

放电等离子烧结制备非晶合金的研究进展

庄成康¹, 丁华平¹, 马云飞¹, 刘辉¹, 龚攀^{1,2}, 王新云¹

(1. 华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

(2. 深圳华中科技大学研究院, 广东 深圳 518057)

摘要: 非晶合金具有优异的力学性能、耐腐蚀性、磁性能等, 是一种具有极大应用潜力的新型结构材料和功能材料, 然而传统方法制备的非晶合金受“临界冷却速度”的影响, 有尺寸上的限制, 制约了非晶合金的应用范围。而放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 制备的非晶合金不受“临界冷却速度”的影响, 可以制备出较大尺寸的非晶合金。本文主要从致密化机理、工艺影响因素、性能对比、数值模拟等方面介绍了放电等离子烧结制备非晶合金的研究现状, 分析其难点及以后的发展方向。

关键词: 非晶合金; 放电等离子烧结; 工艺影响; 数值模拟

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-1096-11

诞生于20世纪60年代的非晶合金^[1], 由于其内部独特的原子结构, 展现出许多独特的性能, 比如优异的力学性能, 包括高强度、高硬度、高耐磨性、高的疲劳抗性等^[2, 3], 优异的耐腐蚀性^[2, 3]、磁性能^[2-4], 被认为是一种具有极大的应用潜力的新型结构材料和功能材料。传统的非晶合金主要是采用对熔融金属进行快速冷却的方式制备的, 如水淬法和金属模铸造法^[2]。然而, 由于材料本身“临界冷却速度”的影响, 传统方式制备的非晶合金尺寸受限^[5], 这严重制约了非晶合金的应用范围。

为了突破非晶合金制备尺寸的限制, 各种新型的制备方式被开发出来^[6], 其中利用粉末烧结制备非晶合金的新技术越来越被人们所重视。因为非晶合金粉末的制备不受“临界冷却速度”的限制, 利用机械合金化^[7]或者高压气体雾化法^[8]即可制备, 这就使得利用粉末烧结技术制备非晶合金成为了可能。但是对于传统的粉末烧结工艺来说, 要想得到近乎全致密 (>90%) 的块体非晶合金需要在接近非晶合金结晶温度的情况下施加相当大的压力 (压力>1.5 GPa) 并保压较长的时间 (>1.5 h)^[9]。传统冶金工艺在保证完全非晶的情况下难以实现完全致密, 放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 的出现则将利用粉末烧结制备块体非晶合金的想法变为了现实。

与传统粉末烧结工艺相比, SPS烧结速度快、烧结温度低, 且节能降耗、操作简便、产品性能优异稳定, 是一种新型的环境友好材料制备技术^[10]。自1988

年日本研制出第一台工业型SPS装置以来^[11], 由于其独特的技术优势, SPS技术和设备的发展突飞猛进, 广泛应用于包括难熔金属及合金、陶瓷材料、非晶合金、硬质合金、高导热材料、梯度复合材料、异种金属的扩散连接等方面。其中, 20世纪90年代, Ozaki等^[12]最早利用SPS烧结Al基非晶合金粉末制得块状圆片试样, 经检验试样中含有非晶相。后续SPS技术逐渐扩展至Fe基^[13]、Zr基^[14]、Cu基^[15]、Ni基^[16]等非晶合金体系的制备上。在块体非晶合金致密度上, Xie等^[8]利用SPS制备出了相对致密度几乎为100%的Ni基非晶合金。强度上, Scudino等^[17]制备出了抗压强度高达930 MPa的Al基非晶合金。尺寸上, Chang^[18]、Prasanna^[19]、Lee^[20]等都利用SPS制备出直径为20 mm的Zr基、Fe基、Hf基非晶合金样品, 均大于相应的利用传统铸造法制备的相同成分非晶合金的尺寸。现在, SPS技术已经成为块体非晶合金制备的备选方法之一, 本文主要从原理、工艺、性能、模拟等方面系统地介绍SPS制备非晶合金近年来的发展状况。

1 放电等离子烧结原理

如图1所示, SPS烧结系统主要包括脉冲直流电源、压力系统、烧结气氛保障系统、工艺控制系统、测量系统、冷却系统及模具、压头等装置。不同于传统粉末烧结技术的外部加热技术, SPS主要通过给粉

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 湖北省自然科学基金 (2018CFB576, 2018CFA003); 广东省基础与应用基础研究基金 (2020A1515011524); 中央高校基本科研业务费 (HUST) (2018KFYRCPT001)

作者简介: 庄成康, 男, 1996年生, 硕士生, 华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074, 电话: 027-87543491, E-mail: 2791689335@qq.com

体通上直流脉冲电流并在压力的辅助作用下来实现致密化，如图2所示^[21]，SPS烧结过程中的直流脉冲电流产生了独特的内部产热机制，这就产生了完全不同于传统烧结技术的特殊烧结机理：如图3所示^[21]，电流由压头流入，流经模具和粉末产生大量焦耳热，用于加热整个烧结系统。在烧结初期，粉末颗粒之间存在间隙，在脉冲直流电流的作用下，粉末颗粒之间产生火花放电，间隙中的一部分气体被电离，形成等离子体。随着烧结的进行，等离子体密度不断增大，并在电场作用下正离子和电子分别向阴极和阳极高速移动，冲击颗粒表面，破坏表面的氧化层、杂质、气体等，使颗粒表面活化，促进物质扩散，大大缩短了烧结时间和降低了烧结温度。同时颗粒相接触部位处在电流作用下产生焦耳热，使颗粒边缘局部熔化，并在外加载荷作用下，颗粒之间相互粘合在一起，形成烧结颈，粉体逐渐致密化，形成块体合金样品。

当SPS烧结温度升高至非晶合金的过冷液相区内时，非晶合金粉末则表现出类似于牛顿流体的超塑性^[22]，此时的非晶合金粉末具有相当好的可加工性，因此利用SPS对处在过冷液相区内的非晶合金粉末进行烧结成形是完全可行的。针对SPS烧结致密化机理，He等^[23]发现在温度还未升至玻璃转变温度 (T_g) 时，样品的致密化归因于粉末颗粒的局部塑性变形；当温度升高至 T_g 并进入过冷液相区时，粘度急剧下降，非晶合金粉末颗粒在外加压力的作用下发生粘性流动变形，颗粒间的孔隙被填充，致密度得到提升，此阶段致密化的主导因素为粘性流动；当温度继续升高，粉末颗粒粘度增大，

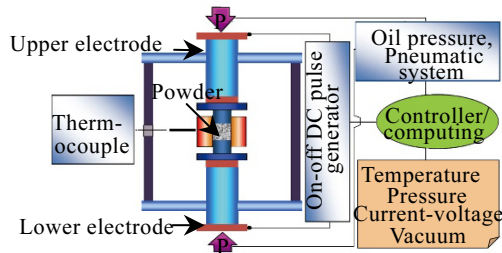


图1 放电等离子烧结系统 (SPS) 示意图
Fig.1 Schematic of spark plasma sintering (SPS) ^[24]

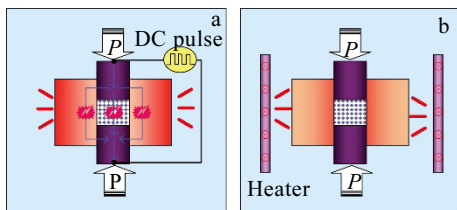


图2 SPS烧结与常规烧结

Fig.2 Comparison of SPS (a) with conventional sintering (b)^[21]

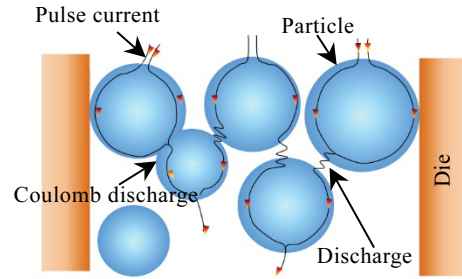


图3 SPS 烧结过程中直流脉冲电流流经粉末颗粒的示意图
Fig.3 Schematic of DC pulse current flowing through the powder particles during the sintering process^[21]

Liu 等^[24]指出此时致密化的主导因素为体积扩散和高温蠕变，这与晶体粉末的致密化机理很相似。

因为非晶合金的SPS致密化过程与过冷液相区内的粘性流动有很大的关系^[24, 25]，而传统合金并没有类似于非晶合金在过冷液相区内的超塑性。因此，利用SPS烧结非晶合金和传统合金要达到相近的致密度，二者所要求的烧结温度、烧结压力以及保温时间等工艺参数不同。贾建波等^[26]利用SPS技术，在温度为950~1200 °C，保温时间为10~20 min，压力为35~80 MPa 的条件下制备出晶粒细小、组织致密的粉末冶金Ti-22Al-25Nb合金。相似的，Lu等^[27]同样利用SPS在1000 °C下保温10 min，烧结压强为40 MPa，制备出组织致密的Ti-24Nb-6Zr合金。颜建辉等^[28]以温度1400~1600 °C、压力60 MPa、保温时间6 min的烧结参数利用SPS制备出密度高达6.88~6.90 g/cm³的NbMoCrTiAl合金。对于非晶合金，王葛等^[5]利用SPS设置烧结温度分别为480、490、500和510 °C，烧结压强为500 MPa，保温时间为1 min烧结制备出Ti基非晶合金，SEM图像显示制备出的试样组织致密度较好。可以看出，非晶合金所需的烧结温度却相对于普通合金大大降低，保温时间也较短，但是所要求的烧结压强却比较高，但是也有烧结压强较低的情况，Cardinal等^[29]在烧结压强为90 MPa的情况下制备出相对致密度为100%的非晶合金样品，Chang等^[18]也在烧结压强为60 MPa的情况下制备出非晶合金样品，SEM图像显示致密度较好。非晶合金材料和传统合金材料的SPS烧结工艺的不同是非晶合金特有的过冷液相区以及晶化机制导致的。因为过冷液相区的存在，SPS制备非晶合金的烧结温度相对比较低，保温时间不宜过长，以避免烧结过程中非晶合金内部析出脆性晶体相，而烧结压强的确定，与非晶合金的成分、采用的SPS设备等以及性能要求等有关。

2 放电等离子烧结制备非晶合金的工艺

利用 SPS 制备块体非晶合金已成为了现实，那么是否可以利用 SPS 制备出所需要性质的块体非晶合金成为了一大问题，这取决于是否能利用 SPS 制备出微观组织、致密度、性能等符合服役要求的烧结体，而通过控制 SPS 的工艺参数（烧结温度、烧结压强、升温速率、保温时间等）可以实现这一点。本节总结了近年来 SPS 制备非晶合金工艺研究成果。

2.1 烧结温度的影响

烧结温度是影响放电等离子烧结过程的主要因素，烧结温度的高低直接影响到烧结样品的致密度、强度、硬度、晶化程度等性质。

Chang 等^[18]在烧结温度分别为 350、370、410 以及 430 °C 对 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 非晶合金进行烧结，4 个样品的横截面微观形貌如图 4 所示，可以看出，在低温烧结的情况下（350、370 °C），粉末颗粒还呈球状，颗粒间结合较差，界面处观察到大量孔隙，在较高烧结温度下（410 °C），致密度大大提升，孔隙减少，颗粒间结合良好，而烧结温度为 430 °C 时，样品完全致密，无孔隙出现。烧结温度对致密化过程的影响主要是通过影响粘性流动实现的，Chen 等^[25]由牛顿粘性流动模型及 Arrhenius 公式得出在一定温度范围内收缩率 $\Delta L/L_0$ 与烧结温度 T 之间的关系：

$$\frac{d(\Delta L / L_0)}{dT} = \frac{3\gamma}{4Dq\eta_0 \exp(Q_{vis} / RT)} \quad (1)$$

式（1）中， γ 为所用材料的表面能， D 为粉末颗粒直径， q 为升温速率， η_0 为粘度系数， Q_{vis} 为粘性流动活化能， R 为通用气体常数。可见，在一定温度范围内烧结温度的提升对样品的致密化有促进作用。

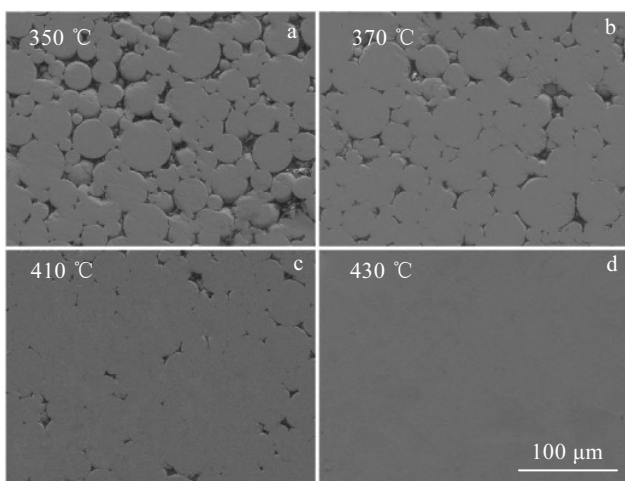


图 4 不同烧结温度的 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 非晶合金的 SEM 微观形貌
Fig.4 SEM images of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ amorphous alloys sintered at different temperatures: (a) 350 °C, (b) 370 °C, (c) 410 °C, and (d) 430 °C^[18]

由于烧结温度的提高，非晶合金样品的致密化程度提高，强度、硬度、弹性模量也随之增加。值得注意的是，如图 5a 所示，Cheng 等^[18]的 4 个不同烧结温度下样品的 X 射线衍射结果表明，随着烧结温度的升高，样品中有结晶相的出现。关于结晶相的影响，Tan 等^[30]研究发现，Al 基非晶相与纳米晶的结合提高了强度，并指出这是因为该合金的非晶/纳米晶区具有很高的强度且非晶相与纳米晶之间较强的界面结合。但同时 Tan 等也指出，较高的纳米晶比例反而会使得合金变得脆弱，燕山大学王葛等^[31]关于烧结参数对 $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ 非晶合金性能影响的研究也表明，烧结温度过高导致非晶合金中大量结晶相的析出会使强度降低。

由于 SPS 烧结非晶合金过程中结晶相的形成对样品性能有重要影响，而结晶相的形成很大程度上取决于烧结温度，因此烧结温度影响晶化程度的研究也很重要。Cardinal 等^[29]在利用 SPS 烧结制备 $Cu_{50}Zr_{45}Al_5$ 非晶合金时，在 400、420 °C 时烧结出的样品并未出现晶化现象，然而，当烧结温度升高至 430 °C 时其 XRD

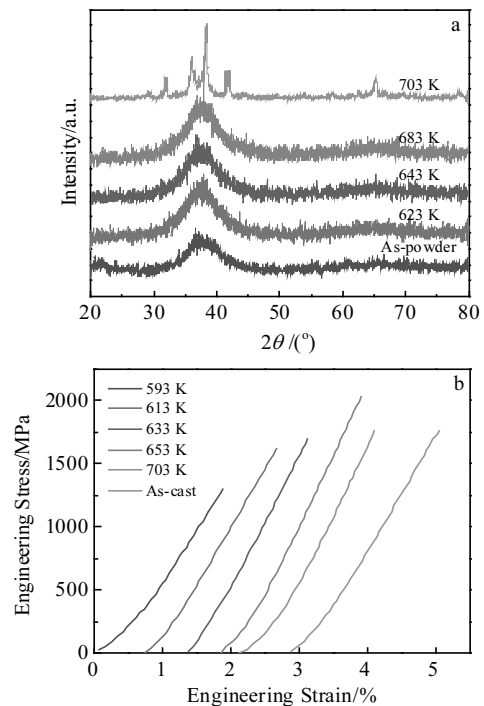


图 5 不同烧结温度下 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 非晶合金样品及其粉末颗粒的 XRD 图谱、不同烧结温度下 $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$ 烧结样品与其对应的铸态样品的应力-应变曲线

Fig.5 XRD patterns of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ amorphous alloy and its powder particles at different sintering temperatures (a)^[18]; stress-strain curves of $Cu_{46}Zr_{42}Al_7Y_5$ sintered at different temperatures and its cast samples (b)^[32]

图谱开始出现尖锐的晶化峰，450 °C时则严重晶化。有趣的是，在该实验中所用非晶粉末的玻璃转变温度 T_g 为 438 °C，在烧结温度还未到达非晶合金粉末的 T_g 时样品就出现了晶化现象。基于此，Harimkar 等^[32]研究表明，粉末颗粒接触区域电流密度过大、局部过热是导致样品提前出现晶化的原因。此外，Cardinal 等^[29]指出，SPS 由于其特殊的产热机制，不同于传统烧结中的外置热源，焦耳热直接从烧结系统内部产生，导致模具的温度要低于内部样品的温度，而 SPS 烧结设备的热电偶只能测量模具的温度，因此当烧结温度设置为 430 °C 时，样品本身的温度要高于设置烧结温度，从而出现晶化现象。Harimkar 等^[9]也指出，内部样品的实际温度可能要比模具温度要高。

总之，现今对于烧结温度对非晶合金的影响的研究相对系统，烧结温度的升高可以促进样品的致密化程度，进而使力学性能得到提升，其中结晶相的存在对力学性能也有很重要的影响，适当的烧结温度会让结晶相析出以增强非晶合金的强度，但过量的结晶相会恶化样品的力学性能。因此，随着温度的升高，样品的强度会呈现先升高后降低的趋势^[33]。

2.2 烧结压力的影响

烧结压强也是影响 SPS 制备非晶合金的一个重要因素，主要对烧结样品的密度及晶化程度有较大的影响。

李少龙等^[34]通过观察烧结装置压头 Z 轴方向上位移曲线来判断非晶合金样品致密化的程度，如图 6 所示，在 300 MPa 下，375 °C 时才开始致密化，而在 600 MPa 下，225 °C 时就有明显的致密化了，而且在 2 种不同的压力下，达到 0.7 mm 的 Z 轴位移量需要达到的温度分别为 427 °C (600 MPa) 和 507 °C (300 MPa)，可见放电等离子烧结过程中，烧结压力有促进非晶合金样品致密化的作用。Paul 等^[35]在研究压力对 Fe 基非晶合金致密化的影响时提出，在外加压力的作用下，粉末颗粒间接触压力的大小要比外加压力大 2 个数量级，且随着外加压力的增加而增加，在烧结初期，在粉末颗粒间接触压力及其他场效应的作用下，颗粒间接触面变大，接触压力变小，如图 7 所示，原本为球状的粉末颗粒逐渐变形为具有平面的多面体状，于是颗粒间的孔隙得到了填充，致密度提高。由于颗粒间接触面变大，也阻止了颗粒表面由于接触面积过小导致局部过热引起的局部晶化。也有报道^[36]称 SPS 烧结压力的提升会促进 SPS 烧结中 Al 基非晶合金的粘性流动，从而使致密度提升，基于此，Li 等^[37]在研究压力对 Al 基非晶合金 SPS 固结过程的影响时发现，在 200 MPa 的烧结压力下，烧结出的样品的颗粒界面处含有残余的氧化物，而当烧结压力升为 600 MPa 时制

备出了不含氧化物的全致密非晶合金，颗粒界面残余的氧化物抑制了烧结过程中的物质转移，而压力提升后，在压力和放电的共同作用下，颗粒表面氧化物破碎，促进物质转移，提升了致密度。

不仅如此，烧结压强还会对非晶合金的晶化程度造成影响。Maurya 等^[38]在研究 Al 基非晶合金的相转变机理时发现，烧结压强为 100 MPa 的样品中出现多种晶化相，烧结压强为 300 与 400 MPa 的样品保持完全非晶态。当外加压力较大时，SPS 烧结过程中原子扩散被抑制，原子扩散距离较短，不会形成金属化合物等结晶成分。如图 8a 所示，燕山大学朱玉英^[39]在利用 SPS 制备 TiAl 基非晶合金时也得到了相似的结论。

综上所述，烧结压强主要是通过影响样品的致密度和晶化程度来对性能产生影响的，烧结压强越大，致密度越高，结晶相的产生受到抑制，如图 8b 所示，样品的强度、硬度、密度等性能也随之得到提升。

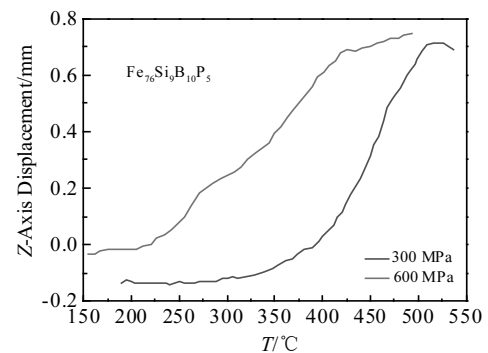


图 6 SPS 烧结 $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ 非晶合金时不同烧结压力下 Z 轴位移随样品温度的变化曲线

Fig.6 Change curves of Z axis displacement with temperature of samples under different sintering pressures during SPS sintering of $\text{Fe}_{76}\text{Si}_9\text{B}_{10}\text{P}_5$ amorphous alloy^[34]

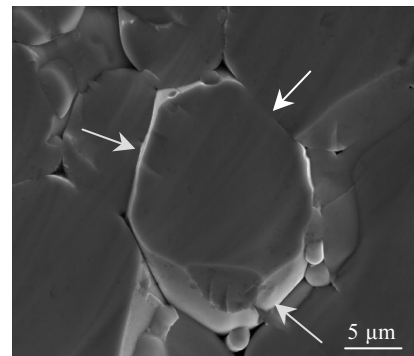


图 7 Fe 基非晶粉末在 SPS 烧结过程中出现的多面体结构

Fig.7 Polyhedron structure of Fe-based amorphous powder during SPS process^[35]

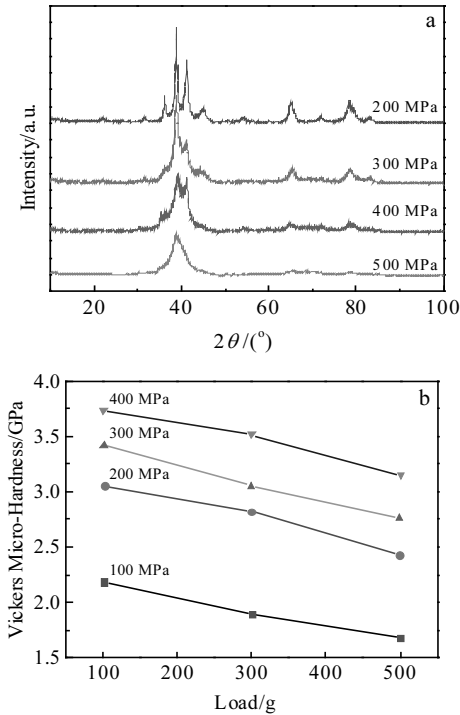


图 8 不同烧结压强下的 TiAl 基非晶合金样品的 XRD 图谱及不同烧结压强不同负载下的 Al₈₆Ni₈Y₆ 非晶样品的维氏显微硬度

Fig.8 XRD patterns of TiAl base amorphous alloy samples under different sintering pressures (a)^[39]; Vickers microhardness of Al₈₆Ni₈Y₆ amorphous samples under different sintering pressures and loads (b)^[38]

2.3 升温速率的影响

放电等离子烧结 (SPS) 与其他传统粉末烧结的一个较大的区别就是 SPS 的升温速率很快, 因此在利用 SPS 制备块体非晶合金的过程中, 升温速率也是很重要的一个因素。

Liu 等^[40]在研究 Ti 基非晶合金粉末在 SPS 烧结过程中的致密化机理时发现, 当升温速率不同时 (20、80 和 140 K/min), 样品的致密度会随升温速率的提升而提高, 计算出了升温速率为 20、140 K/min 时的粘性流动活化能分别为 83.1、57.5 kJ/mol, 这证明了在较高的升温速率下更容易发生粘性流动行为。在较高的升温速率下利用 SPS 烧结 Ti 基非晶合金, 通过降低非晶合金粉末的粘性流动活化能促进了致密化过程。Paul 等人^[41]通过分析在 SPS 烧结 Fe 基非晶合金的粘性流动行为时也得到了相似的结论, 在此基础上, 还推导出了在 T_g 以下粘性流动活化能与升温速率之间的函数关系:

$$Q = (-22.8 \pm 0.4) \ln c + 73.7 \quad (2)$$

式 (2) 中, Q 为粘性流动活化能, c 为升温速率。

另外, 升温速率的提升还会去除粉末颗粒表面的氧化层, 从而促进物质迁移, 提升致密度。如图 9a~9d 所示, Li 等^[42]发现, 在 SPS 烧结时, 升温速率为 5 °C/min 时样品颗粒界面观测到氧和结晶相, 升温速率为 40 °C/min 的样品中则界面干净, 无氧化物, 且由图 9e 可知, 强度要比前者高。一般来说, SPS 烧结过程中颗粒表面氧化膜的去除主要是由于脉冲电流的放电作用, 虽然升温速率和脉冲电流放电之间还未建立定量关系, 但是升温速率的增加会加强放电效应, 在放电和压力的共同作用下, 氧化膜得到去除。

综上所述, 在较高的升温速率下粘性流动活化能会降低, 从而使粘性流动更容易发生, 此外, 升温速率的提高还会破坏粉末颗粒表面的氧化层, 促进物质移动, 促进非晶合金样品的致密化程度。

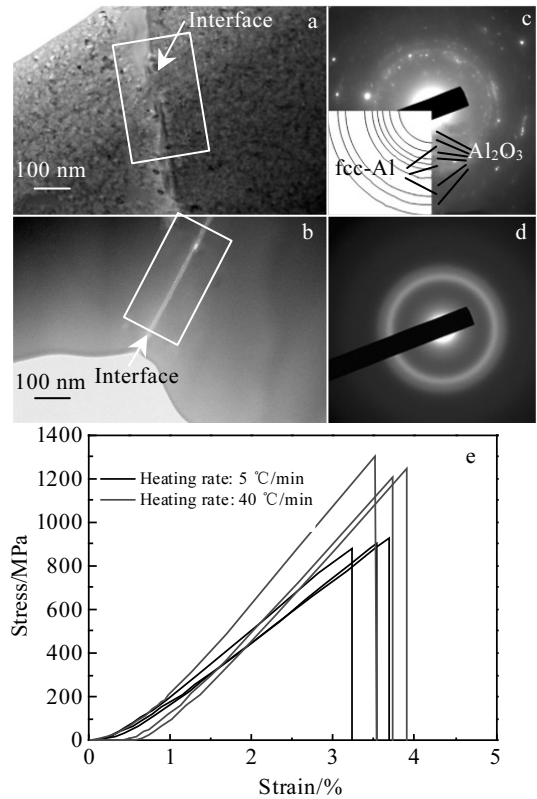


图 9 SPS 烧结 Al 基非晶合金粉末时不同升温速率的 TEM 照片及升温速率分别为 5、40 °C/min 对应的选区电子衍射图像及对应样品的压缩应力-应变曲线

Fig.9 TEM images (a, b) and SAED patterns (c, d) during of Al base amorphous powder sintered during SPS at heating rates of 5 °C/min (a, c) and 40 °C/min (b, d); compression stress-strain curves of samples sintered at heating rates of 5 and 40 °C/min (e)^[42]

2.4 保温时间的影响

适当的保温时间对于制备性能优良的烧结样品至关重要。如图10所示，Cardinal等^[29]利用SPS技术制备 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ 非晶合金时，烧结温度为 $410\text{ }^\circ\text{C}$ ，相对于保温时间为5 min非晶样品，保温时间为30 min时样品达到了更高的致密度，因此适当的保温时间对于利用SPS制备致密的块体非晶合金是很必要的。贾建波等^[26]研究SPS烧结制备 $\text{Ti}_{22}\text{Al}_{25}\text{Nb}$ 合金的致密化机理时也指出，适当延长保温时间有助于非晶合金扩散均匀，促进致密化，保温时间从10~20 min这段时间内，轴向收缩率仅增加了2.38%，说明在保温10~20 min时间段内，保温时间的延长对致密度影响较小，贾建波等认为在该段时间内已不会有较为明显的塑性变形，温度与电流处于稳定状态，材料蠕变、原子扩散为主导机制，因此在该段时间内致密度增长较小。当保温时间过长大于临界晶化时间时，非晶合金样品就会出现晶化现象，且保温时间越长，结晶相所占比例和晶粒尺寸越大。在贾建波的实验中，当保温时间为20 min时，所制备的合金中就出现了晶粒长大的现象。

因此在设计SPS制备非晶合金的工艺参数时，适当的保温时间也是十分重要的，较短的保温时间会导致烧结的样品致密化程度不够，适当的保温时间会促进非晶样品的致密化，但保温时间过长时致密化促进效应较小，还可能导致结晶相的出现。

2.5 小结

综上所述，烧结温度、烧结压强、升温速率、保温时间等工艺参数对于SPS烧结制备出的非晶合金样品的性能均有很重要的影响，其中烧结温度对于非晶合金样品性能影响程度最大，因为非晶粉末在过冷液相区内的超塑性，烧结温度只有处于在过冷液相区内

非晶粉末才能得到致密化；烧结压强、升温速率、保温时间等参数对性能的影响程度居于其次地位。总之，要想得到致密的，性能良好的非晶合金样品，要综合考虑所有参数。

3 放电等离子烧结制备非晶合金的性能

非晶合金本质上是一种亚稳态材料，烧结过程中弛豫难以避免。伴随着内部自由体积的湮灭，原子排列趋于紧密，烧结态非晶合金试样的性能与铸态非晶合金试样存在一定差异。

3.1 物理性能

Cardinal等^[29]在较低烧结温度 $410\text{ }^\circ\text{C}$ 制备出相对致密度为97.3%的 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ 非晶合金样品，低于100%相对致密度的铸态非晶合金样品。Nowak等^[43]也发现在保温时间仅为3 min制备出的 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 非晶合金样品的密度为 6.57 g/cm^3 ，稍低于铸态非晶合金样品的 6.59 g/cm^3 ，而当保温时间增至5 min时密度为 6.59 g/cm^3 ，与铸态非晶合金样品一致。可见，烧结态非晶合金的密度要稍低于铸态非晶合金，这是因为相对于铸态非晶合金，烧结态非晶合金有更多的孔隙，颗粒间结合不紧密，导致致密度较低，但可以通过调整烧结工艺提升致密度。不过Zheng等^[44]对利用SPS制备的Mg-Cu-Gd非晶合金及对应的铸态非晶合金的密度进行了测试，烧结温度为150、160、170 $^\circ\text{C}$ 的烧结样品的密度分别为3.86、3.88、3.92 g/mm^3 ，铸态样品的密度为3.81 g/mm^3 ，烧结态非晶合金样品的密度要比铸态非晶合金样品的稍高一点，但总体上差别不大。Zheng等指出，SPS烧结过程中施加高压可以促进结构弛豫，从而导致自由体积的消失，样品的密度得到提升。总之，现今SPS制备出的非晶样品的致密度和传统铸造法制备的非晶合金样品还是有一些区别，且可以通过调整合理的烧结工艺参数来提升致密度。

Fe基非晶合金作为一种优良的磁性材料，张雷等^[45]利用液态单辊急冷法制备的Fe基非晶合金薄带的饱和磁化强度和矫顽力分别为 $149.87\text{ (A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1.78\times 10^3\text{ A/m}$ 。Feng等^[46]利用SPS在温度为 $607\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的Fe基非晶合金的饱和磁化强度为 $158.05\text{ (A}\cdot\text{m}^2)\cdot\text{kg}^{-1}$ ，矫顽力为 $4.58\times 10^3\text{ A/m}$ ，均高于传统方法制备的Fe基非晶。Feng等人指出，烧结过程中非晶合金较高的致密度，以及析出的纳米晶颗粒，增强了磁铁耦合效应，使饱和磁化强度得到提高。而矫顽力提升的第1个原因在于烧结过程中应力的集中引起的磁晶各向异性，另一方面，由Herzer模型可知，在晶粒尺寸小于磁铁交换长度时，矫顽力随晶粒尺寸的增大而增大，而烧结的样品符合这一条件，因此烧结温度升高导致纳米晶长大时，矫顽力得到了提升。

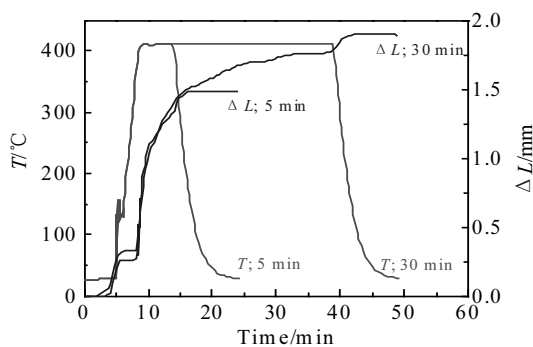


图10 SPS烧结 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ 非晶合金粉末时保温5和30 min样品的致密化曲线

Fig.10 Densification curves of SPS sintered $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ amorphous powder for holding time of 5 and 30 min^[29]

总之, 利用SPS制备的非晶合金的致密度和传统方法制备的非晶合金的致密度相当, 但烧结态非晶合金样品的致密度受烧结参数影响较大。至于磁性方面, 烧结态的Fe基非晶合金饱和磁化强度和矫顽力均优于液态单辊急冷法制备的非晶合金, 这就使得烧结态Fe基非晶合金更适合于用作永磁材料。

3.2 力学性能

Lee 等^[47]通过对 SPS 制备的 Ni 基非晶合金样品进行压缩实验测得抗压强度约为 2.4 GPa, 略小于相同成分的铸态非晶合金样品的强度 (~2.6 GPa)。Zheng 等^[44]对 Mg 基非晶合金进行测试时也得到了相似的结果, Zheng 等指出烧结态非晶合金样品的强度较低在于颗粒之间界面结合强度不够, Nowak 等^[43]也指出, 固结水平不高以及较大的结晶颗粒是烧结态非晶合金样品强度较低的主要原因。如图 11b、11c 所示, 烧结态的非晶合金样品的断口中颗粒间的结合较弱, 当烧结温度升高至 420 °C 时颗粒间的结合变强了, 但还是可以观察到颗粒间的裂纹。相较而言, 在图 11a 中铸态非晶合金的脉络状断口是典型的非晶合金断口, 没有观察到明显的裂纹。综上可得, 铸态非晶合金样品的断裂强度是要高于烧结态非晶合金样品的。

关于硬度, Nowak 等^[43]研究发现烧结样品的硬度 (HV) 约为 5400 MPa, 高于铸态非晶合金样品的硬度 (~4700 MPa), 众多研究表明, 非晶合金中部分结晶相可以增加硬度, Nowak 等人 SPS 烧结制备的非晶样品的 XRD 图谱均有不同程度的结晶峰, 相对于铸态非晶合金, 烧结态非晶合金样品中的结晶相更容易出现; 另一方面, 在合适的烧结工艺下, 烧结态非晶合金样品的自由体积要低于铸态非晶合金样品, 从而导致了硬度的差异。正是因为非晶合金较高的硬度, 非晶合金可以作为耐磨材料来使用, Wang 等^[48]比较了烧结态与铸态的 Ti 基非晶合金的摩擦性能, 研究表明铸态非晶合金的摩擦系数为 0.2, 而烧结态非晶合金的摩擦系数为 0.25, 烧结态非晶合金的摩擦系数略高于铸态非晶合金, 铸态非晶合金的损耗率约为 6.5×10^{-10} kg/m, 高于烧结态非晶合金的损耗率 (3.5×10^{-10} kg/m), 总体上烧结态非晶合金的耐磨性要优于铸态非晶合金。Wang^[45]等指出, 非晶合金在摩擦过程中产生的热量会使得非晶合金的亚稳态结构重新排列, 摩擦产生的局部温度甚至会高于结晶温度, 由于自由体积的湮灭, 非晶合金的硬度和耐磨性会随着滑移距离的增大而增大, 相对于铸态非晶合金, 初始自由体积更低更致密的烧结态非晶合金在滑移过程中会获得更大的硬度和耐磨性。

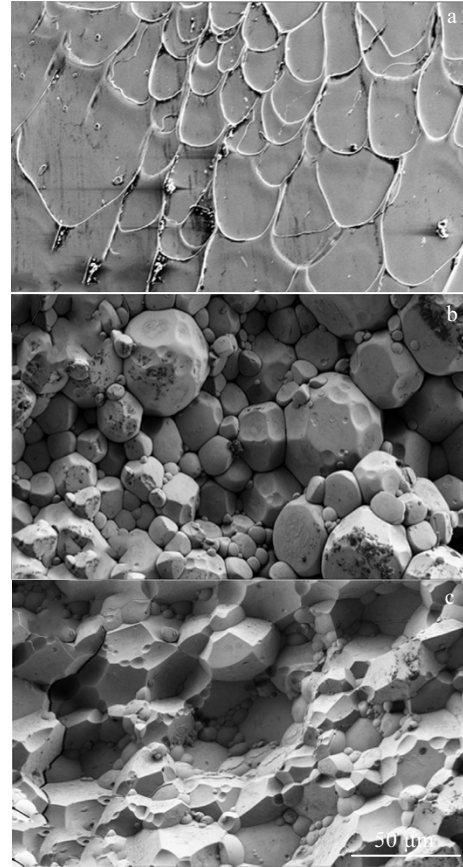


图 11 铸态 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ 非晶合金以及不同烧结温度下制备的相同成分非晶合金的压缩断口形貌

Fig.11 Compression fracture morphologies of as-cast $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{45}\text{Al}_5$ amorphous alloy (a); amorphous alloy with the same composition prepared at sintering temperatures of 410 °C (b) and 420 °C (c)^[29]

3.3 化学性能

非晶合金的化学性能研究中耐蚀形研究占了很大一部分。Ge 等^[49]测试了 CuZrAlTiNi 非晶合金在海水溶液中的腐蚀行为, 并用 304 不锈钢作为对比。实验结果表明, 各烧结参数下的非晶合金的耐蚀性均优于 304 不锈钢。非晶合金不仅可以用于海洋环境还可作为人体植入物。Qin 等^[50]利用 SPS 制备的 MgZnCa 非晶合金的耐蚀性明显优于传统的可降解人体植入材料 Mg 合金和 AZ31B 合金。非晶合金样品在类似于人体体液环境的 Hanks 溶液的腐蚀实验表明, 非晶样品在与溶液反应时表面会析出一层可溶解磷酸钙层, 这不仅降低了非晶合金的腐蚀速度, 还提高了与人体的相容性。

不仅如此, Chang 等^[18]研究了 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 非晶合金在不同烧结温度 (350、370、410 °C) 下的耐蚀性, 在烧结温度为 410 °C 时非晶合金有最优的耐蚀性, 认

为在较低烧结温度下腐蚀性较差是因为孔隙及局部结晶的存在使得致密度不足所导致。一般认为，在SPS烧结非晶合金时，烧结温度越高，致密化程度越高，越接近铸态非晶合金性能，耐腐蚀性也是如此。由此可以推断，烧结态非晶合金的耐腐蚀性和铸态非晶合金相比还是有一定差距的。以上结论证明，SPS制备的非晶合金作为耐蚀性材料，不仅解决了传统制备方式尺寸限制的问题，在本身的耐蚀性方面也是相当优秀的，但是与传统方法制备的铸态非晶合金相比还有所不足。

4 放电等离子烧结制备非晶合金的数值模拟

由于SPS复杂的多场耦合烧结机制，以及尚不明确的微观和宏观现象，目前对于SPS机理的研究还仅仅停留在定性研究的阶段，使用实验的方法对于烧结系统内部温度场、电流场、应力场等的研究难以开展，甚至SPS过程中等离子体的存在都难以用实验的方法证实。而且由于SPS升温速度快，特别是在烧结大尺寸和形状复杂的样品时会产生较大的温度和应力梯度，这对样品性质的均匀性造成很大的影响。因此，近年来许多学者致力于SPS烧结过程中温度场、应力场等的研究。而数值模拟是研究温度场和应力场的有效手段。因此，近年来有不少研究采用有限元数值模拟的方法对烧结系统内部温度场、电流场以及应力场的分布进行研究，以此为切入点SPS的成形机制进行研究。

近年来SPS的数值模拟研究多采用热-电耦合模型和简化后的热电边界条件。SPS中的传热模式可用经典柱坐标传热微分方程描述：

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\lambda r \frac{\partial T}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (\lambda \frac{\partial T}{\partial z}) + q \quad (3)$$

式(3)中， ρ 为材料密度； c_p 为材料比热容； λ 为导热

系数； q 为物体各点的内热源强度； T 为温度； t 为时间。柱坐标下的电场平衡可由基尔霍夫定律描述：

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{J} = \nabla \cdot (-\sigma E) = \nabla \cdot (-\sigma \nabla U) = \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (-r\sigma \frac{\partial U}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (\sigma \frac{\partial U}{\partial z}) = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

式(4)中， J 为电流密度， σ 为材料电导率， E 为电场强度， U 为电位。由此可建立SPS烧结的有限元热-电耦合模型。陈小安等^[51]以及郭世柏等^[52]通过构建SPS的热-电耦合模型模拟了烧结系统整体的电流密度分布，模拟结果显示径向电流密度为由中心向外围连续下降，由于粉末与模具的电导率差异，在粉末与模具的交界处电流密度出现了突变，而轴向的电流密度分布则整体呈双驼峰状，在样品与压头的交界处电流密度达到了峰值。关于烧结颗粒间的局部电流密度和温度分布，Trzaska等^[53]以及刘雪梅等^[54]经模拟发现，在粉末颗粒间接触部位的电流密度和温度均比颗粒心部高。以上这些研究在一定程度上解释了SPS烧结材料的不均一性，这些模拟大都基于线性弹性的各向同性连续体本构模型，并未考虑位移场的影响，对于某些合金粉末来说，位移场的影响也是十分重要的，如果建立温度场、电场、位移场等多场耦合的有限元模型，将有效地预测材料的接触热、电阻对致密化的影响，对于研究对局部温度、应力变化敏感的材料也是极为重要的，但近年来对于SPS热-电-力多场耦合模型的研究较少。Wang等^[55]通过建立放电等离子烧结的热-电-力有限元耦合模型模拟了烧结系统整体的温度分布以及应力分布，径向温度分布大致与电流密度分布一致，应力分布主要以垂直应力为主导，剪切应力等其他应力较小几乎为零。Song等^[56]也利用了热-电耦合以及热-力耦合模型研究发现，SPS烧结Fe粉的轴向温度分布也整体呈双驼峰状。

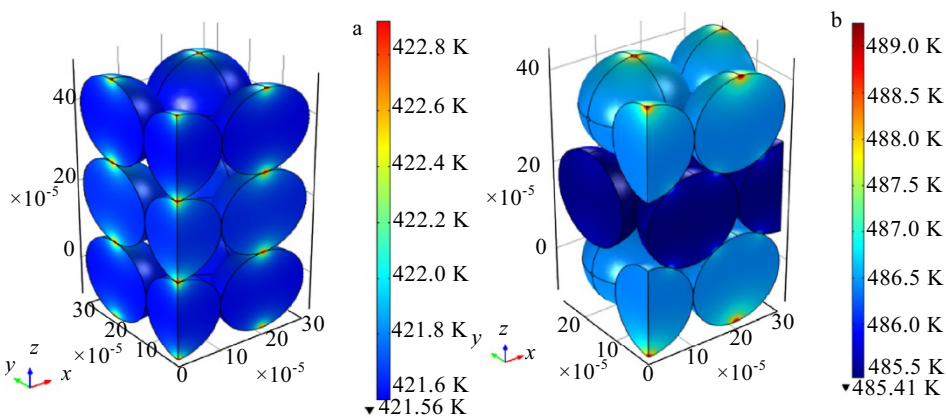


图 12 堆积密度分别为52%以及63%的堆积模型在SPS烧结10 s后的温度分布模拟结果

Fig.12 Simulation results of temperature distribution of the stacking models after SPS for 10 s with packing density of 52% (a) and 63% (b)^[44]

对于非晶合金粉末的SPS烧结来说,位移场的影响同样十分重要,但目前缺乏针对非晶合金材料的多孔塑性本构模型和烧结本构理论研究,而且非晶合金材料本身的材料属性的非线性较强,因此较难实现非晶合金材料烧结过程的精确模拟,近年来对于非晶合金粉末SPS烧结的数值模拟几乎没有。Zheng等^[48]利用COMSOL软件模拟了在SPS烧结非晶合金粉末过程中粉末堆积密度对温度分布的影响,如图12所示为2种不同的粉末颗粒堆积方式(堆积密度分别为52%和63%),模拟结果显示,较高堆积密度模型的平均温度(~487 K)要高于较低堆积密度的平均温度(~422 K),这是因为在较高的填充密度的粉末内部孔隙率更低,接触点也更多,形成更有利的加热和固结条件,所得到的平均温度也较高。总之,现有的SPS烧结非晶合金的模拟研究并没有给出系统的研究成果,这方面的研究还有待深入。

5 结论与展望

1) 通过对近年来 SPS 烧结非晶合金的工艺研究的总结可以看出,烧结温度、烧结压强、升温速率、保温时间等工艺参数对于 SPS 烧结制备出的样品的性能均有很重要的影响,为确保样品不出现结晶现象,烧结温度范围通常为所用非晶合金粉末的玻璃转变温度 T_g 以下 10~40 °C 内,保温时间在 10 min 以内。在合适的烧结参数下,样品致密度可达 95% 以上,烧结态非晶合金的致密度甚至可以达到铸态非晶合金水平。虽然有关 SPS 烧结非晶合金的工艺研究已相对系统,对于 SPS 烧结非晶合金的致密化机理尚不清楚,缺乏有关 SPS 烧结的致密化本构模型的理论研究,有关 SPS 烧结非晶合金的致密化机理还应深入研究。

2) 近年来利用 SPS 制备的非晶合金在合适的工艺参数下可以获得与铸态非晶合金相当的性能。其中烧结态非晶合金的强度可达铸态非晶合金强度的 90% 以上,烧结态非晶合金与传统方法制备的非晶合金在磁性能和耐蚀性上仍存在一定的差异,烧结态非晶合金的耐磨性甚至已经超过了铸态非晶合金。在今后的工作中,应进一步提升 SPS 制备的非晶合金的强度,比如可通过在非晶合金粉末颗粒表面加上一层更利于颗粒间结合的试剂层来提高样品强度等。而且目前 SPS 烧结制备的非晶合金普遍是无明显室温塑性的,可以通过制备纳米晶等第二相增强的复合材料来获得具有良好塑性的非晶合金复合材料。耐蚀性上应尽量降低非晶合金的孔隙和结晶相以提升样品的耐蚀性。磁性能上应尽量降低矫顽力使烧结态非晶合金更适用于除永磁材料外的其他场合。

3) 非晶合金的 SPS 烧结对温度较为敏感,通过数值模拟获得非晶合金烧结温度场分布,对理解其致密化机理及控制烧结样品微观组织性能至关重要。虽然有关 SPS 烧结的数值模拟的研究比较多,但缺乏以温度场、电场、位移场等多场耦合的有限元模型为基础的数值模拟,非晶合金的 SPS 模拟研究也相对较少,结合非晶合金材料特点及考虑其在电流作用下变形行为的 SPS 数值模拟研究也不够系统,这些是今后的研究中需重点解决的问题。

参考文献 References

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P. *Nature*[J], 1960, 187(4740): 869
- [2] Wang Liqiang(王立强), Zhai Shenqiu(翟慎秋), Ding Rui(丁锐) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2017, 38(2): 274
- [3] Yan Xiangquan(闫相全), Song Xiaoyan(宋晓艳), Zhang Jiuxing(张久兴). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(5): 931
- [4] Wang Lijun(王立军), Zhang Guangqiang(张广强), Li Shanhong(李山红) *et al. Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2010, 17(5): 58
- [5] Wang Ge(王葛), Li Qiang(李强), Song Xueping(宋学平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S4): 712
- [6] Ding Huaping(丁华平), Gong Pan(龚攀), Yao Kefu(姚可夫) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(3): 139
- [7] Li Yuanyuan(李元元), Yang Chao(杨超), Li Xiaoqiang(李小强) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(10): 2305
- [8] Xie G, Louzguine-Luzgin D V, Kimura H *et al. Appl Phys Lett, Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(24): 241 902
- [9] Harimkar S P, Borkar T, Singh A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(3): 1901
- [10] Han Cuiliu(韩翠柳), Shen Xuefeng(沈学峰), Wang Yan(王衍) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2019, 62(22): 43
- [11] Meng Ye(孟晔), Qiang Wenjiang(强文江), Jia Chengchang(贾成厂). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2014, 32(4): 296
- [12] Kobayasi K O, Sugiyama A, Ozaki K. *Journal of the Japan Society of Powder & Powder Metallurgy*[J], 1997, 44(12): 1126
- [13] Shen B, Inoue A. *Journal of Materials Research*[J], 2003, 18(9): 2115
- [14] Xie G, Zhang W, Louzguine-Luzgin D V *et al. Scripta*

- Materialia*[J], 2006, 55(8): 687
- [15] Kim C K, Lee H S, Shin S Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 406(1): 293
- [16] Lee J K, Kim H J, Kim T S. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*[J], 2005, 24-25: 105
- [17] Scudino S, Surreddi K B, Nguyen H V. *Journal of Materials Research*[J], 2009, 24(9): 2909
- [18] Chang Z, Wang W, Ge Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 780: 220
- [19] Prasanna M L, Majumdar B, Niranjani V L *et al. Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2015, 68(6): 1033
- [20] Lee M H, Lee J K, Kim K B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(10): 2009
- [21] Saheb N, Iqbal Z, Khalil A *et al. Journal of Nanomaterials*[J], 2012, 2012: 1
- [22] Inoue A. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(1): 279
- [23] He G, Chen Q. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 797: 213
- [24] Liu L H, Yang C, Yao Y G *et al. Intermetallics*[J], 2015, 66: 1
- [25] Chen Q, Tang C Y, Chan K C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 557: 98
- [26] Jia Jianbo(贾建波), Yang Yue(杨越), Sun Wei(孙威) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(7): 1399
- [27] Lu H Z, Yang C, Li X X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 823: 153 875
- [28] Yan Jianhui(颜建辉), Li Kailing(李凯玲), Wang Yi(汪异) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(10): 1671
- [29] Cardinal S, Pelletier J M, Qiao J C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 677: 116
- [30] Tan Z, Wang L, Xue Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 642: 377
- [31] Wang Ge(王葛), Wang Xinghua(王兴华), Wang Haijian(王海舰) *et al. Journal of Yanshan University*(燕山大学学报)[J], 2014, 38(6): 491
- [32] Harimkar S P, Paital S R, Singh A *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2009, 355(43-44): 2179
- [33] Chu Z H, Kato H, Xie G Q *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2012, 358(10): 1263
- [34] Li Shaolong(李少龙), Guo Wei(郭薇), Luo Shaobo(罗少波) *et al. Journal of Changchun University of Technology* (Natural Science Edition) (长春工业大学学报, 自然科学版)[J], 2010, 31(3): 255
- [35] Paul T, Chawake N, Kottada R S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 738: 10
- [36] Li X P, Yan M, Schaffer G B *et al. Intermetallics*[J], 2013, 39: 69
- [37] Li X P, Yan M, Ji G. *Journal of Nanomaterials*[J], 2013, 2013: 1
- [38] Maurya R S, Sahu A, Laha T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 649: 48
- [39] Zhu Yuying(朱玉英). *Thesis for Master*(博士论文)[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015
- [40] Liu L H, Yang C, Yao Y G *et al. Intermetallics*[J], 2015, 66: 1
- [41] Paul T, Harimkar S P. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2017, 50(27): 1
- [42] Li X P, Yan M, Imai H *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2013, 375: 95
- [43] Nowak S, Perrière L, Dembinski L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(3): 1011
- [44] Zheng B, Ashford D, Zhou Y *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(12): 4414
- [45] Zhang Lei(张雷), Guo Hong(郭红). *Science Technology and Engineering*(科学技术与工程)[J], 2010, 10(30): 7519
- [46] Feng Y T, Wang X H, Wang G *et al. Taylor & Francis*[J], 2016, 505(1): 190
- [47] Lee J K, Kim H J, Kim T S *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 187-188: 801
- [48] Wang D J, Huang Y J, Wu L Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 560: 841
- [49] Ge W, Wang Y, Shang C *et al. Journal of Materials Science*[J], 2017, 52(10): 5726
- [50] Qin Fengxiang, Ji Chuan, Dan Zhenhua *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2016, 29(9): 793
- [51] Chen Xiao'an(陈小安), Shang Fujun(尚福军), Song Shuncheng(宋顺成). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2010, 28(4): 256
- [52] Guo Shibo(郭世柏), Xiao Yong(肖勇), Zheng Zhoushun(郑洲顺) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(8): 31
- [53] Trzaska Z, Collard C, Durand L *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2019, 102(8): 654
- [54] Liu Xuemei(刘雪梅), Song Xiaoyan(宋晓艳), Zhang Jiuxing(张久兴). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(7): 757
- [55] Wang C, Cheng L, Zhao Z. *Computational Materials Science* [J], 2010, 49(2): 351
- [56] Song Y, Li Y, Zhou Z. *Journal of Materials Science*[J], 2011, 46(17): 5645

Research Progress of Preparation of Amorphous Alloys via Spark Plasma Sintering

Zhuang Chengkang¹, Ding Huaping¹, Ma Yunfei¹, Liu Hui¹, Gong Pan^{1,2}, Wang Xinyun¹

(1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

(2. Research Institute of Huazhong University of Science and Technology in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Amorphous alloys possess excellent mechanical properties, corrosion resistance, and magnetic properties, and are a new structural and functional material with significant application potential. However, the preparation of amorphous alloys via traditional methods is restricted by the critical cooling rate, and the forming size is also limited; these factors restrict the application of amorphous alloys. However, the preparation of amorphous alloys via spark plasma sintering (SPS) is not restricted by the critical cooling rate, and SPS can produce larger amorphous alloys. This research summarized the research progress of the preparation of amorphous alloys with SPS from the aspects of the densification mechanism, process parameters, comparative study of properties, and numerical simulation, and analyzed present difficulties and future development directions.

Key words: amorphous alloy; spark plasma sintering; process parameter optimization; numerical simulation

Corresponding author: Gong Pan, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, E-mail: pangong@hust.edu.cn