

文章编号: 1000-324X(2001)06-1055-07

## 脉冲电流烧结机理的研究进展

王士维<sup>1</sup>, 陈立东<sup>1</sup>, 平井敏雄<sup>2</sup>, 郭景坤<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 日本东北大学金属材料研究所, 日本仙台 980-8577)

**摘 要:** 脉冲电流烧结 (Pulse electric current sintering, PECS) 是材料科学领域开发出的一种新型快速烧结技术, 已广泛应用于金属与合金、结构陶瓷、氧化物超导体、复合材料、热电材料、高分子材料以及功能梯度材料的制备. 本文简介脉冲电流烧结特征, 结合 PECS 烧结条件对铜粉末和氧化铝粉体致密化及显微结构影响的实验证据, 就脉冲电流烧结过程和机理进行探讨.

**关 键 词:** 脉冲电流烧结; 显微结构; 烧结机理

**中图分类号:** TF124 **文献标识码:** A

### 1 引言

近年来纳米粉体制备技术日趋成熟, 如液相法制备氧化物或复合氧化物粉体, 气相法制备金属超细粉体等, 为纳米材料制备科学的发展奠定了良好的基础. 然而, 在超细粉体的致密化过程中, 尤其是在烧结初期, 不可避免地产生晶粒的粗化现象. 根据两球烧结模型<sup>[1]</sup>, 烧结初期的晶粒粗化主要是由表面扩散引起的. 由于表面扩散的活化能要比体积扩散的活化能低, 因此, 在低温阶段, 表面扩散占主导地位, 从而导致晶粒长大、烧结驱动力的减小以及随后烧结过程中扩散路径的增加. 但是, 快速烧结可以阻止表面扩散, 使粉体保持高的烧结活性, 即通过提高致密化速率, 可有效地避免晶粒粗化现象发生<sup>[1]</sup>. 例如, Qiu, 等人<sup>[2]</sup>通过快速烧结 (500°C/min) 制备出相对密度为 97.5%、晶粒尺寸为 120nm 的氧化锆陶瓷材料.

目前, 快速烧结技术主要包括区域烧结、微波烧结和等离子体烧结. 脉冲电流烧结 (Pulse electric current sintering, PECS)<sup>[3]</sup> 是八十年代末九十年代初研制出的一种新型快速烧结技术, 它包括等离子活化烧结 (Plasma activated sintering, PAS) 系统和放电等离子烧结 (Spark plasma sintering, SPS) 系统. 脉冲电流烧结技术的显著特点是快速制备材料, 现已广泛应用于烧结金属、陶瓷、复合材料以及功能梯度材料等. 但是, 人们对脉冲电流烧结机理的理解并未达成共识. 为此, 对脉冲电流烧结过程以及烧结机理的探讨也成为一个研究热点. 本文简述脉冲电流烧结的特征, 结合自己的部分实验结果, 对 PECS 烧结过程与机理进行探讨.

收稿日期: 2000-11-28, 收到修改稿日期: 2001-03-12

基金项目: 中国科学院留学经费择优基金

作者简介: 王士维 (1964-), 男, 博士, 副研究员.

## 2 脉冲电流烧结特征

图 1 是脉冲电流烧结装置之一的等离子活化烧结 (PAS) 装置示意图, 该装置由脉冲电流和直流发生器、真空系统、压力系统、冷却系统、控制系统和自动记录等部分构成. 脉冲电流的脉冲间隙 (pulse interval) 为毫秒级并且可以调节, 一般采用 80/80ms (pulse on/off time).

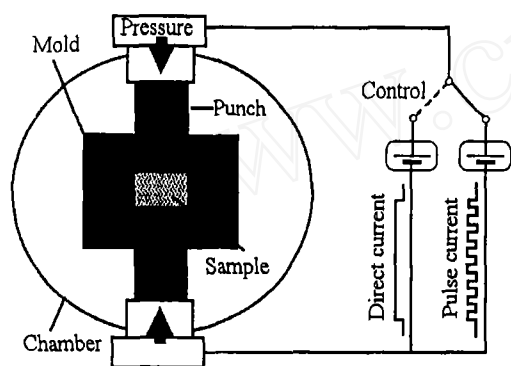


图 1 等离子活化烧结 (PAS) 装置示意图

Fig. 1 Main components of plasma activated sintering (PAS) apparatus

将填装了粉料的石墨模具放置炉中, 先施加一定的压力 (亦可自动加压控压), 然后在上下冲头之间通以脉冲电流 (一般为 30s), 再通以直流电进行电阻加热 (事实上, 该直流电含有小的脉冲电流成分<sup>[4]</sup>); 通过调节直流电的大小可以控制升温速率. 整个烧结过程可在真空环境下进行, 也可在惰性气氛中进行. SPS 装置及烧结过程与 PAS 相似, 但在 SPS 中只采用脉冲电流做为动力源, 而且脉冲间隙为 12/2ms.

在某种意义上说, 脉冲电流烧结装置类似于传统的热压烧结, 但脉冲电流烧结有其突出的特征. 首先, 它采用脉冲电流烧结 (低电压大电流) 作为动力源, 而在热压烧结中一般采用交流电源; 由于脉冲电流的采用是 PAS 和 SPS 装置的显著特征之一, MURAYAMA<sup>[3]</sup>把 PAS 和 SPS 取名为脉冲电流烧结. 其次, 在脉冲电流烧结中, 在上下冲头间直接通以电流, 因此, 冲头和模具即是发热体. 此外, 在微波烧结和气体等离子体烧结的应用中, 要受到材料本身的特性以及所制备样品尺寸的限制; 而利用脉冲电流烧结装置, 不仅可以烧结各种材料而且可制备较大尺寸的材料.

## 3 脉冲电流烧结机理探讨

脉冲电流烧结技术起源于金属材料的通电烧结, 它不仅可以烧结金属和合金<sup>[5~8]</sup>, 同样适用于陶瓷材料以及复合材料的制备. 由于脉冲电流烧结技术具有快速升温的特点, 可有效地抑制晶粒粗化, 在较短时间内制备高致密化的细晶材料, 已成为日本材料科学领域的一个热点<sup>[9,10]</sup>; 美国加州大学亦采用 PAS 设备开展了制备 AlN 等陶瓷材料<sup>[11]</sup>和超导材料<sup>[12]</sup>的研究工作. 中国科学院上海硅酸盐研究所与日本大坂府立产业技术综合研究所合作, 利用 SPS 装置, 快速制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y-TZP, YAG 和莫来石等氧化物陶瓷材料<sup>[13]</sup>. 最近, 大尺寸块状材料 ( $\phi 100$ )<sup>[14]</sup>、多孔材料<sup>[15]</sup>以及特殊形状材料<sup>[16]</sup>的制备已见诸报道. 有关利用脉冲电流烧结技术制备金属与合金、结构陶瓷、超导材料、电陶瓷、复合材料以及高分子材料、功能梯度材料、磁性及热电材料的研究已有综述报道<sup>[4]</sup>.

虽然脉冲电流烧结作为一种有效的快速烧结技术, 已广泛应用于各种材料的研制; 但是脉冲电流烧结的烧结机理并不十分明了. 除了机械压力有利于排除气孔及增加烧结驱动力之外, PAS 制造商认为, (1) 在脉冲电流作用下金属颗粒之间产生等离子体, 净化金属颗粒表面, 提高烧结活性, (2) 放电冲击压有助于原子的扩散, (3) 自身电阻加热有利于塑性

变形。(4) 在电场的作用下金属原子的扩散自由能降低, 加速了原子的扩散<sup>[17]</sup>; SPS 制造商也强调放电等离子体对烧结的促进作用<sup>[18]</sup>。然而, 在脉冲电流烧结金属材料的过程中, 有关等离子体的产生尚缺乏有说服力的证据。而且,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等陶瓷材料和高分子材料的通电烧结难以象金属通电烧结那样为人们所理解。在探讨脉冲电流烧结机理时, 笔者认为应将导电性粉体和非导电性粉体分别予以考虑。

### 3.1 金属粉体的烧结

Ishiyama<sup>[17]</sup> 利用 PAS 装置和热压装置比较研究了金属铍 (Be) 颗粒的烧结过程, 发现 PAS 烧结的晶粒比热压烧结的晶粒细小, 而且具有定向性。Ishiyama 认为 PAS 过程中金属颗粒之间可能产生了等离子体, 从而对烧结过程以及定向性晶粒的形成发挥作用。Tokita<sup>[18]</sup> 在 SPS 过程中观察到青铜合金晶粒之间颈的形成 (neck formation), 并推测该现象源于脉冲电流在金属颗粒间诱发的等离子体。另一方面, Matsugi, 等人<sup>[6]</sup> 研究了脉冲电流对铜粉坯

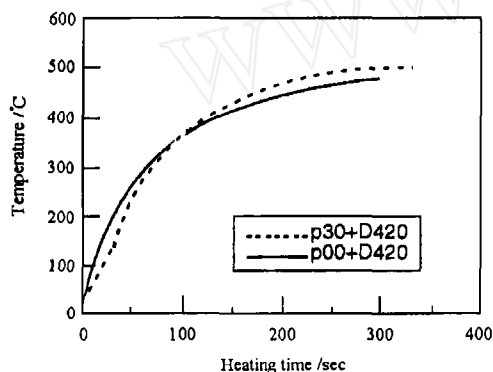


图 2 铜粉坯体在 p00+D420 和 p30+D420 条件下的升温曲线

Fig. 2 Temperature versus heating time for copper powder compacts sintered by p00+D420 and p30+D420 (mechanical pressure, 12.6MPa)

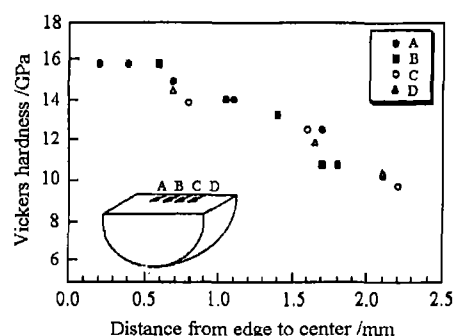


图 3 氧化铝烧结体断面上的维氏显微硬度  
Fig. 3 Vickers hardness of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered body on the polished cross section parallel to the direction of pressure

体电阻率的影响。在相同的脉冲时间内, 随着脉冲次数 (脉冲频率) 的增加, 铜粉坯体的电阻率下降。他们认为脉冲电流能有效地摧毁铜颗粒表面的氧化膜, 但没有找到金属颗粒之间产生放电现象的证据。Nagae, 等人<sup>[8]</sup> 利用 SPS 研究 Si-Al 合金粉的烧结过程, 发现 Si-Al 坯体比模具升温速度快。同样地, 在 SPS 烧结铜粉坯体的过程中, Tomino, 等人<sup>[19]</sup> 报道了铜粉坯体温度始终比模具的温度高, 但均未进行深入的分析讨论。为了探明脉冲电流对铜粉坯体致密化的影响, 笔者<sup>[20]</sup> 利用 PAS 装置考察了铜粉坯体的升温过程。称取一定量的 Cu 粉, 装入内径为  $\phi 20$  的石墨模具, 在抽真空及加压后即开始烧结。先通以 0 或 30s 的脉冲电流 (400A), 再接通 420A 直流电进行电阻加热。图 2 是铜粉坯体的升温曲线<sup>[20]</sup>。在升温初期脉冲电流的采用对升温并没有明显的效果, 但随后坯体的温度迅速上升并超过了 P00+420A 样品。显然, 脉冲电流的采用有助于随后的升温, 但其机理不太清楚。或许脉冲电流诱发了铜颗粒表面状态的变化, 如果脉冲放电导致颗粒表面的粗化, 则引起铜粉坯体的电阻增加, 从而在随后的直流电作用下产生较多的焦耳热量, 坯体温度升高, 加快了致密化的进程。当然, 这一推测有待进一步证实。

### 3.2 非金属粉体的烧结

在烧结非金属材料的研究中, Risbud, 等人<sup>[21]</sup>利用 PAS 烧结 AlN 粉体, 观察到材料的晶界干净, 无氧等杂质的存在; 并认为 PAS 过程中的等离子活化步骤有效地消除了颗粒表面的氧化物等化学物质. 大森<sup>[22]</sup>利用 SPS 装置制备陶瓷材料时, 在  $\text{CeSiON}_2$  陶瓷颗粒表面上发现有闪电状的斑纹; 另外, 不溶性的高分子材料 PMMS 经 SPS 处理后变成其可溶性的同分异构体; 由此, 大森推测 SPS 过程中可能产生了等离子体, 从而导致了上述现象的发生. 然而, Makino<sup>[23]</sup>在利用 SPS 烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时, 测定了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坯体中的电流与温度的依存关系, 得到的结果是, 随着烧结温度的提高, 坯体中的电流值增加、电阻率下降; 但是, 当温度达到  $1000^\circ\text{C}$  时, 通过坯体的电流也仅有  $100\mu\text{A}$  (一般制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的烧结电流要超过  $1000\text{A}$ ). 类似地, Tomino, 等人<sup>[19]</sup>研究了 SPS 过程中的通电路径, 结果如下, 当烧结铜粉末时, 电流既通过石墨模具也通过铜粉坯体; 但烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体时, 电流主要通过石墨模具. Sumi, 等人<sup>[24]</sup>采用 PAS 装置研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的烧结过程. 测量了模具和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坯体的温度分布, 并发现模具的温度比坯体的温度高. Sumi, 等人认为模具和上下冲头是发热源,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坯体的烧结是通过模具和冲头的热量传递而实现的.

笔者从另外一个角度, 即考察  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坯体在致密化过程中的显微结构变化, 对 PECS(PAS 和 SPS) 烧结过程和烧结机理进行研究. 在利用 PAS 装置烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体时, 先施加 30s 的脉冲电流 (800A), 随后通以 15min 的直流电 (1300A), 机械压力为 25MPa. 在 1300A 直流电的作用下, 温度迅速上升  $1350^\circ\text{C}$  并保持恒温. 所制备试样的相对密度为 95.4%, 显示了 PECS 技术快速烧结的特点. 但在平行于压力方向的断面上, 试样的边缘部分比较致密 (图 3(a)), 而中心部分存在着孔洞 (图 3(b)), 即试样中存在着结构的不均匀性<sup>[25]</sup>. 这种结构的不均匀性使得试样在平行于压力方向的截面上出现渐变的显微硬度<sup>[26]</sup>, 即试样从边缘到内部, 显微硬度逐渐下降 (图 4).

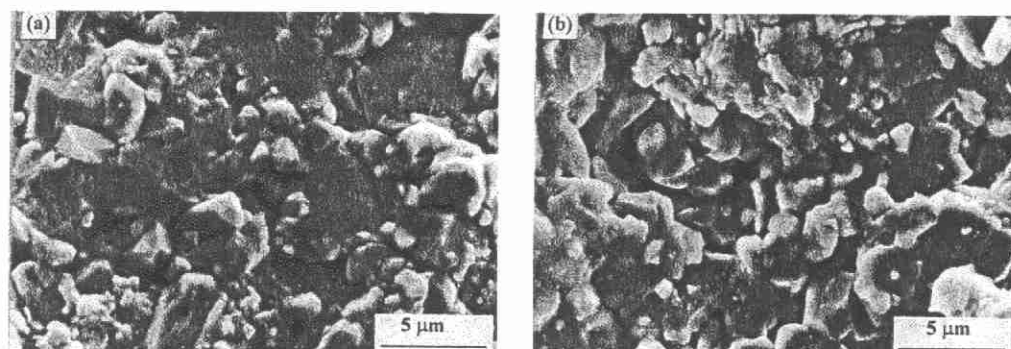


图 4 氧化铝烧结体的断面 (平行于压力方向) 形貌 (a) 边缘部分和 (b) 中心部分

Fig. 4 Fracture surface(parallel to the direction of pressure) of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sintered body (a) at the edge and (b) at the center

随后, 利用住友石碳有限公司 (Sumitomo Coal Mining Co. Ltd.) 生产的 SPS 设备烧结该氧化铝粉体. 升温速度为  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ , 机械压力为 25MPa, 在  $1550^\circ\text{C}$  保温 10min 的样品 (试样的相对密度为 98%) 中也发现边缘部分致密而中心部分不致密的现象<sup>[27]</sup>. 延长保温时间至 20~30min, 则可以制得致密的氧化铝烧结体. 用扫描电镜观察经抛光并热腐蚀 ( $1400^\circ\text{C}\times 20\text{min}$ ) 的试样截面 (平行于压力方向), 发现试样内部气孔得以消除, 但边缘的晶

粒尺寸比内部的晶粒尺寸大(图 5). 以上结果表明, 氧化铝粉末坯体经历了不均等的致密化过程, 类似于无压烧结和热压烧结.

最近, Kinemuchi, 等人<sup>[28]</sup>利用 SPS 烧结碳包裹的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体时, 发现 SPS 促进了碳与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之间的化学反应(与热压烧结相比较). 然而, 当坯体置于两片绝缘氮化硼(BN)之间时, SPS 条件下的反应速度和热压条件下的反应速度是相同的. 由此, Kinemuchi, 等人认为 SPS 对碳和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应的促进作用主要是由  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒表面碳层的导电作用引起的. 在通电的情况下, 不仅模具发热,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒表面的碳层亦产生热量, 从而加速了碳与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的反应. 当  $\text{Si}_3\text{N}_4$  坯体上下两面用 BN 片绝缘, 导电作用受到阻碍, 碳与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的反应只能依靠模具传递的热量来完成.

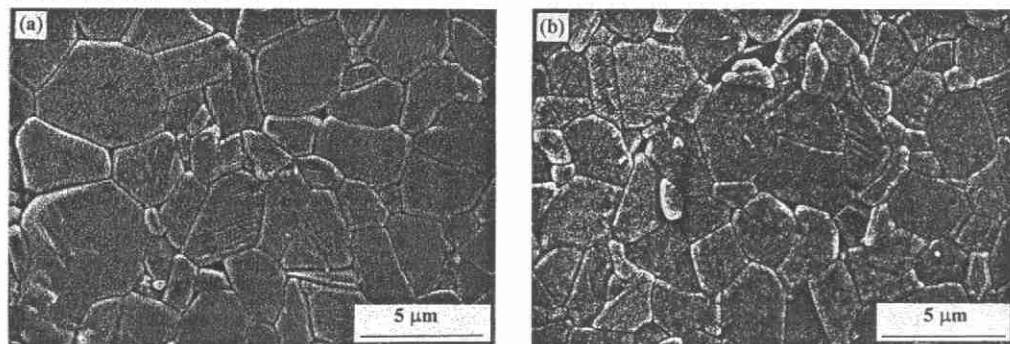


图 5 氧化铝烧结体平行于压力方向断面的显微结构 (a) 边缘部分和 (b) 中心部分

Fig. 5 Microstructures of the cross section parallel to the direction of pressure for the sample sintered at 1550°C for 20 min, (a) the edge and (b) the center

总之, 在 PECS 烧结非金属材料的过程中, 只有少数学者认为在脉冲电流的作用下, 粉体颗粒之间可能产生了等离子体. 大量的实验结果<sup>[19,23~28]</sup>表明, 脉冲电流不能通过非导电性粉体, 即粉体颗粒之间没有等离子体产生的可能性, 非导电性粉体的致密化是由模具和冲头传递来的热量而实现的.

由于 PECS 装置中的模具和冲头充当发热体, 热量传递要比传统的热压烧结迅速快捷(图 6); 另外, 由于大电流的采用, PECS 的升温速度快, 使得非导电性粉体(如氧化铝坯体)能够跳过低温区而直接进入高温区, 从而实现快速烧结<sup>[29]</sup>. 对导电性粉体(铜粉末)而言, 除了模具和冲头的高效传热外, 脉冲电流可以通过铜粉坯体发生通电烧结. 总之, 利用 PECS 烧结非导电性粉体和导电性粉体时, 脉冲电流对其致密化过程的影响是有区别的.

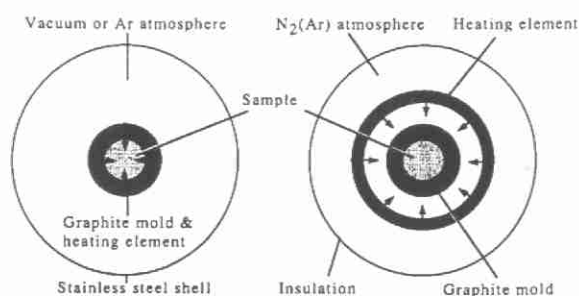


图 6 (a) PECS 和 (b) 热压烧结的加热模式

Fig. 6 Heating patterns of (a) PECS and (b) hot-pressing

#### 4 结语

脉冲电流烧结(PECS)是一种新的快速烧结技术, 已广泛应用于各种材料的制备. 脉冲

电流的采用以及模具和冲头作为发热体是其显著的特征. 脉冲电流对导电性粉体的烧结有促进作用; 其作用机理仍有待进一步研究. 对非导电性粉体(如氧化铝粉体)而言, 大量实验证明, 特别是氧化铝烧结体的结构不均匀性表明氧化铝粉末坯体的致密化过程是通过模具和冲头的传热而完成的, 即脉冲电流没有通过氧化铝坯体, 因而不可能在粉体颗粒之间产生等离子体. PECS 升温速度快, 而且模具和冲头充当发热体, 高效的热量传递使得 PECS 的快速烧结成为可能. PECS 的快速烧结工艺, 有效地抑制晶粒长大, 有望为纳米体材料的制备提供一条新途径.

## 参考文献

- [1] Johnson D L. Advanced Ceramics II, edited by Somiya S. (London: Elsevier, 1986) 1-6.
- [2] Qiu H B, Gao L, Qiao H C, et al. *Nano Structural Materials*, 1995, **6**: 373-76.
- [3] Murayama N. *Ceramics*, 1997, **32** (6): 445-449.
- [4] Yanagisawa O, Hatayama T, Matsugi K. *Mater. Jpn.*, 1994, **33**: 1489-1496.
- [5] Wada M, Yamashita F. Proc. of Inter. Magnetic Conf., Magnetic Soc. of the Institute of Electrical and Electronics Engineers, (Brighton, UK, 1990) p.2601.
- [6] Matsugi K, Hatayama T, Yanagisawa O. *J. Japan Inst. Metals*, 1995, **59**: 740-745.
- [7] Yokogawa M, Yamazaki K, Risbud S H, et al. Advancement of Intelligent Production, edited by Usui E. (Elsevier Science B. V./ The Japan Society for Precision Engineering) (1994) p.582-587.
- [8] Nagae T, Yokota M, Nose M. *J. Japan Soc. Powd. Metallurgy*, 1997, **44**: 945-950.
- [9] Yoshimura M, Ohji T, Sekino T, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**: 1389-1391.
- [10] Yoshimura M, Ohji T, Sando M, et al. *Mater. Lett.*, 1999, **38**: 18-21.
- [11] Groza J R, Risbud S H, Yamazaki K. *J. Mater. Res.*, 1992, **7**: 2643-2645.
- [12] Shan Chien-Hua, Risbud S R, Yamazaki K, et al. *Mater. Sci. Engineering B*, 1994, **26**: 55-60.
- [13] 高 濂, 洪金生, Miyamoto H (GAO Lian, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13**: 18-22.
- [14] Tokita M. *Materials Science Forum*, 1999, **308-311**: 83-88.
- [15] Ishizaki K, Nanko M. *New Ceramics*, 1994, **7**: 47-50.
- [16] Nagae T, Yokota M, Nose M. *J. Japan Soc. Powd. Metallurgy*, 1998, **45**: 169-171.
- [17] Ishiyama Y. Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, edited by Bando Y and Kosuge K. Published by Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (Kyoto, Japan, July 12-15, 1993) p.931-934.
- [18] Tokita M. *J. Soc. Powd. Tech. Jpn.*, 1993, **30**: 790-804.
- [19] Tomino H, Watanabe H, Kondo Y. *J. Jpn. Soc. Powd. & Powd. Metallurgy*, 1997, **44**: 974-979.
- [20] Wang S W, Chen L D, Kang Y S, et al. *Mater. Res. Bull.*, 2000, **35**: 619-628.
- [21] Risbud S H, Groza J R, Kim M J. *Philosophical Magazine B*, 1994, **69**: 525-533.
- [22] Omori M. *J. Jpn. Soc. Powd. & Powd. Metallurgy*, 1998, **45**: 1055.
- [23] Makino Y. *New Ceramics*, 1997, **10**: 39-42.
- [24] Sumi S-I, Mizutani Y, Yoneya M. *J. Jpn Soc. Powd. Metall.*, 1998, **45**: 153.
- [25] 王士维, 陈立东, 平井敏雄, 等. 第二届海内外中华青年学者材料科学技术研讨会论文集 (印刷中), 1999 年 10 月, 杭州.
- [26] Wang S W, Chen L D, Hirai T, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18**: 1119-1121.
- [27] Wang S W, Chen L D, Hirai T. *J. Mater. Res.*, 2000, **15**: 982-987.

- [28] Kinemuchi Y, Funakoshi H, Ishizaki K. *J. Ceram. Soc. Jpn*, 1998, **106**: 535-537.  
[29] Harmer M, Roberts E W, Brook R J. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 1979, **78**: 22-25.

## Recent Development of Pulse Electric Current Sintering Mechanism

WANG Shi-Wei<sup>1</sup>, CHEN Li-Dong<sup>1</sup>, Hirai Toshio<sup>2</sup>, GUO Jing-Kun<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, CAS, Shanghai 200050, China; 2. IMR, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

**Abstract:** Pulse electric current sintering (PECS) is a new rapid sintering approach. A variety of materials such as metal, ceramics, composite and functionally graded materials have been prepared. PECS apparatus is somewhat like a conventional hot-press apparatus. It is characterized by the application of a pulse electric current and/or a direct current as the power and by the graphite mold and punches acting as heating elements. Much attention has been paid to investigate the sintering process of PECS from different standpoints. In the sintering of metallic (copper) powder, pulse current is effective in promoting the densification of copper powder compacts because pulse current passes through both the graphite mold and the powder compact. In the sintering of non-metallic ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) powder, the densification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder is due to heat transfer from the graphite mold and punches. Heating rate of PECS is high by the application of a large electric current and heat transfer is efficient by using the graphite mold and punches as heating elements. Therefore, rapid sintering is made possible.

**Key words** pulse electric current sintering; microstructure; sintering mechanism