



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102199033 A

(43) 申请公布日 2011.09.28

(21) 申请号 201110079163.X

B32B 15/04 (2006.01)

(22) 申请日 2011.03.25

(30) 优先权数据

1050289-6 2010.03.26 SE

61/317,858 2010.03.26 US

(71) 申请人 迪亚摩弗股份公司

地址 瑞典斯德哥尔摩

(72) 发明人 穆罕默德·拉德万

卡塔琳娜·弗洛德斯特伦

S·埃斯马艾尔扎德

(74) 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有

限公司 11012

代理人 崔华

(51) Int. Cl.

C04B 35/117 (2006.01)

C04B 35/645 (2006.01)

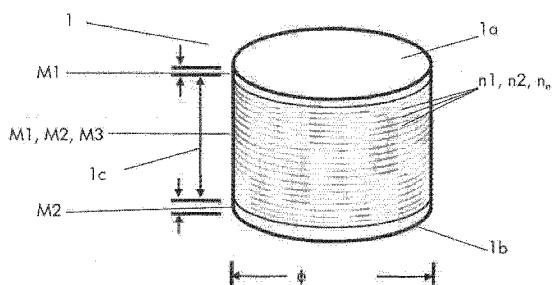
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

功能梯度材料形状及该形状的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及到一种功能梯度材料形状(1)，其中第一材料(M1)与第二材料(M2)通过烧结熔合，还涉及一种制造所述功能梯度材料形状(1)的方法。所述的第一材料(M1)具有第一热膨胀系数(α_1)，所述第二材料具有与第一热膨胀系数(α_1)不同的第二热膨胀系数(α_2)。本发明特点在于，所述形状(1)进一步包括第三材料(M3)，所述第三材料(M3)适于与M1和M2一起形成混杂于第一材料和第二材料(M1, M2)之间的中间复合材料相。所述的第三材料(M3)的热膨胀系数(α_3)介于所述第一材料(M1)的第一热膨胀系数(α_1)与所述第二材料的第二热膨胀系数(α_2)之间。



1. 一种功能梯度材料形状 (1), 其中第一材料 (M1) 为一种金属或金属合金, 第二种材料 (M2) 为一种陶瓷材料、金属或金属合金, 所述第一材料 (M1) 通过烧结与所述第二材料 (M2) 熔合, 所述第一材料 (M1) 具有第一热膨胀系数 (α_1), 所述第二材料 (M2) 具有与所述第一热膨胀系数不同的第二热膨胀系数 (α_2), 其特征在于, 所述形状进一步包括第三材料 (M3), 所述第三材料 (M3) 适于形成混杂于所述第一材料和第二材料间的中间复合材料相, 所述第三材料 (M3) 是一种金属或陶瓷添加剂, 其具有的热膨胀系数 (α_3) 介于所述第一材料 (M1) 的第一热膨胀系数 (α_1) 与所述第二材料的第二热膨胀系数 (α_2) 之间。

2. 根据权利要求 1 所述的功能梯度材料形状 (1), 其特征在于, 所述第一、第二和第三材料 (M1, M2, M3) 在大致相同的烧结温度下烧结, 或者所述第一、第二和第三材料 (M1, M2, M3) 在大致相同的烧结单元装置中烧结。

3. 根据权利要求 2 所述的功能梯度材料形状 (1), 其特征在于, 所述材料 (M1, M2, M3) 中至少一种材料的晶粒尺寸小于标准粉体的微米级, 以至于影响到材料的烧结温度。

4. 根据权利要求 3 所述的功能梯度材料形状 (1), 其特征在于, 在所述材料 (M1, M2, M3) 中至少一种材料采用纳米级粉体。

5. 根据上述任一权利要求所述的功能梯度材料形状 (1), 其特征在于, 所述第一材料 (M1) 为不锈钢、镍、镍合金或铜合金, 所述第二材料 (M2) 是一种陶瓷材料。

6. 根据上述任一权利要求所述的功能梯度材料形状 (1), 其特征在于, 所述第一材料 (M1) 为不锈钢 SUS316/316L、SUS304/304L、SUS310/310S、SUS405、SUS420、双相不锈钢 2205、镍、镍合金或铜合金, 所述第二材料 (M2) 为氧化铝。

7. 根据上述任一权利要求所述的功能梯度材料形状 (1), 其特征在于, 所述第三材料 (M3) 是一种金属或陶瓷添加剂, 选自以下材料: 钇稳定化的氧化锆、 $ZrO_2(3Y)$ 、铬、铂或钛。

8. 根据权利要求 1-7 中所述的功能梯度材料形状 (1) 的制造方法, 所述制造方法为等离子放电烧结法 (SPS)。

9. 一种 FGM 形状 (1) 的制造方法, 该 FGM 形状 (1) 的一个表面 (1a) 包含最多达 100% 的第一材料 (M1), 其第二表面 (1b) 包含最多达 100% 的第二材料 (M2), 所述第一材料 (M1) 为一种金属或金属合金, 所述第二材料 (M2) 为一种陶瓷材料、金属或金属合金; 所述方法包含以下步骤: (i) 选择具有第一热膨胀系数 (α_1) 和第二热膨胀系数 (α_2) 的第一材料 (M1) 和第二材料 (M2), 其中所述第一热膨胀系数 (α_1) 和第二热膨胀系数 (α_2) 彼此不同, (ii) 加入定量的第三材料 (M3), 所述第三材料 (M3) 为一种金属或陶瓷添加剂, 或为一种陶瓷增韧添加剂, 具有中间热膨胀系数 (α_3), 从而使所述第三材料 (M3) 混杂于所述第一材料与第二材料 (M1, M2) 中, 并形成包含权利要求 1-8 所述的本发明的功能梯度材料的中间区域, (iii) 在所述第一表面 (1a) 与第二表面 (1b) 之间加入至少一层形成中间梯度复合区域 (1c), 和 (iv) 采用等离子放电烧结法 (SPS) 烧结整个形状 (1)。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述中间梯度复合区域 (1c) 具有多个夹层, 主要由所述第一、第二和第三材料 (M1, M2, M3) 的不同混合物组成。

11. 根据权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 将所述第一、第二和第三材料 (M1, M2, M3) 连续加入到模具中, 在其中烧结所述材料, 从而在整个 FGM 形状中形成至少一个组成呈平滑或阶段性地渐变的夹层, 所述 FGM 形状由所述第一、第二和第三材料 (M1, M2, M3) 的不同混合物组成。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法, 其特征在于, 所述的至少一个夹层内的组成根据下面公式得到, 其中每个夹层中所述第一材料的局部体积分数 (V_i) 如下进行计算:

$$V_i = \left[1 - \left(\frac{i}{n-1} \right)^P \right] \quad (2)$$

其中, i 为夹层的序号, n 为夹层的总数, P 为材料浓度指数。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于, 相对于所述第二材料 (M2) 的体积分数以一定比例将所述第三材料 (M3) 加入到至少一个所述复合夹层中。

14. 根据权利要求 9-13 所述的方法, 其特征在于, 所述烧结在以下条件下通过等离子放电烧结法进行: 温度为 1000-2000 °C, 优选是 1100 °C; 压力为 50-100 MPa, 优选是 75 MPa; 持续时间为约 10-40 分钟, 优选是约 20-30 分钟。

15. 根据上述任一权利要求所述方法, 其特征在于, 所述至少一个复合夹层由以下材料组成: 第一材料 (M1), 为金属或金属合金, 选自不锈钢 SUS316/316L、SUS304/304L、SUS310/310S、SUS405、SUS420、双相不锈钢 2205、镍、镍合金或铜合金中的一种; 第二材料 (M2), 为陶瓷, 选自氧化铝、二硅化钼、碳化钨中的一种; 以及第三材料, 为金属或陶瓷添加剂, 选自氧化锆 (3Y)、铬、铂或钛中的一种。

功能梯度材料形状及该形状的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制造无材料缺陷的不锈钢 / 氧化铝功能梯度材料形状的方法，尤其是采用等离子放电烧结技术 (SPS) 的方法。通过在不锈钢中稳定加入氧化铝陶瓷，可以提高热性质、耐磨性，并且向该合金引入电绝缘性。

背景技术

[0002] 功能梯度材料 (FGM) 是一种材料设计理念，提供了一种释放残余热应力并将两种完全不同材料的互不相容的性质结合起来的方法，如通过在纯耐火陶瓷层和纯金属层之间放置这两种材料的梯度复合夹层将耐火陶瓷的耐热性、耐磨性和抗氧化性与金属的高韧性、高强度和机械加工性结合在一起。

[0003] 通常，具有梯度区域的金属 / 陶瓷 FGM 体系由多个复合层构成，存在随着成分变化而渐变的微观结构。基体从金属逐渐替代为金属，并且微观结构特征的变化顺序为：(i) 纯金属、(ii) 金属富集区（陶瓷颗粒分散在金属基体中）、(iii) 交缠复合物（体积分数相当的金属与陶瓷相交错分布）、(iv) 陶瓷富集区（金属基体逐渐消失变为分散在陶瓷相中的离散相或颗粒，最终转变成(v) 纯陶瓷相）。这种沿所述 FGM 的组分 - 微观结构 - 性质的梯度是决定材料稳定性及性能的关键。

[0004] 在所述 FGM 中，随着基体从延展性金属相渐变成脆性陶瓷相，断裂性能也会从韧性断裂转变成脆性断裂。在对一种具有线性成分特征的 FGM 进行冷却时，由于热膨胀不匹配，常常导致热应力产生，所述热应力为平面内径向应力（平行于界面）与沿厚度方向的轴向应力（垂直于界面）。若 $\alpha_{\text{陶瓷}} < \alpha_{\text{金属}}$ （其中 α 指的是热膨胀系数）则所述平面内应力的状态在基底的金属中是拉伸的，在顶端的陶瓷复合物中是压缩的。相反地，金属区中的轴向应力是压缩的，而陶瓷侧中的轴向应力是拉伸的。金属富集区和交缠区中的材料基于塑性形变机制可以承受残余热应力。但是，陶瓷在拉伸作用下是脆弱的，因此，陶瓷富集区将成为至关重要的部分，当残余拉伸应力超出其弯区强度时，基体中将会形成微裂纹。

[0005] FGM 内残余热应力的大小由冷却过程中在微观结构水平（基体 - 颗粒之间）和宏观结构水平（相邻层间的界面）上产生的热应变的程度决定，如下面的基本方程式中所示：

$$\sigma = E \Delta \alpha \Delta T \quad (1)$$

[0007] 公式中， σ 为残余热应力 (MPa)， E 为杨氏模量 (MPa)， $\Delta \alpha$ 为热膨胀不匹配度 ($^{\circ}\text{C}$)， ΔT 为烧结温度与室温的差 ($^{\circ}\text{C}$)。

[0008] 根据公式 1，减小残余热应力 σ 的最好方法是，使热膨胀不匹配度 ($\Delta \alpha$) 和烧结温度最小化，同时，提高基体尤其是产生最大热应力的复合区域的机械韧性。

[0009] FGM 可通过不同的技术制备，如：传统的粉末冶金法、气相沉积法和烧结法。等离子放电烧结法 (SPS)，也被称为例如电磁辅助烧结工艺 (FAST)，是一种在大机械压力下进行非常快速加热的高强度烧结技术。这种工艺（下称 SPS）已经证实是非常适于制造功能梯度材料的。不希望受缚于理论，通常相信高速烧结提高了颗粒之间的粘结性和致密性，同

时限制了材料中发生不希望的反应的可能性。此方法的优点还包括：不需要在粉体中使用粘合剂，以及控制了压实过程中材料的收缩。另外，与传统的压实工艺相比，能够快速改变温度和压力的特点使得更易于调控材料的微观结构和优化烧结条件。

[0010] 专利 US7393559B2 中公开了采用 FAST/SPS 方法制造一种 FGM 网状体的技术，在这种技术中包含的两种不同材料可以是一种金属或金属合金与一种陶瓷如氧化物、氮化物或碳化物，或另一种金属或金属合金的组合。

[0011] 316 型不锈钢材 (SUS316) 是一种奥氏体的铬镍钼不锈钢。SUS316L 是一种类似的合金，但具有另外的低碳含量。这些合金由于具有良好的高温强度和高耐腐蚀性能，因而都是很重要的工程合金。氧化铝陶瓷 (Al_2O_3) 拥有高硬度和优异的耐热、耐腐蚀性。因此，将 SUS316L 和 Al_2O_3 的结构组分或形状结合起来用于耐热及耐磨领域的技术引起了研究者极大的兴趣。

[0012] Al_2O_3 的热膨胀系数 ($\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} \approx 6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 远远低于 SUS316L 的热膨胀系数 ($\alpha_{\text{SUS316L}} \approx 18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。材料热膨胀系数间较大的差异会导致在从制造温度冷却的过程中在结合界面处产生复杂的残余热应力。根据例如专利 WO2007/144731A1 中的定义，本领域技术人员认为的热膨胀系数间的较大差异所指的范围为约 $7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C} - 10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。这些应力可导致各种材料失效，如陶瓷部分内的裂纹、金属中的塑性形变和界面处的分离。

[0013] M. Grujicic 等人对一种特定的不锈钢 / 氧化铝体系的功能梯度材料的制造进行了理论上的分析，见“Optimization of 316 Stainless Steel / Alumina Functionally Graded Materials for Reduction of Damage Induced by Thermal Residual Stresses (为了降低残余热应力引发的破坏对 316 型不锈钢 / 氧化铝功能梯度材料进行的优化)，Materials Science and Engineering A (材料科学与工程 A), 252, 1998, 117–132。

[0014] 虽然通过插入优化的梯度复合夹层能够大大降低 SUS316 富集层中的塑性形变和界面分离的生成，但是仍然无法避免 Al_2O_3 和 Al_2O_3 富集层内裂纹的出现。主要困难在于，理论的 FGM 样品中残余拉伸应力的计算值与致密 Al_2O_3 陶瓷的弯曲强度的范围 (250–275MPa) 非常接近。因此，仍然需要寻找一种无裂纹的不锈钢 / 氧化铝 FGM 的制造方法。

发明内容

[0015] 本发明的一个目的为创造一种功能梯度材料，如权利要求 1 所述，优选是一种无裂纹的功能梯度材料形状。本发明的进一步的目的是，创造一种制造无缺陷的功能梯度材料形状的方法。

[0016] 术语“形状”应被理解为具有任意类型的形状和形式的构成要素并且可以以 FGM 的概念进行制造，例如，圆柱形、球形、环状、多面体状或椎形的颗粒。也可以是其他类型的形状。

[0017] 在如权利要求 1 所述的功能梯度材料形状中，第一材料与第二材料通过烧结后熔合。所述的第一材料具有第一热膨胀系数，所述第二材料具有与第一热膨胀系数不同的第二热膨胀系数。本发明的特点在于，所述形状进一步包括第三材料，所述第三材料适于形成混杂于第一材料和第二材料间的中间复合材料相。所述的第三材料的热膨胀系数介于第一材料的第一热膨胀系数与第二材料的第二热膨胀系数之间。

[0018] 第一材料和第二材料之间的热膨胀不匹配度或差异是明显的，优选最大达到

$12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 通过在第一材料和第二材料之间混杂具有中间热膨胀系数的第三材料，大大降低了第一材料金属的塑性形变和界面分离的产生。第三材料的体积使得第二材料的单位体积减小，并且可提供内部限制，使得在冷却过程中的体积收缩的程度明显减小。所述第三材料还起到韧性团聚体的作用，可以增强第二材料和防止热诱导的微裂纹的形成。

[0020] 在一个优选的实施方案中，所述第一材料是一种金属或金属合金，所述第二材料优选是一种陶瓷材料，但也可以是一种金属或金属合金。在另一个优选的实施方案中，所述第三材料是一种金属或陶瓷添加剂。

[0021] 所述第三材料可以选自以下材料任何一种：氧化锆、铬、铂或钛。

[0022] 金属或金属合金材料具有功能梯度材料形状需要的高韧性、高强度和机械加工性，而陶瓷具有功能梯度材料形状需要的耐热性、耐磨性和抗氧化性。

[0023] 在本发明的一个优选实施方案中，所述第一、第二和第三材料在大致相同的烧结温度下烧结，或者在大致相同的烧结单元装置中烧结。

[0024] 通过使用具有大致相同的烧结温度的材料，简化了烧结工艺，可以采用一个规则的（一般为圆柱形的）烧结模（这里称为模具（die））进行烧结。但是如果使用一个在不同的位置具有不同的直径的非圆柱形模具，如椎形，则也可以使用烧结温度差不超过 300°C 的材料，并且仍然使用相同的烧结单元装置。

[0025] 本发明的实施方案中，至少一种材料的晶粒尺寸小于标准粉体的微米级，以至于影响到材料的烧结温度。优选地，至少一种材料中采用纳米级粉体。

[0026] 使用尺寸较小的粉体使得可以在更低的烧结温度下进行烧结。通过选择不同材料的不同晶粒尺寸，可在相互之间优化烧结温度，以进一步简化烧结工艺。

[0027] 在另一个优选的实施方案中，所述第一材料为不锈钢、镍、镍合金或铜合金中的一种，所述第二材料是一种陶瓷材料。优选地，所述第一材料为以下材料中的一种：不锈钢 SUS316/316L、SUS304/304L、SUS310/310S、SUS405、SUS420、双相不锈钢 2205、镍、镍合金或铜合金等，所述第二材料为氧化铝（三氧化二铝）。

[0028] 本发明中还公开了一种所述功能梯度材料形状的制造方法。该方法特点在于，所述制造方法是等离子放电烧结工艺（SPS）。

[0029] 通过使用等离子放电烧结工艺，可以快速改变温度和压力，因此更易于调控材料的微观结构和优化烧结条件。

[0030] 本发明还公开了一种FGM的制造方法，该FGM的一个表面包含最多达 100%的第一材料，其第二表面包含最多达 100%的第二材料。该方法包含以下步骤：(i) 选择具有第一热膨胀系数和第二热膨胀系数的第一材料和第二材料，其中所述第一热膨胀系数和第二热膨胀系数彼此不同，(ii) 加入定量的、具有中间热膨胀系数的第三材料，使其混杂于所述第一与第二材料中，并产生包含本发明的功能梯度材料形状的中间相，(iii) 在所述第一表面与第二表面之间加入至少一个中间相材料的夹层，从而形成中间梯度复合区域，和(iv) 采用等离子放电烧结（SPS）技术烧结整个形状。

[0031] 通过在第一韧性材料和第二耐磨材料中混杂具有不同特性的第三材料，上述方法生产出一种无裂纹的FGM，该方法可以将热膨胀系数明显不匹配的材料结合到一起。

[0032] 在本发明方法的另一个实施方案中，所述中间梯度复合区域具有多个夹层，主要

由所述第一、第二和第三材料的不同混合物组成。

[0033] 在该实施方案中,FGM 的中间梯度复合区域由多个复合层组成,优选一层一层地装载到模具中,其中存在随组分改变的微观结构的渐变。基体从第一材料逐渐替代成第二材料。这种沿 FGM 的组分 - 微观结构 - 性质的梯度是其稳定性及性能的关键。

[0034] 在另一个实施方案中,将所述三种材料连续加入到模具中,在其中烧结所述材料,从而在整个 FGM 形状中形成至少一个组成呈平滑或阶段性地渐变的夹层,这样的 FGM 形状由所述第一、第二和第三材料的不同混合物组成。

[0035] 在另一个实施方案中,不使用预先制备的由第一、第二和第三材料的混合物构成的夹层,而是将三种材料的精细梯度粉体连续地加入到模具中,在其中烧结材料形成所述形状。优选地,自动控制或人为控制每种材料粉体加入量,以使得在形成所述形状的一个夹层中产生最优的微观结构渐变。在一个优选的实施方案中,一个或多个夹层内的组成根据下面公式计算得到,其中每个夹层中的第一材料的局部体积分数 (V_i) 计算如下:

$$[0036] V_i = \left[1 - \left(\frac{i}{n+1} \right)^P \right] \quad (2)$$

[0037] 其中, i 为夹层的序号, n 为夹层的总数, P 为材料浓度指数。

[0038] 在另一个实施方案中,所述第三材料相对于所述第二材料的体积分数以一定比例加入到至少一个所述夹层中。当夹层数目超过 9 个时(优选是 15-25 个,更优选是 19 个),所述第一材料的含量沿梯度夹层呈现约 5% 每体积每夹层的线性变化,并且所述第三材料作为增韧相,以约 45% 每体积(第二材料体积)的比例加入。

[0039] 通过使用上述方法来确定一个或多个夹层中的组成,优化了所述 FGM 形状的性能。

[0040] 在本发明的一个优选实施方案中,烧结在以下条件下通过等离子放电烧结法进行:温度为 1000-2000 °C,优选是 1100 °C,压力为 50-100MPa,优选是 75MPa,持续时间为约 10- 约 40 分钟,优选是约 20- 约 30 分钟。

[0041] 上述各项参数是一种优选实施方案。然而,显而易见的是,当所述第一材料由不锈钢换成镍或铬时,温度范围可以扩大。另外,增大压力可以缩短持续时间。

[0042] 在一个实施方案中,所述至少一个复合夹层包含金属或金属合金作为第一材料、一个增韧添加剂和一种陶瓷,从而形成的三相复合物。优选地,所述复合夹层由以下材料组成:第一材料,为金属或金属合金,选自不锈钢 SUS316/316L、SUS304/304L、SUS310/310S、SUS405、SUS420、双相不锈钢 2205、镍、镍合金或铜合金中的一种;第二材料,为一种陶瓷,选自氧化铝、二硅化钼、碳化钨中的一种;以及第三材料,为一种增韧相添加剂,选自氧化锆(3Y)、铬、铂或钛中的一种。

附图说明

[0043] 以下通过实施例结合附图对本发明进行说明,其中:

[0044] 图 1 为杨氏模量对线性热膨胀系数作图得到的关系图;

[0045] 图 2 为 FGM 几何构型的示意图;

[0046] 图 3 为光学显微照片(顶部)和相应的形貌示意图(底部):(a)30 体积% SUS316L-70 体积% Al₂O₃ 复合夹层,(b)30 体积% SUS316L-38.5 体积% Al₂O₃-31.5 体积%

ZrO₂(3Y) 复合夹层；和

[0047] 图 4 为光学显微照片：(a) 致密的 FGM 块体，和 (b) 多层结构。

具体实施方式

[0048] 以下通过实施方案并参考附图来更为详细地说明本发明。所述的所有实施例应该被视为整个说明的一部分，因而整体上可以以任何方式结合。重申的是，各种实施方案和方法中的独立特征可以结合或交换，除非这样的结合或交换明显地与所述的功能梯度材料形状或其制造方法的整体功能相矛盾。

[0049] 图 1 中显示了杨氏模量 E(单位 GPa) 对线性热膨胀系数 α (单位 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 绘制的关系图，其中的等值线 (contours) 表示本发明优选实施方案中第一材料 M1、第二材料 M2 和第三材料 M3 的实施例。在本发明的优选实施方案中，所述第一材料 M1 为不锈钢 M1₁、M1₂、M1₃、M1₆、镍 M1₄ 或铜合金 M1₅ 中的一种，所述第二材料 M₂ 优选是一种陶瓷材料，但在一些情况下也可以是一种金属或金属合金，为氧化铝 M2₁、碳化硅 M2₂、二硅化钼 M2₃、碳化钨 M2₄ 或钼 M2₅ 中的一种或多种。优选地，所述第一材料为不锈钢 SUS316/316L(M1₃)、SUS304(M1₁)、SUS310(M1₂)、镍 (M1₄) 或铜合金 (M1₅) 中的一种，所述第二材料是氧化铝 (M2₁)。另外，所述第三材料 (M3) 是一种金属或陶瓷添加剂 M3₁、M3₂、M3₃ 或 M3₄，优选从以下的材料中选择：氧化锆 (M3₃)、铬 (M3₁)、铂 (M3₃) 或钛 (M3₄)。

[0050] 正如本领域中已知的那样，可以在第一材料 M1 和 / 或第二材料 M2 中加入烧结添加剂以改善材料的性能。添加剂的量最多可约为第一和 / 或第二材料的量的 10%。

[0051] 本发明还涉及一种制造无裂纹金属 / 陶瓷 FGM 形状 1 的方法，如图 2 所示。更具体地，本发明涉及一种用于耐热和耐磨领域的不锈钢 / 氧化铝 FGM。所述方法包括以下步骤：

[0052] 1) 形成 FGM 形状 1，如图 2 所示，其中的基底表面或第一表面 1a 为最多达 100% 的第一材料 M1，优选是 SUS316L(M1₃)，顶层或第二表面 1b 为最多达 100% 的第二材料 Al₂O₃(M2₁)，所述中间梯度区域具有多个复合夹层 n₁、n₂...、n_n，一起形成中间梯度复合区域 1c，主要由第一材料 M1、第二材料 M2 和第三材料 M3 的混合物、优选是 SUS316L(M1₃)、Al₂O₃(M2₁) 和一种增韧添加剂组成。所述增韧添加剂例如可以是钇稳定化的氧化锆，ZrO₂(3Y) (M3₂)。

[0053] 2) 起始的 Al₂O₃(M2₁) 粉体是一种高纯度材料，平均颗粒尺寸为约 100nm。

[0054] 3) 中间梯度复合区域 1c 中的 FGM 夹层 n₁、n₂...、n_n 中组成使用修正的混合法则幂律方程来得到，其中每个夹层中不锈钢的局部体积分数 V_i 计算如下：

$$V_i = \left[1 - \left(\frac{i}{n+1} \right)^P \right] \quad (2)$$

[0055] 其中，i 为夹层的序号，n 为夹层的总数，P 为材料浓度指数，用于表示金属浓度是如何沿 n 个夹层进行梯度变化的。这里，选择一种线性的组成形式 (P = 1)，在 19 个夹层中具有 5 体积% 每夹层的金属成分变化。

[0056] 4) 相对于 Al₂O₃(M2₁) 的体积以一定比例向所有复合夹层 n₁、n₂...、n_n 中加入 ZrO₂(3Y) (M3₂)。

[0057] 5) 每个复合夹层中的成分可以自动或手动通过干混或湿混称重和混合，直到均

匀,如有需要,再进行干燥和过筛。

[0058] 6) 将所有层的混合物有序地、一层一层地装载到被称为模具的烧结工具中,所述模具优选由石墨组成并且通常为圆柱形。然后整个模具通过冷单轴压紧法进行预压。

[0059] 7) 烧结通过等离子放电烧结技术进行 (SPS)。

[0060] 另外,可以采用一种不同的方法来制造 FGM 形状。这时不用预先制备由第一、第二和第三材料的混合物组成的夹层并进行逐层装载。而是将三种材料的精细梯度粉体连续地加入到模具中,烧结后形成所述形状。FGM 中的组成例如是使用修正的混合法则幂律方程来计算得到。

[0061] 通常,商用的亚微米或微米级的 Al_2O_3 粉体 (M_2) 的烧结温度范围是 1400–1700 °C。这里,所述的 Al_2O_3 粉体应是纯净且细晶粒的。优选是,该晶粒尺寸小于传统粉体的微米级,以至于影响到材料的烧结温度。在本发明中, M_2 粉体的晶粒尺寸达到纳米级,并且其平均颗粒尺寸为约 100nm。这使得通过 SPS 法能够在 1100 °C 的低烧结温度下进行烧结。

[0062] 所述烧结也可以在非圆柱形模具或样品架中进行,所述非圆柱形模具或样品架向着具有烧结温度最低的材料的形状表面的方向具有较大的直径,反之亦然。这使得能够实现三种不同材料的不同的烧结温度,但是所述烧结仍可以在相同的烧结单元装置中进行。

[0063] 在本发明中, $\text{ZrO}_2(3Y)$ 作为第三种材料 M_3 的使用有利于降低夹层间的热膨胀不匹配度,并且改善基体尤其是陶瓷富集区域的强度,这是由于 $\text{ZrO}_2(3Y)$ 具有中间的热膨胀系数 ($\alpha_{\text{zro2}} \approx 10 \times 10^{-6}/\text{°C}$)、较大的弯曲强度 ($\sim 900\text{MPa}$) 和高的断裂韧性 ($\sim 13\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。

[0064] 然而,也可以使用其他材料,条件是其热膨胀系数 α_3 介于第一材料 M_1 的热膨胀系数 α_1 与第二材料 M_2 的热膨胀系数 α_2 之间,同时所述材料具有高于第二材料 M_2 的弯曲强度的大弯曲强度。

[0065] Al_2O_3 材料的抗弯强度 ($\sim 250\text{MPa}$) 和断裂韧性 ($\sim 4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) 都比较低,当经历在烧结后的冷却过程中可能出现在 SUS316/ Al_2O_3 FGM 材料体系中的残余应力之后难以保持没有缺陷。在陶瓷富集区域中, $\text{ZrO}_2(3Y)$ 将减小 Al_2O_3 的单位体积,并且可提供内部限制,使得在冷却过程中的体积收缩程度显著下降。 $\text{ZrO}_2(3Y)$ 还作为一种韧性团聚体,可以增强 Al_2O_3 相和防止热诱发的微裂纹的形成。

[0066] 图 3 所示是两种材料微观结构的对比:(a) 第一材料 M_1 和第二材料 M_2 的已知的混合物,更具体而言为 30% SUS316L–70% Al_2O_3 ,和 (b) 本发明的第一材料 M_1 、第二材料 M_2 和第三材料 M_3 的混合物,更具体而言为 30% SUS316L–38.5% Al_2O_3 –31.5% $\text{ZrO}_2(3Y)$ 复合层。黑色颗粒是第一材料 M_1 的晶粒,具体而言为 SUS316L 晶粒,白色区域是第二材料 M_2 ,具体而言为 Al_2O_3 ,灰色区域为第三材料 M_3 ,具体而言为 $\text{ZrO}_2(3Y)$ 。从图中可以看到,所述第三材料 $\text{ZrO}_2(3Y)$ 中断了所述第二材料即 Al_2O_3 基体的连续性,并且在基体形成了类似韧性块体的物质。

[0067] 综上所述,本发明提供了一种制造无裂纹的功能梯度材料的新方法,参照本说明书的实施例。本发明的 FGM 含有两种热膨胀不匹配度较大的不同种材料 M_1 、 M_2 。

[0068] [实施例]

[0069] 制备了第一材料 M_1 (具体而言是 SUS316L) 和第二材料 M_2 (具体而言是 Al_2O_3) 的圆柱形 FGM 形状 1,并且显示在图 4 的光学显微镜照片中,其中:(a) 含有不同的材料 M_1 、 M_2 和 M_3 的致密块体 FGM 形状 1;和 (b) 多层结构,含有所述第一、第二和第三材料的不同混合

物 M1-M2-M3 的层。21 种不同的粉体混合物按如下组成制备：

[0070] 表 1

[0071]

层	M1-SUS316L 的体积%	M2-Al ₂ O ₃ 的体积%	M3-ZrO ₂ (3Y) 体积%
1	100.0	0.0	0.0
2	95.0	2.7	2.2
3	90.0	5.0	4.5
4	85.0	8.3	6.8
5	80.0	10.9	8.9
6	75.0	13.7	11.2
7	70.0	16.5	13.5
8	65.0	19.3	15.8
9	60.0	22.0	18.0
10	55.0	24.7	20.2
11	50.0	27.5	22.5
12	45.0	30.2	24.7
13	40.0	33.0	27.0
14	35.0	35.8	29.3
15	30.0	38.5	31.5
16	25.0	41.3	33.8
17	20.0	44.0	36.0
18	15.0	46.7	38.2
19	10.0	49.5	40.5
20	5.0	52.3	42.8
21	0.0	100.0	0.0

[0072]

[0073] 21 种不同的混合物采用人工混合以下材料的干粉的方法进行混合：第一材料 M1SUS316L（微 融（Micro-Melt）® 型 316L, $D_{90} < 22 \mu\text{m}$, 美 国 Carpenter Power Products（卡朋特粉体产品）公司提供）、 Al_2O_3 （100nm, TM-DAR 型, 日本的大明化学工业株式会社）和 / 或 ZrO_2 （3Y）（TZ-3Y 级, 日本的东曹公司）。依次将混合物逐层装载到一个石墨模具中，然后用两个类似于冲头的石墨杆封闭模具。FGM 样品的烧结在 SPS 单元（SPS-5.40MK-VI 系统, 日本的 SPS Syntex 公司提供）中进行，其中温度初始时自动升温至 600°C。接着，按 100°C / 分钟的加热速度进行升温。样品在 1100°C 下致密化处理 30 分钟。使用光学高温计对烧结模具表面进行温度的测量。烧结在真空中进行。SPS 压力保持在 75MPa。生产出的 FGM 形状为直径 20mm、高 22mm 的圆柱体。

[0074] 致密块体的 FGM 形状和层中没有裂纹，分别见图 4(a) 和 (b) 所示。根据阿基米德方法测得，所述的 FGM 形状的相对密度为理论密度的 ~ 95%。

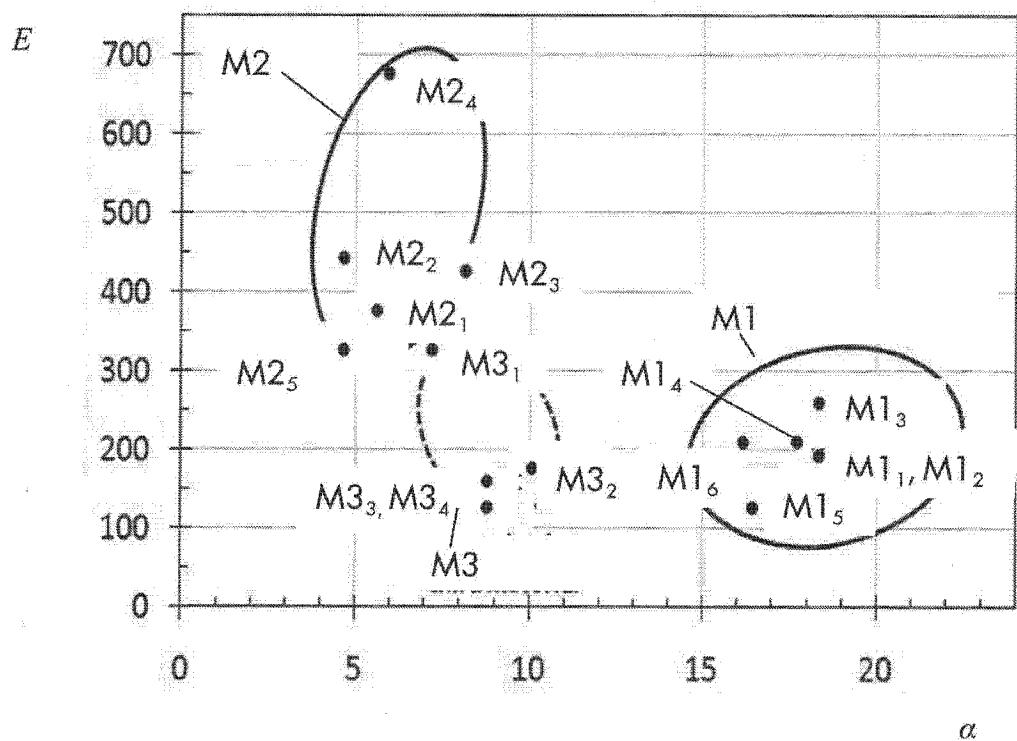


图 1

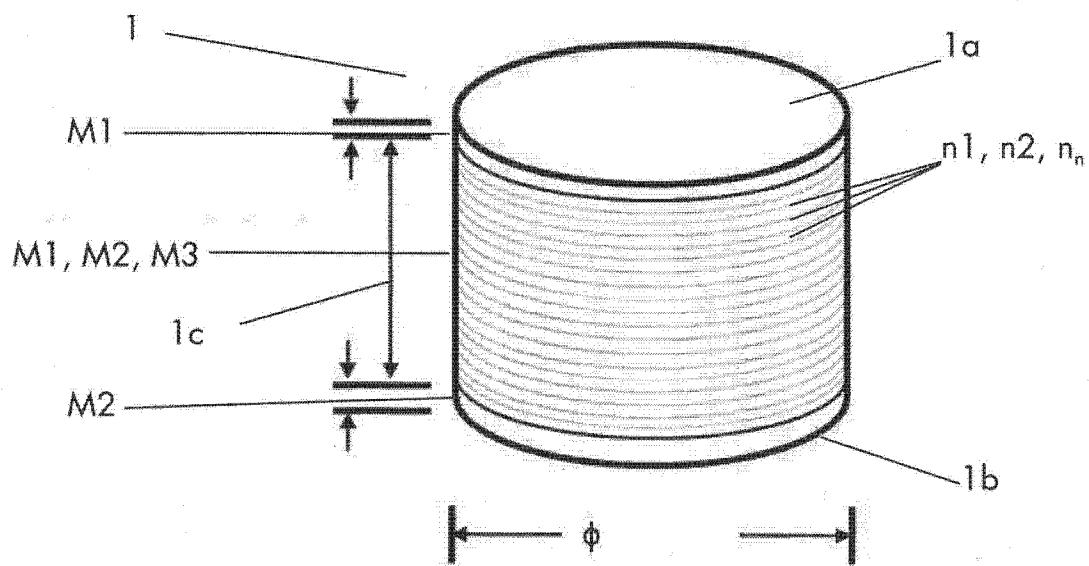


图 2

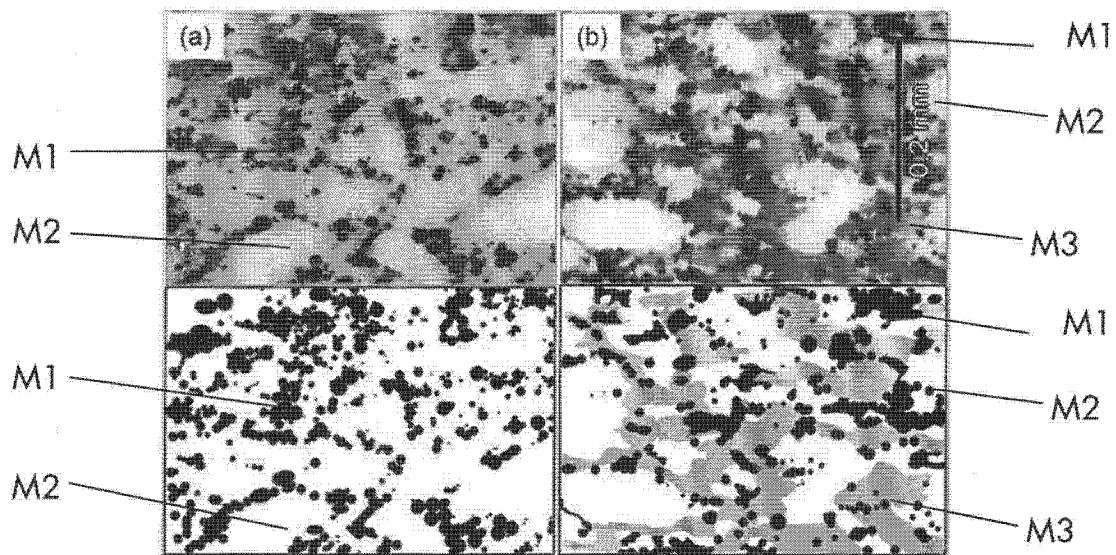


图 3

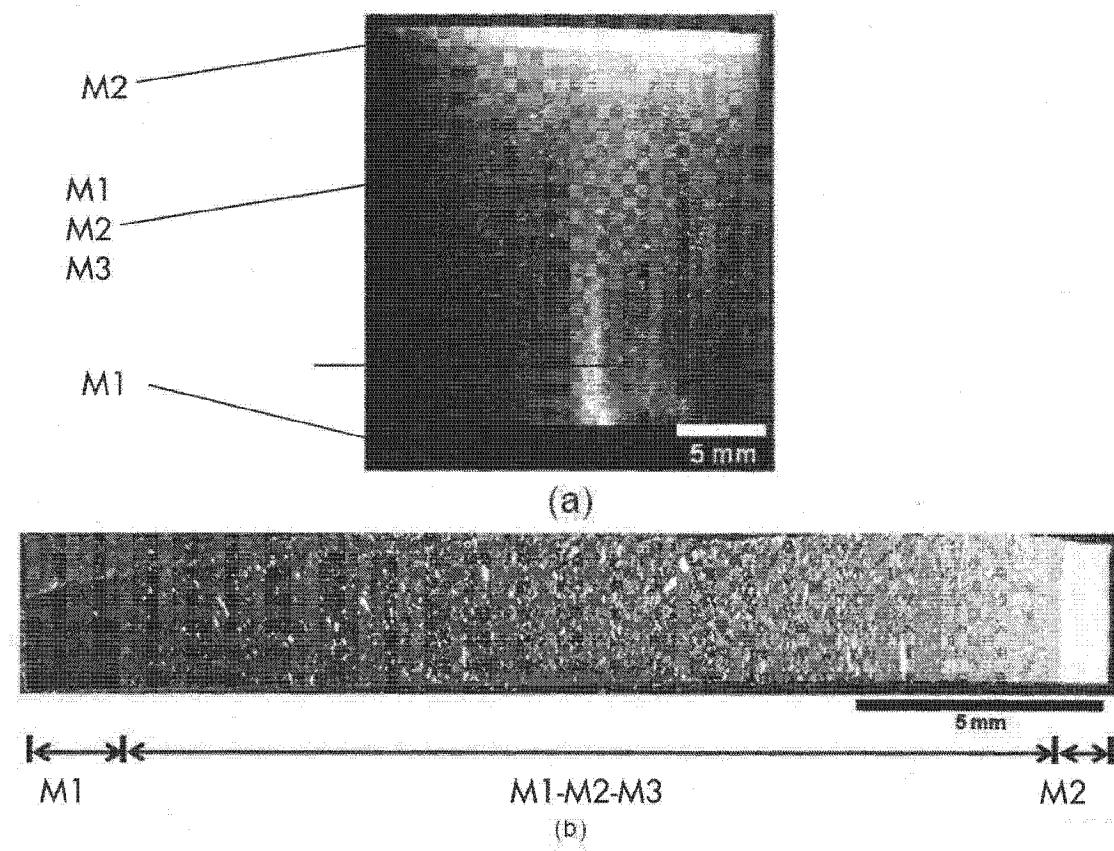


图 4