

Fe_{50-x/2}Al_{50-x/2}Cr_x 体系掺杂钨精矿粉激光烧结合金组织及性能研究

李 刚, 韩 凤, 葛少成

(辽宁工程技术大学, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 以 Fe_{50-x/2}Al_{50-x/2}Cr_x(x=4, 8, 12, 16) 体系粉末为基体, 掺杂 1% (质量分数) 的钨精矿粉末, 压制成坯。利用激光引燃自蔓延烧结合制备原位自生颗粒增强复合材料。采用 OLYMPUS4000、XRD 等微观组织结构表征手段及合金硬度、磨损性能等宏观力学性能及腐蚀性能测试方法, 研究不同 Cr 粉含量对烧结合金组织及性能的影响。结果表明: 烧结合金物相主要为 Fe₃Al, Al₂O₃, AlCrFe₂, Cr₂O₃ 及硬质颗粒相 W。当 Cr 含量为 8% 时, 烧结合金内部针状组织细小致密, 物相有较好的分散性; 磨损率相对较低, 为 0.38 mg/mm²。当 Cr 含量为 12% 时, 烧结合金硬度最高, 为 11 450 MPa; 自腐蚀电位最大, 为 327.643 mV; 腐蚀电流密度最小, 为 1.044 mA·cm⁻², 腐蚀速率最低。

关键词: Fe-Al 金属间化合物; 激光烧结; 显微组织; 耐蚀性能

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1505-04

Fe-Al^[1]金属间化合物原料丰富、成本低廉、具有优异的高温力学性能^[2-4]和抗氧化及抗腐蚀性能^[5,6]、比强度高、耐磨性好^[7], 其韧性又高于普通陶瓷材料、同时密度小、易于熔炼, 被公认为是航空材料和高温结构材料领域内具有重要应用价值的新材料。然而 Fe-Al 金属间化合物材料存在脆性大、塑性和韧性差、抗拉强度低等缺点^[8-11]。李刚等^[12,13]采用铁铝合金掺杂不同钨精矿粉末, 形成单质 W 等硬质颗粒相增强合金性能, 当矿粉含量为 1% 时, 效果最佳。可以减缓激光烧结体系的反应剧烈程度, 同时获得最佳合金组织形貌与力学性能。同时研究发现^[14-18], 在激光烧结过程中添加的 Cr 元素能原位合成金属基复合材料, 在金属基体内生成 FeAl+Cr 相, 富铁的 FeAl 相和纯 Cr 相 3 种高硬度、高弹性模量的硬质增强相, 通过固溶强化, 弥散强化和晶界强化使合金抗弯和压缩强度均有明显增加, 从而达到强化金属基体的目的。Fe-Cr-Al 合金由于比电阻大, 热稳定性好, 使用寿命长, 且资源丰富, 成本低廉, 故得到了广泛应用。

本实验利用固溶化合合金元素 Cr 与基体反应形成的物相的数量和形态分布使材料的基体得到强化, 同时利用激光自蔓延烧结技术, 形成颗粒增强 Fe-Al-Cr 基高温合金, 对产物进行微观组织结构表征及宏观性能测试。

1 实 验

实验所用材料为铁粉、铝粉及铬粉, 按照 Fe_{50-x/2}Al_{50-x/2}Cr_x(x=4, 8, 12, 16) 的体系进行混合。在此基础上添加 1% 的钨精矿粉末。基体成分如表 1 所示。

将原料粉末均匀混合后, 利用 WE-30 型液压万能试样机将粉末压制成 $\Phi 14$ mm×10 mm 的圆柱形试样, 压制压力为 100 kN。

在 HL-1500 无氢横流 CO₂ 激光加工机上进行压坯烧结, 激光光斑直径为 $\Phi 14$ mm, 功率为 1000 W, 引燃时间为 20 s。

利用线切割技术, 将压坯横向均匀切成 2 等份。

利用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行物相结构分析及组织表征。X 射线源为 Cu 靶, 扫描起始角度为 20°, 终止角度为 100°, 扫描速度 2°/min。组织观察采用 OLYMPUS4000 型激光共聚焦显微镜。

使用 ML-100 型磨粒磨损试验机测试合金表面耐磨性 (磨损时间 5 min)。实验所用砂纸表面磨粒尺寸为 40 μ m, 载荷为 150 N, 磨损时间为 5 min, 测量试样表面的磨损面积及磨损失重。磨损率计算公式如下:

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{S} \quad (1)$$

其中: ω 为磨损率 mg/mm²; m_1 为磨损前质量 mg;

收稿日期: 2015-07-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51274116); 辽宁省自然科学基金项目 (2014020155)

作者简介: 李 刚, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师, 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000, 电话: 0418-3352431, E-mail: stars2387@vip.sina.com

表 1 实验原料成分及粒度

Material	Purity/%	Particle size/ μm	Impurity concentration, $\omega/\%$
Fe	≥ 99.0	75	$\text{Si} \leq 1, \text{RSO}_4 \leq 0.1, \text{C} \leq 0.1, \text{N} \leq 0.005, \text{Cu} \leq 0.005$
Al	≥ 99.0	75~150	$\text{Fe} \leq 0.17, \text{Si} \leq 0.11, \text{Cu} \leq 0.01$
Cr	≥ 99.0	75	$\text{Ni} \leq 0.03, \text{Cu} \leq 0.02, \text{Mn} \leq 0.02, \text{Fe} \leq 0.02, \text{Sb} \leq 0.01, \text{Zn} \leq 0.004, \text{Ca} \leq 0.03, \text{Mg} \leq 0.015$
Tungsten concentrate	≥ 76.0	115	$\text{SO}_2 \leq 0.05, \text{Ca} \leq 0.1, \text{Mn} \leq 0.08, \text{Sn} \leq 5, \text{Sb} \leq 4$

m_2 为磨损后质量 mg; S 为磨损面积 mm^2 。

采用 HV-50 型维氏硬度计测烧结合金显微硬度, 载荷 20 kg, 保载时间 10 s。在烧结合金表面上测试 3 点, 取其平均值即为合金硬度值。

在 PAR2773 电化学工作站上进行腐蚀性能实验, 测试阴极极化曲线。溶液为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 1 为 Cr 含量 8% 时, 烧结合金的 X 射线衍射图谱。由图可知, 烧结合金中, 物相主要为 Fe_3Al , Al_2O_3 , AlCrFe_2 , Cr_2O_3 及硬质颗粒相 W。通过 $\text{WO}_3 + \text{Al} \rightarrow \text{W} + \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al}$, $\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al} + \text{Cr} + 2\text{Fe} \rightarrow \text{AlCrFe}_2$ 及 $\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ 一系列化学反应, 烧结合金中形成了稳定的 Fe_3Al 基体相, 以及由 Cr 元素固溶在 Fe-Al 基体中形成的第二相 AlCrFe_2 , 产生了由钨精矿粉被 Al 液还原的硬质颗粒相 W, 以及原位自生的棒晶状短纤维 Al_2O_3 ^[12,13] 和氧化物 Cr_2O_3 。

2.2 烧结合金组织形貌

图 2 为不同 Cr 含量 ($x=4, 8, 12$) 时烧结合金的显微组织图。可见, 当 Cr 含量为 8% 时, 烧结合金内部针状组织细小致密, 物相有较好的分散性。由于激光直接注入, 能量较大, 元素扩散活跃, 易产生非平衡性组织, 生成了短纤维 Al_2O_3 ; 富集稳定的 AlCrFe_2 , Cr_2O_3 及单质 W 也会对基体内位错产生钉扎, 尤其是 Cr 元素的固溶强化作用。Fe-Al 金属间化合物及棒晶状 Al_2O_3 等物相是在材料内部原位生成的, 在材料内部分散均匀时, 可以起到短纤维的作用, 对复合材料的强韧化起到非常重要的作用; Cr 等合金元素的加入起到延性颗粒的作用, 形成的 AlCrFe_2 、 Cr_2O_3 及 W 物相使裂纹发生桥连和偏转而起到增韧作用。由显微组织图可知, 这些物相优化了复合材料的结构, 有利于复合材料韧性的提高。根据 Al, Cr 在基体内和合金表面的环境敏感镶嵌能之差^[19], 合金元素在合金中不同区域间的环境敏感镶嵌能之差成为合金元素扩散的驱动力。当 Cr 含量过高时, 合金表面偏聚 Cr, 对 Al 向表面偏聚起限制作用, Al 不再向合金表面扩散。 Al_2O_3 在 Cr 元素的催化下逐渐在内部生长, 合金组织粗大, 且分布不均匀, 形成长纤维与棒状晶粒, 容易割裂基体。

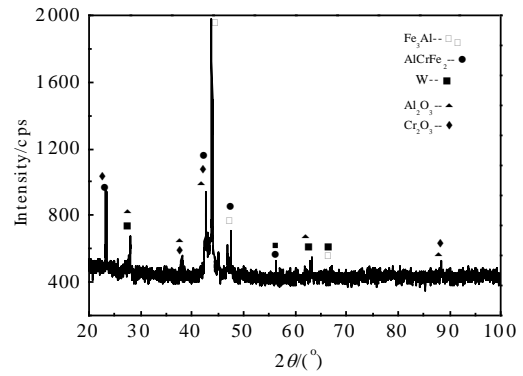


图 1 Fe-Al 烧结合金的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of sintered Fe-Al alloy

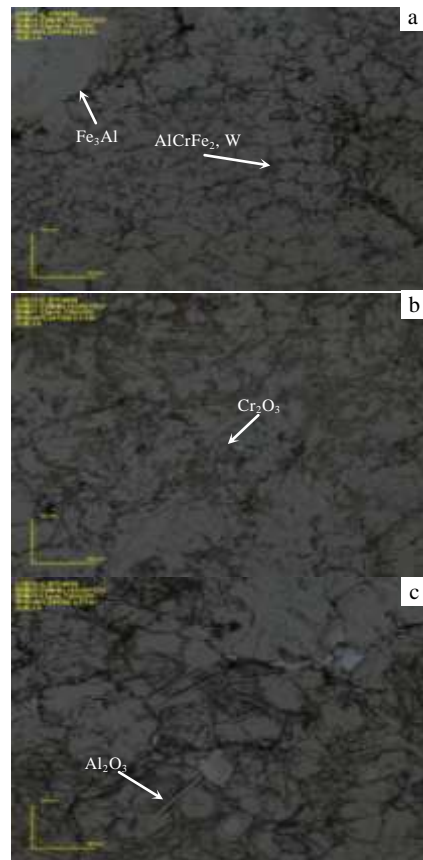


图 2 $\text{Fe}_{50-x/2}\text{Al}_{50-x/2}\text{Cr}_x$ ($x=4, 8, 12$) 合金显微组织
Fig.2 Microstructure of $\text{Fe}_{50-x/2}\text{Al}_{50-x/2}\text{Cr}_x$ alloy: (a) $x=4$, (b) $x=8$, and (c) $x=12$

2.3 硬度测试

图 3 为 Cr 含量对烧结合金的显微硬度影响趋势图。可知,随着 Cr 含量的增加,烧结合金的显微硬度呈上升的趋势。当 Cr 含量为 12% 时,烧结合金硬度最高,为 11 450 MPa。

激光烧结过程中,合金内发生了复杂的化学反应。由图 1 结合图 3 可知,合金物相主要为 Fe₃Al, Al₂O₃, AlCrFe₂, Cr₂O₃ 及硬质颗粒相 W, 被金属间化合物在固化过程中的固液界面捕捉,能够很好地分散在基体里。Cr 含量为 12% 时,合金内部形成粗大的针棒状组织,作为第二相质点能很好的承受载荷,提高了合金的硬度。而 Cr 元素含量低时,对合金固溶强化效果低,合金组织细小分散,对载荷的传递能力低,催化产生的物相少,硬度值相对较低。

2.4 耐磨性能测试

图 4 为 Cr 含量对烧结合金耐磨性能的影响。可知,伴随 Cr 含量的增加,烧结合金的磨损量先降低后升高,耐磨性能先升高后降低。当 Cr 含量达到 8% 时,磨损率相对较低,为 0.38 mg/mm²。

在烧结过程中产生的硬质颗粒相 AlCrFe₂ 及 W 从基体中形核并长大,与基体结合良好;原位自生的 Al₂O₃ 陶瓷相及单质 W,镶嵌在基体上,在磨损过程中,起承载支撑作用。当 Cr 含量较高时,由图 2 可知合金组织粗大,在磨损过程中易产生剥落,产生裂纹源,所以磨损率相对较高。

2.5 耐蚀性能测试

不同 Cr 含量的烧结合金的电化学极化曲线如图 5 所示。烧结合金在相应腐蚀电解液中的自腐蚀电位,腐蚀电流密度由 PowerSuite 腐蚀软件拟合计算得出。表 2 为线性拟合所得的腐蚀动力学参数表。

由图 5 结合表 2 可知,伴随 Cr 含量的增加,烧结合金的自腐蚀电位先增大后减小,腐蚀电流先减小后

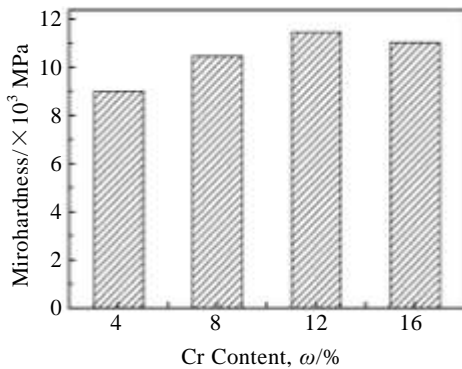


图 3 Cr 含量对烧结合金显微硬度的影响

Fig.3 Influence of the Cr content on the microhardness the samples

增大,在 Cr 含量为 12% 时,自腐蚀电位最大,为 327.643 mV; 腐蚀电流密度最小,为 1.044 mA cm⁻², 腐蚀速率最低。

在 Cr 含量为 12% 时,烧结过程中高温下合金表面形成稳定、具有保护性且慢速生长的氧化膜。氧与 Al 间的亲和力较大(亲和能低)^[20],氧原子容易与 Al 结合生成连续 Al₂O₃ 氧化膜以及产生的 Cr₂O₃ 氧化物也会保护基体不被腐蚀。由于 Al₂O₃ 比 Cr₂O₃ 具有更高的保护性(阻碍离子扩散的能力)^[10]和热力学稳定性,在稳态氧化条件下,Fe-Cr-Al 合金表面形成的保护性氧化膜基本上为 Al₂O₃ 膜。当 Cr 含量过高时,Cr 元素在合金表面偏聚,抑制 Al 向合金表面扩散,氧化膜的横向生长得到有效控制。使得 Al₂O₃ 在 Cr 元

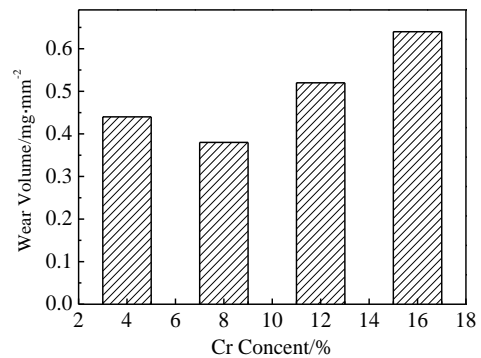


图 4 Cr 含量对烧结合金耐磨性能的影响

Fig.4 Effect of Cr content on the wear-resistance of the samples

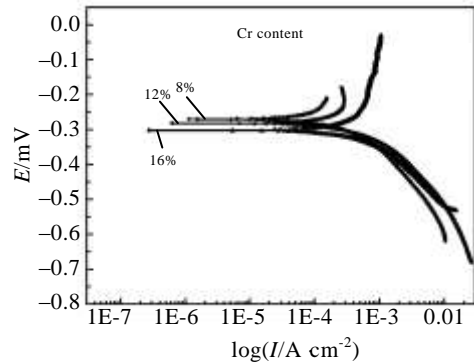


图 5 激光烧结合金的极化曲线

Fig.5 Electrochemistry polarization patterns of sintered alloys with different Cr contents

表 2 线性拟合所得的腐蚀动力学参数表

Table 2 Corrosion dynamics parameters of the linear regression

Cr content, ω/%	E(I=0)/mV	I _{corr} /mA·cm ⁻²
8	-270.054	2.887
12	-327.643	1.044
16	-302.402	1.885

素的催化下逐渐在内部生长, 硬质颗粒发生团聚, 割裂了连续的 Al_2O_3 氧化膜, 同时因 Cr 在合金表面含量较少, 不能形成氧化膜, 只能形成一些氧化物颗粒, 导致耐蚀性下降; 而当 Cr 元素含量较低时, Cr 对 Al_2O_3 氧化膜的催生作用降低, 同时 Cr_2O_3 的产生也相对较少, 导致耐蚀效果低。

3 结 论

1) 烧结合金物相主要为 Fe_3Al , Al_2O_3 , AlCrFe_2 , Cr_2O_3 及硬质颗粒相 W。当 Cr 含量为 8% 时, 烧结合金内部针状组织细小致密, 物相有较好的分散性。

2) 当 Cr 含量为 8% 时, 烧结合金磨损率相对较低, 为 0.38 mg/mm^2 。

3) 当 Cr 含量为 12% 时, 烧结合金硬度最高, 为 11 450 MPa; 自腐蚀电位最大, 为 327.643 mV; 腐蚀电流密度最小, 为 1.044 mA cm^{-2} , 腐蚀速率最低。

参考文献 References

- [1] Qu Shiyao, Wang Xinhong, Zhang Min *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2008, 43(5): 1546
- [2] Song Haixia(宋海霞), Wu Yunxin(吴运新), Gong Qinming(巩前明) *et al.* *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2009, 27(5): 381
- [3] Stoloff N S. *Mater Sci Eng A*[J], 1998, 258(1-2): 1
- [4] Kupka Mrian. *Intermetallics*[J], 2004, 12(3): 295
- [5] Kang Xinting(康新婷), Yang Kun(杨坤), Chi Yudi(迟煜頔) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 823
- [6] Tan Ping(谈萍), Chen Jinmei(陈金妹), Tang Huiping(汤慧萍) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 817
- [7] Jiang Tao(江涛). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(16): 1
- [8] Wang Jian(王建), Tang Huiping(汤慧萍), Xing Jiandong(邢建东) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 545
- [9] Liu C T, Stringer J, Mundy J N. *Intermetallics*[J], 1997, 5(8): 579
- [10] Stoloff N S, Liu C T, Deevi S C. *Intermetallics*[J], 2000, 8(9): 1313
- [11] Bednarczyk I, Kuc D, Niewielski G. *Archives of Mater Sci Eng*[J], 2008, 30(5): 5
- [12] Li Gang(李刚), Yu Junna(于君娜), Tang Mingzhong(唐明忠). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2012, 29(4): 138
- [13] Li Gang(李刚), Yu Junna(于君娜). *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2013, 30(2): 132
- [14] Shi Jun(石军), Zhang Liping(张丽萍), Jin Junze(金俊泽). *Material of Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 1993, 17(6): 12
- [15] Zamanzade M, Vehoff H, Barnoush A. *Acta Materialia*[J], 2014, 69: 210
- [16] Joachim H S, Ruhe H, Heilmaier M *et al.* *Intermetallics*[J], 2010, 18(7): 1 369
- [17] Benjamin B, Michael S, Christoph P *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 235: 773
- [18] Zamanzade, M, Vehoff H, Barnoush A. *Intermetallics*[J], 2013, 41: 28
- [19] Zhang Gouying(张国英), Zhang Hui(张辉), Fang Geliang(方戈亮) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2009, 58(9): 6441
- [20] Bai Yaping, Xing Jiandong, Liu Zhen *et al.* *Intermetallics*[J], 2013, 38: 107

Microstructure and Properties of Laser Sintered $\text{Fe}_{50-x}/2\text{Al}_{50-x}/2\text{Cr}_x$ with Tungsten Concentrate Powders Addition

Li Gang, Han Feng, Ge Shaocheng
(Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In situ tungsten particle reinforced Fe-Al-Cr composites were synthesized by laser induced sintering using $\text{Fe}_{50-x}/2\text{Al}_{50-x}/2\text{Cr}_x$ ($x=4, 8, 12, 16$)+1wt%W concentrate. By OLYMPUS4000, XRD, hardness test, abrasion test and corrosion resistance, the influence of different Cr contents on microstructure and properties of the sintered alloy was investigated. The results show that the sintered alloys are mainly consisted of Fe_3Al , Al_2O_3 , AlCrFe_2 , Cr_2O_3 and W phases. The needle-like microstructure is fine and well dispersed, while the abrasion rate is the lowest, about $0.38 \text{ mg}\cdot\text{mm}^{-2}$, when Cr content is 8%. The hardness and correction resistance of the alloy is the best, when the content of Cr is 12%. The value of hardness, corrosion potential and passivation current density is 11 450 MPa (HV), 327.643 mV and $1.044 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectively.

Key words: Fe-Al intermetallic compound; laser sintering; microstructure; corrosion resistance

Corresponding author: Li Gang, Ph. D., Professor, College of Material Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, P. R. China, Tel: 0086-418-3352431, E-mail: stars2387@vip.sina.com