复合材料学报 第17卷 第3期 8月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 3 August 2000

文章编号: 1000-3851(2000)03-0055-04

原位 TiCP/Fe 复合材料组织中的有害相及其防止措施

严有为[1], 魏伯康[2], 傅正义[1], 袁润章[1]

(1. 武汉工业大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 华中理工大学 材料学院, 武汉 430074)

摘 要: 研究了原位(*in situ*)TiCP/Fe 复合材料组织中有害相 Fe_3C 和 Fe_2Ti 的形成过程及其防止措施。结果表明: Fe_3C 和 Fe_2Ti 均在 Fe-Ti-C 熔体等温反应后的凝固过程中形成, 且与奥氏体中固溶的 Ti 量有关; 对熔体进行微量 Cu、Ni 合金化及孕育处理可促进熔体中 TiC 颗粒的形成, 并有效地防止组织中有害相的产生, 从而使复合材料的性能得以进一步提高。

关键词: Fe-Ti-C 合金; 原位复合材料; 有害相; 合金化; 孕育处理

中图分类号: TB 331 **文献标识码**: A

DETRIMENTAL PHASES IN THE MICROSTRUCTURE OF *IN SITU* PROCESSED TiCP/Fe COMPOSITE AND PREVENTIVE MEASURES

YAN You-wei[1], WEI Bo-kang[2], FU Zheng-yi[1], YUAN Run-zhang[1]

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Institute of Materials, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The forming process and preventive measures of detrimental Fe_3C and Fe_2Ti in the microstructures of *in situ* processed TiCP/Fe composites have been studied. The results show that the above two harmful phases form during the solidification of Fe-Ti-C melt, and are related to the Ti content of austenite. The measures of Cu, Ni microalloying and inoculating for the melt can not only promote the synthesis of TiC particles in the melt, but also prevent effectively the harmful phases from precipitating during solidification. As a result, the properties of the composite have been improved.

Key words: Fe-Ti-C alloy; *in situ* composite; detrimental phase; alloying; inoculating

金属基复合材料(MMCs)的原位反应法, 由于具有增强相尺寸细小、热力学稳定及与基体界面干净、结合良好等优点而倍受重视[1,2]。但在MMCs的合成过程中, 除在基体中原位形成所需的增强相外, 有时也伴随产生一些其它化合物。这些化合物常以板条状或网状割裂基体, 使复合材料的性能特别是塑韧性降低[3,4]。因此, 可视这些化合物为有害相, 研究这些有害相的形成机制及抑制其产生的工艺措施, 对于进一步提高MMCs的性能是非常必要的。但是, 目前有关这方面的研究还很少报道。为此, 本文以原位 TiCP/Fe 复合材料为研究对象, 研究了其组织中有害相 Fe_3C 和 Fe_2Ti 的形成过程及防止措施。

1 试验方法

以铸造生铁、钛铁合金和A3钢为主要原材料。在中频感应炉中熔制一定成分的 Fe-Ti-C 合金。为了保证合金熔体中 TiC 的形成, 对熔体进行了1600℃保温 10 min 的反应处理, 并用自制的混合盐型覆盖剂防止熔体中 Ti 元素的氧化[5]。然后, 在树脂砂型中浇注尺寸为 20 mm × 20 mm × 110 mm 的冲击试样。在系统分析了组织中的有害相及其形成原因的基础上, 采用微量合金化和孕育处理的措施防止组织中有害相的产生。具体操作工艺是: 当合金熔化后, 向熔体中加入微量的Cu、Ni元素进行合金化; 而当熔体在 1600℃等温反应 10 min 后, 用

收稿日期: 1998-12-11; 收修改稿日期: 1999-04-25
基金项目: 材料复合新技术国家重点实验室开放基金和华中理工大学科技基金联合资助项目
作者简介: 严有为(1965), 男, 博士后, 副教授, 主要从事金属基复合材料等方面的研究。

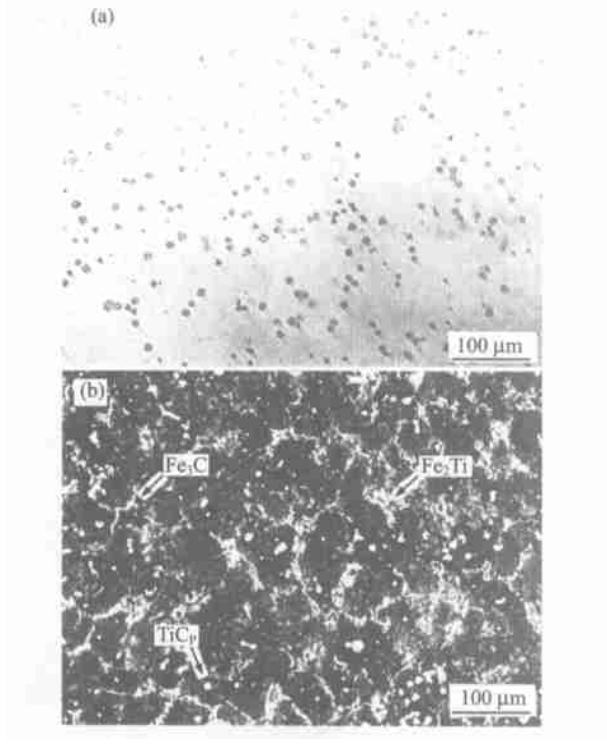
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

w(Si)= 75%的Si-Fe对熔体再进行孕育处理,随后浇注冲击试样。分析试样的组织和性能,考察上述措施的作用效果。

2　试验结果与讨论

2.1　组织中的有害相及其形成过程

当没有采取微量合金化和孕育处理的措施时,Fe-Ti-C熔体等温反应后的凝固组织如图1所示。可见,试样未腐蚀时,其组织中已形成了一定量的颗粒相(见图1(a)),这些颗粒相已被证实为所需合成的TiC[5]。而试样腐蚀后,组织中除颗粒相外还含有另外两相,这两相在光学显微镜下分别显示出亮白色和灰白色,且均以断续网状聚集于晶界处(见图1(b))。上述组织使所制备的材料具有如下性能:硬度HRC= 38～41,冲击韧性a_k= 5.6～6.4 J/cm^2。



(a) The unetched sample; (b) The etched sample

图1　Fe-Ti-C熔体未经微合金化及孕育处理的凝固组织

Fig. 1　Solidifying structures of the Fe-Ti-C melt untreated by microalloying and inoculating treatment

图2是亮白色相放大的组织照片及对之进行能谱(EDS)分析的结果。可见,该相的主要组成元素为Fe、C和少量的Ti,结合其形貌及分布特征,认为该相为固溶了少量Ti的Fe_3C。

图3是另一灰白色相的透射电镜(TEM)形貌及其能谱(EDS)分析结果。可见,该相在高倍组织中一般呈柱状(见图3(a)),而在低倍组织中,这些柱状物在晶界处聚集成断续的网状(见图1(b))。能谱分析表明,该相由w(Fe)= 63.96%和w(Ti)= 36.04%组成。因此,确定该相为Fe_2Ti金属间化合物。

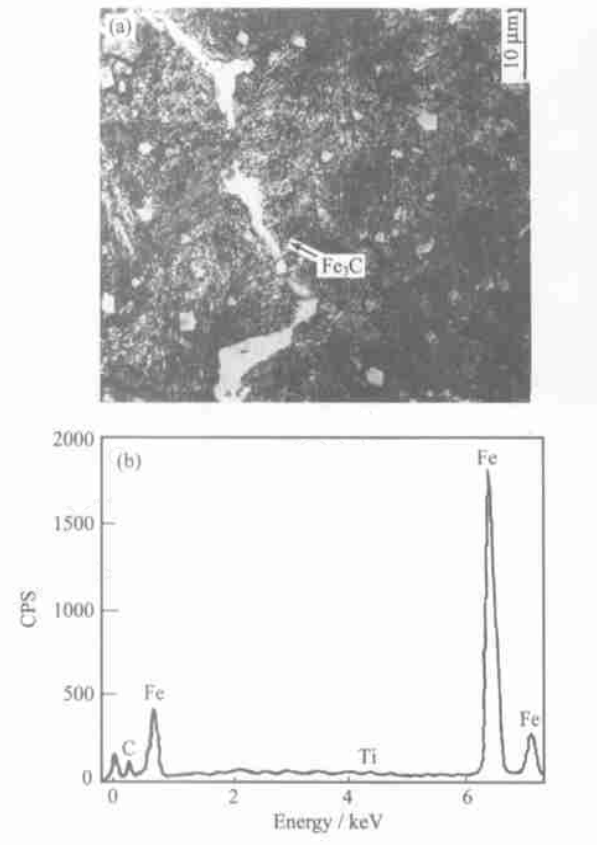


图2　组织中Fe_3C相的SEM形貌(a)及其能谱分析(b)

Fig. 2　SEM micrograph of Fe_3C phase in the structure (a) and its EDS profile (b)

在Fe-Ti-C熔体的等温过程中,熔体中的Ti和C原子首先反应生成TiC颗粒;在随后进行的凝固过程中,TiC颗粒作为奥氏体结晶的核心使奥氏体晶粒细化,而熔体中残留的Ti和C原子则固溶于奥氏体中。从Fe-Ti相图[6]可知,Ti在奥氏体中的溶解度随温度的下降而降低。因此,随着凝固过程的进行,奥氏体逐渐长大并不断向晶界的残余液相中排放Ti原子。当奥氏体晶粒长大到一定尺寸后,晶间的残余液相很少,但其中的Ti量已增至一定程度。这样,在Ti元素的反石墨化的作用下,残余液相转变成含Ti的Fe_3C并分布于晶界上。而当晶界上不存在残余液相时,排放于晶界上的Ti原子与周围的Fe原子结合而形成Fe_2Ti金属间化合物。因此,晶间Fe_3C和Fe_2Ti的析出与熔体凝固过程中奥氏

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

体固溶的 Ti 量有关。

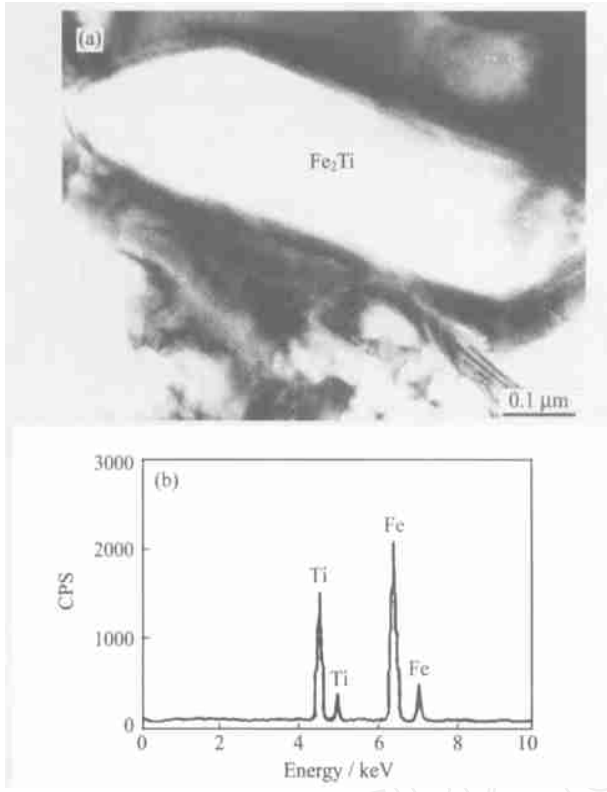
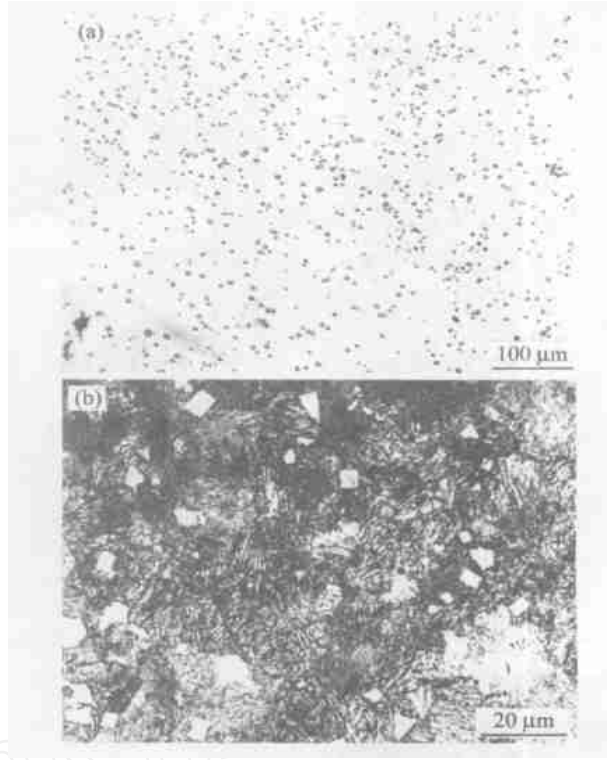


图 3 组织中 Fe_2Ti 相的 TEM 形貌(a)及其能谱分析(b)

Fig. 3 TEM micrograph of Fe_2Ti phase in the structure (a) and its EDS profile (b)



(a) The unetched sample; (b) The etched sample

图 4 Fe-Ti-C 熔体经合金化及孕育处理后的凝固组织

Fig. 4 Solidifying structures of Fe-Ti-C melt treated by microalloying and inoculating

2.2 防止组织中有害相产生的工艺措施及其机理

图 4 是采取了微量 Cu、Ni 合金化和孕育处理工艺后合金熔体等温反应后的组织。与图 1 所示的组织相比, 该组织中 TiC 颗粒的尺寸较小、数目较多, 且不存在晶间 Fe_3C 和 Fe_2Ti 相。这种组织使复合材料具有如下的性能: HRC = 41～42, a_k = 8.2～8.8 J/cm^2。可见, 上述措施尽管使复合材料的硬度提高不大, 但由于消除了晶界有害相且降低了 TiC 颗粒的尺寸, 使材料的冲击韧性却有了较大的提高。因此, 该措施对于制备理想的原位 TiC_P/Fe 复合材料是有效且必须的。

由前面分析可知, 促进熔体中 TiC 的合成可降低凝固过程中奥氏体中固溶的 Ti 量, 从而可抑制晶间 Fe_3C 和 Fe_2Ti 的析出。熔体中 TiC 的合成反应 [Ti]+ [C]= TiC 的自由能 ΔG_{TiC} 可表示为

$$\Delta G_{TiC} = \Delta G^0_{TiC} - RT\ln\{[Ti\%][C\%]\} - RT(\ln f_{Ti} + \ln f_C) \quad (1)$$

可见, 当熔体的成分[Ti%]和[C%]及其等温反应温度 T 一定时, ΔG_{TiC} 的大小只与熔体中 Ti 和 C 的活度系数 f_{Ti} 和 f_C 有关, 增加 f_{Ti} 和 f_C 可降低 ΔG_{TiC}。研究[7, 8]表明: Cu、Ni 合金元素可同时提高熔体中 Ti 和 C 的活度系数, 从而使(1)式的 ΔG_{TiC} 进一步降低, 即增加了 TiC 合成反应的热力学趋势。

另外, 假定熔体中合成的 TiC 晶核为球形, 则其临界晶核的半径 r^* 为

$$r^* = \frac{2\sigma_{PL} \cdot V_m}{(-\Delta G_{TiC})} \quad (2)$$

式中: σ_{PL} 为 TiC 颗粒与熔体的界面张力; V_m 为 TiC 的摩尔体积; ΔG_{TiC} 为 TiC 合成反应的自由能。

(2)式表明, 为了获得较小的 r^* 值, 以保证 TiC 晶核能稳定生长, 必须降低 σ_{PL} 或增加 ΔG_{TiC} 的绝对值。TiC 与熔体的界面张力 σ_{PL} 可表达为[9]

$$\sigma_{PL} = \frac{(\sigma_V^{1/2} - \sigma_{PV}^{1/2})^2}{1 - k(\sigma_{LV}\sigma_{PV})^{1/2}} \quad (3)$$

式中: σ_{LV} 和 σ_{PV} 分别为熔体和 TiC 颗粒自身的表面张力; k 为常数。

由文献[10]可知, 在铁合金液中加入 Cu、Ni 元素可使其表面张力 σ_{LV} 降低, 从而使(3)式中 σ_{PL} 亦随之降低。又前已分析, Cu、Ni 合金化使 ΔG_{TiC} 减小, 即

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

使其绝对值($-\Delta G_{TiC}$)增加。这样,(2)式中TiC临界晶核半径r^*减小,从而保证熔体中形成更多、更细小的TiC颗粒。

由此可见,Cu、Ni合金化的上述两个作用保证了熔体中TiC颗粒的充分形成,加之熔体浇注前的孕育处理进一步削弱了凝固过程中晶间残余液相向Fe_3C转变的倾向,因此,上述工艺措施有效地抑制了晶间有害相的析出。

3 结 论

(1) Fe-Ti-C熔体经等温反应后,其凝固组织中除TiC颗粒外还析出Fe_3C和Fe_2Ti两个晶界有害相。

(2) Fe_3C和Fe_2Ti是在熔体的凝固过程中析出的,且与奥氏体中固溶的Ti量有关。

(3) 对熔体进行微量Cu、Ni合金化和孕育处理有效地防止了组织中有害相的产生,并使组织中原位TiC颗粒的尺寸减小、数目增加,从而进一步提高了原位TiC_P/Fe复合材料的性能。

(4) Cu、Ni合金化能进一步降低熔体中TiC合成反应的自由能和TiC晶核的临界半径,而孕育处理可削弱凝固过程中晶间残余液相向Fe_3C转变的倾向。

参考文献:

[1] Lewis C F. Exciting promise of metal matrix composites[J]. *Mater Eng*, 1996, 5: 33-37.

[2] Koczak M J, Premkumar M K. Emerging technology of the *in situ* production of MMCs[J]. *JOM*, 1993, 1: 44-48.

[3] Sahoo P, Koczak M J. Microstructure-property relationships of *in situ* reacted TiC/Al-Cu metal matrix composites [J]. *Mater Sci Eng*, 1991, 131A (1): 69-76.

[4] Premkumar M K, Chu M G. Synthesis of TiC particulates and their segregation during solidification *in situ* processed Al-TiC composites[J]. *Metall Trans*, 1993, 24A (10): 2358-2362.

[5] 严有为, 魏伯康, 傅正义, 等. Fe-Ti-C熔体在大气条件下原位合成TiC_P/Fe复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 17(3): 51-54.

[6] 梁义田, 刘　真, 袁　森. 合金元素在铸铁中的作用[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1992. 48-49.

[7] Fuwa T, Chipman J. Activity of carbon in liquid iron alloys [J]. *AIME Trans*, 1959, 215(8): 708-716.

[8] Guo Yuanchang, Wang Chongzhen. Interaction coefficients in the Fe-C-Ti-*i* (*i*= Cu, Ni, Cr, Si) systems[J]. *Metall Trans*, 1990, 21B (6): 543-547.

[9] Stefanescu D M, Dhindaw B K, Kacar S A. Behavior of ceramic particles at solid-liquid metal interface in metal matrix composites[J]. *Metall Trans*, 1988, 19A (11): 2847-2855.

[10] Elliott J F, Gleiser M, Ramakrishna V. Thermochemistry for steelmaking [M]. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1963. 102-104.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net