

灰口铸铁表面 TiC 致密颗粒层的微观组织 与原位形成机理分析

樊少忠^{1,2}, 钟黎声³, 许云华³, 张 曦³

(1. 西安建筑科技大学 机电工程学院,西安 710055;
2. 陕西省纳米材料与技术重点实验室,西安 710055; 3. 西安理工大学 材料科学与工程学院,西安 710048)

摘 要: 利用钛板复合 + 原位反应工艺制备了 TiC 致密颗粒层增强灰口铸铁基表面复合材料,对复合材料的微观组织和 TiC 致密颗粒层形成机理进行了分析研究. 结果表明,钛板中的钛原子和石墨片中溶解析出的碳原子扩散到冶金结合面形成了 TiC,新生成的 TiC 通过再扩散可以在灰口铸铁表面原位生成一层致密的 TiC 颗粒层. 对其微观组织观察发现,颗粒尺寸在 1~10 μm 之间,颗粒形貌呈球状和条状,且颗粒尺寸细小,分布均匀,结构致密. TiC 致密颗粒层的形成过程被认为是“扩散-原位反应-扩散”的过程.

关键词: 原位反应; TiC 致密颗粒层; 形成机理

中图分类号: TG 496,TB 331 **文献标识码:** A **doi:**10.12073/j.hjxb.20150312001

0 序 言

原位生成钢铁基表面复合材料因其表面特殊的功能及性能,被广泛用在冶金、电力及建材等行业中的抗磨零件制备中^[1]. 碳化钛以其硬度高、稳定性好、耐磨耐腐蚀性好等优点,被广泛用作金属基复合材料的理想增强相^[2-3]. 综合国内外关于颗粒增强金属基复合材料的报道发现,其颗粒层所具有的结构致密、均匀细小特征对复合材料的力学性能和耐磨性有着显著的影响. 利用钛板复合 + 原位反应工艺制备了 TiC 致密颗粒层增强灰铸铁基表面复合材料,对其微观组织和致密层形成机理进行了研究,为丰富碳化钛表面复合材料的研究内容有一定的意义.

1 试验方法

1.1 试验材料

所选钛板为 T1 高纯钛板,其化学成分为 0.07 Fe,0.02 C,0.11 O,0.02 N,0.001 H;灰口铸铁为 HT300,其化学成分为 0.268 Mn,3.45 C,0.56 Si,0.224 P,0.024 S. 按照钛板复合 + 原位反应的思路使

钛板在灰铸铁表面发生原位反应,生成 TiC 致密颗粒层增强的表面复合材料.

1.2 试样制备

试验将尺寸为 10 mm×10 mm×0.25 mm 的钛板和尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的灰口铸铁按图 1 所示方式制备试样. 通过差热分析(DTA)Fe-Ti-C 三元体系的热量和温度关系,确定原位反应所需的温度为 1 180 ℃,具体分析如下文. 接着在适度流动的氩气保护下,在中频感应炉中加热到 1 180 ℃并保温 20 min,使钛板和铸铁充分融合,发生原位反应. 此时,保温时间不宜过长,否则会使部分颗粒异常长大. 再降温至 1 160 ℃保温 1 h,随后炉冷至室温,可制得 TiC 致密颗粒层增强灰口铸铁表面复合材料试样. 将所得试样用金刚石研磨膏抛光,用 4% 硝酸酒精溶液浸蚀后,进行扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析(10°≤2θ≤90°).

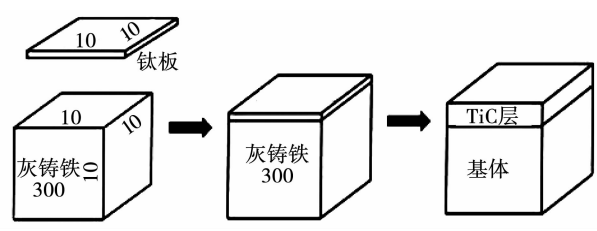


图 1 TiC 致密层制备过程模型(mm)
Fig. 1 Model diagram of TiC dense layer preparation process

收稿日期: 2015-03-12
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2013AA031803);
国家国际科技合作专项(2014DFR50630); 陕西省科学技术研究发展计划项目工业攻关计划(2014K08-13)

2 结果与讨论

2.1 TiC 致密颗粒层微观组织

图2为灰口铸铁表面TiC致密颗粒层的SEM组织形貌与XRD结果,其中图2a为TiC致密颗粒层纵截面宏观形貌,图2b为图2a图中致密层的放大图谱,图2c为试样横截面XRD衍射图谱. 由图2可知,通过钛板复合+原位反应工艺,在灰口铸铁表面制备了一层致密颗粒层,颗粒层与灰口铸铁基体冶金结合,界面平整;将致密颗粒层组织放大,可以发现致密层颗粒形状为球状和条状;颗粒尺寸在1~10 μm之间;分析横截面XRD衍射图谱可知,致密层中的颗粒为TiC颗粒,且有部分α-Fe存在.

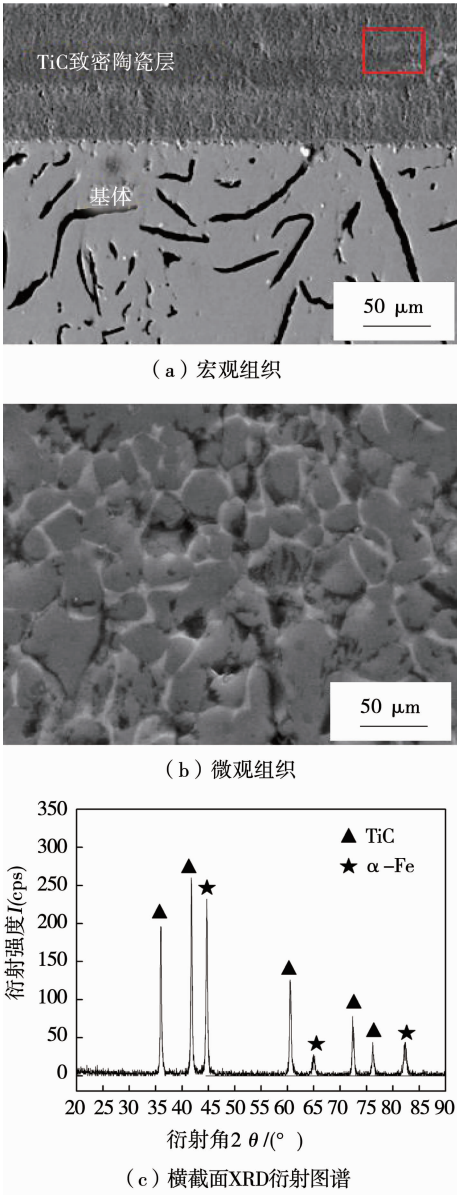


图2 灰口铸铁表面TiC致密颗粒层的SEM组织形貌与XRD结果
Fig. 2 TiC dense particles reinforced gray cast iron surface SEM morphology and XRD results

2.2 TiC 致密颗粒层热力学及动力学分析

原位法制备陶瓷颗粒增强金属基复合材料具有广泛的应用前景,采用原位技术在灰铸铁基体中反应合成TiC颗粒,就要了解Fe-Ti-C三元体系中有可能发生的反应并进行热力学分析,以此来确定反应工艺参数. 图3为Fe-Ti-C三元体系差热分析结果,如图中曲线所示,在804.51℃和1162.36℃时出现吸热峰. 根据Fe-C和Fe-Ti相图可知^[4],这两处分别为Fe-Ti-C三元体系的共析、共晶温度转变点. 在804.51℃时,发生了α-Fe和γ-Fe的转变^[5];在1162.36℃时,生成了铁钛共晶体^[6]. 由此推测在1162.36℃时,TiC颗粒开始形核. 由于误差的存在,所以将1180℃确定为原位制备TiC/Fe复合材料的反应温度.

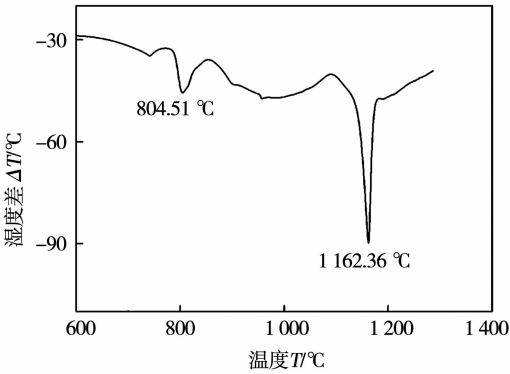
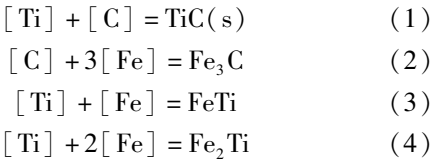


图3 Fe-Ti-C三元体系DTA曲线
Fig. 3 Fe-Ti-C ternary system DTA curve

在Fe-C-Ti三元体系中,可能存在TiC和FeTi, Fe₂Ti, Fe₃C等一些中间物质,为此需对其进行热力学分析,其中可能会发生以下四种反应,即



通过对其热力学计算^[7-9],得到式(1)~式(4)的标准热力学值为(单位:J/mol)

$$\begin{aligned} \Delta G_1^0 &= -184\,520 + 36.54\,T \quad (973 \sim 1\,673\,\text{K}) & (5) \\ \Delta G_2^0 &= 18\,521.6 - 36.45\,T \quad (973 \sim 1\,673\,\text{K}) & (6) \\ \Delta G_3^0 &= -45\,412.7 + 43.61\,T \quad (973 \sim 1\,673\,\text{K}) & (7) \\ \Delta G_4^0 &= -85\,415.6 + 75.31\,T \quad (973 \sim 1\,673\,\text{K}) & (8) \end{aligned}$$

根据计算结果,得到图4所示的标准吉布斯自由能随温度的关系.

由图4可知,ΔG₁⁰, ΔG₃⁰和ΔG₄⁰的值随温度的升高而升高,ΔG₂⁰的值随温度的升高而降低. 在1180℃时,TiC和Fe₃C的标准吉布斯能为负,FeTi和Fe₂Ti

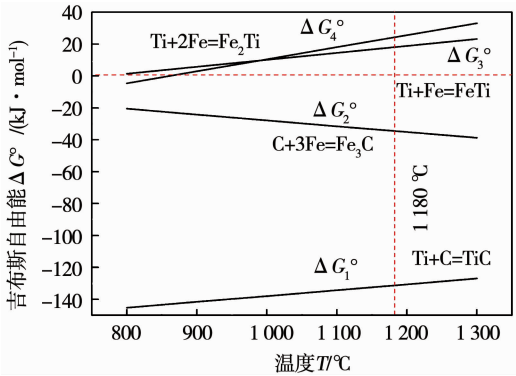


图 4 标准吉布斯自由能随温度的关系

Fig. 4 Relationship of standard Gibbs free energy with temperature

的标准吉普斯能为正,这说明了式(1),式(2)可自发正向进行,而式(3),式(4)不能自发正向进行. 因此,在确定的反应温度下,组织中可能形成的反应产

物有 TiC 和 Fe₃C. 另外, $\Delta G_{(\text{TiC})}^0 < \Delta G_{(\text{Fe}_3\text{C})}^0$, ΔG 值越小,反应趋势越大,反应产物形成的驱动力也越大,同时所得产物在组织中也越趋于稳定. 由于 TiC 在基体合金处于液态未凝固时即可形成,而 Fe₃C, FeTi 和 Fe₂Ti 则是在合金凝固和冷却过程中才有可能析出^[10],所以在 1 180 °C 时,只有 TiC 生成、形核并长大. 试验中长时间的高温反应,大量消耗了 Ti, C 原子,使得溶液中的 Ti, C 元素含量降低,从而在动力学方面使生成 Fe₃C, FeTi, Fe₂Ti 的可能性降低.

2.3 TiC 致密颗粒层形成机理

根据钛板和灰口铸铁 (HT300) 的反应过程,绘制出灰口铸铁表面 TiC 致密颗粒层的动力学形成过程示意图,如图 5 所示. 碳化钛致密陶瓷层的形成主要依赖于碳原子和钛原子的扩散以及它们之间的原位反应. 利用扩散与原位反应原理,可推测碳化钛陶瓷层的形成过程主要包括以下几个阶段.

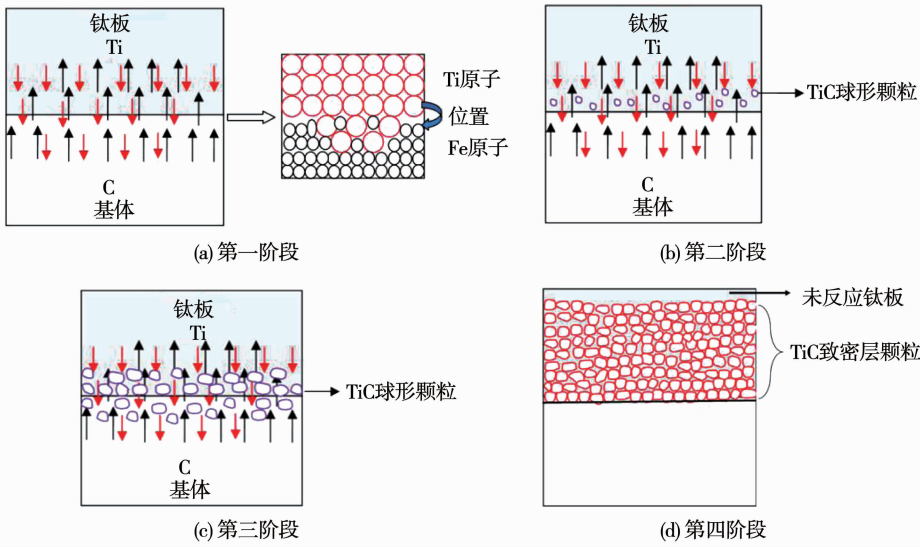


图 5 灰口铸铁 TiC 致密颗粒层形成过程模型

Fig. 5 Reaction process model of TiC dense particles layer on gray cast iron

第一阶段,当加热到 1 180 °C 时,由于熔化的灰口铸铁和钛板之间良好的润湿性,而形成冶金结合. 一方面,由于在奥氏体温度以上,钛原子会以置换的形式固溶到铁素体中,在此时保温一定时间,会使一定量的钛原子固溶到灰口铸铁基体中. 另一方面,灰口铸铁中的片状石墨表面会溶解出碳原子. 这样,在钛板与灰口铸铁的冶金结合面上会形成一个钛原子固溶浓度梯度和一个碳原子扩散浓度梯度 (图 5a).

第二阶段,碳原子半径较铁原子小,在铁中的扩散主要以间隙原子的形式进行,因此扩散速度很快.

在 1 180 °C 保温 20 min 时,碳原子会优先扩散至冶金结合面,被固溶在该处铁基体中的钛原子包围下发生原位反应生成碳化钛^[11]. 由于结合界面处的钛原子和碳原子浓度足够大,所以碳化钛的形核点较多. 保温时间短且高碳环境都会抑制碳化钛晶粒的生长,所生成碳化钛的粒度相对较小 (图 5b).

第三阶段,温度降低到 1 160 °C 时,灰口铸铁变为熔融态,随着碳原子和钛原子不断扩散至冶金结合面,原位生成的 TiC 就会不断弥散分布于熔体中. 新生成的 TiC 也会与 C 原子扩散相反方法扩散,当 TiC 达到一定量时,就会减缓碳原子和钛原子的继

续扩散. 由 TiC 的晶体结构可知, Ti 和 C 原子占位呈完全中心对称结构^[12], 则对称晶面的生长速率相同, 容易形成等轴的球形颗粒. 再者, 在凝固过程中, 液固界面容易形成成分过冷, 也使得 TiC 易于长成树枝晶状. 枝晶状 TiC 为初生 TiC, 初生 TiC 在过冷熔体中自由生长, 易长成条状或棒状^[13]. 由于液固界面的过冷度较大, TiC 颗粒形核率大于核长大速率, 故形成均匀细小的 TiC 颗粒层(图 5c).

第四阶段, 随着保温的继续, 穿过新生成的 TiC 反应层的碳原子逐渐减少, 钛板与灰口铸铁基体之间也被所生成的碳化钛反应产物层隔离, 影响了钛原子的固溶行为. 能穿过反应层的碳原子与钛原子则继续发生原位反应生成碳化钛, 随着原位反应的进行, 穿过反应层的碳原子和钛原子浓度明显降低, 对碳化钛生长的抑制作用减小, 碳化钛颗粒长大. 同时, 颗粒间空隙减小, 颗粒更加致密, 形成 TiC 致密颗粒层(图 5d).

综上所述, 碳化钛致密颗粒层的形成过程可以归纳为“扩散-原位反应-扩散”, 即通过扩散将碳原子输送至反应区, 利用钛原子和碳原子的原位反应生成碳化钛颗粒, 再发生碳化钛颗粒的扩散. 从基体到致密颗粒层, 随着碳的扩散速度的减慢, 相应区域碳浓度在减小, 对颗粒长大的抑制作用降低. 因此, 按“扩散-生长机制”来解释致密颗粒层的形成原因, 是目前对该现象较合理的一种解释.

3 结 论

(1) 利用热处理工艺制备了 TiC 致密颗粒层增强灰铸铁基表面复合材料.

(2) 致密层颗粒尺寸在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间, 颗粒形貌呈球状和条状, 颗粒尺寸细小, 分布均匀, 结构致密.

(3) 在 $1\ 180\ ^\circ\text{C}$ 时, 通过熔体中 Ti 原子和 C 原子的不断扩散, 发生原位反应, 温度降低到 $1\ 160\ ^\circ\text{C}$ 并保温 $1\ \text{h}$ 时, 既有 Ti 和 C 原子的扩散, 又有原位反应所形成的产物 TiC 的扩散. 所以碳化钛致密层的形成过程可以归纳为“扩散-原位反应-扩散”.

参考文献:

- [1] 宗 琳, 刘政军, 李乐成, 等. 含钛铁基耐磨复合材料的研制[J]. 焊接学报, 2012, 33(4): 53-56.
Zong Lin, Liu Zhengjun, Li Lecheng, *et al.* Investigation on wear resistance of Fe-based composite material containing titani-

- um[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(4): 53-56.
- [2] 刘政军, 李乐成, 宗 琳, 等. 原位合成 TiC-M7C3 陶瓷硬质相显微组织的分析[J]. 焊接学报, 2012, 33(3): 65-68.
Liu Zhengjun, Li Lecheng, Zong Lin, *et al.* Analysis on microstructure of in-situ synthesis TiC-M7C3 ceramic hard phase[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(3): 65-68.
- [3] 赫庆坤, 王 勇, 赵卫民, 等. 激光原位合成 TiC-Ni-Mo 涂层界面组织与磨损性能[J]. 焊接学报, 2009, 30(1): 77-80.
He Qingkun, Wang Yong, Zhao Weimin, *et al.* Interface microstructure and wear properties of TiC-Ni-Mo coatings prepared by in-situ fabrication of laser cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(1): 77-80.
- [4] Zhong Lisheng, Xu Yunhua, Mirabbos Hojamberdiev. In situ fabrication of titanium carbide particulates-reinforced iron matrix composites[J]. Materials and Design, 2011(32): 3790-3795.
- [5] Terry B S, Chinyamakobvu O S. In situ production of Fe-TiC composites by reaction in liquid iron alloy[J]. Materials Science Lett, 1991(10): 628-629.
- [6] Berns H, Wewers B. Development of an abrasion resistant steel composite with in situ TiC particles[J]. Wear 2001, 251: 1386-1395.
- [7] 魏庆成. 冶金热力学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996.
- [8] Aigner K, Lengauer W, Ettmayer P. Interactions in iron-based cermet systems[J]. Journal of Alloys and Compound, 1997, 262(97): 486-491.
- [9] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [10] 王建斌, 许云华, 李成晨, 等. 原位合成 TiC 颗粒增强铁基复合材料热、动力学的研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(8): 104-107.
Wang Jianbin, Xu Yunhua, Li Chengchen, *et al.* Research on thermodynamics and kinetics of in-situ synthesized TiC/Fe composite coating prepared by laser cladding[J]. Thermal processing, 2010, 39(8): 104-107.
- [11] 刘兆晶, 姚秀荣, 章德铭, 等. 铁基复合材料中原位 TiC 增强颗粒生成机制[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2004, 4(9): 31-35.
Liu Zhaojing, Yao Xiurong, Zhang Deming, *et al.* Study on formation mechanism of in situ TiC particle-reinforced in iron matrix composites[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2004, 4(9): 31-35.
- [12] 吕维洁, 张小农, 张 获, 等. 原位合成 TiC/Ti 基复合材料增强体的生长机制[J]. 金属学报, 1999, 35(5): 536-540.
Lü Weijie, Zhang Xiaonong, Zhang Huo, *et al.* Growth mechanism of reinforcement in in situ processed TiC/Ti composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(5): 536-540.
- [13] Zheng Erlin, Jin Yunxue, Zeng Songyan, *et al.* Microstructure of in-situ TiC particle reinforced titanium alloy matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 764-768.

作者简介: 樊少忠, 男, 1988 年出生, 硕士. 主要从事金属复合材料方面的学习与研究. Email: ilyfsz@163.com

通讯作者: 钟黎声, 男, 博士. Email: zhonglisheng1984@163.com