

挤压 Fe-25Cr-5Al 金属蜂窝的烧结和组织结构研究

Structural Investigation of Fe-25Cr-5Al Honeycomb
by Extruding and Sintering

周 芸, 左孝青, 梅 俊, 张喜秋, 孙加林
(昆明理工大学 材料与冶金学院, 昆明 650093)

ZHOU Yun, ZUO Xiao-qing, MEI Jun, ZHANG Xi-qiu,
SUN Jia-lin (Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

摘要: 以纯铁粉、铬粉、铝粉为原料, 采用粉体增塑挤压-烧结工艺制备 Fe-25Cr-5Al 金属蜂窝, 研究不同的烧结温度和时间条件下烧结蜂窝的收缩率、表观密度和组织结构特征。研究表明, 随烧结温度的升高, 蜂窝的收缩率和表观密度增大, 径向收缩率的范围为 5.6%~12.3%, 表观密度的范围为 0.98~1.09g/cm³。在 1250℃ 烧结时, 随烧结时间的延长, 蜂窝的收缩率和表观密度也随之增大, 径向收缩率的范围为 6.5%~12.1%, 表观密度的范围为 0.85~1.02g/cm³。烧结组织为 Fe-Cr 固溶体(α-Fe) 基体, 少量 Fe-Al, Cr-Al 间化合物及 Cr₂O₃, Al₂O₃。

关键词: Fe-Cr-Al; 金属蜂窝; 收缩率; 表观密度

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)03-0006-05

Abstract: Pure Fe, Cr, Al powders were used to prepare powder mixture. Fe-25Cr-5Al honeycomb has been made by extruding powder mixture and sintering. Effect of sintering temperature and time on honeycomb structures has been studied. The results show that the contract ratio and the apparent density of extruded metallic honeycomb increase with increasing sintering temperature, the contract ratio ranges from 5.6% to 12.3%, and the apparent density ranges from 0.98 to 1.09g/cm³. When sintering at 1250℃, the contract ratio and the apparent density of extruded metallic honeycomb increase with increasing sintering time, the contract ratio ranges from 6.5% to 12.1%, and the apparent density ranges from 0.85 to 1.02g/cm³. The sintering structure consists of α-Fe, (Fe, Cr)-Al compounds, and Cr₂O₃, Al₂O₃.

Key words: Fe-25Cr-5Al alloy; honeycomb; contract ratio; apparent density

金属蜂窝是一种具有蜂窝结构的金属制品。金属蜂窝除具有金属特性(如良好的导热性、导电性、强韧性等)外,还具有高比表面积(可达 3m²/dm³ 或以上)、大开口度、超轻质高比刚度结构、散热、渗透流通等结构特性,是一种集材料特性和宏观结构特性为一体的新型多功能金属材料制品。由于金属蜂窝具有的特殊结构和功能特性,使其可作为汽车和摩托尾气净化的催化载体;作为流体的处理及热、能利用,如高温炉废气的污染排放净化处理、工业炉用蓄热材料、高效散热材料、热交换器材料、燃料电池的极板材料、太阳能集热蜂窝板、化工催化床等;作为建筑、交通运输、航天航空的轻型高比刚度结构件(如航天飞船的着陆架)等。因而,金属蜂窝的研究、开发与应用,已涉及到交通运输、航空航天、环境保护、新型能源、机械化工、建筑工程等领域,具有很高的研究开发价值^[1-5]。

传统制备金属蜂窝的方法是首先将薄钢带加工成波纹状,再将波纹片和平片焊接并绕成圆柱体,从而制备金属蜂窝。这种制备方法工艺复杂、成本高。近年来,美国佐治亚理工大学 Cochran 教授等人采用金属氧化物混合粉体挤压法成功制备铁基、铜基和铝基等蜂窝结构材料^[6-9]。

本工作以纯铁粉、铬粉、铝粉为原料,采用粉体增塑挤压-烧结工艺制备 Fe-25Cr-5Al 金属蜂窝,研究不同烧结工艺温度和时间条件下,蜂窝收缩率、表观密度及组织结构变化。

1 实验方法

1.1 实验材料

本实验采用的原料粉为还原纯铁粉(纯度>

99.9%, 粒度 < 30 μ m)、铬粉(纯度 > 99.9%, 粒度 < 100 μ m)、铝粉(纯度 > 99.9%, 粒度 < 30 μ m), 增塑剂为自制混合添加剂。实验设备为混料机、挤压机、干燥箱及气氛烧结炉。

1.2 实验方案

采用多孔分流模具进行挤压实验研究, 实验方法按以下步骤进行: (1) 采用混料机将纯铁粉、铬粉、铝粉按 70: 25: 5 配料比混合均匀, 再将混合均匀的金属混合粉体和添加剂混合均匀制成预压坯。(2) 将预压坯放入挤压筒, 坯料经多孔分流挤压模具成型为蜂窝型结构。(3) 将挤压成型的蜂窝材料放入干燥箱, 经 120 $^{\circ}$ C, 60min 低温干燥。(4) 在还原 H₂ 气氛烧结炉中进行烧结成型, 烧结温度范围为 1200~ 1300 $^{\circ}$ C、烧结时间为 10~ 60min。本实验采用两种配比混料, 配比 1 (金属粉: 添加剂= 72.5: 27.5), 配比 2 (金属粉: 添加剂= 62.5: 37.5), 具体的工艺路线如图 1。

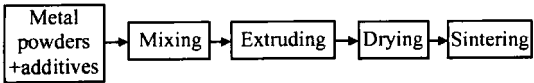


图 1 金属蜂窝的制备工艺

Fig. 1 The processing of extruding metallic honeycomb

2 实验结果与分析

2.1 烧结温度对收缩率和密度的影响

烧结是决定金属蜂窝最终成型性的关键技术。烧结一方面是除去粘接剂, 一方面是使金属颗粒结合形成具有较高强度和稳定形状的蜂窝结构。

烧结温度是影响金属粉末烧结性能的关键因素。图 2 是两种不同配比混料的挤压蜂窝体在相同烧结时间(40min) 和不同烧结温度下的烧结蜂窝的收缩率变化曲线, 可见随着温度的升高, 烧结蜂窝的收缩率均呈增大趋势, 配比 2 (金属粉: 添加剂= 62.5: 37.5) 烧结蜂窝的收缩率大于配比 1 (金属粉: 添加剂= 72.5

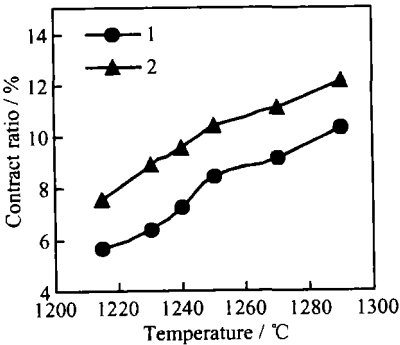


图 2 温度对蜂窝体烧结收缩率的影响

Fig. 2 The effect of temperature on the contract ratio of sintering honeycomb

: 27.5), 添加剂加入量越多, 经烧结后蜂窝的收缩率越大, 这是由于在烧结过程中添加剂分解挥发所致。图 3 为两种配比的挤压蜂窝体在不同烧结温度下的表观密度。可见随着温度的升高, 两种配比的挤压蜂窝体经烧结后的表观密度均呈缓慢增大趋势, 在同一烧结温度下, 两种配比烧结蜂窝的表观密度相差不大, 说明添加剂含量的变化对最终烧结蜂窝密度的影响不是十分明显。添加剂在烧结过程中分解挥发后, 金属颗粒间的结合状态相同。

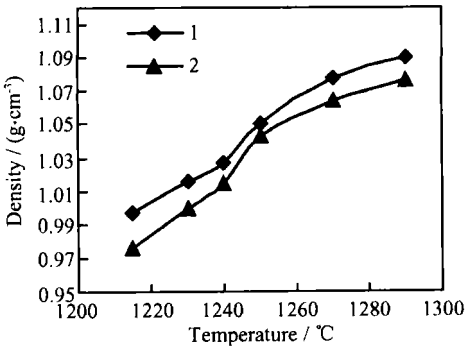


图 3 温度对蜂窝烧结体表观密度的影响

Fig. 3 The effect of temperature on the density of sintering honeycomb

2.2 烧结时间对收缩率和密度的影响

图 4 和图 5 为两种不同配比混料的挤压蜂窝体在相同烧结温度(1250 $^{\circ}$ C) 和不同烧结时间的收缩率和密度变化曲线。由图 4 可见随着时间的延长, 两种配比的烧结蜂窝收缩率均呈增大趋势, 说明烧结时间长有利于颗粒结合。配比 1 的收缩率低于配比 2, 这是因为配比 1 中添加剂的量低于配比 2。由图 5 可见随着时间的延长两种配比的烧结蜂窝表观密度均呈平缓增大趋势, 这也说明颗粒间的结合加强。而在相同烧结时间下两种配比的烧结蜂窝体表观密度十分接近。说明添加剂量的变化对挤压蜂窝体烧结后的表观密度影响不明显。图 6 为烧结前和经 1250 $^{\circ}$ C, 40min 烧结后的蜂窝结构对比图。由图可见烧结前后蜂窝结构外径和内孔明显减小, 外径收缩大约 8%~ 10%, 孔壁厚度由 0.2~ 0.25mm 降低到 0.15~ 0.2mm。

2.3 烧结蜂窝体相结构研究

图 7 为 Fe-Cr-Al 挤压成型蜂窝烧结前的 X 射线衍射分析图谱, 尽管混料中含 25% (质量分数, 下同) Cr 和 5% Al, 但图中未显示出 Cr 和 Al 峰, 由此推测出 Cr 和 Al 经过混料后被 Fe 所包裹。图 8 为经 1250 $^{\circ}$ C, 40min 烧结后 Fe-Cr-Al 蜂窝的 X 射线衍射分析图谱。对比分析两图可知, 烧结后 Fe 峰向高角度方向位移变为 α -Fe 峰, 即 Fe-Cr 固溶体, 说明 Fe 和 Cr 经烧结后形成 α -Fe 固溶体。此外, 在图中还存在

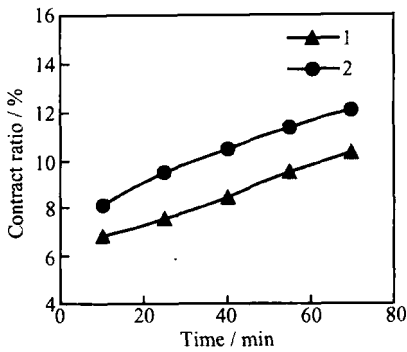


图 4 时间对蜂窝体烧结收缩率的影响

Fig. 4 The effect of time on the contract ratio of sintering honeycomb

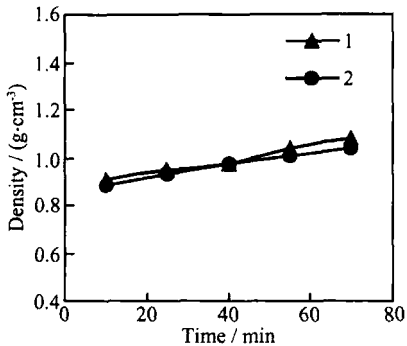


图 5 时间对烧结蜂窝体表观密度的影响

Fig. 5 The effect of time on the density of sintering honeycomb

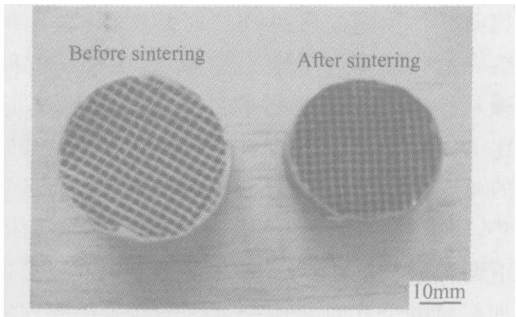


图 6 烧结前后的蜂窝结构

Fig. 6 The honeycomb structure before and after sintering

Cr₂O₃ 峰, 尽管烧结是在还原 H₂ 气氛下进行, 但仍然有明显的 Cr₂O₃ 形成。由资料表明^[10], Cr 是十分容易氧化的金属, 在 1250℃ 烧结时, 在氢还原气氛中, 水蒸气的平衡含量是 0.135% (露点 -17℃), 说明在该烧结温度下, 烧结气氛中水蒸气的含量超过 0.135%, 所以出现 Cr 氧化现象。

2.4 烧结温度对组织结构的影响

图 9 为在相同烧结时间(40min)、不同烧结温度下烧结组织的 SEM 图, 上排为背散射电子(BSE), 下排为二次电子(SE)图。由图 9a 的 BSE 图可见烧结温度为

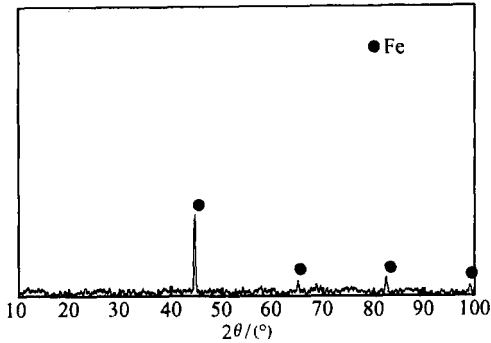


图 7 Fe-Cr-Al 挤压蜂窝烧结前的 XRD 图

Fig. 7 XRD pattern of extruded Fe-Cr-Al honeycomb before sintering

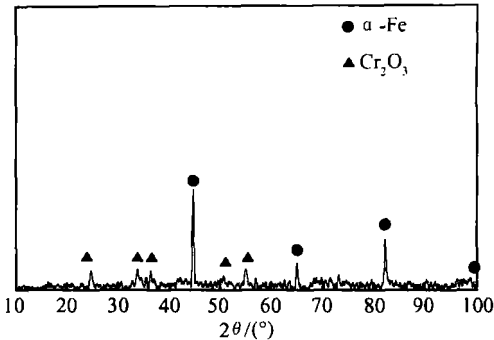


图 8 Fe-Cr-Al 挤压蜂窝烧结后的 XRD 图

Fig. 8 XRD pattern of sintered Fe-Cr-Al honeycomb

1215℃ 时, 亮的 Fe 颗粒间已发生烧结结合, 而灰的 Cr 颗粒的形状仍比较完整, 说明 Cr 颗粒与周围的 Fe 颗粒间的结合未完成, 颗粒周围仍然存在大量的孔洞, 烧结组织孔隙率较高。烧结组织中具有亮、灰及暗三种不同衬度的颗粒, 由电子探针进行微区成分分析可知, 亮颗粒为富 Fe 相, 灰颗粒为富 Cr 相, 暗颗粒为富 Al 相。由于 Al 熔点较低, 烧结过程中 Al 已熔化为液体, 但 Al 液体量较少不会引起周围 Fe 及 Cr 颗粒的明显移动和收缩, 只有少量的靠近 Al 液体的 Fe 及 Cr 颗粒溶入。由 Al-Cr 和 Al-Fe 二元相图分析可知: Fe, Cr 在固态 Al 中基本不溶解, Al-Cr 和 Al-Fe 中可能形成金属间化合物, 但由于含量较低在 XRD 图中无法看出。在 SE 图中富 Al 的区域为亮颗粒。当烧结温度为 1250℃ 时(见图 9b), 烧结颗粒间的衬度差降低, 颗粒间的界面模糊, 表明原子间的互扩散过程在颗粒间进行, 烧结组织的孔隙率有所降低。当烧结温度为 1290℃ 时(见图 9c), 在 BSE 图中仍然可见亮的富 Fe 相区和浅灰的富 Cr 相区, 而烧结颗粒间的界面愈加模糊不清, 形成过渡型界面特征, 说明原子间的互扩散过程在较大范围内完成。由微区成分分析可知, 在原亮的富 Fe 相区中 Cr 含量增大, 在原灰的富 Cr 相区中 Fe 含量增大。由扩散定理可知, 随着

温度的升高, 原子扩散系数增大, 扩散能力提高, 各原子由高浓度区向低浓度区扩散而使成分逐步均匀。此外,

烧结颗粒间的结合更紧密, 组织结构中的孔隙率进一步降低, 但仍然有大量的微孔存在。

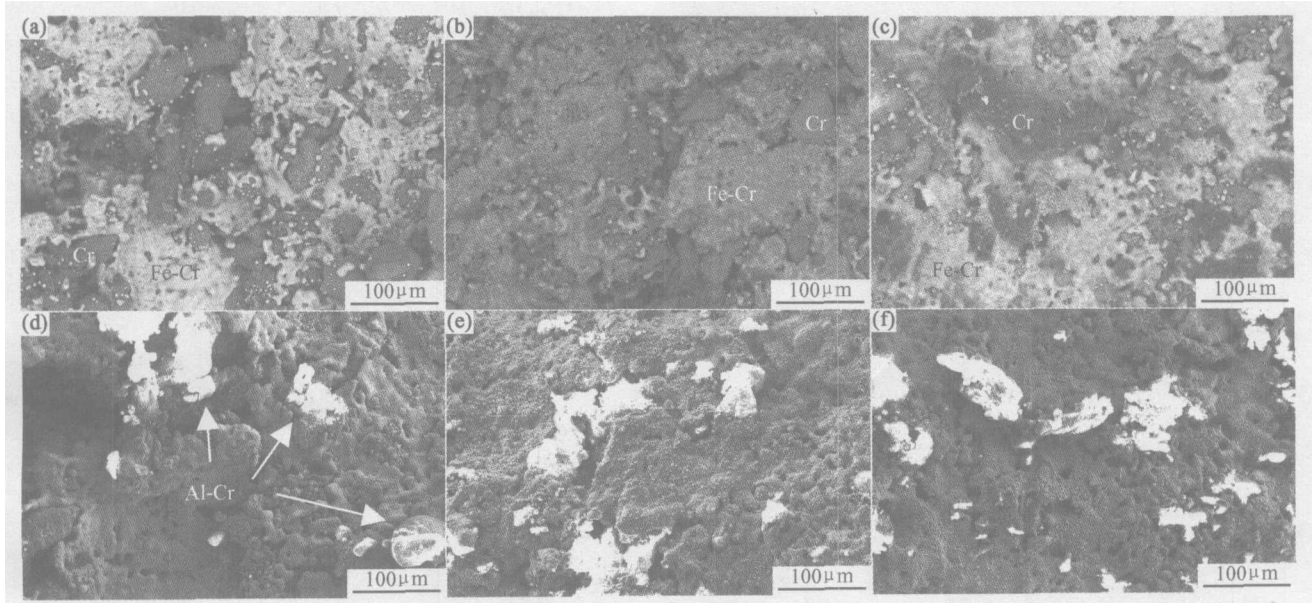


图 9 在不同温度下烧结蜂窝组织的 SEM 图

(a) BSE, 1215 °C; (b) BSE, 1250 °C; (c) BSE, 1290 °C; (d) SE, 1215 °C; (e) SE, 1250 °C; (f) SE, 1290 °C

Fig. 9 The SEM photographs of Sintering honeycomb at different temperature

(a) BSE, 1215 °C; (b) BSE, 1250 °C; (c) BSE, 1290 °C; (d) SE, 1215 °C; (e) SE, 1250 °C; (f) SE, 1290 °C

2.5 烧结时间对组织结构的影响

图 10 为在相同烧结温度(1250 °C)、不同烧结时间下 Fe-Cr-Al 烧结蜂窝组织的 SEM 图, 由图可见烧结时间为 10 min 时(见图 10a), 烧结组织由许多分散的亮颗粒和灰暗的大颗粒构成, 烧结颗粒仅产生局部结合, 组织较为疏松。由电子探针成分分析可知, 亮颗粒为 Fe-Cr, 暗颗粒为 Cr-Fe。当烧结时间延长至 50min (见图 10b), 分散的亮颗粒间结合为大颗粒, 烧结组织的孔隙率有所降低, 但亮颗粒和灰暗颗粒间的界面仍

然可见。当烧结时间延长至 70min(见图 10c), 烧结组织中亮颗粒和灰暗颗粒间的界面变得模糊, 在富 Fe 的亮区 Fe-Cr 周围是 Cr 区, 可见 Fe 和 Cr 原子间的互扩散更为充分, 烧结颗粒间的结合更紧密。由扩散定律可知, 随着时间的延长, 颗粒间的孔隙半径减小, 烧结组织孔隙率降低。Fe-Cr-Al 颗粒间的烧结属多元系烧结, 在烧结过程中, Fe 与 Cr 形成固溶体, 由于与 Al 在固态下基本不能互溶, 所以不可能形成固溶体, 只可能形成化合物, 但由于量少, 很难鉴别。

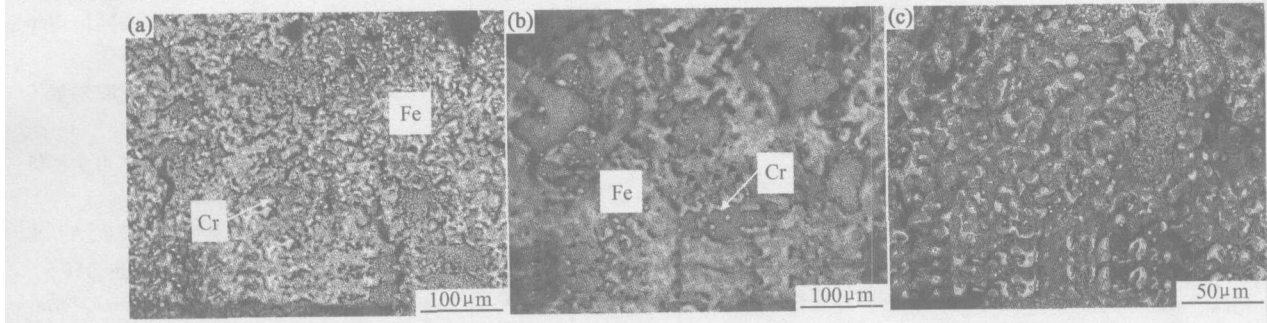


图 10 不同烧结时间下烧结组织的 SEM 图(1250 °C) (a) 10min; (b) 50min; (c) 70min

Fig. 10 The SEM photographs of sintering honey comb at different time(1250 °C) (a) 10min; (b) 50min; (c) 70min

3 结论

- (1) 采用金属 Fe, Cr, Al 粉体与粘接剂混合, 经挤压-烧结工艺可以制备 Fe-Cr-Al 合金蜂窝。
- (2) 随烧结温度的升高, 蜂窝的收缩率和表观密度

- 增大, 径向收缩率的范围为 5.6% ~ 12.3%, 表观密度的范围为 0.98 ~ 1.09 g/cm³。粘结剂含量愈高, 烧结后蜂窝的收缩率愈大, 对烧结蜂窝表观密度影响不大。
- (3) 随烧结时间的延长, 蜂窝的收缩率和表观密度

也随之增大, 径向收缩率的范围为 6.5%~12.1%, 表观密度的范围为 0.85~1.02g/cm³。

(4) 烧结组织为 Fe-Cr 固溶体(α-Fe) 基体, 少量 Fe-Al, Cr-Al 间化合物及 Cr₂O₃, Al₂O₃。

参考文献

[1] 安琴, 冯长根, 游少雄. 车用催化剂载体的发展与选择[J]. 环境保护, 1999, (11): 21-23.

[2] 陈勇军, 左孝青, 史庆南, 等. 金属蜂窝的开发发展与应用[J]. 材料导报, 2003, 17(12): 32-35.

[3] 陈颖, 聂柞仁, 周美玲, 等. 汽车尾气净化器用金属载体研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(2): 22-26.

[4] COCHRAN J, LEE K J, MCDOWELL D. Low density monolithic metal honeycombs by thermal chemical processing[A]. Proceedings of the 4th Conference on Aerospace Materials, Processes and Environmental Technology[C]. Huntsville, AL, 2000. 25-38.

[5] COCHRAN J, LEE K J, MCDOWELL D L, et al. Multifunctional Metallic Honeycombs by thermal chemical processing[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 127-136.

[6] CLARK J L, COCHRAN J, THOMAS H, et al. Metal honeycomb from oxide paste: maraging steel and super invar structure and properties[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting.

Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 116-125.

[7] HAYES A M, MCDOWELL D L, COCHRAN J. Properties of maraging steel honeycomb under compressive quasistatic and dynamic loading[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 137-146.

[8] HURYSZ K M, COCHRAN J, SANDERS T H. Modeling powder extrusion pastes for forming light weight multifunctional structures[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 167-176.

[9] CLARK J L, COCHRAN J, SANDERS T H, et al. Reduction of iron and chromium sesquioxide powder mixtures for metal honeycomb structure[A]. Proceedings of the 2002 TMS Annual Meeting. Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures[C]. Seattle, WA: TMS, 2002. 147-155.

基金项目: 云南省自然科学基金重点项目(2000E003Z); 云南省教育厅科学研究基金重点项目(03Z205D)

收稿日期: 2005-04-01; 修订日期: 2005-09-12

作者简介: 周芸(1963-), 女, 副教授, 在读博士, 从事金属多孔材料的研究, 联系地址: 昆明理工大学材料与冶金工程学院(650093)。

(上接第 5 页)

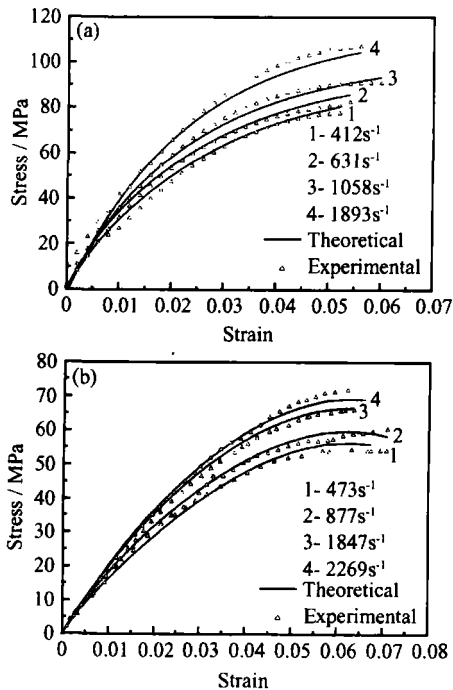


图 4 理论预估值与实验结果的比较

(a) PP/PA/PP-g-MAH 共混体系; (b) PP/PA/TPEg 共混体系

Fig. 4 The comparison of the experimental results and the calculated curves

(a) PP/PA/PP-g-MAH blended polymer;
(b) PP/PA/TPEg blended polymer

非线性弹簧和一个Maxwell单元组成的力学模型即高频 ZWT 方程来表达, 且理论预估值与实验结果吻合较好。

参考文献

[1] 胡时胜, 王礼立. 一种用于材料高应变率试验的装置[J]. 振动与冲击, 1986, 5(1): 40-47.

[2] FERRY J D. Viscoelastic properties of polymers[M]. New York: Wiley, 1980.

[3] MURAYAMA T. 聚合物材料的动态力学分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988.

[4] 唐志平, 田兰桥, 朱兆祥, 等. 高应变率下环氧树脂的力学性能[A]. 全国第二届爆炸力学会议文集[C]. 扬州: 1981.

[5] 王礼立, 杨黎明. 固体高分子材料非线性粘弹性本构关系[A]. 冲击动力学进展[C]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1992. 88-166.

[6] AKIRA KOBAYASHI, WANG LILI. Quest for dynamic deformation and fracture of viscoelastic solid[M]. Japan: Ryoin, 2001.

基金项目: 国家自然科学基金项目(10032010)和宁波市青年基金项目(02J20102-14)

收稿日期: 2005-05-25; 修订日期: 2005-11-20

作者简介: 黄德进(1968-), 男, 博士生, 从事冲击动力学研究, 联系地址: 浙江大学土木工程系(310027)。