

ZrO₂颗粒状态对 SiC/金刚石复相陶瓷结构性能的影响

臧建兵 王明智 王艳辉

(燕山大学材料工程学院, 秦皇岛 066004)

摘要 本文用不同水解时间辅以氨水沉淀制备了不同颗粒尺寸的纳米(9nm)ZrO₂(Y₂O₃)粉体。以其为增韧相, 在高温(1350℃)超高压(5GPa)条件下烧结 ZrO₂(Y₂O₃) + SiC + 金刚石超硬复相陶瓷, 用 TEM、SEM、XRD、冲击韧性测定和磨耗比测定研究了 ZrO₂(Y₂O₃)颗粒形状特征及对超硬复相陶瓷相结构及机械性能的影响。结果表明, ZrO₂(Y₂O₃)制备的水解时间 50h, ZrO₂(Y₂O₃)颗粒均一, 在复相陶瓷内均匀分布, 以100% t 相存留, 断裂过程中 $t \rightarrow m$ 转变量 20vol%, 使超硬复相陶瓷具备较高韧性及耐磨性。

关键词 ZrO₂, 金刚石, SiC, 颗粒, 水解

中图分类号 TF125, TF125.34

用 Si(SiC) 中介结合金刚石微粉, 形成的 SiC/金刚石复相陶瓷 (Polycrystalline Diamond, 简写 PCD), 由于具有和单晶金刚石相近的强度、硬度和耐磨性, 在拉丝模、石油地质钻头中广泛应用^[1~2]。

这类超硬材料工作过程的主要破坏形式是脆性断裂, 因此本文采用 ZrO₂增韧这类材料。这类材料是在高温超高压下烧结仅 1m in, 与传统复相陶瓷/ZrO₂材料无压或普通热压烧结相比^{[3][4]}, 复相陶瓷中各相间物质迁移在这样短的时间内难于进行, 各相晶粒尺寸不易长大, 则 ZrO₂在烧结后基体中颗粒尺寸、分布状态与烧结前原始粉料状态更直接相关。本文报导了 ZrO₂粉体制备方法、颗粒状态对 SiC/金刚石复相陶瓷相关关系及性能的影响。

1 实验过程及方法

1.1 ZrO₂粉体制备及表征

采用恒沸腾水解方法制备 2~2Y₂O₃-ZrO₂超细粉体, 利用不同水解时间可以控制颗粒尺寸。以 ZrOCl₄·8H₂O 和 YCl₃·6H₂O 配制成 0.2mol/L 的溶液为起始原料, 在回馏冷凝器内恒沸腾水解 30~150h, 再辅以氨水沉淀至 pH 10.6, 先后用蒸馏水和无水乙醇洗滤, 80~6h 烘干, 最后于 800~2h 煅烧, 研磨。

制成的 2~2Y₂O₃-ZrO₂粉体用 D/max-rB 衍射仪分析, 其晶粒尺寸用衍射峰半高宽根据谢乐公式计算, ZrO₂的颗粒尺寸用 H 800 透射电镜直接测量。

1.2 ZrO₂增韧 SiC/金刚石超硬复相陶瓷的制备及性能测定

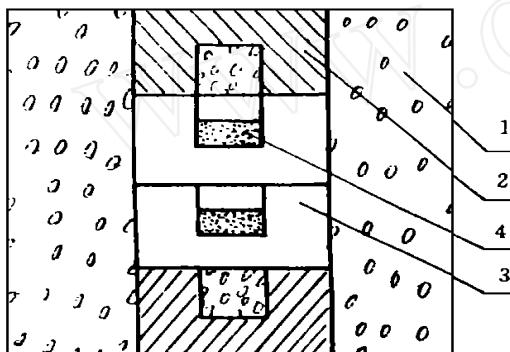
将 ZrO₂粉、Si 粉、20μm 金刚石微粉以 14:14:72 的重量比充分混匀, 装入 Φ6mm × 4mm 的

收修改稿 初稿日期: 1997-05-07, 1997-03-10, 国家自然科学基金项目: 59382013

柱型石墨腔体中, 按图1所示组装成高压包, 置于 10^{-3} Pa、600 真空净化处理1h, 在DS-029B 4800吨超高压六面顶内, 5GPa, 1350 烧结1m in, 制成烧结体。

烧结体表面研磨光洁后, 用D/max-rB 衍射仪分析物相构成及断裂前后 t 、 m 相变化。

烧结体耐磨性测定是用烧结体磨削20m/s 线速度的SiC 砂轮, 后者与前者重量损失比值来表示。冲击韧性测定是用XJ-40A 冲击韧性测定仪, 从 $\Phi 6\text{mm} \times 4\text{mm}$ 烧结柱体直径位置冲断, 计其冲击功。



1 ——叶腊石; 2 ——导电钢圈; 3 ——石墨; 4 ——烧结体

1 — pyrophyllite; 2 — current steel ring;

3 — graphite; 4 — sintered body

图1 高压腔组装图

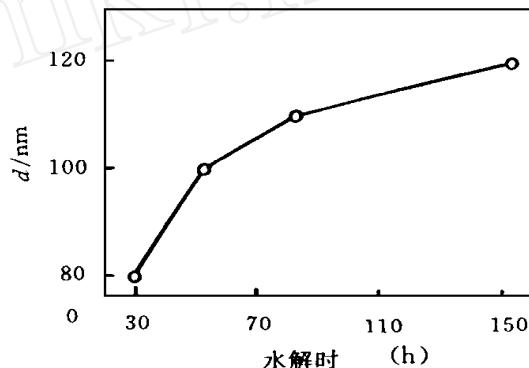


图2 不同水解时间 ZrO_2 颗粒直径

Fig. 2 Size of ZrO_2 particles prepared at

30~ 150 hours boiling-hydrolysis

Fig. 1 Schematic of high-compression cell

2 实验结果及分析

2.1 不同水解时间制备的 ZrO_2 粒度及形貌

氯氧化锆水溶液在恒沸腾水解条件下失稳, 析出水合氧化锆微细(nm 级) 晶体, 并随水解时间延长而增多, 这些微细晶体在恒沸腾条件下合并长大形成硬团聚。图2表示了TEM 观察测定的不同水解时间 ZrO_2 团聚形成颗粒的直径。由这些粉体的XRD 衍射峰半高宽根据谢乐公式计算得出构成这些团聚颗粒的 ZrO_2 晶体尺寸为9nm。

图3是30h、50h 恒沸腾水解后, 辅以 NH_4OH 沉淀的 ZrO_2 粉体形状。 NH_4OH 沉淀的目的

(a) 30 hours

(b) 50 hours

图3 恒沸腾水解 ZrO_2 TEM 像

Fig. 3 TEM photograph of ZrO_2 particles prepared by boiling-hydrolysis method

是将溶液中未能水解结晶的氯氧化锆、氯化钇等沉淀析出。从图中可见, 30h 水解结晶不充分, 随后 NH_4OH 沉淀形成大量松散、团絮状, 无定形的水合氧化锆, 而 50h 以上沉淀形成较完全的水解结晶, 且团聚成粒度均一的 ZrO_2 粉体。

2.2 ZrO_2 增韧 SiC /金刚石烧结体的结构、性能

烧结体用 XRD 分析, 其物相构成为 t, m 相 ZrO_2 、 SiC 及金刚石构成, 表明在高温超高压烧结过程中, Si 与金刚石充分反应形成 SiC ^[2], 靠 SiC 的中介结合形成高强高硬的超硬复相陶瓷。对这类烧结体用 SEM 背散射电子成像分析 ZrO_2 粒子的分布状态, 可见 ZrO_2 呈点状分布在环绕金刚石的网状 SiC 结合相基体上, 其典型特征如图 4。图 5 表明不同水解时间制得 ZrO_2 粉体增韧的金刚石/ SiC 复合相断裂前后的 t 相含量, 断裂后 t 相的减少量(即上、下两曲线的差值)表明断裂过程中 $t \rightarrow m$ 相变量。从图中看出, 30h 水解 ZrO_2 t 相存留量 73%, 原始(未断裂)样品中有 m 相存在, 断裂过程中 $t \rightarrow m$ 相变量少, 相变增韧能力低。从图 6 表示出的复相陶瓷韧性及耐磨性测定结果可见, 30h 水解 ZrO_2 增韧金刚石/ SiC 复相陶瓷的冲击韧性、耐磨性都较低。这是由于 30h 水解 ZrO_2 呈松散团絮状, 在原料混制过程中, ZrO_2 呈很大粒度范围分布在复相陶瓷中, 其中过细颗粒 t 相的相变能力差, 过大粒度 ZrO_2 超过临界尺寸不能亚稳保留到常温, 致使复相陶瓷烧成后 t 相量少, 断裂时 $t \rightarrow m$ 相变量少, 韧性差。另外, 大颗粒 ZrO_2 由于不能亚稳保留 t 相到常温, 在复相陶瓷烧成后冷却过程中形成微裂纹, 这些微裂纹在耐磨性实验条件下, 使复相陶瓷磨损面处于微刃破损状态, 易于剥离, 从而其耐磨性能低。

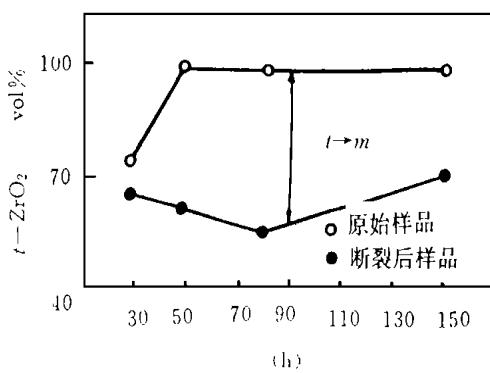


图 5 不同水解时间 ZrO_2 增韧金刚石/ SiC 复相陶瓷的相关性

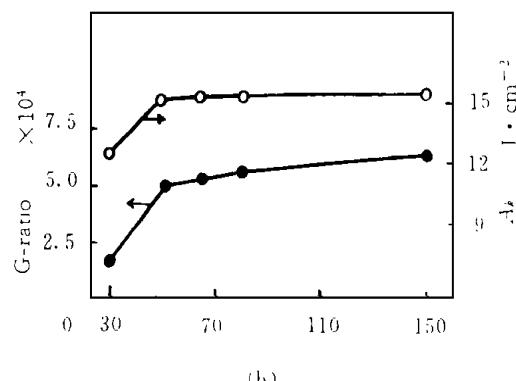


图 6 水解时间对 2.2Y-ZrO₂ 增韧金刚石/ SiC 陶瓷机械性能的影响

Fig. 5 Phase relation of diamonds/ SiC composite toughened with various time boiling hydrolysis ZrO_2

Fig. 6 Mechanical properties of diamonds/ SiC composite toughened with various time boiling hydrolysis ZrO_2

对于50h 以上的水解 ZrO_2 在复相陶瓷中 t 相以100% 存留, 断裂过程中 $t \rightarrow m$ 相变量均> 20% ; 有较高的冲击韧性和耐磨性。这是由于50h 以上的水解 ZrO_2 形成了粒度均一的硬团聚, 完成了预先“造粒”, 其在复相陶瓷中分布均匀, 粒度均一, 有利于 ZrO_2 形成易于相变的 t 相存留, 具有良好的相变增韧能力。

水解50~ 150h, ZrO_2 颗粒无明显粗化和聚集, 使其在复相陶瓷中相变特征及陶瓷的韧性及耐磨性无明显变化。

3 结 论

(1) 通过控制(30~ 150h) 不同水解时间, 可以获得80~ 120nm 的 ZrO_2 的颗粒尺寸; 且大于50h 水解时间后, 获得较完全的水解结晶 ZrO_2 , 其颗粒呈均一的尺寸分布。

(2) 30h 水解 ZrO_2 , 由于粒度细, 尺寸分布不均一, 在复相陶瓷内不均匀分布, 其 t 相不能100% 保留, 且断裂过程 $t \rightarrow m$ 相变量少, 使复相陶瓷的韧性及耐磨性较低。

(3) 50h 以上水解 ZrO_2 , 其颗粒呈均一分布, 在复相陶瓷中呈100% 相存留, 且断裂过程中 $t \rightarrow m$ 相变量较大(> 20%), 所以复相陶瓷有较高的韧性及耐磨性。

参 考 文 献

- 1 焦魁一. 国外金刚石聚结体研制技术 磨料磨具与磨削, 1988, 4: 43~ 47
- 2 王艳辉, 王明智, 李宝余 复合材料学报, 1994, 11 (2): 57~ 62
- 3 Paul F B, et al J Am Ceram Soc, 1992, 75 (2): 463~ 468
- 4 Byung C L, et al J Am Ceram Soc, 1993, 76 (6): 1482~ 1490

EFFECT OF ZrO_2 POWDER FORM ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SiC/D I AMOND COM POSITE

Zang Jianbing Wang Mingzhi Wang Yanhui
(Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

Abstract Nanocrystalline ZrO_2 (Y_2O_3) powder with different particle sizes was prepared by a boiling-hydrolysis method. SiC /diamond composite toughened with the ZrO_2 (Y_2O_3) was sintered at high temperature (1350 $^{\circ}C$) and ultra-high pressure (5GPa). The phase structure and mechanical properties of the sintered material were investigated by TEM, SEM, XRD and the measurements of impact toughness and G-ratio. The results showed that the amount of t - ZrO_2 in the sintered material increases with boiling-hydrolysis time during ZrO_2 powder preparation. 100% t - ZrO_2 was obtained and the particle size distribution is homogeneous on the SiC bonded phase with the boiling-hydrolysis time more than 50hr. More than 20vol% of t - ZrO_2 is transformed to m - ZrO_2 during the fracture process. The SiC /diamond composite has a combination property of high impact toughness and high G-ratio.

Key word ZrO_2 , diamond, SiC , particle, boil-hydrolysis