

论文题目：重结晶碳化硅电热元件的一次烧结工艺及结晶性能研究

专 业：材料学

硕 士 生：朱海马

(签名) 朱海马

指导教师：李晓池

(签名) 李晓池

摘 要

传统的碳化硅电热元件烧结工艺主要通过二次烧结来实现，烧成周期长，能耗过大，烧结过程中生成的 CO 对环境污染大，不利于自动控制，同时，烧制成的电热元件电阻离散性大，对成品率有很大的影响。一次烧结工艺周期短、能耗小、污染小、烧成制度利于控制、成品率高，但制品的性能尤其是密度不如传统工艺的好。本实验针对一次烧结工艺的这种不足，对碳化硅电热元件的一次烧结工艺进行了进一步研究。

由于碳化硅电热元件一次烧结的致密度不高，研究了颗粒级配模型，并与实验相结合来确定恰当的颗粒级配来提高电热元件的生坯密度。因为碳化硅电热元件的烧结收缩性差、烧成密度低、强度低等缺点，研究了不同种类和不同含量的添加剂对电热元件性能的影响。通过研究不同的成型工艺成形所制备的电热元件的性能，来选取恰当的成型方式。进一步研究了碳化硅电热元件的导电机理、烧结机理及结晶性，以达到改善电热元件性能的目的。

通过实验研究发现，多粒度颗粒体系的级配效果好，粗颗粒粒径越大，级配效果越显著，最佳生坯密度为 2.068g/cm^3 ，配比为 5.6:0.8:1.6:2。对含有添加剂的电热元件的研究发现，单种添加剂中 Al_2O_3 对密度、强度影响最大，添加剂含量为 0.5% 时密度为 2.314g/cm^3 ，强度为 36.14MPa； Fe_2O_3 对电阻率影响最大，添加剂含量为 0.5% 时电阻率为 $0.634\Omega\cdot\text{cm}$ 。两种添加剂体系中 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ 对电热元件性能的改善最大，最佳配方时密度为 2.359g/cm^3 ，强度为 41.27MPa。经过对不同成型工艺的研究发现，等静压成型中，物料受力最均匀，压制出的制品密度性能高，缺陷比通过单向加压和挤压成型的制品少。通过对碳化硅电热元件导电机理的研究发现，添加 Al_2O_3 的引起电热元件杂质离子导电；添加 Fe_2O_3 的引起电热元件电子导电。进一步对其烧结机理研究发现，本实验中不含有添加剂、添加了 H_3BO_3 或石油焦的烧结都属于固相烧结；添加了 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的烧结属于部分液相烧结。

通过 XRD、SEM 和能谱分析得出， H_3BO_3 的加入促进了 SiO_2 的生长， Al_2O_3 和石油焦则促进了 $\alpha\text{-SiC}$ 的生长。同时证明了晶界间有非化学计量化合物的存在。

经过系统的实验研究发现，SiC 电热元件密度提高 4% 左右，抗折强度和电阻率都

有明显的改善；能耗降低了 1~2 倍，成品率提高 30~40%。

关键词：重结晶；电热元件；颗粒级配；添加剂；固相烧结；液相烧结；

研究类型：应用研究

Subject : Study on the sintering craft and the crystal performance of the Recrystallization Silicon Carbide Electric heating Element

Specialty : Material Engineering

Name : Zhu Haima

(Signature) ZhuHaima

Instructor : Li Xiaochi

(Signature) Lixiaochi

ABSTRACT

Traditional sintering technology for silicon carbon electric heating element mainly uses second sintering process, which has longer sintering cycle, causes higher energy consumption, produces CO polluting air and is disadvantageous to automatic control, besides, the sintered electric heating element has great resistance discreteness, which has very huge influence on finished product rate. First sintering technology has short sintering cycle, low energy consumption and slight pollution, benefits the sintering system control, improves finished product rate, but doesn't have high properties especially density than the traditional technology. According to the shortcoming, further study on the first sintering technology for silicon carbide electric heating element is done in this experiment.

Considering low tightness of the first sintering electric heating element, it has researched the model of grain composition and confirms proper grain composition with experiment to improve the green density of electric heating element. Because it has bad sintering contractility, low density and low intensity, etc, on silicon carbide electric heating element, the influence upon additives with different type and content to the electric heating element performance influence has been studied. Proper molding way has been selected through researching electric heating element properties of different molding technology. Besides, electric conductivity mechanism, sintering mechanism and crystallinity have been further researched to improve electric heating element properties.

Through experimental study, it discovers that the graded effect of multi- granularity grain system is good, as coarse granule particle size increasing, the gradation effect gets better. The best green density is 2.068g/cm^3 , the allocated proportion is 5.6:0.8:1.6:2. According to the research on electro-heating element including additives, discovers that the greatest influence to the density and the intensity is Al_2O_3 when the additive level is 0.5% , the density is 2.314g/cm^3 and the intensity is 36.14MPa, besides, the most tremendous influence to the

electronic resistivity is Fe_2O_3 . When the additive level is 0.5% and the electronic resistivity is $0.634\Omega\cdot\text{cm}$ in the mono-additives. $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ take the biggest improvement to the electric heating element in two kinds of additives when the density is 2.359 g/cm^3 and the intensity is 41.27MPa . Through researching on the differently formation craft, discovers that, when taking shape through the equal static pressure, material's stress is the evenest, the product density is high and the flaw is less than the other formation way. Al_2O_3 causes the electric heating element impurity ionic conduction; Fe_2O_3 causes the electric heating element electron conduction through the research on the electric heating element electric conduction mechanism. By further investigations of the sintering mechanism, discovers that the mechanism of without additives, adding H_3BO_3 or petrol coke in this experiment belongs to the solid-phase sintering one, but adding Al_2O_3 , Fe_2O_3 to the electric heating element partially belongs to the liquid phase sintering one.

Through XRD, SEM and the power spectrum analysis, the added H_3BO_3 promotes the SiO_2 growth, Al_2O_3 and the petrol coke promote the $\alpha\text{-SiC}$ growth. Simultaneously proves the non-stoichiometric compound exists between the grain boundaries.

After the systematic experiment study, it discovers that the SiC electric heating element density enhances about 4%, the flexural strength and the electrical resistivity all have the visible improvement, besides, the energy consumption is reduced 1~2 times and the finished product rate was increased 30~40%.


Key words : Recrystallization Electric heating element Grain composition Additives
Solid-phase sintering Liquid-phase sintering

Thesis : Application Research

西安科技大学

学位论文独创性说明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及其取得研究成果。尽我所知，除了文中加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西安科技大学或其他教育机构的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名： 日期：

学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西安科技大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西安科技大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

2007年6月28日

1 绪论

1.1 SiC 电热元件的主要性能和应用

SiC 是以共价键为主的共价化合物，由于碳与硅两元素在形成 SiC 晶体时，SiC 原子中 S→P 电子的迁移导致能量稳定的 SP^3 杂化排列，从而形成具有金刚石结构的 SiC。因此它的基本单元是四面体。所有 SiC 均由 SiC 四面体堆积而成，所不同的只是平行结合或反平行结合。

SiC 是 IV-IV 族二元化合物半导体，也是元素周期表中 IV 族元素中唯一的一种固态碳化物。从结晶学来分析，其晶体结构具有多种同素异构类型。其典型结构可分为两类：一类是闪锌矿结构的立方 SiC 晶型，称为 3C 或 β -SiC。这里 3 指的是周期性次序中面的数目，这种排列可形成立方对称结构，称为立方碳化硅；另一类是六角型或菱形结构的大周期结构。其中典型依对称性和周期层数分别记为，6H、4H、15R 等，统称为 α -SiC。几种常见 SiC 堆积示意图，见图 1.1。它存在多型体，这是 SiC 材料显著地区别于其它半导体材料的鲜明特点。它一方面增加了 SiC 材料生长中的工艺难度，另一方面却增加了材料的选择性，可以满足多种不同用途的需要。使得碳化硅具有各种优异的性能，如超硬耐磨、高热导率和高机械强度、低热膨胀系数、耐化学腐蚀、高温稳定性、有用的电阻特性等。碳化硅是所有非氧化物陶瓷中抗氧化性能最好的一种^{[1][2]}。

因此 SiC 不仅可用作传统的磨料、发热元件和一般的耐火材料，而且在陶瓷工业中广泛用做匣钵、栅板、隔焰板，一些新型陶瓷窑如辊道窑、网带窑也用 SiC 质垫板等^[3]。

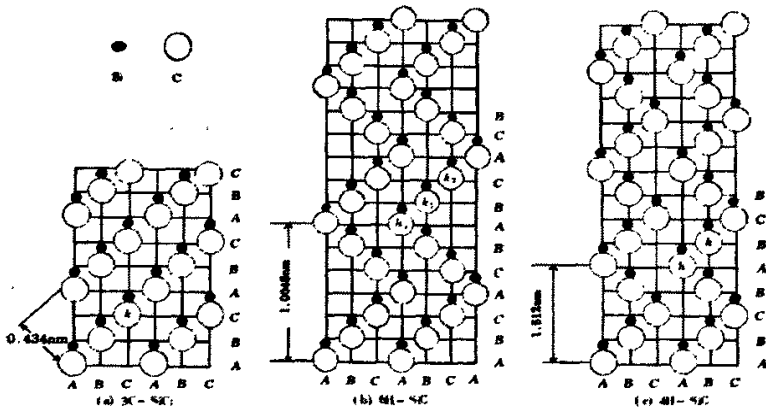


图 1.1 几种常见的 SiC 原子堆垛示意图

Fig.1.1 Diagrammatic sketch of common SiC atoms fault

碳化硅电热元件是其一项非常重要的应用。它可以将电能转化成热能，具有使用温

1 绪论

1.1 SiC 电热元件的主要性能和应用

SiC 是以共价键为主的共价化合物，由于碳与硅两元素在形成 SiC 晶体时，SiC 原子中 S→P 电子的迁移导致能量稳定的 SP^3 杂化排列，从而形成具有金刚石结构的 SiC。因此它的基本单元是四面体。所有 SiC 均由 SiC 四面体堆积而成，所不同的只是平行结合或反平行结合。

SiC 是 IV-IV 族二元化合物半导体，也是元素周期表中 IV 族元素中唯一的一种固态碳化物。从结晶学来分析，其晶体结构具有多种同素异构类型。其典型结构可分为两类：一类是闪锌矿结构的立方 SiC 晶型，称为 3C 或 β -SiC。这里 3 指的是周期性次序中面的数目，这种排列可形成立方对称结构，称为立方碳化硅；另一类是六角型或菱形结构的大周期结构。其中典型依对称性和周期层数分别记为，6H、4H、15R 等，统称为 α -SiC。几种常见 SiC 堆积示意图，见图 1.1。它存在多型体，这是 SiC 材料显著地区别于其它半导体材料的鲜明特点。它一方面增加了 SiC 材料生长中的工艺难度，另一方面却增加了材料的选择性，可以满足多种不同用途的需要。使得碳化硅具有各种优异的性能，如超硬耐磨、高热导率和高机械强度、低热膨胀系数、耐化学腐蚀、高温稳定性、有用的电阻特性等。碳化硅是所有非氧化物陶瓷中抗氧化性能最好的一种^{[1][2]}。

因此 SiC 不仅可用作传统的磨料、发热元件和一般的耐火材料，而且在陶瓷工业中广泛用做匣钵、栅板、隔焰板，一些新型陶瓷窑如辊道窑、网带窑也用 SiC 质垫板等^[3]。

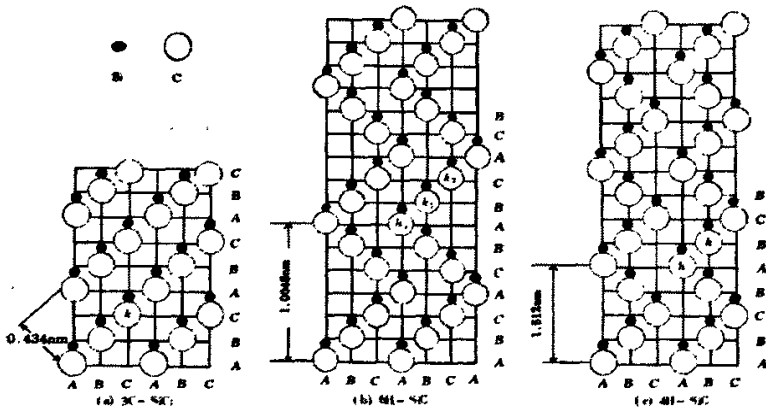


图 1.1 几种常见的 SiC 原子堆积示意图

Fig.1.1 Diagrammatic sketch of common SiC atoms fault

碳化硅电热元件是其一项非常重要的应用。它可以将电能转化成热能，具有使用温

度高、抗氧化性好、导热传热快、辐射能力强等优越性能。

1.1.1 SiC 电热元件的主要性能

(1) 碳化硅电热元件的化学成分

碳化硅电热元件的主要成分是 SiC，通常含 98% 以上的 SiC，其余为各种杂质，主要是：硅(Si)，二氧化硅(SiO₂)，碳(C)，以及铁、铝、钙、镁等。杂质在棒内存在的状态与在碳化硅内部存在的状态相同，碳化硅电热元件发热部的化学成分见表 1.1^[4]，碳化硅电热元件的化学成分也会随加工工艺的不同而有区别。

表 1.1 碳化硅电热元件发热部化学成分

Table 1.1 The constitution of silicon carbide heating rod

SiC	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F·Si+SiO ₂	F·C
≥98%	0.5%	0.02%	0.4%	0.3%

(2) 碳化硅电热元件与气体介质的作用

碳化硅电热元件在高温中与气体介质作用，使元件的组织结构受到破坏，电阻值增长，这种现象被称为元件的老化。

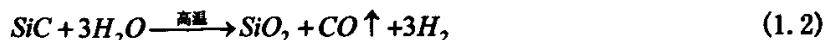
(a) 根据热力学计算，碳化硅在高温氧化气氛下是不稳定的，但碳化硅电热元件能在高温氧化气氛下长期使用，这很大程度上是由于形成了二氧化硅保护膜，通常使用温度为 600-1350℃。这层 SiO₂ 保护膜在使用过程中，在温度变化或机械冲击的情况下，易产生微小裂纹和剥落，这为氧的迅速扩散提供了通道，使得碳化硅电热元件内部产生部分氧化，而碳化硅在高温干燥空气中氧化缓慢，电阻逐渐增加，氧化反应如下：



碳化硅电热元件在空气中氧化后电阻增加率与其使用温度的高低有关，使用温度愈高氧化愈剧烈，电阻率增加。

(b) 水蒸气与碳化硅电热元件的反应

微量蒸汽与碳化硅电热元件的氧化作用就十分明显，在高温下水蒸气与碳化硅电热元件的反应相当强烈，反应方程式如下：



由于上述原因，碳化硅电热元件在水蒸气中使用比在空气中使用电阻的增长速度要快的多。

(c) 氮气与碳化硅电热元件的反应

当温度高于 1400℃ 时，碳化硅电热元件与氮气生成一系列的氮化物，使碳化硅电热元件的电阻显著增加，在氮气中使用应控制使用温度在 1350℃ 以下。

度高、抗氧化性好、导热传热快、辐射能力强等优越性能。

1.1.1 SiC 电热元件的主要性能

(1) 碳化硅电热元件的化学成分

碳化硅电热元件的主要成分是 SiC，通常含 98% 以上的 SiC，其余为各种杂质，主要是：硅(Si)，二氧化硅(SiO₂)，碳(C)，以及铁、铝、钙、镁等。杂质在棒内存在的状态与在碳化硅内部存在的状态相同，碳化硅电热元件发热部的化学成分见表 1.1^[4]，碳化硅电热元件的化学成分也会随加工工艺的不同而有区别。

表 1.1 碳化硅电热元件发热部化学成分

Table 1.1 The constitution of silicon carbide heating rod

SiC	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F·Si+SiO ₂	F·C
≥98%	0.5%	0.02%	0.4%	0.3%

(2) 碳化硅电热元件与气体介质的作用

碳化硅电热元件在高温中与气体介质作用，使元件的组织结构受到破坏，电阻值增长，这种现象被称为元件的老化。

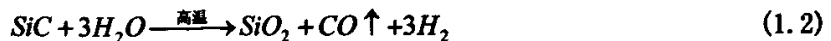
(a) 根据热力学计算，碳化硅在高温氧化气氛下是不稳定的，但碳化硅电热元件能在高温氧化气氛下长期使用，这很大程度上是由于形成了二氧化硅保护膜，通常使用温度为 600-1350℃。这层 SiO₂ 保护膜在使用过程中，在温度变化或机械冲击的情况下，易产生微小裂纹和剥落，这为氧的迅速扩散提供了通道，使得碳化硅电热元件内部产生部分氧化，而碳化硅在高温干燥空气中氧化缓慢，电阻逐渐增加，氧化反应如下：



碳化硅电热元件在空气中氧化后电阻增加率与其使用温度的高低有关，使用温度愈高氧化愈剧烈，电阻率增加。

(b) 水蒸气与碳化硅电热元件的反应

微量蒸汽与碳化硅电热元件的氧化作用就十分明显，在高温下水蒸气与碳化硅电热元件的反应相当强烈，反应方程式如下：



由于上述原因，碳化硅电热元件在水蒸气中使用比在空气中使用电阻的增长速度要快的多。

(c) 氮气与碳化硅电热元件的反应

当温度高于 1400℃ 时，碳化硅电热元件与氮气生成一系列的氮化物，使碳化硅电热元件的电阻显著增加，在氮气中使用应控制使用温度在 1350℃ 以下。

(d) 氢气与碳化硅电热元件的反应

在温度达到 1200℃ 时, 氢气与碳化硅电热元件开始反应, 其反应方程式:



在氢气中使用碳化硅电热元件, 使用温度应控制在 1200℃。

(e) 氟气在 500℃ 时与碳化硅电热元件反应, 1200℃ 可以将构成元件的 SiC 分解。硫磺与硫的氧化物在 1300℃ 与碳化硅电热元件发生反应, 将棒体腐蚀, 所以在应用中将使用温度降到 1200℃ 以下。氢氟酸和氟化物在常温下能破坏元件表面的 SiO₂ 保护膜, 使碳化硅电热元件的使用寿命缩短。

(f) 氨气与与碳化硅电热元件的反应

氨气(NH₃)在高温下分解成 N₂ 和 H₂, 这两种气体都与碳化硅电热元件反应, 所以在氨气中使用碳化硅电热元件, 温度应控制在 1200℃ 以下。

(3) 碳化硅电热元件与酸碱的作用

由于二氧化硅保护膜的作用, 碳化硅电热元件元件的抗酸能力强, 抗碱性较差(SiO₂ 是弱酸性氧化物)。在高温下(1000℃ 以上)遇碱性熔渣时, 易被熔融的碱和碱土金属侵蚀, 对棒体有破坏作用。1200℃ 以下碳化硅电热元件一般不受酸性溶剂侵蚀。在不同气氛下碳化硅电热元件的使用温度如下表所示^[4]。

表 1.2 在不同气氛下碳化硅电热元件的使用温度

Table 1.2 The usage temperature of SiC electric heating element under different atmosphere

使用环境	最高使用温度℃	条件阐明
空气	1450	干燥
真空	1000~1200	随温度和周期变化
氮气	1350	干燥
氢气	1200	
烃气	1250	放碳积物

(4) 碳化硅电热元件的电气性能

(a) 电阻温度系数

碳化硅电热元件的电阻受温度影响很大, 它不同于金属。金属导体, 在升高温度时电阻增加, 若温度降低则电阻减少, 而碳化硅电热元件的结构属于高温半导体结构, 它的电阻温度系数不同于金属导体, 微量的杂质影响元件冷态电阻, 使元件的电阻温度系数在 0-600℃ 呈负值, 600℃ 以上电阻温度系数呈正值。但是由于元件含有的杂质的成分不同, 电阻温度系数呈正值的温度转变点也有差别, 如国产电热元件呈正值的温度转变点为 800℃ 左右, 个别为 600℃ 或 650℃。碳化硅电热元件的使用温度在 800℃ 以上时, 电阻受温度影响较小。

(b)表面负荷密度

表面负荷密度是指碳化硅电热元件发热部表面，单位面积所承受的电功率，用 W/cm^2 表示。电热元件的表面负荷选择的大，在达到相同炉温的情况下，使用的电热元件的数量少，但炉内温度调节范围狭窄，电热元件的使用寿命短。反之则电热元件数量使用的多，则使用寿命长，而且炉内温度调节范围大，因此元件表面负荷的大小与元件使用寿命成反比。棒体表面承受的功率与窑炉结构形式，炉膛温度，传热方式，炉内气氛诸多因素有关。各种碳化硅电热元件规定了相应炉膛温度下表面负荷密度的参数。

碳化硅电热元件表面负荷密度的计算公式：

$$N = \frac{P}{\pi DL} \quad (1.4)$$

式中：P—功率 (W/cm^2)

L—元件发热部长度 (m)

D—元件发热部直径 (m)

由于表面负荷密度与元件的使用寿命相关，特别是在还原性气氛中，电热元件容易发生发应，降低其寿命，因此应选择较小的表面负荷。

(c)端部电阻比率

碳化硅电热元件端部电阻比率是指同一支硅碳棒在通电升到高温时，冷端部的电阻占元件全电阻的百分比率。冷端部电阻比愈小，冷端部耗用功率就愈小。

(5)碳化硅电热元件的几项物理性能**(a)体积密度与气孔率**

碳化硅电热元件在某种程度上说是多孔的，这是由于制造工艺所决定的。它的大部分气孔是彼此连通的，这就构成了贯穿棒体的开口气孔，还有封闭的气孔。气孔率有着较重要的实际意义。元件的机械强度、抗氧化及导热等性能都跟气孔率的大小有关。由于采用各种不同的组份和不同的制造方法，元件气孔率的波动范围很大，碳化硅电热元件的气孔率一般在 30% 左右。

(b)抗折强度

在高温恒温下施加一定的荷重时，碳化硅电热元件随时间的延长而发生变形，这种现象称为蠕变，如果荷重增加，或施加荷重的时间加长，则蠕变严重，但在正常使用度下，碳化硅电热元件很少产生蠕变现象。

元件的抗折强度按右边公式计算：

$$\delta = \frac{2.5FZD}{D^4 - d^4} \quad (1.5)$$

式中： δ —单位面积抗折强度 (kg/cm^2)

F—压力 (kg)

Z—支点间距 (cm)

d—元件内孔直径 (cm)

D—元件基本直径 (cm)

(c)热膨胀系数

碳化硅电热元件的热膨胀在很广的温度范围内均匀的进行。碳化硅电热元件的热膨胀系数不大,它接近于碳化硅的膨胀系数($4.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),在大多数情况下,小于此数值,这是由于热膨胀被气孔所补偿的缘故。碳化硅电热元件在使用过程中的氧化对其膨胀有显著的影响,氧化时使体积发生显著的非可逆性的增大,其反应如下:



SiC 变成 SiO_2 导致体积非可逆性增大,此外由于碳化硅氧化而生成的二氧化硅通常在硅碳棒中呈方石英的形态存在。当温度在 218°C 左右时,方石英发生 $\alpha \Rightarrow \beta$ 形态转化,使体积的可逆变化达 3.7%。在该温度范围内碳化硅电热元件的热膨胀的相变化发生上述现象。同时,碳化硅的氧化程度愈大,则膨胀时突变也愈大。元件应用实践证明,由于氧化,在使用中膨胀并损毁,这种现象特别是元件间断使用时尤为显著。

(d)导热性

碳化硅电热元件的导热性高,主要与碳化硅的性质有关,但是棒体的气孔率对导热系数也有着很大的影响,气孔率愈大导热系数愈低,温度愈高,导热系数愈低。同时因为碳化硅的辐射能力较大所以碳化硅电热元件也具有较大的辐射能力^{[5][6]}。

1.1.2 SiC 电热元件的主要用途

电阻加热方式的工业窑炉中所使用的电热材料,有电阻合金(如镍铬合金、铁铬铝合金等),高熔点纯金属(如钼、钽、钨等),非金属电热材料主要有 5 种:碳化硅、硅化钼、铬钼化物(LaCrO_3)、碳质电热材料、氧化锆。石墨在氮气,氩气等非活性气氛中可以使用到 2500°C ,多用于半导体单晶炉、热处理等。氧化锆为离子导电型材料,在 1000°C 以上有较大的电导率,稳定的氧化锆可用作电阻发热体。铬酸钼在大气中使用温度可达 1900°C ,但国内尚处于研究阶段,没有产业化生产。二硅化钼的使用温度可达 1600°C 以上,在烧结软磁铁氮窑的高温区,就使用了二硅化钼作为加热元件。碳化硅电热元件的使用温度可达 1350°C ,是目前使用较多的非金属电热元件。碳化硅电热元件是一种无机电热功能材料,它可以将电能转化成热能,具有使用温度高、抗氧化性好、导热快、辐射能力强、热膨胀系数小等优异性能。根据其用途不同,可制作成不同的形状,如:粗端型、等径型、U 型、山型和螺纹型等。与其它电热元件相比,具有以下独特优点:

(1)碳化硅电热元件的表面负荷比金属电热元件大,升温快,热效率高。

(2)热膨胀系数小, 1500°C 时约为 $5.2 \times 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$

(3)热传导率高, $10 \sim 14 \text{K} \cdot \text{cal}/\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}$

Z—支点间距 (cm)

d—元件内孔直径 (cm)

D—元件基本直径 (cm)

(c)热膨胀系数

碳化硅电热元件的热膨胀在很广的温度范围内均匀的进行。碳化硅电热元件的热膨胀系数不大,它接近于碳化硅的膨胀系数($4.7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$),在大多数情况下,小于此数值,这是由于热膨胀被气孔所补偿的缘故。碳化硅电热元件在使用过程中的氧化对其膨胀有显著的影响,氧化时使体积发生显著的非可逆性的增大,其反应如下:



SiC 变成 SiO_2 导致体积非可逆性增大,此外由于碳化硅氧化而生成的二氧化硅通常在硅碳棒中呈方石英的形态存在。当温度在 218°C 左右时,方石英发生 $\alpha \Rightarrow \beta$ 形态转化,使体积的可逆变化达 3.7%。在该温度范围内碳化硅电热元件的热膨胀的相变化发生上述现象。同时,碳化硅的氧化程度愈大,则膨胀时突变也愈大。元件应用实践证明,由于氧化,在使用中膨胀并损毁,这种现象特别是元件间断使用时尤为显著。

(d)导热性

碳化硅电热元件的导热性高,主要与碳化硅的性质有关,但是棒体的气孔率对导热系数也有着很大的影响,气孔率愈大导热系数愈低,温度愈高,导热系数愈低。同时因为碳化硅的辐射能力较大所以碳化硅电热元件也具有较大的辐射能力^{[5][6]}。

1.1.2 SiC 电热元件的主要用途

电阻加热方式的工业窑炉中所使用的电热材料,有电阻合金(如镍铬合金、铁铬铝合金等),高熔点纯金属(如钼、钽、钨等),非金属电热材料主要有 5 种:碳化硅、硅化钼、铬钼化物(LaCrO_3)、碳质电热材料、氧化锆。石墨在氮气,氩气等非活性气氛中可以使用到 2500°C ,多用于半导体单晶炉、热处理等。氧化锆为离子导电型材料,在 1000°C 以上有较大的电导率,稳定的氧化锆可用作电阻发热体。铬酸钼在大气中使用温度可达 1900°C ,但国内尚处于研究阶段,没有产业化生产。二硅化钼的使用温度可达 1600°C 以上,在烧结软磁铁氮窑的高温区,就使用了二硅化钼作为加热元件。碳化硅电热元件的使用温度可达 1350°C ,是目前使用较多的非金属电热元件。碳化硅电热元件是一种无机电热功能材料,它可以将电能转化成热能,具有使用温度高、抗氧化性好、导热快、辐射能力强、热膨胀系数小等优异性能。根据其用途不同,可制作成不同的形状,如:粗端型、等径型、U 型、山型和螺纹型等。与其它电热元件相比,具有以下独特优点:

(1)碳化硅电热元件的表面负荷比金属电热元件大,升温快,热效率高。

(2)热膨胀系数小, 1500°C 时约为 $5.2 \times 10^{-8}/^{\circ}\text{C}$

(3)热传导率高, $10 \sim 14 \text{K} \cdot \text{cal}/\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^{\circ}\text{C}$

(4)使用温度高,寿命长,正常气氛下棒体表面可达 1500℃,连续使用寿命可达 2000 小时以上。

(5)材料来源方便^[7]。

因此,碳化硅电热元件在使用温度和经济价值上均有着较金属电热元件远为优越的性能。加之较其他无机材料电热元件原料丰富、价格便宜、因而应用颇为广泛。目前,已被广泛地应用于炉温在 800~1350℃的各种电气炉窑中,如:冶金、化工、金属热处理、粉末冶金的烧结、电子工业、窑业、化学工业、科学试验等领域。近年来,碳化硅电热元件作为红外光源又被应用到仪器上。

下面为碳化硅电热元件在不同行业中的具体用途:

(1)冶金和机械制造业

粉末冶金的烧结、普通钢、特种刚、合金的轧制锻造、拉伸、淬火、退火、渗碳、氧化等热处理。

(2)电子工业

各种扩散炉、高频瓷、磁性材料的烧结、引线管的烧结、外加热器等。

(3)国防工业

特种合金的熔炼和混熔、武器的超精处理。

(4)硅酸盐工业

高精陶瓷、高级搪瓷、玻璃的烧结、高级水泥、耐火材料及磨削工具的烧成、人造宝石,人造矿物的合成。

(5)化学工业

荧光涂料、磷光涂料、各种颜料的制造。

(6)试验研究

钢铁快速分析炉,蒸馏、干馏实验炉,各种热工仪表的校正鉴定,高温粘度,热膨胀系数的测定,高温显微镜炉,高温 X 射线炉,蠕变试验炉等。

(7)其它行业如:造纸、医药、卫生、玻璃工业等也离不开硅碳棒。

碳化硅电热元件在远红外加热技术中的应用,收到了很好的效果。在增加产量,提高质量,防止食品污染,保证食品卫生,有利人民群众身体健康,以及提高劳动生产率,减轻工人劳动强度,改善工人工作条件等方面,远红外加热和其它传统加热方式相比,具有很多优越性^[8]。

1.2 国内外有关碳化硅电热元件的研究

自十九世纪末碳化硅以商品出现以后,碳化硅电热元件的研究始于 1906 年,德国人首先使用单热源碳化硅合成炉,用合成法制成了碳化硅电热元件。1928 年西门子公司制成有具有商业价值的碳化硅电热元件。由于碳化硅电热元件在使用温度和经济价值上

(4)使用温度高,寿命长,正常气氛下棒体表面可达 1500℃,连续使用寿命可达 2000 小时以上。

(5)材料来源方便^[7]。

因此,碳化硅电热元件在使用温度和经济价值上均有着较金属电热元件远为优越的性能。加之较其他无机材料电热元件原料丰富、价格便宜、因而应用颇为广泛。目前,已被广泛地应用于炉温在 800~1350℃的各种电气炉窑中,如:冶金、化工、金属热处理、粉末冶金的烧结、电子工业、窑业、化学工业、科学试验等领域。近年来,碳化硅电热元件作为红外光源又被应用到仪器上。

下面为碳化硅电热元件在不同行业中的具体用途:

(1)冶金和机械制造业

粉末冶金的烧结、普通钢、特种刚、合金的轧制锻造、拉伸、淬火、退火、渗碳、氧化等热处理。

(2)电子工业

各种扩散炉、高频瓷、磁性材料的烧结、引线管的烧结、外加热器等。

(3)国防工业

特种合金的熔炼和混熔、武器的超精处理。

(4)硅酸盐工业

高精陶瓷、高级搪瓷、玻璃的烧结、高级水泥、耐火材料及磨削工具的烧成、人造宝石,人造矿物的合成。

(5)化学工业

荧光涂料、磷光涂料、各种颜料的制造。

(6)试验研究

钢铁快速分析炉,蒸馏、干馏实验炉,各种热工仪表的校正鉴定,高温粘度,热膨胀系数的测定,高温显微镜炉,高温 X 射线炉,蠕变试验炉等。

(7)其它行业如:造纸、医药、卫生、玻璃工业等也离不开硅碳棒。

碳化硅电热元件在远红外加热技术中的应用,收到了很好的效果。在增加产量,提高质量,防止食品污染,保证食品卫生,有利人民群众身体健康,以及提高劳动生产率,减轻工人劳动强度,改善工人工作条件等方面,远红外加热和其它传统加热方式相比,具有很多优越性^[8]。

1.2 国内外有关碳化硅电热元件的研究

自十九世纪末碳化硅以商品出现以后,碳化硅电热元件的研究始于 1906 年,德国人首先使用单热源碳化硅合成炉,用合成法制成了碳化硅电热元件。1928 年西门子公司制成具有商业价值的碳化硅电热元件。由于碳化硅电热元件在使用温度和经济价值上

均有着较金属电热元件更加优越的性能，加之较其它无机材料电热元件原料丰富，价格便宜。因此，近几十年来有许多国家和地区都对碳化硅发热元件应用性能和工艺方法进行了大量的研究，世界上已有很多国家先后建立了制造企业和专门的研究机构。

发达国家自 90 年代以来制造的碳化硅电热元件使用温度已普遍提高到 1600℃，例如德国 Cesiwid 公司，日本东海高热株式会社的产品，在许多场合有取代二硅化钼发热元件的趋势。采用 α -SiC 作为汽车水泵密封材料，具有节约燃料，延长保修期的作用。目前欧洲和北美的汽车工业已广泛使用这种汽车水泵密封件，甚至有的汽车厂商使用率已达到 100%。内燃机中使用烧结 α -SiC 与 α -SiC 作为磨擦副也具有高热传导与低浸润能的最大综合优势^{[9][10]}。

我国是在 1955 年由沈阳铸造研究所、北京钢铁研究院、第四砂轮厂、第一砂轮厂等单位联合组成实验组于 1957 年研制成功，1958 年在山东进行工业性批量生产。在最近二十年中，我国的碳化硅电热元件的生产不断扩大，到目前为止，已有几百家工厂生产碳化硅电热元件，主要分布在山东、辽宁、河南、陕西等地。在上个世纪八十年代末，日本首先对碳化硅电热元件的制备工艺做了较大的改进，采用了几种新工艺措施来改进碳化硅电热元件的性能和简化制作方法。

(1) 在粗真空中进行第一次烧结

一般制造碳化硅电热元件在第一次烧结时，都是将碳化硅生料和粘合剂沥青、焦油等均匀拌合，在挤压机中成型，然后将坯件放入隧道窑直接烧结。这种烧结方法有缺点。第一，烧结时间长，约 40~50 小时；第二，在烧结过程中，很难避免焦油、沥青等粘合剂，在高温中形成的碳成分向坯件内部渗入，以致使产品中电阻值不均匀；第三，粘合剂在烧结后残留的杂质相当多，直接影响烧结物各成分相互间的结合能力，使机械强度降低。日本采用了在粗真空中进行一次烧结的方法来克服前述的缺点。它的具体工艺措施是这样的：将挤压成型的坯件，放在真空容器中，抽真空到 20~50 毫米汞柱，然后以每分钟 5~10℃ 的升温速度，从常温升到 350℃，在 350℃ 保温 30 分钟，使坯件各部位均匀地达到此温度以后，再以每分钟 10℃ 的速度升温至 920℃。在此温度区间时，粘合剂中的低熔点掺合物，就逐渐挥发，当温度升至 850℃ 时，粘合剂中的高熔点掺合物亦逐渐挥发。到升温至 920℃ 时，粘合剂中的掺合物，被排除殆尽。再在 920℃ 时，保温 30 分钟，残留的掺合物杂质即最后排清，得到较为理想的碳化硅烧结物。这种烧结方法，由于在粗真空中进行，各种杂质成分极易挥发，因此残留的杂质极少，因而使烧结后的碳化硅成分均匀，组织致密，机械强度高；而且由于升温速度快，可以防止沥青、焦油等燃烧后所留存的碳成分向碳化硅内层渗入，而使元件各部位的电阻值发生变化，所以在粗真空中烧结的碳化硅电热元件的电阻值不仅稳定，而且各部位阻值均匀，产品质量提高。总之，在碳化硅电热元件的第一次烧结中，采用粗真空快速升温的方法，可以降低生产费用，提高产品性能^{[11][12]}。

(2)用碳化硅粉料作埋料进行二次烧结

将经过一次烧结的碳化硅半成品坯料,埋入二氧化硅和碳的混合粉末中,直接通电,在1900℃以上的高温中,碳化硅重新结晶,得到成品电热元件,这一烧结过程称为二次烧结。在二次烧结中,埋料二氧化硅和碳的混合粉末的作用是高温时,在碳化硅半成品坯料周围形成还原性气氛,以防止坯料氧化和促进碳化硅晶体的生长。在二次烧结中,希望碳化硅晶体在生长时,能尽量使晶粒长得大。因为碳化硅晶粒大,电阻增加率就小,表面系数也小,元件在使用时就不易氧化,寿命长,质量高。通常为了使晶粒长的大,总是在二次烧结时采用提高烧结温度,或者延长烧结时间的方法,这样可以使碳化硅坯料内部晶粒长得大些,但是却使表面受到严重损害,不仅表面变得粗糙,而且部分电阻值变化较大,影响产品质量。这是因为,在高温时二氧化硅还原时所产生的硅分子(气相)与碳分子结合所生成的碳化硅,参加到碳化硅坯料表层正在生长中的碳化硅晶体中,使碳化硅晶粒畸形,坯料表面变得粗糙,严重时,甚至表层脱落。日本在二次烧结时采用了以碳化硅粉末为主(75%)的埋料,来解决这一问题。它的原理很简单,在碳化硅坯料的周围用碳化硅粉末包起来,最外围是其它埋料。这样,在高温时,不仅形成了还原性气氛,而且使碳化硅坯料表面与新生成的碳化硅分子隔离开来,隔离物就是碳化硅埋料,新生成的碳化硅分子与碳化硅埋料起作用,而保护了里面的碳化硅坯料。这一工艺措施,简单易行,使用价值大。

(3)碳化硅电热元件的表面处理工艺

碳化硅电热元件在使用时,由于与空气以及水蒸汽的接触,高温时,极易氧化,使电阻值增大,产生老化现象,缩短使用寿命。日本采用了以钛酸盐涂料处理元件表面的方法,防止元件的老化。具体方法是,把钛酸钡悬浮液,涂覆在元件表面,然后在高温下(1400℃),保温30分钟,使钛酸钡与碳化硅生成性能稳定的硅酸钛酸钡($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)三元保护膜。它的原理是:高温时,钛酸化合物与碳化硅之间结合紧密,有良好的物理、化学性能。因此,可以使碳化硅与周围气氛隔离,防止碳化硅高温氧化。而且钛酸化合物自身在高温时性能稳定,所以这种保护膜是较理想的^{[9-10][13]}。

同时我国的研究人员在探索碳化硅电热元件导电机理的过程中做了许多积极的尝试,并取得了一定的成果。吕振林等人研究了碳化硅颗粒尺寸、工艺参数及添加元素如Ni、Mo和Al与反应烧结碳化硅导电性能的关系,石尧文等人研究了Si对反应烧结SiC热电性能的影响,发现这一影响只有在一定温度和一定残留Si的情况下才能表现出来。孙国梁等人通过铁系元素、稀土元素、铝元素和一些高价离子对碳化硅电热陶瓷导电性能的影响,研究了还原气氛下碳化硅电热陶瓷组成与导电性能的关系,从而获得了在小于1500℃还原气氛下烧成,电阻率为0.05~0.85Ω·m的碳化硅陶瓷电热元件。这些工作都极大地推动了碳化硅电热元件在我国的研究,促进了碳化硅电热元件在工业上的大规模应用^[12]。

这些年来,随着人们对其优异性能的逐步认识,其应用领域亦逐步拓宽。一方面由于现代科学技术的发展,促进了高科技的材料发展。另一方面,现代高科技工业的发展和应用又呼唤着新材料的产生。目前看来,碳化硅发热体正向着低成本、高可靠性、高使用温度和更长的使用寿命方向发展。

1.3 研究的背景及意义

传统工艺条件下生产的碳化硅电热元件存在着电阻离散性大、成品率低、强度低、使用温度低等问题。这些难题长期以来制约着碳化硅发热元件行业的技术进步、产业升级、节能降耗、经济效益提高和出口创汇。因此研究碳化硅发热元件的新型制备工艺与其导电机理,对于改善其使用性能,提高成品率,电热元件的使用温度以及发展新型碳化硅发热元件都是非常必要的。近年来由于环保的需要,传统煤烧、油烧窑炉逐渐向气烧和电烧转变,加之建筑材料、耐火材料、电子陶瓷产品的更新换代,大部分电子陶瓷产品、高级建筑材料、高级耐火材料都开始使用电热窑炉烧成,随着我国工业窑炉和高温技术的发展,对碳化硅发热元件的使用温度和使用寿命也提出了更高要求^[13]。

传统的碳化硅电热元件烧结工艺主要是通过二次烧结来实现的,由于在成型工艺中加入过多的外来碳,在一次烧结后使得制品的致密度不高,需要再一次渗碳,在还原气氛下进行第二次烧结,通过外来的 Si 蒸汽与坯体内部的碳反应,生成碳化硅,使之致密度得到提高。这也就使得烧成电热元件的周期一般都在 80h 以上,能耗过大,也不利于实行自动控制,对成品率也有着很大的影响。本课题是采用重结晶机理来烧制碳化硅电热元件,在烧结过程中,只采用一次烧结,在原 SiC 晶体上继续长大,得到碳化硅电热元件。这样可以大大的节约能源,缩短其生产周期,有利于实行自动控制,并降低其成本,在应用中有较大的可行性,因此对其研究具有重大的意义。

1.4 本文研究的内容及方法

(1)SiC 体系颗粒级配的研究

针对不同的颗粒级配体系,研究其自然堆积密度和压实密度。探讨其堆积和压实的规律。得出最大密度时的颗粒配比,进行电热元件的烧成。

(2)选择合适的粘结剂与粘结剂用量

研究不同粘结剂种类以及不同粘结剂含量对电热元件性能的影响。选择出合适的粘结剂进行电热元件的压制成型。

(3)添加剂对电热元件性能的影响

通过添加不同种类、不同含量的添加剂,研究其对电热元件性能的影响(包括密度、气孔率、强度、电阻率),同时还研究了添加剂在烧结过程中所起的作用。

(4)制品成型工艺的研究

这些年来,随着人们对其优异性能的逐步认识,其应用领域亦逐步拓宽。一方面由于现代科学技术的发展,促进了高科技的材料发展。另一方面,现代高科技工业的发展和应用又呼唤着新材料的产生。目前看来,碳化硅发热体正向着低成本、高可靠性、高使用温度和更长的使用寿命方向发展。

1.3 研究的背景及意义

传统工艺条件下生产的碳化硅电热元件存在着电阻离散性大、成品率低、强度低、使用温度低等问题。这些难题长期以来制约着碳化硅发热元件行业的技术进步、产业升级、节能降耗、经济效益提高和出口创汇。因此研究碳化硅发热元件的新型制备工艺与其导电机理,对于改善其使用性能,提高成品率,电热元件的使用温度以及发展新型碳化硅发热元件都是非常必要的。近年来由于环保的需要,传统煤烧、油烧窑炉逐渐向气烧和电烧转变,加之建筑材料、耐火材料、电子陶瓷产品的更新换代,大部分电子陶瓷产品、高级建筑材料、高级耐火材料都开始使用电热窑炉烧成,随着我国工业窑炉和高温技术的发展,对碳化硅发热元件的使用温度和使用寿命也提出了更高要求^[13]。

传统的碳化硅电热元件烧结工艺主要是通过二次烧结来实现的,由于在成型工艺中加入过多的外来碳,在一次烧结后使得制品的致密度不高,需要再一次渗碳,在还原气氛下进行第二次烧结,通过外来的 Si 蒸汽与坯体内部的碳反应,生成碳化硅,使之致密度得到提高。这也就使得烧成电热元件的周期一般都在 80h 以上,能耗过大,也不利于实行自动控制,对成品率也有着很大的影响。本课题是采用重结晶机理来烧制碳化硅电热元件,在烧结过程中,只采用一次烧结,在原 SiC 晶体上继续长大,得到碳化硅电热元件。这样可以大大的节约能源,缩短其生产周期,有利于实行自动控制,并降低其成本,在应用中有较大的可行性,因此对其研究具有重大的意义。

1.4 本文研究的内容及方法

(1)SiC 体系颗粒级配的研究

针对不同的颗粒级配体系,研究其自然堆积密度和压实密度。探讨其堆积和压实的规律。得出最大密度时的颗粒配比,进行电热元件的烧成。

(2)选择合适的粘结剂与粘结剂用量

研究不同粘结剂种类以及不同粘结剂含量对电热元件性能的影响。选择出合适的粘结剂进行电热元件的压制成型。

(3)添加剂对电热元件性能的影响

通过添加不同种类、不同含量的添加剂,研究其对电热元件性能的影响(包括密度、气孔率、强度、电阻率),同时还研究了添加剂在烧结过程中所起的作用。

(4)制品成型工艺的研究

这些年来,随着人们对其优异性能的逐步认识,其应用领域亦逐步拓宽。一方面由于现代科学技术的发展,促进了高科技的材料发展。另一方面,现代高科技工业的发展和应用又呼唤着新材料的产生。目前看来,碳化硅发热体正向着低成本、高可靠性、高使用温度和更长的使用寿命方向发展。

1.3 研究的背景及意义

传统工艺条件下生产的碳化硅电热元件存在着电阻离散性大、成品率低、强度低、使用温度低等问题。这些难题长期以来制约着碳化硅发热元件行业的技术进步、产业升级、节能降耗、经济效益提高和出口创汇。因此研究碳化硅发热元件的新型制备工艺与其导电机理,对于改善其使用性能,提高成品率,电热元件的使用温度以及发展新型碳化硅发热元件都是非常必要的。近年来由于环保的需要,传统煤烧、油烧窑炉逐渐向气烧和电烧转变,加之建筑材料、耐火材料、电子陶瓷产品的更新换代,大部分电子陶瓷产品、高级建筑材料、高级耐火材料都开始使用电热窑炉烧成,随着我国工业窑炉和高温技术的发展,对碳化硅发热元件的使用温度和使用寿命也提出了更高要求^[13]。

传统的碳化硅电热元件烧结工艺主要是通过二次烧结来实现的,由于在成型工艺中加入过多的外来碳,在一次烧结后使得制品的致密度不高,需要再一次渗碳,在还原气氛下进行第二次烧结,通过外来的 Si 蒸汽与坯体内部的碳反应,生成碳化硅,使之致密度得到提高。这也就使得烧成电热元件的周期一般都在 80h 以上,能耗过大,也不利于实行自动控制,对成品率也有着很大的影响。本课题是采用重结晶机理来烧制碳化硅电热元件,在烧结过程中,只采用一次烧结,在原 SiC 晶体上继续长大,得到碳化硅电热元件。这样可以大大的节约能源,缩短其生产周期,有利于实行自动控制,并降低其成本,在应用中有较大的可行性,因此对其研究具有重大的意义。

1.4 本文研究的内容及方法

(1)SiC 体系颗粒级配的研究

针对不同的颗粒级配体系,研究其自然堆积密度和压实密度。探讨其堆积和压实的规律。得出最大密度时的颗粒配比,进行电热元件的烧成。

(2)选择合适的粘结剂与粘结剂用量

研究不同粘结剂种类以及不同粘结剂含量对电热元件性能的影响。选择出合适的粘结剂进行电热元件的压制成型。

(3)添加剂对电热元件性能的影响

通过添加不同种类、不同含量的添加剂,研究其对电热元件性能的影响(包括密度、气孔率、强度、电阻率),同时还研究了添加剂在烧结过程中所起的作用。

(4)制品成型工艺的研究

采取不同的成型工艺进行了碳化硅电热元件的成型,研究了成型压力以及保压时间对电热元件性能的影响。对其进行了成型过程中的受力分析。并对各种成型工艺进行了对比研究。

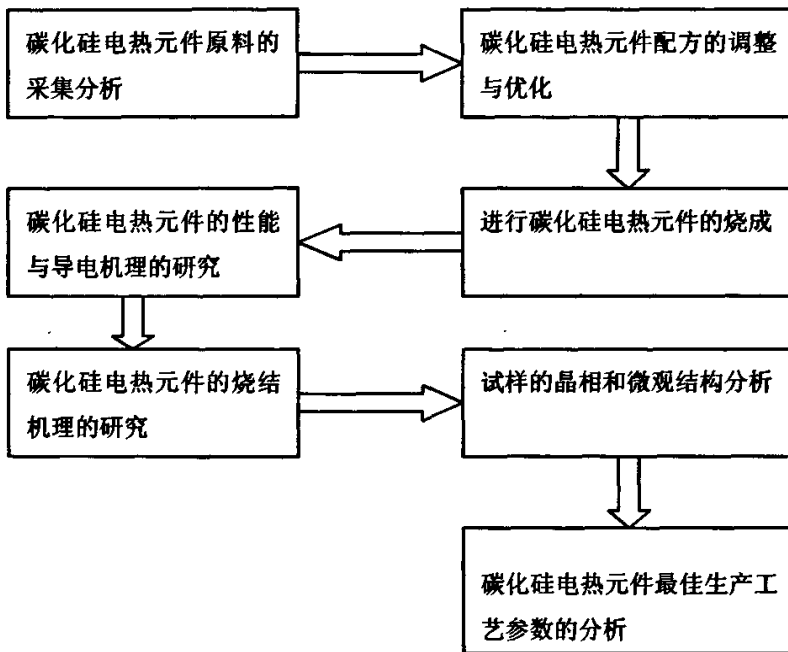
(5)碳化硅电热元件的物相、显微结构及元素的测试与分析

使用 X-射线粉末衍射仪对制品的物相进行分析,使用电子扫描显微镜对制品表面形貌、孔道结构与分布、晶体结构进行分析,使用能谱仪对碳化硅进行元素分析。

(6)电热元件导电机理、烧结机理的研究

主要是研究 SiC 电热元件的导电机理,进一步研究了烧结过程中所产生的化学变化,结构、含量、成份的变化,及烧结过程中气氛的影响。

1.5 技术路线



采取不同的成型工艺进行了碳化硅电热元件的成型,研究了成型压力以及保压时间对电热元件性能的影响。对其进行了成型过程中的受力分析。并对各种成型工艺进行了对比研究。

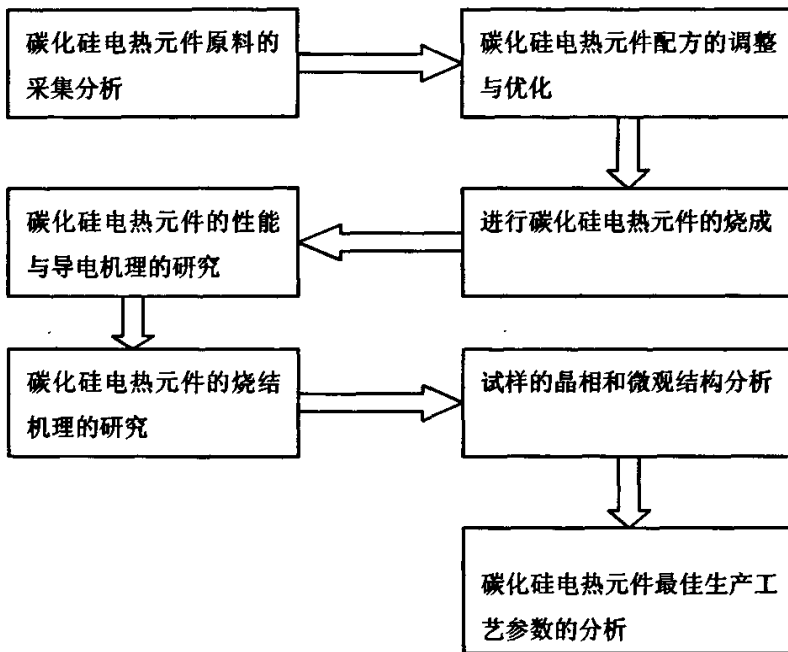
(5)碳化硅电热元件的物相、显微结构及元素的测试与分析

使用 X-射线粉末衍射仪对制品的物相进行分析,使用电子扫描显微镜对制品表面形貌、孔道结构与分布、晶体结构进行分析,使用能谱仪对碳化硅进行元素分析。

(6)电热元件导电机理、烧结机理的研究

主要是研究 SiC 电热元件的导电机理,进一步研究了烧结过程中所产生的化学变化,结构、含量、成份的变化,及烧结过程中气氛的影响。

1.5 技术路线



2 碳化硅原料颗粒级配对碳化硅元件密度的影响

碳化硅电热元件的生坯密度是其一项非常重要的参数，它对一次烧成碳化硅电热元件烧成后的密度起着至关重要的作用。碳化硅电热元件密度对碳化硅电热元件的使用寿命与其工作温度有着非常大的影响。碳化硅电热元件随着使用温度和使用时间的增加，其自身电阻逐渐增大，最终因电阻值过大而不能继续使用^{[14][15]}。主要是因为电热元件在使用过程中发生氧化导致电阻的增大，降低了其使用寿命和使用温度。为防止它的氧化，尽可能的降低其气孔率增大它的密度，来改善电热元件的各项性能包括电导率、抗折强度、抗氧化性能和使用温度等。因此对其密度研究有着重大的意义。

本章基于现有的堆积理论，对多种粒径颗粒体系建立了数学模型，经过调整优化得到最佳密度时的颗粒配比，同时分别对两种粒径、三种粒径和多种粒径颗粒体系 SiC 粉体的堆积进行了研究，获得最佳密度时的颗粒配比来进行电热元件的配料压制成型，以达到改善其高温下的各种使用性能。

2.1 实验过程

2.1.1 原料

表 2.1 原料

Table 2.1 Raw materials

原料	级别	生产厂家	原料	级别	生产厂家
SiC	黑色碳化硅	山东力源有 限责任公 司	石油焦	工业级	西安硅碳棒厂
	绿色碳化硅				
Al ₂ O ₃	99%	国药集团化学 试剂有限公司	炭黑	工业级	西安硅碳棒厂
Fe ₂ O ₃	99%	天津市大茂化 学仪器供应站	H ₃ BO ₃	99.5%	天津市精细化 工有限公司
FB 树脂	99.4%	西安 203 研究 所	酒精	分析纯	天津市化学试 剂六厂三分厂
聚乙烯醇	99.5%	上海盈元化工 有限公司	聚乙烯醇缩 丁醛	航空级	国药集团化学 试剂有限公司

2.1.2 碳化硅粉料自由堆积密度的测定

采用 GB1479-84 “金属粉末松装密度的测定方法——漏斗法”测定不同颗粒级配碳化硅粉体的自由堆积密度。测定方法是：把锥形烧瓶放在漏斗下方，距漏斗口约 20mm，先堵住漏斗的漏料口，将测试粉料装入漏斗，然后打开漏料口，让粉料在重力作用下充满锥形烧瓶，刮去瓶口多余的粉料，称量烧瓶内粉料的质量，测定锥形烧瓶的体积，即可得到粉料的自由堆积密度。

2.1.3 碳化硅粉料压制成型后生坯密度的测定

向已经配好的碳化硅粉料中加入适量的粘结剂，混炼均匀后，称取 85g 左右的粉料加入 130mm×26mm 的长条金属模具中，在适当的压力下压制成型。然后再根据公式 $\rho = m/v$ 计算其体积密度。

2.2 颗粒堆积理论

2.2.1 两种颗粒粒径体系的堆积理论

成型过程的实质是使粉料均匀而尽可能致密地充满所设计的空间，以便形成一个均匀致密并具有一定强度的坯体，即颗粒以何种方式堆积的问题。

经典的颗粒堆积理论包括不连续尺寸颗粒和连续尺寸颗粒的分布与堆积^[16]。不连续尺寸颗粒堆积理论的出发点是等径球的单分散，然后再加入较小的等径球。这种理论的代表人物有 Furnas^{[17][18]}，Westman 和 Hugill^[19]。Furnas 认为当小颗粒恰好填入大颗粒的间隙时就形成最紧密堆积，他认为对具有两种颗粒的体系，粉料得到最紧密堆积时，细颗粒的体积百分数应为：

$$\varphi_f = (1 - \rho_c) / (1 + \rho_c / \rho_f \rho_c) \quad (2.1)$$

式中， φ_f 为细颗粒体积百分数， ρ_f 为细颗粒的相对密度， ρ_c 为粗颗粒的相对密度。一般情况下， φ_f 值取 30-40% 时，达到最紧密堆积。我们用此公式算得，达到理论最大自由堆积密度时，粗颗粒的质量分数为 60%~70%。

2.2.2 多种颗粒粒径体系的堆积理论

多种颗粒粒径体系的堆积理论一般分为为两类，即粒径是离散的和粒径是连续的两种模型。而与耐火材料实际生产较接近的理论模型为 Dinger- Funk 方程：

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{D^{f_{lgR}} - D_s^{f_{lgR}}}{D_L^{f_{lgR}} - D_s^{f_{lgR}}} \quad (2.2)$$

式中：D 表示颗粒的粒径； D_s 表示原料中的最小粒径； D_L 表示原料中的最大粒径；

2.1.2 碳化硅粉料自由堆积密度的测定

采用 GB1479-84 “金属粉末松装密度的测定方法——漏斗法”测定不同颗粒级配碳化硅粉体的自由堆积密度。测定方法是：把锥形烧瓶放在漏斗下方，距漏斗口约 20mm，先堵住漏斗的漏料口，将测试粉料装入漏斗，然后打开漏料口，让粉料在重力作用下充满锥形烧瓶，刮去瓶口多余的粉料，称量烧瓶内粉料的质量，测定锥形烧瓶的体积，即可得到粉料的自由堆积密度。

2.1.3 碳化硅粉料压制成型后生坯密度的测定

向已经配好的碳化硅粉料中加入适量的粘结剂，混炼均匀后，称取 85g 左右的粉料加入 130mm×26mm 的长条金属模具中，在适当的压力下压制成型。然后再根据公式 $\rho = m/v$ 计算其体积密度。

2.2 颗粒堆积理论

2.2.1 两种颗粒粒径体系的堆积理论

成型过程的实质是使粉料均匀而尽可能致密地充满所设计的空间，以便形成一个均匀致密并具有一定强度的坯体，即颗粒以何种方式堆积的问题。

经典的颗粒堆积理论包括不连续尺寸颗粒和连续尺寸颗粒的分布与堆积^[16]。不连续尺寸颗粒堆积理论的出发点是等径球的单分散，然后再加入较小的等径球。这种理论的代表人物有 Furnas^{[17][18]}，Westman 和 Hugill^[19]。Furnas 认为当小颗粒恰好填入大颗粒的间隙时就形成最紧密堆积，他认为对具有两种颗粒的体系，粉料得到最紧密堆积时，细颗粒的体积百分数应为：

$$\varphi_f = (1 - \rho_c) / (1 + \rho_c / \rho_f \rho_c) \quad (2.1)$$

式中， φ_f 为细颗粒体积百分数， ρ_f 为细颗粒的相对密度， ρ_c 为粗颗粒的相对密度。一般情况下， φ_f 值取 30-40% 时，达到最紧密堆积。我们用此公式算得，达到理论最大自由堆积密度时，粗颗粒的质量分数为 60%~70%。

2.2.2 多种颗粒粒径体系的堆积理论

多种颗粒粒径体系的堆积理论一般分为为两类，即粒径是离散的和粒径是连续的两种模型。而与耐火材料实际生产较接近的理论模型为 Dinger- Funk 方程：

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{D^{f_{lgR}} - D_s^{f_{lgR}}}{D_L^{f_{lgR}} - D_s^{f_{lgR}}} \quad (2.2)$$

式中：D 表示颗粒的粒径； D_s 表示原料中的最小粒径； D_L 表示原料中的最大粒径；

$f=1/(\lg Dr)$, 其 Dr 表示相邻筛网的直径比, 在 $\sqrt{2}$ 筛网系列中为 $\sqrt{2}$, 表示通过相邻两筛孔的颗粒量之比, 在标准筛系列通过任何相邻筛孔的量的比为常数; CPFT 表示粒径 $\leq D$ 的颗粒累计百分数(质量分数或体积分数)。

式(2.2)是在假定粒径是连续分布的情况下, 颗粒形状看为球状的情形, 达到理想紧密堆积的状态, 不同粒径颗粒的累计百分数的理论分布。这里的分级理解为是用不同的筛系列来进行的。按照式(2.2), 分级越细, 越容易配料, 而这在实际生产中是不可能的。这是由于分级越多, 成本也越高。实际生产工艺只能进行少数的分级, 一般不超过 5 级。而且由于原料的结构和用于粉碎的生产设备及工艺的影响, 粉碎好的原料颗粒的形状不是球状, 有的与球状还相差很远, 这样直接用式(2.2)就不能得到想要的结果。所以, 必须根据实际情况对式(2.2)进行适当的调整, 然后利用调整后的结果建立实际生产的实用模型^[20]。下面就按这个思路建立最优配比的优化模型。

(1)紧密堆积理论模型的调整

为了更好地反映颗粒形状对紧密堆积时的颗粒粒径的百分数的影响, 对粉碎好的原料引入其形状调整因子 $\mu=\mu(D)$, 满足:

$$\frac{D_l \cdot D_w}{\mu(D) \cdot D_m^2} = 1 \tag{2.3}$$

其中: $D_m=D$, 表示颗粒的粒径; D_l 和 D_w 分别表示粒径为 D 的颗粒在垂直于粒径方向的最大截面的长和宽的平均值。由于在实际生产中, 同一种原料在一定的粉碎工艺下得到的粉碎好的原料的形状基本一致。所以, 此时可假定其形状调整因子为常数。这样就就把式(2.2)调整为:

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{D^{f\mu\lg R} - D_s^{f\mu\lg R}}{D_L^{f\mu\lg R} - D_s^{f\mu\lg R}} \tag{2.4}$$

显然, 颗粒的形状为球状, 则 $\mu=1$, 式(2.4)即为式(2.2); 而颗粒的形状不为球状, 则 $\mu<1$, 由式(2.4)知, 大粒径颗粒有所减少, 相应的小粒径颗粒有所增加。这与实际情况基本一致。为了方便记忆, 设 $V_D = D^{f\mu\lg R} - D_s^{f\mu\lg R}$, $V_D = D_L^{f\mu\lg R} - D_s^{f\mu\lg R}$, 则(2.4)式可表示为:

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{V_D}{V} \tag{2.5}$$

(2)最优配比模型

(a)模型假设: 1)实际生产的原料在粉碎工艺下得到粉碎好的原料的形状基本一致, 可视为球体, 即 $\mu=\mu(D)$; 2)粉碎好的原料颗粒粒度分布为连续的, 分布在区间 $[0,c]$ 上, 其分布函数 $F(D)$ 为粒径 $\leq D$ 的颗粒的量所占的百分数(按体积或质量), 分布密度为 $f(D)=F'(D)$, $D \in [0,c]$ ($f(D)$ 相当于粒度分布的概率密度)。

(b)最优配比模型: 假设把粉碎好的原料分为 k 级: $0 \sim c_1$, $c_1 \sim c_2$, \dots , $c_{k-1} \sim c_k=c$; 假设

由各级取出的量(颗粒的总数)分别为: $x_1, x_2, \Lambda, x_{k-1}, x_k$, $CPFT^1$ 表示取出的原料配成的坯料中粒径 $\leq D$ 的颗粒累计百分数, 则有:

$$\frac{CPFT}{100} = \frac{W_D}{W} \quad (2.6)$$

其中, W_D 表示取出的原料配成的坯料中粒径 $\leq D$ 的颗粒的总量, W 表示取出的原料配成的坯料的总量。因此有:

$$W_D = \sum_{i=1}^{k_D} x_i \int_{c_{i-1}}^{c_i} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{3} \cdot f(D)dD + x_{k_D+1} \cdot \int_{c_{k_D}}^D \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{3} \cdot f(D)dD \quad (2.7)$$

$$Ck_D < D \leq Ck_D + 1$$

$$W = \sum_{i=1}^K x_i \int_{c_{i-1}}^{c_i} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{3} \cdot f(D)dD \quad (2.8)$$

由于 $CPFT$ 实质上表示的是紧密堆积时坯料粒径的分布, 而 $CPFT^1$ 为实际配出的坯料粒径的分布, 要使实际配出的坯料尽可能达到紧密堆积, $CPFT^1$ 必须与 $CPFT$ 充分靠近。因此, 有下列优化模型^[21]:

$$\min_x z = \int_0^D (V_D - vW_D)^2 dD = \sum_{i=1}^k \int_{c_{i-1}}^{c_i} (V_D - vW_D)^2 dD \quad (2.9)$$

$$S.t. x = (x_1, x_2, \Lambda, x_k) \geq 0$$

$$c_i \in [0, c]$$

(3) 实际情况下的优化模型

实际生产中, 由于实际条件和工艺水平的限制, 限制了颗粒粒度的分级。此时, 分级数 $k=K_0$ 及 $c_i(i=0,1,2,\Lambda,k)$ 都为已知的, 则此时模型为:

$$\min_x z = \int_0^D (CPFT - CPFT^1)^2 dD \quad (2.10)$$

$$S.t. x = (x_1, x_2, \Lambda, x_k) \geq 0$$

其中 K 为分级数, 单位 ($\times 10\mu m$)

(4) 模型的求解

(a) 模型的化简

由于:

$$\min z = \int_0^D (CPFT - CPFT^1)^2 dD = \int_0^D \left(\frac{V_D}{V} - \frac{W_D}{W}\right)^2 dD = \frac{1}{V^2} \int_0^D (V_D - \frac{V}{W}W_D)^2 dD \quad (2.11)$$

且 $1/V^2$ 是与 x 无关的正常数, 所以只要求出上式一因子的最小值即可。又有 W 在数值上应等于实际生产中需要配制的坯料的总量, 而这个量是已知的, 记为 W_0 , 则有

$V/W=V/W_0=v$ 为已知常数。因此原模型可简化为:

$$\min_x z = \int_0^c (V_D - vW_D)^2 dD = \sum_{i=1}^k \int_{c_{i-1}}^{c_i} (V_D - vW_D)^2 dD \quad (2.12)$$

$$s.t. W = W_0, x \geq 0$$

(b)优化模型的求解算法

依据实际情况,粉碎好的颗粒的体积可以认为是服从均匀、连续分布的,则其粒径的分布密度为:

$$f(D) = \frac{3}{512} D^3 \quad (0 \leq D \leq c) \quad (2.13)$$

分布模数 $f_{\mu} \lg R = 0.37$, D_L 为最大粒径, D_S 为最小粒径,可取 $W_0 = V$, $v = 1$ 。此时则有:

$$V_D = D^{f_{\mu} \lg R} - D_S^{f_{\mu} \lg R} = D^{0.37} - D_S^{0.37} \quad (2.14)$$

$$W_D = D_L^{f_{\mu} \lg R} - D_S^{f_{\mu} \lg R} = D_L^{0.37} - D_S^{0.37} \quad (2.15)$$

$$W_D = \sum_{i=1}^{k_D} x_i \int_{c_{i-1}}^{c_i} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{3} \cdot f(D) dD + x_{k_D} \cdot \int_{c_{k_D}}^D \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{3} \cdot f(D) dD, c_{k_D} \leq D \leq c_{k_D} + 1 \quad (2.16)$$

$$= \sum_{i=1}^{k_D} x_i \int_{c_{i-1}}^{c_i} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{3} \cdot \frac{3}{512} \cdot D^2 dD + x_{k_D} \cdot \int_{c_{k_D}}^D \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{3} \cdot \frac{3}{512} \cdot D^2 dD, c_{k_D} \leq D \leq c_{k_D} + 1$$

$$= \frac{\pi}{6144} (\sum_{i=1}^{k_D} x_i (c_i^6 - c_{i-1}^6) + x_{k_D} (D^6 - c_{k_D}^6)), c_{k_D} \leq D \leq c_{k_D} + 1$$

$$\text{分别代入模型,目标函数为: } z = \sum_{i=1}^{k_D} \int_{c_{i-1}}^{c_i} (V_D - vW_D)^2 dD \quad (2.17)$$

取 $\varepsilon = 2$, 用 mathematic4.0 求得

三种颗粒级配

$$z = 3.26762 + 59.5068 \times x_1^2 - 0.574713 \times (0.53193 - 0.0654362 \times x_1 + 0.00294868 \times x_1^2) + 0.574713 \times (0.814863 - 1.48477 \times x_1 + 2.21962 \times x_1^2) - 31.4648 \times x_2 + 38797.5 \times x_2^2 + x_1 \times (-2.51529 + 217.206 \times x_2) - 63164.8 \times x_3 + 4.13155 \times 10^8 \times x_3^2 + x_1 \times (-21.389 + 2633.54 \times x_2 + 181422 \times x_3) + x_2 \times (-602.376 + 5.10938 \times 10^6 \times x_3)$$

因此,模型为

$$\min_x z$$

$$s.t. \frac{\pi}{6144} (4032x_1 + 113553x_2 + 33894575x_3) = 18^{0.37} - 2^{0.37} \quad (2.18)$$

$$x = (x_1, x_2, x_3) \geq 0$$

这是一个二次规划模型，用 lingo4 求得解为

$$x_1=0.1047, x_2=0.00235, x_3=0.000081$$

由此得配比为： $x_1 \int_2^4 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_2 \int_4^7 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_3 \int_7^9 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD$ (2. 19)

即 12.3: 7.7: 79

取 $\varepsilon=0.00000003$ ，用 mathematic4.0 求得

四种颗粒级配：

$$z=87.7004+322.787 \times x_1^2+5661.37 \times x_2^2-60611.2 \times x_3+1.55274 \times x_3^2-185124 \times x_4+9.88581 \times 10^7 \times x_3 \times x_4+3.02058 \times 10^8 \times x_4^2+x_1 \times (-324.112+2600 \times x_2+110859 \times x_3+319176 \times x_4)+x_2 \times (-1318.92+491983 \times x_2+1.41648 \times 10^6 \times x_4)$$

因此，模型为

$$\min_z$$

$$s.t. \frac{\pi}{6144} (21.16x_1+42046.1 \times x_2+2.9345 \times 10^6 \times x_3+31026240 \times x_4) = 18^{0.37} - 0.00000003^{0.37} \quad (2. 20)$$

$$x=(x_1, x_2, x_3, x_4) \geq 0$$

用 lingo4 求得解为

$$x_1=0.2365089, x_2=0.04830505, x_3=0.0001018425, x_4=0.0000033845$$

由此得配比为：

$$x_1 \int_0^{4.6} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_2 \int_{4.6}^{6.1} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_3 \int_{6.1}^{12} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_4 \int_{12}^{42} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD \quad (2. 21)$$

即 42.44: 3.62: 25.65: 28.29

2.3 结果与讨论

2.3.1 两种尺寸颗粒体系的级配研究

用标准筛筛分 SiC 粉体，分成以下粒径范围 80-120 目、120-150 目、150-200 目、200-240 目、240-320 目、320-700 目。其平均粒径分别为（单位：mm）0.16、0.113、0.095、0.068、0.0535、0.033、0.015，下述讨论用平均粒径表示上述粒径范围。其所有可能的尺寸组合和粒径比，如表 2.2 所示：

表 2.2 实验用颗粒平均粒径尺寸组合与粒径比

Table2.2 Average grain diameter size association and grain size rate

这是一个二次规划模型，用 lingo4 求得解为

$$x_1=0.1047, x_2=0.00235, x_3=0.000081$$

由此得配比为： $x_1 \int_2^4 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_2 \int_4^7 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_3 \int_7^9 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD$ (2. 19)

即 12.3: 7.7: 79

取 $\varepsilon=0.00000003$ ，用 mathematic4.0 求得

四种颗粒级配：

$$z=87.7004+322.787 \times x_1^2+5661.37 \times x_2^2-60611.2 \times x_3+1.55274 \times x_3^2-185124 \times x_4+9.88581 \times 10^7 \times x_3 \times x_4+3.02058 \times 10^8 \times x_4^2+x_1 \times (-324.112+2600 \times x_2+110859 \times x_3+319176 \times x_4)+x_2 \times (-1318.92+491983 \times x_2+1.41648 \times 10^6 \times x_4)$$

因此，模型为

$$\min_x z$$

$$s.t. \frac{\pi}{6144} (21.16x_1+42046.1 \times x_2+2.9345 \times 10^6 \times x_3+31026240 \times x_4) = 18^{0.37} - 0.00000003^{0.37} \quad (2. 20)$$

$$x=(x_1, x_2, x_3, x_4) \geq 0$$

用 lingo4 求得解为

$$x_1=0.2365089, x_2=0.04830505, x_3=0.0001018425, x_4=0.0000033845$$

由此得配比为：

$$x_1 \int_0^{4.6} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_2 \int_{4.6}^{6.1} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_3 \int_{6.1}^{12} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_4 \int_{12}^{42} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD \quad (2. 21)$$

即 42.44: 3.62: 25.65: 28.29

2.3 结果与讨论

2.3.1 两种尺寸颗粒体系的级配研究

用标准筛筛分 SiC 粉体，分成以下粒径范围 80-120 目、120-150 目、150-200 目、200-240 目、240-320 目、320-700 目。其平均粒径分别为（单位：mm）0.16、0.113、0.095、0.068、0.0535、0.033、0.015，下述讨论用平均粒径表示上述粒径范围。其所有可能的尺寸组合和粒径比，如表 2.2 所示：

表 2.2 实验用颗粒平均粒径尺寸组合与粒径比

Table 2.2 Average grain diameter size association and grain size rate

这是一个二次规划模型，用 lingo4 求得解为

$$x_1=0.1047, x_2=0.00235, x_3=0.000081$$

由此得配比为： $x_1 \int_2^4 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_2 \int_4^7 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_3 \int_7^9 \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD$ (2. 19)

即 12.3: 7.7: 79

取 $\varepsilon=0.00000003$ ，用 mathematic4.0 求得

四种颗粒级配：

$$z=87.7004+322.787 \times x_1^2+5661.37 \times x_2^2-60611.2 \times x_3+1.55274 \times x_3^2-185124 \times x_4+9.88581 \times 10^7 \times x_3 \times x_4+3.02058 \times 10^8 \times x_4^2+x_1 \times (-324.112+2600 \times x_2+110859 \times x_3+319176 \times x_4)+x_2 \times (-1318.92+491983 \times x_2+1.41648 \times 10^6 \times x_4)$$

因此，模型为

$$\min_z$$

$$s.t. \frac{\pi}{6144} (21.16x_1+42046.1 \times x_2+2.9345 \times 10^6 \times x_3+31026240 \times x_4) = 18^{0.37} - 0.00000003^{0.37} \quad (2. 20)$$

$$x=(x_1, x_2, x_3, x_4) \geq 0$$

用 lingo4 求得解为

$$x_1=0.2365089, x_2=0.04830505, x_3=0.0001018425, x_4=0.0000033845$$

由此得配比为：

$$x_1 \int_0^{4.6} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_2 \int_{4.6}^{6.1} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_3 \int_{6.1}^{12} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD : x_4 \int_{12}^{42} \frac{4\pi(\frac{D}{2})^3}{512} \cdot D^2 dD \quad (2. 21)$$

即 42.44: 3.62: 25.65: 28.29

2.3 结果与讨论

2.3.1 两种尺寸颗粒体系的级配研究

用标准筛筛分 SiC 粉体，分成以下粒径范围 80-120 目、120-150 目、150-200 目、200-240 目、240-320 目、320-700 目。其平均粒径分别为（单位：mm）0.16、0.113、0.095、0.068、0.0535、0.033、0.015，下述讨论用平均粒径表示上述粒径范围。其所有可能的尺寸组合和粒径比，如表 2.2 所示：

表 2.2 实验用颗粒平均粒径尺寸组合与粒径比

Table2.2 Average grain diameter size association and grain size rate

2 碳化硅原料颗粒级配对碳化硅元件密度的影响

粗颗粒尺寸 (mm)	细颗粒尺寸 (mm)	粒径比	粗颗粒尺寸 (mm)	细颗粒尺寸 (mm)	粒径比
0.16	0.113	1.43	0.095	0.068	1.39
0.16	0.095	1.68	0.095	0.0535	1.77
0.16	0.068	2.35	0.095	0.033	2.88
0.16	0.0535	2.99	0.095	0.015	6.33
0.16	0.033	4.8	0.068	0.0535	1.27
0.16	0.015	10.66	0.068	0.033	2.06
0.113	0.095	1.19	0.068	0.015	4.5
0.113	0.068	1.66	0.0535	0.033	1.62
0.113	0.0535	2.11	0.0535	0.015	3.57
0.113	0.033	3.42	0.033	0.015	2.2
0.113	0.015	7.53			

分别取上表中不同的粒径组合和粗颗粒与细颗粒比例进行混合,研究其自由堆积密度与粗细颗粒比例之间的关系,得到曲线图,如图 2.1、图 2.2、图 2.3、图 2.4、图 2.5 和 2.6 所示。

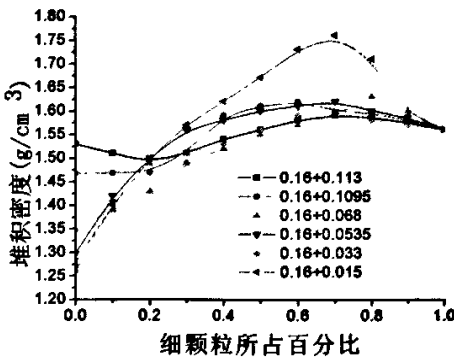


图 2.1 颗粒体系与密度的关系

Fig.2.1 Relations of grain system and density

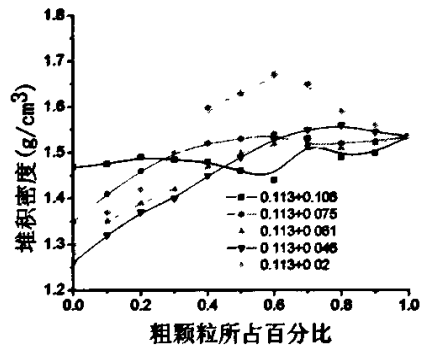


图 2.2 颗粒体系与密度的关系

Fig.2.2 Relations of grain system and density

从图 2.1 可以看出,当粗颗粒平均粒径为 0.16mm,曲线(0.16+0.015)出现峰值(1.76g/cm³),此时粗细颗粒粒径之比为 10.66,粗颗粒所占百分比约为 70%,曲线(0.16+0.033),曲线(0.16+0.0535)的峰值分别为 1.62 g/cm³、1.67 g/cm³、粒径比分别为 4.8、2.99,出现峰值点时,粗颗粒所占百分比也在 70%左右。

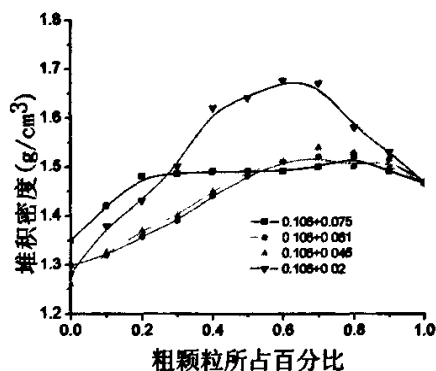


图 2.3 颗粒体系与密度的关系

Fig.2.3 Relations of grain system and density

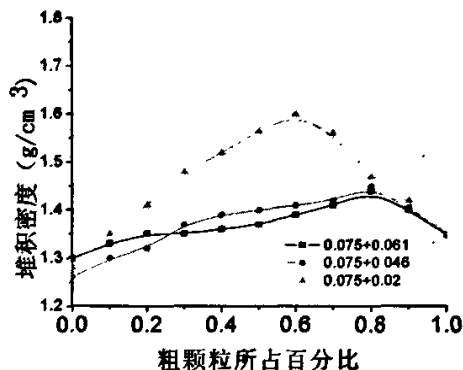


图 2.4 颗粒体系与密度的关系

Fig.2.4 Relations of grain system and density

图 2.2、2.3、2.4 也有同样的规律。粗颗粒含量在体系中占 60%~70%时，体系自由堆积密度达到最大值。图 2.2 中的曲线(0.113+0.095)、图 2.3 的曲线(0.095+0.068)、图 2.4 中的曲线(0.068+0.0535、0.068+0.033)，都较为平滑，没有突出的峰，这些粒径比(<3)对自由堆积密度的影响都不大，这是由于此时粗颗粒间隙直径小于细颗粒的直径，细颗粒难以填充到间隙中去，而失去了级配应有的效果。

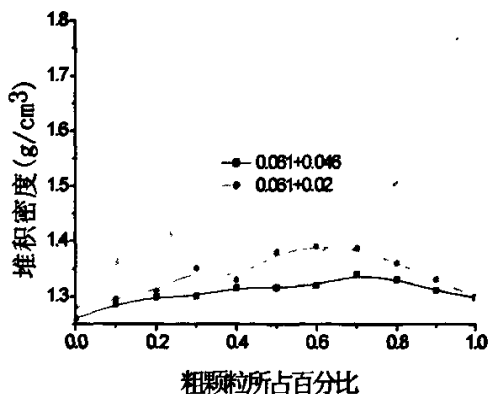


图 2.5 颗粒体系与密度的关系

Fig.2.5 Relations of grain system and density

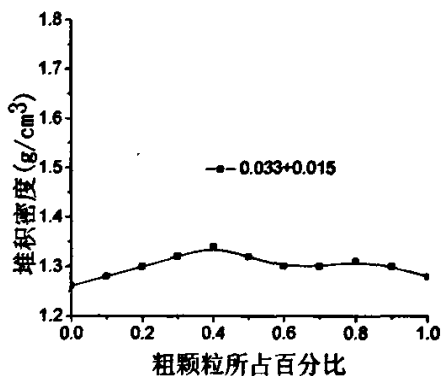


图 2.6 颗粒体系与密度的关系

Fig.2.6 Relations of grain system and density

纵观六图发现，图 2.1 至图 2.6 曲线的起伏程度是递减的，得出体系的最佳自由堆积密度主要由粗颗粒的性质决定且与细颗粒粒径关系不大。随着粗颗粒的粒径减小，各图中的最佳峰值依次为 1.76 g/cm^3 、 1.675 g/cm^3 、 1.67 g/cm^3 、 1.6 g/cm^3 、 1.39 g/cm^3 、 1.31 g/cm^3 ，也是呈递减的规律，体系的最佳自由堆积密度也是递减的，我们可以得出粗颗粒在体系堆积密度中占据主导地位，这是因为粗颗粒的自由堆积密度（平均粒径为 0.16 的为 1.56 g/cm^3 ）大于细颗粒的自由堆积密度（平均粒径为 0.015 的为 1.28 g/cm^3 ），粗

颗粒在体系中对自由堆积密度的影响大于细颗粒的影响。

粗颗粒含量在体系中占 60%~70%时, 体系堆积密度达到最大。实验结果与按两种颗粒体系的堆积理论所算出来的结论相符。同时当粗细颗粒粒径之比小于 3 时, 相对粗细颗粒体系的密度都没有明显的提高。而粗细颗粒粒径之比大于 3、小于 11 时级配效果较明显, 体系堆积密度有较大的改善。

2.3.2 三种尺寸颗粒体系的级配研究

在两种颗粒级配的实验基础上, 以及根据多种尺寸颗粒体系堆积理论所算出来的结果, 选择合适的颗粒级配进行实验研究。表 2.3 是一系列三种颗粒级配的自然堆积密度和配加粘结剂成型后生坯压实密度。

表 2.3 三种尺寸颗粒体系的实验安排及结果

Table 2.3 The arrangement and result of three kinds of grain size system

编号	w/%							堆积密度 (g/cm ³)	压实密度 (g/cm ³)	相对密度/%	压缩比
	80 [#] SiC	100 [#] SiC	120 [#] SiC	150 [#] SiC	200 [#] SiC	240 [#] SiC	320 [#] SiC				
1	2		1	7				1.569	1.825	56.7	1.16
2	2.8		1.5	5.7				1.570	1.863	57.9	1.19
3	3		1	6				1.576	1.882	58.5	1.19
4	4.3		1.4	4.3				1.578	1.889	58.7	1.20
5	5		1	4				1.610	1.900	59.1	1.18
6	5.5		2	2.5				1.596	1.898	58.9	1.19
7	2		1		7			1.547	1.848	57.4	1.19
8	2			1		7		1.474	1.798	55.9	1.22
9	3.5			1		5.5		1.530	1.852	57.6	1.21
10	5			1		4		1.591	1.912	59.5	1.20
11	6			1		3		1.632	1.948	60.6	1.19
12	7			1		2		1.669	1.987	61.8	1.19
13	8			1.6		0.4		1.623	1.863	57.9	1.15
14	9.15				0.64	0.21		1.616	1.900	59.1	1.18
15	9.15					0.64	0.21	1.617	1.892	58.8	1.17
16		2		1			7	1.461	1.786	55.6	1.22
17		3.5		1			5.5	1.515	1.845	57.4	1.21
18		5		1			4	1.612	1.911	59.5	1.19
19		6		1			3	1.628	1.950	60.7	1.20
20		7		1			2	1.641	1.982	61.7	1.20
21		7		2			1	1.629	1.975	61.4	1.21
22		8		1.6			0.4	1.602	1.880	58.4	1.17

颗粒在体系中对自由堆积密度的影响大于细颗粒的影响。

粗颗粒含量在体系中占 60%~70%时, 体系堆积密度达到最大。实验结果与按两种颗粒体系的堆积理论所算出来的结论相符。同时当粗细颗粒粒径之比小于 3 时, 相对粗细颗粒体系的密度都没有明显的提高。而粗细颗粒粒径之比大于 3、小于 11 时级配效果较明显, 体系堆积密度有较大的改善。

2.3.2 三种尺寸颗粒体系的级配研究

在两种颗粒级配的实验基础上, 以及根据多种尺寸颗粒体系堆积理论所算出来的结果, 选择合适的颗粒级配进行实验研究。表 2.3 是一系列三种颗粒级配的自然堆积密度和配加粘结剂成型后生坯压实密度。

表 2.3 三种尺寸颗粒体系的实验安排及结果

Table 2.3 The arrangement and result of three kinds of grain size system

编号	w/%							堆积密度 (g/cm ³)	压实密度 (g/cm ³)	相对密度/%	压缩比
	80 [#] SiC	100 [#] SiC	120 [#] SiC	150 [#] SiC	200 [#] SiC	240 [#] SiC	320 [#] SiC				
1	2		1	7				1.569	1.825	56.7	1.16
2	2.8		1.5	5.7				1.570	1.863	57.9	1.19
3	3		1	6				1.576	1.882	58.5	1.19
4	4.3		1.4	4.3				1.578	1.889	58.7	1.20
5	5		1	4				1.610	1.900	59.1	1.18
6	5.5		2	2.5				1.596	1.898	58.9	1.19
7	2		1		7			1.547	1.848	57.4	1.19
8	2			1		7		1.474	1.798	55.9	1.22
9	3.5			1		5.5		1.530	1.852	57.6	1.21
10	5			1		4		1.591	1.912	59.5	1.20
11	6			1		3		1.632	1.948	60.6	1.19
12	7			1		2		1.669	1.987	61.8	1.19
13	8			1.6		0.4		1.623	1.863	57.9	1.15
14	9.15				0.64	0.21		1.616	1.900	59.1	1.18
15	9.15					0.64	0.21	1.617	1.892	58.8	1.17
16		2		1			7	1.461	1.786	55.6	1.22
17		3.5		1			5.5	1.515	1.845	57.4	1.21
18		5		1			4	1.612	1.911	59.5	1.19
19		6		1			3	1.628	1.950	60.7	1.20
20		7		1			2	1.641	1.982	61.7	1.20
21		7		2			1	1.629	1.975	61.4	1.21
22		8		1.6			0.4	1.602	1.880	58.4	1.17

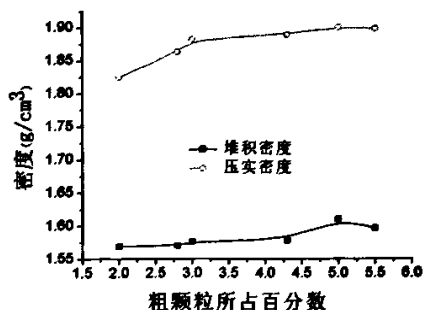


图 2.7 颗粒体系与密度的关系

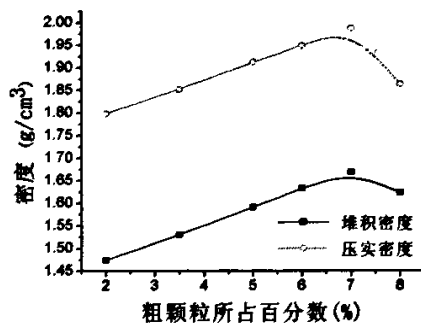


图 2.8 颗粒体系与密度的关系

Fig.2.7 Relations of grain system and density Fig.2.8 Relations of grain system and density

图 2.7 是由 1[#]到 6[#]样所得。随着粗颗粒含量的增加，体系的自由堆积密度和压实密度也是随之增大，在粗颗粒含量在 50%左右达到最大。由所占百分数为 20%时的密度(1.569g/cm³、1.825g/cm³)提高到所占百分数为 50%时的密度(1.610g/cm³、1.9g/cm³)。

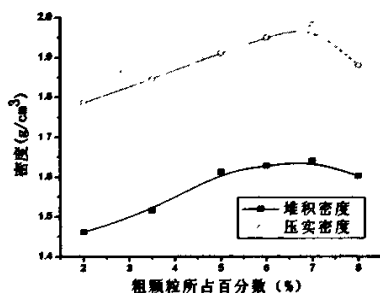


图 2.9 不同体系与密度的关系

Fig.2.9 Relations of different system and density

图 2.8、图 2.9 分别是由 8[#]到 13[#]样和 16[#]到 22[#]样所得，与图 2.7 具有相同的密度变化规律，但压实密度和堆积密度的最大值都出现在粗颗粒所占百分数 70%左右。结合表 2.3 中配方，可以看出粗细颗粒粒径之比大小关系为图 2.8>图 2.9>图 2.7，对应各图峰值关系为 1.669>1.641>1.610、1.987>1.982>1.900。我们可以得出粗细颗粒粒径之比越大，体系的自由堆积密度和压实密度越大。随着颗粒粒径之比的增大，最佳峰值所出现的位置越往 70%（粗颗粒所占百分数）靠近。这是因为对于 3 种尺寸的颗粒，中颗粒应恰好填入粗颗粒的间隙中，细颗粒填入中、粗颗粒的空隙^[22]，才能达到较好的级配效果，有效的提高体系的密度。

对比图 2.8 和图 2.9，图 2.9 曲线比图 2.8 的曲线平滑，图 2.8 和图 2.9 的最佳峰值分别为 1.982g/cm³、1.900 g/cm³。图 2.9 级配效果不如图 2.8 好，这是因为图 2.8 中的粗颗粒粒径大于图 2.9 中的粗颗粒的粒径，体系的密度与粗颗粒性质有着很大的关系，主要

是由粗颗粒的性质决定的，粗颗粒粒径越大，体系密度越大。

综合表 2.3 中数据和图 2.7、图 2.8、图 2.9 三种颗粒级配得体系可知，最佳峰值出现在图 2.8、粗颗粒含量在 70%左右，最佳密度时配比为 7:1:2。

2.3.3 多种尺寸颗粒体系的级配

在三种颗粒级配基础上，结合理论计算出的四种颗粒尺寸配比的结果进行了四种颗粒级配和更多种颗粒级配的实验。实验结果见表 2.4。

表 2.4 多种尺寸颗粒体系的实验安排及结果

Table 2.4 The arrangement and result of many kinds of grain size system

编号	W%						堆积密度	压实密度	相对密度	压缩比
	80 [#] SiC	150 [#] SiC	320 [#] SiC	700 [#] SiC	1340 [#] SiC	3200 [#] SiC				
1	6.3	0.9	1.8	1			1.675	1.985	61.7	1.185
2	5.6	0.8	1.6	2			1.692	2.068	64.28	1.222
3	4.9	0.7	1.4	3			1.667	1.952	60.67	1.171
4	5.6	0.8	1.6	0.33	0.33	1.34	1.671	1.977	61.45	1.183
5	5.6	0.8	1.6	0.5	0.5	1	1.684	2.031	63.13	1.206
6	5.6	0.8	1.6	0.66	0.66	0.66	1.703	2.094	65.09	1.229

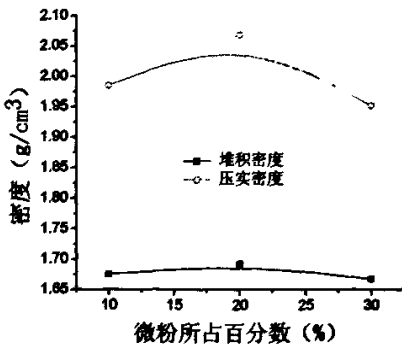


图 2.10 不同体系与密度的关系

Fig.2.10 Relations of different system and density

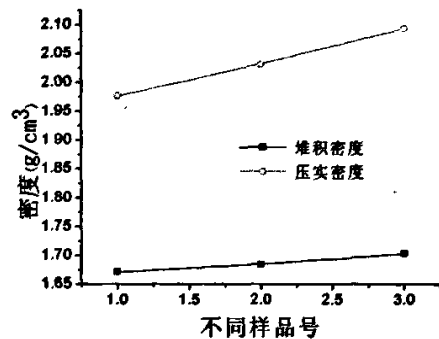


图 2.11 不同体系与密度的关系

Fig.2.11 Relations of different system and density

图 2.10 是由 1[#]、2[#]和 3[#]所做，可以看出微粉含量在 20%时，整个颗粒系统的堆积密度和压实密度最大、而在含量 10%和 30%时有所降低。四种颗粒级配最佳配比值为 5.6: 0.8: 1.6: 2。图 2.11 中分别是依据 4[#]、5[#]和 6[#]样的数据所作，由图可以看出随着

是由粗颗粒的性质决定的，粗颗粒粒径越大，体系密度越大。

综合表 2.3 中数据和图 2.7、图 2.8、图 2.9 三种颗粒级配得体系可知，最佳峰值出现在图 2.8、粗颗粒含量在 70%左右，最佳密度时配比为 7:1:2。

2.3.3 多种尺寸颗粒体系的级配

在三种颗粒级配基础上，结合理论计算出的四种颗粒尺寸配比的结果进行了四种颗粒级配和更多种颗粒级配的实验。实验结果见表 2.4。

表 2.4 多种尺寸颗粒体系的实验安排及结果

Table 2.4 The arrangement and result of many kinds of grain size system

编号	W%						堆积密度	压实密度	相对密度	压缩比
	80 [#] SiC	150 [#] SiC	320 [#] SiC	700 [#] SiC	1340 [#] SiC	3200 [#] SiC				
1	6.3	0.9	1.8	1			1.675	1.985	61.7	1.185
2	5.6	0.8	1.6	2			1.692	2.068	64.28	1.222
3	4.9	0.7	1.4	3			1.667	1.952	60.67	1.171
4	5.6	0.8	1.6	0.33	0.33	1.34	1.671	1.977	61.45	1.183
5	5.6	0.8	1.6	0.5	0.5	1	1.684	2.031	63.13	1.206
6	5.6	0.8	1.6	0.66	0.66	0.66	1.703	2.094	65.09	1.229

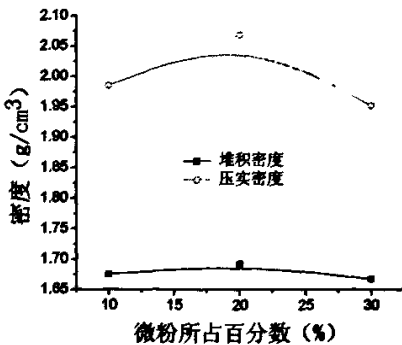


图 2.10 不同体系与密度的关系

Fig.2.10 Relations of different system and density

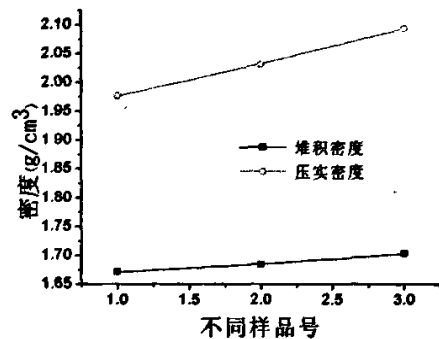


图 2.11 不同体系与密度的关系

Fig.2.11 Relations of different system and density

图 2.10 是由 1[#]、2[#]和 3[#]所做，可以看出微粉含量在 20%时，整个颗粒系统的堆积密度和压实密度最大、而在含量 10%和 30%时有所降低。四种颗粒级配最佳配比值 5.6: 0.8: 1.6: 2。图 2.11 中分别是依据 4[#]、5[#]和 6[#]样的数据所作，由图可以看出随着

最细颗粒含量的减少，体系的密度随之增大。最佳配比出现在 6[#]样，最大密度时配比为 5.6: 0.8: 1.6: 0.66: 0.66: 0.66。

同时可以发现，颗粒系统随着颗粒粒径的增加，最大压实密度也随之增大（三种：1.987、四种：2.068、六种：2.094），但随着颗粒粒径的增加密度增加幅度越来越小。在实际的工厂应用中，鉴于成本的控制和工艺的限制，一般都采用四种颗粒级配进行配料。

2.4 本章小结

(1)对两种粒度的 SiC 颗粒体系，当粗细颗粒的尺寸比大于等于 3 时体系的级配效果最明显，粗细颗粒之比的质量分数 7: 3 时，体系的自由堆积密度最大；同时体系的最大自由堆积密度随着粗颗粒粒径的增大而提高。

(2)三种粒度的 SiC 颗粒体系，粗颗粒含量在 70%左右，达到峰值。粗中细最佳配比值出现在 7: 1: 2，最佳峰值为 1.987g/cm^3 。

(3)对于四种或更多种粒度颗粒体系而言，微粉含量在 20%左右达到最大，最佳配比为 5.6: 0.8: 1.6: 2，最佳峰值为 2.068g/cm^3 。对于六种颗粒体系，最佳峰值为 2.094g/cm^3 ，配比为 5.6: 0.8: 1.6: 0.66: 0.66: 0.66，比含粒度种类少的颗粒体系级配效果好。

(4)实验结果与理论计算结果接近但不同，归因于碳化硅颗粒的形状的复杂性，虽然经过近似但与实验结果还是有差别。

最细颗粒含量的减少，体系的密度随之增大。最佳配比出现在 6[#]样，最大密度时配比为 5.6: 0.8: 1.6: 0.66: 0.66: 0.66。

同时可以发现，颗粒系统随着颗粒粒径的增加，最大压实密度也随之增大（三种：1.987、四种：2.068、六种：2.094），但随着颗粒粒径的增加密度增加幅度越来越小。在实际的工厂应用中，鉴于成本的控制和工艺的限制，一般都采用四种颗粒级配进行配料。

2.4 本章小结

(1)对两种粒度的 SiC 颗粒体系，当粗细颗粒的尺寸比大于等于 3 时体系的级配效果最明显，粗细颗粒之比的质量分数 7: 3 时，体系的自由堆积密度最大；同时体系的最大自由堆积密度随着粗颗粒粒径的增大而提高。

(2)三种粒度的 SiC 颗粒体系，粗颗粒含量在 70%左右，达到峰值。粗中细最佳配比值出现在 7: 1: 2，最佳峰值为 1.987g/cm³。

(3)对于四种或更多种粒度颗粒体系而言，微粉含量在 20%左右达到最大，最佳配比为 5.6: 0.8: 1.6: 2，最佳峰值为 2.068 g/cm³。对于六种颗粒体系，最佳峰值为 2.094 g/cm³，配比为 5.6: 0.8: 1.6: 0.66: 0.66: 0.66，比含粒度种类少的颗粒体系级配效果好。

(4)实验结果与理论计算结果接近但不同，归因于碳化硅颗粒的形状的复杂性，虽然经过近似但与实验结果还是有差别。

3 不同成型方法对电热元件的影响

材料的成型工艺可以追溯到久远的古代，它与材料的发展密切联系在一起，并反过来促进材料的发展。

材料在成形过程中，通常会发生形状、结构和性质的变化，其中形状的变化是首要和最基本的变化。不同的成型方法会对材料在成形后的性能产生较大的影响。

本章就是基于单向加压、冷等静压和挤压成型，来研究不同成型工艺对电热元件的性能的影响，以达到通过改变成型工艺，来提高产品性能的目的。

3.1 实验过程

3.1.1 粘结剂的配制

(1)FB 树脂

FB 树脂是一种黄色半透明的块状固体，较脆，有一定硬度和强度。配制时先用研钵研磨成粉状物，称出一定质量的粉体与一定质量的酒精在密闭容器中混合，震荡后，常温放置 4 天后可以使用。

按照 FB 树脂的配制说明方法发现 50%浓度的溶液并不符合实际情况，如此配制在溶液的底部会有不溶物。因此，应该减小溶液浓度，使用 40%浓度的溶液，其性能较好，没有不溶物。

(2)聚乙稀醇缩丁醛

聚乙稀醇缩丁醛是一种白色细粉状物质，不溶于水，易溶于酒精。配制方法是在 50℃ 的恒温水浴中搅拌溶解。首先称量一个锥形瓶的质量，再称量一定量的聚乙稀醇缩丁醛放入锥形瓶中，加入适量的酒精，在 50℃ 的恒温水浴中搅拌溶解，加上瓶塞备用。

(3)聚乙稀醇

聚乙烯醇是一种白色絮状物质，溶于水。配制时在 80℃ 的恒温水浴中搅拌溶解即可使用。

(4)羟甲基纤维素

羟甲基纤维素是一种白色粉末物质，在实验过程中，我们用水溶液所配制的粘结剂在使用过程中粘性差，而采用先把粘结剂粉料和原料混匀之后，再加入适量的水混匀，以获得电热元件良好的成形性能。

3.1.2 工艺流程

(1) 单向加压工艺流程图

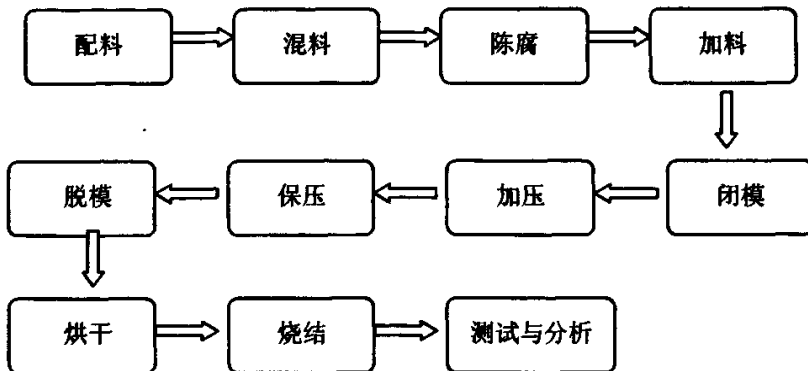


图 3.1 单向加压成型工艺流程图

Fig.3.1 The process flow of unidirectional compression forming

(2) 冷等静压工艺流程图

冷等静压法成型可以用以下方法进行：

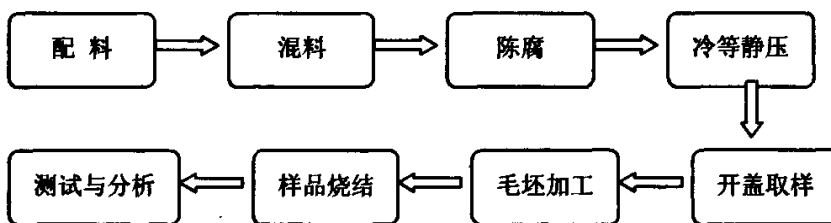


图 3.2 冷等静压成型工艺流程图

Fig.3.2 The process flow of cold isostatic compaction

(3) 挤压工艺的流程图

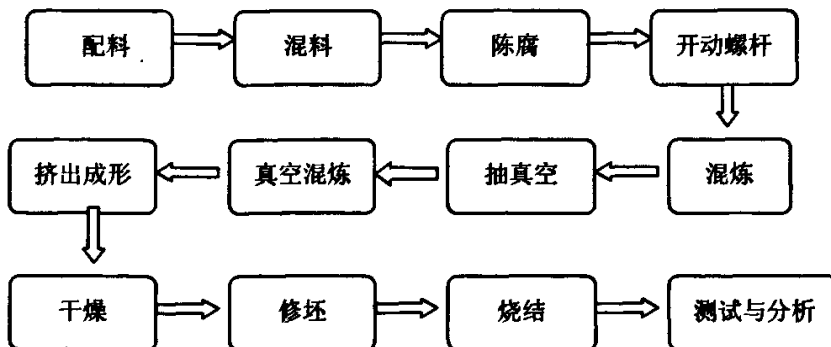


图 3.3 挤压成型工艺流程图

Fig.3.3 The process flow of extrusion forming

3.1.3 主要实验设备

Y30-40 型单柱液压机

LDJ00-320-300 型冷等静压成型机

ZL-0.5 真空挤压成型机

气氛保护电热元件烧结炉

3.2 单向加压过程分析

3.2.1 粘结剂含量的确定

(1) 水溶性粘结剂含量的确定

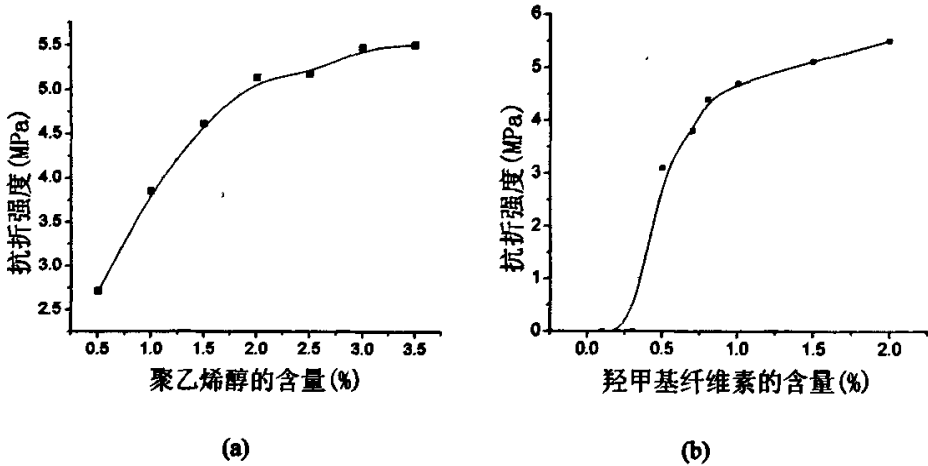


图 3.4 粘结剂对抗折强度的影响

Fig.3.4 The influence of agglomerant to intensity

如图 3.4 所示,随着粘结剂含量的增加,试样的生坯强度也随之增加。起始阶段强度增加明显,聚乙烯醇的含量为 2.5%到 3.5%之间,抗折强度提高幅度趋缓。这主要是因为粘结剂与水所形成的溶液均匀涂覆在颗粒表面,在成形过程中粘结剂溶液填充在颗粒空隙处,干燥后形成复杂的网络结构,使颗粒紧紧结合在一起。粘结剂含量越多,干燥后网络越密实,所显现出来的粘结力也越强。由于本实验对生坯要求较高,粘结剂含量过多会降低电热元件生坯的密度。所以粘结剂的含量也不能过多。

(2) 醇溶性粘结剂含量的确定

3.1.3 主要实验设备

Y30-40 型单柱液压机

LDJ00-320-300 型冷等静压成型机

ZL-0.5 真空挤压成型机

气氛保护电热元件烧结炉

3.2 单向加压过程分析

3.2.1 粘结剂含量的确定

(1) 水溶性粘结剂含量的确定

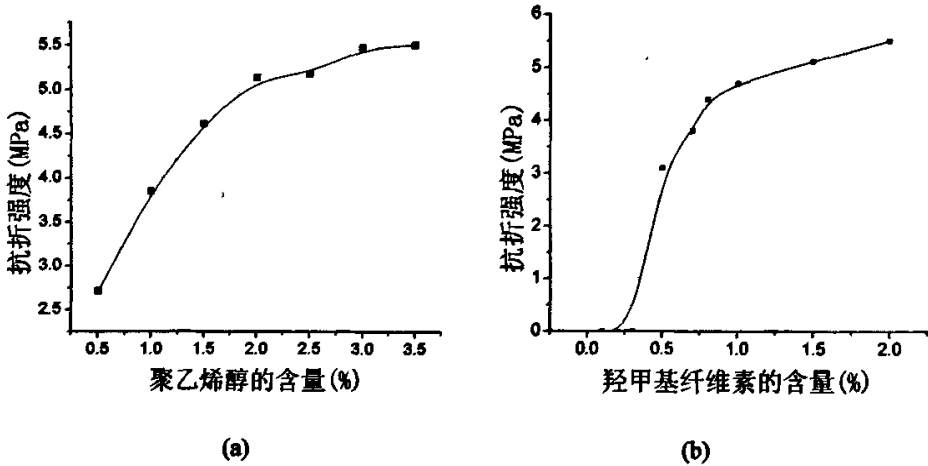


图 3.4 粘结剂对抗折强度的影响

Fig.3.4 The influence of agglomerant to intensity

如图 3.4 所示,随着粘结剂含量的增加,试样的生坯强度也随之增加。起始阶段强度增加明显,聚乙烯醇的含量为 2.5%到 3.5%之间,抗折强度提高幅度趋缓。这主要是因为粘结剂与水所形成的溶液均匀涂覆在颗粒表面,在成形过程中粘结剂溶液填充在颗粒空隙处,干燥后形成复杂的网络结构,使颗粒紧紧结合在一起。粘结剂含量越多,干燥后网络越密实,所显现出来的粘结力也越强。由于本实验对生坯要求较高,粘结剂含量过多会降低电热元件生坯的密度。所以粘结剂的含量也不能过多。

(2) 醇溶性粘结剂含量的确定

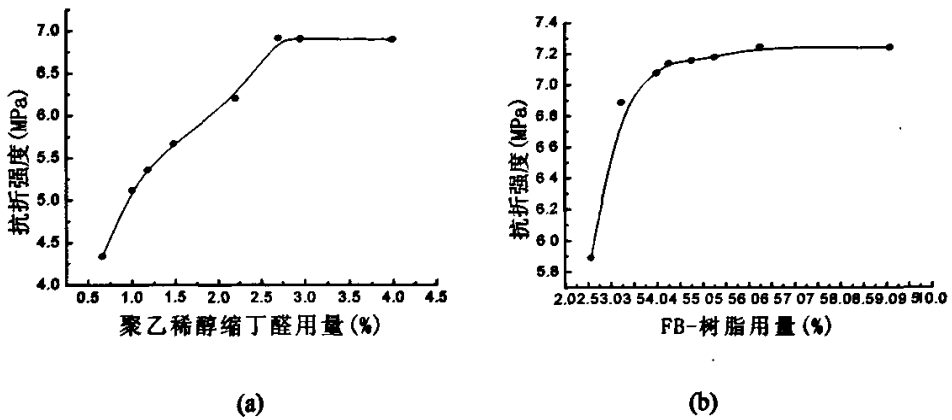


图 3.5 粘结剂对抗折强度的影响

Fig.3.5 The influence of agglomerant to intensity

醇溶性粘结剂,也具有同样的规律,粘结剂含量的增加其生坯强度也在不断的增大,但在成形过程中醇溶性粘结剂在配料压制成形过程中不好控制,主要因为乙醇挥发速度过快,物料中乙醇含量越多生坯强度越低,乙醇含量少,不容易使物料颗粒表面得到较好的润湿与覆膜,使物料粘结。从图中我们也可以看出醇溶性粘结剂含量一般比较大,FB-树脂含量都达到了5%以上,这对烧结后电热元件的性能影响比较大,生坯密度得不到提高,制品就不容易致密化。

(3)优化粘结剂含量的确定

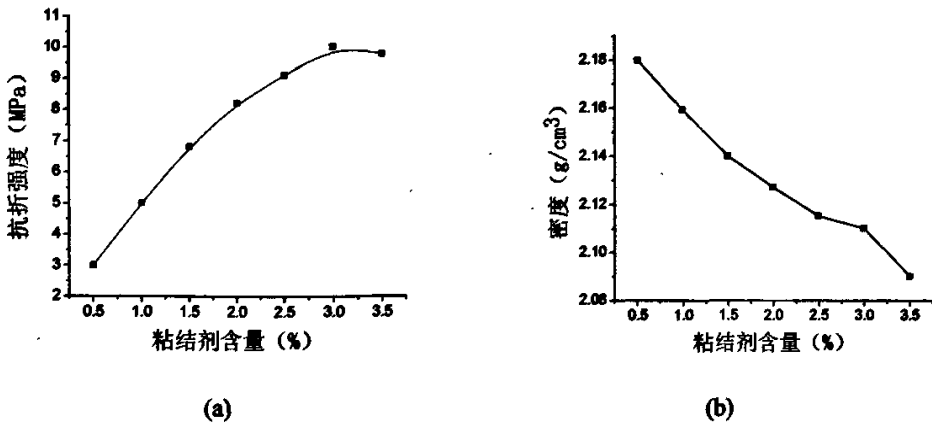


图 3.6 粘结剂对抗折强度的影响

Fig.3.6 The influence of agglomerant to intensity

在以上粘结剂都不是太理想的情况下,我们在原有的实验基础上进行了改进,鉴于醇溶性粘结剂存在的缺点,对水溶性粘结剂进行了改进。我们采用的是聚乙烯醇和羟甲基纤维素混合作为粘结剂,配比大约在聚乙烯醇含量为 35%,羟甲基纤维素含量为 65%。

图中显示了粘结剂含量与抗折强度和密度之间的关系，粘结剂含量越多抗折强度越高，而密度越小。我们根据实际情况，在保证成形后的强度下，选择了粘结剂含量为 3%。

3.2.2 混料、陈腐时间的确定

混料时我们所采用的是干混和湿混这两种方式，干混就是在混合过程中所有物料均呈固态，而湿混就是混合过程中主体物料呈固态，而某些配合剂则呈液态或融化状态，通过配合剂在主体物料表面粘附或者湿润（有时甚至润到内部），以达到均匀分布的目的。

我们在实验过程中首先通过干混使固体物料分布均匀，然后再加入粘结剂通过湿混使粘结剂粘附或湿润在主体物料的表面或内部。以达到能够压坯成形的目的。

为了使得坯体内部均匀，并在压制过程中尽量减少裂纹、分层的出现。我们使湿混物料尽可能的被粘结剂润湿或粘附，这就需要在湿混后，陈腐一段时间，以达到较为理想的润湿程度，提高物料的成形性能。实验结果显示一般需要 24h 的陈腐时间，物料的成形性比较好。

3.2.3 压力对电热元件生坯密度的影响

(1) 压力大小的确定

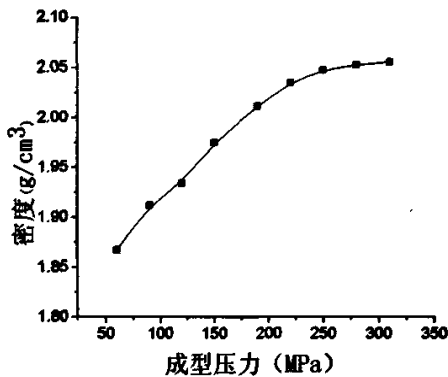


图 3.7 成形压力对密度的关系

Fig.3.7 Relations of forming pressure and density

图 3.7 所示，随着压力的增大生坯的密度也随之增大，在增加压力的过程中，颗粒发生重排，粘结剂溶液和颗粒都有可能填充到内部气孔中，使气孔内部的气体排出坯体。在压力达到 250MPa 后，密度增加趋缓，但如果再加大压力，容易使样品产生弹性后效（是指取出压制压力和把压坯顶出压模以后，由于内应力的作用，压坯发生弹性膨胀的现象），一般包括纵向和径向膨胀，对于长条形模具更容易受到纵向内应力的影响^[23]，

图中显示了粘结剂含量与抗折强度和密度之间的关系，粘结剂含量越多抗折强度越高，而密度越小。我们根据实际情况，在保证成形后的强度下，选择了粘结剂含量为 3%。

3.2.2 混料、陈腐时间的确定

混料时我们所采用的是干混和湿混这两种方式，干混就是在混合过程中所有物料均呈固态，而湿混就是混合过程中主体物料呈固态，而某些配合剂则呈液态或融化状态，通过配合剂在主体物料表面粘附或者湿润（有时甚至润到内部），以达到均匀分布的目的。

我们在实验过程中首先通过干混使固体物料分布均匀，然后再加入粘结剂通过湿混使粘结剂粘附或湿润在主体物料的表面或内部。以达到能够压坯成形的目的。

为了使得坯体内部均匀，并在压制过程中尽量减少裂纹、分层的出现。我们使湿混物料尽可能的被粘结剂润湿或粘附，这就需要在湿混后，陈腐一段时间，以达到较为理想的润湿程度，提高物料的成形性能。实验结果显示一般需要 24h 的陈腐时间，物料的成形性比较好。

3.2.3 压力对电热元件生坯密度的影响

(1) 压力大小的确定

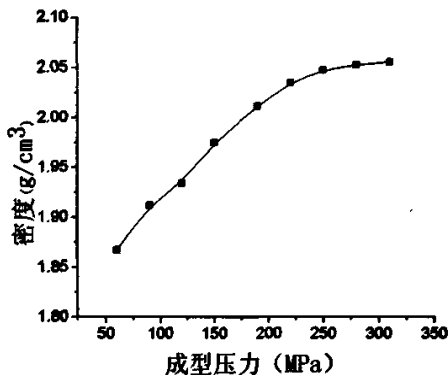


图 3.7 成形压力对密度的关系

Fig.3.7 Relations of forming pressure and density

图 3.7 所示，随着压力的增大生坯的密度也随之增大，在增加压力的过程中，颗粒发生重排，粘结剂溶液和颗粒都有可能填充到内部气孔中，使气孔内部的气体排出坯体。在压力达到 250MPa 后，密度增加趋缓，但如果再加大压力，容易使样品产生弹性后效（是指取出压制压力和把压坯顶出压模以后，由于内应力的作用，压坯发生弹性膨胀的现象），一般包括纵向和径向膨胀，对于长条形模具更容易受到纵向内应力的影响^[23]，

图中显示了粘结剂含量与抗折强度和密度之间的关系，粘结剂含量越多抗折强度越高，而密度越小。我们根据实际情况，在保证成形后的强度下，选择了粘结剂含量为 3%。

3.2.2 混料、陈腐时间的确定

混料时我们所采用的是干混和湿混这两种方式，干混就是在混合过程中所有物料均呈固态，而湿混就是混合过程中主体物料呈固态，而某些配合剂则呈液态或融化状态，通过配合剂在主体物料表面粘附或者湿润（有时甚至润到内部），以达到均匀分布的目的。

我们在实验过程中首先通过干混使固体物料分布均匀，然后再加入粘结剂通过湿混使粘结剂粘附或湿润在主体物料的表面或内部。以达到能够压坯成形的目的。

为了使得坯体内部均匀，并在压制过程中尽量减少裂纹、分层的出现。我们使湿混物料尽可能的被粘结剂润湿或粘附，这就需要在湿混后，陈腐一段时间，以达到较为理想的润湿程度，提高物料的成形性能。实验结果显示一般需要 24h 的陈腐时间，物料的成形性比较好。

3.2.3 压力对电热元件生坯密度的影响

(1) 压力大小的确定

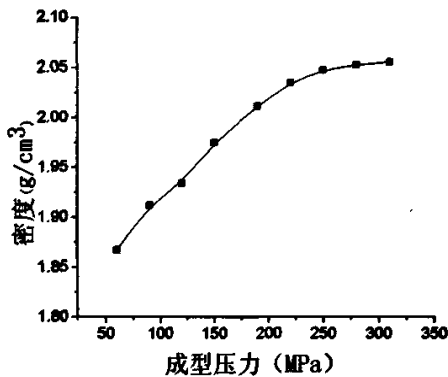


图 3.7 成形压力对密度的关系

Fig.3.7 Relations of forming pressure and density

图 3.7 所示，随着压力的增大生坯的密度也随之增大，在增加压力的过程中，颗粒发生重排，粘结剂溶液和颗粒都有可能填充到内部气孔中，使气孔内部的气体排出坯体。在压力达到 250MPa 后，密度增加趋缓，但如果再加大压力，容易使样品产生弹性后效（是指取出压制压力和把压坯顶出压模以后，由于内应力的作用，压坯发生弹性膨胀的现象），一般包括纵向和径向膨胀，对于长条形模具更容易受到纵向内应力的影响^[23]，

使样品产生裂纹、弯曲,对制品的成形有着很大的影响。所以压力一般选取在 300MPa,这样更有利于提高生坯的强度和成品率。

(2)保压时间的确定

保压时间的确定曲线如下图所示:

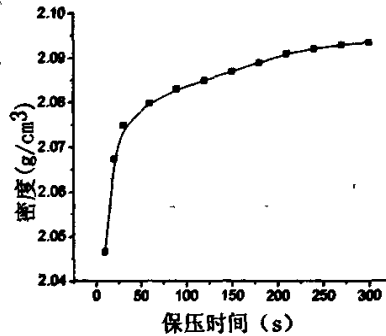


图 3.8 保压时间对密度的影响

Fig.3.8 The influence of dwell time to density

随着保压时间的延长,开始时样品密度增加很快,而在 50s 之后,样品密度增加趋缓。保压初始阶段,颗粒发生重排,内部大部分气孔消失,内部空气被排除样品。而后随着时间的延长,颗粒之间发生“拱桥现象”,使得颗粒重排遇到较大阻力,内部残留部分气孔,制品的密度提高就比较缓慢。所以在压制样品过程中,保压时间一般选取 50s。这样更能提高压制的效率。

3.2.4 单向加压中物料的力学分析

(1)粉末压制曲线的特征

粉料压缩特征如图 3.9 所示,曲线可划分为三个区域。

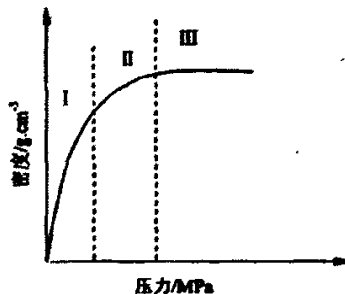


图 3.9 粉末压缩的三个区域示意图

Fig.3.9 Three region of powder compression

在第 I 区域中,密度随着压力的增加而急速增加。这是由于在这一区域内粉料的致

使样品产生裂纹、弯曲,对制品的成形有着很大的影响。所以压力一般选取在 300MPa,这样更有利于提高生坯的强度和成品率。

(2)保压时间的确定

保压时间的确定曲线如下图所示:

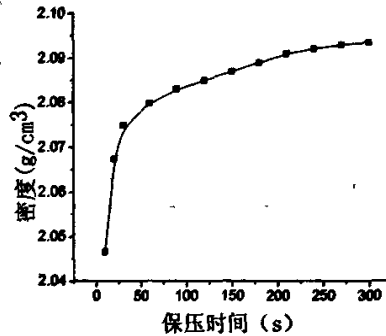


图 3.8 保压时间对密度的影响

Fig.3.8 The influence of dwell time to density

随着保压时间的延长,开始时样品密度增加很快,而在 50s 之后,样品密度增加趋缓。保压初始阶段,颗粒发生重排,内部大部分气孔消失,内部空气被排除样品。而后随着时间的延长,颗粒之间发生“拱桥现象”,使得颗粒重排遇到较大阻力,内部残留部分气孔,制品的密度提高就比较缓慢。所以在压制样品过程中,保压时间一般选取 50s。这样更能提高压制的效率。

3.2.4 单向加压中物料的力学分析

(1)粉末压制曲线的特征

粉料压缩特征如图 3.9 所示,曲线可划分为三个区域。

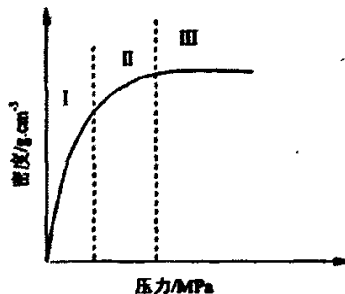


图 3.9 粉末压缩的三个区域示意图

Fig.3.9 Three region of powder compression

在第 I 区域中,密度随着压力的增加而急速增加。这是由于在这一区域内粉料的致

密化主要是以孔隙充填为主。压制前，粉料填充密度低，颗粒之间往往形成“拱桥”现象，具有较大的孔隙，颗粒之间以点接触为主。在升压的初始阶段，粉料颗粒克服颗粒间的接触阻力而产生位移，使粉料颗粒进行重排，如颗粒的移位、分离、滑动、转动等，如图 3.10 所示，此时颗粒处于点接触状态。在孔隙充填阶段所需的外力很小，而且压制前粉料中存在大量的孔隙，所以在第 I 区域密度随着压力的增加而急速增加。

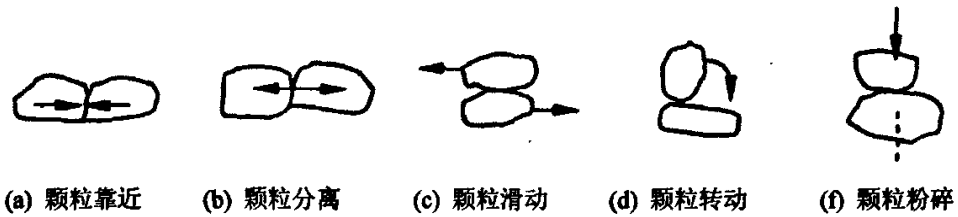


图 3.10 压制起始阶段的颗粒移动形式示意图

Fig.3.10 The manner of grain shift in the start step of pressing

在第 II 区域内，随着压力增加，密度增加较慢。这是由于在第 I 区域后期孔隙充填结束后，颗粒间孔隙变小，若要进一步消除孔隙，必然要通过颗粒的变形或碎裂充填到孔隙中去。随着压力的升高，颗粒的接触处产生变形，颗粒之间形成了面接触。在颗粒间接触处，除继续发生弹性变形外，由于接触区域的应力超过材料的屈服极限或强度极限，颗粒会发生塑性变形或脆性碎裂。这时，在颗粒间的接触区域将会出现永久接触面。成型压力继续增加时，通过颗粒进一步的塑性变形和颗粒的破碎，颗粒间的永久接触面积将继续增大。随着颗粒的变形和碎裂，颗粒间的孔隙不断减少，而且在颗粒变形的同时必然又引起颗粒的加工硬化，而加工硬化后的颗粒更难进一步变形，因此随着压力增加，密度增加较慢。

在第 III 区域，密度几乎不随压力增加而变化，这是因为，成型压力升高到一定程度时，颗粒间的孔隙大大减少，颗粒的塑性变形受到限制，而且颗粒加工硬化严重，颗粒更难进一步变形；在颗粒接触面积很大的情况下，外加压力被刚性接触面支撑，故颗粒表面或内部残存的微小孔隙很难消除，如图 3.11，惟一的方式是颗粒碎裂以便进一步消除残存孔隙，提高密度。最终，颗粒之间仅存为数很少的较小孔隙，颗粒之间基本上都处于面接触，整个粉体呈现以体积弹性压缩为主的成形特征。

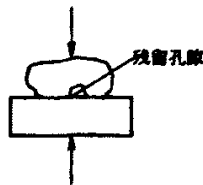


图 3.11 残留气孔

Fig.3.11 Remaining pore

升压过程的三个阶段，没有明显的界限，而且致密化方式(孔隙充填、颗粒变形、颗粒碎裂)并非各阶段独有，实际上，这些变化过程往往是同时进行的，不过在成型初期是以颗粒的位移为主，而成型后期则主要是颗粒的变形、碎裂为主^[23]。

对于陶瓷粉料来说，在升压的初始阶段，粉料颗粒以位移、重排为主；当压力增大时，颗粒间会出现强有力的机械啮合；当压力继续增大时，颗粒间接触区域的应力超过材料强度极限，颗粒发生脆性碎裂，碎裂产生的小颗粒接着进行位移、重排，使颗粒间的孔隙得到进一步填充，孔隙基本消失，坯体致密化。当成型压力升高到一定程度时，坯体体积基本不会发生变化，这时升高压力只会引起坯体内应力增加，对坯体致密化没有作用反而会在泄压时，产生弹性后效使坯体出现层裂、掉角等副作用。

(2) 压制曲线的影响因素

(a) 压坯高度与直径的比值 H/D 的影响。 H/D 愈大，则压坯的平均密度愈低。这是由于模壁摩擦力的影响，使曲线向下偏移。但试样不能过薄，即 H/D 值不能过小， H/D 值过小会引起压坯分层，从而造成密度降低。一般采用 $H/D=0.5\sim 1$ 。

(b) 粉末粒度的影响。当粉末粒度小时曲线在图 3.9 中的位置偏下，即达到一定密度时所需要的压力比较大，反之则偏上。采用合适粒度粉末，比单一粒度粉末的压制曲线偏高。

(c) 粉末颗粒形状的影响。粉末颗粒形状愈复杂，曲线位置偏低，反之则偏高。

在实际生产中压制应力（单位面积上的压应力，MPa），一般选取第 II 区域的压应力，而对较难成形的粉末均选取第 II 区域偏高的压力。

从压制曲线看，在第 III 区域内，尽管压力进一步提高时密度仍可提高，但提高的值不多，往往伴随有压坯的分层现象。另一方面，压模的受力急剧增加，这就会严重地影响压模寿命，故一般生产中不采用第 III 区域的压力。

(3) 压制过程中压坯的受力分析

图 3.12 是压坯的受力情况。 P_{\perp} 是上冲头给压坯的正压力（等于正压力）； $P_{\text{下}}$ 是下冲头给压坯的总压力； $P_{\text{侧}}$ 是模壁对压坯的侧压力； F 是模壁对压坯的摩擦力^[24]。

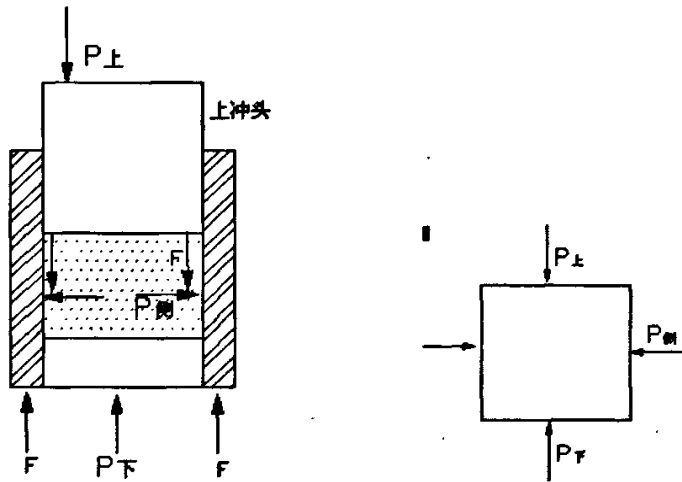


图 3.12 受力情况

Fig.3.12 Stress state

粉末在 P_{\perp} 的作用下做压缩运动。由于向下运动不可避免的与模壁发生摩擦，于是产生了压坯对模壁的摩擦力 F ，此力传给阴模。模壁摩擦力(F)的存在，消耗了一部分(P_{\perp})正压力，使其不能毫无损耗的传到下压头。 P_{\downarrow} 是压坯传给下冲头的压力。另一方面粉末在压缩时，压坯要力图向侧面膨胀和变形，因此在压缩过程中粉末会给模壁一个侧压力 $P_{\text{侧}}$ ，见图 3.12。

显然，上述所有作用力的反作用力（除 P_{\perp} 以外）就是压坯在压制过程中所受的力。

(4) 压制过程中粉末的运动规律

在等高制品的压制过程中，就粉末的受力情况看，属于三向受力的应力状态。但是造成粉末运动的不平衡力，只有沿压制方向，并垂直于冲头表面的力 P 起作用。侧压力 ($P_{\text{侧}}$) 的方向因垂直于粉末运动方向，且相互平衡，故对粉末运动不起作用，摩擦力 F 与粉末运动方向相反故对粉末运动起阻碍作用，更具体的说，它只能对粉末的运动速度起作用，而对粉末运动方向不起作用。

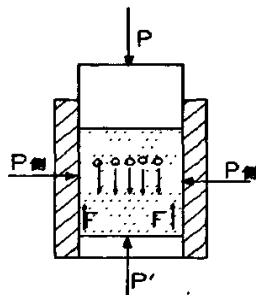


图 3.13 制品压制时粉末运动特征

Fig.3.13 The movement property of powder when pressing

在压制过程中，粉末运动的最大特征是：沿冲头表面垂直方向（即压制方向）作直线运动。或者说制品的压缩特征是单方向的直线压缩。

而粉末在实际情况下，总是受模壁摩擦力的影响，所以粉末各颗粒层之间的压缩量以及同一层粉末不同直径处的颗粒的位移量都不相等，如图 3.14 所示，除与冲头表面接触的最上层的粉末颗粒彼此间有相同的位移外其他各层的位移量均不相等，而且在同一层内，不同直径处颗粒的位移量也不相等。

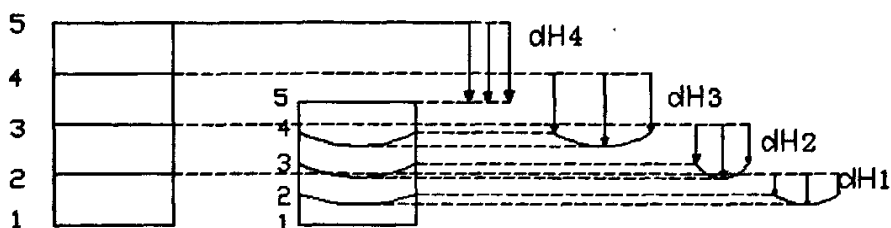


图 3.14 各层粉末的位移情况

Fig.3.14 The motion condition of every powder layer

图中的 dH_4 、 dH_3 、 dH_2 、和 dH_1 ，在空间的形状是回转曲面，其顶为圆拱形朝下，边缘低，中心高。这显然是由于模壁摩擦力阻止边缘颗粒向下运动的结果，离边缘较远的粉末，摩擦力的影响将逐渐减弱，故粉末移动距离较大。

3.3 冷等静压过程分析

3.3.1 压力对电热元件生坯的影响

(1) 压力的确定

对于成形压力的确定，我们采取的是固定保压时间，固定配料。仅仅改变成形压力，研究其密度与压力之间的关系。测试结果如下图所示：

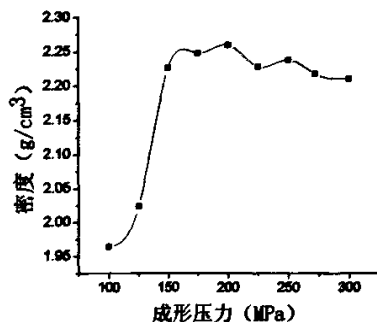


图 3.15 压力对密度的影响

Fig.3.15 The influence of pression to density

在压制过程中，粉末运动的最大特征是：沿冲头表面垂直方向（即压制方向）作直线运动。或者说制品的压缩特征是单方向的直线压缩。

而粉末在实际情况下，总是受模壁摩擦力的影响，所以粉末各颗粒层之间的压缩量以及同一层粉末不同直径处的颗粒的位移量都不相等，如图 3.14 所示，除与冲头表面接触的最上层的粉末颗粒彼此间有相同的位移外其他各层的位移量均不相等，而且在同一层内，不同直径处颗粒的位移量也不相等。

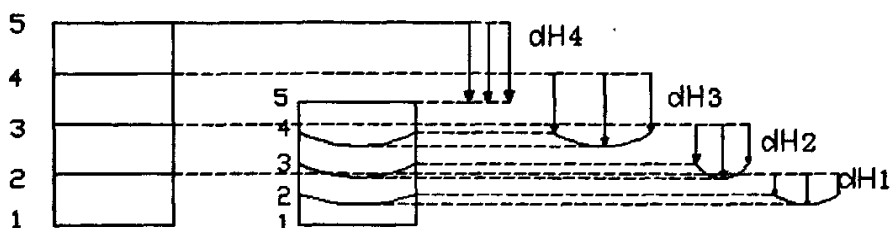


图 3.14 各层粉末的位移情况

Fig.3.14 The motion condition of every powder layer

图中的 dH_4 、 dH_3 、 dH_2 、和 dH_1 ，在空间的形状是回转曲面，其顶为圆拱形朝下，边缘低，中心高。这显然是由于模壁摩擦力阻止边缘颗粒向下运动的结果，离边缘较远的粉末，摩擦力的影响将逐渐减弱，故粉末移动距离较大。

3.3 冷等静压过程分析

3.3.1 压力对电热元件生坯的影响

(1) 压力的确定

对于成形压力的确定，我们采取的是固定保压时间，固定配料。仅仅改变成形压力，研究其密度与压力之间的关系。测试结果如下图所示：

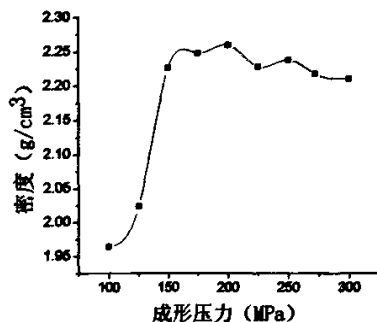


图 3.15 压力对密度的影响

Fig.3.15 The influence of pression to density

在压制过程中，粉末运动的最大特征是：沿冲头表面垂直方向（即压制方向）作直线运动。或者说制品的压缩特征是单方向的直线压缩。

而粉末在实际情况下，总是受模壁摩擦力的影响，所以粉末各颗粒层之间的压缩量以及同一层粉末不同直径处的颗粒的位移量都不相等，如图 3.14 所示，除与冲头表面接触的最上层的粉末颗粒彼此间有相同的位移外其他各层的位移量均不相等，而且在同一层内，不同直径处颗粒的位移量也不相等。

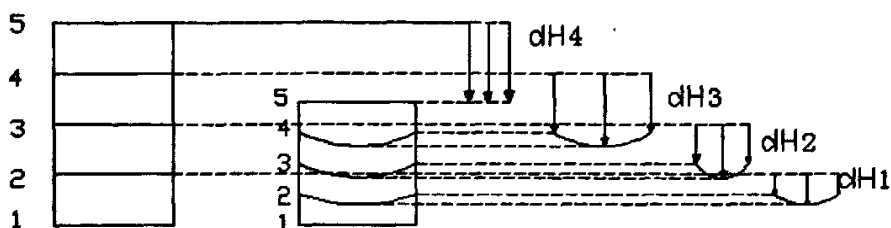


图 3.14 各层粉末的位移情况

Fig.3.14 The motion condition of every powder layer

图中的 dH_4 、 dH_3 、 dH_2 、和 dH_1 ，在空间的形状是回转曲面，其顶为圆拱形朝下，边缘低，中心高。这显然是由于模壁摩擦力阻止边缘颗粒向下运动的结果，离边缘较远的粉末，摩擦力的影响将逐渐减弱，故粉末移动距离较大。

3.3 冷等静压过程分析

3.3.1 压力对电热元件生坯的影响

(1)压力的确定

对于成形压力的确定，我们采取的是固定保压时间，固定配料。仅仅改变成形压力，研究其密度与压力之间的关系。测试结果如下图所示：

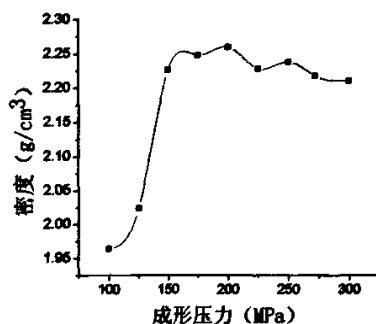


图 3.15 压力对密度的影响

Fig.3.15 The influence of pression to density

由图中可以看到,随着压力的增加,密度呈现出先增大后减小的规律,由 1.964g/cm^3 增加到 2.238g/cm^3 ,而后又降低为 2.210g/cm^3 。在前期密度随着压力增大增加比较明显,而后期略有降低,这与压制曲线比较接近。所以在冷等静压成形过程中采取的压力为 200MPa 。

(2)保压时间的确定

实验对成型压力的测试主要是通过为生坯体积密度的测试来得到的。对 FB-树脂 (6.5%) 进行保压时间确定,保压时间设定为 $30\sim 300\text{s}$,选定 150MPa 对样品进行测试。测试结果如下图所示:

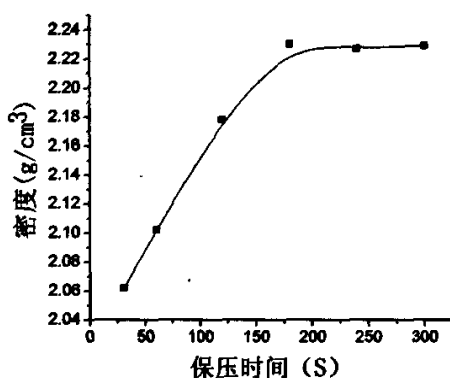


图 3.16 保压时间对密度的影响

Fig.3.16 The influence of dwell time to density

图中保压时间由 30s 增加到 300s ,每步间隔 30s ,以此来确定合适的保压时间。随着保压时间的延长,生坯的体积密度也是逐步提高的,而后密度基本保持不变。延长保压时间就是为了让其拥有充分的时间进行压力传递以达到较大的密度,在 180s 后密度改变幅度就比较小了。所以在冷等静压成型实验中,保压时间就设定为 180s ,比单向加压的保压时间长得多。

3.3.2 冷等静压中物料的力学分析

(1)冷等静压概述

冷等静压法成型(Cold Isostatic Pressing)是指在常温下对密封于塑性模具中的粉料各向同时均匀施力的成型方法。其基本原理如图 3.17 所示。冷等静压有两种方式:干袋法和湿袋法。湿袋法是将粉料颗粒密封于成型橡胶模具内,置于高压容器中的液体中,施加各向同性压力的成型方法。干袋法介于湿袋法和干压法之间,它用液体作压力传递介质,但压力只施加于模具的径向外壁,模具基本不受力。

由图中可以看到,随着压力的增加,密度呈现出先增大后减小的规律,由 1.964g/cm^3 增加到 2.238g/cm^3 ,而后又降低为 2.210g/cm^3 。在前期密度随着压力增大增加比较明显,而后期略有降低,这与压制曲线比较接近。所以在冷等静压成形过程中采取的压力为 200MPa 。

(2)保压时间的确定

实验对成型压力的测试主要是通过为生坯体积密度的测试来得到的。对 FB-树脂 (6.5%) 进行保压时间确定,保压时间设定为 $30\sim 300\text{s}$,选定 150MPa 对样品进行测试。测试结果如下图所示:

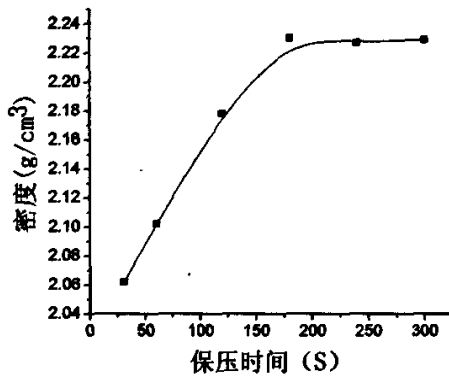


图 3.16 保压时间对密度的影响

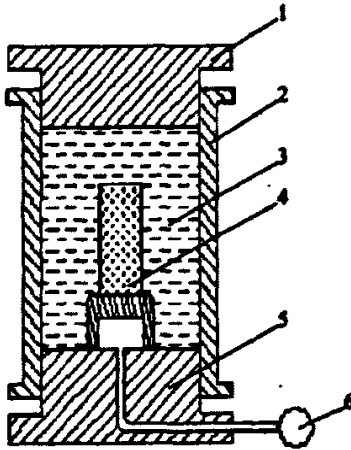
Fig.3.16 The influence of dwell time to density

图中保压时间由 30s 增加到 300s ,每步间隔 30s ,以此来确定合适的保压时间。随着保压时间的延长,生坯的体积密度也是逐步提高的,而后密度基本保持不变。延长保压时间就是为了让其拥有充分的时间进行压力传递以达到较大的密度,在 180s 后密度改变幅度就比较小了。所以在冷等静压成型实验中,保压时间就设定为 180s ,比单向加压的保压时间长得多。

3.3.2 冷等静压中物料的力学分析

(1)冷等静压概述

冷等静压法成型(Cold Isostatic Pressing)是指在常温下对密封于塑性模具中的粉料各向同时均匀施力的成型方法。其基本原理如图 3.17 所示。冷等静压有两种方式:干袋法和湿袋法。湿袋法是将粉料颗粒密封于成型橡胶模具内,置于高压容器中的液体中,施加各向同性压力的成型方法。干袋法介于湿袋法和干压法之间,它用液体作压力传递介质,但压力只施加于模具的径向外壁,模具基本不受力。



1-上盖；2-高压缸；3-液体压力介质；4-工件；5-下盖；6-泵

图 3.17 冷等静压技术基本原理示意图

Fig.3.17 Schematic diagram of cold isostatic pressing axiom

在冷等静压过程中，粉料颗粒与塑性包套接触的表面之间在成型期间没有相对位移，不存在常规模压中的那种模壁摩擦作用。如果塑性包套中包含刚性模件，粉料颗粒与刚性模件之间即使发生相对位移，其大小也远远低于常规模压中的位移量，模壁摩擦的作用显然低于常规模压^[24]。

(2)冷等静压成形时压坯的受力情况

本实验采用无刚体支承的等静力压制受力情况如图 3.18 和图 3.19 所示。

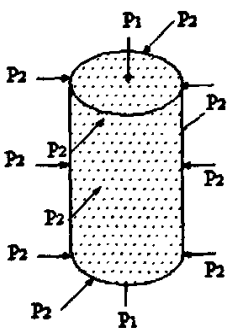


图 3.18 圆棒产品的受力情况

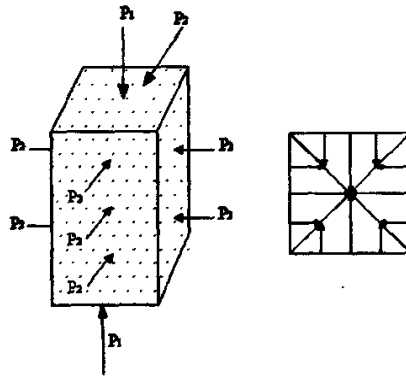


图 3.19 方形截面产品的受力情况

Fig.3.18 Condition of round bar product stress

Fig.3.19 Condition of square cross section product stress

在冷等静压过程中，成型压力是在不受或很少受到模壁摩擦力的情况下，通过包套模具的各个方向作用于粉料。所以，从压力充分利用的角度来看，冷等静压成型技术是

比较合理的，所得压坯的密度也要比常规模压压坯高而均匀。

在相同的成型压力下，冷等静压压坯的密度要比常规模压压坯高 20~30%。若用两种成型方法，使压坯达到同一密度值，模压压力要比冷等静压压力高^[25]。另外，在弹性后效的作用下，冷等静压素坯的尺寸胀大是各向均匀的。而模压压坯在施压方向的胀大值要大于垂直方向的胀大值。

(3)冷等静压成形时粉末的运动规律

冷等静压成形时粉末的运动规律如图 3.20 所示：

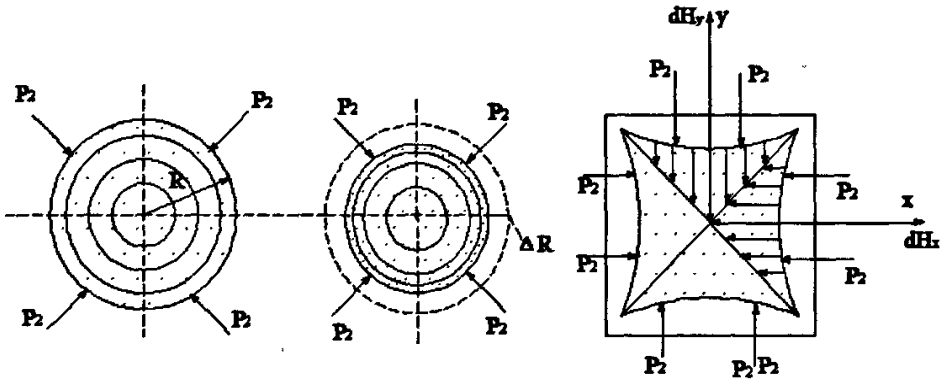


图 3.20 粉末运动规律

Fig.3.20 Powder movement law

(a)粉末颗粒的运动方向是由粉末的受力表面开始，垂直指向粉末内部并沿制品表面的法线所指的方向运动。

(b)粉末颗粒的充填过程是由外向内进行，充填粉末由外层向内层供给和推进，充填粉末不可能跳过邻近层而直接向深处或心部充填。特别是在压制致密化的第 I 区域内，充填总是最先发生在靠橡皮模最近的区域。因此在压制致密化的第 I 区域内，压坯的中心密度与边缘的密度差较大。在压制致密化的第 II 区域内，随着压力提高，上述密度差逐渐减少。

在压制过程中致密化首先发生在表面，故在压制过程中当压力处在第 I 区域时，表层的同心圆距离较近，而靠近心部的同心圆距离仍保持原值。ΔR 为截面上沿直径方向颗粒的位移量。当压力处在第 II 区域内时，从表层到心部各层的压缩量依次递减。从密度来说表层密度最大，心部密度最小。由表层向心部密度逐渐减少。

3.4 挤压过程分析

3.4.1 不同料粘结剂含量的确定

(1) 粘结剂含量的确定

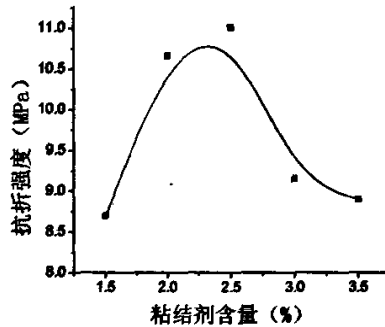


图 3.21 粘结剂含量与强度间的关系

Fig3.21 Relation of different agglomment and intensity

如图 3.21 所示, 随着粘结剂含量的增加, 坯体抗折强度出现先增大后减小的趋势。在挤压成形中, 对物料塑性的研究极其重要, 如果物料的塑性差, 在挤压成形过程中, 会对机器造成很大的磨损, 并且会使物料的成形性差, 在挤出端, 会使生坯表面产生裂纹, 如果塑性太差还会造成生坯的断裂, 对成形造成很大的影响, 降低了生坯的强度, 同时还可能造成坯体的缺陷。因此我们选取具有较好成形性能的粘结剂含量 (分别为 2%、2.5%、3%) 进行实验。

(2) 不同含量的粘结剂含水量的确定

表 3.1 不同粘结剂物料的含水量

Table3.1 Moisture content of different agglomerant material

编号	粘结剂含量 (%)	含水量 (%)
1	1.5	12
2	2	14
3	2.5	15
4	3	16
5 (细料)	3	16.5

对于主要由粗料配成的混合料, 得出含水量随着粘结剂的增加而增加, 而含有同样粘结剂的细料却比粗料的含水量高出 0.5%。对其含水量进行研究即对其塑性的研究可

3.4 挤压过程分析

3.4.1 不同料粘结剂含量的确定

(1) 粘结剂含量的确定

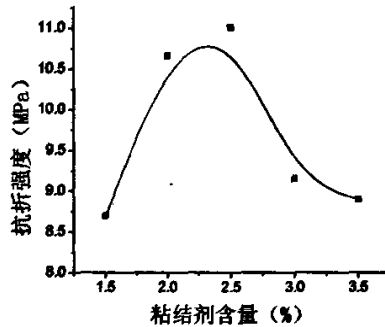


图 3.21 粘结剂含量与强度间的关系

Fig3.21 Relation of different agglomment and intensity

如图 3.21 所示，随着粘结剂含量的增加，坯体抗折强度出现先增大后减小的趋势。在挤压成形中，对物料塑性的研究极其重要，如果物料的塑性差，在挤压成形过程中，会对机器造成很大的磨损，并且会使物料的成形性差，在挤出端，会使生坯表面产生裂纹，如果塑性太差还会造成生坯的断裂，对成形造成很大的影响，降低了生坯的强度，同时还可能造成坯体的缺陷。因此我们选取具有较好成形性能的粘结剂含量（分别为 2%、2.5%、3%）进行实验。

(2) 不同含量的粘结剂含水量的确定

表 3.1 不同粘结剂物料的含水量

Table3.1 Moisture content of different agglomerant material

编号	粘结剂含量 (%)	含水量 (%)
1	1.5	12
2	2	14
3	2.5	15
4	3	16
5 (细料)	3	16.5

对于主要由粗料配成的混合料，得出含水量随着粘结剂的增加而增加，而含有同样粘结剂的细料却比粗料的含水量高出 0.5%。对其含水量进行研究即对其塑性的研究可

知，通过粘结剂的含量和物料的含水量来提高其塑性。

影响原料的塑性除了所选用的原料的结构和外加塑性剂以外，原料颗粒的形状、大小对原料的影响也很大。一般说来，颗粒越细，比表面积越大，其表面吸附能力越大，呈现最大塑性时所需水份越多，阳离子交换能力也越强，表现出更大的塑性。此外，颗粒越细，其堆积而形成的毛细管半径越小，产生的毛细管力也越大，是提高原料塑性的一个重要途径之一，因此细料所需的含水量也就会比粗料多^[26]。

颗粒的形状对塑性也有很大影响。这是因为不同形状的颗粒相互接触时，其接触面积不同。如板状和短柱状颗粒，容易形成面与面的接触，对称性低移动时阻力大。而碳化硅颗粒间的接触，存在着大量的面接触，其移动比较困难，因此，必须提高其塑性。

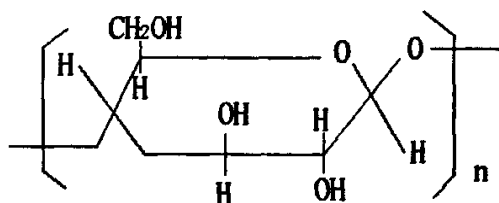


图 3.22 纤维素系塑化剂的结构

Fig.3.22 Structure of cellulose plasticizer

在成型过程中，坯料颗粒重新排列、变形、破坏、密实等变化，形成致密的成型体。因此在某种程度上，颗粒的性质左右了成型体的密度和组织的均一性。另一方面有机粘结剂也有利于提高坯料的塑性，本实验采用纤维素系粘结剂，其结构如图 3.22 所示，具有着优良的润湿性、分散性、粘接性、增塑性、乳化性、保水性和成膜性，赋予了颗粒表面的一些特殊性能，而提高了颗粒与颗粒的粘接及颗粒与颗粒之间的移动，改变了颗粒的密度、强度、填充性、流动性以及压力的传动性。

本实验采用的是碳化硅原料属于瘠性料、塑性差，选择羟甲基纤维素作为粘结剂，使其具有可塑性，以便进行挤压成型。

3.4.2 不同物料、粘结剂对电热元件性能的影响

(1)不同粘结剂含量对电热元件性能的影响

知，通过粘结剂的含量和物料的含水量来提高其塑性。

影响原料的塑性除了所选用的原料的结构和外加塑性剂以外，原料颗粒的形状、大小对原料的影响也很大。一般说来，颗粒越细，比表面积越大，其表面吸附能力越大，呈现最大塑性时所需水份越多，阳离子交换能力也越强，表现出更大的塑性。此外，颗粒越细，其堆积而形成的毛细管半径越小，产生的毛细管力也越大，是提高原料塑性的一个重要途径之一，因此细料所需的含水量也就会比粗料多^[26]。

颗粒的形状对塑性也有很大影响。这是因为不同形状的颗粒相互接触时，其接触面积不同。如板状和短柱状颗粒，容易形成面与面的接触，对称性低移动时阻力大。而碳化硅颗粒间的接触，存在着大量的面接触，其移动比较困难，因此，必须提高其塑性。

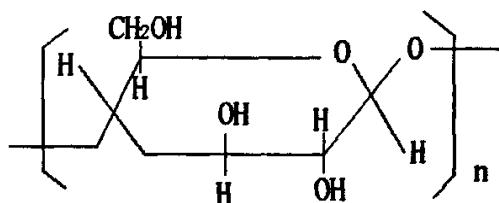


图 3.22 纤维素系塑化剂的结构

Fig.3.22 Structure of cellulose plasticizer

在成型过程中，坯料颗粒重新排列、变形、破坏、密实等变化，形成致密的成型体。因此在某种程度上，颗粒的性质左右了成型体的密度和组织的均一性。另一方面有机粘结剂也有利于提高坯料的塑性，本实验采用纤维素系粘结剂，其结构如图 3.22 所示，具有着优良的润湿性、分散性、粘接性、增塑性、乳化性、保水性和成膜性，赋予了颗粒表面的一些特殊性能，而提高了颗粒与颗粒的粘接及颗粒与颗粒之间的移动，改变了颗粒的密度、强度、填充性、流动性以及压力的传动性。

本实验采用的是碳化硅原料属于瘠性料、塑性差，选择羟甲基纤维素作为粘结剂，使其具有可塑性，以便进行挤压成型。

3.4.2 不同物料、粘结剂对电热元件性能的影响

(1)不同粘结剂含量对电热元件性能的影响

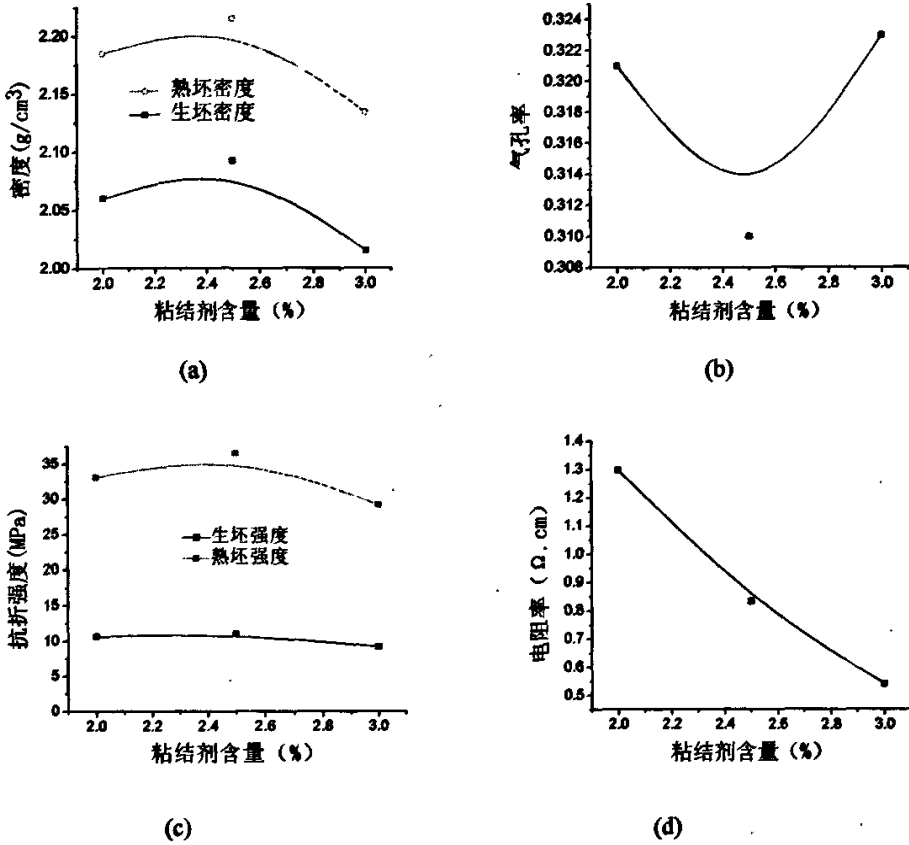


图 3.23 粘剂对电热元件性能的影响

Fig.3.23 The influence of agglomerant to electric heating element

由图 3.23(a)和图 3.23(c)可以看出,在挤压成形中随着粘剂含量的增加,由2%增加到2.5%,电热元件的生坯密度、生坯的强度,都是增加的。分别由 2.06g/cm³ 提高到 2.092g/cm³、强度由 10.657MPa 提高到 11.007MPa。粘剂的增加,增加了 SiC 物料的塑性,在螺旋推挤过程中降低了颗粒之间以及颗粒与管壁的摩擦力,使得消耗掉的挤压力减小,而更多的压力用来挤压物料本身,排除其中的气孔,使得小颗粒填充到大颗粒的空隙中,而粘剂填充到固体颗粒之间的缝隙中,提高了电热元件的密度。而粘剂过少,虽然也可以实现挤出成形,但物料塑性差,颗粒的移动重排摩擦力比较大,使制品不宜致密。

粘剂由 2.5%增加到 3%时,电热元件的生坯密度、生坯的强度又有不同程度的下降。在前面我们已探讨了不同含量的粘剂物料不同的含水量,在粘剂含量为 3%时,含水量已达到 16%,而粘剂含量为 2.5%时含水量为 15%,粘剂含量为 3%的物料比粘剂 2.5%的物料多含 1%的水,在挤出后,生坯需要干燥,水份的挥发在生坯内部留下了许多的气孔,以致颗粒之间结合的不是很紧密。导致制品的生坯密度、生坯强度都

有所下降。

而对于烧结后制品的密度、强度的变化规律，也和未烧结前差不多。密度由 2.185g/cm^3 提高到 2.215g/cm^3 ，强度由 33.10MPa 提高到 36.45MPa 。这主要是因为电热元件烧结过程中基本上没有外来物质的加入，所以生坯的密度对其影响非常大，应该说具有决定性的影响，而制品的烧结密度，对制品的其它的性能有着很大的影响，密度大的，制品烧结程度好，气孔率小，其强度也就会相应的增加。所以其变化规律和未烧结前基本差别不大，只是它们之间的差别有所放大而已。这些都可以从图 3.23(b)的气孔率的变化规律得到验证。

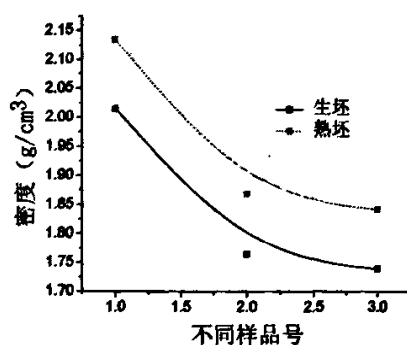
而对于图 3.23(d)中电阻率的变化规律来说与密度的关系并无紧密的联系，而主要与电热元件的本身的结构和其中的杂质含量有着密切的关系。粘结剂含量越多，有利于电热元件的烧结使得电热元件内部 SiO_2 的含量越少，电阻率呈现下降的趋势。

(2)不同原料配方对电热元件性能的影响

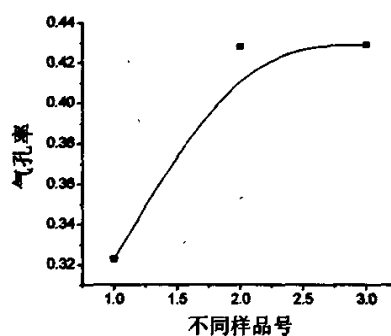
表 3.2 不同配方实验方案

Table 3.2 Experiment scheme of different batch formula

编号	W%											
	80 [#]	SiC	150 [#]	SiC	320 [#]	SiC	700 [#]	SiC	1340 [#]	SiC	3000 [#]	SiC
1#	56		8		16		5		5		10	
2#			30		40		10				20	
3#					70		10				20	



(a)



(b)

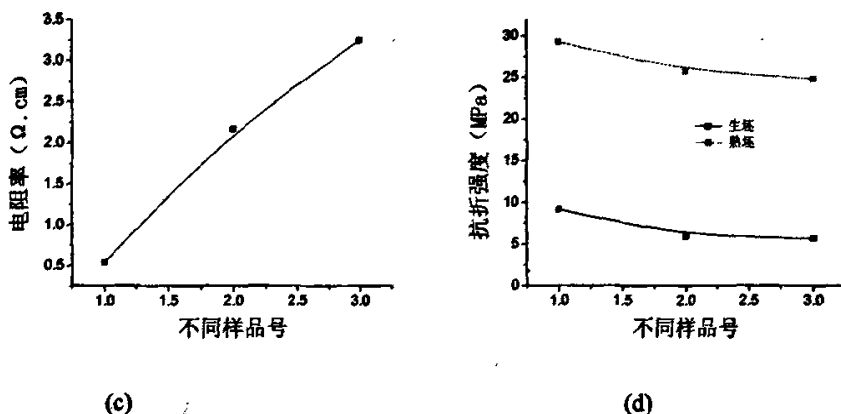


图 3.24 不同配方的性能比较

Fig.3.24 Property comparison of different batch formula

从表 3.2 中看到 1[#]、2[#]、3[#]分别为不同的原料配方，1[#]到 3[#]样所含的细粉颗粒越来越多。而粘结剂的加入量不变都为 3%。在细粉颗粒增加的情况下，样品的生坯密度、熟坯密度、以及生坯强度和熟坯强度都是降低的，气孔率是上升的。可以看到在同等的实验条件下细颗粒物料不容易达到致密化。而其电阻率随着细颗粒的加入也随之增大，这在碳化硅导电机理中已讨论过。

3.4.3 冷挤压成形中物料的力学分析

所谓冷挤压，就是将经塑化处理后的原料在冷态(即不加热)的条件下，经真空增密处理，挤制成型的一种工艺方法。根据挤出机的工作方式不同，挤出成形有连续式和间歇式两种，本实验采用连续式螺杆挤出机。通过螺杆的转动对物料进行加压和输送，物料连续不断的从口模挤出^[27]。

在挤出过程中，由于螺杆的旋转，进入螺杆螺槽内的物料与螺杆、料筒表面产生相对运动，由此产生的摩擦作用强行将物料向前输送，在螺杆中端还安装有过滤网阻力元件，造成沿螺杆长度方向上物料压力逐渐上升。使松散物料逐渐压实。

泥料由螺旋输送进入机头，泥料是在做螺旋运动过程中进入机头，泥料在螺旋运动中所受的挤压力 F 可分解为轴向力和周向力，运动速度 V 同样可以分解为轴向速度和周向速度，如图 3.25 所示。

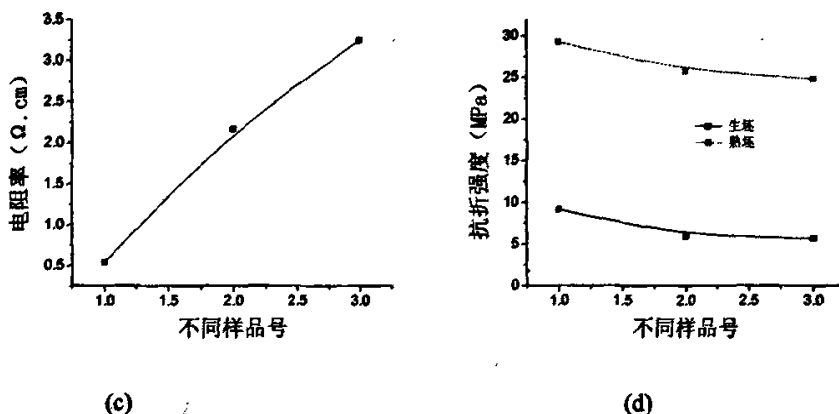


图 3.24 不同配方的性能比较

Fig.3.24 Property comparison of different batch formula

从表 3.2 中看到 1[#]、2[#]、3[#]分别为不同的原料配方, 1[#]到 3[#]样所含的细粉颗粒越来越多。而粘结剂的加入量不变都为 3%。在细粉颗粒增加的情况下, 样品的生坯密度、熟坯密度、以及生坯强度和熟坯强度都是降低的, 气孔率是上升的。可以看到在同等的实验条件下细颗粒物料不容易达到致密化。而其电阻率随着细颗粒的加入也随之增大, 这在碳化硅导电机理中已讨论过。

3.4.3 冷挤压成形中物料的力学分析

所谓冷挤压, 就是将经塑化处理后的原料在冷态(即不加热)的条件下, 经真空增密处理, 挤制成型的一种工艺方法。根据挤出机的工作方式不同, 挤出成形有连续式和间歇式两种, 本实验采用连续式螺杆挤出机。通过螺杆的转动对物料进行加压和输送, 物料连续不断的从口模挤出^[27]。

在挤出过程中, 由于螺杆的旋转, 进入螺杆螺槽内的物料与螺杆、料筒表面产生相对运动, 由此产生的摩擦作用强行将物料向前输送, 在螺杆中端还安装有过滤网阻力元件, 造成沿螺杆长度方向上物料压力逐渐上升。使松散物料逐渐压实。

泥料由螺旋输送进入机头, 泥料是在做螺旋运动过程中进入机头, 泥料在螺旋运动中所受的挤压力 F 可分解为轴向力和周向力, 运动速度 V 同样可以分解为轴向速度和周向速度, 如图 3.25 所示。

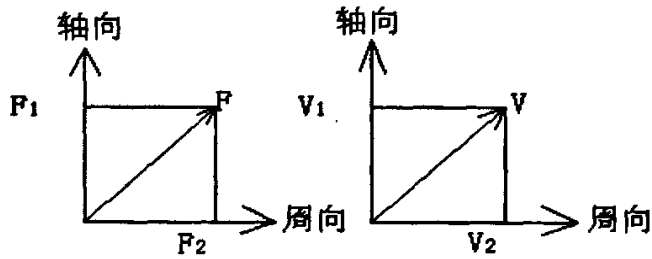


图 3.25 受力分析

Fig.3.25 Stress analyse

由于螺旋在泥料进入机头前中断时，双头或多头首节绞刀不断向机头中输送和压缩泥料，这时， F_1 承担前推(轴向)压缩， F_2 从周向压缩泥料。泥料的运行速度在进入机头前符合上述 V_1 、 V_2 的分解，但进入机头后，由于失去直接推进力，而进入机头缓冲压缩，轴向速度 V_1 在进入机头后减小，并在机头出口处形成稳定的速度；周向速度 V_2 由于受到泥料缓冲、泥料内摩擦力以及机头周边摩擦力的作用，进入机头后逐步减小，并在机头出口处消失。

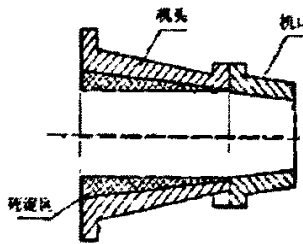


图 3.26 机头结构图

Fig.3.26 Handpiece structure chart

对于瘠性原料主要是使用长机头来增加原料通过的距离，从而在机头内部产生足够的阻力以增大挤压力，同时消化螺旋周向运动给成型平衡带来的影响；而机头与机口过渡处不带死泥区是此类原料成型的特别要求，死泥区对此类原料的成型危害极大，由于此类原料流动性差，固体特性明显，加之要求的成型压力较高，易造成死泥区内原料被压实固定，机头内泥流通道变得狭窄，机头失去压缩原料的功能，从而造成挤出成型强度变低的后果^[28]。

陈腐对提高坯料的成型性能和坯体强度有重要作用。但陈腐需要占用较大空间，同时延长了生产周期，因而，现代化生产不希望通过延长陈腐时间来提高坯料的成型性能，可通过对坯料的真空处理来达到这一目的。本实验陈腐时间为 1 天，两次真空炼泥的目的不同：第 1 次为粗练，主要是让泥料中的水分和固体颗粒的分布趋于均匀；第 2 次为精练，主要是减少泥料中的空气含量，同时使水分和固体颗粒的分布更均匀。

3.5 不同成型方式之间的比较

3.5.1 不同成型方式对电热元件的性能影响

(1)不同成型方式对电热元件的生坯密度、烧成密度和气孔率影响

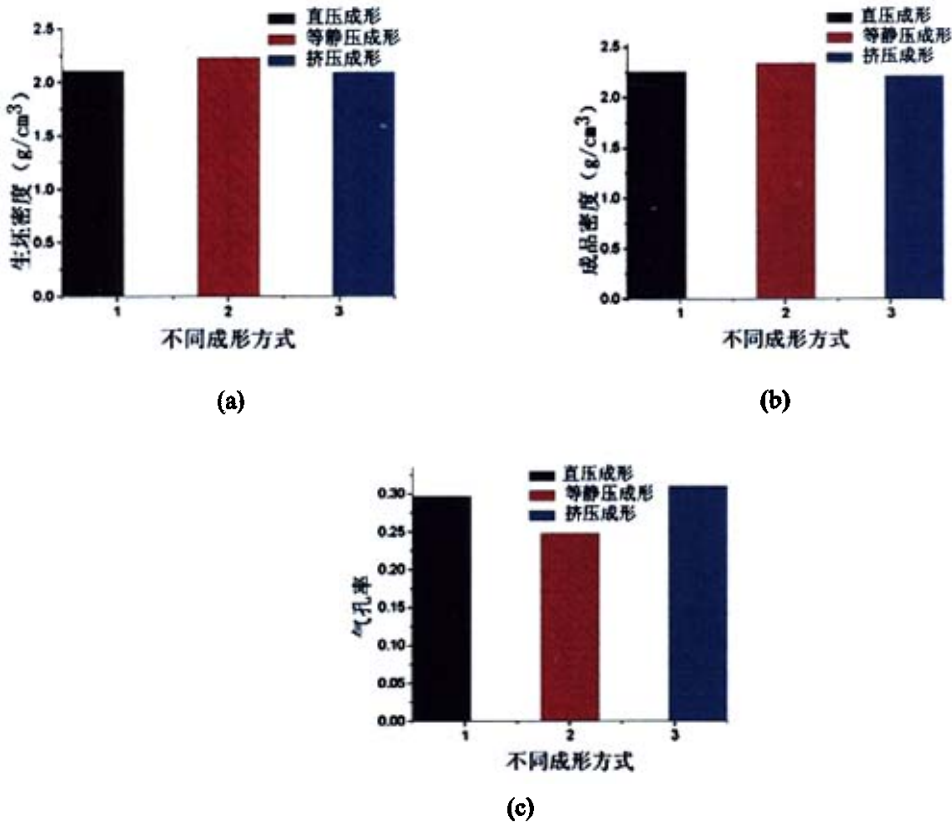


图 3.27 不同成型方式对电热元件性能的影响

Fig.3.27 The influence of different molding fashion to electric heating element

由图 3.27 可以看出,冷等静压成形后的制品生坯密度、成品密度都比单向加压和挤压成形要好。按物料的受力分析,冷等静压比挤压好,挤压应比单向加压要好,冷等静压有着单向加压和挤压所没有的优越性,在各个方向上都可以受力,颗粒容易产生移动充填物料内部的空隙。而对于挤压和单向加压成性来说,挤压应该比单向加压更有效,因为在轴向和周向上都有施加的力,颗粒更容易产生移动,在挤压过程中,还需要抽真空,这样就更利于在挤压中使得物料致密化。但从图中我们看到单向加压和挤压后的生坯密度和气孔率基本变化不大。造成这种情况发生的主要原因可能是,在挤压过程中对物料的挤压推动力不足,物料在挤压过程中所受到的挤压力较小也有可能是抽真空系统

3.5 不同成型方式之间的比较

3.5.1 不同成型方式对电热元件的性能影响

(1)不同成型方式对电热元件的生坯密度、烧成密度和气孔率影响

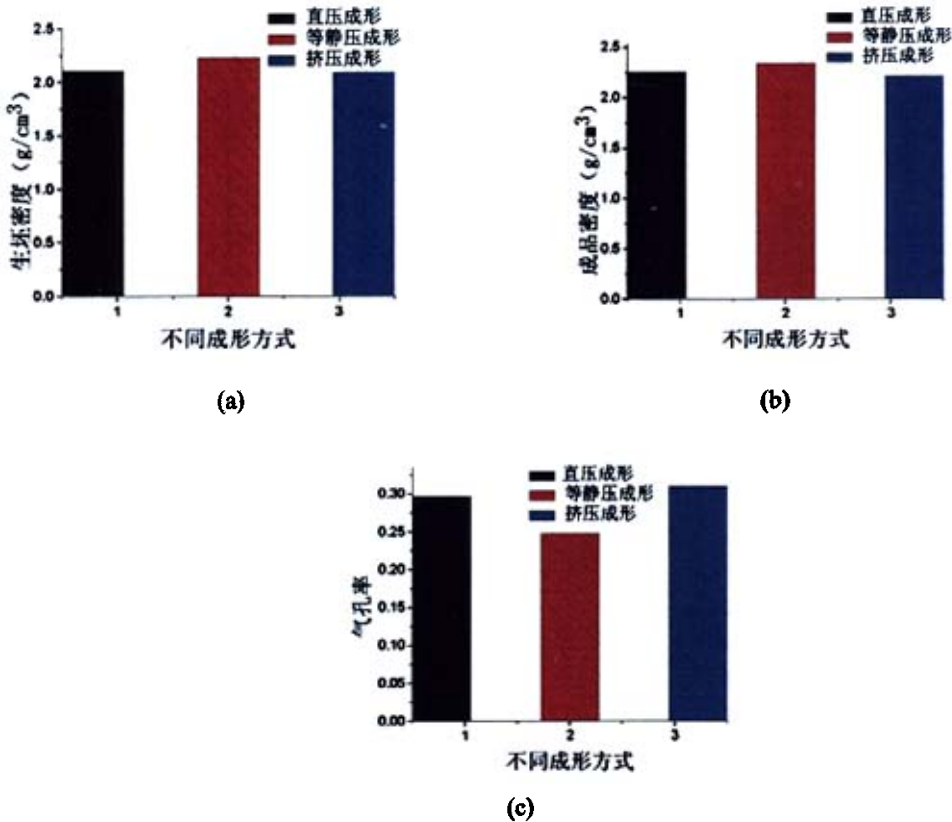


图 3.27 不同成型方式对电热元件性能的影响

Fig.3.27 The influence of different molding fashion to electric heating element

由图 3.27 可以看出,冷等静压成形后的制品生坯密度、成品密度都比单向加压和挤压成形要好。按物料的受力分析,冷等静压比挤压好,挤压应比单向加压要好,冷等静压有着单向加压和挤压所没有的优越性,在各个方向上都可以受力,颗粒容易产生移动充填物料内部的空隙。而对于挤压和单向加压成性来说,挤压应该比单向加压更有效,因为在轴向和周向上都有施加的力,颗粒更容易产生移动,在挤压过程中,还需要抽真空,这样就更利于在挤压中使得物料致密化。但从图中我们看到单向加压和挤压后的生坯密度和气孔率基本变化不大。造成这种情况发生的主要原因可能是,在挤压过程中对物料的挤压推动力不足,物料在挤压过程中所受到的挤压力较小也有可能是抽真空系统

所存在的缺陷，抽真空效果不好，使得物料不容易均匀达到致密化。

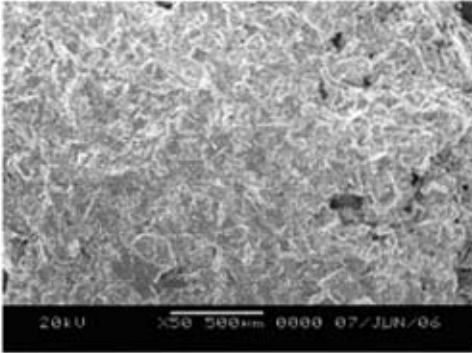


图 3.28 SiC 素坯 SEM(放大 50 倍)图

Fig.3.28 SiC biscuit SEM(50 times)

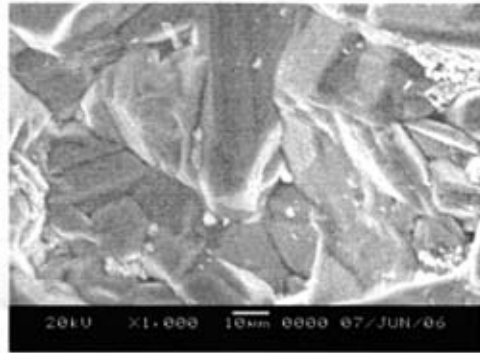


图 3.29 SiC 素坯 SEM(放大 1000 倍)图

Fig.3.29 SiC biscuit SEM(1000 times)

图样分析：图 3.28 和图 3.29 显示：总体致密度较高，有少量的气孔存在。气孔存在的原因可能是在成型过程中混料不够均匀。出现孔隙的原因可能是由于混料过程中混料不均匀，引起物料中存在空气。可以延长陈腐时间，提高物料的形成性能，目的是成形时更容易排除粘结剂与物料中存在的空气，减少成型后出现的孔隙。图 3.29 显示：在放大 1000 倍下，颗粒间通过粘结剂紧密地把大颗粒和小颗粒结合在一起，基本没有空隙存在。显示出冷等静压成型高致密的优点。

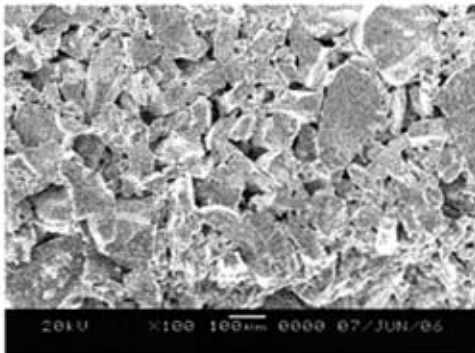


图 3.30 冷等静压成型 SEM

Fig.3.30 Cold isostatic compaction SEM

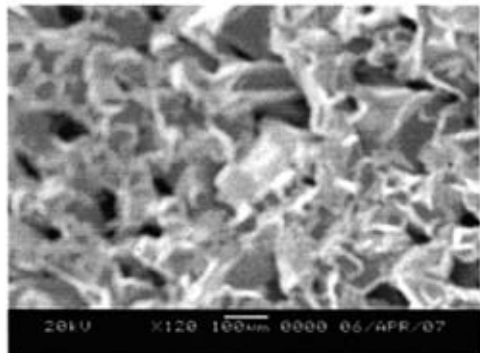


图 3.31 挤压成型 SEM

Fig.3.31 Extrusion forming SEM

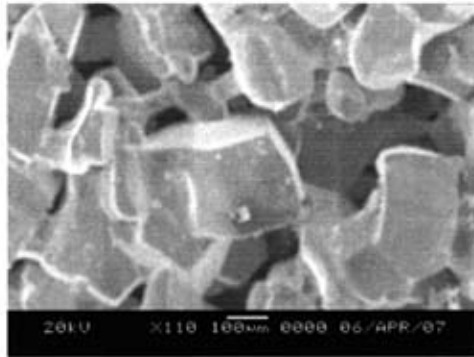


图 3.32 单向加压成型 SEM

Fig.3.32 Unidirectional compression forming SEM

图 3.30、图 3.31 和图 3.32 显示了颗粒内部都含有气孔率，这是因为在烧结过程中粘结剂的挥发，小颗粒在高温下发生了重结晶，同时大颗粒的尖棱也发生重结晶，两者会形成更大的颗粒，同时在小颗粒的位置出现了气孔或缺陷。不过冷等静压成形所烧成的制品的气孔最少，颗粒结合比较紧密，这说明在生坯成形时，成形的效果就比单向加压和挤压的成形效果好。而图 3.31 和图 3.32 所显示的气孔率比较大，尤其是单向加压成形所烧成的制品，颗粒内部存在着较大的气孔率，如图中显示中间有的气孔比较大，这主要可能是在生坯成形过程中，造成的“拱桥”现象。而图 3.31 挤压成形中虽然所含气孔也不少，但气孔分散比较均匀。这与在成形中所受的力密切相关的，由前文讨论可知，挤压成形中物料不但受到轴向力，同时还受到周向力，又因为在挤压成形中物料的塑性远远大于单向加压成形过程中物料的塑性，在成形过程中物料颗粒间更容易产生移动，颗粒产生重排，更容易排除物料内部的气孔，使物料密实。而单向加压物料的受力分析前也已述及，单向加压使得物料内部受力不均，单向受力更容易使坯体内部产生缺陷。总而言之，物料在压制过程中所受到的压力方向越多，物料越容易在压制过程中产生移动，使得物料越容易均匀致密化。

(2)不同成型方式对电热元件的电阻率、抗折强度的影响

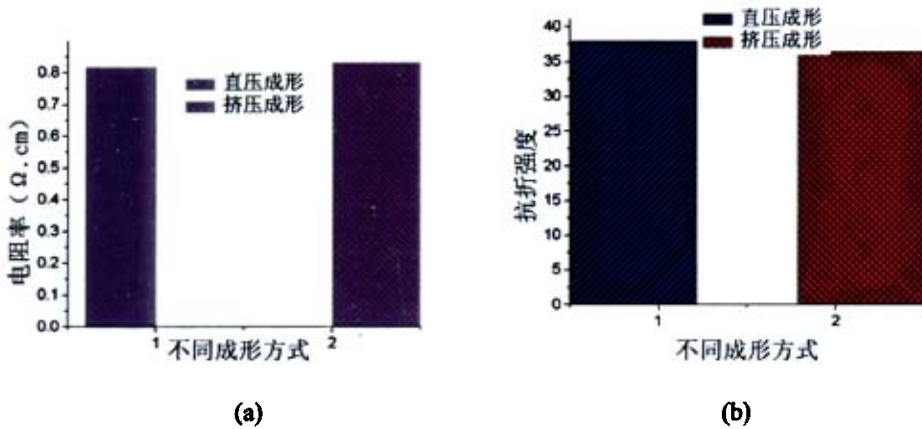


图 3.33 不同成型方式对电热元件性能的影响

Fig.3.33 The influence of different molding fashion to electric heating element

从图 3.33 看出,不同成型方式单向加压和挤压对其电阻率影响不大,同样对其抗折强度影响也不大。同一种配方,通过不同的成型方法所制得的电热元件,烧结后制品之间的电阻率、抗折强度、气孔率与它们的生坯有着密切的关系。同一种配方,它们的性能差别不会太大。

3.6 本章小结

(1)生坯试样随着粘结剂含量的增加强度不断增加,但是其密度是不断下降的,因此粘结剂最佳含量在 2.5~3%之间。

(2)单向加压中随着压力的增大,生坯的密度不断增大,单向加压中的压力一般确定为 300MPa;保压时间为 50S。

(3)冷等静压成形中,实验结果表明压力为 200MPa 时,生坯密度比较大。保压时间比单向加压保压时间长为 180S。

(4)挤压成形中,粘结剂含量为 2.5%的生坯性能最好。挤压时为使其具有较大的塑性其含水率为 15%。

(5)不同成型方式之间,冷等静压成型受力最均匀,其成型效果最好,通过冷等静压成形的试样比经过单向加压和挤压成形的性能都有提高。

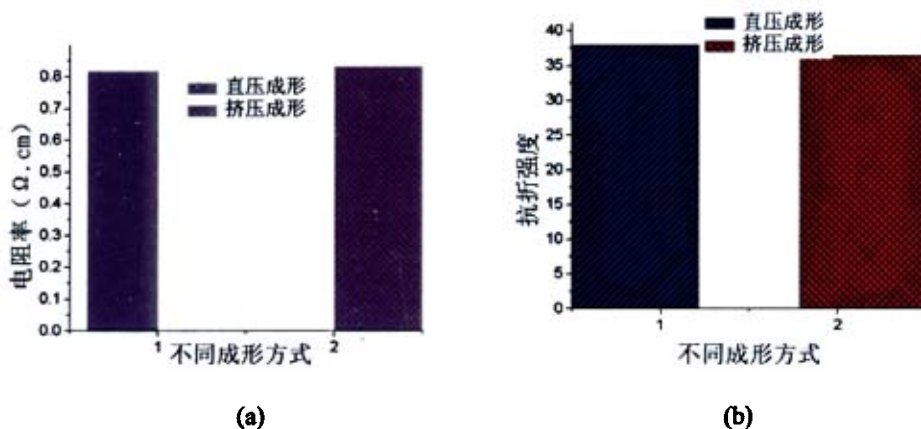


图 3.33 不同成型方式对电热元件性能的影响

Fig.3.33 The influence of different molding fashion to electric heating element

从图 3.33 看出,不同成型方式单向加压和挤压对其电阻率影响不大,同样对其抗折强度影响也不大。同一种配方,通过不同的成型方法所制得的电热元件,烧结后制品之间的电阻率、抗折强度、气孔率与它们的生坯有着密切的关系。同一种配方,它们的性能差别不会太大。

3.6 本章小结

(1)生坯试样随着粘结剂含量的增加强度不断增加,但是其密度是不断下降的,因此粘结剂最佳含量在 2.5~3%之间。

(2)单向加压中随着压力的增大,生坯的密度不断增大,单向加压中的压力一般确定为 300MPa;保压时间为 50S。

(3)冷等静压成形中,实验结果表明压力为 200MPa 时,生坯密度比较大。保压时间比单向加压保压时间长为 180S。

(4)挤压成形中,粘结剂含量为 2.5%的生坯性能最好。挤压时为使其具有较大的塑性其含水率为 15%。

(5)不同成型方式之间,冷等静压成型受力最均匀,其成型效果最好,通过冷等静压成形的试样比经过单向加压和挤压成形的性能都有提高。

4 添加剂对电热元件的性能影响

碳化硅是典型强共价键材料，具有高强、高硬、高热导、低膨胀、比重小等性质，具有较好的抗热震性和耐腐蚀性，碳化硅的这一系列优良性能使其在机械、化工、能源、军工等方面获得大量应用^[29]，也使其成为许多高新技术领域和高温应用中的首选材料。

碳化硅电热元件在使用温度和经济价值上，均有着较金属电发热体远为优越的性能。此外，和其他无机材料电发热体（如二硅化钼电发热体）相比，其原料丰富得多、价格便宜得多。但由于 SiC 本身的强共价性，使其在高温下的自扩散系数相当低，即使在 2100℃ 的高温下，C 和 Si 在高纯 SiC 中的自扩散系数分别为 1.5×10^{-10} 和 $2.5 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[30]，所以纯碳化硅很难烧结，即使采用热压烧结若没有合适的添加剂，SiC 的烧结也是相当困难的。所以选择合适的添加剂降低 SiC 烧结致密化温度一直是材料科学工作者不屈不挠的研究目标。

本章主要是通过研究不同添加剂对 SiC 电热元件的密度、气孔率、电阻率等性能的影响，并研究了电热元件的导电、烧结机理。

4.1 实验过程

4.1.1 试样制备

本实验采用前面得出的最大密度时的颗粒配比，来进行 SiC 颗粒的配料，加入不同种类的添加剂，再向已经配好的粉料中加入适量的粘结剂，混炼均匀后，在适当的压力下用金属模具压制成 130mm×26mm 的长条形试样。然后再放于烧结炉中烧结，制成 SiC 电热元件。

4.1.2 性能测试

(1) 密度、气孔率的测定

用液体浸泡试样，然后再用沸水煮 3h，尽量使试样达到饱和。用液体静力天平和电子天平称饱和试样表观质量(m_2)、饱和试样空气中质量(m_3)、试样干重(m_1)和浸渍液体的密度(D_1)。然后再根据下面公式计算

$$\text{吸水率按下式计算: } Wa = [(m_3 - m_1) / m_1] * 100\% \quad (4.1)$$

$$\text{气孔率按下式计算: } Pa = [(m_3 - m_1) / (m_3 - m_2)] * 100\% \quad (4.2)$$

$$\text{体积密度按下式计算: } Db = [m_1 * D_1 / (m_3 - m_2)] * 100\% \quad (4.3)$$

4 添加剂对电热元件的性能影响

碳化硅是典型强共价键材料，具有高强、高硬、高热导、低膨胀、比重小等性质，具有较好的抗热震性和耐腐蚀性，碳化硅的这一系列优良性能使其在机械、化工、能源、军工等方面获得大量应用^[29]，也使其成为许多高新技术领域和高温应用中的首选材料。

碳化硅电热元件在使用温度和经济价值上，均有着较金属电发热体远为优越的性能。此外，和其他无机材料电发热体（如二硅化钼电发热体）相比，其原料丰富得多、价格便宜得多。但由于 SiC 本身的强共价性，使其在高温下的自扩散系数相当低，即使在 2100℃ 的高温下，C 和 Si 在高纯 SiC 中的自扩散系数分别为 1.5×10^{-10} 和 $2.5 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[30]，所以纯碳化硅很难烧结，即使采用热压烧结若没有合适的添加剂，SiC 的烧结也是相当困难的。所以选择合适的添加剂降低 SiC 烧结致密化温度一直是材料科学工作者不屈不挠的研究目标。

本章主要是通过研究不同添加剂对 SiC 电热元件的密度、气孔率、电阻率等性能的影响，并研究了电热元件的导电、烧结机理。

4.1 实验过程

4.1.1 试样制备

本实验采用前面得出的最大密度时的颗粒配比，来进行 SiC 颗粒的配料，加入不同种类的添加剂，再向已经配好的粉料中加入适量的粘结剂，混炼均匀后，在适当的压力下用金属模具压制成 130mm×26mm 的长条形试样。然后再放于烧结炉中烧结，制成 SiC 电热元件。

4.1.2 性能测试

(1) 密度、气孔率的测定

用液体浸泡试样，然后再用沸水煮 3h，尽量使试样达到饱和。用液体静力天平和电子天平称饱和试样表观质量(m_2)、饱和试样空气中质量(m_3)、试样干重(m_1)和浸渍液体的密度(D_1)。然后再根据下面公式计算

$$\text{吸水率按下式计算: } Wa = [(m_3 - m_1) / m_1] * 100\% \quad (4.1)$$

$$\text{气孔率按下式计算: } Pa = [(m_3 - m_1) / (m_3 - m_2)] * 100\% \quad (4.2)$$

$$\text{体积密度按下式计算: } Db = [m_1 * D_1 / (m_3 - m_2)] * 100\% \quad (4.3)$$

(2)电阻率的测定

采用四电极法测定反应烧结碳化硅的室温电阻率，其测试原理如图 4.1 所示。根据公式： $R=U/I=\rho l/S$ ，则 $\rho=US/(Il)$ 计算碳化硅试样的电阻率，其中 S 为试样横截面积， I 为通过样品电流， l 为电压电极间距。

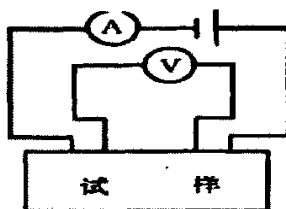


图 4.1 电阻率测量示意图

Fig.4.1 Sketch view of electrical resistivity measurement

(3)抗折强度的测定

使用 DK2-5000 电动抗折试验机进行抗折实验。试样根据如下公式进行抗折强度的计算：

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (4.4)$$

σ_f - 抗折强度 Pa

P-断裂负荷 N

L-两支点间距离 m

b-断口处宽度 m

h-断口处厚度 m

(4)制品的 XRD 测试分析

测试仪器及条件

仪器：日本理学 D/max-2400 型 X-射线粉末衍射仪

测试条件：Cu 靶(K α)，加速电压：48KV，管流：120mA，扫描角度 3°~90°，物相的晶型及其多型体的含量用该 X-衍射仪自带软件半定量法确定。

(5)制品的 SEM 测试分析

测试仪器及条件

仪器：日本理学公司 JCSA-733 型电子扫描显微镜和能谱仪

条件：加速电压 20KV，电流 70 μ m，工作距离 15mm

4.2 结果与讨论

4.2.1 单种添加剂对电热元件性能的影响

(1) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 H_3BO_3 对电热元件性能的影响

(a) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 H_3BO_3 对电热元件密度和气孔率的影响

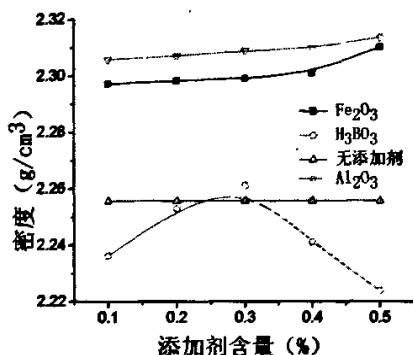


图 4.2 添加剂对密度的影响

Fig.4.2 The influence of additive to density

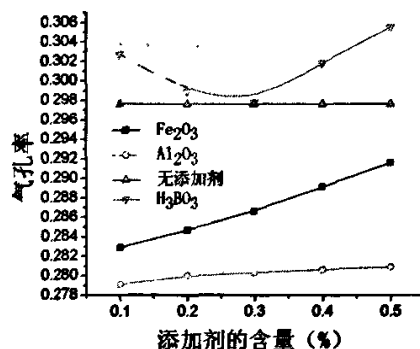


图 4.3 添加剂对气孔率的影响

Fig.4.3 The influence of additive to porosity

加入 Al_2O_3 的实验表明, 随着添加剂含量的增大, 电热元件的密度随之增大。主要是因为 Al_2O_3 与 SiC 形成固溶体活化烧结^[31], 由于原料 SiC 颗粒表面不可避免地存在少量 SiO_2 , 在烧结过程中, Al_2O_3 和 SiO_2 于 $1700^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 形成固溶体, 促进了颗粒重排, 通过溶解-析出等烧结过程, 填充了原颗粒间的空隙, 促进了电热元件的致密化。使得电热元件的密度随着 Al_2O_3 的加入, 密度随之提高, 在添加量为 0.5% 时, 密度达到最大为 $2.314\text{g}/\text{cm}^3$ 。

同时也可以看到加入 Fe_2O_3 的电热元件, 随着 Fe_2O_3 含量的增加, 电热元件的密度由 $2.29\text{g}/\text{cm}^3$ (含量为 0.1%) 提高到 $2.31\text{g}/\text{cm}^3$ (含量为 0.5%), 这主要是因为: 氧化物本身在高温时呈现液相而得以在常压或加压条件下进行烧结。用这种方法得到的 SiC 烧结体显微组织为细小的等轴状晶粒, 新生成的第二相分布在三角晶界处^[32], 在烧结过程中, 生成的液相在冷却过程中, 重新在颗粒间的空隙中结晶, 并形成了由 Fe_2O_3 、 C 和 SiC 反应生成了新的非化学计量化合物。使得电热元件在烧结过程中产生致密化。

对于 H_3BO_3 的加入, 可以看到电热元件的密度是先增大后减小, 这主要是因为开始少量加入 H_3BO_3 , 它可以显著提高 SiC 的烧结收缩动力, 降低 SiC 粉体界面能, 从而提高粉体活性有利于烧结致密化, 从而提高电热元件的密度。但是过量的 H_3BO_3 的加入会促使 SiC 晶粒长大, 尤其是对 $\alpha\text{-SiC}$ 中的 6H 多型体影响最大。由于本实验采用原料为 $\alpha\text{-SiC}$, 所以出现图中那种情况, 随着 H_3BO_3 的加入, 电热元件的密度是先增大后减小。

4.2 结果与讨论

4.2.1 单种添加剂对电热元件性能的影响

(1) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 H_3BO_3 对电热元件性能的影响

(a) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 H_3BO_3 对电热元件密度和气孔率的影响

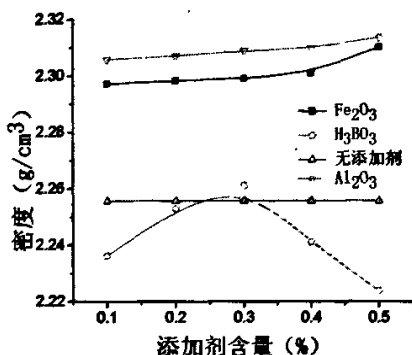


图 4.2 添加剂对密度的影响

Fig.4.2 The influence of additive to density

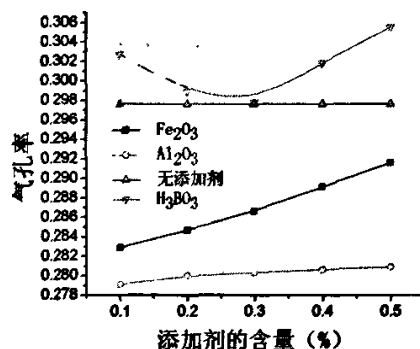


图 4.3 添加剂对气孔率的影响

Fig.4.3 The influence of additive to porosity

加入 Al_2O_3 的实验表明, 随着添加剂含量的增大, 电热元件的密度随之增大。主要是因为 Al_2O_3 与 SiC 形成固溶体活化烧结^[31], 由于原料 SiC 颗粒表面不可避免地存在少量 SiO_2 , 在烧结过程中, Al_2O_3 和 SiO_2 于 $1700^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 形成固溶体, 促进了颗粒重排, 通过溶解-析出等烧结过程, 填充了原颗粒间的空隙, 促进了电热元件的致密化。使得电热元件的密度随着 Al_2O_3 的加入, 密度随之提高, 在添加量为 0.5% 时, 密度达到最大为 $2.314\text{g}/\text{cm}^3$ 。

同时也可以看到加入 Fe_2O_3 的电热元件, 随着 Fe_2O_3 含量的增加, 电热元件的密度由 $2.29\text{g}/\text{cm}^3$ (含量为 0.1%) 提高到 $2.31\text{g}/\text{cm}^3$ (含量为 0.5%), 这主要是因为: 氧化物本身在高温时呈现液相而得以在常压或加压条件下进行烧结。用这种方法得到的 SiC 烧结体显微组织为细小的等轴状晶粒, 新生成的第二相分布在三角晶界处^[32], 在烧结过程中, 生成的液相在冷却过程中, 重新在颗粒间的空隙中结晶, 并形成了由 Fe_2O_3 、 C 和 SiC 反应生成了新的非化学计量化合物。使得电热元件在烧结过程中产生致密化。

对于 H_3BO_3 的加入, 可以看到电热元件的密度是先增大后减小, 这主要是因为开始少量加入 H_3BO_3 , 它可以显著提高 SiC 的烧结收缩动力, 降低 SiC 粉体界面能, 从而提高粉体活性有利于烧结致密化, 从而提高电热元件的密度。但是过量的 H_3BO_3 的加入会促使 SiC 晶粒长大, 尤其是对 $\alpha\text{-SiC}$ 中的 6H 多型体影响最大。由于本实验采用原料为 $\alpha\text{-SiC}$, 所以出现图中那种情况, 随着 H_3BO_3 的加入, 电热元件的密度是先增大后减小。

从图 4.3 可以看出, 随着 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的加入, 气孔率变大, 但增加幅度不明显。这主要是因为加入添加剂后, 形成了固溶体烧结, 使得在烧结时, 由于表面能的作用, 液相把气孔排出来, 也就是原来气孔所占据的空间由液相来填充, 再冷却结晶后, 晶体内部气孔就少了, 可是表面气孔却变多了。这也就是随着添加剂的加入气孔率变大的原因。而加入 H_3BO_3 的不同, 虽然增加了电热元件的烧结收缩动力, 但同时促使了晶粒长大, 带来了更多的气孔, 使得气孔率变大, H_3BO_3 的含量越多, 气孔率越大。不过与未含有添加剂的相比较, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的加入都降低了电热元件的气孔率。

纵观图 4.2 和图 4.3, 添加剂 Al_2O_3 对电热元件密度的影响最大, 其次为 Fe_2O_3 , 影响最弱的为 H_3BO_3 , 与未添加添加剂的相比较, 添加 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 都能提高电热元件的密度。最佳密度为添加 0.5% 的 Al_2O_3 , 电热元件的密度为 $2.314\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(b) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 H_3BO_3 对电热元件电性能、抗折强度的影响

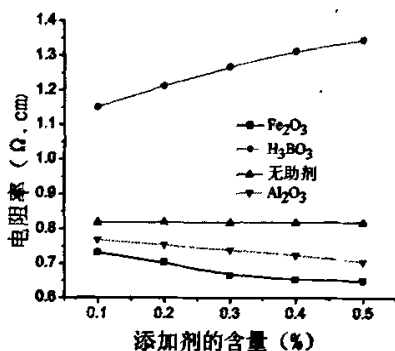


图 4.4 添加剂对电阻率的影响

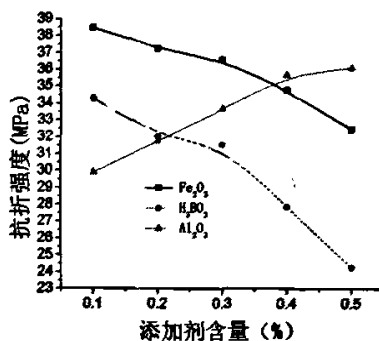
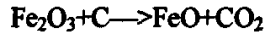


图 4.5 添加剂对抗折强度的影响

Fig.4.4 The influence of additive to electronic resistivity Fig.4.5 The influence of additive to intensity

从图 4.4 中加入了 Al_2O_3 的实验表明, 电热元件的电阻率明显下降, 随着加入量的增大, 电阻率变小, 由开始的 $0.76\Omega \cdot \text{cm}$ 降低为 $0.71\Omega \cdot \text{cm}$, 产生这种结果的原因主要是由铝及其化合物的本身结构和性质所决定的, 铝的价电子层结构是 $3\text{S}^23\text{P}^1$, 其电离较小, 属活泼金属, Al^{3+} 由于高电荷、小半径而具有很强的极化力, 铝是缺电子原子, 铝的化合物是缺电子分子。 Al_2O_3 具有高的熔点和大的硬度, 有多种同质异晶形态, 其中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 又称活性 Al_2O_3 , 是一种多孔性物质, 容易进入碳化硅的晶格间隙中, 产生杂质离子电导^[33]。从而降低了电热元件电阻率。

当铁系元素与碳化硅一起烧成时, 它们的离子会进入碳化硅的晶格间隙或占据晶体结构中正常结点的位置, 破坏碳化硅晶体中质点排列的有序性, 引起晶体内周期性热场的畸变, 产生点缺陷, 形成杂质离子电导。另外, 由于碳化硅自身分解的碳有可能渗入铁系元素的晶格空隙中, 形成导电性良好的金属碳化物^[34]。对于氧化铁, 在碳存在的情况下, 发生还原反应:



Fe^{2+} 离子不稳定,有可能放出一个电子 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ 从而产生电子电导。从而使得加入 Fe_2O_3 后电热元件的电阻率急剧下降。就如图 4.4 中曲线 Fe_2O_3 所显示的那样。

对于添加了 H_3BO_3 来说,图 4.4 所显示的,随着 H_3BO_3 的加入量增大,电热元件的电阻率是逐渐上升的。这主要是因为, H_3BO_3 的加入导致了碳化硅电热元件内部 SiO_2 含量的增加, SiO_2 的电阻率远远大于 SiC 的电阻率,造成晶界空间电荷层对载流子运动产生的阻力比较大,使得载流子运动能力减小,越过晶界的数量也减少,从而使材料的电阻率增大。

综合看图 4.4, Fe_2O_3 对电热元件的电阻率影响最大,其次为 Al_2O_3 , H_3BO_3 的加入却导致了电热元件的电阻率的增加。当 Fe_2O_3 的含量为 0.5% 时,电阻率最小为 $0.634\Omega\cdot\text{cm}$ 。

图 4.5 表明,对于添加了 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 H_3BO_3 的电热元件的抗折强度规律如下, Al_2O_3 的加入产生了部分液相烧结,抑制晶体颗粒的异常长大,使得结晶细化,而使得样品的抗折强度大大提高,当施加压力时裂纹沿晶界扩展迂回,晶粒愈细,此路程愈长,初始裂纹尺寸就愈小。从而提高了其临界应力,提高了电热元件的抗折强度。 SiC 晶粒与新形成的第二相的热膨胀系数和弹性模量不同,导致样品经冷却收缩后在晶相结合区产生残余张应力场,在外力的作用下,导致界面微开裂并扩展至相邻的两晶界。微裂纹的产生耗散了主裂纹的驱动能,起到了钝化主裂纹尖端的作用,这个过程被称作应力诱导微裂纹增韧^{[35][36]}。此外,在微裂纹形成的同时还将引起体积膨胀,导致过程区内材料模量的下降,从而引起主裂纹前端的弹性性能松弛和应力再分布,使应力和应变呈现非线性效应,即在应力消除后将产生一个残余应变。作用区内这种应力应变滞后现象,进一步降低了裂纹尖端承受的应力强度,耗散了裂纹扩展能,裂纹一般沿晶偏转,扩展的途径较为曲折,沿晶断裂方式,通过裂纹的偏转延长了裂纹传播的路径,增加了裂纹扩展的阻力,从而提高了材料的强度。

针对 Fe_2O_3 的加入,有可能在高温下产生了部分挥发,导致制品密度不如添加 Al_2O_3 的高,在断裂时偏转裂纹不如添加 Al_2O_3 的多,在施加应力时,耗散的裂纹扩展能就少,所以其临界应力也就变小了。

而 H_3BO_3 的加入,在烧结过程中增大了原料的烧结驱动力,导致晶粒异常长大,烧结成品的密度下降。由于晶粒的长大,裂纹沿晶界的扩展路程变短,在扩展程中所需的能耗也就减少,阻力变小,断裂更容易,同时也易引起穿晶断裂,降低了其强度。

(2) 石油焦和炭黑对电热元件性能的影响

(a) 石油焦和炭黑对电热元件密度和气孔率的影响

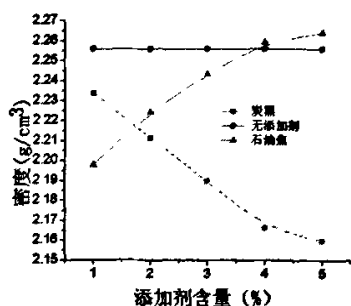


图 4.6 添加剂对密度的影响

Fig.4.6 The influence of additive to density

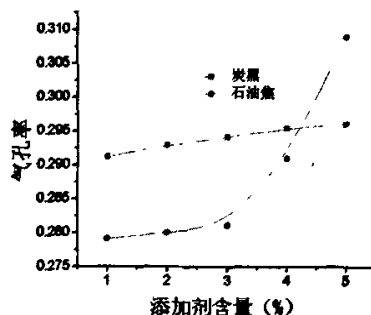


图 4.7 添加剂对气孔率的影响

Fig.4.7 The influence of additive to porosity

图 4.6 分别以石油焦和炭黑作为 C 系添加剂加入制品中, 实验表明随着石油焦含量的增加电热元件的密度也是增加的, 这是因为加入 C、以及这些元素的化合物都可对 SiC 陶瓷的烧结起到烧结助剂的作用。C 系添加剂有利于除去 SiC 粉末表面的 SiO₂, 提高粉体表面能, 从而提高粉体活性。Prochazka 首先发现, 在无压烧结 SiC 时, 少量添加 C 可显著提高 SiC 的烧结动力^[37]。其添加少量便可充分达到致密化, 但烧结温度需在 2000℃左右^[38]。由图中我们发现在石油焦含量为 5%时, 密度达到最大为 2.26g/cm³。

而炭黑的加入却导致了电热元件的密度的降低, 密度为 2.16g/cm³。因此可以看出以炭黑作为 C 系添加剂加入制品来提高制品的性能是不可取得。

图 4.7 所显示的气孔率, 随着添加剂的加入都是上升的, 碳黑的加入导致电热元件的密度下降, 也就同时使的气孔率上升。而石油焦的加入, 在烧结过程中大大增加了, 烧结的收缩动力, 使得颗粒在高温下得以重排, 使得电热元件变得致密化, 闭口气孔减少, 开口气孔增多, 在测试中主要测试的是开口气孔率, 这也是造成气孔率变大的原因。

(b)石油焦和炭黑对电热元件电性能、抗折强度的影响

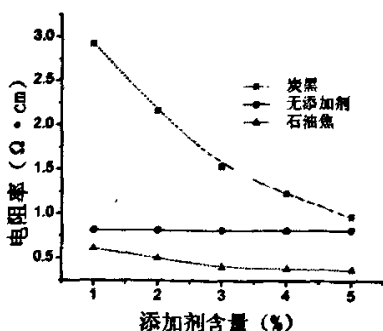


图 4.8 添加剂对电阻率的影响

Fig.4.8 The influence of additive to electronic resistivity

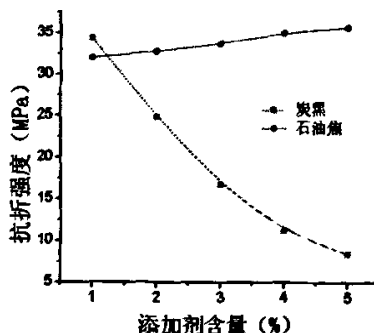
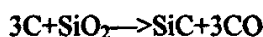


图 4.9 添加剂对抗折强度的影响

Fig.4.9 The influence of additive to intensity

图 4.8 表明,石油焦的加入,使得电热元件电阻率降低。石油焦含量为 5%时,电热元件的电阻率为 $0.375(\Omega\cdot\text{cm})$,而炭黑的加入使得电热元件的电阻率整体增加,不过随着含量的增大电阻率在减小,含量为在 5%时,电热元件的电阻率达到最小为 $0.970(\Omega\cdot\text{cm})$ 。造成这种现象的原因是,碳化硅颗粒表面有被氧化形成的 SiO_2 ,在高温反应时发生如下反应:



由于 SiO_2 的电阻率远远大于 SiC ,所以随着表面 SiO_2 的减少,电热元件的电阻率也随之减小。另外,由于碳化硅自身分解的碳和活性碳都有可能渗入的晶格空隙中,形成导电性良好的金属碳化物^[28]。但对于添加剂炭黑来说,炭黑的加入使得电热元件在同等条件下,烧结的并不好,因此其电阻率比较大。

图 4.9 石油焦和炭黑的加入,在前面已讨论了对其密度的影响,可以看到随石油焦含量的增加密度是增大的,而炭黑的加入却降低了其密度。它们对抗折强度的影响也具有类似的规律。石油焦的加入强度由 31.98MPa 增加到 35.71MPa 而炭黑加入后电热元件的强度 34.18MPa 降到 8.64MPa 。石油焦的加入烧结程度明显好于炭黑加入后的烧结程度,所以才导致了这两种电热元件的强度差别如此之大。

4.2.2 两种添加剂对电热元件性能的影响

(1) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 与 H_3BO_3 之间不同组合对电热元件性能的影响

(a) 对电热元件密度和气孔率的影响

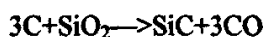
表 4.1 两种添加剂的实验安排

Table 4.1 The experiment schedule of two kinds of additives

编号	添加剂(%)			编号	添加剂(%)		
	Al_2O_3	H_3BO_3	Fe_2O_3		Al_2O_3	H_3BO_3	Fe_2O_3
1	0.1		0.1	9	0.4	0.4	
2	0.2		0.2	10	0.5	0.5	
3	0.3		0.3	11		0.1	0.1
4	0.4		0.4	12		0.2	0.2
5	0.5		0.5	13		0.3	0.3
6	0.1	0.1		14		0.4	0.4
7	0.2	0.2		15		0.5	0.5
8	0.3	0.3					

根据表 4.1 实验所得数据,分别对电热元件的密度、气孔率、电阻率和抗折强度作图,如图 4.10、图 4.11、图 4.12 和图 4.13 所示。

图 4.8 表明,石油焦的加入,使得电热元件电阻率降低。石油焦含量为 5%时,电热元件的电阻率为 $0.375(\Omega\cdot\text{cm})$,而炭黑的加入使得电热元件的电阻率整体增加,不过随着含量的增大电阻率在减小,含量为在 5%时,电热元件的电阻率达到最小为 $0.970(\Omega\cdot\text{cm})$ 。造成这种现象的原因是,碳化硅颗粒表面有被氧化形成的 SiO_2 ,在高温反应时发生如下反应:



由于 SiO_2 的电阻率远远大于 SiC ,所以随着表面 SiO_2 的减少,电热元件的电阻率也随之减小。另外,由于碳化硅自身分解的碳和活性碳都有可能渗入的晶格空隙中,形成导电性良好的金属碳化物^[28]。但对于添加剂炭黑来说,炭黑的加入使得电热元件在同等条件下,烧结的并不好,因此其电阻率比较大。

图 4.9 石油焦和炭黑的加入,在前面已讨论了对其密度的影响,可以看到随石油焦含量的增加密度是增大的,而炭黑的加入却降低了其密度。它们对抗折强度的影响也具有类似的规律。石油焦的加入强度由 31.98MPa 增加到 35.71MPa 而炭黑加入后电热元件的强度 34.18MPa 降到 8.64MPa 。石油焦的加入烧结程度明显好于炭黑加入后的烧结程度,所以才导致了这两种电热元件的强度差别如此之大。

4.2.2 两种添加剂对电热元件性能的影响

(1) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 与 H_3BO_3 之间不同组合对电热元件性能的影响

(a) 对电热元件密度和气孔率的影响

表 4.1 两种添加剂的实验安排

Table 4.1 The experiment schedule of two kinds of additives

编号	添加剂(%)			编号	添加剂(%)		
	Al_2O_3	H_3BO_3	Fe_2O_3		Al_2O_3	H_3BO_3	Fe_2O_3
1	0.1		0.1	9	0.4	0.4	
2	0.2		0.2	10	0.5	0.5	
3	0.3		0.3	11		0.1	0.1
4	0.4		0.4	12		0.2	0.2
5	0.5		0.5	13		0.3	0.3
6	0.1	0.1		14		0.4	0.4
7	0.2	0.2		15		0.5	0.5
8	0.3	0.3					

根据表 4.1 实验所得数据,分别对电热元件的密度、气孔率、电阻率和抗折强度作图,如图 4.10、图 4.11、图 4.12 和图 4.13 所示。

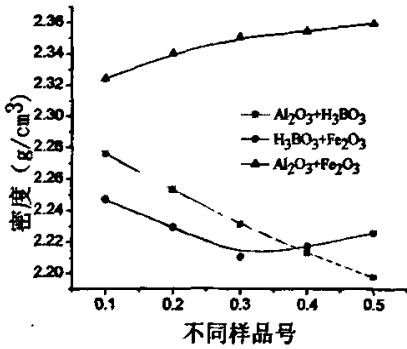


图 4.10 添加剂对密度的影响

Fig.4.10 The influence of additive to density

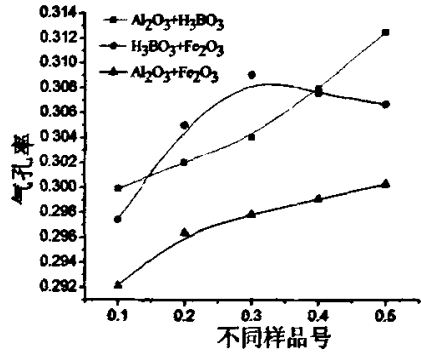


图 4.11 添加剂对气孔率的影响

Fig.4.11 The influence of additive to porosity

由图 4.10 我们可以看出, 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的电热元件的密度随着添加剂的含量增大而增大, 由 $2.32\text{g}/\text{cm}^3$ 提高到 $2.36\text{g}/\text{cm}^3$ 。这是由于 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 都对密度提高作出贡献, 造成了这种影响的叠加。而添加 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$ 的电热元件的密度都是随着添加剂含量的增大而减小。曲线 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$ 所代表的电热元件的密度由 $2.276\text{g}/\text{cm}^3$ 降为 $2.197\text{g}/\text{cm}^3$, 而曲线 $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$ 所代表的由 $2.247\text{g}/\text{cm}^3$ 降为 $2.225\text{g}/\text{cm}^3$ 。这是由于 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 都对密度提高作出贡献, 而 H_3BO_3 的加入, 导致晶粒的异常长达, 抵消了这种正面的影响, 导致了密度的降低。

图 4.11 显示的基本规律为, 随着添加剂的含量增大, 电热元件的气孔率也增大, 但是曲线 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的增幅较小。可以明显看出 H_3BO_3 对其影响非常大, 加入 H_3BO_3 后比不加 H_3BO_3 的气孔率明显提高, 所以在应用中 H_3BO_3 应该得到严格的控制。

(b) Al_2O_3 、 Fe_2O_3 与 H_3BO_3 之间不同组合对电热元件电性能、抗折强度的影响

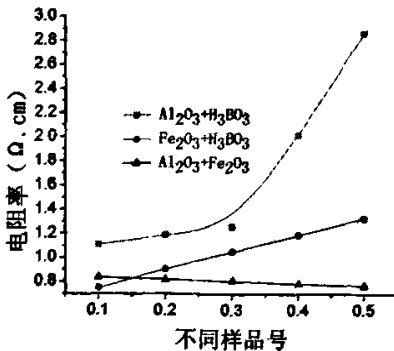


图 4.12 添加剂对电阻率的影响

Fig.4.12 The influence of additive to electronic resistivity

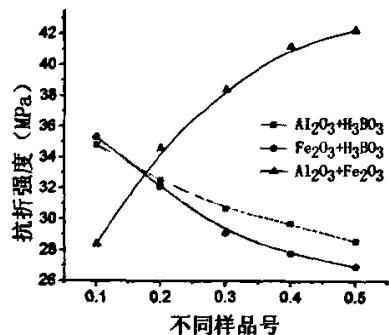


图 4.13 添加剂对抗折强度的影响

Fig.4.13 The influence of additive to intensity

从图 4.12 中可以看出, 除了曲线 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 外, 添加剂越多, 其电阻率越大。其

它两条曲线所代表的电热元件均含有 H_3BO_3 ，从图中看出 H_3BO_3 不光对电热元件的密度起着负影响，同时对电热元件的电阻率同样也起着负影响。随着添加剂的含量的增大，这种影响越来越明显。当含量 $<0.3\%$ 时，影响并不明显，而由 $0.3\% \sim 0.5\%$ 之间，这种影响变得越来越大。如图 4.12 中所示，后半段的斜率明显大于前半段的斜率。而曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 所示，随着 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的含量的增加，电阻率是在持续下降，最小电阻率为 $0.766\Omega \cdot cm$ 。

图 4.13 中所显示的规律为： $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入对强度的贡献特别明显，随着含量的不断增大，抗折强度也大幅度的得到提高。由 $28.39MPa$ 增加到 $42.27MPa$ 增幅达 49% 。 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入使得电热元件的晶粒更细小更均匀化，大大提高了其烧结性能。而曲线 $Al_2O_3+H_3BO_3$ 和曲线 $Fe_2O_3+H_3BO_3$ 都是随着含量的增加，强度是降低的，都不利于强度的提高。充分体现了 H_3BO_3 在烧结过程中的影响， H_3BO_3 的加入导致了晶粒的粗化，使其强度大幅度降低。

(2) Al_2O_3 与石油焦对电热元件性能的影响

(a) Al_2O_3 与石油焦不同含量比例对电热元件性能的影响

① Al_2O_3 与石油焦不同含量比例对电热元件密度和气孔率的影响

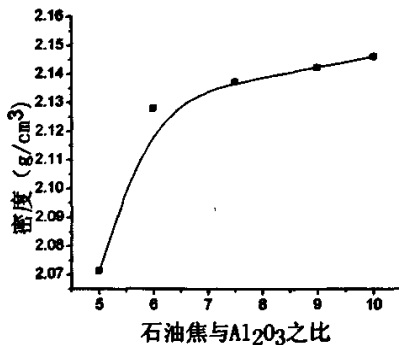


图 4.14 添加剂不同比例对密度的影响

Fig.4.14 The influence of different proportion additives to density

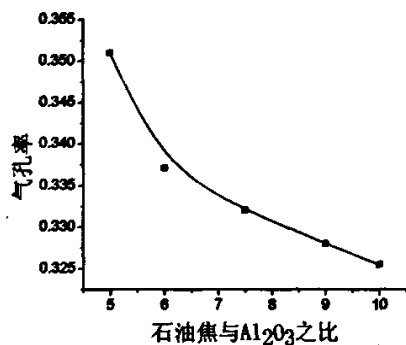


图 4.15 添加剂不同比例对气孔率的影响

Fig.4.15 The influence of different proportion additives to porosity

图 4.14 中显示随着石油焦、 Al_2O_3 之比的增大，电热元件的密度也随之增大，在 5~6 之间曲线的斜率比较大，密度增加比较明显，由 $2.071g/cm^3$ 增加到 $2.128g/cm^3$ ，而在 6~10 的区间内密度增加趋缓，由 $2.128g/cm^3$ 增加到 $2.146g/cm^3$ 。主要因为是氧化物和 SiC 在烧结过程中可能发生以下的反应：



生成物 SiO , Al_2O 和 CO 为气态化合物, 它们的挥发将引起明显的失重, 若碳含量较少, 就不能提供足够的 C 与 SiO 、 Al_2O 、 SiO_2 反应, 导致失重增加, 导致密度有所下降^[39]。

看图 4.15, 由于石油焦、 Al_2O_3 之比的增大 (即炭含量的增加) 使得电热元件的密度的增加, 因而其气孔率相应的下降。图 4.15 与图 4.14 是相辅相成的, 石油焦与 Al_2O_3 之比在 5~6 之间气孔率下降比较快, 而比例在 6~10 之间时, 下降趋势变缓, 气孔率由 0.351 降到 0.337 再降为 0.326。

② Al_2O_3 与石油焦不同含量比例对电热元件电性能、抗折强度的影响

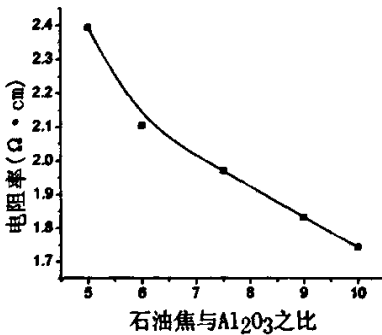


图 4.16 添加剂不同比例对电阻率的影响

Fig.4.16 The influence of different proportion additive to electronic resistivity

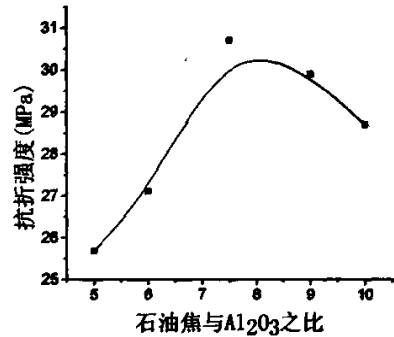


图 4.17 添加剂不同比例对抗折强度的影响

Fig.4.17 The influence of different proportion additive to intensity

图 4.16 显示, 随着石油焦与 Al_2O_3 之比的增大, 电热元件的电阻率在持续减小。随着石油焦与 Al_2O_3 之比的增大, 炭的含量随之增加, 又因为碳可以使得烧结收缩动力增大, 所以就使得在烧结过程中, 促进了颗粒之间的烧结, 使得颗粒晶界减少, 也就降低了电阻率。

图 4.17 显示, 随着石油焦与 Al_2O_3 之比的增大, 抗折强度呈现先增大后减小的趋势。 Al_2O_3 和石油焦都有利于增加 SiC 电热元件的烧结动力, 随着添加剂的加入, 烧结形成的晶体颗粒比较细小、均匀, 抗折强度也随之增大。随着石油焦含量的增大, 使得体系中出现较大的缺陷, 碳与金属氧化物反应, 造成电热元件内部出现一些较大的气孔, 导致其临界应力降低, 以致使电热元件断裂强度会有较大的降低。

(b) 不同含量的 Al_2O_3 与石油焦对电热元件性能的影响

① 不同含量的 Al_2O_3 与石油焦对电热元件密度和气孔率的影响

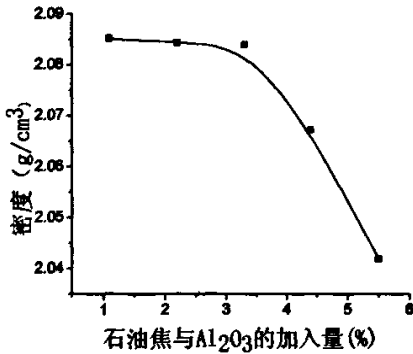


图 4.18 添加剂对密度的影响

Fig.4.18 The influence of additive to density

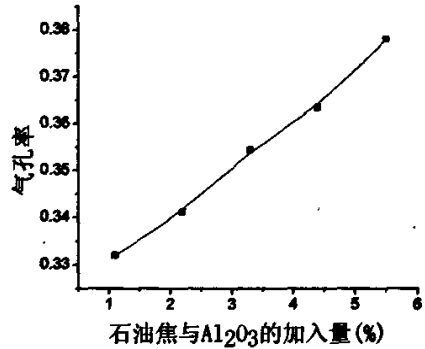


图 4.19 添加剂对气孔率的影响

Fig.4.19 The influence of additive to porosity

图 4.18 所显示的曲线,可以看出伴随着添加剂(石油焦与 Al₂O₃ 是固定比)含量的增加,电热元件的密度是下降的,而气孔率却出现了先下降后上升的趋势。随着添加剂的含量的增加,内部所含的石油焦越来越多,在成型时由于低密度的石油焦的加入,而导致生坯压实密度下降,以至电热元件的烧成密度也有所下降。这主要是因为,在烧结过程中,没有外来物质与坯体内的物质反应,来增加坯体的质量,而在烧结过程中坯体收缩又比较小,因此生坯密度对烧成密度有着主导的影响作用。所以石油焦加入量的增多,使得生坯压实密度下降,虽然添加剂量的增多可以加大颗粒的烧结收缩动力,但不足以弥补由于压制时导致的密度下降,最终导致烧成密度的下降。

图 4.19 中显示,随着石油焦和 Al₂O₃ 的加入量增大,烧成制品的气孔率也随之增大。这主要是因为,在成形过程中,低密度石油焦的加入使得生坯内部形成了大量的气孔,而在烧成后仍有大量气孔存在,最终导致气孔率增加大。

②不同含量的 Al₂O₃ 与石油焦对电热元件电性能、抗折强度的影响

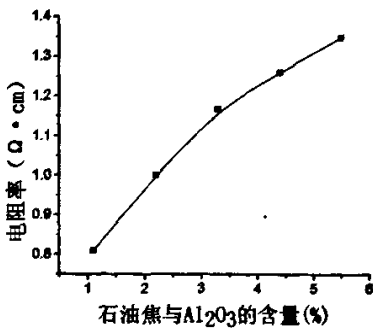


图 4.20 添加剂对电阻率的影响

Fig.4.20 The influence of additive to electronic resistivity

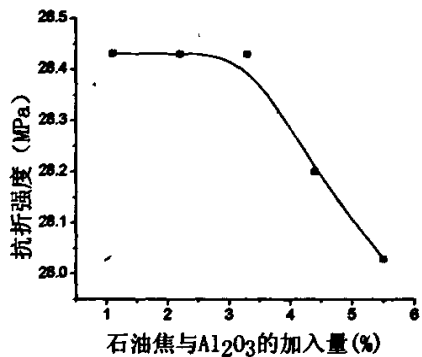


图 4.21 添加剂对抗折强度的影响

Fig.4.21 The influence of additive to intensity

图 4.20 表明电热元件的电阻率随着添加剂含量的增多而增大。由于伴随着密度的下降，电热元件总的气孔率在增大，导致内部晶界总量增大，载流子穿越晶界所消耗的能量增加，从而导致穿越晶界的载流子数量减少，电阻率增加。即使有部分新生成的化合物计入碳化硅晶格间隙中，产生杂质离子，产生电子导电，对电热元件整体的电阻率影响不是很大，电热元件的整体电阻率还是增大的。

在单种添加剂中，石油焦和 Al_2O_3 分别作为单一添加剂加入后，都提高了电热元件的密度和强度。而图 4.21 中曲线表明，当两种混合时，抗折强度却出现下降的规律。这主要是因为随着石油焦加入量的增大，C 元素的含量也随之增加，过多的 C 有可能导致金属化合物在高温下挥发，使得密度下降，气孔变多，晶界总量在下降，从而导致抗折强度下降。

(3) 炭黑与 H_3BO_3 对电热元件性能的影响

(a) 不同含量、不同比例的炭黑与 H_3BO_3 对电热元件密度和电阻率的影响

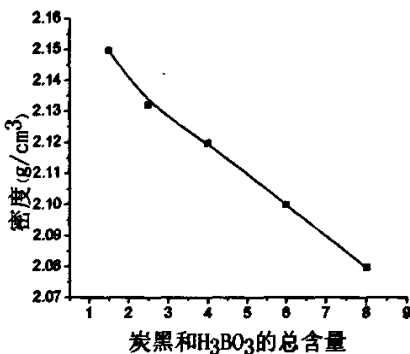


图 4.22 添加剂对密度的影响

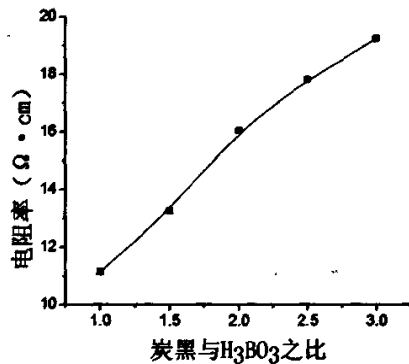


图 4.23 不同比例添加剂对电阻率的影响

Fig.4.22 The influence of additive to density

Fig.4.23 The influence of different proportion additive to electronic resistivity

图 4.22 显示，随着炭黑和 H_3BO_3 的含量的增大，电热元件的密度下降，加入量越多，电热元件的密度下降越多。如前所述，不论是加入炭黑或者 H_3BO_3 ，随着添加剂含量的增加，电热元件的密度都会下降。即使 B 系烧结助剂可以在 SiC 颗粒粒界析出，降低界面能，有利于电热元件的烧结，但同时会促使 SiC 晶粒长大，尤其是对 α -SiC 中的 6H 多型体影响最大，而加入炭黑的电热元件和加入石油焦的有同样的规律，主要是因为成形时，不容易达到较高的生坯密度，导致添加 H_3BO_3 和炭黑的后，电热元件烧成后的密度下降。

图 4.23 表明，随着炭黑与 H_3BO_3 之比的增大，电热元件的电阻率也随之增大。我们还可以看到，随着炭黑与 H_3BO_3 之比的变大，电阻率增加幅度变小，在开始时，斜率

较大，而到后面斜率变小。在与 H_3BO_3 的混合物添加剂中，对电阻影响的主要源于 H_3BO_3 ，在单种添加剂中，炭黑的加入也使得电阻率有下降的趋势，但 H_3BO_3 却导致了电阻率的大幅度增加。最终在含有 H_3BO_3 的电热元件中，电热元件电阻率都随 H_3BO_3 的含量增加而变大。

(b) 不同比例的炭黑与 H_3BO_3 对电热元件抗折强度的影响

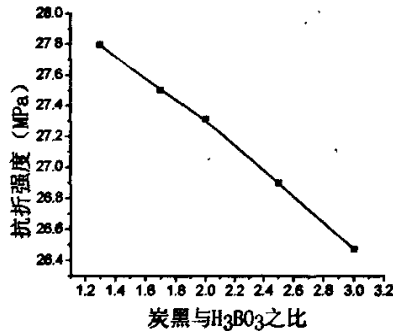


图 4.24 不同比例的添加剂对抗折强度的影响

Fig.4.24 The influence of different proportion additive to intensity

前面已讨论了炭黑和 H_3BO_3 分别对强度的影响，而在炭黑和 H_3BO_3 混合后，这种对电热元件的影响得到了叠加，如图 4.24 所示，电热元件的强度随炭黑与 H_3BO_3 之比的增大下降很明显。因此不适宜选取炭黑和 H_3BO_3 的混合物作为添加剂。

4.2.3 三种添加剂对电热元件性能的影响

(1) 三种添加剂系列对电热元件密度和气孔率的影响

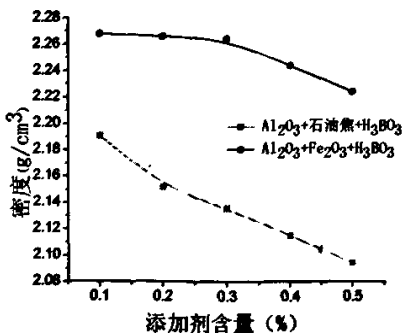


图 4.25 添加剂对密度的影响

Fig.4.25 The influence of additive to density

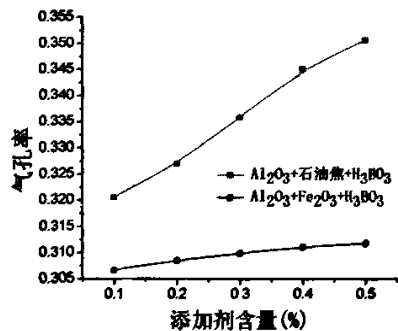


图 4.26 添加剂对气孔率的影响

Fig.4.26 The influence of additive to porosity

从图 4.25 中可以看出，随着添加剂含量的增加，电热元件的密度下降。但曲线 Al_2O_3+

较大，而到后面斜率变小。在与 H_3BO_3 的混合物添加剂中，对电阻影响的主要源于 H_3BO_3 ，在单种添加剂中，炭黑的加入也使得电阻率有下降的趋势，但 H_3BO_3 却导致了电阻率的大幅度增加。最终在含有 H_3BO_3 的电热元件中，电热元件电阻率都随 H_3BO_3 的含量增加而变大。

(b) 不同比例的炭黑与 H_3BO_3 对电热元件抗折强度的影响

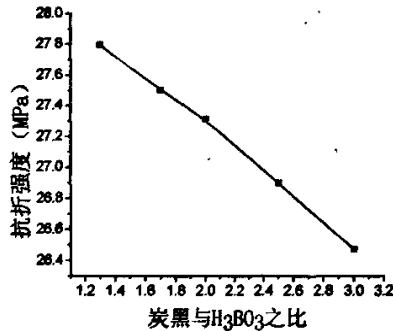


图 4.24 不同比例的添加剂对抗折强度的影响

Fig.4.24 The influence of different proportion additive to intensity

前面已讨论了炭黑和 H_3BO_3 分别对强度的影响，而在炭黑和 H_3BO_3 混合后，这种对电热元件的影响得到了叠加，如图 4.24 所示，电热元件的强度随炭黑与 H_3BO_3 之比的增大下降很明显。因此不适宜选取炭黑和 H_3BO_3 的混合物作为添加剂。

4.2.3 三种添加剂对电热元件性能的影响

(1) 三种添加剂系列对电热元件密度和气孔率的影响

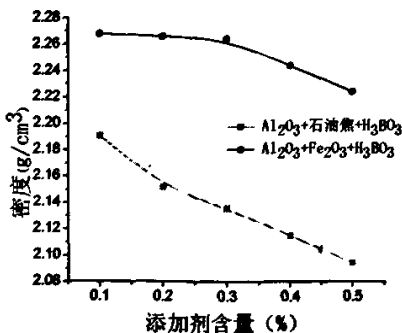


图 4.25 添加剂对密度的影响

Fig.4.25 The influence of additive to density

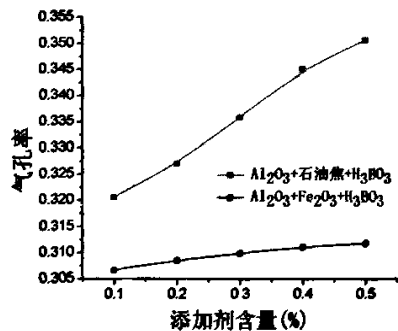


图 4.26 添加剂对气孔率的影响

Fig.4.26 The influence of additive to porosity

从图 4.25 中可以看出，随着添加剂含量的增加，电热元件的密度下降。但曲线 Al_2O_3+

石油焦+ H_3BO_3 比曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 的下降幅度多。从图中分析, Fe_2O_3 对电热元件的密度贡献比石油焦对电热元件的贡献大, 虽然石油焦同样降低了电热元件的密度, 但综合来分析, 由于 H_3BO_3 的加入都使得电热元件的密度降低。而曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 中的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 只是延缓了这种趋势的发生, 所以曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 的初始下降速率比较慢, 而后下降速率就比较快。

从图 4.26 中可以发现, 三种添加剂系列电热元件的气孔率, 随添加剂含量的增大而呈现不同的上升趋势。添加了 Al_2O_3 、石油焦和 H_3BO_3 的明显比添加了 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 H_3BO_3 气孔率大得多。这与密度是相对应的, 由于 H_3BO_3 的过多加入, 使得晶粒异常长大, 导致电热元件密度的下降, 同样使之气孔率变大。

(2) 三种添加剂对电热元件电性能、抗折强度的影响

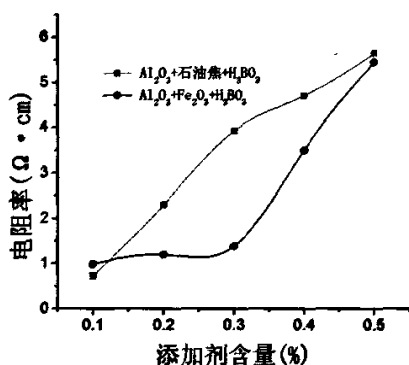


图 4.27 添加剂对电阻率的影响

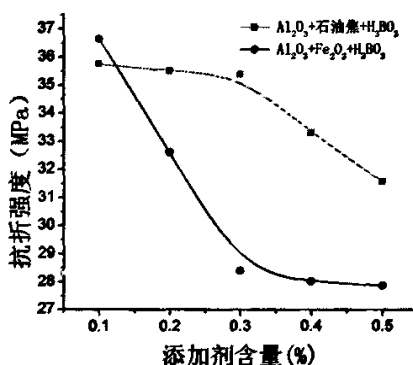


图 4.28 添加剂对抗折强度的影响

Fig.4.27 The influence of additive to electronic resistivity Fig.4.28 The influence of additive to intensity

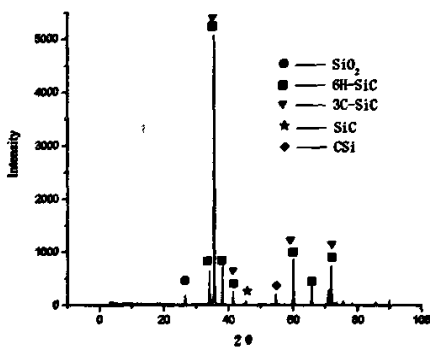
如图 4.27 所示, 电热元件的电阻率随添加剂含量的增大而增大。但曲线 Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 前半段的增幅比较大(0.733~3.93Ω·cm), 而曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 增加比较少(0.986~1.386Ω·cm), 这是因为 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 都会降低电热元件的电阻率, 而且单种添加剂中 Fe_2O_3 对电热元件的电阻率降低有着最大的影响, 所以曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 在前半段增幅比较小, 而在后半段由于 H_3BO_3 含量的增加使得电阻率增加比较快。总的来说在三种添加剂系列中, 由于含有 H_3BO_3 使得电热元件电阻率增加。只不过曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 中由于含有 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 使得开始增幅比较小而已。

图 4.28 中, 曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 和曲线 Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 都是随添加剂含量的增加呈下降趋势, 在添加单一石油焦作为添加剂时, 对强度影响不大, 只是有略微的上升, 而在两种添加剂时(Al_2O_3 +石油焦)也只是有略微的下降。而曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 随着含量的增加下降比曲线 Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 明显得多。在曲线 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 这个体系中由于加入了 H_3BO_3 使得晶体异常长大, 而在曲线

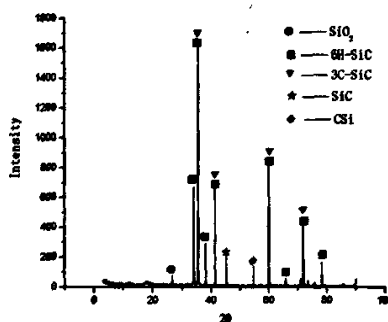
Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 的体系中，由于在这个体系中石油焦是以 C 元素加入的，可以和 H_3BO_3 发生反应生成 B_4C ，促进了烧结形成的晶粒比 Al_2O_3 + Fe_2O_3 + H_3BO_3 体系细小，所以它的抗折强度较 Al_2O_3 + Fe_2O_3 + H_3BO_3 体系大一些。

4.3 添加剂对制品物相、形貌及元素的影响

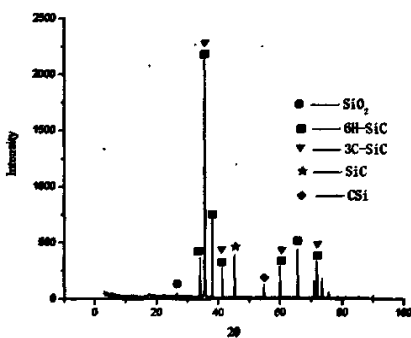
4.3.1 物相与半定量分析



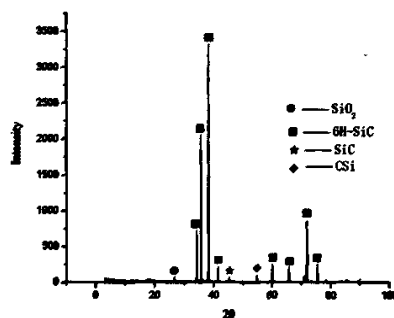
(a) 炭黑



(b) H_3BO_3



(c) Al_2O_3 + Fe_2O_3

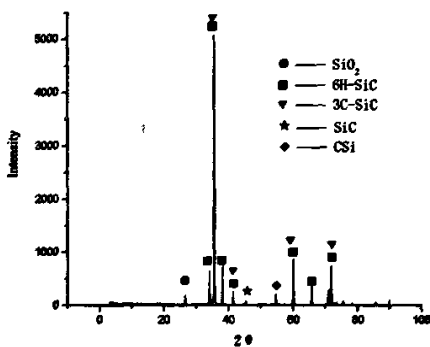


(d) 石油焦

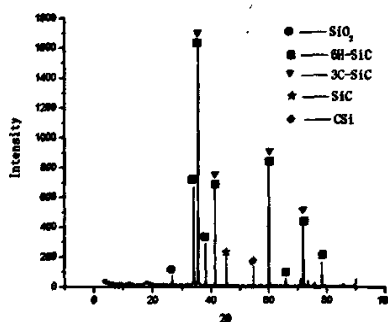
Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 的体系中，由于在这个体系中石油焦是以 C 元素加入的，可以和 H_3BO_3 发生反应生成 B_4C ，促进了烧结形成的晶粒比 Al_2O_3 + Fe_2O_3 + H_3BO_3 体系细小，所以它的抗折强度较 Al_2O_3 + Fe_2O_3 + H_3BO_3 体系大一些。

4.3 添加剂对制品物相、形貌及元素的影响

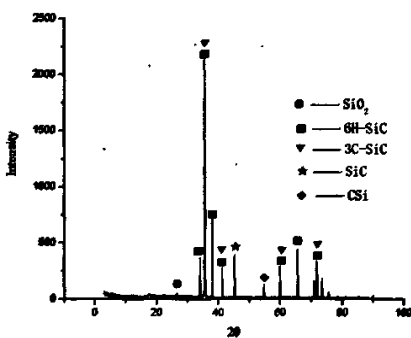
4.3.1 物相与半定量分析



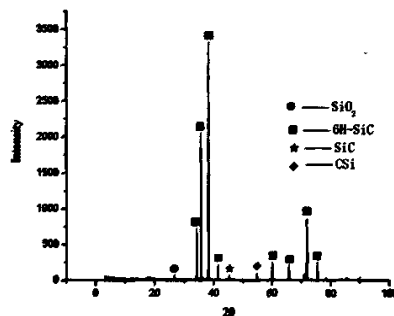
(a) 炭黑



(b) H_3BO_3



(c) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

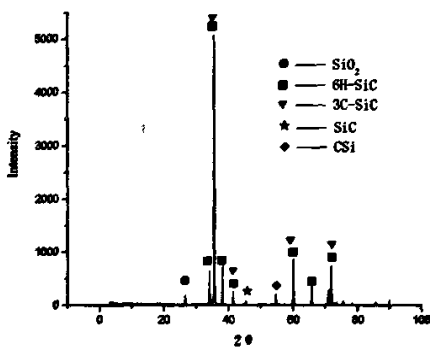


(d) 石油焦

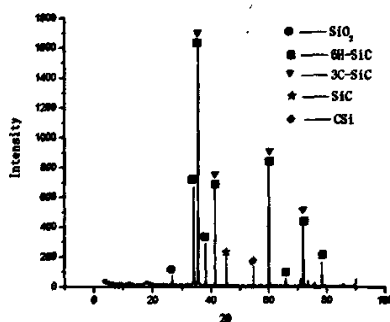
Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 的体系中, 由于在这个体系中石油焦是以 C 元素加入的, 可以和 H_3BO_3 发生反应生成 B_4C , 促进了烧结形成的晶粒比 Al_2O_3 + Fe_2O_3 + H_3BO_3 体系细小, 所以它的抗折强度较 Al_2O_3 + Fe_2O_3 + H_3BO_3 体系大一些。

4.3 添加剂对制品物相、形貌及元素的影响

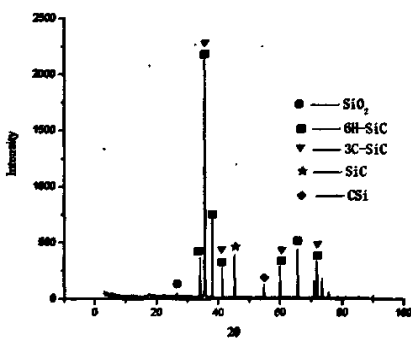
4.3.1 物相与半定量分析



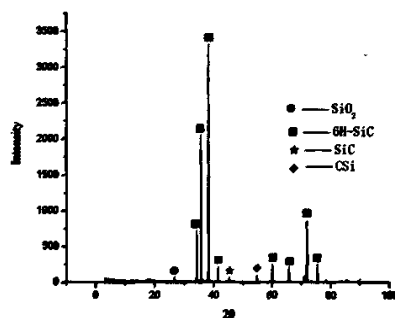
(a) 炭黑



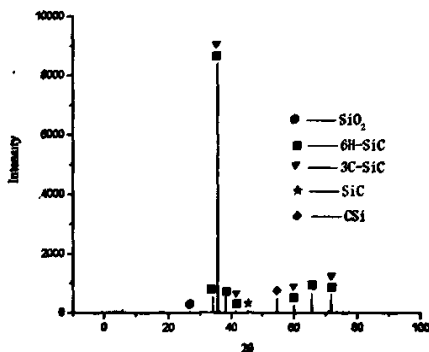
(b) H_3BO_3



(c) Al_2O_3 + Fe_2O_3



(d) 石油焦



(e) 未加添加剂

图 4.29 电热元件 XRD 衍射图

Fig.4.29 Electric heating element XRD diffractogram

通过对衍射图进行分析得出物相及含量，如下表所示：

表 4.2 物相及含量分析

Table 4.2 The analysis of phase and content

样品	6H-SiC(a-SiC) (含量%)	3C-SiC(β-SiC) (含量%)	SiO ₂ (含量%)	SiC (含量%)	CSi (含量%)
1 未加添加剂	20.1	75	0.5	0.7	3.7
2 炭黑	32.96	62.5	2.19	0.7	1.65
3H ₃ BO ₃	61.05	28.57	4.17	3.8	2.4
4Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	62.85	27.5	0.35	7.5	1.8
5 石油焦	97.67	0	0.53	0.89	0.9

结合 x 衍射图和表 4.2 对其物相进行分析，得出电热元件成品中主要含有以下五种物相 a-SiC、β-SiC、SiO₂、SiC、CSi，其中 1[#]到 5[#]样 a-SiC 的含量在逐渐增加，由 20.1% 增加到 97.67%，而 β-SiC 却由 75% 下降到 0，添加剂的加入使得 a-SiC 的含量都增加，由电热元件的烧结机理可知，添加 H₃BO₃ 的电热元件的烧结是属于固相烧结范畴，H₃BO₃ 的加入，可以显著提高 SiC 的烧结动力，降低 SiC 粉体界面能，但同时会促使 SiC 晶粒长大，尤其是会对 a-SiC 中的 6H 多型体产生很大影响，促进了 a-SiC 的生长，从而导致 a-SiC 含量的增加。而添加碳元素的电热元件的烧结也属于固相烧结，都会使 SiC 电热元件在烧结过程中，沿 a-SiC 核生长，但是 H₃BO₃ 和 C 元素的加入会使其生长速率加快，导致 a-SiC 含量的增加。

添加 Al₂O₃+Fe₂O₃ 的电热元件在烧结过程中，部分是液相烧结，在液相烧结过程中 β-SiC 产生相变，转化为 a-SiC，同时发生溶解-再沉积过程。β-SiC 倾向于溶解于液相，

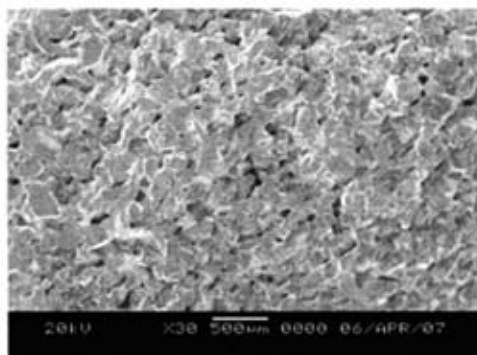
而生成的 α -SiC 沉积在 α -SiC 晶母上, 使颗粒生长呈各向异性, 通过这种溶解和再析出过程, 产生“Core/Shell(核/壳)”结构, β -SiC 吞噬 α -SiC 而沿特定的晶向生长。不断的溶解再沉积, 从而使得电热元件中 β -SiC 含量减少, α -SiC 含量增加。

物相分析还显示出, 炭黑、 H_3BO_3 的加入都使得电热元件中 SiO_2 的含量增加, 尤其是 H_3BO_3 的加入, 使 SiO_2 的含量增加到 4.17%。而添加 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 、和石油焦的 SiO_2 的含量基本不变。 H_3BO_3 的加入在烧结过程中能和 C 反应形成 B_4C , 而提供多余的 O 元素, 和 Si 反应生成 SiO_2 , 这也是加入 H_3BO_3 造成 SiO_2 含量比较多的原因。

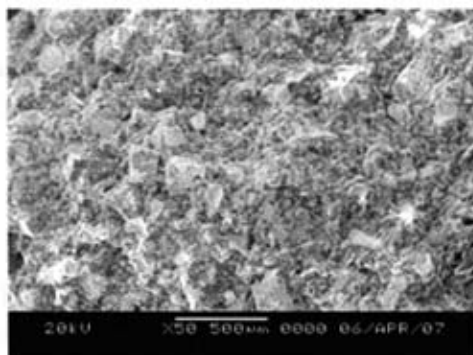
SiC 这一物相是 2θ 为 45.32° 时, 晶面 $[1\ 0\ 5]$ 上的衍射峰, 从表中可以看出 H_3BO_3 、 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入促使了这种晶型的 SiC 的生长。尤其是 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入大大提高了其含量, 提高到 7.5%。这一物相是添加剂与 SiC 在烧结过程中 3 价离子占据晶体结构中正常结点的位置形成的新的非化学计量化合物。实验中 H_3BO_3 和 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 都是各以 0.5% 加入的, 这一物相的含量随着的添加剂的加入, 其含量增加也比较迅速, 而 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入量是 H_3BO_3 加入量的 2 倍, 这一物相含量基本上也是添加 H_3BO_3 的 2 倍。这也就说明了 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 对电热元件的烧结影响很大。

CSi 这一物相是 2θ 为 54.68° 时, 晶面 $[0\ 0\ 18]$ 上的衍射峰, 是在冷却过程中试样中的碳吸收液态硅, 冷却后在电热元件内部和表面就形成了硅碳化合物。添加剂的加入使其含量降低了不少, 但它们之间的差别并不大。

4.3.2 形貌分析



(a) Fe_2O_3



(b) 炭黑

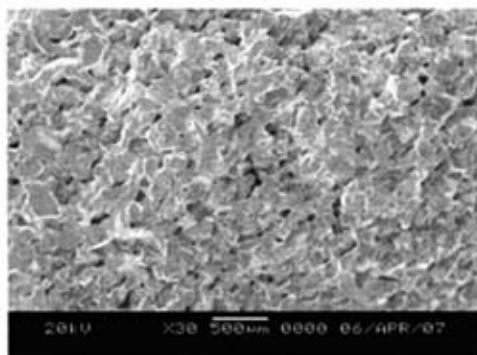
而生成的 α -SiC 沉积在 α -SiC 晶母上, 使颗粒生长呈各向异性, 通过这种溶解和再析出过程, 产生“Core/Shell(核/壳)”结构, β -SiC 吞噬 α -SiC 而沿特定的晶向生长。不断的溶解再沉积, 从而使得电热元件中 β -SiC 含量减少, α -SiC 含量增加。

物相分析还显示出, 炭黑、 H_3BO_3 的加入都使得电热元件中 SiO_2 的含量增加, 尤其是 H_3BO_3 的加入, 使 SiO_2 的含量增加到 4.17%。而添加 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 、和石油焦的 SiO_2 的含量基本不变。 H_3BO_3 的加入在烧结过程中能和 C 反应形成 B_4C , 而提供多余的 O 元素, 和 Si 反应生成 SiO_2 , 这也是加入 H_3BO_3 造成 SiO_2 含量比较多的原因。

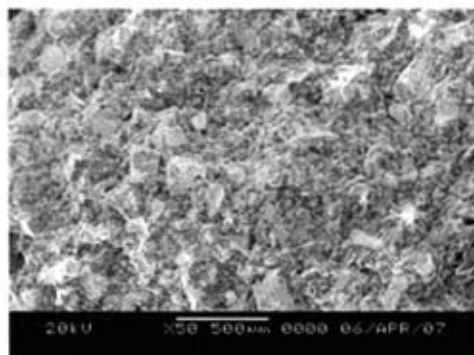
SiC 这一物相是 2θ 为 45.32° 时, 晶面 $[1\ 0\ 5]$ 上的衍射峰, 从表中可以看出 H_3BO_3 、 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入促使了这种晶型的 SiC 的生长。尤其是 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入大大提高了其含量, 提高到 7.5%。这一物相是添加剂与 SiC 在烧结过程中 3 价离子占据晶体结构中正常结点的位置形成的新的非化学计量化合物。实验中 H_3BO_3 和 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 都是各以 0.5% 加入的, 这一物相的含量随着的添加剂的加入, 其含量增加也比较迅速, 而 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入量是 H_3BO_3 加入量的 2 倍, 这一物相含量基本上也是添加 H_3BO_3 的 2 倍。这也就说明了 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 对电热元件的烧结影响很大。

CSi 这一物相是 2θ 为 54.68° 时, 晶面 $[0\ 0\ 18]$ 上的衍射峰, 是在冷却过程中试样中的碳吸收液态硅, 冷却后在电热元件内部和表面就形成了硅碳化合物。添加剂的加入使其含量降低了不少, 但它们之间的差别并不大。

4.3.2 形貌分析



(a) Fe_2O_3



(b) 炭黑

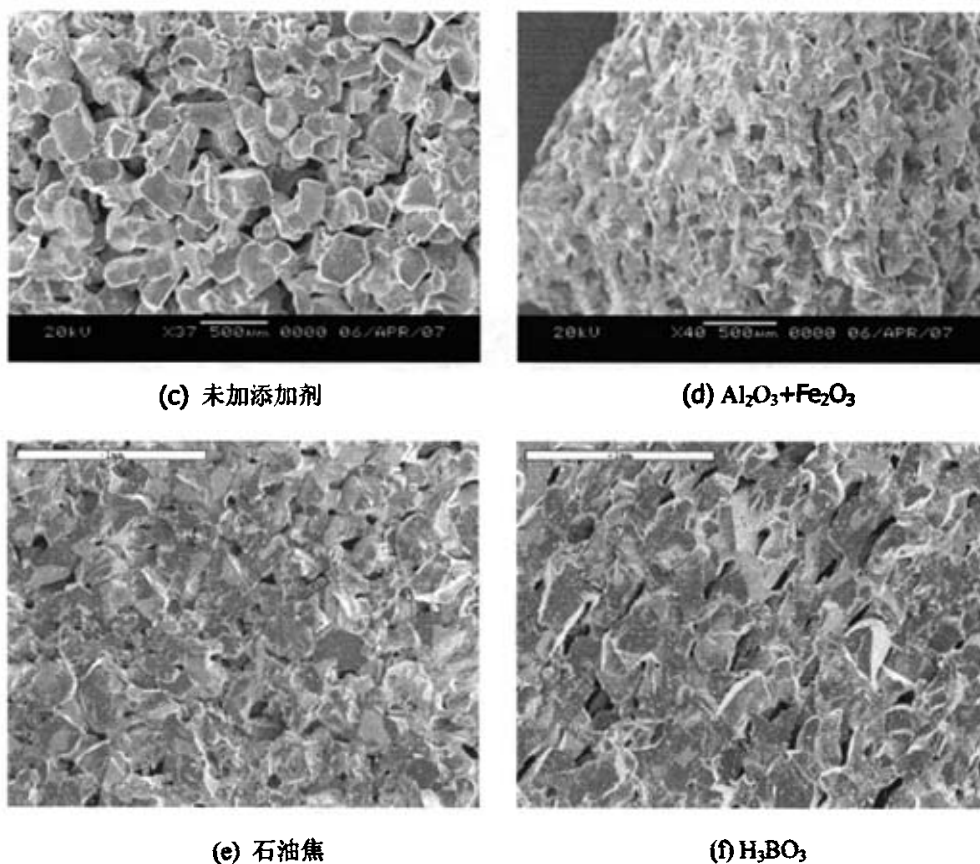


图 4.30 电热元件 SEM 图

Fig.4.30 Electric heating element SEM

如图 4.30 中(c)所示, 未加添加剂的电热元件颗粒间气孔比较大, 许多颗粒都有着较为规则的形状, 存在着许多的六边形、五边形等多边形, 那是因为在烧结过程中颗粒发生了长大, 都是先沿着 $\alpha\text{-SiC}$ 晶面长大, 而后再沿着晶面法线方向即在三维空间内生长。而加入 Fe_2O_3 、炭黑、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、石油焦、 H_3BO_3 的气孔都比图 4.30(c)少, 说明添加剂的加入抑制了碳化硅晶粒的长大, 使得新生成的晶粒更细小更均匀。比较图 4.30(d)与(f), 图 4.30(d)中的晶粒更细小更均匀, 说明 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的加入大大抑制了晶体的不连续生长, 使 SiC 材料形成比较均匀的显微结构, 其动力归因于 Si-C 间的化学键与 Al-Si、Al-C 或 Fe-Si 间的化学键不同。 H_3BO_3 的过量加入导致了晶粒的粗化, 气孔率的增加。 Fe_2O_3 和石油焦的加入同样使得电热元件产生致密化。炭黑的加入, 如图 4.30(b)所示, 碳化硅颗粒间烧结的并不好, 主要是因为炭黑的反应活性太差, 不利于碳化硅电热元件的烧成。

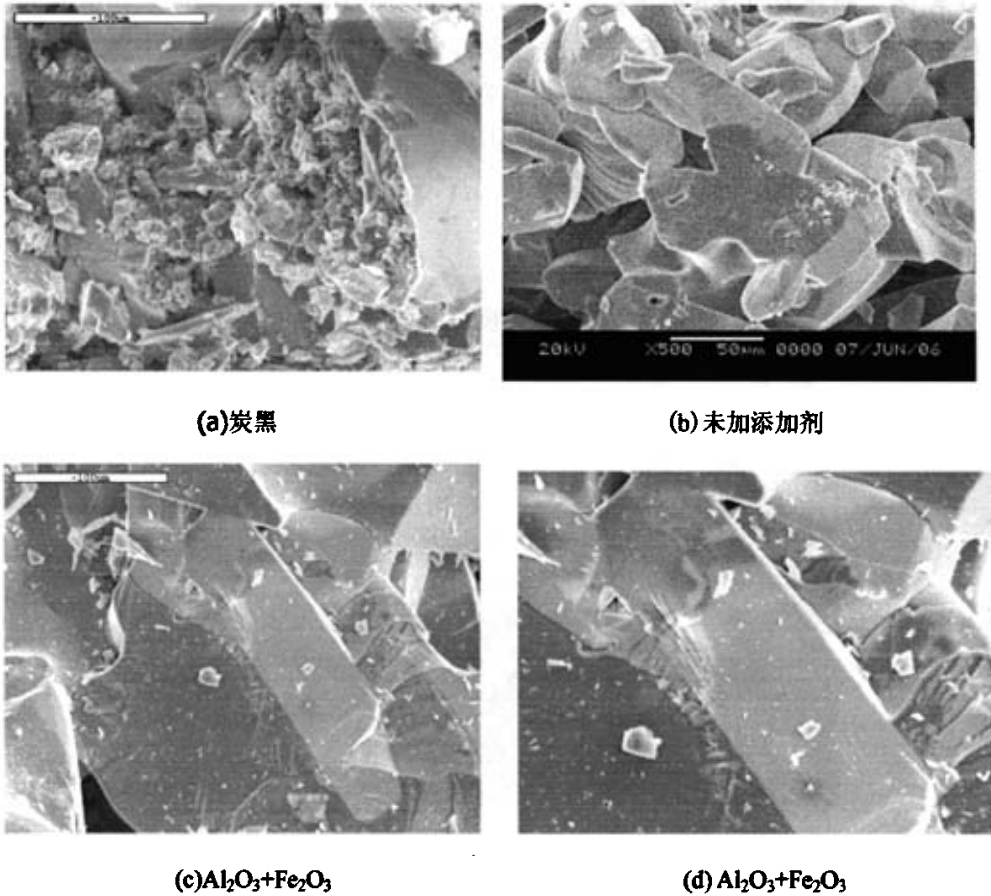


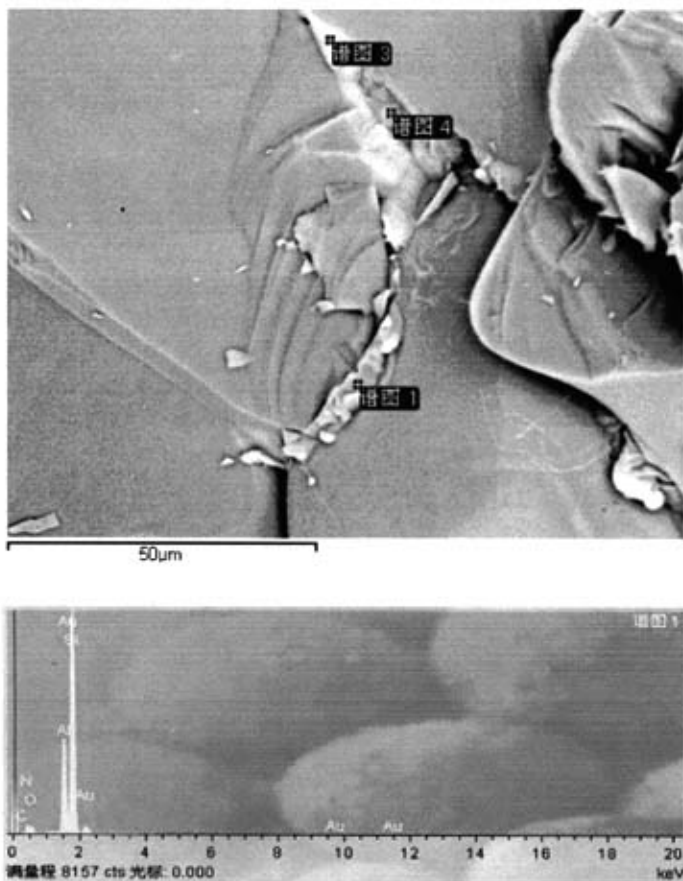
图 4.31 电热元件 SEM 图

Fig.4.31 Electric heating element SEM

图 4.31(a)、图 4.31(b)和图 4.31(c)分别为添加炭黑、未加添加剂和添加 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 电热元件烧成后的晶粒的形貌图，图 4.31(d)为图 4.31(c)的放大图。图 4.31(a)显示在加入炭黑后小颗粒与大颗粒并未烧结在一起，其中的大部分小颗粒为炭黑颗粒，由于炭黑颗粒反应活性比较低，很难使得炭黑与 Si 蒸汽反应生成碳化硅。碳黑的加入电热元件的烧结仍然是固相烧结，由于炭黑颗粒填充在碳化硅颗粒之间使得各种气相不宜沉积在 SiC 颗粒间，从而使得电热元件比较难烧结。图 4.31(b)、图 4.31(c)显示出颗粒烧结都比较好，只不过颗粒间的形貌有所差别。图 4.31(b)为未加添加剂的电热元件颗粒的形貌，颗粒间的间距都比较大，还有一部分小颗粒依附于大颗粒上，有的则存在于颗粒之间，颗粒间未能很好的粘结在一起，大部分都沉积在晶粒的表面，在三维方向上长大，使得晶粒粗化。如图 4.31(c)、图 4.31(d)所示，颗粒间烧结良好，图 4.31(c)添加了 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，在烧结过程中有部分属于液相烧结，在烧结过程中随着温度的升高，形成了液相，由于表面张力的存在，液相容易填充颗粒间的空隙，在烧结过程中不断有 SiC 融入液相中，

液相的不断增多不断地去填充颗粒间的空隙，最终使得电热元件产生收缩。图 4.31(d) 显示在烧结过程中从液相析出与原 SiC 颗粒边界处有许多的小颗粒存在，由于添加剂的加入使得晶体颗粒更均匀化，更细小化，避免了晶粒异常的长大。空隙处的液相在冷却过程中结晶析出，存在于颗粒空隙处，与周围的颗粒烧结在一起。

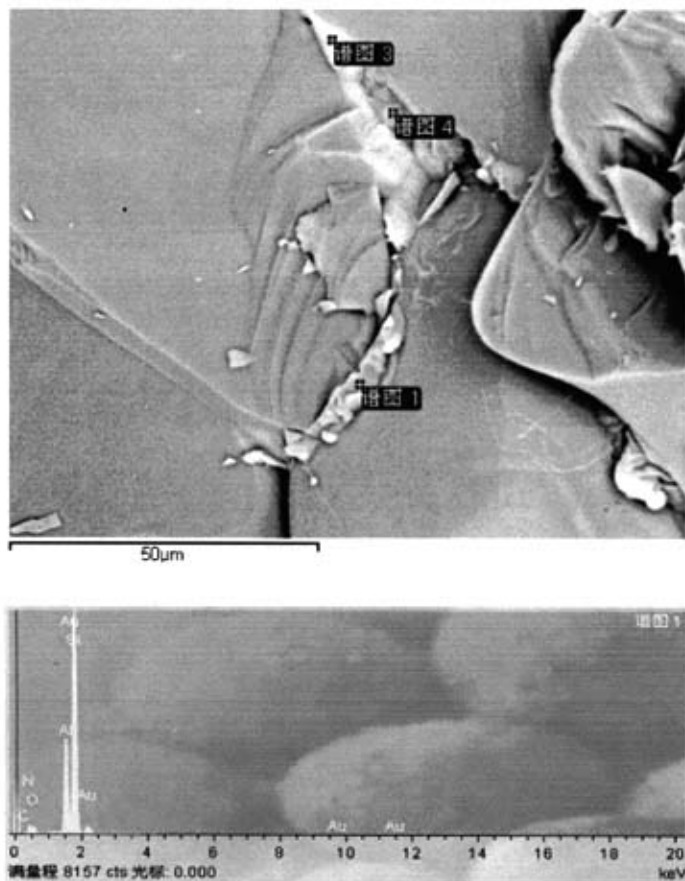
4.3.3 元素分析



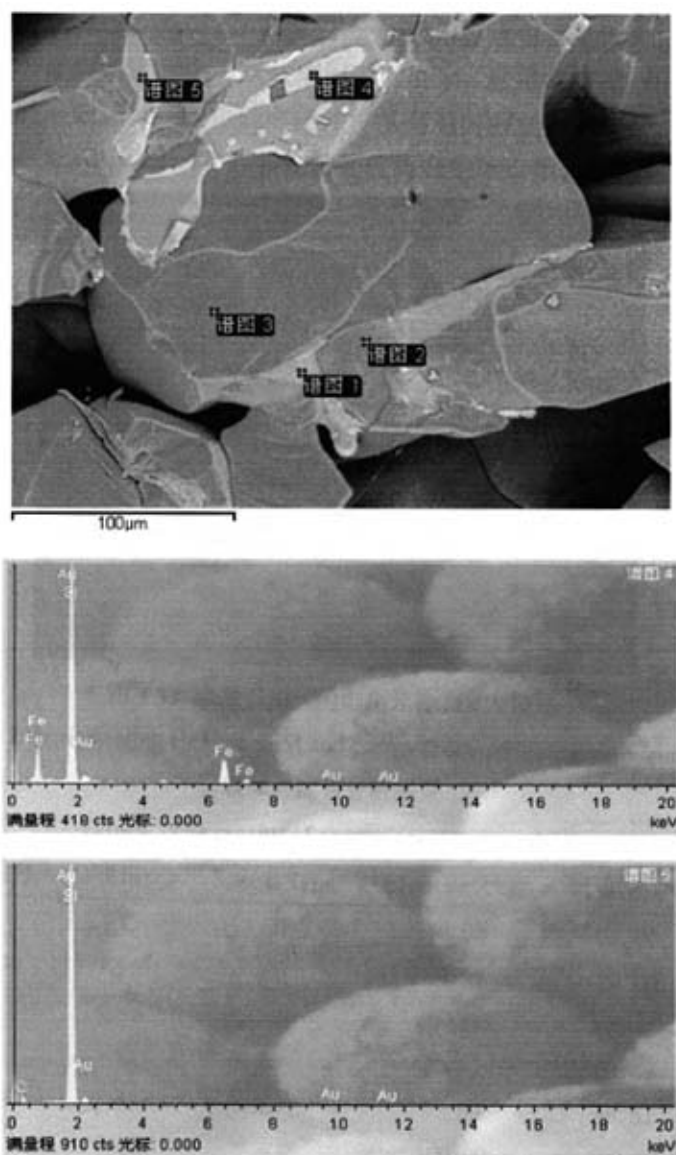
(a)

液相的不断增多不断地去填充颗粒间的空隙，最终使得电热元件产生收缩。图 4.31(d) 显示在烧结过程中从液相析出与原 SiC 颗粒边界处有许多的小颗粒存在，由于添加剂的加入使得晶体颗粒更均匀化，更细小化，避免了晶粒异常的长大。空隙处的液相在冷却过程中结晶析出，存在于颗粒空隙处，与周围的颗粒烧结在一起。

4.3.3 元素分析



(a)



(b)

图 4.32 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的电热元件 SEM 及能谱Fig.4.32 Electric heating element SEM and energy spectrum adding $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$

通过能谱分析,晶界之间存在着不同于SiC物相的新相存在。图 4.32(a)不同颗粒晶界之间中存在着的新物相包含 Si、Al、C、O 等元素,如点 1 是烧成时 Al_2O_3 与 SiC 形成的固溶体,降温时结晶冷却在晶体晶界之间。而对图 4.32(b)分析,在晶界间处新生成的晶体的表面上存在着不同颜色的区域,点 3 为最暗处是碳化硅原颗粒,元素为 Si 和 C,物相为 SiC。而在颜色稍浅的地方如点 5,元素也为 Si 和 C,但在颜色最浅的地方,在

点4处所包含的元素为Si、Fe、C，形成了一种新相。这主要是因为，添加剂加入后，形成了液相烧结，在烧结过程中不断从液相中析出来，就形成了类似于点5处的碳化硅晶体，随着烧结的不断进行，碳化硅电热元件从高温区移动到低温区，温度下降到形成液相的温度以下，液相中含有Fe的非化学计量化合物就会结晶在碳化硅晶体区域内。

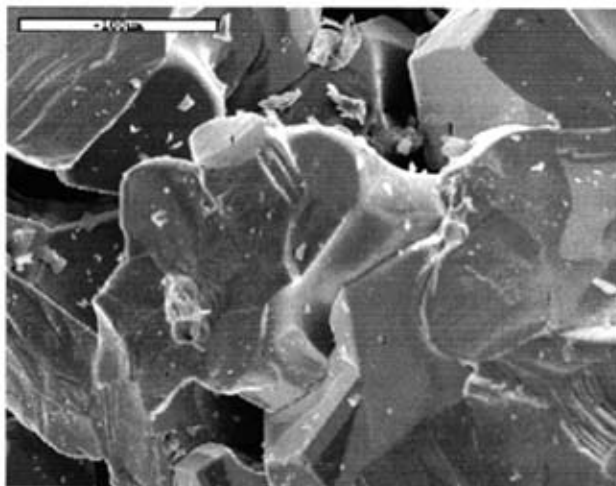


图 4.33 添加石油焦的电热元件 SEM 及能谱

Fig.4.33 Electric heating element SEM and energy spectrum adding petroleum coke

表 4.3 能谱分析结果

Table4.3The result of energy spectrum analysis

编号	Elmt	Spect. Type	Element (%)	Atomic (%)
D1	C	ED	40.08	61.00
	Si	ED	59.92	39.00
	Total		100.00	100.00
D2	C	ED	32.97	53.49
	Si	ED	67.03	46.51
	Total		100.00	100.00
D3	C	ED	27.61	47.14
	Si	ED	72.39	52.86
	Total		100.00	100.00

图 4.33 为添加石油焦的电热元件烧结后的内部显微结构，图中显示出不同的烧结区域，如点 1、2、3 所在的不同区域，不同区域所含的元素是一样的，但各类元素的质量与各类原子的数量是不一样的。能谱分析结果显示，由点 1 到点 3 即颜色不断加深的区域，其 C 元素的质量含量不断地在降低，同样其 C 原子的数量也不断的降低。点 1 处 C、

Si 原子数量比为 1.56: 1, 点 2 处 C、Si 原子数量比为 1.15: 1, 点 3 处 C、Si 原子数量比为 0.86: 1, 不同区域内部烧结的都比较均匀, 没有孤立存在的颗粒, 尤其是碳没有以颗粒存在, 三部分烧结区域相互之间也烧结都比较好。点 3 所处的位置为配料时加入的大颗粒表面, 点 1、点 2 所在的区域都是填充在颗粒间的空隙内。

4.3.4 测试结果与性能

结合物相与半定量分析、SEM 分析和能谱分析, 电热元件内部显微结构对其性能有着非常重要的影响。在物相分析中 H_3BO_3 的加入明显导致了 SiO_2 含量的增加, 由于 SiO_2 的电阻率远远大于碳化硅的电阻率, 所以 H_3BO_3 的加入使得电热元件电阻率明显的增加。从形貌看炭黑的加入颗粒烧结比较差, 从而导致其抗折强度、电性能都比较差。对于 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入, SiO_2 的含量降低, 有利于降低其电阻率, 同时由于在导电过程中产生杂质离子导电和电子导电, 进一步降低了电热元件的电阻率。形貌图显示添加 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的电热元件在烧结过程中产生了收缩, 在晶界处形成了一些小颗粒, 遂增加了电热元件的强度和密度。实验结果显示, 石油焦的电阻率比添加 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的还好, 在物相分析中添加石油焦的电热元件, 并不含有低电阻率的 $\beta-SiC$, 不过其 SiO_2 的含量比较低, 有利于其导电, 在 SEM 和 ED 能谱分析中, 烧结过程中形成了含碳量不同的晶体, 在组分中, 碳化硅电阻率最高, 碳电阻率最低, 而硅的电阻率介于二者之间, 在能谱分析中晶界间的晶体含有过量的碳, 又因为晶体结界之间被比较好的填充烧结, 使得晶界数目减少, 载流子通过晶界的阻力就减小, 所以加入石油焦的电热元件的电阻率比较小。

4.4 本章小结

(1) 单种添加剂中, 最大密度为(Al_2O_3 含量为 0.5%) $2.314g/cm^3$, 最小密度为(炭黑含量为 5%) $2.158g/cm^3$; 在添加剂含量一定的情况下, 最优的电阻率为(Fe_2O_3 含量为 0.5%) $0.634\Omega\cdot cm$, H_3BO_3 的加入导致了电热元件的电阻率的增加, 含炭黑的电热元件的电阻率最大为 $2.92\Omega\cdot cm$, 而石油焦的含量 5% 时, 电热元件的电阻率最小为 $0.375\Omega\cdot cm$; 添加 Al_2O_3 的电热元件强度的最高为 $36.14MPa$, 加入炭黑最低为 $8.54MPa$ 。

(2) 在两种添加剂配方中 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 对电热元件的密度、电阻率强度影响最大, 最佳密度和最优电阻率分别为 $2.359g/cm^3$ 、 $0.766\Omega\cdot cm$; 气孔率最小为 0.2921; 强度为 $41.27MPa$ 。而含炭黑+ H_3BO_3 体系的电热元件的密度最小为 $2.0787g/cm^3$; 气孔率最大为 0.3235; 电阻率最大为 $36.656\Omega\cdot cm$; 抗折强度最小为 $26.48MPa$ 。

(3) 在三种添加剂中, H_3BO_3 的加入对密度的提高不明显, 加入过多反而降低了电热元件的密度, 对电阻率起着负面影响。在密度和气孔率上, 体系 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 比体系 Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 好, 而在电阻率和抗折强度方面却差一些。三种添加剂体

Si 原子数量比为 1.56: 1, 点 2 处 C、Si 原子数量比为 1.15: 1, 点 3 处 C、Si 原子数量比为 0.86: 1, 不同区域内部烧结的都比较均匀, 没有孤立存在的颗粒, 尤其是碳没有以颗粒存在, 三部分烧结区域相互之间也烧结都比较好。点 3 所处的位置为配料时加入的大颗粒表面, 点 1、点 2 所在的区域都是填充在颗粒间的空隙内。

4.3.4 测试结果与性能

结合物相与半定量分析、SEM 分析和能谱分析, 电热元件内部显微结构对其性能有着非常重要的影响。在物相分析中 H_3BO_3 的加入明显导致了 SiO_2 含量的增加, 由于 SiO_2 的电阻率远远大于碳化硅的电阻率, 所以 H_3BO_3 的加入使得电热元件电阻率明显的增加。从形貌看炭黑的加入颗粒烧结比较差, 从而导致其抗折强度、电性能都比较差。对于 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的加入, SiO_2 的含量降低, 有利于降低其电阻率, 同时由于在导电过程中产生杂质离子导电和电子导电, 进一步降低了电热元件的电阻率。形貌图显示添加 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的电热元件在烧结过程中产生了收缩, 在晶界处形成了一些小颗粒, 遂增加了电热元件的强度和密度。实验结果显示, 石油焦的电阻率比添加 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的还好, 在物相分析中添加石油焦的电热元件, 并不含有低电阻率的 $\beta\text{-SiC}$, 不过其 SiO_2 的含量比较低, 有利于其导电, 在 SEM 和 ED 能谱分析中, 烧结过程中形成了含碳量不同的晶体, 在组分中, 碳化硅电阻率最高, 碳电阻率最低, 而硅的电阻率介于二者之间, 在能谱分析中晶界间的晶体含有过量的碳, 又因为晶体结界之间被比较好的填充烧结, 使得晶界数目减少, 载流子通过晶界的阻力就减小, 所以加入石油焦的电热元件的电阻率比较小。

4.4 本章小结

(1) 单种添加剂中, 最大密度为(Al_2O_3 含量为 0.5%) $2.314\text{g}/\text{cm}^3$, 最小密度为(炭黑含量为 5%) $2.158\text{g}/\text{cm}^3$; 在添加剂含量一定的情况下, 最优的电阻率为(Fe_2O_3 含量为 0.5%) $0.634\Omega\cdot\text{cm}$, H_3BO_3 的加入导致了电热元件的电阻率的增加, 含炭黑的电热元件的电阻率最大为 $2.92\Omega\cdot\text{cm}$, 而石油焦的含量 5% 时, 电热元件的电阻率最小为 $0.375\Omega\cdot\text{cm}$; 添加 Al_2O_3 的电热元件强度的最高为 36.14MPa , 加入炭黑最低为 8.54MPa 。

(2) 在两种添加剂配方中 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 对电热元件的密度、电阻率强度影响最大, 最佳密度和最优电阻率分别为 $2.359\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.766\Omega\cdot\text{cm}$; 气孔率最小为 0.2921; 强度为 41.27MPa 。而含炭黑+ H_3BO_3 体系的电热元件的密度最小为 $2.0787\text{g}/\text{cm}^3$; 气孔率最大为 0.3235; 电阻率最大为 $36.656\Omega\cdot\text{cm}$; 抗折强度最小为 26.48MPa 。

(3) 在三种添加剂中, H_3BO_3 的加入对密度的提高不明显, 加入过多反而降低了电热元件的密度, 对电阻率起着负面影响。在密度和气孔率上, 体系 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$ 比体系 Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 好, 而在电阻率和抗折强度方面却差一些。三种添加剂体

Si 原子数量比为 1.56: 1, 点 2 处 C、Si 原子数量比为 1.15: 1, 点 3 处 C、Si 原子数量比为 0.86: 1, 不同区域内部烧结的都比较均匀, 没有孤立存在的颗粒, 尤其是碳没有以颗粒存在, 三部分烧结区域相互之间也烧结都比较好。点 3 所处的位置为配料时加入的大颗粒表面, 点 1、点 2 所在的区域都是填充在颗粒间的空隙内。

4.3.4 测试结果与性能

结合物相与半定量分析、SEM 分析和能谱分析, 电热元件内部显微结构对其性能有着非常重要的影响。在物相分析中 H_3BO_3 的加入明显导致了 SiO_2 含量的增加, 由于 SiO_2 的电阻率远远大于碳化硅的电阻率, 所以 H_3BO_3 的加入使得电热元件电阻率明显的增加。从形貌看炭黑的加入颗粒烧结比较差, 从而导致其抗折强度、电性能都比较差。对于 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的加入, SiO_2 的含量降低, 有利于降低其电阻率, 同时由于在导电过程中产生杂质离子导电和电子导电, 进一步降低了电热元件的电阻率。形貌图显示添加 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的电热元件在烧结过程中产生了收缩, 在晶界处形成了一些小颗粒, 遂增加了电热元件的强度和密度。实验结果显示, 石油焦的电阻率比添加 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 的还好, 在物相分析中添加石油焦的电热元件, 并不含有低电阻率的 $\beta-SiC$, 不过其 SiO_2 的含量比较低, 有利于其导电, 在 SEM 和 ED 能谱分析中, 烧结过程中形成了含碳量不同的晶体, 在组分中, 碳化硅电阻率最高, 碳电阻率最低, 而硅的电阻率介于二者之间, 在能谱分析中晶界间的晶体含有过量的碳, 又因为晶体结界之间被比较好的填充烧结, 使得晶界数目减少, 载流子通过晶界的阻力就减小, 所以加入石油焦的电热元件的电阻率比较小。

4.4 本章小结

(1) 单种添加剂中, 最大密度为(Al_2O_3 含量为 0.5%) $2.314g/cm^3$, 最小密度为(炭黑含量为 5%) $2.158g/cm^3$; 在添加剂含量一定的情况下, 最优的电阻率为(Fe_2O_3 含量为 0.5%) $0.634\Omega\cdot cm$, H_3BO_3 的加入导致了电热元件的电阻率的增加, 含炭黑的电热元件的电阻率最大为 $2.92\Omega\cdot cm$, 而石油焦的含量 5% 时, 电热元件的电阻率最小为 $0.375\Omega\cdot cm$; 添加 Al_2O_3 的电热元件强度的最高为 $36.14MPa$, 加入炭黑最低为 $8.54MPa$ 。

(2) 在两种添加剂配方中 $Al_2O_3+Fe_2O_3$ 对电热元件的密度、电阻率强度影响最大, 最佳密度和最优电阻率分别为 $2.359g/cm^3$ 、 $0.766\Omega\cdot cm$; 气孔率最小为 0.2921; 强度为 $41.27MPa$ 。而含炭黑+ H_3BO_3 体系的电热元件的密度最小为 $2.0787g/cm^3$; 气孔率最大为 0.3235; 电阻率最大为 $36.656\Omega\cdot cm$; 抗折强度最小为 $26.48MPa$ 。

(3) 在三种添加剂中, H_3BO_3 的加入对密度的提高不明显, 加入过多反而降低了电热元件的密度, 对电阻率起着负面影响。在密度和气孔率上, 体系 $Al_2O_3+Fe_2O_3+H_3BO_3$ 比体系 Al_2O_3 +石油焦+ H_3BO_3 好, 而在电阻率和抗折强度方面却差一些。三种添加剂体

系最高密度、强度、和最优电阻率都不如含两种添加剂的体系好。

(4)X 射线衍射结果显示, H_3BO_3 的加入增大了电热元件中 SiO_2 的含量并降低了其电阻率。通过 SEM 和能谱分析, 电热元件内部含有非化学计量化合物。

5 碳化硅的导电机理及烧结机理

5.1 碳化硅的导电机理

由于碳化硅电热元件在实际应用中，主要考虑的是它的电性能，因此我们对它的导电特性及导电机理进行了研究。

我们对电热元件在通电不同时间下的电阻率进行了测试，测试结果如下图所示：

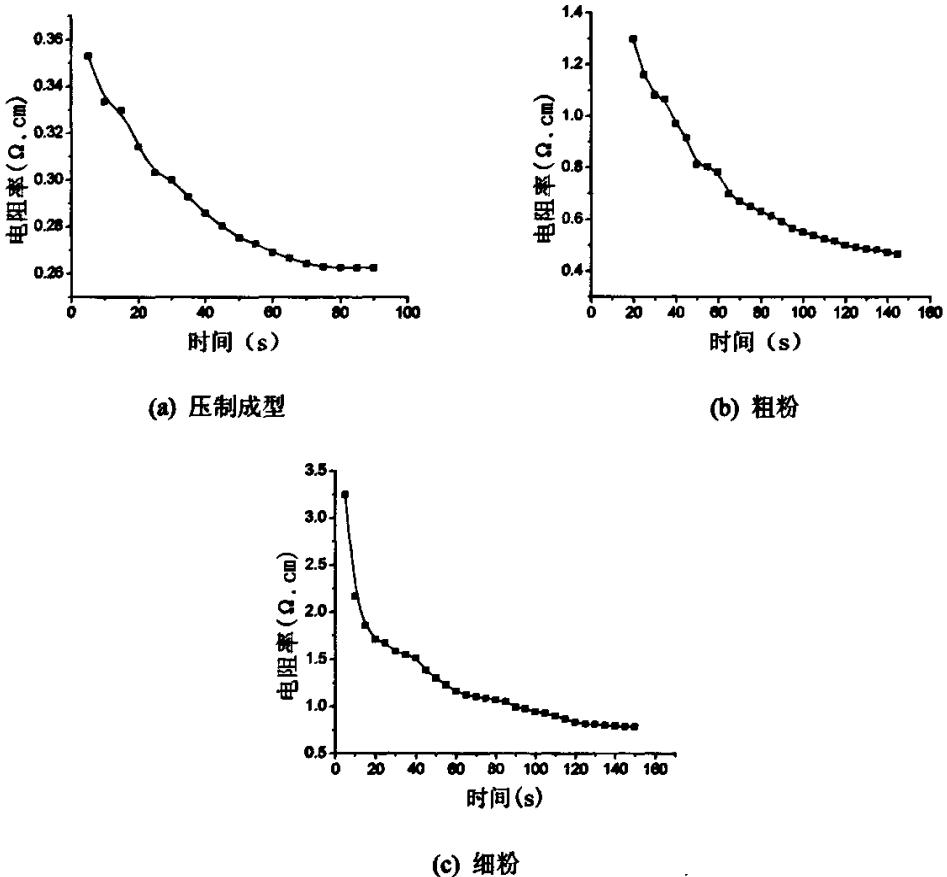


图 5.1 电阻率与通电时间的关系

Fig.5.1 Relations of electrical resistivity and time

图中为电热元件电阻率与通电时间之间的关系，通过红外测温仪测得电热元件在加热最终电热元件都达到 900°C 左右。从图中可以看出随着时间的延长(即电热元件温度的升高)电热元件的电阻率不断降低。开始时降低幅度比较大，而后渐渐趋缓。据有关碳化硅的介绍称， 1400°C 时电阻率约为 $1000\ \Omega\cdot\text{毫米}^2/\text{米}$ ，室温至 900°C 时电阻率由大变

5 碳化硅的导电机理及烧结机理

5.1 碳化硅的导电机理

由于碳化硅电热元件在实际应用中，主要考虑的是它的电性能，因此我们对它的导电特性及导电机理进行了研究。

我们对电热元件在通电不同时间下的电阻率进行了测试，测试结果如下图所示：

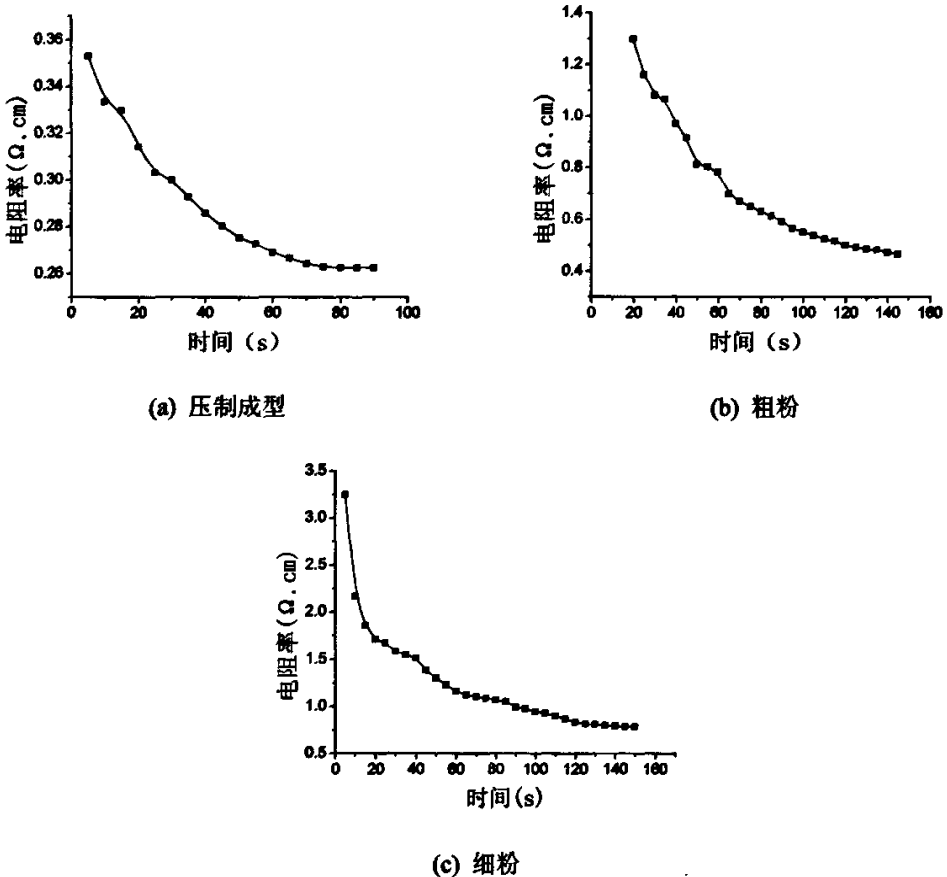


图 5.1 电阻率与通电时间的关系

Fig.5.1 Relations of electrical resistivity and time

图中为电热元件电阻率与通电时间之间的关系，通过红外测温仪测得电热元件在加热最终电热元件都达到 900°C 左右。从图中可以看出随着时间的延长(即电热元件温度的升高)电热元件的电阻率不断降低。开始时降低幅度比较大，而后渐渐趋缓。据有关碳化硅的介绍称， 1400°C 时电阻率约为 $1000 \text{ 欧}\cdot\text{毫米}^2/\text{米}$ ，室温至 900°C 时电阻率由大变

小。900℃~1450℃则由小变大，但 900℃~1450℃的增加幅度就比较小^[40]。这与我们实验得出的结论基本相似。碳化硅电热元件的这种导电特性主要是由于碳化硅的导电机理引起的。

碳化硅的导电机理比较复杂，主要有三种理论：

(1)自动电子放射理论

碳化硅颗粒具有极不规则的形状，紧密堆积时只有一些突出的尖角互相接触，同时，还存在有许多大小不同的空气间隙，每个间隙相应于一定的临界电压，在这个电压下碳化硅颗粒边缘或尖角开始发生自动电子放射。当电压很小时，电流仅流过直接接触的部分，此时电阻仍然服从欧姆定律。当电压继续增加时，部分间隙开始投入“工作”，电阻的有效接触面积增加，因而总电阻减少，随着电压的继续增加，投入工作的间隙越来越多，电阻不断减少，因而呈现非线性。

(2)碳化硅颗粒表面氧化理论

碳化硅颗粒表面存在一层很薄的胶态二氧化硅薄膜，这些薄膜有很高的电阻率(约 $10^6\sim 10^8\Omega\cdot\text{cm}$)，碳化硅晶体本身的电阻率很小(约 $1\Omega\cdot\text{cm}$)。因此，当外加电压时，绝大部分电压都降落在二氧化硅薄膜层上，因而在这薄膜层内形成很高的电场强度。

(a)载流子穿过二氧化硅层的隧道电流。

(b)载流子的场发射，这种发射从半导体进入绝缘层的导带或真空中，尤其是尖锐的边缘更容易产生这种发射。

(c)绝缘层内部中心产生碰撞电离，使载流子的数目随着所加的电场显著增加。

(3)晶粒间接触处局部加热理论

这种理论认为碳化硅导电呈非线性的原因，是颗粒间接触分布电阻加热效应引起的，这种分布电阻的温度系数一般是负的^[41]。

导致了电热元件的这种随着供电时间的延长、温度的升高，电阻率不断减小的非线性导电特性。图 5.1(a)为压制成型的电热元件的电阻率的变化规律，电热元件的导电主要是载流子导电，是由于添加了金属氧化物造成的。在载流子导电的过程中，同时存在着电子式载流子和离子式载流子。一般情况下，电子式的电导十分微弱，可以忽略不计。而主要的导电形式是离子式电导主要的载流子是那些体积小的阳离子，阳离子缺位，和阴离子缺位。然而当材料中含有变价离子在温度、气氛影响下合成非化学计量化合物或由于引进不等价杂质，就会使材料产生大量自由电子(或电子空穴)造成显著的电子式电导^[42]。所以说，图 5.1(a)中的电阻率都较小。

从图中我们还可以看到成形方式和颗粒粒径的大小对碳化硅电热元件的导电特性都没有什么大的影响，只是对其电阻率影响比较大一些，如图 5.1(b)所示粒径越大电阻率越小，这主要是因为在对电热元件施加电压时，电压主要降落在接触点处，而碳化硅颗粒越细，单位长度内串联的接触点就越多^[43]，因此在一定电压下，颗粒越细则每单位

接触电压越低，碳化硅粉料电阻率就越高。

5.2 电热元件的烧结机理

本实验是在无压烧结的基础上，进行重结晶碳化硅电热元件的烧成。主要对加入 Al、Fe、B、C 及其化合物作为第二相来促进烧结和无添加烧结助剂烧成的电热元件进行对比。一次重结晶电热元件与一般的反应烧结碳化硅的烧结机理不同，在无压烧结下又可分为固相烧结和液相烧结。

许多研究者曾对反应烧结碳化硅的烧结机理进行过研究，像 Minnner^[44]以及 Fitze 和 Gadow 都报道了在碳硅界面上有连续反应产物层的生长，从而认为反应浸渗过程受扩散控制。而 Hase^[45]等未在碳硅界面上发现连续反应产物层，并认为由于 SiC 和碳的体积不匹配，反应产物迅速散裂，导致在碳和硅之间直接发生界面控制反应。而 Ness 和 Page^{[46][47]}的研究则表明，反应烧结机理为溶解-再沉淀机理。下面我们就本实验中固相烧结和液相烧结的烧结机理分别进行了研究。

5.2.1 固相烧结

实验中未加烧结助剂的 α -SiC 是固相烧结，主要通过扩散控制来实现 SiC 电热元件的重结晶。而添加 B 和 C 的也属于固相烧结范畴，需要的烧结温度较高，并且断裂韧性较低，断裂模式为典型的穿晶断裂，晶粒粗大且均匀性差。20 世纪 70 年代初 S.Prochazka 就以少量的硼粉和碳粉为添加剂在 2020℃时实现了碳化硅的致密化。其原理在于当同时添加硼粉和碳粉后，可明显改善 SiC 的烧结动力（烧结驱动力是：粉末颗粒表面能(Eb)和多晶烧结体晶粒界面能(Es)之差，导致体系自由能降低，比值 Eb/Es 表征了粉末的烧结性)^[48]。掺杂适量的 B，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 Es。掺杂适量的游离 C 对固相烧结有利，因为 SiC 表面通常会被氧化，导致少量 SiO₂生成，加入的适量 C 有助于使 SiC 表面上的 SiO₂膜还原被除去，从而提高了表面能 Eb。然而 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^{[49][50]}。

Si-C 体系在 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ，温度大于 1880℃时发生分解-升华反应^[51]。Si-C 系中包含了 Si, Si₂, Si₃, C, C₂, C₃, C₄, C₅, SiC, Si₂C, SiC₂等气相^[52]，在 SiC 晶体生长过程中，温度差异是升华过程的根本驱动力，整个过程以质量输运为主，Si-C 系中的这些多种气相经过扩散凝聚在 SiC 晶母上，导致 SiC 晶体颗粒的长大。如图 5.2 中图(a)、图(b)所示，在固相烧结过程中，形成了比较规则的 SiC 颗粒晶体，但是同时也导致内部产生较大的气孔。

接触电压越低，碳化硅粉料电阻率就越高。

5.2 电热元件的烧结机理

本实验是在无压烧结的基础上，进行重结晶碳化硅电热元件的烧成。主要对加入 Al、Fe、B、C 及其化合物作为第二相来促进烧结和无添加烧结助剂烧成的电热元件进行对比。一次重结晶电热元件与一般的反应烧结碳化硅的烧结机理不同，在无压烧结下又可分为固相烧结和液相烧结。

许多研究者曾对反应烧结碳化硅的烧结机理进行过研究，像 Minnner^[44]以及 Fitze 和 Gadow 都报道了在碳硅界面上有连续反应产物层的生长，从而认为反应浸渗过程受扩散控制。而 Hase^[45]等未在碳硅界面上发现连续反应产物层，并认为由于 SiC 和碳的体积不匹配，反应产物迅速散裂，导致在碳和硅之间直接发生界面控制反应。而 Ness 和 Page^{[46][47]}的研究则表明，反应烧结机理为溶解-再沉淀机理。下面我们就本实验中固相烧结和液相烧结的烧结机理分别进行了研究。

5.2.1 固相烧结

实验中未加烧结助剂的 α -SiC 是固相烧结，主要通过扩散控制来实现 SiC 电热元件的重结晶。而添加 B 和 C 的也属于固相烧结范畴，需要的烧结温度较高，并且断裂韧性较低，断裂模式为典型的穿晶断裂，晶粒粗大且均匀性差。20 世纪 70 年代初 S.Prochazka 就以少量的硼粉和碳粉为添加剂在 2020℃时实现了碳化硅的致密化。其原理在于当同时添加硼粉和碳粉后，可明显改善 SiC 的烧结动力（烧结驱动力是：粉末颗粒表面能(Eb)和多晶烧结体晶粒界面能(Es)之差，导致体系自由能降低，比值 Eb/Es 表征了粉末的烧结性)^[48]。掺杂适量的 B，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 Es。掺杂适量的游离 C 对固相烧结有利，因为 SiC 表面通常会被氧化，导致少量 SiO₂生成，加入的适量 C 有助于使 SiC 表面上的 SiO₂膜还原被除去，从而提高了表面能 Eb。然而 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^{[49][50]}。

Si-C 体系在 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ，温度大于 1880℃时发生分解-升华反应^[51]。Si-C 系中包含了 Si, Si₂, Si₃, C, C₂, C₃, C₄, C₅, SiC, Si₂C, SiC₂等气相^[52]，在 SiC 晶体生长过程中，温度差异是升华过程的根本驱动力，整个过程以质量输运为主，Si-C 系中的这些多种气相经过扩散凝聚在 SiC 晶母上，导致 SiC 晶体颗粒的长大。如图 5.2 中图(a)、图(b)所示，在固相烧结过程中，形成了比较规则的 SiC 颗粒晶体，但是同时也导致内部产生较大的气孔。

接触电压越低，碳化硅粉料电阻率就越高。

5.2 电热元件的烧结机理

本实验是在无压烧结的基础上，进行重结晶碳化硅电热元件的烧成。主要对加入 Al、Fe、B、C 及其化合物作为第二相来促进烧结和无添加烧结助剂烧成的电热元件进行对比。一次重结晶电热元件与一般的反应烧结碳化硅的烧结机理不同，在无压烧结下又可分为固相烧结和液相烧结。

许多研究者曾对反应烧结碳化硅的烧结机理进行过研究，像 Minnner^[44]以及 Fitze 和 Gadow 都报道了在碳硅界面上有连续反应产物层的生长，从而认为反应浸渗过程受扩散控制。而 Hase^[45]等未在碳硅界面上发现连续反应产物层，并认为由于 SiC 和碳的体积不匹配，反应产物迅速散裂，导致在碳和硅之间直接发生界面控制反应。而 Ness 和 Page^{[46][47]}的研究则表明，反应烧结机理为溶解-再沉淀机理。下面我们就本实验中固相烧结和液相烧结的烧结机理分别进行了研究。

5.2.1 固相烧结

实验中未加烧结助剂的 a-SiC 是固相烧结，主要通过扩散控制来实现 SiC 电热元件的重结晶。而添加 B 和 C 的也属于固相烧结范畴，需要的烧结温度较高，并且断裂韧性较低，断裂模式为典型的穿晶断裂，晶粒粗大且均匀性差。20 世纪 70 年代初 S.Prochazka 就以少量的硼粉和碳粉为添加剂在 2020℃时实现了碳化硅的致密化。其原理在于当同时添加硼粉和碳粉后，可明显改善 SiC 的烧结动力（烧结驱动力是：粉末颗粒表面能(Eb)和多晶烧结体晶粒界面能(Es)之差，导致体系自由能降低，比值 Eb/Es 表征了粉末的烧结性)^[48]。掺杂适量的 B，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 Es。掺杂适量的游离 C 对固相烧结有利，因为 SiC 表面通常会被氧化，导致少量 SiO₂生成，加入的适量 C 有助于使 SiC 表面上的 SiO₂膜还原被除去，从而提高了表面能 Eb。然而 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^{[49][50]}。

Si-C 体系在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，温度大于 1880℃时发生分解-升华反应^[51]。Si-C 系中包含了 Si, Si₂, Si₃, C, C₂, C₃, C₄, C₅, SiC, Si₂C, SiC₂等气相^[52]，在 SiC 晶体生长过程中，温度差异是升华过程的根本驱动力，整个过程以质量输运为主，Si-C 系中的这些多种气相经过扩散凝聚在 SiC 晶母上，导致 SiC 晶体颗粒的长大。如图 5.2 中图(a)、图(b)所示，在固相烧结过程中，形成了比较规则的 SiC 颗粒晶体，但是同时也导致内部产生较大的气孔。

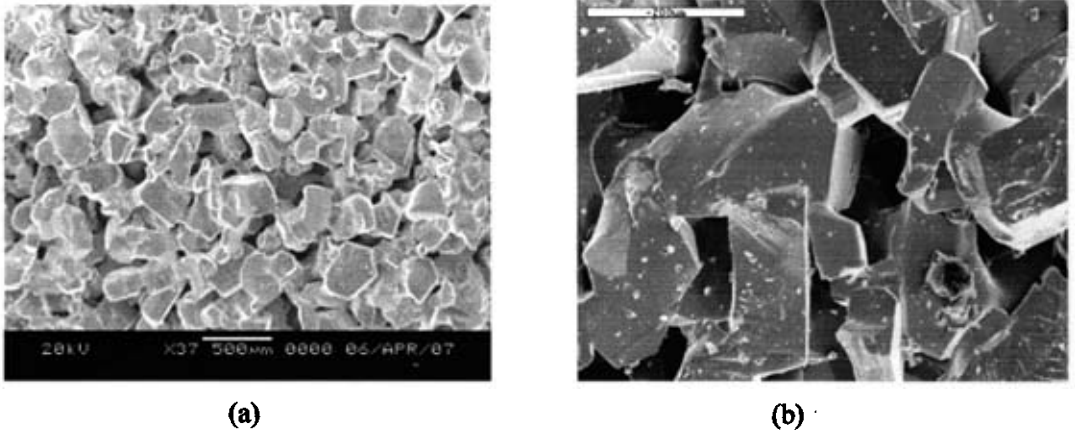


图 5.2 固相烧结碳化硅电热元件 SEM

Fig.5.2 SEM of electric heating element by Solid-phase sintering

为防止 SiC 在生长过程中氧化，在无压烧结 SiC 重结晶电热元件时，都通入保护气氛进行烧结过程的保护，气相选用的是 N_2 。二元系相互扩散系数的公式如下^[52]：

$$D_{AB} = 0.0043 [T^{1.5} / P (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2] \cdot (1/M_A + 1/M_B)^{1/2} \quad (5.1)$$

D_{AB} 是二元系的扩散系数， M_A 、 M_B 分别是气体 A 和 B 的分子量， V_A 、 V_B 分别是气体 A 和 B 的摩尔体积。通过上式计算得出，反应物在低分子量的气氛下扩散比在大分子量气氛下扩散的快。在 SiC 生长初期由于 Si 的分压过大导致原料中缺 Si 并发生石墨化现象，而且原料的石墨化会阻碍原料的进一步升华，所以需要加入外加气体抑制 Si 的升华，本实验加入的气氛保护为 N_2 ，其分子量与 Si 的相差不大，互扩散系数 D_{Si-N_2} 与没有外压时的自扩散系数 D_{Si-Si} 相近，但如果气氛压力大于大气压，互扩散系数 D_{Si-N_2} 就会降低，又因为本模型是在扩散机制下建立的，扩散系数大，相应的物质流密度就大。

因此加入 N_2 气氛保护后才能有效地抑制 Si 的物质流传输，有利于电热元件的烧成。

5.2.2 液相烧结

液相烧结的烧结机理是以一定数量的多元低共氧化物为添加剂，在高温下添加剂形成共熔液相，使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。固熔体的形成引起了晶格缺陷，形成自由焓。由于碳化硅烧结温度较高，在高温下碳化硅晶格振动更容易，故自由焓随温度的升高而显著增大，大大增加碳化硅内部空位，活化碳化硅烧结度。固熔体能提高烧结体致密化速率，降低了晶粒粗化速率^[53]。

本实验主要采用 a-SiC 为原料进行烧结，a-SiC 在液相烧结系统中的粗化是溶解-沉淀机制，该机理的粗化动力包括两个过程：a) 界面反应，包括溶解、沉淀和结晶；b) 溶质在液相中的扩散，小颗粒消耗掉而大颗粒长大。通过图 5.3 中 SEM 照片看到，晶界处明显存在着共融液相冷却结晶的粒子的核壳结构，是沉淀的新物质，核是初始粒子，

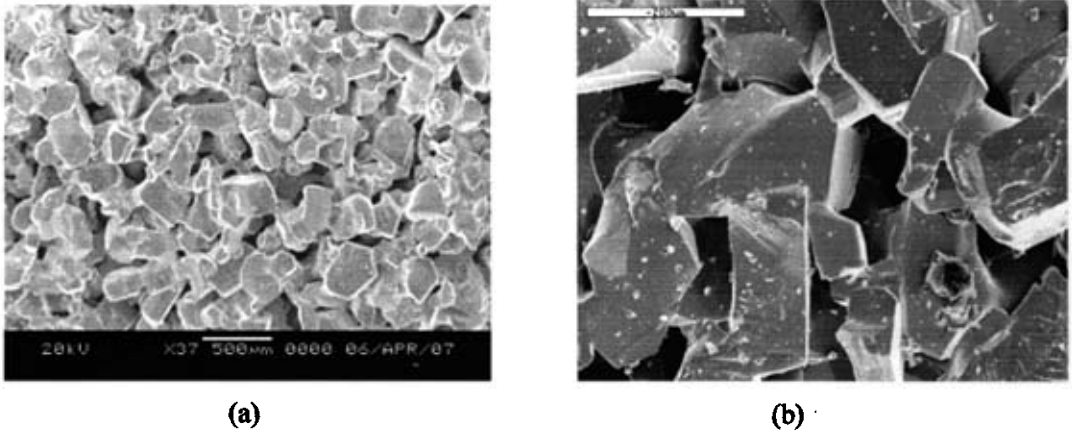


图 5.2 固相烧结碳化硅电热元件 SEM

Fig.5.2 SEM of electric heating element by Solid-phase sintering

为防止 SiC 在生长过程中氧化，在无压烧结 SiC 重结晶电热元件时，都通入保护气氛进行烧结过程的保护，气相选用的是 N_2 。二元系相互扩散系数的公式如下^[52]：

$$D_{AB}=0.0043[T^{1.5}/P(V_A^{1/3}+V_B^{1/3})^2]\cdot(1/M_A+1/M_B)^{1/2} \quad (5.1)$$

D_{AB} 是二元系的扩散系数， M_A 、 M_B 分别是气体 A 和 B 的分子量， V_A 、 V_B 分别是气体 A 和 B 的摩尔体积。通过上式计算得出，反应物在低分子量的气氛下扩散比在大分子量气氛下扩散的快。在 SiC 生长初期由于 Si 的分压过大导致原料中缺 Si 并发生石墨化现象，而且原料的石墨化会阻碍原料的进一步升华，所以需要加入外加气体抑制 Si 的升华，本实验加入的气氛保护为 N_2 ，其分子量与 Si 的相差不大，互扩散系数 D_{Si-N_2} 与没有外压时的自扩散系数 D_{Si-Si} 相近，但如果气氛压力大于大气压，互扩散系数 D_{Si-N_2} 就会降低，又因为本模型是在扩散机制下建立的，扩散系数大，相应的物质流密度就大。

因此加入 N_2 气氛保护后才能有效地抑制 Si 的物质流传输，有利于电热元件的烧成。

5.2.2 液相烧结

液相烧结的烧结机理是以一定数量的多元低共氧化物为添加剂，在高温下添加剂形成共熔液相，使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。固熔体的形成引起了晶格缺陷，形成自由焓。由于碳化硅烧结温度较高，在高温下碳化硅晶格振动更容易，故自由焓随温度的升高而显著增大，大大增加碳化硅内部空位，活化碳化硅烧结度。固熔体能提高烧结体致密化速率，降低了晶粒粗化速率^[53]。

本实验主要采用 a-SiC 为原料进行烧结，a-SiC 在液相烧结系统中的粗化是溶解-沉淀机制，该机理的粗化动力包括两个过程：a) 界面反应，包括溶解、沉淀和结晶；b) 溶质在液相中的扩散，小颗粒消耗掉而大颗粒长大。通过图 5.3 中 SEM 照片看到，晶界处明显存在着共融液相冷却结晶的粒子的核壳结构，是沉淀的新物质，核是初始粒子，

图中壳与颗粒的颜色深浅不同，同时也看到，沉淀的新物质主要填充在颗粒间隙处，小部分在 SiC 晶面上长大，这样就有利于结晶细化，在结晶过程中碳化硅粒子生长的机理是溶解-沉淀机理^[54]，小颗粒 SiC 容易融入液相，而在共融液相和颗粒交界处析出。

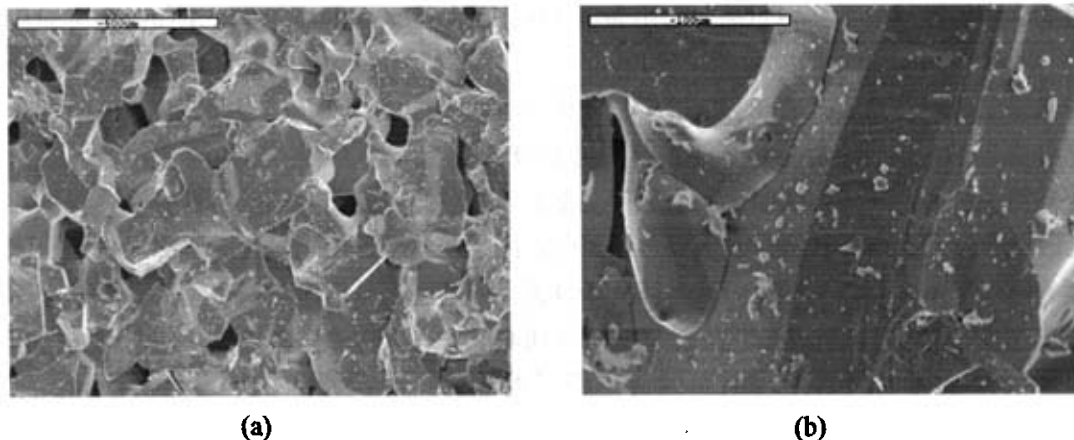


图 5.3 液相烧结碳化硅电热元件 SEM

Fig.5.3 SEM of electric heating element by Liquid-phase sintering

说明了添加 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的电热元件在烧成过程中有一部分属于液相烧结，为界面反应控制机理。

同时液相烧结使烧成体的性能有很大提高。材料的韧性可达到 $8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。这是由于液相烧结独特的增韧机理造成的^[55]。纯 α -SiC 参与的液相烧结的碳化硅陶瓷，晶粒的热膨胀系数和弹性模量不一致，烧结后两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行进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折、分枝和扎钉等效用，从而导致材料的强度和韧性大幅度提高^{[56][57]}。

同时一方面由于 SiC 晶粒间高的固固界面结合能，和液相对 SiC 晶粒相对弱的润湿性，导致了弱的界面结合，由于液相最终结晶，并富集于多晶结合区，加上它与基体 SiC 在热膨胀系数上的显著差异，将导致样品经烧结冷却收缩在多晶结合区存在较强的张应力场，并可扩展至相邻的两晶界，从而进一步弱化 SiC 晶粒间的界面结合，这种弱的界面有利于裂纹沿晶偏转。

因此，本实验中液相烧结的样品的抗折强度比固相烧结的好，电热元件的其它性能也得到了改善。

5.3 碳化硅电热元件的结晶性

绝大多数单晶是由熔体或溶液生长的，目前 SiC 晶体还不能用这两种方法生长，这是因为在 1 个大气压时，SiC 相图有包晶体，只有在压力 $>10^{10}\text{Pa}$ 、温度 $>3200^\circ\text{C}$ 时才能

图中壳与颗粒的颜色深浅不同，同时也看到，沉淀的新物质主要填充在颗粒间隙处，小部分在 SiC 晶面上长大，这样就有利于结晶细化，在结晶过程中碳化硅粒子生长的机理是溶解-沉淀机理^[54]，小颗粒 SiC 容易融入液相，而在共融液相和颗粒交界处析出。

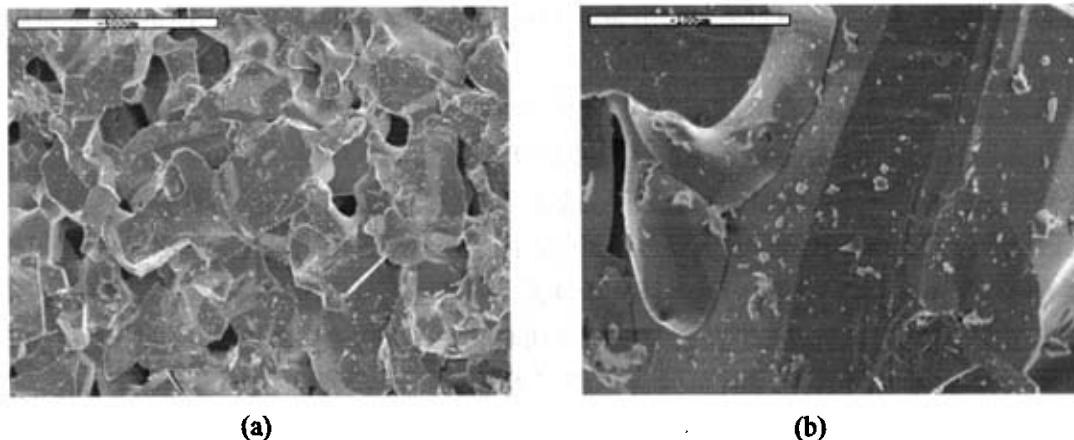


图 5.3 液相烧结碳化硅电热元件 SEM

Fig.5.3 SEM of electric heating element by Liquid-phase sintering

说明了添加 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的电热元件在烧成过程中有一部分属于液相烧结，为界面反应控制机理。

同时液相烧结使烧成体的性能有很大提高。材料的韧性可达到 $8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。这是由于液相烧结独特的增韧机理造成的^[55]。纯 $\alpha\text{-SiC}$ 参与的液相烧结的碳化硅陶瓷，晶粒的热膨胀系数和弹性模量不一致，烧结后两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行进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折、分枝和扎钉等效用，从而导致材料的强度和韧性大幅度提高^{[56][57]}。

同时一方面由于 SiC 晶粒间高的固固界面结合能，和液相对 SiC 晶粒相对弱的润湿性，导致了弱的界面结合，由于液相最终结晶，并富集于多晶结合区，加上它与基体 SiC 在热膨胀系数上的显著差异，将导致样品经烧结冷却收缩在多晶结合区存在较强的张应力场，并可扩展至相邻的两晶界，从而进一步弱化 SiC 晶粒间的界面结合，这种弱的界面有利于裂纹沿晶偏转。

因此，本实验中液相烧结的样品的抗折强度比固相烧结的好，电热元件的其它性能也得到了改善。

5.3 碳化硅电热元件的结晶性

绝大多数单晶是由熔体或溶液生长的，目前 SiC 晶体还不能用这两种方法生长，这是因为在 1 个大气压时，SiC 相图有包晶体，只有在压力 $>10^{10}\text{Pa}$ 、温度 $>3200^\circ\text{C}$ 时才能

形成化学计量熔体;当温度为 1412~2830℃时, C 在 Si 中的溶解度仅为 0.01%~19%, 且在 1700~1750℃时 Si 的挥发使得生长过程不稳定。在熔体中添加某些金属元素可使 C 的溶解度大于 50%(如加入 Pr, Tb, Sc 等), 金属添加物在晶体中的溶解度也比较高, 可以促使晶体的生长^{[58][59]}。Tairov 等人于 1978 年提出, 结晶过程主要受汽相过饱和度控制, 生长速度则与过饱和度成正比^[60]。

SiC 晶体生长是 SiC 蒸汽和 SiC 分解形成的 Si、Si₂C、SiC₂ 气体参与晶体生长的结果。Si、Si₂C、SiC₂ 或者转移至较低温度的部位, 凝集于 SiC 晶体上, 或者不经转移至低温处而直接凝聚在附近的较大晶体上, 促使晶体尺寸逐渐增加。由于晶体表面质点受到束缚力较小, 因而蒸汽压随物质的结晶大小而异, 即愈小的晶体具有愈大的蒸汽压。同一蒸汽压对于小晶体来说是不饱和的, 而对于大晶体来说可能是过饱和的了, 这就促使了小晶体的不断蒸发乃至消失, 大晶体的不断发育长大^[61]。

碳化硅生长的规律遵循着一般晶体气相生长的规律。流行最广的是以弗兰克 (Frank) 为代表的螺旋位错机理。

位错是晶体结构上的一种物理缺陷, 即晶体中两部分晶格之间的相对位置发生了错动。位错可以看作是晶体自身平面的部分沿着晶体中一个平面的平移。螺旋位错则是晶体两部分之间发生了形同螺旋的扭动。螺旋位错产生后, 晶面上出现了阶梯。晶体沿螺旋位错进行螺旋形生长时, 其阶梯始终不会消失, 并在晶体表面上留下了相应的生长螺旋线。如本实验中, 烧结过程形成的阶梯。如下图所示:

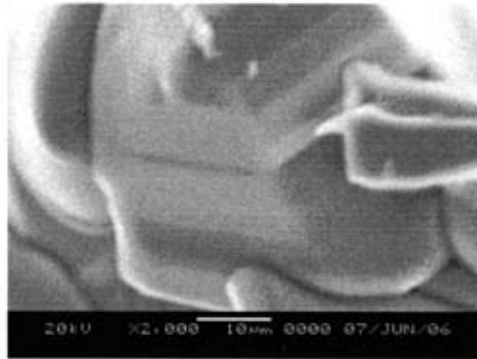


图 5.4 结晶颗粒形貌

Fig.5.4 Morphology of crystalline particle

晶体的长大是在临界晶核的基础上一列、一层层的生长壮大的。晶体与液体、气体、无定形非晶质固体相比, 是具有最低位能的物质, 在已形成的结晶单元上加入新质点时, 将析出相当于晶格位能的能量。在晶体表面有这样三个地方: 三面凹角, 质点落于此, 将为三个最近的质点所吸引; 两面凹角, 质点落于此, 将为两个最近的质点所吸引; 无凹角处, 只有一个最近的质点吸引。显然, 游离的质点将优先落于三面凹角处, 即图中所示的台阶处, 等到没有三面凹角之后, 再轮到两面凹角, 最后才是无凹角的地

方,如此一行一行地进行下去,直到把整个晶体铺满以后,再在新的面上重新开始出现新的生长阶梯(或台阶),当然,在晶体生长的实际过程中,不一定长满一个晶面后才开始形成二维晶核。当成核条件合适时,往往在一层未长满以前,就在正在生长着的晶面的平整部分上形成新的二维晶核,这使晶体在增厚的方向上迅速生长。

在液相烧结过程中,不断有 β -SiC 融入液相中,而 α -SiC 则不断的从液相中析出,在溶解-结晶过程中,产生了 β -SiC 向 α -SiC 的转变,新生成的 α -SiC 结晶在原颗粒晶界处,,一般不会沿着晶面法线方向生长,这一点不同于固相烧结。烧结过程中,当炉温降低后,共融液相结晶在颗粒晶界之间,形成了与周围区域晶相不同的结构。

5.4 本章小结

(1)电热元件的导电特性是非线性的导电,在室温到 900°C 之间,电热元件的电阻率是持续下降的。

(2)未含有添加剂和含有 B、C 元素及其化合物的 SiC 重结晶电热元件的烧结属于固相烧结,烧结过程主要是由扩散机制控制的。含有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的 SiC 的电热元件属于液相烧结,烧结过程主要由界面反应控制。

(3)碳化硅电热元件的结晶性:固相烧结中一般都是在原 α -SiC 颗粒的晶面上生长的,沿着晶面进行二维方向上生长。而在液相烧结中一般都形成了新的玻璃相,然后温度下降,结晶在多种晶相的晶界之间。

方,如此一行一行地进行下去,直到把整个晶体铺满以后,再在新的面上重新开始出现新的生长阶梯(或台阶),当然,在晶体生长的实际过程中,不一定长满一个晶面后才开始形成二维晶核。当成核条件合适时,往往在一层未长满以前,就在正在生长着的晶面的平整部分上形成新的二维晶核,这使晶体在增厚的方向上迅速生长。

在液相烧结过程中,不断有 β -SiC 融入液相中,而 α -SiC 则不断的从液相中析出,在溶解-结晶过程中,产生了 β -SiC 向 α -SiC 的转变,新生成的 α -SiC 结晶在原颗粒晶界处,,一般不会沿着晶面法线方向生长,这一点不同于固相烧结。烧结过程中,当炉温降低后,共融液相结晶在颗粒晶界之间,形成了与周围区域晶相不同的结构。

5.4 本章小结

(1)电热元件的导电特性是非线性的导电,在室温到 900°C 之间,电热元件的电阻率是持续下降的。

(2)未含有添加剂和含有 B、C 元素及其化合物的 SiC 重结晶电热元件的烧结属于固相烧结,烧结过程主要是由扩散机制控制的。含有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的 SiC 的电热元件属于液相烧结,烧结过程主要由界面反应控制。

(3)碳化硅电热元件的结晶性:固相烧结中一般都是在原 α -SiC 颗粒的晶面上生长的,沿着晶面进行二维方向上生长。而在液相烧结中一般都形成了新的玻璃相,然后温度下降,结晶在多种晶相的晶界之间。

6 结论

(1)在颗粒级配体系中,多粒度级配体系的级配效果显著,体系中粗颗粒粒径越大,级配效果越好。在两种粒度的 SiC 颗粒体系中,粗细颗粒之比的质量分数为 7:3 时,体系的自由堆积密度最大;在三种粒度的 SiC 颗粒体系中,最佳密度时的粗中细配比值为 7:1:2,密度为 1.987g/cm^3 ;在四种粒度颗粒体系中,微粉含量在 20%时密度达到最大,配比值为 5.6:0.8:1.6:2,最佳峰值为 2.068g/cm^3 ;六种颗粒体系,配比为 5.6:0.8:1.6:0.66:0.66:0.66,密度最大为 2.094g/cm^3 。

(2)不同成型方式之间,冷等静压成型受力最均匀,其成型效果最好,经过冷等静压成形的试样比经过单向加压和挤压成形的性能都有提高,密度提高约 5%。

(3)加入添加剂的体系中,添加 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的电热元件的性能最好,密度、电阻率和强度分别为 2.359g/cm^3 、 $0.766\Omega\cdot\text{cm}$ 、 41.27MPa 。

(4)X 射线衍射结果显示, H_3BO_3 的加入增大了电热元件中 SiO_2 的含量降低了其电阻率。通过 SEM 和能谱分析,得出电热元件内部含有非化学计量化合物。

(5)电热元件的导电特性是非线性的,在室温到 900°C 之间,电热元件的电阻率是持续下降的。

(6)未含有添加剂和含有 B、C 元素及其化合物的 SiC 重结晶电热元件的烧结属于固相烧结,烧结过程主要是由扩散机制控制的。含有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 的 SiC 的电热元件的烧结属于液相烧结,烧结过程主要由界面反应控制。

致 谢

本文是在导师李晓池教授的悉心指导下完成的。李老师渊博的知识、严谨的治学态度、忘我的工作作风、敏锐的学术思维、平易近人的师长风范以及对我始终如一的关心培养和严格要求使我受益匪浅。我深信这三年的学习对我以后的工作、学习和生活产生重要而深远的影响，导师的教诲我将铭记在心，寥寥几语无法表达我的感激之情。在此论文完成之际，谨向我的导师致以衷心的感谢和崇高的敬意。

实验阶段，作者有幸得到了材料系邵水源、田欣伟等老师在实验条件上的支持以及热心的帮助，在此表示衷心的感谢！

在论文的研究工作中得到了学友邢妍、屈景林、王计军、常洪彬、王芳、张淑琴、张岳涛的无私帮助与支持。在此，一并感谢。

最后衷心的感谢在百忙中评审本论文并提出宝贵意见的各位专家和教授！

参考文献

- [1] 武七德,洪小林,黄代勇.反应烧结碳化硅研究进展.硅酸盐通报,2002,(1):29~35
- [2] 张荣,施洪涛,余是东,杨凯,沈波.蓝光半导体碳化硅——材料、器件和工艺.固体电子学研究与进展,1996,16(2):94
- [3] 李世普.特种陶瓷工艺学.武汉工业大学出版社,1995:4~145
- [4] 谷兰成.硅碳棒使用中应注意的问题.轻合金加工技术[J],1994, 22
- [5] 邵名承.硅碳棒素烧工艺学[M]北京:机械工业出版社,1987
- [6] 许伟.硅碳棒烧成工艺学[M]北京:机械工业出版社,1987
- [7] K.Pelissier, T.Chartier.M.Laurent.Silicon Carbide heating Elements.Ceramics International [J], 1998, 24:371~377
- [8] 许可强.我国碳化硅出口产品现状及问题分析.金刚石与磨料磨具工程[J],1995,5
- [9] Mehan R L.Effect of SiC content and orientation on the properties of Si/SiC ceramic composites.Journal of Materials Science,1978,13:358~366
- [10] 杨继光,马丽娟,马泉山.碳化硅及碳化硅制品.佛山陶瓷, 2002,(4):31
- [11] P.O.Robert, J.Fouletier and L. Menneron New Experiment Approaches to Characterise Silicon Carbide Hot Rods Journal of the European Ceramic Society [J],1999,(19):875~878
- [12] C.J.Smith,M.A.Merers,V.F.NESTERENKO. And S. J. Chen Damage Evolution in Dynamic Deformation of Silicon Carbide. Acta. Material [J],2000,(48):2399~2420
- [13] 何恩广等.SiC 工业生产中的环境问题及其防治对策.环境技术[J],1999,3(39)
- [14] K.Pelissier,T.Chartier,J.M.Laurent.Silicon Carbide heating Elements.Ceramics International 1998,(24)371~377
- [15] 张国梁,等.碳化硅电热陶瓷的组成与导电性[J].陶瓷研究,1999,14(4):9~14
- [16] 刘浩斌.颗粒尺寸分布与堆积理论[J].硅酸盐学报,1991,19(0):164~172
- [17] 刘浩斌.硅酸盐学报,1991,19(2)164~172
- [18] C.C.Furnas.U.S.Bureau of Mines Reports of Investigation,No.2894,1928
- [19] A.R.Westman and H.R.Hugill.J.Am.Ceram.Soc,1930,13[11]767
- [20] 官波,李拴生,侯再恩.不定形耐火材料颗粒级配的优化.耐火材料,2003,37(6):326~329
- [21] 侯再恩,张可村.堆积颗粒系统中颗粒级配的优化.高校应用数学学报,2005,20(4):409~416
- [22] 王维邦主编.耐火材料工艺学.冶金工业出版社, 1987:55~60
- [23] 吴成义,张丽英编.粉体成形力学原理.北京:冶金工业出版社,2003

- [24] 马福康.等静压技术.北京:冶金工业出版社, 1992
- [25] GIANFRANCO CARNEVALI.等静压成型的优点.国外建材科技,1998,19(1):59~60
- [26] 唐竹兴.陶瓷部件挤出成型工艺.现代技术陶瓷,1995,66(4):34~39
- [27] 应宗荣主编.材料成型原理与工艺.哈尔滨工业大学出版社,2005
- [28] 丁昌安.机头几何尺寸对挤出成型的影响.砖瓦,2006,8:30~31
- [29] 余继红,江东亮.碳化硅陶瓷的发展与应用.陶瓷工程,1998,3(32):3~11
- [30] Z Ioue, U em ura and Y Inomata. Sintering of silicon carbide I—theory[J]. J. Material Sciece, 1981(16):2297
- [31] CAO JOE J, MOBERL Y CHAN WARREN J, LUT GARD C, et al. In Situ Toughened Silicon Carbide with Al-B-C Additions[J]. J Am Ceram Soc, 1996,79(2):461~469
- [32] PAD TURE NITIN P. In situ-toughened silicon carbide[J]. J Am Ceram Soc, 1994,77(2):519~523
- [33] 吕振林,高积强,王红洁,金志浩.添加元素对反应烧结碳化硅导电特性的影响.西安交通大学学报,2000,34(2):92~94
- [34] 孙国梁,夏光华,李培健.SiC 电热陶瓷的组成与导电性能.陶瓷研究,1999,14(4):9~14
- [35] Brook J R. Processing of Ceramics Part[M]. Beijing: Science Press, 1999
- [36] 张军国,金宗哲.颗粒增韧陶瓷的增韧机制[J].硅酸盐学报,1994,22(3):259~270
- [37] PROCHAZKAS. Sintering of silicon carbide[A]. Proceedings of the Conference on Ceramics for High Performance Applications (Hyannis, MA, 1973)[C]. Brook Hill Publishing Co, 1975, 7~13
- [38] 铃木弘茂主编,陈世兴译.工程陶瓷[M].北京:科学出版社,1989
- [39] Mulla M A et al. Am Ceramics Bulletin. 1991,70(3):439
- [40] 机械工程手册等编委会编.电机工程手册第2卷电工材料篇.机械工业出版社,1982
- [41] 贺西民.碳化硅非线性电阻导电机理[J].电瓷避雷器,1992,(130):47~49
- [42] 孙国梁,夏光华,李培健.SiC 电热陶瓷的组成与导电性能.陶瓷研究,1999,14(4):9~14
- [43] 郭磊,宁叔帆等.碳化硅非线性导电特性的研究进展.绝缘材料,2005,3: 60~64
- [44] Mnear. W. P Interfacial energies in the Si/SiC system and the SiC+C reaction. J. Am. Ceram. Soc, 1982,65(1):c10~c11
- [45] Hase. T, Suzuki. H. Rise in the temperature of SiC pellet involving reaction sintering. J. Nucl. Mater, 1976,59(1):42~48
- [46] Chiang Y M, Messner R P, Terwilliger C D. Reaction - formed silicon carbide [J]. Mater Sci Eng. A, 1991,144:63~274
- [47] Swain M V 著,郭景坤等译.陶瓷结构与性能.北京:科学出版社,1998:153~232

- [48] Zloug, Uemura and Y Inomata. Sintering of sili-concarbide[——theory][J]. J. Material Sciece, 1981(16):2297
- [49] S Prochazka. Sintering of siliconcarbide.[A]. In: Burke J J, Proceedings of the Conference on ceramics of High Applications, Hyannis: MA1975, 239
- [50] 李江, 吴春冬, 苗林. 碳化硅陶瓷的低温烧结技术及进展. 江苏陶瓷, 2001, 34(1)
- [51] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981
- [52] Chase M W Jr. NIST-JANAF. The thermochemical Tables, Fourth Edition[M]. J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9, 1998: 1~1951
- [53] 江东亮主编. 精细陶瓷材料[M]. 北京: 中国物资出版社, 2000, 147~150
- [54] 武卫兵, 靳正国. 碳化硅陶瓷的液相烧结及其研究进展. 山东陶瓷, 2002, 25(1): 14~16
- [55] 谭寿洪, 陈忠明, 江东亮. 液相烧结 SiC 陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(2): 1
- [56] 武安华, 曹文斌, 李江涛等. 液相烧结 SiC 陶瓷的显微结构[J]. 北京科技大学学报, 2001, 23(1): 1
- [57] 龚江宏著. 陶瓷材料断裂力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001, 261~268
- [58] Tsvetkov V F, Allen S T, Kong H Setal. Recent Progress in SiC Crystal Growth. In: Nakashima S, Matsunami Heds. SiC and Related Mater. 1995, Proceedings of Sixth Int'l conf, Kyoto, Japan, 1995, Bristol U K: Institute of Physics Publishing Ltd, 1996, 17~22
- [59] Glass R C, Hen shall D, Tsvetkov V F et al. SiC-Seeded Crystal Growth. MRS Bulletin, 1997, 22(3): 30
- [60] Takahashi J, Kanaya M and Fujiwara Y. Sublimation Growth of SiC Single Crystalline Ingots on Faces Perpendicular to the(0001) Basal Plane. J. of Crystal Growth, 1994, 135(12): 61
- [61] 邓志杰. SiC 晶体生长和应用. 半导体技术, 1998, 23(5): 13~17

附 录

攻读硕士学位期间发表的论文

- [1]朱海马, 李晓池等. 添加剂对电热元件性能的影响. 材料导报, 2007.