复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第29卷 第4期 8月 2012年
Vol. 29 No. 4 August 2012

文章编号：1000-3851(2012)04-0138-05

激光燃烧合成掺杂钨精矿 Fe－Al 复合材料组织及性能

李 刚*，于君娜，唐明忠
（辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院，阜新 123000）

摘 要： 通过对掺杂不同含量钨精矿粉末 Fe－Al 系粉末压坯进行激光点燃自蔓延烧结(SHS)，利用 XRD、SEM、硬度测试、磨损测试表征手段，分析研究了钨精矿粉含量对烧结合金微观组织结构及宏观性能的影响。实验结果表明：在烧结过程中，压坯实现了自蔓延燃烧。合金组织为针状组织，且随着钨精矿粉含量的增加，针状组织长大。产物物相主要为 AlFe、$AlFe_3$、WO_3 以及 Fe_7W_6。当钨精矿粉添加量为 1%时，烧结合金显微硬度最大，达到 HK956，烧结合金的密度最大，为 4.27 g/cm^3，孔隙率最小，为 12.2%，烧结合金的相对磨损率最低，达到 0.05%。

关键词： 激光；燃烧合成；钨精矿粉；微观组织；力学性能
中图分类号： TG156·99 **文献标志码：** A

Microstructure and properties of Fe－Al composite material blended with tungsten concentrate powder prepared by laser combustion synthesis

LI Gang*, YU Junna, TANG Mingzhong
(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Fe－Al alloy blended with different levels of tungsten concentrate powder was prepared by laser ignition induced self-propagating high-temperature synthesis (SHS). By means of the XRD, SEM, hardness test and abrasion test, the effect of the content of tungsten concentrate powder on the sintered alloy microstructure and macroscopic properties was studied. The experimental results show that through the sintering process, the self-propagating combustion synthesis of the blank was achieved. The structures of the sintered alloy are acicular, which grow up with the increase of the content of tungsten concentrate powder. The product phase of the sintering alloy are AlFe, $AlFe_3$, WO_3 and Fe_7W_6. When the mass fraction of the tungsten concentrate powder is 1%, the micro-hardness and the density of the sintering alloy are both the biggest, which are HK956 and 4.27 g/cm^3 respectively, while the porosity and the relative wear rate of the sintering alloy are the lowest, which are 12.2% and 0.05% respectively.

Keywords: laser; combustion synthesis; tungsten concentrate powder; microstructure; mechanical property

自蔓延高温合成[1](SHS)也被称作燃烧合成(Combustion synthesis, CS)，是利用反应物之间高化学反应热的自加热和自传导过程来合成材料，即利用物质反应热的自传导作用，使物质之间产生化学反应，在极短的时间内利用产生的高温来制备高熔点化合物。SHS 法与传统的方法相比，具有以下优点[2]：制备工艺简单、节约能源、反应迅速、产品纯度高、易于存在高浓度缺陷和非平衡结构，反应后可获得常规技术难以获得的高活性的亚稳态产物及复杂相等。因此，SHS 在无机材料的制备中被广泛应用，包括陶瓷[3]、金属间化合物[4]、金属陶瓷、复合材料[5]和梯度材料[6]的制备。

铁铝金属间化合物具有优异的抗高温氧化、耐热腐蚀性能，而且密度低、比强度高、价格低廉，非常适合作为高温结构材料[7-10]，因此广泛应用于航空航天、汽车工业、能量转换系统、过滤材料等

收到初稿日期： 2011-07-24；**收到修改稿日期：** 2011-09-28；**网络出版时间：** 2012-02-09 16:19:52
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120209.1619.013.html
基金项目： 辽宁省教育厅科技研究项目(2008297)
通讯作者： 李 刚，博士，教授，从事高能束表面改性研究 E-mail：stars2387@vip.sina.com

领域[11-12]。目前，铁铝金属间化合物的主要制备方法有铸造法[13]、机械合金化法[14]、SHS 法。但由于铁铝金属间化合物具有室温脆性高及成型加工困难[15-16]等缺点，限制了其进一步应用。

本文作者在 Fe－Al 体系基础上，添加钨精矿粉末，采用高能激光束引燃自蔓延烧结合成复合材料。研究了钨精矿粉末添加量对烧结复合材料的组织结构及性能的影响规律。

1　实验部分

1.1　实验材料及样品制备

本实验中材料成分及性质如表 1 所示。

表 1　实验材料及性质

Table 1　Experimental materials and property

Composition	Purity/%	Partical size/μm	Impurity concentration/%
Fe	≥99.0	75	RSO_4≤0.1，RS≤0.06，N≤0.005，Cu≤0.005
Al	≥99.0	75～150	Fe≤0.17，Si≤0.11，Cu≤0.01
Tungsten concentrate	WO_3≥76	115	SiO_2≤0.05，Ca≤0.1，Mn≤0.08，Sb≤5，Bi≤4

实验所用 Al、Fe 粉末原子比为 1∶1，即质量比为 32.53∶67.47。在此基础上，添加一定量的钨精矿粉末，所添加钨精矿粉末的质量分数分别为 0%、0.5%、1%、3%、5%。

将混合均匀的原始粉末在 WE－30 型液压试验机上压制成坯，压力为 100 kN。采用 HL－1500 无氦横流 CO_2 激光加工机对压坯进行引燃烧结，光斑直径 16 mm，烧结功率为 1100 W，烧结时间为 15 s。

1.2　结构表征及性能测试

在 XRD－6000 型 X 射线衍射仪上进行物相结构分析，Cu 靶，扫描角度为 20°～100°，扫描速度为 2°/min。显微组织形貌观察采用 SSX－550 型扫描电镜。采用流体静力法进行测试，测量用 FA1104N 型万分之一电子天平。

由于粉末试样含有孔隙，为避免测试时液体进入孔隙中影响测试结果，在试样外部均匀涂覆一薄层石蜡，以确保测试密度值的准确性。根据阿基米德原理，物体在流体中受浮力作用而减轻的质量等于与物体体积相同的该流体的质量。测量试样烧结前后表观密度并计算试样的孔隙率。计算公式如下：

$$\rho = \frac{\delta m_1}{m_1 - m_2} \tag{1}$$

其中：ρ 为试样密度(g/cm³)；δ 为液体在空气中的密度(g/cm³)；m_1 为试样在空气中的质量(g)；m_2 为试样排开液体的质量(g)。

在 DMH－2LS 努氏硬度计上进行烧结合金的硬度测试，载荷 25 g，保载时间 20 s。磨粒磨损试验在 ML－100 型摩擦磨损试验机上进行，实验所用砂纸表面磨粒尺寸为 40 μm，载荷为 35 kN，磨损时间为 5 min，测量试样表面的磨损面积，并对材料表面磨损率进行计算。计算公式如下：

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{S} \tag{2}$$

其中：ω 为磨损率；m_1 为磨损后质量；m_2 为磨损前质量；S 为磨损面积。

2　实验结果及分析

2.1　X 射线衍射分析

图 1 为烧结 Fe－Al 合金的 XRD 物相分析图。可知，由于激光引燃烧结过程的复杂性，使合金形成的产物相比较复杂，出现了 AlFe、$AlFe_3$、WO_3 以及 Fe_7W_6 等物相。在激光烧结条件下，Fe、Al 通过扩散过程，生成了 AlFe 和 $AlFe_3$ 两相。当添加钨精矿粉后，由于钨精矿粉与 Al 发生了铝热还原反应，还原出了 W 单质，W 单质中的一部分与空气中的 O_2 反应，生成了 WO_3 相；另一部分 W 单质则与 Al、Fe 发生反应，生成硬质颗粒相，如 Fe_7W_6。

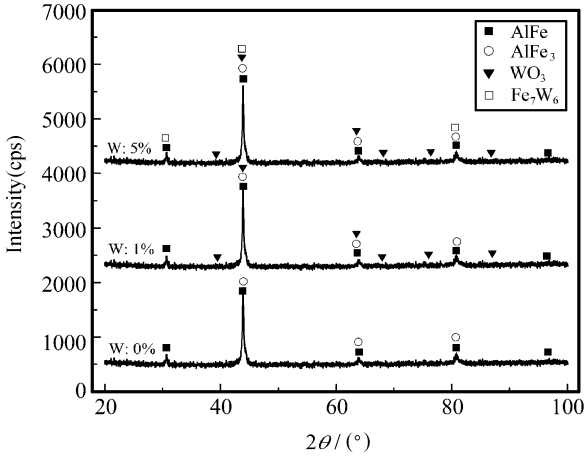
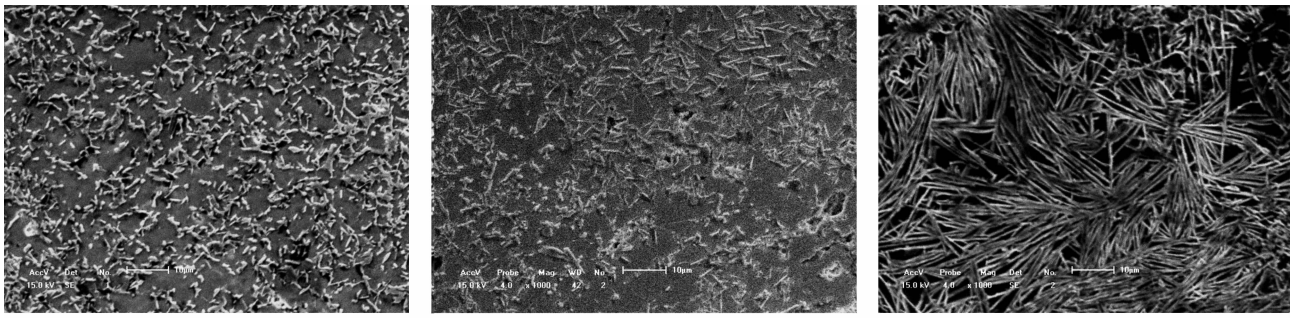


图 1　不同钨精矿粉末含量烧结 Fe－Al 合金的 XRD 物相分析结果

Fig. 1　XRD curves of Fe－Al sintering alloy with different mass fractions of tungsten concentrate powder



(a) 0%　　(b) 1%　　(c) 5%

图 2　不同钨精矿粉末含量烧结 Fe－Al 合金的显微组织

Fig. 2　Microstructure of the samples after laser sintering with different mass fractions of tungsten concentrate powder

2.2　显微组织观察

图 2 为烧结合金在相同的烧结工艺条件下得到的显微组织形貌 SEM 图。可以看出，未添加钨精矿粉末时，烧结合金组织均匀细小，呈短小的针状组织，且分布均匀。当钨精矿粉添加量为 1%时，针状组织变粗大。随着钨精矿粉的继续添加，达到 5%时，烧结合金内出现大量针片状组织。这可能是由于添加钨精矿粉后，发生了一系列化学反应，生成了 WO_3、Fe_7W_6 等物相。部分 WO_3、Fe_7W_6 硬质小颗粒作为形核，促使晶粒长大。其余的硬质颗粒和粗大的基体晶粒均匀分布，对Fe－Al固溶体起到很强的固溶强化、钉扎等强化作用。

2.3　孔隙率分析

图 3 为烧结合金孔隙率与烧结密度对比图。可见，未添加钨精矿粉时，合金的烧结密度最小，孔隙率最大，孔隙率为 20.3%。这是由于 Fe、Al 粉末在压制过程中产生许多粉末间隙孔，随着烧结温度的升高，在固态下，Fe、Al 本征扩散系数的差异引起 Kirkendall 效应[17-19]，即因不同元素间本征扩散系数的差异而导致物质原子与空位进行交换，空位不断聚集生成空隙的现象。还可以看到，烧结合金的密度随着钨精矿含量的增加先增大后减小，而孔隙率呈现出相反的态势。当钨精矿含量为 1%时，烧结密度最大，为 4.2765 g/cm^3；孔隙率最小，为 12.2%。这是由于随着钨精矿含量的增加，铝热反应变得剧烈，导致反应放热增加，压坯中的合金元素扩散加快，压坯中的气体充分排除，使烧结合金的密度增加，孔隙率降低。但当钨精矿含量超过 1%时，由于钨精矿含量增加，铝热反应变得更加剧烈，还原出的 W 单质增多，且多余的 W 易于在枝晶间偏析[20]，反而降低合金的力学性能，导致烧结体的致密度降低，孔隙率增加。

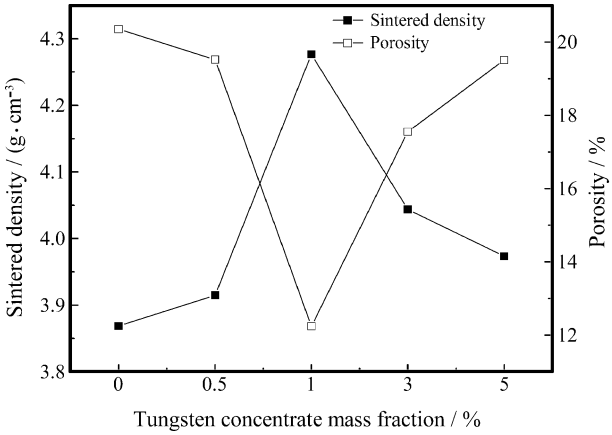


图 3　不同钨精矿粉末含量的烧结 Fe－Al 合金的孔隙率与烧结后密度对比图

Fig. 3　Contrast diagram of sintering density and porosity of the Fe－Al alloy with different contents of tungsten concentrate powder

2.4　显微硬度分析

图 4 为不同钨精矿粉含量对烧结合金显微硬度影响的柱状图。可见，未添加钨精矿粉的烧结合金的硬度值最低，为 HK615；显微硬度在钨精矿粉末添加量为 1%时呈现极大值，为 HK956。原因是当添加钨精矿后，经激光点燃，发生了复杂的化学反应，铝热反应还原出了钨精矿中的 W 单质，在激光的作用下又与空气中的 O_2 以及多余的 Al、Fe 继续发生反应，生成了 WO_3、Fe_7W_6 等硬质小颗粒。结合 XRD 分析可知，由于 FeAl 基体上析出了细小弥散的 WO_3 硬质颗粒，通过增强颗粒与位错之间的相互作用，对位错进行钉扎，阻碍位错运动，所以提高了合金的显微硬度。但随着钨精矿含量的继续添加，超过 1%时，烧结合金的显微硬度出现下降的趋势。此时，烧结合金内除了生成了 WO_3 还生成了 Fe_7W_6 等物相。但可能由于产物中所夹杂的

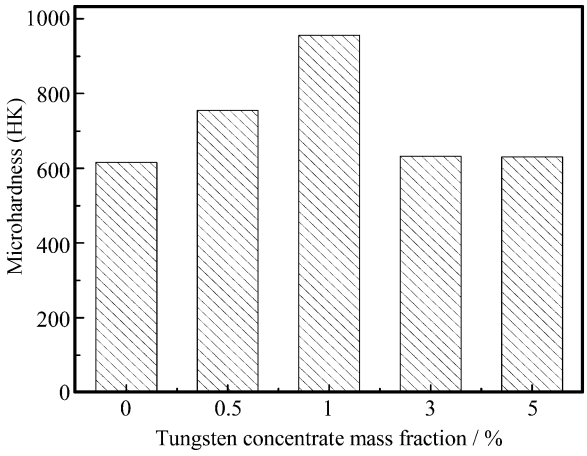


图 4　钨精矿含量对烧结 Fe－Al 合金显微硬度的影响

Fig. 4　Influence of the tungsten concentrate content on the micro-hardness of the Fe－Al alloy

氧化物颗粒较多，且不会沿择优方向生长，对基体起到较强的割裂作用，影响了烧结合金的综合性能，因此硬度值有所降低。

2.5　磨粒磨损实验分析

图 5 为不同钨精矿粉含量对烧结合金耐磨性能影响的柱状图。可知，当未添加钨精矿粉时，烧结合金的单位面积磨损率最大，约为 0.11%。添加钨精矿以后，烧结合金的磨损率均出现降低的态势，且烧结合金的磨损率随着钨精矿含量的增加有先减小后增大的趋势。当钨精矿含量为 1%时，合金单位面积磨损率达到最小，约为 0.05%。这主要是由于添加钨精矿后，经过一系列复杂的化学反应，生成了 WO_3 硬质颗粒，在第二相粒子强化和氧化物颗粒强化的双重作用下，烧结合金的强度大大增加，

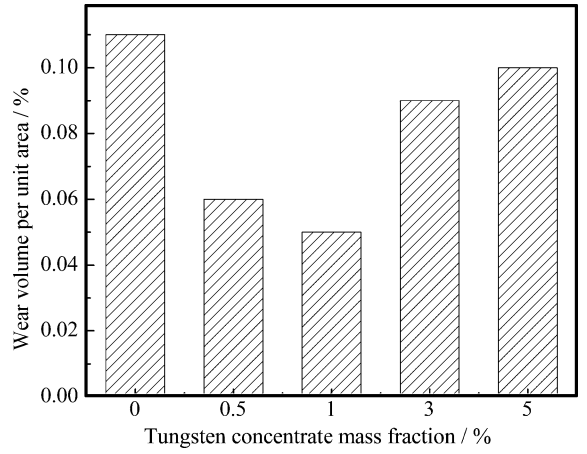


图 5　钨精矿含量对烧结 Fe－Al 合金耐磨性能的影响

Fig. 5　Influence of the tungsten concentrate content on the wear-resisting performance of the Fe－Al alloy

所以与未添加钨精矿的合金相比，磨损率大大降低。当钨精矿含量超过 1%时，合金的磨损率有所增加，这可能是由于烧结合金的孔隙率增加，致密度下降，在烧结金属多孔材料中多数孔是不规则的，在负荷的作用下，尖角处会形成应力集中并成为裂纹萌生处，因而会显著降低材料的力学性能。

3　结　论

采用激光引燃自蔓延烧结方法，对掺杂钨精矿粉 Fe－Al 粉末压坯进行反应烧结，研究了烧结产物微观组织结构及性能。

（1）烧结合金中除含有 AlFe 相和 $AlFe_3$ 相外，随着钨精矿的添加，还生成了 WO_3、Fe_7W_6 等物相。烧结合金内呈现出大量针状组织，且随着钨精矿粉含量的增加，针状组织呈现出长大的趋势。

（2）通过钨精矿含量的增加，产物的烧结密度增加，孔隙率降低，致密性显著提高。当钨精矿含量为 1% 时，烧结合金的烧结密度最大，为 4.2765 g/cm^3，孔隙率最小，为 12.2%。

（3）当钨精矿含量为 1%时，烧结合金的显微硬度最高，为 HK956。合金的耐磨性能最好，磨损率最低，为 0.05%。

参考文献：

[1]　殷　声. 燃烧合成 [M]. 北京：冶金工业出版社，2004：1-2，35-36.

[2]　顾小颜，赵海云. 激光诱导自蔓延高温合成技术 [C]// 第十一次全国焊接会议论文集. 上海：中国机械工程学会焊接学会，2005.
Gu Xiaoyan，Zhao Haiyun. Laser induced self-propagating high temperature synthesis technology [C]// The Eleventh National Welding Conference Proceedings. Shanghai：The Welding Society，Chinese Mechanical Engineering Society，2005.

[3]　姚健奎，李言祥，宋晋升. 激光控制反应合成的实验研究 [J]. 应用激光，2002，22(2)：113-118.
Yao Jiankui，Li Yanxiang，Song Jinsheng. Study of laser controlled reactive synthesis and cladding [J]. Applied Laser，2002，22(2)：113-118.

[4]　杨永强，刘春雷，朱　敏. 激光诱导自蔓延 MgNi 合金 [J]. 新技术新工艺，2003(10)：45-47.
Yang Yongqiang，Liu Chunlei，Zhu Min. Laser induced self-propagating synthesis of Mg－Ni alloy [J]. New Technology & New Process，2003(10)：45-47.

[5]　王存山，夏元良，李　刚，等. 激光诱导自蔓延反应合成非晶复合材料组织与性能 [J]. 中国激光，2003，30(5)：471-475.
Wang Cunshan，Xia Yuanliang，Li Gang，et al.

Microstructure and properties of amorphous-based composite fabricated by laser-induced self-propagating reaction synthesis [J]. Chinese Journal of Lasers, 2003, 30(5): 471-475.

[6] 陈　雷. 激光自蔓延烧结功能梯度材料的研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2003: 2.
Chen Lei. Study on functionally graded materials by laser self-propagating high-temperature synthesis sintering [D]. Jilin: Jilin University, 2003: 2.

[7] Pint B A, Zhang Y, Walker L R, et al. Long-term performance of aluminide coatings on Fe-base alloy [J]. Surf Coat Technol, 2007, 202(4-7): 637-642.

[8] 望　斌, 彭志方, 周元贵, 等. Fe-Al 金属间化合物材料的强化机理及其高温性能研究现状 [J]. 材料导报, 2007, 21(7): 63-67.
Wang Bin, Peng Zhifang, Zhou Yuangui, et al. Present status of studies on high temperature properties and strengthening mechanism of Fe-Al intermetallics [J]. Material Review, 2007, 21(7): 63-67.

[9] 王　峰, 奚正平, 汤慧萍, 等. Fe-Al 合金多孔材料研究进展 [J]. 粉末冶金技术, 2010, 28(6): 463-466.
Wang Feng, Xi Zhengping, Tang Huiping, et al. Research progress in Fe-Al alloy porousmaterials [J]. Powder Metallurgy Technology, 2010, 28(6): 463-466.

[10] 徐滨士, 朱子新, 刘　燕, 等. 高速电弧喷涂 Fe-Al 金属间化合物涂层 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 154-158.
Xu Binshi, Zhu Zixin, Liu Yan, et al. Fe-Al intermetallics coating produced by high velocity arc spraying [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 154-158.

[11] 望　斌, 彭志方, 张　凡, 等. 粉末冶金制备 Fe-Al 金属间化合物材料研究进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(1): 75-79.
Wang Bin, Peng Zhifang, Zhang Fan, et al. Research progress in preparing iron aluminide intermetallics materials by powder metallurgy [J]. Material Review, 2007, 21(1): 75-79.

[12] 高海燕, 贺跃辉, 沈培智. FeAl 金属间化合物研究现状 [J]. 材料导报, 2008, 22(7): 68-71.
Gao Haiyan, He Yuehui, Shen Peizhi. Research status of FeAl intermetallics compound [J]. Material Review, 2008, 22(7): 68-71.

[13] Sikka V K, Wilkening D, Liebetrau J, et al. Melting and casting of FeAl based cast alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 1998, 258(1): 229-235.

[14] Kcch C C. Intermetallic matrix composite prepared by mechanical alloying: A review [J]. Materials Science & Engineering A, 1998, 244(1): 39-48.

[15] 高海燕, 贺跃辉, 沈培智, 等. FeAl 多孔材料与不锈钢的焊接 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 90-95.
Gao Haiyan, He Yuehui, Shen Peizhi, et al. Welding of FeAl porous material and stainless steel [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(1): 90-95.

[16] 宋海霞, 吴运新, 巩前明, 等. B_2 型 FeAl 金属间化合物的制备及性能研究进展 [J]. 粉末冶金技术, 2009, 27(5): 381-386.
Song Haixia, Wu Yunxin, Gong Qianming, et al. Research advances in preparation and properties of FeAl(B_2) intermetallics [J]. Powder Metallurgy Technology, 2009, 27(5): 381-386.

[17] Paul A, van Dal M J H, Kodentsov A A, et al. The Kirkendall effect in multiphase diffusion [J]. Acta Materialia, 2004, 52(3): 623-630.

[18] Bouayad A, Gerometta C, Belkebir A, et al. Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium [J]. Mater Sci Eng A, 2003, 363(1/2): 53-61.

[19] Nakamura R, Takasawa K, Yamazaki Y, et al. Single-phase interdiffusion in the B_2 type intermetallic compounds NiAl, CoAl and FeAl [J]. Intermetallics, 2002, 10(2): 195-204.

[20] 杨瑞成, 陈　奎, 王凯旋, 等. WC/NiCrMo 钢基复合材料的断裂行为及特征 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(3): 130-134.
Yang Ruicheng, Chen Kui, Wang Kaixuan, et al. Fracture behaviors and characteristics of WC/NiCrMo steel matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3): 130-134.