

Fe-Ti-C 熔体中 TiC 颗粒的原位合成及长大过程研究 *

严有为¹⁾ 魏伯康²⁾ 傅正义¹⁾ 林汉同²⁾ 袁润章¹⁾

1) 武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070

2) 华中理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430074

摘要 本文研究了 Fe-Ti-C 合金熔体中原位 TiC 颗粒的形成过程. 结果表明: 在合金熔体的等温过程中, Ti 和 C 原子首先不断反应合成 TiC 颗粒, 直至生成的 TiC 与熔体达到平衡; 然后, TiC 颗粒按照小颗粒不断溶解、大颗粒相应粗化的模式而长大. 其中, TiC 颗粒的合成过程又可进一步分为 TiC 晶核的形成和长大两个阶段. 形核阶段越长, 熔体中 TiC 颗粒的数目越多, 尺寸越小. 而当 TiC 的合成反应平衡后, 如继续延长等温时间, 则熔体中 TiC 颗粒的尺寸增加、数目减少.

关键词 Fe-Ti-C 熔体, TiC 颗粒, 原位反应, TiC_p/Fe 复合材料

中图分类号 TB331, TG146.2 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(1999)09-0909-04

STUDY ON THE *IN SITU* SYNTHESISING AND GROWING PROCESS OF TiC PARTICULATES IN MOLTEN Fe-Ti-C ALLOY

YAN Youwei¹⁾, WEI Bokang²⁾, FU Zhengyi¹⁾, LIN Hantong²⁾ YUAN Runzhang¹⁾

1) State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

2) Institute of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

Correspondent: YAN Youwei, associate professor, Tel: (027)87884448, Fax: (027)87879468,

E-mail: sklwt@public.wh.hb.cn

Manuscript received 1999-02-08, in revised form 1999-05-14

ABSTRACT The forming process of TiC particulates in molten Fe-Ti-C alloy has been studied. The results show that during the temperature-holding for the melt, TiC particulates are synthesised firstly through the reaction between Ti and C atoms until the equilibrium between formed TiC and the melt is reached, and then the synthesised TiC particulates continue to grow according to the model in which the smaller particulates tend to dissolve and larger ones to grow by the diffusion of solute through the solvent from the smaller particulate to the larger one. In the above mentioned process, the synthesising process of TiC particulates can be further divided into two periods of TiC crystal nucleuses formation and growth. The longer is nucleus-forming period, the more and finer are the synthesised TiC particulates in the melt. When the equilibrium of TiC synthesising reaction is reached, the average size of TiC particulates will increase and total number of the particulates will decrease if the temperature-holding time continue to prolong.

KEY WORDS Fe-Ti-C alloy melt, TiC particulate, *in situ* reaction, TiC_p/Fe composite

为了在金属基体中获得所需的原位增强相, 国内外学者以 SHS 固态反应体系为对象, 对组织中增强相的形成过程进行了研究^[1-3], 但以合金熔体反应体系为对象的这方面研究尚未见有较系统的报道. 作者的研究表明^[4,5], 原位

TiC_p/Fe 复合材料组织中 TiC 增强颗粒是在 Fe-Ti-C 合金熔体的等温反应过程中形成的. 因此, 研究该过程中 TiC 颗粒的反应合成与长大规律, 对于正确设计合金熔体的成分及控制复合材料的组织具有一定的指导意义.

1 实验方法

在 15 kg 中频感应电炉中, 采用文献 [5] 所述的原材料熔制如下三种成分 (质量分数, %, 下同) 的 Fe-Ti-C 合金: No.1: Ti 2.5, C 1.0, Fe 余量; No.2: Ti 4.0, C 1.6.

* 材料复合新技术国家重点实验室开放基金及华中理工大学科技基金

联合资助项目

收到初稿日期: 1999-02-08, 收到修改稿日期: 1999-05-14

作者简介: 严有为, 男, 1965 年生, 副教授, 博士后

Fe 余量; No.3: Ti 5.5, C 2.2, Fe 余量。在熔炼过程中, 用自制的混合型覆盖剂防止熔体中 Ti 元素的氧化烧损, 用 Cu, Ni 微合金化促进熔体中 TiC 合成反应的进行。当三种成分的合金熔体分别在 1600 °C 等温反应 15 min 后, 用 75%Si-Fe 进行孕育处理, 然后在树脂砂型中铸造直径 30 mm 试样, 即制得 TiC_p/Fe 复合材料。另外, 对于 No.2 的合金熔体, 当其温度为 1600 °C 时, 在 0—25 min 的时间内, 每隔 3 min 用内径为 3 mm 的石英管吸铸一个试样, 液淬后分析试样的组织, 用光学显微镜观察试样的组织, 用 IBAS2 000 型图像分析仪检测组织中 TiC 颗粒的平均尺寸和数目。

2 实验结果

图 1 是三种成分的合金熔体在 1600 °C 等温反应 15 min 后的凝固组织。可见, 尽管三种熔体的等温反应条件相同, 但其凝固组织中 TiC 颗粒的数量和尺寸却有很大的区别。随着熔体中 Ti 和 C 量的提高, 组织中 TiC 颗粒的数目增多, 尺寸减小。如表 1 所示。

表 1 合金成分对原位 TiC 颗粒的平均尺寸和数目的影响

Table 1 Effect of the alloy composition on the size and number of TiC particles

Alloy	TiC _p size μm	TiC _p number mm ⁻²
No.1	12.8	883
No.2	7.3	1869
No.3	4.1	2548

当 No.2 合金熔体在 1600 °C 等温反应不同时间时, 液淬试样中 TiC 颗粒的数目和尺寸随反应时间的变化曲线如图 2 所示。图 3 是对应液淬试样中 TiC 颗粒的图像分析照片。可见, 随着反应时间的延长, TiC 颗粒的数目不断增多, 其平均尺寸也略有增加, 直至反应时间为 12 min 时, TiC 颗粒的数目达到最大值。随后, 继续延长反应时间, 则颗粒的平均尺寸增加, 数目降低。由此说明, 在合金熔体的等

温反应前期 (反应时间 $t < 12$ min), 熔体中不断进行着 TiC 的合成反应, 直至合成的 TiC 与熔体达到平衡。随后, 如对熔体继续进行等温处理 ($t > 12$ min), 则 TiC 颗粒会进一步长大, 并使颗粒数目降低。

3 讨论

3.1 熔体中 TiC 颗粒的原位合成

Fe-Ti-C 合金熔体在等温反应的过程中, Ti 和 C 原子发生下列反应而形成 TiC 晶核:



假设 TiC 晶核为球形, 则形成一个临界晶核所需的形核功 ΔG^* 为^[6]

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{\text{PL}}^3 V_{\text{m}}^2}{(-\Delta G_{\text{m}})^2} \quad (2)$$

式中, σ_{PL} 为 TiC 与熔体的界面张力, V_{m} 为 TiC 的摩尔体积, ΔG_{m} 为形成 1 mol TiC 所引起体系的自由能变。由文献 [7, 8] 可知, 欲使形成的晶核在熔体中稳定存在并长大, 必须满足:

$$\Delta G^* \leq 60KT \quad (3)$$

式中, K, T 分别为 Boltzmann 常数和绝对温度。将式 (2) 代入式 (3) 并整理得:

$$(-\Delta G_{\text{m}}) \geq \left(\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{\text{PL}}^3 V_{\text{m}}^2}{60KT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

由于 TiC 晶核是按照式 (1) 反应合成的, 假设生成的 TiC 为纯物质, 并认为熔体中的组元 Ti 和 C 遵守 Henry 定律, 则

$$\begin{aligned} (-\Delta G_{\text{m}}) &= (-\Delta G_{\text{TiC}}) \\ &= -\Delta G_{\text{TiC}}^{\circ} + RT \ln\{[\% \text{Ti}][\% \text{C}]\} \end{aligned} \quad (5)$$

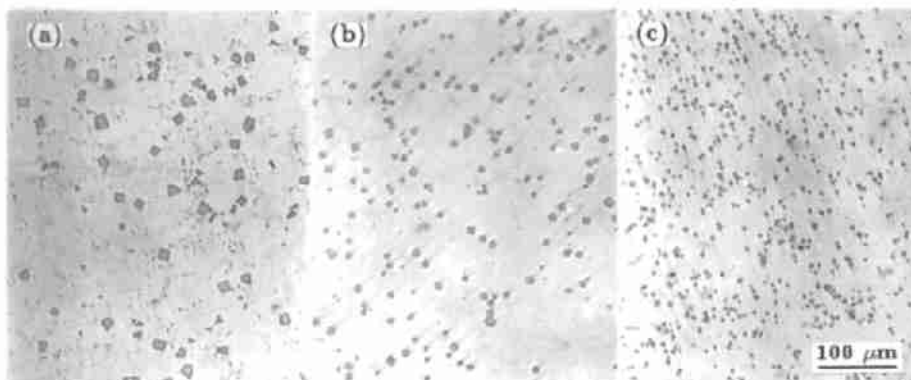


图 1 三种成分的 Fe-Ti-C 熔体在 1600 °C 反应 15 min 后的凝固组织

Fig.1 Solidified microstructures of three kinds of Fe-Ti-C melt reacted at 1600 °C for 15 min

(a) No.1 (b) No.2 (c) No.3

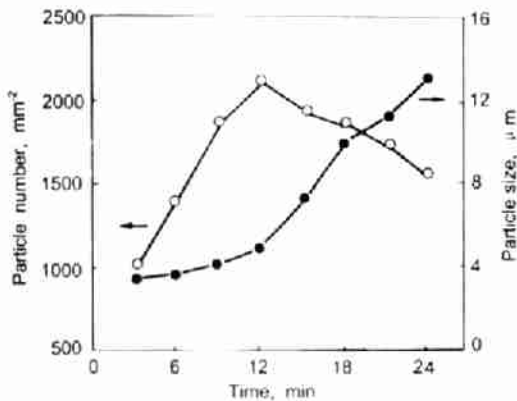


图2 No.2熔体中TiC颗粒的数目和尺寸随反应时间变化的曲线

Fig.2 The number and size of TiC particles in the melt No.2 as a function of reactive time

式中, ΔG_{TiC} 和 $\Delta G_{\text{TiC}}^{\circ}$ 分别为式(1)中TiC的生成自由能和标准生成自由能, $[\% \text{Ti}]$ 和 $[\% \text{C}]$ 分别为熔体中Ti和C的质量分数(%), 将式(5)代入式(4)并整理得:

$$[\% \text{Ti}][\% \text{C}] \geq \exp \left[\frac{\Delta G_{\text{TiC}}^{\circ}}{RT} + \left(\frac{16\pi \sigma_{\text{PL}}^3 V_{\text{m}}^2}{3 \cdot 60KT} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{RT} \right] \quad (6)$$

式(6)即为合金熔体中反应形成稳定TiC晶核的条件. 当熔体中Ti和C的浓度积满足上述条件时, 熔体中能形成稳定的TiC晶核.

当熔体中合成的TiC与熔体达到平衡时, $\Delta G_{\text{TiC}}=0$, 根据式(5)得到平衡浓度积为

$$[\% \text{Ti}]_e [\% \text{C}]_e = \exp \left(\frac{\Delta G_{\text{TiC}}^{\circ}}{RT} \right) \quad (7)$$

由文献[9, 10]可知: 1600℃时, $\sigma_{\text{PL}}=0.5 \text{ Nm}^{-1}$, 且 $V_{\text{m}}=6.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta G_{\text{TiC}}^{\circ}=-184054+100.46T \text{ (J} \cdot$

mol^{-1}). 于是, 根据式(6)和式(7), 可计算得到1600℃时熔体中稳定形式TiC晶核所需的临界浓度积曲线和TiC与熔体达到平衡时的平衡曲线, 分别如图4中的曲线1, 2所示. 将本文研究的三种合金熔体的成分也标示于图4中, 得到图4中的三个样品No.1, No.2, No.3的成分点. 可见, 三种熔体中Ti和C的浓度积均大于曲线1表示的临界浓度积, 即满足式(6). 因此, 当熔体进行等温反应处理时, Ti和C原子能按式(1)反应合成稳定的TiC晶核. 随着反应时间的延长, TiC的合成反应不断进行, TiC晶核不断增多, 并使熔体中Ti和C的含量不断降低. 当其浓度积降至临界浓度积以下时, 合成的TiC不能以晶核的形式稳定存在, 只能向原有的TiC晶核上堆集, 使之不断长大, 直至熔体中Ti和C的浓度积降至曲线2表示的平衡浓度积, 即合成的TiC与熔体达到平衡为止. 因此, 熔体中TiC颗粒的合成可分为TiC晶核的形成与长大两个阶段, 且与熔体的成分有关. 在熔体中Ti和C的成分具有合适的配比且两者的浓度积满足式(6)的条件下, 熔体中Ti和C的含量越高, 形核阶段越长, 则合成的TiC晶核数量越多, 并使TiC晶核不至于长大到很大的尺寸. 如对于本文研究的三种成分的熔体, 在同一条件下具有最大浓度积的No.3熔体获得了数目最多、尺寸最小的TiC颗粒, 如图1所示.

3.2 熔体中TiC颗粒的长大

当熔体中TiC的合成反应达到平衡后, 熔体中TiC颗粒的尺寸并不均等, 如图3b所示. 现考虑熔体中有两个尺寸不等的TiC颗粒, 根据Gibbs-Thomson方程^[11]

$$C_r = C_e \exp \left(\frac{2\sigma_{\text{PL}} V_{\text{m}}}{RT r} \right) \quad (8)$$

式中, C_r, C_e 分别为当颗粒的半径为 r 和 ∞ 时颗粒边界处熔体的成分. 当颗粒的半径分别为 r_1 和 r_2 时 ($r_1 < r_2$),

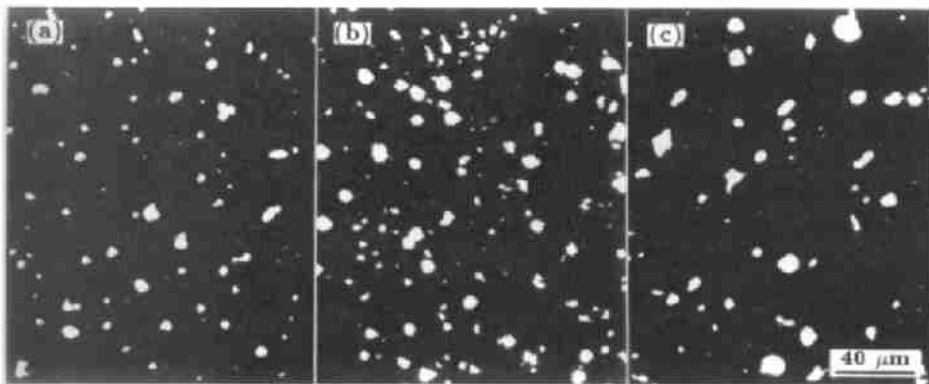


图3 不同时间液淬的试样中TiC颗粒的图像分析照片

Fig.3 Image analyzing micrographs of TiC particles in water quenching specimens for different reactive times (a) 6 min (b) 12 min (c) 18 min

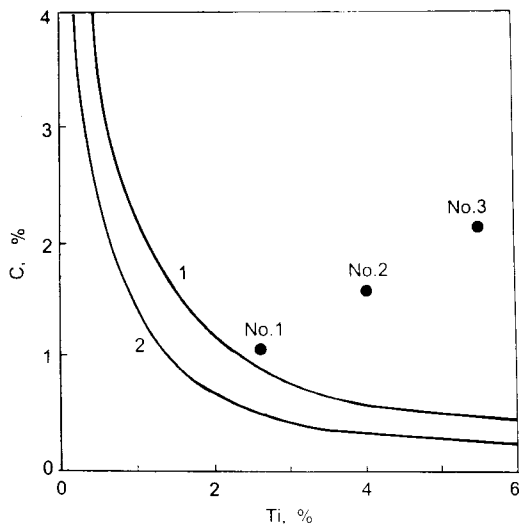


图4 1600 °C时熔体中稳定形成 TiC 晶核所需的临界成分曲线及平衡成分曲线

Fig.4 Critical concentration curve needed for stable TiC nucleation and equilibrium concentration curve in the melt at 1600 °C (mass fraction, %)

1 — Critical concentration curve

2 — Equilibrium curve

No.1, No.2, No.3 — Composition points

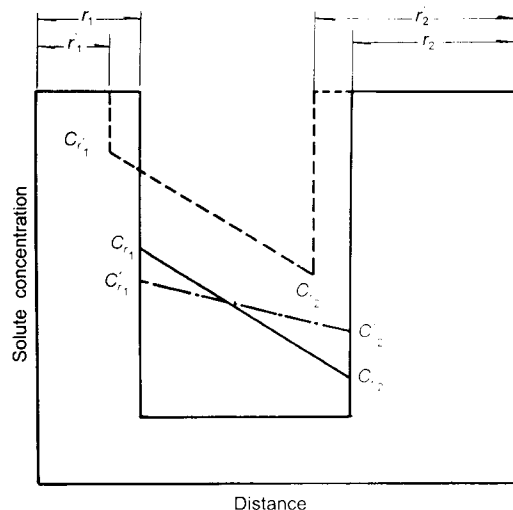


图5 熔体中 TiC 颗粒的长大模型

Fig.5 TiC particle growing model in the melt

这两个颗粒边界处熔体的成分 C_{r_1} 和 C_{r_2} 存在如下关系： $C_{r_1} > C_{r_2}$ ，如图 5 所示。即熔体中，从小颗粒到大颗粒之间存在一个从高到低的浓度梯度。如对合金熔体继续进行等温

处理，则小颗粒边界处的溶质会向大颗粒边界上扩散。扩散后，小颗粒边界处的浓度 C'_{r_1} 小于原先亚稳平衡时的浓度 C_{r_1} ，而大颗粒边界处的浓度 C'_{r_2} 又大于扩散前的浓度 C_{r_2} 。为了建立新的平衡，小颗粒必须溶解而变得更小（颗粒半径为 r'_1 ），大颗粒则必须相应长大（颗粒半径为 r'_2 ），如图 5 所示。如此反复，直至小颗粒完全溶解，而大颗粒相应长大至一定尺寸为止。因此，当熔体中 TiC 的合成反应完成后，随着熔体的等温时间延长，TiC 颗粒的尺寸增加、数目降低，如图 2 所示。

4 结论

(1) 熔体中原位 TiC 颗粒的形成过程是：当熔体的成分满足式 (6) 时，Ti 和 C 原子首先反应形成 TiC 晶核，然后合成的 TiC 向晶核上堆集，使 TiC 晶核不断长大，直至 TiC 与熔体达到平衡。

(2) 熔体中 TiC 颗粒的长大是按照小颗粒不断溶解、大颗粒相应粗化的模式进行的。

(3) 合金熔体中 Ti、C 的含量越高，TiC 的形核阶段越长，则熔体中原位 TiC 颗粒的数目越多、尺寸越小。

(4) 在 TiC 与熔体尚未达到平衡之前，随着等温反应时间的延长，熔体中 TiC 颗粒的数目因 TiC 合成反应的不断进行而逐渐增多，且其尺寸也略有增加；当 TiC 的合成反应平衡后，随着等温时间的继续延长，因 TiC 颗粒的长大而导致熔体中 TiC 颗粒的尺寸增加、数目降低。

参考文献

- [1] Chang Y A, Kao C R. *Pure Appl Chem*, 1994; 66: 1797
- [2] Kanury A M. *Metall Trans*, 1992; 23A: 2349
- [3] Fu Z Y, Yuan R Z. *Acta Metall Sin*, 1994; 30B: 373
(傅正义, 袁润章. 金属学报, 1994; 30B: 373)
- [4] Yan Y W, Wei B K, Lin H T. *Foundry*, 1998; 4: 5
(严有为, 魏伯康, 林汉同. 铸造, 1998; 4: 5)
- [5] Yan Y W, Wei B K, Fu Z Y, Lin H T, Yuan R Z. *Acta Metall Sin*, 1999, in press
(严有为, 魏伯康, 傅正义, 林汉同, 袁润章. 金属学报, 1999, 待发表)
- [6] Chen X W. *Physical Chemistry of Iron and Steel Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 89
(陈襄武. 钢铁冶金物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 89)
- [7] Brice J C. *The Growth of Crystals from Liquids*. Amsterdam: North-Holland, 1977: 96
- [8] Fredriksson H, Hammar O. *Metall Trans*, 1980; 11B: 383
- [9] Bergman A, Jarfors A, Liu Z, Fredriksson H. *Key Eng Mater*, 1993; 79: 213
- [10] Liu Z, Fredriksson H. *Metall Mater Trans*, 1997; 28A: 707
- [11] Jayanth C S, Nash P. *J Mater Sci*, 1989; 24: 3041