

# 共挤压成形 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{Ni}$ 金属陶瓷材料的增韧特性

李志友, 张 雷, 周科朝, 杨文杰

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙, 410083)

**摘 要:**采用共挤压技术制备具有蜂窝状结构的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{Ni}$ 型金属陶瓷材料,研究其共挤压特征,并通过对比蜂窝结构材料与均匀体材料试样间力学性能的差异,分析蜂窝结构 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{Ni}$ 材料的增韧特性。研究表明,与均匀体材料相比,蜂窝状结构材料 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{Ni}$ 无论在横截面还是在纵截面上均能够更有效地提高材料的断裂韧性,同时,其纵截面上的增韧效果要比其横截面的增韧效果明显,纵截面上的断裂韧性比横截面上的断裂韧性高 17.3%左右,比相同金属含量均匀体材料的断裂韧性至少高 15.5%。

**关键词:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{Ni}$ ; 共挤压; 蜂窝状微结构; 断裂韧性

中图分类号: FT111.522

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)04-0729-06

## Toughness characteristics of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{Ni}$ cermet prepared by co-extrusion process

LI Zhi-you, ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao, YANG Wen-jie

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{Ni}$  cermet with cellular shape microstructure was prepared in co-extrusion process, and the co-extrusion behavior of this material was studied. The mechanical property of the cermet with cellular shape microstructure was researched by comparing the uniform structure cermet with the same Ni content. The results show that the cellular structure cermet has better fracture toughness property at both cross-section and longitudinal-section than that of the uniform cermet, the value of fracture toughness at cross-section is 17.3% higher than that of longitudinal-section for the materials with cellular microstructure, and at least 15.5% higher than that of the uniform materials with the same Ni content.

**Key words:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{Ni}$ ; co-extrusion; cellular shape microstructure; fracture toughness

采用碳素阳极是造成现行Hall-Heroult槽冶铝工艺高能耗、高成本、高污染等问题的主要原因之一,高效、节能与清洁铝冶金新工艺、新技术与新装备已成为世界铝工业可持续发展的基础与关键,而惰性阳极及相关技术因能解决上述问题而成为铝业界和材料界的研究热点<sup>[1-4]</sup>。铝电解不但要求惰性阳极材料具有较强的抗熔盐腐蚀和抗氧化性能,还要求其具有较好的导电性能。目前,由于 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-10NiO}/x\text{M}$ (M为Cu, Ni及其合金等金属材料组分)型金属陶瓷具有较好的

导电性能和较强的耐熔盐腐蚀性能而成为最有希望实现工业应用的惰性阳极材料之一<sup>[5-9]</sup>。在研究该材料的过程中发现,尽管Cu, Ni及其合金有效地提高了材料的导电性能和力学性能,但其综合性能仍然无法满足大电流电解试验的要求,主要表现为材料的导电性、韧性和抗热震性能较差。

共挤压(Co-extrusion)技术作为一种新的材料设计和制备技术,近年来受到广泛关注。共挤压是将2种或2种以上的材料通过同一模具共同挤出成形,以构

收稿日期: 2007-08-05; 修回日期: 2007-12-24

基金项目: 国家“973”计划资助项目(2005CB623703)

通信作者: 张 雷(1975-), 男, 辽宁锦州人, 博士, 从事粉末冶金新材料研究; 电话: 0731-8830464; E-mail: zhanglei@mail.csu.edu.cn

造具有非均匀显微结构材料的工艺技术。该技术可在不改变材料组元各自本征性能的前提下,通过调整材料的微观组织取向、颗粒粒径、化学成分比、相结合方式及界面结构等,对材料进行结构和功能设计,使材料综合性能进一步提高,该技术为开发结构、功能一体化的高性能陶瓷材料开辟了新路,已广泛应用于具有复杂结构的硬质合金<sup>[10-12]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ <sup>[13]</sup>、陶瓷基复合材料<sup>[14-16]</sup>、陶瓷<sup>[17]</sup>等材料的线材、管材的成形。为了提高 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{M}$ 材料的综合性能,本文作者引入共挤压工艺技术,制备具有蜂窝状显微结构的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 型金属陶瓷材料,同时,采用传统的压制烧结工艺制备与共挤压成形材料具有相似组分的均匀体 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 材料。通过对比这 2 种材料的显微结构、力学和导电性能,以期揭示共挤压工艺在提高 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{M}$ 材料力学性能方面的效果及作用机理。

## 1 实验

原料粉末Ni, NiO及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 均为试剂纯制品。称取摩尔比为 69.6:30.4 的NiO和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末,经过球磨混合后在 1 200 煅烧 4 h 获得所需的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}$ 粉末<sup>[18]</sup>。使用QM-ISP4型行星式球磨机对金属陶瓷粉末进行球磨,球磨介质为分析纯酒精,球料比为 5:1,转速为 240 r/min,球磨时间为 4 h,所得 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 复合粉末于 90 干燥 48 h。

均匀体试样采用钢模于 200 MPa 压力下压制成外形尺寸(直径×高)为 20 mm×40 mm的压坯。压坯烧结温度为 1 100~1 400,保温 4 h,所采用的烧结气氛是氧分压为 10~30 Pa时的氮气气氛<sup>[9]</sup>。

使用LS601型激光粒度分析仪对粉末进行粒度分析,采用排水法测试烧结体的相对密度;采用JSM6700F型扫描电镜分析烧结体的显微形貌;利用Instron万能电子力学性能试验机测试抗弯强度;采用压痕破裂法<sup>[19]</sup>,测量并计算断裂韧性,压头载荷为 98 N,保压时间为 10 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蜂窝结构 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 金属陶瓷材料的共挤压

共挤压蜂窝结构 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 金属陶瓷材

料的制备工艺如图 1 所示,其中材料的共挤压成形过程如下。

a. 混料。分别称取Ni质量分数 $x$ 为 6, 20 和 40 的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 原料粉末,装入QM-SB行星式球磨机中进行湿磨混料。

b. 掺胶。往混合粉末中加入质量分数为 10%的粘结剂(主要成分为石蜡)后,放入 XSH-60 橡塑混炼机进行掺胶、混炼,温度为 65,转速为 25 r/min,时间 1 min。干燥后,所得原料经手工研磨后,过 0.5 mm 筛。

c. 共挤压成形。分别将芯部和窝壁材料挤压成柱状和薄壳状,经组装后,在 65~80 进行第一道次共挤压,挤压比为 6:1,此时芯部体积分数为 72.3%,窝壁体积分数为 27.7%;将所得柱状体截为等长,集束后进行第二次热挤压。重复上述工艺,即完成材料的共挤压成形工艺。经共挤压后,所得材料的横截面可形成数量和尺寸可控的蜂窝状显微结构。典型的共挤压成形材料横截面的显微结构见图 2。

对共挤压工艺进行研究,结果表明,特征显微结构构造主要取决于挤压物料的流变性能。共挤压工艺要求所用 2 种或多种物料具有相近的流变性能,否则,在相同应力作用下,具有较好流变性能的物料易先流动,使窝壁与芯部获得不同的挤压速率,出现不连续挤压现象,导致挤出试验表面龟裂或断裂,而难以实现共挤压的效果。由于本试验使用了 2 种同材质、不

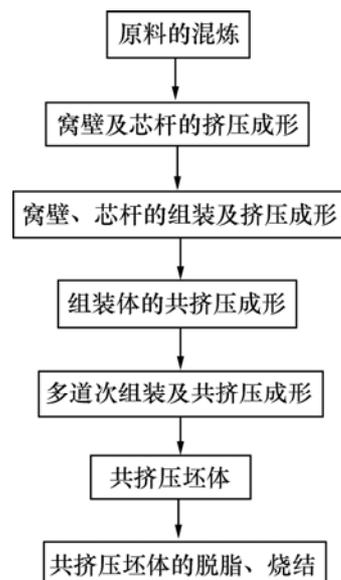


图 1 共挤压成形蜂窝结构金属陶瓷材料的制备工艺示意图

Fig.1 Schematic of cellular cermet prepared by co-extrusion process

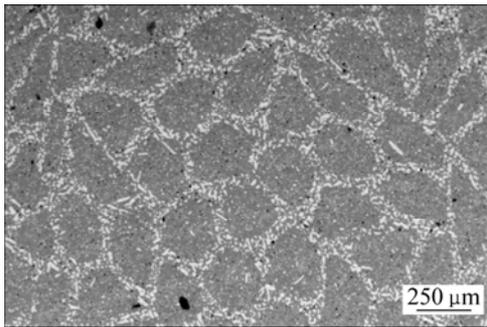


图2 蜂窝状材料横截面 SEM 照片

Fig.2 SEM image of sample prepared by co-extrusion process

同配比的物料,其在粉末形态、粒度分布及填充量等方面差异较小,因此,物料的流变性能主要取决于所添加的有机粘结剂的特性及含量。试验选用石蜡做为粘结剂,采用聚乙二醇(PEG)作为增塑性剂,并加入一定比例的硬脂酸锌,作为润滑剂。试验结果表明,对于 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 金属陶瓷粉末,在混炼温度(65)下,上述有机添加剂可均匀地包覆在粉末颗粒表面,形成薄膜,使原料具有良好的流变性;同时,原料中的金属含量越高,越易与粘结剂均匀混炼,在挤压过程中,表现出较好的流变性,挤压坯表面均匀光滑,无缺陷产生。因此,通过适当地调整有机添加剂中石蜡和PEG的含量可以基本使窝壁和芯部物料获得同样的流变性能。

图2所示为经4道次挤压后所得试样横截面的显微形貌,图中高亮度环状结构为高Ni含量物料( $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/40\text{Ni}$ )所形成的窝壁结构,暗灰色相为由Ni含量物料( $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/6\text{Ni}$ )所构成的芯部结构。图2表明,经共挤压后原有的柱状体发生了较大变形,所得结构中富金属相的窝壁相互连通,将芯部分离并包覆,并呈现出不规则的多边形蜂窝状结构,经烧结后,窝壁与芯部材料间界面结合良好,无界面分离现象,而试样的纵截面上,窝壁和芯部区域相互间隔,在整体上两者形成了不同间距的层状结构。

## 2.2 共挤压蜂窝状结构 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 金属陶瓷的强韧化效果

陶瓷材料硬脆的特性是其工程应用的主要障碍之一,而金属陶瓷材料由于金属的加入可有效地改善陶瓷材料的脆性,而成为业界研究热点。对于均匀体材料(金属颗粒弥散分布于陶瓷基体),在其断裂过程中,陶瓷基体发生弹性破坏,所受应力无法因塑性变形而

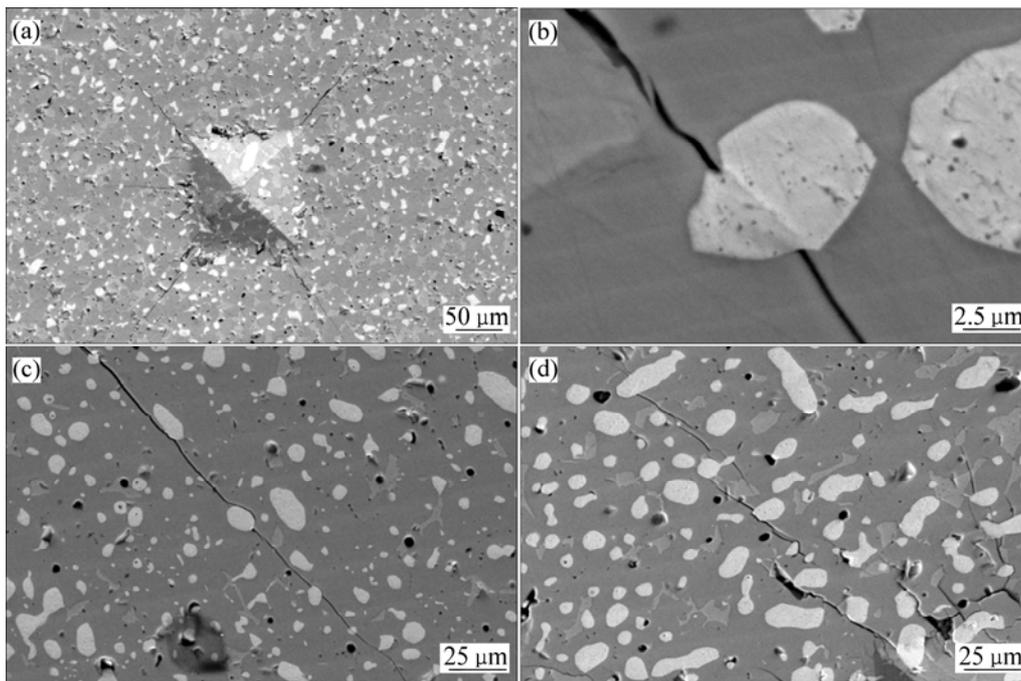
分散,因而,无法减缓或阻碍裂纹的扩展。当裂纹扩展至金属颗粒所在区域时,金属颗粒将在应力的作用下发生塑性变形,致使裂纹尖端钝化,而起到阻碍裂纹扩展的作用;同时,金属粒子的存在还会使扩展中的裂纹发生分叉、偏转和桥架,而改变裂纹尖端应力集中状态,消减裂纹扩展的能量,并提高材料的韧性。因而,对于 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 型金属陶瓷,均匀分布在陶瓷基体中的Ni颗粒不但能起到阻碍裂纹扩展的作用,而且在一定程度上增大了基体陶瓷材料的延性。图3所示为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 金属陶瓷试样中的裂纹扩展形式,其中:图3(a)所示为压痕全貌,压痕实验所产生的裂纹主要沿正方形压痕的4个角分散性扩展;图3(b)所示为由于裂纹扩展所导致金属颗粒发生塑性变形的现象;图3(c)和3(d)所示分别为材料基体中金属颗粒、气孔使裂纹发生偏转和分叉作用的情况。可见,对于均匀体 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 型金属陶瓷材料,金属相Ni颗粒通过多种方式实现了对基体陶瓷材料的增韧。

上述研究结果表明,在陶瓷材料中加入金属通常可对基体陶瓷材料起到良好的强韧效果,但相对于金属相弥散分布的均匀体金属陶瓷材料,通过微观结构的设计及共挤压构造所获得的蜂窝状显微结构材料中,其金属相的增韧效果仍有待进一步研究。

表1所示为蜂窝状结构与均匀体金属陶瓷材料力学性能的测试结果,其中,表中1号和2号试样为共挤压成形 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 试样,而1-1号和1-2号试样分别为同一试样的横、纵截面的测试试样,3号试样为均匀体 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/17\text{Ni}$ 的测试试样。

测试结果表明,当平均Ni含量大致相同时,共挤压试样的抗弯强度明显比均匀体材料的低。其原因在于,在共挤压成形材料中,芯部结构作为共挤压成形材料的主体成分,将对材料的强度起主要作用,因而,试样的抗弯强度将随着芯部材料中Ni含量的增加而增加,但其体积分数要远比相同金属含量的均匀体材料的低,因而,当金属含量基本相同时,共挤压试样的抗弯强度低于均匀体材料的抗弯强度。

在材料相对密度、整体金属含量相近的情况下,蜂窝状结构材料的断裂韧性比均匀体结构材料高18.3%以上,并且断裂韧性随着窝壁中金属含量的增加而增加,同时,共挤压试样纵截面上的断裂韧性要明显高于其横街面的断裂韧性。图4所示为试样1在



(a) 压痕全貌；(b) 裂纹扩展引发金属颗粒塑性变形；  
(c) 金属颗粒使裂纹扩展方向发生偏转；(d) 金属颗粒及孔隙对裂纹扩展的阻碍

图 3  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$  金属陶瓷试样中的裂纹扩展形式

Fig.3 Crack expansion in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$  cermets

表 1  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$  金属陶瓷的断裂韧性试验数据

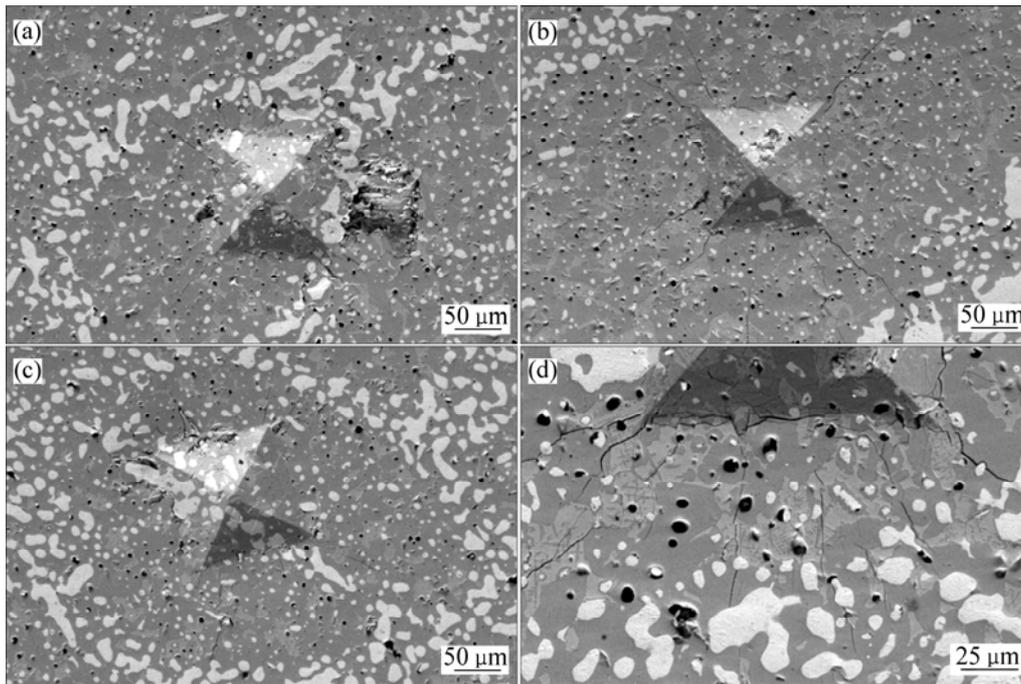
Table 1 Results of fracture toughness test for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$

试样序号	$w(\text{Ni})/\%$			相对密度/ $\%$	压力/ $\text{MPa}$	断裂韧性/ $(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$
	芯部	窝壁	平均值			
1-1	6	40	16.8	97.3	99.0	4.34
1-2	6	40	16.8	97.3	—	5.25
2	20	6	16.4	95.3	134.5	3.29
3	—	—	17.0	95.1	157.0	2.78

测试过程中,由压痕所造成的裂纹在蜂窝状结构中扩展的情况。图 4(a)所示为压痕处于试样横截面芯部的情况,图 4(b)所示为压痕处于试样纵截面芯部的情况,图 4(c)所示为压痕作用于窝壁时的情况,图 4(d)所示为压痕边缘裂纹的扩展状态。

通过观察裂纹在蜂窝状显微结构中的扩展方式发现,金属颗粒在材料基体内除了采用与均匀体材料相同的机制来阻碍裂纹的扩展外,在蜂窝状微结构中,其窝壁材料形成了一个相对富 Ni 的区域,大量金属颗粒的存在使窝壁结构具有更集中、更有效的吸收裂纹扩展能量的作用,而且在材料的横截面上,无论裂纹

向何方向扩展,都必须穿过一重或多重窝壁结构才能够继续其扩展行为,在此过程中裂纹尖端的应力集中效应不断被减缓,使其扩展能力不断降低,最终使许多裂纹扩展在窝壁结构前终止,见图 4(d)。同时,在材料的纵截面(挤压方向)上,其显微结构可视为由富 Ni 薄区相间构成的层状结构,当外部形成裂纹并向内扩展,遇到层状微结构时,由于窝壁金属相富集,可阻碍裂纹的扩展,并阻止裂纹进一步向材料内部扩展而导致材料最终断裂,而且当裂纹沿加载方向突破一层金属富集层后,其他没有损伤的窝壁层仍然可以承受载荷;蜂窝状结构在纵向上的断裂韧性比横截面上



(a) 压痕处于试样横截面芯部; (b) 压痕处于试样纵截面芯部; (c) 压痕作用于窝壁; (d) 压痕边缘的裂纹

图4 共挤压成形 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$ 金属陶瓷材料中的裂纹扩展形式

Fig.4 Crack expansion in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$  cermets prepared by co-extrusion process

的高, 试样 1 在纵向上的断裂韧性比横截面上的断裂韧性高 17.3%, 比相同金属含量均匀体高 15.5% 以上。可见, 层状结构对于提高陶瓷材料断裂韧性效果显著。

可见, 与均匀体材料相比较, 在条件相似的情况下, 采用共挤压工艺所构造的蜂窝状微结构可有效地提高材料的断裂韧性, 实现了较好的韧化效果。

### 3 结论

**a.** 通过改变增塑剂中石蜡, PEG 等有机物的含量可以调控不同 Ni 含量物料的流变性能, 以满足共挤压工艺的需要, 避免不连续挤压现象的发生, 从而有利于构造预想的显微结构。

**b.** 与均匀体  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}10\text{NiO}/x\text{Ni}$  金属陶瓷材料相比, 采用共挤压工艺所构造的具有蜂窝状显微结构的材料可有效地提高该材料的断裂韧性, 其断裂韧性至少比均匀体材料的断裂韧性提高 18.3% 以上, 同时, 蜂窝结构中的富 Ni 窝壁结构起到了良好的阻碍裂纹扩展的作用。

### 参考文献:

- [1] Sadoway D R. Inert anodes for the hall heroult cell: The ultimate materials challenge[J]. JOM, 2001, 53(5): 34-35.
- [2] Pawlek R P. Inert anodes: An update[C]//Wolfgang S. Light Metals. Warrendale: TMS, 2002: 449-456.
- [3] Pawlek R P. Inert anodes for the primary aluminum industry: An update[C]//HalE W R. Light Metals 1996. Warrendale: TMS, 1996: 243-248.
- [4] LIU Ye-xiang. Progress of investigation and development on inert anodes and wettable cathodes in aluminum electrolysis[J]. Light Metals, 2001(5): 26-29.
- [5] Peterson R D, Richards N E, Tabereaux A T. Results of 100 hour electrolysis test of a cermet anode: Operational results and industry perspective[C]//Christian M B. Light Metals 1990. Warrendale: TMS, 1990: 385-393.
- [6] Jentoftsen T E, Lorentsen O A, Dewing E W, et al. Solubility of iron and nickel oxides in cryolite-alumina melts[C]//Anjier J L. Light melts 2001. Warrendale: TMS, 2001: 455-461.
- [7] Mcleod A D, Lihman J M, Haggerty J S, et al. Selection and testing of inert anode materials for Hall cells[C]//Zabreznik R D. Light metals 1987. Warrendale: TMS, 1987: 357-365.
- [8] De Young D H. Solubilities of oxides for inert anodes in

- cryolite-based melts[C]//Miller R E. Light Metals 1986. Warrendale: TMS, 1986: 299-307.
- [9] 张雷, 周科朝, 李志友, 等. 气氛对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 陶瓷烧结致密化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 1002-1006.  
ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, et al. The effect of atmosphere on the densification in sintering nickel ferrite ceramic for aluminum electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1002-1006.
- [10] Fang Z Z, Griffo A, White B, et al. Fracture resistant super hard materials and hardmetals composite with functionally designed microstructure[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2001, 19(16): 453-459.
- [11] Brooke K. Functional design puts the bite into hard and refractory metals[J]. Metal Powder Report, 2003, 58(11): 20-25.
- [12] Watts J. Development of novel materials for mining applications[J]. Metal Power Report, 2003, 58(8): 34-41.
- [13] Kaya C, Butler E G, Lewi M H S. Co-extrusion of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  bi-phase high temperature ceramics with fine scale aligned microstructures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 935-942.
- [14] Chen Z C, Ikeda K, Murakami T, et al. Extrusion behavior of metal-ceramic composite pipes in multi-billet extrusion process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 114: 154-160.
- [15] Chen Z C, Ikeda K, Murakami T, et al. Extrusion metal-ceramic composite pipes[J]. Journal of America Ceramic Society, 2000, 83: 1081-1086.
- [16] Charles V H, Andrew B, Michellw G, et al. Microfabrication of ceramics by co-extrusion[J]. Journal of America Ceramic Society, 1998, 81: 152-158.
- [17] Kaya C, Butler E G. Plastic forming and microstructural development of  $\alpha$ -alumina ceramics from highly compacted green bodies using extrusion[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(12): 1917-1926.
- [18] ZHANG Lei, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, et al. Evolution of the microstructure of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ -10NiO powder formed by high temperature solid state reaction[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(5): 1076-1079.
- [19] 穆柏春. 陶瓷材料强韧化[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 27.  
MU Bai-chun. Strengthening and toughening of ceramic material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 27.