

放电等离子技术连接铬酸镧陶瓷

董红英¹, 陈晓东¹, 贾朋伟^{1,2}, 李建国^{1,2}, 朱力伟¹, 马文^{1,2}

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051)

(2. 内蒙古自治区薄膜与涂层重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010051)

摘要: 铬酸镧陶瓷脆性高、难以变形, 使其在加工上存在难度。利用陶瓷连接技术可以将小部件连接为大部件, 实现低成本制造形状复杂的大型陶瓷构件。以铬酸镧的前驱体料浆作为中间层材料, 利用放电等离子技术进行了铬酸镧陶瓷的连接, 测定了连接件的连接强度, 并借助 SEM、EDS 等手段分析了连接温度及保温时间对连接件强度的影响。结果表明, 连接温度为 1400 °C 时, 连接件可以获得最高的连接强度, 连接过程中母材中出现第二相 Cr_4O_5 。

关键词: 铬酸镧陶瓷; 陶瓷连接; 放电等离子技术

中图分类号: TB34; TQ174.75⁺8.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0634-05

稀土功能材料铬酸镧陶瓷 (LaCrO_3) 是一种钙钛矿型 (ABO_3) 复合氧化物, 其化学性质稳定, 能在氧化气氛下长期使用并可在室温下直接导电, 在功能材料领域具有广阔的应用前景^[1-9]。但由于断裂韧性低, 可靠性、成型性和加工性差, 极大地限制了其在工业领域的应用。然而, 利用连接技术可以将形状简单的小部件连接为形状复杂的大部件, 从而克服 LaCrO_3 陶瓷材料难以加工的缺点, 另外, 利用连接技术可以很容易地对零部件进行修复, 从而提高陶瓷材料的可靠性和使用寿命^[10]。因此作者提出采用连接工艺来尽可能降低铬酸镧陶瓷的加工难度, 避免加工缺陷, 从而扩大铬酸镧的应用, 对于促进丰富的轻稀土资源的广泛应用和升值具有重要意义。为使中间层材料化学性能和物理性能与母材相匹配, 本研究采用 LaCrO_3 的前驱体原位连接 LaCrO_3 陶瓷。 LaCrO_3 前驱体在一定温度下发生裂解, 转化为 LaCrO_3 , 得到组成和纤维结构与母材相近的连接层, 同时, 连接层材料与母材直接以化学键结合, 可实现较高强度的连接^[11]。

1 实验

实验选用溶胶-凝胶法制备 LaCrO_3 粉体。首先, 将硝酸镧、硝酸铬按照摩尔比 1:1 混合, 加入适量水溶解。然后在硝酸盐溶液中加入一定量的柠檬酸, 并不停搅拌, 溶解后滴加乙二醇。搅拌 30 min 后加入氨水, 调节 pH 为 3~4。在 90 °C 水浴中反应至半固态凝

胶生成。放入干燥箱中在 90 °C 下干燥 10 h, 得到蓬松的干凝胶。最后将干凝胶研磨, 在 500 °C 下预处理 3 h 后得到铬酸镧前驱体粉体。在前驱体粉末中加入质量分数为 5% 的邻苯二甲酸二丁酯作分散剂, 搅拌均匀, 制成浆料。将抛光好的铬酸镧柱体放置于乙醇中超声清洗 10 min 后干燥。连接时, 将中间层料浆涂抹于两个铬酸镧圆柱体连接面之间, 制成三明治结构。然后放入石墨模具中, 按照预定工艺进行放电等离子连接。

在万能材料试验机上测试连接柱体在室温下的抗剪切强度。加载速度为 0.5 mm/min。分别采用扫描电子显微镜 (SEM, S-3400N) 和能谱分析仪 (EDS, Inca) 对中间层材料的微观结构和化学成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 连接温度对连接强度的影响

图 1 是在不同温度下连接铬酸镧陶瓷的抗剪切强度。从图中可以看到, 随着连接温度的上升, 连接件的抗剪切强度呈现先上升后下降的趋势, 当连接温度为 1400 °C 时达到最大抗剪切强度 41.66 MPa。一方面连接温度的提高, 有利于提高中间层的扩散能力, 促进中间层和母材紧密结合。而另一方面, 提高连接温度会引起中间层材料晶粒的长大。图 2 为不同连接温度下中间层断口的铬酸镧晶粒形貌照片。能明显看出, 随着连接温度的升高 (1300 °C 到 1400 °C), 中间层孔

收稿日期: 2019-02-26

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2017MS0503); 国家自然科学基金 (51865044)

作者简介: 董红英, 女, 1974 年生, 博士, 教授, 内蒙古工业大学化工学院, 内蒙古 呼和浩特 010051, 电话: 0471-6575722, E-mail: donghongying@imut.edu.cn

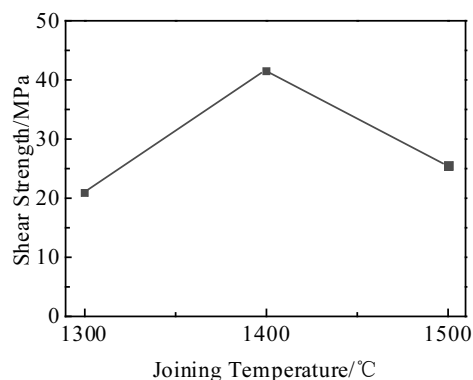


图1 不同温度下连接铬酸镧陶瓷件的抗剪切强度

Fig.1 Shear strength of Lanthanum chromate joined at various Temperatures

洞减少, 致密度增加, 导致连接强度增加; 随着连接温度的进一步升高 (1500 °C), 晶粒长大至微米级, 导致显微硬度降低, 进而连接强度降低。

图3为不同连接温度下连接处界面的SEM照片。从图中可以看出, 1300、1400 °C连接后, 连接处中间

层与母材之间的孔隙较少, 且连接层较致密, 而经1500 °C连接后, 界面处疏松, 孔洞较大, 并且母材和连接层的界面已经模糊, 可能中间层和母材在高温下发生化学反应, 形成了新相。

2.2 保温时间对连接强度的影响

图4显示了1400 °C下保温时间对连接强度的影响。图5为1400 °C下保温不同时间连接件界面的SEM照片。结合图4和5分析可知, 保温2 min后, 中间层孔洞较多, 连接强度最低。保温5 min和保温8 min后, 中间层较为致密, 连接件的剪切强度相近, 其中保温5 min连接强度最高, 为41.66 MPa。保温12 min, 连接强度降低, 可能是由于保温时间过长, 中间层材料晶粒长大, 会降低连接强度。图6为1400 °C下连接铬酸镧保温2 min及8 min的连接中间层断面的LaCrO₃照片。从图中对比发现, 保温8 min的中间层断口颗粒粒径明显大于保温2 min的断口颗粒粒径。

另外, 从图5中还看到: 在保温时间为8和12 min的母材中出现了黑色相 (第二相)。图7为保温时间为8 min时母材黑色相的EDS元素分析结果。可以看出, 黑色相为Cr₄O₅。图8为黑色相附近区域母材的EDS

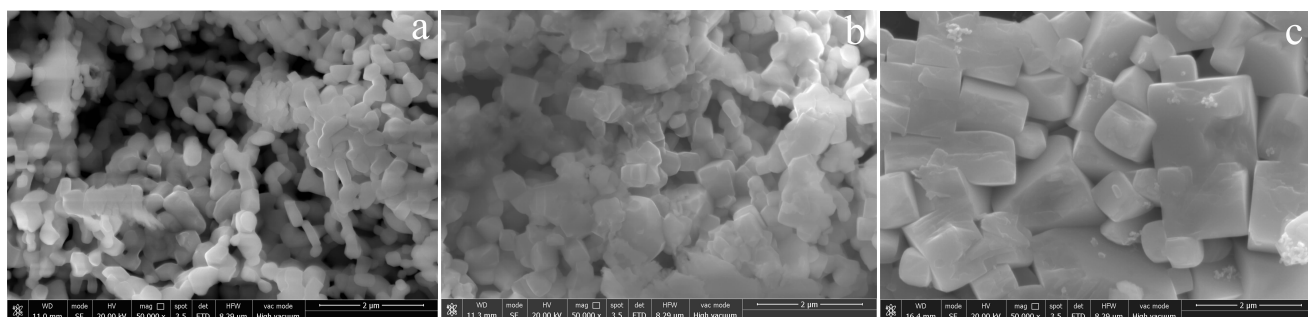


图2 不同温度下连接铬酸镧中间层断口铬酸镧晶粒形貌

Fig.2 Fracture morphologies of Lanthanum chromate joined at different temperatures: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, and (c) 1500 °C

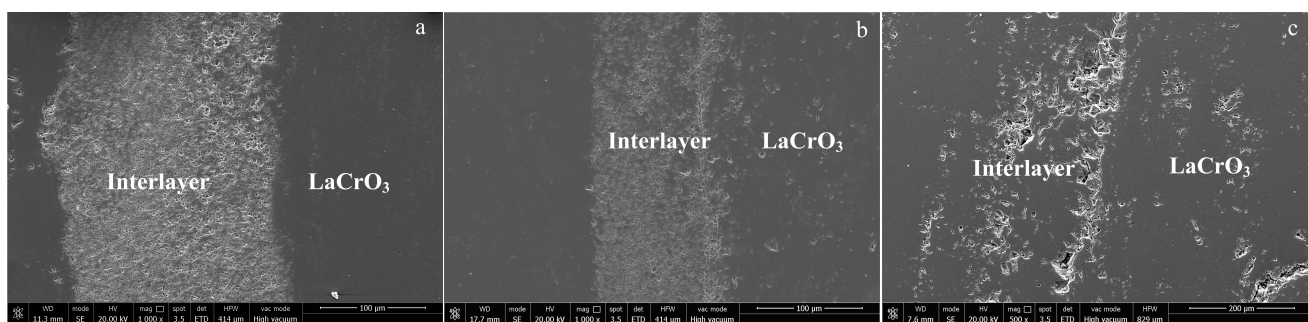


图3 不同温度下铬酸镧连接件界面SEM照片

Fig.3 SEM images of interface of Lanthanum chromate joined at different temperatures: (a) 1300 °C, (b) 1400 °C, and (c) 1500 °C

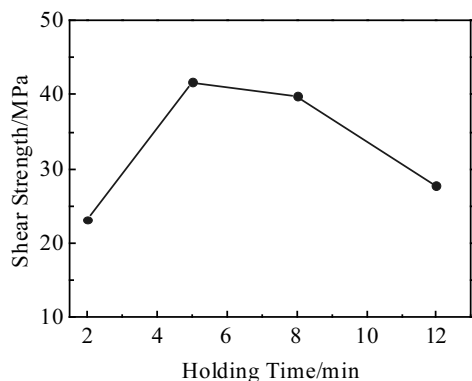


图 4 1400 °C 下保温不同时间连接铬酸镧陶瓷件的抗剪切强度
Fig.4 Shear strength of Lanthanum chromate joined at 1400 °C for various holding time

分析结果。La:Cr:O 不再是 1:1:3, 而为 1:0.95:2.56。说明部分 Cr 挥发, Cr 元素通常以 CrO_3 的形式挥发, 而 Cr 的挥发也造成 O 的逸出, 产生空位。产生氧空位的地方游离的电荷与 CrO_3 相遇生成了 Cr_4O_5 , 即图中黑色第二相区域。 Cr_4O_5 的出现意味着在 SPS 炉中的高温、真空及连接层的影响下母材材质及性能发生了变化。

实验中主要考虑了连接温度、保温时间这 2 个因素对连接性能的影响。根据以上分析, 绘制了图 9, 铬酸镧浆料作中间层连接铬酸镧母材的过程。连接时, 小颗粒尺寸的中层不断向大颗粒母材运动, 以热扩散的方式形成稳定接头。实验表明, 在 1400 °C 条件下连接铬酸镧并保温 5 min 获得的效果最好。

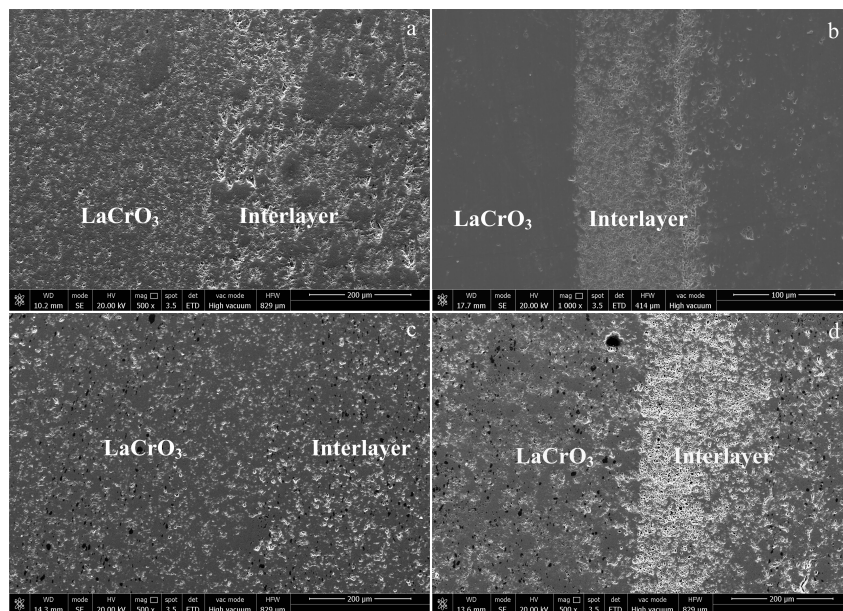


图 5 1400 °C 下保温不同时间连接铬酸镧连接界面的 SEM 照片

Fig 5 SEM micrographs of the joint interface of LaCrO_3 joined at 1400 °C for different dwell time: (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 8 min, and (d) 12 min

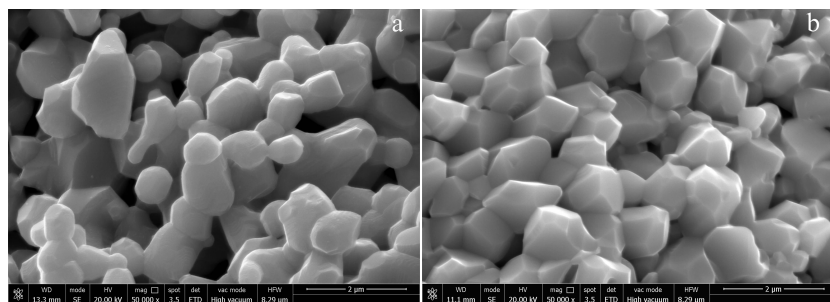


图 6 1400 °C 下保温不同时间连接铬酸镧中间层断口的 LaCrO_3 晶粒形貌

Fig.6 Fracture morphologies of the joint interlayer of LaCrO_3 joined at 1400 °C for different dwell time: (a) 2 min and (b) 8 min

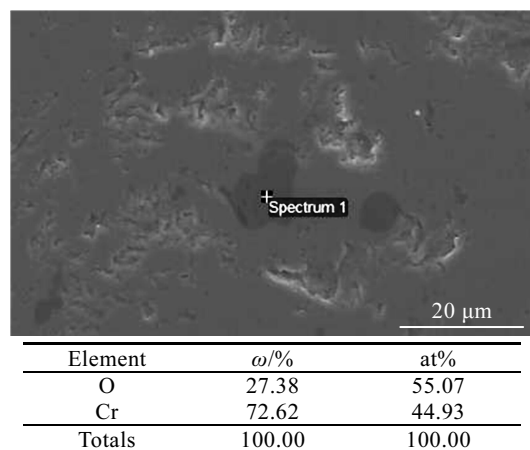


图 7 在 1400 °C 保温 8 min 连接铬酸镧陶瓷的连接件母材中第二相 EDS 能谱分析

Fig.7 EDS result of the second phase in the parent of Lanthanum chromate jointed at 1400 °C for 8 min

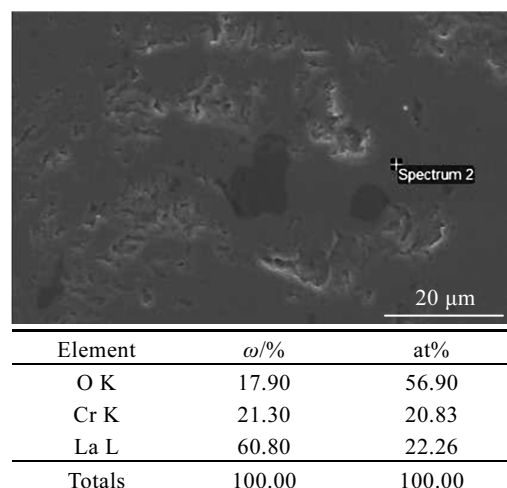


图 8 在 1400 °C 保温 8 min 连接铬酸镧陶瓷的连接件母材中第二相附近区域母材 EDS 能谱分析

Fig.8 EDS result of parent area nearby the second phase of Lanthanum chromates jointed at 1400 °C for 8 min

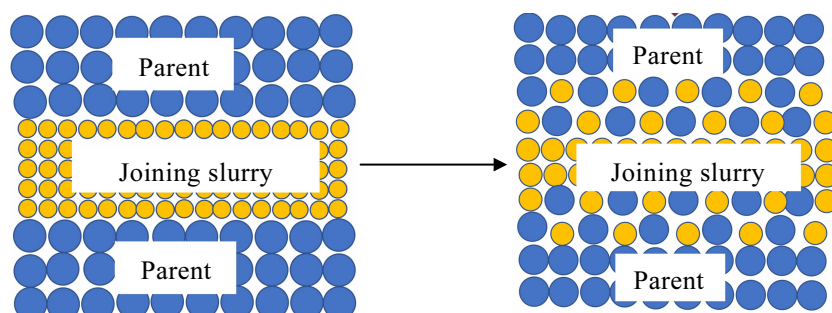


图 9 铬酸镧连接过程示意图

Fig.9 Schematic diagram of the Lanthanum chromate joining process

3 结 论

1) 采用铬酸镧前驱体作为中间层利用放电等离子技术可以连接铬酸镧陶瓷。

2) 连接的最优参数为：连接温度 1400 °C 保温时间 5 min，抗剪切强度为 41.66 MPa。

3) 经 1400 °C 连接后，在铬酸镧母材中发现第二相 Cr_4O_5 。

参考文献 References

- [1] Weinberg I, Lassen P. *Nature*[J], 1961, 192(4801): 445
- [2] Goodenough J B. *Physical Review*[J], 1967, 164(2): 785
- [3] Wang Chaohui(王超会), Liu Jianhong(刘剑虹), Gu Xiaohua(顾晓华) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2011, 4(2): 54

- [4] Li Shengli(李胜利), Liu Weiming(刘伟明), Sun Liangcheng(孙良成) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2003, 21(2): 244
- [5] Sun Liangcheng(孙良成), Li Shengli(李胜利). *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2002, 23(6): 53
- [6] Zhang Bangqiang(张邦强), Li Shengli(李胜利), Sun Liangcheng(孙良成) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2005, 33(4): 447
- [7] Zhang Bangqiang(张邦强), Ao Qing(敖青), Li Dehui(李德辉) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2004, 22(6): 786
- [8] Chen Zhenghui(陈争辉), Pan Wei(潘伟), Li Bin(李彬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S2): 593

- [9] Zhong Honghai(仲洪海), Zhou Xiaoliang(周晓亮), Gao Jianfeng(高建峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(S2): 1115
- [10] Liu G W, Muolo M L, Valenza F *et al. Ceramics International*[J], 2010, 36(4): 1177
- [11] Liu Hongli(刘洪丽), Li Shujie(李树杰). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2004, 32(10): 1246

Joining of Lanthanum Chromate Ceramics by Spark Plasma Technique

Dong Hongying¹, Chen Xiaodong¹, Jia Pengwei^{1,2}, Li Jianguo^{1,2}, Zhu Liwei¹, Ma Wen^{1,2}

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

(2. Inner Mongolia Key Laboratory of Thin Film and Coatings Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: Lanthanum chromate ceramics with high brittleness, and difficult in deformation are difficult to process. Large ceramic components with complex shapes can be fabricated at low cost by ceramic joining technique. The lanthanum chromate precursor slurry was used as the interlayer material, and the lanthanum chromate ceramic was joined by spark plasma technique. Then the bonding strength of the joint was measured. The influence of joining temperature and holding time on the strength of the joint was analyzed by SEM, EDS, etc. The results show that the highest joining strength can be obtained at 1400 °C, and the second phase Cr₄O₅ appears in the parent material during the joining process.

Key words: LaCrO₃ ceramic; joining of ceramic; spark plasma technique

Corresponding author: Ma Wen, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, P. R. China, Tel: 0086-471-6575752, E-mail: wma@imut.edu.cn