DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.08.007

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、Fe_3W_3C、(Ti,W)C和少量TiC;硬质相(Ti,W)C颗粒近球形,粒径小于1 μm。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、Fe_3W_3C、(Ti,W)C and a few of TiC. (Ti,W)C particles are spherical with the size below 1 μm. 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M_7C_3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。

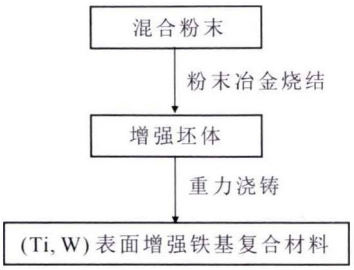


图 1 (Ti,W)C 表面增强铁基复合材料的制备工艺

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 ofthe reinforcement of (Ti,W)C/Fe composite

Ti	W	Ni	Cr	C	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 ϕ28 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 1 200 ℃,保温 1 h。

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 1 420 ~ 1 450 ℃。

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 ℃/min 的升温速率加热到 650 ℃,保温 1 h,随后以 1.4 ℃/min 的升温速率加热到 980 ℃,保温 4 h,空冷。

表 2 浇注金属液的化学成分 w(%)

Tab. 2 Chemical composition ofcasting metal

Mo	Si	Mn	Cr	C	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、Fe_3W_3C、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:

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

$$W + C \rightarrow WC \quad (2)$$

经计算,两反应在 1 280 ℃时均能发生反应,本工艺中复合层在浇注温度 1 420 ~ 1 450 ℃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 1 600 ℃,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。

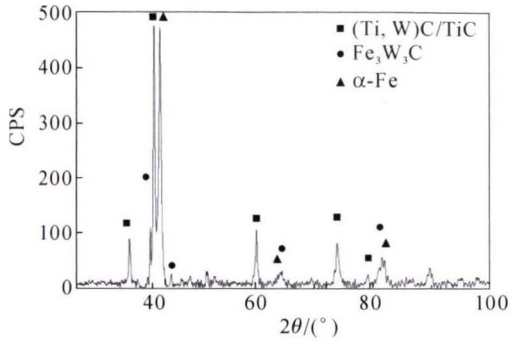


图2 试样复合层的XRD谱

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，其直径小于1 μm；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。

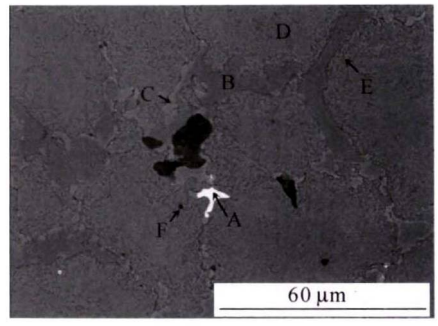


图3 试样复合层的SEM形貌

Fig. 3 SEM image of the composite layer of the sample

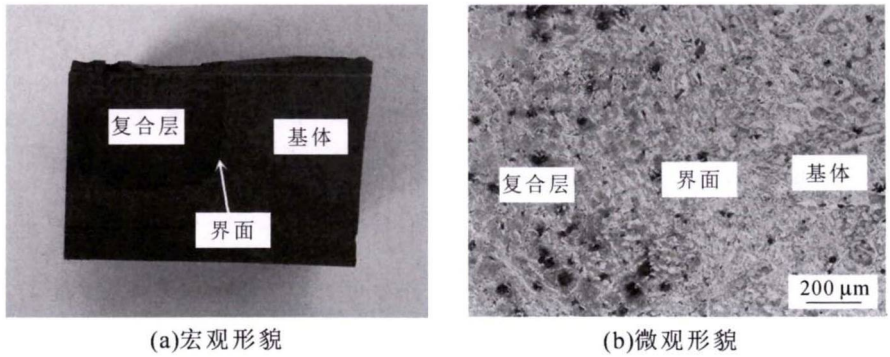
表3 各区域的化学成分 w(%)

Tab. 3 Composition of sample

Position	Fe	W	Cr	Ti	Ni	Si	C
A	27.51	58.48	5.48	–	–	–	有峰值
B	90.26	–	3.08	1.05	–	–	有峰值
C	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
E	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。

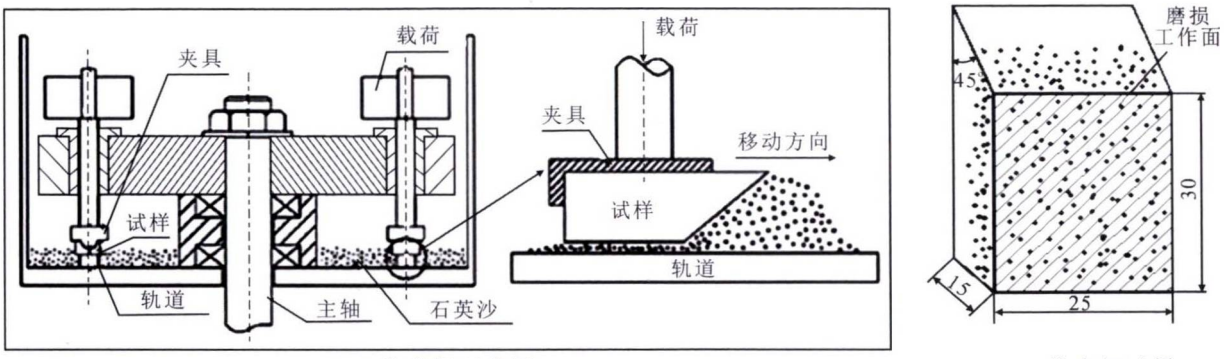
2.3 复合材料的硬度和耐磨性

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。



(a)三体磨损示意图　(b)三体磨损试样

图 5 三体磨损装置示意图及测试试样

Fig. 5 Schematic three - body abrasion wear and the test sample

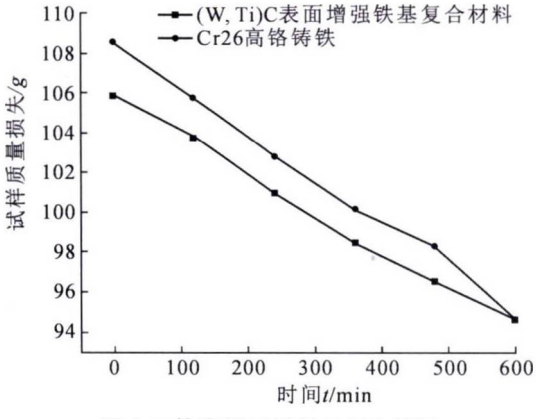


图 6 三体磨损试样质量损失情况

Fig. 6 The mass loss of test samples

3 结论

(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球组织和性能的影响[J]. 铸造,2017,66(6):598-602.

[4] 史磊,张凤营. 热处理工艺对 Cr26 型高铬铸铁组织和性能的影响[J]. 铸造,2017,66(4):408-410,417.

[5] 毛双亮,水恒勇,陈闪闪,等. Cr26 型高铬铸铁组织性能及其热处理工艺[J]. 铸造技术,2011,32(9):1230-1233.

[6] 耿林,范国华. 金属基复合材料的构型强韧化研究进展[J]. 中国材料进展,2016,35(9):686-693,701.

[7] 董晓蓉,郑开宏,王娟,等. 粉末冶金法制备颗粒增强铁基耐磨复合材料的研究进展[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[J]. 金属材料与冶金工程,2015,43(1):3-7.

[9] 孙凯,付拴拴,唐光东,等. 高铬铸铁的研究现状[J]. 热加工工艺,2012,41(12):53-55.

[10] 王静,伏思静,丁义超. (Ti,W)C 颗粒增强铁基表面复合材料微观组织的研究[J]. 热加工工艺,2012,41(6):76-78.

[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.