

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2017.01.004

SiC陶瓷常压烧结致密化过程的研究

史秀梅^{1,2}, 崔红¹, 曹剑武², 王静慧², 李国斌², 郭建斌², 张立君², 唐家耘²
(1.西北工业大学 材料学系, 陕西 西安710072; 2.中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波315103)

摘要: 采用常压烧结法制备了碳化硅陶瓷样品, 研究了C的添加量、烧结温度以及粉体粒径对常压烧结碳化硅陶瓷微观结构和性能的影响。结果表明: 随着酚醛树脂添加量的增加, 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。当酚醛树脂添加量到2wt.%时, 材料的密度最高, 为3.17 g/cm³, 并具有最大的弯曲强度507 MPa。当酚醛树脂添加量大于2wt.%时, 出现部分碳化硅颗粒和气孔局部聚集长大, 材料的密度与弯曲强度有所降低。Ar气氛保护下, SiC陶瓷的烧结密度和收缩率随烧结温度的升高而增大, 至2150 ℃时, 密度达到3.18 g/cm³, 收缩率为17%, 随着温度继续升高, 收缩率和密度基本保持不变。在2150 ℃, 酚醛树脂添加量为2%的条件下, 分别选取单一粉体(D₅₀1.0 μm、2.0 μm)和粗细混合粉体(比例为4:1)进行试验, 发现平均粒径小的混合粉体烧结的SiC陶瓷样品密度和弯曲强度均大于单一粉体制备的样品。

关键词: SiC; 常压烧结; 烧结助剂

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2017)01-0020-06

The Densification of SiC Ceramics Prepared by Pressureless Sintering

SHI Xiumei^{1,2}, CUI Hong¹, CAO Jianwu², WANG Jinghui², LI Guobin², GUO Jianbin², ZHANG Lijun², TANG Jiayun²
(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, Shaanxi, China; 2. Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, Zhejiang, China)

Abstract: Silicon carbide ceramics were prepared by pressureless sintering. The effects of different sintering temperatures, doping amounts of carbon and particle sizes on the structures and properties of the silicon carbide ceramics were investigated. The research shows the distribution of carbon in the ceramics is more homogeneous, the density and the mechanical properties of SiC ceramics increase when the amount of the carbon additive (phenolic resin) increases. When the content of the phenolic resin additive reaches 2.0wt.%, the ceramics achieve the highest density and the strongest bending strength, which are 3.17 g/cm³ and 507 Mpa respectively. When the content of the phenolic resin additive is more than 2.0wt.%, the abnormal growth of SiC grains and pores appears inside the ceramics, the bending strength and density of the SiC ceramics decrease. The density and shrinkage of SiC ceramic initially increase with the increase of the sintering temperature up to 2150 ℃, but stop increasing with the temperature further increased. The optimum bulk density and bending strength are 3.18 g/cm³ and 507 MPa after sintering at 2150℃ in Ar gas. Under the conditions of sintering at 2150 ℃ and preparing with 2.0wt.% phenolic resin additive, two types of SiC powders were obtained for the study on the impact of different particle sizes. One type is single size particles which average 1.0 μm and 2.0 μm, respectively, and the other type is the particles of mixed sizes (the mixing ratio is 4:1); the relative bulk density and bending strength of the SiC ceramics prepared with the mixed powders were better than those of the samples prepared with the single-sized powders.

Key words: silicon carbide; pressureless sintering; sintering aids

0 引言

SiC陶瓷具有高强度、高硬度、可靠的化学稳定性、良好抗热冲击性能以及抗蠕变等特点, 在国防、核能和空间技术、汽车工业及海洋工程等领域

获得了广泛应用, 因此成为最有前途的结构陶瓷之一^[1]。由于SiC共价键比例较高, 自扩散系数很小, 从而导致碳化硅很难烧结^[2]。在现有的制备方法中, 热压烧结法可制备出致密化程度高、性能优良SiC陶瓷, 但烧结成本高且多限于形状简单的产

收稿日期: 2016-10-13。

修订日期: 2016-12-07。

基金项目: 宁波市自然科学基金项目(2014A610015); 国家973计划前期研究专项(2014CB660812)。

通信联系人: 史秀梅(1973-), 女, 博士。

Received date: 2016-10-13.

Revised date: 2016-12-07.

Correspondent author: SHI Xiumei(1973-), female, Ph. D.,

E-mail: sxm4083@163.com

品制备。相较于热压烧结，常压烧结是1975年由Prochazka等人首先以B和C为烧结助剂，在高温、无外加压力的条件下完成的SiC陶瓷固相烧结方法^[3]。固相法常压烧结制备的SiC陶瓷不仅具备烧结助剂含量低，不会在晶界处残留低熔点的物质，可使SiC陶瓷材料拥有良好的高温稳定性的优点^[4, 5]，而且，对于降低烧结成本和制备形状复杂且厚度较大的产品，常压烧结具有比较突出的优势。但常压烧结致密化程度较热压烧结有所欠缺^[6, 7]，因此，对于SiC陶瓷材料常压固相烧结时的致密化过程开展研究，还是十分必要的。本文选择D₅₀ 0.5 μm、D₅₀ 1.0 μm、D₅₀ 2.0 μm碳化硅粉体，以B₄C、酚醛树脂为添加剂，研究了酚醛树脂添加比例、烧结温度、粉体粒径对固相烧结碳化硅陶瓷的微观结构、力学性能的影响，探索实现常压固相烧结碳化硅陶瓷的致密化有效途径。

1 实 验

1.1 试样制备

实验选用同一厂家的三种不同规格的SiC原粉，纯度均大于98.5%，粒度分布如表1所示，分别命名为A1，A2和A3。选用的主要添加剂为B₄C和酚醛树脂，其中碳化硼粉的平均粒径D₅₀约0.5 μm，纯度≥95%；市售醇溶酚醛树脂，浓度约50%。试验配方如表2、表3所示。

将按比例称量得到的SiC粉、B₄C粉、酚醛树脂等原料以及少量分散剂等放入聚氨酯球磨罐中，加入一定量的乙醇，密封后放在球磨机上混合4~5 h，经烘干、过60目筛后，干燥的复合粉体在150 Mpa压力下，保压时间为6 s，干压成型。SiC陶瓷的烧结在真空无压烧结炉中进行，氩气保护气氛、保温2 h，有效加热区尺寸为Φ220×500 mm，真空度为5×10⁻² Pa，压力为1 atm。

1.2 性能测试

实验采用阿基米德法测量材料的体积密度；采用Hitachi6800扫描电子显微镜和Instron1251试验机

表1 SiC的粒度分布
Tab. 1 Particle size distribution of SiC powder

Powder diameter Samples				
	< 10% (μm)	< 25% (μm)	< 50% (μm)	< 90% (μm)
A1	0.515	0.593	0.692	0.888
A2	0.553	0.722	1.047	3.143
A3	0.684	1.189	1.964	5.390
A4	A2 : A1=4 : 1 Average particle size 0.8			
A5	A3 : A1=4 : 1 Average particle size 1.6			

表2 烧结试验体系1配比 (质量分数)
Tab.2 Composition of sintering test system 1 (wt.%)

Raw materials	Content (wt.%)			
	1	2	3	4
A1	97.5	96.5	95.5	94.5
Phenolic resins	0	1.0	2.0	3.0
B ₄ C	2.5	2.5	2.5	2.5

表3 烧结试验体系2配比 (质量分数)
Tab.3 Composition of sintering test system 2 (wt.%)

Raw materials		Content (wt.%)
A2-A5		95.5
Phenolic resins		2.0
B ₄ C		2.5

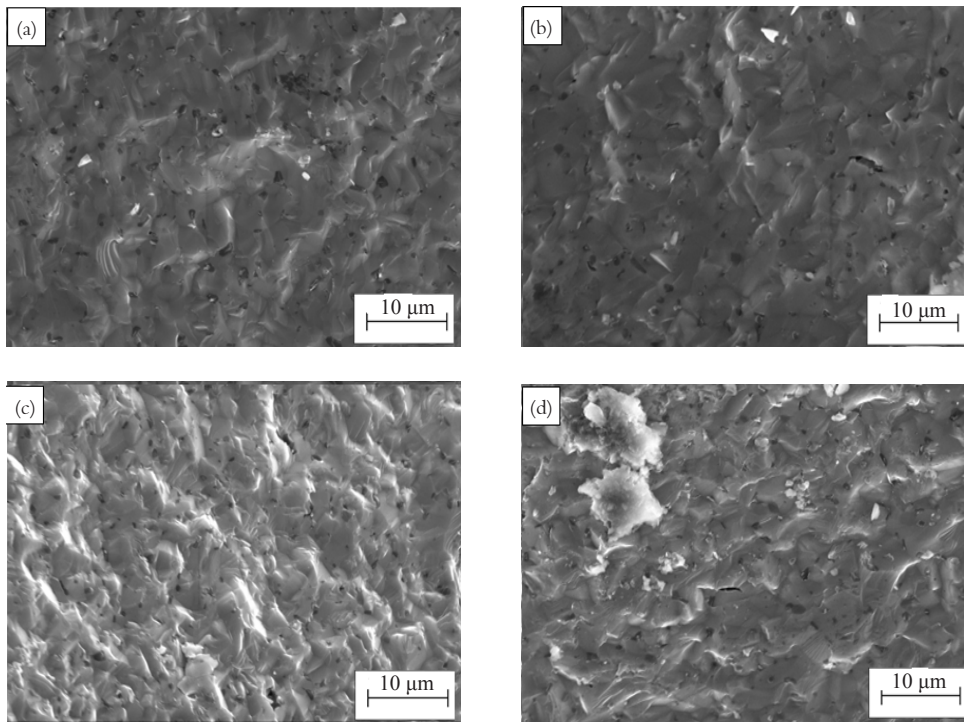


图1 不同酚醛树脂添加量的常压烧结碳化硅陶瓷断口形貌

Fig.1 Fracture surface microstructure of SiC ceramics with different phenolic resin content: (a) 0wt.%; (b) 1wt.%; (c) 2wt.%; (d) 3wt.%

对SiC陶瓷材料的显微组织结构和形貌、抗弯强度性能进行检测。

2 结果与讨论

2.1 C对陶瓷烧结致密化的影响

在2150℃的烧结温度下,选取表2中配方进行试验,保持碳化硼的添加量2.5%固定不变,酚醛树脂的添加比例分别为0%,1.0%,2.0%,3.0%,研究碳的不同添加比例对SiC陶瓷材料烧结致密化的影响。

图1为采用表2配方进行常压烧结碳化硅陶瓷的断口SEM形貌照片,图中黑色部分为碳黑或气孔,灰色部分为碳化硅相。由图1可以看出,没有酚醛树脂添加时,碳化硅陶瓷材料中颗粒间结合较松,气孔多且分布不均,局部还存在聚集现象,材料的断裂方式基本为沿晶断裂。随着酚醛树脂添加量的增大,材料的致密度逐步提高,气孔数量有所下降。当酚醛树脂的添加量增加到2.0wt.%时,碳化硅颗粒的晶粒尺寸较为均匀,晶粒较小,气孔分布均匀,断面凸凹不平,犬牙交错,可以看到有晶粒撕裂的痕迹,材料的断裂方式以穿晶断裂为主伴随沿晶断裂,碳化硅陶瓷的致密度最高。当酚醛树脂的添加量增加到3wt.%时,由图可以看出,碳化硅颗粒存

在少量的聚集现象,且残留的碳元素增多,气孔有增大的趋势,不利于材料的致密化烧结。

图2为不同酚醛树脂加入量对碳化硅陶瓷的密度与抗弯强度的影响。由图2可以看出,试样的烧结密度和抗弯强度均随着酚醛树脂添加量的增大而增大,当酚醛树脂的添加比例为2.0%时,制备的碳化硅具有最高的密度,达到3.18 g/cm³,抗弯强度为507 MPa,这与图1中观察到陶瓷材料中碳化硅晶粒细小均匀相一致(见图1),随着酚醛树脂的添加量继续增大,抗弯强度和密度均有所下降。分

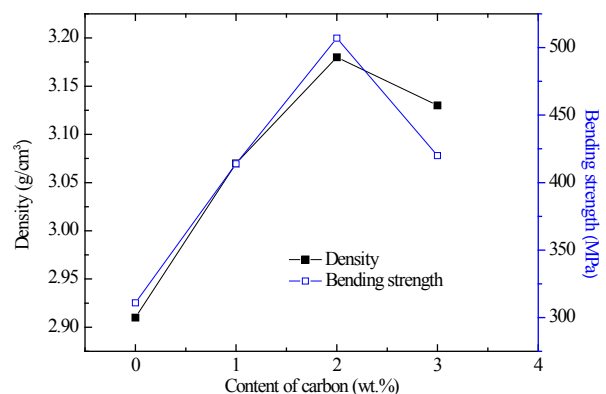


图2 SiC材料密度、抗弯强度与酚醛树脂添加比例的关系
Fig.2 The relationship of the density and bending strength of SiC samples with the phenolic resin content

析其原因: 由于常压固相烧结 SiC 陶瓷, 固态扩散是其烧结过程中的主要物质传质方式^[8], 在不添加有机酚醛树脂的情况下, 单独使用 B_4C 作为无机碳源时, 碳易发生分散不均匀、偏聚等情况, 导致碳化硅晶粒的生长速率慢, 不易实现致密化烧结。而有机酚醛树脂是一种良好的碳源, 在碳化硅颗粒中的分散效果较好, 随着加入量的增加, 晶粒间碳聚集现象减少, 这将提高碳化硅颗粒的烧结活性, 有利于实现烧结致密化^[9, 10]。但过量添加酚醛树脂, 会导致局部气孔增大和部分碳化硅颗粒聚集, 对材料的抗弯强度将产生不利的影响^[11]。

2.2 烧结温度对陶瓷烧结致密化的影响

选用 A1 原料粉体, 酚醛树脂 2.0%+碳化硼 2.5% 为主要烧结助剂, 分别在 2050 °C、2100 °C、2150 °C、2200 °C 进行烧结试验, 保持升温速率和保温时间不变, 通过测试烧结后的 SiC 陶瓷材料的体积密度和收缩率, 得到烧结温度对陶瓷烧结致密化的影响曲线。

图 3 为不同烧结温度下 SiC 陶瓷材料的密度和收缩率。从图 3 可以看出, 随着烧结温度的升高, 碳化硅陶瓷的密度和收缩率先快速增大, 至 2150 °C 时, 密度可达 3.17 g/cm³, 收缩率为 17%, 但当烧结温度继续升高至 2200 °C 时, 密度不再继续增大, 基本保持不变, 收缩率只有极少量提高。这表明随

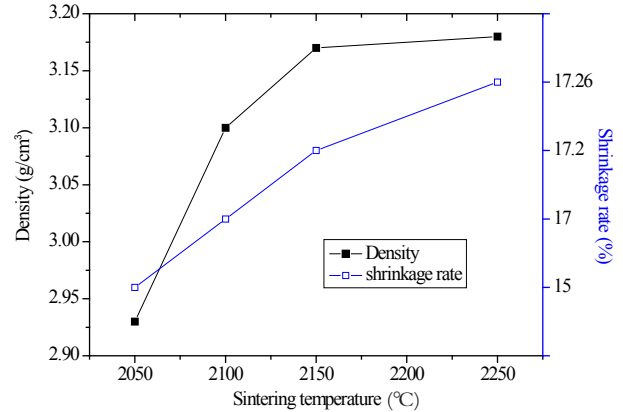


图 3 烧结温度对 SiC 陶瓷材料密度和收缩率的影响

Fig.3 The sintering temperature effect on the density and shrinkage of SiC samples

温度的升高, 碳化硅颗粒之间出现粘性流动, 颗粒之间发生相对移动填充了部分孔隙, 使颗粒结合变得致密, 孔隙度变小, SiC 陶瓷的收缩率逐渐增大, 体积密度也相应增大, 表明随烧结温度的升高烧结致密化程度增大。

2.3 粉体粒径对陶瓷烧结致密化的影响

在 2150 °C 烧结温度下, 酚醛树脂 2.0%+碳化硼 2.5%, 按表 3 配方依次选用 A2 : A1(4 : 1)、A2、A3 : A1(4 : 1)、A3 四种粉体进行试验, 平均粒径依次约为 0.8 μm、1.0 μm、1.6 μm、2.0 μm, 研究粉体

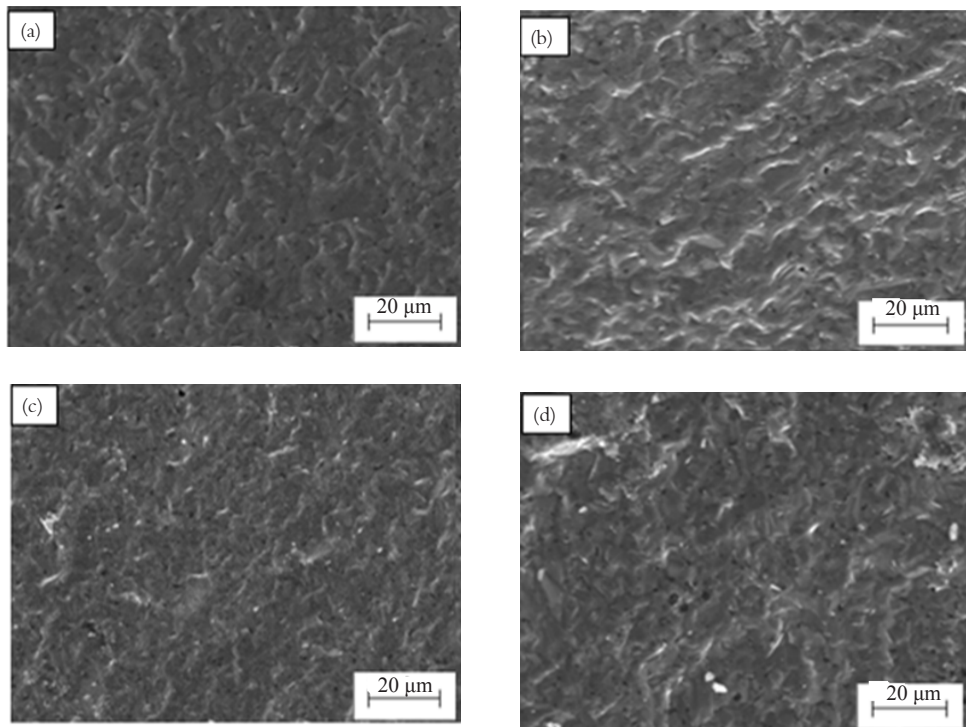


图 4 不同粒径粉体常压烧结碳化硅陶瓷断面形貌

Fig.4 Fracture surface microstructure of SiC ceramics with different particle size distribution: (a) A2 : A1; (b) A2; (c) A3 : A1; (d) A

粒径对碳化硅陶瓷烧结致密化的影响。

图4是不同粒度分布的粉体常压烧结SiC陶瓷的断面形貌照片。从图4中可以看出,粗/细混合粉体(如图a、c)烧结后SiC陶瓷颗粒结合相比单一粉体(如图b、d)烧结而言晶粒细小,结合更加紧密,由于a中使用的粗、细粉体粒径差别适中,使细颗粒可以较好地填充至粗颗粒之间的孔隙处,故烧结后晶粒大小较为一致,碳和气孔分布较均匀,没有明显的聚集和异常晶粒长大; c中使用的粗颗粒较a中相比粒径较大,使细颗粒的填充不够充分,因此在c中可以观察到烧结后存在晶粒结合不够紧密,尺寸大小不一,气孔分布不均等现象。在图中b、d可以看出,使用单一粉体烧结时,粉体粒径较细(图b)的粉体A2烧结后晶粒交织生长,结合较为紧密,气孔分布较为均匀,而粉体粒径较粗(图d)的粉体A3烧结后存在部分晶粒生长大小不一,气孔分布不均且有增大的趋势。

图5是不同粒度分布的粉体常压烧结SiC陶瓷的密度和抗弯强度示意图。由图5可知,采用粗/细混合粉体进行烧结的样品抗弯强度和密度均高于使用单一粉体烧结的样品,这一结果与显微结构相吻合。其中采用A2:A1(4:1)粉体进行烧结的SiC陶瓷样品的密度和抗弯强度达到 3.11 g/cm^3 和 428 Mpa ,略大于使用单一A2粉体进行烧结后样品。尽管它的力学性能距离单一使用A1粉体进行烧结的样品还存在较大的差距,但这依然可以为低成本常压烧结SiC陶瓷提供一个思路,表明若粗/细粉体的颗粒分布优化出合理的比例之后,将极有可能使用部分A1/A2混合粉体替代全部为细颗粒的A1粉体实现SiC陶瓷常压致密化烧结。采用A3:A1(4:1)粉体进行烧结的SiC陶瓷样品的密度和抗弯强

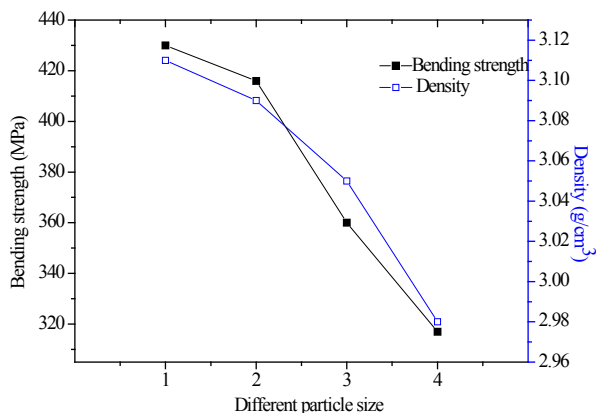


图5 不同粒径粉体常压烧结碳化硅陶瓷密度和抗弯强度

Fig.5 The density and bending strength of SiC ceramics with different particle size distributio

度值为 3.05 g/cm^3 和 358 Mpa ,与单一使用粗颗粒A3粉体进行烧结的样品相比,提高幅度较大,但由于细颗粒粉体含量过少,颗粒尺寸差别过大,使烧结后的晶粒结合不够致密,气孔分布不均,导致密度和抗弯强度与实际应用相差较大。下一步可以尝试通过控制不同粒度的粗、细SiC粉体颗粒分布,使SiC陶瓷样品烧结实现致密化,力学性能也可相应提高。

3 结 论

(1)本试验中,在 $2150\text{ }^\circ\text{C}$,随着酚醛树脂添加量的增加,材料的致密度提高,力学性能增强。当酚醛树脂添加量到 $2\text{ wt.}\%$ 时,材料的密度最高,为 3.17 g/cm^3 ,并具有最大的弯曲强度 507 Mpa ;当酚醛树脂添加量大于 $2\text{ wt.}\%$ 时,碳化硅晶粒发生局部聚集,气孔有增大的趋势,材料的密度与弯曲强度有所降低。

(2)本试验中,Ar气氛保护下,SiC陶瓷的烧结密度随烧结温度的升高而增大,至 $2150\text{ }^\circ\text{C}$ 时,密度可达 3.18 g/cm^3 ,收缩率为 17% ,随着温度继续升高,收缩率和密度基本保持不变;

(3)本试验中,在 $2150\text{ }^\circ\text{C}$,酚醛树脂和碳化硼添加量分别为 2% 、 2.5% 的条件下,采用混合粉体(粗:细=4:1)烧结制备的SiC陶瓷样品的密度和弯曲强度大于使用单一粗粉体制备的样品。

参考文献:

- [1]PROCHAZKA S, SCANLAN R M. Effect of boron and carbon on sintering of SiC [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1975, 58 (1/2): 72-75
- [2]STOBIERSKI L, GUBERNAL A. Sintering of silicon carbide: I. Effect of carbon [J]. Ceram. Int., 2003, 29(3): 287-292.
- [3]解玉鹏,王显德,赵国明. SiC颗粒含量和粒径对层状结构陶瓷致密度的影响[J]. 大学物理实验, 2015, 28(6): 1-5.
XIE Y P, WANG X D, ZHAO G M. Physical Experiment of College, 2015, 28(6): 1-5.
- [4]PIXOCKER G, BISWAS K, ROSINUS A. Fracture properties of SiC ceramics with oxy-nitride additives [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 2669-2675.
- [5]汪永清,侯静鹏,常启兵,等. 粉体粒径对氧化铝陶瓷膜孔径的影响及控制[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3245-3249.
WANG Y Q, HOU J P, CHANG Q B, et al. Journa Synthetic Crystals, 2015, 44(11): 3245-3249.
- [6]YANG Xiao, LIU Xuejian, HUANG Zhenren. Surface cracks of solid-phase-sintered silicon carbide ceramics and their influences on material strength [J]. Journal of Inorganic

- Materials, 2014, 29(4): 438–443
- [7] 马静梅, 陈琪, 肖利, 等. 烧结温度对 SiC 陶瓷基复合材料组织及力学性能的影响[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2013, 11(4): 60–63
- MA J M, CHEN Q, XIAO L, et al. Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition), 2013, 11(4): 60–63
- [8] 姚秀敏, 梁汉琴, 刘学建, 等. 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[J]. 无机材料学报, 2013, 28(9): 1009–1013.
- YAO X M, LIANG H Q, LIU X J, et al. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(9): 1009–1013.
- [9] SHI Xiumei, CAO Jianwu, LI Zhipeng, et al. Effect of the addition of carbon on the sintering properties of ceramics prepared by pressureless sintering [C]. Proceedings of the 2015 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering, 2015, 8: 392–399
- [10] GIUSEPPE M, GIANCARLO B, GIAN L M, et al. Pressureless sintering and properties of α -SiC-B₄C composite [J]. J. Eur. Ceram. Sci., 2001, 21(5): 633–638
- [11] 周健儿, 杨玉龙, 常启兵, 等. 颗粒级配对氧化铝多孔陶瓷膜支撑体孔径及抗折强度的影响[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(8): 2125–2129.
- ZHOU J E, YANG Y L, CHANG Q B, et al. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(8): 2125–2129.