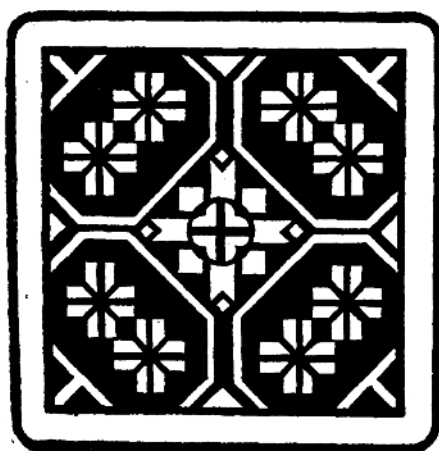


台港及海外中文报刊资料专辑

31.22
CJX F
1987.2

材料科技



第 2 辑

书目文献出版社

出版说明

由于我国“四化”建设和祖国统一事业的发展,广大科学研究人员,文化、教育工作者以及党、政有关领导机关,需要更多地了解台湾省、港澳地区的现状和学术动态。为此,本中心编辑《台港及海外中文报刊资料专辑》,委托书目文献出版社出版。

本专辑所收的资料,系按专题选编,照原报刊版面影印。对原报刊文章的内容和词句,一般不作改动(如有改动,当予注明),仅于每期编有目次,俾读者开卷即可明了本期所收的文章,以资查阅;必要时附“编后记”,对有关问题作必要的说明。

选材以是否具有学术研究和资料情报价值为标准。对于反对我四项基本原则,对我国内情况进行捏造、歪曲或对我领导人进行人身攻击性的文章,以及渲染淫秽行为的文艺作品,概不收录。但由于社会制度和意识形态不同,有些作者所持的立场、观点、见解不免与我们迥异,甚至对立,或者出现某些带有诬蔑性的词句等等,对此,我们不急于置评,相信读者会予注意,能够鉴别。至于一些文中所言一九四九年以后之“我国”、“中华民国”、“中央”之类的文字,一望可知是指台湾省、国民党中央而言,不再一一注明,敬希读者阅读时注意。

为了统一装订规格,本专辑一律采取竖排版形式装订,对横排版亦按此形式处理,即封面倒装。

本专辑的编印,旨在为研究工作提供参考,限于内部发行。请各订阅单位和个人妥善保管,慎勿丢失。

北京图书馆文献信息中心

材料科技 (2)

——台港及海外中文报刊资料专辑(1987)

北京图书馆文献信息中心编辑

季啸风 李文博主编

高彦华 选编

书目文献出版社出版

(北京市文津街七号)

北京百善印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

787×1092毫米 1/16开本 5印张 128千字

1987年10月北京第1版 1987年10月北京第1次印刷

印数 1—3,000册

ISBN 7-5013-0296-0/TB·2

(书号 15201·73) 定价 1.40元

[内部发行]

目 次

陶瓷材料

- | | | |
|--------------------|-----|----|
| (SiC) 碳化矽的制程与应用之展望 | 林博文 | 1 |
| 氧化锆粉末之制备 | 周永祥 | 15 |

工程材料

- | | | |
|---------------------|------|----|
| 高性能工程材料——碳纤维强化热塑性塑胶 | 郑清朗译 | 28 |
|---------------------|------|----|

金属材料

- | | | |
|--------------|------|----|
| 最新焊接构造用铝合金材料 | 卢信男译 | 30 |
|--------------|------|----|

复合材料

- | | | |
|----------------|-----|----|
| 复合材料之高性能化及高功能化 | 邵显堂 | 45 |
|----------------|-----|----|

疲劳与腐蚀

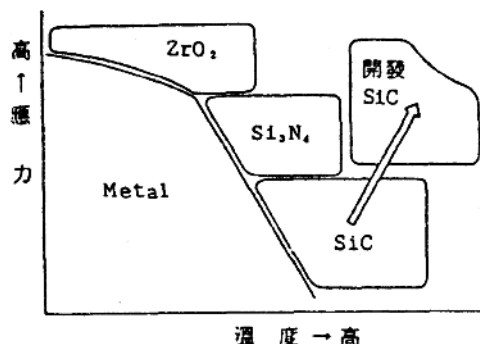
- | | | |
|-------------------|------|----|
| 疲劳裂缝延伸速率之测试与分析 | 赵伟泰等 | 53 |
| 电浆喷覆镍基合金镀层的高温腐蚀研究 | 顾钧豪等 | 67 |

(SiC)

碳化矽的製程與應用之展望

一、精密陶瓷碳化矽

陶瓷同時具有不生銹、不燃燒、不著刮痕的特徵，這是金屬和高分子材料沒有的特性。尤其是以高度精選的原料、精密製造和加工後的陶瓷，即是正值熱門所謂的精密陶瓷，具有非常優異的電氣特性、耐熱性、高強度、耐磨耗性、耐蝕性等獨特之性質。又自從石油危機以來，節省能源呼聲中，提高熱機燃燒溫度可以增加熱效率，但使用昂貴的超合金，其使用溫度提高不多、效果不彰。超合金中的主要成份鎳、鈦、鉻、鈷等金屬礦物，在地球的存量不多且分佈不均，只集中在少數幾個國家，因而早已被列為戰略物資。因此比金屬更耐熱的陶瓷材料⁽¹⁾，如圖一所示，諸如碳化矽(SiC)、氮化矽(Si₃N₄)，比重為超合金的三分之一，抗氧化耐腐蝕性強，質硬耐磨耗，而且主要成份碳、矽、氮乃地球上富藏的元素，已成未來應用在熱機引擎材料的研究焦點。從圖一中我們可看出在耐溫度應力環境下，金屬材料在低溫時佔有優勢，隨著溫度升高佔有優勢的材料依次為氧化鋁、氮化矽、碳化矽。將來如果提高熱機燃燒溫度至1200℃時，熱效率將由現今之36%提高至54%，約可節省一半以上的能源。在1200℃以上的高溫中，金屬和氧化鋁強度已減滅，氮化矽開始分解，強度下降，只剩下化學安定性極佳的碳化矽材料仍能維持



圖一 在溫度應力環境中各種結構材料佔有優勢的區域

與室溫相同的強度至1500℃以上。碳化矽對於所有化學試藥幾近無活性，結晶化的碳化矽不論在酸、鹼、鹽類或有機溶劑中都不會腐蝕。在1600℃的高溫氧化性氣氛中，碳化矽的表面會生成SiO₂薄膜防止內部之氧化。因此，良好的機械性能和化學安定性是碳化矽倍受世人矚目的主因，世界各國研究人員亦正努力開發碳化矽，使其勝任於更高溫度、更大應力、腐蝕性嚴苛的環境中。

碳化矽具有多種結晶態，有立方晶系的β-SiC和單斜晶系的α-SiC。β-SiC只有一種，為3C結構，α-SiC則具有很多結晶態，其中以4H、6H、15R為主。在室溫中β-SiC

* 本院工業材料研究所副研究員。

是安定形態，在 1400 °C 以上逐漸發生相變化形成 α -SiC，降溫後並非可逆反應不能變成 β -SiC。在製造粉末和燒結過程中，複雜的相變化

改變微結構，也就改變了各種物理性質，此乃是研究碳化矽的重點。碳化矽的各種物理性質列於表一(2)中。

表一 碳化矽的各種物理性質

組 成	Composition Phases	SiC	SiC+Si	SiC+Si+C
密 度	Density kg/m ³ (g/cm ³)	3100(3.10)	3090(3.09)	2700(2.70)
硬 度	Hardness-Knoop	2800	1900	1000
抗折強度 (4 點式)	Flexural Strength 4 pt. θ RT MPa ($\times 10^3$ lb/in ²)	460(67)	280(40)	48(7)
抗折強度 (3 點式)	Flexural Strength 3 pt. θ RT MPa ($\times 10^3$ lb/in ²)	550(180)	325(47)	55(8)
抗壓強度	Compressive Strength RT MPa($\times 10^3$ lb/in ²)	3900(560)	1000(150)	410(60)
彈性系數	Modulus of Elasticity RT GPa ($\times 10^4$ lb/in ²)	410(59)	380(55)	210(30)
偉伯系數	Weibull Modulus (2 Parameter)	10	12	NA
比 松 率	Poisson Ratio	142	22	NA
破壞韌性	Fracture Toughness θ RT Double Torsion & SENB MPa/ $\sqrt{m}$ ($\times 10^3$ lb/in ² / $\sqrt{in}$)	4.60(4.20)	4.93(4.50)	NA
熱膨脹系數	Coefficient of Thermal Expansion RT-700°C (68° -1.292°F) $\times 10^{-6}$ mm/mm K ($\times 10^{-6}$ in/in°F)	4.02(2.20)	5.04(2.80)	4.50(2.50)
最高使用溫度	Maximum Service Temp. (Air) °C (°F)	1650(3000)	1400(2500)	820(1500)
比 熱	Mean Specific Heat θ RT (1-kgK)	.67	.80	NA
(室溫) 熱傳導率 (200 °C) (400 °C)	Thermal Conductivity θ RT W m K (Btu/ft h °F)	125.6(72.6)	129.7(75)	112.4(65)
	Thermal Conductivity 200°C W m K (Btu/ft h °F)	102.6(59.3)	105(60.7)	90(52)
	Thermal Conductivity 400°C W m K (Btu/ft h °F)	77.5(44.8)	80(46.2)	73(42)
透 氣 性	Permeability θ RT-1000°C (68°-1832°F)	All impervious to gases over 31MPa		
電阻系數	Electrical Resistivity RT. ohm-cm 1000°C ohm-cm	.2 to 300 .01 to 02	.2 .05	NA NA

二、碳化矽過去與未來之研究開發

碳化矽曾在隕石中被發現，但是在地球的自然礦物中並沒有這種成份的存在，純粹是人造化合物。自1891年美國人 Edward G. Acheson 在製造人工石墨的電氣爐壁上，意外地發現碳化矽的結晶體以來，近一百年中，世界各國陸續開發碳化矽，使其成為鋼鐵業、窯業、非鐵金屬工業等不可或缺的耐火材料，並在機械工業上被廣泛使用的研削、研磨材中佔有主要原料的地位。近年來，技術不斷革新，電子工業、精密工業用的研磨材、發熱體、構造用陶瓷、半導體用的製造器具等，也都大量使用碳化矽。而未來的汽車工業也將因碳化矽成功地應用在引擎部位，提高熱效率，節省能源，而改變汽車產業結構。根據日本通商產業省的估計，如果碳化矽成功地被應用在汽車引擎上，在1990年將有30億美元的市場；又根據日本富士經濟研究所的市場調查報告如表二顯示，碳化矽在未來市場中，佔著日益重要的地位。

表二 日本國內碳化矽粉末市場大小

(a) 過去之統計數

	1982年	1983年	1984年	1985年
銷售量(噸)	65	120	180	300
對上一年比(%)		184	150	166
銷售金額(百萬日元)	650	1,200	1,400	2,250
對上一年比		184	116	160

(b) 未來之預估值

	1986年	1987年	1988年	1989年	1990年
銷售量(噸)	450	650	900	1,200	1,600
對上一年比	150	144	138	133	125

綜合世界各國在過去開發碳化矽所作的努力如表三所列，可看出碳化矽研究開發的技術層次和應用範圍(2)。

歐美各國在1960年代後半曾經為改善都市環境污染問題，針對汽車排氣系統加以研究，咸認必須開發精密陶瓷，方可解決空氣污染問題。1973年石油危機以後，針對解決汽車排氣系統的政策，又加了節省能源新的任務，從此各先進國開發陶瓷引擎不遺餘力。汽車引擎對材料的要求是絕熱性、機械強度、低比重、耐磨耗性、耐熱衝擊性、易加工等特性，結構陶瓷在上述其中幾項特性比金屬佳。目前各國仍在努力研究提高陶瓷引擎的可靠性、高效率及降低成本，以早日達到商業化。碳化矽具有優異的高溫強度、耐磨耗、耐腐蝕特性，被認為是最佳的陶瓷引擎材料之一，成為高溫結構材料研究之重點。各先進國研究開發的近況如下(3)：

美國是以陸軍材料機械研究所(AMMRC)為中心，1971年開始着手研究引擎用陶瓷。1979年能源省(DOE)開始進行汽車用高性能汽油輪機計畫(Advanced Gas Turbine, AGT)，後來又聯合NASA、DOD、NSF(全美科學財團)等國家機構共同進行。初期以開發氣渦輪為主，1981年又進行應用在轉動引擎(Stirling Engine)和迪塞爾引擎(Diesel Engine)方面的研究。從1973~83年的陶瓷引擎計畫中，美國政府共投資了兩億四千萬美元。

西德於1974年由研究技術委員會(BMFT)以及航空宇宙研究所(DVLR)為中心，統籌各大學、研究機構和民間企業共同開發汽車引擎。從1974~83年，西德政府共投資了五千三百萬馬克，民間投資了四千四百萬馬克於汽車用汽油輪引擎計畫。其中碳化矽廠家投入的研究費共有二千萬馬克，這些廠家包括H. C. Starck開發SiC粉末；Sigri開發鑄模及射出成形和塗砂燒結碳化矽(SiSiC)；ESK研究碳化矽的熱壓燒結技術；Annawerk研究常壓燒結碳化矽；Rosenthal 試製碳化矽的擠出和鑄模成形。

英國從1950年代後半即着手研究陶瓷引擎，當時並未有顯著成品出現。現在英國政府由產業貿易局為中心統籌各所屬研究機構和民間研究單位共同進行開發研究，而成立英國陶瓷研究財團(British Ceramic Research Association)，民間研究部門約有50多個會員。在

表三 以往開發碳化矽材料的經過

年 代	研 究 開 發 的 步 驟 與 經 過
1893	E. G. Acheson 的合成碳化矽方法取得專利：U.S. Pat., 492,767 Feb. 28 (1893)。
1904	F. Boelling 添加硼酸及長石燒結碳化矽作為電阻器，取得德國專利，Pat., 118,008, May 22 (1904)。
1910	德國 Prometheus 公司的碳化矽發熱體商業化。此乃將炭素在 1600 ~ 1900 °C 矽蒸汽中矽化製成碳化矽。
1911	E. J. Tone 將碳化矽和炭素以水玻璃、膠水、焦油等當黏結劑，成形、煅結後在矽蒸汽中矽化製成發熱體。
1930	在歐美以 Silit、Globar、Givrite 廠牌的碳化矽發熱體普遍使用在電氣爐中，其中以 Silit 早在第一次世界大戰以前即已出現在市場中。
1932	碳化矽發熱體用在金屬熔煉爐中相當有效，使用溫度可達 1500 °C 的記錄已出現。
1935	蘇聯 I. W. Kurtchatow 製作出碳化矽粒子和黏土的燒結體有顯著的非直線電阻系數 (Non-ohmic) 的特性，此乃現今變阻器的始祖。
1946	G. Busch & H. Labhart 研究出碳化矽單結晶的半導體特性。
1955	反應燒結法製得燒結體的體積不會收縮。J. F. Collus & R. W. Gerby; J. Metals, 7 (5) P.612-15 (1955)。
1974	英國 Brit. Nuclear Fuels Ltd.，反應燒結碳化矽“Refel”開發成功用作引擎材料。同時，美國 General Electric 公司開發 β -SiC 添加硼、炭以常壓燒結製得高密度碳化矽。
1975	日本東北大學將聚碳矽烷 (Polycarbosilane) 的紡織系在 800 ~ 1300 °C 真空中加熱製得 β -SiC 的纖維。另外，美國 GE 公司也發表製成 SiC/Si 複合構成體“Silcomp”。
1976	美國 Carborundum 公司發表 α -SiC 的常壓燒結體從室溫至 1650 °C 其強度不會下降。
1980	日本日立研究所於日本窯業基礎討論會中發表製成耐熱、高強度碳化矽。 日本日立研究所於日立技術展中發表高熱導性、電性絕緣的碳化矽。
1983	日本日立研究所在該國舉辦的精密陶瓷展覽會中發表碳化矽製成的陶瓷引擎零件組成的汽車實際行駛狀況。

1982 ~ 83年間，由產業貿易局在陶瓷構造材料研究開發的投資金額已達一仟八百萬英鎊。民間業者已能生產應用在汽車零件、耐熱器材、高強度構造材料。

法國在 1983 年的精密陶瓷市場約有 15 億法郎，主要是機械密封 (Mechanical Seal)、線導和泵浦等。在法國政府的研究機構和大學的研究，大都與國防部直接聯繫；在 1983 年，政府共出資了二仟萬法郎。歐洲共同市場出資一仟萬法郎。關於碳化矽的研究計畫主要有汽渦輪機計畫、熱交換器計畫，研究重點在於碳化矽應用在 1600 °C 高溫下靜翼 (Stator) 和熱交換器 (Heat Changer) 上面。

日本在構造用精密陶瓷方面的研究開發，應用對象是以化學裝置、產業機器、迪塞爾引擎、工業用爐、熱交換系統為重點，近年來在材料方面的選用則以碳化矽、氮化矽為主。由日本政府出資的大型計畫有節省能源技術委員會所擬定的月光計畫，乃 213 億日圓的“高效率汽渦輪機”、45 億日圓的“電磁流體 (MHD) 發電”計畫。而由日本通產省工業技術院在 1981 年已明確的提出發展高強度、高耐熱性、高精密耐磨耗材料的十年目標⁽⁴⁾是：

(一)高強度材料①在 1200 °C 高溫空氣中放置 1000 小時以後，在相同環境中平均拉伸強度在 300 MPa 以上，且其偉伯 (Weibull) 係數大於 20。②在 1200 °C 高溫空氣中，經 1000 小時的潛變試驗後，抗潛強度在 100 MPa 以上。

(二)高耐蝕性材料，在 1300 °C 高溫環境中放置 1000 小時以後①偉伯係數大於 20②耐腐蝕性，氧化增量在每平方公分 1 公克以下③平均拉伸強度在 200 MPa 以上。

(三)高精密耐磨耗材料，在 800 °C 中放置 1000 小時以後①偉伯係數大於 22②平均拉伸強度在 500 MPa 以上。

結構陶瓷材料的開發在各國各大企業間已展開激烈的競爭，現在商業化的機械構造陶瓷材料，大都利用質硬、耐磨耗的特性。往後研究的重點則要求高溫強度、耐蝕性、耐熱衝擊性等多種性能，方能勝任於應用在陶瓷引擎、地熱發電耐蝕、耐溫的嚴苛環境中。而碳化矽材料在 1200 °C

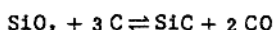
以上具有獨特的高溫強度、化學安定性、耐磨耗性、耐熱衝擊性、低熱膨脹係數、高熱導性、低摩擦係數使其日益受重視。

三、碳化矽的製程技術

碳化矽燒結體如前面所述，已被認為是優良的高溫結構材料，如何製成緻密化高強度的燒結體，乃當今努力的焦點。粉末之微細化、高純化、添加劑之選用、燒結技術的改善，都是促進燒結緻密、提高機械性能的方法。本節將逐次探討其製程上的特性。

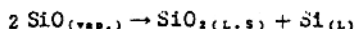
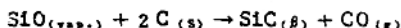
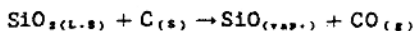
(一)原料粉末的合成

一般碳化矽粉末是在 Acheson 型高溫電氣爐中將矽砂碳化合成塊狀 α -SiC，再將其粉碎依粒度分級，應用在微粉研磨材中。碳化矽以共價鍵結合，若要製得高強度燒結體，必須要求原料粉末具有高純度、微小粒徑的特性。如果要將硬度僅次於鑽石的碳化矽粉碎成易燒結性次微米 (Submicron) 粉末是相當困難的，同時粉碎過程中很容易有不純物摻雜進去，因此燒結碳化矽，以往是不以 α -SiC 粉末為起始原料。最近添加硼和炭促進燒結的技術開發成功，只要是純度高的 α -SiC 亦可獲得緻密化燒結體。當今工業化規模，生產碳化矽的方法是將矽砂和炭粉，以批量式放進電氣爐中直接加熱，整個反應式是

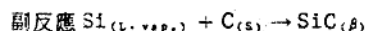
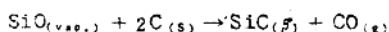
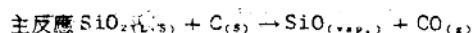


但是爐中反應最初因受爐中溫度差異和放熱反應氣體流動，在不同溫區 (Heating Zone) 有不同的反應式⁽⁵⁾：

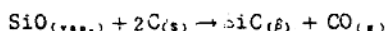
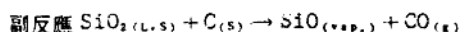
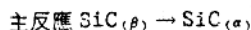
$$800 \sim 1700^\circ\text{C} :$$



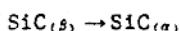
1700 °C : (輻射 + 熱傳) + $\text{Si}_{(\text{v.a.s.})}$ 的燒結熱



1800 ~ 2000 °C : (輻射 + 熱傳) +
Si(v.p.) 對流



2100 ~ 2400 °C : (輻射 + 熱傳) +
Si(v.p.) 對流

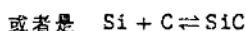
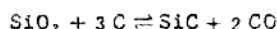


其中; S: 固相, L: 液相, Vap.: 蒸氣,

g: 氣相, β : β 型結晶, α : α 型結晶

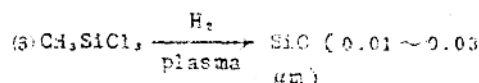
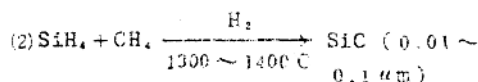
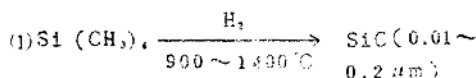
碳化矽的製造是相當消耗電力, 平均粗胚一噸需要八仟 KWH 的電力, 電力成本高的國家其競爭能力自然較低; 日本即是如此, 所以粗胚大多從加拿大、西班牙、挪威等國輸入, 再粉碎、篩選、精製而成。 α 型碳化矽的品質差異並不大, 而其中以美國 Carborundum 和西德 Elektroschmelzwerk Kempten (ESK) 比較有名。

β 型碳化矽乃工業上製造 α 型碳化矽時產生的副產品, 因其純度低又再回收作為製造 α 型碳化矽的原料。欲得純度高的 β 型碳化矽大都以純度高的二氧化矽和金屬矽的微細粉末與炭粉混合, 在保護性氣氛中加熱至 1500 ~ 1800 °C 進行反應, 反應式是



以上述方法製造 β -SiC, 在實驗室的規模比較容易合成供作研究用, 工業上大量生產時需要控制粉末的均質與穩定性是技術所在。目前可量產

β -SiC 的廠商不多, 尤其能供應用為陶瓷纖維化的微細粉末更少, 其中以西德 H. C. Starck 和日本指斐川製造的粉末較佳。合成 β -SiC 除了上述固相反應生成法以外, 還有氣相合成法; 利用反應物在高溫下氯化反應形成生成物。 β -SiC 粉末的氣相合成法主要是利用下述三種方式 (7):



以氣相反應法製得的粉末有下列特徵: ①比較容易控制粒度、粒度分佈比較狹小; ②生成粉末不需要再粉碎, 生成物純度很高; ③一次產量少, 且不易量產化。

(二) 燒結碳化矽添加劑對促進緻密的作用

燒結碳化矽時一般是選用硼、炭和金屬鎢、鐵作為添加劑; 如果以高純度、微粒徑的碳化矽為起始原料, 不加任何添加劑, 即使燒到 2050 °C 也不能達到緻密化, 只是粒子的成長而已。超微粒的碳化矽在燒結時, 還是要加入添加劑。

(1) 硼和炭的促進燒結作用

在燒結碳化矽的過程中, 炭元素的促進燒結作用是將微細粉末表面富有的氧化物除去。所添加的炭元素與氧原子形成 CO 後, 剩餘的游離炭原子與還原後的矽原子的含體比必須大於 1 方足以促進燒結。另外, 在促進碳化矽緻密化過程中, 硼是不可欠缺的, 如果只添加炭即使一再密緻化更提高含量而不添加硼亦無法達到緻密化的效果。硼的主要功用是降低碳化矽粒界能量, 造成顆粒成長達到緻密。同時, 硼和炭都能形成晶粒成長, 這也是促進燒結的助能之一。關於添加硼和

炭的作用機構可從以往各國學者所發表的論文查知，如表四所列⁽¹⁰⁾。

表四 在燒結碳化矽過程中添加硼和炭的作用與燒結機構

年 代	發 表 者	硼 和 炭 的 作 用 機 構	燒 結 機 構
1975	S. Prochazka	硼：在 SiC 中固溶，降低 γ_{cs} 炭：除去 SiC 表面氧化物，提高 γ_{sv} 使 $\gamma_{cs} / \gamma_{sv} < \sqrt{3}$	藉原子在晶格、晶界的擴散進行固相燒結
1976	C. Greskovich J.H. Rosolowski	硼：抑制 SiC 的表面擴散，防止 SiC 的晶粒粗化 炭：1. 除去 SiC 表面氧化物，增強頸部成長能力 2. 在 SiC 中固溶，增加有效擴散系數	同 上
1976	F.F. Lange T.K. Gupta	硼：B—Si 系液相的生成	液相燒結
1979	H. Suzuki T. Hase	硼：防止 SiC 晶粒粗化 炭：防止 SiC 晶粒粗化 硼和炭：B—C 系固相存在於晶界上	以晶界上存在的 B—C 系固相做為原子擴散路徑進行固相燒結
1979	S. Prochazka	硼：在晶界上析出第二相	依靠晶界的高速擴散進行固相或液相燒結

(2) 金屬鋁、鐵在燒結碳化矽過程的作用

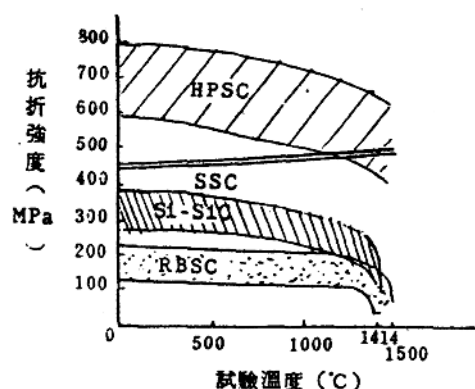
少量鋁和鐵以固溶體或者是以介在物的角色存在於碳化矽燒結體中，對其燒結性的影響甚鉅。同樣是添加了硼和炭的碳化矽中，若再加入少量的鋁和鐵形成固溶體，會有降低燒結溫度的效果⁽⁹⁾。如果鋁和鐵並非形成固溶體，將會和硼、炭形成液相，促使碳化矽晶粒發生異常晶粒成長的現象，生成羽毛狀約有 $100 \mu m$ 大小的晶粒⁽¹⁰⁾。然而在熱壓燒結 β -SiC 過程中⁽¹¹⁾，這和硼、炭形成低熔點化合物以液相燒結的原理促進碳化矽的緻密化，可顯著地將燒結溫度由 $2050^\circ C$ 降低至 $1650^\circ C$ 。在 $1650^\circ C$ 的低溫燒結過程中， β 相轉變成 α 相的相變化較不易發生，而且沒有異常晶粒成長的現象。

(三) 碳化矽的燒結技術

碳化矽的燒結方法大致可分為反應燒結（包括滲矽法）、常壓燒結和熱壓燒結三種，其間所得燒結體之強度可從圖二看出。各種燒結法如後所述：

(1) 反應燒結法和滲矽燒結法

碳化矽反應燒結法乃是將碳化矽粉末、炭粉以有機粘結劑混合成形，再置於 $1400 \sim 1800^\circ C$ 矽蒸氣氣氛中反應燒結，炭粉就和矽元素起反應生成碳化矽，具有多孔性且強度不高。因此後繼者是以滲矽的方法取代矽蒸氣，此法乃是將上述的成形體表面覆上純矽，當溫度升高至矽的熔點（ $1414^\circ C$ ）以上時矽元素熔解滲入多孔的成



HPSC: 熱壓燒結 SiC
SSC: 常壓燒結 SiC
Si-SiC: 滲砂燒結 SiC
RBSC: 反應燒結 SiC

圖二 各種製程之碳化矽在不同溫度的抗折強度

形體中與炭粉反應生成碳化矽再與原來成形體中之碳化矽燒結在一起。以這種方法製成的碳化矽約有 5% 左右的游離矽元素殘留下來，孔隙率幾乎為零而無通氣性；反應前後無體積收縮，成品的精度較易控制，可省却可觀之加工費用。一般而言反應燒結及滲砂法製成的碳化矽成品有二個缺點：①不可太厚，否則矽原子尚未完全深入內部即和游離炭反應成為碳化矽將孔隙通道封死，使表面的液態矽無法再滲入內部孔隙，降低了材料強度。②在 1400 °C 左右強度遽減，此乃因殘存的矽元素在高溫達熔點時熔解所致。

(2) 常壓燒結法

以常壓燒結法達完全緻密化，除了必須添加上節所述的矽和炭之外，次微米粒徑的粉末是不可或缺的。可是粒徑微細極易被氧化，在顆粒表面形成氧化膜，妨害燒結的進行。若將含有氧化膜的碳化矽粉末經過氫氟酸和硝酸的混酸處理後⁽¹²⁾，不僅可以去除氧含量，而且將碳化矽粒子表面腐蝕成凹凸不均，增加了比表面積可促進燒結。碳化矽的常壓燒結過程受到爐中氣氛影響甚鉅，在 He 或 Ar 的鈍氣中可得良好的燒結體

。在真空中雖仍可進行燒結，但在高溫中 SiC 會有解離現象，所生成的石墨粉粒會明顯地殘留在燒結體表面。如果在氮氣氣氛中進行燒結，緻密化行為將延後，欲得緻密化燒結體必須高達 2300 °C。在 CO 氣氛中也會像氮氣一樣延後緻密化行為⁽¹³⁾。

關於常壓燒結 SiC 的燒結機構可由上一節的表四中了解硼和碳促進燒結緻密化的效果，在常壓燒結的整個過程中原子的移動和微組織的變化則可由表五⁽¹⁴⁾獲知。

(3) 熱壓燒結法

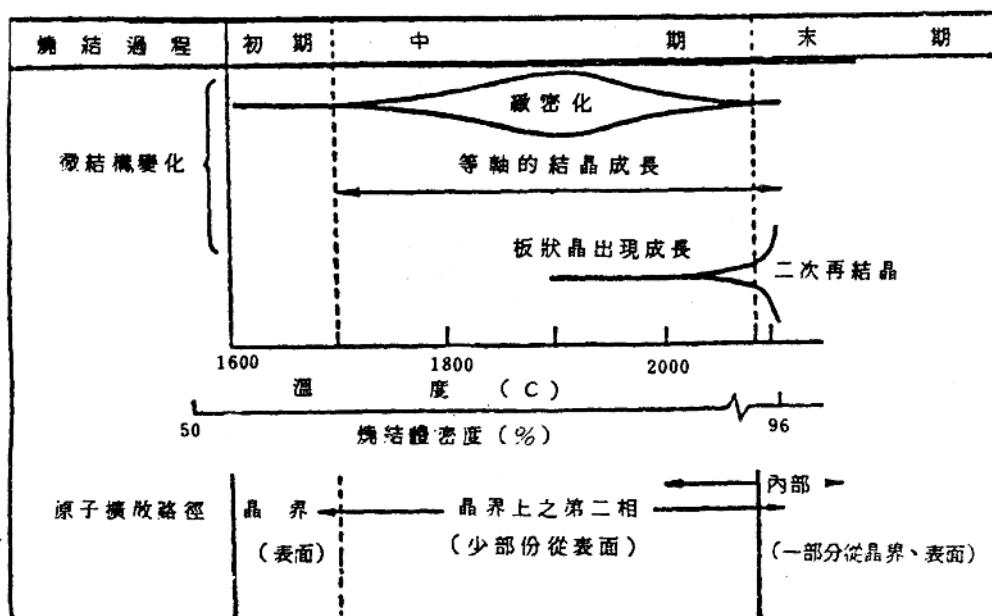
熱壓燒結法是將成形體一面加熱一面加壓，促使粉末在較低的溫度得到更緻密的燒結體。此燒結法的好處是降低燒結溫度，節省能源；同時由於降低燒結溫度，不易發生相變化，可抑制晶粒的成長，促進緻密化增加燒結體的強度。其缺點是形狀不宜複雜，不適於大量生產。最近已有將熱壓燒結爐改進轉盤式，四組模具可同時進退試料；又從模具設計的改善一次可裝數個成形體，如此就有連續量產的能力了。

加壓燒結法雖有人用數個 GPa 的超高壓燒結 SiC，但並非工業化及一般實驗室可行之方法。加壓的大小完全由石墨模具的強度決定，以前石墨模具最高只能承受 30 MPa 的壓力，最近市販新開發高強度石墨模具已可安全地加壓至 60 MPa。在熱壓燒結 SiC 時，試料與模具之間一定要放置離模劑，否則 SiC 易和石墨模具反應燒結在一起不易脫模。又，在高溫高壓下試片內部殘留之熱應力與應力必須在爐中徐徐冷卻，消除殘留應力，方可避免降低燒結體的強度。

目前已知的結構材料中，熱壓燒結法製得 SiC 的四點抗折強度在 1000 °C 左右只比熱壓燒結法製得的 Si₃N₄ 為低，而後者在 1200 °C 開始有分解現象而軟化，1200 °C 以上的高溫高應力環境中非熱壓燒結 SiC 莫屬。同時熱壓燒結 SiC 的化學安定性和耐熱衝擊性均比熱壓燒結 Si₃N₄ 具有較佳的特性。是故未來高溫陶瓷引擎及結構材料的發展已朝向熱壓燒結 SiC⁽¹⁵⁾。

四、碳化矽的應用

表五 常壓燒結碳化矽各過程中原子擴散機構與微結構的變化



自從 Acheson 發現碳化矽以來，近一百年的努力與開發，已將碳化矽所具有的質硬、耐高溫、耐腐蝕等特性，成功地廣泛應用於研磨材、研削材、發熱體和耐火物，使其成為機械工業、窯業、鋼鐵業中不可或缺的材料。近三十年來精密陶瓷的軟、硬體製造技術不斷革新，將以往不易燒結的共價鍵結之碳化矽燒成緻密化，表現出碳化矽特殊優良的高溫強度、化學安定性和熱傳導性，拓展出其在工業界上廣泛的應用。

(一) 碳化矽結構材料的應用

具有優異機械性能和化學安定性的碳化矽在各先進國、各大企業競相研究下，已大量商業化且廣泛運用在各種工業中。碳化矽燒結製品在工業界主要用途可歸納如表六⁽¹⁶⁾。商品化的碳化矽如圖三⁽¹⁶⁾所示，以美國 General Electric、Carborundum、Norton、Lockheed；德國 Sigri Elektrographit、Electro-

schmelzwerk Kempten；日本日立化成、日本特殊陶瓷 (NTK)、信越化學較負盛名。目前各大企業兵家所爭之地乃碳化矽之應用於陶瓷引擎，奪取全球汽車市場。

目前汽車使用的金屬引擎熱效率約為 36%，爲了要提高熱效率必須提高燃燒溫度，回收或斷絕引擎排氣和冷却水帶走的熱能。基於這種想法，世界各國開始朝向絕熱引擎的設計與研究，未來開發出絕熱陶瓷引擎將可提高熱效率至 54%，節省一半以上的燃料費。綜觀近年來發展汽車引擎的需求是①高熱效率②單位重量輸出馬力大③排氣清淨④噪音小⑤耐久性⑥適合量產化。爲了滿足上述汽車引擎的要求，所用的理想材料必須具備以下幾點特性⁽¹⁷⁾：

- (a) 熱傳導率小 (良好的絕熱效果)
- (b) 從室溫至高溫具有良好的機械強度
- (c) 比重小
- (d) 熱膨脹率小 (引擎間隙小則噪音小)

表六 碳化矽燒結製品在各種工業中主要的用途

工 業	使 用 環 境	用 途	主 要 性 質
石油、氣體	高溫、高壓、研磨性	噴嘴、軸承、機械封裝、閥對裝	耐磨耗性
化學工業	強酸 (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HF) 強鹼 (NaOH)	封裝、軸承、泵浦零件、熱交換器	耐磨耗性、化學安定性、密閉性
	高溫氧化	氣化管、熱電偶保護管	高溫化學安定性
汽車、卡車、飛機、火箭	燃燒引擎	燃燒器零件、增壓渦輪轉子、蒸汽渦輪葉片、火箭噴嘴	低磨擦、高強度、低慣性負荷、耐熱衝擊性
汽車、卡車	引擎油	閥座	低磨擦、耐磨耗性
噴 砂	高速研削	噴嘴	耐磨耗性
造 紙	紙漿液 (含 50% NaOH)	封裝、軸承	化學安定性
	機紙漿	吸盒蓋、薄片、成形板	耐磨耗性、低磨擦係數
煉鋼用熱處理	高溫空氣	熱電偶保護管、復燃器、燃燒器	耐熱性、密閉性、化學安定性
礦業	研削材	內襯、泵浦零件	耐磨耗性
原子能發電	高溫熱法	封裝、墊片	抗輻射性
其 它	加工工程中	擠型用模具、鑄造、成形用模具	耐磨耗性

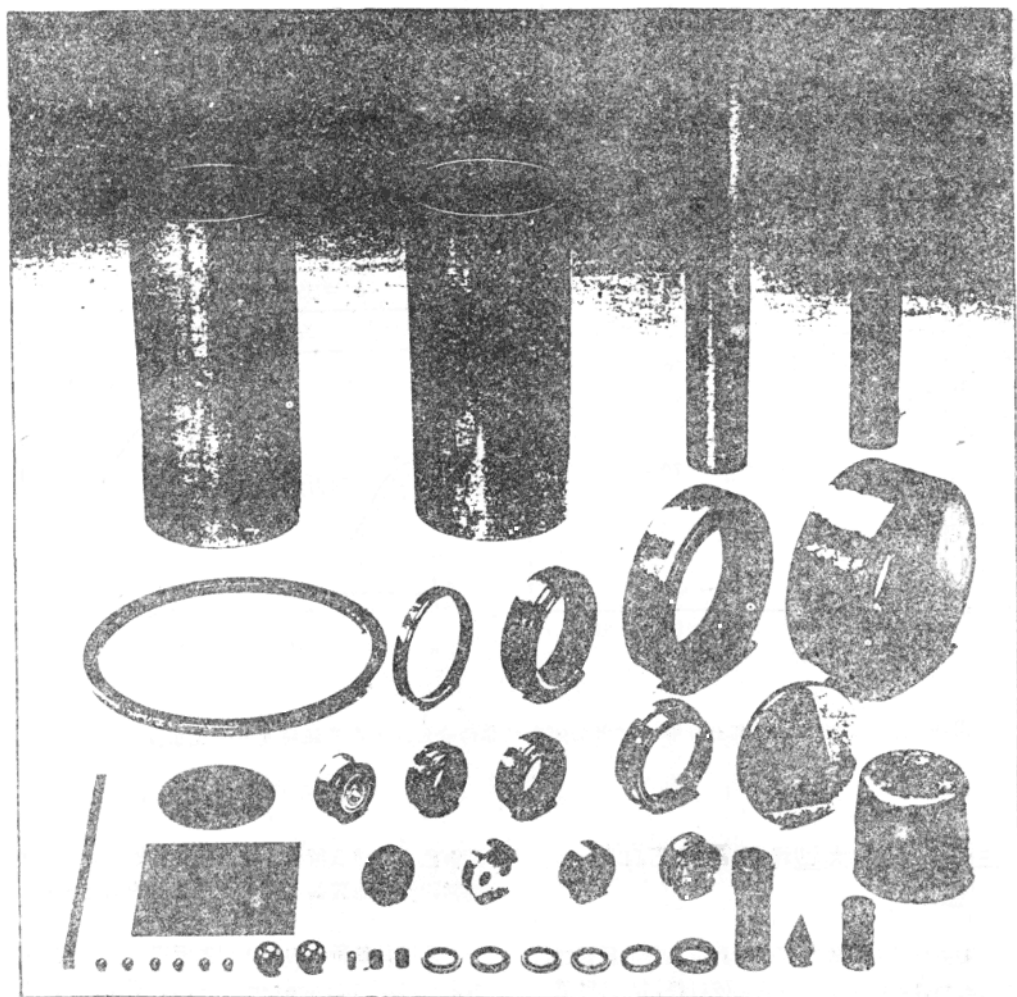
- (e) 耐磨耗性
- (f) 耐熱衝擊性
- (g) 可信賴度要高
- (h) 加工容易
- (i) 價格便宜

從(a)至(i)各項目中陶瓷與金屬特性之比較上，(a)至(e)各項目以陶瓷較佳，(f)項雖以金屬較佳，但最近陶瓷緻密化後，在實際應用的條件下，耐熱衝擊性已充分足夠了。(g)至(i)各項目仍以金屬較佔優勢。從以上可見，在引擎性能基本要求

中，陶瓷材料有很多條件較金屬適合被選為引擎材料。在上述(a)至(e)陶瓷佔優勢的項目中，以及(f)項耐熱衝擊性中，碳化矽又是陶瓷材料作為引擎之最佳候選材料。

(二) 碳化矽纖維強化之複合材料

陶瓷的延展性相當小，其脆性是作為結構材料的缺點之一。當裂痕發生後，很容易成長導致破裂，如果在這種材料中有阻止裂痕成長的組織就可改善其脆性；這個目的可以利用纖維強化基



圖三 已商業化的碳化矽燒結品

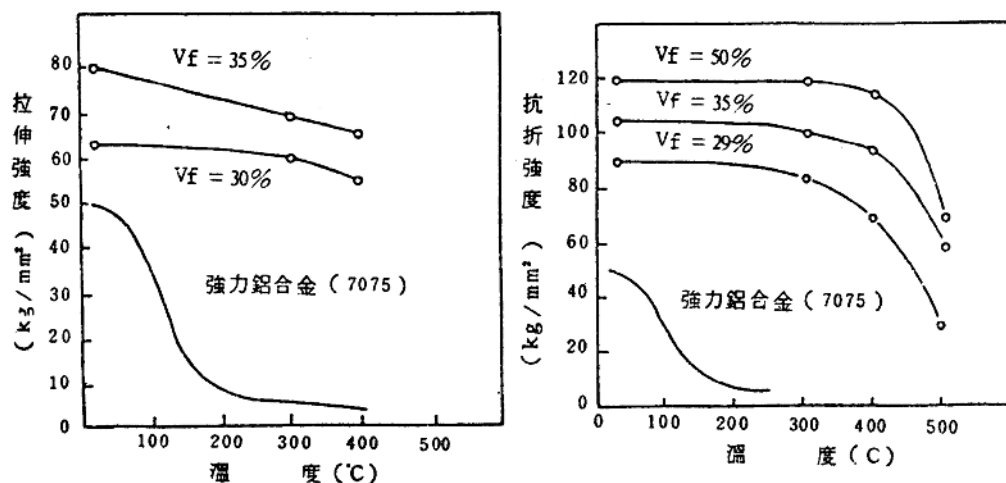
材的原理製造複合材料、FRM、FRP 即是衆所週知的例子。纖維補強的目的是強化、韌化複合材料中原來的基材，影響整個複合材料強度的因素是組成份子本身的強度以及纖維與基材間交互作用的程度⁽¹⁰⁾。

以往所使用玻璃纖維的彈性率較小，開發出炭纖維，現正朝向飛機、汽車等方面的應用。但是炭纖維有兩個缺點；一是在氧化氣氛中，400

℃左右開始氧化，無法作為耐熱材料。一是與熔融金屬的潤溼（Wetting）性很差，又容易反應生成碳化物；這種碳化物在溼度高的空氣中會分解而降低強度無法達到補強金屬的目的。因此有人針對炭纖維之弱點而開發出以聚碳矽烷（Polycarbosilane）製造碳化矽纖維，這種碳化矽纖維具有下列的特性①拉伸強度大②具有高彈性率③耐高溫抗氧化④耐藥品浸蝕性強⑤不與

金屬起反應且潤滑性佳⑥比重小⑦可製成連續纖維。碳化矽長纖 (Fiber) 和短纖 (Whisker) 都已應用在強化陶瓷 SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等的燒結體和金屬鐵及鋁合金上；圖四⁽²⁾

顯示出碳化矽纖維在鋁合金強化的效果。碳化矽纖維在陶瓷、金屬結構複合材料中即將扮演重要角色。



圖四 碳化矽纖維強化鋁合金複合材料的強度較原鋁合金大，在高溫時更能顯現出強化的效果

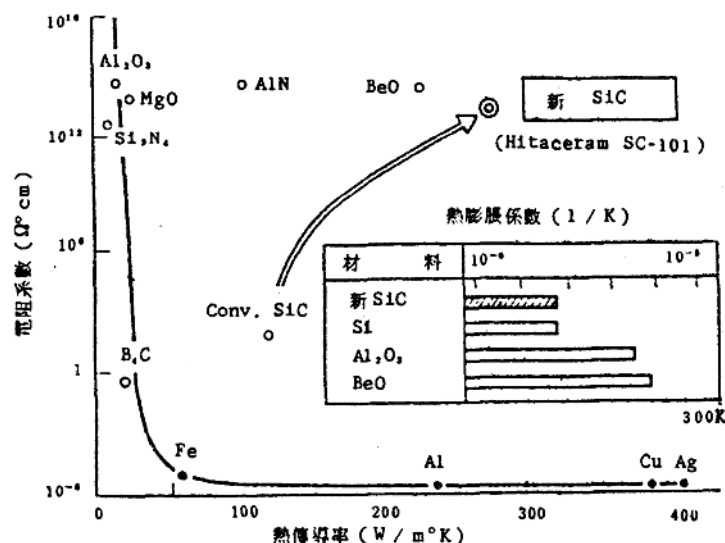
(三) 碳化矽在大型積體電路方面的應用

陶瓷材料在一般的觀念中具有良好的絕緣性和低的熱導性，構造用碳化矽材料則略具導電性和熱導性。最近日本日立研究所開發出添加氧化鉍的熱壓燒結碳化矽除了具有良好的絕緣性與氧化鋁相當，而熱導性卻比金屬鋁佳，此外其熱膨脹系數和矽單晶幾近相同，如圖五⁽¹⁾所示。敏感的人士馬上就聯想到這種材料相當適合做為積體電路的基板和封裝材料。

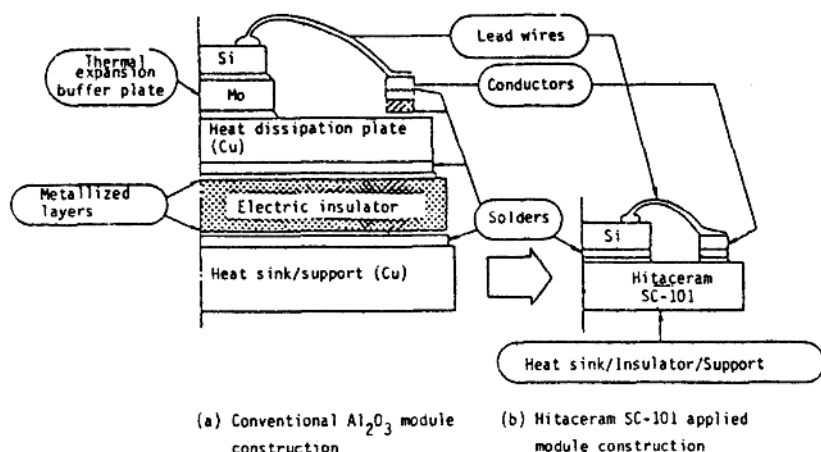
隨著尖端科技之提升，積體電路的集積度 (Integration) 年年提高，小矽晶區 (Chip) 的尺寸和晶區上產生的熱量也跟著大增。散熱差的晶區將因過熱而變質甚至燒毀，另外還有一個大問題是基板和矽晶片熱膨脹系數差太大會殘

留著應力。這殘留應力在冷熱交替返復時，接著處常因疲勞而破裂，喪失整個儀器的功能。

若將目前所用的氧化鋁基板與日立公司新開發之碳化矽 Hitacera SC-101 基板製成的半導體元件，如圖六⁽²⁾所示。互相做個比較，可發現以碳化矽作基板的組合 (Assemble) 可簡化很多。此乃因碳化矽和矽的熱膨脹係數相近不需熱膨脹緩衝材；又因碳化矽熱導性良好，不需金屬散熱片。雖然製造碳化矽基板比氧化鋁基板的成本高很多，但是全盤考慮其應用在大型積體電路和超大型積體電路封裝材時①組合構造簡單。②組合製程簡化，並可減少組合上之錯誤提高信賴度。③散熱快，可提高集積度。總結是，碳化矽將可製成高成本高性能的半導體元件之基板。



圖五 日立公司添加氧化鎂後熱壓燒結製得新SiC (Hitaceram SC-101) 具有高絕緣、高熱導性



圖六 從半導體元件之剖面圖比較 Al_2O_3 和 SiC 基板

五、結論與展望

隨著科技的提升，對於材料性質的要求幾近苛求方足以達到高性能化的目的。世界各先進國在精密陶瓷材料方面的研究開發不遺餘力，藉由

政府的政策性投資、學術界的先導性實驗、產業界的技術開發三者配合，已共同開發出商業化的精密陶瓷製品。對於目前正值熱門的陶瓷引擎之競相開發，已經到了白熱化地步。歐美諸國政府投資額均佔 70%，日本則以企業界為主個別投資

，合佔70%；而率先開發陶瓷引擎商業化成功者將掠取全球每年約30億美元的汽車市場。我國的汽車工業以及精密陶瓷技術之基礎尚淺，對於開發陶瓷引擎的時機尚未成熟。但是對於應用在石油化工、地熱或核能發電和化學裝置等高溫度、高壓力、腐蝕性、輻射性的環境中，對於具有優良的機械性質，極佳的化學安定性和抗輻射性強的碳化矽之研究開發是刻不容緩的。

目前我國在有關碳化矽方面的研究工作起步較慢，曾發表過之論文只有國立成功大學碳冶研究所的利用稻殼灰提煉碳化矽粉末方面的研究，以及工業技術研究院工業材料研究所的混酸處理過碳化矽粉末之燒結性與熱壓燒結碳化矽方面之研究；此外，中山科學研究院，或許也有進行過這方面之研究。國內工業界則有復興窯業等數家耐火物公司有製造6~70%純度的碳化矽匣鉢；中國砂輪等數家研磨工具公司可製造碳化矽研磨、切削工具，至於高純度碳化矽燒結晶的製程技術尚未建立。

以往在苛刻環境中無法勝任的金屬結構材料逐次改由精密陶瓷結構材料，因此由精密陶瓷製成的工程用元件時常在整個製程中站著關鍵性的地位。由於碳化矽的耐高溫強度特性和耐強酸、鹼、鹽之腐蝕特性而取代金屬材料，可節省以往金屬材料因磨損、潛變、疲勞、腐蝕和氫化等導致工程停工和元件修復的損失。工業技術研究院工業材料研究所的任務之一，乃規劃全國材料工業之發展並解決國內工業界關鍵性元件之材料問題。從人力、經驗和任務而言，工材所最宜發展碳化矽之研究，短、中程目標在解決工業界關鍵元件，諸如高溫噴嘴、機械封裝、軸承等的問題；長程目標則配合未來我國汽車工業之發展，研究開發陶瓷引擎及其零件。

參考資料

1. 中村浩介；工業材料，第31卷第12號，P.113~17 (1983)。
2. 工業材料研究所精密陶瓷組計畫編著；精密陶瓷，P.2~6 (1985)。
3. 朱子生；工業レアメタル，No.73，P. 4~6 (1980)。
4. 日本通商産業省編著；21世紀への新素材フ

インセラミックス——その展望と課題——，P.99~110 (1984)。

5. 貫井 健著；フラインセラミックス戦争，5兆丹市場にかける企業群，P.83 (1984)。
6. 塚田靖夫，山田 武；工業レアメタル，No.73，P.85~87，(1980)。
7. J. Hojo, K. Miyachi, Y. Okabe, and A. Kato: J. Am. Ceram. Soc., 66, C-114 (1983)。
8. 鈴木弘茂編著；高溫セラミックス材料，P.92~101 (1985)。
9. R. A. Alliegro, L. B. Coffin, and J. R. Tinklepaugh; J. Am. Ceram. Soc., Vol.39, No.11, P.386-89 (1956)。
10. 長谷貞三，鈴木弘茂，稻田 宏；窯業協會，87(10) 522~28 (1979)。
11. B. W. Lin, M. Imai, T. Yano, and T. Iseki; J. Am. Ceram. Soc., 69 4 C-67-8 (1986)。
12. T. Hase, B. W. Lin, T. Iseki, and H. Suzuki; J. Mater. Sci. Lett., 5, P. 69-70 (1986)。
13. S. Prochazka, C. A. Johnson, R.A. Giddings; "Proc. Int. Sympo. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics", P.366-81 (1979)。
14. 鈴木弘茂；セラミックス，18(1) P.3~9 (1983)。
15. Find/SVP; "High Technology Industrial Ceramics", P. II-33-37, June (1983)。
16. 新素材マニュアル編集委員會編著；新素材マニュアル '85第1集，P.32~33 (1985)。
17. 上垣外修己；日本の科學と技術，Vol.26，No. 231，1-2，P.26~31，(1985)。
18. E. Fitzer, and R. Gadow; J. Am. Ceram. Soc. Bull., 65, 2，P.326-33 (1986)。
19. 浦 滿；セラミックス，20(6) P.495~99 (1985)。
20. M. Ura, and O. Asai; Japan Fineceramics Association, P. C. Report, Vol. 1, No. 4, P.1-6 (1984)。

(原載：工業技術[台]1986年145期 46—59頁)