

Fe-Al₂O₃ 复合材料工艺参数的研究

王翔* 田薇 吴润 许承惠

李森蓉 王爱华

(武汉钢铁学院, 武汉 430081)

(武钢粉末冶金公司, 武汉 430085)

摘要 研究了烧结温度、时间、气氛、弥散相粒度及含量等工艺参数对 Fe-Al₂O₃ 复合材料的密度、硬度及抗拉强度的影响。结果表明, 一定的弥散相含量对应有其最佳的烧结温度。烧结时间达一定值后, 继续增加烧结时间对烧结无显著影响。减少弥散相粒度和使用纯氢保护, 有利于烧结过程的致密化和产品性能的提高。

主题词 复合材料 烧结弥散强化材料 工艺参数

引言

颗粒复合材料的发展正趋向于在金属基体中加入化学稳定性好的氧化物、碳化物微粒。这些弥散分布的微粒能提高基体材料的高温强度^[1]。

在众多的弥散相强化金属基体的技术中, 机械混合和机械合金化已被用来产生弥散第二相^[2]。70 年代有人把 ZrO₂、MgO、Y₂O₃、TiO₂ 等加在铁素体不锈钢中^[3], Sngkers 和 Huet 通过在传统的 Fe-13Cr-Mo 合金中添加 2.5~5%Ti, 生成 TiO₂ 使基体得到强化, 提高了 700℃左右的蠕变强度。Wright 和 Wicox 制备了 Fe-16Cr-2.6Y₂O₃, Y₂O₃ 提高了基体的高温强度。De Wilde 等人采用优化球磨条件下的 TiO₂ 细颗粒, 研制了 Fe-13Cr-2Mo-W-TiO₂ 材料。Denisenko 在 Fe-13Cr 钢中加 2%TiO₂, 使钢基的屈服强度得到提高。Borok 等在 Fe-13Cr-2Mo 不锈钢中加入 3% Al₂O₃, 使 700℃下钢基体的断裂强度提高了 50%。Daikoku 等用对比的方法研究了加

Al₂O₃ 的 Fe-13Cr 钢, 其屈服强度大大高于未加 Al₂O₃ 的基体。到了 80 年代, 用 Al₂O₃ 作强化相添加物的研究越来越多。Mukherjee S. K. 和 Upadhyaya G. S.^[4]自 1983 年以来系统研究了 Al₂O₃ 增强 434L 铁素体不锈钢金属陶瓷的情况。研究发现, 烧结温度、时间、保护气氛、粉末研磨情况、强化相颗粒含量和尺寸对烧结体的性能有重要影响。为进一步提高材料密度及其他性能, 他们利用液相烧结在复合材料中加含磷 3wt% 的 Fe₃P 和 Fe₂P, 并研究了对提高耐蚀性的作用。铃木^[3]等也研究了在高速钢和耐热钢中加 Al₂O₃ 后再添加磷铁粉产生液相烧结的类似情况。

本工作研究了烧结气氛、烧结温度、保温时间、弥散体含量和尺寸, 对烧结碳钢-Al₂O₃ 颗粒复合材料性能的影响。

1 实验方法

实验选用-100 目武钢牌还原铁粉, 其化学成分及工艺性能见表 1, Al₂O₃ 颗粒的组分见表 2。

* 王翔, 讲师, 从事教学及铁基复合材料的研究工作

收稿日期: 1993. 10. 18

表 1 铁粉的化学成分及物理性能

Table 1 Chemical composition and physical properties of iron powder

化学成分, wt%						松装密度 g/cm ³	流动性 s/50g	压缩性 g/cm ³	粒度组成	
Fe	C	Mn	P	S	Si				+100 目	-325
余量	0.12	0.29	0.011	0.016	0.09	2.56	32.4	6.56	微量	26.2%

表 2 Al₂O₃ 颗粒的组分, wt%

Table 2 Chemical composition of Al₂O₃ particle

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Ni ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Si(游)
98.95	0.14	0.25	—	0.01	—

将上述两种粉末与 1wt% 石墨和 0.5wt% 的 A 粘结剂(A 为粘结剂编号)在研体中混合研匀,然后在 650MPa 压力下压制成 $\phi 23 \times 5$ 金相试样和粉末冶金材料标准拉伸试样。Al₂O₃ 颗粒含量为 0 和 a_i,其中 i=1, 2, 3, 4, 且有 $0 < a_1 < a_2 < a_3 < a_4 < 25\text{wt}\%$ 。

将试样平放在石墨舟中,用细石英砂覆盖,并将石墨舟推入 RJM-20-16-Q 型氢气钼丝炉中烧结,烧结温度为 T_i,其中 i=1, 2, 3, 4, 5, 且有 $850^\circ\text{C} < T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < 1750^\circ\text{C}$,烧结时间分别为 t₁, t₂, t₃, 且 $0 < t_1 < t_2 < t_3 < 4\text{h}$ 。保护气氛分别为分解氨和 99.7%

纯的氢气(经净化处理,露点为 -40℃)。
烧结好的试样去毛刺磨平后,用千分之一精度的天平称重,用千分尺测量金相试样的尺寸,计算出烧结试样的密度,并取同种 4 个试样的平均值,作为该种试样的密度值。表面去毛刺打光的拉伸试样,在 INSTRON1185 型电子万能试验机上进行拉伸试验,性能值取 3 个同种试样的平均值。拉伸断口保护好,及时进行扫描电镜观察。

2 结果及讨论
2.1 烧结气氛的影响

图 1 为试样分别在分解氨和 99.7% 氢气(经净化处理,露点为 -40℃)保护下烧结时,性能值随 Al₂O₃ 含量的变化曲线。强化相 Al₂O₃ 颗粒粒度为 -325 目,烧结温度为 T₃,时间为 t₁。

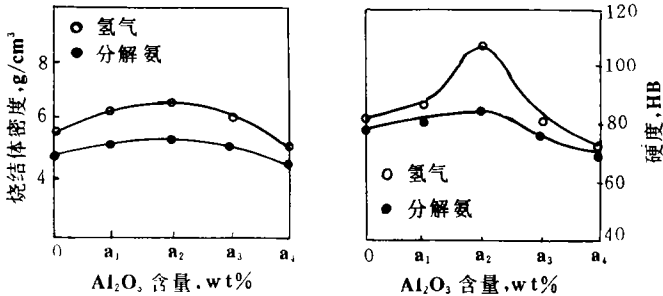


图 1 分别在纯氢和分解氨气氛中烧结时试样的性能曲线

Fig. 1 Curve of properties of specimen sintered in pure hydrogen and dissociated ammonia

由图 1 可知,氢气保护下试样的性能值均高于分解氨保护时的值,而且在 Al₂O₃ 含量为 a₂ 时出现峰值。
纯氢与分解氨比较,分解氨中存在大量的氮,而氮属放热型气体,具有脱碳性,使基体中的碳量减少,孔隙增加^[5]。从而使试样密

度减小,硬度降低。而氢气纯度高时,露点降低,脱碳量也减少^[3,5]。试样密度和硬度也较高。因此,选用纯氢作烧结保护气氛较好。
2.2 Al₂O₃ 颗粒粒度的影响
图 2 是 Al₂O₃ 为超细粉和 325 目~400 目两种粒度时,试样的性能随 Al₂O₃ 含量变

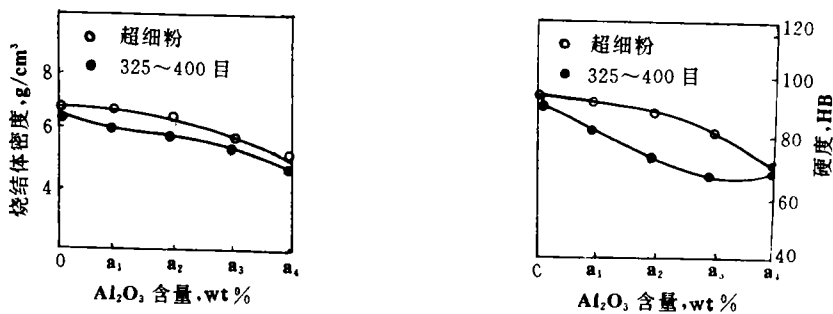


图 2 Al₂O₃ 粒度对试样性能的影响
烧结温度为 T₃, 时间 t₁, 纯氢气保护
Fig. 2 Influence of Al₂O₃ particle size on properties of specimen

化的关系曲线。曲线表明, Al₂O₃ 颗粒较细小时, 试样密度较高, 硬度值也较高。

粗大的 Al₂O₃ 颗粒与基体的接触面积较大, Al₂O₃ 颗粒的不活泼性作用显著, 影响到 Al₂O₃ 颗粒与基体的粘结。Al₂O₃ 颗粒较小时, 它与基体的接触面积较小, Al₂O₃ 的不活泼性不显著, 与基体的粘结效果较好^[4]。因此, 较细小的 Al₂O₃ 颗粒对基体的强化作用较好。

2.3 Al₂O₃ 颗粒含量的影响

图 3 为 Al₂O₃ 含量为 a₁、a₂、a₃ 时, 试样性能与烧结温度的关系曲线。从图中可以发现, 不同的 Al₂O₃ 含量在相应的温度下出现峰值。Al₂O₃ 含量较小(a₁)时, 性能曲线峰值出现在较低温度处。Al₂O₃ 含量较高(a₃)时, 性能曲线的峰值出现在较高温度处, 且 a₂ 含量时的峰值最高。

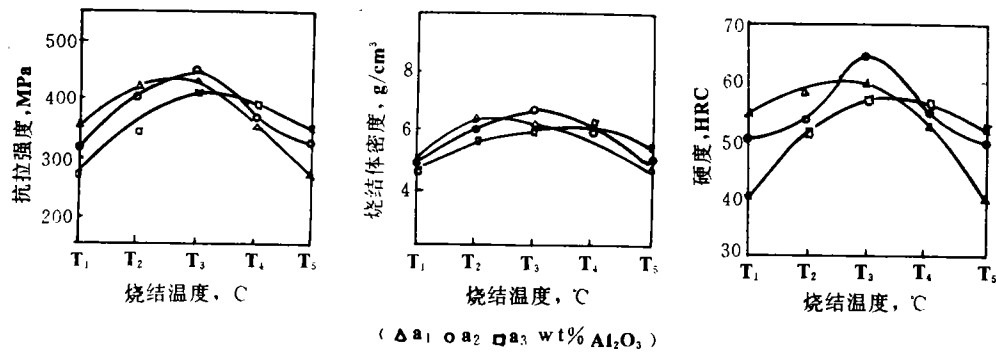


图 3 Al₂O₃ 含量对试样性能的影响
氢气保护, 烧结时间 t₁
Fig. 3 Influence of Al₂O₃ content on properties of specimen

图 4 是试样在氢气中, 于 T₃ 温度烧结 t₁ 时间, 并经 800℃ 水淬, 200℃ 回火后, 不同 Al₂O₃ 含量拉伸试样的断口形貌。从图中可以看出, 较低的 Al₂O₃ 含量(a₁)试样的断口出现的孔洞数量多, 晶粒大多经塑性变形后被拔

出, 表现出较好的韧性。而当 Al₂O₃ 含量较高(a₃)时, 断口大多出现脆性穿晶断裂。Al₂O₃ 含量在两者之间(a₂)时, 断口的韧脆比例也处于两者之间。

文献 3~5 指出, 第二相 Al₂O₃ 颗粒起颗

粒强化和弥散强化作用。 Al_2O_3 加入量过低时, 强化效果很小, 起不到强化基体材料的作用。当 Al_2O_3 含量过高时, Al_2O_3 与铁基的不相溶性显得突出, 润湿效果差, 孔隙增多, 即产生裂纹的核心增多, 促进裂纹扩展。

2.4 烧结温度的影响

图 5 给出了三种烧结温度下 Al_2O_3 含量与试样性能的关系曲线。在本实验范围内, 烧结体在三个温度下, 其相对密度与 Al_2O_3 含量成线性关系, 硬度和抗拉强度出现峰值, 于 T_3 温度烧结时峰值最高。

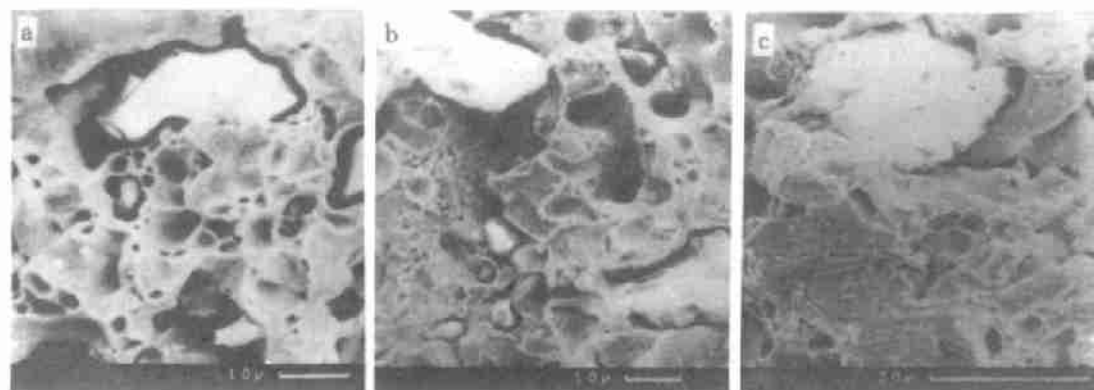


图 4 不同 Al_2O_3 含量试样的 SEM 断口形貌

a. 含 1% Al_2O_3 b. 含 2% Al_2O_3 c. 含 3% Al_2O_3

Fig. 4 Fracture morphology of specimen with different Al_2O_3 contents

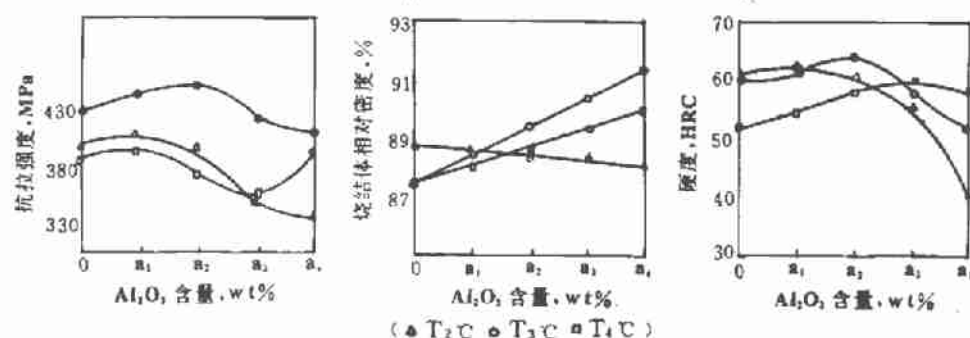


图 5 不同温度烧结时试样的性能曲线

Fig. 5 Properties of specimen sintered at different temperatures

图 6 是 Al_2O_3 含量为 a_2 的试样经不同温度烧结(并经 $800 \pm 10^\circ\text{C}$ 水淬, 200°C 回火)时拉伸断口形貌。可以看出, T_3 温度烧结时试样致密化程度最佳, 断口中 Al_2O_3 颗粒单独脱落较少, 主要是基体的撕裂。孔隙较少, 断口的韧脆比例适中。

温度过低时, 烧结过程难于完成, 温度过

高(如图 6d)时, 孔隙较多, 容易出现过烧。无论从 Al_2O_3 的颗粒相-中间相-基体之间的液相烧结过程的传质分析, 还是从基体颗粒之间固态烧结过程的传质分析, 都能解释烧结温度对试样性能的显著影响^[3-5]。因此温度过高和过低, 都不能使试样充分致密化, 密度、硬度和抗拉强度偏低。

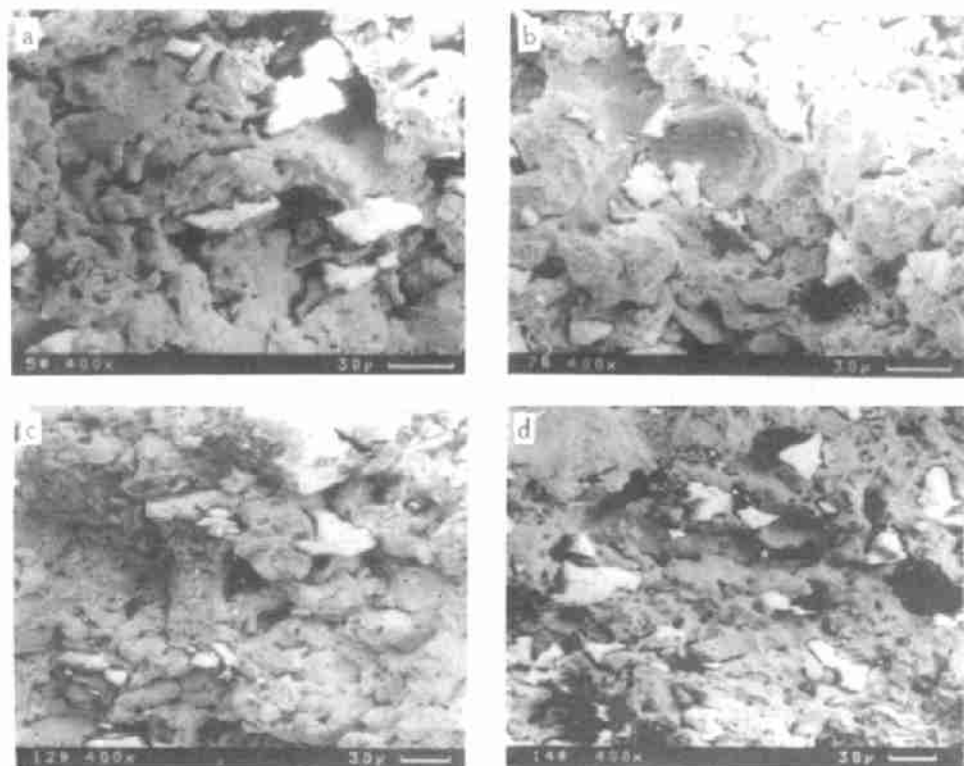


图 6 Al₂O₃ 含量为 a₁ 时, 试样在不同烧结温度下的断口形貌

a. 烧结温度为 T₁; b. 烧结温度为 T₂; c. 烧结温度为 T₃; d. 烧结温度为 T₄

Fig. 6 Fracture morphology of specimen at different sintering temperature in case of Al₂O₃ contents being a₁

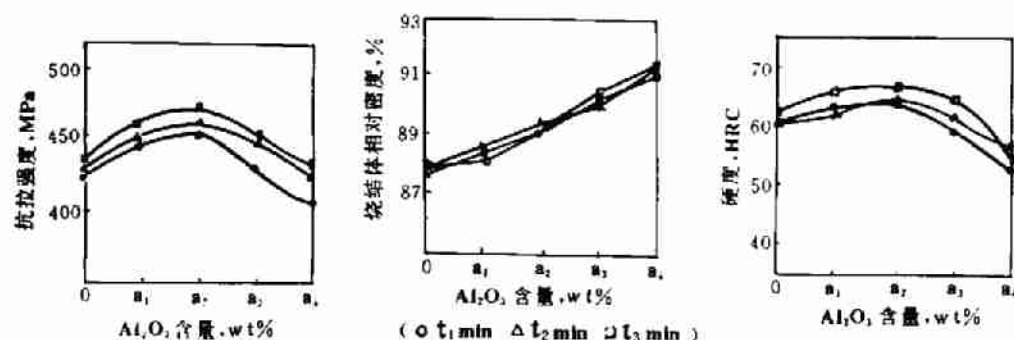


图 7 不同烧结时间试样的性能曲线

T₃ 温度烧结, 氢气保护, 并经 800℃ 水淬, 200℃ 回火

Fig. 7 Properties of specimen sintered for different holding time

2.5 烧结保温时间的影响

图 7 是不同烧结(保温)时间试样性能与 Al₂O₃ 含量的关系曲线。从图 7、图 5 和图 4, 可以分别查出时间、温度和 Al₂O₃ 含量变化

范围内, 硬度、强度和密度值的变化情况大致如下(比较时密度均换算成相对密度):

时间变化区间: $t_1 \sim t_3$, $\Delta \text{HRC} 5$, $\Delta \sigma_b = 10 \text{ MPa}$, $\Delta \rho_r = 0.6\%$

温度变化区间: $T_2 \sim T_4$, $\Delta \text{HRC} 20$, $\Delta \sigma_b = 75 \text{MPa}$, $\Delta \rho = 3\%$

Al_2O_3 含量变化区间: $a_1 \sim a_3$, $\Delta \text{HRC} 14$, $\Delta \sigma_b = 80 \text{MPa}$, $\Delta \rho = 4\%$

由此可知,试样在 $t_1 \sim t_3$ 范围内,性能值变化甚微,烧结时间对性能的影响远不如温度和 Al_2O_3 含量显著。从 Al_2O_3 颗粒-中间相-基体之间的液相烧结传质过程看,其致密化速率主要由烧结温度决定^[5]。至于基体颗粒之间的固态烧结,无论是初期还是中后期的致密化模型^[5],其致密化速率与 $t^{\frac{1}{n}}$ 成正比, $n = 3 \sim 7$ 。当 t 变化到一定值(本试验中的 t_1)时, t 继续增加,对致密化速率影响不大,这就是烧结时间在 $t_1 \sim t_3$ 区间内,试样的密度

等性能相差不大的原因。因此本试验选择的烧结时间为 $\geq t_1$ 。

3 结论

(1) 在 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒复合材料的烧结过程中,使用纯氢作保护气氛比分解氨更有利于提高烧结体的密度和力学性能。

(2) 降低 Al_2O_3 粒度能促进致密化的进行及增强强化效果。

(3) 随着 Al_2O_3 含量增大,相应成分的最佳烧结温度也提高。

(4) 烧结保温时间达到一定值后($\geq t_1$),继续延长保温时间对 $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒复合材料烧结无显著影响。

5 参考文献

- 1 Snykers M and Huet J J. Proc of Conf Creep Strength in Steel and High Temperature Alloys. London: The Metals Society, 1974, 237~241.
- 2 Benjamin J S and Volin T E. Metallurgical Transaction, 1974, 5(4):1929~1934.
- 3 王翔. 武汉钢铁学院硕士学位论文, 1993. 4
- 4 Mukherjee S K and Upadhyaya G S. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1985, 26(10):763~771
- 5 松山芳治, 三谷裕康, 铃木寿. 总说粉末冶金学. 日刊工业新闻社, 1972.

STUDY ON TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF SINTERED $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ COMPOSITE MATERIALS

Wang Xiang, Tian Wei, Wu Run and Li Shenrong
(Wuhan Iron and Steel College, Wuhan 430081)

Abstract The paper has studied the influences of sintering temperature, time and atmosphere, particle size of dispersion phase and its content and other technological parameters on the density, hardness and tensile property of $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ composite materials. The results have pointed out that after a given content of dispersion phase has reached a given value for optimum sintering temperature and sintering time required, it will have no obvious effects on sintering. Decreasing the particle size of dispersion phase and using pure hydrogen as sintering atmosphere can be advantageous to the densification during sintering and make on improvement of properties of products.

Key words composite materials sintered dispersion strengthening materials technological parameter dispersion structure