

# 化学成分对原位 TiC<sub>p</sub>/Fe 复合材料组织和性能的影响<sup>①</sup>

严有为 魏伯康 林汉同 梅 志  
(华中理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

**摘 要** 系统地研究了化学成分对原位 TiC<sub>p</sub>/Fe 复合材料组织和性能的影响, 并确定了该材料的最佳化学成分。结果表明: Ti 是影响复合材料组织中 TiC 颗粒形核率的关键因素, 而 C 主要影响组织中 TiC 颗粒的尺寸; 在合金熔体中, 加入一定量的 Si 有利于 TiC 颗粒的形成, 而 Mn 主要用来细化珠光体基体。

**关键词** TiC<sub>p</sub>/Fe 复合材料 原位反应 化学成分

**中图法分类号** TB333

原位颗粒增强金属基复合材料是当今复合材料研究领域的热点内容之一, 也是今后金属基复合材料发展的一个重要方向<sup>[1]</sup>。但是, 目前的研究工作主要集中在 Al 基复合材料上, 而有关原位 Fe 基复合材料的研究却不多。最近, 对于应用面广、成本低廉的原位 Fe 基复合材料正逐渐引起国外材料工作者的兴趣<sup>[2-4]</sup>, 但目前的文献只是初步报道了所得材料的组织现测结果, 而有关原位 Fe 基复合材料性能的研究报道仍为空白。另外, 为了获得原位 TiC 或 NbC 等增强颗粒, 国外学者一般采用纯 Ti, Nb 和 C 粉制备, 这不仅使生产成本有所提高, 而且, 为了防止氧化烧损, 其制备过程必须在真空或气氛保护下进行。因此, 为了促进原位 Fe 基复合材料的产业化进程, 有必要对该材料的制备工艺等内容进行更深入系统的研究。

作者采用来源广泛的铸造生铁和钛铁合金为基本原材料, 开发了一种制备近净形(near-net-shape)原位 TiC<sub>p</sub>/Fe 复合材料的新工艺——反应铸造法<sup>[5, 6]</sup>。本文着重分析合金熔体

的化学成分对该材料组织和性能的影响。

## 1 实验方法

实验用的主要原材料及其化学成分和主要作用如表 1 所示。

表 1 原材料的化学成分和主要作用  
**Table 1** Main compositions and functions of raw materials used in experiment (Mass fraction, %)

| Raw material  | Chemical composition/ %                           | Main function                                                   |
|---------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Pig iron      | 4. 13C, 1. 21Si, 0. 16Mn, P, S< 0. 03, balance Fe | To provide carbon atoms and act as the matrix of composite      |
| Ferrotitanium | 30. 56Ti, 0. 084C, 0. 047P, 0. 022S, balance Fe   | To provide titanium atoms for the synthesis of TiC particulates |

另外, 用 A3 钢、75% Si-Fe 和 65% Mn-Fe 分别调整合金熔体中 C、Si 和 Mn 的成分。

实验在 15 kg 中频感应炉中进行, 用自制的覆盖剂对熔体进行保护处理。为了保证熔体

① 材料复合新技术国家重点实验室开放课题及华中理工大学科技基金资助项目  
收稿日期: 1998- 03- 16; 修回日期: 1998- 06- 22 严有为, 男, 33 岁, 博士

中 TiC 颗粒的形成, 加入了能进一步降低 TiC 合成反应自由能的微量元素, 并对合金熔体进行必要的等温反应处理。研究表明<sup>[7]</sup>: 当反应温度  $T \geq 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$  和反应时间  $t \geq 5\text{ min}$  时, 合金熔体中能反应生成大量的 TiC 颗粒。因此, 本文在  $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $t = 10\text{ min}$  的同一反应条件下, 采用正交实验法, 研究原位  $\text{TiC}_p/\text{Fe}$  复合材料的化学成分。根据原材料的成分及预备实验的结果, 选定正交实验的因素和水平如表 2 所示。

表 2 实验因素及水平

| Table 2 Levels of experimental factors |                   |                  |                   |                   |
|----------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Level                                  | A                 | B                | C                 | D                 |
|                                        | $w(\text{Ti})/\%$ | $w(\text{C})/\%$ | $w(\text{Si})/\%$ | $w(\text{Mn})/\%$ |
| 1                                      | 2.0               | 1.5              | 1.5               | 0.2               |
| 2                                      | 3.0               | 2.5              | 2.5               | 0.4               |
| 3                                      | 4.0               | 3.5              | 3.0               | 0.6               |

为了提高实验分析的可靠性, 进行了重复实验和重复取样, 即把正交表中安排的每一实验条件重复两次, 每次浇注树脂砂型冲击试样 4 根, 其尺寸为  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 110\text{ mm}$ 。以试样的组织和性能作为实验方案的评价指标, 拟定的这 4 项指标为: (1) 单位面积上 TiC 颗粒的数量  $N$  (个/ $\text{mm}^2$ ), (2) TiC 颗粒的尺寸  $d$  ( $\mu\text{m}$ ), (3) 材料的冲击韧性  $a_k$  ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ), (4) 材料的硬度 HRC。其中,  $N$  和  $d$  在 IBAS2000 图像分析仪上测定(20 个视场的平均值),  $a_k$  和 HRC 分别在 JB30A 冲击试验机和 HR150-A 洛氏硬度计上进行(均为 6 个数据的平均值)。另外, 利用 JSM-35C 型扫描电镜和 JXA-8800 型电子探针仪对试样的组织进行进一步的分析。

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

按照正交表  $L_9(3^4)$  的安排进行了实验, 实验数据见表 3, 采用常规的极差  $R$  分析法进行数据处理, 结果见表 4。由表 4 可见, Ti(因素

A) 和 C(因素 B) 对复合材料的组织和性能均有着显著的影响, 其次为 Si(因素 C), 而 Mn(因素 D) 的影响较小。综合分析后, 获得各因素的较优水平为  $A_3B_1C_2D_2$ , 即在本实验条件下, 复合材料的化学成分可优选为(质量分数, %): Ti 4.0, C 1.5, Si 2.5, Mn 0.4。以此成分, 在同一条件下, 进行了重复验证实验, 图 1(a) 和图 1(b) 分别为所得复合材料的组织和对组织中 TiC 颗粒进行图像分析的照片, 图 2 是对组织中 C 和 Ti 元素进行线扫描的结果。由此可见, 优选的化学成分获得了较理想的复合材料组织, 具体表现为: 在珠光体基体上, 均匀分布着大量而细小的 TiC 颗粒, 且尚未发现其它有害相的产生。图像分析表明, 组织中 TiC 颗粒的平均数量  $N = 2312.23\text{ 个}/\text{mm}^2$ , 平均尺寸  $d = 4.51\text{ }\mu\text{m}$ 。由于这种组织, 使复合材料具有如下性能:  $a_k = 8.6\text{ J}/\text{cm}^2$ , HRC = 44。

表 3 实验数据表

| Table 3 Data of experiments |                     |                    |                 |                                     |     |  |
|-----------------------------|---------------------|--------------------|-----------------|-------------------------------------|-----|--|
| No.                         | Experiment projects | Experiment results |                 |                                     | HRC |  |
|                             |                     | $N/\text{mm}^2$    | $d/\mu\text{m}$ | $a_k/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-2})$ |     |  |
| 1                           | $A_1 B_1 C_1 D_1$   | 929.79             | 5.77            | 6.7                                 | 31  |  |
| 2                           | $A_1 B_2 C_2 D_2$   | 893.08             | 7.91            | 5.8                                 | 32  |  |
| 3                           | $A_1 B_3 C_3 D_3$   | 785.51             | 10.03           | 4.8                                 | 25  |  |
| 4                           | $A_2 B_1 C_2 D_3$   | 1579.41            | 5.86            | 7.8                                 | 41  |  |
| 5                           | $A_2 B_2 C_3 D_1$   | 1519.15            | 7.78            | 6.9                                 | 35  |  |
| 6                           | $A_2 B_3 C_1 D_2$   | 1296.81            | 8.89            | 5.2                                 | 32  |  |
| 7                           | $A_3 B_1 C_3 D_2$   | 2286.48            | 4.87            | 8.4                                 | 43  |  |
| 8                           | $A_3 B_2 C_1 D_3$   | 1859.51            | 5.91            | 7.1                                 | 40  |  |
| 9                           | $A_3 B_3 C_2 D_1$   | 1773.93            | 7.68            | 6.8                                 | 34  |  |

2.2 化学成分对复合材料组织和性能的影响

为了进一步分析化学成分对材料组织和性能的影响, 根据表 4 的结果, 作出了实验指标与实验因素的直观分析图, 如图 3 所示。

2.2.1 Ti 对复合材料组织和性能的影响

Ti 对组织中 TiC 颗粒的数量有着显著的影响。由图 3 可见, 随着 Ti 量的增加, TiC 颗粒的数量显著增加, 尺寸减小。由于 TiC 颗粒的形成, 是依靠合金熔体中的化学反应  $[\text{Ti}] + [\text{C}] \rightarrow \text{TiC}$  而形核长大的, 当反应温度一定时,

表 4 实验结果分析表

Table 4 Analysis of experiment results

| Indexes        |     | Factors    |           |            |            | Primary-secondary order | Optimum seeking levels                                      |
|----------------|-----|------------|-----------|------------|------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
|                |     | A          | B         | C          | D          |                         |                                                             |
|                |     | w (Ti) / % | w (C) / % | w (Si) / % | w (Mn) / % |                         |                                                             |
| N              | I   | 869.46     | 1 598.56  | 1 362.04   | 1 407.62   | A→B→C→D                 | A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub> D <sub>2</sub> |
|                | II  | 1465.12    | 1 423.91  | 1 415.47   | 1 492.12   |                         |                                                             |
|                | III | 1 973.31   | 1 285.42  | 1 530.38   | 1 408.14   |                         |                                                             |
|                | R   | 1 103.85   | 313.14    | 168.34     | 84.50      |                         |                                                             |
| d              | I   | 8.00       | 5.50      | 6.86       | 7.08       | B→A→C→D                 | A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>1</sub> |
|                | II  | 7.51       | 7.20      | 7.15       | 7.22       |                         |                                                             |
|                | III | 6.15       | 8.96      | 7.65       | 7.36       |                         |                                                             |
|                | R   | 1.85       | 3.46      | 0.79       | 0.28       |                         |                                                             |
| a <sub>k</sub> | I   | 5.77       | 7.63      | 6.33       | 6.80       | B→A→C→D                 | A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1</sub> |
|                | II  | 6.63       | 6.60      | 6.80       | 6.47       |                         |                                                             |
|                | III | 7.43       | 5.60      | 6.70       | 6.56       |                         |                                                             |
|                | R   | 1.66       | 2.03      | 0.47       | 0.33       |                         |                                                             |
| HRC            | I   | 29.33      | 38.33     | 34.33      | 33.33      | A→B→D→C                 | A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> |
|                | II  | 36.00      | 35.67     | 35.67      | 35.67      |                         |                                                             |
|                | III | 39.00      | 30.33     | 34.33      | 35.33      |                         |                                                             |
|                | R   | 9.67       | 8.00      | 1.34       | 2.34       |                         |                                                             |

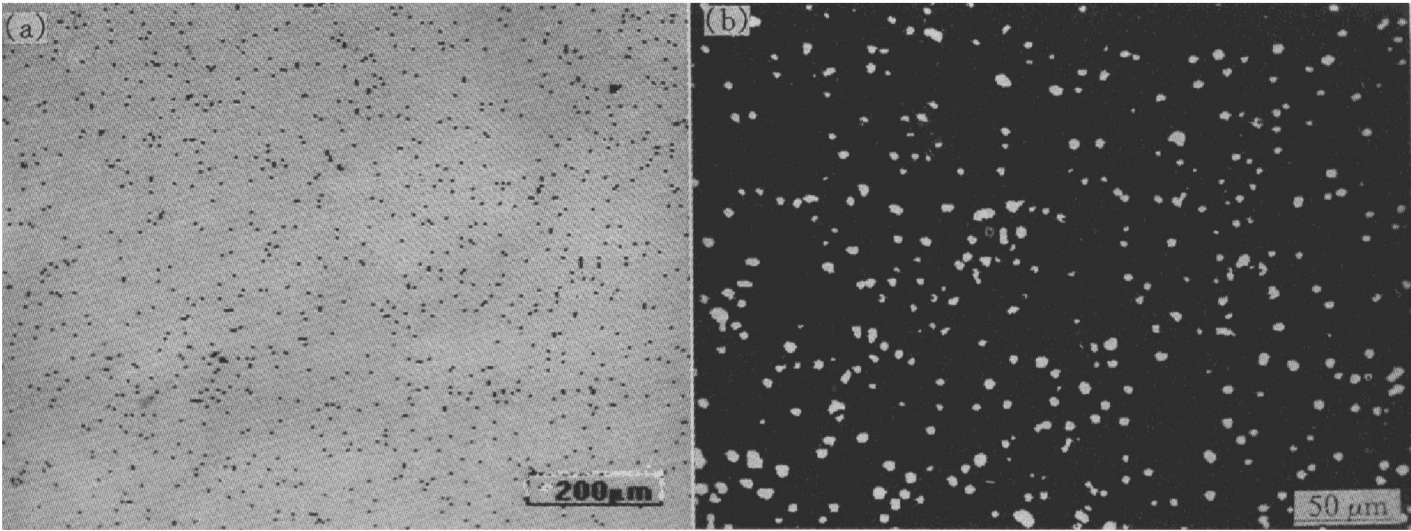


图 1 原位 TiC<sub>p</sub>/Fe 复合材料的组织

Fig. 1 Microstructures of in-situ TiC<sub>p</sub>/Fe composites

该反应的反应速度主要同熔体中的化学成分有关。因此，熔体中含 Ti 量的提高，使上述反应快速进行而产生大量的 TiC 晶核，这样，使组织中 TiC 颗粒的数量增加，尺寸减小，如图 4 所示。由此可见，在反应温度一定的情况下，Ti 是影响 TiC 形核率的关键因素，从而显著影响组织中 TiC 颗粒的数量。另外，由于所得复合材料的基体为珠光体，因此，组织中 TiC 颗

粒的数量和尺寸直接影响着材料的性能，具体表现为：TiC 颗粒数量越多，材料的硬度越高；而 TiC 颗粒越细小，则对基体的割裂作用越小，从而使材料的冲击韧性提高，如图 3 所示。

2.2.2 C 对复合材料组织和性能的影响

C 主要影响组织中 TiC 颗粒的尺寸，由图 3 可见，随着 C 量增加，组织中 TiC 颗粒的尺寸明显增大，而其数量却略有减少。这说明在

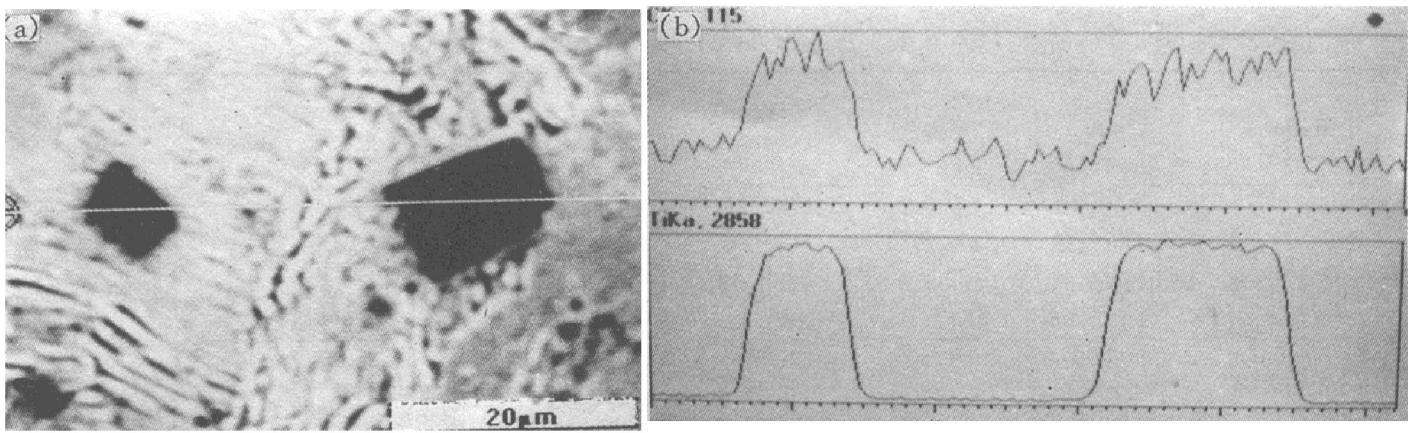


图 2 复合材料组织中 Ti 和 C 元素的线扫描分析

Fig. 2 Line scanning analysis of elements Ti and C in composite structure

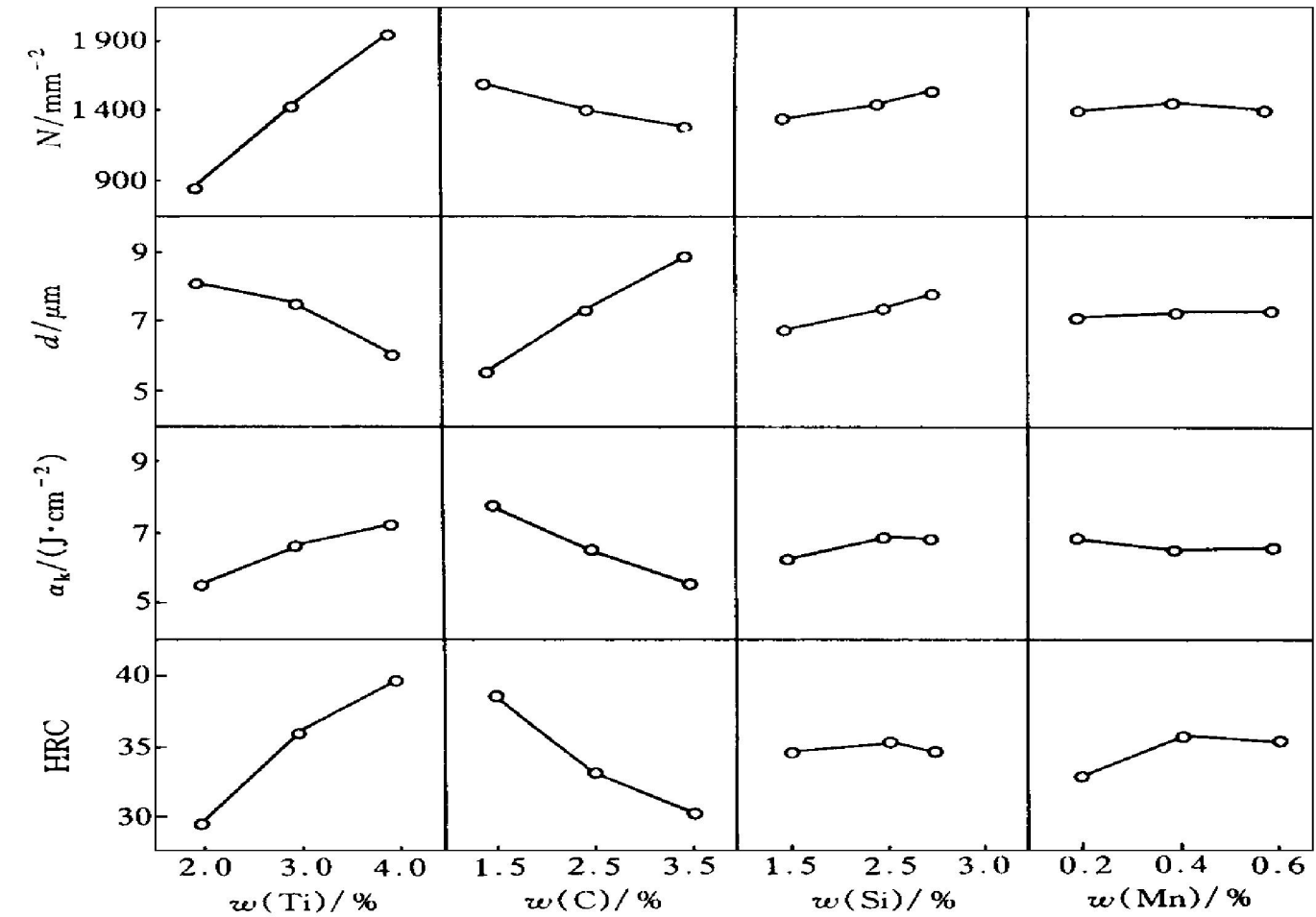


图 3 实验因素与实验指标的关系

Fig. 3 Relationship of experimental factors with indexes

反应时间一定的情况下，TiC 晶核的进一步长大主要受熔体中 C 原子含量的控制。在合金熔体的等温反应过程中，一定量的 C 和 Ti 原子首先快速反应合成 TiC 的晶核，随后，Ti 和 C 原子进一步反应形成 TiC，并不断向原有的

TiC 晶核上堆砌，从而使 TiC 颗粒不断长大，直至使熔体中的 Ti 和 C 原子基本反应完毕。但是，如果熔体中的 C 高 Ti 低，则 C 和 Ti 的配比偏离 TiC 合成反应的标准化学计量，这样，当熔体中的 Ti 原子反应完毕后，尚有多余

的 C 原子。这些多余的 C 原子, 在随后的合金熔体凝固过程中, 除了一部分溶于奥氏体并进一步转变为珠光体的基体外, 其余的 C 原子则以细小的片状石墨形式分布于组织中, 如图 5 所示。由于组织中石墨的产生, 使材料的  $a_k$  和 HRC 值有所降低, 如图 3 所示。因此, 在考虑了有一部分 C 溶于基体的情况下, 应保证熔体中 C 和 Ti 的成分尽可能满足 TiC 的标准化学计量, 以避免组织中的石墨有害相的产生。

### 2.2.3 Si 对复合材料组织和性能的影响

Si 的作用主要表现在两个方面: 一是 Si 的加入提高了合金熔体中 C 的活度, 这样有利于 TiC 合成反应的进行, 从而使组织中 TiC 颗粒的数量有所增加, 材料的  $a_k$  和 HRC 值略有提高。二是 Si 可以降低 C 在奥氏体中的溶解度, 因此, 随着 Si 量的进一步提高, 相对提高了熔体中的含 C 量, 使组织中 TiC 颗粒的尺寸有所增加, 从而又导致材料的  $a_k$  和 HRC 值略有降低。因此, 为了促进 TiC 颗粒的反应合成, 在合金熔体中加入一定量的 Si 是有利的。

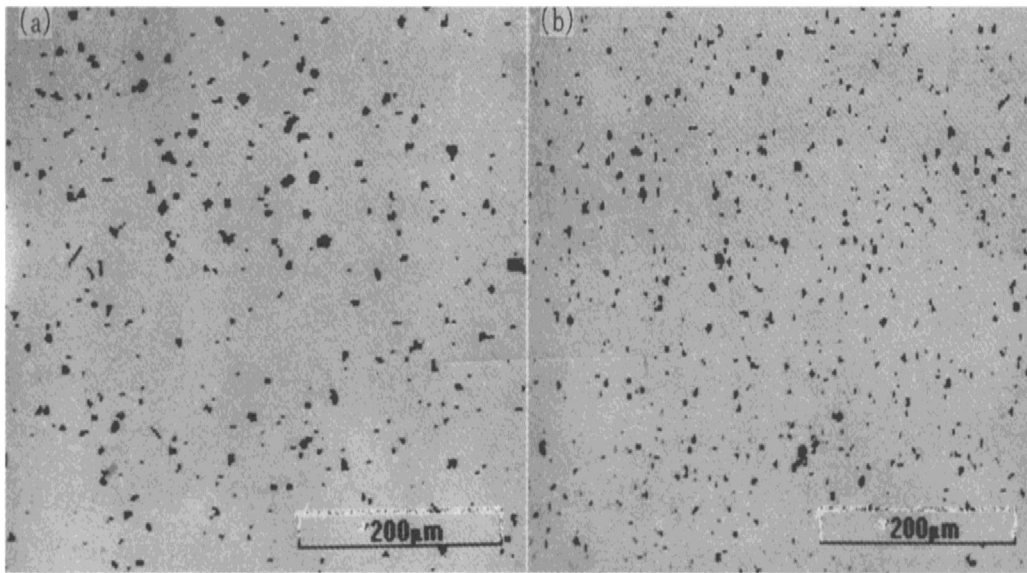


图 4 Ti 含量对复合材料组织的影响 ( $w(C) = 1.5\%$ )

Fig. 4 Effect of Ti content on microstructure of composite ( $w(C) = 1.5\%$ )

(a)  $w(Ti) = 3.0\%$ ; (b)  $w(Ti) = 4.0\%$

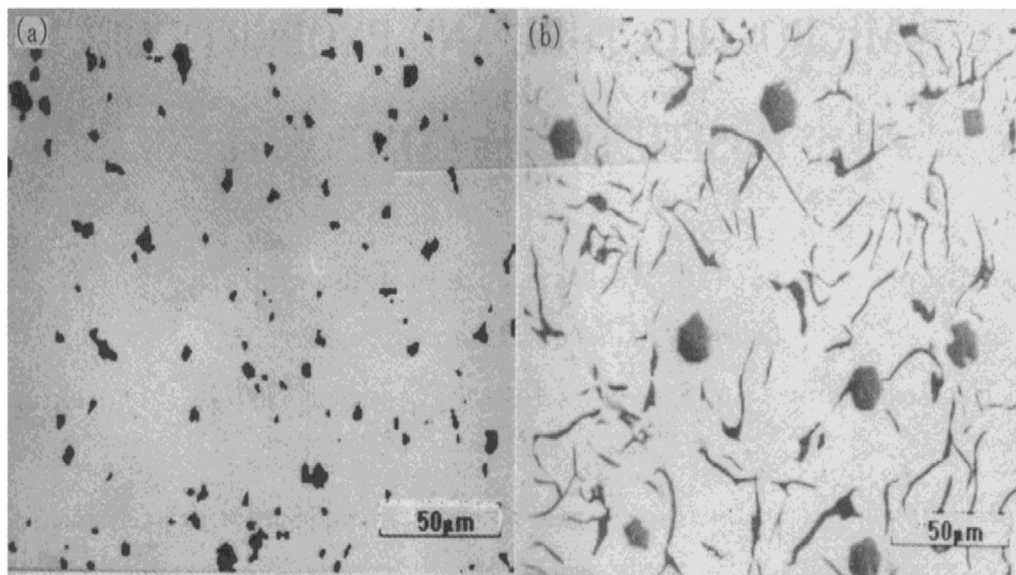


图 5 C 含量对复合材料组织的影响 ( $w(Ti) = 2.0\%$ )

Fig. 5 Effect of C content on microstructure of composite ( $w(Ti) = 2.0\%$ )

(a)  $w(C) = 1.5\%$ ; (b)  $w(C) = 3.5\%$



#### 2.2.4 Mn对复合材料组织和性能的影响

在本实验条件下, Mn对组织中TiC颗粒的数量和尺寸的影响较小, 如图3所示。但Mn可以对珠光体基体进行固溶强化并细化珠光体组织, 因此, 在成分设计中, 允许含有一定的Mn量。

### 3 结论

(1) Ti是影响TiC颗粒形核率的关键因素。随着Ti量的增加, 组织中TiC颗粒的数量显著增加, 尺寸减小, 从而使复合材料的硬度和冲击韧性均有所提高。

(2) C是影响TiC晶核长大的关键因素。随着C量的增加, 组织中TiC颗粒的尺寸加大, 数量略有减少, 但当C和Ti的成分配比大大高于TiC的标准化学计量时, 组织中会产生有害的片状石墨, 从而使材料的冲击韧性和硬度均有所降低。

(3) 适当增加Si量可以提高合金熔体中C的活度, 从而有利于TiC合成反应的进行; Mn主要用来强化和细化珠光体基体, 而对组织中TiC颗粒的数量和尺寸的影响不大。

(4) 在本实验条件下, 原位TiC<sub>p</sub>/Fe复合材料的优选成分是: Ti 4.0%, C 1.5%, Si 2.5%, Mn 0.4%; 其组织表现为: 在珠光体基体上均匀分布着大量的TiC颗粒, 其中TiC颗粒的平均数量 $N=2312.23$ 个/mm<sup>2</sup>, 平均尺寸 $d=4.51\mu\text{m}$ , 该组织使材料具有如下性能:  $a_k=8.6\text{J/cm}^2$ , HRC=44。

### REFERENCES

- 1 Wu Renjie(吴人洁). Acta Metall Sinica(金属学报), 1997, 33(1): 78.
- 2 Liu Z and Fredriksson H. Metall Mater Trans, 1996, 27A(2): 407.
- 3 Bergman A, Jarfors A and Liu Z. Key Eng Mater, 1993, 79-80: 213.
- 4 Terry B S and Chinamkobru O S. J Mater Sci Lett, 1991, 10: 628.
- 5 Yan Youwei(严有为), Wei Bokang(魏伯康) and Lin Hantong(林汉同). Foundry(铸造), 1997, 11: 55.
- 6 Yan Youwei(严有为), Wei Bokang(魏伯康) and Lin Hantong(林汉同). Modern Cast Iron(现代铸铁), 1998, 2: 45.
- 7 Yan Youwei(严有为), Wei Bokang(魏伯康) and Lin Hantong(林汉同). Foundry(铸造), 1998, 4: 5.

## EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTY OF IN-SITU TiC<sub>p</sub>/Fe COMPOSITE

Yan Youwei, Wei Bokang, Lin Hantong and Mei Zhi

*College of Materials Science and Engineering,*

*Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China*

**ABSTRACT** The effects of chemical composition on microstructures and mechanical properties of in-situ TiC<sub>p</sub>/Fe composites have been studied systematically, and the optimum chemical composition of this composite has also been determined. The results showed that Ti is the key factor affecting the nucleating rate of TiC particulates, and C mainly affects the sizes of TiC particulates in the composite microstructures. Adding proper Si content to alloy melt is favourable to form TiC particulates, and Mn is mainly used to refine pearlite matrix.

**Key words** TiC<sub>p</sub>/Fe composite in-situ reaction chemical composition

(编辑 朱忠国)