

原位反应法制备 Fe - Cr - Ni/ TiC(p) 复合材料的 组织结构与抗氧化性

陈俊¹ 惠希东¹ 倪晓东¹ 崔新发¹ 马殿军²

(1. 北京科技大学 北京 100083; 2. 锦州电炉有限责任公司 锦州 121000)

摘要 利用原位反应法制备了 Fe - 26Cr - 14Ni + 3 mass % TiC(p) 和 Fe - 26Cr - 14Ni + 6 mass % TiC(p) 复合材料。复合材料由平均尺寸为 0.5 ~ 5 μm 的 TiC 颗粒与基体组成, TiC 中存在 $\frac{1}{2}[110]$ 和 $\frac{1}{2}[011]$ 型高密度位错, TiC 颗粒与相界面为共格界面, 二者存在下列位向关系: $(220)_{TiC} \parallel (020)_{基体}$, $[001]_{TiC} \parallel [001]_{基体}$ 。1473 K 下的抗氧化性实验结果表明, TiC 颗粒的存在使复合材料的初始氧化阶段具有短路扩散效应, 两种复合材料的氧化动力学曲线分别符合抛物线和对数增长规律, 在稳定氧化阶段, 复合材料比基体合金具有更优良的抗氧化性能, 氧化膜主要由多面体状 Cr₂O₃ 和 FeCr₂O₄ 相构成。

关键词 Fe - Cr - Ni/ TiC(p) 复合材料 原位反应法 组织结构 抗氧化性

中图分类号 TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)01-0012-04

STRUCTURE AND OXIDATION RESISTANCE OF Fe - Cr - Ni/ TiC(p) COMPOSITE PREPARED BY IN-SITU SYNTHESIS

CHEN Jun¹, HUI Xidong¹, NI Xiaodong¹, CUI Xinfu¹, MA Dianjun²

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2. Jinzhou Electrical Finance Ltd. Company, Jinzhou 121000)

ABSTRACT Fe - 26Cr - 14Ni + 3 mass % TiC(p) and Fe - 26Cr - 14Ni + 6 mass % TiC(p) composites are prepared by in-situ synthesis. The composites are composed of matrix and the TiC particulate with an average size of 0.5 μm ~ 5 μm. TiC particulate contains a great deal of $\frac{1}{2}[110]$ and $\frac{1}{2}[011]$ type of dislocation. The interface between TiC particulate and matrix phase is a coherent interface with the orientation relationship $(220)_{TiC} \parallel (020)_{matrix}$, $[001]_{TiC} \parallel [001]_{matrix}$. The oxidation experiment of the composites shows that TiC particulate causes an effect of short circuit diffusion at initial oxidation stage, the oxidation kinetic curves of the composites with 3 mass % TiC and 6 % TiC follow the parabolic and logarithmic rule, respectively. The composites are of better oxidation resistance than the matrix alloy at stable oxidation stage. The oxide scale is mainly composed of polyhedron-like Cr₂O₃ and FeCr₂O₄.

KEY WORDS Fe - Cr - Ni/ TiC(p) composite, in-situ synthesis, structure, oxidation resistance

利用原位反应技术制备颗粒增强金属基复合材料是目前十分引人关注的研究领域之一。迄今为止, 人们利用该技术已经成功地制备了 Al 基、Mg 基和 Cu 基复合材料^[1~3], 而对 Fe 基和 Ni 基复合材料, 由于受材料高熔点的限制, 研究相对较少。尽管如

此, 人们对这类复合材料仍然有着极大兴趣。如 Hainisi 等^[4]利用粉末冶金技术制备了 Fe - Cr - Ni - N + Al₂O₃ 复合材料并详细研究了奥氏体与 Al₂O₃ 间的界面结构。Skolianos 和 Kattamis^[5,6]通过 Fe - Ti - C 过饱和熔体冷却技术制备了 TiC 增强的 304 不锈钢和 IN - 100 Ni 基复合材料, 研究了这两种复合材料的显微组织与耐磨性能。Terry 等^[7]探讨了利用 FeTiO₃ 和 TiO₂ 的碳热还原反应制备 Fe - TiC 复合材料的可能性。国内对原位反应法制备颗粒增

收到初稿: 2001-04-19; 收到修改稿: 2001-07-16

作者简介: 陈俊, 女, 1964 年生, 学士, 工程师

Tel: 010-63222231 E-mail: chenjun_ustb@263.net

强 Fe, Ni 基复合材料的工艺和力学性能也进行了一些研究^[8]。作为一种高温材料, Fe, Ni 基复合材料不仅应具有良好的常温和高温力学性能, 还应在高温下具有良好的组织稳定性和抗氧化性。本文利用液态原位法制备了 Fe - 26Cr - 14Ni + 3 mass % TiC (p) 和 Fe - 26Cr - 14Ni + 6 mass % TiC (p) 复合材料, 利用 SEM 和 TEM 研究复合材料中 TiC 颗粒的微观结构及其与基体间的界面结构, 在 1473 K 下研究了两种复合材料的氧化动力学规律和氧化膜结构, 以期复合材料的实际应用提供依据。

1 实验方法

实验用基体合金成分 (mass %) 为: 26.2 Cr, 14.5 Ni, 1.4 Si, 0.12 C, Fe 余量。反应生成 TiC 相所用原料为: Ti 粉, 纯度 99.4 % 粉末粒度为 300 目; 石墨粉, 纯度 98 %, 粉末粒度为 300 目。将 Ti 粉和石墨粉按不同比例配料, 在球磨机中混合 4h 后, 包敷成直径为 12 mm 的线材。将预先配好的基体合金在中频感应炉内熔化, 待熔体达到一定温度, 将粉末包敷线分别按一定重量比插入熔体, 保温一定时间后, 加 Al 脱氧, 最后分别浇入石墨型和砂型中, 制成 25 mm × 300 mm 棒材。分别利用 JEOL/EDAX - 840 型 SEM 和 H - 800 型 TEM 研究复合

材料的显微结构。

取两种复合材料和基体合金试样在空气中进行高温氧化性能实验, 加热设备为 SY2 - 10 - 3 型智能控制箱式电阻炉, 加热温度为 1473 K, 在试样被氧化 0.25 h, 0.5, 0.75, 1 h, 2 h, 5 h, 10 h, 20 h, 50 h, 100 h, 200 h, 300 h, 400 h 和 500 h 后, 利用分析天平测量试样的氧化增重, 用 X - 射线衍射仪和 SEM 分析氧化膜的相组成和氧化膜形貌。

2 结果及分析

2.1 复合材料的组织结构

利用原位反应制取的 TiC 颗粒及其与基体间界面的微观结构如图 1 所示。TiC 颗粒主要有球形和不规则多面体形状, 颗粒的尺寸为 0.5 μm ~ 5 μm, TiC 颗粒与基体间界面洁净, 无反应物产生。在 TEM 下进行一系列倾转, 可分别得到不同晶带轴的电子衍射图 (图 1c 和 d), 通过对图中电子衍射花样的标定, 可以充分证明, 组织中白色颗粒为 TiC 晶体, 具有面心立方结构, 晶格常数为 0.453 nm。进一步观察表明, 在有些 TiC 颗粒中还形成了高密度位错。Williams 等^[9]发现, 虽然 TiC 的熔点为 3423 K, 但其韧脆转变温度却只有 1073 K。高于此温度, TiC 将在外力作用下发生塑性变形, 其滑移系为 $\{111\} \langle 110 \rangle$ 。

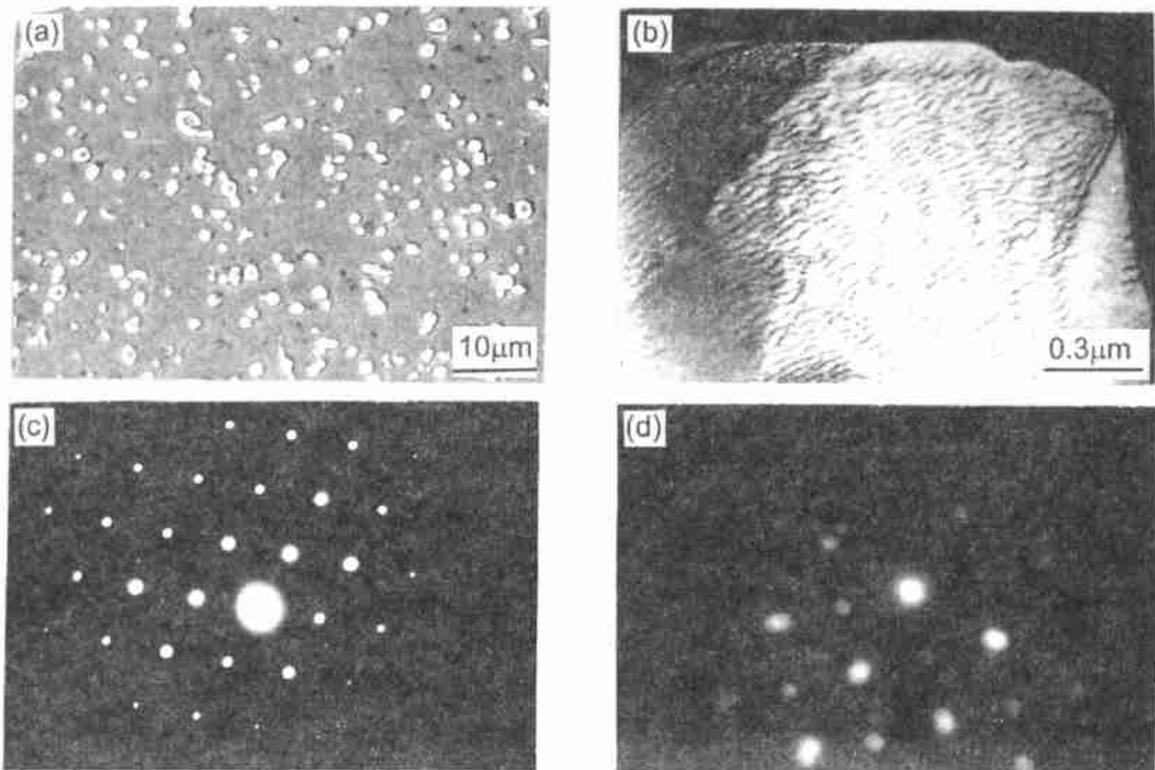


Fig. 1 Microstructure of the Fe - 26Cr - 14Ni + 6mass % TiC composite: (a) TiC morphology, (b) the dislocation type in TiC, (c) the diffraction pattern of $\{110\}$ zone in TiC, and (d) the diffraction pattern of near the interface

形成了 $\frac{1}{2}[110]$ 型位错, 低于韧脆转变温度, 滑移系为 $\{110\} \langle 110 \rangle$, 形成了 $\frac{1}{2}[011]$ 型位错. 由于 TiC 是在液相中形成的, 因此在凝固过程中, TiC 就经历了一个从高温韧性变形到低温脆性变形过程, 塑性变形促进了 TiC 颗粒表面位错的产生, 随着变形量的增大位错从表面向颗粒内部运动.

TEM 得到的复合材料界面附近衍射图表明,

TiC 颗粒与 α 相间存在位向关系: $(2\ 20)_{\text{TiC}}$ $(020)_{\alpha}$, $[011]_{\text{TiC}}$ $[001]_{\alpha}$. 根据 TiC 相与 α 相的晶体结构, 可以计算得到, TiC 颗粒的 (220) 晶面与 α 相的 (200) 晶面的晶面间距分别为 0.166nm 和 0.172nm, 二者的晶面间距差为 7%, 小于共格晶面的最大界限 15%. 因此, 可以认为 TiC 颗粒的 (220) 晶面与 α 相的 (200) 晶面为共格晶面, 两晶面在 $\langle 001 \rangle_{\text{TiC}}$ 与 $\langle 110 \rangle_{\alpha}$, 或 $\langle 110 \rangle_{\text{TiC}}$ 与 $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ 方向均具有良好的取向关系.

2.2 复合材料的抗氧化性

试样在 1473 K 下氧化增重曲线如图 2 所示, 采用最小二乘法对实验数据进行了回归, 得到如表 1 所示的氧化动力学方程. 可见, 基体合金氧化动力学曲线符合抛物线规律, 但是在不同氧化阶段, 氧化动力学参数是不同的, 在 10 h ~ 160 h 区间内, 氧化速度由快变慢, 而在 150 h ~ 500 h 区间内, 氧化速度发生了相反的变化. 含 6 mass % TiC 复合材料的氧化动力学方程为变形的抛物线方程, 说明 TiC 的存在对氧化模式产生了影响, 由氧化曲线可见, 开始时复合材料的氧化增重比基体合金高, 而氧化时间超过 350 h 后, 氧化速度低于基体合金. 含 3 mass % TiC 复合材料的氧化动力学方程则符合对数增长规律, 该复合材料的氧化速度在开始阶段大大高于前两种材料, 只有当氧化时间超过 300 h 后, 才显示出

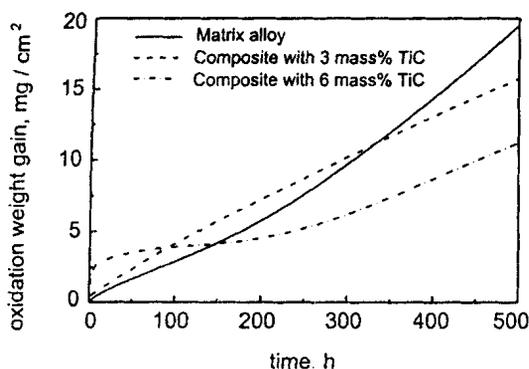


Fig 2 Oxidation kinetic curves of matrix alloy and composites

Table 1 Oxidation kinetic equations of matrix and composites at 1473 K

Material	Equation	Correlation coefficient	Time range, h
Matrix	$q^{1.36} = 4.1 \times 10^{-2} t$	0.967	10 ~ 160
	$q^{0.71} = 1.67 \times 10^{-2} t$	0.981	160 ~ 500
Matrix + 3 mass % TiC	$t = 0.51 q^2 + 24.2 t - 10.3$	0.955	10 ~ 500
Matrix + 6 mass % TiC	$q = 0.56 \ln(26 + 2.3)$	0.973	10 ~ 350

优良的抗氧化性, 氧化时间为 500 h 后, 该复合材料的平均增重约为基体合金的 1/2.

对于符合抛物线规律的合金, 指数的大小反映了氧化过程的实质. 一般认为, 当指数小于 1 时, 说明氧化是受化学反应或由离子穿过多孔膜的动力学过程控制; 当指数大于 1 而小于 2 时, 说明氧化膜的阻止扩散作用并非完全随氧化增重的加大而呈正比地增大, 此时, 合金的氧化受元素在氧化膜中的扩散及 O 与合金元素化学反应的混合控制. 根据上述观点, 基体合金在开始阶段的氧化是由 Cr 与 O 之间的化学反应及这两种元素在氧化膜中的扩散所控制, 而在以后阶段仅由 O 原子穿过氧化膜的扩散运动控制. 最后阶段则由于氧化膜的剥落而使原子的扩散更加容易, 从而引起合金的加速氧化.

对于复合材料, 颗粒的加入大大细化了基体颗粒, 增加了晶界的数目. 除此之外, 颗粒的存在还形成了大量的界面, 所以在开始阶段, 复合材料中 Cr 与 O 之间的化学反应及这两种元素在氧化膜中的扩散要比基体合金容易的多, 其初始氧化速度可以是基体合金的数倍甚至数十倍; 随着颗粒体积分数的增加和颗粒半径的减小, 颗粒相对扩散通量的贡献增大^[10]. 也就是说, 细小弥散相的存在, 使组织中在初试氧化阶段出现了短路扩散效应, 从而大大缩短了达到稳定氧化阶段的时间. 在稳定氧化阶段, 氧化速度同样受原子扩散过程的控制, 复合材料在该阶段比基体合金的氧化速度低的多, 说明氧化膜的结构将起到重要作用.

图 3 为复合材料与基体合金在 1473 K 下氧化不同时间后的氧化膜形貌. 图 4 为复合材料与基体合金在该温度下氧化 30 min 后氧化膜的 X-射线衍射图. 可见, 经过 30 min 氧化后, 复合材料基本上已经形成致密的氧化膜, 由 X-射线衍射图可知, 在此阶段, 复合材料与基体合金氧化膜均为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3 + \text{FeCr}_2\text{O}_4$, 所不同的是, 两种材料中各相的相对含量不同. 基体合金中 FeCr_2O_4 最多, CrO_3 次之, Cr_2O_3 最少, 在复合材料中, Cr_2O_3 和 FeCr_2O_4 最多,

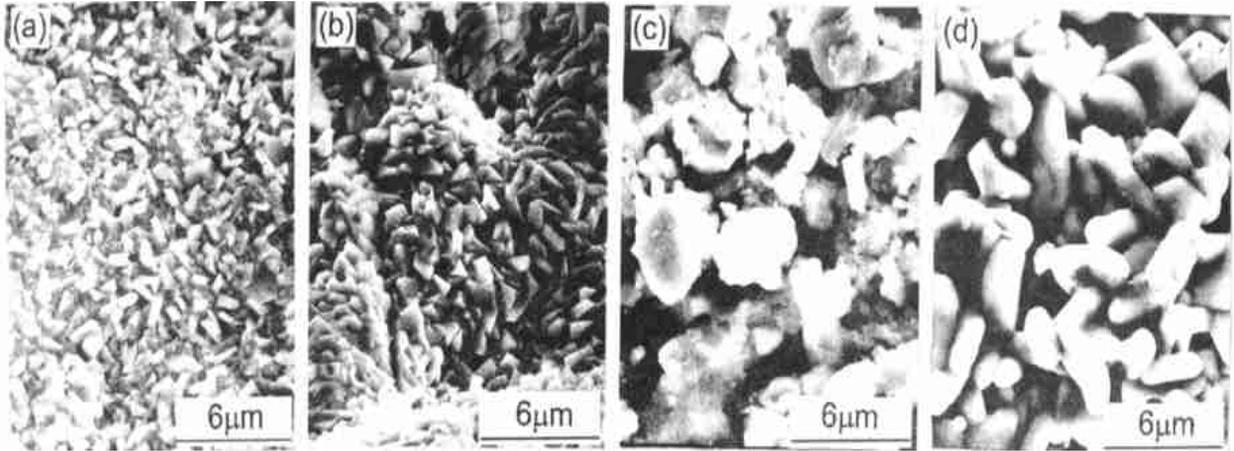


Fig.3 Scale morphology of matrix alloy and composites with 6 mass % TiC(p) : (a) matrix alloy ,30 min ; (b) composite ,30 min ; (c) matrix alloy ,200 h ; (d) composite ,200 h

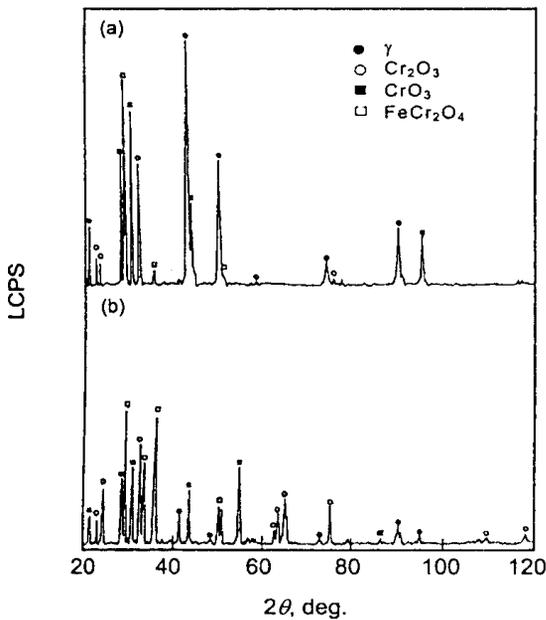


Fig.4 X-ray diffraction pattern of the scale of (a) matrix alloy and (b) composite with 6 mass % TiC(p) after 30 min at 1473 K

CrO₃ 较少.氧化 200 h 后,复合材料和基体合金表面均已形成了完整的氧化膜,基体合金的氧化膜由小颗粒或多面体组成,这些多面体和小颗粒又堆积成花状,花瓣与花瓣的间隙较大;复合材料的氧化膜则由比较均匀的长圆型颗粒组成.如果仅凭颗粒间隙的大小,很难评价复合材料与基体合金的表面氧化膜致密性的优劣,作者认为,造成复合材料与基体合金抗氧化性差异的主要原因在于,细小 TiC 颗粒的存在,加强了氧化膜与基体间的结合,提高了氧化膜抗剥落能力,从而使复合材料在稳定氧化阶段保持更为优良的抗氧化性.

3 结论

1 利用原位反应法制备了 Fe - 26Cr - 14Ni + 3 mass % TiC (p) 和 Fe - 26Cr - 14Ni + 6 mass % TiC (p) 复合材料.复合材料由平均尺寸为 0.5 ~ 5μm 的 TiC 颗粒与 基体组成,TiC 中存在 $\frac{1}{2}[110]$ 和 $\frac{1}{2}[011]$ 型高密度位错,TiC 颗粒与 相间界面为共格界面,二者存在下列位向关系: $(220)_{TiC} \parallel (020)$, $[001]_{TiC} \parallel [001]$.

2 在 1473 K 下,TiC 颗粒的存在使复合材料的初始氧化阶段具有短路扩散效应,两种复合材料的氧化动力学曲线分别符合抛物线和对数增长规律,氧化膜主要由多面体状 Cr₂O₃ 相和 FeCr₂O₄ 构成.在稳定氧化阶段,复合材料能够保持比基体合金更为优良的抗氧化性,其主要原因在于,细小 TiC 颗粒的存在,加强了氧化膜与基体间的结合,提高了氧化膜抗剥落能力.

参考文献:

- [1] L Christodoulou, D C Nagle, J M Brupbacher. US Patent , 4751048 ,1988
- [2] M J Koczar , K S Kumar. US Patent ,480837 ,1989
- [3] O Popoola ,C Cordier. Scrip. Metall. ,1992 ,26 :152
- [4] E Hainisi , M Talvitie , E O Ristolaiene. Scr. Metall. Mater. , 1995 ,30 :1333
- [5] S Skolianos , T Z Kattamis ,B V Chambers. Mater. Sci. Eng. , 1994 ,A138 :195
- [6] T Z Kattamis , T Sukanuma. Mater. Sci. Eng. ,1990 ,A128 :1241
- [7] B S Terry ,O S Chinyamakobvu. Mater. Sci. Technol. ,1992 ,8 : 399
- [8] X D Hui , Y S Yang ,Z F Wang ,et al. Mater. Sci. Eng. ,2000 , A282 :187
- [9] T Takahashi , K Sugiyama. J. Electrochem. Soc. ,1967 ,114 :1270
- [10] 马信清,李美栓,彭晓.金属学报,1995,31B :399