

## 碳源及添加比例对固相烧结碳化硅陶瓷微观结构及性能的影响

姚秀敏, 梁汉琴, 刘学建, 黄政仁

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 结构陶瓷工程研究中心, 上海 200050)

**摘 要:** 研究了碳的添加量为 6wt% 条件下, 添加碳源的种类及添加比例对制备的无压固相烧结碳化硅陶瓷的微观结构和性能的影响。结果表明: 采用纯无机碳源(碳黑), 制备的碳化硅陶瓷具有较为细小的碳化硅晶粒结构, 但致密度较低; 添加有机碳源(酚醛树脂)时, 随着其裂解碳添加量的增加, 碳化硅的晶粒逐步长大, 碳在材料中的分布更加均匀, 材料的致密度提高, 力学性能增强。当有机碳源裂解碳添加量达 3wt% 时, 材料的致密度最高, 并具有最大的弹性模量 468 GPa, 断裂韧性达  $4.65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。当有机碳源裂解碳添加量大于 3wt% 时, 碳化硅晶粒发生局部异常长大现象, 材料的弯曲强度与断裂韧性进一步增加。同时, 对材料的热扩散系数随碳源添加种类和比例变化的规律也进行了分析与讨论。

**关 键 词:** 碳源; 固相烧结碳化硅; 微观结构; 性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Effect of Carbon Source and Adding Ratio on the Microstructure and Properties of Solid-state Sintering Silicon Carbide

YAO Xiu-Min, LIANG Han-Qin, LIU Xue-Jian, HUANG Zheng-Ren

(Structural Ceramics Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** With 6wt% total carbon additive amount, the microstructure and properties of pressureless solid-state sintered SiC(SSiC) were studied with different carbon sources and carbon source adding ratio. It is found that SSiC ceramics with inorganic carbon (carbon black) as carbon source have finer SiC grains and lower density. As the carbon additive amount derived from organic carbon source (phenolic resin) increases, the grain size of SiC grains in SSiC ceramics increases, the distribution of carbon phase in the ceramics is more homogeneous, the density and the mechanical properties of SSiC ceramics increase. When the carbon additive amount derived from organic carbon source is 3.0wt%, the ceramics with highest density have the largest elastic modulus, which is up to 468 GPa, the fracture toughness of it is  $4.65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . When the carbon additive amount derived from organic carbon source is over 3.0wt%, the abnormal grain growth of SiC grains appears in the ceramics, the fracture strength and toughness further increase. At the same time, the thermal diffusion coefficient of SSiC ceramics with different carbon sources and adding ratio is also discussed.

**Key words:** carbon source; SSiC; microstructure; properties

以硼或碳化硼和碳为烧结助剂制备的无压固相烧结碳化硅(S-SiC), 具有致密度高、制备工艺简便、微观结构均匀、可靠性高以及优良的机械性能、热性能、抗氧化和抗腐蚀性能, 广泛应用于航空航天、化工、机械密封、热交换等领域。

自从 1975 年, Prochazka 等<sup>[1]</sup>采用硼和碳无压烧结制备致密的固相烧结碳化硅陶瓷以来, 无压固相烧结碳化硅陶瓷的烧结机制、微观结构与性能已被深入研究。以 Prochazka 等<sup>[1-8]</sup>为代表的研究者, 研究了固相烧结碳化硅陶瓷的烧结机理, 探讨了烧结

添加助剂硼和碳的作用及作用机理。大部分研究者<sup>[1-6]</sup>认为在固相烧结碳化硅烧结过程中,没有出现液相,其烧结机制为完全固相烧结,而 Stobierski<sup>[7]</sup>与 Lange<sup>[8]</sup>等认为,在其烧结过程中有液相出现。碳添加剂对碳化硅陶瓷的微观结构有显著影响<sup>[9]</sup>,进而影响其性能。Raczka 等<sup>[3]</sup>研究了来源于酚醛树脂裂解碳的不同碳添加量(1wt%、3wt%、6wt%)对碳化硅陶瓷微观结构与机械性能的影响,结果表明随着碳含量增加,碳化硅晶粒变细。Stobierski 等<sup>[4]</sup>研究了来源于酚醛树脂裂解碳的不同碳添加量(0~16.0wt%)对碳化硅陶瓷重量与微观结构的影响,研究表明碳阻碍了烧结过程中碳化硅晶粒的生长。Mizrah 等<sup>[10]</sup>研究了  $\alpha$ -SiC 的颗粒尺寸、烧结温度、烧结气氛和添加剂(碳分别来源于石墨和树脂)对碳化硅陶瓷的烧结性能、密度和微观结构的影响。研究表明:以树脂为碳源制备的碳化硅陶瓷,与以石墨为碳源的碳化硅陶瓷相比,微观结构分布更均匀,因此具有稍高的烧结密度。Gao 等<sup>[11-12]</sup>的研究结果表明:常压烧结碳化硅陶瓷的微观结构对碳化硅材料的加工抛光性能也有重要影响,晶粒形状的不同直接影响其加工机理与加工效率。

本工作研究了在固定碳添加量条件下,添加有机碳源、无机碳源及其混合添加比例对固相烧结碳化硅陶瓷的微观结构、力学性能与热性能的影响,探索实现无压固相烧结碳化硅陶瓷的微观结构调控方式。

## 1 实验过程

实验中选用的碳化硅粉体( $\alpha$ -SiC, SIKA, FCP15, Norton, Norway)主要为 6H-SiC, 平均粒径为 0.4  $\mu\text{m}$ , 氧含量约为 0.82wt%。烧结助剂碳化硼平均粒径为 0.25  $\mu\text{m}$ , 添加量为 0.6wt%(占粉体总量); 烧结助剂无机碳源为碳黑(火炬牌, 具体形貌与物相见图 1), 有机碳源为酚醛树脂, 其在 Ar 气氛条件下的热分解差热-热重(DTA-TG)曲线如图 2 所示。

由图 1 可知, 无机碳源碳黑为无定形态的纳米碳黑颗粒, 极易团聚, 难以均匀分散。由图 2 可知, 有机碳源酚醛树脂裂解产生的碳, 残碳量约为 65wt%, 经过无水乙醇稀释后使用, 这种碳源以有机物的方式引入, 包裹在碳化硅粉体表面, 裂解的碳在碳化硅中会具有较好的分散性。

将上述原料碳化硅、碳化硼与碳按比例加入到无水乙醇中, 控制碳添加量为粉体质量的 6.0wt%, 两种碳源的添加比例逐步改变, 即碳黑添加量占粉体总量分别为 6wt%、5wt%、4wt%、3wt%、2wt%、

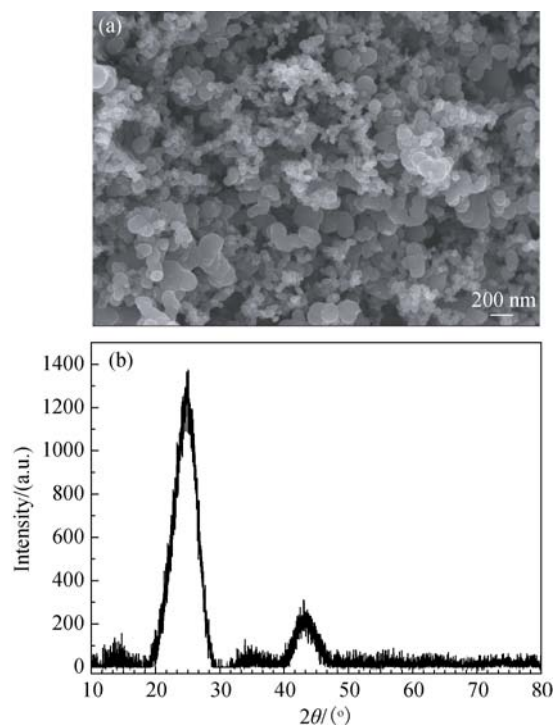


图 1 碳黑的 SEM 照片(a)和 XRD 图谱(b)

Fig. 1 SEM image (a) and XRD pattern (b) of carbon black

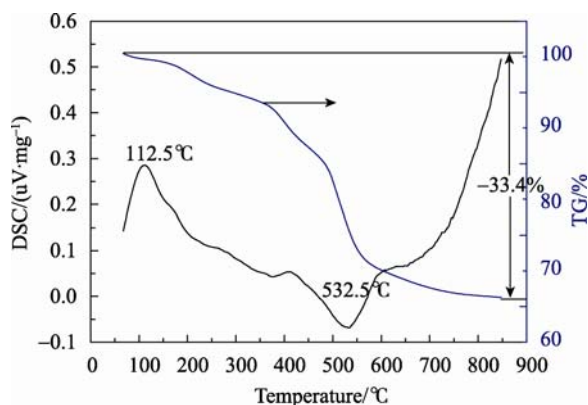


图 2 酚醛树脂的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curve of phenolic resin

1wt%、0 对应酚醛树脂裂解碳添加量分别为 0.1wt%、2wt%、3wt%、4wt%、5wt%、6wt%, 过 150  $\mu\text{m}$  筛后, 经 40 MPa 干压、200 MPa 等静压成型。成型素坯经 1000  $^{\circ}\text{C}$  脱粘后, 再在高温烧结炉中经 2150  $^{\circ}\text{C}$  保温 1 h 烧成。

SiC 陶瓷的晶相组成可通过 X 射线衍射法测定, 采用的分析仪器为日本理学电机公司(Rigaku)生产的 D/max 2500V 型旋转靶 X 射线仪, Cu K $\alpha$  射线( $\lambda=0.154187\text{ nm}$ ), 步进扫描, 扫描范围  $2\theta=20^{\circ}\sim70^{\circ}$ 。碳化硅陶瓷的断口形貌和表面腐蚀形貌(将样品抛光后, 放入 550  $^{\circ}\text{C}$  高温氢氧化钠熔融液中化学腐蚀制得)使用日本岛津公司制造的 JXA-8100 电子探针仪观察。维氏硬度采用压痕法在 Wilson Tukon 2100B 硬度计上测定, 加载载荷为 5 kg, 性能数据

为试样3点测试的平均值,断裂韧性由单边切口梁法测得。采用阿基米德法测量碳化硅陶瓷的气孔率和体密度。抗折强度、模量在 INSTRON8501 材料试验机上(英国制造)利用三点弯曲法测定,试样尺寸约  $36\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ ,跨距  $30\text{ mm}$ ,加载速度为  $1\text{ mm/min}$ 。材料的室温导热系数,采用激光导热仪(LFA 427 德国耐驰公司)测试,试样尺寸约为  $\phi(12.7\pm 0.1)\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同碳源及其添加比例对碳化硅陶瓷的微观结构的影响

图3为常压烧结碳化硅陶瓷的断口背散射形貌,图中黑色部分为碳黑或气孔,灰色部分为碳化硅相。由图3可以看出,采用全无机碳源时,碳化硅陶瓷材料中颗粒间结合较松,碳化硅颗粒与碳颗粒均有聚集现象,材料的断裂方式基本为沿晶断裂。随着有机碳源裂解碳的逐步加入,材料的致密度逐步提高,有机碳源裂解碳添加量增加到  $2\text{ wt}\%$  时,材料接近完全致密,断裂方式完全是穿晶断裂方式。有机碳源裂解碳与无机碳源添加量均为  $3\text{ wt}\%$  时,材料的断口平整,碳颗粒较为均匀的分布在碳化硅相中,材料的断裂方式为穿晶断裂。

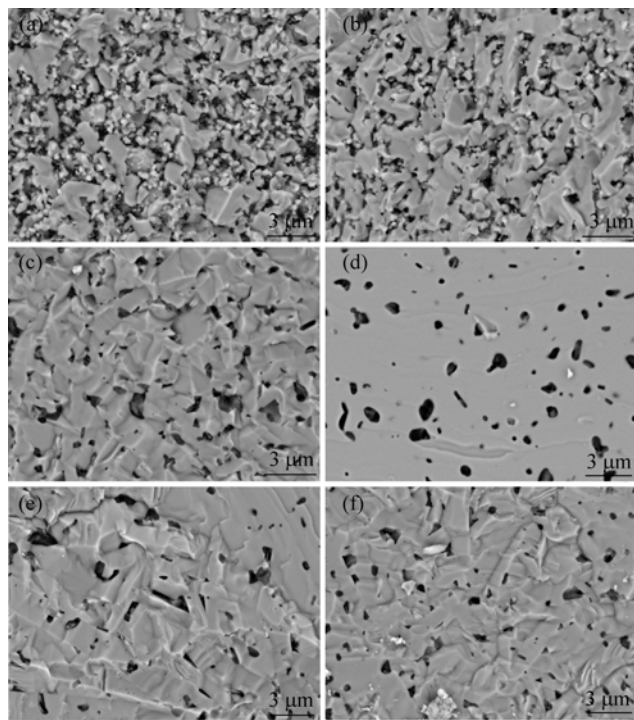


图3 不同碳黑加入量常压烧结碳化硅陶瓷断口形貌

Fig. 3 Fracture surface microstructure of SSiC ceramics with different carbon black contents

(a) 6wt%; (b) 5wt%; (c) 4wt%; (d) 3wt%; (e) 2wt%; (f) 0

图4为不同碳黑加入量常压烧结碳化硅陶瓷抛光表面腐蚀后的形貌照片,由图可以看出,碳引入方式和比例不同,固相烧结 SiC 陶瓷的微观结构不同。本研究中,碳的添加量为  $6\text{ wt}\%$ ,而根据 SiC 中的氧含量,用于去除表面  $\text{SiO}_2$  时消耗的碳量约为  $0.92\text{ wt}\%$ ,剩余的碳残余分布在样品内部。

当碳黑加入量为  $6.0\text{ wt}\%$ (即采用全无机碳源)时,碳主要分布在碳化硅颗粒晶界处,碳化硅颗粒的晶粒尺寸较为均匀,且晶粒较小。随着有机碳源裂解碳添加量的增加,碳化硅晶粒尺寸增大。当有机碳源裂解碳添加量占据主导地位时,局部碳化硅晶粒明显异常长大。当碳黑加入量为  $0$ (即采用全有机碳源)时,碳主要分布在碳化硅颗粒内部,且碳化硅颗粒异常长大。

碳作为烧结助剂的另一个作用是抑制 SiC 晶粒长大,使烧结的碳化硅陶瓷得到细小的等轴晶粒<sup>[3-4]</sup>。在本研究中,虽然碳的加入量相同,但由于碳的引入方式和比例不同,导致其对陶瓷材料中碳化硅晶粒的抑制作用不同,这可能与碳在样品内的分布方式不同有关。采用全无机碳源时,烧结助剂碳可抑制 SiC 晶粒长大的原因在于大部分的碳分布于 SiC 晶粒的三角晶界处,在陶瓷烧结过程中起到了钉扎作用。第二相小颗粒分散在晶粒的晶

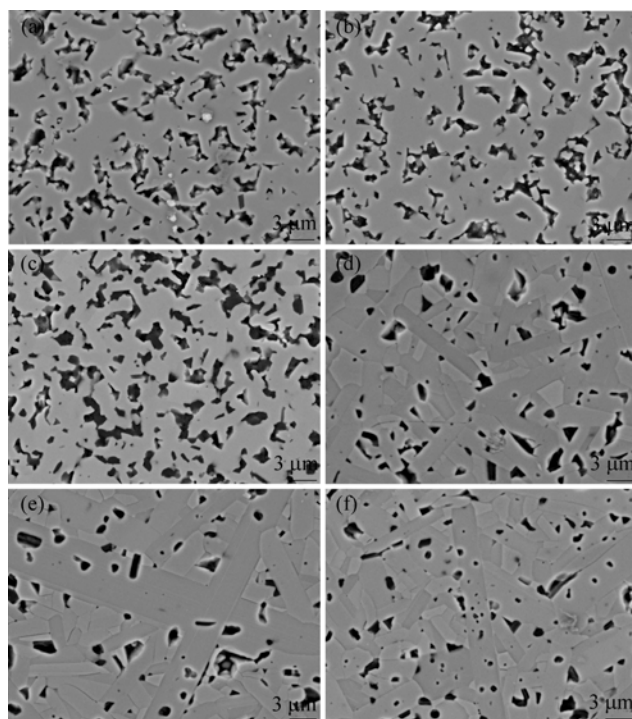


图4 不同碳黑加入量常压烧结碳化硅陶瓷抛光表面腐蚀后形貌

Fig. 4 Corrosion surface microstructure of SSiC ceramics with different carbon black contents

(a) 6wt%; (b) 5wt%; (c) 4wt%; (d) 3wt%; (e) 2wt%; (f) 0

界处,当基体的晶粒长大时,晶界会向晶粒长大方向移动,这就意味着晶界需要做功推动第二相小颗粒前进或完全越过第二相小颗粒这一障碍形成的势垒<sup>[13]</sup>,也即第二相小颗粒存在于晶界处,成为晶粒长大的障碍,抑制了晶粒的快速生长,从而得到细小的晶粒。采用有机碳源裂解碳时,烧结助剂碳主要分布在碳化硅晶粒内部,位于晶界的钉扎作用不明显,致使部分碳化硅晶粒异常长大。因此,在固定碳添加量条件下,碳的添加方式不同导致 SiC 陶瓷的微观结构不同, SiC 晶粒大小和长径比有所不同,可通过添加碳源方式及比例的不同控制其微观结构。

## 2.2 不同碳源比例对碳化硅陶瓷力学性能的影响

图 5 为不同碳黑加入量对碳化硅陶瓷的密度与力学性能的影响,由图可以看出,随着有机碳源裂解碳的加入,碳化硅陶瓷的密度增加。当有机碳源裂解碳与无机碳源添加量均为 3wt%时,制备的碳化硅陶瓷具有最高的致密度(接近 100%的理论密度),随后稍有降低,但仍接近理论密度,这与图 3 中的微观结构形貌观测结果一致。常压固相烧结 SiC 陶瓷,其烧结过程中的物质传质机理主要是固态扩散,采用纯无机碳源时,碳易于团聚在碳化硅晶粒边界,导致碳化硅晶粒的生长速率慢,不易烧结。随着有机碳源裂解碳加入量的增加,碳在碳化硅颗粒中的分散效果好,碳化硅晶粒边界的碳聚集减少,导致其烧结活性增加,烧结性能提高,致密度提高。

由图 5 可知,在固定碳含量的条件下,碳源的加入比例不同,碳化硅陶瓷的弯曲强度、弹性模量、断裂韧性均不同。当有机碳源裂解碳添加量不低于 3wt%时,固相烧结碳化硅陶瓷材料的弯曲强度与

弹性模量均很稳定且数值很高,三点弯曲强度均大于 400 MPa,弹性模量均大于 440 GPa。碳化硅陶瓷的断裂韧性随有机碳源裂解碳添加比例的提高而增加,这与陶瓷材料中碳化硅长棒状晶粒的出现规律相一致(见图 4),且在材料致密度接近 100%时,碳化硅陶瓷的断裂韧性均大于  $4.65 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

## 2.3 不同碳源比例对碳化硅陶瓷热性能的影响

为了提高碳化硅材料的热稳定性,对其导热性能进行研究,以便更有效地通过结构优化设计提高材料的热性能。材料的热扩散系数  $\alpha$  可用于衡量材料的导热性能,材料的  $\alpha$  越大,表示物体内部温度达到平衡的能力越大,它是材料的本征属性。

由图 6 可知,碳化硅陶瓷材料的热扩散系数随无机碳源碳黑的添加比例的降低先升高,当有机碳源裂解碳添加量为 1wt%、无机碳源为 5wt%时最高,随后降低,在有机碳源裂解碳与无机碳添加量均为 3wt%时最低,随后变化较小,这与材料的微观结构相关。材料中添加碳为全无机碳源时,由于材料中碳的大量聚集,材料烧结致密性差,有大量气孔存在,且气孔率 20%左右,形成连通气孔,这些气孔会对声子起散射作用<sup>[14]</sup>,降低材料的热传导能力,导致其导热性能较差。当有机碳源裂解碳添加量为 1wt%、无机碳源为 5wt%时,材料的致密度达到 90%以上,气孔虽然存在但不连通,且碳主要分布在碳化硅颗粒的晶界,而碳是热的良导体,因而热扩散系数高。随着有机碳源裂解碳添加量的进一步增加,碳大量分布在碳化硅晶粒内部,因而热扩散系数稍有降低,但仍达 0.35 以上。这说明当材料的开气孔率和密度在合理的范围内时,陶瓷材料内部结构的不同所导致的碳的分布不同将对这些材料的热扩散系数起决定作用。

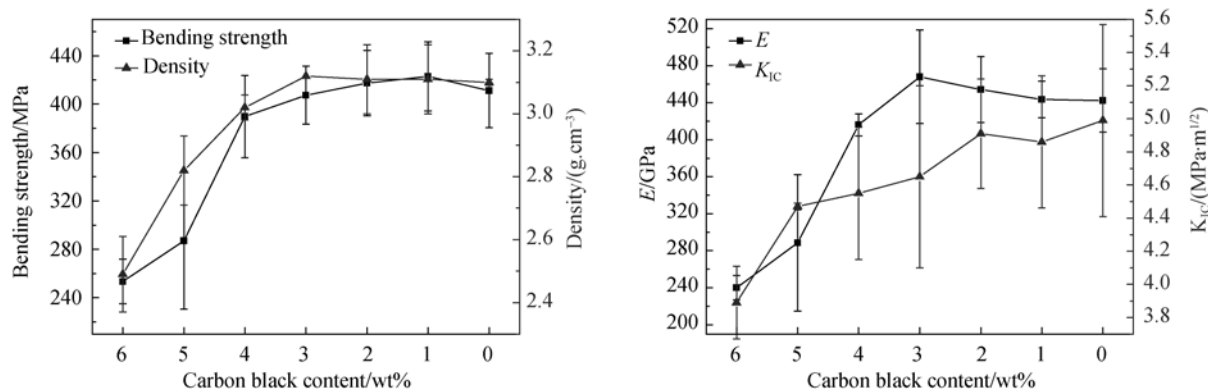


图 5 不同碳黑加入量对常压烧结碳化硅陶瓷密度与力学性能的影响

Fig. 5 Density and mechanical properties of SSiC ceramics with different carbon black contents

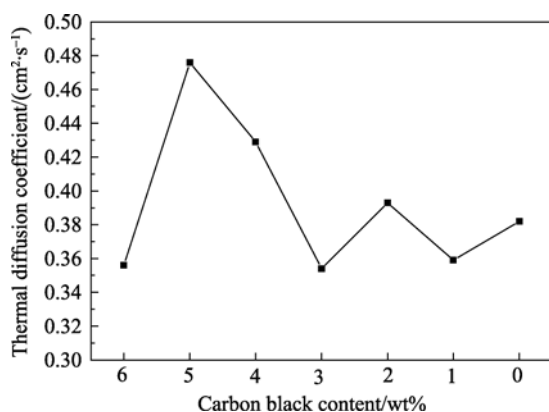


图6 常压烧结碳化硅材料热扩散系数与碳黑加入量关系图  
Fig. 6 Effect of carbon black content on the thermal diffusion coefficient of SiC

### 3 结论

1) 在固定碳添加量为 6wt%的条件下,采用全无机碳源时,固相烧结碳化硅陶瓷内颗粒间结合较松,碳化硅颗粒与碳颗粒均有聚集现象,材料的断裂方式基本为沿晶断裂。随着有机碳源的逐步加入,材料的致密度逐步提高,有机碳源裂解碳添加量增加到 2wt%以上时,材料接近完全致密,断裂方式完全是穿晶断裂方式。

2) 采用全无机碳源时,碳主要分布在碳化硅颗粒晶界处,碳化硅颗粒的晶粒尺寸较为均匀,且晶粒较小。随着有机碳源裂解碳添加量增加,碳化硅晶粒尺寸增大,材料的致密度增加,同时碳化硅陶瓷的弯曲强度、弹性模量、断裂韧性均增加。当有机碳源裂解碳添加量占据主导地位时,局部碳化硅晶粒异常长大现象明显,碳也逐步向碳化硅晶粒内部分散。因此,在碳含量不变的条件下,可通过控制添加碳源种类及比例来调控碳化硅陶瓷的微观结构。

3) 碳化硅陶瓷材料的热扩散系数随着有机碳源

裂解碳添加量的增加而升高,当有机碳源裂解碳添加量为 1.0wt%时最高,随后降低,在有机碳源裂解碳添加量为 3.0wt%时最低。

### 参考文献:

- [1] Prochazka S, Scanlan R M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975, **58** (1/2): 72.
- [2] Clegg J W. Role of carbon in the sintering of boron-doped silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(5): 1039-1043.
- [3] Raczka M, Gorney G, Stobierski L, et al. Effect of carbon content on the microstructure and properties of silicon carbide-based sinterers. *Mater. Charact.*, 2001, **46**(2/3): 245-249.
- [4] Stobierski L, Gubernat A. Sintering of silicon carbide: I. Effect of carbon. *Ceram. Int.*, 2003, **29**(3): 287-292.
- [5] Kaza Anil, John Matthewson M, Dale Niesz W, et al. A model of gas-phase transport during the initial stages of sintering of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(11): 2517-2527.
- [6] Gerskovich C, Rosolowski J M. Sintering of covalent solids. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, **59**(7/8): 336-343.
- [7] Stobierski L, Gubernat A. Sintering of silicon carbide II. Effect of boron. *Ceram. Int.*, 2003, **29**(4): 355-361.
- [8] Lange F F, Gupta T K. Sintering of silicon carbide with boron compounds. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, **59**(11/12): 537-538.
- [9] Stobierski L, Ermer E, Pampuch R, et al. Supersaturated solid solution of boron in SiC by SHS. *Ceram. Int.*, 1993, **19**(4): 231-234.
- [10] Mizrah T, Hoffmann M, Gauckler L. Pressureless sintering of  $\alpha$ -SiC. *Powder. Metall. Int.*, 1984, **16**(5): 217-220.
- [11] Gao Jian-qin, Huang Zheng-ren, Chen Jian, et al. Role of microstructure on surface and subsurface damage of sintered silicon carbide during grinding and polishing. *Wear*, 2010, **270**(1/2): 88-94.
- [12] Liu Guiling, Huang Zhengren, Liu Xue jian, et al. Removal behaviors of different SiC ceramics during polishing. *J. Mater. Sci. & Tech.*, 2010, **26**(2): 125-130.
- [13] Miodownik M, Holm E A, Hassold G N. Highly parallel computer simulations of particle pinning: zener vindicated. *Scripta Mater.*, 2000, **42**(12): 1173-1177.
- [14] 匡加才, 张长瑞, 周新贵, 等. AlN 陶瓷热导率影响因素的研究. *材料导报*, 2003, **17**(4): 28-31.