

文章编号: 1000-324X(2004)02-0302-06

# 以淀粉为填充剂的碳坯渗硅制备反应烧结碳化硅陶瓷

武七德, 鄢永高, 郭兵健, 李美娟, 刘小磐

(武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)

**摘 要:** 探索了一条高性能 RBSC 低成本制造的新途径, 本研究以石油焦粉为碳质原料制坯, 玉米淀粉为填充剂调整碳坯的密度, 纯碳素坯经高温渗硅得到密度为  $3.12\text{g/cm}^3$ , 强度为  $580\text{MPa}$  的反应烧结碳化硅陶瓷。研究表明掺加淀粉后素坯中含有更多的微孔, 烧结体晶粒平均尺寸为  $2\sim 4\mu\text{m}$ , 晶粒细化是材料性能比传统 RBSC 材料高的原因。

**关 键 词:** 反应烧结碳化硅; 填充剂; 显微结构; 材料性能

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

反应烧结碳化硅 (Reaction Bonded Silicon Carbide, RBSC) 具有高热导率、低热膨胀系数, 高强度、耐磨蚀和抗氧化等优点, 是一种具有广泛应用前景的工程陶瓷材料。现有的 RBSC 都是以  $\text{SiC}+\text{C}$  (少量) 坯体, 经高温渗硅反应烧结制得, 这种方法需要以 SiC 为原料, SiC 的合成及粉体的制备都需要消耗大量的能量, 因此材料的制造成本很高<sup>[1]</sup>。Hucke 采用有机聚合物先驱体成形后控制热解炭化, 得到具有精细结构的碳质素坯, 经渗硅反应烧结制得了性能很高的 RBSC<sup>[2]</sup>。此工艺的特点是采用单质原料, 将 SiC 原料的合成和 SiC 陶瓷的烧结在一步高温过程中完成, 降低了能耗。但此工艺存在原料成本高, 素坯热解炭化难以控制的缺点, 难以进入工业应用。

本工作以低廉的石油焦为碳质原料, 采用掺加玉米淀粉的方法调控坯体的碳含量和孔隙结构, 坯体高温渗硅后, 得到纯碳反应烧结碳化硅 (Pure Carbon Reaction Bonded Silicon Carbide, PCRBSC)<sup>[3,4]</sup>。研究了淀粉对碳坯结构—C 粉的粒径与粒径分布、孔隙率及孔径分布的影响, 讨论了素坯结构对烧结产物的物相组成以及材料性能的影响机理。

本研究提出了一种低成本制备高性能 SiC 陶瓷的新工艺, 具有原料来源广, 成本低, 材料的性能高等优点。

## 2 实验

石油焦先在  $\text{N}_2$  气保护下于  $1300^\circ\text{C}$  煅烧, 再经酸、碱洗和清洗提纯, 以德国 Alpine Co. 产 AFG200 流化床气流磨粉碎至平均粒径  $d_{50}=14.2\mu\text{m}$  的碳粉。石油焦和金属硅的化学组成见表 1。将碳粉和淀粉按比例称量并湿混, 料浆在  $55^\circ\text{C}$  以下温度干燥脱水。以聚乙烯醇 (PVA)

收稿日期: 2003-02-25, 收到修改稿日期: 2003-07-15

基金项目: 国家重点科技计划项目 (96-A10-01-07); 武汉市重点科技计划项目 (20001001003)

作者简介: 武七德 (1949-), 男, 副研究员。E-mail: Wuqide@sina.com



为粘结剂将粉料压制成  $\phi 45\text{mm} \times 8\text{mm}$  的圆片. 干燥的生坯于  $\text{N}_2$  气保护下焙烧至  $500^\circ\text{C}$  保温 1h. 炭化后的素坯置于表面涂有 BN 保护层的石墨坩埚中, 用理论需要量 1.25 倍重量粒径为 3~6mm 的 Si 粉掩埋. 烧结在真空电阻炉中进行, 烧结时真空度为 1~30Pa, 温度  $1550^\circ\text{C}$ , 保温 0.5h.

表 1 碳粉和硅粉原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of carbon and silicon powder

	C	Volatile	S	Si	Fe	Ca	Al
Carbon/%	98.80	0.37	0.39	0.048	0.037	0.07	0.023
Silicon/%	—	—	—	98.7	0.38	0.25	0.35

用排水法测试素坯和烧结试样的密度, 用作密度测试的素坯先经  $1350^\circ\text{C}$  素烧以充分排除挥发分. 用反光显微镜和 SEM 观察材料的显微结构. 材料强度测试在 Instron 1341 材料试验机上进行, 试样尺寸  $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 38\text{mm}$ , 加载速率  $0.5\text{mm}/\text{min}$ .

### 3 结果和讨论

#### 3.1 掺加淀粉对素坯碳密度的影响

渗硅烧结过程中 Si 与 C 反应生成  $\text{SiC}$ , 若认为烧结过程中坯体体积不变, 使烧结体达到  $\text{SiC}$  理论密度的素坯密度为理论碳密度,  $\rho_{\text{Cth}}$  为  $0.96\text{g}/\text{cm}^3$  ( $0.08\text{mol}/\text{cm}^3$ ). 与 RBSC 类似, 为了保证渗硅通路的畅通, 纯碳素坯的实际密度  $\rho_{\text{C}}$  要比  $\rho_{\text{Cth}}$  低约 10%<sup>[1]</sup>. 石油焦的真密度为  $2.09\text{g}/\text{cm}^3$ , 为了调整素坯的碳密度, 采用掺入玉米淀粉的方法制备多孔碳坯. 淀粉是一种天然的碳水化合物, 它的分子式为  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , 平均聚合度为  $n=930$ . 淀粉颗粒的粒径小, 粒度分布窄, 不需粉碎即可直接使用. 它的灰分含量约 0.1%, 比重为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ , 焙烧后残碳率低, 是一种优良的填充剂.

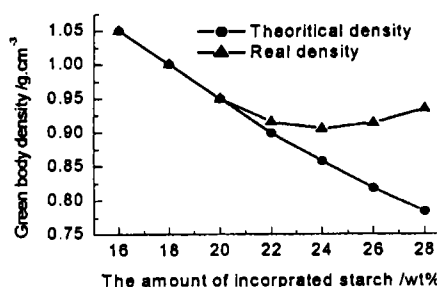


图 1 淀粉掺加量对坯体碳密度的影响

Fig. 1 Relations between the densities of preform and the amount of incorporated starch

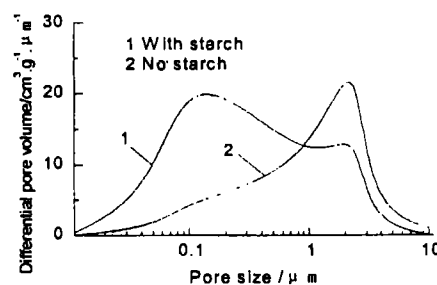


图 2 掺加淀粉前后坯体孔径分布图

Fig. 2 Pore size distribution of the preform with and without starch

图 1 显示当碳粉中淀粉掺加量  $< 21\text{wt}\%$  时, 按常规干燥工艺制得的素坯的密度与淀粉掺加量呈线性反比关系. 淀粉的掺加量  $\geq 21\text{wt}\%$  以后, 随淀粉含量增加, 素坯密度反而增大. 这是因为当淀粉的掺加量至一定体积分数后, 在一般加热条件下, 淀粉与水发生糊化作用, 在干燥及炭化时产生较大收缩所引起的. 为克服这种体积不稳定, 可采取先在低于



淀粉糊化温度 ( $62^{\circ}\text{C}$ ) 下预脱水, 然后再烘干焙烧的方法解决<sup>[5]</sup>.

### 3.2 掺加淀粉对素坯显微结构的影响

在实验中以纯石油焦以及石油焦掺加淀粉两种方法制坯, 并用压汞仪测定了坯体的不同孔径的相对体积分布 (见图 2), 用 SEM 观察了坯体的显微结构 (见图 3). 当然前者碳密度肯定过高, 但从两者显微结构特征的比较中发现: 掺淀粉后素坯的平均孔径由  $1.2\mu\text{m}$  下降为  $0.2\mu\text{m}$ . 本实验所用玉米淀粉的平均粒径为  $14.5\mu\text{m}$ , 粒径分布主要在  $6\sim 25\mu\text{m}$  间, 比较整齐, 可以认为素坯中的微孔主要是由淀粉炭化后形成的.

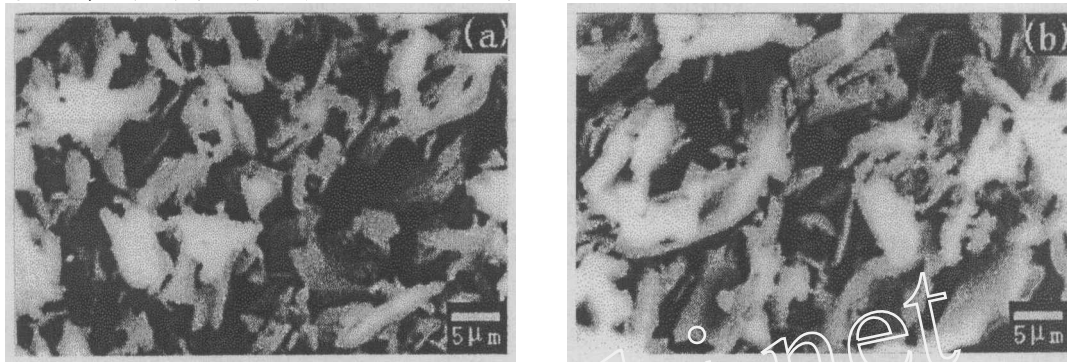


图 3 素坯断口的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of the preform

(a) Green body incorporated with starch; (b) Green body without starch

### 3.3 烧结体的显微结构与性能

烧结过程中固体 C 转化为 SiC 时, 伴随着 2.2 倍的体积膨胀, SiC 合成反应中的这种体积效应, 极易导致坯体中毛细管的阻塞, 使后续液 Si 的浸渗受阻. 当坯体中由于碳的聚集而局部高致密化时, 由于 SiC 的阻塞, 部分区域的碳不能完全转化为 SiC, 材料中出现由  $f_C$  和气孔共同组成的黑斑. 当坯体的整体密度过高时, 由于阻塞, 液硅只能渗入坯体表面  $1\sim 2\text{mm}$ , 出现芯部液 Si 完全不能渗入的“夹生”的现象<sup>[6]</sup>. PCRBSC 材料的素坯全部由碳组成, 因此它具有最大的体积效应. 一种 C 含量高而又不发生阻塞—SiC 转化率高的素坯结构, 是获得高性能 PCRBSC 材料的关键. 可以理解, 碳坯的结构越均匀, 由碳聚集引起的微区高密化越轻微, C 到 SiC 的转化就越彻底, 可以获得更高 SiC 含量的材料<sup>[7]</sup>. 素坯组分设计和孔结构控制的目的, 就是为了制备碳密度接近  $\rho_{Cth}$  而又不发生阻塞的碳骨架结构素坯. 淀粉的掺加使坯体中孔结构精细化、均匀化, 从而有利于减少阻塞的发生, 增加 SiC 的转化率, 进而提高材料的性能. 对烧结体的 XRD 分析

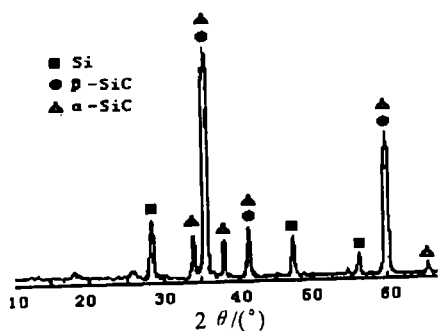


图 4 烧结产品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD analysis of the sintered body

表明 (图 4), 材料的主晶相全部为  $\beta\text{-SiC}$ , 样品中的  $f_{Si}$  很少. 由于渗硅烧结中材料内的发热温度可达  $2000^{\circ}\text{C}$ <sup>[4]</sup>, 在此温度下石油焦肯定会石墨化, 但谱线中看不出石墨的峰, 说明  $f_C$  的含量很少. 烧结体有少量的  $\alpha\text{-SiC}$ , 表明烧



结过程中由于反应放热比传统的 RBSC 烧结要剧烈, 坯体内温度很高, 一部分  $\beta$ -SiC 发生相变转化为  $\alpha$ -SiC.

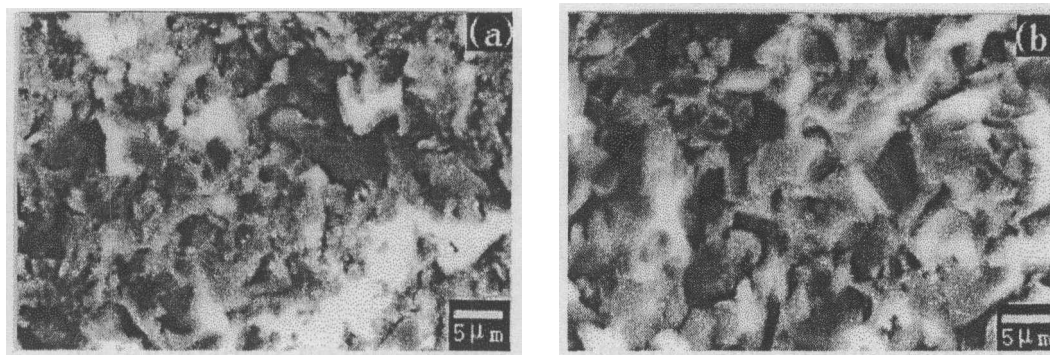


图 5 烧结体断口的 SEM 照片

Fig. 5 Microstructures of the sintered materials

(a) PCRBSC; (B) RBSC

表 2 PCRBSC 材料的性能与 RBSC 的比较

Table 2 Properties of PCRBSC and RBSC

Material type	Perform density /g·cm <sup>-3</sup>	Sintering density /g·cm <sup>-3</sup>	Bending strength /MPa	Hardness (HRA)
PCRBSC	0.87	3.12	580	92.5
RBSC	0.87	3.12	390	91.0

PCRBSC 和 RBSC 的显微结构见图 5, 其机械性能见表 2. PCRBSC 的强度比 RBSC 高约 30%. PCRBSC 的晶粒更为细小, 平均粒径约为  $2\sim4\mu\text{m}$ , 而传统 RBSC 中碳化硅的平均粒径约为  $5\sim8\mu\text{m}$ . 这是因为在 PCRBSC 中素坯为全碳, 意味材料中的 SiC 全部为次生的 SiC, 不存在 SiC 在原生 SiC 上的生长; 而且材料在渗硅烧结中的反应发热比 RBSC 更为剧烈, 且烧结时间极短<sup>[4]</sup>, 短暂的自发热高温烧结使均相成核生成的 SiC 晶粒尺寸比 RBSC 材料细小的多. 多晶陶瓷中晶粒尺寸与材料中的最大裂纹长度有明显的正比关系, 由格里菲思脆性断裂理论得知 PCRBSC 材料强度应比 RBSC 高.

#### 4 结论

1. 以淀粉为填充剂制备碳质素坯, 可以精细调整素坯密度和孔隙结构, 素坯的强度和收缩率与淀粉的加入量以及干燥工艺有关.

2. 纯碳坯渗硅具有最大的体积效应, 固体 C 转化为 SiC 时的体积效应是发生渗硅阻塞的主要原因. PCRBSC 制品的物相组成和材料性能与碳质素坯的结构密切相关, 淀粉的加入改善了碳坯的孔结构, 可获得高 SiC 转化率 PCRBSC 材料.

3. 以淀粉为填充剂制备密度为  $0.87\text{g/cm}^3$  的素坯, 烧结后材料的性能可达到: 密度  $d=3.12\text{g/cm}^3$ , 强度  $\sigma=580\text{MPa}$ , 硬度 (HRA)92.5.



## 参考文献

- [1] 江东亮. 机械工程材料. 1985, (2): 23-27.
- [2] Chiang Yet-Ming, Robert P, Messner, *et al.* *Mater. Sci. Eng. A*, 1991, 114: 63-74.
- [3] Wu Qide. *J. Wuhan Univ. Tech.*, 1997, 12 (3): 35-40.
- [4] Wu Qide, Hong Xiaolin, *et al.* in *Proceedings of The International Conference on Energy Conversion and Application*. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2001. 196-199.
- [5] [日] 二国二郎. 淀粉科学手册. 王薇青等译. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 212-213.
- [6] Singh M, Behrendt D R. *J. Mater. Res.*, 1994, 9 (7): 1701-1708.
- [7] Singh M, Behrendt D R. *Mater. Sci. and Eng.*, 1995, (A194): 192-200.

## Preparation of SiC Ceramic by Liquid Silicon Infiltration of Carbonaceous Preform Incorporated with Starch

WU Qi-De, YAN Yong-Gao, GUO Bing-Jian, LI Mei-Juan, LIU Xiao-Pan

(The Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering, Ministry of Education Wuhan University of technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The purpose of this study is to explore new methods to prepare reaction bonded silicon carbide(RBSC) materials with high performance in a lower cost. Unlike the traditional RBSC process, a pure carbonaceous preform was made of petroleum coke in which cornstarch was incorporated to adjust the preform carbon density and micropore structure as well. The pure carbonaceous preform was then infiltrated with liquid silicon and the sintered materials has a density of 3.12g/cm<sup>3</sup> and bending strength of 580MPa. The results of observation on the preform microstructure show that the preform with starch contains more fine pore, which is believe to be vital for complete infiltration. XRD analysis shows that the sintered materials contain  $\beta$ -SiC and free Si and a little free carbon. SEM shows the average granule size in the sintered materials is about 2~4 $\mu$ m and is less than that of the traditional RBSC. We conclude that finer grain is the main cause to the higher strength of the material in comparison with the traditional RBSC.

**Key words** Reaction Bonded Silicon Carbide (RBSC); filler; microstructure; properties