复合材料学报 第 18 卷 第 4 期 11 月 2001 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 4 November 2001

文章编号: 1000-3851(2001)04-0058-06

原位合成 VC 颗粒增强钢基复合材料组织及其形成机理

刘海峰, 刘耀辉, 于思荣

(吉林大学南岭校区 材料科学与工程学院, 长春 130025)

摘 要: 研究了铸造法制备的原位 VC_P 增强钢基复合材料的组织和性能,探讨了复合材料的组织形成机理。结果表明,原位 VC_P 增强钢基复合材料具有浇铸温度低(1723～1773 K),铸造成型性好的特点,适用于制备体积分数较高的颗粒内生复合材料;原位合成的 VC 颗粒细小,体积分数可达 15 % 左右,并在基体中均匀分布;在复合材料组织中发现三种类型的 VC 增强相,即自熔体中析出的颗粒状 VC,条状共晶 VC 和二次析出粒状 VC;通过基体合金化,可以明显提高复合材料的组织稳定性,经 923 K 回火后,硬度可维持在 HRC 60 左右,明显提高了复合材料的高温磨损性能。

关键词: 原位反应; 铸造; VC; 钢基复合材料; 显微组织

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A

MICROSTRUCTURE OF 6; @6AB VC PARTICULATES REINFORCED STEEL MATRIX COMPOSITE AND ITS FORMING MECHANISM

LIU Hai-feng, LIU Yao-hui, YU Si-rong

(Material Science & Engineering School, Jilin University, Changchun 130025, China)

Abstract: The microstructure and properties of in situ VC_P/steel composite fabricated by casting are investigated, and the formation mechanism of the composite microstructure is also analysed. The results show that in situ VC_P/steel composite has low pouring temperature (1723～1773 K) and good cast forming. It is suited to fabricate the in situ composite that demands a large reinforced particle volume fraction. In situ VC_P composite contains fine VC particles, which distribute homogeneously in the matrix, and 15 % particle volume. Three types of reinforced VC phases, granular VC from melt, strip eutectic VC, and granular VC separated from matrix, were found in composite microstructure. The composite microstructure stability can be remarkably improved by alloying matrix. After 923 K temperature, the composite can still hold hardness at HRC 60. This property can improve the composite wear-resistance at high temperature.

Key words: in situ reaction; casting; vanadium carbide; steel composite; microstructure

通过熔体内部反应合成来制备复合材料的最大优点是,可以避免增强相与金属液润湿性差的问题[1],而且容易实现颗粒的均匀分布。目前有关铝/镁基内生复合材料方面的研究较多[2, 3],而对成本相对低廉且应用广泛的钢基内生复合材料研究较少,且主要以内生颗粒 TiC 的研究为主[4～6]。制备钢基内生 TiC 颗粒复合材料的最大困难是 Ti 的含量不宜过高,当 Ti 含量超过 5 wt.% 后,由于在钢液中产生了大量的 TiC,钢液流动性迅速下降,浇铸性能变差,铸造缺陷较多,材料成型困难。另一方面,现代工业对耐磨材料提出了更高的要求,不仅要求在常温下具有较高的耐磨性,而且要求在高温服役条件下仍然保持较高的抗磨损性能,这就要求复合材料中不仅要含有抗磨损性能较好的硬质相,还必须有较高稳定性的基体[7]与之相配合才能满足上述要求。针对上述问题, 本文中采用铸造方法制备了不仅内

收稿日期: 2000-01-06; 收修改稿日期: 2000-06-13
基金项目: 吉林省科委资助项目(19990503-01); 教育部博士点基金(1999018510)
作者介绍: 刘海峰(1971), 男, 博士生, 主要从事金属基复合材料及固态相变方面的研究。

生颗粒体积分数高，而且基体具有较高组织稳定性的原位 VC_P 增强钢基复合材料，研究了该复合材料的组织和性能，并探讨了其组织形成机理。

1 试验方法

试验原材料为铸造生铁、各种铁合金及调整成分的 45# 钢。钒和铌的加入用于反应合成颗粒内生碳化物，合金元素钼、钨、铬的添加用于基体合金化，以提高基体热稳定性。合金在 5 kg 中频感应炉中熔炼。待温度达到 1770 K 时，插铝脱氧出钢。在自硬砂型中铸出试样(12 mm×12 mm×50 mm)。试样经 1323 K 淬火后，分别进行了 823 K、873 K、898 K 及 923 K 的回火处理，考察基体组织的热稳定性。采

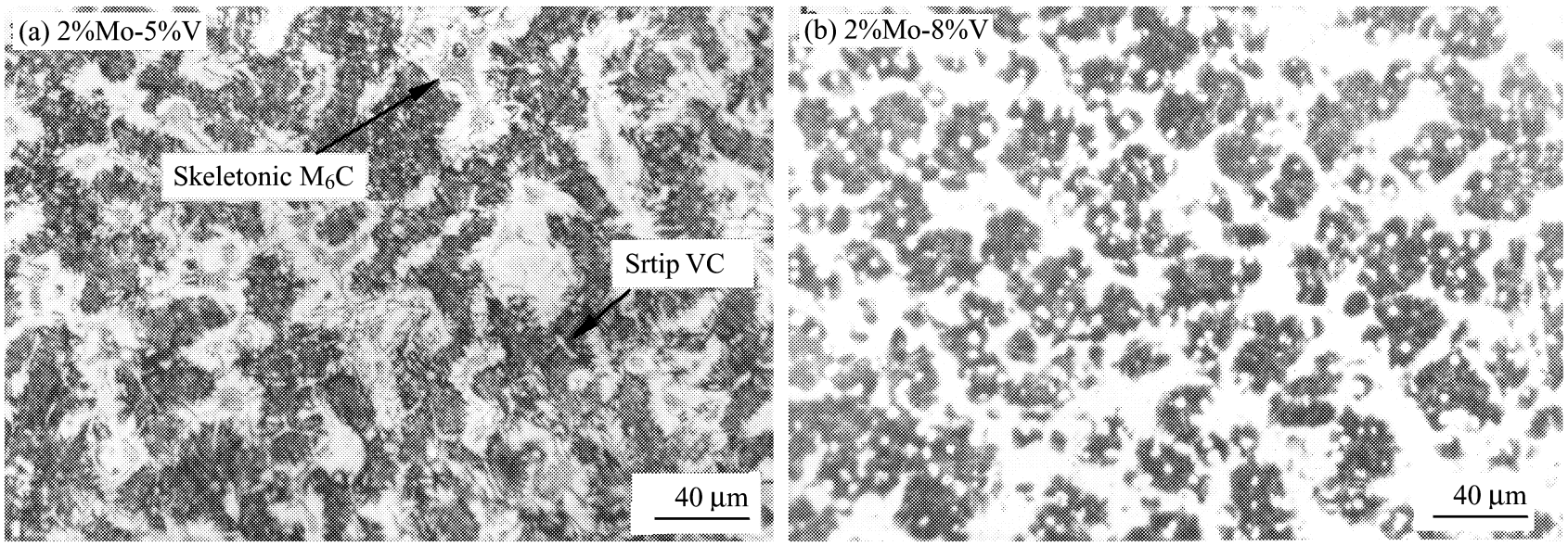


图 1 5 %V 和 8 %V 原位复合材料铸态组织

Fig. 1 Cast microstructure of in situ composite with 5 % V and 8 % V

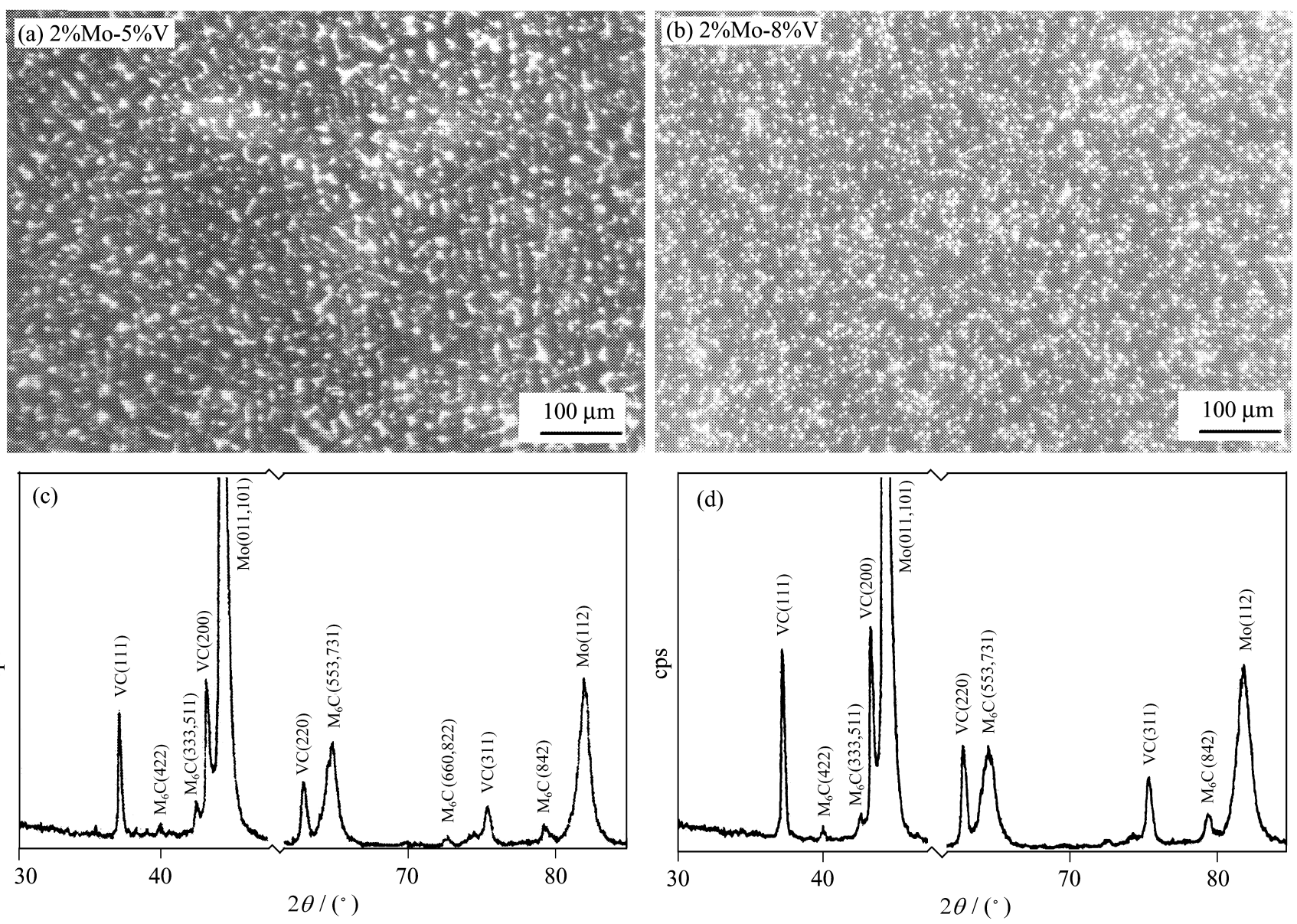


图 2 原位复合材料经热处理后组织及对应 XRD 谱

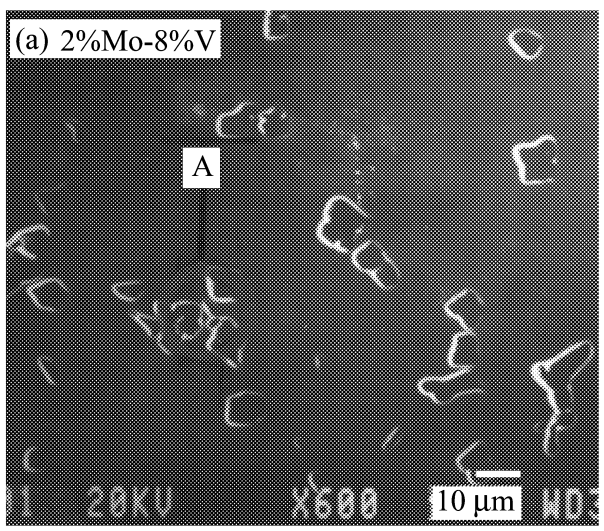
Fig. 2 In situ composites microstructure after heat treatment and their XRD

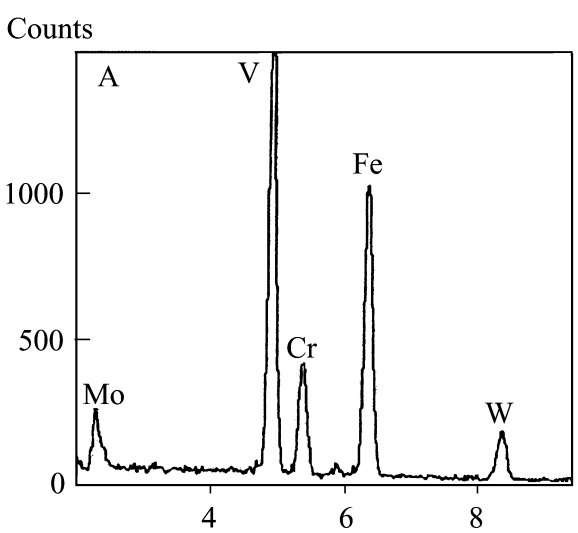
用光学显微镜、JXA-840 型扫描电镜和 JEM-2000EX 型透射电镜观察试样组织，分析颗粒与基体界面及基体组织。通过选择腐蚀确定碳化物类型（采用 1 % 铬酸电解单相腐蚀 MC 相，过饱和高锰酸钾的 4 % NaOH 溶液单相腐蚀 M_6C 相），用图像分析仪确定内生颗粒体积分数。

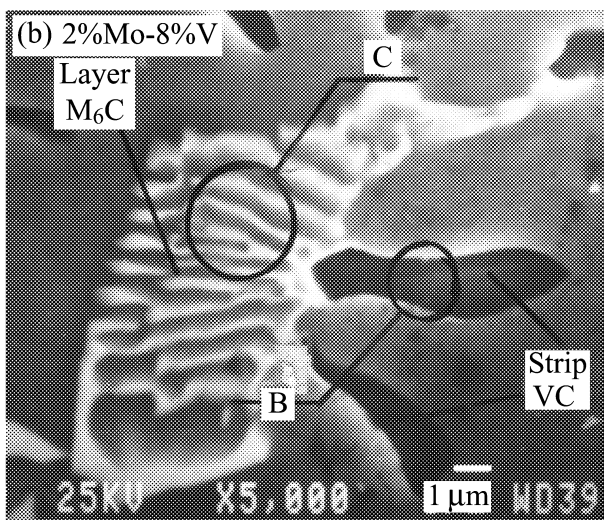
2　试验结果

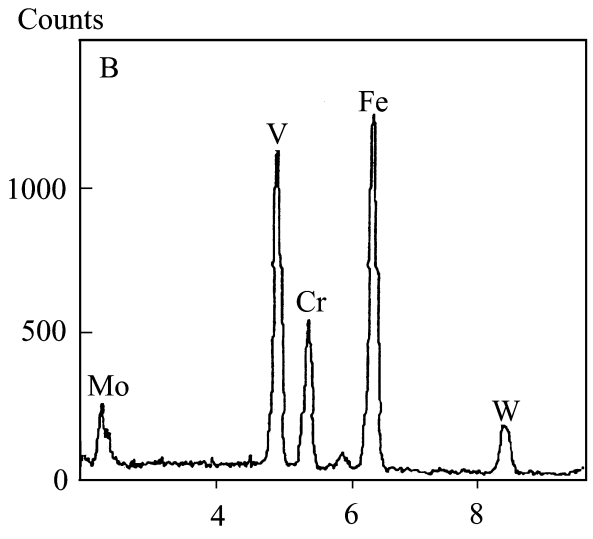
2.1　钒含量对复合材料组织的影响

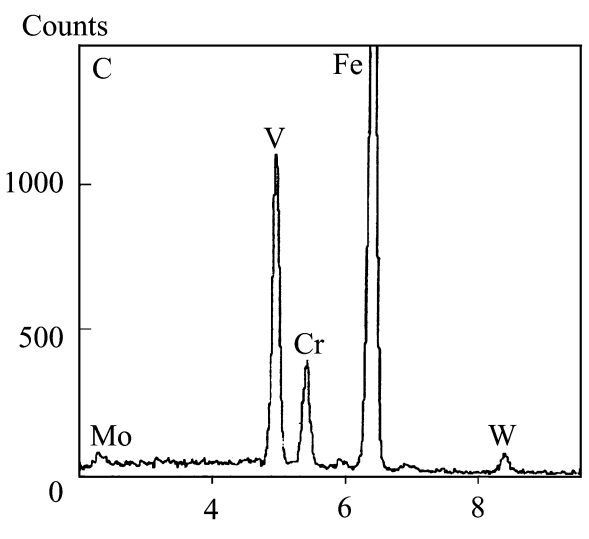
图 1 为含 5 % V 和 8 % V 两种成分的铸态组织。经选择腐蚀证明，5 % V 中的条状碳化物和 8 % V 中的粒状碳化物为 MC 型碳化物，5 % V 组织中的骨骼状碳化物为 M_6C 型碳化物。可见含 5 % V 的铸造组织中除条状 MC 相外，组织中呈骨骼状的 M_6C 相较多，且尺寸较大，在 M_6C 相周围存在相当数量的残余奥氏体（图 1(a)）；提高含钒量至 8 %，组织中出现了大量弥散分布的颗粒状 MC，M_6C 相数量迅速下降，尺寸减小，在光学显微镜下已分辨不出其形态，同时在晶界周围也存在着相当数量的残余奥氏体（图 1(b)）。图 2 示出了两种成分经热处理后的组织和 XRD 谱。XRD 的结果表明，在两种成分组织中的增强相均为 VC 和 M_6C 相。5 % V 成分中残余奥氏体基本消除，但其增强相形态并不理想（图 2(a)）；8 % V 的成分经热处理后在合金马氏体基体

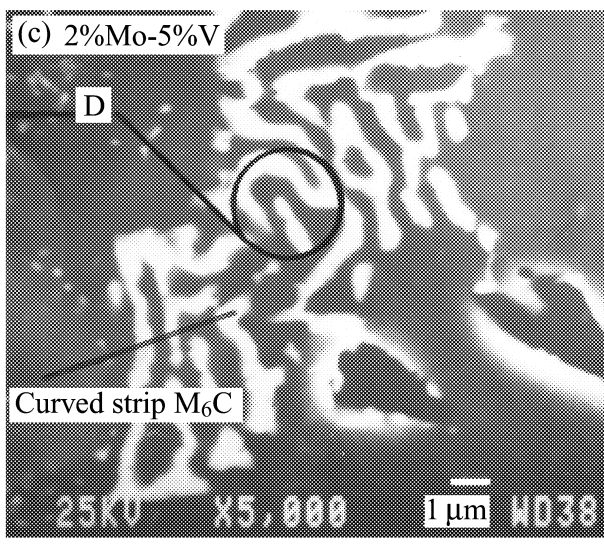


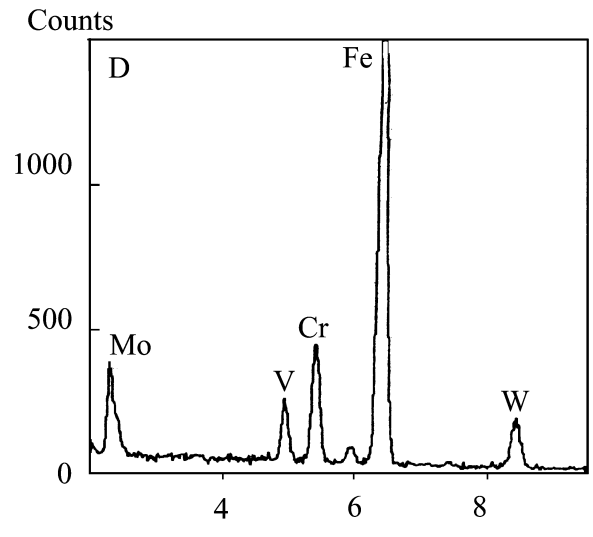


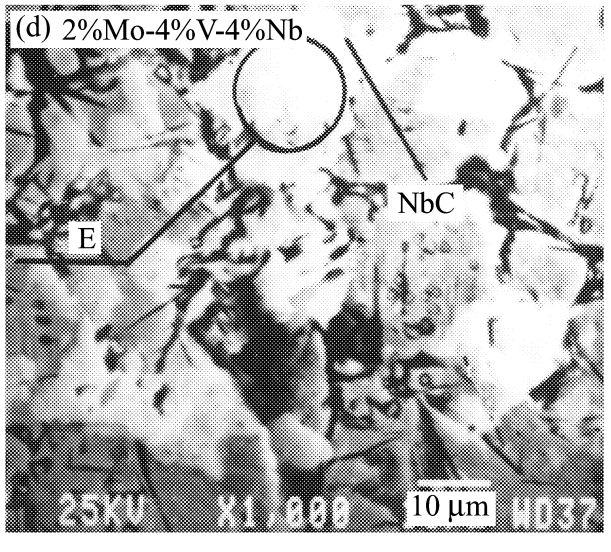












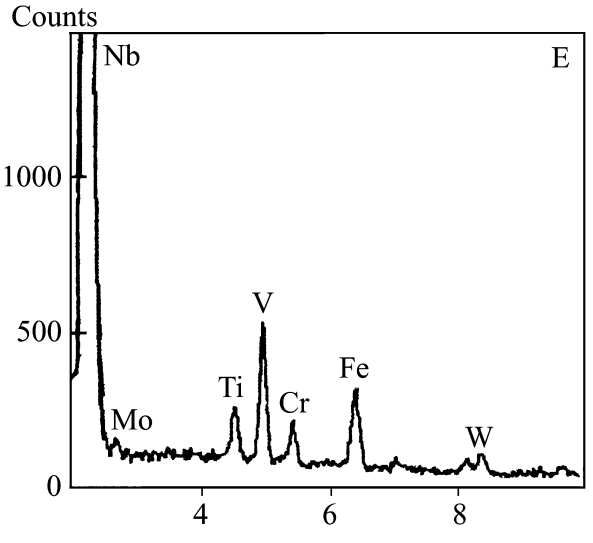


图 3　原位复合材料增强相形态和能谱分析结果

Fig. 3　The forms of reinforced phase in in situ Composites and energy analyses results

上获得了大量细小、弥散分布的 VC 颗粒，定量分析表明其内生颗粒体积分数在 15 % 左右(图 2(b))。

尽管 XRD 相分析证实复合材料组织中的 MC 相为 VC，但能谱分析结果表明，在含 8 % V 复合材料组织中的 VC 并不是纯二元碳化物，其组成中还含有一定量的其它合金元素(图 3，A)。陆金生等人[8]的研究表明，在钢和合金中，V、Ti、Nb 是形成 MC 相的关键元素，其它合金元素(如 Cr、Mo、W 等)不能单独形成 MC 相，但可以置换的方式固溶于 MC 型间隙相之中。经置换后的 MC 相在 XRD 下仍表现为 VC、TiC 和 NbC 的衍射特征。因此综合本文的试验结果和陆金生的研究结果可以得出，内生复合材料组织中的 VC 不是纯二元碳化物，而是固溶有一定数量其它合金元素的 VC。

经选择腐蚀后，通过扫描电镜观察，在 8 % V 合金中发现了两类 VC，一类是在熔体直接析出的颗粒状 VC(图 3(a))，另一类是在熔体随后凝固过程中形成的细小的条状 VC(图 3(b))。颗粒状 VC(图 3，A)与条状 VC 相比(图 3，B)，其组成中 V 相对含量较高，这可能与颗粒状 VC 率先自熔体中析出，钒主要是参与颗粒状 VC 的形成有关。同样经选择腐蚀后的能谱分析表明，两种成分中的 M_6C 相均是由 Fe、V、Cr、W、Mo 组成的复杂碳化物。

2.2 合金元素的添加对复合材料组织的影响

在获得大量弥散分布颗粒状 VC 成分的基础上，考察了 Nb、Mo 的添加对增强相的形成及复合材料组织的影响。Nb 是另一种强烈促进 MC 相形成的元素，NbC 自熔体析出的温度高于 VC，低于 TiC。在试验中发现 Nb 的添加降低了钢液流动性能，必须提高浇铸温度才可以顺利成型。图 4(a)是以 Nb 取代一半 V，即含有 4 % V 和 4 % Nb，经热处理后的组织。Nb 的添加使组织中出现了两类 MC 增强相，粗大的 NbC(图 3(d)，E)取代了自熔体中直接析出的颗粒状 VC。由于 NbC 的析出温度高于 VC，长大时间较长，长大倾向明显大于 VC，其形态较为粗大；VC 相主要以条状方式析出，且较单一加入 V 时粗大，这说明 Nb 的加入提高了条状 VC 的析出温度。Mo 的添加明显增加了颗粒状 VC 的粒度及 M_6C 相的数量和尺寸，这表明 Mo 含量的提高，增加了 VC 自熔体中的析出温度(图 4(b))。

2.3 复合材料组织的高温稳定性

为保证复合材料在较高温度服役条件下仍具有较好的抗磨损性能，要求复合材料具有良好的组织

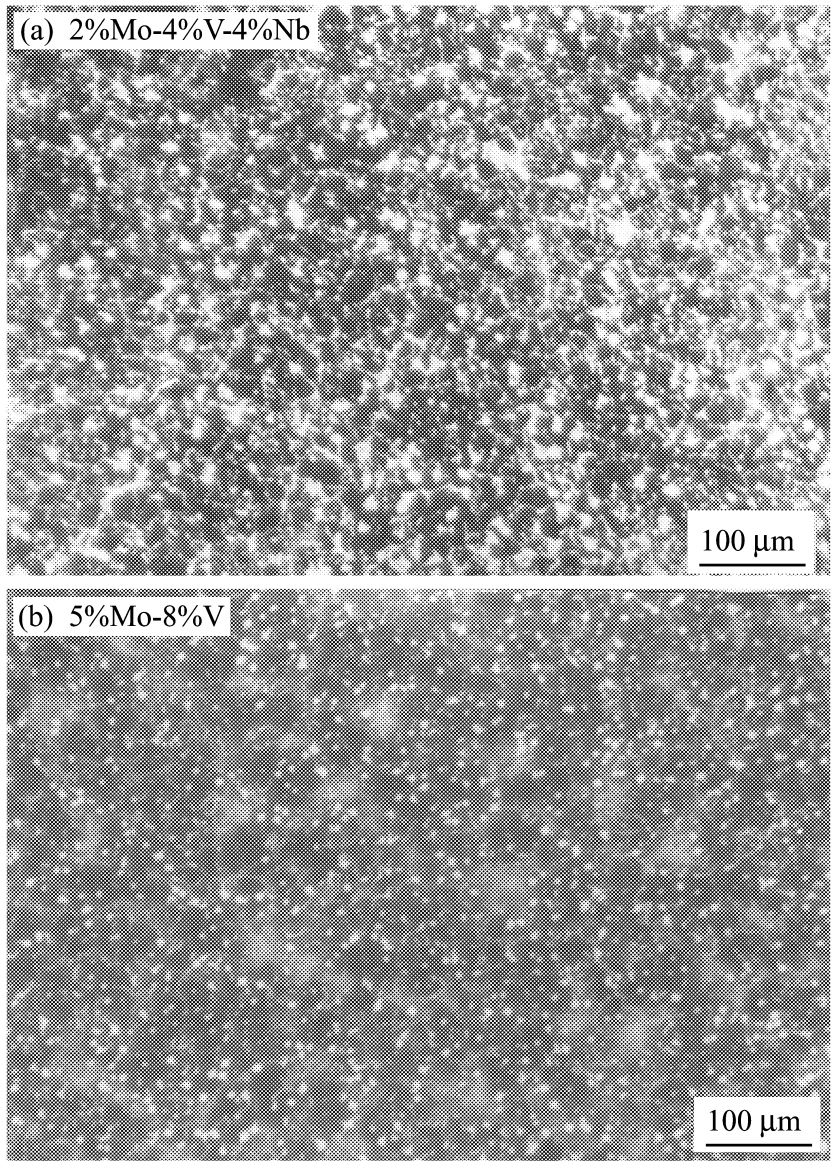


图 4 Nb、Mo 对原位复合材料组织的影响

Fig. 4 Effect of Nb and Mo on microstructure of in situ composite

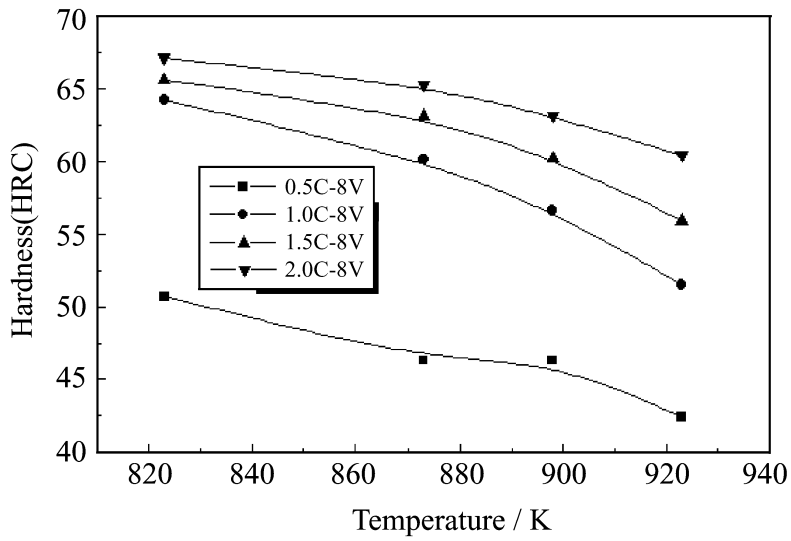


图 5 钒碳比对复合材料组织稳定性的影响

Fig. 5 Effect of V/C on microstructure stability of composites

稳定性。在对基体进行合金化的基础上，本文中研究了含 8 % V 的情况下，钒碳比对材料硬度的影响，其结果如图 5 所示。在碳含量为 0.5 % 时，随回火温度的提高硬度迅速下降，而在含有 1.0 %、1.5 %、2.0 % C的条件下，经 923 K 回火后仍能够维持较高的硬度，其中以含碳量为 2.0 时最佳。TEM 分析表明，维持复合材料高温组织稳定性的机理为 VC 的回火二次析出(图 6)。在含碳量较低的情况下，碳在

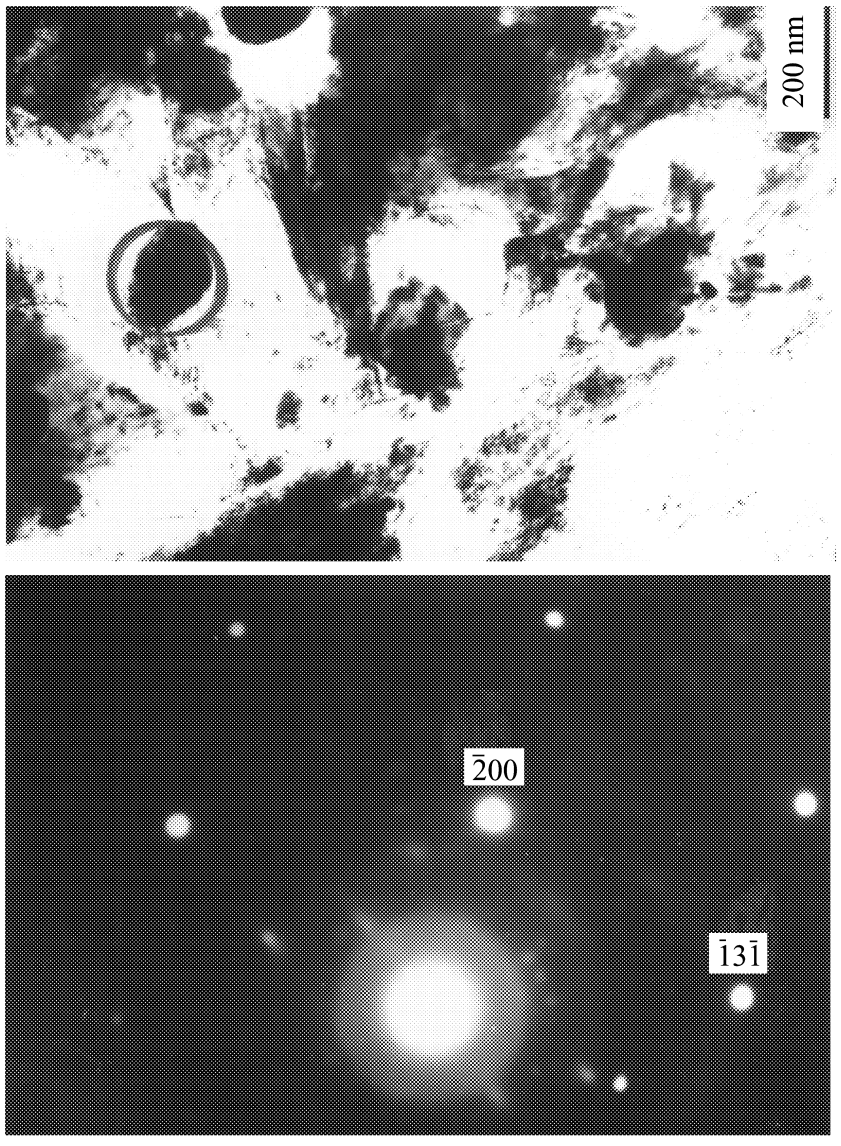


图 6　二次析出 VC_P TEM 明场像及电子衍射

Fig. 6　Bright image of second separate VC_P and its SAD

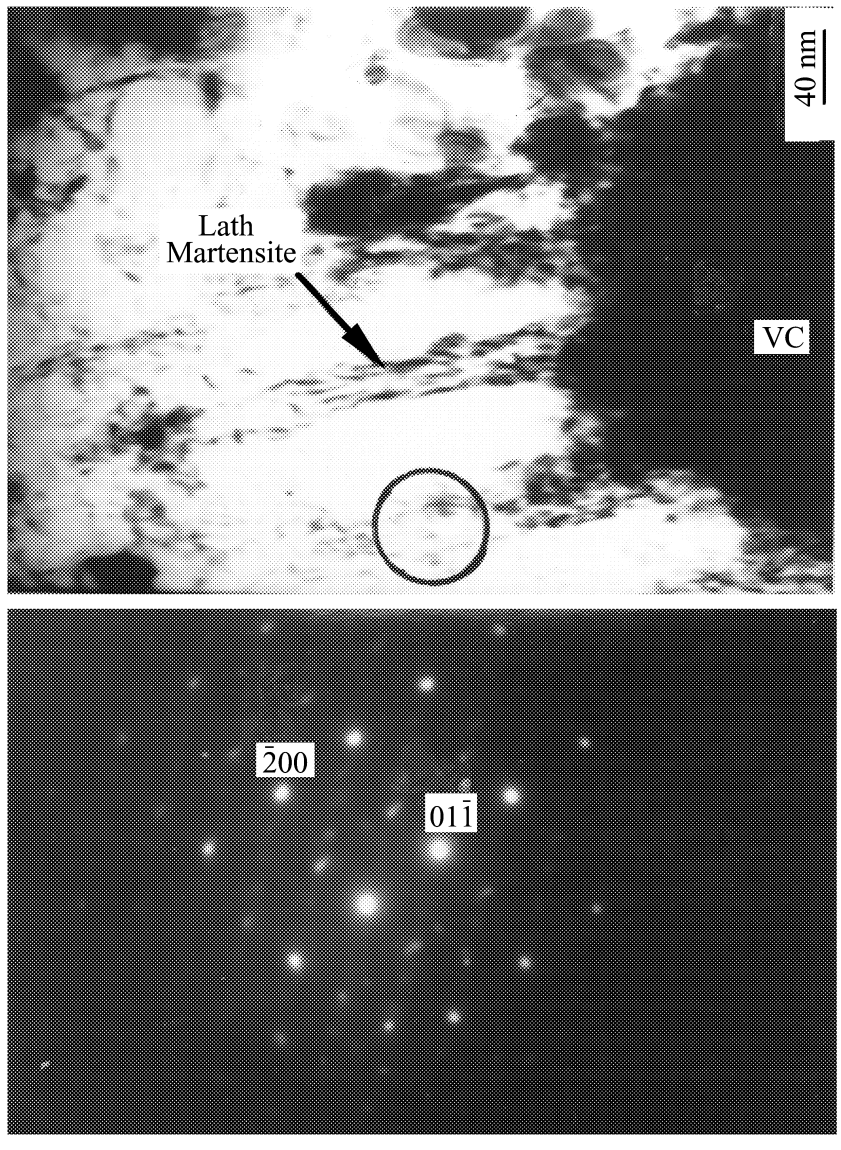


图 7　原位复合材料中的板条马氏体基体及其电子衍射

Fig. 7　Lath martensite matrix in in situ composite and SAD

基体中的固溶度较低,无法为二次析出提供足够的碳量,故而其组织稳定性较差。提高碳含量有利于二次析出,但同时必须注意控制基体组织形态,获得强而韧的板条马氏体的基体组织(图 7)可以为增强相提供有利的支撑。

3　讨　论

TiC 在 1873 K 即可以形成,加之在奥氏体中的固溶度有限,所以对基体的凝固组织影响较小。与 TiC 不同,VC 的析出温度较低,且在奥氏体中的固溶度大于 Ti,故而在自熔体中直接析出的 VC 形成以后,对复合材料组织的形成仍然具有明显的影响。根据泽本的[9] Fe-C-Cr-V 四元系初晶投影图,5 %V 为接近共晶的亚共晶成分,其凝固方式为 $L\rightarrow\gamma$、$L\rightarrow\gamma+MC$,该成分的 VC 相以共晶方式析出,呈枝状和条状,且主要分布在晶界上;8 %V 为过共晶成分,以 $L\rightarrow MC$、$L\rightarrow\gamma+MC$ 的方式凝固。因此 V 在内生复合材料凝固过程中与 Ti 不参于共晶反应及回火二次析出的行为不同,在组织中则存在三种形态的 VC:(1) 自熔体中直接析出的颗粒状 VC;(2) 共晶析出的条状 VC;(3) 在回火过程中二次析出的颗粒状 VC。

获得大量细小、弥散分布的颗粒状 VC(即第一类 VC)是制备内生复合材料的关键。在制备 VC 内生复合材料时同 TiC 内生复合材料的不同之处在于,只有在钒含量较大的情况下(超过 5 %),才有可能获得大量细小、弥散分布的颗粒状 VC 组织。共晶析出的条状 VC 是 VC_P 颗粒增强复合材料所特有的增强相,由于其热力学的不稳定性,可以通过热处理使其粒化,其尺寸小于自熔体中直接析出的 VC。二次析出的 VC 的尺寸则更为细小,而且可以明显提高复合材料的组织稳定性,这也是 TiC 内生复合材料所不具备的优点。

综上所述,原位 VC 颗粒增强钢基复合材料组织形成过程可以归纳如下:在 Fe-C-V(5 %以上)-Me 熔体中可以反应合成大量颗粒状 VC;熔体中剩余钒和碳以共晶方式转变为奥氏体和条状 VC;奥氏体不断长大,并向晶间排放合金元素及碳原子,当晶间液相达到一定成分后,析出 M_6C 相。经热处理后,共晶条状 VC 粒化,VC 二次析出,残余奥氏体转变为马氏体,基体组织稳定性提高,由此获得原位

VC_P 增强钢基复合材料。

4 结 论

(1) 采用铸造方法成功地制备了颗粒体积分数高，且基体具有较高稳定性的原位 VC 颗粒增强钢基复合材料。由于 VC 的形成温度明显低于 TiC，故而在含有较大内生颗粒体积分数的条件下，该复合材料仍然保持浇铸温度低，成型性好的特点，可在 1723～1773 K 温度范围内稳定浇铸成型。

(2) 原位 VC 颗粒增强钢基复合材料适用于制备内生颗粒体积较高的复合材料。在钒含量超过共晶点(大于 5 %)时可以获得具有弥散分布的原位 VC 颗粒的组织。在钒含量较低的条件下，VC 以共晶方式析出，不利于颗粒内生复合材料的制备。

(3) 原位复合材料中存在三种类型的 VC 增强相，即自熔体中直接析出的颗粒状 VC、共晶析出的条状 VC 和在回火过程中二次析出的 VC。前两类 VC 不是纯二元碳化物，而是固溶有一定量其它合金元素，部分位置被其它合金元素所置换的 VC。回火析出的 VC 可以明显提高复合材料的组织稳定性，这是采用 VC 制备内生复合材料的优点之一。

(4) 基体的合金化是提高复合材料组织稳定性的有效手段。钒碳比对组织稳定性具有明显的影响，调节钒碳比可以获得良好的组织稳定性和强韧的板条马氏体组织，提高复合材料的高温磨损性能。

参考文献:

[1] 吴树森. 日本金属基复合材料的研究与应用[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(2): 56- 61.

[2] Lakshmi S, Lu L, Gupta M. In situ preparation of TiB_2 reinforced Al based composites [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 13(1- 3): 160- 166.

[3] Yoshikazu Genma, Hidekazu Suzuki, Yoshiki Tsunekawa, et al. In-situ formation of stable oxides in molten aluminum alloy by ultrasonic stirring [J]. 日本金属学会志, 1998, 62(6): 570 - 576.

[4] 严有为，魏伯康，傅正义，等. 原位 TiC 颗粒增强铁基复合材料及其组织形成机理[J]. 金属学报, 1999, 35(10): 1117- 1120.

[5] Galgali R K, Chakrabarti A K, Ray H S. Abrasive wear characteristics of cast TiC reinforced steel composites [J]. Indian Foundry, 1998, 1: TP1- 4.

[6] Galgali R K, Ray H S, Chakrabarti A K. Wear characteristics of TiC reinforced cast iron composites, part I: Adhesive wear [J]. Materials Science and Technology, 1998, 14(8): 810- 815.

[7] 刘政军，季 杰，董晓强，等. 超硬质相在高温磨损中的行为及抗磨性[J]. 焊接学报, 1999, 20(2): 120- 125.

[8] 陆金生，王 彪，姚影澄. 钢和合金中常见相 X 射线鉴定手册[M]. 北京：北京钢铁研究总院, 1990: 62- 85.

[9] 泽本章，大城桂作，松田公扶. 高クロム- タソゲステソ铸铁の凝固组织[J]. 铸物, 1985, 57: 180- 187.