

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0037- 06

掺碳碳化硼活化烧结及其动力学^①

王零森, 杨义斌, 张金生, 樊毅, 吴芳

(中南工业大学 粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要: 研究了在中位径为 0.42 μm 的碳化硼微粉中添加 1%~4% 碳为活化剂的烧结过程。研究了烧结坯的密度、抗弯强度、晶粒度与掺碳量、烧结温度、保温时间的关系。在一定烧结温度以上, 少量碳的掺入明显提高了烧结活性, 烧结坯密度明显提高, 在本实验条件下, 最佳掺碳量为 1%~2%, 最佳烧结温度为 2160~2200 $^{\circ}\text{C}$ 。研究了掺碳碳化硼烧结动力学, 得出其物质迁移机制主要为晶界扩散。最后研究了其相组成, 掺入的碳除溶解于碳化硼外, 以游离碳形式存在, 没有新相生成。

关键词: 碳化硼; 活化烧结; 烧结动力学

中图分类号: TG124.1; TF125.3

文献标识码: A

碳化硼陶瓷具有一系列优良性质, 已在磨料和耐磨件、原子反应堆、防弹轻甲、气体轴承、喷沙嘴、特种化工耐蚀材料等许多领域得到广泛的应用。但碳化硼是一种极难烧结的陶瓷, 用冷压—烧结工艺在 2200 $^{\circ}\text{C}$ 的高温通常只能获得小于 80% 的相对密度。制品一般都用热压工艺制得, 但采用热压工艺不仅价格贵, 而且零件尺寸和形状都受到很大的限制。为了解决这一问题, 各国学者对其烧结的活化进行了大量的研究。以少量碳为烧结活化剂的优点是不引入除碳、硼以外的第三元素, 较加入第三元素(如硅、铝、镁、硼化钛、氟化铝、镍等)为活化剂的材料, 其结构和性质没有大的改变, 故受到特别的重视。

1 实验方法

纯碳化硼粉由碳热还原法在碳管炉中制得。粗粉经搅拌球磨、酸洗后, 得到本实验用的细粉, 其 BET 比表面积为 8.32 m^2/g , 沉降法中位径为 0.42 μm , 粒度分布和化学成分在文献[1]中已有描述。以葡萄糖水溶液的形式掺碳。碳化硼粉与葡萄糖水溶液混匀后, 经干燥, 模压成型, 在碳管电阻炉中烧结。葡萄糖水溶液同时起成型剂的作用, 不另加 PVA 为成型剂。压制压力 350 MPa。压坯因含碳量不同、葡萄糖分解有质量损失, 压坯密度随碳含量增加略有降低, 如表 1 所列。压坯装入密封石墨舟, 在碳管炉中预热区预热后直接推入高温区, 当烧舟

达到烧结温度后开始计算保温时间, 立即推出高温区的烧舟, 定义为零时间。由于建立热平衡的时间难于控制, 零时间有一定的近似性。

表 1 压坯密度

Table 1 Green compact density

Amount of C/ %	1	2	3	4
Green compact density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.74	1.71	1.69	1.65
Relative density/ %	67.8	66.7	65.4	64.2

密度用阿基米德排水法测定, 因试样有孔, 表面用真空油脂涂上一层极薄的膜, 计算时减去了膜的重量。抗弯强度参照 GB385-88 用三点法测定, 试样尺寸为 $(35 \pm 1) \text{mm} \times (5 \pm 0.25) \text{mm} \times (5 \pm 0.25) \text{mm}$, 长面平行度 0.005 mm/mm, 表面粗糙度 $R_a < 0.4 \mu\text{m}$ 。

2 结果和讨论

2.1 掺碳碳化硼烧结动力学

烧结线收缩率与掺碳量、烧结温度、保温时间关系的实验结果见表 2。根据烧结动力学方程通式

$$\Delta L / L_0 = A(T) t^{1/n} \quad (1)$$

那么

$$\ln(\Delta L / L_0) = \ln A(T) + 1/n \ln t$$

式中 $\Delta L / L_0$ 为试样相对收缩, $A(T)$ 为与烧结温度有关的实验常数, $1/n$ 为烧结特征指数。

① 收稿日期: 1999-03-17; 修订日期: 1999-07-21

作者简介: 王零森(1938-), 男, 教授

由表 2 中的数据可画出如图 1 的动力学关系直线。 $t = 0$ 的实验点, 因真实时间较难确定, 故略去。从图得到的 n 值列如表 3, 并与纯碳化硼的

表 2 线收缩与掺碳量、烧结温度、保温时间的关系

Table 2 Relationships between shrinkage rate and amount of additive, sintering temperature, sintering time

Sintering time/min	Amount of C/%	Shrinkage rate, $\frac{\Delta L}{L_0} \times 100/\%$				
		1900 °C	2000 °C	2100 °C	2160 °C	2200 °C
~ 0	1	0.41	0.57	0.66	0.75	0.88
	2	0.37	0.49	0.64	0.78	0.83
	3	0.47	0.58	0.62	0.79	0.86
	4	0.33	0.54	0.67	0.78	0.83
5	1	1.16	1.94	3.09	4.42	4.46
	2	1.27	2.06	3.27	4.69	4.74
	3	1.28	2.13	3.44	4.89	5.14
	4	1.34	2.22	3.62	5.09	5.31
15	1	1.68	2.82	4.50	6.44	6.50
	2	1.82	3.00	4.76	6.83	6.92
	3	1.85	3.09	5.00	7.12	7.48
	4	1.91	3.21	5.25	7.40	7.88
45	1	2.44	4.10	6.56	9.41	9.51
	2	2.63	4.35	6.92	9.94	10.11
	3	2.66	4.48	7.26	10.36	10.88
	4	2.72	4.63	7.61	10.81	11.50

实验结果作了对比。

由表 3 看出, 掺碳后的碳化硼 n 值明显增加, 接近于 3。从 n 的平均值更容易看出这点: 纯碳化硼的 n 平均值为 2.77, 掺 1% 碳时为 2.91, 掺 2% 碳和 3% 碳为 2.93, 掺 4% 碳时上升到 3.00%。根据文献[3], 当 $n = 2.5$ 时体扩散为主要物质迁移机制, 当 $n = 3.0$ 时晶界扩散为主要机制。文献[2, 4]都得出纯碳化硼的烧结机制为体扩散和晶界扩散。对于加碳碳化硼的活化烧结, 文献[5]观察到除溶解于碳化硼晶格中的碳以外, 其余的碳均以石墨颗粒的形式聚集在晶粒角。并且认为碳钉扎于晶界, 抑制了表面扩散, 控制了晶粒长大, 强化了晶界扩散。

2.2 掺碳量、烧结温度和粉末粒度对密度的影响

实验结果证明: 最佳掺碳量为 1% ~ 2%。过高的掺碳量在高温(2200 °C)烧结, 密度上升很小; 在低温(2100 °C)烧结时密度还稍有降低, 如表 4 和图 2 所示。低温烧结, 密度降低的原因可能是因为葡萄糖分解导致压坯密度降低(见表 1), 压坯的致密化不足以弥补压坯密度的降低。掺碳 4% 与 1% 比, 压坯相对密度降低量和各个烧结温度下烧结坯相对密度的降低量可对比见表 5。

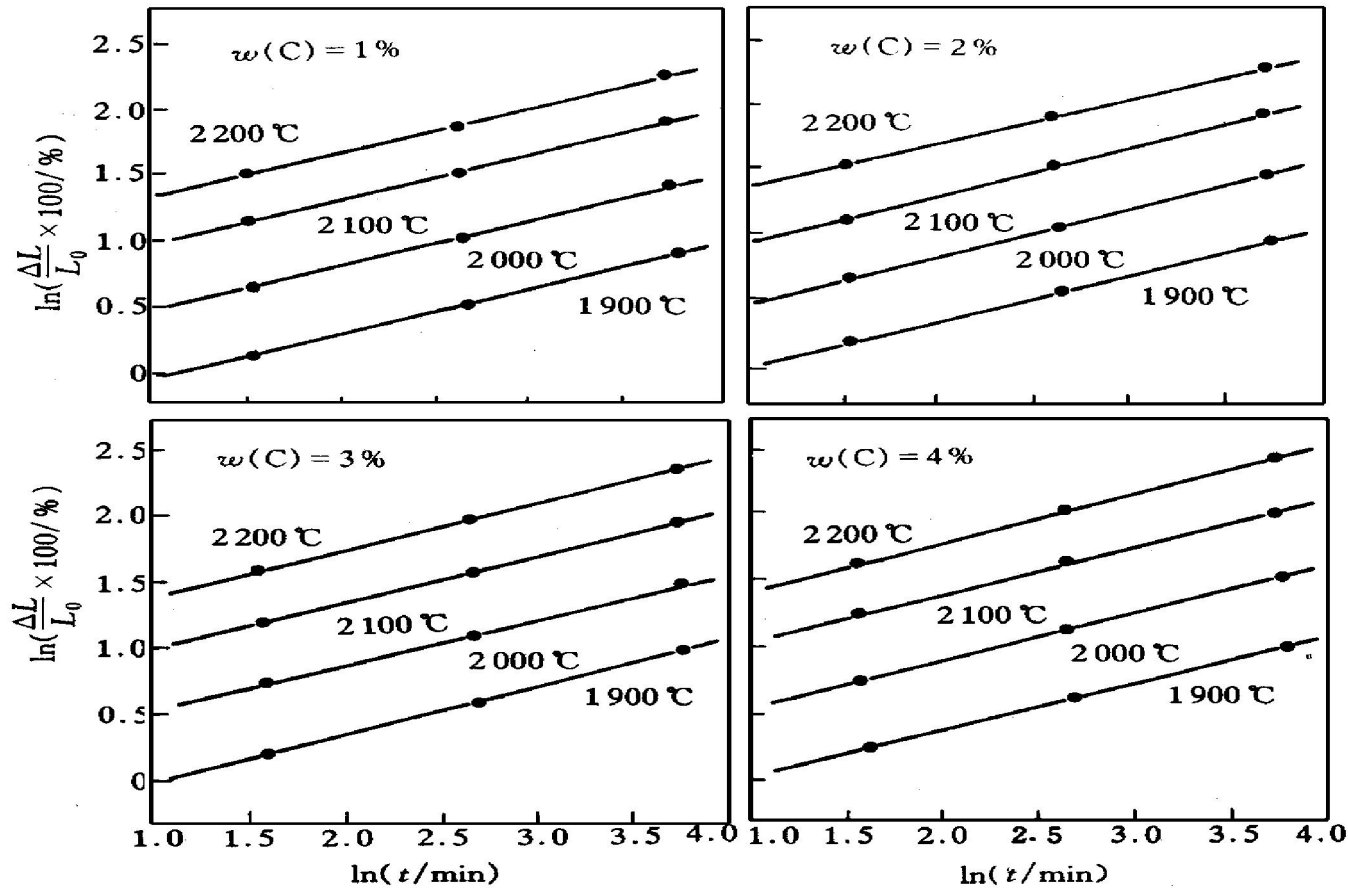


图 1 掺碳碳化硼烧结动力学直线

Fig. 1 Sintering kinetics of boron carbide with carbon as additive

表 3 烧结动力学方程(1)的指数 n 值

Table 3 Value of exponent n of Eq. (1)				
Amount of C/ %	Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$			
	1 900	2 000	2 100	2 200
0	2.69	2.78	2.87	2.74
1	3.00	2.85	2.90	2.90
2	3.16	2.86	2.79	2.90
3	2.93	2.93	3.00	2.86
4	2.79	3.00	3.10	3.10

表 4 烧结温度和掺碳量对相对密度的影响(烧结时间: 45 min)

Table 4 Effect of sintering temperature and amount of carbon on relative density(sintering time: 45 min)					
Amount of C/ %	Relative density/ %				
	1 900 $^{\circ}\text{C}$	2 000 $^{\circ}\text{C}$	2 100 $^{\circ}\text{C}$	2 160 $^{\circ}\text{C}$	2 200 $^{\circ}\text{C}$
0	72.1	73.6	75.5	76.9	78.2
1	73.0	76.8	83.1	91.2	91.5
2	72.1	76.8	82.6	90.8	91.7
3	70.9	75.0	82.0	90.4	92.4
4	70.0	74.2	81.4	90.2	92.6

表 5 压坯及烧结坯的相对密度降低量

Table 5 Relative decrease in density of green and sintered compact (%)					
Green compact	Compact sintered at				
	1 900 $^{\circ}\text{C}$	2 000 $^{\circ}\text{C}$	2 100 $^{\circ}\text{C}$	2 160 $^{\circ}\text{C}$	2 200 $^{\circ}\text{C}$
- 3.6	- 3.0	- 2.6	- 1.7	- 1.0	+ 1.1

2.3 碳化硼粉末粒度在活化烧结中的作用

碳对碳化硼的活化与粒度有关, 当粉末较粗时活化效果不明显。本研究还用了两种用气流粉碎法制得的粗粉作对比实验, 其中位径分别为 5.58 μm 和 12.60 μm 。实验结果如表 6。

大量文献的数据表明: 要烧得相对密度大于 90% 的制品, 粉末粒度通常必须小于 1 μm 。文献 [5, 6] 数据显示: 54 个小于 1 μm 粉末的活化烧结, 其中 50 个实验点落在相对密度大于 90% 的范围, 占 93%。这种统计忽略了烧结温度、加碳方式、烧结气氛和介质以及粉末粒度测定方法的不同, 并不是最佳的活化烧结条件。如果考虑最佳的活化条件, 100% 可以烧结到 90% 以上相对密度。而大于 1 μm 的粉末一般较难烧结到这一密度。如果不掺活化剂, 大于 1 μm 的粉末常压烧结只能得到 70% 到 80% 的相对密度^[9, 10]。

2.4 掺碳量和烧结温度对材料抗弯强度的影响

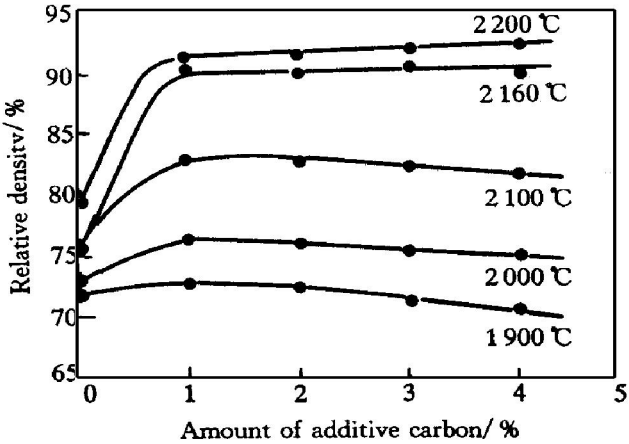


图 2 相对密度与掺碳量和烧结温度的关系
Fig. 2 Relationships between relative density and amount of C at various sintering temperatures

表 6 粉末粒度对掺碳活化烧结的影响(2 160 $^{\circ}\text{C}$, 烧结 45 min)

Table 6 Effect of powder size on activated sintering (2 160 $^{\circ}\text{C}$, 45 min)		
Amount of C/ %	Mean size of powder/ μm	Relative density/ %
3	0.42	90.4
3	5.58	73.7
3	12.60	69.6
0	0.42	76.9

实验结果列如表 7 和图 3。对比图 3 和图 2 不难看出: 影响强度的基本要素是密度。图 4 画出活化与未活化碳化硼烧结坯密度与抗弯强度的关系。从图 4 看出, 当活化烧结试样相对密度小于 90% 时, 随着密度的增加, 强度迅速增加。不管是一般粉末冶金多孔材料还是碳化硼陶瓷, 强度和孔隙度(密度)的关系均有研究报道^[7, 8], 但活化烧结试样相对密度大于 90%、非活化烧结试样相对密度大于 77% 时强度降低的现象未见报导。产生这一现象的原因, 估计是这些实验点都是从 2 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的试样中取得的, 在如此高的温度下, 碳化硼晶粒迅速长大, 游离碳以石墨形式聚集, 晶粒长大和石墨聚集对强度的影响已超过密度对强度的影响, 从而导致总强度的降低。

从图 4 同时看出, 未被活化的试样在达到最高密度之前, 在密度相同时, 其强度低于活化烧结的试样。这说明活化烧结确实强化了晶界扩散, 从而强化了粉末颗粒间的联接。

2.5 晶粒度与掺碳量和烧结温度的关系

表 8 列出了实验结果并示如图 5。可以看出,

表 7 抗弯强度与烧结温度、掺碳量的关系
Table 7 Relationship between strength and sintering temperature, amount of C

Amount of C/ %	Bending strength/ MPa				
	1900 ℃	2000 ℃	2100 ℃	2160 ℃	2200 ℃
0	46	107	94	90	92
1	74	138	128	121	118
2	91	181	173	164	161
3	144	258	269	283	277
4	112	207	216	219	231

2 100 ℃以下晶粒长大较慢, 高于 2 160 ℃晶粒长大迅速。

同时看出: 在相同烧结温度下, 碳的加入钉扎在晶界, 抑制了晶粒长大, 所以掺碳活化烧结碳化硼晶粒度远小于纯碳化硼试样。但抑制强度的增加随碳的增加并不明显。对比图 4 和图 5 进一步说明晶粒度对强度的影响。

2.6 活化烧结碳化硼的相组成

XRD 实验结果(图 6)表明: 掺碳试样均能观察到游离碳峰, 而纯碳化硼烧结试样没有发现碳峰。碳的加入没有形成其它的相。

测定掺碳试样烧结前后碳化硼的晶格常数说明, 晶格常数有微量的增加, 估计有少量的掺入碳溶入了碳化硼晶格中。其烧结前后晶格常数的变化如下。

烧结前: $a = 0.55976\text{ nm}$, $c = 1.20703\text{ nm}$;
烧结后: $a = 0.55981\text{ nm}$, $c = 1.20719\text{ nm}$ 。

表 8 烧结试样的晶粒度

Table 8 Grain size of sintered samples (μm)

Sintering temperature/ ℃	Amount of C added/ %				
	0	1	2	3	4
1900	1.8	1.4	1.4	1.3	1.2
2000	3.4	2.2	2.1	1.9	1.8
2100	8.5	4.9	4.8	4.4	4.0
2160	27	7.4	6.8	6.3	5.9
2200	60	16.2	15.0	13.4	11.8

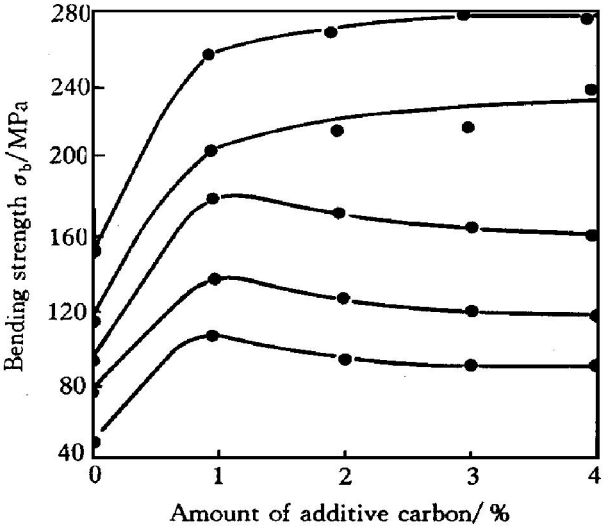


图 3 抗弯强度与掺碳量和烧结温度的关系
Fig. 3 Relationship between bending strength and amount of C at various sintering temperatures

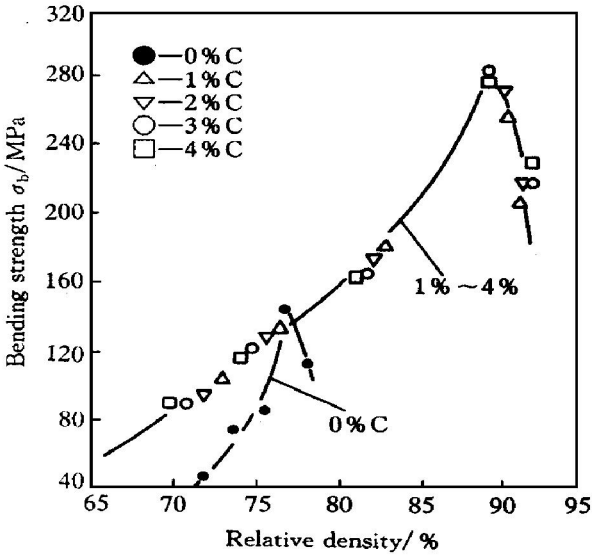


图 4 抗弯强度和相对密度的关系
Fig. 4 Relationship between bending strength and relative density

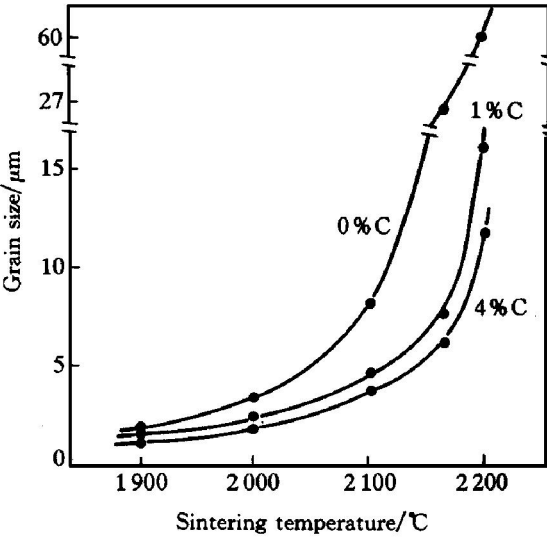


图 5 晶粒度和烧结温度的关系
Fig. 5 Relationship between grain size and sintering temperature with various amount of additive C (%) (Sintering time: 45 min)

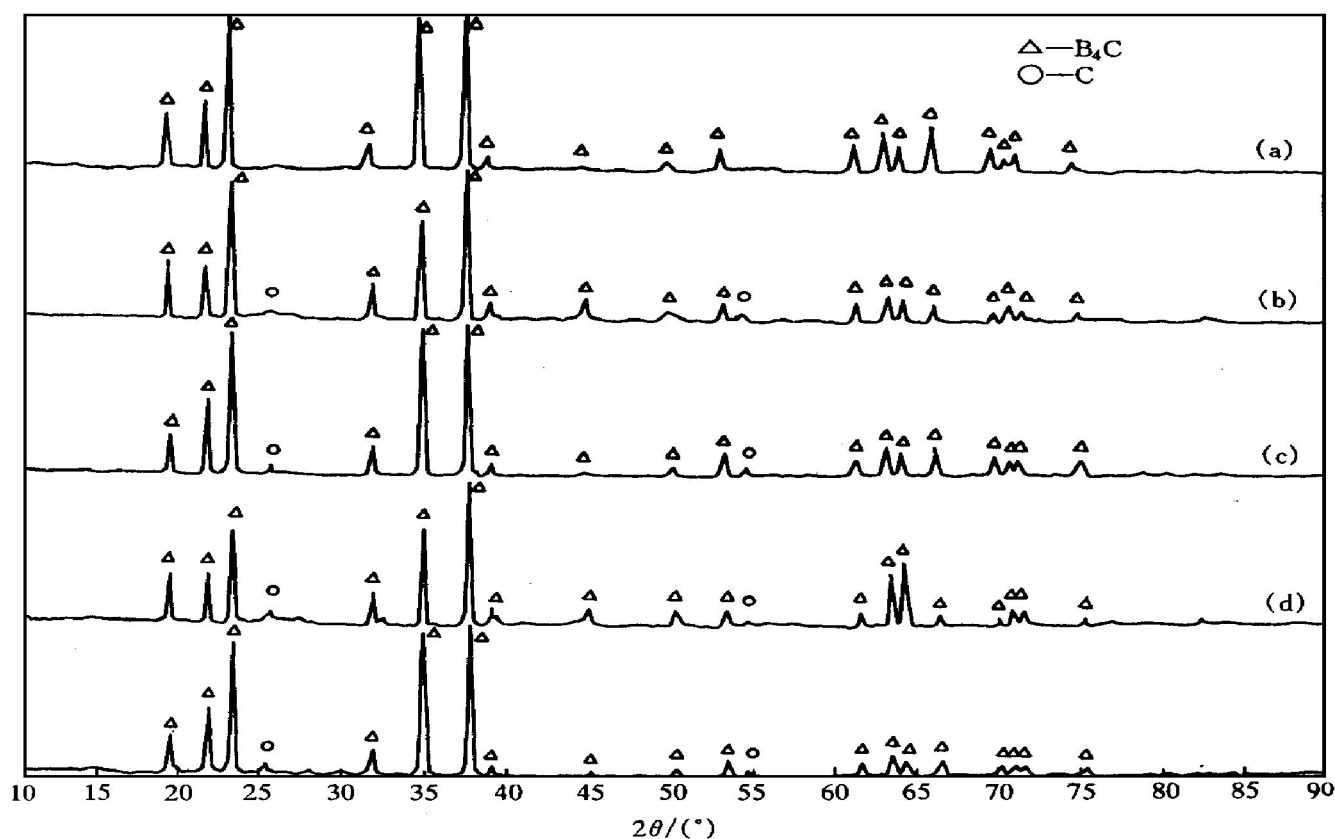


图6 X射线衍射图(2200 °C, 烧结试样)

Fig. 6 X-ray diffraction spectra (2200 °C, sintered sample)

(a) —Pure B_4C ; (b) —Added 1% C; (c) —Added 2% C; (d) —Added 3% C; (e) —Added 4% C

3 结论

1) 碳化硼粉末中掺入少量活化剂碳强化了晶界扩散, 烧结特征指数 n 更加接近于3, 从而认为: 其烧结致密化机制以晶界扩散为主。

2) 在一定烧结温度以上, 少量碳的掺入明显提高了烧结活性, 烧结坯密度明显提高, 在本实验条件下, 最佳掺碳量为1%~2%, 最佳烧结温度为2160~2200 °C。

3) 粉末粒度在活化烧结中起重要的作用。要获得相对密度大于90%的制品, 粉末平均粒度通常应小于1 μm 。过粗的粉末即使加入活化剂, 活化作用也不明显。

4) 抗弯强度随碳的加入明显提高。掺碳量小于1%时, 强度增加迅速; 大于1%之后, 强度增加缓慢; 低温烧结时还稍有降低。

5) 强度随掺碳量的变化本质上是强度随密度和晶粒度变化的综合。2160 °C以下烧结时, 晶粒长大相对较慢, 从而强度明显以密度影响为主, 随着密度的提高, 强度迅速提高。在2200 °C烧结时, 晶粒长大十分迅速, 晶粒度对强度的影响超过了密

度的影响, 从而出现强度随密度提高反而降低的现象。

6) 由于活化烧结强化了晶界扩散, 从而强化了粉末颗粒间的联接, 因为在相同烧结密度时, 活化烧结的试样, 其强度远高于未经活化的烧结试样的强度。

7) 碳化硼掺碳烧结后未发现新相, 所掺入的碳除少量溶解于碳化硼晶格中外, 主要以游离碳形式存在于晶界。

REFERENCES

- [1] WANG Ling-sen (王零森), YANG Yi-bin (杨义斌) and ZHANG Jir-sheng (张金生). 碳化硼的掺碳活化烧结 [J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering (粉末冶金材料科学与工程), 1997, 2(4): 260.
- [2] HUANG Pei-yun (黄培云). Principle of Powder Metallurgy (粉末冶金原理) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 272.
- [3] Lange R G, Munir Z A and Holt J B. Sintering kinetics of pure and doped boron carbide [J]. Mater Sci Res,

- 1989(13): 311.
- [4] Prochazka S. Development of spacecraft materials and structures fundamentals [R]. AD- A161338, 1984~1985.
- [5] Schwetz K A and Grellner W. The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide [J]. Inst Phys Conf Ser, 1986, 75(Sci Hard Mater): 413.
- [6] Lourenco de Melo. Sintering of boron carbide [A]. In: Congr Bras Ceram, 34th [C]. 1990: 322.
- [7] Nastasi M and Kossowsky R. Friction and wear studies in nitrogen implanted alumina, silicon carbide, titanium boride, and boron carbide ceramics [J]. J Mater Res, 1988, 3(6): 1127.
- [8] Lavrenko V A. Influence of oxidation on the composition and structure of the surface layer of hot-pressed boron carbide [J]. Oxidation of Materials, 1988, 29: 193.
- [9] Thevenot F. A review on boron carbide key [J]. Eng Ceram Soc, 1990, 6: 202.
- [10] Erdemir A. Tribological properties of boric acid and boric acid forming surface [J]. Lubr Eng, 1991, 47: 168.

Activated sintering and sintering kinetics of boron carbide with carbon as activator

WANG Ling-sen, YANG Yr-bing, ZHANG Jin-sheng, FAN Yi, WU Fang
*Research Institute for Powder Metallurgy,
Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China*

Abstract: The activated sintering processes of boron carbide with 1% ~ 4% carbon as activator were studied. The mean size of boron carbide ultra-fine powder was 0.42 μm . The relationships between the density, bending strength and grain size of the sintered compact and the quantity of additives, sintering temperature, sintering time were investigated. It was showed that the density of the sintered compact increased even with the addition of little amount of additive(carbon). The optimum amount of the additive (carbon) is 1% ~ 2%, and the optimum sintering temperature is 2160~ 2200 $^{\circ}\text{C}$. The activated sintering kinetics of boron carbide with carbon as activator were also researched, the results showed that the main transport mechanism was grain boundary diffusion. Finally, the constitution of carbon phase was studied, it was showed that the form of the added carbon after sintering was free carbon besides those dissolved in boron carbide, and no new phase was formed.

Key words: boron carbide; activated sintering; sintering kinetics

(编辑 朱忠国)