第 15 卷 第 1 期 复 合 材 料 学 报 Vol 15 No. 1
1998 年 2 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA February 1998

HK 合金与 Al_2O_3 陶瓷界面现象的研究

杜 建* 王恩泽 邢建东
(西安交通大学机械工程学院, 西安 710049)

摘 要 本文采用座滴法研究了 HK 合金与 Al_2O_3 陶瓷的润湿性及界面间相互作用, 并且采用界面剪切法研究了 α-Al_2O_3/HK 合金的界面结合强度, 重点考察了温度与保温时间对 α-Al_2O_3/HK 合金的润湿行为、界面反应和界面结合强度的影响。

关键词 陶瓷, 界面润湿, 界面结合强度
中图分类号 V259, TH117

研究高温磨损工况条件下使用的高温抗磨材料具有巨大的经济效益和应用前景。在高温磨损工况下使用的材料至少具备下述条件: 一是材料应具有较好的抵抗磨粒磨损的能力; 二是材料要具有良好的抗高温腐蚀等高温性能[1]。目前, 国内外常用的高温抗磨材料(耐热钢、高铬白口铸铁等) 都存在着许多不足, 主要问题在于缺乏硬质相或者硬质相高温化学稳定性不好[2, 3], 影响了材料的抗磨性能。陶瓷颗粒增强金属基复合材料(CPRMMCs) 是当前材料科学领域的研究前沿之一; 并且由于陶瓷颗粒具有高的高温硬度和良好的化学稳定性, 因此, 陶瓷颗粒增强耐热钢基复合材料有可能成为一种新型高温抗磨材料。美国金属学会提供的HK 合金是一种具有良好的高温使用性能的耐热钢, 陶瓷氧化铝(α-Al_2O_3) 是一种高温性能良好的陶瓷材料, 它的硬度、熔点、弹性模量均高, 高温下化学稳定性好, 在铁基合金中不分解, 所以将 α-Al_2O_3 颗粒加入到HK 合金中可以提高HK 合金的高温抗磨性能, 成为一种新型的高温抗磨材料。

金属基体与增强相之间的润湿性和界面结合强度是决定金属基复合材料工艺成败和材料性能优劣的重要因素之一。而当前有关铁基合金(特别是耐热钢) 与陶瓷的界面现象的研究还很缺乏, 亟待深入而系统地进行研究。复合材料一般希望基体与增强相之间有适度的界面反应发生, 以获得最佳的界面结合和力学性能的组合。目前, 国内外的一些研究表明在铁基合金与 Al_2O_3 的界面存在化学反应, 生成了铁尖晶石($FeAl_2O_4$)[4, 5], 在铁镍基合金与 Al_2O_3 的界面还发现存在镍尖晶石($NiAl_2O_4$)[6]。本文采用座滴法对工艺因素(温度、保温时间等) 对HK 合金与 Al_2O_3 的润湿行为和界面状态的影响进行了初步研究, 并且采用界面剪切法探讨了工艺因素对界面结合强度的影响。

2 试验方法

HK 合金的化学成分为(wt%): C: 0.20~0.60, Cr: 24.0~28.0, Ni: 18.0~22.0, Mn≤

收修改稿、初稿日期: 1996-11-12, 1996-07-12。
现址: 青岛市延安三路204号海信空调有限公司, 青岛 266071

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.00, Si≤2.00。配好的炉料在10kg 中频感应电炉内熔炼, 最终制成 φ2×4mm 的座滴试样, (质量为235±5mg)。Al_2O_3 垫板是由上海耐火材料二厂提供的99瓷板(Al_2O_3 含量≥98.5%), 其规格为25×15×6mm, 所有试样在丙酮中经超声波清洗30min。座滴试验是在 HTV 高温高真空界面性能实验仪上进行的, 试验过程中真空度为 10^{-7}atm, 试验时升温速度约为 100℃/min。取 1400℃、1450℃、1500℃、1550℃四个保温温度, 在最大保温时间30min 内, 以5min 为间隔分别测定界面润湿角。

座滴试验后, 对座滴试样采用界面剪切法测定界面结合强度, 为了避免试样在加载过程中移动, 并且尽可能使界面承受剪切应力, 设计并制作了专用夹具。座滴试样装夹及受力状态如图1的所示。测试中, 使 Al_2O_3 板高于底座上平面, 底座固定在试验台上, 顶头前端制成圆弧状。同时, 还对座滴试样界面的剪切断口和纵切面在扫描电镜(SEM)下作了观察, 并采用 SX macro 电子探针对纵切面进行了分析, 采用 X 射线光电子能谱(XPS 分析)分析了界面。

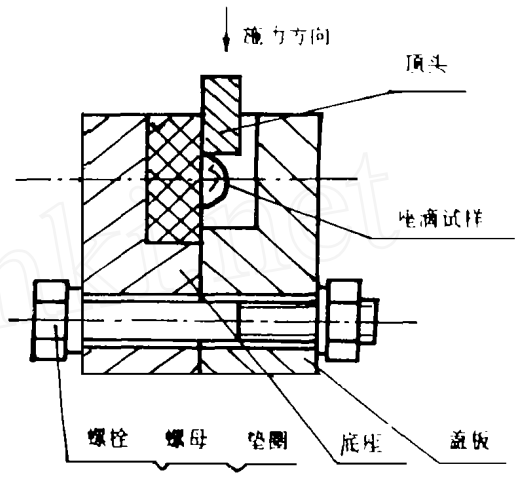
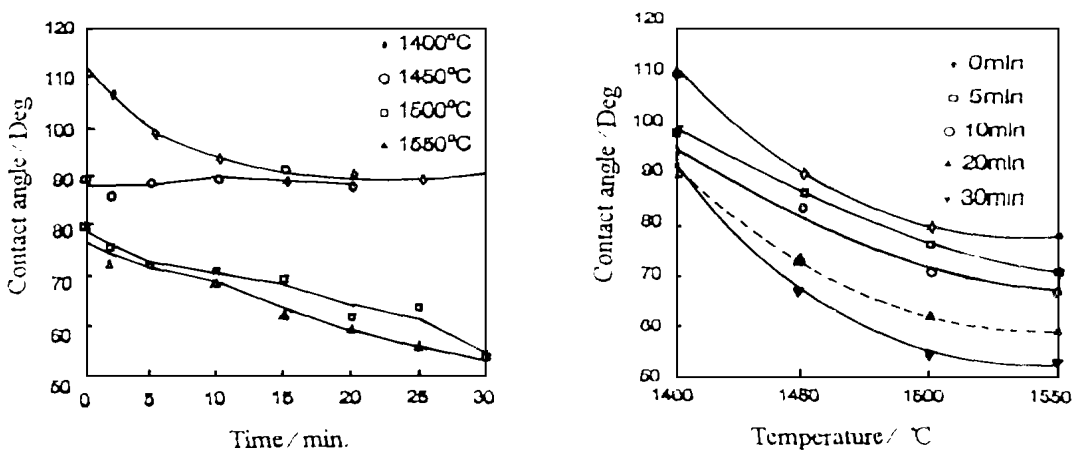


图1　界面结合强度测试示意图

Fig. 1　Interfacial cohesive strength test

3　试验结果

HK 合金的液滴在 Al_2O_3 陶瓷板上保温, 其润湿角随保温时间的变化关系如图2(a)所示, 润湿角随保温温度的变化关系如图2(b)所示。从图2(a)中可以看出, 在不同的保温温度下, 保



(a) 润湿角 θ 与保温时间 t 的关系(θ-t)
(a) Relation of contact angle θ to holding time t

(b) 润湿角 θ 与保温温度 T 的关系(θ-T)
(b) Relation of contact angle θ to temperature T

图2　α-Al_2O_3/HK 合金的界面润湿角

Fig. 2　Contact angle θ between α-Al_2O_3 and HK alloy

温时间延长对润湿角的变化规律的影响不尽相同: 1400℃时开始一段时间内, 润湿角随时间的延长而下降, 大约15min 后, 润湿角基本保持不变; 1450℃时润湿角几乎不随保温时间的延长而变化; 1500℃和1550℃时润湿角随着保温时间的延长而不断下降。从图2(b)中可以发现, 在

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

同一保温时间内, 随着保温温度的提高, 润湿角显著下降。总的来看, 在较低的温度下(≤1450℃)时润湿角在90°以上, 表明此条件下HK 合金与α-Al_2O_3不润湿; 在高温下(> 1450℃)两相润湿(θ< 90°), 但润湿性不好。

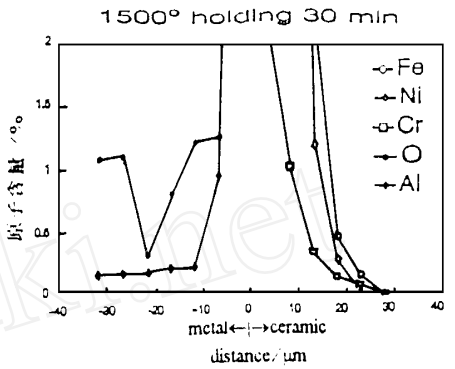


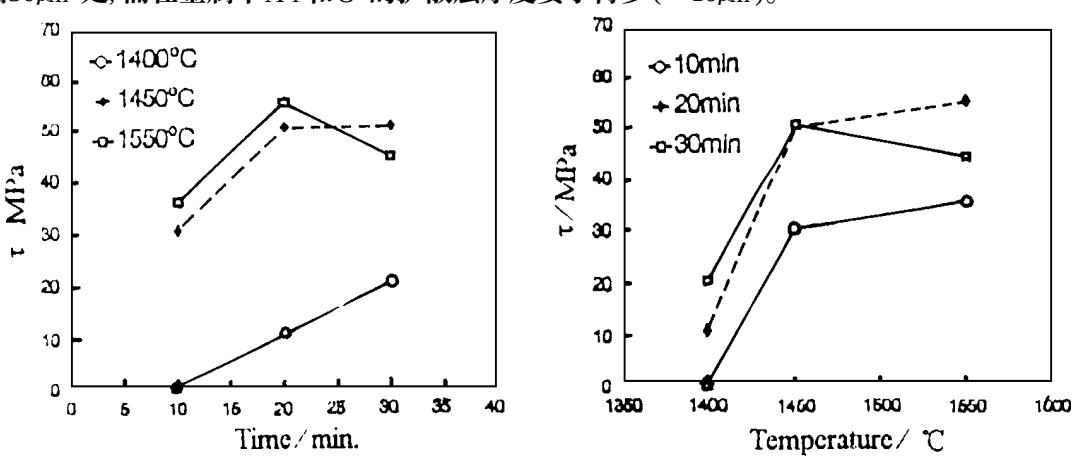
图3 1400℃保温30min 时的界面形貌

Fig. 3 The photograph of interface

图4 1500℃保温30min 时界面元素的分布

Fig. 4 The distribution of interfacial element

对座滴试样界面的纵切面的SEM 观察表明, 在α-Al_2O_3/HK 合金的界面不再光滑平整, 而是变得参差不齐, 如图3所示。通过SX macro 电子探针发现分析在界面处存在着一定的Fe, Ni, Cr, Al, O 的浓度梯度, 见图4。从图4中不难发现界面间存在着元素的扩散现象, 在靠近界面的陶瓷中存在着Fe, Ni, Cr 元素的扩散层。在1500℃保温30min 内这些元素已扩散到距界面30μm 处, 而在金属中Al 和O 的扩散层厚度要小得多(< 10μm)。



(a) τ-t 关系曲线
(The profile of relation τ-t)

(b) τ-T 关系曲线
(The profile of relation τ-T)

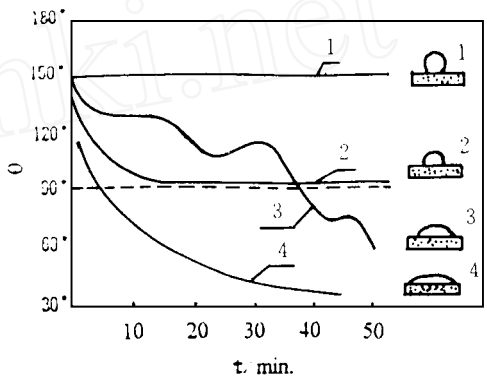
图5 界面剪切强度τ与保温时间 t 及温度 T 的关系

Fig. 5 The relation of interfacial cohesive strength τ to holding time t or to temperature T

使用座滴试样在图1所示的装置上测定了界面结合强度, 其结果见图5, 其中图5(a)反映了三种不同温度下界面剪切强度τ与保温时间 t 的关系(τ-t), 从图中可以看出, 1400℃时随着保温时间的延长界面结合强度虽然较低但持续上升; 1450℃时随着保温时间的延长, 界面结合强度先是快速上升, 达到一定值后, 上升趋势变得平缓; 对于1550℃时的界面结合强度先是随

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

保温时间的延长而提高, 到一定时间后随时间的延长反而下降。图5(b)反映了三种不同的保温时间内界面结合强度随保温温度的变化规律, 从图中可以看出界面结合强度在较低的温度下(≤1450℃)随着温度的升高, 大幅度上升; 在较高的温度下(> 1450℃), 随着温度的升高, 在较短的保温时间(10min, 20min)内界面结合强度小幅度增加, 在保温30min 时, 界面结合强度反而略有下降。对座滴试样剪切断面进行观察, 发现大部分试样的剪断面不是位于界面上, 而是偏向 Al_2O_3 板内, 金属试样的界面上粘有陶瓷, (如图6所示), 这些试样的界面剪切强度均较高(> 30MPa); 而界面剪切强度较低(< 20MPa)的试样(如1400℃保温的所有试样), 剪切断面均位于界面处。



正面(Faced) (27.4 ×)

图6　1450℃保温20min。试样剪断后金属试样的形貌

图7　合金液滴与耐火材料之间典型的 θ-t 关系曲线

Fig. 6　The photograph of alloy sample after interface cut

Fig. 7　The typical profiles of the θ-t function of liquid alloy and refractory material

4　讨　　论

润湿过程是液态金属与陶瓷在界面处交互作用的结果, 其中温度和保温时间是影响该作用的两个重要因素[7]。界面间化学反应对润湿性的影响是巨大的, 在两相接触过程中, 如果没有界面反应, 润湿角随温度升高的变化很小。例如, 镓与刚玉(α-Al_2O_3)的润湿角在温度升高1000K 时, 仅仅降低5～10[8]。当金属与陶瓷界面存在反应时, 润湿角一般较小, 而且通常情况下润湿角随温度升高将显著降低[9]。Sutton 等在研究合金液滴与陶瓷材料的界面润湿角大小及其随保温时间的变化规律时, 总结出四种典型的 θ-t 曲线(润湿角-保温时间关系曲线), 见图7[10]。对比图7与图2, 不难发现图2中1400℃保温的 θ-t 曲线与图7中类型2相似, 在固液两相刚开始接触时, 存在着界面反应和渗透, 润湿角有变化, 但一段时间后反应终止, 润湿角也就不变化。图2中1500℃与1550℃的 θ-t 曲线类似于图7中的类型4, 在金属液与陶瓷板之间存在着逐渐进行的界面反应和渗透, 因此界面润湿角随保温时间的延长不断降低。图2中1450℃时的 θ-t 曲线实际上也是图7中类型2, 只是由于保温温度的升高, 润湿角最初的变化时间很短, 试验中来不及记录, 在图中也就反映不出来, 而图中反映的是反应达到平衡后的 θ-t 曲线, 因此在保温过程中润湿角不发生变化了; 从图2中不难发现1450℃的润湿角十分接近1400℃保温达到平衡(15min)后界面的润湿角度。

通常, 在靠近界面处的金属液滴中存在着浓度较高的氧(在电子探针的分析中也发现了这种现象, 见图4), 这部分氧将自发地同 Fe, Ni, Cr 等元素形成氧化物, 这些氧化物形成后将进

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

一步同Al_2O_3反应生成尖晶石型复杂氧化物,因此这一反应可能是:

$Fe(L)+[O]+Al_2O_3(S)=FeAl_2O_4(S)$ $Ni(L)+[O]+Al_2O_3(S)=NiAl_2O_4(S)$

通过XPS分析力图确定界面有无新的产物生成,以判断上述推断是否正确,如果有新的生成物,就可以断定界面发生了化学反应。通过XPS分析了界面上金属试样一侧,分析结果表明在分析面上有大量的Al和O元素存在:含Al元素19.6atm%,含O元素36.2atm%,(铝与氧的原子比为1.08:2);XPS谱图中Al_{2p}峰位于74.6ev,O_{1s}峰位于530.0ev处。根据有关资料表明其与Al_2O_3中Al_{2p}和O_{1s}谱峰相差较大,而与$CoAl_2O_4$中Al_{2p}和O_{1s}比较接近,而且铝和氧的原子比接近1∶2,因此可以推断在分析面上存在着类似于$CoAl_2O_4$结构的尖晶石型氧化物,根据本试验金属的成分特点,应为$FeAl_2O_4$与$NiAl_2O_4$。

当存在界面反应时,对界面结合强度有较大的影响,界面发生适当的反应时,会大大提高界面结合强度。当不发生界面反应时,界面结合强度很低。本试验中(见图5),刚刚熔化的座滴试样的界面结合强度几乎为零,在试样的存放过程中就自行脱落了,这是由于几乎没有发生界面反应所致。由此,可以看出界面反应对界面结合强度的影响是巨大的:随着保温时间的延长和保温温度的升高,界面反应的程度逐渐加强,界面结合强度也随之发生变化。在较低的温度(1400℃)下保温时,没有或者界面反应很弱,界面润湿性不好,界面结合强度很低;当界面反应达到一定的程度时,界面润湿性大大提高,界面结合强度也大幅度上升,此时随着保温时间的延长和保温温度的升高,界面结合强度提高的趋势减缓,这时的界面反应认为是适度的;当界面反应的程度再加深,随着保温时间的延长和温度的升高,虽然界面润湿角进一步降低,但界面结合强度反而下降了。

5 结 论

(1) 在不同的保温时间和温度下,α-Al_2O_3/HK合金的界面润湿角有着不同的变化规律。总体来讲,随着温度的升高,保温时间的延长,界面润湿性显著提高。

(2) 在α-Al_2O_3/HK合金的界面存在着化学反应和扩散现象。界面反应的产物为复杂的尖晶石型氧化物。

(3) 界面反应对最终润湿角和界面结合强度有着决定性的影响。界面反应改善了界面润湿性能,降低了润湿角;随着反应程度的增加界面结合强度存在最佳值。α-Al_2O_3/HK含金在1450℃以上复合时,界面结合强度较高。

参 考 文 献

1 邢建东,周庆德 西安交通大学学报,1992,26(4):47~51
2 邢建东,张安峰,陆文华 西安交通大学学报,1993,27(6):83~86
3 张安峰,邢建东,陆文华 金属学报,1993,29(6):B263~B268
4 泰松齐,运藤良克,中谷文忠,荻野和巳 日本金属学会志,1986,50(6):568~575
5 荻野和巳,泰松齐,中谷文忠 日本金属学会志,1982,46(10):957~962
6 荻野和巳,泰松齐,中谷文忠 日本金属学会志,1982,46(11):1049~1054
7 Nicholoos M G. Materials Science Forum,1988,29:127~150
8 Naidich Ju V,Chuvashov Ju N. J of Mater Sci,1983,18(7):2071~2080
9 Eustathopoulos N,Chatain D,Coudurier L. Materials Science and Engineering,1991,A135:83~88
10 Sutton W H,Green D R,Kear B H,*et al* ed. Superalloys,Metall Manuf Proc Int Symp 3rd,Claitor's Publishing Div Baton Rouge,1976.132~140

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

STUDY ON INTERFACIAL PHENOMENA IN α-Al_2O_3/HK ALLOY

Du Jian　Wang Enze　Xing Jiandong
(Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049)

Abstract　Interface phenomena of ceramic Al_2O_3 (α-Al_2O_3) with liquid HK alloy were investigated experimentally by the sessile drop method. Studies were focused on the wettability, interfacial cohesive strength and interfacial interaction between Al_2O_3 and HK alloy, and the effects of temperatures and holding time.

Key words　ceramic, interface wetting, interfacial cohesive strength

(上接第13页)

空军研究所 Dr. J. C. I Chang 报告)。⑦存在厚度穿刺增强体的分层破坏(由美国 Rockwell 科学中心的 Dr. B. N. Cox 报告)。⑧波音777尾翼生产许可的过程(由波音公司 A. J. Fawceth 报告)。⑨飞机用发动机的大型复合材料风扇叶片的发展(由美国加州大学 Prof. K. Kedward 报告)。(10)能否使用编织复合材料作为汽车防撞击部件(由日本大阪工业研究所 Dr. H. Hamada 报告)。这些报告中最引人入目的②④和(10),不仅听众多而且讨论热烈。分组学术报告(及墙报)共有26个专题。其中有关复合材料性能结构设计和检测方面的有复合材料设计、计算机辅助设计、力学性能、物理性能、疲劳破坏、损伤容限、冲击、动态响应行为、界面与界面相、无损评价和环境效应。有关复合材料工艺及应用方面有复合材料的应用、加工工艺、连接与修复。有关复合材料用原材料及各种基体复合材料方面有纤维编织体复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料、机敏材料(Smart materials)与结构、生物复合材料和非传统的新材料。特别是本次会议增加了新的专题如计算机辅助设计、纺织增强体复合材料和非传统的新材料等。另外篇数最多的专题分别为金属基复合材料(83篇)、结构工艺(62篇)、编织体复合材料(41篇)、力学性能(34篇)和结构(24篇)。从大会报告反映的热烈程度和各专题的分布情况可以看出复合材料的研究热点和未来发展趋势,对在下一个世纪复合材料应用发展的预测方面,复合材料用于航空航天领域仍然占有优势地位。另外复合材料用于体育用品仍然在市场上占有一定的比重而受到重视。但新的迹象表明复合材料用于基础设施(infrastructure)和建筑方面将具有极大的潜力。实践已证明水泥基复合材料和高性能复合材料代钢筋是性能上优越并用于特殊(超高层建筑)情况的理想材料。随着生产规模的扩大使价格下降,则更具有竞争优势,特别是复合材料用于基础设施(桥墩、壁板、大型建筑)的修复,其优越性在美国洛山矶和日本神户的大地震中得到证实,表明其费用远低于其他施工方案,且施工质量很高。所以这次会议的大会报告受到热烈的关注是有背景原因的。另外用三维编织物特别是用两维织物(布)经厚度方向的穿刺后作为增强体其力学和工艺及应用方面的研究也是受到极大关注的,如大会报告的②⑤⑦(10)以及分组报告的编织复合材料有41篇之多,这是由于平面叠层复合材料的弱点是在冲击力下层间界面发生破坏而不能充分发挥复合材料的优势,用三维编织物工艺较复杂而且纤维屈曲较大是其缺点,但在混杂编织和异性整体编织方面有其独特的优势。两维织物经厚度穿刺的增强体工艺较简单,其性能由于穿刺带来的平面上纤维损伤和产生局部压力集中仅对纵向拉伸和压缩强度和模量有低于15%的影响,但对分层破坏韧性(模式 I)有10倍的改善。研究表明编织的复合材料工字梁非常适合作为汽车防撞击构件,因为它的纵向纤维已被编织纤维束缚,所以具有非常好的抗吸收冲击能量和抗弯曲强度,使之正面、侧面的抗冲击效果都比其他材料好,所以这种结构具有汽车工业应用的潜力。当然由于使用编织和穿刺型增强体将相应地带动其最适合的加工工艺——树脂传递法(RTM)的发展。

(下转第34页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net