DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.06.010

TiB_2 陶瓷/Cr15 基复合材料界面结合研究

郑巧玲[1],李烨飞[1],王国亮[2],陈　志[1],高义民[1],赵四勇[3]

(1. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室,陕西 西安 710049; 2. 火箭军工程大学,陕西 西安 710025; 3. 广西长城机械股份有限公司,广西 贺州 542699)

摘　要:利用前驱体法制备了三维连通 TiB_2 陶瓷预制体,结合铸渗工艺成功制备了三维连通 TiB_2 陶瓷增强 Cr15 基复合材料。采用电子探针和热力学计算,结合 XRD 测试研究了界面反映问题。结果表明,Cr15 基体与 TiB_2 增强相结合良好,无明显的孔洞或缝隙。在过渡区,陶瓷增强体与基体之间发生了 Ti、B、Fe、Cr、C 等元素的扩散及界面反应。在浇注过程中,在高温和氧的共同作用下,发生了界面反应,在复合材料界面处发生化学反应形成了 Ti_3B_4、Fe_2Ti 和 TiC 等过渡层物相,界面表现为冶金结合。

关键词:TiB_2 陶瓷;金属基复合材料;界面;冶金结合

中图分类号:TB331　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)06-0486-04

Study on Interfacial Bonding of TiB_2 Ceramic/Cr15 Matrix Composites

ZHENG Qiaoling[1], LI Yefei[1], WANG Guoliang[2], CHEN Zhi[1], GAO Yimin[1], ZHAO Siyong[3]

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China, 2. Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China, 3. Guangxi Great Wall Machinaries, Hezhou 542699, China)

Abstract: The 3D connected TiB_2 ceramic preforms were prepared by the precursor method, and the 3D connected TiB_2 ceramic reinforced Cr15 matrix composites were successfully prepared by the casting and infiltration process. The interface reaction problem was studied by using electron probe and thermodynamic calculation combined with XRD test. The results show that the Cr15 matrix combines well with TiB_2 reinforcement, and there are no obvious pores or cracks. In the transition zone, diffusion and interfacial reactions of Ti, B, Fe, Cr, C and other elements occur between the ceramic reinforcement and the matrix. In the process of casting, under the action of high temperature and oxygen, the interface reaction takes place, and the chemical reaction takes place at the interface of the composite material to form the transition layer phase such as Ti_3B_4, Fe_2Ti and TiC, and the interface shows metallurgical bonding.

Key words: TiB_2 ceramic; metal matrix composites; interface; metallurgical bonding

现代工业的发展对材料的性能提出了更高要求,越来越多的学者将目光瞄准了复合材料以期获得更加优越的力学及抗磨性能。其中,陶瓷增强金属基复合材料兼具基体的高强度、高韧性,又具备陶瓷的高硬度及耐磨损性能,在严酷磨损工况,例如冶金、矿山、电力、化工等工业领域,具有广阔的工程应用前景[1]。近年来,三维连通陶瓷增强金属基复合材料引起了国内外学者的广泛关注[2],其中增强体和基体金属均为连续相,相互约束,互为支撑。与颗粒、晶须、短纤维增强金属基复合材料相比,该复合材料具有各项同性、增强相分布均匀、交叉结构等优势而备受青睐。赖建宏等[3]以聚氨酯海绵为前驱体,以 TiC、Ti、Fe 等粉末为原料,采用有机泡沫浸渍法制备出性能良好的 TiC 多孔陶瓷,随后通过无压浸渗工艺制备出三维连通 TiC 陶瓷增强铁基复合材料,其抗拉强度和抗弯强度等相比于 TiC 颗粒弥散增强 Fe 基复合材料均得到明显的提升。Miyauchi 等[4-5]制备了三维网状 SiC 和 Al_2O_3 增强铁基复合材料,其摩擦系数与铸铁基体相比得到明显提高,在高磨损速度的台架试验条件下磨损率显著降低。TiB_2 与常见的增强陶瓷相比,除具备高硬度及耐磨损等性能外,还具备良好的导电性,具有与钢铁相匹配的热膨胀系数,与铁液的润湿角小等优势。现阶段,国内外学者对三维连通陶瓷增强相的研究还主要集中在 SiC、Al_2O_3 等陶瓷上[6-8],而对于 TiB_2 陶瓷 / 铁基

收稿日期:2021-04-19

基金项目:广东省重点领域研发计划资助(2019B010942001);陕西省自然科学基金(2021JM-011);金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心开放基金(HKDNM201901);陕西省重点研发计划(2019GY-182);中央高校基本科研业务费专项资金资助(xtr0118008, xzy012019001)

作者简介:郑巧玲(1988—),女,浙江台州人,硕士,工程师.研究方向:陶瓷增强金属基复合材料.
电话:02982668606,Email:zhengql@xjtu.edu.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

复合材料的研究相对较少，尤其是关于该复合材料的成形机理与界面结合特性方面尚不明确。因此，本文通过制备三维连通 TiB_2 陶瓷预制体；并以高铬铸铁 Cr15 为基体，采用无压铸渗工艺制备出三维连通 TiB_2 陶瓷 /Cr15 基复合材料，重点讨论了预制体及复合材料界面元素扩散和界面反应特征。

1　试验材料与方法

首先，采用孔径为 20 PPI 的软质聚氨酯泡沫，将其浸泡在质量分数为 20%NaOH 溶液中，60 ℃水浴 30 min 后晾干，去除网络间隔，然后在 2%羧甲基纤维素水溶液中浸泡 2 h 后晾干，改善其亲水性以提高挂浆量[9]。陶瓷浆料主要包括 TiB_2 粉末(粒径约为 10 μm)与纯铁粉，如表 1 所示。对挂浆后的泡沫进行 1 550 ℃高温烧结后，得到三维连通陶瓷预制体。

表1 陶瓷浆料成分 *w*(%)
Tab.1 Components of TiB_2 ceramic slurry

TiB_2	Fe	CMC	Ludox	Water
62.5	15.6	0.2	4.0	余量

基体材料在复合材料中起固结增强相、传递载荷的作用，本试验所选取的基体为工业上常用的亚共晶高铬铸铁(Cr15)。如图 1 所示，将预制体置于铸型底部，通过无压浸渗法制备三维连通陶瓷增强铁基复合材料。采用电子万能试验机对预制体进行抗压强度测试；扫描电子显微镜、X 射线衍射仪及微区 X 射线光谱分析仪对预制体及复合材料进行形貌、物相及成分分析。

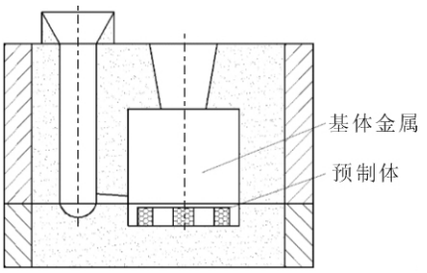
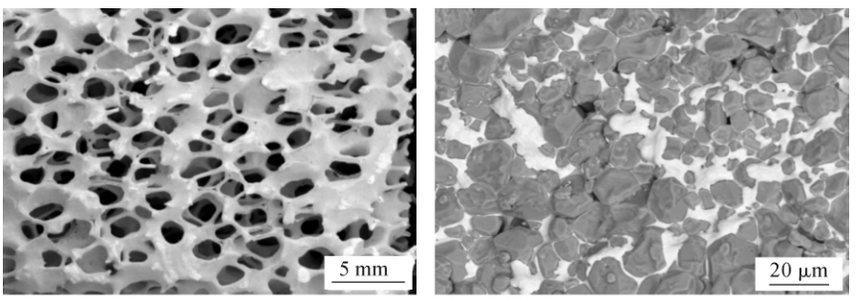


图 1 浇注用砂型示意图
Fig.1 Schematic sand mold for pouring

2　试验结果及讨论

2.1　预制体微观结构特征

图 2 为三维连通 TiB_2 陶瓷预制体形貌。可以看出，其遗传了有机聚氨酯泡沫的三维连通特性，经测试孔隙率约为 80%，利于后续金属液的浸渗。预制体孔筋的背散射电子形貌如图 2(b)所示，对图中所示 1、2 点处进行 EDS 元素分析，结果如表 2 所示，可以看出 1 点为粘结相，主要成分为 Fe，且含有微量的 Ti 和 B 元素，2 点处主要为 Ti 和 B，几乎不含 Fe，应为 TiB_2 陶瓷。将烧结后预制体研磨成粉状并采用 XRD 进行物相分析，如图 3 所示主要包含 TiB_2 与 α-Fe 两种物相，说明烧结过程中没有明显的新相生成。



(a)宏观三维连通结构　　(b)背散射电子形貌

图 2 烧结后三维连通 TiB_2 陶瓷预制体形貌
Fig.2 SEM image of TiB_2 ceramic preform

表2 图2(b)中各点元素含量 *a*(%)
Tab.2 Compositions of points presented in Fig.2(b)

位置	Ti	B	Fe
1	5.27	6.15	88.58
2	59.66	40.13	0.21

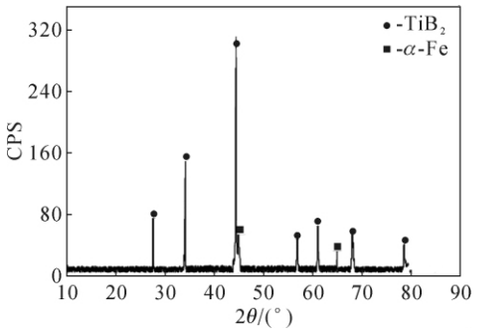
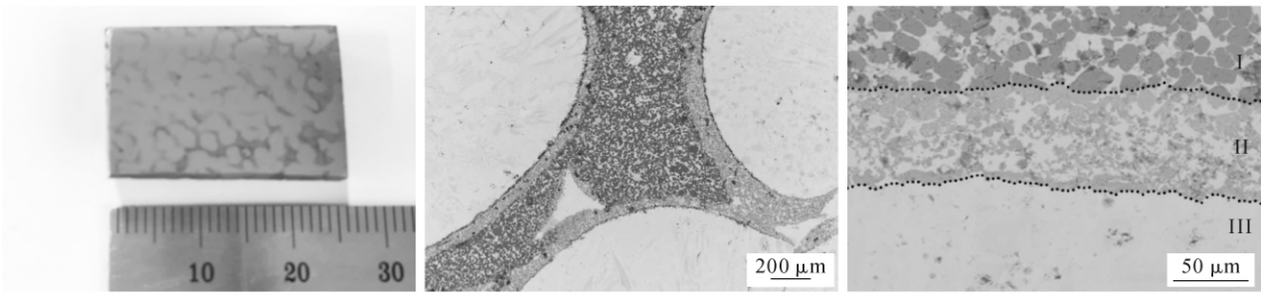


图 3 烧结后 TiB_2 陶瓷预制体 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of TiB_2 ceramic preform

2.2　TiB_2 陶瓷/Cr15 基复合材料界面特性

三维连通 TiB_2 陶瓷增强 Cr15 基复合材料如图 4(a)所示，浸渗过程 Cr15 基体渗入陶瓷预制体孔隙中形成复合材料，铸渗效果良好，无明显的孔洞或缝隙。图 4(b)为复合材料微观界面形貌，可以看出预制体与金属基体之间界面分为三层结构；经过微区放大如图 4(c)所示，观察到陶瓷增强区(I)与金属基体区(III)之间形成一层宽度约 60 μm 的过渡区(II)，

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)宏观照片　(b)SEM微观组织　(c)SEM 局部放大组织

图 4 TiB_2/Cr15 复合材料剖面 BSE 形貌

Fig.4 Macrophotograph and SEM image of TiB_2/ Cr15 composite

过渡区内部颗粒与陶瓷增强区的颗粒具有不同的衬度，推测这是由于在无压浸渗过程中浸渗界面发生了界面冶金化学反应所致。

将陶瓷增强区与过渡区界面进一步放大如图 5(a)所示，可观察到陶瓷增强区颗粒保持了较完整的颗粒形态且质地致密，而过渡区出现了浅色细小颗粒或大颗粒内部呈现碎片化的形貌。利用电子探针元素面扫描分析陶瓷增强区与过渡区界面元素分布情况，结果如图 5b~5g 所示，基体部分主要为 Fe、Cr 等元素，陶瓷增强区深色颗粒主要为 Ti 和 B 元素，过渡区较浅颗粒中的元素成分则为 Ti、C、Fe、Cr 等元素。推测在浸渗过程中，陶瓷增强体壳层与液态金属在高温的作用下，发生部分溶解与元素扩散，固液界面前沿发生元素的扩散并在凝固过程中，析出了 Ti 和 Fe 的化合物。陶瓷增强体和金属基体间形成的冶金过渡层，保证了基体金属和增强体之间良好的冶金结合特性。

为澄清 TiB_2/Cr15 复合材料界面冶金化学反应机理，有必要对其反应体系进行材料热力学计算和分析。本文从化学反应热力学出发，依据 Gibbs 自由能变化考察恒压条件下冶金化学反应的可行性，进而判断界面处的物相组成。对于 Fe-Ti-B 体系，可能发生如下化学反应：

$$TiB_2+Fe=FeTi+2B \quad (1)$$

$$TiB_2+2Fe=Fe_2Ti+2B \quad (2)$$

$$TiB_2+4Fe=Ti+2Fe_2B \quad (3)$$

$$2TiB_2+4Fe+3O_2=2Fe_2Ti+2B_2O_3 \quad (4)$$

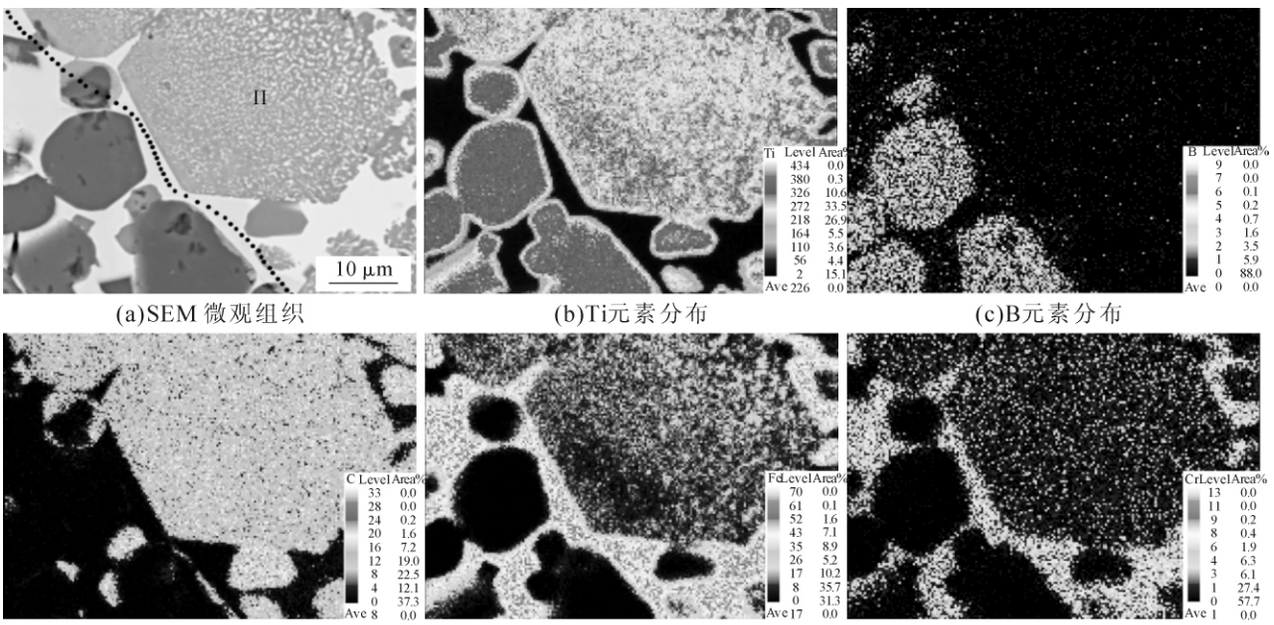
$$4TiB_2+3O_2=4TiB+2B_2O_3 \quad (5)$$

$$6TiB_2+3O_2=2Ti_3B_4+2B_2O_3 \quad (6)$$

$$6TiB_2+2Fe+2C+6O_2=Ti_3B_4+Fe_2Ti+2TiC+4B_2O_3 \quad (7)$$

基于上述化学反应方程，查阅热力学数据手册及相关文献[10,11]可获得不同温度下上述各反应物与生成物的自由能值，保持反应过程中 TiB_2 的反应量均相同，计算得到各温度下反应吉布斯自由能变化如表 3 所示，各反应的吉布斯自由能 ΔG^{θ} 随温度变化曲线如图 6 所示。

通过计算结果可知在浇注温度 1 800 K 左右，



(a)SEM 微观组织　(b)Ti元素分布　(c)B元素分布

(d)C元素分布　(e)Fe元素分布　(f)Cr元素分布

图 5 TiB_2/Cr15 复合材料陶瓷区与过渡区界面各元素面扫描

Fig.5 SEM and EMPA image of the interface between ceramic area and transition area of TiB_2/ Cr15 composite

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 各个反应的吉布斯自由能 ΔG 随温度变化
Tab.3 Gibbs free energy of each reactions

化学反应	ΔG^{θ}_{298} /kJ·mol^{-1}	ΔG^{θ}_{600} /kJ·mol^{-1}	ΔG^{θ}_{1000} /kJ·mol^{-1}	ΔG^{θ}_{1600} /kJ·mol^{-1}	ΔG^{θ}_{1800} /kJ·mol^{-1}
(1)	280.67	278.04	274.75	-	-
(2)	235.45	234.63	234.60	241.59	244.47
(3)	179.68	175.71	172.08	181.41	-
(4)	-955.84	-877.38	-781.55	-646.05	-601.38
(5)	-435.65	-399.67	-357.08	-300.62	-282.05
(6)	-509.04	-489.91	-475.83	-472.21	-473.95
(7)	-765.87	-719.07	-668.81	-611.07	-594.10

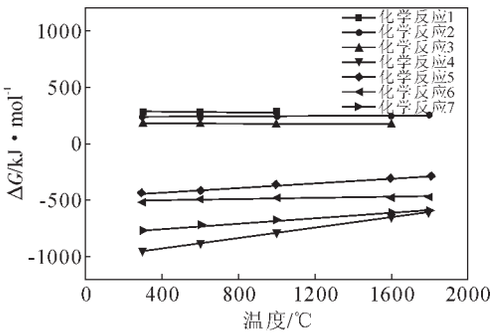


图 6 TiB_2/Cr15 复合材料界面物相反应自由能 ΔG 随温度变化曲线
Fig.6 Effect of temperature on Gibbs free energy of the porous TiB_2 ceramic reinforced Cr15 matrix composite

化学反应(1)~(3)无法发生，而化学反应(4)~(7)均有可能发生，这些化学反应方程式（式(4)~(7)）中均有 B_2O_3 形成，说明在真空或惰性气氛下，没有 O 参与时，TiB_2 难以与 Fe 发生化学反应，而浇注过程中，在高温和大气气氛的共同作用下，Fe、TiB_2 很容易与 O_2 反应生成 B_2O_3 并同时引起 TiB_2 陶瓷中 B 元素的缺失，与此同时界面处还可能生成 TiB、TiC、Fe_2Ti 和 Ti_3B_4 等物相，其中反应(4)和反应(7)的反应自由能为负值，且其绝对值最大，因此界面处 TiC、Fe_2Ti 和 Ti_3B_4 等物相极易形成。为了验证 TiB_2/Cr15 复合材料界面处的物相组成以及上述界面冶金化学反应情况，本文对复合材料进行 XRD 分析，结果如图 7 所示，可知除 TiB_2、Fe-Cr 固溶体、$(Fe,Cr)_7C_3$ 等物相外，界面处还极可能存在 Ti_3B_4、TiC 和 Fe_2Ti 等物相，进而验证了上述材料热力学的计算结果。

3　结论

（1）以软质聚氨酯泡沫为前躯体，TiB_2 粉末为原料，Fe 粉为烧结助剂，采用有机泡沫浸渍法制备出三维连通 TiB_2 陶瓷预制体，其中主要包含 TiB_2 与 α-Fe 两种物相。

（2）通过无压浸渗法制备出三维连通 TiB_2 陶瓷增强 Cr15 基复合材料，基体与增强相结合良好，界面存在一层宽度约为 60 μm 的过渡区，无明显的孔

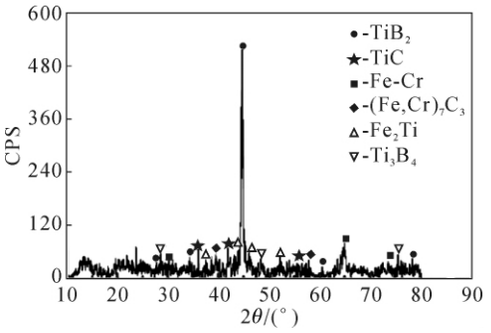


图 7 TiB_2/Cr15 复合材料 XRD 图
Fig.7 XRD pattern of the composite

洞或缝隙。电子探针结果表明陶瓷增强体与基体之间发生了 Ti、B、Fe、Cr、C 等元素的扩散及界面反应，形成了过渡区，界面呈冶金结合。

（3）TiB_2 陶瓷增强 Cr15 基复合材料界面分为三个区域，除含有 TiB_2、Fe-Cr 固溶体、$(Fe,Cr)_7C_3$ 等物相外，还存在 Ti_3B_4、TiC 和 Fe_2Ti 等冶金反应产物；热力学计算结合 XRD 分析证明在浇注过程中，在高温和氧的共同作用下，发生了界面反应并形成了上述物相。

参考文献：

[1] 王军，严彪，徐政. 金属基复合材料的发展和未来[J]. 上海有色金属，1999(4)：188-192.
[2] CLARKE D R. Interpenetrating Phase Composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(4): 739-758.
[3] 赖建宏. 双连续 TiC/Fe 复合材料的制备技术研究 [D]. 北京：北京交通大学，2016.
[4] MIYAUCHI T, NAKAYAMA J, FUJIWARA N, et al. Friction and wear performance of nickel and molybdenum-reduction cast iron composite brake blocks including ceramic foams [J]. Wear, 2013, 302(1-2): 1436-1443.
[5] MIYAUCHI T, TSUJIMURA T, HANDA K, et al. Influence of silicon carbide filters in cast iron composite brake blocks on brake performance and development of a production process [J]. Wear, 2009, 267(5): 833-838.
[6] LEMSTER K, DELPORTE M, GRAULE T, et al. Activation of alumina foams for fabricating MMCs by pressureless infiltration[J]. Ceramics International, 2007, 33(7): 1179-1185.
[7] CHEN F, YANG Y, SHEN Q, et al. Macro/micro structure dependence of mechanical strength of low temperature sintered silicon carbide ceramic foams [J]. Ceramics International, 2012, 38(6): 5223-5229.
[8] AHMAD R, HA J H, SONG I H. Particle-stabilized ultra-low density zirconia toughened alumina foams[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(13-14): 2559-2564.
[9] 姚秀敏，谭寿洪，黄政仁. 聚氨酯海绵的预处理对网眼多孔陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报，2005，33(10)：1215-1219.
[10] MA X, LI C, DU Z, et al. Thermodynamic assessment of the Ti－B system[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2004, 370(1-2): 149-158.
[11] 叶大伦，胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 化学工业出版社，2002.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net