

Y 425585

摘 要

以 Fe-C-Cu 合金为基粉, 添加合金元素 Ni、Mo、W 制备烧结钢, 并对试样进行了微观组织和耐磨性分析, 系统地研究了热处理工艺及合金元素镍、钼、钨的复合添加对烧结钢组织和耐磨性的影响。

实验结果表明: 本文中几种烧结钢的磨损机制均是由磨粒磨损、粘着磨损、和疲劳磨损共同作用的, 且以磨粒磨损为主; 在烧结态下, 复合添加合金元素镍、钼的烧结钢的耐磨性能最好, 这是因为生成了大量的硬质相贝氏体; 而淬火、低温回火态下, 则复合添加钼、钨的烧结钢的耐磨性能最好, 这是因为热处理态下添加钼、钨的烧结钢的硬度最高。

关键字: 粉末冶金 烧结钢 合金元素 耐磨性

ABSTRACT

Mixing alloy elements of Ni 、 Mo、 W in Fe-C-Cu alloy ,the sintered steel was prepared . The microstructure and wear resistance properties of the sintered steel had been studied. The influence of heat-treated technology and the alloy elements on the microstructure and the wear resistance had been studied and analyzed .

Results of the experiments showed that the wear mechanisms of the sintered steel included abrasive wear 、 adhesive wear and fatigue wear, and it was the abrasive wear most important .It was the sintered steel mixed by Ni 、 Mo that was the best on the wear resistance , because of the great lot of Bainite; The sintered steel quenched and low temperature tempered mixed by Mo、 W that was the best on the wear resistance ,because of the rigidity of the steel was the highest.

Key Words powder metallurgy , sintered steel , alloy element , wear resistance

第一章 前 言

1.1 粉末冶金技术概述

粉末冶金是一门研究制造各种金属粉末和以粉末为原料通过压制成形、烧结和必要的后续处理制取金属材料和制品的科学技术。是提高金属材料性能和发展新材料的有效手段,对推动科学技术进步和国民经济发展起着重要作用。

粉末冶金是一门古老的冶金技术。我国早在春秋末期,也就是 2500 多年以前,就已用块炼铁(即海绵铁)锻造法制造铁器了。这项技术后来由于炼铁技术的兴起而从历史舞台上消失。进入 18 世纪后,为制取金属铂,粉末冶金重新焕发了青春,从而使粉末冶金这门古老的冶金技术开始进入现代科学技术发展的行列。

继金属铂后,在 19 世纪后期,至 20 世纪初,用粉末冶金方法制取了具有划时代意义的金属钨。之后,又用粉末冶金方法制取了钼、铌、钽等难熔金属,从而为现代电子与电光源工业的发展奠定了基础。

20 世纪初,继难熔金属之后,用粉末冶金技术陆续研制成功了硬质合金、多孔性金属含油轴承、钨-铜与钨-铜-镍复合材料等。20 世纪 40 年代,欧洲开始工业生产铁粉。第二次世界大战时,最引人注目的粉末冶金技术是铁基制品的发展。二次世界大战结束后,铁基粉末冶金零件生产引起了广泛重视。

现在,粉末冶金工业已形成独立的工业体系,粉末冶金材料和制品已广泛用于各工业部门。

粉末冶金工艺能够生产许多用其它方法所不能生产的材料和制品。如许多难熔材料,至今还只能用粉末冶金方法来生产。还有一些特殊性能的材料,如由互不溶解的金属或金属与非金属组成的假合金(铜-钨、银-钨、铜-石墨),这种假合金具有高的导电性能和高的抗电蚀稳定性,是制造电器触头制品不可缺少的材料。再如,粉末冶金多孔材料,能够通过控制其孔隙度、孔径大小获得优良的使用特性等等。

粉末冶金同其它的加工方法相比,它除了工艺简单,在省力、节能方面比较有效之外,生产率也很高,而且能降低成本。另外,粉末冶金独特的性质是能达到轻量化^[1]。

粉末冶金在高合金系统材料的制造方面正变得日益重要,因为它使高合金材料在组织结构与使用性能方面都有重大的改进。从而大大改善了材料的可机加工性和使用性能。同时,为控制质量提供了较好的超声穿透性,这在制造宇航零件中是一个很重要的因素。

粉末冶金在高科技领域占有重要地位。粉末冶金方法能制造具有特殊性能的结构材料和功能材料,应用于高科技领域。同时,粉末冶金作为高科技之一的新材料技术,是研制各种新材料的重要途径,因而在国外被称为高级冶金(Advanced Metallurgy)。

1.2 铁基粉末冶金结构零件的发展

烧结铁基粉末冶金结构零件是粉末冶金工业中产量最大、应用面最广的一类产品,这类零件在二次世界大战时才崭露头角,在六十年代以后得到了飞速的发展。

铁基粉末冶金结构零件起源于含油轴承,并在汽车工业中得到了广泛的应用,随即推广到其它工业部门。碳是铁基材料中使用最多的合金元素,烧结 Fe-C 合金又称为烧结钢。烧结钢的性能是由其成分和组织所决定的。由于碳含量的变化,会使 Fe-C 合金呈现不同的组织状况,因而使材料获得不同的机械性能。

铁基粉末冶金材料的发展大致经过了四个阶段。第二次世界大战前,铁基粉末冶金材料的机械性能相当于普通铸铁,抗拉强度只有 $150\text{--}200\text{N/mm}^2$,而且零件形状简单^[2]。50 年代左右,铜、镍等合金元素应用于粉末冶金材料。由于铜具有固溶强化和自润滑作用,可以提高材料的强度、硬度和耐磨性;镍以羰基粉的形式加入到 Fe-C 和 Fe-C-Cu 系列当中,烧结钢的机械性能达到了可锻铸铁的水平,抗拉强度达到 400 N/mm^2 。60 年代中期,由于铁粉质量显著提高, Ni-Cu-Mo 三元预扩散合金铁粉出现,合金元素 Mo 既可进一步增高强度,又可以提高烧结合金的淬透性,使抗拉强度达到 600 N/mm^2 ,热处理后可达 $1000\text{--}1100\text{ N/mm}^2$ 。70 年代末期, Cr、Mn、V 等合金元素在烧结钢生产中应用,经二次压制二次烧结并热处理后,抗拉强度达到 1400 N/mm^2 。烧结并经锻造热处理后,抗拉强度可达 $1800\text{--}1900\text{ N/mm}^2$,相当于优质合金钢。

随着烧结结构零件制造技术的发展和密度的增高,为满足各项性能的要求,逐步采用了合金元素 Ni、Mo、Cr、Mn、P、Si 等。例如,气门导管通常是用普通灰铸铁或含硼或其它元素的特殊铸铁制造的,由于对性能好、价格低廉的气门导管的需求在增长,为此发展了烧结气门导管。其材料组成为 Fe-4.5、Cu-0.5、Sn-0.25、P-2.0,烧结密度 6.5g/cm^3 ,硬度 75HRB,抗拉强度 40kgf/mm^2 ^[3]。烧结气门导管由于可进行固体润滑和含油润滑,耐磨性显著增高,产品质量非常稳定;由于成品率提高,生产成本约降低 25%。

近年来,人们对烧结铁基结构零件的性能要求越来越高,例如,随着高性能汽车发动机的发展,对进、排气门座、凸轮轴等重要零件的耐热、耐磨等性能提出了更高的要求^[4],于是需要开发和研制高合金粉末冶金钢。

1.3 国内外对材料耐磨性研究简史和现状

摩擦和磨损是自然界中最普遍的现象,摩擦、磨损及润滑技术是随着人类社会的发展而发展的,磨损的应用和抗磨损措施的进步对生产力的发展起了重要的作用,因而又推动了社会的进步。原始人把石头磨锐作猎取动物的武器和劳动工具是磨损的早期应用。金属兵器的出现与生产技术的进步,各类工具、刀具的发展,以及日用品的生产与发展,都离不开磨损的应用和磨损技术水平的提高。

随着近代科学技术的飞速发展,特别是航空、宇航和国防工业的发展,对各种复杂的电子设备、机械产品及典型的基础零件(如滚动轴承等)的可靠性要求越来越高,而磨损是影响机器使用可靠性的重要因素。

磨损是普遍存在的现象,是造成材料与能源消耗的重要原因。磨损问题的重要性是十分突出的,它在国民经济发展中占有举足轻重的地位。国内外技术人员十分重视磨损基本理论研究,最终目的是防止和减少磨损。

磨损是材料三种主要失效形式之一,由于在生产生活中存在的广泛性,给国民经济带来的损失极其巨大。如美国 1981 年公布的数字,每年由于磨损而造成的损失高达 1000 亿美元,其中材料消耗约为 200 亿美元,相当于材料年产量的 7%。前苏联由于磨损造成的损失,每年约为 120-140 亿卢布^[5]。前联邦德国技术科学部估测,磨损造成的损失每年达 100 亿马克。据估计,仅磨粒磨损每年就使工业国家损失国民生产总值的 1-4%。磨粒磨损在整个磨损中占 50%,那么粗略的估计,磨损给工业国带来的损失可达国民生产总值的 2-8%。

在我国,磨损也造成巨大的损失。据 1981 年对五个工业部门的估算,磨损件造成的钢铁消耗即达 95 万吨(其中冶金矿山 45 万吨,采煤 13 万吨,发电站 13 万吨,建材工业 12 万吨,农业机械 12 万吨)^[6]。

在设计和制造设备与机械零件时,能否将零件的表面硬度作为机械设备可靠性和机械零件使用寿命的判据呢? 40 年代,苏联 M. M. x p y ш e B 用 X4-B 磨损试验机对几十种材料的耐磨性进行了研究。他所提出的金属材料原始硬度与耐磨性的关系,磨料硬度和材料硬度比值与材料耐磨性的关系,证明了硬度高的材料其耐磨性能好。他的试验装置、实验技术和结果直到今天还是从事磨损研究人员的理论与实验技术的基础。

50 年代美国的 H.S.Avey、60 年代英国的 R.C.D.Richardson 和美国的 J.Lassen-Barss 也都进行了这方面的研究,而且注意到零件表面的磨后硬度对材料耐磨性的影响。美国 E.Rabinowicz 提出了磨损的简化模型和数学表达式。他们都认为材料的硬度或磨后硬度是判断材料耐磨性最重要的参数。

材料硬则韧性差,在某种程度上提高了零件耐磨性,但不能确保机械设备的安全运行。70 年代,联邦德国 ZumGahr 根据断裂力学模型计算了临界载荷与磨损表面硬度、

磨粒尺寸、摩擦系数、材料断裂韧性及有利于裂纹扩展的组织参数——平均自由程等参数的关系。美国 Climax 钼公司也进行了这方面的研究，他们测定了几十种铸铁材料的 K_{IC} 值，发现铸铁这类脆性材料要根据零件服役和工况条件来定，所以到目前为止还只能定性的说，在保证零件不断裂的条件下，提高零件材料的硬度能在一定程度上提高其耐磨性^[7]。西德大众汽车公司 Santana 汽车和日本日立粉末冶金（株）汽车阀座材料中添加有 Cr、Mo、Co、Ni、V、W 等合金元素，并在基体中弥散分布着金属化合物作为硬质相，经试验发现，硬质点的含量越高，耐磨性越好^[8]。

目前我国尚缺乏全面统计的数字，但各方面的报导表明，由于我国技术水平的限制，材料耐磨性较差，我国大量基础零件的磨损寿命普遍大幅度低于国外先进产品的水平，多数机械零件寿命（甚至许多整机寿命）比国外同类产品使用寿命低一倍，有的竟低十倍。因磨损使精度下降、报废的设备数量也很惊人。因此直接间接的经济损失也是十分惊人的。

对于材料耐磨性，我国也进行了大量的研究。文献[9]便研究了粉末冶金材料的耐磨性能与材料的碳含量、密度、加添的合金元素、润滑条件等因素的关系。文献[10]通过对摩擦磨损过程中马氏体相变的研究得出了摩擦诱发马氏体相变有利于提高材料的耐磨性。文献[11]对碳含量 0.82~2.94% 的 Fe-20%Cr 合金进行了 800℃ 下的高温磨损试验，得出结论：增加碳含量将有益于提高 800℃ 下材料的耐磨性。

1.4 粉末冶金技术在耐磨材料上的应用

由于零件实际的服役条件、失效方式是比较复杂的，为了使材料的机械性能很好地满足零件的工作要求，必须全力找出零件的主要失效抗力指标作为解决矛盾的主要依据。

根据上述情况，不可能配制出一种能在各种不同用途中都能使用的通用材料，因此必须研制出供规定的具体工作条件下使用的各种不同的材料。以往广泛采用的、用铸造方法制造的耐磨材料的工艺，在许多情况下，对于制造符合特殊工作条件要求的材料是无能为力的。

鉴于以上原因，迫切需要研制新材料，使之满足需要，而粉末冶金是一种比较理想的有着很大潜力的材料加工工艺。采用粉末冶金的方法，使问题得到根本的解决。

如针织机平面凸轮每分钟承受三万多次冲击和擦过负荷，原用 Cr12MoV、高速钢或轴承钢制造，由于形状复杂，加工费用高，后来试用烧结钢材料 Fe-Cu-Ni-C 合金，密度为 7.0g/cm³，热处理后硬度为 42HRC，经过近 4 年装机对比使用试验，其耐磨性能与 Cr12MoV 的相同，也就是说用普通烧结钢可以获得与优质模具钢相同的使用性能，

如果采用更好的烧结钢材其使用性能将更为优良。

南京理工大学材料系研制了摩托车零件用 GL-90 粉末冶金钢, 测定了其力学性能、显微组织与密度、回火温度的关系。结果表明, 密度大于 6.90 g/cm^3 的粉末冶金钢在可控气氛下淬火、低温回火后, 组织为细板条马氏体, 具有最佳的综合力学性能。其性能与日本高强度热处理粉末冶金钢 H-90 相仿, 抗拉强度达 890 Mpa , 耐磨性优于 45#。已成功地用 GL-90 粉末冶金钢制成金城摩托车传动轴内、外套异形齿轮^[12]。

广泛应用的内燃机凸轮轴, 国外多采用冷激铸铁, 凸轮的工作部位系白口铁。近年来, 日本丰田汽车改用钢管和粉末冶金凸轮片组合烧结而成。压制前粉末的组成 (%) 为 Cr2.5-7.5; C2.7; Mn0.1-3.0; P0.2-0.8; Cu1.0-5.0; Si0.5-2.0; Mo0-3.0; Fe 其余。压制后密度为 6.1 g/cm^3 左右, 烧结后为 7.63 g/cm^3 。由钢管与粉末冶金凸轮组合烧结而成的空心凸轮轴, 不仅降低了重量 (26%), 减少了昂贵的磨削加工, 而且凸轮的耐磨性能可提高 7 倍。

粉末冶金方法是把金属和非金属粉末混合物形式的原始材料, 压制成压坯, 在气体保护介质中、在低于主要组元熔化温度的条件下进行烧结。这种方法可以通过成分和孔隙度的变化来制造零件, 填满润滑油的孔隙起了贮油器的作用, 确保了自润滑效果。

对于在苛刻条件下 (在高温、高速、高压条件下及腐蚀介质中) 工作的轴承, 越来越多地采用基体合金化的方法, 因为合金化可提高材料的高温强度及热稳定性, 可提高材料的耐蚀性和承载能力^[13]。

在添加合金元素, 寻找新的合金体领域, 人们开展了大量工作: 无论是在添加金属元素方面^[14], 还是在添加非金属元素方面^[15], 人们都开展了较深入的研究, 取得了一定的进展。

1.5 本课题研究的内容和目的

因为铁基材料原料不稀缺, 并且依靠合金化和加入不同的添加剂可以广泛地影响铁基材料的性能, 因此铁基材料是应用最普遍的烧结材料。

关于合金元素对粉末冶金材料耐磨性的影响, 一般认为与铸锻钢中的作用一样, 正因为如此, 有关这方面的文献报道很少。并且, 有关对粉末冶金材料组织和性能的研究, 国内都局限于低碳低合金钢上。

但烧结铁基材料结构零件通常是以金属粉末与非金属粉末的混合物为原料, 用压制成形和固相烧结制成的。与致密钢相比, 有以下几个基本特点:

(1) 材料中含有孔隙。孔隙是粉末材料的固有特性, 孔隙的大小、数量、分布显著

地影响粉末冶金材料的机械、物理、化学性能。

(2) 材料组织处于不平衡状态。合金元素在烧结温度下的扩散是固相扩散，扩散系数小，很难均匀化，这是烧结材料与熔炼合金的一个本质的差别。

由于粉末冶金材料具有以上特点，在烧结过程中形成的组织与铸态和锻压态合金的组织有着明显的差别，因而对材料耐磨性有很大的影响。

本课题即是在材料摩擦磨损原理及合金化的理论基础之上，在 Fe-C-Cu 基粉中以普通混合技术方法复合添加 (Ni、Mo)、(Ni、W)、(Mo、W) 等合金元素，以提高基体的强度及耐磨性。通过压制、烧结及淬火、低温回火等工艺制造尺寸为 $7\text{mm} \times 10\text{mm} \times 28\text{mm}$ 的试样，测定了它们的密度、硬度及耐磨性，讨论耐磨性与硬度、合金元素、金相组织、密度及热处理工艺等之间的关系。本文对铁基粉末冶金材料的耐磨机理进行研究，为研制耐磨材料作了初步探索。

第二章 实验原理及方法

2.1 合金化理论

对于提高烧结铁基材料的力学性能，合金化是一条重要途径。

2.1.1 铁基材料中添加合金元素的特性

在铁基粉末冶金材料中添加合金元素，由于提高了基体的硬度及产生硬质相，故可以提高材料的耐磨性能。

发展铁基粉末冶金的合金系统时，必须考虑到下列两个因素：

1) 粉末或粉末压坯的比表面积很大

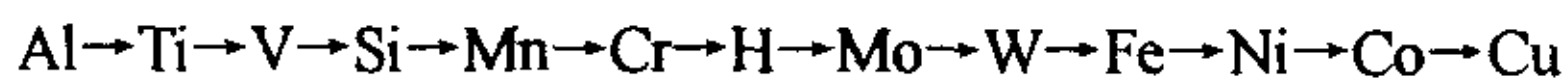
它可能比同体积的致密材料大几个数量级，因而使它们对烧结气氛的影响十分敏感。最普遍的是烧结时氧化。若添加的合金元素的金属——金属氧化物平衡常数低于烧结气氛的氧势，则添加的合金元素将近全部被氧化，这通常对烧结材料的力学性能有重大影响。正是这个因素限制了可用于烧结铁基材料的合金元素的种类。若不掌握巧妙的合金化技术，没有合适的烧结设备和烧结方法，普通钢中普遍使用的一些合金元素（例如钒、钛、硅等）是无法用于烧结铁基材料的。

2) 烧结的尺寸变化

烧结纯铁粉或预合金粉压坯时，烧结件的尺寸会发生变化。一般说来，烧结合金化时，尺寸变化较大。对于不同的合金元素，引起的尺寸变化不同。在选择烧结铁基材料的合金元素中，这虽不是一个决定性的因素，却是一个极为重要的因素。

2.1.2 合金元素的选择

本实验使用分解氨作为保护气氛，那么就需要考虑哪些合金元素的氧化物可以被氢气还原或在炉子的高温区和冷却区不被进一步氧化。根据金属活动顺序表可知，常用化学元素与氧的亲合力以下列顺序减弱：



Mo、W、Fe、Ni、Co、Cu 等与氧的亲合力较小，可以被氢气还原；而 Al、V、Si、Mn、Cr 等与氧的亲合力大，在普通的烧结气氛中很难被还原。

本实验采用元素粉混合法制取烧结钢，所以要求合金元素具有低的对氧的亲合力和较高的在铁中的扩散能力。常用合金元素在铁中扩散能力列于表 2.1.1。

表 2.1.1 合金元素在铁中的扩散能力

合金元素	Cu	Co	Ni	Fe	W	Mo	Cr	Mn	Si
1000℃时在奥氏体中, 扩散系数比 ($D_{x(r)}/D_{Fe(r)}$)	1	0.5	0.5	1	4.5	5	5	2.5	10
1000℃氧化物的标准自由能 (kJ)	-155	-272	-251	-356	-272	-314	-544	-586	-678

合金元素 Mo、W 等添加到铁基粉末冶金材料中, 尽管没有得到充分扩散, 但其周围的组织却有变化, 添加 Cu 由于固溶强化效果使珠光体及铁素体的硬度值较不添加的高 (添加的 HV237-351 和 175-210, 不添加的分别为 HV120-196 和 143-151)^[9], 也使材料的硬度得到提高, 因而提高了耐磨性能。

铜在铁基材料中除有很好的固溶强化的作用外, 还能引起活化烧结, 因此有利于提高材料的密度和强度, 并能改善材料的抗腐蚀性、抗氧化性能。另外, 加入低含量的铜还能减少制品烧结时收缩变形, 有利于提高制品的几何精度。铜的熔点低, 在普通的烧结温度下可以产生液相烧结, 改善合金元素的扩散性, 所以粉末钢中也选择铜作为常用的合金元素。

基于以上考虑, 在普通的氨分解气氛中烧结粉末钢时, 本实验选择了 Cu、Ni、W、Mo 以提高铁基粉末合金钢的使用性能。

2.2 试样制备

2.2.1 原料

金属粉末是粉末冶金的原料, 其性能与制造过程和粉末冶金制品的性能密切相关。因此, 严格控制金属粉末的性能是十分重要的。

本试验所采用的原料见表 2.2.1。

表 2.2.1 原料粉末的纯度和粒度

粉末	纯度, %	粒度, 目
雾化铁粉	99.6	-100
钼粉	99.8	-200
镍粉	99.8	-300
钨粉	99.8	-200
电解铜粉	99.6	-200
石墨粉	99.6	-200

2.2.2 试样制备

本试验以 Fe-C-Cu 为基粉, 然后混合添加合金元素 Ni、W、Mo 粉, 制备成分为 Fe-1.4C-5Cu-2.5Ni-2.5Mo、Fe-1.4C-5Cu-2.5Ni-2.5W、Fe-1.4C-5Cu-2.5Mo-2.5W 的试样。

2.2.2.1 原料的混制

根据试样的含碳量的要求, 在混料时按下式配碳^[1]:

$$G = G_{\text{总}} + (O_{\text{Fe}}/K) - C_{\text{Fe}}$$

式中 G — 添加石墨量 (%);

$G_{\text{总}}$ — 制品要求的总碳量(%);

O_{Fe} — 铁粉的含氧量(%);

K — 氧碳比, 即铁粉中所含的氧在烧结时消耗的碳量(%);

在 1000℃ 的烧结温度下约为 1.54;

C_{Fe} — 铁粉的含碳量(%);

对于粉末的压制成形和脱模都需要有效的润滑系统, 通常是将润滑剂混合于金属粉末当中。本实验采用硬质酸锌作为润滑剂。因为润滑剂的存在会影响粉末的流动性和松装密度, 添加量对它们的影响见表 2.2.2.1, 从表中可以看出, 粉末的松装密度随着润滑剂的加入量增多起初是增大, 当润滑剂加入量达到某一临界值后再增加时, 松装密度减小。显然, 加入适量的润滑剂有助于粉末的填充。另外, 过多的加入润滑剂将减少粉末颗粒之间金属与金属的接触, 降低生坯强度。所以通过实验决定在粉末中加入 0.8% 的硬质酸锌。

表 2.2.2.1 润滑剂对粉末流动性和松装密度的影响

粉末	润滑剂加入量(%)	松装密度(g/cm ³)	流动性 (s/50g)
还原铁粉	—	2.36	26
	0.5	2.57	30
	1.0	2.57	34
	1.5	2.51	48
雾化铁粉	—	2.40	28
	0.5	2.75	33
	1.0	2.73	36
	1.5	2.63	52

2.2.2.2 混合

混合的目的是使性能不同的组元形成均匀的混合物,以利压制和烧结时状态均匀一致。

混合一般是在密闭容器中进行。混合时间根据不同粉料和设备,有的 10 分钟左右就够了,有的几十个小时还不均匀。一般来说,混合时间长并不好,因为它将使粉末产生加工硬化,或改变了粒度分布及颗粒形状,不利于压制性。

对于铁、铜之类的软金属粉末,因其容易加工硬化,故不宜采用强烈的混合。常采用的混料机有双锥型、Y 型或 V 型。

本试验采用合金粉和铁粉直接混合的方式,在小型 V 形混料器中进行混粉。混料器转速 25-30 转/分,混合时间为 1 小时。

2.2.2.3 压制

压制是按一定的单位压力,将装在型腔中的粉料,集聚成达到一定密度、形状和尺寸要求的压坯的工步。

压制成型时采取定量容量法,将混合料装入已设计好的钢模内,在 100 吨压机上将混合料压制成密度为 6.5g/cm^3 、 6.9g/cm^3 及 $7.1-7.3\text{g/cm}^3$ 的金相试样。由于试样形状简单,厚度小,所以采用单向压制方式。

金相试样尺寸为 $7\text{mm} \times 10\text{mm} \times 28\text{mm}$ 。

2.2.3 烧结

烧结即金属粉末的压坯,在低于基体金属熔点下进行加热,粉末颗粒之间产生原子扩散、固溶、化合和熔接,致使压坯固结、金属化的过程。

烧结与混粉、成型一样重要,是粉末冶金最基本的三道工序,缺一不可其为粉末冶金。

在推杆式烧结炉中烧结,预烧结温度 800°C ,保护气氛为分解氨。烧结温度为 1080°C ,保温 2 小时。试样在烧结炉中的冷却在预冷带和水套冷却带二部分来完成。本试验预冷带温度在 $1100-900^\circ\text{C}$,时间为 0.5 小时。进入水套冷却带时,以 $215^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度连续冷却。

2.2.4 熔渗

用-200 目的电解铜粉作为熔渗剂,加 0.8%的硬质酸锌,均匀混合,放在与骨架相同的压模内压制成形。对于每一种零件,根据所需要的最终密度来确定熔渗剂的重量。熔渗剂的重量由下式确定^[16]:

$$Q = V (1 - \rho_1 / \rho_2) \rho_3 \times S$$

式中 Q —熔渗剂重量(克);

V —骨架体积(厘米);

ρ_1 —骨架的实际密度(克/厘米³);

ρ_2 —骨架的理论密度(克/厘米³);

ρ_3 —熔渗剂的理论密度(克/厘米³);

S —修正值(一般取 0.9-1)。

熔渗铜温度 1120℃, 在推杆式烧结炉中进行。

2.2.5 热处理

热处理是提高铁基制品, 特别是铁基烧结零件机械性能的有效方法之一。

但由于粉末冶金制品与钢铁零件的最重要的区别是: 存在大量的孔隙, 以及合金元素的扩散不均匀性对钢的加热奥氏体化温度都有影响。所以在选择热处理方式时, 必须考虑到粉末冶金制品的这些特点。

本实验奥氏体化温度选择为 900℃, 保温时间 0.5 小时, 于可控气氛热处理炉内淬火, 淬火介质为 10#机油。回火温度 200℃。

2.3 显微分析

2.3.1 金相组织观察

粉末冶金材料性能的好坏, 除了与化学成份有关外, 还与烧结材料的组织密切相关。因此, 检验其组织结构是非常必要的。

通过金相检验, 可以测定烧结金属材料的晶粒大小、组织特征、孔隙状况, 各种非金属夹杂物的数量、形态和分布, 以及烧结缺陷。此外, 对于热处理的烧结结构材料, 还可以观测其组织结构。

2.3.1.1 金相试样制备

选取垂直于压制方向的零件剖面作为金相磨面。首先, 经砂轮将被测部位粗磨成平面后用金相砂纸磨制、抛光。由于粉末冶金制品存在较多的孔隙, 抛光后的试样须用清水冲洗, 滴上酒精, 用冷风吹干。采用 2-3% 的硝酸酒精或 0.5% 的硝酸酒精、5% 的苦味酸酒精溶液浸蚀。浸蚀后, 浸蚀液必须用清水冲净, 避免浸蚀液进入孔隙污染基体, 影响显微组织观察。

2.3.1.2 金相组织观察

金相组织观察使用 OLYPUS 金相显微镜。

2.3.2 磨痕形貌 SEM 显微分析

将磨损后的试样在 JSM-6300 扫描电镜下观察磨痕形貌。

2.4 物理、力学性能测试

2.4.1 密度测量

因为试样规则，可用精度为万分之一克的分析天平测出重量，并用千分尺测出它们的长、宽、高的尺寸，计算出密度。

2.4.2 表观硬度和显微硬度

1) 表观硬度

多孔性材料硬度的偏差范围较大，这种影响是由于压头压入孔隙或孔隙群造成的。当压头作用于材料的金属基体（实体）与孔隙的复合体上，测得的硬度值一般低于同样成分的铸锻材料，但这并不意味着其使用性能低于相应的铸锻材料。烧结材料的这种硬度称为表观硬度。表观硬度并不是材料基体的硬度。

测定硬度时，取五个硬度一致的读数，废弃任何偏高或偏低的数值。

2) 显微硬度

烧结材料基体的硬度是粉末冶金材料的真实硬度，它是用显微硬度计测定的。

通常钢材淬火后，硬度多用 HRC 表示。对于一般烧结金属材料来说，淬火后硬度达不到 55-65HRC，这也是由于材料中含有孔隙的缘故。这时用维氏硬度计测定材料基体的硬度比较合适。

用 HX-1000 型显微硬度计测量显微硬度，加载 10-100g，保持 10 秒。对每种试样的不同组织分别测五个硬度值，取平均。

2.5 耐磨性能测试

用大越式磨损试验法测定试样的比磨损量 W_s 。其原理如图 2.1 所示。

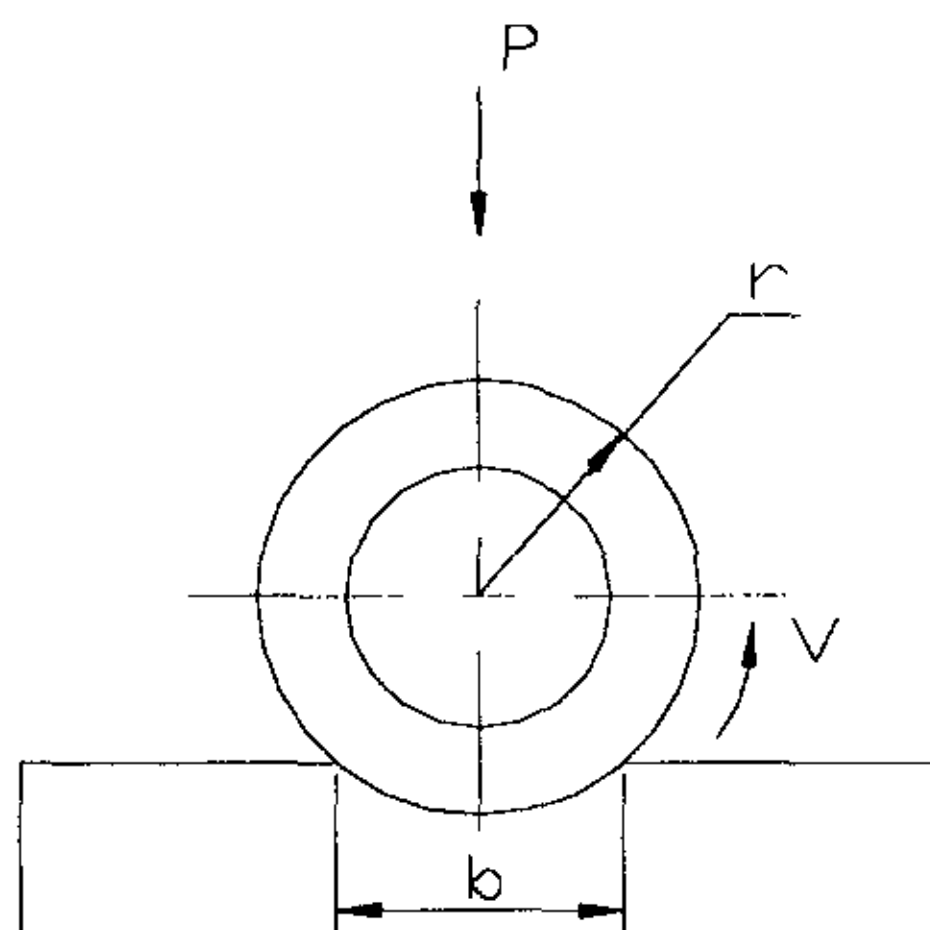


图 2.1 大越式磨损实验原理图

比磨损量公式

$$W_s = Bb^3 / (8rPl)$$

式中：

B—试样宽度 (mm)；

b—磨痕宽度 (mm)；

r—圆环半径 (mm)；

P—载荷 (kg)；

l—磨损距离 (mm)；

试验所用设备为 MM-200 型磨损试验机。

试验条件为：对偶标准圆环材料为 Cr12，直径为 40mm，60-64HRC；载荷 $P=5\text{kg}$ ；转速 $v=200$ 转/分；干磨；磨损时间为 60 分钟。

第三章 烧结钢组织研究

只用一组成分不能满足对材料性能日益增长的要求。研究表明,在镍钢中复合加入合金元素后性能较单一加入合金元素的性能好,如 Fe-1.4C-5Cu-2Ni-0.5Mo 粉末钢,合金含量只有 Fe-1.4C-5Cu-5Ni 的一半,但渗铜后试样硬度达 48.28HRC,如图 3.1 所示。这表明两种合金元素复合加入时的强化作用不是累加的^[17],较单一元素的作用要大。所以,本章利用复合合金化技术,研究复合添加 (Ni+Mo)、(Ni+W) 和 (Mo+W) 对 Fe-C-Cu 合金的物理和机械性能的影响。

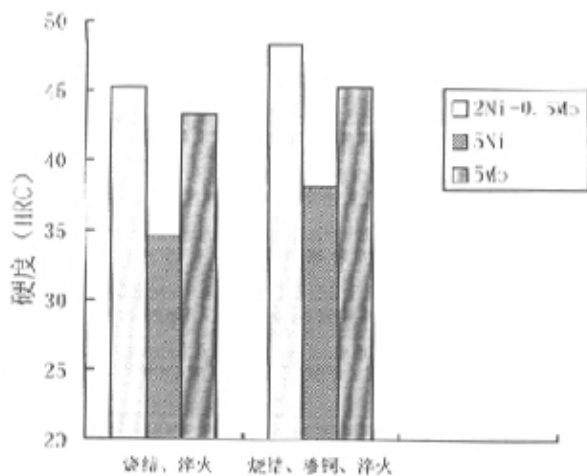


图 3.1 镍、钼、镍钼 P/M 钢的性能比较

3.1 实验结果

3.1.1 显微组织观察

以 Fe-1.4C-5Cu 为基粉,然后分别复合添加合金元素 (Ni、Mo)、(Ni、W)、(Mo、W),各配料组分含量如表 3.1.1 所示。将三种配料一次压制烧结成密度为 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、及复压复烧成密度为 $7.1\text{--}7.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的试样。在推杆式烧结炉中,于 1080°C 烧结 (复压复烧预烧结温度 800°C),保护气氛为分解氨,保温 2 小时。将部分烧结试样进行熔渗铜处理,熔渗温度为 1120°C 。最后将烧结试样进行 900°C 淬火、 200°C 低温回火处理。

表 3.1.1 各试样的组分含量

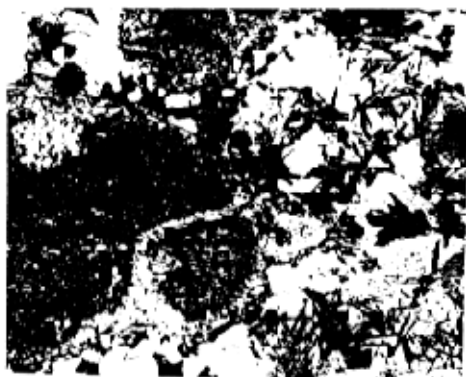
	Fe	C	Cu	Ni	Mo	W
Fe-C-Cu-Ni-Mo	余量	1.4	5	2.5	2.5	---
Fe-C-Cu-Ni-W	余量	1.4	5	2.5	---	2.5
Fe-C-Cu-Mo-W	余量	1.4	5	---	2.5	2.5

表 3.1.2 为 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金钢显微组织及组织的显微硬度。

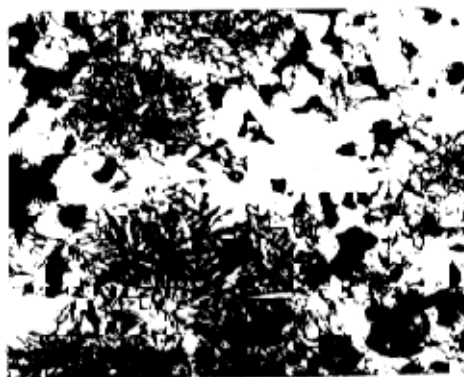
表 3.1.2 Fe-C-Cu-Ni-Mo 显微组织的相对量及其显微硬度

材 料	热处理工艺	区 域	显微硬度 (HV)
Fe-C-Cu-Ni-Mo	压制、烧结	片状组织	313
		针状组织	698
		富镍、钼的白色区域	163
		P 边缘的网状物及心部的条状物	946
		孔隙	0
	压制、烧结、淬火、低温回火	针状的回火马氏体	711
		白色的残余奥氏体	224
		颗粒界和孔隙处的不规则的白色块状物	1010
		孔隙	0
	渗铜	片状组织	297
		针状组织	609
		P 边缘的网状物	953
		颗粒界和孔隙处的不规则的白色块状物	1010
		游离铜	151
		孔隙	0

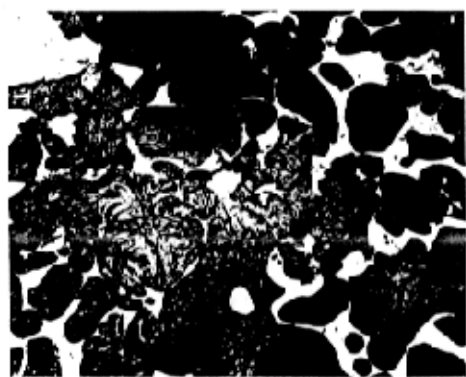
图 3.1.1~图 3.1.8 是不同密度、不同成分合金试样经烧结、熔渗铜、淬火、低温回火后的金相组织。



(a) 烧结态 400×



(b) 淬火、低温回火 400×

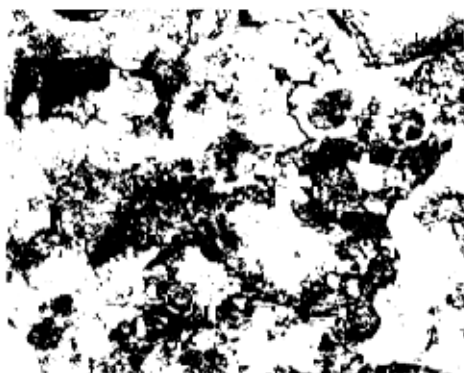


(c) 烧结、熔渗 400×



(d) 熔渗铜、淬火、低温回火
400×

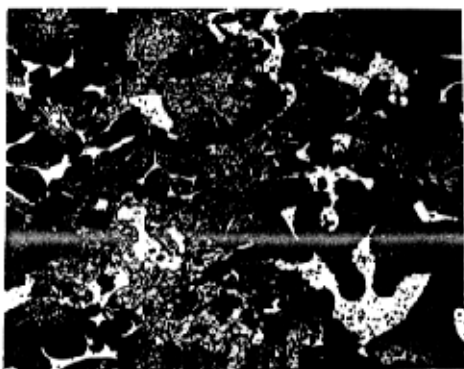
图 3.1.1 密度为 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金
的显微组织 (2%的硝酸酒精侵蚀)



(a) 烧结态 400×



(b) 淬火、低温回火 400×

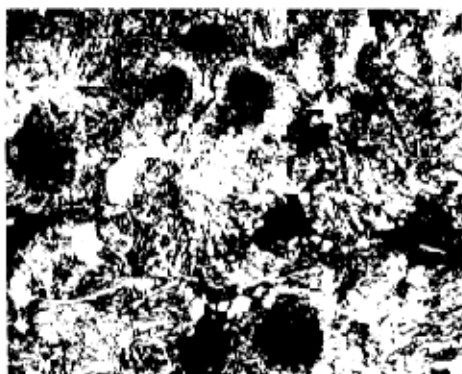


(c) 烧结、熔渗 400×

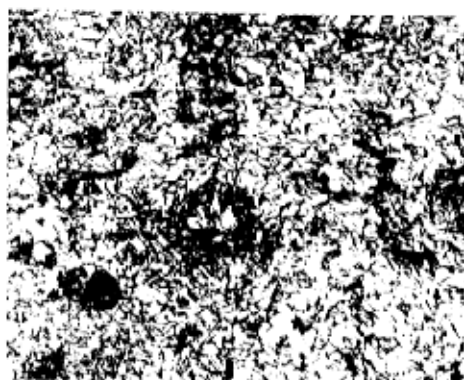


(d) 熔渗铜、淬火、低温回火
400×

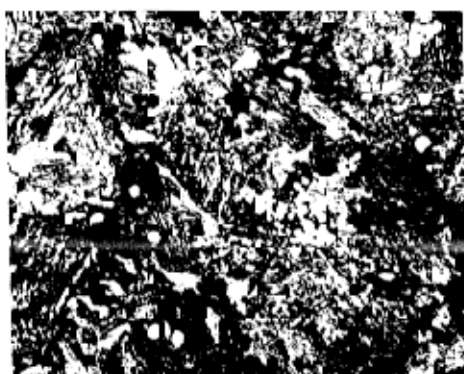
图 3.1.2 密度为 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的 Fe-C-Cu-Ni-W 合金
的显微组织 (2%的硝酸酒精侵蚀)



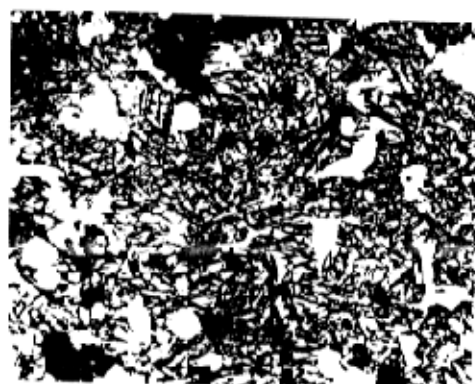
(a) 烧结态 400×



(b) 淬火、低温回火 400×

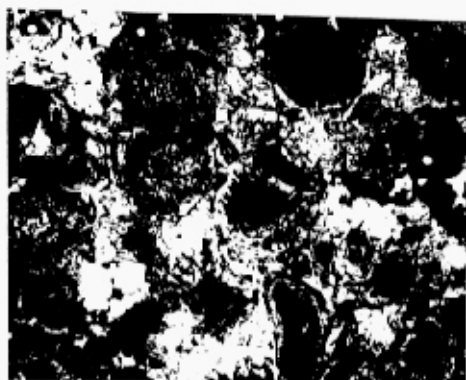


(c) 烧结、熔渗 400×

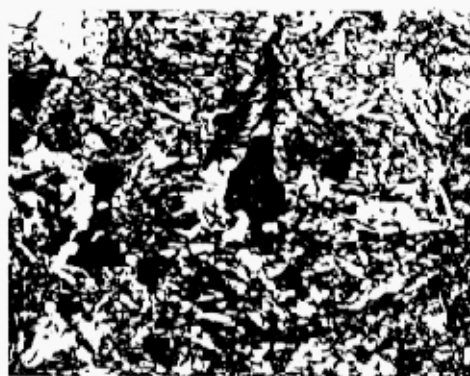


(d) 熔渗铜、淬火、低温回火
400×

图 3.1.3 密度为 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的 Fe-C-Cu-Mo-W 合金
的显微组织 (2%的硝酸酒精侵蚀)

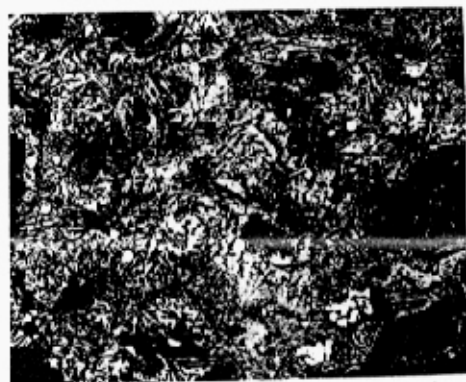


(a) 烧结态 400×



(b) 淬火、低温回火 400×

图 3.1.4 密度为 $6.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的 Fe-C-Cu-Ni-W 合金
的显微组织 (2%的硝酸酒精侵蚀)

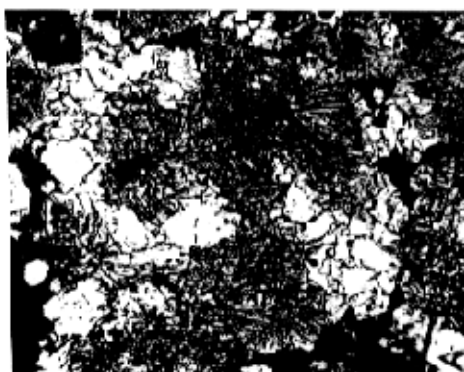


(a) 烧结 400×



(b) 淬火、低温回火 400×

图 3.1.5 密度为 $6.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的 Fe-C-Cu-Mo-W 合金
的显微组织 (2%的硝酸酒精侵蚀)



(a) 烧结态 400×



(b) 淬火、低温回火 400×



(c) 烧结、熔渗 400×

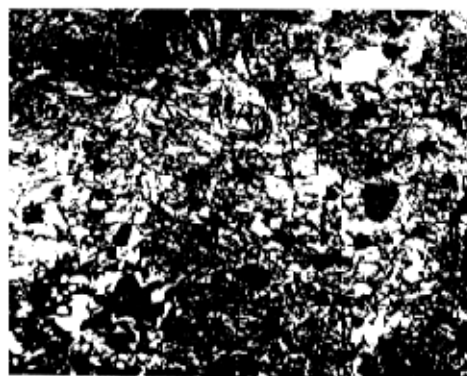


(d) 熔渗铜、淬火、低温回火
400×

图 3.1.6 密度为 7.2g/cm^3 的 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金
的显微组织 (2%的硝酸酒精侵蚀)



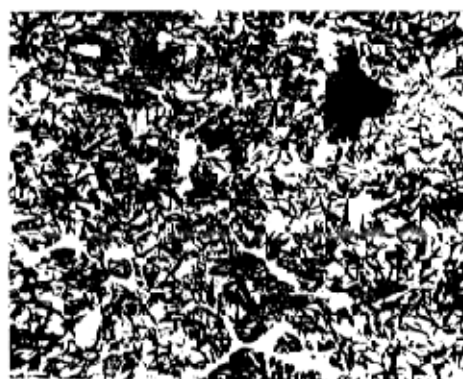
(a) 烧结态 400×



(b) 淬火、低温回火 400×



(c) 烧结、熔渗 400×

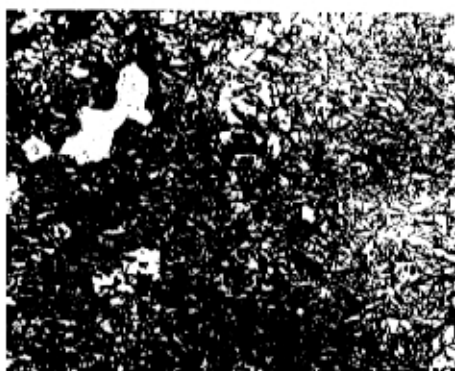


(d) 熔渗铜、淬火、低温回火
400×

图 3.1.7 密度为 7.2g/cm^3 的 Fe-C-Cu-Ni-W 合金
的显微组织 (2%的硝酸酒精侵蚀)



(a) 烧结态 400×



(b) 淬火、低温回火 400×



(c) 烧结、熔渗 400×



(d) 熔渗铜、淬火、低温回火
400×

图 3.1.8 密度为 7.2g/cm^3 的 Fe-C-Cu-Mo-W 合金
的显微组织 (2%的硝酸酒精侵蚀)

3.1.2 物理、力学性能

表 3.1.3 为粉末合金钢烧结、熔渗铜及热处理态下的性能。

表 3.1.3 粉末合金钢的性能

材 料	密度 (g/cm ³)		硬度			
	烧结态	熔渗铜	烧结态 (HRB)	熔渗铜	淬火、低温回火 (HRC)	熔渗铜、淬火、低温回火 (HRC)
Fe-C-Cu-Ni-Mo	6.48	7.12	89.4	32.3HRC	29.8	38.6
Fe-C-Cu-Ni-W	6.49	7.13	76.9	84.5HRB	29.7	38.1
Fe-C-Cu-Mo-W	6.49	7.23	77.3	88.3HRB	32.1	40.5
Fe-C-Cu-Ni-W	6.88	---	85.2	---	39.0	---
Fe-C-Cu-Mo-W	6.93	---	85.5	---	42.3	---
Fe-C-Cu-Ni-Mo	7.11	7.34	102.6	38.5HRC	44.7	46.2
Fe-C-Cu-Ni-W	7.18	7.42	90.8	23.2HRC	43.0	47.6
Fe-C-Cu-Mo-W	7.24	7.50	90.8	19.1HRC	47.8	49.6

从表 3.1.3 可以看出：(1) 在烧结态下，复合加入 Ni-Mo 的粉末合金钢的硬度最高，这是因为组织中出现了大量的硬质相贝氏体；而淬火、低温回火态下加入 Mo-W 的粉末合金钢的硬度最高，这是因为 Fe-C-Cu-Mo-W 合金钢中的回火马氏体量最多，且马氏体针比较细小。(2) 加入 Mo-W 的粉末合金钢密度最大，是因为钨的比重大的缘故；(3) 熔渗铜后的粉末合金钢的硬度都有所提高，尤其是 Fe-C-Cu-Ni-Mo 烧结熔渗铜态的硬度，与热处理态的硬度相当。渗铜热处理态的硬度比热处理态的硬度也有大幅度的提高。

3.2 粉末合金钢的显微组织分析

烧结钢金相可以看成是双相组织，即由承受载荷的“母材”相和不能承受载荷的“气相”两相所组成。

对于母材相，当合金元素分布均匀时，其金相组织与致密钢材完全一样，而当合金元素分布不均匀时，可以出现复杂的金相组织。

结合各组织组成物形貌和金相组织的显微硬度来确定各材料的组织组成物。

3.2.1 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金的显微组织

3.2.1.1 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金烧结态的显微组织

图 3.1.1(a) 为 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金烧结态的显微组织，由以下几部分组成：白色基体，上有孔隙；细片状组织和沿其边缘分布的白色网状物及晶粒内的块状物；大面积的针状组织。

从组织组成物形貌和分布及热处理工艺可以初步认为：(1) 片层状组织为珠光体；(2) 大面积的针状组织，粗细不均匀，由形貌和显微硬度可以判断为贝氏体；(3) 白色基体为难以腐蚀的软质组织，为富镍、钼的奥氏体；(4) 珠光体边缘分布的网状物及晶粒内及空隙边缘处的白色块状物，因为硬度值很高，判断为合金渗碳体。这是因为铁粉颗粒和钼粉颗粒与石墨接触处可以直接进行合金与碳的相互作用，结果形成游离的合金渗碳体；(5) 孔隙和石墨。

所以，Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金烧结态的显微组织为：珠光体+贝氏体+奥氏体+合金渗碳体+孔隙。

3.2.1.2 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金热处理态的显微组织

烧结钢经淬火、回火后金相组织与冶炼钢有相似之处，但同时也存在着粉末冶金工艺所特有的金相组织形态。

烧结钢淬火组织中可以获得不同的马氏体形态。随着钢中含碳量的降低，马氏体可以是针状、针状+板条状、板条状，而针状马氏体的粗细则与淬火温度有关。一般说来，高温淬火得到的马氏体粗大，低温淬火所得的马氏体细小。

烧结钢的回火组织与冶炼钢也是相似的，为均匀分布的针状回火马氏体、残余奥氏体和孔隙。

图 3.1.1(b) 为 Fe-C-Cu-Ni-Mo 烧结试样 900℃ 淬火、200℃ 回火的显微组织。其显微组织中有四种组织组成物：(1) 针状组织；(2) 白色的孤立分布的组织；(3) 颗粒边界和孔隙处的不规则的白色块状物；(4) 孔隙和石墨。

从形貌和热处理工艺及显微硬度可以判断：针状的组织为回火马氏体；白色的孤立组织为残余奥氏体；颗粒和孔隙处的不规则的白色块状物为合金渗碳体；剩余的为孔隙和石墨。

所以，Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金热处理态的组织为：回火马氏体+奥氏体+合金渗碳体+孔隙+石墨。

由于粉末钢中存在大量的孔隙，并且常规的烧结温度和保温时间不足于使合金元素充分扩散，以至于影响了钢的淬透性和淬硬性。所以 Fe-C-Cu-Ni-Mo 试样在奥氏体化

温度下镍扩散很不充分，富镍区奥氏体的稳定性很强，淬火时未发生转变保持到室温，使得材料的表观硬度下降。

3.2.1.3 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金熔渗铜态的显微组织

图 3.1.1 (c) 是 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金烧结熔渗铜的显微组织。其组织与烧结态的组织相比，组织较为均匀，孔隙数量减少且孔隙变得圆滑。

Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金熔渗铜态的显微组织有：(1) 黑色团状物；(2) 针状组织；(3) 白色块状组织；(4) 沿针状组织颗粒及黑色团状物边缘呈网状分布的白色组织，在显微镜下观察呈黄色；(5) 孔隙和石墨。

结合显微硬度值来判断 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金熔渗铜后的显微组织，可以得出结论：黑色团状物为片层状的珠光体组织；针状的组织为贝氏体；白色条块状物为富合金的渗碳体；显微镜下观察呈黄色的为游离铜。

图 3.1.1 (d) 是 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金渗铜热处理的显微组织。(1) 淬火前为贝氏体的组织，淬火后为粗大的针状马氏体；(2) 还有大量的残余奥氏体；(3) 淬火前为珠光体的区域，经淬火、回火后转变为细针状的回火马氏体；(4) 而该区域条块状的渗碳体，在奥氏体化温度下也未全部溶解，保持到室温；(5) 游离铜填充于连通孔隙中，以断续网状的形式存在；(6) 封闭的孔隙及石墨。

3.2.2 Fe-C-Cu-Ni-W 合金的显微组织

3.2.2.1 Fe-C-Cu-Ni-W 合金烧结态的显微组织

图 3.1.2 (a) 为 Fe-C-Cu-Ni-W 合金烧结态的显微组织。从中可以看出 Fe-C-Cu-Ni-W 合金烧结态的组织较不均匀，金相中既有细小的珠光体，也有粗大的珠光体；白色基体，为富合金的奥氏体；深度腐蚀可见奥氏体区域的边沿有针状的组织，由形貌和显微硬度可以判断为贝氏体；白色块状物，从分布及硬度值上判断为富合金的渗碳体；孔隙。

Fe-C-Cu-Ni-W 合金中的富合金渗碳体的数量较多。这是因为混粉时钨粉的结聚成块，以及烧结时扩散不均匀造成的，与其它试样相比，相同温度下，W 在 γ -Fe 中的扩散系数较小 ($D_w=3.9 \times 10^{-12}$)，在 γ -Fe 中的扩散速度慢，溶解度也小。另外 W 是强碳化物形成元素，当以碳化物的形式存在时，固定了一部分 W 和碳，相对地降低了奥氏体中碳和钨的真正有效含量。

3.2.2.2 Fe-C-Cu-Ni-W 合金热处理态的显微组织

图 3.1.2 (b) 为 Fe-C-Cu-Ni-W 合金钢热处理态的显微组织，由针状的回火马氏体，白色块状的合金渗碳体，少量的残余奥氏体及孔隙组成。

Fe-C-Cu-Ni-W 合金热处理后马氏体针较粗大。

3.2.2.3 Fe-C-Cu-Ni-W 合金熔渗铜态的显微组织

图 3.1.2(c) 为 Fe-C-Cu-Ni-W 熔渗铜态的显微组织。Fe-C-Cu-Ni-W 熔渗铜组织组成物与 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金熔渗铜后的组织相似，黑色团状物为片状的珠光体组织；白色条块为富合金的渗碳体；针状的组织为贝氏体；显微镜下观察呈黄色的为游离铜。

Fe-C-Cu-Ni-W 熔渗铜组织中珠光体含量较多，而硬质相贝氏体的含量较少。

Fe-C-Cu-Ni-W 渗铜热处理后的回火马氏体针较细小，因为淬火前的组织中珠光体含量较多，因而淬火后转变为细针状的回火马氏体。

3.2.3 Fe-C-Cu-Mo-W 合金的显微组织

3.2.3.1 Fe-C-Cu-Mo-W 合金烧结态的显微组织

图 3.1.3(a) 为 Fe-C-Cu-Mo-W 合金烧结态的显微组织，由以下几部分组成：(1) 片状组织，由形貌和显微硬度可以判断为珠光体；(2) 针状组织，由形貌和显微硬度可以判断为贝氏体；(3) 珠光体晶粒内及孔隙边缘处的白色块状物，从分布及硬度值上判断为合金渗碳体；(4) 孔隙。

因为 Fe-C-Cu-Mo-W 合金烧结态时珠光体含量较多，而硬质相贝氏体含量较少，烧结硬度为 77.3HRB，较 Fe-C-Cu-Ni-Mo 烧结态 (89.4HRB) 的硬度低。

3.2.3.2 Fe-C-Cu-Mo-W 合金热处理态的显微组织

图 3.1.3(b) 所示组织亦为针状的回火马氏体、白色的残余奥氏体、基体上的白色块状合金渗碳体及孔隙。

Fe-C-Cu-Mo-W 合金热处理后的组织中，残余奥氏体较 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金的少，而马氏体针较细小，所以硬度在三种试样中为最高。

3.2.3.3 Fe-C-Cu-Mo-W 合金熔渗铜态的显微组织

图 3.1.3(c) 熔渗铜的显微组织组成物与 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金熔渗铜的显微组织相似，只是组成物的相对含量不同，贝氏体含量较少。

从熔渗铜后的密度及显微组织中熔渗的铜量的比较中可知，Fe-C-Cu-Mo-W 合金熔渗铜后致密化程度最高。这是由于钨在铜中几乎不溶解，铁在铜中的溶解度也很小，但铜对钨和铁的湿润角接近为零，在两颗固相晶粒的界面与液相相交处形成的两面角也很小，这对熔渗致密化来说是有好处的。因为当固-液完全浸润时，液相在固相表面铺展开来，保证颗粒间获得更强的相互吸引力，将有利于液相在孔洞中的运动。而两面角是

零, 则液体将会沿着晶界向固体骨架中穿透, 进入多孔骨架的闭合孔隙中。

Fe-C-Cu-Mo-W 合金组织中, 孔隙大多已经球化, 因此连通孔隙较添加 Ni、Mo 和 Ni、W 的少。

对于密度为 6.9g/cm^3 及 7.2g/cm^3 的试样 (图 3.1.4~图 3.1.8), 其显微组织与密度为 6.5g/cm^3 的试样的显微组织相似。烧结态下显微组织由珠光体、贝氏体、奥氏体、合金渗碳体及孔隙和石墨组成; 热处理态下由回火马氏体、残余奥氏体、合金渗碳体及孔隙和石墨组成; 渗铜态时组织中存在着游离铜。但高密度试样中孔隙的相对含量较低密度试样的少。

3.3 讨论

3.3.1 熔渗铜对粉末合金钢组织和性能的影响

3.3.1.1 熔渗铜对粉末合金钢组织的影响

比较粉末合金钢试样熔渗铜前后的组织形貌, 可以看出熔渗铜工艺对粉末合金钢的组织转变影响较大:

- (1) 孔隙数量减少, 且孔隙变得圆滑。
- (2) 组织较为均匀, 且颗粒变得较规则, 大小比较均匀。

造成组织发生变化的根本原因是熔渗铜过程中合金元素的进一步扩散。下面从熔渗烧结的过程和机构来解释这些变化。

一. 熔渗铜的定义及基本条件

将粉末压坯与液体金属接触或浸埋在液体金属内, 让坯块内孔隙为金属液填充, 冷却下来就得到致密材料或零件, 这种工艺称为熔浸或熔渗。在粉末冶金零件生产中, 熔渗可看成是一种烧结后处理, 而当熔渗与烧结结合为一道工序完成时, 又称为熔渗烧结。

熔渗过程依靠金属液湿润粉末多孔体, 在毛细管力作用下, 沿着颗粒间孔隙或颗粒内孔隙流动, 直到完全填充孔隙为止。因此, 从本质上来说, 它是液相烧结的一种特殊情况。所不同的是: 致密化主要靠易熔成分从外面去填满孔隙, 而不是靠压坯本身的收缩。因此, 熔渗的零件基本上不产生收缩, 烧结所需时间也短。

熔渗所必须具备的基本条件是: (1) 骨架材料与熔渗金属的熔点相差较大, 不致造成零件变形; (2) 熔渗金属应能很好地湿润骨架材料, 同液相烧结一样, 应满足 $\gamma_{s-l} - \gamma_{s-s} > 0$ 或 $\gamma_l \cos \theta > 0$, 由于 γ_l 总是 > 0 , 故 $\cos \theta > 0$, 即 $\theta < 90^\circ$; (3) 骨架与熔渗金属之间不相溶或溶解度不大。因为如果反应生成熔点高的化合物或固溶体, 液相将消

失；熔渗金属的量应以填满孔隙为限度，过少或过多均不利^[18]。

二. 熔渗动力学

I. 活化烧结机构

熔渗动力学介于固相烧结与液相烧结之间，类似于液相烧结的溶解—析出过程。铜熔渗铁基合金时，虽然铜在 γ -Fe 中的溶解度很小，但液相的铜会在铁及其它合金颗粒表面上形成所谓的“载体相”，该相成为物质迁移的载体，并通过溶解—析出机制，使合金元素均匀分布于基体上。

II. 颗粒重排机构

铜熔渗时，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积。因为液相湿润固相并渗进颗粒间隙必须满足 $\gamma_s > \gamma_l > \gamma_{ss} > \gamma_{sl}$ 的热力学条件，所以固—气界面逐渐消失，液相完全包围固相颗粒，这时在液相仍留有大大小小的气孔。由于液相作用在气孔上的应力 $\sigma = \frac{-2\gamma}{r}$ (r 为气孔的半径) 随孔径大小而异，故作用在大小孔径上的压力差将驱使液相在这些气孔之间流动。

另外，如图 3.3.1.1 所示，渗进颗粒间隙的液相，由于毛细管力 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，使作用于每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，颗粒重排得以顺利完成。

III. 溶解—析出机构

由于粉末颗粒大小不同、表面形状不规则，且各部位的曲率不相同，使得溶解于液相的平衡浓度也不相等。由于浓度差引起的颗粒之间或颗粒不同部位之间的物质通过液相迁移时，小颗粒或颗粒表面曲率大的溶解较多，相反，溶解物质又在大颗粒表面或具有负曲率的部位沉淀析出。于是，固相铁颗粒长大和球化。下面根据拉普拉斯的亚稳定公式来解释：

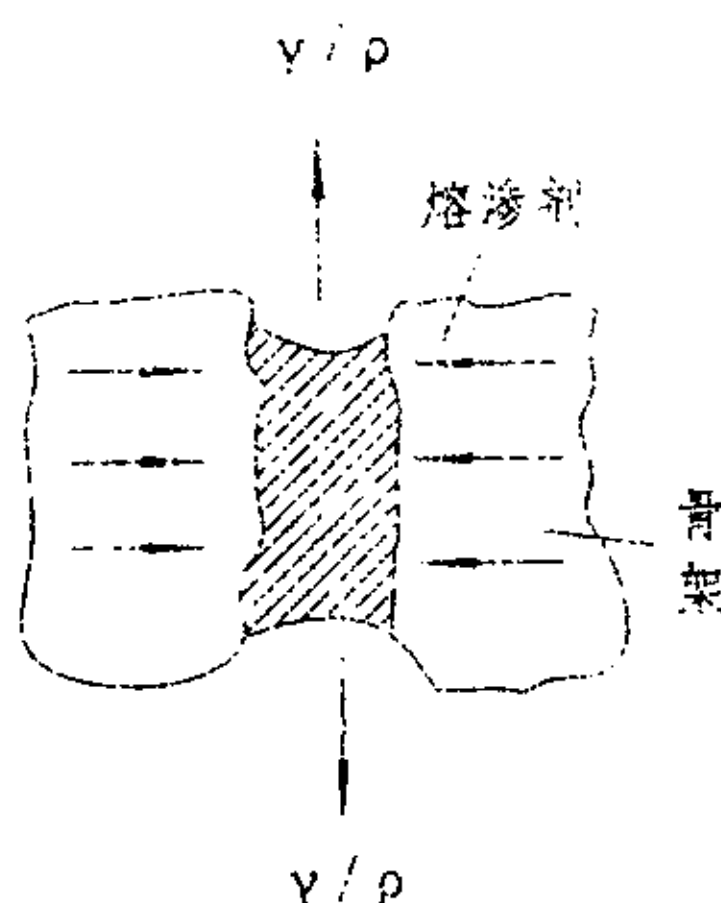


图 3.3.1.1 熔渗过程骨架颗粒靠拢过程

由 Fe-Cu 二元相图可看出, 在熔渗温度下, 铁固相在液相铜里有较大的溶解度。另外, 这个溶解度还与固相铁颗粒的几何因素密切相关。根据拉普拉斯方程:

$$\ln \frac{Cr_1}{Cr_2} = 2\sigma V_0 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{RT}$$

式中: r_1 —— 小的铁固相颗粒半径;

r_2 —— 大的铁固相颗粒半径;

σ —— 液相铜的表面张力;

V_0 —— 固相铁的摩尔体积;

R —— 气体常数;

由于 $r_1 < r_2$, $\ln \frac{Cr_1}{Cr_2} > 0$, 所以 $Cr_1 > Cr_2$, 说明小的铁颗粒周围液相铜中铁原子浓度大于大颗粒周围液相铜中铁原子的浓度, 这样就会造成铁原子由小颗粒周围向大颗粒周围的扩散。为维持热力学溶解析出的平衡, 就会有小的固相铁颗粒的不断溶解, 大的固相铁颗粒的不断长大。

当 $r_2 \rightarrow \infty$ 时, 表示固相颗粒表面为平面, 此时,

$$\ln \frac{Cr_1}{Cr_0} = 2\sigma V_0 \frac{1}{RT r_1}$$

其中 C_{r_0} 代表固相颗粒表面为平面时, 液相铜中铁原子的浓度。

当固相颗粒表面为凸面时:

$$r_1 > 0, \ln \frac{Cr_1}{Cr_2} > 0, Cr_1 > Cr_0;$$

当固相颗粒表面为凹面时:

$$r_1 < 0, \ln \frac{Cr_1}{Cr_2} < 0, Cr_1 < Cr_0;$$

因此, 铁固相凸面周围液相铜中铁原子恒大于其凹面周围的浓度, 就会造成铁原子由凸表面的周围向凹表面的周围扩散, 从而使固相颗粒随着熔渗时间的延长而球化, 同时孔隙也变得圆滑^[19]。

3.3.1.2 熔渗铜对粉末合金钢性能的影响

利用熔渗法可大大减少粉末冶金材料的孔隙率, 并使熔渗金属与被熔渗的粉末冶金材料相互合金化, 使粉末冶金材料的力学性能显著提高。

从表 3.1.1 可以看出: 熔渗铜可以提高合金的密度和硬度。对密度的提高是由于铜填充于孔隙处, 结果使孔隙数量减少; 对平均硬度提高的贡献有下列因素: (1) 孔隙数量减少; (2) 基体组织珠光体或贝氏体显微硬度提高。而且由于渗铜促进了合金元素的扩散, 使得合金元素在基体中扩散比较均匀。也正是因为液相铜的促进扩散作用, 使合金元素充分发挥了强化基体的作用, 使基体的硬度较未渗铜试样有了大幅度的提高, 与淬火、低温回火的试样相当。文献[17]也得出了相同的结论。

由表 3.1.1 还可看出, 骨架密度增加, 渗铜烧结钢的硬度有所增加。这是因为骨架密度增加, 珠光体的量增加, 铜含量相对降低所引起的。由图 3.1.1(c) 及图 3.1.6(c) 的显微组织可以看出, 随着基体骨架密度的增加, 珠光体团的数量增加, 而游离铜的数量下降。

3.3.2 合金元素 Ni、Mo、W、Cu 对组织和性能的影响

在烧结钢中加入适量的合金元素不论对烧结态或热处理态的性能都有显著地提高。

3.3.2.1 Ni 对合金显微组织和性能的影响

钢的力学性能, 主要决定于它的显微组织, 镍对钢力学性能的影响也是通过它对钢相变和显微组织的影响而产生的。

镍钢是硬质相与软质相的非均匀混合物, 所以它们的强度很高。文献(20)表明, 如果成分配比得当的话, Ni 钢的强度可高达 1400Mpa。我们知道, 一种全部为马氏体的材料并不是一种强度最高的合金结构。因为拉伸强度受到延性的限制。材料对凹口敏感,

而孔隙又都是凹口，故材料都将过早的失效。在普通的烧结条件下，Ni 钢中的 Ni 颗粒不会全部合金化，会生成含 Ni>12%的孤立的奥氏体区，可降低钢对凹口的敏感性。从而，可增高拉伸强度。但 Ni 含量过高的话，反而引起强度的下降。U. Engstrom 等人研究了 Ni 含量对力学性能的影响。当 Ni 含量高于 15%时，抗拉强度反而因 Ni 的增多而下降。这是因为软质相奥氏体相对含量增加的缘故。所以，镍钢一般都是添加 2%-4%羰基镍粉制成的。对于热处理的零件，最合适的含碳范围 0.4-0.6%。含碳量为 0.6-0.8%制造的烧结零件强度最高。

因此本实验添加 2.5%的 Ni，以保证材料强度与塑韧性的配合。

镍和碳不形成碳化物，它是形成和稳定奥氏体的主要合金元素。镍和铁以互溶的形式存在于钢中的 α 相和 γ 相中，使之强化，并通过细化 α 相的晶粒，改善钢的低温性能，特别是韧性。镍由于降低临界转变温度和降低钢中各元素的扩散速度，因而提高了钢的淬透性^[21]。

添加 Ni 的材料，烧结后 Ni 不易完全扩散，Ni 相周围的珠光体较多而且细，且出现复杂的组织。因此 通常采用高温长时间烧结可以改善复杂的金相组织。

从表 3.3.2.1 可以看出：随镍含量的增加，富镍区的面积扩大，硬质相和软质相的相对含量增多。当镍含量小于 2%时，烧结后的组织为铁素体+珠光体，富镍的奥氏体区相对含量较少。当镍含量为 15%时，富镍区的面积占 60-70%，该区域镍的含量由 5%-60%变化，相应的组织为贝氏体、马氏体和残余奥氏体。在组织为珠光体的区域里镍的含量小于 5%^[17]。

表 3.3.2.1 不同镍含量的合金中各组织组成物的相对含量

组织组成物	显微硬度 (HV)	微区的 Ni 含量	加入不同 Ni 时各相所占体积 (%)		
			2%	5%	15%
奥氏体	150-200	20-60	5	20	40
马氏体	450-650	6-25	10	20	30
贝氏体	350-550	5-10			
铁素体+珠光体	200-300	0-2	85	60	30

3.3.2.2. Mo 对合金显微组织和性能的影响

Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金钢烧结态下即生成了大量的贝氏体，且 Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金钢烧结态的硬度比 Fe-C-Cu-Ni-W 和 Fe-C-Cu-Mo-W 合金钢的硬度高。这与 Mo 的添加有关。

Mo 是抑制珠光体转变最强烈的元素，显著增大过冷奥氏体在珠光体转变区的稳定

性，而对贝氏体转变影响不大。

Mo 能推迟珠光体转变的原因，主要在于钼是碳化物形成元素，减慢了合金中奥氏体内碳的扩散。推迟珠光体转变的结果是降低珠光体的转变温度，进一步降低珠光体转变时的碳的扩散，从而使珠光体晶体和珠光体片间距缩小。

根据粉末冶金中合金元素的扩散特点，钼的扩散分布是不均匀的。铁颗粒边界也会有一定量钼的偏聚。在烧结状态下，这种偏聚以合金渗碳体 $(Fe, Mo)_3C$ 的形式存在。经过热处理，有 Mo_2C 形成。

在热处理态下，Mo 的添加不使 M_s 下降太多，能显著地减少残余奥氏体量，使合金的硬度提高。加入钼提高热处理态粉末合金钢的硬度，其原因主要有二：一是提高了淬透性；二是 Mo_2C 强化了晶界^[22]。

Mo 可溶入铁中起固溶强化的作用，且 Mo 是碳化物形成元素，它可与碳形成碳化物从固溶体中析出，产生沉淀硬化和细化晶粒，强化基体。当 Mo 含量很高时，C 曲线上只出现贝氏体转变区和马氏体转变区，结果使钢在奥氏体化后连续冷却时采用空冷即可获得贝氏体组织^[23]。

文献(24)研究了 Mo 对致密的过共析钢等温转变开始和终了曲线的影响。得出结论：当碳含量一定时，随着 Mo 含量的增加，显著地滞缓了高温时的珠光体的转变，并且使 C 曲线出现两个鼻部，而在 500-600℃ 范围内出现“海湾”，即奥氏体的亚稳定区。随着碳含量的增加，Mo 将强烈地推迟过冷奥氏体在高温和中温区的转变，从而提高奥氏体的稳定性，空冷时获得马氏体与贝氏体的混合组织。

3.3.2.3 W 对合金显微组织和性能的影响

W 为强碳化物形成元素，有碳存在可以促进扩散，所以组织都较镍的均匀，不存在如镍粉末钢那样的富镍的软质相。

钨和碳化合，常形成它自己的特殊碳化物，如 W_2C 和 WC ，在不同含量的情况下，更形成 $(W, Fe)_{23}C_6$ 和 $(W, Fe)_6C$ 两种碳化物。

钨在钢中的作用，也和钼相似，但如按重量计，则一般效果不如钼显著。它对增加钢的淬透性作用不大。它在钢中的用途，主要是增加钢的回火稳定性、红硬性和热强性，以及由于形成的特殊碳化物而增加的耐磨性。钨对钢等温转变的影响也和钼类似，但对抑制珠光体转变的作用远不如钼强，对抑制贝氏体转变的作用则稍胜于钼。

钨只有固溶于奥氏体中的部分对奥氏体的分解和转变才发生作用。若以特殊碳化物微粒状态存在于钢中时，由于这些碳化物微粒形成相变时新相的核心，同时由于这些碳化物的存在，固定了一部分的碳和钨，相对地降低了奥氏体中碳和钨的真正有效含量。

3.3.2.4 复合加入合金元素对组织和性能的影响

合金元素的加入,有一个由单一元素到复合元素的发展历程。这样反映在淬透性上,从小到大;反映在性能上,则由单一性能到优良综合机械性能。

复合加入合金元素后各合金元素除可最大限度的发挥各自的作用外,而且又使元素之间交互作用,从而使合金化达到改善组织、性能的目的,赋予材料添加单一元素所不具备的优良特性。

从 Fe-C-Cu-Ni-Mo 组织组成物及其分布来看,钼和镍的共同加入使得烧结态下即获得大量的贝氏体,使其烧结态的硬度很高(图 3.1.1a)。由于是固相烧结,钼和镍的扩散不均匀,于是在组织上表现出不均匀性,在钼和镍富积的区域边沿出现贝氏体,中心为软质的奥氏体。由于熔渗铜后合金元素扩散比较均匀,合金元素的作用就可进一步的体现出来,这时的组织几乎全是贝氏体。所以可以从实验得出如下结论:镍、钼的共同加入可以有效地阻止冷却时的珠光体转变,促进贝氏体的转变。

复合加入钨和镍的共同作用也推迟了珠光体的转变,但对贝氏体的转变影响不明显。因此,烧结态下,Fe-C-Cu-Ni-W 合金钢组织中珠光体含量很多,贝氏体的含量很少(图 3.1.2a)。钨和镍的共同加入还可以提高粉末合金钢的淬透性和淬硬性,使得烧结后的试样经热处理,基体组织回火马氏体的硬度较高。

复合加入钼和钨的试样烧结态下获得了贝氏体,但由于钨抑制珠光体及贝氏体的生成,因而组织中仅生成少量的贝氏体(图 3.1.3a)。加入钼和钨的试样经热处理后,硬度的提高幅度在三种试样中为最高,从烧结态的 77.3HRB 提高到热处理后的 32.1HRC。且在淬火、低温回火后,其组织中回火马氏体最细小,硬度最高。

3.3.2.5 基体中 Cu 对合金显微组织和性能的影响

基体骨架中添加 5%的铜,这是因为在约 5%Cu 时合金硬度和抗拉强度达到最大值^[25]。如图 3.3.2.1、3.3.2.2 所示。

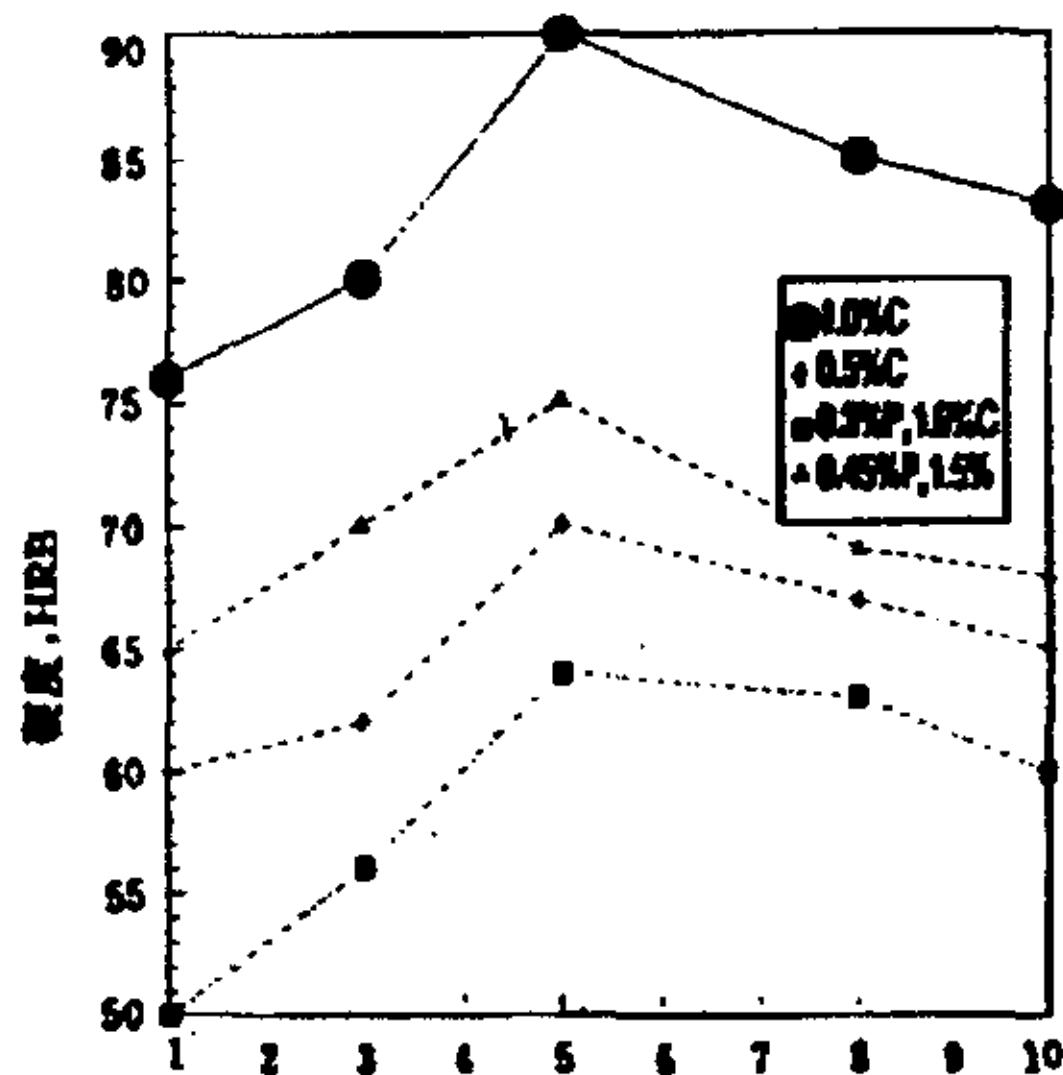


图 3.3.2.1 铜含量对烧结合金硬度的影响

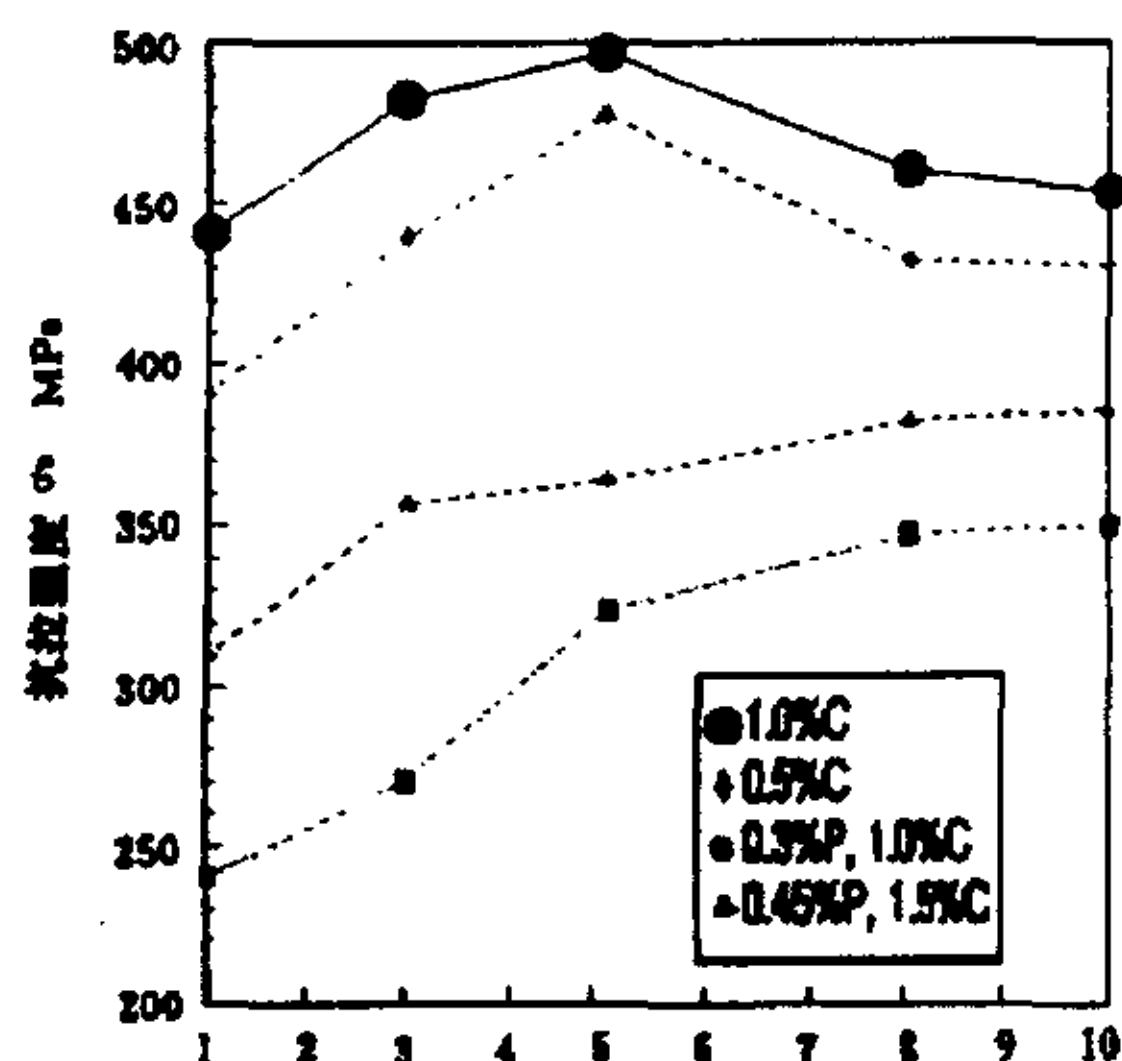


图 3.3.2.2 铜含量对烧结合金强度的影响

在铁基粉末合金钢中，铜对材料力学性能的影响可归纳为正负两方面的作用：

一是铜的强化作用。一方面铜增加珠光体量，细化珠光体片间距；另一方面，铜固溶于 γ -Fe 中形成含铜的固溶体，对铁有一定的固溶强化作用和 ϵ -Cu 相的弥散强化作用；其次，铜在烧结温度下奥氏体中的最大溶解度为 8% 左右，当铜量大于 8% 时，多余的液相铜使合金元素迅速与铁晶粒的接触面大大增加。同时，随着 Fe 原子向液相中的扩散，加快了合金元素的互扩散和合金化的过程，从而有利于制品的总体强化，从而提高了力学性能。

二是含铜合金中的不少孔隙是基体中的铜颗粒熔化扩散后留下的，随含铜量的增加，基体中的孔隙数量增加，而孔隙削弱了合金的力学性能。

含铜量对力学性能的影响可看作是 Cu 的正负作用综合影响的结果。一方面，随含铜量的增加，铜的强化作用占优势，当铜量达 5% 时，铜对基体的间接削弱作用开始占优势，当含铜量大于 8% 时，由于液相烧结的作用，基体强度不再随铜量的增加而下降。

第四章 烧结钢磨损性能研究

对于粉末冶金材料磨损性能的研究目前主要集中在铝及其合金为基的复合材料上,而对烧结铁基粉末合金材料磨损性能研究较少。因此本文就这一方面进行了研究。

与其他强度性能不一样,耐磨性不是材料本身的固有特性,它是随摩擦条件而不断变化着的。强度设计是考虑材料不发生破坏为条件的计算,而磨损计算实质是评定零件一定允许范围内的破坏量。

材料的耐磨性就是材料的摩擦磨损特性,它通常指在一定的工况条件下,摩擦副材料在摩擦过程中抵抗磨损的一个性能指标,可用磨损量来表示。显然,磨损量愈小,耐磨性愈高,反之亦然。磨损量即可用试样表层的磨损厚度来表示,也可用试样体积或重量的减少来表示。耐磨性有时也用单位摩擦距离的磨损量表示,称为线磨损量;或用单位摩擦距离、单位负荷下的磨损量表示,称为比磨损量^[26]。

本文即以比磨损量作为耐磨性的衡量指标。

4.1 粉末冶金材料磨损性能综述

磨损不是材料的固有特性,而是材料系统的特征。金属摩擦时产生磨损,大体分为:磨粒磨损(Abrasive Wear),粘着磨损(Adhesive Wear),腐蚀磨损(Corrosive Wear)及疲劳磨损(Fatigue Wear):

1) 磨粒磨损

磨粒磨损是当摩擦副一方表面存在坚硬细微凸起或在接触面之间存在硬质粒子时所产生的的一种磨损。磨损过程中磨屑产生后可形成磨粒。当无尖锐棱角的磨粒通过材料表面时,在磨粒作用下,磨粒经过处的材料将发生塑性变形,并且被推碾至碾沟的两侧。如图 4.1 所示,由于许多磨粒共同作用,这些被推碾至碾沟两侧的材料,在磨粒多次通过的作用下,可能由于低周疲劳而断裂,也可能以剥层磨损机理形成磨屑。尖锐的硬颗粒被压入磨损面后,在法向压应力和切应力作用下犁削试样表面,结果在表面形成犁沟。

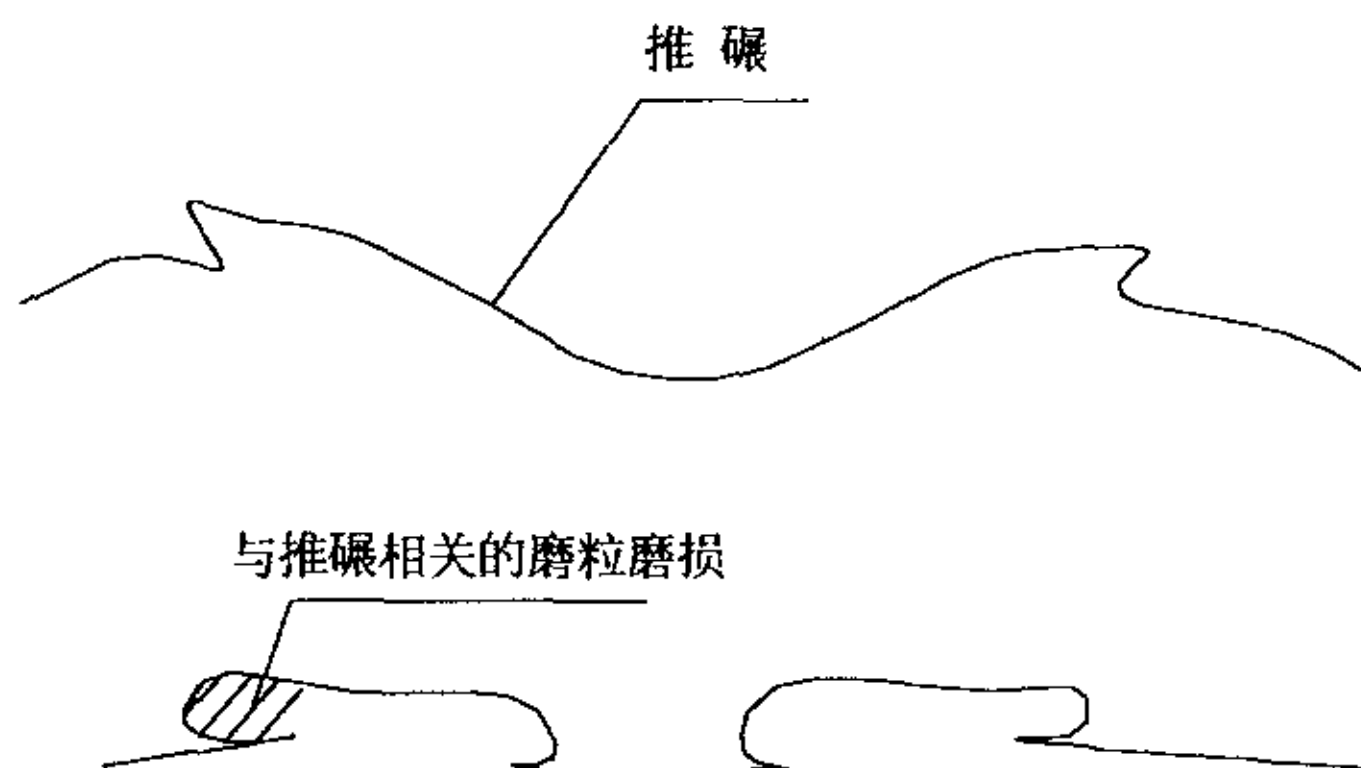


图 4.1 由推碾在碾沟两边形成的材料堆积

Rabimowicz E 等提出如下简单模型。当一硬的圆锥体与一平滑的较软金属表面相摩擦，施加在圆锥体上的负载为 P （如图 4.2 所示）：

则： $P = P_m \times A = P_m \times \pi r^2$

式中 P_m 为金属的压入硬度

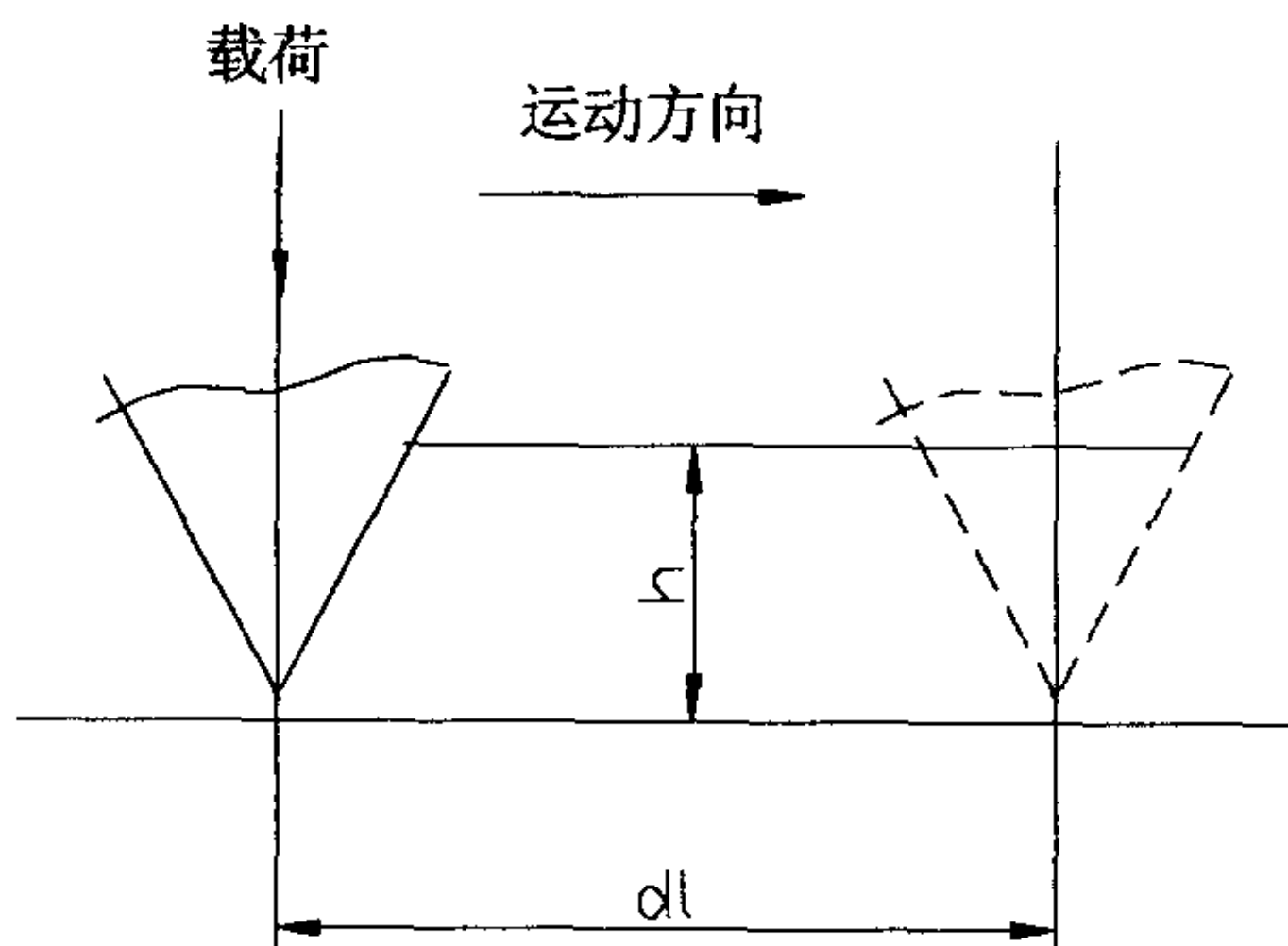


图 4.2 由锥型压头引起的磨料磨损

若圆锥体的滑行距离为 dl ，因划沟产生的磨损量为 dV ，

则： $dV = rhdl = r^2 \tan \alpha dl = \frac{P \tan \alpha dl}{\pi P_m}$

这就是说，金属的磨粒磨损量与负荷 P 及颗粒的锐角角度成正比，与金属的硬度成反比。来自外界的微尘、材料表面存在的氧化物等都有可能引起磨粒磨损。

2) 粘着磨损

两金属表面相接触，并对它们施加负荷 P 时，设粘着处，即材料真实接触部分为 $A-B$ 。如图 4.3 所示，当两者发生相互运动，若剪切发生在 $A-B$ 面上，实际材料并未产生磨损；但是粘着部因加工硬化或合金化使得强度比母材高，所以剪切不是发生在 $A-B$ 面，而是在较软金属一侧的 $C-D$ 面上。

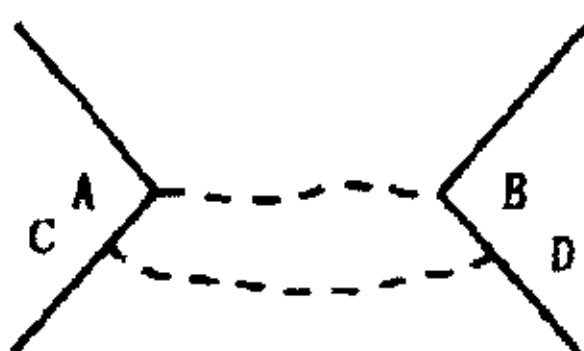


图 4.3 粘着处模型图

若较软金属的压入硬度为 H ，真实接触面积为 A_r 时，则可认为粘着磨损的体积 V 与 A_r 和滑行距离 L 之间成比例， K 为比例系数，则有：

$$V = kA_rL = \frac{KPL}{H} = K'PL$$

上式表明，磨损量 V 与负荷 P 成正比，和材料的压入硬度成反比。这就是关于磨损的 Holm 定则。 K 或 K' 是一个与磨损颗粒产生机制有关的系数。 K' 一般称为磨损量或粘着磨损系数，单位为 cm^2/kgf 。

3) 腐蚀磨损

它主要是由于化学腐蚀、电化学腐蚀等氧化所致，其中微振磨损（Fretting Corrosion）也属于这类磨损，它是因摩擦面的氧化层产生微小的剥离而造成的。

4) 接触疲劳磨损

它是因材料在服役过程中疲劳引起的，典型的麻坑磨损（Pitting Wear）就属于这一类。

在不同的磨损阶段，由于磨损机制的不同，得到的结果不尽相同。

根据粉末合金钢可能的应用前景，我们对其干摩擦磨损进行了研究。关于干摩擦

有以下理论:

1. 机械联合理论

该理论认为金属的摩擦可能是由于表面粗糙微突体之间的机械联合所引起。这个机理对静摩擦系数的存在作了解释,同时它把摩擦解释为使上表面的微突体越过下表面微突体所需的力。

2. 分子吸引理论

分子吸引理论认为一种材料的原子,在它们配合表面上从对方的吸引力范围内“被拉出”时,消耗能量,这引起摩擦力。后来的研究认为,粘附摩擦是有分子运动,分子之间结合键的断裂引起,由于表面及次表面分子之间周期性的拉伸,破裂及松弛,导致能量的消耗。

3. 静电力理论

六十年代,用电子的有效流动理论来解释两个金属表面间的粘-滑现象,这种流动在界面上引起了相反极性的电荷聚积。该理论认为,这些电荷通过静电吸引作用把两个表面结合在一起,两表面相互移动,必须克服静电力做功,消耗能量。

4. 焊合、剪切及犁削理论

现在它被普遍承认适用于金属的摩擦。个别接触区产生的极高应力引起局部的焊合,这样形成的连接点后来因表面的相互滑动而被剪切。

5. “剥层”理论

70年代以来, N. P. Suh 等人以位错为基础,对摩擦表面裂纹的萌生和扩展进行研究,认为磨损是由于表面薄层的不断剥落造成的,故称为“剥层”理论。其核心思想为:

(1) 在法向载荷和切向载荷共同作用下,使表面层产生周期性的塑性变形与位错行为。

(2) 在位错堆积的应力影响下,裂纹或空穴在变形层中形成,以及在任何夹杂物或第二相微粒中进行聚集,如图 4.4 所示^[26]。

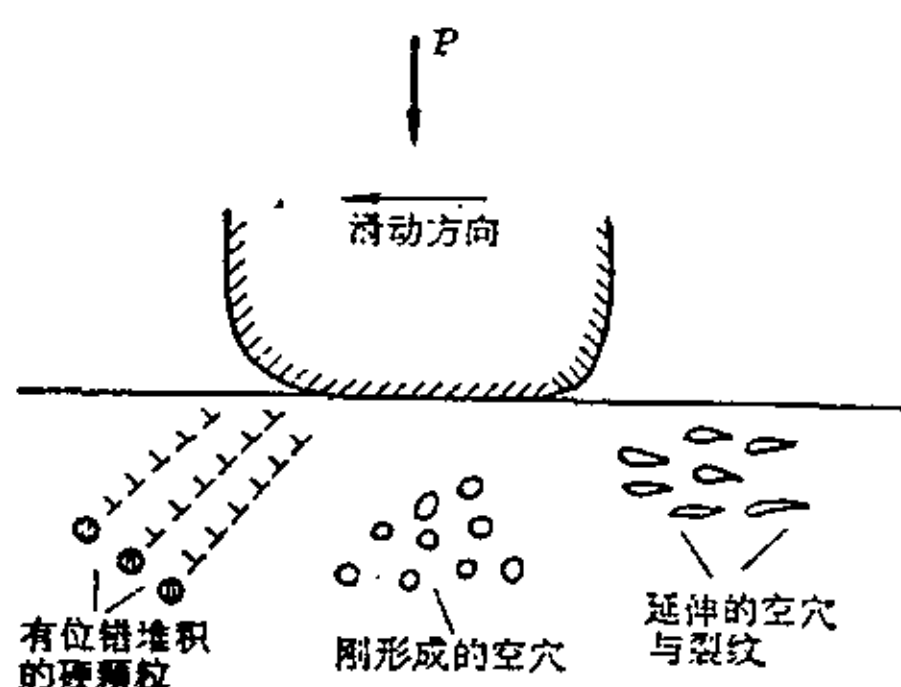


图 4.4 剥层理论示意图

(3) 在金属产生塑性剪切变形时, 裂纹和空穴相互结合在一起, 且裂纹在表面接近平行的方向上扩展。

(4) 当裂纹扩展到表面时, 形成了薄而长的磨损层并最后分离成磨损碎片。

4.2 实验结果

4.2.1 粉末合金钢磨损性能

本实验在干摩擦磨损条件下, 比较了复合添加合金元素后粉末合金钢的耐磨性能。以比磨损量 W_s 来衡量, 磨损量越大, 耐磨性越差。数据见表 4.2.1、4.2.2, 各数值是测量试样表面的磨痕宽度 (摩擦 60 分钟), 经计算得到。

表 4.2.1 为 45 钢和 Cr12 钢磨损性能数据。

表 4.2.2 为粉末合金钢的磨损性能数据。

表 4.2.1 致密钢的物理、机械性能

材 料	硬度 (HRC)	比磨损量 $W_s \times 10^{-7}$ (mm^2/kgf)
45 [#]	53.4	1.896
Cr12	60.8	0.956

表 4.2.2 粉末合金钢的磨损量

材 料	密度 (g/cm ³)	烧结硬度	烧结比磨 损量 $W_s \times 10^{-7}$ (mm ² /kgf)	淬火、低温 回火硬度 (HRC)	淬火、低 温回火比 磨损量 W_s $\times 10^{-7}$ (mm ² /kgf)
Fe-C-Cu-Ni-Mo	6.48	89.4 HRB	2.342	29.8	0.515
Fe-C-Cu-Ni-W	6.49	76.9 HRB	5.580	29.7	0.487
Fe-C-Cu-Mo-W	6.49	77.3 HRB	7.330	32.1	0.248
Fe-C-Cu-Ni-W	6.88	85.2 HRB	6.893	39.0	0.780
Fe-C-Cu-Mo-W	6.93	85.5 HRB	7.575	42.3	0.637
Fe-C-Cu-Ni-M 熔渗铜	7.12	32.3 HRC	2.402	38.6	1.590
Fe-C-Cu-Ni-W 熔渗铜	7.13	84.5 HRB	12.361	38.1	2.830
Fe-C-Cu-Mo-W 熔渗铜	7.23	88.3 HRB	5.355	40.5	1.998
Fe-C-Cu-Ni-Mo	7.11	102.6 HRB	2.483	44.7	1.156
Fe-C-Cu-Ni-W	7.18	90.8HRB	4.674	43	1.100
Fe-C-Cu-Mo-W	7.24	90.8HRB	5.890	47.8	1.127
Fe-C-Cu-Ni-M 熔渗铜	7.34	38.5HRC	1.948	46.2	2.076
Fe-C-Cu-Ni-W 熔渗铜	7.42	23.2HRC	5.657	47.6	1.524
Fe-C-Cu-Mo-W 熔渗铜	7.50	19.1HRC	6.767	49.6	1.444
Fe-1.4C-1.5Cu-2Ni- 0.5Mo-3WC	7.33	---	---	44.6	0.263
Fe-1.4C-1.5Cu-2Ni- 0.5Mo-3CrFe	7.11	---	---	43.1	0.050
Fe-1.4C-1.5Cu-2Ni- 0.5Mo-3WC-3CrFe	7.20	---	---	42.3	0.220

从表 4.2.1 和 4.2.2 中可以看出, 在相同的热处理工艺 (淬火、低温回火处理) 条件下, 虽然粉末合金钢的表观硬度较 45 钢和 Cr12 钢的低, 但其耐磨性能却优于 45 钢和 Cr12 钢。这可能是由于: (1) 含浸于孔隙中的油的自润滑作用; (2) 磨损颗粒被吸附于材料的孔隙中, 使之不会划伤和磨损表面; (3) 烧结材料与硬度相同的普通材料相比, 烧结材料的显微硬度较高, 从而耐磨性较高。

粉末合金钢耐磨性结果表明: (1) 在相同工艺条件下, 随硬度的提高, 磨损量变小; (2) 材料在热处理态下较烧结态的耐磨性有很明显的提高, 这是因为硬度提高的缘故; (3) 烧结态下, 含 Ni-Mo 成分的粉末合金钢耐磨性最好, 但热处理态下则含 Mo-W 成分的粉末合金钢的耐磨性最好。这是因为烧结态下含 Ni-Mo 成分的粉末合金钢硬度最高, 而热处理态下含 Mo-W 成分的粉末合金钢的硬度最高; (4) 热处理态下, 熔渗铜的粉末钢硬度较未渗铜的硬度提高很大, 但耐磨性却变差, 初步估计为游离铜的粘着磨损所造成的; (5) 烧结熔渗铜态下的 Fe-C-Cu-Ni-W 粉末钢的耐磨性最差。

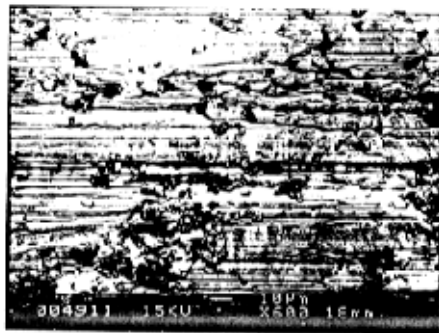
4.2.2 磨损表面形貌

图 4.2.1 (a)、(b) 是 Fe-C-Cu-Mo-W 淬火、低温回火态粉末钢在扫描电镜下所观察到的磨痕形貌照片。

图 4.2.2 (a)、(b) 是 Fe-C-Cu-Mo-W 渗铜、淬火、低温回火态粉末钢在扫描电镜下所观察到的磨痕形貌照片。

图 4.2.3 (a)、(b) 是 Fe-C-Cu-Mo-W 复压复烧、淬火、低温回火态粉末钢在扫描电镜下所观察到的磨痕形貌照片。

图 4.2.4 (a)、(b)、(c) 是 Fe-C-Cu-Ni-W 烧结、熔渗铜态粉末钢在扫描电镜下所观察到的磨痕形貌照片。



(a)



(b)

图 4.2.1 Fe-C-Cu-Mo-W 淬火、低温回火态下的磨损表面

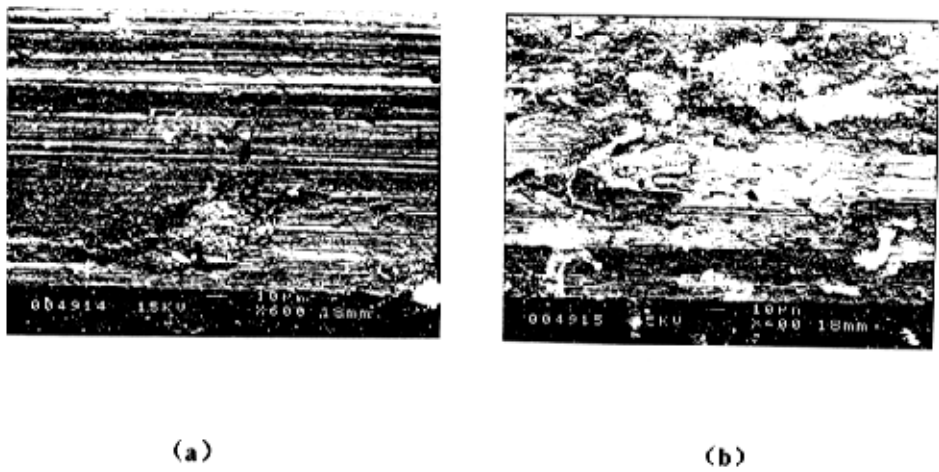


图 4.2.2 Fe-C-Cu-Mo-W 熔渗铜、淬火、低温回火态下的磨损表面

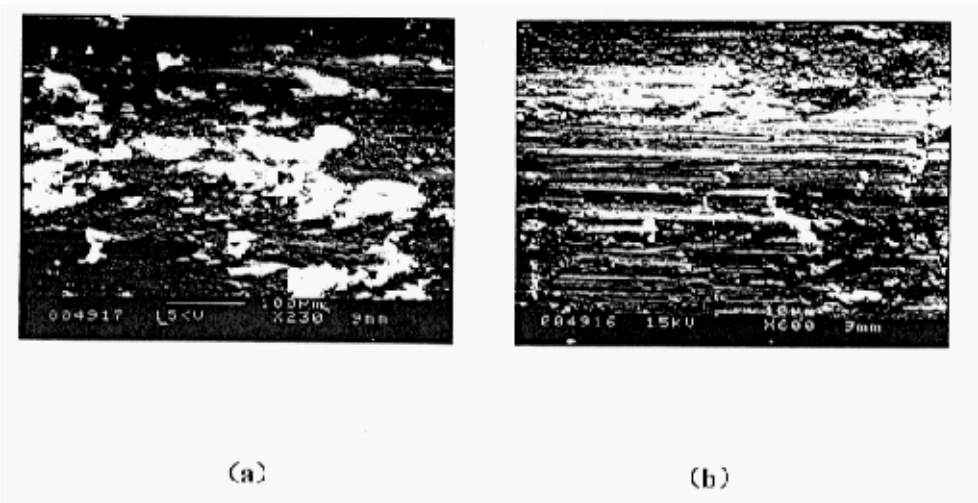
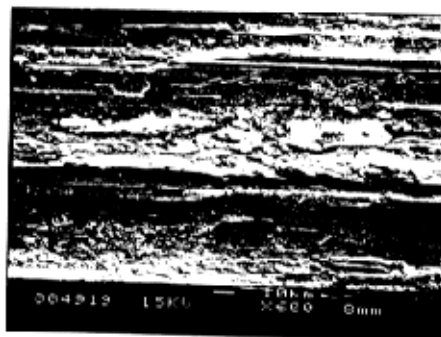


图 4.2.3 是 Fe-C-Cu-Mo-W 复压复烧、
淬火、低温回火态下的磨损表面



(a)



(b)



(c)

图 4.2.4 是 Fe-C-Cu-Ni-W 烧结、熔渗铜态下的磨损表面

4.3 磨损表面的形貌特征及 SEM 观察

4.3.1 磨损表面的形貌特征

既然磨损是发生在物体相互接触并相对运动的表面上的过程,那么在讨论金属的磨损问题时,有必要考察金属的表面,表面间的相互接触和相对运动时的摩擦。

所有的表面从微观尺度看都是粗糙的。这点已为大量试验事实所证实。当两个固体表面接触时,开始接触的是表面上那些最高的微突点。随着法向加载增加,这些已经接触的微突点将变形。与此同时,参与接触的突点数目也会增加。因此,两个粗糙面之间的接触特性与表面粗糙度(包括微突点的尺寸分布与形状)以及材料的物理性质密切相关。它们对摩擦与磨损以及其它在接触面上发生的过程都有重要的影响。

由于表面突点的变形,以及在随后相对运动时产生的粘着、切削、推碾等,必然使表面形貌发生变化。在发生粘着磨损后,表面变得粗糙。如果同样进行摩擦,不过,引入一些细小的磨料作为抛光剂,那么,磨损后的表面就光滑得多。这些磨料不一定是外界人为加入的。在干燥空气中滑动磨损时,钢表面上的 Fe_2O_3 就可以成为这种磨料。它们把表面上的突点去掉,使表面变得比较平整^[2]。

试验结果可以得出两个基本事实:(1)在一个滚动或滑动系统中,表面形貌会发生变化,出现新的摩擦面;(2)磨损的方式可以很大地改变表面形貌。一个开始比较光滑的表面,如果发生粘着磨损,则可能变得更加粗糙;相反,如果是粒度合适的磨粒磨损,则原来比较粗糙的表面可以变得更为平整。

4.3.2 磨损表面形貌 SEM 分析

由图 4.2.1、4.2.2、4.2.3 可看出,材料磨损表面上均有犁沟状条纹。这些犁沟形貌正是磨粒磨损的主要特征形貌。^[2]

犁沟是两个硬度不同材料相互接触并运动时,较硬的表面突点(或磨粒)“犁入”较软材料表面后形成的。它是导致磨粒磨损的主要原因之一。当硬表面的突点或硬的磨粒,在足够大的压力下犁入软表面时,软表面上将发生塑性变形,从而使表面形貌产生变化。

由图 4.2.1 可见,Fe-C-Cu-Mo-W 淬火、低温回火态下的表面有明显的塑性变形及由磨粒显微切削作用形成的轮廓较清晰的犁沟状条纹,并且磨痕深且粗,同时也存在有金属被磨粒的犁削作用,塑性挤压到磨沟两侧形成的隆起。

与 Fe-C-Cu-Mo-W 淬火、低温回火态下表面磨痕相比,渗铜热处理态下的表面磨痕和犁沟状条纹较浅(图 4.2.2)。并且,复压复烧热处理态下的表面磨痕和犁沟状条纹

比渗铜热处理态下的表面磨痕和犁沟状条纹更浅(图 4.2.3)。结合材料硬度分析可知,这是由于渗铜热处理态及复压复烧热处理态的粉末合金钢的硬度较热处理态下的硬度高,因此耐磨粒磨损的性能强。因此,在粉末合金钢中,随着材料硬度的增加,表面磨痕和犁沟状条纹变浅。

Fe-C-Cu-Mo-W 淬火、低温回火态下试样的表面除了犁沟外,还形成了麻坑(图 4.2.5)。这是另外一种磨粒与材料相互作用方式,即接触疲劳磨损。这主要是因为磨料颗粒刺入材料使其表面形成压坑,磨料颗粒将材料从坑中挤出,材料塑性变形,磨粒破碎后,形成应力松弛。这样,磨粒使材料多次变形,当材料硬度超过材料的强度极限时,形成扁平状磨屑脱落。这种磨损过程,不同于滑动磨粒磨损。因而要求耐磨性的材料性能也不同于滑动磨粒磨损。这种磨损要求材料有高的应变疲劳强度,而不是材料的硬度,特别是当磨粒比材料硬得多时。如果磨粒比材料软,也使材料以较低的磨损率逐步磨损,这时是应力疲劳为主要机制,但应变疲劳也起一定的作用^[28]。



图 4.2.5 Fe-C-Cu-Mo-W 热处理试样磨损表面的麻坑

在 Fe-C-Cu-Ni-W 烧结、熔渗铜态下的磨损表面(图 4.2.4a)还观察到犁沟挤压的形貌。这是由于磨粒呈圆钝外形,棱角不够尖锐或切削不合适时,则它不利于切削金属,而只能在金属表面产生犁沟,把一部分金属推向磨粒的前方,同时把表面材料挤到与运动方向垂直的两侧形成一条犁沟。结果,在磨损路径的附近体积内形成一个挤压变形层。

在材料的磨损表面上,有许多细小的鳞片状及粒状物,这些为磨损过程中形成的磨屑。粒状物一般是被推碾到磨沟两侧的材料,在磨粒多次通过的作用下,可能由于低周疲劳所致。而片状磨屑可以用磨损的剥层理论来解释。

Fe-C-Cu-Mo-W 复压复烧、淬火、低温回火态下的磨损表面上有经多次碾压变形所

形成的磨屑，表面光滑，边缘有撕裂特征（图 4.2.3）。Fe-C-Cu-Ni-W 烧结、熔渗铜态下的磨损表面[图 4.2.4 (a)、(b)]上有沿着细磨痕方向开裂形成的磨屑。

通过能谱分析，确定白色鳞片状磨屑是磨损过程中由于材料表面温度升高形成氧化物薄膜，经过反复地塑性变形、剥落，而形成的氧化物磨屑。

从图 4.2.1 中可看出，材料密度低，孔隙率较高。由于孔隙的存在，使磨粒多存储于孔隙中。但渗铜热处理的试样由于铜填充于孔隙中，使得孔隙减少，在磨损过程中形成的磨屑只能散落在基体材料上，使表面异常粗糙，加速了磨损过程。

由图 4.2.1~图 4.2.4 中还可以看出，材料的磨损表面上，存在着大量细小的、不规则的裂纹，但在一些位置，也存在着一些较粗大的裂纹。

综合以上所述的磨损机理，并结合材料磨损表面形貌分析，认为本文中几种粉末合金钢的磨损机制均是由粘着磨损、磨粒磨损和疲劳磨损共同作用的，且以磨粒磨损为主。

4.4 讨论

4.4.1 磨损曲线

机件正常运行的磨损过程一般分为三个阶段，如图 4.4.1。

（1）跑合阶段（又称磨合阶段） 新的摩擦偶件表面总是具有一定的粗糙度，其真实接触面积较小。在跑合阶段，表面逐渐磨平，真实接触面积逐渐增大，磨损速度减缓，如图中 o-a 线段。

（2）稳定磨损阶段 这是磨损速度稳定的阶段，如图中 a-b 线段，线段的斜率就是磨损速度，横坐标时间就是机件的耐磨寿命。在跑合阶段跑合得越好，稳定磨损阶段的磨损速度就越低。

（3）剧烈磨损阶段 随着机件工作时间增加，b 点以后，摩擦偶件接触表面之间间隙逐渐扩大，机件表面质量下降，机件振动加剧，磨损速度急剧增长。机件很快即告失效。

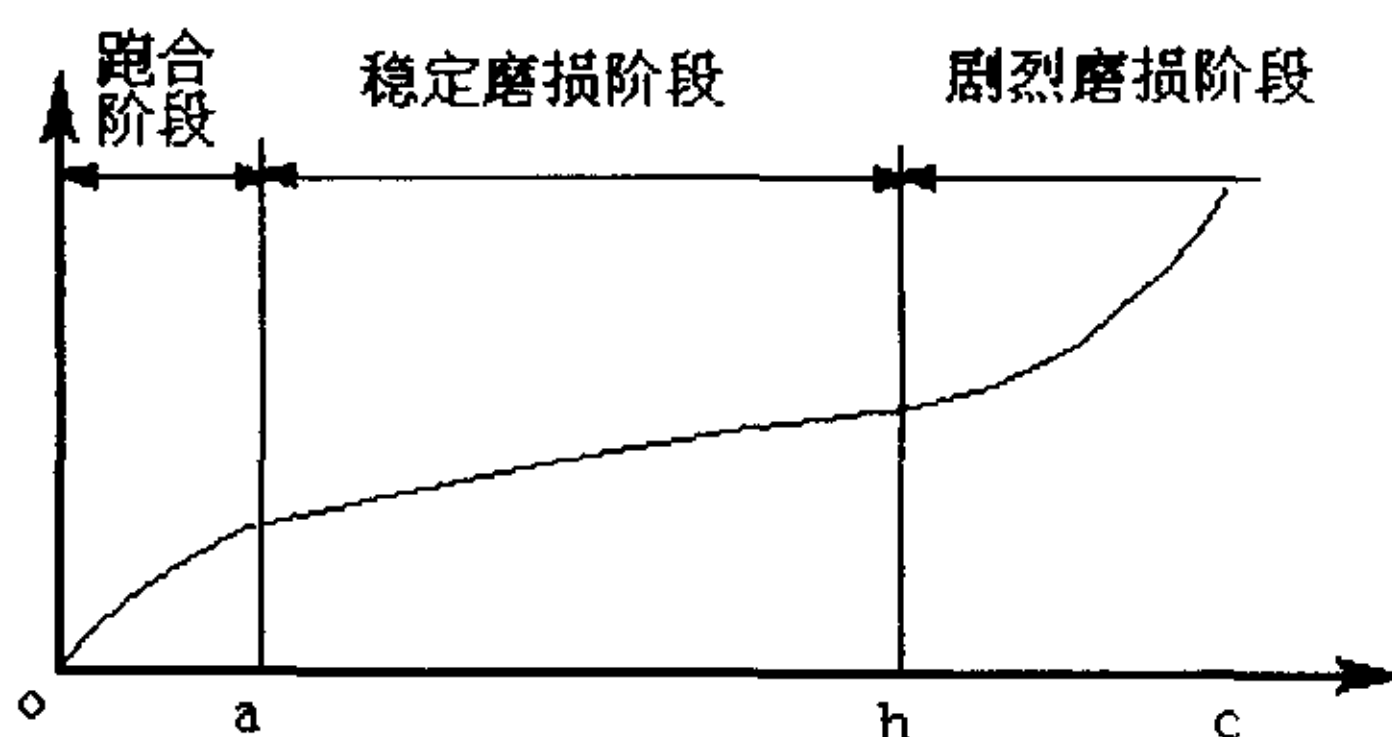


图 4.4.1 磨损曲线

有时也会发生下列情况：转入稳定磨损阶段后，很长时间内磨损不大，无明显的剧烈磨损阶段，机件寿命较长。

本实验即测试了粉末合金钢的磨损过程曲线及摩擦系数的变化，如图 4.4.2、4.4.3、4.4.4 所示。由图可以确定，随磨损时间的增加，磨痕宽度和摩擦系数均迅速增加，磨损处于跑合阶段；磨损 1 小时后，机件的磨损处于稳定阶段，磨痕宽度趋于稳定增长，摩擦系数也降低至稳定值。因此本文的磨损实验时间均选用 1 小时。

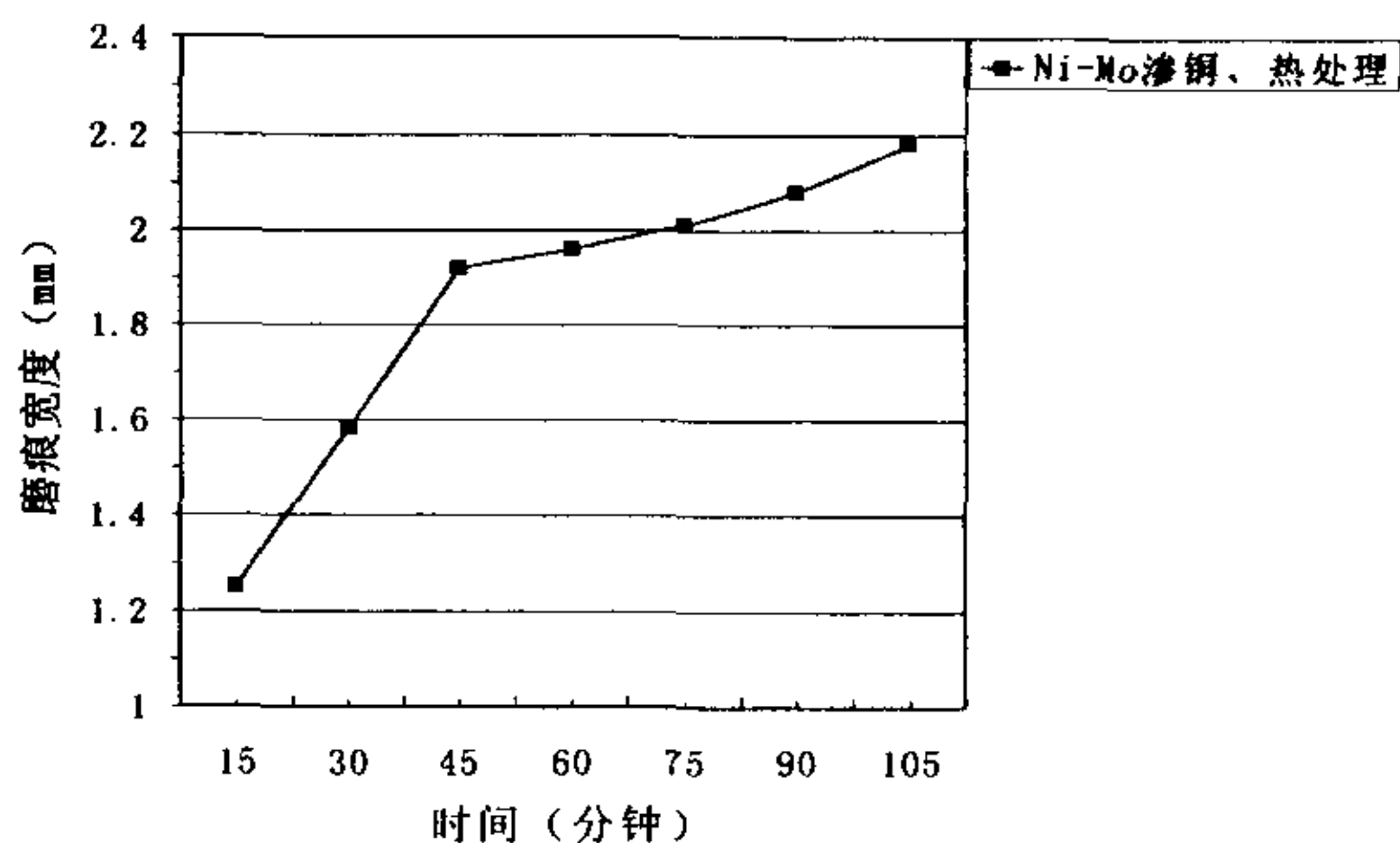


图 4.4.2 Ni-Mo 渗铜、热处理态磨痕宽度随时间的变化

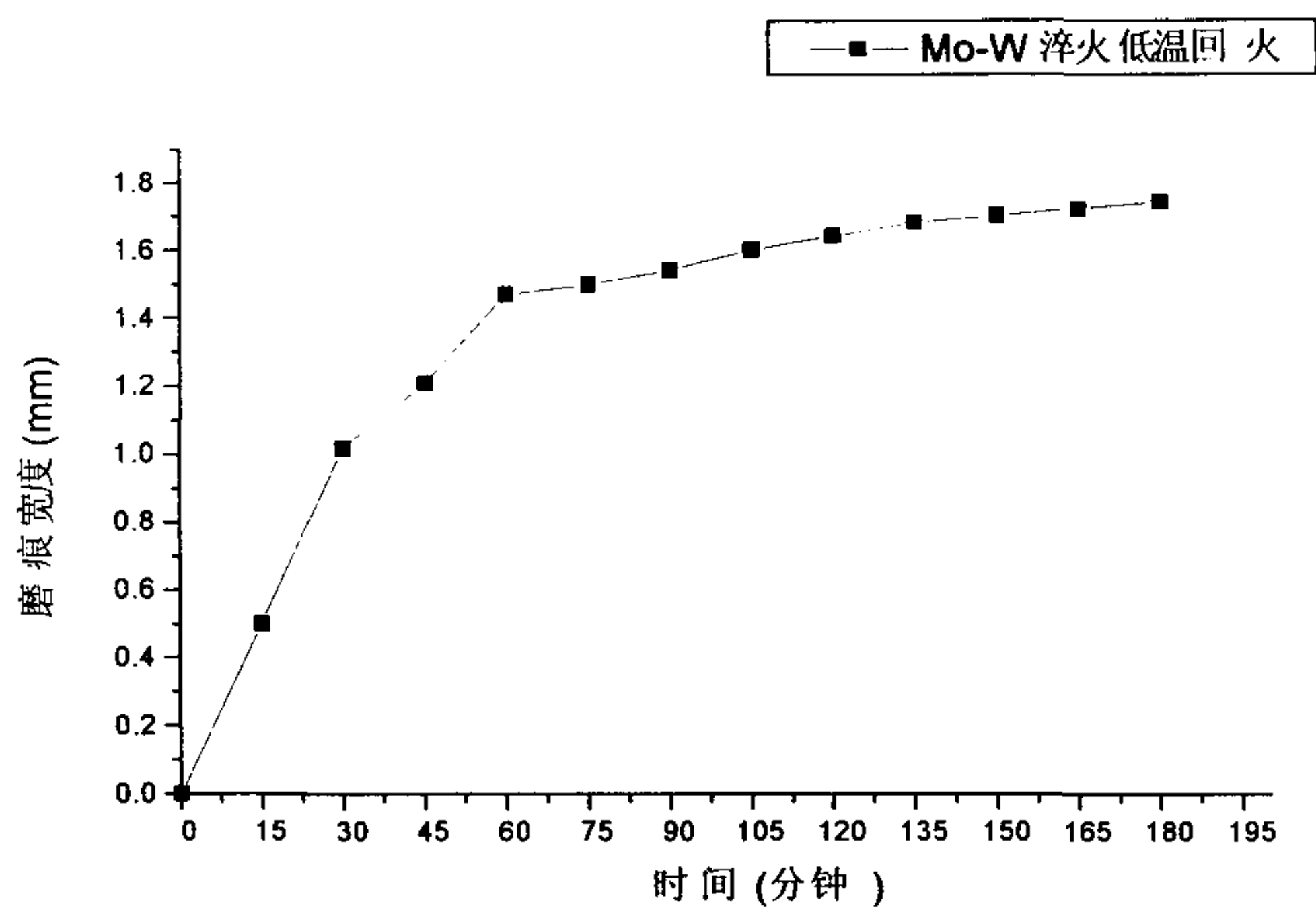


图 4.4.3 Mo-W 淬火、低温回火态磨痕宽度随时间的变化

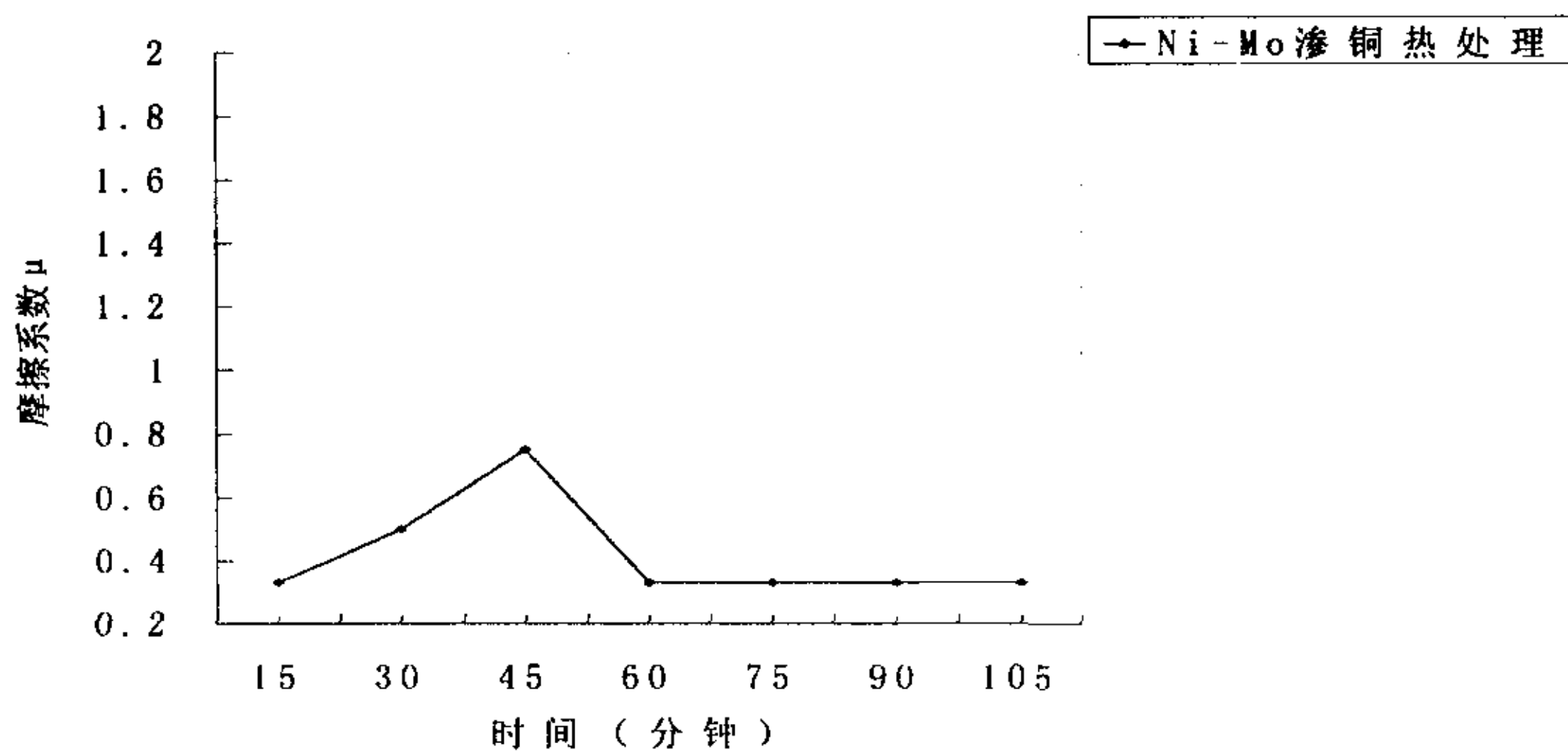


图 4.4.4 摩擦系数随时间的变化

4.4.2 耐磨性能的影响因素

铁基粉末冶金材料的耐磨性能与显微组织、硬度、密度、添加的合金元素、润滑条件等因素有关。

粉末合金钢耐磨性是通过比磨损量值的大小反映的。比磨损量愈大，其耐磨性愈差；反之，其耐磨性愈好。

4.4.2.1 组织对粉末合金钢耐磨性的影响

材料的成分和热处理工艺决定了材料的组织和机械性能。材料的显微组织对材料的磨损特征的影响是个复杂而重要的问题。例如，具有较高的含碳量的回火马氏体钢能获得相对较高的耐磨性；同样硬度条件下，贝氏体的耐磨性要比回火马氏体的耐磨性高的多；珠光体组织的材料硬度较低，耐磨性较差；同样硬度的奥氏体与珠光体组织相比，奥氏体组织的耐磨性要高的多^[28]。

一般说来，由于硬度对材料的耐磨性有很大影响，而铁素体的硬度比珠光体的低，更比马氏体的低，因此，耐磨性一般是按铁素体→珠光体→马氏体的顺序增加的。奥氏体的原始硬度比较低，但在磨损应力作用下，表层可能发生相变，形成马氏体组织，使它的耐磨性出现复杂的情况。

(1) 珠光体组织的磨损特性

碳是对珠光体、马氏体、奥氏体组织的耐磨性都有很重要影响的元素。一些研究表明，珠光体的耐磨性随着含碳量增加而增加。珠光体中的 Fe_3C 是决定材料耐磨性的主要相。珠光体层片间距减小，耐磨性增加。在过共析钢中，只要不形成 Fe_3C 网且不存在于晶粒边界上，耐磨性就会继续增加。层片状珠光体组织比粒状珠光体组织有更好的耐磨性。

添加 5%铜和 Ni、Mo、W 合金元素细化晶粒的作用使粉末合金钢具有较细片状珠光体组织，且其强度和硬度较高，故使材料的磨损性能提高。

(2) 贝氏体组织的磨损特性

许多实际应用场合都证明了下贝氏体是一种好的抗磨粒磨损组织，同样硬度的下贝氏体组织比马氏体组织比马氏体组织耐磨性好。邵荷生^[28]认为若硬度相等时，等温转变的下贝氏体比回火马氏体耐磨性好得多。在贝氏体中含约 20%的残余奥氏体，其耐磨性为马氏体组织的 3-4 倍。由于贝氏体与奥氏体的硬度差要比马氏体与奥氏体的硬度差小，故贝氏体中的奥氏体特别有益。有较多残余奥氏体的贝氏体中，具有较高的形变硬化能力和塑性。

Fe-C-Cu-Ni-Mo 在烧结态下, 因生成了大量的贝氏体, 所以其耐磨性比生成少量贝氏体的 Fe-C-Cu-Ni-W 和 Fe-C-Cu-Mo-W 的耐磨性好。

(3) 马氏体组织的磨损特性

马氏体有针状和板条状两种组织形态, 这是由含碳量和合金元素所决定的。一般认为板条状马氏体的耐磨性稍高于针状马氏体。在马氏体组织中有残余奥氏体时, 其耐磨性决定于使用条件或试验条件。如果磨损条件对材料的要求是以硬度为主时, 则残余奥氏体不利于耐磨性; 如果要求有较好的韧性时, 甚至磨损过程中能产生奥氏体向马氏体的转变, 则此时残余奥氏体没有不利的影响。一般情况下, 磨损时残余奥氏体转变得越多, 越完全, 扩展得越深, 则耐磨性越好。在相同硬度下, 板条间具有残余奥氏体薄膜的板条马氏体组织, 具有很好的耐磨性。

回火马氏体的耐磨性与回火硬度之间有线性或近乎线性的关系。但不同回火温度范围内, 直线的斜率是不同的。对于碳钢, 其转折温度在 200-250℃ 范围内。

经过淬火、低温回火后, 组织中生成了回火马氏体, 耐磨性比烧结态下的耐磨性有了大幅度提高, 如图 4.4.2.1 所示。

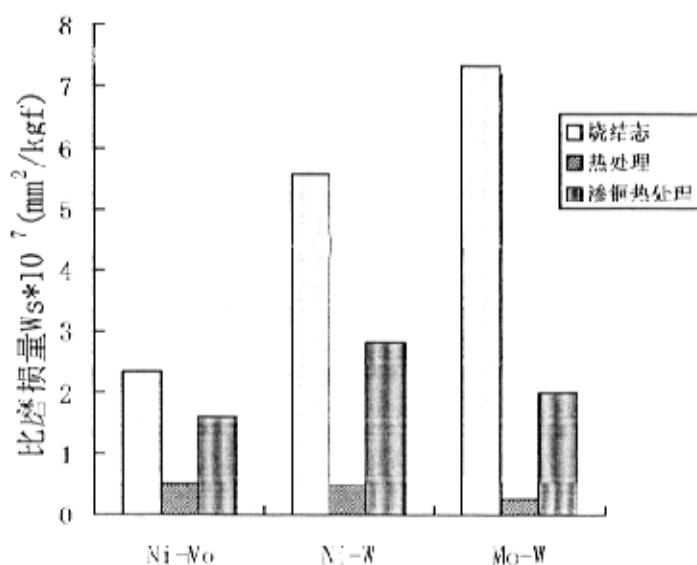


图 4.4.2.1 烧结与热处理态下的比磨损量对比

(4) 残余奥氏体组织的磨损特性

磨粒磨损过程中残余奥氏体的存在, 对钢的耐磨性是有影响的。很多学者认为, 在马氏体—碳化物的混合组织中存在着残余奥氏体, 对提高抗磨料磨损性能是有益的, 残余奥氏体的作用是:

- 1) 在磨屑形成过程中, 残余奥氏体可阻止裂纹扩展;
- 2) 奥氏体与碳化物结合较马氏体好, 能防止在磨损过程中碳化物的剥落;
- 3) 残余奥氏体转变成马氏体过程吸收了能量, 消耗了外界功, 而形成了高硬度的马氏体, 从而提高了耐磨性。

4.4.2.2 硬度对粉末合金钢耐磨性的影响

在深入讨论材料磨损与硬度的关系时, 还必须考虑下述几方面的问题。

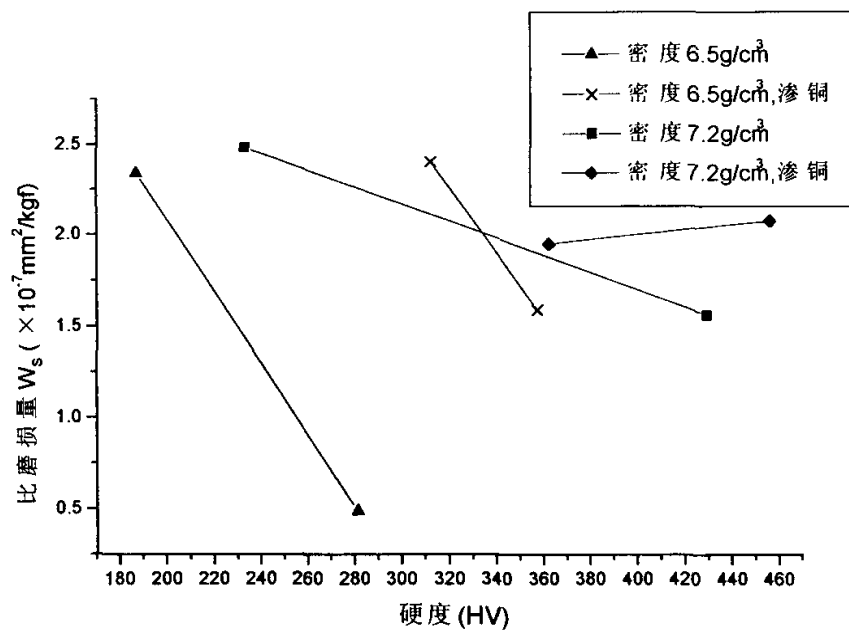
第一, 磨损是与整个系统有关的性质。在考虑磨损与硬度的关系时, 首先必须确定磨损的类型。在生产实际中, 导致材料从零件表面分离的主要是三种类型的磨损: 磨粒磨损、粘着磨损和接触疲劳磨损。而尤以前两者为重要。

第二, 硬度的物理本质是复杂的。它受很多因素的影响。例如, 磨损面的加工硬化或软化。摩擦面上的热效应, 以及与此相关的恢复和再结晶过程, 都会影响硬度。因此, 在讨论磨损与硬度的关系时, 硬度可以细分为: (1) 材料磨损前的整体硬度; (2) 由于表面加工硬化而改变了的表面硬度; (3) 如果摩擦热足够大, 表面有很大的温升, 则与此相应, 应该考虑高温硬度。

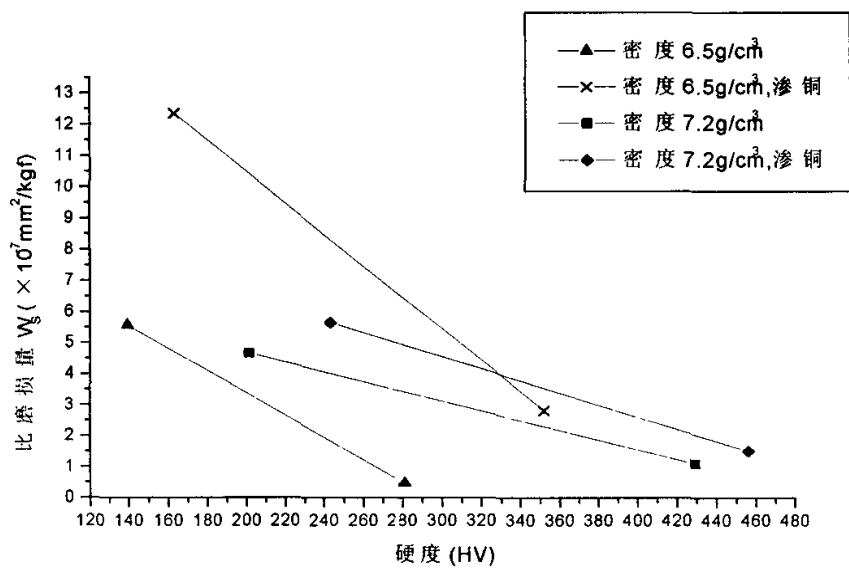
本文研究了材料整体硬度在磨损中的作用, 并且联系显微组织的影响进行了探讨。

采用硬的材料总可以达到减少磨损的效果, 这是至今仍很流行的观点。这在本实验中也得到了证实, 如图 4.4.2.2 (a)、(b)、(c) 所示。

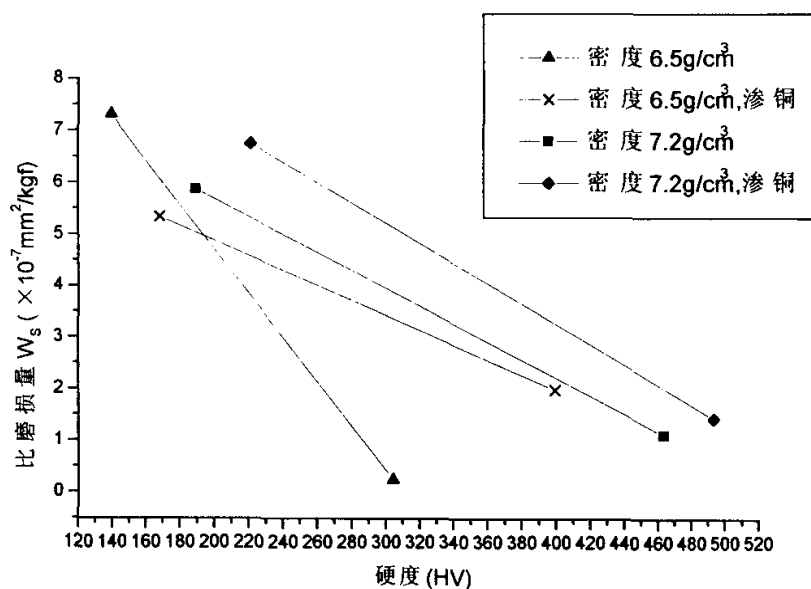
从图 4.4.2.2 可以看出: (1) 在相同成分、相同密度、相同工艺的前提下, 比磨损量随着硬度的提高而下降, 即耐磨性是随硬度的增加而提高的。(2) 但在相同成分、不同密度、相同工艺的条件下, 随密度的提高, 硬度提高, 但耐磨性却变差。这说明密度对耐磨性的影响大于硬度对耐磨性的影响。(3) 在同样成分下, 材料渗铜后的硬度较未渗铜的材料硬度高, 但耐磨性却变差。这说明溶渗铜对耐磨性的影响也大于硬度对耐磨性的影响。



(a) Fe-C-Cu-Ni-Mo



(b) Fe-C-Cu-Ni-W



(c) Fe-C-Cu-Mo-W

图 4.4.2.2 硬度与比磨损量的关系

由表 4.2.2 可知, 在烧结态下, Fe-C-Cu-Ni-Mo 合金钢的硬度为 89.4HRB, 而 Fe-C-Cu-Ni-W 的硬度为 76.9HRB, Fe-C-Cu-Mo-W 的硬度为 77.3HRB, Fe-C-Cu-Ni-Mo 的硬度最高, 则比磨损量值最小, 为 $2.342 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kgf}$, 耐磨性最好。结合金相组织比较可知, 这是因为 Mo 对钢由奥氏体分解为珠光体的转变有强烈的抑制作用, 促进贝氏体组织的生成。Mo 是碳化物形成元素, 又能溶入基体起固溶强化作用。

Ni 与 Fe 以互溶形式存在于 α 和 β 相中, 不与碳形成碳化物, 有促进石墨化的作用。因此在含 Ni 较高区域将出现低密度碳化物区, 贫碳化物区的附近将形成富碳区, 而贝氏体优先在贫碳区形成。所以, Ni 分布的不均匀性所造成的贫碳区也促进贝氏体的生成。Ni、Mo 的混合加入更使得烧结态下即获得大量的贝氏体组织, 而珠光体组织含量很少。因为是固相烧结, 钼和镍的扩散不均匀, 在组织上也表现出不均匀性。在富镍、钼的区域边缘出现了大量的硬质相贝氏体 (如图 3.1.1a), 所以提高了烧结硬度, 因此比磨损量较小。

钨在钢中的作用主要是增加钢的回火稳定性、红硬性和热强性，以及由于形成的特殊碳化物而增加的耐磨性。钨的加入也推迟了珠光体的转变，但对抑制珠光体转变的作用远不如钼强，抑制贝氏体转变的作用则胜于钼，因此在组织中仅生成少量贝氏体（图 3.1.2a）。镍、钨的相互促进作用不强，使镍的扩散不充分，并且存在大量的富镍的奥氏体软质相，因而烧结硬度较添加镍、钼合金的低，比磨损量较大。

含钼、钨的粉末合金钢烧结后组织为粗细不均的珠光体+少量贝氏体+合金渗碳体+孔隙，硬度较低，比磨损量较大，因而耐磨性较差。

在经过淬火、低温回火处理后，三种粉末合金钢的硬度都有了很大提高，相应耐磨性也有了大幅度提高，如图 4.4.2.1 所示。这是因为淬火、低温回火后的组织为：回火马氏体+合金渗碳体+孔隙。

马氏体具有较高的硬度。马氏体之所以比较硬，一方面是由于非扩散的马氏体转变使位错密度增加；另一方面是由于晶界、孪晶和相界的存在，由于间隙固溶的碳原子以及类金属相和过渡相的存在等所引起的^[29]。

耐磨性与硬度之间的关系并不是简单的。不同成分的钢，获得同样的硬度，但其耐磨性并不相同。因此，衡量材料的耐磨性，除了硬度外，还需要考虑其它因素。

4.4.2.3 成分对粉末合金钢耐磨性的影响

已讨论了材料的硬度及显微组织对磨损的影响。对金属材料来说，当热处理工艺一定时，材料的组织与性能是由成分决定的。前面讨论硬度与显微组织对材料耐磨性能的影响时，已经涉及到成分的问题。

耐磨性不仅取决于钢的硬度，而且取决于它们的成分。不同成分的热处理钢虽然具有相同硬度但耐磨性却不同，这说明各种钢的耐磨性与其宏观硬度间并不存在单值的对应关系。

经淬火、低温回火处理的钢在磨料磨损过程中，表面层的组织结构发生变化，有的在磨损条件下产生回火软化或再结晶；有的在磨损条件下产生绝热剪切层，容易发生塑性失稳，这些变化对材料的耐磨性必然产生影响，也与材料的化学成分有密切关系。也就是说，具有同样硬度但化学成分不同的两种材料，也表现出不同的耐磨性。

A) 各合金元素形成碳化物对材料耐磨性的影响

合金元素对金属材料磨损特性的影响，与它们在合金中的存在状态有关。它们或者固溶于基体金属，或者以化合物形式存在，也可能以上述两种形式存在。当然，个别元素也呈游离状态。

按合金元素与碳的相互作用, Mo 和 W 属于碳化物形成元素, 而 Ni 属于石墨化元素。

钢中常见碳化物形成元素按其亲与碳的亲和力强弱及稳定性, 由弱到强可按如下顺序排列: 铁→锰→钼→钨→钽。由于不同碳化物形成元素与碳的亲和力不同, 当钢中含有多种碳化物形成元素时, 与碳亲和力强的原子就可能置换碳化物中与碳亲和力较弱的原子。钼、钨的含量很小时, 它们可以置换 Fe_3C 中的铁原子而形成 $(\text{Fe}, \text{M})_3\text{C}$ 型碳化物。不过, 不同元素的原子能置换 Fe_3C 中铁原子的数量是不同的。钼能取代 3% (原子) Fe, 钨则能取代 0.8~1% (原子) $\text{Fe}^{[30]}$ 。

当钼、钨的含量超过其在渗碳体中的最大溶解度后, 则形成复杂的 M_6C 型碳化物, 如 $(\text{Fe}_4\text{W}_2)\text{C}$ 、 $(\text{Fe}_3\text{W}_3)\text{C}$ 、 $(\text{Fe}_3\text{Mo}_3)\text{C}$ 等。通过淬火加热时碳化物的溶解和回火时的析出, 碳化物的类型、相对量、形态和分布可能发生改变。

观察发现, 材料中有碳化物存在时, 磨损表面有两个滑动面, 一个面是碳化物硬质点, 它们直接承受正向载荷, 与对偶磨轮直接接触。第二滑动面由基体组成。图 4.4.2.3 为有碳化物硬质点存在的材料的耐磨机理示意图。

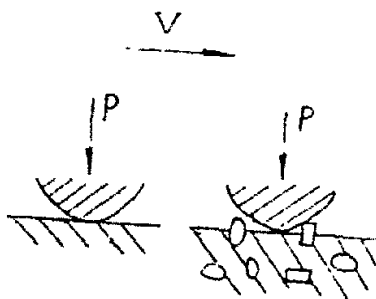


图 4.4.2.3 有硬质点存在的材料
耐磨机理示意图

不同类型碳化物硬度不同, 它们在提高耐磨性中所起作用也不同。在钢铁材料中, 尤其是磨粒磨损条件下, 碳化物的性质、数量、尺寸大小及分布等对耐磨性能的影响, 有时比基体的作用还要大。有人曾经指出, 在碳化物形成元素中, 其抗磨能力有按 Cr、W、Mo 顺序增加的倾向, 其有效作用之比为 2: 5: 10。当然, 这只是表明一种大致趋势。

因此初步估计, Mo、W 的混合添加耐磨性最优异。这在实验结果中得到充分证实, 如图 4.4.2.4 所示, Mo、W 的混合加入对耐磨性的提高明显优于 Ni、Mo 与 Ni、W 的混合加入。

由表 4.2.2 还可看出, 当直接在粉末合金钢中加入 3% 的 WC 和 3% 的 CrFe 时, 材料的耐磨性比含 12% 的 Cr12 的耐磨性有更大的提高。这也是碳化物及合金元素的复合添

加引起的。

钼、钨还有减低钢过热敏感性的作用。这是由于在加热过程中，钨的碳化物总不易全部溶解，而将残存若干微小颗粒，这些颗粒又将阻止晶粒的长大。因此，钨的降低钢过热敏感性的作用对磨损也有一定的好处。钼、钨还有减低钢过热敏感性的作用。这是由于在加热过程中，钨的碳化物总不易全部溶解，而将残存若干微小颗粒，这些颗粒又将阻止晶粒的长大。因此，钨的降低钢过热敏感性的作用对磨损也有一定的好处。

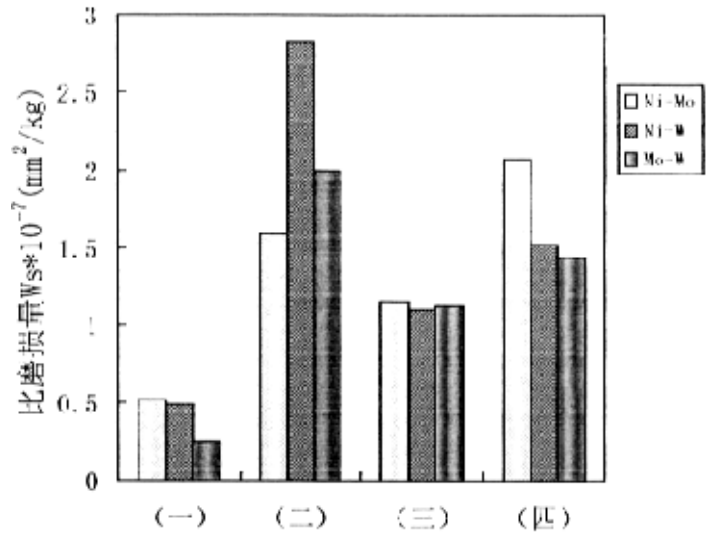


图 4.4.2.4 不同合金元素对比磨损量的影响

- (一) 密度为 6.5g/cm^3 的试样热处理态下的磨损量
- (二) 密度为 6.5g/cm^3 的试样渗铜热处理态下的磨损量
- (三) 密度为 7.2g/cm^3 的试样热处理态下的磨损量
- (四) 密度为 7.2g/cm^3 的试样渗铜热处理态下的磨损量

B) 碳元素与磨粒磨损

磨粒磨损通常分为三类：凿削式磨粒磨损，高应力碾碎式磨粒磨损与低应力磨粒磨损。钢铁材料耐磨粒磨损的能力，一般地说主要取决于显微组织中碳化物的体积分数、碳化物的类型及分布。而基体组织的性质，如韧度、硬度及稳定性等也是很重要的。因此，在大部分情况下，碳含量是决定钢铁材料耐磨粒磨损能力的主要化学成分。但由于凿削式磨粒磨损，高应力碾碎式磨粒磨损与低应力磨粒磨损，其具体作用机制仍有差别。碳及其它合金元素在不同情况下所起的作用也会有些不同。当碳含量从 0 增加到 0.8% 左右时，磨损率随碳量增加而急剧降低，即材料抵抗凿削式磨粒磨损的能力急剧提高。

当碳含量高于 0.8%时, 磨损率降低的趋势小得多。至于这些钢在低应力与高应力磨粒磨损时, 碳及合金元素的影响就比较复杂^[22]。

马氏体的耐磨性特别是耐磨粒磨损能力比其它组织要好。然而, 化学成分影响马氏体钢的内部精细结构及形貌, 也影响残余奥氏体量。因此, 使马氏体钢的耐磨性出现复杂情况。马氏体组织的耐磨性与碳含量密切有关。穆尔对一些碳钢 (C0.015-1) 进行的磨粒磨损试验表明, 具有马氏体组织的碳钢, 其耐磨性与碳含量的平方根 ($C\%$) 有线性关系。

C) 合金元素对基体组织耐磨性的影响

碳和合金元素的加入对于保证耐磨性有决定性作用, 但是基体组织的作用是不能忽略的。良好的耐磨性不仅依靠高硬度的碳化物, 而且还必须有足够强的基体支撑这些硬的碳化物。它也能使屈服强度提高。

钼的加入一部分溶于奥氏体中, 一部分形成了一次碳化物。在固溶体中的钼能有效地抑制脆性碳化物沉淀及珠光体的形成。而一次碳化物中的钼趋向于改变碳化物的分布, 使其从奥氏体树枝周围的连续“包裹”状态转变有害处较少的球形碳化物, 特别是当钼量超过 1.5%时。加入适量钼一般都会使耐磨性增加。

Mo、W 作为高速钢的主要添加合金元素, 形成特殊耐磨的碳化物并提高钢淬火后回火马氏体的分解温度和延缓分解产物的聚集, 将使钢在高达 550-600℃温度下仍能保持极高的硬度^[21]。对于粉末钢来说一般也认为如此。

W 和 Mo 也提高钢在高温时对蠕变的抗力^[21]。磨损过程中, 磨损表面温度升高, 会导致硬度下降, 耐磨性变差。抗蠕变能力越强, 硬度的降低很少, 耐磨性大大提高。

如果从奥氏体基体的加工硬化率和形变诱发马氏体形成对磨损特性的影响考虑, 一般的看法是: 由于 Ni 是使奥氏体稳定化的元素, 会抑制形变诱发马氏体的产生和降低奥氏体的加工硬化能力, 所以对耐磨性的提高是不利的。Ni 钢是硬质相与软质相的非均质混合物, 随 Ni 含量的增加, 软质相的相对含量增多。随 Ni 量增加, 耐磨粒磨损能力降低。

含铜量对材料的耐磨性能也表现出一定的规律。Cu 是弱的石墨化元素。它可使组织细化且均匀, 使材料致密。含 5%铜的合金具有较细的片状珠光体组织, 且其强度和硬度较高, 故其使烧结态下的磨损性能好。其常与铬、钼等合金元素一起加入。为了控制尺寸, 可添加 1-2%铜, 因为 Fe 与 Ni 混合粉在烧结时趋向于收缩。而且, Cu 不只是可以控制尺寸, 还有助于合金元素进行固溶, 并且, 由于铜自身的溶解, 还可以增加铁合金的淬透性。

所以,在粉末钢中,添加合金元素使材料的耐磨性有很大的提高。

4.4.2.4 熔渗铜对粉末合金钢耐磨性的影响

比较试样熔渗铜前后的比磨损量 W_s ,可以看出渗铜工艺对粉末钢的耐磨性能影响较大。经过渗铜热处理的粉末合金钢的硬度较未渗铜的试样高,耐磨性不仅不增加,甚至反而下降。如图 4.4.2.4 所示,密度为 6.5g/cm^3 及 7.2g/cm^3 的试样,经渗铜热处理后的比磨损量都较渗铜前的比磨损量有较大的增加,耐磨性变差。这和渗铜后的游离铜有很大关系。

粉末合金钢中熔渗铜后,铜填充于孔隙中,使孔隙率下降,密度提高,因而使试样表面硬度提高。但由于游离铜的硬度比较低,且铜的粘着倾向大。而对偶件 Cr12 的硬度较高,为 60-64HRC,因此在摩擦过程中游离铜与对偶件发生粘着现象,当这两个表面相对滑动时,粘合点将在较软的铜的一侧被剪掉,造成试样的粘着磨损。由图 4.2.2 (b) 所示,发生粘着磨损后的试样表面粗糙不平。

由图 4.4.2.4 还可看出,密度为 6.5g/cm^3 的试样熔渗前后,比磨损量增加的程度较密度为 7.2g/cm^3 的试样大。这是因为骨架密度增加,游离铜含量相对降低[图 3.1.1 (c) 及图 3.1.6 (c)],所引起粘着磨损的倾向小。而且随游离 Cu 含量降低,材料耐磨粒磨损能力增强。

熔渗前密度为 6.5g/cm^3 的试样中孔隙率较高,含浸于孔隙中的油较多,这些油起到了自润滑的作用。并且较多的孔隙,在磨损的过程中起到了吸附磨粒的作用,防止划伤和磨损表面。当熔渗铜后,孔隙率降低,孔隙减少,油的自润滑作用及孔隙吸附磨粒的作用降低,故磨损量迅速增加。对于密度为 $7.1-7.3\text{g/cm}^3$ 的试样,由于孔隙较少,熔渗铜使试样孔隙率降低的程度较小,因此磨损量增加的程度较密度为 6.5g/cm^3 的试样低。

4.4.2.5 密度对粉末合金钢耐磨性的影响

从图 4.4.2.5 可看出,在烧结态下,密度为 6.5g/cm^3 的粉末合金钢的硬度低于密度为 6.9g/cm^3 的粉末合金钢,但其耐磨性能却优于密度为 6.9g/cm^3 的粉末合金钢;而密度为 7.2g/cm^3 的粉末合金钢的耐磨性能又优于密度为 6.9g/cm^3 和 6.5g/cm^3 的粉末合金钢。该结论与文献[11]得出的结论相同。

而淬火、低温回火态下比磨损量则随密度的增加而增加,即耐磨性随密度的增加而变差(如图 4.4.2.6 所示)。

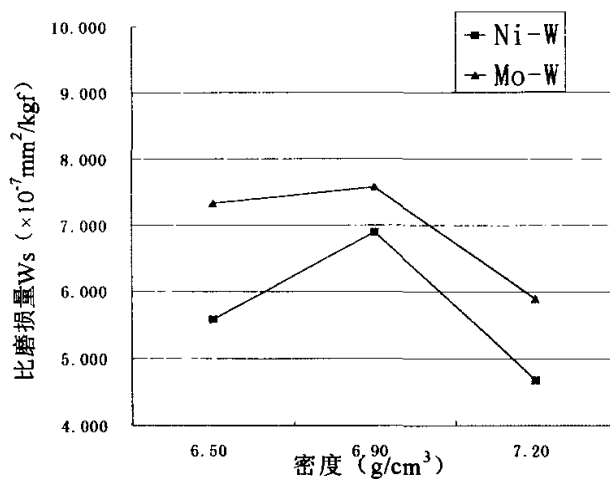


图 4.4.2.5 烧结态下密度对比磨损量的影响

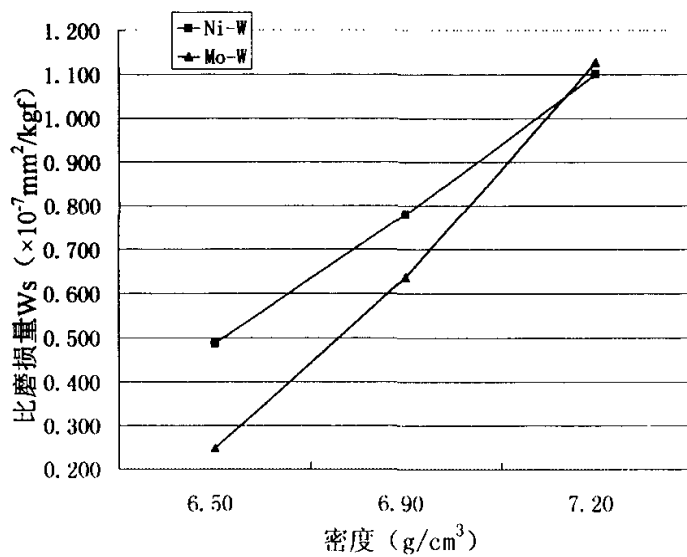


图 4.4.2.6 淬火、低温回火态下密度对比磨损量的影响

材料的室温磨损量随密度的变化而变化,这可能是由于粉末冶金材料中无润滑磨损机制和孔隙在磨损过程中的影响所致,而密度对磨损率的影响是孔隙在磨损过程中微观作用的宏观表现。

由试样磨损表面的 SEM 观察发现(图 4.2.2a),在干摩擦情况下,密度为 6.9g/cm^3 的粉末合金钢由于材料的密度高,孔隙少,因此磨屑多积存于摩擦表面,成为磨粒,加速了材料的磨粒磨损。而密度为 6.5g/cm^3 的粉末合金钢的密度低,孔隙多,孔隙成为留集磨屑的地方,减少了摩擦表面的磨粒,这一作用使材料的磨耗降低(图 4.2.1a)。而当密度由 6.9g/cm^3 继续提高时,大多数孔隙被覆盖,磨损行为与非烧结铁相似,则硬度又占主导因素,则随密度的升高,硬度升高,耐磨性变好。

另外,在淬火时淬火油渗入粉末冶金材料的孔隙,并在随后的回火过程中除去挥发组分后的残留物附着于粉末冶金钢上,油的挥发残留物主要是碳,它在磨损过程中起润滑作用,使低密度粉末合金钢的比磨损量降低。随密度的提高,孔隙率下降,含油率降低,润滑作用变小而使磨损增大。

但孔隙太多,则不利于磨损性能的改善。一方面,接触面积的减少使单位接触压力升高,使磨损加剧;另一方面,材料表面塑性变形抗力由于孔隙增多而减少,易于发生摩擦副间的咬合,恶化材料的性能。

粉末冶金材料的多孔性为材料摩擦磨损行为的研究增加了新内容,成为区别于其它致密材料磨损的一大特点。

4.4.2.6 加载条件的影响

图 4.4.2.7 是当载荷分别为 3kg 和 5kg 时磨损量—载荷曲线。可以看出,磨损量随载荷的增加而增加。

载荷和转速的增大会引起摩擦力的增大,同时引起温升。金属的硬度通常与温度有关,温度升高,硬度越低。随着硬度的降低,材料表面的微突体发生粘着的可能性和磨损率增大,因而在无其它影响时,材料的磨损率随着温度升高而增大。载荷的增大还会使微磨损转化为严重磨损。Burwellh 和 Strang 得出这种转化大约发生的条件:

$$W/A_0 = H/3$$

式中: W 载荷

A_0 表观接触面积

H 材料硬度

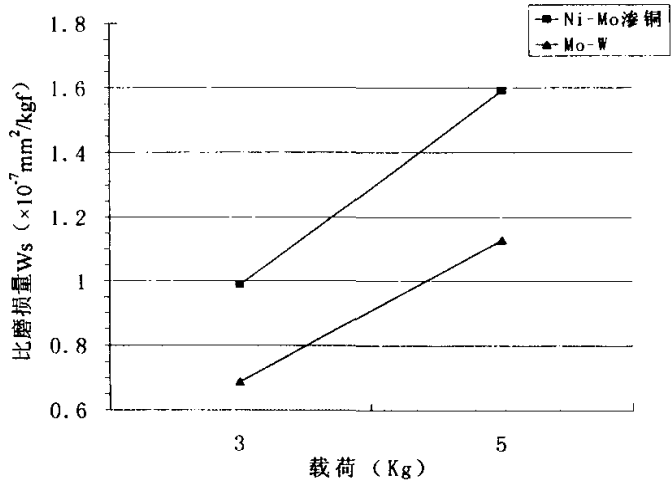


图 4. 4. 2. 7 载荷对比磨损量的影响

从轻微磨损转化为严重磨损是由于接触着的微突体下面各塑性区相互作用所致，在微磨损过程中，情况如图 4. 4. 2. 8a 所示，这时各塑性区相互独立，互不作用。当载荷增大时，各塑性区相互作用，如图 4. 4. 2. 8b 所示，这时表面下的区域就完全变成塑性区。超过次转折点，就不再服从摩擦定律。即法国工程师 Amonton 于 1699 年提出的两条定律：第一摩擦定律为，摩擦力与两接触物之间的表观接触面积无关；第二定律表

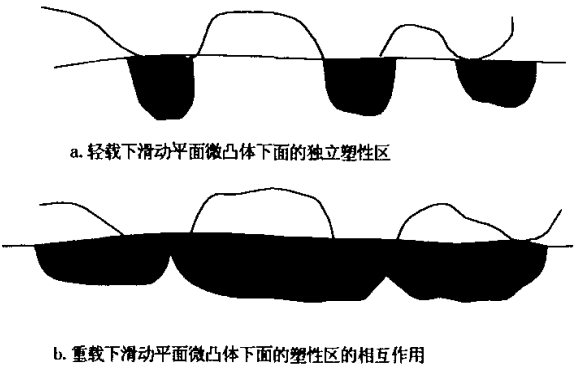


图 4. 4. 2. 8 不同载荷下软金属中的塑性区

明，摩擦力与两物体之间的法向载荷成正比。

同时，摩擦表面塑性变形深度 t 与法向压力 P 及材料的屈服强度 σ_s 的关系为：

$$t = [P / (2 \sigma_s)]^{1/2}$$

由上式可以看出，摩擦表面的塑性变形层的厚度随载荷增大而增大，而随材料的屈服强度增大而减少。高彩桥等人的研究表明，磨屑的最大尺寸也与载荷大小成正比，可见塑性变形对磨损的发生与发展有着直接的影响。

结 论

- (1) 烧结态下, 含 Ni-Mo 成分的粉末合金钢的硬度最高, 耐磨性最好。这是因为组织中出现了大量的硬质相贝氏体。但热处理态下则含 Mo-W 成分的粉末合金钢的硬度最高, 耐磨性最好。这是因为 Fe-C-Cu-Mo-W 合金钢中的回火马氏体量多, 且马氏体针比较细小。
- (2) 在相同的热处理工艺(淬火、低温回火)条件下, 虽然粉末合金钢的表观硬度较 45 钢和 Cr12 钢低, 但其耐磨性能却优于 45 钢和 Cr12 钢。
- (3) 粉末材料磨损表面上均有犁沟状条纹, 这说明粉末材料的磨损是以磨粒磨损为主要特征形貌。
- (4) 熔渗铜的粉末钢硬度较未渗铜的硬度提高很大, 但耐磨性却变差, 这是组织中游离铜的粘着磨损所造成的。
- (5) 在烧结态下, 耐磨性随密度的增加先增加后降低; 淬火、低温回火态下耐磨性随密度的增加而变差。这均是因为粉末合金钢中自润滑磨损机制和孔隙在磨损过程中的影响所致。

致 谢

本文的写作工作不是一蹴而就的，它能够顺利完成是导师杨德统教授悉心指导的结果。两年多来，师从杨教授对粉末冶金理论进行了系统的学习和研究，并在南京理工大学粉末冶金厂的实际工作中得到了锻炼。导师以其渊博的学识、丰富的经验、严谨的治学态度和睿智的头脑，不仅给予了我以莫大的思维启迪，为我今后继续深入专业及相关领域的研究指明了方向。谨此向导师表示深切而由衷的感谢。

论文的试验工作得到了南京理工大学材料科学与工程系的吴镭、樊新民、王恒志、李友荣、王建平等老师的指导和帮助，特此深表感谢。

本论文的试验工作得到了南京理工大学粉末冶金厂申小平高级工程师和机械学院博士研究生吴晓莉同学的热心支持和帮助，在此深表感谢。

还要感谢在整个研究生阶段给予我关心和帮助的领导、老师和同学们。

最后，对参加论文评阅和答辩的诸位老师表示深深的谢意。

参考文献

- [1] 森冈恭昭. 粉末冶金同业界和技术的最新动向. 国外锡工业. 1994 22 (4) :20-29
- [2] P. F. Lindssrog and G. F. Boccini , International Journal of powder Metallurgy & Powder Technology . 1979 15(3) :199-229
- [3] 金属机械性能编写组. 金属机械性能:机械工业出版社. 1983
- [4] M. S. Lane. A, Tcloe . Sintered Powder metal valve seat inset for diese engines. Symposium 86. AE Group
- [5] 刘家俊主编. 材料磨损原理及其耐磨性:清华大学出版社. 1993
- [6] 陈南平. 磨粒磨损研究中的一些问题. 磨粒磨损与抗磨技术译文集. 北京: 中国农业机械出版社. 1982
- [7] 林福严, 曲敬信, 陈华辉. 磨损理论与抗磨技术:科学出版社. 1992
- [8] 深宝龙, 金家敏, 吴菊清. 内燃机粉末冶金阀座材料的发展概况. 粉末冶金技术. 1993. 11(4) :298-304
- [9] 夏继皋. 王振民. 铁基粉末冶金的耐磨性能. 粉末冶金术. 1985. 3(4) :51-54
- [10] 刘喜明, 于长山, 赵宇. 摩擦磨损中的马氏体相变及其对材料磨损特性的影响. 金属热处理. 1997 3 :8-12
- [11] 邢建东, 周庆德. 含碳量对 Fe-20%Cr 合金高温耐磨性的影响. 钢铁. 1992 27(8)
- [12] 杨德统. 摩托车零件用 GL-90 粉末冶金钢的研制与应用. 粉末冶金技术. 1992 10(4) : 274-281
- [13] И. М. 费尔多钦科, Л. И. 普金娜. 粉末冶金复合减磨材料. 北京粉末冶金研究所. 1985
- [14] German R M. Powder Metallurgy Int. 1987 19(2) :15
- [15] James B A Powder Metall. 1985. 28(3) :121-129
- [16] 粉末冶金工艺学. 机械工业出版社
- [17] 吴晓莉论文. 镍、钼、铬粉末钢的组织
- [18] 黄培云. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社. 1980
- [19] 董颐. 粉末冶金技术. 1990. 8 (3) :130-135
- [20] U. Engstrom. Handbook of Powder metallurgy . Chemical Publishing Co. Inc . New York N. Y. 1977
- [21] 合金钢手册(上册. 第一分册). 冶金工业出版社. 1972
- [22] 张志恒等. 钼在 Fe-Ni-Mo-C 低合金烧结钢中的作用. 粉末冶金技术. 1991 V9 (4) : 220-224
- [23] 林慧国, 付代直. 钢的奥氏体转变曲线: 机械工业出版社. 1988

- [24] E. R. Lumpkin, Jr. A theoretical review of the copper infiltration of P/M steel p.m. 1985 17(3):120-123
- [25] 周彼德. 铜含量对铁基烧结减磨材料组织性能的影响. 粉末冶金技术. 1997. 15 (1). 46-50
- [26] 戴雄杰. 摩擦学基础: 上海科学技术出版社. 1984
- [27] 束德林. 金属力学性能. 北京: 机械工业出版社. 1986
- [28] 材料的磨料磨损. 材料耐磨抗蚀及其表面技术丛书委员会主编. 1990
- [29] [联邦德国]K. -H 哈比希. 材料的磨损与硬度. 北京: 机械工业出版社. 1987.
- [30] Lakhtin, Yu. M., Engineering Physical Metallurgy and Heat-treatment, MIR Pub., 1979
- [31] 郭庚辰. 渗铜烧结钢的性能和应用. 粉末冶金工业. 1991 No (4): 19-22
- [32] 郭庚辰. 烧结铁基材料的淬火处理. 粉末冶金技术 1994 V12 No2 : 131-138
- [33] 董颐等. 热处理渗铜烧结钢的性能和组织. 粉末冶金技术. 1996 14 (2): 122-126
- [34] C. Amsallen, A. Gaucher and G. Gullhot. wear. 193, 23(1):97-112
- [35] S C Lim, J H Brunton. wear, 1986, 113(3):371-383