热到 A_{c3} 或 A_{cm} 以上 $30\sim 50^\circ\text{C}$,保温后在空气中冷却,获得近于平衡组织的工艺过程,称正火(Normalizing)。对于亚共析钢,正火后也得到铁素体+珠光体,但由于正火的冷却速度较退火快,转变的过冷度大,正火后,铁素体的相对量少,晶粒也小,珠光体的片间距和珠光体晶团也少,因此,正火后的硬度、强度比退火高。

需要指出的是,有些钢如 W18Cr4V 高速钢在空气中冷却得到的是马氏体,不能称为正火,而是淬火。

正火的目的和应用如下:

① 低、中碳碳素钢和低、中碳合金钢为改善切削性能都采用正火处理。由于正火比退火生产周期短,操作方便,作为预先热处理的退火、正火,在满足加工要求的前提下,尽量采用正火。

② 过共析钢在球化退火前为消除二次网状渗碳体,采用正火处理。

③ 某些感应加热表面淬火的非重要工件,有时采用正火代替淬火+高温回火作为预先热处理。

④ 某些要求不高的工件以及铸件,可用正火作为最终热处理。

6.3.3 退火和正火的缺陷及其质量控制

1. 退火硬度偏高

退火硬度偏高主要是由退火时奥氏体化温度低、冷速快或等温退火温度低造成的。常在含碳量大于 0.45% 的中、高碳钢中出现。由于组织中珠光体片间距小或球化不良(如存在细片状珠光体或点状珠光体)使硬度偏高,机加工变得困难,这种缺陷可通过重新退火改善。

2. 球化不完全

共析钢和过共析钢球化退火组织中出现细片状珠光体和点状珠光体,不仅使硬度偏高,而且在随后淬火时开裂倾向大。可通过重新球化退火,使渗碳体呈圆而匀分布。

3. 退火时形成石墨碳

碳素工具钢如果退火温度高、保温时间长或多次返修退火,会导致渗碳体(Fe_3C)发生分解形成石墨碳,且在石墨周围是大块铁素体。由于石墨碳的存在,淬火时易形成软点和开裂,工模具在使用过程中易发生早期磨损或崩刃。

4. 过共析钢正火时出现网状二次渗碳体

过共析钢球化退火前为消除二次网状渗碳体采用正火处理,如果工件尺寸太大,冷速过于缓慢,则达不到消除二次网状渗碳体目的。必须用鼓风冷却或喷淋水冷等方法加快正火冷却速度。

6.4 钢的淬火

经过奥氏体化的钢以大于临界冷却速度 v_c 进行冷却,获得不平衡组织(马氏体或贝氏体)的工艺过程称淬火(Quench Hardening)。

钢淬火是为了获得马氏体、贝氏体等不平衡组织,但是淬火后必须回火才能满足使用要求。

6.4.1 淬火加热

1. 淬火加热温度

确定淬火加热温度的依据是钢的化学成分,即临界点的位置(A_{c1} , A_{c3} , A_{cm}),对于亚共析钢,正常的淬火加热温度是 $A_{c3} + (30 \sim 50)^\circ\text{C}$,共析钢和过共析钢是 $A_{c1} + (30 \sim 50)^\circ\text{C}$ 。

如果亚共析钢在 $A_{c1} \sim A_{c3}$ 之间加热,尤其是比 A_{c3} 低得较多,则淬火后组织中有较多的未溶铁素体,将使零件硬度下降。近几年来有些亚共析钢零件采用亚温淬火,即加热至 $A + F$ 两相区淬火,但加热温度要略低于 A_{c3} ,得到细小分散的未溶铁素体,在不降低强度的条件下,可以提高韧性。

过共析钢在 A_{c1} 以上 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ 加热淬火,组织中有少量的未溶二次渗碳体,可显著提高钢的耐磨性,而且也具有较好的韧性。如果过共析钢淬火加热温度超过 A_{cm} ,碳化物全部溶于奥氏体,使奥氏体碳浓度升高,马氏体转变温度 M_s 下降,淬火后残余奥氏体量增加,会降低钢的硬度和耐磨性。淬火加热温度过高,奥氏体晶粒粗化,马氏体片内显微裂纹增加,工模具韧性变差,淬火开裂倾向也大。

低合金钢的淬火加热温度也是根据临界点 A_{c1} , A_{c3} 确定的,考虑到合金元素的作用,为加速奥氏体化,淬火加热温度可偏高些,一般为 A_{c1} 或 A_{c3} 以上 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 。含有强碳化物形成元素的高合金钢,由于碳化物的溶解温度高,通常不按照临界点的位置来确定淬火加热温度,经常是根据使用性能要求来确定的。如 W18Cr4V 高速钢的 A_{c1} 为 820°C ,而高速钢刀具的淬火加热温度一般控制在 $(1\ 280 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。若用 W18Cr4V 制造冷变形模具,其淬火加热温度要比刀具的淬火加热温度低 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 。

2. 淬火加热时间

淬火加热时间包括升温时间和保温时间。影响工件加热时间的因素很多,如钢的化学成分、加热介质、炉温及工件预热情况以及工件的形状大小等。多数工厂采用经验公式计算加热时间。

$$\text{加热时间 } t = \alpha \cdot K \cdot D \quad (6-3)$$

式中 α —加热系数,见表 6-2;

D —工件有效厚度,mm;

K —装炉系数(一般为 1~1.5)。

表 6-2 碳钢及合金钢在不同加热介质中的加热系数

钢 材	每毫米有效厚度的加热系数 α (min/mm)		
	空 气 炉	流动粒子炉	盐 浴 炉
碳 钢	0.9~1.1	0.4	0.5
合 金 钢	1.3~1.6	0.5	1.0
高 速 钢			8~15s(经二次预热后)

6.4.2 淬火介质

淬火时所采用的冷却介质也称淬火介质。正确选用淬火介质不仅保证工件能够得到所要求的组织和性能,而且还能减少和避免淬火缺陷(畸变,开裂等)。

1. 对淬火介质的要求

一种理想淬火介质的冷却特性应如图 6-15 所示,即:

(1) 工件在 650℃ 以上

介质应有较缓慢的冷却速度,以减少热应力引起的畸变。

(2) 在奥氏体最不稳定的 TTT 曲线鼻尖附近(550~650℃)

介质应有快的冷却速度,能使工件的冷速大于临界冷却速度 v_c ,保证工件淬上火,获得马氏体。

(3) 在接近 M_s 温度时(400℃ 以下)

介质的冷速又要缓慢,减少马氏体转变的组织应力,避免淬火开裂,减少畸变。

此外,淬火介质还应具有安全可靠、无毒、不污染环境、不易燃易爆、不腐蚀工件、不变质、经久耐用、来源广泛、便于推广等特性。

2. 淬火介质的冷却机理

常用淬火介质可分为两大类:一类是介质在淬火时发生物态变化,如水、水溶液、油等;另一类是淬火时介质不发生物态变化,如熔盐、碱浴、空气等。

以下讨论淬火时有物态变化介质的冷却机理。

当赤热工件进入淬火介质后,其冷却过程分为三个阶段:

(1) 蒸汽膜阶段

工件刚一进入淬火介质,释放的热量使周围液体迅速汽化,并形成一层蒸汽膜包围住工件。由于蒸汽膜传热性不好,这一阶段介质的冷却速度低。

(2) 沸腾阶段

蒸汽膜破裂后,工件与液体介质直接接触,产生沸腾,由于工件的热量依靠介质汽化热带走,此阶段冷却速度较快。

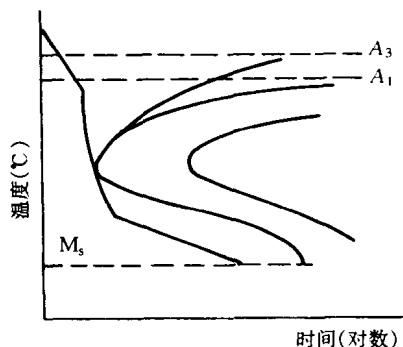


图 6-15 理想淬火介质冷却特性示意图

(3) 对流阶段

沸腾停止后,依靠介质对流使工件散热,这一阶段的冷却速度又缓慢下来。

3. 常用淬火介质的冷却特性

(1) 水的冷却特性

水是最常用的淬火介质,图 6-16 是水的冷却特性曲线。可以看出,20℃的水在 800~380℃温度范围内为蒸汽膜阶段,380℃进入沸腾阶段,100℃以下是对流阶段。

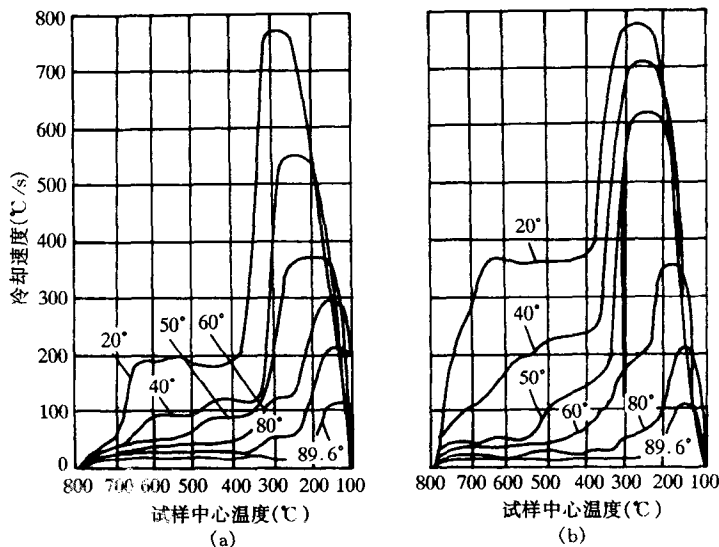


图 6-16 水的冷却特性曲线

(a) 静止水;(b) 循环水

水作为淬火介质的特点是:

①在奥氏体最不稳定的 TTT 曲线鼻尖处为蒸汽膜阶段,其冷却速度还不够剧烈,对于临界冷却速度 v_c 大的碳素钢,其冷速仍显不足。

②在马氏体转变温度范围内水的冷却速度非常快,中、高碳钢淬火易裂。

③从图 6-16 看出,提高水温强烈降低水的冷却速度,对奥氏体最不稳定区的冷却速度的影响最为显著。因此,水温升高工件不易淬上火,且出现软点、硬度不足等淬火缺陷。生产中规定水温不能高于 40℃。

④从图 6-16 还可以看出,流动水,或工件与水作相对运动,能够破坏蒸汽膜,增加奥氏体最不稳定区的冷却速度,工件易淬上火。

⑤不溶或微溶于水的杂质(泥沙、肥皂、油等)作为形成蒸汽的核心,加速蒸汽膜的形成,并增加膜的稳定性,强烈降低水的冷却能力。

(2) NaCl 水溶液的冷却特性

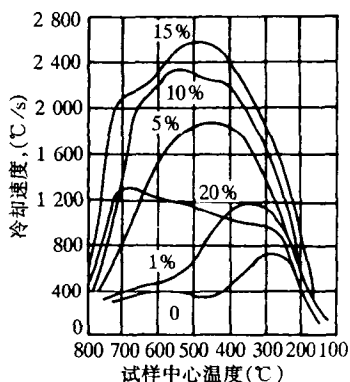


图 6-17 NaCl 水溶液的冷却特性

10%~15%的NaCl水溶液也是普遍采用的淬火介质,其冷却特性曲线见图6-17。由于赤热食盐的爆裂作用,促使蒸汽膜早期破裂。通常把蒸汽膜破裂进入沸腾期的温度称为特性温度。NaCl水溶液的特性温度比水高得多,在650~550℃范围内的冷却速度约为水的10倍。但是盐水在低温马氏体转变区冷却速度仍然很大,盐水的使用温度一般在60℃以下。

(3) 淬火油的冷却特性

淬火油与水相比,其最大特点是在低温马氏体转变区冷却速度远小于水,有利于减少工件的开裂倾向。油的最大缺点是550~650℃高温区冷却速度小,仅为水的1/5~1/6,故用于合金钢的淬火。

4. 淬火介质冷却能力的表示方法

除了用冷却特性曲线表示淬火介质的冷却能力外,还广泛采用冷却强度 H 来反映介质的冷却性能。冷却强度 H 等于工件在介质中的冷却能力与18℃水的冷却能力的比值。显然18℃水的 $H=1$, $H<1$ 的介质比水冷却能力弱, $H>1$ 的介质比水的冷却能力强。表6-3为常用冷却介质的 H 值。由表可以看出,水温对水的冷却能力影响较大,如50℃水在650~550℃奥氏体最不稳定区的冷却能力比50℃矿物油还要差,但在低温马氏体转变区的冷却速度和18℃水相近,说明升高水温,不仅对减少淬火开裂毫无作用,反而使钢不易淬上火。

表 6-3 几种常用淬火介质的冷却强度 H

淬火介质	冷却强度 H	
	650~550℃	300~200℃
18℃ 10% NaCl 水溶液	1.83	1.10
0℃ 水	1.06	1.00
18℃ 水	1.00	1.00
26℃ 水	0.84	1.00
50℃ 水	0.17	1.00
74℃ 水	0.05	0.74
50℃ 菜籽油	0.33	0.13
50℃ 矿物油	0.25	0.11
50℃ 变压器油	0.20	0.11
10%油在水中的乳浊液	0.12	0.74
肥皂水	0.05	0.74
空气(静止)	0.028	0.027
真 空	0.011	0.004

6.4.3 淬火方法

所谓淬火方法指工件选择怎样的淬火冷却过程,使能保证工件达到技术要求的组织和性能,尽量减少或避免淬火开裂、畸变以及其他热处理缺陷。

常用的淬火方法有:

1. 单介质淬火

单介质淬火是工件经奥氏体化后直接放入一种淬火介质中一直冷到室温的工艺过程(图 6-18(a))。这种淬火方法适用于形状简单的碳钢和合金钢工件,如碳钢水淬和合金钢油淬。

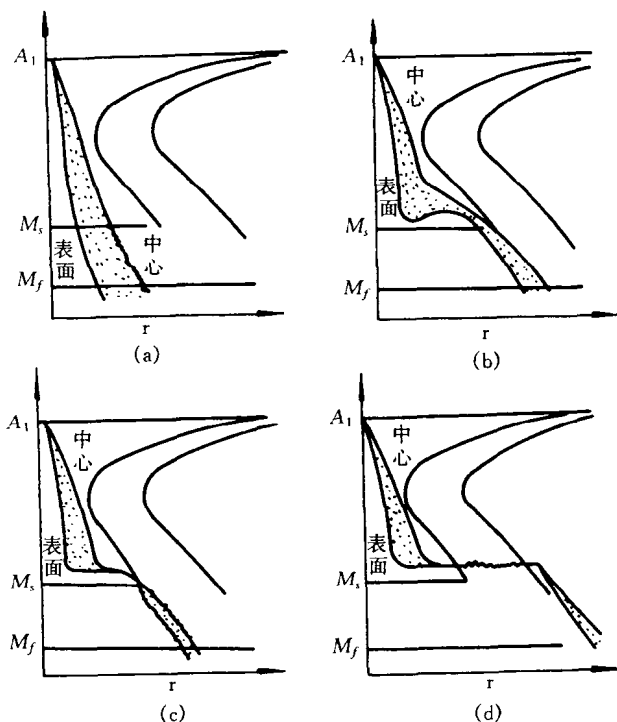


图 6-18 几种淬火方法的示意图

(a) 单介质淬火; (b) 双介质淬火;

(c) 分级淬火; (d) 等温淬火

有时为了减少单介质淬火的内应力,常采用预冷淬火法(也称延时淬火法),即经过奥氏体化后的工件,从炉中取出后,在空气中或预冷炉中停留一段时间,待工件冷至稍低于 A_{c3} (亚共析钢)或 A_{c1} (共析钢或过共析钢),再放到淬火介质中冷却。

单介质淬火的优点是操作简单。

2. 双介质淬火

经奥氏体化后的工件先放到冷却能力较强的淬火介质中,冷至接近 M_s 温度,再立即转入冷却能力较弱的介质中冷却,完成马氏体转变(图 6-18(b))。如高碳钢工件的水-油双介质淬火,高碳高合金钢的油-空气双介质淬火。

这种淬火方法充分利用水及水溶液在 $650\sim 550^\circ\text{C}$ (奥氏体最不稳定区)冷却速度快和油在低温马氏体转变区冷却速度慢的特点,既保证工件能够淬上火,获得马氏体,又能减少淬火开裂倾向。

水-油双介质淬火操作难度较大,关键是控制工件在水中的停留时间,一般根据经验,按有效厚度计算水中停留时间:有效厚度每 $5\sim 6\text{mm}$ 停留 1s 。

3. 分级淬火

经过奥氏体化后的工件首先放入稍高于 M_s 温度的低温盐浴或碱浴中保温,待工件表面和心部温度趋于一致后,再从浴炉中取出空冷至室温(图 6-18(c))。由于低温盐浴冷却速度慢,因此分级淬火适用于形状复杂、截面尺寸较小的合金钢工件,以减小淬火畸变。

4. 等温淬火

经奥氏体化的工件淬入稍高于该钢 M_s 温度的低温盐浴中保温足够长的时间,使其发生下贝氏体转变,然后出浴空冷(图 6-18(d))。由于下贝氏体的强度、硬度较高,韧性良好,因此这种方法适用于形状复杂的工模具以及其他一些要求强度高、耐冲击的工件。

有些工件也采用马氏体等温淬火,它是将奥氏体化的工件置于温度稍低于该钢的 M_s 温度的低温盐浴中,发生部分马氏体转变,然后出浴空冷,这种方法也可称为低于 M_s 温度的分级淬火法。由于介质的温度比正常的分级淬火温度低,可增大工件的冷却速度,使之不易在冷却过程中发生珠光体转变,保证淬成马氏体。

5. 冰冷处理

对于 M_f 温度(马氏体转变终了温度)低于室温的钢,当淬火冷至室温时,淬火组织中有一定数量的残余奥氏体,为了使残余奥氏体转变为马氏体,减少残余奥氏体量,可将淬火工件冷至 0°C 以下进行冰冷处理或深冷处理。因此,冰冷处理实际上是淬火过程的继续。

钢的 M_s 温度愈低,淬火后残余奥氏体量愈多,冰冷处理的效果愈显著。所以冰冷处理主要用于碳含量大于 0.6% 的碳钢、轴承钢、工模具钢及渗碳工件。

冰冷处理因急冷急热,内应力较大,工件易产生开裂,冰冷处理后可在冷水中升温,然后进行回火。

6.4.4 钢的淬透性

淬透性(Hardenability)是钢的重要工艺性能,也是制订热处理工艺和选材的重要依据之一。

1. 淬透性的概念

工件淬火时,由表面至心部的冷却速度是逐渐降低的,只有冷却速度大于钢的临界冷却速度 v_c 的区域才能得到全部马氏体(图 6-19),这区域就是钢的“淬硬层”,所谓钢的淬透性是指钢淬火时获马氏体层深的能力。

值得注意的是在热处理工艺术语中有淬硬性这一名词,它和淬透性仅有一字之差,但它们的意义完全不同。钢的淬硬性指在正常淬火条件下能够得到的最高淬火硬度值,它主要取决于钢的碳含量。如高碳钢的淬硬性很高,但淬透性却很差,而低碳合金钢淬硬性不高,但淬透性却很好。

此外,还有淬硬层深度这一概念也容易和淬透性混淆,淬硬层深度指工件表面至半马氏体(50% 马氏体 + 50% 非马氏体)区的厚度。虽然可以用一定条件下的淬硬层深度表示钢的淬透性,但是两者还是有区别的。淬透性是钢的一种属性,同一种钢在淬火加热温度相同时,淬透性是不变的。但是同一种钢在淬不透时,水淬的淬硬层深度比油淬的要大。淬透性差的小尺寸工件,其淬硬层深度可能比淬透性好的大尺寸工件深。

钢的淬透性实际上受珠光体或贝氏体孕育期所控制,即 TTT 曲线愈右,钢的淬透性愈好。因此,影响 TTT 图的因素也就是影响淬透性的因素。如除 Co 以外大多数合金元素溶入奥氏体后均提高钢的淬透性;提高奥氏体化温度,粗化奥氏体晶粒,也能提高淬透性。

2. 淬透性的确定方法

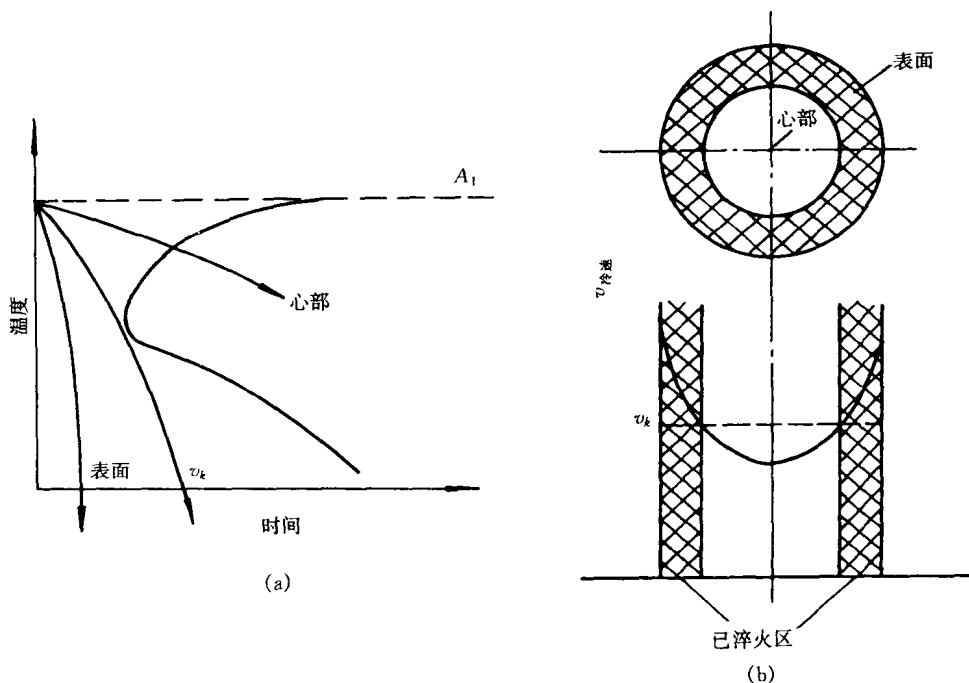


图 6-19 钢的淬硬层与非淬硬层示意图
(a) 工件截面上不同冷速; (b) 淬硬层与非淬硬层

确定淬透性的方法有如下三种:

(1) 断口法

断口法是将长度等于 4~5 倍直径的试棒淬火后从中间打断, 观察断口上淬硬层(脆断区)的深度, 再对照相应的评级标准来评定淬透性的等级。此法适用于碳素工具钢, 低合金工具钢也可参照使用。详见国家标准 GB227—63《碳素工具钢淬透性试验法》。

(2) 临界直径法

此法是用同一种钢制成一系列不同直径的圆柱体试棒, 淬火后从中间打断, 测量淬硬层深度。发现淬硬层深度与工件直径有如图 6-20 所示的关系。可以看出, 相应于每一种淬火介质, 有一个完全淬透的最大断面, 这个最大断面的直径, 就是钢在某种介质中淬火的临界直径 D_c 。

同一种钢淬火介质不同, 临界直径也不一样。表 6-4 列出了几种常用钢材在水和油中淬

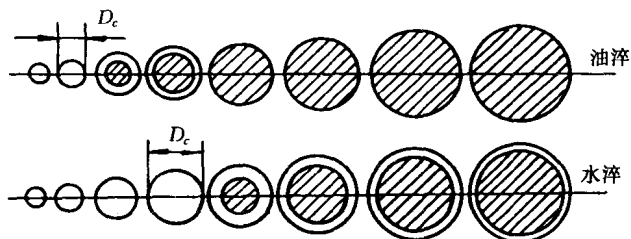


图 6-20 不同截面的钢在油和水中的淬硬层深度变化示意图(阴影表示未淬硬部分)

火时的临界直径。

表 6-4 几种常用钢材在水和油中淬火的临界直径

钢 号	半马氏体硬度 HRC	20~40℃水中临界直径 (mm)	矿物油中临界直径 (mm)
40	40	10~15	5~9.5
45	42	13~16.5	9.5~10
T10	55	10~15	<8
40Mn	44	12~18	7~12
20Cr	38	12~19	6~12
40Cr	44	30~38	19~28
40MnB	44	50~55	28~40
20CrMnTi	37	22~35	15~24
38CrMoAl	43	100	80

(3) 末端淬火法

把标准的圆柱形试棒加热到奥氏体状态后,立即放到末端淬透性试验装置上(图 6-21),一端喷水冷却,冷却速度沿试棒长度方向自下而上逐渐降低,因此沿试棒长度所得组织和硬度也不相同。在冷却后的圆柱形试棒侧面磨出一条平窄带,从水冷端开始,每隔一定距离测量硬度,并绘出硬度-至水冷端距离的关系曲线,即淬透性曲线。

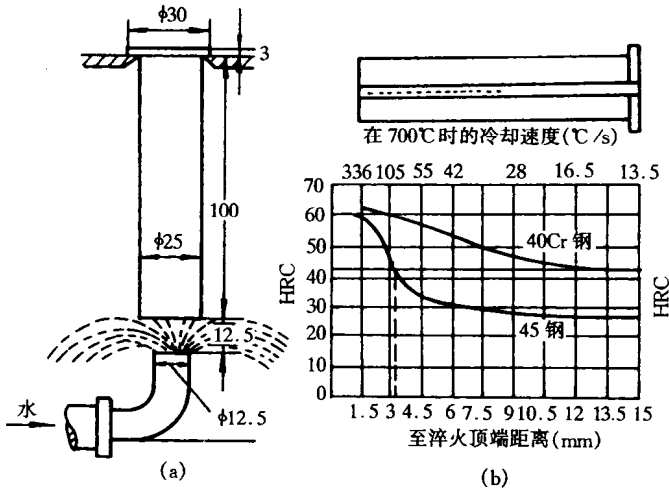


图 6-21 末端淬火试验示意图及淬透性曲线

(a) 末端淬火试验示意图; (b) 45 钢和 40Cr 钢的淬透性曲线

由于每一种钢的成分是在一定范围内波动的,其淬透性曲线是一个带,称为淬透性带,图 6-22 为几种钢的淬透性带。

钢的淬透性通常以 $J \frac{HRC}{d}$ 的形式表示(d 为至水冷端距离, HRC 为该处测定的硬度值)。如 $J \frac{42}{6}$ 表示距水冷端 6mm 处的硬度值为 42HRC。显然 $J \frac{42}{6}$ 的淬透性比 $J \frac{32}{6}$ 的淬透性好。

3. 淬透性的实用意义

钢的淬透性在生产中有重要的实用意义。

(1) 受拉、压的工件

如汽车发动机中的连杆、连杆螺栓等,要求整个截面都要淬透,从而保证工作时整个截面得到均匀的力学性能,应选用淬透性较高的钢。

(2) 承受弯曲和扭转的工件

如各类轴和齿轮,其表面应力大,心部承受应力小,不一定要要求整个截面淬透,只要有一定的淬硬层就够了,可选用淬透性较差的钢制造。

(3) 形状复杂、要求畸变小的工件

可选用淬透性好的钢制造,以便采用冷却速度缓慢的介质淬火。

6.4.5 淬火缺陷及其质量控制

淬火过程经常出现的缺陷有:畸变(变形)、开裂、硬度不足、软点、表面腐蚀等。其中以畸变和开裂最为常见。畸变和开裂主要是热处理应力引起。

1. 热处理应力

热处理应力是在热处理过程中产生的内应力,其主要特点是:

① 没有外力作用时,工件同一截面热处理应力的代数和应等于零;

② 热处理应力大于材料的屈服强度时,发生畸变,内应力自行降低;

③ 热处理应力大于材料的强度极限时,产生开裂。

热处理应力根据形成原因不同,分为热应力和组织应力。

(1) 热应力

圆柱形试棒奥氏体化后淬火,心部和表面出现温差(图 6-23 I),初期表面率先冷却,收缩量较大,因受心部阻碍产生拉应力,心部则受到压应力(图 6-23 III a),这种由“热胀冷缩”的原因形成的应力称为热应力。如果热应力超过材料的屈服强度,便发生塑性变形,应力松弛。在整个冷却过程中,心表温度不断变化,而心表的应力状态也不断改变着(图 6-23 II),这时的热

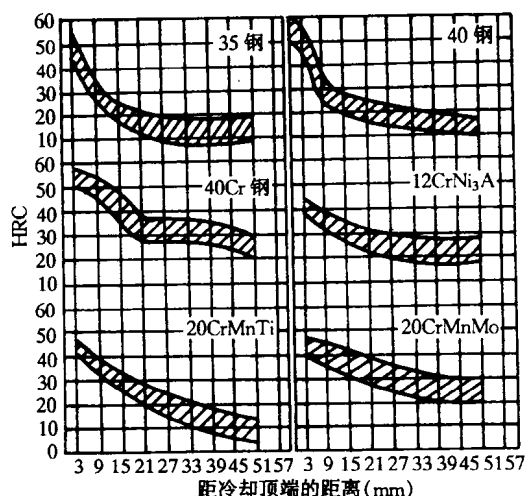


图 6-22 几种钢材的淬透性带

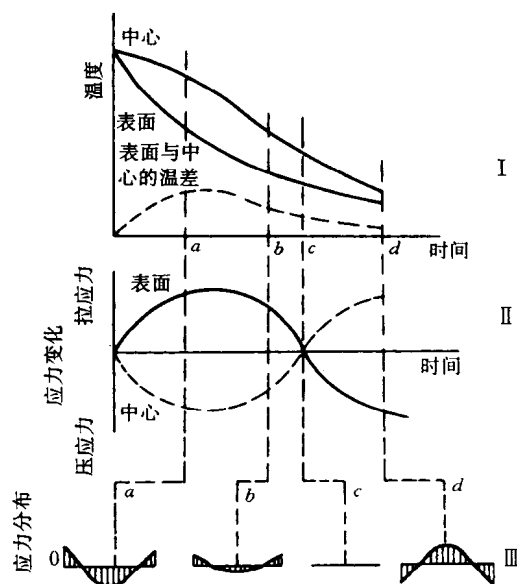


图 6-23 圆柱体试棒冷却过程中的热应力变化

应力称为瞬时热应力。当冷到某一时刻心部的收缩量反而比表面更大,心部受拉,表面受压(图 6-23Ⅲd)。这一现象称为热应力反向。

可以想象在某一瞬时,心表所受的应力都等于零(图 6-23Ⅲc)。温度低时,钢的屈服强度升高,热应力不再引起塑性变形,应力得不到松弛,而被保留至室温(图 6-23Ⅲd),称为残余热应力。

(2) 组织应力

经过奥氏体化的圆柱形试棒,淬火时表面先冷至 M_s 以下,发生马氏体转变,比容增大,体积膨胀。而心部仍处于过冷奥氏体状态,比容较小,力图阻止表面膨胀,使表面受到压应力,心部受到拉应力。这种由组织转变产生的内应力称为组织应力。与热应力相似,组织应力也有瞬时组织应力与残余组织应力之分。

瞬时应力是无法测量的,而残余应力是可测的。

残余热应力和残余组织应力分布截然相反(图 6-24),它们可以互相叠加。

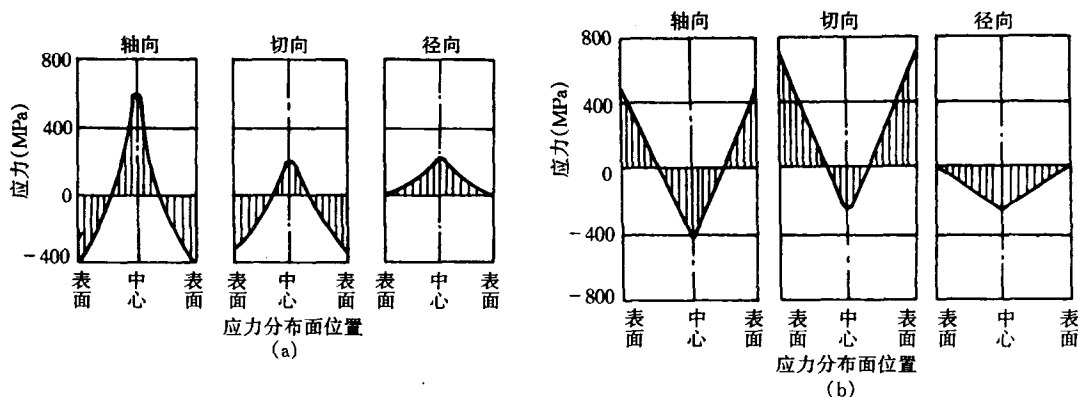


图 6-24 残余应力分布示意图
(a) 残余热应力;(b) 残余组织应力

2. 畸变

1) 淬火畸变类型及形成原因

(1) 体积变化

热处理前后各种组织比容不同是引起体积变化的主要原因。马氏体、贝氏体、珠光体、奥氏体的比容依次减小。原始组织为珠光体,淬火转变为马氏体,体积胀大。只有精度要求特别高的工件才考虑体积均匀胀缩引起的畸变。

(2) 形状变化

工件各部分相对位置和尺寸发生改变。如板杆件的弯曲、内孔胀缩、孔间距变化等统称形状变化。

引起形状变化的原因主要有以下几方面:

- ① 加热温度不均或工件在炉内加热时放置不合理。
- ② 已存在于工件内部的残余应力(冷变形应力、焊接应力、机加工应力等)加热时松弛,使工件发生塑性变形。
- ③ 冷却的不同时性产生的热应力和组织应力,使工件发生塑性变形。

2) 典型工件淬火畸变的趋势

几种简单形状零件淬火畸变的趋势见图 6-25。

3) 减少热处理畸变的方法

(1) 采用合理的热处理工艺

降低淬火加热温度,缓慢加热或对工件进行预热,工件加热采用合理的吊挂方法和捆扎方法,正确选用淬火方法与淬冷方式,以及采用预变形等。

零件类别	轴体	扁平体	正方体	圆(方)孔体	扁圆(方)孔体
原始形状					
热应力的作用	d, l 	d^+, l^+ 	趋于球状 	d, D^-, l 	d, D^-
组织应力的作用	d, l^- 	d^+, l 	平面内凹, 棱角突出 	d^+, D, l^+ 	d^-, D
比容差的作用	d^-, l^- 或 d, l 	d^+, l^+ 或 d, l 	a^+, l^+ 或 d, l 	d^+, D^+, l^+ 或 d, D, l 	d^+, D^+, l^+ 或 d, D, l

图 6-25 几种简单形状零件的淬火畸变趋势

(2) 合理设计

如工件形状力求对称,避免截面相差悬殊。

(3) 合理锻造和预先热处理

如严重的碳化物偏析、带状组织等使淬火畸变呈各向异性或无规律,通过锻造改善碳化物分布,不仅能减少畸变,对提高零件使用寿命也有利。

3. 淬火开裂

1) 淬火裂纹的形成

淬火裂纹是热处理应力超过材料的断裂强度时引起的一种现象。有时工件还在淬火介质中就听到开裂的响声,有时工件刚提出淬火介质才发现开裂,有的在回火前放置一段时间开裂。总之是在马氏体转变后期,马氏体转变量比较多时才引起开裂的。工件有尖角、缺口、沟槽等应力集中区更易产生淬火裂纹。

2) 常见裂纹类型及其与内应力的关系

(1) 纵向裂纹(又称轴向裂纹)

裂纹在表面最大切向拉应力处产生(图 6-26(a))并向心部扩展,裂纹较深,一般平行于轴

向。存在应力集中或有内部缺陷时,裂纹也可能改变走向。工件淬透时易产生纵向裂纹。

(2) 横向裂纹和弧形裂纹

横向裂纹垂直于轴向,弧形裂纹有时也称应力集中裂纹,它往往在棱角、凹槽、截面突变处以弧形出现。

横向裂纹和弧形裂纹的内应力分布特征是表面为压应力,距表面一定深度有一轴向拉应力峰(图 6-26(b))。裂纹就在这个区域产生,然后扩展至表面。高碳钢淬硬层浅时易出现这种裂纹。

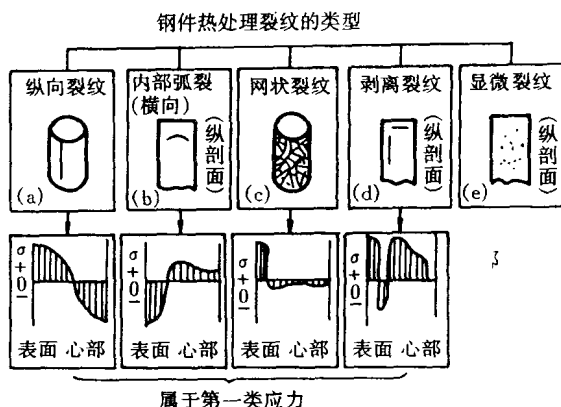


图 6-26 淬火裂纹类型及其与内应力的关系

(3) 网状裂纹

网状裂纹也称表面龟裂。其深度较浅,一般为 0.01~1.5mm,裂纹相互联接构成网状,且与工件外形无关。这种裂纹是在表面二向拉应力下形成的(图 6-26(c))。

(4) 剥离裂纹

剥离裂纹通常在很浅的硬化层内形成,裂纹平行于工件表面。它是在径向拉应力作用下产生的开裂现象(图 6-26(d)),这种裂纹都在表面硬化的工件上出现。

3) 影响淬火开裂的因素

(1) 材料管理混乱

误把高碳钢或高碳合金钢当作低、中碳使用,采用水淬。

(2) 冷却不当

主要在 M_s 以下快冷,组织应力大。

(3) 原材料缺陷

如严重的碳化物偏析、带状组织、非金属夹杂物等破坏基体的连续性,造成应力集中,成为淬火裂纹发源地。

(4) 锻造缺陷

由于锻造工艺控制不当产生过烧,裂纹在淬火时进一步扩大。

(5) 严重的表面脱碳

在表面出现多向拉应力,形成网状裂纹。

(6) 淬火加热温度过高

奥氏体晶粒粗大,尤其是高碳钢和高碳合金钢,高的淬火加热温度还使马氏体碳含量增加,组织应力增大,更易引起淬火开裂。

(7) 大截面高合金钢加热时未经预热或加热速度过快

使热应力和组织应力增大引起开裂。

(8) 应力集中

工件的尖角、孔、截面突变处,粗加工刀痕等应力集中处易形成开裂。

(9) 淬火后未及时回火

在残余组织应力作用下形成显微裂纹,并扩展成宏观裂纹。

4. 硬度不足

工件淬火后的硬度低于所用钢材能够达到的最高淬火硬度值称为硬度不足,产生的原因主要有:

- (1) 介质冷却能力差,工件表面有铁素体、托氏体等非马氏体组织。
- (2) 亚共析钢加热不足,有未溶铁素体。
- (3) 水-油双介质淬火时,在水中停留时间过短。
- (4) 钢的淬透性差,且工件截面过大,不能淬硬。
- (5) 高碳合金钢的淬火加热温度过高,淬火后组织中残余奥氏体量过多。

5. 软点

淬火后工件表面局部区域出现硬度偏低的现象称为软点,通常碳钢和淬透性差的低合金钢易出现软点。形成软点的主要原因有:淬火时工件表面的蒸汽泡未及时破裂、局部区域冷却不足,有非马氏体。也可能由于原始组织不均,如严重的带状组织,淬火后局部区域有未溶铁素体。此外,工件表面有厚的氧化皮,或防氧化保护涂料在淬火冷却时未剥落,影响冷却速度,使表面出现非马氏体组织。

6. 过热与过烧

(1) 过热

加热温度过高或在高温下保温时间太长,引起奥氏体晶粒粗化的现象称为过热。粗大的奥氏体晶粒淬火后得到粗大的马氏体,从而引起钢的强度和韧性降低,淬火开裂和畸变倾向增大。

过热组织经退火、正火处理后,再经正常加热重新奥氏体化,可使晶粒变细。但有时会出现粗大组织的遗传性,如某些合金钢(尤其是高合金钢)的粗大马氏体、贝氏体、魏氏组织直接奥氏体化时,以慢速加热至正常淬火加热温度,奥氏体晶粒仍然是粗大的,这种组织上的继承现象称为组织遗传性。

(2) 过烧

加热温度过高时,不但奥氏体晶粒粗化,而且晶界局部出现氧化或熔化的现象称为过烧。钢过烧后沿晶界出现网状淬火裂纹。过烧后一般无法挽救,只能判废。

7. 脱碳与氧化

(1) 脱碳

钢在加热时,表层的碳与加热介质中的氧、氢、二氧化碳、水蒸气等发生作用而被烧损的现象称为脱碳。脱碳钢淬火后,表面硬度、疲劳强度和耐磨性降低。对于含碳量较高的工模具钢、轴承钢、弹簧钢、高速钢都要严格控制脱碳层深度。

(2) 氧化

加热时钢中的铁和合金元素与介质中的氧、二氧化碳、水蒸气发生反应形成氧化皮的现象称为氧化。高温下工件氧化后尺寸精度和表面光洁度恶化,具有氧化皮的低淬透性钢易出现淬火软点。

6.5 淬火钢的回火

所谓回火(Tempering)是把淬过火的工件加热至 A_1 以下某一温度保温后以适当方式冷到室温的工艺过程。

6.5.1 回火目的

回火目的是根据工件的服役条件和失效形式,通过回火获得合理的强韧配合。因为淬火钢的硬度、强度虽然很高,但塑性、韧性比较低。不同的工件要求的强度和韧性不同,如工模具要求高硬度、高耐磨性及适当的韧性;而弹性元件既要求高的强度也要求较高的韧性。为了满足不同工件的使用要求,需通过回火对淬火钢的强度、韧性进行调整。此外,通过回火消除或降低淬火应力,避免开裂和稳定尺寸。

6.5.2 回火工艺

回火工艺的制订包括回火温度、回火时间和回火后的冷却方式的确定。

1. 回火温度

根据工件的组织 and 性能要求确定回火温度。

(1) 低温回火(150~250℃)

刀具、量具、冷变形模具、滚动轴承、渗碳淬火件、感应加热表面淬火件,都要求高强度、高硬度和高的耐磨性及疲劳强度,同时要求适当韧性,通常采用低温回火,回火后的组织为回火马氏体。

(2) 中温回火(350~500℃)

弹性元件如汽车板簧、各类螺旋弹簧要求高的弹性极限和疲劳强度,同时又要求良好的韧性,一般采用中温回火。回火后的组织是回火托氏体。

(3) 高温回火(>500℃)

用中碳碳素钢和合金钢制造的各种轴杆类零件,如曲轴、汽车半轴、连杆、连杆螺栓等要求一定的强度和高的韧性,采用高温回火(通常把淬火+高温回火称为调质处理)。高温回火后的组织是回火索氏体。

2. 回火时间

回火时间的选择主要根据回火温度、炉子型号、工件尺寸和装炉量。如 300℃ 以下回火,若用空气炉回火,回火时间等于 $2 \sim 3h + 1min/mm \times \text{工件厚度}(mm)$,若用盐炉回火,则回火时间为 $2h + 0.5min/mm \times \text{工件厚度}(mm)$ 。高温回火时间可短些。如果工件堆放很多,可延长保温时间,约为单个工件的 1.5 倍。

3. 回火后的冷却方式

回火后一般采用空冷,当在 450℃ 以上回火,对于具有第二类回火脆性的合金钢,回火后应水冷或油冷,以抑制回火脆性。

6.6 感应加热表面淬火

有许多零件如齿轮、轴,要求表面具有高的硬度和耐磨性以及高的疲劳强度,而心部仍保持良好的韧性,为达到此目的可采用表面淬火(Surface Quenching)。

表面淬火不改变零件表面的化学成分,而是依靠高能密度的加热方法,快速把表面加热至临界点以上获得奥氏体,然后淬火。心部仍保持在 A_1 温度以下,不发生组织转变。根据加热方法不同,表面淬火主要分为感应加热表面淬火,火焰加热表面淬火,电接触加热表面热处理以及激光热处理等。本节主要讨论感应加热表面淬火。

6.6.1 感应加热基本原理

将一个线圈(感应器)通入交变电流,在线圈周围产生交变磁场,若将工件(导体)置于交变

磁场中,在工件中会产生感应电流(涡流)。其电流频率与线圈中的电流频率相同,由于集肤效应,电流主要集中在工件表面,通过电流的热效应,使工件获得很快的加热速度(图 6-27)。

6.6.2 感应加热表面淬火的类型

一个导体通入交流电时,电流在导体截面分布是不均匀的,表面的电流密度最大,感应电流由表面向内部降至 $\frac{I_0}{e}$ (I_0 为表面的电流强度, $e=2.718$) 处的深度称为电流透入深度。

钢铁材料的电流透入深度

$$\delta = 5.03 \times 10^4 \sqrt{\frac{\rho}{\mu f}} \quad (\text{mm}) \quad (6-2)$$

式中 ρ ——电阻率;

μ ——导磁率;

f ——电流的频率。

从上式看,频率越高,电流的透入深度越浅。工程上根据对零件要求的硬化层深度不同,选择不同频率的感应加热设备。

(1) 高频感应加热表面淬火

常用的电流频率为 80~1 000kHz,最佳硬化深度为 0.5~2mm,主要用于小尺寸的轴、齿轮的表面淬火。

(2) 中频感应加热表面淬火

常用的频率是 2 500~8 000Hz,最佳硬化层深度为 3~6mm,主要用于硬化层较深的大模数齿轮、曲轴、凸轮轴等。

(3) 超音频感应加热表面淬火

由于高频和中频感应加热之间的频率相差较大,为适应中等模数齿轮和轴类零件的表面淬火,发展了超音频感应加热表面淬火,其频率为 30~40kHz。

(4) 工频感应加热表面淬火

电流频率为 50Hz,可获得 10~15mm 以上的最佳硬化层,适用于重型工件的表面强化(如冷轧辊的淬火加热)。

6.6.3 感应加热表面淬火的特点

1. 感应加热时表面组织转变的特点

(1) 感应加热是快速加热,其临界点 A_{c1} , A_{c3} 比一般炉内加热高。

(2) 加热至相同温度时,感应加热所获得的奥氏体晶粒细小。

(3) 快速的感应加热使奥氏体成分不均匀性更强。

2. 感应加热表面淬火后的组织

图 6-28 是 45 钢高频感应加热表面淬火后的组织分布示意图。整个加热层可分为三个区:

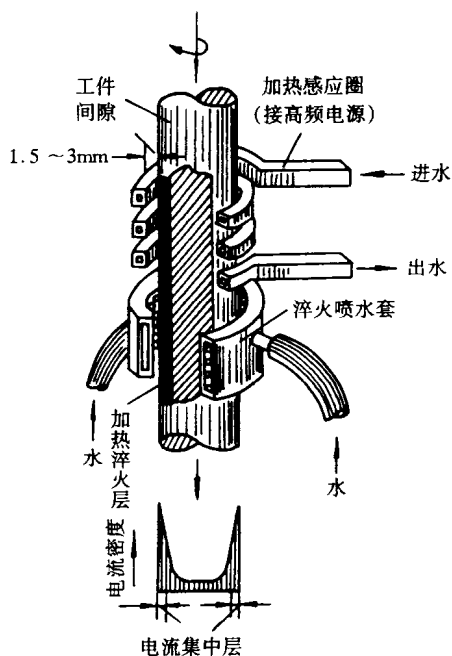


图 6-27 感应加热示意图

(1) 加热温度超过 A_{c3} 的区域

淬火后可得到全马氏体(或马氏体 + 托氏体), 愈靠近表面马氏体愈粗大。

(2) 加热温度在 $A_{c1} \sim A_{c3}$ 之间的过渡区

淬火后得到马氏体 + 未溶铁素体(或马氏体 + 托氏体 + 未溶铁素体), 愈远离表面, 未溶铁素体量愈多。

(3) 加热温度低于 A_{c1}

心部原始组织区。

3. 感应加热表面淬火后的性能特点

(1) 超硬度

感应加热表面淬火比普通加热淬火表面硬度高 2 ~ 3HRC, 这一现象通常称为超硬度。

(2) 静强度提高, 塑韧性降低

感应加热表面淬火的静强度(抗弯强度、扭转强度)随硬化层深度增加而提高, 但塑性和韧性则随硬化层深度增加而降低。

(3) 有利的残余压应力

感应加热表面淬火后, 由于表面为马氏体, 比容增大, 而心部是原始组织, 比容小, 因此, 表面总是获得有利的残余压应力。

(4) 高的疲劳强度

感应加热表面淬火比普通加热淬火具有高的疲劳强度, 其原因可能与表面具有高的残余压应力有关。

6.6.4 感应加热表面淬火工艺

普通炉内加热只需控制加热温度和保温时间就够了, 感应加热控制的参数则比较多, 除热参数外还有电参数。

1. 加热温度

感应加热速度快, 临界点 A_{c3} 高, 感应加热温度要比普通炉内加热温度高, 如原始组织是珠光体 + 铁素体的 45 钢, 普通炉内的淬火加热温度是 810 ~ 830℃, 当感应加热时若加热速度为 100 ~ 200℃/s, 其淬火加热温度为 880 ~ 920℃。

2. 比功率的选择

所谓比功率指感应加热时工件单位表面积所需要的平均电功率(kW/cm^2)。感应加热设备频率确定以后, 感应加热速度主要取决于比功率。通常用较高频率、较低比功率与较低频率、较高的比功率加热均可取得相同的加热效果。当频率一定时, 硬化层愈深, 比功率愈小。如采用 500kHz 高频加热, 硬化层深度为 0.4 ~ 1.1mm 时比功率选 1.6 kW/cm^2 , 若硬化层深度为 1.1 ~ 2.2mm, 比功率为 0.8 kW/cm^2 。采用 8 000Hz 中频加热, 比功率还要高些。

3. 加热方法和冷却方式的选择

(1) 加热方法

感应加热方式有两种, 一种是同时加热, 即工件要求的硬化表面一次加热(图 6-29(a))。另一种是连续加热, 即通过工件与感应器的相对运动使硬化表面逐次加热(图 6-29(b))。在

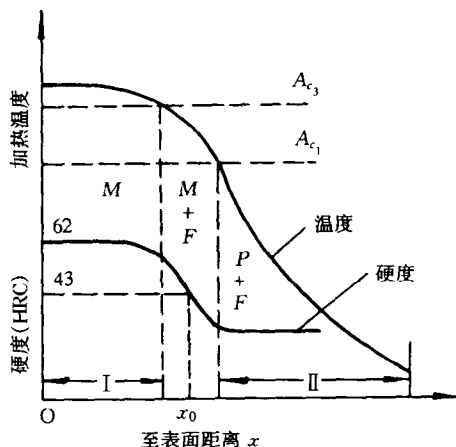


图 6-28 45 钢高频感应加热表面淬火后的组织和硬度分布示意图
(x_0 为淬硬层深度)

大批量生产中,设备的功率足够大时,应选用同时加热,在单件小批量生产中,且设备功率不足时,应选用连续加热。

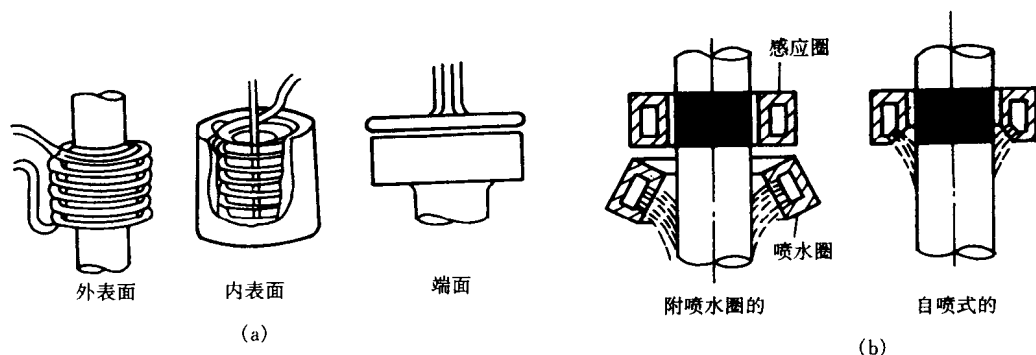


图 6-29 感应加热方式
(a) 同时加热法;(b) 连续加热法

(2) 冷却方式

感应加热后的冷却方式除采用一般的浸液淬火外,广泛采用喷射冷却,即把水或水溶液以一定的压力喷射到工件表面上。对于形状简单的工件采用喷水冷却。低合金工件和形状复杂的碳钢工件可以用聚乙烯醇水溶液、聚丙烯胺水溶液等高聚物水溶液进行喷射冷却。对于形状复杂的合金钢也可采用浸油冷却。

4. 感应加热表面淬火后的回火

感应加热表面淬火的工件都采用低温回火($180\sim 250^{\circ}\text{C}$),其回火方式有普通炉内回火、自回火和感应加热回火。

(1) 炉内回火

感应加热后进行浸液和连续加热淬火的工件,以及薄壁和形状复杂的工件,通常采用空气炉或油浴炉进行回火。

(2) 自回火

自回火就是在喷射冷却时,控制喷液时间,当工件表面硬化层冷到 M_s 以下,心部温度仍比较高时,便停止喷液,心部热量迅速外传给表面,使硬化层得到回火。自回火主要用于大批量生产。

(3) 感应加热回火

感应加热回火时加热层应大于淬硬层,而且必须采用较缓慢的加热速度,以保证应有的回火温度和避免淬硬层产生大的回火温度梯度。为此感应加热回火应采用很低的频率和很小的比功率,延长加热时间。

6.6.5 感应加热表面淬火缺陷

1. 硬度不足

产生硬度不足的原因主要有:

- (1) 单位表面功率低,加热时间短。
- (2) 加热结束与冷却开始的间隔太长,引起表面温度下降。
- (3) 喷液冷却时,喷液压力小,喷液时间短。

2. 软点

喷水孔堵塞或喷水孔布置太稀,使表面局部区域冷速下降形成软点。

3. 软带

轴类工件感应加热淬火时,表面可能存在软带,其主要原因为:

- (1) 感应器倾斜。
- (2) 喷水角度小,加热区返水。
- (3) 工件旋转速度和移动速度不协调,工件旋转一周感应器相对移动速度较大。

4. 淬火裂纹

- ① 过热或冷却过于剧烈。
- ② 钢材碳含量高。
- ③ 工件表面有尖角、沟槽、油孔等使感应电流集中引起过热。
- ④ 未及时回火。

6.7 化学热处理

钢的化学热处理(Chemico-Thermal Treatment)就是将工件放在一定的活性介质中加热,使非金属或金属原子扩散到工件表层,改变表层的成分和组织结构的热处理。与表面淬火不同,化学热处理不仅改变表层的组织,也改变表层的化学成分。

化学热处理的分类方法很多,常用的有:按渗入元素的名称分类,如渗碳、渗氮、渗硼、渗金属等。两种或两种以上元素同时渗入时称为共渗,如碳氮共渗,碳氮硼三元共渗。

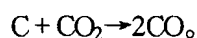
6.7.1 渗碳

1. 渗碳(Carburizing)原理

1) 渗碳过程

图 6-30 以固体渗碳为例,示意说明化学热处理的五个过程:

(1) 渗剂中反应



(2) 渗剂中的扩散(也称外扩散)

生成的 CO 通过扩散被输送到工件表面。

(3) 界面反应

CO 被工件表面吸附、催化,发生反应: $2\text{CO} \rightleftharpoons [\text{C}] + \text{CO}_2$ 。活性碳原子渗入表层,而反应的副产品 CO_2 离开表面向介质扩散。

(4) 金属中的扩散

活性碳原子在金属内部扩散形成扩散层。

(5) 金属中的反应

奥氏体中碳浓度超过渗碳温度下的过饱和碳浓度时,析出渗碳体。

2) 渗碳工艺参数

(1) 渗碳温度

渗碳温度为 $920 \sim 950^\circ\text{C}$,常用 920°C 。渗碳温度高则渗碳层深,但降低设备使用寿命且引起奥氏体晶粒粗化。

(2) 渗碳时间

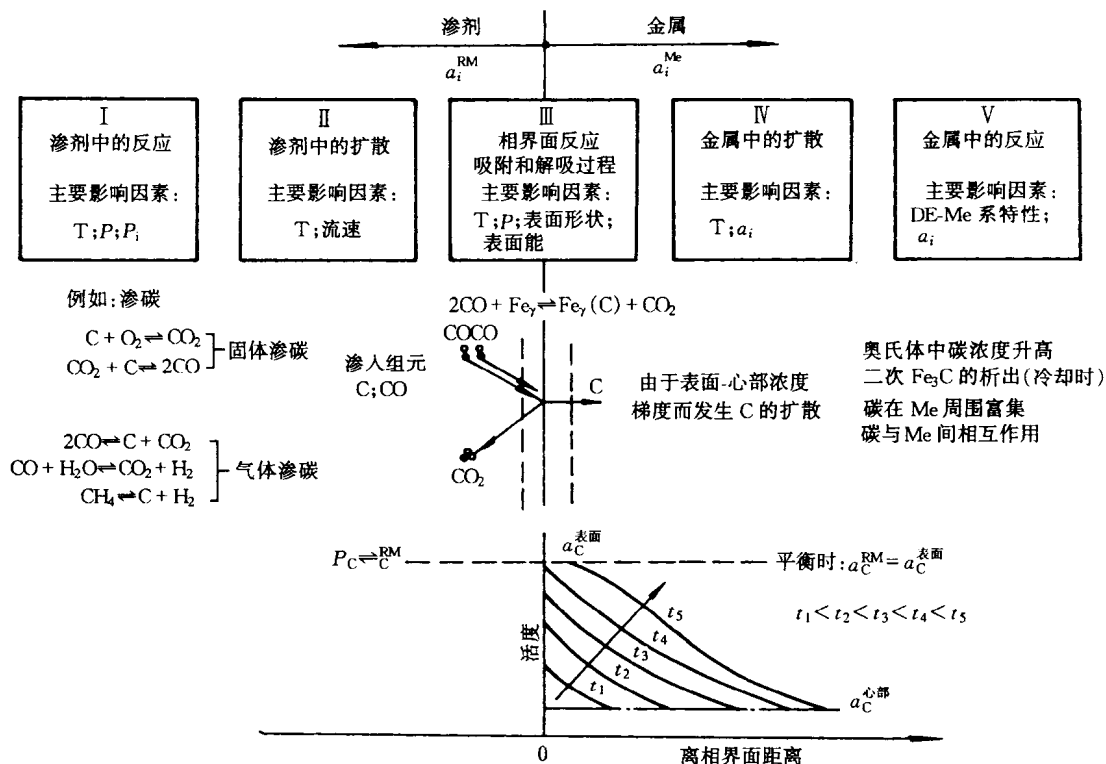


图 6-30 渗碳过程示意图

T —温度; t —时间; P —总压力; P_i —渗剂中组元的分压力; a_i —元素的活度; P_c —碳势;

Me—金属; DE—扩散元素; RM—渗剂; a_C^{RM} —渗碳介质中碳的活度; $a_C^{表面}$ —工件表面碳的活度

当渗碳温度一定时, 主要根据渗碳层深度确定渗碳时间, 有几个简化公式供参考(原材料为低碳钢):

$$925^\circ\text{C 渗碳} \quad \text{层深} = 0.635 \sqrt{\tau} \text{ (mm)} \quad (6-3)$$

$$900^\circ\text{C 渗碳} \quad \text{层深} = 0.533 \sqrt{\tau} \text{ (mm)} \quad (6-4)$$

$$870^\circ\text{C 渗碳} \quad \text{层深} = 0.467 \sqrt{\tau} \text{ (mm)} \quad (6-5)$$

式中 τ 为渗碳时间(h)。

(3) 渗碳介质

根据介质的物理状态可分为气体渗碳、液体渗碳、固体渗碳, 其中以气体渗碳用得最多。

2. 渗碳方法

根据渗碳介质的不同, 渗碳方法有气体渗碳、固体渗碳和液体渗碳之分, 在实际生产中以气体渗碳应用最为广泛, 故下面将重点介绍气体渗碳。

1) 气体渗碳(Gas Carburizing)

在气体介质中进行的渗碳过程, 称为气体渗碳。根据渗碳气体产生的方法可分为滴注式气体渗碳、吸热式气氛渗碳和氮基气氛渗碳。

(1) 滴注式气体渗碳

滴注式气体渗碳是把含有碳的有机液体滴入或注入气体渗碳炉(图 6-31)内使之受热裂

解,产生活性碳原子对工件进行渗碳。

① 渗碳剂

含碳的有机滴剂应满足如下三方面要求:

- 单位体积液体热解后能产生的气体体积(标准状态)大。几种有机液体的产气量见表 6-5。

表 6-5 几种有机液体的产气量(L/mL)

液体名称	产气量	液体名称	产气量	液体名称	产气量
苯	0.42	甲醇	1.66	丙酮	1.23
煤油	0.73	焦苯	0.58	乙醇	1.53

- 有机液体的分子式中,碳与氧的原子比(碳氧比)应大于 1 才有可能在渗碳过程中析出活性碳原子,且碳氧比越大,产生的活性碳原子越多,滴剂的渗碳能力越强。

- 产生 1 摩尔活性碳所需的有机液体的质量称为碳当量。碳当量越小,渗碳过程所需的有机液体量越少。

表 6-6 为几种常用有机物质的碳当量。

表 6-6 几种常用有机物质的碳当量

名 称	分子式	分子量	渗碳反应	碳当量(g)
甲 烷	CH ₄	16	CH ₄ →[C]+2H ₂	16
甲 醇	CH ₃ OH	32	CH ₃ OH→CO+2H ₂	—
乙 醇	C ₂ H ₅ OH	46	C ₂ H ₅ OH→[C]+CO+3H ₂	46
乙酸乙酯	CH ₃ COOC ₂ H ₅	88	CH ₃ COOC ₂ H ₅ →2[C]+2CO+4H ₂	44
异丙醇	C ₃ H ₇ OH	60	C ₃ H ₇ OH→[C]+CO+4H ₂	30
丙 酮	CH ₃ COCH ₃	58	CH ₃ COCH ₃ →2[C]+CO+3H ₂	29

生产中常用甲醇作稀释剂,渗碳剂可采用丙酮、乙酸乙酯、异丙醇、苯、煤油等,其中以煤油应用最广泛。

② 滴注式气体渗碳时的气氛碳势

气体渗碳炉内的主要成分是 CO,CO₂,CH₄,H₂,H₂O,N₂。其中 CO 和 CH₄ 是增碳气氛,而 CO₂,H₂,H₂O 是脱碳的。当炉内气氛成分一定时,于一定温度下,增碳与脱碳反应处于平衡,工件表面的碳浓度不再发生变化。为了说明这一现象,引入“碳势”概念。所谓碳势指气氛改变工件表面碳浓度的能力,通常用增碳、脱碳反应达到平衡时,工件表面的碳浓度代表气氛的碳势。

滴注式气体渗碳时,通过改变滴入有机物的组成、滴量和分解温度调节炉气的碳势。

③ 滴注式气体渗碳工艺

用煤油-甲醇作为滴注式气体的工艺曲线见图 6-32。图中各参数计算如下:

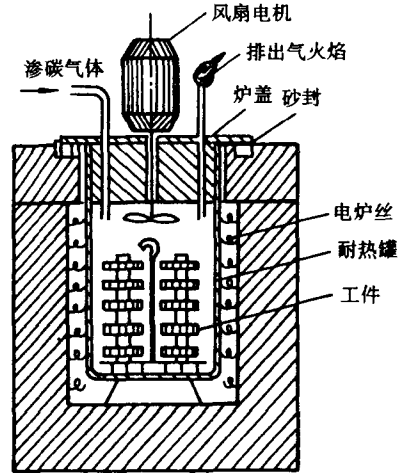


图 6-31 滴注式气体渗碳

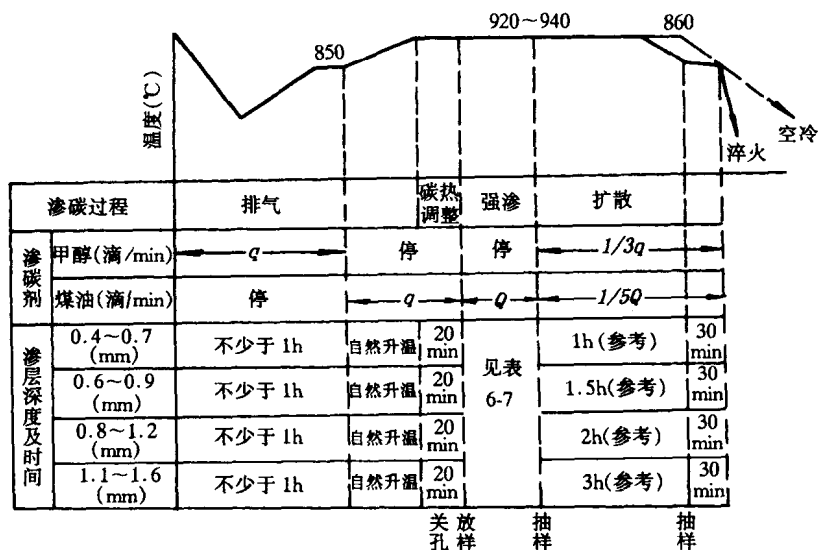


图 6-32 滴注式气体渗碳工艺

按渗碳炉功率计算的渗碳剂滴量为

$$q = cw \text{ (mL/min)} \quad (6-6)$$

式中 c ——每千瓦功率所需的滴量(mL/(kW·min)),一般 $c = 0.13$;

w ——渗碳炉功率(kW)。

按工件有效吸碳面积计算的渗碳剂滴量为

$$Q = KNF \text{ (mL/min)} \quad (6-7)$$

式中 K ——每平方米吸碳面积每分钟的滴量(mL/(cm²·min)),一般取 $K = 1$;

N ——装炉工件数(件);

F ——一个工件的有效吸碳面积(m²/件)。

不同渗碳温度下的强渗时间可参看表 6-7。

表 6-7 滴注式气体渗碳强渗时间

渗层深度 (mm)	渗碳温度(℃)			渗层深度 (mm)	渗碳温度(℃)		
	920 ± 10	930 ± 10	940 ± 10		940 ± 10	920 ± 10	930 ± 10
0.4~0.7	40min	30min	20min	0.8~1.2	2h	1.5h	1h
0.6~0.9	1.5h	1h	30min	1.1~1.6	2.5h	2h	1.5h

(2) 吸热式气氛渗碳

在密封箱式炉或连续作业炉中进行气体渗碳时,常采用吸热式气体加富化气(甲烷或丙烷)作为渗碳气氛。吸热式气体成分见表 6-8。

表 6-8 几种吸热式气体的组成

原料气	混合比 空气:原料气	气氛组成 (%)						
		CO ₂	O ₂	H ₂ O	CH ₄	CO	H ₂	N ₂
天然气	2.5	0.3	0	0.6	0.4	20.9	40.7	余量
城市煤气	0.4~0.6	0.2	0	0.12	0~1.5	25~27	41~48	余量
丙 烷	7.2	0.3	0	0.6	0.4	24.0	33.4	余量
丁 烷	9.6	0.3	0	0.6	0.4	24.2	30.3	余量

吸热式气氛渗碳时可采用露点仪、CO₂ 红外仪、氧探头、电阻探头等控制气氛碳势。

(3) 氮基气氛渗碳

氮基气氛渗碳是以纯氮作为载气,添加碳氢化合物进行气体渗碳的工艺方法。这种方法节约能源,可使天然气的消耗量降低 85% 左右,且生产安全、无环境污染。

常用的氮基气氛有:

① 氮-甲醇-碳氢化合物渗碳气氛。氮-甲醇热裂气的混合气体,其成分接近吸热式气体,渗碳时需加入甲烷或丙烷作为富化气。

② 氮+甲烷+二氧化碳(或空气)渗碳气氛。添加二氧化碳或空气的目的是使气氛中有足够的 CO 和 H₂ 的含量。这是因为渗碳反应 $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons [\text{C}]_{\text{Fe}} + \text{H}_2\text{O}$ 速度快,约为 $\text{CH}_4 \rightarrow [\text{C}]_{\text{Fe}} + 2\text{H}_2$ 反应的 59 倍,是渗碳反应 $2\text{CO} \rightleftharpoons [\text{C}]_{\text{Fe}} + \text{CO}_2$ 的 31 倍。因此在渗碳过程中加入二氧化碳或空气,使渗碳气氛中有足够的 CO 和 H₂,可加速渗碳过程。

2) 固体渗碳(Pack Carburizing)

固体渗碳是把工件埋在装有固体渗碳剂的箱中,用盖和耐火水泥密封,然后放在箱式炉中加热至 900~950℃ 保温一定时间后出炉。固体渗碳剂的成分主要是木炭+10% 左右的 BaCO₃, Na₂CO₃ 等,其中 BaCO₃ 或 Na₂CO₃ 为活化剂。

固体渗碳的劳动条件差,表面碳浓度不能精确控制,渗碳后不宜直接淬火,但固体渗碳在一般的加热炉中便可进行,设备费用低,可适用于各种工件,尤其适用小批量生产。

3) 液体渗碳(Liquid Carburizing)

液体渗碳介质可以是熔融氰化物(NaCN, KCN),因有剧毒和公害,已禁止使用。目前使用较多的液体渗碳原料是 NaCl, Na₂CO₃, 尿素[(NH₂)₂CO]和木炭粉。

液体渗碳加热速度快,生产效率高,便于直接淬火,但劳动条件差,碳势调整幅度小。

3. 渗碳后的热处理

工件渗碳后还必须进行淬火和 180℃ 低温回火才能使用,常采用的淬火工艺有两种。

(1) 直接淬火

工件从渗碳炉中取出,预冷至 800~860℃,再淬油或淬水,预冷的主要目的是减少淬火畸变,降低表层残余奥氏体量。

(2) 一次加热淬火

工件渗碳后出炉在缓冷坑(或缓冷罐)中空冷至室温,然后重新加热淬火。重新加热淬火的奥氏体化温度,根据工件的使用性能要求不同可以是 820~860℃。

渗碳后的热处理工艺示意图见图 6-33。

4. 渗碳热处理后的组织和性能

(1) 渗碳层组织

渗碳后缓冷组织分为三层：

① 过共析层 组织是珠光体 + 碳化物,根据表面碳浓度和缓冷速度不同,碳化物可能是网状、断续网状、颗粒状,甚至无碳化物。

② 共析层 由珠光体组成。

③ 过渡层 组织由珠光体 + 铁素体组成,铁素体相对量和形态在过渡层分布是不一样的,靠近共析层处铁素体量少呈细网状分布,靠近心部组织区域铁素体量多呈块状分布,在过渡层经常观察到魏氏组织铁素体。

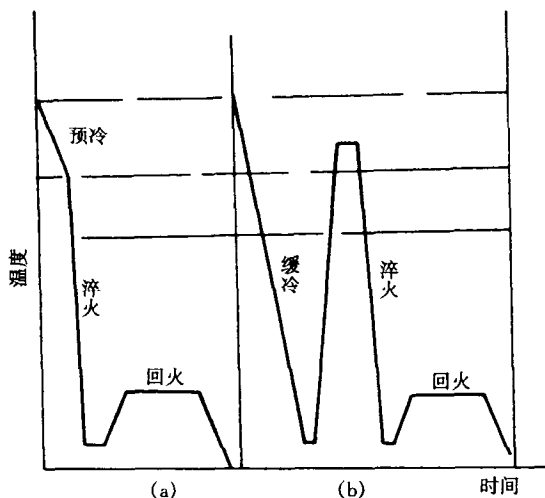


图 6-33 渗碳后的热处理
(a) 直接淬火;(b) 一次加热淬火

渗碳层的淬火组织自表面至中心依次是:颗粒状碳化物 + 片状马氏体 + 残余奥氏体 → 片状马氏体和板条马氏体 + 少量残余奥氏体 → 逐步过渡到低碳板条马氏体。

(2) 渗碳层的性能

低碳钢和低碳合金钢渗碳淬火、低温回火后,表面硬度为 58~64HRC,心部硬度为 32~45HRC。由于表面硬度高,耐磨性和接触疲劳强度也高,渗碳件表面通常具有残余压应力,对提高弯曲和扭转疲劳强度极为有利。但是渗碳件的冲击韧性随表面碳浓度升高、渗层加深而降低。

5. 渗碳缺陷及其控制

表 6-9 中列出了渗碳时形成缺陷的原因、防止措施及返修方法。

表 6-9 渗碳缺陷及其控制

缺陷形式	形成原因及防止措施	返修方法
表层粗大块状或网状碳化物	渗碳剂活性太高或渗碳保温时间过长 降低渗剂活性。当渗层要求较深时,保温后期适当降低渗剂活性	1. 在降低碳势气氛下延长保温时间,重新淬火 2. 高温加热扩散后再淬火
表层大量残余奥氏体	淬火温度过高,奥氏体中碳及合金元素含量较高 降低渗剂活性,降低直接淬火或重新加热淬火的温度	1. 冷处理 2. 高温回火后,重新加热淬火 3. 采用合适的加热温度,重新淬火
表面脱碳	渗碳后期渗剂活性过分降低,气体渗碳炉漏气。液体渗碳时碳酸盐含量过高。在冷却罐中及淬火加热时保护不当,出炉时高温状态在空气中停留时间过长	1. 在活性合适的介质中补渗 2. 喷丸处理(适用于脱碳层≤0.02mm 时)

续表 6-9

缺陷形式	形成原因及防止措施	返修方法
表面非马氏体组织	<p>渗碳介质中的氧向钢中扩散,在晶界上形成Cr,Mn等元素的氧化物,致使该处合金元素贫化,淬透性降低,淬火后出现黑色网状组织(托氏体)</p> <p>控制炉内介质成分,降低氧的含量,提高淬火冷却速度,合理选择钢材。</p>	<p>当非马氏体组织出现处深度$\leq 0.02\text{mm}$时,可用喷丸处理强化补救</p> <p>出现深度过大时,重新加热淬火</p>
反常组织	当钢中含氧量较高(沸腾钢),固体渗碳时渗碳后冷却速度过慢,在渗碳层中出现先共析渗碳体网,周围有铁素体层,淬火后出现软点	提高淬火温度或适当延长淬火加热保温时间,使奥氏体均匀化,并采用较快淬火冷却速度
心部铁素体过多	淬火温度低,或重新加热淬火保温时间不够	按正常工艺重新加热淬火
渗层深度不够	<p>炉温低,渗层活性低,炉子漏气或渗碳盐浴成分不正常</p> <p>加强炉温校验及炉气成分或盐浴成分的监测</p>	补渗
渗层深度不均匀	炉温不均匀,炉内气氛循环不良,升温过程中工件表面氧化,碳黑在工件表面沉积,工件表面氧化皮等没有清理干净,固体渗碳时渗碳箱内温差大及催渗剂拌和不均匀	
表面硬度低	表面碳浓度低或表面脱碳,残余奥氏体量过多,或表面形成托氏体网	<ol style="list-style-type: none"> 1. 表面碳浓度低者可进行补渗 2. 残余奥氏体多者可采用高温回火或淬火后补一次冷处理,清除残余奥氏体 3. 表面有托氏体者可重新加热淬火
表面腐蚀和氧化	<p>渗剂中含有碳或碳酸盐,催渗剂在工件表面熔化,液体渗碳后工件表面粘有残盐,有氧化皮工件涂硼砂重新加热淬火等,均引起腐蚀</p> <p>工件高温出炉保护不当均引起氧化</p> <p>应仔细控制渗剂及盐浴成分,对工件表面及时清理及清洗</p>	
渗碳件开裂 (渗碳缓冷工件,在冷却或室温放置时产生表面裂纹)	<p>渗碳后慢冷时组织转变不均匀所致,如18CrMnMo钢渗碳后空冷时,在表层托氏体下面保留了一层未转变的奥氏体,后者在随后的冷却过程中或室温停留过程中转变为马氏体,使表面产生拉应力而出现裂纹</p> <p>减慢冷却速度,使渗层完成共析转变,或加快冷却速度,使渗层全部转变为马氏体加残余奥氏体</p>	

6.7.2 渗氮

渗氮(Nitriding)也称氮化,就是把氮原子渗入工件表面形成富氮硬化层的化学热处理。

工件渗氮后表面具有高硬度,如渗氮钢 38CrMoAl 渗氮后表面硬度可达 950~1 000HV;高的耐磨性和疲劳强度;红硬性也很高,并且有良好的耐蚀性。由于渗氮温度低(480~590℃),因而热处理变形小,特别适用于高精度零件的热处理,例如磨床主轴、精密机床丝杆、精密齿轮等。

目前广泛使用的渗氮工艺有气体渗氮和离子渗氮。

1. 气体渗氮

气体渗氮是以氨作为供氮剂,在氮化炉内实现渗氮过程,其化学反应如下:

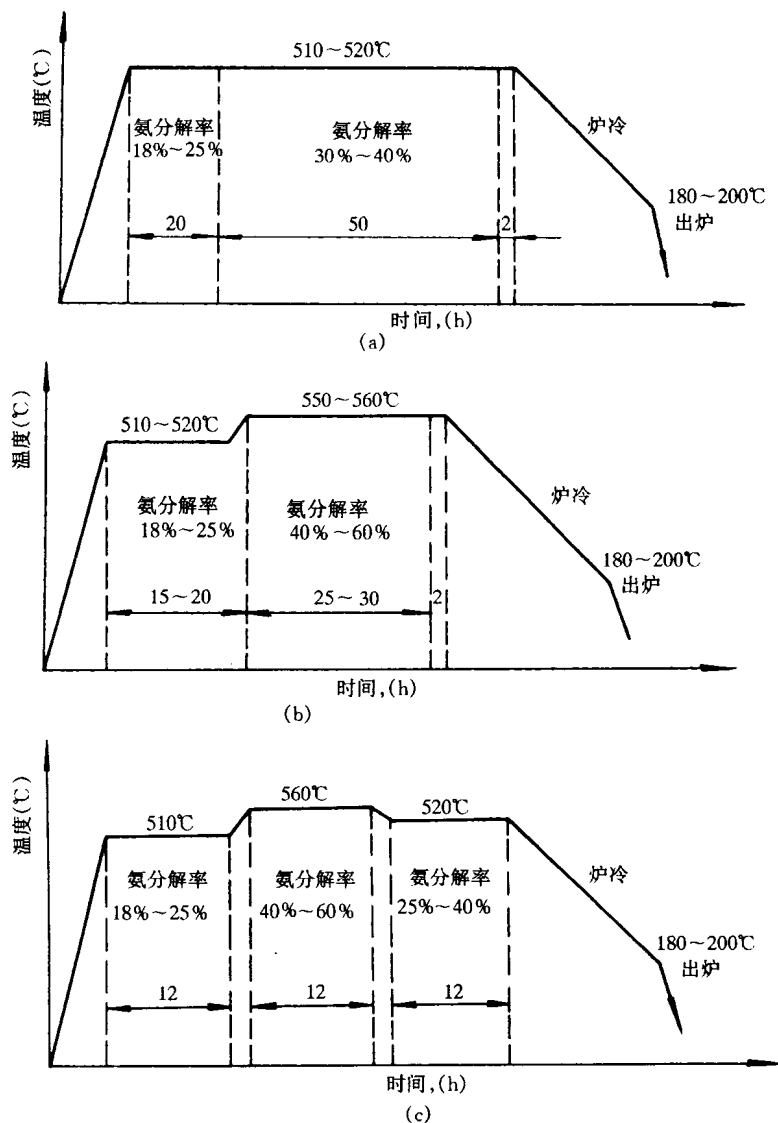
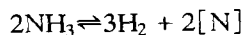


图 6-34 38CrMoAl 渗氮工艺

(a) 等温渗氮; (b) 二段渗氮; (c) 三段渗氮



在渗氮工艺参数中除温度、时间外,还有一个重要参数氨分解率

$$\text{氨分解率} = \frac{V_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2}}{V_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2} + V_{\text{NH}_3}} \times 100\% \quad (6-8)$$

式中 V_{N_2} ——氮气体积;

V_{H_2} ——氢气体积;

V_{NH_3} ——氨气体积。

需要指出的是渗氮时并不是氨分解率越高越好。当渗氮温度一定时,氨分解率有一个最佳的范围。

常用的渗氮方法有等温渗氮(也称一段渗氮)、二段渗氮和三段渗氮(图 6-34)。可以看出等温渗氮时间最长,二段渗氮次之,三段渗氮时间最短。但从渗层的高硬度、低脆性、微变形等方面比较,等温渗氮质量最好,因此,等温渗氮适用于表面硬度高而变形要求极小的工件;二段、三段渗氮工艺则用于表面硬度较高而形状结构简单的工件。

2. 离子渗氮(Glow Discharge Nitriding)

离子渗氮装置如图 6-35 所示。把工件置于密闭容器内,抽真空至 13.3Pa 左右后通入氨气或氮氢混合物,使压力升至 133 ~ 1333Pa,然后通入直流电,电压为 500 ~ 800V。由于工件接阴极,在高压直流作用下气体电离成 N^+ 和 H^+ ,在高压作用下 N^+ 射向工件,正离子动能转化为热能使工件加热至渗氮温度。同时氮也渗入到工件表层形成富氮的化合物。

3. 渗氮层组织

要了解纯铁渗氮层组织必须借助于 Fe-N 相图(图 6-36),渗氮温度通常为 510 ~ 560℃,根据反应扩散原理,渗氮层组织自表层向心部依次是 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N} \rightarrow \gamma'(\text{Fe}_4\text{N}) \rightarrow \alpha$,其中: $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ 是化合物,密排六方晶格; γ' 相也是化合物,是面心立方; α 相为含氮的铁素体,其含氮量要比 Fe-C 合金的 α 相中的碳含量高得多。

对于合金钢(如渗氮钢 38CrMoAl)渗氮后,表

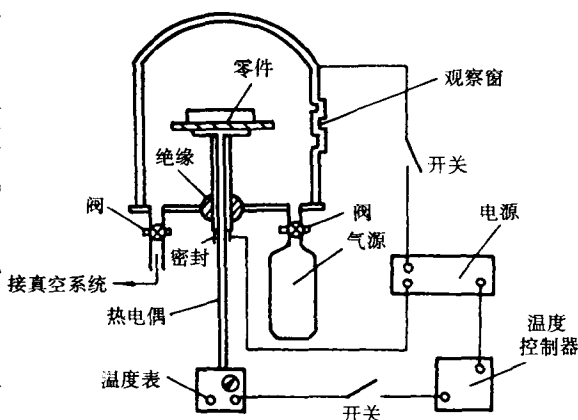


图 6-35 离子渗氮装置示意图

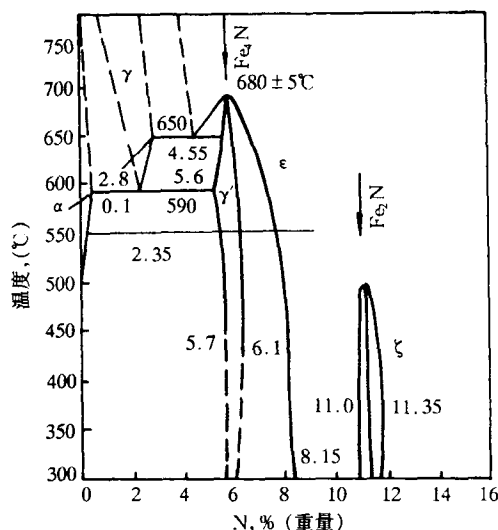


图 6-36 Fe-N 相图

面有一层氮化物层(ϵ 和 γ' 相), 在普通 3% 硝酸酒精腐蚀下呈白色——也称白层。在过渡区内除有含氮的 α 相外, 还有高弥散的合金元素 Cr, Mo, Al 的氮化物, 因此容易腐蚀, 在显微镜下呈黑色(图 6-37)。

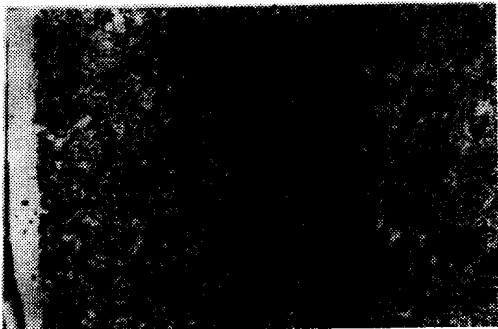


图 6-37 38CrMoAl 渗氮层组织

4. 渗氮缺陷及其控制(表 6-10)

表 6-10 渗氮缺陷及其控制

缺陷名称	产生原因	控制措施
渗氮层硬度低	1. 渗氮温度高 2. 分级渗氮时第一阶段氨分解率高 3. 使用新渗氮罐或渗氮罐久用未退氮致使氨分解率增高	1. 降低渗氮温度 2. 退氮后重新渗氮
渗氮层浅	1. 渗氮温度低, 渗氮时间不足 2. 氨分解率高 3. 炉子漏气	
氮化层脆性大	1. 氮势高 2. 渗氮温度低 3. 工件表面有脱碳层 4. 氨气中水含量高	补充退氮处理
渗氮层硬度不均	1. 炉温不均 2. 气氛分布不良 3. 装炉量过大	重新渗氮
渗氮层出现网状或波纹状氮化物	1. 渗氮温度过高 2. 氨气中含水量多 3. 渗氮前的预备热处理(调质)的原始晶粒粗大	
畸变	1. 未充分消除机加工应力 2. 装炉方法不合理 3. 加热或冷却速度太快, 热应力大 4. 温度不均	经校正精磨后在较低温度下用高氮势进行补渗
表面氧化色	1. 工件出炉温度高, 发生氧化 2. 冷却过程中停氮, 炉内形成负压 3. 渗氮罐漏气 4. 氨气中含水量高或干燥剂失效	氧化色不影响渗氮件的力学性能, 对要求高的工件喷砂后去除氧化色, 再进行 2~3h 渗氮处理

6.7.3 碳氮共渗与氮碳共渗

工件表面同时渗入碳和氮时,由于共渗温度不同,工件表面饱和碳和氮的能力是不一样的(图 6-38)。共渗温度低,渗氮作用强;共渗温度高,主要以渗碳为主,氮浓度很低。通常在 $(570 \pm 10)^\circ\text{C}$ 的熔盐或气体介质中进行的碳和氮的共渗,由于以氮为主,称为氮碳共渗(也称软氮化);而把处于奥氏体状态的钢件,同时渗入碳和氮的化学热处理(以渗碳为主),称为碳氮共渗。

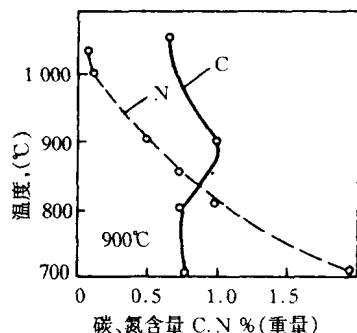


图 6-38 共渗温度对工件表面碳、氮浓度的影响(气体成分: 50% CO + 50% NH₃)

1. 碳氮共渗(Carbonitriding)

1) 碳氮共渗的特点

① 与相同含碳量的碳钢相比,由于氮的渗入,相变临界点 A_1 和 A_3 下降很多(表 6-11)。

表 6-11 氮对 Fe-C 合金临界点的影响

化 学 成 分		A_1	A_3
C %	N %	℃	℃
0.9	0	725	—
0	1.25	591	730
0.9	1.25	595	625
0.9	0.56	600	680

② 碳氮共渗温度比渗碳温度低(820~800℃),因而热处理变形小,奥氏体晶粒也细小。

③ 对碳钢来说由于氮的渗入,可提高渗层淬透性,其作用远比 Cr, Ni 强得多。

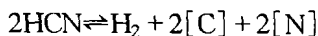
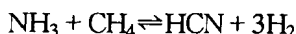
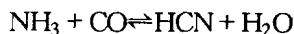
④ 与渗碳相比,在渗入温度和时间相同的条件下,碳氮共渗层比渗碳层深。但是氮的这种作用随共渗温度升高有所减弱。

2) 气体碳氮共渗

(1) 共渗介质

目前常用的共渗介质有两大类。

① 2%~10% 氨气 + 渗碳气体(体积百分比),如煤油 + 氨气,其化学反应如下:



② 含碳氮的有机化合物,如三乙醇胺 $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3\text{N}]$ 、尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 等,在高温下经热裂解形成 $[\text{C}]$ 和 $[\text{N}]$ 实现碳、氮共渗。

(2) 共渗工艺

图 6-39 为 40Cr 钢汽车变速箱齿轮的气体碳氮共渗工艺曲线。共渗后直接淬油,也

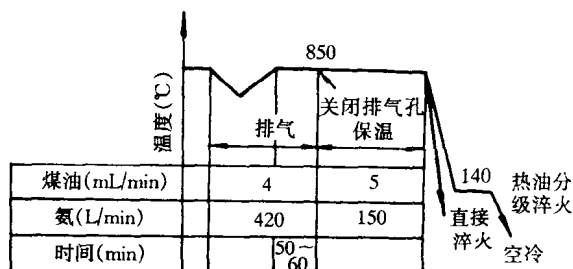


图 6-39 40Cr 气体碳氮共渗工艺曲线
(共渗设备 RJJ60—9 井式渗碳炉)

可采用热油分级淬火。

3) 碳氮共渗后的组织

碳氮共渗后通常采用直接淬火 + 低温回火, 表面硬度 60~63HRC, 渗层组织为密集粒状碳氮化合物 + 细片状马氏体 + 残余奥氏体。远离表面残余奥氏体量减少, 马氏体也逐渐由片状马氏体过渡到板条马氏体。

碳氮共渗温度比渗碳温度低, 共渗层较浅, 用于高硬度高耐磨性的渗层较薄的零件, 如自行车、缝纫机上的耐磨件, 小模数齿轮等。

2. 氮碳共渗(Nitrocarburizing)(软氮化)

常用的工艺方法有气体氮碳共渗和熔盐氮碳共渗。

1) 气体氮碳共渗

(1) 共渗介质

同碳氮共渗用介质。

(2) 温度

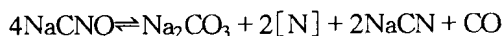
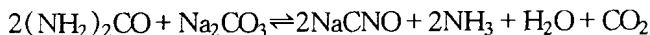
气体氮碳共渗可在 500~680℃ 进行, 但多数钢的最佳温度为 560~580℃。

(3) 保温时间

除高速钢刀具保温时间在 1h 左右外, 多数结构钢共渗时间约在 2~4h, 对于 45 钢来说, 可获得 0.4~0.45mm 的共渗层深。

2) 熔盐氮碳共渗

氮碳共渗熔盐主要成分是碱金属的氰酸盐 MCNO, 通常用氰酸根(CNO)含量来度量熔盐的活性。盐浴配方如: 40% (NH₂)₂CO + 30% Na₂CO₃ + 20% K₂CO₃ + 10% KOH。通过尿素与碳酸盐反应生成氰酸根



共渗温度也为 560~580℃, 根据共渗层深度要求, 共渗时间一般在 2~4h。

3) 氮碳共渗层的组织

氮碳共渗层的组织与渗氮层组织基本相同, 外层是化合物层, 由 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{NC})$ 和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 组成, 内层是过渡区(扩散层)。但是在化合物层的边缘有时观察到疏松。

与渗氮层相同, 氮碳共渗层也具有高硬度、高耐磨性, 疲劳强度和耐蚀性也好。

6.7.4 渗硼

渗硼(Boriding)层具有很高的硬度(1 300~2 300HV)、高的耐磨性和红硬性, 除硝酸外在各种介质中抗蚀性好, 因而广泛用于各类模具及抗磨料磨损的工件。

1. 渗硼方法

(1) 固体渗硼

固体渗硼是目前应用最广泛的一种方法, 渗硼剂的主要成分有:

供硼剂: B₄C, 硼铁, 硼砂。

活化剂: 氟硼酸钾, 氟硅酸钠, 氯化胺, 氟化钠等。

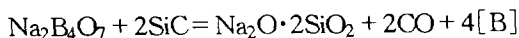
填充剂: 木炭, 碳化硅。

如将 5% 氟硼酸钾 + 50%~80% 碳化硅 + 硼铁(其余)的渗硼剂混合均匀加入适量粘结

剂,制成粒状。像固体渗碳一样,工件埋在固体渗硼剂中装箱,密封。渗硼温度 $800\sim 1\ 100^{\circ}\text{C}$ (常用 950°C) 渗 $3\sim 6\text{h}$ 可获得 $100\mu\text{m}$ 左右的渗硼层。

(2) 熔盐液体渗硼

熔盐液体渗硼通常以硼砂作为供硼剂,以碳化硅、硅钙铁、铝、镁等作为还原剂,使盐浴中产生活性硼[B]渗入工件表面,如以碳化硅作为还原剂时的化学反应为



(硼砂)

当盐浴成分是 $80\%\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 20\%\text{SiC}$,渗硼温度为 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$,渗硼时间 5h 时,渗硼层厚度可达 $0.07\sim 0.10\text{mm}$ 。

2. 渗硼层组织

渗入工件表层的硼可与金属构成各种硼化物,如 WB , FeB , Fe_2B ,其中以 FeB 和 Fe_2B 最引人注目,这是因为它们有很高的硬度, FeB 的硬度是 $1\ 900\sim 2\ 300\text{HV}$, Fe_2B 的硬度为 $1\ 300\sim 1\ 700\text{HV}$ 。

渗硼层包括硼化物层和扩散层(图 6-40),硼化物层外层是 FeB ,内层为 Fe_2B ,它们呈针状楔入基体,因而与基体有较广阔的接触区域,其结合强度较高。由于碳和合金元素不溶入硼化物,当形成硼化物时,碳和合金元素被排挤到扩散层中,因此扩散层是富碳富合金元素的区域。

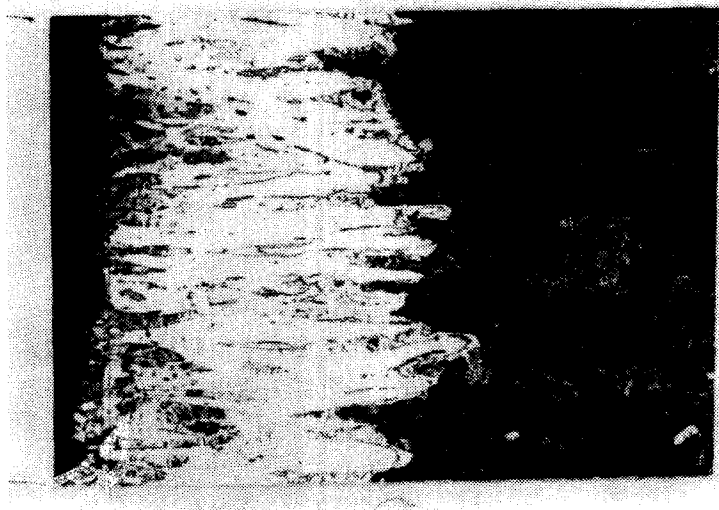


图 6-40 渗硼层组织(45 钢 $950^{\circ}\text{C} \times 4\text{h}$)

3. 渗硼后的热处理

渗硼后通常要淬火和回火,其目的是为了提高渗硼件的承载能力。淬火可以采用直接淬火或一次加热淬火。如 Cr12 和 Cr12MoV 渗硼后直接淬火,而 45 钢、 CrWMn 等碳钢和低合金钢常采用一次加热淬火。为防止渗硼层氧化,一次加热时最好在可控气氛炉或盐浴炉中加热。回火温度视渗硼件的材料和性能要求而定。

4. 渗硼缺陷及其控制

渗硼时产生缺陷的原因和控制措施列于表 6-12 中。

表 6-12 渗硼缺陷及其控制

缺陷名称	产生原因	控制措施
渗硼层中疏松严重	固体渗硼剂中硫脲、氟硼酸钾等含量过高	1. 在渗剂中加入适量木炭粒,降低活性 2. 降低渗硼温度
渗硼层开裂	渗硼后急冷	渗硼后空冷或油冷,或采用单相渗硼剂
渗硼层过烧	渗硼温度过高出现共晶组织	渗硼温度不能高于 1 080℃

习题与思考题

1. Fe-C 相图和奥氏体的等温形成图有什么本质上的差别, A_1 和 A_{c1} , A_3 和 A_{c3} 有何不同?
2. 画出 T8 钢的 TTT 图和 CCT 图,并在 TTT 图上画出等温退火、等温淬火、分级淬火的冷却曲线,在 CCT 图上画出水-油双介质淬火和预冷直接淬火的冷却曲线。
3. 常见马氏体有哪几种形态,其组织特征是什么? 它们的力学性能有何差异?
4. 有一 T12 钢制成的锉刀,试确定加工路线,并制订预先热处理和最终热处理工艺。
5. 有一 20CrMnTi 汽车变速箱齿轮,要求渗碳层深度为 0.8~1.2mm,表面硬度为 60~62HRC,心部硬度为 38~42HRC,试制订气体渗碳及淬火回火工艺。
6. 渗硼层有何特点? 有 45 钢模具需采用渗硼处理,试制订渗硼及渗硼后热处理工艺,并画出渗硼后的金相组织示意图。

主要参考文献

1. 安运铮. 热处理工艺学. 北京: 机械工业出版社, 1982. 7
2. 胡光立, 谢希文. 钢的热处理. 西安: 西北工业大学出版社, 1993. 11
3. 张鸿庆, 王永兰. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 1989. 5
4. 崔忠圻. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 1993. 10
5. 赵连成. 金属热处理原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1987. 2
6. 中国机械工程学会热处理专业学会《热处理手册》编委会. 热处理手册, 第 1 卷, 工艺基础. 第二版. 北京: 机械工业出版社, 1991

第 7 章 表面技术

表面技术(Surface Engineering)是在不改变或基本不改变基本材料成分的条件下,赋予材料表面特殊的成分和性能的物理或化学方法。它所涉及的内容相当广泛,在国民经济中起着重要作用。主要用于表面防护、表面强化、表面装饰和零件的修复。此外,表面技术与材料科学关系相当密切,通过表面技术能够制取一些新型的材料,如用物理气相沉积和化学气相沉积的方法制取微电子工业所用的高纯度材料、超导材料等。

表面技术的本质是通过表面合金化和金属表面的非金属化,达到表面改性的目的。本章重点讲述各种表面改性的工艺原理。

7.1 电镀

电镀(Electroplating)时将镀槽中的金属制品作为阴极,与直流电源负极连接,阳极则与电源的正极连接。直流电通过电解液时,电解液的金属正离子在待镀金属制品的阴极上还原,生成金属覆盖层。

金属和合金镀层除作为防护和装饰外,有些镀层还有高的硬度和耐磨性以及良好的可焊性、导电性、导磁性,因而在机械、电子、仪表、化工等工业部门获得广泛应用。

7.1.1 电镀的物理化学基础

1. 电极电位及其在电镀中的应用

(1) 电极电位

把金属置于含有该金属离子的溶液中(组成一个电极),两者之间将产生电位差,金属表面带一种电荷,与金属相接触的溶液层带相反符号的电荷,从而构成双电层。双电层之间的电位差就是电极电位。

用 Nernst 公式表示电极电位与温度、溶液中金属离子活度的关系

$$\varphi_{\mp} = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_M^0}{\alpha_{M^{n+}}} \quad (7-1)$$

式中 φ^0 ——以氢作为参考电极的标准电极电位,所谓标准电极电位是 25℃ 时,金属离子活度为 1 的电极电位;

n ——反应摩尔数;

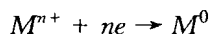
R ——气体常数;

F ——法拉第常数;

φ_{\mp} ——平衡电极电位。

(2) 电极电位在电镀中的应用

电镀是金属离子获得电子的还原过程,即



化学反应的自由能表示反应的方向和限度,电极电位与反应自由能有如下关系

$$\Delta G = - n\varphi F \quad (7-2)$$

电极电位为正值, ΔG 为负值, 说明金属离子能够在阴极上沉积出来, 表 7-1 为水溶液中金属的标准电极电位值。

表 7-1 标准(还原)电极电位

金 属 对	$\varphi^0(\text{V})$	金 属 对	$\varphi^0(\text{V})$
Li^+/Li	-30.1	Ca^{2+}/Ca	-0.403
Ca^{2+}/Ca	-87	Co^{2+}/Co	-0.277
Na^+/Na	-2.713	Ni^{2+}/Ni	-0.25
Mg^{2+}/Mg	-2.37	Sn^{2+}/Sn	-0.136
Be^{2+}/Be	-1.85	Pb^{2+}/Pb	-0.126
U^{3+}/U	-1.80	$2\text{H}^+/\text{H}_2$	0.00
Al^{3+}/Al	-1.66	Cu^{2+}/Cu	+0.337
Ti^{2+}/Ti	-1.66	O^2/OH^-	+0.401
Zr^{4+}/Zr	-1.53	Cu^+/Cu	+0.52
Mn^{2+}/Mn	-1.13	Hg^{2+}/Hg	+0.798
Zn^{2+}/Zn	-0.763	Ag^+/Ag	+0.799
Cr^{3+}/Cr	-0.74	Rn^{3+}/Rn	+0.8
Fe^{2+}/Fe	-0.44	$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	+0.354
Pt^{2+}/Pt	+1.2	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	+0.153
Cl_2/Cl^-	+0.358	$\text{Sn}^{6+}/\text{Sn}^{2+}$	+0.15
Au^{3+}/Au	+1.50	$\text{Fe}^{0+}/\text{Fe}^{2+}$	+0.77
Au^+/Au	+1.70	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	+1.33

由表可见, 金、银、铜的标准电极电位为正, 容易电镀, 而铝、镁、钛等的电极电位比氢的电极电位负得多, 所以在水溶液中形成这些金属的镀层比较困难。

2. 极化及其在电镀中的应用

(1) 极化现象

电流通过电极时, 电极电位偏离平衡电位的现象称为电极极化。阴极极化使电位向负方向移动, 阳极极化使电位向正方向变动(图 7-1)。电极电位偏离平衡电极电位的数值称为过电位

$$\text{阳极过电位 } \eta_a = \varphi - \varphi_{\text{平}}$$

$$\text{阴极过电位 } \eta_n = \varphi_{\text{平}} - \varphi$$

电极极化实际反映电极过程受阻情况。

(2) 金属的电结晶与过电位的关系

金属的电结晶和其它相变过程一样, 也是一个形核和核

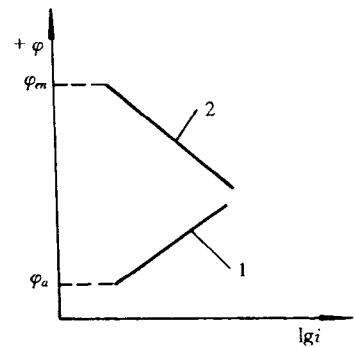


图 7-1 极化曲线示意图

1—阳极极化; 2—阴极极化

心长大过程,从表 7-2 所示的电结晶与过饱和溶液结晶的对比中可看出它们有许多共同之处。通常阴极极化作用越强,即阴极过电位越大,形核率高,电结晶的晶粒越细小,组织致密。而一个无极化的电镀层则呈海绵状。

表 7-2 电结晶与过饱和溶液结晶对照表

过饱和溶液结晶	电 结 晶
溶 质	金属离子
溶质的溶解度	金属离子的理论析出电位
溶质浓度超过溶解度,溶质结晶	阴极电位比理论析出电位稍负,金属析出
过饱和度越高,形核率越大	过电位(极化)愈高,电结晶形核率愈大

此外,极化作用越强,电镀时的均镀能力(镀层厚度分布均匀能力)和覆盖能力(镀件深凹处镀上金属的能力)也越好。

7.1.2 电镀液的基本成分及其作用

(1) 主盐

镀液中在阴极上沉积出所要求镀层的金属盐。

(2) 导电盐

碱金属或碱土金属的盐类。

(3) 络合剂

加入络合剂使待镀的金属离子以络离子形式存在,从而增大金属离子析出过电位(增大极化作用),使镀层细致、紧密、均镀能力好。常用络合剂有氰盐、焦磷酸盐、三乙醇胺和乙二胺等。

(4) 阳极活化剂

促进阳极溶解的物质,常用卤素离子、酒石酸盐、柠檬酸盐。

(5) 缓冲剂

稳定镀液的 pH 值,主要有弱酸、弱碱及其盐类。

(6) 添加剂

加入少量某些物质,虽不明显改变镀液的导电性,但会改善镀层的质量,主要有防针孔剂、光亮剂、整平剂等。

7.1.3 电镀工艺

应用于生产的镀层有 100 多种,其中单金属镀层有 30 多种,如铜、镍、铬、锌、金、银、镉、钴等。由于篇幅所限,不可能对每种电镀工艺进行讨论,现以氰化物镀锌为例,分析镀液成分和施镀工艺参数对镀层质量的影响。

镀锌约占电镀的 60%,其中碱性氰化物镀锌的镀液极化作用强,均镀能力和覆盖能力好,镀层致密,但镀液有剧毒。表 7-3 为氰化物镀锌工艺。

1. 镀液成分对镀层质量的影响

(1) 氧化锌

氧化锌是镀锌层锌的来源,当氰化钠量不变时,锌离子含量增加,有利于锌离子还原,极化作用低,镀层质量下降,镀层变得粗糙、发暗。当锌离子含量减少,虽然阴极极化作用增大,但

阴极析出氢量增加,电效率降低,沉积速度下降。

表 7-3 氰化物镀锌工艺

配方	高氰溶液	中氰溶液	低氰溶液
组成(g/L)及工艺			
锌含量(ZnO)	35~56	18~23	7~15
氰化钠	80~120	45~55	10~15
氢氧化钠	60~90	75~85	80~120
硫化钠	0.5~2		
温度(℃)	室 温	室 温	室 温
阴极电流密度(A/dm ²)	1.5~3	1.5~7.5	0.5~2

(2) 氰化钠

氰化钠是锌离子络合剂,含量过高虽然可以增大阴极极化作用,但严重降低阴极电流效率,增加氢的析出量,镀层产生针孔、麻点、起泡和剥皮;氰化钠含量减少,会使锌的络离子变得不稳定,降低阴极极化,镀层组织粗大,一般 $\text{NaCN}/\text{Zn} = 2.0 \sim 3.2$ 。

(3) 氢氧化钠

也是锌离子络合剂,一般 $\text{NaOH}/\text{Zn} = 2.5 \sim 3.5$ 。

(4) 添加剂

硫化钠,能提高镀液纯度,如有杂质 Cu^{2+} ,则 $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CuS} \downarrow$

2. 电镀工艺条件对镀层质量的影响

(1) 电流密度

提高电流密度的主要目的是为了提高沉积速度,但电流密度有一个适宜范围,若超过该范围上限,镀件会被“烧黑”。

(2) 施镀温度

提高温度由于离子扩散加快以及电化学反应增快,均有利于阴极获得电子的还原反应的进行,对阴极极化不利,会使镀层结晶变粗,但是提高施镀温度可以提高电流密度。室温对氰化物镀锌是一个较好的温度范围。

3. 镀前预处理及镀层的后处理

(1) 镀前表面预处理

电镀前金属制品的表面状态和洁净程度是能否获得优良镀层的首要环节,生产实践证明,镀层出现脱壳、起泡、花斑等缺陷,往往是预处理不当造成的。表面预处理主要包括以下几个步骤:

- ① 用磨光、抛光、滚光等机械方法整平金属制品表面,去除毛刺,提高表面光洁度。
- ② 除去表面油污,常用方法有:有机溶剂除油、碱性溶液化学除油(表 7-4)和电解法除油(表 7-5)。

表 7-4 化学碱性除油的配方成分和工作规范

基本材料 成分(g/L)及规范	钢 铁			铜和铜合金		铝和铝合金		锌和锌合金
	1	2	3	1	2	1	2	
氢氧化钠(NaOH)	30~40	50	10~30					
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)	30~40	50		40~60	10~20			10~20
磷酸三钠(Na ₃ PO ₄)	30~40			40~60	10~20	40	10~30	10~20
硅酸钠(Na ₂ SiO ₃)	5		30~50		10~20	10~15	3~5	10~20
表面活性剂 (如 OP 乳油剂)	1~2	3~5	3~5	2~3	2~3		2~3	2~3
温度(℃)	90~100	70~100	70~100	70~80	70	65~85	50~60	50~60

表 7-5 电化学除油溶液的的成分(g/L)和工作规范

基本材料 成分规范		钢 铁	铜和铜合金	锌和锌合金
NaOH		50	10~20	
Na ₂ CO ₃		30	20~30	5~10
Na ₃ PO ₄		30		10~20
Na ₂ SiO ₃		5	5~10	5~10
温 度		85	50~80	40~50
电流密度(A/dm ²)		6	0~12	5~10
时间	在阴极上		30s	30s
	在阳极上	7.5min		

③ 去除表面氧化物,常采用“强腐蚀”,即“酸洗”,去除表面氧化皮。表 7-6 为黑色金属酸洗溶液的的成分和规范。

表 7-6 黑色金属腐蚀溶液的的成分和规范

金属制品材料 成分和 规范 含量(g/L) 编 号	有黑皮的一般钢 锻件或冲压件		一般具有氧化物的 钢铁件		铸 件	合 金 钢	
	1	2				第一次 (预蚀)	第二次 (浸蚀)
硫酸(比重 1.84)	200~250			80~150		230	
盐酸(比重 1.19)		150~200	250		100	270	450
硝酸(比重 1.41)			30				50
氢氟酸					10~20		
硫 脲	2~3			2~3			
磺化煤焦油						10mL/L	10mL/L
六次甲基四胺		1~3					
温度(℃)	40~60	30~40		40~60	30~40	50~60	30~50
时间(min)	直到氧化 皮除掉	同左	1.5	直到氧化 物除掉	同左	60	3~5

④ 电镀前的活化处理——弱腐蚀。

活化是电镀前最后一道预处理工序,其作用是使金属表面受到轻微的刻蚀,呈现出金属的结晶组织,从而保证镀层与基体之间的良好结合,其方法是在弱酸溶液中短时间腐蚀(表 7-7)。

表 7-7 各种金属的化学弱腐蚀与电化学弱腐蚀的溶液成分和规范

材料名称 成分和含量(g/L) 规范	钢铁制品			铜及铜合金		锌		铝	
	1	2	3	1	2	1	2	1	2
硫酸(比重 1.84)		10	3~5	7~8			3~5		
盐酸(比重 1.19)	3~5	5						3~5	
氢氧化钠						3~5			5~10
氰化钾					3~4				
碳酸钾					2~3				
电流密度(A/dm ²)		7~10			3~5				
温度(℃)	室温	室温	室温	室温	室温	60	室温	室温	室温
时间(min)	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1

(2) 镀层后处理

将镀锌后的工件在一定溶液中(以铬酸为主的三酸:铬酸、硫酸、硝酸)和适当条件下进行化学处理,使镀锌层表面形成一层致密的化学稳定性较高的薄膜,这种工艺称为钝化工艺,其膜叫钝化膜。

7.1.4 合金电镀与复合电镀

1. 合金电镀

在同一个镀槽中,同时电镀出两种或两种以上金属成分的镀层称为合金电镀。如锌-锡,铅-锡,镍-钴,锡-镍,铜-锡-锌合金(仿金)等,若某一合金成分低于 1%,一般不把它作为合金镀层成分。合金镀层的结构,有的是机械混合物,有的是固溶体,有的是金属化合物,有的还可能以非晶态形式存在。

要使两种或两种以上的金属同时在阴极上沉积,必须具备两个条件:

- ① 两种金属中至少有一种金属能单独地从其盐的溶液中沉积出来。
- ② 要使两种金属共同沉积,它们的析出电位必须接近。为达到这一目的,可采用调整两种金属离子浓度,加入适当络合剂或添加剂以及选用适当电流密度。

2. 复合电镀

所谓复合电镀就是在电镀液中加入不溶性的固体微粒,用适当的搅拌方式,使微粒均匀地混悬在溶液中,用一般电镀方法,使金属和微粒共同沉积在阴极上,形成复合镀层。

为了使固体微粒(直径为几到几十微米)均匀地移向阴极,应尽力搅拌溶液。由于悬浮在镀液中的固体微粒吸附了金属离子,使微粒表面带正电荷,在电流作用下与金属一起沉积在阴极表面。

例如:① 用氧化物、碳化物、硼化物、氮化物等硬质微粒与铜、镍、钴等金属形成耐磨性复

合镀层。② 用石墨、云母、二硫化钼、聚四氟乙烯等润滑微粒与铜、镍制成润滑复合镀层。

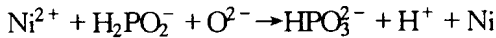
7.2 化学镀

化学镀(Electroless Plating)是利用化学反应在具有催化的制件表面上沉积一层金属或合金。与电镀不同,金属离子获得电子不是由外加电源提供的,而是由还原剂供给的。由于不存在电流在镀件上的分配问题,其均镀能力好。非金属材料只要表面有适当的催化膜也可进行化学镀。使用不同主盐和还原剂的溶液可使镍、铜、钴、金、银等金属及合金都能用化学镀的方法沉积出来。

7.2.1 化学镀镍-磷合金

1. 化学镀Ni-P合金的反应机理

化学镀 Ni-P 合金是溶液中的镍离子在强还原剂——次亚磷酸钠的作用下,还原出金属镍,且次亚磷酸钠解析出磷,从而使镍和磷同时沉积在制件表面上,其反应机理如下:



从上述反应式可知,在表面催化条件下,制件表面同时沉积出镍和磷。

2. 化学镀 Ni-P 合金工艺及其影响因素

常用化学镀 Ni-P 工艺见表 7-8。

表 7-8 化学镀 Ni-P 合金工艺

组成(g/L)及工艺	1	2	3	4	5
硫酸镍	20~25	25	20		30
氯化镍				45	
次亚磷酸钠	15~20	25	20	20	20
醋酸钠	10				
柠檬酸钠	10		10	45	
乳 酸					25
丙 酸					5
焦磷酸钠		80			
氢氧化钠			30		
氯化胺		30~50		50	
pH	4.1~4.4	9~10	9~10	8~9	4.4~4.8
温度(℃)	85~90	65	35~45	80~85	85~90

(1) 镀液中各成分的作用

① 硫酸镍 主盐,也可用氯化镍,但成本高。

② 次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 是还原剂,也是磷的供给者。

③ 柠檬酸钠、乳酸等 是络合剂,与镍离子形成络合物,防止氢氧化镍沉积,又可作为缓冲剂,防止 pH 迅速下降。

④ 氯化胺是缓冲剂,使溶液保持一定的 pH 值。

(2) 影响镀层的因素

化学镀 Ni-P 合金的镀液可分为酸性镀液 (pH4~7) 和碱性镀液 (pH8~11), 酸性镀液用得较多, 为了获得较厚的高硬度高耐蚀性镀层, 应选用酸性镀液。酸性镀液所获得的磷含量是 7%~12%, 而碱性溶液的镀层磷含量为 5% 左右。

溶液的 pH 值和施镀温度对化学镀层沉积速度影响很大。pH 值和施镀温度越高, 沉积速度加快, 但过快的沉积速度使镀层变得不致密, 若 pH 值过高, 则镀层磷含量降低。提高次亚磷酸钠浓度也可增加镀层的磷含量。一般条件下的沉积速度为 10~20 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

3. 化学镀 Ni-P 合金层的组织与性能

(1) 化学镀 Ni-P 合金层的组织结构

化学镀 Ni-P 合金层的晶体结构与镀层的磷含量和热处理温度有关。当磷含量小于 8% 时, 镀层是磷在镍中的过饱和固溶体; 磷含量大于 8%, 镀层具有非晶态结构。经 300 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1h, 镀层晶化; 400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1h, 镀层析出高弥散的 Ni_3P 金属间化合物。

(2) 化学镀 Ni-P 合金层的性能

① 高硬度和高的耐磨性 镀态镀层硬度为 500~600HV(49~55HRC), 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后硬度提高到 1 000~1 100HV(69~72HRC)。化学镀 Ni-P 合金层的耐磨性比电镀镍层高, 尤其经 400~600 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后, 耐磨性与电镀硬铬层相当。

② 良好的耐蚀性 在海水、硫化氢和酸、碱、盐等介质中, Ni-P 合金具有非常好的耐蚀性。此外, 在乙醇、丙酮、乙醚、苯酚等有机溶剂中, 以及在石油和石油产品中也有极高的稳定性。尤其是磷含量高的非晶态镀层耐蚀性更强。耐蚀性好是化学镀 Ni-P 合金最突出的特点。

7.2.2 镍磷复合化学镀

1. 镍磷复合化学镀层的形成

复合化学镀与复合电镀有许多相似之处。镍磷复合化学镀层是在镍磷化学镀的溶液中加入适量的微小固体粒子, 通过搅拌使固体微粒与镍磷合金共同沉积在制件表面上。根据对复合镀层性能的要求, 加入的固体微粒通常有碳化物、氧化物、氮化物或金属粉末的钨、钼、钒等, 也可以是二硫化钨、石墨等低摩擦系数的粉粒。其大小约为几到几十微米。粒子在镀层中的含量可根据镀层性能要求加以调整, 最高可达 60% (体积百分数)。

为了保证加入粒子在制件表面均匀沉积, 粒子必须在镀液中均匀悬浮。为此, 应减小粒子尺寸和搅拌镀液, 搅拌的强度和方法对复合镀层的形成有很大影响。实践证明, 固体微粒吸附在某些带正电荷的阳离子上, 会更有效地发生沉积。

2. 镍磷复合化学镀层的特性

镍磷复合化学镀层的性能取决于加入粒子的类型、沉积量及基体金属。如碳化硅的镍磷复合化学镀层的硬度比镍磷化学镀层要高, 其值约为 700~800HV, 热处理后可达 1 000~1 400HV。

表 7-9 为人造多晶金刚石粉复合化学镀层磨损试验结果, 可以看出, 人造金刚石复合化学镀层比其它硬质表面(镀硬铬、淬火钢等)磨损量要小得多。

镍磷复合化学镀层还具有良好的耐蚀性, 其抗蚀能力与不锈钢相当。

由于镍磷复合化学镀层具有许多优异的特性, 因而在冶金、石油、机械等方面已进入实用阶段。

表 7-9 磨损试验结果

镀层或材料种类	磨损速度(μg)	
	每 1 000 转	相 对 值
人造金晶金刚石复合化学镀层*	1 159	1.00
硬质碳化物	2 746	2.37
镀 硬 铬	4 699	4.05
淬火锅(60HRC)	12 875	13.25

* 复合镀层含 $3\mu\text{m}$ 金刚石 20%~30% (体积)

7.2.3 化学镀铜

化学镀铜是在催化剂作用下的氧化还原过程。近 30 年由于印刷线路板的金属化,化学镀铜工艺有了很大发展。

1. 镀液成分及作用

化学镀铜溶液的组成及各成分的作用见表 7-10。

表 7-10 化学镀铜溶液组成及各成分的作用

成 分	作 用
金属盐(如硫酸铜)	提供欲镀的铜离子
还原剂(如甲醛)	在催化的表面上起还原作用
络合剂(如乳酸、酒石酸钾钠)	络合金属离子并防止主盐沉积,使 pH 值稳定
pH 值调整剂(如氢氧化钠)	保证沉积速度和镀层成分最佳,pH 值稳定
稳定剂(如硫脲)	保证溶液稳定,防止溶液分解

化学镀铜镀液配方很多,仅介绍一种供学习参考:

硫酸铜	7g/L
酒石酸钾钠	40g/L
氢氧化钠	6~8g/L
甲醛	12mL/L
甲醇	150~200mL/L
pH	12
温度	30℃
沉积速度	约 $2\mu\text{m/h}$

2. 化学镀铜原理

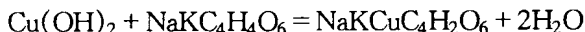
化学镀铜是在碱性条件下,已络合的铜离子在催化剂的作用下,通过还原反应,结合电子,被还原成金属铜,沉积在制件表面上。常用的催化剂有银、钯等。

化学镀铜的反应式如下

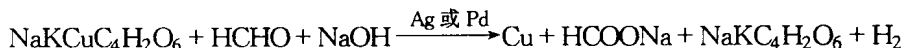
① 硫酸铜与氢氧化钠反应生成氢氧化铜沉淀



② 溶液中的酒石酸钾钠与铜络合成酒石酸铜络合物

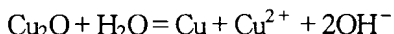
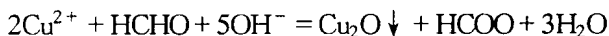


③ 在催化剂作用下,络合离子中的二价铜直接还原为铜原子



3. 化学镀铜溶液的稳定性

化学镀铜最大的缺点是溶液的稳定性差,其原因是溶液中铜离子与甲醛会发生有害的副反应



副反应生成的 Cu_2O 和 Cu 的粒子无规则分布在溶液中,成为溶液自然分解的催化中心,使溶液变得不稳定。如果加入一些能络合一价铜的络合剂如硫脲、氰化物等,可使它们失去作为催化沉铜形核的活性。

此外,为了稳定镀液还可采取以下措施:

① 严格控制施镀温度。提高溶液温度,虽然加快反应速度,但也增加 Cu_2O 的生成量,一般控制在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 。

② 镀液放置过夜时,应将镀液过滤,并将 pH 值降到 9,从而降低甲醛的还原能力。

③ 不使用金属挂具,以免加速镀液失效。

需要指出的是,化学镀 Ni-P 合金同样存在镀液稳定性问题,稳定镀液的措施可以参考上述方法。

7.2.4 非金属材料化学镀

非金属材料通过化学沉积方法也可以镀镍、铜、金、银等,而且非金属材料电镀之前的表面金属化主要靠化学镀。本节前面介绍的各种化学镀配方和工艺,也都适用于非金属材料。但是非金属材料在化学镀之前的预处理却比较复杂,除了去油工序外,还有封闭处理、粗化、活化等工序。

1. 封闭处理

对于多孔的非金属材料如木材、石膏等,首先要封闭表面的孔隙,其方法是把制件浸在 105°C 的熔融石蜡中,然后取出滴干和冷却,去除多余的石蜡,使表面平整。

2. 去应力

塑料化学镀前,进行去应力,去应力方法是把塑料制品放在温度为 $(65 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的烘箱内恒温 2h。

3. 除油

去除油污,增加镀层与非金属基体的结合强度,可采用有机溶剂除油和碱液除油法。

4. 粗化

粗化是非金属材料化学镀前预处理的重要工序之一,对镀层的结合力和整平性影响很大。其作用是在非金属材料表面呈现微观粗糙,从而增大镀层与基体的接触面积,使镀层与基体结合得更加牢固。常用的方法有机械粗化和化学粗化。

(1) 机械粗化

一般采用砂纸打磨、滚磨、喷砂等方法。

(2) 化学粗化

在制件表面通过氧化、蚀刻作用,形成无数凹槽、微孔和微观粗糙度,以便形成化学镀所需要的“铆合”点。化学粗化液配方和工艺条件见表 7-11。化学粗化形成的凹槽是瓶颈形的,机械粗化形成的凹槽为敞口形(图 7-2),后者不能形成机械锁扣,所能达到的最高结合力只有化学粗化的 10% 左右。

表 7-11 化学粗化溶液组成及工艺规范

组成(g/L)及工艺	1	2	3	4	5
配 方					
铬 酐	400	180~200	30	24	6
硫 酸	350	1 000	1 080	780	620
磷 酸			180		154
温度(℃)	50~60	60~70	60~70	60~70	60~70
时间(min)	25~40	60~120	60~120	1~5	0.3~4.5

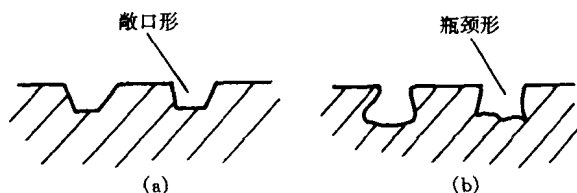


图 7-2 机械粗化和化学粗化形成凹坑示意图

(a) 机械粗化; (b) 化学粗化

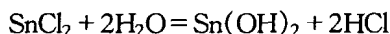
5. 敏化

敏化就是在经过粗化的非金属表面上,吸附一层易被氧化的物质,以便在下一道工序活化处理时,在制件表面形成一层具有催化作用的金属薄膜。

氯化亚锡是普遍采用的一种敏化液



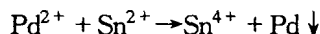
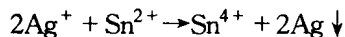
同时



生成的 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 聚合,形成微溶于水的凝胶状物质 $\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

6. 活化

活化处理的目的是在非金属材料表面上形成具有催化作用的金属膜,其方法是把经过敏化处理的非金属制品放在含有银、钯、铂的化合物溶液中,这些贵金属离子被二价锡还原成金属微粒,使之紧密地附着在非金属材料表面上,其反应机理是:



反应所生成的具有催化作用的微粒便是化学镀的结晶核心。

非金属材料化学镀和电镀的工艺流程如下(以塑料为例):

制作零件——修整外观——消应力处理——机械抛光磨光——化学除油——机械粗化或

化学粗化——中和——浸盐酸处理——水洗——敏化——蒸馏水洗 2~3 次——活化——化学镀铜或镀镍——转电镀工序

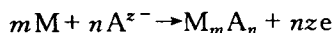
7.3 化学转化膜

化学转化膜(Chemical and Electrochemical Surface Conversion Coating)是金属表面防护层的一种重要类型,认识和掌握在金属上形成各种转化膜的基本原理,熟悉各种转化膜的成分、结构以及影响膜层性能的因素,对正确选用各种工艺方法都是有益的。

金属可以通过阳极氧化、化学氧化,以及在铬酸盐、磷酸盐、草酸盐等介质中形成不同类型的化学转化膜,其中铝及其合金的阳极氧化、钢铁零件的化学氧化及磷酸盐处理是本节重点。

7.3.1 化学转化膜的定义

化学转化膜指金属表面原子与某些介质中的负离子反应形成的膜。这种表层金属的自身转化所形成的膜与基体结合良好,不溶于水和某些介质,通常是一种稳定的化合物。用下式来严格定义和表达化学转化膜的生成:

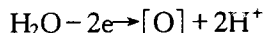


式中 M 为表层的金属原子, A^{z-} 为介质中价态为 z 的负离子。

7.3.2 铝及其合金的阳极氧化

1. 成膜反应

以铝及其合金作为阳极的电解池,常用的电解液为酸性,进行阳极氧化时,生成氧化物的反应可表示为:



同时,酸对金属铝和氧化物有溶解作用:



膜层的生成速度只有大于溶解速度,才能不断长大。

2. 膜的组织 and 性能

(1) 膜的组织结构

铝及其合金的阳极氧化膜由密膜和孔膜双层结构组成(图 7-3)。密膜又称阻挡层,致密无孔,厚度约为 $0.01 \sim 0.1 \mu m$,一般认为密膜是非晶态的 Al_2O_3 。孔膜具有蜂窝状结构,较厚,疏松多孔,电阻低。主要由 $AlO(OH)$ 和 $\gamma-Al_2O_3$ 混合组成的晶体结构。它是由于电解液对孔底每个膜胞的溶解作用形成的。

(2) 膜的性能

① 密度和厚度 阳极氧化膜的密度是 $3.1 g/cm^3$,膜的厚度视制取条件而异,如表 7-12 所示。

② 色泽 阳极氧化膜固有的颜色取决于电解液和基体金属成分。不同电解液中获得膜的色泽大致如下:

电解液类型

膜的色泽

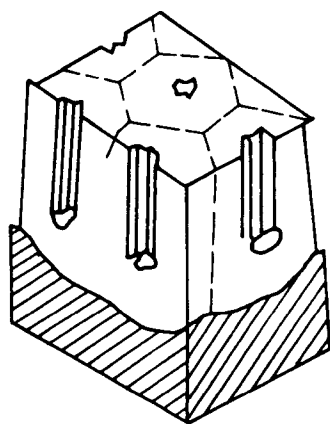


图 7-3 铝在 120V 电压下在 4% 磷酸溶液里生成的氧化物膜底结构模型

硫酸	无色透明
草酸	黄色到棕色
铬酸	灰色或灰绿
磷酸	无色透明

表 7-12 不同制取条件铝及其合金阳极氧化膜厚度

电解液 (g/L)	电 压 V	电 度 ℃	密膜厚度 μm	总厚度 μm
200 H_2SO_4	10~12	18~20	0.001 0~0.015	5.0~35.0
150 H_2SO_4	10~12	10~15	0.001 0~0.013	5.0~35.0
10 H_2SO_4	50~60	+1~-1	0.015~0.320	100~250
30 Cr_2O_3	40	42	0.010~0.012	3.0~25.0
400 H_3PO_4	20	25	0.010~0.012	2.5~22
40 H_3PO_4	120	20	0.010~0.011	2.0~15.0

铝合金中的合金元素对膜的色彩有很大影响,纯铝和含量不超过 5% 的镁、锌合金铝都能形成无色和近于透明的膜,工业纯铝中存在的铁使膜变为红色,铝合金中的铬可使膜变为金黄色。

③ 膜的力学性能 氧化铝本身的硬度很高(2 000HV),但多孔的氧化膜硬度低得很多(100~300HV)。氧化膜是脆性的,具有低的拉伸强度和延伸率。但与基体的结合强度却比金属镀层高得多,如弯曲至膜与基体一起破裂,氧化膜也不会从基体上剥落下来。

④ 膜的抗蚀性 碱能强烈腐蚀铝及其合金的氧化膜,但在大气及海洋性气候条件下具有良好的抗蚀性。膜层厚度不均,孔穴、裂纹等缺陷都会降低氧化膜的防护能力。经封闭处理可使膜孔闭合,提高膜的抗蚀性。

3. 铝及其合金的阳极氧化工艺

1) 表面预处理

铝及其合金在阳极氧化之前都必须根据制件的材质、表面形状和对膜的要求进行适当的表面预处理,如除油、酸洗和抛光等。

2) 阳极氧化

(1) 防护装饰性阳极氧化

以防护装饰作为目的使铝及其合金的阳极氧化有多种方法,所使用的电解液有硫酸、铬酸和草酸。

① 硫酸阳极氧化工艺

在硫酸电解液中进行阳极氧化处理能得到较厚的氧化膜,经封闭处理后,防护性能好。膜层无色透明,能接受各种着色处理,以达到所需要的装饰外观。

常用硫酸阳极氧化工艺见表 7-13。

② 铬酸阳极氧化

在铬酸电解液中得到的阳极氧化膜较薄,约 $1.25\mu\text{m}$,膜层孔穴少,不做装饰用。但由于与有机材料结合力好,可作为有机涂层打底用。此外这种膜层电绝缘好,可以防止铝材与其它金属接触发生电偶腐蚀。

表 7-13 硫酸阳极氧化工艺

成分及工艺 \ 电流类型	直 流 法	交 流 法
硫 酸	100~200g/L	10%~20%
阳极电流密度(A/dm ²)	0.8~1.5	1~3
温 度 (℃)	15~20	20
电 压 (V)	10~25	20~50
时 间 (min)	20~40	20~40

③ 草酸阳极氧化

某些铝合金经草酸阳极氧化后,不经着色便可得到色彩夺目的膜层,通常为黄色、金黄色、棕色,厚度可达 60 μ m。此工艺过去有着广泛应用,但主要缺点是成本高,电解液不稳定,且有毒。因此,目前不如硫酸阳极氧化流行。表 7-14 为几种草酸阳极氧化工艺。

表 7-14 草酸阳极氧化工艺

序 号	浓 度 %	电 流 A/dm ²	电 压 V	温 度 ℃	时 间 min	膜层特征
1	3~5	1.0~2.0	40~60	18~20	40~60	金黄色膜
2	3~5	1.0~2.0	30~35	35	20~30	无色孔隙大
3	5~10	1.0~1.5	50~65	30	10~30	半透明膜

(2) 硬质阳极氧化

硬质阳极氧化膜具有高的硬度,如铝合金氧化膜的硬度约为 250~500HV,由于膜层多孔,能贮存润滑油,减磨作用好。

硬质阳极氧化膜比普通装饰性氧化膜厚,约 250 μ m,但结构相似,不过密膜比普通氧化膜厚 10 倍,孔膜层的孔隙率比普通氧化膜低 7~8 倍。

为了得到硬度高、膜层厚的氧化膜,在阳极氧化过程中,必须降低溶液温度,以减小膜的溶解速度,一般硬质阳极氧化采用低温(-5~+9℃)。此外,还采用较高的电压(60~120V)、较大的电流密度(2.5~4A/dm²),从而使膜层的生成速度大于化学溶解速度。硬质阳极氧化工艺列于表 7-15。

表 7-15 硬质阳极氧化工艺

成分及条件	硫酸工艺	草酸工艺
硫酸(%)	10~20	
草酸(%)		3~5
电流密度(A/dm ²)	2~4	1~5
电压(V)	20~120	40~60
温度(℃)	0 \pm 2	3~5
时间(min)	60~240	60
膜厚(μ m)	100~200	大于 20
膜层色泽	灰色	褐色

3) 阳极氧化膜的着色

阳极氧化后进行着色处理,不仅表面美观,又能提高抗蚀性。氧化膜的着色方法有:吸附着色、整体着色和电解着色(图 7-4)。

(1) 吸附着色

阳极氧化膜具有多孔性和强的吸附能力,因而可以染上不同的颜色。吸附着色都采用有机染料,通过物理吸附和化学吸附进入氧化膜内。

(2) 整体着色

在含有硫酸和有机物的电解液中,在阳极氧化的同时也被着色。

(3) 电解着色

铝及其合金经阳极氧化后,再放入含有镍盐、钴盐、锡盐、铜盐等金属盐的酸性溶液中,用交流电进行电解,使膜孔底部沉积上金属镍、锡、钴或铜,从而出现不同色彩。

4) 阳极氧化膜的封闭处理

(1) 热水和蒸汽封闭法

即将氧化膜在热水和蒸汽中封闭, $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。由于 Al_2O_3 膜壁水化后体积膨胀大,使膜孔封闭(图 7-5)。

(2) 重铬酸盐封闭法

封闭溶液中的重铬酸钾或重铬酸钠被膜层吸附并发生化学反应,在膜孔内生成重铬酸铝等盐类,起着填充作用。

(3) 水解盐封闭法

利用镍盐和钴盐水溶液进行封闭, $\text{NiSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$, 氢氧化物沉淀既起填充作用,又起水化封闭作用。

7.3.3 钢铁材料的化学氧化(发蓝或发黑)

钢的化学氧化是在含有氧化剂(硝酸钠或亚硝酸钠)的氢氧化钠溶液中进行的。由于氧化膜的颜色为蓝色或黑色,故又称发蓝或发黑处理,钢的氧化处理常用于机械、仪器仪表、武器和日用品的防护装饰。

1. 钢的化学氧化原理

钢件在含有氧化剂的热碱溶液中首先是氧化剂和氢氧化钠与铁作用生成亚铁酸钠(Na_2FeO_2)和铁酸钠($\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$),这两种反应产物再相互作用生成 Fe_3O_4 。其反应如下:

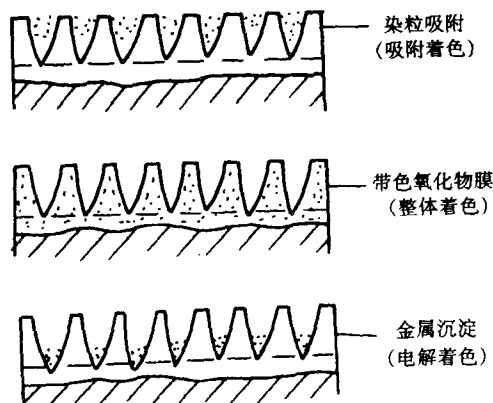
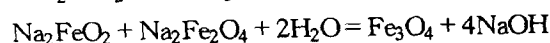
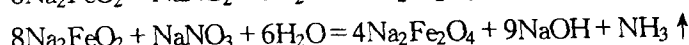
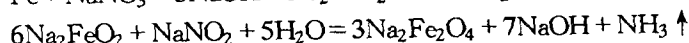
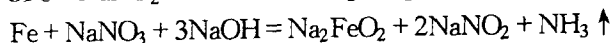
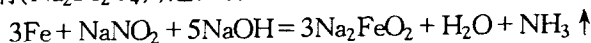


图 7-4 三种着色阳极氧化膜的特征

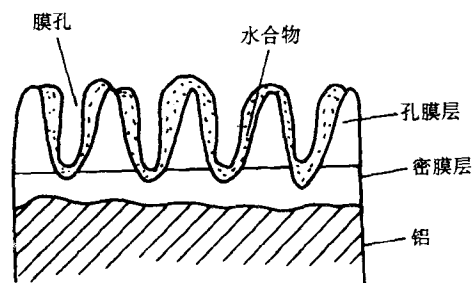


图 7-5 阳极氧化膜的封闭

铁在碱性溶液中溶解后,在铁和溶液的界面处形成氧化铁的过饱和溶液,氧化铁就从过饱和溶液中结晶出来形成一层连续的氧化膜。当氧化膜全部把制件表面覆盖后,钢与溶液隔绝,铁的溶解速度和氧化膜的生成速度也随之降低。

2. 钢的化学氧化工艺

钢的化学氧化工艺见表 7-16。

表 7-16 钢的化学氧化工艺

组成(g/L)及工艺	配方	1	2
NaOH		550~650	700~800
NaNO ₂		150~200	50~70
NaNO ₃			200~250
温度(℃)		135~145	138~145
时间(min)		40~120	40~120

氧化后的钢铁制件在 3%~5% 肥皂溶液中于 80~90℃ 浸 1~2min,或在 3%~5% 重铬酸钾溶液中于 90~95℃ 处理 10~15min,然后浸油。经过浸油后的氧化膜进一步提高了防护和装饰性能。

7.3.4 磷酸盐处理

所谓磷酸盐处理是指金属制件在磷酸盐溶液中处理,使其表面生成一种难溶性磷酸盐膜的方法。钢铁零件磷化就是这种方法之一。

1. 磷酸盐处理的基本原理

(1) 磷酸盐处理的溶液成分

主要有以下三种:

- ① 游离的 H_3PO_4 。
- ② 磷酸二氢盐 $[\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$, Me 代表锌、锰、铁二价离子。
- ③ 催化剂(NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- 等氧化剂)。

(2) 磷酸盐膜的形成

按以下三个阶段的反应机理在金属表面沉积三价磷酸盐。

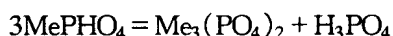
① 金属的溶解



② 产生二价磷酸盐沉淀



③ 不溶性的三价正磷酸盐膜在金属表面沉淀形成磷酸盐膜



2. 磷酸盐的应用及其后处理

(1) 用以提高耐蚀性的磷酸盐膜

在铬酸或铬酸盐溶液中进行封闭处理,减少膜层孔隙率。

(2) 作为钢材冷变形加工时的润滑层

使之易于加工和提高效率的磷酸盐膜通常在钾肥皂溶液中进行浸渍处理。

7.4 热喷涂

热喷涂(Thermal Spray)是把丝(棒)状或粉末材料加热到熔化或软化状态,通过高速气流使其雾化加速,喷射到工件表面上形成热喷涂层的工艺方法。热喷涂应用十分广泛,可使零件表面获得耐磨、耐热、耐蚀、抗氧化、防辐射等各种特性。

7.4.1 热喷涂工艺分类及其特征

1. 热喷涂工艺分类

根据热喷涂使用的热源及喷涂材料的种类和形式,常用热喷涂技术有以下几种:

(1) 气体燃烧为热源

① 燃烧火焰喷涂 丝(棒)火焰喷涂和粉末火焰喷涂。

② 火焰爆炸喷涂。

(2) 电弧为热源

① 电弧喷涂。

② 等离子喷涂。

③ 等离子喷焊。

2. 热喷涂的特点

(1) 喷涂材料广泛

用作涂层的材料有金属及合金、塑料、陶瓷(包括金属陶瓷)以及复合材料等。

(2) 适用于各种材料制成的工件

进行热喷涂的基体材料可以是金属及合金,也可以是非金属材料。

(3) 被喷涂工件尺寸范围宽

喷涂表面可以小到 10mm 的内孔,也可以大到像铁塔、桥梁的大型构件。

(4) 生产效率高

(5) 基体材料变形小

热喷涂时基体材料受热程度低,可以减少因热应力引起的变形。

7.4.2 热喷涂方法及原理

1. 燃烧火焰喷涂

火焰喷涂是以氧气-燃气火焰作为热源,以一定的传送方式把喷涂材料送入火焰,加热到熔化或软化状态,然后依靠气体或火焰加速喷射到基体上。

图 7-6 是丝(棒)状火焰喷涂装置示意图,金属丝从喷嘴中心穿过,连续地被火焰加热到熔

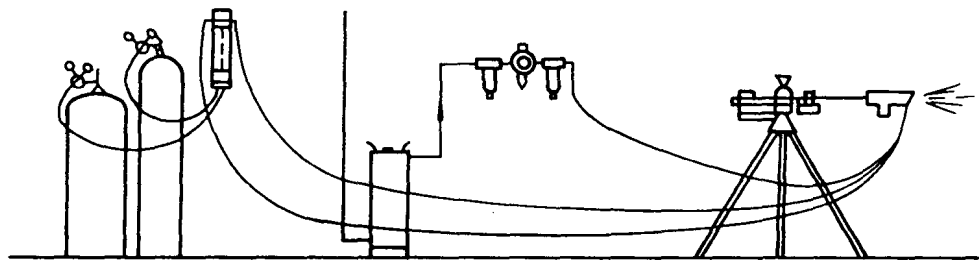


图 7-6 丝(棒)状火焰喷涂示意图

化,然后由压缩空气使其雾化成为喷射粒子,依靠空气流加速喷射到工件表面上。

图 7-7 是粉末火焰喷涂装置示意图,粉末从料斗进入载气呈悬浮态,被送入燃烧火焰加热并喷射到基体上。

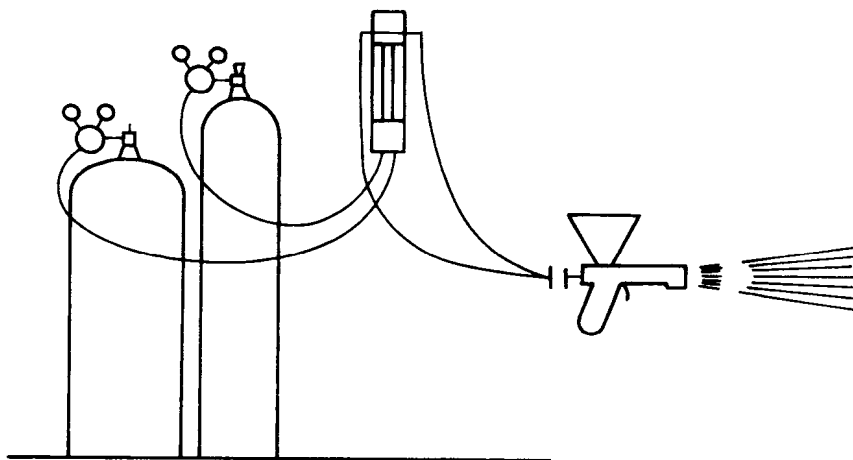


图 7-7 粉末火焰喷涂装置示意图

加热喷涂材料的燃气最常用的是乙炔。氧-乙炔火焰最高温度是 3100°C ,因此熔点高于此温度的喷涂材料(如陶瓷)不能用火焰喷涂,只能用等离子喷涂。此外,由于喷涂粒子速度低,粒子与基体碰撞时变形小,形成的涂层孔隙率高,涂层与基体结合强度低。但火焰喷涂的优点是成本低,沉积效率高。

2. 等离子喷涂

图 7-8 为等离子喷涂原理图,在阴极和阳极(喷嘴)的内壁之间产生电弧。工作气体(氢、氮、氩、氦气)通过阴极和喷嘴之间的电弧而被加热,使之全部或部分电离,并从喷嘴喷出形成等离子射流。等离子喷涂正是利用具有高温和高速的等离子射流作为热源,将喷涂材料加热到熔融和软化状态,并在高速等离子射流的泄引下,高速冲击到工件表面上,再经淬冷凝固后,与工件表面结合形成涂层。由于等离子喷射的微粒子速度和加热温度都比火焰喷涂高,因而喷涂层孔隙率低,与基体结合强度高。等离子喷涂传送给基体材料的热量少,可防止基体氧化和过热。但等离子喷涂成本高。

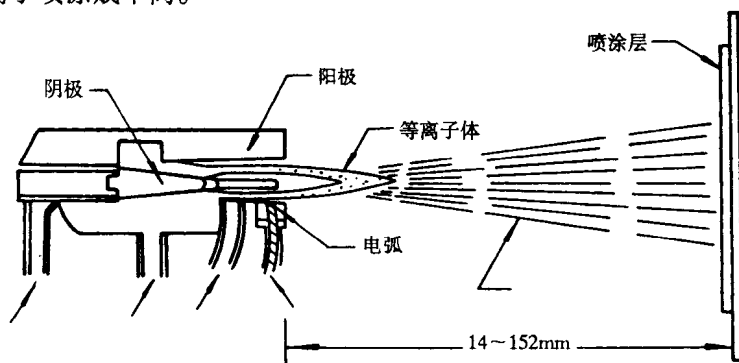


图 7-8 等离子喷涂原理图

3. 其他热喷涂方法

(1) 爆炸喷涂

爆炸喷涂也是以气体燃烧为热源,但是与火焰喷涂不同,它是依靠氧气和乙炔的混合气爆炸的能量实现喷涂的,图 7-9 为爆炸喷涂原理图,该装置有一根很长的“枪管”。爆炸喷涂时首先将定量的氧气和乙炔送入枪管的燃烧室中,然后送入喷涂材料粉末。火花塞点火,使氧-乙炔混合气体爆炸,产生热量和压力波,把粉末加热到熔融状态,并以高速喷射到工件表面上。

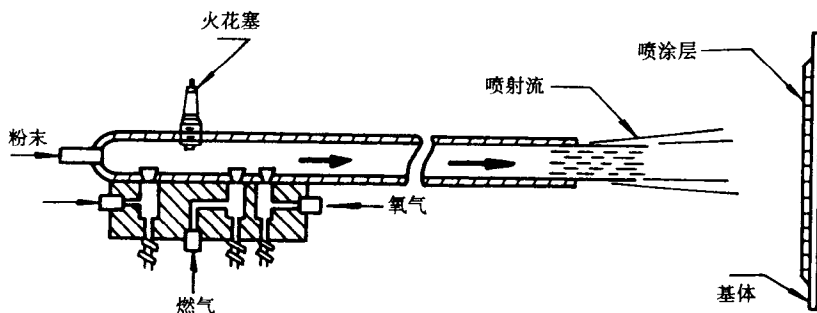


图 7-9 爆炸喷涂原理图

爆炸喷涂粒子瞬时温度可达 4000°C ,因此涂层与基体结合牢固,涂层致密,气孔少。但爆炸喷涂的缺点是基体温度高,噪音大,生产效率低,目前使用较少。

(2) 电弧喷涂

图 7-10 是电弧喷涂装置示意图。在喷枪中连续输入两条喷涂的金属线,它们分别作为两极,通电后形成电弧,将金属线材熔化,然后送入压缩空气,将熔化金属雾化成液态金属微粒,并喷射到基体材料表面上,形成喷涂层。

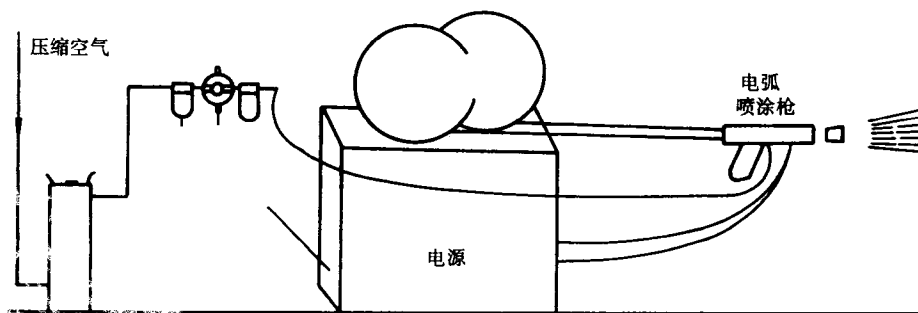


图 7-10 电弧喷涂装置示意图

与火焰喷涂相比,电弧喷涂熔融金属微粒含热量高,飞行速度快,喷射到工件表面上可与基体形成局部冶金结合,因此结合强度高。但是由于喷涂粒子大小不均,涂层质量较差,孔隙率高。

7.4.3 热喷涂层的结构及其与基体的结合机理

图 7-11 为热喷涂层的组织结构示意图,它是一种具有氧化物夹杂和孔隙的层状结构。层间界面是由于喷枪不同行程形成的。涂层与基体的界面决定了它们之间的结合强度,涂层与基体的结合机理主要有以下几种:

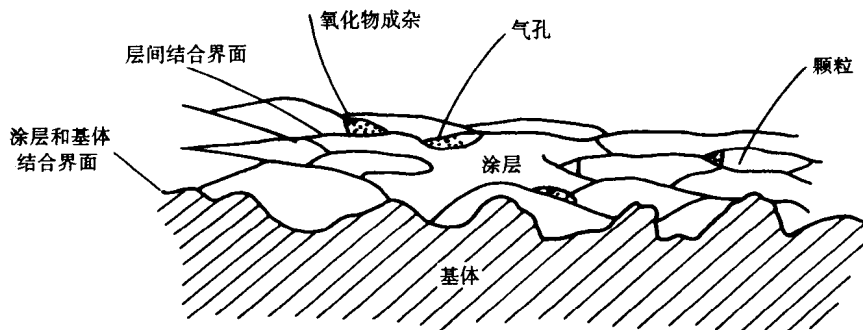


图 7-11 热喷涂层的组织结构

(1) 机械结合

工件表面是凹凸不平的,熔融粒子以高速碰撞工件凸点时,粒子发生变形,冷凝时体积收缩,咬住凸点,形成机械结合。

(2) 金属键结合

当熔融态的粒子以高速撞击极其干净的基体表面时,粒子与基体表面紧密接触,其接触距离小到晶格常数范围内,便产生金属键结合。

(3) 微扩散结合

喷涂粒子撞击基体表面后,因紧密接触面温度较高,可能形成微扩散,增加粒子与基体的结合强度。

(4) 微焊接结合

基体表面在高温高速粒子撞击下,其接触区温度可能很高,甚至使基体表面局部熔化,涂层和基体形成微焊接结合。

7.4.4 热喷涂材料

热喷涂材料除满足使用性能要求外,还应满足工艺性能,如在高温下热稳定性好,不挥发,不分解。其热胀系数应尽可能与基体材料接近,以减少涂层的热应力。此外,还应具备良好的润湿性,以利得到平整光滑的涂层。

热喷涂材料种类很多。按材料的外形可分为线材和粉末,若按成分划分则有以下几类:

1. 纯金属及其合金喷涂材料

(1) 锌及其合金

锌涂层在大气和水中具有良好的抗蚀性。

(2) 铝及其合金

用于抗蚀、耐热涂层和修复磨损的铝件。

(3) 钼和钨

用于耐磨、耐蚀涂层。

(4) 铜及其合金

耐蚀和装饰涂层。

(5) 镍及其合金

耐蚀和高温抗氧化涂层。

(6) 不锈钢

耐蚀涂层。

2. 自熔性合金

自熔性合金具有熔点低、流动性好等优点,在熔融过程中靠合金能自行脱氧造渣。此外在凝固后,固溶体内能析出高弥散的硬化相。目前使用的自熔性合金主要是在镍基、镍-铬基、钴基、铁基中加入硼、硅后形成的材料等。

3. 热喷涂陶瓷材料

目前使用较多的热喷涂陶瓷材料有氧化物(氧化铝,氧化锆)和碳化物(碳化钨等)。

4. 塑料粉末

热塑性塑料主要有聚四氟乙烯、尼龙等,热固性塑料有环氧树脂。

5. 复合材料

复合材料是由两种或两种以上具有不同性能的固相材料制备而成。虽然有复合粉末和复合线材之分,但使用较多的还是复合粉末。尤其是金属-金属复合粉末(如 Ni-Cr/Al)和陶瓷-金属复合粉末(如 Co/WC)应用较多。

7.4.5 热喷涂工艺

热喷涂工艺一般由几个工序组成:材料表面预处理,热喷涂,涂层的封闭处理,以及涂层表面的精加工等。

1. 表面预处理

热喷涂前的表面预处理是提高涂层与基体结合强度的重要因素。实践证明,热喷涂的失败,多数是表面预处理不当造成的。

(1) 清理表面

去油、除锈。

(2) 表面粗化

表面粗化主要是为了增加涂层与基体的接触面积,提高结合强度和改善残余应力分布。粗化的方法有喷砂,通过机加工在零件表面开槽或车螺纹(图 7-12),也可通过电弧法在表面产生金属溅射,获得粗糙表面。

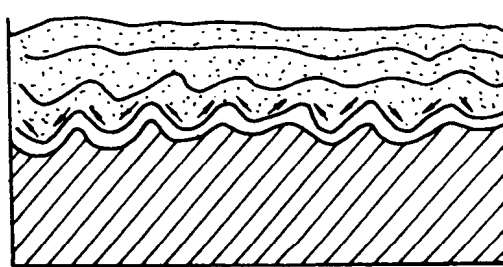


图 7-12 车螺纹的作用

2. 热喷涂技术(以等离子喷涂为例)

等离子喷涂时影响喷涂质量的工艺参数为:

(1) 等离子喷涂热源的工作气体流量和电弧功率

两者都是影响喷涂质量的重要因素。如常用工作气体流量为 30~50L/min,工作气体流量过大,会使粉末熔化不均,涂层疏松,气孔率增加。但工作气体流量过小,容易烧坏喷嘴和阴极。

(2) 喷涂距离

喷涂距离对涂层质量和喷涂效率有很大影响,等离子喷涂距离为 50~100mm。如果距离太大,粒子流速和温度都会降低,导致粒子与基体撞击时变形差,涂层疏松,喷涂效率降低。若喷涂距离太小,使基体温度升高,基体和涂层会被氧化,降低结合强度。

(3) 喷涂角度

喷涂角度指喷涂射流与基体平面的交角,一般不小于 45°,否则由于“遮蔽效应”当第一层

粉末粘于工件后,将阻碍后续粉末喷上去,致使涂层形成不规则孔穴,恶化涂层质量。

(4) 喷枪移动速度

喷枪的移动速度实际上是控制每次喷涂层的厚度,一般为 30~100m/min。

3. 喷涂层的封孔处理

热喷涂层中的孔隙会降低抗蚀性能,因此热喷涂后需进行封孔处理,常采用的密封材料有石蜡、酚醛树脂、环氧树脂、水玻璃和水解硅酸乙脂等。

4. 精加工

热喷涂结束后,涂层表面粗糙且尺寸不准确,需进行精加工。对于陶瓷涂层和自熔性合金涂层都用磨削,而碳钢和不锈钢等硬度较低的涂层可用高速钢或硬质合金刀具切削。

7.5 热浸镀

把工件浸入熔融的金属中形成镀层的方法称为热浸镀(Hot Dip)。热浸镀层与基体的结合是通过合金层联接在一起的,结合强度较高。用于钢铁材料热浸镀层的金属主要有锌、铝、锡、铅等,这些金属的熔点都比钢铁工件熔点低得多。

与电镀层相比热浸镀层厚。因此,在相同环境中热浸镀层寿命长。

7.5.1 热浸镀锌

1. 镀锌层的组织结构

借助于铁-锌相图(图 7-13)能够了解镀锌层的多层结构。普通低碳钢热浸镀锌温度为 450~460℃。镀层组织从表面开始,依次为 η , ξ , δ_1 , γ 相。其中 γ 相是金属间化合物,化学成分相当于 FeZn_{13} ,具有体心立方晶格。 δ_1 相也是金属间化合物,具有六方晶格,化学成分相当于 FeZn_7 。 ξ 相的锌含量为 93.5%~94%,具有单斜晶格,化学成分相当于 FeZn_{13} 。 η 相是铁在锌中的固溶体,铁在锌中的最大溶解度为 0.008%。通常认为, η 相是工件从锌液中提起时,被铁饱和的锌液形成的。在锌液冷却过程中,由于铁的渗入,一部分 η 相转变为 ξ 相。如果把 η 相认为是纯锌层,则热浸镀锌层有两部分组成,一部分是与基体金属接触的锌铁合金层,另一部分是镀层外部的纯锌层。

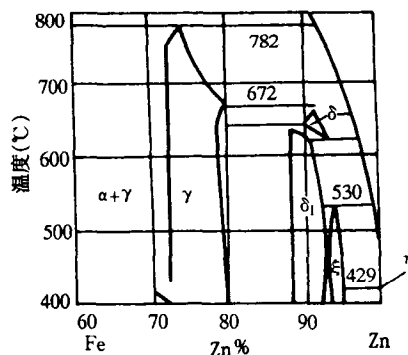


图 7-13 Fe-Zn 相图

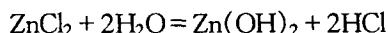
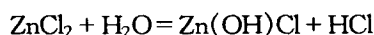
2. 浸镀锌工艺

1) 镀前预处理

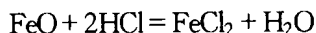
镀前预处理是获得良好热浸镀锌层的先决条件,和其他表面技术一样,除脱脂、去锈外,热浸镀时必须先通过熔剂处理(又称助镀),使钢件表面进一步活化。

一般认为熔剂是使熔融金属润湿基体金属表面的活性剂。基体金属表面所形成的氧化物薄膜,常常不会被液态金属润湿,因此必须通过熔剂处理消除表面氧化物薄膜。

通常使用的熔剂为氯化物(氯化铵或氯化锌),因水解释放出盐酸:



生成的盐酸除去钢件表面的氧化物



2) 钢件的浸镀

(1) 锌液温度

锌液温度一般为 450~460℃,若锌液温度较低,不仅消耗锌量大,而且镀层质量也较差,若温度超过 480℃,将引起合金层快速成长,使镀层脆性增加。

(2) 镀锌时间

普通钢材(非镇静钢)镀锌时,镀锌厚度与浸渍时间呈抛物线关系,在最初几分钟内合金层迅速增长,随后减慢,这是因为合金层阻止锌与钢基体进一步反应。

(3) 锌液中杂质的影响

锌液中铅、锡、铝、锑能提高镀锌层质量,如铅、锡降低锌的熔点,延长锌的凝固结晶时间,在表面可获得美丽的大锌花,而铁、铜则促进锌渣形成,增加锌液粘度,缩短锌液寿命。

此外,钢件在浸镀时,还要注意浸渍速度和取出速度,它们对镀层的均匀性也有很大影响。

7.5.2 热浸镀铝

1. 镀铝层的组织结构

热浸镀铝层与热浸镀锌层有相似之处,也是由铝层和铁-铝合金层组成。

热浸镀铝时铁-铝合金层是通过铁与铝原子在界面上的化学反应和热扩散形成的。在铝原子向钢基内部扩散的同时,钢中铁原子也不断通过化合物层扩散到表面和铝液起反应,与此同时已形成的化合物层也不断溶入铝液中。但是化合物层的形成速度比溶入铝液的速度大得多,因此合金层的厚度还是随镀铝时间延长而增加。

借助于 Fe-Al 相图能了解在热浸镀铝温度下(700~750℃)镀铝层的组织结构(图 7-14)。镀层有可能形成的金属间化合物是 θ 相、 η 相和 ξ 相。 θ 相的化学成分相当于 FeAl_3 , η 相是 Fe_2Al_5 , ξ 相的分子式为 FeAl_2 , 钢铁材料热浸镀铝时,合金层的组成实际上只有 FeAl_3 (θ 相)和 Fe_2Al_5 (η 相)。

2. 热浸镀铝工艺

(1) 镀前预处理

热浸镀前必须经过充分脱脂和除锈,热浸镀铝的熔剂通常采用氯化物和氟化物(表 7-17),熔剂的作用主要防止铝液氧化,溶解氧化铝,使工件表面变得洁净,从而减少镀层产生针孔等缺陷。

表 7-17 热浸镀铝熔剂

KCl (%)	NaCl (%)	NaF ₃ 6 (%) AlF ₃ 64 (%)	熔点 (℃)
46	46	8	654
43	43	14	640
40	40	20	639
35	35	30	631

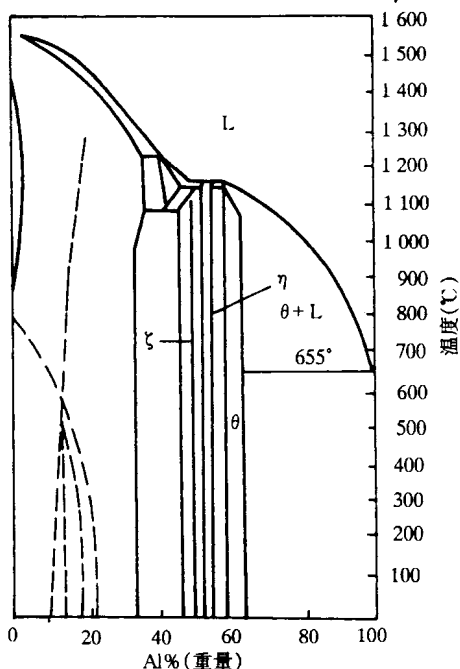


图 7-14 Fe-Al 相图

(2) 热浸铝温度和时间对合金层厚度的影响

合金层厚度随温度上升呈指数关系,但铝液中加入 Si 时近于线性关系(图 7-15)。而合金层厚度与时间有抛物线关系(图 7-16)。

(3) 镀液中杂质对合金层厚度的影响

铝液中的硅、铍、铜均能使合金层厚度减小,而铋、镉、钴、镍、锡、铅等会使合金层厚度稍有增加。

(4) 浸镀

① 浸镀方式 有两种热浸镀方式,一种是把熔剂浮在铝液上浸镀(单浸镀),另一种是先在熔剂中预处理后再放进铝液中浸镀(双浸镀)。

② 提取工件速度与方式 纯铝层的厚度主要取决于铝液温度和提取工件速度与方式。若为了得到较厚的铝层,一般提取速度控制在 $30 \sim 40 \text{ cm/s}$;若为了获得较薄的铝层,提取速度控制在 $3 \sim 4 \text{ cm/s}$ 。工件从铝液中提出后,反复抖动,以减小铝层不均。

③ 冷却速度 热浸镀铝一般采用空冷,若冷却速度大,合金层易产生龟裂。

(5) 热浸镀铝层的扩散处理

有时为了降低镀铝层的脆性,通常进行 $950 \sim 1050^\circ\text{C}$, $4 \sim 5 \text{ h}$ 热扩散处理。由于铁和铝的相互扩散,原热浸镀层最外面的铝层消失, θ 相(FeAl_3)也可能不存在。最外层变成 η 相(Fe_2Al_5)或 ξ 相(FeAl_2)组成的金属间化合物层。

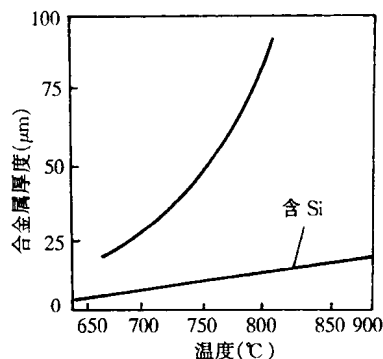


图 7-15 合金层厚度与浸铝温度的关系

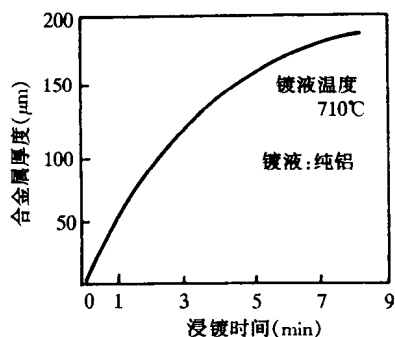


图 7-16 合金层厚度与时间的关系

7.6 金属涂装技术

涂装(Painting)是对各种金属(或非金属)材料进行装饰和防护的一种普遍而有效的方法。所谓涂装就是将某种流动性的物质(涂料)在固体表面展成连续的薄膜,经过一定时间,由于涂膜自行的物理化学变化,牢固地附着在固体表面上,形成一层坚实的薄膜。

涂装的作用主要用于装饰(涂膜光亮美观、色彩鲜艳)和防护,有的还兼有特殊用途,如军事装备用以伪装。

7.6.1 涂料的组成

涂料由下列物质组成:

1. 主要成膜物质

(1) 油脂

桐油、亚麻仁油。

(2) 树脂

酚醛树脂、聚氨树脂、环氧树脂等。

2. 次要成膜物质

颜料,是生成涂膜的骨骼,主要有:

(1) 着色颜料

具有美丽的色彩,良好的着色力和遮盖力,如钛白、锌白、镉红、碳黑、金粉等。

(2) 体质颜料

主要作用是增加涂膜厚度,使涂膜经久耐用、耐磨等,如硫酸钡、滑石粉。

(3) 防锈颜料

主要作用是防止金属腐蚀,常用的防蚀颜料有红丹(Pb_3O_4)、铬酸锌以及锌粉、铝粉等。

3. 辅助成膜物质

(1) 溶剂和稀释剂

溶剂是一些挥发性的液体,在涂层中起溶解油脂、树脂的作用。在固体成膜后,溶剂全部挥发。稀释剂能稀释涂料,使其达到使用时应有的粘度,且挥发速度应比溶剂快。常用的有松节油、甲苯、二甲苯等。

(2) 催干剂

能促进涂膜干燥,通常是钴、锰、铅等金属化合物,盐类,以及它们的各种有机皂类。

(3) 固化剂

以环氧树脂等制成的涂料,常需要利用胺等物质与之发生反应,使涂膜干结,这些物质称固化剂。

(4) 增韧剂

用于增加涂膜的弹性、韧性和提高涂膜的附着力。

7.6.2 涂装工艺

涂装工艺主要指使涂料形成涂膜的过程。主要包括:修整底材、涂装、成膜、干燥和固化。

1. 修整底材

除去被涂装物体表面的油、水分、尘埃等污垢以及除掉表面的氧化皮、红锈等。

2. 涂底漆

底漆是直接涂在被涂装表面的第一层涂膜,主要功能是提高与金属表面和上层涂膜的附着力,并具有良好的防蚀性能,如磷化涂料、无机富锌涂料等。

3. 填刮腻子

填刮腻子可以消除金属构件表面的凹陷、气孔、擦伤、划痕或其他缺陷,以获得均匀平整的表面。

4. 涂装

常用的涂装方法有刷涂、浸涂、压缩空气喷涂、电泳涂覆以及粉末涂料的静电喷涂等。

(1) 刷涂

设备简单,涂覆方便,灵活性强。但劳动强度大、生产效率低,而且不易采用快干性涂料。此外,涂膜均匀性差,易出现刷痕等缺陷。

(2) 浸涂

被涂物件浸在涂料槽中,然后取出,让表面多余涂料自然滴落,经烘干即可形成涂层。用浸涂法得到的涂膜,虽然不够平整均匀,但操作方便,便于实现机械化和自动化,生产率高。

(3) 压缩空气喷涂

利用压缩空气喷出的气流,使贮涂料罐内外形成压力差,把涂料从罐内压出来,被喷枪喷出的气流雾化,均匀地喷涂在物件表面上。此方法形成的涂膜光滑平整,且操作方便、生产效率高,特别适用于快干性涂料。但是喷涂时,涂料弥漫,污染环境,涂料利用率低。

(4) 电泳涂覆

带电的树脂粒子在直流电场作用下沉积在被涂物件表面上。如果树脂在电泳液中是带负电的(被涂物件接阳极),则称阳极电泳涂覆。若树脂粒子带正电,称阴极电泳涂覆。其中阴极电泳涂覆在国外已广泛应用于汽车制造业,这是因为在阴极上不会发生金属的溶解,涂膜质量高,色彩均匀,抗蚀性好。

(5) 粉末涂料静电喷涂

粉末涂料含有着色剂、填充剂和硬化剂等高分子树脂,涂料不含溶剂。在直流高压形成的静电场中,被涂物件周围的电极接高压直流负极,物件接正极。当喷枪喷出的涂料粉末进入静电场后,雾状微粒被感应而带负电,它们被均匀地吸附在带正电的物件表面上。

喷涂后的涂膜通过以下几种形式干燥固化:溶剂挥发,氧化-聚合,烘烤,固化剂固化,最终形成固态涂膜。

7.7 其它特种表面技术

7.7.1 真空蒸镀

真空蒸镀(Vacuum Deposition)(图 7-17)是将欲镀的工件和镀膜材料同时放在真空室内,将真空抽到 $133.322 \times 10^{-4} \sim 133.322 \times 10^{-5} \text{Pa}$,然后加热蒸发物质(镀层材料),使其蒸发并沉积在工件表面上。

由于在高真空度下进行蒸镀,材料蒸发所需要的蒸汽压低,可以在更低温度下蒸发。也可避免蒸发材料氧化,阻止蒸发材料与空气分子碰撞,有利于提高镀层的覆盖能力和与基体的结合强度。

真空蒸镀的沉积速率较快,如沉积锌和镉,10min 便能获得 0.01mm 的镀层。但是与电镀相比,镀层的覆盖能力以及与基体的结合强度较低。通常只用于镀薄膜,如各种薄膜电子元件,各种光学膜和作为工艺品的装饰膜。

7.7.2 阴极溅射

图 7-18 是阴极溅射(Cathode Sputtering)原理图。首先将真空室的真空度抽至 $133.322 \times 10^{-4} \sim 133.322 \times 10^{-5} \text{Pa}$,然后通入一定量惰性气体,如氩气,使真空度降至 $133.322 \times 10^{-2} \sim 133.322 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。在阴极和阳极之间施加 3~4kV 的电压,惰性气体产生辉光放电,被电离。在阴极负高压作用下, Ar^+ 被加速,并以极高速度轰击阴极靶,从靶材(镀层材料)表面溅射出的原子或分子飞向周围工件形成镀膜。工件可以放在辉光放电区的任何位置上,也可以作为阳极。通常把工件作阳极的方法称为直流双极溅射法。

与真空蒸镀相比,阴极溅射离子能量高,因而镀膜与基体结合强度高。镀膜材料不受熔点限制,对高熔

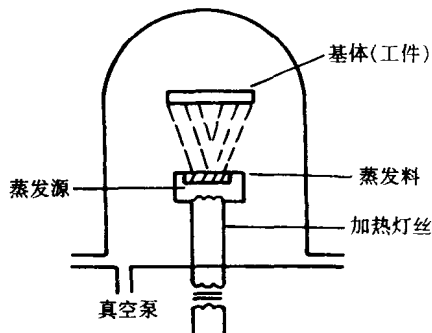


图 7-17 电阻中热真空蒸镀

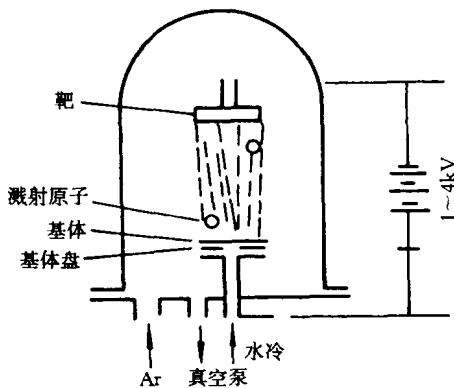


图 7-18 阴极溅射原理图

点金属铂和铯也容易进行溅射,而这些材料要进行蒸镀则是困难的。

阴极溅射镀膜可用于表面强化,如在刀具上沉积TiN、TiC和WC等超硬镀膜。在电子和光学方面,阴极溅射用来制造大规模集成电路、高能红外激光器中的红外反射镀层。在磁性记录方面,用来制造高密度和超高密度的记录磁盘、磁带和磁头的磁性层。

7.7.3 离子镀

图 7-19 为直流法离子镀(Ion Plating)装置示意图。在高真空度的密封容器中,通过蒸发源使镀料(金属)气化,金属蒸气在高压直流作用下被电离成正离子,经加速猛烈轰击工件(阴极)从而形成镀膜。通常离子镀开始时,首先要用氩离子轰击工件,进行清洗表面和加热升温,然后再进行离子镀。

与真空蒸镀和阴极溅射相比,离子镀的分散能力和绕镀能力好,这是因为参与成膜的离子沿电场电力线方向运动,故凡有电力线的地方都能镀上(图 7-20)。由于在强电场作用下离子轰击工件,镀膜与基体结合强度高。

离子镀用于在工模具上沉积超硬膜,使用寿命可提高很多。也可以制备固体润滑膜以及在高温工作的抗高温氧化、耐腐蚀的镀膜。此外,在陶瓷、塑料表面也可以进行离子镀,使非金属表面金属化。离子镀也用于获得仿金仿银的装饰性镀层。离子镀在光学、声学等领域中也具有广泛的使用价值。

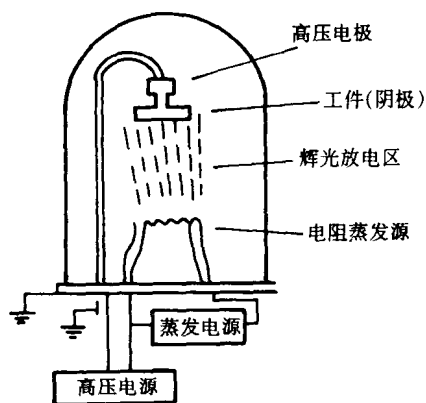


图 7-19 直流法离子镀

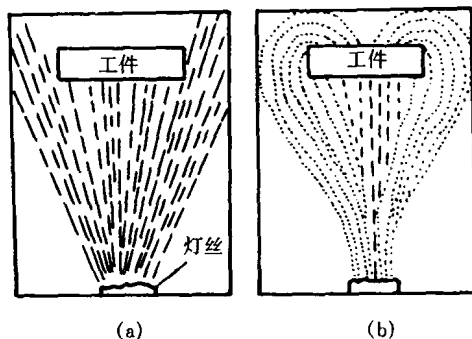


图 7-20 离子镀与真空蒸镀电力线分布
(a) 蒸发;(b) 离子镀

真空蒸镀、阴极溅射、离子镀都属于物理气相沉积(Physical Vapor Deposition,简称 PVD)。

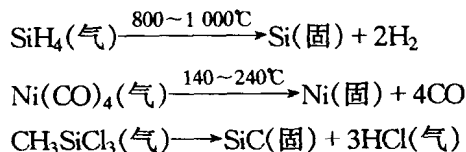
7.7.4 化学气相沉积

化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition,简称 CVD)是利用挥发性的金属卤化物和金属的有机化合物在高温下的气相化学反应,在工件表面形成氮化物、氧化物、碳化物、硅化物、硼化物、高熔点金属、半导体等镀膜的方法。

1. 化学气相沉积的主要反应

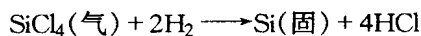
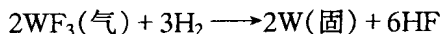
(1) 热分解反应

在真空或惰性气氛中加热工件至所需的温度后,导入反应气体,使之发生热分解,在工件表面沉积出固体材料镀膜。如:



(2) 还原反应

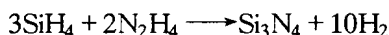
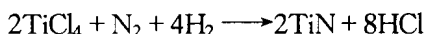
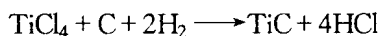
在还原反应中,还原剂一般为氢



(3) 置换反应



(4) 综合反应



2. 化学气相沉积过程

以钢件进行化学气相沉积 TiC 为例,其装置和流程如图 7-21 所示。

把钢件放入用电阻丝或高频感应加热的管式炉中加热,采用氢气保护,加热至 900~1 200℃ 将四氯化钛和甲苯通入炉内,使四氯化钛中的钛和碳氢化合物中的碳(以及钢中的碳)在高温下进行化学反应,生成 TiC 沉积在工件表面。

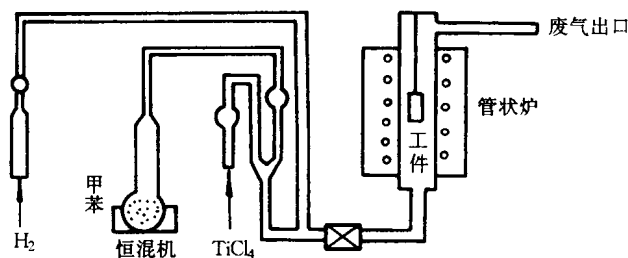


图 7-21 化学气相沉积装置和流程示意图

3. 化学气相沉积的主要用途

① 制备以 TiC, TiN 为代表的超高硬度膜,用于提高耐磨性。

② 在微电子工业中制造电阻、电容等元件氧化薄膜。

③ 制作新型超导材料如 Nb₃Ge 等。

此外,化学气相沉积技术在宇航、原子能工业等领域也有广阔的使用前景。

但是,化学气相沉积温度较高(通常在 850~1 100℃),超过了许多工模具的热处理温度范围,工件易变形,因而在钢件表面强化方面的应用受到一定限制。

7.7.5 等离子增强化学气相沉积

等离子体化学气相沉积(Plasma Chemical Vapor Deposition,简称 PCVD)是辉光放电的物理气相沉积和化学气相沉积相结合的工艺过程。通常利用直流或射频放电,使等离子体内的高能电子激活反应气体,在工件表面进行化学反应,形成固体沉积。由于等离子体使反应气体激活,导致化学气相沉积反应温度降低,如 CVD 的反应温度为 850~1 100℃,而 PCVD 的反应温度降至 200~520℃。同时使某些难以发生或反应速度极缓慢的化学反应得以实现。它广泛用于超硬度镀膜,光导纤维,太阳能电池,微电子工业等。

图 7-22 是直流辉光放电 PCVD 装置示意图,工件作为阴极并可以加热。以沉积 TiN 为例,在 N₂-H₂-TiCl₄ 系统中其成膜过程有以下几个步骤:

① 等离子体将反应气体氮激活成激发态氮 N₂^{*}(g) $\text{N}_2 + \text{e} \longrightarrow \text{N}_2^*(\text{g})$

② 激发态氮被工件表面吸附成为吸附态氮分子 N₂(a) $\text{N}_2^*(\text{g}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{a})$

- ③ 分子离解 $\text{N}_2(\text{a}) \longrightarrow 2(\text{N})$
- ④ TiN 生成 $(\text{N}) + \text{Ti} \longrightarrow \text{TiN}$
- ⑤ N 向基体内部扩散, 废气排出。

7.7.6 金属离子注入

离子注入(Ion Implantation)是要把注入的杂质元素电离成离子, 利用加速器使离子加速后以很快的速度打入金属表层内, 达到改变表面的物理化学性能。

1. 离子注入原理

图 7-23 为离子注入系统示意图, 一台离子注入机主要由离子源、加速器、磁分析器和靶室四部分组成。首先把要注入元素的原子在离子源中电离成离子, 经加速器加速 (一般加速电压 $V = 10 \sim 500\text{keV}$), 使每一个离子达到所要求的能量 $E = qV$ (q 为离子电荷)。再使离子束通过磁分析器, 使能量为 E 的不同质量的离子发生偏转, 以提高离子的纯度。被选出的特定能量和质量的离子, 再经过聚束、扫描, 引入靶室轰击工件。高速离子在靶室中打中金属后, 就在金属晶体中运动, 不断地和金属原子发生碰撞, 逐渐地损失能量, 最后停在金属内。把离子从进入晶体到终止在金属晶体内这段行程称为离子射程。加速电压高, 离子能量大, 进入金属内的射程长。在同一能量下轻离子注入轻金属比重离子注入重金属的射程长。

金属离子注入深度非常浅, 在入射能量为 100keV 时, 深约 $0.1\mu\text{m}$ 左右。

2. 金属离子注入特点

离子注入虽然也是一种表面合金化方法, 但与其他表面技术相比有以下特点:

- (1) 离子注入不受传统合金化规则限制, 如不受合金相图中固溶度的限制, 能任意选择注入元素, 甚至与基体互不相溶的杂质。能制备用常规冶金方法无法实现的表面合金相。
- (2) 离子注入使表面损伤, 产生空位、空位团, 这些点缺陷积聚在表面形成密集的位错网络, 并与注入原子交互作用, 使表面进一步强化。
- (3) 离子注入温度较低 (约 200°C 左右), 被注入的工件不会变形或退火软化。
- (4) 注入离子与基体原子是直接混合, 注入层与基体无界面, 结合强度高, 且无宏观尺寸变化。

3. 离子注入层的组织与性能

(1) 离子注入层的组织结构

注入原子与金属表面原子并非简单的“混合”, 根据注入条件有可能使表面发生晶体结构的变化, 如用 38keV 的碳原子注入到厚度为 1000nm 的多晶体铁的薄膜中, 晶格类型由 α 的体心立方结构转变为正方度 $c/a = 1.6$ 的体心正方结构。此外, 有的注入表面还可能出现亚稳定相和非晶相。

(2) 金属离子注入层的性能

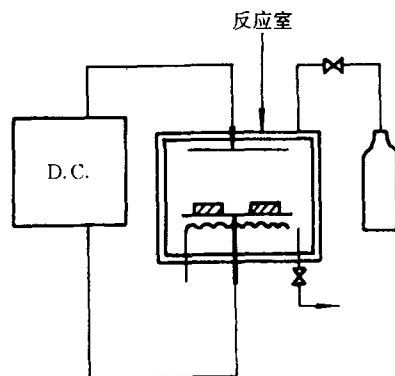


图 7-22 直流辉光放电 PCVD 装置示意图

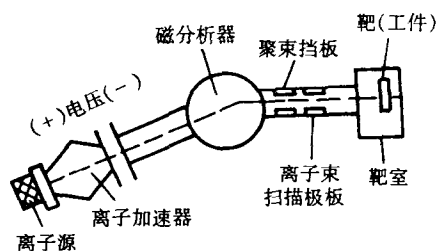


图 7-23 离子注入系统示意图

离子注入层具有高的硬度、耐磨性和疲劳强度,显然这与离子注入引起表面损伤有关。注入原子和高弥散的亚稳定化合物与位错交互作用是注入层力学性能提高的原因之一。

此外,根据注入元素的不同也可以提高表面的抗蚀性,如在不锈钢和铝中注入 M^+ 能提高抗点蚀能力。

习题与思考题

1. 铜、镍、锌、钛,哪种金属最不易电镀,为什么?
2. 化学镀和电镀有何不同? 有一灰铸铁制成的泵体,为了提高耐蚀性,需进行化学镀 Ni-P 合金,试制订化学镀 Ni-P 合金工艺。
3. 有一家用电器的塑料外壳,需电镀装饰性铬,试写出工艺流程。
4. 铝合金阳极氧化原理是什么,为了得到金黄色的耐蚀性防护层,应进行怎样的处理? 其原理是什么?
5. 有一 A3 钢制的螺栓,为了得到黑色的 Fe_3O_4 防护膜,应进行什么处理? 并写出工艺规范。
6. 真空蒸镀,阴极溅射,离子镀有何区别? 有一手表外壳为了得到 TiN 金黄色镀膜,应进行怎样处理? 为了提高镀膜与基体的结合强度,应注意哪些问题?
7. 有一 20CrMnTi 汽车齿轮,能否采用离子注入碳来提高其耐蚀性和疲劳强度,为什么?

主要参考文献

1. 沈慕昭. 电化学基本原理及应用. 北京: 北京师范大学出版社, 1987
2. 陈其忠等. 电镀技术基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1984
3. 严钦元等. 塑料电镀. 重庆: 重庆出版社, 1987
4. 王鸿建. 电镀工艺学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1987
5. 吴纯素. 化学转化膜. 北京: 化学工业出版社, 1988
6. 曾化梁等. 电解和化学转化膜. 北京: 轻工业出版社, 1987
7. 韦福水等. 热喷涂技术. 北京: 机械工业出版社, 1988
8. 粟枯等. 等离子喷涂和燃烧火焰喷涂. 北京: 国防工业出版社, 1984
9. M. L. Thorpe. Thermal Spraying. Florida: AWS, 1985
10. 麻蒨立男著. 薄膜技术基础. 陈昌存等译. 北京: 电子工业出版社, 1988
11. 卢燕平等. 渗镀. 北京: 机械工业出版社, 1985
12. R. PH. Kersten. Thin Solid Films. 27, (1975)369
13. [日] 岩木正哉. 金属表面技术. 39. (1988)548
14. [日] 藤一男. 金属表面技术. 39. (1988)563

粉末冶金(Powder Metallurgy)就是通过粉末的制取、粉末的成形及烧结而制备金属和金属基复合材料及其制品的一种工艺过程。近几十年来,精细陶瓷的制作在选料、制粉、成形及烧结各个环节上已摆脱传统陶瓷的束缚,而与粉末冶金工艺相近,因此,如铁氧体、陶瓷刀具、高温结构陶瓷等精细陶瓷的制作现在也纳入粉末冶金的范畴。

现代粉末冶金技术只有近百年的历史,然而,与传统的占主导地位的熔铸法相比,由于它具有一系列技术上和经济上的特点,因而得到了迅猛的发展和日益广泛的应用。粉末冶金能够制备普通熔铸法无法生产的具有特殊性能的材料,如:

- ① 可制备多孔材料,如多孔含油轴承,过滤器等。
- ② 可由矿石或化合物直接制取难熔金属、稀有金属,如钨、钼等。
- ③ 能够制备各种复合材料,例如,硬质合金、弥散强化复合材料、纤维强化复合材料。
- ④ 可制备非平衡组织材料,例如,钨-铜假合金型的电触头材料,铜-石墨滑块材料等。

有些材料采用粉末冶金制备,其性能较熔铸产品优越:

- ① 制取成分偏析小的合金,如高速钢、高温合金等。
- ② 制取细晶粒、组织均匀和加工性能好的稀有金属坯锭。

粉末冶金制品表面光洁度高,尺寸精确,是一种少切削、无切削的新工艺,可节约大量的人力和物力。

粉末冶金也有其不足之处。粉末本身的成本较高,粉末冶金制品的大小和尺寸受到一定的限制;烧结零件的韧性较差,延展性低,疲劳性能值得怀疑。但是随着粉末冶金技术的发展,如等静压技术、后处理技术的使用,这些问题正在逐步得到解决。

粉末冶金工艺主要包括粉末的制备、粉末的成形、烧结以及烧结后的处理几个步骤。各个工序的发展已日趋多样化。粉末冶金材料和制品的工艺流程举例如图 1 所示。

粉末的制取方法可归为机械法和物理化学方法两种,具体工艺将在以后详细讨论。成形前还要进行物料准备,其中包括粉末的预处理,粉末的分级、粉末的干燥、粉末的混合等。

粉末冶金技术为人类的文明已做出了很大的贡献。1909 年可锻钨的出现,标志着现代粉末冶金技术的诞生,其用于电灯丝,为人类带来了光明。二三十年代粉末冶金硬质合金的出现,标志着刀具工业的一次飞跃,直至今日,硬质合金刀具仍主宰着刀具市场。粉末冶金由于在技术上和经济上有优越性,其制品已渗透到各个工业部门,在社会的发展中发挥着越来越重要的作用。

表 1 中列出了金属粉末冶金材料及制品的一些应用实例,从中可以看出,从普通机械制造到精密仪器,从日常生活到医疗卫生,从五金用具到大型机械,从电子工业到电机制造,从采矿

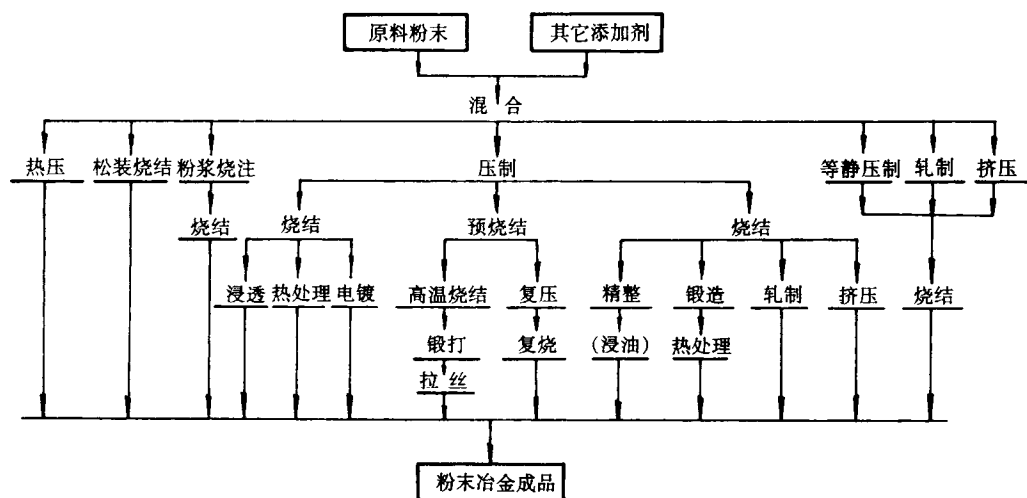


图1 粉末冶金材料和制品的工艺流程举例

到化工,从民用工业到军事工业,从一般技术到尖端技术,粉末冶金材料和制品都得到了广泛的应用。

本篇简要阐述粉末冶金技术的基本原理、工艺过程及质量控制,介绍粉末冶金技术在材料制备中的一些应用实例。

表1 金属粉末和粉末冶金材料、制品的应用

工业部门	金属粉末和粉末冶金材料、制品应用举例
采 矿	硬质合金,金刚石-金属组合材料
机械加工	硬质合金,陶瓷刀具,粉末高速钢
汽车制造	机械零件,摩擦材料,多孔含油轴承,过滤器
拖拉机制造	机械零件,多孔含油轴承
机床制造	机械零件,多孔含油轴承
纺织机械	多孔含油轴承,机械零件
机车制造	多孔含油轴承
造 船	摩擦材料,油漆用铝粉
冶金矿山机械	多孔含油轴承,机械零件
电机制造	多孔含油轴承,铜-石墨电刷
精密仪器	仪表零件,软磁材料,硬磁材料
电气和电子工业	电触头材料,电真空电极材料
无线电和电视	磁性材料

续表 1

工业部门	金属粉末和粉末冶金材料、制品应用举例
计算机工业	记忆元件
五金和办公用具	锁零件、缝纫机零件,打字机零件
医疗器械	各种医疗器械
化学工业	过滤器,防腐零件,催化剂
石油工业	过滤器
军 工	穿甲弹头,炮弹箍,军械零件
航 空	摩擦片,过滤器,防冻用多孔材料,粉末超合金
航天和火箭	发汗材料,难熔金属及合金,纤维强化材料
原子能工程	核燃料元件,反应堆结构材料,控制材料

第 8 章 粉末的制取和成形

8.1 粉末的制取

在粉末冶金过程中,制粉是第一步。粉末对粉末冶金过程和对粉末冶金制品的质量起着至关重要的作用。粉末既是原料(作粉末冶金制品用),也是产品和涂料等。与致密金属不同的是,除了化学成分的影响外,粉末的形状和粒度对产品性能也有重要影响。为了满足对粉末的种种要求,相应地有各种不同的制粉方法,这些方法汇集于表 8-1。它们可归纳为:固态金属与合金或化合物由固态转变成粉末的方法,其中用得较为普遍的有还原法、机械破碎法;或由液态转变成粉末的方法,典型的如雾化法;或由气态转变成粉末的方法,如金属蒸气冷凝法、羰基物热离解法、化学气相沉积法、气相还原法等等。下面着重介绍还原法、机械法、雾化法。

表 8-1 粉末生产方法

生产方法		原材料	粉末产品举例			
			金属粉末	合金粉末	金属化合物粉	包覆粉末
物理化学法	还原	金属氧化物	Fe, W	—	—	—
	气体还原	金属氧化物及盐类	W, Mo, Fe, Ni, Co, Cu	Fe-Mo, W-Re	—	—
	金属热还原	金属氧化物	Ta, Nb, Ti, Zr, Th, U	Cr-Ni	—	—
	还原—化合	碳化或碳与金属氧化物作用	—	—	碳化物	—
		硼化或碳化硼法	—	—	硼化物	—
		硅化或硅与金属氧化物作用	—	—	硅化物	—
	氮化或氮与金属氧化物作用	金属粉末或金属氧化物	—	—	氮化物	—
		金属粉末或金属氧化物	—	—	—	—
	气相还原	气态金属卤化物	W, Mo	Co-W, W-Mo 或 Co-W 涂层石墨	—	W/UO ₂
		气态金属卤化物	Ta, Nb, Ti, Zr	—	—	—

续表 8-1

生产方法		原材料	粉末产品举例			
			金属粉末	合金粉末	金属化合物粉末	包覆粉末
物理化学法	化学气相沉积	气态金属卤化物	— — — —	— — — —	碳化物或碳化物涂层 硼化物或硼化物涂层 硅化物或硅化钼丝 氮化物或氮化物涂层	— — — —
	气相冷凝或离解	金属蒸气冷凝 羰基物热离解	气态金属 气态金属羰基物	Zn, Cd Fe, Ni, Co	— Fe-Ni	— Ni/Al Ni/SiC
	液相沉淀	置换 溶液氢还原 从熔盐中沉淀	金属盐溶液 金属盐溶液 金属熔盐	Cu, Sn, Ag Cu, Ni, Co Zr, Be	— Ni-Co —	— Ni/Al Co/WC-
	从辅助金属浴中析出	金属和金属熔体	— — — —	— — — —	碳化物 硼化物 硅化物 氮化物	— — — —
	电解	水溶液电解 熔盐电解	金属盐溶液 金属熔盐	Fe, Cu, Ni, Ag Ta, Nb, Ti, Zr, Th, Be	Fe-Ni Ta-Nb	— 碳化物 硼化物 硅化物
	电化腐蚀	晶间腐蚀 电腐蚀	不锈钢 任何金属和合金	— 任何金属	— 任何合金	— —
机械法	机械粉碎	脆性金属和合金 人工增加脆性的金属和合金 金属和合金 金属和合金	Sb, Pb, Mn, 高碳铁 Sn, Pb, Ti Fe, Al Fe	Fe-Al, Fe-Si Fe-Cr 等铁合金 — Fe-Ni, 钢 不锈钢, 超合金	— — — —	— — — —
	雾化	气体雾化 水雾化 旋转圆盘雾化 旋转电极雾化	液态金属和合金 液态金属和合金 液态金属和合金 液态金属和合金	Sn, Pb, Al, Cu, Fe Cu, Fe Cu, Fe 难熔金属, 无氧铜	黄铜, 青铜, 合金铜, 不锈钢 黄铜, 青铜, 合金铜 黄铜, 青铜, 合金铜 铝合金, 钛合金 不锈钢, 超合金	— — — —

8.1.1 还原法制粉

1. 还原法制粉的使用范围与基本原理

还原法的使用范围如表 8-2 所示。

表 8-2 还原法广义的使用范围

被还原物料	还原剂	举 例	备 注
固体	固体	$\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$	固体碳还原
固体	气体	$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	气体还原
固体	熔体	$\text{ThO}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{Th} + 2\text{CaO}$	金属热还原
气体	固体	—	—
气体	气体	$\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 6\text{HCl}$	气相氢还原
气体	熔体	$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$	气相金属热还原
溶液	固体	$\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{FeSO}_4$	置换
溶液	气体	$\text{Me}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (n-2)\text{NH}_3$	溶液氢还原
溶液	熔体	$\text{ZrCl}_4 + \text{KCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{Zr} + \text{产物}$	金属热还原

在还原法中使用最广泛的是金属氧化物还原法。

氧化物还原法制粉的基本原理：

W, Mo, Fe, Co, Ni, Cu 等金属氧化物用氢和固体碳还原法制取粉末, 而 Ti, Th 等用金属热还原法制粉, 其原理反应式为



Me 和 MeO 分别为金属和金属氧化物；

X 和 XO 分别为还原剂和还原剂氧化物。

上述反应表明: 还原法是利用还原剂夺取金属氧化物中的氧自身氧化而达到金属氧化物被还原成金属的目的。如何选择还原剂? 根据热力学条件: 化学反应在等温等压条件下, 只有系统的自由能 Z 减小的过程才能自动进行, 即: $\Delta Z^0 < 0$ 时还原反应才能发生。从图 8-1 氧化物离解的氧分压曲线可知: 图中上面的曲线比下面的曲线氧化物离解压大, 在常压下氧化物的稳定性小, 容易离解, 而下面的则相反, 氧化物一旦生成就不易离解。所以可以利用下面的组元来还原上面组元的氧化物, 选择使 $\Delta Z^0 < 0$ 的温度下进行。如图中 $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$; $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$; $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$ 三条曲线均在 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 曲线的上面。这就是生产上用氢气还原法制取 Fe, Cu, Ni 粉的依据, 而实践中没有用 H_2 还原法制取 Mn, Ti, Zn, Mg, Ca 等的原因从图中也可以得到解释。

2. 气体还原剂制取粉末

以氢气还原法制取钨粉为例:

(1) 氢还原法制钨粉的原理

钨的氧化物中比较稳定的有四种: 黄色氧化钨(α 相) WO_3 , 蓝色氧化钨(β 相) $\text{WO}_{2.90}$, 紫色氧化钨(γ 相) $\text{WO}_{2.72}$, 褐色氧化钨(δ 相) WO_2 。还原过程中, 粉末通常会会长大(表 8-3), WO_3 的蒸气以气相被还原后沉积在已还原的低价氧化钨或金属钨粉颗粒表面使颗粒长大。挥发-沉

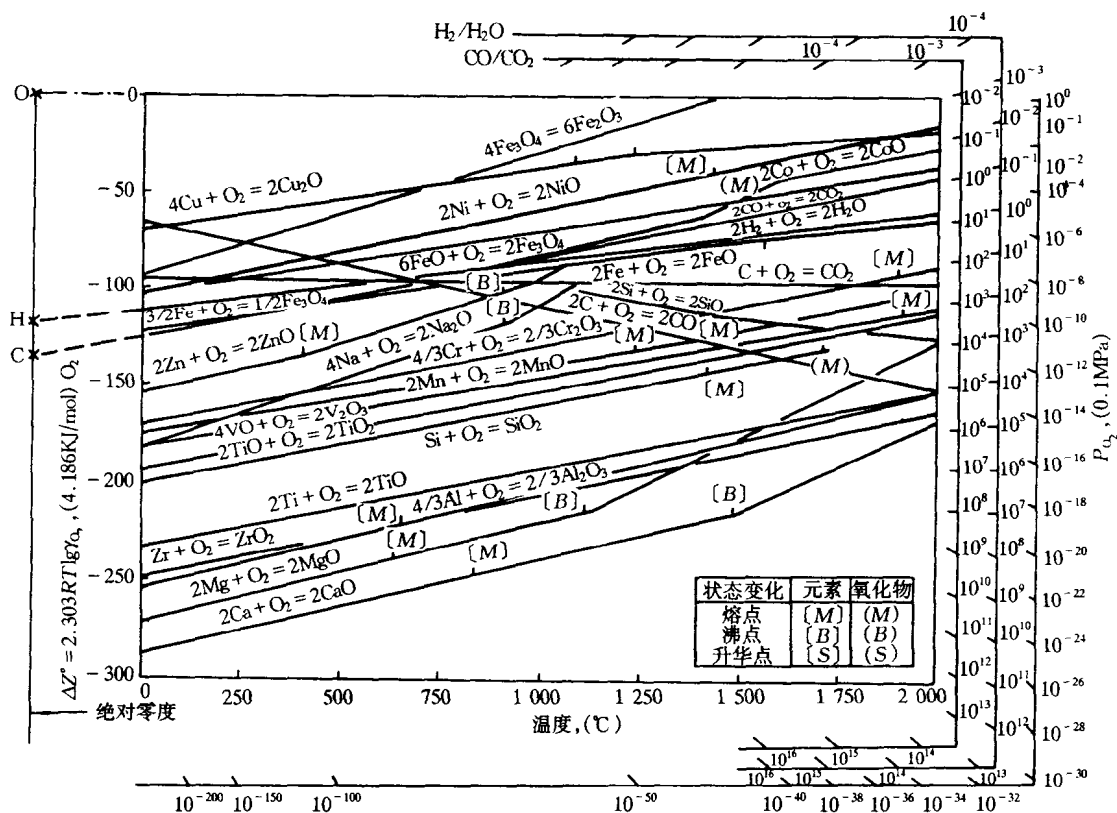


图 8-1 氧化物的 ΔZ^0 -T 图

积是引起颗粒长大的原因。由于 WO_2 的挥发性比 WO_3 小；故采用分段还原法，第一段 $WO_3 \rightarrow WO_2$ 时，颗粒长大严重，在较低温度下进行；第二段 $WO_2 \rightarrow W$ 时，颗粒长大趋势减小，可以在高温下进行。采用两段还原的优点有：

- ① 可以得到细、中颗粒钨粉。
- ② 可以改善物料与氧气接触的条件，提高钨粒质量的均匀程度。

③ 可以提高生产率，因为 $WO_3 \rightarrow WO_2$ 过程物料体积大大减少，采用二段还原，可以充分利用器皿容积。

表 8-3 由 WO_3 还原成钨粉过程中粒度的变化

类 别	WO_3			WO_2			W		
	甲醇吸附 值 mg/g	松装比重 g/cm ³	平均粒度 μm	甲醇吸附 值 mg/g	松装比重 g/cm ³	平均粒度 μm	甲醇吸附 值 mg/g	松装比重 g/cm ³	平均粒度 μm
细颗粒	1.743	0.68	0.27	0.408	0.94	0.62	0.224	2.23	0.78
中颗粒	1.224	0.69	0.37	0.204	1.08	1.545	0.107	3.38	1.89
粗颗粒	1.280	0.68	0.37	—	—	—	—	10.28	51.45

(2) 影响钨粉粒度和纯度的因素

尽管钨粉颗粒长大的本质是还原过程的挥发沉积,但与原料、气体还原剂、工艺条件等都有密切关系。

① 原料 原料种类如钨酸制得的 WO_3 呈不规则聚集体,颗粒较细,仲钨酸铵制得的 WO_3 颗粒呈针状或棒状,粗而均匀。由于还原过程中有颗粒长大,因而, WO_3 的粒度对钨粉并不起决定作用,而还原过程中的中间氧化钨的粒度对钨粉粒度的影响更大,表 8-4 用数字说明了这一点。

原料中的杂质及 WO_3 含水量也有影响。

② 氢气 氢气的湿度(露点)、流量以及通氢方向均有不同影响,以低湿度、大流量、逆流方向通氢对提高钨粉纯度、获得细颗粒有利。

表 8-4 还原前后的粒度变化

测定方法 \ 原 料		细颗粒 WO_3	粗颗粒 WO_3	粗颗粒仲钨酸铵
BET 法 (m^2/g)		12.5	2.9	0.35
钨粉粒度	费歇尔法 (μm)	0.55	1.44	2.68
	BET 值 (μm)	0.15	0.10	0.08
钨粉颜色		黑 \longleftrightarrow 灰		
钨粉流动性		坏 \longleftrightarrow 好		

注:费歇尔法反映二次颗粒大小,BET 法(低温氮气吸附)反映一次颗粒大小。

③ 工艺 工艺因素中以还原温度、料层厚度、推舟速度影响较为明显。还原温度高,还原充分,但增加了钨氧化物挥发,颗粒长大见表 8-5。推舟速度快、料层过厚也会造成钨颗粒长大,还原不完全、钨粉含氧量高。此外,为获得细小而有特殊用途的钨粉,往往加入少量 Cr, ThO_2 等添加剂,如作长寿命不下垂的钨钨丝。

表 8-5 钨氧化物还原时的温度范围

细颗粒钨粉		中颗粒钨粉		粗颗粒钨粉	
还原阶段	还原温度($^{\circ}\text{C}$)	还原阶段	还原温度($^{\circ}\text{C}$)	还原阶段	还原温度($^{\circ}\text{C}$)
一次还原	620~660	一次还原	720~800	一般还原	950~1 200
二次还原	760~800	二次还原	860~900		

(3) 氢还原法制取钨粉的工艺

氢还原 WO_3 的两阶段还原工艺流程如图 8-2 所示。

氢还原三氧化钨所得钨粉纯度高,粒度易控制,常用于制造锻造致密钨、硬质合金的原料。粗颗粒钨粉采用一段还原法制取,在钨丝炉中用镍舟皿进行。中、细颗粒钨粉为两段还原法制

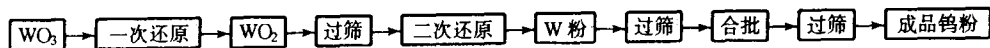


图 8-2 氢还原法制钨粉工艺流程

取,还原在管状炉中进行,一次还原可用 4 管电炉,二次还原最好用 13 管电炉,也可用 4 管电炉。有人曾试图用回转管式炉一次还原,但是为保证粉末质量需要考虑如何控制回转炉生产问题。

3. 固体还原剂制取粉末

以碳还原法制取铁粉为例。

铁粉除可用气体还原剂(氢、分解氨等)还原铁的氧化物得到外,还可用固体还原剂(木炭、焦炭或无烟煤)还原铁的氧化物获得。固体碳还原铁的氧化物的基本工艺流程包括还原前的原料准备、还原和海绵铁的处理三个阶段。

原料准备包括清洗、干燥、磁选、破碎和过筛等,以去掉杂质,获得较纯的铁的氧化物,然后将其与固体还原剂以一定比例混合、装炉。

铁的氧化物的还原是在 $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 高温下通过固体碳的气化反应生成 CO ,然后以 CO 还原铁的氧化物得到海绵铁,而且铁的氧化物的还原过程是从高价氧化物向低价氧化物的转化来实现的。即 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$

海绵铁的处理包括破碎、过筛、退火等。

以固体碳还原制取铁粉的质量主要取决于原料中的杂质和粒度,还原剂的种类、还原温度和时间。

固体碳还原法制取铁粉在工业生产中获得广泛应用。铁粉在粉末冶金中主要用于生产结构零件、磁性元件、自润滑轴承和摩擦材料等原料。

8.1.2 机械破碎法制粉

固态金属的机械粉碎,既是一种独立的制粉方法,也是其它制粉方法如电解法、铁粉还原中海绵铁处理等的辅助工序。它是一种物理作用,通过压碎、研磨、粉碎等方式制粉。常用来制作脆性材料粉末。

1. 机械研磨法

机械研磨法的主要用途如下:粉碎脆性金属和合金如:Sb, Mn, Cr, 高碳铁, 铁合金等以及研磨还原海绵状金属块或电解阴极沉积物;可以研磨经特殊处理赋予脆性的金属和合金,例如,研磨冷却处理后的铅以及加热处理后的锡;又如钛经氢化处理后,进行研磨,最后脱氢可以制取细粒度的高纯钛粉。下面主要以球磨为例讨论机械研磨的规律。

1) 球磨的基本规律

几种研磨机中用得较多的还是球磨机,而滚动球磨机又是最基本的。研究球磨规律对了解研磨机构和正确使用球磨机是十分重要的。

球磨粉碎物料的作用(压碎、击碎、磨削)主要取决于球和物料的运动状态,而球和物料的运动又取决于球磨筒的转速。球和物料的运动有三种基本情况,如图 8-3 所示。

(1) 低转速

球磨机转速慢时,球和物料沿筒体上升至自然坡度角,然后滚下,称为泻落。这时物料的粉碎主要靠球的摩擦作用,如图 8-3(a)所示。

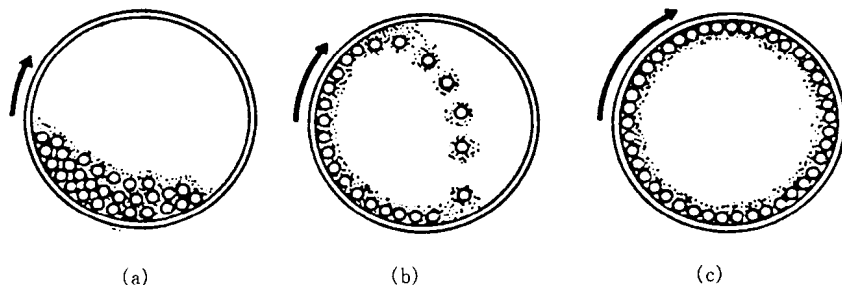


图 8-3 球磨筒内球和物料随转速不同的三种状态

(a) 低转速; (b) 适宜转速; (c) 临界转速

(2) 适宜转速

球磨机转速较高时,球在离心力的作用下,随着筒体上升至比第一种情况更高的高度,然后在重力作用下掉下来,称为抛落。这时物料不仅靠球与球之间的摩擦作用,而主要靠球落下时的冲击作用而被粉碎,其效果最好,如图 8-3(b)所示。

(3) 临界转速

继续增加球磨机的转速,当离心力大于球体的重力时则球与筒同时运动,二者无相对运动,粉碎作用停止。这种转速称为临界转速,如图 8-3(c)所示。

下面讨论临界转速,假设:

① 筒体内只有一个球;

② $D_{\text{球}} \ll D_{\text{筒}}$ 则可用筒体半径表示球的回转半径;

③ 球与筒壁间无相对滑动,即无摩擦力。所以就简化成球上只有离心力 P 和重力 G 的作用(图 8-4)。球随筒体一起回转上升到 A 点时,球在重力作用下会落下, A 称脱离点。对 A 点球作力学平衡分析并将 $g = 9.8\text{m/s}^2$ 代入得

$$\cos \alpha \approx \frac{n^2 R}{900} \quad (8-2)$$

式中 n ——筒转数;

R ——筒半径。

上式说明, α 只与 n 、 R 有关,而与球重 G 无关。当 n 增大,球上升到最大高度,与筒同时回转而达到临界值,此时 $\alpha = 0 (A_1)$ 则上式为

$$n_{\text{临界}} = \frac{30}{\sqrt{R}} = \frac{42.4}{\sqrt{D}} \quad (\text{r/min}) \quad (8-3)$$

式中 D ——球磨筒直径

转速慢时,球体在筒内是滑动还是滚动可以由球体的倾斜角 β 确定。当筒的转速一定时,装球量少则 β 小,反之 β 加大。球体受重力 G 的作用产生顺时针力矩 M_2 和逆转的摩擦力矩 M_1 作用(图 8-5),根据静力平衡 $M_1 = M_2$ 得出自然倾斜角

$$\text{tg} \beta_{\text{自然}} = \frac{\mu}{\cos \alpha} \quad (8-4)$$

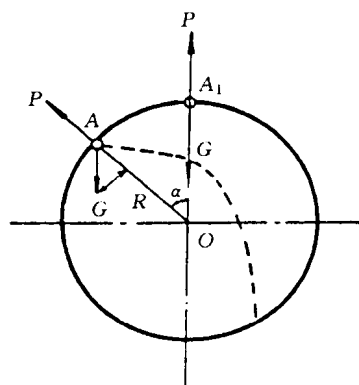


图 8-4 加到球体上的力的相互作用

式中 μ ——摩擦系数。

当 $\beta < \beta_{\text{自然}}$ 时,球体在筒内只滑动;而 $\beta > \beta_{\text{自然}}$ 时,球体在筒内就滚动,所以 $\beta_{\text{自然}}$ 也称 $\beta_{\text{临界}}$ 。

得出: $\text{tg}\beta = \frac{\mu}{\cos\alpha} < \text{tg}\beta_{\text{临界}}$ 球体滑动

$\text{tg}\beta = \frac{\mu}{\cos\alpha} > \text{tg}\beta_{\text{临界}}$ 球体滚动

2) 影响球磨的因素

(1) 球磨筒的转速

实践证明, $n_I = (0.70 \sim 0.75)n_{\text{临界}}$ 时,球体发生抛落; $n_I = 0.60n_{\text{临界}}$ 时,球体滚动; $n_I < 0.60n_{\text{临界}}$ 时球以滑动为主。因而,实践中采用 $n_I = 0.60n_{\text{临界}}$ 使球产生滚动来研磨较细的物料;如果物料粗、脆,需要冲击时,可选用 $n_I = (0.70 \sim 0.75)n_{\text{临界}}$ 的转速。影响球磨的因素是复杂的,实际应用中还要综合考虑,具体分析。

(2) 装球量

装球量与球磨筒体积之比,叫做装填系数。一般球磨机的装填系数以 0.4~0.5 为宜。

(3) 球料比

球磨时料太小,则球与球间碰撞多、磨损大;料太多,磨削面不够,研磨效率太低。一般在球体的装填系数为 0.4~0.5 时,装料量以填满球间空隙稍掩盖住球体为好。也有采用装料量为筒容积 20% 的。总之料不能装得过满。

(4) 球的大小

球的大小对研磨效果影响大,球径小、重量低、对物料的冲击力低;但球径过大,装球个数少,冲击次数少、磨削面积小,研磨效率也低。一般采用大小不同的球配合使用,球径 d 的选择范围为

$$d \leq \left(\frac{1}{18} \sim \frac{1}{24} \right) D \quad (8-5)$$

式中 D ——筒径。

实用中物料本身硬则用直径较大的球,球磨铁粉时一般选用 10~20mm 的钢球,磨硬质合金混合料,选用 5~10mm 的硬质合金球。

(5) 研磨介质

这里主要指液体介质,故称湿磨,常用在硬质合金、金属陶瓷及特殊材料工艺制备中。液体介质为酒精、汽油、丙酮等,有时添加一些表面活性物质以防料粘结。湿磨有以下优点:

- ① 减少金属的氧化;
- ② 防止颗粒的再聚集;
- ③ 减少物料成分偏析,促使成型剂分散均匀;
- ④ 加表面活性物质,可促进粉碎作用;
- ⑤ 减少尘埃、改善劳动条件。

不足之处是增加了过滤、干燥等工序。

(6) 被研磨物料性质

主要是脆性、韧性的影响。当物料要求最终粒度很细时,需延长研磨时间。但也很少超过 100h。

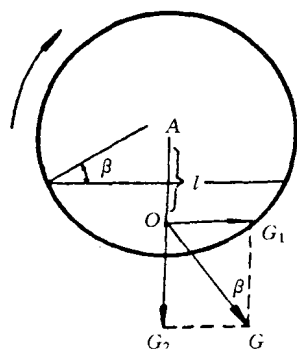


图 8-5 球体倾斜时重力及其分力的方向

球磨时颗粒表面被磨平、氧化层剥落内孔减少、粉末松装密度增大,实际中也用球磨改善粉末松装比。也常用球磨作混料用,此时装球量、球料比则不受研磨时间的限制,此时球仅起帮助滚动时搅拌作用,促使多种粉末混合均匀。

3) 研磨的强化

为了提高球磨的效率,出现了一些强化研磨的工装,如振动球磨、搅拌球磨等。搅拌球磨也称高能球磨,通常采用惰性气体保护。这些强化球磨的研磨效果远远大于滚动球磨,而且还适于特殊材料和韧性材料,搅拌球磨还可以通过压实—变形—硬化—破碎—压实—变形这样反复多次达到机械合金化的目的,如作氧化物弥散强化(ODS)合金。强化球磨的工装如图8-6和图8-7所示。

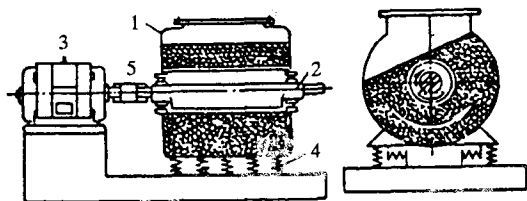


图 8-6 振动球磨机结构示意图

1—筒体;2—偏心轴;3—马达;
4—弹簧;5—弹性联轴节

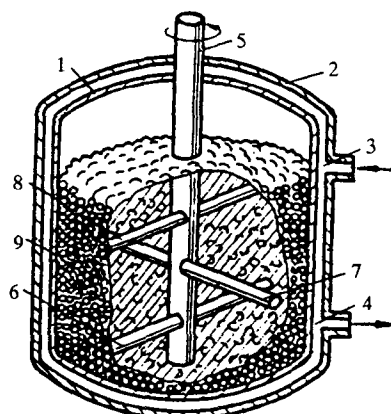


图 8-7 搅拌球磨机结构示意图

1—圆筒;2—冷却套;3—冷却剂入口;
4—冷却剂出口;5—轴;
6,7,8—水平搅拌转子;9—研磨体

2. 其它机械粉碎法

一般机械研磨法只适于粉碎脆性金属和合金,而对于塑性金属和合金,可采用旋涡研磨、冷气流粉碎等。

(1) 旋涡研磨

旋涡研磨机又称汉米塔克研磨机,其结构如图8-8所示。

旋涡研磨机的工作室中不放任何研磨体,主要是靠被研磨物料颗粒间自相撞击和物料颗粒与磨壁、螺旋桨间的撞击来进行研磨的。螺旋桨以3000r/min的转速旋转,形成两股相对的气流,气流带起粉末颗粒,使其相互撞击而被磨碎。

由于旋涡研磨所得的粉末较细,为了防止细粉末被氧化,可以通入惰性气体、还原性气体作为保护气氛。旋涡研磨所得的粉末在多数情况下颗粒表面形成特别的凹形,通常称为碟状粉末。旋涡研磨进料可以是细金属丝、切屑及其它废屑,能广泛利用边角余料来生产金属粉和合金粉。

(2) 冷气流粉碎

冷气流粉碎的基本工艺是:利用高速高压的气流带着较粗的颗粒通过喷嘴轰击于击碎室中的靶子上,压力立刻从高压(高达7MPa)降到0.1MPa,发生绝热膨胀,使金属靶和击碎室的

温度降到室温以下甚至 0°C 以下,冷却了颗粒就被粉碎。这样可以保证金属靶不损坏并防止粉末发热氧化。整个操作是连续的,粉末都用空气动力输送。所用的原料要求破碎到一定细度以适应运送,现用设备能使用过 8 目的颗粒,有时可用过 4 目的颗粒。

8.1.3 雾化法制粉

雾化法属于机械制粉法,是直接击碎液体金属或合金而制得粉末的方法,应用广泛、生产规模仅次于还原法。雾化法又称喷雾法,可以制取 Pb, Sn, Al, Zn, Cu, Ni, Fe 以及黄铜、青铜、合金钢、高速钢、不锈钢等预合金粉。只要可以熔化呈液态的金属及合金均可适用。随着熔炼条件的改善出现无坩埚悬浮熔化喷雾法,对高活性的 Ti, Zn 等金属也可以喷雾制粉。雾化法有二流雾化、离心雾化、超声波雾化和转辊雾化等,其中二流雾化又有气体雾化和水雾化之分;而离心雾化又有旋转圆盘雾化、旋转电极雾化(含自耗电电极与非自耗电电极)和旋转坩埚雾化等几种。下面主要介绍二流雾化中的气体雾化和水雾化法制粉。

1. 二流雾化法(Double-Stream Atomization)

二流是指金属液流和雾化介质流(气、液)。

1) 雾化过程原理

二流雾化是用高速、高压气或水流击碎金属液,只克服液体金属原子间键合力使之分散成粉末,所以雾化法是一种简便、经济的制粉方法。

雾化过程是复杂的,影响因素很多,要综合考虑。显然,气流与金属液流动的动能交互作用愈大,雾化过程愈强烈。金属液流的破碎取决于气流的动能,特别是气流对金属液滴的相对速度以及金属液流的表面张力和动粘度系数。

2) 喷嘴结构

喷嘴是雾化装置中使雾化介质获得高能量、高速度的部件,对雾化过程的建立及效果起重要作用。喷嘴设计应满足:

- ① 能使雾化介质获得尽可能大的出口速度和所需要的能量,即一般称风压、风量,以提供尽可能大的初始冲击动能;
- ② 保证雾化介质与金属液流之间形成合理的喷射角;
- ③ 使金属液流产生最大的紊流以提高细粉收得率;
- ④ 工作稳定性好,不被堵嘴;
- ⑤ 加工制造简单。

常用喷嘴结构有:

(1) 自由降落式喷嘴

如图 8-9 所示,金属液流可以在从容器(漏包)出口到与雾化介质相遇点之间无约束地自

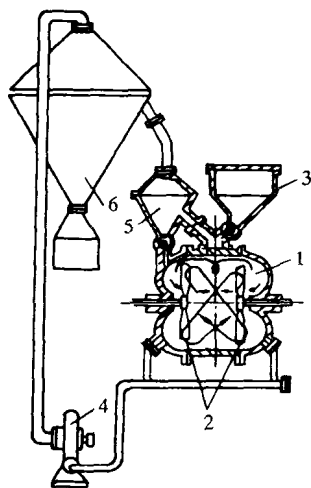


图 8-8 旋涡研磨机结构示意图

- 1—研磨室;2—螺旋桨;
3—料斗;4—泵;5—集粉箱;
6—空气分离器

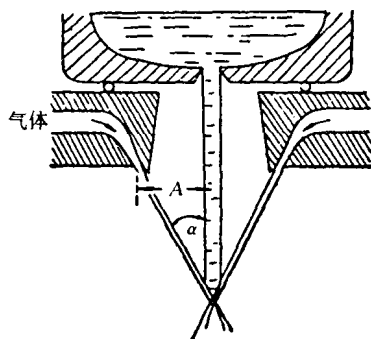


图 8-9 自由降落式喷嘴示意图

- α —气流与金属液流间的交角;
A—喷嘴口与金属液流轴间的距离

由降落。所有水雾化的喷嘴和多数气体雾化的喷嘴都采用这种形式。

(2) 限制式喷嘴

如图 8-10 所示,金属液流在喷嘴出口处即破碎。这种形式的喷嘴传递气体到金属的能量最大,主要用于铝、锌等低熔点金属的雾化。

用于液流直下式的气体雾化法的喷嘴有环孔喷嘴和环缝喷嘴。环孔喷嘴在通过金属液流的中心孔边圆周下,等距离分布互成一定角度,数目不等(12~24 个)的小圆孔,气体喷嘴的小孔常做成拉瓦尔型喷口以获得最大的气流出口速度。例如,有一种环孔喷嘴,设 20 个小孔,其最小截面处直径为 1.8mm,气流形成的交角为 55~60°。这种喷嘴可用来喷制生铁、低碳或高碳铁合金以及铜合金粉末。

由于环孔喷嘴的孔型加工困难,喷口大小不便调节,因此又研制了环缝喷嘴。环缝一般做成拉瓦尔型喷口,可使气流出口速度超过音速,从而有效地将液滴破碎成细小颗粒。从切向进风的环缝喷嘴喷口出来的超音速气流会在风口处造成负压区(见图 8-11)。形成的旋涡气流使金属的液滴溅到喷口或喷嘴中心通道壁,可能堵塞喷口以致破坏雾化工作的正常进行。

为了防止堵嘴有各种不同的喷嘴结构设计。实验证明,消除负压区就能有效地消除堵嘴。如采用图 8-9 的自由降落式喷嘴加以改进:

① 让支撑漏包的小环作成不完全连续,使喷雾过程中能随着负压的出现而由漏包与喷嘴间的空隙自动补充消除负压;

② 漏包中液体流注加以导管、固定流注的位置,使之保持正中不偏,防止被破碎的液粒不均匀飞溅。

3) 影响雾化粉末性能的因素

(1) 雾化介质

雾化介质在雾化制粉中起着击碎金属液流,冷却被破碎的小金属液粒,与被雾化金属起物理-化学反应等作用。雾化介质可分为气体(压缩空气、氮气、氩气)、液体(高压水)。从击碎作用看,雾化介质所带有的动能愈大,则在击碎中不仅可以破坏金属液的联结,而且可以分散金属粒做功,为此要求介质的功能大, $N = \frac{1}{2} MV^2$,即 V 大 M 大,所以气体介质则要压力大(一般 0.6~0.8MPa),流量适当大,液体介质如高压水应用 3.5~21MPa。水的比重远大于气,所以水喷的粉粒度比气喷小,气喷中二级破碎比一级破碎细粉率高。金属液注被击碎后向聚粉筒飞去,并冷却,金属粉粒在飞行过程中既受介质的冷却又受自身表面张力的影响,同时粉粒间还可能互相碰撞而再粘合成大。对此,介质的冷却速度对粉粒的形状起很大作用,冷却速度大、飞行速度大,则都呈不规则形状或树枝状,如水喷。反之球形粉多,如气喷。另外喷雾过程中氧化也与介质有关。

(2) 金属液流

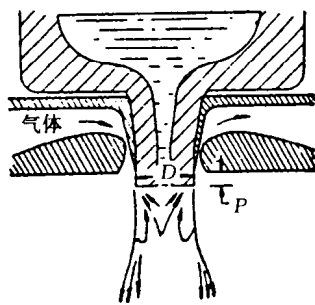


图 8-10 限制式喷嘴示意图
P—漏嘴突出喷嘴部分高度;
D—喷射宽度

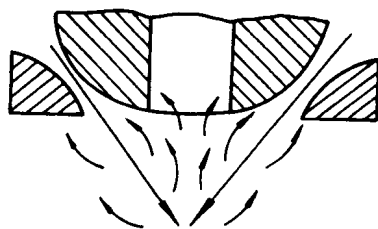


图 8-11 环缝喷嘴喷口旋涡流

① 金属液的表面张力和粘度的影响 在其他条件不变时,金属液的表面张力愈大,粉末成球形的愈多,粉末粒度也较粗;反之,表面张力小,液滴易变形,粉粒呈不规则形状、细小。粘度大,则粉粒粗,不规则。液体金属的粘度受温度和化学成分的影响,温度升高粘度减小;氧化物多以及含 Al, Si 等组元,粘度增大;合金熔液中共晶成分粘度小,稳定化合物成分粘度大,固溶体的粘度介于两组元之间。

② 金属液过热温度的影响 金属液过热则流动性好,易得细粉、球形粉,但过热也带来吸气的不良作用,造成粉末含氧、氮高。生产上随合金熔点高低选择不同的过热量,如低熔点金属(Sn, Pb, Zn 等)为 50~100℃,铜合金为 100~150℃,铁及合金钢为 150~250℃。

③ 金属液流直径的影响 金属液流直径小、细粉收得率高,但易带来堵嘴致使雾化过程中止的不良后果。通常熔点高于 1 100℃(如铜)金属液流直径选 3~5mm,熔点高于 1 400℃(如钢铁)选 8~100mm。金属液流直径过小还会带来生产率和成球率低等,所以上述工艺参数应根据实际情况综合考虑。

④ 其他因素 喷射参数、金属液流长度、聚粉筒直径、冷却介质等均通过对破碎能、液滴冷却速度、流注导向等因素的影响而起作用。

4) 气体和水雾化工艺

(1) 气体雾化法制取铜及铜合金工艺。

所用设备如图 8-12 和图 8-13 所示。图 8-12 为一次雾化的工装。

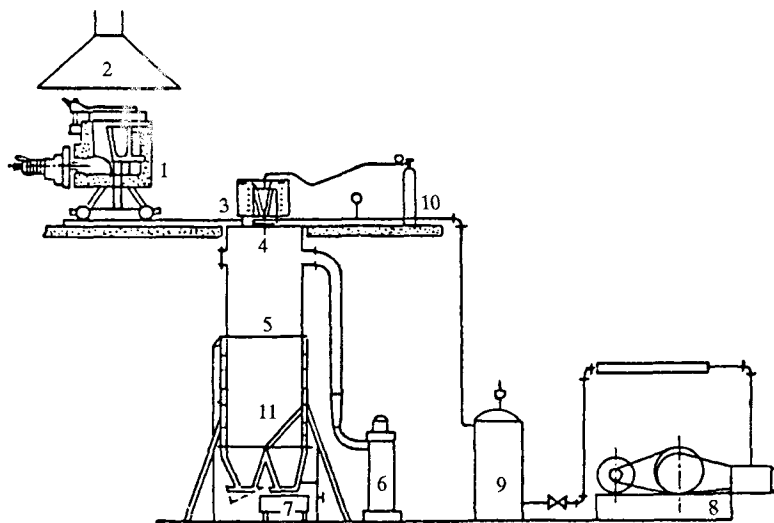


图 8-12 气体雾化制取铜合金粉的设备示意图

1—移动式可倾燃油坩埚熔化炉;2—排气罩;3—保温漏包;4—喷嘴;5—集粉器;
6—集细粉器;7—取粉车;8—空气压缩机;9—压缩空气容器;10—氮气瓶;11—分配阀

金属液一般过热 100~150℃,并注入预先烘烤到 600℃左右的漏包中,金属液流直径 3~5mm,空气压力 0.5~0.7MPa。喷嘴可用环孔或环缝喷嘴,环缝喷嘴用于喷制青铜时,在相同工艺条件下,过 100 目的粉末产出率一般比环孔喷嘴高 30%。雾化粉末喷入干式集粉器,下部有水冷套,粗粉末直接从集粉器下方出口落到振动筛上过筛,中、细粉末从器内抽出,经集细

粉器沉降。更细的粉末进入风选器,抽风机的出口处装有布袋收尘器。

图 8-12 为两级雾化,其制粉过程为:一定过热的金属熔体通过漏包底部小孔流进气体喷嘴,首先被高速气流雾化,经雾化而形成的熔体液滴随即冲撞到高速旋转盘的表面从而再次被破碎。这时,这些更细小的液滴则向圆盘外方向飞行,并被高速的流体冷却介质强制冷却而凝固,从而获得粉粒。两级雾化获得细粉多,平均粒度小于 $20\mu\text{m}$,这是一次雾化所望尘莫及的。

图 8-12 和图 8-13 装置只要熔化设备能满足要求,同样可以用于制取熔点 1400°C 以下的各种金属及合金粉末。

(2) 水雾化法制取铁粉和合金钢粉的工艺

由于水比气体的粘度大且冷却能力强,水雾化法特别适于熔点较高的金属与合金以及制造压缩性好的不规则形状粉末。目前,水雾化法用来喷制铁、低碳钢及合金钢粉是有效的。水雾化法制取铁粉和合金钢粉的设备工艺流程示例如图 8-14 所示。

熔化用电炉可以是感应电炉,也可以是电弧炉。水雾化所使用的水压通常为 $3.5\sim 10\text{MPa}$,喷嘴以前用环形喷嘴,现在发展到使用板状流 V 型喷射的喷嘴。

水雾化时,控制好以下条件可以得细粉末:水的压力高,水的流速、流量大,金属液流直径小,过热温度高,金属的表面张力和粘度小,金属液流长度短,喷射长度短,喷射顶角适当等。控制好以下条件可以得球形粉末:金属表面张力要大,过热温度高,水的流速低,喷射顶角大,液滴飞行路程长等。

水雾化时,金属液过热温度低,水压高,水的流速大,以及液滴飞行路程短可以得到显微组织较细并具有致密颗粒结构的粉末。

2. 离心雾化法(Centrifugal Atomization)

利用机械旋转造成的离心力将金属液流击碎成细的液滴,然后冷却凝结成粉末,就是离心雾化。最早是旋转圆盘雾化,即所谓 D. P. G. 法。后来有旋转水流雾化、旋转电极雾化、旋转坩埚雾化等,下面分别加以简介。

(1) 旋转圆盘雾化

旋转圆盘雾化装置示意图如图 8-15 所示。这种方法可以喷制铁、钢等粉末。

从漏嘴(直径 $6\sim 8\text{mm}$)流出的金属液注,被具有一定压力($0.4\sim 0.8\text{MPa}$)的水引至转动

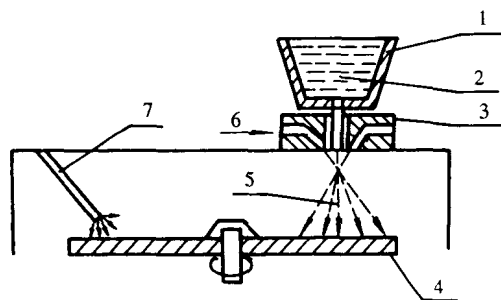


图 8-13 多级雾化装置原理图

1—漏包;2—熔体;3—喷嘴;4—旋转盘;
5—雾化锥;6—高压气流;7—冷却介质

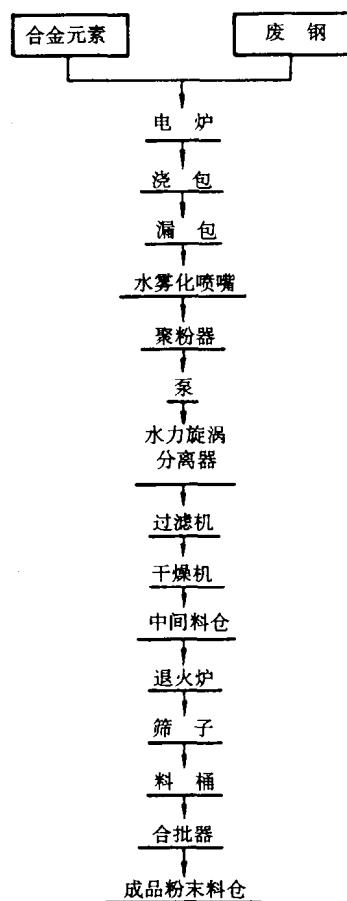


图 8-14 水雾化法生产铁粉和合金钢粉设备工艺流程图

的圆盘上,为圆盘上特殊的叶片所击碎,并迅速冷却成粉末收集起来。通过改变圆盘的转速($1\,500\sim3\,500\text{r/min}$)、叶片的形状和数目,可以调节粉末的粒度。叶片冲击次数低于 $1\,400$ 次/秒时,细颗粒百分比随冲击次数增加而增大。

(2) 旋转水流雾化

水雾化所用的高压水一般由高压水泵获得,但也可以通过高速旋转加速而得到。旋转水流雾化就是利用此原理而设计的。最早由美国钒合金钢公司用来制造不锈钢粉,并取名为罗伯特(Robert)粉碎机,其示意图如图 8-16 所示。

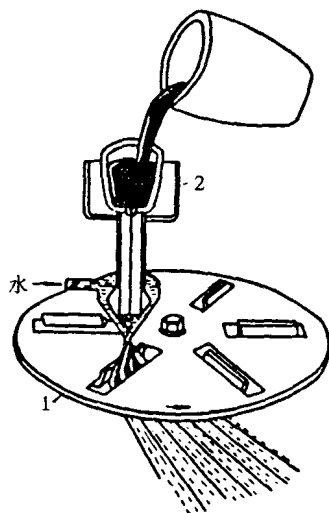


图 8-15 旋转圆盘雾化装置示意图

1—带叶片的旋转圆盘;2—漏包

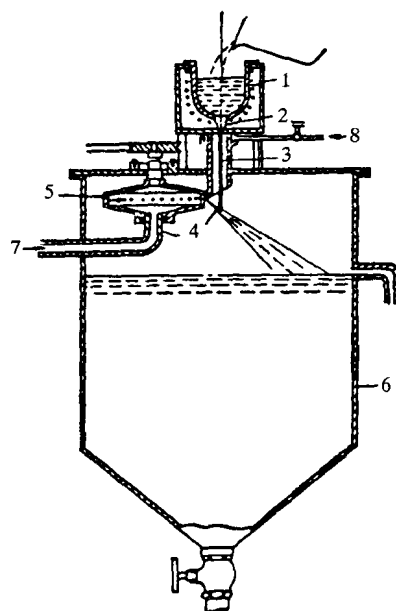


图 8-16 旋转水流雾化装置示意图

1—漏包;2—电热体;3—金属液流;
4—水流;5—环形喷射器;6—雾化室;
7—进水管;8—进气管

合金在容量为 450kg 的感应电炉坩埚内熔化,倒进衬有锆硅酸盐耐火材料的电加热的中间漏包,金属液流从直径为 $4.8\sim5.6\text{mm}$ 的 ZrO_2 漏嘴流入雾化室,被水流击碎。水从带有 16 个孔的转动的环形喷射器喷出,喷射器的转动速度是 $6\,000\text{r/min}$,能保证很好雾化,细粉产出率较高。从雾化室底部出来的粉末含有 $10\%\sim15\%$ 的水分,经过旋转过滤器使含水率降到 $3\%\sim5\%$,再经干燥后送去退火或还原。

此外还有旋转电极法和旋转坩埚雾化法等,主要用于制取难熔金属粉末。

8.1.4 粉末的性能

一种材料制备工艺的成功与否很大程度上取决于对于原材料的充分了解及控制。粉末冶金工艺尤其如此。要在以后的压制及烧结中得到性能一致的产品,关键在于使用性能同一的粉末。粉末的性能包括粉末的化学组成、物理性能、力学性能及工艺性能。粉末的化学组成又包括纯度及杂质的组成和含量。物理性能包括:颗粒形状与结构、颗粒大小和粒度组成、比表面积、颗粒的密度、光学和电学性质,熔点、比热、蒸气压等热学性质,以及磁学性能等。其中,

粉末的粒度、粒度分布、颗粒形状、结构和比表面,这些粉末自身的特性对于粉末的压制和烧结过程中粉末的行为有很大的影响。粉末的力学性能包括硬度、变形能力与变形抗力等。

粉末的工艺性能包括粉末的流动性,松装密度,压制性等等。本节仅简要介绍粉末的粒形、粒度、及其组成,以及粉末的工艺性能。

1. 粉末的粒形、粒度及其组成

(1) 颗粒形状

颗粒的形状主要决定于粉末的制备方法,同时也与物质的分子或原子排列的结晶几何学因素有关。颗粒形状直接影响粉末的流动性、松装密度、气体透过率,对压制性与烧结体强度均有显著影响。

颗粒形状可以笼统地划分为规则形状及不规则形状两大类。前者是指颗粒的外形或结构可用某种几何形状的名称近似地描述。颗粒的形状大致有图 8-17 所示的几种典型形状,另外还有针状、纤维状粉末。颗粒形状与粉末制备方法的关系如表 8-6 所示。

表 8-6 颗粒形状与粉末生产方法的关系

颗粒形状	粉末生产方法	颗粒形状	粉末生产方法
球形	气相沉积,液相沉淀	树枝状	水溶液电解
近球形	气体雾化,置换(溶液)	多孔海绵状	金属氧化物还原
片状	塑性金属机械研磨	碟状	金属旋涡研磨
多角形	机械粉碎	不规则形	水雾化,机械粉碎,化学沉淀

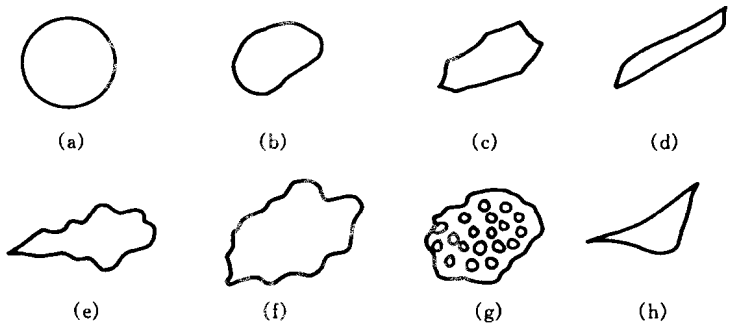


图 8-17 粉末颗粒的形状

(a)球形;(b)近球形;(c)多角形;(d)片状;(e)树枝状;
(f)不规则形;(g)多孔海绵状;(h)碟状

在测定和表示粉末粒形时,通常用形状系数 f 表示,

$$f = \frac{L}{W}$$

式中 L ——颗粒的长度;

W ——颗粒的宽度。

一般 $f=1\sim5$, 当 $f=1$ 时,基本上为球形粉粒。

颗粒的形状主要取决于制粉方法,例如由气、液态转变成的粉末易成球状;由固态转变成的粉末大多呈不规则形状或呈片状。

(2) 颗粒的粒度及其组成

以毫米或微米表示的颗粒的大小称为颗粒直径,简称粒径或粒度。由于组成粉末的无数颗粒的粒径不尽相同,故又用不同粒径的颗粒占全部粉末的百分含量表示粉末的粒度组成,又称粒度分布。因此严格讲,粒度仅指单颗粒而言,而粒度组成则指整个粉末体。但是,通常所说的粉末粒度包含有粉末平均粒度的意义,也就是粉末的某种统计性平均粒径。粉末冶金用金属粉末的粒度范围很广,大致为 $500\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$,可以按平均粒度分为若干等级,见表 8-7。生产机械零件的粉末,大都在 150 目($104\mu\text{m}$)以下,并有 50% 比 325 目($43\mu\text{m}$)还细;硬质合金用钨粉则更细,靠近粒级的下限,所以钨粉或碳化钨的粒级划分要比表中的级别窄得多,一般为 $20\sim 0.5\mu\text{m}$;但是生产过滤器的青铜粉就偏向用粗粉。

表 8-7 粉末粒度级别的划分

级 别	平均粒径范围, μm	级 别	平均粒径范围, μm
粗粉	150~500	极细粉	0.5~10
中粉	40~150	超细粉	<0.5
细粉	10~40		

粉末的粒度和粒度组成主要与粉末的制取方法和工艺条件有关,机械粉碎粉一般较粗,气相沉积粉极细,而还原粉和电解粉则可通过调节还原温度或电流密度,在较宽的范围内改变粒度组成。

粉末的粒度及粒度组成直接影响其工艺性能,从而对粉末的压制及烧结过程以及最终产品的性能产生很大影响。

粉末粒度的测定是粉末冶金生产中检验粉末质量以及调节和控制工艺过程的重要依据。

粉末颗粒形状的复杂性和粒度范围的扩大,特别是超细粉末的应用使得准确而方便地测定粒度变得很困难,因此,目前的测定方法多达几十种。

在工业生产中常用筛分法测定粉末的粒度,通常用筛号(目)表示(每种筛号表示每 6.5cm^2 筛网上的网孔数),目数愈大,筛孔孔径愈小,通过粉末颗粒愈细。

2. 粉末的工艺性能

(1) 松装密度

松装密度是粉末试样自然地充填规定的容器时单位容积内粉末的质量,单位为 g/cm^3 。在粉末压制操作中,常用型腔的装粉量来控制压件的密度和重量,这就要求每次装满型腔的粉末应有严格不变的重量。由于不同粉末的松装密度不同,因此要确定压件的装粉量,必须知道所使用粉末的松装密度。

测定松装密度的方法已经标准化,如图 8-18 所示。测定时将干燥好的粉末通过漏斗小孔装满量杯,刮平后称重,用杯的规定容积去除粉末重量就得到松装密度。松装密度是粉末自然堆积的密度,因而取决于颗粒间的粘附力、相对滑动的阻力以及粉末体孔隙被小颗粒填充的程度。它们与颗粒形状、颗粒的密度和表面状态、粉末的粒度和粒度组成相关。

球形粉末的松装密度最高,片状的最低,而还原粉或电解粉介于这两者之间。

粉末平均粒度细,则易形成“拱桥”效应和互相粘附,妨碍颗粒相互移动,故松装密度减小。粒度组成的影响是:粒度范围窄的粗细粉末,松装密度都较低;当粗细粉末按一定比例混

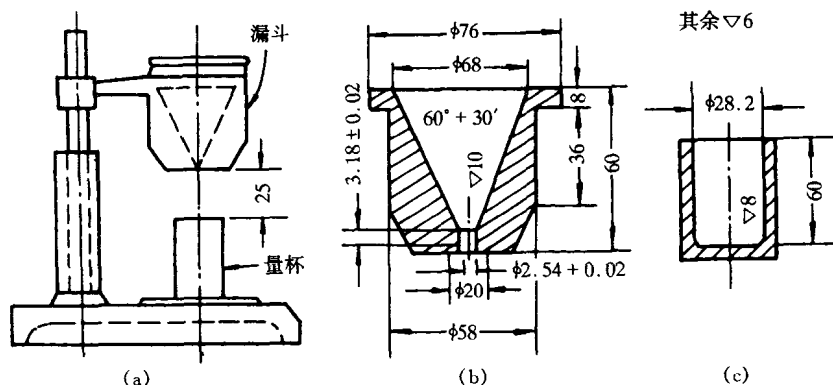


图 8-18 松装密度测定装置之一
(a)装置全貌；(b)流速漏斗；(c)量杯

匀后,可获得最大的松装密度。此时,粗颗粒间的大孔隙可被一部分细颗粒所填充。

(2) 流动性

粉末流动性是 50g 粉末从标准的流速漏斗流出所需的时间,单位为 s/50g, 其倒数是单位时间内流出粉末的重量,俗称为流速。

流动性采用前述测松装密度的漏斗来测定。另外,还可采用粉末自然堆积角实验测定流动性。

流动性也与粉末体和颗粒的性质有关。一般讲,等轴状(对称性好)粉末、粗颗粒粉末的流动性好;粒度组成中,极细粉末占的比例愈大,流动性愈差,但是,粒度组成向偏粗的方向增大时,流动性变化不明显。

流动性还与颗粒密度和粉末松装密度有关。如果粉末的相对密度(松装密度与理论密度之比)不变,颗粒密度愈高,则流动性愈好;如果颗粒密度不变,相对密度的增大会使流动性提高。

另外,流动性也同松装密度一样受颗粒间粘附作用的影响,因此,颗粒表面如果吸附水分、气体或加入成形剂会减低粉末的流动性。

粉末流动性直接影响压制操作的自动装粉和压件密度的均匀性,因此是实现自动压制工艺中必须考虑的重要工艺参数。

(3) 压制性

压制性是压缩性和成形性的总称。压缩性代表粉末在压制过程中被压紧的能力,在标准的模具中在规定的润滑条件下加以测定,用规定的压力下粉末所达到的压坯密度表示。通常也可以用压坯密度随压制压力变化的曲线图表示。成形性是指粉末压制后,压坯保持既定形状的能力,用粉末得以成形的最小的单位压制压力表示,或者用压坯的强度来衡量。

影响压缩性的因素有颗粒的塑性或显微硬度。塑性金属粉末比硬、脆材料粉末的压缩性好;球磨过的金属粉末经退火后塑性改善,压缩性提高。金属粉末内含有合金元素或非金属杂质时会降低粉末的压缩性。颗粒形状和结构也明显影响压缩性,例如,雾化粉末比还原粉的松装密度高,压缩性也就好。凡是影响粉末密度的一切因素都对压缩性有影响。

成形性受颗粒形状和结构的影响最为明显:颗粒松软、形状不规则的粉末,压紧后颗粒的

联结增强,成形性就好,例如还原铁粉就比雾化铁粉的压坯强度高。

在评价粉末的压制性时,必须综合考虑压缩性和成形性。一般说来,成形性好的粉末,往往压缩性差;相反,压缩性好的粉末,成形性差。例如,松装密度高的粉末,压缩性好,但成形性差;细粉末的成形性好,而压缩性却较差。

8.2 成形

成形是粉末冶金工艺过程的第二道基本工序,是使金属粉末密实成具有一定形状、尺寸、孔隙度和强度的坯块的工艺过程。成形分普通模压成形和特殊成形两大类。模压成形是将金属粉末或混合料装在钢模内压制成形。由于粉粒之间、粉粒与模壁、模冲之间存在摩擦造成压力分布不均匀,导致压坯内密度和强度分布不均,从而引起压制过程中一系列复杂现象。下面将对这些做初步分析。

8.2.1 成形前的原料准备

成形前要对粉料作一些处理,包括:退火、筛分、混料、制粒、加润滑剂等。

1. 退火

(1) 退火的目的

① 提高粉末的纯度 消除部分氧、碳及其易挥发的杂质,特别是存放久的粉表面有不同程度的氧化,需在退火中还原。

② 消除加工硬化,稳定晶体结构 特别是球磨制粉,退火消除加工硬化可改善粉末成形性,稳定晶体结构以预防后续工序中因晶型转变导致体积变化而出现分层、开裂等废品。

③ 表面钝化 因超细粉末往往具有自燃性,退火使表面钝化,预防粉末自燃氧化。

(2) 退火工艺

退火工艺包括退火温度、时间、介质的确定。退火温度一般选该金属熔点的 $0.5 \sim 0.6 T_m$ 。但也要具体分析,例如为了提高纯度可选稍高一点的温度,但有些金属退火温度超过一定值时会出现粉末粘结,如电解铜粉取 300°C ,但不能超过 500°C ;电解铁粉和电解镍粉取 700°C ,但不得超过 900°C 。退火时间通常取 1h 左右,视粉粒度和氧化程度而定。介质一般选用氢气或分解氨,有时也用真空或惰性气体保护。

2. 筛分

筛分的目的在于把颗粒大小不同的原始粉末进行分级。通常用标准筛网制成的筛子或振动筛来筛分,对钨、钼等难熔金属的细粉或超细粉末则用空气分级的方法。在硬质合金生产中,筛分(擦筛)也可用来制粒。

3. 混料

混料是将不同成分、粒度的粉末混合均匀,生产上也称合批。压形中需要添加的润滑剂、成形剂、造孔剂等也可以通过混料均匀加入。

(1) 混料方法

主要有机械法和化学法。

机械法混料是使用最广泛的物理方法,混料过程中无化学反应。机械法又分干混和湿混。干混常用于铁制品、钨粉和碳化物生产中,也常用于有色金属粉末制品。湿混常用于硬质合金生产以及比重差大的多种金属粉混料中,湿混介质为酒精、丙酮、汽油等,其加入量要适当,以免使料浆体积过大或粘度过大。混料中加入适量(有时不加)球以提高效率。混料常用设备为

球磨机、V 型混料器、锥形混料器、酒桶式混料器等。

化学法混料是将粉末与添加剂的盐溶液均匀混合,经沉淀、干燥或溶解、还原处理而得到均匀的混合物。如 W-Ni-Cu 高比重合金即是 将钨粉与硝酸镍、硝酸铜或氯化铜的水溶液混合,边干燥边搅动,使每个钨颗粒上均包 覆一层铜、镍盐的液膜,而后将干燥的粉溶 解还原,则得到钨粒表面包有一层铜、镍粉, 还原后得均匀分布的 W-Ni-Cu 粉。化学法 的缺点是操作麻烦,劳动条件差,分解物有 污染。

(2) 粉末混料均匀性的检测

目前尚无理想的仪器和方法来检测粉末混料的均匀性,实践中是通过对混合的物料进行工艺检测来确定的。即检验粉末的粒度组成、松装密度、流动性、压制性、烧结性以及制品的物理和力学性能。

为改善粉末的压制性,降低压制压力、改善压块密度分布、增强压块强度而混入润滑剂和成形剂。

4. 制粒

为了改善粉末的流动性,适应自动压形的需要,将小颗粒的粉末制成大颗粒或团粒的工序,常用于硬质合金及钨制品成形中。钨粉制粒时还添加粘合剂(聚乙烯醇溶液),这种粘合剂在预烧中可以排除而不影响产品质量。

制粒用设备有圆筒形制粒机、圆盘制粒机和擦筛机等,有时也用振动筛进行。

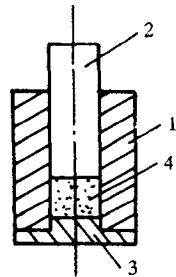


图 8-19 压制示意图
1—阴模;2—上模冲;
3—下模冲;4—粉末

8.2.2 金属粉末的压制过程

1. 粉末压制现象

粉末料在压模内的压制如图 8-19 所示。

压形时,压力经上模冲传向粉末时,粉末在某种程度上表现出与液体相似的性质——力图向各个方向流动,于是引起垂直于压模壁的压力——侧压力。

压形时由于粉末自身运动吸收能量,也由于摩擦力的影响,粉末在压模内所受压力分布是不均匀的,在高度上出现明显的压力降。粉末由于受力而发生弹性变形和塑性变形,压块内存在很大的内应力,当外力卸除后,压坯便出现膨胀现象——弹性后效。

2. 金属粉末压制时的位移和变形

通过压制粉末变成有一定强度和形状的压坯,说明压制中粉末有位移和变形。

(1) 粉末位移

压制中粉末在压制力作用下的位移如图 8-20 所示。

粉末在松装堆集时,由于表面不规则,彼此之间有摩擦,颗粒相互搭架而形成拱桥孔洞的现象,叫做拱桥效应。

粉末体具有很高的孔隙度,如还原铁粉的松装密度一般为 $2\sim 3\text{g}/\text{cm}^3$,而致密铁的密度是

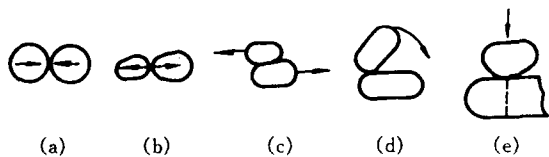


图 8-20 粉末位移的形式(3)

(a)粉末颗粒的接近;(b)粉末颗粒的分离;(c)粉末颗粒的滑动;(d)粉末颗粒的转动;(e)粉末颗粒因粉碎而产生的移动

7.8g/cm³;工业用中颗粒钨粉的松装密度是3~4g/cm³,而致密钨的密度是19.3g/cm³。当施加压力时,粉末体内的拱桥效应遭到破坏,粉末颗粒便彼此填充孔隙,重新排列位置,增加接触。

(2) 粉末的变形

粉末受压力后,有下模冲阻止粉末的自由运动,这就在粉体内产生应力,粉体在应力作用下产生变形,变形可能有三种情况:

- ① 弹性变形;
- ② 塑性变形;
- ③ 脆性断裂。

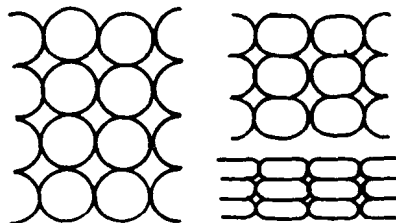


图 8-21 压制时粉末的变形

粉末的变形如图 8-21 所示。由图可知,当压力增大时,颗粒发生移动、转动,以致发生弹性变形,使颗粒间由点接触到增大接触面积,压力继续增大,超过金属粒的弹性强度时,颗粒进入塑性变形,接触面增大,当压力超过破坏强度时颗粒发生断裂。这样通过变形,粉粒间接触面增大,互相粘结、咬合,强度就提高了。

3. 金属粉末的压坯强度

压形中通过粉粒变形达到颗粒间互相机械咬合、塑性变形后粘合而提高强度,一般情况下前者是重要的,对有些高强度金属粉,往往要预先加入成形剂才能提高压坯强度,如前面所述硬质合金混料,钼粉制粒中所添加的汽油、橡胶溶液和聚乙烯醇溶液就起这种作用。

压坯需要一定的强度以保证向后续工序(预烧)转移中保持不掉边、掉角。目前对压坯强度的测量是用压坯抗弯强度试验和测定压坯边角稳定性的转鼓试验法。

抗弯强度的试样:宽 12.7mm,厚 6.35mm,长 31.75mm,在标准测定装置中测破断负荷。按下式计算

$$\sigma_{bb\text{压坯}} = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (8-6)$$

式中 $\sigma_{bb\text{压坯}}$ ——压坯抗弯强度(Pa);

P ——破断负荷(N);

l ——试样支点间距(mm);

b, h ——分别为试样宽和厚度(mm)。

转鼓试样尺寸:直径 12.7mm,厚 6.35mm,装入 14 目的金属网制鼓筒中,以 87r/min 的转速转 1 000r 后测压坯失重率,其计算式如下:

$$S = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (8-7)$$

式中 S ——试样失重(%)

A, B ——分别为试样的始、末质量(g)。

8.2.3 压制压力与压坯密度的关系

1. 金属粉末压制时压坯密度的变化规律

粉末体受压后发生位移和变形,在压制过程中随着压力的增加,压坯的相对密度出现有规律的变化,通常将这种变化假设为如图 8-22 所示的三个阶段。

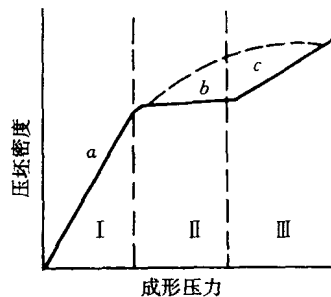


图 8-22 压坯密度与成形压力关系

第Ⅰ阶段,在这阶段内,由于粉末颗粒发生位移,填充孔隙,因此当压力稍有增加时,压坯的密度增加很快,所以,此阶段又称为滑动阶段。

第Ⅱ阶段,压力继第Ⅰ阶段施压后继续增加时,压坯的密度几乎不变。这是由于压坯第Ⅰ阶段压缩后其密度已达到一定值,粉末体出现了一定的压缩阻力,在此阶段内,虽然加大压力,但孔隙度不能减少,因此密度也就变化不大。

第Ⅲ阶段,当压力继续增大超过某一定值后,随着压力的升高,压坯的相对密度又继续增加,因为当成形压力超过粉末的临界应力后,粉末颗粒开始变形,由于位移和变形都起作用,因此,压坯密度又随之增加。

应当指出,上述三个阶段是为了讨论问题而假设的理想状态,实际情况是复杂的。在第Ⅰ阶段,粉末体的致密化虽然以粉末体的位移为主,但同时也必然会有少量的变形;同样,在第Ⅲ阶段,致密化是以粉末颗粒的变形为主,而同时伴随着少量的位移。

其次,第Ⅱ阶段的存在情况也是根据粉末种类的不同而有差异的。硬而脆的粉末,其第Ⅱ阶段较明显,曲线变得较平坦;而塑性好的粉末其第Ⅱ阶段则不明显,如压制铜、锡、铅等塑性很好的金属粉末时,第Ⅱ阶段基本消失,如图 8-23 所示。

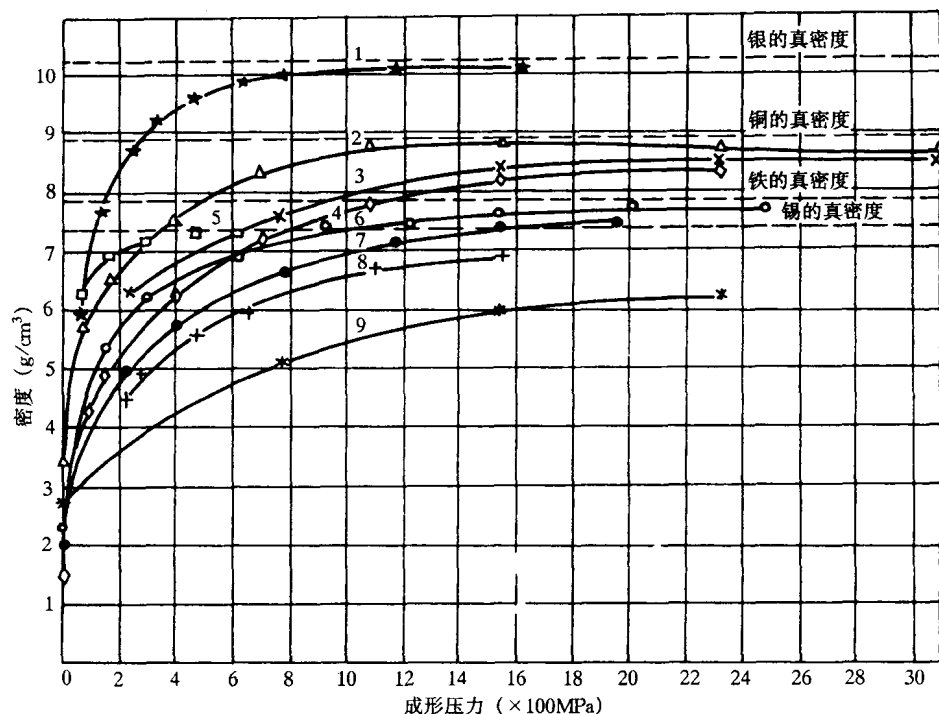


图 8-23 各种粉末的成形压力和压坯密度的关系

1—结晶银粉—100 目;2—粗电解铜粉;3—析出细铜粉;4—电解细铜粉;5—喷雾锡粉—325 目;
6—软纯电解铁粉;7—氢还原铁粉—100 目;8—纯铁粉;9—退火粉碎钢粉—100 目

2. 压制过程中压制压力与压坯密度的关系

成形是仅次于烧结的一个主要工序,尽管对压制过程压力与密度变化的关系研究很多,但各种理论均有相当大的局限性。从图 8-23 的实验曲线可知,二者间变化强烈者为压制初期,即属于颗粒弹性变形范围以内,所以实际应用对符合弹性体假设的理论用得较多,这些理论中

以巴尔申压制理论最受到重视。

巴氏理论认为,压制中粉末体为完全弹性体,即应力与应变成正比。即

$$d\sigma = \frac{dP}{A} = \pm K dh \quad (8-8)$$

式中 P ——压力;

A ——横断面积;

σ ——应力 $= \frac{P}{A}$;

K ——常数

dh ——物体高度变化的无限小增量。

巴氏公式的表达式

$$\frac{dP}{d\beta} = -LP; \quad (8-9)$$

$$\lg P_{\max} - \lg P = L(\beta - 1); \quad (8-10)$$

$$\lg P_{\max} - \lg P = m \lg \beta \quad (8-11)$$

式中 P_{\max} ——相应于压至最紧密状态($\beta=1$)时的单位压力;

L ——压制因素,反映压制时的应力-应变比,其物理意义相当于虎克定律的比例系数;

m ——系数;

β ——相对体积, $\beta = \frac{1}{1-\theta}$, θ ——孔隙度;

8.2.4 压制过程中力的分析

压制过程中压坯所受的力除正压力外,还有侧压力、粉粒间内摩擦力和粉对模壁的摩擦力,以及脱模时的脱模压力,这些力都对压坯起不同的作用。受力分析的目的是促使压制过程经济有效地进行;对压坯质量、密度分布、脱模开裂等进行分析,查找原因。通常压制过程所施加的力,消耗于两方面, P_1 消耗于粉末移动、变形、克服内摩擦,称净压力; P_2 用来克服粉体与模壁的外摩擦,所以压制过程所施加的力

$$P = P_1 + P_2 \quad (8-12)$$

1. 侧压力和模壁摩擦力

(1) 侧压力

通常把压制过程中由正压力所引起的模壁阻碍粉体运动所施给粉体的压力称侧压力。为了分析受力情况,可取一小立方体进行研究,如图 8-24 所示。由于 P_2 的影响,压力不能均匀地全部传递,也就是说,侧压力始终小于压制压力。

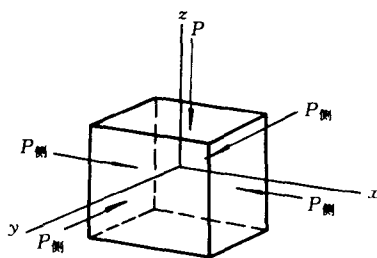


图 8-24 压坯受力示意图

当压坯受 $P(z$ 方向)作用时, z 向会缩短,而相应的 y, x 方向会胀开。根据材料力学的知识三个方向的力引起 y 轴方向的变形如下:

$$\Delta l_{y1} = \nu \frac{P}{E}, \Delta l_{y2} = \nu \frac{P_{\text{侧}}}{E}, \Delta l_{y3} = \frac{P_{\text{侧}}}{E}$$

因为

$$\Delta l_{y1} + \Delta l_{y2} = \Delta l_{y3}$$

令 $\frac{\nu}{1-\nu} = \xi$

式中 Δl_{y_1} —— z 方向正压力引起 y 轴方向产生的膨胀；

Δl_{y_2} —— x 方向侧压力引起 y 轴方向产生的膨胀；

Δl_{y_3} —— y 轴方向的侧压力引起的压缩；

ν ——泊松比；

E ——弹性模量；

μ ——摩擦系数；

ξ ——侧压系数。

可得到：

$$P_{\text{侧}} = \xi P = \frac{\nu}{1-\nu} P \quad (8-13)$$

应当说明，上式所得 $P_{\text{侧}}$ 为平均值，实际上由于沿 z 方向 P 是变化的，从上模冲至下模冲逐步减小，所以沿高度方向侧压力也是变化的。侧压系数 ξ 也随压坯密度变化而不同。图 8-25 表明 ξ 、 $P_{\text{侧}}$ 和压坯密度的关系。则时侧压系数也与压力有关，这在表 8-8 中可以得到证明。

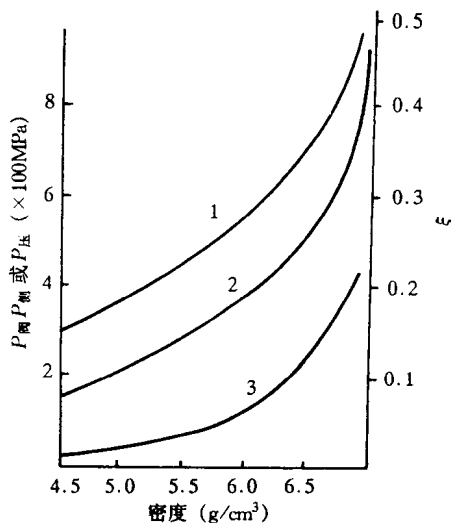


图 8-25 压制压力、侧压系数、侧压力与压坯密度的关系

1—压制压力；2—侧压系数；3—侧压力

表 8-8 侧压系数与压力及密度的关系

压块密度(g/cm³)	压力(×0.1MPa)	侧压力(×0.1MPa)	侧压系数, ξ
4.52	1 488.3	223.1	0.150
4.92	2 056.5	370.1	0.180
5.17	2 597.8	509.1	0.196
5.51	3 166.6	752.1	0.247
5.76	3 752.3	1 069.4	0.285
6.00	4 347.0	1 434.5	0.330
6.17	4 762.6	1 652.6	0.347
6.40	5 493.2	2 120.3	0.386
6.51	6 088.6	2 435.4	0.400
6.61	6 665.5	2 786.1	0.418
6.73	7 349.1	3 160.1	0.430
6.88	7 804.8	3 590.2	0.460
6.94	8 954.5	4 630.5	0.495

由上述分析可知，侧压力在压制过程中的变化是很复杂的。它对压坯的质量有直接的影响，而要直接准确地测定又颇感困难。国内外粉末冶金工作者在设计压模时，一般采用侧压系

数为 $\xi=0.25$ 左右。

(2) 模壁摩擦力

模壁摩擦力在压制中造成的压力损失是可观的,在没有润滑的情况下,可达 60%~90%,这也是引起压坯密度沿高度方向分布不均的原因。摩擦力的大小与摩擦系数 μ 有关

$$\text{即 } P_{\text{摩}} = \mu \cdot P_{\text{侧}} = \xi P_{\text{压}} \cdot \mu \quad (8-14)$$

$$\text{所以 } P_{\text{摩}} = \mu \xi P_{\text{压}} \quad (8-15)$$

影响 $P_{\text{摩}}$ 的因素有:凡影响到摩擦系数和接触面积(侧面积)的因素均影响 $P_{\text{摩}}$,这些因素包括:压坯、原料与压模材料的摩擦系数,二者的粘结情况、模壁的光滑情况及表面状况(是否涂有润滑剂),压坯的高度和直径,即比表面大小。关于压坯尺寸的影响可用图 8-26 解析说明。

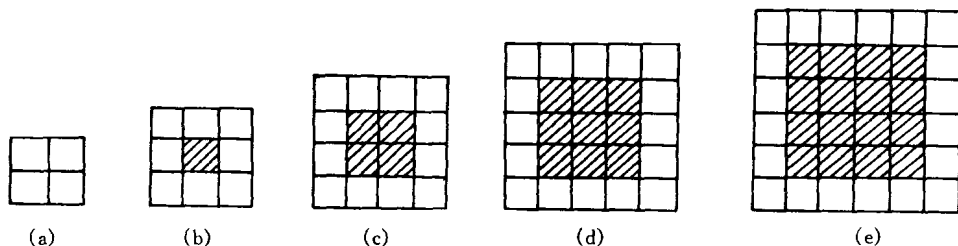


图 8-26 粉末压坯与模壁接触的断面示意图

假设一个小方块代表一颗粉,其中阴影部分为不与模壁接触的粉粒,图 8-26 说明,当坯块尺寸变大时,不与模壁接触的部分增加,而与模壁直接接触的颗粒数相对量减小,正是减少的这部分承受摩擦影响。所以,压坯尺寸越大,消耗于克服外摩擦损失的压力越小。表 8-9 也说明了这点。

表 8-9 压坯尺寸与压坯比表面积的关系

压坯边长(cm)	总表面积(cm^2)	体积(cm^3)	比表面积(cm^2/cm^3)
1	6	1	6
2	24	8	3
3	54	27	2
4	96	64	1.5
5	150	125	2.2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

由表可知,随着压坯尺寸的增加,压坯的比表面积相对减小,即压坯与模壁的相对接触面积减小,因而消耗于外摩擦的压力损失便相应减小,所以对于尺寸大的压坯所加的单位压制压力比小压坯所需的要相应减少。

如上所述,外摩擦力造成了压力损失,使得压坯的密度分布不均匀,甚至还会产生因粉末不能顺利充填某些棱角部位而出现废品。

为了减少因摩擦出现的压力损失,可以采取如下措施:

- ① 添加润滑剂;

- ② 提高模具光洁度和硬度；
- ③ 改进成形方式如采用双向压制等

摩擦力对于压形虽然有不利方面,但也可以利用来改进压坯密度的均匀性,如带摩擦芯杆或浮动压模的压制。

2. 脱模压力

使压坯由模中脱出所需的压力称为脱模压力。它与压制压力、粉末性能、压坯密度和尺寸、压模和润滑剂等有关。

脱模压力与压制压力成正比,取决于摩擦系数和泊松比,脱模压力主要消耗于克服压坯与模型的摩擦力。

3. 弹性后效

在压制过程中,当除去压制压力并把压坯压出压模之后,由于内应力的作用,压坯发生弹性膨胀,这种现象称为弹性后效。

弹性后效通常以压块胀大的百分数表示

$$\delta = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100\% = \frac{l - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (8-16)$$

式中 δ ——沿压坯高度或直径的弹性后效；

l_0 ——压坯卸压前的高度或直径；

l ——压坯卸压后的高度或直径。

弹性膨胀现象的原因是:粉末体在压制过程中受到压力作用后,粉末颗粒发生弹塑性变形,从而在压坯内部聚集很大的内应力——弹性内应力,其方向与颗粒所受的外力方向相反,力图阻止颗粒变形。当压制压力消除后,弹性内应力便要松弛,改变颗粒的外形和颗粒间的接触状态,这就使粉末压坯发生膨胀。由于压坯内应力不均匀,导致弹性后效各个方向也不相同,压坯沿压制方向的尺寸变化达 5%~6%,而垂直于压制方向上的变化为 1%~3%。径向弹性后效是引起脱模时压坯沿周边分层开裂的原因。径向弹性后效与压力的变化如图 8-27。

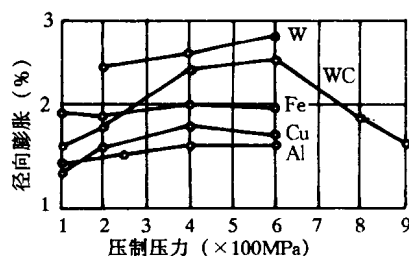


图 8-27 径向弹性后效与压制压力的关系

影响弹性后效的因素很多,凡能影响到压制压力、摩擦力、内摩擦的因素均能影响弹性后效。

8.2.5 压坯密度的分布

1. 压坯中密度分布的不均匀性

压坯的密度分布,沿高度方向和横断面上是不均匀的。实验证明,密度和硬度的变化是相似的。如图 8-28 和图 8-29 所示:与模冲相接触的压坯上层,密度和硬度都是从中心向边缘逐步增大的,顶部的边缘部分密度和硬度最大,在压坯的纵向层中,密度和硬度沿着压坯高度从上而下降低,这是由于压力与摩擦力对粉粒迁移的作用影响所致。

2. 影响压坯密度分布的因素

(1) 压坯尺寸的影响

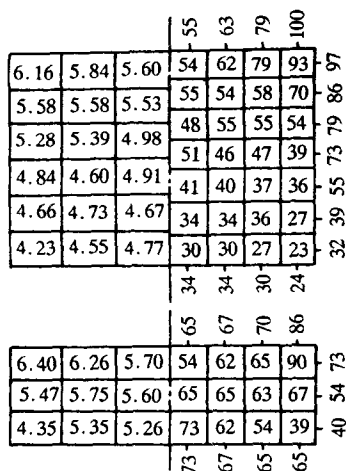


图 8-28 还原铁粉压坯中密度和硬度的分布状况
压模直径 $\phi 72\text{mm}$; 压制压力 550~680MPa
粉末质量上图 3kg; 下图 1kg。图左为密度(g/cm^3)
图右为硬度 $\text{HB} \times 10\text{MPa}$

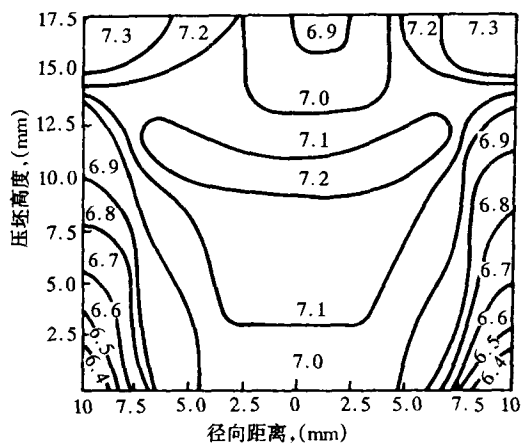


图 8-29 镍粉压坯的密度分布
压力 $P = 700\text{MPa}$; 阴模直径
 $D = 20\text{mm}$; 高径比 $H/D = 0.87$

高度增加,各部密度差加大,而直径增大,密度分布更均匀,即压坯的高径比越大,密度差越大,变形越不均匀。

(2) 模壁状况

模壁光滑,有润滑剂,摩擦力减小,密度分布均匀性好。

(3) 压制方式

图 8-30 和图 8-31 表示单向与双向压制(上下同时加压)时压坯中的密度分布情况。图 8-30(b)和图 8-31 的 3 表明双向压制时压坯密度分布趋于均匀。

实践中,对高径比很大的长细套筒件采用带有浮动阴模或摩擦芯杆的压模,利用摩擦力的压制方法。因为芯杆可以带动粉末与其接触的部分运动,也使得压坯密度沿高度分布均匀。

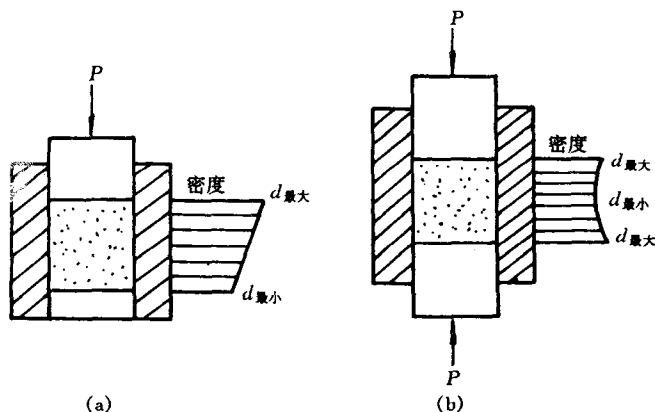


图 8-30 单向压制与双向压制压坯密度沿高度方向的分布
(a) 单向压制; (b) 双向压制

由于压坯中密度分布不均匀的原因是外摩擦力,所以对形状复杂的工件压制时,使模具各处(与粉接触)外摩擦力趋向一致是工模具设计的原则。对特殊要求、难成形的粉末及压坯还可采用基本无外摩擦影响的等静压成形。

8.2.6 影响压制过程的因素

影响压制过程的因素很多,如粉末性能、润滑剂和成形剂、压制方式等。

1. 粉末性能对压制过程的影响

(1) 粉末力学性能的影响

主要指粉末的硬度、变形能力与变形抗力以及粉末对模具的粘合性能。一般粉末硬度大,模具损耗大;韧性好、压坯强度高。但粉末的变形抗力特别是弹性强度大的材料,如 ODS 合金,弹性强度大,压形后脱模时,压坯一出模口,外力消失,加上粉粒本身强度高、压形时很少塑性变形、颗粒间结合强度低,这样在大的弹性恢复应力作用下往往散成一堆粉而不成形,这类粉又不能添加润滑剂和成形剂,所以往往采用等静压成形。又如铜粉压制中,在无润滑剂条件下,由于铜与铁互扩散,在压制压力下扩散加强,造成铜粉粘模,往往在压模内表面粘一层铜,与镀铜相似,造成模具损坏,极大地缩短模具寿命。

(2) 粉末纯度的影响

粉末纯度的影响反映在几个方面:金属纯度高,韧性好;化学成分复杂,粉粒强度高,脆性大,特别有化合物存在时;粉末氧化则压形时有氧化皮脱落、硬度增加,这些都直接影响压坯的密度、强度、模具寿命等。

(3) 粉末特性

粉末特性的影响反映在三方面:第一是粒度和粒度组成,一般粒度越细,流动性差,容易形成拱桥效应,但颗粒间接触面相应增多,粉末成形性好。单一粒度,颗粒间隙无填充,成形性和压制性都不理想,所以实际使用中以粒度分布宽的较细粉末较好,现在一般取用的粉末用过 200 目的不同粒度组成粉。第二是粉末形状,涉及颗粒间接触面积大小,所以树枝状粉(电解粉)和异形粉(水雾化粉)比球形粉(气雾化粉)的压制成形性好。若作过滤器用粉则要求具有连通孔,均匀大小的孔,所以就选用粒度组成范围很窄的球形粉末。第三是粉末的松装密度,主要影响模具设计。松装密度小,模具的高度、模冲长度就加大。所以对粉末的这几点要求也是必须明确的。

2. 润滑剂和成形剂对压制过程的影响

成形剂是为了改善粉末成形性能而添加的物质,可以增加压坯的强度;润滑剂是降低粉末颗粒与模壁和模冲间的摩擦,改善密度分布,减少模具磨损和有利于脱模的一种添加剂。

(1) 润滑剂和成形剂的种类和选择原则

不同粉末选择的润滑剂和成形剂不同。铁基粉末冶金常用:硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸钡、硬脂酸锂、硬脂酸钙、硬脂酸铝、硫磺、二硫化钼、石墨粉和机油等。硬质合金常用:合成橡胶、石蜡、聚乙烯醇、乙二脂、松香等。其他粉末用:淀粉、甘油、凡士林、樟脑、油酸等。使用时或配料混料加入,或预先溶成溶液加入而后让液体介质挥发,这些液体介质包括:水、酒精、汽油、丙

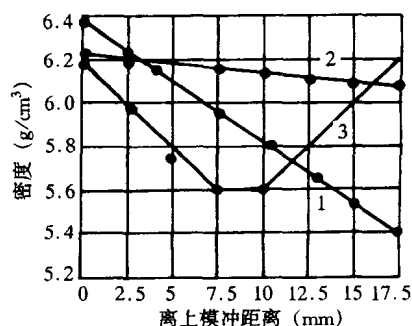


图 8-31 电解铜粉压坯的密度沿高度的变化

1—单向压制,无润滑剂;2—单向压制,添加 4% 石墨粉;3—双向压制,无润滑剂

酮、苯、四氯化碳等。

所选用润滑剂和成形剂应满足下列要求:

- ① 适当的粘性、良好的润滑性,易与粉末混合均匀。
- ② 不与粉末发生化学反应,预烧时易排除,不损害粉末、器皿,不污染环境,不损坏设备。
- ③ 混合后对粉末的松装密度的流动性影响不大。
- ④ 不影响产品性能和外观质量。

(2) 润滑剂和成形剂的用量

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

3. 压制工艺的影响

压制工艺是指加压方式、速度、保压时间以及加压过程的附加条件。目的均是为了促使压坯密度均匀、外观美观,边、角填充好等。前面已介绍双向压制比单向好,等静压比模压好。粉末在压制过程中是接触冲头的部分粉末首先发生移动,吸收一部分能量后将压制压力传递到第二层粉粒,依次传递下去。所以压制时加压速度就有影响。对小尺寸压件加压速度反映不明显,大尺寸压件就不同,模冲接触粉部分的摩擦力影响随压坯尺寸加大而增加,所以实践中小尺寸压件用冲床压形,而大尺寸压件则采用油压机压形。但当压形速度达音速时则属于高能冲击成形,情况发生变化,不在此例。加压过程既有压力传递、损耗、颗粒变形也会造成应力弛豫,粉末运动也需要时间,所以压制中有保持过程效果较好。保压时间的长短视具体情况而定,理论上认为应与应力弛豫时间相当,过长无效。

压制过程中对复杂形状压件,为了边、角处的填充,有时附加振动。振动成形不仅可以提高致密、均匀性,而且可以降低压制压力。

为了特殊的需要,如制作粉末冶金磁性材料,为了尽可能地将每个粉粒按同一磁场方向排列,采用附加磁场的磁场压形,即模具、粉均在一强大磁场中进行加力压形。

8.2.7 特殊成形

特殊成形方法按其工作原理和特点分为等静压成形、连续成形(粉末轧制、粉末挤压)、无压成形(粉浆浇注)、高能成形等统称为特殊成形。

1. 等静压成形

等静压成形(Isostatic Forming)又分冷等静压成形和热等静压成形。等静压由于几乎没有外摩擦力影响以及三向均匀加压(x, y, z 方向压力相等)而带来一系列优点:压坯强度高(可直接上车床加工)、不受压坯形状限制、密度分布均匀、几乎可压制任何粉末、模具成本低(橡胶或塑料)。其不足之处是生产率低、设备投资大。

(1) 冷等静压

冷等静压的工作原理如图 8-32 所示,借助于高压泵的作用把流体介质(气体或液体)压入耐高压的钢体密封容器内;高压流体的静压力直接作用在弹性模套内的粉末上;粉末体在同一时间内在各个方向上均衡地受压而获得密度分布均匀和强度较高的压坯。

冷等静压的工艺过程有:模具材料的选择和模具制造;粉末料的准备以及将粉料装入模袋;密封、压制和脱模。

模具材料要求:

① 有一定的弹性和强度,装粉时能保持原来的形状;

② 有较高的抗磨性能且易于加工;

③ 不与压力介质发生物理化学作用;

④ 材料不易粘在压坯上,使用寿命长、便宜。可选用的材料见表 8-10。

表 8-10 某些弹性体的性质

名 称	硬度范围 (肖氏)	室温抗拉强度 (MPa)	室温下延伸率 (%)
天然橡胶	20~100	7~28	100~700
硅橡胶	20~95	3.4~8.2	50~800
聚丁二烯	30~100	7~21	100~700
聚异戊二烯	20~100	7~28	100~750
聚氯丁烯	20~90	7~28	100~700
聚异丁烯	30~100	7~22	100~700
聚氨基甲酸酯	62~95	7~57	100~700
聚氯乙烯	65~72	12~18	270

用橡胶作模具工艺过程长。近来用热塑性软树脂作模具,可通过调剂增塑剂的成分和含量控制模具的软硬。典型的配方:取氯乙烯树脂 100 份,苯二甲酸二辛脂(或苯二甲酸二丁脂)100 份,三盐基硫酸铅 3~5 份;硬脂酸 0.3 份。

软模制作:先将三种料粉混合倒入苯甲酸二辛脂(或二丁脂)的溶液中搅拌成料浆,再将钢模在电烘箱中加热到 140~170℃,预热 3~5min(大件可延至 20~30min),然后将钢模浸入料浆到一定厚度,再入烘箱加热至 160℃,二次浸渍,再加热至 160~180℃,如此进行直到要求的厚度,最后入箱加热,160~180℃保温 1~1.5h 塑化处理,然后出箱冷却,待冷到不烫手时,将塑料模剥下供使用。注意,加热时是挂在烘箱内,下面用盘子接着流下来的料浆,以防损坏设备。

(2) 热等静压

把粉末压坯或把装入特制容器内的粉末体(称粉末包套)置入热等静压机高压容器中(如图 8-33 所示),施以高温和高压,使这些粉末体被压制和烧结成致密的零件或材料的过程称为粉末热等静压制。这一过程的工艺原理是,粉末体(粉末压坯或包套

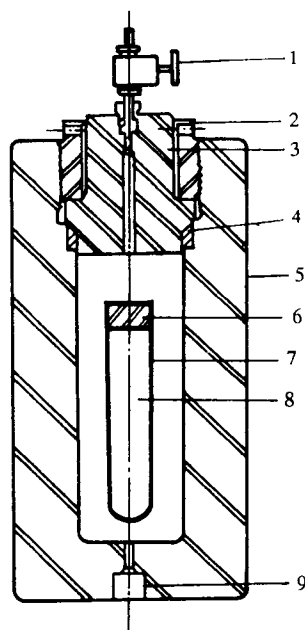


图 8-32 等静压制原理图

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

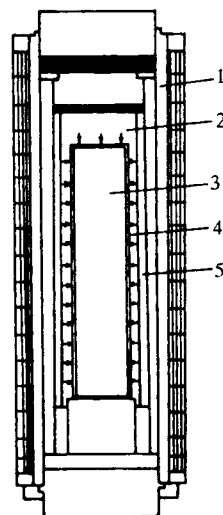


图 8-33 热等静压制原理

1—压力容器;
2—气体压力介质;3—压坯;
4—包套;5—加热炉

内的粉末)在等静压高压容器内同一时间经受高温和高压的联合作用,强化了压制与烧结过程,降低了制品的烧结温度,改善了制品的晶粒结构,消除了材料内部颗粒间的缺陷和孔隙,提高了材料的致密度和强度。

热等静压法是消除制品内部残存微孔隙和提高制品相对密度的有效方法。目前已有许多金属粉末或非金属粉末采用热等静压法压得接近理论密度值的制品和材料,如表 8-11 所示。

表 8-11 热等静压制某些材料的密度值

名 称	压制温度(℃)	压制压力($\times 0.1\text{MPa}$)	密度,理论值(%)
铍(Be)	760~780	700~1 050	99.80
钼(Mo)	1 350	1 000	99.90
工具钢	1 100~1 150	1 000	99.99~100
硬质合金(YG10)	1 245~1 360	1 000~1 500	99.99~99.999
Al_2O_3	1 350	1 000	99.99
ZrC	1 350	1 000	99.95
SiN	1 700~1 800	1 000	99.99

众所周知,密度是金属材料的一项主要综合性能。对粉末冶金制品来说,密度更为重要,随着材料相对密度的提高其它性能自然会相应提高。所以,热等静压制已成为现代粉末冶金技术中制取大型复杂形状制品及高性能材料的一种先进工艺。表 8-12 是与热压法比较。

表 8-12 热等静压法与热压法压制制品密度比较

材 料	压制温度(℃)		压制压力($\times 0.1\text{MPa}$)		相对密度(%)	
	热等静压法	热压法	热等静压法	热压法	热等静压法	热压法
铁	1 000	1 100	994	100	99.90	99.40
钼	1 350	1 700	994	280	99.80	90.00
钨	1 485~1 590	2 100~2 200	700~1 400	280	99.00	96~98.00
钨-钴硬质合金	1 350	1 410	994	280	99.999	99.00
氧化锆	1 350	1 700	1 490	280	99.90	98.00
石 墨	1 595~2 315	3 000	700~1 050	300	93.50~98.00	89.00~93.00

2. 金属粉末轧制

粉末轧制(Powder Rolling)的实质是将具有一定轧制性能的金属粉末装入到一个特制的漏斗中,并保持给定的料柱高度,当轧辊转动时由于粉末与轧辊之间的外摩擦力以及粉末体内摩擦力的作用,使粉末连续不断地被咬入到变形区内受轧辊的轧压。轧制时粉末的运动过程可分成三个区域。如图 8-34 所示,Ⅰ区为粉末在重力作用下流动自由区;Ⅱ区为喂料区,该区域内的粉末受轧辊的摩擦被咬入辊缝内;Ⅲ区为压轧区,粉末在轧辊压力作用下,由松散状态转变成具有一定密度和强度的带坯。由此可见,金属粉末的轧制过程可以看成是粉末连续压制过程。

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

$$\operatorname{tg} \alpha < \mu + \xi \quad (8-17)$$

式中 μ ——粉末体与轧辊之间的摩擦系数;

ξ ——金属粉末在轧制时产生的侧压力与垂直压力之比。

粉末轧制按轧机机架的安放位置和喂料关系可分为水平轧制和垂直轧制,图 8-35 为垂直轧制工装图示,图 8-36 为水平压制工艺方案。

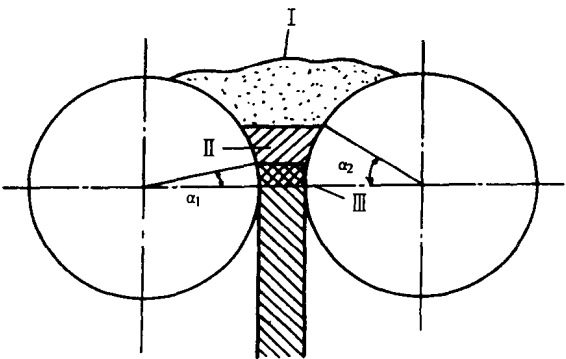


图 8-34 粉末轧制过程示意图
I—粉末自由区; II—喂料区; III—压轧区

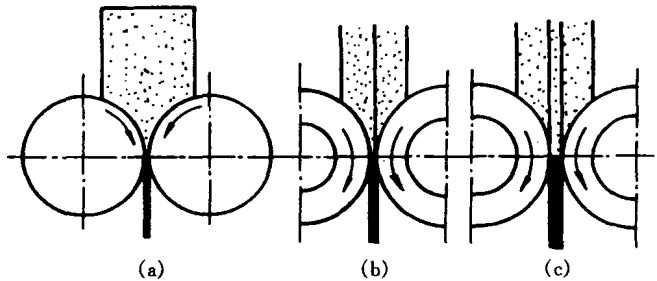


图 8-35 沿垂直方向轧制喂料方式
(a)单一粉末喂料; (b)双层粉末喂料; (c)多层粉末喂料

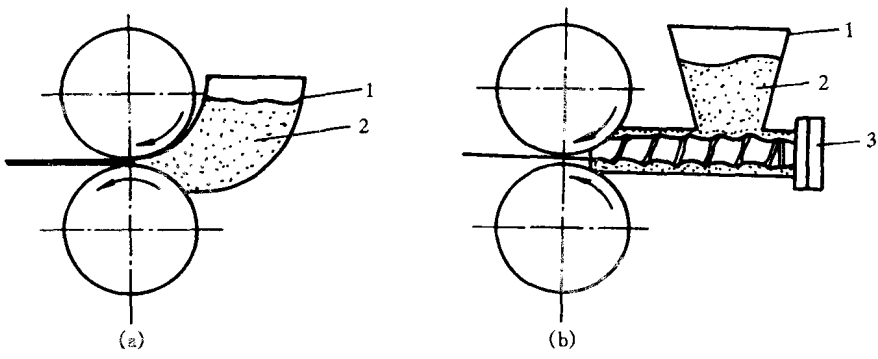


图 8-36 水平轧制喂料方式
(a)自然流入喂料; (b)强迫喂料
1—料斗; 2—粉末; 3—螺旋送料器

3. 粉末挤压

粉末挤压(Powder Extruding)是指粉末体在压力作用下,通过规定的压嘴挤压成坯块或制品的一种成型方式。粉末冷挤压是将粉末与一定量的有机粘合剂混合后在较低温(200℃以

下)挤压成坯,然后干燥、预烧、烧结成制品,用这种方法可制取直径很小的薄壁管、细线,如硬质合金打印针。粉末热挤压则是将粉末制成压坯,经用致密金属包套、封套后进行挤压,其挤压过程与致密金属相同,如 ODS 合金的制备。粉末挤压的示意图如图 8-37 所示。

粉末冷挤压的模具(挤压嘴)设计与致密金属不同,因为挤压时粉末有一个致密化过程,坯达一定致密度后由出口挤出,而挤出后的坯需一稳定带,故模子的入口喇叭角 α 比致密金属模小,一般为 45° ,而出口定径带比致密金属模也长,取坯料直径的 $1.5\sim 5$ 倍。模子图示如图 8-38。

4. 粉浆浇注

粉浆浇注(Slip Casting)的基本过程是将粉末与水(或其他液体如甘油、酒精)制成一定浓度的悬浮粉浆,注入所需形状的石膏模内,待石膏模将粉浆中液体吸干后,拆开模具便可取出铸件。

粉浆浇注的流程如图 8-39 所示。

5. 高能成形

高能成形包括爆炸成形和自由落锤冲击成形。

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

(1) 直接式爆炸成形装置

粉末装入于圆薄钢管内,钢管两端用钢垫塞封,上端钢垫采用木塞(或粘土塞)垫隔。炸药做成层状包扎管外。最外层用硬纸壳包扎实。当爆炸器引爆时炸药引爆,瞬时产生巨大的压力冲击波压缩钢管内的粉末体,使其致密成形。

(2) 间接式爆炸装置

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

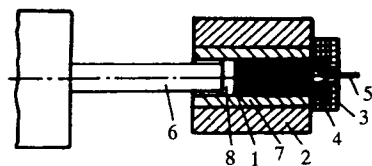


图 8-37 挤压示意图

1—毛坯;2—容器;3—夹模器;
4—阴模;5—挤压制品;6—活塞;
7—套筒;8—压制垫片

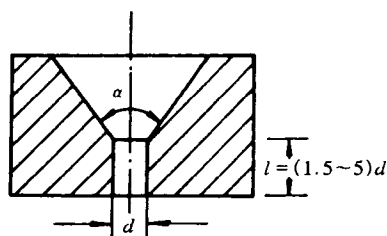


图 8-38 挤压嘴图示

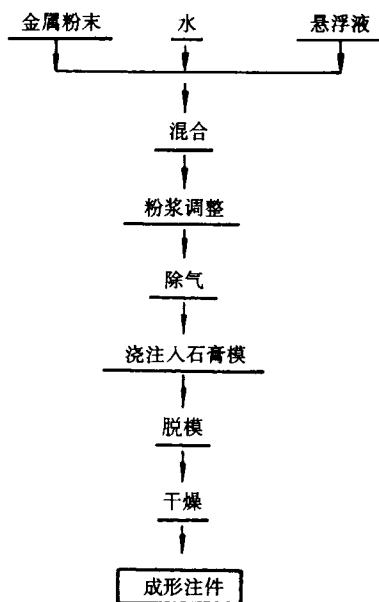


图 8-39 粉浆浇注工艺流程图

习题与思考题

1. 粉末的制取方法有哪几种? 试分析各种方法的适用范围。
2. 如何提高雾化粉末的性能?
3. 压坯密度的不均匀性是如何形成的?

4. 试分析影响模压法压坯质量的主要因素。

主要参考文献

1. 黄培云 . 粉末冶金原理 . 北京:冶金工业出版社,1982
2. [日]松山芬治,三谷裕康,铃木寿 . 粉末冶金学 . 周安生,高一平,王颖译 . 北京:科学出版社,1978
3. 李月珠,周水生编译 . 高性能粉末冶金译文集 . 北京:国防工业出版社,1982
4. 王朝泉 . 农机用粉末冶金制品 . 北京:冶金工业出版社,1982
5. Lenel, F. V. . Powder Metallurgy Principles and Applications. MPIF, New Jersey, 1980

第9章 烧结和粉末冶金在材料制备中的应用

9.1 烧结

烧结(Sintering)在粉末冶金中是必不可少的工序,也是最后的一道主要工序,对最终产品的性能起着决定性的作用,同时也是粉末冶金中的高温作业、能耗最大的工序。所以烧结在粉末冶金中至关重要。而其它工序所潜在的质量问题也会在烧结过程中暴露,对烧结过程的分析也很必要。烧结过程是粉末或压坯在一定的温度和气氛下颗粒间发生粘结而强度、密度提高的过程,粉末体由粉末聚集体转变为晶粒聚集体,从而获得一系列具备所要求的物理化学性能的制品。通常按烧结过程中是否出现液相将烧结过程分为液相烧结和固相烧结。而固相烧结又根据过程组元的变化分成单元固相烧结和多元固相烧结。后者又可划分为无限固溶、有限固溶、完全不固溶的情况。为了加速、强化烧结过程,又出现活化烧结、加压烧结等特殊烧结过程。可见烧结过程本身又是一个热力学过程。

9.1.1 烧结机构

1. 烧结的基本过程

烧结过程中颗粒相接触的地方在高温下加速原子扩散发生粘结,粘结面扩大形成烧结颈,烧结颈长大造成烧结体孔隙减少。根据这一过程的不同特点把烧结过程划分为三个阶段:

(1) 粘结阶段

烧结初期,颗粒间的原始点、面接触转变成晶体结合,通过成核、结晶长大等原子扩散过程形成烧结颈。这一阶段的标志是形成烧结颈,颗粒形状和坯块密度变化很小,但强度和导电性增加。

(2) 烧结颈长大阶段

烧结中期,由于烧结颈长大、晶粒长大、晶界越过孔隙移动,被晶界扫过的地方孔隙消失。外观特征是烧结体收缩,密度和强度明显提高。

(3) 闭孔隙球化和缩小阶段

烧结末期,当烧结体的密度达90%以后,多数孔隙被隔开,形成闭孔,孔隙球化、收缩,大孔消失。这一阶段的特点是孔球化呈小孔弥散,但因为热力学的关系,无外力作用小孔也不会消失。

实际烧结中,第一阶段往往在升温过程中完成,高温下保温时完成第二、第三阶段,并伴有颗粒内应力消失,金属出现回复再结晶及晶粒聚集长大过程。

烧结何以不能消除已球化的小孔而达到完全致密呢?由于压坯经过压制后,内部存在应力,晶体也有畸变,内能较高,而烧结时,颗粒表面平滑化,畸变能消失,内部能量降低。从热力学观点说明烧结过程系统自由能降低故可以自动进行。也即颗粒表面能、内能是烧结过程的原动力。当孔球化后,孔隙表面自由能处于最低位置,原子要填充孔,则必须从最低能处再获得能量爬过孔界,即系统自由能升高才能发生,这在热力学上是不能自动进行的。所以烧结中延长时间,提高温度要完全消除微孔是不可能的。若采用附加条件,那情况将发生变化,这就是加压烧结或活化烧结。

2. 烧结机构

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

烧结时物质迁移的各种可能的过程如表 9-1 所示。

表 9-1 物质迁移的过程

I	不发生物质迁移	粘 结
II	发生物质迁移,并且原子移动较长的距离	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> 表面扩散 晶格扩散(空位机制) 晶格扩散(间隙机制) 晶界扩散 蒸发与凝聚 塑性流动 晶界滑移 </div> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">}</div> <div> 组成晶体的空位 或原子的移动 小块晶体的移动 </div> </div>
III	发生物质迁移,但原子移动较短的距离	回复或再结晶

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

其它的物质迁移形式,如扩散、蒸发与凝聚、流动等,因原子移动的距离较长,一般来说过程的激活能较大,只有在足够高的温度或外力的作用下才能发生。它们将引起烧结体的收缩,使性能发生明显的变化,因此构成烧结的主要过程的基本特征。

理论上可采用如图 9-1 所示两种基本几何模型:假定两个同质的均匀小球半径为 a ,烧结颈半径为 x ,颈曲面的曲率半径为 ρ ,图(a)为两球相切,球中心距不变,代表烧结时不发生收缩;图(b)是两球相贯穿,球中心距减小 $2h$,表示烧结时有收缩出现。由图示几何关系不难证明,在烧结的任一时刻,颈曲率半径与颈半径的关系是:图(a)中 $\rho \approx x^2/2a$; 图(b)中 $\rho \approx x^2/4a$ 。下面分别从各种可能的物质迁移机构中着重讨论扩散和塑性流动。

(1) 体积扩散

研究粉末烧结的物质迁移过程时,人们早就注意到扩散机构。扩散学说在烧结理论发展中长时间处于领先地位。体积扩散是导致烧结致密化的重要机构,体积扩散的原动力是烧结体内的空位浓度梯度。图 9-1 模型中以烧结颈作为空位“源”,而由于存在不同的吸收空位的“阱”,空位体积的扩散有如图 9-2 所示几种途径。

实际上,空位源远不只是烧结颈表面,还有小孔隙表面、凹面及位错;相应地,可成为空位

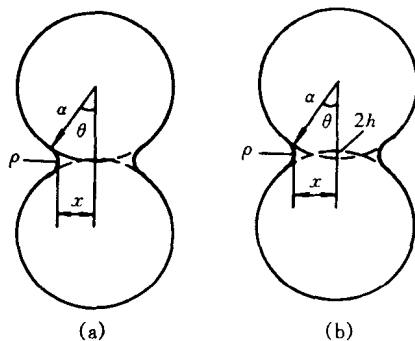


图 9-1 两球几何模型

(a) $\rho \approx x^2/2a$; (b) $\rho \approx x^2/4a$

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

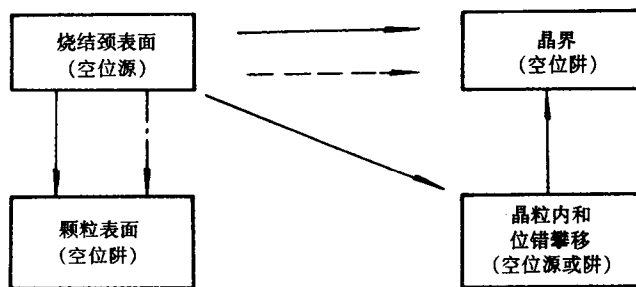


图 9-2 烧结时空位扩散途径

(2) 表面扩散

烧结过程中颗粒的互相联结,首先是在颗粒表面上进行的,由于表面原子的扩散,颗粒粘结面扩大,颗粒表面的凹处逐渐被填平。粉末极大的表面积和高的表面能是粉末烧结时的表面原子扩散和一切其他表面现象的原动力。在烧结的早期,表面扩散使小孔不断缩小和消失而大孔隙增大,好像小孔被大孔吸收,所以总的孔隙数目和体积减少,同时有明显的收缩出现。在烧结后期,形成隔离闭孔后,表面扩散只能促进孔隙表面光滑,孔隙球化,而对孔的消失和烧结体收缩不产生影响。粉末细、比表面大,表面的活性原子数多,表面扩散就容易进行。

(3) 晶界扩散

晶界对烧结的重要性在于:

① 烧结时,在颗粒接触面上容易形成稳定的晶界,特别是细粉末烧结后形成许多的网状晶界与孔隙互相交错,使烧结颈边缘和细孔隙表面的过剩空位容易通过邻接的晶界进行扩散或被吸收。

② 晶界扩散的激活能比体积扩散的小 $1/2$,而扩散系数则成指数增大。体积扩散时原子是从晶界向孔隙扩散。

(4) 塑性流动

烧结颈形成和长大可看成是金属粉末在表面张力作用下发生塑性变形的结果。塑性流动所造成的是大量而明显的物质迁移,迁移的物质远远超过扩散,所带来的是致密化程度明显变化甚至完全致密化。塑性流动只有在物体所受应力 σ 超过材料的屈服应力 σ_s 才能发生。在烧结过程中若无附加外力(如热压、加压烧结)时,仅靠坯块在压形过程所贮存的应力是很难实现塑性流动的。但必须注意到烧结是在高温下进行,而高温微蠕变也属于塑性流动,发生蠕变的应力却比发生大塑性流动的应力低得多,而烧结又是在高温长时进行(有保温时间),所以也有人认为烧结中的表面能作用下的空位迁移可视为位错运动,属塑性蠕变变形致密化。

9.1.2 单元系固相烧结

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

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

1. 烧结温度与烧结时间

单元系统烧结的主要机构是扩散和流动,它们与烧结温度和时间的关系极为重要。

莱因斯(Rhines)用如图 9-3 所示的模型描述粉末烧结时二维颗粒接触面和孔隙的变化。图(a)表示粉末压坯中颗粒间原始的点接触;图(b)表示在较低温度下烧结,颗粒表面原子的扩散和表面张力所产生的应力,使物质向接触点流动,接触点逐渐扩大为面,孔隙相应缩小;图(c)表示高温烧结后,接触面进一步长大,孔隙继续缩小并趋近球形。升高温度、增大压力都会加速这一过程。实际烧结过程是连续的,为了便于讨论,以随温度升高而起主导作用的现象将

烧结分为三个阶段:设温度指数 $\alpha = \frac{T_{\text{烧}}}{T_{\text{熔}}}$

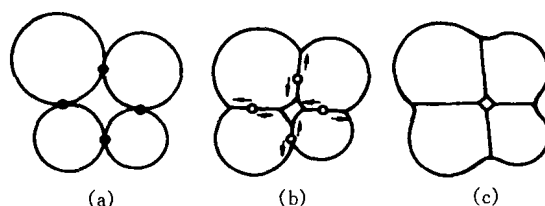


图 9-3 烧结过程接触面和孔隙形状、尺寸的变化模型

(1) 低温预烧阶段($\alpha \leq 0.25$)

主要发生金属的回复、吸附气体和水分的挥发、压坯内成形剂的分解和排除。由于回复消除了压制时的残余弹性应力,颗粒接触反而相对减少,同时由于挥发物的排除,故压坯体积收缩不明显。所以在这阶段,密度基本维持不变,但因颗粒间金属接触增加,导电性有所改善。

(2) 中温升温烧结阶段($\alpha \leq 0.4 \sim 0.55$)

开始出现再结晶,首先在颗粒内变形的晶粒得以恢复,改组为晶晶粒;同时颗粒表面氧化物被完全还原,颗粒界面形成烧结颈。故电阻率进一步降低,强度迅速提高,相对而言密度增加较缓慢。

(3) 高温保温完成烧结阶段($\alpha = 0.5 \sim 0.85$)

烧结的主要过程,如扩散和流动充分地进行和接近完成,形成大量闭孔,并继续缩小,使得孔隙尺寸和孔隙总数均有减少,烧结体密度明显增加。保温足够长时间后,所有性能均达到稳定值而不再变化。长时间烧结使晶粒得以长大,这对强度影响不大,但可能降低韧性和延伸率。

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

烧结时间指保温时间,温度一定时,烧结时间长,烧结体性能也愈高;但时间的影响不如温度大,仅在烧结保温的初期,密度随时间变化较快,从图 9-4 中可以看到这一点。实验也表明,烧结温度每升高 37.8°C (100°F) 所提高的密度,需要延长烧结时间几十或几百倍才能获得。因此,仅靠延长烧结时间是难以达到完全致密的,而且延长烧结时间,会降低生产率,故都采取

提高温度,并尽可能缩短时间的工艺来保证产品的性能。当然过高地提高温度也会给生产设备和操作带来困难。

2. 烧结密度与尺寸的变化

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

在烧结过程中,多数情况下压制件总是收缩的,但有时也会膨胀。造成膨胀和密度降低的原因有:

- ① 低温烧结时压制内应力的消除,抵消一部分收缩,因此,当压力过高时,烧结后会胀大;
- ② 气体与润滑剂的挥发阻碍产品的收缩,因此升温过快,往往使产品鼓泡胀大;
- ③ 与气氛反应,生成气体妨碍产品收缩。当产品收缩时,闭孔中气体的压力可增至很大,甚至超过引起孔隙收缩的表面张应力,这时孔隙收缩就停止;
- ④ 烧结时间过长或温度偏高,造成聚晶长大会使密度略有降低;
- ⑤ 同素异晶转变可能引起比容改变而导致体积胀大。

3. 烧结体显微组织的变化

(1) 孔隙的变化

烧结过程中,孔隙随时都在变化,由孔隙网络逐渐形成隔离的闭孔,孔隙球化收缩,少数闭孔长大。连通孔隙的不断消失与隔离闭孔的收缩是贯穿烧结全过程中组织变化的特征。随着烧结时间的延长,总孔隙数量减少,而孔隙平均尺寸增大;最小孔隙消失,而大于一定临界尺寸的孔隙长大并合并。烧结温度愈高,上述过程进行愈快。烧结后期,有些孔隙已大大超过原来的尺寸,而在接近烧结体表面形成无孔的致密层。

(2) 再结晶与晶粒长大

粉末冷压成形后烧结,同样发生再结晶的晶粒长大。粉末烧结材料的再结晶,有两种基本方式:其一是颗粒内再结晶,冷压后变形的颗粒,当温度高于再结晶温度时,可发生再结晶,变成新的等轴晶粒;其二是颗粒间聚集再结晶:烧结颗粒间界面通过再结晶形成晶界,并向两边颗粒内扩展移动,造成颗粒合并,称颗粒间聚集再结晶。

下面讨论晶界移动和晶粒长大受阻情形。

① 孔隙的影响 孔隙是阻止晶界移动的主要障碍。图 9-5 表示晶界上如有孔隙,晶界长度减小,晶界要移动到无孔的新位置去,就要增加晶界面和界面自由能,所以晶界移动困难。

但是,晶界一般是弯曲的,曲率愈大,晶界总长度愈大。晶界就像绷紧的弦一样,力图伸展变直,以求降低界面总能量,造成晶界向曲率中心方向移动的趋势。在晶界扫过的后面留下一片无孔隙的区域,显然是那些小孔隙被晶界吸收而消失的结果;但留

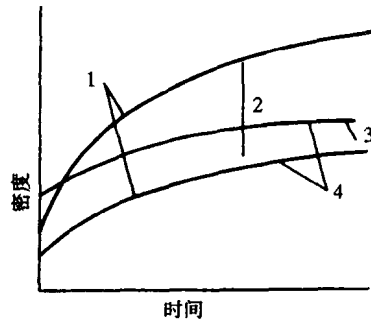


图 9-4 烧结密度-时间关系示意图

1—相同压坯密度;2—升高烧结温度;
3—提高压坯密度;4—相同烧结温度

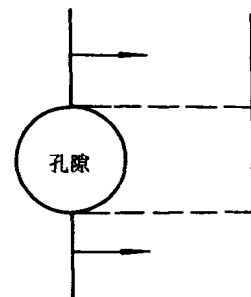


图 9-5 孔隙阻止晶界移动

在晶界后面的大孔隙由于离晶界更远,空位扩散路径更长,因而难以消失,所以,烧结后期的残留孔隙大多分布在距离晶界较远的晶内。

由于孔隙对晶界移动的阻碍作用,烧结时晶粒长大总是发生在烧结的后期,即孔隙数量和尺寸明显减小之后。

② 第二相的作用 如图 9-6 所示:当原始晶界(图(a))移动碰到第二相质点如杂质时,晶界首先弯曲,晶界线拉长(图(b)),但这时杂质相的原始界面的一部分也变为晶界,使系统总的相界面和能量仍维持不变。但是,如果晶界继续移动,越过杂质相(图(c)),基体与杂质相的那部分界面就得到恢复,系统又需增加一部分能量,所以晶界是不易挣脱质点的障碍向前移动的。当晶界的曲率不大,晶界变直所减小的能量不足以抵消这部分能量的增加时,杂质对晶界的钉扎作用就强,只有弯曲度大的晶界才能越过杂质移动。

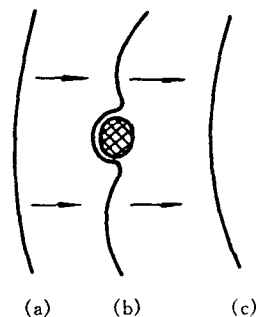


图 9-6 晶界移动通过第二相质点

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

$$d_f = \frac{d}{f} \quad (9-1)$$

式中 d_f ——晶粒直径;

d ——第二相质点的平均直径;

f ——第二相体积百分数。

粉末烧结材料的再结晶同致密材料比较有以下特点:

① 粉末材料的晶粒较细,这是由于粉末烧结材料中有氧化皮、孔、杂质对晶粒长大起阻碍作用,同时,颗粒界面往往是晶粒长大难以越过的障碍,多界面效应是粉末材料的重要特征。

② 粉末烧结材料晶粒长大需要更高的温度。这是因为粉末体扩散激活能高所致。

③ 粉末粒度影响聚晶长大。粉末粒度不同则比表面大小、颗粒边界数量均不相同,这些因素在不同烧结状况下对聚晶长大或促进,或抑制。

④ 粉末烧结体因粉粒界面的作用致使其再结晶的晶粒长大不可能出现方向性。

4. 影响烧结过程的因素

粉末的烧结性可以用烧结体的密度、强度、延性、导电率以及其他性能的变化来衡量。反过来也可根据这些变化来研究各种因素对烧结的影响。下面从四个方面讨论影响烧结的因素。

(1) 结晶构造与异晶转变

这方面的影响主要是通过对烧结致密化激活能的影响起作用。因结晶结构不同,其自扩散、互扩散的扩散激活能不同,扩散系数也不同,则烧结的致密化程度不同,所以最终反映烧结体性能的变化。而异晶转变往往伴有体积变化,这在烧结过程中是需要避免的。当晶体体积变化过大时甚至造成压坯烧不成块,因为在烧结过程中发生的晶体体积变化超过了原子扩散活动范围,则粉末体积胀大而出现“烧不熟”现象,使整个烧结体性能恶化。

(2) 粉末活性

粉末活性包括颗粒的表面活性与晶格活性两方面,前者取决于粉末的粒度、粒形。后者取决于晶粒大小、晶格缺陷、晶粒贮存的畸变能即内应力。在其他条件相同时,粉末愈细,两种活性均提高,促进烧结过程致密化。

(3) 外来物质

主要指氧化物和烧结气氛。

① 氧化物 粉末表面的氧化物,如果在烧结过程中能被还原或溶解在金属中,当氧化层小于一定厚度时(铜粉、铁粉的这个厚度分别为 40~50nm 和 40~60nm),对烧结有促进作用。因为氧化膜很快被还原成金属时,原子的活性增大,很容易烧结。许多实验证明预氧化烧结过程的激活能可以降低。

② 烧结气氛 烧结气氛对不同粉末的影响不一样,需具体分析,实质是化学作用。

(4) 压制压力

压制工艺影响烧结过程,主要表现在压制密度、压制残余应力、颗粒表面氧化膜的变形或破坏以及压坯孔隙中气体等的作用上。

9.1.3 多元系固相烧结

多种成分粉末材料在烧结时不出现液相的称多元系固相烧结,它又可分为成分间互溶和不互溶两类。单相或均匀合金粉末在烧结过程中不改变成分,无相变者,也可视作单元系固相烧结。

1. 互溶系固相烧结

成分互溶的固相烧结有:均匀(单相)固体粉末烧结,可视为单元固相烧结;烧结过程中固溶体分解,这种现象很少见;混合粉末烧结三种情况。下面讨论混合粉末烧结。

(1) 一般规律

混合粉末烧结时由于组分间合金热力学和扩散动力学条件决定组分间发生扩散、合金均匀化。加之粉末的边界作用,粉末烧结的合金化情况比熔铸合金化过程复杂。

两种粉末混合烧结时可能的情况:产生均匀的固溶体颗粒如 Fe-C, Cu-Ni 等;按相图反应生成平衡相 A_xB_y ,以后的反应则取决于 A, B 组元通过 AB 的互扩散,通常互溶系的 A 与 B 均能通过 AB 相互扩散,反应将在 AB 层内发生并向 A, B 颗粒扩展,最后形成平均成分的均匀固溶体;若 AB 是能溶解于组元 A 或 B 的中间相(如电子化合物),则界面反应就复杂化。

多元互溶固相烧结时,扩散合金化的规律为:

① 扩散一般规律 原子半径差别大或原子序数差大(周期表中相距远)的元素,互扩散速度大;间隙式固溶的原子,扩散速度比替换式固溶的大得多;温度相同、浓度差别不大时,体心立方点阵中原子扩散速度比面心立方点阵中快几个数量级;在金属中溶解度最小的组元,有最大的扩散速度。

② 空位扩散机构起作用 多元系中,由于组元的互扩散系数不相等,产生柯肯德尔(Kirkendall)效应。由于空位可聚集成微孔,从而使烧结合金出现膨胀,这类合金的烧结致密化速度减慢。

③ 添加第三元素可显著改变元素 B 在 A 中的扩散速度 如烧结铁中添加 V, Si, Cr, Mo, Ti, W 等会显著降低碳在铁中的扩散速度,增大渗碳层中碳的浓度。这取决于添加元素在周期表中的位置,靠铁左边的属于形成碳化物元素,降低扩散速度,靠铁右边的属非碳化物

形成元素,增大扩散速度。黄铜中添加 2% Sn,使锌的扩散系数增大 9 倍,添加 3.5% Pb,增大 14 倍,加 Si, Al, P, S 均可增大扩散系数。

④ 二元合金中,烧结速度同两组元单独烧结相比,可能快,也可能慢 这取决于组元互扩散的差别。如果偏扩散所造成的空位能溶解在晶格中,就能增大扩散原子的活性,促使烧结进行;反之,如空位聚集成微孔,则阻碍烧结过程。

⑤ 烧结进行的温度、时间、粉末的粒度及预合金粉末的使用等也有影响。

(2) 无限互溶系

属于这类的有 Cu-Ni, Co-Ni, Cu-Au, Ag-Cu, W-Mo, Fe-Ni 等。其中研究得较为成熟的有 Cu-Ni 系。

Cu-Ni 具有无限互溶的简单相图。用混合粉烧结,在一定阶段发生体积增大现象,烧结收缩随时间的变化主要取决于合金均匀化的程度。图 9-7 的烧结收缩曲线表明:纯 Cu 粉或纯 Ni 粉单独烧结时,收缩在很短时间内就完成,而它们的混合粉烧结时,未合金化之前,也产生较大收缩,但随着合金均匀化的进行,烧结反而出现膨胀,而且膨胀与烧结时间的平方根($t^{1/2}$)成正比,使曲线直线上升,到合金化完成后方又转为水平。因为柯肯德尔效应符合这种关系,所以,膨胀是由偏扩散引起的。Cu-Ni 合金烧结的均匀化机构,已由许多人测定激活能数据(43.1~108.8 kJ/mol)证明,是以晶界扩散和表面扩散为主。

(3) 有限互溶系

有限互溶系的烧结合金有 Fe-C, Fe-Cu 等烧

结钢, W-Ni, Ag-Ni 等合金。它们烧结后得到的是多相合金。如烧结钢,是用铁粉与石墨粉混合压制零件,烧结时,碳原子不断向铁粉中扩散,在高温下形成 Fe-C 有限固溶体(γ -Fe),冷却下来后,形成主要由 α -Fe 与 Fe_3C 两相的多相合金,它比烧结纯铁有更高的硬度和强度。

2. 互不溶系固相烧结

粉末烧结法能够制得熔铸法所不能得到的“假合金”,即组元间不互溶且无反应的合金。粉末固相烧结或液相烧结可以获得的假合金包括:金属-金属、金属-非金属、金属-氧化物、金属-化合物,最典型的是电接触合金(Cu-W, Ag-W, Cu-C, Ag-CdO),弥散强化合金(Cu- Al_2O_3 , Ni-ThO₂ 等),硬质合金(WC-Co)。

互不溶系固相烧结的特点:

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

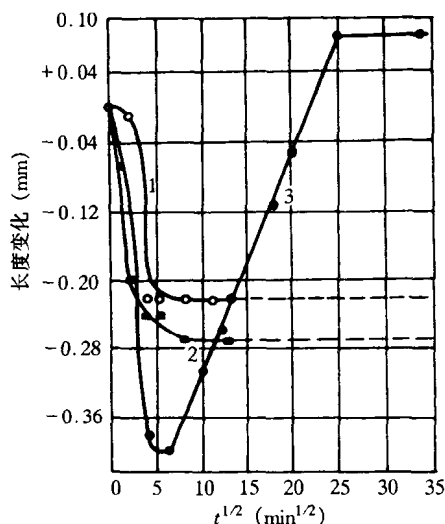


图 9-7 铜粉,镍粉及铜-镍混合粉烧结的收缩曲线(950℃)

1—纯 Cu 粉;2—纯 Ni 粉;
3—41% Cu + 59% Ni 混合粉

(2) 互不溶系的烧结温度由粘结相的熔点决定。如果是固相烧结、温度要低于其熔点;如该成分的体积比不超过 0.5,亦可采用液相烧结。例如 Ag-W₄₀可在低于 Ag 熔点的 860~880℃ 烧结,而 Cu-W₈₀则要采用特殊的液相烧结(浸透)法。

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

(4) 复合材料,当接近完全致密时,有许多性能与成分的体积含量之间存在线性关系,称为“加和”规律。根据加和规律可以由成分近似地确定合金的性能,或者由性能估计合金所需的成分。

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

(6) 互不溶系内不同成分颗粒间的结合界面对材料的烧结性以及强度影响很大。固相烧结时,颗粒表面上微量的其他物质生成的液相,或添加少量元素加速颗粒表面原子的扩散以及表面氧化膜对异类粉末的反应等都可能提高原子的活性和加速烧结过程。氧化物基金属陶瓷材料的烧结性能,因组分间有相互作用(湿润、溶解、化学反应)而得到改善。实际上,不溶组分间都有互相妨碍再结晶和晶粒长大的作用,特别是许多靠弥散相质点强化的合金或复合材料,弥散相的大小和分布状态对材料高温性能的影响较显著。为了改善氧化物弥散质点的分布和细度,可采用粉末内氧化或合金内氧化方法,再辅以后续的热成形进一步提高氧化物的弥散度和材料的密度。

9.1.4 液相烧结

烧结过程中低熔点相首先形成液相,由液相引起物质迁移,最后液相填满烧结体孔隙而获得高密度、性能好的产品的方法称为液相烧结。液相烧结常用于制造烧结合金零件、触头材料、硬质合金、高比重合金及金属陶瓷等。根据烧结过程液相的状态又分为:互不溶系液相烧结,即固相在液相中不溶解或溶解度很小的情况,如假合金、氧化物-金属陶瓷;固相在液相中有一定的溶解度,但烧结过程始终有液相存在,如 WC-Co, W-Ni-Cu, Cu-Pb, TiC-Ni 等;液相量有限且大量溶解于固相形成固溶体或化合物,因而烧结后期液相消失,获得单相合金,如 Fe-Cu(Cu<10%), Fe-Ni-Al 等三种情况。

1. 液相烧结的条件

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

(1) 湿润性

液相对固相颗粒的表面湿润性好是液相烧结的重要条件之一,对致密化、合金组织与性能的影响极大。湿润性由固相、液相的表面张力(比表面能) γ_S, γ_L 以及两相的界面张力(界面能) γ_{SL} 所决定。如图 9-8 所示:当液相湿润固相时,在接触点 A 用下方方程表示平衡的热力学条件为

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (9-2)$$

式中 θ ——湿润角或接触角。

完全湿润时, $\theta = 0^\circ$, 上式变为 $\gamma_S \geq \gamma_{SL} + \gamma_L$; 不湿润时, $\theta > 90^\circ$, 则 $\gamma_{SL} \geq \gamma_L + \gamma_S$; 图 9-8 表示介于前两者之间,为部分湿润的状态, $0^\circ < \theta < 90^\circ$ 。

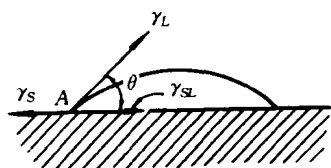


图 9-8 液相湿润固相平衡图

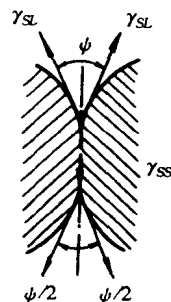


图 9-9 与液相接触的二面角形成

所以 $\theta < 90^\circ$, 是液相烧结的条件; 当 $\theta > 90^\circ$, 烧结开始就出现液相, 很快跑到烧结体外, 称为渗出, 低熔物损失, 烧结致密化过程不能进行。液相只有具备完全或部分润湿的条件, 才能渗入颗粒的微孔和裂缝甚至晶界, 形成如图 9-9 所示状态。此时, 固相界面张力 γ_{ss} 取决于液相对固相的润湿, 平衡时, $\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl}\cos\left(\frac{\psi}{2}\right)$, ψ 称二面角。可见, 二面角愈小时, 液相渗进固相界面愈深, 当 $\psi = 0^\circ$ 时, $\gamma_{sl} = \frac{1}{2}\gamma_{ss}$, 表示液相将固相界面完全隔离, 液相完全包裹固相。如果 $\gamma_{sl} > \frac{1}{2}\gamma_{ss}$, 则 $\psi > 0^\circ$; 若 $\gamma_{sl} = \gamma_{ss}$, 则 $\psi = 120^\circ$, 这时液相不能浸入固相界面, 只产生固相颗粒间的烧结。实际上, 只有液相与固相的界面张力 γ_{sl} 愈小, 也就是液相润湿固相愈好时, 二面角才愈小, 才愈容易烧结。

影响润湿性的因素是复杂的: 温度升高、时间延长, 有利于润湿作用的发挥; 添活性物质可能改善润湿角大小, 如表 9-2 所示, 改变粉末状态, 如除去表面氧化物, 水分、杂质、吸附气体则可改善润湿; 气氛对润湿也有影响, 这与改变粉末表面状况有关。表 9-3 列出润湿性的某些资料说明。

(2) 溶解度

固相在液相中有一定溶解度是液相烧结的又一条件, 因为:

- ① 固相有限溶解于液相可改善湿润性;
- ② 固相溶于液相后, 液相数量相对增加;
- ③ 固相溶于液相, 借助液相进行物质迁移;
- ④ 溶在液相中的组分, 冷却时如能析出, 可填补固相颗粒表面的缺陷和颗粒间隙, 从而增大固相颗粒分布的均匀性。

表 9-2 湿润性的影响

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

表 9-3 液体金属对某些化合物的湿润性

固体表面	液态金属	温度(℃)	气氛	湿润角(θ°)
Al ₂ O ₃	Co	1 500	H ₂	125
	Ni	1 500	H ₂	133
	Ni	1 500	真空	128
Cr ₃ C ₂	Ni	1 500	Ar	0
TiC	Ag	980	真空	108
	Ni	1 450	H ₂	17
	Ni	1 450	He	32
	Ni	1 450	真空	30
	Co	1 500	H ₂	36
	Co	1 500	He	39
	Co	1 500	真空	5
	Fe	1 550	H ₂	49
	Fe	1 550	He	36
	Fe	1 550	真空	41
	Cu	1 100~1 300	真空	108~70
	Cu	1 100	Ar	30~20
	Co	1 500		0
	Co	1 420		~0
	Ni	1 500	真空	~0
WC	Ni	1 380		~0
	Fe	1 490		~0
	Co	1 420		14
	Ni	1 380		18
	Fe	1 490		23
NbC	Co	1 420		14
	Ni	1 380		16
	Fe	1 490		21
TaC	Co	1 420		21
	Ni	1 380		24.5
	Fe	1 490		
WC/TiC(30:70)	Ni	1 500	真空	
WC/TiC(22:78)	Co	1 420		
WC/TiC(50:50)	Co	1 420	真空	

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

(3) 液相数量

液相烧结应以液相填满固相颗粒的间隙为限度。一般认为液相量占烧结体体积的 20%~50%为宜。

2. 液相烧结过程和机构

液相烧结可划分为三个阶段,每个阶段的机构也有所不同,现分述如下:

(1) 液相生成和颗粒重排

固相烧结时,不可能发生颗粒移动,但有液相时,颗粒在液相内近似悬浮状态,受液相表面张力的推动发生位移。液相的毛细管力驱使颗粒重新排列以获得最紧密的堆砌和最小的孔隙总表面。如图9-10所示。另外,渗进颗粒间隙的液相,由于毛细管张力 γ/ρ 而产生使颗粒相互靠拢的分力(如箭头所示)。由于固相颗粒在大小和表面形状上的差异,毛细管内液相凹面的曲率半径(ρ)不相同,使作用于第一颗粒及各方向上的毛细管力及其分力不相等,使得颗粒在液相内漂动和液相流动,颗粒重排得以顺利完成。

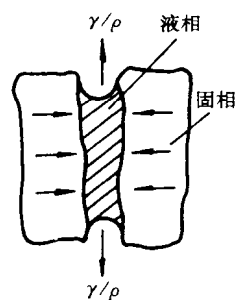


图 9-10 液相烧结颗粒靠拢机构

基于以上两种机构,颗粒重排和气孔收缩的过程进行得很迅速,致密化很快完成。但是,由于颗粒靠拢到一定程度后形成拱桥,对液相粘性流动的阻力增大,因此,颗粒重排阶段不可能达到完全致密。

(2) 固相溶解和析出

固相表面颗粒的原子逐渐溶于液相。由于颗粒各部分曲率不同,溶于液相的平衡浓度不等,小颗粒或曲率小的部位先溶解,溶解物又沉积在大颗粒表面。溶解析出的结果是颗粒外形逐渐趋于球形,小颗粒逐渐缩小或消失,大颗粒长大,烧结体发生收缩。

(3) 固相骨架形成

经过前两个阶段后,颗粒靠拢,在固相颗粒接触表面产生固相烧结,使颗粒彼此粘合,形成坚固的固相骨架,固相骨架形成后的烧结过程与固相烧结相似。

(4) 烧结合金的组织

液相烧结合金的组织,即固相颗粒的形状及分布状态,取决于固相物质的结晶学特征、液相的润湿性和二面角大小。当固相在液相中有较大的溶解度时,冷却后颗粒呈卵形,紧密地排列在粘结相内,如W-Ni-Cu重合金。但WC-Co硬质合金,由于WC的非等轴特征和溶解度较小,烧结后的合金组织中,WC保持多边形状。

3. 液相烧结合金举例

(1) WC-Co 合金

WC-Co硬质合金是液相烧结的典型例子,因为:

- ① Co对WC完全湿润($\theta \rightarrow 0^\circ$);
- ② WC在Co中部分溶解;
- ③ 烧结温度超过Co相的熔点而液相在WC中不溶解,故保温阶段始终存在液相。

(2) W-Ni-Cu 合金

这是液相烧结的又一典型,Cu, Ni或Cu-Ni合金对W的润湿角 $\theta \rightarrow 0^\circ$,W几乎不溶于Cu,但在Ni中溶解度大,1510℃时达50%,而Cu-Ni又完全互溶。将细钨粉与适当铜、镍混合后(一般采用化学法混料),压制,1350~1500℃烧结可得完全致密的合金,密度达17g/cm³以上,故称高比重合金。

9.1.5 烧结气氛

烧结气氛对保证烧结进行和产品质量有重要影响。其作用是防止和减少有害杂质影响,

排除有害杂质;维持或改变烧结材料中的有用成分。

烧结气氛主要指:氧化性气氛、还原氢气、惰性或中性气体、渗碳气氛、氮化气氛等。

9.1.6 活化烧结

采用化学或物理措施,使烧结温度降低,烧结过程加快,或使烧结体的密度和其他性能得到提高的方法称活化烧结。

活化烧结工艺包括:

- (1) 预氧化烧结;
- (2) 改变烧结气氛,如常用的湿氢烧结;
- (3) 添加活化剂于粉末中,如 Mo, W 中加 Ni;
- (4) 物理法 周期性改变烧结温度、施加机械振动、超声波、加压烧结等;
- (5) 使用超细粉末、高能球磨粉提高粉末比表面积及内能。

9.2 粉末冶金在材料制备中的应用

如本篇开始时所述,粉末冶金技术已成功地应用于多种多样材料的制备,粉末冶金材料也遍布于各个工业领域。按照其用途,粉末冶金材料可大致分为:结构材料;多孔材料;工具材料;电接触材料;磁性材料;耐热材料;原子能工程材料等。本节按照原材料成分分类,介绍粉末冶金技术在金属材料、无机非金属材料以及复合材料制备中的应用典型例子,重点突出粉末冶金技术在材料制备中的特点。值得一提的是,随着其它材料制备技术的发展,粉末冶金技术扮演着越来越重要的角色。例如,自蔓延高温合成、快速凝固等新技术与粉末冶金的结合,可生产出性能更加优越、使用范围更广的材料。

9.2.1 粉末冶金在金属材料制备中的应用

粉末冶金所制备的金属材料主要包括一些难熔金属,如钨、钼、钽金属及其合金;多孔材料,如青铜、镍等金属及合金,结构零件,如铁、铜、铝、钛的烧结合金制品;粉末高速钢及粉末高温合金等等。

1. 难溶金属材料

W 是金属中熔点最高的元素,在灯丝工业中,以 W 代替碳丝标志着粉末冶金历史发展的起点。难熔金属 W 已广泛应用于生产,其次是 Mo, 还有 Ta, Zr, Re 等。

(1) 钨及其合金

钨粉的原材料主要是黑钨矿 $[(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4]$,其次为白钨矿 (CaWO_4) 。钨粉的制取依赖化学方法。首先从钨矿石中萃取出 WO_3 粉末,然后将 WO_3 粉末装入烧舟中,于 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 氢气下还原,即得到钨粉,其最终反应式为



将平均粒度为 $1 \sim 3\mu\text{m}$ 的钨粉装入模具内,用 $150 \sim 400\text{MPa}$ 压力压制成型。压坯密度一般为 $10 \sim 11\text{g}/\text{cm}^3$ 。生坯首先在 1200°C 下进行 30min 预烧,以便于进行烧结。烧结温度为 3000°C 。其烧结密度达 $17 \sim 18\text{g}/\text{cm}^3$ 。烧结形成的钨棒经过锻打,成为直径约为 2mm 的圆棒,然后便可进行拉丝加工。或者将烧结棒或锻打棒经过锻打,得到钨板。

钨丝可用于电灯及荧光灯丝,加入 $1\% \sim 2\% \text{ThO}_2$,可用作电子管阴极。钨还可用于电子管栅丝,炽热阴极丝,隔热阴极板加热件,导线, X 射线阴极板,玻璃密封线等。

钨与钼形成合金后,硬度及抗拉强度降低,而韧性增加,当含 $45\% \text{Mo}$ 时,合金的电阻率最

大,温度系数最小。这种合金被用于电子管的阴极加热器,也可用于各种氢气炉的电热丝及热电偶。W-Re 合金高温性能很好,可用于炽热灯丝及热电偶。而 Ag-W, Cu-W 及 Cu-Ni-W 合金可用作电触头材料。

(2) 钼及其合金

钼粉的原材料为辉钼矿, MoS_2 的含量约为 0.1~0.8%。辉钼矿经过浮选及焙烧,得到 MoO_3 , MoO_3 在氧气中经两段还原 $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}$, 即得到细粒度的钼粉。钼粉在 100~150MPa 压力下成型,压坯密度为 $4.7 \sim 5.3 \text{g/cm}^3$, Mo 生坯也需先在 1 150~1 300℃ 预烧,烧结温度 2 300~2 500℃, 烧结最终密度为 $9.2 \sim 9.5 \text{g/cm}^3$ 。

钼烧结体经过锻造加工后,也可拉制丝,由于 Mo 在高温下蒸气压高,所以不能用作灯丝,但由于高温强度高,而广泛用于灯丝的支承线、电子管栅极线、栅极支承线、阳极用板材、接点材料、X 射线的对阳极及高温电热丝等方面。

Mo-Re 合金具有较高的高温韧性,便于高温加工。Ag-Mo, Cu-Mo 等合金也可用作电触头材料,然后由于价格昂贵,未被广泛应用。

2. 多孔金属材料

(1) 粉末冶金多孔材料的特性及应用

粉末冶金多孔材料的孔隙度一般大于 15%,它不仅具有金属材料的优异性能,如强度大,耐高温,抗热震,一定的导热和导电性能等,而且其多孔性又带来许多特殊的性能及用途,例如:利用多孔材料的均匀透过性可制成各种过滤器;利用其高比面积可制各种多孔电极及催化剂载体;利用其毛细管现象制成各种散热装置、热交换器,及防冻层等;利用其吸收能量的性能可制成各种声阻和消声元件;利用其低密度和低热传导性可制成各种绝热材料、密封材料等。因此粉末冶金多孔材料在航空、航天、火箭、原子能、化工、机械、冶金等方面得到了广泛的应用。其基本用途见图 9-11。

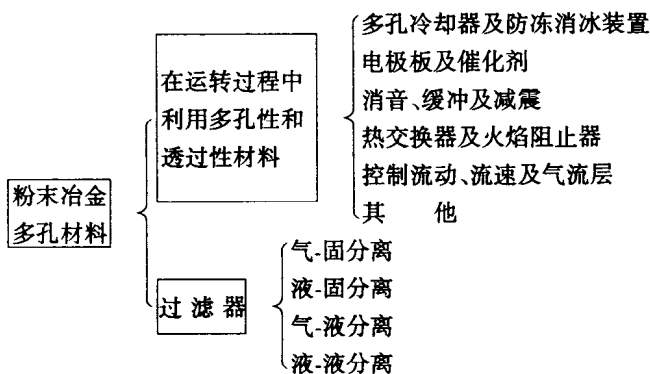


图 9-11 粉末冶金多孔材料的基本用途

(2) 粉末冶金多孔材料的制备

金属粉末多孔材料的制备工艺有多种,主要工艺流程如图 9-12 所示。

金属多孔材料常用的有镍、铜、铁、钨、钛、不锈钢、青铜等金属粉末,既可用球形粉,也可用非球形粉。球形粉易于控制孔径及其分布;非球形粉制造简单,制品强度高。对于不同的制品选择所需形状的粉末,如金属过滤器都选用球形或近球形粉末。多孔材料成形时要加入造孔剂。造孔剂有碳酸氢铵、硫酸铵、碳酸铵和各种有机纤维。多孔材料的烧结气氛常用还原性气

氛,有时也采用真空及惰性气体等保护性气氛。为降低烧结温度和缩短烧结时间,常采用活化烧结,如在烧结气氛中加卤化物蒸气或在填料中加入氯化铵。

3. 高性能粉末冶金合金

高温合金、高速工具钢、弥散强化合金以及某些钛铝合金,用传统方法(熔铸法)制造时,其冷、热加工性能和使用性能受到偏析和晶粒粗大的影响而变坏。而粉末冶金工艺可降低偏析,细化晶粒,而使上述合金具备很高的力学性能。在这里。我们就将这一类抗疲劳、抗冲击和抗蠕变等性能优良的粉末冶金材料称为高性能粉末冶金材料。

1) 高性能粉末冶金合金的制备

这类粉末合金的发展主要归功于粉末制造技术和成形技术的发展。雾化法是生产预合金粉末的主要工业方法。惰性气体雾化和“全惰性”技术的应用解决了活性元素的添加困难,因而能方便地控制和调节合金的成分,提高粉末纯度,控制粉末粒度和形状,以满足粉末成形和合金加工的需要。而且,雾化粉末具有快速凝固合金的特性——组织细小,固溶度高,成分偏析小。因此,以雾化预合金粉制造的全致密材料的加工性能和最终性能特别好。

在普通粉末冶金制造中,孔隙度通常为 5%~25%。孔隙的存在降低了材料的力学性能。采用全致密化技术是粉末冶金工艺当今发展的重要标志,是获得高性能粉末冶金材料的重要保障。全致密化技术包括粉末冷、热等静压成形和注射成形,以及粉末预成形坯的热变形致密化,如锻造、挤压、轧制和高能成形等。

2) 高性能粉末冶金材料性能和应用

(1) 粉末高温合金

粉末高温合金兼备铸造和变形高温合金的优点,即保持了铸造合金的高强度和变形合金的组织均匀性、韧性和抗疲劳性能高的优点。可用来制造涡轮盘件等。而机械合金化制造的弥散强化高温合金,可进一步提高高温合金的使用温度。

(2) 粉末高速工具钢

粉末高速钢具有一系列优点。其热塑性好,便于加工;碳化物颗粒细小,可提高淬硬性和回火后的硬度;热处理变形小,耐磨性高,是熔铸钢的 2~3 倍;抗弯强度、冲击韧性和红硬性均有提高,切削性能和刀具寿命可提高 2~4 倍。

(3) 粉末钛合金

钛合金在传统上采用锻造成形再机械加工制造零件,材料利用率仅 16%。铸造虽然可提高材料利用率,但设备复杂,性能较差,同时机加工也很困难,采用粉末冶金方法制备的钛合金,在性能上与锻造钛合金相近,但由于可进行无余量成形,因而大幅度提高了材料利用率。粉末钛合金已用作飞机构件和发动机零件,如机身支架和发动机的风扇,压气机盘甚至涡轮叶片等。

4. 金属结构材料

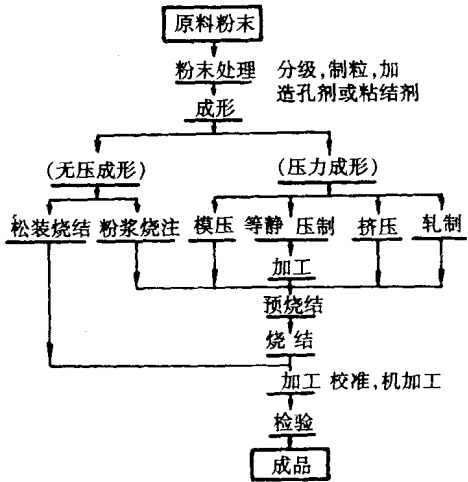


图 9-12 金属粉末多孔材料制造工艺流程图

粉末冶金工艺由于能生产其他工艺所不能生产的材料,在制造机械零件时具有少、无切削的特点,因而能节约金属,降低能耗,生产成本低,所以越来越普遍地被用来制造各种机械上使用的零件和材料。作为广泛应用的承力零件,烧结结构零件主要包括铁基、铜基和铝基烧结结构零件。这里仅简介烧结铁基结构材料。

1) 烧结铁基零件的特点及应用

烧结铁基结构零件包括烧结铁、烧结碳钢、烧结合金钢、熔浸钢等材料,主要用于中等以上负荷的零件。具有较高密度(密度高于 $7.0 \sim 7.6\text{g/cm}^3$)、高强度(抗拉强度在 35MPa 至 110MPa 以上者),并保证一定的尺寸精度。

粉末冶金零件的塑性及韧性还达不到锻钢件的水平,因此不适用于制造承受剧烈弯曲或延伸的零件。应该指出,虽然烧结铁基零件的一次冲击值低,塑性差,但小能量多次冲击的性能一般较好,并可达到一定的强度,因此用于某些机械零件如齿轮等完全可达到使用要求。此外,与锻钢相比还具有生产工艺简单、成本低、能源消耗少等一系列优点。目前在机械制造、汽车拖拉机制造、仪表制造、农业机械、纺织机械等工业中使用粉末冶金零件的比例越来越大。

影响粉末冶金结构零件力学性能的根本原因在于材料内部孔隙的存在。随着粉末冶金生产工艺的不断改进,制品的密度也在不断提高。但要进一步提高制品的强度和韧性,则必须采取合金化和热处理等方法强化基体。需要指出的是,只有当制品的密度大于 7.0g/cm^3 时,合金化才起明显作用。

2) 烧结铁基零件的生产工艺

烧结铁基零件的各种生产工艺如图 9-13 所示。一次压制-烧结工艺一般不能满足机械零件的要求,采用得较少。随着工艺的复杂化,产品的强度和密度一般能得到改善,但成本也相应增加。应按照对制品性能的要求选择合适的工艺。

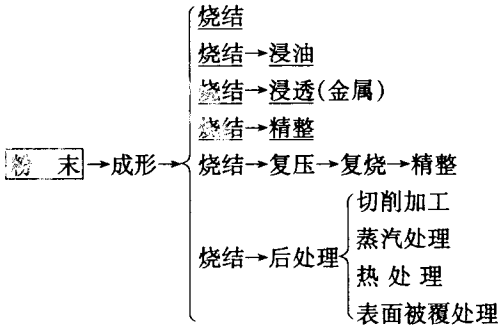


图 9-13 烧结机械零件制造工艺

(1) 复压复烧工艺

将铁粉在低压下成形($400 \sim 500\text{MPa}$),通过预加热($800 \sim 1050^\circ\text{C}$),第二次压制($800 \sim 1000\text{MPa}$),再于 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下烧结。由表 9-4 可以看出复压后产品密度增加使材料强度提高,但延伸率却降低了。复压复烧后材料韧性大有改善。精整或复压后的烧结还有促使烧结结合金均匀化的作用。但复压复烧工艺只能将残留孔隙减少到 10% 左右,仍与理论密度相差较大。

表 9-4 烧结铁复压复烧后性能的提高

工 艺	密度, g/cm ³	硬度, HB	抗拉强度, ×10MPa	延伸率, %
压制, 700MPa	6.23	69	0.33	0
烧结 1 000℃, 8h	6.68	47	19	10
复压, 700MPa	7.27	69	21.5	4
复压复烧	7.23	63	24.6	20.5

(2) 浸透法

浸透法是将熔点低于烧结材料的合金或金属在液态下浸入烧结材料内部孔隙中的一种方法。此法可大大减少烧结材料的孔隙度, 且可使浸透金属与被浸透烧结材料相互合金化, 结果使烧结材料的力学性能显著提高。浸透材料的性能见表 9-5。在烧结机械零件中应用较广泛的是以铜或铜合金浸透烧结或铁合金制成的渗铜烧结钢。但浸透法因浸透金属与基体材料合金化而变脆, 因此制品的韧性并未得到多大改善。

表 9-5 浸透铁-铜烧结材料的性能

材 料	条 件	密度, g/cm ³	抗拉强度, ×10MPa
Fe-4Cu-1.2C	烧 结 态	6.63	37
Fe-7Cu-1.0C	淬火 + 回火	6.48	81
Fe-12Cu	烧 结 态	7.14	55
Fe-12Cu-1.2C	烧 结 态	6.95	68
Fe-20Cu-1.0C	烧 结 态	7.46	89
Fe-22Cu-1.0C	烧 结 态	7.54	73

(3) 热锻

复压复烧及浸透法虽可提高零件的抗拉强度, 但延展性、疲劳性能及冲击值等力学性能仍比一般锻轧材料差。粉末冶金热锻工艺则兼具粉末冶金及锻造的优点。与普通锻件相比, 粉末冶金热锻材料具有组织均匀、晶粒度细、纤维组织不明显和方向性小等特点。而粉末热锻合金钢与熔炼铸造相比, 更具有偏析小的优点。锻造制品性能见表 9-6。

3) 铁基烧结材料的合金化及热处理

(1) 合金元素的作用及烧结合金钢体系

合金元素在铁基材料中的作用主要有: 影响铁碳平衡相图; 固溶强化或弥散强化; 改变材料的热处理性能。此外, 在粉末冶金中, 烧结时形成液相可促进致密化和活化烧结过程。每一元素可能起一种或数种作用。

按合金元素不同烧结铁合金可分为烧结碳素钢、铁-铜基烧结合金及烧结合金钢三类。部分烧结铁合金的性能见表 9-7。

表 9-6 热处理锻件和烧结件的机械性能

过 程	密度 g/cm ³	相对 密度 %	抗拉 强度 × 10MPa	屈服 极限 × 10MPa	延伸率 %	断面 收缩率 %	冲击值 J	硬度 HRC	含碳量 %
烧结-锻造	7.81	99.5	86	73	20	32	3.6	30	0.50
烧结-冷锻	7.62	97.1	73	51	8	6	1.4	23	0.51
烧结-冷锻-复烧	7.74	98.6	87	62	13	18	1.6	23	0.51
热锻	7.81	99.5	79	64	20	32	3.2	HRB95	0.44
热锻-烧结	7.81	99.5	82	55	15	28	3.3	24	0.54
冷锻-烧结	7.36	95.0	86	61	22	26	6.5	31	0.38
烧结-热处理			60	48	3.5	—	—	HRB82	0.45

注:锻造材料:0.64% Mn; 0.34% Si 余 Fe; 烧结热处理工艺的材料; Fe-C 系, 相对密度 90%;

热处理工艺:在碳势为 0.5% 的气氛中加热至 900℃, 用 66℃ 油淬火, 回火在非氧化气氛中 425℃, 1h 后, 水淬。

表 9-7 烧结铁合金的性能范围

材 料	处 理	强度, × 10MPa	延伸率, %
普 通 铁	压制和烧结	12.2~20.4	5~12
Fe-Cu	压制和烧结	18.4~35.7	2~5
Fe-Cu	二次压制, 二次烧结	23.4~40.8	1~5
Fe-Cu-C	二次压制, 二次烧结	51.0~76.5	1~2
Fe-Cu-Ni-C	二次压制, 二次烧结	45.9~56.1	2~5
Fe-Cu-C	浸 透	37.7~122	3~20

(2) 粉末冶金铁基零件的热处理特点

通过热处理、化学处理、机械热处理等手段可进一步提高铁基制品的力学性能。为获得 530MPa 以上的抗拉强度, 大部分粉末钢必须进行热处理。利用热处理等手段可使铁基零件强度达到 1 800~2 200MPa 以上。

与一般钢一样, 粉末冶金的铁基结构材料也可进行各种热处理, 但因制品存在孔隙, 在热处理时应按照一定的工艺特点选择工艺参数。孔隙超过 10% 的结构件不适于在盐浴炉中加热。由于有孔隙, 烧结零件导热性差, 石墨和合金元素的存在不易得到均匀奥氏体, 一般在淬火时零件加热温度要高, 时间要长; 要有保护气氛, 最好在油中进行淬火。热处理对烧结材料性能的影响如表 9-8 所示。

4) 烧结铁基零件的发展

目前的发展方向主要包括提高性能和精度, 制造大型复杂零件, 提高生产率并尽可能扩大应用范围。为了提高材料性能, 应合理选择多种合金元素并改善加入方法, 也可采用提高材料密度和热处理等手段。粉末冶金锻造(包括热锻和冷锻)是提高零件密度和综合力学性能的有效途径。目前不断出现新的锻造工艺有两次锻造法、松装锻造法等等。

表 9-8 铁合金烧结材料的热处理效果

处 理	密度 g/cm ³	硬度	抗拉强度 × 10MPa	延伸率 %	备 注
压制、烧结	6.75	HRB80	44	2.0	成形及复压压力 700MPa; 烧结: 1 120℃, 20min; 复烧: 900℃, 20min; 1 120℃, 30min; 分解氨保护。热处理: 815℃, 30min 油淬; 回火: 230℃, 30min
压制、烧结、热处理	6.75	HRC30	65	0.9	
复压、复烧	7.18	HRB94	69	3.3	
复压、复烧、热处理	7.18	HRC40	97	1.4	

注: 材料成分: 4% Ni, 1% Cu, 1% C 余 Fe。

9.2.2 粉末冶金在无机非金属材料制备中的应用

无机非金属材料以陶瓷材料为主, 而且从广义上讲, 玻璃水泥等所有无机非金属材料都归于陶瓷的范围。粉末冶金技术在陶瓷材料的制备中有着不可缺少的地位。前面曾提过, 粉末冶金技术起源于陶瓷制备技术, 而粉末冶金技术的发展又为陶瓷材料的发展起到了推动作用, 近代精细陶瓷的出现为不同领域的发展做出了极大的贡献。它们的制备是粉末冶金技术的主要应用范围之一。

精细陶瓷材料按使用性能分类, 主要包括高温结构材料和功能材料两大类, 而按其用途则可分为十多种。本节只简要介绍绝缘陶瓷、陶瓷刀具及发动机陶瓷等几类材料的成分、性能、应用和制备状况。

1. 绝缘陶瓷

陶瓷极其普遍的一个应用方向就是用作绝缘材料。传统陶瓷在高压输电线上的使用为人们所熟知, 而精密绝缘陶瓷在电子电路中的使用却鲜为人知。这种陶瓷材料除防止电流在它们之间的流动而影响电路正常运行之外, 它们还担负着导体的机械支持、散热与电路环境保持等作用。

绝缘陶瓷按照组成可分为氧化物陶瓷和非氧化物陶瓷两大类。目前, 大量使用的绝缘陶瓷属氧化物陶瓷, 而氮化物系列正在研究开发之中。作为绝缘陶瓷, 必须具备如下性能:

体积电阻率(ρ)	$\geq 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$
相对介电常数(k')	≤ 30
损耗因子($\text{tg} \delta$)	≤ 0.001
介电强度(DS)	$\geq 5.0 \text{ kV/mm}$

除了上述性能外, 优异的绝缘陶瓷还应具备良好的导热性、与导体材料尽可能一致的热膨胀性、耐热性、高强度及化学稳定性等。

Al_2O_3 陶瓷在绝缘性、介电性、强度、导热性方面具有较好的综合性能, 至今仍是使用最为广泛的电路衬底材料。制造 Al_2O_3 陶瓷的主要原料为 Al_2O_3 粉料, 另外加入少量的滑石、粘土等粉料作为添加物。 Al_2O_3 含量越高, 其性能越好。 Al_2O_3 陶瓷基片主要有两种制备方法。其一为带成形法: 将 Al_2O_3 粉料和添加物粉料混合、研磨→干燥→加入有机树脂、可塑剂和溶剂→制成浆料→干燥→形成素片带→高温烧结。其二为压力成形法: 将 Al_2O_3 粉料、添加物和有机树脂混合、研磨→浆料经喷雾干燥→压成素片→高温烧结。根据 Al_2O_3 含量的不同, 最终烧成温度在 1 600~1 720℃ 之间选择。

Al_2O_3 陶瓷基片虽具有较好的综合性能,但导热性能尚不理想,与半导体 Si 芯片的热匹配亦较差。特别是随着电子芯片集成度的提高,发热量增大,其热流密度已高达 $3\sim 5\times 10^5\text{ W/m}^2$,对基片及封装材料的导热性提出了更高的要求。为此,陶瓷工作者在努力寻求新型绝缘陶瓷。经过近十几年的努力,发现 SiC 陶瓷和 AlN 陶瓷不但具有令人满意的绝缘电阻和热导率,而且其热膨胀系数与 Si 单晶的匹配十分令人满意。用它们来代替 Al_2O_3 陶瓷,可以改善组件的结构,使之大大简化,从而使电路组件的体积减小,重量减轻,可靠性及功率提高。目前, SiC 及 AlN 陶瓷的制备工艺还较复杂,成本也较高,工艺控制还不像 Al_2O_3 陶瓷工艺那样成熟。

热导 SiC 陶瓷的制造工艺为:平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 的高纯 SiC 粉和 2% BeO 添加物混合、研磨→选粒并筛选→冷压成素坯→高温真空热压(2100°C , 30MPa)烧结。

热导 AlN 陶瓷的制造工艺为:平均粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 的高纯 AlN 粉和 2% 的 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉添加物混合,研磨→选粒并筛选或制作浆料→冷压或带成形为素坯→高温(1800°C)氮气气氛中烧结。

2. 陶瓷切削刀具

高速钢刀具的问世以及硬质合金的成功使用是切削加工技术的历史上两次革命性的进步。由于硬质合金易于生产,价格便宜,现在并将在今后相当长的时间内仍主宰刀具市场。与此同时,自 1905 年开始氧化铝陶瓷刀具的研究开发以来,人类对于陶瓷刀具的研究也没有终止过。早期的 Al_2O_3 陶瓷刀具的强度和韧性都较差,抗热震性也不好。因而其应用受到了严重的限制,发展极为缓慢。直到 1970 年 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$ 系复合陶瓷刀具的出现,才使 Al_2O_3 陶瓷刀具走出低谷,成为解决超硬材料加工的一种新型刀具材料。直至今日,它仍然是各国使用的主要陶瓷刀具。70 年代中期, Si_3N_4 陶瓷刀具出现。由于 Si_3N_4 陶瓷具有较高的强度、硬度和断裂韧性,而且又有较小的热膨胀系数,因而作为金属切削刀具使用时,表现出很好的耐磨性、红硬性、抗机械冲击性和抗热冲击性。80 年代以来,对 Si_3N_4 刀具的研制及应用日益广泛,甚至有人认为这种刀具的出现是陶瓷刀具材料的一次革命。

陶瓷刀具近年来销售额的年增长率为 20%,这主要归结于以下几个原因。

(1) 可以加工传统刀具难以加工或根本不能加工的超硬材料

各类合金或高合金淬硬钢、各种合金硬化铸铁、耐热合金、纤维复合材料、新型工程塑料和非金属材料(如花岗岩)等难加工材料在工程中的使用日益增加,传统的高速钢刀具和硬质合金刀具已难以满足这些材料的加工要求,而陶瓷刀具材料,以其超硬耐热的特性,在这些材料的加工中却游刃有余。陶瓷刀具的使用,不仅可以延长刀具使用寿命,同时也可以简化加工工序,从而达到节能、保持材料高性能的目的。

(2) 可提高加工效率,降低加工成本

陶瓷刀具由于耐磨性和耐热性好,其最佳切削速度可以比硬质合金刀具高 $3\sim 10$ 倍,甚至更高,而且由于切削寿命长,减少了换刀磨刀次数,从而大大提高了加工效率。

(3) 可以节省战略性贵重金属

目前生产硬质合金刀具消耗大量钨、钴、钛等战略物资,陶瓷刀具的使用,将对节省战略性贵重金属具有十分重要的意义。

目前使用较多的氧化铝刀具主要有 TiC 颗粒增强的 Al_2O_3 陶瓷及 SiC 晶须增强的 Al_2O_3 陶瓷。它们都采用热压法或热等静压法进行烧结。SiC 增强的 Al_2O_3 陶瓷的粉末冶金过程如图 9-14 所示。

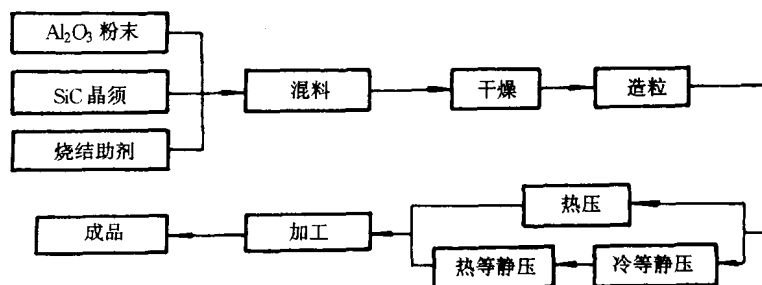


图 9-14 SiC(W)-Al₂O₃ 陶瓷的工艺流程

Si₃N₄ 陶瓷刀具可采用无压烧结,也可采用热压烧结。后者由于提高了刀具的密度,因而刀具的耐磨性比无压烧结的高。Iscar 公司以 Si₃N₄, Y₂O₃, Al₂O₃ 为主要原料,经热压烧结,制成“Iskanite” Si₃N₄ 刀具,该刀具在加工铸铁、黄铜、高温合金和合成材料时,效果都非常好。

3. 高温陶瓷材料

燃气轮机是喷气式飞机、轮船、发电机组及汽车的动力来源。燃气轮机由于材料耐高温性能的限制,燃气温度低,从而使其制动效率只有 30% 左右。目前 1 100℃ 的涡轮进口温度已接近了高温合金的使用温度极限,于是人们开始求助于陶瓷,因为陶瓷具有比金属更好的耐热性。陶瓷燃气轮机的使用,将会显著提高制动效率,达到节约燃料的目的。表 9-9 是西方专家对不同燃气轮机的效果分析和预测。

表 9-9 汽车用金属和陶瓷燃气轮机性能的比较

燃气轮机 类 型	最大的涡轮 进口温度 (℃)	最大的热交 换器进口温度 (℃)	制动效率 (%)	发动机 重 量 (%)
一般的高温合金燃气轮机	1 010	705	26	272
高级的高温合金燃气轮机	1 038	982	33	166
先进的陶瓷燃气轮机	1 370	1 093	46	132

陶瓷燃气轮机的使用还有以下优点:

(1) 由于陶瓷部件的比重一般为金属的 40%,这不仅减小发动机重量,同时可减小涡轮转子的起动惯性,可比金属转子更快地加速。

(2) 高温合金需要用大量战略性贵重金属,采用高温结构陶瓷,材料成本降低。

(3) 高温陶瓷材料比高温合金的抗氧化性和耐化学腐蚀性高,因而可以在陶瓷涡轮机中采用低质量燃料和合成燃料。

由于以上原因,美国、日本、原东德等国都投入很大的人力和物力开展陶瓷燃气轮机的研究。目前已有不同型号的样品经过成功的实验。在燃气轮机中,涡轮转子的受力是最复杂的。能够充当涡轮转子的陶瓷材料只有 SiC 和 Si₃N₄。SiC 的高温强度、抗蠕变性较好,但断裂韧性要比 Si₃N₄ 差。图 9-15 是 SiC 涡轮转子采用热等静压法制造的工艺流程图。

这样制得的 SiC 转子的四点抗弯强度为 404MPa,装在一台汽油发动机试验车上,最大转

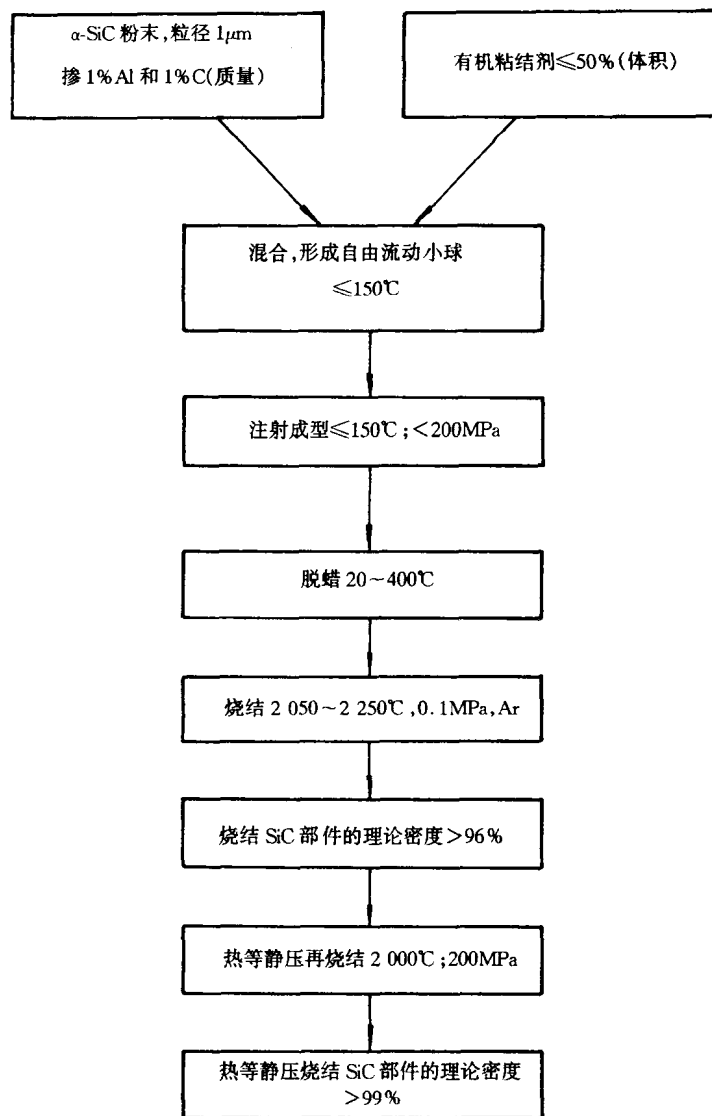


图 9-15 SiC 涡轮转子的工艺流程图

速为 96 000r/min, 试行 10 000km 后, 未发现任何问题。

另外, 作为绝热材料的陶瓷用于柴油发动机中, 可大大提高其输出功率, 这也是近年来研究与开发热点之一。

压敏陶瓷、生物陶瓷、超导陶瓷、透明陶瓷等等都具有很大的学术价值及应用价值, 它们的制造大都采用了粉末冶金技术, 在此不一一赘述了。

9.2.3 粉末冶金在复合材料制备中的应用

粉末冶金技术可以使不同相材料在固态下或在溶剂中均匀混合或分布, 从而制得复合材料, 而不像熔铸法那样通常需要将一熔融相与另一固相复合, 因而在工艺上有较大的优越性, 同时适用的范围也较宽。采用粉末冶金方法几乎可以制备任何种类的复合材料, 本节只介绍

硬质合金、弥散强化材料、纤维强化材料等。

1. 硬质合金

硬质合金是以难熔金属碳化物(WC, TiC, Cr₂C₃ 等)为基体,以铁族金属(Co, Fe, Ni)作粘结剂,用粉末冶金方法制造的一种多相组合材料。

硬质合金具有以下特点:

(1) 硬度高、耐磨性好,常温下硬度可达 HRA93~94,高温下红硬性好,600℃时超过高速钢,1 000℃时超过碳钢的常温硬度值;

(2) 强度高,抗压强度可达 6 000MPa,900℃时抗弯强度亦可达 1 000MPa 以上;

(3) 弹性模量高,通常为 $4\sim7\times10^5$ MPa,在常温下刚性较好,无明显的塑性变形;

(4) 耐腐蚀和抗氧化性好,耐酸,耐碱,600~800℃时不发生明显氧化;

(5) 线膨胀系数小,电导率和热导率与铁合金相近。

由于硬质合金的上述特点,自 1923 年出现后,引起金属切削加工技术的革命,至今仍占据刀具材料的主导地位。为了促进硬质合金的生产及合理使用,1975 年制订了国际标准,而国内也对自己生产的硬质合金进行了分类,见表 9-10。

表 9-10 我国硬质合金的分类

序号	类别	符号	主要成分	性能特点
1	钨钴类	YG	WC, Co	抗弯和抗压强度、冲击韧性及弹性模数较高,线胀系数较低,按 WC 粒度不同可分为粗、中、细和超细晶粒
2	钨钴钛类	YT	WC, TiC, Co	与 YG 类相比,抗氧化性好,红硬性好,高速切削时刀具寿命长,强度较低
3	通用合金类	YW	WC, TiC, TaC (NbC), Co	与 YT 相比,抗氧化性及抗热震性好,刀具寿命长。与 YG 类相比,加工钢材时耐磨性好,加工铸铁时,效率降低不多
4	碳化钛基类	YN	TiC, Ni, Mo 或 Mo ₂ C	硬度与 YT30 合金相当,抗弯强度比它高
5	钢结类	YE	碳化物(WC 或 TiC), 碳钢,或铬钼钢,或高速钢,或镍铬不锈钢	具有硬质合金的高硬度、高耐磨性及耐腐蚀性,又具有钢的可加工性,可锻性、可焊性及可热处理性

硬质合金是粉末冶所制备的典型材料之一,其生产流程如图 9-16 所示。

混合料的制备采用搅动球磨-喷雾干燥联合工艺,也可采用复合粉末法。搅动球磨的研磨效率高,粉末均匀细小;喷雾干燥是将料浆分散到干燥塔内形成单独分散的小液滴,在下落过程中被热气流干燥到一定温度后落到卸料口。其优点是干燥时间短,产物不污染,粒料形状规

则、尺寸统一。

硬质合金的成形方法有:模压、振动压制、粉末冷挤压、粉末轧制、离心力成形、冷热等静压等。烧结方法主要采用还原气氛或真空烧结。后者由于工艺易于控制,致密化能力强,使用较为广泛。特别是对于TiC基钢结合合金,在氢气中烧结时,会发生“渗出”,即冒汗现象,材料断口粗糙,因而只能采用真空烧结。

2. 弥散强化材料

所谓弥散强化材料是指依靠金属基体中的高度分散的第二相来提高强度性能的这一类材料。

弥散强化的机制尚有待进一步研究,但共同的看法是弥散相对位错的钉扎及阻碍起着至关重要的作用。理论分析及实验都表明,弥散相粒子稳定而不长大并保持高度分散是实现弥散强化的前提。弥散强化材料的生产方法很多,有内氧化法,机械混合法,表面氧化法,氧化还原法,弥散相颗粒悬浮液沉积法,共沉淀法,粉末包覆法等。熔铸法生产的合金中也有可能形成弥散强化相,而采用粉末冶金方法,更容易控制弥散相的体积分数,形状以及大小,获得更高的强化效果。

弥散强化材料自1946年烧结钴问世以来,至今已有多种材料问世。其基体包括有铜、镍-钼、镍-铬、铁-铬、钼、钛、铍、镁、铅不锈钢以及银、铂、钯等贵金属。近来,采用机械合金化制备高温合金弥散强化材料也取得巨大进展,弥散相的种类也不断扩大,主要有以下化合物。

氧化物: Al_2O_3 , ThO_2 , MgO , SiO_2 , BeO , CdO , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 等。

金属间化合物: Ni_3Al , Fe_3Al 等。

其它化合物: WC , Mo_2C , TiC , TaC , Cr_3C_2 , B_4C , SiC ; TiB_2 ; Ni_2B ; MoSi_2 ; TiN , BN 等。

弥散强化材料在性能上有许多优越性:

(1) 再结晶温度高,组织稳定。弥散强化材料的再结晶温度比相应基体金属可提高几百度,因而能满足材料的高温使用。

(2) 强度高。其屈服强度接近极限抗拉强度,材料刚性好,而且这种关系在高温更加明显。

(3) 硬度随温度下降很少。

(4) 高温蠕变性能好。随着温度的提高,许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影响较小。

(5) 疲劳强度高。

(6) 导电和导热性好。导电性好不影响材料作为导线的使用,如铜基弥散合金的导电性接近纯铜。而导热性好则可减轻材料的热冲击。

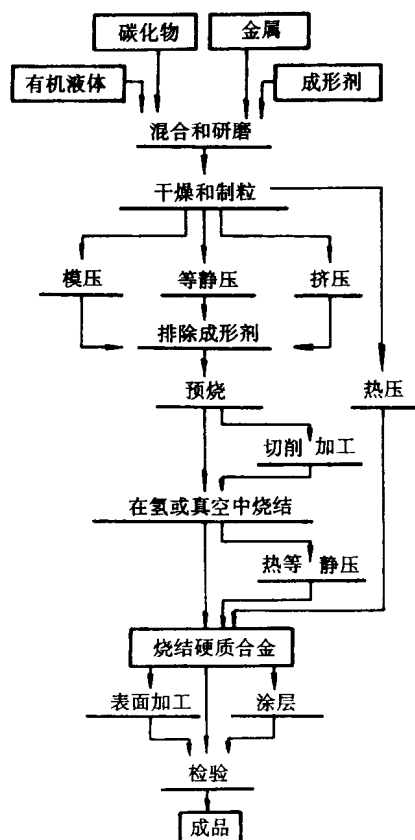


图 9-16 硬质合金生产流程

但是,弥散合金一般存在延性较低的问题。

3. 纤维强化材料

由于纤维中的缺陷密度低,引发破坏的裂纹源相对较少,因而纤维材料具有比相应块材高得多的强度性能,作为强化相,将能够最充分地发挥强化效果。然而纤维强化材料的制备却对现有加工方法提出了新的挑战。由于纤维排布上的困难,以及纤维与基体之间结合性问题的存在,使得纤维增强的复合材料在性能上远没有达到人们预想值。即使如此,一些纤维增强复合材料仍然显示出一定的优越性。制备这种复合材料的方法很多,除了应用扩散结合法、熔融金属浸渗法、等离子喷涂、粉浆浇注法、定向凝固法等外,还可应用粉末冶金方法。用粉末冶金方法所制备的复合材料有硼-铝复合材料,钨-镍合金复合材料及碳纤维复合材料。硼铝复合材料的高温抗拉强度、蠕变性能、抗蚀性等都比烧结钼高,并具有较高的疲劳强度;而钨镍合金复合材料所制备的涡轮叶片的使用温度比普通镍基合金可以高 93℃,其生产流程见图 9-17。

此外,金属陶瓷,金属石墨电刷,摩擦材料等都是粉末冶金技术在复合材料制备中的成功应用。而在新型金属基复合材料、梯度功能材料制备中,粉末冶金技术也都扮演着重要的角色。

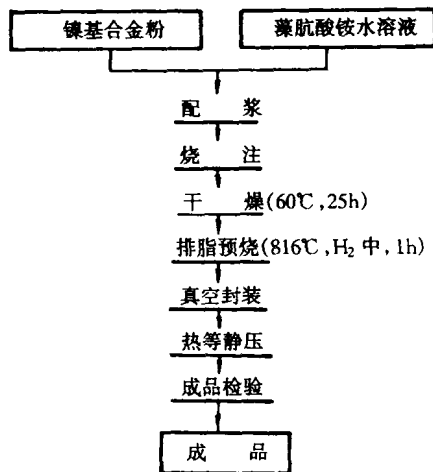


图 9-17 钨(合金)纤维-镍合金复合材料生产流程

习题与思考题

1. 烧结由哪几个基本过程组成?
2. 固相烧结的机构是什么? 哪些因素影响烧结体质量?
3. 分析液相烧结的基本条件及其影响因素。
4. 活化烧结对烧结过程及烧结产物有何影响?
5. 列举粉末冶金在制备结构材料和工模具材料中的主要应用及其性能特点。

主要参考文献

1. 黄培云. 粉末冶金原理. 北京:冶金工业出版社,1982
2. Lenel, F. V.. Powder metallurgy principles and applications. MPIF, New Jersey, 1980
3. 曾德麟. 粉末冶金材料. 北京:冶金工业出版社,1987
4. 田增荣. 来自西方的知识——精密陶瓷及应用. 北京:科学普及出版社,1993
5. G. Y. Chin. Advances in Powder Technology. Ohio: ASM, Metals Park, 1982

材料制备新技术

在材料的制备中,熔铸法和粉末冶金法是两种最基本的方法,而且也是最主要的方法,它们互相取长补短,基本上可满足工程上各种材料的生产需求。但是随着科学技术的飞速发展和工程上对各种新材料的需求日益扩大,原有的材料制备方法已远远不能满足要求,特别自本世纪 60 年代以来,随着一些超常性能材料的出现,材料制备的新技术也相继问世,如快速凝固技术、自蔓延高温合成、机械合金化、溶胶-凝胶技术等,这些技术不仅可制备一系列新型材料,而且对改善传统材料的组织性能和扩大其应用范围也起着十分重要的作用。

本篇将介绍几种工艺较成熟并获得工业应用的材料制备新技术,着重介绍它们的工艺原理,特点和应用范围,以了解材料制备的新的发展动向,扩大材料制备的思路和方法。

第 10 章 快速凝固技术与机械合金化

10.1 快速凝固技术

快速凝固(Rapid Solidification)严格来讲是指凝固速度大于 10^2m/s 的凝固过程,但由于凝固速度测量上的困难,实际中常常把冷却速度大于 10^4K/s 的凝固过程定义为快速凝固。快速凝固技术近几十年来在材料制备中的卓越表现,得到物理及材料等领域科学家的广泛赞誉,被喻为新材料制备中的金娃娃。这一技术虽然早就出现于古代的铸造技术中,例如冷铁的使用,但作为一类制备材料的技术,却是 20 世纪 40 年代以后的事,特别是美国加州理工学院的杜瓦兹(Duwez)教授,采用熔体急冷技术,使液态合金在大于 10^7K/s 的冷速下凝固,使合金的结构发生了显著的改变,从而引起了众多研究者的高度重视。以后短短几十年间,快速凝固技术飞速发展,相继出现了单辊法、双辊法、熔体拉丝法、激光表面快淬法、浮化法等十几种理论研究及工业生产实用快速凝固技术。与其相适应,理论研究也不断深入,并取得令人瞩目的研究成果。在所制备的各类材料中,非晶态合金备受青睐。这种材料由于在结构上与一般晶态合金迥然不同,因而具有一系列卓越的性能。这种材料与快速凝固之间有着不可分割的联系,相互推动着各自的发展。

10.1.1 快速凝固工艺

快速凝固技术发展至今已形成 20 多种具体的工艺,根据其原理可划分为四大类,即深过冷方法、雾化法、液体急淬法及原位熔化法。下面按类别进行介绍。

1. 深过冷方法

所有的快速凝固技术都需要在凝固界面前沿获得较大的过冷度,不过不同的工艺获得过冷的途径有差异。所谓的深过冷方法主要是指通过抑制液态金属的非均质形核,使其在热力学上达到较高的过冷度,从而实现液态金属快速凝固的工艺。

早期深过冷的获得主要采用乳化法,采用这一方法,Turnbull 等人在 30 年代的研究指出,均质形核的临界过冷度约为 $0.3T_m$ 。随着乳化法的发展,人们已使 Ge 的过冷度达 $0.58T_m$,并有人指出均质形核过冷度应为 $\frac{2}{3}T_m$ 。乳化法的产物为粉末,因而主要用于实验研究,这里我们主要介绍一些具有潜在商业价值的工艺,即大体积液态金属的深过冷方法,主要包括循环过热净化及熔融玻璃净化、电磁悬浮凝固、微重力凝固、落管法等等。

(1) 循环过热净化

循环过热净化是一个对金属实施“加热熔化—过热保温—冷却”的热循环过程,从而使液态金属中的异质核心通过熔化、钝化、分解和蒸发等方式得以消除或失去异质核心作用,从而获得深过冷。Turnbull 等采用这一方法使 2.3g 的 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 合金获得了大过冷而形成金属玻璃。

(2) 熔融玻璃净化

液态金属包覆于熔融的玻璃之中,通过玻璃的粘性吸附和玻璃组元与液态合金的化学反应消除金属中的异质核心,从而使液态金属获得深过冷。通常使用的玻璃包括钠钙玻璃、硼硅

玻璃和 B_2O_3 玻璃。Kai 等采用这一方法得到直径为 10mm 的非晶态合金球。

(3) 电磁悬浮凝固

利用电磁悬浮作用使液态金属处于悬浮状态, 通入 He 等介质使液态金属冷却, 这种方法称电磁悬浮凝固。由于消除了坩埚与液态金属之间的物理化学作用, 并免除了坩埚壁的异质形核衬底作用, 从而可使液态金属获得深过冷。

(4) 微重力凝固

在微重力场中, 晶核数目会减少, 因而可使液态金属获得深过冷。例如在太空中, 就具备高真空和微重力条件, 液态金属可自由悬浮于太空中实现无坩埚凝固, 从而获得深过冷。

(5) 落管法

液态金属在保护气氛(真空或惰性气体)的试管内, 于自由下落过程中凝固的技术。由于具有微重力凝固和无坩埚凝固的双重特征, 也可使液态金属实现深过冷。

2. 雾化法

雾化法是使液态金属高度弥散(液珠尺寸 $10\mu\text{m}$ 左右), 分散的液滴由于尺寸小在介质中可以获得极大的动力学过冷度, 同时由于分散后绝大多数液滴的非自发形核被抑制, 从而也可获得较大的热力学过冷度, 使液滴实现快速凝固。这一方法得到的产物为粉末, 使用时通常需经过成形处理。雾化法根据雾化介质的不同可分为气体雾化、水雾化及离心雾化法等。其工艺与粉末冶金雾化粉末的制备工艺原理一致。

3. 液态金属快淬法

液态金属快淬法是各类快速凝固方法中使用最广泛的方法, 其具体的工艺也最多。其中使用较为普遍的有单辊法、双辊法、平面流铸法、拉丝法、熔体沾出法、锤砧法等等。

(1) 单辊法

单辊法是目前世界范围内使用最为广泛, 对其凝固过程研究也最多的快淬工艺。该法既适于小规模的实验室研究, 也适于工业化大规模生产, 其工作原理如图 10-1 所示。

液态合金自喷嘴射到一旋转辊的表面上, 形成熔池; 熔池中的金属液受到辊子的冷却及带动, 形成热边界层及动量边界层, 得到具有一定厚度的薄带。单辊法设备相对简单, 产品厚度及质量易于控制, 而且冷却能力较高, 其冷速可达 10^6K/s 左右, 因而得到使用者的普遍喜爱。

影响产品质量的因素很多, 主要包括喷嘴与辊面间距, 一般在 0.3mm 左右, 最大不超过 1mm ; 辊轮速度, 通常取 $15\sim 30\text{m/s}$; 喷射压力; 喷嘴形状; 辊面温度等等。喷嘴与辊面之间的距离影响射流形成熔池前的状态, 熔池的形状、熔池与辊面气体边界层之间的相互作用, 一般来说, 间距越小, 越易得到薄而质量好的条带; 辊轮速度决定了辊轮表面气体边界层的状态及条带形成速度, 过高会使致密性下降, 而过低则自由面光滑性下降; 喷射压力直接影响射流速度和形状, 对条带厚度及质量都有明显影响; 喷嘴形状决定着射流的形状和形态, 主要影响条带宽度及质量; 辊面温度会影响金属液与辊面的润湿状况, 对条带的内在组织及外观质量都有影响。其条带厚度有以下经验公式:

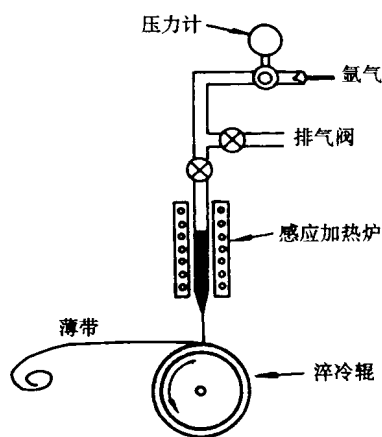


图 10-1 单辊设备示意图

$$t \propto Q^A \cdot v^{-B} \quad (10-1)$$

式中 t ——条带厚度；

Q ——金属液流量,主要受温度、喷射压力、喷嘴口径的影响；

v ——辊轮速度；

A, B ——常数, B 值一般介于 0.5~0.9 之间。

单辊可制备出厚度大约在 20~200 μm 之间的条带,而非晶条带的厚度一般在几十微米左右。

(2) 双辊法

双辊法是生产中常用的工艺之一。其原理如图 10-2 所示。熔融合金喷射到两个相对高速旋转的冷却辊表面上快速凝固而得到薄带或粉末。这种工艺得到的条带两面平整光滑。由于金属液在两辊接触处容易形成熔潭,会降低辊子的冷却能力,同时金属与辊面接触时间短,因此双辊法的冷却能力较差,常常需要进行二次冷却。其冷速大约在 10^5K/s 左右。

双辊法可以连续生产,当采用异形冷却辊时可以制备出异形带材。

(3) 锤砧法

锤砧法是实验室中常用的快淬设备,其原理如图 10-3 所示。

金属液珠在下落过程中被锤砧砸制成圆形薄片。其重量常在 1g 左右。液态金属在锤砧的冲击作用下与锤砧表面紧密结合,因而界面热阻小;薄片沿厚度方向传热,厚度一般在微米量级,且为双向传热;锤砧的材料常用紫铜或黄铜,其导热率高;锤砧还可采用液氮等处理液强制冷却。由于以上 4 个因素,锤砧法具有极高的冷速,冷速可达 $10^5 \sim 10^6 \text{K/s}$,因而常用于制备非晶态合金。另外,由于试样与锤砧表面结合良好,其表面具有很高的光洁度。但是锤砧法存在着试样重量小、不能连续生产、锤砧表面需经常修复等缺点,因而该工艺仅用于实验研究中。

(4) 液体沾出法

液体沾出法的工艺原理如图 10-4 所示。带有锯齿的转轮将合金液自坩埚中沾出,金属液受到转轮的冷却,然后在离心力的作用下飞离转轮。与前三中工艺相比,此法无需喷嘴,因而相对简单经济,同时也具有适合多种合金生产的优点。其产品形态有纤维或颗粒两种。但这一工艺的冷却能力低,其冷速大约在 10^4K/s 左右。生产中当金属液离开转轮时可能尚未凝固,故常常需要二次冷却。

除上述介绍的四种液体快淬工艺之外,还有旋转液中喷射法、液体拉丝法、液中拉丝法、平面流铸法、悬挂法、枪法等数种工艺,因篇幅有限,就不一一介绍了。

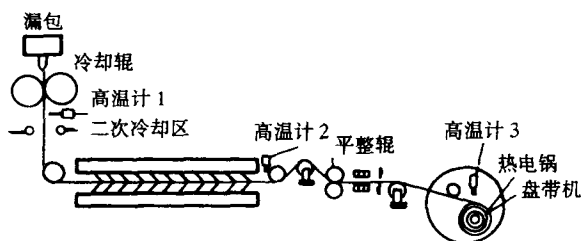


图 10-2 生产快速凝固薄带的双辊装置示意图

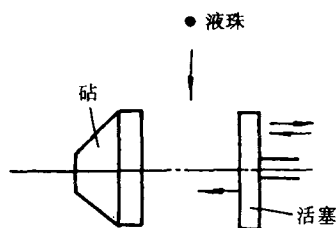


图 10-3 锤砧法

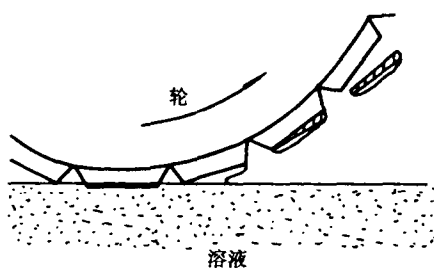


图 10-4 液体沾出法工艺原理

4. 原位熔化法

原位熔化的原理如图 10-5 所示。采用能量集中的激光束或电子束扫描工件表面,表面的金属迅速熔化,然后在工件下层基体的快速冷却下发生凝固。由于是原位熔化及凝固,熔化层与基体之间理论上不存在界面热阻,因而冷却速度可大于 10^8K/s ,是仅次于枪法(冷速达 10^9K/s)的快速凝固技术,近年来发展非常迅速。有关激光重熔的理论及其在生产中的推广应用是目前研究热点之一。

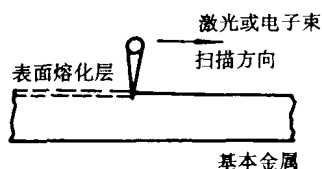


图 10-5 原位熔化法

10.1.2 快速凝固合金的组织与结构特征

加快冷却速度和凝固速度所引起的组织及结构变化可以非常近似地用图 10-6 来表示。

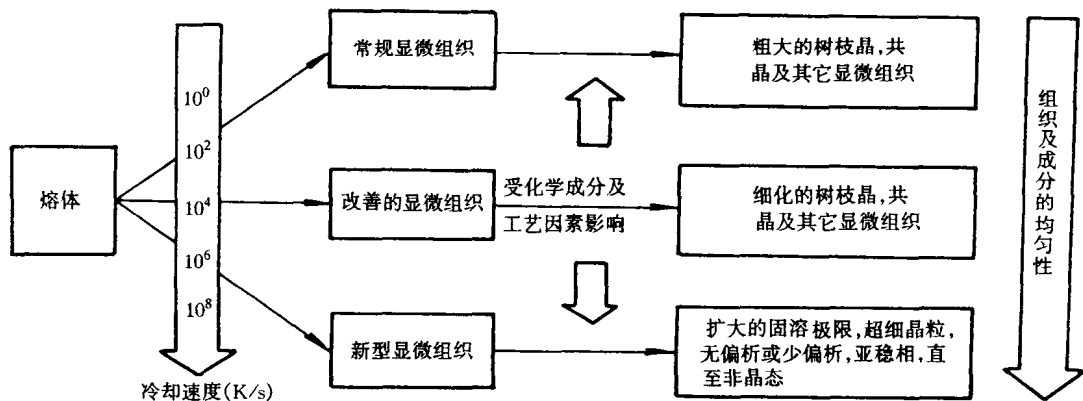


图 10-6 快速凝固引起的显微组织的变化

图中所示的冷却速度范围是对于一般工业用合金而言的。

从普通铸造生产中的冷却速度到冷却速度为 10^2K/s 左右,结晶组织(包括显微偏析)不断细化,这主要是因凝固过程中枝晶粗化的时间缩短的缘故。但是,不管是常规的较粗的组织,还是细化的组织,它们在凝固时,其界面上基本保持着区域平衡状态,组织的细化主要是由固相生长条件的变化所引起的,而不是由形核的过冷度造成的。进一步提高冷却速度时,熔体的热过冷逐渐加深,固-液界面愈来愈离开平衡状态,溶质元素的截留不断发展,最后成为完全的无扩散、无偏析的凝固。在过冷不断加深的过程中,合金的组织及结构出现一些新的变化,它们主要是:扩大了固溶极限,无偏析和少偏析的微晶组织,形成新的亚稳相以及高的点缺陷密度等。

1. 形成过饱和固溶体

随冷却速率的提高,凝固过程逐渐远离平衡态,溶质的扩散及再分配无法像在平衡凝固过程中那样充分进行,凝固组织中的固溶量会超过平衡固溶极限,形成过饱和固溶体。这种由于溶质来不及扩散而留在凝固组织中的现象称为溶质的“截留”(Solute trapping)。这时溶质的分配系数为

$$K = \frac{K_E(T) + \beta_0 V}{1 + \beta_0 V}; \quad (10-2)$$

式中 $K_E(T)$ ——随温度变化的平衡溶质分配系数;

β_0 —— $a_0/D(T)$, 溶质截留动力学参数, 其中 a_0 为与原子间距有关的常数, $D(T)$ 为原子在液固界面的扩散系数;

V ——枝界生长速度。

从(10-2)式可以看出, 随生长速度 V 的增加, 平衡溶质分配系数的影响越少, K_E 值趋近于 1。Boettinger, Coriell 以及 Trivedi 给出的模型指出, $\Delta T-V$ 关系曲线上有一转折点, 即生长速度在一定的过冷度下会突然增加, 表明快速凝固会造成溶质截留, 而溶质截留反过来会促进晶体生长速度的提高。当生长速度达到一临界凝固速率

$$V_{cr} = D_1/\delta_1 \quad (10-3)$$

式中 V_{cr} ——发生溶质全部截留的临界凝固速率;

D_1 ——溶质在液相中的扩散系数;

δ_1 ——原子跳跃距离。

溶质会全部留在凝固组织中, 在液固界面前沿无溶质再分配现象发生。例如对于含 Cu 0.1% (wt) 的 Al-Cu 合金, 这一临界凝固速率上限约为 250cm/s。

快速凝固可显著地扩大碳在纯铁及铁基合金中的固溶度。在 Fe-C 系中, 可获得固溶碳量 $W_C=2.0\%$ 的马氏体及 $W_C=3.5\%$ 的奥氏体。在 18—8 镍、铬奥氏体不锈钢中, 通过固态淬火热处理所可能达到的最大 $W_C=0.25\sim 0.30\%$, 而快速凝固可固溶碳量增至 $W_C=0.87\%$ 。在 Fe-Ti-C 合金中, 固溶碳量由 0.1% (质量分数) 增至 0.5%。

2. 超细的晶粒度

快速凝固合金具有比常规合金低几个数量级的晶粒尺寸, 一般为微米晶, 在 Ag-Cu ($W_C=5\%$) 快淬合金中, 还观察到纳米晶粒。凝固速度对枝晶间距的影响早为人们所熟知:

$$D \propto V^{-A} \quad (10-4)$$

式中 D ——枝晶间距;

V ——凝固速率;

A ——常数, 大于 1。

即随凝固速度增大, 枝晶间距下降, 晶粒细化。对于 Bi, Ni, Ni-Sn 等金属或合金, 发现当过冷度大于某一值时, 常会发生枝晶向等轴晶的转变。这种转变被认为是再辉过程中枝晶的熔断所形成的, 也导致晶粒的细化。有关晶粒细化的机理还有不同的看法。Walker 认为是由于凝固过程中液固界面体积的变化所引起的液相中的脉冲压力导致了多重形核; 而 Powell 等人则认为, 晶粒的细化是由再结晶过程引起的, 而再结晶过程则是由在再辉过程中所形成的高密度的缺陷导致的。在主相晶粒细化的同时, 第二相或夹杂物的尺寸也相应细化, 例如在奥氏体不锈钢中, 快速凝固析出 MnS 夹杂, 其尺寸比常规的凝固过程中析出的低 2~3 个数量级。由于晶粒细化能够显著改善材料的力学性能, 因而快速凝固是强化材料的重要途径之一。

3. 极少偏析或无偏析

偏析是常规凝固过程中难以避免的伴生现象。偏析可分为区域偏析及枝晶偏析。由于存在溶质再分配现象, 晶间溶质含量高于晶内溶质含量; 最后凝固部分的溶质含量高于先结晶部分。常用 $|1-K|$ 来衡量溶质的偏析程度。该值越大, 固液两相的浓度差越大, 最终组织的偏析也越大, 故把 $|1-K|$ 称为偏析系数。前面已经阐述过, 快速凝固过程中, 溶质分配系数 K 随凝固速度的提高而趋近于 1, 故快凝合金的偏析程度低。同时由于晶粒的细化, 偏析被分

散,因而使整体化学均匀性提高。图 10-7 是铝铜合金凝固组织的溶质分布随凝固速度的变化情况。

从图 10-7 可以看出,随凝固速度的提高,因溶体中溶质含量增大,凝固最后部分的共晶相比比例下降,当凝固速度达到 1200cm/s 时,该速度已超过临界凝固速度 V_{cr} ,溶质完全截留,形成与合金原始成分一致的均匀的单相固溶体。

在快凝合金中,由于显微偏析的分散度很大,所需的均匀化退火时间可大大缩短。例如,对于钨在镍中的均匀化来说,当二次枝晶臂间距由常规铸造时的 $100\mu\text{m}$ 减少至快速凝固的 $1\mu\text{m}$ 时,按照菲克定律,为达到 99% 均匀化所需要的退火时间(在 1600K)由 16h 减少至 6s。

4. 形成亚稳相

在快速凝固的合金中,除了出现亚稳的过饱和固溶体外,还会形成其它的亚稳相,或者形成只有在其它条件下才出现的相。例如人们较为熟知的 Fe-C 铸造合金,当冷速足够快时,Fe-C 合金进入介稳凝固系统,形成奥氏体与渗碳体的共晶,而不是稳定系统中的奥氏体与石墨的共晶。

亚稳相的形成,决定于不同相析出时所需要热力学及动力学条件的竞争。当冷却速度及过冷度较大时,原子的扩散就难以充分进行,即动力学因素常常会占据主导地位,在快凝合金中还可能出现一些新的晶相,例如在 Al-22.4Mn-17.15Si 合金的凝固组织中存在准晶结构。当冷却速度达到 10^6K/s 时,许多金属都会形成非晶结构。这时候,由于在液态金属中形核在动力学上难以实现,在凝固组织中将无人们所熟知的晶相结构出现。这种结构的合金称为非晶态合金,也有人称之为金属玻璃,其原子组态与晶态的原子组态有本质的差别,是一种短程有序而长程无序的材料,在结构上更接近于液态。非晶态合金的 X 射线衍谱上无晶峰出现,只有一反映其短程有序性的非晶包出现。

5. 高的点缺陷密度

液态金属中的缺陷密度极高,在快速凝固过程中,原子的重排不像普通凝固过程那样容易进行,因而缺陷会较多地保留在固态金属中。例如在快速凝固的 Fe-Cu-Ni 合金中,许多晶粒含有沿着 $\langle 100 \rangle_\gamma$ 方向分布的、相互平行的由空位环所形成的带,这些环的柏氏矢量 $\mathbf{B} = \frac{a}{2} \langle 100 \rangle$ 。在快速凝固的铝合金中则常出现许多无规则分布的空位环。

溶质元素常会偏聚于这些空位群中。这种偏聚可能在液态下已经存在,而更为可能的是在凝固以后的冷却过程中,发生了溶质的快速重新分配。当空位群崩塌形成位错环时,这些带状排列的环的分布情况与低角度晶界相适应,在这些边界上发生了溶质元素的偏聚。例如在快速凝固的奥氏体钢中,常见 M_{23}C_6 颗粒沿 $\langle 100 \rangle$ 晶向呈带状析出。

快速凝固合金在组织和结构上除具有以上特征以外,还有一些别的特征。例如,快速凝固

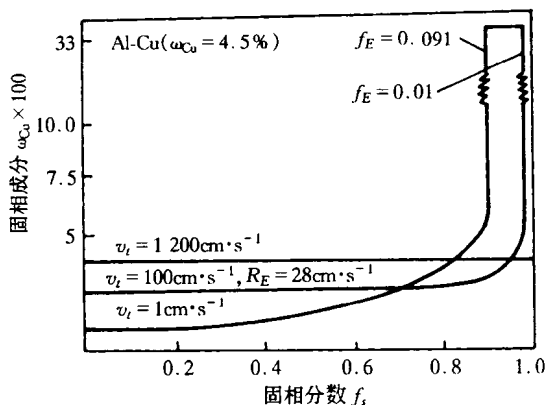


图 10-7 凝固速度对溶质分布的影响

会影响晶体的生长方式。众所周知的是,螺形位错生长是小平面生长中速度最快的,然而对于某些合金,理论及实验都表明,当过冷度足够大时,孪晶生长的速度会达到甚至超过螺形位错生长速率。例如在 $(\text{Ni}_{53}\text{Fe}_{33}\text{Co}_{14})_{73}\text{B}_{17}\text{Si}_{18}\text{Nb}_2$ 合金中,快速凝固的晶态组织为孪晶。

由于界面熵等因素的影响,有些相以小平面方式生长,有些相则以连续方式生长。当过冷度足够大时,小平面相也会以连续方式生长,而形成粗糙的生长表面。

10.1.3 快速凝固技术的应用

1. 改善晶态材料的性能

快速凝固合金由于具有扩大的固溶度、超细的晶粒以及细化的高分散的析出相,因而在力学性能方面表现出高强度及高韧性的特点,许多快凝合金具有超塑性。由于固溶极限的扩大,可以避免某些严重危害使用性能的第二相的析出,如在镍基高温合金中可遏止碳化物的析出,在铬不锈钢中,在快速凝固条件下可提高含铬量而不致引起 θ 相的析出,因而显著改善了耐腐蚀性能。由于减少了偏析,在高温合金中使早期熔化温度提高 $75\sim 100^\circ\text{C}$,显著地提高了蠕变抗力。铝合金由于质量轻而广泛应用于航空及航天领域,为了进一步提高铝合金的比强度及改善铝合金的塑性,快速凝固是一条非常有效的途径。

2. 制备非晶态合金

制备非晶态合金是快速凝固技术最重要的应用。表 10-1 总结了不同形状的非晶态合金的制备方法。

表 10-1 非晶态合金制备方法

产 物	方 法	冷速(K/s)	尺 寸
膜	真空蒸镀法	$10^3\sim 10^6$	厚度小于 $<10\text{mm}$
	溅射法		
	化学气相反应法	10^6	$1\sim 5\text{mm}$
	电镀法		$<1\mu\text{m}$
	激光扫描 离子注入		$\sim 0.75\text{mm}$
粉末	雾化法	$10^2\sim 10^5$	
	旋转液中喷射法	$\sim 10^3$	
	双辊法	$\geq 10^5$	
纤维	熔体沾出去	10^6	
	悬挂法	10^6	
丝	液体拉丝法	$10^3\sim 10^5$	$200\mu\text{m}$
	液中拉丝法	$10^3\sim 10^6$	
	旋转液中拉丝法	$10^3\sim 10^6$	
薄片	枪法	$10^8\sim 10^{10}$	$5\sim 25\mu\text{m}$
	锤砧法	$10^5\sim 10^6$	$70\mu\text{m}$
条带	单辊法	$\sim 10^5$	$20\sim 100\mu\text{m}$
	平面流铸法	$10^5\sim 10^6$	

非晶薄膜主要用于表面改性,非晶纤维可用作复合材料的增强相。而非晶条带可直接用于磁性材料等方面。非晶粉末需通过爆炸成形、高温高压烧结、热挤压等成形方法制备成块材,但其内在质量和性能比快淬方法直接所制的金属玻璃稍低。

非晶态合金具有一系列优异的性能,在实际中已得到应用,其潜在应用前景则更加广阔。它具有极高的强度,是相应晶态合金的 7~10 倍,例如 Fe 基和 Co 基非晶态材料的抗拉强度可达到 4 000MPa 左右,显微硬度亦可达到 HV1 400($\text{Co}_{34}\text{Cr}_{28}\text{Mo}_{20}\text{C}_{18}$ 合金)。在拉伸过程中表现出脆性断裂特性,而在压缩过程中表现出很大的塑性。

含有磁性元素的非晶态合金具有优异的磁学性能,尤其是以过渡金属和类金属制成的金属玻璃由于具有优越的软磁特性而得到广泛的应用。例如铁基非晶态合金由于具有较大的饱和磁感应强度和低损耗已用于代替硅钢片来制造变压器铁芯。Co 基非晶态合金可以用作信息记录材料和开关型电源。

非晶态合金具有很高的耐蚀性。由于非晶态合金化学成分均匀,亦无晶界,因而几乎不存在电化学腐蚀。抗蚀能力最高的是 $\text{Fe}_{45}\text{Cr}_{25}\text{Mo}_{10}\text{P}_3\text{C}_7$ 非晶态合金,其抗蚀能力仅次于贵金属钽。许多含铬的非晶态合金的抗蚀能力都超过了晶态的不锈钢合金。

另外,采用非晶态合金晶化方法可制备纳米晶材料。由于纳米晶材料具有既不同于普通晶态材料亦有别于非晶态合金的特性,近年来发展非常迅速。非晶晶化法因而也成为材料界及物理界的研究热点。

10.2 机械合金化

机械合金化(Mechanical Alloying—简称 MA)是由美国 INCO 公司的 Benjamin 在本世纪 60 年代为制备镍基氧化物弥散强化的 γ' (Ni_3Al)相析出强化高温合金而研制成的一种材料加工制备新技术。它是将不同成分的粉末在高能球磨机中进行较长时间的研磨,使其在固相状态下达到合金化的目的。但 MA 技术真正引起材料研究者重视则是自 1983 年 Koch 等人利用 MA 法制得 $\text{Ni}_{60}\text{-Nb}_{40}$ 非晶态合金以后才开始。虽然机械合金化过程与普通的固态反应有着相似之处,但由于 MA 过程中引入大量应变、缺陷以及纳米量级的微结构,因而具有特殊的热力学和动力学特征,可以制备出在常规条件下难以合金化的新合金。MA 技术不仅可以合成 ODS(氧化物弥散强化合金)、金属间化合物、陶瓷等稳态材料,而且广泛应用于制备非晶、准晶、纳米晶、过饱和固溶体、互不相溶固溶体等亚稳态的合金材料;既可制备结构材料,又能制备磁性、超导、储氢、触媒、热电等功能材料。MA 技术的机械化学效应可以使某些因动力学原因在室温下难以进行的化学反应发生。这一技术正成为国内外材料领域的研究及应用热点,是材料制备的重要新技术之一。

10.2.1 机械合金化过程及特点

机械合金化是利用机械作用(如球磨及冷轧)使原料发生强烈的变形及粉碎,并在不断的变形、粉碎及焊合的循环中发生合金化,形成均匀的所需成分的合金。

在普通球磨条件下,原料会产生变形及破碎,并在较大尺度上实现均匀化,要发生机械合金化,必须是在高能球磨条件下才能实现。由于是在机械作用下实现合金化,因而其产物与普通冶金技术熔配的合金不同,其工艺过程也与粉末冶金方法有所差异。

1. 机械合金化工艺因素

目前所采用的机械合金化方法主要有冷轧及球磨两种工艺。这两种方法都是利用原料的

反复大量变形来实现合金化。冷轧技术相对而言可以制备出较大尺寸的合金材料,然而由于需要反复轧制,因而工序相对复杂,应用也较少。球磨法由于容易实现原料的连续反复变形,因而是机械合金化普遍采用的技术。本章将以球磨法为重点,讨论影响机械合金化的工艺因素。

(1) 球磨设备

球磨设备决定着对原料施加作用的能力的大小,因此球磨设备的选择是非常重要的。目前用于机械合金化的球磨机主要有振动式、搅拌式、行星式和滚筒式四种,见图 10-8。

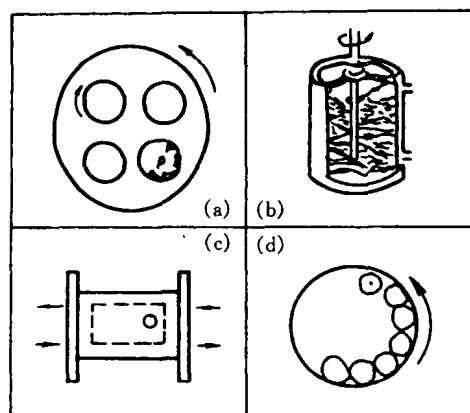


图 10-8 机械合金化球磨设备

(a)行星式;(b)搅拌式;(c)振动式;(d)滚筒式

滚筒式球磨机主要用于混料。由于受临界转速的限制,球运动速度偏低,要产生机械合金化需要有足够能量,故桶径应在 1m 以上,且球磨时间

也较长。搅拌式球磨效率较高,研磨强度可在较大范围内调整,合金化时间适中。振动式球磨能量大,合金化时间可大幅度缩短,在其它条件相同的情况下,相对搅拌式球磨,合金化时间可以缩短 5~6 倍。行星式球磨与振动式相似,但却存在装料量少的缺点。

(2) 磨球与球料比

常用的磨球有不锈钢球、硬质合金球、玛瑙球或陶瓷球。由于磨球在使用过程中会被磨削或产生剥落,可以造成污染,因而应尽量选用与粉料成分大致相同或相近的磨球。磨球的比重也对球磨效果有影响。通常比重大的磨球效果较好。不同尺寸的磨球作用不同,大球主要起搅拌和砸碎的作用,在球磨初期作用较大,而小球则对获得最终细小的产物起主要作用,因此,实际球磨过程中大小球配合使用,可得到到较好的球磨效率。球料比的选择也要适中,过小则料被碰撞捕获的几率小,磨球自身的损耗增大;过大则磨球之间碰撞机会减小,滑动数量增多,球磨效率下降。所以,当球磨罐体积一定时,有一最佳的球料比。常用的球料比在 5~10 之间。

(3) 球磨强度

当球磨强度提高时,在一定范围内,合金化效果会更好。球磨强度主要受球磨设备及转速的影响。但是若球磨强度过高,研磨介质损失较大,粉末污染严重,且局部温度较高,这对非晶态合金形成不利。

(4) 球磨气氛

当球磨在大气下进行,会发生严重的氧及氮的污染。特别是对于像 Al, Ti, Zr 等活泼金属,球磨时氧化极其严重。Al 经 3h 球磨后含氧量会提高 3 倍;Zr 基或 Ti 基合金球磨时氧的原子百分比浓度会高达 10%。采用惰性气体保护或在真空下球磨可以减小或消除大气污染。由于球磨后粉末的直径在微米级,存在着极大的比表面积,因而活性大的合金在球磨过程中对大气污染的防范是非常重要的。

(5) 添加剂

为了使延性较好的组元如 Al, Sn 等在球磨过程中不过分冷焊以利粉碎,同时防止粉末大量粘附在磨球及球罐壁上,需添加表面活性剂及过程控制剂(Process control agent—PCA)。添

添加剂应易于挥发,不与原料与研磨介质发生反应,同时对粉末的湿润性好。常用的添加剂有甲醇、硬脂酸、烷烃等有机物。但是,添加剂也有可能成为污染源,因而添加剂的选用及用量应视具体的 MA 过程而定。

2. 机械合金化特点

合金的制备传统上主要采用熔炼的方法,对于某些体系的合金,近年来也采用高温自蔓延的方法去合成。相对这些工艺,机械合金化有其自身的特点。

(1) 工艺技术简单,过程容易控制。所使用的球磨设备制造工艺成熟,产量大,如一台大型球磨机日产可达吨级,生产成本低,适于工业化。

(2) 能够在室温下实现合金化。可以避免熔炼合金过程中难以排除的成分偏析现象的发生。合金的烧损及挥发也可以控制。特别是对于难熔金属以及熔点或蒸气压相差较大的金属系的合金化,机械合金化显示出巨大的优越性。

(3) 与自蔓延高温合成工艺相比,机械合金化不受混料均匀化的制约,该工艺将混合及合金化一次完成。

(4) 制备体系范围大。突破了熔铸法及快速凝固技术的局限,拓宽了合金成分范围。

(5) 诱发固态相变,制备非晶及准晶材料,从而避开了准晶、非晶形成时对熔体冷速及形核条体的苛刻要求。

(6) 可形成稳态相,也可制备出一系列的纳米晶材料和过饱和固溶体等亚稳态材料。

(7) 能够实现弥散、固溶和细晶三位一体的强化机制。

(8) 可以诱发在常温或低温下难以进行的固-固(S-S),固-液(S-L)和固-气(S-G)多相化学反应。

10.2.2 机械合金化原理

1. 基本原理

当合金化的粉末与球磨介质一起装入球磨机后,在磨球的碰撞冲击和摩擦的反复作用下,粉末发生强烈的塑性变形并破碎,形成洁净的原子化表面,这些相互接触的新鲜表面,在压力作用下相互冷焊在一起,形成在层间有一定原子结合力的复合颗粒。复合颗粒变形到一定程度又导致破碎。这种反复的焊合与破碎就形成了具有多层结构的复合颗粒,且平均尺寸不断细化,形成了无数的扩散-反应偶,同时扩散距离也大大缩短。应力应变和大量点阵缺陷(空位、位错、晶界等)的产生,使系统储能很高,每摩尔达十几千焦,粉末活性被大幅度提高;同时,磨球及颗粒相互之间的碰撞瞬间会造成界面温升,这些变化不仅可以促进界面处的扩散,而且可以诱发某些系统的多相化学反应。扩散的充分进行以及反应的伴生,最终会导致均匀合金的形成。所以说,机械合金化过程是一个缺陷激励固态原子扩散的过程。

2. 机械合金化过程的固态反应机理

在机械合金化过程中,一些在常温或低温下难以进行的反应可以发生,其反应机理有以下3类:

(1) 界面反应机理

在球磨过程中粉末系统的活性达到足够高时,球与粉末颗粒相互碰撞造成的界面温升诱发了此处的化学反应,反应产物将反应剂分开。反应速度取决于反应剂在产物层内的扩散速度。由于球磨过程中粉末颗粒不断发生断裂,产生大量的新鲜表面,反应产物被带走,从而维持反应的持续进行,直至整个过程结束。这一机制在 Fe, Ti, Al-Ta/Si 等系统的反应中得到

证实。

(2) 固溶-分解机理

反应剂元素在金属基体内扩散形成过饱和固溶体,随后进一步球磨或热处理则过饱和固溶体分解,生成金属化合物。 Fe/N_2 , Ni/C , Ni/Si 等系统的反应属于此类。

(3) 自蔓延燃烧反应机理

对那些放热量很大的化学反应系统,启动反应需很高的加热温度,但在球磨过程中由于组织细化,系统储能很高,使系统反应启动所需的临界温度 T_{ig} 下降,当某一瞬间碰撞处界面温度 $T_c > T_{ig}$ 时,此处反应被启动,放出的大量热使反应迅速完成。对反应产物的研究表明,反应过程中达到了很高的温度,如 CuO/Ti 及 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$ 系统的反应温度都达到产物的液相温度以上,发生了熔化和再凝固。

10.2.3 机械合金化在材料制备中的应用

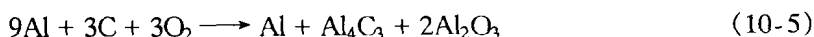
机械合金化在弥散强化金属材料、纳米材料、非晶态合金、难熔合金、稀土永磁材料等领域中得到了应用。

1. 弥散强化材料

弥散强化一直是提高金属材料高温性能及其热稳定性的重要手段,主要依靠弥散相对位错的钉扎作用来强化金属基体。由于弥散相(主要为氧化物)本身都具有极高的熔点,它能使所强化的合金在接近熔点的温度($\geq 0.9T_m$)下保持可使用的强度,而其它强化方法如形变强化,沉淀析出强化,固溶强化等则随温度升高强化效果迅速下降。采用机械合金化,可以使弥散相尺寸更加细小、均匀,体积分数更易控制。 Ni 基和 Fe 基高温合金及 Al 基弥散强化合金是目前采用 MA 法制备最多的材料,而 Ti 基合金及金属间化合物近来也得到了开发。

机械合金化制备的主要商品化弥散强化 Ni 基超耐热合金包括 MA754, MA758, MA6000, TM0-2 等。其弥散强化相为 Y_2O_3 。球磨粉末经热轧及热挤压后,进行再结晶退火,可得到长宽比较高的稳定晶粒。其高温下的耐久强度性能高于 Alloy80A, Mar-M509 等传统高温合金。

弥散强化 Al 基合金过去是采用粉末冶金的方法制备的,其中的弥散相 Al_2O_3 的尺寸分布范围较宽,因而高温性能相对较差。采用机械合金化可以制备出弥散相尺寸细小,分散均匀,体积分数可控的弥散强化材料。由于球磨时过程控制剂的分解会出现大量的自由碳,同时由于 O_2 的存在, Volk Arnhold 等人发现有以下反应产生:



将制得的粉末经粉末冶金及热挤压后获得了性能优异的弥散强化材料。由于材料具有优良的高温强度、抗热冲击性能和抗高温蠕变性能(500°C),已成功地用于某些高温部件如内燃机循环活塞。

对于 Fe 基弥散强化材料,添加 Ti , Al 或 Zr 粉末,使之与 Y_2O_3 粉末发生化学反应,制备出 Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 及 ZrO 复合氧化物弥散强化合金如 12Cr 钢, MA956, MA957 等,氧化物粒子尺寸在 $10 \sim 40\mu\text{m}$ 之间,材料高温蠕变断裂强度显著提高。

另外, Ti 基合金及金属间化合物的弥散强化也是机械合金化方法的应用范畴。

2. 纳米晶材料

采用 MA 技术已经制备出了 Cr , Fe , Ti , Cu , Ni , Nb , W , Hf , Zr , Co , Ru 等纯金属纳米材料和一系列合金纳米材料如 Fe-Al , B , Ti-Si , B , Pd-Si , Ni-Mo , Al-Nb , Ni-Zr , Cu-Ta , Cu-

W, Fe-Cu 等等,近年来,又制备出 Ni/TiC, Ni/SiC, Cu/TiN 等纳米复合材料。

在高应变速率下,由位错密集网络组成的切变带的形成是主要的形变机制。这些变形集中的切变带宽约 $0.1\sim 1\mu\text{m}$,球磨初期位错密度增大,原子级应变亦随之增大。当达到某一位错密度时,晶粒解体为由小角度晶界分隔的亚晶粒并导致原子级水平应变下降。继续球磨,切变带中的亚晶粒进一步细化到最终晶粒尺寸,晶粒间的相对取向演变为大角度晶界的无规则取向。由于纳米晶粒本身位错密度极低,当粉末达到完全纳米晶结构时,开动纳米晶粒内的位错需要克服极大的阻力,因此以后的变形主要通过晶界的滑动来实现,最终形成无规则取向的纳米晶材料。由于纳米结构的产生,使一些在常规条件下不能进行的固态反应得以实现。如 Ti/Si₃N₄ 系统球磨时分解出的 Si, N 在 Ti 中扩散反应,从而可制备出 TiN/TiSi₂ 复合粉末,再经热压成型(1 573K)制得纳米陶瓷复合材料。这种材料的烧结温度显著低于传统工艺,且不需添加烧结剂。材料晶粒尺寸为 100nm,粒径分布均匀。这种材料在高温下有超塑性行为,其 Hv 在室温下为 1.7GPa,在 1 273K 下为 1.0GPa。

3. 非晶态合金

近年来,采用机械合金化制备非晶态合金是该技术重点研究方向之一。事实上,正是由于非晶态合金的 MA 法制备,才使机械合金化真正成为材料制备新技术之一。最早的非晶态合金是由金属-金属系统组成,如 Ni-Nb 及 Au-La 等。而现在金属-类金属系列、金属间化合物系、纯元素系如 Si 的非晶态材料都可采用机械合金化方法制备。

关于非晶态合金的形成机制,迄今仍是研究热点。目前主要有两种机制:一种是固态反应机制,这主要适于具有负混合热的系统。由于终态的非晶相比起始态的组元具有更低的自由能,可保证非晶形成的热力学条件。反应形成非晶核之后,组元间通过互扩散,使非晶核长大,最终形成非晶材料。另一种为缺陷形成机制,即研磨引入的缺陷增多,导致体系混乱度增大而非晶化。这种机制在混合热为零的 Fe-W 系统中得到验证。

许多研究者的研究表明,机械合金化所制备的非晶态合金与快速凝固所制备的非晶态合金物理性能一致,从而表明机械合金化所制备的非晶态合金确实为非晶态而非纳米晶。

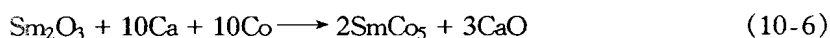
4. 磁性材料

机械合金化是制备磁性材料的主要方法之一,如 Fe-Si, Fe-B, Fe-Si-B 等软磁材料以及稀土永磁材料。其制备方法可分为三种。

(1) 元素粉末球磨后热处理析出永磁相,如 Nd-Fe-B 和 Sm-Fe-X(X=N, V, Ti, Zr, C)系等。

(2) 合金熔炼→粉碎→MA→热处理。如 Pr-Fe-B-X(X=Zn, Ni, Al, Si, Zr 等)系统。

(3) 稀土化合物(如 Sm₂O₃, SmF₃, SmCl₃ 等)与还原性元素 Ca, Co, Fe, B 等一起球磨,反应形成永磁合金,如



MA 合成的磁性合金一般是非晶态,需进行晶化处理。研究较深入的是 SmCo₅ 的制备,以 SmF₃ 为原料而制得的 SmCo₅ 的矫顽力达 75kA/m。这种工艺将合金提炼和粉末生产集为一体,可降低稀土永磁材料的成本;由于晶粒取向是自由的,因而其磁性也是各向同性的。

MA 合成的软磁合金一般为纳米材料,具有高饱和磁化强度及低磁致伸缩等特性,可用于变压器铁芯材料。

5. 金属间化合物

工业中常用的高熔点金属化合物通常是用高温化学反应制得的,这需要消耗大量的能源且存在分离提纯的问题。利用机械合金化,可以在常温下制备出金属间化合物。金属间化合物可以通过扩散或球磨诱发的固态反应两种机制形成。其具体合成方法包括 MA 直接合成、MA 形成的非晶退火、MA 形成的纳米亚稳相退火等。所合成的金属间化合物有 Ni-Al, Fe-Al 等金属-金属系,以及硼化物、碳化物、氮化物、硅化物、氢化物等金属-类金属系。

6. 金属的精炼

机械合金化由于可诱发许多反应的进行,因而可以用于金属的净化。其产物可脱去,或作为弥散相来强化被净化的金属材料。如,



所形成的 CO_2 气体被脱去,因而提炼效果很好。另外, TiCl_4/Mg 反应系统的副产品是 MgCl_2 和未反应的 Mg , 可以用普通的真空蒸馏工艺除去,从而获得所需的 Ti , 用 $\text{TiCl}_4/\text{Al} + \text{Mg}$ 反应系统可制得 TiAl 和 Ti_3Al 金属间化合物。这些为冶金工业中贵金属的提炼提供了一条新的途径,也为固态化学反应的研究开辟了一个新方向。

除此之外,MA 还可合成超导合金、梯度材料、形状记忆合金、热电材料、储氢合金等。

习题与思考题

1. 实现快速凝固的根本驱动力是什么? 快速凝固合金的组织性能有何主要特点?
2. 溶质截留是怎样形成的? 它对非平衡相的形成有何影响?
3. 非晶态合金在结构与性能上有何特点?
4. 固态下发生合金化的根本原因是什么?
5. 总结机械合金化制备材料的结构特征。

主要参考文献

1. 胡汉起. 金属凝固原理. 北京:机械工业出版社,1991
2. 李月珠. 快速凝固技术和材料. 北京:国防工业出版社,1993
3. H.A.Davies. in: Rapidly Quenched Metals III, ed. B. Cantor. London: The Metal Society, 1978. 1
4. 马明亮. 机械合金化—诱发固态还原反应机理及原位合成复合材料的研究. 西安交通大学博士论文,1999
5. Carl C, koch. Mechanical Milling and Alloying. in: Materials Science and Technique, R W Cahn and Houson Eds. 1992, Vol. 15, 193~245
6. 严红革,陈振华. 反应球磨技术原理及其在材料制备中的应用. 功能材料,1997,28(1): 15~18

第 11 章 溶胶-凝胶技术与自蔓延高温合成技术

11.1 溶胶-凝胶技术

溶胶-凝胶技术是一种湿化学反应方法,其最初的使用可追溯到 1846 年,J.J.Ebelmen 发现 SiCl_4 与乙醇混合后,在潮湿空气中发生水解并凝胶。1939 年,W.Geffoken 和 E.Berger 取得了采用溶胶-凝胶技术制备玻璃的专利,引起了材料科学界的极大关注。1975 年,B.E.Yoldas 和 M.Yamane 通过严格控制凝胶的干燥,制备出整块陶瓷材料以及多孔透明的氧化铝薄膜。80 年代以来,溶胶-凝胶法在玻璃、氧化物涂层、功能陶瓷材料以及某些难熔材料的制备方面得到日益广泛的应用。事实上,溶胶-凝胶法已成为无机材料制备中一门重要的技术,其应用及研究也正在迅速的扩大并走向深入。

11.1.1 溶胶-凝胶法工艺特点

溶胶-凝胶法(Sol-Gel Process)是湿化学反应方法之一,所采用原料为液体(或将固体材料溶于溶剂中),而非其它方法中的固体原料,在相对较低温度下使各种原料于液相均匀混合,发生反应,形成稳定的溶胶体系,经适当放置后形成凝胶,凝胶再经过不同的途径干燥而形成所需要的产品,或再经过特定的工艺烧结而成。

1. 溶胶-凝胶法优点

(1) 合成温度低

多数溶胶-凝胶反应都在常温下进行,特殊的一些醇盐,如铝醇盐,在 80°C 下水解产物不稳定,才需在 80°C 以上的条件下水解。低温合成不仅能够降低生产成本,改善生产条件;同时可在玻璃的熔化、析晶和分相温度以下制成均匀玻璃,使某些难熔化合物和用常规方法因分相、晶化等原因不易制得的玻璃体系,采用溶胶-凝胶法可望解决。

(2) 均匀性高

原料都为液体,反应物相互混合可达到分子水平上的均匀,因而最终产物的均匀性也极高。

(3) 制品的纯度高

所用原料本身的纯度高,同时反应由于在低温下进行,也不会发生氧化或其它杂质的介入。

(4) 反应过程易于控制

大幅度减少支反应、分相,并可避免结晶等。

(5) 制品可控性高

对同一原料,通过改变工艺过程,可获得不同的制品,如纤维、薄膜或粉料。

(6) 凝胶烧结温度比传统方法降低约 $400\sim 500^\circ\text{C}$

因为所需生成物在烧成前已部分形成,且凝胶的比表面积很大,为烧结提供了极大的驱动力。

2. 溶胶-凝胶法的缺点

(1) 原料成本较高

溶胶-凝胶法所使用的原料以金属醇盐为主,而许多金属醇盐的制备及提纯过程较复杂,因而造价也高。同时,有些原料对人体健康有害,须加以防范。

(2) 处理过程的时间较长。

长达1~2个月

(3) 制品易产生开裂

由于凝胶中的液体逸出时会形成巨大的表面张力,对其中的固相网络形成压力

$$\Delta P = 2\sigma \cos\theta / r \quad (11-1)$$

式中 σ ——表面张力;

θ ——润湿角;

r ——曲率半径。

这一压力会使固相网络塌陷,而形成裂纹。

(4) 若烧成不够完善,制品中会残留细孔及 OH^- 根或 C,后者使制品发黑

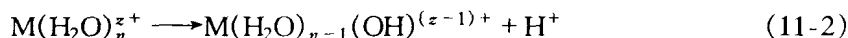
11.1.2 溶胶-凝胶法过程及原理

溶胶-凝胶法主要包括下列步骤:反应前驱物溶于溶剂中形成均匀溶液,溶液与其它加入物发生水解与缩聚反应,形成溶胶,溶胶经不同的干燥、热处理和烧结工艺形成所需产品。

1. 溶胶-凝胶过程基本反应

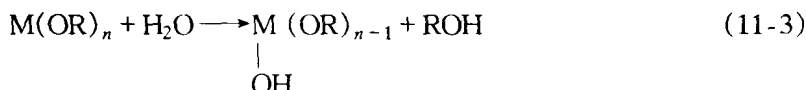
(1) 溶剂化

能电离的前驱物-金属盐的金属阳离子 M^{z+} 将吸引水分子形成溶剂单元 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$ (z 为 M 离子的价数),为保持它的配位数而有强烈地释放 H^+ 的趋势。



(2) 水解反应

非电离式分子前驱物,例金属纯盐 $\text{M}(\text{OR})_n$ (n 为金属 M 的原子价),与水反应:



在不同条件下的反应速率及程度不同,当完全水解时,可形成 $\text{M}(\text{OH})_n$ 。

(3) 缩聚反应

根据缩聚反应产物的不同,可分为失水缩聚和失醇缩聚。

① 失水缩聚: $-\text{M}-\text{OH} + \text{HO}-\text{M}- \longrightarrow \text{M}-\text{O}-\text{M}- + \text{H}_2\text{O}$

② 失醇缩聚。

反应形成各种尺寸和结构的胶体粒子。

2. 溶胶-凝胶法工艺过程

溶胶-凝胶法的过程如图 11-1 所示

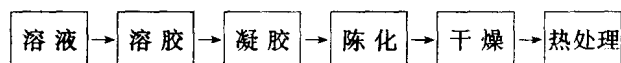


图 11-1 溶胶-凝胶法基本流程

(1) 溶胶的形成

反应物在均匀溶液中产生水解和缩聚反应,形成尺寸为纳米级的胶质颗粒,它们与其它液

体一起组成溶胶。一般条件下,溶胶清澈透明,但当碱性较大时,原来均匀的溶液会产生分相。所形成的较大的颗粒发生沉淀,整个体系就变得浑浊。溶胶的稳定性与反应产物的颗粒大小、体系的温度和溶液的 pH 值有关。粒径小的胶体粒子会发生溶解而沉积于大颗粒上,长大到一定值就停止继续长大。温度的影响主要是影响反应进行程度,如缩聚反应是放热反应,升温有利于粒径的增大;反之粒径减小。而 pH 值影响粒子的生长模式,低值下呈链状生长,而高 pH 值则易于形成高交联度粒子。

(2) 凝胶的形成(凝胶化过程)

溶胶中胶质粒子长大成为小粒子簇,在相互碰撞过程中连接成为大粒子簇,当充满整个容器时就可成为凝胶。从结构上看,凝胶是由连续的三维固体网络及充斥于其间的介质所组成的体系。通常把流变性质的突然改变定义为凝胶点,有时就以溶胶体系达到一定的粘度值的时间作为凝胶时间 t_{gel} 。对于不同的体系,胶凝时间差异很大。

当凝胶固体网络间的介质为液体时,称为湿凝胶。湿凝胶又根据液体介质的不同,分为水凝胶和醇凝胶两种。经过普通干燥处理,湿凝胶转化为干凝胶;若经过超临界干燥,则形成气凝胶。

(3) 凝胶的陈化

凝胶在干燥前的放置过程称为凝胶的陈化。在陈化过程中,凝胶会产生一定的收缩,同时发生熟化(溶解再沉淀过程)现象。这是由于粒子接触时产生不同曲率半径,它们表面的溶解度不同,如图 11-2 所示。以两个相接触的圆粒子为例(图 11-2(a)),粒子表面是正曲率,接触颈处为负曲率。由于正曲率处的溶解度高于负曲率处,则圆粒表面溶解,物质向颈脖处迁移,曲面逐渐平坦,接触颈增粗(图 11-2(b))凝胶硬度及强度增大。

(4) 凝胶的干燥

凝胶的干燥主要是指凝胶中液相介质的排出过程。这一过程涉及到复杂的液体物质迁移及液相的挥发,这两种现象都会引起内应力。前者是由浓度差引起,而后者则主要是由干燥区域的表面张力引起。内应力会使凝胶产生收缩甚至开裂。在普通干燥条件下,为防止开裂,可通过缓慢干燥,通常需要数日甚至数月的时间来完成。因此,干燥过程是溶胶-凝胶法中最耗时的工序。为解决这一问题,可以从增强固相骨架强度和减小毛细管力二方面考虑。前者如采用酸碱分步催化的二步法、干燥前进行陈化处理以增强骨架,添加活性添加元素(如活性硅粉)。后者主要从增大毛细管孔径 r ,降低液相表面张力 σ ,及增大接触角 θ 等方面采取措施。如超临界干燥、冷冻干燥、添加干燥控制剂等。超临界干燥是制取块状干凝胶最有效、最可靠的方法。其基本原理是将溶剂及处理液加热加压到气液共存的临界点以上,从而使气液界面消除,表面张力不复存在。当液相排除后,就可得到基本保持凝胶固有骨架的纳米多孔材料,其气孔率高达 80%~99.8%,这种材料就称为气凝胶。最早的超临界干燥法采用甲醇作处理液($T_c=240^\circ\text{C}$, $P_c=7.93\text{MPa}$),由于使用温度高,造成设备投入较高。80 年代出现了 CO_2 超

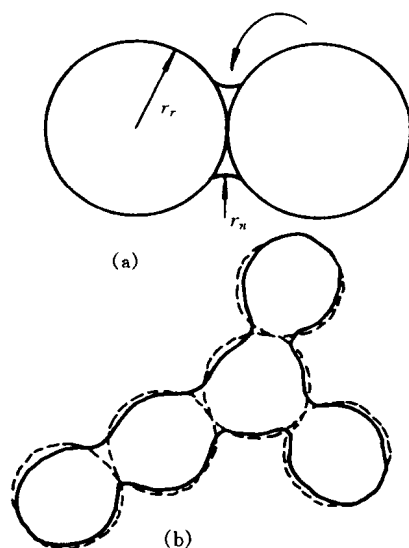


图 11-2 粒子间颈部的生长
(a)二粒子模型;(b)接触颈增粗模型

临界干燥技术,使工艺设备进一步简单化,使用安全性也提高,特别是在制备晶化温度较低的材料时,如 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 等系列,采用 CO_2 超临界干燥剂可以避免晶化现象发生,因而这一技术已经得到广泛使用。

但超临界干燥却存在着成本高等缺点,在普通条件下实现凝胶的无裂纹干燥也一直是人们追求的目标,这方面较有成效的研究结果是干燥控制化学添加剂(DCCA)的加入。这一类添加剂实际主要是具有低蒸汽压的有机液体,常用的包括甲酰胺、二甲基甲酰胺、丙三醇、草酸等。其中对甲酰胺的研究最多。结果表明,甲酰胺抑制水解速率而提高缩聚速率,可生成更大的凝胶内网络,提高网络强度;凝胶孔径增大,分布更均匀,从而大大降低不均匀应力。同时,干燥控制剂减小网络与溶剂之间的润湿,有利于溶剂的挥发。因而干燥控制剂的加入可大大减少凝胶的开裂倾向,缩短干燥周期。

(5) 干凝胶的热处理

热处理的目的是为了获得需要的相组成和显微结构,使其具有所要求的性能。

在加热过程中,凝胶在 100°C 左右脱去物理吸附的水及有机溶剂, $265\sim 300^\circ\text{C}$ 发生—OR 基的氧化, 300°C 以上则脱去结构中的—OH 基。组成的变化同时也伴随着结构的改变。温度的升高有利于凝胶中缩聚反应的进一步完成,凝胶的固相网络得以增强,材料强度提高。另外,热处理会使凝胶进一步收缩。较低温度下溶剂挥发所产生的毛细管压力是形成收缩的主要原因。 700°C 左右收缩率明显加快,这时表面扩散机制占主导;而当温度达 $1\ 000^\circ\text{C}$ 以上时,塑性流变机制起作用,收缩速率极高。由于凝胶的高比表面积、高活性,其烧结温度低于熔融法的凝固温度,也低于粉料坯体的烧结温度。另外,通过选择合适的热处理工艺可以控制原子的组态,即玻璃态还是晶态。溶胶-凝胶法玻璃具有较低的晶化转变温度已为实验所证实,这对于玻璃陶瓷材料的制备具有特殊的意义。

3. 溶胶-凝胶过程主要影响因素

溶胶-凝胶法主要工艺参数包括加水量、溶液 pH 值、醇盐种类及在溶液中的浓度、水解温度及溶剂种类等。

(1) 加水量

加水量直接影响醇盐水解的程度。加水量少,醇盐被水解的烷氧基团(—OR)少,即水解形成的(—OH)集团少,因而聚合反应是在未完全水解的醇盐之间进行,易于形成低交联度(官能团之间相互键联的程度)的产物。反之,当加水量大于水解反应的当量比时,水解充分,易于形成高交联度的产物。前者称之为聚合型溶胶,具有线性结构,适于镀膜、拉丝。后者称为颗粒性溶胶,适于制备粉体或块体材料。

加水量对溶胶的粘度和胶凝时间有影响。一般来说,当加水量小于水解所需的计量比时,随加水量增加,溶胶粘度增大,胶凝时间缩短,因为缩聚产物的交联度和聚合度均随加水量的增加而增大。但当加水量大于水解所需的计量比时,随加水量增加,溶胶粘度下降,胶凝时间延长,这时水的稀释作用占主导。

另外,加水量增大会使凝胶干燥时间延长,干燥收缩及其应力增加。

(2) 溶液 pH 值

溶液 pH 值对稳定溶胶的制取及溶胶结构具有极其重要的影响。酸催化及碱催化具有不同的催化机理。在酸催化下,醇盐水解由 H_3O^+ 的亲电机理引起:



水解速度快,但随醇盐分子上(—OR)集团数量减少,醇盐水解活性下降,很难水解完全。水解同时,缩聚反应已开始;因而缩聚产物的交联度低,易于形成一维线性结构。碱催化时,水解由 OH⁻ 的亲核取代反应引起:



水解速度较酸催化慢,但醇盐水解活性却随分子上(—OR)集团数量减少而增大,易于形成 M(OH)_n 的完全水解产物,最终缩聚而形成高交联度的产物。

在二步法中,先用酸催化,第二步再用碱催化,可以改善溶胶的结构及形态,所形成的凝胶具有比单独用酸或碱催化更高的强度。

pH 值对溶胶的胶凝时间有影响。图 11-3 是 SiO₂ 系胶体的稳定性随 pH 值的变化规律。

当 pH 值 < 2, 为介稳定区,随 pH 值增大,胶凝时间延长。pH 值在 2~7 之间,胶凝时间稳定下降。当 pH 值大于 7 时, SiO₂ 溶解度提高,易于形成稳定的溶胶。

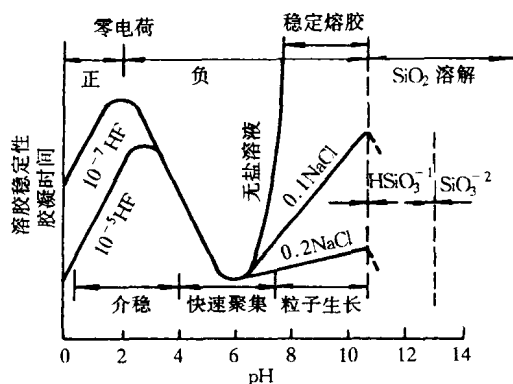


图 11-3 pH 值对胶体 SiO₂-H₂O 系统的影响

(3) 醇盐品种及浓度

不同金属的醇盐水解及缩聚的速率不同。Ti(OC₄H₉)₄ 比 Si(OC₂H₅)₄ 的水解速度快得多,即使加入少量的水,也易于形成沉淀。因而在配制 SiO₂-TiO₂ 系溶胶时,通常需要先让硅醇盐水解充分,然后再加入钛醇盐,以防止沉淀的产生。另外,醇盐烷基中 C 原子数增加,醇盐的水解速率下降,凝胶时间可增长。

醇溶液中的浓度影响着其水解产物的碰撞几率。浓度低,胶凝时间长,产物交联度低;但浓度过高,则易于引起粒子的聚集或沉淀。通常用醇溶剂来调节醇盐浓度。

(4) 水解温度

随温度的提高,水解速率增大。对于活性较低的醇盐,如硅醇盐,可在 50℃ 左右水解,从而提高速率。而对于活性大的醇盐,对钛醇盐,在 60℃ 下极易产生沉淀。

对于某些醇盐,如 Al(OR)₃, 其水解产物在不同温度下具有不同的相结构,只有在大于 80℃ 的条件下水解才能获得稳定的溶胶。

另外,溶剂的种类对溶胶的制备也有影响,主要影响干燥速率及干燥时的开裂倾向。对溶剂的选择常常是根据使用场合而定,如在镀膜液配制中,需根据溶剂与基体溶度参数的配合而确定选用哪一种溶剂。

11.1.3 溶胶-凝胶法技术的应用

1. 溶胶-凝胶法使用范围

溶胶-凝胶法制备材料的具体技术或工艺过程有许多种,采用不同的溶胶处理方法可以得到不同结构的产物。图 11-4 概括表示出溶胶-凝胶法制备材料的全过程。

溶胶经适当处理可以得到颗粒粉料;也可以直接拉丝成纤维;作为涂膜液,涂覆后经过干燥及热处理形成具有不同功能的涂层;溶胶经凝胶化可形成块状湿凝胶;在普通条件下得到干凝胶,若凝胶后经超临界干燥可得到具有高气孔率的气凝胶,它们经烧结处理都可得到玻璃或

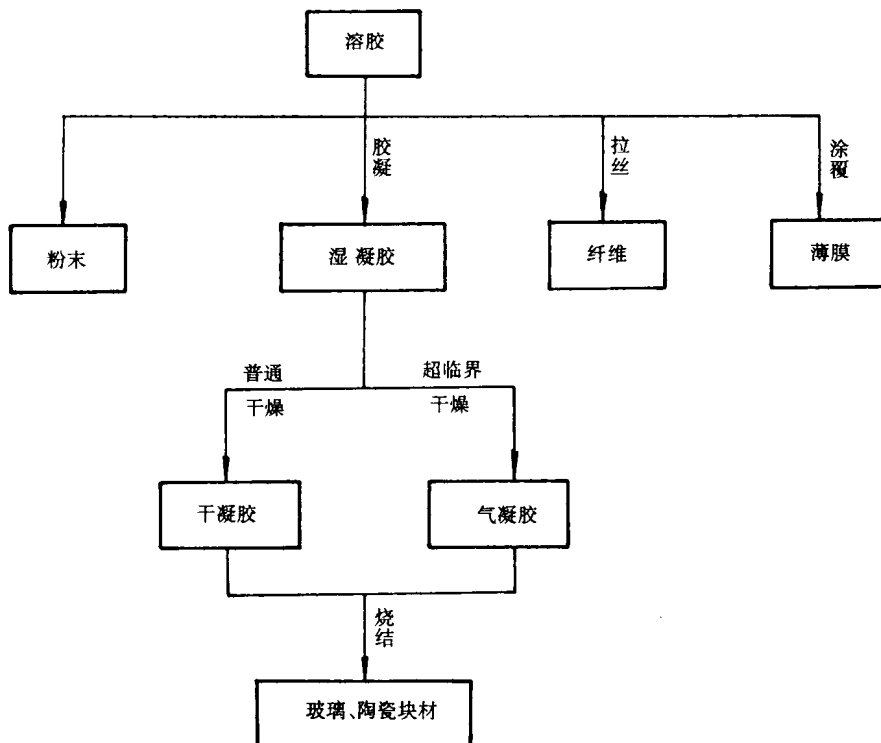


图 11-4 溶胶-凝胶法材料的制备

陶瓷。即溶胶-凝胶技术可制备各种维数的材料,只是在制备大体积三维材料时比较困难。

2. 溶胶-凝胶技术制备材料举例

(1) 块状材料

溶胶-凝胶法制备的块状材料的概念是指每一维尺寸大于 1mm 的各种形状无裂纹的产物。通过此方法制备块状材料具有在较低温度下形成各种复杂形状不怕致密化的特点。现主要是制备光学透镜、梯度折射率玻璃和气凝胶等。

① 光学透镜 由于 SiO_2 玻璃具有低膨胀系数,在紫外和近红外区域透明,无其它金属粒子干扰等优点,可在许多场合下作为主要光学透镜材料。通过溶胶-凝胶法仅在 1150°C 就可以制得 SiO_2 玻璃,同时此法形成的玻璃质量大大优于熔融法形成的 SiO_2 玻璃。而此法结合精密制造技术可获得特定 SiO_2 光学元件,其尺寸误差仅为 $10\sim 50\mu\text{m}$,可免去研磨抛光等工序。目前制备很大尺寸的块状光学元件还存在一些困难。

② 梯度折射率玻璃 具有折射率在径向呈连续变化的玻璃棒可作为复印机的透镜、光纤接口等。采用此玻璃还可大大减少光学仪器的部件,减轻仪器重量,在光学仪器上起着重要作用。近年来采用溶胶-凝胶法已制备出各种不同的梯度折射率玻璃,如直径为 7mm 的 $\text{PbO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃棒的折射率梯度为 $4\times 10^{-2}/3\text{mm}$,直径为 2mm 的 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃棒折射率梯度为 $2\times 10^{-2}/\text{mm}$ 。这些折射率梯度是由组织梯度造成的。而在凝胶中通过离子交换或离子浸析方法很容易形成组织梯度。因此溶胶-凝胶法制备梯度折射率玻璃是一种非常具有前途的制备方法。

③ 气凝胶 由于凝胶中存在着大量的液相,通过一定方法使液相去除后,剩下凝胶网络就会使材料形成多孔特征。采用溶胶-凝胶过程形成 SiO_2 凝胶,经过超临界干燥后形成气凝胶,其密度仅为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$,气孔率可达 99.5%。该材料具有一系列优越的特性。可用作透明绝热玻璃,高绝热材料,催化剂载体,核燃料载体,切仑可夫探测器介质等等。

(2) 纤维材料

制备纤维材料是溶胶-凝胶法的特点之一。当分子前驱体经化学反应形成类线性无机聚合物或络合物间呈类线性缔合时,使体系粘度不断提高。当粘度达 $10\sim 100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时,通过挑丝或漏丝法可从凝胶中拉制成凝胶纤维,经热处理后可转变成相应玻璃或陶瓷纤维。

① 玻璃纤维 玻璃纤维的主要组成是 SiO_2 和硅酸盐系统。采用硅醇化物作为前驱体,用酸催化并加入一定量水,经凝胶化后可拉成 SiO_2 凝胶纤维,经 800°C 热处理后可转变成 SiO_2 玻璃纤维。 SiO_2 玻璃纤维主要用来作光导纤维。另外采用醇化物还可制备出 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (TiO_2 10%~50%), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Al_2O_3 30%), $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (ZrO_2 7%~48%) 系统玻璃纤维。这些玻璃纤维具有较好的抗碱性,从而主要作为水泥补强剂使用。

② 陶瓷材料 采用醇化物作为前驱体能制备出可纺的 Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (SiO_2 10%~15%) 陶瓷材料,其杨氏模量达 150GPa 以上。同样还可制备出 TiO_2 , ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷材料,这些纤维主要用于陶瓷或高分子材料补强剂,以提高复合材料断裂韧性。

③ 电子陶瓷纤维 用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 凝胶纤维,在 900°C , NH_3 气氛下处理,可转变成 TiN 陶瓷纤维,其 TiN 具有金色、呈金属导电特性、强度高和化学稳定性好等特点。采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Al 粉, NaNO_3 , H_2O 和 HNO_3 的混合体系经加热回流形成可拉丝性的溶胶,从中可制成 $2\sim 125\mu\text{m}$ 直径,长度大于 1m 的凝胶纤维,经热处理后形成 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相陶瓷材料,其导电率为 $1\times 10^{-6}\sim 8\times 10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ (20°C),此陶瓷纤维在固体电池和化学敏感器中起着很重要的作用。另外采用醇化物或醋酸盐通过溶胶-凝胶过程制备出 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 和 Bi 系高 T_c 超导陶瓷纤维,其前者 $T_c=90\text{K}$, $J_c=2.020\text{A}/\text{cm}^2$, $d=0.4\text{mm}$;后者 $T_c=98\text{K}$ 。

(3) 薄膜和涂层

溶胶-凝胶法制备薄膜和涂层材料是此方法最有前途的应用。其制备过程:将溶液或溶胶通过浸渍法(dipping)或转盘法(spinning)在基板上形成液膜,经凝胶化后通过热处理可转变成无定形态或多晶态膜或涂层。有时为了增加其膜厚,需反复几次或几十次。其单层膜厚和显微结构受到溶液或溶胶中聚合物结构、粘度、水量、提升速度、旋转速度及时间等因素影响。溶胶-凝胶法制备薄膜或涂层得到广泛的应用。

① 减反射膜 光学器件或太阳能器件往往要求较小的光反射率。降低反射率有两种途径:其一是在器件表面形成一层透明膜,入射光经过此膜的光程正好为 $(1/4)\lambda$;其二是形成一层折射率大小处在外界和器件本身之间,最佳状态是折射率呈梯度变化。而采用溶胶-凝胶法很容易在器件表面形成具有这些特性的薄膜。第一种情况只要对膜厚进行控制,第二种情况只要形成多孔膜或多层膜就可以达到减反射的目的。目前采用此方法通过对膜厚控制已制备 Ta_2O_5 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 和 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 等组成减反射膜,其反射率仅为 1%,使太阳能电池效率提高 48%。由 $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成减反射膜经过化学处理后,不仅能控制膜的孔结构,而且还能在控制膜厚度方向上组成梯度。这些梯度折射率膜在激光上得到很有价值的应用,如激光的波长为 $1.06\mu\text{m}$ 时,其反射率为 0.15%~0.7%,同时这些膜的激光损

坏阈值比一般减放射膜大4倍。

② 波导膜 在继承光学线路上,波导膜起着把各种不同输入或输出光信号与继承块相连的作用。波导膜要求其膜具有很高光学质量,折射率要求非常均匀,其损失要小于1dB/cm。现通过溶胶-凝胶法已制备出 PbO-SiO_2 、 LiNbO_3 和 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 等系统光导膜,其光损失为0.5dB/cm左右,已达到了应用水平。

③ 着色膜 溶胶-凝胶法已在玻璃基板上制备出各种颜色涂层。如在 SiO_2 基或 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 基中掺入Ce, Fe, Co, Ni, Mn, Cr和Cu等后可使涂层产生各种颜色。但最近研究表明溶胶-凝胶法形成膜很薄,要产生较强着色效果,选择胶体着色机制为最佳。也有些着色膜是通过掺入无机染料来达到着色效果。

另外在金属表面或器件表面涂上 ZrO_2 、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 SiO_2 保护膜,可大大提高使用性能。在凝胶中掺入有机功能分子后可形成荧光膜、非线性光学膜、折射率可调膜、pH敏感膜、热致变色膜等。在玻璃基板上涂上 WO_3 膜和相应电极、快离子导电膜后形成电致变色窗,其色变程度可从70%到20%(透光率),所需电压和时间分别为2.5V和20s。另外,溶胶-凝胶法还可制备出电光效应膜、分离膜等。

(4) 粉末

溶胶-凝胶法制备粉末过程是将所需组成的前躯体配制混合溶液,经凝胶化、热处理后,一般都能获得性能指标较好的粉末。这是由于凝胶中含有大量液相或气孔,使得在热处理过程不易使粉末颗粒产生严重团聚。同时此法易在制备过程控制粉末颗粒尺度。此法可制备种类众多的氧化物粉末,并且通过对凝胶粉末在 NH_3 或其它气氛中处理可获得AlN, TiN等非氧化物粉末。

(5) 复合材料

溶胶-凝胶法制备复合材料是一种较新制备技术。它可以把各种添加剂、功能有机物或分子、晶种均匀分散在凝胶基质中,经热处理致密后,此均匀分布状态能保存下来,使得材料更好地显示出复合材料特性。由于掺入物可以多种多样,因而溶胶-凝胶法可形成种类繁多的复合材料。

① 无机掺入物复合材料。

a. 补强复合材料 此复合材料制备是将基体组成形成溶液或溶胶,然后加入补强剂(粉末,晶须,纤维或晶种),经搅拌使其在液相中均匀分布,当基质组成形成凝胶后,这些补强剂则稳定地均匀分布在基质材料中,经一定温度热处理和压制烧结即可形成复合材料。

b. 纳米复相材料 此方法是按基质组成和纳米组成配成混合溶液,形成凝胶后通过气氛处理生长出纳米相,然后经致密化后形成纳米复合材料。如将 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ 系统的前躯体形成混合溶液,凝胶后在氢气中使镍离子还原成镍原子,从而形成含纳米尺度Ni颗粒的 Al_2O_3 干胶粉末,经烧结后其复合材料的硬度达20GPa, K_{IC} 达 $5\sim 10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

② 无机-有机复合材料 由于高分子材料易于老化和热稳定性差,因此材料科学家通过溶胶-凝胶法有机功能分子或聚合物掺入到无机网络中形成无机-有机复合材料,从而大大提高其功能材料使用特性。有些学者将有机单体与有机硅醇化合物单体在液相通过共聚方式形成有机网络与无机网络相互直接相连的新型复合材料,此材料有时称Ceramer (ceramic-polymer)或ORMOSIL(organically modified silicate)或有机无机杂化复合材料(hybrid composite)。如有机硅醇化物 $[(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ 与CR39聚合物产生共聚形成Ceramer,具有很高的硬

度,很好的光学性能,使之成为最佳的光学透镜及保护膜材料。

11.2 自蔓延高温合成技术

自蔓延高温合成(Self-Propagating High Temperature Synthesis 简称 SHS)技术是制备材料的一种新方法,自从 1967 年前苏联科学家 Merzhanov 等人提出这一方法以来,世界各国竞相研究和采用,发展非常迅速。同时,他们各自形成自己的习惯称呼。如自传播合成,自燃烧合成,及燃烧合成等。国内习惯上延用自蔓延高温合成这一术语。到目前为止,用 SHS 法合成与制备的材料已达数百种,包括电热元件材料、磁性材料、单晶体、形状记忆合金、超导体材料、金属间化合物、陶瓷、复合材料、传统建筑材料等等。其中 TiC , TiB_2 , MoSi_2 , Si_3N_4 等在 80 年代中期苏联的产量已达 1 000t。另外,SHS 法还可用于难熔材料的焊接,梯度材料的制备等领域。

11.2.1 自蔓延高温合成工艺

1. 自蔓延高温合成工艺过程

所谓自蔓延高温合成是指利用外部提供必要的能量诱发高热化学放热反应体系局部发生化学反应(点燃),形成化学反应燃烧波,此后化学反应在自身放出热量的支持下继续进行,直至反应结束,如图 11-5 所示。

具体的工艺过程有几十种,但大致都由以下几个步骤组成。首先将反应原料按比例进行配料,然后于混料机(通常使用球磨机)中混合均匀后再压制成坯。这几个过程与粉末冶金坯料的制备过程相同。接着将坯料加热到一定温度,引燃,反应将自发进行到底。影响自蔓延高温合成过程的主要因素包括反应物的化学性质、生坯密度、成分、反应介质、外加能量的作用等等。它们将影响燃烧波推进(蔓延)条件、形式及速度;燃烧波的区域结构、化学及结构转变机理;最高温度以及燃烧产物的结构转变及冷却特性。典型的自蔓延高温合成工艺参数如下:

反应的颗粒尺寸(mm): 0.1~100

相对堆积密度(%): 松装~0.5

压力(Pa): $10^2 \sim 10^3$

引燃温度(K): 900~1 500

引燃时间(s): 0.5~3

前沿推进速度(cm/s): 0.1~10

燃烧温度(K): 1 500~3 500

加热速率(K/s): $10^3 \sim 10^5$

2. 自蔓延高温合成工艺特点

自蔓延高温合成技术与其它化学合成及冶金方法相比,具有许多优点。除了需要提供少许的点火能量外,反应基本上是在自身所产生的能量推动下进行的,最大限度地利用了原子间的化学能,与其它方法需使用大量的电能、热能、机械能相比,该工艺具有明显的节能效果。整个过程通常在几秒种或几分钟之间就完成,因而其生产效率极高。设备简单(见图 11-6),固定资产投资低。反应过程燃烧波前沿的温度极高,可蒸发掉原始坯样中的杂质元素,得到高纯度的合成产物。升温及冷却速度极快,易于形成高浓度缺陷和非平衡结构,生成高活性的亚稳

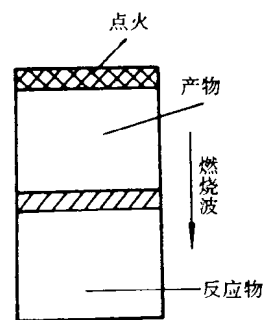


图 11-5 自蔓延燃烧过程示意图

态产物。上述优点是十分显著的,因而这一工艺在商业生产中很快被采用。然而这一方法也存在产物一般为多孔状、有时反应不完全等缺陷,通过采用加压烧结、改善反应条件等措施,这些问题可以得到解决。

3. 自蔓延高温合成工艺分类

SHS 技术根据过程特点可分为 30 多种形式,根据研究内容或分析侧重点不同,可主要归纳为以下几种:

1) 根据过程特点分类

(1) 稳态 SHS 及非稳态 SHS

根据燃烧波扩展的均匀性可把自蔓延高温合成分为稳态燃烧和非稳态燃烧。稳态燃烧中燃烧波始终以均匀速度向前蔓延,产物组织结构比较

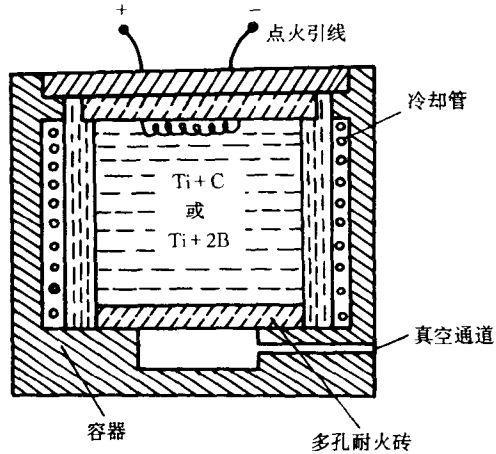


图 11-6 TiC 等粉末 SHS 合成装置

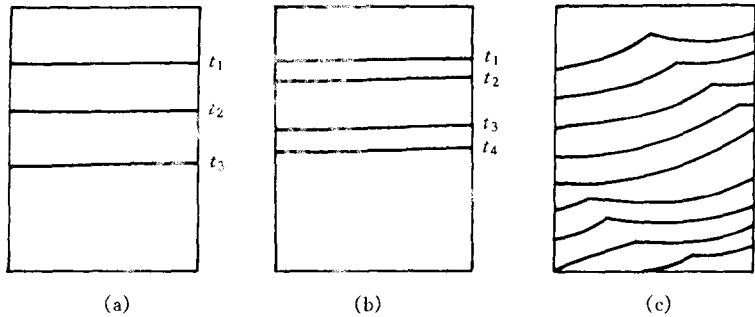


图 11-7 燃烧波蔓延模式示意图

(a)稳态燃烧; (b)振荡燃烧; (c)螺旋燃烧

均匀,见图 11-7(a)。非稳态燃烧包括振荡燃烧及螺旋燃烧两种,见图 11-7(b)及图 11-7(c)。振荡燃烧的波忽快忽慢地向前蔓延,其合成产物是分层结构。螺旋燃烧的波以螺旋方式向前推进,其产物表面一般能观察到螺旋盘绕的痕迹。

(2) 无气燃烧与有气燃烧

有气态物质加入反应的合成体系称有气自蔓延高温合成,其反应机理和燃烧模式有许多特点。反应物都为固态的合成体系称为无气自蔓延高温合成,或称为固态反应,其反应燃烧波被称为“固体火焰”。“固体火焰”是自蔓延合成中极其重要的现象。

(3) 无压 SHS 及加压 SHS

一般燃烧合成均在真空或常压条件下进行,这种工艺称之为无压自蔓延高温合成。为了提高合成产物致密性或抑制反应中气体的产生,反应在比较高的压力下进行,此工艺称之为加压自蔓延高温合成。

2) 根据反应特点分类

(1) 元素间反应

如: $3\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$

(11-8)



(2) 还原反应



这类反应主要的还原剂除 Mg, Al 外, 还有 Ca, 其反应分别称为铝热, 镁热和钙热反应。

(3) 化合物间的反应



(4) 复合反应



11.2.2 自蔓延高温合成理论

1. 自蔓延高温合成热力学

SHS 过程本质上是剧烈的物理化学反应过程。讨论较多的热化学参数是 SHS 燃烧反应绝热温度 T_{ad} (adiabatic temperature), 即假设体系在没有热量损失的条件下, 化学反应放出的热量使体系能够达到的最高温度。设 SHS 反应为



根据能量平衡可得

$$\Delta H_{298}^0 = - \int_{298}^{T_{\text{ad}}} C_p dT \quad (11-17)$$

其中: ΔH_{298}^0 为反应式(11-16)在 298K 时的标准焐变, C_p 为与产物热容、相变等相关的函数。解此积分方程即可求得 SHS 燃烧反应绝热温度 T_{ad} 。表 11-1 为一些常见 SHS 反应的绝热温度。由表可见, 不同的体系 T_{ad} 相差很大(1 800~5 000K)。试验证明: 同一体系在不同条件下 T_{ad} 也有差异。影响 T_{ad} 的因素主要有化学配比和环境温度。通过预热反应物可提高 T_{ad} , 使不能以 SHS 方式进行的反应能以 SHS 方式进行。通过加入反应产物或过剩反应物吸收反应热可以降低 T_{ad} , 使之不至于 T_{ad} 过高影响材料制备。Merzhanov 等人认为, 能以 SHS 方式进行的反应 $T_{\text{ad}} \geq 1\,800\text{K}$ 。

表 11-1 部分化合物燃烧合成反应 T_{ad}

反应	T_{ad}/K	反应	T_{ad}/K	反应	T_{ad}/K
$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	3 210	$\text{Zr} + 2\text{B} \rightarrow \text{ZrB}_2$	3 310	$\text{Al} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{AlN}$	2 900
$\text{Hf} + \text{C} \rightarrow \text{HfC}$	3 900	$\text{Nb} + 2\text{B} \rightarrow \text{NbB}_2$	2 400		
$\text{Ta} + \text{C} \rightarrow \text{TaC}$	2 700	$\text{Ta} + 2\text{B} \rightarrow \text{TaB}_2$	1 800	$\text{Ti} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{TiN}$	4 900
$\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$	1 800	$\text{La} + 6\text{B} \rightarrow \text{LaB}_6$	2 800		
$\text{W} + \text{C} \rightarrow \text{WC}$	1 000	$\text{Mo} + 2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$	1 900	$\text{Zr} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{ZrN}$	4 900
$4\text{B} + \text{C} \rightarrow \text{B}_4\text{C}$	1 000	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$	4 300		
$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	3 190	$\text{B} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{BN}$	3 700	$\text{Hf} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{HfN}$	5 100

Miyamoto 等在制备 $\text{TiN}_2\text{-Ni}$ 梯度材料的过程中,通过对 $\text{Ti} + 2\text{B} + y\text{Ni} + z\text{TiB}_2$ ($y = 0 \sim 100\%$, $z = 0 \sim 70\%$, 按质量计)SHS 体系的 T_{ad} 计算,分析了各梯度层内的温度及其对材料制备的影响,其结果如图 11-8 所示。由图可见,在 Ni 质量含量高达 50% 时, T_{ad} 仍高于 Ni 的沸点 3 159K。在这样的条件下进行 SHS 过程,必然会造成 Ni 的挥发损失,而在材料中留下大量气孔。通过对制得材料组成结构的观察证实了这一点。Miyamoto 等还计算了 $\text{Ti} + 2\text{B} + \text{Cu}$ 系 T_{ad} 与 Cu 加入量的关系。这些计算结果对 SHS 法制备梯度材料起到了较好的指导作用。

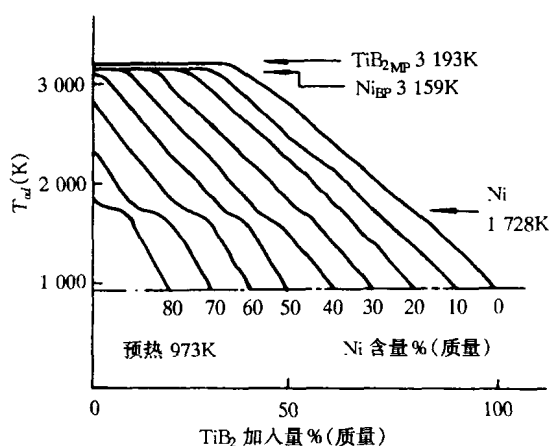


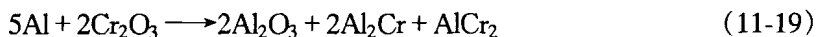
图 11-8 $\text{Ti} + 2\text{B} + y\text{Ni} + z\text{TiN}_2$ 系绝热燃烧温度

2. 自蔓延高温合成反应过程与动力学

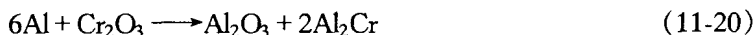
由于绝大多数 SHS 反应体系并非在原子或分子水平上均匀混合的,因而一般的物理化学反应理论遇到困难。这里质量的传递和能量的传递成为影响反应过程的重要因数。因 SHS 反应的特殊性和复杂性,目前的研究结果还是初步的。如在 $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ SHS 体系的研究中发现, $[\text{Al}]/[\text{氧化物}]$ 摩尔比对反应过程影响很大,当 $[\text{Al}]:[\text{Cr}_2\text{O}_3] \approx 0.8 \sim 1.75$ 时反应为



$[\text{Al}]:[\text{Cr}_2\text{O}_3] \approx 2.75 \sim 4.75$ 时反应为



$[\text{Al}]:[\text{Cr}_2\text{O}_3] \approx 4.75 \sim 14$ 时反应为



通过高温 X 射线衍射分析判明 $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ 之间的反应不是一步完成的,而是分阶段完成的, $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}$ 。同时对 Al-TiO_2 SHS 体系的研究也发现反应是分步进行的。又如 Pam-puch 等对 $\text{Si} + \text{C}$ (纤维)SHS 反应的研究后得出结论,反应是以 C 溶解于液态 Si,重新从液态中析出 SiC 的方式进行的。此外原料的初始状态和外部条件对 SHS 反应也有重要影响。Munir 等对 $\text{Ti} + \text{Si}$ SHS 反应研究发现:Ti 颗粒大小和加热速度对反应有重要影响,结果如图 11-9 所示。总之通过控制原料配比、状态和其它试验条件,控制 SHS 反应过程是可以的。有关 SHS 反应的原位研究和动态研究正在发展之中。

11.2.3 自蔓延高温合成技术的应用

自蔓延高温合成技术经过各国科研工作者的不懈努力,其工艺及所制备的材料都有很大的发展。与其它技术相结合,又形成 SHS 烧结技术、SHS 同时致密化技术、冶金技术、焊接技术、气相传输 SHS 技术以及离心技术等等,使 SHS 技术的应用范围进一步扩大。以下重点介绍 SHS 在材料制备方面的应用。

1. 粉体合成

将一般纯度钛粉与碳粉或硼粉等原料按一定比例混合均匀,然后通电点火燃烧,仅几秒钟

就可制成 TiC 或 TiB₂ 陶瓷粉末,整个合成过程只需少许点火能量。据称用燃烧合成法合成 TiC 粉的成本只有传统方法的 30%~45%,其纯度也高于传统方法生成的粉末。前苏联除了生产 TiC, TiB₂ 粉外,还用燃烧合成法生产了 Si₃N₄, MoSi₂ 陶瓷粉末,以及 Al₂O₃-TiC 复相陶瓷粉末,这些粉末已应用于生产磨料、刀具、电热元件以及结构陶瓷部件等。目前其它国家也已取得了一些新的进展。

一般认为燃烧合成粉末在合成中经历了非常快的相变和冷却过程,颗粒内部可存在大量空位和位错晶体缺陷,因此其烧结性能应优于传统方法生产的粉末。Culter 将燃烧合成 Al₂O₃-TiC 粉末与传统工艺生产粉末烧结性能进行了比较,并证实了上述推断,但 Munir 却发现烧结合成 TiC 粉末烧结性能并不明显优于传统方法生产粉末。

2. 块材制备

这是 SHS 工艺最广泛研究领域之一,目前已在实验

室内制备了 TiC, TiB₂, Al₂O₃-TiC, WC, SiC 等陶瓷材料,以及 Ni-Al, Ti-Al, Fe-Al, Nb-Al, Ti-Ni, Ti-Si 和 Mo-Si 等金属间化合物。

一般无压 SHS 产物致密度太低,现普遍采用 SHS 与热压相结合方法来提高产物的致密度。Miyamoto 等已用该方法生产出几乎完全致密的 TiC, TiB₂ 和 Al₂O₃-TiC 等陶瓷材料的实验室样品。特别值得一提的是我国科技工作者已用高温燃烧合成法成功制备出 TiN, TiB₂ 和 AlN 晶界结合的六方 BN 致密刀具材料,初步研究表明,这种材料的韧性高于烧结 BN,耐磨性、抗机械或热冲击能力及化学稳定性均非常优越。

3. 制备复合材料

SHS 法制备复合材料中,强化相为原位形成,因而界面纯净,可根本解决复合材料截面污染问题,而且其中强化相具有弥散细小分布等特点。现已合成了 TiC, SiC, TiB₂ 等陶瓷颗粒相增强 Al, Ni, Cu 金属基, Ni-Al, Ti-Al 和 MoSi₂ 等金属间化合物基,或 Al₂O₃ 陶瓷基复合材料,以及 TiC/Ni, TiC/Fe 和 (TiC + Al₂O₃)/Ni 等硬质合金的试验样品。

值得特别指出的是 SHS 在制备梯度功能材料(Functional Gradient Material 简称 FGM)中的应用。FGM 是日本科学家首先提出的一种复合材料新概念,其最大特点是克服了两种性能完全不同材料(如金属和陶瓷)接触界面处产生的物理、化学和力学不相容性,与其它 FGM 制备方法相比,燃烧合成法不仅可最大限度保持原始设计的成分梯度,而且梯度层之间因反应物比例不同而引起反应温度不同,合成时将形成自然温差烧结,可在热应力型 FGM 中预置有利的残余应力。目前已用燃烧合成法制备了 TiB₂-Cu, TiB₂-Ni, TiB₂-Al, TiC-Ni 和 MoSi₂-TiAl 等系列 FGM 的小块样品。

利用离心技术,SHS 法可制备另一类复合材料,见图 11-10。

这种技术主要用于在管零件内表面涂覆陶瓷内衬。将反应物放在管状零件内,使零件高速旋转,在离心力作用下反应物均匀分布在零件内壁,然后引燃反应物中合成反应,在强大离

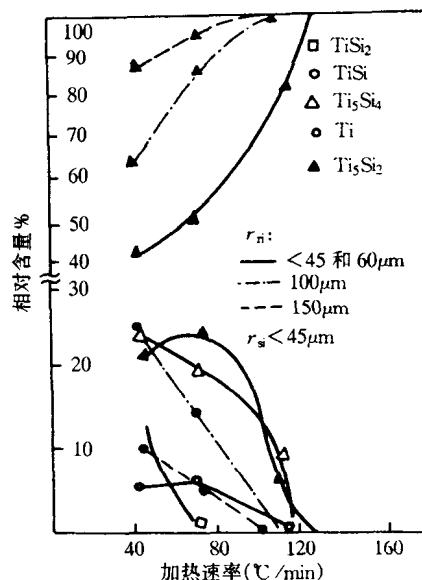


图 11-9 加热速度和颗粒尺寸对产物相对含量的影响

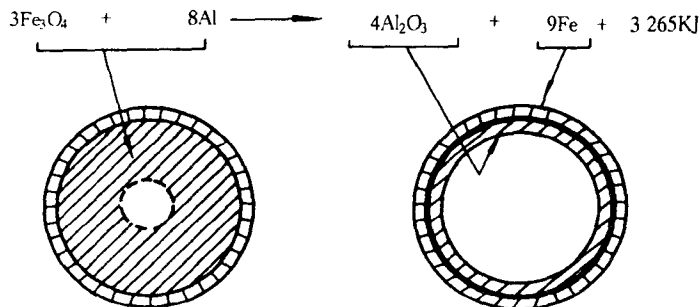


图 11-10 铝热法生产钢管陶瓷内衬示意图

心力作用下,迫使燃烧合成中形成的液态金属和陶瓷分离。常用合成反应是一些铝热或锆热反应,反应涂覆后在管壁内形成 Al_2O_3 或 ZrO_2 陶瓷层,在陶瓷和金属外壁之间是金属过渡层。小田原修采用这种技术已制备出长度大于 5m,直径大于 0.3m 的大尺寸复合管,并且开展了用这种复合管输送熔融态铝和高温腐蚀气体的试验工作。

4. 制备蜂窝状陶瓷材料

目前,SHS 研究的一个重要方面是制备规则孔洞结构的材料,这些材料作为过滤器器件(特别是高温使用条件下)、催化剂、催化剂载体等尤其有效。前苏联科学家采用料浆浇铸结合燃烧合成法制备了形状规则的蜂窝状 Sialon 陶瓷材料,其力学性能比众所周知的同种结构氧化铝材料的力学性能更好。采用 SHS 法制备这类多孔陶瓷是一种非常有希望的途径。

5. 制备单晶体

SHS 过程中,由于存在杂质和气体的挥发,有一定程度的纯化样品的作用,这一特点已经被多项研究所证实。由于这一特点,SHS 合成的材料可作为单晶生长的优质原始材料。前苏联科学家采用 SHS 法制得纯度高达 99.999% (重量) 的铈酸锂、钽酸锂、钼酸钒和其它氧化物等,并将它们作为原始材料生长了一大批单晶。其中铈酸锂的 SHS 粉料及单晶作为彩色电视机的频率过渡器已经达到了商业化生产的水平。近来,研究工作又有了新进展,在非氧化物的 SHS 高熔点材料方面也能生长单晶。采用 SHS 技术结合区熔法制备出 TiB_2 单晶体。Merzhanov 教授认为,在这一领域中,下一步的工作就是如何使 SHS 单晶制备技术进一步走向实用化。

6. 制备超导材料

采用 SHS 制备高温超导材料,目前研究的主要体系有 Y-Ba-Cu-O 和 Bi-Si-Ca-Cu-O 等。Zenin 的研究表明, Cu , O_2 , Y_2O_3 , BaO_2 等经燃烧合成反应,可得到 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导材料,但是反应过程非常复杂。日本的海江博士对同一过程的研究表明,当氧压力为 10kPa ~ 2MPa 时,燃烧波蔓延速度近乎不变(大约为 0.5mm/s);当氧压超过 2MPa 时,燃烧波速急剧增大;氧压为 10MPa 时,燃烧波速高达 22mm/s。制得的超导材料临界温度大于 90K。

习题与思考题

1. 溶胶-凝胶过程最基本的反应有哪些?
2. 凝胶是如何形成的?

3. 凝胶经过干燥及热处理后结构及强度有何变化?
4. 如何防止凝胶裂纹的形成?
5. 燃烧波稳定性对产品结构有何影响?
6. 自蔓延燃烧形成的基本条件是什么?
7. 自蔓延高温合成有哪些特点?

主要参考文献

1. 杨南如,余桂郁. 溶胶-凝胶法简介. 硅酸盐通报,1993, (2) 56~63
2. 丁子上,翁文剑. 溶胶-凝胶技术制备材料的进展. 硅酸盐学报,1993, 21(5): 443~449
3. J. Fricke, A. Emmerling. Aerogels, J. Am. Ceram. Soc,1992, 75: 2 077~2 038
4. 王学成. 燃烧合成金属铝化物组织结构转变规律的研究. 西安交通大学博士论文,1995
5. J. Subrahmanyam, M. Vijayakumar. Self-propagating high-temperature synthesis. J. Mater. Sci., 1992, 27: 6 249~6 273
6. 欧阳世翁,傅正义,袁润章. 自蔓延高温合成技术的研究动向. 材料导报 .No. 3, 1993, 45~48
7. A. G. Merzhanov. Combustion: New manifestations of an ancient process. Chemistry of Advanced Materials, edited by C. N. R. Rao. London-Edinburgh-Boston: Black Well Scientific Publications, 1993. 19~32
8. 梁叔全,郑子樵. 材料的自蔓延高温合成. 硅酸盐学报,1993,21(3):261~170

[General Information]

书名=材料工程基础

作者=邵潭华

页数=324

SS号=10670273

DX号=

出版日期=2000年

出版社=西安交通大学出版社

书名

前言

第1篇 钢铁生产与钢的冶金质量

第1章 铁的冶炼

- 1.1 高炉炼铁的原料和设备
 - 1.1.1 炼铁的原料
 - 1.1.2 高炉设备及其工作概况
- 1.2 高炉内发生的基本反应
 - 1.2.1 铁的氧化物的还原反应
 - 1.2.2 锰的氧化物的还原反应
 - 1.2.3 硅的氧化物的还原反应
 - 1.2.4 磷酸盐的还原反应
 - 1.2.5 脱硫反应
 - 1.2.6 铁的溶碳过程
- 1.3 高炉冶炼产品
 - 1.3.1 生铁和铁合金
 - 1.3.2 炉渣和高炉煤气
- 1.4 非高炉炼铁法
 - 1.4.1 概述
 - 1.4.2 非高炉炼铁的生产方法
 - 1.4.3 还原铁的用途

习题与思考题

主要参考文献

第2章 钢的熔炼与质量控制

- 2.1 炼钢过程的基本反应
 - 2.1.1 脱碳反应
 - 2.1.2 硅的氧化反应
 - 2.1.3 锰的氧化反应
 - 2.1.4 脱磷反应和回磷现象
 - 2.1.5 脱硫反应
 - 2.1.6 脱氧反应
- 2.2 一般炼钢法
 - 2.2.1 转炉炼钢法
 - 2.2.2 电弧炉炼钢法
- 2.3 钢的浇注和钢锭
 - 2.3.1 钢锭的浇注
 - 2.3.2 钢锭的凝固和结构
 - 2.3.3 连续铸钢
- 2.4 钢的冶金质量及其控制
 - 2.4.1 钢的化学成分的影响及其控制
 - 2.4.2 钢中气体的影响及其控制

2.4.3 钢中非金属杂物的影响及其控制

2.4.4 钢中偏析的影响及其控制

2.5 特殊炼钢法

2.5.1 钢液炉外精炼

2.5.2 特殊炼钢法

习题与思考题

主要参考文献

第2篇 金属材料的成形加工基础

第3章 铸造生产及其质量控制

3.1 铸造生产概述

3.2 液态金属的充型能力

3.2.1 液态金属的充型能力及其影响因素

3.2.2 提高充型能力的措施

3.3 铸造合金的收缩特性及其对铸件质量的影响

3.3.1 合金的收缩特性

3.3.2 合金的收缩特性对铸件质量的影响

3.4 铸件的应力、变形和冷裂对铸件质量的影响

3.4.1 铸造应力

3.4.2 变形

3.4.3 冷裂

3.5 铸件中的偏析及其对铸件质量的影响

3.5.1 显微偏析

3.5.2 宏观偏析

3.6 铸件中的气体与非金属夹杂物及其对铸件质量的影响

3.6.1 铸件中的气体

3.6.2 铸件中的非金属夹杂物

3.6.3 减少铸件中气体和非金属夹杂物的措施

3.7 砂型铸造及其质量控制

3.7.1 砂型铸造的质量控制

3.7.2 砂型铸造的特点及应用

3.8 特种铸造及其质量控制

3.8.1 熔模铸造

3.8.2 金属型铸造

3.8.3 压力铸造

3.8.4 离心铸造

3.8.5 低压铸造

习题与思考题

主要参考文献

第4章 压力加工生产及其质量控制

4.1 压力加工生产概述

4.2 金属的塑性加工成形性

4.2.1 金属的热成形性能

4.2.2 金属的冷成形性能

4.3 金属原材料的成形加工及其质量控制

4.3.1 轧制

4.3.2 挤压

4.3.3 拉拔

4.4 毛坯或零件的成形加工及其质量控制

4.4.1 锻造

4.4.2 冲压

4.4.3 其它成形加工方法

4.4.4 特种塑性成形加工

习题与思考题

主要参考文献

第5章 焊接生产及其质量控制

5.1 焊接生产概述

5.1.1 焊接工艺方法的分类

5.1.2 焊接生产的优点

5.2 金属材料的焊接性

5.2.1 焊接性概念

5.2.2 影响工艺焊接性的因素

5.2.3 焊接性评定

5.3 电弧焊及其质量控制

5.3.1 手工电弧焊

5.3.2 埋弧焊

5.3.3 气电焊

5.4 电渣焊及其质量控制

5.4.1 电渣焊的工作原理及其特点

5.4.2 电渣焊的质量控制

5.4.3 电渣焊的应用范围

5.5 压力焊及其质量控制

5.5.1 概述

5.5.2 电阻焊

5.6 特种焊接方法

5.6.1 电子束焊

5.6.2 激光焊

5.6.3 摩擦焊

习题与思考题

主要参考文献

第3篇 金属热处理与表面技术

第6章 金属热处理

6.1 金属热处理加热

- 6.1.1 加热温度
- 6.1.2 加热介质
- 6.1.3 加热速度的控制
- 6.1.4 加热时间的确定
- 6.1.5 加热时的氧化脱碳及其控制
- 6.2 钢的过冷奥氏体冷却转变图
 - 6.2.1 过冷奥氏体的等温冷却和连续冷却转变图
 - 6.2.2 影响过冷奥氏体冷却转变图的因素及转变图的应用
- 6.3 钢的退火和正火
 - 6.3.1 钢的退火
 - 6.3.2 钢的正火
 - 6.3.3 退火和正火的缺陷及其质量控制
- 6.4 钢的淬火
 - 6.4.1 淬火加热
 - 6.4.2 淬火介质
 - 6.4.3 淬火方法
 - 6.4.4 钢的淬透性
 - 6.4.5 淬火缺陷及其质量控制
- 6.5 淬火钢的回火
 - 6.5.1 回火的目的
 - 6.5.2 回火工艺
- 6.6 感应加热表面淬火
 - 6.6.1 感应加热基本原理
 - 6.6.2 感应加热表面淬火的类型
 - 6.6.3 感应加热表面淬火的特点
 - 6.6.4 感应加热表面淬火工艺
 - 6.6.5 感应加热表面淬火缺陷
- 6.7 化学热处理
 - 6.7.1 渗碳
 - 6.7.2 渗氮
 - 6.7.3 碳氮共渗与氮碳共渗
 - 6.7.4 渗硼

习题与思考题

主要参考文献

第7章 表面技术

- 7.1 电镀
 - 7.1.1 电镀的物理化学基础
 - 7.1.2 电镀液的基本成分及其作用
 - 7.1.3 电镀工艺
 - 7.1.4 合金电镀与复合电镀
- 7.2 化学镀

- 7.2.1 化学镀镍-磷合金
- 7.2.2 镍磷复合化学镀
- 7.2.3 化学镀铜
- 7.2.4 非金属材料化学镀
- 7.3 化学转化膜
 - 7.3.1 化学转化膜的定义
 - 7.3.2 铝及其合金的阳极氧化
 - 7.3.3 钢铁材料的化学氧化
 - 7.3.4 磷酸盐处理
- 7.4 热喷涂
 - 7.4.1 热喷涂工艺分类及其特征
 - 7.4.2 热喷方法及原理
 - 7.4.3 热喷涂层的结构及其与基体的结合机理
 - 7.4.4 热喷涂材料
 - 7.4.5 热喷涂工艺
- 7.5 热浸镀
 - 7.5.1 热浸镀锌
 - 7.5.2 热浸镀铝
- 7.6 金属涂装技术
 - 7.6.1 涂料的组成
 - 7.6.2 涂装工艺
- 7.7 其它特种表面技术
 - 7.7.1 真空蒸镀
 - 7.7.2 阴极溅射
 - 7.7.3 离子镀
 - 7.7.4 化学气相沉积
 - 7.7.5 等离子增强化学气相沉积
 - 7.7.6 金属离子注入

习题与思考题

主要参考文献

第4篇 粉末冶金

第8章 粉末的制取和成形

- 8.1 粉末的制取
 - 8.1.1 还原法制粉
 - 8.1.2 机械破碎法制粉
 - 8.1.3 雾化法制粉
 - 8.1.4 粉末的性能
- 8.2 成形
 - 8.2.1 成形前的原料准备
 - 8.2.2 金属粉末的压制过程
 - 8.2.3 压制压力与压坯密度的关系

8.2.4 压制过程中力的分析

8.2.5 压坯密度的分布

8.2.6 影响压制过程的因素

8.2.7 特殊成形

习题与思考题

主要参考文献

第9章 烧结和粉末冶金在材料制备中的应用

9.1 烧结

9.1.1 烧结机构

9.1.2 单元系固相烧结

9.1.3 多元系固相烧结

9.1.4 液相烧结

9.1.5 烧结气氛

9.1.6 活化烧结

9.2 粉末冶金在材料制备中的应用

9.2.1 粉末冶金在金属材料制备中的应用

9.2.2 粉末冶金在无机非金属材料制备中的应用

9.2.3 粉末冶金在复合材料制备中的应用

习题与思考题

主要参考文献

第5篇 材料制备新技术

第10章 快速凝固技术与机械合金化

10.1 快速凝固技术

10.1.1 快速凝固工艺

10.1.2 快速凝固合金的组织与结构特征

10.1.3 快速凝固技术的应用

10.2 机械合金化

10.2.1 机械合金化过程及特点

10.2.2 机械合金化原理

10.2.3 机械合金化在材料制备中的应用

习题与思考题

主要参考文献

第11章 溶胶-凝胶技术与自蔓延高温合成技术

11.1 溶胶-凝胶技术

11.1.1 溶胶-凝胶法工艺特点

11.1.2 溶胶-凝胶法过程及原理

11.1.3 溶胶-凝胶法技术的应用

11.2 自蔓延高温合成技术

11.2.1 自蔓延高温合成工艺

11.2.2 自蔓延高温合成理论

11.2.3 自蔓延高温合成技术的应用

习题与思考题
主要参考文献