

锂辉石/碳化硅复相陶瓷材料的制备与性能

鲁媛媛 鹿桂花 周恒为 黄以能

Preparation and properties of spodumene/silicon carbide composite ceramic materials

Lu Yuan-Yuan Lu Gui-Hua Zhou Heng-Wei Huang Yi-Neng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 117701 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200232

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200232>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

质子在碳化硅中不同深度的非电离能量损失

Non-ionization energy loss of proton in different regions in SiC

物理学报. 2018, 67(18): 182401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181095>

单晶六方SiC和多晶化学气相沉积SiC的常温辐照肿胀差异性

Comparative study of irradiation swelling in monocrystalline and polycrystalline silicon carbide

物理学报. 2017, 66(6): 066104 <https://doi.org/10.7498/aps.66.066104>

金刚石-碳化硅超硬复合材料的冲击强度

Dynamic impact strength of diamond-SiC superhard composite

物理学报. 2019, 68(15): 158101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190350>

类石墨烯结构二维层状碳化硅的非线性二次谐波特性的第一性原理研究

First-principles study of stacking effect on second harmonic generation of graphene-like two-dimensional silicon carbide

物理学报. 2018, 67(21): 217803 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181337>

基于蒙特卡罗方法的4H-SiC(0001)面聚并台阶形貌演化机理

Formation of step bunching on 4H-SiC (0001) surfaces based on kinetic Monte Carlo method

物理学报. 2019, 68(7): 078101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182067>

锂辉石/碳化硅复相陶瓷材料的制备与性能*

鲁媛媛¹⁾ 鹿桂花¹⁾ 周恒为^{1)†} 黄以能^{1)2)‡}

1) (伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

2) (南京大学物理学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2020年2月18日收到; 2020年3月22日收到修改稿)

通过在碳化硅中添加高纯度近零膨胀材料 β -锂辉石, 采用无液相烧结合成了锂辉石/碳化硅复相陶瓷. 研究表明: 适当添加 β -锂辉石能促进碳化硅烧结, 复相陶瓷体密度和杨氏模量随 β -锂辉石含量的添加呈先升高后降低趋势, 并在 $-150\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间获得较低的热膨胀系数. 研究结果对于开发热膨胀系数小、烧结温度较低的碳化硅复相陶瓷具有重要的参考意义.

关键词: 碳化硅, β -锂辉石, 热膨胀, 杨氏模量

PACS: 77.84.Lf, 81.05.Je, 65.40.De

DOI: 10.7498/aps.69.20200232

1 引言

$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (LAS) 玻璃陶瓷体系具有热膨胀系数低、尺寸稳定性高、耐热冲击强和化学性能稳定等优点, 在许多技术应用中具有特殊的重要性, 一些较常使用的 LAS 体系成员热膨胀系数如表 1 所列^[1-4].

LAS 体系最显著的特点是其热膨胀系数在很宽的温度范围内可调控, 因此常以 LAS 体系中具有负热膨胀系数的材料为基底, 并与力学性能优异的正热膨胀材料碳化硅 (SiC)、氮化硅 (Si_3N_4) 混合制备 SiC-VBM-LAS^[5-7]、LAS-SiC^[8]、LAS-Si $_3$ N $_4$ ^[9] 和 LAS-SiC-Si $_3$ N $_4$ ^[10] 近零膨胀多孔复合陶瓷材料, 但所得力学性能并不理想, 最大杨氏模量为 150 GPa^[10]. 此外, LAS 体系也可作为以其他陶瓷材料为基底的液相烧结助剂, 例如 LAS 家族中的锂辉石 ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$).

锂辉石具有 α -锂辉石 (单斜)、 β -锂辉石 (四方) 和 γ -锂辉石 (六方)^[11,12] 三种变体. 其中, β -锂辉石具有近零甚至负的热膨胀系数^[13] 且抗热震性能优异, 熔点为 $1423\text{ }^\circ\text{C}$ ^[14], 高温熔融为液相, 冷却过程中作为黏结剂可增强晶粒间相互连接以促进陶瓷烧结和致密^[15]. 研究者们常将 β -锂辉石用作陶瓷液相烧结助剂, 据文献报道它已与 Al_2O_3 ^[16-18]、莫来石^[19,20]、 Al_2TiO_5 ^[21]、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ^[14] 混合制备了对应的复相陶瓷材料.

碳化硅陶瓷由于具有优异的力学、热学和化学性能, 已被广泛地用于机械、微电子器件、石油化工、冶金、航空航天等领域^[22]. 其中, 高热导率 and 高温热稳定性以及低热膨胀系数 ($\alpha = 4.0 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 是碳化硅陶瓷应用的重要基础. 目前, 碳化硅被认为是生产陶瓷换热器 (太阳能发电设备中被阳光聚焦加热的热交换器、原子能反应堆中核燃料的封装材料)、电子封装材料和智能手机散热材料中极具发展前景的首选材料^[23,24]. 与此同时, 这对碳化硅陶瓷的性能也提出了更高的要求.

* 国家自然科学基金地区科学基金 (批准号: 11664042) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhw33221@163.com

‡ 通信作者. E-mail: ynhuang@nju.edu.cn

表 1 LAS 体系一些重要物质的平均线热膨胀系数
Table 1. Average linear thermal expansion coefficient (CET) of some important materials based on LAS system.

System/material	CET/ $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	Temperature range/ $^\circ\text{C}$
$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (LiAlSiO ₄ , Eucryptite)	-6.2	25—800
$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ (Solid solution of eucryptite)	Negative near zero CET	25—1000
$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ (β -LiAlSi ₂ O ₆ , β -Spodumene)	0.9	25—1000
$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (LiAlSi ₃ O ₈ , Virgilite)	0.5	25—1000
$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ (LiAlSi ₄ O ₁₀ , Petalite)	0.3	25—1000
$\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SiO}_2$	0.5	25—1000
LAS + TiO ₂ (Pyroceram)	-0.07—0.30	
LAS + TiO ₂ + ZrO ₂ (Cer-Vit)	0.05—0.30	
Hercuvit (LAS-based transparent low expanding glass-ceramic)	0—0.3	

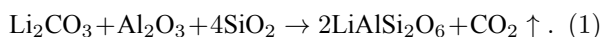
碳化硅强共价键使其具有较低热膨胀系数,但在使用过程中由于高温氧化会使其体积发生显著的非可逆增长,所以在实际应用中,期望 SiC 材料的线膨胀系数越小越好^[25]. 因此可以利用 β -锂辉石热膨胀系数较低和可控性,通过方案的设计优化从一定程度弥补碳化硅热膨胀系数较高的不足. 此外,共价键陶瓷的自扩散系数比氧化物陶瓷的自扩散系数低^[26],所以低温下烧结致密困难. 为此,研究者们开发了经济简便、适用于工业生产的无压液相陶瓷烧结方法. β -锂辉石亦可作为碳化硅烧结助剂,利用晶粒在液相中重排和黏性或塑性流动,获得较高致密的烧结体.

本文通过以碳化硅为基底,加入一定比例近零膨胀材料 β -锂辉石采用无压液相烧结法制备锂辉石/碳化硅复相陶瓷材料. 将从材料的物相组成、显微结构、机械性能和热膨胀系数四个方面描述 β -锂辉石对碳化硅复相陶瓷性能的影响,以期获得具有广泛工业应用价值的复合材料.

2 实验

2.1 β -锂辉石的制备

原料均采用上海阿拉丁试剂分析纯 Li_2CO_3 (99.9%), Al_2O_3 (99.9%), SiO_2 (99.9%) 粉末, 化学反应方程式为



将上述原料按一定比例加入适量的无水乙醇在玛瑙罐中球磨 12 h, 烘干后加入适量的聚乙烯醇 (PVA) 造粒, 单轴加压 18 MPa, 压制成直径为 14 mm 的圆柱形样品. 把压制成型的生坯和混合粉料一起放入氧化铝坩埚, 在箱式电阻炉中先加热

至 550 $^\circ\text{C}$, 保温 2 h 进行排胶, 再升温到 872 $^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 促进碳酸锂分解, 最后在 1150 $^\circ\text{C}$ 保温 4 h, 随炉冷却后获得样品.

2.2 复相陶瓷材料的制备

使用已制备的 β -LiAlSi₂O₆ 粉体和分析纯 α -SiC (阿拉丁, 99.9%) 粉末作为原料, α -SiC 粒度为 1 μm . β -锂辉石和 α -SiC 按照质量配比为 25/75, 30/70, 35/65, 40/60 (以下称为 25SP, 30SP, 35SP, 40SP). 在原材料中加入适量酒精、碳化硅小球做研磨体, 放入行星式球磨机以 30 r/min 球磨 24 h 后静置 4 h. 取出样品放入电热鼓风干燥箱在 80 $^\circ\text{C}$ (400 min) 下获得粉末, 加入适量的 PVA, 经过 200 目筛造粒, 单轴加压 20 MPa, 获得直径为 14 mm 圆柱状生坯. 将生坯放入管式电阻炉加热 550 $^\circ\text{C}$ 排胶后装入石墨干锅, 采用埋粉工艺在真空碳管烧结炉中烧结, 抑制或减少液相挥发^[27]. 以氩气作为保护气体, 先以 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至 1350 $^\circ\text{C}$, 再以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至 1550 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后自然冷却至室温.

2.3 性能检测

将烧制成的锂辉石/碳化硅复相陶瓷通过阿基米德排水法, 获得样品的体密度和显气孔率; 使用丹东方圆有限公司生产的 DX-2600 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对陶瓷样品进行物相检测; 利用中科科技生产的 KYKY-2800B 型扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行观察; 利用 NETZSCH (DIL-402C 型) 热膨胀仪在 -150—480 $^\circ\text{C}$ 范围内检测材料热膨胀性能; 杨氏模量采用 NETZSCH (DMA 242) 动态热机械分析仪恒温 20 $^\circ\text{C}$ 下进行检测, 试样尺寸为 50.0 mm \times 5.0 mm \times 1.5 mm.

3 结果与讨论

3.1 物相与微观结构

图 1 为初始粉末 Li_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 经过 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 合成 $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ 的 XRD 图谱, 图 1(a) 与 ICSD 卡片号锂辉石 Spodumene (01-071-2058) 图 1(b) 对应, 分析表明, 合成产物主晶相为四方晶系 β -锂辉石.

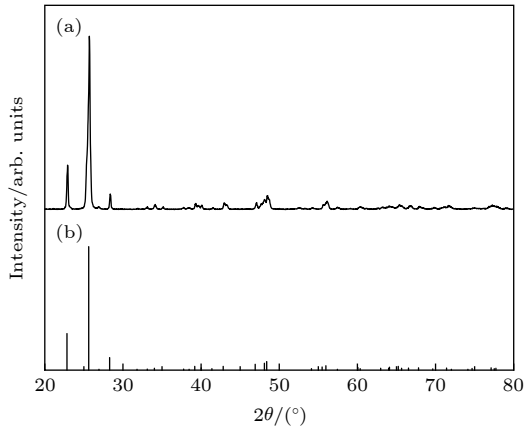


图 1 β -锂辉石 XRD 图谱 (a) $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$; (b) ICSD No. 01-071-2058
Fig. 1. XRD patterns of β -spodumene: (a) $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$; (b) ICSD No. 01-071-2058.

图 2 为烧结体 25SP, 30SP, 35SP, 40SP 在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后的 X 射线衍射图谱. 烧结后检测 β -锂辉石发生了相变, 几乎全部由四方相转变为六方相锂辉石, 对应 ICSD 卡片锂辉石 Spodumene (01-073-2336), 为高石英固溶体结构 [28]. SiC 与锂辉石独立存在, 随着 β -锂辉石添加量的增加, 锂辉石衍射峰的强度不断增强, SiC 衍射峰强度先逐渐增强后减弱. 为了能够更直观的观察材料烧结前后 XRD 衍射峰的变化, 将 40SP 试样烧结前后的衍射峰进行对比分析, 如图 3 所示. 通过 Jade 9.0 软件对样品进行定量分析, 烧结后仅存微量 (0—1.1%) 四方相 β -锂辉石, 且相转变过程中存在较大体积收缩. 四方相锂辉石 (tetragonal spodumene,

Te-SP) 和六方相锂辉石 (hexagonal spodumene, He-SP) 原子键长、晶胞体积、密度对比如表 2 [12] 所列.

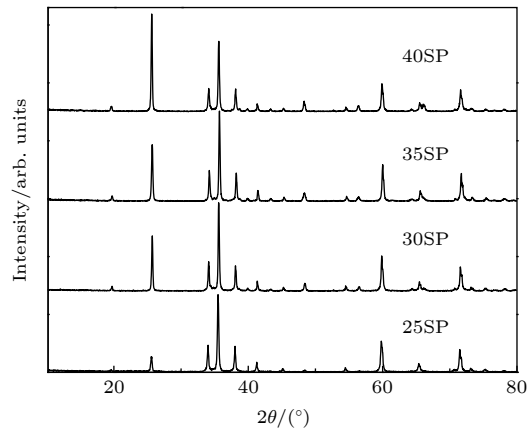


图 2 锂辉石/碳化硅复相陶瓷 XRD 图谱

Fig. 2. XRD patterns of spodumene/silicon carbide composites.

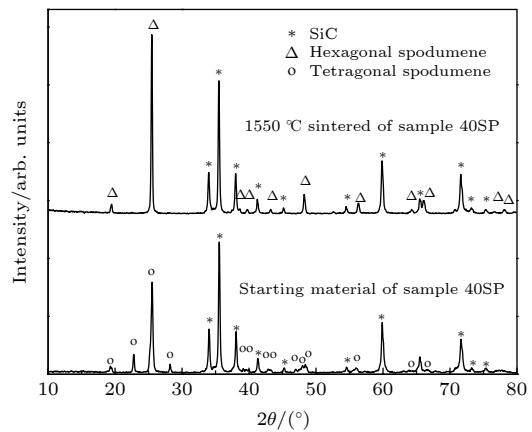


图 3 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结前后试样 40SP 的 XRD 图谱

Fig. 3. XRD patterns of 40SP sample in the starting and the sintered at $1550\text{ }^\circ\text{C}$.

图 4 为锂辉石/碳化硅复相陶瓷断层显微形貌. 25SP 烧结体结构疏松多孔, 随着 β -锂辉石添加量的增多, 液相明显增加, SiC 晶粒尺寸增加, 35SP 试样气孔明显减少, 断口相对平整. 继续添加 β -锂辉石, 40SP 的液相呈现不均匀状, 空隙尺寸变大, 局部有团聚现象.

表 2 四方相 β -锂辉石和六方相锂辉石原子键长、晶胞体积和密度

Table 2. The atomic bond lengths, cell volume and density of tetragonal and hexagonal spodumene.

Phase	Si, Al—O/Å	Li—O/ Å	Si, Al—Li/Å	O—O (Li tetrahedra)/Å	O—O (Si, Al tetrahedra)/Å	$V/\text{Å}^3$	$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Te-SP	1.643	2.081	2.628/2.710	3.339	2.682	520.671	2.374
He-SP	1.641	2.068	2.609	3.337	2.679	128.790	2.399

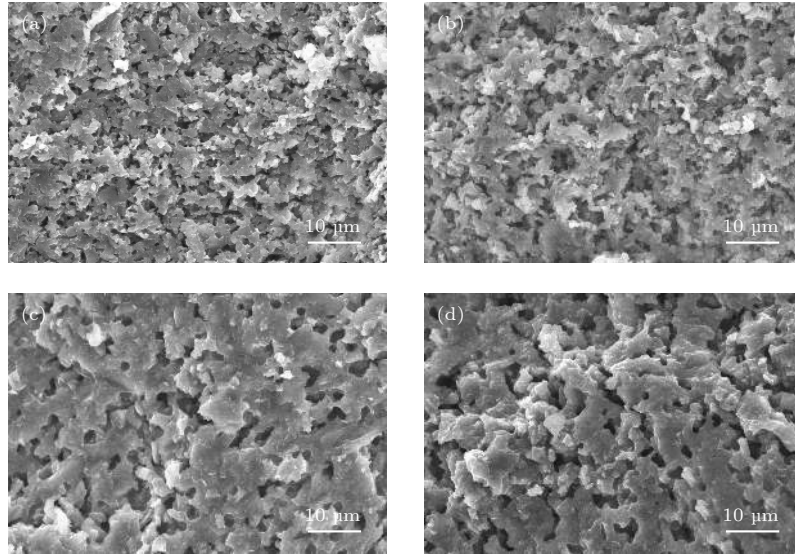


图 4 锂辉石/碳化硅复相陶瓷断面显微形貌 (a) 25SP; (b) 30SP; (c) 35SP; (d) 40SP

Fig. 4. SEM micrographs of the fracture surface of spodumene/silicon composites: (a) 25SP; (b) 30SP; (c) 35SP; (d) 40SP.

3.2 复相陶瓷材料的性能

表 3 为经过 1550 °C 烧结 2 h 后材料性能检测结果, 材料体密度随着 β -锂辉石添加量的增加先升高后降低. 这是由于随着锂辉石的增加, 产生的大量液相填充在碳化硅晶粒空隙及晶界处, 从而促进复相陶瓷致密. 当锂辉石含量继续增多时, β -锂辉石 (2.4 g/cm³) 理论密度比 SiC(3.2 g/cm³) 小得多, 且过多 β -锂辉石不利于分散, 容易形成团聚, 使得组分间结合不够致密, 密度减小. 该现象与液相烧结 β -锂辉石改性莫来石^[20] 和钛酸铝^[21] 的结论一致. Kobayashi 等^[29] 报道在莫来石中添加过多的 β -锂辉石产生过量液相导致形成直径为 5—10 μ m 的孔隙, 从而降低了材料的相对密度. 因此, 适当的液相能促进 SiC 复相陶瓷的烧结和致密, 当 β -锂辉石添加量为 35% 时, 体密度达到最大值 2.24 g/cm³.

图 5 为掺入不同比例 β -锂辉石复相陶瓷的显气孔率和杨氏模量, 随着 β -锂辉石添加量的增加,

气孔率先从 38% 降至 19%, 杨氏模量从 (95.3 \pm 0.1) GPa 提高到 (204.2 \pm 0.5) GPa, 这说明适当的液相含量能促进 SiC 烧结, 提高了材料的力学性能. 当 β -锂辉石继续增加至 40% 时, 40SP 试样气孔率增加, 杨氏模量降低至 (119.6 \pm 0.5) GPa. 根据 Kingery 的方程^[5] $E = E_0(1 - 1.91P + 0.91P^2)$,

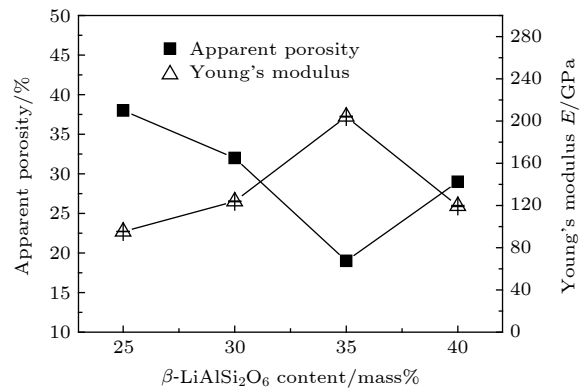


图 5 锂辉石/碳化硅复相陶瓷的气孔率和杨氏模量

Fig. 5. Apparent porosity and Young's modulus of the spodumene/silicon carbide composites.

表 3 锂辉石/碳化硅复相陶瓷材料的性能

Table 3. Characteristics of spodumene/silicon carbide composites.

β -Spodumene content/ mass%	Apparent porosity/ %	Bulk density/ g·cm ⁻³	Young's modulus/ GPa	α (-150—25 °C)/ °C ⁻¹	α (25—480 °C)/ °C ⁻¹
SP25	38	1.81	95.3 \pm 0.1	0.23 \times 10 ⁻⁶	1.83 \times 10 ⁻⁶
SP30	32	1.82	123.8 \pm 0.4	0.60 \times 10 ⁻⁶	2.95 \times 10 ⁻⁶
SP35	19	2.24	204.2 \pm 0.5	0.53 \times 10 ⁻⁶	5.71 \times 10 ⁻⁶
SP40	29	1.95	119.6 \pm 0.5	1.14 \times 10 ⁻⁶	2.50 \times 10 ⁻⁶

其中 $E_0 = E_1 v_1 + E_2 v_2$, E_i 为原材料各相的杨氏模量, v_i 为原材料各相的体积分数, P 为复合材料气孔率. 复相陶瓷材料杨氏模量的变化趋势与气孔率相反, 满足 Kingery 方程, 气孔率对复相陶瓷杨氏模量产生较大影响. 除此之外, 玻璃陶瓷中无法避免的残余应力^[30], β -锂辉石相变体积收缩以及多相材料中热膨胀差异都可能导致内应力而产生微裂纹, 从而影响材料的力学性能.

图 6 为 $-150\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}$ 区间内, 材料热膨胀率随温度的变化关系, 表 3 中热膨胀系数 α 为某温度区间平均热膨胀系数, 在 $-150\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 材料具有近零热膨胀系数. 在 $25\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 随着 β -锂辉石添加比例的增加, 材料热膨胀系数先增加后降低, β -锂辉石添加量为 35% 时, 复合陶瓷 CET 达到最大 $\alpha_{25\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}} = 5.71 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. 30SP 和 40SP 烧结体具有接近室温单晶硅 (Si) 的热膨胀系数 $\alpha_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 2.59 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ^[31], 其中 40SP 曲线陡度最小, 热膨胀系数最稳定 $\alpha_{25\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}} = 2.50 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

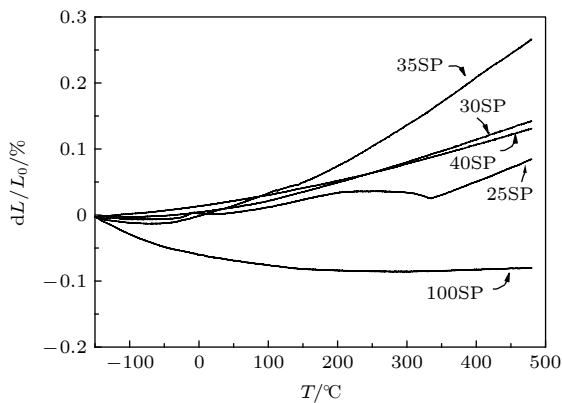


图 6 锂辉石/碳化硅复相陶瓷热膨胀率随温度的变化关系
Fig. 6. Expansion versus temperature of the spodumene/silicon carbide composites.

多相材料的膨胀系数取决于组成相的膨胀性能和组成相的体积相对量, 根据混合法则 $\alpha = (\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2) (1 - P)$, 其中 α_i 为原材料各相的 CET, v_i 为原材料各相的体积分数, P 为复相材料气孔率. 相比于锂辉石的含量, 气孔率是影响该复相陶瓷材料 CET 的主导因素. 当气孔率达到最小时, 35SP 热膨胀系数达到最大值.

四方相 β -锂辉石和六方相锂辉石均属于中级晶系, 均为热膨胀各项异性, 升温过程均在 a, b 轴

膨胀, c 轴收缩, 这是导致二者具有低热膨胀系数的原因^[12,32]. 六方锂辉石为高石英固溶体结构, 同样具有近零热膨胀系数. 所以原材料 β -锂辉石热膨胀系数受相变的影响较小, 但是 β -锂辉石在相变过程中存在较大体积收缩, 内部会产生较大拉应力. 此外, 对于多相复合材料, 组成相的膨胀系数存在较大差异, 在冷却和加热过程中, 由于不能靠塑性变形来协调, 则有可能产生内应力. 不同应力共同作用于复相陶瓷内, 进而可能导致材料产生微裂纹. 其中在弹性模量最大的试样 35SP 中观察到明显的微裂纹存在, 如图 7 所示, 微裂纹对材料的热膨胀产生牵制作用, 这可能是导致 35SP 试样热膨胀系数较高的原因之一.

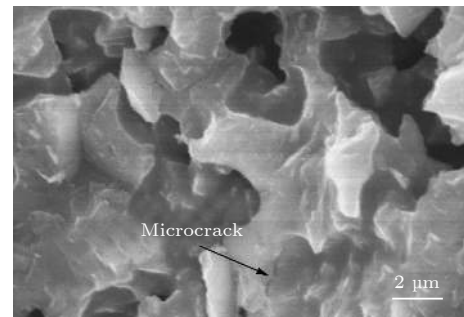


图 7 35 SP 复相陶瓷的微裂纹
Fig. 7. Microcrack of 35 SP composite.

4 结 论

采用固相烧结法制备高纯度近零膨胀材料 β -锂辉石, 将 β -锂辉石与 α -SiC 按一定质量比混合, 在氩气氛保护下, 采用传统无压液相烧结经过 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 制备出较低热膨胀系数锂辉石/碳化硅复相陶瓷材料. 结果表明: 烧结后 β -锂辉石与 SiC 没有发生反应, 锂辉石由四方相转变为六方相, 相变过程中存在较大体积收缩; 适当添加 β -锂辉石产生的液相能促进 SiC 烧结和致密, 提高材料力学性能, 过量液相会导致材料体密度和杨氏模量的降低; 锂辉石/SiC 复相陶瓷热膨胀系数由锂辉石含量、气孔率和内应力共同作用. $-150\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 复相陶瓷具有近零膨胀系数, 在 $25\text{--}480\text{ }^\circ\text{C}$ 区间, 当 β -锂辉石添加量为 40% 时, 复相陶瓷热膨胀性能最稳定且与单晶 Si $\alpha_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 2.59 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 热膨胀系数最接近.

参考文献

- [1] Mandal S, Chakrabarti S, Das S K, Ghatak S 2007 *Ceram. Int.* **33** 123
- [2] Abdel-Fattah W I, Abdellah R 1997 *Ceram. Int.* **23** 463
- [3] Hummel F A 1951 *J. Am. Ceram. Soc.* **34** 235
- [4] Roy R, Agrawal D K, Mckinstry H A 2003 *Annu. Rev. Mater. Res.* **19** 59
- [5] Ramirez I J, Matsumaru K, Ishizaki K 2006 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114** 1111
- [6] Ono T, Matsumaru K, Juárez-Ramírez I, Torres-Martínez L M, Ishizaki K 2009 *Mater. Sci. Forum* **620-622** 715
- [7] Wang B, Yang X H, Zeng D J, Yang J F, Ishizaki K, Niihara K 2014 *J. Eur. Ceram. Soc.* **34** 97
- [8] García-Moreno O, Fernández A, Torrecillas R 2010 *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 3219
- [9] Iwashima M, Nakano H, Ogata T O, Tsurumi T, Urabe K 2003 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **111** 430
- [10] Iguchi M, Umezu M, Kataoka M, Nakamura H, Ishii M 2006 *Key Eng. Mater.* **317-318** 177
- [11] Welsch A M, Murawski D, Prekajski M, Vulic P, Kremenovic A 2015 *Phys. Chem. Miner.* **42** 413
- [12] Li C T 1968 *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **127** 327
- [13] Ostertag W, Fischer G R, Williams J P 1968 *J. Am. Ceram. Soc.* **51** 651
- [14] Manurung P, Low I M, O'Connor B H, Kennedy S 2005 *Mater. Res. Bull.* **40** 2047
- [15] Cao A H 2006 *Chn. Ceram.* **42** 30 (in Chinese) [曹爱红 2006 中国陶瓷 **42** 30]
- [16] Awaad M, Mörtel H, Naga S M 2005 *J. Mater. Sci. -Mater. Electron.* **16** 377
- [17] Bayuseno A P, Latella B A, O'Connor B H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 819
- [18] Latella B A, Burton G R, O'Connort B H 1995 *J. Am. Ceram. Soc.* **78** 1895
- [19] Naga S M, El-Maghraby A A, Hassan A M 2016 *Ceram. Int.* **42** 12161
- [20] Low I M, Mathews E, Garrod T, Zhou D, Phillip D N, Pillai X M 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 3807
- [21] Shi C G, Low I M 1998 *Mater. Lett.* **36** 118
- [22] Halbig M C, Singh M, Tsuda H 2012 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **9** 677
- [23] Zhao Z L, Tang Z W, Cai X M, Li Q J, Zhang X L 2006 *Equip. Manuf. Technol.* **4** 81 (in Chinese) [赵赞良, 唐政维, 蔡雪梅, 李秋俊, 张宪力 2006 装备制造技术 **4** 81]
- [24] Zhao G Y 2016 *M.S. Thesis (Harbin: Harbin Institute of Technology)* (in Chinese) (in Chinese) [赵更一 2016 硕士学位论文论文 (黑龙江: 哈尔滨工业大学)]
- [25] Wu Q R, Wu J Q, Wen B X 1994 *Proceedings of the 94' National symposium on Structural Ceramics, Functional Ceramics, Metal/Ceramic Sealing* Beijing, China, October 20-24, 1994 p174 (in Chinese) [吴清仁, 吴建青, 文璧璇 1994 94'全国结构陶瓷、功能陶瓷、金属/陶瓷封接学术会议论文集 (中国北京) 10月20—24日 1994 p174]
- [26] Huang Z H, Jia D C, Yang Z H, Zhou Y 2004 *Mater. Sci. Technol.* **12** 103 (in Chinese) [黄智恒, 贾德昌, 杨治华, 周玉 2004 材料科学与工艺 **12** 103]
- [27] Liang H Q, Yao X M, Liu X J, Huang Z R 2014 *Mater. Des.* **56** 1009
- [28] Li C T 1970 *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **132** 118
- [29] Kobayashi H, Ishibashi N, Akiba T, Mitamura T 1990 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **98** 1023
- [30] Xia L, Wang X Y, Wen G W, Zhong B, Song L 2012 *Ceram. Int.* **38** 5315
- [31] Okada Y, Tokumaru Y 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 314
- [32] Yu Y H, Liu Y Z 1995 *Ceram. Stud. J.* **10** 180 (in Chinese) [喻佑华, 刘映珍 1995 陶瓷研究 **10** 180]

Preparation and properties of spodumene/silicon carbide composite ceramic materials*

Lu Yuan-Yuan¹⁾ Lu Gui-Hua¹⁾ Zhou Heng-Wei^{1)†} Huang Yi-Neng^{1)2)‡}

1) (*Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 18 February 2020; revised manuscript received 22 March 2020)

Abstract

Silicon carbide (SiC) is widely used due to the lower coefficient of thermal expansion (CTE), high thermal conductivity and excellent mechanical properties. However, the self-diffusion coefficient of SiC relative to that of oxide ceramics is very low, it is difficult to sinter at lower temperature. The β -spodumene has ultra low or even negative thermal expansion coefficient combined with good thermal and chemical durability, which melts at 1423 °C. Accordingly, the present study focuses on the use of β -spodumene as a flux at lower sintering temperature and the preparation of lower CET composite ceramics. The effects of spodumene on the sintering behavior, phase relations, thermal expansion and mechanical properties of spodumene/silicon carbide composites are discussed.

A high pure β -spodumene $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ compound with nearly zero thermal expansion coefficient is synthesized via solid phase sintering. Spodumene/silicon carbide composites are fabricated by the adding 25, 30, 35 and 40 mass% synthesized β -spodumene powder to 75, 70, 65 and 60 mass% α -SiC matrix, respectively. Both β -spodumene and SiC are fabricated by conventional pressureless liquid sintering technique, and the batches are uniaxially pressed into discs and rectangular bars, then sintered at 1550 °C for 2 h in an Ar atmosphere.

The results show that the SiC and β -spodumene do not react during sintering, and the β -spodumene changes from tetragonal phase into hexagonal phase, the cell volume has a considerable shrinkage. A certain amount of liquid phase can help to enhance the density, improve Young's modulus and promote the sintering behavior of SiC. When the feedstock contains 35% β -spodumene, the Young's modulus reaches to (204.2 ± 0.5) GPa. Excess porosity is formed when liquid phase is too much during sintering, The Young's modulus of the sample 40SP is (119.6 ± 0.5) GPa. It is determined that the Young's modulus of these materials are affected by porosity and internal microcracks. This study indicates that the content of β -spodumene and porosity are the dominant factors to control the CET of composites, but the porosity has a stronger effect. Besides, the microcracks, which are formed by the interaction of various internal stresses, are also an important factor. The materials with nearly zero thermal expansion are developed in a lower temperature range from -150 °C to 25 °C, the spodumene content in the most stable composite reaches 40 mass%, and the CET of composite is close to that of Si ($\alpha_{25\text{ °C}} = 2.59 \times 10^{-6}$ °C⁻¹) in a temperature range of 25–480 °C.

Keywords: silicon carbide, β -spodumene, thermal expansion, Young's modulus

PACS: 77.84.Lf, 81.05.Je, 65.40.De

DOI: 10.7498/aps.69.20200232

* Project supported by the Fund for Less Developed Regions of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11664042).

† Corresponding author. E-mail: zhw33221@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: ynhuang@nju.edu.cn