



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 高溫氧化對碳化矽／氧化鋯／莫來石之複合材料機械性質及破壞機構的影響

### The Mechanical Property and Mechanism of High Temperature Oxidation on SiC/ZrO<sub>2</sub>/Mullite Composites

計畫編號：NSC 90-2216-E-009-038

執行期限：90年8月1日至91年7月31日

主持人：林健正 國立交通大學材料科學與工程學系

計劃參與人員：李慈莉 劉易家

#### 一、摘要

本實驗的主要目的是探討經過高溫氧化後，氧化鋯含量對碳化矽/氧化鋯/莫來石之複合材料機械性質的影響。在 1000 和 1200°C 氧化 50 小時後，低氧化鋯含量的複合材料，破壞強度及破裂韌性皆比氧化前增加；而高氧化鋯含量的複合材料，破壞強度及破裂韌性皆比氧化前降低。由 XRD 定量分析氧化前後破裂韌性表面中 monoclinic 相的比例，得知氧化使得經過破裂的表面產生  $t \rightarrow m$  相變化，而導致強度和韌性增加。而由 SEM 觀察破壞強度表面，得知氧化鋯較高的複合材料因為急速氧化產生嚴重的裂縫，而使得強度和韌性下降。

**關鍵詞：**碳化矽、氧化鋯、莫來石、氧化行為、機械性質

#### Abstract

The study aims at the effect of zirconia content on the mechanical property of SiC/Zirconia/Mullite composites after high temperature oxidation. After 1000°C and 1200°C oxidation 50 hours, the fracture strength and toughness of composites which have lower content zirconia are both higher than that before oxidation, but the fracture strength and toughness of composites which have higher content zirconia are lower than that before oxidation. During the oxidation, the observation of microstructure, and XRD

quantitative analysis showed that the high temperature oxidation produces the  $t \rightarrow m$  phase transformation on the fracture surface and lead to the increase of strength and toughness. However, the serious crack was found for the composites contained higher zirconia, the strength and toughness was decreased.

**Keywords:** Silicon Carbide, Zirconia, Mullite, Oxidation, Mechanical Property.

#### 二、前言

隨著科技的進步，工業上對於耐熱且高強度、高溫抗氧化性材料的需求日益迫切。莫來石(mullite)為重要的高溫用結構陶瓷之一，它具有低膨脹係數、抗潛變以及優異的熱和化學安定性，然韌性不佳為其重要的缺點，因此改善韌性為莫來石最主要的課題。早期關於 mullite/ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 複合陶瓷的研究 [1~3]，藉由添加氧化鋯或碳化矽不但抑制了晶粒成長且能使微裂紋轉向。在 SiC/ZrO<sub>2</sub>/mullite[1] 複合陶瓷內添加 SiC 和 ZrO<sub>2</sub> 顆粒或是二者同時添加對提高強度與韌性皆有助益。抗氧化的特性為莫來石應用在高溫環境的重要因素，但是在 SiC/ZrO<sub>2</sub>/mullite 陶瓷複合材料中，碳化矽在高溫下會產生氧化，而基地內的氧化鋯為氧化快速擴散的路徑，此複合材料會隨著氧化鋯含量而產生氧化速率快慢的差異 [4~5]。本實驗的目的為在 SiC/ZrO<sub>2</sub>/mullite 陶瓷複合材料中改變基地的成分即 ZrO<sub>2</sub> 的含量，進而瞭解氧化行

為和  $ZrO_2$  含量對該複合材料機械性質的影響。

### 三、實驗步驟

#### 3-1 粉體製備

本實驗採用 mullite 粉體 (KM-mullite, Kyoritsu Ceramic Material Co., Nagoya, Japan), 3mol%  $Y_2O_3$  partially stabilized zirconia 粉體 (TZ-3Y, Toyo Soda Mfg., Co., Tokyo, Japan), 和 SiC 粉體 (Cerac Inc., Milwaukee, WI); 首先將 mullite、SiC、 $ZrO_2$  三種粉末分別以不同成分比例秤重並加以混合, 以乙醇為溶劑並利用  $NH_4OH$  調整 PH 值為 10.5, 再以超音波震盪 5-10 分鐘, 使其成為均勻分散之懸浮液。將分散好的粉末放入真空烘箱內以  $150^\circ C$  烘乾, 再以研鉢搗碎, 最後利用 80 mesh 篩網過篩, 即完成粉末之製備工作, 不同粉末的編號和成分如 Table I 所示, 基地的組成以 Mullite 和  $ZrO_2$  的相對體積百分比為計算標準。

#### 3-2 熱壓燒結成型

將混合分散好之粉末倒入石墨模具 (直徑 64mm) 中, 在粉末與石墨間皆以 graphite foil 隔離, 將石墨模具放入熱壓爐 (Model HP50—HTG-7010, Thermal Technol. Inc., USA) 中, 施以 5 Mpa 的壓力將粉末預壓成形, 成形後釋放壓力, 抽真空至  $2 \times 10^{-4}$  Torr, 開始加熱, 於溫度  $300^\circ C$  前以每分鐘  $10^\circ C$  較慢的速度加熱, 並保持真空, 使粉末間的水氣能夠完全釋出, 於溫度  $300^\circ C$  後, 再通入氫氣將水氣排出, 且維持 1 大氣壓以避免氧化產生, 並施加壓力至 5 Mpa, 當溫度升至  $1000^\circ C$  時, 施加壓力至 10 Mpa, 然後在到達最高溫度之前, 線性增加壓力至 32 Mpa, 持溫所需時間, 試片的熱壓溫度和持溫時間如 Table I 所示。溫度下降過程中, 壓力漸漸釋放, 直到溫度  $1100^\circ C$  時, 壓力全部釋放完畢, 待試片完全冷卻後, 再從石墨模具中取出。

#### 3-3 氧化實驗

氧化前利用游標卡尺 (精確度  $\pm 0.001$  mm) 測量試片的尺寸並計算其表面積, 再以丙酮及超音波洗淨, 並由電子天秤測量其氧化前重量。欲進行氧化試片的試片放入爐內前, 先將高溫爐 (Model 51333,

Lingberg, WI) 以  $20^\circ C/min$  的升溫速率升溫至設定溫度  $1000^\circ C$  和  $1200^\circ C$ , 將試片置於 Mullite 坩堝後放入爐內, 作 50 小時的氧化實驗。

#### 3-4 機械性質測試

破壞強度是以四點彎曲法利用靜態萬能試驗機 (MTS810, MTS Co., Canton, MA, USA)。而韌性量測為採用兩種方式, 一則是以單邊缺口樑法配合三點彎曲法, 另外則是以壓痕破裂法利用維式壓痕硬度機 (Vicker harder, AKASHI, AVK-A, Japan)。將熱壓後和經溫度  $1000^\circ C$  和  $1200^\circ C$  氧化時間 50 小時後的試片作破壞強度及韌性的比較。

#### 3-5 氧化及微觀結構分析

氧化後之試片, 利用氧化前後的重量變化除以試片的表面積作為氧化速率; 以 X-射線繞射儀 (Model MXP3, Mac Science, Japan) 對熱壓試片氧化前後和韌性破壞測試之表面進行繞射分析, 鑑定氧化後和韌性破壞後之相變化; 以掃描式電子顯微鏡 (Model S-2500, Hitachi, Japan) 觀察經破壞強度測試後之破斷面, 對熱壓後和經溫度  $1000^\circ C$  和  $1200^\circ C$  氧化時間 50 小時後的破斷面作一比較。

### 四、結果與討論

Fig. 1 為 SiC/ $ZrO_2$ /mullite 複合材料於溫度  $1000^\circ C$  和  $1200^\circ C$  中氧化 50 小時後, 以 Weight Gain (即氧化後重量增量除以複合材料表面積) 和氧化鋁含量的關係圖。該圖指出 SiC/ $ZrO_2$ /mullite 複合材料在  $1000$  和  $1200^\circ C$  氧化 50 小時後, 氧化鋁含量低於臨界值 20vol% 時, 氧化速率非常緩慢; 當氧化鋁含量高於臨界值 20vol% 時, 氧化速率急遽上升。Tsai and Lin [4~5] 指出氧化鋁含量低於臨界值 20vol%, 氧在基地內的擴散係數遠小於氧在 silica 層的擴散係數, 此時氧化速率是由氧在基地的擴散係數所控制; 相反地, 氧化鋁含量高於臨界值 20vol% 時, 氧化基地內的擴散係數遠大於氧在 silica 層的擴散係數, 此時氧化速率是由氧在 silica 層內的擴散係數所控制。

Fig. 2 為 SiC/ $ZrO_2$ /mullite 複合材料氧化前和經過溫度  $1000^\circ C$  和  $1200^\circ C$  中氧化 50 小

時後，破壞強度和氧化鋁含量的關係圖。該圖顯示破壞強度和氧化鋁含量無明顯的關係，而氧化鋁 100 vol % 的複合材料強度明顯下降可能是密度較低之故。圖中指出經過溫度 1000°C 氧化 50 小時後，氧化鋁含量 50 vol % 以下的複合材料強度明顯增加，在更高溫度 1200°C 氧化 50 小時後，則只有氧化鋁含量 0 vol% 和 10 vol% 在強度上有稍微的增加，其餘氧化鋁含量高於 10 vol % 的複合材料皆明顯下降。Fig. 3 為 MZY80/SiC 複合材料經 1200°C/50hr 後的破壞斷面圖，圖中顯示該斷面產生許多裂縫，其乃氧化速率快速增加，SiC 氧化形成 SiO<sub>2</sub> 後體積急速膨脹而產生裂縫，亦是高氧化鋁複合材料強度下降之故。

Fig. 4 為 SiC/ZrO<sub>2</sub>/mullite 複合材料氧化前和經過溫度 1000°C 和 1200°C 氧化 50 小時後，破裂韌性和氧化鋁含量的關係圖。該圖顯示氧化前破裂韌性隨著氧化鋁含量的增加而上升，對於低氧化鋁含量的該複合材料經過溫度 1000 和 1200°C 氧化 50 小時後，破裂韌性增加，且在相同 50 小時氧化的條件下，經溫度 1200°C 後的破裂韌性高於 1000°C；反之高氧化鋁含量的該複合材料經過溫度 1000 和 1200°C 氧化 50 小時後，破裂韌性劇烈的下降，且經溫度 1200°C 氧化後的破裂韌性低於 1000°C。而介於中間氧化鋁含量的該複合材料，經溫度 1000°C 氧化後的破裂韌性增加，但 1200°C 氧化後則下降。Fig.5 為 as hot-pressed 和 1000 °C 氧化 50 小時 MZY10/SiC, MZY30/SiC 和 MZY80/SiC 三組試片未經過破裂韌性和經過破裂韌性後之破裂面其 m-ZrO<sub>2</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 中的比例圖。該比例為 (11 $\bar{1}$ ) and (111) monoclinic peak 除以其本身加上 (111) tetragonal peak 所計算 [6]。fig 5(a) 中得知 as hot-pressed 的試片隨著氧化鋁含量的增加，經過破裂韌性後的表面 m-ZrO<sub>2</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 中的比例增加，由此可知未氧化前，韌化機構為 t → m 相變化，隨著氧化鋁含量增加而韌化表面產生較多的 t → m 相變化。fig 5(b) 中 1000°C 氧化 50 小時後亦有相同的趨勢，即氧化鋁含量的增加，經過破裂韌性後的表面 m-ZrO<sub>2</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 中的比例增加，這個原因可能是因為

氧化後的 SiO<sub>2</sub> 其熱膨脹係數低於氧化前的碳化矽，而在試片冷卻的過程中，在 SiO<sub>2</sub> 形成壓應力，使得 matrix (ZrO<sub>2</sub>) 形成張應力，誘使韌化的過程中 ZrO<sub>2</sub> 產生 t → m 相變化，而因為高氧化鋁含量的氧化速率快，所以該韌化現象會增加之故。而 fig 4 中顯示的高氧化鋁複合材料 1000 和 1200 °C 氧化後破裂韌性降低，和介於 20~50 vol % 氧化鋁的複合材料 1200°C 氧化後較 1000 °C 破裂韌性降低，其原因應是來自於嚴重氧化所產生的裂縫所致。

Fig. 6 為 MZY50/SiC 經過 1000°C/50hr 氧化壓痕試驗後，以 SEM 觀察之裂痕成長的微觀結構圖。圖中白色部分是氧化鋁，粒徑較大且為灰黑色的是碳化矽，其餘的為莫來石，由圖可知裂痕沿著氧化鋁和碳化矽的顆粒成長，使得裂痕成長的路徑增加，crack deflection 為其韌化機構之一。Fig. 7 為 MZY80/SiC 經過過 1000°C/50hr 四點彎曲後，以 SEM 觀察之破壞表面微觀結構圖。由圖中顯示碳化矽連接於裂縫之間，有 bridge 的韌化作用，但因裂痕成長快速，氧化後機械性質仍呈現下降趨勢。

## 五、結論

1. 在 1000 和 1200°C 氧化 50 小時後，氧化鋁為 0 vol % 和 10 vol % 的複合材料，破壞強度及破裂韌性皆比氧化前增加。
2. 在氧化鋁高於 50 vol % 的複合材料，在 1000 和 1200°C 氧化 50 小時後，破壞強度及破裂韌性皆比氧化前降低。
3. 由 XRD 定量分析中得知，1000°C/50 小時氧化後會使得經過破裂韌性測試的表面產生 t → m 相變化，而導致韌性增加。
4. 由 SEM 觀察得知氧化鋁較高的 SiC/ZrO<sub>2</sub>/mullite 複合材料，crack deflection 和 SiC bridge 為其韌化機構，但因為高氧化鋁複合材料氧化急速上升而產生嚴重的裂縫，而使得強度和韌性下降。

## 六、參考文獻

1. J. S.Hong, X.X.Huang, and J. K.Guo, " Toughening Mechanism and Properties of Mullite Matrix Composites Reinforced by the Addition of SiC Particles and Y-YZP, " J.Mater.Soc 31 4847-52(1996).
2. R.Ruh, K.S.Mazdiyasi, and M.G.Mediratta, " Mechanical and Microstructural Characterization of Mullite and Mullite-SiC- Whisker and ZrO<sub>2</sub>-Toughened-Mullite-SiC-Whisker Composites" J. Am. Ceram. Soc., 71[6] 503-12(1988).
3. P.F.Becher and G.C.Wei, "Toughening Behavior in SiC-whisker-Reinforced Alumina, " J. Am. Ceram. Soc., 67[12]c-267-c269(1984).
4. C.Y.Tsai and C.C.Lin, "Effect of Zirconia Content on the Oxidation Behavior of Silicon Carbide /Zirconia /Mullite Composites, " J.Am. Ceram. Soc., 81[9] 2413-20(1998).
5. C.Y.Tasi and C.C.Lin, "Dependence of Oxidation Modes on Zirconia Content in Silicon Carbide /Zirconia /Mullite Composites, " J.Am.Ceram. Soc., 81[12] 3150-56(1998).
6. R.C.Garvie and P.S.Nicholson, "Phase Analysis in Zirconia System, " J.Am.Ceram. Soc., 55[6] 303-5(1972).

Table I. 試片編號、成分、熱壓條件與密度表

Sample	Composition*	Hot press condition	Density
M/SiC	70v/o Mullite + 30v/oSiC	1600°C/45mins	98 %
MZY10/SiC	(Mullite + 10v/o 3Y-PSZ) + 30v/oSiC	1600°C/45mins	99.1 %
MZY20/SiC	(Mullite + 20v/o 3Y-PSZ) + 30v/oSiC	1600°C/45mins	98.5 %
MZY30/SiC	(Mullite + 30v/o 3Y-PSZ) + 30v/oSiC	1600°C/45mins	98.6 %
MZY50/SiC	(Mullite + 50v/o 3Y-PSZ) + 30v/oSiC	1650°C/45mins	98 %
MZY80/SiC	(Mullite + 80v/o 3Y-PSZ) + 30v/oSiC	1650°C/45mins	98.9 %
MZY100/SiC	70v/o 3Y-PSZ + 30v/oSiC	1650°C/45mins	95.8 %

\* 相對於 30vol% SiC 則每一試片的基地為 70vol%，其中 3Y-PSZ 的 vol%是指對括號中基地而言，例如 vol% of Y-PSZ = volume of Y-PSZ ×100/(volume of mullite + volume of Y-PSZ)

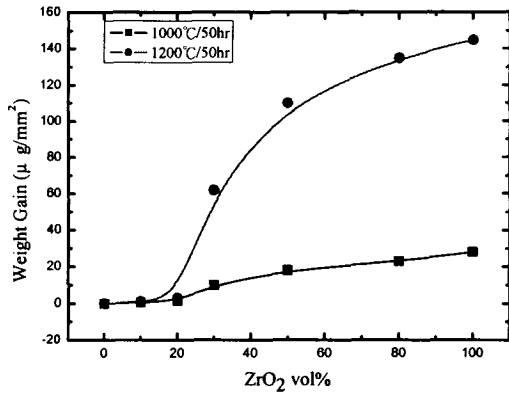


Fig. 1 為 SiC/ZrO<sub>2</sub>/mullite 複合材料於溫度 1000°C 和 1200°C 中氧化 50 小時後，以 Weight Gain 和氧化鋯含量的關係圖。

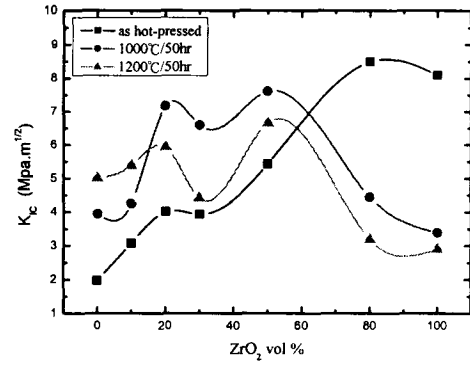


Fig. 4 為 SiC/ZrO<sub>2</sub>/mullite 複合材料氧化前和經過溫度 1000°C 和 1200°C 氧化 50 小時後，破裂韌性和氧化鋯含量的關係圖。

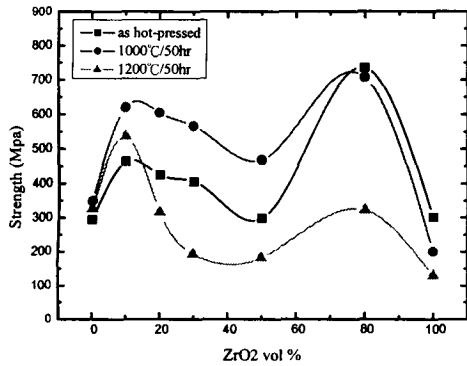


Fig. 2 為 SiC/ZrO<sub>2</sub>/mullite 複合材料氧化前和經過溫度 1000°C 和 1200°C 中氧化 50 小時後，破壞強度和氧化鋯含量的關係圖。

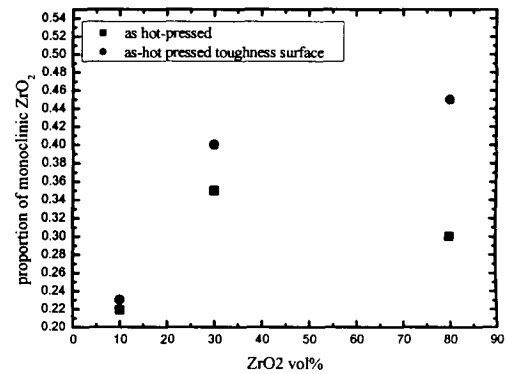


Fig 5(a) 為 as hot-pressed 中 MZY10/SiC, MZY30/SiC 和 MZY80/SiC 三組試片未經過破裂韌性和經過破裂韌性後之破裂面其 m-ZrO<sub>2</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 中的比例。

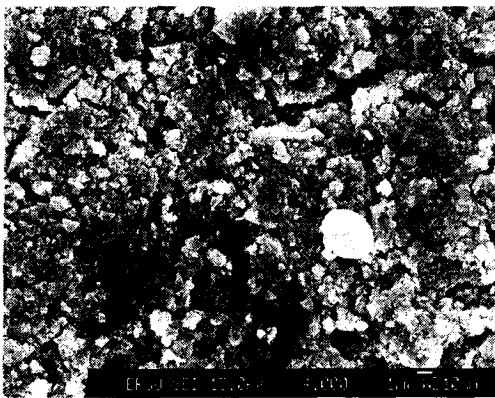


Fig. 3 為 MZY80/SiC 複合材料經 1200°C /50hr 後的破壞斷面圖

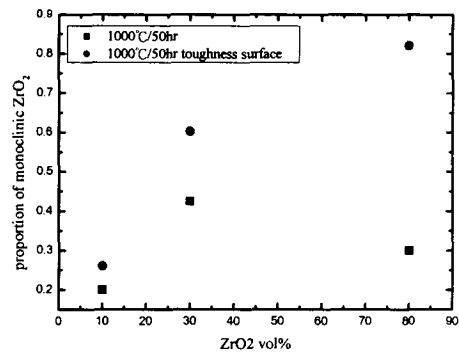


fig 5(b) 為 1000 °C 氧化 50 小時後 MZY10/SiC, MZY30/SiC 和 MZY80/SiC 三組試片未經過破裂韌性和經過破裂韌性後之破裂面其 m-ZrO<sub>2</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 中的比例。

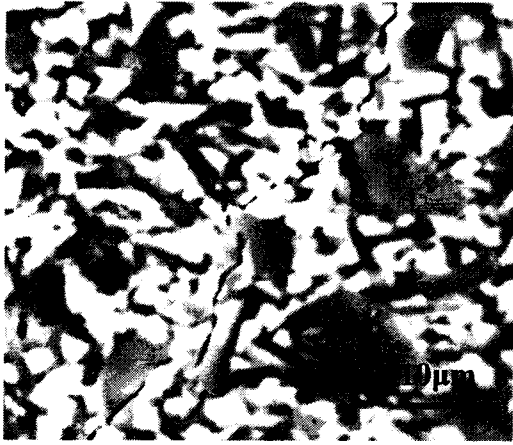


Fig. 6 為 MZY50/SiC 經過 1000°C/50hr 氧化壓痕試驗後，以 SEM 觀察之裂痕成長的微觀結構圖。

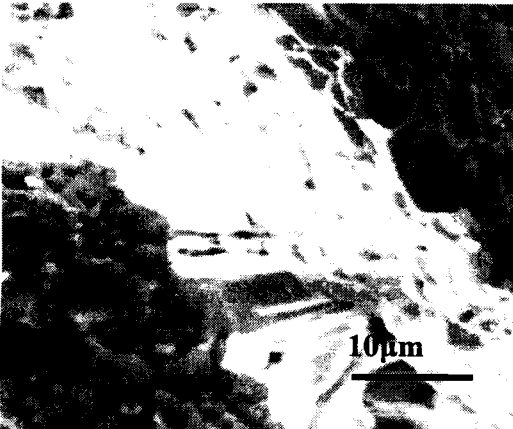


Fig. 7 為 MZY80/SiC 經過過 1000°C/50hr 四點彎曲後，以 SEM 觀察之破壞表面微觀結構圖。