第 16 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 2
1999 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1999

氮化硅层状陶瓷界面性能对力学性能的影响

蔡胜有 李金林 谢志鹏 黄 勇
(清华大学精细陶瓷与工艺国家重点实验室, 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要 通过加入 Si_3N_4 调节隔离层的性质, 研究了 Si_3N_4/BN 层状复合材料在不同界面结合情况下的力学性能变化规律。结果表明, 随着隔离层中 Si_3N_4 含量的提高, 基体片层之间的结合力不断增强。在结合力很强时, 层状材料具有与块状材料相同的破坏方式, 强度出现极值, 达到1000 MPa 以上; 在结合力较弱时, 隔离层能够反复偏折裂纹, 层状材料表现出高达20 MPa•m$^{1/2}$的表观断裂韧性和约600 MPa 的强度。

关键词 界面, 桥接, 氮化硅, 氮化硼, 层状复合材料
中图分类号 TB301; TQ174 758 2

氮化硅是一种高性能高温结构陶瓷, 但其脆性限制了它的应用。已采用各种办法对氮化硅陶瓷进行增韧: 自补强[1, 2], 添加颗粒或晶须[3~5]等等, 但取得的效果还很有限。

近年来, 人们[6~10]开始采用层状结构来改善陶瓷材料的力学性能, 通过裂纹的偏折、层片的桥接, 使主裂纹扩展的阻力大大增加, 从而显著地提高陶瓷材料的断裂韧性和对缺陷的容限。在这方面, Huang 等[11]和 Liu 等[12]采用 BN 作隔离层, 并添加 Al_2O_3 调节界面结合力, 制备了 Si_3N_4 基层状复合材料。由于隔离层对主裂纹的偏折、基体互锁片层的桥接[11, 12], 基体中晶须的拔出、折断和偏折[11], 材料的断裂功提高了约两个数量级, 显示了极好的前景。从中可以看出, 隔离层的性质对层状复合材料的性能起了至关重要的作用。层状复合材料独特的破坏方式是由隔离层的性质决定的。因此, 研究隔离层性质变化时, 层状复合材料力学性能的变化规律将是很有意义的。

在 BN 隔离层中添加 Al_2O_3 可以在一定程度上加强隔离层对基体片层之间的结合, 从而提高材料的性能[11]。但 Al_2O_3 对基体片层结合力的提高比较有限, 在 Al_2O_3 含量较高时(> 50%), 在材料中产生剥离的破坏方式, 导致力学性能的劣化, 说明结合力实际上是下降了。这很可能是由于 Al_2O_3 与 Si_3N_4 基体之间存在较大的热失配, 导致隔离层的开裂。为得到从很弱到很强的基体片层结合力, 研究不同结合力情况下复合材料的破坏特点, 本实验中采用在 BN 层中加入与基体相容性很好的 Si_3N_4。以便获得基体片层之间结合力从弱到强的连续变化, 并考察相应的层状复合材料力学性能的变化规律。

1 实验方法

将 Si_3N_4 粉(北京方大高技术陶瓷有限公司, 相组成和物性指标见表1)、20 wt% SiC 晶须

收修改稿、初稿日期: 1998-03-30, 1998-01-15

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和8 wt% Y_2O_3、1.5 wt% MgO、2.5 wt% Al_2O_3均匀混合后, 轧制成约200 μm 厚度的薄片生坯。将不同比例的BN 和 Si_3N_4的混合浆料涂覆在轧膜片上, 涂层干燥后, 将薄片在石墨模具中叠块, 排胶, 在N_2气氛下1820℃热压烧结1.5小时。隔离层中BN 和 Si_3N_4的比例如表2所示。采用同样的烧结工艺, 未涂覆隔离层材料的薄片生坯热压烧结, 得到块体参比试样。

表1　Si_3N_4粉体化学组成

Table 1　Phase and chemical composition of Si_3N_4 powders

phase composition / wt%			chemical composition / wt%						
α-Si_3N_4	β-Si_3N_4	Si_{free}	Si	N	O	Fe	Al	Ca	Cl^-
93.0	5.8	1.2	60	33.4	5.52	0.53	0.26	0.10	0.07

采用通常测定块体陶瓷材料断裂韧性的缺口梁法测得本实验的层状复合材料的表观断裂韧性值。这种表观韧性值不仅取决于复合材料中各组成部分的本征韧性值, 它还包含了材料的层状结构对其韧性值的影响, 具有一定的工程价值(用该方法测得的层状复合材料的断裂韧性包含了 K_{I} 和 K_{II}, 其数据在此仅用于相对比较)。表观韧性测定采用单边直通切口梁试样, 尺寸为4 mm ×6 mm ×30 mm, 加载速率0.05 mm/min; 采用三点弯曲法测定试样的抗弯强度, 试样尺寸3 mm ×4 mm ×30 mm, 加载速率0.5 mm/min。在强度和表观断裂韧性的测量过程中, 加载方向均垂直于层片, 复合材料的叠层情况可见示意图(图1)。实验中采用了KYKY2800型SEM 观察显微结构形貌, 部分试样经熔碱腐蚀处理。

表2　隔离层成分(vol%)

Table 2　Compositions of interfacial layers

specimen	BN	Si_3N_4	mode
1#	100	0	
2#	90	10	A
3#	85	15	
4#	75	25	
5#	50	50	B
6#	25	75	
7#	15	85	C
8#	0	100	
monolith	\	\	

图1　Si_3N_4层状复合材料结构

Fig. 1　Architecture of Si_3N_4 laminated composite

2　结果及讨论

2.1　显微结构分析

隔离层中的BN 强度低, 烧结不致密, 可有效分隔 Si_3N_4基体层片。隔离层中的 Si_3N_4在烧结过程中与基体层片发生一定程度的结合, 从而提高了基体层片间的结合力。隔离层中不同的 Si_3N_4含量是为了得到一系列可调的界面结合力的组合。可以预想, 随隔离层中 Si_3N_4含量的提高, 界面结合力会随之增强。

通过显微观察, 可以看到隔离层中加入的 Si_3N_4生长为长柱状的 β 相, 类似晶须, 而且柱状的 Si_3N_4具有与基体片层相同的取向。随着隔离层中 Si_3N_4含量的提高, 柱状晶含量提高, 隔离层逐渐与基体连成一体, 在 Si_3N_4含量为100%时(不含BN), 隔离层已经完全致密。这显示出基体片层之间的结合是逐渐加强的(图2)。图2是层状复合材料的显微结构照片。从中可以看到暗的 Si_3N_4基体片层和白色的BN 隔离层交替分布。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

图2 不同 Si_3N_4 含量隔离层的显微结构

Fig. 2 Microstructure of the interfacial layers of Si_3N_4/BN with different Si_3N_4 contents

2.2 开裂及断口形貌分析

随着隔离层中 Si_3N_4 含量的提高, 层状复合材料的断口形貌也呈规律性变化。根据实验中试样断裂的情况, 可以将7种试样大致分为3种类型, 见表2和图4(为节约篇幅, 这里只给出示意图)。A: 隔离层中 Si_3N_4 含量很少, 界面结合力很弱, 材料破坏时, 裂纹在遇到隔离层时就发生偏折, 并沿着隔离层扩展, 断口的表面非常粗糙。图3显示了表面压痕裂纹扩展至隔离层时为隔

图3 层状复合材料压痕裂纹的显微照片

Fig. 3 Propagation behavior of indented cracks of the laminated composites

离层"吸收"。这样, 裂纹在隔离层间有效地反复偏折, 显示了材料将具有很好的韧性。B: 隔离层中的 Si_3N_4 含量与 BN 含量相当, 其显微结构呈均匀分布的双重结构特征, 白色的BN 和暗的 Si_3N_4 相间排列。图5显示在裂纹的前沿, 隔离层中发生的微开裂现象, 这种微开裂现象似乎

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

是这一成分材料所特有的。这说明隔离层的 Si_3N_4 含量虽然增加了, 但隔离层依旧很脆弱。从断口看, 裂纹在层片间的偏折明显减少了。C: 隔离层中的 Si_3N_4 含量大大高于 BN 的含量, 这时基体层片间的结合力很高, 材料的断裂行为与块体材料已经没有什么区别了。图3(b) 中, 压痕裂纹会在隔离层处发生一定的偏折形貌, 但不会出现裂纹在隔离层处出现的"吸收"现象。

图4　不同隔离层成分试样的开裂示意图

Fig. 4　Fracture modes of specimens with various Si_3N_4 contents in the interfacial layers

图5　隔离层中发生的微开裂现象

Fig. 5　Micro-cracking behavior in the interfacial layers

2.3　力学性能

如图6所示, 叠层复合材料的力学性能随隔离层的成分发生显著的变化。与表2和图4相对应, 强韧性的变化大致上也可分为相应的三个类型。

A: 隔离层中 Si_3N_4 含量在20% 以下, 从图6可见, 复合材料的表观断裂韧性很高。这个结果与文献[6, 7, 11, 12]所报道的是一致的。其强度比块体材料要低, 隔离层 Si_3N_4 含量在10% 左右时, 强度出现一个极值。

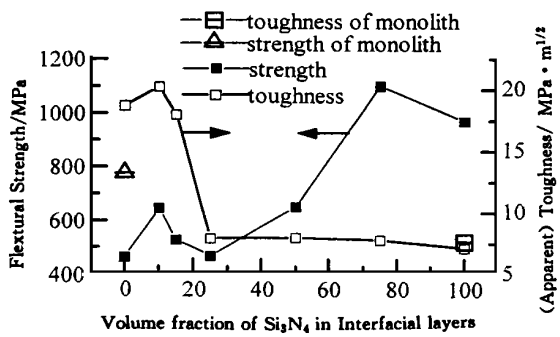

图6　Si_3N_4 层状复合材料的力学性能

Fig. 6　Mechanical properties of Si_3N_4 laminated composites

这是由于隔离层中主要是不与 Si_3N_4 反应的 BN, 基体层片间的结合力很弱, 当裂纹扩展至隔离层时, 便转向平行层片方向扩展, 并通过隔离层继续传递载荷。待载荷继续增大时, 裂纹才又转向垂直层片方向扩展, 穿过下一层基体层片。这样, 裂纹穿过氮化硅片层时, 就发生偏转, 加长了扩展路径。此外, 还可以发生裂纹尾流区内基体片层的互锁桥接, 从而进一步提高了断裂阻力。显然, 这样的界面是一种典型的弱界面。隔离层成分在这个范围时, 复合材料具有一定的强度水平(600 MPa 左右) 和较高的表观断裂韧性。

B: 隔离层中 Si_3N_4 含量约在20% 至60% 之间, 材料的表观断裂韧性和强度却都下降了。这与采用氧化铝调节界面结合力的结果不同[11], 其原因尚不能完全确定, 但很可能是由于隔离层的性质发生了变化。从显微结构照片看, 白色的BN 和暗的氮化硅相间分布, 并由于BN 的存在, 隔离层的强度很差, 容易发生开裂。加之隔离层中含有较多的氮化硅, 部分氮化硅与基体层片发生相互作用, 存在一定的结合。这样, 裂纹扩展到隔离层时, 隔离层发生微开裂, 大量的微裂纹就可能充当基体层片开裂的裂纹源。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

C: 隔离层中 Si_3N_4 含量约在60%以上, 界面的结合力大大加强了。这时的界面已从强度大大低于基体的"弱界面"转变成强度与基体相当的"强界面"了。层状复合材料的类型行为与块体材料很相似。其韧性已降低到与块体材料相同的水平。但强度有明显的提高(极值处大于1000 MPa), 甚至高于块体材料(约800 MPa), 这是与添加 Al_2O_3 的层状复合材料所不同的[11]。牢固的界面预示着基体与隔离层之间的残余应力将对材料的力学性能起关键作用。这很可能是由于基体中添加了助烧剂和 SiC 晶须, 其热膨胀系数明显高于以 Si_3N_4 为主要成分的隔离层。根据力学分析[13], 由两种不同性质材料构成的层状材料, 其残余应力与层厚成反比, 由于隔离层比较薄, 它要受到一个很大的沿层片方向压应力, 而基体将受到一个较小的拉应力。按文献[13]公式估算, 在界面层全部为 Si_3N_4 时, 基体约受70 MPa 的拉应力, 而隔离层约受350 MPa 的压应力。较小的拉应力基本上可以忽略, 但隔离层中很大的残余压应力将提高复合材料的强度。一些研究者在其它材料体系中得到的类似结果[13, 14]。显然, 隔离层在这个成分范围时, 可以得到高强度的复合材料。

由此可见, 通过改变隔离层的成分, 可以使界面发生从"弱界面"向"强界面"的转变。处于"弱界面"状态时, 复合材料表现出很高的表观断裂韧性; 而当处于"强界面"时, 材料的韧性较低, 而强度可以得到提高。层状复合材料的断裂行为是受隔离层特性控制的。

3 结 论

(1) 采用热压工艺制备了 Si_3N_4/BN 层状复合材料, 通过在BN 隔离层中添加 Si_3N_4 的方法, 提高了基体层片的结合力。随着界面结合力的提高, 界面从"弱界面"转变为"强界面"。

(2) 隔离层性质对所制备的层状复合材料的破坏方式有决定性的影响。只有在隔离层中 Si_3N_4 含量低时, 界面结合力较小的情况下, 才能得到高韧性的复合材料。这时所制备的层状复合材料显示了高达20 $MPa\cdot m^{1/2}$ 的表观断裂韧性, 三点弯曲强度则保持在600 MPa 左右。在隔离层中 Si_3N_4 含量高时, 界面结合力加大, 复合材料的断裂韧性降低到7 $MPa\cdot m^{1/2}$ 左右, 而强度达到极值。

参 考 文 献

1 Tani E, Umebayashi S, Kishi K, *et al*. Gas-pressure sintering of Si_3N_4 with concurrent addition of Al_2O_3 and 5wt% rare earth oxide: high fracture toughness Si_3N_4 with fiber-like structure. *Am Ceram Soc Bull*, 1986, 65(9): 1311～1315

2 Hirosaki N, Akimune Y, Mitomo M. Effect of grain growth of β-silicon nitride on strength, Weibull modulus, and fracture toughness. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(7): 1892～1894

3 Goto Y, Tsuge A. Mechanical properties of unidirectionally oriented SiC-whisker-reinforced Si_3N_4 fabricated by extrusion and hot-pressing. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(6): 1420～1424

4 Buljan S T, Baldoni J G, Huckabee M L. Si_3N_4-SiC composites. *Am Ceram Soc Bull*, 1987, 66(2): 347～352

5 Pezzotti G. Si_3N_4/SiC-platelet composite without sintering aids: A candidate for gas turbine engines. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(5): 1313～1320

6 Clegg W J, Kendall K, Alford N M, *et al*. A simple way to make tough ceramics. *Nature*, 1990, 347: 455～457

7 Zhang L, Krstic V D. High toughness silicon carbide/graphite laminar composite by slip casting. *Theo & Appl Fract Mech*, 1995, 24: 13～19

8 Phillipps A J, Clegg W J, Clyne T W. Fracture behavior of ceramic laminates in bending——Part II: comparison of model predictions with experimental data. *Acta Metall Mater*, 1993, 41(3): 819～27

9 Ohji T, Shigegaki Y, Miyajima T, *et al*. Fracture resistance behavior of multilayered silicon nitride. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(4): 991～994

10 Chartier T, Merle D Besson J L. Laminar ceramic composites. *J Euro Ceram Soc*, 1995, 15: 11～7

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

11 Huang Y, Hao H N, Chen Y L, *et al*. Design and preparation of silicon nitride composite with high fracture toughness and nacre structure. *Acta Metall Sinica*, 1996, 9(6): 479～484

12 Liu H, Hsu S M. Fracture behavior of multilayer silicon nitride/boron nitride ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(9): 2452～2457

13 Huang J L, Chang Y L, Lu H H. Fabrication multilaminated Si_3N_4-Si_3N_4/TiN composites and its anisotropic fracture behavior. *J Mater Res*, 1997, 12(9): 2337～2344

14 Lii D F, Huang J L, Chou F C. Mechanical behavior of Si_3N_4-SiC/Si_3N_4-Si_3N_4 layered composites. *J Ceram Soc Jpn*, 1996, 104(8): 699～704

INFLUENCE OF INTERFACIAL BONDING OF Si_3N_4 LAMINATED COMPOSITES ON THE MECHANICAL PROPERTIES

Cai Shengyou　Li Jinlin　Xie Zhipeng　Huang Yong
(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract　SiC whisker reinforced multilayered Si_3N_4 composites with BN as separating layers were fabricated by compacting rolling, coating, laminating and hot-pressing. Si_3N_4 was added into the separating layers to modify interfacical bonding between the matrix layers. With the increase of Si_3N_4 content in the separating layers, the bonding between the matrix layers changed from very weak to tight interface and the bulk mechanical properties varied accordingly. For weak interfaces, the composite exhibits very high apparent toughness up to 20 MPa•m$^{1/2}$ with a moderate strength of about 600 MPa, while for tight interface, the composite fractures behave like monoliths and give a high strength of over 1000 MPa.

Key words　interface, bonding, silicon nitride, boron nitride, laminated composite

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net