

低温热压制备高硬度、高韧性 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w\text{-ZrB}_2$ 陶瓷

陈志伟, 郭伟明, 罗嗣春, 林华泰

(广东工业大学机电工程学院, 广州 510006)

摘 要: 通常低温热压烧结的 Si_3N_4 陶瓷具有较高的硬度和较低的断裂韧性; 而高温热压烧结的 Si_3N_4 陶瓷具有较低的硬度和较高的断裂韧性。为了获得高硬度、高韧性 Si_3N_4 陶瓷, 添加 20% SiC_w (SiC 晶须, 体积分数) 和 2.5% ZrB_2 , 在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 低温热压制备了 Si_3N_4 基陶瓷, 开展其相组成、致密度、显微结构和力学性能研究, 并与 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温热压烧结 Si_3N_4 进行了对比研究。结果表明: SiC_w 的引入阻碍了 Si_3N_4 低温致密化, 致密度从 97.9% 降低到 92.9%, Vickers 硬度从 20.5 GPa 降低到 16.4 GPa, 断裂韧性从 2.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 增加到 3.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。同步引入 SiC_w 和 ZrB_2 , 则促进 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变, 致密度仍在 97.5%, 硬度和韧性分别为 20.7 GPa 和 5.1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。与低温烧结 Si_3N_4 陶瓷相比, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w\text{-ZrB}_2$ 陶瓷的硬度未降低, 而韧性大幅提升; 与高温烧结 Si_3N_4 陶瓷相比, 硬度大幅提升。通过结合 SiC_w 、 ZrB_2 以及低温热压, 实现了高硬度、高韧性 Si_3N_4 基陶瓷的制备, 有望进一步推动其在陶瓷结构件领域的应用。

关键词: 氮化硅; 碳化硅晶须; 硼化锆; 低温热压烧结; 显微结构; 力学性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1527-06

网络出版时间: 2022-05-30



High Hardness and High Toughness $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w\text{-ZrB}_2$ Ceramics Prepared by Low-Temperature Hot Pressing

CHEN Zhiwei, GUO Weiming, LUO Sichun, LIN Huatai

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Low-temperature hot pressed Si_3N_4 ceramics show a greater Vickers hardness and a lower fracture toughness, while high-temperature hot pressed Si_3N_4 ceramics show a lower Vickers hardness and a higher fracture toughness. To prepare Si_3N_4 ceramics with a great Vickers hardness and a high fracture toughness, a low-temperature hot pressed Si_3N_4 ceramic was prepared *via* sintering at 1 500 $^{\circ}\text{C}$ with 20% SiC whisker (SiC_w , in volume fraction) and 2.5% ZrB_2 . The phase composition, relative density, microstructure and mechanical properties of low-temperature hot pressed Si_3N_4 ceramic were investigated, compared with high-temperature hot pressed Si_3N_4 ceramics at 1 800 $^{\circ}\text{C}$. The results show that the addition of SiC_w inhibits the densification of Si_3N_4 ceramics sintered at 1 500 $^{\circ}\text{C}$, and the relative density decreases from 97.9% to 92.9%, the Vickers hardness decreases from 20.5 GPa to 16.4 GPa, and the fracture toughness increases from 2.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to 3.4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. However, the addition of SiC_w and ZrB_2 promotes the phase transition from $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ to $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. The relative density of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w\text{-ZrB}_2$ reaches 97.5%, and the Vickers hardness and fracture toughness are 20.7 GPa and 5.1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. Compared with low-temperature hot pressed Si_3N_4 ceramic, the fracture toughness of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w\text{-ZrB}_2$ ceramic is improved without reducing the Vickers hardness. Compared with high-temperature hot pressed Si_3N_4 ceramic, the hardness is greatly improved. The Si_3N_4 -based ceramic with high hardness and toughness prepared *via* a low-temperature hot pressing with SiC_w and ZrB_2 can have a promising application in ceramic structural parts.

Keywords: silicon nitride; silicon carbide whisker; zirconium boride; low temperature hot pressing; microstructure; mechanical properties

收稿日期: 2021-09-29。 修订日期: 2021-11-09。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(5217020162)资助。

第一作者: 陈志伟(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 郭伟明(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-09-29. Revised date: 2021-11-09.

First author: CHEN Zhiwei (1996—), male, Master candidate.

E-mail: czwlkif@163.com

Correspondent author: GUO Weiming (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wmguo@gdut.edu.cn

Si_3N_4 陶瓷具有低密度、高硬度、高强度、良好的化学稳定性、耐腐蚀和耐磨等优异性能,作为一种重要的结构材料,在化学工程、发动机和切削刀具方面有重要应用^[1–3]。通常,为了实现致密化, Si_3N_4 陶瓷采用高温烧结(1 700~1 800 °C),在烧结过程中 α - Si_3N_4 会转变为 β - Si_3N_4 ^[4–5]。高温烧结的 Si_3N_4 陶瓷以 β 相为主,显微结构为棒状晶粒和等轴基体晶粒组成的双峰自增韧结构,具有低硬度(14~16 GPa)和高韧性(6~8 MPa·m^{1/2})的特征。而采用低温烧结(1 500~1 600 °C)的 Si_3N_4 陶瓷主相是等轴状晶粒的 α 相,具有高硬度(19~21 GPa)和低韧性(3~4 MPa·m^{1/2})的特征^[6–7]。因此,亟需开发同时兼具高硬度和高韧性的 Si_3N_4 陶瓷。

SiC_w 具有熔点高、密度低、强度高、弹性模量大、热膨胀率低、耐磨、耐腐蚀、耐高温氧化等特点^[8],通常用于陶瓷材料的增韧,以克服单相陶瓷材料韧性差、可靠性差等缺点^[9–10]。张玉峰等^[11]在 1 780 °C 热压烧结制备了 Si_3N_4 - SiC_w 陶瓷,发现 SiC_w 含量为 10%(体积分数)时,样品的强度和断裂韧性分别从纯 Si_3N_4 陶瓷的 838 MPa 和 8.4 MPa·m^{1/2} 提高到的 946 MPa 和 9.4 MPa·m^{1/2},样品的抗热震性也优于 Si_3N_4 陶瓷材料。Baldacim 等^[12]在 1 750 °C 热压烧结制备了不同 SiC_w 含量的 Si_3N_4 - SiC_w 陶瓷,结果表明 SiC_w 含量为 20%时,断裂韧性的提升效果最明显,但由于烧结温度较高,其硬度仅为 15.52 GPa。当前, Si_3N_4 - SiC_w 陶瓷普遍存在烧结温度较高、硬度低等问题。

研究表明^[13–14]:在低温烧结 Si_3N_4 陶瓷中引入过渡金属硼化物能够在保持高硬度的同时,改善断裂韧性。Yu 等^[15]引入 2.5% ZrB_2 ,在 1 500 °C 热压烧

结制备了 Si_3N_4 陶瓷。结果表明: ZrB_2 的引入促进了 α - Si_3N_4 向 β - Si_3N_4 的转化,改善了 Si_3N_4 陶瓷的断裂韧性,但是硬度有轻微降低,不过其硬度仍高于传统高温热压 Si_3N_4 陶瓷。

本研究以 Si_3N_4 为主相,引入 20% SiC_w 和 2.5% ZrB_2 作为第二相,在 1 500 °C 热压烧结制备 Si_3N_4 基陶瓷,系统研究其物相组成、显微结构和力学性能,以期制备高硬度、高韧性的 Si_3N_4 基陶瓷。

1 实验

1.1 样品制备

采用商业 Si_3N_4 (SN-E10,纯度不小于 98%,质量分数,宇部兴产株式会社,日本)、 β - SiC_w (平均直径 0.65 μm ,平均长度 11 μm)、自合成 ZrB_2 粉体(1~2 μm ,文献[16]报道了通过硼热还原法合成该粉体)为主要原料, Y_2O_3 (纯度大于 99%,3~6 μm ,北京泛德辰科技有限公司,中国)、 Al_2O_3 (TM-DAR,纯度>99.99%,大明化学工业株式会社,日本)粉体为烧结助剂。本研究制备的样品中,烧结助剂的添加量为 3.5% Y_2O_3 和 4% Al_2O_3 。原料按表 1 比例混合后,以 Al_2O_3 球为球磨介质,以无水乙醇为溶剂,在辊式球磨机进行球磨 12 h,然后通过旋转蒸发设备烘干,过筛。将添加 20% SiC_w (样品 SNW20-1500)和 20% SiC_w ~2.5% ZrB_2 (样品 SNW20ZB-1500)混合粉体装入 $\phi 30$ mm 石墨模具通过热压炉进行 1 500 °C 烧结;纯 Si_3N_4 (样品 SN-1500 和样品 SN-1800)分别进行 1 500 °C 和 1 800 °C 烧结。样品在烧结温度保温 1 h,烧结压力为轴向 30 MPa,1 800 °C 烧结为 N_2 气氛,1 500 °C 烧结为 Ar 气氛,气压为 1 个标准大气压。

表 1 样品的配方和烧结温度

Table 1 Formula composition and sintering temperature of samples

Sample No.	$\varphi(\text{Si}_3\text{N}_4)/\%$	$\varphi(\text{SiC}_w)/\%$	$\varphi(\text{ZrB}_2)/\%$	$\varphi(\text{Y}_2\text{O}_3)/\%$	$\varphi(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	Sintering temperature/°C
SN-1800	92.5			3.5	4	1 800
SN-1500	92.5			3.5	4	1 500
SNW20-1500	72.5	20		3.5	4	1 500
SNW20ZB-1500	70.0	20	2.5	3.5	4	1 500

φ —Volume fraction.

1.2 样品表征

烧结后的陶瓷样品用 Archimedes 排水法进行密度测量,采用原料粉体的混合法则计算理论密度和相对密度。用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成,测试条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流为 40 mA,扫描角度为 10°~90°,扫描速率

为 10(°)/min,步长为 0.02°。用 SU-8220 型场发射扫描电子显微镜观察样品的显微形貌。将样品经镜面抛光后,用 HXD-2000TM/LCD 型 Vickers 硬度计进行硬度测量,载荷 4.9 N,保荷时间 10 s。用 HVS-30ZC/LCD 型 Vickers 硬度计通过压痕法测量样品的断裂韧性,载荷 98 N,保荷时间 10 s,断

裂韧性的计算方法为式(1)^[17]。通过 XRD 谱获取在 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中 2 个最强峰的强度 I 用于计算 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 占总 Si_3N_4 的含量 C_β , 具体方法为: 选择 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的峰在 27.0° 和 36.0° , 分别对应(200)面和(120)面; 选择 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 峰在 20.6° 和 31.0° , 分别对应(101)面和(201)面。 C_β 计算方法见式(2)^[18]:

$$K_{\text{IC}} = P \{ \pi (C_1 + C_2 / 4) \}^{-3/2} \times (\tan \beta)^{-1} \times 10^{-6} \quad (1)$$

其中: K_{IC} 为样品断裂韧性, $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; P 为金刚石压头加载载荷, N; C 为压痕的对角线裂纹长度, m; β 为金刚石压头角度的一半, 68° 。

$$C_\beta = 100\% \times (I_{\beta(200)} + I_{\beta(120)}) / (I_{\alpha(101)} + I_{\alpha(201)} + I_{\beta(200)} + I_{\beta(120)}) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 物相和显微结构分析

样品 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可以看出, 烧结温度为 1800°C 时, 样品 SN-1800 中只检测到 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相, 这是由于 Si_3N_4 在高烧结温度条件下, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 全部相变成了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。而对于低温(1500°C)烧结的 Si_3N_4 陶瓷, 样品 SN-1500、样品 SNW20-1500 和样品 SNW20ZB-1500 以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主相, 含有微弱的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相, 这是由于烧结温度(1500°C)较低, 仅有少部分 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 变成了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。通过 XRD 计算低温烧结的样品 SN-1500、样品 SNW20-1500 和样品 SNW20ZB-1500 中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 占 Si_3N_4 的含量 C_β 如表 2 所示。样品 SNW20-1500 与样品 SN-1500 中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 占 Si_3N_4 的含量相近($8\% \sim 9\%$), 说明 SiC_w

对 Si_3N_4 陶瓷烧结过程中的相变没有明显影响; 而样品 SNW20ZB-1500 中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 占 Si_3N_4 的含量升高到 16.6% , 说明少量 ZrB_2 (2.5%)能够促进 Si_3N_4 陶瓷在低温烧结过程中的相变, 这与 Yu 等^[15]的研究结果类似。由于 SiC_w 和 ZrB_2 引入, 在样品 SNW20-1500 和样品 SNW20ZB-1500 中检测到了 SiC 相, 在样品 SNW20ZB-1500 中检测到 ZrB_2 。此外, 在样品 SNW20-1500 和样品 SNW20ZB-1500 中分别检测到了少量 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、Si、ZrN、BN 相。Si、ZrN 和 BN 相的产生如反应(3)和反应(4)所示^[19]。烧结过程中, 由于保护气氛为 Ar, 在低 N_2 分压的环境下, Si_3N_4 在 1500°C 时能发生反应(3), 缓慢分解产生 Si 和 N_2 。生成的 N_2 进一步与 ZrB_2 发生反应(4), 生成 ZrN 和 BN。由于生成的 N_2 被消耗, 进一步促进反应(3)的进行, 最终生成了微量的 Si、ZrN 和 BN 相。

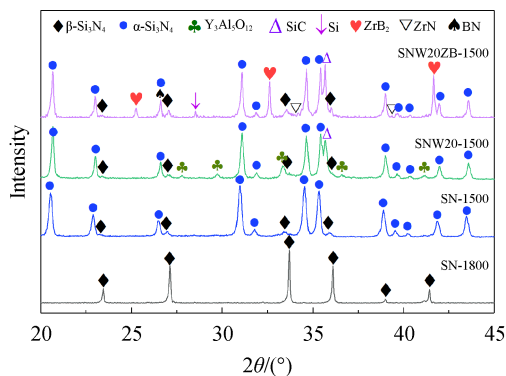


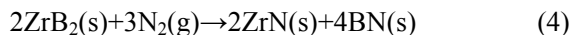
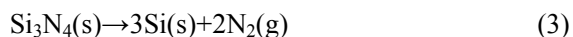
图 1 样品 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

表 2 样品的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量、致密度和力学性能

Table 2 Content of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, relative density and mechanical properties of samples

Sample No.	$C_\beta/\%$	Relative density/%	Hardness/GPa	Fracture toughness/ $(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$
SN-1800	100.0	98.7	16.0 ± 0.4	7.0 ± 0.4
SN-1500	8.9	97.9	20.5 ± 0.5	2.9 ± 0.2
SNW20-1500	8.3	92.9	16.4 ± 0.6	3.4 ± 0.3
SNW20ZB-1500	16.6	97.5	20.7 ± 0.5	5.1 ± 0.3



样品 SN-1800、样品 SN-1500、样品 SNW20-1500 和样品 SNW20ZB-1500 的相对密度如表 2 所示。样品 SNW20-1500 的相对密度较低, 仅为 92.9% , 其他样品均在 $97\% \sim 99\%$ 。这表明, 直接引入 SiC_w 将抑制 Si_3N_4 陶瓷的低温热压致密化, 而同时引入 ZrB_2 则有助于改善致密化, 具体机理将结合显微结构分析。

样品的断面和刻蚀的抛光面形貌及 EDS 能谱如图 2 所示。结合 XRD 分析, 1800°C 高温烧结的样品 SN-1800 晶粒粗大, 为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 棒状晶粒和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 等轴晶粒组成的粗晶双峰显微结构(如图 2a~图 2b 所示)。而 1500°C 低温烧结样品 SN-1500 中 Si_3N_4 晶粒细小, 主要为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 等轴状晶粒组成的细晶显微结构(如图 2c~图 2d 所示)。在样品 SNW20-1500 和样品 SNW20ZB-1500 中(分别为图 2e~图 2f 和图 2g~图 2h), 经过刻蚀后 Si_3N_4

晶粒会受到腐蚀,基本呈现等轴形貌,而未受腐蚀的 SiC_w 呈棒状形貌,2 个样品具有相似的显微结构,主要由等轴状 Si_3N_4 晶粒和长棒状 SiC_w (图 2e 和图 2g 中箭头标注位置)组成。结合 EDS 能谱结果,进一步证实样品 SNW20ZB-1500 中的棒状晶粒为 SiC_w ,白色的晶粒为 ZrB_2 ,由于 EDS 分辨率的限制,会检测到相邻 Si_3N_4 晶粒和晶界相的元素。虽然 XRD 结果显示,相对于样品 SN-1500 和样品 SNW20-1500,样品 SNW20ZB-1500 的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量有所提高($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 占 Si_3N_4 的含量升到 16.6%),但实际上仍处于较低水平,同时 Al_2O_3

体系的烧结助剂促进 Si_3N_4 晶粒各向异性生长的效果显著低于 MgO 体系^[20],导致在微观形貌中较难观察到棒状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。从图 2e~图 2f 可以看到,样品 SNW20-1500 中孔洞较多,致密度差,而其余样品均没有明显的孔洞,致密度高,这与相对密度计算结果一致,进一步说明 SiC_w 的引入阻碍了 Si_3N_4 烧结过程中的致密化。通过添加 2.5% ZrB_2 之后,致密度从 92.9%提高到了 97.5%,这是因为, ZrB_2 与 Si_3N_4 、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 之间反应形成了 Si-Al-O-N-Y-Zr-B 液相,降低了液相黏度,从而促进致密化^[21-22]。

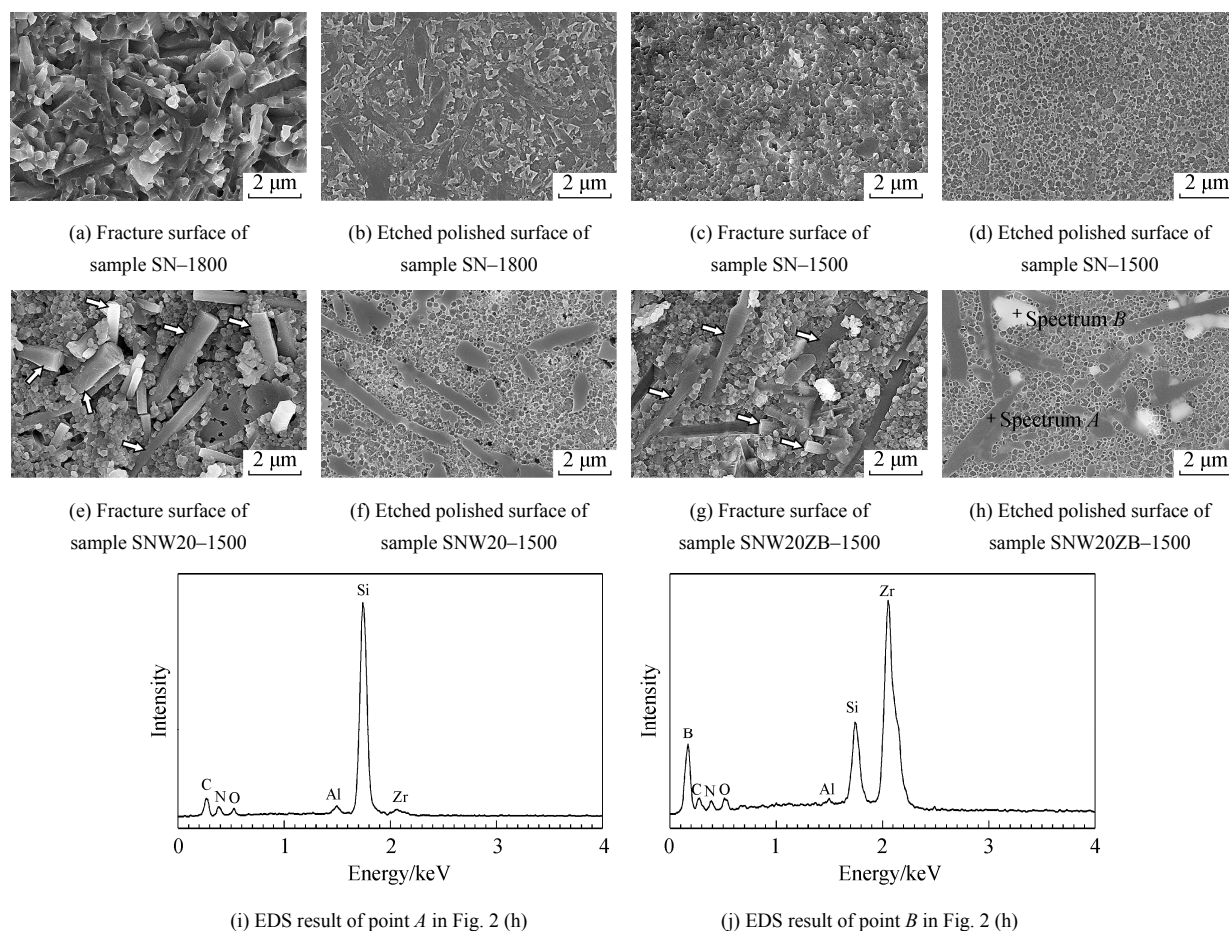


图 2 样品的断面、刻蚀的抛光面形貌和 EDS 能谱

Fig. 2 Fracture surface and etched polished surface and EDS results of samples

2.2 力学性能分析

样品的力学性能如表 2 所示。样品 SN-1800、样品 SN-1500、样品 SNW20-1500 和样品 SNW20ZB-1500 的 Vickers 硬度分别为 (16.0 ± 0.4) GPa、 (20.5 ± 0.5) GPa、 (16.4 ± 0.6) GPa 和 (20.7 ± 0.5) GPa。高温烧结的样品 SN-1800 物相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,晶粒粗大,因此硬度较低 $[(16.0 \pm 0.4)$ GPa]。低温烧结的样品

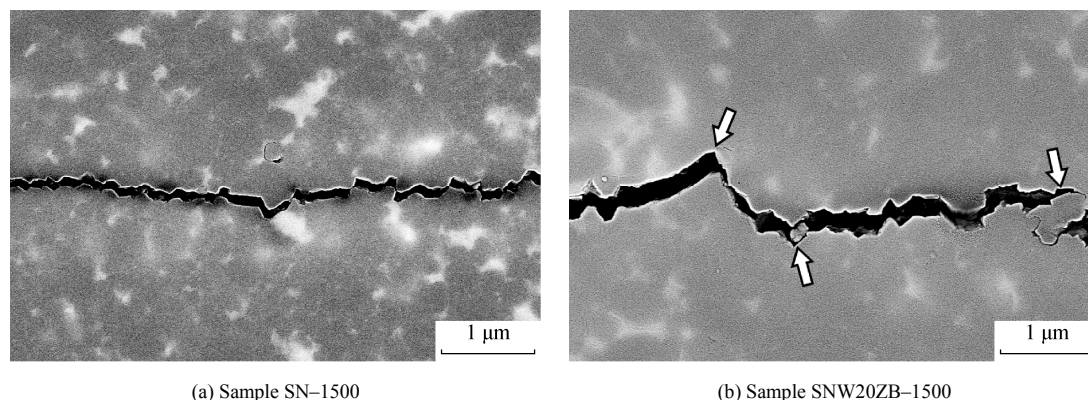
SN-1500 物相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 主相,且晶粒尺寸细小,因此硬度较高 $[(20.5 \pm 0.5)$ GPa]。添加 SiC_w 后,阻碍了 Si_3N_4 陶瓷致密化,样品 SNW20-1500 相对密度只有 92.9%,导致其硬度较低 $[(16.4 \pm 0.6)$ GPa]。引入 ZrB_2 后,显著改善了其致密化,相对密度达到 97.5%,因此样品 SNW20ZB-1500 硬度较高,达到 (20.7 ± 0.5) GPa。先前研究中^[15],在 Si_3N_4 加入 ZrB_2

后, 由于 ZrB_2 本征硬度低于 Si_3N_4 以及促进了 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的转化, 导致其硬度轻微下降。然而在本研究中, 与样品 SN-1500 相比, 样品 SNW20ZB-1500 的硬度几乎没有变化, 这主要是因为 SiC_w 的高本征硬度。

样品 SN-1800、样品 SN-1500、样品 SNW20-1500 和样品 SNW20ZB-1500 的断裂韧性分别为 $(7.0 \pm 0.4) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $(2.9 \pm 0.2) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $(3.4 \pm 0.3) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 $(5.1 \pm 0.3) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。样品 SN-1800 显微结构为等轴晶粒与棒状晶粒组成的双峰自增韧结构, 因此断裂韧性较高 $[(7.0 \pm 0.4) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$, 而低温烧结的样品 SN-1500 为细小等轴晶粒结构, 断裂韧性较差 $[(2.9 \pm 0.2) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$ 。引入 SiC_w 后, 样品 SNW20-1500 的断裂韧性提升到 $(3.4 \pm 0.3) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 但由于致密度差, 所以提升幅度较小。而同步引入 SiC_w 和 ZrB_2 后, 断裂韧性从 $(2.9 \pm 0.2) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 显著提升到 $(5.1 \pm 0.3) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。 ZrB_2 促进了致密化,

样品的微观形貌展现出等轴状 Si_3N_4 晶粒与长棒状 SiC_w 组成的双峰显微结构, 在致密的前提下, SiC_w 显著改善了低温烧结 Si_3N_4 陶瓷的断裂韧性。同时, Guo 等^[23]研究发现, 在热膨胀系数低的 Si_3N_4 ($3.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) 中添加热膨胀系数高的 MoSi_2 ($9.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), 可以通过热膨胀不匹配引起的残余应力进行增韧。 ZrB_2 的热膨胀系数为 $7.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 而 Si_3N_4 的热膨胀系数为 $3.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 能产生残余应力增韧。

通过扫描电子显微镜观察样品 SN-1500 和样品 SNW20ZB-1500 用压痕法诱导微裂纹扩展的形貌如图 3 所示。由图 3 可以看出, 样品 SNW20ZB-1500 的裂纹比样品 SN-1500 的更为曲折, 存在显著的裂纹偏转和裂纹桥接现象(图 3 中箭头位置)。由于这些增韧机理的存在, 低温热压烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w\text{-ZrB}_2$ 陶瓷具有较高的断裂韧性。



(a) Sample SN-1500

(b) Sample SNW20ZB-1500

图 3 样品的裂纹扩展形貌

Fig. 3 Crack propagation morphology of the samples

通过 SiC_w 和 ZrB_2 协同作用, 在 1500°C 热压烧结制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w\text{-ZrB}_2$ 陶瓷, 在没有降低 Vickers 硬度的前提下, 显著提升了断裂韧性, 实现了高硬度、高韧性 Si_3N_4 基陶瓷的制备。

3 结论

研究了 $20\%\text{SiC}_w$ 和 $2.5\%\text{ZrB}_2$ 对 1500°C 低温热压烧结 Si_3N_4 陶瓷的物相组成、致密度、显微结构和力学性能的影响, 并与 1800°C 高温热压烧结 Si_3N_4 陶瓷进行了对比研究。

1) 1800°C 烧结的 Si_3N_4 硬度较低 $[(16.0 \pm 0.4) \text{GPa}]$, 但断裂韧性较高 $[(7.0 \pm 0.4) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$; 1500°C 烧结的 Si_3N_4 硬度较高 $[(20.5 \pm 0.5) \text{GPa}]$, 但断裂韧性较低 $[(2.9 \pm 0.2) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$ 。

2) 仅添加 SiC_w 阻碍了 Si_3N_4 致密化, 使致密度从 97.9% 下降到 92.9% 。显微结构为等轴状 Si_3N_4 晶粒和长棒状 SiC_w 组成, 孔洞较多, 硬度降低到 $(16.4 \pm 0.6) \text{GPa}$, 断裂韧性增加到 $(3.4 \pm 0.3) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

3) 共同添加 SiC_w 和 ZrB_2 促进了 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变, 致密度保持在 97.5% 。其显微结构为等轴状 Si_3N_4 晶粒和长棒状 SiC_w 组成, 硬度保持在 $(20.7 \pm 0.5) \text{GPa}$, 断裂韧性提升到 $(5.1 \pm 0.3) \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。通过 SiC_w 和 ZrB_2 的协同作用, 可以在较低的热压烧结温度 (1500°C) 制备出兼具高硬度和高韧性 Si_3N_4 基陶瓷。

参考文献:

- [1] RILEY F L. Silicon nitride and related materials[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(2): 245-265.

- [2] BOCANEGRA-BERNAL M H, MATOVIC B. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures[J]. *Mater Sci Eng A*, 2010, 527(6): 1314–1338.
- [3] 秦笑威, 盛利文, 李双, 等. 振荡压力烧结氮化硅陶瓷微观形貌及其力学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(6): 803–809.
QIN Xiaowei, SHENG Liwen, LI Shuang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(6): 803–809.
- [4] HAMPSHIRE S. Silicon nitride ceramics—review of structure, processing and properties[J]. *J Achiev Mater Manuf Eng*, 2007, 24(1): 43–50.
- [5] ZIEGLER G, HEINRICH J, WTTING G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride[J]. *J Mater Sci*, 1987, 22(9): 3041–3086.
- [6] GRESKOVICH C, GAZZA G E. Hardness of dense α - and β - Si_3N_4 ceramics[J]. *J Mater Sci Lett*, 1985, 4(2): 195–196.
- [7] KAWAOKA H, ADACHI T, SEKINO T, et al. Effect of phase ratio on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics[J]. *J Mater Res*, 2001, 16(8): 2264–2270.
- [8] 刘成勇. $\text{SiC}_w/\text{ZrB}_2$ 复相陶瓷的制备及力学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
LIU Chengyong. Fabrication and mechanical properties of SiC whisker reinforced ZrB_2 ceramic matrix composites (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [9] KRENKEL W, BERNDT F. C/C–SiC composites for space applications and advanced friction systems[J]. *Mater Sci Eng A*, 2005, 412(1–2): 177–181.
- [10] FAN S, ZHANG L, CHENG L, et al. Microstructure and frictional properties of C/SiC brake materials with sandwich structure[J]. *Ceram Int*, 2011, 37(7): 2829–2835.
- [11] 张玉峰, 黄校先. SiC 晶须补强 Si_3N_4 复合材料的研究[J]. *无机材料学报*, 1992, 7(3): 329–333.
ZHANG Yufeng, HUANG Xiaoxian. *J Inorg Mater*(in Chinese), 1992, 7(3): 329–333.
- [12] BALDACIM S A, SANTOS C, SILVA O, et al. Mechanical properties evaluation of hot-pressed Si_3N_4 – $\text{SiC}_{(w)}$ composites[J]. *Int J Refract Met H*, 2003, 21(5–6): 233–239.
- [13] WU L X, GUO W M, LI J X, et al. Si_3N_4 – ZrB_2 ceramics prepared at low temperature with improved mechanical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 4217–4221.
- [14] GUO W M, WU L X, YU J J, et al. Effect of ZrB_2 content on phase assemblage and mechanical properties of Si_3N_4 – ZrB_2 ceramics prepared at low temperature[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(11): 4870–4875.
- [15] YU J J, WEI W X, GUO W M, et al. Enhanced mechanical properties of Si_3N_4 ceramics with ZrB_2 –B binary additives prepared at low temperature[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 5102–5105.
- [16] ZENG L Y, LIU Q Y, SUN S K, et al. Microstructure evolution of MeB_2 (Me=Zr, Ti) powders prepared by borothermal reduction during heat treatment at 1 000 °C–1 800 °C[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 23794–23797.
- [17] Evans A G, CHARLES E A. Fracture toughness determination by indentation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59: 371–376.
- [18] PIGEON R G, VARMA A. Quantitative phase analysis of Si_3N_4 by X-ray diffraction[J]. *J Mater Sci Lett*, 1992, 11(20): 1370–1372.
- [19] GUO W M, WU L X, MA T, et al. Chemical reactivity of hot-pressed Si_3N_4 – ZrB_2 ceramics at 1 500–1 700 °C[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35: 2973–2979.
- [20] BECHER P F, PAINTER G S, SHIBATA N, et al. Effects of rare earth (RE) intergranular adsorption on the phase transformation and microstructure evolution in silicon nitride with RE_2O_3 +MgO additives: fracture behavior[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(7): 2328–2336.
- [21] 于俊杰. 基于显微结构调控的高硬高韧氮化硅陶瓷的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
YU Junjie. Silicon nitride ceramics with high hardness and toughness based on microstructure tailoring (in Chinese, dissertation). Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019.
- [22] LIN R L, BAO W C, YU J J, et al. Effect of ZrB_2 and its oxide impurities (ZrO_2 and B_2O_3) on hot-pressed Si_3N_4 ceramics at low temperature[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41: 6763–6766.
- [23] GUO Z, PARLINSKA-WOJTAN M, BLUGAN G, et al. The influence of the grain boundary phase on the mechanical properties of Si_3N_4 – MoSi_2 composites[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(8): 2875–2884.