

金属添加方式对 NiFe 基/NiFe₂O₄ 金属陶瓷微观组织的影响

黄伯云, 周涛, 李宇春, 李志友, 周科朝

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙, 410083)

摘要: 采用模压真空烧结法制备了 2 种金属陶瓷。差热分析 X 射线衍射和扫描电镜结果表明: 金属相加入方式对陶瓷的结构和组成有较大影响; 当 Al 以单质形式加入时, Al 会完全改变 NiFe₂O₄ 原有尖晶石相, 形成新尖晶石相, 同时, 这种加入方式会导致金属各元素的局部分布不均匀; 当 Al 以合金化形式加入时, 由于合金化后 Al 的扩散得到了较好地控制, 没有改变原有陶瓷成分。2 种金属陶瓷中的陶瓷相在高温烧结中都不稳定, 都出现了离解现象。

关键词: 金属陶瓷; 尖晶石; 离解; 合金化

中图分类号: TB323

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2004)05-0725-06

Effect of Metal-adding Method on Microstructure of NiFe Base/ NiFe₂O₄ Cermet

HUANG Bai-yun, ZHOU Tao, LI Yun-chun, LI Zhi-you, ZHOU Ke-chao

(Key State Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Two kinds of cermet were prepared by vacuum sintering after die pressing. After being analyzed by differential thermogravimetry analysis(DTA), X-ray and scanning electron microscope(SEM), it is found that the form of adding metals has great effects on the microstructure and composition of ceramics. When Al is added as simple substance, the composition of ceramics is completely changed and a new spinal ferrite is formed. In the meantime, it led to nonuniform distribution of the elements in sample. When Al alloyed is added, the immigration of Al alloyed could be well controlled and the primitive ceramic isn't changed. The ceramic in two kind of cermets is unstable during sintering because the ceramic disassociates at elevated temperature.

Key words: cermet; spinal; dissociation; alloyed

铝电解惰性阳极材料主要有陶瓷、金属陶瓷和金属材料 3 种^[1-4]。金属陶瓷材料兼有陶瓷的强耐腐蚀性和合金的良好导电性, 其抗热震性得到改善, 并易于与阳极导杆连接, 有较广阔的应用前景^[5,6]。由于 NiFe₂O₄ 具有较强的抗融盐腐蚀能力和导电性

能^[7,8], 得到了普遍使用。添加 NiFe 基材料能较好改善 NiFe₂O₄ 陶瓷材料的导电和抗热震性能^[9,10], 同时它还具有较强的抗氧化性能, 能阻挡阳极表面新生氧气的渗透^[11]; 另外, NiFe 合金与 NiFe₂O₄ 陶瓷之间有良好的润湿性, 有利于改善金

收稿日期: 2004-05-25

基金项目: 国家“863”高技术计划项目(2001AA335010)

作者简介: 周涛(1972-), 男, 湖南祁东人, 博士研究生, 助理研究员, 从事粉末冶金梯度材料的研究

论文联系人: 周科朝, 男, 教授, 博士生导师; 电话: 0731-8836264(0); E-mail: zhoukc2@mail.csu.edu.cn

属与陶瓷之间的润湿性能。

1 实 验

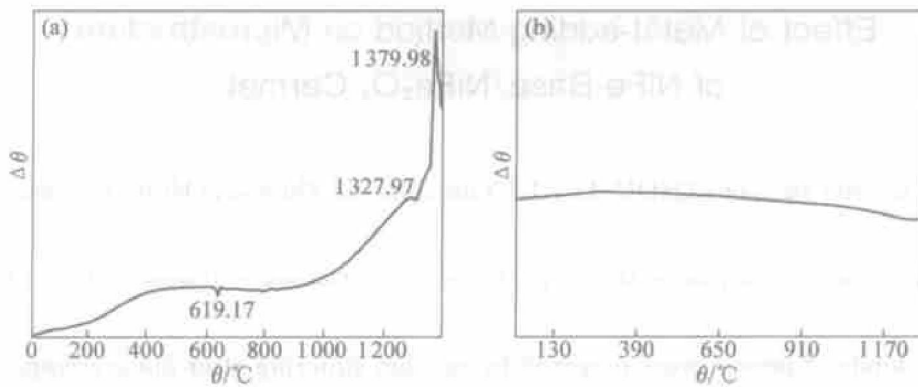
将含 11% Fe, 6% Al, 10% Cu 和 3% Sn(质量分数,下同)的镍基单质混合粉末和在 800 °C 该成分部分合金化粉末分别与合成后的 $NiFe_2O_4$ 粉末混合,模压成型,在 1 100~ 1 200 °C 真空烧结 3~ 4 h。采用差热分析、X-ray、金相定性定量分析和扫描电镜对所制得的 2 种金属陶瓷进行测试,所采用的设备分别为 WCT-2A 型差热分析仪、D98 全自动 X-ray 衍射仪、Leica MEF3A 金相显微镜、Leica Q550 定量分析仪和 JSM-5600LV 扫描电镜。将金属相为单质的金属陶瓷标为 A 类,金属相部分合金化的金属陶瓷标为 B 类。

2 结果与讨论

2.1 差热分析

2 种金属陶瓷的 DTA 曲线如图 1 所示。在 A 类金属陶瓷的 DTA 曲线上出现的 3 个峰分别对应于 Al 的融化、尖晶石的离解和 $FeAl_2O_4$ 尖晶石的形成;在 B 类金属陶瓷的 DTA 曲线上没有明显的吸热峰和放热峰,这是由于在 B 类金属陶瓷中没有 A 类金属陶瓷中的液相出现,各元素间主要是固相互扩散,反应缓慢,因此,在 DTA 曲线上没有明显的吸热和放热峰出现。

2 种金属陶瓷 X-ray 衍射结果的对比如图 2 所示,可以看出 A 类金属陶瓷主要由 (Ni•Fe) 相和 $FeAl_2O_4$ 相组成,Al 几乎完全置换了 $NiFe_2O_4$ 尖晶



(a)—A 类, (b)—B 类

图 1 金属陶瓷差热分析

Fig. 1 DTA curve of cermets

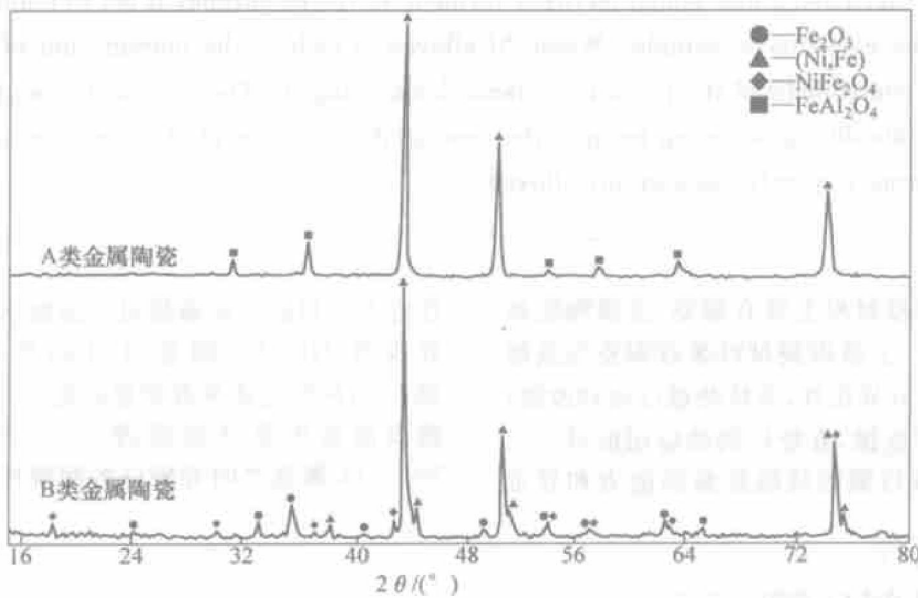


图 2 金属陶瓷的 X-ray 图谱

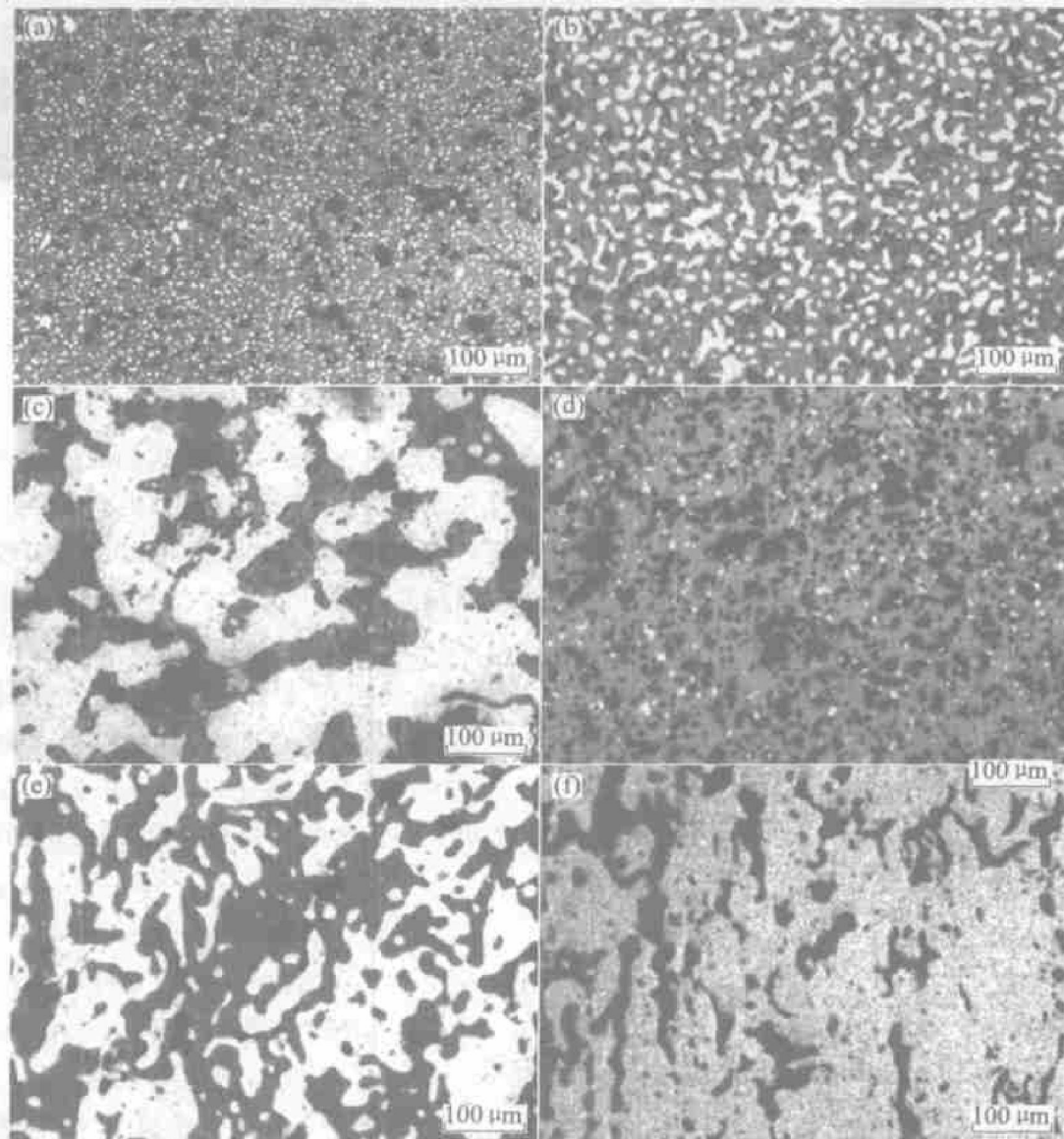
Fig. 2 X-ray patterns of cermets

石中的 Ni 并形成了新的 FeAl₂O₄ 尖晶石。在 A 类金属陶瓷中加入的单质 Al, 在烧结中以液相形式存在, 扩散很快。在 B 类金属陶瓷中没有出现或出现很少的 FeAl₂O₄ 尖晶石, 说明 Al 的扩散得到了适当的控制; 但 NiFe₂O₄ 尖晶石有所减少, 出现了 Fe₂O₃ 和/或 Fe₃O₄ 尖晶石结构, 说明 NiFe₂O₄ 存在离解现象^[12]。

2.2 金相组织分析

A 和 B 2 种金属陶瓷的金相组织如图 3 所示。由图 3 可知(金属含量为体积分数, 下同), 无论金属相以何种方式加入, 随着金属含量的增加, 材料的孔隙度减少(图 3 中白色部分为金属相, 灰色部分为陶瓷相, 黑色部分为孔洞)。当金属相含量较低时, 少量金属相只是弥散孤立地分布在陶瓷相内, 并未完

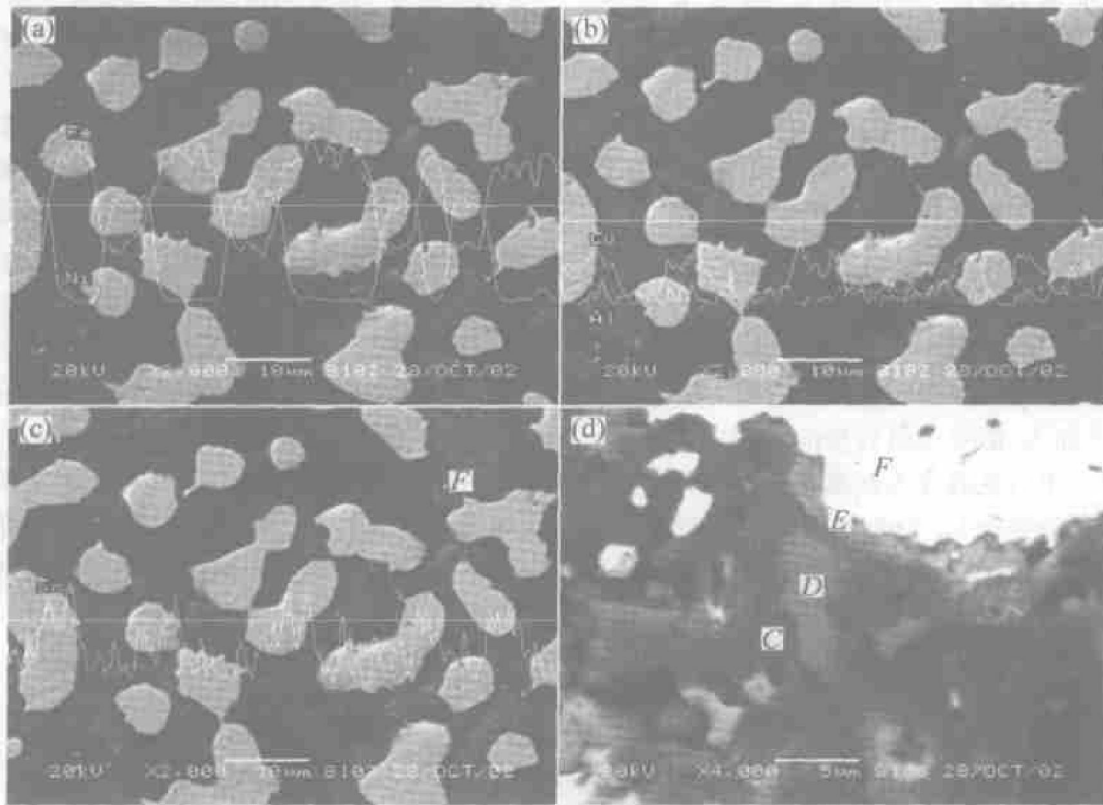
全烧结起来, 较易脱落; 随着金属含量增加, 金属相与陶瓷相呈现彼此网络状分布, 说明两者均已烧结起来。2 种金属陶瓷样品的致密度相差不大, 但它们的烧结机理不同。在 A 类金属陶瓷样品中的 Al 在烧结中呈现液相, 使样品出现了瞬间液相烧结, Al 快速扩散, 并溶入金属或陶瓷中, 促进了金属陶瓷和金属相的烧结, 改善了金属与陶瓷的润湿性; B 类金属陶瓷样品的烧结主要是通过固相扩散实现的。从图 3 还可以看出: A 类金属陶瓷的金属相烧结效果并不比 B 类金属陶瓷的金属相烧结效果好。这是由于尽管 A 类金属陶瓷金属相中的 Al, Cu 和 Sn 在烧结中呈现液相, 使样品出现了瞬间液相烧结, 液相快速扩散, 并溶入金属或陶瓷中提高了金属陶瓷的致密度, 但由于液相扩散很快, 而陶瓷和其他



(a) —A 类金属陶瓷, 金属含量为 10%; (b) —A 类金属陶瓷, 金属含量为 50%; (c) —A 类金属陶瓷, 金属含量为 90%;
(d) —B 类金属陶瓷, 金属含量为 10%; (e) —B 类金属陶瓷, 金属含量为 50%; (f) —B 类金属陶瓷, 金属含量为 90%

图 3 2 类金属陶瓷的金相组织

Fig. 3 Metallographic structure of two kinds of cermet



(a) —Ni 和 Fe 元素的线扫描; (b) —Cu 和 Al 元素的线扫描;
(c) —Sn 元素的线扫描; (d) —金属与陶瓷界面的异常相

图 4 A 类金属陶瓷扫描电镜照片

Fig. 4 SEM images of cermet A

金属相的扩散属固相扩散, 扩散缓慢, 未能及时填充液相扩散后遗留下来的孔隙, 因此, 在一定程度上降低了样品的致密度^[13]。对金相进行定量分析, 结果表明: 在金属含量相同时, 在 A 类陶瓷中的金属相面积明显小于 B 类陶瓷的金属相面积(当金属含量为 50% 时, A 类金属相面积约为 46.6%, B 类金属相面积约为 57.4%), 且分布较均匀。大量液相 Al 和少量 Sn 溶入陶瓷中很可能是导致金属相面积减小的原因。同时, 在烧结中 Cu, Sn 和 Al 以液态形式扩散并与 Ni 和 Fe 形成中间合金, 能在一定程度上改善金属相的分布情况^[14]。

2.3 扫描电镜分析

A 类金属陶瓷的扫描电镜照片如图 4 所示。可以看出, Ni 和 Fe 在金属和陶瓷中的分布情况相反。Cu 和 Sn 主要分布在金属相中, 说明两者很少向陶瓷中扩散; Al 的分布较均匀, 说明 Al 在材料中的扩散很快, 且向陶瓷相中的扩散很明显, 并改变了陶瓷相的结构与组成, 这点从 X-ray 衍射结果中可以得到证实。尽管 Al 改变了陶瓷相的组成, 但形成的

FeAl₂O₄ 与 NiFe₂O₄ 同属尖晶石结构, 性能相似, 对材料性能的负面影响较小; 但 Al 的扩散改变了陶瓷结构, 促进了陶瓷与金属相的烧结, 改善了陶瓷与金属相的润湿性。图 4(c) 中 F 点的能谱显示主要是 Fe 元素(见表 1), 从形貌上看应为 Fe 和/或铁的氧化物, 说明在 A 类金属陶瓷中的金属相存在局部不均匀性。在真空度不高、缺少铝和锡元素保护的情况下铁很容易氧化, NiFe₂O₄ 尖晶石离解时产生的氧也会导致单质铁氧化, 可能发生的反应如下式:

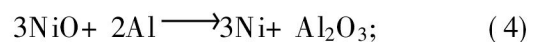
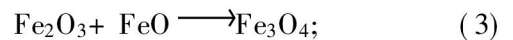
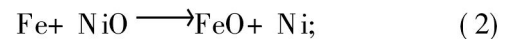
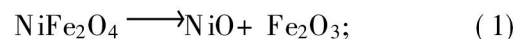


图 4(d) 中 4 点的能谱显示 Al 含量的变化情况(见表 1): F、E 和 C 点分别对应金属相、陶瓷/金属界面和陶瓷相, 从 F → E → C, Al 的含量逐渐增加, 说明 Al 易与 NiFe₂O₄ 发生还原反应, 总的反应式可表述为:



从以上分析可以看出, 单质 Al 的存在对陶瓷组成和结构的影响很大。Cu 和 Sn 主要保留在金属相中, 说明两者不与或很少与陶瓷相发生反应。与样品的最初配比比较可以看出: 在金属相中的 Ni 偏高, 而在陶瓷相中的 Ni 偏低, 说明在陶瓷相中被 Al 还原的 Ni 向金属相中扩散。根据 $\Delta G^\circ - T$ 图^[15], Al, Fe 和 Ni 与氧的亲合力大小顺序为: Al, Fe, Ni。因此, 有较多的镍氧化物被还原成金属镍, 并溶入 (Ni, Fe) 固溶体中, 在陶瓷中的 Ni 大幅度减少。D 点能谱显示铝的含量很高, 这是 Al 单质在混料时不均匀所造成的。

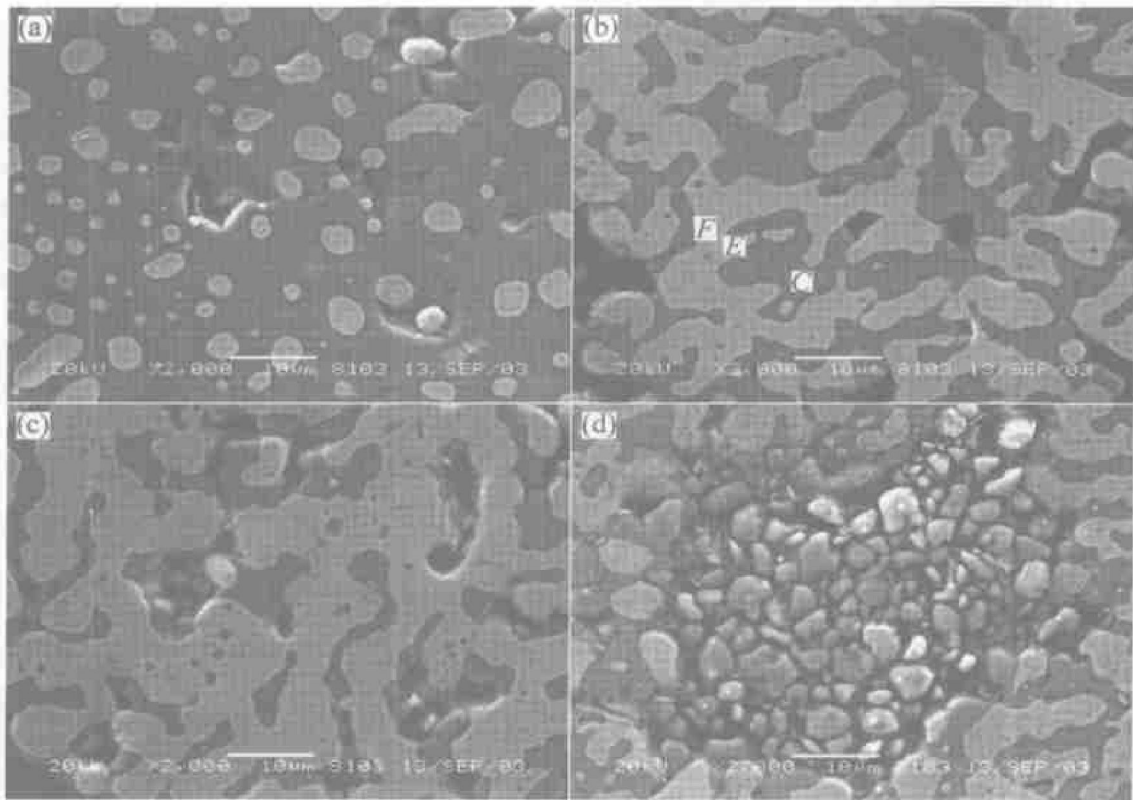
经过部分合金化后, 不同金属相含量的金属陶瓷 SEM 照片如图 5 所示。可见, 金属与陶瓷间具有较好的润湿性能和烧结性能。当金属含量较低时, 金属相均匀孤立地分布在陶瓷相中, 随着金属相的增多, 金属相和陶瓷相彼此交错相间分布。能谱结果表明(见表 1), 从金属相 \rightarrow 金属/陶瓷界面 \rightarrow 陶瓷, Al 仍然向陶瓷中扩散, 但没有在 A 类金属陶瓷中的扩散明显。这是由于经过合金化后, Al 的扩散

主要以固相扩散为主, 同时, Al 与 Ni 形成了中间化合物, 对 Al 的扩散起了一定的约束作用, 但在陶瓷中还是存在 Al。X-ray 结果表明没有 FeAl₂O₄ 存在, 说明形成的 FeAl₂O₄ 量很少或形成少量其他结构的物质。在金属相中 Ni 含量同样偏高, 在陶瓷中 Fe 偏高, 说明尖晶石出现了离解, X-ray 结果也证实了这点。当金属含量达到 90% 时, 在陶瓷相中局部出现未烧结现象(见图 5(d))。

表 1 金属陶瓷的能谱成分分析数据

Table 1 Energy-dispersive data of cermets

		<i>w / %</i>				
名称	能谱位置	Ni	Fe	Cu	Al	Sn
A 类金属陶瓷	图 4(c) F 点	0	100	0	0	0
	图 4(d) F 点	80.08	7.60	10.10	0.05	2.17
	图 4(d) E 点	53.34	43.21	1.55	0.74	1.16
	图 4(d) C 点	12.33	77.53	1.00	8.81	0.33
B 类金属陶瓷	图 4(d) D 点	17.35	65.97	1.23	15.06	0.39
	图 5(b) F 点	74.24	8.37	10.28	4.71	2.40
	图 5(b) E 点	42.89	56.10	0.49	0.52	0
	图 5(b) C 点	24.76	73.11	0.24	1.89	0



(a) 一金属相含量为 10%; (b) 一金属相含量为 50%;
(c) 一金属相含量为 90%; (d) 一陶瓷相未烧结处

图 5 B 类金属陶瓷扫描照片

Fig. 5 SEM images of cermet B

3 结 论

a. 由于液态 Al 的出现, A 类金属陶瓷中的 NiFe_2O_4 陶瓷发生了结构变化和相组成变化, 生成产物为 FeAl_2O_4 。

b. 由于 B 类金属陶瓷中的 Al 以合金形式存在, Al 的扩散受到了控制, 抑制了 Al 对陶瓷相的还原。

c. 对于不同金属含量的金属陶瓷, 烧结的机理不同。金属相为单质的金属陶瓷由于液相的出现, 促进了金属陶瓷的烧结, 但液相扩散过快, 阻碍样品致密度的提高。

参考文献:

- [1] 杨建红, 刘业翔, 王湘闽, 等. 关于铝电解锂盐阳极糊研究的意见与分歧剖析[J]. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(3): 326 - 332.
YANG Jianhong, LIU Yexiang, WANG Xiangmin, *et al.* Dissection of Views and Divergences on Electrocatalysis of Lithium Salt Paste(LSP) Used in Aluminium Electrolysis Cells [J]. Journal of Central South Institute of Mineral Metallurgy, 1994, 25(3): 326 - 332.
- [2] 梅 焮, 李 洪, 王前普, 等. 铝电解槽壳垂直平板肋的传热模型[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 1996, 27(1): 27 - 30.
MEI Chi, LI Hong, WANG Qianpu. *et al.* A Model for Heat Transfer of Vertical Fins on Shells of Aluminium Reduction Cell [J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science), 1996, 27(1): 27 - 30.
- [3] PAWLEK R P. Inert Anodes: an Update [A]. Wolfgang. Light Metals2002 [C]. Warren Dale: TMS, 2002: 449 - 456.
- [4] EDWARDS L, KVANDE H. Inert Anodes and Other Technology Changes in the Aluminium Industry: the Benefits, Challenges, and Impact on Present Technology [J]. JOM, 2001, 53(5): 28.
- [5] PAWLEK R P. Recent Developments of Inert Anodes for the Primary Aluminium Industry, Part I [J]. Aluminium, 1995, 71(3): 340 - 342.
- [6] PAWLEK R P. Review of the Reduction Technology Sessions, Part II [J]. Aluminium, 1996, 72(6): 400 - 403.
- [7] AUGUSTIN C O, SRINIVASAN L K, SRINIVASAN K S. Inert Anodes for Environmentally Clean Production of Aluminium Part I [J]. Bull Electrochem, 1993, 9(8): 502 - 503.
- [8] RAY S P. Inert Anodes Containing Metal Oxides, Copper and Nobel Metal [P]. US Patent 6126799, 2000 - 10 - 03.
- [9] SEKHAR J A, de NORA V, LIU J J. Ultrastable Anodes for Aluminium Production Cells [P]. WO Patent 98/12, 363, 1996 - 09 - 23.
- [10] SEKHAR J A. Grade Nonconsumable Anode Materials [A]. Wolfgang. Light Metals1998 [C]. Warren Dale: TMS, 1998: 597 - 603.
- [11] DURUZ J J, de NORA V. Multilayer Noncarbon Metal based Anodes for Aluminium Production Cells [P]. WO Patent 00/06, 800, 1999 - 01 - 08.
- [12] OLSEN E, THONSTAD J. The Behavior of Nickel Ferrite Cermet Materials as Inert Anodes [A]. HAL W. Light Metals 1996 [C]. Warren Dale: TMS, 1996: 249 - 257.
- [13] BOSE A, RABIN B H, GERMAN R M. Reactive Sintering Nickel-aluminide to Near Full Density [J]. Powder Metallurgy International, 1998, 20(3): 25 - 30.
- [14] 周 涛, 周科朝, 李志友, 等. 烧结工艺对 NiFeX 合金性能和组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1267 - 1272.
ZHOU Tao, ZHOU Kechao, LI Zhiyou, *et al.* Effect of Sintering on Properties and Microstructure of NiFeX System Alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1267 - 1272.
- [15] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
LI Tiefan. Oxidation and Hot-corrosion of Metals at Elevated Temperature [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.