

铝热法制备 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料

刘洋, 席文君, 丁泽华, 李文静, 李晓鲲, 李树杰

(北京航空航天大学, 北京 100191)

摘要: 采用铝热法原位合成出了含 TiC 颗粒、TiC-TiB₂ 复相陶瓷颗粒增强相体积分数较高的 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料。利用电子探针分析 (EPMA) 仪、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 仪等手段研究了该复合材料的显微组织和相结构, 同时利用显微硬度仪测量了该复合材料的硬度, 利用摩擦磨损试验机测量复合材料的耐磨性能。结果表明, TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料由 TiC 颗粒、TiC 和 TiB₂ 复相陶瓷颗粒、针状 Cr₇C₃ 相、NiAl 相和 α -FeNiCr 合金基体相组成。复合材料的硬度 (HV) 为 13132.5 MPa。复合材料施加载荷 20 N, 磨损 1 h 后的失重为 4.2 mg; 而 45# 钢在相同条件下的失重量为 13 mg, 是复合材料的 3 倍。

关键词: 铁基复合材料; 铝热反应; TiC; TiB₂

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0688-04

目前, 陶瓷颗粒增强金属基复合材料以其优异的性能受到广泛关注。在原位法制备颗粒增强金属基复合材料的研究中, 大量工作集中在轻金属基复合材料上。然而近年来的研究发现, 在钢铁中引入颗粒增强体后, 可使钢铁的某些性能大幅度地改善^[1,2]。在众多陶瓷颗粒增强体中, TiC 和 TiB₂ 复相陶瓷由于具有高硬度、高熔点、高模量、高断裂韧度、低密度和良好的热稳定性和化学稳定性等许多优良的物理性能和化学性能, 使它们成为最适合用来增强铁基复合材料的颗粒增强体^[3-5]。其中, TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料由于基体良好的延展性及 TiC-TiB₂ 复相陶瓷的高硬度, 使其具有优异的耐磨性能, 成为一种重要的工具材料, 在机械、化工、石油、汽车制造和国防领域有广泛的应用^[6]。

目前制备 TiC-TiB₂ 复相陶瓷颗粒增强铁基复合材料的方法主要有两类, 一类是外加增强颗粒 TiC-TiB₂ 复相陶瓷, 另一类是在铁基合金的高温熔体中加入钛粉、碳粉和硼化物, 在合金中原位合成 TiC-TiB₂ 复相陶瓷。外加法制备复合材料时, 增强颗粒需要单独合成, 表面易污染, 与基体润湿性差。第二类工艺的主要缺点是形成的增强颗粒易团聚, 有严重的偏析现象, 设备复杂, 成本较高^[7-9]。因此, 研究一种组织均匀、工艺设备简单、成本低的复合材料制备工艺, 对提高 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料的性能, 扩大其应用领域有

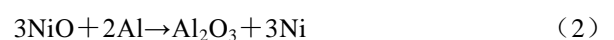
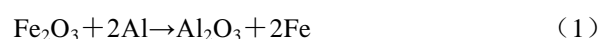
重要意义。

铝热法制备 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料, 工艺设备简单, 反应迅速, 能耗少, 生产率高, 反应温度高, 挥发性杂质熔体易蒸发, 使产品的纯度提高, 有利于开发新的体系, 可通过控制该工艺的参数来控制合成产物的成分与结构等^[10]。

本研究利用铝热反应制备出了 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料。采用 XRD、SEM、EPMA、TEM 对复合材料的组织形态和显微结构进行分析, 同时用显微硬度仪和摩擦磨损试验机对复合材料的硬度及耐磨性能进行测试。

1 实验

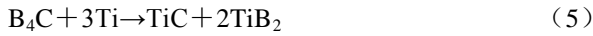
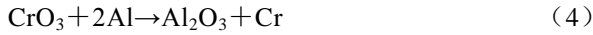
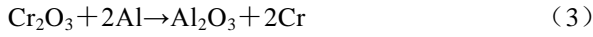
制备 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料所用铝热剂中 Ti 和 B₄C 的摩尔比为 3:1。将铝热剂经研磨混合均匀后, 放入干燥箱中预热, 在 100 °C 下保温 3 h 后取出, 装入石墨坩埚中, 坩埚底部用铝箔密封, 置于石墨模具上, 中间放入陶瓷过滤器以滤去反应过程中产生的杂质, 反应装置如图 1 所示^[11]。用钨丝点燃原料粉末, 原料一经点燃便可自行维持, 发生氧化还原反应, 式 (1)~式 (5) 是化学反应方程式, 反应放出大量的热, 使所有产物都处于熔融状态,



收稿日期: 2014-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51072011)

作者简介: 刘洋, 女, 1989 年生, 硕士, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191, 电话: 010-82338190, E-mail: xiwj@buaa.edu.cn



在重力作用下, 由于产物密度不同, 发生分层。Al₂O₃ 密度较小与 Fe 基熔体润湿性差, 浮于上层, 而产物 TiC、TiB₂ 尽管密度较小, 但因为它们与 Fe 基熔体润湿性好, 与熔体形成均匀混合, 自动注入到模具中, 制得 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料。

用线切割方法将复合材料切成尺寸为直径 10 mm, 高度为 5 mm 的试样, 用砂纸磨平并在抛光机上抛光后采用 D/max-2200PC 型自动 X 射线衍射仪分析硬质材料相组成, 衍射仪采用 Cu 靶, 加速电压 40 kV, 电流强度 40 mA, 扫描速度 4°/min; 用 JXA-8100 电子探针微分析仪对材料的形貌和成分进行分析; 用 LEO-1530 场发射扫描电镜对材料的显微结构和形貌进行分析。用透射电子显微镜(TEM; JEOL JEM-2100, Japan)分析材料的显微组织和结构。Link ISIS 能谱分析仪(EDS)分析显微组织成分。透射电镜加速电压为 200 kV, 分辨率为 0.2 nm。透射样品的制备采用离子减薄的方法, 使用 GL-696F 离子减薄仪; 用 HXZ-1000 显微硬度仪, 测试复合材料的硬度, 载荷为 98 N, 加载时间 15 s, 每个测试点测量 5 次取平均值作为该测试点的实际硬度值, 取 7 个测试点的平均值作为该复合材料的硬度值。在 HT-600 高温摩擦磨损试验机上进行耐磨性能测试, 用线切割机截取 $\Phi 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的磨损试样, 磨损试样经超声波清洗后烘干。施加载荷 20 N, 磨损时间 1 h, 测量样品失重量。

2 结果与分析

2.1 复合材料的显微结构

复合材料的显微组织如图 2 所示。从图中可以看出增强相均匀弥散分布, 且与基体结合良好, 无颗粒团聚现象(图 2a)。增强相按颜色可分为灰色针状相,

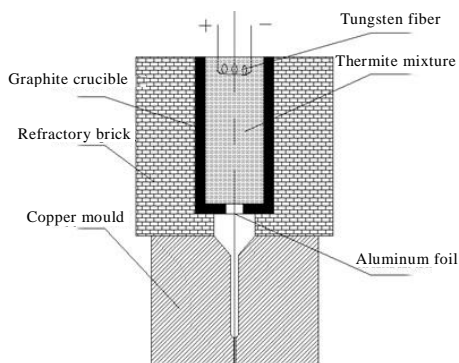


图 1 铝热反应燃烧合成点火装置图

Fig.1 Schematic representation of the experimental apparatus

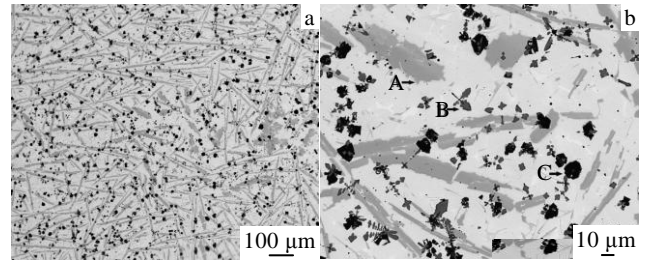


图 2 样品微观形貌

Fig.2 Microstructure of the sample: (a) EPMA image at low magnification and (b) EPMA image at high magnification

灰色颗粒相和黑色颗粒相, 均呈不规则多边形或花瓣状, 在图 2b 中分别用 A、B、C 表示。

图 3 为 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料的 X 射线衍射图谱。该复合材料主要由 TiC、TiB₂、Cr₇C₃ 和 α -FeNiCr 组成。其中 α -FeNiCr (110) 面衍射峰较强, 可能与制备过程中熔体沿与模具壁垂直方向优先生长, 形成部分织构有关。

表 1 为图 2b 中 A、B、C 各点能谱分析结果。灰色针状相 Cr 和 C 含量较高, 分别达到 21.30% 和 58.15% (原子分数)。结合 XRD 结果判断灰色针状相为 Cr₇C₃

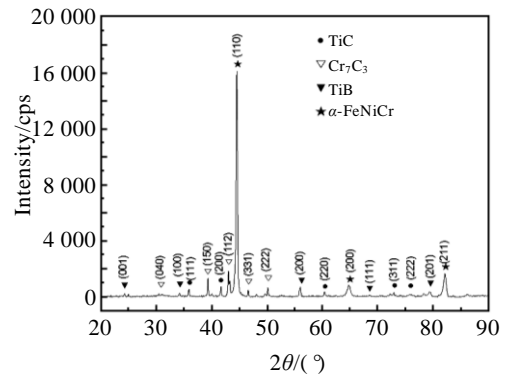


图 3 复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD pattern of the composite

表 1 图 2b 中 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料增强相能谱分析结果
Table 1 EDS results of the TiC/TiB₂-FeNiCr composite of different points in Fig.2b (at/%)

Element	Points		
	A	B	C
Fe	14.82	7.57	0.28
Cr	21.30	1.94	1.69
C	58.15	66.84	0
Cu	5.73	0	0
Ti	0	23.64	19.10
B	0	0	69.55
O	0	0	9.39

碳化物。花瓣状的灰色颗粒相 Ti 含量为 23.64%，C 含量为 66.84%，是 TiC 颗粒，尺寸为 5~7 μm。黑色颗粒相的主要成分为 Ti 元素和 B 元素，是 TiB₂，尺寸为 8~10 μm。

复合材料基体主要由 Fe、Ni、Cr 和 Al 等元素组成（表 2），放大后的组织形貌显示（图 4），基体呈编织状结构，是 bcc 结构的 α-FeNiCr 铁素体和 NiAl 金属间化合物的相间分布混合物。

复合材料透射电镜形貌及选区电子衍射花样如图 5 所示。选区电子衍射进一步确认，花瓣状颗粒为 TiC 相（图 5a，插图是选区电子衍射），针状相为 Cr₇C₃（图 5b，插图是选区电子衍射）。基体的透射电镜明场像如图 5c 所示，基体中两相呈板条状平行相间分布，选区电子衍射进一步确认（图 5c 插图），基体是 bcc 结构的 α-FeNiCr 铁素体和 NiAl 金属间化合物两相的混合物。由于 α-FeNiCr 铁素体（α 相）和 NiAl 金属间化合物（β 相）都是 bcc 晶体结构，结合选区电子衍射花样，NiAl 相与 α 基体的取向关系是：[001]_β // [001]_α，(110)_β // (110)_α，两相晶格常数非常接近，α-FeNiCr 的晶格常数为 2.867 nm，NiAl 的晶格常数为 2.888 nm，二者相差 0.021 nm，所以在 XRD 图上衍射峰重叠，NiAl 相无法显示。

2.2 显微硬度分析

利用显微硬度仪测量样品的硬度，实验条件是 98 N 载荷下，保压 15 s，读取 HV 值，在试样表面取 7

个测试点，每一个测试点测量 5 次取平均值，将 7 个测试点硬度值取平均作为该复合材料的硬度值。表 3 是 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料硬度测量结果。

复合材料显微硬度平均值(HV)为 13 132.5 MPa，而淬火钢的硬度值为 7200~7400 MPa。复合材料中分布着大量的增强颗粒，在硬度测试过程中，增强颗粒可以有效地起到传递应力和支撑的作用，从而阻止了压头的进一步压入，很好的起到了颗粒增强作用，这也进一步验证了硬质相颗粒的集中分布有助于增强样品的硬度。

2.3 抗磨损性能

耐磨性能是衡量 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料的一项基本性能，其好坏将直接决定材料的应用范围。摩擦试验在大气气氛中进行，对磨材料是 WC-Co 硬质合金，施加载荷为 20 N，在室温条件下持续摩擦 1 h，然后利用分析天平称量对应的质量损失，测试结果如

表 2 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料基体相能谱分析结果
Table 2 EDS results of the TiC/TiB₂-FeNiCr composite matrix (at%)

Element	Fe	Cr	Ti	Ni	Al	Cu
Content	53.34	12.67	3.14	21.47	5.55	3.83

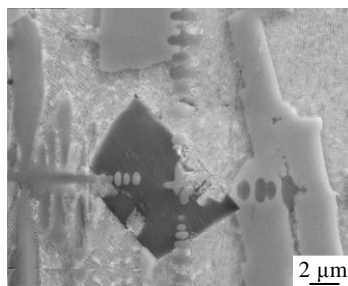


图 4 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料 SEM 照片

Fig.4 SEM image of TiC/TiB₂-FeNiCr composite

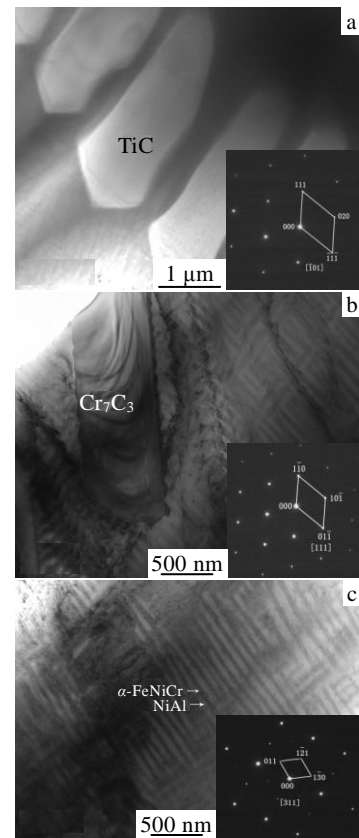


图 5 样品透射电镜形貌及选区电子衍射

Fig.5 TEM micrographs of the sample and SAED patterns: (a) TiC phases, (b) Cr₇C₃ phases, and (c) NiAl phases and α-FeNiCr phases

表 3 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料硬度测量结果

Table 3 Micro-hardness results of the TiC/TiB₂-FeNiCr composite

Test point	1	2	3	4	5	6	7	Average
Hardness, HV/MPa	12248.0	13582.2	11887.8	14705.1	13195.5	14257.3	12051.3	13132.5

表4所示。可知 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料的耐磨性明显优于 45#钢。

TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料中 TiB₂ 和 TiC 陶瓷颗粒可极大地提高其耐磨性, TiB₂ 和 TiC 陶瓷颗粒及长针状 Cr₇C₃ 的存在降低了摩擦过程中磨粒与基体的接触面积, 同时 TiB₂ 和 TiC 陶瓷颗粒及长针状 Cr₇C₃ 的硬度高, 承受磨损过程中磨粒传递的载荷, 且长针状 Cr₇C₃ 相可以起到很好的强化作用。基体是 α -FeNiCr 和 NiAl 两相形成的编织状混合物, 提高了基体的强度。另外, 铝热法制备的 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料, 陶瓷颗粒原位反应生成与基体之间界面清洁, 润湿性好, 颗粒与基体之间结合力高, 阻止了磨损过程中颗粒从基体中脱落, 从而提高了材料的磨损性能。

表4 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料和 45#钢磨损失重量
Table 4 Mass wear loss of the TiC/TiB₂-FeNiCr composite and 0.45C% steel

Materials	Before test/g	After test/g	Mass loss/mg
Composite	10.4715	10.4673	4.2
Carbon steel	10.0026	10.0013	13

3 结 论

1) 利用铝热法制备了 TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料。TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料主要由 TiC, TiB₂, Cr₇C₃, α -FeNiCr 和 NiAl 相组成。增强颗粒 TiC 和 TiC-TiB₂ 均成不规则多边形, 尺寸为 7~10 μ m, 分布均匀弥散, 与基体无界面反应。

2) TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料由于增强颗粒 TiC 和 TiC-TiB₂ 的存在, 硬度显著提高, 显微硬度平均值为 13 132.5 MPa。

3) TiC/TiB₂-FeNiCr 复合材料耐磨性优于 45#钢,

室温条件下施加 20 N 力下, 磨损 1 h 后失重量为 4.2 mg, 是 45#钢失重量的约 1/3。

参考文献 References

- [1] Yu Bo(于波), Xu Lin(徐林), Zhao Fangxin(赵芳欣). *Foundry(铸造)*[J], 2003, 52(8): 551
- [2] Bi Liming(毕莉明), Liu Ping(刘平), Chen Xiaohong(陈小红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(5): 1085
- [3] Yang Yafeng, Wang Huiyuan, Liang Yunhong *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 21608(7): 398
- [4] Wang Zhenting, Zhou Xiaohui, Zhao Guogang. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18: 831
- [5] Akhtar Farid, Guo Shiju, Cui Feng'e *et al. Materials Letters*[J], 2007, 61: 189
- [6] Guo Haizhou(郭海舟), Xi Wenjun(席文君), Zhang Tao(张涛). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(6): 1065
- [7] Gan Lijun(甘黎军), Xi Wenjun(席文君), Zhang Tao(张涛). *Hot Work Technology(热加工工艺)*[J], 2006, 35(5): 1
- [8] Wang H Y, Huang L, Jiang Q C. *Materials Science and Engineering*[J], 2005, 407: 98
- [9] Jiang Longtao(姜龙涛), Chen Guoqin(陈国钦), Xiu Ziyang(修子扬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(2): 319
- [10] Wu Xiaofeng(武晓峰), Meng Likai(孟力凯), Kang Yang(康阳). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属与工程)*[J], 2011, 40(9): 1667
- [11] Xi Wengjun, Wang Haijing, Jing Li *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 541: 166

TiC/TiB₂-FeNiCr Composite Prepared by Thermite Reaction

Liu Yang, Xi Wenjun, Ding Zehua, Li Wenjing, Li Xiaokun, Li Shujie
(Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: TiC/TiB₂-FeNiCr composites enhanced by TiC particles and TiC-TiB₂ multiphase particles were in-situ synthesized by thermite reaction. The microstructure and phase structure were investigated by electron probe microanalysis (EPMA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The hardness and wear resistance were tested by the Vickers indentation method and friction-wear testers, respectively. Results show that the TiC/TiB₂-FeNiCr composites are composed of TiC, TiC-TiB₂ multiphase particles, Cr₇C₃, NiAl and α -FeNiCr. The Vickers hardness of composites is 13132.5 MPa. The composite mass wear loss is 4.2 mg after wearing for 1 h with 20 N force and that is nearly one third of the mass loss of 0.45C% steel.

Key words: Fe matrix composite; thermite reaction; TiC; TiB₂

Corresponding author: Xi Wenjun, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, P. R. China, Tel: 0086-10-82338190, E-mail: xiwj@buaa.edu.cn