

三维网络氧化铝/钢复合材料的制备及性能

桑可正, 雒 融, 和 琳, 李红伟

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘 要: 采用真空消失模铸造技术, 将钢液浸渗到表面化学气相沉积了金属镍涂层的氧化铝泡沫陶瓷中, 制备三维网络氧化铝/钢复合材料。研究复合材料的结构、抗弯强度及磨粒磨损性能。结果表明, 镍涂层可使钢液有效浸渗到陶瓷骨架中, 成功制备出界面结合良好的三维网络氧化铝/钢复合材料。复合材料中陶瓷/钢界面为非反应型界面, 断裂过程中, 裂纹沿界面扩展, 复合材料的抗弯强度随陶瓷相体积分数的增加而降低。复合材料的磨损机制为以钢被切削、陶瓷断裂-脱落为特征。随陶瓷相体积分数的增加, 复合材料的体积磨损量降低。

关键词: 氧化铝/钢; 复合材料; 抗弯强度; 磨粒磨损

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0414-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation and Properties of Three-dimensional interpenetrating Al₂O₃/Steel Composites

SANG Kezheng, LUO Rong, HE Lin, LI Hongwei

(School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: To prepare three-dimensional network Al₂O₃/steel composite, a layer of metal nickel was firstly coated on an alumina foam *via* chemical vapor deposition and then the molten steel was infiltrated into the foam by an expendable casting process. The microstructure, bending strength and abrasive wear of the composite obtained were investigated. The results show that three-dimensional network Al₂O₃/steel composite with a good combined interface was prepared because the molten steel effectively infiltrates into the ceramic foam due to the nickel coating. The interface between the ceramic/steel in the composites is a non-reaction interface. The cracks propagate along the interface during the fracture process, and the bending strength of the composite decreases with the increase of the volume fraction of the ceramic phase. The wear mechanism of the composite has the feature of steel phase due to cutting and ceramic phase due to fracture-break off. The wear volume of the composite decreases with the increase of the volume fraction of the ceramic phase.

Keywords: alumina/steel; composite; bending strength; abrasive wear

三维网络陶瓷-金属复合材料(three-dimensional network ceramic-metal composites, 3DNCMC)因其特有的三维网络结构及广阔的应用前景, 得到了研究者的广泛关注^[1-3]。该材料具有质量轻、高比模量、高比强度、耐疲劳、抗热震、低热膨胀系数等显著特点, 在机械制造、交通运输、能源动力以及航空航天等工程领域有广泛的应用前景。

多孔陶瓷预制体浸渗法是制备 3DNCMC 的一

种重要方法。由于陶瓷与金属间通常是不润湿的^[4], 需对陶瓷体表面进行活化或金属化。Lemster 等^[5]通过在泡沫陶瓷表面形成 Ti 涂层, 解决了润湿性问题。杨少锋等^[6]在陶瓷颗粒内掺杂 Ni 颗粒, 解决 Al₂O₃ 与 Fe 合金界面结合问题。Sang 等^[7]通过 Ti 的引入, 成功制备了 Al₂O₃/Cu 3DNCMC。活化在解决润湿问题的同时, 也决定了陶瓷/金属的界面性质, 并最终影响复合材料的性能。王守仁等对复

收稿日期: 2015-12-24。 修订日期: 2015-12-29。

基金项目: 国家青年科学基金(51202015)资助。

第一作者: 桑可正(1963—), 男, 教授。

Received date: 2015-12-24. Revised date: 2015-12-29.

First author: SANG Kezheng (1963-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sangkz@chd.edu.cn

合材料抗压强度的研究表明: 随增强相体积分数的提高, 抗压强度不断提高^[8]。Chang 等^[9]研究表明: 强度随金属相而非陶瓷相的含量增多而提高。目前, 对 3DNMC 的研究从制备到性能以及强化机制方面都处于初始阶段, 进一步优化材料的制备工艺, 探索材料的种类及其微观结构、性能特点等是非常必要的^[10-11]。

通过化学气相沉积技术在氧化铝泡沫陶瓷骨架表面沉积金属镍涂层, 以改善润湿性, 将钢液浸渗到陶瓷骨架中, 制备出三维网络氧化铝/钢复合材料, 研究了复合材料的组织结构、界面性质, 抗弯强度及其磨粒磨损性能。

1 实验

1.1 样品制备

采用有机泡沫法制备氧化铝泡沫陶瓷。所用有机泡沫孔径为 1.9–5.3 mm, 筋直径为 0.29 mm 和孔径为 1.7–3.8 mm, 筋直径为 0.24 mm。通过压缩定型改变其气孔率。用质量分数为 15% 的 NaOH 水溶液, 在 60 °C 条件下浸渍有机泡沫体 2 h, 去除网络间膜。用 5% (质量分数) 聚乙烯醇(PVA)水溶液浸泡有机泡沫 24 h, 进行表面活化改性。将预处理过的有机泡沫通过离心法挂浆、烘干后进行烧结, 所用陶瓷浆料配比如表 1 所示。烧结温度为 1550 °C, 保温 3 h。排水法测得陶瓷的密度为 $\rho=3.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 通过称量泡沫陶瓷质量 M , 获得泡沫陶瓷的体积为 $V=M/\rho$, 然后与其外形尺寸比较, 计算出泡沫陶瓷骨架所占的体积分数, 即最终复合材料中泡沫陶瓷所占的体积分数, 结果如表 2 所示。

表 1 浆料配比

Table 1 Compositions of ceramic slurry

Material	Al ₂ O ₃ powder	SiO ₂ powder	Kaolin	Bentonite	Pulvis talci	Deionized water
Mass fraction/%	56.250	7.500	5.250	2.250	3.750	25.00

表 2 泡沫陶瓷的体积分数

Table 2 Volume fraction of ceramic foam

Pore size of organic foam/mm	1.9–5.3	1.7–3.8	1.9–5.3 compressed	1.7–3.8 compressed
Volume fraction/%	11.44	13.20	15.47	19.35

通过化学气相沉积在制备的泡沫陶瓷表面形成厚度约为 40 μm 的金属 Ni 涂层^[12-13]。采用真空模铸造技术, 将 45# 钢液浸渗到陶瓷骨架中。浇注工艺如图 1 所示, 浇注温度为 1550 °C, 浇注后停留 1 h 取出。

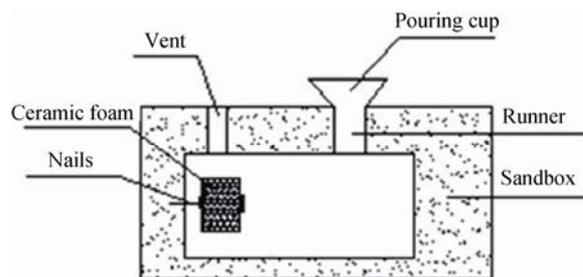


图 1 氧化铝/钢复合材料的制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic of process for Al₂O₃/steel composite

1.2 样品表征

利用排水法测量复合材料的体积密度。用三点弯曲法测定复合材料的抗弯强度。利用 MLS-225 型湿砂橡胶轮式磨损试验机进行磨粒磨损试验。砂浆配比为: 自来水(1 kg)+石英砂(1.5 kg), 其中, 石英砂的粒度为 0.25~0.42 mm。橡胶轮直径 $\phi 178 \text{ mm}$, 转速 240 r/min, 硬度为 HS 65。磨损试样尺寸为 57.0 mm×25.5 mm×6.0 mm。所选载荷为 70 N, 磨程 559 m。采用感量为 0.1 mg 的电子天平称量, 以体积磨损量(损失的质量/密度)评价材料的抗磨性能。

利用 D/max2200Pc 型 X 射线衍射分析仪分析复合材料的相组成。用 S-4800 型扫描电子显微镜及其附配的能谱分析仪等分析材料的微观组织、断口与磨损面形貌。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的组织与结构

图 2 为复合材料的宏观形貌照片。由图 2 可见, 陶瓷与钢结合紧密。



图 2 氧化铝/钢复合材料形貌照片

Fig. 2 Photograph of Al₂O₃/steel composite

图 3 为微观组织形貌扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 3 可见, 氧化铝陶瓷骨架与钢基体紧密结合在一起, 在泡沫陶瓷的孔筋与三角微孔位置上也观察到浸入的钢, 这说明镍涂层明显改善了陶瓷与钢之间的润湿性。

图 4 为陶瓷-金属界面处的形貌 SEM 照片与能

谱(EDS)。由图 4 可见, 浸渗前陶瓷表面的镍涂层已完全消失。在浸渗初始阶段, 镍涂层诱导钢液浸渗到陶瓷表面, 但在浸渗完成后的高温液态停留阶段, 镍元素很快融入钢液中, 并实现了完全扩散。

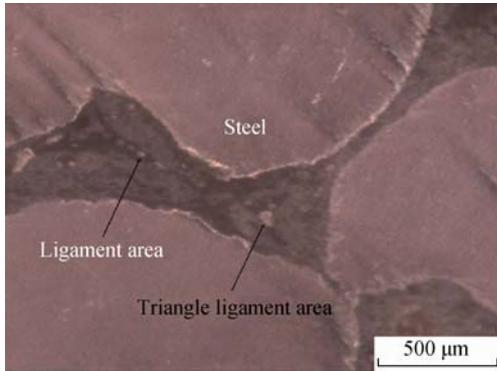
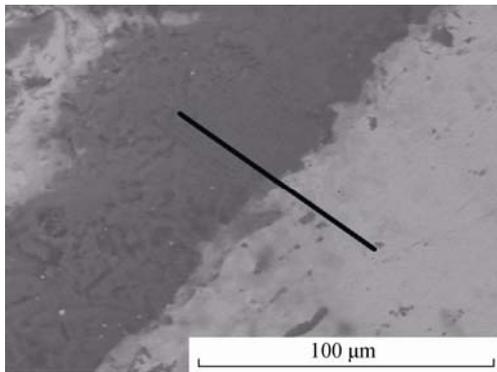
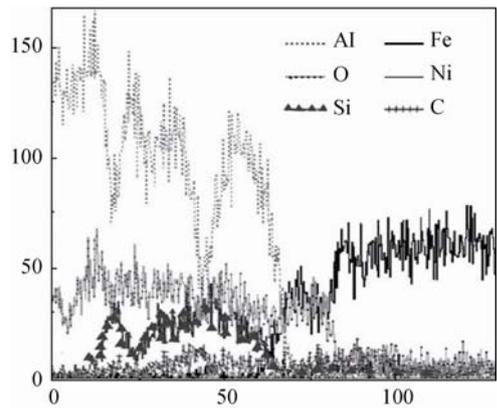


图 3 氧化铝/钢复合材料结构 SEM 照片
Fig. 3 SEM photograph of Al₂O₃/steel composite



(a) Morphology



(b) Distribution of elements by line scanning

图 4 氧化铝/钢复合材料界面处形貌与成分分析

Fig. 4 Morphology and EDS spectra at interface in Al₂O₃/steel composite

图 5 为复合材料的 X 射线衍射(XRD)谱。由图 5 可知, 复合材料的组成相为 Fe、Al₂O₃ 及莫来石, 未检测到单相 Ni 的存在, 这也证实了上述分析。

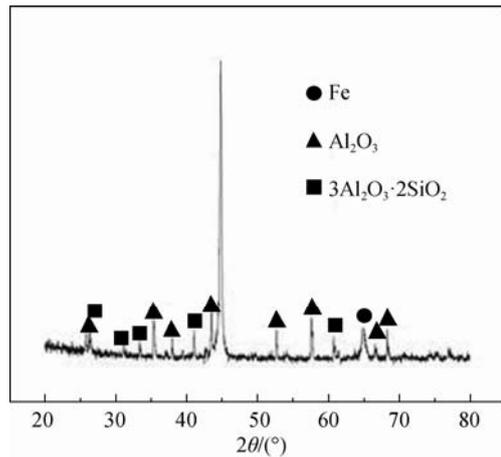


图 5 氧化铝/钢复合材料复合材料的 XRD 谱
Fig. 5 XRD pattern of Al₂O₃/steel composite

2.2 复合材料的抗弯强度

图 6 为氧化铝/钢复合材料的抗弯强度。由图 6 可见, 复合材料的抗弯强度随陶瓷体积分数的增加而降低。目前, 对三维网络陶瓷-金属复合材料相关研究结果不一致, 这一差异与界面结合状况有关。镍涂层虽然改善了润湿性, 但界面未发生反应, 属弱界面。该类界面不能有效传递应力, 可视为复合材料中的缺陷。随陶瓷相体积分数升高, 缺陷增加, 强度降低。

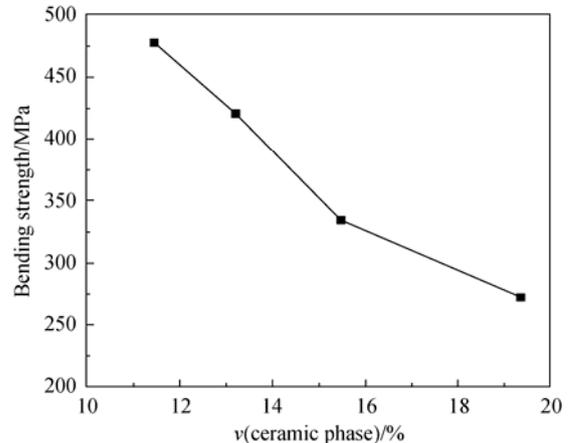
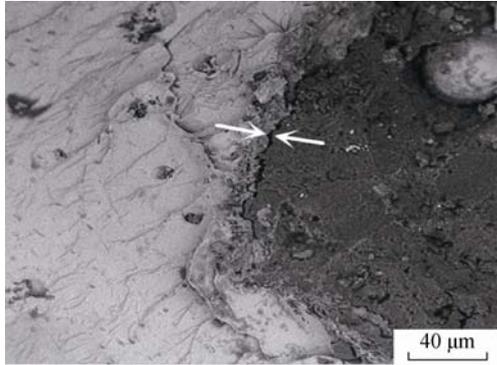


图 6 氧化铝/钢复合材料的抗弯强度与陶瓷相体积分数关系曲线

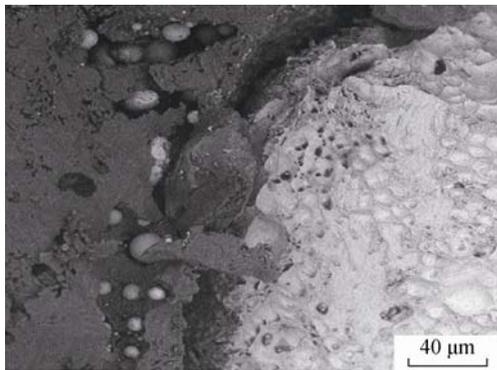
Fig. 6 Relationship between flexural strength and volume fraction (v) of ceramic phase in Al₂O₃/steel composite

图 7 为氧化铝/钢复合材料的弯曲断口形貌 SEM 照片和 EDS 谱。由图 7a 可见, 钢呈现出明显的塑性断裂特征, 陶瓷为解理断裂, 陶瓷与钢界面出现明显的裂纹。在断裂的陶瓷区域中, 存在许多球形颗粒(图 7b)。能谱分析结果(图 7c)表明, 其中, 主要元素为 Fe、Ni、C 和 Si。陶瓷表面的镍涂层使钢液浸渗到陶瓷骨架孔隙中, 但涂层很快融入钢液。

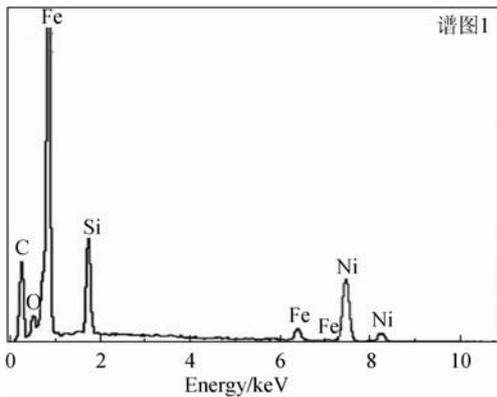
在部分尺寸较小的陶瓷骨架孔隙中的钢液凝固过程中收缩得不到补充时，虽溶有镍，但与陶瓷润湿性差而团聚为球状。相比大尺寸的钢区域，该区域镍含量相对较高而被检测到。这些区域的钢与陶瓷相间结合不紧密，导致强度降低。



(a) Crack at interface



(b) Spherical particle in fracture area



(c) EDS spectra of spherical particle

图 7 氧化铝/钢复合材料断口形貌 SEM 照片
Fig. 7 Fracture morphology of Al₂O₃/steel composite

制备三维网络氧化铝/钢复合材料时，采用镍涂层改善润湿性存在 2 方面问题。其一是润湿为非反应性润湿，界面结合弱，未实现复合强化的设计；其二是由于未形成反应层，镍涂层完全融入钢液后，重新产生了不润湿的问题，造成复合材料中孔洞缺

陷的形成。从材料强度方面分析，应采用能形成反应润湿的涂层来解决润湿性问题。

2.3 复合材料的磨粒磨损性能

图 8 为氧化铝/钢复合材料的体积磨损量与陶瓷相体积分数关系曲线。由图 8 可见，随陶瓷相体积分数的增加，复合材料的体积磨损量降低。

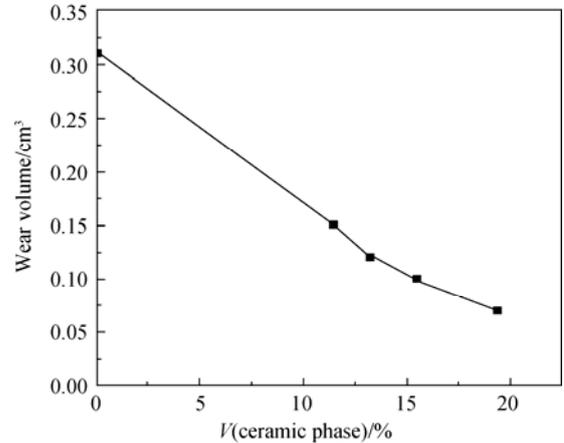


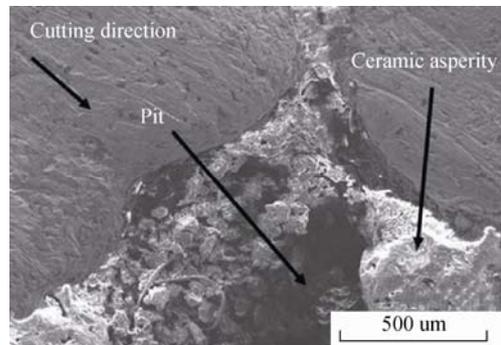
图 8 氧化铝/钢复合材料的体积磨损量与陶瓷相体积分数关系曲线

Fig. 8 Relationship between wear volume and volume fraction of ceramic phase in Al₂O₃/steel composite

图 9 为复合材料磨粒磨损的磨损面形貌 SEM 照



(a) Macro morphology



(b) Micro morphology

图 9 氧化铝/钢复合材料磨损面 SEM 照片
Fig. 9 SEM photographs of worn surface in Al₂O₃/steel composite

片。由图 9a 可见，材料中有明显的切削磨损特征。由图 9b 可见，陶瓷颗粒凸起于磨损表面，且有剥落坑存在。在磨粒作用下，较软的钢受到切削作用而磨损，陶瓷相硬度高，抗切削能力强，因而凸起于表面，对材料起保护作用，陶瓷相体积分数越高，材料磨损量越小。随磨损过程不断进行，凸起的陶瓷相反复受到载荷的作用，发生断裂而脱落。

随陶瓷体积分数的增加，复合材料的抗弯强度与磨粒磨损性能呈现出不同的变化趋势，前者被削弱而后者得到强化。再次证明材料的磨损性能具有不同于常规力学性能的特点，与磨损系统和工况条件相关。从材料受力条件分析，磨粒磨损过程中的载荷作用范围具有局域性，即使弱界面条件下，三维网络的陶瓷骨架足以承载，发挥了其高硬度、抗切削能力，使复合材料的抗磨性能得到强化。

3 结论

1) 在泡沫陶瓷表面化学气相沉积金属镍涂层，可使钢液有效浸渗陶瓷骨架，成功制备出界面结合良好的三维网络氧化铝/钢复合材料。

2) 金属镍涂层在钢液浸渗完成后，完全溶入钢液并扩散完全，复合材料中陶瓷/钢界面为非反应型弱界面，浸入微小区域的钢液在凝固过程中，可团聚为球状并与陶瓷界面脱离，形成复合材料中的缺陷。

3) 断裂过程中，钢呈现出明显的塑性断裂特征，陶瓷为脆性断裂，裂纹沿界面扩展，复合材料的抗弯强度随陶瓷相体积分数的增加而降低。

4) 磨粒磨损条件下，复合材料的磨损机制以钢被切削、陶瓷断裂-脱落为特征，随陶瓷相体积分数的增加，复合材料的体积磨损量降低。

参考文献:

[1] WINZER J, WEILER L, POUQUET J, et al. Wear behaviour of interpenetrating alumina-copper composites [J]. *Wear*. 2011, 271:

2845–2851.
 [2] RAMESH R, PRASANTH A S, RAGAVAN M, et al. SiC/aluminium co-continuous composite synthesized by reactive metal penetration [J]. *Appl Mech Mater*, 2014, 592–594: 847–853.
 [3] LIU Q, YE F, GAO Y, et al. Fabrication of a new SiC/2024Al co-continuous composite with lamellar microstructure and high mechanical properties [J]. *Alloy Compd*, 2014, 585: 146–153.
 [4] 边涛, 潘颐, 崔岩, 等. 金属基复合材料的自发浸渗制备工艺[J]. *材料导报*, 2002, 16(1): 21–24.
 BIAN Tao, PAN Yi, CUI Yan, et al. *Mater Rev (in Chinese)*, 2002, 16(1): 21–24.
 [5] LEMSTER K, DELPORTE M, GRAULE T, et al. Activation of alumina foams for fabricating MMCs by pressureless infiltration [J]. *Ceram Int*, 2007, 33(7): 1179–1185.
 [6] 杨少锋, 陈维平, 韩孟岩, 等. 无压浸渗制备含镍陶瓷/铁基合金复合材料微观组织及浸渗机理[J]. *功能材料*, 2011, 42(3): 486–489.
 YANG Shaofeng, CHEN Weiping, HAN Mengyan, et al. *J Funct Mater (in Chinese)*, 2011, 42(3): 486–489.
 [7] SANG K, WEILER L, AULBACH E. Wetting and pressureless infiltration in the CuTi/Al₂O₃ system under poor vacuum [J]. *Ceram Int*, 2010, 36: 719–726.
 [8] 王守仁, 耿浩然, 王英姿, 等. 三维网络结构增强金属基复合材料的抗压强度模型[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(5): 7–11.
 WANG Shouren, GENG Haoran, WANG Yingzi, et al. *Acta Mater Compos Sin (in Chinese)*, 2006, 23(5): 7–11.
 [9] CHANG H, HIGGINSON R, BINNER J. Microstructure and property characterisation of 3–3 Al(Mg)/Al₂O₃ interpenetrating composites produced by a pressureless infiltration technique [J]. *J Mater Sci*, 2010, 45: 662–668.
 [10] 冯胜山, 王泽建, 刘庆丰, 等. 三维连续网络结构陶瓷/金属复合材料的研究进展[J]. *材料开发与应用*, 2009, 24(1): 60–68.
 FENG Shengshan, WANG Zejian, LIU Qingfeng, et al. *Developm Appl Mater(in Chinese)*, 2009, 24(1): 60–68.
 [11] CHANG H, BINNER J, HIGGINSON R, et al. High strain rate characteristics of 3–3 metal-ceramic interpenetrating composites [J]. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528: 2239–2245.
 [12] 桑可正, 史文鹏, 韩璐, 等. 一种在陶瓷表面制备钛金属涂层的方法[P]. CN Patent, ZL201310182744.5. 2013–09–11.
 SANG Kezheng, SHI Wenpeng, HAN Lu, et al. A method for the preparation of titanium coating on ceramic surface (in Chinese). CN Patent, ZL201310182744.5. 2013–09–11.
 [13] 刘娟娟, 桑可正, 韩璐, 等. Al₂O₃陶瓷表面化学气相沉积 Ni 涂层及其与 Cu 润湿性的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(7): 836–840.
 LIU Juanjuan, SANG Kezheng, HAN Lu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(7): 836–840.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



桑可正 教授，中国机械工程学会工程陶瓷专业委员会理事。早期从事材料摩擦磨损及耐磨材料的研究。现主要从事先进陶瓷及其复合材料的研究，主持完

成了陕西省自然科学基金等多项科研项目。获 3 项发明专利和 1 项实用新型专利，在外文期刊、国内核心刊物上发表论文 40 余篇，被 SCI 收录论文 6 篇，EI 收录 20 篇。