

目 录

中文摘要.....	1
英文摘要.....	2
1 综 述.....	3
1.1 SiC 陶瓷的物理、化学特性及其应用.....	3
1.2 SiC 的晶型结构和烧结性能.....	4
1.3 SiC 烧结回顾.....	5
1.3.1 热压烧结.....	5
1.3.2 热等静压.....	7
1.3.3 反应烧结.....	8
1.3.4 无压烧结.....	8
1.4 选择 YAG 作为 SiC 烧结助剂的理由.....	12
1.5 本论文研究目的.....	13
2 实 验.....	14
2.1 原料.....	14
2.2 不同助剂下 SiC 液相烧结.....	15
2.3 15YAG-85SiC 液相烧结.....	19
2.3.1 不同烧结温度.....	19
2.3.2 不同保温时间.....	20
2.3.3 不同埋粉.....	20
2.4 分析与检测.....	20
2.4.1 粒度分析.....	20
2.4.2 线收缩率测量.....	21
2.4.3 失重测量.....	21
2.4.4 密度测量.....	21
2.4.5 元素分析.....	23
2.4.6 XRD.....	26
2.4.7 SEM.....	26
3 结果与讨论.....	27
3.1 粉体表征.....	27
3.2 烧结助剂对 SiC 烧结的影响.....	29

3.2.1	15Al ₂ O ₃ -85(β-SiC).....	29
3.2.2	15Y ₂ O ₃ -85(β-SiC).....	32
3.2.3	10Al ₂ O ₃ -5Y ₂ O ₃ -85(β-SiC).....	34
3.2.4	15YAG-85(β-SiC).....	37
3.2.5	5Al ₂ O ₃ -10Y ₂ O ₃ -85(β-SiC).....	39
3.2.6	1SiO ₂ -15YAG-85(β-SiC).....	42
3.2.7	烧结助剂的比较.....	44
3.3	烧结工艺对 15YAG-85SiC 液相烧结的影响.....	44
3.3.1	温度的影响.....	44
3.3.2	保温时间的影响.....	49
3.3.3	埋粉的影响.....	55
4	结论.....	58
5	未来工作展望.....	60
参考文献	61
致谢	64

Contents

Chinese abstract	1
English abstract	2
1 Reviews	3
1.1 Physical and chemical properties and applications of SiC ceramics ...	3
1.2 Crystal structure and the sintering ability of SiC.....	4
1.3 Reviews in SiC sintering.....	5
1.3.1 Hot press.....	5
1.3.2 Hot isostatic pressing.....	7
1.3.3 Reaction.....	8
1.3.4 Pressureless sintering.....	8
1.4 Reasons for selecting YAG as the sintering additive.....	12
1.5 Purposes of the work.....	13
2 Experiments	14
2.1 Raw materials.....	14
2.2 Sintering of SiC with different additives.....	15
2.3 Liquid-phase Sintering of YAG-SiC.....	19
2.3.1 Effects of sintering temperature.....	19
2.3.2 Effects of sintering time.....	20
2.3.3 Effects of powder embedment.....	20
2.4 Analysis and examination.....	20
2.5.1 Particle size.....	20
2.5.2 Shrinkage.....	21
2.5.3 Weight loss.....	21
2.5.4 Density.....	21
2.5.5 Elemental analysis.....	23
2.5.6 XRD.....	26
2.5.7 SEM.....	26
3 Results and Discussion	27
3.1 Characterization of the powder.....	27

3.2	Effects of sintering additives.....	29
3.2.1	15Al ₂ O ₃ -85(β-SiC).....	29
3.2.2	15Y ₂ O ₃ -85(β-SiC).....	32
3.2.3	10Al ₂ O ₃ -5Y ₂ O ₃ -85(β-SiC).....	34
3.2.4	15YAG-85(β-SiC).....	37
3.2.5	5Al ₂ O ₃ -10Y ₂ O ₃ -85(β-SiC).....	39
3.2.6	1 SiO ₂ -15YAG-85(β-SiC).....	42
3.2.7	Comparisons of different additives.....	44
3.3	Liquid-phase sintering of 15YAG-85(β-SiC).....	44
3.3.1	Effects of sintering temperature.....	44
3.3.2	Effects of sintering time	49
3.3.3	Effects of powder embedment.....	55
4	Conclusions	58
5	Perspectives of the work	60
	References	61
	Acknowledgements	64

摘要

本论文选用不同的液相烧结助剂、采用不同的工艺烧结 SiC。测量烧结体的线收缩率、质量变化率、密度，X-射线衍射分析烧结体的晶相组成，定量分析烧结体中元素含量变化，SEM 观察烧结体显微结构。

以 Al₂O₃、Y₂O₃、不同配比的 Al₂O₃-Y₂O₃、SiO₂-YAG 为助剂在 1950℃、Ar 气氛中烧结 β-SiC。实验结果显示 Al₂O₃ 对坯体致密化的促进效果较差；Y₂O₃ 不能有效促进致密化；Al₂O₃-Y₂O₃ 能有效促进坯体致密；SiO₂-YAG 对坯体致密化的促进效果不如 YAG。

以 YAG 为助剂在 1800℃~1950℃烧结 β-SiC 和 α-SiC。实验结果显示 Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 发生固相反应生成 YAG，烧结体的密度随烧结温度的升高先增加后降低，β-SiC 和 α-SiC 分别在 1900℃、1850℃达到最大值。1950℃温度条件下 β-SiC 发生晶型转变生成 α-SiC。

以 YAG 为助剂在 1950℃烧结 β-SiC 和 α-SiC，保温时间为 15min~90 min。烧结体的密度随保温时间的增加先升高后降低，β-SiC 和 α-SiC 密度分别在 45、60 min 达到最大值。

以 YAG 作助剂分别在 BN、Al₂O₃、Y₂O₃ 埋粉中烧结 β-SiC。实验结果显示 BN 埋粉中的烧结体失重率最高、密度最小；Al₂O₃ 埋粉中的烧结体失重率较低、密度较高；Y₂O₃ 埋粉中的烧结体质量增加、密度最高。Al₂O₃-Y₂O₃-SiC 埋粉中 Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 发生固相反应生成 YAG，削弱了对坯体失重的抑制作用，坯体密度较低

本文对 SiC 的液相烧结机理进行了探索。

关键词：SiC；YAG；液相烧结

Abstract

SiC is sintered using different additives and at different conditions. The weight loss, density, crystal phase compositions by X-Ray Diffraction, chemical compositions, and microstructures by SEM are characterized.

β -SiC containing Al₂O₃, Y₂O₃, Al₂O₃-Y₂O₃ or SiO₂-YAG as additives is sintered at 1950°C. It is found that Al₂O₃ is not a very effective sintering additive; Y₂O₃ does not promote the sintering; Al₂O₃-Y₂O₃ can significantly promote the sintering; SiO₂-YAG is not as effective as YAG.

β -SiC and α -SiC containing YAG as sintering additive are sintered at 1800, ~1950°C. The Al₂O₃ react with Y₂O₃ to form YAG, the density raises first and then fall as the sintering temperature increases. β -SiC transforms into α -SiC at 1950°C.

β -SiC and α -SiC containing YAG as additive are sintered at 1950°C for 15~90 min. The density increases first and then drop as the sintering time increases. The β -SiC has the maximum density for residing time of 45 min and the α -SiC for 60 min.

β -SiC containing YAG as additive is sintered in the powder bed of BN, Al₂O₃ or Y₂O₃. The weight loss of the samples in BN bed is the largest and the density is the lowest; the weight loss in Al₂O₃ bed is smaller and the density is higher than in BN bed, and the weight of the samples in Y₂O₃ bed increases and the density is the highest. Al₂O₃ react with Y₂O₃ in Al₂O₃-Y₂O₃-SiC bed to form YAG and the density of the sample is lower.

The sintering mechanisms are investigated.

Keywords: silicon carbide; YAG; liquid-phase sintering

1 综述

1.1 碳化硅陶瓷的物理、化学特性及其应用

碳化硅 (silicon carbide 或 SiC) 在自然界中几乎不存在, 只在陨石和地壳中偶有发现。最早人工 SiC 粉末是美国人 Acheson^[1] 在 1893 年用 SiO₂ 碳还原法 (SiO₂+C→SiC+CO) 制得的。合成 SiC 粉末的方法主要有: Acheson 法、直接化合法、热分解法、气相反应法等^[2]。SiC 色泽随杂质含量不同而异, 有无色、浅黄、绿色、蓝色及黑色数种^[3], 一般来说, 颜色越浅, 纯度越高。

SiC 是典型的多晶型化合物, 到目前为止, 已发现有 157 种。一般将这些晶型划分为立方晶系的 β-SiC 和六方晶系的 α-SiC。β-SiC 通常被认为是低温晶型, 但是在高于 2000℃ 仍能存在^[4]。α-SiC 有上百种变体, 最主要的是 2H、4H、6H (H 代表六方)、15R、51R (R 代表斜方六面)。在工业上应用最广泛的是 6H 型。一般认为 SiC 各种晶型的自由能差很小, 微量杂质的固溶会引起多晶型体之间热稳定性的变化。通常 SiC 不同晶型的稳定存在温度是不一样的, 表 1.1 为 SiC 常见晶型的稳定温度范围。

表 1.1 SiC 晶型稳定存在的温度

SiC 晶型	2H	2C	4H	6H	15R	51R
温度(°C)	1400	1400~1600	1600~2100	>2100	>2200	2500

尽管 SiC 的各种多型体在晶型结构上很容易区分, 但是其化学性质差别很小。SiC 化学稳定性高, 不溶于一般的酸和混合酸中, 沸腾的盐酸 (HCl)、硫酸(H₂SO₄)、氢氟酸(HF)不会分解 SiC, 发烟的硝酸和氢氟酸的混

合酸能够将 SiC 表面的 SiO₂ 溶解,但对 SiC 本身无作用。熔融的 KOH、NaOH、K₂CO₃、Na₂CO₃、Na₂SO₄ 在高温能分解 SiC; Na₂O₂、PbO 强烈分解 SiC; Mg、Fe、Co、Ni、Cr、Pt 等熔融金属能与 SiC 作用^[5,6]。

SiC 具有优异的物理性能,如表 1.2 所示^[2]。

表 1.2 SiC 的主要物理性能

密度 (g.cm ⁻³)	3.2	韦氏硬度	2000
熔点 (°C)	2700 (分解)	弹性模量 (Gpa)	476
比热 (J.(g.°C) ⁻¹)	954.6(25°C)	抗压强度 (MPa)	1050
燃烧热 (KJ.mol ⁻¹)	30.458 (α-SiC) 30.343 (β-SiC)	拉伸强度 (MPa)	175
导热系数 (w.(m.k) ⁻¹)	59 (20°C) 3851 (1000°C)	线膨胀系数 (/°C)	6.58×10 ⁻⁶ (100°C) 2.98×10 ⁻⁶ (900°C)
蒸发活化能 (kJ.mol ⁻¹)	244.5	熵 (J/(mol.k) ⁻¹)	16.46

SiC 具有良好的物理化学性能,尤其是高温力学性能(高强度、抗蠕变、抗氧化),温度到 1600°C 时抗弯强度基本与室温相同,是高温燃气轮机、火箭喷嘴和发动机部件最有希望的候选材料。

1.2 SiC 的晶型结构和烧结性能

SiC 晶体的基本结构单元是相互穿插的 SiC₄、CSi₄ 四面体单元。这些四面体装配成具有共同边的平面层,平面中的一个顶点与下一叠层四面体相连,因此四个四面体通过每一角上相连来满足所形成骨架的任意点上的四面

体。这种结构可以用具有恒半径的球近似密堆积，而较小的球占据四面体位置的 1/4，产生每单位晶胞有二个分子式单位。如果四面体堆积的次序是 ABC，在 C 轴方向上三层以“之”字形堆积而成，则形成立方闪锌结构，属立方晶系的 β -SiC(3C)。在 β -SiC 中 Si-C 的原子间距为 0.1888 nm。在相反堆积次序层 ACAC 中 A 层和 C 层彼此相对地旋转，则形成最普通的六方高温型体 α -SiC。在工业上应用最广泛的是 6H 型，在 6H 多型体中 Si 与 C 交替成层状堆积，Si 层与 C 层间距为 0.25 nm，Si-C 的原子间距为 0.19nm^[10,11]。

SiC 是共价键很强的化合物，按照 Pauling 对电负性的计算，Si-C 键的离子性仅 12%左右。Si-C 结合牢固，晶格中的 C 原子和 Si 原子的扩散系数很低，在 2100℃，C 和 Si 在 α -SiC 单晶中的自扩散系数分别为 $D_c = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $D_{\text{Si}} = 2.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ；在 β -SiC 多晶中的自扩散系数分别为 $D_c = 1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ， $D_{\text{Si}} = 8.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，界面扩散系数 $D_c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。而且 SiC 表面覆盖着 SiO₂ 薄层，起着扩散势垒的作用。Prochazka^[11,12,13] 认为 $\gamma_G/\gamma_S < 1.732$ 时能促进烧结， $\gamma_G/\gamma_S > 1.732$ 时，很难烧结。SiC 的晶界能(γ_G)与表面能(γ_S)的比值 γ_G/γ_S 大于 1.732，所以难以致密化，在没有烧结助剂的情况下进行无压烧结，几乎不产生致密化^[14]。

1.3 SiC 烧结回顾

为了获得致密的 SiC 烧结体必须依靠烧结助剂或者采用特殊的工艺。目前，制备高密度 SiC 陶瓷的方法主要有：热压烧结、热等静压烧结、反应烧结和无压烧结。

1.3.1 热压烧结 (Hot pressing, HP)

热压烧结是指在较高外压条件下进行的烧结。在热压情况下，烧结的驱动力是表面积、界面面积的减小和应力下坯体体积的减小，即：

$$dG_F = \gamma_s dA_s + \gamma_b dA_b + p dV$$

式中, A_b 是总晶界面积, A_s 是总气孔表面积, p 是外部施加的压力^[15]。因为额外的驱动力 pdV , dG_F 的值比相同条件下的无压烧结驱动力大得多。热压烧结模具所采用的材料通常是高温石墨, 加压极限为 60 MPa, 通常加压在 30 MPa 左右^[16]。

上世纪 50 年代中期, 美国 Norton 公司的 R. A. Alliegro^[17] 等人发现 Fe 和 Al 是促进 SiC 热压致密化的有效添加剂。F. F. Lange^[18] 以 Al₂O 作为添加剂, 通过热压烧结工艺, 也实现了 SiC 热压致密化。此外 J. M. Bind^[19] 和 J. V. Biggers 以 B₄C 为添加剂, S. Prochazka^[20] 等人以 B 与 C 为添加剂, D. H. Kim 和 C. H. Kim^[21] 以 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 为添加剂, Y. Tkeda^[22] 等人以 Be 为添加剂, 江东亮等人^[23] 以 B₄C 和 C 为添加剂, 采用热压烧结方法, 也都获得了接近理论密度的 SiC 陶瓷。烧结体的显微结构和力学性能因添加剂的种类不同而异。当采用含 B 化合物作添加剂时, 晶粒尺寸比较小, 抗弯强度比较高。当用 Be 作烧结助剂时, 具有很高的导热系数^[24], 烧结助剂对 SiC 性能的影响如表 1.3 示。

表 1.3 添加剂对热压 SiC 陶瓷性能的影响

添加剂	相对密度	抗弯强度	热导率
(1%)	(%)	(MPa)	(w.(m.k) ⁻¹)
Be	98	400	260
B	99	290	170
Al	99	940	60

(热压条件: 温度 2040°C, 压力 20 MPa, 时间 60 min)

热压烧结常用的烧结助剂有: B+C, B₄C, Al₂O₃, AlN, BN, BeO, Al 等。影响热压烧结 SiC 性能的因素有烧结助剂的种类与含量, 原材料颗粒度, 原材料中 α 相的含量, 热压压力及温度等。一般采用的热压温度为 1900~2200 °C, 压力 20~40 MPa^[25,26]。

热压烧结法是目前制造 SiC 工程器件应用最广泛的快速烧结方法, 采用添加剂的热压烧结, 能够强烈促进致密化速率, 并可以获得接近理论密度的材料。热压烧结虽然能降低烧结温度, 并且 SiC 制品具有较高的烧结密度和抗弯强度, 但是坯体只能单向或是双向加压, 仅适合制备形状简单的部件而且具有各向异性。热压法加热和冷却时间长, 一次热压烧结过程中所制备的产品数量很小, 而且器件必须进行后加工, 生产效率低, 因此不利于工业化生产^[27]。

1.3.2 热等静压(Hot Isostatic Pressing, HIP)

热等静压(HIP)是一项有前景的技术, 为陶瓷粉料致密化提供了有效的方法。HIP 工艺有下列几种, 包封 HIP、无包封 HIP、准等静压 HIP 法。在 HIP 过程中, 气体以相同的压力垂直加在物体所有可接触表面, 与常规烧结驱动力相比, 热等静压提供的驱动力要大许多倍, 而且气体对坯体的有效压力不受颗粒尺寸的影响。HIP 可有效减小或消除全部气孔, 能够使坯体在较低的温度下充分致密化, 控制甚至避免晶粒长大及不必要的反应, 得到较好的各向同性材料。能够精确控制制品的尺寸与形状, 制备形状复杂的部件, 基本不需要机械加工^[28]。

Dutta^[30]以 B 和 C 为添加剂, 采用 HIP 烧结工艺, 在 1900℃便获得了相对密度高于 98%的 SiC 烧结体^[29]; 在 2000℃温度和 138 MPa 压力下, 成功地实现了无添加剂 SiC 陶瓷的致密烧结。Kofune^[31]认为当 SiC 粉末的粒径小于 0.6 μm 时, 即使不引入任何添加剂, 通过 HIP 烧结工艺, 在 1950℃就可以使其致密化。Larker^[32]等人选用比表面积为 24 m²/g 的 SiC 超细粉, 采用 HIP 烧结工艺, 在 1850℃便获得了相对密度高达 96.5%的无添加剂 SiC 陶瓷。于继红^[33]等发现, Al₂O₃ 同 SiC 表面的 SiO₂ 共同作用, 可以有效促进 SiC 陶瓷致密化, C 对 SiC 陶瓷的 HIP 致密化不起作用。

HIP 法烧结 SiC 是用玻璃或金属箔(低碳钢、镍、钼)作模具, 以 Ar、

N₂ 等惰性气作加压介质，在高温高压下进行；也可以先在大气压下烧成具有一定形状的仅含封闭孔洞的非致密体，然后进行高温等静压烧结，可以不用金属箔模具，这就是无包套技术。在 HIP 过程中，采用 Ar 或 N₂ 作介质气体，温度约比无压烧结温度低 100℃。

HIP 技术关键是不同包套材料的选用。对包套的主要要求是良好的高温性能，在烧结温度下不与 SiC 及其复合组分反应；良好的可变形能力。采用熔化型包套材料，粘度应足够大而不渗入烧结体内。采用 HIP 法烧结 SiC 材料，用钼作包套材料，260~400 MPa，1760℃保温 1~2 h，烧结体相对致密度为 95%^[34]。尽管热等静压烧结可获得形状复杂的 SiC 致密制品，具有较好的力学性能，但是一般情况下 HIP 法烧结必须对素坯进行包封，而且设备投资大，所以目前尚难以实现工业化生产^[35]。

1.3.3 反应烧结(Reaction Sintering , RS)

早在上世纪 50 年代，P. Poppe^[36] 等人用反应烧结法粘结粗 SiC 粉，成功制备了自结合 SiC。其基本原理是具有反应活性的液态硅（或硅合金，如 Si-Mo, Si-Nb）在毛细管力的作用下渗入含碳的多孔陶瓷素坯并与其中的碳反应生成 SiC，新生成的 SiC 原位结合素坯中原有的 SiC 颗粒，浸渗剂填充素坯中的剩余气孔，完成致密化过程^[37]。这种工艺可以制作大尺寸、形状复杂的制品；制备温度低；制成品近乎完全致密；制备时间短；烧结后坯体的形状和体积不发生变化。在这种陶瓷的制备过程中，获得无缺陷、显微结构均匀并且具有良好可浸渗性的素坯是一个关键问题^[38]。反应烧结 SiC 具有高抗弯强度、较高导热系数、适中热膨胀系数，高抗热震性，1350℃以下具有优良的抗蠕变性能。一般情况下反应烧结 SiC 中残余 8~10%的游离 Si，使得材料只能在 1350℃以下使用，超过 1400℃由于 Si 的熔化强度急剧降低^[39,40,41]。

1.3.4 无压烧结 (pressureless sintering)

上世纪 70 年代中期美国 GE 公司的 S. Prochazka^[42]通过添加少量 B 和 C

作为烧结助剂，在无任何外部压力的条件下烧结 SiC 获得成功。80 年代初期，Omori^[43]首次使用氧化物烧结助剂，在 SiC 无压烧结上取得突破。通过无压烧结工艺可以制备出复杂形状和大尺寸的部件，无压烧结被认为是最有前途的烧结方法。无压烧结最重要的是烧结助剂的选择，包括助剂种类、助剂组元数、助剂加入量和加入方式等。

目前，SiC 无压烧结常用的添加剂除了 B+C 外，还有 B₄C, BN+C、BP+C、Al+C、AlN+C、Al₄C₃+C、AlB₂+C、SiB₆+C、B+Al+C、Al₄C₃+BC、Al₂O₃、Al₂O₃+Y₂O₃、AlN + R₂O₃ 等^[44,45]。根据烧结机理的不同，无压烧结可分为固相烧结和液相烧结。

1.3.4.1 固相烧结 (solid state sintering, SSS)

烧结过程中不出现或几乎不出现液相的烧结称为固相烧结，其烧结推动力是表面自由能的降低，主要的传质机理是扩散。早期的 SiC-C-B 系统属于固相烧结范畴。通过添加 B 和 C 可以明显改善 SiC 烧结动力学。在烧结过程中 B 处于 SiC 晶界上，部分与 SiC 形成固溶体，从而降低了 SiC 的晶界能，增大了扩散系数。添加适量的 C 有利于 SiC 固相烧结。C 将 SiC 表面的 SiO₂ 还原成 SiC 增加了表面能，从而促进 SiC 的致密化过程。Prochazka 指出，0.3%B 和 1%C (质量百分比，本论文中如没有特别说明百分含量都是指质量百分含量) 同时加入到细的 β-SiC 中，采用 2040℃、在 He 气流中烧结可获得 95~99%理论密度，只用 C 加入则没有收缩，不促进致密化。烧结添加剂的总量大致在 0.2%~3%^[47,48]。

固相烧结需要较高的烧结温度(> 2100℃)。以 B-C 为烧结助剂得到的烧结体断裂韧性较低，有较强的裂纹敏感性，断裂模式为典型的穿晶断裂。其它 SiC/非氧化物系统仍然属于固相烧结范畴，烧结温度可降至 2100℃以下(1850~2100℃)，烧结体的韧性有一定的提高，但烧结条件受到严格限制，而且 SiC/非氧化物复相陶瓷抗氧化性差^[49]。

1.3.4.2 液相烧结 (liquid phase sintering, LPS)

液相烧结指在高温条件下出现了液相，并且液相参与了主要的传质过程的烧结。液相烧结的机理是以一定数量的多元低共熔氧化物为烧结助剂，在高温下烧结助剂形成共熔液相，体系的传质方式由扩散传质变为粘性流动，降低了致密化所需能量和烧结温度。液相烧结作为致密化过程的主要优点是烧结温度比固相烧结法低，可以比较容易地烧结难以固相烧结的粉末；制备具有控制的微观结构和优化性能的陶瓷复相材料。液相烧结有三个基本要求：在烧结温度必须有液相存在；固相与液相有良好浸润性（即小接触角）；固相在液相中有一定的溶解度。液相烧结基本的致密化机理包括：(i)重排：在液相烧结初期，坯体中发生连续的、同时进行的熔化、浸润、铺展和再分布过程，由于固相颗粒周围局部毛细管力呈随机方向，固相和液相都经历显著的重排过程，颗粒重排向气孔减少的方向进行，同时减小系统的表面自由能。(ii)溶解-沉淀：在受压颗粒接触区的高浓度溶解物，通过液相扩散，向晶粒非受压区迁移，然后在非受压（自由）固相表面再沉淀。(iii)气孔排除：在烧结中期，相互连通的气孔通道收缩形成封闭的气孔，封闭气孔通常来源于烧结气氛和液态蒸汽的气体物质。气孔封闭后烧结的驱动力为：

$$S_D = (2\gamma_{lv} / r_p) - \sigma_p$$

式中， σ_p 为气孔内部的气压， r_p 为气孔半径^[7,8]。

近来国内外 SiC 陶瓷的研究主要集中在液相烧结上，低温液相烧结同固相烧结相比在显微结构上得到明显改善—晶粒细小、均匀且呈等轴晶状，同时由于晶界液相的引入和独特的界面结合弱化，材料的断裂也变为沿晶断裂模式，强度和韧性显著提高。随着近年来烧结工艺、后处理技术及其它相应技术的进步，逐渐出现了更多更好的氧化物添加剂系统，使液相烧结 SiC 陶瓷的抗氧化性、抗热震性、强度和韧性等得到进一步提高。液相烧结要求选择合适的添加剂，为了使 SiC 充分致密化，要求在烧结中既要产生液相又要

防止添加剂与碳化硅反应或反应较弱。高温下，金属氧化物与碳化硅可能的反应是^[50]：



利用该反应原理，Negita 在热力学基础上计算出一组可用作候选添加剂的氧化物，这些氧化物包括 Al₂O₃、Y₂O₃、MgO、Be₂O₃ 以及几乎所有的稀土氧化物，以此为基础，几年来碳化硅烧结有了长足进步。其中 Al₂O₃、Y₂O₃ 烧结助剂最受到关注和广泛的研究。

不同比例的 Y₂O₃ 和 Al₂O₃ 添加剂系统可以形成 钇铝石榴石(YAG, Al₅Y₃O₁₂, Al₂O₃·Y₂O₃)、Al₂O₃-YAG、Al₂O₃-Y₂O₃ 共熔系统，同时 SiC 表面的 SiO₂ 对降低烧成温度有相当的作用。为了进一步降低烧成温度，已形成多元氧化物系统，如 La₂O₃-Al₂O₃-Cr₂O₃ 系统，另外还有许多稀土氧化物也为更多的添加剂系统提供了各种可能^[50]。C 对液相烧结会产生不利影响，因为 C 会与氧化物添加剂反应生成气体，在陶瓷烧结体内形成大量的开孔，影响致密化进程^[51]。

SiC 在液相烧结系统中的晶粒粗化是溶解—沉淀机制。粗化的机理为：
a) 界面反应，包括溶解和沉淀结晶；b) 溶质在液相中的扩散，大颗粒消耗掉小颗粒而长大。SiC 晶粒粗化速率与液相量（即扩散途径）有关。Sigl 和 Klebd 通过 SEM 照片观察到明显的粒子的核壳结构，壳是沉淀的新物质，核是初始粒子。壳中有痕量氧出现，而核中没有，说明氧是在物质传输中带入的，从而验证了碳化硅粒子生长的机理是溶解—沉淀机理。烧结中生成的玻璃相与碳化硅晶粒的热膨胀系数和弹性模量不一致，烧结后二相之间产生相应的径向压应力和切向拉应力，在降温过程中当材料受到外界应力时裂纹扩展到两界面交界处时就会发生相互作用，导致裂缝前行受阻或发生偏转、分枝和钉扎等效用，从而导致材料的强度和韧性大幅度提高^[50]。

1.4 选择 YAG 作 SiC 烧结助剂的理由

SiC 一般是作为高温结构陶瓷使用，所以所选用的添加剂也应当满足高温下使用的要求。高温结构材料一般应具有如下性能：抗氧化性能、化学稳定性、低的蒸发性、抗高温蠕变的能力，在使用条件下足够高的韧性和抗热冲击性能^[52]。

结晶态的 YAG 具有好的环境稳定性^[54]，熔点为 1930℃^[53]，直到 1400℃ 仍能保持高的抗弯强度。多晶 YAG 的晶粒在 1610℃ 不生长，具有优异的抗蠕变性能。

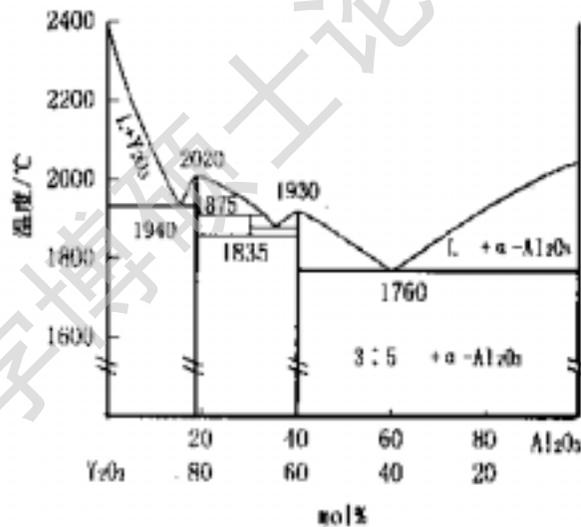


图 1.1 Al₂O₃-Y₂O₃ 二元相图

Al₂O₃-Y₂O₃-SiC 烧结体系被认为是最具有吸引力的 SiC 基陶瓷体系之一。根据相图 1.1 可知 Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 可以形成 3 种化合物，YAG、YAP(YAlO₃，Al₂O₃·Y₂O₃)和 YAM(Y₄Al₂O₉，Al₂O₃·2Y₂O₃)。Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 摩尔数之比为 3:2 是 Al₂O₃-Y₂O₃ 体系最低共熔点所对应的比例^[55]。

Al₂O₃ 与 Y₂O₃ 发生固相反应生成 YAG 的起始温度低于 1500℃，而且 SiC 颗粒表面的无定形 SiO₂ 层对该固相反应有促进作用^[56]。液相 YAG 对

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库