

成分参数对原位反应合成 TiC/ Cr18Ni8 钢结硬质合金的影响

Influence of Composition Parameters on *In situ* Reactive Synthesis of TiC/ Cr18Ni8 Steel Bonded Carbides

宋桂香¹, 刘均海², 黄继华¹, 张建纲¹

(1 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2 威海职业学院, 山东 威海 264200)

SONG Gui-xiang¹, LIU Jun-hai², HUANG Ji-hua¹,

ZHANG Jian-gang¹ (1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Weihai college, Weihai 264200, Shandong, China)

摘要: 以钛铁粉、铬铁粉、铁粉、胶体石墨等为原料, 原位反应合成了 TiC/ 不锈钢钢结硬质合金, 并用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射等测试方法对所制备的试样进行了组织结构分析。主要研究了成分参数硬质相 TiC 含量和 C/Ti 原子比对原位反应合成 TiC/ Cr18Ni8 钢结硬质合金的影响。研究表明: 钢结硬质合金主要相组成为 TiC+ Fe-Cr-Ni 固熔体, TiC 颗粒较细小, 形状较规则, 最大约 2~3 μm , 大部分在 1 μm 以下, 随理论硬质相 TiC 含量的增加, 钢结硬质合金的孔隙度增加, 密度降低, TiC 颗粒长大。C/Ti 原子比为 0.9 的钢结硬质合金比 C/Ti 原子比为 1.0 的钢结硬质合金的密度更高, 所原位反应合成的 TiC 颗粒的尺寸更小、数量更多, 而且分布更均匀。

关键词: 钢结硬质合金; 原位反应合成; TiC; C/Ti 原子比

中图分类号: TG125.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2005) 06-0020-04

Abstract: TiC/ stainless steel-bonded-carbides was *in situ* synthesized by vacuum sintering the compacts of mixed ferrotitanium, ferrochromium, iron and carbon powders, etc. The microstructure of the steel bonded carbides was analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and EDS. The results show that TiC particles are fine and the particle sizes are mostly less than 1 μm . With the increasing of drafted amount of the hard phase TiC, the porosity of steel bonded carbides and the size of TiC particles increased, but the density and hardness of steel bonded carbides decreased. The steel-bonded-carbides which drafted C/Ti atomic ratio is 0.9 has higher density and hardness, better refinement and much uniform of TiC particles than those that drafted C/Ti atomic ratio 1.0.

Key words: steel bonded carbide; *in situ* reactive synthesis; TiC; C/Ti atomic ratio

钢结硬质合金是以钢为粘结剂, 以碳化物为硬质相, 采用粉末冶金方法制备的一种介于工具钢和普通硬质合金之间的铁基复合材料, 该材料不仅具有高硬度、高耐磨性, 还具有比硬质合金更优越的韧性、冷热加工性和可焊性。自 20 世纪 60 年代起, 世界上许多国家如德国、荷兰、前苏联、英国、法国、日本等纷纷在本领域开展研究, 特别是在 80 年代后期, 由于硬质合金粘结相钴的稀缺, 更加速了对钢结硬质合金的研究, 钢结硬质合金的硬质相种类从最初的碳化钛和碳化钨发展到许多新种类, 如 WC, WC-TiC, TiN, TiCN, TiB₂, MoFeB₂ 等等。钢结硬质合金在工艺制备上具有很大的灵活性, 可以根据不同应用领域的需

要, 通过选择不同钢种或铁基合金作粘结相或调节钢粘结相的成分以及采用适当的硬质相及其含量来制备所需性能的钢结硬质合金, 因此, 该材料已广泛应用在模具领域中, 而且在无线电电子工业、计算机、原子能、火箭、航海、航空、航天等领域中也作为耐磨构件而得到了广泛的应用^[1,2]。不锈钢钢结硬质合金具有耐高温、抗氧化等性能, 在冶金、能源、化工等高温环境具有重要的应用价值。

目前, 制备 TiC 钢结硬质合金的方法主要是粉末冶金液相烧结法。液相烧结法可以根据实际需要选择适当的粘结相并能在较大范围内调整硬质相的含量, 但由于硬质相通常以外加方式引入, 原材料成

本高、颗粒粗大、与粘结相的润湿性不良 (如硬质相碳化钛)、界面易受污染,因此通过液相烧结法制备的钢结硬质合金具有孔隙率高,性能低,成本高等缺点,对于要求较高的应用场合往往需经过锻造或热等静压处理,材料的性价比进一步降低。

本研究以价格低廉的钛铁粉、铬铁粉、铁粉、胶体石墨等为原料,将原位合成技术与液相烧结技术相结合,制备了硬质相 TiC 含量 (质量分数,下同) 分别为 35%, 50% 和 65% 的 TiC/ 不锈钢 Cr18Ni8 钢结硬质合金,着重分析了不同硬质相 TiC 含量和不同 C/Ti 原子比对钢结硬质合金组织结构和烧结行为的影响。

1 实验材料及方法

实验所用原材料为 47% 和 65% 的工业钛铁粉、铁粉、铬铁粉、硼铁粉、钼粉和胶体石墨等,其品质参数见表 1。

在 Fe-C-Ti 体系中,当碳与钛的含量达到 70% 以上时,可能发生“热爆”^[3]。为防止发生“热爆”,并

考虑到实际应用需要,本研究设计原位反应合成 TiC 含量为 35%, 50%, 并在所设计 TiC 含量为 50% 的基础上又外加部分 TiC 颗粒,使 TiC 含量达到 65%。根据已有的研究^[4,5],在 Fe-C-Ti 体系中,当 0.5 C/Ti 原子比 1.0 时,最终能够合成 TiC 相;本研究所选取的粘结相为不锈钢,本实验选择的 C/Ti (原子比) 为 0.9 和 1.0。

表 2 是试样原料组成配比,按表 2 的成分设计,如果试样中的碳与钛全部反应合成碳化钛,则碳化钛含量分别为 35%, 50% 和 65%, 粘结相与不锈钢 Cr18Ni8 的成分接近。

材料的制备过程如下:将钛铁粉、铬铁粉、硼铁粉湿磨 24h 后烘干,再按表 2 所示的比例进行混粉,然后在 3.8×10^6 Pa 压力下压制成圆柱体,最后在真空条件下进行烧结。烧结工艺为:加热速度 10 /min, 烧结温度分别是 1400, 1450, 1500 , 烧结时间为 30min, 烧结后随炉冷却到室温。采用 X 射线衍射分析试样的相组成,扫描电子显微镜 (SEM) 观察其组织结构、烧结行为。

表 1 原料粉末品质参数 (质量分数/%)

Table 1 Quality parameters of raw material powder (mass fraction/%)

Element	Ti	Cr	B	Al	Mn	Si	C	P	S	Cu	Fe
Ferrotitanium powder 47	47.0	—	—	1.72	1.9	0.2	0.2	0.096	0.02	0.1	Bal
Ferrochromium powder	—	70.05	—	—	—	0.33	0.085	0.02	0.03	—	Bal
Ferroboron powder	—	—	18.64	0.6	—	2.45	0.64	0.053	0.003	—	Bal
Iron powder	Percentage purity: 99.0%, mesh size< 150 m										
Carbon powder	Content of C: 99.5%										
Nickel powder	Percentage purity> 99.0%, mesh size 2.3 m										

表 2 试样原料组成配比 (质量分数/%)

Table 2 The raw material mixture ratio of samples (mass fraction/%)

Serial number	TiC	C/Ti atom ratio	Carbon powder	Ferrotitanium powder 47	Ferrochromium powder	Nickel powder	Titanium powder	Iron powder	Applied TiC
11	35	1.0	6.9	59.6	16.7	5.2	—	11.5	—
12	50	1.0	9.8	62.5	12.9	4	10.6	0	—
13	65	1.0	5.9	37.5	7.72	2.4	6.37	0	40
14	35	0.9	6.5	60.5	16.7	5.2	—	11	—

2 实验结果和讨论

图 1 是试样 11 (Cr18Ni8, C/Ti= 1%, 35%) 在烧结温度分别为 1400 和 1550 、烧结时间 30min

烧结条件下的 X 射线图谱。从图 1 看出,试样 11 在 1400 与在 1550 的 X 射线图谱几乎一样,其相组成主要是 TiC 相与 Fe-Cr-Ni 固溶体。另外,在图谱中没有发现单质原材料成分,因此可以确定,在温度为

1400 时原材料已经反应较完全。事实上, 在 Fe-Ti-C 三元系中, 在温度 1300 到 1400 下, 合成 TiC 的自由能(G°)要比合成 Fe_3C , Fe_2Ti 的自由能(G°)低的多, 在 $C/Ti=0.92\sim1$ 内能够得到平衡相 $Fe/TiC^{[6-8]}$ 。

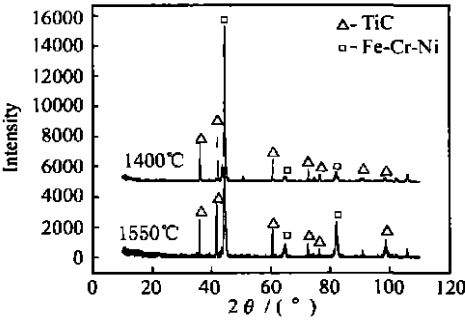


图 1 试样 11 不同温度下的 X 射线图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of sample 11 at different temperatures

图 2 是试样 11 ($Cr18Ni8$, $C/Ti=1\%$, 35%) 在烧结时间 30min, 烧结温度为 1500 烧结条件下的 SEM 照片 (背散射)。从图 2 可以看到, 四种烧结温度试样的显微组织均由三种特征相组成: 大量的灰色颗粒 (B)、白色基体相 (C) 和少量的黑色颗粒 (A)。表 3 是图 2 中所标区域的能谱分析。由表 3 可知, 灰

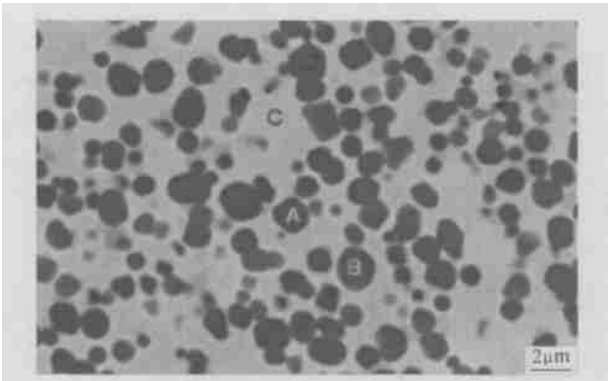


图 2 试样 11 的背散射相

Fig. 2 Backscattering electron images of the sample 11

色细小颗粒 (B) 中 Ti 含量为 93.98%, Cr 只有 1.95%, Fe 为 3.07%, 结合图 1 试样 1 的 X 射线图谱可确定这些灰色颗粒为 TiC 颗粒。白色基体相 (C) 中 Ti 含量为 1.83%, Cr 为 12.35%, Fe 为 73.83%, Ni 为 8.21%, 还含有少量的 Al 和 Si, 为 Fe-Cr-Ni 固溶体, 其成分与所模拟的 $Cr18Ni8$ 不锈钢接近。黑色颗粒 (A) 主要含铝和氧, 其含量分别为 48.98%, 51.02%, 应为 Al_2O_3 颗粒。因为原材料成分中的铝比较少, 所以组织中这种颗粒比较少。从图中可以看出,

TiC 颗粒形状规则, 分布较均匀, 大部分在 $1\mu m$ 以下, 最大约为 $3\mu m$ 。

图3是硬质相TiC 含量分别为35% , 50% 和 65%

表 3 图 2 中所标区域的能谱分析 (质量分数/%)

Table 3 Energy spectrum analysis of the marked area in fig. 2 (mass fraction/%)

Zone	Ti	Cr	Fe	Al	O	Si	Ni
A	-	-	-	48.98	51.02	-	-
B	93.98	1.95	3.07	-	-	-	-
C	1.83	12.35	73.83	1.7	-	1.07	8.21

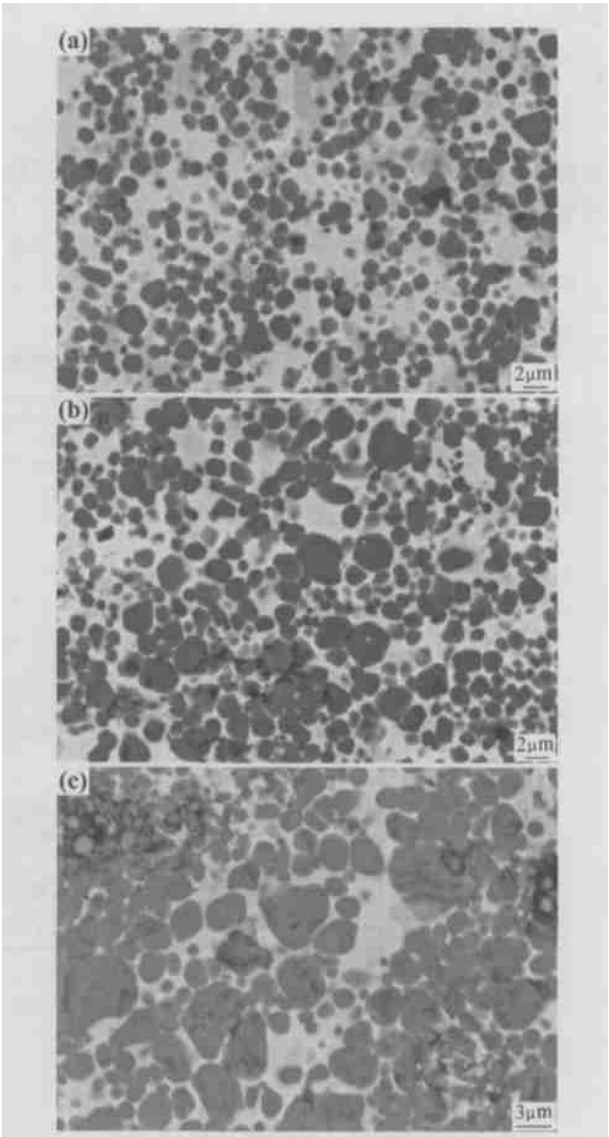


图 3 TiC/ $Cr18Ni8$ 钢结硬质合金硬质相 TiC 含量不同的背散射相 (烧结温度 1450 , 时间 30min)
(a) 试样 11 (35%); (b) 试样 12 (50%); (c) 试样 13 (65%)
Fig. 3 Backscattering electron images of samples with different drafted amount of hard phase
(a) sample 11 (35%); (b) sample 12 (50%); (c) sample 13 (65%)

的 TiC / Cr18Ni8 钢结硬质合金在烧结温度 1450 、烧结时间为 30min 烧结条件下的 SEM 照片 (背散射)。如图 3 所示, 试样 12 比试样 11 的 TiC 颗粒尺寸大、数量多, 而且团聚现象也严重, 试样 13 比试样 12 的 TiC 颗粒尺寸大, 团聚现象也更严重, 这说明 TiC 颗粒随理论 TiC 含量的增加而长大更厉害, 且团聚现象也逐渐严重, 外加的 TiC 颗粒在出现液相的条件下起着晶核的作用, 液相中的 [Ti] 会在外加 TiC 颗粒的基础上继续长大, 致使 TiC 颗粒长大严重, 团聚现象也更严重。

图 4 是试样 11 (C/Ti= 1%, 35%)、试样 12 (C/

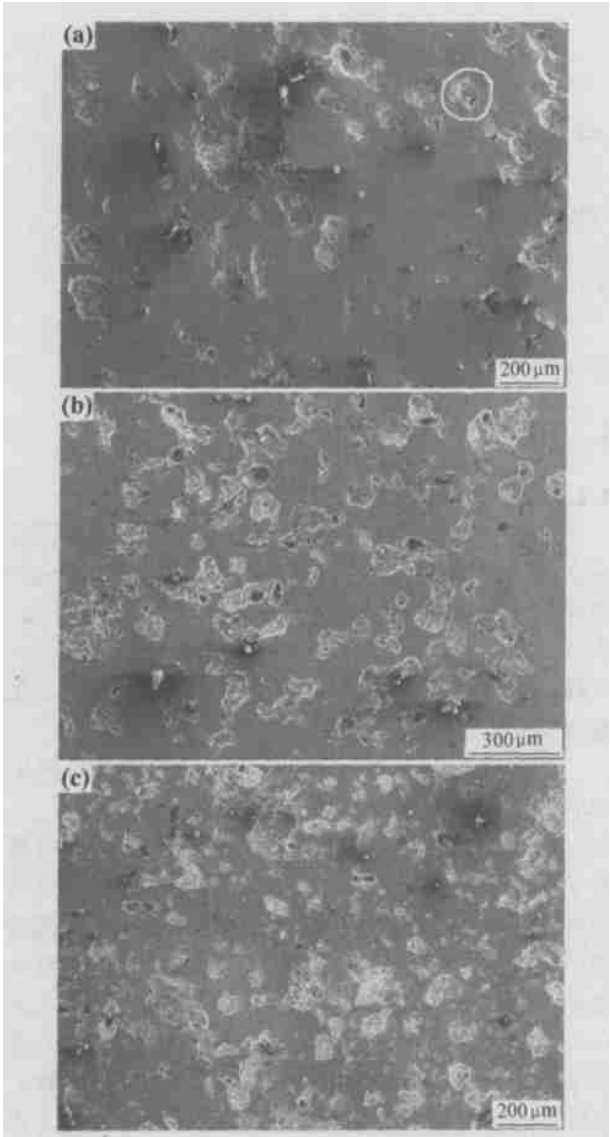


图 4 TiC / Cr18Ni8 钢结硬质合金硬质相含量不同的二次电子相 (烧结温度 1400 , 时间 30min)
(a) 试样 11 (35%); (b) 试样 12 (50%); (c) 试样 13 (65%)

Fig. 4 Secondary electron image of samples with different drafted amount of hard phase
(a) sample 11 (35%); (b) sample 12 (50%);
(c) sample 13 (65%)

Ti= 1%, 50%) 与试样 13 (C/Ti= 1%, 65%) 在烧结温度为 1400 , 烧结时间为 30min 烧结条件下的 SEM 照片 (二次电子相)。由图 4 可知, 在烧结温度为 1400 、烧结时间为 30min 烧结条件下, TiC / Cr18Ni8 钢结硬质合金随着硬质相 TiC 含量的增加而致密度降低, 这是因为随着理论硬质相含量的增加, 钢结硬质合金中的粘结相含量减少, 在相同烧结条件下, 填充到试样孔隙中的液相减少, 以至于试样中的孔隙度随硬质相含量增加而增加。

图 5, 6 是 C/Ti 原子比分别为 0.9, 1.0 的 TiC / Cr18Ni8 钢结硬质合金在烧结时间 30min, 烧结温度 1400 烧结条件下的 SEM 照片。如图所示, TiC / Cr18Ni8 钢结硬质合金在 C/Ti= 0.9 时比 C/Ti= 1.0 时所合成的 TiC 颗粒平均尺寸小, 孔隙度小。

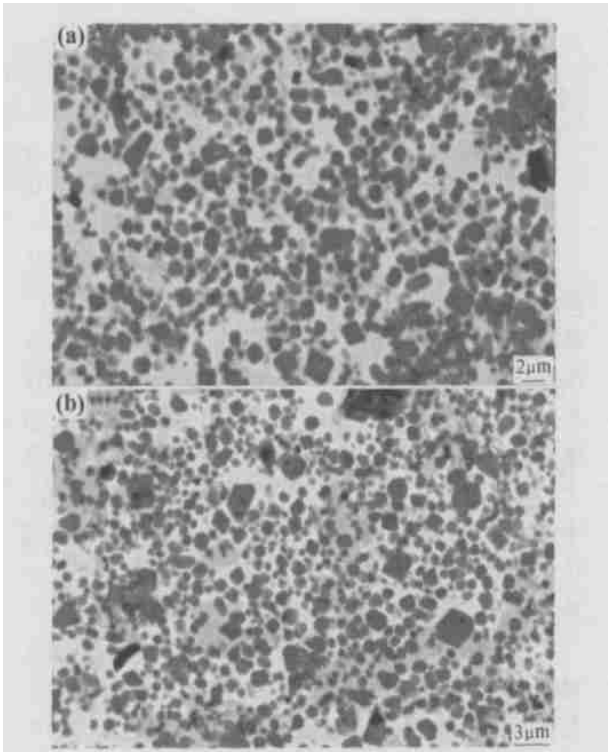


图 5 TiC / Cr18Ni8 钢结硬质合金 C/Ti 原子比不同的背散射相
Fig. 5 Backscattering electron images of samples with different C / Ti atomic ratios
(a) C / Ti = 1.0; (b) C / Ti = 0.9

3 结论

- (1) 以钛铁粉、铬铁粉、硼铁粉、镍粉、铁粉和胶体石墨等为原料, 原位反应合成了 TiC / 不锈钢 Cr18Ni8 钢结硬质合金。
- (2) 钢结硬质合金主要相组成为 TiC + Fe-Cr-Ni 固溶体, TiC 颗粒较为细小, 形状较为规则, 最大约 3 μm, 大部分在 1 μm 以下。

生少量氧化膜剥落,失重最少。而且也因后期剥落失重量小于因淬水时氧化膜剥落引起的高温下的氧化增量,后期循环剥落曲线呈上升趋势。因而具有最佳的抗剥落性能。

4 结论

(1) 随扩散温度升高和时间延长,扩散层孔洞不断增加,次外层和过渡层之间孔洞逐步聚集连接成波浪线状孔洞带,使扩散层在高温下产生了内氧化。

(2) 当扩散工艺为 $900^{\circ}\text{C} \times 6\text{h}$ 时,经 $800^{\circ}\text{C} \times 200\text{h}$ 的高温氧化后,次外层和过渡层之间的波浪线状孔洞带聚集连接成了线状裂纹。

(3) 渗铝钢的抗循环氧化和剥落性能不仅与扩散层组织和表面的氧化速度有关,而且与扩散层的空洞和内氧化有关。

(4) 在 $900^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ 的扩散工艺下,渗铝钢具有最佳的抗循环氧化和剥落性能,是最佳的扩散工艺参数。

参考文献

- [1] 郑毅然,高文禄.热浸镀铝钢材的应用与发展[J].腐蚀科学与防护技术,1999,11(3):179-184.
- [2] 李国喜,郑毅然,昌霞.热浸镀铝钢扩散工艺参数的确定[J].中国腐蚀与防护学报,2002,22(2):121-123.
- [3] ASTM A 676-72 (reapproved 1980), Standard specification for hot-dipped aluminum coatings on ferrous articles [S].
- [4] JISH 8642-1995, Hot dip aluminized coatings on ferrous products [S].
- [5] XIA Yuan, YU Sheng-xue, YAO Mei, et al. Effect of diffusion on coating microstructure and oxidation resistance of aluminizing steel [J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2001, 11(6): 817-821.
- [6] 武汉材料保护研究所.钢铁化学热处理金相图谱[M].北京:机械工业出版社,1980.
- [7] BIRKS N. Introduction to high temperature oxidation of metals [M]. London: Edward Arnold Publishers Ltd, 1983.

基金项目:河南省重点攻关项目(0423023500);河南省高校杰出人才创新工程项目(2001KYCX009);洛阳市科技计划项目(040221)

收稿日期:2004-12-21;修订日期:2005-03-28

作者简介:张伟(1957-),男,高级工程师,博士研究生,现主要从事材料的腐蚀与防护研究工作,联系地址:河南省洛阳市联盟路市委党校5号家属楼中门602室(471003)。

* * * * *

(上接第23页)

(3) 随理论硬质相 TiC 含量的增加,钢结硬质合金的孔隙度增加,密度降低,TiC 颗粒长大。 C/Ti 原子比为 0.9 的比 C/Ti 原子比为 1.0 的钢结硬质合金密度更高,原位反应合成的 TiC 颗粒的尺寸更小、数

量更多,而且分布更均匀。

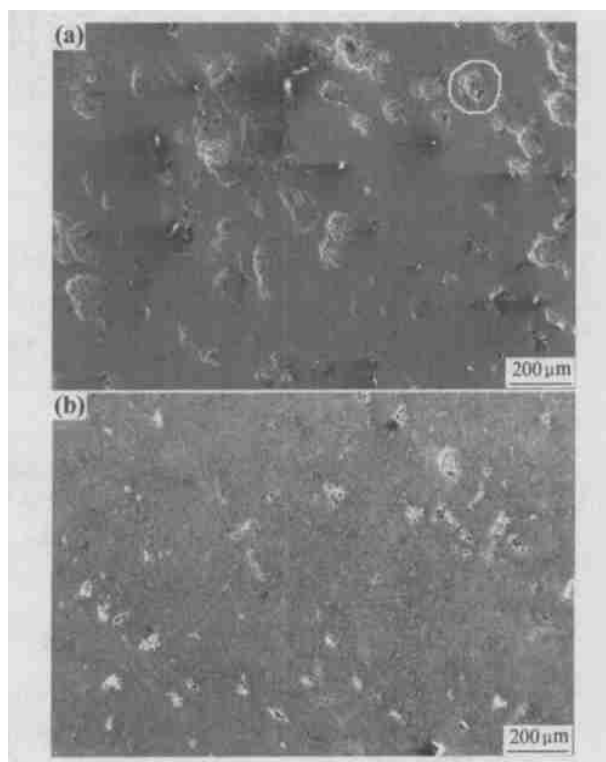


图6 TiC/Cr18Ni8 钢结硬质合金 C/Ti 原子比不同的二次电子相

Fig. 6 Secondary electron images of samples with different C/Ti atom ratios

(a) $C/Ti=1.0$; (b) $C/Ti=0.9$

参考文献

- [1] 株洲硬质合金厂. 钢结硬质合金[M]. 北京:冶金工业出版社,1982. 5-7.
- [2] 李沐山. 国外钢结硬质合金新进展[J]. 硬质合金,1994,11(2):105-114.
- [3] CAPALDI M J. Reaction synthesis of TiC and Fe-TiC composites [J]. ISIJ International, 1997, 37(2):188-193.
- [4] 夏斌华,郭幸华,邹序枚. SHS 法合成 TiC 碳原子饱和度的影响因素研究[J]. 硬质合金,1996,13(4):207-212.
- [5] 严有为,威伯康,林汉同,等. 化学成分对 TiCp/Fe 复合材料组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报,1999,9(2):225-230.
- [6] 刘长松. 火焰喷涂合成 TiC-Fe 涂层的热力学分析[J]. 金属学报,2000,36(1):62-66.
- [7] 严有为. 原位颗粒增强铁基复合材料的制备新技术——反应铸造法[J]. 现代铸铁,1998,(2):50-54.
- [8] 邹正光,付正义,袁润章. 原料组份粒度对 Ti-C-Fe 体系自蔓延高温合成的影响[J]. 无机材料学报,1998,13(2):207.

收稿日期:2004-12-20;修订日期:2005-03-30

作者简介:宋桂香(1974-),女,硕士研究生,主要研究方向为钢结硬质合金材料,联系地址:北京科技大学材料学院先进连接技术实验室(100083)。