

离心成型法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 功能梯度材料及性能表征

赵志江 孙旭东 修稚萌 潘新 李晓东 霍地
(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004)

摘要: 用离心成型法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 功能梯度材料, 并研究了料浆调制工艺、制备参数和梯度材料的力学性能。结果表明, 良好的料浆的最佳流动性配比为粘结剂(聚乙二醇)含量为 2 mass%、固相含量为 63 vol%、球磨时间为 36 h。经离心成型—真空烧结(1400 °C, 2 h)可获得致密、组元宏观连续过渡的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 梯度材料。该复合材料孔隙率低, 力学性能好, 抗弯强度可达 321 MPa。

关键词: 功能梯度材料 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 离心成型 抗弯强度

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2007)06-0363-04

1 引言

陶瓷/金属功能梯度(FGM)材料兼具陶瓷和金属的优越性, 既有陶瓷耐高温、耐腐蚀等特性, 又有金属的延展性、可焊接性等, 可实现热应力的缓和及耐热绝热等功能。功能梯度材料体系繁杂, 其制备方法也很多^[1-12]。如以陶瓷和金属固相颗粒为原料的制备方法, 包括粉末冶金法、等离子喷涂法和自蔓延高温合成法(SHS)等; 气相制备方法则包括物理气相沉积法(PVD)和化学气相沉积法(CVD); 另外, 还有电沉积法、激光熔覆法、部分晶化法、热分解法等。这些方法中, 普遍认为材料残余应力的消除与降低是获得性能稳定的功能梯度材料的关键, 也是目前功能梯度材料理论研究的重要内容^[13-15]。然而, 目前常规制备梯度材料的方法中, 成分变化往往不能制备出连续分布的功能梯度材料, 这成为陶瓷/金属功能梯度研究的一个难题。

Al_2O_3 是应用广泛的陶瓷材料之一, 它具有比重小, 硬度高, 熔点高及化学稳定性好等优点, 金属 Ni 具有良好的延展性、抗氧化性和可焊接性能。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 体系具有最佳的性能组合, 有望发展成一种良好的功能梯度复合材料。本文提出了新颖的离心成型法制备宏观连续分布的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 功能梯度材料, 系统地研究料浆调制、成型工艺及后续的烧结过程对梯度材料的组织及其性能的影响。

2 试验方法

梯度材料的制备过程分料浆调制、离心成型、

预烧结以及热压烧结 4 个阶段。试验用 Al_2O_3 粉纯度为 99.99%, 平均粒径为 500 nm; Ni 粉纯度为 99.9%, 平均粒径为 74 μm 。

将一定比例的 Al_2O_3 粉和 Ni 粉倒入无水乙醇中, 搅拌均匀, 球磨 36 h; 在球磨后的分散物中加入 0.6 mass% ~ 6 mass% 的聚乙二醇, 继续球磨 1 h, 调制成 2 h 内不发生沉降分层的料浆。将调制好的料浆注入尺寸为 $\Phi 45 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$ 的钢模(内壁涂润滑膜, 便于脱模)内, 以 3000 r/min 的速度离心成型(北京医疗仪器修理厂 LXJ-64-01 型离心机), 离心加速度为 $5.14 \times 10^3 \text{ m/s}^2 \sim 1.17 \times 10^4 \text{ m/s}^2$, 倒出试样上层的清液, 继续离心甩干 5 min。在模内室温干燥 12 h, 将坯体从离心模中取出, 在 80 °C 烘箱中烘干 24 h, 之后将温度升至 120 °C, 继续烘干 24 h。用真空烧结方法对烘干的坯体梯度烧结, 温度为 1400 °C, 时间 2 h。烧结后的梯度材料用金刚石切片切片机切成尺寸为 $25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样。

烧结试样的密度以及孔隙率由 Archimedes 法测量, 用三点弯曲法测量材料的抗弯强度, 加载速率为 0.05 mm/min, 加载方式见图 1。

抗弯强度由下式计算:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (1)$$

式中, P 为样品断裂时对应的载荷(N), L 为支点跨距(mm), b 为试样宽度(mm), h 为试样高度(mm)。用维氏硬度法测量硬度, 硬度值取 6 个实验点的平均值。用 SSX550 型扫描电子显微镜(SEM)观察材料的表面形貌及梯度成分组成。

3 结果与讨论

3.1 工艺参数对料浆性能的影响

调制混合均匀、流动性好且不会因重力而沉降

定稿日期: 2007-05-20

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(50425413)

作者简介: 赵志江, 1965 年生, 男, 汉族, 新疆乌鲁木齐人, 博士研究生, 研究方向为陶瓷及其复合材料

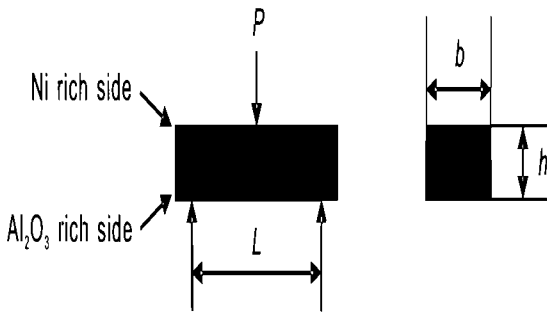


Fig.1 Schematic of three-point bending strength test

分层的料浆是离心成型的关键。实验中 Al_2O_3 与 Ni 的体积比均为 1:1, 在保持其他参量相同条件下, 分别探讨粘结剂添加量、固相含量、球磨时间对料浆流动性的影响, 各参量之间的关系以及料浆的固液比与料浆的流动性、稳定性的关系。

结果指出, 随着粘结剂添加量的增加, 料浆的流动性逐渐变好、粘度降低, 粘结剂添加量增至 2 mass% 时, 料浆流动性最好; 当添加量继续增加时, 料浆流动性反而变差。说明料浆的流动性主要随粘度变化, 粘度太大不利于料浆的流动。

料浆中固相粒子的含量具有一个临界值—63 vol.%, 小于此值时, 料浆始终具有好的流动性; 大于此值时, 随着固相含量的增加, 料浆的流动性迅速变差。这缘于固相含量的增加导致料浆处于过饱和状态, 浆料的粘度快速增大。故本文选取 63 vol.% 为实验的固相粒子含量。

球磨时间对料浆的流动性也具有辅助的调节作用。球磨过程可抑制粉末颗粒间的团聚, 使各添

加剂均匀、完全地包覆于原始颗粒上, 并均匀地分散在溶剂之中。球磨最佳时间为 36 h, 超过此值时料浆的流动性变化不大, 且球磨时间过长容易引入来自磨粒的杂质。

另外, 固相含量对料浆的稳定性具有决定作用, 随含量的增加而增大, 超过临界值, 料浆稳定性反而随固相含量的增加而减小, 这是由于随着固相含量的增加, 料浆粘度变大、流动性差, 导致料浆不均匀的结果。因此, 固相含量为 63 vol.% 时浆料的流动性、稳定性最好。

3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 梯度复合材料显微组织

由于 Al_2O_3 与 Ni 的比重和粒度不同, 在离心力作用下, 两者将在料浆中逐渐分离。通过控制料浆的固相含量和流动特性, 调整合理的离心工艺, 可以有效控制 Al_2O_3 与 Ni 颗粒的分离速度和程度, 得到 Al_2O_3 与 Ni 连续过渡的坯体。经实验优化, 选择转速为 3000 r/min, 离心时间为 40 min。

图 2 是固相含量为 63 vol.% 及粘结剂含量为 2 mass% 时 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 梯度复合材料显微组织照片。可见, 材料中 Ni 和 Al_2O_3 呈梯度分布。图中白色部分为 Ni 相, 黑色部分为 Al_2O_3 相。

复合材料中 Al_2O_3 含量的分布 (图 3) 证明了 Ni 和 Al_2O_3 均呈梯度分布。可见, 距离 Ni 越远, Al_2O_3 的含量逐渐升高, 超过 2.5 mm 后, 含量接近平稳变化, 表明已进入 Al_2O_3 的连续相。

离心成型法制备梯度复合材料主要基于粒子的沉降规律: 在一定条件下, 同种粉末沉降时, 粒度

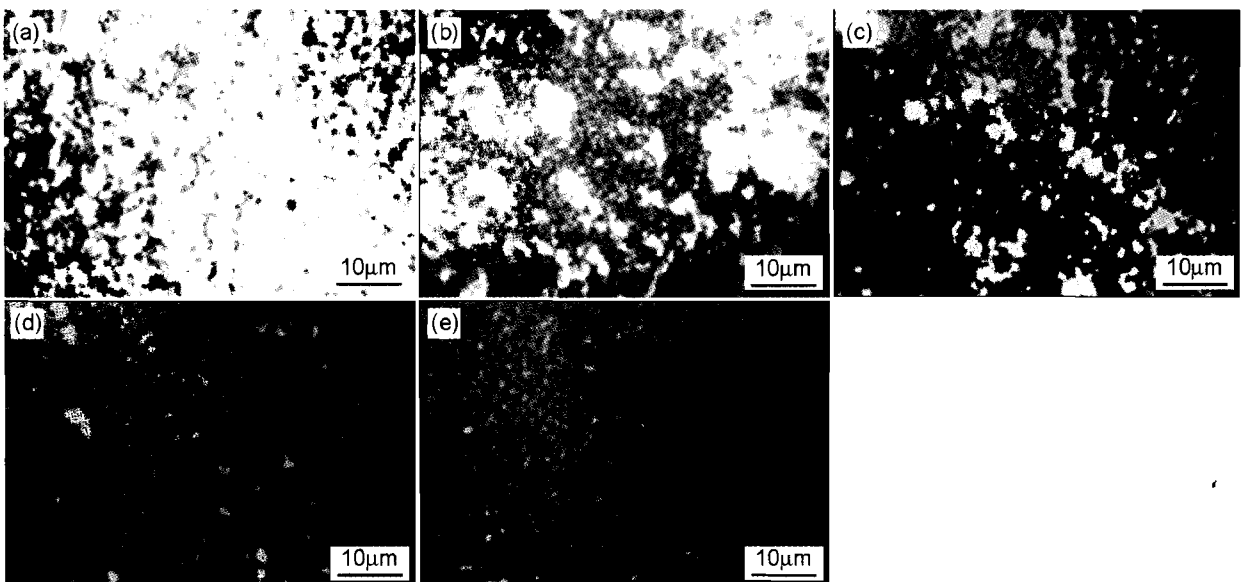


Fig.2 Microstructure of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ functionally gradient composite. The distance from the Ni edge is (a) 0.5 mm, (b) 1.5 mm, (c) 2.5 mm, (d) 3.5 mm and (e) 4.5 mm

大的沉降速度快;不同种粉末共同沉降时,粒度大且密度大的沉降速度快。在高速离心过程中 Al₂O₃ 和 Ni 粒子同时受到重力、浮力、离心力和沉降阻力的作用,而每个粒子由于重量、体积及其所处位置不同而受到上述作用力的大小也不同,从而有不同的沉降速率。由于 Ni 的密度和粒度都比 Al₂O₃ 大,在一定的离心速度下,可以通过控制料浆的粘度、流动性及稳定性来控制 Al₂O₃ 和 Ni 粉末的沉降行为,制备出组分连续分布的梯度材料。

3.3 Al₂O₃/Ni 梯度复合材料的性能

孔隙率是衡量材料密度的重要指标。Al₂O₃/Ni

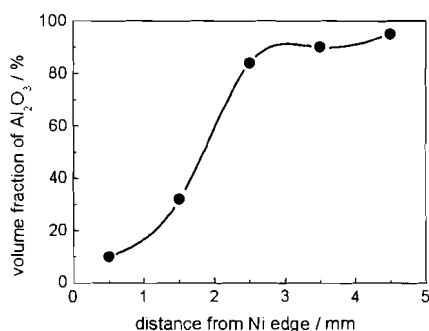


Fig.3 Distribution of Al₂O₃ in the Al₂O₃/Ni functionally gradient composite (solid content: 63 vol.%; binder content: 2 mass%)

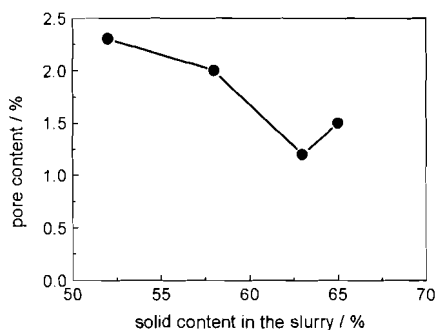


Fig.4 Variation of pore content with solid content in the slurry

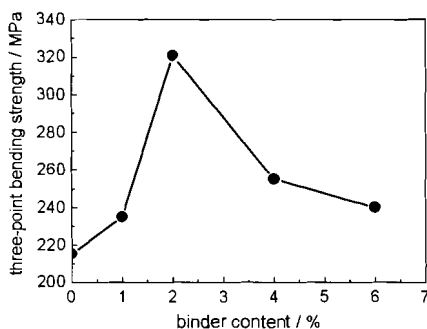


Fig.6 Variation of the bending strength with binder content

在烧结后,材料的孔隙率受固含量和粘结剂含量制约。孔隙率随固含量的提高而降低,当固相含量达到 63%时,孔隙率最小,为 1.2%,随着固相含量的继续升高,孔隙率反而有增加的趋势(图 4)。这说明在离心过程中,随着固相含量的提高,料浆稳定性提高,坯体密度增加;而固相达到一定的含量时,料浆的流动性差,固体颗粒在离心过程中不易移动,从而形成孔隙。同样,随粘结剂含量的增加孔隙率开始减小,当粘结剂含量达到 2%时,孔隙率降至最低,为 0.6%;随着粘结剂含量的继续增加,孔隙率又开始增加(图 5)。这说明起始时随着粘结剂含量的增加提高了料浆流动性,坯体密度增加;而当粘结剂含量继续增加时,颗粒集结成簇团,同时,粘结剂填充于坯体内,造成坯体密度下降。

随着粘结剂含量的增加,抗弯强度首先增大,在粘结剂含量为 2 mass%时达到最大值 321 MPa,继续增加粘结剂含量,抗弯强度反而降低(图 6),与孔隙率的变化趋势相对应,孔隙率越高,抗弯强度越低。

图 7 给出了粘结剂含量不同时 Al₂O₃/Ni 梯度材料从富 Ni 端至富 Al₂O₃ 端维氏硬度的变化。可见,硬度呈明显的梯度分布,验证了 Al₂O₃ 在厚度方向上的成分呈梯度分布,Al₂O₃ 含量越高,材料硬度越

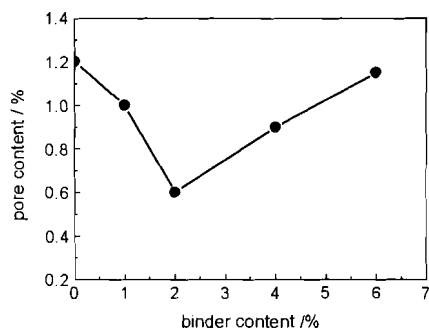


Fig.5 Variation of pore content with binder content

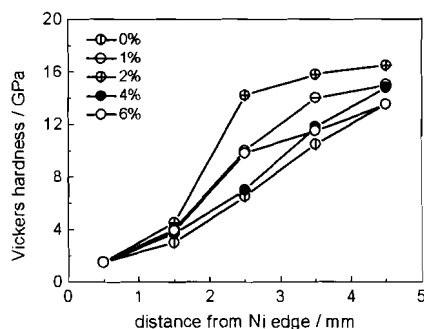


Fig.7 Variation of hardness with position for Al₂O₃/Ni functionally gradient composites with various amount of binder

高。因此,通过调节粘结剂含量,使材料呈现连续分布的功能梯度材料,可有效降低梯度材料中的热应力,同时实现材料性能如硬度、孔隙率及抗弯强度的梯度分布。

4 结论

(1) 用离心成型法成功制备了成分连续过渡的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 功能梯度材料。当固液相比比例为 63 vol.%, 粘结剂含量为 2 mass%, 球磨时间为 36 h, 离心速度为 3000 r/min, 离心时间为 40 min 时可得到致密度高、组元分布均匀的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 梯度材料。

(2) 所获得梯度复合材料的孔隙率低,力学性能好,抗弯强度可达 321 MPa。

(3) 添加适量的粘结剂可提高料浆的稳定性和流动性,可调控 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 梯度材料的成分与性能梯度,以便控制和设计复合材料组织结构。

参考文献

- [1] Nai S M L, Gupta M. Influence of stirring speed on the synthesis of Al/SiC based functionally gradient materials[J]. Compos Struct, 2002, 57(1-4): 227-233
- [2] Zhao J, Ai X, Huang X P. Relationship between the thermal shock behavior and the cutting performance of a functionally gradient ceramic tool[J]. J. Mater. Process Technol., 2002, 129(1-3): 161-166
- [3] Gupta M, Loke C Y. Synthesis of free standing, one dimensional, Al-SiC based functionally gradient materials using gradient slurry disintegration and deposition[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2000, 276(1-2): 210-217
- [4] Librescu L, Oh S Y, Song O. Spinning thin-walled beams made of functionally graded materials: Modeling, vibration and instability [J]. Eur. J. Mech A-Solid, 2004, 23(3):499-515
- [5] Oh S Y, Librescu Liviu, Song O. Vibration and instability of functionally graded circular cylindrical spinning thin-walled beams [J]. J. Sound Vib., 2005, 285(4-5):1071-1091
- [6] Zhang W Q, Xie J X, Wang C Z. Properties of 316L/PSZ composites fabricated by means of extrusion forming and gas-pressure sintering[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2004, 382(1-2):387-394
- [7] Xia Y Q, Wang J S. The preparation methods and research progress of function gradient material [J]. Research in Metallic Material, 1998, 24(2): 11-14
(夏耀勤, 王敬生. 功能梯度材料的制备方法与研究进展[J]. 金属材料研究, 1998, 24(2): 11-14)
- [8] Murasaki M, Otsuka H, Suzuki H G, et al. Proc ICOMAT-86[J]. Japan Inst. Metals, 1987, 13(6): 985
- [9] Yu M L, Wei M K. Development of function gradient material[J]. J. Function Materials, 1992, 23(3): 184-489
(余茂黎, 魏明坤. 梯度功能材料的研究动态 [J]. 功能材料, 1992, 23(3): 184-189)
- [10] Mortensen A, Suresh S. FGM ceramic composites Part 1: Processing[J]. Int. Mater. Rev., 1995, 40(6): 239-265
- [11] Jasim K M, Rawling R D, West D R F. Metal-ceramic FGM produced by laser processing[J]. Japan Mater. Sci., 1993, 128(10): 2820-2826
- [12] Huang X T, Yan M. Review and prospects of function gradient materials[J]. Mater. Sci. Engin., 1997, 15(4): 35-38
(黄旭涛, 严密. 功能梯度材料: 回顾与展望[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(4): 35-38)
- [13] Pekshev P Y, Tcherniakov S V, Arzhakin N A, et al. Plasma-sprayed multilayer protective coatings for gas turbine units [J]. Surf. Coat. Technol., 1994, 64(1): 5-9
- [14] Wakashima K, Tsukamoto H. Micromechanical approach to the thermomechanics of ceramic metal gradient materials [J]. Mater. Sci. Eng., 1991, 146: 291
- [15] Ravichandran K S. Thermal residual stresses in a FGM [J]. Mater. Sci. Eng., 1995, A201(1-2): 269-276

PROCESSING OF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ FUNCTIONALLY GRADIENT COMPOSITES BY CENTRIFUGAL COMPACTION

ZHAO Zhijiang, SUN Xudong, XIU Zhimeng, PAN Xin, LI Xiaodong, HUO Di
(School of Materials and Metallurgy, Northeast University, Shenyang 110004)

Abstract: In this paper, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ functionally gradient composites were fabricated by centrifugal compaction method and the slurry preparation, centrifugal compaction mechanism and mechanical properties of the composites were investigated. The results showed that slurry with good fluidity can be produced when the binder content, solid content and milling time was 2 mass%, 63 vol.% and 36 h, respectively. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ functionally gradient composites were produced by vacuum sintering at 1400 °C for 2 hours. The composites revealed relatively better mechanical properties with lower pore content and higher bending strength of 321 MPa.

Key words: functionally gradient composites, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$, centrifugal compaction, bending strength