

文章编号: 1000-324X(2007)04-0695-06

高体积分数的 SiC_p/Al 复合材料的 SPS 致密化机理研究

杨梅君, 张东明, 张联盟, 顾晓峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 运用放电等离子烧结 (SPS) 技术制备出体积分数达 60%, 致密度达 99% 的 SiC_p/Al 复合材料. 从烧结工艺的控制及电场的影响两方面对 SPS 烧结 SiC_p/Al 复合材料的机理进行了研究, 认为 SPS 烧结 SiC_p/Al 复合材料的致密化过程主要依靠烧结温度、压力及升温速率的合理搭配, 使 Al 熔融粘附 SiC 颗粒, 而又不溢出模具; 烧结过程中未发现明显的放电现象, 可能由于电场太弱不足以引发放电.

关 键 词: 放电等离子烧结; SiC_p/Al 复合材料; 烧结工艺; 电场

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A

Consolidating Mechanism of High Volume Fraction of SiC_p/Al Composites by SPS

YANG Mei-Jun, ZHANG Dong-Ming, ZHANG Lian-Meng, GU Xiao-Feng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: 60vol% SiC_p/Al composites with high relative density of 99% were fabricated by spark plasma sintering (SPS). The consolidating mechanism of SiC_p/Al composites by SPS was analyzed on two aspects: (1) the adjustment of sintering parameters; (2) the effect of electric field. The results indicate that the consolidating procedure of SiC_p/Al composites by SPS is mainly dependent on the proper adjustment of temperature, pressure and heating-rate which make Al melt and adhere SiC particles without spraying out of the graphite dies; no obvious spark appears during the sintering, which may result from the weak electric field.

Key words SPS; SiC_p/Al composites; sintering parameter; electric field

1 引言

SiC_p/Al 复合材料由于具有质轻、热导率高、可调的热膨胀系数而成为现代电子封装材料的研究热点^[1-3]. 制备 SiC_p/Al 复合材料的方法主要有液相法 (渗透法等) 和传统粉末冶金法^[4-6], 但都存在一定缺陷: 液相法所需时间较长, 易残留气孔, 且高温下液态 Al 易与 SiC 发生界面反应生成有害脆性相; 而传统粉末冶金方法 (PM) 先把基体粉末和陶瓷粉末混合均匀, 粉末混合后冷压得到半成品, 然后通过烧结、热压或热等静压等工艺得到完全致密的复合材料. 粉末冶金的烧结现多采用热压

(HP)、热等静压 (HIP) 等. 但当第二相陶瓷颗粒含量增加时 (>55vol%), 复合材料就容易出现各种组织缺陷甚至完全不能成形. 而本研究采用的 SPS 烧结制备 SiC_p/Al 复合材料方法的工艺过程与传统粉末冶金方法相同 — 基体粉末与陶瓷颗粒混合均匀后装入石墨模具中, 再将石墨模具放入 SPS 炉腔进行烧结, 只是在烧结上采用了一种新的方法 — 放电等离子体烧结 (SPS). 我们已经运用 SPS 成功制备出 60vol% SiC_p/Al 复合材料^[7], 突破了传统粉末冶金方法在 SiC 含量上的限制, 体现了 SPS 烧结的优势, 但对于 SPS 烧结 SiC_p/Al 复合材料机理未加

收稿日期: 2006-07-28, 收到修改稿日期: 2006-11-06

基金项目: 国家自然科学基金 (50232020)

作者简介: 杨梅君 (1980-), 女, 博士. E-mail: liyangmeijun@163.com

以讨论.

众多研究认为 SPS 烧结致密化材料除了依靠模具传热及大压力造成的塑性变形外, 还可能依赖烧结过程中的颗粒放电的自发热作用. 本工作将从烧结过程中工艺参数的控制以及烧结过程中是否存在电场引起的颗粒放电作用两方面对 SPS 烧结 SiC_p/Al 复合材料的机理进行研究.

2 实验

2.1 实验材料

选用平均粒径为 70 和 $15\mu\text{m}$ 、纯度达 99.7% 的 2 种 $\alpha\text{-SiC}$ 颗粒粉末 (山东潍坊华美) 作为增强体, 选用中位径为 $(6\pm 1.5)\mu\text{m}$ 、纯度达 99.9% 的微细球形铝粉 (湖南金天铝业) 作为基体粉末.

2.2 复合材料的制备

将 SiC 颗粒粉末与铝粉按一定比例混合, 在三维混料机混料 5~7h^[11], 装入一定直径的石墨模具中, 使用 SPS-1050 型 (Sumitomo, Japan) 设备进行烧结, 烧结过程中的温度由插入石墨模具的热电偶来测量.

2.3 测试方法

排水法测定复合材料的致密度. 采用 SX-40 型扫描电镜 (Akashiseisakushu Japan) 观察和分析复合材料的微观组织.

3 结果和讨论

3.1 烧结工艺影响

选定 SiC 含量为 33vol% 的 SiC_p/Al 复合材料的 SPS 烧结进行烧结工艺的研究, 其中增强颗粒为 $70\mu\text{m}$ SiC , 基体粉末为 $6\mu\text{m}$ 球形 Al 粉, 选用 $\phi 20\text{mm}$ 的石墨模具进行烧结. SPS 烧结过程中主要设定参数与复合材料相对致密度的关系见表 1.

表 1 SPS 烧结 33vol% SiC_p/Al 复合材料结果
Table 1 Results of 33vol% SiC_p/Al composites by SPS

| | $T/^{\circ}\text{C}$ | P/MPa | Heating-rate/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ | Relative density |
|---|----------------------|----------------|--|------------------|
| 1 | 500 | 30 | 100 | Unsintered |
| 2 | 550 | 30 | 100 | Al melting |
| 3 | 550 | 20 | 100 | 96.9% |
| 4 | 580 | 20 | 100 | 99.9% |
| 5 | 600 | 20 | 100 | Al melting |
| 6 | 600 | 30 | 100 | Al melting |

烧结过程中设定的升温速率为 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 当采用烧结温度为 500°C , 压力为 30MPa 时, 发现复合材料完全未烧结, 烧结体轻掰即破碎; 升高烧结温度至 550°C , 压力仍为 30MPa , 此时在烧结过程中后期 (约 540°C), Al 突然从模具中熔出. 其原因为: 在烧结之前, Al 粉和 SiC 颗粒都呈现疏松状态, 存在大量孔隙, 设定的升温速率较快, 使烧结电流、电压很大, 使局部的温度较高, 由于铝含量较多, 处于液态或融熔状态的铝在较大的压力下, 沿着复合材料中的孔隙溢出模具, 导致烧结失败.

由此我们在保持温度为 550°C 时, 降低压力为 20MPa , 发现样品致密度达到 96.9%, 随后继续升高温度为 580°C , 压力为 20MPa , 材料致密度达到 99.9%, 复合材料断口形貌见图 1, 复合材料中 SiC 颗粒在 Al 基体中分布均匀, 大的 SiC 颗粒呈现明显的解理断裂, 表明 Al 与 SiC 颗粒结合紧密, Al 基体已成为连续体, 分布在 SiC 颗粒间隙中, 实现了样品的致密化. 继续升高温度和压力, 分别采用 600°C , 20MPa ; 600°C , 30MPa 对复合材料进行烧结, 发现 Al 基体都溢出模具.

对于一般材料的烧结, 温度和压力的提高都会有助于材料致密度的提高, 但对于 SPS 烧结的金属基复合材料, 则不存在明确的规律, 温度、压力、升温速率的合理搭配才能保证金属基体融入增强体孔隙而不溢出模具.

SiC/Al 复合材料在运用 SPS 烧结时采用的温度低于 600°C , 此温度低于 Al 基体熔点, 且远低于 SiC 的熔点, 在这样的烧结温度下, SiC 颗粒完全未烧结, 复合材料的致密化主要依靠金属基体的熔融、渗透到增强体颗粒间, 粘结增强体颗粒, 从而形成致密材料. 在不同 SiC 体积分含量的复合材料烧结过程中, 由于 Al 基体含量的不同, 使得烧结过

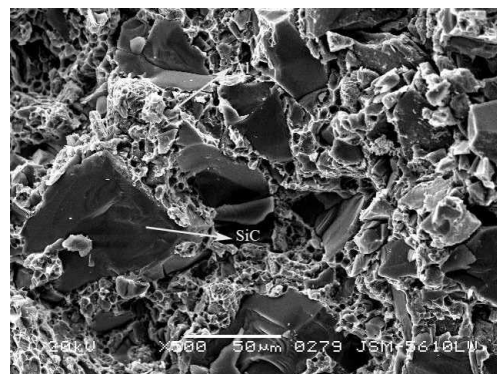


图 1 580°C , 20MPa 烧结的 33vol% SiC_p/Al 复合材料的 SEM 照片

Fig. 1 Microstructure of 33vol% SiC_p/Al composites sintered at 580°C , 20MPa

程所需要的热量不同, 因此必须根据实际的烧结情况确定烧结温度、压力及升温速率, 以确保熔融 Al 能有足够时间粘结 SiC 颗粒。

3.2 电场影响

一般认为 SPS 除了具有传统热压烧结的模具热辐射及大压力产生的塑性变形的特点外, 由于脉冲电流的作用, 还可能产生电场激发等离子体, 形成颗粒间放电作用而促进烧结。将通过理论计算及实验过程来进行分析。

3.2.1 SPS 条件下石墨模具内空腔的电磁场分布模拟计算

计算用石墨模具示意图如图 2 所示, 模套的内径为 $\phi 20\text{mm}$, 外径为 $\phi 50\text{mm}$, 高度为 40mm , 与内径同为 $\phi 20\text{mm}$, 高度为 20mm 的两块压头配合形成一个直径为 $\phi 20\text{mm}$, 高度为 10mm 的圆状形空腔。由于圆柱形石墨模套与压头是轴对称的, 所以在计算电磁场的三维分布时可简化成二维分布; 另外计算时没有考虑粉末填充模具, 圆柱形空腔内假设为真空状态, 这与实际 SPS 烧结条件下真空度控制在 6Pa 左右有一定出入, 但简化了计算。对压头两端施以脉冲大电流, 脉冲开关比为 12: 2, 脉冲电流如图 3 所示。其中磁场强度 H_α 为计算变量。设置边界条件为:

(1) 在模具及压头的表面, $H_\alpha = i/2\pi r$, i 为总的电流; r 表示模具表面任一点到中心的距离, 最大值为 50mm ;

(2) 在压头断面内部, $H_\alpha = i/2\pi R^2$, R 为压头直径, 最大值为 20mm 。

基本方程 (Maxwell 方程) 如下:

$$\nabla \times H = \gamma E + \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} \quad (1)$$

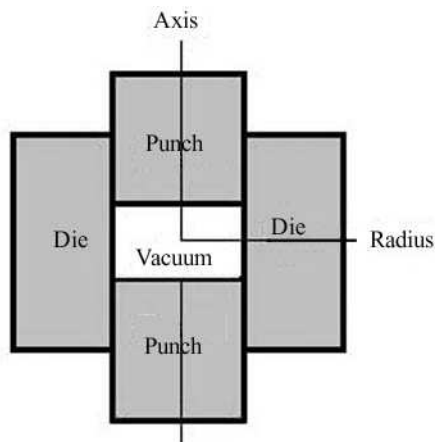


图 2 计算用石墨模具示意图

Fig. 2 Sketch of the graphite die for calculation

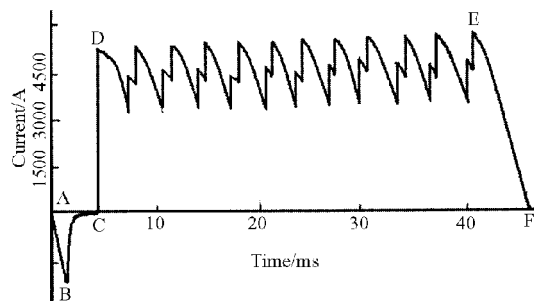


图 3 计算用脉冲电流

Fig. 3 Pulse current for calculation

$$\nabla \times E = -\mu \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2)$$

其中 γE 为模套和压头间的传导电流部分, $\varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}$ 为空腔内的位移电流部分。

图 4 为石墨模套、压头和空腔内电场强度轴向分布的计算结果。可以看出, 最弱的电场分布在与空腔表面接触的压头附近和模套外侧。而空腔内的电场比它周围的石墨区域的电场要强, 但空腔内电场的分布也不均匀。空腔内沿轴向, 顶部、底部表面的电场较强, 而中心较弱; 而沿着径向, 中心电场较高, 其四周较弱。所以圆柱形空腔内最强的电场在与压头接触的表面中心, 而最弱的电场在与模套接触的中心四周。但值得注意的是, 总的来说, 电场强度相对较弱, 其最大值不足 300V/m 。

图 5 为圆柱形空腔内的磁场分布计算结果。可以看出, 最弱的磁场分布在中心区域, 沿着径向, 呈抛物线型分布, 越靠近外侧, 磁场越强, 最强的磁场分布在与模套、压头接触的四周部分。但总的来说, 磁场强度相对更弱, 其最大值不足 $8 \times 10^{-10}\text{T}$ 。

3.2.2 实际样品烧结时局部区域的电场强化

由于计算得出的磁场强度非常弱, 故在分析时可以忽略它的作用。

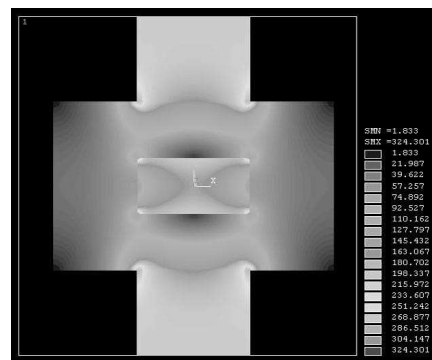


图 4 真空条件下模具内沿轴方向电场强度分布

Fig. 4 Intensity of electric field along the axis of the die in vacuum condition

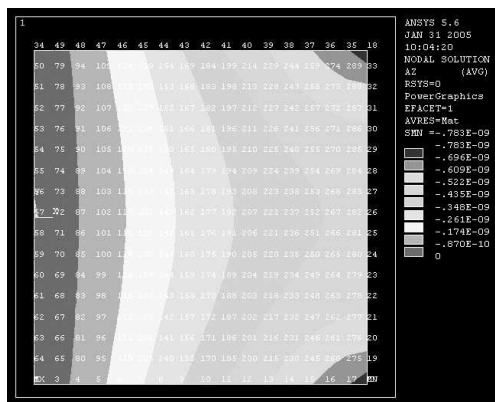


图5 真空条件下模具内沿径向磁场强度分布

Fig. 5 Intensity of magnetic field along the axis of the die in vacuum condition

当粉体填充模具,施加脉冲大电流后,电场的分布将发生变化.在粉体之间的孔洞处其电场强度(E_c)会增强,而粉体内部的电场强度会减弱,孔洞处其电场强度变化可用下面的公式表示:

$$E_c = (\mu_r / \mu_{rc}) E$$

其中 μ_r 为粉体的介电常数, μ_{rc} 为真空的介电常数, E 为真空状态时的电场强度,虽然计算得出的电场强度相对较弱,其最大值不足 300V/m,比通常条件下(室温、空气)产生放电所需的数 kV/m 要低,难以产生放电.但粉体的介电常数远大于真空或空气,故实际上粉体间的孔洞处其电场强度(E_c)会大大增强,并且孔洞越大其电场强度也越大;另外 SPS 条件下, 6Pa 的真空度可使较少的气体分子阻止电子的移动;其次加热的部分能量被烧结过程中的电子吸收.由此可以推断,在脉冲大电流这样的特殊条件下,某些局部区域的电场会强化,在局部区域有可能产生放电现象.

图 6 为 SiC_p/Al 复合材料的 SPS 烧结过程中可能在孔洞处产生放电现象及熔化的基体密实坯体的示意图.

图中,如果在空位处 Al 颗粒发生放电现象,则会导致局部高温,促使 Al 基体熔化,在大压力的同时作用下, Al 熔液渗入 SiC 颗粒之间的孔隙形成致密化材料.

3.2.3 SPS 烧结 SiC_p/Al 复合材料的中间过程研究

为了探索实际烧结过程中是否存在颗粒间的放电作用,选用 $60\text{SiC}_p/\text{Al}$ 复合材料的烧结进行研究.其中实验材料选用 $70\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 的 2 种 $\alpha\text{-SiC}$ 颗粒作为增强体,粒径配比 $70\mu\text{m}:15\mu\text{m}=2:1$ ^[9];选用平均粒径为 $6\mu\text{m}$ 球形铝粉作为基体粉末.选

择 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 间的五个温度点进行研究,即 300 、 400 、 500 、 550 、 600°C .其他条件完全相同,施加的压力均为 50MPa ,平均升温速率为 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ^[10],由室温加热至指定温度后不进行保温,立即切断电源,随炉冷却至室温,对烧结后的样品进行电阻的测量,并对断口形貌进行 SEM 观察.表 2 为不同温度烧结样品的电阻测试结果(用万用表粗略测试).

表 2 不同烧结温度下合成样品的电阻

Table 2 Resistance of samples synthesized at to different sintering temperatures

| Temperature/ $^\circ\text{C}$ | 300 | 400 | 500 | 550 | 600 |
|-------------------------------|-----------------|----------------|-----|------|-----|
| Resistance/ Ω | $>2\times 10^8$ | 3×10^6 | 1.2 | 0.95 | 0.8 |

由表可以看出,烧结体在 300°C 时,电阻很大($>2\text{M}\Omega$),可以把它看成绝缘体,但当烧结温度为 400°C 后,电阻虽仍然较大,但开始变小,当烧结温度到达 500°C 后,烧结体的电阻值已变得很小,已逐渐转变为导体,此后至 600°C 电阻值略有下降.由此表明在实际烧结过程中,烧结初期为不导电粉体的烧结,在烧结中后期逐渐转变为导电粉体的烧结,烧结体中会有电流通过,从而对烧结过程及烧结结果产生影响.这表明导电材料烧结初期表现出非导电性,与国外研究者^[11,12]的结论是一致的.

图 7(a~e) 分别是不同烧结温度,相同放大倍数条件下观察到的结果.可以看出,在 300°C 情况下,球形铝粉之间、铝粉与碳化硅颗粒之间存在比较大的空隙,球形铝粉表面比较光滑,大部分球形颗粒之间没有明显的连接,极少量颗粒之间紧密接触,似有共同的液相连接,但没有明显的颈缩现象;在 400°C 情况下,球形铝粉之间、铝粉与碳化硅颗粒之间的空隙在减小,球形颗粒表面仍然较光滑,球形颗粒之间大部分已经接触,有受到挤压的痕迹,接触的面积已大大增多;在 500°C 情况下,

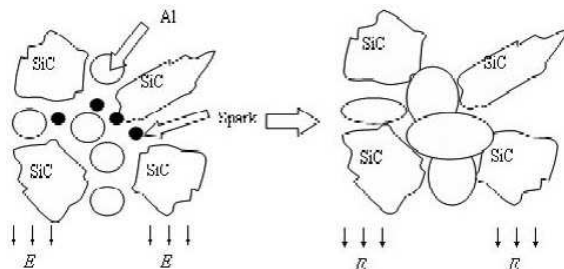


图 6 SiC_p/Al 复合材料孔洞产生电场示意图

Fig. 6 Sketch of the spark generated by electric field in the cavity

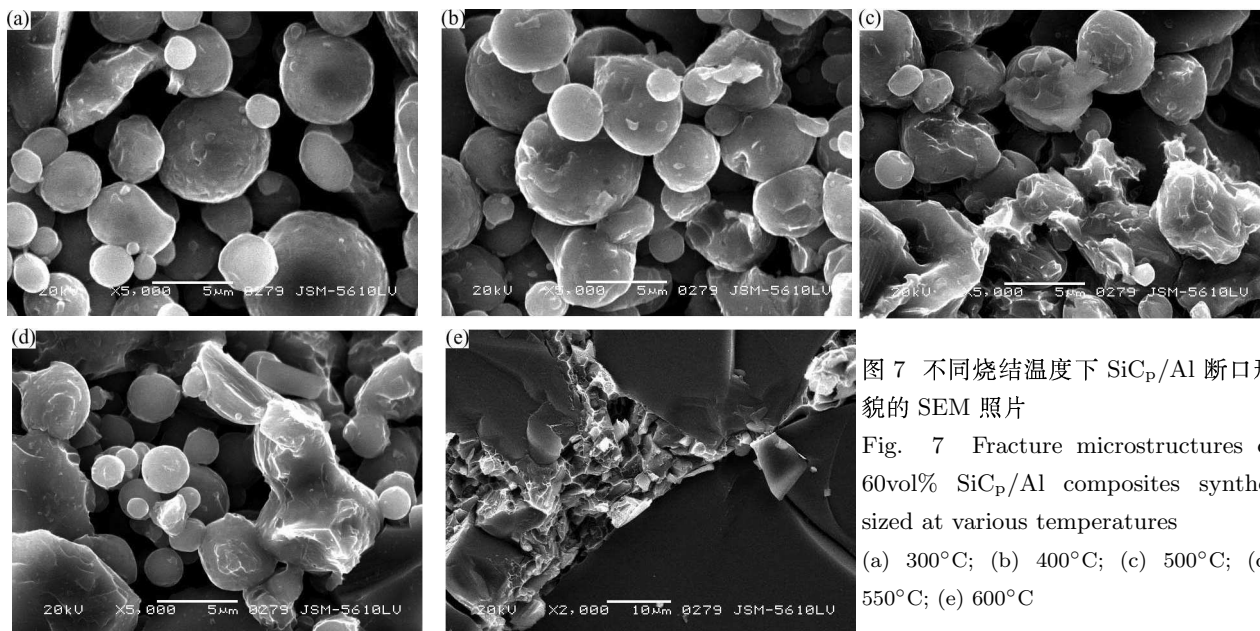


图 7 不同烧结温度下 SiC_p/Al 断口形貌的 SEM 照片

Fig. 7 Fracture microstructures of 60vol% SiC_p/Al composites synthesized at various temperatures

(a) 300°C; (b) 400°C; (c) 500°C; (d) 550°C; (e) 600°C

球形铝粉之间、铝粉与碳化硅颗粒之间的空隙进一步减小, 球形颗粒表面已不光滑, 已经发生严重变形, 颗粒之间有明显的液相连接痕迹, 断口的一部分已经呈现连续的基体; 在 550°C 情况下, 球形铝粉之间、铝粉与碳化硅颗粒之间的空隙逐渐减小, 颗粒表面继续发生严重变形, 紧密接触的颗粒之间产生明显熔合, 另外也出现了碳化硅颗粒周围铝基体紧密包围, 断口呈现连续的韧窝, 基体已连续分布; 在 600°C 情况下, 铝粉之间、铝粉与碳化硅颗粒之间的空隙已完全消失, 铝粉已成为连续的基体, 碳化硅颗粒均匀地分布在基体之上, 断口呈现连续的韧窝和碳化硅颗粒的解理断裂, 表明烧结已完成。

由以上断口形貌分析可知: 在烧结过程中, 随着烧结温度的上升, 球形铝粉之间、铝粉与碳化硅颗粒之间的空隙在逐渐减小, 温度较低时 (约低于 300°C), 颗粒之间紧密堆积, 但基本上每个颗粒之间是相互分散的, 相互间没有连接, 球形铝粉表面比较光滑, 没有明显的变形; 温度上升至约 300~400°C, 大压力 (50MPa) 同时作用, 铝粉塑性变形能力提高, 球形颗粒之间受到相互挤压, 大部分接触形成相互间松散的连接, 此时球形颗粒表面仍然比较光滑, 只在相互接触处产生变形; 温度上升至约 400~500°C, 球形颗粒之间的接触面逐渐加大, 相互接触处出现明显的液相连接, 球形颗粒表面已不光滑, 已经发生严重变形, 出现液相连接, 是由于在接触处总是存在微观不平整, 实际接触面积刚开始很小, 虽可以看成是点对点的接触, 在电场作用下, 实际接触处通过的电流远比颗粒的

其他部位大得多, 产生的焦耳热也大得多, 这样在这一局部产生过热而引发温度快速上升而出现液相; 温度上升至约 550°C 时, 球形颗粒之间相互连接处的轮廓变得模糊, 相互逐渐融合, 每个球形颗粒表面也开始发生较大的变形, 从宏观上已表现出连续的特征, 但在微观上还存在较多的孔隙, 且在孔隙中还有形态保持较好的小的球形颗粒, 这主要是因为这些小的颗粒夹杂在较大的孔隙中, 没有受到周围颗粒的挤压, 暂时没有较大电流通过; 温度上升至约 600°C 时, 颗粒间相互熔合, 处于熔融状态的基体依靠良好的流动性, 不断渗入 SiC 颗粒孔隙中, 基体完全变为连续状, 形成致密复合材料。

从整个过程来看, 没有发现球形铝粉之间存在明显的放电迹象—颈缩现象, 说明即使在电场较强的间隙处, 电场强度还不能满足放电的需求, 而在烧结过程中起决定作用的主要是大的压力产生的颗粒之间的挤压以及高的焦耳热促进液相的熔融、粘接, 实际上也是间隙逐渐减小至消失的过程。

4 结论

1. SPS 烧结 SiC_p/Al 复合材料过程中, 烧结温度、压力、升温制度必须进行合理搭配, 才能使熔融 Al 充分地融入 SiC 颗粒的间隙形成致密材料, 又不致熔融铝从模具中溢出。

2. 通过高体积分数 SiC_p/Al 复合材料 SPS 烧结中间过程的研究, 证实了导电材料烧结初期表

现出非导电性, 并发现复合材料的致密化过程主要依靠较大的压力使铝粉相互挤压并产生塑性变形, 在大电流作用下, 相互接触处首先产生局部熔化, 并随温度升高而使接触面积不断增大, 在较大的压力下, 熔融的铝渗入 SiC 颗粒间隙, 并最终形成致密材料. 在烧结过程中没有发现明显的放电迹象, 可能由于局部产生的电场较小, 不足以产生放电.

参考文献

- [1] Zweben C. JOM, 1992, **44 (7)**: 15–23.
- [2] Lee HYO S, Jeon Kyung Y, Kim Hee Y, *et al.* *Journal of Materials Science*, 2000, **35**: 6231–6236.
- [3] 张琦. 微电子技术, 1999, **27 (2)**: 30–34.
- [4] Lee H S, Hong S H. *Materials Science and Technology*, 2003, **19 (8)**: 1057–1064.
- [5] Hwu Boq-Kong, Lin Su-Jien, Jahn Min-Ten. *Materials Science & Engineering A*, 1996, **207**: 135–141.
- [6] Urquhart A W. *Materials Science & Engineering A*, 1991, **144**: 75–82.
- [7] Hemambar C, Rao B S, Jayaram V. *Materials Manufacturing Processes*, 2001, **16 (60)**: 779–788.
- [8] 樊建中, 等. 稀有金属, 1996, **15**: 208–213.
- [9] Yang Mei-Jun, Zhang Dong-Ming, *et al.* *Materials Chemistry & Physics*, 2006, **99 (1)**: 170–173.
- [10] Gu Xiao-Feng, Zhang Lian-Meng, Yang Mei-Jun, *et al.* *Key Engineering Materials*, 2006, **313**: 171–176.
- [11] Ozaki K. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2000, **47 (3)**: 293–297.
- [12] Nose M. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1998, **45 (7)**: 670–674.