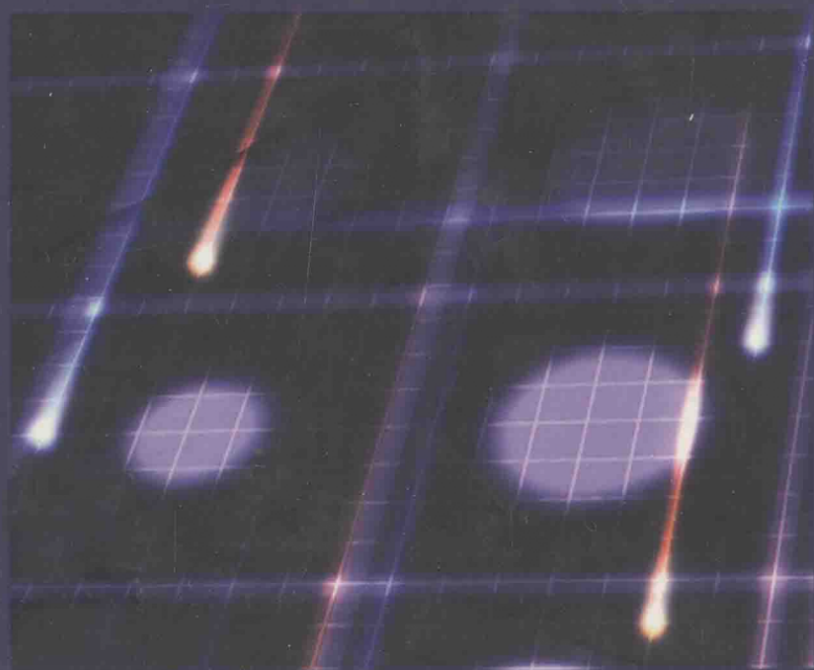


Plasma Activated Sintering of Materials

# 等离子体 活化烧结材料

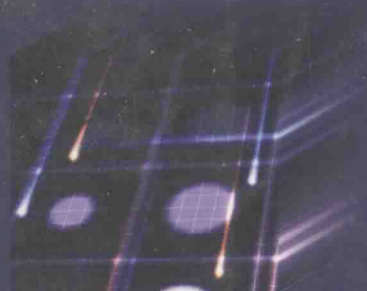
◎ 彭金辉 张世敏 张利波 著

Edited by Peng Jinhui  
Zhang Shimin  
Zhang Libo



云南科技出版社

Yunnan Science & Technology Press



## Plasma Activated Sintering of Materials

ISBN 7-5416-1543-9



9 787541 615436 >

ISBN 7-5416-1543-9/TB·30

定价：29.00元

# 等离子体活化烧结材料

彭金辉 张世敏 张利波 著

Edited by Peng Jinhui Zhang Shimin Zhang Libo

云南科技出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

等离子体活化烧结材料/彭金辉, 张世敏, 张利波著.  
昆明: 云南科技出版社, 2001.8  
ISBN 7-5416-1543-9

I. 等... II. ①彭... ②张... ③张... III. 等离子  
体—活化烧结—材料 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 052395 号

书 名: 等离子体活化烧结材料  
作 者: 彭金辉 张世敏 张利波  
出 版 者: 云南科技出版社

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼, 邮编: 650034)

责任编辑: 胡 平 孙玮贤

封面设计: 杨 峻

印 刷 者: 云南国浩印刷有限公司

发 行 者: 云南科技出版社

开 本: 850mm × 1168mm 1/32

印 张: 6.625

字 数: 178 千

版 次: 2001 年 8 月第 1 版

印 次: 2001 年 8 月第 1 次印刷

印 数: 0001 ~ 1000 册

书 号: ISBN 7-5416-1543-9/TB·30

定 价: 29.00 元

若发现印装错误请与承印厂联系

## 内 容 摘 要

等离子体活化烧结是新近发展起来的一种崭新的烧结方法，为国际前沿课题。

本书共分为四个部分，第一部分为基础部分，阐述了等离子体的定义和特点，并总结了目前主要的烧结方法，提出了等离子体活化烧结工艺，指出该方法具有的广阔前景；第二部分为试验装置，从逆变电源开始，介绍了研制装置的关键部件，分析了等离子体活化烧结装置的特点，并对装置未来的发展提出了新的构想；第三部分为应用实例，主要内容为等离子体活化烧结工艺的多种应用实例，通过对金属和合金、硬质合金、陶瓷材料、功能梯度材料的具体实例介绍，全面、系统地归纳了国内外近年来采用等离子体活化烧结法烧结材料新应用；第四部分为机理讨论，探索了等离子体活化烧结法的活化机理与烧结机理，提出了活化机理与烧结机理模型，并阐述了等离子体活化的基本过程，随后对烧结过程的热力学和动力学进行了分析，总结了等离子体活化烧结的本质。

本书取材新颖，内容丰富，较好地反映出当前国内外等离子体活化烧结材料的现状和发展趋势，适合于材料、冶金、物理、化学、化工、电子工程等专业的大专院校师生以及科研、生产单位工程技术人员阅读，对其他工程专业的技术人员也是有益的。

## 作者简介

彭金辉，1964 年 12 月出生，中共党员，男，彝族，教授，博士后。



1992 年在昆明工学院获博士学位。1994 ~ 1996 年获德国巴登符滕堡州和卡尔斯鲁厄研究中心博士后奖学金，在德国做博士后研究，1999 ~ 2000 年获英国皇家学会博士后奖学金，在英国从事博士后研究。2000 ~ 2001 年又被德国卡尔斯鲁厄研究中心邀请为高级客坐访问学者（由德方资助），但放弃其优厚待遇，回国建设祖国。先后主持和参加了国家自然科学基金、国家攻关项目、国家教育部科学基金、中 - 德、中 - 英国际合作项目、云南省自然科学基金重点项目等 13 个项目；为原中国有色金属工业总公司跨世纪学术带头人（二层次）和云南省中青年学术和技术带头人（三层次）。撰写专著 2 部。共发表论文 95 篇，其中第一作者 74 篇，刊于国际国内核心刊物 64 篇，其中被 SCI、EI、CA 等收录的有 10 余篇；已获中国发明专利 1 项，申请中国专利 2 项。1998 年作为项目负责人承担并完成的项目的研究成果在国内外尚属首创，处于国际领先水平。先后获云南省高校科研成果二等奖，中国青年科技成果大奖赛金奖，中国青年科技博览会金奖，云南省科技发明比赛一等奖，云南省首届青年科技成果大奖赛二等奖，原中国有色金属公司科技进步三等奖；获昆明市青年十杰称号，云南省高等院校优秀党务工作者称号，霍英东教育基金会第七届高等院校青年教师（教学）类三等奖。为国际微波能学会会员，全国微波化学专业委员会委员，全国微波能应用学会专业委员会委员，全国贵金属学会专业委员会委员，2000 年度云南



省科学技术奖材料科学专业评审委员会副主任。现任昆明理工大学材料与冶金工程学院院长。

张世敏，男，中共党员，高级工程师，1948年8月生。1974年毕业于昆明工学院，先后从事无机化工、化工仪表、环境监测、环境评价的教学和科研工作，近年参加微波化学与新材料的开发与研究，共发表论文21篇，其中在全国中文核心期刊上发表论文10篇，国际会议5篇，其他6篇。



张利波，男，中共党员，硕士，1977年11月生。1998年毕业于昆明理工大学，同年免试推荐攻读“新材料制备”方向的硕士学位，毕业论文的题目为“等离子体活化烧结过程的反应机理与应用”。共发表论文13篇，其中在全国中文核心期刊上发表论文8篇，国际会议2篇，其他3篇。

# 前 言

等离子体活化烧结 (Plasma Activated Sintering) 是一种新型的材料制备方法。由于它融等离子体活化、热压、电阻加热为一体, 具有烧结时间短、温度控制准确、易自动化、烧结产品颗粒均匀、致密度高等特点, 仅在几分钟之内就可以使烧结产品的相对理论密度接近 100%, 而且能抑制产品颗粒的长大, 提高材料的各种性能, 因而在材料的处理过程中充分显示了优越性。

目前国外等离子体活化烧结技术的新应用正在不断拓宽, 正成为制备高性能、难烧结材料的新颖烧结工艺。我们在完成云南省自然科学基金重点资助项目、开展中-德国际合作项目研究的基础上, 结合国内外最新的研究动态撰写了本书。

在全书的撰写过程中, 彭金辉教授拟订了全书的提纲, 撰写了第一章, 并负责全书的审核与定稿。张世敏高级工程师结合自行研制开发设备及国外设备的新特点与发展方向, 并对目前烧结理论的动态进行了研究, 撰写了第二、五章。张利波硕士在项目研究的基础上, 撰写了第三、四章。

全书共有图 142 幅, 表 39 张, 参考文献 143 条。

本书编写较仓促, 加之该新兴方法正在飞速发展之中, 书中不当或错误之处, 恳请读者不吝指正。

本书在撰写过程中得到了德国卡尔斯鲁厄研究中心的 D. Vollath 教授、英国拉夫堡大学的 Jon. Binner 教授的关注与鼓励。在此对他们表示感激！

# 目 录

|                                              |       |
|----------------------------------------------|-------|
| 第 1 章 绪论                                     | (1)   |
| 1.1 等离子体基础                                   | (1)   |
| 1.2 烧结方法概述                                   | (2)   |
| 1.3 等离子体活化烧结法                                | (13)  |
| 第 2 章 烧结试验装置                                 | (17)  |
| 2.1 常用烧结设备简介                                 | (17)  |
| 2.2 逆变电源的基本概念                                | (18)  |
| 2.3 逆变原理与主要器件                                | (23)  |
| 2.4 逆变电路                                     | (47)  |
| 2.5 中频变压器与输入、输出电路                            | (50)  |
| 2.6 等离子体活化烧结逆变试验电源                           | (63)  |
| 2.7 烧结模具与材料                                  | (64)  |
| 2.8 等离子体活化烧结试验装置                             | (65)  |
| 2.9 试验装置的发展趋势                                | (68)  |
| 第 3 章 等离子体活化烧结的应用                            | (71)  |
| 3.1 金属的烧结                                    | (71)  |
| 3.2 合金与金属间化合物的烧结                             | (77)  |
| 3.3 WC-Co 硬质合金的烧结                            | (89)  |
| 3.4 氮化物陶瓷的烧结                                 | (98)  |
| 3.5 氧化铝陶瓷的烧结                                 | (102) |
| 3.6 氧化锆陶瓷的烧结                                 | (108) |
| 3.7 碳化硅的烧结                                   | (112) |
| 3.8 钛酸盐的烧结                                   | (115) |
| 3.9 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 基固体电解质的烧结 | (122) |

|      |                                                                               |       |
|------|-------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 3.10 | 超导材料的烧结 .....                                                                 | (125) |
| 3.11 | $\text{NiAl} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (3Y) 的烧结 .....           | (129) |
| 3.12 | $\text{ZrO}_2$ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的烧结 ..... | (131) |
| 3.13 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的烧结 .....        | (134) |
| 3.14 | $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶须/ $\text{ZrO}_2$ 的烧结 .....                          | (136) |
| 3.15 | 梯度功能材料的烧结 .....                                                               | (136) |
| 3.16 | $\text{SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的烧结 .....                                | (142) |
| 3.17 | $\text{SiC} - \text{ZrO}_2$ (3Y) - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的烧结 .....          | (146) |
| 第4章  | 活化机理 .....                                                                    | (151) |
| 4.1  | 活化试验 .....                                                                    | (152) |
| 4.2  | 实验结果与分析 .....                                                                 | (153) |
| 4.3  | 机理模型的提出 .....                                                                 | (159) |
| 第5章  | 烧结机理 .....                                                                    | (169) |
| 5.1  | 概述 .....                                                                      | (169) |
| 5.2  | 烧结热力学 .....                                                                   | (173) |
| 5.3  | 烧结动力学 .....                                                                   | (184) |
| 5.4  | 等离子体活化烧结的本质 .....                                                             | (188) |
| 参考文献 | .....                                                                         | (190) |

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 等离子体基础

### 1.1.1 等离子体的基本概念

等离子体是物质在高温或特定激励下的一种物质状态。是除固态、液态和气态以外物质的第四种状态。

等离子体明确的定义<sup>[1]</sup>为：“等离子体是由大量正负带电粒子和中性粒子组成的，并表现出集体行为的一种准中性气体”。

等离子体的集体行为体现在带电粒子的作用并不局限在它自身周围，它的运动引起的空间电荷局部集中，产生空间电荷场，电荷的运动也会产生电流引起的磁场，这样的电荷电场和电流磁场，对远处的带电粒子产生积极的影响，因此等离子体是一个完整的整体。等离子体中带电粒子运动不仅取决于其周围的条件，还与远距离处的等离子体状态有密切的关系，而长程作用力是把等离子体保持为一个整体的原因。

等离子体准中性的简单意思，就是等离子体空间中含有等量的正、负电荷，从整体上看它是电中性的，但是在一个很小的体积中就有可能出现某一符号的纯电荷。因此就存在一个体积尺度的问题，加上等离子体不是静止不动的，那么还存在一个时间尺度的问题。如果研究的对象是一个时间间隔长的过程，那么短暂的电中性偏离，经过长时间的平均，还可以认为是电中性的。

### 1.1.2 等离子体的获得和分类

为了获得等离子体，必须使中性粒子电离，其方法可以采用：

(1) 利用粒子热运动的方法。由于燃烧或冲击波使气体达到很高的温度，分子和原子剧烈的热运动，使之碰撞，离解成离子和电子。

(2) 利用电子碰撞的方法。在低气压中，放电开始时，总存在自然电子（初期电子），当加上高压电场时，这种自然电子被加速获得足够的能量，与中性粒子产生碰撞，使中性粒子电离，电离所产生的电子又会进一步使其他中性粒子发生电离，造成电离连锁反应，形成等离子体。使用的电场有直流电场、射频电场、微波电场等。

(3) 利用电磁波能量的方法，即用光、X射线、 $\gamma$ 射线使气体电离。

(4) 利用高能粒子的方法。如核聚变所用的方法。

等离子体按温度分类，可分为热等离子体和低温等离子体；按电离程度分类，可分为完全电离状态等离子体、部分电离状态等离子体和弱电离状态等离子体；按电极设置方法分类可分为设置在系统之外的无电极方法和把电极设置在系统内的有电极方法，前者多用于高频放电和微波放电等交流法，在反应系统内只设置等离子体气体和试样，后者多用于直流放电，试样本身作为一个电极；按放电的电源可分为直流放电和交流放电，交流放电的频率可大致划分为：低频放电 3kHz、400kHz，高频放电 13.56MHz，微波放电 2.45GHz。

## 1.2 烧结方法概述

随着航空航天、电子、能源等高新产业的飞速发展，人们对材料的要求越来越高，因此在不断地寻求新型材料，探索小型化、自

动化、精密化、省能源、无污染、新型的材料制备方法。由于现代粉末冶金不但发展了传统方法的优点（实现少切削或无切削加工，实现少偏析或无偏析，低耗、节能、节材，易控制产品孔隙度，易实现金属-非金属复合，金属-高分子复合等），而且新技术赋予传统工艺以新的内容和含义，使粉末冶金成为制取各种高性能结构材料、特种功能材料和极限条件下工作材料的有效途径<sup>[2]</sup>，已受到了人们的广泛关注。

粉末冶金工艺的基本工序是：①原料粉末的制取和准备（粉末可以是纯金属或它的合金、非金属、金属与非金属的化合物以及其他各种化合物）；②将粉末制成所需形状的坯块；③将坯块在所需的温度下进行烧结，使制品具有最终的物理、化学和力学性能等。

烧结是粉末冶金生产过程中最基本的工序之一，也是最后一道及其重要的工序，对最终产品的性能起着决定性作用，因为由烧结造成的废品是很难通过以后的工序挽救的，烧结实际上对产品的质量起着“把关”的作用<sup>[3]</sup>。

所谓烧结，就是把压坯或松装粉末体加热到其基本组元熔点以下的温度，并在其温度下保温，从而使粉末颗粒相互结合起来，改善其性能的一种过程。从本质上讲，粉末的烧结过程是多因素（粉末粒度、纯度、气氛、压力、温度等）影响下的物理、化学、物理冶金和物理化学过程，大量新材料开发研究的经验表明，对烧结过程没有深刻的认识，就不可能控制烧结过程的进行和发展<sup>[4]</sup>。

烧结是高温作用，一般要经过较长的时间，还要有适当的保护气氛。因此，从经济角度考虑，烧结工序的消耗是构成产品成本的重要部分，改进操作与烧结设备，减少物质与能量的消耗，如降低烧结温度、缩短烧结时间等，在经济上的意义是很大的。目前主要的烧结方法有：传统无压烧结法、热压烧结法、微波烧结法、等离子体烧结法（如微波等离子体、直流等离子体、高频等离子体）、激光烧结法等。

### 1.2.1 传统无压烧结法

在众多烧结方法中，使用最为普遍、历史最悠久的当数无压常规烧结法<sup>[5]</sup>，其工艺是先将粉末压制成坯，随后放入烧结炉中，加热至所需温度后，保持一定时间。它的典型特点是可以烧结不同形状的材料，烧结产品的量大，所以目前仍在普遍应用。传统无压烧结主要采用燃烧煤炭来获得窑炉高温，近代窑炉升温多采用电阻加热，而近年以来发展的多种高技术精细陶瓷往往需要较高的温度，这使烧煤和电阻加热的方法无能为力；加上其工艺时间长，产品性能差，能耗高，无论采用燃料加热还是采用电加热，都使成本增高，因此逐渐被一些新型的烧结方法所取代。

### 1.2.2 热压烧结法

热压烧结法就是将粉末装在压模内，在加压的同时把粉末加热到熔点以下，使之加速烧结成比较均匀致密制品的一种方法。因此热压烧结法就是把压制成型和烧结同时进行的一种烧结方法。热压烧结法的工艺和设备已经得到了很快地发展，除了通常使用的电阻加热和感应加热外，还有真空热压、振动热压和均衡热压等方法。

采用热压烧结法<sup>[3]</sup>在 1400MPa 的压力和 400℃ 的温度下烧结 Fe 粉 10min，其相对理论密度就达到 99%。

热等静压烧结法是指在高温、高压的同时作用下，使物料经受等静压的工艺，通常采用惰性气体作压力传递介质，也可采用液体金属或固体颗粒。

目前热等静压烧结设备的工作温度正向超高温发展，气体压力将增加到 1000MPa，发热元件采用石墨，热绝缘层用石墨、钼片和陶瓷纤维等材料复合组成。测温采用新型的热电偶和特种光学元件，用光导纤维引向炉外的辐射测温计，可以测得高温。大部分先进结构陶瓷用高温热等静压烧结装置可以烧结，超高温热等静压烧结主要用以烧结碳化物、硼化物等高熔点材料。

热等静压烧结设备主要包括：高压容器、高压供气、加热、冷却、气体回收、安全和控制系统等，其简图如图 1-1 所示。

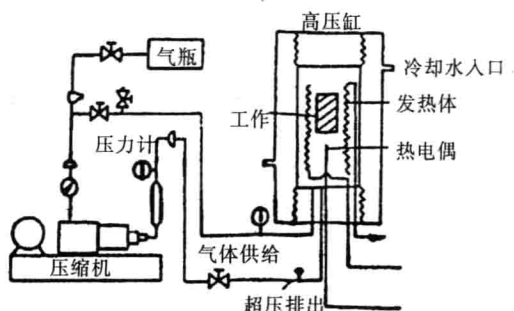


图 1-1 热等静压的工作原理和设备简图

采用热等静压烧结法<sup>[3]</sup>在 994MPa 和 1000℃下，可使铁粉的相对理论密度达到 99.40%。

尽管热等静压烧结有许多优点，但设备昂贵和加工周期长等缺点，严重阻碍了它的发展。热等静压烧结法的烧结和致密化机理同热压烧结法相似，只是热等静压烧结采用的压力较热压烧结法高，而且粉末所受到的压力比较均匀。虽然热压烧结法和热等静压烧结法采用压制和烧结同时进行的工艺，但烧结过程中对样品的活化程度（即动力学过程）尚需进一步提高，从而没有在本质上降低烧结温度。

### 1.2.3 微波烧结法

微波烧结是利用陶瓷材料吸收微波能转化为内部分子的动能和热能，使得材料整体均匀加热至一定温度而实现致密化烧结的一种方法。同常规烧结方法相比，微波烧结具有快速加热、快速烧结、组化材料组织、改进材料性能以及高效节能等优点，因而被称为新一代烧结方法<sup>[6]</sup>。微波烧结始于 20 世纪 70 年代，到目前为止，许

多氧化物和非氧化物，从低损耗陶瓷（如  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）至高损耗陶瓷（如  $\text{SiC}$ 、 $\text{TiB}_2$  和  $\text{BC}$ ）等的微波烧结均见报道。

Y. Fang<sup>[7]</sup> 用微波和传统方法烧结了羟基磷灰石  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ ，在  $1200^\circ\text{C}$  下用微波烧结 10min，其相对理论密度超过 90%，而用传统方法烧结时要达到相同的固化程度，温度需要  $1300^\circ\text{C}$ ，时间需要 2h，微波烧结时间仅为传统烧结时间的 8.3%。实验还表明，用微波烧结的羟基磷灰石变得更致密，力学性能显著提高。

周健等<sup>[8]</sup> 用微波烧结了  $\text{WC-Co}$  细晶硬质合金，微波频率为 2.45GHz，功率在 0~1kW 连续可调，烧结腔体采用改进的  $\text{TE}_{103}$  单模腔，腔体的真空度为  $4.3 \times 10^{-3}$ 。在  $1300^\circ\text{C}$  下保持 10min，其相对理论密度达到 99.8%，平均颗粒尺寸为  $0.8\mu\text{m}$ ，硬度达到 HRA91.2，抗弯强度为 2200MPa，矫顽磁力达到  $14.0\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ ；而采用传统方法在  $1460^\circ\text{C}$  下保温 60min，其相对理论密度达到 99.8%，平均颗粒尺寸达到  $1.5\mu\text{m}$ ，硬度为 HRA90.6，抗弯强度为 1796MPa，矫顽磁力达到  $11.08\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

典型的微波烧结系统简图如图 1-2 所示。

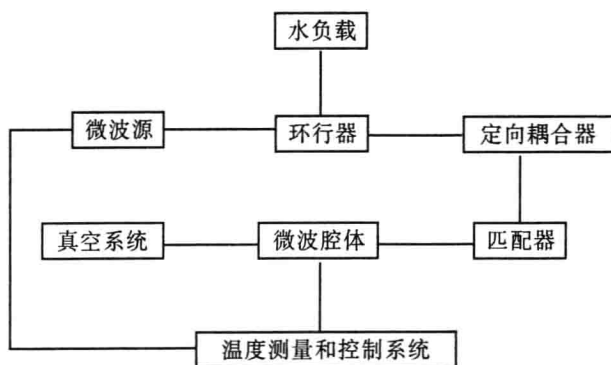


图 1-2 典型的微波烧结系统简图