

文章编号: 1004-0609(2003)05-1267-06

烧结工艺对 NiFeX 合金性能和组织的影响^①

周涛¹, 周科朝¹, 李志友¹, 刘咏¹, 李宇春¹, 秦庆伟²

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用氢气/氩气气氛烧结和氩气气氛保护热压 3 种烧结工艺制备了 3 种不同成分的 Ni 基合金。密度测试、金相、XDR 以及 SEM 和 EDX 分析显示: 在氢气/氩气气氛下烧结时, NiFeCuAlSn 和 NiFeCuAlZn 样品出现体积膨胀、密度下降和孔隙率增加现象; 通过气氛保护热压制备的样品致密度高且孔隙率低; NiFe 样品形成 Fe•Ni 固溶体, 而 NiFeCuAlX (X= Zn/Sn) 样品基体主要由细小的 Ni₃Al 和较粗大的 Ni 及 Fe•Ni 组成, 其他元素均固溶于其中。

关键词: NiFeX 合金; 热压; 烧结

中图分类号: TG 113.12

文献标识码: A

现代电解铝工业采用消耗式炭素电极, 污染严重, 生产成本约占原铝成本的 5%~20%^[1]。因此, 目前世界各国都广泛进行能够取代炭素电极的惰性电极材料的研究。近年来, 一些研究者对惰性电极进行了深入研究^[2~6]。由于金属及其合金均具有优良的导电性、易于加工制作、易于与电源连接等优点, 因而被用作惰性阳极。金属及其合金类阳极用于电解铝生产的主要障碍是易氧化和抗电解质腐蚀的能力不强。1994 年, Beck^[6]对低温铝电解质使用金属阳极进行了研究。所用金属阳极为 Fe-Cu-Ni 合金, 合金组成为 15% Fe-70% Cu-35% Ni 或 13% Fe-50% Cu-37% Ni 2 种。在实验中, 合金阳极在电解条件下的腐蚀速度很小, 与同温度下 (750 °C, 800 °C) 合金在空气中的氧化速度相当。这对于低温电解铝生产而言前景广阔。1998 年, Sekhar 等^[7]在 Ni-Fe-Cu 合金中加入少量添加剂如 Si, Ti 和 Sn 来减缓氧化速度, 采用氧化后的 Ni-Fe-Cu-X 合金棒材作为阳极进行了研究。尽管该合金的耐熔融冰晶石腐蚀的效果达不到要求, 但显示出良好的抗氧化性。

Ni 基合金是常用的高温合金, 由于具备工作温度高、组织稳定、有害相少、抗氧化、抗热蚀能力强等特点^[8, 9], 国外对此研究较多^[10, 11]。Ni 基合金中若存在 Al, 则在烧结中会出现液相, 并在 Ni 和 Al 间产生反应烧结^[12, 13], 若反应烧结速度过快而得不到控制, 则会在材料中产生大量的空隙, 从

而导致材料致密度下降和整体性能下降。本实验主要研究梯度金属陶瓷铝电解阳极, 由于电解中产生大量氧气, 而 Ni-Fe-Al-Cu-Sn/Zn 合金具备优良的抗氧化性能, 因此, 采用的合金成分与文献[8]中的一样。本文作者主要研究了 Ni-Fe-X (X= Cu、Al、Zn/Sn) 制备及不同工艺对材料相关性能和组织的影响。

1 实验

3 种粉末成分如表 1 所示。

表 1 Ni 基合金设计成分

Table 1 Nominal compositions of Ni-based alloys (mass fraction, %)

	Fe	Cu	Al	Zn	Sn	Ni
NiFeCuAlZn	11	10	6	3		Bal
NiFeCuAlSn	11	10	6		3	Bal
FeNi	65.6					Bal

所用粉末粒度均小于 75 μm。对混合粉末进行 20~30 min 球磨混料后, 于 600 MPa 压力下模压成形, 样品尺寸 (直径×高) 为 17 mm×10 mm 左右。在 1 000~1 100 °C 温度下, 采用氢气、氩气气氛下烧结 2 h 和氩气保护下热压 3 种工艺制备待测样品。对样品进行密度、硬度、金相、X 射线衍射、扫描电镜及能谱分析。烧结前对 NiFeCuAlZn 压坯样品取样进行 DTA 分析。

① 基金项目: 国家“863”计划项目 (2001AA335010)

收稿日期: 2002-11-11; 修订日期: 2003-01-08

作者简介: 周涛 (1973-), 男, 博士生, 讲师。

通讯联系人: 周科朝, 教授, 博士; 电话: 0731-8836418; E-mail: zhoukechao@mial.csu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 差热分析和 X 射线衍射分析

图 1 所示为 NiFeCuAlZn 差热分析对比图, 图中 4 个峰分别对应于 Zn 的融化吸热、Al 的融化吸热、Ni₃Al 和 Fe•Ni 合金化合物的形成放热。

图 2 所示为热压样品的 X 射线衍射图。由图 2 可知, NiFeCuAlZn 和 NiFeCuAlSn 合金中主要由 Ni₃Al, Ni 和 Fe•Ni 组成(其中 Fe•Ni 含量很少, 因为相对 Ni 而言 Fe 的量很低), 其他元素均固溶于其中, 同时未见 FeAl 化合物产生, 从热力学角度分析^[13], NiAl 比 FeAl 更易形成。NiFe 合金主要以 (Fe•Ni) 和 α -Fe 为主。

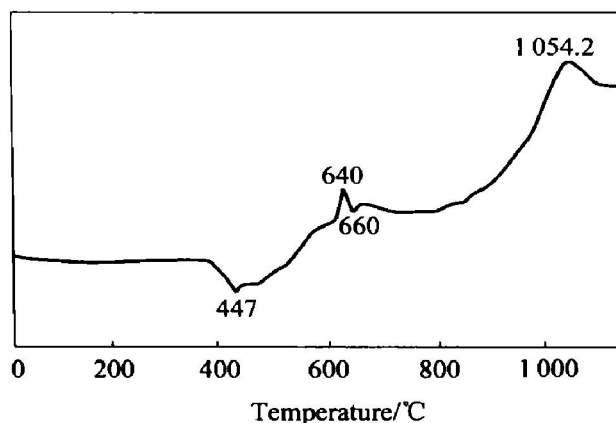


图 1 NiFeCuAlZn 差热分析图
Fig. 1 DTA curve of NiFeCuAlZn

2.2 硬度与密度分析

表 2、表 3 所示分别为不同工艺制备样品的相对密度、开孔孔隙率测试值和布氏硬度测试值(测试条件为钢球直径 2.5 mm, 力 312.5 N, 保压 30 s)。由表 2 和表 3 可知, 在氢气、氩气下烧结 NiFeCuAl(Zn/Sn) 硬度和密度都有所下降, 孔隙率大幅上升。说明烧结不致密, 由于瞬间液相 Al 的存在, 导致出现大量孔隙, 残留在孔隙中的气体阻碍了孔隙的收缩。烧结样品不致密必然导致硬度下降。氢气下烧结密度和硬度略高于氩气下烧结, 因

为在还原气氛下, 粉末表面氧化物被还原而有助于烧结。热压条件下的密度和硬度值最高, 这是由于在压力作用下, 孔隙得以弥合与消除。

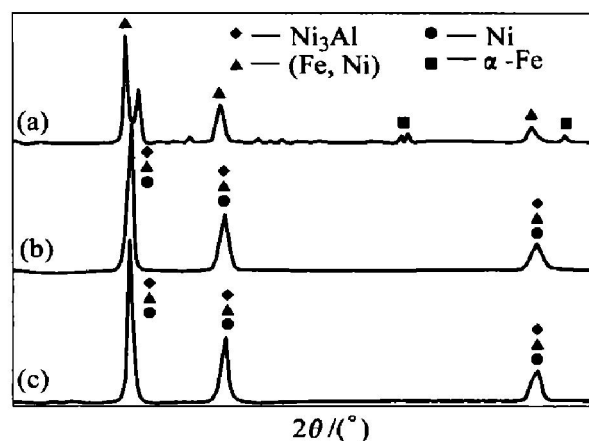


图 2 热压样品 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of samples
(a) —NiFe; (b) —NiFeAlCuSn; (c) —NiFeAlCuZn

2.3 显微组织分析

图 3 所示为氢气气氛下烧结和热压样品的未腐蚀金相图, 由图 3 可知: 在氢气气氛下烧结的样品存在大量的孔隙, 由于瞬间液相 Al 的出现, Al 在 Ni, Fe 和 Cu 中的固溶度远大于它们在 Al 中的固溶度, 且液态的 Al 向 Ni, Fe 和 Cu 颗粒内快速扩散, 导致在原来 Al 所在位置出现孔隙, 而残留在孔隙中的气体阻碍了孔隙的收缩^[13]。孔隙的大小与 Al 颗粒大小相当。而热压样品显示了很高的致密度和少量的细小孔隙, 这是由于在压力作用下, 孔隙得以弥合与消除。

图 4 所示为氢气气氛下烧结样品的腐蚀金相图。由图 4 可知: 在氢气气氛下烧结的样品,

表 2 不同工艺制备的样品硬度(HB)

Table 2 Hardness values of specimens made by different technologies

Sample	NiFeCuAlZn	NiFeCuAlSn	FeNi
Green compact	61.0	61.0	56.6
Hydrogen sintering	54.2	53.0	127.7
Argon sintering	53.1	52.2	114.3
Hot pressing under argon	234	267	155

表 3 不同工艺制备样品的相对密度

Table 3 Relative density values of specimens made by different technologies

Sample	NiFeCuAlZn		NiFeCuAlSn		FeNi	
	Relative density/ %	Porosity/ %	Relative density/ %	Porosity/ %	Relative density/ %	Porosity/ %
Green compact	83	15.4	83.6	14.6	83.9	13.9
Hydrogen sintering	73.4	24.79	80.3	18.92	93.8	0.24
Argon sintering	71.7	27.31	72.2	27.61	90.3	5.36
Hot pressing under argon	93.4	3.98	96.3	1.94	95.5	0.12

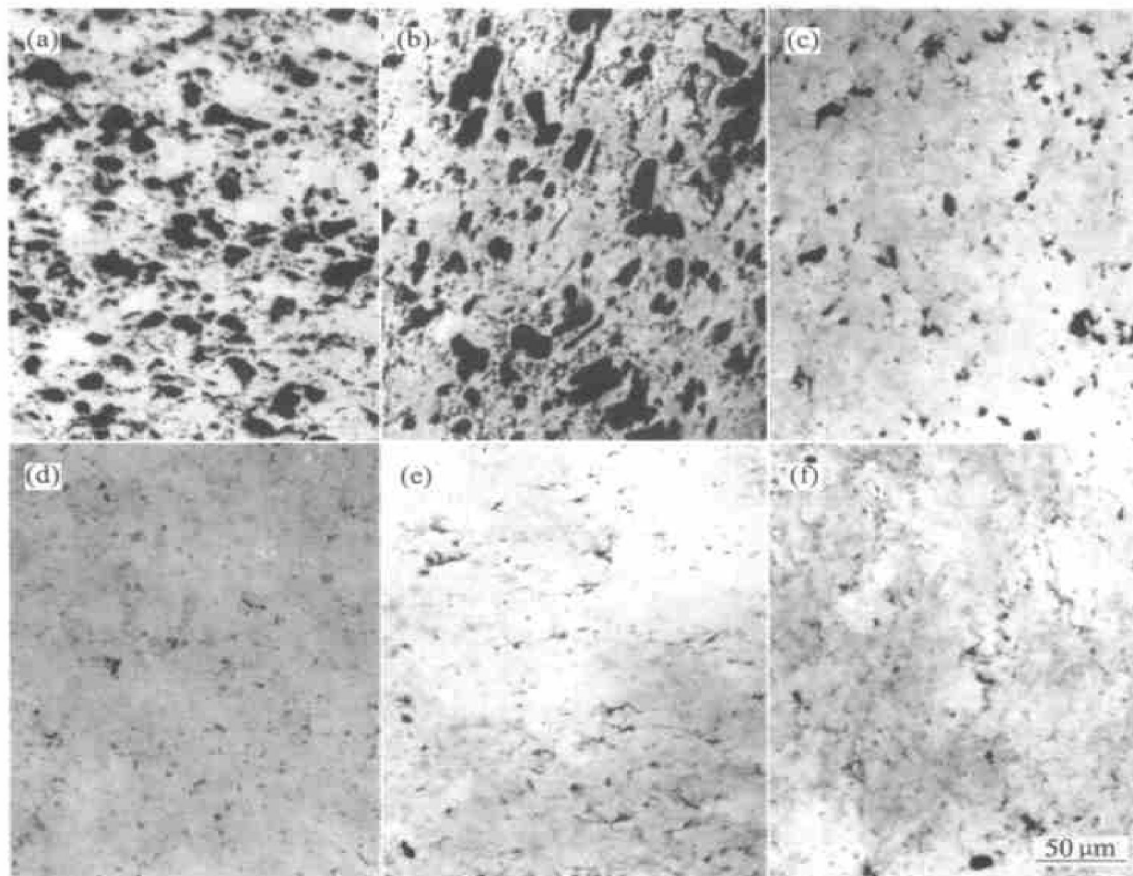


图 3 氢气气氛下烧结和热压样品的未腐蚀金相图

Fig. 3 Non-etched microstructure images of samples made by hot press and hydrogen sintering
(a) -NiFeCuAlSn, hydrogen sintering; (b) -NiFeCuAlZn, hydrogen sintering; (c) -FeNi, hydrogen sintering;
(d) -NiFeCuAlSn, hot press; (e) -NiFeCuAlZn, hot press; (f) -FeNi, hot press

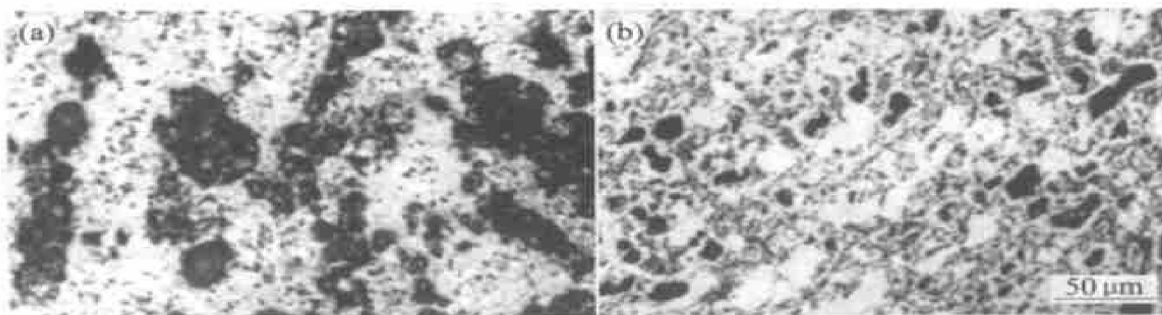


图 4 氢气气氛下烧结样品的腐蚀金相图

Fig. 4 Etched microstructures of samples made by hydrogen sintering
(a) -NiFeCuAlSn; (b) -FeNi

NiFeCuAlSn 显微组织主要由 Ni_3Al 和 $\text{Fe}\cdot\text{Ni}$ 组成, FeNi 样品主要为 $\text{Fe}\cdot\text{Ni}$ 组织及少量的 $\alpha\text{-Fe}$ 组成, 组织都较均匀, 说明液态 Al, Sn 或 Zn 的扩散较均匀, 由于液相扩散比固态扩散快的多, 所以形成较均匀的以 Ni_3Al 金属间化合物为主的显微结构。

图 5 所示为热压样品腐蚀的金相图。由图 5 可知, NiFeCuAlSn/Zn 样品显微组织主要由粗大颗粒 Ni 和 $\text{Fe}\cdot\text{Ni}$ 和细小黑色相组成。这种组织均匀度

较差是由于在热压环境下, Al 与 Ni 反应生成 Ni_3Al 后, Al 扩散慢或停止, 形成了以 Ni_3Al 为主的细小组织和以 $\text{Fe}\cdot\text{Ni}$ 和纯 Ni 为主的大颗粒, 这已由微区能谱所证实。NiFe 样品由于不存在液相扩散, 主要以 Ni 和 Fe 的固态扩散为主, 显微组织较均匀, 以 $\text{Fe}\cdot\text{Ni}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 为主, 呈现为条形与方形和沟槽类的形貌。

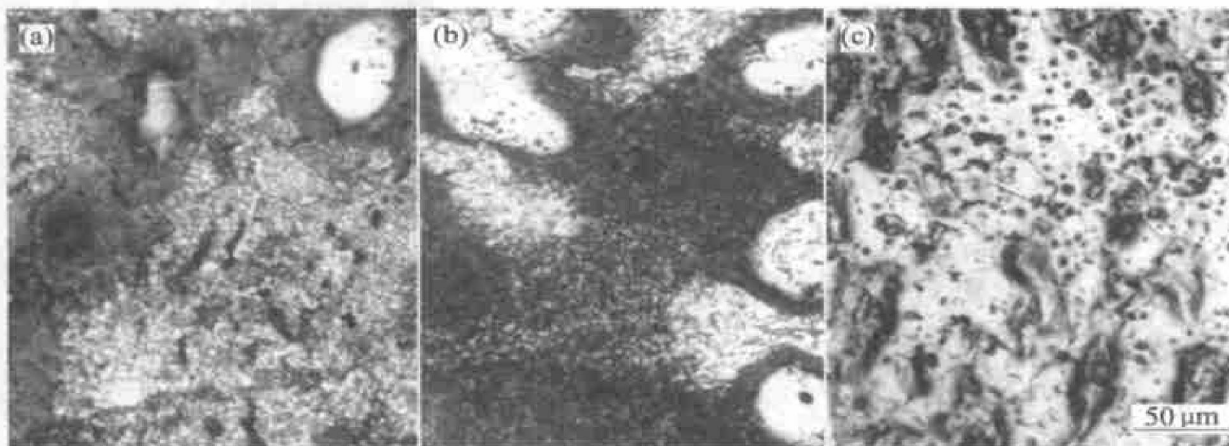


图 5 热压样品腐蚀金相图

Fig. 5 Etched microstructures of samples made by hot press

(a) —NiFeCuAlSn sample; (b) —NiFeCuAlZn sample; (c) —FeNi sample

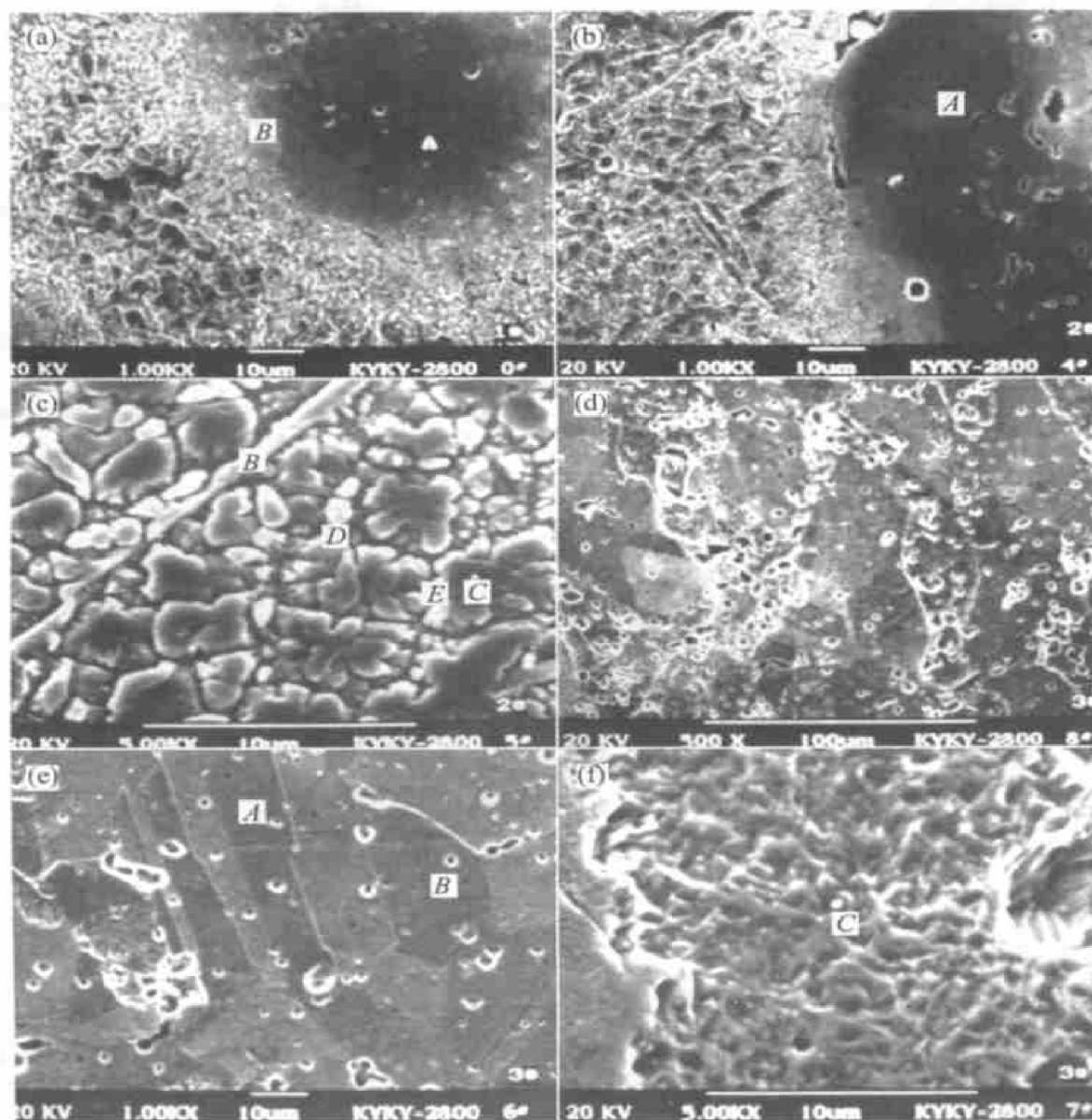


图 6 热压样品 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of specimens made by hot press

(a) —NiFeCuAlZn; (b) —NiFeCuAlSn; (c) —Magnification of granule in Fig. 6(b);
(d) —NiFe; (e) —Square and strip microstructure in FeNi; (f) —Channel microstructure in FeNi

图 6(a) 所示为热压样品 NiFeCuAlZn SEM 组织图: 对 A 点的能谱显示大颗粒中 Al 的含量很低(见表 4), 从比例上看, 组织以 Fe•Ni 和 Ni 为主, 可能有少量的 Ni₃Al, Cu 和 Zn 固溶于其中; 对小颗粒的能谱显示(见表 4) Ni 和 Al 的量比基本为 3: 1, 组织为 Ni₃Al。图 6(b) 和(c) 所示为 NiFeCuAlSn 的微观组织, 可见: 大颗粒与细小组织的能谱显示组织与图 6(a) NiFeCuAlZn 组织相类似, 各元素含量也基本一致(见图 6(b)) 的 A 点, 图 6(c) 的 B, C, D 点与表 4), 而对小颗粒间 E 点的能谱分析显示(图 6(c), 表 4), Al 的含量非常低, 这个区域的 Al 基本上都参与了液相反应: $3\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$, 而形成 Ni₃Al, 造成此区域贫 Al。图 6(d) 所示为 FeNi 合金的微观组织, 主要由条形、方形和沟槽形的组织组成, 图 6(e) 所示为条形、方形组织的放大像, 能谱显示其以 Fe•Ni 组织为主。图 6(f) 所示为沟槽形的放大像, 能谱显示其 Fe 的含量为 Ni 含量的 3~ 4 倍。可见, 组织中除少量的 Fe•Ni 外, 大部分为 α -Fe。

表 4 图 6 中各组织对应 EDX 成分
(mole fraction, %)

Table 4 EDX composition corresponding
to microstructures in Fig. 6

Sample	Position	Ni	Fe	Cu	Al	Zn	Sn
NiFeCuAlZn	Fig. 6(a) (A)	55.09	28.45	10.18	2.99	1.04	-
	Fig. 6(a) (B)	61.66	9.42	8.21	19.34	1.38	-
	Fig. 6(b) (A)	50.00	42.64	3.83	2.93	-	0.60
	Fig. 6(c) (B)	64.76	4.39	6.81	22.61	-	1.42
NiFeCuAlSn	Fig. 6(c) (C)	69.60	4.04	6.20	18.01	-	2.14
	Fig. 6(c) (D)	67.10	4.66	5.90	20.65	-	1.69
	Fig. 6(c) (E)	74.72	14.58	9.48	0.24	-	0.98
FeNi	Fig. 6(g)	22.93	77.07	-	-	-	-

3 结论

- 1) 氢气、氩气气氛烧结中, 由于液相 Al 的存在, 烧结中出现反应烧结现象, Al 的快速扩散致使出现孔隙, 导致样品烧结密度下降。
- 2) 热压能有效地减少和减小孔洞, 尽管热压会导致组织不均匀, 但通过它能大幅度提高样品烧结密度和改善样品性能。
- 3) NiFeCuAlSn/Zn 合金热压样品主要由细小的 Ni₃Al 组织、少量 Fe•Ni 和反应不完全的 Ni 大颗粒组成。

REFERENCES

[1] 邱竹贤. 铝冶金物理化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.

QIU Zhu-xian. Physical Chemistry of Aluminum Metallurgy[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985.

[2] Pawlek R P. Recent developments of inert anodes for the primary aluminum industry(Part I) [J]. Aluminium, 1995, 71 (2): 202 - 206.

[3] Pawlek R P. Recent developments of inert anodes for the primary aluminum industry (Part II) [J]. Aluminium, 1995, 71(3): 340 - 342.

[4] 邱竹贤. 铝电解原理与应用[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1998.

QIU Zhu-xian. Theory and Application of Aluminum Electrolyte[M]. Xuzhou: Mining University of China Press, 1998.

[5] 刘业翔. 功能电极材料及其应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.

LIU Ye-xiang. Functional Electrode Materials and Application [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.

[6] Beck T R. A non-consumable metal anode for production of aluminium with low-temperature for fluoride melts[J]. Light Metals, 1995: 355 - 360.

[7] Sekhar J A, Liu J, Deng H, et al. Graded non-consumable anode materials[J]. Light Metals, 1998: 597 - 603.

[8] 陈国良. 高温合金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

CHEN Guo-liang. Elevated Temperature Study [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998.

[9] Sims D M, Bose A, German R M. Reactive sintering of nickel aluminide[A]. Metallurgy, 1987 Annual Powder Metallurgy Conference Proceedings, Progress in Powder Metallurgy[C]. USA: Metal Powder Industries Federation and American Powder Metallurgy Institute, 1987, 43: 575.

[10] Bose A, Rabin B H, German R M. Reactive sintering nickel aluminide to near full density[J]. Powder Metallurgy International, 1988, 20(3): 25 - 30.

[11] German R M. Reactive sintering and hot isostatic pressing of high temperature intermetallic compounds[J]. Advances in Powder Metallurgy, 1990, 2: 115 - 132.

[12] Hwang K S, Lu Y C. Effect of processing parameters on the properties of reaction sintered nickel aluminide [J]. Advances in Powder Metallurgy, 1990, 2: 133 - 144.

[13] Karwan-Baczewska J A, Dymkowski T, Seetharaman S. Sintered intermetallic compounds type Fe-Al-Ni[J].

Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, 1996, 4: 15-3-15-17.

Effect of sintering on properties and microstructure of NiFeX system alloys

ZHOU Tao¹, ZHOU Ke-chao¹, LI Zhi-you¹, LIU Yong¹, LI Yu-chun¹, QIN Qing-wei²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ni-based alloys with three kinds of component were fabricated through sintering under hydrogen/argon atmosphere and hot pressing. Density testing, XRD, SEM, EDX and metallographic analyses show that the sintering under hydrogen/argon atmosphere, makes dimension swell, density decline and pore rate increase for NiFeCuAlSn and NiFeCuAlZn samples. Through hot pressing, sample density is high, pore rate is low and its property are good. FeNi matrix is made of Fe-Ni and α -Fe. NiFeCuAlX (X= Zn, Sn) matrix are made up of fine Ni₃Al and coarse Ni, Fe-Ni, other elements are dissolved in them.

Key words: NiFeX alloy; hot pressing; sinter

(编辑 龙怀中)