

颗粒补强 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 复相陶瓷刀具材料的氧化行为与强度特性

许崇海¹ 黄传真² 邓建新² 艾兴²

(1. 山东轻工业学院机电工程系 济南 250100)

(2. 山东大学机械工程学院 济南 250061)

摘要: 研究了颗粒补强 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 复相陶瓷刀具材料的氧化行为及其对材料抗弯强度的影响, 结果表明: 该材料在空气中静态氧化时的氧化增重符合抛物线规律. 随弥散相 SiC 和 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 的增加, 其氧化活化能有不同程度的降低. 由于 SiC 的添加, 使得氧化膜在高温下能以粘性流动的方式缓解残余应力, 降低氧化速度, 从而使得材料的抗氧化性能有所提高. 此外, 适当的氧化处理可使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 陶瓷刀具材料的抗弯强度得到提高.

关键词: 氧化铝 陶瓷刀具材料 氧化 抗弯强度

中图分类号: TQ174.1; TG711 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2001)01-0032-08

1 前言

相对于高速钢和硬质合金而言, 陶瓷刀具材料具有良好的抗氧化性能, 但在切削产生的 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ 左右的高温作用下, 含非氧化物的陶瓷刀具材料将发生氧化, 而氧化后材料的力学性能将会有不同程度的变化. 研究发现^[1], 氧化处理可使 Si_3N_4 陶瓷的高温强度得到明显改善, 如经过 1400°C 、300 h 的氧化处理, 在 1400°C 时的强度比未处理前提高 60%. 对 $\text{B}_4\text{C} - 30\text{wt}\% \text{SiC}$ 陶瓷复合材料氧化行为的研究表明^[2], 在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 内, 适当的氧化可使其室温强度与强度可靠性得到一定程度的提高. 因此, 研究陶瓷刀具材料的高温氧化行为, 不仅是其力学性能研究的重要内容, 而且也将有助于对切削加工中的刀具磨损和破损机理进行分析. 本工作以自行研制的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 复相陶瓷刀具材料^[3]为对象, 对其氧化行为与强度特性进行了初步探讨.

2 试验条件

采用分析纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分解制备 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, 纯度大于 99%, 粉末平均直径小于 $1 \mu\text{m}$. 所采用的 $\beta - \text{SiC}$ 和 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 粉末纯度均大于 99%, 粒径分别为 $0.8 \mu\text{m}$ 和 $1 \mu\text{m}$. 使用前用稀 HNO_3 和稀 NaOH 溶液加热清洗, 以减少杂质含量. 将各组分原料按一定的比例混合, 混合料以无水乙醇为介质湿式球磨 80 h, 经真空干燥, 在 N_2 气流中过筛, 最后热压烧结制成样品. 热压工艺参数: 热压温度 1800°C , 保温时间 45 min, 热压压力 35 MPa. 其中, AS10W10: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{SiC} + 10\% (\text{W}, \text{Ti})\text{C}$; AS20W10: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{SiC} + 10\% (\text{W}, \text{Ti})\text{C}$; AS10W20: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{SiC} + 20\% (\text{W}, \text{Ti})\text{C}$; AS20W20: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{SiC} + 20\% (\text{W}, \text{Ti})\text{C}$.

收稿日期: 1999-11-11; 修订日期: 2000-04-14

作者简介: 许崇海, 1971 生, 男(汉族), 山东省日照市人, 副教授, 博士, 主要研究方向为陶瓷刀具材料及工程陶瓷材料的设计、仿真、制造及其应用

不同 SiC 和 (W, Ti)C 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 陶瓷刀具材料试样经过切割、粗磨、精磨和抛光,制成 $4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ 的试样,在丙酮中超声清洗两次,待其干燥后使用.试验时,把所需试样置于高温电阻炉中,在空气中进行静态氧化.氧化后的试样采用感量为 0.1 mg 的分析天平称重,试验结果取 3 个试样的平均值.

采用 3 点弯曲法测定材料的抗弯强度,试样尺寸为 $4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 30\text{ mm}$,跨距为 20 mm ,加载速率为 $0.5\text{ mm}/\text{min}$,试样表面粗糙度 $R_a = 0.1\text{ }\mu\text{m}$.试样微观结构观察在 HITACHI S-570 型扫描电镜(SEM)上进行.

3 结果与讨论

3.1 氧化动力学特性

图 1 为不同 SiC 和 (W, Ti)C 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 系列陶瓷刀具材料在 1250°C 空气中氧化的氧化增重与氧化时间的关系.可见,其氧化增重均较好地符合抛物线规律.随弥散相含量的增加,氧化速度也逐渐增大.但是,在弥散相含量一定(如 30%)时, SiC 所占弥散相总量的比例较大的陶瓷刀具材料,氧化速度相对较小.

不同温度下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 系列陶瓷刀具材料的氧化程度如图 2 所示,由此可见,该材料在 800°C 左右开始氧化,随温度的升高,不同材料之间的氧化增重差别逐渐增大.

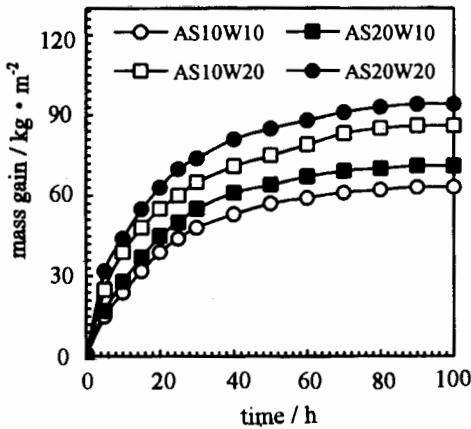


Fig. 1 Oxidation mass gain of the ceramic tool materials (Oxidation temperature: 1250°C)

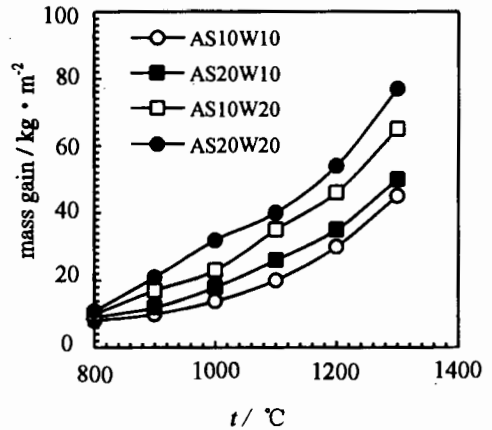


Fig. 2 Effect of oxidation temperature on the oxidation mass gain of the ceramic tool materials (Oxidation time: 25h)

研究表明^[4, 5],陶瓷材料的氧化动力学方程可表示为:

$$\Delta W^2 = kt \quad (1)$$

式中, ΔW 为单位面积的氧化增重, t 为氧化时间, k 为氧化速率常数.

根据 Arrhenius 方程:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

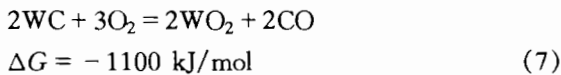
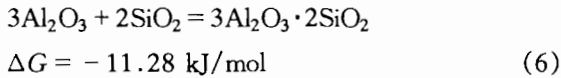
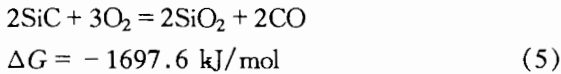
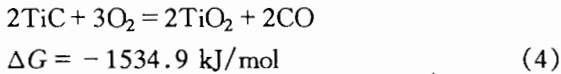
式中, k_0 为频率因子, Q 为氧化活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度.综合式(1)与式(2),可得:

$$k = \frac{\Delta W^2}{t} = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

以 $\ln \frac{\Delta W^2}{t}$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 并进行线性回归, 即可求得频率因子 k_0 和氧化活化能 Q , 数据处理结果如图 3 和表 1 所示. 由此可见, 随弥散相含量的增加, 陶瓷刀具材料的氧化活化能降低. 但由于弥散相材料的不同, 氧化活化能的下降幅度也有所不同.

3.2 氧化机理

对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 系列陶瓷刀具材料, 氧化过程的主要化学反应及其在 1000°C 时的反应自由能 ΔG 分别如下:



由于固溶体 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 的热力学参数无据可查, 故以 WC 和 TiC 代替 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 进行分析. 可见, 由于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 多相复合陶瓷刀具材料中含有较多种类的非氧化物, 因此氧化反应比较复杂, 而且产物种类也较多. 氧化前后试样氧化表面的 XRD 分析结果列于图 4, 可见, 这与上述热力学计算的结果是一致的. 氧化产物金红石型 TiO_2 属于四方晶系^[6], 是一种十分稳定的化合物, 仅在非常高的温度下才能发生分解. 因此, 它可以在 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 颗粒表面形成氧化保护膜, 阻止进一步的氧化, 而材料的进一步氧化只能通过物质在表面氧化层中的扩散来实现^[7].

另一方面, 从热力学角度考虑, SiC 是很容易氧化的. 而当表面氧化层达到一定厚度后就成为一种保护层, 从而阻止氧的扩散和进一步氧化. 根据 Erwin 等^[8]的研究, SiC 在 900°C 以下氧化反应速度十分缓慢, 在 1200°C 以上反应较快, 在 1600°C 以上反应迅速, 氧化产物挥发, 而在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ 之间氧化反应由扩散控制. 由图 4 可知, 在 900°C 时出现少量的莫来石衍射峰和 TiO_2 衍射峰, 说明此时 SiC 已发生氧化. 莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 属于正交晶系, 晶形多为针状或柱状, 从图 5(a) 可清晰地观察到长径比为 $2 \sim 15$ 左右大小不一的莫来石晶粒. 随着氧化的不断加剧, SiC 氧化生成的 SiO_2 既可以含 Al 、 Si 的玻璃态存在, 也可与 Al_2O_3 反应生成莫来石. 在较高的温度下还可能在晶界处形成富 Al 、 Si 相, 这些富 Al 、 Si 相可以作为氧的扩散通道^[7,8]. 图 5(b) 为 AS20W10 陶瓷刀具材料在 1250°C 下氧化 20h 后表面的 SEM 形貌. 可见, 氧化表面气孔很少, 而且较为密实. 事实上, 虽然由于 SiC 和 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 的氧化会产生气体, 使氧化层产生气孔, 但是晶界富 Al 、 Si 玻璃相的流动可填充气孔, 从而降低材料的氧化速度. SiC 的

Table 1 Activation energy of the oxidation of the ceramic tool materials (kJ/mol)

Volume fraction /%	V_{SiC}	
	10	20
$V_{(\text{W}, \text{Ti})\text{C}}$ 10	477	461
20	438	421

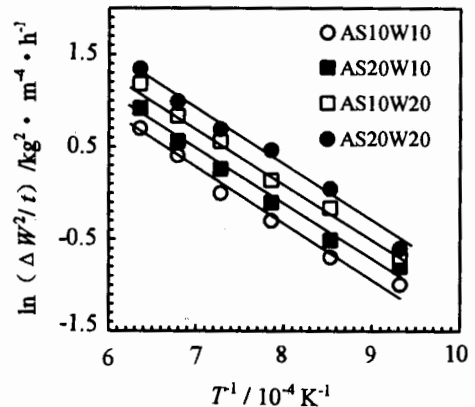


Fig. 3 Relationship between $\ln(\Delta W^2/t)$ and $1/T$

加入可相对降低氧化速度,这是 SiC 的优势之一.

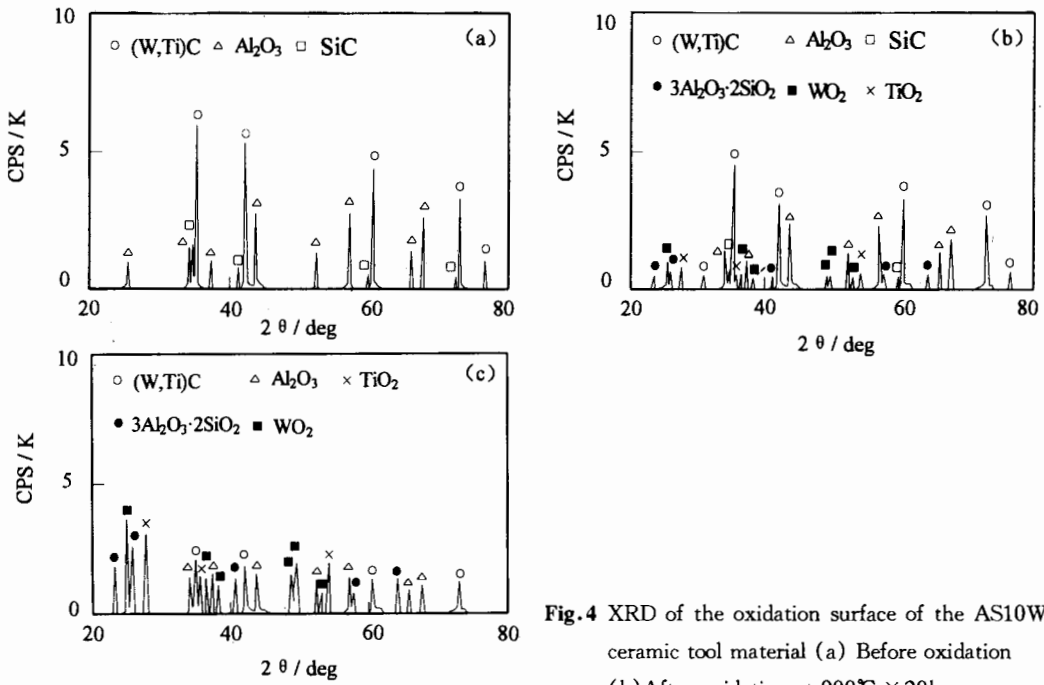


Fig.4 XRD of the oxidation surface of the AS10W20 ceramic tool material (a) Before oxidation (b)After oxidation at 900°C × 20h (c)After oxidation at 1250°C × 20h

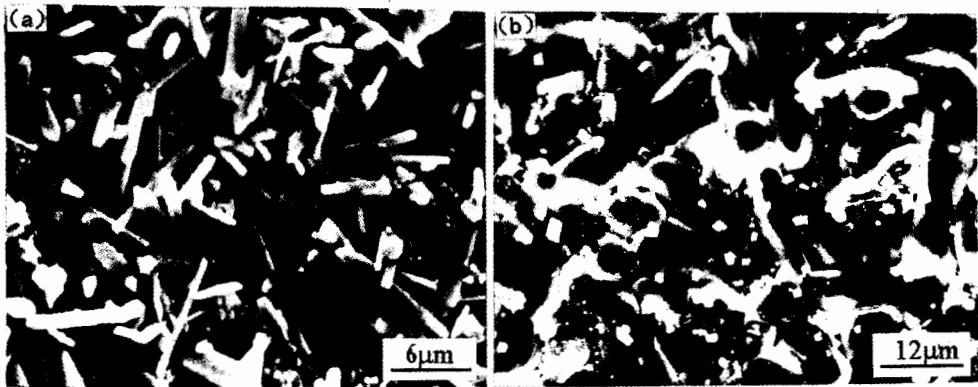


Fig.5 SEM morphology of the oxidation layer (a)Oxidation at 900°C × 20h (b)Oxidation at 1250°C × 20h

图 6 为 $Al_2O_3/SiC/(W, Ti)C$ 陶瓷刀具材料氧化表面与断面的 SEM 形貌. 可见, 在 1250°C 下氧化 15 h 后材料中就形成了较大的裂缝与气孔(图 6(a)); 氧化时间增加, 这些裂缝与气孔就相互连接、合并, 最终形成尺寸较大、数量众多的裂纹(图 6(b)). 随着氧化温度与氧化时间的进一步加长, 在氧化表面观察到了氧化膜的突起与剥落(图 6(c)). 从端面观察, 可以发现氧化膜中的裂纹已延伸到界面附近, 有的已扩展到基体中, 有的则沿界面扩展(图 6(d)).

研究表明^[9], 由于氧化膜与基体材料的热膨胀系数不匹配, 在冷却后将产生残余应力:

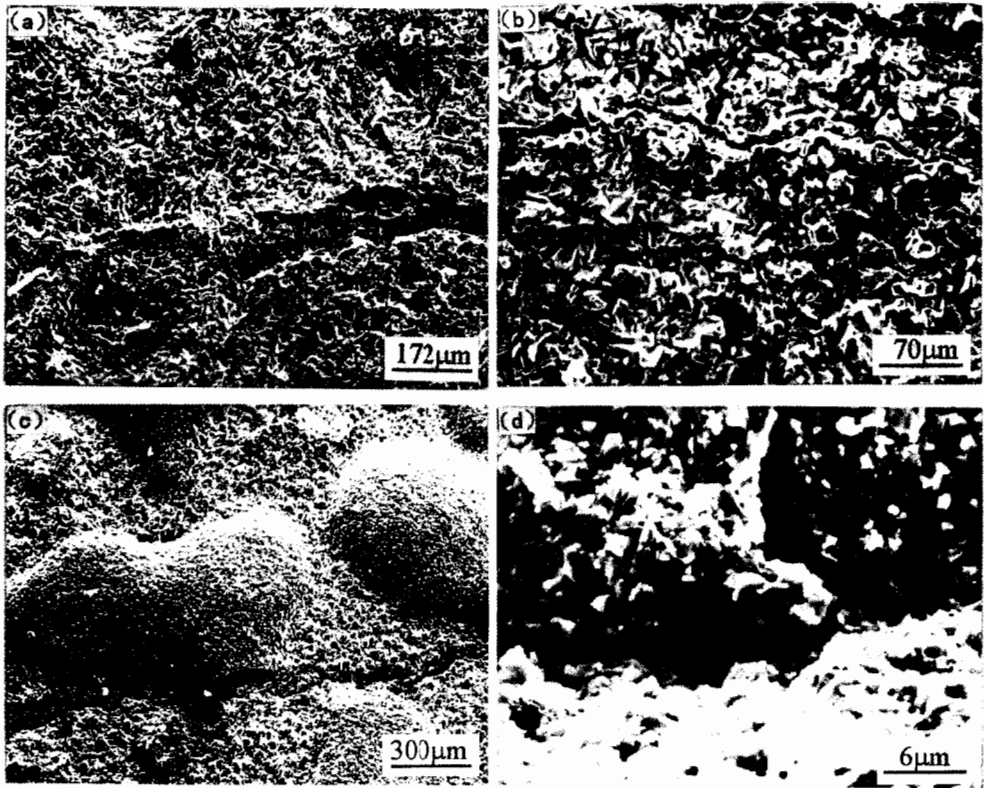


Fig. 6 Damage forms of the oxidation film

- (a) Oxidation at $1250^{\circ}\text{C} \times 15 \text{ h}$ (b) Oxidation at $1250^{\circ}\text{C} \times 25 \text{ h}$
 (c) Oxidation at $1300^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ h}$ (d) Oxidation at $1250^{\circ}\text{C} \times 25 \text{ h}$

$$\sigma = \frac{E\Delta\alpha\Delta T(H-2h)}{(1-\nu)H} \quad (8)$$

式中, H 为试样的厚度, h 为氧化膜的厚度, E 为弹性模量, ν 为泊松比, $\Delta\alpha$ 为氧化膜与基体材料的热膨胀系数差, ΔT 为温差. 一般地, $H \gg h$, 故上式可简化为:

$$\sigma = \frac{E\Delta\alpha\Delta T}{1-\nu} \quad (9)$$

据式(9)计算可得, 在 TiO_2 膜中将产生大小为 957 MPa 的应力, 而在莫来石氧化膜中压应力的幅值达到 535 MPa.

此外, 由于氧化过程中的体积变化也会在氧化膜中产生应力. 计算表明, 氧化反应(4)的氧化增重与体积膨胀分别为 33.3% 和 54.7%, 反应(5)与(6)叠加以后的氧化增重与体积膨胀分别为 10.4% 和 32%. 由此可见, 由于氧化过程的体积膨胀将在氧化膜内产生不同程度的应力.

综上所述, 由于氧化膜与基体的热膨胀系数不一致, 以及因氧化产生的体积膨胀将在氧化膜内产生应力. 在该应力的作用下, 氧化膜的破坏方式取决于氧化膜与基体之间的结合强度以及氧化膜本身的强度. 根据文献^[7]的研究, 当氧化膜受拉、压应力作用时, 其破坏方式有多种. 本研究所观察到的氧化膜中由于拉应力而产生的裂纹以及氧化膜的突起与剥落都是其中典型的破坏方式.

因此,正是由于氧化膜中拉应力和压应力的作用,才不断形成裂纹并导致氧化膜破坏.但应该指出,由于莫来石及玻璃相在高温下具有粘性特征^[10,11],氧化膜中的应力也可以通过其粘性流动而释放,因而能避免氧化膜的进一步开裂与剥落.这也是含 SiC 的多相复合陶瓷刀具材料的抗氧化性能优于相应不含 SiC 的陶瓷刀具材料的原因之一.

3.3 强度特性

可以认为,任何能够改变材料内部缺陷分布的工艺或过程都有可能使材料的强度发生相应地改变,氧化是其中之一.基于这一考虑,试验测定了不同的温度、时间氧化后材料的抗弯强度,测试结果如图 7 所示.可见,在 700℃ 以下,材料的抗弯强度基本没有变化.而当氧化温度为 800℃、氧化时间小于 8 h 时,抗弯强度还有不同程度的提高,提高幅度最高达 6%.之后,随着氧化温度的升高,材料的抗弯强度迅速下降.

研究表明,裂纹的愈合与钝化^[12]以及气孔的闭合不仅可以通过氧化过程中的体积膨胀来实现,而且也可以通过晶界富 Al、Si 玻璃相以及莫来石在高温下的粘性流动来实现.其中的关键问题是要仔细控制氧化时间和氧化温度,最大限度地降低抗弯强度对表面缺陷的敏感性.但根据 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系统的三元相图可知^[11],晶界富 Al、Si 相和玻璃相等的粘性流动仅在大于 1400℃ 左右的高温条件下才可能发生.因此,在本试验条件下,裂纹的愈合、钝化以及气孔的闭合将主要通过氧化过程中的体积膨胀来实现.图 8 为氧化前后试样表面压痕裂纹的变化情况.可见,在 800℃ 氧化 5 h 后已有的压痕裂纹已完全闭合(图 8(b)).对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 陶瓷刀具材料,之所以抗弯强度提高幅度较小,是因为整个材料是以 Al_2O_3 为主, SiC 的含量较少,而且还含有一定量的 (W, Ti)C 固溶体,而后者在氧化过程中改善材料力学性能的能力很小.

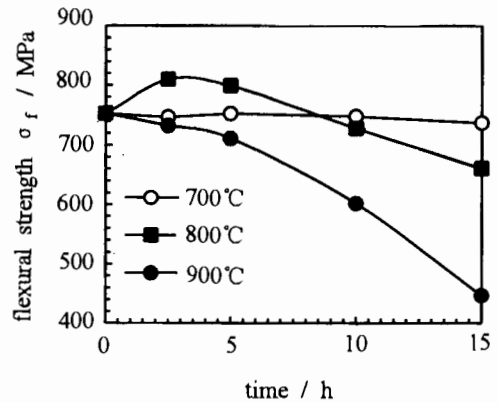


Fig.7 Effects of oxidation on the flexural strength of the AS20W10 ceramic tool material

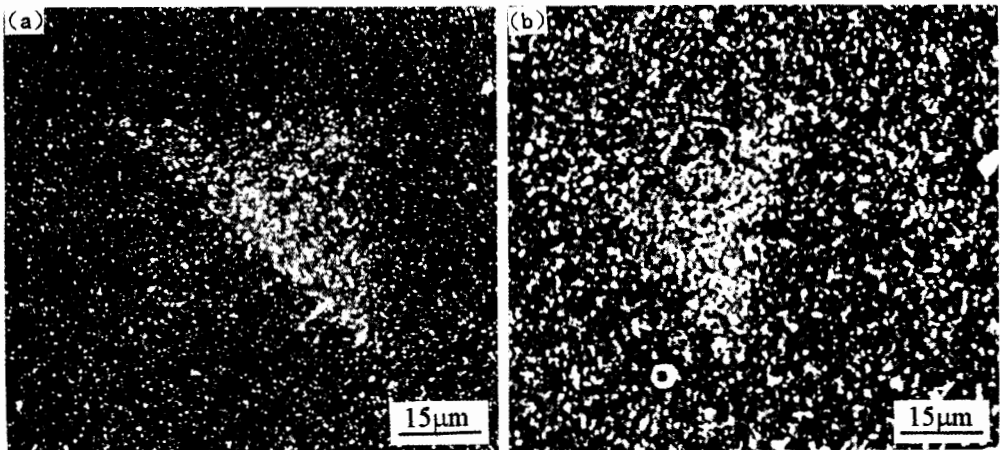


Fig.8 Morphology of the indentation cracks before (a) and after oxidation (b)

4 结论

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 陶瓷刀具材料在空气中静态氧化时的氧化增重符合抛物线规律. 随弥散相 SiC 和 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 的增加, 材料的氧化活化能有不同程度的下降.

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 陶瓷刀具材料的氧化产物为 TiO_2 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 和 WO_2 . 由于氧化产物 TiO_2 和 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的存在以及氧化反应的体积膨胀效应, 使氧化膜中产生残余应力并导致氧化膜的破坏. 但同时由于 SiC 的添加, 使得氧化膜在高温下能以粘性流动的方式缓解残余应力, 降低氧化速度, 使其抗氧化性能有所改善.

(3) 适当的氧化处理可使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 陶瓷刀具材料的抗弯强度得到一定程度的提高.

参考文献:

- [1] "High Technology Materials" compiling committee. High Technology Materials[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 1993; 239 - 241
(《高技术新材料要览》编辑委员会. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科技出版社, 1993: 239 - 241)
- [2] Riu D H, Choi R, Kim H E, et al. Oxidation behavior and strength of $\text{B}_4\text{C} - 30\text{wt}\% \text{SiC}$ composite materials[J]. J Mater Sci, 1995, 30: 3897 - 3902
- [3] Xu Chonghai. Design and simulation of composite ceramic tool materials and their application[D]. Jinan: Shandong University of Technology, 1998: 106 - 118
(许崇海. 复相陶瓷刀具材料设计、仿真及其应用研究[D]. 济南: 山东工业大学, 1998: 106 - 118)
- [4] Minoru Maeda. Oxidation resistance evaluation of SiC ceramics with various additives[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1989, 72(3): 512 - 516
- [5] Vinod Pareek. Oxidation of SiC in environments containing potassium salt vapour[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(3): 556 - 560
- [6] Lu Jinsheng, Wang Biao, Yao Yingcheng. Manual for the determination of the common phases in steels and alloys by X-ray [M]. Beijing: Beijing Institute of Steel and Iron Research Press. 1990: 78 - 80
(陆金生, 王彪, 姚影澄. 钢和合金中常见相 X-射线鉴定手册[M]. 北京: 北京钢铁研究总院出版社, 1990: 78 - 80)
- [7] Deng Jianxin. Development of advanced ceramic tool materials with the addition of TiB_2 and study on its friction and wear behavior and applications[D]. Jinan: Shandong University of Technology, 1995: 55 - 65
(邓建新. 添加 TiB_2 的新型陶瓷刀具材料的开发及其摩擦磨损行为和和应用研究[D]. 济南: 山东工业大学, 1995: 55 - 65)
- [8] Erwin. Oxidation behavior of SiC ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1958, 41(3): 347 - 349
- [9] Kim H E. Oxidation behavior and flexural strength of AlN exposed to air at elevated temperature[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77(4): 1037 - 1042
- [10] Borom M P. A study of mechanical properties of $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ at elevated temperature[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1989, 8(7): 654 - 658
- [11] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F, eds. Phase Diagrams for Ceramists[M]. OH: The Am. Ceram. Soc., 1964, Vol1: 261 - 263
- [12] Lange F F. Healing of surface cracks in SiC by oxidation[J]. J. Am Ceram. Soc., 1970, 53(2): 290 - 293

OXIDATION BEHAVIOR AND STRENGTH CHARACTERISTICS OF PARTICLE REINFORCED $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ COMPOSITE CERAMIC TOOL MATERIALS

XU Chonghai¹, HUANG Chuanzhen², DENG Jianxin², AI Xing²

(1. *Department of Mechanical and Electronic Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100*)

(2. *School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061*)

Abstract: Oxidation behavior of the particle reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ composite ceramic tool materials has been studied in detail, as well as the effect of the oxidation on the flexural strength of the material. It is shown that the weight gains in the static oxidation of the material under air atmosphere obey the parabolic law. The energy of activation of the material decreases with the increase in the content of SiC and (W, Ti)C. Residual stresses in the oxidation film can be released with the form of the viscous flowing at high temperature. Therefore, the speed of the oxidation is lowered, and then the oxidation resistance of the material can be enhanced to some extent. It is found that the appropriate oxidation is effective for the improvement of the flexural strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}/(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ ceramic tool material.

Key words: alumina, ceramic tool material, oxidation, flexural strength