

文章编号: 1000-2278(1999)04-0186-04

TiN 对 Si_3N_4 复合材料力学性能及电导率的影响

孙兴伟 刘学建 黄莉萍

(中科院上海硅酸盐研究所)

摘 要

研究 TiN 粒子对氮化硅材料力学性能和电导率的影响,发现 TiN 粒子的引入,对基体材料能起到增韧补强的作用;在烧结过程中, TiN 和 Si_3N_4 发生互熔,当 TiN 粒子达到一定比例后,复合材料内形成导电网络,材料具有导电性。

关键词 第二相粒子,增韧补强,导电

中图法分类号: TQ174.75 **文献标识码**: A

EFFECTS OF TiN ADDITION ON MECHANICAL PROPERTIES AND ELECTROCONDUCTIVE OF Si_3N_4 MATRIX MATERIALS

Sun Xingwei Liu Xuejian Huang Liping

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science)

Abstract

The Effects of TiN addition on mechanical properties and electroconductive of Si_3N_4 matrix materials was studied. It shows that TiN particle can toughen and reinforce material. During sintering process, TiN particle react with Si_3N_4 grain. When TiN particle addition reached the certain rate. The electric conductive network yielded. In the Si_3N_4 composite, so the Si_3N_4 composite have electroconductive.

Keywords second phase particle, toughen and reinforce, electroconductive

1 前 言

氮化硅基陶瓷由于具有较高的室温强度和高温强度、抗氧化、耐磨蚀、较高的断裂韧性和优良抗热冲击性等特点,可用于一般金属材料难以胜任的严酷环境,如高强、强腐蚀环境,是结构陶瓷中研究最为广泛深入的材料。引入第二相粒子,来改善提高氮化硅基复合材料的性能是当前复合材料研究的热点^[1,2]。TiN 粒

子具有高硬度、良好的耐腐蚀和导电性等优异性能^[3,4]。作为第二相粒子在提高材料韧性的同时,还能改善材料的导电性,可以用电火花技术加工陶瓷材料,而电火花技术加工具有成本低、效率高等特点,可以对结构陶瓷进行精加工,尤其是异形产品^[5]。第二相粒子对氮化硅基体是否能起到增韧补强作用,关键是第二相粒子和氮化硅颗粒间的化学、物理相容性是否匹配。本文以 TiN 为第二相粒子,研究粒子的引入对氮化硅材料性能及显微结构的影响。

2 实验

本实验使用的 Si_3N_4 是采用 UBE-10 的 Si_3N_4 粉体(原始粉体)。其化学组成列于表 1。

表 1 氮化硅粉的化学组成

Table 1 Chemical composition of Si_3N_4 powder

element	Si _T	N	O	C	Si _F	Fe	Al	Ca
content (wt %)	58.59	38.14	1.89	0.25	0.34	trace		

粉末相组成: α -90%, 比表面为 $7\sim 10\text{m}^2/\text{g}$

TiN 为国内自制, 平均粒径为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 。采用 Al_2O_3 和 Y_2O_3 (纯度为化学纯) 为烧结助剂, 将 TiN 及烧结助剂按一定比例加入 Si_3N_4 粉中, 然后球磨均匀, 最后采用热压烧结工艺(烧结温度 1800°C , 压力 $200\text{kg}/\text{cm}^2$), 制得 TiN- Si_3N_4 基复合材料。

材料加工成 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 36\text{mm}$ 的试条, 用排水法测密度, 在 Instron-1195 材料试验机以三点法测试试条的抗弯强度, 其跨距 30mm , 加载速度 $0.5\text{mm}/\text{min}$, 用压痕法测试样的断裂韧性。用 X 射线衍射对材料进行相分析, 用 SEM、电子探针等手段观察分析试样的显微结构。

采用直流双臂电桥, 电阻率由公式: $\rho=\text{RS}/\text{L}$, 式中 R 为所测电阻; S 为试样的截面积; L 为测量的有效距离。电火花技术加工后试样表面粗糙度由双管显微镜进行测定。

表 2 列出本研究材料添加的 TiN 的添加量。

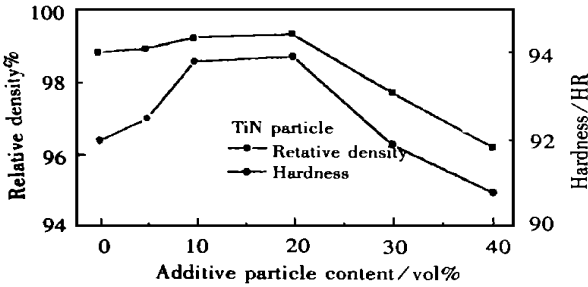


图 1 TiN 粒子添加量与相对密度、硬度的关系
Fig.1 Relationship between relative density and hardness with TiN particle content

表 2 Si_3N_4 基复合材料添加粒子及其体积分数

Table 2 The additive particle content of Si_3N_4 based materials

组成 (Vol %)	1	2	3	4	5	6
Si_3N_4	92	87	82	72	62	52
Y_2O_3	5	5	5	5	5	5
Al_2O_3	3	3	3	3	3	3
TiN	0	5	10	20	30	40

3 结果与讨论

(1) 第二相粒子 TiN 添加量对氮化硅基复合材料力学性能的影响

图 1 显示 TiN 添加量对材料的密度、硬度的影响; 图 2 显示 TiN 添加量对材料的抗折强度、断裂韧性的影响。

从图 1、图 2 中可看到随着 TiN 加入量的增加, 复合材料的力学性能都有不同程度的提高, 添加 TiN 体积分数为(下同) 10% 时, K_{IC} 达到最大值为 $6.27\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 添加 20% TiN 时, 硬度 (HR_a) 和强度达到最大值, 分别为 93.9 和 1092MPa 左右; 进一步增加 TiN 含量, 强度和硬度由于材料相对密度下降而下降, 并且发现当添加 30% TiN 时, 材料出现导电性, 可以用电火花技术加工材料。

复合材料的力学性能在 TiN 粒子添加超过 20% 后开始下降, 这是因为 Si_3N_4 热膨胀系数 ($3.2\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) 和 TiN ($9.35\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) 相差较大, 当 TiN 粒子添加量

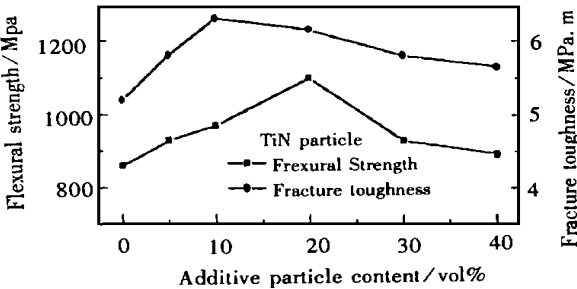


图 2 TiN 粒子添加量与强度、断裂韧性的关系
Fig.2 Relationship between flexural strength and fracture toughness with TiN particle content

比较少 ($<20\%$) 的时候, 由于在烧成过程中 Si_3N_4 和 TiN 晶粒间发生部分互溶, 热应力可以得到消除, TiN 粒子可起到增韧补强作用, 这从图 1 中复合材料的相对密度较高可以得到证实。当 TiN 粒子添加量超过一

定比例后,在烧结过程中,因热膨胀系数相差较大而引起的热应力得不到完全消除,这反映在复合材料的相对密度下降,从而造成复合材料抗折强度的下降。另一方面,由于 TiN 粒子具有很高的硬度,添加超过一定量的话,会阻碍氮化硅晶粒正常长大,从而影响复合材料的力学性能。

(2)第二相粒子 TiN 添加量对氮化硅基复合材料电阻率的影响

从图 3 可看到,TiN 添加量为 0~10%时,由于添加量较少,在基体中难以相互联结成网络来导电,所以复合材料的电阻率变化不大。TiN 添加量为 10~30%时,TiN 粒子在材料基体中逐渐形成导电网络,复合材料电阻率从高到低有一个急剧下降的过程。在这一区域里,导电相含量存在一个临界值。TiN 添加量>30%时,导电网络基本形成,TiN 添加量对复合材料电阻率影响较小,基本接近纯 TiN 导电材料。此时复合

材料都具有优良的导电性能,达到电火花技术加工的要求。试样经电火花技术加工后,表面粗糙度测得为 12.8 μm 。

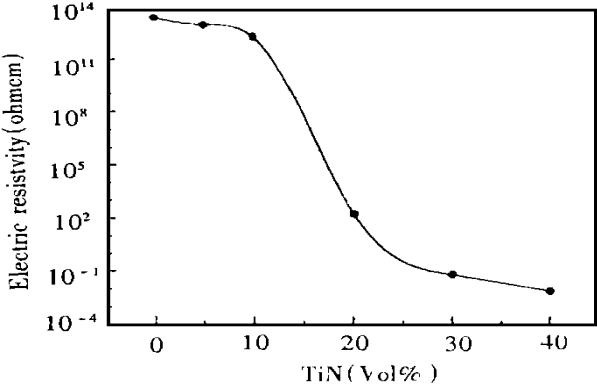


图 3 TiN 含量对材料电阻率的影响
Fig.3 Influence of TiN content on material resistivity

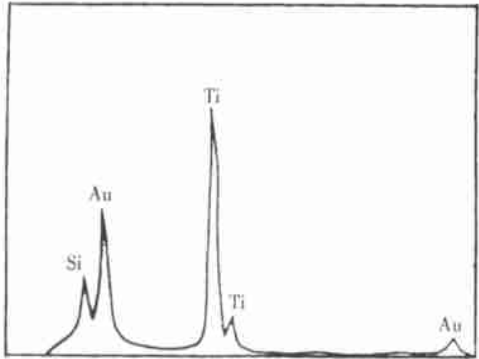


图 4 TiN 颗粒电子探针分析图
Fig.4 The EPMA of TiN particle in TiN-Si₃N₄ sample

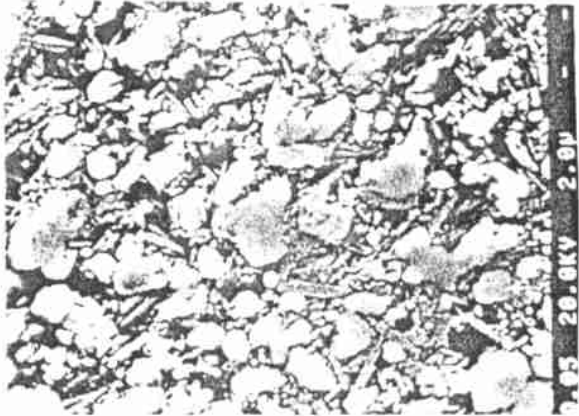


图 5 TiN-Si₃N₄ 试样的背散射电子像
Fig.5 The BEI of TiN-Si₃N₄ sample

(3)复合材料的电子探针分析
图 4 是 TiN-Si₃N₄ 复合材料中 TiN 颗粒电子探针分析图。图 5 是对应的 TiN-Si₃N₄ 复合材料中 TiN 晶粒的背散射电子像。通过对材料中 TiN 颗粒进行电子探针分析,发现 TiN 晶粒表面含有 Si 元素,这说明在材料烧结过程中,Si 元素进入 TiN 晶格中,形成固溶体。由于 TiN 和 Si₃N₄ 互溶性较好,所以随 TiN 含量的增加,在基体中容易形成 TiN 导电网络,从而能降低材料的电阻率。

(4)显微结构分析
添加 TiN 粒子所制得的试样。经过氢氧化钠熔融液的腐蚀后,用 SEM 进行断口表面形貌观察,分析材

料的显微结构。
图 6 为添加 20%TiN 粒子复合材料的 SEM 照片,显示添加 TiN 颗粒的氮化硅复合材料的显微结构中,晶粒都有发育良好,不同长径比的长柱状的 β -Si₃N₄ 晶粒相互交错、紧密结合而成。结构致密,断口粗糙,晶粒拔出现象清晰可见, β -Si₃N₄ 晶粒比较细小,显示复合材料有较高抗折强度和断裂韧性等力学性能,硬质、细小的 TiN 晶粒均匀分布在 β -Si₃N₄ 晶粒周围, β -Si₃N₄ 晶粒和 TiN 晶粒结合比较紧密,对 β -Si₃N₄ 材料中的裂纹扩展起到钉扎作用,使穿晶断裂和沿晶断裂得到抑制,提高了材料的力学性能,起到颗粒协同增韧作用。

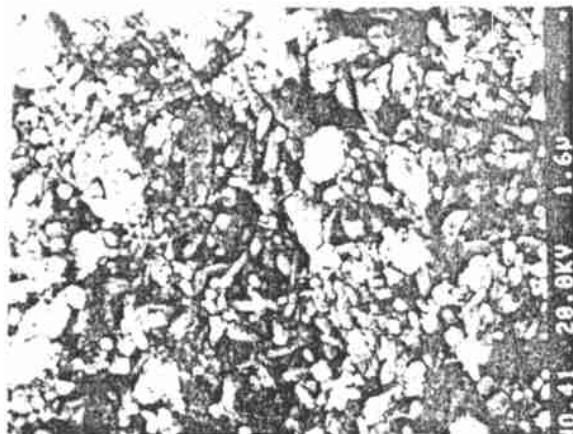


图 6 添加 20%TiN 试样断口 SEM 照片

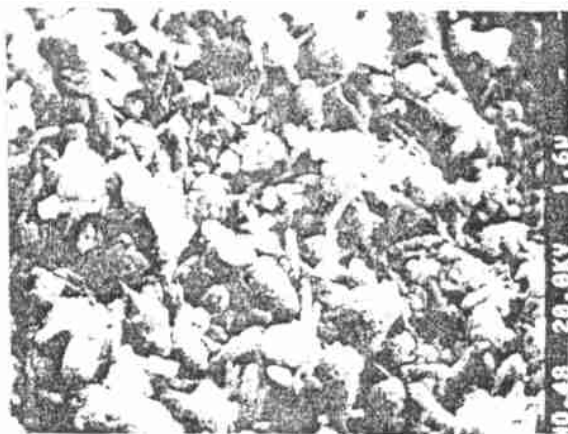
Fig.6 The SEM photo of 20% TiN-Si₃N₄ material

图 7 添加 40%TiN 试样断口 SEM 照片

Fig.7 The SEM photo of 40% TiN-Si₃N₄ material

图 7 为添加 40%TiN 粒子所制得的试样断口 SEM 照片,可以看出 TiN 晶粒比较粗大,而 Si₃N₄ 晶粒比较细小,说明硬质 TiN 晶粒阻碍 Si₃N₄ 晶粒正常发育,造成材料性能下降。由于 TiN 晶粒和 Si₃N₄ 晶粒分布均匀,晶粒间基本相连,形成导电网络,从而可以降低复合材料的电阻率。

4 结 论

(1)TiN 粒子对 Si₃N₄ 复合材料起到协同增韧的作用。添加 10%TiN 时断裂韧性最好;添加 20%TiN 时复合材料的抗折强度和硬度最高。

(2)添加 TiN 粒子达到 30%以上时,TiN 粒子在材

料基体中逐渐形成导电网络,复合材料具有优良的导电性能,可以用电火花技术加工。

(3)TiN 和 Si₃N₄ 晶粒在烧结过程形成固溶体,容易构成导电网络,从而可以降低复合材料的电阻率。

参 考 文 献

- 1 蒋 薪等.硅酸盐学报,1996.24(4)
- 2 Steinbrech R W. et al. J. Eur Ceram Soc, 1992. 21(10); 131
- 3 C Quinlan. Tool. Prod, 1987. 52(12); 4049
- 4 Wai Lin et al. J Am. Ceram. Soc, 1992. 75(11); 2945
- 5 Victor Yaroshenko et al. Elsevier Science Publishers B. V, 1991; 1631