

MIM Fe基合金的合金化强化^①

邱光汉 曾舟山 李益民 林好转 曲选辉 黄伯云

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要 研究金属粉末注射成形(MIM)铁基合金在强还原性氢气气氛烧结条件下的合金化强化效果。结果表明, 添加Cu、Ni、Mo等元素能取得显著的固溶强化效果, 其中成分为Fe-2Ni-2Cu-0.45Mo的机械性能达到 $\sigma_b=483\text{ MPa}$, $\sigma_s=340\text{ MPa}$, $\delta=9\%$ 和HRB83。

关键词 金属注射成形(MIM) 铁基烧结合金 固溶强化

金属粉末注射成形技术(MIM)是粉末冶金领域新发展起来的近净形成形技术^[1-6], 它以石蜡、塑料作粘结剂, 使粉末具有良好的流动性和成形性, 满足复杂形状件和薄壁件制品以工厂规模大批量生产的需要。

和普通的PM工艺一样, 在MIM工艺中铁基合金也是最重要的合金系列之一, 不过MIM工艺要求使用很细的微米级羰基粉末作原料, 烧结后能达到95%以上的高密度, 使合金具有良好的塑性和较高的强度。同样, MIM铁基合金可以通过合金强化和热处理来提高机械性能, 特别是强度^[7]。常用的合金元素除碳外, 主要有Ni、Cu、Mo、Mn、Cr、P等元素。碳是铁基合金最常用的合金元素, 它溶入铁形成间隙式固溶体, 还能与铁生成渗碳体 Fe_3C 而改变合金的显微组织, 产生很好的强化效果。但烧结气氛对碳含量影响很大, 强还原性气氛使碳的保存和控制产生困难。在MIM工艺中, 通常推荐采用掺有5%~10%(体积分数)氢气的氮气烧结气氛, 并注入甲醇等有机溶剂, 以便在气氛中制造一定的碳势, 达到对合金控碳的目的^[5]。我们不具备连续供输氮气的条件, 但却拥有完善的氢气站, 保证有充足的氢气供应。此外, 氢烧结气氛有利于彻底清除金属粉末的氧化物、氯化物等杂质, 保证烧结制品具有非常优秀的内在冶金质量和表面质

量。因此, 本文重点报告在强还原性纯氢烧结气氛条件下, 依靠添加Ni、Cu、Mo等合金元素对MIM Fe基合金进行合金化强化的效果。

1 实验方法

本研究采用典型的热脱脂工艺路线, 其详细工艺流程和主要工艺参数可参见[8]。实验使用的羰基铁、镍粉末的性能如表1所列, 合金元素Cu和Mo分别以电解铜粉(-100目)和Mo-Fe中间合金的形式加入。粘结剂为多聚合物组元蜡基粘结剂, 含石蜡、高密度聚乙烯(HDPE)、乙稀-乙酸乙稀共聚物(E/VAC)和少量活性剂硬脂酸。该粘结剂与金属粉末粘结性好, 注射成形时无分离现象发生。合金粉末和42%(体积分数)粘结剂在LH60型混料机上在150℃下充分混炼, 物料置于不锈钢混炼室中, 在带有螺旋棱边的两个Roller型转子之间进行挤压、捏和、剪切和搅拌。混炼好的物料再经LSJ20型挤出机挤成 $d2.5\text{ mm}$ 的条状料, 将条料碎断制得 $d2.5\text{ mm} \times 3\sim 5\text{ mm}$ 的粒状喂料。注射成形在螺杆式SZ-28/250型卧立两用塑料注射成形机上进行。实验样品按美国MPIF学会推荐的标准制造。

热脱脂在氢气气氛管式电热炉中进行, 以1~5℃/min的加热速度缓慢加热, 并在粘结

① 国家自然科学基金重点支持项目(59634120)

收稿日期: 1997-04-08; 修回日期: 1997-06-09

表1 羰基Fe、Ni粉末性能

	化学成分/%					平均粒度/ μm	松装密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	摇实密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
	Fe	Ni	C	O	N			
羰基铁粉	≥ 96		1.5	1.5	0.3	3~5	1~2	2.5~4
羰基镍粉	0.03	余	0.15	0.25		2~3.2	0.5~0.74	~

剂强烈分解的温度范围保温。继续升温到 600 ~ 800 °C 预烧结 1 h 使粉坯具有一定强度。升温规程由 901 系列可编程调节器实行程序化自动控制。最终烧结在氢气气氛炉中进行, 保温时间 2 h。

2 实验结果和讨论

粘结剂赋予金属粉末良好的热流动性和成形性, 但烧结前应将粘结剂全部或大部脱除。根据粘结剂的种类不同, 可以采用加热分解、溶液萃取或催化反应等不同脱脂方法^[3]。本研究所用的是多聚合物组元石蜡基粘结剂, 适合用加热方法分解脱除。图 1 是杜邦 9900 型热差分析仪做出的喂料热重分析曲线。结果表明, 在 135 °C 左右开始的较低温度段, 热分解温度较低的石蜡首先开始逐渐分解和被脱除, 随后大约在 350 °C 左右开始发生聚合物逐步分解和脱除, 500 °C 左右脱脂完毕。石蜡和聚合物发生分解和逐渐被排除的过程, 也是坯块内网络通道逐渐形成和越来越畅通的过程, 这有利于脱脂过程的进行和防止鼓泡、变形、崩塌等缺陷的产生。继续升温至 600 ~ 800 °C $\times$ 1 h 使粉坯发生预烧结并具有一定强度, 便利后续工序的操作作业。图 2 是经上述脱脂预烧结后粉坯芯部(左图)和边缘(右图)的金相照片。从图可见, 表层和芯部留下大量孔隙和通道, 只有在离表层不远的地区发生较明显的烧结, 产生一预烧结壳层, 使粉坯具有一定强度。

烧结使粉坯密实化和合金化, 在粉末冶金 的许多实践中烧结赋予合金的常常是最终的机械性能。在我们的实验中, Fe-2%Ni 成分合金在 700 °C 纯氢气气氛中脱脂后的残碳含量为 0.32% ~ 0.38%, 但经 1240 ~ 1300 °C 纯氢烧

结后的碳含量仅为 0.084% ~ 0.012%。即使是在合金粉末中添加最大为 1% 的碳(石墨), 烧结后的碳含量仍然微乎其微, 达不到强化效果。高温烧结时合金中的碳通过与气氛中的 O_2 、 H_2O 和 H_2 本身的反应, 生成 CO 、 CO_2 或碳氢化合物气体而损失。采用低露点干燥高纯氢和使用带盖烧舟等措施, 能在一定程度上减少碳的损失, 但作为工业规模生产, 最有效的控碳方法应该使用可控碳势的气氛。

Cu 和 Ni 对铁有较好的固溶强化效果, 而且它们同时加入时能产生超过单个组元的联合强化效果, 在此基础上, 再添加少量 Mo, 其强化效果更好。此外 Mo 还能起细化晶粒、提高淬透性和防止回火脆性等作用, 这已在粉末锻钢中得到普遍应用。表 2 列出 MIM Fe 基合金的固溶强化效果, 表明在强还原性纯氢气气氛下烧结, 添加 Cu、Ni、Mo 合金化元素是有效的强化途径; 它不但能显著地提高强度, 而且还能保持较高的塑性, 其中 Fe-2Ni-2Cr-0.45Mo

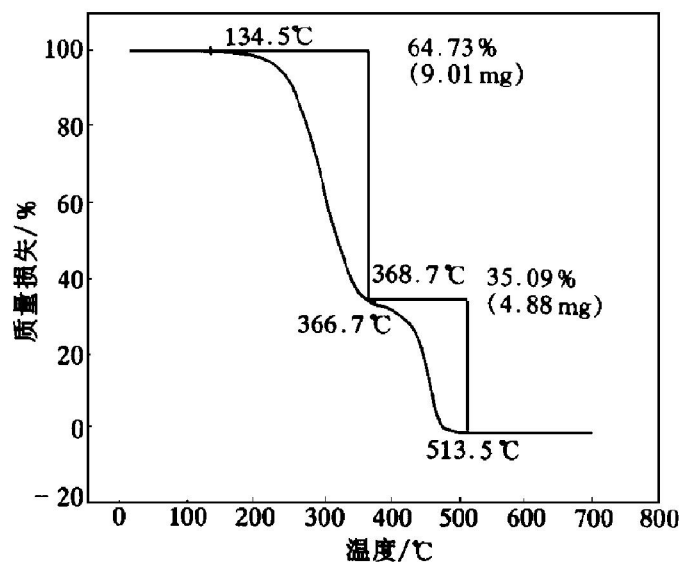


图1 喂料TGA(热重)分析曲线

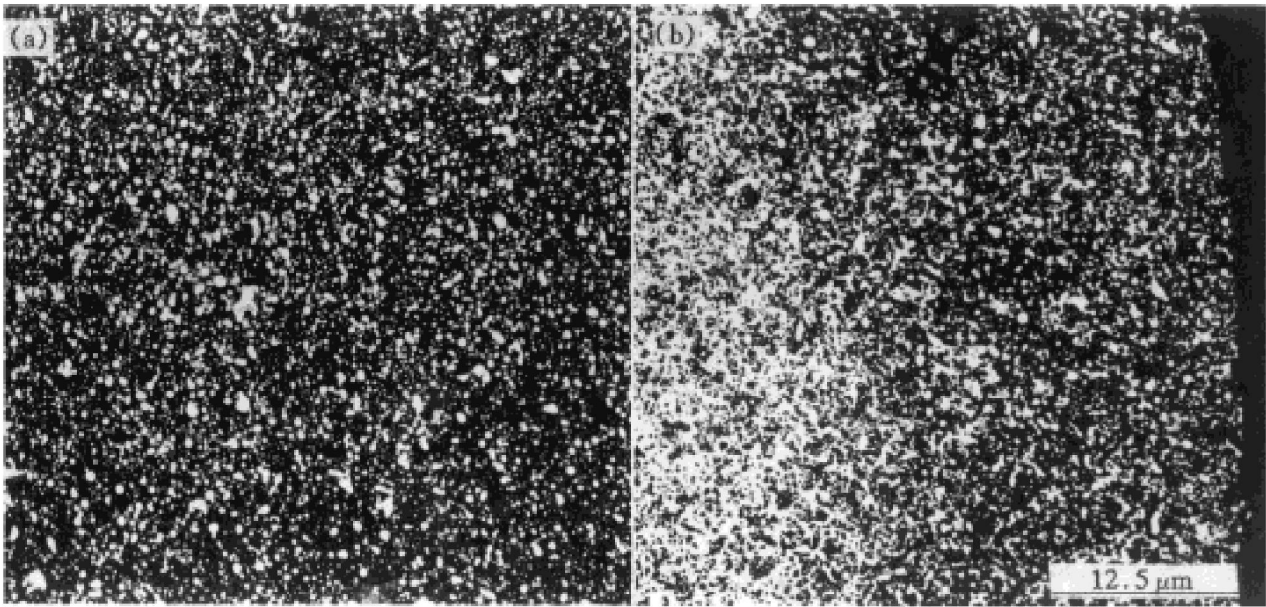


图 2 脱脂预烧后粉末的组织

表 2 MIM Fe 基合金的烧结条件和机械性能

批号	合金系	烧结条件	烧结密度 ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	机械性能			
				σ_b/MPa	σ_s/MPa	$\delta/\%$	HRB
9602	Fe-2Ni	1 260 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	7.46	326	193	29	53
		1 300 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	—	306	177	17	53
9606	Fe-2Ni-0.4Mo	1 260 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	7.34	210	152	3.5	49
		1 280 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	—	209	123	5.1	34
		1 300 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	—	285	156	16	39
9603	Fe-2Ni-0.56Mo	1 260 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	7.39	313	179	15	47
		1 300 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	—	303	177	12	59
9604	Fe-2Ni-0.5Cu-0.28Mo	1 260 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	7.35	353	197	18	64
		1 300 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	7.37	355	201	27	60
9701	Fe-2Ni-1Cu-0.4Mo	1 260 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	7.28	362	217	15	65
		1 280 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	—	356	197	19	53
		1 300 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	—	354	186	15	59
9702	Fe-2Ni-1.5Cu-0.36Mo	1 260 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	7.25	383	236	8.6	69
9605	Fe-2Ni-2Cu-0.45Mo	1 260 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	7.37	483	340	9	83
		1 280 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	—	481	353	9	83
		1 300 $^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	—	461	360	7	85

合金的主要机械性能 σ_b 、 σ_s 、 δ 和 HRB 分别达到 483 MPa、340 MPa、9% 和 83。

Cu、Ni、Mo 等合金元素经 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上高温烧结, 通过充分扩散溶于铁中生成固溶体(图(3))。X 射线衍射分析结果表明, M σ -Fe 中间合金主要由 FeMo 和 Fe₃Mo 化合物相组成, 由于 Mo 在铁中的溶解速度和扩散速度小, 使某些粗颗粒 M σ -Fe 中间合金粉末未完全溶解

而成为杂质残留(图 3(b)), 导致合金机械性能下降。同时添加有铜的四元合金, 依靠铜在烧结温度下熔化生成液相, 改善 M σ -Fe 颗粒与 Fe 的接触状态, 有利 Mo 向基体溶解扩散, 因此合金组织中只观察到少量粗颗粒 M σ -Fe 中间合金的残迹(图 3(d))。基体上均匀分布着许多残余孔隙, 由于孔隙球形化和均匀而分散分布, 故对塑性的损害较小, MIM Fe 基合金塑

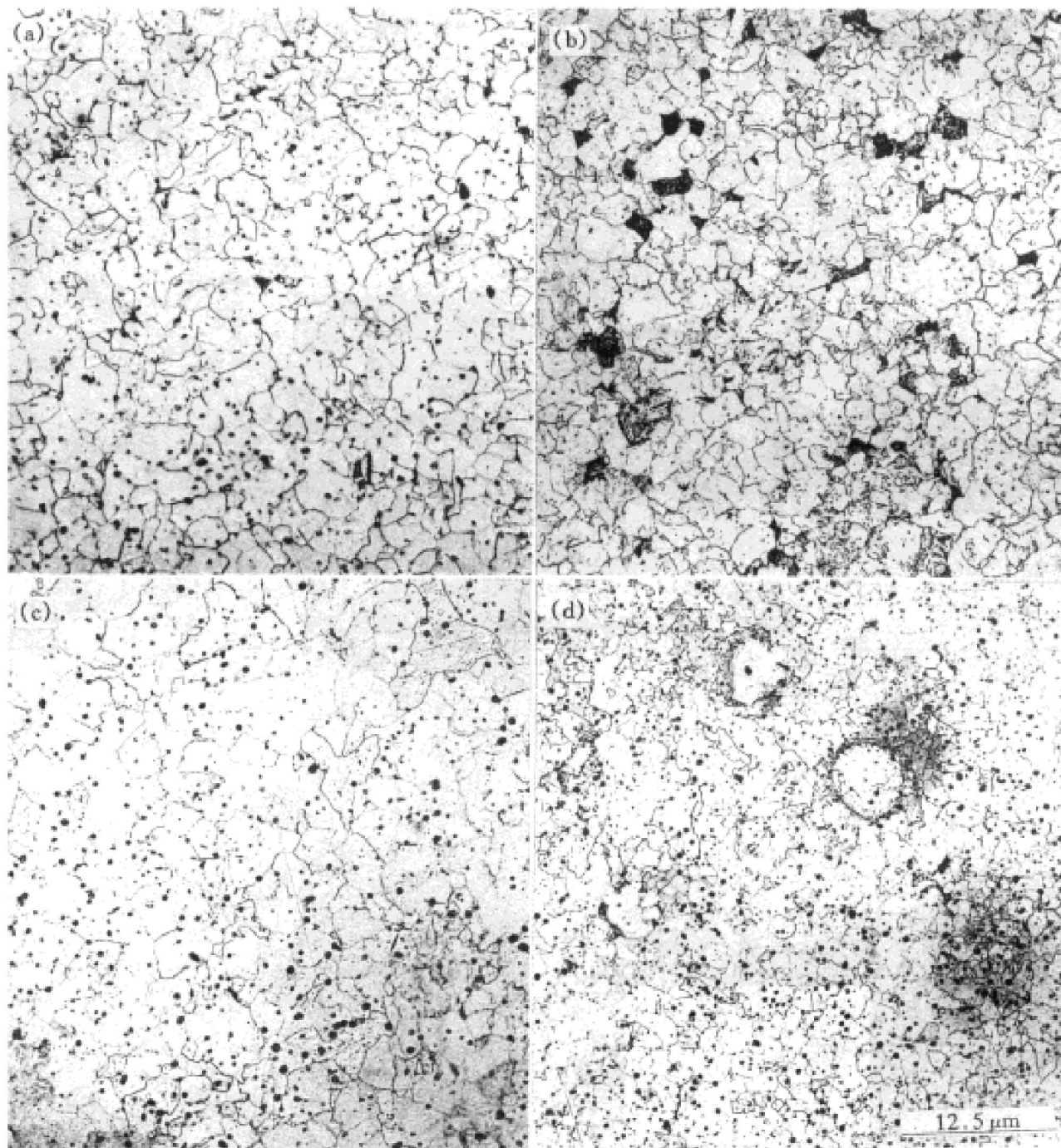


图3 MIM Fe基合金的显微组织 1.25 μm

(a) Fe-2Ni, (b) Fe-2Ni-0.56Mo, (c) Fe-2Ni-0.5Cr-0.28Mo, (d) Fe-2Ni-0.5Cr-0.28Mo

性普遍超过普通PM烧结铁合金。

3 结论

本文用MIM工艺研究铁基合金的强化方法,结果表明,在强还原性纯氢气氛下烧结,不宜采用普通PM工艺通常采用的加碳强化方法。添加Cu、Ni、Mo等合金化元素能取得满

意的固溶强化效果。其中, MIM Fe-2Ni-2Cu-0.45Mo合金的机械性能达到 $\sigma_b = 483 \text{ MPa}$ 、 $\sigma_s = 340 \text{ MPa}$ 、 $\delta = 9\%$ 和 HRB83。

参考文献

- 1 梁叔全, 黄伯云, 曲选辉等. 材料导报, 1996, (1): 15.

(To page 135)

THERMAL CONDUCTIVITY FOR C/ C COMPOSITES

Zou Linhua, Huang Baiyun, Huang Qizhong,

Zou Zhiqiang, Tan Minfu, Jiang Jianchun

National Key Laboratory for Powder Metallurgy in

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Thermal conductivity values of C/ C composite were obtained with comprehensive measurement apparatus of thermal physical properties under different heat treatment temperatures. The material quality was analyzed through measurement of degree of graphitization with XRD and calculation of microcrystal sizes. Furthermore, the relationship among heat treatment temperature, degree of graphitization and thermal conductivity was discussed.

Key word C/ C composite thermal conductivity degree of graphitization

(编辑 朱忠国)

(From page 122)

2 李益民, 黄伯云, 曲选辉等. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(1).

3 邱光汉, 李益民, 梁叔全等. 粉末冶金材料科学与工程, 1996, 1(1): 65.

4 Rease L F. Metal Powder Report, 1993, 48(10): 38.

5 German R M. Powder Injection Moulding, MPIF. Prince-

ton, New Jersey, 1990: 349- 420.

6 German R M, Hens K F. In: Powder Injection Moulding Symposium, MPIF. Princeton, New Jersey, 1992: 1- 15.

7 曾德麟主编, 粉末冶金材料, 北京: 冶金工业出版社, 1989: 5- 37.

8 邱光汉, 曾舟山, 李益民等. 粉末冶金材料科学与工程, 1997, 2(2): 131.

ALLOYING STRENGTHENING FOR MIM

Fe-BASED ALLOYS

Qui Guanghan, Zeng Zhoushan, Li Yimin, Lin Haozhuang, Qu Xuanhui, Huang Baiyun

National Key Laboratory for Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT Alloying strengthening for Fe-based alloys had been investigated, which prepared by metal powder injection moulding technology (MIM) and sintered under a strong reduction atmosphere. The results showed that the addition of Cu, Ni and Mo elements can make an appreciable solid solution strengthening, the alloy with composition of Fe-2Ni-2Cu-0.45Mo has mechanical properties as follows: $\sigma_b = 484$ MPa, $\sigma_s = 340$ MPa, $\delta = 9\%$ and HRB83.

Key words metal powder injection moulding(MIM) Fe-based sintering alloy solid solution strengthening

(编辑 朱忠国)