

文章编号: 1004-0609(2006)03-0422-06

单质导电材料 SPS 过程中颈部形成机理^①

刘雪梅, 张久兴, 宋晓艳

(北京工业大学 材料科学与工程学院 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 研究了单质导电材料在放电等离子烧结(SPS)过程中颈部形成的机理。以纯铜粉末为例, 研究不同烧结阶段的显微组织特征, 并建立描述颈部形成机理的两颗粒模型, 计算从颗粒几何中心到两颗粒接触点的温度分布。结果表明, 颗粒内的温度分布极不均匀, 颈部区域的温度可以达到材料的熔点甚至沸点。因此, SPS 过程中颈部形成的根本原因是瞬时局部高温造成颗粒接触部位的熔化甚至汽化, 形成粘结。

关键词: 放电等离子烧结(SPS); 颈部形成; 温度分布

中图分类号: TF 124

文献标识码: A

Mechanism of neck formation of conductive pure materials during SPS

LIU Xue-mei, ZHANG Jiu-xing, SONG Xiao-yan

(Key Laboratory of New Functional Materials of Education Ministry of China,
College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The mechanism of neck formation of conductive pure materials during SPS was studied. By using the pure copper powders as the sintering material, the microstructure characteristics of different sintering stages were studied and discussed. A two-particle model was developed to describe the temperature distribution from the center to the contact area of two particles. It is concluded from the present model that, there is a greatly inhomogeneous distribution of the temperature in the particle, the temperature is higher than the melting point even boiling point of the material in neck zone. Consequently, the essence of the neck formation is the melting and even vaporizing of the contacting area between particles due to the local extra high temperature.

Key words: spark plasma sintering(SPS); neck formation; temperature distribution

放电等离子烧结(spark plasma sintering, 简称 SPS)^[1-3]是目前国际上新兴的一种烧结技术, 它具有升温速度快、烧结时间短、冷却速度快、外加压力和烧结气氛可控、节能环保等鲜明特点, 已成为公认的新材料研制与开发的有力手段^[4]。SPS 在材料制备中的应用越来越广泛, 已成功应用于梯度功能材料、纤维增强复合材料、金属基复合材料、多孔材料和高致密度细晶陶瓷等多种先进材料的制备, 同时在硬质合金的烧结、多层金属粉末的同步

焊接、金属粉末和陶瓷粉末的焊接以及固体-粉末-固体的焊接等方面也有广泛的应用^[5]。

然而, 现阶段对 SPS 的研究主要集中在实验阶段。在材料制备过程中, 各个烧结参数(脉冲电流密度、烧结温度、外加压力、保温时间等)主要靠经验和实验的方法来确定, 造成较大幅度的人力和物力的浪费^[6]。烧结机理是解释烧结过程中各个参数对烧结后材料性能的影响及各个烧结参数如何作用于烧结体, 使烧结体在短时间内、较低的烧结温度

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50401001)

收稿日期: 2005-06-06; 修订日期: 2005-12-20

作者简介: 刘雪梅(1971-), 女, 博士研究生

通讯作者: 张久兴, 教授, 博士; 电话: 010-67392169; E-mail: zjiuxing@bjpu.edu.cn

下获得高性能。很明显, 烧结机理的研究有助于深入理解烧结过程, 从而为制定最佳的烧结工艺提供重要指导。在烧结机理的研究中, 通常将烧结过程分为两个阶段^[7]: 颈部形成和颈部长大, 其中颈部形成是 SPS 过程中的关键阶段, 显著影响烧结的动力学过程。

Kim 等^[8]通过对纯 Ni 粉末的 SPS 过程的研究表明, 在烧结温度为 400 °C 时, 颗粒之间的结合力非常小, 没有观察到颈部的形成, 但在个别地方, 观察到了颗粒间的搭桥现象, 认为可能是颗粒接触部位的火花放电造成的局部高温的结果。Omori 等^[9]和 Kim 等^[10]认为, 局部高温可以使颗粒之间的氧化皮因熔化和汽化而消除, 有利于颈部的形成。Tokita^[11]则指出, 在颗粒接触点处的局部高温造成颗粒表面的熔化和汽化, 在外加压力的作用下在颗粒接触部位形成颈部。至今, SPS 过程中有关颈部形成可能是由于颗粒的局部高温的观点基本一致, 但有关颗粒接触部位的温度和颗粒内部温度分布的定量计算尚未见报道。本文作者以纯铜粉末为烧结原料, 在对其烧结过程进行分析的基础上, 建立关于颈部形成的两颗粒模型, 并对颗粒内部的温度分布进行计算, 以期揭示 SPS 过程颗粒间颈部形成的机理。

1 实验

在本实验中, 为考察 SPS 过程中颗粒间颈部形成和长大过程, 特意选用均匀的球形铜粉作为烧结原材料, 原料的纯度为 99%, 大部分颗粒的直径在 35~45 μm 之间。为研究不同烧结阶段的烧结特征设计了一系列不同终态烧结温度的烧结实验。首先, 根据材料的熔点确定材料的终态烧结温度为 880 °C, 对烧结试样的相对密度采用阿基米德排水法测定, 所得试样相对密度为 98% (大于 95%), 说明在该条件下进行 SPS 烧结可以得到致密体。其次, 采用相同的烧结条件、不同的终态温度进行烧结实验, 对不同烧结阶段的显微组织特征进行观察和测定。烧结过程中采用 Cr-Ni、Cr-Si K 型热电偶对温度进行测定。实验中采用的烧结参数为: 加热速率 110 °C/min, 外加压力 20 MPa (选择小的压力是为了减小烧结过程中粉末颗粒的塑性变形), 终态烧结温度 340、450、550、660、770 和 880 °C。为保证整个烧结过程连续, 均不保温。

实验在 SPS-3.2-MV 型烧结系统上进行烧结。烧结系统的固定参数为: 脉冲电流通断比 12:

2 (脉冲电流周期约为 3.3 ms); 石墨模具的外径 50 mm, 内径 20 mm; 压头尺寸 $d20\text{ mm} \times 21\text{ mm}$ 。石墨模具和试样在不同烧结温度下的电阻率在 ZEM-2 型赛贝克及电导率测试仪 (6 kW) 上测定。为了观察不同烧结阶段颗粒间的接触情况, 烧结后的试样被小心地破碎, 其断口形貌在 Quanta 2000 SEM 上进行观察。

为保证各个试样能够代表不同烧结阶段的烧结特征, 对其烧结曲线进行了比较。位移变化率—温度曲线表示材料在烧结过程中压头的位移变化。压头的位移变化率在烧结过程中的变化能够较准确地表征粉体的致密化过程^[12]。图 1 所示为烧结过程中位移变化率—温度曲线。从图 1 可以看出, 在烧结的初始阶段 (小于 300 °C), 出现一些位移变化率的峰值, 可能是由于在压力和低温的作用下, 一些气体的排出或将试样装入模具后的手动压力过大, 造成材料的回弹, 这一过程对不同的试样有一定的差别, 但不影响烧结过程。在一定温度之后, 不同试样的位移变化率的大小和时间的长短, 基本能够代表在整个烧结过程中该温度区域的位移变化率的情况。因此, 终态烧结温度为 340、450、550、660 和 770 °C 的烧结试样可以代表终态 (最高) 烧结温度为 880 °C 的不同烧结阶段。

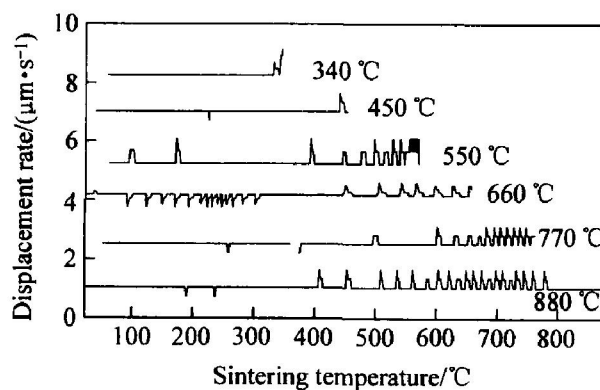


图 1 不同终态烧结温度下的位移变化率—温度曲线

Fig. 1 Displacement rate—sintering temperature curves of samples at different sintering temperatures

图 2 所示为采用不同终态烧结温度所得试样断口形貌。由图 2 可知, 在烧结过程中, 颈部在远低于材料熔点的烧结温度下就在部分颗粒间形成 (如图 2(a) 箭头所示), 其尺寸可近似由断口的截面尺寸表示, 在较低温度下平均数值相对较小; 当温度升高到 550 °C 时有大量的颈部形成。温度继续升高, 主要是颈部的长大阶段, 直到更高的烧结温度

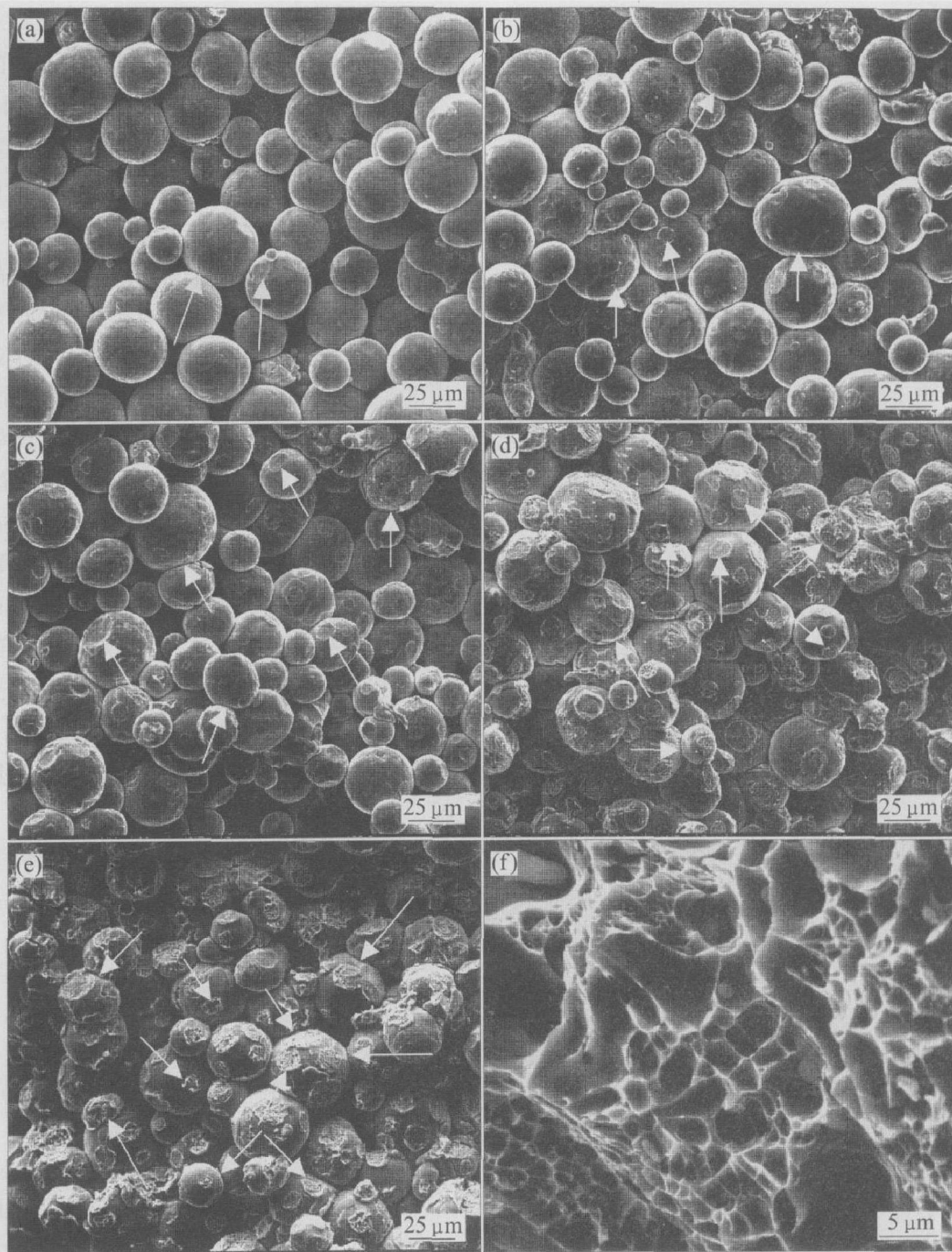


图 2 不同终态烧结温度下的断口形貌(箭头所指为颈部形成区域)

Fig. 2 Morphologies of rupture surfaces of samples at different sintering temperatures
(arrows indicating neck zones)

(a) $-340\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-450\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-550\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $-660\text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $-770\text{ }^{\circ}\text{C}$; (f) $-880\text{ }^{\circ}\text{C}$

$880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 试样的断口形貌具有与块体材料相同的韧窝状, 表明形成了致密体(相对密度实际测定值为 97.6%)。

2 颗粒接触部位及颗粒内温度分布的计算

2.1 电流分配的计算

在 SPS 过程中, 由脉冲生成器产生的 ON-OFF

直流脉冲电流从粉末颗粒间流过。在烧结过程中, 颗粒间以一定的形式进行排列。电流总是选择最短的路径通过^[13]。电流从试样内部通过时, 会选择相互接触的颗粒, 而不是未接触颗粒。当两个颗粒间存在电位差时, 局部电流会从高电位流向低电位。

为了计算电流流过导电颗粒时温度的分布, 首先, 必须了解电流在模具和颗粒间的分配情况。图 3(a) 所示为电流流过试样与模具的示意图^[14, 15]。

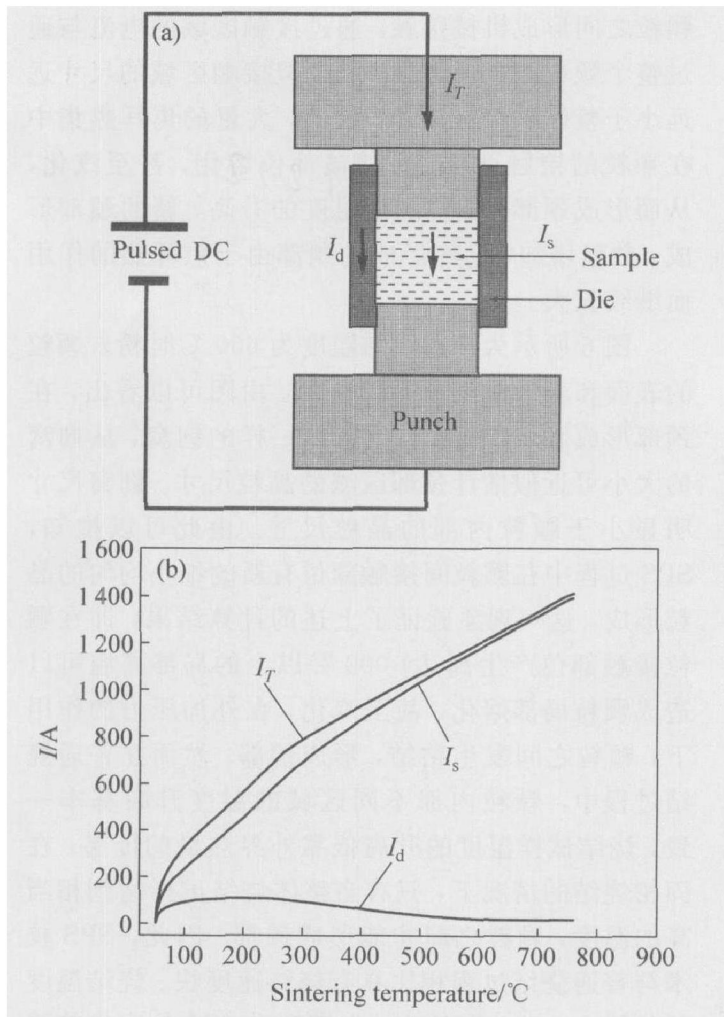


图 3 电流流过试样与模具的示意图(a)及在试样和模具中电流分配的计算结果(b)

Fig. 3 Diagram illustrating parallel connection between resistances of sintering sample and graphite die(a) and calculated distribution of current intensity(b)

如图 3(a) 所示, 在 SPS 过程中, 烧结温度为 T 时总电流 (I_T) 通过冲头后分成两部分: 一部分从试样流过, 另一部分从模具流过。假设流过试样的电流为 I_s , 流过模具的电流为 I_d , 则

$$I_s = \frac{R_d}{R_s + R_d} I_T \quad (1)$$

式中 R_s 是试样的电阻, R_d 是模具的电阻, 并且

$$R_s = \rho_s \frac{h_s}{S_s} \quad (2)$$

$$R_d = \rho_d \frac{h_d}{S_d} \quad (3)$$

式中 S_s 和 S_d 分别是试样和模具的截面积, h_s 和 h_d 分别是试样和模具的高度。模具的截面积 S_d , 高度 h_d 及试样的截面积 S_s 均为常数, 但试样高度 h_s 随烧结过程的进行逐渐减小, 其变化由下式表示:

$$h_s = h_0 - D_p \quad (4)$$

式中 h_0 和 D_p 是烧结开始时的试样高度和烧结过程中冲头的位移量。式(2)和(3)中 ρ_s 和 ρ_d 分别是试样和模具的电阻率。通过实验测定, 模具的电阻率在很大的温度范围内变化不大, 我们将其看作常数, 取 $\rho_d = 1.40 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$; 然而试样的电阻率随温度的变化非常明显, 对不同烧结温度下测定的结果进行了拟合, 得到

$$\rho_s = 1.07 \times 10^{-5} - 3.14 \times 10^{-8} T + 3.10 \times 10^{-11} T^2 - 1.02 \times 10^{-14} T^3 \quad (5)$$

根据上述计算可以得到总电流在模具和试样上的分配情况, 如图 3(b) 所示。由于试样和模具的电阻率相差很大, 因此大部分电流从试样中流过, 尤其是当烧结试样基本致密时, 有 70% 以上的电流从试样中流过。该结果可以定性地说电流在模具和试样上的分布对于导电材料和非导电的陶瓷材料是完全不同的^[16]。

2.2 温度分布的计算

为了计算电流流过颗粒时产生的温度分布, 在垂直于电流的方向将颗粒分成厚度为 δ 的圆柱体微单元, 设其直径为 l , 如图 4 所示。假设在颗粒中, 每一部分的电阻率 ρ 一致, 并且流过每个微单元的电流在时间 Δt 内产生的焦耳热用于颗粒自身的温度升高, 即没有传递给其它的微单元。则有

$$I_p^2 dR \Delta t = C_v \rho_m dV \Delta T \quad (6)$$

式中 C_v 为比热容; ρ_m 为材料的密度; ΔT 为微单元的温度升高; dR 为微单元的电阻, dR 可以由下式计算:

$$dR = \rho \frac{\delta}{\pi \left[\frac{l}{2} \right]^2} \quad (7)$$

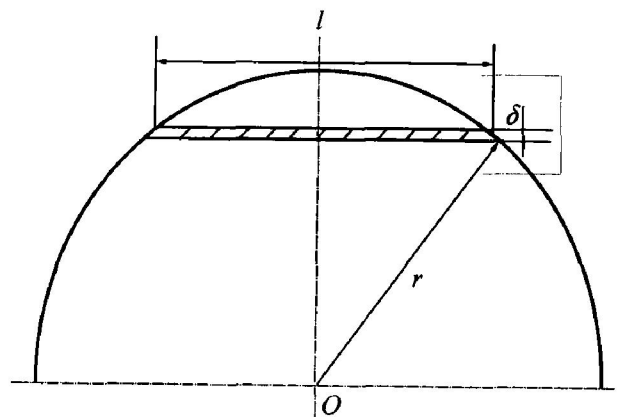


图 4 粉末颗粒中所取计算微单元的示意图

Fig. 4 Schematic sketch of micro unit in particle for calculations

dV 为微单元的体积, 可计算如下:

$$dV = \pi \left[\frac{L}{2} \right]^2 \delta \quad (8)$$

则

$$\Delta T = \frac{1}{\pi^2} \frac{I_p^2 \rho_m}{C_v \rho_m [r^2 - (r-x)^2]^2} \Delta t \quad (9)$$

式中 r 为颗粒半径; x 为微单元距离两颗粒接触面的距离, 如图 4 所示。

3 计算结果及分析

根据烧结实验中所用粉末颗粒的实际情况, 取颗粒平均直径 $D = 2r = 40 \mu\text{m}$, $I = 1000 \text{ A}$, $\rho = 1.673 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, $a_v = 24.435 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。由上式计算得到自两颗粒接触点到颗粒中心的温度分布如图 5 所示。

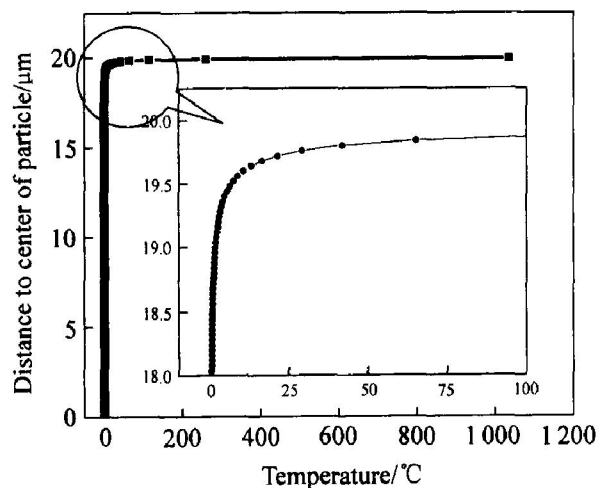


图 5 烧结试样中颗粒内部的温度分布

Fig. 5 Calculated temperature increase distribution in particle

根据图 5 所示进行的计算结果可知, SPS 过程中, 颗粒内部温度分布非常不均匀。总体上从颗粒的几何中心到颗粒间接触部位的温度越来越高, 且温度升高的速率相差很大: 接近颗粒几何中心的区域, 温度升高缓慢; 距离颗粒中心大于 $17 \mu\text{m}$ 后, 温度升高显著, 特别是在颗粒间接触部位, 温度可达 1000°C 以上。颗粒中心部位与颗粒间接触部位有显著温差的根本原因是颗粒间接触部位垂直电流流向的微元体截面积明显减小, 微元体的电阻增大, 电流流过时产生的焦耳热显著增多。此计算结果定量描述了 SPS 过程中在较低烧结温度下就有颈部形成的内在原因。

另外, 利用计算结果也可以对 SPS 过程的组织演变进行解释: 在烧结开始阶段, 由于压力作用,

颗粒之间形成机械接触, 通过接触区域的电流与通过整个颗粒的电流大小一致, 但接触区域的尺寸远远小于整体颗粒的尺寸, 因此, 大量的焦耳热集中在颗粒的接触部位, 致使该部位熔化, 甚至汽化, 从而形成颈部。随着烧结温度的升高, 新的颈部形成, 数量增加, 已经形成的颈部由于焦耳热的作用而继续长大。

图 6 所示为终态烧结温度为 660°C 时粉末颗粒的表面和新形成区域晶粒形貌。由图可以看出, 在颈部形成区域, 具有与致密体一样的韧窝, 从韧窝的大小可近似估计颈部区域的晶粒尺寸。韧窝尺寸明显小于颗粒内部的晶粒尺寸。由此可以推知, SPS 过程中在颗粒间接触部位有新的细小均匀的晶粒形成, 这一现象验证了上述的计算结果, 即在颗粒接触部位产生高达 1000°C 以上的局部高温可以造成颗粒局部熔化, 甚至汽化, 在外加压力的作用下, 颗粒之间发生粘结, 形成颈部。然而在普通烧结过程中, 颗粒内部不同区域的温度升高基本一致, 烧结试样温度的升高依靠外界热量的传递; 在固相烧结的情况下, 只有当整体烧结试样达到相当高的温度, 颗粒之间才能形成颈部。因此, SPS 技术与普通烧结过程相比具有烧结速度快、烧结温度低的特点。由此可认为, 本模型为 SPS 技术优势提供了有力的理论基础和量化依据。

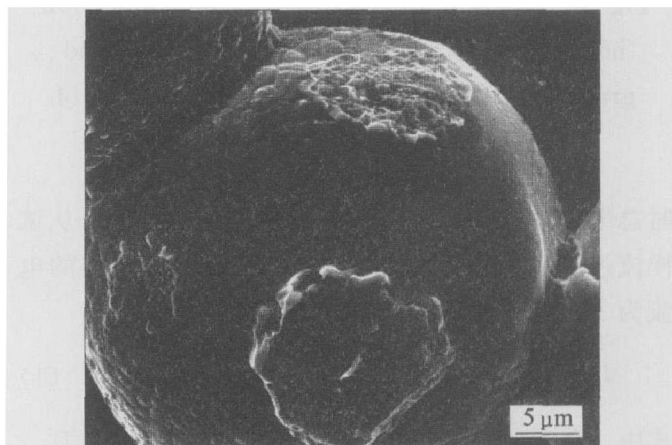


图 6 终态烧结温度为 660°C 时粉末颗粒的表面和新形成区域晶粒观察

Fig. 6 Morphology of surface of particle and new grain in neck zone sintered at 660°C

4 结论

1) 在远低于普通烧结的温度下, 即可观察到颈部的形成, 随着烧结温度的升高, 颈部尺寸增大, 数量增多。

2) 基于 SPS 过程的物理基础, 建立了颈部形

成机理的两颗粒模型。利用两颗粒模型计算了 SPS 过程初期, 在一定烧结参数(烧结电流、颗粒尺寸、模具尺寸等)下, 自颗粒几何中心到颗粒间接触部位的温度分布。结果表明: 颗粒内部的温度分布极不均匀, 从颗粒中心到颗粒间接触部位, 温升从不足 1 °C 到 1 000 °C 以上。

3) 本模型定量证实了 SPS 过程中颈部形成的根本原因是瞬时局部高温造成颗粒间接触部位的熔化甚至汽化, 形成粘结。

REFERENCES

- [1] Mats N, Shen Z J. On the preparation of bio-, nano- and ceramics and composites by spark plasma sintering [J]. Solid State Science, 2003, 5: 125 - 131.
- [2] Mamedov V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method [J]. Powder Metallurgy, 2002, 45 (4): 322 - 328.
- [3] Xie G Q, Ohashi O, Sato T, et al. Effect of Mg on the sintering of Al-Mg alloy powders by pulse electric current sintering process [J]. Materials Transaction, 2004, 45(3): 904 - 909.
- [4] 张久兴, 刘科高, 周美玲. 放电等离子烧结技术的发展和应 [J]. 粉末冶金技术, 2002, 20(3): 129 - 134.
ZHANG Jiur-xing, LIU Kegao, ZHOU Meiling. Development and application of spark plasma sintering [J]. Powder Metallurgy Technology, 2002, 20(3): 129 - 134.
- [5] 高 濂, 宫本大树. 放电等离子烧结技术 [J]. 无机材料学报, 1997, 12(2): 129 - 133.
Gao L, Miyamoto H. Spark plasma sintering technology [J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(2): 129 - 133.
- [6] 刘雪梅, 张久兴, 宋晓艳, 等. 放电等离子烧结中颈部形成机理探讨 [A]. 第五届中国功能材料及其应 用学术会议论文集 [C]. 重庆: 《功能材料》编辑部, 2004. 3037 - 3039, 3042.
LIU Xuemei, ZHANG Jiur-xing, SONG Xiaoyan, et al. Primary studies on the neck formation during SPS [A]. The Fifth China National Conference on Functional Materials and Applications [C]. Chongqing: Editor of Journal of Functional Materials, 2004. 3037 - 3039, 3042.
- [7] Groza J R, Dowding R J. Nanoparticulate materials densification [J]. Nanostructured Materials, 1996, 7 (7): 749 - 768.
- [8] Kim H, Kawahara M, Tokita M. Spark plasma sintering of Ni powder [A]. Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials [C]. Japan, 1999. 191 - 194.
- [9] Omori M. SPS for preparation of advanced material and functionally graded material [A]. Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials [C]. Japan, 1999. 75 - 84.
- [10] Kim Y H, Kang J H, Kim J S, et al. Spark-plasma sintering of oxidized spherical Fe powder [A]. Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials [C]. Japan, 1999. 123 - 126.
- [11] Tokita M. Mechanism of spark plasma sintering [A]. Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials [C]. Japan, 1999. 23 - 33.
- [12] 宋晓艳, 刘雪梅, 张久兴. 放电等离子烧结中显微组织演变的自调节机制 [J]. 中国体视学与图像分析, 2004, 9(3): 140 - 146.
SONG Xiaoyan, LIU Xuemei, ZHANG Jiur-xing. A "self-adjusting" mechanism of powder microstructure evolution in SPS process [J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2004, 9(3): 140 - 146.
- [13] Dobedoe R S, West G D, Lewis M H. Spark plasma sintering of ceramics [J]. Bulletin of ECerS, 2003, 1: 19 - 24.
- [14] 宋晓艳, 刘雪梅, 张久兴. SPS 过程中导电粉体的显微组织演变规律及机理 [J]. 中国科学 E 辑, 2005, 35(5): 459 - 469.
SONG Xiaoyan, LIU Xuemei, ZHANG Jiur-xing. The microstructure evolution and mechanism of conductive powders during SPS [J]. Science in Chinese Ser. E, 2005, 35(5): 459 - 469.
- [15] Song X Y, Liu X M, Zhang J X. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering [J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(2): 494 - 500.
- [16] Yangisawa O, Kuramoto H, Matsugi K, et al. Consolidation process in "spark sintering" [A]. Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials [C]. Japan, 1999. 127 - 123.

(编辑 何学锋)