第 16 卷 第 3 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 3
1999 年 8 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA August 1999

无压渗透法制备铸造表面复合材料

张晓玲 秦绪波* 孟庆华* 胡奈赛 何家文
(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049) (* 山东工业大学材料学院, 济南 250061)

摘 要 提出用无压渗透法制备铸造表面复合材料的新方法。通过预先制备带有孔隙的硼铁合金预制块, 用普通浇注的方法, 获得以灰铸铁为基的铸造表面复合材料。复合层从化合物层到亚共晶层的厚度达 8 mm, 其组织和硬度由表层向基体呈梯度分布, 表面化合物及过共晶层的耐磨性优于 Cr12 型高铬铸铁。

关键词 表面复合材料, 铸渗硼
中图分类号 TB331, V257

铸渗法制备铸造表面复合材料, 简单易行, 是提高铸件表面耐磨、耐蚀、耐高温等性能的有效途径。铸渗法专利早在 1913 年就已出现[1], 目前这种方法的研究仍在不断深入。其中涂料法、膏块法不需专门设备故研究较多, 但存在渗层浅、表面缺陷多等问题[2, 3]。真空法利用真空吸附作用将合金粉末固定在铸型壁上, 可避免涂料法和膏块法中气孔、夹杂等缺陷, 使表面质量显著提高[4, 5], 但需专门设备。离心铸造法利用离心力作用使强化相均匀分布于型壁[6], 并能得到表面梯度复合材料[7], 但此技术只适于环状零件。

本文通过预先制备具有一定孔隙度的硼铁合金预制块, 用普通浇注的方法, 获得了以灰铸铁为基的铸造表面复合材料。其组织和硬度由表面向基体呈梯度分布, 表面复合层厚度达 8 mm, 为铸渗技术的广泛应用创造了条件, 也为整体复合材料的制备提供了可借鉴的方法。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

基体材料选用 HT200。

合金预制块由硼铁加硼砂或硼酸组成。硼铁的粒度为 100 目, 成分为 B 23.13、S 3.62、Al 1.74、P 0.006、C 0.04、Fe 余量(质量百分数%)。硼砂和硼酸均为纯度> 98% 的工业纯一级品。

合金预制块的组成分别选硼铁与硼砂或硼铁与硼酸的重量比为 9: 1、8: 2、7: 3 和 6: 4。

1.2 试验方法

将上述各组成物分别混合均匀后, 在一定压力和 200℃～800℃不同温度下进行发泡和成型处理, 以确定合金预制块的最佳处理温度。

将预制好的合金膏块置于砂型的底部或侧壁进行浇注, 浇注温度约 1400℃。

收修改稿、初稿日期: 1998-08-19, 1998-01-17

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

用普通金相显微镜, JXM -840 扫描电境, D/max-rc 型 X 射线衍射仪, H-800 透射电镜分析组织结构, 用岛津M 型试验机测定显微硬度。

用MM -200 型磨损试验机对比铸渗层与 Cr12 型高铬铸铁耐磨性。高铬铸铁的硬度为 50 ~ 55 HRC。块状上试样的尺寸为 8×10×30, 以 8×30 平面作为工作面。对磨试样为外径 400 mm, 厚度 12 mm, YG6 硬质合金磨轮。试验在室温无润滑条件下进行, 法向载荷 150 N, 硬质合金轮转速 360 r/min。用感量为万分之一克的光电分析天平测量磨损前后试样的失重, 所有数据均取三次试验结果的平均值。

2 试验结果及分析

2.1 合金预制块处理温度

为得到孔隙度适中的合金预制块, 对加硼砂和加硼酸的混合粉适宜的处理温度分别为 700℃及 350℃。温度过高预制块易起泡, 使表面凹凸不平, 浇注后表面复合层厚薄不均, 组织不均; 温度过低则合金块松散、强度低, 浇注过程中易被铁水冲散, 起不到表面复合的作用。

2.2 合金块组成

分析预制块质量、铸态表面质量和表层组织发现(表 1), 由 70% 硼铁+ 30% 硼酸组成的预制块得到的表面复合层质量最好。表现在预制块成型后, 具有足够的强度, 且能形成均匀细密的孔隙(这种孔隙对促进铁液向合金膏块的浸润具有重要的作用), 且表面平整。浇注后表面质量好, 复合层由表向里为化合物层→过共晶层→共晶层→亚共晶层, 表面强化效果最好。

表 1 合金预制块组分变化对复合层组织的影响

Table 1 Effect of composition variation of prefabricated lump on the composite layer

硼铁: 硼酸	膏块成型情况	膏块孔隙度	铸态表面质量	复合层组织
9: 1	表面平整, 易溃散	孔隙细而少	不平整, 局部有结瘤	共晶+ 亚共晶
8: 2	表面平整, 不易溃散	孔隙细, 数量较多	较平整, 局部有结瘤	过共晶+ 共晶+ 亚共晶
7: 3	表面平整, 不溃散	蜂窝状孔隙, 细而密	平整, 无结瘤	化合物+ 过共晶+ 共晶+ 亚共晶
6: 4	表面稍不平整, 不溃散	孔隙大, 不均匀	较平整	过共晶+ 共晶+ 亚共晶

硼酸含量过低时粘结作用较弱, 合金膏块强度不足, 易溃散; 硼酸含量过高会导致预制块成型后孔隙度过大, 并影响浇注后表面合金化效果。与此相比, 硼铁与硼砂组成的合金块浇注后表面易出现夹渣。

2.3 合金预制块在砂型中的位置

当采用 70% 硼铁+ 30% 硼酸, 在 350℃处理后得到的预制块强度高, 孔隙度适中, 铁水浇注后易产生渗透, 从而避免了冲刷或不浸润等问题。且由于硼酸对硼铁表面有良好的活化作用, 可促进其与铁液的润湿。所以, 在本试验中合金预制块无论置于底部或侧壁均获得了理想的表面复合层。

如果将本试验方法适当利用, 预期可为整体金属基复合材料的制备提供借鉴。

2.4 表层组织分析

图 1 为表面复合层组织观察。由表面向基体组织变化顺序为: 化合物层(图 1(a) 左侧)→过共晶层(图 1(a) 右侧)→共晶层→亚共晶层(图 1(b))→基体。

结合相图分析, X 射线衍射, 电镜分析及硬度测定可知, 表面化合物层主要为白色块状 FeB 相, 其间分布了少量共晶组织; 过共晶区为白色长条状先共晶 Fe_2B 相加共晶组织; 共晶组

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(a) 化合物+ 过共晶层, compound+ hypereutectic;　(b) 亚共晶层, hypoeutectic

图 1　铸渗硼层的组织形貌

Fig. 1　Metallographic structure of boron alloyed layer

织为 Fe_2B + 奥氏体; 亚共晶组织为珠光体加共晶组织。由金相分析结合硬度测定得各区组织结构、硬度分布如表 2。结果表明, 本试验得到与基体具有良好冶金结合, 组织、硬度呈梯度过渡, 层深较大的表面复合层。

表 2　铸渗硼层组织及硬度分布

Table 2　Microstructure and hardness distribution of boron alloyed layer

Layer	化合物层	过共晶层	共晶层	亚共晶层
组成相	FeB	(Fe_2B+ 共晶)	(Fe_2B+ 奥氏体)	(珠光体+ 共晶)
厚度 /mm	0.5	2.5～3	0.6～1.0	3.0～3.5
HRC	62～63	55～60	50～55	40～46

2.5　耐磨性试验

图 2 为铸渗硼层与高铬铸铁耐磨性对比试验结果。在磨损的初期, 铸渗硼层的化合物及过共晶层硬度高于高铬铸铁, 故其耐磨性优于后者。随着磨损面不断深入, 表面复合层硬度不断降低, 耐磨性也逐渐下降。

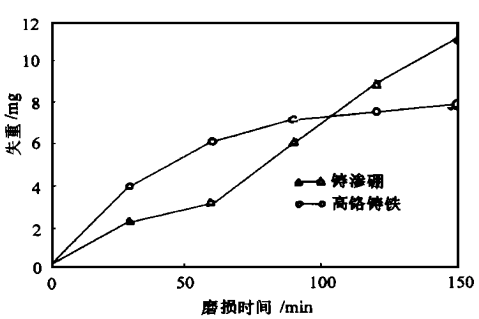

图 2　铸渗硼层与高铬铸铁耐磨性比较

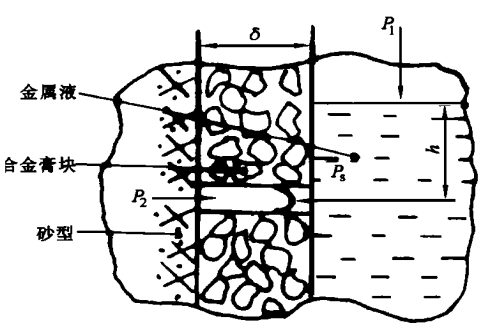

图 3　铸渗力作用示意图

Fig. 2　Comparison of wear resistance between high chromium cast iron and boron surface alloyed layer

Fig. 3　Permeating force to the prefabricated lump

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 表面复合层形成机制的讨论

采用一般涂料法或膏块法进行表面铸渗时,往往都依靠加入粘结剂成型,但有机粘结剂易产生气孔,无机粘结剂易引起夹杂,故存在表面缺陷多,渗层浅等问题[2,3]。本试验不加粘结剂,通过对合金粉预处理的办法获得具有一定孔隙度的预制块,避免了表面缺陷的形成。表面复合层的形成,一方面是由于铁水(约 1400℃),对硼铁(约 1140℃熔点)的熔化作用,另一方面是利用具有孔隙度的预制块对铁水的毛细管拽引作用,促进铁水向合金块的浸润,从而使表面复合层的厚度大大提高。图 3 以侧壁铸渗为例,分析这些孔洞的毛细管作用。假设金属液面以下 h 处的毛细管为一规则的圆柱形,则金属液向膏块渗透的压强:

$$P = P_1 + h\rho + P_s - P_2$$

P- 铸渗动力,N/m^2; P_1- 大气压力,N/m^2; h- 液面至毛细管距离,m; ρ- 金属液比重,N/m^3; P_s- 曲面附加压力,N/m^2; P_2- 铸型内气体压力,N/m^2; δ- 膏块厚度,m。

P_s 是弯曲液面的内外压强差,对于合金预制块,由于硼酸的加入改善了硼铁与金属母液间的浸润性(设其浸润角为 0),因此方向和图示方向一致。正是这些细而密的毛细管的拽引作用,使金属母液能在较短的时间内渗透合金预制块,使其产生熔化-结晶过程,形成与基体具有良好冶金结合的表面复合层。

表面复合层的组织呈梯度分布,是金属母液与合金块渗透、熔解、扩散、凝固等一系列复合过程的结果。由表向里合金膏块与铁液的作用时间不同,受铁液的稀释作用愈来愈大,合金元素的扩散程度也逐渐增加,复合层的组织由:化合物层→过共晶层→共晶层→亚共晶层变化。

试验发现,当合金膏块厚度与铸件壁厚之比为 1/7~1/10 时,可得到最大的表面复合层约为 8 mm。减小合金膏块厚度,由于铁液的稀释作用的影响而得不到明显的表面强化效果;合金膏块过厚则表层的熔化-结晶过程不能充分进行,会出现表层结瘤、凹陷等缺陷。

4 结 论

(1) 用 70% 硼铁+ 30% 硼酸在 350℃处理得到合金预制块后,采用无压渗透法浇注,可获得以灰铸铁为基体的表面铸渗硼复合材料。

(2) 表面复合层的组织、硬度、耐磨性呈梯度变化,其化合物层及过共晶层的耐磨性优于 Cr12 型高铬铸铁。

参 考 文 献

1 Morris A D. US Pat 1092026, 1913

2 БЕЛЬСКИЙ Е И, ЛИВЕНЦЕВ В Е, СИТКЕВИЧ М В. МИТОМ, 1983, (10): 51~54

3 刘金海, 钱立, 郝万德. 灰铸铁铸型碳化硼涂料的研究. 现代铸铁, 1991, (2): 9~16

4 Davis K G, Magay J G. Cast-in-place hardfacing. *AFS Trans*, 1981, 89: 385~402

5 郑燕青. 颗粒表面涂层处理及其对铸渗法制造 PRMMCS 的影响 [硕士学位论文]. 西安: 西安交通大学, 1997

6 王玉玮, 刘进平, 施延藻, 佟铭铎. 铁基 SiC 陶瓷颗粒表面耐磨复合材料的研制. 铸造, 1990, (11): 15~20

7 张宝生, 陈洪升, 林柏年, 等. 离心铸造制备 Al-Fe 系金属间化合物梯度功能材料的组织及耐磨性的研究. 铸造, 1994, (1): 1

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

CASTING OF SURFACE COMPOSITE WITH A PRESSURELESS PERMEATING METHOD

Zhang Xiaoling　Qing Xubo*　Men Qinghua*　Hu Naisai　He Jiawen
(State Key Laboratory for Mechanical Properties of Metals, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)
(*Materials Science and Engineering Institute, Shandong University of Technology, Jinan 250061)

Abstract　A pressureless permeating method is put forward. Using a prefabricated porous ferroboron lump, a surface composite layer was made on gray cast iron matrix, with a common casting method. The thickness of the surface layer is 8mm; the hardness and microstructure change gradiently. Sliding wear test shows that the wear resistance of the composite surface is higher than that of Cr12 type high chromium cast iron.

Key words　surface composite, boron surface alloying

(上接第 45 页)

2.1.3　SCRIMP (Seemann Composites Resin Infusion Molding Process)

是船舶制造领域新近登场的RI成型法的一种[17]。据说能得到与预浸料铺层+热压釜成型所作制品同等的强度和质量, 所以在船舶以外也逐渐在铁道车辆和公共汽车车身上应用。

在此法中, 在模具上层铺干纤维(和芯材), 其上放置称为"Resin Distribution Medium"的网状物以有利于树脂流动, 袋封后抽真空, 靠真空力将树脂吸入袋内, 使之浸渍纤维并固化。树脂可使用乙烯酯树脂和环氧树脂。

与RTM成型法不同, 优点是工夹具价低, 装置、设备费少, 适合少量生产。由于能给出与热压釜成型件同等的性能, 或许有探讨在飞机复合材料结构方面应用的价值。

2.2　新固化方法

正在研究新的固化方法; 不使用热压釜而使树脂以高速固化。

・电子束高速固化法[18, 21]　・超声波固化法[19]　・X线固化法[20]

这些固化方法虽然刚开始研究, 但隐秘着一种可能性, 或许在复合材料成型技术上带来革新, 期待研究取得进展。

在几种方法中, 最近电子束固化法有技术进展, 故加以介绍。

使用电子束成型, 最初是法国的Aerospacial公司用于成型火箭发动机壳体, 由于树脂的固化收缩大而有质量问题, 使用范围限定于一次使用的火箭发动机。新发现的方法是应用紫外线固化树脂的技术而进行交联反应[22, 23]。已经知道, 在环氧树脂主剂中混合cationic photoinitiator, 用电子束固化时的收缩会大幅度减少。进一步还得知, 有时以电子束固化环氧树脂会比通常的热固化表现有高的耐热性。

用电子束固化的特点归纳如下:

(1) 优　点

①固化时间非常短, 为几分级

②固化中温度不上升, 所以不发生热残留应力→可以为非对称铺层结构, 可以埋入金属嵌件类　③固化所需要的能量少　④能在较低温度下成型, 可节省工夹具费用

⑤可使用普通环氧树脂。并且力学性能和耐热性都不亚于热固化。用环氧树脂有可能得到接近聚胺酯树脂的耐热性

⑥由于不使用固化剂, 成型时不产生低分子量的挥发物, 不必担心大气污染和产生孔隙

(下转第 66 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net