

超重力熔铸铁基金属陶瓷材料多相运动学特征及其致密化机制

宋月鹏¹, 王 征¹, 王 伟¹, 高东升¹, 李法德¹, 宋占华¹, 杨增朝², 李江涛²

(1. 山东农业大学 山东省园艺机械与装备重点实验室, 山东 泰安 271018)

(2. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

摘 要: 采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ /铁基硬质合金的铝热体系, 超重力熔铸铁基金属陶瓷梯度材料, 分析了超重力场中多相(硬质合金颗粒、 Al_2O_3 陶瓷相及气体相)在高温熔体铁熔体内的运动学特征及其致密化机制。结果表明, 根据 Stocks 定律, 弥散相在高温熔体内的运动速度影响因素主要有颗粒与基体熔体密度差、超重力系数、颗粒半径及温度等, 在一定的超重力系数下, 材料的致密度与气泡尺寸、铁熔体存在时间有关。 V-Fe 和 Cr-Fe 2种颗粒主要集中于金属陶瓷材料的顶端, 沿超重力方向粒子尺寸逐渐减小, 而 Mo-Fe 颗粒主要集中在金属陶瓷材料与 45 钢分界面处, 不同颗粒在材料内的分布状况有较大差异, 这是金属陶瓷材料硬度呈梯度变化的主要原因。

关键词: 铁基金属陶瓷; 超重力熔铸; 运动学特征; 致密化; Stocks 规律

中图分类号: TQ174.75⁺8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2352-06

金属陶瓷梯度材料具有高硬度、高强度、高耐磨性、高韧性等优点而越来越受到国内外学者的广泛关注, 目前已被应用于军事防弹、电力、高铁、航空航天等服役条件极其苛刻的领域^[1,2]。粉末冶金法(PM)、原位反应铸造法和陶瓷预制体金属熔液浸渗法是目前金属陶瓷材料最常见的制备方法^[2], 但是这些制备工艺过程复杂、制备时间长、能耗高、材料性能难以保证。

超重力熔铸通过实现“超重力场与超高温场的强力耦合”, 可以快速、低成本的制备具有良好冶金结合的金属陶瓷梯度材料^[3]。宋月鹏、杨增朝等采用该工艺制备出多种金属陶瓷梯度材料, 与传统方法相比, 钨铜合金梯度材料的布氏硬度超过近 1 倍, 抗弯强度达到 200 MPa 左右^[4,5], (WC/Ni)-Ni 硬质合金复合材料最高硬度(HRA)可达 87HRA, 抗弯强度达 770 MPa^[6], 而现场试验结果表明, 超重力熔铸的 (FeCrVMo)C/Fe 金属陶瓷梯度材料自磨锐切刀具有良好的使用效果, 其主要原因在于, 超重力场中, 不同密度的铁基硬质合金颗粒在基体中的分布存在较大差异, 从而形成了硬度呈梯度分布的切割自磨锐特征^[7], 但是, 对材料成型过程中的多相运动学特征及其致密化机制等内容的研究不够深入。

基于此, 本工作在前期研究的基础上, 通过对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ /铁基硬质合金的铝热体系组分优化设计, 超重力熔铸铁基金属陶瓷梯度材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Al}+(\text{VC}+\text{Cr}_7\text{C}_3+\text{MoC})\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3+(\text{FeCrVMo})\text{C}/\text{Fe}$), 通过理论分析结合材料微观组织结构、成分分布, 对超重力场材料成型过程中多相运动学特征及致密化机制进行分析研究。

1 实 验

采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ /铁基硬质合金颗粒的铝热体系, 工厂产生的氧化铁皮(主要成分为 Fe_3O_4)进行粉碎过筛成粒度 150~300 μm 粉末, 按 $3\text{Fe}_3\text{O}_4+8\text{Al}=4\text{Al}_2\text{O}_3+9\text{Fe}$ 铝热反应式确定 Al 粉比例, 同时添加粒度为 100~200 μm 的铁基硬质合金颗粒, 根据前期研究结果, 各组分相对含量(质量分数, %)为: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ 铝热剂 85%, 3%的 V-Fe、3%的 Mo-Fe、4%的 Mn-Fe 及 5%的 Cr-Fe, 在超重力熔铸设备的模具底部安放 10 mm 厚 45#钢板, 上层放置铝热剂反应原料。超重力熔铸的超重力系数为 1000, 稳定旋转后点火, 铝热剂发生剧烈反应, 在钢板表面熔铸一层厚度为 20~30 mm 的金属陶瓷梯度材料。

采用 TH51 型显微硬度计对梯度材料显微组织进

收稿日期: 2019-07-15

基金项目: 国家十三五智能农机装备重点研发计划项目(2016YFD0701701); 山东省自然科学基金(ZR2019MEE092); 山东省现代农业产业技术体系果品产业创新团队资金(SDAIT-06-12, SDAIT-06-1)

作者简介: 宋月鹏, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 山东农业大学机械与电子工程学院, 山东 泰安 271018, 电话: 0538-8246109, E-mail: uptonsong@163.com

行硬度测量,利用 Caikon-4XCE 型金相显微镜进行组织观察并照相,采用扫描电镜 (SEM, HITACHIS-4300) 结合能谱 (EDS) 仪进行材料显微组织形貌观察及微区成分分析。

2 结果与分析

2.1 超重力场中高温熔体内颗粒(液滴)的运动学分析

超重力熔铸技术的实质是采用高放热铝热反应体系在旋转形成的超重力场中燃烧,形成高温多相混合熔体,而后在离心力作用下发生多相分离并致密化,最后凝固成新型材料的过程^[3]。文献[8]介绍,超重力场对体系燃烧过程具有显著影响,如对于 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 体系,燃烧速度随着超重力系数的增加而增加,当超重力系数为 500 时可达 20 mm/s,几乎是静态的 4 倍,这是由于离心力强化了铝热反应过程中能量/物质的传递与渗透,使得反应加剧,反应速度将得到大幅度提高。另外,由于燃烧速度较快,散失热量较少,与静态燃烧相比,其燃烧温度更接近于绝热温度^[9]。

前期研究表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}$ /铁基硬质合金铝热体系的绝热温度为 3148.2 K(Fe 的沸点)^[7],超重力场中具有极高的燃烧速度。因此,产物中多相(金属 Fe、陶瓷 Al_2O_3 、铁基硬质合金颗粒及气相)相互运动过程的持续时间则取决于弥散相在熔体基体的运动速度,由于陶瓷产物 Al_2O_3 的熔点为 2054 °C,高于产物 Fe 的熔点 1535 °C。因此,超重力熔铸过程中,陶瓷相 Al_2O_3 、铁基硬质合金颗粒及气相为弥散相,而金属高温熔体 Fe 为基体相,同时考虑到超重力远大于自身重力,因此,可将自身重力忽略,其运动学模型如图 1 所示。

假设:熔体中的弥散相颗粒为球形,可在瞬时达到最大速度并且在熔体中运动速度恒定,熔融相的密度不发生变化,同时不考虑克利奥利效应,则弥散相颗粒在高温铁熔体内运动速度符合 Stocks 规律,将满

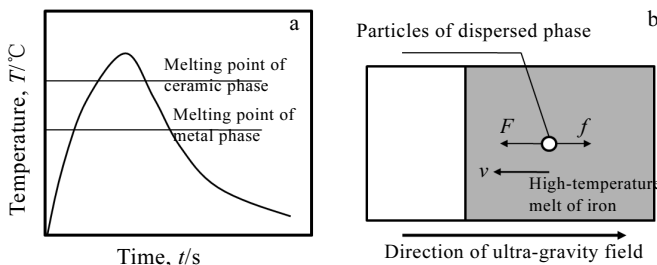


图 1 超重力场中颗粒运动模型典型燃烧合成动力学曲线及颗粒在高温熔体中运动学模型

Fig.1 Particles movement models in ultra-gravity field: (a) kinetic curve of combustion synthesis and (b) particles movement model in high-temperature melt

足以下公式^[10]:

$$6\pi\eta vr = \frac{4}{3}\pi(\rho_1 - \rho_2)agr^3 \quad (1)$$

整理后,可以得到:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) agr^2}{\eta} \quad (2)$$

式中: v 为弥散相在熔体内的运动速度, m/s; r 为弥散相半径, m; a 为超重力系数,无量纲,就本研究而言为 1000; g 为重力加速度, 9.8 m/s²; ρ_1 为基体相(铁熔体)密度, 7.138×10³ kg/m³; ρ_2 为弥散相密度, kg/m³; η 为铁熔体基体相动力粘度, Pa·s。

森田善一郎等给出了铁熔体粘度 η 与其绝热温度 T (K)间的经验公式^[11]:

$$\ln \eta = 5.590 \times 10^3 / T - 8.064 \quad (3)$$

由公式(2)、(3)可得:

$$v = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) agr^2}{\exp(5.590 \times 10^3 / T - 8.064)} \quad (4)$$

由公式(4)可以看出,颗粒在高温熔体内的运动速度影响因素有:颗粒与基体熔体密度差;超重力系数、颗粒半径及温度等,以陶瓷相 Al_2O_3 产物为例,其在铁熔体内运动速度与温度关系极为密切,温度越高,铁熔体粘度越小,结晶颗粒(或陶瓷液滴)运动速度越大,同时,陶瓷相结晶颗粒(或陶瓷液滴)半径 r 越大,其运动速度也越大,如图 2a 所示。同理,在一定温度 (2300 K) 下,运动速度随氧化铝颗粒半径 r 的增大而增加,如图 2b 所示。

2.2 超重力熔铸铁基金属陶瓷过程中硬质合金颗粒运动学特征

超重力熔铸金属陶瓷梯度材料,根据前期研究结果,该体系绝热温度为 3148.2 K^[7],超重力场中高温铁基熔体产物内各弥散相的物性参数如表 1 所示^[12]。

采用 W-Re 合金测温探头(测量温度范围 ≤ 2500 °C),将探头处于金属陶瓷材料中心位置,超重力场中实际测得铁基金属陶瓷制备过程中的温度变化曲线,如图 3 所示。

由图 3 可以看出,测定的温度变化曲线最高温度为 2438 °C,考虑到超重力场中的非绝热条件,因此,该曲线是有一定可靠性的。对于产物 Al_2O_3 陶瓷,在其结晶温度 2054 °C 附近,温度变化不大,这是由于 Al_2O_3 陶瓷结晶过程中释放出结晶潜热所致,结晶持续时间大约在 4 s,由最高温度到氧化铝结晶结束的时间约为 5 s,而铁熔体存在的时间大约在 15 s。需要说明的是,金属陶瓷材料边缘处由于散热较快,因此,铁熔体存在时间将更短,这对于弥散相颗粒在基体内的运动学特征及其分布具有显著的影响。

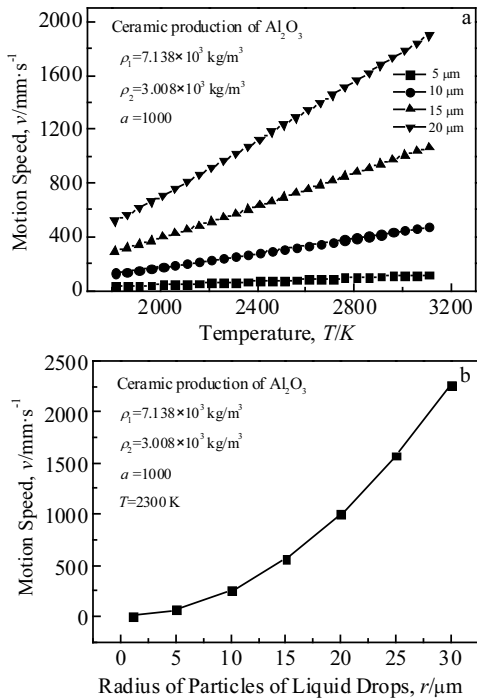


图 2 超重力场中颗粒或液滴的运动速度影响因素

Fig.2 Influence factors of particles or liquid drops motion speed in ultra-gravity field: (a) V - T and (b) V - r

表 1 弥散相的物性参数

Table 1 Physical properties parameter of dispersed phase^[12]

Parameter	Al ₂ O ₃	Gas phase	V-Fe	Mo-Fe	Cr-Fe	Mn-Fe
Density/ $\times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	3.008	1.29×10^{-3}	7.0	9.0	6.9	7.81
Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	2054	-	1550~ 1650	~1700	1520~ 1550	~1300

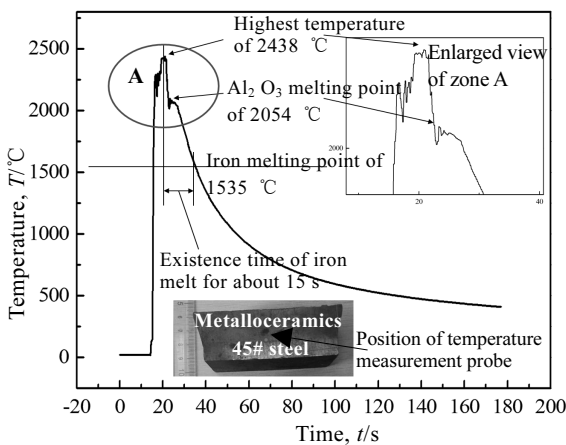


图 3 铁基金属陶瓷超重力熔铸过程中的温度变化曲线

Fig.3 Temperature variation curves of iron-based metaloceramics in the preparation process of combustion synthesis casting under an ultra-gravity field

金属陶瓷材料的厚度为20~30 mm，铁基硬质合金颗粒半径为50~100 μm ，由于铁基硬质合金颗粒熔点较低（如表1所示），因此，高温铁熔体会使得这些颗粒表面熔化而导致半径变小，根据前期金相组织结构分析，V-Fe与Cr-Fe颗粒半径为5~15 μm ，Mo-Fe颗粒半径为10~20 μm ，如图 4 所示。图中A区显微组织形貌的颗粒是Cr-Fe，B区为V-Fe，其硬度高于基体材料。

同时还需注意到，硬质合金颗粒沿着超重力方向排列，与铁基体实现了良好的冶金结合，这对于材料性能提高是极为有利的。基体为枝晶组织，呈显著的择优取向特征，宋月鹏、裴军等在研究超重力熔铸不同功能材料时，均得到此类形态的组织结构^[9,10,13,14]。另外，检测结果表明，金属陶瓷材料内，并未发现Mn-Fe颗粒，这主要是由于该合金熔点最低（约 1300 $^{\circ}\text{C}$ ），极易被高温高热铝热剂反应后的铁熔体产物熔化而存在于基体内，导致基体硬度高于纯铁硬度。

假设弥散相颗粒在铁熔体内运动速度恒定^[10]，则根据公式(4)可以获得颗粒移动距离 s 与时间 t 的关系：

$$s = \frac{2}{9} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2) a g r^2}{\exp(5.590 \times 10^3 / T - 8.064)} t \quad (5)$$

考虑到铁的熔点为 1535 $^{\circ}\text{C}$ (1808 K)，在此温度下结晶过程中颗粒移动受到较大阻碍。因此，选取 1810 K 时铁熔体的粘度，可以获得不同粒径颗粒在铁熔体内移动时间 t 与距离 s 之间的关系如图 5 所示。

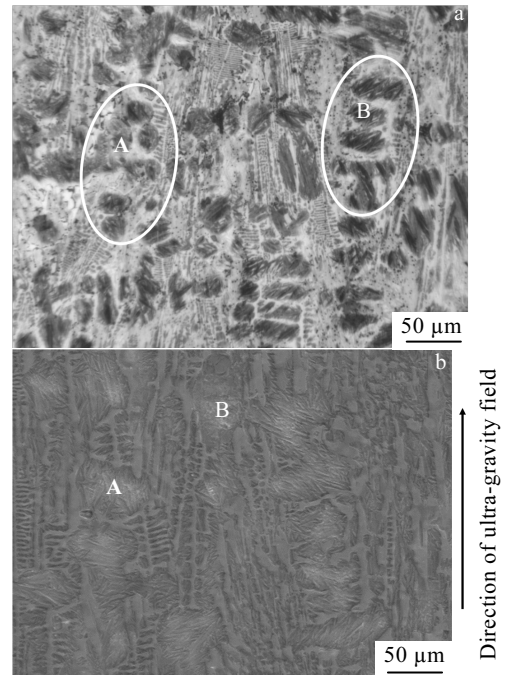


图 4 金属陶瓷梯度材料中硬质合金颗粒分布情况

Fig.4 OM (a) and SEM (b) for the distribution of cemented carbide in iron-based metaloceramics

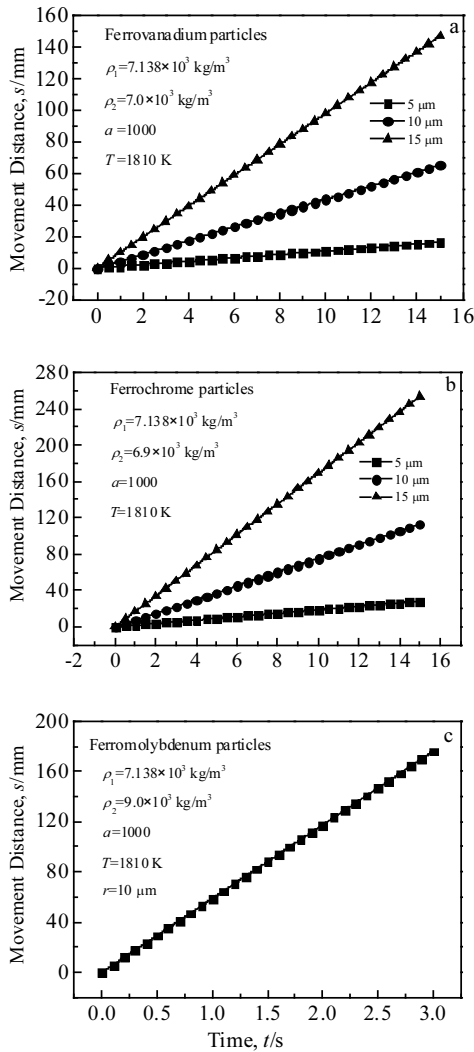


图 5 不同粒径颗粒在铁熔体内的运动学特性

Fig.5 Movement characteristics for different radius particles in high-temperature iron melt: (a) ferrovanadium particles, (b) ferrochrome particles, and (c) ferromolybdenum particles

图中显示，硬质合金颗粒半径越大，在超重力铁熔体内移动距离越远，由于 V-Fe 和 Cr-Fe 密度均小于铁熔体，因此，这 2 种颗粒主要集中于金属陶瓷材料的顶端，且顶部颗粒尺寸较大，沿超重力方向粒子尺寸逐渐减小，但对于 Mo-Fe 颗粒，密度大于铁熔体，将沿超重力方向移动，对于 10 μm 的 Mo-Fe 颗粒，1 s 内就可以移动 20 mm（如图 5c 所示），由于粒径越大，运动速度越大，大于 10 μm 的 Mo-Fe 颗粒移动的距离更远，因此该类颗粒主要集中在金属陶瓷材料与 45 钢分界面处，SEM 结合 EDS 面扫描及线扫描结果也证实了这一点，如图 6a 所示，金属陶瓷/45 钢界面处呈圆球或椭球状。

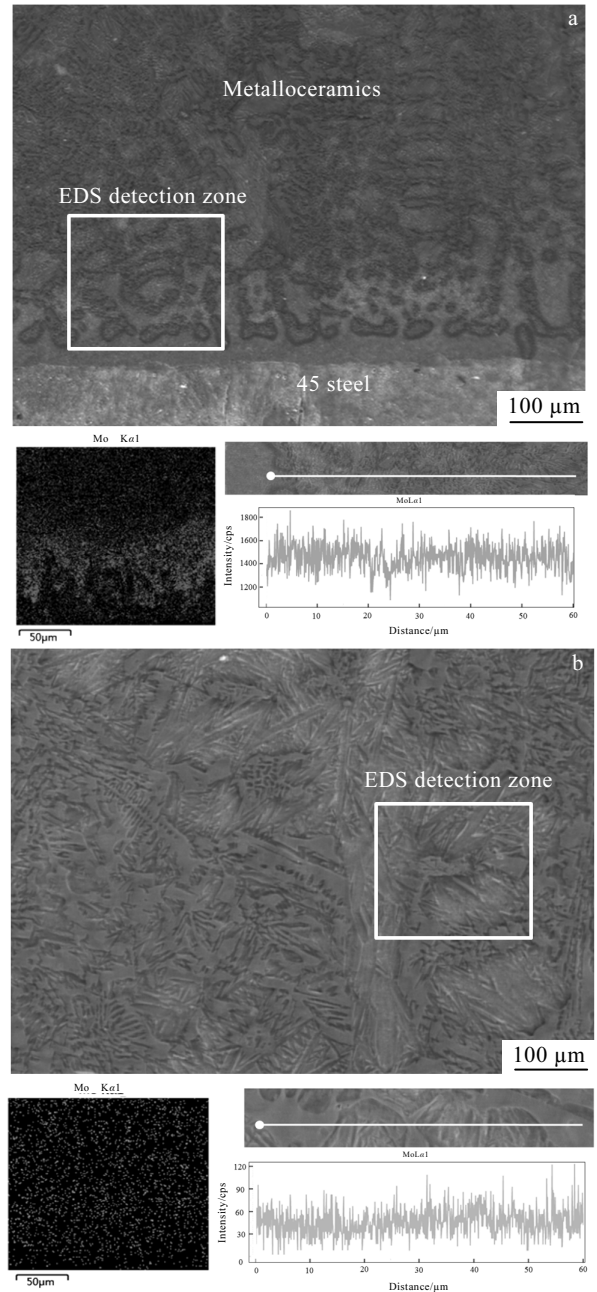


图 6 金属陶瓷/45 钢界面及金属陶瓷心部 Mo-Fe 颗粒 EDS 分布特征

Fig.6 EDS distribution characteristics of ferromolybdenum particles: (a) interface between metallogeramics and 45 steel; (b) centre position of metallogeramics

SEM 结合 EDS 面扫描及线扫描结果表明，金属陶瓷的心部及顶端没有检测出 Mo-Fe 颗粒的存在，图 6b 为金属陶瓷材料心部的检测结果。由此说明，硬质合金颗粒在高温铁熔体内的运动学分析具有较高的可靠性。因此，可以认为高硬铁基合金颗粒沿超重力方向呈线性排列且与基体冶金结合，由于密度及熔

点不同，不同颗粒在复合材料内的分布状况有较大差异，这是金属陶瓷材料硬度呈梯度变化的主要原因^[7]。

2.3 超重力熔铸铁基金属陶瓷材料的致密化机制

原料粉末通过冷压成素坯后，存在大量孔隙，超重力熔铸过程中，由于反应速度极快，孔隙内的有些气体来不及排除而被包裹入混合熔体中形成小气泡，由于金属/陶瓷熔体分离过程较快，在金属/陶瓷熔体分离中有些小气泡来不及排出而留在金属陶瓷熔体内，而后在超重力作用下这些小气泡必然会从熔体中移动并排出熔体外^[10]，由此超重力熔铸的金属陶瓷完成致密化，性能得到进一步提高。

材料的致密化过程即为小气泡排出高温熔体的过程，小气泡在高温铁熔体内运动速度也符合 Stocks 规律，根据公式 (5)，超重力场中不同粒径的小气泡移动距离与时间的关系如图 7 所示。

由图可以看出，高温铁熔体内气泡的半径越小，移动的距离越短，在铁熔体存在的时间内，来不及排出即被凝固在基体内，形成弥散分布的孔洞，这些孔洞对金属陶瓷材料力学性能产生极为不利的影 响。结果还显示，当小气泡的半径大于 5 μm 时，0.4 s 即可移动 22 mm，因此对于大尺寸气泡，完全可以在材料顶部还未结晶时逸出，这对于材料致密性是极为有利的。

还需说明的是，多个小气泡在高温铁熔体内运动时，可能汇聚成较大的气泡，金相组织分析结果表明，超重力熔铸的金属陶瓷材料顶部会形成较多的气孔缺陷，而在金属陶瓷底部与 45 钢交界处，几乎没有气孔存在，进一步研究发现，边缘部位由于散热较快，温度降低速度较大，铁熔体存在时间短，气孔缺陷较多，而材料的中心位置致密程度较高。图 8 为金属陶瓷材料顶端气孔的宏观形貌。其中，图 8 右侧照片为 A 部位气孔的形貌。由图 8 左侧照片中显示，超重力场使

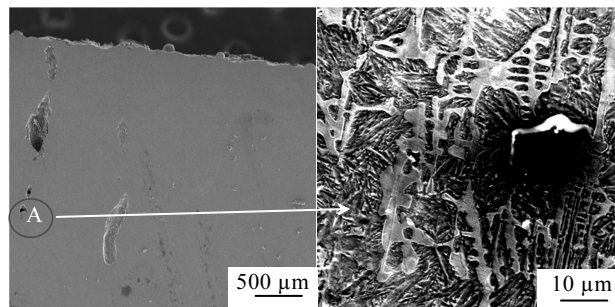


图 8 金属陶瓷材料顶端气孔形貌

Fig.8 Porosities micromorphologies in the top of metalceramics

得顶端气孔沿离心力方向被拉长呈扁条状，沿超重力场方向，气孔尺寸将逐渐减小。

3 结 论

1) 超重力熔铸铁基金属陶瓷梯度材料成型过程中，弥散相铁基硬质合金颗粒在高温熔体内的运动符合 Stocks 规律，在高温铁熔体内运动速度为

$$v = \frac{2}{9} \frac{(\rho_1 - \rho_2) a g r^2}{\exp(5.590 \times 10^3 / T - 8.064)}$$

2) 硬质合金颗粒半径及颗粒与基体熔体密度差越大，在高热铁熔体内移动距离越远，V-Fe 和 Cr-Fe 2 种颗粒主要集中于金属陶瓷材料的顶端，且顶部颗粒尺寸较大，沿超重力方向粒子尺寸逐渐减小，而 Mo-Fe 颗粒主要集中在金属陶瓷材料与 45 钢分界面处。不同颗粒在材料内的分布状况有较大差异，这是金属陶瓷材料硬度呈梯度变化的主要原因。

3) 在一定的超重力系数下，材料的致密度与气泡尺寸、铁熔体存在的时间有关，气泡的半径越大，铁熔体（液相）存在的时间越长，则材料越致密。

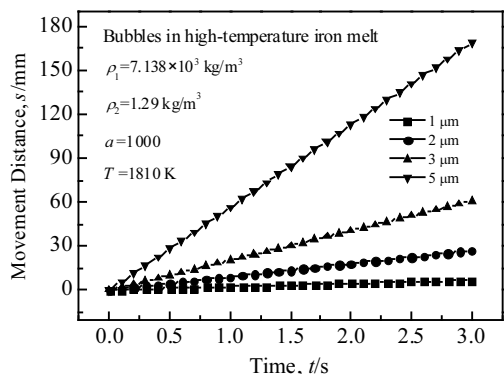


图 7 不同粒径小气泡在铁熔体内的运动学特性

Fig.7 Movement characteristics for different radius bubbles in high-temperature iron melt

参考文献 References

[1] Liu Jian, Li Juan, Xu Chengying. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*[J], 2014(7): 55
 [2] Chen Weiping(陈维平), Yang Shaofeng(杨少峰), Han Mengyan(韩孟岩). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2010, 20(2): 257
 [3] Liu Guanghua, Li Jiangtao, Chen Kexin. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 39: 90
 [4] Song Yuepeng, Li Qian, Li Jiangtao et al. *Metal and Materials International*[J], 2014, 20(6): 1145
 [5] Sun Xiangming(孙祥鸣), Song Yuepeng(宋月鹏), Gao Dongsheng(高东升) et al. *Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*[J], 2013, 30(4): 136

- [6] Yang Zengchao(杨增朝), Liu Guanghua(刘光华), Xu Lihua(徐利华) *et al. Functional Materials*(功能材料)[J], 2013, 44(18): 2710
- [7] Song Yuepeng(宋月鹏), Gao Xue(高雪), Li Fade(李法德) *et al. Scientia Sinica Technologica*(中国科学: 技术科学)[J], 2018, 48(1): 94
- [8] Wang L L, Munir Z A, Maximov Y M. *Journal of Materials Science*[J], 1993, 28: 3693
- [9] Song Yuepeng(宋月鹏). *Postdoctoral Research Report of Technical Institute of Physics and Chemistry (TIPC), Chinese Academy of Sciences*(中国科学院理化技术研究所博士后研究报告)[R]. Beijing: CAS, 2009
- [10] Pei Jun(裴军). *Thesis for Doctorate* (博士论文)[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2009
- [11] Morita shinichiro(森田善一郎), Yang Kenu(杨克努). *Iron & Steel*(钢铁)[J], 1982(2): 54
- [12] Gao Xue(高雪). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2018
- [13] Song Yuepeng(宋月鹏), Li Jiangtao(李江涛), Pei Jun(裴军) *et al. Hot Working Technology*(热加工技术)[J], 2008, 37(18): 4
- [14] Pei Jun, Li Jiangtao, Liu Guanghua *et al. Journal of Alloy and Compounds*[J], 2007, 476(1-2): 854

Multiphase Kinematics Characteristics and Densification Mechanism of Iron-based Metalloceramics Functionally Gradient Materials via Combustion Synthesis Infiltration Under a Ultra-gravity Field

Song Yuepeng¹, Wang Zheng¹, Wang Wei¹, Gao Dongsheng¹, Li Fade¹, Song Zanhua¹, Yang Zengchao², Li Jiangtao²

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Horticultural Machineries and Equipments, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

(2. Institute of Physical and Chemical Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Iron-based metalloceramics functionally gradient material (FGM) was prepared by combustion synthesis casting under an ultra-gravity field through using thermite system with Fe₃O₄/Al/Fe-based cemented carbide. Multiphase kinematics characteristics and densification mechanism of cemented carbide particles in ultra-gravity field were explored. The results indicate that based on the Stocks rules, the effect on motion speed of particles in high-temperature melts is determined by density variation between the particles and melt, ultra-gravity coefficient, radius of particles, temperature and so on. Under a certain ultra-gravity coefficient condition, material density is related to bubble size and existing time of iron melt. On the top of the material, there are mainly two kinds of particles of ferrovanadium and ferrochrome, whose size will decrease along the direction of ultra-gravity field. However, ferromolybdenum mainly gathers in the interface between FGM and 45 steel. The most discrepancies of distribution characteristics for different particles are exhibited because of their difference of density and melting point. It leads to the gradient variation of hardness distribution for the FGM.

Key words: iron-based metalloceramics; combustion synthesis casting under an ultra-gravity field; kinetics characteristics; densification; Stocks rule

Corresponding author: Li Fade, Ph. D., Professor, College of Mechanical and Electronic Engineering/Shandong Provincial Key Laboratory of Horticultural Machineries and Equipments, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, P. R. China, Tel: 0086-538-8246106, E-mail: lifade@sdau.edu.cn