

ZTA 颗粒增强高铬铸铁基复合材料制备与耐磨性能研究

邢振国^{1,2} 曹晶晶¹ 杨军恒¹ 邢万里² 常连波² 石银冬^{1*}

1.河北工程大学 河北省高强韧耐磨金属材料重点实验室, 河北 邯郸 056038

2.邯郸慧桥复合材料科技有限公司, 河北 邯郸 056700

[摘要]本研究采用氧化锆增韧氧化铝(ZTA)作为陶瓷颗粒增强相,高铬铸铁(HCCI)作为基体,通过化学镀对ZTA颗粒表面进行镍金属化处理,采用铸渗法制备出ZTA颗粒增强高铬铸铁基(ZTA/Ni/HCCI)复合材料,并对该复合材料的界面微观结构与力学性能开展研究。研究结果发现,ZTA/Ni/HCCI复合材料界面形成过渡层,Fe、Cr、Ni互溶扩散形成固溶体和 NiFe_2O_4 、 NiAl_2O_4 等中间相,改善了复合材料的界面强度。ZTA/Ni/HCCI复合材料的硬度高于ZTA/HCCI,说明ZTA颗粒表面镀覆Ni后形成的中间相提高了基体的塑性变形抗力。与ZTA/HCCI复合材料比较,ZTA/Ni/HCCI复合材料的耐磨性能得到明显提升,表现为磨损量降低、摩擦系数减小,源于ZTA陶瓷颗粒可有效承受基体传递的载荷,强韧性的基体又会对ZTA陶瓷颗粒起到支撑作用,防止外力作用下断裂。

[关键词]ZTA颗粒;高铬铸铁;复合材料;界面;耐磨性能

DOI: 10.33142/nsr.v3i2.20005

中图分类号: TB331

文献标识码: A

Preparation and Wear Resistance of ZTA Particle-reinforced High-chromium Cast Iron Matrix Composites

XING Zhenguo^{1,2}, CAO Jingjing¹, YANG Junheng¹, XING Wanli², CHANG Lianbo², SHI Yindong^{1*}

1 Hebei Key Laboratory of Wear-resistant Metallic Materials with High Strength and Toughness, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei, 056038, China

2 Handan Huiqiao Compound Materials Technology Co., Ltd, Handan, Hebei, 056700, China

Abstract: In this study, zirconia-toughened alumina (ZTA) was selected as the ceramic reinforcement phase, and high-chromium cast iron (HCCI) served as the matrix. Nickel (Ni) metallization was conducted on the surface of ZTA particles via chemical plating, followed by the fabrication of ZTA ceramic-reinforced HCCI matrix composites (ZTA/Ni/HCCI) using the casting and infiltration method. The interfacial microstructural characteristics and mechanical properties of the ZTA/Ni/HCCI composites were systematically investigated. The results indicate that an interfacial transition layer is formed in the ZTA/Ni/HCCI composites, where mutual dissolution and diffusion of Fe, Cr, and Ni occur to generate solid solutions and intermediate phases (e.g., NiFe_2O_4 and NiAl_2O_4), thereby enhancing the interfacial strength of the composites. The hardness of the ZTA/Ni/HCCI composites is higher than that of the ZTA/HCCI composites, demonstrating that the solid solutions and intermediate phases formed by Ni plating on the ceramic particle surface improve the matrix's resistance to plastic deformation. Compared with the ZTA/HCCI composites, the ZTA/Ni/HCCI composites exhibit reduced wear loss and a lower friction coefficient. The significantly improved wear resistance originates from the ZTA ceramic particles' ability to effectively bear the load transferred by the matrix, while the strong and tough matrix provides support for the ceramic particles, preventing their fracture or spallation under external forces.

Keywords: ZTA particles; high-chromium cast iron; composites; interface; wear resistance

引言

自青铜器时代起,金属及其合金已成为结构材料应用的主体。然而,随着科技的进步及安全可靠性的持续关注,各领域对金属结构材料的综合力学性能提出了更高的要

求,包括兼具高强度与高塑/韧性^[1],高强韧性与高耐磨性协同^[2]。比如,在矿山机械、破碎机械等服役环境中外部矿物、碎石、粉尘颗粒等高载荷冲击作用下,零部件需要兼具高强韧与高耐磨性。不幸的是,金属材料的力学性能

指标之间,比如强度与塑性,通常呈“鱼与熊掌不可兼得”的矛盾关系^[1]。无独有偶,金属材料的强韧性与耐磨性也难同时兼备^[3]。为了克服金属材料力学性能指标之间的矛盾关系,传统的解决方法主要依赖成分设计,这不仅强烈依赖自然资源,而且材料难以回收重复利用。近年来,组织结构调控为研发兼备高强度与高塑性,高强韧与高耐磨性的先进金属结构材料提供了新思路^[4-6]。比如,由力学性能差异显著的硬区与软区组成的异构结构,成功突破了传统均质结构材料的强度-塑性矛盾^[4-5]。异构金属材料优异的强度-塑性协同,源于异质变形诱导强化与加工硬化新机制^[7]。梯度纳米晶结构构筑,不仅赋予铜合金优异的强韧性,还显著提升其耐磨性能^[8]。

除了组织结构调控,由基体与强化介质构成的复合材料,在实现优异综合力学性能方面同样潜力巨大,尤其是复合耐磨材料领域,基础研究与产业化生产发展迅速^[9,10]。陶瓷材料具有高硬度、高耐磨、强耐腐蚀性能,但其韧性差、易断裂、加工难;而金属材料虽具有高强韧性,但其耐磨性能又不理想。由此便提出了以陶瓷颗粒作为增强体与具有良好强韧性配合的金属基体进行复合,制备陶瓷颗粒增强金属基复合耐磨材料的方法^[11,12]。目前已经开展了诸多陶瓷颗粒增强金属基复合材料的研究,其中主要以 Al_2O_3 颗粒和 SiC 颗粒、ZTA颗粒为主^[13,14],但仍存在复合材料的稳定性差、生产成本低、增强相的选用不明确等问题。陶瓷颗粒因其优异的力学性能、耐蚀耐磨性与铜、铝等有色金属复合制备的复合材料已得到有效应用,但与钢铁材料复合的研究并不多见,主要是由于钢铁材料熔点高,陶瓷颗粒易与Fe发生剧烈化学反应形成脆性相而影响复合界面性能^[15]。因此,如何改善陶瓷颗粒表面的润湿性,有效控制陶瓷颗粒与钢铁材料的界面反应,既保证陶瓷颗粒与钢铁基体的界面强度,又保持陶瓷颗粒的增强效果是制备陶瓷颗粒增强钢铁基复合材料的关键,以拓展其在耐磨领域的推广和应用。

本论文以ZTA作为陶瓷颗粒增强相,以高铬铸铁(HCCI)为基体,采用化学镀对陶瓷颗粒表面进行Ni金属化,先进行陶瓷预制体的制备,再利用铸渗法制备ZTA陶瓷增强高铬铸铁基(ZTA/Ni/HCCI)复合材料,在调控ZTA/Ni/HCCI复合材料的界面组织的基础上,实现了该复合材料硬度与耐磨性能的协同提升。

1 材料与实验方法

1.1 实验材料

1.1.1 化学试剂

本论文用于化学镀的化学试剂,均为分析纯,包括盐酸、钼酸铵、氯化亚锡、氯化钯、醋酸钠、硫酸镍、氟化钠、柠檬酸钠、乳酸、氢氟酸、次亚磷酸钠。

1.1.2 陶瓷颗粒

本研究选用的ZTA陶瓷颗粒,其平均粒径约为2mm。

1.2 ZTA颗粒表面预处理

作为非金属材料,ZTA颗粒表面化学活性较低,难以直接施镀。因此,需对陶瓷颗粒进行预处理,主要包括去污、粗化、敏化和活化^[16]。

1.3 ZTA颗粒表面镍磷镀层

根据优化的化学镀施镀工艺,对ZTA颗粒化学镀,施镀参数设置为:温度 $80^{\circ}C$ 、 $pH5.0\sim5.2$ 、装载量 $20g/L$ 、施镀时间 $90min$ 。镍磷镀层后ZTA颗粒表面呈银白色金属光泽,镀层完全覆盖陶瓷颗粒表面,镀层表面平整,胞状物大小大致相同且排列紧密。

1.4 复合材料的制备,组织与力学性能检测

1.4.1 陶瓷预制体与复合材料的制备

以水玻璃为粘接剂、陶瓷微粉为铸渗剂,按质量比2:1混合制备粘胶剂;随后将粘胶剂与ZTA陶瓷颗粒按7:100的质量比混合,放入搅拌机中充分搅拌,使陶瓷微粉均匀包覆于陶瓷颗粒表面。将混合物料倒入预制泡沫模样中,置于烘干箱内干燥至恒重,即得陶瓷预制体。为避免浇注过程中预制体移位或漂浮,制备时在预制体底部嵌入铁钉,用于后续与铸型型腔的固定。

将陶瓷预制体与泡沫模样、浇注系统进行组型,经修型、挂浆处理后,放入烘房硬化干燥;干燥完成后整体装入砂箱,待浇注使用。采用感应炉熔炼高铬铸铁(HCCI)金属液,通过直读光谱仪检测熔体成分,待金属液温度升至 $1580^{\circ}C$ 时,倒入浇包并完成浇注实验,最终制得ZTA/Ni/HCCI复合材料样品。

1.4.2 显微形貌和显微组织观察

将复合材料依次经400#、600#、800#、1000#、1200#水磨砂纸逐级打磨,采用金刚石抛光液机械抛光至表面无划痕;最后用4%硝酸酒精溶液腐蚀,去除抛光层并显露显微组织。

采用SOPTOP ICX4IM型倒置金相显微镜观察复合材料的显微组织与界面结合状态;利用HITACHI S-3400N型扫描电子显微镜(SEM)观察陶瓷颗粒表面镀层形貌、复合材料界面微观形貌及磨损后表面形貌,并结合附带的能谱仪(EDS)分析镀层、界面微区及磨损面的元素分布特征。

1.4.3 界面物相分析

采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对复合材料界面进行物相分析, 测试条件为: Cu-K α 辐射 ($\lambda=0.15406\text{nm}$), 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 衍射角度范围 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。

1.4.4 显微硬度检测

采用 BUEHLER 显微硬度计对复合材料进行显微硬度检测, 测试参数为: 加载力 1000gf, 加载时间 15s, 对每个样品取 5 个区域测试, 最后取平均值作为硬度值。

1.4.5 摩擦磨损性能检测

采用 HT1000 型球-盘式摩擦磨损试验机评价复合材料的摩擦磨损性能, 对磨副选用直径 5mm 的氮化硅陶瓷磨球。实验参数设定为: 摩擦直径 10mm, 转速 200r/min, 载荷 2100g, 磨损时间 30min; 待测试样尺寸为 $\Phi 30\text{mm}\times 10\text{mm}$ 。

磨损实验前后, 将样品放入超声波清洗机中, 用无水乙醇清洗 10min, 烘干至恒重后, 采用 JJ224BC 型电子天

平 (精度 0.1mg) 称量样品质量, 通过计算磨损前后的质量差, 表征材料的磨损量。

2 结果与讨论

2.1 基体组织结构分析

HCCI 的显微组织与物相组成如图 1 所示, XRD 结果表明 HCCI 主要由 $\alpha\text{-Fe}$ 和 M_7C_3 相组成。在铸态 HCCI 中主要包含初生奥氏体 (图 1a 中黑色区域) 和长条状共晶碳化物 M_7C_3 (图 1a 中白色区域, M 代表的是 Fe 和 Cr)。

2.2 复合材料的界面分析

2.2.1 复合材料界面的显微形貌

图 2 为 ZTA/HCCI 和 ZTA/Ni/HCCI 复合材料界面处的显微组织形貌。可以发现, ZTA 陶瓷颗粒分布在 HCCI 基体中, 陶瓷颗粒与基体界面结合紧密, 未观察到孔洞、缝隙等典型铸造缺陷, 但在 ZTA 与 HCCI 界面处可见一层黑色物质, 为鉴定其相组成, 分别对两种复合材料界面的微区成分进行了分析。

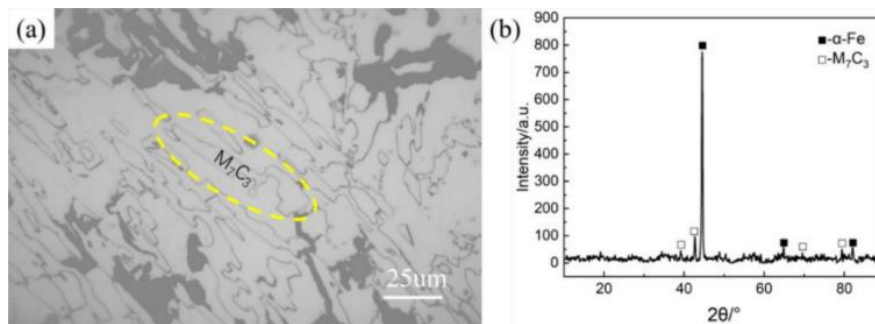


图 1 HCCI 显微组织和物相组成, (a) SEM, (b) XRD 图谱

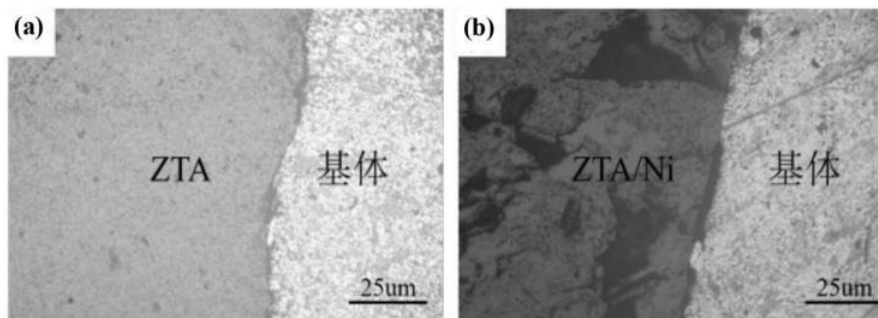


图 2 复合材料界面显微形貌, (a) ZTA/HCCI, (b) ZTA/Ni/HCCI

2.2.2 复合材料的界面成分分析

(1) ZTA/HCCI 界面成分分析

ZTA/HCCI 复合材料界面扫描位置和成分分布如图 3 和表 1 所示。点 1 为 ZTA 陶瓷颗粒, 点 3 为高铬铸铁基体。可以看出位于界面处位置 2 主要由 C、Al、Fe、O、Si、Na 组成, Na 和 Si 元素主要来源于粘接剂。

表 1 EDS 点扫成分

点位	元素组成 (w%)							
	C	O	Al	Cr	Fe	Zr	Si	Na
1	4.09	55.37	30.24	—	—	14.40	—	—
2	6.94	58.52	15.49	—	0.55	—	15.08	3.43
3	2.32	2.79	4.69	18.72	68.55	—	0.73	2.2

复合界面 EDS 线扫成分分布如图 3b 所示,复合界面成分变化较大的是 O、Al、Si、Fe。其中,Fe 元素跨国界面增加,Al、Zr、O 元素则降低,并且界面处存在大量的 Si。Si 主要来源于粘接剂,说明 HCCI 基体与水玻璃粘结剂、陶瓷微粉在界面处发生了扩散熔合。ZTA 颗粒在高温下分解的 Al、Zr 元素通过反应的形式分布在界面中,Al 的扩散能力优于 Zr。

图 3c 为 ZTA/HCCI 复合材料的 XRD 谱图,由图可见,复合材料主要由 α -Fe、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及 M_7C_3 相组成,同时检测到 FeAl_2O_4 新相。结果表明,在高温 HCCI 熔体作用下,陶瓷相与基体之间发生了 Al、Fe、Cr 元素的互扩散与界面化学反应,原位生成了 FeAl_2O_4 界面产物。该界面相的形成可有效改善陶瓷颗粒与金属基体的结合强度。

(2) ZTA/Ni/HCCI 界面成分分析

ZTA/Ni/HCCI 复合材料的界面 EDS 扫描位置和成分分布如图 4 和表 2 所示。在 ZTA/Ni 与 HCCI 基体的界面处可见明显的黑色界面层,点 2 的界面处成分显示主要由 C、O、Fe、Zr、Si、Al、Cr、Na 和 Ni 构成,其中 Na 和 Si 来源于粘接剂,其他元素则来自 HCCI 基体、ZTA 陶瓷及 Ni-P 镀层,界面处发生了 Al、Cr、Fe、Ni 元素之间

的互扩散。

ZTA/Ni/HCCI 复合材料的 XRD 图谱如图 4c 所示。由图谱可知,复合材料中除 α -Fe、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及 M_7C_3 相外,还出现了 NiFe_2O_4 与 NiAl_2O_4 两种新相。分析认为,在高温铁液作用下,陶瓷颗粒表面的镍磷镀层发生熔化并向铁基熔体中扩散,Ni 元素在 ZTA 陶瓷与基体界面处富集并反应,最终原位生成 NiFe_2O_4 和 NiAl_2O_4 等界面产物。这些新相的形成有效优化了复合界面结合状态,提升了界面结合强度;良好的界面连接有利于应力与载荷从 HCCI 基体向 ZTA 增强相高效传递,从而整体提高复合材料的力学性能^[17]。

2.3 复合材料的硬度分析

图 5 列出了 HCCI 基体、ZTA/HCCI 及 ZTA/Ni/HCCI 复合材料的显微硬度。与 HCCI 基体相比,未金属化的 ZTA/HCCI 复合材料的显微硬度小幅度提升,而金属化后的 ZTA/Ni/HCCI 复合材料的显微硬度明显高于 ZTA/HCCI 复合材料与 HCCI 基体。这说明 ZTA 颗粒表面 Ni-P 合金镀层改善了 ZTA 颗粒与 HCCI 基体的界面结合强度,ZTA 颗粒能够有效地承受基体传递的载荷,同时界面相产生第二相强化效应,提升了基体的变形抗力,从而表现出更高的显微硬度。

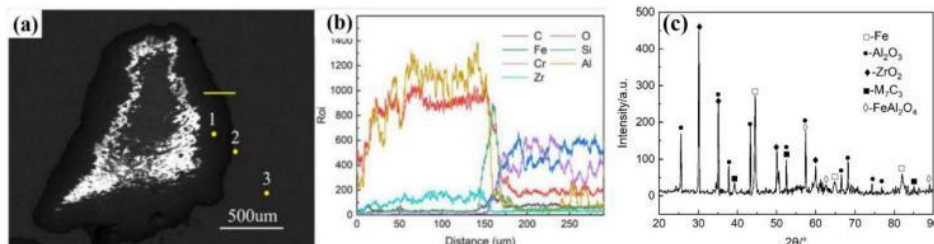


图 3 ZTA/HCCI 界面 EDS 测试 (a) 扫描位置与 (b) 元素分布, 及 ZTA/HCCI 的 XRD 图谱 (c)

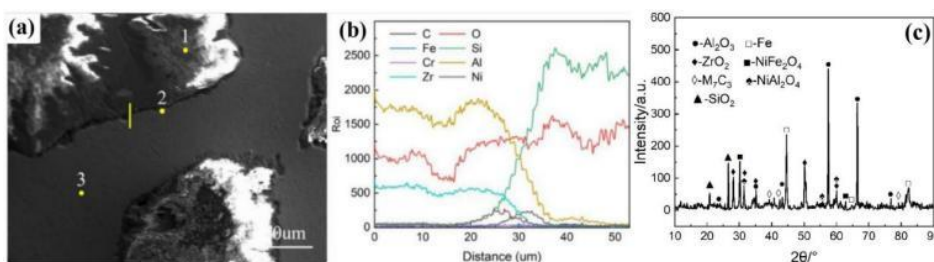


图 4 ZTA/Ni/HCCI 界面 EDS 成分测试 (a) 线扫描路径与 (b) 元素分布, 及 ZTA/Ni/HCCI 的 XRD 图谱 (c)

表 2 EDS 点扫成分结果

点位	元素组成 (w%)								
	C	O	Al	Cr	Fe	Zr	Si	Na	Ni
1	—	41.16	32.97	—	—	24.87	—	—	—
2	3.5	34.61	3.14	1.77	3.95	7.07	17.55	6.24	20.17
3	5.03	3.98	2.88	36.08	49.03	—	—	—	—

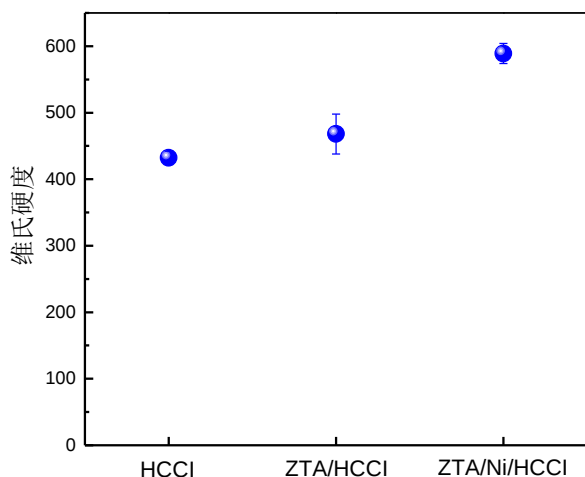


图5 ZTA/HCCI和ZTA/Ni/HCCI复合材料及HCCI基体的硬度

2.4 复合材料的摩擦磨损性能研究

HCCI基体、ZTA/HCCI及ZTA/Ni/HCCI复合材料磨损后的失重分别为 $\sim 30\text{mg}$ 、 $\sim 12\text{mg}$ 与 $\sim 9\text{mg}$ 。类尖晶石结构的 FeAl_2O_4 相或 $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 相,在ZTA/HCCI和ZTA/Ni/HCCI复合材料界面处生成,在受外力作用时,可承受一定的载荷,从而能够减少磨损。与ZTA/HCCI比较,ZTA/Ni/HCCI表现出更好的耐磨性,说明 $\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 界面相显著改善了复合材料的界面结合强度,并提高其承载能力。

图6示出了HCCI基体、ZTA/HCCI及ZTA/Ni/HCCI复合材料的摩擦系数变化曲线,其摩擦学行为差异显著。HCCI基体的摩擦系数均值约为0.45,磨损过程呈现明显的阶段性特征:在5~15min磨损阶段,摩擦系数波动较大,推测此阶段基体磨损表面因磨痕形成、材料脱落与转移,导致表面粗糙度增加,进而引发摩擦状态不稳定;15~25min内,摩擦系数逐渐升高并保持相对平稳;磨损25min后,摩擦系数趋于降低,材料进入稳定磨损阶段,此时磨损表面逐渐趋于平整,摩擦状态趋于稳定。

ZTA/HCCI复合材料的摩擦系数均值约为0.55,显著高于HCCI基体,且磨损过程波动更为剧烈,这主要归因于ZTA陶瓷颗粒与HCCI基体界面结合性能不佳,在外力摩擦作用下ZTA颗粒易发生断裂或脱落,导致磨损表面粗糙度骤增,摩擦阻力显著上升。相比之下,ZTA/Ni/HCCI复合材料的摩擦系数均值约为0.4,低于HCCI基体及ZTA/HCCI复合材料,且摩擦学性能更稳定。磨损约5min后即进入稳定磨损阶段,整个磨损过程中摩擦系数未出现显著波动;磨损20min后,摩擦系数呈现平稳上浮趋势,推测其原因是两摩擦副长期相互作用导致材料缓慢损耗,磨损表面出现轻微磨痕,使摩擦阻力略有增

加,但整体仍保持良好的稳定性。这一优异的摩擦学性能,主要得益于Ni镀层改性后界面结合强度的提升,有效抑制了陶瓷颗粒的早期脱落,使摩擦过程更趋平稳。

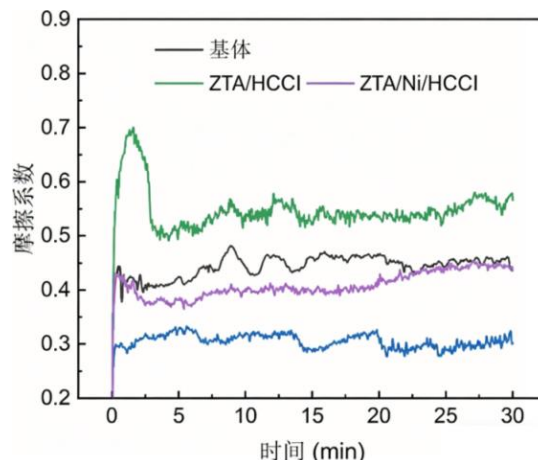


图6 各复合材料与基体的摩擦系数

3 结论

ZTA颗粒表面Ni金属化,有助于ZTA/Ni/HCCI复合材料界面生成 NiFe_2O_4 与 NiAl_2O_4 类尖晶石结构相,在一定程度上改善了ZTA/Ni/HCCI复合材料的界面结合状态,同时ZTA颗粒可阻碍基体塑性变形,与ZTA/HCCI复合材料及HCCI基体相比,提高了ZTA/Ni/HCCI复合材料的显微硬度。

界面相对复合材料耐磨性的影响显著, NiFe_2O_4 与 NiAl_2O_4 类尖晶石相界面相可以很好地承载并传递载荷,相较于生成脆性界面相的ZTA/HCCI复合材料及HCCI基体,ZTA/Ni/HCCI复合材料的摩擦系数最小、磨损量最低,呈现最优的耐磨性。

基金项目:本研究得到了河北省自然科学基金重点项目(A类)(E2025402139)、河北省中央引导地方科技发展基金项目(246Z1004G)的资助。

[参考文献]

- [1]马恩,刘畅.如何使合金兼具高强度与高塑性[J].金属学报,2025,61(5):665-673.
- [2]王镇波,雍兴平,陶乃镭,等.表面纳米化对低碳钢摩擦磨损性能的影响[J].金属学报,2001,37(12):1251-1255.
- [3]吴朝锋,马明星,刘文今,等.激光原位制备复合碳化物颗粒增强铁基复合涂层及其耐磨性的研究[J].金属学报,2009,45(8):1013-1018.
- [4]Xiaolei Wu, Yuntian Zhu. Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties[J]. Mater. Res. Lett, 2017, 5(8): 527-532.

- [5]Yuntian Zhu, Kei Ameyama,Peter M.Anderson, et al. Heterostructured materials: superior properties from hetero-zone interaction[J].Mater. Res. Lett, 2021,9(1):1-31.
- [6]Xiaoyan Li,Lei Lu,Jianguo Li,Xuan Zhang,Huajian Gao.Mechanical properties and deformation mechanisms of gradient nanostructured metals and alloys[J].Nat. Rev. Mater.,2020,5(9):706-723.
- [7]Yuntian Zhu, Xiaolei Wu. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress [J].Mater. Res. Lett., 2019,7(10):393-398.
- [8]Chen X.,Han Z.,Li X.,Lu K.Lowering coefficient of friction in Cu alloys with stable gradient nanostructures[J]. Sci. Adv,2016(2):1601942.
- [9]魏世忠,徐流杰.钢铁耐磨材料研究进展[J].金属学报,2020,56(4):523-538.
- [10]郑开宏,赵散梅,陈亮,等.颗粒增强钢基耐磨复合材料的制备[J].组织与性能.铸造,2011,60(11):1094-1098.
- [11]宋延沛,周汉,陈丹萍,等.铸造耐磨材料的研究应用现状及发展趋势[J].铸造,2022,71(12):1477-1484.
- [12]兰德慧,刘俊成,高锐.陶瓷材料增韧研究进展[J].江苏陶瓷,2023,56(3):33-37.
- [13]Karadimas G.Salonitis K. Ceramic Matrix Composites for Aero Engine Applications—A Review[J].Applied Sciences,2023,13(5):3017.
- [14]Ibrahim I A,Mohamed F A,Lavernia E J.Particulate reinforced metal matrix composites—a review[J].Journal of Materials Science,1991(26):1137-1156.
- [15]Wenming T,Zhixiang Z,Yucheng W,et al. Interface stability of the SiC particles/Fe matrix composite system. Journal of Wuhan University of Technology-Mater[J].Sci. Ed.,2006,21(3):49-53.
- [16]Ru J,Jia Y,Jiang Y,et al.Wang Modification of ZTA particles with Ni coating by electroless deposition[J].Surface Engineering,2017(33):353-361.
- [17]Ru J,He H,Jiang Y,et al.Wettability and interaction mechanism for Ni-modified ZTA particles reinforced iron matrix composites[J].Journal of Alloys and Compounds,2019(786):321-329.
- 作者简介: 邢振国(1965—), 河北工程大学教授级高工, 长期从事耐磨复合金属材料开发及其产业化研究; *通讯作者: 石银冬(1985—), 博士, 河北工程大学教授, 主要从事异构金属材料强韧化及复合耐磨材料调控研究。