

[文章编号] 1004-0609(2000)06-0823-04

Si₃N₄ 复合陶瓷材料的微观组织和断裂机制^①

王瑞坤^{1, 2}, 孙丽虹^{1, 2}, 马通达^{1, 2}, 朱其芳¹, 吴波², 于荣², 董利民³

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 中国科学院金属研究所 固体原子象开放研究实验室, 沈阳 110015;

3. 清华大学核能技术设计研究院, 北京 100084)

[摘 要] 使用 AEM 和 HREM 研究了添加纳米 SiC 颗粒和同时添加纳米 SiC 颗粒及 SiC 晶须的两种 Si₃N₄ 复合陶瓷材料的微观组织和断裂机制。结果表明, 部分 SiC 颗粒分布在 Si₃N₄ 晶内, SiC 晶须分布在 Si₃N₄ 晶粒之间, SiC 颗粒和晶须与 Si₃N₄ 界面之间不存在第二相组织, 非晶组织大多分布在 Si₃N₄ 三叉晶界。断裂裂纹主要沿晶界和相界面扩展, 也可能穿过少数 Si₃N₄ 晶粒。当裂纹扩展遇到 SiC 颗粒和/或 SiC 晶须时, 会发生转弯, 产生分枝裂纹或微裂纹并在 Si₃N₄ 晶内和 Si₃N₄ 晶粒的断裂表面引起晶格畸变, 这降低了裂纹扩展能量, 从而改善复合陶瓷材料的断裂强度和断裂韧性。

[关键词] Si₃N₄ 复合陶瓷; 微观组织; 裂纹扩展; 断裂机制

[中图分类号] TG 115.213

[文献标识码] A

Si₃N₄ 陶瓷材料作为高温结构材料, 早已受到广泛重视, 但由于其在 1 000 °C 以上高温下的强度急剧降低, 因而使其应用受到限制。研究表明, 引起高温下强度降低的原因是在 Si₃N₄ 晶界存在低强度的非晶相^[1~3]。为了改善其高温强度, 材料科学工作者一直在进行探索。近年来, 随着纳米材料的开发和对纳米材料性能的了解, 在 Si₃N₄ 陶瓷材料中加入在高温下具有高强度的纳米颗粒, 制成 Si₃N₄ 复合陶瓷材料, 已取得了进展。已经报道, 在 Si₃N₄ 陶瓷内加入纳米 SiC 颗粒和/或 SiC 晶须, 制成复合陶瓷, 可改善其断裂强度和断裂韧性^[4~6]。作者使用 JEM-2000FX 分析电镜(AEM)和 JEM-2010 高分辨电镜(HREM), 研究添加纳米 SiC 颗粒和同时添加纳米 SiC 颗粒及 SiC 晶须的两种 Si₃N₄ 复合陶瓷材料的微观组织, 特别是 Si₃N₄ 晶界和 SiC 颗粒及晶须与 Si₃N₄ 的界面组织, 以及 SiC 颗粒和晶须对 Si₃N₄ 复合陶瓷材料断裂裂纹扩展的影响, 探讨 SiC 颗粒和晶须对改善复合陶瓷断裂强度和断裂韧性的作用机理。

1 试验材料和方法

研制了两种 Si₃N₄ 复合陶瓷材料: 一种是在微米 Si₃N₄ 粉中添加 10% (质量分数, 下同) 纳米 SiC 粉(Si₃N₄(μ) + SiC(n)); 另一种是在微米 Si₃N₄ 粉中添加 5% 纳米 SiC 粉及 5% SiC 晶须(Si₃N₄(μ) +

SiC(n, w))。两者都加 10% Al₂O₃ 和 6% Y₂O₃ 作为助烧剂。混合料在 1.013 Pa 高纯 N₂ 气氛中, 在 1 500~1 750 °C 及 20 MPa 轴向压力下, 烧结制成 Si₃N₄(μ) + SiC(n) 和 Si₃N₄(μ) + SiC(n, w) 块材。这两种复合陶瓷材料的断裂强度 σ_b 约为 1 000 MPa, 断裂韧性 K_{IC} 约为 11 MPa·m^{1/2}。将块材切割成 0.5 mm 厚的薄片, 再研磨至 30 μ m 左右, 然后在 5 kV 下离子减薄, 制成电镜观察用样品。为了在透射电镜下观察断裂裂纹扩展特征, 在研磨至 30 μ m 左右的片上, 用显微硬度计压头, 每间隔 20 μ m 打一个压痕, 使其周围产生微裂纹, 共打 20 个压痕。然后在 5 kV 下, 首先对未打压痕一侧表面进行离子减薄, 待样品即将穿孔前, 再双面减薄, 制成电镜观察样品。使用 JEM-2000FX 分析电镜观察微观组织及断裂裂纹扩展特征, 使用 JEM-2010 高分辨电镜观察 Si₃N₄ 晶界和 SiC 颗粒及 SiC 晶须与 Si₃N₄ 之间相界面的组织。

2 结果和讨论

2.1 Si₃N₄(μ) + SiC(n) 和 Si₃N₄(μ) + SiC(n, w) 复合陶瓷材料的微观组织

选区电子衍射和微区成分分析表明, 这种陶瓷材料主要由密排六方结构的 β -Si₃N₄ 和面心立方结构的 β -SiC 及少量三角结构的 α -Si₃N₄、密排六方

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59772010)

[收稿日期] 2000-01-27; [修订日期] 2000-06-30

[作者简介] 王瑞坤(1937-), 男, 教授级高工。

结构的 α -SiC 以及成分为 Al, Y, Si 和 O 的非晶组织组成。纳米 SiC 颗粒(cn)分布在 Si_3N_4 晶内,但在晶界的 SiC 颗粒大多聚集成亚微米级大小的颗粒。SiC 晶须(cw)分布在 Si_3N_4 晶粒之间,非晶组织(a)主要分布在 Si_3N_4 三叉晶界,也可能呈大块状分布在 Si_3N_4 晶粒之间,如图 1 所示。 Si_3N_4 晶粒与分布在其内的 SiC 颗粒之间存在某种取向关系。例如,由图 2 所示的选区电子衍射花样标定结果,两者有如下取向关系:

$$[100]_c \parallel [\bar{1}10\bar{1}]_n, (004)_c \parallel (\bar{7}16\bar{1})_n$$

我们以前的研究表明, SiC 晶须与周围的 Si_3N_4 晶粒也存在某种取向关系^[7]。

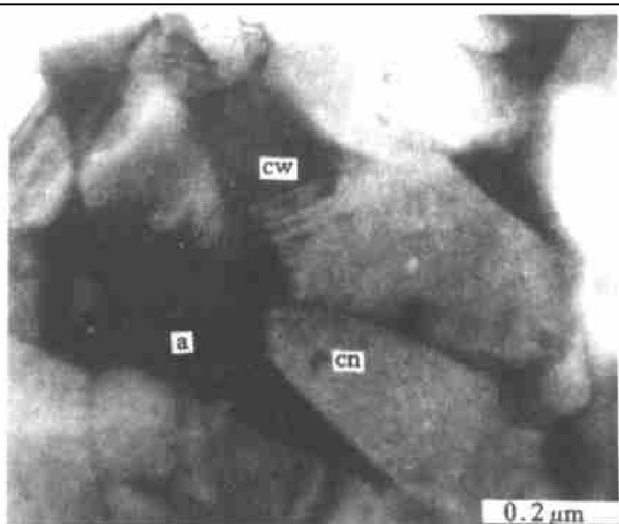


图 1 $\text{Si}_3\text{N}_4(\mu) + \text{SiC}(n, w)$ 复合陶瓷的微观组织

Fig. 1 Microstructure of $\text{Si}_3\text{N}_4(\mu) + \text{SiC}(n, w)$ composite ceramic

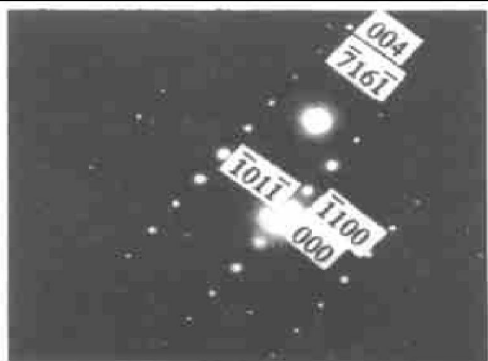


图 2 SiC 颗粒的 $[100]$ 晶带与 Si_3N_4 的 $[\bar{1}10\bar{1}]$ 晶带的选区电子衍射花样标定结果

Fig. 2 Indexing result for selected-area electron diffraction pattern from $[100]$ zone of SiC particle and from $[\bar{1}10\bar{1}]$ zone of Si_3N_4 grain

2.2 Si_3N_4 晶界和 Si_3N_4 与 SiC 颗粒及晶须之间界面组织

影响烧结制备的陶瓷材料性能的重要因素之一是其界面组织。对 Si_3N_4 复合陶瓷而言,包括 Si_3N_4 晶界、SiC 颗粒和晶须与 Si_3N_4 晶粒之间的界面组织。研究表明,部分 Si_3N_4 晶界存在非晶组织,特别是三叉晶界,即使在低倍下看不到非晶组织,在高分辨观察时仍能看到非晶组织,如图 3 所示。但在部分晶界(GB),在高分辨观察时也看不到非晶组织,如图 4 所示。图 5 是 SiC 颗粒与包裹着它的 Si_3N_4 之间界面的高分辨照片,可见界面不存在第二相。照片左边是 SiC 颗粒,由于 SiC 和 Si_3N_4 两

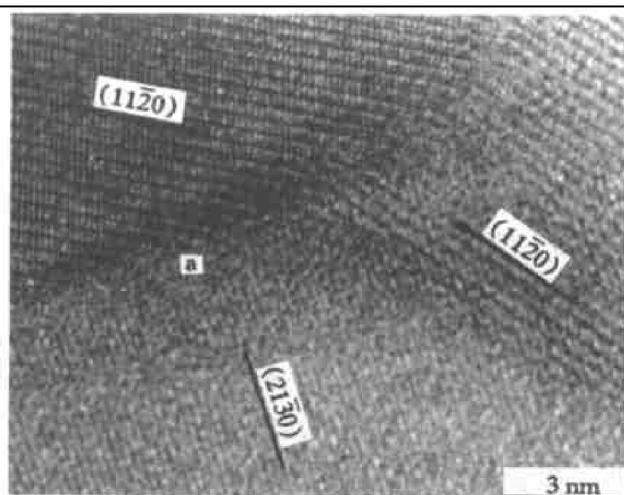


图 3 Si_3N_4 三叉晶界的高分辨像

Fig. 3 High resolution image of triple grain junction of Si_3N_4

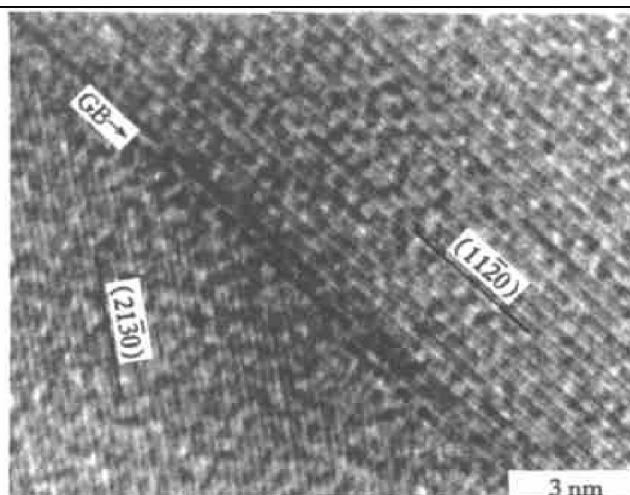


图 4 Si_3N_4 晶界的高分辨像

Fig. 4 High resolution image of Si_3N_4 grain boundary

者的取向关系, 形成旋转 Moire 条纹。图 6 是 Si_3N_4 与 SiC 晶须之间界面(PB)的高分辨照片, 可见界面也不存在第二相。

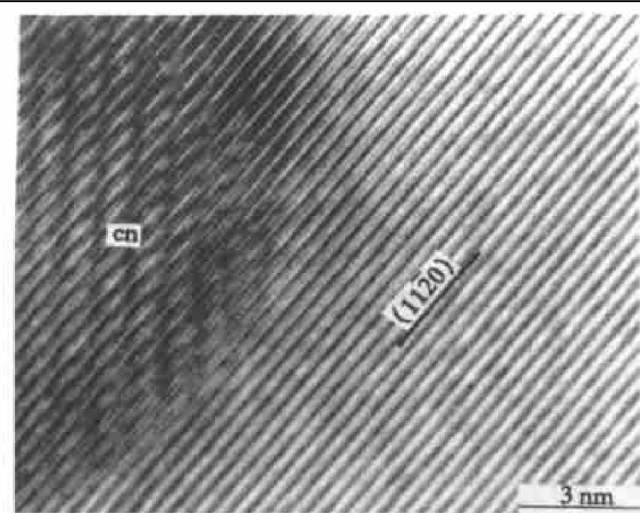


图 5 SiC 颗粒与包裹着它的 Si_3N_4 晶粒的高分辨像
Fig. 5 High resolution image of SiC particle and Si_3N_4 grain surrounding SiC particle

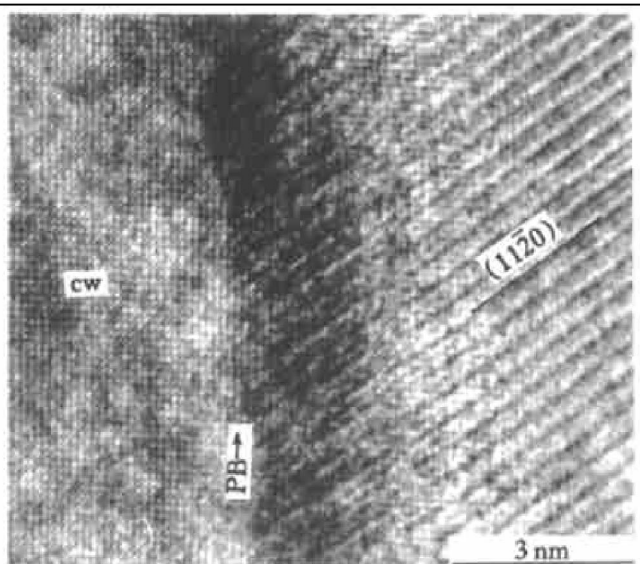


图 6 SiC 晶须与 Si_3N_4 晶粒之间界面的高分辨像
Fig. 6 High resolution image of interface between SiC whisker and Si_3N_4 grain

2.3 断裂机制

为了了解这种复合陶瓷材料的断裂机制, 使用 AEM 研究了裂纹扩展特征。断裂裂纹主要沿 Si_3N_4 晶界和 Si_3N_4 与 SiC 颗粒及晶须之间的界面扩展, 也可能穿过少数 Si_3N_4 晶粒, 形成混合型断裂, 如图 7, 8 所示。产生穿晶断裂可能与 SiC 颗粒与 SiC 晶须分布在 Si_3N_4 晶界而强化了 Si_3N_4 晶界有关。当裂纹扩展遇到 SiC 颗粒或晶须时, 裂纹会拐弯和 / 或分叉。图 9 是裂纹穿过 Si_3N_4 晶粒时, 断口表

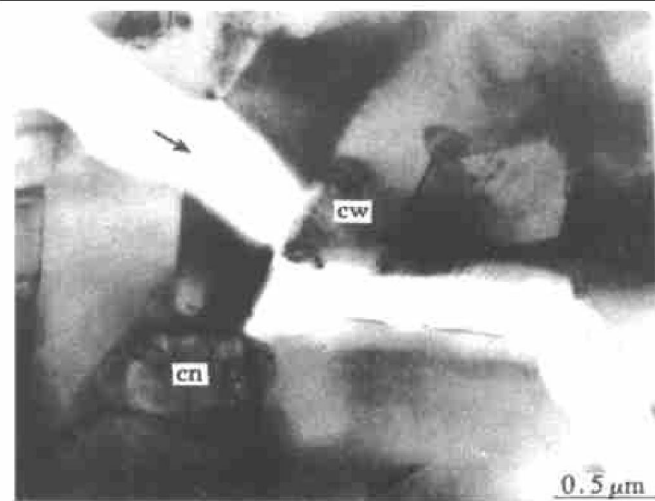


图 7 裂纹沿界面和穿晶的扩展
Fig. 7 Intergranular and transgranular expanding of crack

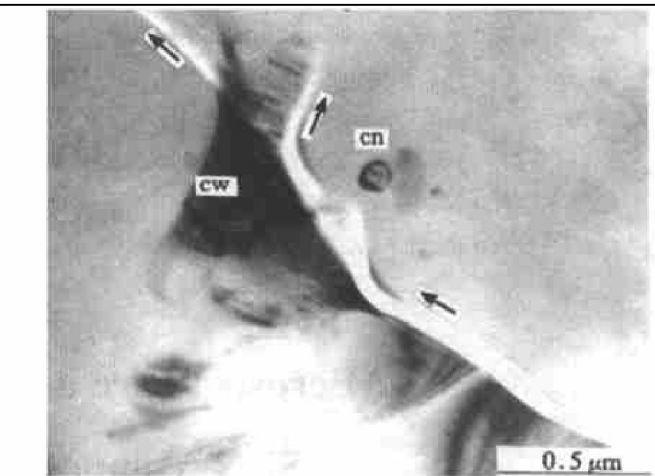


图 8 裂纹扩展遇到 SiC 晶须时的转向和产生分枝微裂纹
Fig. 8 Direction change of crack expanding and creation of branching microcrack as expanding crack meets SiC whisker

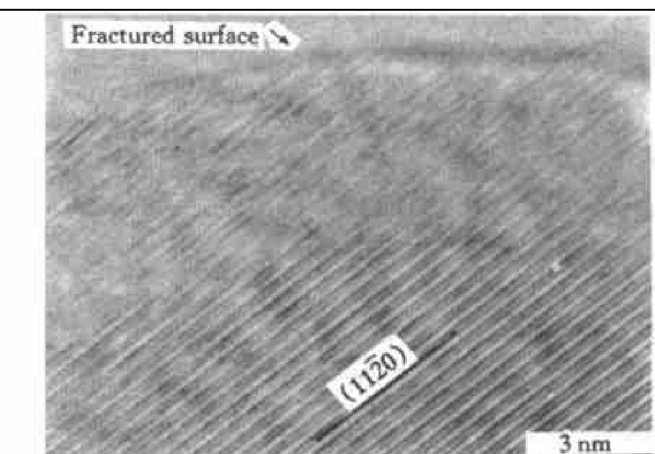


图 9 Si_3N_4 晶粒断裂表层的高分辨像
Fig. 9 High resolution image of fractured surface layer of Si_3N_4 grain

层的高分辨照片。可以看出, 表层晶格发生了畸变, 表明穿晶断裂将消耗更多的裂纹扩展能量。Shindo 等^[8]的研究发现, 在裂纹急转弯处前方 Si_3N_4 晶内, 引起了晶格畸变。引起这些晶格畸变, 必然消耗裂纹扩展能量; 裂纹转向产生分枝裂纹或微裂纹也会消耗裂纹扩展能量。这些裂纹扩展能量的消耗是这种复合陶瓷材料断裂强度和断裂韧性提高的重要原因。

致谢

作者对周朝霞博士研究生在高分辨观察时给予的热情帮助表示感谢。

[REFERENCES]

- [1] Powell B and Dand D P. Identification of a grain boundary phase in hot-pressed silicon nitride by Auger electron spectroscopy [J]. J Mater Sci, 1974, 9(11): 1867–1870.
- [2] Evans A G and Sharp J. Microstructural studies on silicon nitride [J]. J Mater Sci, 1971, 6(10): 1292–1302.
- [3] Cracke D and Rand T G. Grain boundary phases in a hot-pressed MgO fluxed silicon nitride [J]. J American Ceramic Society, 1977, 60(11/ 12): 491–495.
- [4] LI Hong, HUANG Lirping, JIANG Xin, et al. Micrograph of materials prepared by nano $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ composite powder [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1995, 23(5): 545–549.
- [5] Sasaki G, Nakase H, Suganuma K, et al, Mechanical properties and microstructure of Si_3N_4 matrix composite with nanometer scale particles [J]. J Ceramic Society of Japan, 1992, 100(4): 536–540.
- [6] SUN Lirhong(孙丽虹), ZHANG Xirshun(张希顺), TIAN Jiemo(田杰谟), et al. Microstructure of $\text{SiC}(n)/\text{Si}_3\text{N}_4(\mu)$ nanocomposite ceramic [J]. Rare Metals(稀有金属), 1999, 23(3): 193–197.
- [7] WANG Ruikun, SUN Lirhong, ZHU Qifang, et al. Study on microstructures of micron Si_3N_4 composite ceramic with addition of nano SiC and SiC whisker [J]. Rare Metals, 1999, 18(4): 275–280.
- [8] Shindo D and Hiraga K. The High-Resolution Electron Photomicrograph Method of Judgement Material(材料评价的高分辨电子显微方法) [M]. LIU Ansheng(刘安生) transl. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 73.

Microstructure and fracture mechanism of Si_3N_4 composite ceramic materials

WANG Ruikun^{1, 2}, SUN Lirhong^{1, 2}, MA Tongda^{1, 2},
ZHU Qifang¹, WU Bo², YU Rong², DONG Limin³

- (1. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China;
2. Laboratory of Atomic Imaging of Solid, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Science, Shenyang 110015, P. R. China;
3. Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China)

[Abstract] The microstructure and fracture mechanism of the Si_3N_4 composite ceramics with the addition of nano SiC powder, and nano SiC powder and SiC whisker were studied with AEM and HREM. A part of SiC particles distribute in the interior of Si_3N_4 grain, the SiC whiskers distribute between the Si_3N_4 grains and most of the amorphous structure is at the triple grain junction of the Si_3N_4 . There is no second phase in the interface between the SiC particle, whisker and Si_3N_4 . Fracture cracks expand mainly along the interface, also may pass through small amount of Si_3N_4 grains. Crack expanding direction is changed and branching crack and microcrack is created when the crack expanding meets the SiC particle and/or whisker. The lattice distortion is produced in the Si_3N_4 and fractured surface layer of Si_3N_4 , that will decrease the expanding energy of crack and so improve fracture strength and fracture toughness of the composite ceramics.

[Key words] Si_3N_4 composite ceramic; microstructure; crack expanding; fracture mechanism

(编辑 袁赛前)