

文章编号: 1000-2278(2001)02-0099-04

氮化硅陶瓷韧化的研究与进展

马光华 汪永清

(景德镇陶瓷学院)

摘 要

本文阐述了氮化硅陶瓷的增韧补强的研究与进展,对氮化硅的几种常见增韧补强的途径如弥散增韧、纤维增韧、相变增韧、自增韧、层状复合增韧作了评述,指出了目前进行氮化硅陶瓷的增韧的途径与方向。

关键词: 氮化硅, 弥散增韧, 纤维增韧, 相变增韧, 自增韧, 层状复合增韧

中图分类号: TQ174.25 文献标识码: A

STUDY ON AND PROGRESS IN TOUGHENED SILICON NITRIDE CERAMICS

Ma Guanghua Wang Yongqin

(Jingdezhen Ceramic Institute)

Abstract

In the paper, the study on and the progress in toughened and reinforced silicon nitride ceramics are expounded, and the conventional avenues to tough silicon nitride ceramics are commented such as dispersion toughening, fiber reinforcing, phase transformation toughening, self toughening and lamellar compound toughening. Finally the avenues and direction are pointed out to toughen silicon nitride ceramics.

Keywords silicon nitride ceramics dispersion toughening, fiber reinforcing, phase transformation toughening, self toughening, lamellar compound toughening

1 前 言

氮化硅陶瓷是典型的高温高强结构陶瓷,具有良好的室温及高温机械性能,强度高,耐磨蚀,抗热震能力强,抗化学腐蚀,低导热系数,比重相对较小,是结构陶瓷中研究最为广泛深入的材料,亦是陶瓷发动机及其它高温结构件、切削工具、耐磨件等的主要候选材料。近几年来仍是人们争相研究的热点。

但是,因氮化硅陶瓷的脆性缺陷未得到彻底的改善,故而大大限制了它的实际应用。如何提高氮化硅韧性仍是 Si_3N_4 陶瓷研究的焦点。目前从事氮化硅陶瓷研究的学者为了提高氮化硅陶瓷的韧性,主要从两大方面着手进行研究。一是通过进行“显微结构设计”来提高氮化硅陶瓷的韧性。即降低气孔的含量,控制杂质的含量,提高氮化硅陶瓷的密度、纯度;对氮硅陶瓷的晶型、晶粒尺寸、发育完整程度进行控制;对晶界的大小、材质进行调控;对玻璃相的数量、性质、分布状

态等进行控制,以求在烧结后获得最佳韧性的显微组织,从而提高氮化硅陶瓷的韧性。二是在上述基础上开展的“晶界工程”研究。氮化硅陶瓷常以多晶陶瓷的形式出现,而对多晶材料而言,当晶体较小为微米或纳米级时,晶界状态是决定其电性能、热性能和力学性能等的一个极其重要的因素。对于氮化硅陶瓷来说,晶界强度,尤其是晶界高温强度是决定其能否作为高温工程材料运用的关键。氮化硅是强共价键化合物,其自扩散系数很小,致密化所必须的体积扩散及晶界扩散速度很小,同时它的晶界能 v_{gb} 与粉末表面能 v_{sv} 的比值(V_{gb}/V_{sv})比离子化合物和金属要大得多,使得烧结驱动力 Δv 较小,决定了纯氮化硅无法靠常规的固相烧结达到致密化,必须加入少量氧化物烧结助剂,在高温烧结过程中它们与氮化硅表面 SiO_2 反应形成液相,通过液相烧结成致密体,冷却后该液相呈玻璃态存在于晶界。而此玻璃相的性能在很大程度上决定了氮化硅陶瓷材料的性能。为了提高氮化硅陶瓷的高温性能,人们对玻璃晶界结晶化进行了大量的研究工作,称之为“晶界工程”。

2 研究的现状与发展

目前 Si_3N_4 陶瓷的增韧途径很多,从显微结构设计角度出发,有颗粒弥散增韧、晶须或纤维增韧、 ZrO_2 的相变增韧及利用柱状 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒的自增韧等;从宏观结构设计角度出发,人们提出了层状结构复合增韧。现分别叙述之。

2.1 引入第二相粒子弥散增韧 Si_3N_4 陶瓷

引入第二相粒子弥散增韧是通过加入高强度、高硬度、高弹性模量的粒子到基体中,由弥散粒子承受应力产生微裂纹、阻止位错运动或产生钉扎作用而增韧基体材料。近年来人们对引入第二相粒子弥散增韧 Si_3N_4 复合材料进行了较多的研究,该方法工艺简单,价格便宜,易于大规模生产和被市场接受。

在 Si_3N_4 中引入 SiC 是最为常见的方法。我们知道 Si_3N_4 的线膨胀系数为 $2.75 \times 10^{-6}/^{\circ}C$, 而 SiC 的线膨胀系数为 $4.50 \times 10^{-6}/^{\circ}C$, 即颗粒的膨胀系数大于基体的膨胀系数。因此,在基体中将产生切向残余应力,当拉应力作用于材料时,将首先用于抵消内在残余压应力,然后再开始作为有效的拉应力起作用,称之为应力增韧。另外,膨胀系数差将在基体中产生微裂纹(结合 $-196^{\circ}C$ 的深冷处理效果更好),使产生破坏作用的裂纹扩展产生偏转、分叉,能量被消耗。结果减缓

裂纹扩展速率,提高断裂韧性 K_{IC} , 称之为微裂纹增韧。

研究表明, SiC_p 可使材料的晶粒细化,提高强度(SiC_p 的粒径应在 $25\mu m$ 以下)。 SiC_p (粒径范围为 $30 \sim 50\mu m$) 通过残余应力场和微裂纹增韧,可使材料的韧性提高 $1.8 MPa \cdot m^{1/2}$ 。

孙兴伟等研究提出:在 Si_3N_4 中引入 $10 \sim 20\% TiN$ 组成复合材料时,材料的断裂韧性、抗折强度、硬度都得到很好的改善。这是因为其显微结构发生了变化,其显微结构为:不同的长径比的长柱状的 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒相互交错,紧密结合,结构致密,细小的 TiN 晶粒均匀分布在 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒周围, $\beta-Si_3N_4$ 晶粒和 TiN 晶粒结合比较紧密,对 $\beta-Si_3N_4$ 材料中裂纹扩展起到钉扎作用,使穿晶断裂和沿晶断裂得到抑制,提高材料的力学性能,起到协同增韧作用。

沈建兴等研究指出:在合成 Si_3N_4 时引入 $MoSi_2$, 结合热压烧结工艺,可以使复合材料的性能得到提高,检测表明其室温抗弯强度高达 $184 MPa$, 韧性为 $3.81 \sim 4.15 MPa \cdot m^{1/2}$, 复合材料的主晶相为 $\beta-Si_3N_4$, $\alpha-Si_3N_4$, $MoSi_2$ 及少量的 $MoSi_3$, 显微结构为由柱状组成的网络结构,颗粒状 $MoSi_2$ 均匀分布其中。增韧机理是因基质材料与第二相粒子存在的热膨胀系数差值导致产生的微裂纹; $MoSi_2$ 颗粒的三次重叠结构导致的穿晶断裂,引起裂纹偏转;存在的滑移组织等共同作用的结果。

2.2 晶须或纤维增韧

为了提高复合材料的韧性,必须尽可能提高材料断裂时的吸能,对固体材料而言,吸收能量的方式有两种:材料变形和形成新的表面。但对于脆性基体允许的变形很小,所以因变形吸收的断裂能也很少。为了提高这类材料的吸能,只能是增加断裂表面,即增加裂纹的扩展通道。当我们把高弹性、高强度的纤维(或晶须)加入到材料中,使裂纹扩展的剩余能量渗入到纤维(或晶须),发生纤维(或晶须)的拔出、脱粘和断裂,导致断裂能被消耗或裂纹扩展方向发生偏转等,形成了复合材料断裂时新的吸能机制,使复合材料韧性大大提高。

BN 纤维因具有优良的热导性、低热膨胀系数及化学惰性,用 BN 纤维作为第二相粒子掺入 Si_3N_4 基体形成复合材料,已愈来愈受到国内外材料工作者的重视。研究表明, BN 纤维的加入可提高材料的抗热震性能, BN 纤维的两端与 Si_3N_4 基体结合牢固,界面结构部分共格,相界面不易解离,从而提高了复合材料的强度。材料断裂过程中纤维不易拔出,韧性的提高来源于 BN

纤维自身(001)面上的滑移、解离和弯曲;以及BN纤维侧表面从 Si_3N_4 晶粒上表面上的解离。

近年来,晶须补强陶瓷基复合材料也一直是人们研究的热点,并取得了不少积极的研究成果。 SiC 晶须是复合材料中主要应用的晶须, Si_3N_4 经 SiC 晶须强化可大大提高强度和韧性,反应烧结法制得的 $\text{SiC}(\text{W})/\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料抗弯强度达900MPa。断裂模量和断裂韧性在1000℃甚至1200℃都保持了较高的数值。有研究者提出晶须杂乱排布不能充分发挥出晶须的作用,可通过挤制成型和热压烧结方法使晶须产生一维或部分二维定向分布,所制备的含20%晶须(按质量计)的 $\text{SiC}(\text{W})/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料可达到99%的相对密度。

2.3 ZrO_2 的 Martensite 相变增韧

ZrO_2 晶体加热冷却过程中,发生四方晶系与单斜晶系之间的转变,并伴有7%~9%的体积变化。 ZrO_2 增韧是通过四方相转变成单斜相来实现的,这种相变属于Martensite相变。其增韧机制有应力诱发相变增韧、相变诱发微裂纹增韧、表面强化增韧等。应力诱发相变增韧是指一部分 ZrO_2 粒子(小于 $d_{\text{临}}$),冷却过程中,基体对它有一定束缚力,不会发生相转变。当有外在应力时,这部分粒子束缚力可能释放,发生相转变,在粒子附近产生微裂纹;另外产生膨胀,对主裂纹起压缩作用,可以抵消部分裂纹的尖端应力。相变诱发微裂纹增韧是部分稳定的 ZrO_2 加入基体中,由于某些颗粒大于 $d_{\text{临}}$,冷却过程中,转化为斜方 ZrO_2 ,体积变化,导致基体中产生微裂纹,起良好的缓冲外加应力作用。表面强化增韧是由于表面不存在基体的约束,因此四方相很容易转变成单斜相。而内部的四方相受到来自基体各方面的压力而保持亚稳状态。因此表面的单斜相比内部多,由于四方相转变成单斜相产生体积膨胀,从而使表面形成压应力。可抵消部分外加应力作用,韧性增强。

近年来,利用 ZrO_2 的应力诱导Martensite相变增韧基体陶瓷的研究被广泛开展。特别是在氧化物系统已经取得明显效果。而从事氧化锆增韧非氧化物系统如 Si_3N_4 的研究工作最早的学者是Claussen,他发现无压烧结含有20%~25% ZrO_2 (以体积计)的 Si_3N_4 复合陶瓷的断裂韧性(K_{IC})达到 $7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。强度接近600MPa。热压烧结同类材料 K_{IC} 可达到 $8.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。强度接近1000MPa。Koichi等人用热等静压烧结的 Si_3N_4 -20%2.5 YZrO_2 (以质量计)材料,其相对密度达

到96%, K_{IC} 达到 $7.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。有研究表明,用4% Al_2O_3 做烧结助剂的无压烧结 Si_3N_4 -3 YZrO_2 复相材料的相对密度达到96%以上。含有20%3 YZrO_2 复相材料的室温断裂韧性达到 $7.6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,室温强度534MPa,分别相当于基体材料的3.5倍和2.0倍。并从理论上确定3 YZrO_2 的最佳含量是20%。

2.4 自增韧

自增韧是指通过合理选择成分及工艺,使氮化硅陶瓷在烧结中培育出柱状的 β - Si_3N_4 晶粒,它有晶须的外形,因而可以具备晶须的种种增韧机制。却免去了使用晶须在工艺上造成的困难,已日益受到人们的重视,正成为提高 Si_3N_4 陶瓷断裂韧性的新途径。

1979年,Lange通过增大 β - Si_3N_4 晶粒的长径比,率先使断裂韧性达到 $6\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。从此以后,许多研究者都通过控制合成时的起始原料、粒度、氮气压、温度、添加剂;控制 β - Si_3N_4 与 α - Si_3N_4 的比例,努力使显微结构由嵌套结构转为均匀连续变化结构,研制出具有发达柱状晶及优良力学性能的 Si_3N_4 陶瓷。Woetting制备的 Si_3N_4 陶瓷,断裂韧性达 $8.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,抗弯强度为750MPa,倪国年等人制备的 Si_3N_4 陶瓷,断裂韧性为 $9.04\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,抗弯强度为767MPa。Matsuhira和Takahashi研制的 Si_3N_4 陶瓷,断裂韧性为 $9.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,抗弯强度为900MPa。罗学涛等人报道制备了断裂韧性为 $11.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,抗弯强度为823MPa的 Si_3N_4 陶瓷。

自韧化 Si_3N_4 陶瓷由于其独特的原位晶须生长能力,以及力学性能与物理性能的优良组合,加上制备工艺简单,已显示出商业化应用的巨大潜力,正越来越受到研究者的重视。然而它的真正实用化还需低价、高质量 Si_3N_4 粉末的生产,以及对 Si_3N_4 晶体生长、玻璃相的析晶、不同烧结剂性能的作用机理等进行更深入的研究,但控制柱状晶尺寸和玻璃相的合理运用是提高增韧效果及其他性能的关键所在。

2.5 层状结构复合增韧

近年来,国内外学者从生物界得到启示:贝壳具有的层状结构可以产生较大的韧性。因而除了从组份设计上选择不同的材料体系外,可以从材料的宏观结构角度出发来设计新型材料。目前国内外已有人开始了层状复合材料的探索性研究。

对于层状复合材料来说,关键的技术问题在于:(1)材料各结构单元的强度、韧性优化;(2)界面结合层的选择及结构单元的匹配。层状复合材料可分成两类:弱界面结合与强界面结合。对弱界面结合来说,其

增韧机理是每一层上都产生新的临界裂纹, 这将需要很大的能量, 就是这部分能量产生了增韧效果。陶瓷材料虽具有很高的强度, 然而裂纹一旦达到临界裂纹尺寸(在陶瓷中一般很小)而扩展, 由于裂纹尖端的应力集中, 剩下的材料对阻碍裂纹扩展的贡献已经很小, 而在层状结构材料中裂纹在层间发生偏转, 消除了裂纹在下一层中的应力集中, 在外力作用下, 下一层材料中某处薄弱点将产生新的临界裂纹再扩展下去。从而达到增韧的目的。对强界面结合的复合材料, 层与层之间通常产生内应力, 其决定因素有材料之间的烧结收缩率及热膨胀系数差, 当层状材料表面产生残余压应力时, 裂纹偏转与残余应力增韧作用将同时存在。

Sajgalik 等研究了不同显微结构或不同组成材料构成的多层 Si_3N_4 基复合材料, 发现多层材料的强度及韧性都较单相材料高, 并表现出准塑性现象。郭海等人制备了高韧性的层状 Si_3N_4 基复合材料, 主层内加入一定量的 SiC 晶须, 产生两级增韧效果, 层状氮化硅陶瓷的断裂韧性可达 $20.11\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

3 结 语

Si_3N_4 基复合材料作为高温高强陶瓷成为人们关注的焦点, 相关的研究报道很多, 由于纳米技术的兴起, 对氮化硅陶瓷的增韧又提供了一个新的手段, 预计在不远的将来, 氮化硅陶瓷的增韧将会产生质的飞跃。

参 考 文 献

- 1 隋万美等. 微裂纹复相陶瓷材料的抗热震机制. 材料导报, 2000. 14(2): 34—35
- 2 许钊钊等. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}_{(0)}$ 复合材料的相界面. 无机材料学报, 1998. 13(1): 109—112
- 3 陈 铮等. 用 $\text{Ti}/\text{Ni}/\text{Ti}$ 多层中间层进行陶瓷的部分瞬间液相连接. 硅酸盐学报, 1998. 26(1): 33—40
- 4 孙兴伟等. (TiB_2 , TiN)— Si_3N_4 基复合材料的性能及显微结构. 硅酸盐学报, 2000. 28(1): 65—67
- 5 沈建兴等. MoSi_2 增韧 Si_3N_4 陶瓷的研究. 现代技术陶瓷, 2000. (1): 15—18
- 6 罗学涛. β 晶种增韧 Si_3N_4 复合材料的制备和力学性能. 硅酸盐学报, 1999. 27(4): 461—465
- 7 赵振波等. 自韧化氮化硅陶瓷的研究与进展. 无机材料学报, 1997. 12(1): 1—9
- 8 郭 海等. 层状氮化硅陶瓷的性能与结构. 硅酸盐学报, 1997. 25(5): 532—536
- 9 汪长安等. 定向排布的 SiC 晶须补强 Si_3N_4 复合材料的制备. 硅酸盐学报, 1997. 25(1): 54—59
- 10 张宝林等. 层状结构陶瓷复合材料. 无机材料学报, 1997. 12(6): 769—773
- 11 张景贤. 氮化硅针状晶体的制备. 硅酸盐学报, 2000. 28(2): 142—146
- 12 张宝清等. 无压烧结 $\text{Si}_3\text{N}_4-3\text{YZrO}_2$ 复相陶瓷材料的力学性能和增韧机理研究. 硅酸盐学报, 1997. 25(2): 176—182
- 13 穆柏春. $\text{SiC}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料的低温处理与强韧化. 硅酸盐学报, 1997. 25(4): 413—419
- 14 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990
- 15 钦征骑等. 新型陶瓷材料手册. 南京: 江苏科学技术出版社, 1996
- 16 M. V. 斯温. 陶瓷的结构与性能. 北京: 科学技术出版社, 1998