

# ZTA颗粒增强高铬铸铁基复合材料界面研究

刘侃<sup>1,2</sup>, 徐方伟<sup>1,2</sup>, 涂小慧<sup>1,2</sup>, 郑宝超<sup>1,2</sup>, 王小健<sup>1,2</sup>, 李卫<sup>1,2</sup>

(1. 暨南大学先进耐磨蚀及功能材料研究院, 广东广州 510632;

2. 暨南大学高性能金属耐磨材料技术国家地方联合工程研究中心, 广东广州 510632)

**摘要:** 以自制Fe-Ti金属粘结剂和ZTA (氧化锆增韧氧化铝) 陶瓷颗粒为原料, 采用粉末冶金工艺制备多孔陶瓷预制体, 并浇注高铬铸铁制备ZTA颗粒增强高铬铸铁基复合材料。使用OM、SEM、XRD等分析手段研究预制体和复合材料的复合界面行为。结果表明, Ti含量15%的粘结剂/ZTA复合界面结合优于Ti含量10%的粘结剂/ZTA复合界面。烧结过程中Ti、O、Zr元素扩散到复合界面微区反应形成致密、连续的TiO<sub>x</sub>过渡层, 实现ZTA活化包覆。粘结剂与ZTA结合机制为机械结合与反应冶金结合。Ti含量15%的粘结剂制备的预制体具有一定强度和抗热冲击性能, 在高铬铸铁液铸渗情况下能保持结构和尺寸, 基体与ZTA结合界面致密, 无空隙、孔洞缺陷, TiO<sub>x</sub>过渡层分布于界面处起到活化、改善界面结合的作用。

**关键词:** ZTA; 陶瓷预制体; 复合材料; 界面; 高铬铸铁

**中图分类号:** TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2018) 05-0398-06

## Interfacial Bonding Behavior of High Chromium Cast Iron Composites Reinforced with ZTA Ceramic Particles

LIU Kan<sup>1,2</sup>, XU Fang-wei<sup>1,2</sup>, TU Xiao-hui<sup>1,2</sup>, ZHENG Bao-chao<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-jian<sup>1,2</sup>, LI Wei<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Advanced Wear & Corrosion Resistant and Functional Materials, Jinan University,

Guangzhou 510632, Guangdong, China; 2. National Joint Engineering Research Center of High Performance Metal Wear Resistant Materials Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, Guangdong, China)

**Abstract:** Porous network ceramic prefabrications were prepared by sintering the mixture of self-made Fe-Ti metallic binder and ZTA (ZrO<sub>2</sub> toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ceramic particles. High chromium cast iron composites reinforced with ZTA ceramic particles were then prepared by cast-penetrating the ceramic prefabrications with liquid melt. Interfacial bonding behavior of ceramic prefabrications and iron matrix was investigated by OM (optical microscope), SEM (scanning electron microscopy) and XRD (X-ray diffraction). The results show that the interfacial bonding of binder/ZTA with 15% Ti is stronger than that of binder/ZTA with 10% Ti. A consecutive transitional TiO<sub>x</sub> layer is coated on the ZTA particles connecting the ceramic and metal matrix. The inter-diffusion of Ti, O and Zr at the interface leads to the formation of the TiO<sub>x</sub> layer during sintering. Interfacial bonding mechanism of binder and ZTA includes mechanical bonding and metallurgical bonding. Prefabrications made of binder with 15% Ti could maintain their original structure and size under the cast-penetrated condition by the high chromium cast iron liquid. The composites have certain strength and thermal shock resistance. The interface of high chromium cast iron and ZTA is found compact, without cracks or voids. The TiO<sub>x</sub> transitional layer in the interface helps to activate and improve the interfacial bonding.

**Key words:** ZTA; porous ceramic prefabrication; composite; interface; high chromium cast iron

磨辊、磨盘、磨球、衬板、板锤等耐磨件作为矿山机械中主要抗磨件被广泛应用, 在极端苛刻的工况下服役, 易导致严重的磨损失效<sup>[1]</sup>。磨损主要发生在耐磨件工作表面, 要求磨损面的材料具有高硬度、高耐磨性且整体易成形、高韧性、耐冲击、耐疲劳, 而陶瓷颗粒增强金属基复合材料可同时兼具以上诸多性能, 因此对其制备成形成为一个迫切的问题<sup>[2]</sup>。目前三维网

络结构的多孔陶瓷增强金属基复合材料吸引许多学者做了大量研究<sup>[3-6]</sup>。当下常用粉末冶金烧结法制备多孔陶瓷预制体<sup>[7]</sup>, 陶瓷颗粒间的连接常用无机或有机粘结剂, 但此类方法存在抗热冲击强度不足和有杂质残留等问题, 对陶瓷与金属界面结合性能没有显著改善; 电镀、化学镀包覆工艺一定程度上改善了界面润湿性, 但颗粒间仍以机械结合为主, 结合强度较弱易剥落;

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2017YFB0305100); 广东省科技计划项目(2013B090200033, 2014A040401031, 2015A040404023, 2014B090907005)。

**收稿日期:** 2018-02-12收到初稿, 2018-03-22收到修订稿。

**作者简介:** 刘侃 (1992-), 男, 硕士生, 主要从事金属耐磨材料研究。E-mail: 492660219@qq.com

**通讯作者:** 涂小慧, 男, 教授。电话: 020-85223562, E-mail: 3162510484@qq.com

另外通过磁控溅射等手段对陶瓷颗粒表面进行改性处理工艺较复杂,不利于企业大规模生产,难以有效推广。近年来金属陶瓷连接进展表明,Ti元素形成的活性中间层与Fe元素形成的粘附性中间层结合运用有较好连接效果<sup>[8]</sup>。因此本课题组探索一种对ZTA陶瓷颗粒表面活化包覆的连接工艺,这对颗粒增强金属基复合材料的制备有积极的促进作用。

本课题采用ZTA陶瓷颗粒作为增强相,与Ti含量分别为10%、15%的两种Fe-Ti金属粘结剂混合,通过真空无压烧结制备出多孔陶瓷预制体,通过引入活性中间层实现陶瓷颗粒的活化包覆和有效连接,并对ZTA与粘结剂、ZTA与高铬铸铁界面结合情况进行分析和讨论。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 ZTA陶瓷的选择和性能

制备预制体所需ZTA陶瓷颗粒牌号为ZTA20,由质量分数20%ZrO<sub>2</sub>和80%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及少量Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>稳定剂制备而成,粒径8~10目,颗粒形貌如图1所示。ZTA陶瓷的部分物理与力学性能如表1所示。



图1 ZTA陶瓷颗粒

Fig. 1 ZTA ceramic particles

表1 ZTA陶瓷的物理和力学性能

Table 1 Physical and mechanical properties of ZTA

材料	密度 /(g·cm <sup>-3</sup> )	显微硬度 /MPa	断裂韧性 /(MPa·m <sup>1/2</sup> )	抗弯强度 /MPa	热膨胀系数 ×10 <sup>-6</sup> /°C
ZTA	4.18	1 600~1 700	5.5~6.5	449.7	7.0~8.0

### 1.2 基体材料的选择

复合材料的基体选用高铬铸铁,主要成分见表2。

表2 高铬铸铁主要化学成分

Table 2 Chemical compositions of high chromium cast iron

元素	C	Mn	Si	Cr	Mo	Fe
含量	3.0~3.3	0.8~1.1	0.7~1.0	23~26	0.3~0.5	余量

### 1.3 复合材料的制备

按如下步骤制备复合材料:①将低于50目的Fe粉和钛粉按Ti的质量分数分别为10%、15%在气氛保护下球磨混合,制备金属粘结剂;②将ZTA陶瓷颗粒与一定比例的粉状金属粘结剂混合使后者在陶瓷颗粒表面均匀覆盖,接着填充到模具中压制成形,放入真空烧结炉中进行无压烧结,冷却后得到多孔陶瓷预制体;③选取复合界面性能较好的预制体放置在铸型中;④浇注高铬铸铁液,浇注温度1 450~1 480 °C,冷却后获得ZTA陶瓷颗粒增强高铬铸铁基复合材料。

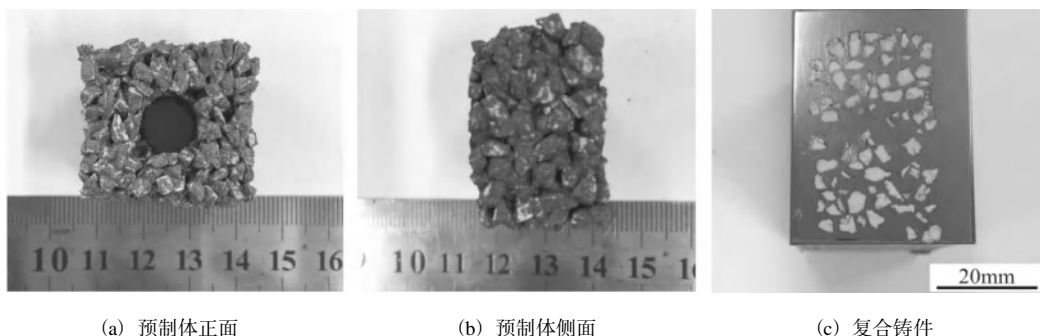
### 1.4 分析及表征方法

使用线切割及水刀切割复合材料;使用Ultima IV X射线衍射仪分析预制体的物相组成;使用DM3000莱卡金相显微镜和Phenom XL台式扫描电子显微镜观察ZTA与金属粘结剂结合界面及复合材料组织和形貌,借助电镜搭载的EDS完成陶瓷与金属结合界面元素分布分析;使用HXD-1000TMSC/LCD数字式显微硬度计测量ZTA与粘结剂结合界面硬度分布。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 复合材料宏观形貌

如图2a、b所示,ZTA陶瓷颗粒表面金属粉体包裹比较均匀,预制体成形度较好,表面呈蜂窝状,厚度20 mm,面心位置设置直径10 mm通孔,可增大熔体浸润面积和铸渗深度,防止预制体整层剥落失效<sup>[9]</sup>。其中,Fe-Ti金属粘结剂起到连接颗粒固化成形并改善陶瓷与金属基体界面间冶金结合的作用,成为影响材料复合水平的关键因素。复合材料经预磨抛光后如图2c所示,白色颗粒为ZTA陶瓷,基体金属为高铬铸铁。



(a) 预制体正面

(b) 预制体侧面

(c) 复合铸件

图2 预制体和复合材料宏观形貌

Fig. 2 Optical images of prefabrications and composites

可见高铬铸铁已将预制体渗透,无明显气孔、缩孔等缺陷;陶瓷颗粒在高铬铸铁内分布比较均匀,预制体尺寸和结构无明显变化说明未被铁液冲散,表明粘结剂为预制体提供了良好的强度和抵抗高铬铸铁液热冲击的能力。

### 2.2 ZTA与金属粘结剂物相分析

如图3所示,由不同Ti含量Fe-Ti金属粘结剂制备的预制体的XRD衍射图谱可知,预制体主要组成包含:  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $\alpha$ -Fe、 $Fe_2Ti$ 及 $TiO_x(x=1\sim 2)$ 。其中,  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 为陶瓷组成成分,  $\alpha$ -Fe、 $Fe_2Ti$ 为烧结形成的粘结剂主要物相。由衍射图谱可知, Ti含量升高导致 $\alpha$ -Fe的衍射峰强度略有下降,而 $Fe_2Ti$ 的衍射峰强度上升,表明粘结剂中Ti含量增加,促进了Ti和Fe之间的扩散,有利于 $Fe_2Ti$ 的生成。因为Ti对氧化物陶瓷具有较强亲和力和反应活性,易生成Ti的低价氧化物<sup>[10]</sup>,推测检出的 $TiO_x$ <sup>[11]</sup>(包括 $TiO$ 、 $Ti_6O_{11}$ 、 $Ti_7O_{13}$ 、 $TiO_2$ )为Ti参与界面反应生成的产物。

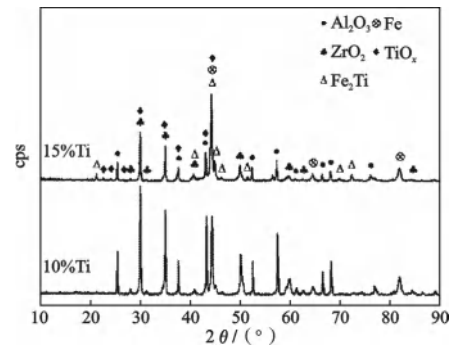
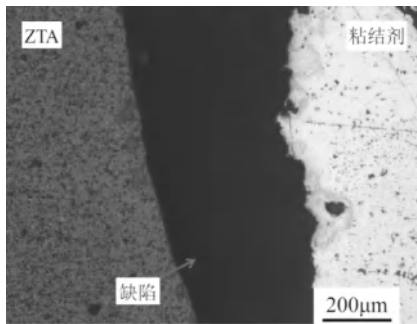


图3 陶瓷预制体的XRD衍射图谱

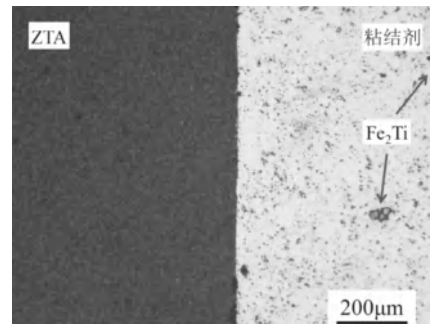
Fig. 3 XRD patterns for ceramic prefabrications with different Ti mass content

### 2.3 ZTA与金属粘结剂结合界面性能分析

将预制体中金属粘结剂与ZTA陶瓷结合界面用低倍光学显微镜观察,如图4a所示, Ti含量10%的粘结剂对ZTA具有较差的润湿性,界面结合处出现较大空隙;而Ti含量15%的粘结剂与ZTA界面结合良好,未见明显



(a) 10% Ti



(b) 15% Ti

图4 预制体中ZTA与金属粘结剂的结合界面

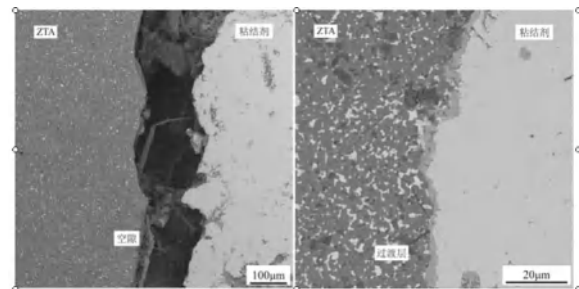
Fig. 4 Optical images of the interface of ZTA/binder

缺陷,结合界面附近粘结剂中第二相增多如图4b中箭头处,结合XRD衍射图谱,第二相的颗粒为 $Fe_2Ti$ 。

图5a、b分别为预制体中Ti含量10%、15%的Fe-Ti金属粘结剂与ZTA陶瓷颗粒结合界面的背散射电子形貌。图中左侧黑白相间区域为ZTA,右侧浅色区域为金属粘结剂。如图5a所示, Ti含量10%的粘结剂与ZTA界面结合出现开裂现象,未见明显过渡层。原因在于:该粘结剂Ti含量较低,扩散到界面处富集并参与反应的Ti较少,未能通过化学反应形成一定厚度过渡层,而ZTA与粘结剂的连接主要依赖过渡层,从而降低了ZTA与粘结剂的化学结合强度;同时,由于界面反应不充分,陶瓷与粘结剂有效接触面积减少,机械结合强度也有所下降。界面结合力较弱且陶瓷与金属由于热膨胀系数差异在界面处存在较大应力,导致了两者结合界面的未焊合、开裂现象。这与王洪潇<sup>[12]</sup>在陶瓷钎焊中发现的规律一致。如图5b所示, Ti含量15%的粘结剂与ZTA界面结合较好,无明显裂纹或空隙,沿界面处存在连续、致密的带状过渡薄层,厚度大约2~

3  $\mu m$ , ZTA与粘结剂通过过渡层紧密结合。

图6为预制体中Ti含量15%粘结剂/ZTA界面线扫描分析,由EDS检测结果可知,陶瓷颗粒中白色区域为 $ZrO_2$ ,黑色区域为 $Al_2O_3$ ,两者晶粒均匀分布。过渡层主要由 $TiO_x(x=1\sim 2)$ 构成,如图6d、f, Ti、O元素在过渡层均检测到较强衍射峰,而其他元素的衍射峰波动较小,结合XRD检测结果,表明其成分为 $TiO_x$ 混合物。Al、Fe元素分布曲线在界面两侧变化梯度较大,



(a) 10% Ti

(b) 15% Ti

图5 预制体中ZTA与金属粘结剂结合界面背散射电子形貌

Fig. 5 The interface morphology of ZTA/binder with 10% and 15% Ti

含量均在界面处发生骤降,表明两者未发生交互扩散(见图6b、e)。Ti元素发生明显扩散,含量从界面附近向陶瓷方向呈递增趋势并在过渡层到达峰值,表明Ti原子从粘结剂向界面迁移并在界面过渡区偏聚与O反应生成连续、致密的 $TiO_x$ 过渡层。由于烧结条件下Ti原子扩散能力有限,靠近过渡层的Ti原子迁移较多而远端Ti原子来不及扩散补充,导致Ti含量在过渡层附近陡降(见图6f)。O、Zr元素含量从陶瓷经过渡区最后到粘结剂呈降低趋势(见图6c、d),表明O、Zr元素发生从陶瓷向界面的迁移,在界面微区参与反应生成

过渡层。界面过渡层的 $TiO_x$ 中,O主要来源于 $Al_2O_3$ 和 $ZrO_2$ ,表明Ti的加入对ZTA陶瓷表面起到活化作用导致O元素的扩散。由于O、Zr元素受陶瓷晶格离子键作用扩散阻力较大,而Ti元素受烧结过程中部分熔融的粘结剂金属键作用扩散阻力较小<sup>[13]</sup>,因此O、Zr元素扩散距离较短,与Ti反应生成的过渡区厚度约2~3  $\mu m$ 。元素扩散与界面微区反应有利于提高ZTA与金属液之间的润湿性能,同时两者界面结合机制由单纯机械结合演变为机械结合与化学反应冶金结合共同作用,使界面结合能力提高。

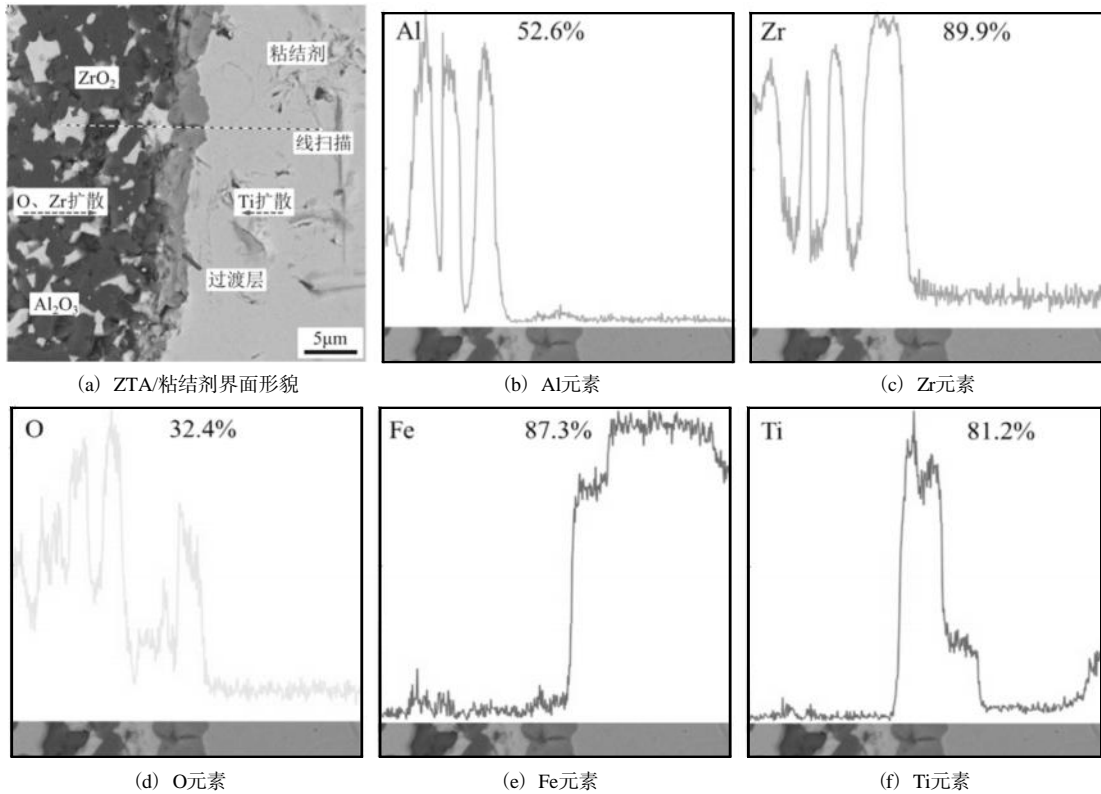


图6 预制体中ZTA与粘结剂结合界面的元素分布

Fig. 6 The interface morphology and elements distribution in the micro zone of ZTA/binder interface

在界面微区沿垂直方向每隔50  $\mu m$ 取一点测试材料显微硬度,如图7所示。

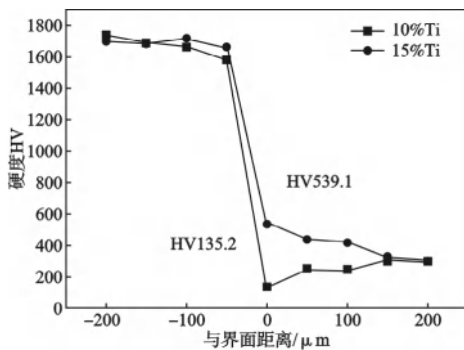


图7 预制体中复合界面硬度分布

Fig.7 Vickers hardness curves for near interface

Ti含量10%的粘结剂与陶瓷由于热膨胀和冶金不相容,界面处出现较多空隙,硬度为HV135.2,低于粘

结剂基体硬度,界面结合不牢固。Ti含量15%的粘结剂对陶瓷表面有活化作用,界面结合强度增大形成牢固连接,同时与Fe-Ti合金析出的 $Fe_2Ti$ 和反应产物 $TiO_x$ 增多有关,界面处硬度也随之增大超过HV500,硬度分布曲线在界面两侧变化梯度减小。

金属陶瓷钎焊工艺<sup>[12]</sup>及钛合金熔模铸造<sup>[14]</sup>相关研究表明,Ti和O可通过如下反应:



在粘结剂靠近陶瓷的界面处形成连续、致密的 $TiO_x$ ( $x=1\sim 2$ )过渡层。由于Ti-O的强烈亲和性,在高温烧结条件下,首先粘结剂中的Ti通过扩散向陶瓷迁移并在其表面发生偏聚<sup>[15]</sup>,接着陶瓷中的O也向金属方向迁移,两者在界面微区结合,反应生成 $TiO_x$ 过渡层,包覆在陶瓷颗粒表面,实现陶瓷颗粒活化。通过ZTA

与粘结剂结合界面背散射形貌可以看出,  $\text{TiO}_x$ 过渡层与陶瓷有较强亲和力, 过渡层包覆紧密, 界面微区未发现明显裂纹或空隙。李礼<sup>[10]</sup>在 $\text{TiO}_2$ 表面包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 机理相关研究中指出, 由于电负性差异, Al与Ti结合时Ti表层电子被Al吸引而导致自身电子密度降低, 形成Ti-O-Al化学键。这表明在粘结剂与陶瓷结合界面处,  $\text{TiO}_x$ 过渡层可能以Ti-O-Al化学键与陶瓷中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 结合, 因此结合稳固, 连接可靠。

综上所述, 随Ti含量增加, 粘结剂与陶瓷之间不仅存在机械结合, 还存在Ti与O反应形成 $\text{TiO}_x$ 过渡层以及 $\text{TiO}_x$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的化学结合反应机制, 使得粘结剂对陶瓷表面特性具有明显改善, 界面结合能力增强, 是预制体获得良好铸渗效果、ZTA与高铬铸铁能实现较好结合的关键。

## 2.4 高铬铸铁基复合材料的组织和形貌

图8a、b为使用15% Ti粘结剂制备的铸态复合材料

经腐蚀后的金相照片, 深色区域为ZTA陶瓷颗粒, 黑白相间区域为高铬铸铁基体, 其中白色块状物为高铬铸铁的碳化物。可见ZTA与高铬铸铁界面结合紧密, 未发现明显裂纹、缩孔或气孔等缺陷。高铬铸铁充满陶瓷颗粒间隙并连成三维空间网状结构, 为陶瓷颗粒的固定提供支撑, 同时保证了复合层的抗冲击性能。从该复合材料背散射电子形貌(低倍)可以看出, 铸渗效果较理想, 高铬铸铁将陶瓷颗粒紧密包覆, 缝合界面未见明显分隔(见图8c)。图8d为复合层背散射电子形貌(高倍), 图中ZTA与高铬铸铁结合界面处灰色带状物质为如前所述的过渡层。金属粘结剂与ZTA、高铬铸铁都表现为较强亲和性, 结合致密。通过粘结剂对ZTA的活化包覆, 后者与高铬铸铁界面结合较好, 未见明显缺陷, 表明粘结剂对ZTA的活化作用切实改善了它与高铬铸铁的界面结合水平, 有助于形成更牢固连接。

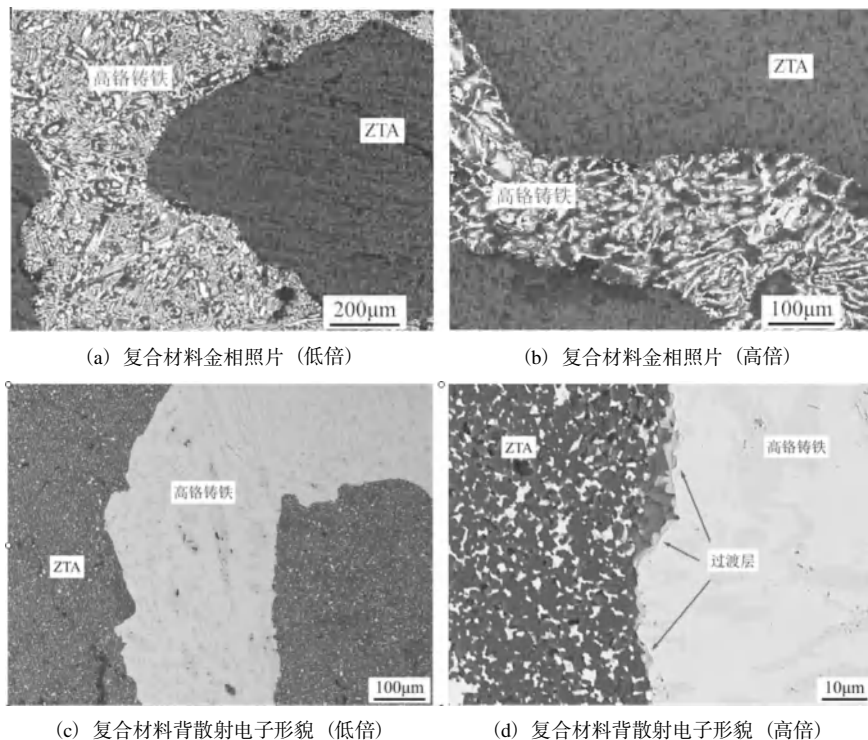


图8 ZTA陶瓷颗粒增强高铬铸铁基复合材料形貌

Fig. 8 Micrographs of ZTA/metal matrix interface

## 3 结论

(1) Ti含量15%的Fe-Ti金属粘结剂/ZTA陶瓷颗粒复合界面结合程度高于Ti含量10%的Fe-Ti金属粘结剂/ZTA陶瓷颗粒复合界面。前者复合界面及其两侧硬度呈梯度分布, 复合界面处硬度值超过HV500。

(2) 预制体烧结过程中通过Ti、O、Zr元素扩散在复合界面微区反应形成比较致密、连续的 $\text{TiO}_x$ 过渡层, 实现ZTA活化包覆, 完成从陶瓷到金属的过渡。Fe-Ti金属粘结剂与ZTA陶瓷结合机制包括机械结合与化学反应冶金结合。

(3) 选取Ti含量15%的Fe-Ti金属粘结剂与ZTA陶瓷颗粒烧结成形的预制体放入铸型型腔, 浇注高铬铸铁液铸渗成形可制备出ZTA陶瓷颗粒增强高铬铸铁基复合材料。预制体具有一定强度和抗热冲击性能, 在高铬铸铁液铸渗情况下预制体尺寸和结构得以保持; 高铬铸铁与ZTA结合界面致密, 无空隙、孔洞等缺陷,  $\text{TiO}_x$ 过渡层分布于界面处, 起到活化、改善界面结合的作用。

### 参考文献:

- [1] 李卫. 耐磨钢铁件的市场与生产 [J]. 铸造, 2004 (12): 958-962.
- [2] 王守仁, 耿浩然, 王英姿, 等. 金属基复合材料中网络结构陶瓷

- 增强体的制备及研究进展 [J]. 机械工程材料, 2005 (12): 1-3, 52.
- [3] 周伟, 胡文彬, 张荻. 三维连续网络结构增强金属基复合材料及其制备 [J]. 科学通报, 1999 (6): 608-612.
- [4] Magotteaux International S. A. Cast parts with enhanced wear resistance [P]. US7935431B2. 2011-05-13.
- [5] 赵散梅, 张新明, 郑开宏, 等. ZTA/高铬铸铁基复合材料的制备及磨损性能研究 [J]. 铸造技术, 2011, 32 (12): 1673-1676.
- [6] 郑开宏, 王娟, 徐静, 等. 陶瓷颗粒对高铬铸铁基复合材料的组织与耐磨性能的影响 [C] //第17届全国复合材料学术会议 (陶瓷基、C/C及金属基复合材料分论坛). 北京, 2012: 979-984.
- [7] 贺毅强. 颗粒增强金属基复合材料的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2012, 41 (2): 133-136.
- [8] 韩丽, 高伟超, 康永. 陶瓷/金属扩散焊连接技术的研究现状及应用 [J]. 陶瓷, 2017 (4): 14-19.
- [9] 赵散梅. 陶瓷颗粒增强高铬铸铁基表层复合材料的制备与磨损性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [10] 王申, 李淑华, 谭惠民. 陶瓷-金属的连接技术 [J]. 飞航导弹, 2002 (6): 55-58.
- [11] Bank. Interfacial reaction between alumina and Cu-Ti filler metal during reaction metal brazing [J]. Weld J, 1994, 73 (3): 54-57.
- [12] 王洪潇. 氧化铝陶瓷与金属活性封接技术研究 [D]. 大连: 大连交通大学, 2006.
- [13] 田倩. 交变电场辅助 $Al_2O_3$ 陶瓷/Ti扩散连接工艺与优化 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [14] 李邦盛, 蒋海燕, 李志强, 等. 钛合金熔模精铸氧化锆陶瓷型壳/金属界面反应研究 [J]. 航空材料学报, 1999 (2): 45-49.
- [15] 张春光, 乔冠军, 金志浩. Ni-Ti活性钎焊高纯 $Al_2O_3$ 界面反应微观机理 [J]. 稀有金属材料与工程, 2002 (5): 371-374.
- [16] 李礼. 二氧化钛表面包覆氧化铝的形态和机理分析 [J]. 无机盐工业, 2013, 45 (8): 27-29.

(编辑: 张允华, zyh@foundryworld.com)

(选自《铸造》2018年第5期)