

燃烧合成 $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷的组织与性能

Microstructures and Properties of $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$
Cermets Prepared by Combustion Synthesis

陆 韬, 潘 冶, 董 薰

(东南大学 材料科学与工程学院 江苏省先进金属材料重点实验室, 南京 211189)

LU Tao, PAN Ye, DONG Xun

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials,
School of Materials Science and Engineering, Southeast
University, Nanjing 211189, China)

摘要: 利用低放热 Al-TiO_2 反应体系部分取代高放热 Al-CoO 反应体系, 并加入适量的稀释剂 Al_2O_3 吸收反应热量, 通过热爆燃烧合成结合致密化工艺制备了铁磁性 $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷。研究表明, $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷中随着 Al-TiO_2 体系的增加, 燃烧反应温度降低, 金属相尺寸减小, 分布更均匀, 同时在金属相与基体之间形成过渡区域, 提高了界面结合。 $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的饱和磁化强度随着金属 Co 含量增加而增加, 最高可达到 $37.2849\text{Am}^2/\text{kg}$, 而矫顽力在 $3997.6\sim 5615.4\text{A/m}$ 范围内变化, 介于软磁体和硬磁体之间。

关键词: 燃烧合成; 金属陶瓷; 组织; 性能

中图分类号: TG146.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)03-0028-04

Abstract: The ferromagnetic $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$ cermets were prepared by combustion synthesis in thermal explosion mode associated with densification technique. The reaction temperature was controlled by partial replacement of high-exothermic reaction system Al-CoO by low-exothermic Al-TiO_2 and by proper content of Al_2O_3 diluents adding for the purpose of heat absorbing. The results show that along with the increasing of adding Al-TiO_2 system in the reactant mixtures, the combustion temperature of preparing $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$ cermets decreases, so that the metal phase shows smaller dimension and more homogeneous dispersion; meanwhile, a transitional region occurs between metal and ceramic phases, which increased the phase interfacial strength. The saturation magnetization of $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$ cermets increases with the increasing of Co content in metal phase and the top of M_s is $37.2849\text{Am}^2/\text{kg}$ while the coercive force changes from 3997.6A/m to 5615.4A/m , which means the magnetic property of this series of composites is between soft-magnetic and half-hard-magnetic.

Key words: combustion synthesis; cermets; microstructure; property

氧化铝陶瓷作为应用最广泛的陶瓷材料之一, 具有高强、高硬度、低密度和优良的化学稳定性等特点, 并且原料丰富, 但质脆是其应用的最大障碍, 用金属相增韧补强氧化铝陶瓷是最常用的技术手段^[1-3]。当金属相以颗粒状分布时, 可改善氧化铝基金属陶瓷的脆性, 同时兼具优异的高温性能^[4, 5]。近期的研究表明, 通过向氧化铝基体中加入 Co, Ni 等具有磁性能的金属, 可以在提高氧化铝陶瓷力学性能的同时, 使得复合材料的磁性能可以达到硬磁或半硬磁的水平, 扩大了

氧化铝基金属陶瓷的应用范围^[6, 7]。

目前, 金属陶瓷的制备主要采用粉末烧结法、浸渍法和热压法等方法, 但是这些方法存在能耗大、周期长、设备相对复杂等缺点^[1]。燃烧合成法利用化学反应放热合成新材料, 与传统的工艺方法相比较, 具有反应速度快、节能、高效、优质等特点, 是制备高熔点陶瓷材料、金属陶瓷材料的先进技术^[8]。另外, 由于在燃烧过程中, 材料经历了很大的温度变化, 极高的加热和冷却速率, 可以获得介稳物相(如一些金属间化合物)。

已报道的 Al₂O₃ 基金属陶瓷的燃烧合成研究包括 Al₂O₃-Cr 系, Al₂O₃-Ti 系, Al₂O₃-Fe 系, Al₂O₃-W 系等^[2, 9-11]。

利用燃烧合成法制备具有磁性能的氧化铝基金属陶瓷的报道较少。本工作利用燃烧合成方法结合致密化技术,制备 Co(Ti)-Al₂O₃ 金属陶瓷,研究合成材料的组织与性能特性。

1 实验方法

本实验采用的原料为 Al 粉、CoO 粉、Al₂O₃ 粉以及 TiO₂ 粉(纯度均≥99.0%)。将初始粉末按照设计比例混合均匀后,在研钵中研磨 2h 后压制成 φ20mm×15mm,相对密度约为 60% 的圆柱形生坯。生坯置于石墨铸型中,放在电阻炉内加热引燃反应,升温速率通过改变电阻炉电压控制。在生坯顶部钻一小孔放置热电偶,热电偶与数据采集仪相连,记录升温曲线变化。热爆装置如图 1 所示。热爆反应被点燃时,可观察到温度曲线迅速上升,此时利用反应样品处于高温红热状态时进行加压,可以获得致密反应样品。将反应合成样品切割、打磨、抛光、喷金后,采用 Sirion 场发射扫描电镜观察其微观组织。

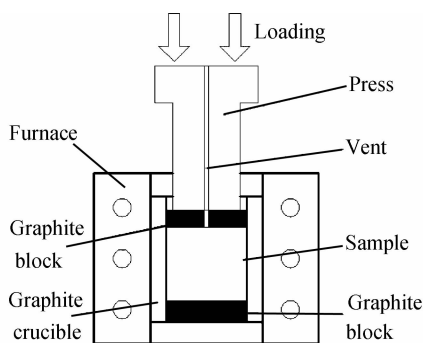


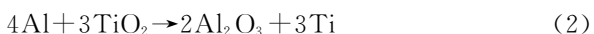
图 1 燃烧合成装置示意图

Fig. 1 Scheme for processing device

2 结果与讨论

2.1 Co(Ti)-Al₂O₃ 金属陶瓷的制备与组织

本实验采用的反应方程式如下:



通过 HSC Chemistry 软件计算反应体系的反应焓可知,在 1000K 时,Al-TiO₂ 体系与 Al-CoO 体系的反应焓分别为 -285kJ 和 -995kJ。采用单一 Al-CoO 体系进行热爆燃烧合成制备时,由于体系反应的放热

较大,反应温度非常高,容易造成样品的爆炸飞溅,从而无法得到完整的样品。相对于 Al-CoO 体系来说,Al-TiO₂ 体系属于低放热体系,其单位反应的放热量远远小于 Al-CoO 体系。通过采用 Al-TiO₂ 体系部分取代高放热的 Al-CoO 体系,能在燃烧反应被点燃时,减少反应放热,从而降低样品的反应温度,获得完整样品。同时,由于稀释剂 Al₂O₃ 不参与反应,燃烧合成反应的反应焓变不随加入 Al₂O₃ 稀释剂而改变,因此,Al₂O₃ 能在反应完成时吸收体系反应放热,降低热爆燃烧反应温度。通过 Al-TiO₂ 体系部分取代高放热的 Al-CoO 体系以及稀释剂 Al₂O₃ 的吸热作用,能有效地控制反应放热,防止在较高的燃烧反应温度下,样品发生爆炸飞溅。

由图 2 可知,当体系中没有添加 TiO₂ 时(图 2(a)),金属颗粒尺寸较大(~50μm);当加入 Al-TiO₂ 体系后(图 2(b)),金属相尺寸下降到~15μm,并且均匀分布在基体中。对两种反应产物进行 SEM 观察(图 3)及能谱分析可知,通过添加 Al-TiO₂ 体系(图 3(b)),金属相与陶瓷相之间有一层明显的较为连续的过渡层存在,由表 1 可知,采用 Al-CoO-TiO₂ 反应体系的燃烧合成产物中,金属相 Co 的质量分数为 92.45%,两相结合处的边界层中 Ti 含量明显升高。根据 Co-Ti 合金相图^[12],燃烧合成样品中金属相为 Co 固溶部分 Ti,形成 Co(Ti)金属颗粒,基体相为 Al₂O₃,并同时也固溶了少量的 Ti。研究表明^[13],金属 Ti 作为活性元素能有效地改善金属与陶瓷之间的润湿性。一方面,当金属陶瓷体系中引入金属 Ti 元素后,Ti 可以参与界面反应,与陶瓷相的界面反应形成一个连续的具有部分金属性的固相产物层 TiO,而反应形成的 TiO 本身与金属有着良好的润湿性,这样便可以大大降低其他金属相与陶瓷之间的接触角;另一方面,金属 Ti 易于与 Co 形成合金,虽然合金液相的表面能并不变化,但是却能降低界面能,减小金属陶瓷间的润湿角,提高润湿性。因此,Al-TiO₂ 体系的加入在一定程度降低绝热反应温度的基础上,由于生成活性金属 Ti,提高了金属 Co 与陶瓷之间的润湿性,相对于仅使用稀释剂时的体系,能更有效的细化金属颗粒,改善组织分布。

2.2 磁性能

图 4 为典型的燃烧合成 Co(Ti)-Al₂O₃ 金属陶瓷的磁滞回线图,(Co=21.49%(质量分数,下同),Ti=7.856%)。饱和磁化强度 M_s 为 30.0133Am²/kg,矫顽力 H_c 为 5318.5A/m,剩余磁化强度 M_r 为 0.825Am²/kg。由于金属 Ti 和陶瓷 Al₂O₃ 一般不显磁性,金属陶瓷的磁性能主要来源于磁性金属 Co。图 5

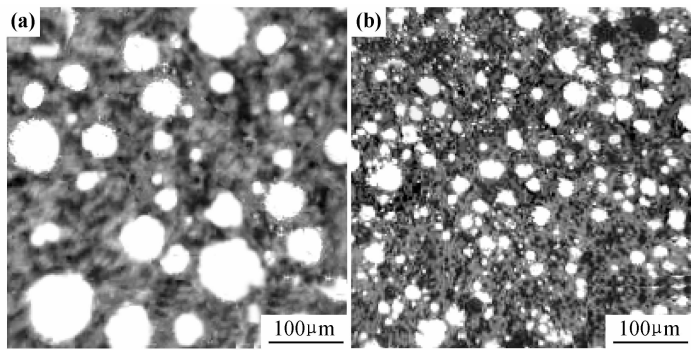


图 2 燃烧合成产物组织照片 (a)不添加 Al-TiO₂ 体系;(b)添加 Al-TiO₂ 体系
Fig. 2 Metallographic pictures of synthesized products (a)without Al-TiO₂ system;(b)incorporating Al-TiO₂ system

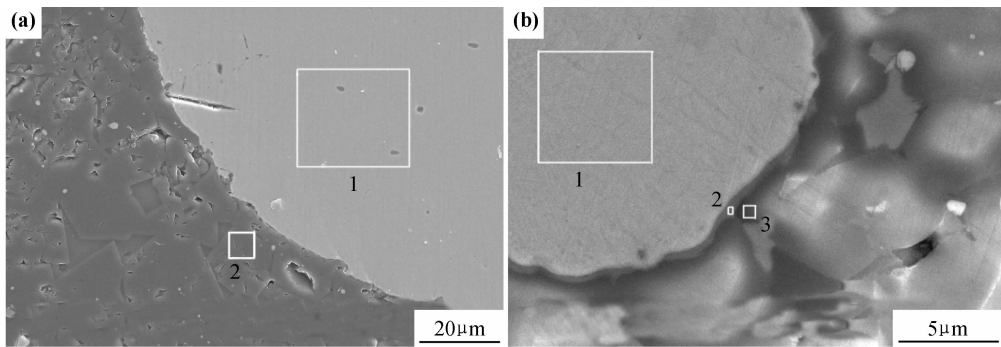


图 3 燃烧合成产物的 SEM 微观组织 (a)不含 Al-TiO₂ 体系;(b)加入 Al-TiO₂ 体系
Fig. 3 SEM images of synthesized products (a)without Al-TiO₂ system;(b)incorporating Al-TiO₂ system

表 1 图 3 样品能谱分析数据表(质量分数/%)

Table 1 EDS data of sample shown in fig. 3(mass fraction/%)

Number	Reaction system	Position	Co	Ti	Al	O
(a)	Al-CoO	1	97.19	0	2.81	0
		2	0	0	58.55	41.45
		1	92.45	7.55	0	0
(b)	Al-CoO-TiO ₂	2	8.90	27.23	29.38	34.49
		3	0	3.22	55.26	41.52

表示金属相中 Co 含量的不同对样品饱和磁化强度 M_s 及矫顽力 H_c 的影响。可以看出,随着金属 Co 含量的增加,试样的饱和磁化强度 M_s 逐渐增加,由 Co 含量 20.21% 时的 29.73Am²/kg 增加到了 24.61% 时的 37.2849Am²/kg。然而,随着 Co 含量的增加,金属陶瓷的矫顽力 H_c 呈现逐渐下降的趋势。这是由于饱和磁化强度 M_s 与金属相的含量有关,而矫顽力的大小主要与金属晶粒的尺寸,位错密度以及残余应力等因素有关^[14]。通过添加 Al-TiO₂ 体系,Co(Ti)-Al₂O₃ 金属陶瓷中的金属相尺寸呈下降趋势,由于晶粒尺寸较小,材料中的晶界数量增加,对磁畴壁的运动起到钉扎作用,因此需要更大的外加磁场强度才能开动磁畴壁,这便使得矫顽力上升。综上所述,利用燃烧合成制

备获得的 Co(Ti)-Al₂O₃ 金属陶瓷中饱和磁化强度随着材料中金属 Co 的含量增加而增加最高可以达到 37.2849Am²/kg,而矫顽力在 3997.6~5615.4A/m 范围内变化,介于软磁体和硬磁体之间。

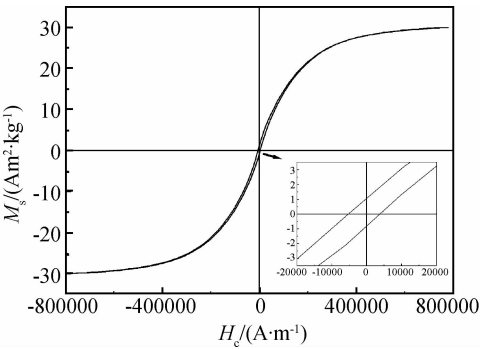
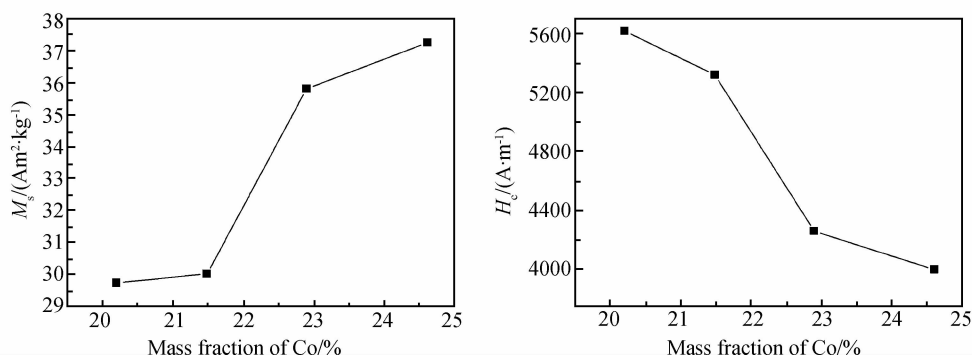


图 4 Co(Ti)-Al₂O₃ 金属陶瓷的磁滞回线
Fig. 4 Hysteresis loop for Co(Ti)-Al₂O₃ cermets

3 结论

(1)利用热爆燃烧合成结合致密化工艺,通过合理的成分设计及金属相与基体合理搭配,成功制备具有磁性能的 Co(Ti)-Al₂O₃ 金属陶瓷。

图5 金属Co含量与饱和磁化强度 M_s 、矫顽力 H_c 之间的关系Fig. 5 Effects of Co on saturation magnetization (M_s) and coercive force (H_c)

(2)添加了一定量的 Al-TiO_2 体系后,热爆反应的剧烈程度相对于单一 Al-CoO 反应得到了有效控制,并且金属相尺寸随着 Al-TiO_2 体系的增加不断的细化,分布更加均匀。金属相与陶瓷基体之间有明显的界面层存在,界面结合性较好。

(3) $\text{Co}(\text{Ti})\text{-Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷的饱和磁化强度随着材料中金属Co的含量增加而增加最高可以达到 $37.2849 \text{ Am}^2/\text{kg}$,而矫顽力在 $3997.6 \sim 5615.4 \text{ A/m}$ 范围内变化,随着金属Co的含量的增加而降低。

参考文献

- [1] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [2] HORVITZ D, GOTMAN I, GUTMANAS E Y, et al. In situ processing of dense $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}$ aluminide interpenetrating phase composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (6): 947-954.
- [3] MARCIN C, KATARZYNA P. Processing, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ nanocomposites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27 (2-3): 1273-1279.
- [4] JI Y, YEOMANS J A. Processing and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 vol\% Cr}$ nanocomposites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (12): 1927-1936.
- [5] MILEIKO S. Metal and ceramic based composites[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1997.
- [6] QIN X Y, CAO R, ZHANG J. Mechanical and magnetic properties of $\gamma\text{-Ni-xFe/Al}_2\text{O}_3$ composites[J]. Composite Science

& Technology, 2007, 67 (7-8): 1530-1540.

- [7] TIEN C, E. CHARNAYA V, GROPYANOV V M, et al. Magnetic properties of a cermet on the base of Al_2O_3 [J]. Journal of Magnetism & Magnetic Materials, 2000, 220 (2-3): 147-151.
- [8] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [9] ZENG X C, SUN G X, ZHANG S G. Combustion synthesis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Cr}_2\text{O}_3\text{)-Cr}$ cermets[J]. Scripta Materialia, 2000, 42 (12): 1167-1172.
- [10] 张传, 潘冶, 张衍诚, 等. 燃烧合成制备 Al_2O_3 基金属陶瓷的研究现状与展望[J]. 材料导报, 2004, 18 (6): 47-50.
- [11] 金华峰. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 表面复合材料的燃烧合成及组织分析[J]. 热加工工艺, 2009, (14): 76-78.
- [12] 虞党奇, 易文质, 陈邦迪. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [13] 李国军, 黄校先. Al_2O_3 基金属陶瓷界面润湿性的改善[J]. 材料导报, 2001, 15 (4): 33-34.
- [14] OH S T, SANDO M, NIIHARA K. Processing and properties of Ni-Co alloy dispersed Al_2O_3 nanocomposites[J]. Scripta Materialia, 1998, 39 (10): 1413-1418.

收稿日期: 2011-02-14; 修订日期: 2011-08-20

作者简介: 陆韬(1981—), 男, 博士研究生, 从事陶瓷基复合材料的设计与制备研究, 联系地址: 东南大学九龙湖校区材料学院(211189), E-mail: lut_seu@gmail.com

通讯作者: 潘冶(1956—), 男, 博士, 教授, 从事先进材料的设计与制备研究, 博士生导师, 联系地址: 东南大学九龙湖校区材料学院(211189), E-mail: panye@seu.edu.cn