

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^[1]. 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^[2]. 本研究则采用一种新的快速烧成方法——放电等离子体烧结(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^[3~9]. 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.

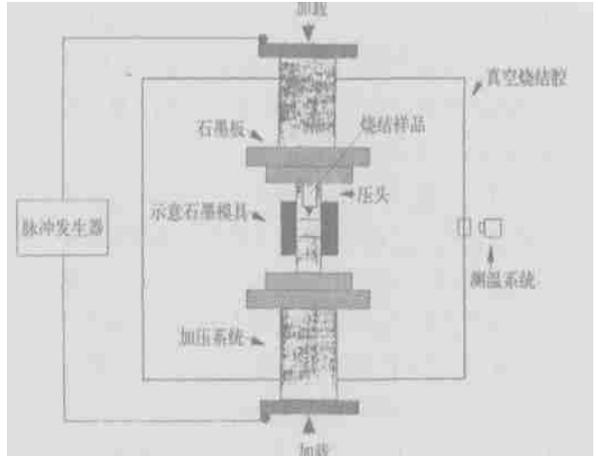


图1 SPS 烧结装置示意图

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Φ15mm 的石墨模具中, 在50MPa 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: 30MPa、50MPa、70MPa. 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2mm. 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 °C, 温度间隔为 50 °C; 升温速率约为 70 °C/min, 最高温度下保温 5 min. 烧结过程中施加的最大直流脉冲电流强度为 300 A. 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.

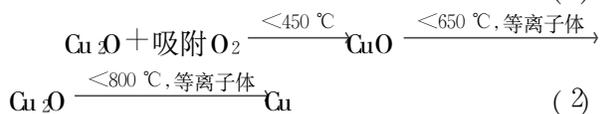
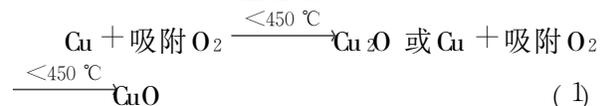
烧成样品的密度采用 Archimedes 方法测量. 样品中的物质及其相对含量采用 XRD 方法(XRD: D/MAX-2550 V, Rigaku Tokyo, Japan) 确定; 样品的显微结构则采用场发射扫描电子显微镜观察(SEM: JSM-6700, JEOL Tokyo, Japan). 金属陶瓷复合材料的硬度通过金刚石显微硬度计测定(AKASH AVK-1A, Japan), 测试载荷 100 N, 保压 25 s.

2 结果与讨论

原始包裹粉体中主要由 SiC、Cu 和 Cu₂O 组成, 其中 Cu 是主要物质^[7]. 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 °C 烧成的样品中 Cu₂O(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体中没有检测到的 CuO; 烧成温度为 650 °C 时, CuO 峰消失, Cu 峰仍未出现; 温度升高到 700 °C 时, 样品中检测到 Cu 峰, 但 Cu₂O(111) 峰仍然是最强峰; 温度到达 750 °C 时, Cu(111) 衍射峰成为最强峰, Cu₂O 衍射峰强度减弱; 800 °C 下烧成时, 样品中 Cu₂O 的特征峰几乎消失, 说明样品中 Cu₂O 的含量急剧减少.

以上结果表明, 对于 SiC/Cu(Cu₂O) 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^[8~10], 当直流脉冲电流通过样品颗粒时, 由于 SiC/Cu(Cu₂O) 包裹颗粒的核壳结构^[11], 表面层的 Cu(Cu₂O) 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 O₂ 因此和 Cu₂O 发生反应, 形成 CuO; 放电等离子体使 SiC/Cu(Cu₂O) 包裹复合粉体颗粒表面活化, 同

时可以将包裹颗粒表面的 Cu₂O 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 O₂ 气氛中, 从而促使更多的 Cu 被氧化, 以及 Cu₂O 转变成 CuO. 因此, 在加热的起始阶段(颗粒之间吸附的 O₂ 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; Cu₂O 的含量逐渐增大并成为样品中的主要物质. 试验结果表明^[11], 大约在 500 °C 左右, CuO 开始分解, 形成 Cu₂O 和释放出 O₂; 大约在 650 °C 左右, 样品中的 CuO 完全分解. 在温度大于 600 °C 时, Cu₂O 开始分解, 产生 Cu. 进一步升高温度, Cu₂O 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.

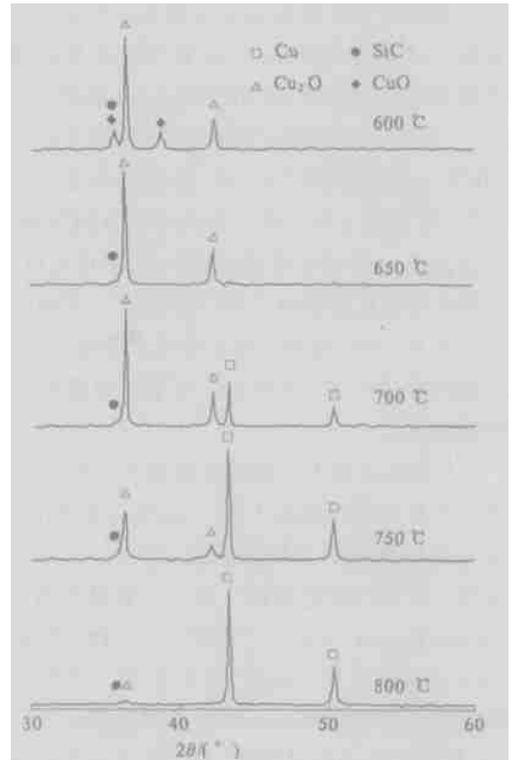


图 2 不同 SPS 烧成温度下 SiC/Cu 复合材料的 XRD 谱线
Fig. 2 XRD patterns of SiC/Cu composites sintered using SPS at different temperature

一方面, 放电等离子体可能使 Cu₂O 电离分解^[9]; 另一方面, 高温下石墨模具中含有的 C 可以使 Cu₂O 还原^[10], 形成 Cu:

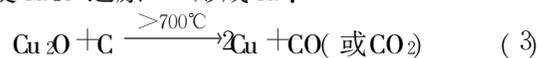


图 3 是不同烧成温度下 SiC/Cu 复合材料的密度和硬度变化曲线. 可以看出, 密度随着烧成温度的提高而逐渐增大, 显微硬度也逐渐增大. 样品在 650 °C、700 °C、750 °C、800 °C 的烧成温度时, 显微硬度分别为: 1 200、1 300、1 400 和 900 MPa. 这些结果都远远大于 Cu 自身的硬度(480 MPa), 这

体现了 SiC 对 Cu 的增强效果. 在低于 750 °C 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 °C 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^[13]; 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.

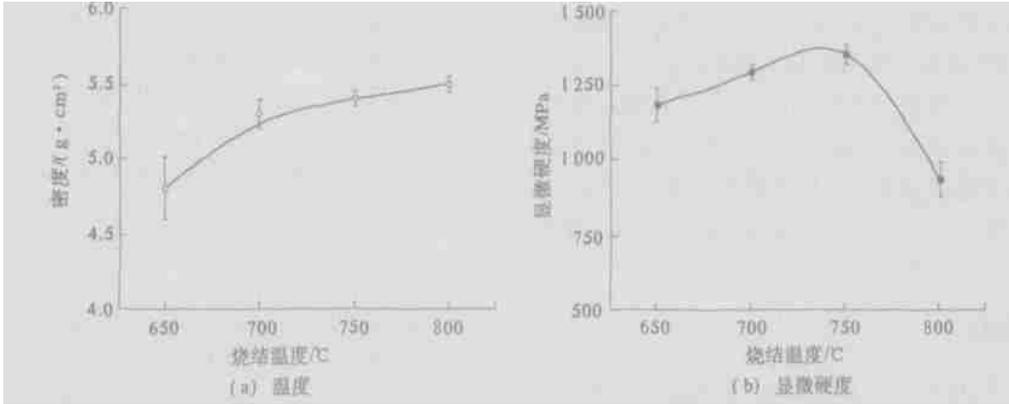


图 3 SPS 烧结温度对 SiC/Cu 复合材料的密度及显微硬度的影响

Fig. 3 Effects of SPS temperature on the density, and the microhardness of SiC/Cu composites

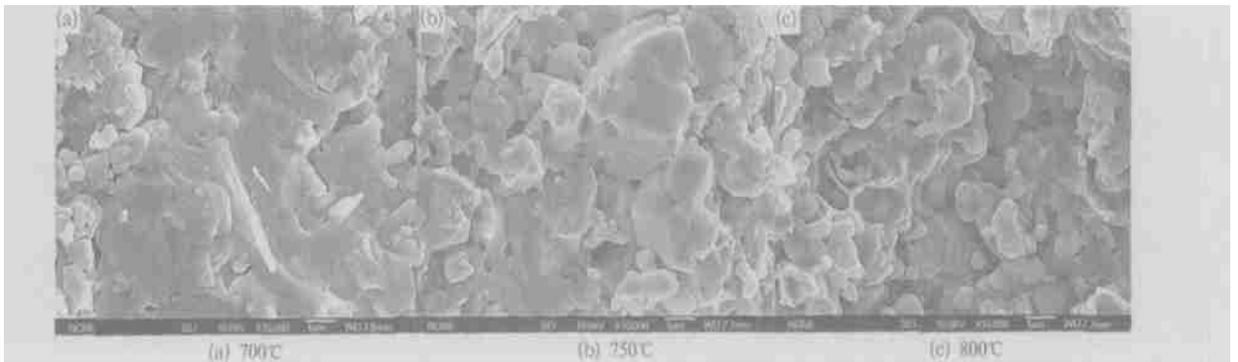


图 4 不同烧成温度下 SiC/Cu 复合材料的显微结构照片

Fig. 4 SEM image of microstructure of SiC/Cu composites prepared at different temperature

700 °C 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 °C 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 °C 时, 可以看到由于 Cu 的熔融(或 Cu/Cu₂O 低共熔物熔融^[13]) 凝结过程形成的连续“颈络”(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/Cu₂O 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/Cu₂O 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^[3]. 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^[14]. 因此, SPS 烧结与常压烧结相比, SiC/Cu (Cu₂O) 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 °C 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 °C 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, SHRAMS, 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 rapid sintering at 1150 °C [J]. J Mater Res, 1995, 10(2): 237~239.
- [4] PAN W, CHEN L, OKUBO A, et al. Tough multilayered Si₃N₄ 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 Al₂O₃ 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 Ti₃Si₂ 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 Si₃N₄ 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 Cu₂O 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 Cu₂O 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-tong, 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 °C, indicative of the optimized 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