

Si 对新型 Fe₃Al 基-石墨合金组织和力学性能的影响

汪才良, 朱定一, 卢 铃

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

摘 要: 采用熔炼法制备出新型 Fe₃Al 基-石墨固体自润滑材料, 研究 Si 含量对 Fe₃Al 基-石墨固体自润滑材料的显微组织、力学性能以及干摩擦磨损性能的影响。结果表明: Si 可以促进 C 原子在 Fe-Al-C 液态合金中熔入及凝固过程中的石墨化, 对 Fe₃Al 基体有固溶强化作用。随着 Si 含量增加, C 原子的石墨化作用增强, 合金的硬度逐渐降低, 抗弯强度逐渐增大; 但 Si 合金超过 3.5%(质量分数)时, 由于 Si 在 Fe₃Al 基体中的过多固溶, 三点弯曲强度明显降低。研究表明, Fe₃Al 基-石墨合金具有高的耐磨性能和良好的润滑性能, 摩擦因数随着合金中石墨面密度的增大而降低, 磨损率随 Si 含量的增加而减小, 其中 Si 含量为 3.5% 的合金经过 900 °C、15 h 退火处理后, 综合力学性能好, 其磨损率仅为 QT-500 球墨铸铁的 1/20。

关键词: Fe₃Al 基-石墨合金; 固体自润滑材料; 熔炼法; 石墨化; 摩擦磨损

中图分类号: TG 115

文献标识码: A

Effect of Si on structure and mechanical properties of Fe₃Al-graphite solid self-lubricating material

WANG Cai-liang, ZHU Ding-yi, LU Ling

(School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: Fe₃Al-graphite solid self-lubricating materials were prepared by melting method. The effects of Si content on the microscopic structure, mechanical and dry friction properties were investigated. The results show that Si element has an effect on facilitating carbon atoms to solute in Fe-Al-C liquid alloy and to graphitize in the process of solidification, which can solution strengthen the alloy matrix. With increasing Si content, the hardness decreases and the bend strength increases because the the strengthening effect of graphitization. When Si content exceeds 3.5%(mass fraction), the bend strength deduces dramatically because the solution of Si element in Fe₃Al matrix is too much. The results also show that Fe₃Al-graphite alloy has good wear-resisting and lubricating properties. The coefficient of dry friction decreases with increasing area density of graphite, and the wear rate reduces with increasing Si content. Fe₃Al-graphite solid self-lubricating material with 3.5% Si after annealing at 900 °C for 15 h has good mechanical properties, and the wear rate is just as 1/20 as that the of spheroidal graphite iron.

Key words: Fe₃Al-graphite alloy; solid self-lubricating material; melting; graphitization; friction and wear

金属间化合物 Fe₃Al 是一种在高温、磨损、腐蚀等环境中具有重要应用潜力的新材料^[1-3], 因不含 Cr、Ni 等稀贵合金元素, 在金属间化合物中成本最低, 应用前景十分广阔^[4-5]。长期以来, 对 Fe₃Al 的研究主要集中在如何提高其室温韧性和加工性能等方面^[6-7],

目前在高温抗氧化、高温耐磨方面的应用已取得了较大进展^[8-9]。

Fe₃Al 作为一种耐磨自润滑材料的研究尚未见报道。朱定一等^[10-13]将石墨这种固体润滑剂通过熔炼法加入到 Ni-Al 基合金中, 制备出新型抗高温耐腐蚀的

Ni_3Al 基-石墨固体自润滑材料,本文作者在前期研究的基础上,探讨将石墨这种固体润滑剂通过熔炼法加入到 Fe_3Al 基合金中,制备一种新型低成本的 Fe_3Al 基-石墨固体自润滑材料。然而最初的研究表明,当 Fe-Al-C 合金中不加其它元素时,凝固组织类似白口铸铁,一方面在凝固时,石墨从液态金属中大量析出并漂浮到铸锭表面,使铸锭内部产生严重的疏松组织,凝固组织中的石墨量很少;另一方面,存留在合金中的 C 原子与 Fe 、 Al 形成碳化物,造成铸锭极大的脆性。陈金炉等^[14]的研究也表明,在 Ni_3Al 基-石墨合金中,加入组元 Al 将对 C 原子产生一定的排斥作用, C 原子难以在 Ni-Al 系液相中大量溶入。考虑到铸铁中 Si 是一种强烈促进石墨化的元素,本文作者研究加入 Si 对改善 Fe_3Al 基-石墨固体自润滑材料的组织及性能的作用,同时在合金中添加稀土元素 Ce 对石墨进行了球化处理。

1 实验

1.1 实验原料

采用工业生铁(1.2% Si , 4.1% C , 余为 Fe , 质量分数)为基本原料,将纯度为 99%的工业纯铝、含 Si 为 75%的硅铁(余为 Fe)、纯度为 99.5%的石墨粉、纯度为 98%的金属 Ce ,按质量分数(%)配制 $\text{Fe}_3\text{Al-4.0\%C-x\%Si-0.5\%Ce}$ 合金,其中 Si 的含量 x 分别为 1.5、2.5、3.5 和 4.5。从轴承支上线切割出牌号为 QT-500 的石墨铸铁,用作测试摩擦磨损性能的对比试样。

1.2 材料制备及性能测试

合金熔炼采用空气中感应熔炼方式,熔炼炉的型号为 SP-30B,功率为 30 kW,加热熔炼坩埚用纯石墨坩埚。先将配好的石墨粉、硅铁放于熔炼坩埚的底部,生铁置于其上,待加热熔化后再加入纯铝块;在 1700 $^{\circ}\text{C}$ 保温 8 min 左右,合金熔化充分后,再加入 0.5%的金属 Ce ,反应 1 min 左右,滤渣,然后浇注到石墨铸型中,铸型尺寸为 120 mm $\times$ 60 mm $\times$ 20 mm。为防止铸锭冷却到室温可能产生的热裂现象,待铸锭冷却到 750 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,将铸锭放入到 900 $^{\circ}\text{C}$ 的箱式炉中进行退火处理 15 h,然后冷却至室温。线切割出所需试样,采用日本理学 D/max-IIIc X 射线衍射仪对合金组织进行物相标定,用 XJL-03 金相显微镜分析其显微组织,试样采用 4%硝酸酒精溶液腐蚀;在 XQF-4A 型图像分析仪上对不同 Si 含量的合金的石墨面密度

进行定量测定;采用 HR-150A 型洛氏硬度计及 HX-1000 型显微硬度计分别测定合金的硬度值,对测试的物相分别测 5 个点取平均值;在 MM-200 型环-块摩擦磨损实验机上做干滑动摩擦磨损实验,实验块尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm,对偶环为 GCr15 轴承钢(HRC62),尺寸为 d 50 mm $\times d$ 16 mm $\times d$ 10 mm,主轴转速为 400 r/min,法向载荷为 49 N。三点弯曲试样为无缺口标准试样,尺寸为 60 mm $\times$ 10 mm $\times$ 6 mm,两端支点间距为 40 mm,每种成分的合金测 3 个试样,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 退火态组织

图 1(a)~(d)所示分别为 $\text{Fe}_3\text{Al-4.0\%C-1.5\%Si-0.5\%Ce}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al-4.0\%C-2.5\%Si-0.5\%Ce}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al-4.0\%C-3.5\%Si-0.5\%Ce}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al-4.0\%C-4.5\%Si-0.5\%Ce}$ 四种合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火 15 h 后的组织。图 2(a)、(b)所示分别为 $\text{Fe}_3\text{Al-4.0\%C-1.5\%Si-0.5\%Ce}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al-4.0\%C-2.5\%Si-0.5\%Ce}$ 两种合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火 15 h 后的 X 射线衍射谱。

实验发现,未加入合金元素 Si 时,在 Fe-Al-C 液态合金的凝固过程中,石墨会迅速被排斥在铸锭的表面,凝固后的铸锭产生严重的疏松组织;加入合金元素 Si 后,这种现象得以消除,表明 Si 的加入能够显著增大 C 原子在 Fe-Al-C 液态合金中的溶入量。从图 1 所示各种成分的退火态组织可以看出,随着 Si 的加入,组织均变得致密,消除了孔洞和疏松缺陷,但 Si 的加入量不同,各合金退火态组织存在着一定的差异。从图 1(a)可以看到,当 Si 含量为 1.5%时,石墨含量较少,退火组织中除石墨相外,还生成了大量呈不规则状的白色第二相。通过显微硬度计测定该白色第二相的平均硬度值为 738 HV,属于硬度很高的碳化物,进一步经 X 射线衍射分析为 $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.5}$ 碳化物(图 2(a))。这表明当加入的 Si 较少时, Fe-Al-C 液态合金中溶解的 C 原子在凝固过程中不能充分石墨化,部分 C 原子与 Fe 原子、 Al 原子结合生成了碳化物。图 3 所示为不同 Si 含量的 Fe_3Al 基-石墨合金的石墨面密度。由图 3 可以看出,当 Si 含量从 1.5%增至 2.5%时, Fe_3Al 基-石墨合金的石墨面密度显著增加;当 Si 含量继续增大时,合金的石墨面密度增速变缓, Si 含量为 3.5%时达到最大,石墨面密度为 14.9%;当 Si 含量继续增大至 4.5%时,合金的石墨面密度为 14.6%,与 Si 含量为 3.5%时合金的石墨面密度基本相同,表明加入 3.5%

的 Si 能够充分促进 Fe₃Al 基-石墨合金在凝固过程中

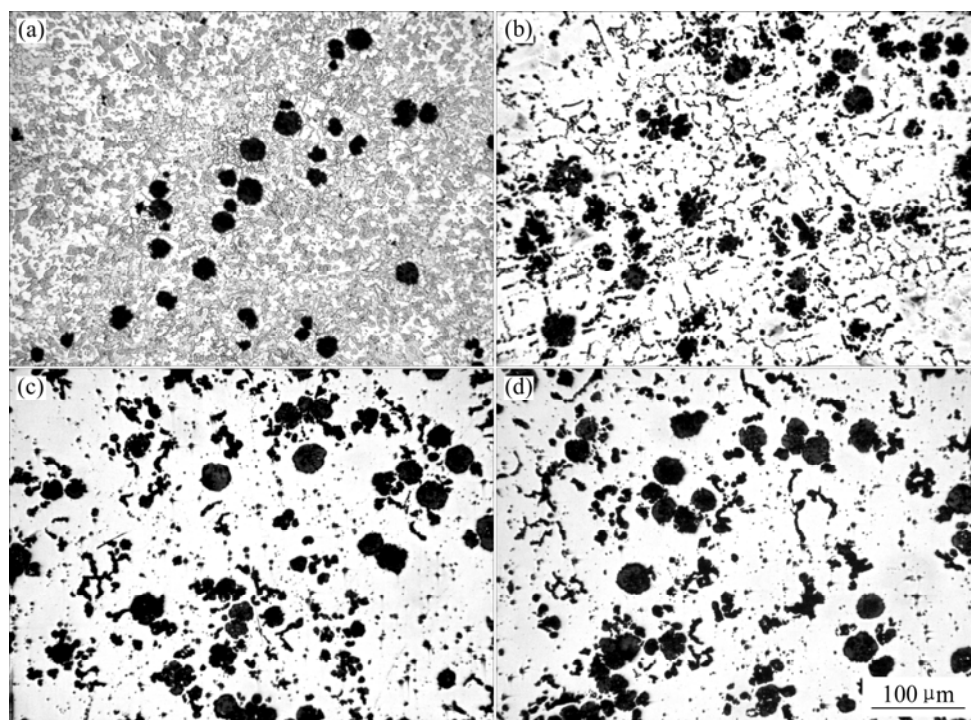


图 1 不同 Si 含量的 Fe₃Al 基-石墨合金经 900 °C、15 h 退火处理后的显微组织

Fig.1 Microstructures of alloys with different Si contents after annealing at 900 °C for 15 h: (a) Fe₃Al-1.5%Si-0.5%Ce-4.0%C; (b) Fe₃Al-2.5%Si-0.5%Ce-4.0%C; (c) Fe₃Al-3.5%Si-0.5%Ce-4.0%C; (d) Fe₃Al-4.5%Si-0.5%Ce-4.0%C

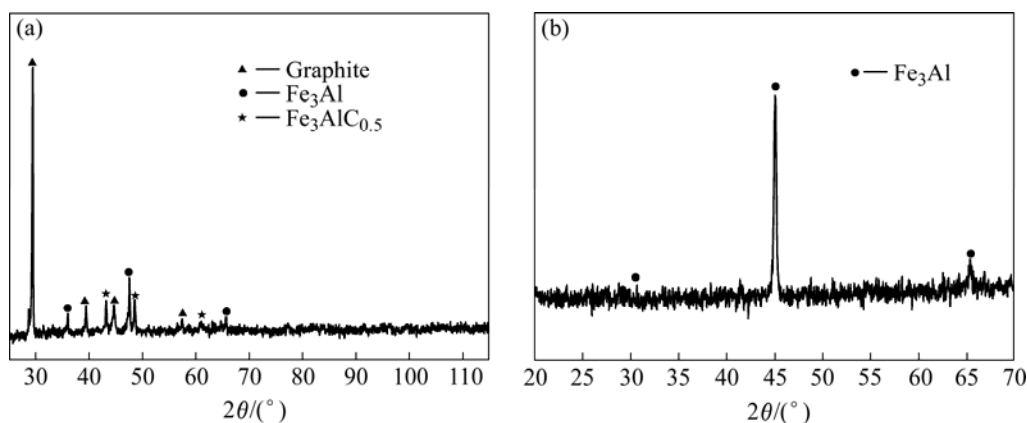


图 2 不同 Si 含量的 Fe₃Al 基-石墨合金经 900 °C、15 h 退火处理后的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of alloys with different Si contents after annealing at 900 °C for 15 h: (a) Fe₃Al-1.5%Si-0.5%Ce-4.0%C; (b) Fe₃Al-2.5%Si-0.5%Ce-4.0%C

的石墨化。当 Si 含量由 2.5% 增至 4.5% 时, X 射线衍射分析结果表明, 合金退火组织由石墨和 Fe₃Al 基体组成; 在退火组织中, 除较粗大的初生石墨相外, 还形成了细片状和小球状石墨(图 1(b)~(d))。分析认为, 这些细小的石墨是在共晶转变时形成的, 有些是少量碳化物在退火过程中分解形成的。Si 含量为 2.5% 的合金退火时析出的石墨量较多, 表明增加 Si 含量能够促进 Fe₃Al 基-石墨合金中的碳化物相在退火过程中分

解。当 Si 含量较少时, 碳化物相中 C 原子扩散能力较差, 在退火过程中很难分解形成石墨。X 射线衍射分析结果表明, 当 Si 含量增大至 2.5% 时, 该合金的退火态组织基体为单相的 Fe₃Al, 合金组织中的碳化物相在退火过程中已完全分解(图 2(b))。

2.2 力学性能

图 4 所示为 Si 含量与合金整体表面的洛氏硬度的

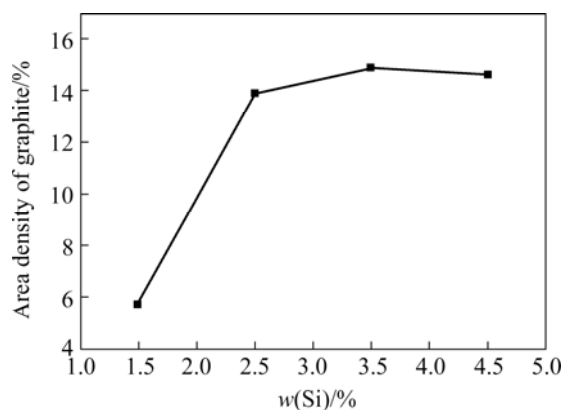


图 3 不同 Si 含量与石墨面密度之间的关系

Fig.3 Relationship between Si content and area density of graphite

关系。实验发现, 同种合金的不同测定点的硬度值波动较小。由图 4 可以看到, Fe₃Al 基-石墨合金具有相对较高的硬度, 洛氏硬度值均超过 HRC50; 随着 Si 含量增大, 合金整体的洛氏硬度值逐渐降低, Si 含量增至 3.5% 时, 合金的洛氏硬度值最低, 为 HRC50.4; Si 含量继续增大到 4.5% 时, 合金的硬度开始升高。分析认为, Si 含量为 1.5% 的合金的退火组织中含有大量的碳化物相, 其硬度较高; 当 Si 含量从 1.5% 增至 3.5% 时, C 原子的石墨化愈加充分, 碳化物量不断减少, 固溶于 Fe₃Al 晶格间隙中的 C 原子量也减少, C 原子对基体的间隙固溶强化作用降低; 当 Si 含量达到 3.5% 时, C 原子能够充分石墨化, 故其硬度值最小; 当 Si 含量继续增大至 4.5% 时, Si 对基体的固溶强化作用不断增大, 使得合金的洛氏硬度值有所升高。

图 5 所示为 Si 含量与合金的抗弯强度的关系。可以看到, 随着 Si 含量增加, Fe₃Al 基-石墨合金的抗弯强度逐渐增大; Si 含量为 1.5% 时, 由于合金组织中碳化物相 Fe₃AlC_{0.5} 在退火后未能完全分解, 残余的碳化物密集分布在合金基体中, 使基体的脆性增大, 抗弯强度最低; 随着 Si 含量增多, 碳原子的石墨化更充分, 碳化物相减少, 固溶于 Fe₃Al 基体晶格间隙中的 C 原子量也减少, Fe₃Al 基体的韧性得以恢复, 抗弯强度逐渐增加; Si 含量为 3.5% 时合金的抗弯强度值最高, 达到 849.9MPa; Si 含量增至 4.5% 时, 过量的 Si 固溶于 Fe₃Al 基体中, 使得合金基体晶格畸变严重, 缺陷数量增加, 并且过量 Si 的固溶对 Fe₃Al 的共价键特性具有增强作用, 将增大 Fe₃Al 基体的本征脆性, 导致抗弯强度明显降低。

2.3 摩擦性能

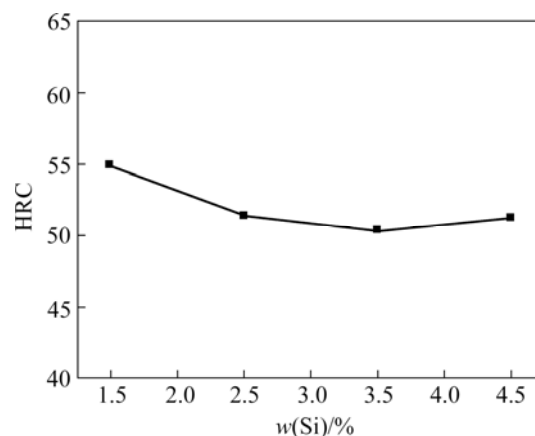


图 4 Si 含量与合金整体洛氏硬度的关系

Fig.4 Relationship between Si content and hardness

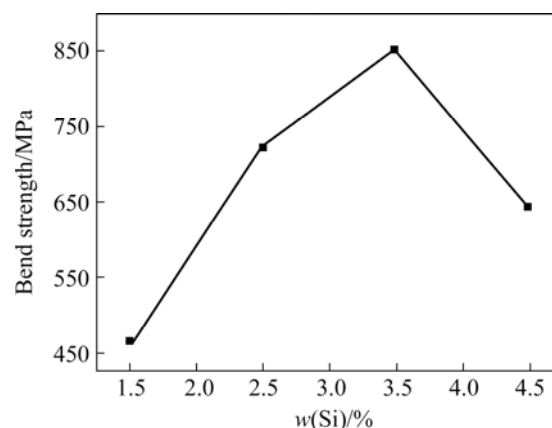


图 5 Si 含量与合金抗弯强度的关系

Fig.5 Relationship between Si content and bend strength

图 6 所示为 QT-500 球墨铸铁、Fe₃Al-1.5%Si-0.5%Ce-4.0%C、Fe₃Al-2.5%Si-0.5%Ce-4.0%C、Fe₃Al-3.5%Si-0.5%Ce-4.0%C、Fe₃Al-4.5%Si-0.5%Ce-4.0%C 五种合金在相同实验条件下与 GCr15 轴承钢之间的干摩擦磨损曲线。可以看出, Si 含量为 3.5% 的合金具有相对较小的摩擦因数, 这与该合金中具有较高的石墨面密度相对应(图 3)。自润滑材料的摩擦因数主要取决于摩擦过程中润滑膜的形成和破碎过程, 石墨面密度越高, 越容易在摩擦接触表面上形成均匀覆盖的润滑膜。在摩擦过程中, 当先形成的润滑膜破碎后, 高石墨面密度的合金更易形成新的润滑膜, 保证了在整个摩擦过程中润滑膜的修复和减摩作用的连续性。QT-500 球墨铸铁的摩擦因数最高, 这是由于其基体的硬度不如 Fe₃Al 基合金高, 在摩擦过程中, 其表面易发生变形、嵌入、撕裂, 产生相对较严重的粘着磨损, 使摩擦因数增大。由图 6 可以计算出, Si 含量为

3.5%的合金的干摩擦因数比 QT-500 球墨铸铁的摩擦因数降低了 45%。

图 7 所示为不同 Si 含量的合金在相同实验条件下的磨损率。可以看到, Si 含量增至 3.5%时, 合金的磨损率最小, 为 $2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。自润滑材料的磨损率主要取决于两个方面: 合金基体的耐磨性和摩擦过程中润滑膜的减摩作用。由图 4 可以看出, 不同 Si 含量的 Fe_3Al 基-石墨合金的硬度值变化并不大, 而且都具有较高的硬度, 耐磨性较好, 在这种情况下, 磨损率则主要取决于润滑膜的连续性和减摩作用的有效性。Si 含量为 3.5%的合金石墨面密度大, 摩擦因数小, 石墨润滑膜减摩作用好, 合金的磨损率最小。经在同样实验条件下测定, QT-500 球墨铸铁的磨损率为 $5.2 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 是 Si 含量为 3.5%的 Fe_3Al 基-石墨合金磨损率的 20 倍, 这表明 Fe_3Al -3.5%Si-0.5%Ce-4.0%C 合金经 900 °C 退火 15 h 处理后, 具有极高的耐

磨性和较低的摩擦因数。

3 结论

1) 采用熔炼法并加入组元 Si 可以制备组织致密、石墨分布均匀的 Fe_3Al 基-石墨固体自润滑合金。

2) Si 可以显著促进 Fe-Al-C 液态合金中 C 原子的溶入及凝固过程中 C 原子的石墨化, Si 对退火过程中碳化物相的分解也有明显的促进作用。Si 含量达到 2.5%时, 铸态合金中的碳化物在退火过程中能够充分分解; Si 含量达到 3.5%时, Fe-Al-C 液态合金中的 C 原子能够充分石墨化。

3) Fe_3Al 基-石墨合金的洛氏硬度值随着 Si 含量的增加逐渐减小, 而抗弯强度值逐渐增大; Si 含量大于 3.5%时, 由于 Si 在 Fe_3Al 基体中的过多固溶, 合金的硬度值开始提高, 抗弯强度明显降低。

4) Fe_3Al 基-石墨合金的摩擦因数随着石墨面密度的增大而减小, 磨损率随着 Si 含量的增大而降低; Si 含量为 3.5%的合金经过 900 °C 退火 15 h 处理后, 干摩擦因数稳定在 0.3, 磨损率为 $2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 其干摩擦因数比 QT-500 球墨铸铁降低了 45%, 耐磨性提高了 20 倍。

REFERENCES

- [1] Alman D E, Hark J A, Tylczak J A, et al. Wear of iron-aluminide intermetallic-based alloys and composites by hard particles[J]. Wear, 2001, 251(1/12): 875-884.
- [2] Schneibel J H, Munroe P R. On the path dependence of the thermal vacancy concentration stoichiometric FeAl[J]. Intermetallics, 2004, 12(1): 111-115.
- [3] Kupka, Marian. High temperature strengthening of the FeAl intermetallic phase-based alloy[J]. Intermetallics, 2006, 14(2): 149-155.
- [4] 王灿明, 孙宏飞, 宋 强, 等. Fe_3Al 金属间化合物及其复合涂层的组织结构与性能[J]. 机械工程材料, 2005, 29(7): 27-30. WANG Can-min, SUN Hong-fei, SUN Qiang, et al. Microstructure and properties of Fe_3Al intermetallic compound coatings[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2005, 29(7): 27-30.
- [5] 鞠玲玲, 李立新, 王忠民, 等. Fe_3Al 合金铸造工艺性能的研究[J]. 河北科技大学学报, 2004, 25(3): 23-26. JU Ling-ling, LI Li-xin, WANG Zhong-min, et al. Study and production practice of casting technologies on Fe_3Al alloy[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2004, 25(3): 23-26.

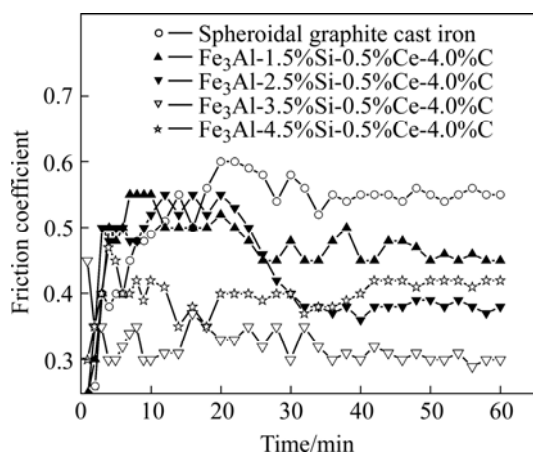


图 6 不同 Si 含量合金的干摩擦因数与摩擦时间的关系

Fig.6 Relationships between friction coefficient and fraction time for alloys with different Si contents

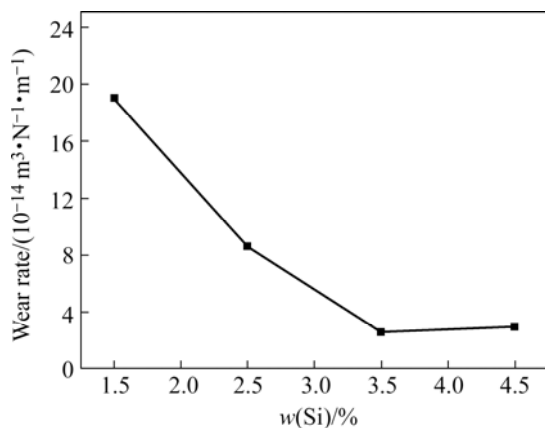


图 7 Si 含量与合金磨损率的关系

Fig.7 Relationship between wear rate and Si content

- [6] ZHANG Jian-min, ZHANG Rui-lin, YU Rui-huang. Environmental embrittlement of intermetallic compounds in Fe-Al alloys[J]. Science In China(Series E), 1996, 39(3): 295-302.
- [7] Su J Q, Ga S J, Hu Z Q. Effect of chromium and boron on environmental embrittlement of forge-d Fe₃Al[J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters), 1997, 10(3): 188-191.
- [8] 刘英才, 李 静, 尹衍升, 等. Fe₃Al-Cu 基刹车材料的制备及其摩擦学特性[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 192-196.
- LIU Ying-cai, LI Jing, YIN Yan-sheng, et al. Preparation and tribology properties of Fe₃Al-Cu base brake materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 192-196.
- [9] 朱子新, 徐滨士, 马世宁, 等. 高速电弧喷涂 Fe-Al 涂层在高温磨损中的摩擦氧化行为[J]. 机械工程学报, 2004, 40(11): 163-168.
- ZHU Zi-xin, XU Bin-shi, MA Shi-ning, et al. Friction induced oxidation behavior of high velocity arc sprayed Fe-Al coatings during high temperature wear[J]. The Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2004, 40(11): 163-168.
- [10] 朱定一, 关翔锋, 兑卫真, 等. 镍-石墨高温自润滑材料的熔炼制备及其组织性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 707-712.
- ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, DUI Wei-zhen, et al. Preparation and structure properties of high-temperature self-lubricating Ni-graphite alloy by melting method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 707-712.
- [11] 朱定一, 关翔锋, 陈丽娟, 等. 新型 Ni₃Al-石墨高温固体自润滑材料的制备及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 528-533.
- ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, CHEN Li-juan, et al. Preparation and properties of high-temperature self-lubricating Ni₃Al-graphite alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(4): 528-533.
- [12] 朱定一, 关翔锋, 陈丽娟, 等. 过冷对石墨生长形态的影响[J]. 稀有金属, 2005, 29(2): 156-161.
- ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, CHEN Li-juan, et al. Influence of undercooling on growth morphology of graphite[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(2): 156-161.
- [13] 陈丽娟, 朱定一, 汤 伟, 等. 镍-铁-石墨-硅自润滑材料及其性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2108-2113.
- CHEN Li-juan, ZHU Ding-yi, TANG Wei, et al. Ni-Fe-C-Si self-lubricating material its properties[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12): 2108-2113.
- [14] 朱定一, 陈金栌, 林登宜. Ni 石墨固体自润滑材料的塑性变形[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 762-767.
- ZHU Ding-yi, CHEN Jin-lu, LIN Deng-yi. Plastic deformation of Ni-graphite solid self-lubricating material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 762-767.
- [15] 陈金栌, 朱定一, 林登宜, 等. Al 含量对 Ni-Al-C 合金凝固组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(6): 1006-1011.
- CHEN Jin-lu, ZHU Ding-yi, LIN Deng-yi, et al. Effect of Al content on the solidifying structure and properties of Ni-Al-C alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(6): 1006-1011.

(编辑 陈爱华)