DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.07.006

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, B4C 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:liuhy1133@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_2O_3	TiO_2	SiO_2	Al_2O_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 B_4C(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
20B4C-ZTA	20% B_4C	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。

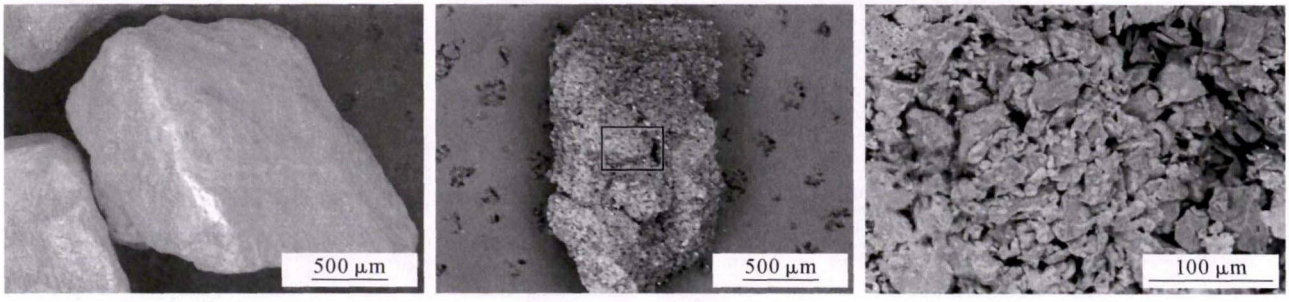
图 2 为预制体的浸渗情况，其中图 2(a)是没有包覆层预制体的浸渗情况，高铬铸铁在预制体表面缩成一个金属球，没有发生浸渗；图 2(b)为含有包覆层预制体的浸渗情况，此时高铬铸铁已经完全浸渗到预制体内部。

图 3 为复合材料宏观形貌，其中图 3 (a)为 $20B_4C$-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 B_4C 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

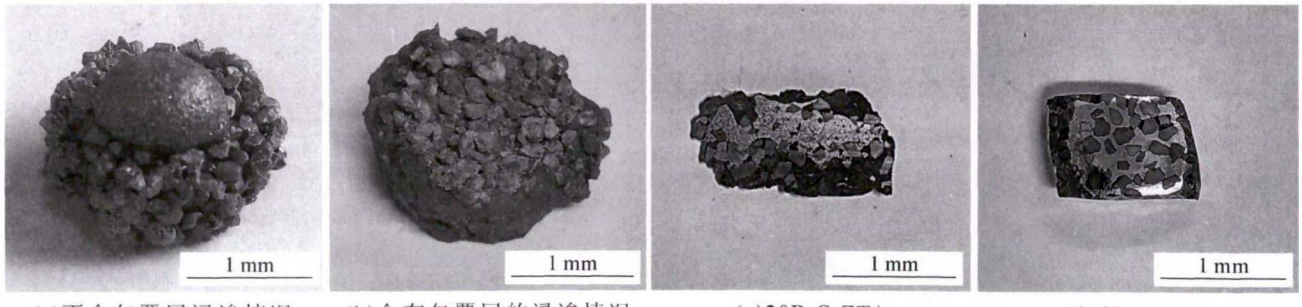
2.2.1 复合材料组织及元素分布

图 4 为 $20B_4C$-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　(a)$20B_4C$-ZTA　(b)20Cr-ZTA

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

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

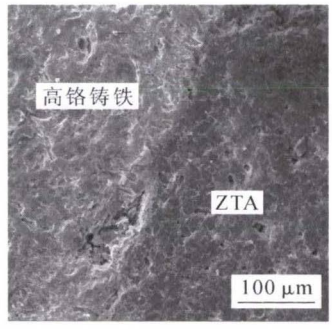


图 4 $20B_4C$-ZTA 复合材料界面形貌
Fig.4 The interface morphology of $20B_4C$-ZTA composites

可以看出 ZTA 陶瓷与高铬铸铁结合良好。

图 5 为 $20B_4C$-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 $20B_4C$-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，这些现象说明了在 $20B_4C$-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 $20B_4C$-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 Al_2O_3、ZrO_2、B_4C、Cr_7C_3 等一些基础相以外，复合材料中还存在 ZrB_2、Fe_2B、C、B_2O_3 等新相。ZrB_2 的产生说明了 B_4C 与 ZTA 陶瓷中的 ZrO_2 之间存在反应，而 Fe_2B 的产生说明了 B_4C 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

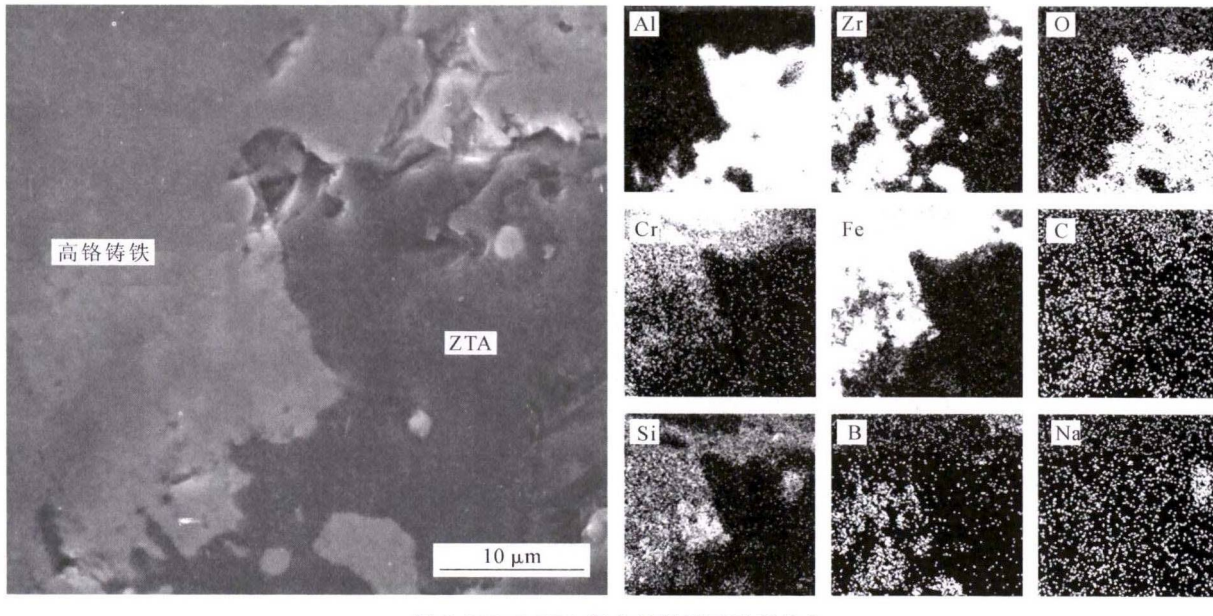


图 5 $20B_4C$-ZTA 复合材料界面元素分布
Fig.5 The element distribution at the interface of $20B_4C$-ZTA composites

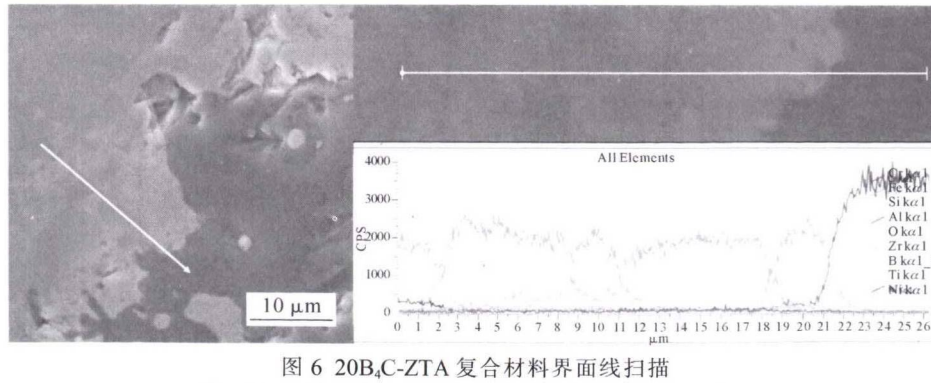


图 6 $20B_4C$-ZTA 复合材料界面线扫描
Fig.6 Interface line scanning of $20B_4C$-ZTA composites

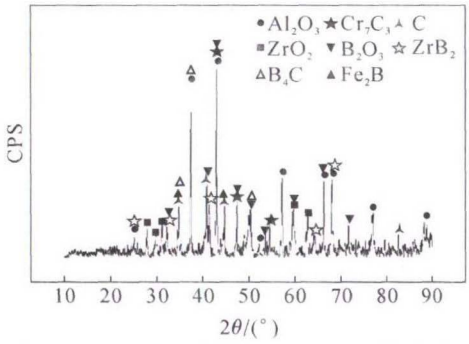


图 7 20B$_4$C-ZTA 复合材料 XRD 图谱分析
Fig.7 XRD patterns of 20B$_4$C-ZTA composites

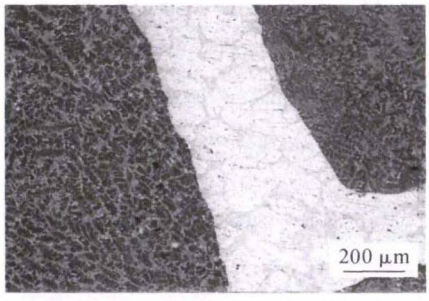


图 8 20Cr-ZTA 复合材料界面形貌
Fig.8 The interface morphology of 20Cr-ZTA composites

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

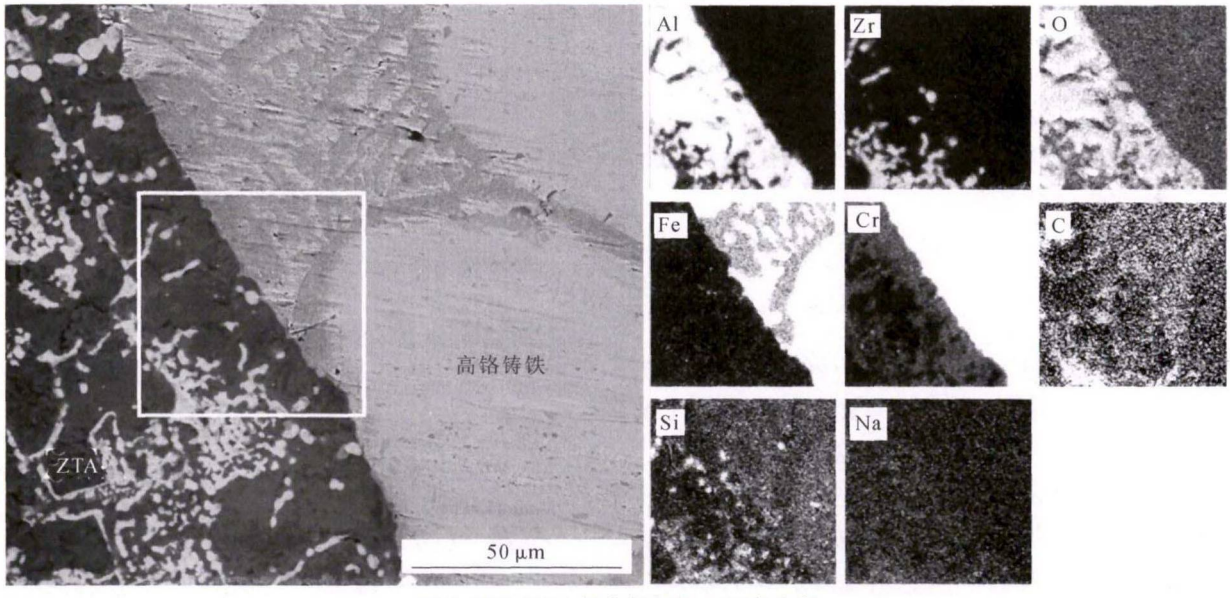


图 9 20Cr-ZTA 复合材料界面元素分布
Fig.9 The element distribution at the interface of 20Cr-ZTA composites

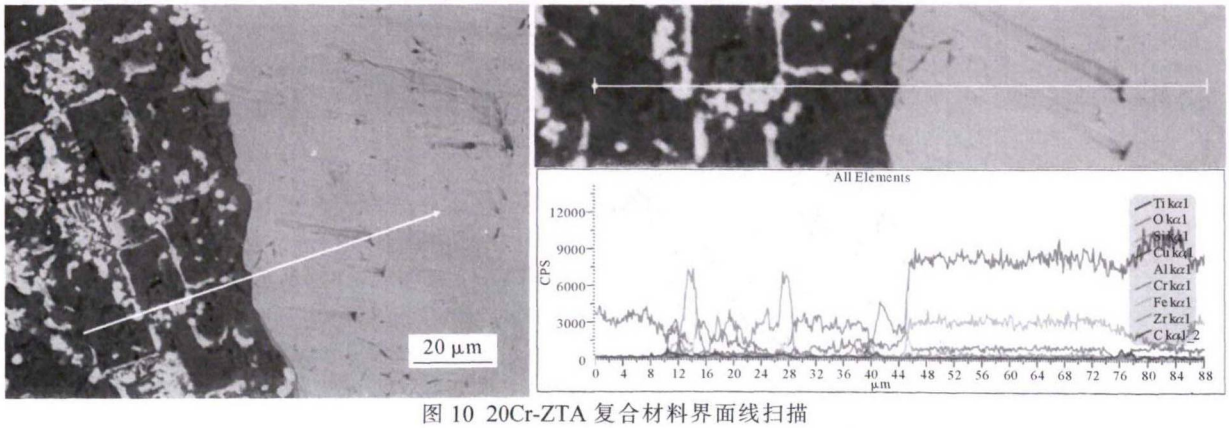


图 10 20Cr-ZTA 复合材料界面线扫描
Fig.10 Interface line scanning of 20Cr-ZTA composites

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。

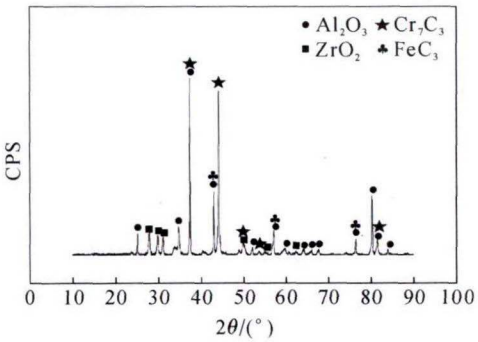


图 11 20Cr-ZTA 复合材料 XRD 图谱分析
Fig.11 XRD patterns of $20B_4C$-ZTA composites

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存在良好的润湿性，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 B_4C 来说，在高温下 B_4C 可与 ZrO_2 发生如下反应[12]：

$$6ZrO_2+5B_4C=6ZrB_2+4B_2O_3+5C \quad (1)$$

$$ZrO_2+B_2O_3+5C=ZrB_2+5CO \quad (2)$$

其中，产生公式(1)的温度为 1 200 ℃，产生公式(2)的温度为 1 490 ℃，故当温度达到 1 200 ℃后，包覆在 ZTA 表面的 B_4C 会在此温度下与 ZrO_2 反应生成 ZrB_2、B_2O_3 以及 C 单质；当温度达到 1 490 ℃后，公式(1)生成的 B_2O_3 会与 ZrO_2 继续反应生成 ZrB_2。$20B_4C$-ZTA 复合材料的物相分析中也检测到了 ZrB_2 和 B_2O_3 的存在，因此可以断定在无压浸渗过程中 B_4C 通过反应生产了 ZrB_2，在高温氩气环境下 Fe 与 ZrB_2 的润湿角仅为 50°[13]，润湿性远优于 ZTA 陶瓷，因此反应生成的 ZrB_2 作为过渡物质起到了促进了高铬铸铁液浸渗的作用。

在 Al_2O_3-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，B_4C 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 B_4C 是通过反应生成的 ZrB_2 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 B_4C、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)$20B_4C$-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 ZrB_2、Fe_2B、C、B_2O_3 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)B_4C 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 B_4C 通过反应生成的 ZrB_2 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 Al_2O_3 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

（下转第 629 页）

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 Al(MnFe)Si 相，经过均匀化处理后，针状 Al(MnFe)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、生产管理经验及信息和铸造设备，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