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)03-0051-04

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

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: 为了在大气条件下利用 Fe-Ti-C 熔体中 TiC 的合成反应制备原位(*in situ*) TiC_P/Fe 复合材料, 研究了三种覆盖剂对熔体中 Ti 元素氧化烧损率的影响, 并分析了所得复合材料的组织和性能。结果表明: 采用所开发的混合盐型覆盖剂能在大气条件下制备出原位 TiC_P/Fe 复合材料, 且原位合成的 TiC 颗粒尺寸细小、分布均匀, 从而使制备的复合材料特别是经淬火处理后的复合材料具有较高的力学性能。

关键词: Fe-Ti-C 合金; 覆盖剂; 原位反应; 铁基复合材料

中图分类号: TB 331 **文献标识码**: A

IN SITU FABRICATION OF TiC_P/Fe COMPOSITES BY REACTIONS IN Fe-Ti-C MELT UNDER AIR CONDITION

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: In order to fabricate *in situ* TiC_P/Fe composites under air condition by the synthesis of TiC in Fe-Ti-C melt, the effects of three kinds of covering agents on the oxidization ratio of element Ti in the melt were studied, and the microstructures and mechanical properties of the prepared composites were also analyzed. The results show that the developed mixed salts type covering agent can be used to produce *in situ* TiC_P/Fe composites under air condition, in which the TiC particles exhibit finer size and homogeneous distribution in the matrix structure, resulting in the composites, especially the quenched composites, to have higher properties.

Key words: Fe-Ti-C alloy; covering agent; *in situ* reaction; ferrous matrix composite

高硬度、高模量的 TiC 具有较低的反应生成自由能, 因此 TiC 颗粒作为金属基复合材料中的原位增强相正日益得到广泛应用[1~3]。但目前的研究工作主要集中在铝基复合材料上, 有关原位铁基复合材料的研究却不多。作者曾利用 Fe-Ti-C 熔体原位反应生成 TiC 颗粒的工艺制备了 TiC_P/Fe 复合材料[4], 尽管该工艺兼有原位反应法[5]和铸造法[6]的优点, 但其操作过程需在真空条件下进行, 这在一定程度上限制了该工艺在实际生产中的广泛应用。由于良好的熔体覆盖剂不仅可防止合金元素的氧化, 而且还具有除渣等精炼作用。因此, 本文对 Fe-Ti-C 熔体覆盖剂进行了研究, 旨在大气条件下制取原位 TiC_P/Fe 复合材料。

1 试验方法

试验原材料为 C 的质量分数 w (C) = 4.13% 的铸造生铁、Ti 的质量分数 w (Ti) = 40.56% 的钛铁合金和调整成分用的 A3 钢。首先在中频感应电炉中熔制一定成分的 Fe-Ti-C 合金, 并对之进行微量的 Cu、Ni 合金化处理(其作用将另文报道), 然后快速使熔体的温度升至 1600℃进行等温反应。为了防止熔体中 Ti 元素的氧化烧损, 自制了氟盐型、氯盐型和混合盐型三种覆盖剂。当熔体在不同覆盖剂的保护下分别等温反应 2~15 min 后, 用适量的 w

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

(Si) = 75% 的 Si-Fe 对之进行孕育处理, 最后在树脂砂型中浇注光谱成分分析试样((φ40 mm × 10 mm) 和冲击试样(20 mm × 20 mm × 110 mm)。用 3063P 型 X 射线荧光光谱仪分析不同条件下获得的试样中 Ti 的成分, 并转化成 Ti 的氧化烧损率, 以考察覆盖剂的效果; 用 JB30A 型冲击试验机及布洛维硬度计分别测试复合材料的冲击韧性和硬度; 用 D/MAX IIB 型 X 射线衍射仪对试样进行物相分析; 用 IBAS2000 型图像分析仪随意选取 20 个视场测定组织中 TiC 颗粒的含量及尺寸; 用 JSM-35CF 型扫描电镜和 JEM-2000FX II 型透射电镜观察分析试样的组织。

2　试验结果与讨论

2.1　三种覆盖剂的作用效果

Fe-Ti-C 熔体分别在上述三种覆盖剂的作用下, 其 Ti 元素的氧化烧损率随熔体等温反应时间的变化曲线如图 1 所示。根据图 1 中曲线的变化趋势, 可将熔体的等温反应过程分为前、后两个时期。在等温反应前期(等温时间 t< 8 min), 熔体中同时进行着 TiC 的合成反应和 Ti 的氧化反应。随着等温时间的延长, 熔体中的 Ti 和 C 不断反应合成 TiC, 同时大气中的氧会穿过覆盖剂使液面上的 Ti 不断发生氧化烧损, 直至上述反应达到平衡。因此, 熔体中 Ti 元素的氧化烧损主要发生在熔体的等温反应前期, 且随着等温时间的延长, Ti 元素的氧化率不断增加, 直至达到最大值。而在等温反应后期(t> 8 min), 熔体中已不再发生上述反应, 但熔体中已合成的 TiC 颗粒会随等温时间的延长而长大, 并在电磁搅拌的作用下而不断均化。因此, 这一时期主要影响熔体中 TiC 颗粒的尺寸和分布, 而对熔体中 Ti 元素含量的影响不大, 如图 1 所示。在所开发的三种覆盖剂中, 氟盐型覆盖剂使熔体中的 Ti 元素在短时间内即发生严重的氧化烧损, 其次为氯盐型覆盖剂, 而混合型覆盖剂防止 Ti 元素氧化的能力最强, 它能使熔体中 Ti 元素的最大氧化烧损率降至 15% 以下(如图 1 所示)。对于 Ti 这个极易氧化的元素而言, 覆盖剂的这种效果已基本上能满足实际生产的要求。

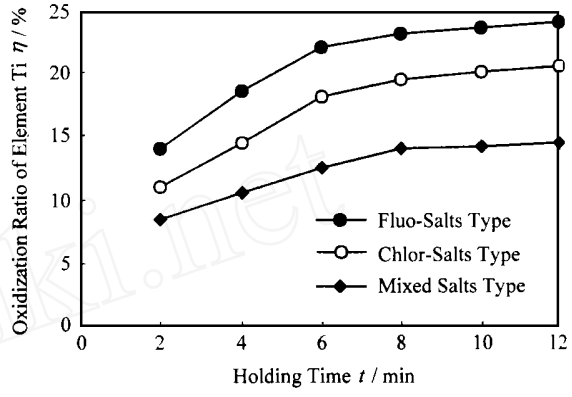
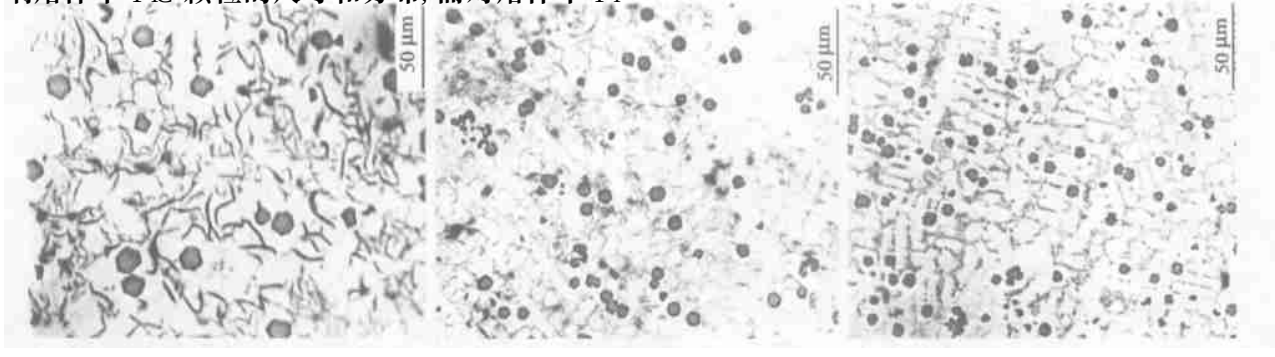


图 1　不同覆盖剂作用下熔体中 Ti 元素的氧化率随等温时间的变化曲线

Fig. 1　The oxidization ratio of element Ti in the melt as a function of holding time under different covering agents

由于三种覆盖剂对熔体中 Ti 元素的氧化产生不同程度的影响, 因此熔体中 Ti 和 C 的实际成分会偏离原先设计的理想成分, 且 Ti 的氧化率越高, 这种偏离程度就越大。这样, 当熔体等温反应后, 其凝固组织中除获得一定量的 TiC 颗粒外, 还会因 C 的过剩而产生石墨相。图 2 是熔体分别在三种覆盖剂的保护下, 在 1600℃等温反应 8 min 后的凝固组织。可见, 随着覆盖剂对熔体保护作用的加强, 组织中 TiC 颗粒的数量增多, 尺寸减小, 而石墨相的含



(a) Fluo-Salts　　(b) Chlor-Salts　　(c) Mixed Salts

图 2　在不同覆盖剂作用下 Fe-Ti-C 熔体在 1600℃等温反应 8 min 的凝固组织

Fig. 2　The solidifying microstructures of Fe-Ti-C melt at 1600℃ for 8 min under different covering agents

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

量相对降低, 且其形态由片状逐渐转化为晶界点状。因此, 如果考虑 Ti 元素的部分氧化烧损而重新设计熔体的成分, 并适当延长反应时间, 则利用所开发的混合盐型覆盖剂可制备出原位 TiCp/Fe 复合材料。

2.2 复合材料的组织和性能

在混合盐型覆盖剂的保护下, 重新设计的 Fe-Ti-C 熔体在 1600℃等温反应 10 min 后, 其凝固组织中 TiC 颗粒的分布如图 3(a)所示, 图 3(b)是对试样进行物相分析的结果。可见, 复合材料主要由 α-Fe 和 TiC 两相组成, 且 TiC 颗粒分布均匀, 彼此间无明显的连结现象。图像分析表明: TiC 颗粒尺寸为 2～8 μm, 体积分数为 10.1%。

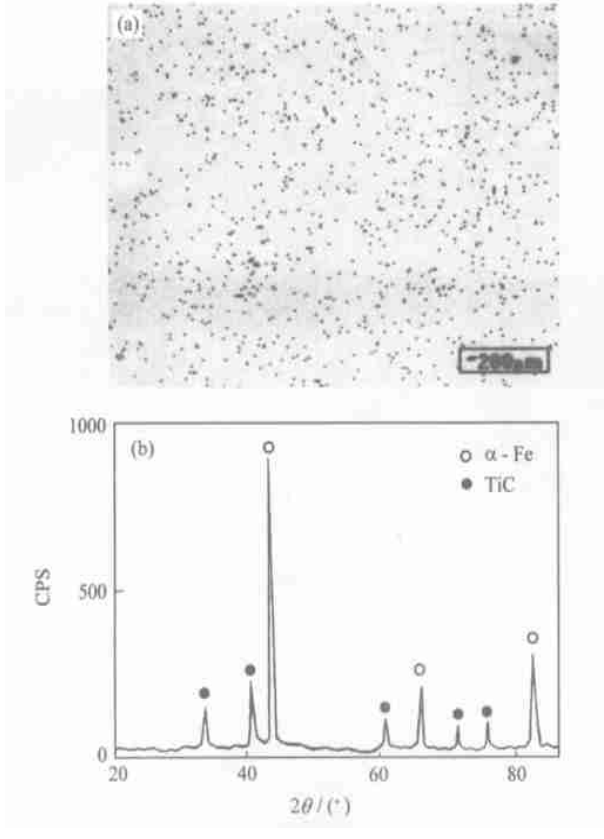


图 3 原位 TiC 颗粒的分布(a)及复合材料的 X 射线衍射图(b)

Fig. 3 The distribution of *in situ* TiC particles (a) and XRD pattern of the composite (b)

图 4 是组织中颗粒相的透射电镜形貌及其在[114]方向的电子衍射花样。分析表明: 颗粒相为面心立方结构, 晶格常数 $a = b = c = 0.4348$ nm, 进一步证实这些颗粒相就是 TiC, 且 TiC 与基体界面干净, 未发现明显的界面反应产物, 如图 4(a)所示。

图 5 是铸态和淬火态复合材料的组织(淬火工艺: 920℃奥氏体化 2.0 h 后油淬)。可见, 在铸态复合材料组织中, TiC 颗粒一般以块状分布在片状珠光体基体上; 而复合材料经淬火处理后, TiC 颗粒的尺寸略有增加, 部分 TiC 颗粒的形状由铸态时的块状转变为团球状, 且其基体组织不仅由片状珠光体转变为针状马氏体, 而且马氏体针间还弥散分布着一定量细小的 TiC 颗粒。这是由于在淬火工艺的奥氏体化阶段, 珠光体基体逐渐转变为奥氏体, 而其中固溶的少量 Ti 和 C 原子则进一步反应形成细小的 TiC 颗粒, 并从不同方向往原有的 TiC 颗粒上堆聚, 使 TiC 颗粒的尺寸略有增加, 其形态愈趋团球状, 而尚未进行堆聚的细 TiC 颗粒则在油淬过程中存在于淬火组织——马氏体针之间, 如图 5(b)所示。

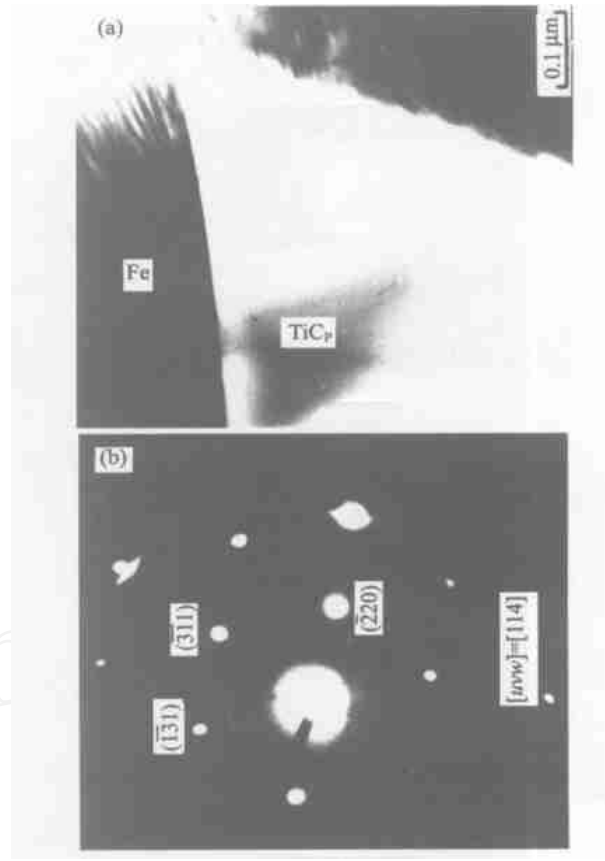


图 4 复合材料的透射电镜照片(a)及 TiC 颗粒的衍射花样(b)

Fig. 4 TEM micrograph of the composite (a) and the diffraction pattern of TiC particle (b)

上述组织特点使铸态复合材料具有如下性能: 冲击韧性 $a_k = 8.6$ J/cm², 硬度 HRC = 42; 淬火后, $a_k = 7.8$ J/cm², HRC = 61。可见, 淬火复合材料具有良好的强韧性, 加之 TiC 具有耐高温、耐腐蚀等性能, 因此研制的 TiCp/Fe 复合材料可望在冶金、电力、建材等行业中得到应用。

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

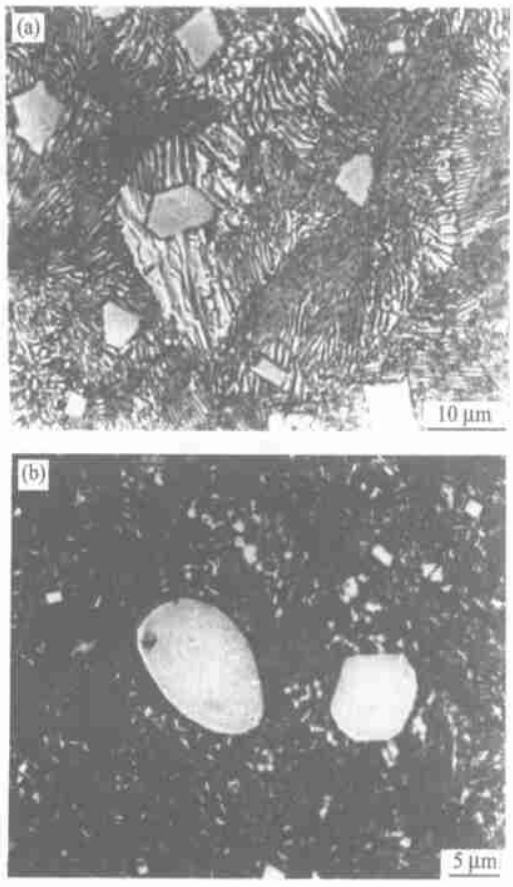


图 5　复合材料的铸态组织(a)及淬火组织(b)

Fig. 5　As-cast structure (a) and quenched structure (b) of the composite

3　结　论

(1) 为了防止 Fe-Ti-C 熔体中 Ti 元素的氧化，对熔体进行覆盖剂的保护处理是一种简易可行的方法。

(2) 利用所开发的混合盐型覆盖剂并采取适当的工艺措施，在大气条件下成功地制取了原位 TiC_P/Fe 复合材料。

(3) 复合材料组织中 TiC 颗粒的尺寸细小、分布均匀且与基体界面干净。淬火处理使复合材料的冲击韧性略有下降，但其硬度却大幅度提高。

参考文献:

[1] Nukami T, Flemings M C. *In situ* synthesis of TiC particulate reinforced aluminum matrix composites [J]. *Metall Mater Trans*, 1995, 26A (7): 1877-1884.

[2] Choi Y, Mullins M, Wijabatilleke K, *et al*. Fabrication of metal matrix composites of TiC/Al through self-propagating synthesis reaction [J]. *Metall Trans*, 1992, 23A (9): 2387-2392.

[3] Mitra R, Fine M E, Weertman J R. Chemical reaction strengthening of Al/TiC MMCs by isothermal heat treatment at 913 K[J]. *J Mater Res*, 1993, 8(9): 2370-2379.

[4] 严有为，魏伯康，林汉同. 铸造原位 TiC_P/Fe 复合材料制备工艺的研究[J]. 铸造, 1998, 4: 5-8.

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

[6] Lloyd D J. Particle reinforced aluminum and magnesium matrix composites[J]. *Inter Mater Rev*, 1994, 39(1): 1-23.

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