磷在Fe-P-C-Cu-Mo铁基粉末合金中

的分布及其对性能的影响

粉末冶金教研室 赖和怡 刘传习 印红羽

摘 要

在铁基粉末冶金材料中,为了获得强韧化效果,磷已被作为添加元素之一。 本研究利用俄歇能谱、扫描电镜及能谱仪等研究了含0.6%磷的Fe-P-C-Cu-Mo 含金中磷的分布及其对性能的影响。发现在1080℃~1200℃烧结,磷在晶界的浓 度高于其在晶内的浓度。在此温度范围内,烧结温度越低,磷在晶界的偏聚程度 越高。当烧结后的合金中含有大量的铁素体时,磷的这种偏聚状态对合金冲击韧 性的影响被合金组织的影响所掩盖。在1080℃~1240℃烧结的合金断口均为穿晶 断裂。此外还观察到回火后磷的分布对合金断裂方式及机械性能影响很大。合金 淬火后在200℃回火,固溶在基体中的钼具有抑制磷向晶界偏聚的作用,合金断 口表现为穿晶断裂;在400℃回火,由于钼形成了碳化钼(Mo₂C),失去了抑 制磷偏聚的作用,这时磷主要偏聚在晶界,造成合金沿晶断裂,冲击韧性下降; 在600℃回火,由于温度较高,减少了磷向晶界偏聚的趋势,并有利于磷作长 程扩 散,此时磷主要偏聚在孔隙表面,使合金具有较高的冲击韧性,合金断口呈初离 状。

一、前 言

磷在钢中会偏聚在晶界,使合金结构钢产生回火脆性。因此,在普通的熔铸合金钢中,磷含量的上限都有严格限制。在铁基粉末冶金材料中,由于磷能够扩大α-相区以及在烧结时能提供少量共晶液相,因而把磷作为添加元素之一,以便获得活化烧结和球化孔隙的效果。实验研究已经发现,加入适量的磷后可以显著提高铁基粉末合金的强韧性^(1,2)。 然而在烧结以及热处理后的铁基粉末合金中磷是怎样分布的,是否亦产生晶界偏聚,磷的分布对材料的性能有何影响,至今尚未见到有关的文献报道。弄清上述问题对于铁基粉末冶 金材料的研究是十分重要的。本工作研究了烧结和热处理后的 Fe—P—C—Cu—Mo铁基粉末合金中磷的分布及其对合金断口形貌和性能的影响。

烧结后样品的化学成分为Fe+1.0%Cu+0.60%P+0.50%Mo+0.44%C。把粒度为-100目的铁粉、-200目的磷铁粉(含15%P)、铜粉、钼粉和石墨粉按重量百分比配好后混合 2 小时,在6~7吨/厘米²的压力下压制成JB2866—81冲击试样和JB2865—81 拉 伸试样,在H₂保护下分别于1080℃,1120℃,1160℃,1200℃和1240℃烧结,保温1~2小时,而后缓冷至室温。

样品的热处理工艺如下:把在1150~1200℃烧结好的样品加热至850~900℃,保温1 ~2小时后油淬,而后分别于不同的温度回火,保温1~2小时,采用炉冷或油冷至室温。

试样的冲击韧性是用JB6型冲击试验机测定的,抗拉强度和延伸率是用WE型液压式 30吨万能材料试验机测定的,硬度是用HR150洛氏硬度计测定的。

断口形貌是在JSM-35CF扫描电镜下观察的,加速电压为10KV。

使用JAMP-10型俄歇电镜进行俄歇能谱分析,加速电压为10KV。

能谱分析使用的是JSM—35C扫描电镜及EDAX9100型能谱分析仪。

三、试验结果与讨论

1、在烧结合金中磷的分布

用扫描电镜观察合金的断口形貌发现,在1080℃~1240℃范围内烧结,样品的室温冲击断口大部分为解理断口或解理与少量韧窝的混合断口,见图1,只有少数局部区域出现 沿晶断口。





(b)

- 图 1 不同温度烧结的Fe-P-C-Cu
 -Mo合金的室温冲击断口。
 × 2000
 - (a). 1080℃烧结
 - (b)、1200℃烧结
 - (0)、1240℃烧结

对上述三种温度烧结的样品断口的解理面和晶界面分别进行了俄歇能谱分析,以便测 定在合金晶界和晶内的含磷量以及烧结温度对此的影响。利用文献〔3〕提供的纯元素的 俄歇能谱相应强度I¹,对获得的俄歇谱线上的各元素的能量峰值I_i进行了标准化处理, 并将各元素的含量之和(Fe+Cu+P+Mo+C)作为100%对合金元素i的标准化能量峰高 (NPH)_i为:

$$(NPH)_{i} = -\frac{I_{i}/I_{i}^{\circ}}{I_{F_{\bullet}}/I_{F_{\bullet}}^{\circ} + I_{C_{u}}/I_{C_{u}}^{\circ} + I_{P}/I_{P}^{\circ} + I_{M_{o}}/I_{M_{o}}^{\circ} + I_{c}/I_{c}^{\circ}}$$
(1)

偏聚元素在晶界的浓度X^{es}可以由(NPH);以及校正系数(CF);通过下式进行计算得 到:

 $X_{i}^{a} = (NPH)_{i} \cdot (CF)_{i}$ (2)

根据文献〔4〕,上式中的(CF)P为2,由俄歇能谱分析结果计算出的磷 的 分 布 列于表 一。

表1所列数据均为6~7个测量值的算术平均值。

主	1
10	r

在不同温度烧结的样品中磷的分布

烧结温度	含磷量	(Wt%)
	解理面	晶 界
1080 °C	3.1	5,3
1200℃	1,4	2.2
1240℃	(无明显磷峰)	1.0

注: 俄歇能谱分析仪测量误差为0.1%

由表一的数据可以看出:

(a)烧结温度越高,在晶界和解理面上的含磷量越低;

(b) 晶界上的含磷量都高于晶内的含磷量。

在1240℃烧结的样品晶界的含磷量较低,接近合金的磷的平均含量。而在1080℃烧结 样品中的晶界含磷量可达5.3%左右,几乎为合金平均含磷量的 9 倍,大大超过了 磷 在α 相或γ相 中的溶解度。在合金成分和加热、冷却条件分别相同的情况下,选用较 低 的 烧 结温度,晶界上磷的浓度增加。这就说明在Fe-P-C-Cu-Mo合金中,磷在晶界的偏 聚具有平衡型特证。这与M. Cuttmann等人在Ni基合金中所观察到的磷的偏聚行为〔5〕 是一致的。根据热力学平衡,这种偏聚应符合如下关系式〔6〕:

 $Cd \approx ACexp \{ Q/RT \}$

(3)

式中Q是偏聚原子在晶界和晶内的畸变能差值,Cd和C分别是该原子在晶界和 晶 内 的 浓 度,A为与振动熵有关的常数。由此式可见,热力学平衡偏聚的特征是温度升高,晶界平 衡偏聚量下降。

本试验中在各个不同温度烧结的样品只保温60分钟,烧结后冷却速度比较缓慢,所以晶 界上磷的富集浓度不能代表烧结温度下的平衡偏聚浓度。但是由于样品由高温带连续冷却 到700℃左右后是在冷却水套中降温,在冷却过程中磷不可能随着温度下降连续在晶界上 达到相应的平衡浓度,因此在一定程度上保留了烧结温度对磷分布的影响。在1080℃~ 1240℃范围内烧结试样的断口均以穿晶断裂为主(见图1), 故可以认为磷在晶界的偏聚 对烧结后室温断裂方式影响较小。

烧结温度对合金机械性能的影响见图 2 。将表一的结果与图 2 的数据进行 对比 可 以 看出:烧结温度越低,断口晶界含磷量越高,但是合金的冲击韧性a,值并未因此降低,反 而提高了。这一现象与熔铸合金钢中的情况恰恰相反,在熔铸合金钢中a,值随着磷在晶界 的偏聚程度增加而显著下降。造成这一现象的主要原因可由图 3 所示的烧结温度对合金组 织的影响得到说明。由图 3 可以看出,在较低温度烧结时,合金组织中的铁素体量较多, 因而合金的塑性变形能力较好,裂纹不容易形核和扩展,因此掩盖了磷在晶界富集所可能 造成的脆化作用。



图 2 烧结温度对Fe-0.60%P-0.44%C-1.0%Cu-0.5%Mo 合金机械性能的影响

2、热处理后合金中磷的分布

L

为了研究热处理对Fe-P-C-Cu-Mo中磷分布的影响,曾把在1150~1250℃烧结好的 样品再加热到850~900℃淬火,而后在不同温度进行回火,回火后分别采用油冷或炉冷, 并测定了合金的机械性能,见图4。然后用扫描电镜观察了样品的断口形貌,见图5,并 分析了断口的成分。

发现200℃回火后油冷的样品的断口主要呈准解理状(图 5 (a)),断口的解理面很小,河流花样短而弯曲,是比较典型的回火马氏体断口。此外,还发现少量沿晶断口。



(a)



(b)

图 8 烧结温度对合金组织的影响●

× 250

- (8)、1080℃烧结。
- (b)、1200℃烧结。
- (c)、1240℃烧结。







(a)200℃回火×2000



(b)400℃回火×1000



(°)600℃回火×2000

图 5 在不同温度回火的合金的室温冲击 断口×2000、×1000



图 6 200℃回火合金沿断口晶界減射的代 歇能谱曲线。

> (1)晶界表面;
> (2)距表层 5 Å(截射3秒);
> (3)距表层10Å(截射6秒);
> (4)距表层15Å(截射9秒)。 回火后油冷。

利用俄歇能谱分析了200 ℃ 回火试 样 断口的成份,发现晶界上有三种不同的**情**况:(a)钼富集在晶界及晶界附近,未发现 晶界上有磷的富集,见图 6;(b)晶界上, 有 钼出现,未出现明显的磷峰(120ev)。而 在距离晶界5Å处开始有磷峰出现,到15Å 处磷的聚集程度最严重,偏聚区的厚度约 30Å左右,见图7;(c)磷的浓度在局部 晶界超过合金的平均含磷量,约为3.3%, 见图 8。由这些结果可以看出,这种含0.6% 磷的粉末合金钢在200℃回火时,其中的合 金元素钼对磷的晶界偏聚有一定的 抑制作



用。尽管钼的浓度不高,却能有效地阻碍磷原子在晶界的富集或使其富集区 移 向 晶 内。 Ph. Dumoulin 等⁽⁷⁾的试验工作发现,当富集区厚度为 10Å数量级时,磷是以原子 状 态 偏聚,而不是以化合物的状态偏聚。因此可以认为本合金中磷在晶内30Å左右的 区 域 富 集,也是以原子状态偏聚的。磷在晶内偏聚引起的畸变能产生固溶强化的效果。因而钼不 但减弱了磷在晶界的偏聚和所引起的脆化,而且促进了磷在晶内的固溶强化作用。当然, 在回火温度较低时,扩散比较困难,也会在一定程度上阻碍磷的富集。

在试样中曾发现少数晶界上的磷的浓度偏高(图8),其形成原因可能是由于钼的分 布不很均匀所造成的。在钼的浓度很低的区域,由于钼阻碍磷原子偏聚的作用不明显,就



图 8 200℃回火后油冷的合金断口晶界的俄歇能谱曲线。

有可能出现高磷的现象。根据 Ph. Dumoulin⁽⁷⁾等人的试验,当磷和钼同时偏聚 在晶界上,钼能提高晶界粘性,所以在很 大程度上降低了磷的脆化作用。在图 8 的 曲线上可以看到有磷峰和钼峰同时出现。

在400℃回火的试样断口全部为 典 型 的沿晶断裂(见图 5 (b)),断口上还 可 以见到明显的二次裂纹沿晶扩展。俄歇能 谱分析表明断口晶界上富磷,见图 9,其 含量约为7.6%左右。磷的偏聚是造成沿晶 断裂的主要原因之一。

400℃回火样品的 X 射线 相分 析 表 明,合金中出现了少量的Mo₂C相,见图 10。显然这是磷沿晶偏聚的主 要 原 因 之 一。钼一旦形成Mo₂C,就会失去抑制 磷 偏聚的作用。



的俄歇能谱曲线

回火温度升高到600℃,合金的冲击断口全部呈韧窝状,见图 5 (c),而且在断口上未 观察到明显的磷富集。在某些大韧窝的底部可以看到呈颗粒状的夹杂物。经俄 歇 能 谱 分 析,该夹杂物为富硫,见图11,因此,这种颗粒可能是硫化物。断口上较大的韧窝是孔隙和 这种夹杂物引发的,较小的韧窝则是材料发生塑性变形的产物。虽然那些小韧窝较浅,但 对于延缓裂纹前的应力集中还是很有利的,所以600℃回火样晶的a,值较高(见图 4)。



图10 400℃回火后油冷合金的X衍射相分析(图中箭头所指处为Mo2C峰)。



图11 600℃回火后油冷的合金断口的韧窝底部夹杂的俄歇能谱曲线

本试验的合金试样中的含磷量为0.6%,600℃回火后无论炉冷或油冷都没有表现 出 明显的回火脆性。这显然不同于一般低合金钢。众所周知,含有少量磷杂质的低合金钢,在 600℃回火后,如果采用炉冷,由于在冷却过程中发生了磷在晶界的偏聚而引起明显 的 回 火脆性,如果采用水冷或油冷,由于冷却速度快而使磷来不及向晶界偏聚,可以消除或者

减弱这种回火脆性。为了弄清造成这种差异的原因,曾用扫描电镜和能谱对400℃和600℃ 回火样品中的孔隙表面的含磷量进行了分析,见图12,所得结果列入表2。由表2中的结 果可以看出,随着回火温度升高,孔隙表面的含磷量增加。



(a)400℃回火后油冷



(b)600℃回火后油冷

图12 不同温度回火的合金孔隙表面成分分析的能谱曲线

根据式(3)可知,造成晶界偏聚的驱动力是偏聚原子磷在晶界和晶内的畸变能差。 若磷在孔隙表面上偏聚,由于不需要排开基体原子,所引起的畸变能要比偏聚在晶界引起 的畸变能小得多。而磷在孔隙表面和晶内的畸变能差越大,则磷向孔隙表面偏聚的驱动力 也就更大。明智清明⁽⁸⁾曾经指出,在Ni-C基粉末合金中,发现石墨容易沿孔隙表面偏 数的现象。然而烧结后残留在合金中的孔隙大多数是处在原始粉末颗粒之间,彼此 的间距较大,而合金经过热处理后的晶粒尺寸却很小。在一般情况下,磷向晶界的扩散距 离比向孔隙表面的扩散距离要短得多。在400℃回火,温度偏低,不利于磷原子作长程扩 散,另一方面温度越低,磷在晶内的溶解度也就越低,按式(3),在晶界的平衡偏聚浓 度反而高,促进了磷向晶界的偏聚。所以在400℃回火时磷主要富集在晶界。回火温度较高 时,减小了磷向晶界偏聚的趋势,并且有利于磷的长程扩散,因此在600℃回火时磷主要 向孔隙表面富集。而磷偏聚在孔隙表面比固溶在晶内更加稳定,所以在随后的冷却过程中, 无论是炉冷还是油冷都不再产生回火脆性。正是由于铁基粉末冶金材料具有的多孔性,使 得它在回火后具有不同于一般钢材的磷的分布状态,表现出独特的性能变化规律。

由表二的结果还可以看出,当回火后的冷却方式由油冷改为炉冷时,孔隙表面的磷含 量增加。这可能是在炉冷的过程中还发生了磷的扩散所致。

上述结果表明,热处理后磷的分布对合金断裂方式及机械性能的影响很大。当磷主要 偏聚在晶界时,会造成沿晶断裂,降低合金的冲击韧性。当磷主要富集在孔隙表面时,明 显减弱了磷的脆化影响,断口呈韧性断裂,具有较高的冲击韧性。

回火温度	冷却方式	孔隙表面含 磷量w1%
400°C	油冷	0.9
400 °C	炉冷	1.8
000°C	油 冷	3.1
000°C	炉 冷	3.7

注: 1、能谱仪测量误差0.1%

2、表中所列数据为5~6点测量值的平均值。

四、结 论

1 . Fe-P-C-Cu-Mo铁基粉末合金在1080~1200℃烧结,磷在晶界的浓度高于其在 晶内的浓度。在此温度范围内,烧结温度越低,磷在晶界的偏聚程度越高。

2. 烧结后合金中的磷在晶界的偏聚状态对合金冲击韧性的影响被合金组织的影响所 掩盖,合金断裂表现为穿晶断裂。

3. 热处理后磷的分布和断口形貌主要决定于回火温度。在200℃回火,固溶在基体中的钼能起到抑制磷向晶界偏聚的作用,合金断口为穿晶断裂,在400℃回火,钼形成Mo2C后,磷主要偏聚在晶界,造成合金沿晶断裂,a、值下降,在600℃回火,磷主要富集在孔隙表面,合金断口呈韧窝状,合金的a、值较高。

参考文献

- (1) P Lindskog J Tengzelius and S A Kvist, Morden Dev.in P/M Vol. 10,1977,97-128.
- (2)刘传习, 赖和怡, 北京钢铁学院学报, No 3,1981,35-43.
- (3) P.W.Dalmberg G.E.Riach R.E.Weber and N.C.Donld, Hand Book of Auger Spectroscopy, 1972.
- (4) Ph Lemble, A. Pinean, J.L. Castazne, Ph. Dumoulin and M.Guttmann, Metal Science, Vol. 13, 1979, 496-502.
- (5) M.Guttmann, Ph. Dnmonlin, Ngnyen tan-tai and P.Fontaine, Corrosion-Nacl, Vol. 37, No.7, 1981, 416-425.
- [6] D.Mclean, Grain Boundaies in Metals, Clerendon press, Oxford, 1957, 116-160.
- [7] Ph.Dumoulin M. Guttrnann and M. Foncatt, Metal Science, 1980, January,1-15.
- (8)明智清明, Wolfgang and A.Kaysser, 日本金属学会志Vol,46,1982,330.

Distribution of Phosphorus in Fe-P-C-Cu-Mo

Sintered Alloy and its Effect on Propesties

Lai Heyi, Liu Chuanxi and Yin Hongyu

Abstract

In order to obtain the strengthening effect of sintered steel phosphorus is used as one of the alloying elements. In present work the distribution of phosphorus in Fe-P-C-Cu-Mo alloy containing 0.6%P and its effect on properties were studied by means of Auger electron spectroscopy, scanning electron microscopy, mechanical properties test machine etc.lt is found that when the above alloy, is sintered at $1080 \sim 1200$ °C the concentration of phosphorus at grain boundaries is higher than that at intracrystalline. At above sintering temperature range the lower the sintering temperature is, the higher the concentration of phosphorus at grain boundaries will be. The effect of grain boundary segregation of phosphorus on the impact toughness is concealed by the structure of as-sintered alloy which contains a large amount of ferrite. The fracture surface of alloys sintered at 1080~1240°C is of intracrystalline. In addition, it was found that after tempering the effect of distribution of phosphorus on the way of fracture and the mechanical properties is very great. The specimens were tempered at 200 °C the dissolved molybdenum will inhibit phosphorus segregation towards the grain boundaries and the fracture surface is of transgranular. Tempering at 400° decreases the impact toughness and causes intergranular fracture because during tempering at 400°C molybdenum is in the form of molybdenum carbde (Mo_2c) and phosphorus dominantly segregates into grain boundaries. During tempering at 600° the trend of phosphorus segregation towards the grain boundaries decreases and phosphorus mainly precipitates on the internal pore surfaces. The specimens tempered at 600°C will have high impact toughness and the fracture surfaces of above specimens are dimpled ductile fracture.