第 13 卷 第 1 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 13 No. 1
1996 年 2 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Feb. 1996

α-Si_3N_4 晶须、晶柱与生长温度关系的研究

徐功骅 来月英 刘艳生* 尉京志 吴华武 张克宏
(清华大学化学系，北京 100084) (*同济大学化学系，上海 200092)

摘 要 本文采用无定形氮化硅超细粉制备 $\alpha-Si_3N_4$ 晶须和晶柱，并对生长温度对晶须中的缺陷的影响进行了研究。结果表明：晶须生长时能否得到完整的晶体，与其生长温度有关，只有某一温度范围(1430℃±30℃)生长时，才能得到比较完整的晶体，晶须的生长温度太高或太低均会引起晶体生长的不完整性，晶须中会出现大量的缺陷，温度继续升高时，在晶须中又出现了晶粒，继而生长成晶柱。

关键词 晶须，晶柱，$\alpha-Si_3N_4$

陶瓷晶须由于具有高熔点、低密度和高模量等优点，已成为复合材料中的重要增强组元。目前 SiC 晶须是研究和应用很广的一种晶须，考虑到与机体的配合问题，近年来又研究了 Si_3N_4 晶须。

氮化硅晶须有两种变化，$\alpha-Si_3N_4$ 晶须和 $\beta-Si_3N_4$ 晶须。目前研究得比较多的是 $\beta-Si_3N_4$ 晶须，它只有一个生长方向，即$\{10\bar{1}0\}^*$方向，$\beta-Si_3N_4$ 晶须在透射电镜照片上，图像均匀，晶须两侧光滑，看不到有任何缺陷，所以 $\beta-Si_3N_4$ 晶须是一种“无缺陷”晶须[1]。而 $\alpha-Si_3N_4$ 晶须有三个生长方向，即$\{10\bar{1}0\}^*$、$\{10\bar{1}1\}^*$和$\{0001\}^*$。据文献报导，$\alpha-Si_3N_4$ 晶须中存在着大量的缺陷[2,3]。例如，生长方向为$\{10\bar{1}0\}^*$的 $\alpha-Si_3N_4$ 晶须，晶须的一侧表面平滑没有缺陷，另一侧有微小结晶体；表面凹凸不平。生长方向为$\{0001\}^*$的 $\alpha-Si_3N_4$ 晶须，晶须在垂直于生长方向的平面有大量的缺陷，中间有芯。

本文研究了由 Si_3N_4 超细粉生长 $\alpha-Si_3N_4$ 晶须和晶柱以及温度对其生长过程的影响。

1 实验方法

采用 $SiCl_4$(液)和 NH_3(气)的反应，反应在室温下加压进行。待反应完成后，立即把产物放入高温炉中，在加热过程中氨基化物逐步分解，当加热到 1100℃时，产物为无定形 Si_3N_4 超细粉呈半透明状、纳米级粉料，然后在氨气氛下，继续加热，即能生长出 Si_3N_4 晶须和晶柱。实验选择了不同的温度和不同的恒温时间，观察其对晶须生长的影响。

本文于 1995 年 1 月 10 日收到修改稿，1994 年 10 月 31 日收到初稿
国家自然科学基金资助项目(批准号：5927078)

是与体系的过饱和程度有关。晶体生长过程，首先是晶核的形成，然后是核生长。因此，当某一方向出现快速生长时，就可得到晶须。由于 $\alpha-Si_3N_4$ 晶须有三个生长方向：$\{10\bar{1}0\}^*$、$\{10\bar{1}1\}^*$ 和 $\{0001\}^*$。而这三个生长方向的能量并不等同，从能量的角度，$\alpha-Si_3N_4$ 晶须首先快速生长的方向为 $\{10\bar{1}0\}^*$ 方向，在一定的温度区间，$\alpha-Si_3N_4$ 晶须可能只满足一个生长方向。晶须首先沿一个方向快速生长，然后径向生长如表 1、2 所示，这类晶须两侧光滑，图像均匀（如图 1、图 2 所示）。当温度升高时 $\alpha-Si_3N_4$ 晶须就可能出现一个以上的生长方向。例如：$\{10\bar{1}0\}^*$ 方向的晶须，当 $\{10\bar{1}1\}^*$ 方向的生长条件也得到满足时，在晶须的一侧（或两侧）形成了三角形的小晶体或出现分叉晶须，另外，高温下出现的堆垛层错会使晶体中形成面缺陷。如果温度再升高，晶须的端部开始蒸发，晶须的长度变短，直径变粗。晶粒和晶柱的形成均是由于在高温下过饱和比值过大，而引起各个方向同时生长的结果。

4 结 论

（1）无定形 Si_3N_4 超细粉制备的 $\alpha-Si_3N_4$ 晶须，在 NH_3 气氛中生长得到的晶须，其 α 相含量大于 96%，氮含量在 39%，氧含量为 1%左右，氯含量为 0.01%左右。

（2）$\alpha-Si_3N_4$ 晶须的生长温度在 1430℃±30℃时，能得到两侧光滑、图像均匀的“无缺陷”晶须，温度过高时，晶须中出现了大量的缺陷。在过饱和比值过大时，就生长成晶粒和晶柱。

参 考 文 献

1 Homeny J, Neergaard L J, Karasek K R, et al. Characterization of β-silicon nitride whiskers. J Am Ceram Soc, 1990, 73(1): 102～105

2 Sasaki K, Kuroda K, Imura T, Saka H. Microstructural investigation of α-Si_3N_4 whiskers by transmission electron microscopy. Yogyo—Kyokai Shi, 1986, 94(8): 773～778

3 Zhou Y C, Chang X, Zhou J, Xia F. Microstructure of alpha-silicon nitride whiskers. J Mater Sci, 1991, 26: 3914～3916

4 周和平. Si_3N_4 的 X 射线定量分析方法介绍. 硅酸盐学报, 1980, 8(4): 414～424

5 中国科学院上海硅酸盐化学与工学研究所编. 无机非金属材料分析. 上海：上海人民出版社, 1976. 206～208

STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN ALPHA-Si_3N_4 WHISKERS, CRYSTALLINE PILLAR AND GROWTH TEMPERATURE

Xu Gonghua Lai Yueying Liu Yansheng* Wei Jingzhi Wu Huawu Zhang Kehong

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(* Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Alpha-silicon nitride whiskers and crystalline pillars were produced by amorphous silicon nitride ultrafine powders. The study includes the effect of growth temperature on the defect of whiskers. The results show that the integrity of obtained crystal has related to the growth temperature when whiskers are growing. The relatively integral crystal can only be obtained in a certain range of temperature (1430℃±30℃). The growth temperature too

high or too low may cause imperfection of the growing crystal and the whiskers with many defects. If the temperature continues to go up, crystalline grain will appear in the whiskers which will become crystalline pillar afterwards.

Key words　whisker, crystalline pillar, $\alpha-Si_3N_4$

（上接第 54 页）

②复合材料的物理性能研究：包括树脂基复合材料的热膨胀行为，导电与导热行为，介电性质和热粘弹行为，以及金属基复合材料的热膨胀行为等。

③复合材料的力学性质：涉及复合材料的强度、刚度、冲击行为（损伤估计、残余行为和弹塑行为）、结构件中的屈曲及其模型与测试，环境及其他因素对力学性能的影响，时效行为以及测试方法的研究。

④复合材料的设计、分析与无损评价：涉及复合材料的结构设计和优化设计、使用周期的估算。无损评价方面主要报导了超声与可听超声的评价方法。

⑤复合材料的环境降解与老化过程：主要为树脂基复合材料的老化问题。

4. 复合材料的应用

①复合材料在宇航航空工业和军事工业上的应用：涉及在波音 777 飞机、卫星、空间站、飞机副翼、飞机的一级结构、潜艇、雷达罩、300 米深潜器上的应用。

②复合材料在民用工业中的应用：包括自行车架、车辆的门、管道、代木建材等。

几个值得注意的动向

1. 复合材料面临军转民的时刻，接受与其他材料的竞争和挑战

①关键在于如何简化工艺，提高生产效率，和在尽量保护性能优势的前题下，采用廉价原材料。

②研究提高可靠性的途径，并对可靠性提出有效的评价与预测方法。

2. 有关金属基复合材料的前景的估计

文章数量最大，过去保密的工作现在大量抛出，一般认为有应用前景，但应在工艺研究和可靠性上下功夫。

会议期间召开了“金属基复合材料的发展”专题讨论会，对金属基复合材料的发展和应用、现在的主要问题进行了热烈讨论。各国大学、研究所、大公司的学者及工程技术人员六十人参加了讨论，讨论的中心议题是“金属基复合材料的应用和制造技术成本等问题”。与会者一致认为，金属基复合材料大规模的民用，特别是用于汽车、电子、机械、体育用品等是目前重要的发展趋势。为了满足大规模的民用，就必须降低成本，解决批量生产的成型加工技术。金属基复合材料的成型、二次加工工艺已成为主要研究内容之一。讨论会上日本学者作了“金属基复合材料在日本制造业中的应用”的发言，受到各国学者的关注。在发言中介绍了金属基复合材料在日本工业中的应用情况：目前已将金属基复合材料用来制造柴油机活塞、曲轴阻尼滑轮、汽缸体、连杆、冲击减震阀、船用柴油机活塞、自行车架、卫星零件、高尔夫球杆等零件，并批量应用。在金属基复合材料民用和制造技术方面日本已处于世界领先地位，主要选用的金属基复合材料是碳化硅、氧化铝颗粒、硅酸铝短纤维增强铝基复合材料，材料成本低，适合于批量生产和采用常规的冶金工艺制造实用零件。

各国学者认为，当前金属基复合材料迅速发展的主要障碍是市场和成本问题。新材料的应用和发展需有一个被人们认识和接受的过程。因此各国均在积极研究发展 SiCp/Al、Al_2O_3/Al、Al_2O_3、SiO_2/Al 等廉价的金属基复合材料。重点研究发展适合于批量生产的制造加工工艺，特别是近形成型工艺和积累各种基本数据。使金属基复合材料具有强的竞争力。

（下转第 65 页）