

文章编号: 1005-0523(2021)03-0082-07

FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷坯体凝胶注模研究

赵明娟^{1,2}, 薛林威^{1,2}, 赵火平^{1,2}, 赵龙志^{1,2}, 余梦³, 李劲³

(1. 华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013; 2. 华东交通大学载运工具先进材料与激光增材制造重点实验室, 江西 南昌 330013; 3. 南昌铁路局通达工贸有限责任公司, 江西 南昌 330002)

摘要: 金属陶瓷兼有金属和陶瓷的特点, 具有强度高、韧性好等优点, 是材料领域的研究热点之一。以 FeCoCrNiAl 系高熵合金粉末和 Al₂O₃ 陶瓷粉末为原材料, 以无毒的水溶性环氧树脂为黏结剂, 设计采用凝胶注模工艺的正交试验方案, 制备 FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷, 探讨环氧树脂添加量、粉体固含量、分散剂添加量和粉体组分对 FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷坯体的收缩率、致密度及抗弯强度的影响。结果表明各因素对坯体整体性能影响依次为粉体固含量>分散剂>粉体组分>环氧树脂添加量, 其中粉体固含量对坯体性能影响最大, 随着固含量的增大, 坯体收缩率逐渐下降, 抗弯强度逐渐增大, 致密度先增加后降低。凝胶注模法制备的 FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷成分均匀, 断口呈现典型的脆性断裂特征。

关键词: 凝胶注模; 金属陶瓷; 环氧树脂体系; 正交试验

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A

本文引用格式: 赵明娟, 薛林威, 赵火平, 等. FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷坯体凝胶注模研究[J]. 华东交通大学学报, 2021, 38(3): 82-88.

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.20210705.001

Gel Injection Molding of FeCoCrNiAl/Al₂O₃ Cermet Body

Zhao Mingjuan^{1,2}, Xue Linwei^{1,2}, Zhao Huoping^{1,2}, Zhao Longzhi^{1,2}, Yu Meng³, Li Jin³

(1. School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 2. Key Laboratory of Advanced Materials for Vehicles & Laser Additive Manufacturing, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China; 3. Tongda Industry and Trade Co., Ltd., Nanchang Railway Administration, Nanchang 330002, China)

Abstract: Cermet has the characteristics of metal and ceramics, and the advantages of high strength and good toughness. It is one of the research hotspots in the field of materials. In this paper, FeCoCrNiAl high-entropy alloy powder and Al₂O₃ ceramic powder are used as raw materials, and non-toxic water-soluble epoxy resin is used as a binder. An orthogonal test scheme is designed using gel injection molding process to prepare FeCoCrNiAl/Al₂O₃ cermet. The effects of epoxy resin addition, powder solid content, dispersant addition and powder composition on the shrinkage, density and flexural strength of FeCoCrNiAl/Al₂O₃ cermet body are discussed. The results show that the order of the effects of various factors on the overall performance of the body are powder solid content> dispersant> powder component> epoxy resin addition. Among them, the powder solid content has the greatest effect on the performance of the body, and with its increase, the shrinkage rate of the green body gradually decreases, the bending strength gradually increases, and the density first increases and then decreases. The FeCoCrNiAl/Al₂O₃ cermet prepared by the gel injection molding method has a uniform composition, and the fracture exhibits typical brittle fracture characteristics.

Key words: gel injection mold; cermet; epoxy resin system; orthogonal test

收稿日期: 2021-04-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51805170, 51761012, 51965022); 江西省科技厅科技项目(20192BAB206028, 20202BABL204046)

作者简介: 赵明娟(1976—), 女, 副教授, 硕士, 硕士生导师, 研究方向为复合材料可靠性。E-mail: zhaomingjuan100@163.com。

通信作者: 赵火平(1983—), 男, 副教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为高性能金属陶瓷成型。E-mail: zhaohphust@126.com。

Citation format: ZHAO M J, XUE L W, ZHAO H P, et al. Gel Injection Molding of FeCoCrNiAl/Al₂O₃ Cermet Body[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(3): 82–88.

金属陶瓷是由金属与陶瓷相组成的一种新型复合材料,具有高温红硬性、抗腐蚀性、抗氧化性等优异特性^[1-2],广泛应用在载运工具装备中,如用于飞行器热防护壁板、换热器、涡轮机部件等^[3]。在其材料选择上,陶瓷相方面近年来多采用 Al₂O₃ 基陶瓷,由于其生产价格低廉,各项性能优异,同时, Al₂O₃ 基陶瓷也是目前研究的热点之一^[4-7]。金属相方面,大多数研究都只选择一种金属相和陶瓷相结合制备金属陶瓷,比如选用 Mo^[8-9], Ti, Co, Ni 等元素,其制备出的金属陶瓷性能受到影响,导致金属陶瓷的高温性能得不到有效提升;因此选择高性能的金属合金相是开发先进金属陶瓷的关键。

近期研究发现,高熵合金由于独特的高熵效应,具有良好的高温稳定性、优异的耐腐蚀性等综合性能,有望成为高性能金属陶瓷金属相的理想材料。目前制备金属陶瓷的传统方法有粉末冶金法,自蔓延高温合成法,熔体浸渗法,液相烧结法,热等静压法等,这些方法都有一定的局限性^[10-11],如粉末形状受限制,复合材料致密度不足,颗粒分布不均等。凝胶注模成型工艺是一种新型的制备工艺^[12-13],具有成型时间短、可以净尺寸成形复杂形状部件,能使材料获得更好的均匀性和更高的致密度,有望弥补上述传统方法的不足^[14-15]。本文采用水溶性环氧树脂体系凝胶注模工艺制备金属陶瓷坯体,采用正交试验法^[16-17],系统地研究环氧树脂添加量、粉体固含量、分散剂添加量和粉体组分对坯体致密度、收缩率及抗弯强度的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

1) 粉体材料。金属陶瓷凝胶注模实验所采用的粉体材料为博华斯纳米科技(宁波)有限公司生产的 2 μm 高纯氧化铝粉末和清河县腾辉金属材料有限公司生产的 2 μm FeCoCrNiAl 高熵合金粉末。

2) 坯体黏结剂材料。本实验采用无毒的环氧树脂体系凝胶注模工艺制备金属陶瓷坯体,选用水溶性环氧树脂(陕西鹏顺复合材料有限公司),去离子水(实验室蒸馏过滤自产),聚丙烯酰胺(分析纯,广

州润宏化工有限公司)作为分散剂,正辛醇(分析纯,北京北达正元科技有限公司)作为消泡剂,3,3-二氨基二丙胺(分析纯,无锡钱广化工原料有限公司)作为固化剂。

1.2 实验方法

利用 FeCoCrNiAl 高熵合金和 Al₂O₃ 陶瓷粉末,采用无毒的环氧树脂体系凝胶注模工艺制备金属陶瓷坯体^[18],具体过程如下。

1) 预混液配制。将环氧树脂溶解在去离子水中,然后加入聚丙烯酰胺作为分散剂使其分解更加均匀,每次试验总溶液量固定为 50 mL。

2) 浆料配制。将按比例配好的高熵合金粉末与陶瓷粉末混合均匀,倒入预混液中,将预混液添加至反应釜中,并将反应釜球磨处理 2 h,球磨转速恒定为 200 r/min,制备出不同粉体固含量的金属陶瓷浆料,然后在浆料中加入 2.4%~8.0% (质量分数)的 3,3-二氨基二丙胺作为固化剂,并滴入微量正辛醇(1~2 mL)作为消泡剂去除气泡。

3) 生坯制备。将浆料倾注入硅胶模具(10 cm×1 cm×1 cm)中,放在 45 °C 的恒温干燥箱(北京恒诺利兴科技有限公司)内保温 30 min,使其被移动时表面无波纹变化,再取出放置于室温干燥箱中缓慢干燥 24 h 后脱模取出,然后将得到的坯体移置于 80 °C 的恒温干燥箱内干燥 24 h,即可制得 FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷生坯。

4) 脱脂烧结。将生坯置于真空度达到 10⁻² Pa,升温速率为 10 °C/min 的 ZT-40-20Y 型真空热压炉中加热至 400 °C,保温 1 h,进行脱脂烧结,然后再升温到 800 °C,保温 2 h,再以 6.7 °C/min 升温速率加热到 1 300~1 500 °C 并保温 2 h,最后制备出 FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷。将所有的烧结体自然冷却后即得到 FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷坯体。烧结曲线如图 1 所示。

环氧树脂体系凝胶注模工艺实验流程如图 2 所示。实验采用的有机单体为环氧树脂,将胺类化学试剂作为固化剂,其中,水溶性环氧树脂与胺类固化剂通过亲核加成反应聚合形成三维空间网络结构,其反应方程式如图 3 所示。一般水溶性环氧树脂的固化反应主要存在 3 个过程。首先,固化剂

表 2 正交试验方案与结果
Tab.2 Orthogonal test scheme and results

实验序号	分散剂	环氧树脂	Al ₂ O ₃ +HEA	固含量	致密度/%	收缩率/%	抗弯强度/ MPa
1	0.5	12	65+35	51	56.43	0.61	9.44
2	1.0	18	85+15	48	56.43	0.42	21.03
3	1.2	18	65+35	54	56.95	0.45	12.17
4	1.5	12	85+15	45	52.15	1.57	4.55
5	0.5	15	85+15	54	50.81	0.98	22.72
6	1.0	9	65+35	45	51.46	1.55	6.32
7	1.2	9	85+15	51	61.63	0.81	8.84
8	1.5	15	65+35	48	60.26	1.67	12.15
9	0.5	9	55+45	48	55.65	1.44	8.69
10	1.0	15	75+25	51	58.89	0.36	36.55
11	1.2	15	55+45	45	51.47	1.31	18.75
12	1.5	9	75+25	54	59.55	0.75	12.07
13	0.5	18	75+25	45	56.00	1.14	7.34
14	1.0	12	55+45	54	59.74	0.90	18.45
15	1.2	12	75+25	48	54.58	1.96	7.29
16	1.5	18	55+45	51	56.47	1.04	8.18

1) 收缩率。表 3 是收缩率正交试验极差表,从表 3 可知 4 个因素对金属陶瓷坯体收缩率的影响:粉体固含量>环氧树脂添加量>分散剂>粉体组分,粉体固含量对收缩率影响最大。固含量对坯体收缩率的影响如图 4 所示,从图 4 可以看出,随着粉体固含量的增大,坯体收缩率逐渐下降。在粉体固含量为 45%时,浆料中的混合粉末体积含量相对较少,水和分散剂等有机溶液较多,颗粒间距较大。经过干燥凝固过程后,水及有机物部分蒸发气化,使得颗粒间空缺,导致坯体收缩,此时收缩率呈最大状态。当固相含量继续增加时,溶液中粉体含量增大,颗粒增多,根据 Woodcock^[19]方程可知,随着固相含量的增加,颗粒间距变小,在凝固过程中收缩率下降。

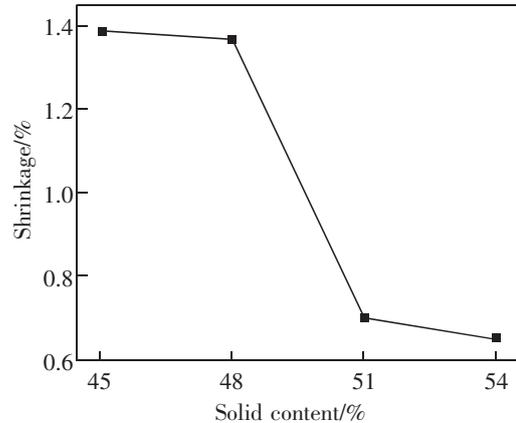


图 4 固含量对坯体收缩率的影响
Fig.4 Effect of solid content on the shrinkage rate of green body

表 3 收缩率正交试验极差表
Tab.3 Orthogonal test range of shrinkage rate

实验序号	K1	K2	K3	K4	k1	k2	k3	k4	R	优化方案
1	4.17	3.23	4.53	5.03	1.04	0.81	1.13	1.26	0.45	A2
2	4.55	5.04	4.32	3.05	1.14	1.26	1.08	0.76	0.49	B4
3	4.69	4.28	4.21	3.78	1.17	1.07	1.05	0.95	0.22	C4
4	5.57	5.49	2.82	2.60	1.39	1.37	0.70	0.65	0.74	D4

2) 致密度。表 4 为致密度正交试验极差表,从表中可知 4 个因素对金属陶瓷坯体致密度影响程度依次为:粉体固含量>分散剂>粉体组分>环氧树脂添加量,其中对金属陶瓷坯体致密度影响最大的是

粉体固含量。固含量对坯体致密度的影响如图5所示,从中可以看到,在本次实验条件下,坯体致密度呈现出随着粉体固含量的变化先增加后降低的变化趋势,在51%粉体固含量时坯体的致密度达到最大。通常,随着粉体固含量的增加,材料致密度近似线性增大,但是材料致密度不仅受到浆料粉体固含量的影响,还受到浆料中气泡率的影响,继续增大固相含量,浆料的流动性下降,其中的气体不易排出,气泡率增加,可以诱发材料致密度下降。随着固相含量的增加,圆形的大颗粒高熵合金粉末变少,

粉末颗粒总数达到一个饱和状态,在51%粉体固含量时变得多使得颗粒间距变小,颗粒紧密堆积,此时容易发生聚沉,使浆料黏度增大,不利于注模成型。同时,浆料黏度过大,陶瓷浆料内气泡不易排除,增大了坯体内的气孔率,从而使陶瓷的致密度下降。根据致密度分析,得出优化方案1为:分散剂添加量为1%,环氧树脂添加量为18%,粉体固含量为54%,粉体添加量为85%+15%(分别为189.7g氧化铝粉末,33.8g高熵合金粉末)。

表4 致密度正交试验极差表
Tab.4 Density orthogonal test range

实验序号	K1	K2	K3	K4	k1	k2	k3	k4	R	优化方案
1	218.11	226.25	224.63	228.43	54.53	56.56	56.16	57.11	2.58	A4
2	228.29	222.90	221.43	225.85	57.07	55.72	55.36	56.46	1.69	B1
3	223.33	224.90	229.02	221.02	55.83	56.22	57.26	55.26	2.00	C3
4	211.08	227.44	233.42	227.05	52.77	56.86	58.35	56.76	5.59	D3

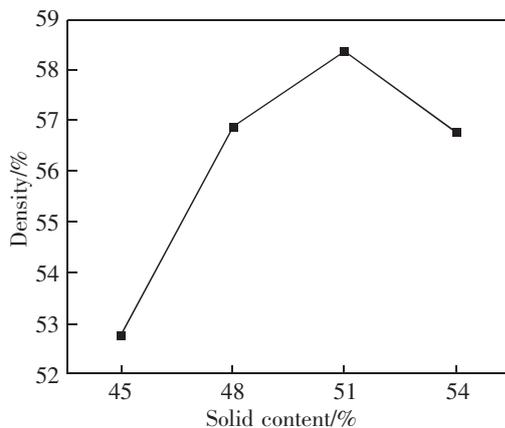


图5 固含量对坯体致密度的影响

Fig.5 Effect of solid content on of green body density

3) 抗弯强度。由表5极差表结果可知,4个因素中对坯体抗弯强度的影响依次为:粉体固含量>

分散剂>环氧树脂添加量>粉体组分,粉体固含量对抗弯强度影响最大。固含量对坯体抗弯强度的影响如图6,随着固含量的增大,坯体抗弯强度呈现逐渐增大的趋势。这是由于整体浆料中有机单体的含量不变,随着固相体积分数提高,颗粒总表面积增加,有机物在颗粒表面的吸附量增加,颗粒与黏结剂的界面结合加强,坯体的弯曲强度增强。FeCoCrNiAl合金在高温条件下可渗透到固相颗粒之间产生毛细管力,有助于材料的致密化。同时,FeCoCrNiAl合金在晶界处可增强晶界强度,促进断裂机制从沿晶断裂向穿晶断裂转变,从而提高材料的力学性能。针对抗弯强度指标分析得出优化方案2:分散剂添加量为1.5%,环氧树脂添加量为9%,粉体固含量为51%,粉体添加量为75%+25%(分别为156.1g氧化铝粉末,55.5g高熵合金粉末)。

表5 抗弯强度正交试验极差表
Tab.5 Orthogonal test range of bending strength

实验序号	K1	K2	K3	K4	k1	k2	k3	k4	R	优化方案
1	47.19	50.03	76.06	32.81	11.8	12.50	19.00	8.20	11.80	A1
2	49.68	48.21	77.85	37.80	12.42	12.05	19.46	9.45	10.01	B4
3	50.12	48.02	72.51	34.86	12.53	12.00	18.15	8.64	6.13	C2
4	49.37	47.63	78.59	28.34	12.34	11.90	19.65	7.10	12.55	D1

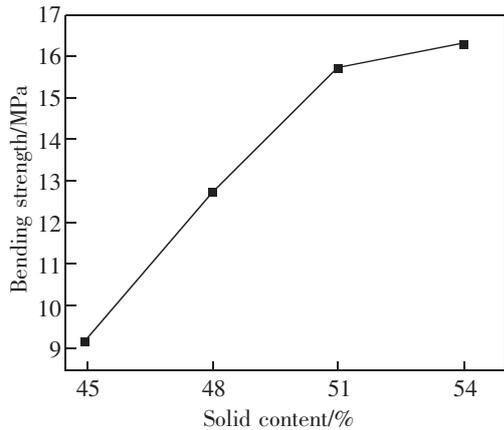


图 6 固含量对坯体抗弯强度的影响

Fig.6 Effect of solid content on of green body flexural strength

2.2 优化方案下的坯体研究

根据上述实验得到的优化方案制备得到 Fe-CoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷生坯,再将其按照最优烧结方案即烧结温度 1 500 ℃,保温时间 90 min 进行脱脂烧结得到烧结体。图 7 为优化方案下烧结脱脂得到的烧结体形貌图。同时测量所得烧结体的致密度、抗弯强度及收缩率,如表 6 所示。从图 7 可以看到 2 组优化方案下的生坯经过高温烧结后坯体形貌呈现乳白色,这可能是脱脂过程中原添加的有机助剂(环氧树脂、3,3-二氨基二丙胺等)蒸发所致。此外,在优化方案 2 情况下的坯体两端有轻微变形、翘起,这可能是在加热过程中坯体受热不均,且高温下坯体内部应力变化导致坯体首尾端变形。而优化方案 1 烧结体并未出现翘起、变形。值得一提的是,2 组坯体外观均平整致密,尚未发现宏观形貌表面出现裂纹和起泡等特征。从表 6 可以得出在优化方案 1 时,FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷烧结体获得了较之前更稳定的收缩率及更优异的力学性能,此时坯体收缩率为 1.72%,致密度为 74.66%,抗弯强度 103.68 MPa。

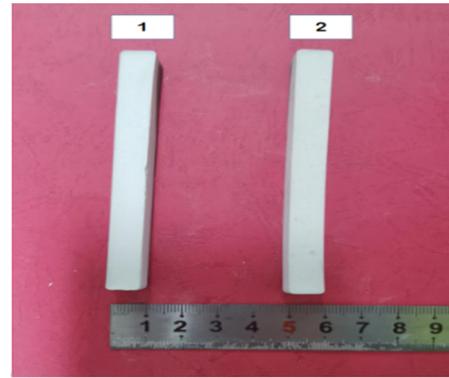


图 7 优化方案下制备得到的烧结体形貌

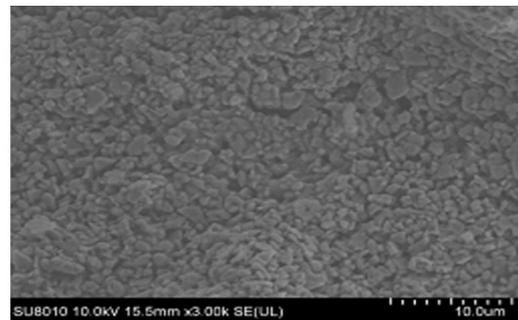
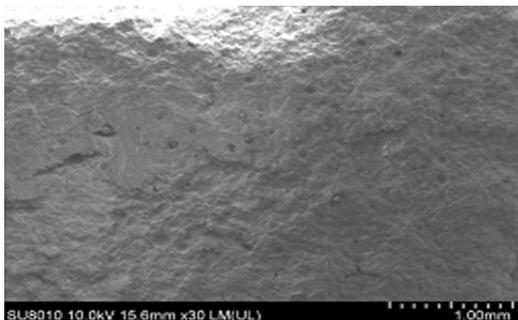
Fig.7 The shape of sintering prepared under the optimized scheme

表 6 优化方案下制备得到的烧结体性能

Tab.6 Properties of sintered body prepared under the optimized scheme

优化方案	收缩率/%	致密度/%	抗弯强度/MPa
1	1.72	74.66	103.68
2	1.68	72.24	75.37

图 8 为烧结体的断口截面,坯体断口截面相对平整,颗粒大小分布相对均匀一致,在高温烧结过程中陶瓷粉末与高熵合金粉末结合比较紧密,原子间晶粒正常生长。烧结体中各元素分布均匀(图 9),表明该工艺下各成分体系混合均匀,烧结体成分均匀,且在烧结过程中没有出现明显的晶体长大,烧结工艺合理。金属陶瓷的断口为明显的脆性断裂特征,这和金属陶瓷材料的组成有关。由高熵合金和氧化铝构成的金属陶瓷中,FeCoCrNiAl 高熵合金本身塑性较差,同时由于烧结过程中材料的扩散不充分,导致烧结体致密度不高(74.66%)。材料各组元间结合强度较低,使得烧结体容易产生脆性断裂。



(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(a) 低倍

(b) 高倍

图 8 烧结体的断口截面

Fig.8 Fracture section of the sintered body

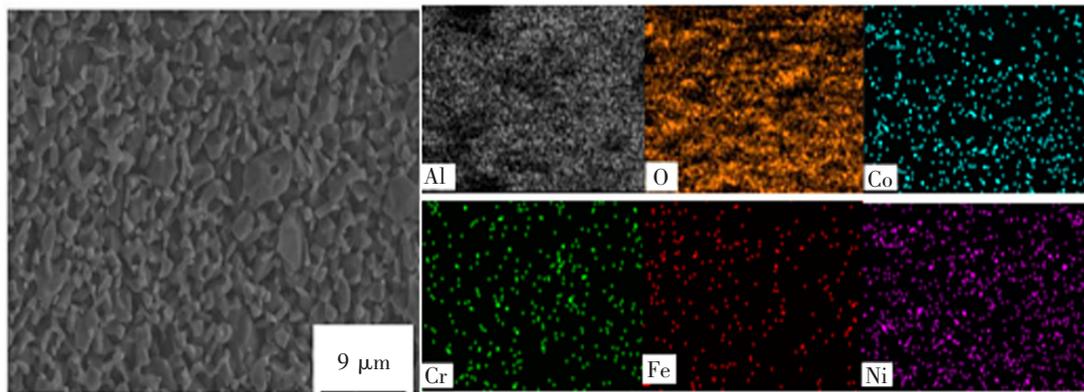


图9 烧结体中元素分布

Fig.9 Element distribution in sintering body

3 结论

1) 采用四因素四水平正交试验,研究表明各因素对坯体致密度影响的主次顺序为:粉体固含量>分散剂>粉体组分>环氧树脂添加量,其中粉体固含量对坯体性能的影响最大。

2) 随着固含量的增大,坯体收缩率逐渐下降,抗弯强度逐渐增大,致密度先增加后降低。

3) 凝胶注模法制备的 FeCoCrNiAl/Al₂O₃ 金属陶瓷成分均匀,断口呈现典型的脆性断裂特征。

参考文献:

- [1] 闫鑫博,严红燕,李慧,等. 金属基陶瓷复合材料制备方法的研究进展[J]. 热加工工艺,2019,48(18):9-11.
- [2] 徐翔宇,郑勇,吴昊,等. 无磁金属陶瓷的研究进展[J]. 材料导报,2020,34(9):9064-9068.
- [3] 张金诚,王皓,徐鹏宇,等. ZnO·2.56 Al₂O₃ 透明陶瓷凝胶注模成型与烧结制备[J]. 无机材料学报,2019,34(10):1072-1076.
- [4] 刘咸超,郭容. Al₂O₃ 基复合金属陶瓷模具材料的组织结构与力学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2019,24(1):58-62.
- [5] 卢红宪,蒋明学. Al₂O₃ 基金属陶瓷的研究现状及发展趋势[J]. 中国陶瓷工业,2007(4):30-33.
- [6] 尚晓娴,杜蛟,张伟. Al₂O₃ 陶瓷凝胶注模成型过程建模[J]. 中国陶瓷,2015,51(7):28-31.
- [7] 刘咸超,郭容. Al₂O₃ 基复合金属陶瓷模具材料的组织结构与力学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2019,24(1):58-62.
- [8] 刘永锋,刘开琪,张会军. Al₂O₃-Mo 金属陶瓷测温套管凝胶注模成型工艺[J]. 钢铁研究学报,2009,21(1):29-32.
- [9] 陶继闯,卢一平. Mo 含量对 Al_(0.1)CoCrCu_(0.5)FeNiMo_x 高熵合金的组织结构、力学性能及耐蚀性能的影响[J]. 材料导

报,2020,34(8):8096-8099.

- [10] 张志晓,杜贤武,邢伟宏,等. SiC 含量对机械合金化-热压制备 B4C-SiC 复合陶瓷的影响[J]. 无机材料学报,2014,29(7):695-700.
- [11] ZHAO H, YE C, FAN Z. A simple and effective method for gel casting of zirconia green bodies using phenolic resin as a binder[J]. Journal of the European Ceramic Society,2014,34(5):1457-1463.
- [12] LIU G, ATTALLAH M M, LORETTO M, et al. Gel casting of sialon ceramics based on water soluble epoxy resin[J]. Ceramics International,2015,41(9):11534-11538.
- [13] VANDEPERRE L J, DE WILDE A M, LUYTEN J. Gelatin gelcasting of ceramic components[J]. Journal of Materials Processing Technology,2003,135(2):312-316.
- [14] KOKABI M, BABALUO A A, BARATI A. Gelation process in low-toxic gelcasting systems[J]. Journal of the European Ceramic Society,2006,26(15):3083-3090.
- [15] BENGISU M, YILMAZ E. Gelcasting of alumina and zirconia using chitosan gels[J]. Ceramics International,2002,28(4):431-438.
- [16] LIU F, FAN Z, LIU X, et al. Aqueous gel casting of water-soluble calcia-based ceramic core for investment casting using epoxy resin as a binder[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology,2016,86(5/8):1235-1242.
- [17] 谢颖,张文光,尹雪乐,等. 基于正交试验方法的柔性神经电极优化设计[J]. 上海交通大学学报,2020,54(8):785-791.
- [18] CHEN D, GU H, HUANG A, et al. Enhancement of bonding network for silica sol bonded SiC castables by reactive micropowder[J]. Ceramics International,2017,43(12):8850-8857.
- [19] LADA P, MIAZGA A, ZAGORSKA M, et al. Characterization of alumina-molybdenum composites prepared by gel casting method[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2019,58(5/6):295-300.