

在 SPS 过程中碳污染的研究

席晓丽, 郭艳群, 聂祚仁, 杨建参, 左铁镛
(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 为了研究放电等离子烧结 (SPS) 过程中采用石墨模具对烧结材料的污染情况, 以金属 W 为原料, 用石墨模具, 压力为 30 MPa, 分别在 1 500 ℃ 和 1 900 ℃ 下进行放电等离子烧结. 对烧结体的表层和表层下 0.5 mm 处进行了 X 衍射物相分析, 用扫描电镜对 1 900 ℃ 下烧结体的横截面进行了形貌观察和线扫描, 并对化学反应进行了热力学计算. 结果表明: 石墨模具与物料金属 W 会直接发生化学反应; 污染产物碳化物存在于 W 烧结体表层 300 nm 以内区域, 表层下 0.5 mm 处仅有单质 W 存在; 1 500 ℃ 表层有 W_2C 和 WC 生成, 1 900 ℃ 仅有 WC 生成.

关键词: 放电等离子烧结; X 射线衍射; 碳污染

中图分类号: TG 146.411

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2003)04-0059-04

放电等离子烧结技术 (SPS)^[1-3] 是材料合成和加工领域的一种新技术, 其主要的优点是: ① 烧结温度低, 时间短, 可获得细小、均匀的组织, 并能保持原始材料的自然状态; ② 能获得高致密度材料; ③ 通过控制烧结组分与工艺, 能烧结类似于梯度材料及大型工件等复杂材料. 目前, SPS 所采用的模具主要是石墨模具. 在高温下与氢气或真空中使用石墨模具时, 石墨与烧结物料发生反应, 碳会扩散到物料中并可能生成固溶体或碳化物, 使烧结材料的成分和性能发生变化. 因此石墨模具对试样产生污染及其污染程度, 是一个关键的问题, 作者以纯钨粉作为原料, 研究了 SPS 过程中 C 对样品的污染程度.

1 实验方法

1.1 仪器与原料

仪器: 日本住友石炭矿业株式会社制造的 Spark Plasma Sintering System (Dr SINTER 1020) 放电等离子烧结装置; D-MAX/3C 型 X 射线衍射仪; HITACHI · S-3500 型扫描电子显微镜.

原料: APL ENGINEERED MATERIALS, INC. USA 生产, 粒度为 5 μm 的钨粉.

1.2 实验方法

1) 烧结实验: 在电子天平上称取 30 g 钨粉, 置于 φ 20 mm 的石墨模具中进行放电等离子真空烧结. 为了便于脱模, 在石墨与钨粉接触的地方放置有碳纸. 烧结的真空气度为 3~5 Pa, 压力为 30 MPa, 烧结温度有 1 500 ℃ 和 1 900 ℃ 2 种.

1 500 ℃: 室温 $\xrightarrow{5 \text{ min}}$ 600 ℃ $\xrightarrow{10 \text{ min}}$ 1 400 ℃ $\xrightarrow{5 \text{ min}}$ 1 500 ℃ (3 min) $\xrightarrow{\text{炉冷}}$ 室温

1 900 ℃: 室温 $\xrightarrow{5 \text{ min}}$ 600 ℃ $\xrightarrow{9 \text{ min}}$ 1 700 ℃ $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 1 800 ℃ $\xrightarrow{3 \text{ min}}$ 1 890 ℃ $\xrightarrow{2 \text{ min}}$ 1 900 ℃ (5 min) $\xrightarrow{\text{炉冷}}$ 室温

2) 分析: 用 X 射线衍射仪测定烧结体表面及体内的物相组成; 并用扫描电子显微镜研究烧结体横截面的形貌和线扫描.

收稿日期: 2003-02-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59981001); 教育部全国优秀博士学位论文作者专项资金资助项目 (200030).

作者简介: 席晓丽 (1975-), 女, 山西河津人, 博士生.

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

将烧结体表面的碳纸用砂纸打磨后,作表层的 X 衍射成分分析;再采用线切割的方法,从烧结体表面切除 0.5 mm,用 X 衍射分析切面的成分,结果如图 1、2 所示。

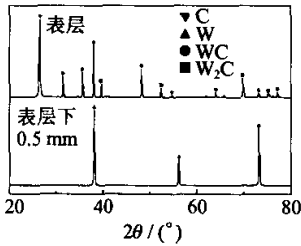


图1 1500 °C下烧结体的X衍射图
Fig.1 XRD patterns of materials at 1500 °C

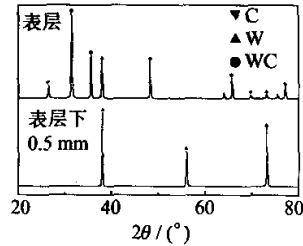
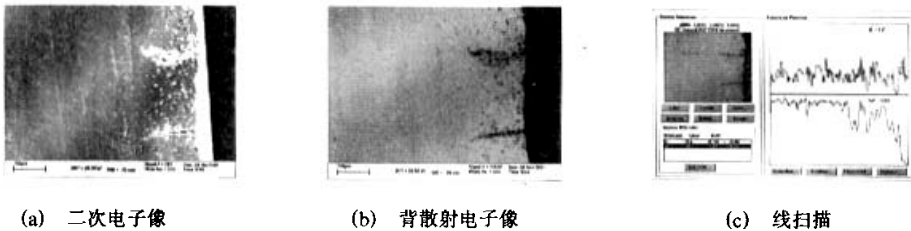


图2 1900 °C下烧结体的X衍射图
Fig.2 XRD patterns of materials at 1900 °C

从图 1、2 的 X 衍射图谱可以知道,采用石墨模具进行放电等离子烧结时,在烧结体表面将会有 W 和 C 的反应,生成 W 和 C 的化合物:在 1500 °C 时有 WC 和 W_2C 生成,在 1900 °C 时只有 WC 物质。同时,在 2 种烧结体的表面都检测到有 C,这主要由于表面的碳纸清除不彻底所造成的。从表层下 0.5 mm 处的 X 衍射图谱可知:此处的物质仅有 W 单质存在,并无 WC 和 W_2C 的生成,也没有石墨挥发而扩散的 C 存在。

用扫描电镜观察 1900 °C 下烧结体的截面,见图 3。



(a) 二次电子像

(b) 背散射电子像

(c) 线扫描

图3 1900 °C下烧结体的截面SEM像

Fig.3 SEM micrographs of the materials section at 1900 °C

从图 3(a)的二次电子像中可以看到明显的 2 个区域,2 个区域间有明显的界线,但采用能谱分析时没有发现 2 个区域在成分上的差异,因此这仅仅是由于密度不同而造成形貌差异的 2 个区域。从图 3(b)也可以看到这一点,背散射像就看不到 2 个不同的区域,背反射主要是反映原子序数的差异。

图 3(c)为图 3(b)的线扫描像,在图 3(c)左上侧的图像与图 3(b)的背散射电子像是同一张图,图 3(c)背散射电子像中所画黑线是线扫描途径。在图 3(c)右侧的 W 和 C 的线扫描曲线上可以知道,由于 C 元素的原子系数较小,干扰因素较多,所以从 C 的线扫描曲线上不能明显地看出元素 C 的变化。但通过 W 的线扫描曲线可以看到在距表层 200~300 nm 的区域中,样品中 W 的含量明显减少,因为本样品中只有 W 和 C 2 种元素,所以可以认为 W 的减少是由于 C 的增加,因此 C 主要分布在距表层 200~300 nm 的区域中。这是由于在内部的材料致密度提高,高温烧结时间较短,C 的扩散很少,仅停留在表层的几百 nm 范围内。

2.2 讨论

在 SPS 过程中,生成碳钨化合物的方式主要有 2 种^[4]。

1) C 和金属 W 直接反应生成 WC 和 W_2C ,这 2 种单质元素之间的反应是固体和固体之间的反应,反

应速度很慢, 高温下 C 在 W 中进行由表向里的扩散, 并进行反应. 这一过程如图 4 所示.

2) 通过 W 与含 C 的气相 (CO、CO₂、CH₄ 等) 发生反应. 碳氢化合物气体在浓度差作用下, 由表向里扩散, 形成碳化钨. 由于在 SPS 过程中, 真空度为 3~5 Pa, 空气量很小, 约为 10⁻⁴ mol. 那么, 烧结炉的腔体中的 C 的气体化合物更少, 通过这种途径生成碳化钨几乎就不可能了.

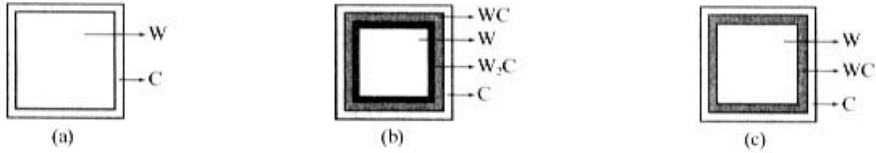


图4 碳化钨形成过程

Fig.4 The generation of the carbide tungsten

在高温下, W 和 C 的化学反应方程式为



根据 Gibbs 自由能计算式

$$\Delta G = \Delta G_{298} + \int_{298}^T \Delta G_p dT - T \int_{298}^T \Delta G_p / T dT$$

将相应的热力学数据^[5]代入上式, 经计算化学反应式(1)、(2)的自由能表达式为

$$\Delta G_{WC} = -31516 - 32.155T - 1.758 \times 10^{-3}T^2 - 11.154 \times 10^5 T^{-1} + 0.170 \times 10^{-6}T^3 + 3.975 T \ln T \quad (3)$$

$$\Delta G_{W_2C} = -26486 + 112.284T - 0.536 \times 10^{-3}T^2 - 8.532 \times 10^5 T^{-1} - 19.484 T \ln T \quad (4)$$

烧结温度为 1500 °C (1798 K) 和 1900 °C (2198 K) 时的 Gibbs 自由能分别是

$$\Delta G_{WC}(1500\text{ °C}) = -41.083 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta G_{WC}(1900\text{ °C}) = -42.153 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{W_2C}(1500\text{ °C}) = -89.353 \text{ kJ/mol}; \quad \Delta G_{W_2C}(1900\text{ °C}) = -112.221 \text{ kJ/mol}$$

通过计算可知, 化学反应式(1)和式(2)的自由能均小于 0, 因此, 在 SPS 过程中, 生成碳化钨化合物的方式是 C 和 W 粉直接反应. 在 1900 °C 下, 由于高温有利于 C 的扩散, W 和 C 的化合反应迅速、完全, W 和 C 可以完全反应生成 WC, 此过程可以从图 4 中的 (a) 直接到 (c), 而不经 (b); 而在 1500 °C 下, 由于反应温度较低, C 的扩散速率较低, 发生 W 不完全碳化反应, 过程只进行了 2 步, 即从图 4 中的 (a) 直接到 (b), 生成 WC 和 W₂C.

3 结论

- 1) 在真空中使用石墨模具进行放电等离子烧结时, 石墨模具与物料金属 W 会直接发生化学反应.
- 2) W 的碳化物存在于距表面 300 nm 以内区域, 表层下 0.5 mm 处仅有单质 W 存在.
- 3) 在 1500 °C 烧结时, 生成的碳化物有 W₂C 和 WC; 在 1900 °C 烧结时, 生成的碳化产物只有 WC.

关于石墨模具的污染问题, 建议从以下几个方面着手来减轻或避免 C 的污染问题: 切除烧结体表层 0.5 mm 的 C 污染层; 对石墨工作面实施涂敷、浸渍和包覆处理等表面处理的方法; 还可以使用钨、钼、铌等难溶金属和其合金代替石墨制造模具.

参考文献:

- [1] 张东明, 傅正义. 放电等离子加压烧结技术特点及应用 [J]. 武汉工业大学学报, 1999, 21(6): 15-17.
ZHANG Dong-ming, FU Zheng-yi. Mechanism and application of spark plasma sintering technology [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1999, 21(6): 15-17. (in Chinese)
- [2] 高濂, 宫本大树. 放电等离子烧结技术 [J]. 无机材料学报, 1997, 12(4): 129-133.

- GAO Lian, MIYAMOTO Hiroki. Spark plasma sintering technology[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(4): 129-133. (in Chinese)
- [3] MAMORU Omori. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS) [J]. Mat Sci and Eng, 2000, A287: 183-188.
- [4] 株洲硬质合金厂. 硬质合金生产 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1974.
Zhuzhou Hardmetals Factory. The Manufacture of Hardmetals[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1974. (in Chinese)
- [5] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Thermodynamics Databook of Inorganic Compound[M]. Shenyang: North East University Press, 1993. (in Chinese)

Study on the Carbon Pollution in SPS

XI Xiao-li, GUO Yan-qun, NIE Zuo-ren, YANG Jian-can, ZUO Tie-yong

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: In order to study the pollution of graphite die on the sintered material in spark plasma sintering (SPS), The metal tungsten as the material and the graphite die were heated in SPS by a pulse direct current. The pollution of carbon was studied when the tungsten was sintered by SPS at 1 500 °C or 1 900 °C with applying pressure of 30 MPa. By means of X-ray analysis and SEM observation and thermodynamic calculation, it was found that graphite could directly react with tungsten. Carbide pollution layer was formed at about 300nm deep from the surface. There was only tungsten under 500nm from the surface. The pollution layer was composed of WC at 1 500 °C, and of WC and W₂C at 1 900 °C.

Key words: spark plasma sintering(SPS); X-ray diffraction; carbon pollution