

## ZrO<sub>2</sub>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)ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉体,以其为增韧相,在高温(1350℃)超高压(5GPa)条件下烧结 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + SiC + 金刚石超硬复相陶瓷,用 TEM、SEM、XRD、冲击韧性测定和磨损比测定研究了 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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, ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)制备的水解时间 50h, ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)颗粒均一,在复相陶瓷内均一分布,以100% t 相存留,断裂过程中 t - 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** ZrO<sub>2</sub>, 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<sup>[1-2]</sup>。

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 ZrO<sub>2</sub>增韧这类材料。这类材料是在高温超高压下烧结仅 1min,与传统复相陶瓷/ZrO<sub>2</sub>材料无压或普通热压烧结相比<sup>[3][4]</sup>,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 ZrO<sub>2</sub>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 ZrO<sub>2</sub>粉体制备方法、颗粒状态对 SiC/金刚石复相陶瓷关系及性能的影响。

### 1 实验过程及方法

#### 1.1 ZrO<sub>2</sub>粉体制备及表征

采用恒沸腾水解方法制备 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>超细粉体,利用不同水解时间可以控制颗粒尺寸。以 ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 和 YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 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 2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>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。ZrO<sub>2</sub>的颗粒尺寸用 H800 透射电镜直接测量。

#### 1.2 ZrO<sub>2</sub>增韧 SiC/金刚石超硬复相陶瓷的制备及性能测定

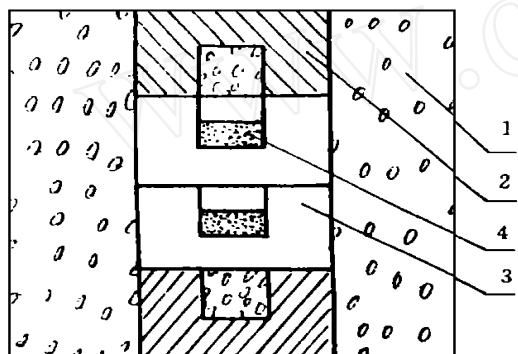
将 ZrO<sub>2</sub>粉、Si 粉、20μm 金刚石微粉以 14: 14: 72 的重量比充分混匀,装入 Φ6mm × 4mm 的

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1min, 制成烧结体。

烧结体表面研磨光洁后, 用D/max- $\tau$ B 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

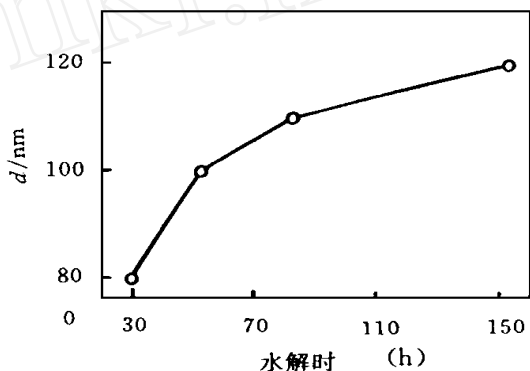


图2 不同水解时间 $\text{ZrO}_2$ 颗粒直径

Fig 2 Size of  $\text{ZrO}_2$  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 $\text{ZrO}_2$ 粒度及形貌

氯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 $\text{ZrO}_2$ 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 $\text{ZrO}_2$ 晶体尺寸为9nm。

图3是30h、50h 恒沸腾水解后, 辅以 $\text{NH}_4\text{OH}$  沉淀的 $\text{ZrO}_2$ 粉体形状。 $\text{NH}_4\text{OH}$  沉淀的目的

(a) 30 hours

图3 恒沸腾水解 $\text{ZrO}_2$ TEM 像

(b) 50 hours

Fig 3 TEM photograph of  $\text{ZrO}_2$  particles prepared by boiling-hydrolysis method

是将溶液中未能水解结晶的氯化锆、氯化钇等沉淀析出。从图中可见, 30h 水解结晶不充分, 随后  $\text{NH}_4\text{OH}$  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  $\text{ZrO}_2$  粉体。

## 2.2 $\text{ZrO}_2$ 增韧 $\text{SiC}$ /金刚石烧结体的结构、性能

烧结体用 XRD 分析, 其物相构成  $t$ 、 $m$  相  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiC}$  及金刚石构成, 表明在高温超高压烧结过程中,  $\text{Si}$  与金刚石充分反应形成  $\text{SiC}$ <sup>[2]</sup>, 靠  $\text{SiC}$  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  $\text{ZrO}_2$  粒子的分布状态, 可见  $\text{ZrO}_2$  呈点状分布在环绕金刚石的网状  $\text{SiC}$  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  $\text{ZrO}_2$  粉体增韧的金刚石/ $\text{SiC}$  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  $\text{ZrO}_2$   $t$  相存量 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  $\text{ZrO}_2$  增韧金刚石/ $\text{SiC}$  复相陶瓷的冲击韧性、耐磨性都较低。这是由于 30h 水解  $\text{ZrO}_2$  呈松散团絮状, 在原料混制过程中,  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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 4 水解 50h 2Y- $\text{ZrO}_2$  增韧金刚石/ $\text{SiC}$  复相陶瓷 SEM 背散射电子像

Fig 4 SEM photograph of the diamonds/ $\text{SiC}$  composite toughened with so 50 hours boiling-hydrolysis  $\text{ZrO}_2$  (2Y $\text{ZrO}_3$ )

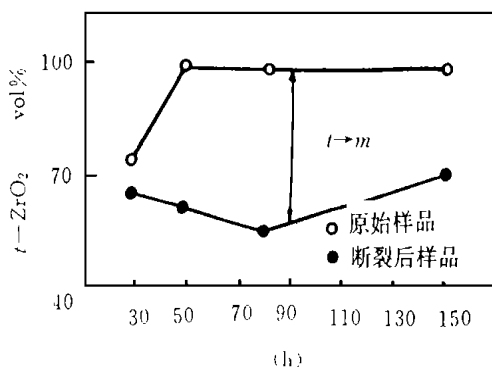


图 5 不同水解时间  $\text{ZrO}_2$  增韧金刚石/ $\text{SiC}$  复相陶瓷的相关系

Fig 5 Phase relation of diamonds/ $\text{SiC}$  composite toughened with various time boiling hydrolysis  $\text{ZrO}_2$

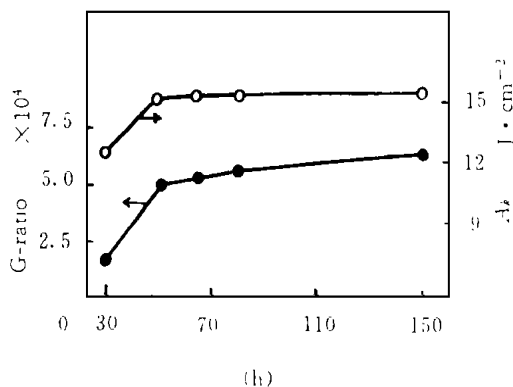


图 6 水解时间对 2Y- $\text{ZrO}_2$  增韧金刚石/ $\text{SiC}$  陶瓷机械性能的影响

Fig 6 Mechanical properties of diamonds/ $\text{SiC}$  composite toughened with various time boiling hydrolysis  $\text{ZrO}_2$

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  $t-m$  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  $t-m$  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  $t-m$  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 FB, *et al* J Am Ceram Soc, 1992, 75 (2): 463~ 468
- 4 Byung CL, *et al* J Am Ceram Soc, 1993, 76 (6): 1482~ 1490

### EFFECT OF $ZrO_2$ POWDER FORM ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SiC/DIAMOND COMPOSITE

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 °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