

# Si-C-N<sub>np</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的室温和高温显微结构与力学性能

Microstructure and Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Nano-sized Si-C-N Powders at Room and Elevated Temperature

唐耿平, 张长瑞, 冯 坚, 周新贵

(国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点试验室, 长沙 410073)

TANG Geng-ping, ZHANG Chang-rui, FENG Jian, ZHOU Xin-gui

(Key Lab of Advanced Ceramic Fibers and Composites,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**摘要:** 以 Si-C-N 纳米微粉为增强相, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为基相, 采用热压的方法制备了 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复相陶瓷。应用扫描电镜 (SEM)、高分辨透射电镜 (HRTEM) 对其结构进行了观察, 并讨论了结构与性能之间的关系。结果表明, 所得的 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的室温力学性能比氮化硅单相陶瓷有较大的提高, 而 1350℃ 断裂韧性达 14.66 MPa·m<sup>1/2</sup>。SiC 微晶在晶粒内和在晶界玻璃相内的钉扎作用是材料高温性能提高的主要因素。

**关键词:** Si-C-N 纳米微粉; SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 显微结构

**中图分类号:** TB323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 09-0030-03

**Abstract:** Nano-sized Si-C-N powders mixed with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was hot press sintered to form the SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites. The microstructure of the composite was observed by means of SEM and HRTEM. The results show that the toughness and three point bending strength of the composite at room temperature is higher than those of monolithic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The fracture toughness at room temperature and 1350℃ is 11.78 MPa·m<sup>1/2</sup> and 14.69 MPa·m<sup>1/2</sup> respectively. The bending strength at room temperature and 1350℃ is 934 MPa and 696 MPa respectively. The pinning effect of the SiC micro-crystal in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grain and in grain boundary glass phase prevents the strength loss and increases the toughness of the composites at elevated temperature.

**Key words:** Si-C-N nanopowder; SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic; microstructure

SiC 颗粒增强 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的纳米复相陶瓷由于纳米 SiC 粒子在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中弥散做相的增强作用, 大大地改善了单一 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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。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 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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, 高温性能也大幅度改善<sup>[1-3]</sup>。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, 尤其是高温下结构与性能的关系研究的较少, 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, 用 Si-C-N 纳米微粉作增强相, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为基相, 热压制备了 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复相陶瓷, 并对其室温和高温性能进行了初步的表征, 同时, 运用 SEM 和 HRTEM 对所

得的 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 纳米微粉是由聚氮硅烷 -NH<sub>3</sub>-N<sub>2</sub> 的气相反应裂解获得<sup>[4,5]</sup>, 比表面积 36.96 m<sup>2</sup>/g, 含 N 量 18.06% (质量分数, 下同), 含 C 量 24.08%, 含 Si 量 57.83%, XRD 测定为无定形态, 粒径约为 70 nm。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末为从上海材料所购得。烧结助剂为 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。将 Si-C-N, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉和烧结助剂按一定比例混合, 以乙醇为介质在氮化硅球磨罐中球磨分散 24 h, 干燥后在 1800℃/27.5 MPa/N<sub>2</sub> 气保

护的条件下热压 1h 制得 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复相陶瓷样品。

上述热压样品经切割、研磨、抛光等工序制成标准试样测试力学性能。材料的抗弯强度和断裂韧性在 Instron-1195 材料综合测试仪上测定，测试温度为室温和 1350℃，测量抗弯强度加载速率为 0.5mm/min，测量断裂韧性（SENB 法）的加载速率为 0.05mm/min。在 JEOL35-C 扫描电镜（SEM）上进行断口形貌观察；将样品在 400℃ 的 NaOH 熔融液中腐蚀 30min 后，清洗、干燥后进行晶粒形貌观察；在 JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜（HRTEM）上进行材料微观结构的观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的高温力学性能

表 1 给出了 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的三点弯曲强度值和断裂韧性值。结果表明，Si-C-N 粒子的加入，大幅度地提高氮化硅陶瓷材料的室温力学性能，强度和韧性分别达到 934.1MPa 和 11.78MPa·m<sup>1/2</sup>，而且在 1350℃ 的高温下强度虽略有下降，但是韧性增加到 14.69MPa·m<sup>1/2</sup>，显示了作为高温结构候选材料的巨大潜力。

表 1 Si-C-N <sub>np</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复相陶瓷性能对比		
Table 1 The properties of Si-C-N <sub>np</sub> /Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> composite		
温度/℃	弯曲强度/MPa	断裂韧性/MPa·m <sup>1/2</sup>
R T	934.1	11.78
1350	696.13	14.69

### 2.2 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的显微结构

图 1 是 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷样品中典型的断口形貌像，从图中可以看出：室温样品基本上由细小而均匀的 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 柱状晶组成（晶粒直径小于 100nm），高温下 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 柱状晶有少量长大。

图 2 是 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的 TEM 照片。从图中可以看出，SiC 颗粒不仅弥散分布于基体 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒内，同时也存在于晶界玻璃相中。分布在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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，但很少看到有存在两个 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒之间的现象。由于纳米粒子的引入，有效抑制了基体 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒的长大，使 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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。

上述微观结构的形成与材料的热压过程密切相关。在热压过程中，随着温度的逐渐升高，1500℃ 左右烧结助剂开始成为液相，液相烧结过程开始<sup>[6]</sup>。在

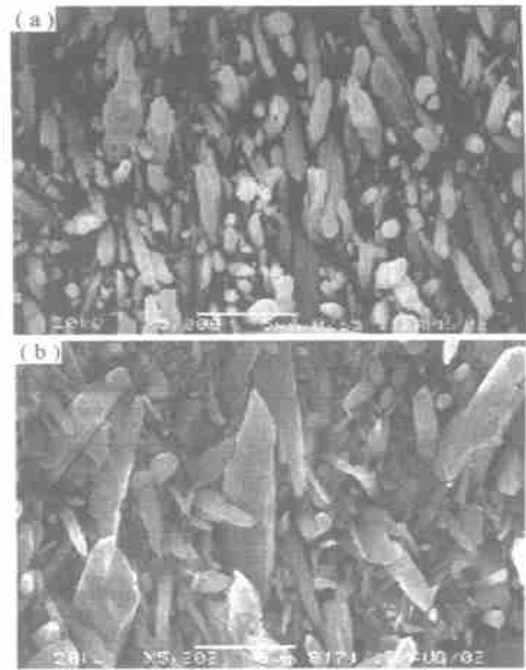


图 1 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的断口 SEM 照片  
(a) 室温；(b) 1350  
Fig. 1 SEM photos of fracture corrosion of SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite at R.T. (a) and 1350 (b)

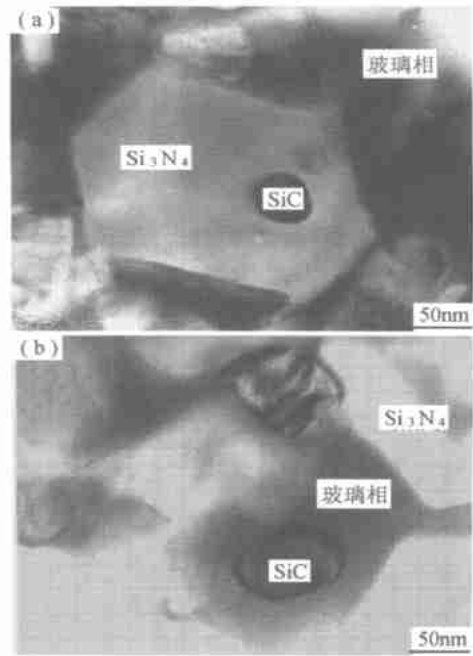


图 2 SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的 TEM 照片  
Fig. 2 TEM photos of SiC<sub>p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano composite

1600℃ 左右，Si-C-N 纳米粉开始结晶化形成 SiC 微晶。SiC 纳米微晶起着成核剂的作用，溶解在液相中的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以 SiC 纳米微晶为晶核，形成大量以 SiC 微晶为

晶核的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶, 由图 2a 可看出, 在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒中有  $\text{SiC}$  纳米微晶。而较大的  $\text{SiC}$  微晶(粒径介于 100~300nm 之间)则滞留在液相里, 如图 2b, 随着烧结的进一步进行, 形成了晶内/晶间型复合结构。

### 2.3 $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷的增韧机理

通过对材料的微观结构的分析, 可看到在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒中包裹着  $\text{SiC}$  纳米微晶, 其粒径在 100 nm 以下, 而在玻璃相和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶间有一些较粗的  $\text{SiC}$  微晶, 其粒径在 100~300 nm 之间。正是由于这些  $\text{SiC}$  微晶的存在, 改善了材料的强度和韧性。前面谈到, 在微观结构形成过程中, 由于  $\text{SiC}$  纳米微晶的存在, 玻璃相中溶解的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  以这些纳米微晶为晶核长成为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶。在冷却过程中, 由于基体和增强相的热膨胀系数的不匹配 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  的热膨胀系数为  $3.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\text{SiC}$  的热膨胀系数为  $4.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), 柱状晶中产生了大量的微裂纹<sup>[7]</sup>, 这些微裂纹的存在, 削弱了主晶界的作用, 增加了对外界能量的吸收, 减少了应力集中, 并延长了断裂路径, 使发生穿晶断裂的可能性大大增加, 而减少了从弱晶界断裂的可能。如图 3 所示, 镶嵌在氮化硅晶粒内和在晶界上的  $\text{SiC}$  颗粒在氮化硅晶粒上造成了大量的缺陷, 容易造成穿晶断裂。穿晶断裂后产生的断口并不是位于一个平面上, 而是有层次的, 是因为微晶产生的微裂纹相互贯穿而形成的。这可能是材料性能得到改善的主要因素之一。另外, 从图 3 中也可看出, 由于  $\text{SiC}$  微晶的存在, 促进了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶的生长, 而  $\text{SiC}$  微晶在晶界上的钉扎效应, 使柱状晶粒细化, 长径比增大。研究表明,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶长径比的增加对材料性能的提高有利。这有利于拔出效应的增加, 也有利于裂纹的桥联和偏转。由此可见, 在制备材料的工艺过程中, 控制  $\text{SiC}$  微晶的生成和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶的生长是关键。

另外, 由于  $\text{SiC}$  纳米粒子的存在, 使  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒内产生了大量的位错和亚晶界, 见图 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  $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷断裂韧性的主要机制。

## 3 结论

采用  $\text{Si-C-N}$  纳米微粉为增强相, 制备了  $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷, 通过对其室温和 1350 °C 高温下的力学性能及微观结构的分析发现:

(1)  $\text{Si-C-N}$  纳米颗粒的加入, 使材料的室温力学性能大大提高, 高温强度略有下降为 696 MPa, 韧性达到  $14.69 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

(2) 通过这种复相陶瓷显微结构的分析, 发现粒径在 100 nm 以下的  $\text{SiC}$  微晶存在于氮化硅晶粒内, 而较大的  $\text{SiC}$  微晶存在于晶界玻璃相中, 形成了晶内/晶间复合型结构。 $\text{SiC}$  微晶所引起的晶粒细化以及产生的晶内微裂纹和晶界上的钉扎效应改善了氮化硅材料的力学性能。

### 参考文献

- [1] Niihara K, Izaki K, Kawkami T. J Mater Sci Lett, 1990, 10: 112—114.
- [2] Izaki K, Hakkei K, Ando K, et al. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramic, 1988: 891.
- [3] Niihara K, Nakahira A, Sekino T. In: Mater Res Soc Symp Proc, 1993: 286—405.
- [4] 雍成纲等. 硅酸盐学报, 2000, 28 (5): 491—493.
- [5] 谢凯, 张长瑞等. 硅酸盐学报, 26 (5), 1998: 668—673.
- [6] 陈源, 黄莉萍等. 硅酸盐学报, 1997, 25 (3): 183—187.
- [7] 高家化, 孙志坚, 丁子上. 复合材料学报, 1994, 11 (1): 1.

收稿日期: 2001-11-05; 修订日期: 2002-06-05

作者简介: 唐耿平 (1971-), 男, 博士研究生, 从事陶瓷粉体与陶瓷基复合材料的研究工作, 联系地址: 长沙市国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室 (邮编 410073)。

\* \* \* \* \*

## 用软件模拟和预测结构的老化和失效

据报道, Alpha Star Corp. 与 NASA Glenn 研究中心, Clarkson 大学等合作, 发展了一套失效分析软件, 称为 Genoa / Progressive 失效分析系统, 可以模拟和预测各种结构材料, 包括先进合金、陶瓷、混凝土、及各种复合材料的老化和失效。这个软件系统能评定各种结构件的损伤裕度, 也能评定复合结构的抗冲击能力和金属接头的耐久性, 预测其老化和失效时间, 对于飞机、飞机发动机、桥梁等产品和工程的设计和建造十分有益。

(全宏声)

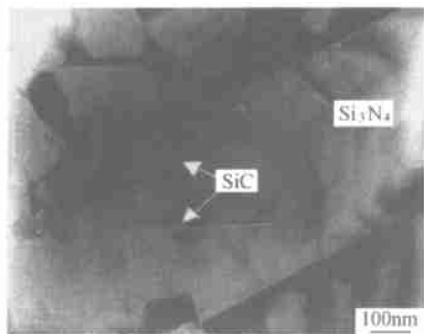


图 3  $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷的 TEM 照片

Fig. 3 TEM photos of  $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$  nano composite