

活化物质对 ZTA/高铬铸铁复合材料组织结构及浸渗行为的影响

王文龙, 刘海云, 王晓杰, 贾登云, 陈少平

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 将 B_4C 、Cr 粉分别包覆在 ZTA 颗粒表面, 压制成预制体。在氩气保护下, 使用无压浸渗法制备了 ZTA/高铬铸铁基复合材料。采用 SEM、EDS、XRD 等方法分析复合材料的组织结构、元素分布以及物相组成。结果表明预制体中添加 B_4C 粉和 Cr 粉可实现高铬铸铁液对预制体的浸渗, 在浸渗过程中 B_4C 会反应生成 ZrB_2 、 Fe_2B 、C、 B_2O_3 等新相, 其中 ZrB_2 与铁液的润湿性较好, 作为过渡物质可起到促进浸渗的作用; Cr 则是通过降低高铬铸铁液的表面张力来促进浸渗。

关键词: 复合材料; 包覆层; 无压浸渗

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)07-0622-06

Effect of Activating Substance on Microstructure and Infiltration Behavior of ZTA/High Chromium Cast Iron Composites

WANG Wenlong, LIU Haiyun, WANG Xiaojie, JIA Dengyun, CHEN Shaoping

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: B_4C and Cr powders were coated on the surface of ZTA particles and pressed into preforms. ZTA / high chromium cast iron matrix composites were prepared by non-pressure infiltration method under the protection of argon. The microstructure, element distribution and phase composition of the composite were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results show that adding B_4C powder and Cr powder in the preforms could realize the infiltration of high chromium cast iron liquid into the preforms. During the infiltration process, B_4C would react to form new phases such as ZrB_2 , Fe_2B , C, B_2O_3 , etc. Among them, ZrB_2 and iron liquid have better wetting property and could play a role in promoting infiltration as a transition material. Cr element promotes infiltration by reducing the surface tension of high chromium molten cast iron.

Key words: composites; coated layer; pressureless infiltration

铁基陶瓷复合材料兼顾了金属的韧性与陶瓷的高强度、高模量, 在矿山、电厂等耐磨领域具有广泛的应用^[1,2]。ZTA (Zirconia Toughened Alumina 氧化锆增韧氧化铝) 陶瓷较好的韧性以及较大的线膨胀系数, 其常被选作铁基陶瓷复合材料的增强颗粒^[3]。无压浸渗法具有操作简单, 成本低, 生产周期短等优点, 是制备金属基复合材料的重要方法^[4,5], 但铁液与 ZTA 陶瓷之间较差的润湿性制约着复合材料的生产^[6]。对 ZTA 陶瓷颗粒进行表面处理可有效地改善其与铁液的润湿性, 王恩泽等在氧化铝陶瓷

表面包覆 TiN 后, 钢液与陶瓷的润湿角下降到了 58° , 并且钢液对预制体的浸渗深度从 0 mm 提高到了 7.4 mm^[7]。铁液与镀镍氧化铝的润湿角可以减小到 46° , 蒋业华等将 ZTA 陶瓷表面镀 Ni 后, 制备出了厚度为 5 mm 的复合材料^[8,9]。Sui 等使用粘结剂将 TiO_2 包覆在 ZTA 陶瓷表面, 同样成功的实现了铁液对 ZTA 预制体的浸渗^[10]。本试验在 ZTA 陶瓷颗粒表面分别包覆 B_4C 粉和 Cr 粉后制备成陶瓷预制体, 在氩气保护下使用无压浸渗法制备 ZTA/铁基复合材料, 采用 SEM、EDS、XRD 等仪器分析不同活化物质对复合材料的组织结构影响、界面的元素分布以及对浸渗的影响。

1 试验材料与方法

试验选用粒径 2 mm 左右的 ZTA 陶瓷 (化学成分如表 1 所示) 作为增强颗粒, 高铬铸铁 (化学成分如表 2 所示) 作为金属基体制备 ZTA/高铬铸铁复合

收稿日期: 2020-03-25

作者简介: 王文龙 (1994-), 山西阳泉人, 硕士, 研究方向: 陶瓷 / 金属耐磨复合材料。电话: 18435132643,

E-mail: 329849028@qq.com

通讯作者: 刘海云 (1964-), 山西太原人, 博士, 副教授, 研究方向: 陶瓷 / 金属耐磨复合材料。电话: 15536830303,

E-mail: liuhyl133@163.com

表1 ZTA陶瓷颗粒化学成分 w(%)
Tab.1 The chemical composition of ZTA ceramic particles

ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃
25.36	0.22	0.08	0.28	Bal.

表 2 高铬铸铁化学成分 w(%)
Tab.2 The chemical composition of high chromium cast iron

C	Cr	Si	S	P	Fe
3.4	27	<0.1	<0.1	<0.1	Bal.

材料,具体制备步骤为首先称取 B₄C(800 目、纯度为 99.5%)粉末和 Cr(300 目、纯度为 99.8%)粉末,称好的粉末与粘结剂混合调制成膏状后,加入 ZTA 陶瓷颗粒进行充分搅拌,保证粉末均匀的包覆到 ZTA 陶瓷颗粒表面;然后将含有包覆层的陶瓷颗粒填入模具中压制成形,烘干脱模后获得陶瓷预制体。将高铬铸铁置于预制体上并一同放入高温节能管式炉内,在氩气的保护下加热到 1 550 ℃,保温 30 min 后随炉冷却至室温得到 ZTA/ 高铬铸铁基复合材料。如表 3 为复合材料编号及成分。

表 3 复合材料编号及成分
Tab.3 The number and composition of chemical composites materials

编号	成分	
	包覆层	陶瓷颗粒
20B ₄ C-ZTA	20% B ₄ C	80% ZTA
20Cr-ZTA	20% Cr	80% ZTA

对复合材料取样,并且经过打磨、抛光后使用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍

射仪分析(XRD)对复合材料进行分析。

2 结果与分析

2.1 复合材料的制备

图 1 为 ZTA 陶瓷颗粒图像,其中图 1(a)为未处理的陶瓷颗粒;含有包覆层的 ZTA 陶瓷颗粒形貌如图 1(b)所示,可以看出整个颗粒被粉末包覆,没有出现 ZTA 陶瓷裸露的情况;在更大倍数下的图 1(c)中可以看出细小的颗粒均匀的排布在 ZTA 颗粒表面。由图 1 可知使用这种方法能在 ZTA 陶瓷颗粒表面制备出均匀的包覆层,在浸渗的过程中包覆层将取代原有的 ZTA 陶瓷与铁液接触。

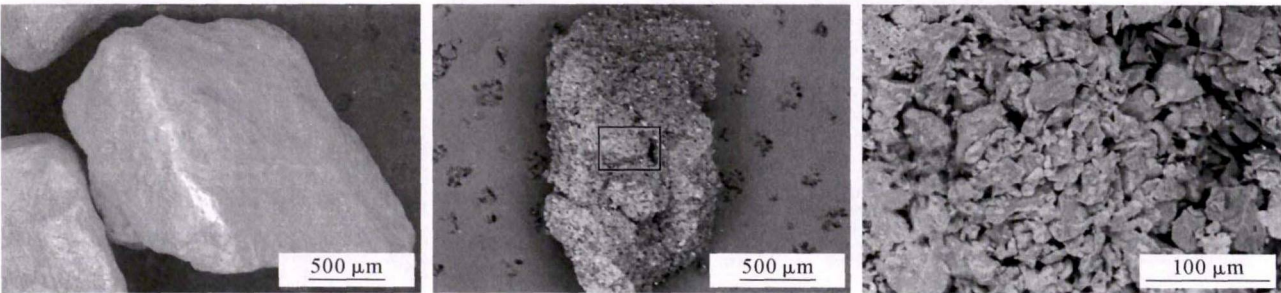
图 2 为预制体的浸渗情况,其中图 2(a)是没有包覆层预制体的浸渗情况,高铬铸铁在预制体表面缩成一个金属球,没有发生浸渗;图 2(b)为含有包覆层预制体的浸渗情况,此时高铬铸铁已经完全浸渗到预制体内部。

图 3 为复合材料宏观形貌,其中图 3 (a)为 20B₄C-ZTA 复合材料,图 3(b)为 20Cr-ZTA 复合材料。从图中可以观察到高铬铸铁浸渗到了预制体的内部,这说明了预制体中的 B₄C 和 Cr 对高铬铸铁的浸渗都起到了促进的作用。

2.2 复合材料组织

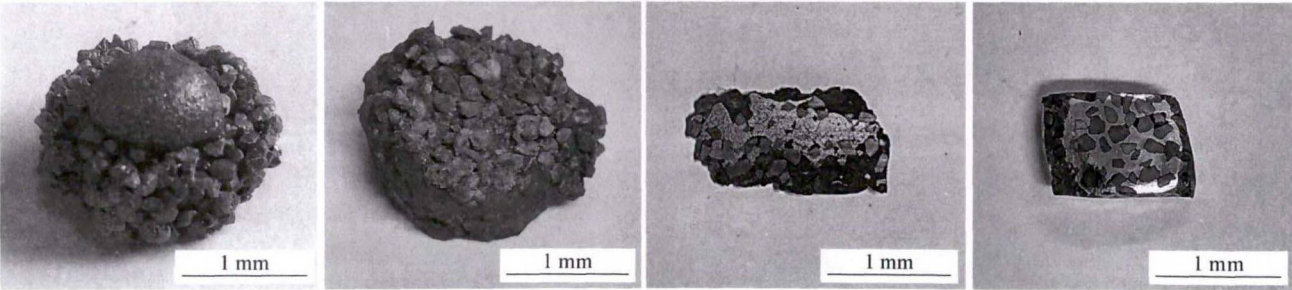
2.2.1 复合材料组织及元素分布

图 4 为 20B₄C-ZTA 复合材料的组织结构,其中较暗区域为 ZTA 陶瓷,较亮的区域则是高铬铸铁,



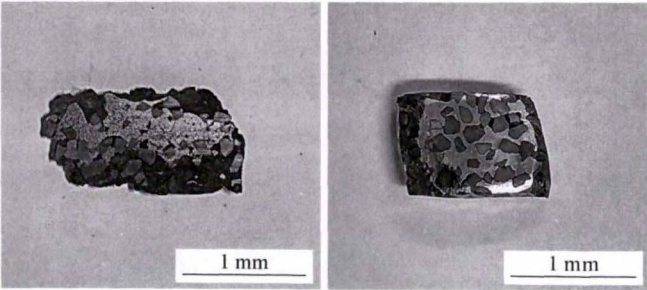
(a)ZTA陶瓷颗粒 (b)含有包覆层的陶瓷颗粒 (c)包覆颗粒的局部放大图

图 1 陶瓷颗粒的 SEM 图像
Fig.1 SEM images of ceramic particles



(a)不含包覆层浸渗情况 (b)含有包覆层的浸渗情况

图 2 预制体的浸渗情况
Fig.2 Infiltration condition of preforms



(a)20B₄C-ZTA (b)20Cr-ZTA

图 3 复合材料的宏观形貌
Fig.3 The macroscopic morphology of composite materials

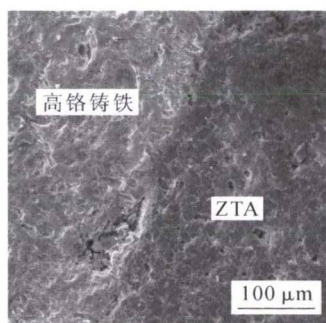
图4 20B₄C-ZTA 复合材料界面形貌

Fig.4 The interface morphology of 20B₄C-ZTA composites

可以看出 ZTA 陶瓷与高铬铸铁结合良好。

图 5 为 20B₄C-ZTA 复合材料界面能谱分析结果。从能谱测试结果中可以看出 Al、Zr、O 元素主要聚集在右下侧的陶瓷区域, Fe、Cr 元素主要聚集在左上侧的高铬铸铁区域;值得注意的是 Zr 元素向基体发生了扩散, 并且 B 元素的聚集区域与 Zr 元素基本相同。图 6 为 20B₄C-ZTA 复合材料界面的线扫描, 从结果可以看出 Zr 元素出现在了基体一侧, 并且 Zr 元素和 Fe 元素相互交错出现, 这些现象说明

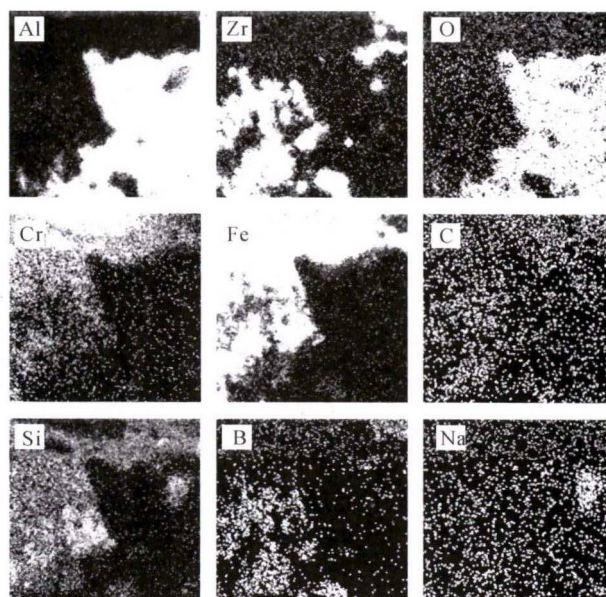
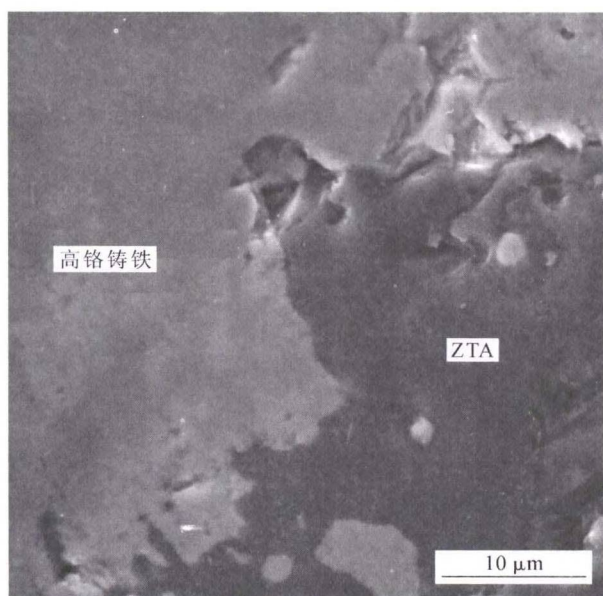
图5 20B₄C-ZTA 复合材料界面元素分布

Fig.5 The element distribution at the interface of 20B₄C-ZTA composites

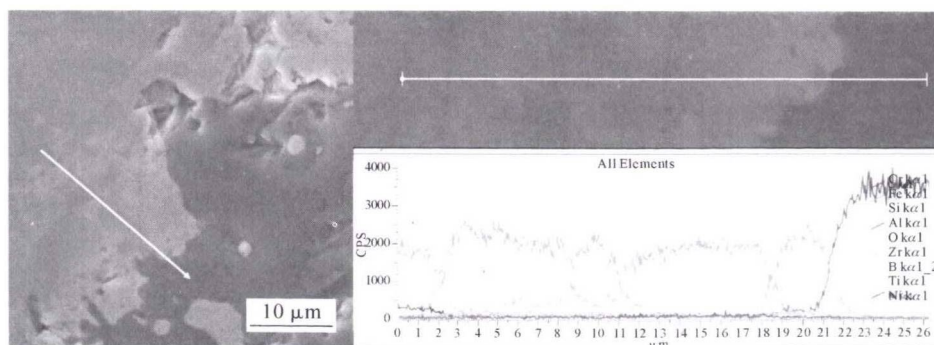
图6 20B₄C-ZTA 复合材料界面线扫描

Fig.6 Interface line scanning of 20B₄C-ZTA composites

了在 20B₄C-ZTA 复合材料界面处存在元素的相互扩散。其中 Si 元素和 Na 元素主要来自于粘结剂。

图 7 为 20B₄C-ZTA 复合材料进行物相分析, 从结果可以看出复合材料中除了 Al₂O₃、ZrO₂、B₄C、Cr₇C₃ 等一些基础相以外, 复合材料中还存在 ZrB₂、Fe₂B、C、B₂O₃ 等新相。ZrB₂ 的产生说明了 B₄C 与 ZTA 陶瓷中的 ZrO₂ 之间存在反应, 而 Fe₂B 的产生说明了 B₄C 与高铬铸铁之间也存在反应。

2.2.2 组织结构与元素分布

图 8 为 20Cr-ZTA 复合材料的组织结构图像, 从图中可以看出金属基体分布在陶瓷颗粒之间, 陶瓷与金属结合良好, 在高铬铸铁基体中存在灰色的物相, 并且这种灰色物相存在于整个基体中。

图 9 是 20Cr-ZTA 复合材料界面的形貌以及 EDS 面扫描分析。从复合材料的界面形貌可以看出整个界面较为平直, 对白色方框区域进行 EDS 面扫描, EDS 面扫描结果也可以看出高铬铸铁基体中的 Fe、Cr 元素与 ZTA 陶瓷中的 Al、Zr 元素分布界限明显, 界面处的元素扩散现象不太明显。基体中的灰色

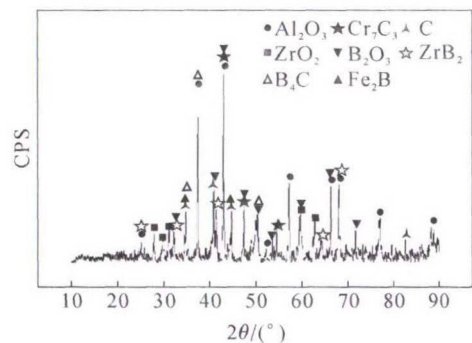


图 7 20B₄C-ZTA 复合材料 XRD 图谱分析
Fig.7 XRD patterns of 20B₄C-ZTA composites

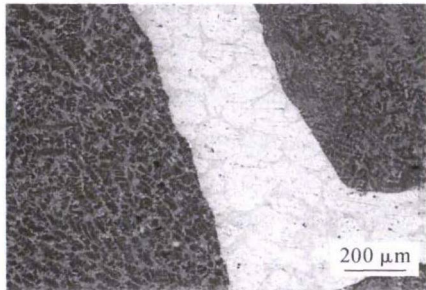


图 8 20Cr-ZTA 复合材料界面形貌
Fig.8 The interface morphology of 20Cr-ZTA composites

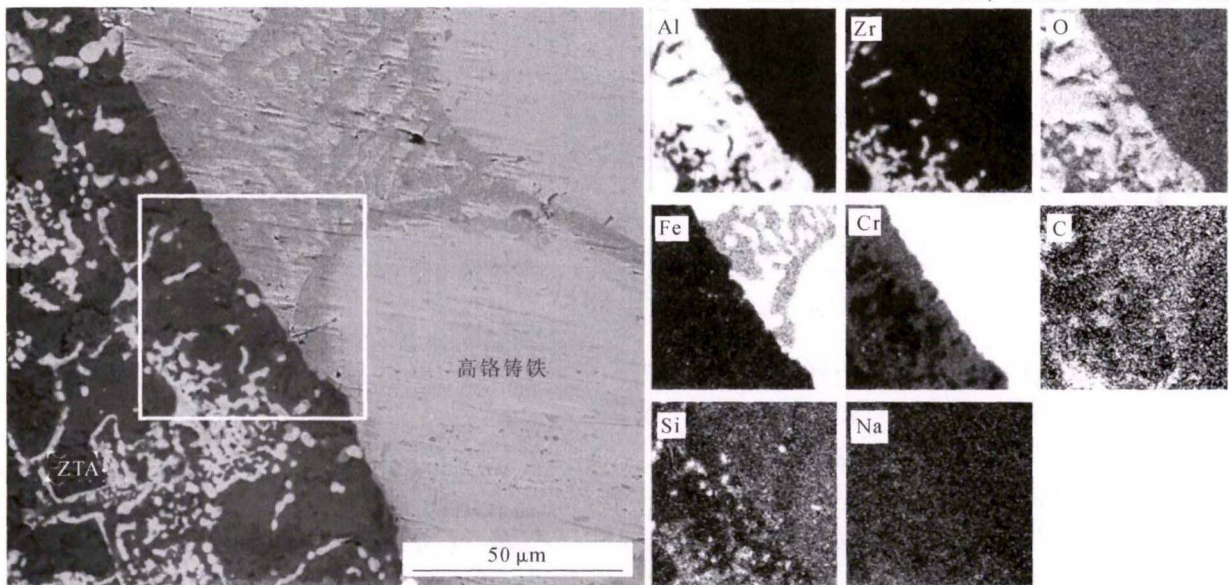


图 9 20Cr-ZTA 复合材料界面元素分布
Fig.9 The element distribution at the interface of 20Cr-ZTA composites

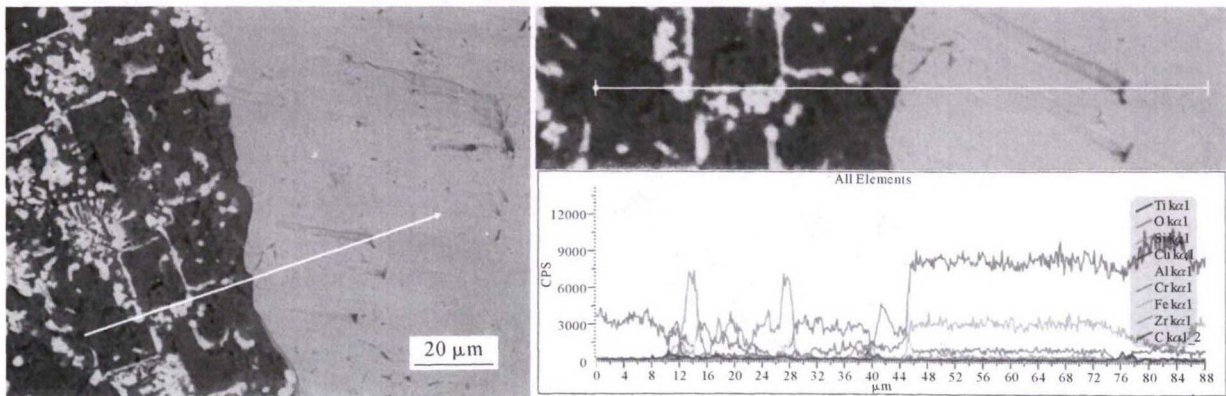


图 10 20Cr-ZTA 复合材料界面线扫描
Fig.10 Interface line scanning of 20Cr-ZTA composites

物相为 Cr 元素的聚集,除了灰色物相中存在 Cr 元素以外,Cr 还存在于基体中,这部分 Cr 元素与 Fe 元素的分布区域相同,并且在界面处没有发现 Cr 的颗粒聚集。

由于 Cr 与 Fe 之间存在着良好的互溶性,Cr 在 Fe 中主要以碳化物和铁铬固溶体的形式存^[11],根据图 9 中 EDS 面扫结果可以推断出 20Cr-ZTA 复合材料基体中灰色的物相为 Cr 的碳化物,而 Fe、Cr 元素共存的部分是 Fe-Cr 固溶体。由于包覆层中 Cr 是以颗粒的形式加入的,但基体中并没有 Cr 颗粒的存在,这说明包覆层中的 Cr 在无压浸渗时溶解进入了高铬铸铁中,并最终形成固溶体和碳化物。

图 10 为 20Cr-ZTA 复合材料界面的 EDS 线扫描测试结果,从图中可以看出在 ZTA 陶瓷与高铬铸铁界面处元素发生了骤变,陶瓷相与金属相中的元素在界面处几乎没有相交的部分,这说明了该复合材料界面的元素扩散较少;在基体一侧 Cr 元素含量高于 Fe 元素的含量,而本次试验使用的高铬铸铁原料中 Cr 含量要比 Fe 含量低,这进一步说明包覆层

中的 Cr 溶解进入了高铬铸铁中。

图 11 为 20Cr-ZTA 复合材料的物相分析,可以看出 20Cr-ZTA 复合材料中只含有一些基础的物相,并没有新的物相产生。

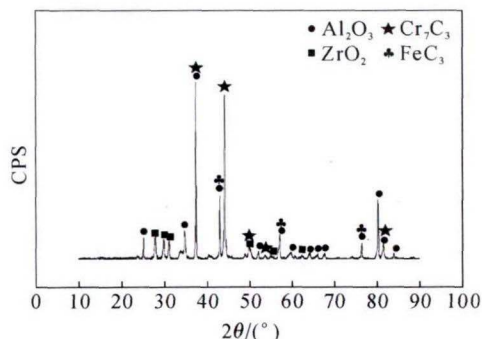


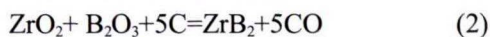
图 11 20Cr-ZTA 复合材料 XRD 图谱分析

Fig.11 XRD patterns of 20B₄C-ZTA composites

2.3 浸渗行为的分析与讨论

无压浸渗是无外压的情况下,金属液通过毛细作用自发的浸渗到陶瓷预制体中,然而这需要金属液与陶瓷之间有良好的润湿性,因此改善金属液与陶瓷的润湿性是无压浸渗的关键。润湿的过程可分为反应润湿和非反应润湿,其中反应润湿伴随着化学反应的发生,通过生成润湿性更好的物质来提高润湿性,而非反应润湿过程没有化学反应的产生,主要通过活性物质溶解进入金属液中降低其表面张力,从而提高润湿性。

对于 B₄C 来说,在高温下 B₄C 可与 ZrO₂ 发生如下反应^[12]:



其中,产生公式(1)的温度为 1 200 °C,产生公式(2)的温度为 1 490 °C,故当温度达到 1 200 °C 后,包覆在 ZTA 表面的 B₄C 会在此温度下与 ZrO₂ 反应生成 ZrB₂、B₂O₃ 以及 C 单质;当温度达到 1 490 °C 后,公式(1)生成的 B₂O₃ 会与 ZrO₂ 继续反应生成 ZrB₂。20B₄C-ZTA 复合材料的物相分析中也检测到了 ZrB₂ 和 B₂O₃ 的存在,因此可以断定在无压浸渗过程中 B₄C 通过反应生产了 ZrB₂,在高温氩气环境下 Fe 与 ZrB₂ 的润湿角仅为 50°^[13],润湿性远优于 ZTA 陶瓷,因此反应生成的 ZrB₂ 作为过渡物质起到了促进了高铬铸铁液浸渗的作用。

在 Al₂O₃-Fe 系统中,添加 Cr 可以减小铁液的表面张力,起到减小润湿角的作用^[13,14],Lee J 等^[15]研究了 Cr-Fe 合金与氧化铝的润湿性,试验结果也表明随着 Cr 含量的增加,润湿角逐渐下降。在 20Cr-ZTA 复合材料中,Cr 几乎不参与物相间的反

应,Cr 溶解进入高铬铸铁中形成了碳化物和固溶体,以此降低了高铬铸铁的表面张力,起到促进浸渗的作用。

综上所述,B₄C 和 Cr 通过不同的方式促进了高铬铸铁液对 ZTA 陶瓷预制体的浸渗,其中 B₄C 是通过反应生成的 ZrB₂ 来促进浸渗,润湿的过程属于反应润湿。而 Cr 则是通过降低高铬铸铁的表面张力来促进浸渗,润湿的过程属于非反应润湿。

3 结论

(1)对 ZTA 陶瓷颗粒包覆 B₄C、Cr 粉,有效改善铁液与 ZTA 陶瓷的润湿性,采用无压浸渗法成功制备出了 ZTA/ 高铬铸铁基复合材料。

(2)20B₄C-ZTA 复合材料界面存在元素的相互扩散,并且复合材料中产生了 ZrB₂、Fe₂B、C、B₂O₃ 等新相;而 20Cr-ZTA 复合材料界面的元素扩散现象较少,复合材料中并没有出现新相。

(3)B₄C 和 Cr 通过不同的方式促进了高铬铸铁液对 ZTA 陶瓷预制体的浸渗,其中 B₄C 通过反应生成的 ZrB₂ 来促进高铬铸铁的浸渗;而 Cr 则是通过降低高铬铸铁液的表面张力来促进浸渗。

参考文献:

- [1] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavernia E J. Particulate reinforced metal matrix composites-a review [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(5): 1137-1156.
- [2] 谢文虎,王凯,王福成,等. 复合陶瓷磨辊耐磨件在煤立磨中的应用实践[J]. 水泥,2017(1):39-41.
- [3] Wang J, Stevens R. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(10): 3421-3440.
- [4] Lemster K, Graule T, Kuebler J. Processing and microstructure of metal matrix composites prepared by pressureless Ti-activated infiltration using Fe-base and Ni-base alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2005, 393(1-2): 229-238.
- [5] Qian Q, Yan L, Hui Z, et al. Processing and microstructure characterization of SiCp /Hastelloy (Ni-Mo-Cr) composites prepared by pressureless infiltration [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 639:330-335.
- [6] 陈建,潘复生. 合金元素影响铝 / 陶瓷界面润湿性的研究现状 [J]. 兵器材料科学与工程,1999,22(4): 53-58.
- [7] 王恩泽,王恩万,邢建东,等. 涂层对氧化铝 / 耐热钢液间湿润角的影响及其应用[J]. 西安交通大学学报,2000,34(11): 78-81.
- [8] 王恩泽,郑燕青,邢建东,等. 铸渗法制备颗粒增强钢基复合材料的研究[J]. 复合材料学报,1998,15(2): 12-17.
- [9] 蒋业华,周荣,宋凤祥,等. 用化学镀获得 Al₂O₃ 颗粒表面镍涂层及其在铁基复合材料中的应用 // 全国耐磨材料大会论文集[C]. 上海: 2003: 939-943.
- [10] Sui Y, Zhou M, Jiang Y. Characterization of interfacial layer of

利于提高合金强度和塑性,提高了产品的后续加工性能。

3 结论

(1)通过金相显微镜观察发现铸态组织晶界上有较多的粗大析出相,并且有部分细小晶粒的存在。经过均匀化处理后,晶粒尺寸显著增加,存在的网状非平衡相和枝晶组织也已经基本回溶至铝基体内,晶界上的粗大析出相数量有所减少。

(2)通过 SEM 分析表明,铸态中存在的析出相是细长针状的 $\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 相,经过均匀化处理后,针状 $\text{Al}(\text{MnFe})\text{Si}$ 相分段断裂,部分回溶至基体内,残留部分表现出球化特征。该类析出相的存在有利于提高合金强度和塑性,提高了产品的后续加工

性能。

参考文献:

- [1] 郭永彦.时效工艺对建筑铝合金壁板性能的影响[J].热加工工艺,2018,47(2):246-248.
- [2] 高薇,宋凌峰,王祝堂.中国客运轨道车辆车体铝型材的深加工[J].轻合金加工技术,2016,44(1):1-11.
- [3] 叶朋飞,吕庆玉,郭文利,等.6061 铝合金大规格挤压棒材生产工艺的研究[J].轻合金加工技术,2009,37(1):37-39.
- [4] 李慎兰,黄志其,蒋福利,等.固溶温度对6061 铝合金组织和性能的影响[J].材料热处理学报,2013,34(5):131-136.
- [5] 邓松云,任月路,陈愿情,等.固溶时效工艺对 6061-T6 铝合金板材抗冲击性能的影响[J].轻合金加工技术,2017,45(3):22-25.
- [6] 仲志国,左秀荣,翁永刚,等.变形铝合金均匀化热处理的应用现状与研究进展[J].轻合金加工技术,2006,34(1):10-13.

(上接第 626 页)

ZTA ceramic particles reinforced iron matrix composites [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2018, 741: 1169-1174.

- [11] 甘宅平.高铬铸铁组织及元素分布的研究[J].钢铁研究,2003(4):44-45.

- [12] Zhao H, He Y, Jin Z. Preparation of Zirconium Boride Powder [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(9): 2534-2536.

- [13] 李荣久.陶瓷-金属复合材料[M].北京:冶金工业出版社,2004.

- [14] 林立,薛群基.碳化铬金属陶瓷熔覆层的组织及性能研究[J].兰州理工大学学报,1995,21(1):11-15.

- [15] (韩国)Lee J, Shin M, Park J H, 等.利用固滴技术对氧化基片上液态 Fe-Cr 合金润湿性的研究[J].四川冶金,2011,33(4):78-81.

2020年《铸造技术》杂志征订启事

《铸造技术》杂志,月刊,1979年创刊,中国铸造协会会刊,国内外公开发行,国内邮发代号:52-64,国外发行号:M855,中国标准刊号:ISSN1000-8365/CN61-1134/TG。

报道范围:报道国内外铸造领域的先进科技成果、应用技术、生产管理经验和信息和铸造设备,覆盖铸铁、铸钢和有色合金等铸造领域,包括砂型铸造以及熔模铸造、金属型铸造、消失模铸造和压铸等特种铸造技术。

主要栏目:试验研究、工艺技术、生产技术、特种铸造、装备技术、实用成型技术、材料改性、材料开发、材料保护及表面工程、材料失效分析、应力控制与理化测试技术、今日铸造等。

发行对象:国内外铸造企业,科研院所,高等学校,铸造原辅材料厂商,设备、仪器厂商,铸件采购商等。

广告范围:刊登铸造原辅材料、铸造设备、熔炼设备、热处理设备、环保设备、检测仪器以及铸件生产、科研成果转让、企业形象宣传等相关广告。

订阅方式及价格:

请从当地邮局订阅,也可以直接从铸造技术杂志社订阅。全年12期,每期定价25元,平寄全年300元(含邮费),挂号全年336元,快递全年420元。

海外:每期定价25美元,全年300美元。

银行汇款:

户名:陕西铸造技术杂志社有限责任公司

账号:3700 0235 0920 0091 309

开户行:中国工商银行西安市互助路支行

邮购地址:西安市金花南路5号西安理工大学608信箱(710048)

联系人:李巧凤 电话/传真:029-83222071

网址:www.zhuzaojishu.net E-mail:zzjs@263.net.cn



微信扫一扫 信息快知道