

# 铬元素添加形式对粉末冶金烧结

## Fe-2WC 粉-3Cr-0.8C 合金组织和性能的影响

焦 军 (江西江钨硬质合金有限公司, 江西 宜春 330600)

**摘要:** 铬以三种形式引入原料粉中: 纯铬粉、商品低碳 Cr-Fe 粉、自制设备和 Cr-Fe 粉, 在原料粉末中引入铬元素, 经 700MPa 抑制成形, 1200℃ 烧结 1.5h 后制得。获得 Fe-2WC 粉-3Cr-0.8C 铝合金, 研究添加铬元素对铝合金显微结构和特性的影响。结果表明, 在不同的铬添加形式下, 试样的烧结机理以珠光体为主, 同时存在少量金相组织和渗碳体, 其中机械设备加入合金 Cr-Fe 粉进行烧结试验组织匀称, 珠光体成分多, 密度高; 烧结相对密度为  $7.07\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

**关键词:** 铬元素; 冶金烧结; Fe-2WC 粉-3Cr-0.8C

**Abstract:** Chromium was introduced into raw material powder in three forms: pure chromium powder, commercial low carbon Cr-Fe powder, self-made equipment and Cr-Fe powder. Chromium was introduced into raw material powder, which was formed at 700 MPa and sintered at 1200 °C for 1.5 hours. The effect of chromium addition on microstructure and properties of Fe-2WC powder-3Cr-0.8C aluminum alloy was studied. The results show that under different chromium addition forms, the sintering mechanism of the sample is mainly pearlite, and there are a small amount of metallographic structure and cementite. The mechanical equipment is added to the alloy Cr-Fe powder for sintering test. The microstructure is symmetrical, and the pearlite has many components and high density. The relative density of sintering is  $7.07\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

**Keywords:** chromium element; metallurgical sintering; fe-2WC Powder-3Cr-0.8C

### 0 引言

粉末冶金零件生产过程中的每一个主要参数实际上都会影响其最终规格, 材料成分有着直接影响, 在烧结过程中, 一些铁基合金会膨胀, 而另一些则会引起收缩, 该材料生坯的相对密度为  $6.8\text{g}/\text{cm}^2$ , 负数表示收缩, 正数表示扩张, 极少数合金材料会引起收缩, 如 Fe-Ni 合金, 而有些合金会引起膨胀, 如 Fe-WC 粉合金。Fe-2% WC 粉-0.8% C 合金在 1120℃ 烧结 30min 时, 其显著特点之一是规格变化接近于 0, 有利于减少复杂形状零件的变形, 因此, 这种粉末冶金材料在粉末冶金零件的生产中得到了广泛的应用。

### 1 研究背景

新型工业化的快速发展趋势, 对机械零部件用铁基粉体原料提出了更多的规定。在添加铝合金元素的基础上进行合金化, 是指提高铁基粉末原料的抗拉强度。抗压强度、塑性、热处理刚度等特性的有效途径之一, 铬是铁基粉末原料中较常见的金属元素之一, 其成本低, 采购利用率高, 因此, 对性能优异的含铬铁基粉体原料的研发受到广泛关注。

在原合金材料的离子晶体中可以达到预期的固溶强化效果, 同时, 铬和碳具有很强的传导性, 在整个扩散过程中很容易产生合金珠光体, 阻止碳的扩散, 从而优化铁素体, 但铬对氧比较敏感, 在粉末冶金制备过程中极易产生不可回收的含镁金属氧化物, 因此其应用受到限制。

研究表明, 改变添加铝合金元素的方法, 可以改善

原材料的显微原理和特性。HOGANAS 开发、设计和配制了与铬具有优异性能的铁素体不锈钢粉末。这种合金粉末经过煅烧后具有良好的强度和强度。将预扩散饱和溶液得到的 Cr-Fe 合金粉加入原料粉体中, 发现铁基粉体原料的有序性和特性得到了很大的改善。目前添加铬的方式有很多种, 如元素铬、中铝合金、不同规格下得到的 Cr-Fe 合金粉等, 为了更好研究加铬方法对粉末冶金烧结 Fe-WC 粉-C-Cr 合金的组织 and 特性的影响, 本文分别以纯铬、商用低碳 Cr-Fe 粉及其自机械设备合金, 铬以 Cr-Fe 粉末的形式引入原料粉末, 采用粉末冶金法制备 Fe-2WC 粉-3Cr 0.8C 合金, 对该合金在不同铬添加方式下的显微机理和特性进行研究, 以期获得性能更好的含铬铁基粉末冶金原料。

### 2 烧结硬化概述

烧结硬化是粉末冶金制品在烧结温度冷藏时引起奥氏体变化的全过程, 烧结硬化包括烧结和热处理两个独立的工序, 简化了加工工艺, 同时进一步提高了原材料的强度和耐磨性。此外, 根据烧结粉末原料强度的即时提高, 整个奥氏体化过程中省略了油淬和热处理的生产过程。

近年来, 选择了煅烧硬底的生产工艺, 以节省生产工艺, 获得更高的抗压、耐磨和抗拉强度。强度大大降低了边际收益, 这反过来又引起了越来越多行业的广泛关注。与传统的固体煅烧生产工艺相比, 煅烧硬底生产工艺具有以下不可替代的优点:

①省去了传统的工艺热处理工艺——硬底生产工

艺,节省了公司的生产。同时,制造成本在热处理过程的全过程中防止了因热处理引起的零件规格型号变化,从而获得更高的尺寸精度;

②烧结结构件在油浴热处理过程中极有可能在其开放气孔中留下一定的残留物,如果淬火温度高于油浴热处理温度,传统工艺要求在热处理过程中避免油点燃,将油浴热处理时的温度降低到200度以下,但不必选择烧结硬化加工工艺,也可减少油对试样的侵蚀;

③烧结硬化加工技术生产的零件在电镀前不需要脱脂的工艺流程,除此之外,烧结硬化零件也存在难以进行复杂加工、零件规格有限等缺点,烧结硬化的全过程包括粉末冶金生长抑制、烧结和淬火等加工工艺,需要改进通用铁基粉末冶金烧结炉的系统或专业生产装备快速冷却设备的烧结炉。

### 3 合金元素对烧结硬化的影响

在粉末冶金烧结硬底钢中加入一些特定的合金,可以提高合金钢的切削性能,一般来说,当生长和破坏的相对密度一定时,合金切削性能的增强有利于零件获得更优秀的物理性能。合金元素可在雾化前加入,制成预合金粉末,但合金元素的加入量要适中,用量越大,膨胀越小,难以达到较高的相对密度。同时,不同的合金元素对提高切削性能有不同的作用,诸多研究已经证实,影响合金切削性能的元素是锰、铬、钼、铜和镍,这种膨胀性的影响等级是铜>镍>铬>锰>钼;并且每种添加合金元素对氧的传导力的大小也对合金的最终物理性能有较大的危害,其中对氧的感染力较大的是锰,其次是铬、镍、钼和铜。一般来说,要提高烧结后原材料的物理性能,需要充分考虑合金元素对切削性能、溶胀性的干扰以及合金元素对氧的感染性。

在制备预合金钢粉时,WC粉是一种碳化钨粉,长期接触会引发人体尘肺,在压制和炼钢的整个过程中相对稳定,WC粉可以在较低的排热率下获得较高的抗压强度,原材料按一定的方式分类,在该范围内,WC粉的加入对其抗压强度和伸长率的提高有合理的作用。在16合金钢中加入WC粉也提高了抗拉强度。此外,WC粉作为煅烧添加剂,可以在铁中引起高效液相色谱,这将极大地推动所有烧结工艺的发展趋势。温度超过1083℃。与含Ni原料相比,含WC粉原料是由于WC粉的膨胀所致。它的密度较低。

CO作为金属钴元素,其原子量为58.93,原子体积为 $6.7\text{m}^3/\text{mol}$ ,可以降低钢的马氏体变化临界压力,抑制金相组织的变化,CO提高钢的可加工性的能力比Ta和NB差,居第三位,但CO对氧的作用更好,导电性小,中温下可被有害气体还原,更适合软底铝合金的煅烧。Ni是碳钢中另一种重要且常见的金属元素,具有固溶强化作用。它是铝合金加工性能的扩散影响因素,更重要的是,它可以提高碳钢的塑性,TI的加入还可以减少WC粉在铝合金中引起的膨胀,获得更多的煅烧密度。Ta和NB也可以作为非常有效的属性来提高原材料的加

工性能。它们也可以在氨基气氛中煅烧以获得高拉伸强度。但是,如果压坯在弱氧化(如放热反应气氛)下煅烧,由于Ta和NB的显著氧传导性,会产生氢氧化物,促进煅烧组分抗拉强度的降低,因此,含Cr、Mn、含氧量低、化学性能好的预碳钢粉末难以生产。一般来说,锻钢常用含Cr和Mn的钢,但在铁基粉末冶金中很少见到。Ni、CO、WC粉是金属元素,是粉末冶金钢中添加的关键。众所周知,如果在原料的煅烧中过于追求完美加工性的提高,进一步提高铝合金元素的成分,则粉体设备的膨胀会显著减少,从而导致机械性能的下降,煅烧部分改变。因此,在不大量减少烟尘的情况下,应在可扩展性范围内控制铝合金元素的数量。

### 4 试样制备与试验方法

按Fe-2WC粉-3Cr-0.8C组分测定检测比(浓度值,%)称取原料粉,同时加入浓度值为0.6%的硬脂酸锌,然后二次混合搅拌1h,铬元素以阿依联铬粉、低碳环保Cr-Fe粉和自有工业设备合金化CrFe粉的形式加入;将混合均匀的粉体设备在液压机上以700MPa的压力压制成型,然后将钢放入真空干燥机中,在1200℃的 $\text{H}_2$ 气氛中煅烧1.5h。使用布鲁克D8 X射线衍射仪(XRD)对工业设备合金化Cr-Fe粉、低碳环保Cr-Fe粉、纯铬粉进行物相分析;使用阿基米德排水法准确测量煅烧样品的密度;使用HRD-150洛氏硬度计准确测量洛氏硬度;将煅烧过的样品抛光,并用摩尔分数为3%的氰化钠醇溶液进行蚀刻。

在MR3000显微镜下观察光学显微镜原理:根据ISO2740-2008,从煅烧后的试样中取出伸长15mm的拉伸试样,用CMT-5000拉伸试验机测定拉伸强度;Sigma 500透射电子显微镜(SEM)用于观察合金化Cr-Fe粉、低碳环保Cr-Fe粉、纯铬粉工业设备外观、经济发展外观和煅烧试样的煅烧断口,并使用附加能谱仪48(EDS)进行微区化学成分分析。采用金属复合材料均匀蚀刻和全浸实验方法研究烧结试样的耐腐蚀性能。在室外的自然环境中,将烧结后的样品充分浸入浓度为 $3.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH值为3-4的稀硫酸饱和溶液中。实验时间分别为2、4、6、8h,蚀刻完成后,用纯水清洗样品表层2~3次,晾干。用电子分析天平称量腐蚀实验前后试样的质量,以腐蚀质量损失来表征其耐腐蚀性能。

### 5 试验结果与讨论

#### 5.1 含铬原料粉的微观形貌及物相组成

纯铬粉外观不规则,粒度分析不均匀;低碳Cr-Fe粉体较粗,但粒度分析均匀;机械设备合金化的Cr-Fe粉比较细,出现了部分圆度,纯铬粉的物相为单质铬,其XRD谱符合标准的纯铬XRD谱(PDF No.06 0694);低碳CrFe粉和机械设备合金化CrFe粉的相均为铁铬离子晶体,其XRD谱对应铁铬离子晶体标准XRD谱(PDF No.34-0396);低碳CrFe粉与机械设备合金化Cr-Fe粉(110)面透射峰的相关性,纯铬粉均右移,透射峰变大。由于铁原子的半径超过铬分子的半径,当铁和铬产生离

子晶体时,晶格常数规格降低,因此透射峰向右移动。纯铬粉、低碳 Cr-Fe 粉、机械合金化 Cr-Fe 粉的晶体规格分别约为 20.70、35.08 和 18.27nm,晶体均为纳米晶。

### 5.2 铬添加形式对密度的影响

加入低碳 Cr-Fe 粉形成的压坯和烧结试样硬度最低,其次是加入纯铬粉,加入合金 Cr-Fe 粉,压块的相对密度与原料粉的膨胀性有关,因此受到原料粉组成、颗粒强度、颗粒外观、粒度等因素的严重影响分配。低碳 Cr-Fe 粉,粒径大,由于在铁中热处理有少量碳回火铬,颗粒强度高,导致收缩特性下降,出现混合粉末,因此压块和烧结样品的硬度最小。纯铬粉粒度分布小,可塑性好,在相同铬添加量下,需要添加的纯铬粉粒度较小,因此与纯铬粉混合后的粉体收缩特性好,其致密和烧结试样的相对密度较大,由于用机械设备制备的 Cr-Fe 合金粉的晶粒尺寸最小,混合粉的收缩特性最好,因此压坯和烧结试样的相对密度较高。

另外,经过不同时间的刻蚀:加入机械设备对合金 Cr-Fe 粉末烧结试样质量影响最小,加入低碳 Cr-Fe 粉末烧结试样次之,加入纯铬粉末烧结试样较大;随着侵蚀时间的增加,不同烧结样品的质量损伤降低。铬的加入优化了样品的结构,提高了高密度水平,酸溶液不易侵入显微结构,用机械合金化的 Cr-Fe 粉末烧结试样的相对密度较高,铬元素共同分布扩散到基材中,因此,煅烧试样的耐腐蚀性能最好。低碳环保 CrFe 粉末煅烧试样密度低,铬元素扩散但分布不均,因此其耐腐蚀性能不及机械合金化 Cr-Fe 粉末。纯铬粉煅烧后,试样中的铬元素再次凝聚,不易扩散,不能充分发挥铬元素提高耐蚀性的作用,因此其耐蚀性最差。

### 5.3 铬添加形式对显微组织的影响

加铬方法多样,烧结试样的机理以珠光体为主,同时有少量的金相组织和渗碳体;纯铬粉烧结试样的组织为珠光体,同时由粗塑性和铬团聚区组成,表明铬的扩散表达能力较差;在低碳 CrFe 粉末烧结样品结构中,可以明显观察到较大的气孔,并且有较多的铬聚区,表明铬没有充分扩散和烧结;加入机械与较多珠光体 Cr-Fe 粉状烧结试样结构的混合物,烧结试样具有更致密和匀称的组织,同时,机械烧结的 Cr-Fe 粉体样品综合物理性能最好,抗压强度为 448MPa,强度为 95HRB。用低碳 Cr-Fe 粉烧结而成的样品强度达到 97HRB,但抗压强度仅为 353MPa。引入铬粉时,纯铬粉的关键相是原铬,而铬的分散工作能力有限。同时,铬会阻碍碳的扩散,使试样周围的铬团聚,缺碳,导致试样团聚,降低抗压强度;原来的铬在整个煅烧过程中被氧化转化为  $Cr_2O_3$ ,无法修复。金属氧化物的产生也严重影响煅烧的力学性能。当铬元素为低碳环保 Cr-Fe 粉时,低碳环保 CrFe 粉与铁和铬离子的结晶有关。煅烧试件含碳量高,极易产生碳铬,有利于试件的改进,但由于低碳环保型 Cr-Fe 粉设备颗粒比较粗,不易产生铬在连续高温煅烧过程中扩散,容易造成扩散和混合不完全,危及其抗拉

强度。当以机械设备合金化 Cr-Fe 粉的形式引入铬时,由于机械设备合金化 Cr-Fe 粉颗粒细小,与铁基体接触的总面积大,有利于快速扩散当连续高温持续时,铬的含量经连续高温煅烧得到的煅烧样品结构致密均匀,因此样品的综合力学性能优良。

添加各种形式的铬后,在烧结样品的拉伸断裂中可以观察到明显的裂纹、凹痕和撕裂边缘。可见,断裂形式以延性、易韧混合断裂为主;纯铬粉烧结实验试样断口有较多解理,这与铬的扩散表达能力差,铁素体少,机械延展性好,试样间隙较多有关。低碳 Cr-Fe 粉烧结试样的断口分为大量的凹坑和少量的穿晶断口,同时,可以注意到相对较大的孔隙率,这也是由于杂质在整个控制过程中开裂造成的;机械合金化的 Cr-Fe 粉末烧结试样断裂面解理较少,断裂方式以韧性断裂为主,断裂处有气孔,晶粒细小。

## 6 结论

在合金 Cr-Fe 粉中加入机械设备形成的压坯和烧结样品的相对密度较高,接着加入纯铬粉,至少加入低碳环保的铬铁粉;在不同的铬添加方法下,烧结试样的组织以铁素体为主,同时有少量的金相组织和渗碳体,用机械将 CrFe 粉末合金化的烧结样品结构均衡,铁素体成分较多,密度高。

机械合金化的 CrFe 粉末烧结样品综合物理性能最好,抗压强度 448MPa,强度 95HRB;在不同的铬添加方式下,烧结试样断裂方式的关键是韧性老化混合断裂,在合金 CrFe 粉末烧结试样中加入机械设备,断裂外观的关键是凹坑,断裂方式以韧性断裂为主;加入机械设备对合金 Cr-Fe 粉末烧结试样进行浸渍,腐蚀质量受到的破坏最小,耐腐蚀性能最好。

### 参考文献:

- [1] 王晶辉,陈闻超,陈鹏起,等.钨包铁粉对 Fe-2WC 粉-1CO-0.8C 合金显微组织,工艺性能和力学性能影响[J].材料热处理学报,2021,42(7):8.
- [2] 陈闻超,程继贵,陈鹏起,等.预混合工艺对铁基粉末冶金材料组织和烧结性能的影响[J].材料热处理学报,2020,41(3):7.
- [3] 纪振晖,李国平,罗丰华,等.铬含量对碳化钛-高锰钢钢结硬质合金组织与性能的影响[J].硬质合金,2019,36(3):6.
- [4] 曹光宇,刘如铁,党胜云,等.粉末活化烧结制备高性能铁基合金[J].粉末冶金材料科学与工程,2021,26(1):7.
- [5] 张亚楠,李强国.元素铬对粉末冶金 Ti-1Al-(8-x)V-5Fe-xCr 组织与性能的影响[J].热加工工艺,2019,48(16):4.
- [6] 陈华,张志金,郭美娜,等.铬对 FeNiMo 系粉末冶金烧结性能的影响[J].金属热处理,2006(z1):4.
- [7] 程璐,程继贵,陈闻超,等.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[J].期刊论文,2019,43(2).