文章编号:1674-2974(2025)08-0206-09 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2025307

# $TiO_2$添加量对ZTA陶瓷及ZTA/ZMn13复合材料力学性能的影响

刘小磐[1†],程焕[1],杨典[2],谢志勇[3],景帅齐[1],孟悦欣[1],胡天隆[1],高朋召[1]
(1. 湖南大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410082,中国;
2. 湖南大学 土木工程学院,湖南 长沙 410082,中国;
3. 合肥水泥研究设计院有限公司,安徽 合肥 230002,中国)

**摘 要**:探讨了$TiO_2$添加量对ZTA陶瓷组成、微观结构、力学性能及ZTA/ZMn13复合材料耐磨性能的影响.结果表明,ZTA陶瓷的致密度随烧结温度上升和$TiO_2$添加量的增加均先增加后降低,当烧结温度为1 600 ℃,$TiO_2$添加量为2%(质量分数)时,ZTA陶瓷具有最佳的综合性能:相对密度达到最高,为98.73%,抗弯强度为(429.60±24.56) MPa,维氏硬度(HV)为(1 691.73±120.65) N/mm$^2$;断裂韧性为(7.24±0.38) MPa·m$^{1/2}$;1 450 ℃下,ZTA与ZMn13熔液的接触角随$TiO_2$添加量增加而减小,这是因为ZTA表面的$TiO_2$会与ZMn13基体之间通过Ti—O—Fe键相连接,从而改善ZTA与ZMn13基体的界面润湿性;以ZTA陶瓷颗粒所制备的三维多孔预制体在1 450 ℃浇铸制备ZTA/ZMn13复合材料,材料的抗弯强度随ZTA中$TiO_2$含量的提高先增加后下降,当$TiO_2$含量为2%(质量分数)时,其抗弯强度达到最大值273.63 MPa;相较于不含$TiO_2$的ZTA制备的ZTA/ZMn13复合材料(201.72 MPa),其强度提高了35.65%,三体磨损条件下耐磨性提高了21.98%.

**关键词**:ZTA;铁基复合材料;烧结助剂;力学性能;耐磨性能
**中图分类号**:GT74 **文献标志码**:A

# Influence of $TiO_2$ Addition on Mechanical Properties of ZTA and ZTA/ZMn13 Composite Materials

LIU Xiaopan[1†], CHENG Huan[1], YANG Dian[2], XIE Zhiyong[3], JING Shuaiqi[1], MENG Yuexin[1], HU Tianlong[1], GAO Pengzhao[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
3. Hefei Cement Research and Design Institute Co., Ltd., Hefei 230002, China)

**Abstract**: This paper investigates the effects of $TiO_2$ addition on the composition, microstructure, mechanical properties, and wear resistance of ZTA/ZMn13 composite materials. The results show that the density of ZTA

* **收稿日期**:2025-03-18
**基金项目**:湖南省重点研发计划资助项目(2023GK2005),Hunan Provincial Key R&D Program(2023GK2005)
**作者简介**:刘小磐(1979—),男,湖北武汉人,湖南大学副教授,博士
† 通信联系人,E-mail:liuxiaopanjj@126.com

ceramic increases first and then decreases with increasing firing temperature and $TiO_2$ addition. When the firing temperature is 1 600 ℃ and the $TiO_2$ addition is 2 wt.%, the ZTA ceramic has the best comprehensive properties: the relative density reaches the highest value of 98.73%, the flexural strength is (429.60±24.56) MPa, the Vickers hardness (HV) is (1691.73±120.65) N/mm$^2$, the fracture toughness is (7.24±0.38) MPa·m$^{1/2}$. At 1 450 ℃, the contact angle between ZTA and ZMn13 melt decreases with increasing $TiO_2$ addition, because the $TiO_2$ on the surface of ZTA is connected to the ZMn13 substrate through Ti—O—Fe bonds, thus improving the interfacial wettability between ZTA and ZMn13 substrate. The ZTA ceramic particles prepared as a three-dimensional porous preform are cast at 1 450 ℃ to prepare the ZTA/ZMn13 composite materials. The flexural strength of the material increases first and then decreases with increasing $TiO_2$ content in ZTA, reaching a maximum value of 273.63 MPa when $TiO_2$ content is 2 wt.%. Compared with the ZTA/ZMn13 composite materials prepared without $TiO_2$ (201.72 MPa), its strength is increased by 35.63%, and its wear resistance is improved by 21.98% under three-body wear conditions.

**Key words**: ZTA; iron-based composite materials; sintering aids; mechanical properties; wear resistance

相比传统的铁基耐磨材料，陶瓷增强铁基复合材料具有耐磨性能好、使用寿命长、性价比高等特点，被广泛应用于无机材料生产、建筑垃圾回收、矿山开采等领域[1-3]. 氧化锆增韧氧化铝陶瓷(ZTA)因其价格低廉、生产工艺简单、力学性能优异、耐磨和耐腐蚀性良好、高温性能稳定等诸多优点，成为目前铁基复合耐磨材料中最常用的陶瓷增强体. 为获得综合性能优异的ZTA/Fe基复合耐磨材料，有学者研究了烧结助剂对ZTA陶瓷显微结构和力学性能的影响，如王泽楷等发现$Cr_2O_3$会促进ZTA陶瓷烧结过程中$Al_2O_3$晶粒的生长，且在$Cr_2O_3$添加量为0.6%(质量分数)时具有最佳性能[4]；王亚军等发现在ZTA基陶瓷中，TiC添加量约为8%(体积分数)时，ZTA综合力学性能最佳，其抗弯强度和断裂韧性分别达到了383.4 MPa和6.28 MPa·m$^{1/2}$[5]；郭亚威发现$MgAl_2O_4$添加量为15%(体积分数)时，烧结后的ZTA陶瓷的弯曲强度和断裂韧性达到最大值，分别为1 056 MPa和8.55 MPa·m$^{1/2}$[6]. 但以往研究主要集中在烧结助剂种类及添加量对ZTA陶瓷力学性能的影响，还未有研究探讨烧结助剂对ZTA陶瓷与Fe基体的润湿性及ZTA/Fe基复合材料耐磨性能的影响.

基于此，本文探究了烧结助剂$TiO_2$的添加量对ZTA陶瓷组成、微观结构、力学性能的影响并探讨了相应机理；以ZTA/Fe基复合材料中常用的基体材料ZMn13作为基材制备了ZTA/ZMn13复合材料，探究了$TiO_2$的添加量对ZTA/ZMn13复合材料耐磨性能的影响，并探讨了相应机理，为高性能ZTA/Fe基复合耐磨材料的开发提供一定的理论参考.

## 1　实验

### 1.1　实验原料及配方设计

实验材料：$Al_2O_3$粉[济源市更新瓷料有限公司，$D_{50}$=1.5 μm，纯度(质量分数)≥99%]；$TiO_2$[上海阿拉丁生化科技股份有限公司，$D_{50}$=100 nm，纯度(质量分数)≥99%]；3Y-$ZrO_2$[济源市更新瓷料有限公司，$D_{50}$=1.5 μm，纯度(质量分数)≥99%]；聚乙烯醇(PVA-1788，上海阿拉丁生化科技股份有限公司，AR)；铝溶胶($Al_2O_3$固含量20%~25%，德州市晶火技术玻璃有限公司).

不同$TiO_2$添加量的ZTA样品配方如表1所示[7].

**表1　不同$TiO_2$添加量的ZTA陶瓷样品配方(质量分数)**

**Tab.1 Formulas of ZTA ceramic samples with different $TiO_2$ additions**　　%

| 编号 | $Al_2O_3$ | 3Y-$ZrO_2$ | $TiO_2$ |
|---|---|---|---|
| 1# | 80.0 | 20.0 | 0.0 |
| 2# | 79.0 | 20.0 | 1.0 |
| 3# | 78.0 | 20.0 | 2.0 |
| 4# | 77.0 | 20.0 | 3.0 |

### 1.2　ZTA陶瓷样品及ZTA/ZMn13基复合材料的制备

ZTA陶瓷样品制备：按表1称量所需粉料，分别加至刚玉球磨罐中，以乙醇为溶剂，1 mm $ZrO_2$磨球

为球磨介质,在行星式球磨机上以400 r·min$^{-1}$的速度混料6 h,乙醇、磨球、料的质量比为1∶1∶1,球磨后烘干粉料,然后加入粉料质量5%(质量分数)的PVA水溶液(质量分数10%的固含量),陈腐24 h后造粒.造粒粉在100 MPa压力下压制成条状(40 mm×5 mm×5 mm)、圆片状($\Phi$12.8 mm×3 mm)和方片状生胚(40 mm ×40 mm ×8 mm)[8].生坯在80 ℃烘干24 h后进行烧结.烧结工艺设计如下:从室温到400 ℃的升温速度为2 ℃·min$^{-1}$;400~500 ℃的升温速度为1 ℃·min$^{-1}$,500~1 000 ℃的升温速度为2 ℃·min$^{-1}$,1 000 ℃保温1 h,1 000 ℃至目标温度的升温速度为2 ℃·min$^{-1}$,目标温度保温2 h,目标温度分别为1 450 ℃、1 500 ℃、1 550 ℃、1 600 ℃和1 650 ℃[9-10].

ZTA/ZMn13复合材料的制备:将不同配方烧结后的40 mm×40 mm×8 mm的ZTA陶瓷通过辊压式破碎机破碎,取位于10目筛下12目筛上的颗粒,作为成型ZTA陶瓷颗粒预制体的原料,ZTA颗粒中加入质量分数5%的铝溶胶混合均匀,颗粒倒入200 mm×50 mm×50 mm的钢制模具中,120 ℃烘干2 h后定型脱模,得到ZTA颗粒多孔预制体.

将ZTA颗粒预制体固定在250 mm×60 mm×60 mm的铸件砂型中部,采用热风机将固定有ZTA颗粒预制体的砂型加热到600 ℃,使用温度为1 450 ℃的ZMn13熔融铁水对砂型进行浇铸,浇铸时间控制在10 s内,冷却后脱模获得ZTA/ZMn13基复合材料样品.

### 1.3 样品的组成、微观结构表征及性能测试

采用阿基米德法测定烧结后ZTA陶瓷的体积密度,根据混合规则计算其理论密度,两者相比得到材料的相对密度,根据烧结前后样品的尺寸变化,计算其收缩率[11].

采用X射线衍射仪(XRD,Rigaku D/max2200)对烧结后ZTA的物相组成进行分析,射线源为Cu靶,角度范围为10°~80°,扫描速率为10(°)·min$^{-1}$.

采用环境扫描电镜(FEI Quanta 200)观察烧结后ZTA陶瓷及复合材料表面和断面的微观形貌,操作参数:工作距离10 mm,电压15 kV;采用Nano Measurer软件测量陶瓷的晶粒半径.

采用万能材料试验机(INSTRON-3382)测定烧结后ZTA陶瓷的三点弯曲强度,载荷加载速率为0.5 mm·min$^{-1}$,跨距30 mm,同时依据应力-应变曲线的斜率计算材料的弹性模量.材料的力学性能测量5次取平均值.

采用自动金相磨抛机(FMP-3000)对烧结后陶瓷的表面进行磨平,抛光处理,然后采用维氏硬度计[HVS-5Z(B)]测量试样的维氏硬度.操作参数:载荷5 kg,保压10 s,测量5次取硬度平均值.基于压痕产生的裂纹,依据Niihara提出的裂纹公式计算材料的断裂韧性[12]:

$$3K_{IC}=0.035(H_a^{1/2})(3E/H)^{0.4}(l/a)^{-0.5}$$

式中:$K_{IC}$为断裂韧性;$H_a$为Vickers硬度;$a$为Vickers压痕对角线长度的一半(μm);$l$为径向裂纹长度(μm);$E$为样品的弹性模量.

将$\Phi$6 mm× 8mm的ZMn13耐磨钢柱平放在ZTA陶瓷片上,然后将瓷片和ZMn13耐磨钢柱推入耐火度测量仪加热管中(CNNHD-02A-1800),在氩气气氛保护下以5 ℃·min$^{-1}$升温至1 450 ℃,保温1 h,通过投影测量熔融的ZMn13钢液与ZTA瓷片的接触角.

通过XPS(K-Alpha+,American)分析1 450 ℃浇铸ZMn13前后的ZTA材料中钛元素的成键情况.测试条件:Al K$\alpha$激发源,靶电压和靶电流分别为15 kV和10 mA,真空度为2×10$^{-7}$ Pa,结合能参比为烷基碳C1s的284.8 eV.

采用环块三体磨损试验机(MMH-5,济南科盛试验机设备有限公司)进行ZTA/ZMn13复合材料的耐磨实验.具体操作条件如下:钢轨材料为45#退火钢,硬度HV980 N·mm$^{-2}$,外径350 mm,宽度20 mm,主轴转速无级可调,载荷4 kg.采用石英砂作为研磨介质,硬度HV为1 150 N·mm$^{-2}$,粒径60目.复合材料三体磨料磨损试样形状及尺寸如图1所示.每个磨损周期为120 min,磨损后进行超声波清洗,再次测量体积,重复4次,计算磨损后试样的平均体积损失,以此评价复合材料的耐磨性能[13].

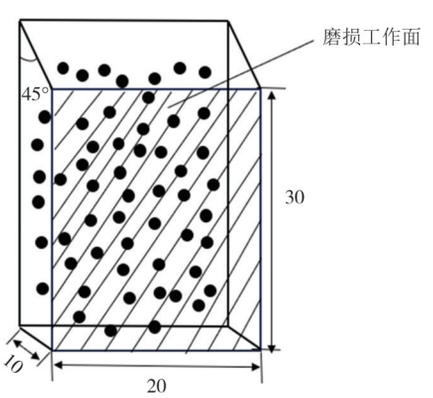



图1 ZTA/ZMn13复合材料的三体磨料磨损示意图(单位:mm)

Fig.1 Schematic diagram of tribo-wear of ZTA/ZMn13 composite materials(unit:mm)

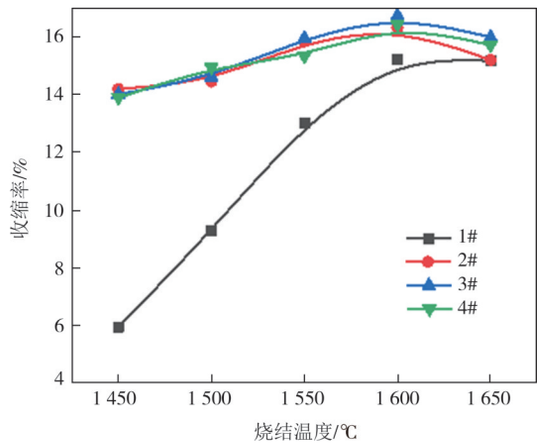
## 2　结果与讨论

### 2.1　烧结温度及$TiO_2$添加量对ZTA陶瓷组成、微观结构和力学性能的影响

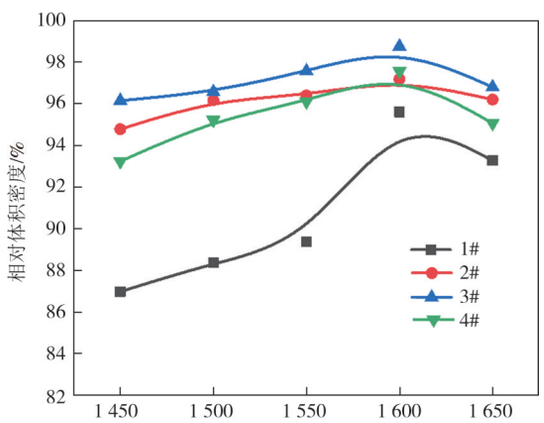
图2为不同$TiO_2$添加量在不同温度烧结后所得ZTA陶瓷的烧结收缩率及相对密度数据曲线.从图2(a)中可以看出,4种配方的样品烧结收缩率均随烧结温度的升高先增加后下降,且都在1 600 ℃时达到最大值,其中$TiO_2$添加量为2 %(质量分数)的3#样品的烧结体致密度达到了98.73%.这是因为在烧结过程中,物质通过扩散向颗粒间颈部和气孔部位填充,形成晶界并不断扩大,最终晶粒之间相互连接,形成网络结构.当温度不断升高,扩散推动力增加,会使一些原本难以排出的微小气孔被推至晶界处消除,这个过程在1 600 ℃时达到临界状态;继续升高温度至1 650 ℃,更高的温度会导致晶界移动速度过快,本应被排出气孔来不及逸散便被包裹在大晶粒内部,反而导致试样的收缩率和相对体积密度下降[14].当烧结温度不变时,随着ZTA陶瓷中$TiO_2$添加量的增加,试样的收缩率和相对体积密度先上升后下降,在添加量为2% (质量分数)时达到最高值.

图3为不同$TiO_2$添加量在1 600 ℃烧结2 h所得ZTA陶瓷的XRD图谱.从图中可以看到,4种试样的XRD图谱基本一致,在35.15°、43.36°、57.50°存在的衍射峰对应于α-$Al_2O_3$的特征峰,表明各样品中$Al_2O_3$以刚玉相存在[15].另外,XRD图谱中位于30.22°、50.22°、60.20°的衍射峰对应于四方相氧化锆($t$-$ZrO_2$)的特征峰;而28.05°、31.33°归于单斜相氧化锆($m$-$ZrO_2$)的特征峰,这表明粉料中大部分$ZrO_2$烧结后仍保持四方相状态,$Y_2O_3$起到了较好的稳定效果.

图4为试样在1 600 ℃烧结所得ZTA陶瓷的断面微观形貌图.从图4(a)中可以看出,未添加烧结助剂的1#试样晶粒尺寸最小,平均晶粒尺寸仅2.07 μm,晶间气孔较多;当$TiO_2$的添加量为1%(质量分数)时,晶粒平均尺寸增长到6.13 μm;进一步加大$TiO_2$的添加量至2%(质量分数),晶粒平均尺寸达到6.77 μm,晶间孔隙大幅度减少.这是因为$TiO_2$作为固相烧结剂加入ZTA陶瓷配方中,在烧结过程中$Ti^{4+}$通过扩散进入氧化铝晶格,与$Al^{3+}$、$Zr^{4+}$之间发生置换固溶,使晶格产生缺陷,降低烧结活化能,从而促进ZTA陶瓷烧结[16-17],使晶粒长大的同时排出晶间气孔;但当$TiO_2$的添加量从2%(质量分数)增大至3%(质量分数)时,平均晶粒尺寸从6.77 μm增加到7.72 μm,增长了14.03%,收缩率和相对密度反而下降,是因为



(a)ZTA陶瓷的烧结收缩率



(b)ZTA陶瓷烧结后的相对体积密度

图2　烧结温度对不同$TiO_2$添加量ZTA陶瓷的烧结收缩率及相对密度的影响

Fig.2　Effect of sintering temperature on the shrinkage rate and relative density of ZTA ceramics with different $TiO_2$ additions at different sintering temperatures

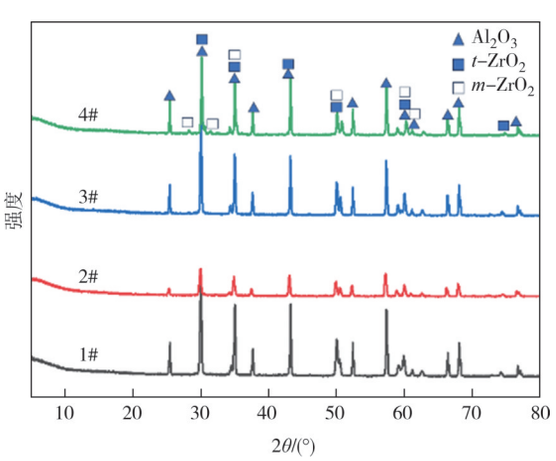
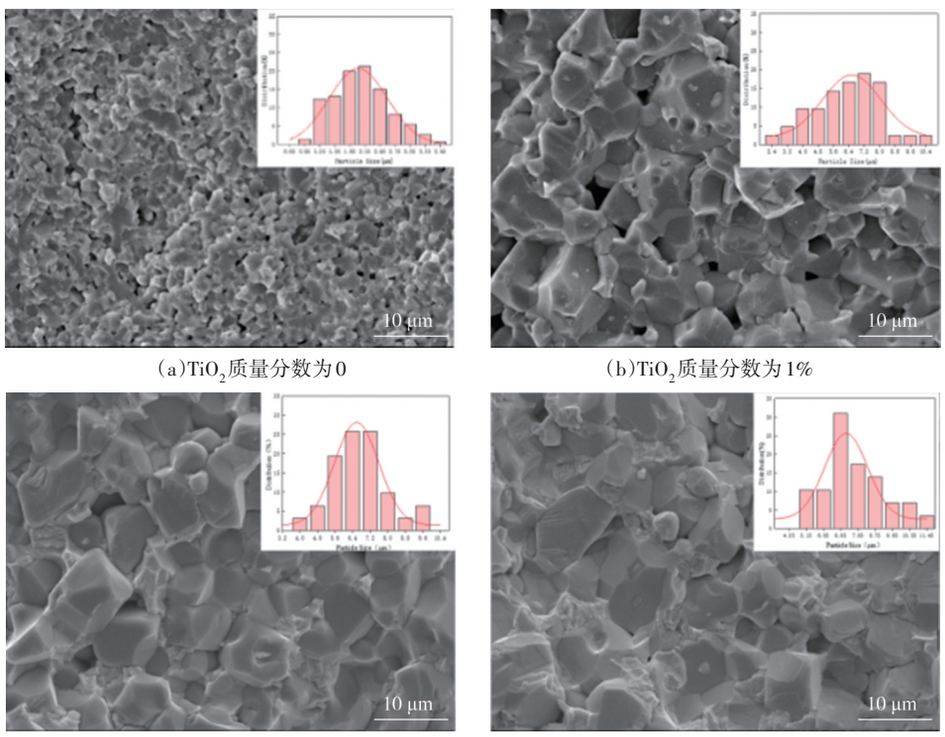



图3　1 600 ℃烧结2 h所得ZTA陶瓷的XRD图谱

Fig.3　XRD patterns of ZTA ceramics sintered at 1 600 °C for 2 h.

$Ti^{4+}$的原子半径大于$Al^{3+}$的原子半径,两者之间只能形成有限置换固溶体[18],一旦过量,$TiO_2$便容易与ZTA中的$Al_2O_3$和$ZrO_2$组分形成阻碍烧结致密化的二次相,令致密度下降.




(a)$TiO_2$质量分数为0 (b)$TiO_2$质量分数为1%

(c)$TiO_2$质量分数为2% (d)$TiO_2$质量分数为3%

图4 不同$TiO_2$含量ZTA陶瓷1 600 ℃烧结后的断面微观形貌

Fig.4 Microstructural morphology of ZTA ceramics after 1 600℃ sintering with different $TiO_2$ contents

表2为试样在1 600 ℃烧结所得ZTA陶瓷的力学数据.其中1#试样力学性能最差,随着$TiO_2$的加入,ZTA陶瓷的弯曲强度、弹性模量和断裂韧性等力学性能均有不同程度的提高.综合来看,$TiO_2$含量在2%(质量分数)的3#试样的力学性能最佳,其弯曲强度、弹性模量和断裂韧性分别为429. 60 MPa、53.67 GPa和7.24 MPa·$m^{1/2}$,较未添加$TiO_2$的1#试样分别提升了21.9%、29.6%和17.7%.

**表2 不同$TiO_2$添加量的ZTA陶瓷试样1 600 ℃烧结后的力学性能**

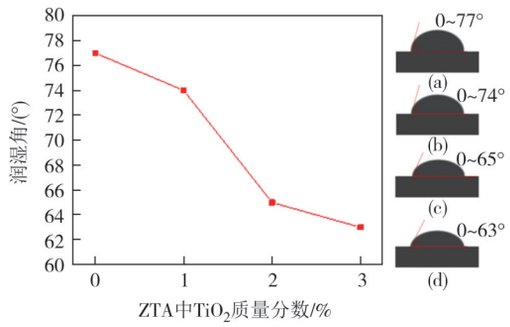
**Tab.2 Mechanical properties of ZTA ceramic samples with different $TiO_2$ additions after sintering at 1 600 ℃**

| 试样编号 | 弯曲强度/MPa | 弹性模量/GPa | 维氏硬度/(N·$mm^{-2}$) | 断裂韧性/(MPa·$m^{1/2}$) |
|---|---|---|---|---|
| 1# | 352.35±22.35 | 41.40±2.79 | 1604.87±100.36 | 6.15±0.34 |
| 2# | 372.90±19.63 | 46.49±4.75 | 1578.03±135.42 | 6.54±0.23 |
| 3# | 429.60±24.56 | 53.67±3.68 | 1691.73±120.65 | 7.24±0.38 |
| 4# | 397.50±22.67 | 49.34±4.26 | 1611.97±140.37 | 6.82±0.36 |

### 2.2 $TiO_2$添加量对ZTA与ZMn13基体润湿性影响

图5是1 450 ℃时不同$TiO_2$质量分数ZTA陶瓷片与ZMn13熔液的接触角数据及照片.从图中可以看出,随$TiO_2$含量从0增加到2%(质量分数),ZMn13熔液与ZTA陶瓷的接触角由77°减小到65°,接触角下降较快;$TiO_2$含量从2%(质量分数)增加到3 %(质量分数)时,接触角略有下降,从65°下降到63°,该实验结果表明$TiO_2$的加入能有效改善ZMn13与ZTA陶瓷间润湿性能.

为进一步从原理上分析$TiO_2$添加量对ZMn13与ZTA间润湿性能的改善机理,采用XPS解析1 450 ℃浇铸ZMn13前后,ZTA材料中Ti元素的成键情况.图6(a)为浇铸前3#样品ZTA表面的Ti 2p的高分辨谱图,其中458.54 eV处的Ti $2p_{3/2}$峰和464.66 eV处的Ti $2p_{1/2}$峰对应于$Ti^{4+}$,主要来源于$TiO_2$;456.91 eV处的Ti $2p_{3/2}$峰和463.04 eV处的Ti $2p_{1/2}$峰对应于$Ti^{3+}$,主要来源于$Ti_2O_3$[19].这也说明Ti元素在ZTA中主要是以$TiO_2$的形式存在,也存在少量的$Ti_2O_3$[20].图6(b)




(a)$TiO_2$质量分数为0；(b)$TiO_2$质量分数为1%；
(c)$TiO_2$质量分数为2%；(d)$TiO_2$质量分数为3%

图5　1 450℃时不同$TiO_2$质量分数ZTA陶瓷片与ZMn13熔液的接触角数据及照片

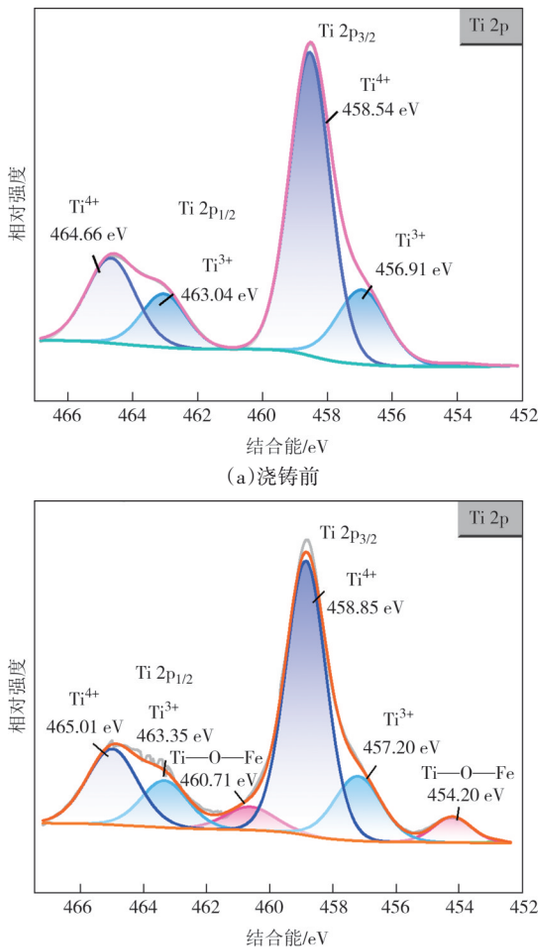
Fig.5　Contact angle data and photos of ZTA ceramic chips with different $TiO_2$ contents and ZMn13 melt at 1 450 ℃

为3#样品ZTA在1 450 ℃浇铸后所得ZTA/ZMn13复合材料表面的Ti 2p的高分辨谱图，发现横坐标454.20 eV和460.71 eV处所对应的位置出现来源于Ti—O—Fe[21]的峰；因为浇铸是在非真空环境中进行，熔融状态下的ZMn13熔液与ZTA预制体接触时，会先与ZTA颗粒表面的吸附氧接触，在高温下，在ZTA与ZMn13熔液的界面处会生成少量氧化铁；同时高温作用下，ZTA中部分$Ti^{3+}$倾向与阴离子结合来形成稳定结构，在ZTA与ZMn13熔液的界面处，$Ti^{3+}$与氧化铁形成Fe—O—Ti，使得ZTA与ZMn13的界面润湿性能提升[22].

### 2.3　$TiO_2$添加量对复合材料抗弯和耐磨性能的影响及界面分析

图7为不同$TiO_2$含量ZTA颗粒制备的ZTA/ZMn13复合材料抗弯强度，结果表明，随着ZTA颗粒中$TiO_2$含量的提高，复合材料的抗弯强度呈先上升后下降的趋势.$TiO_2$添加量从0增加2%(质量百分数)，复合材料的抗弯强度从201.72 MPa提升到273.63 MPa.因3#样品ZTA/ZMn13复合材料[$TiO_2$添加量2%(质量分数)]抗弯性能最佳，故以下实验均以3#样品ZTA/ZMn13复合材料作为研究对象.

图8为不同$TiO_2$含量ZTA颗粒制备ZTA/ZMn13复合材料的界面显微形貌.其中较平整浅色区域为ZMn13基体，表面较粗糙区域为ZTA.图8(a)表明，当ZTA颗粒中不含$TiO_2$时，ZTA颗粒与ZMn13界面结合处可见分界线明显，界面处未见二次相析出，但是因为不含$TiO_2$的ZTA与ZMn13的接触角较大，润湿性较差，界面处局部出现空洞和裂缝；相比之下，含2%$TiO_2$(质量分数)的ZTA与ZMn13基体的界面未见裂纹、缩孔或气孔等明显缺陷，界面处形成啮合




(a)浇铸前

(b)浇铸后

图6　3#样品ZTA试样浇铸ZMn13前后表面Ti 2p的高分辨谱图

Fig.6　High resolution spectra of Ti 2p on the surface of 3 # sample ZTA before and after casting ZMn13

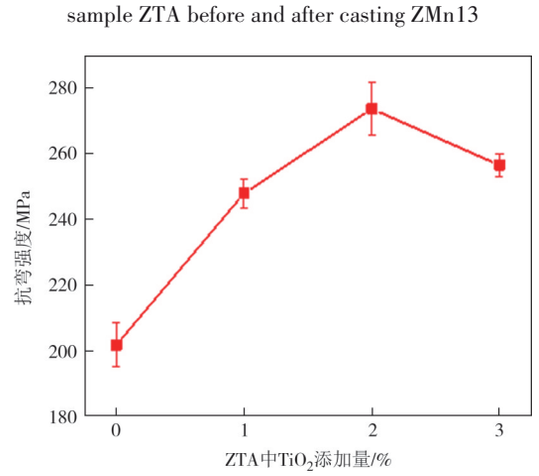
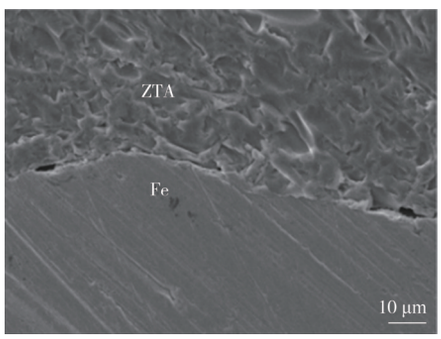



图7　不同$TiO_2$含量ZTA颗粒所制备的ZTA/ZMn13复合材料的抗弯强度

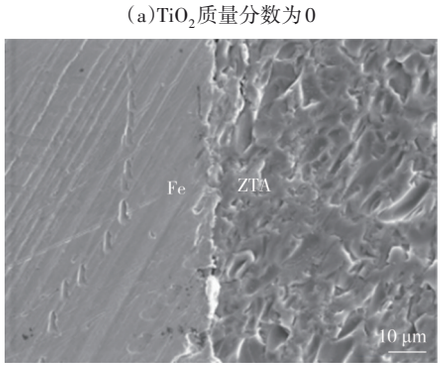
Fig7　Bending strength of ZTA/ZMn13 composite materials prepared from ZTA ceramic preforms with different $TiO_2$ contents

形貌，说明在浇铸过程中熔融ZMn13金属液与3#样品ZTA润湿性良好[23-24].综合图6和图8，在浇铸过程

中ZTA颗粒表面的$TiO_2$会与熔融ZMn13金属之间发生反应并通过Fe—O—Ti键相连接,提高ZMn13金属液对ZTA颗粒的润湿性,促进ZTA颗粒与ZMn13基体两者间形成紧密的结合界面[25-26].




(a)$TiO_2$质量分数为0




(b)$TiO_2$质量分数为2%

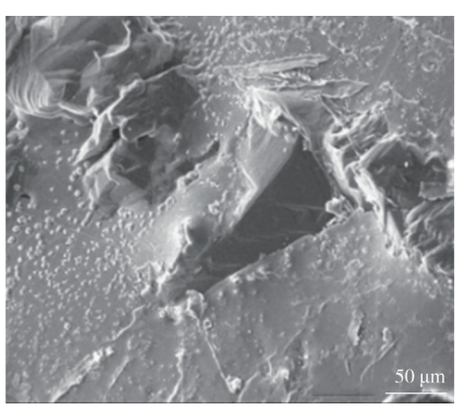
图8 不同$TiO_2$含量ZTA颗粒所制备的ZTA/ZMn13复合材料的界面显微形貌

Fig.8 Interface microstructure of ZTA/ZMn13 composite materials prepared from ZTA preforms with different $TiO_2$ contents

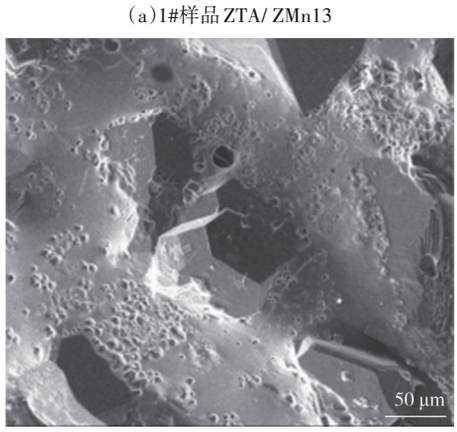
综合表2、图7和图8,可以看出,ZTA中加入适量的$TiO_2$可提升ZTA/ZMn13复合材料的抗弯强度.其原因主要为:一方面,如图1所示,ZTA中加入$TiO_2$能提高烧结后ZTA颗粒的致密度,提升其力学性能[22];另一方面,$TiO_2$的加入提升了ZTA-ZMn13界面的润湿性,令两者结合界面更加紧密,从而提升复合材料的整体抗弯强度.当$TiO_2$的添加量到3%(质量分数)时,抗弯强度下降到256.48 MPa,此时如图5所示,含3%(质量分数)$TiO_2$的ZTA颗粒和含2%(质量分数)$TiO_2$的ZTA颗粒与熔融ZMn13金属液的接触角数值相近,界面润湿性没有明显提高,但如图4(d)所示,含3%(质量分数)$TiO_2$的ZTA颗粒中其晶粒尺寸过大且尺寸均匀性较差,导致其制备的ZTA/ZMn13复合材料的抗弯强度反而有所下降.

对1#样品和3#样品ZTA/ZMn13复合材料进行了三体磨损实验,其中1#样品ZTA/ZMn13复合材料的磨损体积为523 $mm^3$;3#样品的磨损体积为408 $mm^3$,添加2%(质量分数)$TiO_2$的ZTA制备的3#样品ZTA/ZMn13复合材料相较于未添加$TiO_2$的1#样品ZTA所制备的复合材料,其磨损体积减小了21.98%.

因为ZTA颗粒的硬度远高于ZMn13基体材料,在三体磨损工况下,ZMn13基体磨损快,ZTA颗粒磨损慢,ZTA颗粒会凸出磨损面.图9(a)为1#样品ZTA/ZMn13复合材料进行磨损实验后的表面,ZTA作为增强体露出高度明显低于3#样品ZTA/ZMn13复合材料,磨损面上的ZTA颗粒破损严重;图9(b)中3#样品ZTA/ZMn13复合材料磨损面上,ZTA颗粒露出高度较大,ZTA颗粒的完整性比较好.参考表2的不同$TiO_2$含量的ZTA陶瓷力学性能数据,3#样品ZTA样品(质量分数为2 %$TiO_2$)的硬度、抗弯强度、断裂韧性均高于1#样品ZTA样品(不含$TiO_2$),在相同的工况下3#样品ZTA颗粒更不易磨损和破碎,所以在复合材料的磨损面上露出高度更大,对基体的保护性更好,复合材料呈现出更高的耐磨性.




(a)1#样品ZTA/ ZMn13




(b)3#样品ZTA/ ZMn13

图9 不同$TiO_2$含量ZTA颗粒制备的ZTA/ ZMn13复合材料磨损试验后的表面形貌

Fig.9 Surface morphology of ZTA/ZMn13 composite materials prepared by ZTA particles with different $TiO_2$ contents after wear test

## 3 结 论

1）ZTA陶瓷在1 600 ℃下烧结后，随着ZTA陶瓷中$TiO_2$添加量的增加，样品的致密度先上升后下降，在$TiO_2$添加量为2%（质量分数）时，其致密度最高为98.73%，其综合力学性能也最优：抗弯强度为（429.60±24.56）MPa，维氏硬度为（1 691.73±120.65）$N/mm^2$；断裂韧性为（7.24±0.38）$MPa·m^{1/2}$.

2）1 450 ℃下，ZTA与ZMn13熔液的接触角随$TiO_2$添加量增加而减小，在ZTA/ZMn13复合材料浇铸制备过程中，ZTA颗粒中的$TiO_2$与ZMn13基体形成Ti—O—Fe键，从而提高了ZTA与ZMn13基体的界面结合性.

3）浇铸法制备的ZTA/ZMn13复合材料，其抗弯强度随ZTA中$TiO_2$含量的提高先增加后下降，当$TiO_2$含量为2%（质量分数）时，其抗弯强度达到极大值273.63 MPa；相较于不含$TiO_2$的ZTA制备的ZTA/ZMn13复合材料（201.72 MPa），其抗弯强度提高了35.5%，三体磨损条件下耐磨性提高了21.98%.

## 参考文献


[1] 徐琴实，陈淑平. 浅析金属耐磨材料在水泥单位中的应用[J]. 中国新技术新产品，2013(1)：140.
XU Q S，CHEN S P. Analysis on the application of metal wear-resistant materials in cement units[J]. New Technology & New Products of China，2013(1)：140.(in Chinese)

[2] 刁晓刚，李卫，王春民，等. 矿山耐磨材料的选择与应用[J]. 矿山机械，2020，48(1)：71-75.
DIAO X G，LI W，WANG C M，et al. Selection and application of wear-resistant materials used for mining equipments[J]. Mining & Processing Equipment，2020，48(1)：71-75.(in Chinese)

[3] 胡许先，杨远雄，刘守礼. 我国耐磨材料行业发展现状及前景分析[J]. 中国铸造装备与技术，2022，57(4)：117-120.
HU X X，YANG Y X，LIU S L. Development status and prospect analysis of national wear-resistant material industry[J]. China Foundry Machinery & Technology，2022，57(4)：117-120.(in Chinese)

[4] 王泽楷，朱丽慧，张兆泉，等. $Cr_2O_3$添加对ZTA复相陶瓷显微结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报，2022，50(3)：742-749.
WANG Z K，ZHU L H，ZHANG Z Q，et al. Effect of $Cr_2O_3$ addition on microstructure and mechanical properties of ZTA composite ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2022，50(3)：742-749.(in Chinese)

[5] 王亚军，张进，岳新艳，等. TiC浆料浓度对无压烧结TiC/ZTA导电陶瓷复合材料显微结构与性能的影响[J]. 陶瓷学报，2023，44(6)：1190-1197.
WANG Y J，ZHANG J，YUE X Y，et al. Effect of TiC slurry concentration on microstructure and properties of TiC/ZTA conductive ceramic composites through pressureless sintering[J]. Journal of Ceramics，2023，44(6)：1190-1197.(in Chinese)

[6] 郭亚威. 不同掺杂相对$Al_2O_3$基复相陶瓷力学和热学性能影响的研究[D]. 兰州：中国科学院大学(中国科学院近代物理研究所)，2019.
GUO Y W. Study on the influence of different doping phases on the mechanical and thermal properties of $Al_2O_3$ based multiphase ceramics[D]. Lanzhou：Institute of Modern Physics，Chinese Academy of Sciences，2019.(in Chinese)

[7] 王玲，颜进，高朋召，等. 3Y-$ZrO_2$添加量对$Al_2O_3$陶瓷微观结构、力学和防弹性能的影响[J]. 陶瓷学报，2020，41(2)：219-227.
WANG L，YAN J，GAO P Z，et al. Effect of 3Y-$ZrO_2$ addition on microstructure，mechanical and bulletproof properties of $Al_2O_3$ ceramics[J]. Journal of Ceramics，2020，41(2)：219-227.(in Chinese)

[8] MICHÁLEK M，MICHÁLKOVÁ M，BLUGAN G，et al. Strength of pure alumina ceramics above 1GPa[J]. Ceramics International，2018，44(3)：3255-3260.

[9] TWENTYMAN M E，POPPER P. High-temperature metallizing[J]. Journal of Materials Science，1975，10(5)：777-790.

[10] 王大磊，李瑞锋，陈涵，等. 烧结气氛对SiC/$Al_2O_3$复相陶瓷力学性能与抗热震性的影响[J]. 陶瓷学报，2013，34(4)：409-414.
WANG D L，LI R F，CHEN H，et al. Effects of sintering atmosphere on mechanical properties and thermal shock resistance of SiC/$Al_2O_3$ ceramics[J]. Journal of Ceramics，2013，34(4)：409-414.(in Chinese)

[11] 隋育栋，蒋业华. $Fe_2O_3$掺杂对ZTA-$TiO_2$复相陶瓷组织和力学性能的影响[J]. 中国陶瓷，2022，58(1)：36-42.
SUI Y D，JIANG Y H. Influence of $Fe_2O_3$ doping on microstructure and mechanical properties of ZTA-$TiO_2$ composite ceramics[J]. China Ceramics，2022，58(1)：36-42.(in Chinese)

[12] NIIHARA K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics[J]. Journal of Materials Science Letters，1983，2(5)：221-223.

[13] 王立人，王湘，谢贤清，等. TiC/ZA43复合材料耐磨性能的试验研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版)，2000，27(4)：44-49.
WANG L R，WANG X，XIE X Q，et al. Experimental study on friction wear properties of TiC/ZA43 composites[J]. Journal of Hunan University (Natural Science)，2000，27(4)：44-49.(in Chinese)

[14] 肖汉宁，高朋召. 高性能结构陶瓷及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2006.
XIAO H N，GAO P Z. High performance structural ceramics and its application[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2006.(in

Chinese)

[15] ZHANG Y, SUI Y D, JIANG Y H, et al. Effect of $Dy_2O_3$ content on microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened alumina[J]. Ceramics International, 2022, 48(16): 23206-23212.

[16] 白军信, 李宏杰, 张志旭, 等. 添加剂对氧化铝陶瓷性能的影响[J]. 陶瓷, 2014(10): 9-16.
BAI J X, LI H J, ZHANG Z X, et al. The additives effect on the properties for alumina ceramic[J]. Ceramics, 2014(10): 9-16. (in Chinese)

[17] 陈旸, 乜玉强, 乔宁. MgO-$TiO_2$对凝胶注膜ZTA-SiCw口腔托槽材料的影响[J]. 材料导报, 2023, 37(增刊2): 104-108.
CHEN Y, NIE Y Q, QIAO N. Effect of MgO-$TiO_2$ on ZTA-SiCw dental bracket material by gel injection[J]. Materials Reports, 2023, 37(Sup.2): 104-108. (in Chinese)

[18] UURU, KAFKASLOLU YLDZB, GÖKCE D B. The effect of sintering temperature and low content of $TiO_2$ on the microstructure and mechanical properties of ZTA-$TiO_2$ composites [J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2024, 60(1): 35-45.

[19] KIM C H, KIM B H, YANG K S. $TiO_2$ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis[J]. Carbon, 2012, 50(7): 2472-2481.

[20] DONG J J, FAN L, ZHANG H B, et al. Electrochemical performance of passive film formed on Ti-Al-Nb-Zr alloy in simulated deep sea environments[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2020, 33(4): 595-604.

[21] 胡凯. 高钛渣高温物理化学性质和结构研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021: 97-101.
HU K. Study on physical and chemical properties and structure of high titanium slag at high temperature [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021: 97-101.(in Chinese).

[22] TANG P, WANG Y, TIAN B, et al. Study of interfacial wetting behavior of yttrium stabilized zirconia polycrystalline ceramics brazed with AgCuTi brazing material based on first principles[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2025, 34(4): 3512-3522.

[23] 刘侃, 徐方伟, 涂小慧, 等. ZTA颗粒增强高铬铸铁基复合材料界面研究[J]. 铸造, 2018, 67(5): 398-403.
LIU K, XU F W, TU X H, et al. Interfacial bonding behavior of high chromium cast iron composites reinforced with ZTA ceramic particles[J]. Foundry, 2018, 67(5): 398-403. (in Chinese)

[24] LI Y F, LI C, TANG S L, et al. Interfacial bonding and abrasive wear behavior of iron matrix composite reinforced by ceramic particles[J]. Materials, 2019, 12(22): 3646.

[25] MANONUKUL A, TANGE M, SRIKUDVIEN P, et al. Rheological properties of commercially pure titanium slurry for metallic foam production using replica impregnation method[J]. Powder Technology, 2014, 266: 129-134.

[26] 李玉平, 徐小燕, 章鹏, 等. 烧成助剂的添加对电瓷机械性能的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2017, 44(6): 63-68.
LI Y P, XU X Y, ZHANG P, et al. Influence of sintering additives on mechanical properties of porcelain insulator[J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2017, 44(6): 63-68. (in Chinese)