

[综述·专论]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2015.06.024

金属封装陶瓷复合材料制备方法的研究进展

闫学增¹, 林文松¹, 方宁象², 张国军², 王静静¹

(1. 上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620; 2. 浙江立泰复合材料有限公司, 浙江 德清 313200)

摘 要:金属封装陶瓷复合材料在保有陶瓷材料的高硬度和低密度等优点的同时,还具有金属材料所具有的良好韧性和延展性。利用金属材料对陶瓷材料的约束还可以有效防止碎裂陶瓷的飞溅。因此,其在个体防护领域有着广阔的应用前景,是作为防弹装甲的优良材料。文章综述了金属封装陶瓷复合材料的制备方法,主要包括铸造法、金属熔覆法、粉末冶金法和陶瓷金属化等,对几种方法的优缺点进行了比较。并展望了金属封装陶瓷材料在追求轻质化,提高金属与陶瓷的结合性等方面的发展趋势。

关 键 词:复合材料;金属封装;金属熔覆法;陶瓷金属化;轻质化

中图分类号:TQ174.75 文献标志码:A 文章编号:1005-2895(2015)06-0102-05

Development in Metal Encapsulating Ceramic Matrix Composites

YAN Xuezheng¹, LIN Wensong¹, FANG Ningxiang², ZHANG Guojun², WANG Jingjing¹

(1. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. Zhejiang Light-Tough Composite Materials Co., Ltd., Deqing, Zhejiang 313200, China)

Abstract: Metal encapsulating ceramic composites retained high hardness and low density of ceramic material, but also had excellent toughness and ductility provided by the metal material. The using of metal material constraints on the ceramic materials could effectively prevent the splash of fragmentation ceramic. Thus, it had broad application prospects in the field of individual protection, was an excellent material for bulletproof armor. This paper reviewed the preparation methods of metal encapsulating ceramic composites, including casting, metal cladding, powder metallurgy, ceramic metallization and so on, and compared the advantages and disadvantages of several methods. And prospected the development trend of metal packaging ceramic materials in the pursuit of weight reduction and the improvement of combination of metal and ceramics.

Key words: composite materials; metal encapsulating; metal cladding method; ceramic metallization; weight reduction

陶瓷材料不仅具有硬度高、密度低、耐磨蚀和耐高温等特点^[1],而且早在20世纪60年代,韦尔金斯就在研究中证明了陶瓷材料具有很好的弹道防护性能,因此陶瓷轻质装甲材料成为了传统装甲材料的有力竞争者^{[2]108}。

目前防弹陶瓷插板的组成是由前面的高硬度的陶瓷板和后面的高韧性的纤维织物以及用来粘结陶瓷和纤维织物的胶黏剂组成,陶瓷板的厚度大约为10 mm^{[3]11}。这是由于作为轻质装甲的复合材料,其质量控制是一个很重要的考察指标,因此陶瓷的厚度在能达到防弹效果的情况下越薄越好。防弹陶瓷板可以是

一整块的大板,优点就是整块板没有缝隙,不存在防弹薄弱点,缺点就是整块板的压制和烧结难度较大,成本较高;另外还可以采用小块的防弹陶瓷片或圆柱形的陶瓷材料拼接而成,特点是抗多次打击能力强,但在陶瓷片接缝处是防弹相对薄弱点^{[3]11}。圆柱形的拼接陶瓷可以利用其球形拱面将所受到的巨大冲击进行分散,但圆柱形拼接起来中间会留有较大的孔隙,在弹丸的侵彻下会被巨大的冲击力所挤开,不能起到很好的防护作用。因此,在保留圆柱形防弹陶瓷对弹丸巨大冲击力分散能力的同时,对孔隙进行填充,使其具有一定的韧性和强度,在防弹过程中不被挤开,甚至在弹丸

收稿日期:2015-01-05;修回日期:2015-03-11

基金项目:上海市教委重点项目(13zz133);上海工程技术大学研究生科研创新资助项目(14ky0510)

作者简介:闫学增(1990),男,山东潍坊人,硕士研究生,主要研究方向为结构陶瓷复合材料。E-mail:yxzsm1006@163.com

击中缝隙时也能起到一定的防护作用。金属材料在其熔点附近可以成为流体的存在,而且陶瓷材料忍受高温的能力较强,即使在熔融金属的存在下其性能也不会产生较大的影响,另外金属的韧性和强度都较高,因此利用金属来封装陶瓷材料具有较好的前景。

1 金属与陶瓷材料的选择

利用金属来封装防弹陶瓷尽管是一个好的选择,但是在金属材料的选择上却存在较大的局限性:①对质量要求较高,应尽量选择密度较小的金属材料,使其对陶瓷面板的质量增加不会太多;②其熔点不能太高,不然会对陶瓷材料产生不利的影响,在加热过程中会使较冷的陶瓷材料产生裂纹。对于防弹陶瓷材料的选择,目前主要有氧化铝、碳化硅和碳化硼。氧化铝陶瓷具有较高的硬度和强度,但密度和声阻抗都较高,高密度影响了复合材料的质量控制,高声阻抗使其抗冲击的能力变弱,氧化铝陶瓷的价格在3种陶瓷中最低,因此综合起来性价比较高;碳化硅陶瓷密度、硬度、声阻抗和性价比都居中;碳化硼陶瓷的硬度最高,密度和声阻抗最低,价格却最高^[2-3]。

2 金属封装陶瓷的防弹机理

当弹丸侵彻陶瓷复合靶板时,圆柱形防弹陶瓷会对弹丸的巨大冲击力进行分散,吸收一部分能量,另外防弹陶瓷也通过冲击波反射与自身的高硬度承担了大部分弹丸的冲击能量,陶瓷也将会被击碎。在弹丸继续侵彻的过程中,由于封装金属的约束作用,使得紧密结合的陶瓷材料没有空间为弹丸让道,于是弹丸需要耗散更大的能量来继续粉碎前端的陶瓷,在不断的损耗弹丸的动能之后,弹丸的能量减小,而且被粉碎的陶瓷颗粒还会与弹丸发生摩擦侵蚀,使得弹丸的质量变小且弹丸会发生变形变钝,冲击能力减弱,因此达到抗击弹丸高速冲击的能力,从而实现防弹效果^[4]。

3 金属封装陶瓷的约束方法

3.1 层叠式的金属封装

层叠式的复合装甲是由金属的面板和背板、金属的框架以及封装在其中的陶瓷片所组成的。这样的复合装甲中上、下分别是金属的面板和背板,左、右为金属的边框,陶瓷片被固定在金属之中受到各个方向的金属约束。由于施加了边界的约束,对层叠式的陶瓷复合装甲的抗多发弹的能力得到了提高^[5]。但是此种封装方法得到的复合材料厚度较厚,不能很好地实现质量控制。

3.2 金属熔覆法^[6]

金属熔覆法是在小块的陶瓷片上放置固态的低熔

点的金属合金,在真空加热至合金的熔点之后,合金块受热熔化,形成液相;金属液体依靠其高流动性对陶瓷间的空隙进行填充,使之形成一个致密的整体。在进行降温固化之后,合金与陶瓷形成一个金属包覆陶瓷片的块状材料,然后对此材料进行机械加工,将残留在陶瓷片之上剩余的合金去除,从而控制整体的厚度,最终得到金属填充陶瓷空隙且厚度与原来陶瓷片厚度一致的复相材料。

金属合金与陶瓷的润湿性好坏会直接影响所得材料的粘结性,润湿性越好,所制得的材料越致密,性能越优良。张建军^[7]等对SiC/Ag+Ti的体系采用座滴法进行了润湿性的研究,发现金属Ti不同含量会对体系的润湿性有很大的影响。这是由于Ti能够引起陶瓷的分解,以及界面处新相的生成使界面自由能降低造成的。陈维平^[8]等认为优化铝合金成分以及对陶瓷进行表面涂层或表面氧化处理均可以改善铝合金与陶瓷的润湿性。尽管铝合金作为强度、韧性和质量控制较好的金属,但铝合金在熔化过程中非常容易被氧化,这也使其在流动过程中会因为氧化膜的阻碍而致使流动性变差,并且氧化膜会包覆内部的合金,使其更难与陶瓷表面进行接触^[9]。对于其他影响润湿性的因素,G. W. Liu^[10]等认为金属与碳化硅陶瓷的润湿能力主要表现在SiC陶瓷的表面状况、固液界面存在的吸附现象以及在液相和固体基材之间存在的反应与溶解现象3个方面。另外,无论是反应润湿还是非反应性润湿,所加入不同含量的Si对于纯金属与SiC陶瓷也有较大的影响^{[11]144}。

虽然金属熔覆法在理论上是一种很理想的金属封装方法,但是实际操作却有点困难。首先,由于追求复合材料的轻质化,所选取的金属密度不能太大,比较适合的是纯铝或铝硅合金^{[11]140},而且陶瓷片上所放置的合金在熔化以后的流动性要求要好,要能够填满陶瓷之间的空隙,但是铝及其合金在氧化的条件下流动性很差,而且升高温度并不能很好的改善其与陶瓷的润湿性。Lai-Xin Shi^[12]等对摩尔百分数为42.4%的镁铝合金与碳化硅陶瓷的润湿性进行了研究,发现温度从1 073 K升高到1 273 K,润湿角仅仅从93°下降到85°。通过优化合金的成分和对陶瓷的表面进行处理是改善润湿性的有效方法,但这还需要进行进一步的研究与探索。

3.3 铸造法

利用铸造法来进行金属封装是一种简单、成本低且适用于批量化生产的方法,主要有金属浇铸法、挤压

铸造法、搅拌铸造法^[13]、离心铸造法和无压浸渗铸造法等。

金属浇铸法是将陶瓷片放置于合适的模具中,然后将熔融的金属液浇铸于陶瓷片的周围。挤压铸造法是将熔融的金属液在压力的作用下浸入预先制成的增强体的预制型中得到复合材料的方法。这种方法的优点是工艺稳定且对材料的润湿性好坏没有过高的要求。Yuan Lu^[14]等通过挤压铸造法制备了共连续的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ 复合材料。上述几种铸造方法主要是金属将已经烧结好的陶瓷材料进行宏观的封装,实现的是金属对陶瓷外表面的润湿与约束。金属封装陶瓷还可以是金属与陶瓷颗粒实现很好的结合,制成致密度高且兼具两者优良性能的一类三维约束的金属封装陶瓷复合材料。Huang Xiaoyu^[15]等通过离心铸造法制得了 SiC 颗粒增强的铝合金活塞,颗粒与基体之间的结合性较好,可以达到对硬度和耐磨性等的要求。X. J. Wang^[16]等利用搅拌铸造法制备了碳化硅微粒增强镁基复合材料。无压浸渗铸造法是一种能够制备致密性高、组织均匀性好、形状复杂的复合材料的方法。由于没有外加的压力,无压浸渗法是利用多孔坯体的毛细管力将熔融金属吸入坯体之中,最终得到致密度高的复相材料。Zhang Qiang^[17]等利用无压浸渗技术制备了 SiCp/Al 复合材料,由测得的密度值与理论值进行了比较,得出复合材料仅存在 1.4% 的孔隙率。Wang Jieli^[18]等同样利用无压浸渗法制备了碳化硼复相材料,无压浸渗的渗体是熔融硅,其制得的复合材料孔隙度在 0.29% ~ 0.34%。张友法^[19]等先在真空无压烧结的情况下,制备了多孔的碳化硼骨架,然后利用铝合金作为渗体,采用无压浸渗得到了致密度较高的 $\text{B}_4\text{C}/\text{Al-Si}$ 复合材料。

3.4 粉末冶金法

粉末冶金法即将陶瓷粉末与金属基体粉末相混合,经过成型后制得复相坯体,然后进行烧结,在原位形成匀质复合的复相陶瓷。粉末冶金法的优点是可以精确控制粉末的成分含量,粉末混合均匀,材料的成型也较容易,界面反应少,这是一种比较传统和成熟的方法^{[20]12-13}。

卜金伟^[21]利用粉末冶金法在空气气氛下制备了 SiC 颗粒增强铝基复合材料,原料采用的是纯金属粉末及工业磨料 $\alpha\text{-SiCp}$ 。结果表明,所制得的复合材料在抗压强度、硬度以及耐磨性上相比基体均有了显著的提高。利用粉末冶金法制得的复合材料可以充分利用增强体粉末颗粒的优良性能来提高基体材料的性

能,使得复合材料比单纯的基体材料更加优良。于庆芬^[22]利用工业炉生产的经过表面处理的 $\beta\text{-SiC}$ 微粉,采用粉末冶金法制备了致密度较高、孔隙度较小的 $\beta\text{-SiC}/\text{Al}$ 复合材料。结果表明制备的材料增强体分布均匀,具有较好的热物理性能。

尽管粉末冶金法有许多优点,但是其工艺比较复杂,所加入粉末的体积分数也有一定的限制,不同粉末的热膨胀系数不同会影响材料的致密度,而且一般需二次成型^[23]。因此粉末冶金法在要求更为苛刻严格的防弹复合陶瓷材料的制备上还需要更为深入的研究。

3.5 金属粉末冶金法

金属粉末冶金法是在合适的模具中放入小块方形瓷片或者两端为拱形的圆柱形瓷片,在模具的四周和瓷片的空隙中加入金属粉末,利用冷等静压来使其致密化,然后再进行真空烧结,使金属粉末与模具中的小块陶瓷片进行紧密的结合。

在 20 世纪 90 年代初期,Stanley Abkowitz^[24]等用金属粉末冶金法将 6061 铝合金粉末放置于陶瓷周围在 379.2 MPa 条件下冷等静压烧结,然后在 551 °C, 13.33 Pa 的条件下进行真空烧结,经过 1 h 烧结后,再在 103.4 MPa, 507 °C 条件下热等静压烧结 2 h,最终制备了抗多次打击能力明显提高的氧化铝陶瓷复合装甲。魏倩倩^[25]利用放电等离子技术来对 SiC 陶瓷与金属 W 进行了连接,连接方式分为直接连接和间接连接两种,所得的复合材料的连接体维氏硬度为 5 ~ 30 GPa,抗弯强度为 70 ~ 180 MPa。张利^[26]等利用 Ni-Nb 金属粉末与碳化硅陶瓷进行了润湿实验,结果表明,随着 Nb 粉末的增加,质量分数由 2% 增加到 10% 时,与碳化硅陶瓷的润湿角由 58° 降为 32°。由此可以看出一些特殊的金属粉末与防弹陶瓷存在较好的连接性和润湿性,这就为金属粉末冶金法封装陶瓷材料提供了可行性的依据。金属粉末粒径的选取也起着很重要的作用,粉末粒径越小,其表面积越大,在烧结的过程中,能进行团相扩散物质迁移的界面就越多,最终所得的制品就越致密^{[20]14}。

用金属粉末冶金的方法来制备金属封装陶瓷的复合装甲,可以实现金属与陶瓷片的紧密结合,并且可以对制备的复合陶瓷进行加工,从而可以实现对复合陶瓷厚度和质量的适当控制。

3.6 陶瓷金属化

陶瓷本身并不容易被熔融金属所润湿,但金属与金属之间由于金属互溶或形成化合物而使得润湿性良

好。因此,在陶瓷表面涂覆一层金属使其实现陶瓷金属化,这样的陶瓷会因金属化层而与熔融金属实现很好的间接润湿,从而可以实现金属封装陶瓷的效果。

陶瓷金属化是在陶瓷的表面涂覆一层能与陶瓷进行牢固结合而且又不易熔化的金属层(一般为 Mo-Mn 金属)之后经烧结再镀镍的生产工艺^[27-28]。陶瓷金属化的方法主要有化学镀法、活性合金法、真空蒸发镀膜法、均匀沉淀法、Mn-Mo 烧结法和真空溅射镀膜法等^{[28]12}。

郝俊杰^[29]等利用均匀沉淀法制备了均匀的陶瓷金属化粉末,并利用这种粉末得到了陶瓷金属化层,结果表明,Mo 的质量分数为 75% 时,金属化层不存在孔洞,结构非常致密。赵丹^[30]等对铜包覆 SiC 颗粒进行

了研究,解决了 Cu 与 SiC 润湿性差的问题,并利用化学镀法制备了镀铜的 SiC 粉体,很好的改善了两者的结合问题。N. Beigi Khosroshahi^[31]等利用化学镀的方法在 SiC 颗粒的表面实现了均匀的 Ni-P 层的金属化修饰,经 DSC 和 X 射线衍射分析发现在陶瓷上沉积的是无定形的 Ni-P 层,并且得知该镀层对金属与陶瓷的结合有很大的促进作用。

陶瓷金属化是一种有效的金属封装陶瓷的方法,能大大改善金属与陶瓷材料的润湿性,且形成的金属陶瓷复合材料的结合性较强。但是此方法的工艺复杂,一般需要先实现陶瓷表面的金属化才能再进行金属与陶瓷的封装。

几种金属封装陶瓷方法的优缺点如表 1 所示。

表 1 几种金属封装陶瓷方法的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of several methods for encapsulating ceramic by metals

约束方法	优点	缺点
层叠式金属封装	设备要求低,工艺简单,约束力较强,成本低廉	厚度较厚,质量较大,后续加工困难
金属熔覆法	制品致密性好,工艺简单,可加工性强,成本较低	设备与条件要求较高,原料选择较严格
铸造法	制品致密性好,对原料要求较低,工艺简单,适于批量化生产,成本低廉	制品综合性能较差,金属与陶瓷的结合力较弱
粉末冶金法	可以精确控制粉末的成分含量,粉末混合均匀,材料的成型较容易,界面反应少,成本较低	工艺较复杂,加入粉末的体积分数也有一定的限制,不同粉末的热膨胀系数不同会影响材料的致密度,一般需二次成型
金属粉末冶金法	制品致密性好,金属与陶瓷的结合性能较好	对尺寸和模具的要求较高,成本较高
陶瓷金属化	金属与陶瓷的结合牢固,能大大改善两者之间的润湿性	工艺复杂,需先实现陶瓷表面的金属化,才能继续金属与陶瓷的间接封装,成本高

4 结语

金属封装陶瓷复合材料拥有广阔的应用前景,而且对其进行深入的研究可以给个体防护领域带来一种更优化的选择。目前的金属封装陶瓷复合材料的制备方法各有优点和局限性,有些制备工艺复杂,成本高昂,有些所得复合材料的致密度不高,性能较差,因此限制了金属封装陶瓷复合材料的大规模应用。当前对于金属封装陶瓷的研究难点在于:①在保证复合材料致密度的情况下,金属与陶瓷的结合性能也能达到较高要求;②金属与陶瓷的连接机理与润湿性还需要进一步的探究;③优化制备工艺,降低制备的成本,适用于大规模工业化生产;④探究金属与陶瓷封装的新方法。虽然单一的制备方法并不能满足要求,但多种方法结合的方式能够产生一定的作用。随着复合材料越来越广泛的应用,作为兼具金属与陶瓷两种材料的优良性能的金属封装陶瓷复合材料需要我们进一步的探索和研究。

参考文献:

- [1] 洪桂香. 解读具有新型特种功能的陶瓷材料[J]. 现代技术陶瓷, 2014, 35(4): 50-57.
- [2] 刘薇, 杨军. 装甲防护材料的研究现状及发展趋势[J]. 热加工工艺, 2011, 40(2): 108-111.
- [3] 刘胜, 吕攀珂, 张燕. 防弹陶瓷插板的应用性能研究[J]. 中国个体防护装备, 2010(6): 10-12.
- [4] 陈磊, 徐志伟, 李嘉禄, 等. 防弹复合材料结构及其防弹机理[J]. 材料工程, 2010(11): 94-100.
- [5] SHERMAN D. Impact failure mechanisms in alumina tiles on finite thickness support and the effect of confinement[J]. International Journal of Impact Engineering, 2000, 24(3): 313-328.
- [6] 刘桂武, 倪长也, 金峰, 等. 陶瓷/金属复合装甲抗弹约束效应述评[J]. 西安交通大学学报, 2011, 45(3): 7-15.
- [7] 张建军. 反应烧结 SiC/Ag-Ti 体系润湿性研究[J]. 新技术新工艺, 2006(11): 81-83.
- [8] 陈维平, 谭幽辉. 铝合金熔体与陶瓷增强体的润湿性及其控制[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(4): 316-319.
- [9] 丁华东, 钱耀川, 傅苏黎, 等. 改善 Al 对 B4C 润湿性的研究[J]. 装甲兵工程学院学报, 2006, 20(2): 88-90.

(下转第 110 页)