

[文章编号] 1004- 0609(2002)S1- 0127- 04

W 对原位自生 10% TiC/ Fe 复合材料组织的影响^①

姜文辉, 戚 力, 付立铭, 周晓明, 韩行霖
(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

[摘 要] 研究了原位自生 10% TiC/ Fe(体积分数) 复合材料显微组织及 W 对该复合材料的影响作用。结果表明, 在原位合成的 10% TiC/ Fe 复合材料中, TiC 相是唯一的第二相, 它呈块状和条状两种形态。在以 50% W(摩尔分数) 替代 50% Ti(摩尔分数) 的 10% (Ti_{0.5}W_{0.5}) C/ Fe(体积分数) 复合材料中, 形成了 (TiW) C 相, 它是唯一的第二相, 其形态基本上是呈块状, 而条状较少。在以 60% W(摩尔分数) 替代 60% Ti(摩尔分数) 的 10% (Ti_{0.4}W_{0.6}) C/ Fe(体积分数) 复合材料中, 除形成 (TiW) C 相外, 还形成了富 W 的 Fe₆W₆C 相, 这两种几乎都为条状。

[关键词] 金属基复合材料; 钢铁; 碳化物; 原位反应; 显微组织

[中图分类号] TB 331

[文献标识码] A

近 20 年来, 金属基复合材料的研究受到了广泛的重视, 但研究工作主要是集中于 Al, Mg 等轻金属基材料上^[1, 2], 而以应用最广的金属材料——钢铁为基的复合材料研究还较少, 其主要原因是制备困难。钢铁材料的高熔点不利于熔体的机械搅拌, 导致外加增强相难以进入熔体和均匀分布。近来出现的原位自生增强相制备复合材料新技术使得钢铁基复合材料的合成成为了可能, 已成功地制备出原位自生 TiC 颗粒增强钢铁基复合材料^[3~ 6]。

TiC 相具有高强度、高硬度和热力学性质稳定等特点, 这使它成为钢铁材料的理想增强相。但是, 作者注意到 TiC 和钢铁熔体的密度分别为 4.25 g/cm³ 和 7.87 g/cm³, 相差很大, 这会引起熔体中形成的 TiC 相上浮, 影响其均匀分布。无疑, 这种现象在制备大型铸件时会表现得更加明显。为此, 作者构思了用 W 来合金化 TiC 相, 制备原位自生 (TiW) C 颗粒增强钢铁基复合材料, 初步结果证明这一思路是可行的^[7, 8]。作者研究了 Ti/W 比值对原位自生 (TiW) C 增强钢铁基复合材料组织的影响, 旨在加深对这一新材料的认识。

1 实验方法

设计了 3 种成分的复合材料, 即不含 W 的 10% TiC/ Fe(体积分数), 以及以 W 分别替代 Ti 50% (摩尔分数) 和 60% (摩尔分数) 的 10% (Ti_{0.5}

W_{0.5}) C/ Fe(体积分数) 和 10% (Ti_{0.4}W_{0.6}) C/ Fe(体积分数)。这 3 种材料中 Ti 或 (Ti+ W) 与 C 的摩尔比为 1: 1。它们的名义成分如表 1 所示。

表 1 3 种复合材料的名义成分

Table 1 Nominal compositions of three kinds of composites (%)

Material	Ti	W	C	Fe
10% TiC/ Fe	4.528		1.132	Bal.
10% (Ti _{0.5} W _{0.5}) C/ Fe	2.264	8.692	1.132	Bal.
10% (Ti _{0.4} W _{0.6}) C/ Fe	1.811	10.429	1.132	Bal.

以工业纯 Ti, W, C, Fe 粉末为原料, 按材料名义成分配料。待充分混合后, 在 270 MPa 压力作用下, 压制成直径 25 mm 圆柱状坯料, 每次取 10 g 坯料在真空电弧炉中在氩气保护下采用非自耗 W 极进行熔炼。为获得均匀组织, 每块坯料熔炼两次, 在完成第一次熔炼后, 将坯料翻面再熔炼一次。将制得的复合材料称重, 从中央锯开, 研磨, 抛光, 制成金相试样。用 5% 硝酸酒精溶液腐蚀试样。

利用 JSM-6301F 场发射扫描电镜观察复合材料的显微组织, 并用其能谱分析系统进行微区成分分析。材料的相分析是在 X 射线衍射仪上用 Cu K α 进行的。

2 实验结果

合成的 3 种复合材料的显微组织如图 1 所示。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50071036) 和辽宁省教育厅资助项目

[收稿日期] 2001- 07- 24; [修订日期] 2001- 09- 26

[作者简介] 姜文辉 (1962-), 男, 教授, 博士

可见, 10% TiC/Fe 含有大量均匀分布的第二相, 它们呈块状和条状两种形态, 条状第二相类似共晶组织 (图 1(a))。与 10% TiC/Fe 组织相似, 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$)C/Fe 中的粒状第二相呈块状, 同时也有条状相, 但数量却很少 (图 1(b))。在 10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$)C/Fe 中, 第二相几乎全部呈条状, 块状相很少, 并且, 一些条状相及其附近区域很亮。从这些背散射电子像可知, 10% TiC/Fe 中的第二相呈黑色, 为富

Ti 的, 而 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$)C/Fe 和 10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$)C/Fe 中的第二相呈白色, 为富 W 的。

3 种复合材料的 X 射线衍射谱如图 2 所示。它表明 10% TiC/Fe 是由基体 $\alpha\text{-Fe}$ 和 TiC 相组成, TiC 是该材料中的唯一第二相, 故图 1(a) 中的块状和条状相都是 TiC。10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$)C/Fe 相组成为 $\alpha\text{-Fe}$, TiC 或/和 (TiW)C 相。由于 TiC 和 (TiW)C 相结构相同, 晶格常数相近, 从本实验的 X 射线衍射分析结果还不能区分它们。能谱分析表明, 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$)C/Fe 中的块状和条状第二相都是富 Ti, W 的。这说明 (TiW)C 相是 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$)C/Fe 中的唯一第二相, 呈块状和条状两种形态。10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$)C/Fe 的 X 射线衍射谱表明, 它是由 $\alpha\text{-Fe}$, TiC 或/和 (TiW)C, $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 相组成。结合能谱分析结果可知, 该材料中的第二相为 (TiW)C 和 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 。图 1(c) 中最亮的条状相为 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$, 而其它的条状相和块状相都是 (TiW)C。

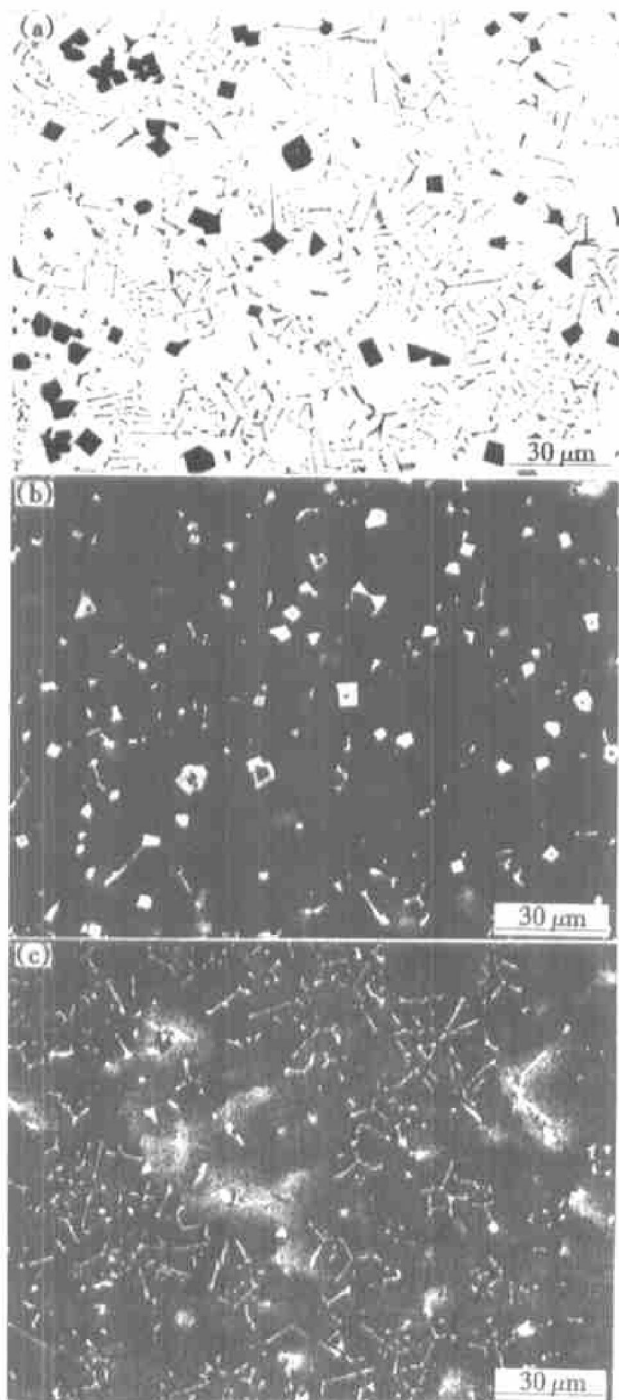


图 1 3 种复合材料的背散射电子像

Fig. 1 Back scattered electron images of three kinds of composites

(a) —10% TiC/Fe; (b) —10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$)C/Fe;

(c) —10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$)C/Fe

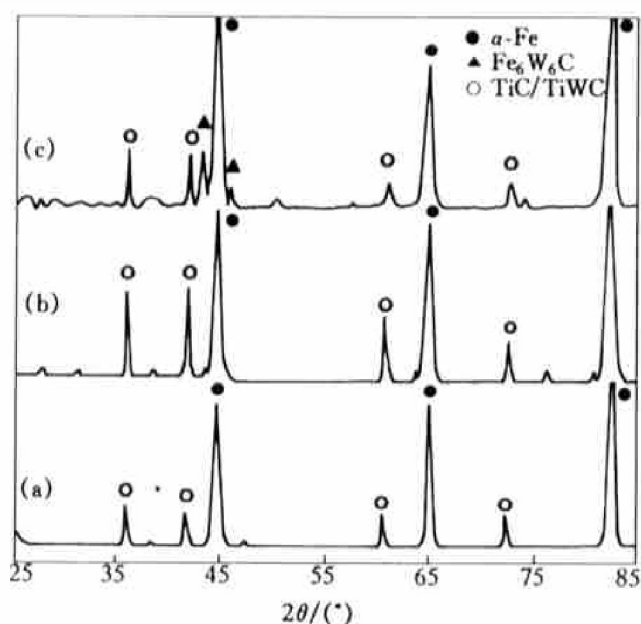


图 2 3 种复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of three kinds of composites

(a) —10% TiC/Fe; (b) —10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$)C/Fe;

(c) —10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$)C/Fe

3 分析与讨论

本实验工作表明, 在铁基体中通过元素间的原位反应可形成 TiC, 它是材料中唯一的第二相, 呈块状和条状两种形态, 材料中无其它相如 Fe_3C 等生成。通常钢铁材料中的 TiC 相为颗粒状, 条状

TiC 少见。这可能是与一般钢铁中生成的 TiC 数量很少有关。作者曾在原位合成的 TiC/Fe 复合材料中观察到枝晶、花瓣及十字状等多种形态的 TiC 相^[6]。TiC 的形态是与其数量和制备工艺密切相关的。

虽然本实验中电弧炉熔炼的准确温度不知道, 但它实际达到的温度很高, 足以使坯料中所有金属粉末完全熔化, 成为过热熔体。因此, 可以认为, TiC 的形成是发生在熔体的冷却过程中。鉴于在 TiC/Fe 复合材料中仅存在基体 Fe 和 TiC 两相, 故用 Fe-TiC 二元相图来分析 TiC 相的形成。图 3 为 Fe-TiC 相图^[9], 可见, 它为简单的二元共晶相图, 在富 Fe 区存在一共晶反应。本实验合成的 10% TiC/Fe 复合材料成分位于亚共晶区。因此, 当熔体冷却时, 先析出相为 TiC, 当熔体温度降至 1380 °C 共晶温度时, 发生共晶反应, 形成共晶的 TiC。显然, 材料组织中的条状 TiC 是共晶反应产物, 而块状的 TiC 为先析出相。

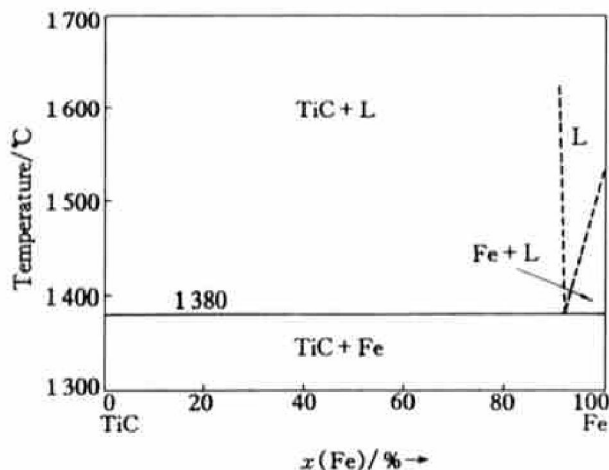


图 3 Fe-TiC 相图^[9]

Fig. 3 Phase diagram of Fe-TiC^[9]

在颗粒增强金属基复合材料中, 增强相颗粒应为等轴状, 均匀地分布于基体中, 以有效地提高材料的力学性能, 特别是抗磨损性能。然而, 本实验制备的 10% TiC/Fe 复合材料中含有大量的条状 TiC 相, 不利于材料性能。因此, 要想使 10% TiC/Fe 复合材料作为结构材料得以应用, 应将条状 TiC 相变成粒状。

以 50% W (摩尔分数) 替代 10% TiC/Fe 中的 50% Ti (摩尔分数) 制备 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C/Fe 复合材料似乎是可行的。尽管形成的第二相精确的化学成分不知道, 但定性分析表明它是 (TiW) C 相。在 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C/Fe 复合材料中, (TiW) C 相是唯一的第二相, 虽然, 它也呈块状和条状两种形态,

但是以块状相为主, 条状相较少。目前还没有 Fe-(TiW) C 相图可供参考, 但考虑到其组织与 10% TiC/Fe 复合材料相似, 故认为 Fe-(TiW) C 相图也为简单共晶形式, 在富 Fe 端存在共晶反应。10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C/Fe 复合材料中块状 (TiW) C 相数量多, 而条状的少, 即先析出的块状相多, 共晶的条状相少, 这说明共晶点更靠近 Fe 端。

与 10% TiC/Fe 相比, 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C/Fe 复合材料中增强相基本上呈颗粒状, 而条状较少, 这种显微组织对于材料的力学性能, 特别是对抗磨损性能有利。以 W 替代 Ti 制备 10% (TiW) C/Fe 复合材料的主要目的是提高增强相的密度, 以减少增强相与基体的密度差。下面对 (TiW) C 相的密度进行粗略地计算。假设坯料中的 Ti 和 W 全部形成了 (TiW) C 相, 它们的摩尔比为 1:1, 故 (TiW) C 相的化学式为 ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C。考虑到 (TiW) C 相的晶格类型和晶格常数与 TiC 相同, 计算出 ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C 的密度为 9.07 g/cm³。TiC 和 Fe 的密度分别为 4.25 和 7.8 g/cm³。由此可见, ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C 的密度比 TiC 更接近 Fe 的, 即减少了增强相与基体的密度差。这将减轻增强相的偏聚, 特别是在大尺寸铸件生产时, 有利于增强相在基体中均匀分布。

在以 60% W (摩尔分数) 替代 10% TiC/Fe 中的 60% Ti (摩尔分数) 制备的 10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$) C/Fe 复合材料中, 原位形成的第二相为 (TiW) C 和 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 相。这说明其中的相形成更加复杂, 当 W 含量超过一定值后, (TiW) C 已不再是唯一稳定的第二相, 同时引起富 W 的 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 相形成。作者在原位合成 Fe-W-C 材料时, 发现 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 相是其唯一第二相, 呈鱼骨状^[10]。在 10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$) C/Fe 复合材料中的 (TiW) C 和 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 相呈条状, 这不利于材料的力学性能。因此, 以 W 替代 Ti 制备 10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$) C/Fe 复合材料是不可行的。

4 结论

1) 在原位合成的 10% TiC/Fe (体积分数) 复合材料中, TiC 相是唯一的第二相, 它呈块状和条状两种形态。

2) 在以 50% W (摩尔分数) 替代 50% Ti (摩尔分数) 的 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C/Fe 复合材料中, 形成了 (TiW) C 相, 它是唯一的第二相, 其形态基本上呈块状, 而条状较少。

3) 在以 60% W (摩尔分数) 替代 60% Ti (摩尔

分数) 的 10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$) C/Fe 复合材料中, 除形成 (TiW) C 相外, 还形成了富 W 的 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 相, 这两种相几乎都为条状。

[REFERENCES]

- [1] Rohatgi P, Asthana R J. Electrische eigenschaften der grenzfläche metall-keramischer supraleiter [J]. Metals, 1991, 45(1): 35– 40.
- [2] FAN Tong-xiang, SHI Zhong-liang, ZHANG Di, et al. Effect of silicon carbide volume fraction upon interface reaction in SiC_p/Al composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2): 362– 367.
- [3] Raghunath C, Bhat M S, Rohagti P K. In-situ technique for synthesizing Fe-TiC composites [J]. Scr Metall Mater, 1995, 32(4): 577– 579.
- [4] Terry B S, Chinyamakobvu O S. Synthesis of iron aluminide under thermal explosion condition [J]. J Mater Sci Lett, 1991, 10(4): 628– 635.
- [5] Kattmis T Z. Solidification processing and tribological behavior of particulate TiC-ferrous matrix composites [J]. Mater Sci Eng A, 1990, 128(2): 241– 252.
- [6] Jiang W H, Pan W D, Song G H, et al. In-situ formation of TiC/Hadfieldsteel composites [J]. J Mater Sci Lett, 1997, 16(10): 1830– 1833.
- [7] Jiang W H, Fei J, Han X L. In-situ synthesis of (TiW) C/Fe composites [J]. Mater Lett, 2000, 46(2): 222– 225.
- [8] Jiang W H, Fei J, Han X L. In-situ formed (TiW) C phase in iron matrix [J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32A(3): 431– 434.
- [9] Villars P, Prince A, Okamoto H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams [M]. ASM International, 1995. 6850.
- [10] Jiang W H, Fei J, Han X L. Synthesis of titanium and tungsten carbides in iron matrices [J]. J Mater Sci Lett, 2001, 20(2): 283– 284.

Effect of W on microstructures of in situ synthesized 10% TiC/ Fe composites

JIANG Wen-hui, QI Li, FU Li-ming, ZHOU Xiao-ming, HAN Xing-lin
(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology,
Shenyang 110023, China)

[Abstract] The effect of substitution of titanium with tungsten on microstructure of in situ synthesized 10% TiC/Fe (volume fraction) composite was investigated. The results show that in the 10% TiC/Fe, TiC is only one second phase and it appears in two kinds of morphologies, i. e. block-like and rod-like. In 10% ($\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}$) C/Fe (volume fraction) in which 50% Ti (mole fraction) is substituted by W, as only second phase (TiW) C is formed and most of it is block-like and few rod-like. In 10% ($\text{Ti}_{0.4}\text{W}_{0.6}$) C/Fe (volume fraction) in which 60% Ti (mole fraction) is substituted by W, besides (TiW) C, a tungsten-rich phase, $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$, is formed and almost all the phases are rod-like.

[Key words] metal matrix composite; steel and iron; carbide; in situ reaction; microstructure

(编辑 吴家泉)