

# 原位合成 TiC 和 $M_7C_3$ 陶瓷硬质相的生长习性

苏允海<sup>1,2</sup>, 秦 昊<sup>1</sup>, 吴德广<sup>1</sup>, 刘政军<sup>1</sup>

(1. 沈阳工业大学 辽宁省先进焊接技术及自动化重点实验室, 沈阳 110870;

2. 辽宁聚龙金融设备有限公司, 鞍山 114041)

**摘 要:** 采用等离子弧堆焊设备在低碳钢表面堆焊一层 Fe-Cr-Ti-C 系陶瓷复合堆焊合金, 原位合成 TiC 和  $M_7C_3$  陶瓷硬质相, 分析熔池中 TiC 和  $M_7C_3$  陶瓷硬质相的形成机制。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)等设备进行检测分析。结果表明, 堆焊层中原位合成了“十字开花状”、“短杆状”、“颗粒状”的 TiC 陶瓷硬质相和不规则“六角杆状”的  $M_7C_3$  陶瓷硬质相; 部分 TiC 和  $M_7C_3$  陶瓷硬质相紧密结合, 提高了 TiC 陶瓷硬质相与基体组织的结合强度;  $M_7C_3$  可以附着在 TiC 颗粒上生长, TiC 硬质相的形成提高了  $M_7C_3$  的形核率。

**关键词:** 原位合成, 陶瓷硬质相, 生长机制, 堆焊层

**中图分类号:** TG401 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2012)11-0059-04



苏允海

## 0 序 言

采用原位合成陶瓷硬质相技术提高材料的耐磨性是近些年发展起来的一项新型技术<sup>[1,2]</sup>。金属基陶瓷复合堆焊合金具有一定的强韧性, 同时具有陶瓷材料的高熔点、高硬度和良好的化学稳定性, 在提高材料的抗磨损机能及提高材料的耐蚀性具有独特的优势。陶瓷硬质相种类繁多, 根据其组成物可以分为碳化物、氮化物和硼化物陶瓷硬质相。碳化物陶瓷硬质相由于具有熔点高、硬度高、耐腐蚀等优点, 能够与多种金属基体相互润湿, 被广泛的选作堆焊层的增强相。目前采用最广泛的碳化物陶瓷硬质相主要有 TiC、VC、 $M_7C_3$ 、 $B_4C$  等。

采用原位合成的方法在堆焊层中制备高熔点、高硬度的碳化物陶瓷硬质相是一种效率高、效果好的手段, 同时能够降低生产成本, 简化制造工艺, 符合低碳经济的基本要求。国内的分析一般通过激光熔覆、氩弧熔覆、高能电子束熔覆以及等离子弧熔覆等技术手段原位合成陶瓷硬质相<sup>[3,4]</sup>。等离子弧堆焊技术具有热能集中、生产效率高、工艺方法成熟等特点, 是分析原位自生陶瓷硬质相强化堆焊层的重要手段。但是, 少有文献对硬质相的生长机理进行研究, 为此分析堆焊层中原位合成的碳化物陶瓷硬

质相的生长机制, 具有很大的科研价值。

## 1 试验方法

试验采用钛铁粉、高碳铬铁粉、石墨、还原铁粉等原料, 按照一定配比制备出 Fe-Cr-Ti-C 系陶瓷复合堆焊合金粉末, 采用水玻璃作为粘结剂均匀涂覆在低碳钢板表面。采用等离子堆焊设备进行堆焊试验, 堆焊速度为 20 mm/min, 堆焊电流为 150 A。采用 XRD 衍射仪、扫描电镜、能谱分析仪等检测设备, 分析堆焊层中原位合成的 TiC 和  $M_7C_3$  陶瓷硬质相的生长机制。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 堆焊层组织的物相分析

图 1 是堆焊层的 XRD 分析结果。从图 1 的结果可以看出, 堆焊层的物相主要包括: TiC、Fe、 $Cr_7C_3$  和  $(Cr, Fe)_7C_3$ 。由于试验中的合金体系为铁基的, 所以基体应为 Fe, TiC 和  $M_7C_3$  则作为陶瓷硬质相存在, 其中  $M_7C_3$  包括  $Cr_7C_3$  和  $(Cr, Fe)_7C_3$ 。

图 2 是堆焊层的显微组织。结合图 1 的检测结果及各物相的分布形态可知, 图 2 中黑色颗粒状相为 TiC 陶瓷硬质相, 灰色不规则六角状相为  $M_7C_3$  陶瓷硬质相。这些硬质相弥散分布在堆焊层内部, 可作为耐磨“骨架”, 对提高堆焊层的硬度和耐磨性具

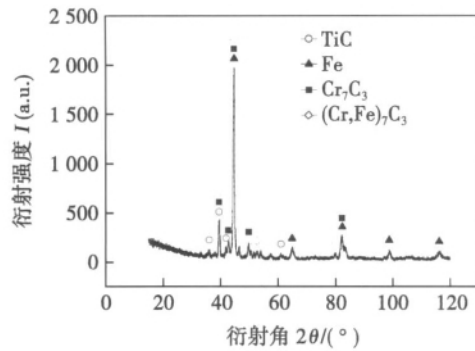


图 1 堆焊层的 XRD 分析

Fig. 1 XRD analysis of surfacing layer

有十分有益的作用,因而探讨等离子弧熔覆原位合成 TiC 与  $M_7C_3$  陶瓷硬质相的生长机制和两种陶瓷硬质相的相互影响规律对分析 Fe-Cr-Ti-C 系合金的耐磨机理有重要价值.

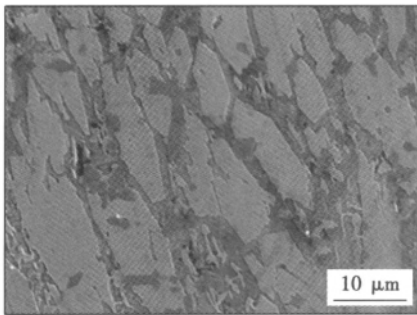


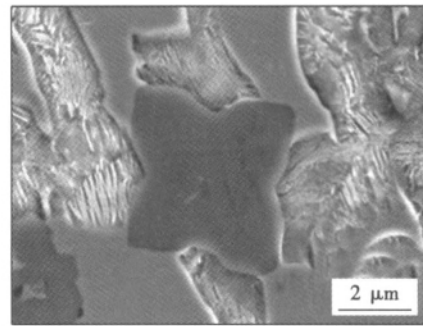
图 2 堆焊层的显微组织

Fig. 2 Microstructure of surfacing layer

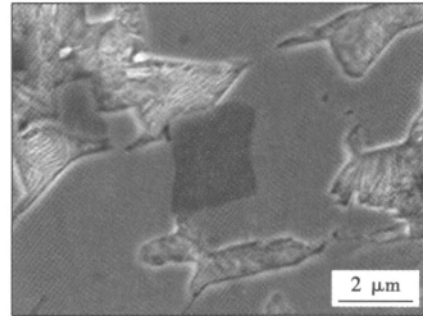
## 2.2 等离子原位合成 TiC 的生长机制

TiC 晶体结构为典型的 NaCl 型面心立方晶体.堆焊层中原位合成的 TiC 陶瓷硬质相的形貌除了受界面能和相变熵的影响以外,还受熔池中热量传输与分布以及凝固前沿的 Ti 和 C 原子浓度等动力学因素的影响,因此在不同的合金体系中 TiC 的形貌呈现出不同的形态<sup>[5]</sup>.图 3 是等离子弧堆焊 Fe-Cr-Ti-C 系陶瓷复合堆焊合金堆焊层中原位合成的典型的 TiC 晶体形貌.从图 3 中可以看出,堆焊层中原位合成的 TiC 陶瓷硬质相呈十字开花状或者颗粒状孤立分布,TiC 晶体各个方向上的长大程度不同,在择优生长方向上呈尖角状突出,TiC 颗粒与  $M_7C_3$  硬质相连接紧密,界面光滑.为了验证此推测的正确性,对其中的 TiC 进行能谱分析,其取点位置如图 4 所示,所测结果为(质量分数,%):C24.09, Ti69.42, Cr6.49.这说明上述推测是正确的.

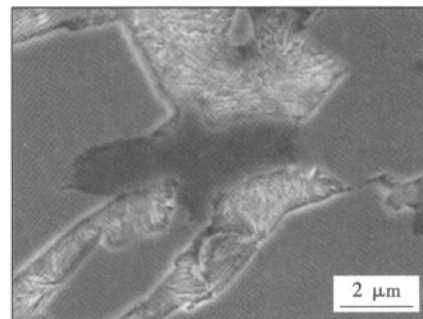
面心立方晶体结构的 TiC 晶体生长过程中优先



(a) 十字开花状 TiC



(b) 颗粒状 TiC



(c) 短棒状 TiC

图 3 TiC 硬质相的形貌

Fig. 3 Morphology of TiC ceramic hard phase

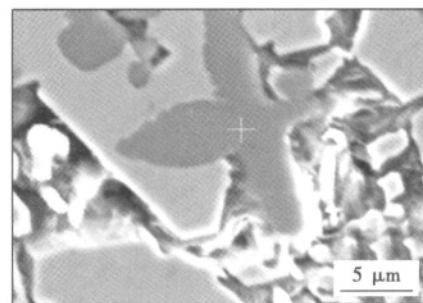


图 4 EDS 取点图

Fig. 4 Location for EDS

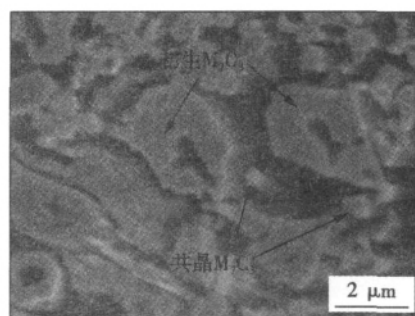
生长方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向,将生长成枝晶状 TiC 晶体.按照粗糙界面生长理论,原子密排面小的晶面,即立方晶系中的(100)晶面的原子配位数最小,易于以粗糙界面形式出现,按照粗糙界面连续长大方式长

大, 在  $\langle 100 \rangle$  方向的长大速度最快<sup>[6]</sup>, 因此等离子堆焊 Fe-Cr-Ti-C 系合金时, TiC 硬质相在长大的过程中首先沿  $\langle 100 \rangle$  方向产生分枝, 形成一次枝晶壁, 分枝间夹角为  $90^\circ$ , 即生长为类似图 3a 中典型的 TiC 硬质相形貌。而图 3c 中的 TiC 晶体生长成为短棒状形貌, 这是由于熔池中沿 TiC 颗粒快速生长方向上 Ti 和 C 元素的分布不均以及冷却过程中温度分布不均造成的结果。在 TiC 某个生长方向上存在成分过冷, 对某个  $\langle 100 \rangle$  方向的晶体长大形成阻碍, 进而造成不同  $\langle 100 \rangle$  方向长大程度不同, 形成趋于短棒状的晶体形貌。根据 TiC 晶体长大方式分析, 如果某个 TiC 晶体的  $\langle 100 \rangle$  长大方向受到外界因素阻碍, 则 TiC 晶体在该方向的生长将会受到抑制, 次一级的生长方向将开始产生作用, TiC 晶体将沿垂直于  $\langle 100 \rangle$  方向继续发展, 进而长大成发达枝晶状的形貌。然而等离子弧堆焊 Fe-Cr-Ti-C 系复合堆焊合金时, 熔池中的 TiC 晶体由于熔池中 Ti 元素的浓度、其它外来元素的添加和热流分布的影响, 导致 TiC 晶体来不及长大成为理想的发达的枝晶状晶体结构, 从而形成了多种形貌的 TiC 晶体。Fe-Cr-Ti-C 系合金中 Ti 元素的添加量在 3% ~ 6% 间, Ti 元素添加量相对较少, 并且堆焊过程中冷却速度很快, 没有足够的 Ti 元素以及时间促使 TiC 继续发展成发达枝晶状形态, 晶体在长大的初期便停止生长, 导致形成十字开花状、短棒状、颗粒状的 TiC。

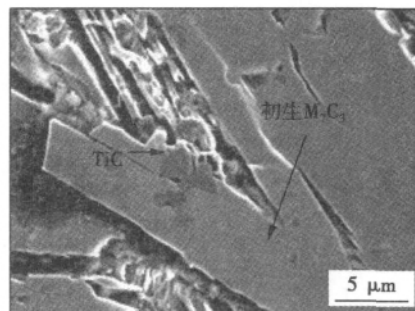
### 2.3 等离子原位合成 $M_7C_3$ 的生长机制

$M_7C_3$  型碳化物是 Cr 原子置换了不稳定碳化物  $Fe_7C_3$  晶体中 Fe 原子而形成的。对于初生  $M_7C_3$  碳化物的生长机制, 目前有两种解释, 一种认为在  $M_7C_3$  碳化物内部存在大量的孪晶和层错, 这些孪晶和层错主要在  $M_7C_3$  碳化物的端面上,  $M_7C_3$  碳化物沿着  $[0001]$  面生长方向比沿着侧面  $[1010]$  方向生长速度大得多, 因此形成六角棒状的晶体形貌。另一种观点<sup>[7]</sup>认为, 生长晶体的密排面和非密排面相比不易吸收熔池中的自由原子, 在六方晶格横截面是最密排的, 因此垂直于横截面的方向是生长速度最慢的, 但是  $M_7C_3$  型晶体的择优生长方向为垂直于横截面的方向, 即沿  $[0001]$  面方向, 这采用螺旋位错的机制解释。初生  $M_7C_3$  型碳化物是以螺旋方式生长, 晶体在熔池中的生长呈各向异性。螺旋位错在基底引起旋转台阶, 沿着生长方向旋转, 从溶液里吸附低能量原子。螺旋位错的核心与其边界分离, 在旋转台阶吸附原子造成晶体长大的过程中晶胞中心仍保持空心, 充满了将要凝固的液体, 内部为过共晶成分的液体金属。

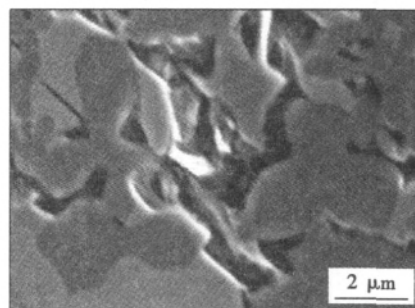
图 5 是对堆焊层经过 10% 硝酸酒精深腐蚀 10 h 后碳化物的形貌。由图 5 可见等离子堆焊 Fe-Cr-Ti-C 系合金时堆焊层中的  $M_7C_3$  型碳化物由初生  $M_7C_3$  碳化物和共晶  $M_7C_3$  碳化物构成。图 5a 中初生  $M_7C_3$  硬质相晶胞中心是空心的(此为生长过程中脱碳所致), 深腐蚀后基体金属基本被腐蚀掉,  $M_7C_3$  硬质相晶胞中心呈现空心状态。图 5a 中可见堆焊层中的初生  $M_7C_3$  碳化物和共晶  $M_7C_3$  碳化物都呈杆状形貌深入堆焊层的基体当中, 此时共晶  $M_7C_3$  碳化物的形状与初生的  $M_7C_3$  碳化物有一定的区别, 出现这种现象的原因主要是, 初生状态下,  $M_7C_3$  碳化物先于基体形核, 这使得  $M_7C_3$  碳化物在生长过程中可以从周围液相中获得足够的元素, 晶粒生长较为充分, 相应的晶粒尺寸较大, 结构不是很规整, 而共晶  $M_7C_3$  碳化物的形核和生长条件不如初  $M_7C_3$  碳化物, 晶粒是在竞争生长过程形成的, 因



(a) 六角状  $M_7C_3$  碳化物形貌



(b) 长条状  $M_7C_3$  碳化物形貌



(c) TiC 与  $M_7C_3$  碳化物结合形

图 5 深腐蚀后碳化物的形貌

Fig. 5 Morphology of carbide after deep corrosion

此晶粒显得较为细小规则。而从图 5b 中可见  $M_7C_3$  碳化物呈长条状形态分布于堆焊层表面。根据文献 [8] 可知  $M_7C_3$  硬质相横截面的硬度要高于其侧面的硬度, 因而  $M_7C_3$  硬质相如果垂直于堆焊层表面生长将有助于提高堆焊层表面的耐磨性。同时垂直于堆焊层生长的  $M_7C_3$  硬质相与堆焊层基体的接触面积大, 结合强度高, 不易因磨损而造成整体脱落, 提高了堆焊层的耐磨性。图 5c 是堆焊层深腐蚀后的碳化物形貌。从图 5 中可以看出堆焊层经过深腐蚀后, 浅灰色的  $M_7C_3$  硬质相和黑灰色 TiC 硬质相紧密的连接在一起, 界面光滑、清晰。

为了进一步验证上述对碳化物分析的准确性, 对图 5 中所示的碳化物进行能谱分析, 图 6 为能谱取点图, 检测结果为 (质量分数, %): C13.88, Cr37.40, Fe48.71。再结合图 1 所示的 XRD 结果, 说明此碳化物应为  $M_7C_3$  碳化物, 具体应为 (Cr, Fe) $_7C_3$ 。这是由于 TiC 硬质相的熔点 (3 140 °C) 比  $M_7C_3$  硬质相的熔点 (1 766 °C) 高, 等离子弧熔覆时, 在高温熔池中 TiC 经过原位反应首先形成, 冷却过程中 C 元素向外排出, 沿着 TiC 颗粒边缘, 开始形成  $M_7C_3$  陶瓷硬质相。因此 TiC 晶体可以作为初生  $M_7C_3$  碳化物的形核基底, 形成异质晶核, 冷却过程中一些  $M_7C_3$  型碳化物依附在 TiC 硬质相表面形成, 进而导致很多 TiC 硬质相被包围或者半包围在  $M_7C_3$  硬质相内部, 增加了 TiC 和  $M_7C_3$  硬质相之间的结合强度。因此在磨料磨损过程中与形貌粗大的  $M_7C_3$  硬质相紧密连接的细小颗粒状的 TiC 硬质相很难脱落, 这个现象对堆焊层耐磨性能的提高有重大的作用。

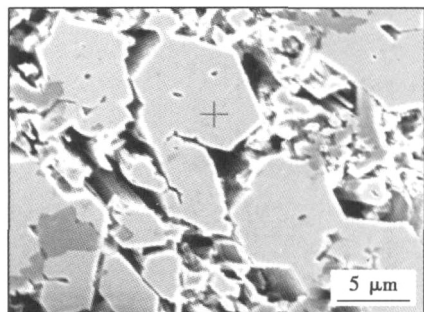


图 6  $M_7C_3$  的 EDS 取点图  
Fig. 6 Location of  $M_7C_3$  in EDS

### 3 结 论

(1) 等离子弧堆焊 Fe-Cr-Ti-C 系堆焊合金时,

能够原位合成 TiC 和  $M_7C_3$  陶瓷硬质相强化堆焊层。

(2) 堆焊层中原位合成的 TiC 陶瓷硬质相大多呈十字开花状、颗粒状、短棒状等形貌分布在堆焊层中。初生  $M_7C_3$  陶瓷硬质相呈六角棒状分布在堆焊层中。

(3) TiC 陶瓷硬质相可以作为  $M_7C_3$  陶瓷硬质相的形核基底, 增加了  $M_7C_3$  的形核率。TiC 与  $M_7C_3$  陶瓷硬质相紧密相连, 界面清晰、光滑, 增加了两种硬质相的结合强度, 防止了磨损时细小硬脆的 TiC 陶瓷硬质相的脱落, 增加了堆焊层的耐磨性。

### 参考文献:

- [1] 王振廷, 陈丽丽, 张显友. 钛合金表面氩弧熔覆 TiC 增强复合涂层组织与性能分析 [J]. 焊接学报, 2008, 29(9): 43-45.  
Wang Zhenting, Chen Lili, Zhang Xianyou. Microstructure and properties of TiC reinforced composite coating fabricated on Ti alloy by GTAW [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(9): 43-45.
- [2] Dong Q, Chen L Q, Zhao M J, et al. Synthesis of TiCp reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process [J]. Materials Letters, 2004, 58(6): 920-926.
- [3] 刘政军, 宗琳, 孙景刚, 等. 金属基陶瓷复合等离子弧堆焊层组织与耐磨性能 [J]. 焊接学报, 2009, 30(1): 17-22.  
Liu Zhengjun, Zong Lin, Sun Jinggang, et al. Microstructure and wear resistance of metal-based ceramics composite coating deposited by plasma arc surfacing [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(1): 17-22.
- [4] 刘政军, 李乐成, 宗琳, 等. 原位合成 TiC- $M_7C_3$  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- $M_7C_3$  ceramic hard phase [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(3): 65-68.
- [5] 宋思利. 钨极氩弧原位合成 TiC 增强铁基熔覆层的分析 [D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [6] 金云学, 李俊刚. 钛合金中 TiC 晶体的形态及优先生长方向探讨 [J]. 钛工业进展, 2005, 22(3): 25-28.  
Jin Yunxue, Li Jungang. Study of morphology and preferentially growing direction of TiC crystal in titanium alloy [J]. Titanium Industry Progress, 2005, 22(3): 25-28.
- [7] 郝石坚. 高铬耐磨铸铁 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1990.
- [8] 李浩. 高铬铸铁中碳化物生长形态的分析 [D]. 西安: 西北工业大学, 2007.

作者简介: 苏允海, 1980 出生, 男, 博士, 主要从事材料焊接及表面强化技术的分析。发表论文 20 余篇。Email: su\_yunhai@yahoo.com.cn

ture occurred at  $\text{Ti}_3\text{Al}$  reaction layer of  $\text{Ti}/\text{TiAl}$  interlayer. The shear strength of the joints with  $\text{Ti}/\text{Nb}/\text{Ni}$  interlayer is higher than that with  $\text{Ti}/\text{Nb}$  interlayer, and the fracture location changes. It shows that the use of  $\text{Ni}$  foil has certain effect on relaxing joint stress.

**Key words:** diffusion bonding; interfacial microstructure; shear strength

**Thermal stress and deformation in bonded compliant seal design for planar SOFC** JIANG Wenchun, ZHANG Yucan, GUAN Xuewei (State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China). pp 55–58

**Abstract:** In this paper, a bonded compliant seal (BCS) is designed for planar solid oxide fuel cell (SOFC). Its thermal stress and deformation are analyzed by finite element method. In addition, the thermal stress generated in the conventional glass-ceramic sealing method is also calculated to compare with BCS method, through which the advantages of BCS design are verified based on the consideration of thermal stresses. It is shown that the thermal stress in BCS design is reduced by 167 MPa compared with the glass-ceramic sealing. In BCS design, a thin foil metal is used to bond the cell and the window frame. During the cooling process, a bowing deformation is generated, which makes SOFC deform flexibly. The thermal stress in SOFC stack can be mitigated by trapping much of it as elastic or plastic strain within the sealing foil, which leads to a decrease of thermal stress in the SOFC stack. The maximum thermal stress in BCS design locates at the fillet of filler metal which becomes the weakest area.

**Key words:** planar solid oxide fuel cell; bonded compliant seal; thermal stress; deformation

**Growth habit of  $\text{TiC}$  and  $\text{M}_7\text{C}_3$  ceramic hard phase in situ synthesized** SU Yunhai, QIN Hao, WU Deguang, LIU Zhengjun (School of Material Sciences and Engineering, Advanced Weld Technology and Automatic Key Laboratory of Liaoning Province, Shenyang 110870, China). pp 59–62

**Abstract:** Plasma welding technology was used to melt the  $\text{Fe-Cr-Ti-C}$  system wear-resistant alloy on the low-carbon steel,  $\text{TiC}$  and  $\text{M}_7\text{C}_3$  were in situ synthesized in the surfacing layer, and the formation mechanism of  $\text{TiC}$  and  $\text{M}_7\text{C}_3$  ceramic hard phase in the weld pool was studied. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), spectrum analyzer (EDS) were used to test the microstructure of the surfacing layer. The result shows that a large number of cross flower-shaped, short rod-shaped, granular  $\text{TiC}$  ceramic hard phase and hexagonal rod-shaped  $\text{M}_7\text{C}_3$  ceramic hard phase are formed in the surfacing layer. Part of the  $\text{TiC}$  and  $\text{M}_7\text{C}_3$  ceramic hard phase work closely together and the bonding strength between the ceramic hard phase of  $\text{TiC}$  and matrix structure is improved. The  $\text{M}_7\text{C}_3$  grains could form next to the  $\text{TiC}$  ceramic hard phase, and formation of  $\text{TiC}$  hard phase improves the nucleation rate of  $\text{M}_7\text{C}_3$  hard phase.

**Key words:** in situ synthesis; ceramic hard phase; growth mechanism; surfacing layer

**Finite element simulation on residual stress and deformation for welding joint of 20MnMoNb super-thick tube sheet of ethylene oxide reactor** WANG Yanfei<sup>1</sup>, GENG Luyang<sup>1</sup>, GONG Jianming<sup>1</sup>, JIANG Wenchun<sup>2</sup> (1. College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China). pp 63–66

**Abstract:** By using finite element program Abaqus, the butt-welding process of 390 mm 20MnMoNb super-thick plates for manufacturing the tube-sheet of a Chinese ethylene oxide reactor was simulated. The distribution of welding residual stress and deformation was obtained. The welding groove was double U-shape and it was welded alternatively on both sides by turning the plates regularly with large cranes. In order to avoid the excessive deformation of the plates, external loads were applied on the plates away the joint. According to the simulations, compressive residual stress has been generated within the plate, while tensile stress has been found on the external sides. By applying external load, deformation was controlled effectively. The more load is applied, the less the plate will deform. However, the residual stress will increase as the external load increases. Therefore, the balance between deformation and load should be considered.

**Key words:** super-thick tube sheet; super-thick plate; welding residual stress; deformation; finite element simulation

**Effects of heat treatment processes on microstructure and impact toughness of weld metal of vacuum electron beam welding on CLAM steel** HU Jie<sup>1,2</sup>, JIANG Zhizhong<sup>1,3</sup>, HUANG Jihua<sup>1</sup>, CHEN Shuhai<sup>1</sup>, ZHAO Xingke<sup>1</sup>, ZHANG Hua<sup>1</sup> (1. Department of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Dongfeng Peugeot Citroen Automobile Co., Ltd, Wuhan 430050, China; 3. Institute of Plasma Physics Chinese Academy of Sciences, Hefei 230000, China). pp 67–71

**Abstract:** China low activation martensitic steels used for fusion reactor were welded with vacuum electron beam welding process, and followed by post-welding heat treatment (PWHT), including different normalizing and tempering treatment and high temperature tempering treatment at 740 °C for different hours. The characteristics of microstructure of the weld metal were investigated by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) before and after PWHT. Also, impact toughness tests of weld metal were performed at room temperature. Experimental results indicate that the microstructure of the weld metal in as-welded condition is composed of coarse lath-shaped martensite with high volume fraction of  $\delta$ -ferrite. Impact toughness of weld metal in as-welded condition is low. After tempering treatment,  $\delta$ -ferrite is preserved while the lath-shaped martensite transforms to tempered martensite. Carbides of the weld metal which is  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  type are precipitated on the grain boundaries of  $\delta$ -ferrite in significant quantities. Unfortunately,  $\delta$ -ferrite is surrounded by coarse carbides like a chain of islands after tempering treatments, which makes the cohesion between  $\delta$ -ferrite and prior austenitic grain