

铸渗法制备颗粒增强钢基 复合材料的研究

王恩泽 郑燕青 邢建东 鲍崇高 徐学武 王海燕*

(西安交通大学铸造及耐磨材料研究所, 710049) (*兵器工业部西北地区理化测试中心)

摘要 通过对负压铸渗理论的分析, 得出了影响负压铸渗深度的因素及其影响规律(见式(9)); 用碳化钨、镍包氧化铝及不同粒度氧化铝为陶瓷颗粒、耐热钢为基体进行了负压铸渗实验, 得到了颗粒分布均匀的复合材料, 揭示和证实了颗粒与金属液间的湿润特性及颗粒粒度对铸渗的影响规律。

关键词 负压铸渗, 陶瓷颗粒, 耐热钢, 复合材料

中图分类号 TB 331, TG148

文献[1]的研究工作表明: 在有足够高温强度和抗氧化性能的基体上, 分布着稳定性好、界面抗氧化腐蚀的硬质相, 可大幅度提高在高温磨损工况下的服役寿命。因此, 在耐热钢基体上加入硬度高、熔点高且抗氧化的陶瓷颗粒而形成的复合材料, 可望具有优良的抗高温磨料磨损性能, 从而为冶金、电力、建材等存在高温磨料磨损工况的行业提供优质、新颖的耐磨材料。

颗粒增强金属基复合材料的制备方法可分为固相成型与液相成型两大类, 与以粉末冶金为代表的固相成型相比, 液相成型具有便于一次形成形状复杂件、工件可大可小且设备投资较少等优点, 但颗粒的均匀分散一直是一个难以解决的问题, 为此国内外学者已经采取的办法有: 搅拌法^[2]、喷射法^[3]、喷射沉积法^[4]、超声振动法^[5]、半固态压铸法^[2]等, 这些办法大都用在熔点低、密度与陶瓷颗粒相差较小的有色合金(如铝合金)上, 即使如此, 颗粒的均匀分散问题也未得到圆满的解决, 对熔点高、密度大的耐热钢要用这些方法实现颗粒的均匀分散难度就更大了。因此, 本文作者针对磨损只在材料表面发生、整体复合材料反给其回用带来困难的特点, 拟通过负压铸渗方式获得表面复合材料, 即通过负压将液体金属吸入松散堆积的陶瓷颗粒中并快速凝固, 而解决颗粒的均匀分散问题。铸渗过程是高温液体金属在多孔介质中流动的复杂过程, 铸渗深度受哪些因素的影响? 如何控制这些因素以利铸渗? 是值得深入研究的问题。因此, 本文中首先对这些问题进行了研究, 继后探索了颗粒表面与耐热钢的湿润特性及颗粒粒度对铸渗的影响, 得到了氧化铝、碳化钨颗粒均匀分散的耐热钢基铸造复合材料。

1 负压铸渗的理论与分析

1.1 铸渗深度与其影响因素的关系推导

负压铸渗过程是液体金属在负压吸力的作用下、在多孔的松散颗粒间的复杂流动过程, 颗

收修改稿 初稿日期: 1997—04—02, 1996—10—10。本课题受西北工业大学凝固技术国家实验室开放基金的资助

粒间通道可看作毛细管, 设毛细管的通道半径为 R , 长度为 L , 在该长度上有压力差 P , 则毛细管单位长度上的压力差为 P/L , 液体金属在该压力差作用下进入毛细管, 在毛细管内的流速分布如图 1 所示。取液体金属内半径为 r 的局部来分析。在该处使其向毛细管内流动的动力大小为 $F_1 = \pi r^2 P/L$, 对该部分的阻力来自液体金属内部由于流速差引起的粘滞力, 根据流体力学基本原理可知, 粘滞阻力由流体剪切面积、流体粘度及速度梯度决定, 即作用于单位长度半径为 r 的流体阻力大小 $F_2 = -2\pi r \eta dv/dr$ (前加负号是因为 dv/dr 是小于零的), 当液体金属作匀速流动时, $F_1 = F_2$, 即

$$\pi r^2 P/L = -2\pi r \eta dv/dr \quad (1)$$

对该式积分, 并以 $r=R$ 时 $v=0$ (因与毛细管壁接触的液体金属不再离开壁而流动) 的边界条件确定积分常数得流速分布

$$v = P(R^2 - r^2)/(4L\eta) \quad (2)$$

单位时间内流过毛细管的液体金属流量 q 应等于抛物面移动时所增加的体积, 即

$$q = 2\pi \int_0^R v r dr$$

将(2)式代入此式并积分得

$$q = \pi P (2L\eta)^{-1} \int_0^R (R^2 - r^2) r dr = \pi P R^4 / (8L\eta) \quad (3)$$

则在时间 t 内的流量 $Q = \pi P R^4 t / (8L\eta)$, 由此可得在时间 dt 内的流量 dQ 满足

$$dQ = \pi P R^4 dt / (8L\eta) \quad (4)$$

此外, 当毛细管内的液体金属在 dt 时间内有 dL 的增量时, 所对应的体积增量 dQ 满足

$$dQ = \pi R^2 dL \quad (5)$$

将(5)式代入(4)式并整理得

$$dt = 8L\eta dL / (PR^2) \quad (6)$$

设在时间 τ 内, 液体金属进入毛细管的深度为 H , 则用 t 从 0 到 τ , L 从 0 到 H 对(6)式积分并整理得

$$H = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{P \cdot \tau}{\eta}} \quad (7)$$

由此可见, 毛细管半径 R 、毛细管两端压力差 P 及金属保持液态的时间增加都会提高液体金属渗入毛细管的深度, 而液体金属粘度的增加会降低其渗入深度。

1.2 影响铸渗深度的因素分析

1.2.1 毛细管半径 R

影响毛细管半径 R 的因素有: (1) 颗粒粒度, 粒度越大 R 越大; (2) 颗粒均匀性, 颗粒粒度越均匀 R 越大; (3) 颗粒粒形, 粒形越圆整、越规则 R 越大; (4) 颗粒紧实度, 减少振动可增加其松散度而使 R 增大。因此, 选择粒度较大且均匀、粒形圆整的陶瓷颗粒, 并尽量减少振动可获得较大的毛细管半径而提高铸渗深度。

1.2.2 毛细管两端压力差 P

影响 P 的因素有: (1) 由真空度决定的毛细管内与外界的气压差 P_1 ; (2) 由液体金属与颗

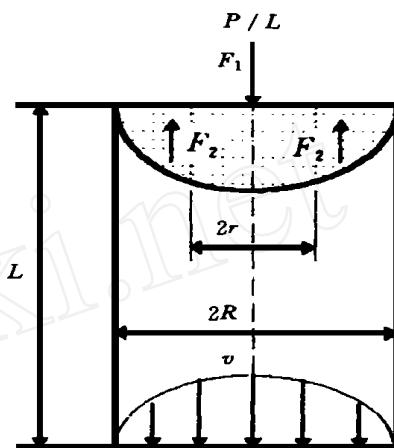


图 1 液体金属流入毛细管示意图

Fig. 1 The chart of metal liquid infiltrating to the capillary between particles

粒表面湿润特性决定的毛细管力 P_2 ; (3) 液体金属的静压力 P_3 ; (4) 毛细管内的气体受热膨胀产生的气体压力 P_4 。在液体金属进入毛细管过程中 P_3 是动力, P_4 是阻力, 与 P_1 , P_2 相比 P_3 , P_4 很小, 因此 P_3 , P_4 可以忽略不计, 则

$$P = P_1 + P_2 \quad (8)$$

由资料[6]可知, 毛细管力 $P_2 = 2\sigma \cos\theta/R$, 式中 σ 为液体金属的表面张力, θ 为液体金属与颗粒表面间的湿润角, R 为毛细管半径。将此式代入(8)式后再代入(7)式可得

$$H = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{(P_1 + 2\sigma \cos\theta/R)\tau}{\eta}} \quad (9)$$

当 $\theta < 90^\circ$ 时, 液体金属与颗粒表面是湿润的, $\cos\theta > 0$, 毛细管力与负压吸力同向, 有利液体金属的渗透; 当 $\theta > 90^\circ$ 时, 液体金属与颗粒表面不湿润, $\cos\theta < 0$, 使负压吸力受到削弱而不利液体金属的渗透。由此看来, 要增加毛细管两端压力差 P , 除了要提高真空度外, 还要改善液体与颗粒表面的湿润状态, 尽量降低湿润角 θ 。

1.2.3 金属保持液态时间 τ 与其粘度 η

τ 与 η 都是与液体金属温度有关的量, 对于一定熔点的合金, 增加合金过热度及铸型绝热性, 都可以降低金属液粘度和延长金属保持液态时间而有利于提高铸渗深度。

2 负压铸渗实验

2.1 实验条件与方法

2.1.1 负压铸渗装置

为了模拟实际生产工况, 设计制造了图2所示的负压铸渗装置。其工作原理是: 石英管2(内径10mm)中的金属试样用高频电源熔化并达到一定温度后, 将吸有陶瓷颗粒的石英管1(外径8mm)插入熔融金属液中, 金属液在负压吸力下渗入陶瓷颗粒间凝固而得复合材料。

2.1.2 实验用材料

实验用金属材料为ZG40Cr25Ni20耐热钢, 其化学成分化验结果如表1所示。

表1 耐热钢试样实际化学成分(wt%)

Table 1 The composition of the heat-resistant steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.37	1.78	0.74	0.04	0.02	24.5	18.3	0.13

实验用陶瓷材料如表2所示

表2 实验用陶瓷颗粒材料

Table 2 The ceramic particles used in the experiment

名称	碳化钨	镍包氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝
粒度/mm	0.1~0.15	0.1~0.15	0.1~0.15	0.15~0.32	0.32~0.63

2.1.3 实验过程

将Φ6×15的耐热钢试样放在石英管2中并通入氩气保护后启动高频电源, 其阳压7.5kV,

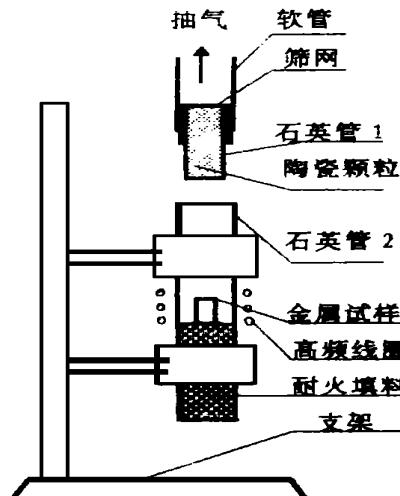


图2 负压铸渗示意图

Fig. 2 The sketch map of installation used for vacuum infiltration

阳流1.3A, 通电时间50s后金属处于过热液体状态时(估计温度为1500℃左右, 因受高频的影响, 温度测不准), 将吸有陶瓷颗粒的石英管1插入金属液中3s(三秒钟后延长时间铸渗深度不变)即取出, 冷凝后便得复合材料试样, 该试样的高度和金相分析作为考察其铸渗效果的判据。整个过程中, 铸渗所用真空室的气压保持在200Torr左右。

2.2 实验结果与分析

不同的陶瓷颗粒在其它参数都相同的条件下得到如表3所示的铸渗结果, 由此可见, 碳化钨、镍包氧化铝及粗粒度氧化铝都能得到一定厚度的、颗粒均匀分布的铸渗层, 其微观结构如图3、4、5所示。为什么会出现这样的结果呢? 我们从下面两个方面来分析。

表3 不同陶瓷材料的铸渗深度

Table 3 The infiltration depth of steel liquid between different ceramic particles

名 称	碳化钨	镍包氧化铝	氧化铝	氧化铝	氧化铝
粒度/mm	0.1~0.15	0.1~0.15	0.1~0.15	0.15~0.32	0.32~0.63
铸渗深度/mm	10.4	5.4	0	0	4.0

图3 碳化钨、钢基复合材料

($\times 100$)

图4 镍包0.1~0.15mm 氧化铝

钢基复合材料($\times 100$)

图5 0.32~0.63mm 氧化铝

钢基复合材料($\times 50$)

Fig. 3 The microstructure of the composite with WC particles in steel matrix

Fig. 4 The microstructure of the composite with 0.1~0.15mm coated-NiAl₂O₃ particles in steel matrix

Fig. 5 The microstructure of the composite with 0.32~0.63mm Al₂O₃ particles in steel matrix

2.2.1 陶瓷颗粒与钢液的湿润特性对铸渗深度的影响

由表3可知, 前三种陶瓷颗粒的粒度均为0.1~0.15mm目, 而铸渗深度分别10.4、5.4、0毫米, 为何会有如此大的差别呢? 资料[7]的研究表明, 碳化钨与钢液的湿润角为零, 即碳化钨与钢液是完全湿润的, 氧化铝包镍后与钢液的湿润性能得到显著改善^[8], 而未经处理的氧化铝与钢液的湿润角为92°^[9], 即是不湿润的。根据前面理论分析得到的影响铸渗深度的函数关系式(9)可知, 湿润角θ越小对提高铸渗深度越有利, 因此湿润角为零的碳化钨对钢液的毛细管吸力达到最大值 $2\sigma/R$, 获得了最大的铸渗层厚度。包镍氧化铝与钢液是湿润的, 即 $0 < \theta < 90^\circ$; 存在大小为 $2\sigma\cos\theta/R$ 的毛细管吸力, 有助于铸渗而得到一定厚度的铸渗层。未处理的氧化铝与

钢液的湿润角为 92° , $\cos\theta < 0$, 即毛细管对钢液存在一个大小为 $2\sigma\cos\theta/R$ 的阻力, 在粒度较小、 R 较小时该阻力会很大以至于超过了真空吸力, 便不会有铸渗层形成。

用碳化钨虽然可获得较深的铸渗层, 但由图3也发现, 碳化钨在耐热钢液中溶解是很厉害的, 这会导致金属基体的成分产生较大的变化而使其控制困难。

2.2.2 陶瓷颗粒粒度对铸渗深度的影响

由表3可知, 未处理的氧化铝粒度在 $0.1 \sim 0.15\text{mm}$ 时虽然得不到铸渗层, 但当粒度增加到 $0.32 \sim 0.63\text{mm}$ 时得到了厚度达 4mm 的铸渗层, 其原因仍然可以用前面理论分析得到的(9)式来解释。由(9)式知, 虽然与钢液不湿润的氧化铝对钢液流入毛细管产生了大小为 $2\sigma\cos\theta/R$ 的阻力, 但随着颗粒粒度的增加即毛细管半径 R 的增加, 该阻力减小, 而形成了 $P_1 + 2\sigma\cos\theta/R$ 由小于零向大于零的转化, 此外由(9)式还看出, 若抛开湿润特性的影响, R 的增加是使铸渗深度线性增加的, 因此颗粒粒度增加可以提高铸渗深度。但由图5也看出, 在颗粒间距离较小的间隙处, 由于毛细管半径的缩小, 导致液体金属不能渗入形成的黑色孔洞, 再次证明了毛细管半径对铸渗的影响, 也进一步向我们展示了界面湿润性对制备颗粒增强复合材料的重要性。

还值得说明的是, 表3中示出的铸渗深度并不是该颗粒体系能达到的最大深度, 所得到的深度是金属液的温度(由金属液过热度与铸型散热条件等因素确定)与渗透速度(由外界施加的动力大小及毛细孔产生的阻力大小确定)两方面的因素影响的, 若提高浇铸温度或增大铸型热阻以延长金属保持液态时间、增加外界压力或减小金属液在毛细孔中的流动阻力以提高渗透速度都可以使铸渗深度得到进一步提高, 金属的凝固导致了金属不再渗透。

2.2.3 复合材料的性能

结构材料通常用其拉伸性能与延伸率来反映其强韧性, 本文旨在获得高温抗磨料磨损材料, 由于复合材料只在材料表面局部, 对材料强韧性影响不大。根据对材料抗磨料磨损能力影响最大的是其硬度的特点, 检测了所得复合材料的宏观硬度, 结果如表4所示。复合材料的宏观硬度有大幅度提高。

表4 复合材料与基体宏观硬度(HRC)对比

Table 4 The hardness(HRC) comparing of the composites and the matrix

名称	耐热钢	碳化钨增强	氧化铝增强
硬 度	18~21	48~53	35~43

3 结 论

本文中研究了用负压铸渗法制备颗粒增强金属基复合材料中影响铸渗深度的工艺因素, 并对部分参数的影响进行了实验验证, 得到如下认识:

(1) 铸渗深度 H 受颗粒中毛细管半径 R 、真空室气压 P_1 、金属液与颗粒表面间的湿润角 θ 金属液表面张力 σ 与粘度 η 及金属保持液态的时间 τ 的影响, 具体关系为式(9)所示。

(2) 选择与液体金属湿润且粒度较粗、粒度均匀的陶瓷颗粒, 绝热性好的铸型及高的真空度都可以增加铸渗深度。

(3) 通过实验证实了通过氧化铝颗粒表面涂层处理以改善其与金属液间的湿润性, 或增加氧化铝颗粒粒度以增加毛细管半径可以得到氧化铝颗粒均匀分布的耐热钢基复合材料, 解决颗粒均匀分散的难题。

(4) 碳化钨在耐热钢液中溶解厉害, 导致基体中碳量增加而失去耐热钢的热强性, 因此碳化钨不适合作为在高温磨损工况下使用的复合材料的增强颗粒。

参 考 文 献

- 1 Xing J D, Zhou Q D. AFS Transactions, 1992, 100(2): 17
- 2 Mehrabian R, Rick R G, Flemings M C. Metall Trans, 1974, 5(8): 1899
- 3 长谷川正义著, 卞为一译 喷射弥散强化合金 北京: 国防工业出版社出版, 1986
- 4 White J, Willis T C. Materials & Design, 1989, 10(3): 121
- 5 马立群 在超声场中微细颗粒增强MMC 的研制及有关理论探讨: [博士学位论文] 东南大学, 1995
- 6 吴树森, 章燕豪编著 界面化学——原理与应用 上海: 华东化工学院出版社, 1989
- 7 株洲硬质合金厂编 钢结硬质合金 北京: 冶金工业出版社出版, 1982
- 8 刘耀辉, 何镇明 复合材料学报, 1989, 6(1): 55
- 9 Jouanny C, Tresy, Vardavoulias M, et al. Journal of Materials Science, 1993, 28: 6147

FABRICATING STEEL-BASED COMPOSITES CONTAINING CERAMIC PARTICLES WITH VACUUM INFILTRATION PROCESS

Wang Enze Zheng Yanqing Xing Jiandong Bao Chonggao Xu Xuewu
(Xian Jiaotong University Foundry and Wear-Resistant Material Inst., Xian 710049)

Wang Haiyan
(Phys. Chem. Property Measuring Center in Northwest)

Abstract The relations between infiltration depth of metal liquid to the capillary between particles and processing parameter have been derived by mathematical analysis for the vacuum infiltration process, i.e.

$$H = \frac{R}{2} \sqrt{\frac{(P_1 + 2\alpha \cos \theta / R) \tau}{\eta}}$$

The heat-resistant steel-based composites containing WC, Ni-coated Al₂O₃, Al₂O₃ particles have been gained with vacuum infiltration process, and the particles in matrix are well-distributed. The effects of the wetting of metal liquid with particles and the sizes of particles on infiltration depth have been confirmed by experiments.

Key words vacuum infiltration, ceramic particles, heat-resistant steel, composites

日本复合材料界元老 林毅先生 逝世

日本复合材料学会第一代会长、日本增强塑料协会曾任会长、东京大学名誉教授、工学博士 林毅先生于1998年2月3日因心力衰竭逝世，享年87岁。

林毅先生生于1912年（明治44年）5月24日，1935年（昭和10年）3月毕业于东京帝国大学工学部航空学科，次年4月升任副教授（1947年8月获工学博士），1948年1月升任教授，1972年5月退休为名誉教授。

曾任1955年4月设立的强化塑料技术协会（现FRP协会前身）首届会长和1958~59年的第三任会长，是构筑FRP产业发展基础功劳最大者之一。

1967年4月就任日本航空学会会长，同时新设复合材料研究会并就任会长；1975年研究会发展而设立日本复合材料学会，就任首届会长。从此，致力于日本国内加强复合材料研究和建立完整体系，同时强化国际交流，在国内外复合材料研究和交流中作出卓越贡献。

申摘自 EPJ 1998年2月15日第657号