

二阶段热压烧结工艺对 WC-MgO 复合材料组织和力学性能的影响

欧阳辰鑫^{1,3}, 朱世根^{1,2,3}, 马俊^{1,3}, 瞿海霞¹, 李潜¹

(1. 东华大学 机械工程学院, 上海 201620;

2. 东华大学 纺织装备教育部工程研究中心, 上海 201620;

3. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 二阶段烧结是一种通过控制烧结温度变化以实现烧结样品致密化过程中抑制晶粒长大的烧结方法。以高能球磨法制备的纳米 WC-MgO 复合粉末为原料, 并采用二阶段热压烧结法制备 WC-MgO 复合材料。研究二阶段热压烧结对烧结块体的致密度、晶粒大小和力学性能的影响, 优化二阶段烧结中第一阶段温度 t_1 、第二阶段温度 t_2 及保温时间 θ 等工艺参数, 采用 XRD 和 SEM 对复合材料的组织形貌进行表征。结果表明: 当 t_1 为 1 750 °C, t_2 为 1 550 °C 时能使 WC-MgO 复合材料的致密度达到 99%(理论密度), 基体 WC 晶粒大小为 2.59 μm , WC-MgO 复合材料的维氏硬度提高到(18.4±0.5) GPa, WC-MgO 复合材料的断裂韧性提升至(12.95±0.5) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, WC-MgO 复合材料的抗弯强度提高至(1 283.7±126.6) MPa。

关键词: WC-MgO; 二阶段烧结; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TF124; TG113.25

文献标志码: A

Effect of two-step hot-pressing sintering technique on microstructure and mechanical properties of WC-MgO nanocomposite

OUYANG Chen-xin^{1,3}, ZHU Shi-gen^{1,2,3}, MA Jun^{1,3}, QU Hai-xia¹, LI Qian¹

(1. College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Engineering Research Center of Advanced Textile Machinery, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Two-step hot-pressing sintering (TSS) was applied to consolidate nanocomposite tungsten carbide-magnesia powders which were synthesized by high-energy planetary ball milling. A detailed investigation was carried out into the influence of TSS on the microstructure and mechanical properties of the WC-MgO bulk composites. Besides, the technique parameters of two-step hot-pressing sintering method, such as the initial highest sintering temperature (t_1), second-step isothermal sintering temperature (t_2) and holding time (θ) were studied in detail. The results show that, the sintering temperature plays an important role in densification and grain growth of WC-MgO composite. The optimum TSS regime consisted of heating at 1 750 °C (1st step) and 1 550 °C (2nd step), resulting in the formation of nearly full dense microstructure (99%, theory density) with suppressed grain growth (2.59 μm). As a result, the hardness, fracture toughness and flexural strength are improved to (18.4±0.5) GPa, (12.95±0.5) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and (1283.7±126.6) MPa, respectively.

Key words: WC-MgO; two-step sintering; microstructure; mechanical properties

硬质合金通常是 WC 和 TiC 等与过渡族的金属 (Fe、Co、Ni) 或其合金组成的复合材料^[1]。研究表明, Co 对 WC 具有良好的润湿性和粘结性, 将 Co 作为粘结剂能够有效改善 WC-Co 硬质合金的综合力学性能。但是, 添加 Co 这类金属粘结剂会降低材料的硬度和耐蚀性。因此, 有研究围绕减少粘结剂的含量和无粘结剂等新型复合材料^[2-3]。其中, WC-MgO 复合材料与 WC-Co 相比, WC-MgO 可以实现较高硬度和较高断裂韧性的结合^[4-5]。

对于粉末冶金方法制备块体材料, 其致密度和晶粒尺寸对块体材料的性能有很大的影响, 如何制备出高致密且晶粒细小、分布均匀的块体材料的研究一直备受关注。在 WC-MgO 复合块体材料烧结制备研究方面, 已有采用添加稀土氧化物 (La_2O_3) 来改善 WC-MgO 复合材料热压烧结组织和力学性能方面的研究^[6], 但 La_2O_3 在 WC 基体中的均匀性对热压烧结后试样性能存在一定影响, 且过量添加 La_2O_3 会增大晶界宽度, 导致难以烧结获得均匀致密且晶粒细小的块体材料。

最新研究报道, 二阶段烧结可以有效地应用在 Y_2O_3 和 BaTiO_3 等材料烧结工艺中^[7-8], 可以通过控制烧结过程中温度的变化, 有效地抑制烧结过程中的晶粒长大, 制备达到近完全致密化的烧结块体。采用二阶段烧结方法可以在抑制晶界迁移机制的同时, 保持晶界扩散机制处于活跃状态, 即在晶粒不长大的条件下实现致密化过程。国内关于二阶段烧结方面的研究报道较少。本研究采用二阶段热压烧结制备 WC-MgO 块体复合材料, 研究二阶段烧结制度对 WC-MgO 复合材料的显微组织和力学性能的影响。

1 实验

1.1 材料

实验原料主要采用 WC-4.3%MgO, 其中 WC 粉末纯度为 99.5%, 平均粒度为 $75\text{ }\mu\text{m}$; MgO 纯度为 98.5%, 平均粒径为 $48\text{ }\mu\text{m}$ 。复合粉末采用机械合金化方法制备。将原料置于 QM-1SP4 行星式球磨机中合成, 整个球磨过程充有氩气保护, 球料质量比为 10:1, 转速为 350 r/min, 球磨时间为 50 h。

1.2 烧结工艺

本研究中采用 ZT-40-20Y 真空热压烧结炉, 分别进行传统热压烧结和二阶段热压烧结。二阶段热压烧结按照表 1 中 3 种不同的的工艺条件进行实验, 烧

结过程中, 从室温升至 t_1 的升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, t_1 至 t_2 的降温速率为 $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 在 t_2 下保温 2~8 h, 然后自然冷却, 烧结工艺曲线见图 1。传统热压烧结实验以相同的升温速率至设定温度, 保温 5 min 后自然冷却。烧结过程中真空度保持在 0.13 Pa, 压力均为 39.6 MPa。由图 1 可看出, 二阶段热压烧结与传统热压烧结的区别显而易见。二阶段烧结过程中, t_1 、 t_2 以下保温时间的制定对 WC-MgO 的烧结性能尤为重要。

以上两类烧结实验均使用直径为 15 mm 的圆柱形模具, 模具由高强度石墨制成。在模具内腔与粉末之间垫有 0.2 mm 厚的石墨纸, 烧结过程采用热电偶和红外仪联用的双控温系统。

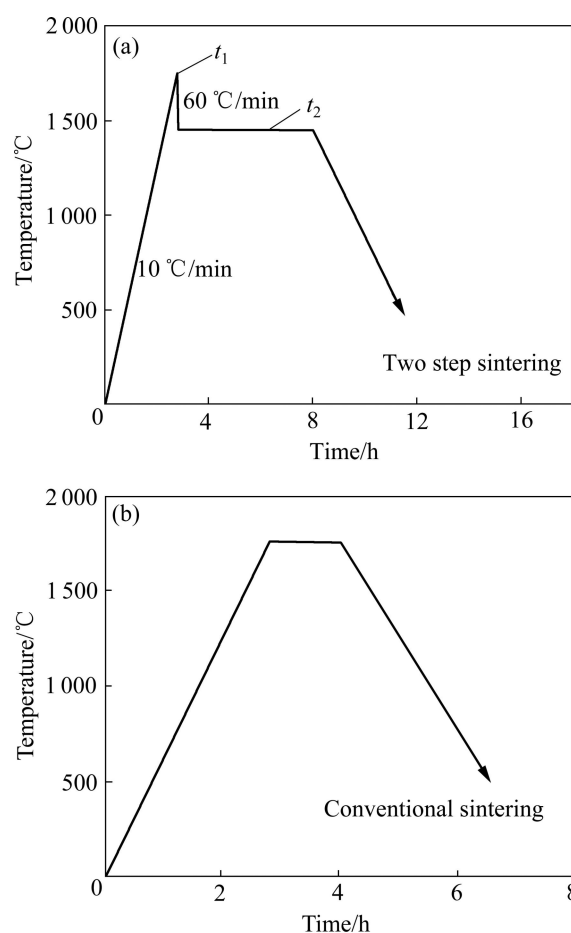


图 1 二阶段热压烧结工艺曲线

Fig.1 Sintering cycle curves of two-step hot-pressing sintering process

1.3 表征

烧结试样的致密度利用 Archimedes 定律测定; 金相试样腐蚀剂选用含 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (10 g)、KOH (10 g) 及蒸馏水 (100 mL) 的 Murakami 溶液, 腐蚀时间为 5 min; 试样成分组成利用能谱仪 (EDS) 表征; 腐蚀试样的晶粒度大小采用直线截点法测定; S-4800 型场发射

扫描电镜(FE-SEM)的二次电子像和背散色电子像(BSE)来表征; 试样硬度利用 HV-50Z 型维氏硬度计测定, 载荷为 294 N, 保压时间为 10 s。试样断裂韧性由压痕裂纹长度根据 Shetty 公式估算。取 10 次测量结果的均值作为试样的硬度和断裂韧性。试样的抗弯强度用三点弯曲方法进行测试, 每种烧结试样取 5 个抗弯强度测试结果的均值作为该样品的抗弯强度值。

2 结果与讨论

2.1 二阶段热压烧结的实验参数设计

WC-MgO 在传统热压烧结条件下得到的相对致密度和晶粒大小随烧结温度的变化趋势如图 2 所示。根据固相烧结理论^[9]: 1) 在烧结初期, 颗粒间的原始接触点或面转变成晶体结合, 颗粒内的晶粒不发生变化, 颗粒外形也基本未变, 整个烧结体不会发生明显收缩, 密度增加极微; 2) 随烧结温度升高, 原子向颗粒结合面的大量迁移使烧结颈扩大, 颗粒间距离缩小, 形成连续的孔隙网络, 同时由于晶粒长大, 晶界越过空隙移动, 而被晶界扫过的地方, 孔隙大量消失, 烧结体发生明显收缩; 3) 当烧结体密度达到 90% 以后, 多数空隙完全分隔, 闭孔数量大为增加, 空隙形状趋近球形并不断缩小。在该阶段, 整个烧结体仍可缓慢收缩, 但晶界迁移和致密化过程主要是靠小孔的消失和空隙数量的减少来实现。从图 2 中致密度和晶粒尺寸的变化趋势可以发现, WC-MgO 块体的烧结过程中, 从 1 700 °C 时开始, 致密度上升速率较快, 在 1 750 °C 时, 可以得到 93%(理论密度); 从 1 800 °C 至

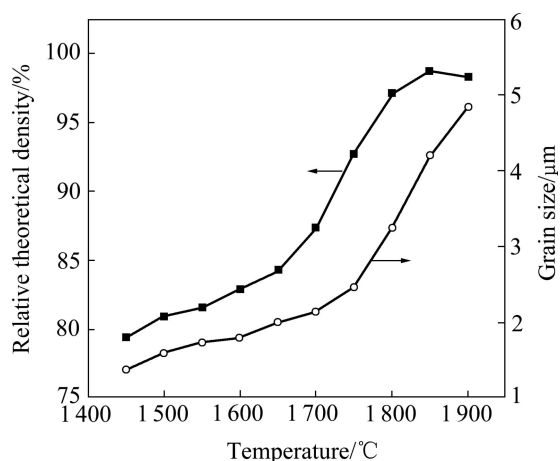


图 2 传统热压烧结 WC-MgO 复合材料致密度与晶粒大小随烧结温度的变化

Fig.2 Change of relative density and grain size of WC-MgO composites by conventional hot-pressing sintering

1 850 °C 区间, 其上升速率减缓。类似的, 1 450 °C 至 1 750 °C 区间, 试样的晶粒尺寸大小没有明显变化, 这是因为当相对致密度在 65%~90% 时, 试样中分散的开气孔可以起到钉扎和抑制晶界迁移的作用, 从而抑制晶粒长大; 然而, 从 1 750 °C 至 1 950 °C, 随着致密度的提高, 开气孔逐渐转变成闭气孔甚至消失, 再无法抑制晶粒长大, 晶粒大小迅速增加^[10]。

二阶段烧结是首先将试样加热至一个相对较高的温度(t_1), 使其获得足以发生晶界扩散的热力学驱动力, 并形成连通的骨架, 而后迅速降温至某一合适的温度(t_2)进行保温, 以抑制由于较高烧结温度或较长保温时间激发的晶界迁移, 并在较低温度条件的保温过程中充分利用晶界扩散机制以达到完全致密^[11]。研究认为, 烧结温度是促进烧结过程致密化和晶粒长大的主要驱动来源, t_1 和 t_2 的选择在二阶段烧结工艺过程中至关重要^[12]。通常期望当试样加热至 t_1 时, 其相对致密度已经达到 75%~95%(理论密度), 因为该状态下试样中孔隙尚处于不稳定的状态, 但其未发生明显收缩。因此, 在本研究中, t_1 选择为 1 750 °C, 此时致密度增长速率最快, 且晶粒长大趋势不明显。从图 2 中得出该温度下致密度为 93%(理论密度), 晶粒大小为 2.46 μm, 若温度高于 1 750 °C 时, 晶粒就会迅速长大。另外, MAZAHER 等^[13]发现在二阶段烧结过程中, 在确定 t_2 的大小时, 存在一个能够在较低温度下保温获得完全致密且晶粒大小较理想的最佳温度区间, 当选择 t_2 温度高于该温度区间时, 保温阶段仍会出现晶粒明显长大的现象; 当选择 t_2 温度低于该温度区间时, 即使延长保温时间, 也很难获得近完全致密的块体。由此, 在本研究中分别选择 t_2 为 1 450、1 550 和 1 650 °C, 保温时间为 2、4 和 8 h 进行比较, 烧结工艺参数如表 1 所列。

表 1 二阶段热压烧结工艺参数

Table 1 Conditions for two-step hot-pressing sintering

Sample	t_1 /°C	t_2 /°C	Holding time at t_2 /h
TSS1	1 750	1 450	2, 4, 8
TSS2	1 750	1 550	2, 4, 8
TSS3	1 750	1 650	2, 4, 8

2.2 二阶段烧结方法对致密度和晶粒大小的影响

图 3 所示为 TSS1($t_1=1 750$ °C, $t_2=1 450$ °C)、TSS2($t_1=1 750$ °C, $t_2=1 550$ °C)和 TSS3($t_1=1 750$ °C, $t_2=1 650$ °C)条件下获得的相对致密度和晶粒大小变化。从图 3(a)的结果中可以看出, 当 t_2 较低时(TSS1), 延长 t_2 的保温时间后, 致密度仅仅提高了 1%(理论密

度)。这是由于 TSS1 中 t_2 的温度值相对较低, 保温过程中以表面扩散机制为主, 晶界扩散机制被抑制, 从而引起致密度不得提高。在烧结过程中, 如果没有晶界扩散机制的作用, 很难发生致密化, 临近颗粒表面的原子扩散运动至烧结颈部位, 很难使烧结坯体实现致密化。反而表面扩散机制会促进晶粒长大(对应图 3(b)的保温阶段中, WC 基体晶粒尺寸增加了 1.13 μm), 而不利致密化^[14-15], 即使延长保温时间, 也无法提高致密度。从微观结构角度上讲, 只有当晶粒间的间距缩小时, 烧结坯体很难实现致密化, 而且表面扩散作用会促进烧结颈和晶粒的长大, 而不利致密化, 即使延长保温时间, 也无法提高致密度。

相对于 TSS1 的实验结果, 在 TSS2($t_1=1\ 750\ ^\circ\text{C}$, $t_2=1\ 550\ ^\circ\text{C}$)条件下, 可以获得近完全致密的试样。从图 3 中可知, 相对致密度升至 99%, 平均晶粒大小为 2.47~2.59 μm 。虽然 TSS2 中 $t_1(1\ 750\ ^\circ\text{C})$ 与 TSS1 相同, 但是在 $t_2=1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 保温条件下, 能够抑制晶粒长大的同时进行烧结致密化过程。可见, t_2 略有提高后, 晶界扩散机制成为烧结过程的主要机制, 可以实现致密

化, 晶界扩散消耗了主要的烧结驱动力, 晶界迁移引起的晶粒长大被有效的抑制^[16-17]。如果 t_2 继续升高($t_2=1\ 650\ ^\circ\text{C}$), 虽然 t_2 仅升高 100 $^\circ\text{C}$, 但是晶粒大小呈现渐趋长大的趋势。综上所述, 从图 3 中可以得出, 由于烧结温度高低引发的烧结致密化机制亦不相同, t_2 的选择对 WC-MgO 试样的组织有明显影响。当 t_2 较低时, 试样致密化过程发生弛豫, 但表面扩散使颗粒间烧结颈不断长大, 晶粒尺寸变化明显; 当 t_2 较高时, 虽烧结体能在晶界迁移作用下获得致密结构, 但晶粒也随着晶界的迁移而长大, 在适当的 t_2 条件下, 晶界扩散成为烧结致密化的主要机制, 扩散的过程消耗了烧结体中的剩余气孔, 晶粒却由于扩散作用而增加缓慢。

2.3 二阶段烧结对力学性能和显微组织的影响

本研究中将在不同二阶段热压烧结(TSS1、TSS2 和 TSS3)条件下制得试样的维氏硬度、断裂韧性及抗弯强度进行对比, 对粉末冶金制备块体材料而言, 当试样达到一定的致密度时($\geq 97\%$), 方可互相比力学性能。从图 3 中可以看出, 保温 8 h 后, TSS1 条件下的试样致密度只有 94.3%, 相对于 TSS2 条件下致密度为 98.5%和 TSS3 条件下致密度为 99.3%, 其维氏硬度等力学性能结果无可比性。换言之, 试样致密是制备粉末冶金制品的首要条件。

故本研究中, 只将在 TSS2 与 TSS3 条件下的试样进行比较, 而且为了突出二阶段热压烧结的优势, 因此将添加稀土氧化物作为烧结助剂的实验结果^[6]进行比较, 如表 2 所列。TSS2 条件下得到的试样硬度为 $(18.4\pm 0.4)\ \text{GPa}$, 断裂韧性为 $(12.95\pm 0.5)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 抗弯强度为 $(1\ 283.7\pm 126.6)\ \text{MPa}$; TSS3 条件下得到的试样硬度为 $(16.7\pm 0.6)\ \text{GPa}$, 断裂韧性为 $(10.2\pm 0.9)\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 抗弯强度为 $(976.6\pm 85.9)\ \text{MPa}$ 。断裂韧性根据维氏硬度压痕裂纹, 用 Shetty 公式^[18]

$$(K_C = 8.89 \times 10^{-2} \cdot \sqrt{\frac{H_v \cdot F}{4a}} \quad \text{, 式中: } F \text{ 为硬度测量载}$$

荷, N; a 为压痕平均裂纹长度, μm ; H_v 为维氏硬度)。可见, 在二阶段热压烧结工艺过程中, t_2 的选择对烧结试样的力学性能具有显著影响, 若 t_2 过低时, 试样因不致密而性能不理想; 若 t_2 过高时, 其综合力学性能反而会降低。但比较于文献[6]中传统热压烧结的力学性能试验结果, 在没有添加任何烧结助剂条件下, 二阶段热压烧结的优越性是显而易见的。

烧结试样的宏观力学性能表现往往与样品显微结构形貌有很大联系。图 4 所示为在不同二阶段热压烧结条件下制得的 WC-MgO 块体材料抛光后的显微组

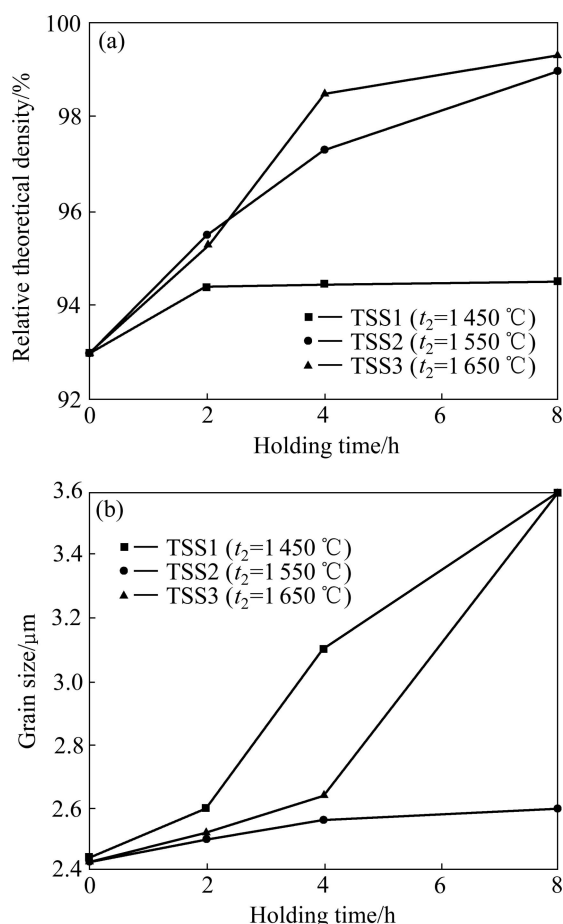


图 3 二阶段热压烧结后试样的相对致密度和晶粒大小变化
Fig. 3 Change of relative density(a) and grain size(b) of WC-MgO composites under with various holding times

织, 从 EDS 能谱分析结果可知, 图 4 中灰色基体组织为 WC, 而分散的黑色颗粒为 MgO。MgO 作为增韧相颗粒弥散分布在 WC 基体上, 形成 WC-MgO 复合材料。从图 4 中可以看出, MgO 颗粒的分散状态也受温度影响较大。从图 4(a)和(c)中均能看出, MgO 颗粒均呈现出不规则、多角形状, 大小约大于 3.0 μm 。但在 TSS2 条件下, MgO 分布得更加细小, 均匀弥散分布在 WC 基体之中, 平均颗粒大小约为 1.5 μm , 如图 4(b)所示。图 4(d)所示为根据以上 3 种烧结参数条件下制得试样中第二相 MgO 颗粒的分布。

图 5 所示为 TSS2 条件下试样抛光面的硬度裂纹

扩展路径, 可以观察到裂纹在颗粒/基体之间相互的交联现象, 出现了裂纹的桥接, 说明一旦裂纹萌生靠近颗粒时, 裂纹向颗粒方向偏转, 到达颗粒/基体表面, 然后再延原扩展方向传播, 由此引起的裂纹桥接将产生一定的增韧效果, 需要更多外加载荷才能使裂纹进一步扩展。相应地, 根据第二相增韧原理可知^[19], 第二相颗粒的大小和弥散分布状态, 对其增韧效果有一定影响, 这也可以解释采用二阶段方法烧结得到的样品的断裂韧性较传统热压烧结方法有所提高。

TSS1 和 TSS3 条件下得到试样的晶粒粗化非常严重(见图 6(a)和(c)), 有的晶粒呈现条柱状。对于 TSS3

表 2 不同二阶段热压烧结条件下制得试样的力学性能

Table 2 Mechanical properties of WC-MgO composite sintered under TSS1, TSS2 and TSS3

Sintering method	Relative theoretical density/%	Vickers hardness, Hv/GPa	Fracture toughness, $K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	Flexural strength, σ/MPa
TSS1	93.21	—	—	—
TSS2	98.5	18.4±0.5	12.95±0.5	1 283.7±126.6
TSS3	99.3	16.7±0.6	10.2±0.9	976.6±85.9
CS*	98.05	18.02	12.38	1 265.9

CS*: Conventional hot-pressing sintering with lanthanum oxide (La_2O_3) addition.

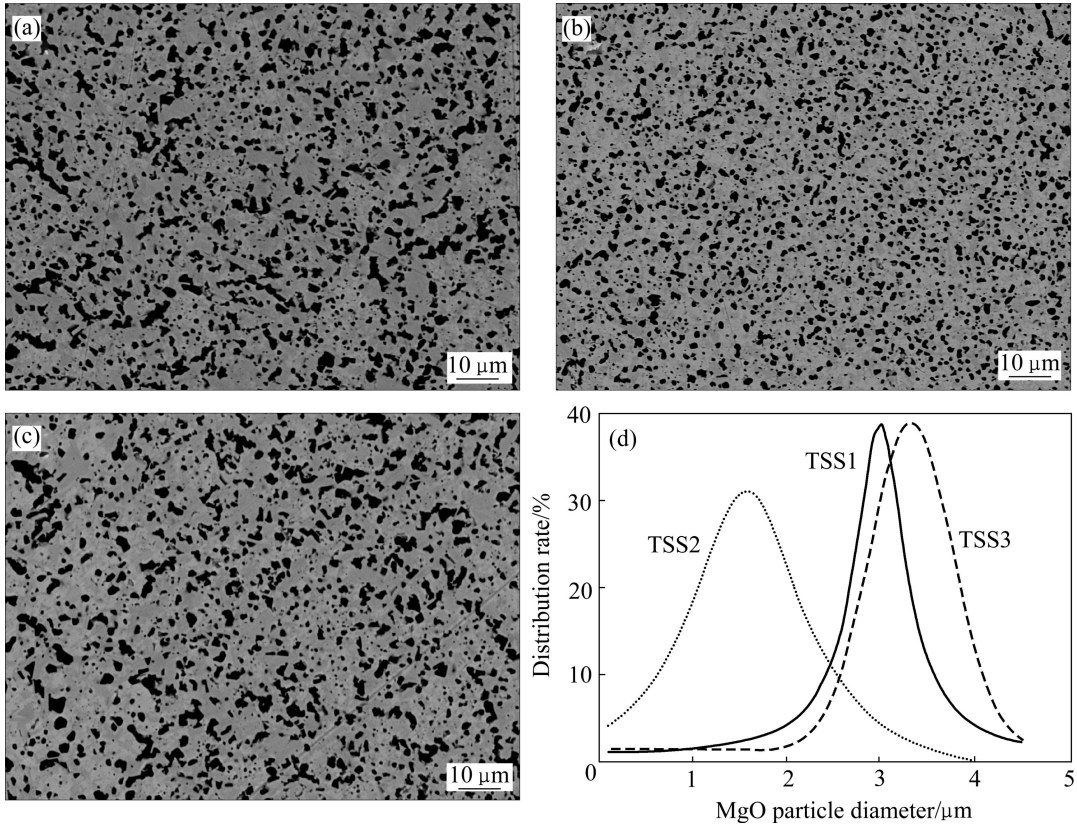


图 4 TSS1、TSS2 和 TSS3 条件下试样抛光后表面的 SEM 像和第二相 MgO 颗粒大小的分布

Fig. 4 SEM images of sintered and polished samples under TSS1(a), TSS2(b) and TSS3(c) and distribution rate of MgO particles under different sintering regimes(d)

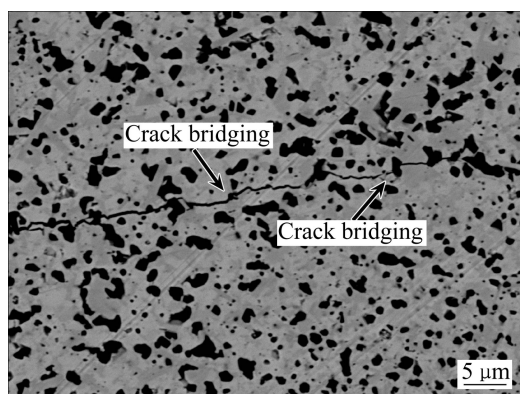


图 5 TSS2 条件下试样抛光表面的硬度裂纹扩展

Fig. 5 Indent crack path of WC-MgO composite under TSS2 regime

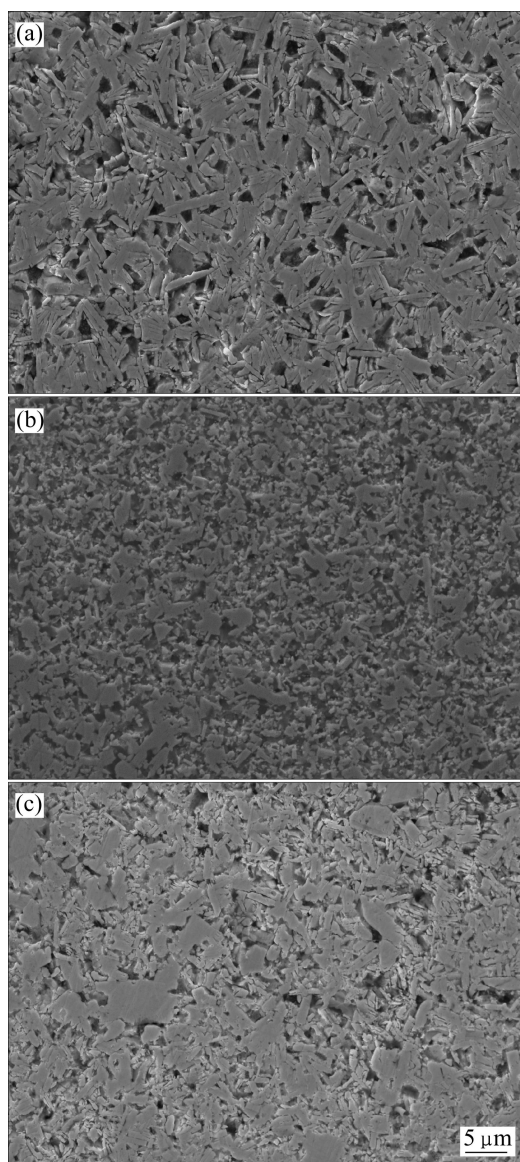


图 6 TSS1、TSS2 和 TSS3 条件下试样腐蚀后的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of etched samples under TSS1(a), TSS2(b) and TSS3(c)

而言, 晶粒粗化是降低烧结体的硬度和断裂韧性等性能的主要原因。但在 TSS2 条件下得到试样, 晶粒细小, 且增韧颗粒均匀分布(见图 4(b))。这与图 3 的实验结果对应, 可见通过有效地控制烧结过程温度的变化, 能够在提高致密度的同时, 限制晶粒的长大。

3 结论

1) 相对于传统热压烧结, 二阶段热压烧结能够通过合理优化烧结温度的变化, 使得烧结块体材料在保证致密度较高的同时, 充分抑制晶粒长大现象。

2) 根据二阶段烧结机理, 由传统热压烧结结果确定 1 750 °C 为 t_1 的最佳温度; 在选择 t_2 时, 对比 1 450 °C、1 550 °C 和 1 650 °C 对试样显微组织的影响。结果表明: 在 $t_2=1\ 450\ ^\circ\text{C}$ 下, 即使延长保温时间也无法完成致密化; 在 $t_2=1\ 650\ ^\circ\text{C}$ 时的保温阶段, 晶粒呈现渐趋长大趋势; 当 $t_2=1\ 550\ ^\circ\text{C}$ 时, 烧结试样可以实现致密化和抑制晶粒长大。

3) 在 TSS2 条件下制得的 WC-MgO 复合材料具有优良的力学性能。维氏硬度为 18.4 GPa, 断裂韧性为 $12.95\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 抗弯强度为 $(1\ 283.7\pm126.6)\ \text{MPa}$ 。而且二阶段热压烧结(TSS2)能有效改善增韧颗粒 MgO 的分布状态, 提高试样的增韧效果。

REFERENCES

- [1] SUN J F, ZHANG F, SHEN J. Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets[J]. Materials Letter, 2003, 57: 3140–3148.
- [2] FANG Z, MAHESHWARI P, WANG X, SOHO H Y, GRIFFO A, RILEY R. An experimental study of the sintering of nano-crystalline WC-Co powders[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2005, 23(4/6):249–257.
- [3] 吴彩霞, 朱世根, 马俊, 张梅林. 高能球磨制备纳米 WC-MgO 粉末反应模式及判据[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 411–417.
WU Cai-xia, Zhu Shi-gen, Ma Jun, ZHANG Mei-lin. Reaction mode and its criterion in synthesis of nanocomposite WC-MgO powders by high-energy ball milling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 411–417.
- [4] EL-ESKANDARANY M S. Synthesis of nanocomposite WC-MgO powders by mechanical solid-state reduction and subsequent plasma-activated sintering[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32: 157–164.
- [5] ZHANG M L, ZHU S G, MA J, WU C X. Preparation of

- WC/MgO composite nanopowders by high-energy reactive ball milling and their plasma-activated sintering[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, 47: 525–530.
- [6] 张 伟, 马 俊, 狄 平, 朱世根. La_2O_3 对WC-MgO复合材料组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 1982–1988.
- ZHANG Yi, MA Jun, DI Ping, ZHU Shi-gen. Effect of La_2O_3 microstructure and mechanical properties of hot-pressing sintered WC-MgO composite material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 1982–1988.
- [7] WANG X H, CHEN P L, CHEN I. Two-step sintering of ceramics with constant grain size, I: Y_2O_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89: 431–437.
- [8] WANG X H, DENG X Y, BAI H L, ZHOU H, QU W G, LI L T, CHEN I W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II: BaTiO_3 and Ni-Cu-Zn ferrite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89: 438–443.
- [9] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京:冶金工业出版社, 1997.
- HUANG Pei-yun. Principle of powder metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997.
- [10] POLOTAI A, BREECE K, DICKEY E, RANDALL. A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88: 3008–3012.
- [11] 徐 东, 巫欣欣, 程晓农, 张剑平, 施利毅. 两步法制备 Y_2O_3 掺杂 ZnO 压敏瓷[J]. 材料导报, 2010, 24(3): 78–85.
- XU Dong, WU Xin-xin, CHENG Xiao-nong, ZHANG Jian-ping, SHI Li-yi. Y_2O_3 -doped ZnO-based varistors ceramics by two-step sintering method[J]. Materials Review, 2010, 24(3): 78–85.
- [12] MAZAHARI M, ZAHEDI A M, SADRNEZHAAD S K. Two-step sintering of nanocrystalline ZnO compacts: Effect of temperature on densification and grain growth[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 56–63.
- [13] MAZAHARI M, VALEFEI M, RAZAVI HESABI, SADRNEZHAAD S K. Two-step sintering of nanocrystalline $8\text{Y}_2\text{O}_3$ stabilized ZrO_2 synthesized by glycine nitrate process[J]. Ceramics International, 2009, 35: 13–20.
- [14] 杨梨容, 魏成富, 栾道成, 王正云. 二次烧结制备 W-15wt%Cu 复合材料[J]. 材料热处理技术, 2009, 38(10): 111–113.
- YANG Li-rong, WEI Cheng-fu, LUAN Dao-cheng, WANG Zheng-yun. Fabrication of W-15wt%Cu composite materials with two step sintering[J]. Materials & Heat Treatment, 2009, 38(10): 111–113.
- [15] WANG C J, HUANG C Y, WU Y C. Two step sintering of fine alumina-zirconia ceramics[J]. Ceramics International, 2009, 35: 1467–1472.
- [16] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline oxide with-out final stage grain growth[J]. Nature, 2000, 404: 168–171.
- [17] KANG S J L. Sintering densification, grain growth and microstructure[M]. Oxford: Elsevier, 2005.
- [18] SHETTY D K, WRIGHT I G, MINCER P N, CLAUSER A H. Indentation fracture of WC-Co cermets[J]. Journal of Materials Science, 1985, 20: 1873–1882.
- [19] MUKHOPADHYAY A, BASU B. Consolidation microstructure property relationships in bulk nanoceramics and ceramic nanocomposites: A review[J]. International Materials Reviews, 2007, 52(5): 257–288.

(编辑 李艳红)