文章编号: 1008-1542(2005)03-0225-05

反应热压法制备 B_4C 基复合材料的烧结致密化研究

杨　杰[1], 张守年[2], 祁宇翔[1], 初　蕾[3], 刘英才[3]

(1. 承德职业学院机电系, 河北承德　067000; 2. 辽东学院装备与材料分院, 辽宁 丹东　118003;
3. 中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东青岛　266003)

摘　要: 通过在 B_4C 中添加 Si_3N_4 以及少量的 SiC 和 TiC, 在 1 820~1 900 ℃, 30 MPa 的热压条件下反应生成了 B_4C 基轻质复合材料, 烧结助剂为(Al_2O_3+ Y_2O_3)。结合材料的断口 SEM 形貌, 分析讨论了烧结致密化过程, 结果表明: 在相同烧结温度下, 随基体相 B_4C 含量的增多, 复合材料变得更难烧结; 对同成分组成的复合材料来说, 随着烧结温度的升高, 最终得到的材料致密度有所提高。两步烧结过程中的降温保温阶段有利于放热反应的彻底进行, 使最终复相陶瓷组织中含有少量细小的 TiB_2 和 BN 相, 同时, 放热反应可以维持致密化进程的继续进行, 这对于提高复合材料的强度和韧性有利。

关键词: 反应热压; B_4C 复合材料; 致密化; 两步法烧结; 液相烧结

中图分类号: TB332　　文献标识码: A

Study on densification process of B_4C based composites by reaction hot pressing

YANG Jie[1], ZHANG Shou-nian[2], QI Yu-xiang[1], CHU Lei[3], LIU Ying-cai[3]

(1. Department of Mechanism and Electronics, Vocational College of Chengde, Chengde Hebei 067000, China; 2. College of Equipment Material, Liaodong University, Dandong Liaoning 118003, China; 3. School of Material Science and Technology, Ocean University of China, Qingdao Shandong 266003, China)

Abstract: B_4C based composites were made in hot-pressed reaction through introducing Si_3N_4 and small amount of SiC and TiC into B_4C matrix at 1 820~1 900 ℃ under the pressure of 30MPa, with the sintering additives of (Al_2O_3+ Y_2O_3). The densification process was analyzed combined with the SEM images of fracture surfaces. At the same sintering temperature, the densification of composites becomes much difficult with the increasing B_4C content. For the same components, the density increases with the increase of sintering temperature. The improved densification process should be attributed to the two-step method, reaction heat and grain refinement as well as liquid sintering resulted from additives.

Key words: reaction hot-pressing; B_4C; composites; two-step method; liquid sintering

碳化硼(B_4C)具有超硬、高熔点(2 450 ℃)、低密度(2.52 g/cm^3), 优异的耐蚀性、较好的高温稳定性和可吸收中子等一系列的优良物理化学性能, 因而在化学原料、结构材料、复合陶瓷等方面都得到了广泛的应用。但碳化硼的塑性很差, 烧结时晶界移动阻力很大, 固态时表面张力很小, 致使碳化硼的烧结性极差, 在常压下于 2 300 ℃烧结, 其相对密度一般低于 85%, 且容易出现异常晶粒长大和表面熔化现象, 因此碳化硼的烧结如不加添加剂或不采用特殊的烧结工艺很难达到致密化。

收稿日期: 2005-04-05; 修回日期: 2005-05-20; 责任编辑: 冯　民
基金项目: 国家 863 计划青年基金资助项目(2004AA639680)
作者简介: 杨　杰(1970-), 女(满族), 河北丰宁满族自治县人, 讲师, 主要从事复合材料方面的研究。

B_4C 的共价键比例大于 90%, 气相的消除、晶界和体积扩散等质量迁移机制均在 2 000 ℃以上, 因此致密化烧结很困难[1]。无添加剂的 B_4C 主要采用快速烧结, 以防晶粒迅速粗化, 同时也有利于气孔的排除, 烧结温度一般在 2 000 ℃以上, 而且只能达到95%的理论密度。目前一般采用无压烧结、热等静压烧结和热压烧结 3 种方法对碳化硼加以烧结[2~6]。

本文利用反应热压烧结原理, 采用 2 种烧结工艺, 在 B_4C 中添加 Si_3N_4 以及少量的 SiC 和 TiC, 在 1 820~ 1 900 ℃, 30 MPa 的热压条件下利用烧结过程中组成相之间的化学反应, 制备了致密化的以 B_4C 为主晶相, 同时含有少量 TiB_2和 BN 相的轻质复合材料, 并就烧结体的致密度变化规律及其影响因素做了初步的探讨。

1 实验过程

本实验所用原料 B_4C 购于牡丹江磨料二厂, 纯度> 95%, 粒度为 3.5 μm, $w(O) \approx 1\%$和 $w(N) \approx 0.4\%$以及其他微量金属杂质; α-Si_3N_4 购于清华大学, 纯度> 92%, 粒度为 0.8 μm; α-SiC 购于天津化学试剂有限公司, 粒度为 2~ 3 μm, 纯度> 99%; TiC 购于上海化学试剂有限公司, 粒度为 5 μm, 纯度> 99%。

本实验采用的烧结助剂是 Al_2O_3 和 Y_2O_3, 根据其相图可知, Al_2O_3 和 Y_2O_3 存在 3 个低共熔化合物, YAG ($Y_3Al_5O_{15}$, 熔点为 1 760 ℃), YAP ($YAlO_3$, 熔点为 1 850 ℃), YAM ($Y_4Al_2O_9$, 熔点为 1 940 ℃)。为了降低烧结温度一般采用 YAG 作烧结添加剂。具体原料配料见表 1。

表 1 试验配方

Tab. 1 Sample designations

试样	$w(B_4C)$/%	$w(Si_3N_4)$/%	w(TiC+ SiC)/%	$w(Al_2O_3+ Y_2O_3)$/%
BS0	80		10	10
BS2	70	10	10	10
BS3	60	20	10	10
BS4	50	30	10	10

粉料在行星式高能球磨机上干磨, 树脂罐, 转速为 380 r/min, 球磨 15 h, 球料质量比为 10∶ 1。粉料取出后, 过 200 目筛。过筛后的混和粉料装入石墨模具中, 在日本产 High-Multi5000 型多功能烧结炉中热压烧结, 温度范围为 1 820~ 1 900 ℃, 热压压力为 30 MPa, 在最高温度时保温保压 30~ 60 min。由于 B_4C 在 600 ℃以上容易氧化, 故在真空下烧结, 真空度为6.65×10^{-3} Pa。

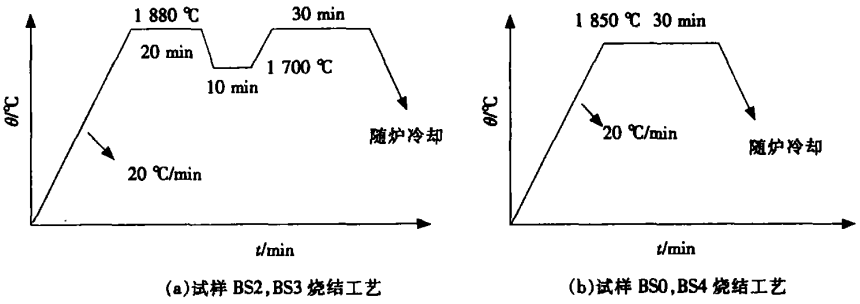


图 1 烧结工艺

Fig. 1 Sintering process

图 1 表示的是 2 种典型烧结工艺, 升温速率均为 20 ℃/min。试样 BS2 与 BS3 采用的是两步法烧结, 见图 1(a), 即在 1 880 ℃下保温保压 20 min 后, 冷却到 1 700 ℃保温 10 min, 再以一定的升温速率升高到1 880 ℃, 并保温保压 30 min。其他试样(BS0, BS4) 均是普通的热压烧结工艺, 见图 1(b)。

2 复合材料的致密度

2.1 不同组成成分复合材料的致密度

图 2 为相同烧结条件下试样 BS2, BS3, BS4 的相对密度变化曲线。

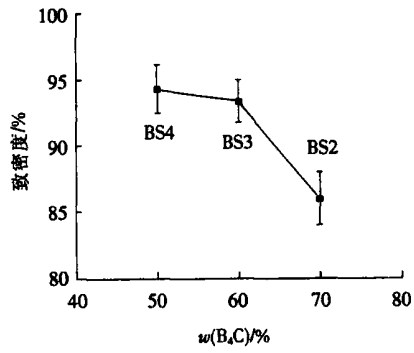


图 2 1 850 ℃烧结下不同试样的致密度

Fig. 2 Relative density of different samples sintered at 1 850 ℃

含有 $w(YAG) = 10\%$ 的单相 B_4C(试样 BS0) 在 1 920

℃保温 30 min 烧结时, 致密度仅为 88%。相比之下文献[7, 8]利用无压烧结法需要 2 250 ℃的高温才使得 B_4C 致密化。图 2 表明, 在相同烧结温度下, 基体相 B_4C 含量越高, 所得烧结试样的致密度就越低。文献[9]指出在烧结复相陶瓷 SiC-BN 时, 难烧结的 BN 相含量越多, 复合材料的致密化就越艰难。在本体系中也存在类似情况, 基体相 B_4C 的难烧结性导致了复合材料的致密化困难。致密化困难还有一个因素便是热压过程中 Si_3N_4 分解出的 N_2 有一部分残留在烧结体中难以消除。烧结过程中气体的存在是材料产生气孔的主要原因[10], 即使在高温下也很难完全排除内部气孔。

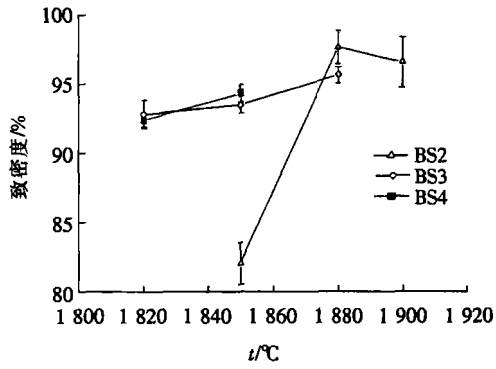


图 3　BS2, BS3, BS4 系列复合材料不同温度下的致密度

Fig. 3　Relative densities of BS2, BS3, BS4 samples at different temperature

2.2　不同烧结温度下材料的致密度

图 3 为 BS2, BS3, BS4 系列复合材料在不同烧结温度下的相对致密度。可以看出, BS2 系列试样的致密度随烧结温度的升高成大体递增的趋势。对 B_4C 含量相同的复相陶瓷来说, BS2 试样基本上已经趋于完全致密化, 达到97.6%, 而 1 850 ℃烧结温度下制备的 BS2 试样没有达到烧结致密化, 致密度只有 82%, 说明难烧结相 B_4C 含量高($w(B_4C) \geqslant 70\%$) 的 BS2 系列材料在低于 1 850 ℃时, 体积扩散并没有完全进行开来, 材料中的气孔还大量存在。图 4 为高低不同致密化程度的 BS2 试样断口在 3 000 倍下的 SEM 扫描图, 可以清楚地对比 2 种情况下的致密化程度: 图4(a) 看不出单个颗粒的堆积, 晶界不明显, 结合紧密, 且气孔较少, 而图4(b) 却仍能清楚地分辨出颗粒的堆积, 晶粒结合不紧密, 依然有大量的气孔存在。

BS3 和 BS4 系列试样在远低于 B_4C 单相致密化温度(2 250 ℃)的条件下, 均获得了较高致密度(> 90%) 的复合材料。从图 3 看出, 材料的致密度变化受烧结温度的影响不太明显, 但仍然有随着温度升高致密度逐渐递增的趋势。对同一系列来说, 随着温度的升高, 材料的烧结性也就越来越好, 最终得到的材料的致密度也有所升高。各系列复相陶瓷在 1 820 ℃以上已经基本致密化, BS3 达到 93% 以上。BS4 系列相对密度高于 92%。

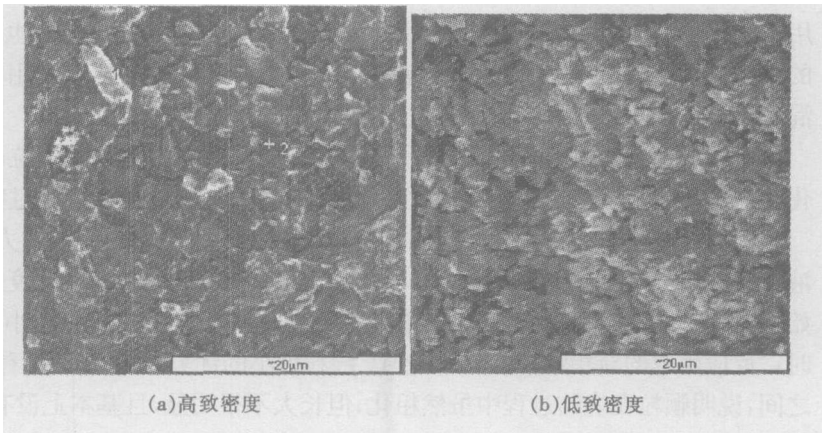


图 4　不同致密程度的 BS2 试样的 SEM 扫描图(3 000X)

Fig. 4　SEM fracture surfaces of BS2 at different density (3000 X)

3　烧结致密化过程

3.1　两步法烧结致密化

如图 3 所示, 利用两步法烧结工艺制备得到的试样 BS3 和 BS2 最为致密, 分别达到 95.6% 和 97.6%。本文在 1 880 ℃保温 20 min 后降温至 1 700 ℃, 目的有 2: 1) 降低晶粒粗化速度, 防止晶粒异常长大。文献[11] 使得烧结温度高达 1 350 ℃后急速冷却至 1 150 ℃保温 20 h, 以达到控制晶粒长大的目的, 最终得到的 Y_2O_3 纳米晶粒度仅有 60 nm。2) 使高温下的热压反应更完全。文献[12] 指出无压烧结 B_4C 时, 致密化开始的温度高达 1 800 ℃, 真正达到致密化必须使温度升到 1 870~ 2 010 ℃, 而有添加剂的热压烧结 B_4C 也至少需要 1 800 ℃的高温才可实现 B_4C 的初步致密化[13]。所以, 1 880 ℃保温 20 min 后烧结体已经完成了初步致密化, 但是为了使热压反应进行得更彻底, 又不会引起晶粒的异常长大, 可使烧结温度降低 200 ℃左右, 保温 10 min, 降温速率仍为 20 ℃/min。继续升高温度至 1 880 ℃, 此时生成更多的新相 α-SiC 以及 BN 等, 多分布在晶界上对晶界起到钉扎作用, 抑制了晶界迁移。而作为最后阶段的主要传质方式 ——晶界扩散, 作用

仅为促使烧结体致密化, 而不会像晶界迁移传质一样容易使晶粒粗化。图 5 为晶界扩散与晶界迁移传质的作用示意图[14]。

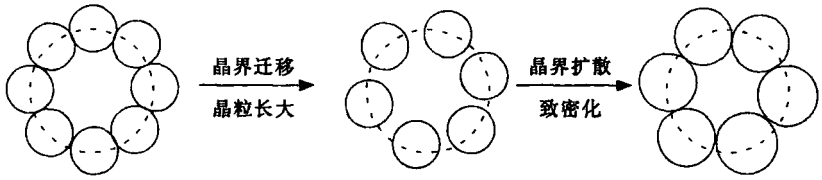


图 5 晶界迁移与晶界扩散示意图

Fig. 5 Transfer and diffuse sketch of grain boundaries

3.2 反应热导致烧结致密化

表 2 为本烧结体系中主要放热反应在 2 000 K 时的焓变($\Delta H < 0$)。从表中可以看出各反应放出的热量虽不相同, 但是在高温高压下, 各反应热量的聚集会促进各反应的进行, 从而使得颗粒结合愈来愈紧密。本体系烧结初期为扩散控制传质, 液相生成后转变为溶解-沉淀传质, 反应热的作用加速液相的生成, 促进传质过程, 从而达到致密化。

表 2 2 000 K 时主要放热反应的 ΔH

Tab. 2 ΔH of main exothermic reactions at 2 000 K

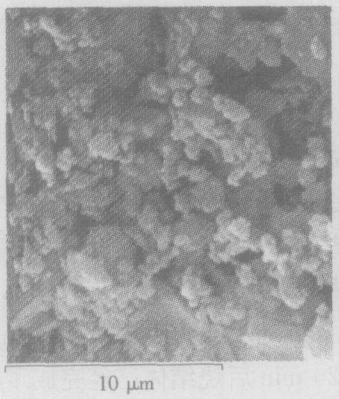
序号	方 程 式	ΔH/(KJ·mol^{-1})
1	$Si_3N_4 + 3B_4C = 3SiC + 4BN + 8B$	- 307.72
2	$B_4C + 2TiC = 2TiB_2 + 3C$	- 206.59
3	$C + Si = SiC$	- 122.56
4	$2B + N_2 = 2BN$	- 655.11
5	$TiC + 2B = TiB_2 + C$	- 108.38
6	$4B + C = B_4C$	- 80.77
10	$Si_3N_4 + 3C + 4B = 3SiC + 4BN$	- 802.15

3.3 晶粒细化的致密化作用

原料粉末的粒度不同, 烧结机理有时也会发生变化。例如 AlN 烧结, 据报道当粒度为 0.78~ 4.4 μm 时, 粗颗粒按体积扩散机理进行烧结, 而细颗粒则按晶界扩散或表面扩散机理进行烧结[15]。对于 B_4C 材料的低温热压, 粉料的粒度对烧结致密化起了重要作用。这主要是因为材料颗粒越小, 颗粒表面积就越大, 颗粒表面能也越高。从烧结动力学可知, 表面能越高的颗粒, 其烧结驱动力就越大, 越易烧结致密。这种致密化促进作用主要发生在液相烧结前。图 6 为球磨后混和粉体的表面 SEM 形貌及粒径分布。

对比球磨前的粉料粒度可以看出, 球磨的作用主要是细化晶粒, 使各种原料粉末重排并达到分布均匀化。从图中看出粉体粒径范围大约为 0.1~ 1 μm, 分布很集中, 通过粒度分析测定, 粒度 D_{90}= 0.41 μm。

无论是在固态还是液态烧结中, 细颗粒由于增加了烧结的推动力, 缩短了原子扩散距离和提高了颗粒在液相中的溶解度而导致烧结过程的加速。如果烧结速率与起始粒度的 1/3 次方成比例, 从理论上计算, 当起始粒度从 2 μm 缩小到 0.5 μm, 烧结速率增加 64 倍, 相当于粒径小的粉料烧结温度降低 150~ 300 ℃。同时, 反应生成的新相颗粒有分布均匀、颗粒细小的优势。从图 7 可看出, BS2 烧结后晶粒粒径大约在 1~ 3 μm 之间, 说明颗粒在烧结过程中虽然粗化, 但长大不很明显, 且基本上没有晶粒的异常长大。



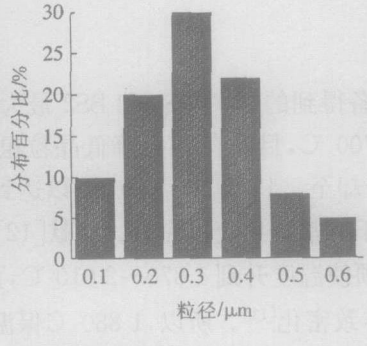


图 6 粉体表面形貌和粒径分布

Fig. 6 Surface image of powders and diameters distribution

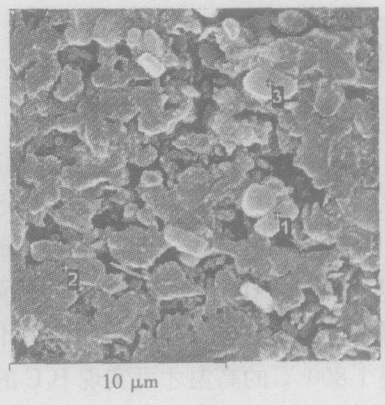


图 7 BS2 烧结试样的表面形貌

Fig. 7 Surface image of sintered sample BS2

3.4　液相烧结的致密化过程

液相的生成能提供快速扩散的通道, 降低材料的黏度, 使颗粒之间的滑移变得容易进行, 在加速传质的同时促进晶粒粗化以达到致密化。本实验采用的烧结助剂为 YAG ($Y_3Al_5O_{15}$, 熔点为 1 760 ℃)。文献[12] 认为在高压的作用下, 烧结助剂 YAG 在 1 600 ℃以上就出现液相。在本文中, 由于受周围环境以及引入杂质的影响, 在 1 760 ℃之前, 烧结助剂 YAG 便开始熔化, 组分中有液相生成。由于液相的生成, 使颗粒重新分布, 液相填补空隙, 坯体中的气体容易扩散或通过液相中气泡而逸出。颗粒在毛细管力作用下, 发生较大的流动, 从而加速 B_4C 的迁移, 使 B_4C 重新分布和致密化, 图 8 给出了液相的空隙或者凹面所产生的毛细管力使得颗粒相互靠近的示意图。烧结过程中, 随着温度的升高, 液相数量随之增多, 烧结体的致密度增大, 故高温以及液相的生成促进了复合材料烧结致密化。

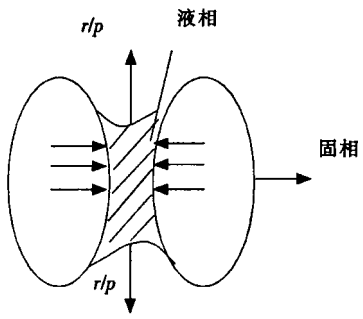


图 8　液相产生时颗粒靠近

Fig. 8　Particles close up as liquid sintered

图 9 为不同烧结温度下 BS3 系列试样的断口形貌。从图 9(a) 可以看出, 1 820 ℃烧结时, 结构较为疏松, 断口较为平整, 仍能看出颗粒的排布以及颗粒聚集成的团簇, 这些团簇结构可能是由于较低的烧结温度导致扩散传质不均匀造成的, 所以致密化不高; 从图 9(b) 看出, 1 880 ℃烧结时的断口有起伏, 类似于波纹状前进, 这种参差不齐的结构特征也与它较高的致密度相互印证。

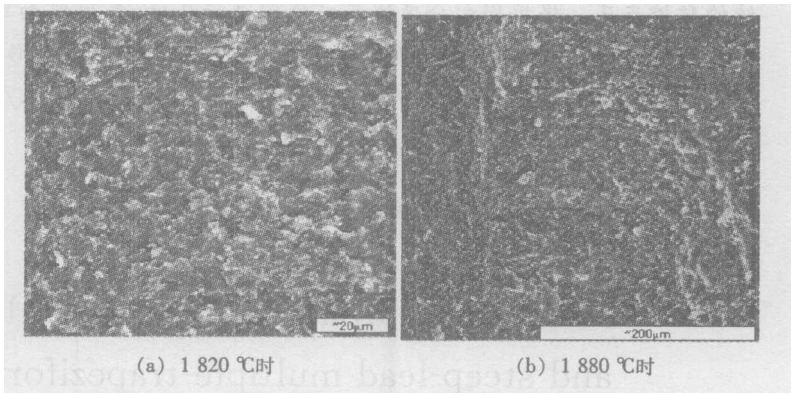


图 9　不同烧结温度 BS3 试样的断口形貌

Fig. 9　SEM fracture surfaces of BS3 at different sintering temperature

液相量的多少取决于 YAG 的含量以及烧结温度。由于液相的存在, 使得材料在相同温度下的黏度下降, 颗粒之间的滑移变得容易进行, 从而加速了致密化的完成。在样品内部, 由于表面能的驱动力使颗粒之间结合紧密, 所以不利于颗粒间的滑移。同时, 液相的存在又使材料内部的颗粒滑移较易进行, 从而削弱了样品表面与内部颗粒塑性滑移的程度差异, 使样品表面和内部的气孔分布趋于一致。

4　结　论

本文采用 2 种烧结工艺, 即普通一步升温烧结致密和两步法烧结工艺, 在 B_4C 中添加 Si_3N_4 以及少量的 SiC 和 TiC, 在烧结温度为 1 820~ 1 900 ℃, 压力为 30 MPa 的热压条件下反应生成了致密化的 B_4C 基轻质复合材料, 烧结助剂为(Al_2O_3 + Y_2O_3)。结合复合材料的断口形貌, 分析致密化过程得到结果如下。

1) 在一般热压条件的相同烧结温度下, 基体相 B_4C 含量越高, 所得烧结试样的致密度越低, 说明随基体相含量的增多, 复合材料越难烧结。对同一系列复合材料来说, 随着温度的升高, 材料的烧结性越好, 最终得到的材料的致密度也越高。其中两步法烧结得到的试样 BS3 和 BS2 致密化程度最高, 分别达到 95. 6% 和 97. 6%。

2) 烧结致密化过程归功于以下 4 方面: 两步法烧结致密化; 反应物之间的反应热导致烧结致密化; 晶粒细化的致密化作用; 添加剂导致液相烧结的致密化作用。

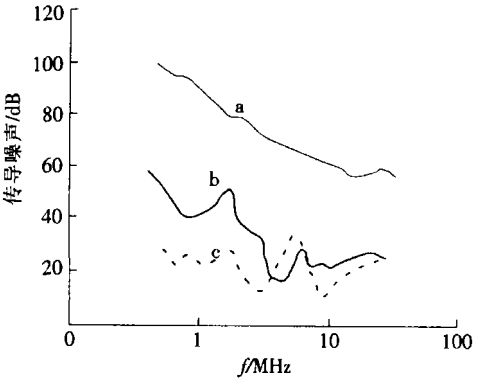
参考文献:

[1]　江东亮. 精细陶瓷材料[M]. 北京: 中国物资出版社, 2000.

[2]　NIHARA K, NAKANIR A, HIRA T. The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide[J]. J Am Ceram Soc, 1984, 67(5) : 13-14.

(下转第 **236** 页)

EMI 滤波器能有效抑制开关电源的电磁干扰。图 6 中 a 为不加 EMI 滤波器时开关电源上 0.15~ 30 MHz 传导噪声的波形(即电磁干扰峰值包络线);b 为加上图 5(c) 所示 EMI 滤波器后的波形,电磁干扰大约被衰减 40 dBμV;c 为加上图 5(d) 中所示 EMI 滤波器后的波形,能衰减 50~ 70 dBμV。显然,后一种 EMI 滤波器的效果最佳。



a—不加 EMI 滤波器; b—加图 5(c)中的 EMI 滤波器; c—加图 5(d)中的 EMI 滤波器

图 6 加 EMI 滤波前、后干扰波形的比较

Fig. 6 Comparison of waveforms before and after adding EMI

3.2 元器件选择

滤波电容应选自谐振频率很高的陶瓷电容器。电容器的耐压值应足够高,通常选 630 V。输出端滤波电容上还加有尖峰电压,其耐压值可选 1 000 V。扼流圈分共模、串模 2 种,通常采用共模扼流圈,它实际由共模电感、串模泄漏电感 2 部分构成,因此它对串模干扰也有一定的抑制作用,其优点是能同时起到共模扼流圈、串模扼流圈 2 种作用,而成本并未增加。共模扼流圈的线径要能承受可能发生的浪涌电流。串模扼流圈仅适用于 5 W 以下的低功率开关电源,它是由 2 个分立的铁氧体磁环线圈或螺线管线圈构成的。为了避免 EMI 滤波器向外部发射电磁干扰, EMI 滤波器应采用金属屏蔽壳封装。

4 结 语

随着高效率、节能型开关电源的广泛应用,EMI 滤波器因其可抑制电网噪声、提高电子设备的抗干扰能力及提高系统的可靠性,被广泛应用于智能化温度测控系统、电子测量仪器、计算机机房设备、开关电源等领域。

参考文献:

[1] 沙占友. 实用数字化测量技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.

(上接第 229 页)

[3] THEVENOT F. Boron carbide-A comprehensive review[J]. J Eur Ceram Soc, 1990, 6(4): 205-225.

[4] EMIN D. Structure and single-phase regime of boron carbide[J]. Phys Rev B, 1988, 38(9): 6 041-6 054.

[5] WITH G De. High temperature fracture of boron carbide: experiments and simple theoretical models[J]. J Mater Sci, 1984, 19(2): 457-466.

[6] GOGOTSJ G A, GROUSHEVSKY Y L, OSTROVOJ D Y. Mechanical behaviour of hot-pressed boron carbide in various atmosphere[J]. J Mater Sci Lett, 1988, 7(8): 814-816.

[7] KUZENKOVA M A, KISLYI P S, GRABEHUK B L. The structure and properties of sintered boron carbide[J]. J Less-Common Met, 1979, 67(1): 17-23.

[8] WEAVER G Q. Sintered high density boron carbide[P]. US: No. 4320204, 1982.

[9] ZHANG Gue-jun, TATSUKI O. In situ reaction synthesis of silicon carbide-boronnitride composites[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(7): 75-79.

[10] 俞 剑, 张国定. 降低 SiCp/Al 气孔率的研究[J]. 材料工程, 1995, (11): 29-32.

[11] CHEN I W, WANG X H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth[J]. Nature, 2000, 84(7): 75-79.

[12] HYUKJAE L, SPERYER R F. Pressureless sintering of boron carbide[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(9): 68-73.

[13] 蒋国新, 王声宏. 碳化硼的低温热压[J]. 粉末冶金技术, 1995, 13(2): 108-111.

[14] CHEN Pei-lin, CHEN I W. Sintering of fine oxide powders: Ⅱ, sintering mechanics[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(3): 637-645.

[15] 陆佩文. 硅酸盐物理化学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996.