

高熵硼化物含量对 Si_3N_4 陶瓷显微结构与性能的影响

林锐霖, 顾乾坤, 罗嗣春, 张 岩, 郭伟明, 林华泰

(广东工业大学机电工程学院, 广州 510006)

摘 要: 氮化硅(Si_3N_4)陶瓷具有广泛的工业应用潜力, 但其硬度和断裂韧性往往难以兼顾, 这会限制到 Si_3N_4 陶瓷的应用。为了获得兼具高硬度和高韧性的 Si_3N_4 陶瓷, 以高熵硼化物($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 为添加剂, 使用放电等离子烧结法在 1 600 °C 制备了 Si_3N_4 陶瓷材料。研究了($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 对 Si_3N_4 陶瓷的相组成、致密度、显微组织和力学性能的影响。结果表明: 与未添加($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 的 Si_3N_4 陶瓷相比, 在较低的烧结温度下(1 600 °C), 仅添加 1.0%(体积分数)的($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 就能将 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的质量分数从 38% 提高到 53%, 获得双峰显微结构。因而, Si_3N_4 基陶瓷的断裂韧性从 $(5.4\pm 0.3)\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提升到 $(6.9\pm 0.2)\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 而硬度维持在 $(20.2\pm 0.2)\text{GPa}$ 。随着高熵硼化物的含量增加到 2.5% 和 5.0%, Si_3N_4 基陶瓷致密度降低且相变进一步增加, 导致硬度降低。

关键词: 氮化硅陶瓷; 高熵硼化物; 相组成; 显微结构; 力学性能

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1499-05

网络出版时间: 2022-05-30



Effect of High-Entropy Boride Content on Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics

LIN Ruilin, GU Qiankun, LUO Sichun, ZHANG Yan, GUO Weiming, LIN Huatai

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

Abstract: Silicon nitride (Si_3N_4) ceramics have a wide potential application in industrial processes, but high fracture toughness and hardness are always difficult to be handled, thus affecting the application of Si_3N_4 ceramics. In this paper, silicon nitride ceramics were fabricated via spark plasma sintering at 1 600 °C with high-entropy boride phase ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 as sintering aids. The effect of ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 on the phase assemblage, densification, microstructure and mechanical properties was investigated. Compared with ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 -free Si_3N_4 ceramic, the addition of only 1.0% (in volume fraction) ($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$) B_2 in the ceramic can increase the mass fraction of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ from 38% to 53% at 1 600 °C, showing a bimodal microstructure. As a consequence, the fracture toughness of Si_3N_4 -based ceramic increases from $(5.4\pm 0.3)\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $(6.9\pm 0.2)\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, and the hardness maintains $(20.2\pm 0.2)\text{GPa}$. The relative density of Si_3N_4 -based ceramics decreases and the phase transformation enhances with increasing the high-entropy boride fraction to 2.5% and 5.0%, thus leading to a decrease in the hardness.

Keywords: silicon nitride ceramic; high-entropy boride; phase assemblage; microstructure; mechanical properties

氮化硅(Si_3N_4)陶瓷具有高强度、高硬度、良好的耐高温性、高热导率、耐磨性、抗腐蚀性等优异性能, 在冶金化工、机械加工、电子信息、生物医学等领域具有广泛的应用前景^[1-5]。 Si_3N_4 陶瓷通常

在较高温度(1 800 °C)进行烧结, 获得高 β 相含量和双峰显微结构, 进而实现增韧。但由于高温下 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 全部或绝大部分转变为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相, 且晶粒尺寸增大, 导致 Si_3N_4 的硬度相对较低(约 16 GPa)^[6-7]。

收稿日期: 2021-10-21。 修订日期: 2022-01-06。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(5217020162)。

第一作者: 林锐霖(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 郭伟明(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-21. Revised date: 2022-01-06.

First author: LIN Ruilin (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1220625933@qq.com

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

E-mail: wmguo@gdut.edu.cn

而在较低的温度(如 1 500 °C), 可烧结得到高硬度的以 α - Si_3N_4 为主相的 Si_3N_4 陶瓷, 但其韧性较差^[8]。

为了使 Si_3N_4 陶瓷同时具备高硬度与高韧性, 可以通过添加硼化物并结合低温烧结的方法进行制备^[9]。在 Si_3N_4 中引入 2.5%(体积分数)的 ZrB_2 ^[10], 在 1 500 °C 热压烧结获得的 Si_3N_4 陶瓷 β 相含量从 19%(质量分数)增加到 36%, 断裂韧性从 $(5.2 \pm 0.2) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 提高到 $(6.4 \pm 0.4) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 硬度从 $(23.5 \pm 0.6) \text{ GPa}$ 降低到 $(21.9 \pm 0.6) \text{ GPa}$, 但仍显著高于传统热压烧结氮化硅陶瓷的硬度。而使用 HfB_2 作为添加剂, SPS 烧结的 Si_3N_4 陶瓷也有类似的结果, 在低温(1 600 °C) 烧结条件下, 获得了高韧性 $((7.7 \pm 0.6) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$ 的 Si_3N_4 陶瓷^[8]。上述研究显示, 过渡金属硼化物虽然在低温下促进 Si_3N_4 的相变, 提升了 Si_3N_4 陶瓷断裂韧性, 但是导致其硬度下降。

为了在 Si_3N_4 陶瓷增韧的同时, 又能保持其高硬度, 引入高熵硼化物作为第二相具有较大的可能性。一方面, 高熵硼化物是多种单一组元过渡金属硼化物(HfB_2 、 ZrB_2 等)的固溶体, 具有单一组元硼化物类似的性质, 将高熵硼化物添加到 Si_3N_4 中有可能促进 Si_3N_4 的低温相变, 形成具有双峰结构的显微组织, 进而提升 Si_3N_4 的断裂韧性。另一方面, 由于原子半径的差异产生较多的晶格畸变, 增加了位错运动的阻力, 导致高熵硼化物具有比单一组元硼化物更高的硬度^[11], 可达 30 GPa^[12–13], 有望在增韧的同时进一步保持或提高 Si_3N_4 陶瓷的硬度。

本工作将高熵硼化物($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$) 粉末引入 Si_3N_4 陶瓷中, 通过 SPS 烧结法在 1 600 °C 下制备得到 Si_3N_4 基陶瓷, 研究了不同含量高熵硼化物(0、1.0%、2.5%和 5.0%, 体积分数)对材料致密度、相组成、显微结构、Vickers 硬度和断裂韧性等的影响。

1 实验

1.1 原料及配方

选用的实验原料有: 商业 Si_3N_4 粉体(SN-E10, α - Si_3N_4 含量>95%含量, 氧含量<2%, 日本宇部兴产株式会社)、 MgO 粉体(100 nm, 纯度为 99.9%, 杭州万景新材料有限公司)、 Yb_2O_3 (3~6 μm , 纯度为 99.99%, 北京泛德辰科技有限公司)、硼热/碳热还原法自合成的高熵硼化物粉体($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$)。以 HfO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 、 B_4C 和 C

为原料, 摩尔比为 2:2:1:1:2:6:12, 充分混合后在真空中 1 600 °C 热处理 1 h 合成($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{B}_2$) 粉体^[13]。粉体的体积分数按表 1 的配比进行混合, 粉体编号分别记作样品 SN、样品 SNB-1、样品 SNB-2.5 和样品 SNB-5。

1.2 样品制备

将不同配方的粉体按照表 1 所示的比例称取, 与 Si_3N_4 磨球和无水乙醇装入聚乙烯罐中进行 24 h 的辊式球磨。球磨浆料通过旋转蒸发仪去除无水乙醇, 并经过 60 °C 烘箱干燥 24 h 后将粉体过 100 目筛(筛孔尺寸为 150 μm)。将粉体放入内径为 20 mm 的石墨模具中, 进行放电等离子烧结(SPS, HPD-10-FL, 德国 FCT 系统公司)。烧结工艺为将不同粉体在 1 600 °C 的温度下进行 30 MPa 的单轴机械加压并保温 10 min, 升温速率为 100 °C/min, 烧结气氛为 Ar 气。

表 1 Si_3N_4 陶瓷试样的组分

Sample No.	Si_3N_4	MgO	Yb_2O_3	$(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$
SN	95	3	2	0
SNB-1	94	3	2	1
SNB-2.5	92.5	3	2	2.5
SNB-5	90	3	2	5

φ —Volume fraction.

1.3 样品表征

将样品表面粗抛均匀后, 采用 Archimedes 排水法测量陶瓷的致密度。采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD)进行成分分析, 并通过直接比较法计算 β - Si_3N_4 的质量比 $\beta/(\alpha+\beta) = (I_{\beta(200)} + I_{\beta(120)}) / (I_{\alpha(101)} + I_{\alpha(201)} + I_{\beta(200)} + I_{\beta(120)})$ ^[14], 其中: I 为不同晶面 XRD 衍射峰的强度。将样品抛光后用熔融氢氧化钠腐蚀, 通过 Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜(SEM)分析材料的显微结构。用 HXD-2000TM/LCD 型数字式 Vickers 硬度计对抛光面进行硬度测试, 加载力为 4.9 N, 保压时间为 10 s。使用 HVS-30ZC/LCD 型硬度计通过压痕法对样品的抛光面进行断裂韧性的测试, 加载力为 98 N, 保压时间为 10 s。断裂韧性采用压痕法测量^[15], 公式如下:

$$K_{\text{IC}} = P \left(\pi \left(\frac{C_1 + C_2}{4} \right) \right)^{-\frac{3}{2}} (\text{tg} \beta)^{-1} \quad (1)$$

式中: P 为压痕荷载(N); C_1 、 C_2 为实测的对角裂纹长度(m); β 为角常数(68°)。

2 结果与讨论

2.1 相组成、致密度与显微结构

图 1 为 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的 Si_3N_4 基陶瓷样品抛光面的 XRD 谱。由图 1 可见, 样品主要成分为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 但不同样品的相对峰强不同, 通过峰强计算的各个样品的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 质量分数($\beta/(\alpha+\beta)$)如表 2 所示。未添加 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 样品 SN 的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量为 38%, 而添加了 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 后, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的含量明显提升, 达到 50% 以上, 说明添加 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 能够促进 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转变, 这与 Yu 等^[10]和 Luo 等^[8]在 Si_3N_4 中添加 ZrB_2 和 HfB_2 促进 Si_3N_4 相变类似。高熵硼化物 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 是 ZrB_2 、 HfB_2 、 TaB_2 、 CrB_2 、 TiB_2 等单一组元硼化物构成的固溶体。根据文献研究^[16], ZrB_2 可以与 Si_3N_4 、 MgO 及 Yb_2O_3 反应形成的 Si-Mg-O-N-Yb-Zr-B 液相, 进而促进 Si_3N_4 的相变。前期研究表明: 除了 ZrB_2 , 其他过渡金属硼化物(HfB_2 、 TaB_2 、 CrB_2 、 TiB_2 等)也可以参与液相形成, 促进 Si_3N_4 相变^[17], 这表明构成高熵硼化物 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 的各个过渡金属元素的单一组元硼化物均能促进相变。同样, 高熵硼化物 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 可以参与液相形成, 促进 Si_3N_4 相变。另外, 增加 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 含量(从 1.0% 到 5.0%, 见表 2), 样品的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量逐渐增加。少量(1.0%)的 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 即可促进 Si_3N_4 陶瓷相变, 得到较高 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量的 Si_3N_4 陶瓷。在样品

SNB-5 中, 除了 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 相之外, 在 2θ 角为 34° 和 40° 位置有 2 个较明显的衍射峰, 这 2 个峰的位置符合过渡金属氮化物的面心立方结构衍射峰的峰位。已有研究表明, Si_3N_4 在高温下能够与 HfB_2 、 ZrB_2 等过渡金属硼化物反应产生 HfN 、 ZrN 产物^[8, 18]。因此, 2θ 角为 34° 和 40° 的衍射峰很可能是 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 与 Si_3N_4 的反应产物, 即相应的过渡金属氮化物。

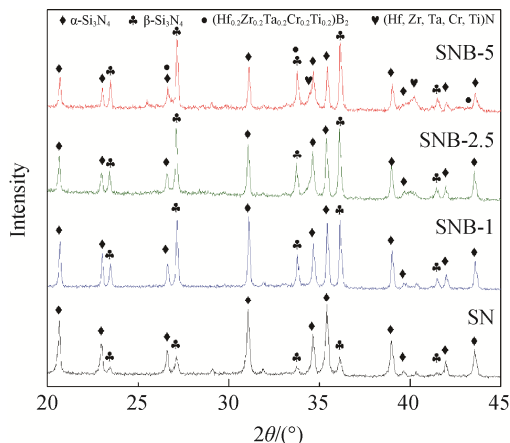


图 1 Si_3N_4 基陶瓷在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Si_3N_4 ceramics sintered at $1600\text{ }^\circ\text{C}$

表 2 为 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后样品的致密度。由表 2 可见, 未添加高熵硼化物的样品 SN 致密度为 99.1%, 接近完全致密。而随着 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 含量的增加, 致密度降低, 是由于 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 较难实现致密化, 通常烧结温度需要 $2000\text{ }^\circ\text{C}$, 将其均匀分散加入到 Si_3N_4 后, 降低了整体 Si_3N_4 基陶瓷的致密度。

表 2 Si_3N_4 陶瓷样品的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量、致密度、硬度和断裂韧性

Table 2 Content of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ phase, Relative density, Vickers hardness and Fracture toughness of Si_3N_4 composites

Sample No.	$w(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4)/\%$	Relative density/ $\%$	Vickers hardness/GPa	Fracture toughness/($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
SN	38	99.1	20.7 ± 0.3	5.4 ± 0.2
SNB-1	53	98.6	20.2 ± 0.2	6.9 ± 0.2
SNB-2.5	59	96.4	19.1 ± 0.3	6.7 ± 0.3
SNB-5	63	95.0	17.4 ± 0.5	6.0 ± 0.2

w —Mass fraction.

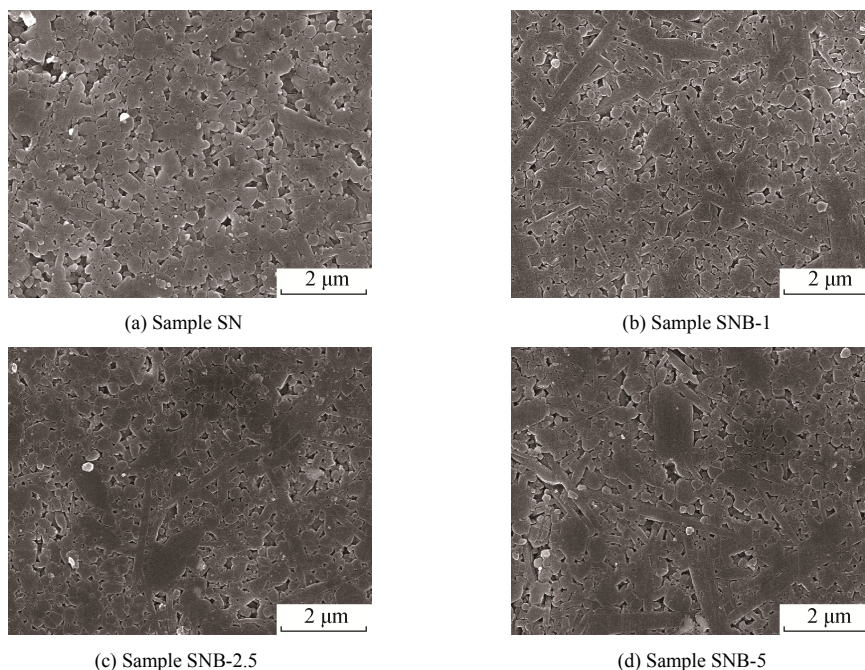
图 2 为 Si_3N_4 基陶瓷样品腐蚀抛光面的 SEM 照片。由图 2 可见, 孔洞主要是腐蚀所致。由于较低的烧结温度($1600\text{ }^\circ\text{C}$), 未添加 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 样品 SN 以等轴晶粒为主, 如图 2a 所示。

而添加高熵硼化物 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 后, 样品 SNB-1、样品 SNB-2.5 与样品 SNB-5(图 2b~图 2d)均可观察到较多的棒状晶粒, 说明低温烧结条件($1600\text{ }^\circ\text{C}$), 通过添加 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 可

以获得由等轴晶粒和棒状晶粒组成的双峰显微结构 Si_3N_4 陶瓷。SEM 结果进一步证实了高熵硼化物 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 促进了 $\alpha\rightarrow\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变, 并且少量添加(1.0%)即可明显促进 Si_3N_4 的相变。

2.2 力学性能

在添加量为 1.0% 时, 虽然 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量增加(从 38% 增加到 53%), 但硬度变化不明显, 主要原因可能是 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 的添加量较

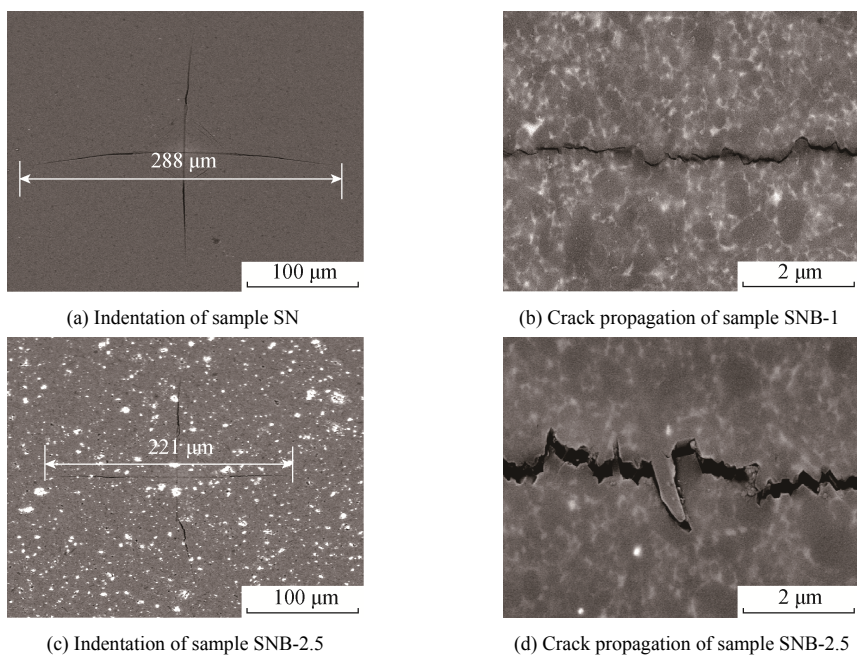
图2 烧结后 Si_3N_4 陶瓷样品腐蚀抛光面 SEM 照片Fig. 2 SEM images of polished and etched surfaces of Si_3N_4 ceramics

少, 对于材料的致密度影响较小, 并且高熵硼化物 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 是一种高硬度材料, 硬度达到 30 GPa^[13]。而随着 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 的添加量增加, 硬度逐步降低, 主要是材料致密度下降以及更高的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量。

样品 SN、样品 SNB-1、样品 SNB-2.5 和样品 SNB-5 的断裂韧性分别为 $(5.4 \pm 0.2) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $(6.9 \pm 0.2) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $(6.7 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $(6.0 \pm 0.2) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。未添加 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 时, 样品 SN 的韧性为

$(5.4 \pm 0.2) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 添加了高熵硼化物后, 样品 SNB-1、样品 SNB-2.5 的断裂韧性获得明显提升。由于 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 添加量较少, 断裂韧性的提升主要归因于 $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 促使 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转变为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 导致了自增韧棒状晶粒的形成。然而, 样品 SNB-5 由于致密度下降较多, 增加的孔隙可能成为断裂源头, 使得断裂韧性相对于样品 SNB-1、样品 SNB-2.5 反而降低。

图3 分别为样品 SN 与样品 SNB-2.5 的压痕形

图3 Si_3N_4 陶瓷样品的压痕形貌及裂纹扩展照片Fig. 3 Indentation and crack propagation of Si_3N_4 ceramics

貌及裂纹扩展照片。从图 3 可以看出, 样品 SN 的裂纹长度较长, 其扩展路径平直; 而样品 SNB-2.5 的裂纹长度缩短, 扩展路径较为曲折, 棒状晶粒触发了裂纹偏转、晶粒脱黏拔出机制, 增大了裂纹扩展阻力, 因而提高了材料的断裂韧性。

3 结论

1) 未添加高熵硼化物时, 利用 SPS 在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的 Si_3N_4 陶瓷主相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 显微结构以等轴晶粒为主, Vickers 硬度与断裂韧性分别为 $(20.7 \pm 0.3)\text{ GPa}$ 与 $(5.4 \pm 0.2)\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$;

2) 添加 1.0% $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ 促进了 Si_3N_4 陶瓷的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, 获得双峰显微结构, 硬度未明显降低, 保持在 $(20.2 \pm 0.2)\text{ GPa}$, 而断裂韧性增加到了 $(6.9 \pm 0.2)\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$;

3) 高熵硼化物含量增加到 5.0% 时, 进一步促进 Si_3N_4 相变, 但致密度逐渐降低, 导致硬度和断裂韧性逐渐降低。

参考文献:

- [1] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: the engineering material of the future[J]. *J Mater Sci*, 2012, 47(2): 535–552.
- [2] ZOU B, HUANG C Z, CHEN M, et al. Study of the mechanical properties, toughening and strengthening mechanisms of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4\text{w}/\text{TiN}$ nanocomposite ceramic tool materials[J]. *Acta Mater*, 2007, 55(12): 4193–4202.
- [3] 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.
- [4] SUBRAMANIAM S, NITHYAPRAKASH R, ABBAS G, et al. Tribological behavior of silicon nitride-based ceramics-A review[J]. *Jurnal Tribologi*, 2021, 29: 57–71.
- [5] BADRAN Z, STRUILLOU X, HUGHES F J, et al. Silicon nitride (Si_3N_4) implants: the future of dental implantology?[J]. *J Oral Implantol*, 2017, 43(3): 240–244.
- [6] GUO S Q, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, et al. Hot-pressed silicon nitride ceramics with Lu_2O_3 additives: Elastic moduli and fracture toughness[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(3): 537–545.
- [7] 魏万鑫, 于俊杰, 刘伟键, 等. TiN 对热压烧结 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 复相陶瓷显微结构和力学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(3): 375–380.
WEI Wanxin, YU Junjie, LIU Weijian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(3): 375–380.
- [8] LUO S C, GUO W M, PLUCKNETT K, et al. Improved toughness of spark-plasma-sintered Si_3N_4 ceramics by adding HfB_2 [J]. *Ceram Int*, 2021, 47(6): 8717–8721.
- [9] WU L X, GUO W M, LI J X, et al. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrB}_2$ ceramics prepared at low temperature with improved mechanical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 4217–4221.
- [10] YU J J, WEI W X, GUO W M, et al. Enhanced mechanical properties of Si_3N_4 ceramics with $\text{ZrB}_2\text{-B}$ binary additives prepared at low temperature[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(15): 5102–5105.
- [11] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(3): 385–441.
- [12] ZHANG Y, JIANG Z B, SUN S K, et al. Microstructure and mechanical properties of high-entropy borides derived from boro/carbothermal reduction[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(13): 3920–3924.
- [13] ZHANG Y, SUN S K, GUO W M, et al. Fabrication of textured $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ high-entropy ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(1): 1015–1019.
- [14] FU L, ENGQVIST H, XIA W, et al. Spark plasma sintering of biodegradable Si_3N_4 bioceramic with Sr, Mg and Si as sintering additives for spinal fusion[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 2110–2119.
- [15] EVANS A G, CHARLES E A. Fracture toughness determinations by indentation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59(7–8): 371–372.
- [16] 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(13): 6763–6766.
- [17] 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[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2019.
- [18] GUO W M, WU L X, MA T, et al. Chemical reactivity of hot-pressed $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrB}_2$ ceramics at $1500\text{--}1700\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(11): 2973–2979.