复合材料学报 第23卷 第3期 6月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 3 June 2006

文章编号: 1000-3851(2006)03-0103-05

纳米 Ni-20Fe 颗粒增韧 Al_2O_3 复合材料的力学性能与磁性能

李合琴*[1], 何晓雄[1], 曹 闰[1], 秦晓英[2]
(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 中国科学院 固体物理所, 合肥 230031)

摘 要: 用机械化学及热压烧结方法成功制备了高致密 Ni-20Fe/Al_2O_3 纳米复合材料。通过 X-ray、FE-SEM、力学性能、磁性能测试, 结果表明, 复合后材料断裂韧性从纯 α-Al_2O_3 相的 4.7 MPa·$m^{1/2}$ 提高到 6.2 MPa·$m^{1/2}$ (19% (Ni-20Fe)/Al_2O_3), 断裂方式有沿晶断裂和穿晶断裂两种。当 Ni-20Fe 合金的体积百分数达到 19%时, 复合材料的饱和磁化强度达 33 emu/g, 矫顽力为 200 Oe, 且在低于 500 ℃的情况下, 矫顽力基本不随温度而变, 具有良好的磁热稳定性。

关键词: 纳米复合材料; 氧化铝; Ni-20Fe 合金; 饱和磁化强度; 机械性能
中图分类号: TG148 **文献标识码**: A

Mechanical and magnetic properties of nano-Ni-20Fe toughening alumina-based nanocomposites

LI Heqin*[1], HE Xiaoxiong[1], CAO Run[1], QIN Xiaoying[2]
(1. School of Materials Science & Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

Abstract: Ni-20Fe/Al_2O_3 nanocomposites with high relative density ($D \geq 98\%$) were fabricated using the mechano-chemical method and the hot-pressing process. The fracture toughness is increased from 4.7 to 6.2 MPa·$m^{1/2}$ as Ni-20Fe volume fraction increases from 0 to 19%. Both the intergranular and the transgranular fractures are observed on the fracture surface by FE-SEM. When 19% Ni-20Fe is added, the composite M_s is 33 emu/g, H_c is 200 Oe, and H_c keeps constant below 500 ℃, which shows good magnetic heat stability.

Keywords: nanocomposites; alumina; Ni-20Fe alloy; saturation magnetization; mechanical properties

众所周知, Al_2O_3 陶瓷具有良好的热稳定性, 即耐热、抗氧化性。在结构材料方面主要用于飞机发动机等耐高温器件。Al_2O_3 同时也是一种优良的介电材料, 被用于半导体器件的表面钝化层。然而, 由于其严重的脆性及较差的加工性能, 使它在结构材料方面的应用受到了很大限制。因此, 如何提高韧性是目前材料工作者关注的热点之一[1~4]。另外, 传统的 Al_2O_3 陶瓷无铁磁性, 主要作为结构材料使用。显然, 如果能对其进行改性、引入优良的磁特性, 实现优异的结构与磁功能特性一体化, 将在机械和电子等需要高温铁磁性能的高新技术领域有着诱人的应用前景。Ni-Fe 合金是一种重要的软磁材料, 其软磁性能随着 Ni 含量的不同而改变, 含 80%质量分数 Ni 的 Ni-Fe 合金是一种面心立方的 γ 固溶体, 被称为坡莫合金, 由于具有高的磁导率和饱和磁化强度、低的矫顽力而广泛用于磁记录头、变压器磁芯和磁屏蔽材料等[5], Ni-Fe 材料还具有巨磁电阻效应[6,7]。经机械球磨[8,9]能得到超细纳米晶, 并且 Ni-Fe 晶粒随着晶粒的细化, 软磁性能更好[10~12]。纳米晶 Ni-20Fe 合金在具有优良磁性能的同时[10], 还具有良好的塑性和高的耐腐蚀性, 以及极高的压缩强度与硬度[11]。因此, 将纳米晶 Ni-20Fe 合金与 Al_2O_3 复合, 构成铁磁金属/陶瓷复合材料, 有望在改善 Al_2O_3 陶瓷韧性的同时, 融入铁磁金属优良的软磁性能, 从而获得集优良的机械性能和软磁性能于一体的新材料。国外已经有

收稿日期: 2005-07-04; **收修改稿日期**: 2005-10-31
基金项目: 中科院百人计划和安徽省自然科学基金资助(03044703)
通讯作者: 李合琴, 博士, 教授, 从事纳米材料、超硬薄膜、磁阻材料等研究 E-mail: lhqjs@yahoo.com.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

人制作了铁磁性纳米颗粒增韧 Al_2O_3 复合材料[13]，如 Ni/ Al_2O_3[3]，Fe/ Al_2O_3[14]，Ni-Co/ Al_2O_3[15]，成功地在改善基体陶瓷韧性的同时，引入了陶瓷所没有的铁磁性。本文中用机械化学法，结合热压工艺制备 Ni-20Fe/ Al_2O_3 新型纳米复合材料，并给出对其微结构、力学性能与磁性能研究的结果。

1　实验方法

采用机械化学方法制备粉体，将原始纳米 γ-Al_2O_3 用湿法球磨打碎其中的团聚体，然后将其与 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$（原子配比 Ni∶Fe = 80∶20）混合球磨；将球磨后的样品烧结，使其中的硝酸盐分解为 Fe_2O_3 和 NiO；随后将样品在 H_2 中还原，并形成 Ni-20Fe / Al_2O_3 纳米复合粉末。Ni-20Fe / Al_2O_3 块体则采用氩气保护热压法获得（1400 ℃保温 40 min，压力 30 MPa）。

用 X 射线衍射仪确定热压样品的相组成，场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）观察断口形貌。将热压后的样品磨平、抛光并切割成 35 mm ×3 mm ×2 mm 的长条，用三点弯曲试验（间距 30 mm，加载速率 0.5 mm/ min）测其断裂强度。用阿基米德法测定块体的密度，维氏压痕法测定块体的维氏硬度（载荷 1.96 N，加载时间 25 s）和断裂韧性。磁性能是在振动样品磁强计上测试的。

2　实验结果和讨论

2.1　力学性能

制备了四种 Ni-20Fe 体积含量的 Al_2O_3 基纳米复合体系。表 1 列出了对应样品的成分和相对密度。加入 Ni-20Fe 合金后，样品的致密度由单纯 Al_2O_3 时的 98.3 %提高到样品 3（加入 9 % Ni-20Fe）时的 99 %。这主要是因为纳米 Ni-20Fe 颗粒在 Al_2O_3 中易于流动、分散均匀。此结果说明微结构的纳米化为高致密化提供了可能，同时也为韧性的改善提供了必要条件。

表 1　不同 Ni-20Fe 合金含量样品的块体致密度

Table 1　The relative densities of samples with different Ni-20Fe volume contents

No.	1	2	3	4	5
Ni-20Fe/ %	0	5	9	15	19
Density/ %	98.3	98.7	99.0	98.4	98.0

图 1 是热压成块体后样品 1、2 的 X 射线衍射图谱。可见样品 2 的衍射峰图对应标准 α-Al_2O_3 衍射峰和 Ni-20Fe 的混合相，未出现 Fe 或 Ni 及其他杂相峰，表明形成的材料仅含 Ni-20Fe 和 Al_2O_3 相。

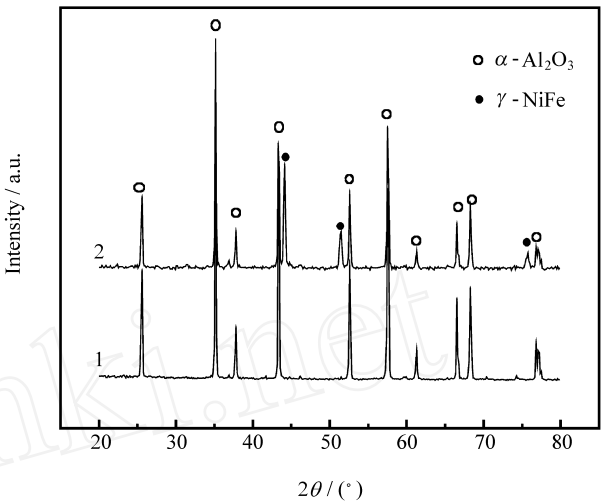


图 1　纯 α-Al_2O_3 样品和 5 %(Ni-20Fe) / Al_2O_3 复合材料的 XRD 衍射图谱

Fig. 1　XRD patterns for monolithic α-Al_2O_3 and 5 % (Ni-20Fe) / Al_2O_3 composite

图 2 是原始 γ-Al_2O_3 粉体的 SEM 照片，针状 γ-Al_2O_3 尺度小于 50 nm。图 3 是烧结后样品 2 的 SEM 断口形貌。可见，Ni-20Fe 颗粒较均匀地分布在 Al_2O_3 晶界上，颗粒大小为 200～500 nm，因此主要属于晶界型复合[16]。断裂方式有穿晶和沿晶断裂两种，既有解理台阶（B）也有颗粒拔出的痕迹（A），图中箭头指出了在断裂面上分布了大量的 Ni-Fe 颗粒。

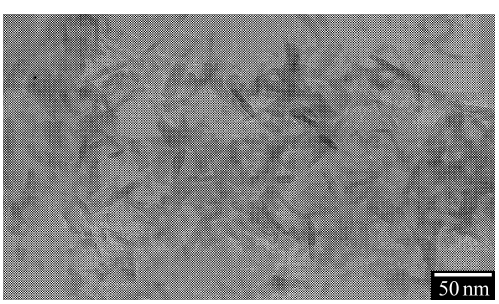


图 2　原始纳米 γ-Al_2O_3 粉体的 SEM 照片

Fig. 2　SEM micrograph of crude γ-Al_2O_3 nano-powder

图 4（a）是复合材料断裂韧性随 Ni-Fe 合金含量的变化关系。其中断裂韧性是根据 Vickers 压痕法测量的。其计算公式如下[17]：

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

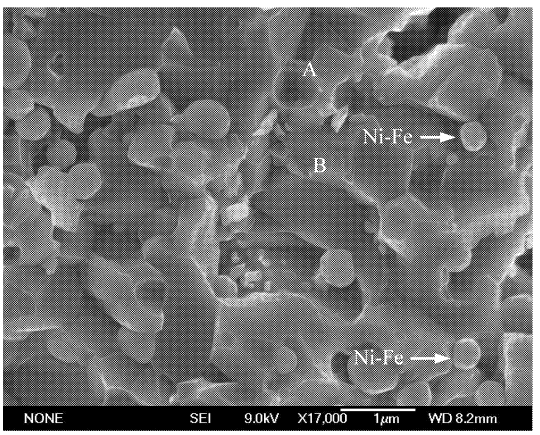


图 3　5 % (Ni-20Fe) / Al_2O_3的 SEM 断口形貌

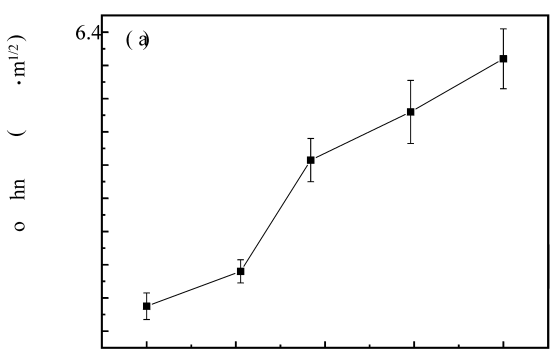
Fig. 3　SEM micrograph of fracture surface for 5 % (Ni-20Fe) / Al_2O_3

$$K_{IC} = 0.0122(E/H_V)^{0.4} Pa^{-0.5} L^{0.5}$$

其中：E 代表杨氏模量；H_V 代表维氏硬度；$L = c - a$，c是裂纹长度的一半。由图 4(a) 可知，复合材料的断裂韧性 K_{IC}值随 Ni-20Fe 含量的增加而提高，高于文献[18]报道的普通 Al_2O_3 韧性，Ni-20Fe 含量为 9 %时，断裂韧性提高到 5.6 MPa·$m^{1/2}$，随后随着 Ni-20Fe 含量的增加其断裂韧性基本保持线性增加，19 %(Ni-20Fe) / Al_2O_3 的 K_{IC}达到最大。这表明 Ni-20Fe 的加入可使复合材料的断裂韧性由纯 Al_2O_3 的 4.7 MPa·$m^{1/2}$提高到 6.2 MPa·$m^{1/2}$ (加入 19 % Ni-20Fe)。

材料维氏硬度及断裂强度如图 4(b) 所示。当 Ni-20Fe 合金含量增加时，硬度呈递减趋势，而断裂强度则随 Ni-20Fe 合金含量增加，在 5 %(Ni-20Fe) / Al_2O_3 出现最大值，然后随 Ni-20Fe 合金含量的增加而减小。结果表明，加入少量 Ni-20Fe 合金可以使复合材料的断裂强度由单纯 Al_2O_3 时的 530 MPa 提高到接近 600 MPa (加入 5 %Ni-20Fe)。结合韧性研究结果，可见最佳 Ni-20Fe 合金体积含量约为 5 %。另外，由图 4(b) 可知实验制备的 Al_2O_3 的断裂强度为 530 MPa，略高于文献[13]报道的值(350～400 MPa)。这可能因为实验制备的 Al_2O_3 陶瓷具有较高的致密度(> 98 %)，并且其显微组织为亚微米颗粒。

Ni-20Fe/ Al_2O_3 复合材料韧性的提高可能来源于以下几方面：(1) 添加相 Ni-20Fe 合金是面心立方结构，具有较好的韧性、塑性，能吸收部分冲击能量。(2) 复合材料致密度较高，材料内微观缺陷(如气孔、微裂纹等)数量少、尺寸小。(3) 添加相与基体的界面结合强度较高，这可以从复合材料的断裂方式看出(图 3)。陶瓷材料晶界的韧性低于晶内，所以单相 Al_2O_3 陶瓷断裂多以沿晶解理断裂为主，加入第二相 Ni-20Fe 纳米颗粒后，部分颗粒分布在晶界上，阻碍了裂纹沿晶扩展，出现了穿晶断裂方式，第二相颗粒拔出，出现了韧窝(如图 3 的 A 位置)，裂纹尖端被韧窝粗糙的表面阻挡，扩展阻力增加。而分布在晶粒内的第二相 Ni-20Fe 纳米颗粒会在基体中产生残余内应力，使穿晶裂纹扩展途径由直线变为曲线，增加了断裂表面积以及裂纹扩展所需的能量。另外，沿晶和穿晶裂纹互相钉扎，也阻止了裂纹的扩展。Al_2O_3 断裂方式的变化是复合材料断裂韧性提高的主要缘由，这些断裂机理已经被其他小组和我们的实验所证实[18]。(4) 第二相颗粒及基体颗粒均较细小，达到了亚微米量级，且第二相颗粒弥散分布，这不仅有利于材料致



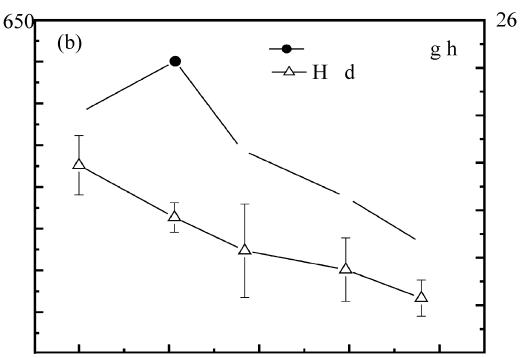


图 4　Ni-20Fe 含量与力学性能的关系

Fig. 4　The relationship between mechanical properties and Ni-20Fe content

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

密度的提高，也有利于基体本身韧性的提高[19]。

2.2　磁学性能

图 5 给出了复合材料 19 % (Ni-20Fe)/ Al_2O_3 样品在室温下测得的磁滞回线。该回线表明，所获得复合材料样品呈铁磁性，其矫顽力约为 200 Oe，属于软磁材料。由于传统的 Al_2O_3 陶瓷是非铁磁性材料，显然该铁磁性来源于复合加入的纳米 Ni-20Fe 合金相。另外，作为磁性材料，该复合材料具有极高的硬度（H_V > 16 GPa，见图 4(b)）和耐磨性，因此，若作为读出磁头等使用，其寿命比目前使用的铁氧体材料长得多，可能应用于对力学性能和磁性能均有要求的新领域。

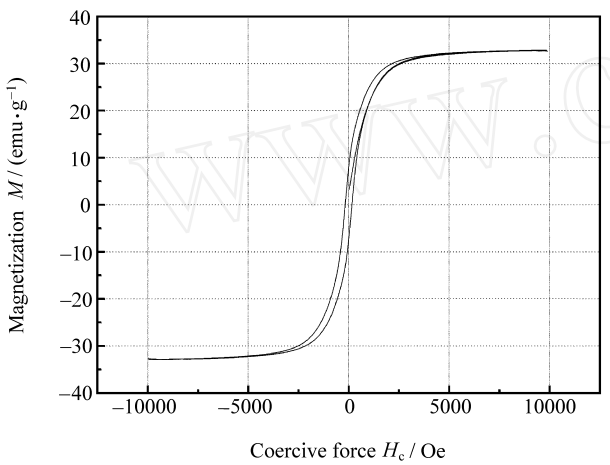


图 5　19 %(Ni-20Fe)/ Al_2O_3 复合材料室温磁滞回线

Fig. 5　Room-temperature hysteresis loop for 19 % (Ni-20Fe)/ Al_2O_3 composite

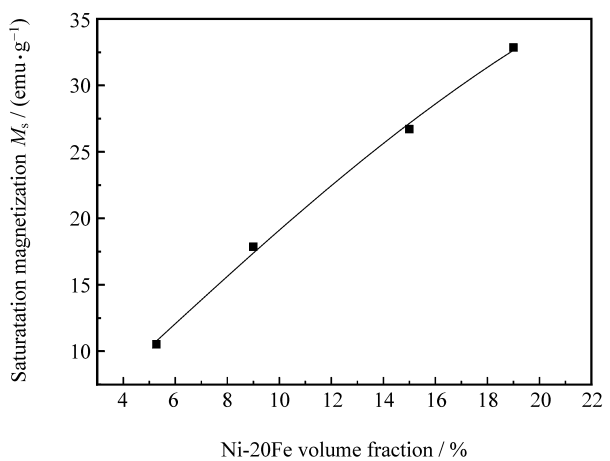


图 6　饱和磁化强度随 Ni-Fe 合金含量的变化

Fig. 6　The saturation magnetization *versus* Ni-20Fe content

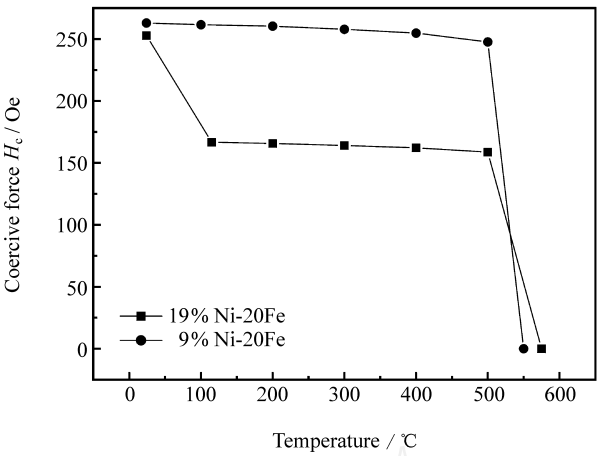


图 7　矫顽力随温度的变化

Fig. 7　Coercive force *versus* temperature

图 6 给出的是复合材料 Ni-20Fe/ Al_2O_3 的饱和磁化强度（M_s）随 Ni-20Fe 含量的变化关系。由此图可见，随 Ni-20Fe 合金含量的增加饱和磁化强度基本呈线性增加，至 19 %时 M_s 达到 33 emu/ g，显示出很强的铁磁性。此外，该复合材料的铁磁性具有很好的热稳定性。图 7 给出了含 9 %和 19 % Ni-20Fe 复合材料样品的磁矫顽力随温度的变化。可见在温度小于 500 ℃时矫顽力变化不大，但当温度高于 580 ℃时矫顽力 H_c 随温度的升高急剧下降，在 550～580 ℃范围矫顽力 H_c 趋于零，说明该复合材料的居里点接近 580 ℃，与纯 Ni-20Fe 合金的居里点一致[6]。该结果一方面说明纳米 Ni-20Fe/ Al_2O_3 复合材料的磁性能来源于加入的纳米 Ni-20Fe，并且复合后其磁性能没有发生明显的退化；另一方面表明该类复合材料具有很好的磁热稳定性，能适用于较高温度。

3　结　论

用机械化学及热压烧结方法成功地制备出高致密的 Ni-20Fe/ Al_2O_3 纳米复合材料。由于 Ni-20Fe 为细小颗粒，且具有良好的塑性，因此与基体的界面结合强度较高。复合材料的断口形貌表明其断裂方式有解理和韧窝两种，裂纹在扩展过程中遇到 Ni-20Fe 颗粒时会受阻偏转，延缓了裂纹的扩展，使韧性提高。另外，第二相颗粒及基体颗粒均较细小，有利于材料致密度和韧性的提高。Ni-20Fe 合金的加入可使复合材料的断裂韧性由纯 Al_2O_3 的 4.7 MPa·$m^{1/2}$ 提高到 6.2 MPa·$m^{1/2}$（加入 19 %

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Ni-20Fe)。同时, 由于 Ni-20Fe 坡莫合金具有良好的软磁性能, 它与氧化铝的复合使 Ni-20Fe/ Al_2O_3 复合材料中引入铁磁性, 在温度低于 500 ℃时整体表现出较好的软磁特性。当 Ni-20Fe 合金体积含量达到 19 % 时, 复合材料饱和磁化强度达 33 emu/ g, 矫顽力为 200 Oe, 且在低于 500 ℃时, 矫顽力基本不随温度而变, 具有良好的磁热稳定性。该复合材料具有极高的硬度(H_V > 16 GPa) 和耐磨性, 因此, 若作为读出磁头等使用, 其寿命比目前使用的铁氧体材料要长得多。这种集优异的力学性能和磁性能于一体的新型材料将在机械、电子等高技术领域具有重要的开拓、应用前景。

参考文献:

[1] Sung T O, Sando M, Niihara K. Mechanical and magnetic properties of Ni-Co dispersed Al_2O_3 nanocomposites [J]. *J Mater Sci*, 2001, 36: 1817 - 1821.

[2] Sung T O, Niihara K. Processing and properties of copper dispersed alumina matrix nanocomposites [J]. *Nanostructure Materials*, 1998, 29(10): 267 - 272.

[3] Sekino T, Nakajima T, Niihara K. Reduction and sintering of a nickel-dispersed-alumina composite and its properties [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(5): 1139 - 1148.

[4] 孙永立, 于朝阳, 史然峰, 犹 公, 陆慧林. WC、ZrO_2、Cr_2O_3和 A_2O_3陶瓷颗粒/ 镍合金复合涂层微观组织结构的分形 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(3): 85 - 91.
Sun Yongli, Yu Chaoyang, Shi Ranfeng, You Gong, Lu Huilin. Fractal characteristic of microstructure of WC, ZrO_2, Cr_2O_3 and Al_2O_3 ceramic particles/ nickel alloy composite coatings [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(3): 85 - 91.

[5] Neamtu J. Magnetic studies of Ni-Fe thin films prepared by dc sputtering [J]. *J Magnetism & Magnetic Materials*, 1996, 157 - 158: 461 - 462.

[6] Wohlfarth E P. Ferromagnetic Materials [M]. Amsterdam: North-Holland Publish Co, 1980: 123.

[7] Stobiecki F, Szymanski B, Lucinski T. Magnetic properties of Ni-Fe/ Au/ Co/ Au multilayers [J]. *J Magnetism & Magnetic Materials*, 2002, 239 (1/3): 276 - 278.

[8] Qin X Y, Lee J S, Kim J G. Magnetic properties of nanostructured γ-Ni-46Fe alloy synthesized by a mechano-chemical process [J]. *J Appl Phys*, 1999, 86: 2146 - 2154.

[9] Qin X Y, Zhu X G, Gao S. Compressive behavior of bulk nanocrystalline Ni-Fe alloy [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14: 2605 - 2620.

[10] Hamzaoui R, Elkedim O. Structure & magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-10 %Ni and Fe-20 %Ni [J]. *Material Science & Engineering A*, 2003, 360: 299 - 305.

[11] Hamzaoui R, Elkedim O. Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe-10 %-Ni and Fe-20 %Ni alloys [J]. *Material Science & Engineering A*, 2004, 381: 363 - 371.

[12] Liu Yongshang, Zhang Jincang. Magnetic and frequency properties for nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by high-energy milling method [J]. *J Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 285: 138 - 144.

[13] Faber K T, Evans A G. Crack deflection processes [J]. *Acta Metall*, 1983, 31(4): 565 - 584.

[14] Guichard J L, Tillement O, Mocellin A. Preparation and characterization of alumina iron cermets by hot-pressing of nanocomposite powders [J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 4513 - 4521.

[15] Oh S T, Sando M, Niihard K. Preparation and properties of alumina/ nickel-cobalt alloy nanocomposites [J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 381(11): 3013 - 3015.

[16] Niihara K. New design concept of structural ceramic-ceramic nanocomposites [J]. *J Ceram Soc Japan*, 1991, 99(10): 974 - 982.

[17] Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced palmqvist cracks in ceramics [J]. *J Mater Sci Lett*, 1983, 2: 221 - 223.

[18] Honglai T, Wei Y. Toughening mechanisms of nano-composite ceramics [J]. *Mechanics of Materials*, 1998, 30: 111 - 123.

[19] Cullity B D. Introduction to Magnetic Materials [M]. London: Addison-Wesley Publishing Comp, 1972: 387.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net