

仿木年轮结构 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料微观组织及物理力学性能陈 威¹, 朱朝龙¹, 贾 鑫¹, 赵自强¹, 李秀青²

(1. 陕西科技大学机电工程学院, 西安 710021;

2. 河南科技大学, 金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心, 河南 洛阳 471000)

摘 要: 工程陶瓷已广泛应用于工业领域, 而其较高的脆性一直是推广受限的主要因素之一。基于此, 本研究旨在协同提高工程结构陶瓷的强度和韧性。以微米级 Si_3N_4 粉体和高纯度镍丝为原料, 借鉴仿生制备思路, 利用热压烧结的方式制备仿木年轮状 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料, 研究了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料中 Si_3N_4 与 Ni 丝的界面结合状态, 测试了复合材料的物理力学性能。结果表明, 复合材料中 Si_3N_4 基体与 Ni 之间界面结合良好, 仿木质年轮的材料结构有助于陶瓷材料的强韧化, 复合材料的弯曲强度达 (989 ± 87) MPa, 断裂韧性达 (8.12 ± 0.8) MPa·m^{1/2}, 较单相 Si_3N_4 陶瓷的物理力学性能有较好的提升。

关键词: 氮化硅/镍复合材料; 仿木质年轮; 增韧; 微观组织; 界面; 力学性能

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1548-09

网络出版时间: 2022-05-30

Microstructure and Physical and Mechanical Properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ Composite with Tree-Ring Imitating StructureCHEN Wei¹, ZHU ChaoLong¹, JIA Xin¹, ZHAO ZiQiang¹, LI XiuQing²

(1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

2. National and Local Joint Engineering Research Center for Wear Control and Forming Technology of Metal Materials, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, Henan, China)

Abstract: Although engineering ceramics are widely used in industry, its high brittleness is one of the main factors restricting its popularization. This paper was to synergistically improve the strength and toughness of engineering structural ceramics. A wood tree ring-like $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ composite was prepared with micron-sized powder of Si_3N_4 and high purity nickel wire *via* hot pressing sintering. The interface bonding between Si_3N_4 matrix and Ni wire in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ composite was investigated, and the physical and mechanical properties of the composite were characterized. The results show that the interface between Si_3N_4 matrix and Ni wire in the composite is well bonded, and the wood tree ring-like material structure contributes to the strengthening and toughening of ceramic materials. The bending strength and fracture toughness of the composite are (989 ± 87) MPa and (8.12 ± 0.8) MPa·m^{1/2}, respectively. Compared with single-phase Si_3N_4 , the physical and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics are improved.

Keywords: silicon nitride/nickel composite; wood tree ring-like; toughening; microstructure; interface; mechanical properties

工程陶瓷因具备优异的综合性能而备受关注, 在航空航天、电子信息、新能源、节能环保、海洋工程、生物工程、新材料等领域正获得越来越广泛的应用, 但陶瓷材料脆性较大, 成为限制其应用的一大难题^[1-4]。通过仿生结构设计增韧陶瓷材料是一

个非常好的研究思路, 学者们展开了许多相关研究: Zhang 等^[5]仿照甲壳类外骨骼结构, 采用冷冻铸造技术制成压层交织纳米结构的 SiC 混合复合材料, 其断裂韧性可达普通 SiC 块体结构的 2.3 倍, 在准静态和冲击载荷下均表现出更高的韧性。Wilkerson

收稿日期: 2021-09-05。 修订日期: 2021-12-26。

基金项目: 金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心开放基金(HKDNM2019012); 陕西科技大学研究生教育改革研究项目(JG201805)。

第一作者: 陈 威(1981—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-09-05. Revised date: 2021-12-26.

First author: Chen Wei (1981—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: chenweijd@sust.edu.cn

等^[6]利用熔融的 Al—Si 共晶合金渗透分层的 Al_2O_3 多孔冰模板, 制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al—Si}$ 层状复合材料, 该材料在 300 MPa 的拉伸强度下具有 $40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的优异断裂韧性。这表明, 仿生结构设计能够提高陶瓷材料的韧性。

氮化硅陶瓷是工程陶瓷材料中综合性能最为优良的一类材料, 被认为是最具有应用前景的陶瓷材料之一, 具备高温蠕变小、抗氧化、耐腐蚀等优点, 同时, 氮化硅陶瓷具有较好的耐磨性和一定的自润滑能力, 已广泛应用于轴承、滚球、工模具和密封材料等^[7-10]。国内外学者对氮化硅陶瓷增韧进行了大量研究。徐明等^[11]在氮化硅陶瓷中添加碳纳米管, 添加量为 1% (质量分数) 时材料弯曲强度为 850 MPa, 断裂韧性为 $8.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 比未添加碳纳米管的材料提升 16.4%。Wozniak 等^[12]采用放电等离子烧结 (SPS) 技术将 MXene (Ti_3C_2) 相添加到氮化硅中制备了 MXene/ Si_3N_4 复合材料, 当添加量为 0.7% 时, 断裂韧性达到 $5.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 增加到 2% 时, 硬度可达 21.73 GPa。将多层石墨烯加入到氮化硅中制备了陶瓷复合材料, 研究发现多层石墨烯可以有效地抑制氮化硅晶粒的长大, 起到较好的增韧效果^[13]。氮化硅陶瓷性能颇佳, 相关的增韧研究也有很多, 但关于如何进一步的提升其强度与韧性的协同性方面, 仍有大量学者致力与此。

本研究基于“复杂结构, 简单组成”的仿生学设计思路, 从大自然中具有高韧性的木材身上获得设计灵感。木材具备典型的圈层结构, 不同圈层间紧密排列构成宏观年轮状结构, 其内部存在螺旋状纤维相互耦合, 产生内应力^[14-16]。不同圈层间构成界面层, 界面两相间结构与性能有显著变化的且具有一定厚度的过渡区域, 起载荷传递和应力分散的作用, 对其自身强度、韧性和稳定性都有着重要的影响^[16]。

以镍丝为骨架, 氮化硅粉末为填充, 构建出这种螺旋圈层模型, 经热压烧结, 制备出仿木质年轮结构的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料。研究了具有木质年轮结构复合材料的微观组织及力学性能, 以期解决氮化硅材料的脆性问题, 为推广强韧化的结构陶瓷提供技术储备。

1 实验

1.1 样品制备

以 Si_3N_4 [纯度 >99.9% (质量分数), α 相含

量 >95%, 平均粒径为 $1.5 \mu\text{m}$, 合肥艾嘉新材料科技有限公司]和镍丝 ($\phi 0.4 \text{ mm}$, 纯度 >99.9%, 合肥艾嘉新材料科技有限公司) 为原料, 以 Y_2O_3 和 Al_2O_3 (纯度 >99.5%, 平均粒径为 $1 \mu\text{m}$) 作为烧结助剂。首先, 将 α 相 Si_3N_4 原始粉料与质量分数分别为 6%、4% 的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 烧结助剂进行球磨混料, 之后进行干燥过筛; 然后, 称取相对于粉体 5% 的镍丝, 称取前用砂纸对其表面进行打磨处理, 以增加其与氮化硅在热压烧结过程中的机械结合力, 经过砂纸打磨后的镍丝表面见图 1。接着, 将质地均匀、直径稳定的镍丝通过塑性定型螺旋制成直径分别为 10、20、30 mm 和 40 mm 的弹簧状, 将成型的镍丝螺旋线通过黏接法固定在模具底部并加入球磨过筛后粉料。36 g 烧结粉料在石墨模具中对应的自然平铺高度为 60 mm, 设置 Ni 丝的螺旋高度与粉体高度平齐, 镍丝螺旋线设置为 7 圈, 考虑到镍丝直径为 0.4 mm, 通过设计计算, 确定 Ni 丝螺旋线螺距为 9.5 mm, 并保证镍丝螺旋结构在粉体中的均匀性。装模预压后将石墨模具放入热压烧结炉中进行烧结, 烧结温度为 1700°C , 氮气氛围, 压力 30 MPa, 保温保压 30 min。热压烧结后, 由于镍丝在制备过程中被压缩及化学反应, 在陶瓷基体中形成的镍丝螺旋螺距减小至 0.7 mm。最终制得仿木质年轮结构 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料, 如图 2 所示。

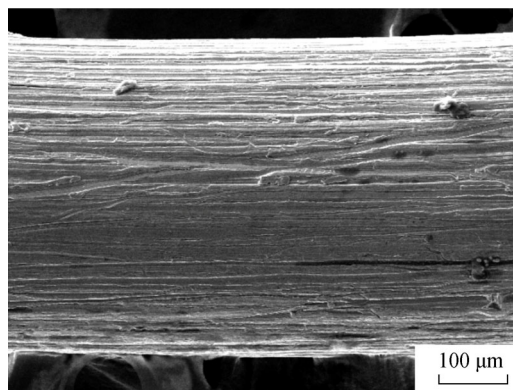


图 1 砂纸打磨后的镍丝表面

Fig. 1 Nickel wire surface after being ground by sandpaper

1.2 样品表征

采用 Archimedes 法测试材料的密度与气孔率。采用型号为 D/max2200PC 的 X 光衍射仪和型号为 DXRxi 的激光显微 Raman 成像光谱仪对材料进行物相分析。采用型号为 FEI Verios 460 的高分辨场发射扫描电子显微镜及其配套的能谱仪对材料进行微观组织观察与界面能谱分析。在型号为 1036PC

的万能材料试验机上采用三点弯曲法测定材料的抗弯强度, 样品尺寸为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ (跨距 16 mm), 加载速率 0.5 mm/min , 由于 Ni 丝纹路的结构异性, 对于弯曲强度测试样品, 在不同位置切割可得到不同类型的测试样品, 如图 3 所示, 即: 三点弯曲测试时施力方向垂直于 Ni 丝样品和平行于 Ni 丝的样品。以相同的三点弯曲法, 根据美国 ASTM C1421-18 标准, 使用单边切口梁法测定材料的断裂韧性, 样品尺寸为 $2.0\text{ mm} \times 4.0\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ (跨距 16 mm), 切口宽度 $<0.2\text{ mm}$, 加载速率 0.05 mm/min ; 采用华银 HV-1000A 显微 Vickers 硬度计测量 2 样品的 Vickers 硬度。



图 2 仿木年轮结构复合材料样品

Fig. 2 Samples of wood tree ring-like structure composites

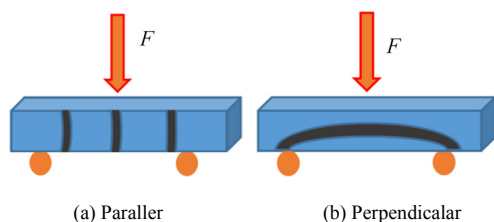


图 3 在不同方向上测量弯曲强度

Fig. 3 Bending strength tested in different direction

2 结果与讨论

2.1 物相分析

Si_3N_4 陶瓷的烧结为典型的液相烧结, 原始粉体 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中的 Si、N 原子溶解在液相中再重新析出并结晶形成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [17]。图 4 为 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温 30 min 热压烧结后的单相 Si_3N_4 陶瓷和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复相陶瓷的 XRD 谱。由图 4 可见, 单相 Si_3N_4 陶瓷和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复相陶瓷的 XRD 谱中主相均为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 这表明在热压烧结过程中, 单相陶瓷及复合材料中的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 原始粉末均完全相变为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。复合材料的 XRD 谱中除检测到添加相 Ni 相的峰位以外, 还出现 $\text{Ni}_2(\text{SiO}_4)$ 和 α -方石英的特征峰, 另外, XRD 谱中还检测到少量的石墨相, 石墨相的存在归因于石墨模具的污染。

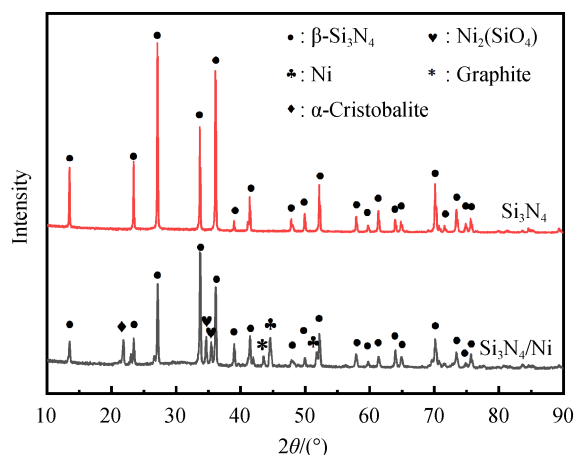


图 4 Si_3N_4 单相陶瓷和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合陶瓷 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of Si_3N_4 single-phase ceramics and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ composite ceramics

图 5 为 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料界面处 Raman 面扫图。由图 5 可见, 面扫区域内存在白色、黑色以及中间过渡色(白灰色和黑灰色)的不同颜色区域, 从白色到黑色的颜色过渡变化反映与镍的相关程度逐渐降低。对不同区域进行点扫分析, 结果如图 6 所示。白色区域与镍相关程度最高, 主要物质为 Ni; 白灰色区域物质主要为 Ni_2SiO_4 ; 黑灰色区域物质主要为 SiO_2 ; 黑色区域主要物质为 Si_3N_4 。从 Raman 面扫图来看, Ni 向 Si_3N_4 基体发生了均匀扩散, 扩散距离超过 $100\text{ }\mu\text{m}$ 。由 Raman 点扫图可知, 不同的颜色区域对应的点扫图谱中均存在 Si_3N_4 峰, 表明 Si_3N_4 在界面处也发生了明显扩散。综上, 可以推测界面处存在化学扩散并形成了化学过渡层。

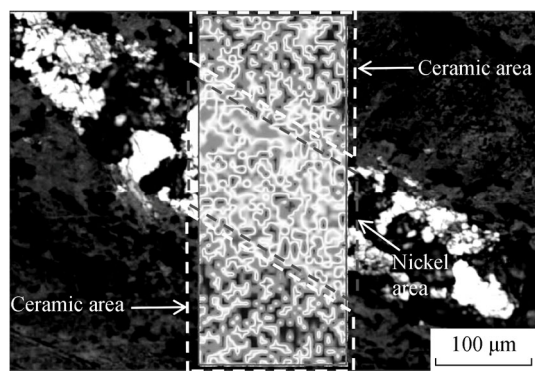
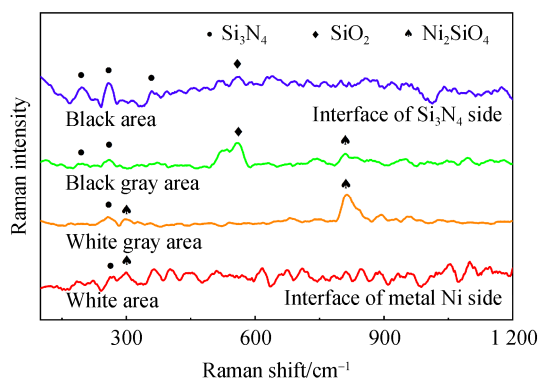
图 5 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料的 Raman 面扫图Fig. 5 Raman map scanning of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ ceramic composites

图 6 不同颜色区域对应的 Raman 点扫谱

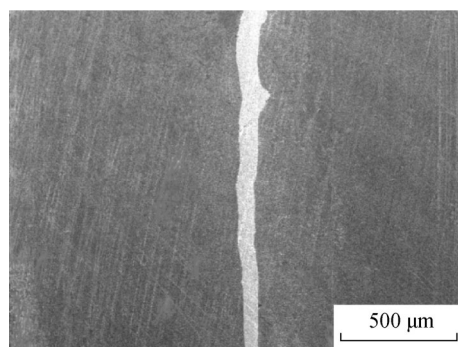
Fig. 6 Raman point scan spectra corresponding to different color regions

2.2 微观组织分析

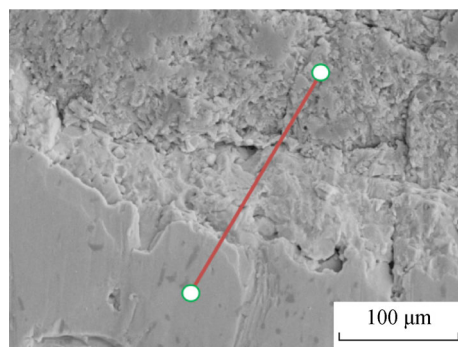
$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料的微观组织如图 7 所示。由图 7 可见, Ni 丝宽度均匀地分布于氮化硅基体中(图 7a), 且界面结合处未观察到明显的缝隙与开裂现象(图 7b)。对界面结合处进行 EDS 分析, 结果如图 8 所示。Si、Ni 元素在界面附近出现明显的元素渐进式变化, 其元素过渡层的宽度约为 $20\ \mu\text{m}$ 。图 7c 为 Ni 丝横断面。由图 7c 可见, 由于热压烧结时加压而引起原始形状的改变。经测量, 图 7c 中左右对角线长度约为 $256\ \mu\text{m}$, 上下对角线长度约为 $206\ \mu\text{m}$, 相较于 Ni 丝原始尺寸($400\ \mu\text{m}$)发生减小。结合 Raman 光谱的结果可进一步推断, 氮化硅基体与 Ni 丝之间发生了一定的化学反应, 在界面处形成了一定的化学物质。

图 9a 为界面处放大 15 000 倍的 SEM 照片。由图 9a 可见, 右侧为陶瓷区域, 柱状晶粒间相互交错, 晶粒尺寸细小; 左侧为金属 Ni 区域。材料表面未见明显孔洞, 且在交界的红色框区域观察到柱状晶粒在金属间交错生长现象。对其放大后观察, 如图 9b 所示。 Si_3N_4 晶粒在 Ni 中穿插生长, 两者间表现出

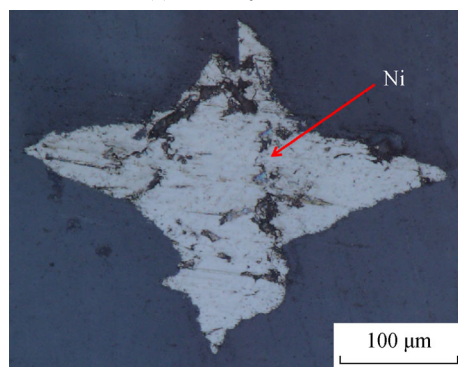
良好的亲润性, 表现出良好的机械结合, 这种犬牙交错的材料结构与 Raman 面扫中观察到的物相间的相互扩散结果一致。



(a) Longitudinal section



(b) Interface junctions



(c) Cross-section

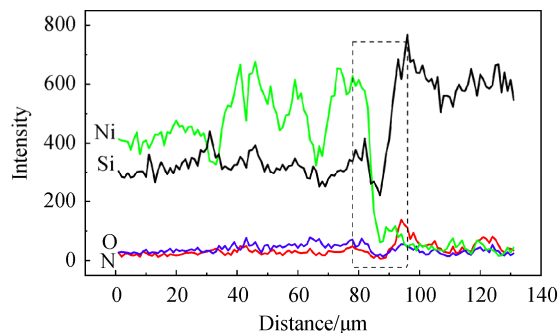
图 7 Si_3N_4 与 Ni 界面结合形貌图Fig. 7 Interface morphology of Si_3N_4 and Ni

图 8 界面处 EDS 线扫图

Fig. 8 EDS line scan spectra at the interface

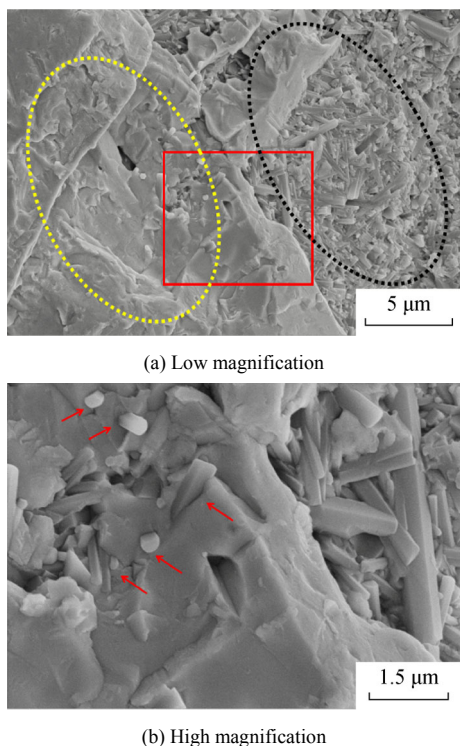


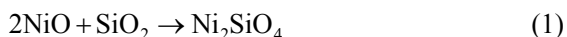
图9 界面结合处 SEM 照片
Fig. 9 SEM images of interface junction

图 10 为复合材料的断口形貌及其对应的 EDS 面扫图。由图 10 可见,通过形貌差异可明显地区分出 Si_3N_4 与金属 Ni 区域(图 10a),观察到 Ni 元素的富集(图 10b)和 Si、N 元素向 Ni 元素的扩散(图 10c、d),尤其是 Si 元素,发生了非常明显的扩散。相较于界面处 EDS 线扫中渐进式的元素变化,EDS 面扫元素分布更直观地验证了 Si_3N_4 晶粒在金属 Ni 中的交错生长现象,进一步验证了二者之间形成良好的机械结合。由以上分析可见,在复合材料的界面结合处既存在化学过渡层又存在较好的机械结合。

2.3 热力学计算

为了验证复合材料界面结合处化学过渡层的组成物质,对化学产物 Ni_2SiO_4 形成的热力学条件进行计算。

据相关学者研究得知^[18–24], Ni 在高温加热条件下可生成 NiO, NiO 的存在促进金属/陶瓷界面处化学反应的发生。同时, Si_3N_4 陶瓷可在一定条件下形成 SiO_2 ^[25]。基于此,可知形成 Ni_2SiO_4 的化学反应式为^[12,26–28]:



根据《实用无机物热力学数据手册》[见式(2)]可知。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

式中: ΔG 为 Gibbs 自由能; ΔH 为化学反应焓变差

值; T 为热力学温度($T=C+273.15$); ΔS 为化学反应熵变差值。

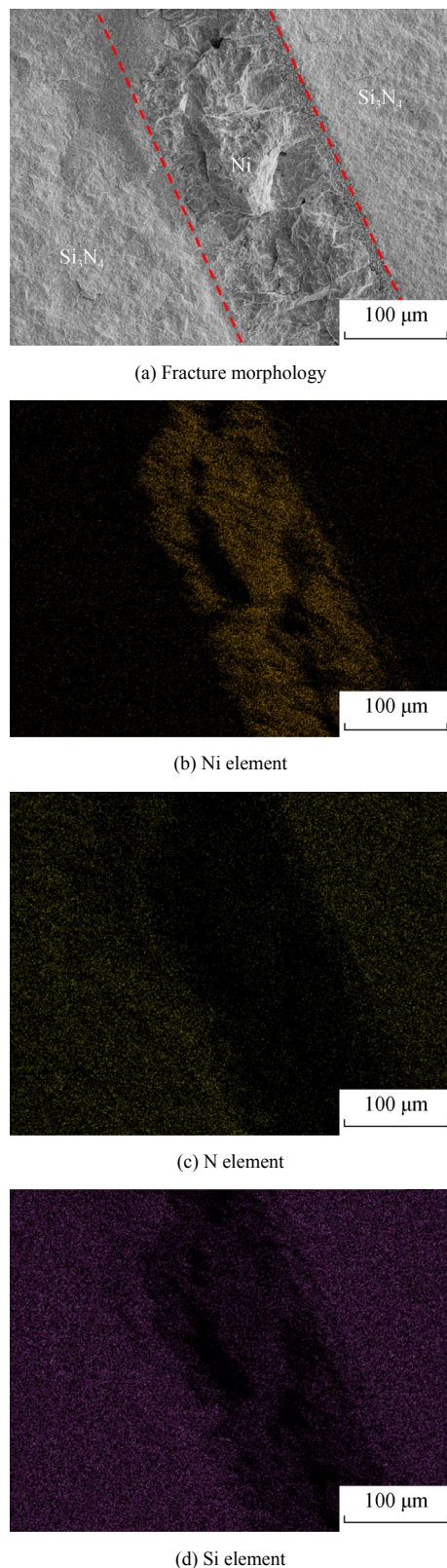


图 10 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料的断口形貌及 EDS 面扫元素分布
Fig. 10 Fracture morphology and EDS map scanning element distribution of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ composites

根据热力学原理，当化学反应在某条件下的 Gibbs 自由能变化值 ΔG 为负值时，此化学反应会自发进行，由《实用无机物热力学数据手册》查表后得 NiO、SiO₂ 和 Ni₂SiO₄ 等物质熵、焓值如表 1 所示，并带入式(2)后计算得到 $\Delta G=\Delta H-1\,973.15\Delta S=-586\,597.26<0$ ，即证明该化学反应可以发生，从而进一步说明复合材料中 Si₃N₄ 与 Ni 丝界面的化学过渡物质为 Ni₂SiO₄。结合以上研究可确认，复合材料在界面结合处的化学过渡层为：Si₃N₄-SiO₂-Ni₂SiO₄-NiO-Ni。

表 1 化学物质的熵和焓
Table 1 Entropy and enthalpy of chemicals

Substances	$H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
NiO	-240.6	38.0
SiO ₂	-876 130.0	42.8
Ni ₂ SiO ₄	-1405 196.0	110.0

2.4 物理力学性能

2.4.1 物理力学性能分析 图 11 为对 Si₃N₄/Ni 复合材料的界面结合处 2 侧显微 Vickers 硬度测试结果，图 12 为贯穿界面结合处的显微 Vicker 硬度变化曲线。由图 11 和图 12 可知，沿着陶瓷基体穿过镍丝再到陶瓷基体，硬度呈渐变式下降-上升的趋势，最低硬度值在 Ni 丝的中心位置，最高硬度值在陶瓷基体位置，陶瓷基体的平均硬度为 17.34 GPa。金属 Ni 丝的理论硬度值为 2.8 GPa，与测量值 15.74 GPa 间的差值表明，Si₃N₄ 晶粒向 Ni 的生长起到了硬化作用。该结果验证了 Si₃N₄ 与 Ni 之间形成了化学过渡层以及牢固的机械结合，与界面微观形貌中观察到的结果相吻合。

为了进一步探究复合材料的物理力学性能，对其弯曲强度、断裂韧性以及密度气孔率进行测试，将未加入 Ni 丝的单相 Si₃N₄ 陶瓷样品作为对照组记作 SN，将加入 5%Ni 丝的 Si₃N₄/Ni 复合陶瓷样品记作 SN/Ni，2 组样品制备和测试条件均保持一致。

性能测试结果如表 2 所示，SN/Ni 垂直于 Ni 丝

施力弯曲强度可达(989±87) MPa，较 SN 提升 22%，水平于 Ni 丝施力弯曲强度为(771±73) MPa，较 SN 略有下降；陶瓷部分硬度较 SN 基本不变；在断裂韧性方面，由于 Ni 丝的加入断裂韧性由 SN 的(6.25±0.5) MPa·m^{1/2} 提升到了(8.12±0.8) MPa·m^{1/2}，断裂韧性提升 30%，表现出良好的增韧效果。另外，密度与气孔率较单相 Si₃N₄ 陶瓷材料均有所提升。力学性能上的提升与微观组织结构分析结果相互印证。

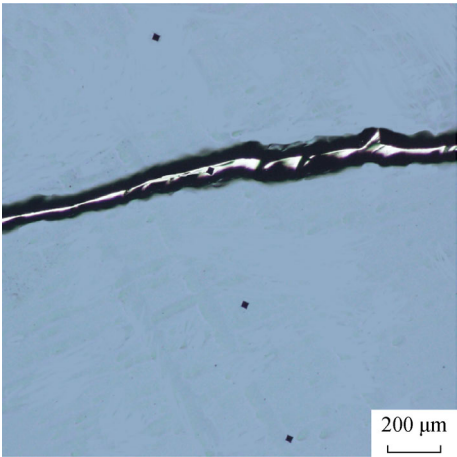


图 11 贯穿界面结合处的硬度打点分布
Fig. 11 Distribution of hardness dots at the joints through the interface

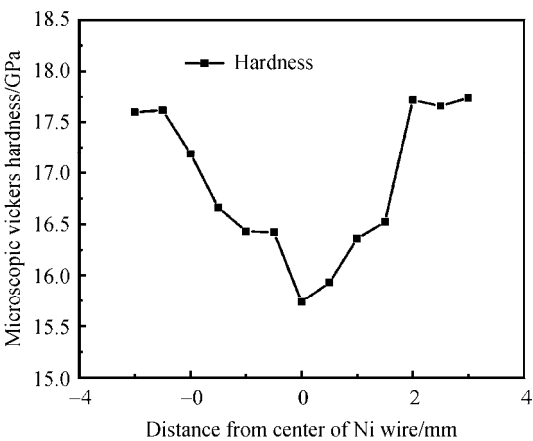


图 12 贯穿界面结合处的显微 Vickers 硬度变化曲线
Fig. 12 Vickers hardness change curve at the joint across the interface

表 2 物理力学性能参数
Table 2 Physical and mechanical property parameters

Performance parameters	Porosity/%	Density/(g·cm ⁻³)	Vickers hardness/GPa	Bending strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})
SN	0.84±0.2	3.18±0.02	17.56±0.3	812±81	6.25±0.5
SN/Ni	0.431±0.1	3.22±0.01	17.34±0.4(Ceramic parts)	771±73(Level of force application) 989±87(Vertical force)	8.12±0.8

2.4.2 增强增韧机理初探 图13为 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料的断口形貌。图13a为弯曲强度测试时水平于镍丝纹路方向施力得到的断口形貌，图中的区域A、区域B和区域C分别对应于陶瓷区域、金属镍区域、界面区域。由图13a可以看出，界面结合紧密，无明显缝隙，且在区域C可以明显观察到过渡区域。图13b为弯曲强度测试时垂直于镍丝纹路方向施力得到的断口形貌。由图13b可以看出，界面处及金属镍中出现裂纹，且存在明显裂纹偏转与分叉现象。

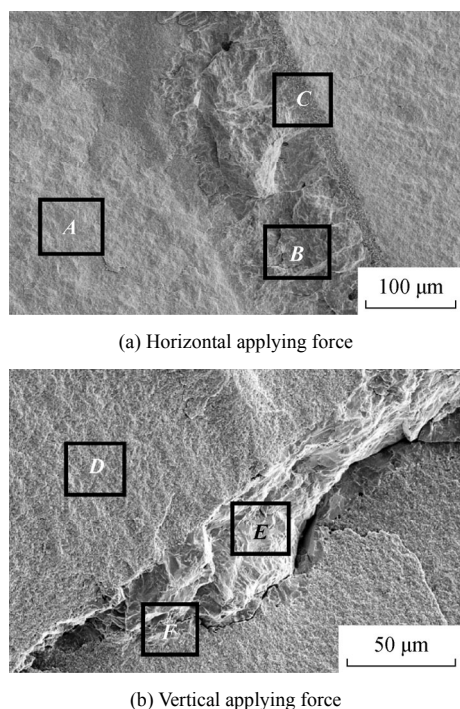


图13 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料的断口形貌(低倍)

Fig. 13 Fracture morphology of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ composite (Low magnification)

图14为图13a中不同区域断口形貌的放大图。由图14可见，金属Ni区域(图14a)的断口处，晶粒轮廓线高低落差较大，断口上存在明显的裂纹偏转，个别晶粒上形成细小密集的金属韧窝，晶粒间结合紧密。 Si_3N_4 区域(图14b)晶粒非常细小，晶粒主要为长柱状的 β 相 Si_3N_4 ，晶粒间交错生长，断口处存在较多的晶粒拔出现象，断裂方式主要为沿晶断裂。界面过渡区域(图14c)可以明显观察到 Si_3N_4 晶粒与镍晶粒交互生长的现象，以及 Si_3N_4 晶粒从Ni中拔出的痕迹，即外力对二者之间的机械结合破坏的过程。

Si_3N_4 晶粒向金属Ni内部扩散生长，与金属Ni之间形成交错生长的结构，达到了类似于纤维增强

效果，形成了一种晶粒间的、非常良好的机械结合，当外界力对材料进行破坏时，要打破这种强机械结合，需要极强的外力将 Si_3N_4 与金属Ni之间交错生长的晶粒剥离、拔出，因此，二者之间的良好机械结合起到了对基体材料的增强作用。

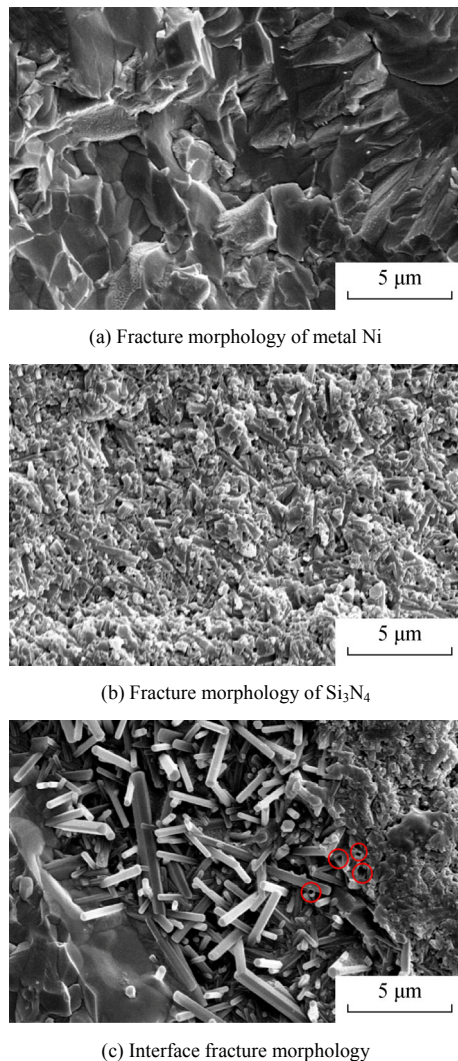
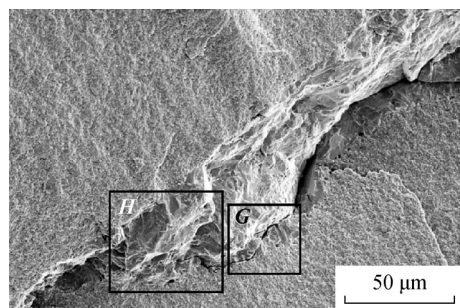


图14 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料的断口形貌(高倍)

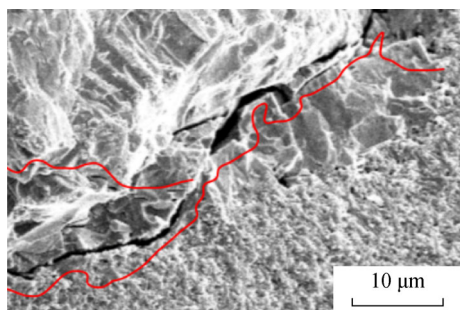
Fig. 14 Fracture morphology of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ composite (High magnification)

断裂韧性的断口形貌如图15a所示，在陶瓷基体与镍丝结合处出现明显的裂纹偏转和分叉。对图15a中区域G和区域H放大得到图15b和图15c。由图15b可见，当裂纹扩展至界面结合处裂纹发生明显的偏转和一定的分叉；由图15c可见，当裂纹向镍丝继续扩展时，裂纹会再次发生偏转和分叉。分析原因认为， Ni_2SiO_4 的形成在界面间充当过渡层，适量 Ni_2SiO_4 的存在有利于 Si_3N_4 与金属Ni间的界面结合，起到正向填充的作用，增加材料的致密度。由于化学过渡层的存在，当裂纹由 Si_3N_4

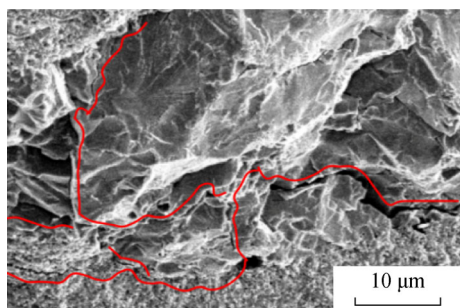
向金属 Ni 发生界面间扩展时, 由于线膨胀系数带来的界面张力以及裂纹途径物质的变化, 促进裂纹的偏转与分叉, 消耗大量的断裂功。同时, 镍丝由于其金属本质亦能起到阻尼作用。因此, 复合材料获得优异的断裂韧性。



(a) Fracture toughness morphology



(b) Crack deflection and bifurcation at boundary



(c) Internal crack deflection and bifurcation of Ni wire

图 15 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料界面断口处裂纹扩展

Fig. 15 Crack propagation at the interface of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ composites

以 Ni 丝为骨架、 Si_3N_4 粉料为填充, 经热压烧结制备出的仿木质年轮结构的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料, 界面结合良好, 且在界面处形成化学过渡层以及犬牙交错的微观结构, 这都起到了对 Si_3N_4 陶瓷基体增强、增韧的效果。

3 结论

1) 热压烧结制备获得仿木质年轮结构的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料, 在复合材料中 Si_3N_4 与 Ni 之间

发生了相互扩散并反应, 生成界面产物 Ni_2SiO_4 与 SiO_2 , 形成化学过渡层; 同时, Si_3N_4 晶粒在 Ni 中交错生长, 形成良好的机械结合。

2) 力学性能方面, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ni}$ 复合材料弯曲强度高达 $(989 \pm 87) \text{ MPa}$, 断裂韧性达 $(8.12 \pm 0.8) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 陶瓷基体硬度达 $(17.34 \pm 0.4) \text{ GPa}$, 弯曲强度与断裂韧性均较单相 Si_3N_4 有较好提升, 硬度基本保持不变。

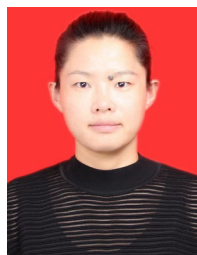
3) 由于 Si_3N_4 晶粒与金属 Ni 丝之间形成了犬牙交错的微观结构, 在机械啮合的作用下, 可以抵抗外力的破坏作用, 进而起到增强陶瓷基体的效应; 同时, 由于复合材料界面结合处形成化学过渡层, 由于裂纹途径物质的变化, 使裂纹在扩展过程中发生偏转和分叉, 消耗更大的断裂功, 进而起到增韧陶瓷基体的效应。

参考文献:

- [1] BALAZSI K, FURKO M, LIAO Z, et al. Porous sandwich ceramic of layered silicon nitride-zirconia composite with various multilayered graphene content[J]. J Alloys Compd, 2020, 832: 154984–154993.
- [2] WANG L, QI Q, ZHANG H, et al. High tough W-added silicon nitride ceramics[J]. Ceram Int, 2019, 45(15): 19055–19059.
- [3] DRESCH A B, VENTURINI J, BERGMANN C P. Improving the flexural-strength-to-density ratio in alumina ceramics with the addition of silicon nitride[J]. Ceram Int, 2021, 47(3): 3964–3971.
- [4] YAN S, WEI C B, ZOU H B, et al. Fabrication and tribological characterization of laser textured engineering ceramics: Si_3N_4 , SiC and ZrO_2 [J]. Ceram Int, 2021, 47(10): 13789–13805.
- [5] ZHANG M, JIAO D, TAN G, et al. Strong, fracture-resistant biomimetic silicon carbide composites with laminated interwoven nanoarchitectures inspired by the crustacean exoskeleton[J]. ACS Appl Nano Mater, 2019, 2(2): 1111–1119.
- [6] WILKERSON R P, GLUDOVATZ B, WATTS J, et al. A novel approach to developing biomimetic ("Nacre-Like") metal-compliant-phase (Nickel-Alumina) ceramics through coextrusion[J]. Adv Mater, 2016, 28(45): 10061–10067.
- [7] 豆鹏飞. 碳材料增韧氮化硅陶瓷研究进展[J]. 陶瓷, 2019(6): 54–64. DOU Pengfei. Ceramics(in Chinese), 2019(6): 54–64.
- [8] 豆高雅. 自增韧氮化硅陶瓷的制备与性能研究[J]. 陶瓷, 2019(9): 53–62. DOU Gaoya. Ceramics(in Chinese), 2019(9): 53–62.
- [9] HOON K J, JIN M H, KI J W, et al. Self-reinforced and high-thermal conductivity silicon nitride by tailoring α - β phase ratio with pressureless multi-step sintering[J]. Ceram. Int, 2021, 47(9): 13057–13064.
- [10] 吴庆文, 胡丰, 谢志鹏. 高性能氮化硅陶瓷的制备与应用新进展[J]. 陶瓷学报, 2018, 39(1): 13–19. WU Qingwen, HU Feng, XIE Zhipeng. J.Ceram (in Chinese), 2018, 39(1): 13–19.
- [11] 徐明, 方斌, 李祥龙. 碳纳米管增韧氮化硅陶瓷复合材料的研究[J]. 齐鲁工业大学学报(自然科学版), 2016, 30(1): 38–41. XU Ming, FANG Bin, LI Xianglong. J Shandong Inst Light Ind: Nat

- Sci Ed (in Chinese), 2016, 30(1): 38–41.
- [12] WOZNIAK J, PETRUS M, CYGAN T, et al. Influence of MXene (Ti_3C_2) phase addition on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics[J]. Mater, 2020, 13(22): 5221–5231.
- [13] 陈威, 赵自强, 娄瑞, 等. 热压烧结制备 Si_3N_4 -MLG复合陶瓷及其物理力学性能研究[J]. 中国陶瓷, 2020, 56(10): 42–49.
CHEN Wei, ZHAO Ziqiang, LOU Rui, et al. China Ceram (in Chinese), 2020, 56(10): 42–49.
- [14] 邵卓平. 木材损伤断裂与木材细观损伤基本构元[J]. 林业科学, 2007(4): 107–110.
SHAO Zuoping. Sci Silvae Sin (in Chinese), 2007(4): 107–110.
- [15] MISHNAEVSKY L, QING H. Micromechanical modelling of mechanical behaviour and strength of wood: state-of-the-art review[J]. Comput Mater Sci, 2008, 44(2): 363–370.
- [16] 龙克莹, 王东, 林兰英, 等. 木材多尺度界面结构及其力学性能的研究进展[J]. 中国造纸学报, 2021, 36(1): 88–94.
LONG Keying, WANG Dong, LIN Lanying, et al. Trans China Pulp Pap (in Chinese), 2021, 36(1): 88–94.
- [17] 刘剑, 谢志鹏, 肖志才, 等. 烧结助剂对氮化硅陶瓷热导率和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1865–1871.
LIU Jian, XIE Zhipeng, XIAO Zhicai, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(12): 1865–1871.
- [18] KHALILI S, CHENARI H M, MOTTAGHIAN F. Electrospinning fabrication of nickel oxide fibers: Whole powder pattern modeling (WPPM) approach, morphology, optical and magnetic properties[J]. Mater Res Bull, 2021, 140: 111305–111313.
- [19] GENG W C, CAO X R, XU S L, et al. Synthesis of hollow spherical nickel oxide and its gas-sensing properties[J]. Rare Met, 2021, 40(6): 1622–1631.
- [20] SALOKHE P K, SHETTI S S, PATIL V D, et al. Study of physical properties of chemical bath deposited nickel oxide thin films[J]. Mater Today: Proc, 2021, 43(P4): 2810–2813.
- [21] LUPO C, EBERHEIM F, SCHLETTWEIN D. Facile low-temperature synthesis of nickel oxide by an internal combustion reaction for applications in electrochromic devices[J]. J Mater Sci, 2020, 55(29): 14401–14414.
- [22] CHE ABDULLAH S S, MOHD NASRI N N, AHMAD ZAIDI N H, et al. Effect of H_2/N_2 mixtures on reduction of nickel oxide[J]. Mater Sci Forum, 2020, 1010: 280–285.
- [23] 宋正奇, 李志强, 郑绪东, 等. 镍钴基高温合金的氧化动力学与界面结合性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2019, 50(7): 1537–1543.
SONG Zhengqi, LI Zhiqiang, ZHENG Xudong, et al. J Cent South Univ: Sci Technol (in Chinese), 2019, 50(7): 1537–1543.
- [24] 牟津津, 武吉伟, 孙洋. 含铌镍基高温合金800 °C下的氧化行为研究[J]. 材料保护, 2018, 51(8): 126–129.
MU Jinjin, WU Jiwei, SUN Yang. Mater Prot (in Chinese), 2018, 51(8): 126–129.
- [25] 刘强. Si_3N_4 -h-BN复相陶瓷的制备工艺与性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学硕士学位论文, 2017.
LIU Qiang. Study on the preparation process and properties of Si_3N_4 -h-BN complex phase ceramics (in Chinese, dissertation). Xi'an: Shaanxi University of Technology, 2017.
- [26] ZOU K, LIN W, TIAN H P, et al. Study on Zn_2SiO_4 formation kinetics and activity stability of desulfurization sorbent[J]. China Pet Process Petrochem Technol, 2015, 17(1): 6–15.
- [27] 杨东海, 姚林侠. Zn_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 复相陶瓷的合成与性能研究[J]. 中国电子科学研究院学报, 2014, 9(2): 130–135.
YANG Donghai, YAO Linxia. J Caet (in Chinese), 2014, 9(2): 130–135.
- [28] 孙成礼, 张树人, 周晓华, 等. Mg_2SiO_4 固相合成及其性能研究[J]. 材料导报, 2008, 22(S3): 30–31.
SUN Chengli, ZHANG Shuren, ZHOU Xiaohua, et al. Mater Rep (in Chinese), 2008, 22(S3): 30–31.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



陈威, 工学博士, 副教授, 硕士生导师。陕西省普通高校青年杰出人才计划, 陕西省机械工程学会摩擦学分会理事。主持国家自然科学基金青年基金 1 项、陕西省自然科学基金面上项目 1 项、金属材料磨损控制与成型技术国家地方联合工程研究中心开放基金 1 项、陕西省教育厅科研专项项目 1 项、四川省省部级学科平台开放课题 1 项、陕西科技大学博士科研启动基金 1 项、陕西省普通高校青年杰出人才支持计划 1 项, 企业合作科研项目多项。以第一作者或通讯作者在摩擦学专业期刊如 Ceramic International, Wear, Tribology Letters, Tribology Transactions, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 等发表学术论文 30 余篇, 获得国家专利授权 10 余件, 发表在 Ceramic International 的论文获咸阳市自然科学优秀学术论文二等奖。主要科研方向为苛刻环境下摩擦磨损机制研究、特殊服役环境中的腐蚀机理研究、陶瓷基复合材料制备技术及推广。



朱朝龙, 陕西科技大学机械工程专业硕士研究生, 研究方向为陶瓷基复合材料制备技术及摩擦学性能研究。所在课题组研究项目包括: 苛刻环境(海洋环境、无润滑等)下摩擦磨损机制研究; 特殊服役环境中的腐蚀机理研究; 陶瓷基复合材料制备技术及推广。