

原位合成 (Ti, W)C 增强高铬钢复合材料的显微组织与磨损性能

石永亮¹, 李爽¹, 陈存广²

(1. 河北工业职业技术大学材料工程系, 河北石家庄 050091; 2. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: 以高铬钢为基体, 采用中频熔炼过程中加入预制块的方法, 按照不同的W/Ti原子比, 原位合成制备了三种不同成分 (Ti, W)C陶瓷颗粒增强高铬钢基复合材料, 陶瓷颗粒体积分数高达20%。通过扫描电镜和XRD等手段研究了复合材料的显微组织和物相组成, 并对材料的硬度和耐磨性进行了测定。结果表明, 原位生成 (Ti, W)C颗粒细小, 粒度小于3 μm, 颗粒呈不规则形状, 在钢基体中分布均匀, 与基体结合良好。随着预制块中W/Ti原子比的提高, 生成的 (Ti, W)C陶瓷颗粒中W含量提高, 芯-壳结构中壳层增厚, 并且多余的W原子进入钢基体或生成Fe₂W₄C, 提高了钢基体的硬度, 与高铬钢相比, 复合材料的耐磨性显著提高。

关键词: Fe基复合材料; 原位合成; (Ti, W)C强化; 高铬钢; 摩擦磨损

钢铁基复合材料是以传统钢铁材料为基体, 陶瓷颗粒为增强相的金属基复合材料。钢铁基复合材料充分发挥了钢铁材料的强韧性与陶瓷材料的高硬度、高耐磨性, 被广泛应用于机械、采矿、化工和加工工业中, 被视为优良的耐磨和耐腐蚀材料^[1-3]。目前在钢铁基复合材料的研究中, 原位合成法被广泛关注, 原位合成是在钢液中通过化学反应生成一种或多种增强相, 增强相在钢基体中形核长大, 这种方法得到的增强相颗粒细小、热力学稳定性好、界面无污染、与钢基体结合强度高^[4-6]。常用的陶瓷颗粒有Al₂O₃、Cr₃C₂、VC、WC、TiC等, 其中TiC凭借优异的热稳定性, 且能与高温铁液完全润湿, 目前是被研究最多的钢铁基增强相^[7-9]。但是, TiC的密度 (4.25 g/cm³) 与钢液 (7.8 g/cm³) 相差加大, 用传统的熔炼浇注方法, 如果设计TiC的含量较高, 易造成生成TiC团聚, 在钢基体中分散性差。与TiC相比, (Ti_{1-x}W_x)C (密度6.66~9.1 g/cm³) 与钢液的密度接近, 采用熔炼过程中原位合成 (Ti, W)C增强相, 能够保证 (Ti, W)C在钢液中的分散, 从而可以制备出高体积分数含量的 (Ti, W)C增强钢铁基复合材料^[10-11]。

本文以高速线材导卫用高铬钢为基体, 采用在中频熔炼过程中加入预制块的方法, 与钢液反应生成 (Ti, W)C, 制备出体积分数高达20%的 (Ti, W)C增强高铬钢基复合材料, 增加材料的硬度和耐磨性, 从而提高高速线材导卫的使用寿命。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

采用的基体为高铬钢, 化学成分如表1所示。陶瓷强化相采用预制块颗粒的形式加入熔化的高铬钢熔体中, 试验设计陶瓷增强相占复合材料体积分数的20%, 即在钢基体中 (Ti, W)C的体积分数为20%。预制块颗粒的制备采用钛粉、钨粉、C粉为原料, 将原料按设计比例混合, 并加入聚乙烯醇溶液, 混合均匀后干燥, 聚乙烯醇固化将三种粉末粘结成块, 并将粘结块破碎成粒度小于5 mm的预制块颗粒, 预制块的表面形貌如图1所示。分别设计了三种预制块的成分, 分别按照W/Ti原子比0.3、

作者简介:

石永亮 (1984-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为金属基复合材料、耐磨材料及粉末冶金。电话: 18032692801, E-mail: shiyongliang100@163.com
通讯作者:

李爽, 男, 副教授, 博士。电话: 19931123123, E-mail: 280416701@qq.com

中图分类号: TG142.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

05-0574-05

基金项目:

河北省重点研发计划项目 (21351501D)。

收稿日期:

2021-09-13 收到初稿,

2021-10-14 收到修订稿。

1.0、2.0配制，其中C粉含量按照 $(W+Ti)/C$ 原子比1:1配制。试验中分别记作成分A、成分B、成分C。在ZGIL25型真空感应炉中进行，真空度为 5×10^{-3} Pa，钢液熔化后温度控制在 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加入陶瓷预制块颗粒后，保温10 min，然后浇注成形，铸锭尺寸为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 。将铸锭迅速移入保温炉中，冷却过程中采用氮气保护，冷却速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 测试与表征

采用扫描电子显微镜(JSM-5600LV型)观察铸态试样的显微组织和磨损形貌，并用SEM附带的EDX对钢基体中的强化相进行点扫描分析；用X射线衍射仪(岛津XRD-6000型)对铸态试样的相组成进行分析；采用洛氏硬度计(TH320型)测定试样的硬度；磨损试样直接在铸锭上用线切割的方式截取，尺寸为 $\Phi 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的圆柱试样，磨粒磨损试验采用图2所示的圆盘试验机完成，转盘直径为200 mm，转速控制为200 r/min，载荷为20 N，选用SiC砂为磨料，粒度为 $0.05\sim 0.10\text{ mm}$ ，SiC砂与水配制成砂浆，砂浆含沙量 $5\text{ kg}/\text{m}^3$ ，流量控制在 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。

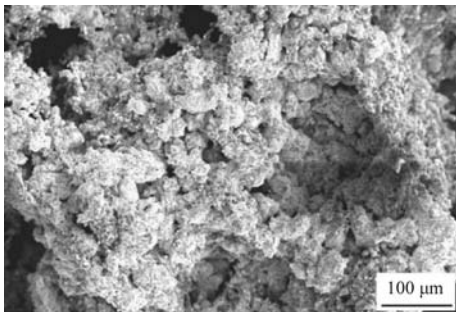


图1 预制块的SEM形貌

Fig. 1 SEM image of the precast block

表1 高铬钢的化学成分
Table 1 Chemical composition of the high chromium steel

					$w_B/\%$
C	Cr	Si	Mn	Fe	
1.5	17	<0.35	1.2	其余	

2 试验结果与讨论

2.1 材料的微观组织分析

图3为三种成分铸态试样的显微组织照片，图3a、b、c依次为成分A、成分B、成分C三种预制块颗粒在合金熔体中 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温5 min冷却后的背散射显微组织照片。从图3中可以看出，强化相颗粒在钢基体中呈均匀分布状态，没有明显的团聚现象，没有发现预制块的痕迹，说明预制块在加入钢液中后，高温下预制块中合金元素W、Ti、C在钢液中溶解，预制块溶解分散。试验设计的 $(Ti_{1-x}W_x)C$ 陶瓷相的密度在 $6.66\sim 9.10\text{ g}/\text{cm}^3$ ， $(Ti_{1-x}W_x)C$ 陶瓷相颗粒的密度接近于钢液的密度($7.80\text{ g}/\text{cm}^3$)^[11]，可防止陶瓷相漂浮和下沉，并且在中频感应熔炼中，搅拌作用明显，有助于陶瓷相在钢基体中均匀分散。从图3a、b、c中可以看出，三种成分随着W/Ti原子比的提高，显微组织中黑色强化相减少，白色强化相增多，白色强化相分散在黑色强化相周围，两种强化相分散均匀。

为了区别显微组织中强化相的种类，对三种成分试验进行了XRD分析，结果表明：三种试样的相组成主要是 $(Ti, W)C$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $Cr_{23}C_6$ 、 Fe_3C 、 Fe_2W_4C 相，高铬钢的基体相为 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $Cr_{23}C_6$ 、 Fe_3C ，其中 $(Ti, W)C$ 、 Fe_2W_4C 相为新生成相。从图4的XRD图谱中可以看出，三种成分中X衍射曲线上都具有明显的 $(Ti, W)C$ 相衍射峰，说明在 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下保温过程中，预制块中合金元素W、Ti、C在钢液中已经完全反应，生成 $(Ti,$

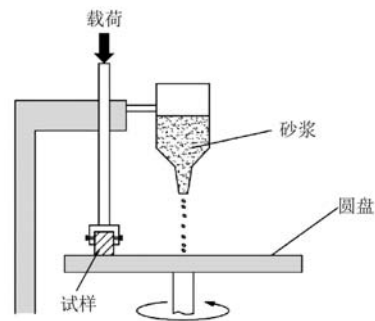
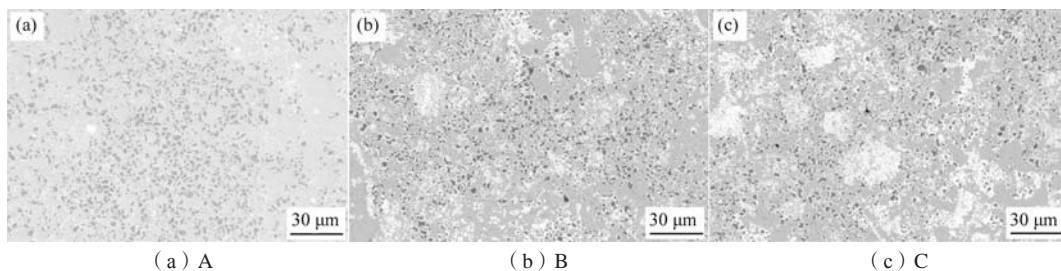


图2 摩擦磨损试验机示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the friction and wear tester



(a) A

(b) B

(c) C

图3 铸态试样的显微组织照片

Fig. 3 Microstructures of the as-cast samples

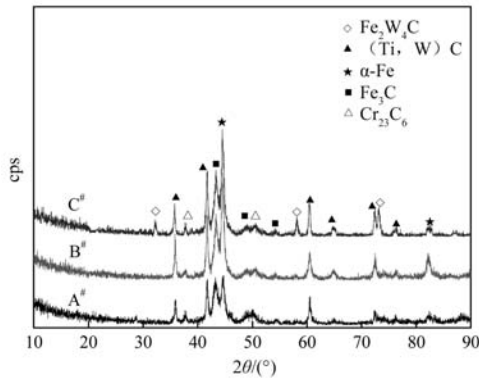


图4 三种铸态试样的X射线衍射分析
Fig. 4 XRD patterns of three as-cast samples

W)C, 并且浇注的铸锭迅速转入炉冷, 能够保证碳化物相充分析出。随着W/Ti原子比的增大, C成分的曲线上开始出现 Fe_2W_4C 衍射峰, 而A、B成分的曲线中没有发现明显的 Fe_2W_4C 衍射峰, 这是因为C成分按照W/Ti

原子比2.0制备预制块, 相对于(Ti, W)C中W/Ti原子比, W元素已严重过量, 多余W元素溶于Fe基体或形成 Fe_2W_4C 类型的碳化物。

图5是三种成分(Ti, W)C相的显微组织照片, 从图中可以看出, 三种成分预制块在钢基体中都生成了(Ti, W)C颗粒, 粒度小于 $3\mu m$, 三种成分的(Ti, W)C相都有明显的芯-壳结构; 另外可以看出, A、B、C三种成分生成的(Ti, W)C的组织形貌相差很大, 随着W/Ti原子比增加, C与A、B相比, 芯-壳结构的“壳层”明显增厚, 即白色相逐渐增多。图5a、b、c中(Ti, W)C相的颗粒都为不规则形状, 与文献记载中钢基体中生成的(Ti, W)C相为方形形貌不同, 这主要是因为高温浇注后, 铸锭迅速移入保温炉中, 铸锭的冷却采用缓慢冷却的方式, 使得碳化物相有充分的时间能够完全析出-长大^[2]。另外, 在图5c上没有看到明显的 Fe_2W_4C 相, 这是因为 Fe_2W_4C 与(Ti, W)C相都是

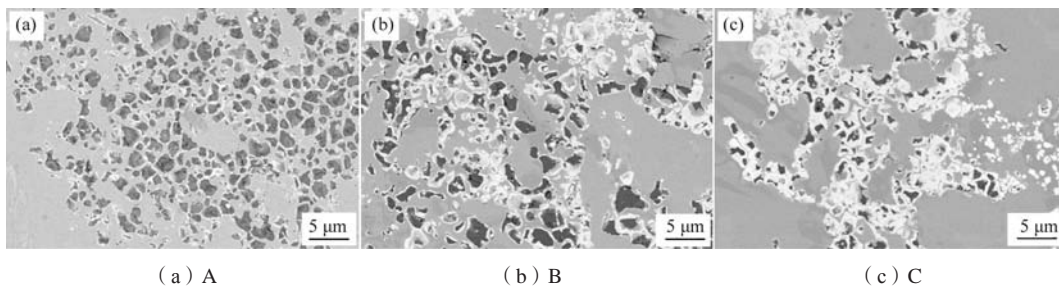


图5 三种成分(Ti, W)C相的显微组织照片
Fig. 5 Microstructures of three (Ti, W)C phase

表2 试样的硬度值HRC
Table 2 HRC hardness value of the samples

高铬钢	A	B	C
55.9	58.5	60.2	64.1

析出相, 两相会相互溶解在一起, 而 Fe_2W_4C 相本身含量较少, 所以在背散射下很难从(Ti, W)C相中分辨出来。

图6是三种成分(Ti, W)C颗粒的点扫描EDX能谱分析结果, 分别对三种成分生成的(Ti, W)C相的“壳层”进行了点扫描EDX分析, 其中A成分的“壳层”W/Ti原子比为0.31, B成分的“壳层”W/Ti原子比为0.83, C成分的“壳层”W/Ti原子比为1.15。说明(Ti, W)C相的形成过程中遵从溶解-析出机制, (Ti, W)C相的形成过程中先形成TiC, TiC相是由高温下预制块中的Ti元素与C元素原位反应形成的, 而预制块中的W元素会在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下直接溶解于钢液, 在稍后的保温过程中, TiC也会溶解或部分溶解于钢液, 并且在冷却过程中溶解的TiC会首先析出, 并且围绕未溶解的TiC颗粒析出, 使得TiC颗粒长大, 在随后的冷却过程中, W元素从钢液中析出, W元素在钢液中通过扩散

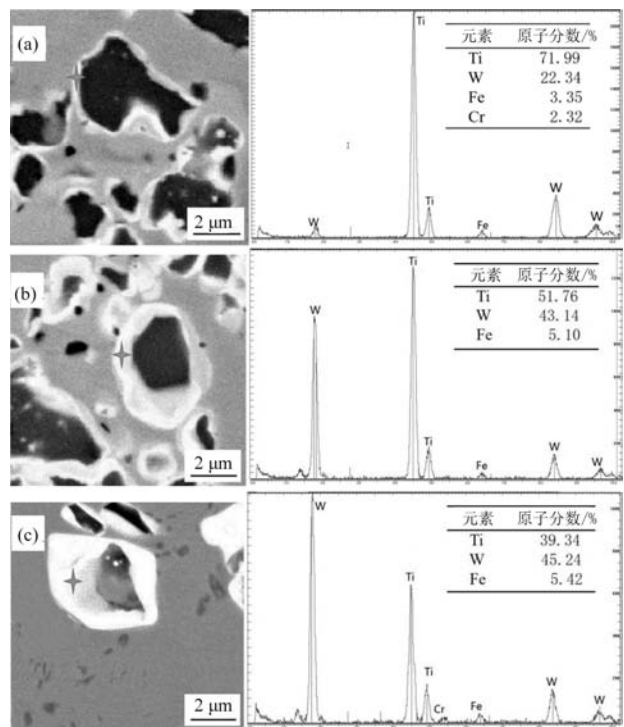


图6 三种成分(Ti, W)C颗粒的点扫描EDX能谱分析
Fig. 6 EDX analysis results of the (W, Ti)C particulates in three components

进入到长大的TiC边缘，W原子替换Ti原子，从而形成复合碳化物。并且随着钢基体中W元素的增多，有更多的W原子参与到Ti原子的置换反应，从而使得复合碳化物的“壳层”逐渐增厚^[10]。从图6c能谱中计算得出，W/Ti原子比为1.15，与C成分预制块中的W/Ti原子比2.0相比，W元素明显减少，说明有部分W原子进入到钢液形成Fe-W固溶体或 Fe_2W_4C 相。在A、B、C三种试样都有W元素的溶于钢基体，W元素的溶解能够提高基体的宏观硬度^[11]。如表2的硬度值所示，与高铬钢相比，A、B、C三种试样的宏观硬度值都有提高，由于C成分的钢基体加入的W元素多，所以硬度值与前者相比有明显的提高，硬度值为HRC 64.1。

2.2 复合材料的耐磨性

图7为高铬钢和(W, Ti)C复合材料的磨损量曲线，可以看出，(W, Ti)C复合材料的累计磨损量明显低于高铬钢，说明在高铬钢基体中加入(W, Ti)C颗粒能明显提高材料的耐磨性。C成分的磨损量明显低于A与B，这说明除了(W, Ti)C颗粒的强化作用，W对钢基体的强化能显著提高基体的耐磨性，这也与表2的硬度值一致。图8为高铬钢和(W, Ti)C复合材料的磨损表面SEM形貌，从图8a可以看出，高铬钢表面在SiC砂作用下发生微观的塑性变形破坏，呈现出较深的连续沟槽特征；从图8b可以看出，A试样表面存在轻微的(W, Ti)C颗粒剥落现象，所以磨损曲线上累计

磨损量明显高于B与C，这说明A成分的(W, Ti)C的“壳层”W元素含量低，导致陶瓷颗粒与基体的润湿性和结合强度要弱于B与C，并且(W, Ti)C中的W含量提高，颗粒的断裂韧性要显著提高，可以进一步防止颗粒在磨粒磨损中断裂，成为二次磨粒^[11]。从图8c、d可以看出，B与C试样的磨损表面相比高铬钢划痕小而浅，这是由于(W, Ti)C颗粒的存在提高了材料的硬度，并且(W, Ti)C颗粒本身硬度高，与基体结合良好，在磨损过程没有被破坏或从基体中拔出，所以明显提高了高铬钢的耐磨性。

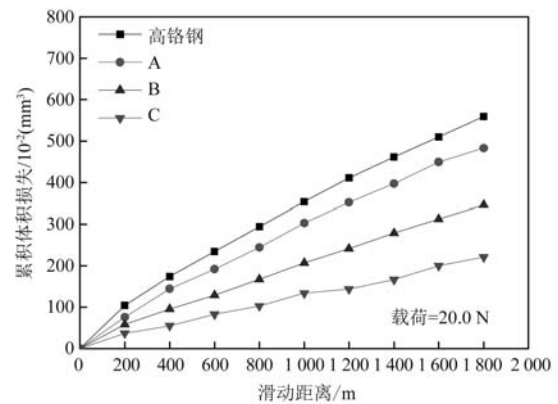
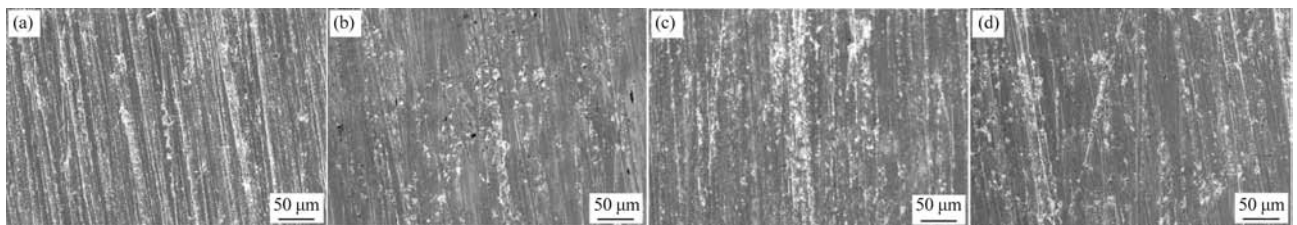


图7 高铬钢和(W, Ti)C复合材料的磨损量曲线
Fig. 7 Cumulative volume loss curves of the high chromium steel and (W, Ti)C composites



(a) 高铬钢

(b) A

(c) B

(d) C

图8 高铬钢和(W, Ti)C复合材料的磨损表面SEM形貌

Fig. 8 SEM morphologies of worn surfaces of the high chromium steel and (W, Ti)C composites

3 结论

(1) 通过往高铬钢熔体中加入Ti-W-C预制块的方法可制备高体积分数的微米级(W, Ti)C增强高铬钢基复合材料，(W, Ti)C颗粒在钢基体中分散均匀与基体结合良好。

(2) 控制预制块成分的W/Ti原子比，可获得不同

成分的芯-壳结构的(W, Ti)C颗粒，颗粒呈不规则形状。

(3) 随着预制块中W元素的增加，生成(W, Ti)C颗粒中富W的壳层增厚，可增加强化相颗粒本身的韧性，并且有部分W原子进入钢液形成固溶体或形成 Fe_2W_4C 相，使得材料的硬度和耐磨性显著提高。

参考文献:

- [1] 刘侃, 徐方伟, 涂小慧, 等. ZTA颗粒增强高铬铸铁基复合材料界面研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (5): 398-403.
- [2] 周谟金, 王楠, 隋育栋, 等. 蜂窝壁厚对ZTA_p/高锰钢构型复合材料强度的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (1): 74-78.
- [3] WANG C C, SHEN C G, ZHANG Z, et al. Simulation and verification of core-shell MC carbide design in Fe-C-Ni-V-Ti steel in Fe-C-Ni-V-Ti steel [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2020, 28: 58-65.
- [4] 庄伟彬, 韩明明, 刘敬福, 等. 陶瓷颗粒增强铁基复合材料的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2018, 47 (4): 40-42.
- [5] ZHAO Q, MA Z Q, YU L M, et al. Tailoring the secondary phases and mechanical properties of ODS steel by heat treatment [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35 (6): 1064-1073.
- [6] LEE Y H, KIM N, LEE S B, et al. Microstructure and mechanical properties of lightweight TiC-steel composite prepared by liquid pressing infiltration process [J]. Materials Characterization, 2020, 162: 110202.
- [7] 陈亮, 郑开宏, 高义民, 等. 具有蜂窝型陶瓷芯板的复合材料的制备研究 [J]. 铸造, 2011, 60 (8): 750-753.
- [8] LEE J, LEE D, SONG M H, et al. In-situ synthesis of TiC/Fe alloy composites with high strength and hardness by reactive sintering [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34 (8): 1397-1404.
- [9] CAUTAERTS N, DELVILLE R, STERGAR E, et al. The role of Ti and TiC nanoprecipitates in radiation resistant austenitic steel: a nanoscale study [J]. Acta Materialia, 2020, 197: 184-197.
- [10] SRIVASTAVA A K, DAS K. The abrasive wear resistance of TiC and (Ti, W)C-reinforced Fe-17Mn austenitic steel matrix composites [J]. Tribology International, 2010, 43 (5-6): 944-950.
- [11] SRIVASTAVA A K, DAS K. Microstructural and mechanical characterization of in situ TiC and (Ti, W)C-reinforced high manganese austenitic steel matrix composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 516 (1-2): 1-6.

Microstructure and Wear Properties of In-Situ Synthesized (Ti, W) C Reinforced High Chromium Steel Composites

SHI Yong-liang¹, LI Shuang¹, CHEN Cun-guang²

(1. Department of Materials Engineering, Hebei Vocation University of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, Hebei, China; 2. Advanced Material & Technology Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract:

According to different W/Ti atomic ratios, three kinds of (Ti,W)C ceramic particle with 20% volume fraction reinforced high chromium steel matrix composites were prepared by in-situ synthesis with high chromium steel as matrix and adding prefabricated blocks in the process of medium frequency melting. The microstructure and phase composition of the composites were studied by SEM and XRD, and the hardness and wear resistance of the composites were measured. The results showed that the in-situ (Ti, W)C particles with fine particle less than 3 μm and irregular shape presented uniform distribution and good bonding with matrix. With the increase of the W/Ti atomic ratio in the preform, the W content in (Ti, W) C ceramic particles was increased and accompanied with shell thickening. And some W atoms entered the steel matrix or form Fe₂W₄C, which improved the hardness of the steel matrix. Compared with high chromium steel, the wear resistance of the composite was significantly improved. Moreover, with the excess W atoms entering the steel matrix or forming Fe₂W₄C, the hardness of the steel matrix was improved. Compared with the high chromium steel, the wear resistance of the composites was significantly improved.

Key words:

iron-based composites; in-situ synthesis; (Ti, W) C reinforcement; high chromium steel; friction and wear