

# SPS 制备多级孔结构钨骨架压缩性能及致密化行为研究

杨鑫<sup>1</sup>, 王犇<sup>1</sup>, 谷文萍<sup>2</sup>, 刘刚<sup>1</sup>, 梁淑华<sup>1</sup>, 武涛<sup>1</sup>, 刘世锋<sup>3</sup>

(1. 西安理工大学 陕西省电工材料与熔(浸)渗技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

(2. 长安大学 电子与控制工程学院, 陕西 西安 710061)

(3. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

**摘要:**以粒径分布为 15~106  $\mu\text{m}$  多孔球形团聚 W 粉为原料,采用放电等离子体烧结(SPS)在不同烧结温度(1450、1500、1550  $^{\circ}\text{C}$ ), 轴向恒压 40 MPa, 保温 5 min 下分别制备出高强度( $347.8\pm 10.6$  MPa、 $407.4\pm 14.2$  MPa、 $543.9\pm 8.7$  MPa)、多级孔结构(3~10  $\mu\text{m}/200\sim 500$  nm) W 骨架。结合 XRD、SEM、万能试验机等检测技术,对 SPS 烧结过程中粉末致密化行为、显微组织变化及力学性能进行了系统研究。结果表明:SPS 可制得烧结前后物相无明显变化、孔隙率介于 30%~40%、烧结颈发育完全多级孔结构钨骨架。该多级孔 W 骨架 SPS 烧结致密化过程可分为 4 个阶段,第 1 阶段为升压阶段,烧结试样相对密度随压力升高而迅速升高;第 2 阶段为典型的颗粒重排阶段;第 3 阶段烧结温度高于 1000  $^{\circ}\text{C}$ ,烧结试样相对密度随温度的升高而增加,属于典型的烧结中期;第 4 阶段为烧结末期,烧结体内部高温蠕变引起致密化程度进一步提高。利用高温蠕变模型研究了该多孔球形 W 粉的致密化机理为纯扩散致密化,通过颈长方程确定该多孔球形钨粉在整个 SPS 烧结过程中的致密化机理是以体积扩散为主,晶界扩散为辅。

**关键词:**钨铜复合材料;钨骨架;SPS;多级孔结构;致密化行为

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>11

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)08-2913-08

钨-铜(W-Cu)复合材料兼具铜的高导电导热性能和钨的低热膨胀率、高的耐腐蚀性能和高硬度,广泛应用于高压电触头、电子封装等领域<sup>[1-3]</sup>。由于 W 和 Cu 在液相与固相既不互溶又不形成金属间化合物<sup>[4,5]</sup>,因此目前工业生产中主要采用熔渗法<sup>[6,7]</sup>来制备 W-Cu 复合材料。研究表明<sup>[8,9]</sup>,具有多级孔结构的 W 骨架在渗铜时,梯度孔结构不仅可增加铜液在 W 骨架内部的流动性,提高渗铜速度,而且微观孔隙可形成较大的毛细管力,增加渗铜深度,可获得组织均匀,性能优良的 W-Cu 复合材料。但常规粉末冶金方法极易导致 W 骨架内部出现微观组织粗大,孔隙形貌各异等缺陷,难以制备出具有多级孔隙结构的 W 骨架<sup>[10,11]</sup>。

放电等离子体烧结<sup>[12,13]</sup>(spark plasma sintering, SPS)技术具有加热速率极快,烧结温度低,加热时间短等优点,能在相当短的时间内对试样进行烧结,得到晶粒细小均匀、力学性能优异的烧结体,有利于保持试样初始特征状态。Choi<sup>[14]</sup>等人利用 SPS 对氢气气氛 1100  $^{\circ}\text{C}$ 下轧制 1 h 纯 W 粉在 1700  $^{\circ}\text{C}$ 下保温 5 min、保

压 60 MPa 进行烧结,成功制备出相对密度为 99.9%,平均晶粒尺寸为 4.4  $\mu\text{m}$  的完全致密烧结 W 块体。Maika<sup>[15]</sup>等对平均粒径为 2  $\mu\text{m}$  的纯钨粉在烧结温度 2000  $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 2 min、轴向压力 60 MPa 的条件下进行 SPS 烧结,制得相对密度为 95%,平均粒径为 3~4  $\mu\text{m}$  的致密 W 块体材料。S. H. Deng<sup>[16]</sup>等采用 SPS 对平均粒径为 1  $\mu\text{m}$  的超细 W 粉在 1600  $^{\circ}\text{C}$ 、轴向压力 40 MPa 下保温 6 min,得到相对密度为 96%的致密 W 块体。但以上研究均是围绕致密 W 块体制备而展开,目前并无对于 SPS 制备多孔 W 基体方面的系统性研究。

本研究以熔渗用多级孔结构 W 骨架的制备为主要研究对象,利用 SPS 技术分别在 1450、1500、1550  $^{\circ}\text{C}$  下保温 5 min,轴向压力 40 MPa 条件下对多孔球形团聚 W 粉进行烧结,系统研究该多孔球形 W 粉在 SPS 烧结过程中的致密化行为及不同烧结温度对 W 骨架内部微观组织、相成分及压缩性能的影响规律。

## 1 实验

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(51504191); 陕西省自然科学基金(2020JM-455)

作者简介: 杨鑫,男,1981年生,博士,副教授,西安理工大学材料科学与工程学院,陕西 西安 710048,电话: 029-82312994, E-mail: yangx@xaut.edu.cn

本研究采用喷雾干燥技术制备大粒径与小粒径混合多孔球形团聚钨粉为原料, 该多孔球形钨粉形貌如图 1 所示, 粉末粒径分布范围 15~106  $\mu\text{m}$ , 平均粒径  $D_{50}=63 \mu\text{m}$ 。如图 1d 所示, 该多孔球形团聚 W 粉是由大量纳米尺度粉末颗粒冶金结合而成, 颗粒间形成发育完全烧颈, 经 Image-J 测量颗粒孔洞直径最大尺寸为 1  $\mu\text{m}$ 。采用 HP D25 型 SPS 设备对该多孔球形钨粉进行烧结, 将多孔球形团聚 W 粉装入石墨模具中, 装填好粉末的模具置入烧结腔后施加成形压力, 炉腔内部抽真空至  $10^{-3} \text{ Pa}$  时, 系统开始加热直至烧结温度, 烧结结束后随炉冷却。为防止过烧, 烧结系统首先采用  $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速度将粉末加热至  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , 随后以  $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速度将粉末加热至最终烧结温度  $T$ , 最终在该温度下保温 5 min。整个烧结过程维持 40 MPa 的轴向压力不变, 烧结结束随炉冷却后手动泄压。

采用阿基米德排水法和压汞法测量烧结试样体积密度, 计算烧结试样内部总孔隙率, 开孔率、平均孔径及孔径分布统计, 取 5 次测量结果平均值为最终计算结果<sup>[17]</sup>。利用 X 射线衍射仪(日本岛津制作所 XRD-7000, Cu 靶, 40 kV,  $10^\circ \sim 90^\circ$ ;  $8^\circ/\text{min}$ )对烧结试

样进行 X 射线衍射并利用 jade 6.5 软件对所得信息进行分析。采用背散射模式的扫描电镜(SEM, QUANTA 650F, FEI, USA)对多孔球形粉和烧结试样进行微观组织观察, 并利用 Image-J 软件对烧结试样内部孔隙尺寸及烧颈尺寸进行测量与统计。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 2 所示为 3 种不同烧结工艺烧制试样 X 射线衍射图谱。可以看出 3 种烧结温度 W 的衍射峰位置一致, 未发生偏移, 表明烧结试样内部完全由纯钨构成, 在 SPS 烧结过程中烧结试样物相保持一致, 无氧化反应产生, 也无杂质生成, 进一步验证了 SPS 烧结具有净化基体, 促进烧结的作用。

### 2.2 显微组织与力学性能

表 1 为烧结试样内部总孔隙率、开孔率、平均孔径及孔径分布统计, 采用 5 次测量结果平均值为最终测量结果。可以看出随烧结温度升高, 烧制试样内部总孔隙率、开孔率呈下降趋势, 孔隙率介于 30%~40%, 闭孔率呈上升趋势。孔径分布随烧结温度升高表现出小孔隙数量逐渐增多, 大孔隙数量逐渐减少的现象。这是由于随烧

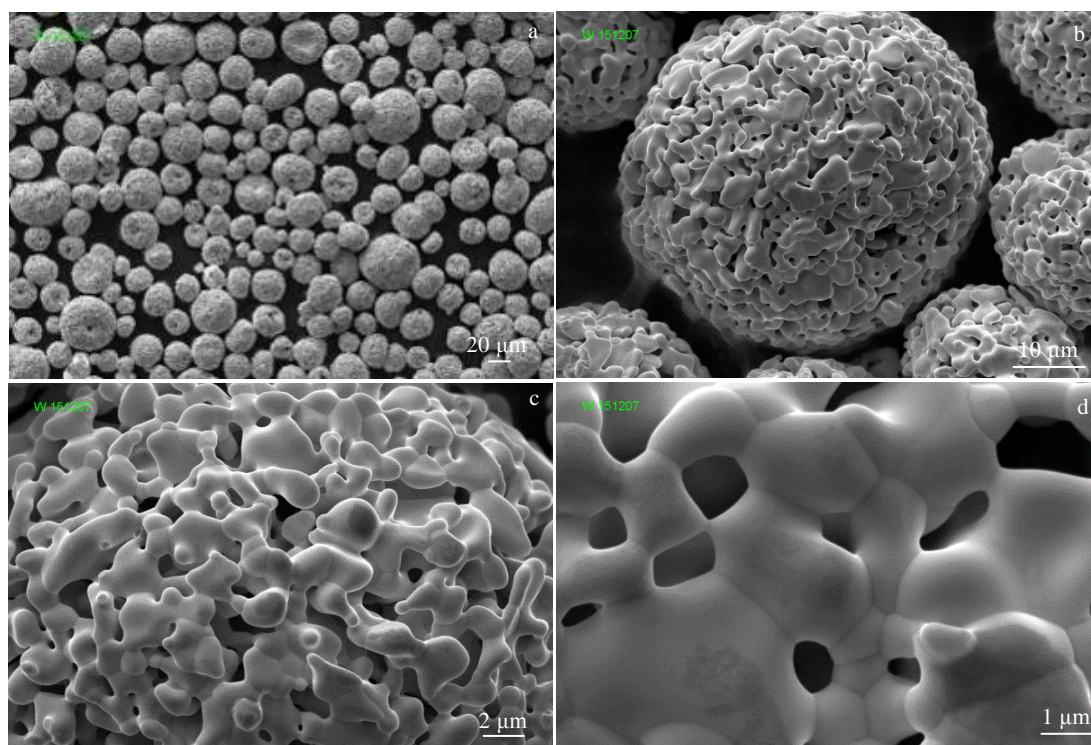


图 1 多孔球形钨粉形貌

Fig.1 SEM morphologies of porous spherical tungsten powders: (a) particle size of 15~106  $\mu\text{m}$ , (b) mean particle size  $D_{50}=63 \mu\text{m}$ , and (c, d) maximum pore size of 1  $\mu\text{m}$

结温度升高, 烧结试样内部致密化程度逐渐提高, 导致烧结试样内部孔隙数量减少和尺寸逐渐减小, 总孔隙率和开孔率逐渐降低(相关规律在图 3a、3b、3c 中也可见), 闭孔率逐渐升高。

图 3 所示为 3 种不同烧结工艺条件下烧结试样内部微观组织。由图 3a、3b、3c 可看出 3 种温度烧结试样内部均保留有大量纳米级别和微米级别孔隙, 随烧结温度升高内部微观组织进一步致密化。这是由于本实验所用原料 W 粉为多孔球形团聚 W 粉, 其内部存在大量孔隙(如图 1 所示)。在烧结过程中受到压力场、温度场、电场、等离子体场的共同作用发生结构变化与颗粒重排和烧结致密化, 致使多孔球形团聚 W 粉颗粒间形成微米级孔隙, 颗粒内部原有孔隙得以保留形成纳米级孔隙, 二者共同构成烧结试样内部存在的多级孔结构<sup>[18]</sup>。该多级孔结构在渗铜时, 微米级孔隙处将发挥铜池作用, 增加铜液在 W 骨架内部的

流动性, 提高渗铜速度, 纳米级孔隙毛细管力较大, 可提高渗铜深度。且多级孔结构存在更大的比表面积, 将有助于提高 W 骨架的渗铜效率、增加铜在 W 骨架内部分布的均匀性以及减少渗铜时 W 骨架表面铜的富集<sup>[19]</sup>。

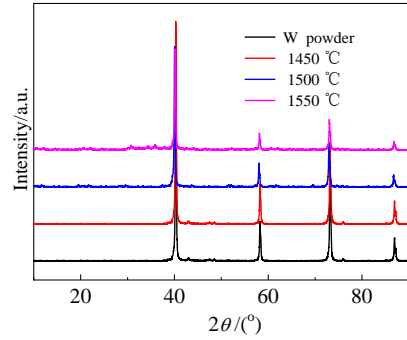


图 2 烧结试样 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of sintered samples

表 1 不同工艺样品的阿基米德排水法与压汞法孔径参数测量结果

Table 1 Pore parameter measurement results of samples under different process

Temperature/°C	Porosity/%	Closed porosity/%	Closed porosity/%	Average pore size/μm	Pore size distribution/%		
					<1 μm	1~10 μm	>10 μm
1450	38.62±0.40	37.42±0.12	1.2	7.64	3	95	2
1500	36±0.32	34.4±0.29	1.6	5.34	5	94	1
1550	35.4±0.17	33.66±0.16	1.74	4.97	5	94	1

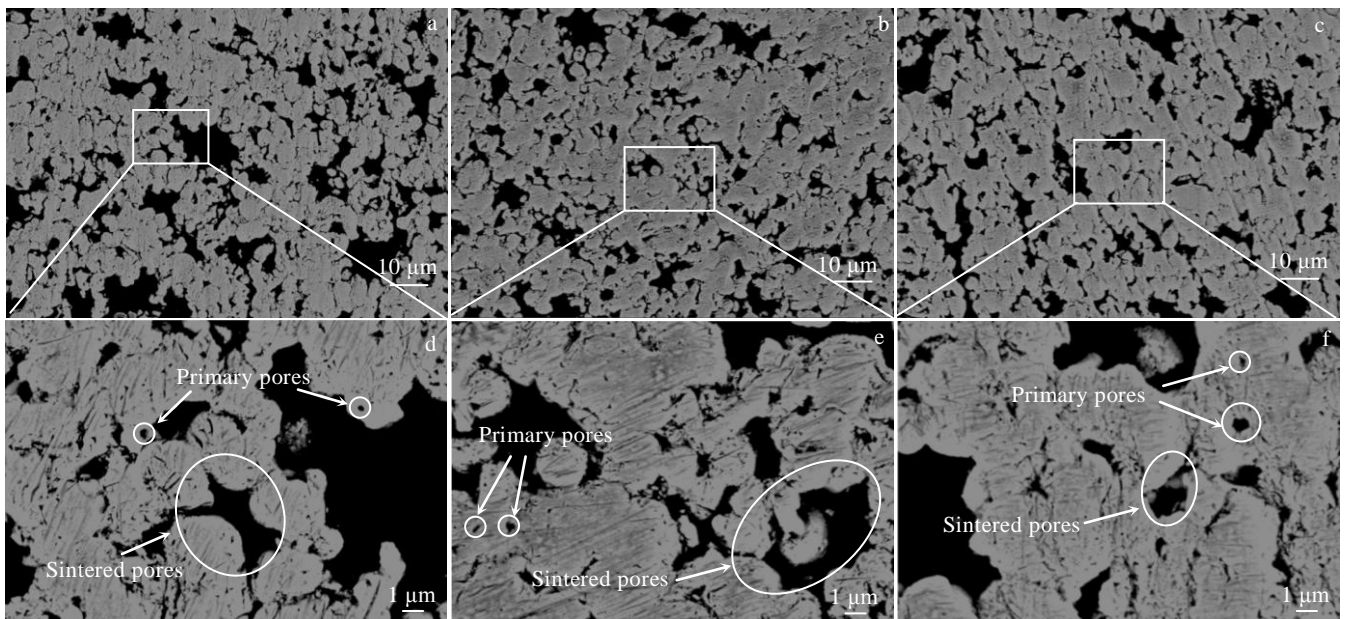


图 3 烧结试样内部微观组织 SEM 照片

Fig.3 SEM images of internal microstructure of samples sintered at 1450 °C (a, d), 1500 °C (b, e) and 1550 °C (c, f)

图 4 所示为 3 种不同工艺烧结试样的压缩性能曲线。可以看出随烧结温度升高, 烧结试样的抗压缩强度和断裂应变均随烧结温度升高变化明显, 1550 和 1500 °C 烧结试样的抗压缩强度分别可达 543.9 和 407.4 MPa, 明显高于 1450 °C 烧结试样的 347.8 MPa, 表明随烧结温度升高, 烧结试样内部颗粒间烧结颈发育完全。最高抗压缩强度相比于杨广宇等人<sup>[20]</sup> 采用电子束 3D 打印制备的均匀孔结构 W 骨架(孔隙度 50%) 高出 35.9%, 这一高强度的贡献主要源于 W 骨架内部多级孔结构在承载时表现出的逐级断裂效应, 而非均匀孔结构的整体断裂。

### 2.3 W 粉的致密化

SPS 系统可精确记录烧结过程中上下模冲间的位移、电流值、系统所施加压力等信息。粉体在烧结过程中某一时刻的高度可通过公式(1)<sup>[21]</sup>来进行计算:

$$h=(h_f+\Delta h_t-\Delta h')-\Delta h \quad (1)$$

其中,  $h_f$  为烧结完成后试样除去表面石墨纸时净高度,  $\Delta h_t$  是烧结试样在烧结过程中总的位移量,  $\Delta h'$  为石墨模具在该时刻温度下的热膨胀尺寸(需在对应烧结工艺下空烧一次进行测定),  $\Delta h$  为该时刻上下模冲位移量。

烧结试样在烧结过程中每一时刻的相对密度即可用公式(2)进行表示:

$$D=(\frac{h_f}{h})D_f \quad (2)$$

其中,  $D_f$  为烧结完成后烧结试样的相对密度。

图 5 显示了烧结温度为 1450 °C, 保温时间 5 min 时, 烧结过程中温度、上下模冲位移、试样相对密度、压力随温度的变化曲线, 插图显示了烧结过程中温度和电流随时间变化曲线。如图所示, 该烧结过程可被分为 4 个阶段, 第 1 阶段(I)为升压阶段, 在该阶段, 系统温度较低, 对 W 粉致密化无明显作用, 上下模冲间位移和烧结试样相对密度随压制压力的增加而显著

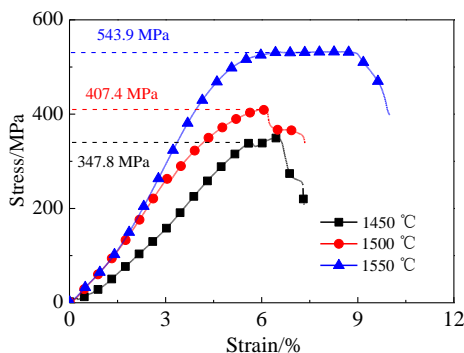


图 4 烧结试样压缩应力-应变曲线

Fig.4 Compressive stress-strain curves of sintered samples

增加, 且此时烧结试样致密化速率达到最大值(如图 6 所示), 这是由于轴向压力增加导致多孔球形团聚 W 粉孔隙结构受压被迫改变, 出现明显的颗粒重排现象。第 2 阶段(II)为明显的初始烧结阶段, 在此阶段, 轴向压力升至最大值, 且此时系统烧结温度升至该多孔球形钨粉韧脆转变温度(400~450 °C), 粉末颗粒间开始形成烧结颈, 引起烧结试样相对密度和上下模冲位移进一步提高, 导致致密化速率升高, 但由于该阶段温度较低(<1000 °C), 且系统通过的电流较小, 形成的放电烧结效果有限, 因此该阶段烧结试样相对密度仅有少量增加, 致密化速率增加不明显。阶段 1 和阶段 2 表明了在该多孔球形 W 粉 SPS 烧结过程中, 烧结前期 W 粉的致密化行为主要受到所施加轴向载荷的影响(如图 6d 所示)。第 3 阶段(III)为烧结中期, 烧结温度为 1000~1450 °C, 在该阶段前期烧结温度迅速升高, 烧结试样相对密度和烧结系统上下模冲相对位移随温度升高而显著升高, 这是因为在该阶段烧结电流较大, 相应产生的等离子体较多, 等离子体烧结作用明显, 致密化速率也缓慢提升。该阶段后期为保温阶段, 上下模冲间位移和烧结试样相对密度随烧结时间延长缓慢增长。造成这种缓慢增长现象的原因为: 在保温保压阶段, 虽然烧结温度较高, 但烧结系统通过的电流值保持不变, 烧结试样内部形成电流通道, 主要以纯电阻发热为主, 在预定烧结压力 40 MPa 下烧结试样不再发生塑性变形。因此在该阶段后期烧结试样相对密度和模冲上下位移增长缓慢, 致密化速率也缓慢降低。第 4 阶段(IV)作为烧结末期, 烧结试样相对密度、上下模冲位移和致密化速率出现明显增长。这主要有两方面原因: (1) 是因为烧结完毕, 关闭电源, 启动冷却, 烧结试样内部和烧结模具温度急剧下降,

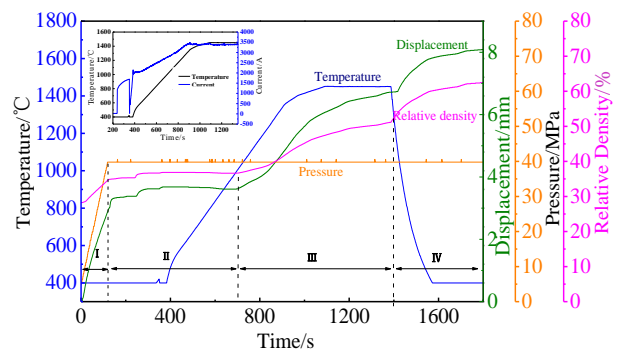


图 5 烧结过程中温度、上下模冲位移、试样相对密度、压力随时间的变化曲线

Fig.5 Change curves of temperature, punching displacement, relative density and pressure with time in the sintering process (1450 °C, 40 MPa, 5 min)

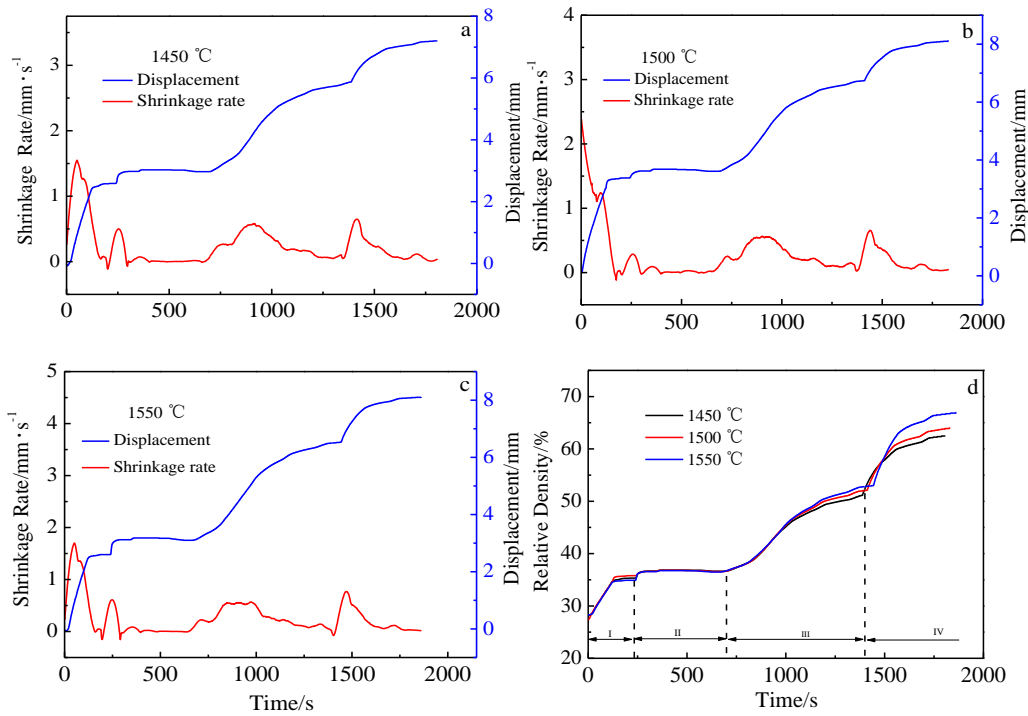


图 6 不同温度保温 5 min, 轴向压力 40 MPa 时压头位移和试样收缩率随时间变化曲线及 3 种不同烧结工艺烧结过程中烧结体相对密度随时间变化曲线

Fig.6 Displacement and shrinkage rate change curves with time of samples under axial compressive force of 40 MPa for 5 min at 1450 °C (a), 1500 °C (b), 1550 °C (c); (d) change curves of relative density of samples under three different sintering processes with time

烧结试样发生了热胀冷缩效应, 导致上下模冲位移和烧结试样相对密度增加。(2) 是因为烧结试样快速收缩的同时, 烧结试样内部颗粒间烧结颈和晶粒缓慢长大, 逐步填充烧结试样内部孔隙, 致使烧结试样相对密度和上下模冲位移进一步增加(如图 3 所示)。

该多孔球形 W 粉的等压烧结过程中外部加载压力为 40 MPa, 且该多孔球形粉末内部为开孔孔隙结构, 在烧结过程中表现出明显的结构改变和烧结行为, 因此可采用变密度下多孔材料的高温蠕变模型来研究该多孔球形钨粉在不同烧结阶段的致密化行为机理, 其蠕变速率和简化的致密化方程<sup>[22,23]</sup>如公式(3), (4)所示:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = A \frac{\Phi \mu b}{KT} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^n \quad (3)$$

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = \frac{B \Phi \mu_{\text{eff}} b}{KT} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)^n \quad (4)$$

公式(3)中  $\dot{\varepsilon}$  表示蠕变速率,  $t$  为时间,  $A, B$  为常数,  $\Phi$  为扩散系数,  $\mu$  为剪切模量,  $b$  为伯格矢量,  $K$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $G$  为晶粒尺寸,  $p$  为晶

粒尺寸指数,  $\sigma$  为宏观加载应力,  $n$  为有效应力指数。公式(4)中,  $\sigma_{\text{eff}}$  为粉末压块上的瞬时应力,  $\mu_{\text{eff}}$  为粉末压块的瞬时剪切模量, 其余参数与公式(3)相同。

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{1-D}{D^2(D-D_0)} \sigma_{\text{mac}} \quad (5)$$

式(5)中  $\sigma_{\text{mac}}$  为烧结时宏观加载单轴应力(40 MPa),  $D_0$  为初始相对密度, 采用烧结初期(即烧结第 2 阶段后期)的相对密度作为初始相对密度值 38%。

多孔材料的杨氏模量和泊松比<sup>[24]</sup>可表示为:

$$\frac{E_{\text{eff}}}{E_{\text{th}}} = 1 - \frac{1-D}{1-D_0} \quad (6)$$

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{E_{\text{eff}}}{2(1+\nu_{\text{eff}})} \quad (7)$$

式中  $E_{\text{eff}}$  为多孔材料的杨氏模量,  $E_{\text{th}}$  为理论致密纯 W 块体的杨氏模量。 $\nu_{\text{eff}}$  为泊松比。结合公式(6)、(7)可得公式(8), 并将公式(4)转化为公式(9):

$$\mu_{\text{eff}} = \frac{E_{\text{th}}}{2(1+\nu_{\text{eff}})} \cdot \frac{D-D_0}{1-D_0} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{dD}{dt} = K \frac{e^{-\frac{Q_0}{RT}}}{T} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\mu_{\text{eff}}}\right)^n \quad (9)$$

其中  $K$  是常数,  $Q_d$  为控制致密化机制的表观活化能,  $R$  为气体常数  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。本实验条件下,  $W$  的杨氏模量  $E_{th}$ , 泊松比  $\nu_{eff}$  分别可由公式(10)<sup>[25]</sup>和公式(11)可得:

$$E_{th} = 391.448 - 1.3160 \times 10^{-2} T - 1.438 \times 10^{-5} T^{-2} \quad (10)$$

$$\nu_{eff} = 0.28005 + 0.05744 \times 10^{-4} T - 0.54 \times 10^{-8} T^2 \quad (11)$$

为明确该多孔球形纯钨粉末 SPS 烧结过程的致密化机制, 确定其有效应力指数  $n$  值是至关重要的, 由于 SPS 快速烧结特性, 在该多孔球形纯钨粉末烧结过程中, 晶粒尺寸基本保持不变, 因此可将晶粒尺寸指数认定为常数。因此可对公式(9)进行变换并取对数可得公式(12):

$$\ln\left(\frac{1}{\mu_{eff}} \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{dD}{dt}\right) = n\left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right) + K \quad (12)$$

对于确定的保温温度,  $K$  值可被认定为常数。可得有效应力指数  $n$  为曲线式(12)的斜率。从图 7 中可以拟合出不同温度下烧结过程的有效应力指数, 1450、1500、1550 °C 分别为: 0.43、0.27、0.27, 均小于 0.5, 因此可得出该多孔球形钨粉在整个 SPS 烧结过程中的致密化机理为纯扩散致密化。

表 2 所示为 Image-J 统计图 3 中不同烧结温度烧结试样内部烧结颈尺寸和粉末半径数据, 代入文献<sup>[26,27]</sup>归纳所得颈长方程统一形式, 即方程(13):

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = \frac{F(T)}{a^m} \cdot t \quad (13)$$

其中,  $x$  为烧结颈尺寸,  $a$  为粉末颗粒半径,  $n$  为颈长指数,  $T$  为绝对温度,  $F(T)$  为温度函数,  $m$  为系数,  $t$  为时间。指数  $n$ 、 $m$  值分别对应不同的颈长机制, 通过做  $\ln(x/a)$  与  $\ln t$  的曲线(即 Arrhenius<sup>[28,29]</sup>曲线), 得斜率倒数即为  $n$ , 并可由此判定烧结颈生长阶段的物质迁移机制。

但由于 SPS 烧结过程相较于传统烧结过程具有升温速率快, 烧结时间短等优势, 其内部等离子温度可达 4000~10 999 °C, 可在极短时间内完成烧结过程。且该多孔球形  $W$  粉是由大量具有不规则形状小粉末

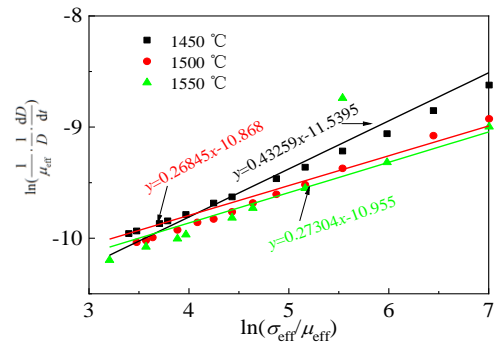


图 7 有效应力指数(致密化机制指数, 为不同拟合曲线的斜率)  
Fig.7 Effective stress index (densification mechanism index, slope of different fitting curves)

表 2 1450、1500、1550 °C 保温 5 min 试样的烧结颈尺寸(x)及颗粒半径(a)

Table 2 Sintering neck size (x) and particle radius (a) of samples sintered at 1450, 1500 and 1550 °C for 5 min

x/μm			a/μm			x/a		
1450 °C	1500 °C	1550 °C	1450 °C	1500 °C	1550 °C	1450 °C	1500 °C	1550 °C
1.47	2.03	2.54	3.24	4.54	5.38	0.45	0.45	0.62
1.51	1.19	1.54	3.29	2.55	3.37	0.46	0.47	0.71
1.92	2.08	2.18	4.71	4.06	4.11	0.41	0.51	0.96
2.06	1.34	2.48	3.72	3.66	3.71	0.55	0.37	0.94
1.59	1.94	1.99	3.89	3.69	3.14	0.41	0.53	0.82
1.84	1.89	2.58	4.65	4.89	3.48	0.40	0.39	0.83
1.59	2.09	3.56	4.74	4.34	4.85	0.34	0.48	0.65
1.18	3.17	1.76	3.00	5.76	4.39	0.39	0.55	0.60
1.72	3.02	2.27	4.04	4.61	5.24	0.43	0.66	0.55
1.21	1.82	3.24	2.83	3.76	3.97	0.43	0.48	0.52
1.21	2.22	1.90	3.58	4.20	6.48	0.34	0.53	0.49
1.45	1.74	2.24	4.87	3.64	3.12	0.30	0.48	0.67
1.21	2.87	2.19	3.43	3.78	5.09	0.35	0.76	0.46
1.58	1.95	2.68	3.27	4.03	2.87	0.49	0.48	0.89
1.58	2.24	2.32	4.29	3.61	5.38	0.37	0.62	0.62
1.15	2.60	2.59	3.12	3.58	3.37	0.37	0.73	0.71

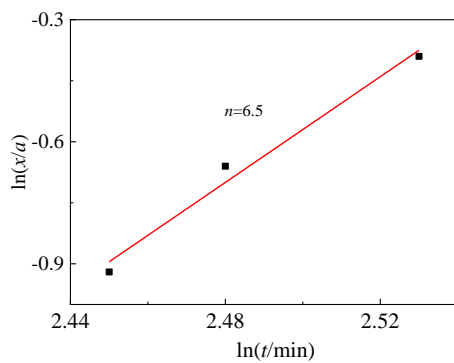


图 8 3 种不同工艺下 Arrhenius 曲线

Fig.8 Arrhenius curves under three different processes at 1450, 1500, and 1550 °C

颗粒团聚而成,相比于传统球形 W 粉具有更大的比表面积,具有更大的烧结驱动力。因此认定烧结第 3 阶段(即烧结中期)为稳定烧结阶段(如图 6d 所示)。因此采用 3 种不同工艺下烧结第 3 阶段时间为稳定烧结时间,经测量稳定烧结时间分别为:1450 °C × 700 s (11.6 min)、1500 °C × 720 s (12 min)、1550 °C × 750 s (12.5 min)。图 8 所示为线性拟合  $\ln(x/a)-\ln t$  所得 Arrhenius 曲线。曲线斜率倒数  $n$  为 6.5,经对比可确定体积扩散为该球形多孔团聚 W 粉主导扩散机制,晶界扩散为辅助扩散机制。

### 3 结 论

1) 通过 SPS 制备出孔隙度在 30%~40%之间,抗压缩强度分别为 347.8 MPa (1450 °C)、407.4 MPa (1500 °C)、543.9 MPa (1550 °C)的具有多级孔结构的 W 骨架。

2) 该球形团聚钨粉 SPS 烧结过程可分为 4 个阶段,第 1 阶段相对密度的升高主要是由压力升高引起的球形团聚钨粉结构变化和颗粒重排而引起;第 2 阶段为典型的初始烧结阶段,烧结体相对密度没有明显变化;第 3 阶段为烧结中期,此阶段烧结体相对密度随温度升高而不断增加;第 4 阶段为烧结后期,随着系统温度的不断下降,烧结体内部热胀冷缩效应明显,引起了烧结体相对密度的进一步上升。

3) 在该多孔球形钨粉 SPS 致密化过程中,其有效应力指数均小于 0.5,可得出该多孔球形钨粉在整个 SPS 烧结过程中的致密化机理主要为纯扩散致密化。将其代入文献所得颈长方程进一步确认该多孔球形团聚 W 粉致密化过程主要是以体积扩散为主,晶界扩散为辅的扩散机制。

### 参考文献 References

- [1] Zhuo L C, Zhao Z, Qin Z C *et al.* *Composites Part B: Engineering* [J], 2019, 161: 336
- [2] Deng N, Zhou Z J, Li J Q *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 82: 310
- [3] Zhang N, Wang Z, Guo L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 809: 151 782
- [4] Chen P G, Shen Q, Luo G Q *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 288: 8
- [5] Tang X Q, Zhang H B, Du D *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 42: 193
- [6] Klein S, Weber S, Theisen W. *Materials & Design*[J], 2018, 156: 42
- [7] Chen W G, Zhou W, Kuang Y *et al.* *Powder Metallurgy Industry*[J], 2004, 14(2): 17
- [8] Ghaderi Hamidi A, Arabi H, Rastegari S. *Advanced Materials Research, Trans Tech Publications Ltd*[J], 2011, 264: 807
- [9] Wang C P, Lin L C, Xu L S *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 41: 236
- [10] Zhou C, Li L, Wang J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 743: 383
- [11] Jiang Y, Yang J F, Zhuang Z *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 433(1-3): 449
- [12] Golla B R, Mukhopadhyay A, Basu B *et al.* *Progress in Materials Science*[J], 2020, 111: 100 651
- [13] Luo L C, Wang Y, Xu J X *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 81: 27
- [14] Choi J, Sung H M, Roh K B *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 64: 164
- [15] Monika A D T, Vilénov ě, C C Y A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 89: 105 207
- [16] Deng S H, Li J, Li R *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 89: 105 358
- [17] Li C B, Wang L Y, Zhou X B. *Physical Testing and Chemical Analysis, Part A: Physical Testing*[J], 2019, 55(7): 451
- [18] Deng S H, Zhao H, Li R *et al.* *Powder Technology*[J], 2019, 356: 769
- [19] Deng S H, Yuan T C, Li R D *et al.* *Powder Technology*[J], 2017, 310: 264
- [20] Yang Gungyu(杨广宇), Liu Nan(刘楠), Jia Liang(贾亮) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料与工程)*[J], 2017, 22(5): 701
- [21] Bi Xianlei(毕先磊). *Thesis for Master Degree(硕士论文)*[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018
- [22] El-Atwani O, Quach D V, Efe M *et al.* *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2011, 528(18): 5670
- [23] Bennett J R J, Škoro G P, Back J *et al. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*[J], 2011, 646(1): 1
- [24] Lowrie, Robert, Gonas A M. *Journal of Applied Physics*[J], 1967, 38(11): 4505
- [25] Banabic D, Kami A, Comsa D S *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019, 287: 116 446
- [26] Signorelli J W, Bertinetti M A, Roatta A. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019, 287: 116 517
- [27] Wang H, Zhang Z, Zhai R *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101 000
- [28] Alsaadi F E, Hayat T, Khan M I *et al. Computer Methods and Programs in Biomedicine*[J], 2020, 183: 105 051
- [29] Senthilnathan N, Raja Annamalai A, Venkatachalam G. *Materials Today Proceedings*[J], 2018, 5(2): 7954

## Research on the Densification Behavior and Compression Performance of SPS Prepared Tungsten Skeleton with Hierarchical Pores Structure

Yang Xin<sup>1</sup>, Wang Ben<sup>1</sup>, Gu Wenping<sup>2</sup>, Liu Gang<sup>1</sup>, Liang Shuhua<sup>1</sup>, Wu Tao<sup>1</sup>, Liu Shifeng<sup>3</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Electrical Materials and Infiltration Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. School of Electronics and Control Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

(3. School of Metallurgical and Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** W skeleton with high strength ( $347.8 \pm 10.6$  MPa,  $407.4 \pm 14.2$  MPa,  $543.9 \pm 8.7$  MPa) and hierarchical pores structure (3~10  $\mu\text{m}$ /200~500 nm) was prepared by sparking plasma sintering (SPS) at different sintering temperatures (1450, 1500, 1550  $^{\circ}\text{C}$ ) and at axial constant pressure (40 MPa) for 5 min using porous spherical agglomerate W powder with the particle size distribution of 15~106  $\mu\text{m}$  as raw material. The densification behavior, microstructure changes and mechanical properties of W in SPS process were systematically studied by XRD, SEM and universal testing machine. The results show that SPS can produce W skeleton which have developed sintered neck and hierarchical pores structure with no significant change in phase before and after sintering and porosity of 30%~40%. The sintering densification process of W skeleton with hierarchical pores structure by SPS can be divided into four stages: the first stage is the pressure increase stage in which the relative density of sintered sample increases rapidly with the increase of pressure; the second stage is a typical particle rearrangement stage; the third stage is a typical sintering metaphase in which the relative density of sintered sample increases with the increase of temperature, when temperature is higher than 1000  $^{\circ}\text{C}$ ; the fourth stage is the end of sintering, and the densification degree is further improved due to high temperature creep inside the sintered body. The densification mechanism of the porous spherical W powder is determined as pure diffusion densification by the high temperature creep model. Furthermore, the densification mechanism is determined to be volume diffusion as the main mechanism and grain boundary diffusion as the auxiliary mechanism by the neck length equation.

**Key words:** tungsten-copper composite; tungsten skeleton; SPS; hierarchical pores structure; densification behavior

---

Corresponding author: Yang Xin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312994, E-mail: yangx@xaut.edu.cn