2008年5月

# 包裹和热压制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合材料及性能研究

侯铁翠<sup>1</sup>,韩东方<sup>2</sup>,张锐<sup>1</sup>,卢红霞<sup>1</sup>

(1.郑州大学 材料科学与工程学院,河南 郑州 450002; 2.郑州大学 综合设计研究院,河南 郑州 450002)

摘 要:采用非匀相沉淀法制备了纳米 Cu 包裹 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体,并利用热压烧结制备出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合材料。 利用 X-ray 衍射(XRD)、热重 / 差式-量热扫描法(TG/DSC)、透射电镜(TEM)对复合粉体的成分、热学特性以及形 貌特征进行了表征;利用扫描电镜(SEM)、显维硬度计及万能试验机测试分析了复合材料的微观结构及力学性能。 结果表明,利用非匀相沉淀法可以得到 Cu 包裹 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纳米复合粉体,包裹层为非连续态的纳米 Cu 颗粒,颗粒 呈球形,尺寸为 10nm 左右。同单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷相比,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合陶瓷的力学性能有显著提高,断裂韧性是单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的 1.5 倍,复合陶瓷的抗弯强度比单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷提高,且数值离散性下降。

关键词:包裹; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料; 性能

中图分类号:TB331 文献标识码:A 文章编号:1001-3814(2008)10-0018-04

## Investigation on Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu Composite Prepared by Liquid-coating and Hot-pressing Method

HOU Tiecui<sup>1</sup>, HAN Dongfang<sup>2</sup>, ZHANG Rui<sup>1</sup>, LU Hongxia<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. Multi-functional Design and Research Academy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The nanometre powder of Cu coating  $Al_2O_3$  was prepared by heterogeneous precipitation method and  $Al_2O_3/Cu$  composite material was synthesized. The composition, thermodynamic characteristics and microstructure of the composite powder were investigated using XRD, TG/DSC and TEM. The microstructure and mechanical properties of the composite were studied by SEM, microscope hardness tester and universal testing machine. The results show that the nano-composite powder of Cu coated- $Al_2O_3$  is obtained, which is in the shape of sphericity with diameter about 10 nm. The mechanical properties of the composite is better than that of monolithic  $Al_2O_3$ . The fracture toughness of  $Al_2O_3/Cu$  composite is 1.5 times as much as that of monolithic  $Al_2O_3$ . the bending strength is higher than that of  $Al_2O_3$ , and the dispersity of bending strength of the composite decreases.

Key words: coating; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite; properties

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷具有耐高温、抗氧化、耐磨损等性 能,是目前研究最为广泛的陶瓷材料之一,但韧性 低、脆性大的弱点大大限制了其应用领域<sup>[1]</sup>。在陶 瓷基体中引入延性金属第二相,不仅是改善陶瓷 脆性和提高韧性的最有效的方法之一,而且可使 陶瓷具有一定的导热性<sup>[23]</sup>。强韧化模型表明,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷中引入的第二相延性颗粒尺寸和分布 均匀性非常重要,加入金属颗粒后的陶瓷显微结 构的控制要比纯陶瓷基体结构控制困难得多。用 常规方法(如机械混合)混合多相粉体,尤其是加

收稿日期:2007-12-12

基金项目:河南省科技攻关资助项目(0624250013)

作者简介:侯铁翠(1964-),女,陕西咸阳人,副教授,硕士,主要从事 功能陶瓷粉体的研究;电话:0371-6776160; E-mail: houtc@zzu.edu.cn 人少量添加剂和纳米级弥散粒子时,很难将他们 与基体均匀混合。近年来,陶瓷基复合材料研制中, 包裹粉体的制备和应用引起了学者的关注<sup>19</sup>。包裹型 陶瓷粉体是指颗粒表面包覆一层异相粉体,它不 同于一般的复合粉体,陶瓷包裹纳米级金属以后, 细小的纳米金属颗粒均匀地分散于陶瓷基体中,与 传统的粉末冶金制备复合粉体相比,它不仅可以提 高第二相在基体中的分散性,而且还可以提高复合 粉体的烧结活性,从而降低了基体的晶粒尺寸,改善 了显微结构,提高了材料的性能。

Cu是一种延展性非常好的金属,金属 Cu的 掺入对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的增韧效果已经有过一些报道, 纳米 Cu 的延展性是常规 Cu 的 5 倍。本文采用非勾 相沉淀法制备纳米 Cu 包裹 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体,并进一 步通过热压烧结制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合陶瓷,研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu复合材料的微观结构及性能。

## 1 样品的制备及性能表征

#### 1.1 样品的制备

实验中所用的主要原材料为高纯度 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体,纳米 Al 粉和 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 晶体。先将 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 配置成饱和溶液,将纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体 超声分散后加入溶液中 (Cu和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比为 1:10)。在强烈的磁力搅拌 30 min 后形成均匀的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 悬浮液,然后加入相应摩尔数的纳米 Al 粉, 反应温度调到 40℃,使 Al 粉和 CuSO<sub>4</sub> 发生置换 反应,随着反应的进行,置换出的纳米 Cu颗粒将 沉积在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面。将混合沉淀物真空抽虑,放入 真空干燥箱于 70℃干燥 12h 后获得 Cu包裹 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体。实验中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合陶瓷的烧 结在热压炉中进行,采用边升温边升压、先卸压再 降温的烧结方式,压力为 30 MPa,保温 30 min。

## 1.2 样品的性能测试

**实验采用法国 SETARAM 公司的热分析仪** Labsys 实验室系统进行热重 (TG)及差式扫描热 量分析(DSC);粉体的相组成由日本 RIGAKU 公 司的 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪测定;包裹前后 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的形貌采用日本电子 JEM-2010 型 透射电镜(TEM)观察;采用日本电子 JSM-5610LV 场发射型扫描电子显微镜观察复合材料的形貌; 利用 HVS-50 型数显维氏硬度计测试材料的硬 度;利用压痕法和 Niihara 的公式<sup>[5]</sup>测试计算复合 材料的断裂韧性值;在德国 Zwick/Roell 公司的 Z030 万能试验机上采用三点抗弯曲法测定样品 的抗弯强度。

## 2 实验结果及分析

图 1是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合粉体 DSC/TG 曲线。在 低温阶段,100℃前后有一个明显的吸热峰,是由 于粉体的脱水引起的,在 100~750℃曲线变化趋 势平缓;温度进一步升高,可以观察到 800℃和 1000℃有两个吸热峰,800℃的吸热峰可能与形 成 Cu 与 Cu<sub>2</sub>O 形成低共熔物有关。从冶金学角度 来讲,Cu 是一种不太活泼的金属,即使在高温熔 融时也很难与陶瓷反应键合,对陶瓷的浸润很差, 在真空中 1200℃对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷的润湿角为 141°, 但当引入氧元素后界面能将大大降低。引入的氧



元素以 Cu<sub>2</sub>O 的形式存在于铜的表面,在一定温 度下 Cu 与 Cu<sub>2</sub>O 共晶熔体的形成可以同时润湿 Cu 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷,对 Cu 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的牢固接合是非 常有益的,由于 Cu<sub>2</sub>O 含量相对较少,共晶熔体的 主要成分仍然是 Cu。1000℃的吸热峰则可能是 由于样品中纳米 Cu 颗粒熔化导致的。

包裹后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的相组成见图 2,可以看出,经包覆后复合粉体的主要组成为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu 和 少量 Cu<sub>2</sub>O。Cu<sub>2</sub>O 的出现是由于随着反应的进行, 反应产物中有一定比例的 Cu氧化导致的。



Fig.2 Phase composition of Cu coated-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders

图 3(a)、(b)分别为包裹前后纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的透射电镜照片,可看出,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒表面光滑,



图 3 Cu包裹 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体的 TEM 图像 Fig.3 TEM images of Cu coated-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders

#### 2008年5月

尺寸在 150 nm 左右。在基体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面较为均匀 地覆盖上了 Cu 颗粒包裹相,颗粒呈球形,尺寸为 10 nm 左右。

图 4 为 Cu 的摩尔含量 10%的复合粉体在不 同煅烧温度下断口的 SEM 图像。可以清楚地看 到,随着烧结温度的提高,晶粒长大的同时,瓷体致 密度提高,1500 ℃时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基体的尺寸为 2µm,Cu 颗粒尺寸在 200 nm 左右。温度升高到 1600 ℃时,陶 瓷颗粒出现急剧长大,同时 Cu 也出现聚集现象。 图 5 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 mol%Cu 复合陶瓷的维氏硬







of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu by hot pressing sintering

度值随烧结温度的变化,可看出,烧结温度较低时,随着烧结温度的升高,硬度值增加,在1500℃时达到最大值(17.80 GPa)。但是烧结温度过高,虽然致密度有所上升,但此时由于陶瓷晶粒的长大,硬度值反而有所下降,温度更高(≥1600℃)时,由于 Cu 粒子具有较高的粘度系数,容易团聚和长大(如图 6 所示),将导致陶瓷基体中出现空洞,此时,复合材料的硬度值会迅速下降。

从图 7 可以看出,随着烧结温度的提高, 材料的断裂韧性值 K<sub>IC</sub> 增加,在 1500 ℃ 附近 达到最大值(5.4 MPa·m<sup>12</sup>),是单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷的(K<sub>IC</sub>= 3.59 MPa·m<sup>12</sup>)1.5 倍左右。根据 Griffith 微裂纹理 论<sup>[6]</sup>,断裂起源于材料中最危险的裂纹,在脆性基 体材料中弥散加入韧性金属颗粒可以显著提高基 体材料的断裂韧性,其主要增韧机理是裂纹尖端



图 6 1 600 ℃热压烧结温度下 Cu 的团聚现象 Fig.6 The reunite of Cu powder hot-pressed at 1 600 ℃



上的金属颗粒对裂纹起到了桥联的作用,它们一 方面阻止裂纹的张开而减小了裂纹尖端的强度因 子,另一方面这些金属颗粒随着裂纹的扩展可以 发生塑性变形,从而消耗裂纹尖端的能量,达到了 增韧的目的。

本实验中纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的抗弯强度为 202~

360 MPa, 最大值是最小值的 1.78 倍; 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /10mol%Cu复合陶瓷的弯曲强度值为 434~488 MPa, 最大值是最小值的 1.12 倍。显然, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合陶 瓷试样的断裂应力比单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的断裂应力提 高,同时数值的离散性大大降低,说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合陶瓷强度的均匀性较好。

## 3 结论

(1) 以纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和纳米 Al 粉 为原料,采用非匀相沉淀工艺获得了纳米 Cu 包 裹 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体。包裹层为非连续态的纳米 Cu 颗粒,颗粒呈球形,尺寸为 10 nm 左右。

(2) 同单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷相比, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合陶 瓷的力学性能显著提高,特别是断裂韧性是单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的 1.5 倍。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10mol%Cu 复合陶瓷 的抗弯强度比单相 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷提高,且数值离散 性下降。

(3) 采用包裹工艺引入的 Cu 颗粒在烧结体 中大部分位于晶界的位置,尺寸为 100~200 nm。

(上接第 17 页)201MPa,继续增加氧源含量到 6%, 薄片试样的抗拉强度又降到 187 MPa。变形量为 80%时,有着同样的规律,氧源含量为 5%试样的抗 拉强度达到 537 MPa。变形后试样的抗拉强度明 显升高。其原因是一方面随着变形量的增加,位 错大量聚集,而且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒作为位错源,它的存 在能够大大提高位错增殖速率<sup>[11]</sup>,使得位错密度 明显增加,发生加工硬化,表现出强烈的形变强化 效应,造成强度提高;另一重要原因是大变形冷轧 细化了晶粒,晶粒细化使位错穿过晶界受阻产生 细晶强化,从而提高了抗拉强度。

### 3 结论

(1)采用真空热压烧结工艺制备了一种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 弥散强化 Cu-25%Cr 复合材料,其基体为纳米级 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒弥散强化铜,其弥散相的粒径为 5~20 nm,颗粒间距为 20~150 nm。

(2) 经 950 ℃保温 2h,压力为 22 MPa 真空热 压烧结 2h 后,材料已基本完成内氧化,氧源含量 为 5%时制备的复合材料的综合性能最好,此时 其氧源含量为最佳的添加量。制备的材料的性能 为:相对密度可达 99.7%,硬度达 100.4 HV,电导 率为 33.5%IACS,抗拉强度为 201 MPa。

#### Material & Heat Treatment 材料热处理技术

在材料裂纹扩展时,韧性 Cu 颗粒发生塑性形变, 起到了使裂纹桥联和偏转的作用。

#### 参考文献:

- [1] 尹衍升,张景德. 氧化铝陶瓷及其复合材料[M]. 北京:化 学工业出版社,2001.
- [2] 张金玲,崔红芝,张文静. Fe 含量对燃烧合成 TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷组织与性能的影响 [J]. 热加工工艺,2006,35(16):
  1-3.
- Ji Y, Yeomans J A. Processing and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5vol% Cr nanocomposites [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2002,22:1927-1936.
- [4] Lu Hong-xia, Hu Jie, Chen Chang-ping, et al. Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al nano-composite powder prepared by a wet chemi cal method [J]. Ceramics International, 2005, 31: 481-485.
- [5] Niihara K, Morena R, Hasselman D P H. Evaluation of  $K_{\rm IC}$  of brittle solids by the indentation method with low crack to indentations[J]. J.Mater.Sci.Lett., 1982, 1:13-16.
- [6] Griffith A A. The phenomena of rupture and flow in solids[J]. Phil. Trans. Roy. Soc., 1920, 221:163-198. II

#### 参考文献:

- Vries L M J, Damstra G C. Prebreak down emission current measurements in a 24 kV vacuum interrupter with bull contacts
   [J]. IEEE Trans. Electrical Insulation, 1988, 23(1): 97-100.
- [2] Osmokrovic P. The irreversibility of dielectric strength of vacuum interrupters after short-circuit current interruption [J].
   IEEE Transactions on Power Delivery, 1991,6(3):1073-1080.
- [3] 夏芋栗.喷射压制制备铜铬合金触头材料[D].北京:北京 科技大学,2003.
- [4] Slade P G. Advances in materials development for high power vacuum interrupter contacts [J]. IEEE Trans. on CPMT, 1994, 17(1): 96-106.
- [5] 刘建文. 一种生产内氧化弥散强化铜铝合金的简化工艺[J]. 机械工程材料,1999,23(2):27-29.
- [6] Wood D L. Internal oxidation of copper -aluminum alloy [J]. Trans. AIME, 1959, 215:925-932.
- [7] 夏承东,田保红,刘平,等. 氧化剂对简化工艺制备 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料微观组织的影响[J]. 特种铸造及有色合 金,2007,27(4):306-308.
- [8] 冼爱平,朱耀宵. Cu-Cr 触头合金制备技术的发展[J]. 金 属学报, 2003, 39(3):225-233.
- [9] Hague D C, Mayo M J. Modeling densification during sinter-forging of yttria-partially-stabilized zirconia [J]. Mater. Sci. Eng., 1995, A204(1):83-89.
- [10] 李蔚,高濂,李强. 热压烧结制备纳米 Y-TZP 材料形貌及 结构的分析[J]. 硅酸盐学报,2001,29(1):84-86.
- [11] 林阳明,宋克兴,李红霞. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu 复合材料强化机理研究 [J]. 热加工工艺,2005,(4):12-14.