

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0796-05

放电等离子烧结钼的组织 and 性能^①

张久兴, 刘科高, 王金淑, 周美玲, 左铁镛

(北京工业大学 教育部新型功能材料重点实验室, 北京 100022)

[摘要] 研究了放电等离子烧结 (SPS) 钼的致密化、组织和硬度。与其它烧结方法相比, SPS 是一种时间短、温度低的先进快速烧结法。利用 SPS 在比 CIP-S 和热压烧结 (HP) 低 180~500 °C 下进行烧结, 保温 3 min, 得到钼的相对密度是 95.2%~97.9%, 硬度比其它方法烧结的高出 HV20~HV75。SPS 烧结钼的密度呈现随烧结温度的升高而增加的趋势, 但是其硬度有所下降。SPS 在较低温度下烧结的钼的硬度较高, 原因是其晶粒较细。SPS 烧结钼的断口呈沿晶断裂, 属于脆性断裂。

[关键词] 放电等离子烧结; 钼; 致密化

[中图分类号] TQ 174

[文献标识码] A

放电等离子烧结技术 (Spark Plasma Sintering, 简称 SPS) 起源于上世纪 30 年代美国的“脉冲电流烧结技术”, 日本研究了与其类似的电火花烧结技术, 并在 60 年代申报了专利。但是由于其设备成本、工业生产及效率等有关问题没有解决, 一直没有得到应用。1988 年日本推出了第一台 SPS 设备, 并开始应用在材料研究领域。经过革新, 目前的第三代 SPS 系统, 具有 10~100 t 的最大烧结压力, 可用于工业生产。在压力烧结中, SPS 是新一代快速烧结技术, 具有升温速度快、保温时间短的显著特点, 可以缩短生产周期和节约能源等^[1]。SPS 的用途比较广泛, 可用于金刚石工具、超硬合金、CBN 等切割及研磨工具的生产、加工; 可用于稀土类磁性材料、非晶合金、锆和铝氧化物系列合金、超导材料、电子材料、功能材料的开发^[2, 3]; 可用于复合材料、梯度功能材料、不同类金属与金属或金属与非金属间的连接^[4]、各种精细陶瓷材料、纳米材料的开发; 可用于模具材料、耐热、耐腐蚀和耐磨材料的开发和生产等。国外对 SPS 应用作了较多的研究和试验, 虽然其烧结机理目前尚不完全清楚, 但是在压力下粒子间的微观放电加热引起的扩散过程和材料在受压时的塑性流动, 以及 SPS 中的开-关式直流脉冲引起的早期粒子间的放电产生的自加热等都是促进快速烧结完成的主要因素。这种烧结技术使整个试样均匀地加热, 甚至能使比金属热传导率低的其它材料 (如陶瓷) 也能均匀地加热, 从而促进了烧结体得到比较均匀的致密度。国内已

引进了数台 SPS 烧结系统, 并作了一些研究^[5, 6]。本文作者对 SPS 烧结难熔金属钼作了研究。

1 实验过程

实验中钼粉的平均粒度是 3.0 μm。烧结实验是在日本住友石碳矿业株式会社开发的 SPS1050 型烧结机上进行的。SPS 烧结时先把钼粉装入石墨模具中, 并稍微用力压实后放入 SPS 系统, 要确保样品的中心位置对准测温点, 在烧结中采用恒定压力 30 MPa, 温度分别采用 1 400 °C, 1 500 °C 和 1 600 °C, 升温时间 8 min, 保温时间是 3 min, 整个烧结过程约用 30~60 min, 包括升温、保温和冷却过程, 所得样品为 $d 15$ mm、厚 4~7 mm 的圆片。

CIP-S 烧结是先进行冷等静压成形, 然后在氢气保护下分别于 1 780 °C, 1 850 °C 和 1 900 °C 下进行烧结, 保温时间是 300 min。

烧结后的试样用砂纸磨光后, 用排水法 (Archimedean method) 测量烧结钼的密度。在 98 N 的载荷和保持 30 s 的条件下检测了烧结钼的维氏硬度。用光学显微镜和扫描电子显微镜观察了烧结钼的显微组织和断口形貌。

试验结果与参考文献中 CIP-S、热等静压 (HIP)、热压烧结 (HP) 等方法的结果作了对比。

2 结果与讨论

2.1 钼的致密化

① [收稿日期] 2001-01-16; [修订日期] 2001-03-08

[作者简介] 张久兴 (1962-), 男, 教授, 博士。

由表 1 可看出不同条件下烧结钼的密度与温度的关系。SPS 在 1 400 ℃, 1 500 ℃和 1 600 ℃烧结钼的密度分别是 9.73 g/cm³, 9.89 g/cm³ 和 10.01 g/cm³, 分别是理论密度的 95.2%, 96.8% 和 97.9%, 达到或超过在较高温度下 CIP-S 烧结的密度(9.18 g/cm³, 9.65 g/cm³, 9.87 g/cm³)和 HP 的烧结的密度(10.04 g/cm³), 但是烧结温度比 CIP-S 和 HP 低 180~ 500 ℃, 而保温时间只有 CIP-S 的 1%, 是 HP 的 1/80^[9]。从表 1 还可看到, 虽然 HIP

表 1 不同方法烧结钼的密度比较

Table 1 Densities of molybdenum sintered by different ways

Sample No.	Processing way	p /MPa	t /℃	Holding temperature time/min	Density /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
1	SPS	30	1 400	3	9.73
2	SPS	30	1 500	3	9.89
3	SPS	30	1 600	3	10.01
4	CIP-S(H_2)	200	1 850	300	9.18
Ref. [7]	CIP-S(H_2)	200	1 780	300	9.65
Ref. [8]	CIP-S(H_2)	157	1 900	300	9.87
Ref. [9]	HIP	150	1 300	180	10.2
Ref. [9]	HP		1 820	240	10.04

烧结钼的密度是 10.2 g/cm³ (是其理论密度的 99.8%), 比 SPS 烧结钼的密度高, 但是保温时间是 SPS 的 60 倍, 而且还比 SPS 多一道预烧结工艺, 生产周期较长。

由上可见, SPS 的烧结效率较高, 在较低温度下达到了较高的密度。SPS 促进致密化的可能原因有, 一是颗粒间的放电产生放电等离子体, 特别是在烧结的初期, 由于放电会产生局部高温, 可能会高达几千度至上万度, 引起颗粒表面蒸发和熔化, 从而直接促进了烧结过程; 二是由于 SPS 烧结中, 在脉冲电流的作用下, 晶粒表面容易活化, 各种扩散作用都得到加强, 从而促进了致密化的过程^[10, 11]。

综合表 1 中的结果, 由于烧结的方法不同, 温度与密度之间的关系不能直接比较。但是对于 SPS 来说, 密度有随着温度增高而上升的趋势。因此为了达到较高的密度, 可适当提高 SPS 的烧结温度。

2.2 显微组织和断口形貌

图 1(a), (b), (c) 所示为 SPS 烧结钼的显微组织。在烧结温度为 1 400 ℃时得到的晶粒较细, 平

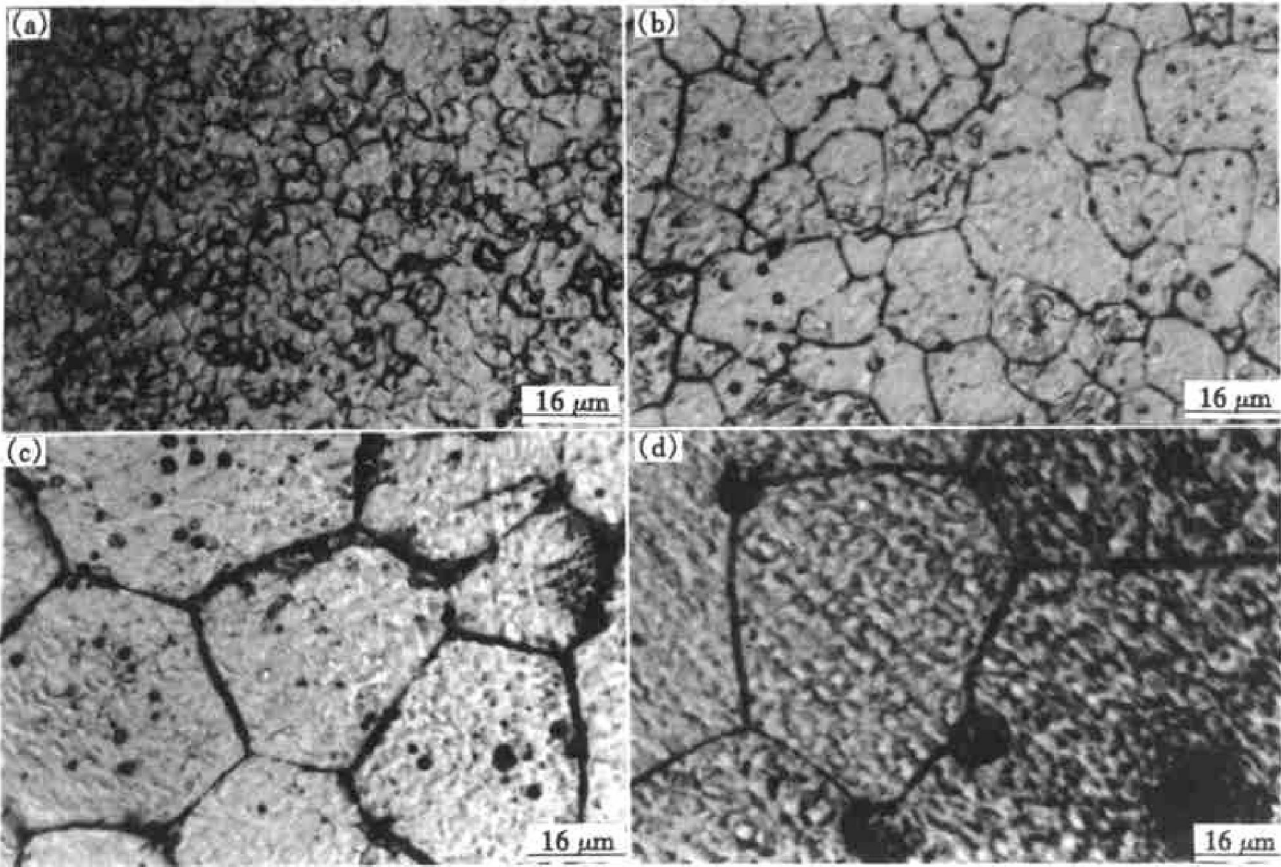


图 1 烧结钼的显微组织

Fig. 1 Microstructures of sintered molybdenum

(a) —SPS, 1 400 ℃; (b) —SPS, 1 500 ℃; (c) —SPS, 1 600 ℃; (d) —CIP-S, 1 850 ℃

均晶粒直径为 $7.2\ \mu\text{m}$ ，随着烧结温度的提高，晶粒有所长大，在 $1\ 500\ ^\circ\text{C}$ 时得到的晶粒平均直径为 $13.2\ \mu\text{m}$ ，在 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 得到平均晶粒直径为 $41.5\ \mu\text{m}$ 。降低温度可以减小晶粒长大的动力，因此在其它条件相同时要控制晶粒大小，可以适当降低烧结温度。图 1(d) 为 CIP-S 烧结钼的显微组织，其晶粒比较粗大，平均晶粒直径为 $71.0\ \mu\text{m}$ 。

由图 2 中 (a)，(b) 和 (c) SPS 烧结钼的断口形貌来看，其断裂方式是沿晶断裂，属于脆性断裂。从显微组织(图 1)和断口照片(图 2)上看，CIP-S 烧结的试样在晶内和晶界上都有较多的孔洞，而 SPS 烧结的试样在晶内、晶棱和三角晶界上基本没有孔隙存在，只在晶面上还残留着细小的球形孔，说明 SPS 烧结的钼的致密化效果较好。随着 SPS 的温度提高，虽然晶粒有所长大，但是晶面上的球形孔减少，致密度增高。图 2(d) 为 CIP-S 烧结钼的断口形貌，可看到其颗粒比 SPS 烧结的较大，其断裂方式也是沿晶断裂。

2.3 硬度试验

表 2 给出了不同方法下烧结钼的维氏硬度。

SPS 烧结钼的平均硬度分别是 HV215 ($1\ 400\ ^\circ\text{C}$)，HV210($1\ 500\ ^\circ\text{C}$)和 HV199.67($1\ 600\ ^\circ\text{C}$)，比 CIP-S，HP 和 HIP 烧结钼的硬度都高，高出 HV20~HV75。试验中用 SPS 在 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ 时得到钼的密度较低，硬度却高，其原因是此时得到的晶粒较细，晶界增多，可以有效抵抗位错和变形的发展，使其得到强化。从表 2 中还可看到 SPS 烧结的试样在不同位置的硬度基本相同，说明烧结程度比较均匀，试样具有比较均匀的致密度。

3 结论

1) SPS 是一种时间短、温度低的先进快速烧结法。利用 SPS 在比 CIP-S 和 HP 低 $180\sim 500\ ^\circ\text{C}$ 下进行烧结，保温 3 min，得到钼的相对密度是 $95.2\%\sim 97.9\%$ ，致密度高而且均匀，硬度比其它方法烧结的高出 HV20~HV75。

2) SPS 烧结钼的密度呈现随烧结温度的升高而增加的趋势，但是硬度有所下降。

3) SPS 在较低温度下烧结钼的硬度较高，原因是其晶粒比较细。

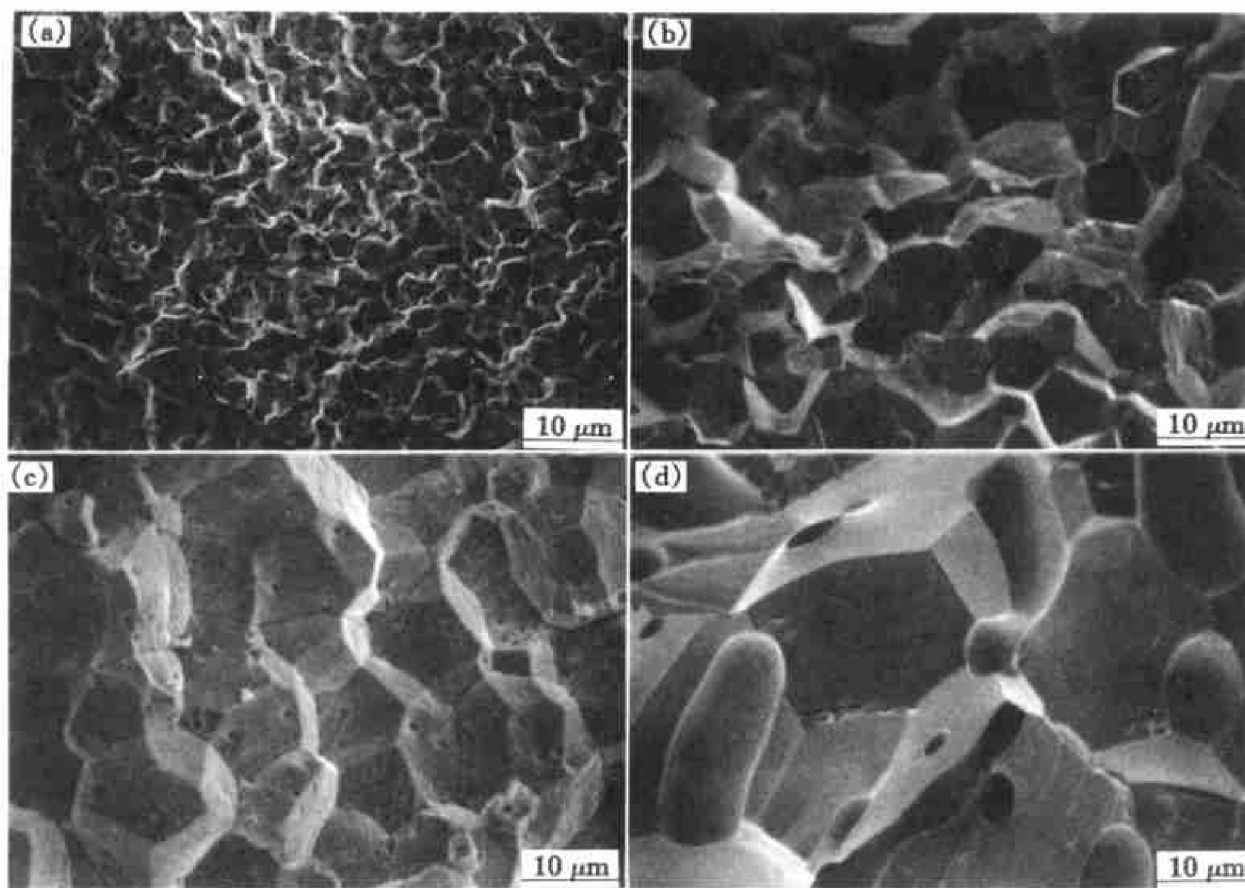


图 2 烧结钼的断口形貌

Fig. 2 Fracture morphologies of sintered molybdenum

(a) —SPS, $1\ 400\ ^\circ\text{C}$; (b) —SPS, $1\ 500\ ^\circ\text{C}$; (c) —SPS, $1\ 600\ ^\circ\text{C}$; (d) —CIP-S, $1\ 850\ ^\circ\text{C}$

表 2 不同方法烧结钼的硬度比较(HV₁₀)

Table 2 Hardness of molybdenum sintered by different ways				
Sample No.	Processing way	p / MPa	t / °C	Holding temperature time/ min
1	SPS	30	1 400	3
2	SPS	30	1 500	3
3	SPS	30	1 600	3
4	CIP-S(H ₂)	200	1 850	300
Ref. [7]	CIP-S(H ₂)	200	1 780	300
Ref. [8]	CIP-S(H ₂)	157	1 900	300
Ref. [9]	HIP	150	1 300	180
Ref. [9]	HP		1 820	240

Sample No.	Hardness(HV ₁₀)			
	Edge	1/4 diameter	Center	Average
1	213	213	219	215
2	209	209	212	210
3	194	201	204	199.67
4				158.67
Ref. [7]				140
Ref. [8]				172
Ref. [9]				180
Ref. [9]				148.5

4) SPS 烧结钼的断口呈沿晶断裂, 属于脆性断裂。

致谢

作者的工作得到了武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室张东明老师的大力支持, 特致以衷心感谢。

[REFERENCES]

[1] Tokita M. Trends in Advanced SPS Systems and FGM Technology [A]. NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials [C]. Mielparque Tokyo,

1999. 27– 33.

[2] Setuo Y, Nobutsugu T. Fabrication of soft magnetic core using spark plasma sintering [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2000, 47 (7): 757– 762.

[3] Ye L L, Liu Z G. Consolidation of MA amorphous NiTi powders by spark plasma sintering [J]. Materials Science & Engineering A —Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing, 1998, A241(1– 2): 290– 293.

[4] Sugiyama S, Sugawara Y. Consolidation of Stellite and its bonding to stainless steel by spark plasma sintering [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1998, 45(7): 675– 679.

[5] ZHANG Dong-ming(张东明), FU Zheng-yi(傅正义). 放电等离子烧结(SPS)技术特点和应用 [J]. Journal of Wuhan University of Technology(武汉工业大学学报), 1999(12): 15– 17.

[6] GAO Lian(高 濂), WANG Hong-zhi(王宏志). 放电等离子超快速烧结 SiC-Al₂O₃ 材料 [J]. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 1999(2): 55– 60.

[7] DONG Chang-sheng(董长升). 模锻工艺对粉冶纯钼棒组织和性能的影响 [A]. The Eighth National Hard-melt Metal Symposium Papers [C]. Xi'an: Shanxi Science and Technology Press, 1994. 206– 210.

[8] WANG Hui-fang(王慧芳). 栎川钼业公司冶炼加工厂生产的大型纯钼板坯的性能 [A]. The seventh National Hard-melt Metal Symposium Papers [C]. Xi'an: Shanxi Science and Technology Press, 1991. 137– 142.

[9] XIAO Lian-zhen(肖联贞). 热等静压钼棒的组织和性能 [A]. The seventh National Hard-melt Metal Symposium Papers [C]. Xi'an: Shanxi Science and Technology Press, 1991. 163– 165.

[10] LI Wei(李 蔚), GAO Lian(高 濂). 快速烧结制备纳米 Y-TZP 材料 [J]. Journal of Inorganic Materials (无机材料学报), 2000(4): 269– 273.

[11] Tamari N, Tananka T. Effect of spark-plasma-sintering on densification, mechanical properties and microstructure of silicon carbide added with boron and carbon [A]. NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials [C]. Tokyo: Mielparque, 1999. 221– 226.

Microstructure and property of molybdenum prepared by spark plasma sintering

ZHANG Jirxing, LIU Kegao, WANG Jirshu, ZHOU Merling, ZUO Tieyong
(The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,
Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, P. R. China)

[Abstract] The densification, microstructure and hardness of molybdenum prepared by spark plasma sintering (SPS) were investigated. SPS is an advanced rapid sintering technique with a lower temperature and shorter time, compared with other sintering techniques. The molybdenum sintered by SPS at 180~ 500 °C lower than by CIP-S and HP and in holding time of 3 min obtained relative density of 95.2% ~ 97.9% and hardness HV20~ HV75 higher than that by other sintering techniques. The density of molybdenum sintered by SPS increases and the hardness of molybdenum decreases with the temperature increasing. The molybdenum sintered at lower temperature by SPS having higher hardness is due to fine grain strengthening. The fracture mode of SPS sintered molybdenum belongs to brittle intercrystalline fracture.

[Key words] spark sintering plasma; molybdenum; densification

(编辑 吴家泉)