

放电等离子烧结法制备多孔铝材料

冯 威¹ 朱晓东¹ 孔清泉² 孙 艳¹ 付朝坤³

(1 成都大学工业制造学院,成都 610106)

(2 四川大学材料科学与工程学院,成都 610046)

(3 四川坤天硬质合金有限公司,宜宾 644104)

文 摘 采用等离子脉冲烧结(SPS)进行了多孔铝块体材料的制备。结果表明采用该方法在 350℃ 时可以制备出结构与尺寸可控性好、粉体颗粒无明显长大、孔隙率(54.07%)较高的多孔金属铝块体材料。该制备方法对于开孔性与颗粒连接性要求较高的多孔金属材料具有较高的技术优势。

关键词 SPS 烧结,多孔铝,孔隙率

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.013

Preparation of Porous Aluminum Bulk by Spark Plasma Sintering

FENG Wei¹ ZHU Xiaodong¹ KONG Qingquan² SUN Yan¹ FU Chaokun³

(1 School of Industrial Manufacturing, Chengdu University, Chengdu 610106)

(2 School of Materials Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(3 Sichuan Kuntian carbide alloy Co. Ltd, Yibin 644104)

Abstract The porous aluminum materials were prepared by using the spark plasma sintering. The results showed that, after sintered at 350℃ by SPS, the porous aluminum materials with good structural stability and mechanical properties, the pore size distribution and the porosity (54.07%) could be prepared. Through analysis the phase of material, we could find that the cleanliness of the materials is high and nothing will cause the pollution of materials.

Key words Spark plasma sintering, Porous aluminum bulk, Porosity

0 引言

多孔铝材料因其具有较高的孔隙率与表面积、优异的耐腐蚀性与过滤分离性、较高的阻尼与热物理性、突出的声学及电磁学性等特征^[1-4],在高速动车降噪壁、航天飞机起落架、导弹高温防塌支撑体、雷达镜反射层、飞机整流罩等领域有广泛的应用^[5-7]。目前制备多孔铝的方法主要有渗流铸造法、熔体发泡法、粉末冶金法、喷溅沉积法等。其中,渗流铸造法和熔体发泡法在工程上应用较多^[8-9],但由于渗流铸造法工艺控制困难且材料孔径偏大^[10],熔体发泡法难以控制材料内部结构系数与孔隙分布性^[11],目前其应用逐渐受到制约。而与这两种方法相比,采用粉末冶金法制备的多孔材料具有孔隙均匀、孔隙率易于调节、成本低、力学性能稳定等特点^[12],目前逐渐受到重视。采用传统粉末冶金真空烧结法制备的多孔铝

材料多由松装铝粉体直接烧结而成,具有力学性能较好、尺寸可控性佳、孔隙率分布均匀等特点,但该方法由于烧结温度较高,往往会出现粉体熔合严重、材料开孔效果不佳、材料孔隙率偏低等问题,难以适应某些对孔隙性能要求较高的应用领域^[13]。

放电等离子烧结技术进行多孔金属材料的制备具有明显的优势^[14]。将放电等离子烧结技术应用于多孔铝材料的制备中,既起到低温烧结,防止材料粉体因为温度偏高而造成的严重熔合的现象,又能实现材料粉体的有效连接,保证材料的力学性能,对于制备高性能多孔铝材料以及其他多孔金属材料都将具有广阔的参考价值与应用前景。本文主要介绍了采用等离子脉冲烧结(SPS)进行多孔铝块体材料的制备。

1 实验

1.1 原材料

收稿日期:2014-11-24

基金项目:四川省科技厅应用基础项目资助(2014JY0119);四川省重点攻关项目资助(2014GZ0004)

作者简介:冯威,1981年出生,博士,副教授,主要从事粉末冶金材料、金属功能材料方面研究。E-mail:50919808@qq.com

采用雾化铝粉作为多孔铝块体材料的原料粉体,成都市科龙化工试剂厂生产(纯度>99.5%,松装密度为1.22 g/cm³,直径为10~20 μm),见图1。为了保持试样表面的清洁,模具采用石墨等材料制备,选用YG-8硬质合金来作为烧结模具和压头(图2),其中内腔直径为15.50 mm。

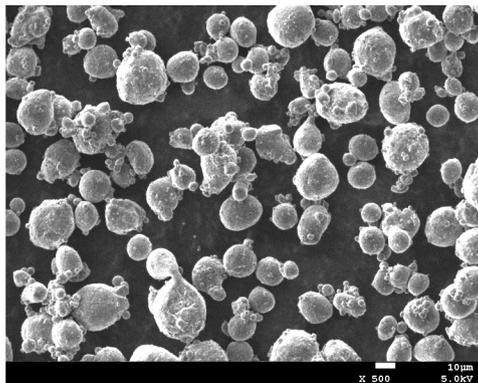


图1 原料 Al 颗粒的 SEM 图谱

Fig.1 Images of Al powders

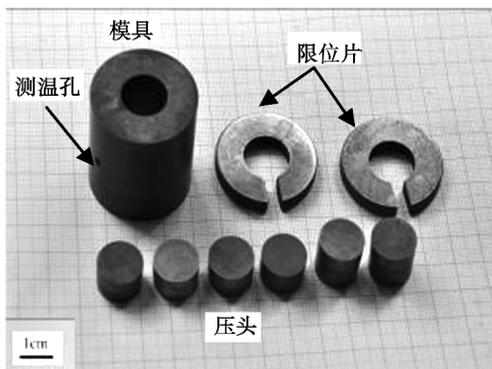


图2 放电等离子烧结使用的 YG-8 硬质合金专用模具

Fig.2 Special YG-8 carbide mould for spark plasma sintering

1.2 实验设备

Dr Sinter SPS-1050 放电等离子烧结仪 (SPS), JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (SEM), 在 20 kV 下, 观测多孔铝块体断口微观形貌, 采用方圆 DX-2000 型 X 射线衍射仪测定铝膜表面的物相, 利用 JSPDS 软件进行分析和物相的标定。

1.3 实验准备与流程

为了保持铝粉颗粒堆垛体的多孔结构不受到过大改变, 从而获得满足材料结构设计要求的多孔铝块体材料, 根据 SPS 烧结的特性, 特别采用了放置限位片(图2)的方式来控制电极的位移(限位原理见图3)^[15], 其材质为 Cr12 钢。为了防止出现上下压头端温度出现差异, 限位片和每对压头均加工成相同尺寸。为了保持材料不受到污染, 装料时不添加任何的助剂, 而直接将铝粉原料均匀的放置于模腔之中, 并在装填完毕后通过轻振模具使铝粉流动填平, 然后装上压头后翻转模具再次轻振, 以实现多孔铝材料宏观

密度的均匀性。在装料完成后, 将模具放入 SPS 烧结室中, 安装好限位片和测温电偶, 将上下电极合拢, 关闭真空烧结室门, 然后对真空烧结室抽真空。当真空抽至 10 Pa 以下后, 启动电源, 开始进行烧结。模具安装流程与烧结装置示意图见图3。

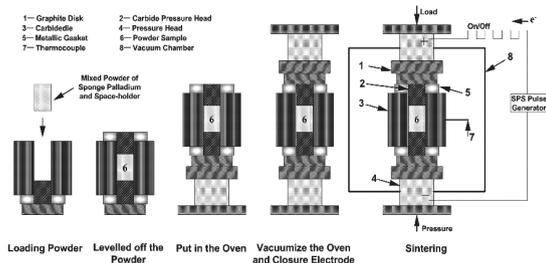


图3 放电等离子烧结多孔铝材料流程

Fig.3 Schematic representation of spark plasma sintering

2 烧结工艺与结果分析

2.1 多孔铝块体材料的 SPS 烧结工艺

在 SPS 烧结过程中, 控制升温速度、有效烧结时间和烧结温度^[16]的主要因素是电流的施加方式, 但同时也需要多方面综合考虑一些其他因素。所以在 SPS 烧结过程中, 应该尽量做到各个条件的准确控制, 以实现理想的烧结效果。通过近年来对 SPS 烧结技术的研究发现, 由于 SPS 烧结过程中还存在放电现象, 因此与普通的真空烧结方法相比, SPS 能够使材料的烧结温度降低 100℃ 左右^[17]。

2.1.1 SPS 过程中电流的控制

SPS 过程中加载电流的大小和方式对烧结效果有很大的影响。一是电流与之呈正相关关系。二是电流影响着样品的冶金结合情况。对于多孔铝块体材料来说, 采用大电流的快速升温方式有利于铝粉原料的冶金结合和抑制铝颗粒的长大, 而采用小电流的慢速升温的方式时铝颗粒间的放电效果差, 不利于铝粉原料的冶金结合, 并且慢速升温变相的延长了烧结时间, 这使得铝颗粒的长大的程度也更显著。三是电流影响模具的热能聚集情况。模具在较大电流作用下短时间内就聚集了较多的热量, 冷却时热量散失较慢。模具在持续的较小电流作用下, 虽然也能达到预定烧结温度和保温时间, 但由于模具内聚集的热量较少, 冷却时热量散失得比较迅速。四是电流影响铝颗粒表面状态。大电流快速升温可以有效防止烧结时间过长造成的铝颗粒的长大和圆滑, 保持铝粉原料颗粒的表面粗糙度和最大程度的维持铝粉堆垛体的原有结构。因此, 烧结温度应尽量低, 烧结时间也要尽量短, 采用较大的电流可望实现这种短时低温烧结。

2.1.2 烧结工艺的选择

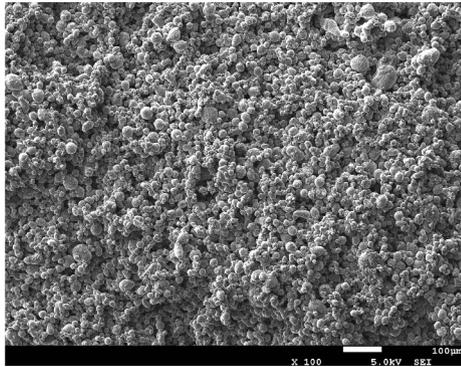
烧结工艺主要包括以下几方面。(1) 烧结温度: 在参考铝的粉末冶金工艺参数的基础上, 以前期试验

研究得到烧结经验和数据为依托,通过观察和分析 SPS 烧结过程中不同烧结温度所对应的试样烧结情况来选取。(2)保温时间:为了最大限度保持材料的原有结构,防止多孔铝颗粒在烧结过程中变粗变大,保温时间应该短而有效。根据前期试验的经验,发现通过 3 min 保温便可以实现对多孔铝材料的最佳烧结。(3)升温速度。在综合考虑 SPS 烧结仪性能的基础上,应尽量采用大电流和较快的升温速度。(4)烧结压力:在采用限位工艺后,电极所施加的烧结压力只是令模具压头与电极之间形成电通路,而并不会对烧结体的体积产生直接的压力作用,因此,在烧结

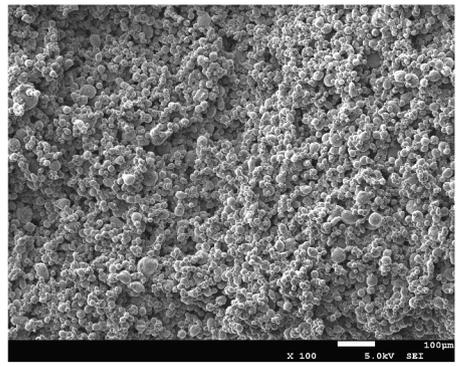
过程中只需要采取可以使 SPS 工作的接触压力便可。具体工艺参数为:烧结室真空度 10 Pa 左右,真空波动小于 5 Pa;接触压力 0.5 MPa;ON-OFF 脉冲比 12:2;烧结电流控制在 0~3 000 A;升温速度为 70℃/min;最终烧结温度分别为 300℃与 350℃;升温过程的末端将升温速度降低至 5℃/min 左右;保温时间为 180 s。烧结结束后停止施加电流并随炉自然降温,当温度降至 30℃以下后将多孔铝试样取出。

2.2 多孔铝块体材料的结构与形貌分析

图 4 是铝粉分别在 300℃与 350℃进行 SPS 烧结并保温 3 min 后的多孔铝块体材料断面形貌。



(a) 300℃



(b) 350℃

图 4 不同温度下 SPS 烧结的多孔铝材料的微观结构

Fig. 4 SEM of internal morphology of the Al bulks sintering by SPS at 300℃ and 350℃

由图可见,多孔铝块体材料颗粒与孔隙分布均匀,孔隙基本由铝粉颗粒之间 10~20 μm 的小孔间隙构成,孔隙率分别为 54.33%与 54.07%。但是通过进一步对两种温度下烧结的多孔材料进行力学性能分析发现,在 300℃下烧结的多孔铝块体材料的拿捏性较差,表面明显存在掉粉的现象,因而其力学性能没有达到材料设计所要求的目标。通过对图 4(b)观测也可以清楚地看到在该温度下烧结的多孔铝材料的粉末之间并没有形成有效的烧结颈,铝颗粒之间的连接性较差。而将温度进一步升高到 350℃以后,可以明显发现材料的力学性能得到了较大的提高,材料表面没有出现任何掉粉现象,结构完整性和尺寸精度能够得到完全的保证。通过对图 4(d)的分析发现,也可以证明在 350℃下烧结后,铝颗粒之间形成了有效的烧结颈结构,连接性能得到了进一步的增强。通过对表 1 进行分析发现,与松装铝粉相比,300℃下烧结的多孔铝块体材料的相对密度上升了 0.8%,孔隙率降低了 0.20%,轴向收缩率为 0.20%,径向收缩率为 0.45%;350℃下烧结的多孔铝块体材料的相对密度上升了 1.64%,孔隙率降低 0.37%,轴向收缩率为 0.5%,径向收缩率为 0.96%。通过三者的比较发现,烧结后多孔铝材料的相对密度、径向收缩率与轴向收缩率都出现了升高,孔隙率降低。这是宇航材料工艺

由于在 SPS 烧结时不同程度的出现了一定颗粒间熔合所导致材料体的收缩,并且随着温度的提高,其收缩的程度逐渐增大,这种收缩的出现在多孔金属的烧结中是十分正常的,同时也是材料能够制备成功的表现,表明材料在 SPS 作用下产生了明显的烧结现象,并且在 350℃下烧结的多孔铝材料的密度只升高了 1.64%,孔隙率只减少 0.37%,表明块体材料内总的孔隙率没有发生明显的降低,并且铝颗粒的结构保持了原有的松散状态,颗粒之间的熔合程度低,没有出现明显的开孔向闭孔的转变,证明 SPS 烧结在 350℃条件下便实现了材料的低温烧结。

表 1 不同温度下 SPS 烧结的多孔铝块体材料的结构参数

Tab. 1 Change of structure parameters of the porous Al bulk materials before and after sintering by SPS

样品	铝粉质 量/g	烧结温 度/℃	质量 /g	直径 /mm	高度 /mm	密度 /g·cm ⁻³	孔隙率 /%
1#	2.30	23℃	2.30	15.50	10.0	1.22	54.64
2#	2.30	300℃	2.29	15.43	9.98	1.23	54.44
3#	2.30	350℃	2.28	15.35	9.95	1.24	54.07

前期课题组也曾采用一般真空烧结的方式来进行过多孔铝块体材料的制备,但发现采用该方法同样在 350℃烧结后的多孔铝块体材料在力学性能上甚

至不到 SPS 在 300℃ 条件下烧结后的效果,而通过 SEM 观测也证实采用在 350℃ 一般真空烧结的多孔铝材料体中铝粉颗粒之间烧结熔合效果不良,未形成有效的烧结颈,如图 5 所示。这主要是由于 SPS 烧结时可使粉体颗粒中心位置到粉体接触点之间形成温度梯度,并在 SPS 脉冲放电瞬间使颗粒间接触点产生高温,从而促使材料在远低于实际烧结温度条件下就可在粉体之间形成有效的烧结颈^[18],从而实现低温烧结,并避免闭孔的大量出现^[19],降低材料孔隙率下降和变形的发生,而常规真空烧结难以达到这一点。因此 SPS 烧结技术对于此类开孔性与颗粒连接性要求较高的多孔金属材料有其显著的技术优势。

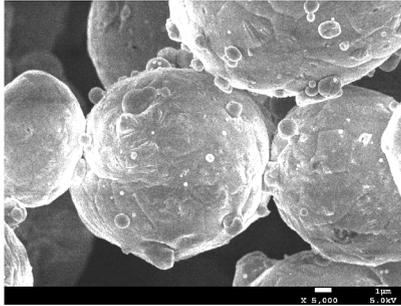


图 5 采用传统真空烧结方式在 350℃ 烧结的多孔铝内部金属颗粒图像

Fig. 5 SEM of internal particles morphology of the Al bulks sintered at 350℃ by traditional vacuum sintering

2.3 多孔铝块体材料的表面物相分析

如图 6 所示,采用 SPS 烧结技术制备的多孔铝材料中除 Al 相以外没有发现其他任何物相的存在。表明采用 SPS 烧结多孔铝材料不会引入外来杂质,材料体表面洁净无污染。

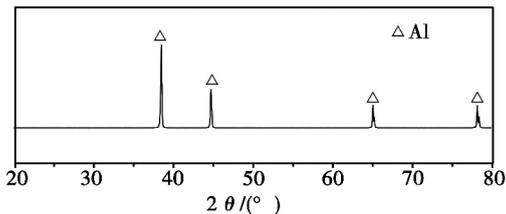


图 6 SPS 法制备的多孔铝材料表面 XRD 物相图谱

Fig. 6 XRD of surface phase on the Al bulks prepare by SPS sintering

3 结论

(1) 采用等离子脉冲烧结 (SPS) 在 350℃ 时可以制备出结构与尺寸可控性好、孔隙率较高 (54.07%)、粉体颗粒无明显长大的多孔铝块体材料。

(2) 由于多孔铝材料的放电等离子烧结可在低于传统真空烧结温度 50℃ 以下进行,可进一步降低由于金属颗粒熔合所导致的闭孔形成几率,因此该方法对于开孔性与颗粒连接性要求较高的多孔金属材料具有一定技术优势。

参考文献

- [1] Degischer H P. Innovative light metals; metal matrix composites and foamed aluminium [J]. *Materials and Design*, 1997, 18(4/6): 221-226
- [2] John Banhart. Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams [J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46(6): 559-632
- [3] 刘培生. 多孔材料引论 [M]. 第 1 版. 北京: 清华大学出版社, 2004: 122
- [4] 许庆彦, 陈玉勇, 李庆春. 多孔铝合金的铸造工艺研究 [J]. *材料科学与工艺*, 1998, 6(1): 36-40
- [5] Surace R, De Filippis L A C, Ludovico A D, et al. Influence of processing parameters on aluminium foam produced by space holder technique [J]. *Materials and Design*, 2009, 30(6): 1878-1885
- [6] 王永进, 陈策, 何德坪. 热处理对多孔铝合金压缩吸能性能的影响 [J]. *金属热处理*, 2002, 27(8): 3-6
- [7] Arbutov L A, Shmakov Y V, Zenina M V, et al. Foamed aluminum as the new prospective material for air-planes, automobiles and ship [J]. *Tsveth. Met.*, 1997, 2: 62-65
- [8] Russell Goodall, Jean-Francois Despois, Ariane Marmottant, et al. The effect of preform processing on replicated aluminium foam structure and mechanical properties [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(12): 2069-2073
- [9] Jeon Y P, Kang C G, Lee S M, et al. Effects of cell size on compression and bending strength of aluminum-foamed material by complex stirring in induction heating [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(1): 435-444
- [10] 赵增典, 张勇. 泡沫铝合金的制备方法及其性能测试 [J]. *山东工程学院学报*, 1997, 11(1): 62-64
- [11] Degischer H P, Kriszt B. 多孔泡沫金属 [M]. 第一版, 北京: 化学工业出版社, 2005: 12
- [12] Jiang B, Zhao N Q, Shi C S, et al. A novel method for making open cell aluminum foams by powder sintering process [J]. *Materials Letters*, 2005, 59(26): 3333-3336
- [13] Li Meng, Liu Ying, Lu Guangda, et al. Preparation and dynamic deuterium gas loading of highly porous palladium bulks. *International Journal of Hydrogen Energy* [J]. 2007, 18(32): 5033-5038
- [14] 张东明, 傅正义. 放电等离子烧结 (SPS) 技术特点和应用 [J]. *武汉工业大学学报*, 1999, 12(3): 15-17
- [15] 傅博, 李盛荣. 碳化硼陶瓷材料密度的控制方法与应用 [J]. *辽宁工学院学报*, 1997, 17(2): 44-47
- [16] 唐涛. 形态对钯-氢体系热力学性质的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(5): 826-829
- [17] 日本助友石炭公司. SPS-1050 使用手册. 2003: 33
- [18] Wang Kun, Fu Zhengyi, Wang Weimin, et al. Study on fabrication and mechanism in of porous metals by spark plasma sintering [J]. *J Mater. Sci.*, 2007, 42(7): 302-306
- [19] Khor A, Yu L G, Andersen O, et al. Effect of spark plasma sintering (SPS) on the microstructure and mechanical properties of randomly packed hollow sphere (RHS) cell wall [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 356(1/2): 130-135

(编辑 吴坚)