

放电等离子体烧结(SPS)技术及其在材料制备中的应用

徐亚东, 徐桂英, 葛昌纯

(北京科技大学特种陶瓷与粉末冶金研究中心, 北京 100083)

摘要 放电等离子体烧结是一种新型的材料制备技术, 详细地介绍了放电等离子体烧结技术(SPS)原理、特点及在材料制备中的应用, 并对 SPS 技术发展的前景进行了展望。

关键词 放电等离子体烧结 特点 应用

Spark Plasma Sintering Technique and Its Application in Preparation of Material

XU Yadong, XU Guiying, GE Changchun

(Special Ceramic and Powder Metallurgy research Center University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083)

Abstract The Spark Plasma Sintering(SPS) Process is a new materials Synthesis Processing technology. This paper describes the principles and features of the SPS. Application of the SPS process in materials preparation is also described. At the end of paper, the prospects for the SPS technology are suggested.

Key words spark plasma, sintering, feature application

0 引言

随着新兴工业的发展,对各种材料的需求量和种类越来越多,这在客观上要求对材料的制备工艺不断更新。放电等离子体烧结(Spark Plasma Sintering,简称 SPS)技术就是一种成功地用于材料烧结致密化的新技术。

由于 SPS 技术成功地融等离子活化烧结、热压、电阻加热于一体,所以 SPS 技术具有许多新颖的特点,其主要特征有:(1)通过综合利用 ON-OFF 控制直流脉冲通电初期的火花放电造成局部高温场、放电冲击压、表面净化作用、焦耳热加热以及电场扩散效果等而实现的直热方式,由于热效率高、放电点分散、加热均匀,故容易得到高质量的均质烧结体。(2)由于是从粉体内部自发热,致使升温迅速,所以有显著抑制晶粒长大的效果,有可能获得微晶结构和控制晶界。(3)有利于多孔烧结体和陶瓷-金属梯度结合等新材料的开发。(4)与热压烧结法、热等静压烧结法、常压控制气氛炉等传统烧结工艺法相比,SPS 装置具有操作容易、不要求熟练技术、烧结速度快等特点。

SPS 技术在纳米材料、功能梯度材料等制备中显示了极大的优越性,现已用于金属、陶瓷、复合材料以及功能材料的制备,是一项具有重要实用意义和广阔前景的烧结新技术。

1 放电等离子体烧结(SPS)过程的原理和特点

1.1 放电等离子体烧结(SPS)系统的基本装置

日本住友炭矿业株式会社出产的 SPS 装置如图 1 所示^[1]。

SPS 系统的主要装置包括一个垂直单向加压装置和加压显示系统,一个特制的带水冷却的通电装置和特制的直流脉冲烧结电源、一个水冷真空室和真空/空气/氩气气氛控制系统、冷却水控制系统和温度测量系统、位置测量系统和位

移及位移速率测量系统、各种内锁安全装置和所有这些装置的中央控制操作面板。

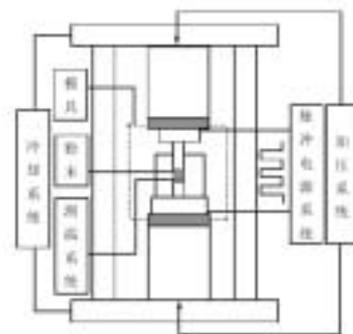


图 1 SPS 结构装置图

SPS 与热压烧结有相似之处,但二者的加热方式则完全不同。SPS 是利用直流脉冲电流直接通电烧结的加压烧结方法,通过调节脉冲直流电的大小控制升温速率和烧结温度,整个烧结过程可以在真空环境下进行,也可以在保护气氛中进行。在烧结过程中,脉冲电流可以直接通过上下压头和烧结粉体或石墨模具。因而加热系统的热容很小。同时由于升温 and 传热速度快,从而可以使快速升温烧结成为可能。SPS 系统可用于短时间低温、高压烧结也可用于低压、高温烧结。可以广泛用于金属、陶瓷和各种复合材料的烧结。一些用通常方法难以烧结的材料,如表面易生成硬的氧化层的金属钛和铝等也可以通过 SPS 技术在短时间内烧结到致密的程度。

1.2 SPS 工作原理

传统的热压烧结主要是由通电产生的焦耳热和加压造成的塑性变形这两个因素来促使烧结过程的进行。SPS 烧结过程除了上述作用外,在压实颗粒样品上施加了由特殊电源产生的直流脉冲电压,并有效地利用了粉体颗粒间放电所产生的自发热作用。通过在压实颗粒样品上施加脉冲电压产

徐亚东:男,1976年生,博士研究生,主要从事粉末冶金及功能材料的研究 E-mail: xuyadong2005@163.com

生了在通常热压烧结中没有的各种有利于烧结的现象。

SPS 在烧结过程中不同于其它烧结过程的一个主要特点是在粉末颗粒间快速升温后,粉末颗粒间结合处通过热扩散迅速冷却,通过施加脉冲电压使所加的能量可在烧结过程中精确地加以控制,电场的作用也因离子的高速迁移过程而造成迅速扩散以利于烧结过程的超快速进行。

SPS 烧结过程的另一个特点是在烧结过程中粉体的蒸发-凝固的物质传递比通常的烧结方法快得多。SPS 系统在烧结过程中,在晶粒间的空隙处放电时会产生高达几千度至一万度的局部高温,这将在晶粒表面引起粉体的蒸发和熔化,在晶粒接触点会形成结合面。对于金属而言,形成焊接态。由于热量迅速从发热中心传递到晶粒表面,因此形成的结合面快速冷却,因为粉末颗粒结合面的蒸气压低于其它部位,气相物质凝聚在颈部而加速了物质的蒸发-凝固过程。在 SPS 工作过程中,由于晶粒表面容易活化从而促进了表面扩散的物质传递过程。另一方面,由于粉末体受脉冲电流加热和垂直单向压力的作用致使体扩散与晶界扩散都得到了加强,加速了烧结致密化的进程,因此 SPS 技术可以在较低的温度和较短的时间内得到高质量的烧结体。

1.3 SPS 烧结工艺

SPS 烧结过程一般可以分为 4 个阶段。第一阶段,通过向粉末样品施加初始压力,可以达到使粉末颗粒之间充分接触的效果,以便于随后能够在粉末样品内产生均匀且充分的放电等离子体。第二阶段,通过施加脉冲电流,在脉冲电流的作用下,粉末颗粒接触点产生放电等离子体,颗粒表面由于活化而产生微发热现象。第三阶段,关闭脉冲电源,对样品进行电阻加热,直至达到预定的烧结温度并且样品收缩完全为止。第四阶段,卸压。通过合理控制初始压力、烧结时间、升温速率等主要工艺参数可以获得综合性能良好的材料。

图 2 为 SPS 烧结时烧结压力、烧结温度、烧结材料的致密度与烧结时间的关系图^[2]。

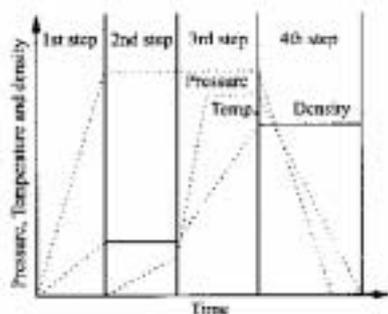


图 2 SPS 烧结时烧结压力、烧结温度、烧结材料的致密度与烧结时间的关系

2 SPS 技术在材料制备中的应用

2.1 纳米材料的制备

纳米材料作为一种独特的材料体系,已引起了广泛的重视。其中机械合金化是制备平衡相与非平衡相纳米尺寸颗粒的有效途径之一。将由机械合金化粉末制备成保持纳米尺寸的块体材料却面临着挑战。利用传统的热压烧结、热等静压等方法,很难保持晶粒的纳米尺寸,又达不到致密的要求。

因为 SPS 加热迅速,合成时间短,有效地抑制了晶粒的粗化。例如:平均晶粒尺寸为 5nm 的 TiN 粉末经 SPS 烧结(1963K,19.6~38.2MPa,5min),得到平均晶粒为 65nm 的 TiN 密实体^[9]。刘科高等利用平均晶粒尺寸为 20.0~35.0 的 CoSb₃ 采用 SPS(630~870K, 1000MPa,2min)制得了晶粒尺寸小于 100nm 的致密度为 99.6%的块状纳米晶 CoSb₃ 合金材料^[4]。

2.2 热电材料的制备

热电材料的梯度化是目前提高热电效率的有效途径之一。利用热电半导体的最佳性能指数依存于温度的特点,将传统材料的成分、载流子浓度进行调整,按照设计不同成分及不同电荷载体浓度将材料复合连接,从而改变性能指数曲线的温度范围。这样可以达到扩大温度分布范围以提高整体材料的热电转换效率。

每一种热电材料只有在一定的温度范围内才有比较高的功率,同时处在高功率区的热电材料对应着最佳的载流子浓度值。这就在客观上限制了一种材料在较宽的温度范围内的应用。因此,要提高热电材料的转换效率,就要考虑按照性能指数曲线所显示的温度区域选用合适的材料或是研制适用于某一温度范围内的具有高热电转换效率的材料。研究开发在较宽的温度区内具有高转换效率的热电材料是梯度材料的研究目标,它以现有的具有高的热电指数的热电材料为起点,功能梯度材料是解决热电材料高 Z 值窄温区的最有效方法之一。利用热电材料的梯度化可以拓宽其使用的温度范围,大幅度提高热电转换效率^[5]。由于热电转换的高可靠性、无污染等特点,热电转换器件引起了人们极大的兴趣,并研究了许多热电转换材料。

如成分梯度的 -FeSi₂ 就是一种较有前途的热电材料,可用于(200~900)之间进行热电转换。该材料没有毒性,在空气中有很好的抗氧化性且有较高的电导率和热电功率,热电材料的品质因子越高($Z = \frac{S^2}{\rho T}$, 为 Seebeck 系数, 为热导系数, 为材料的热阻率),其热电转化效率也越高。实验证明,采用 SPS 技术制备的成分梯度的 -FeSi_x(Si 含量可变),比 -FeSi₂ 的热电性能大为提高^[6]。

通过减小热电材料的晶粒尺寸来降低材料的晶格热导率是提高热电性能的另一条重要途径。减少材料的晶粒尺寸可以增大晶界对声子的散射率,从而起到显著降低材料热导率的目的。文献[7]表明,利用“精细微晶粒 SiGe”技术可以获得低热导率,通过增加声子在晶粒边界的散射,热导率可以降到 50%。

用于热电制冷的传统半导体材料不仅强度和耐久性差,且主要采用单向生长法制备,造成生长周期长及成本高等弊病。采用传统的烧结法生产的半导体制冷材料,虽改善了机械强度和提高了材料的使用率,但热电性能远达不到单晶半导体的性能。现采用 SPS 生产半导体制冷材料,在几分钟内就可制备出完整的半导体材料,且制备材料的 Z 值几乎等于单晶半导体的性能^[8]。

2.3 功能梯度材料的制备

由于梯度材料的组分是呈梯度变化的,各层的烧结温度不同,利用传统烧结方法难以一次烧成。而利用 CVD、PVD 等方法制备的梯度材料,费用昂贵,难以实现工业应用。SPS

技术为制备梯度功能材料提供了新的途径。

在SPS装置上,由于设计直径上小下大的石墨模,上、下端电流密度不同,将产生温度梯度,上端温度高于下端温度,具有不同成分配比的梯度材料可在温度梯度场中一次烧成梯度材料。烧结时间一般为几分钟。目前已取得良好烧结效果的梯度材料有Ni/ZrO₂、PZT/Ti系梯度材料。

2.4 介电材料

采用传统热压、热等静压工艺可将多晶氧化物制成具有高致密度的烧结体,但严重影响电磁性能的晶粒尺寸很难控制。如Ba-Ti-O系材料,控制晶粒尺寸是非常重要的。目前已有不少采用SPS工艺烧结Ba-Ti-O系材料的报道^[9,10]。据报道^[11],采用Ba(OH)₂水解而得到的沉淀物(在1200℃,2h)制备的BaTiO₃粉末装入石墨模具内,采用SPS烧结工艺(加压39MPa,通入电流4000A,于1100℃,3min)制成的烧结体可达理论密度的97%,而采用传统方法只能达到88%。SPS烧结体的晶粒尺寸基本上为0.5μm。而传统烧结时的晶粒尺寸为1~1.5μm。

2.5 金属间化合物

金属间化合物具有常温脆性和高熔点,因而其制备或生产需要特殊的过程。利用熔化法制备金属间化合物需要高能量、真空系统,且需对其进行二次加工。利用SPS技术已制备金属间化合物,因为有效利用了颗粒间的自发热作用和表面活化作用,可实现低温、快速烧结,所以SPS技术已成为制备金属间化合物的一种有效方法。

利用SPS技术已制备的金属间化合物体系有:Ti-Al体系、MO-Si体系、Ni-Al体系等。其中利用SPS技术制备MO-Si体系金属间化合物时的烧结温度为1400℃,压力为49MPa,烧结时间为5min,烧结样品的密度可达理论密度的98%^[12];烧结Ti₂Al金属间化合物^[13]的工艺参数为800℃、33MPa、5min。所得样品纯度高,性能优异

3 结语

SPS技术具有在较低温度下实现材料快速烧结致密化的特点,与传统的烧结方法相比,SPS制得的烧结样品晶粒均匀、致密度高、力学性能好等优点。另外SPS技术能够

弥补传统粉末冶金烧结技术的不足,SPS技术不仅可以能够制备采用传统的粉末冶金工艺制备的制件和材料,而且还能够制备不能采用粉末冶金工艺制备的制件和材料。目前,此种工艺已经在生产磁性材料、铝-硅合金、硬质合金、功能梯度材料等方面得到了广泛的应用。但我国在此项技术方面的研究较晚,仍属于起步阶段。今后关于此方面的研究是进一步探索烧结过程的致密化机制和将SPS技术用于开发新的材料体系。

参考文献

- 1 Masao Tokita . NeDO International Symposium on Functionally Graded Material . Mielparque Tokyo . Japan Oct 21-22 , 1999. 23
- 2 王海兵,刘咏,等.粉末冶金材料科学与工程,2004,18(2):26
- 3 Sherif E, Eskandarany M, Mum oru omori, et al. 粉末冶金,1997,44(6):547
- 4 刘科高,张久兴.稀有金属材料与工程,2004,33(3):329
- 5 Caillat T, Fleurial J P, Shyder G J, et al. The 20th International Conference on Thermoelectrics, 2001. 282
- 6 Nichinose, Nakajima A. Effect of microstructure on thermoelectric properties in the FeSixCompounds. Japan, 1999. 98
- 7 Rowe D M. Phys D Appl Phys, 1974, 7:1843
- 8 Tsuyoshi Tosho. Internaional Symposium on Functionally Graded Materials, Mielparque. Tokyo, Japan, Oct 1-22, 1999:85
- 9 Takahashi, Kawano. J Appl Phys, 1999, 38:5493
- 10 高桥顺一,河野秀一.本强诱电体学术讲演要旨集.1999.28
- 11 Takeuchi T, Tabuchi M. J Mater Sci, 1997, 32:4053
- 12 Subhash H Risbud, Joanna R. Philos Mag B, 1994, 69(3): 525
- 13 Tea-Young Um, Toshihiko Abe, et al. Mater Synth Pro, 1999, 7(5):303