

等离子活化烧结过程的温度分布研究

郭亚杰¹, 简文政¹, 金海云², 乔冠军¹

(1. 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学电气工程学院, 710049, 西安)

摘要: 以导电性的石墨和绝缘性的氧化铝为测试对象,对等离子活化烧结过程中试样和模具所组成体系的温度分布进行了理论分析和实验研究. 结果表明,在 200~800 ℃ 的测量范围内,石墨-模具体系和氧化铝-模具体系内均存在径向温度梯度,试样的温度均高于模具外壁的温度,2 种体系的径向温差随温度的升高成抛物线趋势增大. 在同一温度下,石墨-模具体系的径向温度梯度大于氧化铝-模具体系的径向温度梯度,2 种体系内测温点与试样中心点之间的温差均随两点之间距离的增大而成抛物线趋势增大,这与理论分析结果是相一致的.

关键词: 等离子活化烧结;温度分布;温度梯度

中图分类号: TB30 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)01-0122-05

Temperature Distribution During Plasma Activated Sintering

GUO Yajie¹, JIAN Wenzheng¹, JIN Haiyun², QIAO Guanjun¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The temperature distribution of the sample-die system during plasma activated sintering (PAS) process was investigated theoretically and experimentally. For the experimental measurements, the electrical conductive graphite and non-conductive alumina samples were used. The results show that a radial temperature gradient exists in both the graphite-die and alumina-die systems, and that the temperature in the sample gets higher than that in the die in the temperature range of 200-800 ℃. Moreover, at the same temperature, the temperature gradient in the graphite-die system is larger than that in the alumina-die system. With increasing distance between measuring point and sample center, the radial temperature differences in both the systems increase following a parabolic trend, which agrees with the theoretical analysis. And the radial temperature difference exhibits a parabolic increase tendency with increasing temperature.

Keywords: plasma activated sintering; temperature distribution; temperature gradient

等离子活化烧结(PAS)是近年来发展起来的一种快速制备材料的新技术,与传统的热压、热等静压和无压等烧结技术相比,PAS 具有许多优点. PAS 在烧结初始阶段利用直流脉冲电压在颗粒间产生的分散高温等离子体,对被烧结材料进行表面净化、活化和均匀加热,有助于形成均相和高性能的烧结

体^[1]. PAS 采用直流电直接对石墨模具和模具内的烧结材料进行通电加热,具有很高的热效率,可获得极快的加热速度,从而有效地缩短了烧结时间(通常在数分钟内实现材料的致密化),同时也利于保持原材料的微结构. 因此,PAS 技术目前在梯度功能材料^[2]、金属间化合物^[3]、先进复合材料^[4-5]、热电材

料^[6-7]等新材料的制备过程中显示出了较多的优越性。

在加热速度极快和保温时间很短的情况下,在PAS过程中,模具和被烧结材料内部容易产生温度梯度,从而导致制备的材料在组织和力学性能上出现不均匀性,同时也给制备过程工艺控制和烧结机理分析带来了困难。因此,研究PAS过程中模具-试样体系内的温度分布,具有十分重要的科学和工程意义^[8-9]。

本文选取导电性的石墨和绝缘性的氧化铝材料为测试样品,通过测定样品中心部位与模壁上不同位置之间的温差,研究了由试样-模具组成的体系沿半径方向的温度分布及其随加热温度的变化规律,从而为PAS前期准备过程中的模具设计、烧结过程中的工艺优化和被烧结材料的反应机理研究提供了借鉴和参考。

1 测温实验

实验采用日本Elenix公司的Ed-PAS III型设备,最大加热电流为5 kA,最大加热速度为2 000 °C/min,其工作原理如图1所示。与常见的放电等离子烧结(SPS)设备有所不同,PAS融等离子体活化、热压、电阻加热为一体,一般包括直流脉冲电压活化阶段和直流电阻加热阶段。在脉冲电压活化阶段,通过对体系施加脉冲电压,在粉体的颗粒间或空隙内激发瞬时高温等离子,以达到活化颗粒表面的目的。在随后的电阻加热阶段,电流直接流经模具和样品,使体系温度快速上升到设定值,通过调节电流和压力,实现了被烧结材料的快速致密化^[1]。由于烧结过程基本上都是在直流电阻加热阶段完成,因此主要使用热电偶测量不同温度时模壁上的不同部位与试样中心之间的温差。

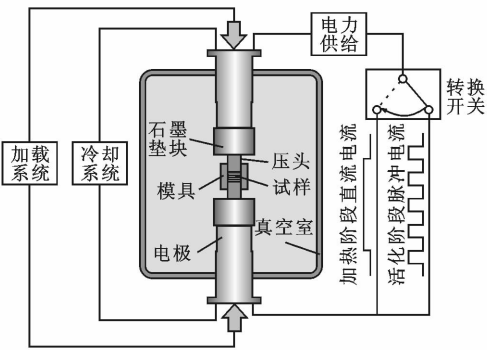


图1 PAS设备工作原理示意图

采用导电性的石墨(ISO-63)和绝缘性的氧化铝(PAS预烧结)圆块作为测试样品,尺寸均为 $\varnothing 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,采用的模具-压头-试样体系如图2所示,其中上下压头的高度均为25 mm。为了减小压头与试样接触面的热阻,在样品上下表面各垫一层厚度为0.2 mm的石墨纸。测试开始前,先在试样侧壁上沿试样上下端面的中心对称面加工出直径为3 mm、深为10 mm的孔,孔的前端部正好位于试样的中心位置(见图2中的0点),该孔用于测温过程中放置热电偶 K_1 (K型,精度为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$)。随后在模壁上沿上下端面的中心对称面向内加工出 $\varnothing 3\text{ mm}$ 、距离模壁外表面3 mm深的孔(图2中的1),用于测温过程中放置热电偶 K_2 (类型同 K_1)。具体测温过程为:分别以石墨和氧化铝为测试试样,按图2所示放入PAS设备中进行加热,平均升温速率为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,压力为10 MPa,真空压力为8 Pa。分别记录当 K_1 的温度达到200、300 °C直至800 °C时 K_2 的温度,并保持2种试样不变,依次将上述模壁上的孔加工至距离模壁外表面6 mm、9 mm和10 mm处,并分别重复上述测温步骤。

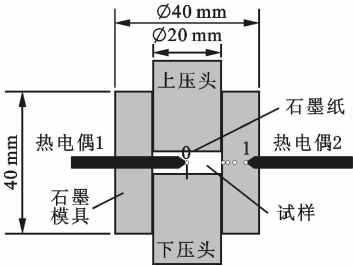


图2 测温用模具-试样-压头体系示意图

2 结果与讨论

2.1 PAS过程的温度场

根据Wang和Fu等人^[10-11]的分析,由模具-样品组成的体系呈轴对称圆柱状体,在径向和轴向上热传递的能量不可忽略,样品体系及模具中的温度分布均满足二维分布规律。样品内的温度记为 $T(r,x,t)$,其中 r 表示距离中心的半径, x 表示距体系中心水平面的距离, t 表示时间。对于柱状体中心面, $x=0$,在时间一定的条件下,样品内的径向温差^[11-12]可表示为

$$\Delta T_1 = D_1 r^2 (0 \leq r \leq r_1), D_1 = \frac{dq_1/dt}{4k_1} \quad (1)$$

式中: k_1 为样品的热导率; r_1 为样品的最大半径;

dq_1/dt 为样品的升温速率. 模壁内某点与模具内表面位置的径向温差为

$$\Delta T_2 = D_2(r^2 - r_1^2) \quad r_1 \leq r \leq r_2;$$

$$D_2 = \frac{dq_2/dt}{4k_2} \quad (2)$$

式中: k_2 为模具的热导率; r_2 为模具的最大半径; dq_2/dt 为模具的升温速率.

由式(1)和式(2)可得模具-体系内的径向温差

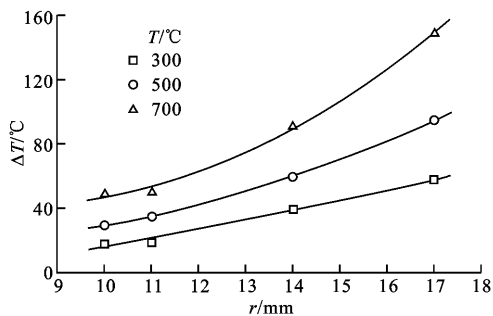
$$\Delta T = D_2 r^2 + (D_1 - D_2) r_1^2 \quad (3)$$

由式(3)可知,在加热到达稳定状态时,以试样中心点为原点,在沿模具-试样体系的半径方向上,某点与试样中心点之间的温差与该点和试样中心的距离有关,且温差与距离满足抛物线关系.

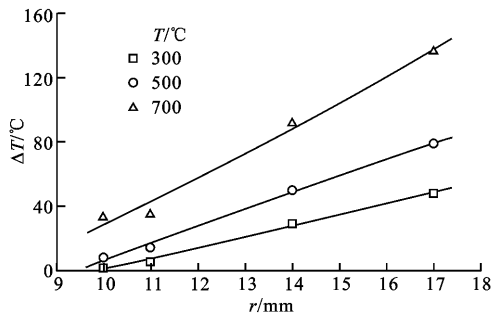
2.2 实验测量结果

理论上,石墨和氧化铝具有不同的导电性,会影响体系内电流的分布,从而造成2种体系内温度分布的不同.当 T 为 $200 \sim 800$ $^{\circ}\text{C}$ 时,从测试结果中可以看出(见图3),在PAS加热过程中,石墨-模具体系和氧化铝-模具体系内均存在着径向温度梯度,模壁上各部位的温度均低于试样中心部位的温度.这主要是由于在加热过程中压头温度较高,因此带来的热传导效应在较大程度上抵消了由样品导电性差异带来的影响. Wang 和 Fu^[10] 以及 Zavaliangos 等人^[13] 的研究结果表明:在加热过程中,模具-试样-压头体系中上下压头与试样接触的端部温度最高,热量主要由压头传向试样和模具,而模具外表面由于热辐射的原因温度最低,因而试样和模具存在着径向温度梯度,并且模具侧壁的温度低于试样内部的温度.图3分别为石墨和氧化铝体系内径向温差随 r 的变化关系.由图3可见,在 $200 \sim 800$ $^{\circ}\text{C}$ 的测量范围内,2种体系内的径向温差随着测温点与试样中心点距离的增大而增大,且增大趋势符合抛物线规律,与式(3)的理论预测趋势相吻合.由于式(3)所用参数少,计算简单,因此具有较好的适用性.同时,该结果也表明在PAS处理过程中测温点的位置距试样中心越远,所测得的温度和试样实际温度之间的差值也越大.为了使烧结过程中所测量的温度值尽可能反映试样的实际加热温度,在保证模具具有足够强度的条件下,测温点应当选择在尽可能靠近模具内壁的位置.

对比图3a、3b不难发现,在同一温度下,石墨体系内的径向温度梯度要大于氧化铝体系内的径向温度梯度.这说明被烧结材料的导电性对体系的温度分布有一定的影响,与已报道的研究结果也相一



(a) 石墨样品



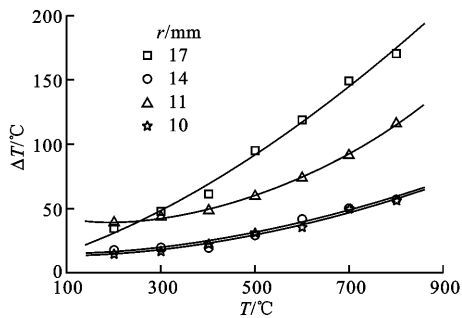
(b) 氧化铝样品

图3 ΔT 随 r 的变化关系

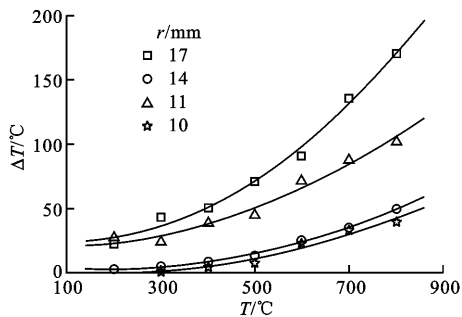
致^[7,13-15]. Vanmeensel 等人^[8]发现,由导电性的 TiN 组成的试样-模具体系的径向温度梯度大于由绝缘性的 Zr_2O_3 组成的体系的径向温度梯度,其原因在于加热过程中不同体系内的电流分布存在差异.对于石墨-模具体系,电流主要流经石墨试样,试样本身产生大量焦耳热,体系内热量由压头和试样传向模具.对于氧化铝-模具体系,由于电流几乎全部流经模具,试样主要靠模具和压头传导的热量来加热,模具本身产生的焦耳热部分抵消了其外表面热辐射而引起的能量损失,因此体系内的径向温度梯度较小.

图4a、4b分别为石墨-模具体系和氧化铝-模具体系,由图可见,对于这2种体系,模壁上不同部位与试样中心位置的温差都随着加热温度的升高而成抛物线趋势增大.这与不同温度范围内模具-试样-压头体系的热量散失方式有关.在低温时,体系的热损失主要由压头与水冷系统的热传导引起,模具外表面的热辐射能量损失较小,试样-模具的径向温度梯度也比较小.在高温时,模具外表面的热辐射损失增加,此时模具内外表面之间的温差较大,因而体系径向的温度梯度也随之增大.

在距离试样中心 10 mm 的位置,由于放置 K_2 的测温孔是贯通的,因此 K_2 可直接与试样侧面相接触.测量结果显示, K_1 和 K_2 之间存在温差,说明



(a)石墨样品



(b)氧化铝样品

图 4 T 对试样中心点与不同测温点间温差的影响

试样本身沿径向存在一定的温度梯度。在 800 °C 以下时,2 种试样内部的温差均小于 50 °C。文献[10]指出,通过降低加热速度^[11]或者采取减少热辐射损失(如在模具外面加多孔石墨层或隔热涂层)等措施^[12],可有效降低试样中的温度梯度,从而制备出组织均匀的材料。

3 结 论

- (1)在加热过程中,模壁温度始终低于试样中心的温度,且距离试样中心越远,温度越低。
- (2)以试样中心为原点,试样-模具体系径向的温度梯度随着加热温度的升高而增大,且增大趋势符合抛物线关系。
- (3)被烧结材料的导电性对于温度场的分布具有影响。在同一温度下,由导电性石墨组成的试样-模具体系,其温度梯度大于由绝缘性氧化铝所组成的试样-模具体系内的温度梯度。

参考文献:

[1] YAMAZAKI K, RISBUD S H, AOYAMA H, et al. Plasma activated sintering transient sintering process control for rapid consolidation of powders [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996, 56 (1/4): 955-965.

[2] JUNG Y G, HA C G, SHIN J H, et al. Fabrication of functionally graded $ZrO_2/NiCrAlY$ composites by plasma activated sintering using tape casting and it's thermal barrier property [J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 323(1/2):110-118.

[3] WANG Jian, XING Jiandong, QIU Zhibin, et al. Effect of fabrication methods on microstructure and mechanical properties of Fe_3Al -based alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(1):117-122.

[4] EL-ESKANDARANY M S, OMORI M, KONNO T J, et al. Synthesizing of nanocomposite WC/MgO powders by mechanical solid-state reduction and subsequent plasma-activated sintering [J]. Metallurgical and Materials Transactions: A, 2001, 32(1):157-164.

[5] 金海云. AlN 、 SiC 可加工复相陶瓷的研究 [D]. 西安: 西安交通大学材料科学与工程学院, 2007.

[6] NEMOTO T, SATO J, LIDA T, et al. Doping characteristics of silver in $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ prepared by plasma activated sintering [J]. Thermoelectric Power Generation, 2008, 1044:253-258.

[7] FAN Xi'an, YANG Junyou, ZHU Wen, et al. Thermoelectric properties of p-type Te -doped $(Bi, Sb)_{(2)}Te_{-3}$ alloys by mechanical alloying and plasma activated sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 448(1/2):308-312.

[8] VANMEENSEL K, LAPTEV A, HENNICKE J, et al. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering [J]. Acta Materialia, 2005, 53 (16):4379-4388.

[9] KAMIYA A. Observation of sample sintering temperature by the plasma activated sintering (PAS) furnace [J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17 (1):49-51.

[10] WANG Yucheng, FU Zhengyi, ZHANG Qingjie, et al. SPS temperature distribution of different conductivity materials [J]. Key Engineering Materials, 2002, 224/226(11):717-720.

[11] WANG Yucheng, FU Zhengyi. Study of temperature field in spark plasma sintering [J]. Materials Science and Engineering: B, 2002, 90(1/2):34-37.

[12] 熊家国, 熊焰, 何代华, 等. 放电等离子烧结过程温度场及原子扩散 [J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30 (12):11-14.

XIONG Jiaguo, XIONG Yan, HE Daihua, et al. Temperature field and atom diffusion in spark plasma sintering [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(12):11-14.

[13] ZAVALIANGOS A, ZHANG J, MARTIN K, et al.

- Temperature evolution during field activated sintering [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 379 (1/2):218-228.
- [14] RÄTHEL J, HERRMANN M, BECKERT W, et al. Temperature distribution for electrically conductive and non-conductive materials during field assisted sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(8):1419-1425.
- [15] ZHANG Jing, ZAVALIANGOS A, GROZA J, et al. The effect of specimen conductivity on current and temperature distribution in field activated sintering [C] //Proceedings of the 2003 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Las Vegas, NV, USA; Metal Powder Industries Federation, 2003:8-12.

(编辑 管咏梅 赵大良)