DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.10.003

# 原位自生 NbC 陶瓷增强铁基复合材料研究

魏俊哲,白海强,许云华
(西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

**摘　要**:采用原位反应与两步法热处理结合方法,使铌丝提供的铌原子与灰口铸铁中石墨提供的碳原子发生原位自生反应,制备了 NbC 增强铁基复合材料。采用 XRD、SEM、TEM 等检测手段对复合材料的物相组成与组织结构进行分析,利用显微硬度计对复合材料进行硬度与显微压痕形貌及压痕裂纹分析。结果表明,通过原位反应成功制备了 NbC 增强铁基复合材料,该复合材料的主要物相组成为 α-Fe、Nb、NbC、G。NbC/Fe 陶瓷层的厚度约为 242 ± 3 μm,NbC/Fe 陶瓷层与 Nb 丝、铁基体之间呈现良好的冶金结合。NbC 陶瓷颗粒形貌为标准的立方体,NbC/Fe 陶瓷层的显微硬度是铁基体的 3~4 倍。

**关键词**:原位反应;铁基复合材料;NbC/Fe 陶瓷层;显微硬度
**中图分类号**:TB331　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)10-1035-04

## Study on In-situ NbC Ceramic Reinforced Iron Matrix Composites

WEI Junzhe, BAI Haiqiang, XU Yunhua
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract**: NbC reinforced iron matrix composite was prepared by in-situ reaction of niobium atoms supplied by niobium wire and carbon atoms supplied by graphite in gray cast iron. XRD, SEM, TEM and other detection methods were used to analyze the phase composition and structure of the composites, and the hardness, micro-indentation morphology and indentation crack of the composites were analyzed by means of microhardness tester. The results show that NbC reinforced iron matrix composites were successfully prepared by in-situ reaction. The main phase composition of the composites is α-Fe, Nb, NbC, G. The thickness of NbC/Fe ceramic layer is about 242 ±3 microns, which shows good metallurgical bonding between NbC/Fe ceramic layer, Nb wire and iron matrix. The morphology of NbC ceramic particles is a standard cube, and the microhardness of NbC/Fe ceramic layer is 3~4 times that of iron matrix.

**Key words**: in-situ reaction; iron matrix composites; NbC/Fe ceramic layer; microhardness

近年来,陶瓷增强金属基复合材料(MMCs)由于具有高硬度、高强度、良好的耐磨性和耐高温性等被广泛应用于汽车、航天航空、生物医学等领域中[1,2]。目前,报道的金属基体主要包括镍基[3]、铜基[4]、铝基[5]、钢铁基[6]等,其中,钢铁由于价格低廉、生产工艺简单、储量丰富等特点,得到了许多研究者的关注[7]。制备陶瓷增强钢铁基复合材料的方法有激光熔覆法[8]、等离子转移弧堆焊法[9]、真空烧结法[10,11]等。然而这些方法存在一些不足之处,如反应温度高、设备要求较高、界面结合性较差等问题。针对这些问题,一些科研学者提出了原位反应法制备陶瓷增强钢铁基复合材料,该方法制备的优点在于生产工艺简单、成本低、增强相与基体的界面结合性好,原位生成的颗粒较小[12]。

目前所报道的陶瓷增强相主要有碳化钛、碳化铌、碳化钽、碳化铬[6,12-14]等,其中,碳化铌(NbC)陶瓷颗粒具有高硬度、高熔点(约 3610 ℃)及化学稳定性,已经成为钢铁基复合材料的理想的增强相[15]。本文借用原位反应思想,以灰口铸铁与高纯 Nb 丝为原料,通过热处理原位制备出 NbC 增强铁基复合材料,并对该复合材料的物相组成、微观组织及显微硬度进行研究。

## 1　试验材料与方法

以高纯铌丝与灰口铸铁为原材料,其中,高纯铌丝尺寸为 $\phi$1.5 mm×8 mm,纯度为 99.9%,灰口铸铁尺寸为 10 mm×10 mm×8 mm,牌号为 HT300,化学成分 $w$(%)为:3.210 C、1.320 Si、1.050 Mn、0.240 Cr、0.077 P、0.045 S、0.014 Cu,94.044 Fe。

使用钻孔机在灰口铸铁的 10 mm×10mm 的表面上钻 $\phi$1.5 mm× 8 mm 的孔,将钻孔后的灰口铸铁

**收稿日期**:2019-07-07
**基金项目**:陕西省重点研发计划项目(2019TSLGY04-03)
**作者简介**:魏俊哲(1995-),陕西渭南人,硕士生.研究方向:铁基复合材料.电话:18829026206,
E-mail:wei_junzhe@163.com

与铌丝用 320 目的砂纸进行打磨，去除表面的氧化层，再将其置于酒精中超声清洗并烘干，并将铌丝插入灰口铸铁的孔内。再用石墨纸将其包裹置于石墨坩埚中。放入水平管式炉中，通氩气保护，本实验采用两步工艺制备，首先在 1 172 ℃下保温 15 min，再在 1 130 ℃下保温 6 h 后并随炉冷却。

通过 X 射线衍射（XRD，SmartLab，Rigaku，Japan）测定样品的相组成。工作电压 20 kV，电流 40 mA，使用单色 Cu Kα 辐射，2 θ 范围为 20°～90°，扫描速度 4 °/min，使用扫描电子显微镜（SEM，E-VO18，ZEISS，德国）观察试样的形貌研究。用场发射透射电子显微镜（TEM，JEM-3010，Japan）观察陶瓷颗粒的微观结构。用纤维硬度计（TUKON2100，China）进行显微硬度测试。

## 2　试验结果及讨论

### 2.1　NbC 增强铁基复合材料的物相分析

图 1 为 NbC 增强铁基复合材料的横截面的 XRD 结果。从 XRD 图谱中可以看出，该复合材料的物相有 NbC、α-Fe、Nb 和石墨 G。发现生成了新相 NbC，表明材料发生了原位反应。并未在 XRD 图谱中发现 $Nb_2C$ 相，有文献报道[16]，当 C 原子浓度充足时，Nb 原子与 C 原子趋于形成温度的 NbC。由于本实验采用灰口铸铁提供 C 源，C 原子浓度为 3.21 %，能够为 Nb+C=NbC 反应提供源源不断的 C 原子。由于本实验中 Nb 丝未反应完全，因此 XRD 结果中存在 Nb 相。

### 2.2　NbC 增强铁基复合材料的微观组织

对 NbC 增强铁基复合复合材料的微观组织形貌分析，如图 2 所示。图 2(a)为 NbC 增强铁基复合复合材料的宏观形貌，从图中可以看出，Nb 丝外部形成了致密的 NbC/Fe 陶瓷层圆环，两者形成了一种 Nb-NbC/Fe 核壳棒结构，最外围的区域为 Fe 基体，铁基体紧紧的包围着 Nb-NbC/Fe 核壳棒。NbC/Fe 环形厚度约为 242±3 μm。图 2(b)为图 2(a)中 A 区域的放大图，可以明显地看出 Nb 与 NbC/Fe

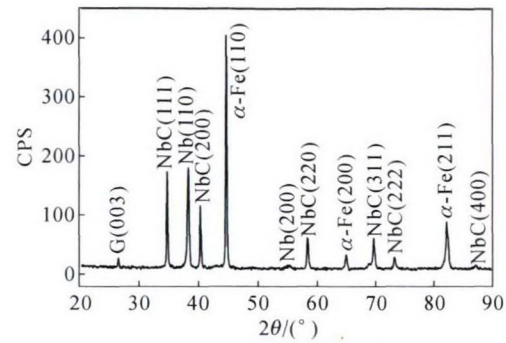



图 1 NbC 增强铁基复合材料的横截面的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of cross sections of NbC reinforced iron matrix composites

陶瓷层的界面结合非常良好，其主要原因在于铁基体中的 C 原子向 Nb 丝方向扩散，与 Nb 丝处的 Nb 原子原位反应生成 NbC 颗粒，NbC 颗粒呈原位内延生长，呈现出良好的冶金结合。NbC/Fe 陶瓷层与铁基体也展示出了良好的结合，并没有发现任何缺陷。图 2(c)为图 2(b)中 B 区域的放大图，浅灰色为 NbC 陶瓷，可以看出具有高的体积分数，能够很好的提高复合材料的硬度，黑色为 α-Fe 韧性相，存在于 NbC 陶瓷间隙中，为 NbC 陶瓷起到了金属粘合剂的作用[17]。从图中未发现任何的缺陷，表明 α-Fe 与 NbC 之间的润湿性较好。从尺寸上看，该复合材料所形成 NbC 颗粒为微米级，微米级的 NbC 可以显著地提高复合材料的硬度。

Nb 丝外围 NbC/Fe 陶瓷壳层的形成主要受到 C 原子扩散，热处理温度为 C 原子扩散提供了持续的扩散激活能，C 原子从铁基体中向 Nb 丝方向发生长程扩散，与 Nb 原子发生原位反应，趋于形成稳定的 NbC 晶核，当 C 原子不能及时提供 NbC 形核时，初始 NbC 颗粒就会进一步长大，尺寸将进一步增大，因此在图 2(c)中可以看出大小不一的 NbC 颗粒的存在。所制备的复合材料具有良好的界面得益于第一步工艺温度 1 172 ℃，主要在于该温度为 Fe-Nb-C 三元体系的共晶温度点[18]，且 Fe 在该温度处于液态，能够改善 NbC 与 Fe 的界面得到润湿性，使得 NbC/Fe 陶瓷层与 Fe 基体的界面具有良好的

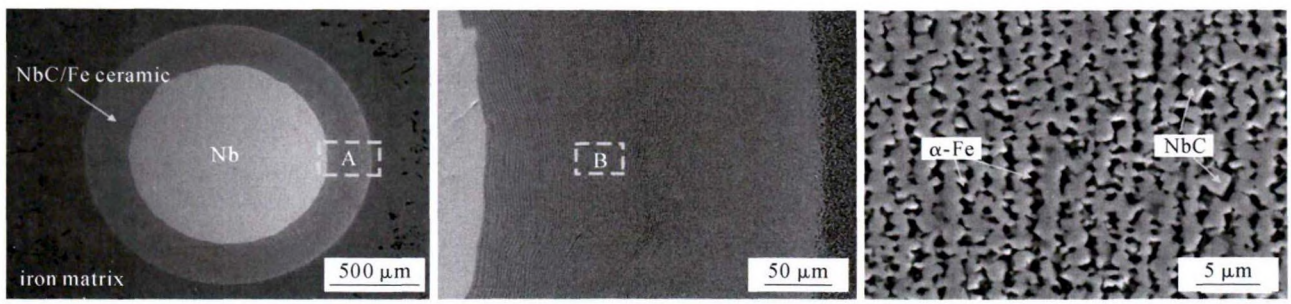



图 2 NbC 增强铁基复合材料的微观组织

Fig.2 The microstructure of NbC reinforced iron matrix composites

冶金结合，为形成致密的 NbC/Fe 陶瓷层提供一定的条件。因此，通过两步法热处理原位反应能够成功制备出界面良好且具有高体积分数 NbC 陶瓷的复合材料。

### 2.3 NbC 颗粒的组织分析

为了更好地表征 NbC 颗粒的形貌，使用化学萃取法对复合材料生成的 NbC 颗粒进行了提取，如图 3 所示。图 3(a)显示了最终长大的 NbC 颗粒的形貌，可以明显看出，NbC 颗粒呈现出标准的立方体结构，其形貌受到了生长环境与自身性质的影响。图 3 (b) 为相应的选区电子衍射图案，衍射斑显示为 NbC 为面心立方结构(fcc)，晶面指数与图 1 中 XRD 结果确定的 NbC 结构具有很好的吻合性。图 3(c)为该 NbC 颗粒的高分辨衍射条纹，NbC 的晶格间距约为 2.2 Å，对应于 NbC 的(200)面。这些结果都充分证明了通过原位反应生成了 NbC 颗粒。

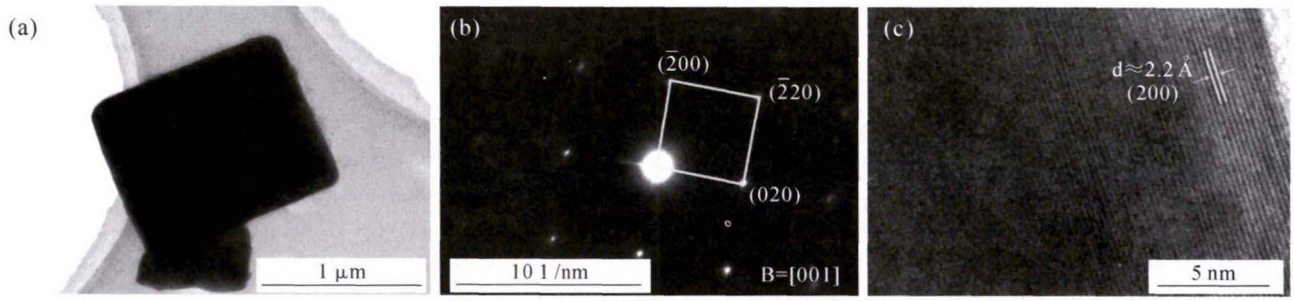



图 3 NbC 颗粒的高分辨透射电镜照片

Fig.3 TEM images of NbC particles

### 2.4 NbC 增强铁基复合材料的显微硬度分析

对 NbC 增强铁基复合复合材料进行了显微硬度试验。显微硬度值分布如图 4 所示，从图中可以看出，NbC 增强铁基复合复合材料的 NbC/Fe 陶瓷层区域的显微硬度值最高为 1 178 HV，Nb 丝区域的显微硬度值为 183 HV，铁基体区域的显微硬度平均为 346 HV，可以看出 NbC/Fe 陶瓷层区域的硬度是铁基体区域的 3~4 倍，可见，高体积分数的 NbC 陶瓷颗粒明显地提高了复合材料的硬度。本实验所测NbC/Fe 陶瓷层的硬度低于 NbC 陶瓷的理论硬度[15]，主要原因在于 NbC/Fe 陶瓷层存在 α-Fe，韧性相的 α-Fe 降低了陶瓷层的硬度，但同时，也能为 NbC/Fe 陶瓷层增加一定的韧性，为材料断裂韧性做出贡献。

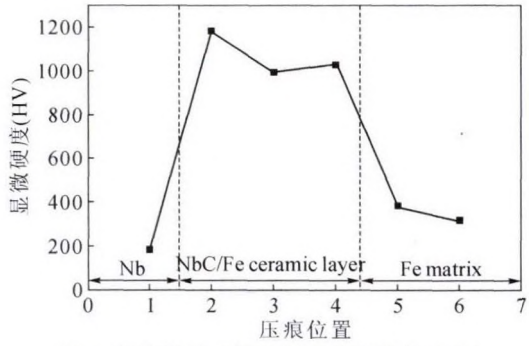



图 4 复合材料不同区域显微硬度的变化

Fig.4 Microhardness distribution in different area of composites

复合材料受到金刚石压头垂直压应力时，压痕尖端处产生了大量的应力，造成了裂纹的萌生，应力进一步增大，从而裂纹得到扩展。为了研究复合材料的裂纹扩展行为，对 NbC/Fe 陶瓷层的显微压痕进行了观察，如图 5 所示。图 5(a)中可以看出裂纹在传播过程中，遇到高韧性的 Nb 丝时出现停止，该处吸收大量的能量，起到了增韧作用。同时，裂纹经过韧性的 α-Fe 相时，这就使得裂纹进一步扩展所需的能量远远超过形成新裂纹表面所需的表面能。同时裂纹的应力集中得以部分的消除，抑制了裂纹扩展所需能量，相应的提高了材料的抗断裂能力。图 5(b)中可以明显看出存在穿晶断裂与沿晶断裂。高硬度的 NbC 颗粒可以承受更高的应力，高应力集中会导致 NbC 颗粒开裂，从而造成穿晶断裂。当裂缝沿着晶界传播时，会导致沿晶断裂的产生。与穿晶断裂相

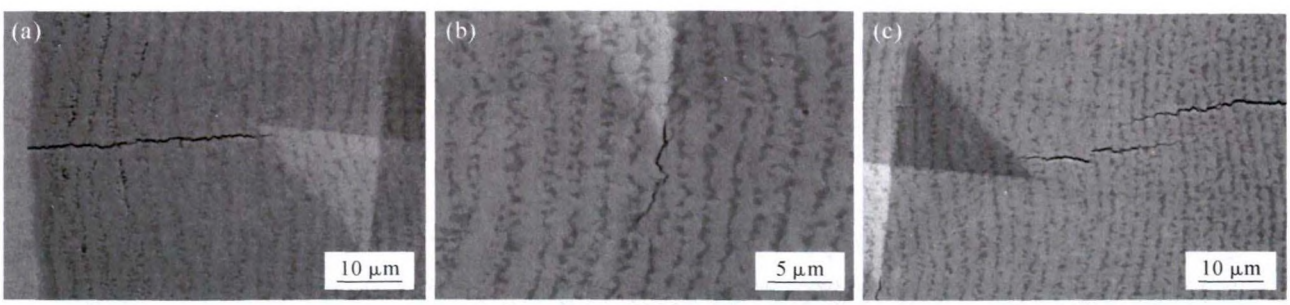



图 5 压痕裂纹的扫描照片

Fig.5 SEM images of indentation crack

比，沿晶断裂能够较好的提高材料的韧性[19]。5(c)中裂纹在传播中，发现了裂纹桥接现象。裂纹桥接可以增加裂纹扩展长度，增加裂纹带的面积，导致能量的消耗，从而降低了裂纹扩展的驱动力，起到了抗裂纹扩展的关键作用[20]。因此，高韧性 Nb 丝、韧性相 α-Fe、裂纹桥接机制能够改善材料的断裂韧性。

## 3 结论

(1)所制备的 NbC 增强铁基复合材料的物相为 α-Fe、Nb、NbC 和 G。

(2)该复合材料由高硬度的 NbC/Fe 陶瓷层、高韧性 Nb 丝与铁基体组成。NbC/Fe 陶瓷层的厚度约为 242±3 μm，NbC/Fe 陶瓷层与 Nb 丝、铁基体之间呈现良好的冶金结合。长大后的 NbC 颗粒最终形貌为标准的立方体。

(3)NbC/Fe 陶瓷层的显微硬度是铁基体的 3~4 倍。穿晶断裂与沿晶断裂为 NbC/Fe 陶瓷层的主要断裂方式，Nb 与 α-Fe 在 NbC/Fe 陶瓷层裂纹扩展中能够提高韧性。

**参考文献：**


[1] Hu Y, Cong W. A review on laser deposition-additive manufacturing of ceramics and ceramic reinforced metal matrix composites [J]. Ceramics International, 2018. 44(20): 599-612.

[2] Imbaby M F, Jiang K. Fabrication of free standing 316-L stainless steel-$Al_2O_3$ composite micro machine parts by soft moulding [J]. Acta Materialia, 2009, 57(16): 4751-4757.

[3] León-Patiño C A, Braulio-Sánchez M, Aguilar-Reyes E A, et al. Dry sliding wear behavior of infiltrated particulate reinforced Ni/TiC composites[J]. Wear, 2019, 426: 989-995.

[4] Li Y, Hou C, Lu H, et al. WC strengthened W-Cu nanocomposite powder synthesized by in-situ reactions[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 79: 154-157.

[5] Sazgar A, Movahhedy M R, Mahnama M, et al. Development of a molecular dynamic based cohesive zone model for prediction of an equivalent material behavior for Al/$Al_2O_3$ composite [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 679: 116-122.

[6] Lee Y H, Ko S, Park H, et al. Effect of TiC particle size on high temperature oxidation behavior of TiC reinforced stainless steel[J]. Applied Surface Science, 2019, 480: 951-955.

[7] 高跃岗，姚秀荣，刘兆晶，等. 国外铁基复合材料的发展及应用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2006, 29(4): 431-436.

[8] Cao Y, Ren H, Hu C, et al. In-situ formation behavior of NbC-reinforced Fe-based laser cladding coatings[J]. Materials Letters, 2015, 147: 61-63.

[9] Higashigawa Y, Kohara T, Morita M, et al. Estimation of roles of matrix and NbC particles dispersed in surface layer of tool by PTA welding[J]. Procedia Engineering, 2014, 81: 1927-1932.

[10] Huang K T, Chang S H, Hsieh P C. Microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of NbC modified AISI 440C stainless steel by vacuum sintering and heat treatments [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 712: 760-767.

[11] Chang S H, Yeh P T, Huang K T. Microstructures, mechanical properties and corrosion behaviors of NbC added to Vanadis 4 tool steel via vacuum sintering and heat treatments [J]. Vacuum, 2017, 142: 123-130.

[12] Li Q, Lei Y, Fu H. Laser cladding in-situ NbC particle reinforced Fe-based composite coatings with rare earth oxide addition[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 239: 102-107.

[13] Zhao Z, Hui P, Liu F, et al. Fabrication of TaC coating on tantalum by interstitial carburization [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019.

[14] Ye F, Hojamberdiev M, Xu Y, et al. (Fe, Cr) 7C3/Fe surface gradient composite: Microstructure, microhardness, and wear resistance [J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 147(3): 823-830.

[15] Yang L X, Zhang H L, Wang Y, et al. A novel and simple method for large-scale synthesis of nanosized NbC powder by disproportionation reaction in molten salt [J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 3791-3796.

[16] Zhou D Q, Zhao W X, Mao H H, et al. Precipitate characteristics and their effects on the high-temperature creep resistance of alumina-forming austenitic stainless steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 622: 91-100.

[17] Hadian A, Zamani C, Clemens F J. Effect of sintering temperature on microstructural evolution of M48 high speed tool steel bonded NbC matrix cemented carbides sintered in inert atmosphere[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 74: 20-27.

[18] Zhong L, Xu Y, Liu X, et al. Study on NbC particulate-reinforced iron matrix composite produced in situ [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(8): 2814-2819.

[19] Han Y, Lin C, Han X, et al. Fabrication, interfacial characterization and mechanical properties of continuous $Al_2O_3$ ceramic fiber reinforced Ti/Al3Ti metal-intermetallic laminated (CCFR-MIL) composite [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 688: 338-345.

[20] Zhou W, Xiong J, Wan W, et al. The effect of NbC on mechanical properties and fracture behavior of WC-10Co cemented carbides [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 50: 72-78.


欢迎到当地邮政局(所)订阅 2020 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号：52-64　国外发行号：M855　国内定价：25 元/本　海外定价：25 美元/本