

Fe/Al₂O₃金属陶瓷复合材料的研究进展^①

李运刚¹, 张 快^{1,2}, 李 帅¹, 严红燕¹

(1.华北理工大学 冶金与能源学院,河北 唐山 063210; 2.华北理工大学 轻工学院,河北 唐山 063000)

摘要:介绍了 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷复合材料的制备方法,重点从粉末冶金的角度阐述了 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷复合材料制备过程中铁基和陶瓷相结合机理、制备工艺和材料性能的优化措施,最后就 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷复合材料的未来研究方向进行了展望。

关键词:金属陶瓷; Fe/Al₂O₃; 粉末冶金法; 铁基金属陶瓷; 工艺优化

中图分类号: TG148

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.028

文章编号: 0253-6099(2023)01-0129-04

Research Progress of Fe/Al₂O₃ Cermet Composites

LI Yungang¹, ZHANG Kuai^{1,2}, LI Shuai¹, YAN Hongyan¹

(1.College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2.Qingong College, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, Hebei, China)

Abstract: An introduction of preparation method of Fe/Al₂O₃ cermet composites is presented. The combination mechanism of Fe-base and ceramic phase in the preparation process of Fe/Al₂O₃ cermet composites, as well as the optimization of preparation technique and material properties are all expounded based on the principle of powder metallurgy. Finally, the future direction for Fe/Al₂O₃ cermet composites research is also predicted.

Key words: cermet; Fe/Al₂O₃; powder metallurgy; Fe-based cermet; processing technique optimization

铁基金属陶瓷是以金属铁为基体,加入一种或几种陶瓷相而组成的非均质复合材料,它既具有一定的导热、导电和韧性,同时又具有较高的硬度和耐磨性以及良好的耐腐蚀性和热稳定性。

铁基金属陶瓷具有优良的性能及较高的性价比,成为大宗利用产品,被广泛用作导电环境中的耐高温部件、机械密封环和农业潜水泵密封部件^[1]。同时,铁的熔点高,其强度、硬度、塑性、耐热强度和抗氧化性等可通过合金化加以调整,且铁基摩擦材料经济性好^[2],在高温高负荷下显示出更加优良的摩擦性能,且机械强度高,能承受较大载荷,因此铁基金属陶瓷摩擦材料广泛应用于航空、汽车及工程机械等重载或超重载刹车或离合器中^[3]。

铁与大多数陶瓷相的润湿效果不好,目前只发现与 TiC、VC、WC、ZrC、Cr₃C₂ 等在 1 490 °C 上润湿性比较好,但也因这些陶瓷相材料较高的成本限制了其大

范围应用。为降低生产成本,以相对廉价、来源广泛的 Fe 和 Al₂O₃ 为主要原料的 Fe/Al₂O₃ 铁基金属陶瓷的研究取得了很大进展。

1 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷的研究现状

1959年,Gatti第一次将 Fe 与 Al₂O₃ 用粉末冶金法制备成铁基金属陶瓷,使 Al₂O₃ 颗粒在铁基体中分散分布,提高了铁基体的抗蠕变性能,起到了很好的强化效果。随后,科研工作者进一步探讨了 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷的结合机理,进行了工艺和成分优化,使得粉末冶金技术在 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷制备中的应用日趋成熟。

1.1 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷结合机理

Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷的制备中,FeAl₂O₄ 的生成对金属 Fe 相和 Al₂O₃ 陶瓷相之间的结合起着重要作用。文献[4]针对 Fe-O-Al 体系的物相平衡做了研究,在该体系中存在浮氏体、铁尖晶石、Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃·Al₂O₃

① 收稿日期: 2022-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(51804126); 唐山市科技创新团队培养计划项目(21130207D)

作者简介: 李运刚(1958—),男,河北石家庄人,博士,教授,主要研究方向为金属材料。

通信作者: 张 快(1984—),女,河北辛集人,硕士,讲师,主要研究方向为冶金物理化学。

这5种物相,尖晶石相在 FeAl_2O_4 和 Fe_3O_4 之间以一系列连续固溶体形式存在。文献[5]通过穆斯堡尔光谱研究,探讨了Fe与 Al_2O_3 之间界面黏结的原因,认为尖晶石相 FeAl_2O_4 的生成使金属和陶瓷相的润湿性得以改善。文献[6]进一步对界面生成 FeAl_2O_4 的反应进行了热力学分析,指出在1600℃以下, FeAl_2O_4 会生成并稳定存在,温度高于1600℃时, FeAl_2O_4 会溶解部分 Al_2O_3 ,但不会溶解FeO。文献[7]研究结果表明,在一定烧结温度下, Al_2O_3 含量越多、烧结温度越高越有利于 FeAl_2O_4 的形成。文献[8]同样采用粉末冶金法将铁粉与 Al_2O_3 混合烧制备铁基金属陶瓷,发现不同的铁含量对烧成的铁基金属陶瓷的微观结构和断裂韧性均产生了不同影响,金属Fe主要以球状颗粒均匀分布在陶瓷相中, $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷的断裂韧性取决于Fe含量及烧结过程中 FeAl_2O_4 的形成, FeAl_2O_4 越多,金属陶瓷的断裂韧性越好。文献[9]研究发现,烧结过程中,在铁颗粒周围会形成一种壳体,壳体的主要成分为FeO和 FeAl_2O_4 ;壳体与铁颗粒之间形成了微裂纹缺陷,这使得金属陶瓷复合材料受到的外部应力钝化,同时也会通过裂纹的分流和偏转,使金属陶瓷的韧性提升。文献[10]还深入研究了尖晶石的生成过程及形态,最初,尖晶石团簇在陶瓷金属界面下形成,并以颗粒状形式向内部和外部生长,尖晶石区域可以包围金属颗粒或形成由陶瓷颗粒隔开的椭圆形区域;如果复合材料之间的热膨胀系数差别较大,尖晶石形成过程中体积膨胀,金属颗粒可能被推出,形成内部有孔的椭圆形,类似“甜甜圈”的形状。

1.2 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷烧结工艺

为了探究 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷的最佳烧结工艺,文献[11]对烧结温度、保温时间、弥散相含量、弥散相粒度、烧结气氛等因素进行了较为全面的研究,系统分析了以上因素对烧结而成的 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的密度、硬度和拉伸强度的影响,得到最佳烧结温度为1300℃,最佳保温时间为1h;同时发现细小的弥散相分布以及还原性的氢气氛围对促进烧结产品的致密化和提高烧结产品的力学性能意义重大;将烧结成品进行800℃水淬、200℃回火等处理,产品整体硬度、抗拉强度、耐磨性均得到了进一步提升;后续的理论研究也提出,复合材料整体硬度的提高,降低了强化相与金属相之间的硬度梯度,两相之间的结合更加致密和牢固。

由于氧化铝粉末的弹性后效,烧结之前压样时的加压压力和保压时间也会影响烧成样品的性能。文献[12]除了研究烧结温度对 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷性能的影响

外,重点研究了成型压力和保压时间的作用。随着成型压力增大和保温时间延长,制得的 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷成品的硬度先升高后降低。通过进一步优化工艺参数,两相配比为25% Al_2O_3 粉+75%Fe粉,成型压力设定在30MPa并持续保压10min,在1000℃下烧结,得到密度4.38g/cm³的金属陶瓷复合材料^[13]。

文献[14-15]将铁粉与不同含量的 Al_2O_3 (5%~30%)用粉末冶金法进行烧结,在烧结温度900~1100℃、惰性气氛中压实烧结1~3h条件下,系统研究了不同工艺参数对 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料成品耐磨性、耐腐蚀性、硬度、致密度等性能及微观结构的影响。结果表明,提高烧结温度和延长保温时间,有利于 FeAl_2O_4 的形成,而弥散分布的 FeAl_2O_4 可提高 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的致密度、硬度、断裂韧性。原料 Al_2O_3 含量5%、Fe粉含量95%烧成的铁基金属陶瓷中由于 FeAl_2O_4 的形成,大大降低了材料表面的总磨损量,并界定了不同载荷下的磨损性质,发现在较低的载荷下,黏着磨损更为突出,而在较高的载荷下,磨料磨损更为突出^[16]。

文献[17]以低品位铝土矿粉为基体相,以还原铁粉为黏结相,经压实、烧制备金属陶瓷。在铁粉含量从0增加到20%的过程中,复合材料的体积密度和致密度提高,吸水率和显微气孔率明显下降,表现出很好的耐腐蚀性。铁粉含量的变化对复合材料的抗压强度和弯曲强度也有较大影响,其中铁含量为12%时,得到了抗压强度79.79MPa、抗弯强度15.90MPa、耐腐蚀率0.028g/(dm²·h)的 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料,具有较优的综合性能。

1.3 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷成分优化

在不降低 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料性能的前提下,为了改善金属和陶瓷相之间的润湿性,可以通过优化烧结过程、改进金属及陶瓷相成分来实现。

文献[1]用 FeAl_2O_4 代替 Al_2O_3 ,并使其作为陶瓷相,系统研究了 $\text{Fe}/\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷的制备工艺,并对烧成的复合材料平面和断面形貌进行了分析,对其致密性、导热性、硬度、弯曲强度进行了测试,同时探求制粉、粉体压制、烧结工艺参数与微观组织、烧结性能、导热能力和力学性能之间的联系,最终确定了 $\text{Fe}/\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 金属陶瓷较为理想的热压烧结工艺参数,为在 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系中添加新的氧化物成分以改善Fe与 Al_2O_3 的结合奠定了研究基础。文献[18]以 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系为基础,通过改进Fe相和 Al_2O_3 陶瓷相成分,在金属相中加入Mn、Ni、Mo,在陶瓷相中融入TiC,同时加入C、硬脂酸锌、煅烧高岭土、硅灰石、石蜡等成分改善烧结过程。

成型压力仍然是影响复合材料性能的重要因素,研究中发现成型压力 140 MPa 较为合适,烧结后得到相对密度 94.7% 的复合材料,且力学性能良好,硬度为 467HB、抗弯强度 882 MPa,同时测试了其耐磨性能,磨损率仅为 2.92%。为进一步改善复合材料性能,进一步在原料中加入 Y₂O₃,在干燥和烧结中使用 4 Pa 的高真空,得到了综合性能更好的复合材料。可见,Fe/Al₂O₃ 体系中引入合适的成分以及真空气氛,有效改善了烧结过程,提高了复合材料的性能指标。文献[19-20]以 Fe-Ni-C 合金为基体,适量添加 MoS₂、Sn、Pb 等润滑组元和 SiC、Al₂O₃、SiO₂ 等摩擦组元,利用粉末冶金生产工艺,将经过还原和干燥处理的粉末原料在球形混料机中混合均匀,压制成型,在井式烧结炉中加压烧结,烧结过程中用氢气保护,在烧结温度 1 020~1 050 °C、烧结压力 1~4 MPa、升温速率 2~3 °C/min、冷却速率 2~3 °C/min 条件下,获得了具有高摩擦因数、低磨损率、高摩擦稳定性和高刹车效率、刹车平稳的铁基金属陶瓷摩擦材料;特别是低磨损率和高摩擦稳定系数,满足了高速列车的制动需求。

2 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷制备方法

粉末冶金法因工艺简单、可操作性强,在 20 世纪 50 年代应用于制备 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷复合材料。随着原位还原法、自蔓延高温合成法的提出及其在复合材料制备中的应用,科研工作者将其与粉末冶金技术相结合用于制备 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷。

2.1 粉末冶金与原位还原法相结合制备 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷

原位还原法是以改善单一金属合金性能为目的、使不同组元之间发生化学反应、最终在基体金属中生成所需要的一种或几种陶瓷相颗粒,得到性能优异的复合材料。在制备 Fe、Al₂O₃ 为主的铁基金属陶瓷时,主要通过还原反应 $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷复合材料。

文献[21]将 Al 粉用于 Fe/Al₂O₃ 的制备过程进行辅助烧结。在 Al-Fe₂O₃-Fe 体系中,由于 Al 与 Fe₂O₃ 发生原位还原反应,金属陶瓷界面结合得以加强,形成了仅有 Fe 和 Al₂O₃ 的金属陶瓷复合材料。文献[9]在 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷烧结过程中加入适量 Al 粉(Fe 与 Al 原子数之比 3:1),也使金属相与陶瓷相之间的润湿性得以加强。由于通过原位还原反应生成的陶瓷增强体在金属基体的内部形核和长大且与基体结合良好,金属相和陶瓷相的界面结合强度较高;但同时也存在着反应不彻底、反应物存留等问题^[22]。

2.2 粉末冶金与自蔓延高温合成法相结合制备 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷

1967 年提出的自蔓延高温合成法,又被称为燃烧合成法。该工艺在一定的气氛中点燃粉末压坯,在这个过程中发生的放热反应通过热量传递促使周围物料达到发生化学反应的温度,继而引发新的化学反应并迅速蔓延,形成燃烧波,反应结束后在原位生成目标产物。

文献[23]采用自蔓延高温合成法,利用铝热、碳热还原,制备了 Al₂O₃-TiC/FeAl 复合材料。文献[24]进一步探讨了碳源作为热源对自蔓延高温合成 Al₂O₃-TiC/FeAl 复合材料的影响。自蔓延高温合成法的优势在于剧烈的放热反应使得生产效率高、反应能耗少、生成产物纯。但利用该工艺制备的复合材料致密度较低,必须结合热压工艺,才能得到机械性能较好的复合材料。

此外,金属浸渗法因操作简单、能量损耗低、可制作各种形状的零件而在 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷的制备中得到使用。文献[25-26]利用 Al₂O₃ 和 Ti-Al₂O₃ 预制体作陶瓷骨架,采用无压浸渗法,分别制得了 Fe-Al₂O₃ 和 Fe-Al₂O₃-TiC 复合金属陶瓷材料,由于界面反应的存在,陶瓷材料的界面结合强度较高。但是,该工艺要制备陶瓷骨架预制体,无疑增加了复杂的工序;同时要为浸渗过程营造高温封闭气氛,又给实际操作增加了困难。所以,此方面的研究相对欠缺。

3 总结与展望

1) Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷复合材料的制备关键在于改善两相润湿性,通过增强两相之间的结合提高断裂韧性,同时也要保证复合材料强度不降低。在烧结过程中加入可促进两相反应的物质,尽量降低烧结温度,促进两相反应的发生或一定温度下促进少量液相的生成是改善两相润湿性较为有效的手段。

2) 虽然目前 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷制备方法比较多,但粉末冶金法因工艺比较简单、可操作性和实现性较强,同时对环境污染较小、成本较低,仍是目前 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷制备最基础且最常用的方法。在 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷复合材料的制备过程中,粉末冶金法与原位反应相结合,充分利用原位反应来改善两相之间的润湿效果仍然是其重要的研究方向。

3) 目前,在 Fe/Al₂O₃ 金属陶瓷材料的制备过程中可利用的主要化学反应一是 FeAl₂O₄ 的生成,二是 Al 的还原反应。从原料成本及反应完全程度来考虑,可用 Fe 粉代替 Al 粉,可以考虑在原料(Fe 粉和 Al₂O₃ 粉)中加入适量的 Fe₂O₃,通过原位反应,促进 FeAl₂O₄

的生成,改善 Fe 和 Al_2O_3 两相间的润湿效果。

4) $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷复合材料的制备温度较高,为了降低烧结温度,可以对金属 Fe 相或陶瓷相进行成分优化。在原料中加入一些稀有金属氧化物、碳化物可以起到一定降低烧结温度的效果,但是成本较高。在陶瓷烧结过程中,一些廉价氧化物,如 SiO_2 、 CaO ,对降低烧结温度、保证陶瓷材料性能起着重要作用,故可以考虑在 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷复合材料烧结中加入这些常见低成本氧化物,研究其对烧结过程及复合材料性能的影响,在保证其综合性能的前提下,降低铁基金属陶瓷的生产成本。

5) Fe_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 不仅是生产陶瓷材料的重要成分,也是冶金固体废弃物的常见成分,如果能将其用于 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷复合材料的制备中,也会为冶金固体废弃物的综合利用开辟新的途径。

参考文献:

- [1] 贾鑫. $\text{Fe}/\text{FeAl}_2\text{O}_4$ 铁基金属陶瓷制备及性能表征[D]. 包头:内蒙古科技大学能源与环境学院, 2015.
- [2] 李聪玮,刘泽,王明,等. 铁基激光熔覆层的微观结构和摩擦磨损性能研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(5):149-152.
- [3] 石宗利,杜心康,李重庵,等. 高速列车铁基金属陶瓷制动闸片材料研究[J]. 铁道学报, 2001,23(3):29-32.
- [4] Atlas L M, Sumida W K. Solidus, Subsolidus, and Subdissociation Phase Equilibria in the System Fe-Al-O[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1958,41(5):150-160.
- [5] Bansal C. Metal-to-ceramic bonding in ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}$) cermet studied by Miissbauer spectroscopy[J]. Bull Mater Sci, 1984,6(1):13-16.
- [6] Trumblei K P. Thermodynamic Analysis of Aluminate Formation at $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Interfaces[J]. Acta Metall, Mater, 1992,40:S105-S110.
- [7] Gupta P, Kumar D, Quraishi M A, et al. Corrosion behavior of Al_2O_3 reinforced Fe metal matrix nanocomposites produced by powder metallurgy technique[J]. Adv Sci Eng Med, 2013,5(4):366-370.
- [8] Konopka K, Ozieblo A. Microstructure and the fracture toughness of the Al_2O_3 -Fe composites [J]. Materials Characterization, 2001,46(2-3):125-129.
- [9] 王志,刘健飞,丁尹森,等. $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2012,26(2):206-210.
- [10] Konopka K. Shape, size and distribution of metal particles embedded in a ceramic matrix[J]. Solid State Phenomena, 2015,231:57-63.
- [11] 王翔,田薇,吴润,等. $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料工艺参数的研究[J]. 粉末冶金技术, 1994,12(3):191-196.
- [12] 宋杰光,王瑞花,李世斌,等. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 金属基复合材料的制备工艺及性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2016,39(4):39-42.
- [13] SONG J G, ZHOU Y J, WANG R H, et al. Densification Technology of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ Metallic Ceramic Materials Prepared via Powder Metallurgy Method [C]//5th International Conference on Environment, Materials, Chemistry and Power Electronics, 2016:455-459.
- [14] Gupta P, Kumar D, Parkash O, et al. Structural and mechanical behavior of 5% Al_2O_3 reinforced Fe metal matrix composites (MMC) produced by powder metallurgy (P/M) route[J]. Bull Mater Sci, 2013,36(5):859-868.
- [15] Garg P, Gupta P, Kumar D, et al. Structural and mechanical properties of graphene reinforced aluminum matrix composites[J]. J Mater Env Sci, 2016,7(5):1461-1473.
- [16] Gupta P, Kumar D, Parkash O, et al. Effect of sintering on wear characteristics of Fe- Al_2O_3 metal matrix composites[J]. Engineering Tribology, 2014,228(3):362-368.
- [17] LI S, WU W F, CHEN W H, et al. Study on Preparation and Properties of Al_2O_3 -Fe Based Metal Ceramics [J]. Applied Mechanics and Materials, 2017,865:49-53.
- [18] 查丽霞. Al_2O_3 -TiC/Fe 金属陶瓷复合材料制备及性能的研究[D]. 景德镇:景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 2015.
- [19] 石宗利,杜心康,李重庵,等. 铁基金属陶瓷制动闸片材料的制备及性能[J]. 兰州铁道学院学报(自然科学版), 2000,19(4):82-84.
- [20] 石宗利,张国强,杜心康,等. 铁基金属陶瓷复合材料摩擦学特性研究[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2002,38(4):39-43.
- [21] Schicker S, Emy T, Garcia D E, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Al-assisted Sintered $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Cermets [J]. European Ceramic Society, 1999,19:2455-2463.
- [22] 赵光进. 白云鄂博铁精矿原位铝热碳热还原制备铁基金属陶瓷[D]. 包头:内蒙古科技大学能源与环境学院, 2020.
- [23] 吴一,尹传强,邹正光,等. 自蔓延高温合成 Al_2O_3 -TiC/Fe Al 复合材料的研究[J]. 材料工程, 2005(7):3-6.
- [24] 邹正光,李晓敏,吴一,等. 碳源对自蔓延高温合成 TiC- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ Al 复合材料的影响[J]. 矿冶工程, 2006,26(3):68-70.
- [25] 韩孟岩. 网络氧化铝陶瓷/铁基金属复合材料的制备[D]. 广州:华南理工大学机械与汽车工程学院, 2011.
- [26] 石永亮,郭志猛,郝俊杰,等. Ti 诱导反应熔体无压浸渗法制备 $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC 复合材料[J]. 粉末冶金工业, 2012,22(5):13-18.

引用本文:李运刚,张快,李帅,等. $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷复合材料的
研究进展[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):129-132.