

AlN/SiC_w(Y₂O₃-SiO₂) 复合材料

热处理增强机理^①

张宏泉 裴新美 李凝芳

(武汉工业大学生物材料与工程研究中心, 武汉 430070)

摘 要 利用 XRD, EPMA 和 HREM 等测试技术对 AlN/SiC_w(Y₂O₃-SiO₂) 复合材料热处理增强机理进行了研究。结果表明: 材料在 1300℃ 空气中进行热处理, 其氧化处理过程也是其热处理增强过程, 增强机理主要是由于氧化扩散改变了粒界玻璃相的相组成, 粒界玻璃相在高温氧化气氛下和 AlN 颗粒发生作用, 生成 AlN 多形体 2H^δSialon 相, 并与 SiC 晶须形成空间交错的结构。

关键词 AlN/SiC_w(Y₂O₃-SiO₂) 复合材料 热处理 增强机理

中图法分类号 TB332

AlN 具有高导热率、高强度、高弹性模量、低热膨胀系数等性能, 并且不受熔融金属的浸蚀, 为高温结构陶瓷的候选材料。但 AlN 陶瓷在长期氧化过程中, 易氧化, 高温强度低, 使其应用受到限制^[1]。SiC 晶须补强 AlN 陶瓷不仅提高了 AlN 陶瓷的韧性, 而且有效地改善了 AlN 陶瓷的抗氧化性能^[2]。在 AlN/SiC_w 复合材料研究中发现, 采用 Y₂O₃-SiO₂ 添加剂, 材料在长期氧化后, 其力学性能、抗氧化性能都得到加强^[3-5], 材料在热处理过程中发生了有利于增强增韧的反应, 该材料的研究可有助于提高 AlN/SiC_w 复合材料长期使用的可靠性。本文利用现代测试技术研究和探讨 AlN/SiC_w(Y₂O₃-SiO₂) 复合材料在空气中进行热处理的作用机理与反应机理。

1 实验

1.1 原料及试样制备

选用上海核八所生产的 AlN 粉, 经微化处理, 其平均粒径 1.31 μm; SiC 晶须来自美国

MATRIX 公司, 粒径 0.5~2.0 μm, L/D=50, 在 SEM 下观察呈竹节状。Y₂O₃ 为分析纯试剂, 平均粒径 3.3 μm; SiO₂ 由 H₂SiO₃(分析纯) 热分解制得, 平均粒径 2.76 μm。

表 1 为试样的配方组成, 晶须处理后与其它原料按比例称量, 以玛瑙球为研磨体, 异丙醇为分散介质, 球磨混合, 混合料在高频感应加热炉中 1800~1840℃、压力 20 MPa 下热压烧结, 制备 AlN/SiC_w(Y₂O₃-SiO₂) 复合材料。

1.2 材料热处理及测试

将试样加工成 3 mm × 4 mm × 36 mm 及 2.5 mm × 5 mm × 26 mm 的试条, 在 1300℃ 静态

表 1 试样的配方组成

Table 1 Composition of samples

Samples No.	Composition/ %				(Y ₂ O ₃ + SiO ₂) / %	Y ₂ O ₃ / SiO ₂ (mole ratio)
	AlN	SiC _w	Y ₂ O ₃	SiO ₂		
1	60	30	2	8	10	1/15
2	60	30	4	6	10	1/5.6
3	60	30	6	4	10	1/2.5
4	60	30	8	2	10	1/0.94
5	65	30	3	2	5	1/2.5
6	50	30	12	8	20	1/2.5

① 收稿日期: 1998-04-13; 修回日期: 1998-08-12 张宏泉, 男, 33 岁, 副研究员

空气中分别经 40, 70, 100 和 140 h 的热处理后, 测定其重量。材料的相组成用 XRD 进行测定, 弯曲强度(σ_f) 和断裂韧性(K_{1C}) 分别采用三点弯曲法和单边切口梁法测定。用 EPA, HREM 等进行显微结构分析。

2 结果与讨论

2.1 热处理时间与力学性能的关系

图 1 表示试样在 1 300 ℃静态空气中热处理不同时间后的抗弯强度。由图 1 可见, 热处理后材料的抗弯强度都得到增强。其中, Y₂O₃/SiO₂ 摩尔比为 1/2.5 的 3, 5, 6 号试样, 经热处理 70 h 后, 强度随时间的延长而得到增强; 而其它试样提高不明显。表 2 为试样 1~ 4 和 6 热处理 70 h 前后的 K_{1C}, Y₂O₃/SiO₂ = 1/2.5 的 3, 6 号试样热处理后, 其韧性也得到有效改善。材料在 1 300 ℃空气中的氧化过程也是其热处理增强过程, 其最佳添加剂量为 10% 。

2.2 复合材料的传质过程

AlN/SiC_w 复合材料的高温氧化受扩散机理控制^[2, 6, 7], 且有:

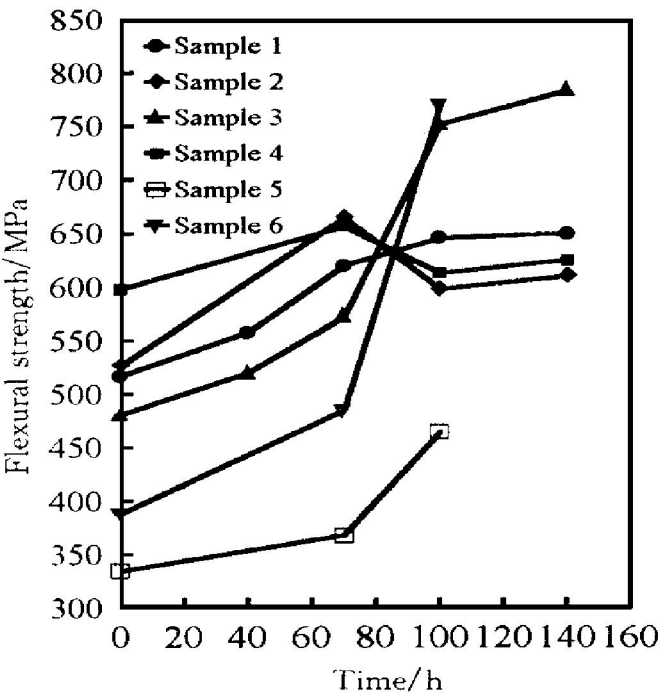
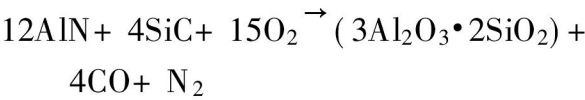


图 1 强度与热处理时间的关系

Fig. 1 Relationship between flexural strength and heat-treatment time

表 2 热处理前后试样的 K_{1C}
Table 2 K_{1C} of samples before and after heat-treatment

Samples No.	K _{1C} / (MPa·√m)		Increase rate/ %
	before	after	
1	5.76	5.96	4.0
2	4.76	4.97	4.4
3	4.03	4.80	18.0
4	4.43	4.64	4.7
6	2.98	3.64	22.0



材料在高温氧化过程中, 氧分子通过表面莫来石保护层, 经表面渗透和扩散到达材料内部, 同时氮和 CO 从 AlN 表面向界扩散, 经氧化层向表面扩散。

AlN/SiC_w(Y₂O₃-SiO₂) 复合材料在热处理过程中除上述气相传质外, 还有一个重要的扩散过程即富集于粒界的玻璃相的添加剂杂质离子向 AlN 颗粒表面的扩散, 玻璃相中的 Si 和 O 离子通过扩散的途径进入 AlN 晶格形成 AlN 多型体 Sialon 相, 其可能的扩散途径可用图 2 表示。

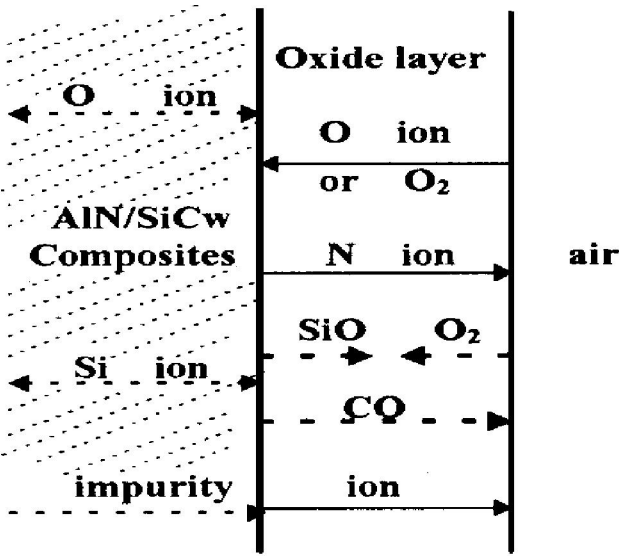


图 2 材料热处理过程中可能的扩散途径
Fig. 2 Schematic representation of possible diffusion
(dashed lines indicate transfer in oxide layer pore and glass phase)

对试样3热处理前后进行EPA分析发现, Y元素的面分布在热处理前后没发生多大的变化, 而氧的线分布(如图3)热处理后则表现出不规则的高低起伏。材料在空气中热处理, 氧离子或氧分子不断向基体内部扩散, 使玻璃相的相组成发生变化, 而且引起试样的热处理增质(如图4)。

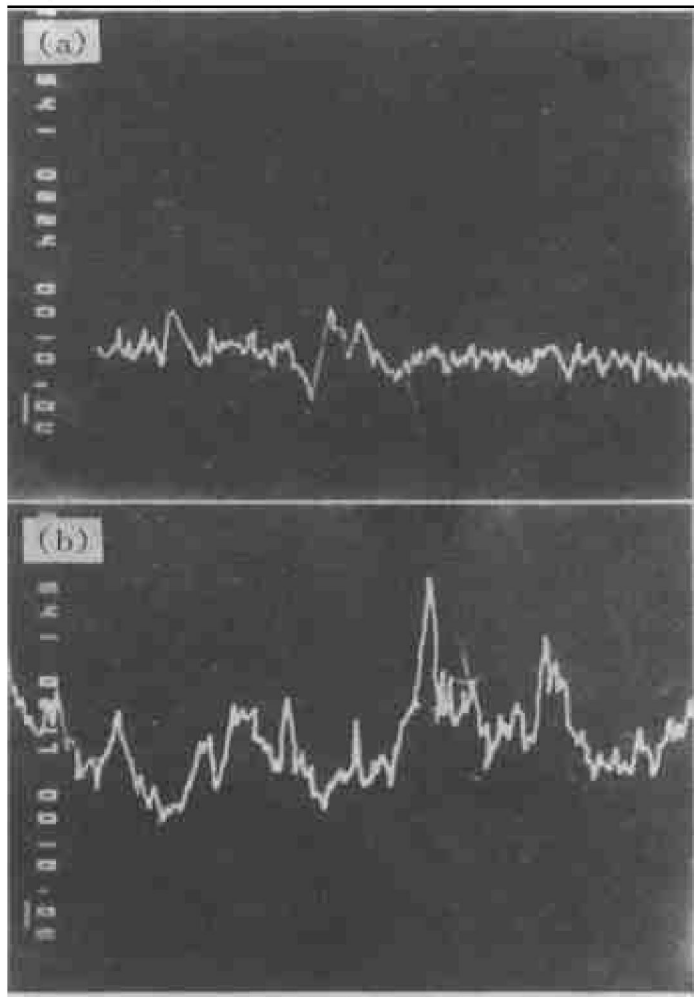


图3 试样3热处理前后的EPMA分析结果

Fig. 3 EPMA results of oxygen concentration distribution

(a) —Before heat-treatment;
(b) —After heat-treatment

2.3 材料的相变化与AlN多型体Sialon的形成

复合材料热处理后内部产生新的晶相。由表3可以看出, 对于 Y_2O_3/SiO_2 组成接近其低共熔点组成^[8]的试样3和6, 粒界玻璃相含量多, 粘度小, 析晶倾向小; 在长期热处理过程中, 氧扩散改变了玻璃相的相组成, 玻璃相与

AlN表层发生反应, 生成AlN多型体 $2H^{\delta}sialon$ 及其它相, 其热处理过程主要为热处理增强的反应过程。而 Y_2O_3/SiO_2 组成偏离其低共熔点组成的试样2与4, 粒界玻璃相含量少, 析晶倾向大; 玻璃相与AlN表层发生反应, 生成AlN多型体 $2H^{\delta}sialon$ 及其它相的趋势也较小, 热处理过程主要为结晶过程, 热处理前后内部相组成变化不大。因此试样3与6在热处理后强度增强最明显, 热处理增重也最明显。

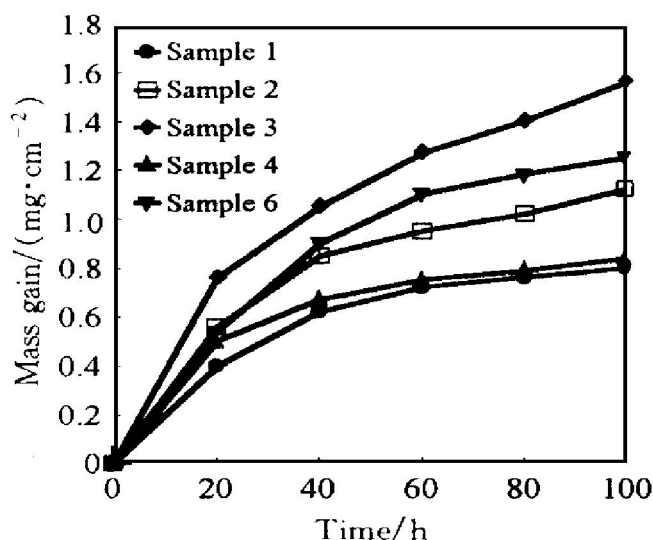
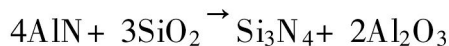
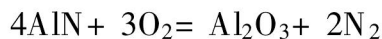


图4 试样的热处理增质与时间的关系

Fig. 4 Relationship between mass gain and heat-treatment

材料在烧结及热处理过程中将发生下列反应^[1, 9]:



因此在1800~1840℃烧结时会产生大量的Y-Al-Si-O-N玻璃相^[10], 给 $2H^{\delta}sialon$ 的形成提供了必要条件; 经AlN与Y-Si-Al-O-N玻璃相作用, Si与O离子通过玻璃相扩散进入AlN晶格形成 $2H^{\delta}sialon$, 同时由玻璃相结晶产生YAG及 $Y_4Al_2O_9$ 。

综上所述, 可以认为试样在热处理过程中, 发生下列反应^[3]:

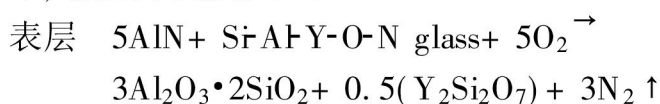


表 3 热处理前后试样的相组成

Table 3 Composition of phase before and after heat-treatment

Crystal	Sample 2		Sample 3		Sample 4		Sample 6	
	before	after	before	after	before	after	before	after
AlN	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs	vs
SiC	s	s	s	s	s	s	s	s
YAG	m	m		m	w	m	m	m
2H ^δ Sialon	m	m		m				m
8Hsialon	vw	w					w	
Y ₄ Al ₂ O ₉	w				w	w	m	
YAlO ₃			w	w				
X-phase	vw			w				

Note: vs—very strong, s—strong, m—middle, vw—very weak, w—weak

深层 9AlN+ Si-Al-Y-O-N glass →
2H^δSialon+ 0. 2(Y₃Al₅O₁₂) +
0. 1(Y₄Al₂O₉)
莫来石氧化层可有效地阻止氧的扩散, 使材料具有良好的抗氧化性; 热处理形成的 2H^δsialon 纤维状结构与 SiC 晶须共同作用, 使材料性能得以改善。

2. 4 相结构与增强机制

复合材料的相结构、晶界相组成和界面结合强度均影响复合材料的力学性能以及晶须的补强增韧作用的发挥。AlN/SiC_w 复合材料经 1 300 ℃高温氧化热处理, 在材料内部生成 2H^δsialon 等纤维状晶相, 与 AlN 和 SiC_w 形成相容性好、界面结合力较强的结构, 并且与 AlN 间不存在晶界玻璃相(如图 5), 而热处理后产生的结晶产物则多处于 SiC_w 与 AlN 晶粒之间, 有效地改善了材料界面的结合力, 形成 Sialon 化的 AlN/SiC_w 复合材料。纤维状 2H^δsialon 等晶相的产生起了自增强的作用, 同时与 SiC 晶须又不发生反应, 使晶须的增强增韧效果得到充分的发挥。在材料受到较大的应力作用时, Sialon 相与 SiC 晶须共同承受材料中的应力, 吸收一定的断裂能, 从而有效地改善了材料的抗弯强度。纤维状的物质结构, 可使裂纹产生更大的曲折, 消耗掉更多的能量, 增强裂纹偏转增韧的效果。但由于 2H^δsialon 相与 AlN 具有较强的化学结合力, 界面结合强度高, 当外力作用时, 裂纹会全部穿过 Sialon

相, 裂纹偏转增韧的效果得不到发挥; 同时伴随 Sialon 相的生成以及其他相的析出和 CO, N₂ 的扩散, 在材料内部形成一定的气孔, 使材

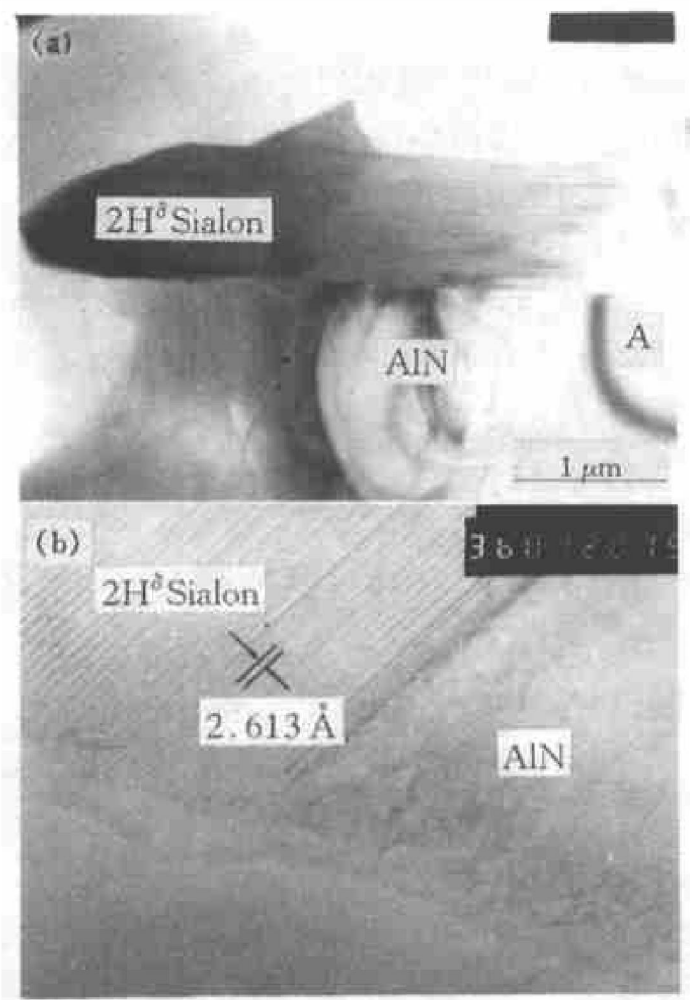


图 5 热处理后试样3 的 HREM 分析照片

Fig. 5 HREM analysis results of sample 3 after heat-treatment

(a) —Feature picture;
(b) —Lattice stripe of point A shown in Fig. 5(a)

料承受的有效荷载减少,材料的弹性模量降低,直接影响材料断裂韧性的改善。故复合材料热处理后,材料的抗弯强度的增强效果比断裂韧性要好。

3 结论

(1) 热处理可有效改善 $\text{AlN}/\text{SiC}_w(\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2)$ 复合材料的性能,其中 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/2.5$ 的试样增强幅度最大,材料的氧化过程也是其热处理增强过程。当 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 组成接近其低共熔点组成时,热处理过程主要为材料增强的反应过程。而当 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 组成偏离低共熔点组成时,试样的热处理过程主要为结晶过程。

(2) $\text{AlN}/\text{SiC}_w(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ 复合材料在空气中热处理,其氧离子或氧分子不断向基体内部扩散,改变了玻璃相的相组成, Si 和 O 离子通过扩散的途径进入 AlN 晶格,形成 AlN 多形体 $2\text{H}^\delta\text{Sialon}$ 相。

(3) $\text{AlN}/\text{SiC}_w(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$ 复合材料在空气中热处理的增强机制为: 粒界玻璃相在热处理过程中与 AlN 作用形成纤维状的 $2\text{H}^\delta\text{sialon}$,

Sialon 相与 SiC 晶须共同作用,有效地改善了材料的力学性能,使复合材料成为具有高性能的高温抗氧化材料。

REFERENCES

- 1 Tsugio Sato. J Mater Sci, 1987, 22: 2272- 2280.
- 2 Li Ningfang(李凝芳), Dai Ying(戴英) and Zhou Yi(周毅). J Chinese Ceram Soc(硅酸盐学报), 1992, 20(3): 212- 217.
- 3 Li Ningfang(李凝芳), Zhang Hongquan(张宏泉) and Zhou Yi(周毅). J Chinese Ceram Soc(硅酸盐学报), 1996, 24(2): 228- 234.
- 4 Komaya K, Inoue H and Jsuge A. J Am Ceram Soc, 1974, 57(9): 411- 412.
- 5 Komaya K. Chemical Industry Jpn, 1977, 28(3): 294- 298.
- 6 Darbha Suryanarayana. J Am Ceram Soc, 1990, 73(4): 1108- 1110.
- 7 Katnani A D and Papathomas K L. J Vas Sci Tech, 1987, A5(40): 1335- 1341.
- 8 Jack K H. J Mater Sci, 1976, 11: 1135- 1158.
- 9 Das P K and Mukerji J. Adv Ceram Mater, 1988, 3(3): 238- 243.
- 10 Boskovic S. J Mater Sci, 1990, 25: 1513- 1516.

MECHANISM OF HEAT-TREATMENT REINFORCEMENT OF $\text{AlN}/\text{SiC}_w(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ COMPOSITES

Zhang Hongquan, Pei Xinmei and Li Ningfang

Biomedical Materials and Engineering Center,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China

ABSTRACT The mechanisms of heat-treatment reinforcement of $\text{AlN}/\text{SiC}_w(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ composites were studied by using XRD, EPMA and HREM techniques. The results showed that the strength of $\text{AlN}/\text{SiC}_w(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ composites can be increased by heat-treatment at 1300°C in air, and the oxidation process of composites is just as that of heat-treatment of composites. The mechanism of heat-treatment reinforcement and toughening of composites results from that the glass phase whose composition is varied by the diffusion of oxygen in heat-treatment reacts with AlN at high temperature oxidizing atmosphere to form the crossing structure of fibrous $2\text{H}^\delta\text{sialon}$ and SiC whisker.

Key words $\text{AlN}/\text{SiC}_w(\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2)$ composites heat-treatment strengthening mechanism

(编辑 何学锋)