



Fe₃Al 金属间化合物多孔材料的研究*

邢毅** 麻洪秋 况春江

(安泰科技股份有限公司 北京 100081)

摘要: 采用粉末冶金方法制备了 Fe₃Al 多孔材料,研究了烧结温度等工艺参数对 Fe₃Al 多孔材料的力学性能、过滤特性的影响,考察了制得的 Fe₃Al 多孔材料的高温强度和耐腐蚀性能。结果表明,Fe₃Al 烧结多孔材料具有很好的抗拉强度、渗透特性和耐腐蚀性能。

关键词: Fe₃Al 金属间化合物;多孔材料;过滤元件;高温气体除尘

Investigation on Fe₃Al intermetallic porous materials

Xing Yi, Ma Hongqiu, Kuang Chunjiang

(Advanced Technology & Materials Co., Ltd. Beijing 100081, China)

Abstract: Fe₃Al intermetallic porous materials were manufactured by means of power metallurgy process. The effects of sintering temperatures etc. on the mechanical properties, pore size distribution and permeability of Fe₃Al porous materials were investigated. The characteristics of thermal resistance and corrosion resistance were also studied. The research results show that Fe₃Al porous materials possess good mechanical strength, high gas permeability and excellent corrosion resistance.

Key words: Fe₃Al intermetallics; porous materials; filter elements; gas filtration at high temperature

1 前言

Fe₃Al 基金属间化合物由于其良好的耐热性、优良的力学性能和优异的高温抗氧化和抗硫腐蚀性能,近年来受到了世界各国材料研究工作者愈来愈多地关注。其中一项重要的研究开发是高温多孔过滤材料的研制。在现代工业生产过程中,涉及含尘气体在高温下直接净化除尘的应用领域十分广泛,如能源、石化、冶金、电力、化工、玻璃工业及环境保护等。高温工业气体含有大量的物理热、化学潜热及其他可利用的物质,如固体催化剂,它的合理利用有十分巨大的经济价值。伴随着工业技术的发展和环境保护要求的不断提高,高温气体除尘技术的发展更加受到重视,尤其是围绕着洁净煤发电技术的工业化,包括煤的洁净燃烧联合循环发电工艺 (IGCC) 和增压硫化床燃煤发电技术 (PFBC), 各国

开展了大量高温气体除尘技术和关键材料的研究^[1]。高温气体除尘技术的核心是高性能过滤材料。20 世纪 90 年代后期,针对陶瓷过滤材料存在抗热震性不好、可靠性不高等问题,西方一些国家开展了先进金属多孔过滤材料的研究开发^[1~3]。Fe₃Al 基合金材料抗高温氧化和耐硫腐蚀性能突出,适合于在 IGCC、PFBC 发电系统等高温腐蚀环境下工作。本文研究粉末冶金方法制备 Fe₃Al 多孔过滤材料,研究了压制、烧结等工艺参数对 Fe₃Al 多孔滤材性能的影响,进一步讨论了烧结 Fe₃Al 多孔滤材的基本性能。

2 试验

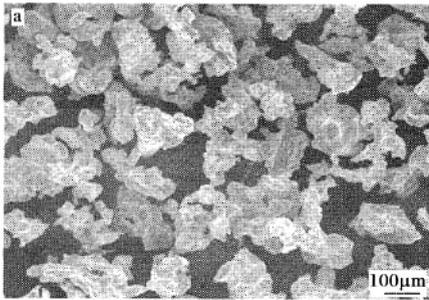
Fe₃Al 合金设计成分为(质量分数):15.9% Al

* 国家自然科学基金资助项目(50074027)

** 邢毅(1979—),女,硕士研究生,主要从事粉末材料工艺的研究。E-mail: xingyi@atmcn.com

-5.5%Cr-0.01B-余Fe。原料为工业纯铸锭。采用高压水雾化工艺制备 Fe_3Al 预合金粉,然后用冷等静压成形,再在真空/氢气炉内进行烧结。

拉伸试验在AG-100 KNE试验机上进行,试样的尺寸为 $\Phi 5\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 。冲击试验在横梁式冲击试验机上进行,采用 $55\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 无缺口冲击试样。材料的抗腐蚀性能采用热重法进行测试评价,试样尺寸为 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。用金相显微镜观察试样的组织形貌,金相腐蚀液为10% HNO_3 -10% HF -80% H_2O ,腐蚀时间为10s。用JSM-6400型扫描电镜观察粉末颗粒形状。用日本理学3014 X射线衍射光谱仪分析相结构。



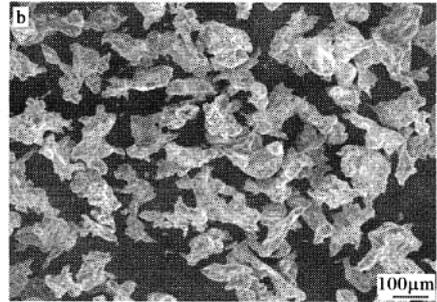
3 结果与讨论

3.1 Fe_3Al 粉末特性

水雾化 Fe_3Al 预合金粉末具有不规则形状(如图1所示)松装密度和氧含量较低(见表1)。成形试验表明, Fe_3Al 水雾化预合金粉末具有很好的成形性。X射线的分析结果表明,雾化粉末的相组成为 B_2 相(见图2)。

表1 Fe_3Al 粉末的特性

| 粉末粒度 $d/\mu\text{m}$ | 松装密度 $\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ | 流动性 $\mu(\text{s}(50\text{g})^{-1})$ | 粉末形状 | 氧含量 /% |
|-------------------------|---|---|------|-----------|
| <150 | 1.38 | 74 | 不规则 | 0.2 |
| <100 | 1.58 | 62 | 不规则 | 0.25 |



a <150 μm ; b <100 μm

图1 Fe_3Al 粉末形貌

3.2 烧结过程相结构和微观组织的变化

Fe_3Al 合金粉末经冷等静压制成形后,在真空/氢气炉中进行烧结。在烧结过程中, Fe_3Al 粉末发生了晶体有序度的改变。由图2和图3可以看出,烧结后相结构发生了变化,出现了一定量的 DO_3 相。高温烧结促使 B_2 相 $\rightarrow DO_3$ 相的有序转变。根据以往的研究, Fe_3Al 中的 B_2 不完全有序相到 DO_3

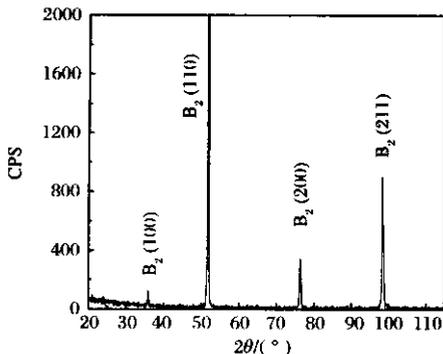


图2 Fe_3Al 粉末的 X 射线衍射谱
万方数据

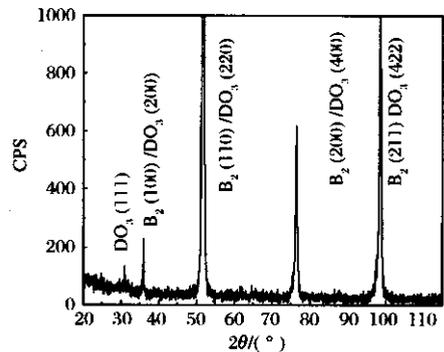
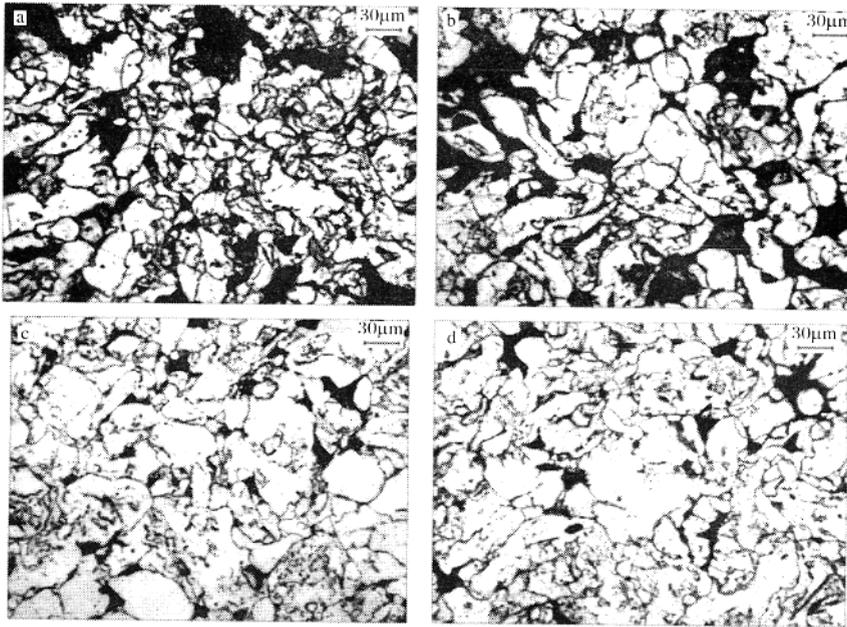


图3 烧结 Fe_3Al 的 X 射线衍射谱

完全有序相的转变十分缓慢。一般以 DO_3 相的(111)峰值的强弱作为 $B_2 \rightarrow DO_3$ 相转变完成程度的判据^[4]。从图3可以定性地看出, $B_2 \rightarrow DO_3$ 相的转变还远未完成。因此得到的是有序度很低的 DO_3 相 Fe_3Al ,大部分仍为 B_2 相。由于 DO_3 相的高温强度比较好,所以 DO_3 相的产生有利于 Fe_3Al 高温性能的提高。

图 4 为不同温度烧结的材料显微组织。从中可以看出, 烧结温度较低时(1 200 $^{\circ}\text{C}$), 材料内孔隙较

多、孔径较大。随着烧结温度的提高, 材料的孔隙数量减少、孔径减小, 致密化程度提高。



a 1 200 $^{\circ}\text{C}$; b 1 220 $^{\circ}\text{C}$; c 1 240 $^{\circ}\text{C}$; d 1 260 $^{\circ}\text{C}$

图 4 不同温度烧结的材料微观组织

3.3 烧结温度对 Fe_3Al 多孔材料性能的影响

3.3.1 烧结温度对材料密度的影响

烧结使粉末颗粒之间由简单的机械接触向冶金结合转变。随着烧结的进行, 压坯收缩, 密度增加^[5]。图 5 为两种粒度的 Fe_3Al 粉末压坯经不同温度烧结后密度的变化情况。

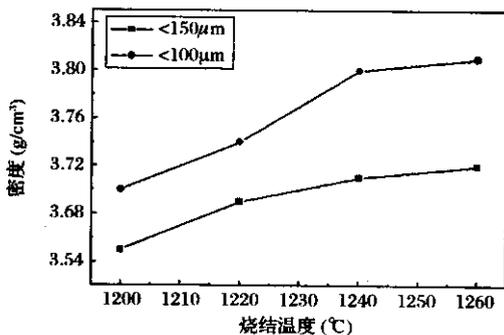


图 5 烧结温度与 Fe_3Al 多孔材料密度的关系

随着烧结温度的提高, 材料密度逐渐增大, 粒度 $< 150 \mu\text{m}$ 的粉末烧结后, 材料的密度低于粒度

$< 100 \mu\text{m}$ 粉末烧结的材料。

3.3.2 烧结温度对材料力学性能的影响

随着烧结温度的提高, 材料的孔隙度降低, 密度提高, 从而使得材料的强度增高。图 6 给出了 Fe_3Al 烧结多孔材料的抗拉强度和冲击吸收功随烧结温度变化的情况。从图中可以看到, 随着烧结温度的升高, 材料的强度和韧性都有提高。在相同的烧结温度下, 粉末粒度 $< 150 \mu\text{m}$ 多孔材料的强度和韧性均低于粉末粒度 $< 100 \mu\text{m}$ 的烧结多孔材料。这是由于粉末粒度 $< 150 \mu\text{m}$ 烧结体的密度较低。但当烧结温度进一步升高时, 粉末粒度 $< 100 \mu\text{m}$ 的烧结多孔材料的抗拉强度和冲击韧性都出现了不同程度的下降。这是由于烧结温度过高, 晶粒过度长大^[6,7], 导致材料的总体性能下降。

表 2 给出了两组 Fe_3Al 烧结粉末多孔材料的性能。从中可以看到, 两组材料的渗透性和抗拉强度都达到了国际同类产品的先进水平, 对于 IGCC 和 PFBC 高温气体环境能有很好的适用性^[2]。

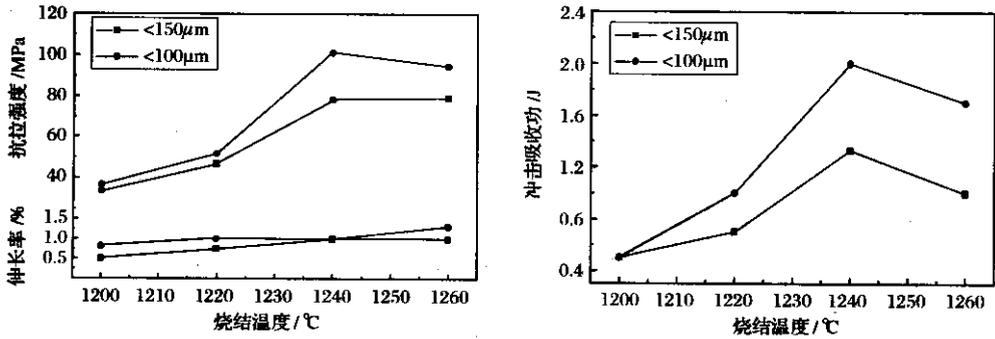


图6 烧结温度对材料抗拉强度、伸长率和冲击韧度的影响

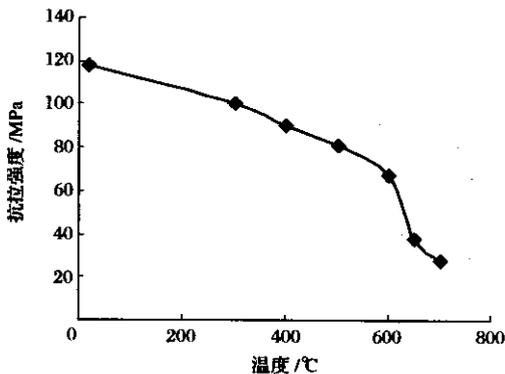
表2 Fe₃Al 烧结粉末多孔材料的性能

| 过滤元件 | 孔径/ μm | | | 厚度/mm | 孔隙率/% | 渗透性 ($\text{L}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) | 抗拉强度/MPa |
|------------|-------------------|------------------|------------------|-------|-------|---|----------|
| | R_{max} | R_{ave} | R_{min} | | | | |
| FeAl-100-2 | 18.5 | 14.7 | 12.9 | 3~5 | 46.2 | 4.71×10^{-4} | 92 |
| FeAl-100-1 | 17.5 | 14.0 | 12.3 | 3~5 | 45.1 | 4.52×10^{-4} | 100 |
| FeAl-150-2 | 13.5 | 10.1 | 8.4 | 3~5 | 45.3 | 2.45×10^{-4} | 120 |
| FeAl-150-1 | 12.7 | 9.6 | 7.8 | 3~5 | 44.3 | 2.25×10^{-4} | 130 |
| Pall-FeAl | — | 10 | — | 2~4 | 30 | 2.25×10^{-4} | 122 |

3.4 Fe₃Al 多孔材料的高温强度和抗腐蚀性

3.4.1 Fe₃Al 多孔材料的高温强度

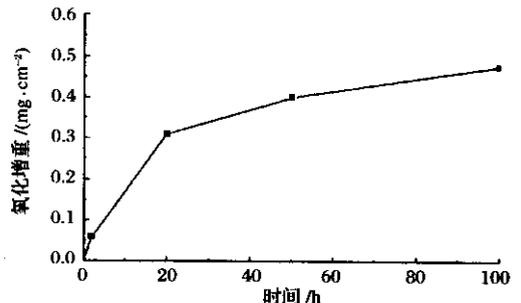
图7是Fe₃Al多孔材料的高温抗拉强度。从图中可以看到随着试验温度的提高,材料的抗拉强度呈下降的趋势。但在600℃时,抗拉强度仍保持约70MPa;在700℃时,抗拉强度约为30MPa,仍高于陶瓷过滤材料的强度(一般在20MPa左右)。另外随着温度的提高,Fe₃Al多孔材料的伸长率加大。通常多孔材料在使用中承受的压差不超过0.1MPa,对材料的强度要求为20MPa。所以,Fe₃Al多孔材料的工作温度可达600~700℃。

图7 Fe₃Al 多孔材料的高温抗拉强度
万方数据

3.4.2 Fe₃Al 多孔材料的耐高温腐蚀性能

图8给出了Fe₃Al多孔材料750℃时,在空气中的氧化增重曲线。随着时间的延长,Fe₃Al多孔材料的腐蚀加剧,但材料的腐蚀增重速率逐步减慢。微观分析表明,材料表面形成了一层薄而致密的 α -Al₂O₃膜,这层在试验初期形成的致密氧化膜阻碍了材料的进一步氧化。这与致密材料的试验结果是一致的^[8]。Fe₃Al多孔材料总的氧化增重值相对来说很低,反映了材料优异的抗高温氧化能力。

表3给出了五种孔材料在750℃、含3%SO₂及3%H₂S气氛中的腐蚀增重试验结果。从中可以看到,Fe₃Al烧结多孔材料高温抗氧化、抗SO₂以及

图8 Fe₃Al 多孔材料的氧化增重曲线

H₂S 的腐蚀能力明显优于 304 和 316L 不锈钢多孔材料,尤其是在含 H₂S 气氛下,Fe₃Al 多孔材料的腐蚀速率较 304 和 316L 低了近一个数量级。这是因为 Fe₃Al 多孔材料在高温氧化环境下,表面形成了以 Al 和 Cr 为主的致密氧化物层,在含硫的环境下,表面形成了较为致密的 Cr 和 Al 的硫化物。从表中还可以看到,Fe₃Al 多孔材料的腐蚀速率甚至低于 304 和 316L 不锈钢致密材料。

表 3 几种材料在 750 °C 时的抗腐蚀性能

| 气 氛 | 增重/(mg·cm ⁻² ·h ⁻¹) | | | | |
|------------------------------------|--|--------------|----------------------------|-------------|--------------|
| | 304 (多孔) | 316L (多孔) | Fe ₃ Al (多孔) | 304 (致密) | 316L (致密) |
| 空气 | 0.045 | 0.042 | 0.009 | 0.023 | 0.019 |
| N ₂ -3%SO ₂ | 0.084 | 0.106 | 0.024 | 0.022 | 0.025 |
| N ₂ -3%H ₂ S | 0.438 | 0.25 | 0.039 | 0.092 | 0.061 |

4 结 论

1) 用粒度分别小于 150 μm 和 100 μm 的水雾化预合金粉末,经冷等静压成形-真空(氢气)烧结工艺制备的高性能 Fe₃Al 多孔材料,平均孔径为 7~20 μm,气体渗透性大于 2.25 × 10⁻⁴ L/(cm²·min·Pa),抗拉强度达到 120 MPa 以上。

2) Fe₃Al 烧结多孔材料的强度随着烧结温度升

高而显著提高,但温度过高会导致晶粒明显长大,引起力学性能下降。

3) Fe₃Al 烧结粉末多孔材料具有很好的耐高温性能,其工作温度可达 600~700 °C。并且高温耐腐蚀性能优异,其抗氧化和抗硫腐蚀性能都优于 304 和 316L 不锈钢材料。

参考文献

- 1 夏兴祥. 高温除尘综述. 化工机械, 2000, 27(1): 47
- 2 Alvin M A. Assessment of Metal Media Filters for Advanced Coal-Based Power Generation Applications. Proceedings of the 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures, Morgantown, West Virginia, USA, September 17~20, 2002: 110
- 3 P. Johansson, B. Vhrennius, A. Wilson and V. Stahlberg, Powder Metallurgy, 1996, 39: 53
- 4 马培立, 李飞, 龙正东等. 钢铁研究总院第八届学术年会论文集. 1996: 259
- 5 黄培云主编. 粉末冶金原理. 北京: 冶金工业出版社, 1988
- 6 王盘鑫主编. 粉末冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1997
- 7 曾德麟主编. 粉末冶金材料. 北京: 冶金工业出版社, 1989
- 8 Natesan K, Tortorelli P F. High-temperature Corrosion and Applications of Nickel and Iron Aluminides in Coal-Conversion Power Systems. In: ASM International ed. and published. International Symposium on Nickel and Iron Aluminides: Processing, Properties, and Applications. 1997: 265

羰基铁(镍)金属粉末专业委员会在京成立

2005 年 6 月 28 日~30 日中国钢结构协会粉末冶金分会羰基铁(镍)金属粉末专业委员会在北京召开了第一次会议。会议由中国钢协粉末冶金分会秘书长葛立强主持。会议宣布了“中国钢结构协会粉末冶金分会羰基铁(镍)金属粉末专业委员会”于即日正式成立,并通过了中国钢结构协会粉末冶金分会羰基铁(镍)金属粉末专业委员会章程。

本委员会是由羰基铁(镍)金属粉末生产企业、科研院所、高等学校及企业家、专家、学者自愿组成的跨部门的全国性专业技术团体。委员会的宗旨是发展中国羰基铁(镍)金属粉末事业。依据国家政策法规,促进羰基铁(镍)金属粉末行业间的协调与合作。维护行业及会员的合法权益。推动羰基铁(镍)金属粉末事业的发展。

大会选出本届主任委员单位为钢铁研究总院,副主任委员单位为陕西兴化化学股份有限公司羰基铁粉厂、中国科学院兰州化物所、金川公司精炼厂和吉林吉恩镍业股份有限公司,委员单位为江苏省天一超细金属股份有限公司和广东中山岳龙金属材料有限公司。德国巴斯夫和加拿大 INCO 公司也列席了会议。