第9卷 第1期 复合材料学报 Vol.9 No.1
1992年 1月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA January 1992

梯度功能材料的研究

傅正义 袁润章 赵修建

(武汉工业大学，430070)

摘要：梯度功能材料是五年前由日本科学家提出的新概念和新思想，其两侧由不同性能的材料组成，以对付苛刻的使用环境；而中间部分的组成和结构又是连续变化的，使其内部界面消失，以减小和克服结合部位的性能不匹配因素。这类材料在航天事业和核工业中有着广阔的应用前景和极高的使用价值。本文着重介绍了梯度功能材料的设计思想、目前的研究现状、以及我们在这方面做的一些工作。并综述和比较了各类制备工艺技术。

关键词：梯度功能材料

一、引 言

当代新高技术的飞跃发展，引起材料科学领域内的变革，使得各种适应新高技术发展的新材料应运而生。所谓“梯度功能材料”（Functionally Gradient Materials）就是适应新高技术发展的产物。

一般复合材料中分散相是均匀分布的，整体材料的性能是同一的。但是在有些情况下，人们常常希望同一件材料的两侧具有不同的性质或功能，又希望不同性能的两侧结合得完美，从而不至于在苛刻的使用条件下因性能不匹配而发生破坏。以航天飞机的推进系统中最有代表性的超音速燃烧冲压式发动机为例，燃烧气体的温度通常要超过2000℃，对燃烧室壁产生强烈的热冲击；另一方面，燃烧室壁的另一侧又要经受作为燃料的液氢的冷却作用。这样，燃烧室壁接触燃烧气体的一侧要承受极高的温度，接触液氢的一侧又要承受极低的温度。一般材料显然满足不了这一要求。于是，人们想到将金属和陶瓷联合起来使用，用陶瓷去对付高温，用金属来对付低温。然而，用传统的技术将金属和陶瓷结合起来时，由于二者的界面热力学特性匹配不好，在极大的热应力下还是会被破坏。针对这种情况，五年前，日本研究人员提出了梯度功能材料的新设想和新概念。其基本思想是：根据具体要求，选择使用两种具有不同性能的材料，通过连续地改变两种材料的组成和结构，使其内部界面消失，从而得到功能相应于组成和结构的变化而缓变的非均质材料，以减小和克服结合部位的性能不匹配因素[1]。例如，对上述的燃烧室壁，可在其高温侧使用耐热性的陶瓷，赋与材料耐热性

本文1990年4月20日收到

能；在其低温侧使用金属，赋与材料导热性和机械强度。在两者的中间，通过连续地控制内部组成和微细结构的变化，使两种材料之间不出现界面，从而使整体材料具有耐热应力强和机械强度也较好的新功能。

至今，日本科技人员已经制备出了直径 3cm 大的各类梯度功能材料。包括 SiC-C 系、TiC-Ti系、ZrO_2-Ni系和TiB_2-Cu系等等[2]。他们1991年的目标是制备1～10mm 厚、直径 30cm 的板材。据传，美国和西德的一些机构对梯度功能材料也表现出了极大的兴趣。可见，它的研制是很有潜力的。

二、梯度功能材料的设计

日本研究人员对梯度功能材料的研制和开发分为以下两步：第一步是在充分地进行基础研究的基础上，制备出3cm直径的试件；第二步是进行扩大性试验，制备30cm直径的板材，并将其用于燃烧室等实际环境中进行试验。各研究单位的具体研究计划不太一样，但是，从总的方向来看，都是按照下列流程进行的：

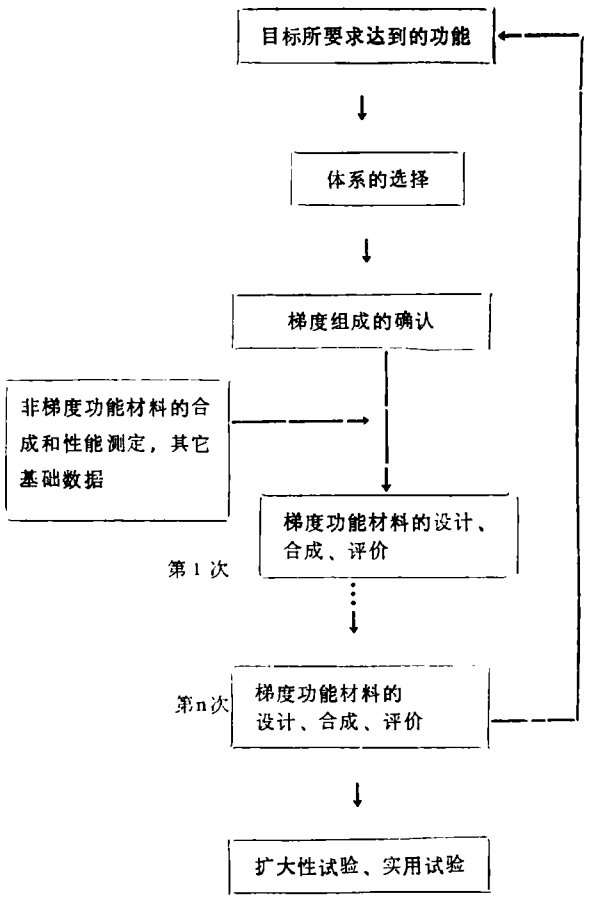


图1 梯度功能材料的研制计划

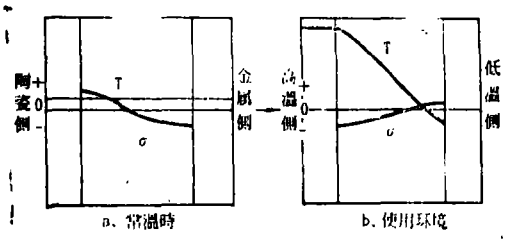


图2　缓和热应力型梯度功能材料的设计思想

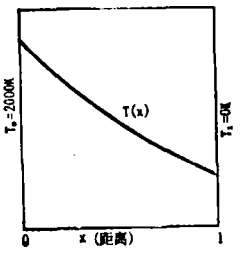


图3 无限平板内的温度分布

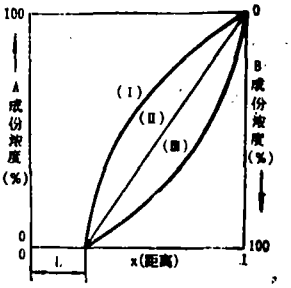


图4 A、B成份的浓度分布

图2反映了缓和应力型梯度功能材料的设计思想[3]。首先，合理地调配梯度功能材料的组成和结构分布，使材料在由烧结温度降到室温的过程中产生一个合理的热应力缓和分布曲线，得到满足要求的结构材料。材料在使用时，将碰到极大的温度差，此时，内部又形成一个热应力分布。因此，在设计材料的过程中，必须将两类热应力分布情况综合起来考虑，做出最优设计。一般从制备降到室温后，使材料内部形成由陶瓷一侧的拉应力到金属一侧的压应力的连续热应力缓和分布，见图2（a）。使用时，在大的温度差环境中，这一状态发生反转，即陶瓷一侧由于膨胀，形成压应力，金属一侧则形成拉应力，见图2（b）。这样，既利用了陶瓷的优点，又利用了金属的优点，中间层连续的组织过渡又可以与连续的热应力分布相吻合。

针对某一具体的系统，比如TiB_2-Cu系统，首先要知道非梯度组成的TiB_2、Cu和aTiB_2+bCu的各项性能的基础数据，包括热膨胀系数、热导率、弹性模量、力学性能等等；然后进行逆设计分析，求出热应力最小的梯度组成分布[3]。见图2，表面为TiB_2单相，使材料内的温度分布，由在不超过Cu的溶点的领域开始，通过确定Cu的组成分布来进行材料设计。

首先，在图3所示的无因次厚度$0\leqslant X\leqslant 1$的无限大平板中，以式（1）～（4）定义热传导方程、成份A和B的浓度分布函数$g_A(x)$和$g_B(x)$、以及物性关系函数$f(x)$。

$$\frac{d}{dx}\lambda(x)\frac{dT}{dx}=0 \tag{1}$$

假定材料使用的边界条件为$T(0)=2000(k)$，$T(1)=0(k)$，而浓度分布函数为：

$$g_A(x)=x^n \tag{2}$$

$$g_B(x)=1-x^n \tag{3}$$

物性关系函数为：

$$f(x)=P_Ax^n+P_B(1-x^n) \tag{4}$$

其中，P_A、P_B分别为A、B成分的性能值，表示导热系数λ、扬氏模量E、热膨胀系数α等。

n为分布形状系数，（Ⅰ）0<n<1、（Ⅱ）n=1、（Ⅲ）n>1的各种情况示于图4。图中以X=L为原点，这样以（X-L）代入（2）、（3）式即可.

温度分布T(x)、热应力分布σ(x)可以由（5）、（6）式计算。

$$T(x)=K\cdot\int_{0}^{x}\frac{dT}{(\lambda_A-\lambda_B)T^n+\lambda_B}+2000 \qquad (5)$$

其中，
$$K=2000\Big/\int_{1}^{0}\frac{dT}{(\lambda_A-\lambda_B)T^n+\lambda_B}$$

$$\sigma(x)=-E(x)\alpha(x)\{T(x)-0\} \qquad (6)$$

其中，由(4)式定义，E(x)、α(x)分别为

$$E(x)=E_Ax^n+E_B(1-x^n)$$

$$\alpha(x)=\alpha_Ax^n+\alpha_B(1-x^n)$$

根据这些基本公式来确定A、B两成份的混合比，选择最佳分布形状参数n和L值，最终使比应力R(x)值达到最小，获得高性能的材料。

三、梯度功能材料的制备

梯度组成层可以通过物理或化学蒸镀的方式获得，可以通过等离子喷涂的方式获得，也可以通过超微粒子填充的方式获得。梯度材料的烧制可以是热压法、热等静压法，可以是自蔓延燃烧合成法等。

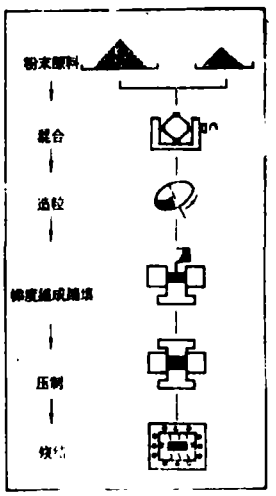


图5 颗粒铺填烧结法制备梯度功能材料

1、超微粒子填充调配法制备梯度功能材料

通过超微粒子直接铺填出梯度组成进行烧成是获得梯度功能材料的一条路子，制备顺序见图5[4]。首先将原料粉末均匀混合，再调整流动性，然后按预先设计的组成分布将粉末叠层铺填于压模内，再加压成型，进行烧结。

这里，一个较难处理的问题是如何由超微粉铺填出满足我们要求的梯度组成。图6是三维铺填系统的原理示意图。实际情况下，超微粉体的处理非常复杂，其流动性、粘聚性等较难控制，我们认为如何解决这些问题，制备出完全满足我们要求的超微粒铺填系统是一个重要的课题。

通过超微粒铺填技术制备的材料，其梯度中间层处于何种状态时可以获得最好的性能，渡边龙三在多次试验中获得如下原则性的结果：（1）梯度控制层的组成分割越细，即组成控制越接近于连续变化，则热应力分布越接近于连续。但是，热应力的最大值与组成分割的大小并无一定的依存关系。（2）虽然梯度组成控制层的厚度越小，热应力越小，但厚度达到一定程度时，这一效果达到饱和。（3）热应力的大小和分布状态与组成分布状态有紧密的联系，存在一个使热应力达到最小的最优组成分布状态。

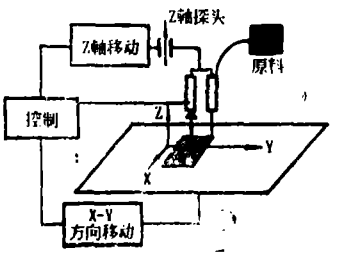


图6　超微粒三维铺填系统原理示意图

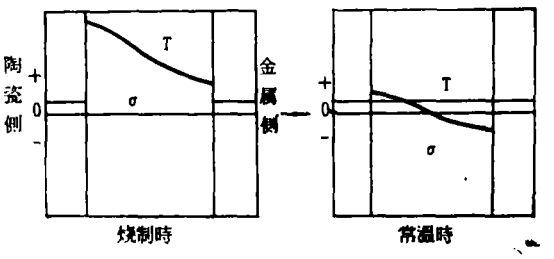


图7　SHS制备梯度功能材料时温度与应力的变化关系

笔者认为，上述结论的正确性有待探讨，更深一步的机理研究尚需进行。

2、自蔓延高温合成法制备梯度功能材料

自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis简称SHS) 是由苏联科学家首先提出来的一种制备材料的新方法，其主要是利用高放热反应的能量使化学反应自动地持续下去[5]。这种合成材料的新方法的优点是：过程简单、反应迅速、耗能少、纯度高。另外，SHS过程还有一个特点是：通过基本元素之间化合直接形成反应产物，比如下式表示的是元素A和元素B之间直接形成化合物AB，放出热量Q。

$$A+B\longrightarrow AB+Q \qquad (7)$$

按照物理化学的知识，我们知道在反应物中添加杂质、添加反应产物（即所谓的稀释）或者预热反应物都可以改变反应过程的放热量 Q。这一特点在梯度功能材料的制备和使用过程中非常有用。前面提到过，梯度功能材料的制备和使用过程中，由燃烧温度⟶常温⟶使用温度，其内部热应力的驰豫和分布是决定材料性能的关键。采用SHS法制备梯度功能材料，在烧制时，陶瓷一侧的发热量大，金属一侧的发热量小，形成有温度梯度的温度差烧结。制备的样品冷却到室温时，在陶瓷一侧有一定的拉应力作用，而金属一侧有一定的压应力，形成我们所需要的热应力驰豫。见图 7，通过精确地逆行计算，调整各梯度充填层的反应放热量即可达到上述目的。

这种方法避免了一般的块料整体均匀加热烧结时容易形成较大热膨胀差异的缺点，从而预计可以较好地克服烧结过程中的热应力龟裂现象。

3、薄膜叠层法制备梯度功能材料

在化学气相沉积法合成薄膜的过程中，选择合成温度和原料气体的压力，可以调节和控制薄膜的组织和结构。因此，在用化学气相沉积法制备膜状材料时，在基体面和析出面之间能很容易地做到连续改变分散相的浓度，从而使得能在这一区域形成基体和分散相的组成连续变化的组织，即具有梯度功能的膜状材料。

平井敏雄等人采用计算机模拟，计算了使热应力达到最小值的SiC/C系组合的最佳组成分布。在计算结果的基础上，用化学气相沉积法制得了SiC/C梯度功能材料[6]。而住友电气工业的研究人员则采用物理气相沉积法制得了TiC/C系梯度组成层，并将SiC/C系梯度组成层和TiC/C系梯度组成层熔合，成功地合成了梯度功能材料。SiC/C系适合于作为缓和热应力型的高温侧的耐热、耐氧化层，TiC/C系则适合作C/C材料与金属的结合过渡层。

也有人采用等离子镀膜法，通过调节等离子流的温度和流速以及原料粉末的成份和供给条件，来调整薄膜层的组成，获得梯度组成层。

笔者认为，就理想状况而言，薄膜叠层法制备的梯度组成可能更接近于连续化。但是，叠层形成过程中，需要控制的参数多，工艺技术也较复杂，目前还有很多工作要待人们去做。

四、自蔓延高温合成法制备TiB_2-Al梯度功能材料的探索性研究

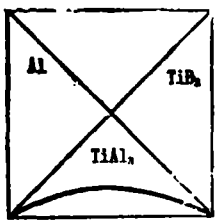


图8 本试验设计的梯度组成分布

我们选择了TiB_2-Al系进行试验。另外，考虑到对材料的热传导性能和烧结性能的调节，又在TiB_2到Al的连续过渡中间层中引入了少量连续过渡的$TiAl_3$金属间化合物。我们期望制备出的试样具有如图8所示的梯度组成分布。

图9是合成试样的线扫描分析结果，可见试样的梯度组成分布基本满足了我们预想的设计要求。有个别点的偏离较严重，大概是混合不均或裂纹导致的。

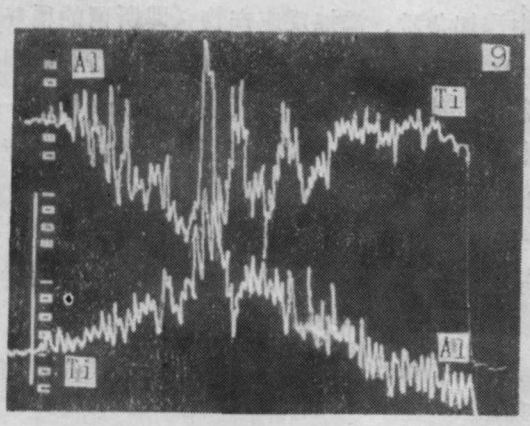
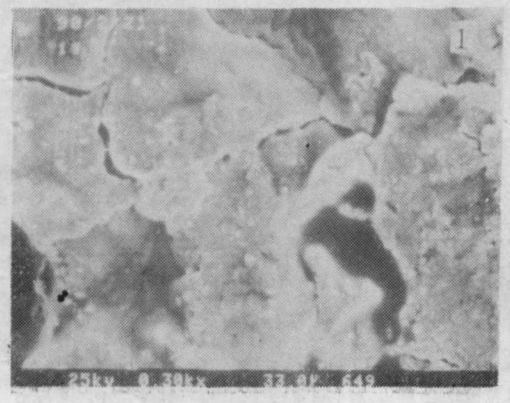
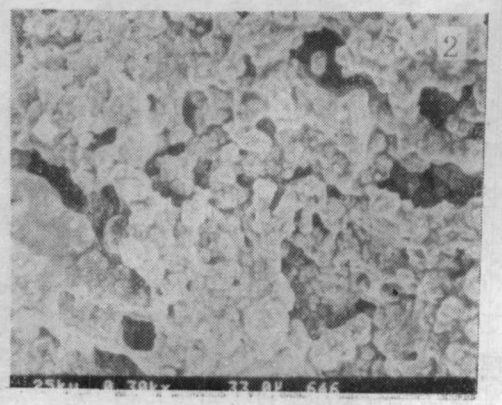


图9 样品的探针线扫描分析结果

将试样一层一层地剥开，观察每层试样的显微结构，显微照片示于图10。6# 样品是典型的TiB_2结构，1#样品是典型的Al结构，从6#样品到1#样品呈现出由陶瓷结构到金属结构的过渡。

对每一层样品，我们还进行了X射线衍射相分析，从衍射图谱可以看出由TiB_2到Al的梯度组成变化，在中间层中还可以看到形成的添加物$TiAl_3$相。





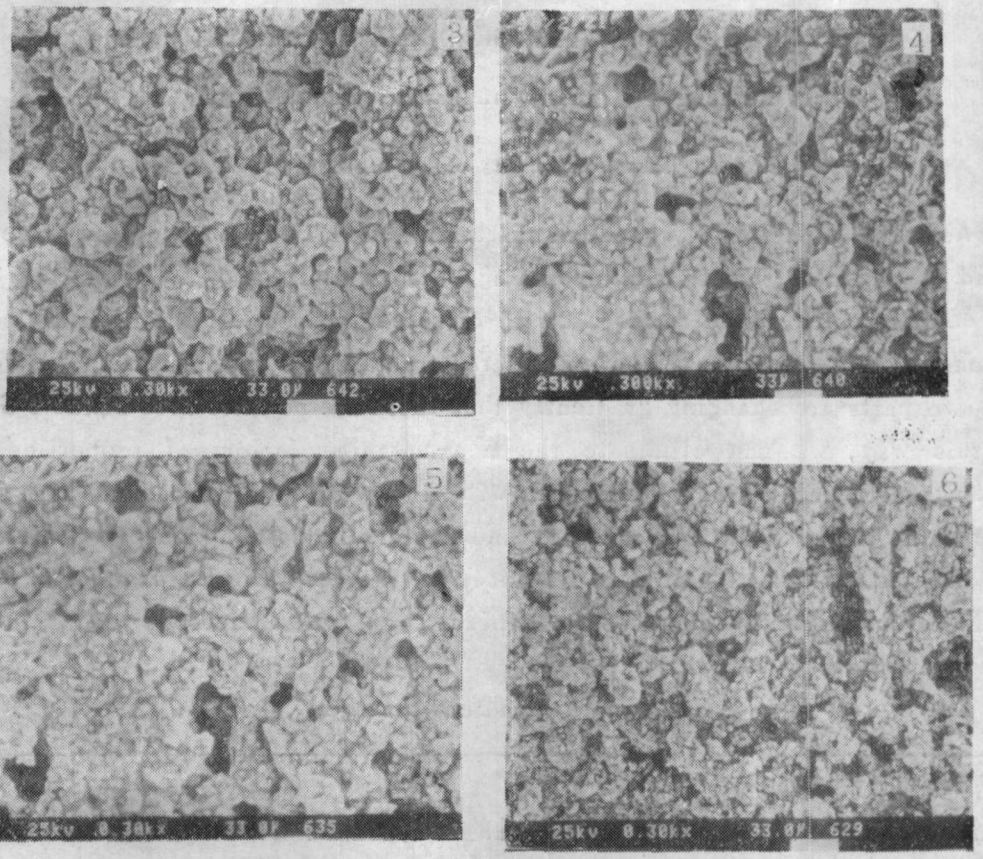


图10　梯度组织各层的显微照片

五、梯度功能材料的发展前景

梯度功能材料的设计思想起源于制备能缓和热应力的超耐热材料，其实这一思想可以用到很多领域。比如，核聚变中的内侧耐辐射、耐高温的高强度材料，化学工业中的一侧耐腐蚀的高强材料，生物医学中的内侧腐蚀、耐磨而整体又要求高韧性的人造骨、牙齿等等。

参 考 文 献

〔1〕新野正之等，日本复合材料学会志，13 (6) (1987)，257
〔2〕张　　跣，材料导报，(4) (1989)，19
〔3〕佐多延博，机能材料，8 (2) (1988)，47
〔4〕渡边龙三，机能材料，8 (2) (1988)，51
〔5〕Z.A.Munir，Ceramic Bulletin，67 (2) (1988)，342
〔6〕平井敏雄等，日本陶瓷协会学术论文志，97 (5) (1989)，559

STUDY ON FUNCTIONALLY GRADIENT MATERIALS (FGM)

Fu Zhengyi Yuan Runzhang Zhao Xiujian

Wuhan University of Technology

Abstract Functionally gradient material (FGM) was a new concept developed by Japanese scientists six years ago. The two sides of FGM are composed of different kinds of materials with different properties to face harsh conditions. While the composition and micro-structure of the materials between the two parts are changing gradiently that there are no interfaces inside FGM. In this way, we can eliminate the non-matching factors of properties in linking parts. This kind of materials will find wide applications and high service value in astronautic technology and nuclear industry. This paper describes the design idea of FGM, the advances on the study of FGM, and the work on FGM conducted by ourselves. Different preparation methods are reviewed and compared.

Key words FGM, functionally gradient material

(上接42页)

的研究还刚刚起步。在细观力学专题有代表性的文章是美国学者A.C.Mueller等人论文“复合材料细观力学的有限元法一般理论”，该文介绍了具有一定智能系统的材料设计的软件；美国K.L.Reifnider等人的论文提出了考虑长期行为的材料设计系统，以及我国夏渊明和杨保昌论文研究了在拉伸冲击下纤维束单向复合材料的能量瞬态效应。

在界面专题中，这次大会中论文主要集中在研究界面的结合力的测定；界面粘接强度和粘接性的表征；界面层残余应力测定；界面处理与界面结合力的关系和界面力和材料刚度、断裂韧性的影响等课题。在这部分专题反映当前世界在此领域研究水平的论文为：美国L.T.Drzal等人论文“纤维和基体粘接性测量方法以及其对复合材料力学性质的影响”；英国C.A.Baillie和比利时J.Ivens研究论文，他们分别在研究了碳／环氧复合材料纤维表面处理与该材料碳与环氧界面粘接性程度和断裂韧性的影响；澳大利亚学者J.B.Brown论文“纤维表面等离子处理时对芳伦／环氧和聚乙烯／环氧混杂复合材料层间剪切强度和层板柔度的影响；美国学者J.C.Figueroa论文“考虑纤维／树脂界面的细观力学方法”；和美国著名学者L.T.Drzal论文“在复合材料中纤维—基体界面相的优化设计。”我国学者在本届大会上该专题中无论文发表，报导我国该领域工作。

六、混杂材料、织物材料和生物材料

混杂材料、织物材料和生物材料共分三个专题，共发表论文十九篇，其中主要研究成果

(下转22页)