

DOI: 10.11973/jxgccl201902010

铬元素添加形式对粉末冶金烧结 Fe-2Cu-3Cr-0.8C 合金组织和性能的影响

程璐,程继贵,陈闻超,徐家兵,陈鹏起

(合肥工业大学材料科学与工程学院,安徽省粉末冶金工程技术研究中心,合肥 230009)

摘要: 分别以纯铬粉、商用低碳 Cr-Fe 粉、自制机械合金化 Cr-Fe 粉等 3 种形式将铬元素引入到原料粉中,经 700 MPa 压制成型和 1 200 °C 烧结 1.5 h 后制备得到 Fe-2Cu-3Cr-0.8C 合金,研究了铬元素添加形式对合金显微组织和性能的影响。结果表明:不同铬添加形式下,烧结试样的组织均以珠光体为主,同时含有少量铁素体和碳化物,其中添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的组织均匀,珠光体含量较多,致密程度较高,烧结密度为 $7.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的综合力学性能最佳,硬度为 95 HRB,抗拉强度为 448 MPa,拉伸断口形貌主要为韧窝,其断裂形式是以韧性断裂为主的韧-脆混合断裂;添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的腐蚀质量损失最小,耐腐蚀性能最好。

关键词: 粉末冶金烧结;铬元素;力学性能;显微组织

中图分类号: TF125

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2019)02-0047-06

Effects of Chromium Addition Forms on Microstructure and Properties of Powder Metallurgy Sintering Fe-2Cu-3Cr-0.8C Alloy

CHENG Lu, CHENG Jigui, CHEN Wenchao, XU Jiabing, CHEN Pengqi

(Engineering Research Center of Power Metallurgy of Anhui Province, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Chromium element was added into raw material powder in the forms of pure Cr powder, commercial low carbon Cr-Fe powder and self-made mechanically alloyed Cr-Fe powder, respectively. The powders were pressed at 700 MPa and sintered at 1 200 °C for 1.5 h, and then Fe-2Cu-3Cr-0.8C alloy was obtained. The effects of chromium addition forms on the microstructure and properties of the alloy were studied. The results show that the microstructures of sintered samples were composed of pearlite and a small amount of ferrite and carbides with different adding forms of chromium. When added with the mechanically alloyed Cr-Fe powder, the sintered sample showed a homogeneous microstructure, and had relatively more pearlite; the sample had a relatively high compact degree with the sintering density of $7.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; the sintered sample had excellent comprehensive mechanical properties with the hardness of 95 HRB and tensile strength of 488 MPa; the morphology of tensile fracture was mainly dimple, and the fracture form was a ductile-brittle mixed fracture with ductile fracture as the main fracture; the sample had the least corrosion mass loss, indicating that the sample had the best corrosion resistance.

Key words: powder metallurgy sintering; chromium element; mechanical property; microstructure

0 引言

现代工业的快速发展对机械零件用铁基粉末冶金材料提出了更高的要求。通过添加合金元素实现合金化是提高铁基粉末冶金材料性能,如强度、硬

收稿日期:2017-11-12;修订日期:2018-12-12

作者简介:程璐(1993—),女,安徽安庆人,硕士研究生

通信作者(导师):程继贵教授

度、韧性、淬硬性的有效手段之一^[1-2]。铬是铁基粉末冶金材料中常用的合金元素之一,其成本低廉,回收利用率高,因此高性能含铬铁基粉末冶金材料的研究与开发受到了广泛的重视^[3-4]。铬可以固溶于合金基体中达到固溶强化效果,同时铬与碳的亲合力强,容易在扩散过程中形成合金渗碳体而阻碍碳的扩散,从而细化珠光体^[5-7]。但是,铬对氧较为敏感,在粉末冶金制备工艺中容易形成难以还原的含铬氧化物,因此其应用受到一定的限制。研究表明,改变合金元素的添加形式可以优化材料的显微组织和性能。HÖGANÄS 公司开发出了添加铬元素的高性能合金钢粉,这类合金粉经烧结后具有良好的强度和硬度^[8];张林祥等^[9]和周建仁^[10]将预扩散处理得到的 Cr-Fe 合金粉加入原料粉中,发现铁基粉末

冶金材料的组织和性能均有明显改善。目前,铬元素的添加方式有很多,例如单质铬元素、母合金、不同条件下得到的 Cr-Fe 合金粉末等。为了研究铬添加方式对粉末冶金烧结 Fe-Cu-C-Cr 系合金组织和性能的影响,作者分别以纯铬粉、商用低碳 Cr-Fe 粉以及自制的机械合金化 Cr-Fe 粉末的形式将铬元素引入到原料粉中,采用粉末冶金方法制备 Fe-2Cu-3Cr-0.8C 合金,研究了不同铬添加形式下合金的显微组织和性能,以期获得性能更加优良的含铬铁基粉末冶金材料。

1 试样制备与试验方法

试验原料的成分、规格和产地如表 1 所示,其中硬脂酸锌为润滑剂。

表 1 试验使用的主要原料

Table 1 Main raw materials used in the experiment

名称	成分	规格	生产厂家
还原铁粉	Fe	MHF,100,270	马钢粉末冶金公司
铜粉	Cu	工业级	六安市晖润材料有限公司
石墨粉	C	化学纯	上海德港石墨制品公司
纯铬粉	Cr	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
低碳 Cr-Fe 粉	Cr-30%Fe(质量分数)	工业级	瑞典赫格纳斯公司
机械合金化 Cr-Fe 粉	Cr-30%Fe(质量分数)		自制
硬脂酸锌	Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	中国宿州化学试剂厂
氢气	H ₂	高纯	南京晨虹氢业有限公司

按照 Fe-2Cu-3Cr-0.8C(质量分数,%)的化学成分计量比称取原料粉,同时加入质量分数 0.6% 的硬脂酸锌,然后在双锥形混料机中混合 1 h,其中铬元素分别以纯铬粉、低碳 Cr-Fe 粉以及自制机械合金化 Cr-Fe 粉的形式加入;将混合均匀后的粉体在液压机上压制成型,压力为 700 MPa,之后将压坯置于管式炉中于 H₂ 气氛中在 1 200 °C 下烧结 1.5 h。

用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD)对机械合金化 Cr-Fe 粉、低碳 Cr-Fe 粉、纯铬粉进行物相分析;采用阿基米德排水法测烧结试样密度;采用 HRD-150 型洛氏硬度计测洛氏硬度;烧结试样经打磨、抛光,采用体积分数 3% 的硝酸酒精溶液腐蚀后,在 MR3000 型光学显微镜下观察显微组织;按照 ISO 2740—2008,在烧结试样上截取标距为 15 mm 的拉伸试样,采用 CMT-5000 型万能材料试验机测抗拉强度;用 Sigma 500 型扫描电镜(SEM)观察机械合金化 Cr-Fe 粉、低碳 Cr-Fe 粉、纯铬粉的微观形貌和烧结试样的拉伸断口形貌,并用附带的能谱仪

(EDS)进行微区成分分析。

采用金属材料均匀腐蚀全浸试验方法研究烧结试样的耐腐蚀性能。在室温环境中,将烧结试样完全浸入浓度为 3.5 mol·L⁻¹、pH 为 3~4 的稀盐酸溶液中,试验时间分别为 2,4,6,8 h,腐蚀结束后用蒸馏水冲洗试样表面 2~3 次,烘干。采用电子天平称取腐蚀试验前后试样的质量,以腐蚀质量损失来表征其耐腐蚀性能^[11-12]。

2 试验结果与讨论

2.1 含铬原料粉的微观形貌及物相组成

由图 1 可以看出:纯铬粉的形状不规则,粒度分布不均匀;低碳 Cr-Fe 粉较粗,但粒度分布均匀;机械合金化 Cr-Fe 粉较细小,出现了部分团聚现象。

由图 2 可以看出:纯铬粉的物相为单质铬,其 XRD 谱与纯铬的标准 XRD 谱(PDF No.06-0694)相吻合;低碳 Cr-Fe 粉、机械合金化 Cr-Fe 粉的物相均为铁铬固溶体,其 XRD 谱与铁铬固溶体的标准 XRD 谱

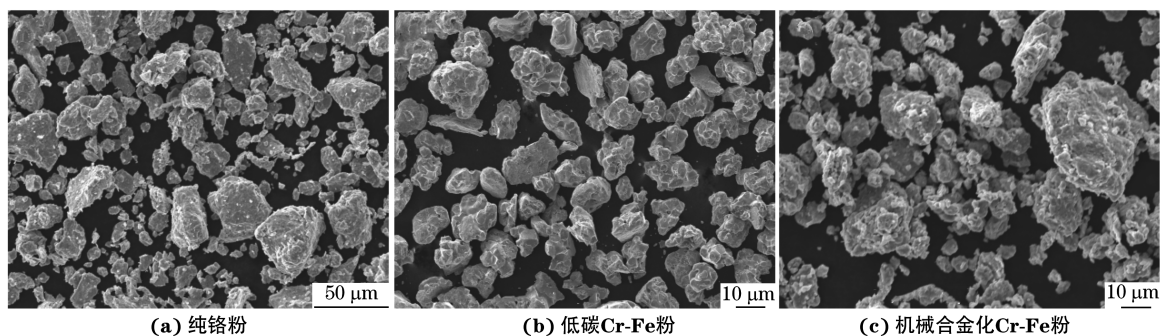


图1 3种含铬原料粉的SEM形貌

Fig.1 SEM morphology of three raw material powders containing chromium: (a) pure Cr powder; (b) low carbon Cr-Fe powder and (c) mechanically alloyed Cr-Fe powder

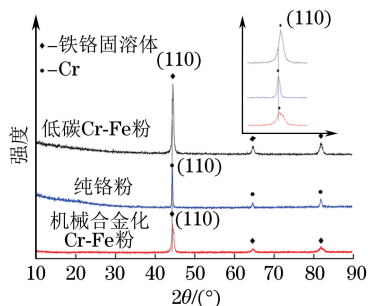


图2 3种含铬原料粉的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of three raw material powders containing chromium

(PDF No.34-0396)相对应;低碳 Cr-Fe 粉、机械合金化 Cr-Fe 粉的(110)面衍射峰相对于纯铬粉均向右偏移,并且衍射峰变宽^[13]。由于铁原子半径大于铬原子的,当铁与铬形成固溶体时,晶格尺寸减小,因此衍射峰向右偏移。根据谢乐公式^[14]计算晶粒尺寸,计算公式为

$$D = \frac{K\gamma}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸; K 为常数; γ 为X射线波长,取0.154 056 nm; β 为试样衍射峰半高宽; θ 为衍射角。

由式(1)计算可知,纯铬粉、低碳 Cr-Fe 粉、机械合金化 Cr-Fe 粉的晶粒尺寸分别约为20.70,35.08,18.27 nm,晶粒均为纳米晶。

2.2 铬添加形式对密度的影响

由图3可以看出,添加低碳 Cr-Fe 粉成型的压坯和烧结试样的密度最小,添加纯铬粉的次之,添加机械合金化 Cr-Fe 粉的最大。压坯密度与原料粉的压缩性有关,因此主要受原料粉的化学成分、颗粒硬度、颗粒形状、粒度等因素的影响^[15]。低碳 Cr-Fe 粉末的粒径大,且由于铁中固溶了铬并含有微量的碳,颗粒硬度较高,导致混合粉的压缩性能变差,因此压坯和

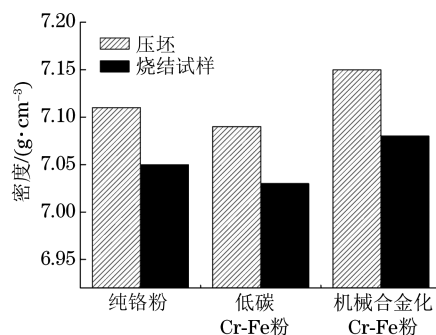


图3 不同铬添加形式下压坯和烧结试样的密度

Fig.3 Green density and sintered sample density with different chromium addition forms

烧结试样的密度最小。纯铬粉的粒度较小,塑性较好,在相同铬添加量下,所需添加纯铬粉的体积较小,因此添加纯铬粉的混合粉的压缩性能较好,其压坯和烧结试样的密度较大。由于机械合金化 Cr-Fe 粉的粒径最小,混合粉的压缩性能最好,因此压坯和烧结试样的密度最大。

2.3 铬添加形式对显微组织的影响

由图4和图5可知:不同铬添加形式下,烧结试样的组织均以珠光体为主,同时含有少量铁素体和碳化物;添加纯铬粉烧结试样的组织由细小的珠光体与粗片状珠光体组成,同时存在铬团聚区域,说明铬元素的扩散能力较弱;添加低碳 Cr-Fe 粉烧结试样的组织中能明显观察到较大的孔洞,且存在较多的铬团聚区域,说明烧结时铬未能充分扩散;添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样组织中的珠光体较多,烧结试样的致密程度较高,组织均匀。

2.4 铬添加形式对力学性能的影响

由表2可以看出,添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的综合力学性能最好,其抗拉强度为448 MPa,硬度为95 HRB,而添加低碳 Cr-Fe 粉烧结试样的硬度高达97 HRB,但其抗拉强度仅为353 MPa。

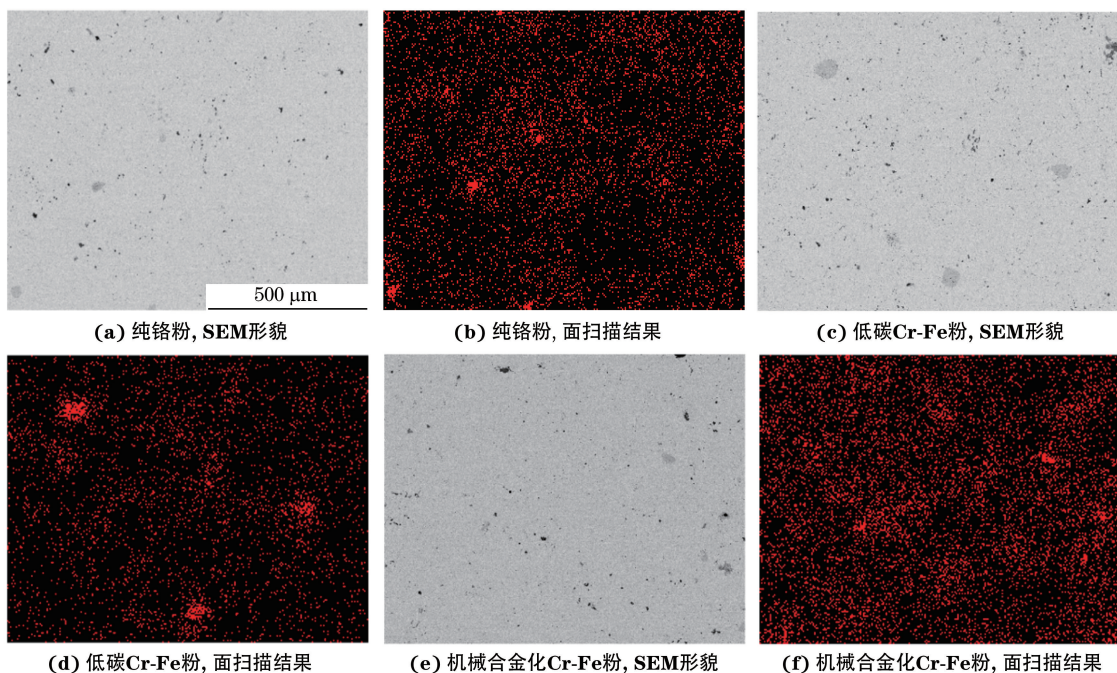


图4 不同铬添加形式下烧结试样的SEM形貌及铬元素面扫描结果

Fig.4 SEM morphology (a, c, e) and surface scanning results of chromium element (b, d, f) of sintered samples with different chromium addition forms: (a-b) pure Cr powder; (c-d) low carbon Cr-Fe powder and (e-f) mechanically alloyed Cr-Fe powder

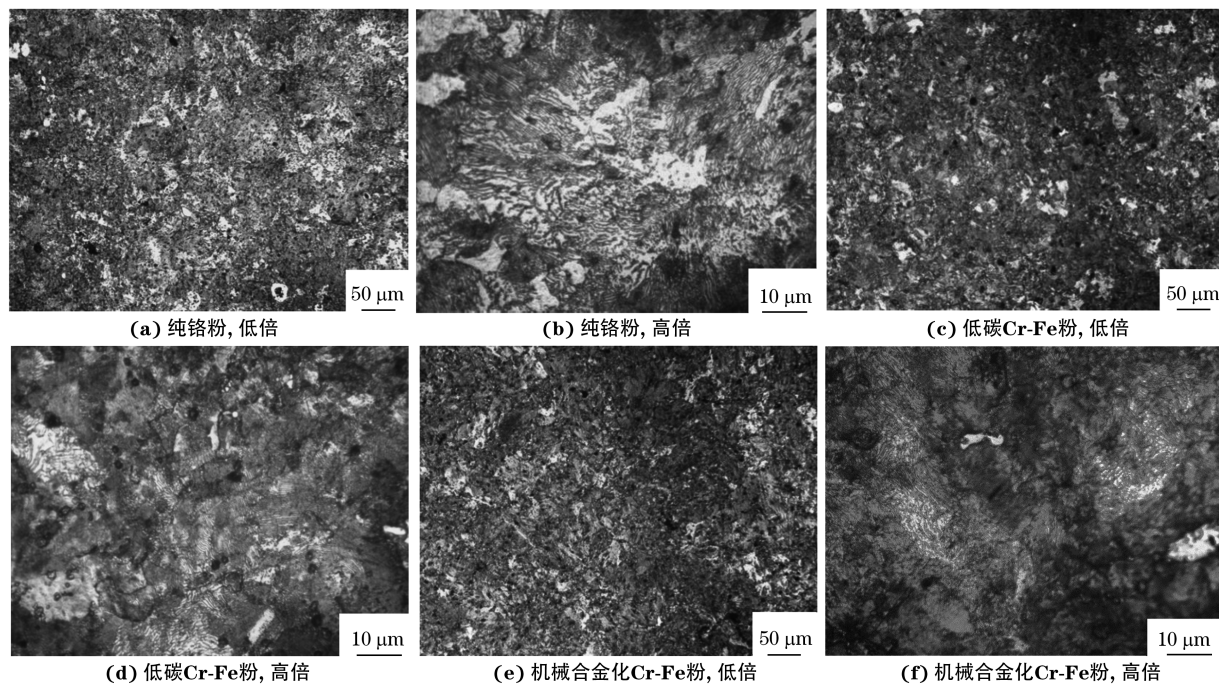


图5 不同铬添加形式下烧结试样的显微组织

Fig.5 Microstructures of sintered samples with different chromium addition forms: (a) pure Cr powder, at low magnification; (b) pure Cr powder, at high magnification; (c) low carbon Cr-Fe powder, at low magnification; (d) low carbon Cr-Fe powder, at high magnification; (e) mechanically alloyed Cr-Fe powder, at low magnification and (f) mechanically alloyed Cr-Fe powder, at high magnification

当以纯铬粉形式引入铬元素时,纯铬粉的主要物相是单质铬,铬的扩散能力有限,同时铬会阻碍碳的扩散,造成铬的部分团聚以及周围贫碳现象,导致

试样整体硬度降低^[16];单质铬在烧结过程中易发生氧化,生成难以还原的 Cr_2O_3 ,氧化物的存在也严重影响烧结合金的力学性能。当以低碳 Cr-Fe 粉形式

表 2 不同铬添加形式下烧结试样的抗拉强度与硬度
Table 2 Tensile strength and hardness of sintered samples with different chromium addition forms

铬添加方式	抗拉强度/MPa	硬度/HRB
纯铬粉	420	90
低碳 Cr-Fe 粉	353	97
机械合金化 Cr-Fe 粉	448	95

铬元素时,低碳 Cr-Fe 粉物相主要为铁铬固溶物,烧结试样中的碳含量较多,易形成铬的碳化物,从而有利于提高试样的硬度;然而,由于低碳 Cr-Fe 粉颗粒粗大,在高温烧结时铬元素扩散比较困难,易形成未扩散完全的夹杂物,从而影响其抗拉强度。当以机械合金化 Cr-Fe 粉形式引入铬元素时,由于机械合金化 Cr-Fe 粉颗粒细小,与铁基体的接触面积较大,在高温

烧结时有利于铬元素的快速扩散,从而得到组织较为致密均匀的烧结试样,因此试样的综合力学性能良好。

由图 6 可以看到:不同铬添加形式下,烧结试样拉伸断口中均可观察到明显的解理面、韧窝和撕裂棱的痕迹,可知其断裂形式主要为韧-脆混合断裂;添加纯铬粉烧结试样的断口上解理面较多,这与铬元素扩散能力较弱,组织中韧性较好的珠光体量较少有关,且试样中存在较多孔隙;添加低碳 Cr-Fe 粉烧结试样的断口上分布有大量的韧窝,并有少量的穿晶解理断裂,同时可以观察到较大的孔隙,这是由于组织中的夹杂物在拉伸过程中发生脱落而形成的;添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的断口上的解理面较少,其断裂形式以韧性断裂为主,且断口中孔隙最少,晶粒细小。

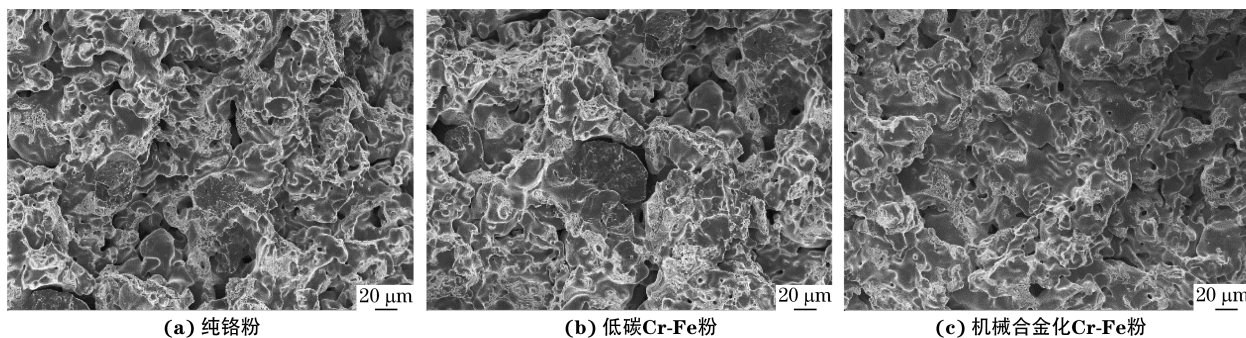


图 6 不同铬添加形式下烧结试样拉伸断口形貌

Fig.6 Tensile fracture images of sintered samples with different chromium addition forms: (a) pure Cr powder; (b) low carbon Cr-Fe powder and (c) mechanically alloyed Cr-Fe powder

2.5 铬添加形式对耐腐蚀性能的影响

由表 3 可以看出:经不同时间腐蚀后,添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的质量损失最小,添加低碳 Cr-Fe 粉烧结试样的次之,添加纯铬粉烧结试样的最大;随着腐蚀时间的延长,不同烧结试样的质量损失均降低。铬元素的加入使试样的组织细化,致密程度提高,酸性溶液在显微组织中不易侵入,同时铬元素的固溶导致基体的电位提高,使基体与碳化物之间的电位差降低;此外,铬元素加入后可在基体表面形成一层钝化膜,从而能够对基体起到良好的保护作用^[17-18]。添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的密度最大,铬元素均匀分布且扩散进入基体中,因此该烧结试样具有最佳的耐腐蚀性能。添加低碳 Cr-Fe 粉烧结试样的密度较小,铬元素发生了扩散但分布不均匀,因此其耐腐蚀性能低于添加机械合金化 Cr-Fe 粉的。添加纯铬粉烧结试样中的铬元素发生团聚且不易于扩散于基体中,未能发挥铬元素提高耐腐蚀性能的作用,因此其耐腐蚀性能最差。

表 3 腐蚀不同时间后不同铬添加形式下烧结试样的质量损失

Table 3 Mass losses of sintered samples with different chromium addition forms after corrosion for different times

腐蚀时间/ h	质量损失/g		
	纯铬粉	低碳 Cr-Fe 粉	机械合金化 Cr-Fe 粉
2	0.033 6	0.024 4	0.020 0
4	0.029 0	0.020 0	0.019 8
6	0.023 4	0.016 2	0.010 7
8	0.017 2	0.015 0	0.008 0

3 结 论

(1) 添加机械合金化 Cr-Fe 粉成型压坯和烧结试样的密度最大,添加纯铬粉的次之,添加低碳 Cr-Fe 粉的最小;不同铬添加形式下,烧结试样的组织均以珠光体为主,同时含有少量铁素体和碳化物,其中添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的组织均匀,珠光体含量较多,致密程度较高。

(2) 添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的综合力学性能最好,其抗拉强度为 448 MPa,硬度为 95 HRB;不同铬添加形式下,烧结试样的断裂形式均主要为韧-脆混合断裂,其中添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样拉伸断口形貌主要为韧窝,其断裂形式以韧性断裂为主;添加机械合金化 Cr-Fe 粉烧结试样的腐蚀质量损失最小,耐腐蚀性能最好。

参考文献:

- [1] SUŁOWSKI M, CIAŚ A. Microstructure and mechanical properties of Cr-Mn structural PM steels [J]. Archives of Metallurgy & Materials, 2011, 56(2):293-303.
- [2] BERGMAN O, LINDQVIST B, BENGTTSSON S. Influence of sintering parameters on the mechanical performance of PM steels pre-alloyed with chromium [J]. Materials Science Forum, 2007, 534(1):545-548.
- [3] 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理:第 2 版[M]. 上海:机械工业出版社, 2007: 320-327.
- [4] CASTRO F, SAINZ S, LINDSLEY B, 等. 烧结条件与组成对含 Cr 粉末冶金钢力学性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2011, 29(4):304-307.
- [5] 杨霆, 郑军妹, 刘晓刚, 等. 烧结温度对 420 不锈钢组织和性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2016, 34(5):373-379.
- [6] 陈华, 郭美娜, 曹晓杰, 等. 铬对铁基预合金粉末烧结组织和性能的影响[J]. 热加工工艺, 2006, 35(9):4-6.
- [7] 程敏. 双层铁基粉末冶金材料组织与性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
- [8] 雷龙林. Fe-Cr-Mo 粉末冶金钢组织与性能的研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [9] 张林祥, 罗丰华, 李国平, 等. 预扩散处理 Cr-Fe 粉对铁基合金组织与性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2013, 31(2):101-107.
- [10] 周建仁. 粉末冶金 Fe-C-Cu-Cr-Mn 材料组织与性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
- [11] 陈露. 高性能含铬铁基粉末冶金烧结材料的制备及其性能研究[D]. 广州:华南理工大学, 2015.
- [12] 庄世豪, 顾旻瑜, 杜艾, 等. 基于微波分光计的谢乐公式验证实验[J]. 大学物理, 2016, 35(7):37-41.
- [13] WU M W, TSAO L C, CHANG S Y. The influences of chromium addition and quenching treatment on the mechanical properties and fracture behaviors of diffusion-alloyed powder metal steels [J]. Materials Science & Engineering: A, 2013, 565:196-202.
- [14] 牟楠, 雷龙林, 徐然, 等. 微细 Cr-Fe 合金粉对粉末冶金钢组织与性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2015, 25(2):25-30.
- [15] 生兆洲. 高铬铸铁的耐腐蚀性研究[D]. 济南:齐鲁工业大学, 2012.
- [16] GARCÍA C, MARTIN F, BLANCO Y. Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen[J]. Corrosion Science, 2012, 61(4):45-52.
- [17] BARILE C, CASAVOLA C, PAPPALETTERE C. Corrosion effects on mechanical properties of sintered stainless steels[J]. Procedia Structural Integrity, 2017, 5: 195-201.
- [18] 陈蓉, 华浩, 吴安如, 等. 铬含量对 00Cr25Ni7Mo3N 双相不锈钢力学性能及耐腐蚀性能的影响[J]. 机械工程材料, 2016, 40(2):26-28.
- [5] 戴如勇, 于中奇, 刘忠伟. 渗碳淬火 18CrNiMo7-6 钢的表面喷丸强化及表征[J]. 机械工程材料, 2013, 37(5):100-102.
- [6] TOWNSEND D P, ZARETSKY E V. Effect of shot peening on surface fatigue life of carburized and hardened AISI 9310 spur gears[R]. NASA Technical Report. Cleveland, Ohio: Lewis Research Center, 1982: 1-12.
- [7] 栾伟玲, 涂善东. 喷丸表面改性技术的研究进展[J]. 中国机械工程, 2005, 16(15): 1405-1409.
- [8] MORITA T, NODA S, KAGAYA C. Influence of hardness of substrates on properties of surface layer formed by fine particle bombarding [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 574(7): 197-204.
- [9] HARADA Y, FUKAURA K, HAGA S. Influence of microshot peening on surface layer characteristics of structural steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 191(1/2/3): 297-301.
- [10] IMREK H, UNUVAR A. Investigation of influence of load and velocity on scoring of addendum modified gear tooth profiles[J]. Mechanism and Machine Theory, 2009, 44(5): 938-948.
- [11] TERAUCHI Y, NADANO H. Effect of tooth profile modification on the scoring resistance of spur gears [J]. Wear, 1982, 80(1): 27-41.
- [12] THAKRE G D, SHARMA S C, HARSHA S P, et al. Tribological failure analysis of gear contacts of Exciter Sieve gear boxes [J]. Engineering Failure Analysis, 2014, 36(1): 75-91.
- [13] DROZDOV Y N, ARCHEGOV V G. The scoring resistance of sliding metals[J]. Wear, 1981, 69(3): 299-307.
- [14] WELLAUER E J, HOLLOWAY G A. Application of EHD oil film theory to industrial gear drives [J]. Journal of Engineering for Industry, 1976, 98(2): 626-631.
- [15] AJAYI O O, LORENZO-MARTIN C, ERCK R A, et al. Scuffing mechanism of near-surface material during lubricated severe sliding contact[J]. Wear, 2011, 271(9/10): 1750-1753.

(上接第 46 页)