

## 用放电等离子技术烧结 TiB<sub>2</sub> 陶瓷 \*

张东明 逢婷婷 唐田 傅正义

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室)

**摘 要** 利用脉冲大电流快速烧结技术(也称放电等离子烧结 SPS 技术)研究了 TiB<sub>2</sub> 的烧结过程。结果表明:升温速率对烧结样品的相对密度、晶粒尺寸及烧结过程中真空室气压均有重要影响。最佳的升温速率使 TiB<sub>2</sub> 烧结晶粒相对最小、烧结体相对密度较高。分析认为,在 SPS 条件下的快速升温有利于颗粒表面活化,烧结体晶粒尺寸既受控于烧结时间,也受控于晶粒生长活化能。

**关键词** SPS TiB<sub>2</sub> 陶瓷 晶粒尺寸 相对密度 真空室气压

**分类号** TB321

**文章编号** 1005-3093(2001)04-0484-03

## EFFECT OF HEATING RATE ON SPARK PLASMA SINTERING TiB<sub>2</sub> CERAMIC

ZHANG Dongming\*\* PANG Tingting TANG Tian FU Zhengyi

(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan  
University of Technology, Wuhan 430070)

**ABSTRACT** Heating rate has important effect on relative density and grain size of ceramic fabricated by pulse electric current sintering or spark plasma sintering and pressure in vacuum room in sintering. It is found that there exist best heating rate which makes the grain size smallest and relative density higher, fast heating is favorable for powder activity, which reduce the active energy when grains growth, grain size is determined not only by heating time but also by active energy.

**KEY WORDS** spark plasma sintering, TiB<sub>2</sub> ceramic, grain size, relative density, vacuum pressure

脉冲电流快速烧结、也称放电等离子烧结 (SPS) 将直流脉冲电流直接施加于模具和样品上,具有烧结速度快的特点<sup>[1]</sup>。一些研究者认为快速升温可以获得细小的晶粒组织<sup>[2,3]</sup>,而另一些研究者的结果却与此相反<sup>[4,5]</sup>,他们发现 SPS 烧结的晶粒组织与热压的差不多,由于 SPS 烧结时间非常短,在 SPS 过程中晶粒发生了快速长大。本文研究升温速率对 SPS 烧结 TiB<sub>2</sub> 陶瓷的影响。

**实 验** 利用 SHS 方法制备 TiB<sub>2</sub> 陶瓷粉末,并研磨至  $d_{\text{BET}} = 1.19\mu\text{m}$ 。将得到的粉末置于内径 15.3mm 的石墨模具中,在日本 Sumitomo 公司生产的 SPS-1050 型装置上进行烧结。烧结工艺为 1900 °C、保温 3min,

\* 国家自然科学基金 59872024、教育部骨干教师基金和武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室基金资助项目。  
2000 年 12 月 11 日收到初稿; 2001 年 5 月 30 日收到修改稿。

本文联系人: 张东明, 武汉市 430070, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室

\*\* To whom correspondence should be addressed

脉冲开关为 12/2, 设备功率 55%, 升温速率分别为: 150 °C/min、200 °C/min、300 °C/min 和 400 °C/min. 在烧结过程中保持 Z 轴压力为 30MPa, 并每隔 30s 记录一次工艺参数 (包括电流、电压、温度、Z 轴位移、真空室气压、实际 Z 轴压力).

将烧结后的样品切开, 研磨抛光并侵蚀, 在图象分析仪上测定晶粒大小.

### 结果与讨论

升温速率对 TiB<sub>2</sub> 陶瓷烧结致密度的影响 从图 1 可以看出, TiB<sub>2</sub> 在 SPS 烧结过程中存在二个快速收缩阶段: 通电瞬间的小幅快速收缩; 经过一段低温稳定后, 在高温再次发生大幅度快速收缩. 高温快速收缩主要发生于升温阶段, 保温阶段相对密度变化非常小. 电流的改变对相对密度影响很大, 当电流发生突然变化时, 相对密度也会突然改变. 由图 1 也可见: 虽然升温速率越大, 相对密度变化也越快, 但在 1900 °C 下的最终密度却越小, 这可能与过快的升温导致部分颗粒间过早焊合, 不利于粉体的流动有关.

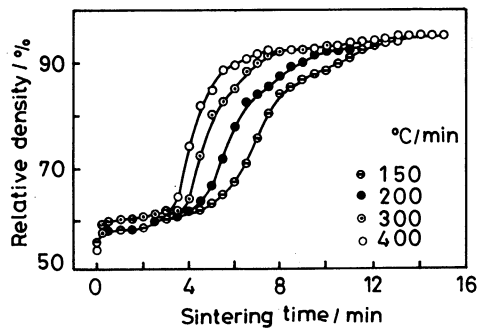


图 1 在不同升温速率下烧结相对密度随时间的变化

Fig.1 Relative density vs sintering time for TiB<sub>2</sub> at different heating rate

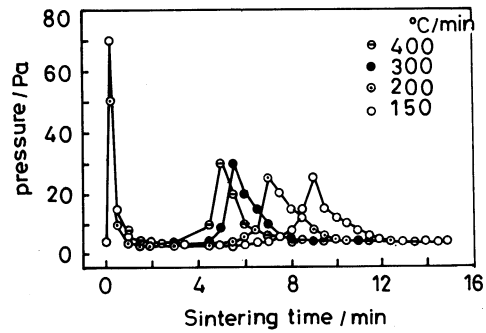


图 2 在不同升温速率下真空室气压随时间的变化

Fig.2 Pressure in vacuum room vs sintering time for TiB<sub>2</sub> at different heating rate

升温速率对  $P_v$  第二峰强度的影响 在脉冲电流烧结 TiB<sub>2</sub> 过程中, 真空室压力出现二次峰值, 即通电瞬间出现一次幅度很大的峰值; 烧结温度升至大约 1600 °C 出现第二次峰值, 部分 TiB<sub>2</sub> 发生  $TiB_2 + C \rightarrow TiC + 2B$  的反应, 大量 B 的逸出导致第二峰的出现. 升温速率加大, 第二峰强度升高, 说明化学反应进行的程度更深 (图 2). 因此快速升温有利于粉末的活化.

升温速率对晶粒尺寸的影响 图 3 表明, 升温速率为 400 °C/min 时的晶粒大于升温速率为 300 °C/min 和 200 °C/min 的晶粒, 但升温速率为 200 °C/min 的晶粒小于升温速率为 150 °C/min 的晶粒. 这说明并非在所有情况下快速升温能够抑制晶粒生长. 根据 Brook 的晶粒生长动力学模型  $D^n - D_0^n = k \exp(-Q/RT)t$ ,

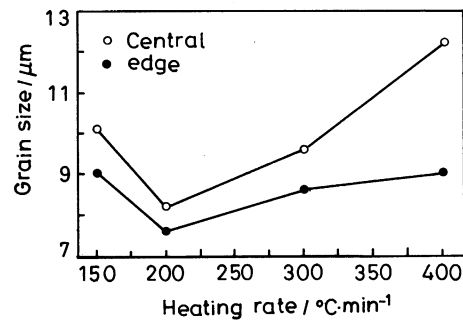


图 3 TiB<sub>2</sub> 的平均粒径与升温速率的关系

Fig.3 Average grain size of TiB<sub>2</sub> (sintered at 1900 °C for 3min) vs heating rate

只有在晶粒生长激活能不变的前提下,快速升温才能获得细晶粒组织.真空室压力的第二峰峰强随升温速率增加而增大表明,快速升温导致粉体活化,因此晶粒生长激活能降低.激活能对晶粒尺寸的控制呈指数关系,而烧结时间对晶粒尺寸的控制呈线性关系,因此,当升温速率较小时,激活能降低的较小,晶粒尺寸主要受控于烧结时间,晶粒尺寸随着升温速率的增加而减小;当升温速率较大时,激活能降低的较大,晶粒尺寸主要受控于激活能,此时晶粒尺寸反而随着升温速率的增加而增加.可见存在一个最佳的升温速率,在此升温速率下晶粒的尺寸最小.

**结 论** SPS 烧结  $TiB_2$  过程中,快速升温使颗粒表面活化.在最佳升温速率下烧结,样品的相对密度最大、晶粒度最小.

### 参 考 文 献

- 1 张东明,傅正义,“放电等离子加压烧结 (SPS) 技术特点及应用”,武汉工业大学学报, 21(6), 15(1999)  
(D.M.Zhang, Z.Y.Fu, “ The Characteristic and Application for Spark Plasma Sintering ”, J.Wuhan University of Technology, 21(6), 15(1999))
- 2 L.Gao, H.Z.Wang, J.S.Hong, “ Mechanical Properties and Microstructure of Nano-SiC- $Al_2O_3$  Composites Densified by Spark Plasma Sintering ”, J.European Ceramic Society, 19, 609(1999)
- 3 Z.Wang, M.Matsumoto, T.Abe, “ Compressive Propertise of Ni<sub>2</sub>MnGa Produced by Spark Plasma Sintering ”, Materials Transactions, JIM, 40(9), 863(1999)
- 4 李 蔚, 高 濂, 洪金生, 官本大树, “快速烧结制备纳米 Y-TZP 材料”, 无机材料学报, 15(2), 269(2000)  
(W.Li, L.Gao, J.S.Hong, H.Miyamoto, “ Fabrication of Y-TZP by Hot-Pressing and SPS ”, J.Inorganic Materials, 15(2), 269(2000))
- 5 李 蔚, 高 濂, 归林华, 郭景坤, “纳米 Y-TZP 材料烧结过程晶粒生长的分析”, 无机材料学报, 15(3), 536(2000)  
(W.Li, L.Gao, L.H.Gui, J.K.Guo, “ Analysis of the Grain Growth of Nano Y-TZP Materials ” J. Inorganic Materials, 15(3), 536(2000))