

納米鉬/陶瓷基複合材料經由 MOCVD 法之製備 成長模擬及特性分析(2/2)

Simulation and Characterization of Nano-Mo in Al_2O_3 Agglomerates Prepared from MOCVD and Fluidized Bed Processing (2/2)

計畫編號：NSC89-2216-E-002-001

執行期間：88 年 8 月 1 日 至 89 年 7 月 31 日

主持人：韋文誠 國立臺灣大學材料科學與工程研究所

一、摘要

本研究利用 MOCVD 與流體化床技術，製備出以納米級鉬或碳化鉬顆粒為第二強化相之氧化鋁基複合材料。主要是以氣相沈積之方式將第二相蒸鍍於基材氧化鋁顆粒上，將第二相尺寸大小控制在納米級範圍，主要著眼於複合材料機械性質之改善，包括硬度、強度及韌性等。本篇報導主要在探討碳化鉬/氧化鋁複合材料之性質，並利用碳化鉬及氧化鉬 (Cr_2O_3) 粉末的生胚 (compact) 之高溫氧化和昇華反應作為佐證比較，最後並討論其於高溫下所主導之反應機制。

關鍵詞：納米、碳化鉬、氧化鋁、複合材料、細晶強化、氧化、昇華

二、緣由與目的

以光或熱分解方式製備金屬化合物鍍層的研究，在1947年已被報導^[1]。主要是由於這些分解系統中欲製作之金屬，均具有相當高的熔點，且塊材不易製備，故以其化合物的分解，利用蒸鍍的製程，合成金屬薄膜或塊材。而利用有機金屬化合物以熱分解方式鍍膜的製程，稱之為有機金屬氣相化學蒸鍍法 (Metalorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)，主要藉由有機金屬氣體揮發至反應室，與基材表面發生反應包括熱分解、擴散及氣相沈積的一種製程技術。以碳化鉬作為強化陶瓷體的第二相，過去已有少數報導^[2,3]無論是在機械性質、導電性及高溫抗腐蝕性均有極佳的實用性。

而碳化物高溫行為之研究方面，近年來已有許多關於與 Cr_3C_2 高溫行為方面相關之研究^[4-6]，報導中均指出，於空氣中熱處理 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材料，當溫度在 1000°C 以下時， Cr_3C_2 極易氧化成 Cr_2O_3 ，而在 $1000^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ 時，便有 CrO_3 的氣相昇華反應，並於氧化鋁基底留下孔洞。另一方面，當溫度在 1200°C 以上時， Al_2O_3 與 Cr_2O_3 會有明顯的固溶現象。根據 Fu 對於 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材料高溫行為一系列之探討^[4,6]，碳化鉬有 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 三種結構相。由於 Cr_3C_2 較其他兩相不穩定，在高溫狀態下易與氧反應產生脫碳或氧化的現象。因此，溫度及氧含量對於碳化鉬相變之影響甚鉅，於高溫低氧分壓的環境下，便足以使 Cr_3C_2 發生相變。另外，若在未純化的氫氣氣氛下進行燒結時， Cr_3C_2 將會與少量氧反應脫碳生成 Cr_7C_3 ，而此脫碳之相變會導致一氧化碳氣體的產生，因而影響整個材料的燒結密度與機械性質，甚至造成材料的變

形，因而許多碳化鉬/氧化鋁複合材料的燒結方式，乃採用於高真空的環境下進行熱壓燒結^[4,6]，希望儘量避免碳化鉬於高溫下的脫碳或氧化等現象，並得到較高的相對密度、強度及破壞韌性等機械性質。

本研究利用 MOCVD 與流體化床技術，製備出納米級碳化鉬顆粒為第二強化相之氧化鋁基複合材料。主要以氣相沈積的方式將碳化鉬蒸鍍於氧化鋁顆粒上，著重在製程的改善及微結構的控制，希冀製備出第二相納米細晶粒，以強化複合材料之機械性質。為了進一步地了解碳化鉬/氧化鋁複合材料的氧化行為，分別研究其在不同溫度和氣氛下之高溫行為，並進一步地探討其反應動力學與擴散機構，以確定此材料在氧化狀態的應用。

二、實驗方法

2.1 複合粉末之製備

利用 MOCVD 與流體化床技術將 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Alta Aesar, Johnson Matthey Company) 蒸鍍於 Al_2O_3 顆粒上，製備出 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合粉末。而蒸鍍後之複合粉末 ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)，旋即進入膠體製程，置入 PE 瓶中，加入高純度之氧化鋁磨球，以水為溶劑，Darvan-C 為分散劑，進行球磨均勻混合 24 小時，接著以壓濾成形 (10 kg/cm^2 , 1hr)，製成生胚，經乾燥後再將生胚打散研磨，並以 150 mesh 篩網過篩備用。

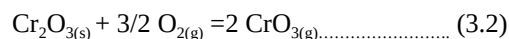
碳化鉬/氧化鋁複合材料系統的氧化實驗方面，首先使用 Cr_2O_3 (99%，H. C. S, USA) 及 Cr_3C_2 的粉末 (99.8%，CERAC Specialty Inorganics., USA)。而納米碳化鉬/氧化鋁複合材料則是以 MOCVD 與流體化床技術將 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 蒸鍍於氧化鋁顆粒上，製備出原始之複合粉末。

2.2 粉末之燒結

將所製備的粉末經乾壓成型後，以真空熱壓 (5×10^{-4} torr) 的方式，經 1400°C 恆溫、持壓 (25 MPa) 1 小時得到直徑為 50mm 厚 5mm 之樣品。

2.3 機械性質測試

破壞強度是以四點彎曲法利用靜態萬能材料試驗機 (MTS810, MTS Co., Canton, MA, USA) 於室溫下進行測試。而硬度及韌性量測則是採用維氏壓痕硬度機 (Vicker harder, AKASHI, AVK-A, Japan)，經由 Evans 所推導的公式^[7]分別帶入公式，計算其硬度值與韌性值。



2.4 相鑑定、微結構及氧化分析

相鑑定是以 XRD (Philips PW1710, Philips Co., Netherlands) 進行分析。而經破壞強度測試及氧化後試片之觀察是以 SEM(Philips XL30, Philips Co., USA) 觀察。氧化速率的測定是利用熱重分析儀 (TGA, JAPAN) 的分析, 其最高可升溫至 1700°C。

三、結果及討論

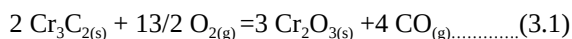
3.1 機械性質之測定

添加兩種不同體積分率 (3vol%、8vol%) 之碳化鉻/氧化鋁複合材料, 在經熱壓燒結之後, 以四點抗彎強度作測試, 碳化鉻添加量與強度值的關係如圖 1 所示。測試結果顯示, 含碳化鉻複合材料之其平均破壞強度分別為 468 MPa 及 546 MPa。由上所述, 碳化鉻/氧化鋁複合材料的強度隨著碳化鉻含量的增加而有所提升, 相較於同樣為熱壓製程的純氧化鋁而言 (380MPa), 含 8vol% 的碳化鉻/氧化鋁複合材料於強度上約提升 44%。

圖 2 為碳化鉻的含量與硬度值的關係。可看出碳化鉻的添加, 對整體而言有相當大的提升 (20~21GPa), 根據 Hall-Patch 方程式, 材料的機械強度隨平均晶粒尺寸的降低而增加。圖中明顯高於混合律所得之預估值, 意即碳化鉻顆粒有達到細晶強化的效果。在韌性值方面, 碳化鉻含 3vol% 與 8vol% 的試片所計算的韌性值為 5~7 MPa·m^{1/2}, 相較於純氧化鋁 (4~5 MPa·m^{1/2}) 而言, 有達到韌化的效果。

3.2 純碳化鉻及純氧化鉻的高溫氧化行為

由圖 3 可觀察出碳化鉻的生胚於空氣中溫度由 700°C 至 1300°C 所呈現的質量變化對應於溫度之變化情形, 在 700°C~950°C 的溫度區間內, 碳化鉻曲線表現出重量增加的反應速率; 而在 950°C 以上時, 曲線則轉向質量減少的反應速率。在此主要探討 700°C~850°C 的區段間之反應, 藉由 Arrhenius 方程式, 描繪出圖 4。圖中乃表示反應速率取對數對應於溫度倒數之關係, 可藉其判斷出反應速率對應於溫度呈一線性趨勢, 可利用其斜率以 Arrhenius 方程式計算出反應活化能為 155 kJ/mole。為了進一步瞭解此溫度區段之反應為何, 經由 X 光繞射儀之相鑑定可知, 於 700°C~950°C (質量增加) 的溫度區間, 試樣表面明顯有三氧化二鉻生成相的存在, 證據顯示在 700°C~950°C 之溫度區段內之質量增加為碳化鉻氧化生成三氧化二鉻所致。反應式如 (3.1) 所示:



由上所述, 可判定在此溫度區間 (700°C~850°C) 內, 應為碳化鉻的氧化反應所主導的機制。而在 850°C~950°C 之溫度區段內, 質量增加的變化量卻隨著溫度的增加而逐漸減少, 根據過去之研究^[4-6]指出, Cr₂O₃ 於 1000°C 以上相當的不穩定, 主要是由於 Cr₂O₃ 會形成 CrO₃, 而 CrO₃ 在 1000°C 以上的高溫下, 便會有氣化 (昇華) 的反應, 如(3.2)的反應式所示:

由上述結果可判斷當溫度於 850°C 以上時, Cr₂O₃ 的氣化反應開始發生作用, 並且與碳化鉻的氧化反應相互競爭, 造成在此一溫度區間 (850°C~950°C) 質量增加量隨著溫度的增加而減少, 而此區段之反應主要應為 Cr₃C₂ 的氧化及 Cr₃C₂ 氣化為 CrO₃ 所混合控制。再者, 由於碳化鉻表面三氧化二鉻的生成, 會在碳化鉻表面形成極為緻密的一層氧化膜 (鈍化膜), 阻隔了氣體分子之進出, 導致反應速率的減緩, 因而造成質量增加量愈益減緩。

另一方面, 試樣於 950°C 以上之高溫行為可經由圖 3 得知, 隨著反應溫度不斷地提高, 純碳化鉻於空氣中質量減少的現象趨於明顯, 亦即三氧化鉻的氣化行為愈益顯著, 此時整體反應主要為試樣表面之三氧化鉻的氣化反應所主導。並可藉由純三氧化二鉻生胚的對照實驗之數據發現, 純三氧化二鉻於 930°C 以上便逐漸有質量減少的現象, 其結果與純碳化鉻於 950°C 以上之高溫行為相近, 故本組實驗之數據應具其代表性。

3.3 碳化鉻/氧化鋁複合材料之高溫相變

由圖 5 可判斷出含碳化鉻 8vol% 之碳化鉻/複合材料由 930°C 至 1350°C 之間室溫測試的質量變化。從圖中可觀察到於 950°C 時, 質量即有增加的現象, 但是過了 950°C 之後質量便轉為減少的行為。由以上之論述可瞭解於 950°C 時的質量增加, 主要為 Cr₂O₃ 的生成。Dubois^[8]研究指出 Cr₃C₂ 與 Al₂O₃ 於氫氣氣氛環境下進行熱均壓燒結時, Cr₃C₂ 於燒結溫度 1500°C 左右, 並不會和 Al₂O₃ 產生界面反應, 而是 Cr₃C₂ 本身產生脫碳生成 Cr₇C₃。此外, 由 X 光繞射儀無法鑑定出氣相 CrO_{3(g)} 分子的繞射峰, CrO_{3(g)} 在反應生成後, 便迅速地直接昇華於大氣之中。

經由 XRD 相鑑定顯示出在本碳化鉻/氧化鋁複合材料系統中並無明顯的氧化鉻 (Cr₂O₃) 與氧化鋁基底有固溶的現象。推究其原因, 或許是在本複合材料系統中並無固溶行為, 或者是由於第二相碳化鉻的含量 (8 vol%) 過少, 導致其固溶行為並無法由定量 X 光繞射儀檢測出來。

3.4 高溫反應機制及其微結構

圖 6 表示含碳化鉻 8vol% 之碳化鉻/氧化鋁複合材料於 950°C 時, 持溫長時間 (24、48、72、96 小時) 所繪出之數據。可以知道隨著時間的增加, 氧化鉻 (Cr₂O₃) 的生成逐漸減緩, 藉由圖 6 碳化鉻/氧化鋁複合材料的反應速率對應時間平方根的關係圖, 可清楚地瞭解於 950°C 下長時間的反應主要為擴散機制所主導的氧化反應, 在此推論碳化鉻於高溫下 (700°C~850°C), 應為氧於氧化鋁基材的晶格擴散所主導之。

另一方面, 由 SEM 微結構的觀察可了解, 經氧化實驗之後的碳化鉻/氧化鋁複合材料試片, 其微結構似乎與原先的微結構無異, 如圖 7 所示, 但從中可發現氧化鋁基底上有些許的微孔洞 (micropores) 存在, 這是因為 Cr₃C₂ 氧化成 Cr₂O₃, Cr₂O_{3(s)} 再形成 CrO_{3(g)},

而 CrO_3 的昇華後所遺留下來的微孔洞。

四、結論

1. 含 8vol% 之碳化鉻/氧化鋁複合材料之硬度值約提升 15%；破壞強度提升了 44%，主要強化機制應為細晶強化；在韌性值方面則提升了 40%，主要韌化機制為裂縫偏折。
2. 純碳化鉻於 700°C 以上因氧化產生 Cr_2O_3 ；而在 850°C 以上時，由於 Cr_2O_3 的氯化反應開始發生，使其質量增加量減少，於 950°C 以上時，則由於 Cr_2O_3 的氧化生成 CrO_3 ，而 CrO_3 進一步的氯化使其質量減少；而在 $700^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ 區間的氧化反應活化能為 155 kJ/mole。
3. 碳化鉻/氧化鋁複合材料之氧化測試方面，經 930°C 至 1350°C 的氧化實驗得知，於 950°C 時有質量增加的現象，主要為 Cr_2O_3 的生成，此時為氧於氧化鋁基材的晶格擴散所主導，其活化能為 683 kJ/mole； 1000°C 以上時則會形成 CrO_3 及 Cr_7C_3 。而 CrO_3 在 1000°C 時，便有昇華反應，此外， Cr_7C_3 的生成亦將導致質量損失。

五、參考文獻

1. J. J. Lander, and L.H. Germer, AIME, Eng. Tech. Pub. No. 2295(1947).
2. K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn., 99[10], 974-82(1991).
3. G. Sasaki, H. Nakase, K. Suganuma, T. Fujita and K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn., 100 [4], 536-540(1992)
4. C. T. Fu and J. M. Wu, J. Mater. Sci., 29, 2671~2677(1994).
5. K. M. Shu, C. T. Fu and J. M. Liu, J. Mater. Sci. Letters., 13, 1146~1148(1994).
6. C. T. Fu, A. K. Ki and J. M. Wu, Bri. Ceram. Trans., 93[5], 178~182 (1994).
7. A. G. Evans, & E. A. Charles, J. Am. Ceram. Soc., 59[7-8], 371(1976).
8. Y. Jordan, J. Dubois, C. Brodhag and Philipponneau, Advance Structural Inorganic Composites, Elsevier Science Publishers B.V., p599-608(1991).
9. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., Wiley (1976).

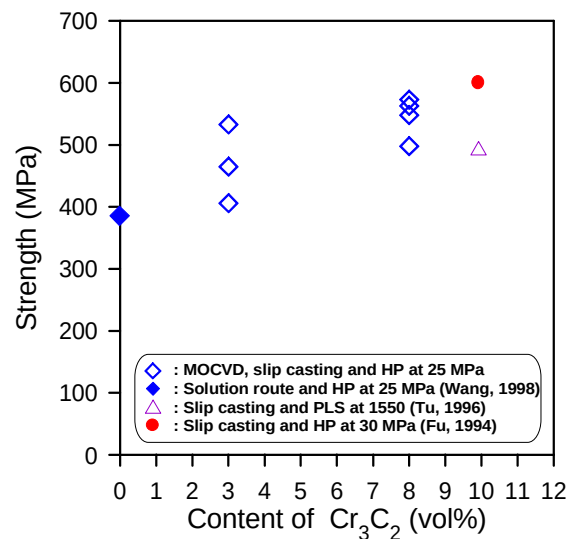


圖1. 碳化鉻/氧化鋁複合材料於 $1400^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 之熱壓條件下，不同 Cr_3C_2 含量樣品破壞韌性值之變化。

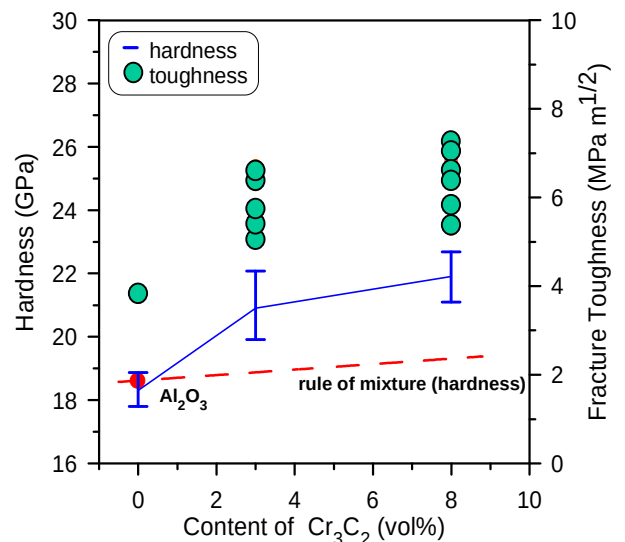
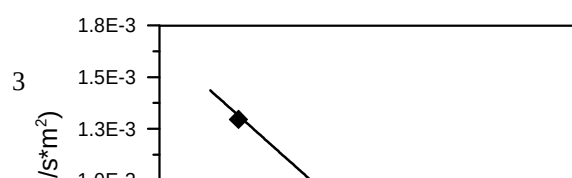


圖2. 碳化鉻/氧化鋁複合材料於 $1400^\circ\text{C}/1\text{hr}$ 之熱壓條件下，不同 Cr_3C_2 含量樣品微硬度及韌性之變化。



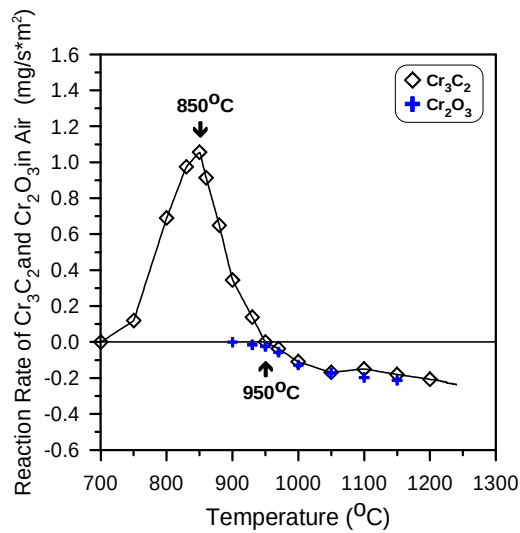


圖 3. 純碳化鉻及氧化鉻粉末於空氣中，反應速率對應不同溫度下的關係。

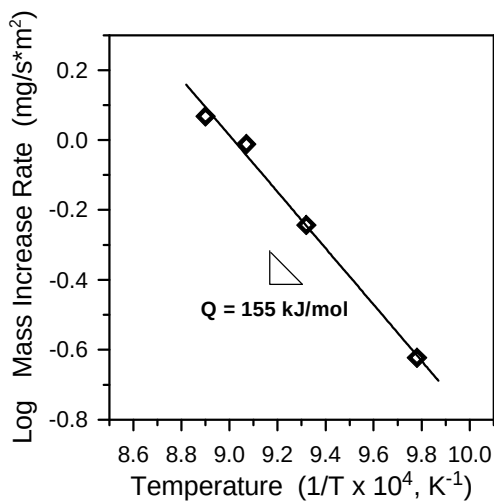


圖 4 碳化鉻/氧化鋁複合材料於 700°C~850°C 溫度區間內，質量損失率對應溫度的關係。

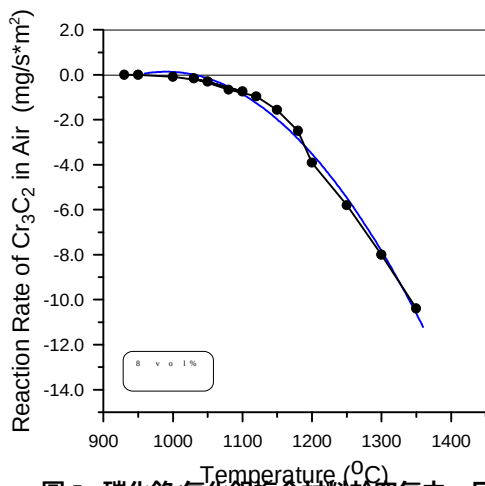


圖 5. 碳化鉻/氧化鋁複合材料於空氣中，反應速率對應於不同溫度之關係。

圖 6. 碳化鉻/氧化鋁複合材料於 950°C 之空氣中，持溫不同時間，碳化鉻的質量增加率對應於時間平方根之關係。

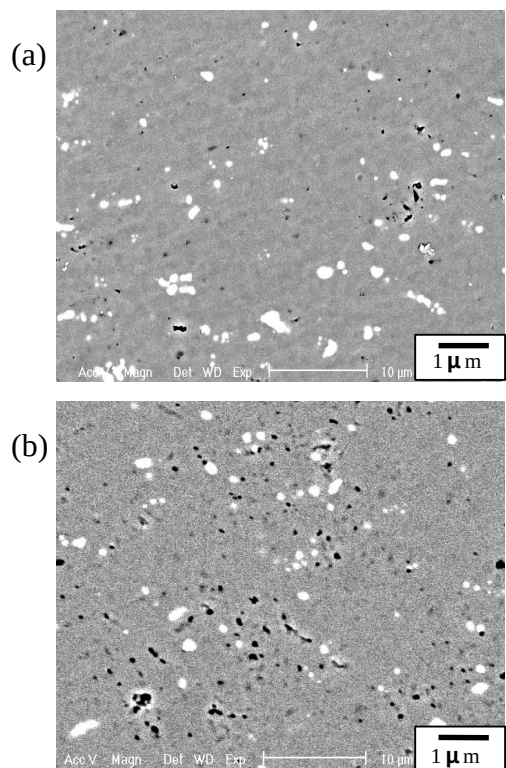


圖 7. 碳化鉻/氧化鋁複合材料橫切面(cross-section)之 SEM 照片。

- (a) 原始試片；
- (b) 於 950 的空氣中，經氧化測試 24 小時。