

文章编号: 1000-324X(2002)05-1004-05

## 脉冲电流烧结 $\text{AlOOH}$ 的非均匀性

张东明<sup>1</sup>, 傅正义<sup>1</sup>, 郭景坤<sup>2</sup>

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 采用相变方法系统研究了脉冲电流烧结  $\text{AlOOH}$  样品不同截面处相的状态. 结果发现 (1) 样品上表面与下表面具有不同的相, 表明样品中温度由高至低逐渐变化, (2) 样品上表面较次上表面衍射峰弱. 通过微波等离子轰击及热压烧结的实验模拟, 发现样品上表面的 XRD 图与微波等离子轰击同样样品产生的 XRD 图极为相似. 说明上表面的衍射峰与被离子轰击产生晶格缺陷有关. 对形成这种上下表面结构不均匀性的原因进行了分析, 并给予适当解释.

**关键词:** 非均匀性; 脉冲电流烧结; 高能粒子轰击

**中图分类号:** TF 124 **文献标识码:** A

### 1 引言

脉冲电流烧结, 也称放电等离子烧结 (SPS), 是利用大的脉冲直流直接施加于模具和样品上, 对材料进行烧结. 对导电材料而言, 脉冲电流可以直接通过粉料, 颗粒间产生放电等离子<sup>[1,2]</sup>; 对非导电材料而言, 脉冲电流只能从模具中流过, 那么等离子如何产生? 一些研究者认为: 非导电材料的脉冲电流烧结与热压烧结相当<sup>[3,4]</sup>, 因此认为样品上下表面的温度是对称的<sup>[5]</sup>. 但我们研究却发现: 多数烧结样品的上下表面硬度不一样, 烧结样品一面硬度分布均匀, 而另一面硬度分布不均匀. 这是偶然现象, 还是必然结果? 仅从热压烧结的角度对这个问题是难以解释的, 本文拟用相变研究烧结样品不同部位的差别, 因为相的状态不仅与温度有关, 也与局部环境有关, 通过本文的研究, 有可能获得非导电材料脉冲电流烧结机理的相关信息.

### 2 实验

选择  $\gamma\text{-AlOOH}$  为研究对象. 因为其在不同温度具有多种相结构. 为了获得所研究粉料的基本数据, 首先做  $\gamma\text{-AlOOH}$  的差热分析. 温度范围为室温  $\sim 1300^\circ\text{C}$ , 升温速率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . 参考差热分析的相变点温度, 在箱式电阻炉中对  $\gamma\text{-AlOOH}$  粉进行热处理, 处理温度分别为  $580^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$ , 保温时间  $0.5\text{h}$ . 对不同温度处理的粉末进行 XRD 分析, 以确定不同温度的相变, 所获结果做为以下实验的参考.

收稿日期: 2001-10-15, 收到修改稿日期: 2001-12-18

基金项目: 国家自然科学基金 (59872024); 教育部骨干教师基金

作者简介: 张东明 (1964-), 女, 博士, 副教授. E-mail: sklwtut@public.wh.hb.cn

利用 SPS-1050 在 900°C 下对  $\gamma$ -AlOOH 进行烧结. 石墨模具为  $\phi 20\text{mm} \times \phi 50\text{mm} \times 40\text{mm}$ , 石墨压头  $\phi 20\text{mm} \times 20\text{mm}$ , 样品重 4g. 轴向压力 30MPa, 保温时间 1min, 采用热电偶进行测试. 烧结后的样品厚度为 9mm, 在不同高度的截面做 XRD 分析, 截面位置为: a: 上表面, b: 距上表面 0.3mm, c: 距上表面 1.5mm, f: 下表面, e: 距下表面 0.3mm, d: 距下表面 1.5mm.

为了进一步分析不同 SPS 烧结截面相形成的原因, 做了如下模拟实验.

微波等离子轰击: 经 30MPa 冷压的同样大小的样品在微波等离子炉中进行离子轰击, 采用氢等离子, 温度为 850~900°C, 功率 1.8kW, 反射 0.4kW, 气体压力 4.8kPa, 氢气流量 1.2L/min, 轰击时间 20min.

热压烧结: 在 900°C、30MPa 条件下进行热压烧结, 保温时间 0.5h.

微波等离子轰击的样品表面及热压烧结的样品表面分别做 XRD, 并与 SPS 的烧结结果进行比较.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 AlOOH 差热分析及不同温度的相变

AlOOH 原始粉末从室温至 1300°C 的差热分析曲线如图 1 所示. 在 82.6、280.7、553°C 分别出现明显的吸热谷, 并伴随不同程度的失重现象, 表明在各个不同温度有物理与化学变化发生. 资料<sup>[6]</sup>认为 580°C 以下  $\gamma$ -AlOOH 主要发生脱掉吸附水及去羟基过程, 并生成低温  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相. 图 2 为各个不同温度下对原始粉热处理后的 XRD 图. 图 2 显示 580°C 时  $\gamma$ -AlOOH 已转变为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 800°C 时除  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  外, 有  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  出现, 900°C 时低温  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  消失, 但  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  仍保留, 同时  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  出现. 1200°C 时粉末完全转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 3.2 用 SPS 在 900°C 烧结 AlOOH 不同截面的相变

图 3 是放电等离子烧结 AlOOH(900°C) 后不同截面的 XRD 结果. 可以发现烧结样品的上下表面具有不同的相, 下表面的衍射峰与 800°C 处理的衍射峰相似, 上表面的衍射峰明显高于 900°C 处理的衍射峰, 说明上表面的温度比下表面的温度高, 样品中温度由上至下依次降低; 同时上表面与次上表面(距上表面 0.3mm)相比, 次上表面衍射峰更高, 更尖锐, 有明显的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  出现, 如果仅用温度高低来解释这种不同, 似乎比较困难. 上表面较次上表面衍射峰强度低的原因是否与受离子轰击产生的晶格缺陷有关? 为了证实这种想法, 我们设计了如下模拟实验.

#### 3.3 热压烧结与微波等离子轰击的模拟实验

(1) 利用微波氢等离子在 850~900°C 轰击冷压样品表面, 其 XRD 图谱与样品上表面的 XRD 图谱极为相似(图 4(a)), 说明样品的上表面有被离子轰击的痕迹, 离子轰击产生的晶

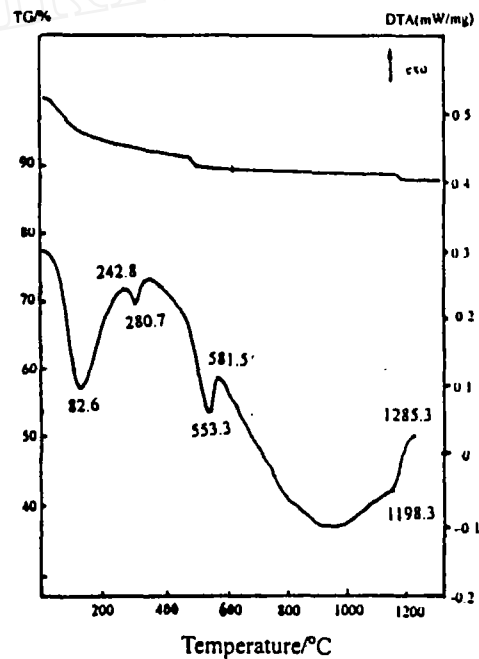


图 1 AlOOH 粉末的 TG/DTA 曲线

Fig. 1 TG/DTA curves for AlOOH powder

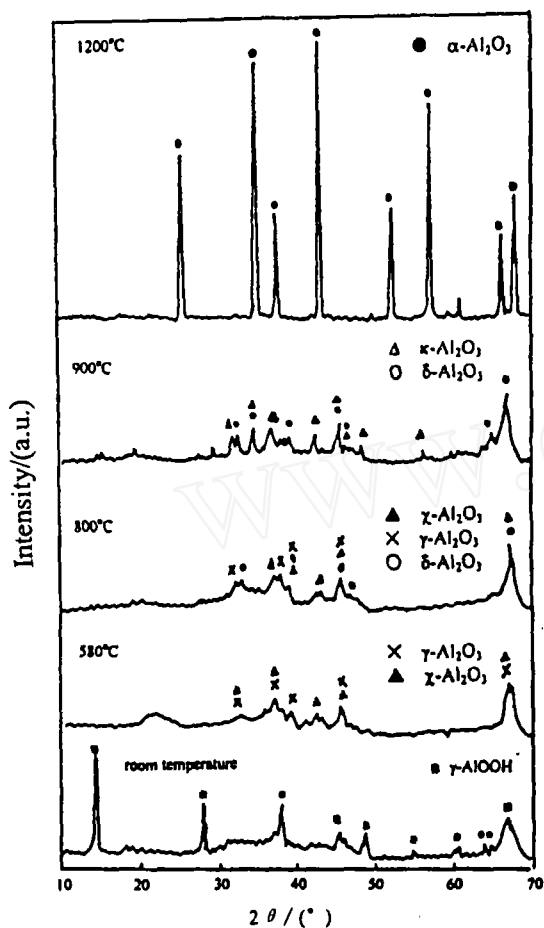


图 2 AlOOH 粉末不同温度下的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns for AlOOH powder at different temperatures

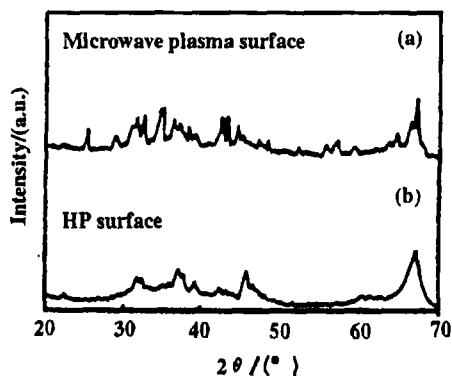
图 4 经微波等离子轰击和热压烧结后 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品表面的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample surface by microwave plasma bombardment and by HP at 900°C

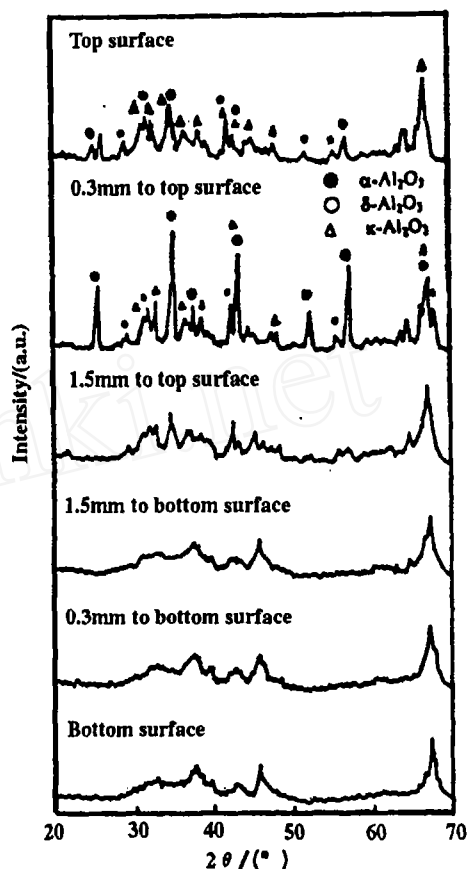
图 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品经脉冲电流 900°C 烧结后不同深度截面的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns for different depth in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample by pulse electric current sintering at 900°C

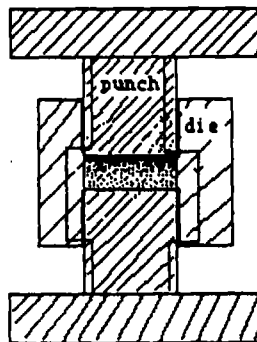


图 5 模具中电流分布示意图

Fig. 5 Sketch for current distribution in die

格缺陷导致衍射峰强度降低, 同时, 离子轰击也提供了一定的热能, 使靠近上表面的一定区域中温度升高, 出现高温的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相。

(2) 正常热压烧结 ( $900^\circ\text{C}$ ) 衍射图谱中没有明锐的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  衍射峰 (如图 4(b) 所示), 其 XRD 图谱与 SPS 烧结样品下表面的 XRD 图谱相似, 因此 SPS 烧结样品的下部分类似于热压烧结。

### 3.4 非导电样品烧结机理的探讨

为什么同一块烧结样品的上下表面具有不同的相, 且上表面有离子轰击的痕迹? 我们认为存在如下二种可能:

(1) 模具中电流分布的不均匀性, 这主要有如下证据: 研究已表明模具与压头的接触电阻对烧结等效电阻具有重要影响, 接触电阻 (尤其在烧结初期) 远大于压头内或模具内的石墨电阻。由于电流更倾向于在电阻小的区域中流动, 因此在上压头处, 大部分电流在压头中一直流动到压头与粉末接触的边沿才发生偏转, 强大的偏转电流在模具与压头界面有放电的可能, 这种放电会激发等离子的产生。因此上压头处温度高, 样品上表面有离子轰击的痕迹。当电流流入模具后, 也由于接触电阻的作用, 电流有尽可能沿模具流动的倾向, 使模具至下压头的偏转电流位于最下端。因此产生上下表面温度分布不对称 (图 5), 样品下部分的加热主要靠模具与下压头对样品的热传导。(2) 阴极压头的放电作用。脉冲大电流在阴极压头前端放电, 高能电子束对烧结粉末产生轰击, 类似于等离子的轰击。研究中已发现模具中的粉末经常有“挥发”现象, 尤其靠近上压头处。轰击粉末的高能粒子可能是上述一种原因产生, 也可能是上述两种因素同时作用, 确切原因还有待进一步研究。

样品上表面被轰击除产生温度升高外, 也使颗粒表面被活化。这种活化倾向也由上至下逐渐变化。因此对于非导电材料来说, 等离子的作用是不均匀的, 导致材料烧结组织不均匀。

## 4 结论

1. 脉冲电流烧结样品的上下表面具有不同的温度。
2. 样品上表面有离子轰击的痕迹。

## 参考文献

- [1] Tokita M. *Materials Science Forum*, 1999, **308-311**: 83-88.
- [2] Kim H, Kawahara M, Tokita M. *J. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 2000, **47** (8): 887-890.
- [3] Wang S W, Chen L D, Hirai T. *J. Materials Science Letters*, 1999, **18**: 1119-1121.
- [4] Wang S W, Chen L D, Hirai T. *J. Mater. Res.*, 2000, **15** (4): 982-987.
- [5] Sumi Shin-ichi, Mizutani Yoshiki, Yoneya Michio. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1998, **45** (2): 153-160.
- [6] 徐平坤, 董应榜编. 《刚玉耐火材料》, 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 318-322.

## Heterogeneous Phases for Pulse Electric Current Sintering AlOOH

ZHANG Dong-Ming<sup>1</sup>, FU Zheng-Yi<sup>1</sup>, GUO Jing-Kun<sup>2</sup>

(1. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The phases in different depth of a sample for pulse electric current sintering AlOOH was investigated by means of XRD analysis. The results show that: (1) the phases in top surface are different with that in down surface which indicates that the temperature decrease from top to down in the sample; (2) the peak of XRD in the top surface is lower than that in the next layer(0.3mm to top surface). Comparing the results of microwave plasma bombardment and HP with pulse electric current sintering, it is found that the top surface of SPS sample has similar XRD patterns with that of microwave plasma bombardment sample. So it is deduced that the top surface is bombarded by plasma, thus making the crystal structure distorted. The reason for forming the heterogeneous phase in the sample was analyzed in this paper.

**Key words** heterogeneous phases; pulse electric current sintering; high energy particles bombardment