

Fe—P—C—Cu合金的成分、组织与性能

刘传习 刘蕙贞 苏鹏福* 印红羽** 陈凡

(北京钢铁学院) (北京粉末冶金四厂)

(摘要) 在铁基粉末合金中, 采取铁磷合金化, 是改善和提高铁基粉末冶金制品的强度和韧性的有效方法之一。在Fe—P—C三元系合金的基础上添加一定量的铜元素, 不仅可以减少合金的烧结收缩, 而且能够进一步提高合金的机械性能。

本文着重讨论了Fe—P—C—Cu合金的成分、组织与性能之间的关系, 研究了不同的铜含量、碳含量和烧结温度对合金的组织、机械性能及烧结收缩的影响规律。

一、前言

多年来, 国外对含磷烧结钢进行了探讨和研究^[1-3]。自1978年始, 北京钢铁学院也对Fe—P二元系、Fe—P—C三元系及Fe—P—C—Cu四元系合金的工艺、组织、性能及强化机理等进行了比较系统的研究^[4、5]。在上述工作基础上, 北京钢铁学院与北京粉末冶金四厂协作, 进一步结合工厂生产条件开展了Fe—P—C及Fe—P—C—Cu合金的应用试验研究, 取得了较好的结果。

本文着重讨论了Fe—P—C—Cu合金的成分、组织与性能之间的关系, 并从理论上作了分析解释。

二、试验方法

1. 原料

本试验使用的主要原料有铁粉、磷铁粉、石墨粉和铜粉。

采用天津生产的还原铁粉, 粒度-100目。其化学成分和工艺性能是: Fe 98.85%; O₂ 0.18%; C 0.02%。压缩性为6.27g/cm³, 松装密度为2.64g/cm³。

* 现在中国有色金属工业总公司工作。

** 现在北京市粉末冶金研究所工作。

磷铁粉化学成分是: P 14.7%; C 0.41%; Mn 0.53%; Si 1.48%; S 0.55%。粒度为-120目。

石墨粉为鳞片状, 粒度-200目, 灰分1.84%; 碳96.63%。

铜粉为电解铜粉, 粒度-200目, 纯度99.9%。

2. 压制

用100吨油压机压制成形, 压制密度控制在6.7g/cm³左右。

3. 烧结

试验研究采用学校实验室与工厂条件相结合的方法。一种在学校实验室自制的钼丝炉中烧结。烧结温度分别为1120℃、1150℃、1180℃, 烧结时间为90min, 推舟速度为1舟/45min。采用氢气作保护气氛。在氧化铝填料中加入适量石墨粉, 并采用密封装舟; 另一种在北京粉末冶金四厂生产用的烧结炉中烧结, 温度为1080℃, 1120℃, 烧结时间为90min, 烧结气氛为木炭发生炉煤气。

4. 金相检验及性能测试

对试样的化学成分、密度、硬度、抗拉强度、冲击韧性及收缩率等进行了测试。

三、研究结果

研究结果见表1—3.

表1

铜的添加量和烧结温度对Fe—P—C—Cu合金性能的影响*

烧结制度	合金成分 %	密度 g/cm ³	硬度 HRB	抗弯强度 N/m ² (×10 ⁶)
1120°C 90min	Fe—0.6P—0.6C	6.71	51.3	938.8
	Fe—0.6P—0.6C—0.5Cu	6.79	61.5	964.3
	Fe—0.6P—0.6C—1Cu	6.86	66.9	950.6
	Fe—0.6P—0.6C—1.5Cu	6.74	70.9	1078.0
1180°C 90min	Fe—0.6P—0.6C	6.87	70.7	904.5
	Fe—0.6P—0.6C—0.5Cu	6.80	68.6	1006.4
	Fe—0.6P—0.6C—1Cu	6.80	77.1	1144.6
	Fe—0.6P—0.6C—1.5Cu	6.80	76.9	1106.4

*在钼丝炉中, 于氢气氛中进行烧结。

表2

不同的碳含量对合金性能及烧结收缩的影响*

合金成分 %	密度 g/cm ³	硬度 HRB	抗拉强度 N/m ² (×10 ⁶)	冲击韧性 J/cm ²	烧结收缩 %
Fe—0.6P—0.6C	6.62	55.8	410.6	4.80	0.31
Fe—0.6P—0.6C—1.5Cu	6.55	57.1	422.3	3.04	0.30
Fe—0.6P—0.9C—1.5Cu	6.56	65.6	441.0	2.74	0.18
Fe—0.6P—1.2C—1.5Cu	6.44	68.5	482.1	2.45	0.40

*在推进式烧结炉, 于木炭发生炉煤气中进行烧结。烧结条件为1120°C 90min。

表3

不同烧结温度和碳含量对合金性能及烧结收缩的影响*

烧结制度	合金成分 %	总碳** %	密度 g/cm ³	硬度 HRB	冲击韧性 J/cm ²	烧结收缩 %
1080°C 90min	Fe—0.6P—2Cu	0.12	6.57	71.0	6.17	0.22
	Fe—0.6P—0.6C—2Cu	0.46	6.54	76.1	5.88	0.04
	Fe—0.6P—0.9C—2Cu	0.73	6.43	80.1	5.19	0.05
	Fe—0.6P—1.2C—2Cu	0.89	6.50	85.0	4.51	0.11
1120°C 90min	Fe—0.6P—1.5C—2Cu	1.14	6.44	83.0	2.65	0.29
	Fe—0.6P—2Cu	0.13	6.60	73.8	6.86	0.39
	Fe—0.6P—0.6C—2Cu	0.47	6.56	78.7	6.27	0.24
	Fe—0.6P—0.9C—2Cu	0.71	6.49	82.6	5.98	0.38
	Fe—0.6P—1.2C—2Cu	0.90	6.54	88.5	2.06	0.78
	Fe—0.6P—1.5C—2Cu	1.18	6.69	92.9	1.47	1.08

*在推进式烧结炉, 于木炭发生炉煤气中进行烧结。 **烧结试样化学分析数据。

由表1—3可以看出：

1. 当含磷量、含碳量一定时，在1120℃烧结，随着含铜量的提高，Fe—P—C—Cu合金的硬度增加，抗弯强度呈现增加的趋势。在1180℃烧结，含铜量为1%时，合金的硬度和抗弯强度最高；

2. 当含磷量、含铜量一定时，随着含碳量的提高，Fe—P—C—Cu合金的硬度、抗拉强度随之增加，但冲击韧性却相应降低。而烧结收缩则以含碳量0.6—0.9%时为最小，当含碳量进一步提高时，烧结收缩反而增大；

3. 在1080—1180℃范围内烧结，提高温度，Fe—P—C—Cu合金的硬度、抗弯强度及冲击韧性随之增加，烧结收缩相应增大。但当合金总碳量超过0.8%后，烧结温度升高，冲击韧性反而降低。

四、分析讨论

1. 铜在Fe—P—C—Cu合金中的作用和影响

根据上述试验结果可知，添加一定量的铜可以提高合金的硬度、强度等性能。根据Fe—Cu相图（图1）及左下角放大图（图2），可以较好说明Fe—Cu合金的烧结及相变过程。

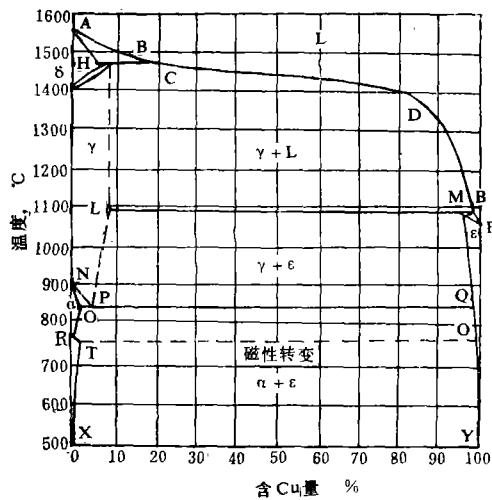


图1 Fe—Cu相图

以Fe+2%Cu混合粉末压坯为例。随温度升高，铁粉颗粒按Fe—Cu相图发生相变，

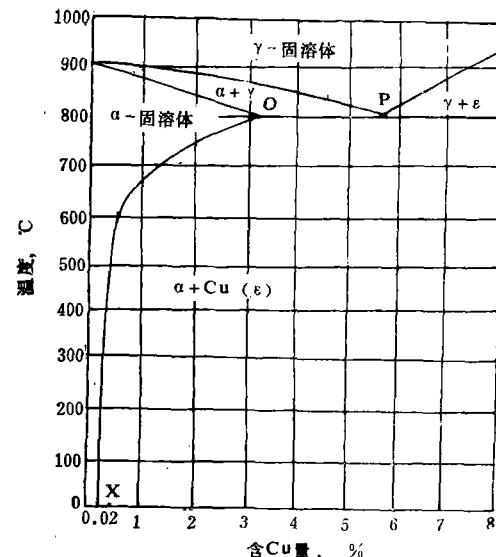


图2 铜在α-Fe中的溶解度随温度的变化

在910℃以上即转变成γ-Fe。当温度超过铜的熔点1083℃时，铜变成液体。由于铜对铁有良好湿润性，故迅速沿铁粉颗粒表面浸透，包覆在铁粉颗粒表面并向颗粒内部扩散溶解，最后形成含2%Cu的γ固溶体。如连续升高温度或在某一温度进一步保温时，出现α固溶体的均匀化和晶粒长大，而不发生相变。随后冷却时，当冷却到NP线以下，出现相反而γ→α的转变。在NO线下，γ→α转变结束而形成单相α。继续冷却时，α成分沿OX线变化而减少其含铜量，因此，有ε—Cu固溶体析出，最后组织是α和少量ε。但由于铜在铁中扩散较慢，在一般烧结加热和冷却条件下，很难达到平衡。因此，在冷却过程中有比平衡相图中所示的更多的铜固溶于α-Fe中，引起晶格畸变，起到固溶强化的作用。冷却过程中析出的ε—Cu，当其呈细小的弥散状态时，有弥散强化效果。此外，在高温区出现的液相铜，还有活化烧结的作用。由金相照片图3—5可以看出，在同一烧结温度、相同含碳量及含磷量的情况下，随着铜含量的提高，合金组织中的珠光体数量增多，珠光体的片层间距明显变细。这主要是铜能使共析点左移，并使奥氏体等温转变C曲线向下向右移所致。显然，珠光体数量的

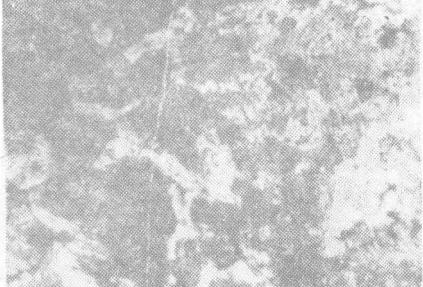


图3 Fe-0.6%P-0.9%C合金的金相组织

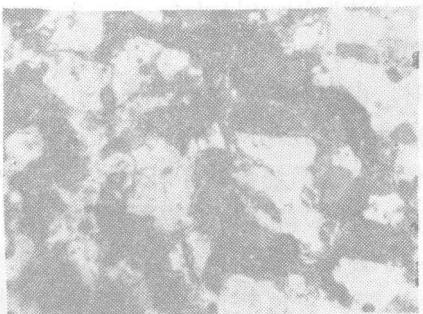


图4 Fe-0.6%P-0.9%C-0.5%Cu
合金的金相组织

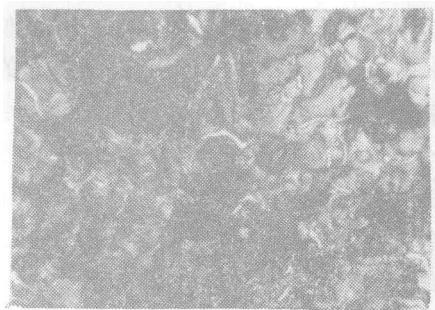


图5 Fe-0.6%P-0.6%C-2%Cu
合金的金相组织

图3—5均为1080°C, 保温1h, 4%硝酸酒精
溶液浸蚀 $\times 400$

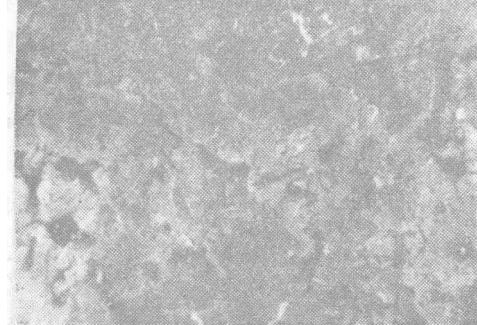


图6 Fe-0.6%P-0.6%C-2%Cu合金的金相组织

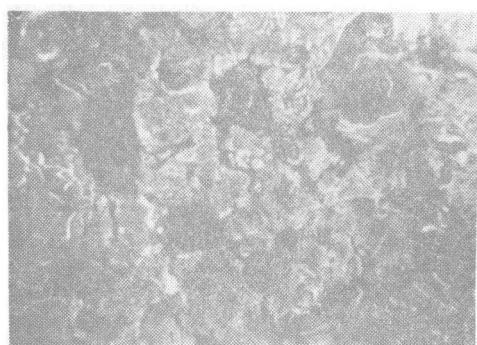


图7 Fe-0.6%P-0.9%C-2%Cu合金的金相组织



图8 Fe-0.6%P-1.2%C-2%Cu合金的金相组织

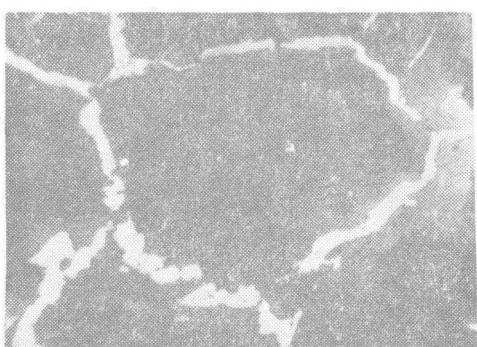


图9 Fe-0.6%P-1.5%C-2%Cu合金的金相组织

图6—9均为保温1h, 4%硝酸酒精溶液浸蚀
 $\times 400$

增多和细化对合金强度起着重要的作用。

2. 碳在Fe-P-C-Cu合金中的作用和影响

碳以间隙原子的状态溶入铁中, 有较强的固溶强化作用^[6、7]。碳是扩大 α 相区的元素, 随着含碳量的增加, 合金中的珠光体量明显增加(见图6—9), 使合金基体得到强化, 合金的强度, 硬度相应提高。

由金相组织照片图6—9可以看出, 当配碳量小于1.2%时, 合金组织为珠光体; 当配碳

量为1.2%，沿珠光体晶界开始有少量细条状渗碳体形成，使晶界脆化，冲击韧性有所下降；当配碳量为1.5%时，晶界形成较多的粗大网状渗碳体，冲击韧性明显降低。在合金中加入的石墨妨碍了铁粉颗粒的直接接触，不利于烧结和孔隙球化。此外，碳在合金中除以化合碳形式存在外，还不可避免地以游离石墨的状态存在，当配碳量增加时，游离石墨含量亦上升。游离石墨实际起着缺口的作用。由金相照片图10—13可以看出，随含碳量增加，孔隙数量明显增多。所有这些因素都使合金的冲击韧性显著下降。

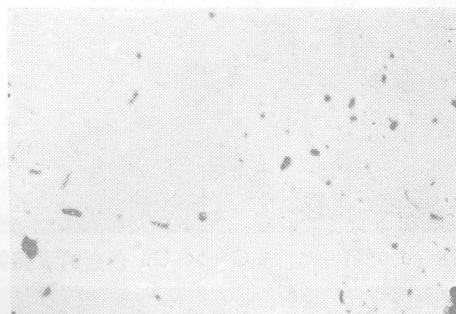


图10 Fe—0.6%P—0.6%C—2%Cu合金的孔隙

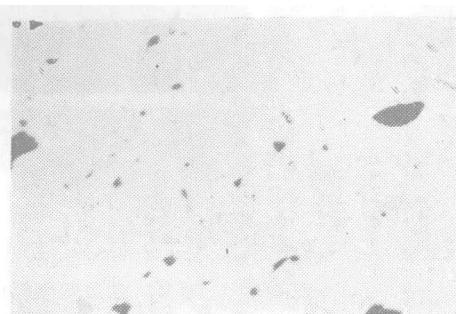


图11 Fe—0.6%P—0.9%C—2%Cu合金的孔隙

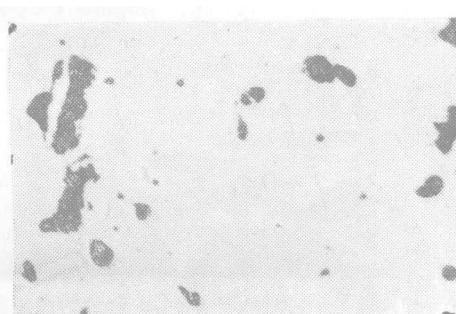


图12 Fe—0.6%P—1.2%C—2%Cu合金的孔隙

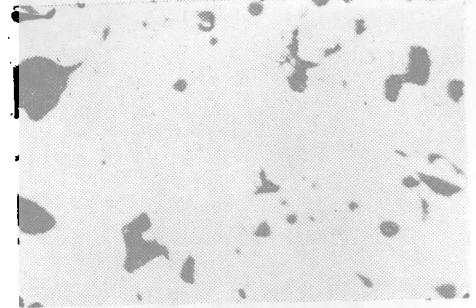


图13 Fe—0.6%P—1.5%C—2%Cu合金的孔隙

图10—13均为1120°C保温1h ×250

在配碳量为1.2%和1.5%并在1120°C温度下烧结时，出现少量细条状渗碳体和较多的粗大网状渗碳体，初步分析有两个原因：其一是与烧结条件有关，因烧结试样时，尽管装试样的试验舟是以 Al_2O_3 作填料，采取了密封装舟，但在同一炉内装烧结产品的舟盒内是以炭黑作填料，实行不密封装舟，因此炉内基本属于渗碳性气氛，碳势较高，试验舟内石墨的烧损必然很少。由烧结试样的定碳分析可以看出，当配碳量为1.2%时，烧结试样的分析碳总量达0.9%。而当配碳量为1.5%，烧结试样的分析C总量高达1.18%；其二是添加2%Cu后，使得合金内的共析点左移。以上两个原因都会使得烧结后的合金组织中出现少量细条状渗碳体甚至较多的粗大渗碳体。根据实验结果，在上述烧结条件下，配碳量以0.9%为合适，所烧结制品的综合性能较好。

对于合金收缩的影响，碳的作用是比较复杂的。当加入的碳量低于0.9%时，随碳含量增加，合金收缩减少。这是由于碳在烧结过程中对铁粉颗粒间接接触所起的阻碍作用，延缓了原子间的互扩散，当石墨扩散或烧损后又会留下孔隙，使合金体积膨胀。此外，由于碳是扩大 γ 相区的元素，而铁原子在奥氏体中的自扩散系数小于在铁素体中的自扩散系数，造成合金的烧结收缩减小。当化合碳含量为0.3—0.4%（配碳量约为0.7—0.9%）时，合金烧结收缩减到最小，这主要是因为此时合金在高温烧结时几乎全部形成奥氏体。但当配碳量高于0.9%时，收缩又增加，这可能是由于

随着碳含量的增加,使固溶于 α -Fe中的铜的含量减少(见图14)。这部分铜在烧结时保持长时间的液相,促进了铁原子的扩散,进而增加了烧结收缩。

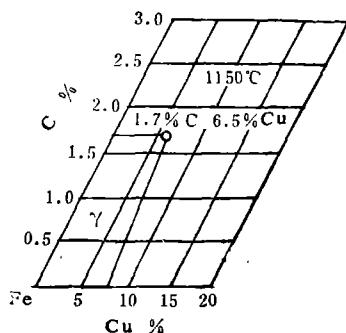


图14 碳和铜在 α -Fe中的溶解度

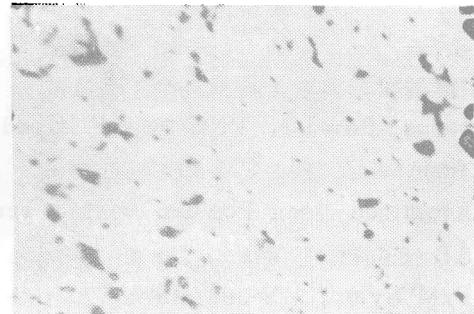


图15 Fe-0.6%P-0.6%C-2%Cu合金的孔隙
1080°C 保温 1h $\times 250$

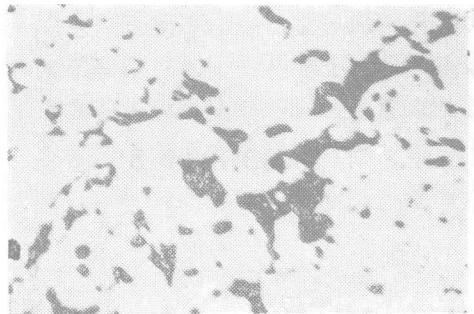


图16 Fe-0.6%P-1.5%C-2%Cu合金的孔隙
1080°C 保温 1h $\times 250$

3. 烧结温度对Fe-P-C-Cu合金组织及性能的影响

由试验结果可以看出,随烧结温度升高,合金的密度、硬度、抗拉强度及冲击韧性相应提高,烧结收缩增大。这主要是由于烧结温度的提高,加速了原子间的扩散,并且使液相量

增多,从而活化了烧结过程。

由图16、图13、图15及图10可以看出,当烧结温度由1080°C提高到1120°C时,合金中的小孔隙数量明显减少,并且孔隙由不规则形状逐渐趋近于球形,这对改善合金的强度和韧性起着重要的作用。

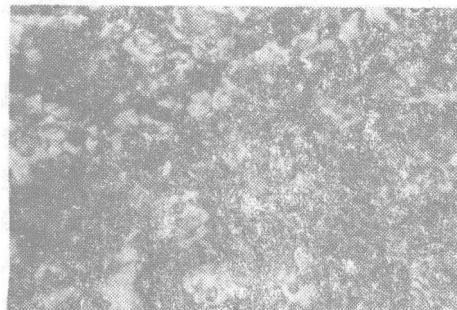


图17 Fe-0.6%P-0.6%C-2%Cu合金的金相组织

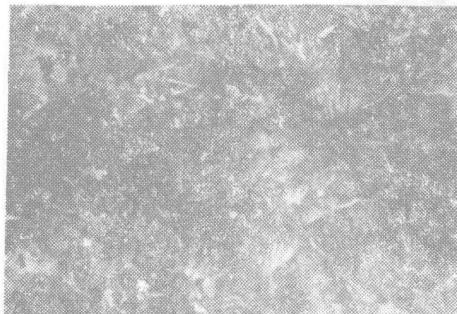


图18 Fe-0.6%P-1.5%C-2%Cu合金的金相组织

图17、18 均为1080°C保温1h, 4%硝酸酒精溶液浸蚀 $\times 400$

由图6及图17可以看出,成分为Fe-0.6%P-0.6%C-2%Cu的合金,分别在1120°C和1080°C两种温度下进行烧结,前者得到全部珠光体组织,而后者得到珠光体加铁素体的组织;由图9及图18可以看出,成分为Fe-0.6%P-1.5%C-2%Cu的合金,分别在1120°C和1080°C温度下进行烧结,前者得到珠光体加较多的粗大连续网状渗碳体组织,而后者则得到珠光体加少量的细小线条状渗碳体组织。这主要是由于烧结温度的提高,促进石墨向铁粉颗粒中扩散溶解,从而减少游离石墨量,增加了化合碳量。当合金成分为Fe-0.6%P-0.6%C-2%Cu时,化合碳量的增加表现为珠

光体含量增多；当合金成分为Fe—0.6%P—1.5%C—2%Cu时，由于配碳量较高，化合碳量的增加表现为珠光体晶界上有较多的粗大连续网状渗碳体，而且当这种粗大网状渗碳体出现时，合金的冲击韧性明显降低。

五、结论

1. 在Fe—P—C—Cu合金中，当含磷量、含碳量一定时，随着含铜量增加，合金组织中珠光体量增多，珠光体细化。在1120℃烧结，含铜量提高使合金硬度增加；在1180℃烧结，含铜量为1%时，合金的硬度及抗弯强度最高。

2. 在Fe—P—C—Cu合金中，当含磷量、

含铜量一定时，随含碳量增加，合金组织中的珠光体量增多，但孔隙数量增加；合金的硬度及抗拉强度提高，冲击韧性降低；合金的配碳量为0.6—0.9%时，烧结收缩最小。

3. 在1080—1180℃范围内烧结，随着温度提高，合金组织中的珠光体含量增加。合金的密度、硬度、抗弯强度及冲击韧性增加，烧结收缩亦相应增大。但当合金总碳量超过0.8%时，随着烧结温度升高，冲击韧性反而降低。

本试验在北京钢铁学院粉末冶金实验室及北京粉末冶金四厂进行，钢院粉末冶金实验室魏延苹、粉77学生沈明达及北京粉末冶金四厂郭吉海、刘国顺、张双敏、刘文燕同志曾参与并协助进行有关试验工作。

参考文献

- (1) Introducing Höganäs Sponge Iron Phosphorus Powder, PNC 30; PNC 45; PNC60; Höganäs AB P/M Iron Powder Information No. PM 71-5
- (2) The Properties of a new extremely pure Atomized Iron Powder with a very high Compressibility PM 72-10, Höganäs AB
- (3) P. Lindskog and skoglund, 5th EuropeanäP/M Symp, 375-396, 1971
- (4) 刘传习、张丽英、苏鹏福、赖和怡、金家敏，机械工程材料，6，(2)，31，1982
- (5) 刘传习、赖和怡，北京钢铁学院学报，(3)，35-43，1981
- (6) Md. Hamiuddia, Powder Metall., (3), 136-139, 1980
- (7) V. B. Phadke, Powder Metall. Int., 9(2), 64-67, 1977

COMPOSITION, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF Fe-P-C-Cu SINTERED ALLOYS

Liu Chuanxi, Liu Huizhen, Su Pengfu and Yin Hongyu

(Beijing University of Iron and Steel Technology)

Chen Fan

(Beijing Powder Metallurgy Plant No. 4)

ABSTRACT For sintered ferrous alloys, Fe-P alloying is one of the efficient methods used for improving and increasing the strength and toughness of iron base P/M products. The addition of given amounts of copper into Fe-P-C sintered alloys reduces sintering shrinkage as well as further improves mechanical properties,

The paper emphatically discussed the relationship between composition, micro-structure and properties of Fe-P-C-Cu sintered alloys. The effects of different copper and carbon contents and sintering temperatures on microstructure, mechanical properties and sintering shrinkage of alloys are also described.

荣获国家级科学技术进步奖的粉末冶金项目

一等奖

- 冶金矿山潜孔钻具新材料、新工艺和新技术研究——中国科学院金属研究所, 王仪康等。

二等奖

- 钫钴稀土永磁材料——电子工业部第九研究所, 孙大章等。
- 黑钨精矿制取仲钨酸铵(APT)新工艺——株洲硬质合金厂, 薛鉴等。
- 热喷涂技术开发、推广、应用——北京矿冶研究总院, 田中庸等。
- 49-3反应堆用精密铍组件——宁夏有色金属研究所, 马福康等。

三等奖

- 高寿命工模具材料大负荷碳化钨钢结硬质合金材料及应用——北京市粉末冶金研究所, 万振海等。
- 中模数硬质合金齿轮滚刀——成都工具研究所, 芦道猜等。
- 三叉戟飞机铁基粉末冶金材料刹车静片的研制——中南矿冶学院, 廖鹏飞。
- 钙热还原制备固相烧结用 Smco_x (4.5 < x < 5) 永磁粉末工艺——有色金属研究总院等, 余或渊等。
- 汽—液搅拌炉还原制取钽粉的研究——宁夏有色金属冶炼厂, 申汉超等。
- 用于中硬至软地层的石油三牙轮钻齿研究——自贡硬质合金厂, 栗大林等。
- 中小直径新型硬质合金钎头——武汉地质学院等, 张国樑等。
- 钢包喷粉技术——冶金工业部钢铁研究总院等, 知水等。
- 金属粉末中可被氢还原氧含量的测定及国家标准——北京市粉末冶金研究所, 薄雅贤等。
- 粉末冶金制源方法研究——中国原子能科学研究院, 王翌善等。

本刊编辑部摘自1985年10月8日、9日、11日、13日《光明日报》

荣获国家科委发明奖的粉末冶金项目

一等奖

- 乙种分离膜的制造技术——冶金工业部钢铁研究总院乙种分离膜专题组, 核工业部第三研究院, 葛昌纯等。

三等奖

- 2000~2300℃大型通氢钨发热体烧结炉——冶金工业部钢铁研究总院, 陈正球等。

本刊编辑部摘自1985年12月24日《人民日报》