

两种通电快速烧结方法制备超细晶粒纯钨*

周张健 都娟 马焱

(北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要 采用在超高压力下通电快速烧结新方法在不添加任何烧结助剂的情况下制备出相对密度为 97.9%、晶粒尺寸小于 1 μm 的超细晶粒纯钨块体材料, 研究了细钨粉块体的致密化行为. 在超高压力下通电烧结过程中, 超高压力使烧结样品具有高密度, 而样品的力学性能则主要得益于通电烧结. 与“放电等离子体烧结”方法相比, 超高压力下通电烧结不但能更好的保持材料的原始晶粒尺寸, 还能进一步细化晶粒.

关键词 金属材料, 钨, 超细晶粒, 通电烧结, 超高压

分类号 TG146

文章编号 1005-3093(2009)02-0113-05

Fabrication and characterization of ultra-fine grained pure tungsten by two fast resistance sintering technologies

ZHOU Zhangjian** DU Juan MA Yao

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

* Supported by National Nature Science Foundation of China No.50634060 and the National Basic Research Program of China under grant No.2007ID102.

Manuscript received October 22, 2008; in revised form January 6, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62332472, E-mail:zhouzhj@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT Pure tungsten with ultra-fine grain size has been fabricated by a novel sintering method combined resistance sintering with ultra high pressure in the absence of any additives. The relative density of the fabricated material is 97.9% and the average grain size is less than 1 μm . the density of the sintered sample is mainly contributed by the applied ultra high pressure, while the resistance sintering benefit for high mechanical properties of the sintered material. Compared to another fast resistance sintering technology "spark plasma sintering", resistance sintering under ultra high pressure shows the advantage of not only retaining the fine grain size, but also further refining the grain size during consolidation.

KEY WORDS metallic materials, tungsten, ultra fine grain, resistance sintering, ultra high pressure

晶粒细化是提高钨力学性能的有效途径. 近年来, 随着难熔金属的工业应用和研究领域的日益扩大以及服役环境的日益苛刻, 超细晶粒纯钨块体材料逐渐成为研究热点^[1-4]. 对于超细晶粒金属材料的制备, 在烧结过程中晶粒长大是一个研究难点. 尤其是对于熔点高、自扩散系数低的钨, 即使采用快速强化烧结方法, 如微波烧结法, 也会导致钨晶粒的明显长大^[5], 因此往往需要在钨粉中加入一定量的碳化物或氧化物等弥散粒子以抑制钨晶粒的长大^[6,7].

对于导电性材料, 采用通电烧结可以有效的利用材料的自身电阻发热, 具有非常高的升温 and 降温速率以及热效率, 因此能缩短烧结时间. 近年来越来越受到重视的放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 就是一种非常适合于制备超细晶粒材料的通电快速烧结新方法^[8]. 超高压烧结是近年来迅速发展起来的一种制备纳米材料的重要方法. 在较低温度进行超高压 (GPa 级以上) 固结, 使粉末颗粒在高的压力驱动下进行体扩散和塑性流动, 抑制了原子迁移、阻碍了晶化相形核长大, 能有效保持粉末的原始晶粒尺寸^[9]. 超高压的应用在钨的成型和烧结中也取得了较为显著的效果^[9-12]. 本文采用超高压力下通电快速烧结法 (Resistance Sintering under Ultra High Pressure, RSUHP) 制备超细晶粒纯钨块体材料,

* 国家自然科学基金 50634060 和国家重点基础研究发展计划 (973)2007ID102 资助项目.

2008 年 10 月 22 日收到初稿; 2009 年 1 月 6 日收到修改稿.

本文联系人: 周张健

并与 SPS 的烧结结果进行了比较.

1 实验方法

实验原料(市售钨粉)的平均粒度为 $1\ \mu\text{m}$, 纯度高于 99.8%. 将钨粉末在 50 MPa 压力下冷压成型为直径 20 mm 厚度 10 mm 的生坯, 然后把生坯、碳钢密封片和集绝缘、隔热和传压目的于一身的叶腊石包套进行组合, 将组合样品放入六面顶压机中在不同压力下进行通电烧结, 压力和电流方向如图 1 所示.

将钨粉末松装入直径为 20 mm 的石墨模具中, 用日本住友石炭 SPS1050 型放电等离子烧结炉进行放电等离子体烧结, 真空度 6 Pa, 烧结压力为 40 MPa, 烧结温度为 1400 °C 和 1500 °C, 烧结时间为 5 min.

采用 Archimedes 排水法测定烧结体的密度; 采用 LEO-1450 型扫描电镜进行微观结构观察; 用 HVA-6 型维氏数显硬度计测量样品的硬度; 在电子万能试验机上采用三点弯曲法测试样品的抗弯强度, 试样的尺寸为 15 mm×3 mm×2 mm, 跨距 10 mm, 加载速率 0.5 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 超高压下通电烧结致密化工艺的优化

图 2 给出了不同超高压下, 分别进行不通电和通电烧结(通电功率 23 W, 通电时间 60 s)时所获得样品的相对密度和压力的关系. 可以看到, 在不通电的情况下, 随着压力的提高坯体的相对密度也显著提高. 压力提高到 9 GPa 时, 坯体相对密度可达 94.85%, 在加压的同时进行通电烧结后, 坯体的相对密度进一步提高. 尤其在相对较低的超高压时, 通电烧结对坯体密度的贡献表现得更为显著. 例如压力为 3 GPa 时, 由于此时生坯的密度还相对较低其电阻较高, 通电后产生更多的热量促进了烧结. 因此样品在通电烧结前后, 坯体相对密度提高的幅度达到 13% 左右. 而在压力为 9 GPa 时, 由于坯体的密度已经比较高, 通电烧结之后坯体密度提高的幅度只有 3% 左右. 但是比较而言, 在 3 GPa 压力下通电烧结所获得坯体的相对密度只有 91% 左右, 而在 9 GPa 压力下通电烧结所获得坯体的相对密度达到了 97% 以上. 由此可见, 在 RSUHP 中施加超高压是钨坯体获得高密

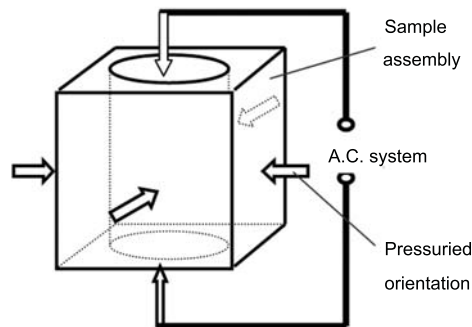


图 1 样品加压通电示意图

Fig.1 Schematic illustrations of pressure and current orientation

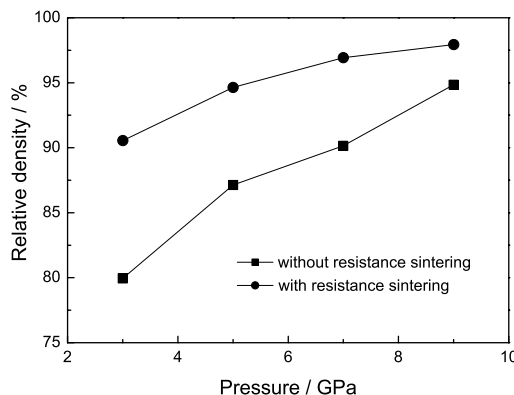


图 2 施加压力与生坯的密度关系

Fig.2 Relationship between pressure and density

度的重要因素.

表 1 列出了压力为 9 GPa 不同通电功率和通电时间条件下, 所得坯体的相对密度、显微硬度和抗弯强度. 由于通电之前坯体的密度已经比较高, 坯体的相对密度随着通电功率的提高只有缓慢的提高. 但是对比通电前后坯体显微硬度和抗弯强度的变化, 可以看到通电烧结在致密化中所起的作用. 在通电烧结前后, 虽然坯体的密度变化不大, 但是坯体的机械性能随着通电功率的增加大幅度地提高, 可以推测, 坯体颗粒间的结合由通电烧结前的以机械结合为主, 转变为通电烧结以后的以冶金结合为主. 这表明, 施加加强电流能促进坯体颗粒间的烧结, 在坯体的致密化过程中起到了重要作用.

从表 1 还可以看到, 在一定超高压和通电功率

表 1 超细晶粒钨的密度及基本力学性能

Table 1 Relative density, hardness and bending strength of sintered pure W

Sintering method	RSUHP			SPS	
Sintering conditions	0 kW, 60 s	18 kW, 60 s	23 kW, 60 s	23 kW, 90 s	1400 °C 1500 °C
Relative density/%	94.85	96.63	97.93	97.96	75.10 93.88
Micro hardness/HV	458.3	665.9	776.5	753.2	410.9 565.3
Bending strength/MPa	271.3	465.2	532.6	—	301.1 538.6

下, 经过短时通电烧结后, 通电时间的延长对样品密度的进一步提高几乎没有影响. 其原因是, 通电烧结主要是电阻发热的内热式方式烧结, 较短的通电时间后样品即迅速被烧结, 颗粒之间形成牢固结合使其电阻迅速下降, 进一步延长通电时间并不能有效增加电阻发热放出的热量, 因此对样品致密化的贡献有限.

2.2 微观结构分析

采用扫描电镜对超高压下通电烧结 (烧结条件为 9 GPa 超高压, 通电功率 23 kW, 通电时间 60 s) 所制备样品的断口 (抗弯强度实验所得断口) 形貌进行观察. 从图 3 可见, 烧结样品的断口上的颗粒尺寸与粉末的初始粒度基本保持一致 (图 3b), 说明由于施加了超高压, 很短的烧结时间以及利用通电发热这种高效的内热烧结方式, 可以保证在烧结后晶粒不发生明显的长大. 尤其是对于脆性、高硬度的难熔金属钨, 超高压还可以使原始粉末进一步碎裂细化. 从在 9 GPa 压力下烧结所得样品的断口形貌可以看到, 部分颗粒的尺寸与原始粉末尺寸相当, 在其

周围则充

填着被进一步碎裂细化的粒子 (图 3d). 并且在短时通电烧结过程中这些细化的粒子不发生明显的长大 (图 3c), 断口上的部分颗粒的尺寸甚至达到了纳米级别. 也就是说, 只要烧结条件合适, 采用 RSUHP 方法不但可以保证烧结体的晶粒度不发生明显长大, 还可能进一步细化晶粒组织.

2.3 与放电等离子体烧结的比较

RSUHP 和 SPS 都属于快速通电烧结方法, 二者有一定的相似性. 图 4 为 1 微米钨粉进行 SPS 烧结 (烧结温度分别为 1400 和 1500 °C) 所获得样品的显微形貌照片, 其相关性能也列于表 1. 可以看到, 在 1400 °C 烧结时, 其断口形貌上所观察到的颗粒尺寸与初始粉末粒度基本一致, 但是此时样品的相对密度只有 75% 左右, 说明尚未达到其最佳烧结温度. 当烧结温度提高到 1500 °C 时, 其密度明显提高, 达到 93% 左右, 同时其断口形貌上所观察到的颗粒尺寸明显变大, 接近 10 μm 左右. 这说明, 在钨的 SPS 烧结过程中致密化的同时伴随着晶粒的长大. 由表 1 可以看

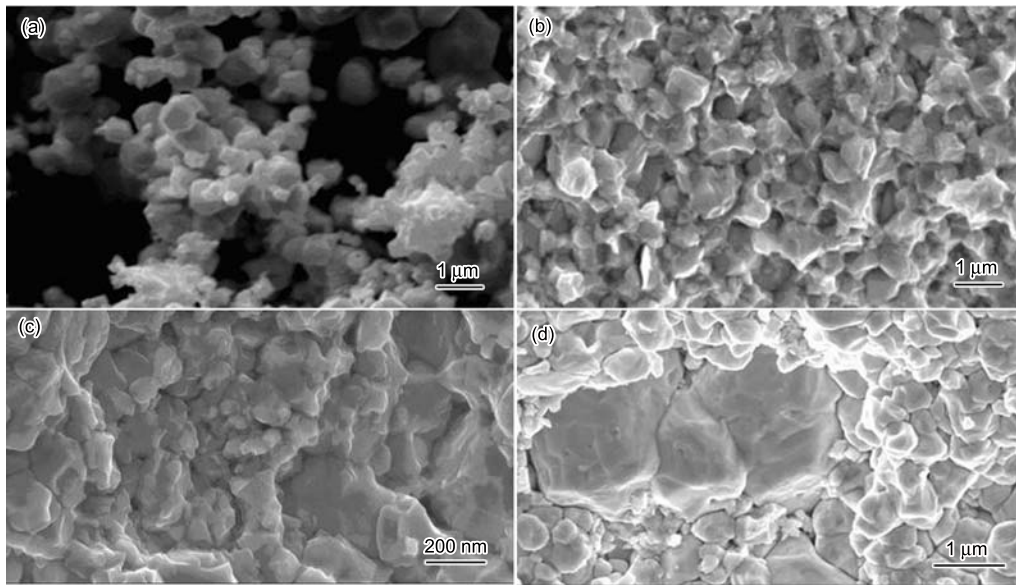


图 3 超高压通电烧结制备的纯钨样品的显微照片

Fig.3 Morphology of W powders and sintered samples by RSUHP

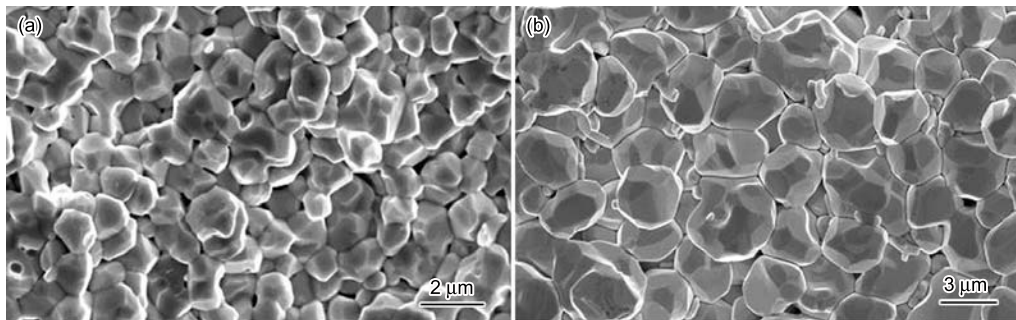


图 4 SPS 制备的钨的断口形貌

Fig.4 The fracture morphology of 1 μm W powder consolidated by SPS

到, 在 1500 °C SPS 烧结获得样品的显微硬度远低于 RSUHP 所获得样品的显微硬度, 也说明在 SPS 烧结过程中发生了明显的晶粒长大。

RSUHP 与 SPS 快速通电烧结技术之间的最大区别在于, RSUHP 中所用压力 (GPa 级) 远远高于 SPS 中所施加的压力 (MPa 级)。对于 RSUHP, 在通电升温前的加压过程中, 在超高压力作用下坯体中的一些较大的搭桥孔洞将发生崩塌, 粉末发生滑移充填, 颗粒的邻接配位数明显增大, 相对密度迅速提高。当粉末体的相对密度增大到某一值后, 每个颗粒的邻接配位数达到饱和, 颗粒之间的点接触部分变成面接触, 相邻颗粒出现剪应力。由于施加的外压力远大于材料的屈服极限, 因此引起脆性物料的剪切破碎。在超高压力下, 被破碎的粒子进一步充填于生坯中的颗粒堆积间隙, 直至获得很高的生坯密度。在随后的通电过程中, 坯体本身具有一定的电阻而产生焦耳热使得样品温度升高。虽然样品的整体温度并不高, 根据与样品接触的叶腊石包套内壁颜色变化情况和碳钢密封片的熔化情况可以推测, 样品的整体温度不超过 1200 °C。但是在钨颗粒结合的部位, 由于存在一定的孔隙和界面, 接触电阻很大。当电流通过时必然在界面处产生瞬时高温, 可能出现类似于电阻焊接过程中的火花放电现象, 使钨颗粒之间出现明显的表面扩散, 甚至熔焊。如图 3b 所示的断口形貌, 在通电烧结后钨颗粒之间的界面非常模糊, 有明显的熔化迹象, 与常规烧结方法、包括 SPS 得到的钨的界面清晰的沿晶断裂断口形貌有很大差别。用 RSUHP 所得样品的烧结质量与生坯内部的密度均匀性有很大关系。在生坯内部, 由于压力传递的不均匀性, 有些颗粒之间接触良好, 有些颗粒之间则可能有孔洞、裂隙存在。从而导致在通电烧结后某些颗粒之间的烧结非常牢固, 而某些颗粒之间则可能较为疏松。而在 SPS 过程中原料以松装的形式放入模具, 样品除了因电阻而发热外, 还受到做为外加热源的石墨模具的加热, 因此样品的整体温度比 RSUHP 的更高。样品在烧结过程中除了颗粒接触部位由于强脉冲电流产生的“火花放电”效应外, 还存在明显的表面扩散烧结, SPS 烧结样品中颗粒之间的结合要比 RSUHP 样品更均匀, 结合更牢固。所以在 1500 °C 条件下烧结所得 SPS 样品虽然密度和显微硬度低于用 RSUHP 所得的样品, 但是其抗弯强度却与 RSUHP 样品相当 (表 1)。

在使用烧结法制备超细晶粒材料时, 从热力学观点考虑, 烧结或热致密化温度超过一定的门槛温度值后粉末的超微结构就会粗化; 但是从动力学观点考虑, 粗化过程具有一定的时间性, 即存在一个粗化速度。因此, 可以采用快速烧结法以控制粉末材料的超

微结构, 使其来不及发生显著变化; 同样, 在粗化门槛温度以下进行致密化可以使粉末超微结构的粗化速度非常小, 有利于保持和控制粉末的超微结构。在超高压力下通电烧结就是满足上述条件的一种快速烧结方法。

3 结 论

用超高压力下通电烧结新方法可制备出超细晶粒钨块体材料。超高压力的施加和通电烧结使得样品的烧结时间非常短, 在烧结过程中样品的整体温度较低。烧结样品的晶粒大小基本上与粉末的初始粒度一致, 而使用相同钨粉的 SPS 烧结其致密化的过程伴随着晶粒的明显长大。

在样品的致密化过程中, 压力的贡献最大, 其次为通电功率, 再次为通电时间。在超高压力下颗粒的碎裂和滑移充填在提高坯体的密度方面起主要作用, 而通电熔焊在提高坯体内部晶粒之间的结合方面起主要作用。

参 考 文 献

- 1 R.M.German, J.Ma, X.Wang, E.Olevsky, Processing model for tungsten powders and extension to nanoscale size range, *Powder Metallurgy*, **49**(1), 19(2006)
- 2 ZOU Fangleng, Patent status of nano scale tungsten products of China, *China Molybdenum Industry*, **29**(1), 11 (2005)
(邹仿棱, 国内纳米钨系列产品的专利状况浅析, *中国铝业*, **29**(1), 11(2005))
- 3 YE Tuning, YI Jianhong, PENG Yundong, HU Lifu, LV Yuxiang, Progress in research on nano-crystalline high density tungsten-based alloys, *Rare Metal*, **28**, 726 (2004)
(叶途明, 易健宏, 彭元东, 胡礼福, 吕豫湘, 纳米晶高密度钨合金的研究进展, *稀有金属*, **28**, 726(2004))
- 4 QU Xuanhui, FAN Jinglian, Powder injection molding and solid-state sintering of nano-crystalline tungsten heavy alloy, *Chinese Journal of Materials Research*, **15**, 130(2001)
(曲选辉, 范景莲, 纳米晶钨基重合金粉末的注射成型与固相烧结, *材料研究学报*, **15**, 130(2001))
- 5 J.Mohit, S.Ganesh, M.Krista, K.Deepak, C.Kyu, K.Bradley, D.Robert, A.Dinesh, J.Cheng, Microwave sintering: A new approach to fine-grain tungsten-I, *International Journal of Powder Metallurgy*, **42**(2), 45(2006)
- 6 Y.Kitsunai, H.Kurishita, H.Kayano, Y.Hiraoka, T.Igarashi, T.Takida, Microstructure and impact properties of ultra-fine grained tungsten alloys dispersed with TiC, *Journal of Nuclear Materials*, **271-272**, 423(1999)
- 7 J.Mohit, S.Ganesh, M.Krista, C.Kyu, K.Bradley, D.Robert, K.Deepak, A.Dinesh, J.Cheng, Microwave sintering: A new approach to fine-grain tungsten-II, *International Journal of Powder Metallurgy*, **42**(2), 253(2006)

- 8 Z.A.Munir, U.Anselmi-tamburini, M.Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *Journal of Materials Science*, **41**, 763(2006)
- 9 K.Moon, H.Park, K.Lee, Consolidation of nanocrystalline Al-5at.% Ti alloy powders by ultra high-pressure hot pressing, *Materials Science and Engineering A*, **323**, 293(2002)
- 10 WANG Zhifa, JIANG Guoshen, LIU Zhengchun, Ultrapressure Forming and Low-Temperature Sintering of Tungsten, *Rare Metal Materials and Engineering*, **27**(5), 290(1998)
(王志法, 姜国圣, 刘正春, 钨的超高压成型与低温烧结, *稀有金属材料与工程*, **27**(5), 290(1998))
- 11 ZHOU Yusong, WU Xijun, LI Binghan, XU Guoliang, Synthesis of bulk samples of nanocrystalline tungsten, *Chinese Journal of High Pressure Physics*, **14**(3), 291(2000)
(周宇松, 吴希俊, 李冰寒, 许国良, 采用真空热压技术制备纳米金属钨块体材料, *高压物理学报*, **14**(3), 291(2000))
- 12 Z.Zhou, J.Du, S.Song, C.Ge, Microstructural Characterization of W-Cu Functionally Graded Materials by one step resistance sintering method, *Journal of Alloy and Compound*, **428**, 146(2007)