

致密烧结Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料许坤<sup>1</sup>, 王志<sup>2</sup>, 夏茂森<sup>1</sup>, 于振宇<sup>1</sup>, 张佩英<sup>1</sup>

(1 济南钢铁股份有限公司 技术中心, 山东 济南250101; 2 济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南250022)

摘要: 利用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备出相对密度、断裂韧性、弯曲强度分别为99.74%、 $19.73 \pm 0.4 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $1002 \pm 12 \text{MPa}$ 的40vol%Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料。SEM对复合材料表面形貌观察发现, Ti、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>两相分布均匀, 表面无明显气孔存在; 断口的SEM和EDS表明, 复合材料已形成网络导电结构; 复合材料的HREM微观结构分析表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三角晶界处无其它杂质的偏聚, 小颗粒的金属Ti富集在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的三角晶界结合处, 界面结合紧密。

关键词: Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料; 放电等离子烧结技术 (SPS); 相对密度

中图分类号: TF125.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620 (2006) 01-0044-02

Fully Dense Sintering Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CompositeXU Kun<sup>1</sup>, WANG Zhi<sup>2</sup>, XIA Mao-shen<sup>1</sup>, YU Zhen-yu<sup>1</sup>, ZHANG Pei-ying<sup>1</sup>

(1 The Technical Center of Jinan Iron and Steel Co., Ltd., Jinan 250101, China;

2 Department of Material Science and Engineering of Jinan University, Jinan 250022, China)

Abstract: The relative density, fracture toughness and bending strength of 40vol%Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite were separate 99.74%,  $19.73 \pm 0.4 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,  $1002 \pm 12 \text{MPa}$  by spark plasma sintering. SEM and EDS indicated that Ti and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equally distributed and pore wasn't in existence, and what's more, composite came into being network structure. HREM showed that didn't assemble other atoms, and Ti, however, enriched in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> triangle grain boundary reaching in the interface of Ti and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compactly combined.

Keywords: Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite; spark plasma sintering technology; relative density

## 1 前言

金属陶瓷复合材料与金属及其合金相比, 具有比强度高、热稳定性好、弹性模量高、抗蠕变性能高、耐热温度高、耐磨性好等优异性能<sup>[1]</sup>, 已广泛用于冶金、机械、化工、航空航天等领域, 并显示出各自的优异性能。放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, 简称SPS) 样品时, 其表面受到脉冲电流的轰击以及等离子区局部高温的熔融、蒸发作用, 使得颗粒表面得以净化、纯化<sup>[2]</sup>, 一定程度上激活了颗粒的烧结活性, 促使材料致密烧结。高温下Ti反应活性较大, 易与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应, 使得界面处生成脆性的中间产物, 严重影响复合材料的力学性能<sup>[3, 4]</sup>。据研究, 掺入少量金属Nb元素可有效控制Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>强烈的界面反应<sup>[5]</sup>。因此, 本研究利用放电等离子烧结技术制备出性能优异的Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料, 借助SEM、EDS、HREM等分析手段对制备材料的表面形貌及微观结构进行分析。

## 2 试验方法

试验所用氧化铝主要成分为 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 纯度为99.8%, 粉末平均粒径为1.5 $\mu\text{m}$ 。金属钛粉纯度达99.7%, 平

均粒径为7.6 $\mu\text{m}$ 。金属铌粉纯度99.5%，平均粒径5.24 $\mu\text{m}$ 。

将掺入1.5vol %Nb的Ti /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合粉料混合均匀，装入石墨模具，放入SPS系统（SPS-1050，日本Sumi tomo石炭公司）中进行放电等离子烧结，SPS系统的具体装置如图1所示。试样烧结工艺：烧结温度为1300 $^{\circ}\text{C}$ ，外加压力30MPa，保温时间8min，升温速率约为200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，烧结真空度6Pa。烧结过程中试样温度采用红外测温仪测定，粉末的中心位置对准测温点。烧结好的试样随炉快速冷却，至100 $^{\circ}\text{C}$ 左右取出。分别用80#SiC磨料、120#白刚玉磨料和W20氧化铝粉依次将试样粗糙表面磨平后，用Archimedes法测试样的相对密度，用带能谱（EDS，LINKISIS-300）的扫描电子显微镜（SEM，HITACHI S-2500）观察材料微观形貌，用高分辨透射电镜（JEOL JEM-2010）观察材料微观结构。

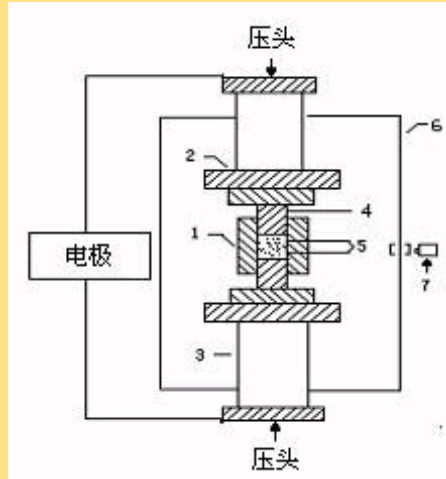


图1 SPS装置原理

### 3 试验结果与讨论

#### 3.1 SPS致密烧结Ti /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料机理分析

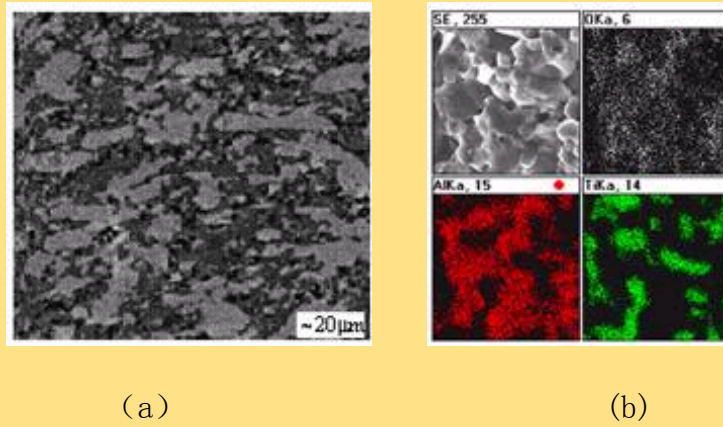
相对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>而言，Ti较易烧结，但二者烧结温度相差较大，很难实现在同一温度下致密烧结，从表1中不同烧结方式Ti /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料相对密度的变化可见，激光大光斑温度加热及自蔓延法制备的材料不仅烧结温度高，而且相对密度较低；虽然冷等静压烧结法制备的复合材料相对密度在99%，但是烧结温度高，且烧结压力大；而SPS法在相对较低的温度和较短的保温时间下实现了材料的致密烧结，相对密度高达99.74%。

表1 不同烧结方式下Ti /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料相对密度的比较

样品	工艺方法	P/MPa	T/ $^{\circ}\text{C}$	保温时间/min	相对密度/%
文献[6]	爆炸固结+自蔓延烧结	0			94.0
	自蔓延烧结				82.0
文献[7]	激光光斑温度梯度烧结		1246~1747	1	95.1
文献[8]	冷等静压烧结	900	1490		99.0
40vol%Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	放电等离子烧结	30	1300	8	99.74

材料致密烧结机理有以下两点：一是SPS自身的烧结特点决定的，即在脉冲电流作用下，导致颗粒表面蒸发和熔化，从而活化烧结体，使得各种扩散作用都得到了加强，实现材料致密烧结。二是SPS烧结机制下形成的Ti /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料导电网络结构（形成机制将在以后的文章中报道），促使两相熔点相差较大的材料在同一温度下致密烧结。由图2的表面形貌（能谱分析明亮的为金属Ti，灰暗的为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）及图3断口的元素面分布可见，两相交叉分布均匀，形成类似网络状结构。此时，在烧结过程中，Ti与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>类似于形成的若干个小“电容器”，在烧结初期，“电容器”充电，当两极电荷积累足够多时，瞬间放电，击穿“电容

器”，使绝缘的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 遭到轰击，产生放电离子，活化 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒，改变了传统烧结方式下依靠模具梯度温度传热的烧结模式，降低了烧结温度，使得低温烧结成为可能。因此，网络导电结构的形成有利于低温致密烧结Ti/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料。



(a)

(b)

图2 试样表面SEM及断口元素面分布

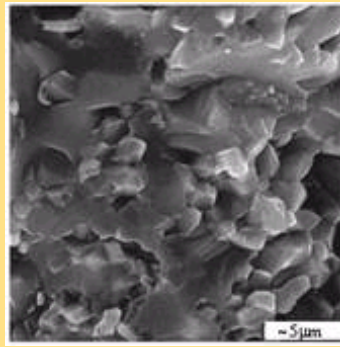


图3 试样断口SEM形貌

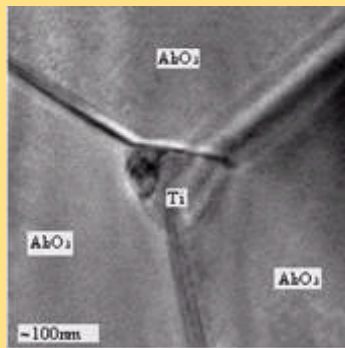


图4 试样HREM形貌

### 3.2 材料力学性能及微观结构分析

由图4可以看出， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒细小，在 $2\sim 3\mu\text{m}$ 之间，晶粒发育完全，处处留有晶粒拔出的痕迹；金属Ti相互连接包裹着 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，两相紧密结合，晶内、晶界均无气孔存在，材料整体表现为结构致密，晶粒间结合状态良好，且材料的断裂方式主要为穿晶断裂。结合图5HREM可以看出， $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒的晶界处无其它杂质原子或晶粒的偏聚和富集，小颗粒的金属Ti出现在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 三角晶界处，此时，若材料断裂失效时，裂纹沿 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶界扩展，遇到韧性的金属Ti会使裂纹发生偏转或吸收扩展能而降低材料断裂时所需要的临界值，使得复合材料的力学性能得以提高。

## 4 结 论

(1) 利用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备了结构完整、致密的40vol%Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料, 其相对密度、弯曲强度、断裂韧性分别为99.74%、1002±12MPa、19.73±0.4MPa·m<sup>1/2</sup>。

(2) 等离子活化促使复合材料快速致密烧结, 两相形成的导电网络结构使得40vol%Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料在同一温度下低温致密烧结成为可能。

### 参考文献:

- [1] 李成功, 傅恒志, 于翘, 等. 航空航天材料[M]北京: 国防工业出版社, 2002.
- [2] Zhijian Shen, Mats Johnsson, Zhe Zhao, et al. Spark Plasma Sintering of Alumina[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85 (8) :1921~1927.
- [3] G. Braichotte, G. Cizeron. Sintering of (alumina+titanium) powder mix-tures and elaboration of the corresponding cermets[J]. J. Mater. Sci., 1989, 24:3123~3136.
- [4] M. Koyama, S. Arai, S. Suenaga, et al. Interfacial reactions between titanium film and single crystal α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. J. Mater. Sci., 1993, 28:830~834.
- [5] 王志, 许坤, 侯宪钦, 沈强. Nb对Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面微观结构与显微硬度的影响[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2003, 17 (4) 305~308.
- [6] 李益民, 郑子樵, 吕维洁. 自蔓延高温反应合成Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>梯度功能材料[J]. 中南工业大学学报, 1996, 27 (5) :551~555.
- [7] 李克平, 张同俊, 李星国, 等. 激光加热在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti系梯度功能材料制备过程中的作用及机理[J]. 激光技术, 1997, 21 (3) :174~178.
- [8] Gunther R, Klassen T. Advanced alumina composites reinforced with titanium-based alloys[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 84 (7) :1509~1513.

---

[返回上页](#)