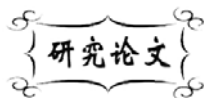


中图分类号: TQ12
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 06-0426-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.05.003



自蔓延合成 β -SiC 粉制备碳化硅陶瓷

钱承敬¹, 陆有军²

¹ 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211

² 北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021

摘要: 本研究采用自蔓延合成 β -SiC 粉体, 添加硼、碳烧结助剂, 在不同的烧结温度下, 经过无压烧结制备了碳化硅陶瓷。测试了试样密度、烧失率及收缩率, 分析研究了不同烧结温度下样品的致密度。通过对比三组不同烧结助剂配方对烧成品致密的影响, 并结合样品的显微结构和相组成分析表征, 研究了陶瓷微观形态与宏观性能的关系。实验结果表明: 烧结助剂 B 含量为 1 wt%、C 含量为 1.5 wt% 时, 2000°C 下烧结得到的材料致密度最佳, 其值为 2.77g/cm³。

关键词: 自蔓延燃烧; 碳化硅; 固相烧结; 致密性

作为人类最早使用的材料之一, 陶瓷材料一直以来得以广泛应用, 同时也得到了不断的改进和提高, 由传统的粘土质材料制作的普通陶瓷逐渐发展成为氧化物、非氧化物、金属陶瓷等各种新型特种陶瓷^[1]。采用人工精选或者合成的高纯度原材料, 经过精确工艺控制及烧结工艺制备而成的新型特种结构陶瓷材料具备高温强度高、抗氧化性强、耐磨损性好、热稳定性佳、热膨胀系数小、热导率大、硬度高以及抗热震和耐化学腐蚀等等优良特性, 在汽车工业、机械化工、环境保护、空间技术、高技术信息产业等领域受到了广泛青睐^[2]。碳化硅陶瓷作为特种结构陶瓷中的佼佼者, 成功应用于机械密封等各种耐磨、耐高温、耐腐蚀部件, 在航空航天中应用为火箭的喷嘴, 防弹器材高纯度的单晶还用于制造半导体等。但是由于 SiC 陶瓷的难烧性, 它的制作工艺复杂, 生产成本昂贵, 降低 SiC 陶瓷的烧成温度和寻找新的廉价的生产工艺、原料仍是材料工作者的研究重点^[3,4]。自上世纪 70 年代以来, 人们不断探索降低碳化硅烧结成本的方法, 研究碳化硅陶瓷制品简便易行的低成本工业化生产技术。

以往的研究中, 通常采用 Acheson 法生产的碳化硅块体制备陶瓷烧结所需的亚微米粉末, 这一方法需要多道工序破碎研磨, 耗工费时, 成本不菲, 而自蔓延高温合成 (Self-Propagation High-

收稿日期: 2017-05-09

收到修改稿日期: 2017-06-30

通讯作者: 钱承敬 (1979-), 男, 河北保定人, 工程师。E-mail: jbx79@sina.com。

Temperature Synthesis, SHS) 粉末则具有其独特的优势。SHS 制备的 SiC 粉粒度细小均匀, 稍作处理即可用于陶瓷烧结。杨林福等人^[5]采用 SHS 方法得到了纯度大于 96%、平均粒径为 0.87 μm 的 β -SiC 粉末, 并且与国外同类产品进行了比较。王铁军等人^[6]采用预热碳粉和硅粉的 SHS 工艺合成 SiC, 也得到了纯度较高的细小 SiC 颗粒。吴澜尔等人^[7]用 SHS 法制备了 Si_3N_4 -SiC 复合粉体, 并进行了陶瓷烧结实验, 所得材料的抗弯强度最高可达到 600 MPa 以上。

本研究参照 SiC 固相烧结工艺^[8-12], 采用自蔓延合成的 β -SiC 粉体经过酸洗后加入硼、碳烧结助剂组成不同组分含量的预混粉料, 用油压机干压成型, 然后再进行冷等静压进一步提高素坯密度; 采用不同的烧结温度无压烧结得到烧成样品, 再对试样进行密度测试、计算烧失率和收缩率, 并进行显微结构观察, 研究了烧结温度对各组粉料烧结密度的影响以及不同组分配方对烧成品密度的影响, 以求得到最佳碳化硅陶瓷致密度, 并从中探讨碳化硅陶瓷致密化的机理。

1 实 验

1.1 原材料及其表征

本研究使用的 SiC 粉为中国科学院理化技术研究所采用自蔓延高温合成技术制备的 β -SiC; 分散剂 Darvan C 为美国 R.T. Vanderbilt 公司产品; 烧结助剂 B_4C 、碳黑、乙醇、油酸均为市售。

图 1 所示为 SHS 合成的 β -SiC 原始粉体的粒度分布图。可以看出, 粉体粒径分布相对集中, 但仍然存在有部分大颗粒。原始粉体的 D_{50} 值为 0.8 μm 。

参照 GB/T 3045-2003 《普通磨料碳化硅化学分析方法》测定了 β -SiC 粉体的纯度。初始粉体的纯度为 90.1%。为了提高纯度以改善最终烧结性能, 对初始粉体进行了酸洗处理 (参见下文)。酸洗处理后, 粉体的纯度提高到了 94.3%。

采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2010 型比表面和孔径分布测定仪测得初始 β -SiC 粉的比表面积为 20.3 m^2/g 。

1.2 实验过程

本研究所采用的实验步骤依次为: 原料处理、成型、无压烧结及性能测试。

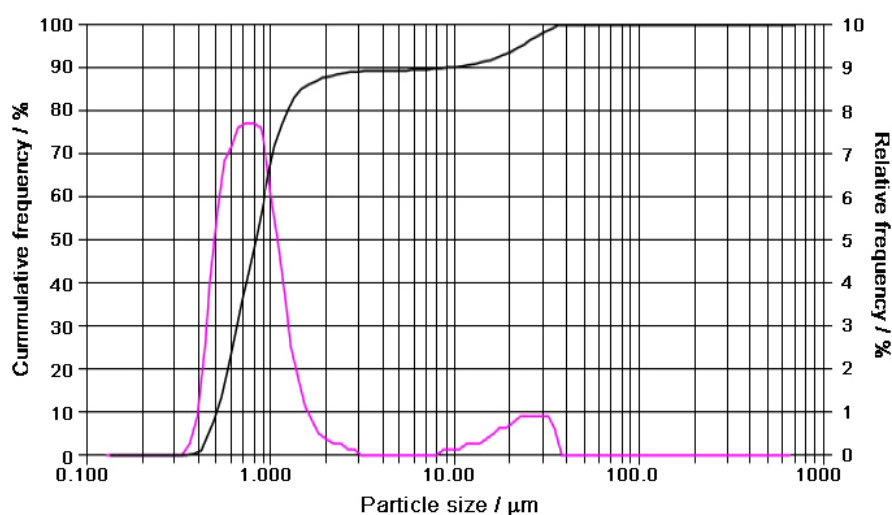


图 1 SHS 合成 β -SiC 原粉料粒度分布图
Figure 1 Particle size distribution of SHSed β -SiC

原料处理: 由于初始 β -SiC 粉体纯度仅为 90.1%, 为了尽量提高原料的纯度, 实验之前对初始粉体进行了酸洗处理, 同时对不同含量的烧结助剂配方提前进行混料。

(1) 酸洗: 将原料 β -SiC 粉放入氢氟酸、盐酸、硫酸的混合酸洗液中, 加温浸泡煮沸, 然后用自来水反复冲洗 3 ~ 5 遍, 去除表面的残留酸液。酸洗后的粉体用蒸馏水浸泡 12 h 以上, 将上层清液排出, 下层浆料用氨水调节至中性。离心脱水并烘干备用。

(2) 混料: 为考察烧结助剂 B 对碳化硅烧结性能的影响, 组分配比中固定 C 含量为 1.5 wt%, 而 B 含量则分别选取 0.5 wt%、0.7 wt% 和 1.0 wt%。预混粉体的配方列于表 1。

表 1 原料配比参数
Table 1 Proportion of Premix Powders

Sample Code	β -SiC / g	B ₄ C / g	Black carbon / g
B05 (0.5 wt% B)	49.00	0.325	0.675
B07 (0.7 wt% B)	48.90	0.455	0.645
B10 (1.0 wt% B)	48.75	0.650	0.600

准确称量原料粉体装入混料罐中, 以水和乙醇作为溶剂, 加入聚氨酯包覆钢球磨介, 使用行星磨对各配料粉体分别球磨混合 8 h 后, 放入设定温度为 120°C 的烘箱中干燥 12 h, 获得 3 组不同配比的预混碳化硅粉。干燥过程中, 中途翻转粉料使其彻底干燥。将干燥后的碳化硅粉料分组各自用玛瑙研钵研磨好, 过 80 目筛、称重备用。

坯体成型: 采用轴向加压的干压成型方式, 然后冷等静压制碳化硅陶瓷的坯体。

取一定量的粉料装入金属模具中, 以 10 t 的压力通过压机压头进行单向加压^[22], 保压 30 s 后脱模, 得到尺寸约为 30 mm × 30 mm × 10 mm 的方块毛坯。将初步成型的坯体用乳胶薄膜包裹密封放入冷等静压机中, 在 250 MPa 压力下保留 1 min 后取出。制备好的素坯, 用游标卡尺测量其尺寸, 用电子天平测量其重量。

无压烧结: 将压制好的素坯置于石墨坩锅中放入烧结炉。在烧结时, 用流动的氩气作为保护气氛。烧结过程经过脱胶、烧结、保温和降温自然冷却四个阶段。测量烧结制品的尺寸、重量, 计算烧失率与收缩率。

为摸索不同烧结条件对 β -SiC 烧结性能的影响, 本研究采用了 5 种不同烧结温度 (1800°C、1950°C、2000°C、2050°C、2100°C) 进行烧结, 保温时间均为 0.5 h。

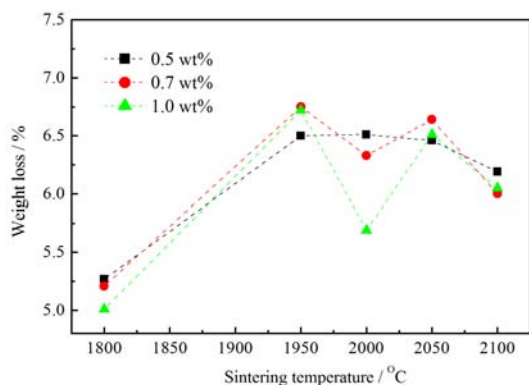


图 2 样品烧失率随烧结温度变化曲线

Figure 2 Variations of the weight loss of samples with sintering temperature

性能检测: 烧结样品首先在平面磨床上进行磨削加工, 然后在研磨抛光机上进行抛光, 使样品的表面光洁度达到镜面。

采用阿基米德法测试了样品的密度。采用日本岛津公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对烧结制品的物相进行分析。采用日本岛津公司的 SSX-550 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了烧结制品的显微结构。采用美国 Buehler 公司的 432SVD 型维式硬度计测试了各烧结制品的显微硬度, 测试荷载为 5 kg, 保荷时间为 10 s。

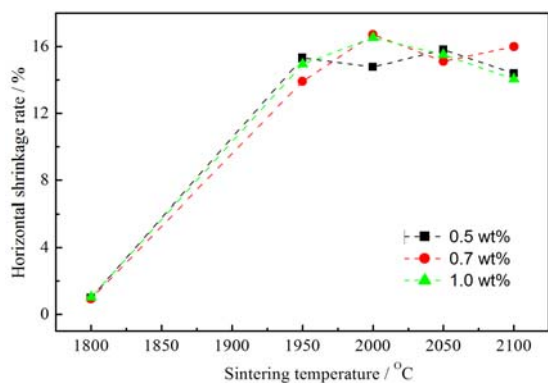


图 3 样品横向收缩率随烧结温度的变化关系曲线
Figure 3 Variations of the horizontal shrinkage rate of samples with sintering temperature

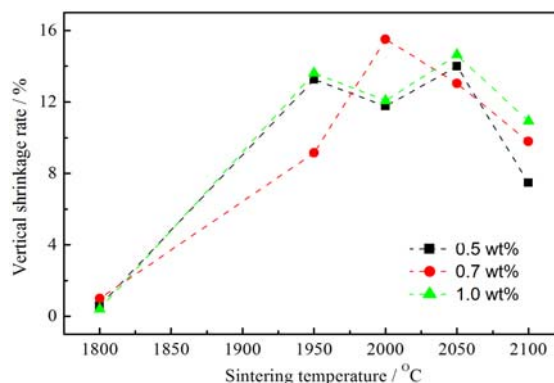


图 4 样品纵向收缩率随烧结温度的变化关系曲线
Figure 4 Variations of the vertical shrinkage rate of samples with sintering temperature

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对烧失率、收缩率的影响

图 2 ~ 图 4 分别为碳化硅陶瓷烧结样品的烧失率和线收缩率随烧结温度的变化关系曲线。

对比实验结果可以看出,三种不同硼含量的样品收缩率和烧失率变化趋势基本相同。在低温段,随着烧结温度的升高,收缩率逐渐加大;到达最高值后,继续提高烧结温度,收缩率反而下降。此以变化规律与普遍观察到的碳化硅陶瓷烧结初期的情况是一致的:随着温度的升高,碳化硅小颗粒熔融再沉积,大颗粒生长且相互接触,颗粒间空隙气泡逐渐减少,材料致密程度逐渐增加。在达到最佳烧结密度后如果温度继续升高,则颗粒出现异常长大,反而会导致结构疏松,密度下降。所以烧结温度过高或过低均不利于样品的致密。在本研究中,烧结温度为 2000°C 时出现了最大的横向和纵向收缩率和最小的烧失率。

由实验结果可以看出,样品垂直于厚度方向的收缩率(纵向收缩率)普遍小于平行于厚度方向的收缩率(横向收缩率)。这是可以理解的。由于轴向加压施压方式的影响,素坯内沿施力方向的粉体颗粒被挤压的程度大于其它方向,所以在高温烧结收缩时,颗粒排列相对疏松方向上的收缩比要大于颗粒排列比较紧密方向。在实验范围内,各样品的收缩率在 7.47% ~ 16.71% 范围内变化,烧失率则在 5.69% ~ 6.75% 范围内变化。

2.2 烧结温度对烧结体密度的影响

为了研究烧结温度对密度的影响,对三组不同配方的样品分别进行在 5 个不同温度下进行烧结,而后分别测试了烧结制品的密度。图 5 给出了实验结果。

总体看,以 β -SiC 粉末为原料的烧结实验所得到的制品密度都不是很高,从实验数据得知,即使最高的相对密度也只能达到 86.3% (SiC 的理论密度为 3.21 kg/cm³)。烧结制品没有达到理想密度的主要原因有可能有下面几个方面:

(1) 本研究以 β -SiC 粉为原料,由于在高温

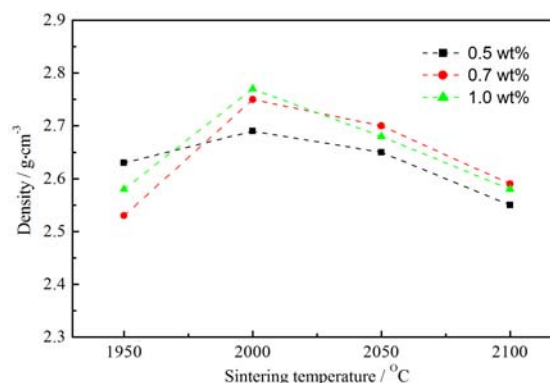


图 5 样品密度随烧结温度的变化关系曲线
Figure 5 Variation of the density of the samples with sintering temperature

下 ($> 1950^{\circ}\text{C}$) SiC 粉体发生 β 相 \rightarrow α 相的晶型转变, 并伴有沿一维方向优先取向的晶粒的异常长大, 阻碍了试样的致密化, 造成密度下降。

(2) 陶瓷粉体的纯度、粒度及其分布状态关系到原料的加工时间、坯体的致密度、烧成温度等问题, 对产品的质量和性能起着重要的作用。本研究采用亚微米级的 β -SiC 粉为原料, 从粒度分布图上 (图 1) 看还存在一小部分大颗粒, 这些大颗粒在实验过程中易发生团聚, 导致素坯体积增大, 使烧结致密增加了难度。本研究采用的 β -SiC 粉纯度为 94.3%, 虽然经过酸洗去除了初始原料粉体中的金属杂质, 但并不能完全排除原料粉末中含有的未反应完全的硅粉、碳粉及其他杂质, 这也在一定程度上影响了样品的烧结致密。此外, 本研究采用的 β -SiC 粉比表面积为 $20.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。对于无压烧结来说, 该粉料的比表面积已经足够大, 但是自蔓延燃烧合成的 β -SiC 粉团聚严重, 也会影响到原料粉体的烧结致密。

随着烧结温度的升高, 原子运动加剧, 颗粒间的晶粒通过形核、长大使孔隙变小或消失, 这些过程对于烧结致密是有利的^[31]。此外, 试样的烧结过程主要是依赖于高温下原子间相互扩散, 随着温度的升高, 扩散逐渐加剧, SiC 陶瓷的密度逐渐提高。然而当烧结温度超过一个极限值时, 随着温度的升高, 原子间的扩散逐渐减弱, 烧结制品的密度也开始呈现逐渐降低趋势。从图 5 可以看到, 烧结温度不高于 2000°C 时, 烧结体密度随烧结温度的升高而升高; 而烧结温度高于 2000°C 后, 烧结体密度随烧结温度的升高而降低。原料粉体中硼量从 0.5 wt% 变化到 1.0 wt%, 烧结体密度随温度的变化趋势相同, 都是先升高再降低, 并且都在 2000°C 处出现峰值。因此可以推断, 2000°C 为本研究所考虑的体系的最佳烧结温度。

2.3 烧结温度对烧结体硬度的影响

图 6 给出了烧结制品的维氏硬度随烧结温度的变化关系曲线。可以看出, 碳化硅样品的硬度随烧结温度的增加先升高, 达到最高值后下降, 在 2000°C 时出现最大值, 为 17.2 GPa。

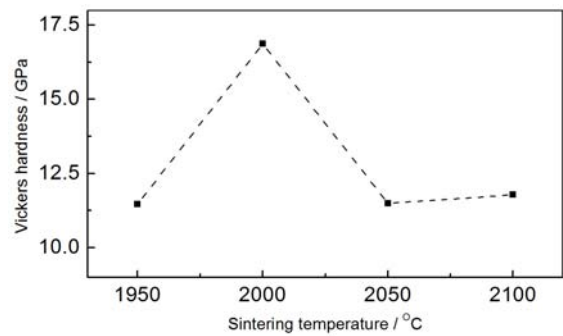


图 6 样品硬度随烧结温度的变化关系曲线
Figure 6 Variation of hardness of the samples with sintering temperature

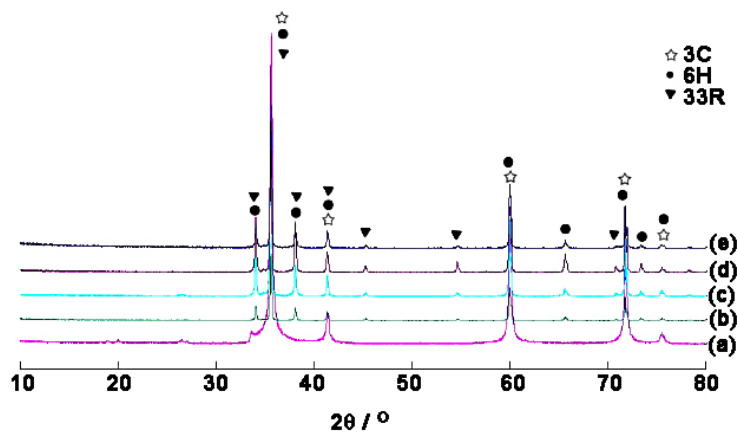


图 7 不同温度烧结的样品 XRD 图谱
Figure 7 XRD pattern of the samples sintered at different temperatures (a) Raw SiC powder; (b) 1950°C ; (c) 2000°C ; (d) 2050°C ; (e) 2150°C

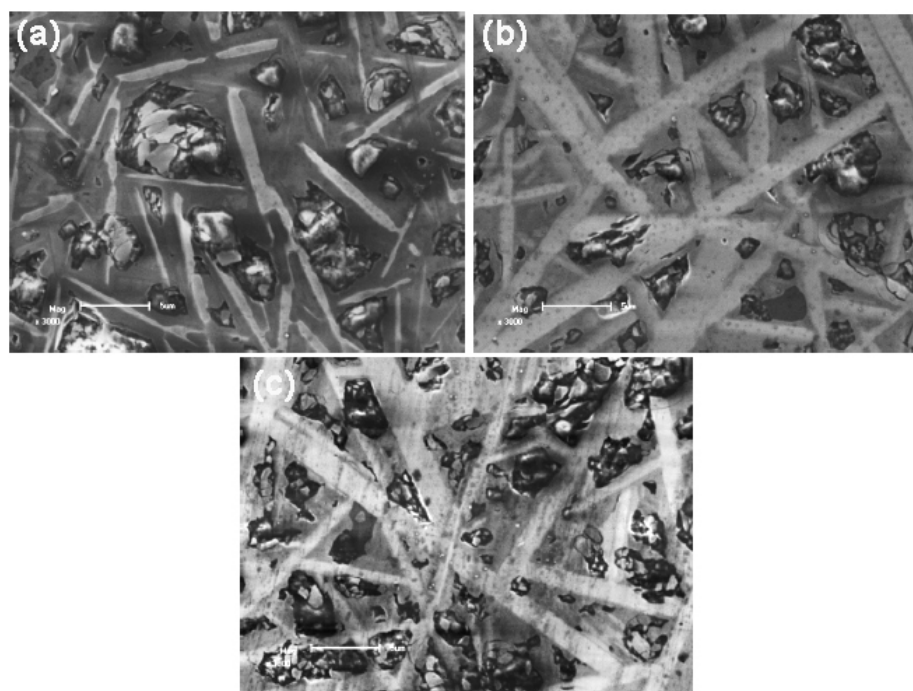


图 8 不同温度烧结的 SiC 样品显微结构: (a) 1950°C; (b) 2000°C; (c) 2050°C

Figure 8 Microstructures of the samples sintered at different temperatures: (a) 1950°C; (b) 2000°C; (c) 2050°C

2.4 烧结样品的相组成

测定了烧结温度分别为 1950°C、2000°C、2050°C 和 2010°C 的样品以及作为参照物的原料粉体的 XRD 衍射谱线,如图 7 所示。可以看出,原料粉体的 XRD 谱线与卡片 PDF#29-1129 (β -SiC) 的吻合程度较高,没有发现代表其它物质的杂峰,说明原料粉体是 β -SiC 粉体,并且纯度较高。1950°C 烧结样品的 XRD 图谱在 β -SiC 的主要衍射峰的基础上可以隐约发现 α -SiC 的特征峰的出现(参照卡片 PDF#29-1131, $6H$ -SiC),说明这是已经开始有 β -SiC 向 α -SiC 转变的现象。2000°C 以上烧结样品的 XRD 谱线中 α -SiC 的特征峰逐渐增强。至 2150°C 时, XRD 图谱已经呈现为 α -SiC 的特征,这说明在高温下原料粉体中的低温稳定型 β -SiC 已经转化为以 $6H$ 晶型为主体的高温稳定型 α -SiC。

2.5 样品的显微组织形貌

为了直观地观察 SiC 颗粒在烧结后的颗粒长大和组织致密状况,利用扫描电子显微镜对不同烧结温度下添加 1 wt% B 的 SiC 试样表面形貌进行了观察。图 8 给出了部分典型结果。从图中可以看出:三个温度下的烧结样品显微结构基本相同。基体晶粒主要以长柱状为主,错综交织成树枝状;在长状柱状晶之间镶嵌着不规则形等轴晶粒。据此可以认为 β -SiC 在高温烧结过程中向 α -SiC 转变时,晶粒长大方显示出一维方向优先长大的方式,所以显微结构中长径比大的柱状晶为主,夹杂着等轴状的颗粒晶粒。此现象与其他学者的研究结果^[38]是相似的。晶粒之间的结合不够紧密,这也就解释了为何本研究在最佳烧结温度下获得的样品致密度不高。

3 结论

(1) 在本研究所考虑的烧结温度范围内, β -SiC 在 1950°C 时即开始发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 的相变。随着温

度的升高, α -SiC 的特征峰越来越明显, 至 2100°C, β -SiC 完全转变为以 6H 晶型为主体的 α -SiC。

(2) 烧结温度为 2000°C 时, 样品具有最大密度和最大收缩率。此温度下, 烧结助剂配方为 1.5 wt% C + 1 wt% B 时, 烧结体密度和硬度达到最大值, 分别为 2.77 g/cm³ 和 17.21 GPa。

(3) 烧结样品的显微结构呈现长条状晶粒交织, 等轴状晶粒镶嵌其中。晶粒间结合不够紧密, 这就是样品密度不高的原因。

参考文献

- [1] 陈宇红, 韩凤兰, 吴澜尔. 碳化硅陶瓷的无压烧结技术[J]. 宁夏工程技术, 2002, (1): 32–34.
- [2] 黄智恒, 贾德昌, 杨治华, 等. 碳化硅陶瓷的活化烧结与烧结助剂[J]. 材料科学与工艺, 2004, 12 (1): 103–107.
- [3] 王静, 张玉军, 龚红宇. 无压烧结碳化硅研究进展[J]. 陶瓷, 2008, (4): 17–19.
- [4] 武安华, 曹文斌, 李江涛, 等. SiC 烧结的研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2002, 12 (3): 28–31.
- [5] 杨林福, 汪厚植, 顾华志. 自蔓延高温合成 β -SiC 超细粉[J]. 耐火材料, 1995, 29 (4): 192–195.
- [6] 王铁军, 王声宏. 预热自蔓延合成 SiC 粉末机理的研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26 (2): 237–242.
- [7] 吴澜尔, 张树阁, 陈百义. 自蔓延燃烧合成 SiC-Si₃N₄ 复合粉末的研究[R]. 第八届全国颗粒制备与处理学术和应用研讨会. 银川: 中国颗粒学会颗粒制备与处理专业委员会, 2007.
- [8] 沈强, 李然, 张联盟. β -SiC 的 SPS 烧结致密化研究[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25 (6): 16–18.
- [9] 李县辉. 大尺寸碳化硅结构陶瓷件制备研究[D]. 北京: 北京科技大学博士学位论文, 2015.
- [10] GROSS E, DAHAN DB, KAPLAN WD. The role of carbon and SiO₂ in solid-state sintering of SiC [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35 (7): 2001–2005.
- [11] GROSS E, SAUNDERS T, PORWAL H, et al. Ultra-high temperature spark plasma sintering of α -SiC [J]. Ceramics International, 2015, 41 (1): 225–230.
- [12] GUBERNAT A, STOBIEFSKI L, LABAJ P. Microstructure and mechanical properties of silicon carbide pressureless sintered with oxide additives [J] Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27 (2): 781–789.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

Preparation of SiC Ceramics Using SHSed β -SiC Powder

QIAN Cheng-Jing¹, LU You-Jun²

¹ National Institute of Clean & Low Carbon Energy, Beijing 102211, China

² School of Materials Science and Engineering, North University of Nationalities, Yinchuan 750021, China

Abstract: SiC ceramics were prepared by using self-propagating synthesized β -SiC powder mixed with B and C sintering additives, pressureless sintering at different sintering temperatures. The densities of the sintered samples were tested and the weight loss rates and shrinkage rates of the samples were calculated. The effect of sintering temperature and also the compositions on the density of the sintered bodies were analyzed. The experimental results show that the density of sintered samples reached the highest at sintering temperature of 2000°C with B content of 1 wt% and C content of 1.5 wt%.

Key words: Self-propagating synthesise; SiC; Sintering; Property