

# 烧结温度对 $ZrW_2O_8/Al$ 复合材料组织结构与性能的影响

洪春福<sup>1,2</sup>, 贾正发<sup>1</sup>, 赵凯乐<sup>1</sup>, 赵桂林<sup>3</sup>, 舒琳翔<sup>1</sup>, 邹林池<sup>1,2</sup>, 戴品强<sup>1,2</sup>

(1 福建理工大学, 材料科学与工程学院, 福建, 福州, 350118)

(2 福建理工大学, 福建省新材料制备与成形技术重点实验室, 福建, 福州, 350118)

(3 福建省南平市三金电子有限公司, 福建, 南平, 353000)

**摘要:** 本文采用放电等离子烧结法, 分别在不同烧结温度下制备 50% $ZrW_2O_8/Al$  复合材料, 研究复合材料的微观组织、物相组成、致密度、热膨胀系数及热导率。结果表明: 不同温度烧结的复合材料均含有  $\gamma-ZrW_2O_8$ 。随着烧结温度从 475 °C 逐渐提高到 575 °C, 复合材料的密度和  $\gamma-ZrW_2O_8$  含量均逐渐升高。经室温~300°C 第一次热膨胀实验去应力后, 复合材料中  $\gamma$  相含量显著减少。第二次热膨胀实验测得随烧结温度升高, 热膨胀系数先增大后减小, 525 °C 样品最高 ( $4.89 \times 10^{-6} K^{-1}$ )。 $ZrW_2O_8/Al$  复合材料的烧结致密度显著影响其性能, 525 °C 烧结复合材料的致密度高 (92.9%)、热导率最大 (31.9 W/m·K)。525 °C 是兼顾复合材料的成分稳定和烧结致密度的优化烧结温度。

**关键词:** 放电等离子烧结;  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料; 烧结温度; 显微组织; 热膨胀系数

**中图分类号:** TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X(2017)0?-0??-0?

半导体器件在工作时, 常因自热引起的温度上升或环境温度变化而发生热膨胀/收缩等现象。若器件与基板的热膨胀系数不匹配, 温度的急剧变化会造成接合处极大的热错配力<sup>[1-2]</sup>, 可能会导致异种材料的界面间变形、脱离, 甚至断裂。常规电子封装用材料, 一般采用高导热金属如 Cu、Al 等与具有低膨胀系数的 Si、SiC、石墨等材料复合, 制备低膨胀、高导热的复合材料<sup>[3]</sup>。

目前颗粒增强铝基复合材料的制备工艺主要有液相法<sup>[4-5]</sup>、固相法<sup>[6-7]</sup>和固液两相法<sup>[8]</sup>三种。固相法主要包括热压真空烧结法、放电等离子烧结法 (Spark Plasma Sintering, SPS)、激光烧结法、热挤压法和旋转摩擦法。SPS 利用脉冲电流对粉末进行感应加热, 具有升降温速度快、复合材料致密度高等优良的特点, 近年来引起广泛关注<sup>[9-11]</sup>。刘芳等人<sup>[12]</sup>报道采用放电等离子烧结技术制备 Si/Al 电子封装材料, 550 °C 烧结的 50%Si/Al 复合材料的热膨胀系数为  $11 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。

自从 Sleight 报道钨酸锆 ( $ZrW_2O_8$ ) 具有宽温度的高负热膨胀特性以来, 其相结构、高温转变特性及主制备技术引起广泛的研究兴趣<sup>[13]</sup>。 $ZrW_2O_8$  具有三种晶相<sup>[14]</sup>, 分别为低温  $\alpha$  相 ( $-8.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ ), 高温  $\beta$  相 ( $-4.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) 和高压  $\gamma$  相 ( $-1 \times 10^{-6} K^{-1}$ )。 $\alpha$  相在 0.2 GPa 的压力下, 转变为  $\gamma$  相。当温度升高到 120 °C 时发生逆转变, 重新得到  $\alpha$ 。在 150 °C 左右时,  $ZrW_2O_8$  发生有序相向无序相转变 ( $\alpha \rightarrow \beta$ )。鉴于  $ZrW_2O_8$  的负热膨胀性质, 在低热膨

胀复合材料领域有重要应用前景。黄兰萍等人<sup>[15]</sup>采用模压浸渗复合法制备了高致密度 63% $ZrW_2O_8/Al$  复合材料, 发现三次循环后复合材料的热膨胀系数为  $3 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。王浩伟课题组<sup>[16]</sup>采用压力浸渗方法制备出 50% $ZrW_2O_8/Al$  复合材料, 热处理后复合材料的热膨胀较为平缓, 热膨胀系数为  $6 \sim 9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。Dunand<sup>[17]</sup>利用热等静压法制备  $ZrW_2O_8/Cu$  复合材料, 复合材料致密度高达 98.8%, 但是较高的制备压力使得体系中出现了大量的  $\gamma-ZrW_2O_8$ , 经过适当的热处理得到热膨胀系数  $4 \sim 5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。

日本学者 Matsumoto A 等<sup>[18]</sup>用 SPS 成功制备出了结构均一的 25~75% $ZrW_2O_8/Al$  复合材料, 并开展热膨胀性能研究。王鑫等<sup>[19]</sup>报道采用 SPS 制备了接近致密的  $ZrW_2O_8/Fe-Ni$  复合材料, 实验表明在 117 °C 左右发生了明显的体积膨胀, 证明制备的复合材料中存在  $\gamma-ZrW_2O_8$ 。周畅等<sup>[20]</sup>采用 SPS 制备了低热膨胀多孔  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料, 并研究烧结压力对材料显微组织与性能影响, 结果表明烧结压力的提高可以改善其显微组织, 提高组织的致密性, 并且孔洞可以缓解热应力。魏徽等<sup>[21]</sup>采用粉末冶金法制备  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料, 探究了 Al 基体体积分数的变化对复合材料性能的影响。50% $ZrW_2O_8/Al$  复合材料的热膨胀系数为  $11.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。

SPS 制备  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料引起广泛的研究兴趣。复合材料的性能受组织结构的影响。而在 SPS 烧结

收到初稿日期:

基金项目: 福建省自然科学基金 (2019J01786); 福州市科技重大项目 (2022-ZD-010)

作者简介: 洪春福, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 福建理工大学, 材料科学与工程学院, 福建, 福州 350118, E-mail: c.f.hong@fjut.edu.cn

工艺中, 烧结温度对组织结构有重要影响, 但相关的报道较少。本文采用放电等离子烧结技术制备了  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料, 研究烧结温度对复合材料的微观组织、物相组成、致密度、热膨胀系数和热导率的影响。

## 1 实验

采用固相法制备  $ZrW_2O_8$  粉体。以干燥的分析纯氧化锆 (99.95 at%) 和氧化钨 (99.95 at%) 为原料, 按 1:2 摩尔比称量混合后, 加入适量无水乙醇, 并采用行星式球磨机研磨 24 h。随后将混合物移入石英坩埚, 压实并盖严后, 进行固相烧结。 $ZrW_2O_8$  粉体的烧结、获取工艺为: 1) 在 1200 °C 保温 2 h; 2) 升温到 1260 °C 保温 5 min, 随后下降到 1200 °C 保温 2 h; 3) 重复 1 次第 2 步; 4) 淬火; 5) 干燥、磨成细粉后, 取过 200 目筛网的粉体。

采用平均粒径为 45  $\mu m$ 、纯度 > 99.95% 的球形铝粉与上述  $ZrW_2O_8$  粉体混合。混料过程为: 将  $ZrW_2O_8$  与 Al 粉按照体积分数 1:1 进行配料; 在低速卧室球磨机以上以 80 r/min 的转速混合 12 h, 使其均匀。

将混合物装入  $\Phi 30$  mm 石墨模具中并置于放电等离子烧结炉 (SPS-5T-5-III) 中进行烧结。本实验采用的烧结温度分别为 457、500、525、550、575 °C。烧结过程为: 1) 设备抽真空到  $10^{-3}$  Pa, 随后施加 30 MPa 的轴向压力; 2) 按 75 °C/min 从室温升至 150 °C, 随后以 100 °C/min 升温至 400 °C; 3) 以 25 °C/min 的速率升至目标温度, 保温 5 min; 4) 卸压降温, 最后取出试样。

采用 Nova NanoSEM 45 型场发射扫描电镜观察复合材料的显微组织。使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析复合材料的物相组成, 并用 K 值法计算相含量。采用阿基米德排水法测量复合材料的致密度。采用 RPY-III 型热膨胀仪测量复合材料的线膨胀系数, 温度范围为 25~300 °C, 升温速率 5 °C/min。复合材料的热导率是通过 LFA457 型热系数测量仪, 采用激光闪光法进行测量, 试样尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $ZrW_2O_8/Al$ 复合材料的微观形貌

图 1 所示为  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料的微观形貌。图中深灰色为铝基体, 浅灰色不规则块体为  $ZrW_2O_8$  颗粒。Al 在所有复合材料中均呈现均匀分布。部分复合材料的组织形貌出现孔洞、 $ZrW_2O_8$  颗粒破裂和裂缝等缺陷。475 °C 烧结的样品中, Al 尚未形成连续的网络结构, 可观察到较明显的微孔洞和裂缝。随着烧结温度的升高, 上述缺陷的数量先减少后增加。525 °C 烧结的样品中,  $ZrW_2O_8$  与 Al 紧密结合, 缺陷较少。当烧结温度上升到 550 °C 及以上时,  $ZrW_2O_8$  颗粒间距减小, 部分  $ZrW_2O_8$

颗粒破裂、破碎。

烧结温度对复合材料的微观结构有显著影响。在 475 °C 烧结时,  $ZrW_2O_8$  颗粒分布均匀, 但 Al 颗粒的流动性较差, 未能完全填充复合材料的颗粒间隙。一部分  $ZrW_2O_8$  颗粒不能完全被 Al 包裹, 最终在复合材料中形成孔洞和缝隙。随着烧结温度的上升, Al 的变形和流动能力提升, 复合材料的缺陷逐渐减少。

当烧结温度为 550 °C 及以上时, 有少量铝自模具配合间隙处渗出。结合这两个温度下烧结的复合材料中,  $ZrW_2O_8$  颗粒间距减小乃至部分接触, 可以推断是由于在上述温度下, Al 的流动性极强, 在载荷作用下, 会通过模具的微小间隙挤出。张洋等<sup>[22]</sup>人也报道了类似的现象。当温度过高时, Al 容易渗出, 并通过毛细作用力带动部分  $ZrW_2O_8$  颗粒重新排布<sup>[23]</sup>。

在本实验中, 当烧结温度为 525 °C 时, Al 没有渗出, 复合材料两相接触良好, 没有观察到明显缺陷。

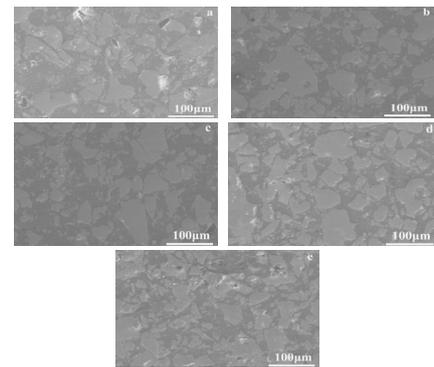


图 1 不同温度烧结  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料的显微组织

Fig.1 Microstructure of  $ZrW_2O_8/Al$  composites sintered at different temperatures: (a) 475 °C, (b) 500 °C, (c) 525 °C, (d) 550 °C, (e) 575 °C

### 2.2 $ZrW_2O_8/Al$ 复合材料致密度

复合材料在不同烧结温度下的密度变化, 以及通过理论密度 ( $3.87 \text{ g/cm}^3$ ) 算得致密度如图 2 所示。大体上, 致密度随烧结温度的升高而持续增加。475 °C 烧结时, 致密度为 88.3%; 550 °C 烧结时, 致密度提高到 95.4%。烧结温度继续升高到 575 °C 时, 致密度基本不变。

复合材料的致密度与显微组织的变化趋势基本一致。在 475~525 °C 区间, 随着烧结温度的升高, Al 颗粒合并长大与塑性变形能力均持续提高。在 525 °C、30 MPa 外加压力的作用下, 完全合并长大、易变形的 Al 与周围的  $ZrW_2O_8$  颗粒紧密接触, 形成致密的复合材料。

当烧结温度继续上升到 550 °C 时, 复合材料的实际密度跃升到 3.69 g/cm<sup>3</sup> 的高值。一方面, 温度升高促进致密化程度的提升。另一方面, 密度因 Al 体积分量的下降而上升。此时仍参考 50 vol% Al 的理论密度值, 则致密度数值的提升较大。据此, 可以采用两个区间来表达复合材料烧结温度对致密度的影响。在烧结温度低于 550 °C 的区间 (如图中 Zone I), 随着温度的上升, 复合材料的致密度持续提升。而在烧结温度达到 550 °C 后的第二区间 (如图中 Zone II), 持续致密化以及铝含量减少显著提升了实际密度。

但是, 在第二区间内继续升高温度并没有导致密度的持续提升。说明 Al 的溢出受两个因素影响: 一方面, 温度对 Al 的流动能力有重要影响。在 550 °C、30 MPa 的烧结条件下, Al 具有极强的流动性, 可以通过极微小的模具间隙溢出。另一方面, 刚性 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 颗粒间距减小或是直接接触, 可缓解或截止持续溢出。从而, 烧结温度的上升并未导致致密度持续增加。

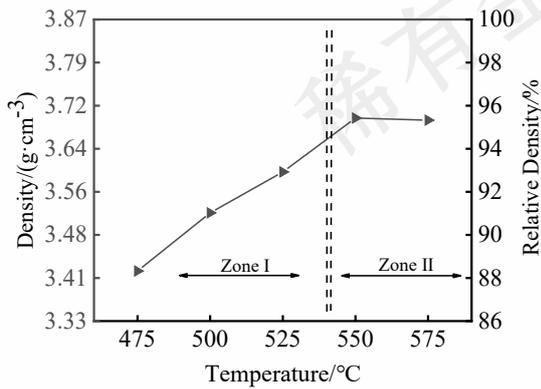


图 2 不同温度烧结的 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料的致密度

Fig.2 Density of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al composites sintered at different temperatures

### 2.3 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料物相组成

图 3 为 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料的 XRD 图谱。虽然原料 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 为单一的 α 相 (PCPDF#501868), 但不同温度烧结的复合材料中的 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 均呈现 α、γ 两相共存。Gallardo-Amores 等<sup>[24]</sup>研究表明, ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 在超过 200 MPa 的压强下才发生 α→γ 相转变。本实验烧结过程中施加的载荷为 30 MPa, 远低于相变的理论应力值。

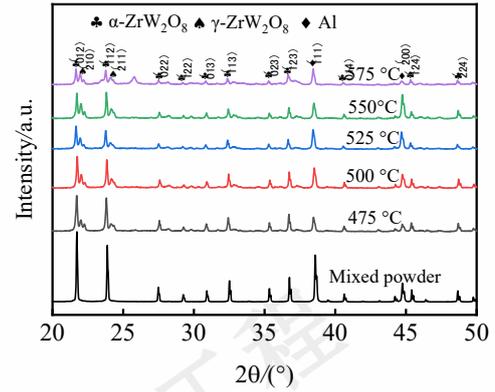


图 3 不同烧结温度制备的复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of composite materials prepared at different sintering temperatures

其他研究也报道了 SPS 烧结制备的 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 复合材料中含有 γ-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的现象<sup>[25]</sup>。γ 相的产生与复合材料中的热错配应力有关。在完成高温、高压烧结后的冷却过程中, 随着温度的降低, 复合材料中的 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 持续膨胀, 而 Al 基体收缩, 因而在复合材料体系中生成较大的热错配应力 (残余应力), 导致部分 α-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 转变成 γ 相。基于增强体和基体之间的弹性相互作用, 残余应力可以用公式 (1) 估算

$$\sigma_{therm} = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}} \quad (1)$$

其中 E 是杨氏模量, ν 是泊松比, 下标 m 和 p 分别表示基体 (Al) 和颗粒 (ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)。Δα 为两相热膨胀系数的差值, ΔT 表示室温和热循环温度之间的差值。本实验中, 若不考虑复合材料在烧结时的孔隙率, 以及降温时 Al 和 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 两相接触界面的应力弛豫, 则可依据两相的性能参数 (E<sub>m</sub> = 70 GPa, E<sub>p</sub> = 88.3 GPa, ν<sub>m</sub> = 0.33, ν<sub>p</sub> = 0.303), 计算出完全致密样品的热错配应力如图 4 所示。不同烧结温度下, 热错配应力值均远大于 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 发生 α→γ 所需的 200 MPa, 且随着烧结温度的上升而增大。

随着烧结温度的上升, 复合材料中 γ-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的相对含量也持续增加, 如图 4 所示。当烧结温度为 475 °C 时, γ 相含量为 30.8%。525 °C 烧结的复合材料中 γ 相含量达到 48.4%。当烧结温度为 575 °C 时, γ-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的相对含量达到 62.8% 的最大值。

$\gamma$  相含量与复合材料降温时的应力释放能力密切相关。475 °C烧结的复合材料中存在孔洞、缝隙等缺陷。这些缺陷可缓解热错配应力。当烧结温度升高时, 复合材料致密度的提升导致  $\gamma$  相含量增加。

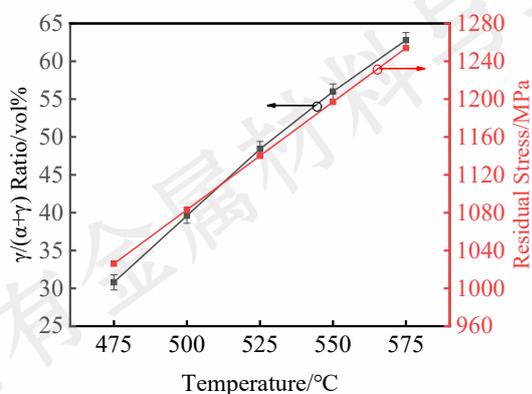


图4 不同烧结温度制备对复合材料相组成

Fig.4 Effect of different sintering temperatures on the phase composition of composite materials

烧结温度继续上升到 550 °C 及以上时, 热错配应力继续增加。与此同时, 随着复合材料中 Al 相对含量的下降, 一方面,  $ZrW_2O_8$  颗粒承受的压应力继续增加, 导致  $\gamma$ - $ZrW_2O_8$  的相对含量持续增加; 另一方面, 降温过程中复合材料协调变形能力下降, 应力集中现象加剧, 出现了部分  $ZrW_2O_8$  颗粒破裂、破碎的现象。

#### 2.4 $ZrW_2O_8$ /Al 复合材料的热膨胀系数

图 5 所示为  $ZrW_2O_8$ /Al 复合材料在室温~300 °C 升、降温时第一次热循环的长度变化曲线。升、降温过程中, 所有试样均呈现正膨胀。以 575 °C 烧结的复合材料为例: 由室温升到 120 °C 过程中, 复合材料呈现斜率较均匀的正膨胀; 从 120 °C 上升到 150 °C 时, 复合材料急剧膨胀; 随后在 150~300 °C 升温过程中, 热膨胀曲线的斜率逐渐减小。当温度下降时, 试样长度收缩曲线与升温过程不重合。在 300~150 °C 及 110~60 °C 的降温过程中, 样品较均匀地收缩; 在 150~110 °C 的温度区间内, 出现一个长度几乎保持不变的平台。在第一次升、降温后, 样品的热膨胀曲线未回到原点, 长度增加。

所有试样均呈现上述长度变化规律。不同烧结温度主要影响复合材料在 120~150 °C 温度区间内升、降温时膨胀曲线的斜率, 使得降温时, 各样品的长度增加值出现差异。如图 5 所示, 575 °C 烧结复合材料的长度增加最多, 500 °C 次之, 475、525 和 550 °C 样品的长度增加量相对较小。

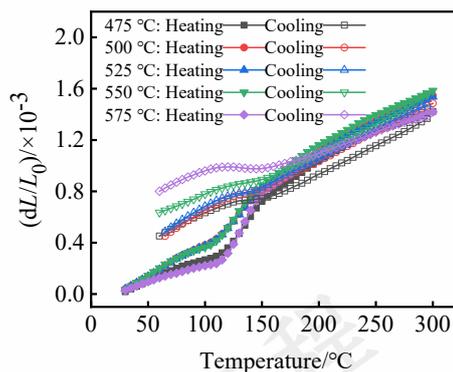


图5  $ZrW_2O_8$ /Al 复合材料第一次热循环的热膨胀曲线图

Fig.5 Thermal expansion curve of  $ZrW_2O_8$ /Al composite material in the first thermal cycle

图 6 所示为  $ZrW_2O_8$ /Al 复合材料第一次热循环的升温过程中热膨胀系数随温度变化曲线。在热膨胀实验温度上升的过程中, 不同温度烧结的复合材料具有相同的热膨胀系数变化规律。以 525 °C 烧结的复合材料为例: 室温附近, 样品的热膨胀系数为  $4.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ , 并随着温度上升略有波动; 80 °C 之后, 热膨胀系数急剧上升, 在 110 °C 处达到  $11 \times 10^{-6} K^{-1}$  的最大值, 随后迅速下降, 150 °C 时降到  $6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ; 温度继续上升, 热膨胀系数相对平缓地继续下降, 270 °C 时降到  $4 \times 10^{-6} K^{-1}$ ; 270~300 °C 区间, 热膨胀系数较快地下降到接近零膨胀。

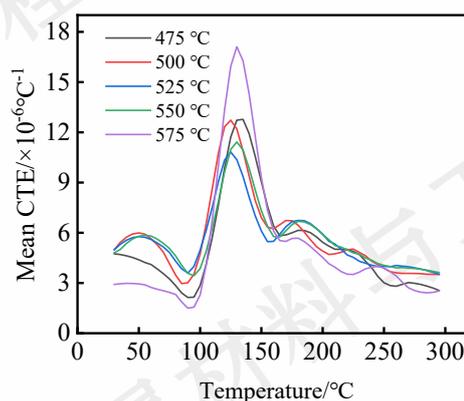


图6  $ZrW_2O_8$ /Al 复合材料第一次热循环升温阶段的线膨胀系数变化

Fig.6 Changes of linear expansion coefficient of  $ZrW_2O_8$ /Al composites during the first thermal cycle

$ZrW_2O_8$  在不同温度的相状态, 及其对复合材料热膨胀系数的影响, 引起广泛的研究兴趣<sup>[26-29]</sup>。在室温~80 °C

区间,复合材料中的  $ZrW_2O_8$  为  $\gamma+\alpha$  两相共存,  $\alpha-ZrW_2O_8$  的高负热膨胀极大地补偿了 Al 的正膨胀。在 80~150 °C 出现的热膨胀系数快速增大的现象,是由于  $ZrW_2O_8$  发生  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变(伴随着 5%的体积扩张)导致的。在 150 °C附近,  $\alpha-ZrW_2O_8$  转变为热膨胀系数较低的  $\beta$ 相<sup>[30]</sup>, 复合材料在 150~250 °C的平均热膨胀系数大于其在室温~80 °C的温度区间。另外,在 150 °C以上出现了平均热膨胀系数持续下降的现象,推测是随着温度的上升,铝的变形能力逐渐增强,逐渐地填充  $ZrW_2O_8$  发生  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变而引发的复合材料界面撕裂、缝隙等体缺陷和体积扩张,补偿了 Al 的热膨胀。

发生  $ZrW_2O_8$  的  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变的温度与复合材料中  $\gamma$  相的含量有关。 $\gamma$  相的含量越少,则起始转变温度越低。575 °C烧结的复合材料的起始转变和终了时的温度最高。从组织结构的角度分析,由于  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变是一个体积膨胀的过程,则受复合材料中应力状态影响。575 °C 烧结的复合材料中 Al 含量低,残余压应力大,不利于  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变的低温进行。相反,475 °C烧结的复合材料结构疏松,促进  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变温度的下移。

对经过一次热膨胀测量的样品进行 XRD 检测,结果如图 7 所示。经过一次热循环后,575 °C 烧结的复合材料中还存在  $\gamma-ZrW_2O_8$ ,其他温度的复合材料中  $\gamma$  相残余极少。此外,575 °C 烧结的复合材料在烧结态和第一次热循环后,均出现  $WO_2$  (PCPDF#321393) 和  $WO_3$  (PCPDF#461096) 相的衍射峰,表明出现了部分钨酸锇分解。

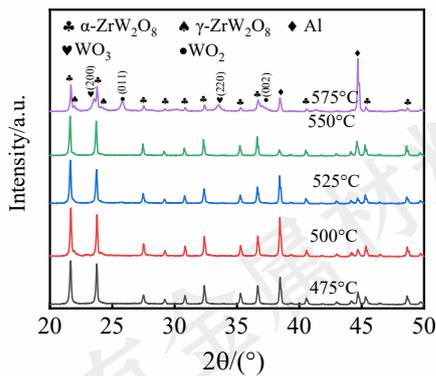


图 7  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料经第一次热循环后的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of  $ZrW_2O_8/Al$  composites after the first thermal cycle

对复合材料进行第一次热膨胀循环实验,以及热循环前、后的 XRD 图谱对比分析,证实了烧结态复合材

料中存在较高的残余应力。经过热循环后,残余应力缓解,试样伸长。复合材料应力缓解程度与烧结温度有关。在第二次热循环时,样品的热膨胀曲线如图 8 所示。

与第一次热循环相比,第二次热循环时的膨胀曲线呈现如下区别:1) 当热循环温度升到 300 °C时,525 °C 烧结试样的热膨胀量 ( $dL/L_0$ ) 略有减小,其它试样均大幅下降;2) 热循环结束后,550 °C 和 575 °C 烧结试样的长度有少量增加,其它试样基本回复原长度;3) 从 120 °C 上升到 150 °C时,复合材料的膨胀量相比第一次热循环时减小。

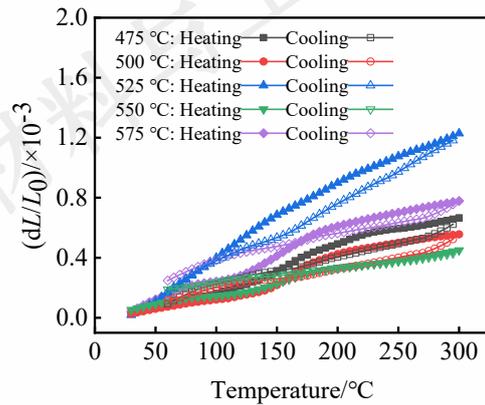


图 8  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料第二次热循环的热膨胀曲线图

Fig.8 Thermal expansion curve of  $ZrW_2O_8/Al$  composite material in the second thermal cycle

图 9 所示为  $ZrW_2O_8/Al$  复合材料在室温~300 °C 第二次热循环的升温阶段的热膨胀系数变化曲线,呈现如下特点:1) 所有试样均存在一个热膨胀系数增大的峰,说明复合材料中仍有  $\gamma-ZrW_2O_8$ 。2) 525 °C 烧结试样的热膨胀系数明显高于其他试样,且在更低的温度下发生  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变。3) 与第一次热循环的热膨胀系数变化曲线相比,所有复合材料的热膨胀系数均下降,特别是发生  $\gamma\rightarrow\alpha$  转变的热膨胀系数值的增量显著减少。在整个热循环温度范围内,热膨胀系数的波动变小。

经过一次热循环后,极大地缓解了烧结态的残余应力。但由于两相巨大的热膨胀不匹配,仍有应力残余。继续对复合材料进行热膨胀实验发现,热膨胀曲线与第二次热膨胀实验的差异极小,即第二次热循环的热膨胀系数曲线已基本稳定。

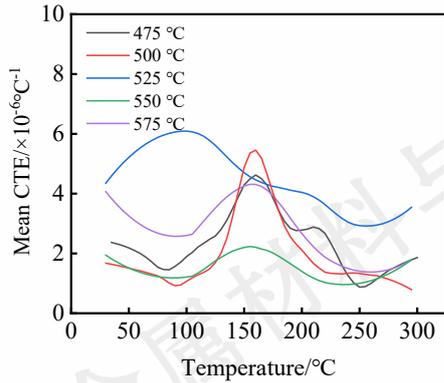


图9 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料第二次热循环升温阶段的线膨胀系数变化

Fig.9 Changes of linear expansion coefficient of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al composites during the second thermal cycle

图 10 为复合材料在第一次和第二次热循环测得的平均热膨胀系数对比。该平均热膨胀系数通过计算样品从室温升温到 300 °C 的热膨胀数值求得。不同烧结温度样品的第一次热循环的平均热膨胀系数在  $5\sim 5.7\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  区间。第二次热循环的平均热膨胀系数呈现较大波动，且均比第一次低。其中，475、500 和 550 °C 烧结样品的平均热膨胀系数显著下降。525 °C 烧结样品的平均热膨胀系数下降最少。

复合材料第二次热循环的热膨胀系数显著低于第一次热循环，是因为在第一次热循环中，复合材料发生了少量塑性变形（长度延伸），缓解残余应力。其中，575 °C 烧结复合材料的塑性变形量最大，约为 0.06%；475~525 °C 烧结复合材料的变形量均较少，约为 0.03%。可以推断，上述变形对复合材料致密度的影响较小。

对于在 475~525 °C 区间烧结的复合材料，第二次热循环的平均热膨胀系数随着烧结温度的升高而迅速上升，与其致密度相关。当热循环的温度在 100 °C 以下时，复合材料中的孔洞极大地补偿了 Al 的正膨胀，显著地降低了复合材料的线膨胀系数。而 525 °C 烧结复合材料在 100 °C 以下即发生  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变，可能的原因是复合材料两相结合良好、结构致密，因而在低温下，即协同发生了 Al 的正膨胀和 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的膨胀型  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变。在 525~575 °C 区间烧结的复合材料，第二次热循环的平均热膨胀系数先迅速降低，主要因素是复合材料中 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 含量的上升；而 575 °C 时的上升是因为仍有  $\gamma\rightarrow\alpha$  相转变。

混合法则 (ROM)<sup>[21]</sup> 是使用加平均值法预测复合材料热膨胀系数与各组分体积含量关系的一种方法。Kerner<sup>[31]</sup> 模型引入增强体和基体的模量进行修正，其计

算公式为：

$$\alpha_c = \alpha_m V_m + \alpha_p V_p + V_p V_m (\alpha_p - \alpha_m) \times \frac{K_p - K_m}{V_m K_m + V_p K_p + (3K_p K_m / 4G_m)} \quad (2)$$

式中  $\alpha_c$ 、 $\alpha_m$  和  $\alpha_p$  分别为复合材料、基体(Al)和增强体(ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)的热膨胀系数， $V$  表示体积分数， $K_m$  和  $K_p$  分别为基体(Al)和增强体(ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)的弹性模量， $G_m$  为 Al 基体剪切模量。

根据公式 (2)，复合材料的热膨胀系数随着 Al 含量降低而下降。50%ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料材料的热膨胀系数为  $7.16\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。而本实验所有样品的热膨胀系数均低于理论预测，是由于样品的致密度有重要影响。在升温过程中，孔隙会部分地补偿基体相的热膨胀，导致热膨胀系数下降。其中，525 °C 烧结的最致密的复合材料的热膨胀系数最高。

525 °C 烧结的复合材料，在室温~300 °C 区间的平均热膨胀系数为  $4.6\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，与硅（平均  $4.0\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）接近<sup>[32]</sup>。且在室温~200 °C 区间的热膨胀系数位于  $4\sim 6\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  的范围内，与硅具有极好的界面热膨胀匹配性。

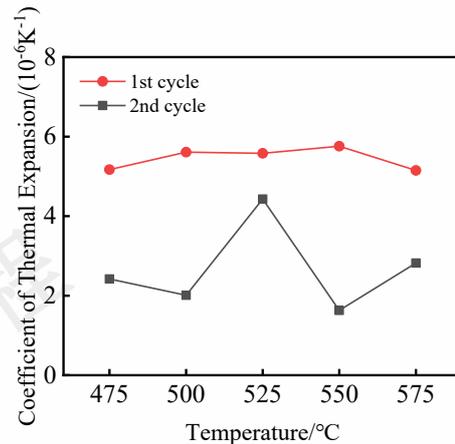


图 10 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料 2 次热循环的平均热膨胀系数对比

Fig.10 Comparison of average thermal expansion coefficients of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al composites during two thermal cycles

## 2.5 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料的导热性能

图 11 所示为 ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料的热导率随烧结温度的变化关系。随着烧结温度的升高，ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料的热导率先升高后降低，525 °C 烧结的复合材料的热导率最佳。插图所示为各个复合材料从室温~300 °C 的热导率变化曲线。

ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al 复合材料的热导率与其第二次热膨胀测量的平均热膨胀系数的变化规律一致。在 475~525 °C 时，

复合材料的热导率随烧结温度同向升高。这是因为复合材料的热导率随致密度上升而增加。结合对复合材料的致密度分析,在保温过程中易变形的 Al 与  $ZrW_2O_8$  颗粒在 30 MPa 外加压力的作用下结合得更加紧密,孔洞、裂缝等缺陷的减少,会增大  $ZrW_2O_8$ /Al 复合材料的界面传热系数,从而增大热导率。

$ZrW_2O_8$  的热导率 ( $0.8 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ ) 远远低于 Al 的热导率 ( $238 \text{ W/m}\cdot\text{k}$ )。当烧结温度继续上升到  $550^\circ\text{C}$  和  $575^\circ\text{C}$  时,Al 的溢出导致形成具有高浓度  $ZrW_2O_8$  颗粒的局部区域,复合材料的热导率降低。

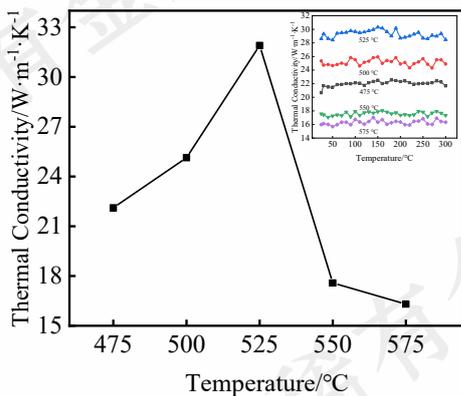


图 11 不同烧结温度的  $ZrW_2O_8$ /Al 复合材料的热导率

Fig.11 Thermal conductivity of  $ZrW_2O_8$ /Al composites at different sintering temperatures

### 3 结论

1) 烧结温度对放电等离子烧结  $50\%ZrW_2O_8$ /Al 复合材料的显微组织有重要影响,烧结温度为  $475^\circ\text{C}$  和  $500^\circ\text{C}$  时,复合材料有较多孔洞; $550^\circ\text{C}$  以上烧结时出现 Al 的溢出; $525^\circ\text{C}$  烧结的复合材料的结构致密(致密度  $92.9\%$ ),两相结合良好。

2) 所有烧结态复合材料均含有残余应力, $ZrW_2O_8$  呈现  $\alpha$ 、 $\gamma$  两相共存,相含量随着烧结温度升高而增加。复合材料经室温~ $300^\circ\text{C}$  热膨胀实验后,出现  $0.03\%$ ~ $0.06\%$  的延伸,残余应力缓解, $\gamma$  相含量下降。

3) 室温~ $300^\circ\text{C}$  第 2 次热膨胀实验时,所有复合材料的平均热膨胀系数均低于第 1 次热膨胀实验结果。随着烧结温度的升高,2 次实验的平均热膨胀系数均呈现先增加后降低的趋势,与复合材料的致密度和成分变化有关。

4)  $525^\circ\text{C}$  烧结的复合材料的热导率最高,室温~ $300^\circ\text{C}$  的平均热膨胀系数为  $4.89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,室温~ $200^\circ\text{C}$

的热膨胀系数处于  $4\sim 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  范围内。

致谢:感谢福建省自然科学基金(2019J01786)和福州市科技重大项目(2022-ZD-010)对本研究的支持,感谢福州大学郑振环老师对物相分析给予的帮助。

### 参考文献 References

- [1] Zhang Yihao(张益豪),Yan Yi(严毅),Wang Zhenjun(王振军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2022,51(02):661-668
- [2] Gong Hao(龚浩),Zou Chunming(邹鹤鸣),Wei Zunjie(魏尊杰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2022,51(07):2475-2482
- [3] Hu Yong(胡勇),Yang Haokun(杨浩坤),Deng Jun(邓君) et al. *Journal of Dongguan University of Technology*(东莞理工学院学报)[J],2021,28(01):118-122
- [4] Yu W,Wang Y,Li Y et al. *Composites Part B:Engineering*[J],2023,255: 110611
- [5] Liu Y,Lai R,He C et al. *Materials Characterization*[J],2022,186:111795
- [6] Zhang J,Liu Q,Yang S et al. *Progress in Natural Science:Materials International*[J],2020,30(2):192-199
- [7] Shi Q,Mertens R,Dadbakhsh S et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J],2022,299:117357
- [8] Cao C,Zhang X,Chen T et al. *Materials Research*[J],2017,20:236-248.
- [9] Cohen S,Ratzker B,Kalabukhov S et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J],2023,43(14):6628-6633
- [10] Imran M,Deillon L,Sizova I et al. *Materials & Design*[J],2022,223: 111210
- [11] Gao Lian(高濂),Gong Bendashu(宫本大树).*Spark Plasma Sintering*[J],1997,(02):129-133
- [12] Liu Fang(刘芳),Chang Qingming(常庆明),Sun ze(孙泽) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J],2020,49(06):77-80+84
- [13] Mary T A,Evans J S O, Vogt T et al. *Science*[J],1996,272(5258):90-92
- [14] Evans J S O. *Science*[J],1997,275(5296):61-65.
- [15] Huang Lanping(黄兰萍),Chen Kanghua(陈康华). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J],2006,(01):20-22
- [16] Wu Y,Wang M L,Chen Z et al. *Journal of Materials Science*[J],2013,48(7):2928-2933
- [17] Holzer H,Dunand D C. *Journal of materials research*[J],1999,14(3):780-789
- [18] Matsumoto A,Kobayashi K,Nishio T et al. *Thermec'2003,Pts 1-5*[J] 2003, 426-4:2279-2283

- [19] Wang xin(王鑫),Wang xinlin(王新林),Zhang Yanghuan(张羊换) et al. *Journal of Functional Materials*(金属功能材料)[J],2011,18(03):36-40
- [20] Zhou C, Zhang Q, Liu S et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J],2016,670:182-187
- [21] Wei H,Li C,Xu Y et al. *RSC advances*[J],2024,14(6):3952-3961
- [22] Zhang Yang(张洋),Liu Cansen(刘灿森),Wang Juan(王娟) et al. *Iron Steel Vanadium Titanium*(钢铁钒钛)[J],2023,44(06):81-87
- [23] Zheng Yi(郑毅). *Study on Microstructure and Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/5083Al Composites Prepared by SPS*(SPS法制备Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/5083Al复合材料的显微组织及性能研究)[D].Harbin:Harbin Institute of Technology,2020
- [24] Gallardo-Amores J M,Amador U,Moran E et al. *International Journal of Inorganic Materials*[J],2000,2(1):123-129
- [25] Wang Xin(王鑫),Feng Meng(冯猛),Zhang Jianfu(张建福) et al. *Journal of Functional Materials*(金属功能材料)[J],2009,16(02):60-64
- [26] Zhong Chongcui(钟崇翠). *Preparation and Properties of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/BADCy Composites*(ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/BADCy复合材料的制备及性能研究)[D].Mianyang:Southwest University of Science and Technology,2020
- [27] Zhong Chongcui(钟崇翠),Wang Danrong(王丹蓉),Ruan Kangjie(阮康杰) et al. *Journal of Southwest University of Science and Technology*(西南科技大学学报)[J],2020,35(01):15-21+63
- [28] Zhou Chang(周畅). *Design and Characterization of Zero Expansion ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al Composites*(基于零膨胀ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al复合材料设计与表征)[D].Harbin:Harbin Institute of Technology,2017
- [29] Shen Yuanzun(沈沅樽). *Study on Thermal Expansion Characteristics and Mechanical Properties of Three-Dimensional Graphene-Based Nano-Ceramic Composites*(三维石墨烯基纳米陶瓷复合材料热膨胀特性与力学性能研究)[D].Lanzhou:Lanzhou University,2020
- [30] Yang C,Li J,Yang D et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [J],2019,7(17):14747-14755
- [31] Kerner E.The Elastic and Thermo-Elastic Properties of Composite Media [J], Section B,1956,69(8):808
- [32] Qiao Shixiang(乔诗翔),Li Haojie(李豪杰),Yu Hang(于航) et al. *Chinese Journal of Scientific Instrument*(仪器仪表学报)[J],2023,44(05)

## Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Properties of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al Composite Prepared by Discharge Plasma Sintering

Hong Chunfu<sup>1,2</sup>, Jia Zhengfa<sup>1</sup>, Zhao Kaile<sup>1</sup>, Zhao Guilin<sup>3</sup>, Shu Linxiang<sup>1</sup>, Zou Linchi<sup>1,2</sup>, Dai Pinqiang<sup>1,2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China

(2.Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Materials Processing and Application, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China

(3.Sanjin Electronics Co., Ltd., Nanping City 353000, China

**Abstract:** 50%ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al composites were prepared by means of discharge plasma sintering. The effect of sintering temperatures on the microstructure, phase composition, density, thermal expansion coefficient and thermal conductivity of the composites was studied. The results show that the composites sintered at different temperatures contain  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. As the sintering temperature gradually increases from 475 °C to 575 °C, the density and content ratio of  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in the composites gradually increase. After a process of stress relief by the first thermal expansion test (from room temperature to 300°C), the content ratio of  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in the composite material was significantly reduced. The second thermal expansion test revealed that as the sintering temperature increases, the thermal expansion coefficient first increases and then decreases, with the 525 °C sample being the highest ( $4.89 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). The sintering density of the composite significantly affects its performance. The ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al composite sintered at 525 °C presents both the highest density (92.9%) and thermal conductivity (31.9 W/m·K). 525 °C is the optimal sintering temperature that takes into account the composition stability and sintering density of the composites.

**Key words:** Discharge plasma sintering; ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/Al composite; Sintering temperature; Microstructure; Thermal expansion coefficient

Corresponding author: Hong Chunfu, Ph. D., Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, P. R. China, E-mail: c.f.hong@fjut.edu.cn