

文章编号:1671-6833(2004)04-0041-04

放电等离子体烧结SiC/Cu 金属陶瓷复合材料研究

张 锐,王海龙,辛 玲,秦丹丹,黎寿山,刘锁兵

( 郑州大学材料工程学院,河南 郑州 450002)

摘 要: 选用SiC/Cu 包裹复合粉体,采用最新型的放电等离子体烧结方式制备了SiC/Cu 金属陶瓷复合材料.分别采用XRD SEM 等方法对烧成样品进行表征.结果表明,放电等离子体烧结过程中,由于等离子体的作用,不同的烧成温度使得烧成样品中的物质及相应的含量发生变化.样品的密度随温度升高而增大,而硬度在 730℃左右出现最大值,这是采用放电等离子体烧结制备SiC/Cu 金属陶瓷复合材料的最佳烧成温度.由于SiC 的增强作用,使得SiC/Cu 金属陶瓷复合材料的硬度远远高于Cu.

关键词: 放电等离子体烧结; SiC/Cu; 复合材料

中图分类号: TB 333 文献标识码: A

0 引言

Cu 是自然界导电、导热性能优良的金属材料,可以广泛应用于电接触元器件、旋转电刷、热交换器等领域.然而,其较低的软化温度使得Cu 的高温强度差,限制了其在实际中的应用,因此必须对其进行强化从而在高温下得以广泛应用.SiC 陶瓷材料具有弹性模量高、抗氧化性能好以及高温强度大等优越性能,是用于强化Cu 最理想的原料之一<sup>[1]</sup>.与多数陶瓷材料相比,SiC 的导热性能好,并且一定结晶形态的SiC 制品具有优越的半导性能,在室温及较高温下都具有很好的导电性,在传统窑炉工业中通常被用作电阻加热元件.选用半导化的SiC 颗粒对Cu 进行增强,一方面可以有效改善Cu 的机械强度尤其是高温强度,提高复合材料的使用温度,同时又不至于显著降低其导热和导电性能.

在前面的工作中,我们已经报道了采用颗粒包裹法和常压烧结制备了SiC/Cu 复合材料,获得了具有纳米结构的金属陶瓷复合材料<sup>[2]</sup>.本研究则采用一种新的快速烧成方法——放电等离子烧结(spark plasma sintering)(简称为SPS)来制备SiC/Cu 金属陶瓷复合材料.放电等离子体烧结工艺是近年来发展起来的一种新型材料制备工艺方法,又被称为脉冲电流烧结.它已经被用于烧结金属、陶瓷及复合材料等研究<sup>[3~9]</sup>.SPS 烧结的基本结构类似于热压烧结,大致由 4 个部分组成,如图 1 所示:真空烧结腔、加压系统、测温系统和控制

反馈系统.

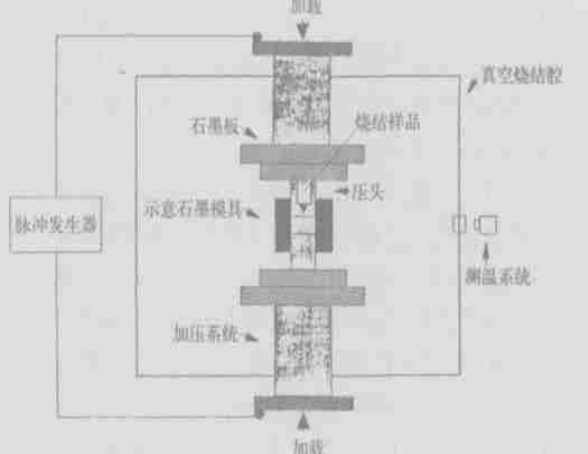


图 1 SPS 烧结装置示意图

Fig.1 Schematic of the apparatus for spark plasma sintering

1 试验部分

烧结试验过程中,首先称取约 3g 的 25SiC—75Cu( 体积百分比) 包裹复合粉体颗粒,放入内径为 Φ15 mm 的石墨模具中,在 50 MPa 的压力下沿轴向预压,然后置于SPS 的真空烧结腔体内部,通过下压头的向上运动对样品施加固定的压力,随着样品烧结过程的进行,样品逐渐收缩,通过调整保持所施加的压力维持恒定.试验压力分别为: 30 MPa、50 MPa、70 MPa.当烧结腔体内真空度达到 2Pa 以下时开始自动升温,利用 K 型热电偶进行温度测定,热电偶顶端插入石墨模具中,距离烧结样品的距离约为 2 mm.烧成温度范围为600℃

收稿日期:2004—08—09;修订日期:2004—09—10

基金项目:河南省杰出青年基金资助项目;清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放基金资助项目

作者简介:张 锐(1967—),男,河南省淮阳市人,郑州大学副教授,博士,主要从事无机非金属及相关复合材料研究.

~800℃,温度间隔为50℃;升温速率约为70℃/min,最高温度下保温5min.烧结过程中施加的最大直流脉冲电流强度为300A.样品在降温开始时立即将施加在样品的压力卸除,以免造成样品在降温过程中的应力破坏.烧成样品表面经磨平、抛光、清洗处理后进行相关性能表征.

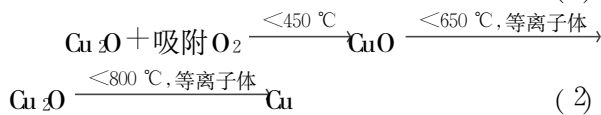
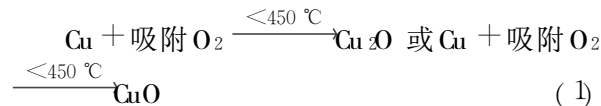
烧成样品的密度采用Archimedes方法测量.样品中的物质及其相对含量采用XRD方法(XRD:D/MAX-2550V,Rigaku Tokyo,Japan)确定;样品的显微结构则采用场发射扫描电子显微镜观察(SEM:JSM-6700,JEOL Tokyo,Japan).金属陶瓷复合材料的硬度通过金刚石显微硬度计测定(AKASH AVK-1A,Japan),测试载荷100N,保压25s.

2 结果与讨论

原始包裹粉体中主要由SiC、Cu和Cu<sub>2</sub>O组成,其中Cu是主要物质<sup>[7]</sup>.在等离子体作用下,不同烧成温度获得的烧结样品组分发生了异常变化,如图2中的XRD谱线所示.

可以发现,600℃烧成的样品中Cu<sub>2</sub>O(111)衍射峰的相对强度最强,样品中没有检测到Cu.相反,样品中出现了原始粉料中没有检测到的CuO;烧结温度为650℃时,CuO峰消失,Cu峰仍未出现;温度升高到700℃时,样品中检测到Cu峰,但Cu<sub>2</sub>O(111)峰仍然是最强峰;温度到达750℃时,Cu(111)衍射峰成为最强峰,Cu<sub>2</sub>O衍射峰强度减弱;800℃下烧成时,样品中Cu<sub>2</sub>O的特征峰几乎消失,说明样品中Cu<sub>2</sub>O的含量急剧减少.

以上结果表明,对于SiC/Cu(Cu<sub>2</sub>O)包裹复合粉体颗粒,在SPS加热过程中随着温度的不断升高发生了如下的反应过程:



这种异常变化是由SPS烧结工艺的特殊性能造成的.

根据有关SPS烧结工艺理论<sup>[8~10]</sup>,当直流脉冲电流通过样品颗粒时,由于SiC/Cu(Cu<sub>2</sub>O)包裹颗粒的核壳结构<sup>[11]</sup>,表面层的Cu(Cu<sub>2</sub>O)电阻率比核心SiC颗粒的电阻率小,外加直流电流在包裹的复合粉体颗粒表面经过,使样品颗粒表面加热.高强度直流脉冲电流在颗粒之间的空隙处伴随等离子体放电,引起局部瞬间高温,吸附的O<sub>2</sub>因此和Cu<sub>2</sub>O发生反应,形成CuO;放电等离子体使SiC/Cu(Cu<sub>2</sub>O)包裹复合粉体颗粒表面活化,同

时可以将包裹颗粒表面的Cu<sub>2</sub>O及氧化生成的CuO从Cu颗粒表面刻蚀剥离(SPS烧结过程中,放电等离子体对样品表面“净化”效应),更多的Cu颗粒被暴露在吸附的O<sub>2</sub>气氛中,从而促使更多的Cu被氧化,以及Cu<sub>2</sub>O转变成CuO,因此,在加热的起始阶段(颗粒之间吸附的O<sub>2</sub>未完全排除),原始包裹粉体颗粒中的Cu含量减少,同时出现CuO新相.Cu<sub>2</sub>O的含量逐渐增大并成为样品中的主要物质.试验结果表明<sup>[11]</sup>,大约在500℃左右,CuO开始分解,形成Cu<sub>2</sub>O和释放出O<sub>2</sub>;大约在650℃左右,样品中的CuO完全分解.在温度大于600℃时,Cu<sub>2</sub>O开始分解,产生Cu.进一步升高温度,Cu<sub>2</sub>O的含量急剧降低,而Cu的含量迅速增加.这种变化的原因同样与SPS烧结工艺的特点有关系.

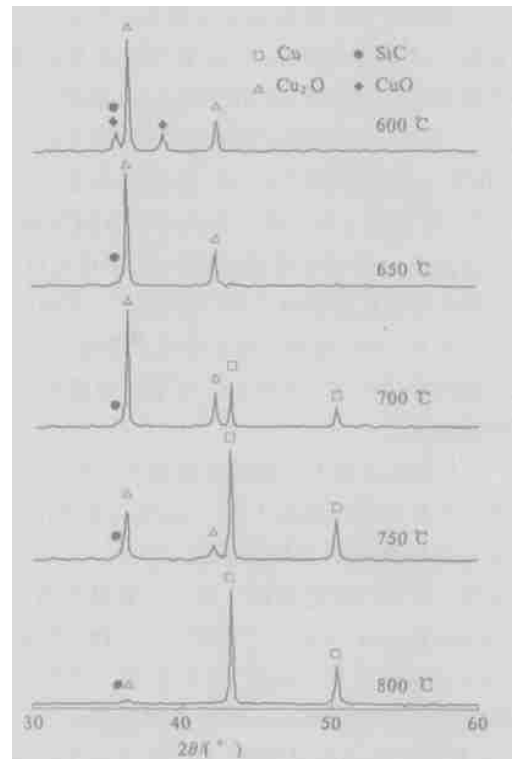


图2 不同SPS烧成温度下SiC/Cu复合材料的XRD谱线  
Fig.2 XRD patterns of SiC/Cu composites sintered using SPS at different temperature

一方面,放电等离子体可能使Cu<sub>2</sub>O电离分解<sup>[9]</sup>;另一方面,高温下石墨模具中含有的C可以使Cu<sub>2</sub>O还原<sup>[10]</sup>,形成Cu:

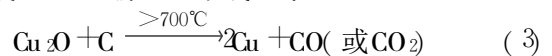


图3是不同烧成温度下SiC/Cu复合材料的密度和硬度变化曲线.可以看出,密度随着烧成温度的提高而逐渐增大,显微硬度也逐渐增大.样品在650℃、700℃、750℃、800℃的烧成温度时,显微硬度分别为:1200、1300、1400和900MPa.这些结果都远远大于Cu自身的硬度(480MPa),这

体现了SiC 对Cu 的增强效果.在低于 750 ℃时的样品硬度变化与密度的变化趋势相同,说明随着样品密度的提高,其硬度也相应提高,这一变化过程与传统的理论相一致.然而,800 ℃烧成时,样品的硬度急剧下降,这一方面与界面处可能的化

学反应降低了SiC 的增强作用有关<sup>[13]</sup>;另一方面,与样品自身内部显微结构的不均匀性及气孔的存在有关.气孔的存在可以显著降低样品的硬度.图 4 是不同温度下烧成样品的显微结构照片.

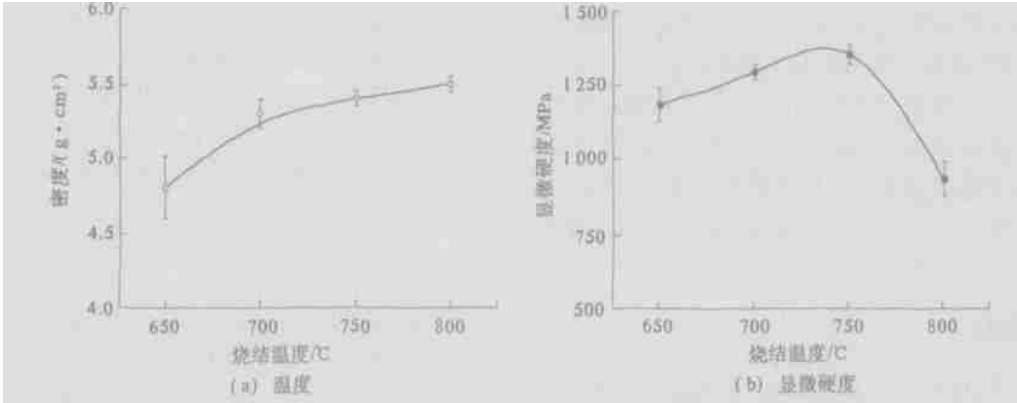


图 3 SPS 烧结温度对SiC/Cu 复合材料的密度及显微硬度的影响  
Fig. 3 Effects of SPS temperature on the density , and the microhardness of SiC/Cu composites

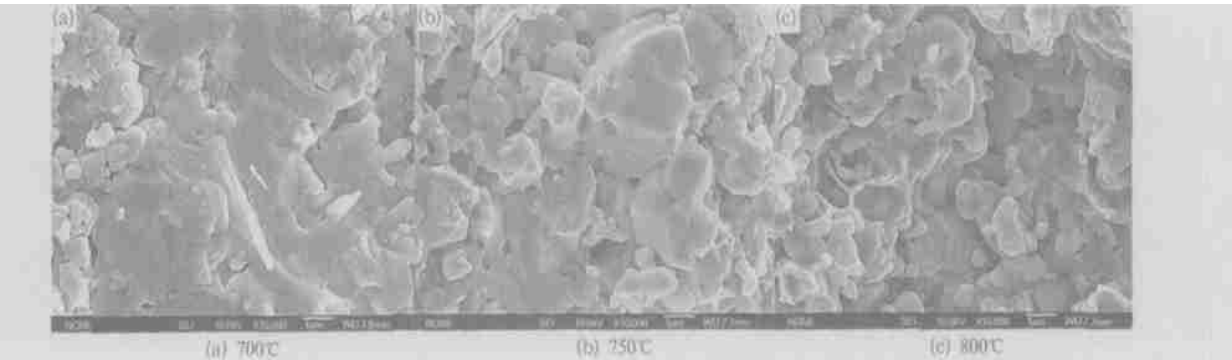


图 4 不同烧成温度下SiC/Cu 复合材料的显微结构照片  
Fig. 4 SEMi image of microstructure of SiC/Cu composites prepared at different temperature

700 ℃下烧成时,样品断口处可以观察到局部生长的晶粒,但整个样品内部结构不均匀.750 ℃烧成时,样品内部结构较均匀,生长后的晶粒尺寸较均匀,结构较致密.当烧成温度提高到800 ℃时,可以看到由于Cu 的熔融(或Cu /Cu<sub>2</sub>O 低共熔物熔融<sup>[13]</sup>)凝结过程形成的连续“ 垅络”(图中箭头所示),从而造成结构不致密,气孔尺寸增大.同时可以观察到晶粒拔出后留下的凹坑.这些显微结构表明,随着SPS 烧成温度的提高,原始的包裹复合粉体颗粒壳层中的Cu 颗粒在高温下逐渐长大,促使样品致密化;但温度过高时,由于Cu 的高温熔融(或Cu /Cu<sub>2</sub>O 低共熔物熔融),使材料内部显微结构不均匀.与常压烧结过程不同,SPS 烧结过程中,样品的致密化过程不是通过复合粉体颗粒的球状体生长模式来完成.可能的原因是常压烧结过程中,复合粉体颗粒的生长主要靠表面氧化物的快速扩散及Cu /Cu<sub>2</sub>O 低共熔物

的粘结作用来完成;此时,表面张力成为致密化过程的主要驱动力.而SPS 烧结过程中,致密化过程主要受 3 个方面的因素所控制,即:直流放电产生放电等离子体、直流电阻加热和施加压力<sup>[3]</sup>.复合粉体颗粒表面Cu 的生长不是自由状态下生长,无法完成常压过程中的“ 颗粒拉长—卷曲球状化” 等过程<sup>[14]</sup>.因此,SPS 烧结与常压烧结相比,SiC/Cu (Cu<sub>2</sub>O) 复合粉体中晶粒的生长机理完全不同.

综合以上的试验结果,可以得出SPS 烧结过程中的最理想烧结温度,如图 3 中所示,硬度变化曲线最大值对应的温度,即 730 ℃是最佳的烧结温度,在此温度下,可以保证致密的、结构均匀的SiC/Cu 复合材料,同时保证最大的显微硬度.

3 结论

放电等离子体烧结过程中,由于等离子体的作用,不同的烧成温度使得烧成样品中的物质及

相应的含量发生变化.样品的密度随温度升高而增大,而硬度在 730 ℃左右出现最大值,这是采用放电等离子体烧结制备 SiC/Cu 金属陶瓷复合材料的最佳烧成温度.由于 SiC 的增强作用,使得 SiC/Cu 金属陶瓷复合材料的硬度远远大于 Cu.

**致谢:**感谢中国科学院上海硅酸盐研究所先进陶瓷与超微结构国家重点实验室的帮助.

## 参考文献:

- [ 1 ] SIERGEJ R R, CLARKE R C, SHIRAMS, et al. Advances in SiC materials and devices: an industrial point of view [J]. Mater Sci Eng B, 1999, 61: 9~17.
- [ 2 ] 张 锐,王海龙,付元中,等. SiC/Cu 纳米包裹粉体及其复合材料的制备. 郑州大学学报(工学版), 2004, 25(3): 74~76.
- [ 3 ] RISBUD S H, RISBUD C H, YAMAZAKI K. Retention of nanostructure in aluminum oxide by very reepid sintering at 1150 ℃ [J]. J Mater Res, 1995, 10(2): 237~239.
- [ 4 ] PAN W, CHEN L, OKUBO A, et al. Tough multilayered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ceramics prepared by spark plasma sintering [J]. Mater Lett, 2001, 49(3,4): 239~243.
- [ 5 ] GAO L, JIN X, KAWAOKA H, et al. Microstructure and mechanical properties of SiC-mullite nanocomposite prepared by spark plasma sintering [J]. Mater Sci Eng A, 2002, 334: 262~266.
- [ 6 ] WANG S W, CHEN L D, HIRAI T. Microstructure inhomogeneity in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>sintered bodies formed during the plasma-activated sintering process [J]. J Mater Sci Lett, 1999, 18: 1119~1121.
- [ 7 ] ZHANG R, GAO L, GUO J K. Temperature sensitivity of coating copper on sub-micron silicon carbide particles by electroless deposition in a rotation flask [J]. Surf Coat Technol, 2003, 166: 67~71.
- [ 8 ] GAO N F, LI J T, ZHANG D, et al. Rapid synthesis of dense Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> by spark plasma sintering [J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 2367~2370.
- [ 9 ] KIMEMUCHI Y, FUNAKOSHI H, ISHIZAKI K. Effects of coated carbon on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder for the surface reaction during pulsed electric current sintering [J]. J Ceram Soc Jpn, 1998, 106: 535~536.
- [ 10 ] KUMEDA K, NAKAMURA Y, TAKATA A, et al. Surface observation of pulsed electric current sintered alumina balls [J]. J Ceram Soc Jpn, 1999, 107: 187~189.
- [ 11 ] ZHANG R, GAO L, GUO J K. Thermodynamic behavior of copper-coated silicon carbide particles during conventional heating and spark plasma sintering [J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86: 1446~1448.
- [ 12 ] ZHANG R, GAO L, GUO J K. Influence of Cu<sub>2</sub>O on interface behavior of copper/SiCp composite prepared by spark plasma sintering [J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87: 302~304.
- [ 13 ] RESER M K. Phase Diagrams for Ceramists [M]. Columbus: American Ceramic Society, 1974.
- [ 14 ] ZHANG R, GAO L, GUO J K. Effect of Cu<sub>2</sub>O on the fabrication of SiCp/Cu nanocomposites using coated particles and conventional sintering [J]. Composite, 2004, 35(11): 1301~1305.

## Study on SiC/Cu Composites Prepared by Spark Plasma Sintering

ZHANG Rui, WANG Hai-long, XIN Ling, QIN Dan-dan, LI Shou-shan, LIU Suo-hing

(College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Coated SiC/Cu composite particles and spark plasma sintering method are used to prepare SiC/Cu composites. XRD, SEM techniques are employed to characterize the sintered samples. It is found out that phase changes occur during the sintering process due to the plasma action. The density of sintered composites increases with increasing temperature. The maximum microhardness appears at about 730 ℃, indicative of the optimised sintering temperature for the preparation of SiC/Cu composites with spark plasma sintering. The microhardness of SiC/Cu composites is significantly enhanced by the SiC particulate reinforcement.

**Key words:** spark plasma sintering; SiC/Cu; composite