铸造烧结法制备(Ti,W)C表面增强铁基复合材料

董晓蓉^{1,2},郑开宏^{1,2},王 娟^{1,2},罗铁钢^{1,2},王海艳^{1,2}

(1. 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650; 2. 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室, 广东 广州 510650)

摘 要:以钨铁粉、钛粉、石墨粉、高碳铬铁粉、铁粉等为原料进行粉末冶金烧结制备增强坯体,利用铸造烧结法制备(Ti,W)C表面增强铁基复合材料,利用X射线衍射、扫描电镜等对制得的试样进行组织及成分分析。结果表明:热处理后,复合材料增强表面的相组成为α-Fe、Fe₃W₃C、(Ti,W)C和少量TiC;硬质相(Ti,W)C颗粒近球形,粒径小于1μm。增强表面层与基体结合良好,其洛氏硬度达到59.3HRC;经三体磨损性能测试,复合材料抗磨损性能是高铬铸铁基体的1.2倍。

关键词:铸造烧结;(Ti,W)C;铁基复合材料;显微组织;耐磨性 中**图分类号**:TB333 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-8365(2021)08-0679-04

(Ti,W)C Surface Reinforced Iron Matrix Composites by Cast Sintering Technology

DONG Xiaorong^{1,2}, ZHENG Kaihong^{1,2}, WANG Juan^{1,2}, LUO Tiegang^{1,2}, WANG Haiyan^{1,2}

(1. Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Metal Strengthening and Toughening Technology and Application, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The reinforcement was prepared by sintering compact of mixed ferrotungsten, titanium, graphite, high- carbon chrome alloy, iron powders, and (Ti, W)C/Fe composite was synthesized by cast sintering technology. The microstructure of composite was analyzed by scanning electron microscopy and X- ray diffraction. The results showed that the reinforcement was consisted of α - Fe_xFe₃W₃C_x(Ti, W)C and a few of TiC. (Ti, W)C particles are spherical with the size below 1 μ m. The hardness of the reinforcement is 59.3 HRC. The three-body wear resisting property of the composite is 1.2 times of high-chromium cast-iron. Key words: cast sintering technology; (Ti, W)C; iron-based composites; microstructure; wear resisting property

在机械、电力、汽车、冶金等行业中,迫切需要能 承受高温、高速、腐蚀、磨损等恶劣条件的结构件,如 球磨机衬板,板锤锤头、发动机凸轮轴和切削刀头 等^[1-2]。高铬铸铁基耐磨复合材料含有较多高硬度 的 M₇C₃碳化物,具有优异的耐磨性、高温稳定性和 性价比,是制备耐磨部件的理想材料之一,近年来受 到学术界和企业的青睐。然而,常规铸造法生产的 高铬铸铁耐磨材料,铸态组织多为过饱和奥氏体和 珠光体,而且组织不均匀,粗大的初生碳化物导致材 料韧性偏低,不宜直接应用,同时,裂纹等缺陷的存 在导致废品率较高^[3-5]。

粉末冶金铸造烧结工艺通过结合增强颗粒弥散

强化的作用和原位反应合成技术能实现基体与增强体的良好复合,而且界面洁净,增强体尺寸细小,颗粒分布均匀的优点,利用铸造过程中高温铁水的热量,使粘贴在铸型上的压坯烧结致密化并发生高温化学反应,从而在铸件表面生成表面平整、厚度稳定的表面复合材料层,有效提高单一铁基体的硬度、强度和耐磨性,是制备高性能高铬铸铁基耐磨复合材料的新型手段^[6-9]。

TiC 具有高的硬度和熔点,在1 500~1 700 ℃, 钛粉可直接碳化生成碳化钛,且稳定性高,研究表 明,在高铬铸铁中加入一定量的钛,可以明显细化碳 化物^[8]。同时,添加钨元素合金化 TiC,可以改善粘 结相对 TiC 的润湿性(液相铁在1 500 ℃真空下对 TiC 的润湿角为41°,而1 490°真空下对 WC 的润湿 角为0°),并且在高铬铸铁中形成(Ti,W)C 增强组 织,有效提高材料的硬度和耐磨性^[10-14]。

本文作者在高铬基体中添加 Ti 和 W 作为组织 细化剂和基体增强颗粒,从原位合成机理出发,交叉 融合粉末冶金和铸造等技术,形成独特的铸造烧结 工艺,制备出(Ti,W)C 表面增强铁基复合材料,并 对获得的试样进行微观组织分析和抗磨性能测试。

收稿日期:2017-10-13

基金项目:广东省协同创新与平台环境建设专项(2014B050503007); 广州市产学研协同创新(201508010061);广东省科学院科 研基础条件建设专题(2016GDASPT-0320);广东省产学 研合作项目(2016B090918072);广东省科学院院属骨干科 研机构创新能力建设专项项目(2017GDASCX-0117)

作者简介:董晓蓉(1988—),女,云南武定人,硕士,工程师.主要从事 金属基复合材料方面的工作.电话:02061086187, Email:dongxiaorong0201@163.com

1 试验材料及方法

1.1 材料制备

铸造烧结法制备(Ti,W)C表面增强铁基复合 材料的制备工艺如图1。



图 1 (Ti,W)C 表面增强铁基复合材料的制备工艺 Fig. 1 preparation procedure of(Ti,W)C surface reinforced iron matrix composite

从图1中可知,(Ti,W)C表面增强铁基复合材料的制备主要分为2个阶段。第1阶段是采用粉末冶金工艺制备复合材料的增强坯体。增强坯体的化学成分如表1所示。原材料采用纯Ti粉、Ni粉、纯铁粉、高碳铬铁粉(含Cr67.6%)、钨铁粉(含W 53.3%)、石墨粉。金属粉末粒度为200~300目。

表1(Ti,W)C表面增强铁基复合材料增强坯体的 化学成分w(%)

Tab. 1 Chemical composition of the reinforcement of

(Ti,W)C/Fe compo	site
------------------	------

Ti	W	Ni	Cr	С	Fe
2.0	4.0	0.5	2.0	4.0	余量

各原料按表1的成分配比混合后,与酒精按质量比2:1的比例置于QM-3SP型行星式球磨机中进行球磨,球料比7:1,转速300 r/min,球磨时间24 h,置于353 K真空干燥箱中进行干燥,备用。然后,将混合均匀的粉末装入自制的橡胶模具中,采用KJYc-400型冷等静压机压制成型,压制压力180 MPa,保压时间5 min,压坯尺寸为 ϕ 28 mm×40 mm。最后,将耐磨层坯体放入ZRK-80型真空烧结炉中进行初步烧结,烧结工艺为:以5℃/min的升温速率加热到1200℃,保温1h。

第2阶段是(Ti,W)C表面增强铁基复合材料的 浇注成形。将第1阶段获得的增强坯体放入砂型中 固定,并进行高铬铸铁金属液重力浇注,金属浇注液 的主要成分见表2,浇注温度为1420~1450℃。

最后,对浇注成形的(Ti,W)C表面增强铁基复合材料进行热处理,热处理工艺为:以1.3 C/min的升温速率加热到650 C,保温1h,随后以1.4 C/min的升温速率加热到980 C,保温4h,空冷。

表 2 浇注金属液的化学成分 w(%) Tab. 2 Chemical composition of casting metal

Mo	Si	Mn	Cr	С	Fe
0.3	0.6	0.6	25.0	3.0	余量

1.2 试验方法

利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行物相分析, Leica DM IRM 型金相显微镜进行显微组织和界面观察, Joel JSM-820 型扫描电镜进行显微组织和磨损形貌分析。

采用 HR150-A 型洛氏硬度计进行宏观硬度测 试,取5点平均值;在 MMH-5 环块三体磨损试验机 上进行磨损试验,磨料为石英砂(显微硬度 800~ 1 200 HV,粒度 30~50 目),试验载荷2 kg,受载的 试样在磨料覆盖的退火 20#钢轨上作匀速圆周运动, 主轴转速 30 r/min,预磨时间为 10 min,每 120 min 对试样进行一次超声波清洗、干燥、称重,试验周期 为 600 min。通过与单一高铬铸铁试样进行质量损 失对比,来评价材料的抗磨损性能。

2 结果与讨论

2.1 复合层的相组成及显微组织

由图 1 可见,试样复合层的的相组成为α-Fe、 Fe₃W₃C、TiC 或(和)(Ti,W)C,基体以α-Fe形式存 在,表明在反应中生成了预想中的相,由于 TiC 和 (Ti,W)C 相结构相同,晶格常数相近,在 XRD 图谱 中(Ti,W)C 的衍射峰与 TiC 的衍射峰完全重合,因 此 XRD 谱不能区分他们,需要进一步分析。复合层 反应体系中碳原子在高温下与钛,钨原子形成碳化 物的化学反应式为:

$$Ti + C \rightarrow TiC$$
 (1)

$$W + C \rightarrow WC \tag{2}$$

经计算,两反应在1280℃时均能发生反应,本 工艺中复合层在浇注温度1420~1450℃条件下发 生反应,满足热力学条件。而由TiC-WC相图可以看 出,当温度低于1600℃,W与Ti质量比大于2.6时, Ti-W-C体系中会形成(Ti,W)C固溶体和余量WC, 本实验中W与Ti的质量比为3.9,因此有(Ti,W)C 固溶体,余量WC与铁化合形成Fe3W3C相。

图 3 为(Ti,W)C 表面增强铁基复合材料复合 层的 SEM 形貌,图中按颜色和形态可分为亮白色 区域 A、深灰色区域 B、灰白色区域 C、浅灰色区域 D、灰色颗粒 E 和黑色颗粒 F 共 6 个部分。复合材 料中区域 D 的体积分数占了 60% 以上,存在线条明 显的边界,边界处平均分散着粒径小于球形灰色颗 粒 E。



图 2 试样复合层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the composite layer of the sample

表3为试样复合层各区域的能谱分析结果,对 于碳元素,能谱只能给出定性分析,无法给出定量的 结果。由能谱分析可知,图2中亮白色区域A主要 元素为 Fe、W 和 C,其中 W、Fe 和 C 原子百分比约 为3:1,结合 XRD 分析可知 A 为第二相强化物 Fe3W3C;灰色颗粒 E 主要含 W、Ti、C,其 W、Ti 原子 百分比接近1:1,结合 XRD 可以确定为(Ti,W)/C, 其直径小干1 um:黑色颗粒 F 主要由 Ti 和 C 组成, 为 TiC 硬质相,分布比较稀少且分散,由其包围的浅 灰色区域 D 是含有(Ti,W)/C 的 α -Fe 基体;深灰 色区域 B 主要含有 Fe、Cr、C,结合 XRD 分析可以确 定为 α- Fe 基体: 灰白色区域 C 是区域 B 和 D 的之 间的元素过渡区域。



图 3 试样复合层的 SEM 形貌 Fig. 3 SEM image of the composite layer of the sample

表3各区域的化学成分w(%) Tab. 3 Composition of sample

Position	Fe	W	Cr	Ti	Ni	Si	С
Α	27.51	58.48	5.48	-	-	-	有峰值
В	90.26	-	3.08	1.05	_	-	有峰值
С	89.47	2.62	3.01	0.99	0.88	-	有峰值
D	86.21	18.93	0.54	0.99	- *	-	有峰值
Е	20.45	55.86	-	8.58	_	-	有峰值
F	2.60	8.59	2.38	78.63	-	1.81	有峰值

2.2 界面

基体与增强体之间的界面特性决定着铁基表面



耐磨复合材料的力学性能。图 4 是(Ti,W)C 表面 增强铁基复合材料复合层和基体的截面照片。



(a)宏观形貌 (b)微观形貌 图 4 (Ti, W)C 表面增强铁基复合材料复合层和基体的截面 Fig. 4 Interface between composite layer and iron matrix of (Ti,W)C surface reinforced iron based composite

如图 3(a),在宏观上,复合材料的高铬基体与 (Ti,W)C表面耐磨层之间存在清晰的分界限,两个 区域呈现出不同的颜色,但无可见缺陷;将界面处放 大观察后发现,复合层和基体之间没有孔洞、裂纹等 缺陷,组织和成分过渡平滑自然,界面结合很好,如 图 3(b),从过渡区到复合层,硬质相逐渐增多,分布

较为均匀,这是因为复合坯体内部在高温下进一步 发生自蔓延高温烧结,在此过程中,浇注的金属液与 增强坯体发生相互浸渗,形成很好的冶金结合。

2.3 复合材料的硬度和耐磨性

研究表明^[15-20],添加 TiC 颗粒可显著提高基体 的耐磨性。可见, TiC 在增强粉末冶金高速钢性能

上具有独特的优势。

从已制备的复合材料中线切割制取磨损面是 (Ti,W)C 增强的部分,测试其硬度为 59.3HRC,将 其与工程常用的热处理态 Cr26 高铬铸铁同时进行 三体磨损性能测试,比较二者的抗磨损性能。三体 磨损装置示意图及测试试样如图4。

磨损试验结果如图5所示。可以看出,伴随磨 损时间的延长,试样的磨损量都在增加,但(Ti,W) C 表面增强铁基复合材料的整体磨损量和质量损失 率都要低于热处理态 Cr26 高铬铸铁,说明其抗磨损 性能比单一高铬铸铁有所提高,经计算,其抗磨损性 能是单一高铬铸铁的1.2倍。



(1)采用铸造烧结法制备出(Ti,W)C表面增强 铁基复合材料,复合层中除了 α -Fe 基体相外,还有 (Ti,W)C、Fe3W3C、TiC 增强相,增强相在基体中分 布较为均匀。

(2) 浇注的金属液基体与复合坯体结合良好,界 面处无可见裂纹、缺陷,属于冶金结合扩散性界面。

(3)(Ti,W)C 表面增强铁基复合材料的复合层 硬度达到 59.3HRC, 经三体磨损性能测试, 复合材 料的抗磨损性能是单一 Cr26 高铬铸铁的 1.2 倍,复 合层的制备对单一高铬铸铁的抗磨性有提高效果。

参考文献:

- [1] 陈梦婷,石建军,陈国平.粉末冶金发展状况[J]. 粉末冶金工 业,2017,27(4):66-72.
- [2] 王镇全,张凯,王德国,赵波.钻杆接头耐磨带材料研究进展 [J]. 石油矿场机械,2016,45(2):94-98.
- [3] 胡小锋,闫德胜,喻传宏,等. 戎利建. Cr 对马氏体球墨铸铁磨

- 合材料的研究进展[J]. 热加工工艺, 2016, 45(12): 23-27.
- [8] 李凡国,于思荣.颗粒增强金属基复合材料界面的研究进展
- [10] 王静,伏思静,丁义超.(Ti,W)C 颗粒增强铁基表面复合材料
- [11] 张勇,王一三,郭伦. 粉末冶金原位合成(Ti,W)C 增强铁基复 合材料[J]. 机械工程材料, 2008(1):40-43.
- [12] 郭伦,王一三,王静,等. 粉末冶金原位制备(Ti,W)C/Fe 耐磨 覆层材料的研究[J]. 热加工工艺, 2007(15): 50-53.
- [13] 索忠源,邱克强,胡亚伦.原位自生 TiC 和(TiW)C 增强 Fe 基 复合材料的研究[J]. 辽宁工学院学报, 2003(4): 37-41.
- [14] 潘卫东,任英磊,才庆魁,等.原位自生TiC和(Ti,W)C增强Fe 基复合材料的研究[J]. 铸造,2004(4):276-279.
- [15] 吴钱林,孙扬善,薛烽,等. 原位 TiC 颗粒弥散强化普碳钢的磨损 性能[J].东南大学学报(自然科学版),2006(5):836-841.
- [16] 严有为,魏伯康,林汉同. 原位 TiC 颗粒增强灰铸铁复合材料的 组织及其摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报,2003(3):201-205.
- [17] 张发云,贺定勇,蒋建敏,等. 热处理对铁基 TiC 复合涂层的组 织及磨损性能的影响[J]. 中国表面工程, 2014, 27(3):81-85.
- [18] 张彪. TiC 耐磨复合材料设计及高温摩擦磨损性能研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2012.
- [19] 王玉林,刘咏,刘延斌,等. TiC 颗粒增强钛基复合材料的摩擦磨 损性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2011,16(2):272-278.
- [20] 王丽雪, 尹志娟. TiC Fe 复合材料涂层自蔓延工艺研究[J]. 黑龙江工程学院学报(自然科学版),2011,25(1):65-68.