

# 微胞陶瓷/金属块体复合材料

赵占奎 姚可夫\* 李敬锋

( 清华大学机械工程先进材料成型制造重点实验室, 北京 100084; 长春工业大学材料科学与工程学院, 长春 130012; 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084. \* 联系人, E-mail: [kfyao@tsinghua.edu.cn](mailto:kfyao@tsinghua.edu.cn))

**摘要** 用放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)方法, 烧结表面包覆纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的球形  $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  合金复合粉末, 制备了一种高致密微胞陶瓷/金属块体复合材料, 烧结温度只有 520 。该材料由蜂窝状封闭  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷胞壁和  $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  合金胞体组成, 胞体尺寸约为 20~40  $\mu\text{m}$ , 胞壁壁厚 1~2  $\mu\text{m}$ . 材料抗压强度达到 514 MPa, 压延塑性约 0.65%. 这种特殊结构预示可能具有极好的耐腐蚀性能及耐热性能. 这种微胞结构  $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的成功制备, 为新型陶瓷/金属复合材料的设计提供了新思路.

**关键词** 金属基复合材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷 微胞结构 制备 性能

一般金属/陶瓷复合材料分为陶瓷增强金属基复合材料和金属增韧陶瓷基复合材料两大类. 这些金属/陶瓷复合材料大多是基于结构材料而设计的, 因而研究热点集中于材料的综合机械性能, 主要是强度和韧性. 制备方法主要有热挤压、压铸、熔渗、离心铸造、粉末冶金以及原位生长等. 金属基体中加入或自生的强化相多为分立状(粒子、短纤维等)或者立体编织网状的(部分长纤维)<sup>[1]</sup>. SPS烧结是一种全新粉末冶金技术<sup>[2]</sup>, 它具有升温速度快、烧结时间短等鲜明特点, 可用来制备金属材料、陶瓷材料、纳米块体材料和功能梯度材料等. 金属/陶瓷梯度材料是组分、结构、物性参数呈连续变化或阶梯变化的高性能材料. 最近金属/陶瓷梯度功能材料引起世界许多材料学者的关注, 目前通过SPS烧结成功制备的金属/陶瓷梯度材料有 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})/\text{钢}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{WC}/\text{Mo}$ <sup>[4]</sup>,  $\text{PZT}/\text{Pt}$ <sup>[5]</sup>等很多体系. 有关功能梯度材料的研究已经取得了较大进展<sup>[6]</sup>. 这些材料在制备时, 梯度分布的烧结温度场是必需的, 利用传统的烧结方法难以一次烧成. 而SPS烧结可以用阶梯状石墨模具产生的梯度温度场, 满足梯度材料的烧结<sup>[2,4]</sup>. 但其温度梯度方向是单一的, 不适合核壳结构径向梯度复合颗粒粉末的烧结. 有关高熔点陶瓷包覆具有较低熔点金属复合粉末的烧结尚未见报道.

本文提出了 SPS 界面瞬时高温烧结原理, 报道了基于该原理制备微胞结构陶瓷/金属三维块体复合材料的方法, 分析了  $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1/\text{Al}_2\text{O}_3$  微纳米核壳结构复合粉末的烧结行为及制得样品的组织结构和机械性能.

## 1 实验

以纯度为 99.97%(质量分数)的 Al, Mn 和 Ce 单质为原料, 用电弧炉熔炼为  $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  合金锭子. 然后用高压氮气雾化法喷制合金粉末, 气体压强 1.2 MPa, 熔体过热温度 1200 , 喷嘴直径 3 mm. 先后用 325 目和 500 目的小筛子手动筛分制得的  $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  粉末, 取粒度在 20~40  $\mu\text{m}$  之间的中等粒度粉末待用. 将 90%  $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  雾化粉末和 10%湿化学法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉混合, 再用玛瑙研钵研磨 20 min 后进行 SPS 实验.

SPS 实验在 Sumitomo 公司的 SPS-1050 型放电等离子烧结机上进行, 使用石墨模具, 阴模内腔直径 20 mm, 在阴模、阳模及样品之间放石墨纸. 样品在石墨模具中预紧后使电偶测温孔对准样品中心位置, 保证测温真实可靠. 烧结参数控制是温度-时间模式, 具体烧结程序参数如图 1 所示, 6 Pa 氩气气氛, 在 200 保温 3 min 去气, 再用 1 min 升温到 520 (平均烧结电流为 1000 A), 保温 3 min(期间电流为 600 A), 最后卸载电流自然冷却后取出样品. 阳模上的压力为 50 MPa, 保持于整个烧结过程, 烧结电流受温度制度制约由 SPS 系统自动给定.

在 Hitachi S-4500 扫描电子显微镜(SEM)上观察颗粒表面形貌及烧结后复合样品的组织结构特征. 用日本理学 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉的相组成. 用 WDW-50 型电子万能材料试验机检测烧结样品的压缩应力-应变曲线, 应变速率为  $10^{-3}$  /s.

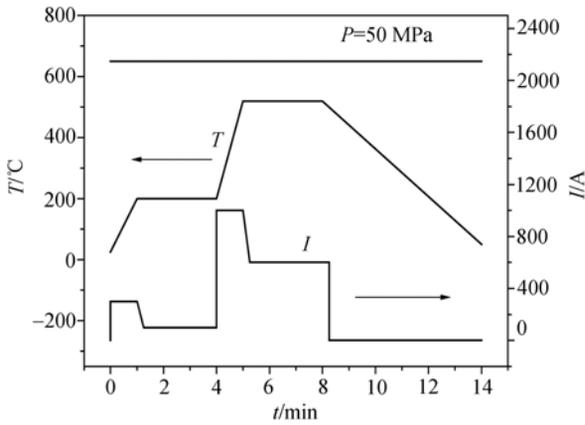


图 1 SPS 实验参数示意图

## 2 结果与讨论

图 2 为  $Al_{90}Mn_9Ce_1$  雾化粉末的 SEM 二次电子像。图中可见，粉末基本呈规则的球形， $20\sim 40\ \mu m$  的粉末居多，由于手动筛分不够充分，其中还残留少量粒度较细的粉末。

图 3 是纳米  $Al_2O_3$  粉末的 SEM 二次电子像，可以

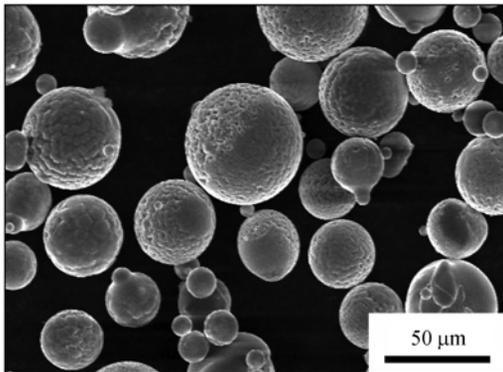


图 2  $Al_{90}Mn_9Ce_1$  合金粉末的 SEM 二次电子像

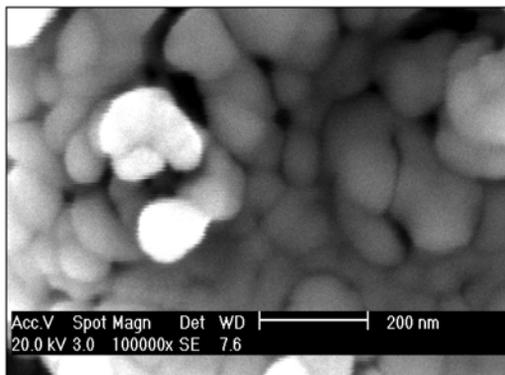


图 3  $Al_2O_3$  粉末的 SEM 二次电子像

看出粉末的粒度比较均匀，平均直径在  $70\ nm$  左右，形态接近球形，有一定程度的板块状团聚。

图 4 的 XRD 结果表明这种  $Al_2O_3$  粉末是  $\gamma-Al_2O_3$ ，而比较宽化的衍射峰形说明粉末粒度较细，与上述 SEM 结果相符。据报道，随着粉末粒度减小到纳米级，它们的比表面积和表面能增高<sup>[7,8]</sup>，熔点降低<sup>[9,10]</sup>，从而更容易在较低温度下烧结。有关研究表明，纳米陶瓷在较低温度下烧结就能达到致密化，而且纳米陶瓷的出现将有助于解决陶瓷的强化和增韧问题。通常，纳米陶瓷的烧结温度要比工程陶瓷低  $400\sim 600$ ，而且烧结不需要任何添加剂<sup>[11]</sup>。

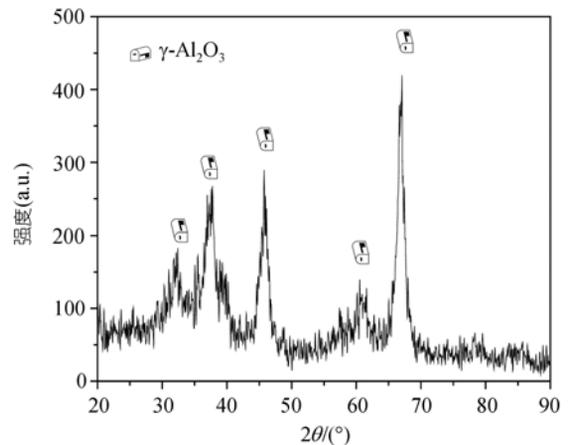


图 4  $Al_2O_3$  粉末的 XRD 曲线

图 5 是  $Al_2O_3-Al_{90}Mn_9Ce_1$  复合粉末 SPS 烧结前后的 SEM 二次电子像。由图 5(a) 可见， $Al_2O_3-Al_{90}Mn_9Ce_1$  混合粉末经  $20\ min$  研磨后， $Al_2O_3$  纳米粉均匀地包覆在  $Al_{90}Mn_9Ce_1$  颗粒表面，这种强的吸附作用也是纳米粉末高的表面能所致的<sup>[12]</sup>。由图 5(b) 可见，烧结后的块体样品中无明显孔隙，表明样品具有很高的致密度，样品具有胞状结构，胞壁是纳米  $Al_2O_3$  粉末烧结后形成的致密陶瓷烧结体。这种金属/陶瓷胞状复合结构用常规粉末冶金方法是不可能制备出来的，因为陶瓷和铝基合金的烧结温度有大约  $1000$  的差别，相差极其悬殊。如果满足陶瓷粉末的烧结，合金颗粒在高温下就会熔化成液体，在压力作用下就会被挤出流失；反之，如果满足铝基合金不被熔化，陶瓷粉末将保持松散状态，使整个样品无法实现烧结。这种胞状复合结构的形成说明，实验采用的烧结条件能够同时满足  $Al_2O_3$  纳米陶瓷粉末和  $Al_{90}Mn_9Ce_1$  铝基合金的烧结成型性要求，尽管二者的烧结温度

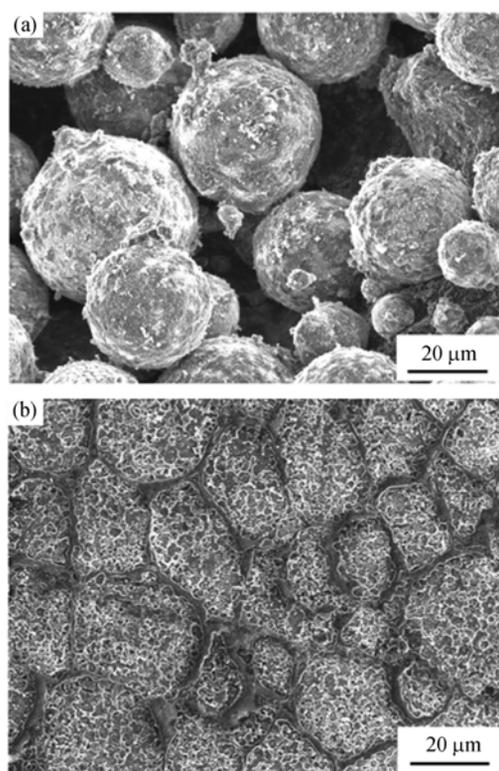


图5  $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1\text{-Al}_2\text{O}_3$  胞状复合粉末烧结前后的SEM图像  
(a) 烧结前; (b) 烧结后

相差很远. 实验的烧结温度是按照 $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  铝基合金的烧结温度 520 设计的, 远远低于 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热压法烧结温度 1450 和最低SPS烧结温度 960 [11]. 附着在 $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  铝基合金粒子表面的 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末为什么会出现“低温烧结”现象呢? 这是个值得深入研究的问题.

在近来的SPS烧结机理研究中存在着两种不同的观点, 双方争论的焦点是在烧结过程中是否存在放电等离子体. 而现有比较公认的观点是对于导体(如金属或合金等)粉末可能存在放电等离子, 而对于不导电的粉末(各种陶瓷粉末)则不存在放电等离子, 烧结热主要是通过石墨模具和模冲的热传导和辐射提供的[1].

本研究认为, 在 SPS 条件下导电性很好的金属粉末或者不导电的陶瓷粉末在 50 MPa 的压紧力下都不很适合产生等离子, 而只有当导电性很好的粉末之间有很小的容易击穿的间隙(或导电不良的膜)时, 才最适合发生放电, 形成放电等离子, 就像两根接触

不良的导线短路时一定会产生很大的放电火花. 实验中待烧结粉末的胞状复合结构恰好符合上述放电条件, 胞体为直径约 30  $\mu\text{m}$  左右的 $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  铝基合金粉末, 具有良好的导电性, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末均匀附着于合金颗粒表面, 形成厚度约 1  $\mu\text{m}$  的胞壁层. 所以这种混合粉末在 SPS 烧结过程中, 颗粒之间可能发生放电, 产生等离子活化烧结效果. 在本实验中, 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末烧结后形成了致密的陶瓷烧结体胞壁(如图 5(b))为上述分析提供了有力的证据.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的烧结热是由 $\text{Al}_{90}\text{Mn}_9\text{Ce}_1$  合金颗粒间的瞬间放电和作为放电体的合金颗粒的焦耳热提供的, 这两种放热都是发生在胞壁处, 所以将在合金颗粒表面局部产生高温, 并在每个颗粒中形成由表面向颗粒内部递减的梯度温度场. 而具有这种微观温度分布特征的温度场使被覆高熔点物质的金属或合金颗粒的烧结成为可能. 而且借助于放电等离子体的作用, 可以破碎或去除粉末颗粒表面的杂质(如氧化膜等)和吸附的气体, 活化粉末颗粒表面, 提高烧结质量和效率. SPS 设备的温度测控点在石墨模具接近阴模腔壁处, 所测温度值只是该点的宏观温度表征, 不能反映被烧结样品中局部的瞬间温度或者样品的微观温度分布. 所以, 在烧结过程中, 尽管烧结温度不高, 但实际上样品可能经历了局域瞬时高温. 综上所述, SPS 烧结过程中的微观区域放电导致的瞬时高温和放电等离子体活化可能是陶瓷胞壁层烧结的主要因素.

这种陶瓷薄壁封闭胞状结构内填充金属(或合金)的复合材料此前尚未见报道, 更没有任何有关性能数据. 但根据这种组织结构特点可以预见, 样品应具有诸多的理化及机械性能特性. 由于合金胞体外面被完整的陶瓷胞壁所封闭, 故陶瓷的耐磨、耐高温、抗腐蚀、抗氧化等特性将在这种复合材料中体现. 使在复合材料中仅占 10% 比例的陶瓷相的性能充分地表现出来. 由于陶瓷层构成空间封闭胞状结构, 完全隔离了胞内金属之间的联系, 抑制了邻近胞体之间的原子的扩散, 使合金晶粒长大受到限制, 而具有较好的高温机械性能.

由图 6 的压缩曲线可见, 这种胞状陶瓷/金属复合样品具有较高的强度, 抗压强度达到了 514 MPa, 表明合金颗粒之间的陶瓷胞壁层实现了比较好的

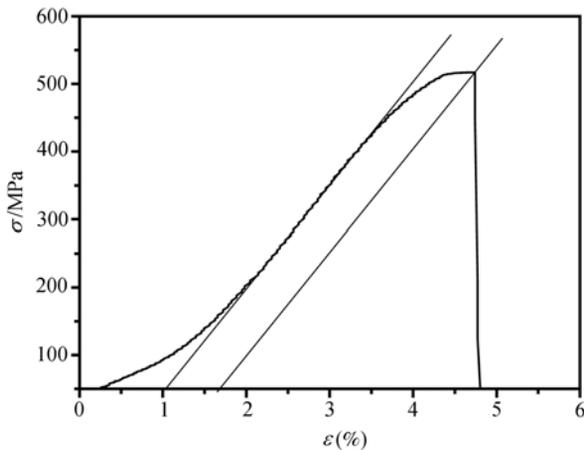


图 6 Al<sub>90</sub>Mn<sub>9</sub>Ce<sub>1</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 胞状复合块体样品的压缩曲线

烧结。可能由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷胞壁层与 Al<sub>90</sub>Mn<sub>9</sub>Ce<sub>1</sub> 合金的热膨胀系数的差异，烧结冷却过程中胞体合金的收缩导致胞体与胞壁之间产生少量微裂纹会使强度有少量降低。经烧结参数优化后强度指标还有较大的提高潜力。该材料还表现出一定的塑性变形能力，残余压缩率达到 0.65%。材料具有一定的塑性可能是因为陶瓷胞壁层的厚度只有 1 μm，而且空间闭合成胞形，对样品的塑性没有显著的损害。另一个原因可能是纳米陶瓷本征塑性比通常的陶瓷要好<sup>[11]</sup>。有关这种微胞陶瓷/金属复合材料的性能有待于进一步深入研究。值得指出的是，成功地制备这种胞状结构复合材料，为物性相差甚远的陶瓷材料和金属材料复合、制备具有新型功能组合的陶瓷/金属复合材料提供了新的途径和思路。

### 3 结论

- (1) 用 SPS 方法合成了 Al<sub>90</sub>Mn<sub>9</sub>Ce<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微胞陶瓷/金属块体复合材料。抗压强度达 514 MPa。
- (2) 适量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末包覆 Al<sub>90</sub>Mn<sub>9</sub>Ce<sub>1</sub> 铝基金属粉末颗粒，保证了 SPS 烧结过程中适当的放电间隙宽度，有利于放电等离子体的产生。
- (3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷微胞结构的烧结依赖于 SPS 过程中的放电等离子体的微观局域瞬时高温作用。
- (4) Al<sub>90</sub>Mn<sub>9</sub>Ce<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微胞结构复合材料的成功

制备为陶瓷/金属复合材料的功能性设计提供了广阔的空间。

致谢 感谢北京有色金属研究总院复合材料研究中心郭宏在 Al<sub>90</sub>Mn<sub>9</sub>Ce<sub>1</sub> 铝基金属粉末制备中给予的支持和帮助、吉林大学江中浩教授提供实验用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末以及清华大学材料系访问学者金松哲在 SPS 烧结制样上给予的协助。本工作为中国博士后基金(批准号: 2003033133) 和清华大学基础研究基金(批准号: 091201107)资助项目。

### 参 考 文 献

- 1 Kaczmar J W, Pietrzak K, Wlosinski W. The production and application of metal matrix composite materials. *J Mater Proc Tech*, 2000, 106(1-3): 58~67[DOI]
- 2 Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. *Powd Metall*, 2002, 45(4): 322 ~ 328[DOI]
- 3 Tokita M. Development of large sized ceramic/ metal bulk FGM fabricated by spark plasma sintering. *Mater Sci Forum*, 1999, 308-311: 83~88
- 4 Omori M, Kakita T, Okubo A, et al. Preparation of a WC/Mo functionally graded material. *J Jap Inst Met*, 1998, 62(11): 986 ~ 991
- 5 Takagi K, Li J F, Yokoyama S, et al. Fabrication and evaluation of PZT/Pt piezoelectric composites and functionally graded actuators. *J Euro Ceram Soc*, 2003, 23(10): 1577 ~1583[DOI]
- 6 Kieback B, Neubrand A, Riedel H. Processing techniques for functionally graded materials. *Mat Sci Eng*, 2003, A362(1-2): 81~105
- 7 Lu H M, Jiang Q. Size-dependent surface energies of nanocrystals. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 5617~5619[DOI]
- 8 Jiang Q, Zhao D S, Zhao M. Size-dependent interface energy and related interface stress. *Acta Mater*, 2001, 49: 3143~3147[DOI]
- 9 Zhang Z, Li J C, Jiang Q. Modelling for size-dependent and dimension-dependent melting of nanocrystals. *J Phys D*, 2000, 33: 2653~2656[DOI]
- 10 Zhao M, Zhou X H, Jiang Q. Comparison of different models for melting point change of metallic nanocrystals. *J Mater Res*, 2001, 16: 3304~3308
- 11 Zhao Z, Buscaglia V, Bowen P, et al. Spark plasma sintering of nano-crystalline ceramics. *Key Eng Mater*, 2004, 264-268: 2297~2300
- 12 Jiang Q, Li J C, Chi B Q. Size-dependent cohesive energy of nanocrystals. *Chem Phys Lett*, 2002, 366: 551~554[DOI]

(2005-03-03 收稿, 2005-09-01 接受)