

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0677- 05

# Fe-Cr 合金在 TiO 陶瓷上的润湿及其机理<sup>①</sup>

李庆奎, 钟 晖, 戴艳阳, 钟海云  
(中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083)

**[摘 要]** Fe-Cr 合金对一氧化钛的润湿性能较差, 在熔点温度下各成分的 Fe-Cr 合金在一氧化钛上的润湿角都在 90°左右。当铬含量 ≤50% 时, Fe 与 TiO 间存在界面反应, 生成 Fe<sub>2</sub>Ti 和 Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub>。但界面反应的产生, 并不能有效改善其润湿性。随着润湿温度的升高, 合金的润湿性略有改善。在 Fe-Cr 合金中添加少量的表面活性物质 Si, 可改善 Fe-Cr 合金在一氧化钛上的润湿性。因为在润湿过程中 Si 在界面的富集, 不仅降低了界面能和液相表面张力, 有效改善了合金的润湿性, 而且阻止了 Fe 与 TiO 间的界面反应, 使反应型润湿转变为非反应型润湿。添加合金元素 Si1.5% 以上, 可使润湿角降至 25°左右。

**[关键词]** 润湿性; 一氧化钛; Fe-Cr 合金; 合金元素

**[中图分类号]** TF 124.54

**[文献标识码]** A

一氧化钛具有美丽的金黄色, 是自然界中颜色最接近黄金的物质<sup>[1]</sup>。且一氧化钛在大气、雨水和家庭气氛中, 性能非常稳定不变色, 有一定的耐酸、碱腐蚀性和较高的硬度, 其制取工艺简单, 成本低。因此, 一氧化钛是制取仿金合金非常有前途的新型材料。然而, 一氧化钛与其它陶瓷材料一样, 具有很大的脆性, 因此, 正确选择金属(合金)粘结相使其增韧, 是制取高质量 TiO 基金属陶瓷仿金材料的关键<sup>[2, 3]</sup>。目前, 尚无有关一氧化钛陶瓷与金属(合金)的润湿性研究报道。本文作者采用高温座滴法<sup>[4, 5]</sup>研究了 Fe-Cr 合金在 TiO 上的润湿性, 并且通过添加合金元素使其润湿性得到了改善, 探讨了其作用机理, 旨在为一氧化钛基金属陶瓷粘结相的开发提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 润湿角的测定

金属(合金)对一氧化钛的润湿性以液态金属(合金)在一氧化钛基板上的润湿角来表示。润湿角的测定采用高温座滴法, 其装置如图 1 所示。把一氧化钛基片放在平台中央(热电偶热端正上方), 基片上放好金属(合金)试样, 调整基片水平。在真空度  $1 \times 10^{-2}$  Pa 条件下, 加热至目标温度, 待 TiO 基片上合金液滴达到平衡(或某一要求时间), 用照相机水平摄取液滴形状, 并同时通过  $f = 240$  mm 的长焦距放大镜头直接观察液滴变化情况, 用照相底

片在投影仪上直接测出润湿角, 即通过三相界面引出切线, 直接测出其左右角, 经 3 次测量取平均值。

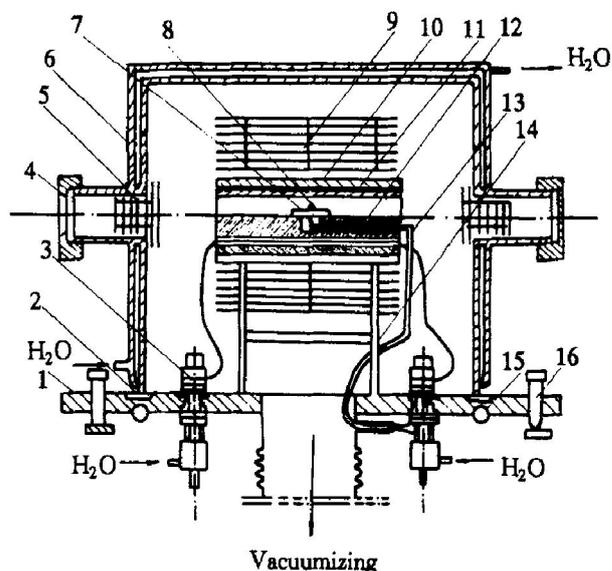


图 1 座滴装置结构示意图

Fig. 1 Structure sketch map of sessile drop apparatus

- 1—Bottom plate; 2—Vacuum rubber; 3—Water-cooled electrode; 4—Quartz glass; 5—Heat insulation Mo flat; 6—Furnace shell;
- 7—Base piece; 8—Metal (alloy) sample;
- 9—Heat insulation Mo flat; 10—Corundum tube; 11—Corundum furnace tube with outer heating wire; 12—Plate; 13—Thermo couple;
- 14—Steel frame; 15—Copper tube for cooling water; 16—Adjusting screw

① [收稿日期] 2001- 11- 27; [修订日期] 2002- 01- 21

[作者简介] 李庆奎(1966- ), 男, 高级工程师, 博士研究生。

### 1.2 基片的准备

将细颗粒二氧化钛，钢模压成  $d26\text{ mm} \times 5\sim 7\text{ mm}$  圆片。为获得尽可能致密的二氧化钛基片，烧结过程采用较高的温度和较长的保温时间，加之二氧化钛的烧结较易致密，所得二氧化钛圆片密度达  $4.85\text{ g/cm}^3$ ，相对密度为  $99.2\%$ 。为防止烧结过程中二氧化钛的高温挥发，烧结过程采用氩气保护。所得二氧化钛基片在砂轮上磨去表面层，排除受气氛影响的表面，以确保二氧化钛的钛/氧量比与原设计值一致。之后，经粗、细磨和抛光，保证两面平行光滑，再用溶剂汽油、蒸馏水、无水乙醇依次清洗干净，烘干备用。

## 2 实验结果

### 2.1 Fe-Cr 合金对 TiO 的润湿

Fe-Cr 合金材料来源广，价格便宜，且具有良好的耐蚀性。真空条件下，分别对含铬(质量分数)  $15\%$ 、 $25\%$ 、 $30\%$ 、 $40\%$ 、 $50\%$ 、 $60\%$  和  $70\%$  的铁铬合金在二氧化钛基板上的润湿性进行了测定。为了使试样完全熔化，采用高于始熔温度  $10\text{ }^\circ\text{C}$  保温。其结果如表 1 所示。

表中  $t_e$  (“平衡时间”) 是指金属或合金自始熔至润湿角稳定不变所需的时间(下同)。测试结果表明: 1) 铁铬合金对二氧化钛的润湿性差, 接触角均在  $90^\circ$  左右; 2) 铬含量  $\leq 50\%$  的铁铬合金, 平衡时间较长, 而含铬  $60\%$ 、 $70\%$  的铁铬合金, 润湿瞬间达到平衡; 3) 含铬  $< 50\%$  的铁铬合金随着铬含量的增加, 熔化后, 液滴形状变化越来越慢, 平衡所需时间逐渐增加。

选取 Fe-15%Cr, Fe-25%Cr, Fe-60%Cr 这 3 种样品研究温度对其润湿性的影响。其润湿角随温度的变化关系如图 2 所示。可以看出, 随温度升高, 润湿角略有降低, 但变化幅度不大。

### 2.2 添加合金元素改善铁铬合金在二氧化钛上的润湿性

金属粘结相中添加合金元素是改善金属陶瓷润

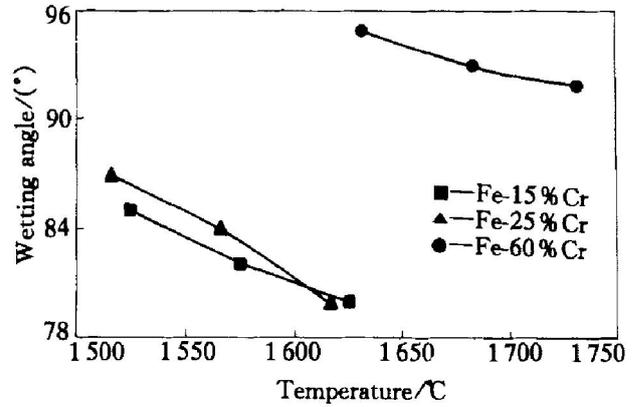


图 2 温度对 Fe-Cr 在 TiO 上润湿性的影响

Fig. 2 Wetting angle of Fe-Cr on TiO as a function of temperature

湿性的有效方法<sup>[6~10]</sup>, 在金属陶瓷的生产及研究中已得到了广泛应用。合金元素改善润湿性主要通过以下 3 种机制起作用: 1) 降低液相金属(合金)的表面张力; 2) 降低固液界面能; 3) 在固液界面上参与反应, 以形成双界面结构, 改善润湿。添加合金元素改善润湿通常以添加反应型助剂为主, 在有化学反应时, 润湿性一般有较大改善。但是, 这些反应型助剂在高温下与陶瓷相反应生成中间产物, 对陶瓷材料的烧结与最终烧结体的性能将产生很大的影响。本研究选择的合金元素 Si, 在 Fe-Cr 合金中是一表面活性物质, 既不与 TiO 发生反应, 又能富集于合金与二氧化钛界面, 改善润湿。含铬  $15\%$ 、 $25\%$  的铁铬合金中添加合金元素 Si 对其在二氧化钛上润湿性的影响实验结果分别列于表 2 和表 3。

结果表明: 1) 铁铬合金中加入少量的合金元素 Si 可显著改善其在二氧化钛上的润湿性。2) 对以上两种成分的铁铬合金, Si 的加入对其润湿性的影响基本相同。随着 Si 含量的增加, 润湿角逐渐减小, 添加量在  $1.5\%$  以上, 润湿角可降至  $25^\circ$  左右(图 3 所示是不同 Si 含量的 Fe-25%Cr 合金在 TiO 上的润湿座滴像)。3) Si 含量较低时, 随着 Si 含量的增加, 润湿角明显下降, 平衡时间增长。Si 含量增至一定值, 润湿角的变化趋于平缓, 且瞬间达到

表 1 铁铬合金在 TiO 上的润湿结果

Table 1 Wetting results of Fe-Cr on TiO

$w(\text{Cr})/\%$	15	20	25	30	40	50	60	70
Melt temperature/ $^\circ\text{C}$	1515	1504	1506	1518	1544	1580	1622	1680
Hold temperature/ $^\circ\text{C}$	1525	1514	1516	1528	1554	1590	1632	1690
$t_e/\text{s}$	420	630	780	1140	1500	1800	0.2	0.2
Wetting angle/ $^\circ$	85	87	87	88	88	88	95	94

表 2 含铬 15% 的铁铬合金中添加 Si 对其在一氧化钛上润湿性的影响

Table 2 Wettability of Fe-15%Cr on TiO as a function of Si addition

w (Si) / %	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Melt temperature/ °C	1 510	1 508	1 503	1 499	1 495	1 483	1 472	1 461	1 450
Holding temperature/ °C	1 520	1 518	1 513	1 509	1 505	1 493	1 482	1 471	1 460
$t_c$ / s	780	1 200	1 380	1 530	1 720	Prompt	Prompt	Prompt	Prompt
Wetting angle/ (°)	80	65	50	40	30	25	24	24	23

表 3 含铬 25% 的铁铬合金中添加 Si 对其在一氧化钛上润湿性的影响

Table 3 Wettability of Fe-25%Cr on TiO as a function of Si addition

w (Si) / %	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Melt temperature/ °C	1 502	1 499	1 494	1 490	1 485	1 475	1 463	1 450	1 441
Holding temperature/ °C	1 512	1 509	1 504	1 500	1 495	1 485	1 473	1 460	1 451
$t_c$ / s	1 140	1 360	1 560	1 720	1 980	Prompt	Prompt	Prompt	Prompt
Wetting angle/ (°)	80	68	53	42	36	28	25	25	25

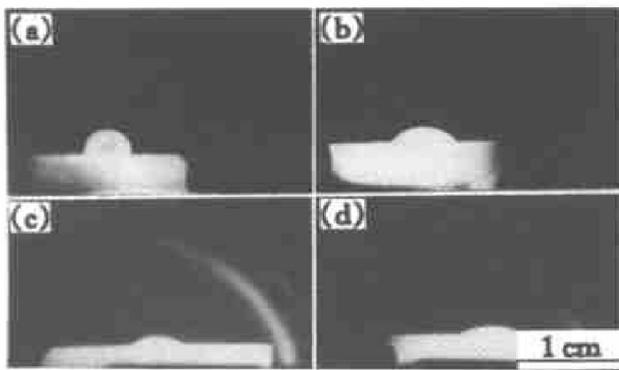


图 3 不同 Si 含量的 Fe-25%Cr 合金在 TiO 上的润湿座滴像

Fig. 3 Sessile drop photographs of Fe-25%Cr containing Si on TiO

(a) —Fe-25%Cr; (b) —Fe-25%Cr-0.8%Si;  
(c) —Fe-25%Cr-1.5%Si; (d) —Fe-25%Cr-2.0%Si

平衡。

为了研究温度对添加有合金元素 Si 的 Fe-Cr 合金在 TiO 上润湿性的影响, 分别测定了 (Fe-15%Cr)-1.5%Si 与 (Fe-25%Cr)-1.5%Si 于不同温度下在 TiO 上的润湿角。结果表明, 随着温度的提高润湿角进一步减小(见表 4)。

### 3 讨论

#### 3.1 Fe-Cr 合金在 TiO 上的润湿

金属熔体与氧化物之间结构和性质不同, 固/液界面能往往很大, 因此一般情况下氧化物固体不能被金属熔体所润湿。Fe-Cr 合金具有与 Fe, Cr 金属相近的金属性, 和其它金属一样与一氧化钛的润

表 4 不同温度下 Fe-Cr-Si 合金在 TiO 上的润湿角

Table 4 Wetting results of Fe-Cr-Si on TiO at different temperatures

(Fe-15%Cr)-1.5%Si		(Fe-25%Cr)-1.5%Si	
Temperature/ °C	Wetting angle/(°)	Temperature/ °C	Wetting angle/(°)
1 493	25	1 485	28
1 543	20	1 535	22
1 543	20	1 535	22
1 593	17	1 585	18
1 643	15	1 635	16

湿性差。Cr 含量  $\leq 50\%$  的 Fe-Cr 合金, 润湿逐渐趋于平衡, 润湿角逐渐减小, 此为反应型润湿特征。而 Cr 含量  $\geq 60\%$  时合金液滴很快达到平衡, 温度稳定后, 液滴基本不再发生变化, 表现出非反应型润湿特征。为了分析界面反应是否存在, 分别将不同成分的 Fe-Cr 合金润湿 TiO 后的合金块自 TiO 上除去, 对润湿后的界面进行了 X 射线衍射分析。分析结果表明, Cr 含量  $\leq 50\%$  的合金润湿 TiO 后, 界面上除发现 TiO 和 Fe-Cr 合金相以外, 还发现了  $Fe_2Ti$  与  $Ti_2O_3$  相, 而 Cr 含量的 60%, 70% 的 Fe-Cr 合金润湿 TiO 后的界面上只有 TiO 与 Fe-Cr 合金相。

对于 Cr 含量  $\leq 50\%$  的各种 Fe-Cr 合金, 其在润湿过程中的润湿角变化随 Cr 含量提高而越来越慢, 这是因为 Cr 含量增加后, Fe 的活度变小, 界面反应的趋势及速度减慢。在润湿过程中, 虽然有界面反应发生, 但对于润湿性并未因此得到明显改善, 表明其生成产物未能有效改善润湿性。这可能

与界面上  $Ti_2O_3$  的生成有关, 因为  $Ti_2O_3$  较之  $TiO$  有更强的非金属性。 $Fe_2Ti$  与  $Ti_2O_3$  皆为脆性物质, 在金属陶瓷的制备过程中对其生成应加以控制。增加 Cr 含量虽然可以阻止此界面反应发生, 但并不能改善 Fe 对  $TiO$  的润湿, 且 Cr 含量过高还会在粘结相 Fe-Cr 间形成脆性的  $\alpha$  相。

### 3.2 合金元素 Si 对 Fe-Cr 合金在 $TiO$ 上润湿性的影响

资料表明, Si 在 Fe-Cr 合金中为表面活性物质, Fe-Cr 合金熔化后, Si 将在其表面富集。润湿过程中, Si 富集于 Fe-Cr 合金与  $TiO$  界面, 对润湿过程产生很大的影响。将 (Fe-15%Cr)-1.5%Si 与 (Fe-25%Cr)-1.5%Si 在  $TiO$  上润湿后的样品去掉合金块, 进行界面 X-射线衍射分析, 未发现  $Fe_2Ti$ ,  $Ti_2O_3$  及其他反应生成物, 说明 Si 富集于界面, 不仅自身未参与反应, 而且抑制了  $Fe_2Ti$ ,  $Ti_2O_3$  的生成。实验表明, Si 在  $TiO$  上的润湿性非常好, 瞬间铺展, 达到  $0^\circ$  润湿。可见, Fe-Cr 合金中加入少量 Si, 改善其在  $TiO$  上的润湿。这不是因为界面反应生成其他产物, 而是因为 Si 在界面上的富集, 降低了界面能和液相表面张力。随着 Si 含量的增加, Si 在界面上的吸附量增加。当 Si 含量增加至一定程度时, Si 在界面上的吸附量也趋于饱和, 润湿角逐渐下降, Si 含量为 1.5% 时, 润湿角的变化趋于平缓。当 Si 含量较低时, 润湿所需平衡时间随 Si 含量的增加逐渐增长, 但 Si 含量增至一定程度时, 润湿瞬间可达平衡。这是由于 Si 在界面上的富集对 Fe 与  $TiO$  之间的界面反应起着阻碍作用, 使润湿机制逐渐转变为非反应型润湿。根据以上实验结果, Si 的添加量应在 1.5% 以上。

## 4 结论

1) Fe-Cr 合金与  $TiO$  的润湿性较差, 润湿角在  $90^\circ$  左右。

2) 含 Cr  $\leq 50\%$  的 Fe-Cr 合金在溶化温度下与  $TiO$  有较明显的界面反应, 生成  $Fe_2Ti$  与  $Ti_2O_3$ 。但界面反应的发生, 不能有效改善其润湿性。

3) Fe-Cr 合金中加入 1.5% 以上的合金元素 Si 可明显改善其在  $TiO$  上的润湿性, 并可抑制  $Fe_2Ti$  与  $Ti_2O_3$  的生成。

4) 在润湿过程中, 合金元素 Si 不与  $TiO$  发生界面反应, 而是通过在界面的富集, 降低界面能与液相表面张力来改善润湿。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Mark H F, Othmer D F, Overberger C G, et al. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23 [ M ]. New York: John Wiley & Sons Publication, 1984.
- [ 2 ] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料 [ M ]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.  
LI Rong-jiu. Metaf-Ceramic Composite Materials [ M ]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [ 3 ] Yoshio N, Hiroshi H. Sintered alloy of golden color [ P ]. EP. Pat 0520465. 30 12 1992.
- [ 4 ] 陈康华, 包崇玺, 刘红卫. 金属/陶瓷润湿性(上) [ J ]. 材料科学与工程, 1997, 15(3): 6- 10.  
CHEN Kang-hua, BAO Chong-xi, LIU Hong-wei. Wettability between metals and cerams (the first part) [ J ]. Materials Science and Engineering, 1997, 15(3): 6- 10.
- [ 5 ] 陈康华, 包崇玺, 刘红卫. 金属/陶瓷润湿性(下) [ J ]. 材料科学与工程, 1997, 15(4): 27- 34.  
CHEN Kang-hua, BAO Chong-xi, LIU Hong-wei. Wettability between metals and cerams (the latter part) [ J ]. Materials Science and Engineering, 1997, 15(4): 27- 34.
- [ 6 ] Fukuhara M, Mitsuda T, Katsumura Y. Sinterability and properties of  $Ti(N_{1-x}, O_x)_y-(V, Ta)C-Ni$  sintered alloys having a golden color [ J ]. Journal of Materials Science, 1985, 20: 710- 717.
- [ 7 ] Park J, Park S T. Densification of  $TiN-Ni$  cermets by improving wettability of liquid nickel on  $TiN$  grain surface with addition of  $Mo_2C$  [ J ]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999, 7: 295- 298.
- [ 8 ] 张凯锋, 吴 为.  $TiB_2/Cu/TiB_2$  扩散焊的界面反应 [ J ]. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 17- 19.  
ZHANG Kai-feng, WU Wei. Interface reaction of  $TiB_2/Cu/TiB_2$  diffusion welding [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(1): 17- 19.
- [ 9 ] 隋贤栋, 罗承萍, 欧阳柳章, 等. 铸造  $SiC_p/Al-Si$  复合材料中的“界面 Si”行为 [ J ]. 中国有色金属学报, 1999, 9(Suppl. 1): 20- 24.  
SUI Xiandong, LUO Chengping, OUYANG Liuzhang, et al. “Interfacial Si” behavior in cast  $SiC_p/Al-Si$  composites [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(Suppl. 1): 20- 24.
- [ 10 ] 周 融, 张祥宝, 黄国钦. 微量元素 Bi 和 Pb 的含量对焊锡可焊性的影响 [ J ]. 中国有色金属学报, 1998, 8(Suppl. 1): 192- 196.  
ZHOU Rong, ZHANG Xiang-bao, HUANG Guo-qin. Influence of trace elements Bi and Pb on solderability of

## Wettability and mechanism of liquid Fe-Cr on TiO

LI Qing-kui, ZHONG Hui, DAI Yan-yang, ZHONG Hai-yun

(Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,  
Changsha 410083, China)

**[Abstract]** The wetting characteristics of Fe-Cr on TiO were studied. The results indicate that the wettability of Fe-Cr on TiO is not well, the wetting angles of Fe-Cr of various components on TiO are all about  $90^\circ$  at melting point temperature. The interface reaction takes place with resultants of  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  and  $\text{Ti}_3\text{O}_2$  when Cr content is lower or equal to 50% in mass fraction. But the interface reaction can not improve the wettability effectively. The wettability is improved slightly at higher wetting temperature. The wettability of Fe-Cr on TiO can be improved by adding in a little of Si as surface-active matter. Si can not only reduce the interface energy and the liquid phase surface tension, but also prevent the interface reaction between  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  and  $\text{Ti}_3\text{O}_2$  through the enrichment of Si on the interface during wetting. The reaction wetting is changed into no-reaction wetting, when Si is added to 1.5% or more, while the wetting angles is reduced to about  $25^\circ$ .

**[Key words]** wettability; titanium monoxide; Fe-Cr alloy; alloy additives

(编辑 何学锋)