

纳米 Si- C- N 粒子增强 Si_3N_4 复合材料的结构与性能*

周新贵 张长瑞 周安娜 刘宪明

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

陈大明 彭应国

(北京航空材料研究院 先进复合材料国防科技重点实验室 北京 100083)

摘要 本文用 Si- C- N 纳米微粉做增强相, Si_3N_4 微粉为基相, 采用热压的方法制备了 $\text{SiCp}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复相陶瓷, 所得的 $\text{SiCp}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料的室温弯曲强度为 878.5 MPa, 断裂韧性达 $11.96 \text{MPam}^{1/2}$, 同时应用扫描电镜 (SEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 对其结构进行了观察, 讨论了结构与性能之间的关系。

关键词 Si- C- N 纳米微粉, 热压, $\text{SiCp}/\text{Si}_3\text{N}_4$, 结构

分类号 TB323

The Structure and Property of the Nanometer Si- C- N Reinforced Si_3N_4 Composites

Zhou Xingui Zhang Changrui Zhou Anchen Liu Xianming

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

Daming Chen Yingguo Pen

(National Key Laboratory of Advanced Composite, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100083)

Abstract Nanometer composites are prepared by hot-pressing-sintering method in the paper, using nanometer Si- C- N particles as reinforce phase, Si_3N_4 as matrix phase, the bending strength of the materials reaches 878.5 MPa and the fracture toughness reaches to $11.96 \text{MPam}^{1/2}$. The hot-pressed samples structure is characterized by scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) at the same time, the relationship between the structure and the property is discussed.

Key word Si- C- N nanometer particle, hot-pressing, $\text{SiCp}/\text{Si}_3\text{N}_4$, structure

SiC 颗粒增强 Si_3N_4 的纳米复相陶瓷由于纳米 SiC 粒子在 Si_3N_4 中弥散相的增强作用, 大大地改善了单一 SiC 和 Si_3N_4 陶瓷的弯曲强度、断裂韧性及高温性能, 因而被认为是当今高温结构陶瓷材料领域中的最佳体系^[1]。1990 年, 日本 Niihara 等报导用气相反应合成的 Si- C- N 亚微米复合微粉为原料, 热压烧结法制备 $\text{SiCp}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复相陶瓷, 其力学性能在纯氮化硅陶瓷的基础上有成倍的提高^[2-4], 人们普遍认为这种力学性能显著提高的主要原因是由于材料的微观结构发生了变化, 但其结构与性能的关系尚不十分清楚, 还有大量的工作要做。

本研究在合成 Si- C- N 纳米微粉的基础上, 初步探索了用 Si- C- N 纳米微粉作增强相, Si_3N_4 陶瓷为基相, 热压制备 $\text{SiCp}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复相陶瓷的工艺, 并对其性能进行了初步的表征, 同时, 运用 SEM 和 HRTEM 对所得的 $\text{SiCp}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复相陶瓷的微观结构进行了大量的观察, 对纳米复相陶瓷的形成机制及其增韧机理进行了一些探讨, 以期深入理解 $\text{SiCp}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复相陶瓷性能改善的根本原因, 为纳米陶瓷材料的制备和应用打下基础。

1 实验过程

本实验室合成的 Si- C- N 纳米微粉是由 LPS-NH_3 的气相反应裂解获得, 比表面积 $36.96 \text{m}^2/\text{g}$,

* 1998 年 8 月 12 日收稿

第一作者: 周新贵, 男, 1968 年生, 讲师

含 N 量 18.06 wt%, 含 C 量 24.08 wt%, 含 Si 量 57.83 wt%, XRD 测定为无定形态, 粒径约为 70nm。将上述 Si-C-N 纳米微粉、Si₃N₄ 粉末 (上海材料所制备) 和烧结助剂按一定比例混合, 以乙醇为介质在 Si₃N₄ 球磨罐中球磨分散 24h, 挥发乙醇后得到干的粉料, 然后在温度为 1800 ℃、压力为 27.5MPa、氮气保护的条件下热压 1h 制得 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷样品。上述热压样品经切割, 研磨, 抛光等工序加工成标准试样后测试力学性能。断口扫描电镜 (SEM) 在电镜室完成; 透射电镜样品是通过常规方法制备的, 其中包括机械研磨, 抛光, 离子减薄等, 观察是在高分辨透射电镜上完成的。密度用阿基米德排水法测量。

2 结果与讨论

2.1 SiCp/Si₃N₄ 复相陶瓷的力学性能

Si-C-N 纳米微粉增强的 SiCp/Si₃N₄ 复相陶瓷性能见表 1, 可以看出, Si-C-N 纳米微粉加入所制得的 SiCp/Si₃N₄ 材料的密度很低, 相对密度仅为 93.47%, 这说明 Si-C-N 纳米微粉的引入不利于 Si₃N₄ 材料烧结, 纳米 SiC 粒子对 Si₃N₄ 烧结的阻碍作用非常大。众所周知, Si₃N₄ 烧结过程的致密化机理是所添加的金属或稀土氧化物, 在高温下通过溶解-析出方式而进行的液相烧结, 采用超细的原料粉末或加压能促进烧结, 减少添加剂的含量; 对 SiC 材料而言, 一般认为是高温下以体积扩散为主的固相烧结机制来实现致密化的, 因此 SiC 纳米粒子对 Si₃N₄ 的烧结有巨大的阻碍作用。

表 1 SiC/Si₃N₄ 复相陶瓷性能对比

Table 1 The property of SiC/Si₃N₄ composite

| 材料 | 相对密度 (%) | 弯曲强度 (MPa) | 断裂韧性 (MPa m ^{1/2}) |
|--|----------|------------|------------------------------|
| SiCp/Si ₃ N ₄ | 93.47 | 878.5 | 11.96 |
| SiCw/Si ₃ N ₄ ^[5] | 100 | 1093 | 8.2 |
| SiCw/Si ₃ N ₄ ^[6] | 100 | 804.7 | 10.47 |

表 1 中也列出了材料三点弯曲强度值和断裂韧性值 (SENB), 一个有趣的现象是相对密度很低的 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷的强度和韧性达到甚至超过了 SiCw/Si₃N₄ 陶瓷基复合材料的性能, 这说明 Si-C-N 纳米粒子的引入, 能极大改善 Si₃N₄ 材料的性能, 这预示着纳米材料研究的美好前景。

2.2 SiCp/Si₃N₄ 复相陶瓷的电镜分析

我们对 Si-C-N 纳米粒子加入制备 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷的工作仅仅是开始, 制备工艺也不十分成熟, 但所得的结果却令人满意, 如果能从材料的结构入手, 深入理解 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷性能改善的根本原因, 摸清 Si-C-N 纳米粒子的增强增韧机理, 将制备出性能更高的 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷。为此, 我们运用 HRTEM 对 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷的结构进行了表征。

图 1~图 3 是 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷样品中典型的形貌像, 从图中可以看出: 除少量残余的 α-Si₃N₄ 晶粒外, 样品基本上由基体相 β-Si₃N₄ (晶粒尺寸小于 500nm), 弥散相 SiC 纳米粒子和玻璃相组成。SiC 颗粒不仅弥散分布于基体 Si₃N₄ 晶粒内, 同时也存在于晶界玻璃相中, 分布在 Si₃N₄ 晶粒内的 SiC 纳米粒子尺寸小于 100nm, 分布在玻璃相中的 SiC 纳米粒子尺寸小于 300nm, 但很少看到有存在于两个 β-Si₃N₄ 晶粒之间的现象。由于纳米粒子的引入, 有效抑制了基体 Si₃N₄ 晶粒的长大, 使 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷形成了细晶结构, 从而使材料性能有了极大的提高。

另外由于 SiC 纳米粒子的存在使 Si₃N₄ 晶粒内产生了大量的位错和亚晶界, 见图 2、图 3, 这些位错和亚晶界在裂纹扩展过程中能引起裂纹的分叉、偏转和萌生, 能消耗大量的能量, 是提高 SiCp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷断裂韧性的主要机制。

图 4 是分布在基体 β-Si₃N₄ 晶粒内的 SiC 粒子与 Si₃N₄ 晶粒结合的界面的高分辨照片, 可以看到整个节面区域没有非晶相存在, SiC 和 β-Si₃N₄ 两相的界面基本上是直接接合的。

3 结论

(1) Si-C-N 纳米粒子对其增强的 HPSiCp/Si₃N₄ 复相陶瓷具有非常明显的增韧补强作用, 作用

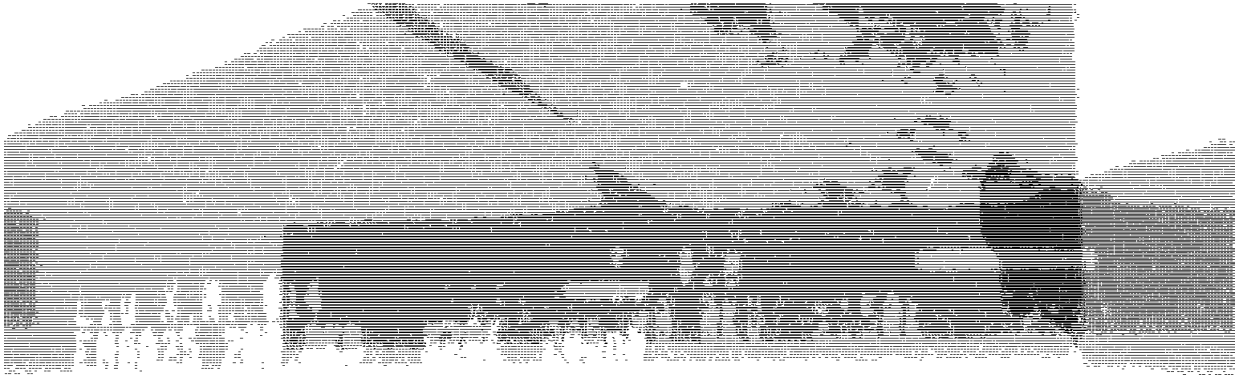


图1 Si₃N₄晶粒内的SiC纳米粒子 (TEM)

Fig.1 The SiC nanometer particle in Si₃N₄crystall (TEM)

图2 晶界玻璃相中的SiC纳米粒子 (TEM)

Fig.2 The SiC nanometer Particle in glass phase (TEM)

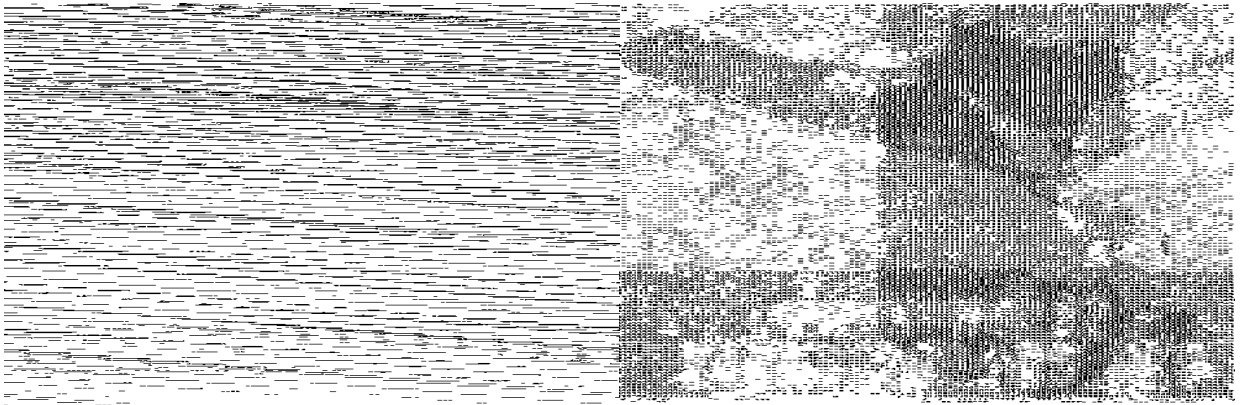


图3 SiCp/Si₃N₄ 微观形貌 (TEM)

Fig.3 The microstructure of SiCp/Si₃N₄ (TEM)

图4 SiC粒子与Si₃N₄晶粒结合的界面 (HRTEM)

Fig.4 The interface of SiC particles and Si₃N₄ (HRTEM)

的机制主要为由于纳米粒子导致的细晶强化和在晶粒内产生的大量位错和亚晶界。

(2) Si- C- N 纳米微粉作为增强剂对 Si₃N₄ 陶瓷材料的可烧结性具有明显的阻碍作用。

(3) 纳米 SiC 和 β- Si₃N₄ 两相之间基本上是直接接合的。

参考文献

- 1 伊山奇宽正, 川上殷正等. 公开特许公报 (JP). 平 3-5374, 1991
- 2 新源皓一, 平野刚, 中平敦等. 粉体および粉末冶金, 1989, 36 (2): 243
- 3 新源皓一, 伊山奇宽正, 中平敦等. 粉体および粉末冶金, 1990, 37 (2): 352
- 4 Niihara K, Izaki K, kawakami T. J. Mater. Sci. lect., 1990, 10: 112
- 5 Bengisu M, Osman T I. Annu. Rev. Mater. Sci. 1994, 24: 83