

## Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷的燃烧合成与致密化\*

潘冶 张传 张衍诚 孙国雄

(东南大学材料科学与工程系, 南京 210096)

**摘 要** 采用燃烧合成法, 通过调整反应体系成分并控制凝固过程, 成功制备了金属 Cr 相分布均匀、尺寸可达亚微米级的 Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷. 研究了聚合物及体系成分对金属陶瓷微观组织和燃烧合成过程的影响. 结果表明, 添加聚合物显著降低了 Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的引燃温度, 缩短了引燃时间, 并改善了 Cr 颗粒在陶瓷基体上的分布均匀性. 加入稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过量可细化 Cr 颗粒, 使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体变为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 对燃烧合成熔体施加较低的压力, 获得了致密的 Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷, 解决了燃烧合成致密化的问题.

**关键词** 金属陶瓷, 燃烧合成, Cr 相, 致密化

中图分类号 TB333, TB39 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2005)07-0733-05

## COMBUSTION SYNTHESIS AND DENSIFICATION OF Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERMETS

PAN Ye, ZHANG Chuan, ZHANG Yancheng, SUN Guoxiong

Department of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096

Correspondent: PAN Ye, professor, Tel: (025)83792456-803, Fax: (025)83794195,

E-mail: panye@seu.edu.cn

Supported by Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No.BK2001014) and Key Laboratory Foundation of Material Tribology of Jiangsu Province (KJS03008)

Manuscript received 2004-11-28, in revised form 2005-02-03

**ABSTRACT** Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermets have been successfully produced by combustion synthesis, through changing the composition of reaction system and controlling the solidification process. The microstructures of the cermets were characterized by dispersive sub-micron scale Cr particles in ceramic matrix. The effects of polymer addition and system composition on the microstructure of the cermets and combustion synthesis procedure were investigated. The results show that the igniting temperature and time of Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system decrease evidently with polymer addition. Also, the polymer addition could make Cr particles more uniformly distribute in the ceramic matrix. By adding the diluent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and excessive Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the size of Cr particles could be decreased, and the matrix of the cermets are changed from pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixture. The densification of Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cermets is achieved by applying a lower pressure on the synthesized melt.

**KEY WORDS** cermet, combustion synthesis, Cr phase, densification

在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基体中引入增韧金属相, 金属陶瓷的断裂强度和断裂韧性明显提高<sup>[1-3]</sup>, 且由于导电金属和绝缘陶瓷的复合而具有独特的电性能<sup>[4,5]</sup>. 然而, 金属相 (特别是高熔点金属, 如 Cr, Mo 等) 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的润湿性较差, 在金属陶瓷的粉末烧结法制备中, 由于烧结温度一般高于金属熔点而低于陶瓷熔点, 对于高熔点金属受烧结设备承受高温的限制, 金属相与陶瓷间的润湿性难以

得到改善, 导致不易获得预期的组织结构, 不能达到理想的补强和增韧效果, 其性能潜力得不到充分发挥. 燃烧合成法利用组元间反应放热使体系加热至高温, 在反应结束时, 反应产物 (金属相和陶瓷) 处于液态, 控制其凝固过程可制备金属相分布均匀、界面结合良好的金属陶瓷, 而且可以通过改变反应物的配比调整燃烧合成反应温度<sup>[6]</sup>, 获得不同的陶瓷基体以及与金属相的不同相对比例<sup>[7]</sup>. 但是, Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系燃烧合成引燃温度较高, 特别是加入稀释剂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过量 (偏离反应化学计量配比) 时, 引燃温度更高, 不利于进行反应, 且燃烧合成反应过程中产生大量气体, 使金属陶瓷制件不致密.

本工作采用热爆法制备 Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷,

\* 江苏省自然科学基金项目 BK2001014 和江苏省材料摩擦学重点实验室开放课题 KJS03008 资助

收到初稿日期: 2004-11-28, 收到修改稿日期: 2005-02-03

作者简介: 潘冶, 男, 1956 年生, 教授, 博士

并着重研究了添加聚合物及体系成分对反应体系燃烧合成和微观组织的影响, 以及金属陶瓷的致密化.

## 1 实验方法

实验材料用粒度为  $70\ \mu\text{m}$  的 Al 粉 (纯度  $\geq 99\%$ )、 $4\ \mu\text{m}$  的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉 (纯度  $\geq 99\%$ ) 以及微细聚合物 (polymer). 将它们按照一定的比例混合均匀, 压制成直径为  $20\ \text{mm}$ , 长为  $20\ \text{mm}$  的圆柱形预制坯, 其密度约为理论密度的  $60\%$ . 将预制坯置于石墨铸型中, 在预真空环境中用电阻炉加热至体系反应引燃温度, 引燃预制坯反应. 预制坯顶部钻有直径为  $2\ \text{mm}$  的小孔, 用于放置 W-Re 热电偶, 将热电偶与数据采集系统连接以记录预制坯在加热过程中的温度变化, 实验装置如图 1a 所示. 金属陶瓷的致密化处理是在预制坯加热初期施加预压, 引燃反应后对熔体施加预定载荷, 通过挤压使内部气体排出, 降低所得试样气孔率, 致密化装置示意图见图 1b. 将反应合成产物制成金相试样, 用 Olympus BX60M 金相显微镜观察其微观组织, 并对其进行 X 射线衍射 ( $\text{CuK}\alpha$  辐射) 物相分析.

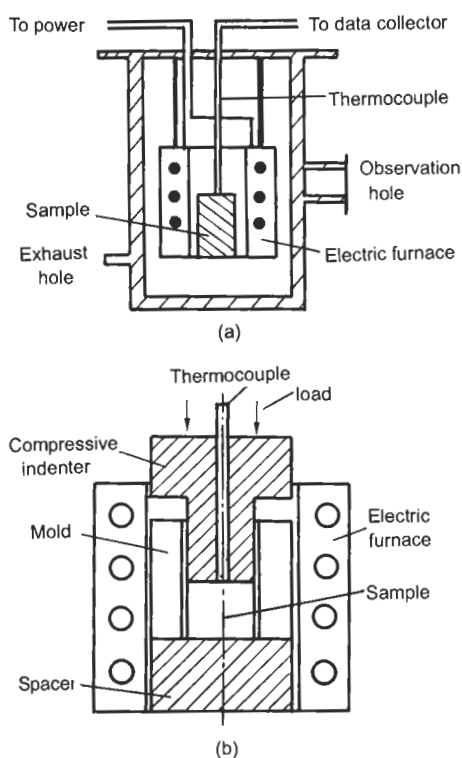


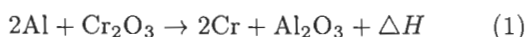
图 1 燃烧合成实验装置以及试样致密化装置示意图

Fig.1 Schemes of combustion synthesis apparatus (a) and sample densification apparatus (b)

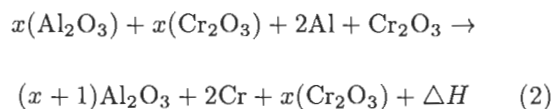
## 2 实验结果与分析

### 2.1 $\text{Cr-Al}(\text{Cr})_2\text{O}_3$ 金属陶瓷的微观组织

当 Al 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的摩尔比为  $2:1$  时, 反应式为



式中,  $\Delta H$  为反应热, 由于放热反应剧烈, 反应产物处于高温液态时产生飞溅, 易造成试样不完整. 为了控制热爆反应的剧烈程度, 以获得不同基体, 加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过量 (高于式 (1) 的化学计量比) 作为反应稀释剂. 反应式为



式中,  $x(\text{Al}_2\text{O}_3)$  和  $x(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  分别为添加的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和相对于式 (1) 的过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的摩尔分数. 为了配料和统一表述方便, 实验时将摩尔分数换算成质量分数, 即添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = x(\text{Al}_2\text{O}_3)(206/102)$ , 过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  质量分数  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = x(\text{Cr}_2\text{O}_3)(206/152)$ . 聚合物的加入量为反应物中金属 Al 量的  $1\%$  (质量分数).

不同反应物配比燃烧合成金属陶瓷的微观组织如图 2 所示, 图中颗粒状白色相为金属 Cr, 在不同金相磨面均呈圆形, 且均匀分布在黑色陶瓷基体上. 随着稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的加入, Cr 颗粒细化. 当  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.1$  时, 未加聚合物 Cr 颗粒的形状不规则且颗粒团簇明显减少, 而加入聚合物使 Cr 的颗粒分布更加均匀 (见图 2a, b); 随着过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的提高, 当  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.3$  时, 加入聚合物对 Cr 颗粒均匀分布的作用明显, 整个试样上基本没有微细 Cr 颗粒的聚团 (见图 2c, d); 加入过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.3$ ) 的同时加入稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.1$ ) 时, 不含聚合物金属陶瓷中的 Cr 相已经均匀、弥散分布于基体中 (见图 2e), 加入聚合物后对 Cr 相的均匀分布无明显影响 (见图 2f), 此时聚合物主要是降低了体系的引燃反应温度.

为便于测量细小 Cr 相的尺寸, 可将图 2e 进一步扩大, 结果表明, 加入  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.1$  和  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.3$ , 可将 Cr 相细化到其直径小于  $1\ \mu\text{m}$ , 从而获得亚微米级金属陶瓷. 同时, 陶瓷基体发生变化. 反应物 Al 和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  按化学计量配比 ( $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0$ ) 反应完全时, X 射线衍射 (XRD) 谱上仅存在 Cr 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰 (见图 3a), 基体为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷; 而在添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0.1$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.3$ ) 后, X 射线衍射谱上除 Cr 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衍射峰外, 还出现了  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  衍射峰 (见图 3b). 这是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  可互溶形成固溶体, Cr 固溶于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  所致, 此时基体由  $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成 (金属陶瓷用  $\text{Cr-Al}(\text{Cr})_2\text{O}_3$  表示).

### 2.2 聚合物对体系燃烧合成引燃温度和时间的的影响

图 4 示出添加聚合物对体系引燃温度  $T_0$  的影响. 未加聚合物且  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0$  时,  $T_0 = 1346\ \text{K}$ , 随着过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的增大  $T_0$  提高; 加入聚合物后  $T_0$  显著降低,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0$  时  $T_0$

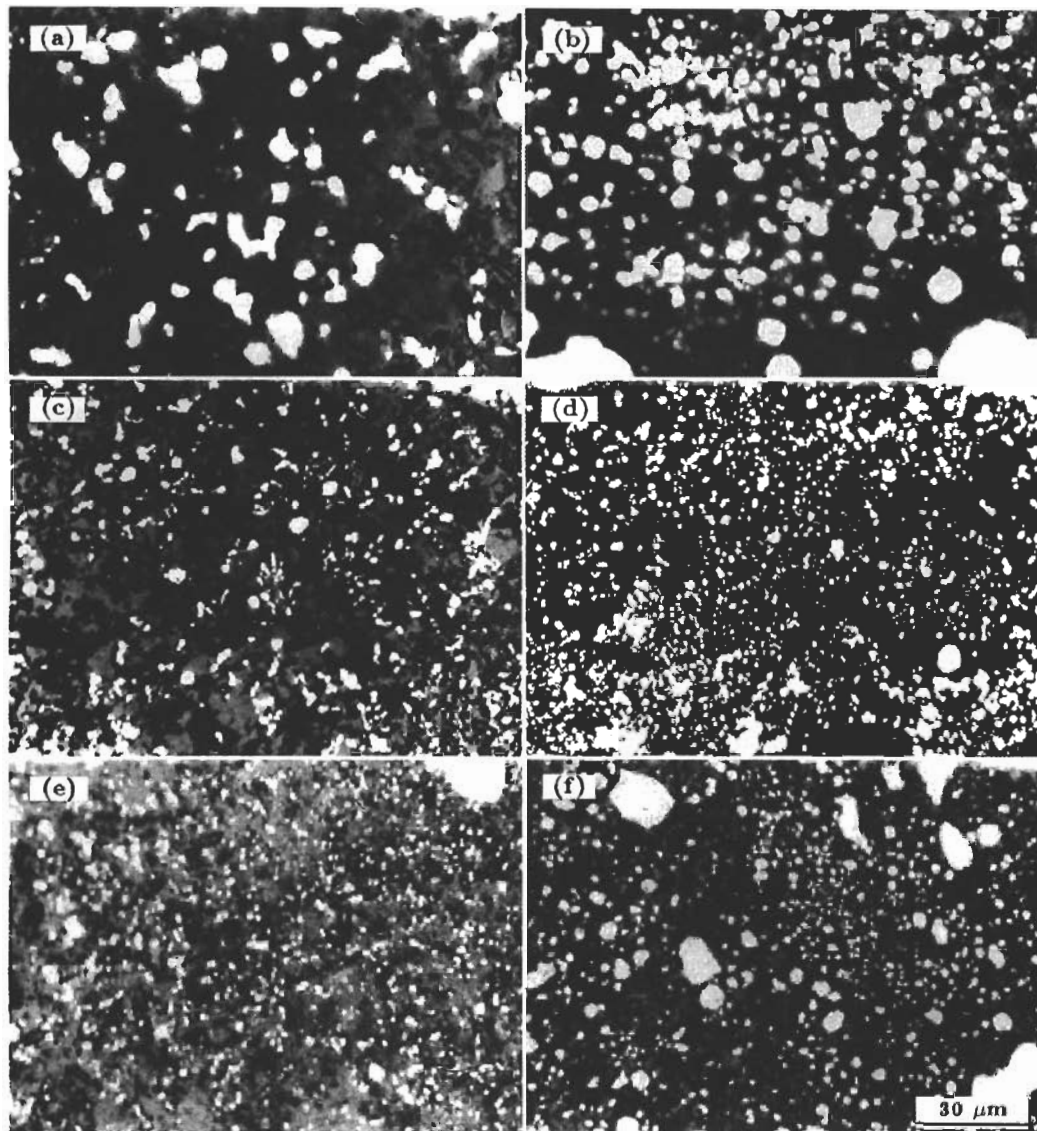


图 2 不同反应物配比燃烧合成金属陶瓷的微观组织形貌

Fig.2 Microstructures of the combustion synthesized cermets by different reactant proportions ( $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  mass fraction,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mass fraction, dark—ceramic matrix, white—Cr phase)

- (a)  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.1$ , without polymer
- (b)  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.1$ , with polymer addition
- (c)  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.3$ , without polymer
- (d)  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.3$ , with polymer addition
- (e)  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.1$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.3$ , without polymer
- (f)  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.1$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.3$ , with polymer addition

仅为 978 K, 其它各  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  过量下,  $T_0$  的降幅也均在 370 K 以上. 未加聚合物只添加稀释剂  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.1$ , 不同  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  值体系的  $T_0$  均提高, 当  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.1$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.3$  时,  $T_0=1459$  K; 加入聚合物后  $T_0$  降至 1200 K, 此时为各种成分下  $T_0$  降幅最小的情况, 但降幅仍达到 259 K. 可见添加聚合物对于降低体系 Al— $\text{Cr}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  引燃温度有显著效果.

此外, 添加聚合物能够缩短热爆的引燃时间  $t$ (见表

1). 未加聚合物时, 随着过量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的增加引燃时间延长, 加入稀释剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后, 因其在体系的燃烧合成过程中不参与反应, 并在一定程度上隔离了 Al 粉和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉的接触, 使引燃时间延长更多; 添加聚合物后, 引燃时间缩短 (幅度在 110 s 以上, 最长达 195 s), 有利于 Cr—Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷的合成.

上述效果是因为聚合物受热到一定温度时缓慢分解成气体, 而该气体与 Al 粉表面的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜作用释放出

热量, 加速预热时的升温速度所致. 同时, 将 Al 粉表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜去除以后, Al 与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  直接接触, 使得  $2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \Delta H$  的反应更易进行, 故燃烧合成引燃温度降低且引燃时间缩短.

### 2.3 Cr-Al(Cr) $_2\text{O}_3$ 金属陶瓷的致密化

由于体系燃烧合成过程中放出气体, 预制坯间隙中气体受热膨胀未及时排出, 以及熔体凝固时的体积收缩, Cr-Al(Cr) $_2\text{O}_3$  金属陶瓷中含有大量气孔, 如图 5a 所示, 这

表 1 添加聚合物 (polymer) 对体系引燃时间  $t$  的影响  
Table 1 Effect of polymer addition on igniting time ( $t$ ) of the system

$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Cr}_2\text{O}_3)$	$t, \text{s}$	
		No polymer	Adding polymer
0	0	483	316
0	0.1	591	465
0	0.2	650	540
0.1	0	693	547
0.2	0	935	740

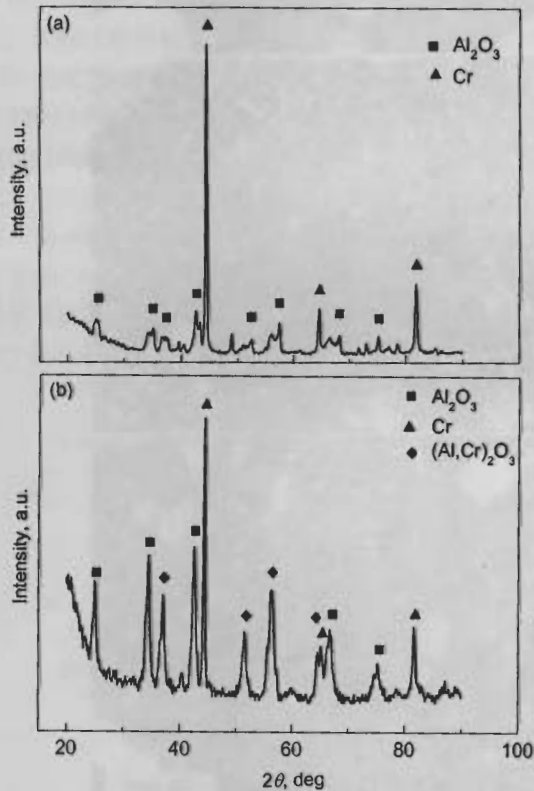


图 3 不同反应物配比燃烧合成金属陶瓷的 X 射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of the combustion synthesized cermet by reactant proportion of  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0$  (a) and  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=0.1$ ,  $w(\text{Cr}_2\text{O}_3)=0.3$  (b)

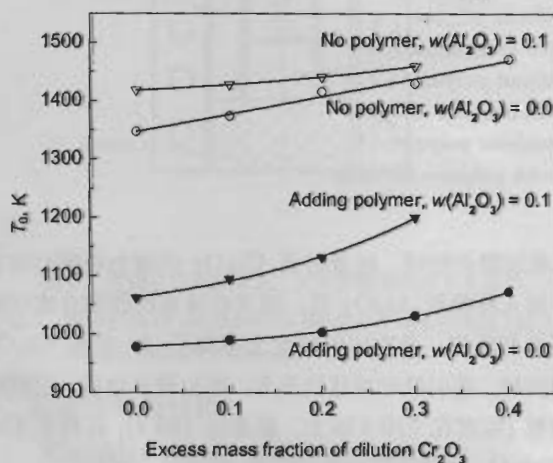


图 4 添加聚合物对体系引燃温度的影响

Fig.4 Effect of polymer addition on igniting temperature  $T_0$  of the system

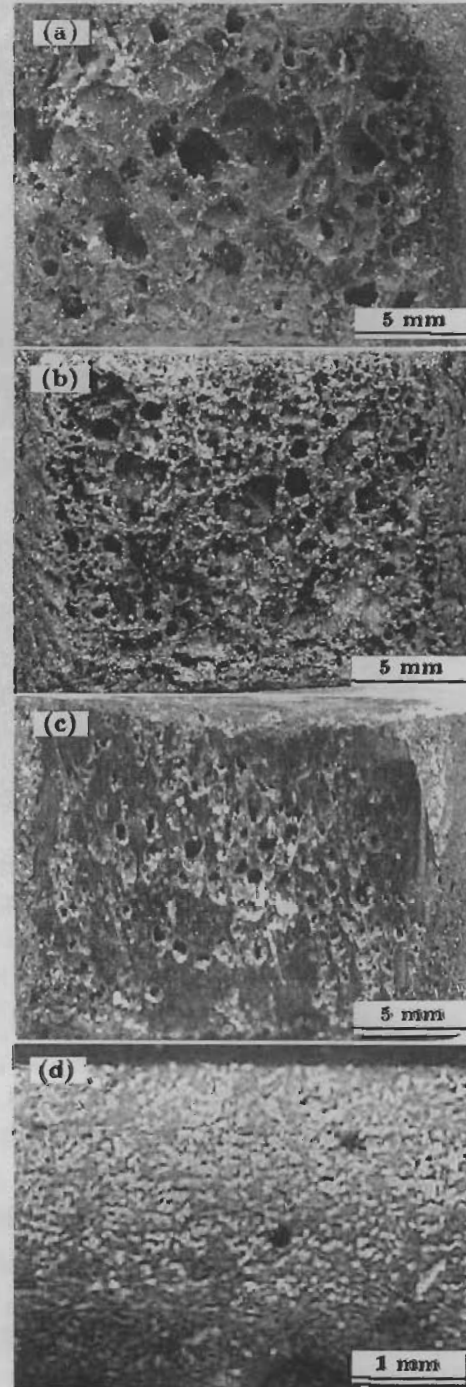


图 5 不同压力下 Cr-Al(Cr) $_2\text{O}_3$  金属陶瓷的致密化

Fig.5 Densification of Cr-Al(Cr) $_2\text{O}_3$  cermet by compressing at pressures of 0 MPa (a), 0.47 MPa (b), 0.66 MPa (c) and 1.28 MPa (d)

是燃烧合成材料中不可避免的问题。对燃烧合成的熔体施加压力 0.47 和 0.66 MPa, 气体自熔体内部不同程度排出, 凝固后金属陶瓷的气孔变少变小 (见图 5b, c)。当压力为 1.28 MPa 时, 已观察不到气孔, 获得了致密的燃烧合成 Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷 (见图 5d)。实际上, 这一压力是比较低的, 在如此低的压力下实现致密化, 可以不受铸型、隔热层和支撑体对承载的限制, 便于实现工业化应用。

### 3 结论

(1) 采用燃烧合成法, 通过调整反应体系 Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的成分配比并控制凝固过程, 制得了金属 Cr 相均匀分布于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 (Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体、Cr 颗粒可达亚微米级的 Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷。

(2) 添加聚合物, 显著降低了体系燃烧合成引燃温度, 降幅最高可以达到 30%; 且缩短了引燃时间, 减幅为 17%—21%, 有效促进了 Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷的燃烧合成, 并改善了 Cr 颗粒在基体上的分布均匀性。

(3) 对熔体施加比较低的压力, 实现了燃烧合成 Cr-Al(Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属陶瓷的致密化。

### 参考文献

- [1] Fahrenholtz W G, Ellerby D T, Loehman R E. *J Am Ceram Soc*, 2000; 83: 1279
- [2] Ji Y, Yeomans J A. *J Eur Ceram Soc*, 2002; 22: 1927
- [3] Xu Y D, Liu N, Zeng Q M, Li H, Shi M. *Acta Mater Compos Sin*, 2003; 20(1): 33  
(许育东, 刘宁, 曾庆梅, 李华, 石敏. 复合材料学报, 2003; 20(1): 33)
- [4] Leverkusen M, Murthy V S R, Janssen R. *J Eur Ceram Soc*, 2002; 22: 2149
- [5] Hussain S, Barbariol I, Roitti S. *J Eur Ceram Soc*, 2003; 23: 315
- [6] Zhang Y C, Pan Y, Zhang C. *Eng Sci*, 2004; 6(6): 63  
(张衍诚, 潘冶, 张传. 中国工程科学, 2004; 6(6): 63)
- [7] Pan Y, Zhang C, Sun G X. *Spec Cast Nonferrous Alloys*, 2004; (3): 4  
(潘冶, 张传, 孙国雄. 特种铸造及有色合金, 2004; (3): 4)