

纳米 SiC 对 BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷结构与力学性能的影响

翟凤瑞^{1,2}, 卢敏¹, 单科¹, 谢志鹏³, 易中周¹

(1. 红河学院, 云南 蒙自 661199)

(2. 北京科技大学, 北京 100083)

(3. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以 h-BN、ZrO₂、SiC 粉体为原料, 添加 8% (质量分数, 下同) 的 A₂O₃-Y₂O₃ 为烧结助剂, 采用放电等离子烧结技术快速制备了 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷, 研究了纳米 SiC 颗粒添加量对 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的致密化、显微结构及力学性能的影响。结果表明: 添加纳米 SiC 颗粒能有效促进 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的烧结和提高其致密度, 复相陶瓷的力学性能随 SiC 添加量的增大而增大, 特别是弹性模量的增加比较显著。在添加 25% 的纳米 SiC 时复相陶瓷的力学性能较好, 此时复相陶瓷的断裂韧性、抗弯强度和弹性模量分别达到 3.24 MPa m^{1/2}、268.4 MPa 和 115 GPa。其原因主要是由于细小的 SiC 颗粒能较好填充复相陶瓷中的空隙, 减少相间由于热失配产生的残余应力, 增大裂纹扩展时断裂能的消耗, 起到晶界钉扎和弥散强化作用, 这均有利于复相陶瓷断裂韧性和抗弯强度的提高。

关键词: 六方氮化硼; 碳化硅; 微观结构; 力学性能; 放电等离子烧结

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-393-05

在结构陶瓷的应用中, 力学性能是必须要考虑的重要因素, 因此力学性能的优劣将会直接决定结构陶瓷的应用途径和范围。在各种结构陶瓷材料中, 六方氮化硼 (h-BN) 就是一种性能优异的新型陶瓷材料, 由于其具有较好的综合性能, 使其已广泛被应用在宇航、化工、冶金等领域中。虽然 h-BN 具有很多的性能优点, 但由于其在烧结过程中致密化困难, 因此获得的烧结体致密度低, 力学性能较差, 且其弹性模量较低, 从而严重限制了 h-BN 陶瓷的进一步应用^[1-5]。一些研究表明^[6-8], 要想获得较高力学性能的 h-BN 陶瓷, 可以通过添加弹性模量高和强度大的第二相来实现。其中 SiC 和 ZrO₂ 就是满足条件的增强相材料, 而且二者还具有较好的耐高温和化学稳定性^[9,10]。并且如果把 h-BN、SiC 和 ZrO₂ 这 3 种材料进行复合, 则有可能达到取长补短的效果, 实现性能间互补, 使制备的复相陶瓷材料具有较佳的综合性能。在影响陶瓷材料力学性能的各因素中, 晶粒尺寸的大小也起着至关重要的作用, 关振铎等研究结果表明陶瓷材料的力学性能随晶粒尺寸的增大而降低^[11]。h-BN 陶瓷的烧结方法有多种, 但要获得致密度较高的烧结体, 一般须采用压力烧结的方法, 而传统的热压烧结方法虽然能够制备出高致密度的 h-BN 陶瓷, 但是其一般

需要较长的保温时间和较高的烧结温度^[12], 此时将会使制备出的 h-BN 陶瓷晶粒尺寸增大, 力学性能降低。而在各种压力烧结方法中, 放电等离子烧结 (SPS) 由于烧结时间短, 升温 and 降温速度快, 因此使得制备出的陶瓷材料晶粒尺寸较小, 可以提高陶瓷材料的力学性能, 而且该种烧结方法在一些难烧结陶瓷制备中已被广泛应用^[13,14]。

在本研究中固定 SiC+ZrO₂ 添加总量不变, 采用放电等离子烧结方法快速制备出 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷, 系统研究该复相陶瓷中纳米 SiC 颗粒的添加量对复相陶瓷的显微结构、致密化、物相组成及力学性能的影响, 并深入探讨纳米 SiC 颗粒对 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷强韧化的影响。

1 实验

实验中用到的 h-BN 粉纯度≥99% (辽宁营口辽滨精细化工有限公司提供), B₂O₃ 含量 (质量分数, 下同) 约为 0.23%, 平均粒径 0.2 μm; ZrO₂ 粉纯度≥98% (江西泛美亚材料有限公司提供), 平均粒径 0.5 μm; SiC 粉纯度≥99%, 平均粒径为 0.04 μm (合肥开尔纳米技术发展有限公司提供)。在配制混合粉料时, ZrO₂ 和

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51362011, 51562009); 红河学院中青年学术骨干培养项目 (2016GG0306)

作者简介: 翟凤瑞, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 红河学院理学院, 云南 蒙自 661199, 电话: 0873-3694923, E-mail: zhaif0873@126.com

SiC 添加量之和是一个固定值, 为 25%, SiC 的添加量范围在 0%~25%之间, 同时为了提高复合粉料的烧结性, 在混合粉料中还添加了少量的 Al_2O_3 - Y_2O_3 , 其添加量之和为 8%。按预定配比称取各原料, 以无水乙醇为球磨介质混料 24 h, 然后将混合均匀的粉料进行干燥和过筛, 最后采用放电等离子烧结炉 (SPS-1 050 T) 进行烧结, 设定的烧结温度、烧结压力和保温时间分别为 1600 °C、40 MPa 和 10 min。

物相组成采用德国产 X 射线衍射仪 (D8 advance) 进行分析。体积密度采用阿基米德排水法测定。采用场发射扫描电子显微镜 (蔡司 MERLIN VP Compact) 对样品断口和表面形貌进行表征。断裂韧性和抗弯强度均采用电子万能试验机进行测试, 其中, 断裂韧性测试采用单边切口梁 (SENB) 法进行测定, 所制备样品尺寸为 2 mm×4 mm×25 mm, 加载速率为 0.05 mm/min, 测试跨距为 16 mm; 抗弯强度采用三点弯曲法进行测试, 所制备测试样品的尺寸为 1.5 mm×2 mm×25 mm (ASTM-c1 161), 加载速率为 0.2 mm/min, 测试跨距为 20 mm, 每组样品测试数量大于 5 个。弹性模量采用超声波法进行测试和计算。

2 结果与讨论

2.1 物相及显微结构分析

不同 SiC 添加量的 h-BN- ZrO_2 -SiC 复相陶瓷的 XRD 分析结果如图 1 所示。由图中可见, 主要的衍射峰为 h-BN、SiC 和 ZrO_2 三相, 并没有其它新相生成,

而且各衍射峰的衍射强度与混合粉料中各物相的含量相对应。当增强相只有 ZrO_2 时, 可观察到 ZrO_2 相的存在形式全部为四方结构氧化锆 ($t-ZrO_2$), 但当添加少量 SiC 后, 在 ZrO_2 和 SiC 两相共存的情况下可看到有少量单斜结构氧化锆 ($m-ZrO_2$) 相存在。郭小龙分析认为纳米 SiC 颗粒的加入使晶界处的应力松弛, 导致氧化锆颗粒受到的约束力减小, 使得部分 $t-ZrO_2$ 相在烧结冷却过程中自发的转变为了 $m-ZrO_2$ 相^[15]。

不同 SiC 添加量下 h-BN- ZrO_2 -SiC 复相陶瓷平行于压力方向的抛光面微观形貌如图 2 所示。由图 2 见, 颗粒较大颜色较亮的相为 ZrO_2 , 晶粒尺寸为 1~3 μm , 而纳米 SiC 颗粒则分布在 h-BN 和 ZrO_2 相间, 由于其晶粒尺寸较小, 所以在 ZrO_2 和 SiC 相共存时不能明显

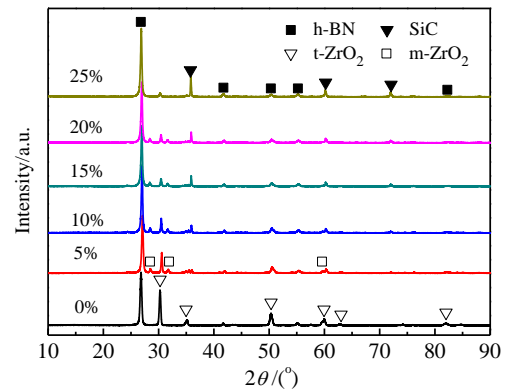


图 1 不同 SiC 添加量的 h-BN- ZrO_2 -SiC 复相陶瓷 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of h-BN- ZrO_2 -SiC multiphase ceramics with different SiC contents

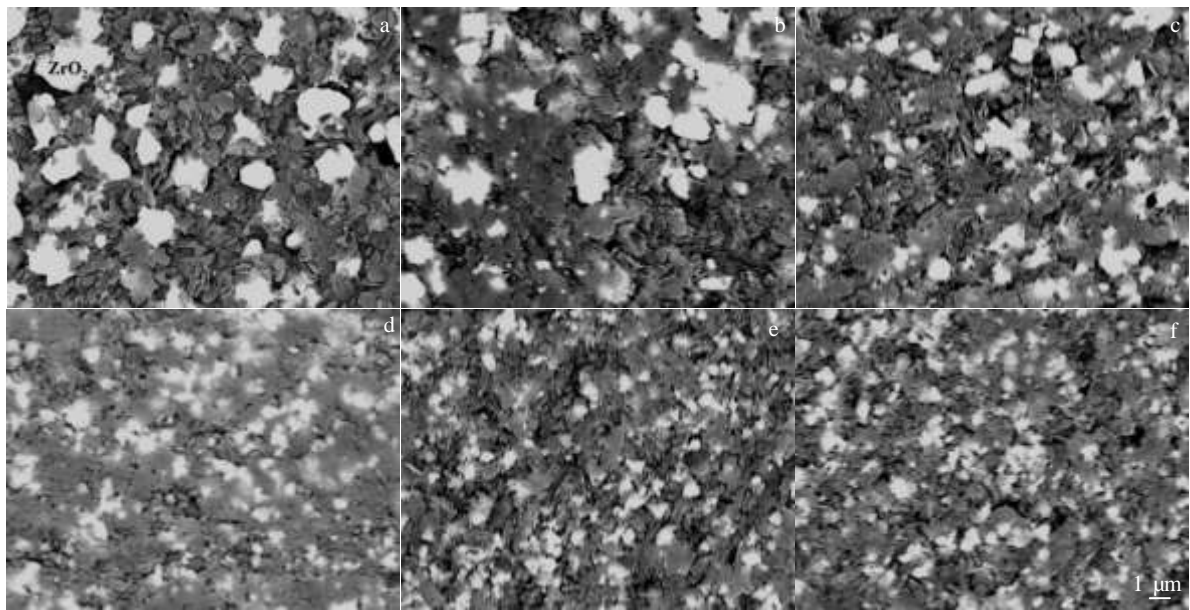


图 2 不同 SiC 添加量下 h-BN- ZrO_2 -SiC 复相陶瓷平行于压力方向的抛光面形貌

Fig.2 SEM micrographs of polished surfaces parallel to pressure of h-BN- ZrO_2 -SiC multiphase ceramics with different SiC contents: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%, and (f) 25%

分辨出来。此外, 还可以看出, ZrO₂ 和 SiC 两种颗粒相都均匀分布在基体相 h-BN 片状晶粒间, 晶粒大小均匀, 无晶粒异常长大现象, 且 ZrO₂ 相的晶粒尺寸随 SiC 添加量的增大逐渐减小, 这说明 h-BN 片状晶粒对 2 种增强相晶粒的长大具有较好的抑制作用, 而且增大纳米 SiC 颗粒含量也能够抑制 ZrO₂ 晶粒的生长。

2.2 致密化分析

h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的相对密度和密度随 SiC 添加量的变化如图 3 所示。由图 3 可见, h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的相对密度随纳米 SiC 颗粒含量的增加逐渐增大, 并且在引入 SiC 后复相陶瓷的相对密度均大于 92%, 这说明添加较细小的 SiC 晶粒能有效促进 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的烧结致密化, 同时也较好地反映出不同含量 SiC 纳米颗粒对 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷烧结行为的影响。分析知主要存在两方面的原因, 一是 h-BN 片状晶粒之间易形成互相支撑的排列结构, 再加上部分晶粒尺寸较大的 ZrO₂ 分布在 h-BN 片状晶粒之间, 最终将会导致复相陶瓷各晶粒之间有较多孔隙存在, 而 SiC 颗粒由于晶粒尺寸更小, 则能够对这些孔隙进行填充, 从而使复相陶瓷的致密度提高; 另一方面是由于 SiC 表面发生氧化产生低熔点相 SiO₂, 在烧结过程中该相能够形成玻璃相, 既能够填充各晶粒间的孔隙, 又能够促进 h-BN 片状晶粒的移动和重排, 从而可以提高复相陶瓷的致密度。

2.3 力学性能及强韧化机理分析

h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的断裂韧性、抗弯强度及弹性模量随纳米 SiC 添加量的变化如图 4 所示。由图 4 可见, 随着 SiC 纳米颗粒含量的增加, h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的断裂韧性、弹性模量和抗弯强度均随之增大, 并在添加 25% 的 SiC 纳米颗粒时复相陶瓷的力学性能较佳, 此时所制备复相陶瓷的断裂韧性、弹性模量和抗弯强度分别达到 $3.24 \pm 0.08 \text{ MPa m}^{1/2}$ 、115 GPa 和 $268.4 \pm 4.8 \text{ MPa}$, 相比于仅添加 ZrO₂ 增强复相陶瓷的断裂韧性、弹性模量和抗弯强度分别提高了约 36.4%、32% 和 42.5%。分析认为影响 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷抗弯强度的因素主要有以下几方面: 一是孔隙率影响, 复相陶瓷的孔隙率随 SiC 纳米颗粒添加量增大不断降低, 致密度提高, 最终导致复相陶瓷的抗弯强度逐渐提高; 二是增强相晶粒尺寸影响, 一般而言, 颗粒尺寸越小的增强相越有利于复相陶瓷抗弯强度的提高, 而在本研究中由于 ZrO₂ 相的晶粒尺寸大于 SiC 相, 因此在制备的 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷中添加较大含量的 SiC 纳米颗粒能更好地起到弥散强化作用, 提高复相陶瓷的抗弯强度; 三是相间结合强度的

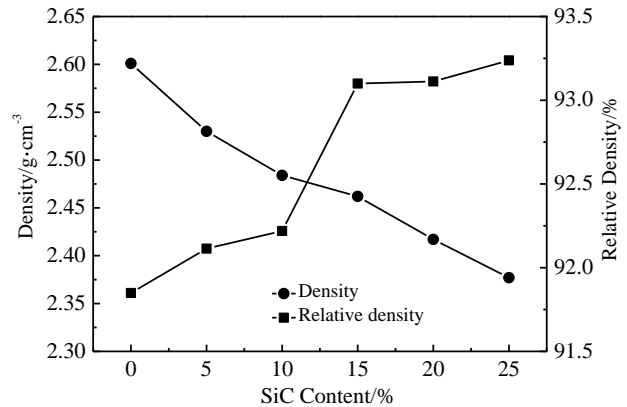


图 3 不同 SiC 含量下 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的密度和相对密度

Fig.3 Density and relative density of h-BN-ZrO₂-SiC multiphase ceramics with different SiC contents

影响, 由于 h-BN 基体相 ($2.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 与增强相 ZrO₂ ($8.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 和 SiC ($4.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 具有不同大小的热膨胀系数, 导致基体相 h-BN 与增强相 ZrO₂ 和 SiC 间存在较大的热匹配差别, 其中 h-BN 与 SiC 的热失配要远小于 ZrO₂, 因此 h-BN 基体相与 ZrO₂ 相间的结合强度要低于纳米 SiC 相。四是增强相 ZrO₂ 相变的影响, 由于 t-ZrO₂ 在冷却时会部分发生相变, 转变为 m-ZrO₂, 但其体积在相变时则会发生变化, 此时将会有残余应力或微裂纹在两相的界面处产生, 这也可能降低复相陶瓷的抗弯强度。

纳米 SiC 含量对 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷断裂韧性的影响, 分析认为复相陶瓷相间的结合强度及致密度是其主要的影响因素。如图 5 所示, 在复相陶瓷中 ZrO₂ 和 SiC 颗粒均被 h-BN 片状晶粒所包裹, 在裂纹扩展时 ZrO₂ 和 SiC 晶粒都能够起到晶界钉扎的作用, 但从图 5 中可以明显看出, 由于 SiC 颗粒尺寸较小, 裂纹在扩展时可以绕过颗粒传播, 断裂模式主要为沿晶断裂, 而在晶粒尺寸较大的 ZrO₂ 颗粒周围则存在较多的气孔缺陷, 导致复相陶瓷基体和 ZrO₂ 相间的结合强度和致密度均降低, 因而 SiC 纳米颗粒既能使复相陶瓷的结合强度和致密度提高, 也能更好地使裂纹的扩展方向发生改变, 从而增大断裂能的消耗, 使复相陶瓷的断裂韧性提高。

随着 SiC 纳米颗粒含量的增大, h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的弹性模量随之提高, 一方面是由于细小 SiC 颗粒的填充作用使复相陶瓷的气孔率降低所致; 另一方面则是由于 ZrO₂ 相自身的弹性模量低于 SiC 相所致。

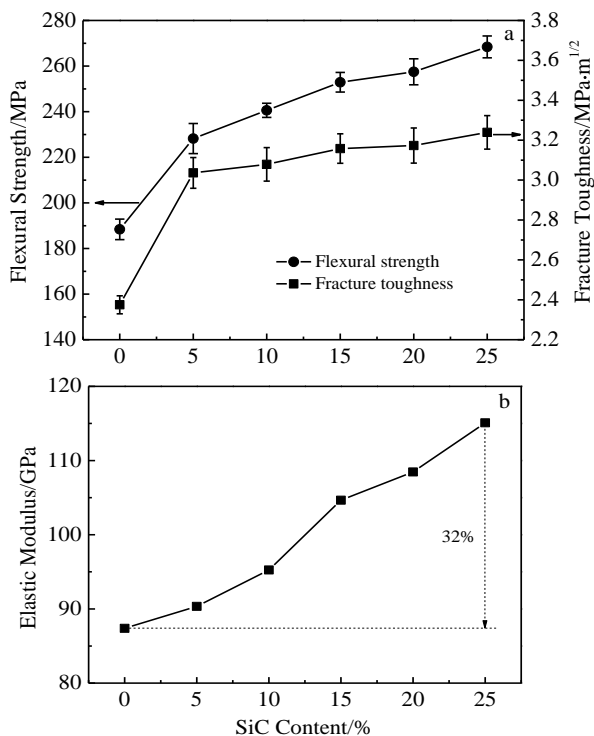


图 4 不同 SiC 添加量下 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的抗弯强度、断裂韧性和弹性模量

Fig.4 Flexural strength, fracture toughness (a) and elastic modulus (b) of h-BN-ZrO₂-SiC multiphase ceramics with different SiC contents

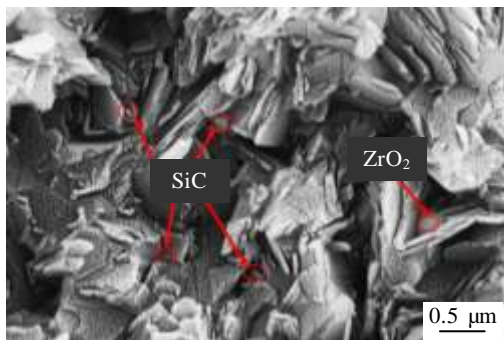


图 5 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的断口形貌

Fig.5 Fracture morphology of h-BN-ZrO₂-SiC multiphase ceramics

3 结 论

1) 在 SPS 烧结过程中, h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷各相间没有发生化学反应, 当不含 SiC 相时, ZrO₂ 相在室温下全部以 t-ZrO₂ 结构存在, 但当 SiC 和 ZrO₂ 两相共存时, 在降温过程中部分 t-ZrO₂ 发生相变, 转

变为 m-ZrO₂。

2) 纳米 SiC 能有效促进 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷的烧结, 提高复相陶瓷的致密度和力学性能, 在添加 25% SiC 纳米颗粒时力学性能较佳, 此时断裂韧性、弹性模量和抗弯强度分别达 3.24 MPa m^{1/2}、115 GPa 和 268.4 MPa。

3) 在 h-BN-ZrO₂-SiC 复相陶瓷中 SiC 纳米颗粒能较好地起到晶界钉扎、弥散强化及填充孔隙的作用, 引入较多 SiC 纳米颗粒有利于提高相间的结合强度和改变裂纹的扩展方向, 减少 h-BN 与 ZrO₂ 相间由于热失配产生的残余应力或微裂纹, 消耗更多的断裂能, 提高复相陶瓷的断裂韧性和抗弯强度。

参考文献 References

[1] Xie Zhipeng(谢志鹏). *Structural Ceramics*(结构陶瓷)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011: 458

[2] Eichler J, Lesniak C. *J Eur Ceram Soc*[J], 2008, 28(5): 1105

[3] Zhai Fengrui(翟凤瑞), Xie Zhipeng(谢志鹏), Zhang Heng(张衡) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2015, 43(6): 765

[4] Wang Yujin(王玉金), Cui Lei(崔磊), Jia Dechang(贾德昌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 470

[5] Zhai Fengrui(翟凤瑞), Yi Zhongzhou(易中周), Xu Ruomeng(徐若梦) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2014, 42(12): 1491

[6] Wang Xiangdong(王向东), Qiao Guanjun(乔冠军), Jin Zhihao(金志浩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(7): 498

[7] Xu Y, Ma T Y, Wang X H *et al. Ceram Int*[J], 2014, 40(7): 11171

[8] Zheng Y T, Li H B, Zhou T. *Mater Sci Eng A*[J], 2012, 540: 102

[9] Mazaheri M, Simchi A, Golestani-Fard F. *J Eur Ceram Soc*[J], 2008, 28(15): 2933

[10] Zhang Yong(张勇), He Xinbo(何新波), Qu Xuanhui(曲选辉) *et al. Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报)[J], 2008, 30(12): 1414

[11] Guan Zhenduo(关振铎). *Physical Properties of Inorganic Materials*(无机材料物理性能)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011: 47

[12] Chen L, Wang Y J, Shen H F *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2014, 590: 346

[13] Shen Z J, Johnsson M, Zhao Z *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2002, 85(8): 1921

- [14] Zhai Fengrui(翟凤瑞). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2017
- [15] Guo Xiaolong(郭小龙). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Qingdao: Qingdao University, 2001

Effect of Nano SiC on Microstructure and Mechanical Properties of BN-ZrO₂-SiC Multiphase Ceramics

Zhai Fengrui^{1,2}, Lu Min¹, Shan Ke¹, Xie Zhipeng³, Yi Zhongzhou¹

(1. Honghe University, Mengzi 661199, China)

(2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(3. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: h-BN-ZrO₂-SiC multiphase ceramics were prepared rapidly by spark plasma sintering (SPS) with h-BN, ZrO₂ and SiC powders as raw materials and 8% (Al₂O₃+Y₂O₃) as sintering aids. The effects of nano SiC content on the densification, microstructure and mechanical properties of h-BN-ZrO₂-SiC multiphase ceramics were investigated. The results show that the addition of nano SiC particles can effectively promote the sintering and increase density and mechanical properties of the sintered samples at a low sintering temperature. The flexural strength, fracture toughness and elastic modulus all increase with the content increase of nano SiC, especially, the increment of the elastic modulus is obvious. The comparison of all results shows that the sample with the SiC content of 25% has optimal mechanical properties, and the flexural strength, fracture toughness and elastic modulus are 268.4 MPa, 3.24 MPa m^{1/2} and 115 GPa, respectively. It is mainly because the nano SiC particles can better play a gap filling, dispersion strengthening and grain boundary pinning effect than ZrO₂, which are beneficial to improve the bonding strength between the phases and reduce the residual stress due to thermal mismatch. As a result, more fracture energy is absorbed during the crack propagation process, and the flexural strength and fracture toughness increase.

Key words: h-BN; SiC; microstructure; mechanical properties; spark plasma sintering

Corresponding author: Yi Zhongzhou, Professor, College of Science, Honghe University, Mengzi 661199, P. R. China, Tel: 0086-873-3694786, E-mail: yizhongzhou@tsinghua.org.cn