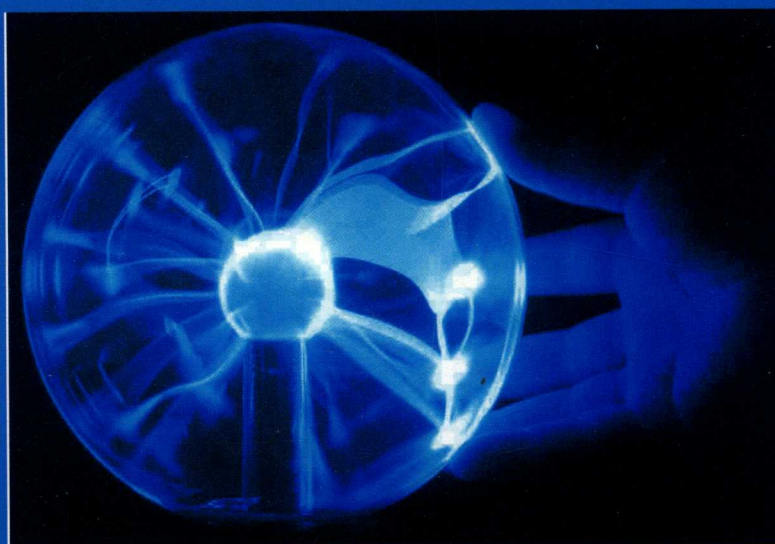


国防科技图书出版基金

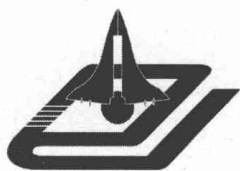
放电等离子烧结技术及其 在钛基复合材料制备中的应用

Spark Plasma Sintering of Ti Matrix Composites

◇ 张朝晖 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



国防科技图书出版基金

放电等离子烧结技术及其在 钛基复合材料制备中的应用

Spark Plasma Sintering of Ti Matrix Composites

张朝晖 著



国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

放电等离子烧结技术及其在钛基复合材料制备中的应用 / 张朝晖著. —北京: 国防工业出版社, 2018.3
ISBN 978-7-118-11584-0

I. ①放… II. ①张… III. ①等离子体-火花烧结-应用-钛基合金-金属复合材料-制备 IV.
①TG146.23

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 053263 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天津嘉恒印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 印张 11½ 字数 202 千字

2018 年 3 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 68.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

致 读 者

本书由中央军委装备发展部国防科技图书出版基金资助出版。

为了促进国防科技和武器装备发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。这是一项具有深远意义的创举。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在中央军委装备发展部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由中央军委装备发展部国防工业出版社出版发行。

国防科技和武器装备发展已经取得了举世瞩目的成就,国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。开展好评审工作,使有限的基金发挥出巨大的效能,需要不断摸索、认真总结和及时改进,更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第七届评审委员会组成人员

主任委员	柳荣普			
副主任委员	吴有生	傅兴男	赵伯桥	
秘书长	赵伯桥			
副秘书长	许西安	谢晓阳		
委员 (按姓氏笔画排序)	才鸿年	马伟明	王小谟	王群书
	甘茂治	甘晓华	卢秉恒	巩水利
	刘泽金	孙秀冬	芮筱亭	李言荣
	李德仁	李德毅	杨伟	肖志力
	吴宏鑫	张文栋	张信威	陆军
	陈良惠	房建成	赵万生	赵凤起
	郭云飞	唐志共	陶西平	韩祖南
	傅惠民	魏炳波		

前 言

放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)技术,是在两电极间施加直流脉冲电流和轴向压力进行粉末烧结致密化的一种新型烧结技术。该技术起源于美国科学家 Pantents 在 1933 年发表的利用电火花或者脉冲电流来辅助粉末烧结或金属连接的研究论文。20 世纪 60 年代,日本在此基础上开发了更为先进的电火花烧结专利技术。1988 年,日本住友石炭矿业公司推出了 Dr. SINTER 系列烧结炉,标志着 SPS 技术的商业化。2004 年,日本成功研制出了压力达 600t,脉冲电流为 25000~40000A 的第五代大型 SPS 装置以及集自动装料、预热成型、最终烧结为一体的隧道型 SPS 连续生产设备,促使 SPS 技术得以在世界各国民用工业及国防工业中得到迅速而广泛的应用。

SPS 技术是一种快速、节能、环保的材料制备加工新技术。该技术区别于传统粉末冶金技术所采用的辐射加热方式,它在加压粉体粒子间直接通入直流脉冲电流,由火花放电瞬间产生的等离子体进行加热,并利用热效应、场效应等进行短时间烧结。SPS 技术集等离子活化、热压、电阻加热为一体,具有升温速度快、烧结时间短、冷却迅速、外加压力和烧结气氛可控、节能环保等优点,可广泛用于磁性材料、功能梯度材料、纳米金属、金属陶瓷复合材料、非晶材料等一系列新型材料的烧结,并在纳米材料、陶瓷材料等采用常规方法难以实现致密化的材料制备中显示出了极大的优越性。瑞典学者采用 SPS 技术制备陶瓷材料的研究成果发表在 Nature 杂志上,可以在短短几分钟内制备出先进陶瓷材料,被认为是陶瓷生产工艺的革命性变化。因此,SPS 技术是一项具有重要工程应用价值和广泛应用前景的烧结技术。

钛基复合材料由于具有高比强度、高比模量、优异的高温强度和抗蠕变性能、可靠的热稳定性、抗氧化性以及较高的疲劳强度,目前已成为一种极具发展潜力的航空航天结构材料和航天发动机材料。其中,连续纤维增强钛基复合材料虽然在航天航空领域显示出它巨大的应用潜力,但因其昂贵而复杂的制备过程以及性能上的各向异性难以推广应用。而原位生成的非连续增强钛基复合材料因其制备和加工工艺与钛合金相似,成本与钛合金材料接近,可望在航空航天和军工领域的许多高温结构中获得实际应用。TiB 具有优秀的高温稳定性,可以与钛基体通过原

位反应生成,并且热膨胀系数与钛基体很接近,因此被认为是钛基体的理想增强体。然而,采用熔炼或普通的粉末冶金技术,由于材料在高温区滞留的时间过长,TiB 晶须严重粗化,因此大幅度降低了其增强效率。利用 SPS 技术火花放电、快速升降温的巨大优势,可以有效抑制烧结过程中增强相及基体晶粒的长大粗化,能在短时间内制备具有较大长径比的 TiB 晶须增强钛基复合材料,从而使得复合材料的力学性能大幅提高,而制备成本却得到有效控制。因此,SPS 技术有望成为未来高性能非连续增强钛基复合材料的主要制备生产技术。

作者从国家“十一五”计划开始就致力于放电等离子烧结技术及金属基复合材料成型技术的研究,本书正是作者 10 余年来研究工作的总结。在多年艰苦的研究过程中,作者得到了中国工程院院士才鸿年教授以及北京理工大学材料学首席专家王富耻教授的很多理论指导,受益匪浅,在此向才鸿年院士和王富耻教授表示由衷的感谢!同时也感谢北京理工大学李树奎教授、程兴旺教授、马壮教授以及兵器工业集团第 52 研究所付克勤研究员、史洪刚研究员,国营第 617 厂的李文刚研究员、马瑞进高工等多位同行在作者研究过程中所给予的协助与支持。另外,在书稿成形及编辑过程中,王琳、程焕武、王扬卫、陈为为、薛云飞、张洪梅、姜开宇、苗杰、魏赛、王虎、胡正阳、宋奇、王浩、尹仕攀等博士均提供了支持与帮助,作者在此一并表示感谢!

作者

2018 年 1 月于北京

目 录

第 1 章 放电等离子烧结技术	1
1.1 放电等离子烧结技术简介	1
1.2 放电等离子烧结技术发展历史	2
1.3 放电等离子烧结系统	3
1.4 放电等离子烧结技术特点	4
1.5 放电等离子烧结机理	5
1.5.1 SPS 过程中的放电效应	5
1.5.2 SPS 过程中显微组织的演变机制	16
1.5.3 SPS 过程中电场的作用	18
1.5.4 SPS 过程中脉冲电流的作用	19
1.5.5 SPS 过程中压力的作用	24
1.6 放电等离子烧结模具	28
1.6.1 SPS 模具材料	28
1.6.2 SPS 模具结构	28
1.7 放电等离子烧结过程数值模拟研究	30
1.8 放电等离子烧结技术应用	39
1.8.1 纳米金属	40
1.8.2 功能梯度材料	43
1.8.3 非晶合金	45
1.8.4 高熵合金	48
1.8.5 磁性材料	51
1.8.6 热电材料	56
1.8.7 铁电材料	58
1.9 放电等离子烧结技术存在的问题及展望	61
参考文献	62
第 2 章 钛基复合材料及其制备技术	67
2.1 钛合金及其复合材料	67

2.2 钛基复合材料的增强体	68
2.2.1 增强体的选择	68
2.2.2 原位反应生成增强体的热力学及动力学分析	69
2.2.3 增强体的结构特征	73
2.3 钛基复合材料制备方法	75
2.3.1 熔铸法	75
2.3.2 粉末冶金法	76
2.3.3 高温自蔓延合成法	76
2.3.4 机械合金化法	76
2.3.5 XD TM 法	77
2.3.6 快速凝固法	77
2.3.7 SPS 法	78
2.4 钛基复合材料的静态力学性能	79
2.4.1 拉伸性能	79
2.4.2 压缩性能	80
2.5 钛基复合材料的动态力学性能	81
2.5.1 复合材料动态力学性能研究方法和进展	81
2.5.2 复合材料的应变率敏感性	83
参考文献	84
第3章 放电等离子烧结 TiB/Ti 复合材料关键控制因素及致密化机理	86
3.1 TiB/Ti 复合材料制备工艺	86
3.1.1 球磨	87
3.1.2 模具材料及结构	87
3.1.3 SPS 致密化过程	87
3.2 实验过程设计	88
3.2.1 烧结中关键控制因素的确定	88
3.2.2 试验过程设计	90
3.3 烧结温度对 TiB/Ti 复合材料相对密度和微观组织的影响规律	91
3.3.1 烧结温度对 TiB/Ti 复合材料相对密度的影响	91
3.3.2 烧结温度对 TiB/Ti 复合材料微观组织的影响	97
3.4 初始压力对 TiB/Ti 复合材料相对密度和微观组织的影响规律	100
3.4.1 初始压力对 TiB/Ti 复合材料相对密度的影响	100
3.4.2 初始压力对 TiB/Ti 复合材料微观组织的影响	102
3.5 升温速率对 TiB/Ti 复合材料相对密度及微观组织的影响规律	104

3.6	保温时间对 TiB/Ti 复合材料相对密度和微观组织的影响规律	106
3.7	TiB/Ti 复合材料的 SPS 烧结机制	107
	参考文献	112
第4章 放电等离子烧结原位反应生成 TiB 晶体的结构		
	表征及生长特性	113
4.1	TiB 的结构表征	113
4.1.1	TiB 的 TEM 观察	113
4.1.2	TiB 的结构分析	113
4.1.3	TiB 中层错的 TEM 观察	116
4.2	TiB 增强相的典型形貌	117
4.2.1	晶须	118
4.2.2	团簇	118
4.2.3	晶须束	121
4.2.4	空心管状结构	126
4.3	TiB 晶体的形核和生长过程	128
4.3.1	TiB 与基体的取向关系	128
4.3.2	TiB 在 β -Ti 中的形核分析	128
4.3.3	TiB 的生长方式	132
4.4	TiB 晶体中的缺陷	133
4.4.1	TiB 中层错的形成分析	133
4.4.2	TiB 中位错的形成分析	136
	参考文献	138
第5章 放电等离子烧结 TiB/Ti 复合材料的静态力学性能		
5.1	TiB 含量对 TiB/Ti 复合材料微观组织和相对密度的影响规律	140
5.1.1	TiB 含量对 TiB/Ti 复合材料微观组织的影响规律	140
5.1.2	TiB 含量对 TiB/Ti 复合材料相对密度的影响规律	143
5.2	TiB/Ti 复合材料的硬度	144
5.3	TiB/Ti 复合材料的静态拉伸性能	145
5.3.1	TiB/Ti 复合材料的抗拉强度和弹性模量	145
5.3.2	TiB/Ti 复合材料的断面收缩率和断后伸长率	147
5.3.3	晶须的断裂临界长径比	147
5.3.4	晶须尺寸对 TiB/Ti 复合材料拉伸性能的影响规律	150
5.4	TiB/Ti 复合材料的静态压缩力学性能	153
5.4.1	TiB 含量对 TiB/Ti 复合材料压缩性能的影响规律	153

5.4.2 静态压缩载荷下 TiB/Ti 复合材料的宏微观损伤形貌	154
参考文献	156
第 6 章 放电等离子烧结 TiB/Ti 复合材料的动态力学性能	157
6.1 TiB 含量对 TiB/Ti 复合材料动态力学性能的影响规律	157
6.2 TiB/Ti 复合材料中动态和准静态力学性能的对比分析	162
6.3 TiB 含量对 TiB/Ti 复合材料应变率效应的影响规律	164
参考文献	167

CONTENTS

Chapter 1 Spark plasma sintering	1
1.1 Introduction of spark plasma sintering	1
1.2 Development history of spark plasma sintering	2
1.3 Configuration of spark plasma sintering	3
1.4 Characteristics of spark plasma sintering	4
1.5 Spark plasma sintering mechanism	5
1.5.1 Discharge effect in SPS	5
1.5.2 Microstructural evolution mechanism in SPS	16
1.5.3 Electric field effect in SPS	18
1.5.4 Pulse current effect in SPS	19
1.5.5 Pressure effect in SPS	24
1.6 Mold used in SPS	28
1.6.1 Mold materials	28
1.6.2 Mold construction	28
1.7 Simulation research on SPS process	30
1.8 Application of SPS method	39
1.8.1 Nano metals	40
1.8.2 Functionally gradient materials	43
1.8.3 Amorphous alloys	45
1.8.4 High entropy alloys	48
1.8.5 Magnetic materials	51
1.8.6 Thermoelectric materials	56
1.8.7 Ferroelectric materials	58
1.9 Problems and prospects of SPS	61
References	62
Chapter 2 Ti matrix composites and their preparation methods	67
2.1 Ti alloys and Ti matrix composites	67

2.2	Reinforcements of Ti matrix composites	68
2.2.1	Selection of reinforcements	68
2.2.2	Thermal and dynamic analysis on the reaction process for producing reinforcements	69
2.2.3	Structural characteristics of the reinforcements	73
2.3	Preparation methods of Ti matrix composites	75
2.3.1	Casting	75
2.3.2	Powder metallurgy	76
2.3.3	High temperature self propagating synthesis	76
2.3.4	Mechanical alloying	76
2.3.5	XD TM	77
2.3.6	Rapid solidification	77
2.3.7	SPS	78
2.4	Static mechanical properties of Ti matrix composites	79
2.4.1	Tensile properties	79
2.4.2	Compression properties	80
2.5	Dynamic mechanical properties of Ti matrix composites	81
2.5.1	Research methods and progress of dynamic properties of composites	81
2.5.2	Strain rate sensitivity of composites	83
	References	84

Chapter 3	Critical control factors and densification mechanism of TiB/Ti composites synthesized by SPS	86
3.1	Processing procedures of TiB/Ti composites	86
3.1.1	Ball milling	87
3.1.2	Mold materials and structure	87
3.1.3	Densification of TiB/Ti composites	87
3.2	Experimental design	88
3.2.1	Determination of critical control factors in SPS	88
3.2.2	Design of experimental process	90
3.3	Effect of sintering temperature on relative density and microstructure of TiB/Ti composites	91
3.3.1	Effect of sintering temperature on relative density of TiB/Ti composites	91

3.3.2	Effect of sintering temperature on microstructure of TiB/Ti composites	97
3.4	Effect of initial pressure on relative density and microstructure of TiB/Ti composites	100
3.4.1	Effect of initial pressure on relative density of TiB/Ti composites	100
3.4.2	Effect of initial pressure on microstructure of TiB/Ti composites	102
3.5	Effect of heating rate on relative density and microstructure of TiB/Ti composites	104
3.6	Effect of holding time on relative density and microstructure of TiB/Ti composites	106
3.7	Densification mechanism of TiB/Ti composites	107
	Renferences	112

Chapter 4	Structure characterization and growth characteristics of TiB crystal in TiB/Ti composites prepared by SPS	113
4.1	Structure characterization of TiB crystal	113
4.1.1	TEM observation of TiB crystal	113
4.1.2	Structure anylasis on TiB crystal	113
4.1.3	TEM observation on fault in TiB crystal	116
4.2	Typical morphology of TiB reinforcement	117
4.2.1	Whisker	118
4.2.2	Cluster	118
4.2.3	Whisker bundle	121
4.2.4	Hollow tubular structure	126
4.3	Nucleation and growth of TiB crystal	128
4.3.1	Orientation relationship between TiB crystal and matrix	128
4.3.2	Nucleation of TiB crystal in β - Ti matrix	128
4.3.3	Growth modelof TiB crystal	132
4.4	Defects in TiB crystal	133
4.4.1	Formation of fault in TiB crystal	133
4.4.2	Formation of dislocation in TiB crystal	136
	References	138

Chapter 5	Static mechanical properties of TiB/Ti composites	140
5.1	Effect of TiB content on microstructure and relative density of TiB/Ti composites	140
5.1.1	Effect of TiB content on microstructure of TiB/Ti composites	140
5.1.2	Effect of TiB content on relative density of TiB/Ti composites	143
5.2	Hardness of TiB/Ti composites	144
5.3	Static tensile properties of TiB/Ti composites	145
5.3.1	Tensile strength and elastic modulus of TiB/Ti composites	145
5.3.2	Reduction of area and elongation of TiB/Ti composites	147
5.3.3	Critical aspect ratio of fracture in TiB whisker	147
5.3.4	Effect of whisker size on tensile properties of TiB/Ti composites	150
5.4	Static compression properties of TiB/Ti composites	153
5.4.1	Effect of TiB content on compression properties of TiB/Ti composites	153
5.4.2	Macroscopic and microscopic damage morphology of TiB/Ti composites under static compression load	154
References		156
Chapter 6	Dynamic mechanical properties of TiB/Ti composites	157
6.1	Effect of TiB content on dynamic mechanical properties of TiB/Ti composites	157
6.2	Comparative analysis on static and dynamic properties of TiB/Ti composites	162
6.3	Effect of TiB content on strain – rate effect of TiB/Ti composites	164
References		167

第 1 章 放电等离子烧结技术

1.1 放电等离子烧结技术简介

放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS), 也可以称为离子活化烧结 (plasma activated sintering, PAS)、离子辅助烧结 (plasma - assisted sintering, PAS), 是在两电极间施加脉冲电流和轴向压力进行粉末烧结致密化的一种新型的快速烧结技术。该技术起源于美国科学家 Pantents 在 1933 年发表的利用电火花或者脉冲电流来辅助粉末烧结或金属连接的研究论文。SPS 技术集等离子活化、热压、电阻加热为一体, 具有升温速度快、烧结时间短、冷却迅速、外加压力和烧结气氛可控、节能环保等优点^[1-3], 可广泛用于磁性材料、功能梯度材料、纳米金属、金属陶瓷复合材料、非晶材料等一系列新型材料的烧结, 并在纳米材料、陶瓷材料等采用常规方法难以实现致密化的材料制备中显示出了极大的优越性, 是一项具有重要工程应用价值和广泛应用前景的烧结技术。

传统的粉末致密化方法包括无压烧结、热压烧结或热等静压烧结。这些技术都存在的一个缺点就是烧结时间长, 烧结速度慢, 导致粉末颗粒在高温下的时间太长, 在致密结晶过程中不可避免地产生粗大的显微组织并形成杂质相。SPS 属于一种特殊的粉末冶金工艺, 与热压烧结虽有相似之处, 但二者加热方式完全不同。热压烧结主要是采用电阻辐射加热的方式实现烧结, 在烧结刚结束时, 整个烧结腔体的温度基本是一致的。而 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来控制升温速率和烧结温度。SPS 过程中, 直流脉冲电流通过上下压头和模具, 直接对烧结粉体进行加热。直流脉冲电流的主要作用是产生高温等离子体、放电冲击压力、焦耳热和电场扩散作用。因此, SPS 烧结所需要的热量主要来自高温等离子体以及模具和粉末自身所产生的焦耳热。这使得烧结腔体的温度远低于模具的温度, 因此 SPS 加热系统的热阻很小, 升温 and 传热速度极快, 系统累积的热量较少, 导致烧结体的降温速度也很快。这就使得粉末在高温下的暴露时间短, 能有效保留粉末细小的显微组织, 细化晶粒。总之, SPS 技术使得材料的快速烧结成为可能。此外, SPS 过程中的放电效应能够清除在粉末颗粒表面形成的氧化物薄膜或粉末中残留的气体, 清洁粉末颗粒表面, 提高颗粒的

烧结能力。

SPS 的整个烧结过程可以在真空环境下进行,也可在氩气、氮气等保护气氛中进行。SPS 技术可用于短时间、低温、高压(200 ~ 1000MPa)烧结,也可用于低压(0 ~ 30MPa)、高温(约 2200℃)烧结,因此广泛应用于各种金属、陶瓷和复合材料的烧结成型,尤其对于一些用通常方法难以烧结致密的材料(如表面容易生成硬的氧化层的金属钛、铝等),用 SPS 技术可在短时间内烧结达到 90% ~ 100% 的致密度。

1.2 放电等离子烧结技术发展历史

美国科学家 Pantents 首先在 1933 年提出了利用电火花或者脉冲电流来辅助粉末烧结或金属连接的技术。20 世纪 60 年代,日本在此基础上开发了更为先进的电火花烧结专利技术,日本井上洁博士于 60 年代初就致力于放电等离子烧结技术的研究,并著有《放电烧结加工》一书。当时由于存在生产效率较低等技术问题,该技术并没有得到推广应用。1979 年,我国钢铁研究总院自主开发研制了国内第一台电火花烧结机,用以生产金属陶瓷模具。1988 年,日本住友石炭矿业公司(Sumitomo Coal Mining Ltd. Co., SCM, 现已更名为 SPSSYNTEX)推出了 Dr. SINTER 系列烧结炉,首次实现了 SPS 技术的商业化,至此 SPS 技术才逐渐被人们关注并在新材料研究领域得到应用。1990 年后,日本推出了可用于工业生产的 SPS 第三代产品,具有 10 ~ 100t 的烧结压力和 5000 ~ 8000A 的脉冲电流。2004 年,日本成功研制出了压力达 600t,脉冲电流为 25000 ~ 40000A 的第五代大型 SPS 装置以及集自动装料、预热成型、最终烧结为一体的隧道型 SPS 连续生产设备。与此同时,德国 FCT(FCT Systeme GmbH)公司也在开发大型的 SPS 系统。这使得 SPS 技术得以在民用工业及国防工业得到迅速而广泛的应用。与传统的粉末冶金技术相比,SPS 能够在更低的温度实现材料的快速致密化。而且,采用 SPS 技术制备得到的材料往往拥有更优秀的热力学性能。由此可见,材料制备效率和性能的大幅提升是 SPS 技术得以迅速发展的重要驱动力。

目前,在世界范围的大学、工业研究院所和企业中装备了 300 多台不同类型的 SPS 设备,国际上每年举办一次 SPS 研究成果交流会,发表的论文和申请的专利数量逐年快速增加,人们在研究开发的同时迅速把 SPS 新材料与技术推向工业应用。日本已建成了世界上第一条 SPS 工业生产线,用于规模化生产高性能低成本的超细晶耐磨材料,引起了材料研究界和产业界的极大关注。与此同时,SPS 新材料研究也已经在美国、欧洲、新加坡、韩国、印度、中国等地展开,瑞典学者采用 SPS 技术制备陶瓷材料的研究成果发表在 Nature 杂志上,可以在短短几分钟内制备出