

烧结助剂对热压 SiC_w/Si₃N₄ 复合材料性能的影响*

周新贵 张长瑞 陈朝辉 周安郴

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

摘要 本文通过热压的方法分别制得以 Y₂O₃-Al₂O₃ 和 Y₂O₃-La₂O₃ 为烧结助剂的 SiC_w/Si₃N₄ 陶瓷基复合材料, 对比了采用不同种类及含量的烧结助剂的 SiC_w/Si₃N₄ 复合材料的性能结果, 发现烧结助剂的种类及含量对 SiC_w/Si₃N₄ 复合材料的弯曲强度和断裂韧性有明显的影响, 对高温弯曲强度的影响尤为显著。

关键词 SiC 晶须, 烧结助剂, SiC/Si₃N₄, 陶瓷基复合材料, 热压

分类号 TB323

The Effect of Sintering Additives on the Properties of HP SiC_w/Si₃N₄ Composites

Zhou Xingui Zhang Changrui Chen Zhaohui Zhou Anchen

(Department of Material Engineering and Applied Chemistry NUDT Changsha, 410073)

Abstract Several SiC_w/Si₃N₄ ceramic matrix composites with Y₂O₃-Al₂O₃ and Y₂O₃-La₂O₃ sintering additives are made by hot-pressing method in this paper. The results show that the type and composition of sintering additives have obvious effect on the bonding strength and fracture toughness of the composites, especially at high temperatures.

Key words SiC whisker, SiC_w/Si₃N₄, Sintering additives, Hot-pressing, Ceramic matrix composites

由于传统的发动机用金属高温结构部件已经不能满足人们的需求, 高温结构陶瓷材料以其良好的高温性能和较轻的重量, 被认为是替代高温金属结构材料的最佳侯选材料^[1], SiC 和 Si₃N₄ 陶瓷以其优良的特性被认为是当今高温结构陶瓷最优秀的材料。但是, 单一 SiC、Si₃N₄ 陶瓷材料由于脆性在高温发动机中的应用是很困难的。因此, 采用各种增韧方式, 如引入增强相解决单一 SiC、Si₃N₄ 陶瓷材料的脆性, 是当今材料研究中的热点。从国内外目前材料的研究发展水平和能提供的原材料来看, SiC 晶须增韧 Si₃N₄ 是一种适合应用的高温结构材料系统。

制备 SiC_w/Si₃N₄ 的工艺方法很多^[2], 采用热压烧结的方法制备 SiC_w/Si₃N₄, 就目前而言, 是效果较好的一种工艺方法^[3]。但是, 由于晶须和粉末不易复合, Si₃N₄ 粉末难于烧结, 需要采用烧结助剂, 而烧结助剂的使用会导致晶须与基体界面状态的改变及晶界玻璃相含量的增加, 从而严重影响复合材料的性能, 因此对烧结助剂的系统研究就显得非常重要。本文在这一方面作了一些工作, 找到了一种较好的烧结助剂体系。

1 实验方法及研究手段

1.1 实验工艺与配方

(1) SiC_w/Si₃N₄ 复合材料的制备工艺过程:

(2) 材料的配方见表 1。

* 1997 年 12 月 17 日修订

第一作者: 周新贵, 男, 19968 年生, 讲师

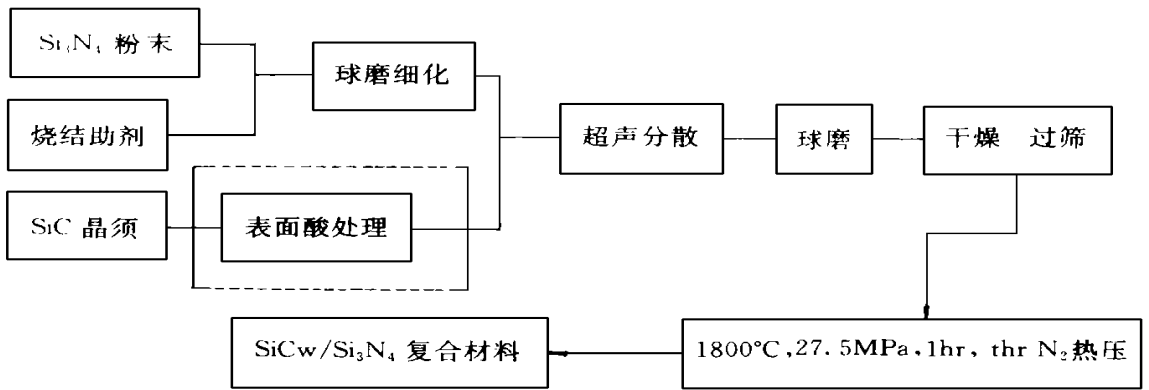
表 1 SiCw/Si₃N₄ 复合材料的配方

编号	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	SiCw
1	72	5	3	-	20
2	74.5	3	2.5	-	20
3	72	5	3	-	20 (经酸处理)
4	60	10	-	10	20
5	64	8	-	8	20
6	60	10	-	10	20 (经酸处理)

1.2 原材料及测试方法

(1) Si₃N₄ 粉末, 上海材料所, 粒度 1μm, 含氮量 > 38%, α 相含量大于 90%, 密度 3.190g/cm³。

(2) SiC 晶须, 日本东海碳素公司生产。直径约 0.1~10μm, 长度约 30~100μm, 密度 3.19g/cm³, 惰性气氛下耐热温度为 1600℃。粒状 SiC 小于 1wt%。游离碳极微量, SiO₂ 和 Si₃N₄ 痕量。



(3) 烧结助剂 Y₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃ 均由中南工大粉冶所提供。

(4) 室温抗弯强度、1350℃ 抗弯强度、室温断裂韧性、1000℃ 断裂韧性均严格按照国家标准的要求由中国建材院完成测试。

(5) 扫描电镜 (SEM) 在冶金部长沙矿冶研究总院电镜室完成。

2 实验结果与讨论

按 1.1 节所示的工艺路线, 采用表 1 所列的配方, 制得一批以 Y₂O₃-Al₂O₃ 为烧结助剂的 SiCw/Si₃N₄ 复合材料, 性能见表 2。

表 2 采用 Y₂O₃-Al₂O₃ 烧结助剂的 SiCw/Si₃N₄ 复合材料的性能

编号	密度 (g/cm ³)	室温弯曲强度	1350℃ 弯曲强度	K _{1c} (MPa·m ^{1/2})
		(MPa)	(MPa)	
1	3.26	750.2	200	8.05
2	3.28	869.5	464.2	8.77
3	3.28	805.1	271.4	9.45

如前所述, SiC 晶须的引入, 使 Si₃N₄ 的烧结变得十分困难。加入烧结助剂, 利用它们在高温下与 Si₃N₄ 表面的 SiO₂ (包括 SiC 晶须表面的 SiO₂) 反应生成液相, 从而促进烧结, 可以改善其烧结性能, 所得复合材料具有较高强度, 表 2 的数据表明了这一点。但是, 烧结助剂的引入在改善 Si₃N₄ 的烧结性的同时也带来了副作用, 它在基体晶粒间和基体与晶须间产生了一层第三相——玻璃相。这种玻璃相与晶须及基体之间的结合强度都很低, 对材料性能影响很大。在高温下第三相除了本身强度低以外, 还对晶须有强烈的腐蚀作用, 造成晶须强度下降, 对高温强度的影响尤其大。这从表 2 的数据可以明显看出: 1 号样品与 2 号样品的区别仅在于烧结助剂的含量的多少。但材料性能差别很大。烧结助剂含量

减少, 能大大减小这种第三相的不利影响, 使 1350 ℃ 弯曲强度成倍提高。总之, 烧结助剂加入太少, 难以保证 Si₃N₄ 基体的致密烧结; 若太多, 则将降低材料的高温性能。在高温下, 产生的第三相与基体材料体系可能的反应式如下:

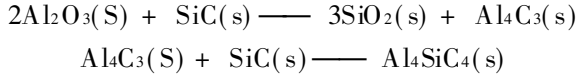


表 3 是按 1. 1 节所示工艺, 采用表 1 所列配方, 以 Y₂O₃-La₂O₃ 烧结助剂, 制成的 SiCw/ Si₃N₄ 复合材料的性能。

表 3 采用 Y₂O₃-La₂O₃ 烧结助剂的 SiCw/ Si₃N₄ 复合材料的性能

编 号	密度 (g/cm ³)	室温弯曲强度 (MPa)	1350 ℃ 弯曲强度 (MPa)	K _{1c} (MPa·m ^{1/2})
4	3. 43	598. 1	488. 5	5. 52
5	3. 48	720. 5	612. 1	6. 60
6	3. 54	804. 3	662. 6	10. 47

前面说过, 烧结助剂一方面能促进烧结, 另一方面, 严重影响材料的高温性能。因此, 加入一种既能促进烧结, 又能使材料高温性能有所改善的烧结助剂, 将改善复合材料制备的工艺性能, 同时提高其使用性能。将表 3 的结果与表 2 的结果比较可知, 以 Y₂O₃-La₂O₃ 为烧结助剂的复合材料具有较高的高温 (1350 ℃) 弯曲强度。这表明 Y₂O₃-La₂O₃ 系烧结助剂可以极大地改善复合材料的高温性能, 以 Y₂O₃-La₂O₃ 系烧结助剂取代 Y₂O₃-Al₂O₃ 系烧结助剂就达到了上述目的。

Y₂O₃-La₂O₃ 系烧结助剂改善复合材料高温性能的根本原因在于 Si₃N₄-SiC-Y₂O₃-La₂O₃ 所形成的低共熔物共熔温度较高。Y₂O₃-Al₂O₃ 系中低共熔物熔点为 1350 ℃, 而在 Y₂O₃-SiO₂ 和 La₂-SiO₂ 系统中低共熔物要到 1650 ℃ 才出现, Y₂O₃-La₂O₃ 系统共熔温度在 1550 ℃ 附近。可以推则 Si₃N₄-La₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 的共熔温度应接近 1500 ℃^[4]。在烧结过程中 La₂O₃ 和 Y₂O₃ 分别与 Si₃N₄ 生成液相 Si₃N₄·3Y₂O₃; Si₃N₄·3La₂O₃, a-Si₃N₄ 不断溶于液相中, 析出棒状 β-Si₃N₄, 并有耐火度高的 Si₃N₄·Y₂O₃ 和 Si₃N₄·3La₂O₃ 析出^[5], 使晶界具有较高的高温结合强度。

当然, 体系的共熔物熔点高低不能作为材料高温性能优良的全部解释。资料表明, 单纯用 Y₂O₃ 的热压 Si₃N₄ 弯曲强度在室温下很高, 在 1000 ℃ ~ 1200 ℃ 之间变化不大, 但在 1350 ℃ 却下降到了室温的 40% ~ 50%, 而在本实验中, 强度仅下降了 20% 不到, 故说明 La₂O₃ 一定有另外的增强作用。Laehman 发现: 氮玻璃的转变温度、软化温度、粘度、硬度和断裂韧性随玻璃相中溶解的氮含量增加而增加, Drew 认为 M-Al-Si-O-N, M= Mg, Ca, Y) 系统的玻璃形成区氮含量不超过 10atm% (原子比), 而日本无机材质所在高氮压下得的 Si-La-O-N 中玻璃相的氮含量可高达 18atm%。这说明, 以 La₂O₃ 作烧结助剂, 有可能使玻璃相中的氮含量较以 Al₂O₃ 作烧结助剂有较大的提高, 从而使玻璃相粘度增大, 提高了复合材料的高温性能。

从表 3 还可看出, 采用 La₂O₃ 10wt% + Y₂O₃ 10wt% 要比 La₂O₃ 8wt% - Y₂O₃ 8wt% 的性能好, 这主要是因为烧结助剂的多少, 直接影响了烧结过程中液相的多少, 影响烧结的质量, 进而影响材料性能。从相对密度的高低也可看出这一点。不同的烧结助剂体系有不同的最佳含量。

从表 2 和表 3 的数据, 我们还发现: 烧结助剂种类和含量相同时, SiC 晶须经表面酸处理后, 不论是 Y₂O₃-Al₂O₃ 还是 Y₂O₃-La₂O₃ 作烧结助剂的 SiCw/ Si₃N₄ 复合材料, 其断裂韧性都有明显改善, K_{1c} 提高的幅度引人注目, 最高值甚至超过 10, 是目前报导值中较高的^[6]。我们认为, 这主要是对 SiC 晶须进行表面酸处理的结果。采用 HF 酸的作用是去除 SiO₂,



而采用 HNO₃ 是为了增大酸度和消除杂质影响, 且沸点较低, 在水中溶解度大, 容易清洁和蒸干, 两者的混合使 SiC 晶须表面的 SiO₂ 含量减少, 从而使复合材料中晶须与基体之间的界面性能有所改善, 使晶须在复合材料断裂时产生了较多的拔出 (见图 1、2), 我们认为这种界面性能的改善主要体现在使

基体与晶须之间的玻璃相减少,从而降低了晶须与基体的结合强度,使晶须的增韧作用,如架桥效应、拔出效应以及裂纹偏转效应、裂纹弯曲效应等等得以充分发挥。

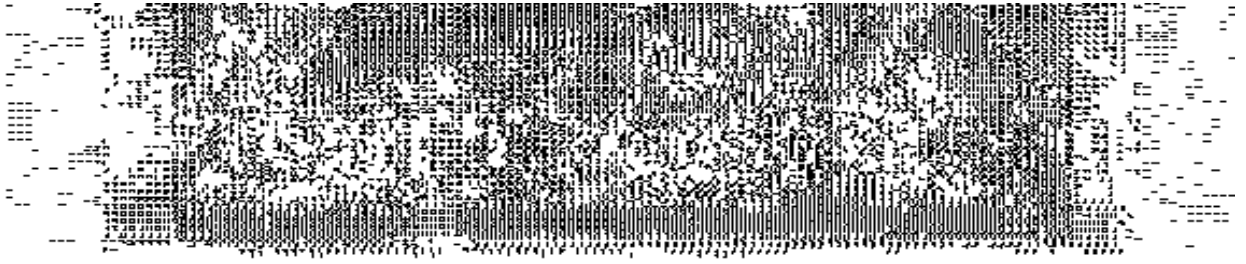


图2 $Y_2O_3-La_2O_3$ 系 SiC_w/Si_3N_4 复合材料断
口 SEM (晶须未处理)

图3 $Y_2O_3-La_2O_3$ 系 SiC_w/Si_3N_4 复合材料断
口 SEM (晶须酸处理)

3 结 论

- (1) 烧结助剂对 SiC_w/Si_3N_4 复合材料的性能有着极大的影响。
- (2) 采用 $10wt\% La_2O_3 + 10wt\% Y_2O_3$ 较 $5wt\% Y_2O_3 - 3wt\% Al_2O_3$ 能有效提高材料的高温性能。
- (3) SiC 晶须的酸处理工艺能极大地改善 SiC_w/Si_3N_4 复合材料的断裂韧性。经酸处理后, K_{Ic} 最高达 $10.47 MPa m^{1/2}$, 适当的酸处理工艺为 $50vol\% HF + 50vol\% HNO_3$, 30min 中性溶液处理。

参 考 文 献

1. Shih C, J, Yang J M, Ezis A. Microstructure and properties of reactionbonded/hot-pressed Si_c/Si_3N_4 Composites. *Comp. Sci. and Tech.*. 1992. 43: 13~23
2. Gac F D. Synthesis and characterization of VLS silicon carbide whisker reinforced reaction bonded silicon nitride. Ph. D thesis. Univ. Wash. Seattle. 1989
3. Olagnon C, Bullock E, Fantozzi G. properties of sintered Si_c Whisker-Reinforced Si_3N_4 Composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1991, 7: 265-73
4. 董文麟. 新型无机非金属材料—氮化硅陶瓷. 中国建筑工业出版社, 1987
5. 徐有仁等. 添加稀土氧化物的热压氮化硅陶瓷, 中国科学 (A 辑), 1985 (4)
6. Murat Bengisu, Osman T. In: Toughening mechanisms, Fabrication, and Composite Properties. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1994, 24: 83~124