

文章编号: 1000-324X(2002)02-0265-06

以 $\text{Al-B}_4\text{C-C}$ 为烧结助剂的 SiC 陶瓷液相烧结研究

廖陆林, 谭寿洪, 江东亮

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 尝试以含 Al、B、C 的化合物为烧结助剂进行了 α -SiC 粉末的无压烧结, 研究了烧结助剂中 Al 和 B 的配比、烧结温度、保温时间等因素对烧结体密度和力学性能的影响。结果表明, 最佳保温时间为 1h; 当烧结温度为 1850°C 以上时, 烧结体的相对密度达到了 90%; 当 $\text{Al/B}=3$ 和 4 时, 烧结体的性能相对较好。XRD 显示了 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 相的存在, 表明在烧结过程中反应生成了 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, 烧结机制是液相烧结。扫描电镜照片显示了断面结构和晶粒形貌。

关 键 词: 碳化硅; $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$; 液相烧结

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

SiC 中的高共价键性及低扩散性使其在没有烧结助剂和外加压力的情况下难于烧结。自 70 年代以来, 人们进行了大量的研究以期发现合适的烧结助剂。Prochazka^[1] 等人以 B 和 C 为添加剂进行了 β -SiC 的无压烧结, 在 2100°C 获得了致密的烧结体。但 SiC-B-C 体系属于固相烧结的范畴, 需要很高的烧结温度, 容易导致晶粒长大, 对烧结体的力学性能造成有害的影响^[2]。80 年代初, Omori^[3] 等人发现 Al_2O_3 和其他一些稀土金属氧化物可通过产生液相来促进 SiC 的烧结, 从此, 人们对碳化硅烧结的研究转到液相烧结上来, Al_2O_3 ^[3,4]、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YAG)^[5~7]、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ^[8] 先后被发现可用作 SiC 的有效烧结助剂。除了上述这些氧化物添加剂外, Al-B-C^[9,10] 也被用于 SiC 液相烧结。近来, You Zhou^[12,13] 等人分别用 $\text{Al}_4\text{C}_3\text{-B}_4\text{C-C}$ 和 $\text{AlB}_2\text{-C}$ 为烧结助剂在 1900°C 的低温获得了性能较好的烧结体。但由于 Al_4C_3 和 AlB_2 不易获得且极易分解, 作为原料使用极为不便。Iseki^[14] 和 V. Laurent^[15] 分别发现在 900°C 时 Al/SiC 界面产生了 Al_4C_3 , Yamaguchi^[16] 等人用铝粉和碳粉反应合成了 Al_4C_3 。这表明烧结过程中反应合成 Al_4C_3 是一条解决途径。

本工作采取 Al 粉、异丙醇铝、 B_4C 和 C 为烧结助剂, 研究了 Al/B 配比、烧结温度和保温时间对 α -SiC 粉烧结性能的影响。

2 实验

2.1 主要原料

α -SiC 粉: 15FCP, 挪威 Norton 公司生产, 平均粒径为 $d_{50} = 0.5\mu\text{m}$; Al 粉: FM4, 上海化学试剂站分装厂; $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$: 上海试剂一厂; B_4C 粉: 批号 9708, 规格 W2.5($2.5\mu\text{m}$),

收稿日期: 2001-03-12, 收到修改稿日期: 2001-04-05

作者简介: 廖陆林 (1975-), 男, 硕士研究生

北京华艺碳化硼制品厂；C: 来自粘结剂酚醛树脂，国产。

2.2 工艺过程

2.2.1 试样制备

按表 1 配料，以无水乙醇为介质，砂磨 2h，烘干过筛后，试样经干压成型，在 200MPa 等静压下处理。

表 1 样品配方表
Table 1 Composition of the samples

Samples	SiC/g	Al/g	Al(OC ₃ H ₇) ₃ /g	B ₄ C/g	Bakelite resin/g	The mol ratio of Al/B
A1B2	133.5	6.36	0	7.94	4.41	1/2
A1B1	133.5	8.13	0	5.97	4.80	1/1
A2B1	133.5	9.44	0	4.52	5.10	2/1
A3B1	133.5	9.98	0	3.92	5.22	3/1
A4B1	133.5	10.26	0	3.60	5.28	4/1
D-A2B1	133.5	0	71.44	4.52	5.10	2/1

2.2.2 烧结实验

在流动 Ar 气保护下，试条置于碳管炉内埋粉烧结，温度设定为 1800、1850、1900、1950°C 四档，保温 1h；对于 A2B1 和 D-A2B1，在 1850°C 时分别保温 0, 1, 2, 3, 4h。

2.2.3 性能测试及显微观察

试条加工成 4mm×3mm×36mm，用三点弯曲法测其抗折强度，跨距为 30mm，加载速率为 0.5mm/min，仪器型号为 Instron 1195；用阿基米德排水法测密度；破坏试条用 SEM 观察断面，仪器型号为 EMPA-8705；用 XRD 观察烧结前后相的变化，仪器型号为 XDC-1000，激发源为 Cu-K_{α1} 线。

3 结果和讨论

3.1 粉料性能

SiC 粉料的粒径分布如图 1 所示，由图可见，粉料中位粒径 $d_{50} = 0.5\mu\text{m}$ ，绝大部分粉料粒径 $< 4\mu\text{m}$ 。由粉料的 SEM 照片图可见粉料的尺寸较均匀，但有团聚现象存在。

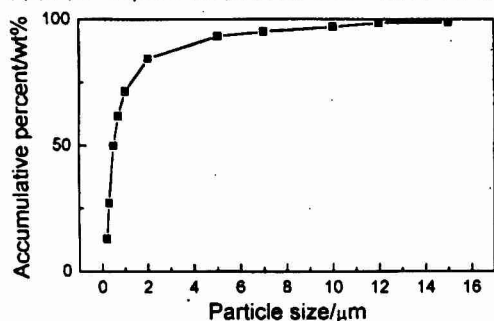


图 1 SiC 粉料的粒径分布 (光透沉降法测定)

Fig. 1 Granule size distribution of the SiC powder

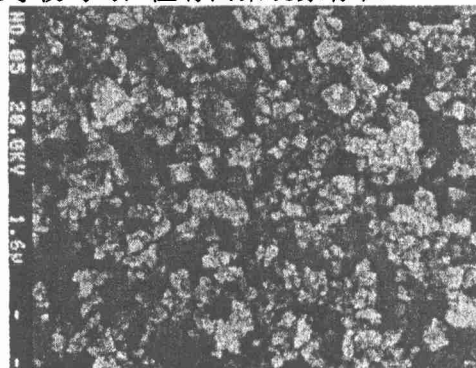


图 2 SiC 粉料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of the SiC powder

3.2 Al/B配比和烧结温度对烧结体性能的影响

根据 S. Shinozaki^[9] 等人的研究成果, 在温度高于铝的熔点 660°C 时, 液态和气态的铝将扩散到富碳的区域, 当温度更高时, 在三角晶区, Al 将和 C 反应生成 Al_4C_3 . 当温度上升到 1800°C 以上时, 按照 $\text{SiC}-\text{Al}_4\text{C}_3-\text{B}_4\text{C}$ 体系^[11] 的相图, 将有 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 液相的出现, 这跟图 3(b) 和 3(c) 所示的 1850 和 1900°C 烧结的 A2B1 试样 XRD 图中存在 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 相是相符的, 而 A1B2、A1B1、A3B1、A4B1 在此温度点的烧结体中也有类似的图样, 表明烧结过程中生成了 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, 正是由于 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 液相的出现, 促进了烧结.

图 4 和图 5 分别为试条的密度和抗折强度随时间的变化规律, 从图中可以看到, 随着烧结温度的提高, 试样的相对密度呈上升趋势, 而抗折强度在 1900°C 时达到最大值, 之后急剧下降. 这是因为在 1800°C 烧结时, 由于温度较低, 无法形成足够的液相量, 图 3(a) 的 XRD 图样中不含 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 也说明了这一点, 所以传质速度很慢, 气孔排除困难, 试样没有烧结. 图 6(a) 所示的显微照片显示了疏松多孔的结构, 相应的密度和强度都很低. 而当烧结温度为 1850 和 1900°C 时, 传质速度加快, SiC 晶粒开始长大, 图 6(b)、(c) 的显微结构则致密得多, 断裂方式穿晶和沿晶并存. 当烧结温度为 1950°C , 保温 1h 时, 晶粒长得很大, 表现为穿晶断裂, 如图 6(d) 所示.

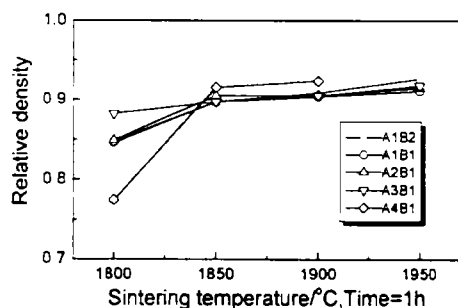


图 4 试条的密度随烧结温度的变化

Fig. 4 Effect of sintering temperatures on relative densities of the samples

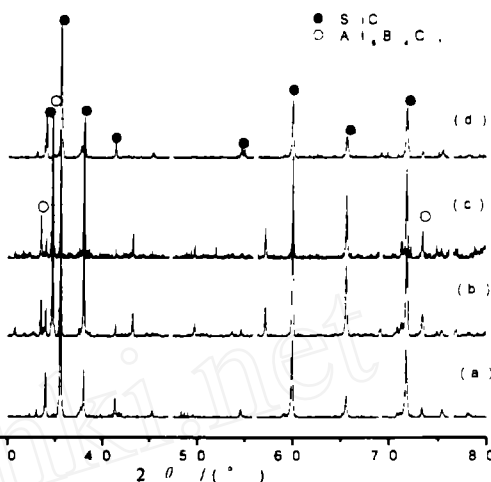


图 3 不同温度烧结, 保温 1h 的 A2B1 的 XRD 图
Fig. 3 XRD pattern of A2B1 sintered at different temperatures for 1h

(a) 1800°C ; (b) 1850°C ; (c) 1900°C ; (d) 1950°C

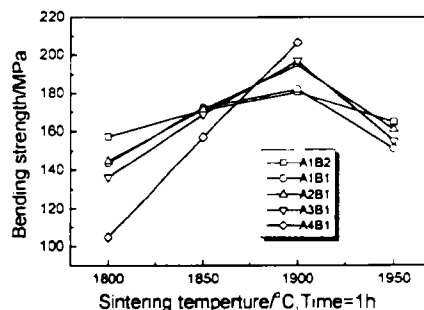


图 5 试条的抗折强度随烧结温度的变化

Fig. 5 Effect of sintering temperatures on bending strength of the samples

从图 4 和图 5 中还可以看到, 在烧结温度为 1850 和 1900°C 时, Al 含量较高的 A2B1、A3B1、A4B1 具有较高的相对密度和强度. 因为按照 $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ 分子式, 当 Al/B 摩尔比为 2/1, 即试样编号为 A2B1 时, 将生成最大比例的液相, 也将更有利于烧结性能的提高. 但由于液相的挥发性, 在烧结过程中将不可避免的有所损失, 因此, 当烧结温度为 1950°C , 保温 1h 时, 由于液相的严重挥发和晶粒的继续长大, 这时材料的密度虽然增加, 但对材料

的力学性能却是有害的, 所以试样的强度都有所下降。

在烧结温度为 1900°C, 保温 1h 时, A4B1 试样具有最高的相对密度和抗折强度, 这一点由图 6(c) 的 A4B1 试样断面 SEM 照片的晶粒形貌得到反映。

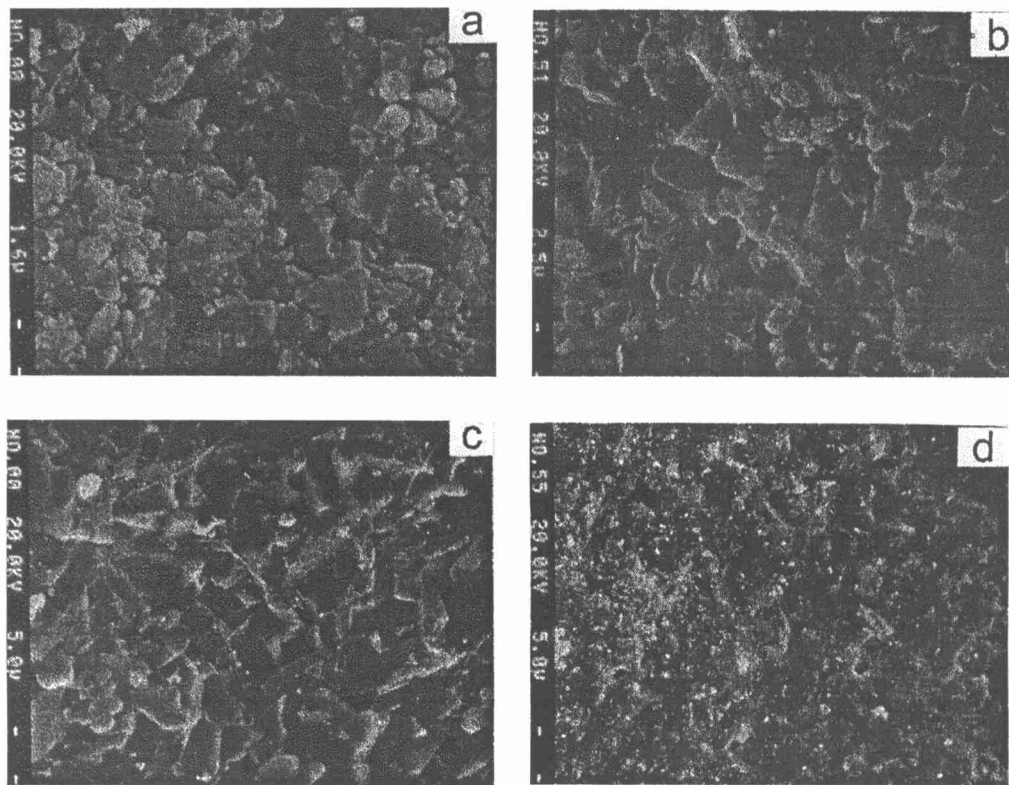


图 6 破坏试条断面扫描电镜照片

Fig. 6 SEM photographs of fracture surfaces

(a) A4B1, 1800°C; (b) A3B1, 1850°C; (c) A4B1, 1900°C; (d) A3B1, 1950°C

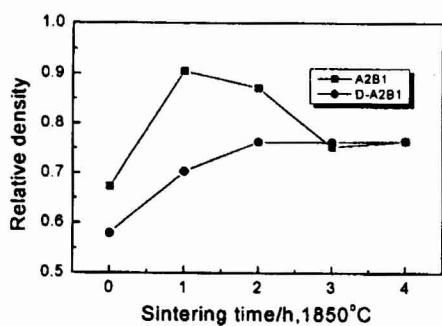


图 7 试条的密度随保温时间的变化

Fig. 7 Effect of sintering time on relative densities of the samples

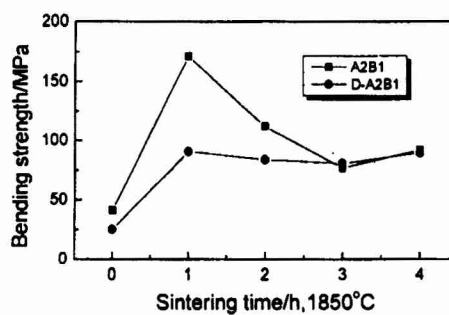


图 8 试条的抗折强度随保温时间的变化

Fig. 8 Effect of sintering time on bending strength of the samples

3.3 保温时间对烧结体性能的影响

由于原料中所用的铝粉较粗, 考虑到醇铝的热分解, 希望能在素坯中得到细小的铝, 故选用醇铝做对比实验。

图 7 和 8 分别为 1850°C 烧结的 A2B1 和 D-A2B1 试样的相对密度和抗折强度随保温时间的变化曲线, 从中可以看到, 对于 A2B1, 当保温时间为 1h 时, 烧结体具有最好的性能, 而保温时间越长, 液相挥发得越厉害, 晶粒也会持续长大, 对密度和力学性能都造成了负面的影响; 而对于 D-A2B1 试样, 由于在烧结过程中, 素坯中醇铝的分解产生大量的孔洞, 保温时间的增加有利于消除这些孔洞, 材料的相对密度持续增加, 2h 后保持不变, 但都没有达到致密的程度, 抗折强度则由于晶粒的长大而抵消了密度增加带来的正面影响, 基本保持不变, 也正是由于醇铝分解产生孔洞的原因, D-A2B1 试样的相对密度和抗折强度都比 A2B1 试样的低。

4 结论

1. 用 Al-B₄C-C 体系作为烧结助剂, 当烧结温度为 1850°C, 保温时间为 1h 时, 基本上实现了材料的致密烧结。
2. 当试样依次为 A1B2、A1B1、A2B1、A3B1、A4B1, 即烧结助剂组成向高 Al 含量偏移时, 材料的密度和抗折强度进一步提高。
3. 最佳保温时间为 1h, 随着保温时间的增加性能下降, 这跟晶粒长大和液相挥发有关。
4. XRD 图样表明烧结过程中生成了 Al₈B₄C₇, 为液相烧结。

参考文献

- [1] Prochazka S. In: Popper P, ed. *Special Ceramics 6*. Stoke on Trent. U.K.: British Ceramic Research Association, 1975. 171-181.
- [2] Tanaka H. In: Somiya S and Inomata Y, eds. *Silicon Carbide Ceramics-1*, New York: Elsevier, 1991. 213-238.
- [3] Shinozaki S, Hangan J, Carduner K R, et al. *J. Mater. Res.*, 1993, **8**(7): 1635-1643.
- [4] Mulla M A, Krstic V D. *J. Mater. Res.*, 1994, **29**(1): 34-38.
- [5] Mulla M A, Krstic V D. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, **70**(3): 439-443.
- [6] Padture N P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**(2): 519-523.
- [7] 谭寿洪, 陈忠明, 江东亮 (Tan Shou-Hong, et al). 硅酸盐学报 (Journal of Chinese Ceramic Society), 1998, **26**(2): 191-197.
- [8] Mitomo M, Kim Y W, Hirotsuru H. *J. Mater. Res.*, 1996, **11**(7): 1601-1604.
- [9] Shinozaki S, Williams R M, Juterbodk B N, et al. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1985, **64**(10): 1389-1393.
- [10] Cao J J, MoberlyChan W J, Ritdhie T O, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(2): 461-469.
- [11] Inomata Y, Tanaka H, Inoue Z, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1980, **10**(11): 1313-1314.
- [12] Zhou Y, Tanaka H, Otani S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(8): 1959-1964.
- [13] Tanaka H, Zhou You. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(2): 518-522.
- [14] Iseki T, Kameda T, Maruyama T. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**: 1692-1698.
- [15] Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**(1): 244-250.
- [16] Yamaguchi A, Zhang S. *J. Ceram. Soc. Jp.*, 1995, **103**(1): 20-24.

Liquid-Phase Sintering of SiC with Al-B₄C-C as Sintering Aids

LIAO Lu-Lin, TAN Shou-Hong, JIANG Dong-Liang

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: SiC ceramics were prepared by pressureless sintering with Al, B and C as sintering aids. The effects of the mol ratio of Al and B, the sintering temperature and sintering time on the relative density and bending strength of the samples were studied. The fracture surface structure and the grain shape of the samples were displayed by SEM photographs. The experimental result shows that the most appropriate sintering time is 1h, and the relative density of the samples reaches to 90% when the sintering temperature is above 1850°C. It also shows that the samples have the best performance when the mol ratio of Al and B is between 3/1 and 4/1. The XRD pattern shows Al₈B₄C₇ is in existence, which indicates that Al₈B₄C₇ is produced during sintering, so that the sintering mechanism is liquid-phase sintering.

Key words silicon carbide; Al₈B₄C₇; liquid-phase sintering