

SiC 的固相热压烧结

武安华 曹文斌 马芳 李江涛 葛昌纯

北京科技大学特种陶瓷及粉末冶金研究室,北京 100083

摘要 以 α -SiC 粉末为起始原料, B 和 C 粉末为助烧剂, 采用适当的热压烧结工艺, 在 1950℃, 25 MPa 条件下获得了相对密度为 97.8% 的 α -SiC 块体陶瓷. 其抗弯强度和断裂韧性值分别为 383 MPa, 4.95 MPa·m^{1/2}. 并初步研究了致密化机理.

关键词 碳化硅; 热压; 固相烧结

分类号 TB 321

碳化硅陶瓷具有耐高温、抗热震、耐腐蚀、抗冲刷、耐磨、质量轻及良好的热传导性能等优点. 它的硬度为碳化钨的 2 倍, 密度为碳化钨的 1/5, 而且强度在 1400℃ 保持不下降; 其线膨胀系数不到氧化铝的 1/2, 而在 500℃ 时, 热传导则高 1 个数量级, 抗热震能力高近 20 倍. 这是其他材料所不能比拟的^[1].

由于碳化硅陶瓷良好的物理化学性能, 自 60 年代以来, 一直作为核燃料包壳材料. 碳化硅晶格缺陷少, 是一种共价性极强的共价键化合物. Si—C 原子间键强高, 决定它具有高的熔点、高硬度和高的抗蠕变能力, 若不使用烧结剂, 纯 α -SiC 只有在相当高的温度 (>2500℃) 和相当高的压力 (50 MPa) 条件下才能达到理论密度^[1].

70 年代初, Prochazka^[2] 首先以 B 和 C 为添加剂, 无压烧结 SiC 陶瓷获得成功. 但是 SiC-B-C 系统属于固相烧结的范畴, 需要很高的烧结温度 (>2100℃), 难以完全致密化. 因此近年来, 以 Al₂O₃+Y₂O₃ 为添加剂, 液相烧结 SiC 陶瓷的研究十分活跃. 以 B 和 C 作为助烧剂的 SiC 具有其他材料难以替代的作用. 本文选择 B+C 作为添加剂, 研究 SiC 陶瓷的烧结性能. 并观察该陶瓷材料的微观结构, 测试它的力学性能, 进而优化了烧结工艺.

1 实验

实验所用 α -SiC, B, C 粉末为市售商业粉末.

α -SiC 颗粒尺寸为 0.05~0.5 μ m, 助烧剂 B 和 C 纯度 >90%. 上述粉体按一定比例配合后, 以乙醇为介质, 采用湿法球磨混合均匀, 经烘干过筛处理后, 装入 ϕ 40 mm 的石墨模具, 在流动的氩气氛下热压烧结而成. 烧结温度为 1950℃, 压力为 25 MPa.

采用阿基米德法测定试样密度, 在 WD-IC 型电子万能试验机上采用 3 点弯曲法测试样品抗弯强度, 试样尺寸 3 mm×4 mm×30 mm, 跨距 20 mm, 加载速率 0.5 mm/min. 断裂韧性在 HVA-6 型显微硬度计上测定, 施加的载荷为 5 kg.

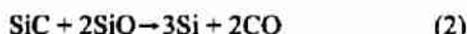
利用 X-射线衍射法进行物相分析, 采用 SEM 观察微观结构.

2 结果与讨论

2.1 SiC 的烧结性

根据烧结的扩散理论, 原子的扩散能力受空位浓度的高低影响, 共价键的 SiC 粉在适当烧结条件下, 不添加助烧剂是不可烧结的物质^[3]. Prochazka 于 70 年代初烧结 SiC 获得成功, 他认为^[2]: 扩散烧结的难易是与晶界能 (r_G) 和表面能 (r_s) 之间比例大小有关, 如果 $r_G/r_s < \sqrt{3}$ 时能促进烧结. 单纯 SiC 表面上有一层 SiO₂ 膜, SiO₂ 表面能在 2000℃ 只有 2.5×10^{-5} J/cm², 而 SiC 的表面自由能为 1.8×10^{-4} J/cm²^[3], 所以不能进行烧结. 当 SiC 中加入 C, 根据热力学计算, 在本文的实验温度范围内能发生下列的化学反应, 有助于使 SiC 表面上的 SiO₂ 膜还原除去, 提高其表面能.





另外加入 B 时, B 处于 SiC 粉末颗粒之间, 随温度升高, B 部分固溶到 SiC 中去, 其溶解量用中子激活和自动辐射照相术 (autoradiograph) 测出接近 0.2%^[3], 从而使相接触的 SiC 颗粒间形成能量较低的晶界, 即 r_0 下降. 同时, 加热与加压, 导致颗粒发生重排, 促进 SiC 的致密化.

在烧结温度为 1950℃, 压力为 25 MPa 的条件下, 选择适当的烧结时间, 可以促进 SiC 的致密化. 由表 1 可以看出保温时间与 SiC 陶瓷的烧结密度之间的关系. 当烧结时间为 1h, 其相对密度为 97.8%, 基本实现了 SiC 陶瓷的烧结致密化.

表 1 烧结时间对热压 α -SiC 相对密度的影响

Table 1 Effect of sintering time on relative density of sintered α -SiC

项目	1-1	1-2	1-3
烧结时间/min	20	40	60
实际密度/g·cm ⁻³	2.65	3.06	3.11
理论密度/g·cm ⁻³	3.18	3.18	3.18
相对密度/%	83.3	96.2	97.8

2.2 材料的物相组成

图 1 为 SiC 烧结体 (试样 1-3) 的 X-射线衍射图谱, 从图中可以看出, 材料未发生相变. 从特征峰可以判定, SiC 仍以 12H 形式存在. 还存在次晶相 B 和 C, 其在高温烧结, 经冷却析晶后残存于晶界.

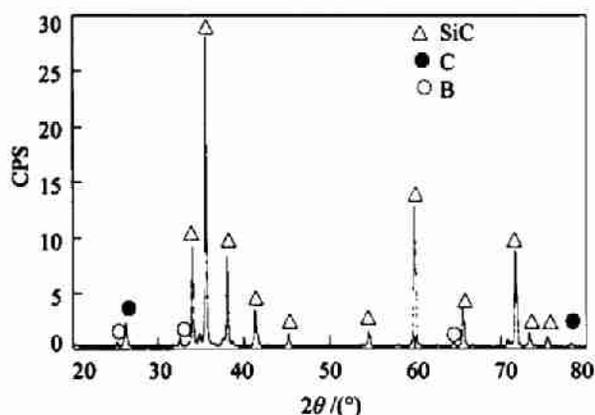


图 1 SiC 陶瓷的 X-射线衍射图谱

Fig.1 X-ray patterns of SiC ceramics

2.3 材料的微观结构

图 2 为试样 1-3 断口的 SEM 电镜照片, 由照片可以看出: SiC 烧结体致密度很高, 但明显

存在晶粒长大现象, 烧结体组织尺寸大于原始粉末尺寸. 此外, 在 SiC 颗粒的内部还可以观察到微孔. 微孔的存在是烧结体难以达到理论密度的一个原因. 微孔的形成是在晶粒长大时, 晶界移动的速度高于气孔排除的速度所致.

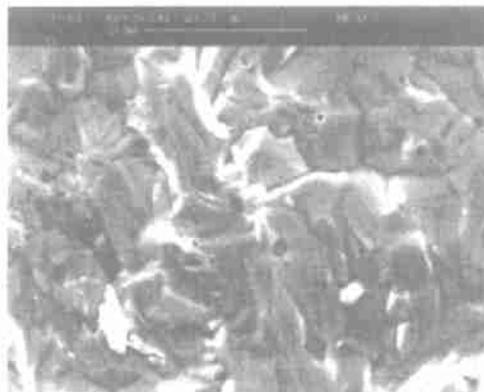


图 2 SiC 烧结体形貌

Fig.2 Morphology of HP SiC

2.4 材料的力学性能

表 2 列出了材料的抗弯强度与断裂韧性, 其中样品 1-3 的烧结条件为: 温度 1950℃, 保温 1h, 压力 25 MPa, 固相烧结. 样品 1-4 为烧结条件相同的 YAG SiC, 其初始组成为 90% α -SiC+6%Al₂O₃+4%Y₂O₃ (质量分数). 样品 1-5 来自 Young-Wook Kim^[4] 的 YAG SiC, 其初始组成为 83.8% α -SiC +7% Al₂O₃ +9.8% Y₂O₃ (质量分数). 从表 2 的数据可以看出, 固相烧结的 α -SiC 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性接近液相烧结的强度和韧性. 这也证明在 1950℃, 保温 1h, 压力为 25 MPa 的烧结条件下, 可以使材料基本致密化, 并达到较高性能.

表 2 SiC 试样的力学性能

Table 2 Mechanical properties of SiC samples

样品号	抗弯强度/MPa	断裂韧性/MPa·m ^{1/2}
1-3	383	4.95
1-4	390	4.64
1-5	477	4.40

3 结论

(1) 采用为 α -SiC 粉末为起始原料, 通过合适的烧结添加剂和烧结工艺, 固相烧结制备出了 SiC 陶瓷.

(2) 该材料的力学性能和 YAG SiC 陶瓷力学性能相近, 抗弯强度为 383 MPa, 断裂韧性达

4.95 MPa·m^{1/2}.

(3) 得到一个比较可行的固相烧结工艺: 温度 1950℃, 保温 1 h, 压力 25 MPa.

参 考 文 献

1 黄汉铨,姚延厚,陈宏亮,等.添加元素在热压碳化硅材料中的微观行为.粉末冶金技术,1991,9(2):70

2 Nadeau J. The Role of Boron and Carbon in the Sintering

of Silicon Carbide. Ceram Soc Bull, 1973, 52(2): 170

3 果世驹.粉末烧结理论.北京:冶金工业出版社,1998

4 高技术新材料要览编委会.高技术新材料要览.北京:中国科学技术出版社,1993.235

5 李世普.特种陶瓷工艺学.武汉:武汉工业大学出版社,1990.116

6 Young Wook Kim. Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Silicon Carbide. J Am Ceram Soc, 1998, 81(12): 3139

Solid State Hot Pressing of SiC Ceramics

WU Anhua, CAO Wenbin, MA Fang, LI Jiangtao, GE Changchueng

Laboratory of Special Ceramics and P/M, UST Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT α -SiC ceramic was obtained by hot-pressing of α -SiC powders with B and C as additives. The relative density of the materials is 97.8%, which was hot-pressed at 1900℃ and 25 MPa. The values of the flexural strength and fracture toughness reached 383 MPa and 4.95 MPa·m^{1/2} respectively. The densification mechanism was deduced.

KEY WORDS silicon carbide; hot-pressing; solid state sintering

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-BaTiO₃ Complex Perovskite Ferroelectric Ceramics with High Dielectric Constant and Low Firing Temperature

Ji Zhen, Xiao Zhigang, Liu Xiuqing, Ma Zhaozeng, Yu Zongsen

Material Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

(Received 1999-11-01)

Abstract: The effects of different firing temperatures on the stability of perovskite phase, grain size, and dielectric properties were investigated by XRD, TEM, SEM and dielectric measurements. The dielectric ceramics of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-BaTiO₃ system were obtained by chemical coprecipitation in water. The ceramics have higher dielectric constant (7003-9714), lower firing temperature (950-1150℃), quite uniform microstructure with grain size less than 2.5 μm, and lower temperature coefficients of capacitance. As a result, it was confirmed that the simple and low cost chemical route used namely coprecipitation in water is a desired method for preparing high property dielectric materials applicable to multilayer capacitors.

Key words: PMN-PT-BT; coprecipitation; dielectric property

(From: Journal of University of Science and Technology Beijing (English Edition), 2000, 7(2): 115)
