

文章编号: 1004-0609(2006)09-1577-06

胞状结构 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 金属陶瓷的制备及性能^①

杨文杰, 周科朝, 李志友, 张 雷
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用结构功能化设计理念, 使用共挤压成形工艺制备具有胞状结构的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 金属陶瓷坯体。试样在 1350 °C 的氮气气氛下进行烧结。结果表明, 在构造胞状结构过程中, 有机添加剂起到了粉末流动载体及对坯件的保形作用。对所得试样导电性能及力学性能的分析结果表明, 与同等 Ni 含量 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 均匀体试样相比, 胞状结构试样的电导率有显著提高且与富 Ni 层中的金属含量有关; 虽然胞状结构材料的抗弯强度高于同等金属含量 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 均匀体, 但随着富 Ni 层金属含量的提高材料的抗弯强度呈下降趋势。

关键词: NiFe_2O_4 ; 金属陶瓷; 共挤压; 电导率; 抗弯强度

中图分类号: TF 124.34

文献标识码: A

Preparation and properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ cermets with cellular structure

YANG Wen-jie, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, ZHANG Lei
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ cermets with cellular microstructure were prepared by the co-extrusion forming process based on the concept of functionally design. The microstructure, conductivity and mechanical properties were investigated using the samples sintered at 1350 °C in N_2 atmosphere. The results indicate that the chosen additive is the carrier of powder and has a good effect of holding shape in co-extrusion process. The conductivity of the sample with cellular microstructure is higher than that of the conventional material with similar Ni content, and the conductivity increases with the increasing Ni content of rich metal layers. Although the bending strength of the sample with cellular microstructure is higher than that of conventional material with similar Ni content, it decreases with the increasing Ni content of rich metal layers.

Key words: NiFe_2O_4 ; cermet; co-extrusion; conductivity; bending strength

陶瓷、金属陶瓷及金属间化合物等材料由于低的断裂韧性, 当受冲击载荷时, 易萌生裂纹并快速扩展, 导致材料的失效性断裂, 限制了材料的使用寿命及应用范围。Fang 等^[1], Watts^[2] 和 Brookes^[3] 报道了基于 WC-Co 金属陶瓷的断裂韧性与组织形貌的内在联系, 借鉴类似木材纤维的组织结构, 采用共挤压成形工艺制备坯体, 并经固相热压烧结使其致密化, 得到了耐磨和抗冲击性能优良

的硬质材料。Fang 等^[1] 将这种旨在提高材料某种或某些功效所设计的非匀质结构称为“功能设计微结构”(functionally designed microstructure)。这一理念的提出, 立刻受到了材料工程界的高度重视。运用功能设计微结构的方法制得的复合材料, 可在轻微损失材料某些性能的情况下, 大幅度提高其某种特定功能。文献[4]中所报道的胞状结构的 WC-Co 材料, 与其均匀体相比, 材料的纵向抗弯强度有

① 基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623703)

收稿日期: 2005-10-20; 修订日期: 2006-03-28

通讯作者: 周科朝, 教授; 电话: 0731-8836264; E-mail: zhoukechao@mail.csu.edu.cn

所下降,其耐磨性只下降了不到 4%,但断裂韧性提高了 13%~17%。

以 NiFe_2O_4 为代表的尖晶石型铁氧体在冰晶石熔盐中溶解度低、耐腐蚀性能好,是一种优良的铝电解惰性阳极材料^[5],添加 Cu、Ni 等金属可有效提高其电导性和抗热震性。然而,即使添加高达 17% (质量分数) 的金属也不能避免电极在制备与使用中因热应力过大而发生的开裂失效^[6]。另一方面,若添加过多的金属,金属相选择性溶解导致阳极耐腐蚀性能的下降和电解铝中杂质含量的提高^[7]。本文作者借鉴功能设计微结构的复合材料制备方法,改变金属相的分布状态,将 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 金属陶瓷制成胞状结构,以期改善材料的导电性能及常温力学性能。

1 实验

1.1 原料

Ni 粉纯度为 99.9%, 平均粒径为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 。

NiFe_2O_4 为化学纯 NiO 和 Fe_2O_3 按配比经过球磨混合、干燥,在空气气氛下,经 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h 固相合成反应,得到 NiFe_2O_4 陶瓷,再经球磨破碎后,获得平均粒径为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的粉体。

1.2 试样制备工艺

制备工艺流程主要分为 4 个步骤:混粉、掺胶、共挤压、脱脂烧结。具体操作如下。

1) 混粉 分别按质量比 $6\text{Ni}+94\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $20\text{Ni}+80\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $30\text{Ni}+70\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 和 $40\text{Ni}+60\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 称取原料粉末,装入 QM-SB 行星式球磨机中进行

湿磨混料(介质为去离子水),转速为 $250\sim 270\text{ r/min}$,球磨时间为 2 h。

2) 掺胶 利用 XSH-60 橡塑混炼机在混合粉中掺入 10% 左右的添加剂,混炼温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$,转速为 25 r/min ,时间 15 min。冷却后手工研磨至粒径小于 0.6 mm 。

3) 共挤压成形 其工艺流程如图 1 所示^[4]。分别将芯部和胞壁材料挤压成柱状棒材和壁柱壳,包覆后,芯部体积分数为 72.3%,胞壁体积分数为 27.7%。在 $65\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 间进行第一道次热挤压,挤压比为 6:1;将挤压所得细杆截为等长,集束后再次模压保温并进行第二道次热挤压。重复上述工艺,在横截面可得不同数目微观单元胞结构。

4) 脱脂烧结 在 DLVC-50 型真空炉中进行脱脂和烧结,气氛为 N_2 ,烧结氧分压控制在 20 Pa 左右,烧结温度为 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 检测方法

根据陶瓷材料三点抗弯强度值的测定方法,利用 Instron 万能电子力学性能试验机测试抗弯强度。试样表面经抛光后,采用压痕破裂法,通过测量裂痕长度来计算断裂韧性。根据欧姆定律来测量试样的电导率。用 Polyvar-met 金相显微镜和 X650 扫描电镜观测试样微观组织与形貌。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对构造胞状结构的影响

第二道次挤压头的外观如图 2 所示,其中较暗部分为芯部,较亮部分为胞壁。所构造胞状结构的

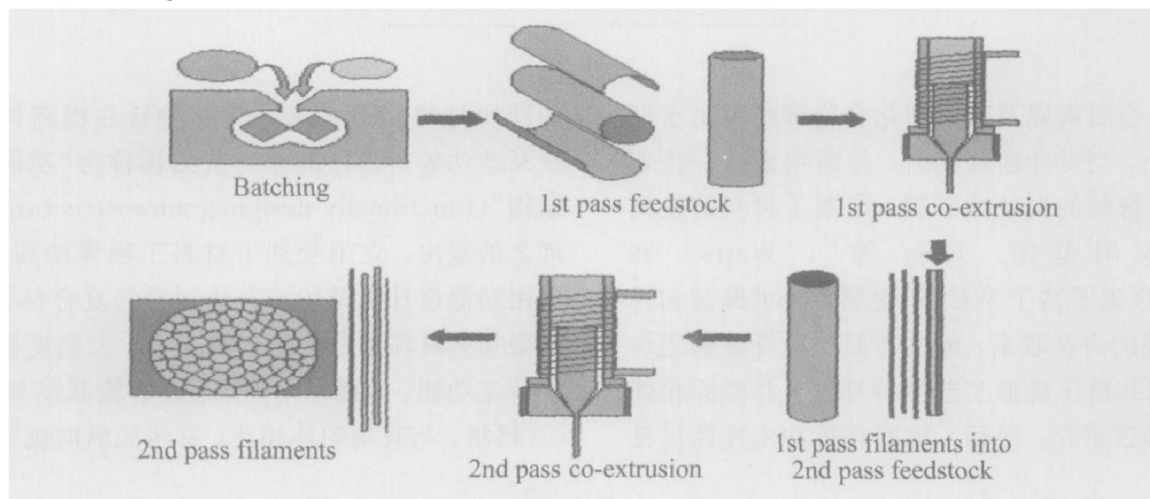


图 1 共挤压工艺示意图^[4]

Fig. 1 Schematic diagram of co-extrusion process

横截面上多边形形貌有一定变形, 但富含金属的胞壁相互连通并将芯部隔离包覆, 形成清晰的网状结构。图 3 所示为试样烧结后的横截面显微结构, 图中明暗两相分别为金属 Ni 相和 NiFe_2O_4 相, 烧结后的胞状结构中, 胞壁与芯部清晰可辨, 网状结构仍保持原来的完整性。

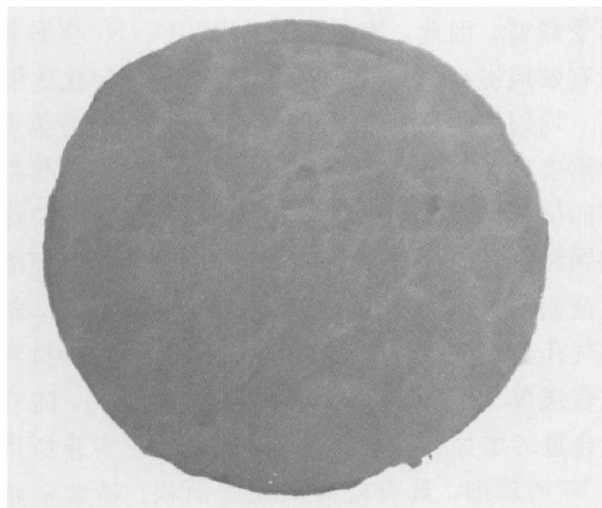


图 2 第三道次挤压头实物照片

Fig. 2 Photograph of die top in 3rd pass

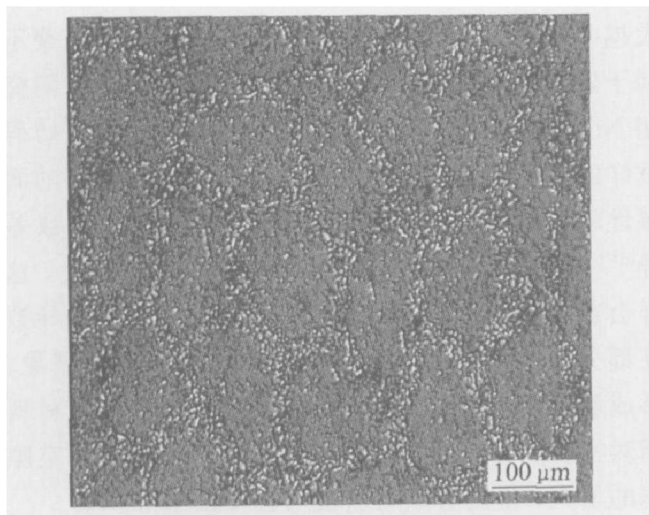


图 3 烧结后样品横截面的显微结构

Fig. 3 Microstructure of sintered sample at cross section

共挤压工艺对于微结构的构造起关键作用, 其成功源于 2 种挤压原料的流变性相近。文献[8]表明, 如果原料流变性能存在较大差异, 在相同的应力作用下, 较软区域易先流动, 难以获得均匀的微观结构。本实验所使用的是同材质、不同配比的 2 种金属陶瓷混合粉末, 在粉末形态、粒度分布、及填充量等方面差别不大, 因此其流变性主要决定于有机添加剂的特性及含量。

实验所用添加剂为 PEG、Wax、硬脂酸锌等。

作为热塑性添加剂, PEG 具有粘结性适当、增塑能力强等特点, Wax 具有熔点低、流动性和润滑性能好以及固化能力强等特点。硬脂酸锌的添加, 主要是为了减小物料与模具的粘附力和降低脱模应力。物料在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行混炼, PEG 和 Wax 融化后不仅可包覆在粉末颗粒表面并形成薄膜, 而且将粉末均匀地分散在有机物中。挤压时添加剂带动粉末颗粒一起通过挤压嘴, 并起到流动载体的作用。

添加剂用量以填充粉末振实后的空隙为标准, 其用量约为粉末质量的 10%。对于胞状结构, 当胞壁添加剂过多时, 则流变性较好, 胞壁与芯部由于挤压速率不同, 在结合面产生径向应力, 芯部出现不连续挤压, 这些因素会导致挤压棒材芯部断裂, 并且添加剂易从模腔与挤压杆之间溢出; 当芯部流变性较好时, 胞壁挤压速度较低, 且与模壁间的摩擦力增大, 易出现表面周向裂纹, 严重时会引起断裂^[9]。另外, 对于增塑热挤压, 添加剂过多, 挤压的操作性和坯料保形效果变差; 添加剂过少, 挤压载荷、坯料与模具的摩擦力增大, 甚至可导致部分添加剂从坯料中挤出^[10]。本实验证明, 以添加剂用量能填实粉末振实后的空隙为标准来加入可使 2 种挤压原料达到相似的流变性, 满足共挤压及构造预想微观结构的目的, 胞壁中的 Ni 颗粒在横截面构成了清晰的网状结构。

2.2 胞状结构对电导率的影响

如表 1 所示, 在芯部材料相同 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-}6\text{Ni}$ 的情况下, 胞状结构 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 金属陶瓷的电导率主要来源于富 Ni 区, 随着包覆层金属含量的增加而明显提高。图 4 所示为试样的横截面, 该横截面由多个胞状结构组成, 在纵向每个胞状结构形成贯通的胞壁和芯杆 2 部分, 可看做 2 个不同阻值电阻的并联。试样的整体纵向电导率取决于胞状结构中富 Ni 层的电导率及其所占的截面积的比率。本实验制取的 $6\text{Ni}\text{-}94\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 与 $40\text{Ni}\text{-}60\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 均匀体的电导率测量值分别为 $8.16 \times 10^2\text{ S/m}$ 和 $3.41 \times 10^5\text{ S/m}$ 。胞状材料中两者在横截面上的截面积之比约为 7:3, 根据欧姆定律计算得其整体的电导率约为 $1.1 \times 10^5\text{ S/m}$, 与实际所测 $1.24 \times 10^5\text{ S/m}$ 基本吻合。对于所测值略高于理论值, 除去测量误差外, 胞状结构试样在工艺过程中, 经过多次挤压, 金属相颗粒在挤压压力的作用下发生重排, 导致金属颗粒定向排列, 同时烧结作用使该层内金属颗粒间发生粘结长大, 形成针状或连接成串状(图 4(b)), 这使该层结构的电阻率下降, 从而提高了材

料的整体电导率。经计算,对于包覆层金属含量为 40% 的胞状材料,其金属 Ni 的平均含量为 16.8%,由于胞状结构材料电导率主要取决于富 Ni 区,与 17% 均匀体相比,尽管整体 Ni 含量相近,但电导率值有 2 个数量级的差别。

表 1 不同金属含量胞状结构材料的性能

Table 1 Performance of cellular materials with different metal contents

Ni content in boundary/ %	Total Ni content in material/%	Relativity density/%	Conductivity/ (S • m ⁻¹)	TRS/ MPa
20	10.12	98.2	1.62 × 10 ³	124.5
30	13.39	97.8	1.72 × 10 ⁴	107.4
40	16.8	96.2	1.24 × 10 ⁵	98.6
Nonr cellar	17	95.3	2.96 × 10 ³	81.9

The core composition is 6Ni-94NiFe₂O₄.

变形使裂纹尖端应力区域增大,降低了应力集中效应,裂纹尖端软化或发生转向,转向后的裂纹一般沿金属/陶瓷基体界面继续扩展,这些均有利于材料的韧化。同时,与相同成分均匀体金属陶瓷的快速的一次性断裂过程相比,层状材料的整个断裂过程常常发生多次断裂^[12],裂纹将沿加载方向多次扩展,当一层断裂后,其它未损伤层仍然可以承受载荷。因此,胞状结构 NiFe₂O₄/Ni 金属陶瓷能有效地提高材料整体断裂韧性,达到韧化效果。

均匀体金属陶瓷的致密化对材料的抗弯强度有着重要的影响,材料越致密,气孔率越小,材料整体的抗弯性能越好。气孔率的减小意味着单位体积内颗粒之间的点接触和面接触增多,承受载荷的有效截面增大;另外,气孔是材料的宏观缺陷,材料的气孔少,有利于均匀度的增加,从而提高材料的抗弯强度。对 NiFe₂O₄/Ni 金属陶瓷而言,随着金属含量的增加,相对密度呈下降趋势。实验所用金属 Ni 粉较细,具有较高的比表面积,随着金属含量的增加,在 NiFe₂O₄/Ni 金属陶瓷烧结过程中,金属 Ni 颗粒间更容易扩散^[13, 14],通过相邻和相近的通道聚合、长大,并且随着金属含量的增加,长大越明显,如图 5 所示。金属颗粒的长大和团聚不利于烧结致密化。同时,过大的金属颗粒处于陶瓷相 NiFe₂O₄/Ni 晶界中会产生空间位阻^[15],也妨碍试样的致密化。另一方面, Ni 金属与陶瓷基体的润湿性较差,且两者之间存在较大的热膨胀系数差异^[16],在烧结的降温过程中,金属收缩率较大,这样会造成金属与陶瓷基体之间产生应力作用,导致在部分结合强度较差的界面处发生界面剥离现象,形成裂纹,如图 6 所示,以上这些因素将导致材料相对密度的下降。金属陶瓷相对密度的下降和空隙率的增大,最终导致材料抗弯强度的下降。

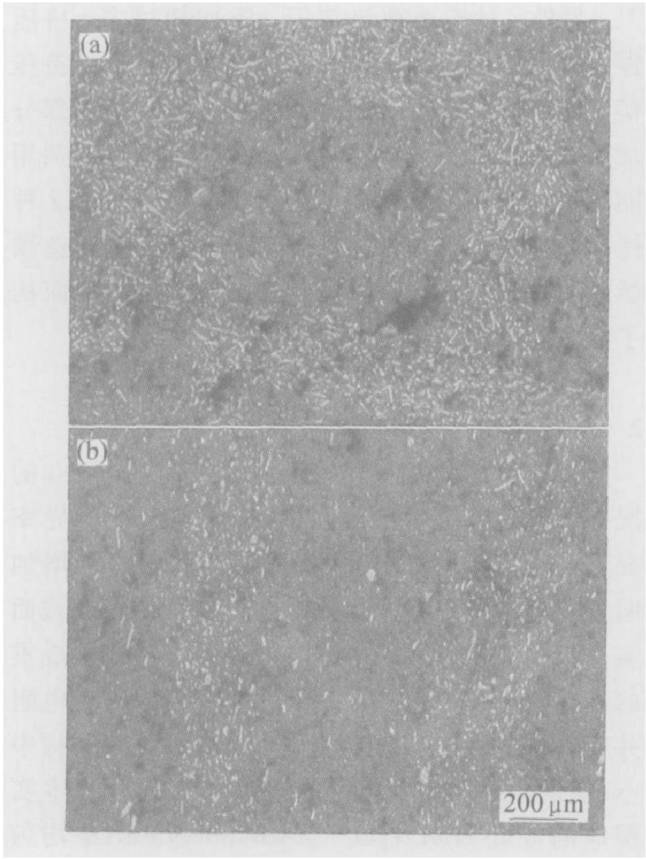


图 4 胞状结构样品的微观结构

Fig. 4 Microstructures of cellar structure sample (a) —Cross sectional direction; (b) —Longitudinal direction

2.3 胞状结构对力学性能的影响

图 4(b) 表明,试样的胞壁和芯部材料成分不同,胞壁和芯部区域相互间隔排列,类似于在微观上形成了不同间距的层状结构。研究表明^[11],层状结构可以有效提高陶瓷材料的断裂韧性。当裂纹扩展并遇到微观层状结构时,胞壁富集的金属相发生

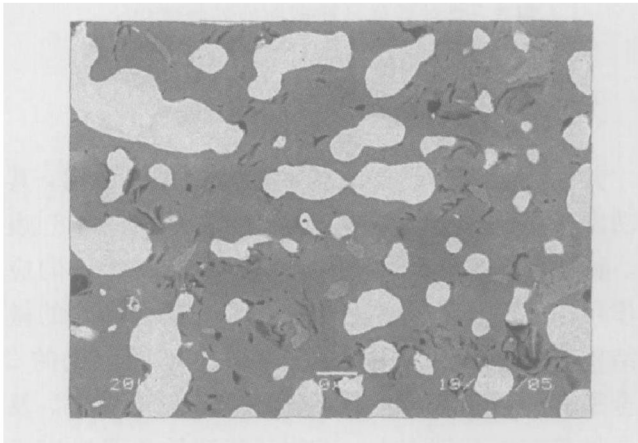


图 5 抛光后试样断口的扫描照片

Fig. 5 SEM fractograph of polished sample

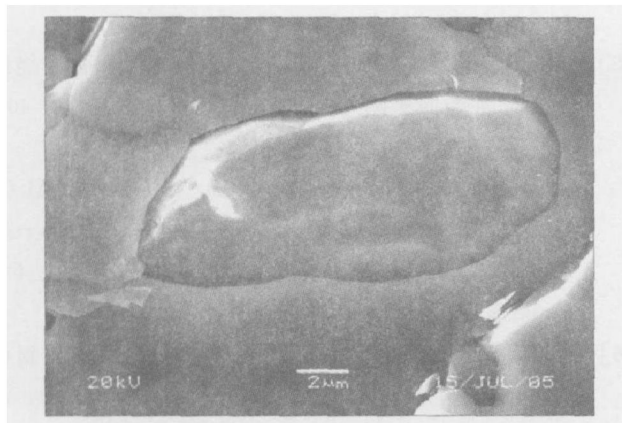


图 6 试样断口扫描照片

Fig. 6 SEM fractograph of sample

从表 1 可知, 胞状结构金属陶瓷在芯部成分不变的情况下, 材料的抗弯强度随着胞壁金属含量的增加呈下降趋势, 但其强度值仍比同金属含量均匀体的抗弯强度要高。胞状结构金属陶瓷的芯部成分为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-6Ni}$, 金属相含量较低且在陶瓷基体中均匀分布, Ni 颗粒之间相距较大, 不易发生聚合长大, 且起到了一定的增强作用, 因此芯部具有较高强度。而在所构造胞状结构中, 芯部在胞状结构中的体积分数为 72.3%, 有力地保障了材料整体的抗弯强度, 因此胞状结构 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 金属陶瓷整体抗弯性能比均匀体要高。

3 结论

1) 所选用 PEG 和 Wax 复合添加剂体系能够有效地调节挤压原料的流变性, 使芯部和胞壁材料的流变性相近, 满足共挤压和构造预想微结构的要求。

2) 胞状结构 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 金属的电导率主要取决于微结构中富 Ni 层的电导率, 同时受金属颗粒接触长大的影响也较大; 与同含量金属的均匀体相比, 胞状结构的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ 金属陶瓷能极大地提高材料的电导率。

3) 胞状结构在纵向构建的层状组织提高了整体的断裂韧性, 胞状结构材料的抗弯强度随着金属总含量的增加而呈下降趋势, 但仍高于同等金属含量的均匀体。

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] Watts J. Development of novel materials for mining applications[J]. Metal Power Report, 2003, 58(8): 34 - 41.
- [3] Brookes K. Novel approaches lead to better wear resistance in hard materials[J]. Metal Powder Report, 2003, 58(10): 34 - 39.
- [4] Brookes K. Functional design puts the bite into hard and refractory metals [J]. Metal Powder Report, 2003, 58(11): 20 - 25.
- [5] 张剑红, 席锦会, 刘宜汉, 等. 尖晶石基铝电解惰性阳极的研究进展[J]. 有色矿冶, 2004, 20(1): 20 - 22.
ZHANG Jianhong, XI Jinhui, LIU Yihan, et al. The development of inert anode in aluminum electrolysis[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2004, 20(1): 20 - 22.
- [6] Gregg J S, Frederick M S, King H L. Testing of cerium oxide coated cermet anodes in a laboratory cell[A]. Mason D. A. Light Metals [C]. Warrendale, Pa: TMS, 1993: 455 - 464.
- [7] 陈喜平, 刘凤琴. 铝电解惰性阳极的研究现状[J]. 有色冶金, 2002, 14(4): 23 - 26.
CHEN Xiping, LIU Fengqin. Present studying situation of inert anodes in aluminum electrolysis cells[J]. Journal of Nonferrous Metallurgy, 2002, 14(4): 23 - 26.
- [8] Kaya C, Butler E G, Lewis M H. Co-extrusion of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ biphasic high temperature ceramics with fine scale aligned microstructures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 935 - 942.
- [9] Chen Z C, Ikeda K, Murakami T, et al. Extrusion behavior of meta-ceramic composite pipes in multi-billet extrusion process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 114: 154 - 160.
- [10] Miyazaki H, Yoshizawa Y I, Hirao K. Preparation and mechanical properties of 10vol. % zirconia/alumina composite with fine scale fibrous microstructure by co-extrusion process[J]. Materials Letter, 2004, 58: 1140 - 1144.
- [11] 成茵, 肖汉宁, 李玉平. 层状复合陶瓷增韧机理和制备工艺的研究[J]. 陶瓷学报, 2003, 24(2): 111 - 115.
CHENG Yin, XIAO Hanning, LI Yuping. Reinforcement mechanisms and preparation of laminated ceramic composites[J]. Journal of Ceramics, 2003, 24(2): 111 - 115.

- [12] 王瑞刚, 潘伟, 蒋蒙宁, 等. 层状结构陶瓷材料结构和应用[J]. 材料工程, 2003, 15(1): 45-49.
WANG Ru-gang, PAN Wei, JIANG Meng-ning, et al. Structure and application of layered structure ceramic materials[J]. Material Engineering, 2003, 15(1): 45-49.
- [13] 范景莲, 刘勋, 黄伯云, 等. Ni-Cu-Al₂O₄ 纳米金属陶瓷粉末的热压[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(2): 120-124.
FAN Jing-lian, LIU Xun, HUANG Ba-yun, et al. Hot pressing of Ni-Al₂O₃/Cu-Al₂O₃ cermet nanopowder[J]. Powder Metallurgy Technology, 2005, 23(2): 120-124.
- [14] 李国军, 黄校先, 郭景坤. 晶内/晶间复合型 Al₂O₃/Ni 纳米金属陶瓷显微结构和力学性能的研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(1): 71-77.
LI Guo-jun, HUANG Xiao-xian, GUO Jin-kun. Microstructure and mechanical properties of the intra/inter type Al₂O₃/Ni nanocermet[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(1): 71-77.
- [15] 徐明霞, 段仁官. Al₂O₃ 添加量对 Y-TZP 陶瓷烧结及力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 1997, 4: 40-42.
XU Ming-xia, DUAN Ren-guan. Effects of Al₂O₃ content on the sinterability and mechanical properties of Y-TZP ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 4: 40-42.
- [16] 李国军, 陈大明, 黄校先, 等. 包裹和热压工艺制备 Al₂O₃/Ni 金属陶瓷[J]. 航空材料学报, 2002, 22(1): 1-5.
LI Guo-jun, CHEN Da-ming, HUANG Xiao-xian, et al. Preparation of Al₂O₃/Ni cermet by the coating process[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2002, 22(1): 1-5.

(编辑 李向群)