

# 高温等静压烧结碳化硅基复相陶瓷的强化与增韧\*

董绍明 江东亮 谭寿洪 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

## 摘 要

本文通过  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiC}$  及  $\text{SiC}$  晶须补强  $\text{SiC}$  基复相陶瓷的高温等静压烧结,研究了复相陶瓷的显微结构与力学性能,探讨了晶须及第二相颗粒对复相陶瓷的强化与增韧机理.结果表明,不同的补强颗粒及晶须在基体中的作用也不同,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的引入将在基体与第二相颗粒之间产生径向压应力,阻碍裂纹的扩展;  $\text{TiC}$  的引入将在基体与第二相颗粒之间产生径向张应力,诱导裂纹的偏转;  $\text{SiC}$  晶须的引入也将产生阻碍裂纹扩展的机制,从而达到  $\text{SiC}$  基复相陶瓷强化与增韧,改善其力学性能.

关键词 高温等静压,复相陶瓷,强化与增韧,显微结构,力学性能

分类号 TB 323

## 1 引言

为了克服碳化硅 ( $\text{SiC}$ ) 陶瓷的脆性,充分发挥  $\text{SiC}$  陶瓷的优良性能,多年来围绕  $\text{SiC}$  陶瓷的补强与增韧进行了大量的工作. 1984年, Wei 和 Becher<sup>[1]</sup> 对热压烧结  $\text{SiC}/\text{TiC}$  复相陶瓷进行了研究,获得了性能优良的颗粒补强  $\text{SiC}$  陶瓷. 他们还第二相颗粒  $\text{TiC}$  的增韧机理进行了详细的解释. 进一步的工作同样证实,第二相颗粒如  $\text{TiC}$ 、 $\text{TiB}$  等可以同时提高  $\text{SiC}$  的强度和韧性. 郭景坤<sup>[2,3]</sup> 总结了已获得的研究结果,提出了陶瓷晶界应力设计的新思想. 他指出,对陶瓷的晶界进行应力设计,通过在陶瓷体内的应力作用,形成一个可以转移、消耗和吸收外来能量的机制,以达到从本质上改善陶瓷材料的脆性.

对于  $\text{SiC}$  陶瓷,其本身的弹性模量很大,因此可供选择的第二相很少,同时由于  $\text{SiC}$  的烧结温度很高,对第二相又提出了更高的要求. 高温等静压 (HIP) 工艺由于具有降低烧结温度、抑制晶粒长大、减少添加剂含量等优点<sup>[4,5]</sup>, 因此更有利于材料的组份设计和结构设计,改善材料的性能. 本研究采用 HIP 烧结工艺,以  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiC}$  及  $\text{SiC}$  晶须作为第二相,通过显微结构分析,研究复相陶瓷的强化与增韧机理.

## 2 实验过程

实验中使用的原料粉末分别为:  $\alpha\text{-SiC}$  粉末为美国 Norton 公司生产,平均粒径约为  $0.6\mu\text{m}$ ;  $\text{Si}_3\text{N}_4$  为日本宇部兴产公司生产,晶型主要为  $\alpha$  型,平均粒径约为  $0.7\mu\text{m}$ ;  $\text{TiC}$  为

\* 1998-04-13 收到初稿, 1998-05-21 收到修改稿

本项目得到国家 863(863-715-006-0110) 高技术新材料领域资助

株州硬质合金厂生产并经球磨处理, 平均粒径约为  $2\mu\text{m}$ ;  $\beta\text{-SiC}$  晶须为美国 Matrix 公司生产, 直径约为  $1\sim 3\mu\text{m}$ , 长度为约  $30\sim 100\mu\text{m}$ . 复相陶瓷中第二相的含量均为 25vol%.

将 SiC 粉末与第二相及少量添加剂在无水酒精介质中进行一定时间的球磨混料, 所得料浆经烘干、过筛、成型后进行真空玻璃包封, 包封后的试条在  $1850^\circ\text{C}$ 、200MPa 氩气 (Ar) 条件下进行 HIP 烧结, 保温时间为 1h. 经 HIP 烧结后的样品的体积密度采用排水法测定. 抗折强度的测试采用三点弯曲法在英制 Instron 1195 材料实验机上进行, 跨距为 30mm; 加载速度为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ , 断裂韧性采用压痕法, 加载载荷为 98N, 加载时间为 15s. 样品的断口形貌、抛光面上的压痕裂纹扩展情况等通过扫描电镜 (SEM) 观察.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 HIP 烧结 SiC 基复相陶瓷的力学性能比较

HIP 烧结 SiC 及其复相陶瓷的性能比较列于表 1. 从表中可以看出, 经  $1850^\circ\text{C}$ 、200MPa 条件下的 HIP 烧结, 无论单相还是复相陶瓷均达到了较高的密度, 可见, HIP 烧结能有效的促进 SiC 及其复相陶瓷的致密化过程, 并且经 HIP 烧结的 SiC 基复相陶瓷, 其强度和韧性均有一定程度的提高. 复相陶瓷中, 由于第二相的引入将对显微结构产生影响, 从而引起力学性能的改善. 对于 SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷, 强度的改善更为显著, 对于 SiC/TiC 复相陶瓷, 韧性的提高较为明显, 而对于 SiC/SiC<sub>w</sub> 复相陶瓷, 强度和韧性可以达到同步改善.

表 1 SiC 和 SiC 基复相陶瓷的性能比较  
Table 1 Some properties of SiC and SiC-based composites

Materials	Prop		
	Relative density/%	Strength /MPa	Toughness /MPa·m <sup>1/2</sup>
SiC	98.5	581	3.73
SiC/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	99.8	810	4.60
SiC/TiC	99.8	674	5.13
SiC/SiC <sub>w</sub>	98.2	791	5.66

#### 3.2 HIP 烧结对显微结构的影响

图 1 给出了复相陶瓷断口形貌的 SEM 照片. 从图中可以看出, 经 HIP 烧结, 复相陶瓷中基体的显微结构均匀, 这主要由于 HIP 烧结过程中, 作用于样品表面各向均衡的压力, 既促进致密化过程, 又抑制了晶粒的长大. 对于 SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷, 晶粒细小, 材料在断裂过程中, 裂纹趋向绕过晶粒, 主要表现为沿晶断裂. 在 SiC/TiC 复相陶瓷中, 沿晶断裂和穿晶断裂共存. 而在 SiC/SiC<sub>w</sub> 复相陶瓷中, 断裂形式则比较复杂, 既存在晶须的拔出, 又存在晶须与基体的剥离与晶须本身的撕裂. SiC 基复相陶瓷中存在的这些断裂方式上的差异, 主要由于第二相与基体间结构上的特点造成的, 从而对材料的力学性能产生影响.

#### 3.3 HIP 烧结 SiC 基复相陶瓷的强化与增韧机理

从 SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷的断裂方式看, 由于基体和第二相晶粒细小, 断裂过程中裂纹趋向于绕过晶粒, 沿结合较为薄弱的晶界扩展, 由于第二相颗粒与基体之间存在弹性模量与

热膨胀系数上的差异, 在烧结过程中的冷却阶段, 会在基体与第二相颗粒之间产生残余应力场 (即径向应力  $\sigma_{mr}$  和切向应力  $\sigma_{m\theta} = -1/2\sigma_{mr}$ ), 其大小可由静力学公式计算得到 [6,7]:

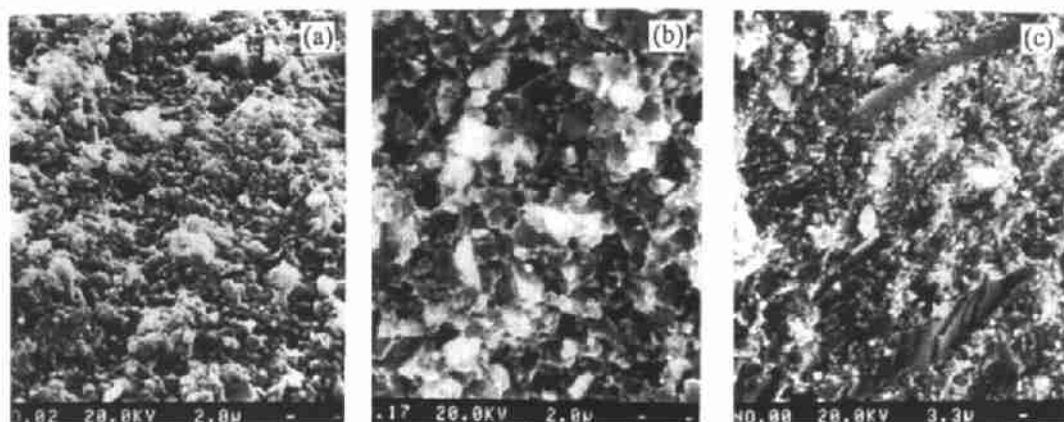


图 1 复相陶瓷的断口形貌

Fig. 1 SEM micrographs of SiC based composites

(a) SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (b) SiC/TiC; (c) SiC/SiC<sub>w</sub>

$$\sigma_{mr} = \sigma_{\theta} = \frac{(\alpha_p - \alpha_m)\Delta T}{[(1 + \nu_m)/2E_m] + [(1 - 2\nu_p)/E_p]} \quad (1)$$

式中  $\alpha_p$  和  $\alpha_m$  分别为第二相粒子和基体的热膨胀系数,  $E_p$  和  $E_m$  分别为第二相粒子与基体的弹性模量,  $\nu_p$  和  $\nu_m$  分别为第二相粒子与基体的泊松比,  $\Delta T$  为产生应力的温度范围. 由于残余应力场的产生, 在第二相颗粒及周围基体中储存的弹性应变能, 其大小分别为:

$$U_p = 2\pi \frac{\sigma_h^2(1 - 2\nu_p)}{E_p} \cdot r^3; \quad U_m = \pi \frac{\sigma_h^2(1 + \nu_m)}{E_m} \cdot r^3 \quad (2)$$

储存的总弹性应变能为:

$$U_T = U_p + U_m = 2\pi k P^2 r^3 \quad (3)$$

式中  $k = (1 + \nu_m)/2E_m + (1 - 2\nu_p)/E_p$ ,  $r$  为第二相颗粒的半径. 在 HIP 烧结 SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷中, 由于  $\alpha_m > \alpha_p$ , 因此在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒与 SiC 基体之间将产生 550MPa 左右的径向压应力 (取  $\Delta T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $E_p = 310 \text{ GPa}$ ,  $E_m = 440 \text{ GPa}$ ,  $\alpha_m = 4.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_p = 3.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\nu_p = \nu_m = 0.25$ ). 这种压应力将直接作用于晶界相上, 因此在发生断裂时, 将阻止裂纹沿 SiC 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶界扩展. 图 2 给出了主裂纹与晶界应力及晶界相的关系示意图. 压应力的存在会大大强化晶界, 从而获得高强度的 SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷, 并在一定程度上改善复相陶瓷的韧性.

对于 SiC/TiC 复相陶瓷的增韧机理, 已有文献进行了论述 [1,8]. 但 HIP 烧结可以有效的抑制晶粒的长大, 获得较为均匀的显微结构, 因此可以更好的探讨第二相的作用. 根据式 (1), 由于  $\alpha_m < \alpha_p$ , 在 HIP 烧结过程的冷却阶段, 异相颗粒间产生的径向张应力达到 1000 MPa 左右 (取  $\alpha_m = 4.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_p = 7.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\nu_p = \nu_m = 0.25$ ,  $E_p = 447 \text{ GPa}$ ,

$E_m=400\text{GPa}$ ,  $\Delta T=1000^\circ\text{C}$ ). 图 3 给出了 SiC/TiC 复相陶瓷的裂纹扩展情况, 可以看出, 在异相颗粒间应力场的存在将诱导裂纹偏转, 也出现裂纹分枝 (图 3 中箭头 A 所示).

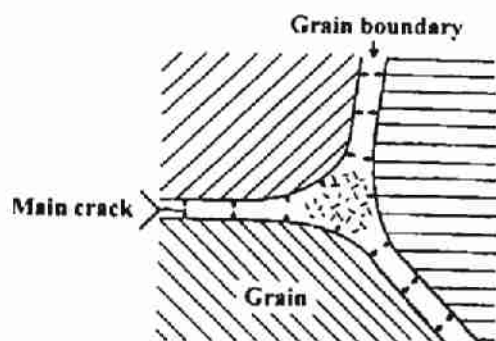


图 2 主裂纹与晶界应力及晶界相的关系示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of the relation among main crack and grain boundary stress and grain boundary phase

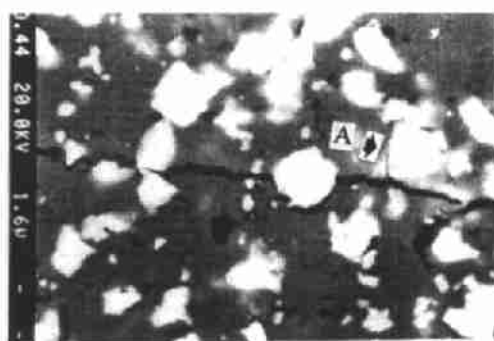


图 3 SiC/TiC 复相陶瓷的裂纹扩展情况  
Fig. 3 SEM micrograph of crack propagation in SiC/TiC composite

无论是残余应力场的作用引起的裂纹偏转, 还是材料的穿晶断裂, 都将消耗裂纹扩展的能量, 这对提高复相陶瓷的强度和韧性都是有利的, 但由于热膨胀系数及弹性模量的失配, 使第二相颗粒与基体之间趋向解离, 不利于强度的提高, 因此对 SiC/TiC 复相陶瓷, 其强度受较为复杂的综合因素的影响, 但总的结果, 在此种条件下强度的提高是有限的.

从图 1(c) 中的断口形貌看, 在 SiC/SiC<sub>w</sub> 复相陶瓷的断裂过程中, 都存在不同程度的晶须拔出, 说明晶须拔出仍是一种非常重要的增韧机理, 当晶须与断裂面之间的角度较大时, 晶须除了从基体中的拔出外, 还产生晶须本身的撕裂; 而当晶



图 4 SiC/SiC<sub>w</sub> 复相陶瓷裂纹扩展过程的 SEM 照片  
Fig. 4 SEM micrograph of crack propagation in SiC/SiC<sub>w</sub> composites

须与断裂面之间的角度较小时, 裂纹尖端的应力将在晶须与基体间的界面上产生较大的分量, 导致晶须的剥离. 其结果将诱导裂纹沿界面方向扩展产生裂纹偏转, 并导致裂纹桥接的产生. 图 4 给出了晶须补强 SiC 基复相陶瓷中裂纹扩展的 SEM 照片. 无论是晶须拔出、晶须的撕裂还是晶须与界面间的解离, 都将引起裂纹的偏转, 消耗裂纹扩展的能量, 达到材料的强化与增韧, 但由于基体与第二相之间成分相同, 无疑会产生较强的结合界面, 从而削弱晶须的拔出、裂纹偏转及裂纹桥接的作用, 在一定程度上减弱增韧的效果. 同时晶须与基体之间较强的结合, 增加了断裂过程中承受外力的基元及能量消耗机制从而更有效的改善复相陶瓷的强度.

## 4 结论

HIP 烧结 SiC 基复相陶瓷的力学性能较单相 SiC 有一定程度的提高, 由于第二相与基体 SiC 的相互作用不同, 其强化与增韧机理也不同. 在 SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷中, 由于第二相与基体间的热失配, 在异相颗粒界面产生径向压应力, 从而可以强化晶界, 有效的提高其强度, 同时韧性也有一定程度的改善; 在 SiC/TiC 复相陶瓷中, 第二相 TiC 颗粒与基体间的热失配产生的应力, 可有效的诱导裂纹扩展, 消耗裂纹扩展能量, 从而有效的改善其韧性, 而强度的提高幅度较低; 在 SiC/SiC<sub>w</sub> 复相陶瓷中, 晶须的断裂方式, 即晶须的拔出、晶须与基体间的剥离以及晶须本身的撕裂决定了复相陶瓷断裂过程中的能量消耗机制, 达到强度和韧性的同步提高.

## 参 考 文 献

- 1 Wei G C, Becher P F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67**: 571-575
- 2 Guo J K, Ma L T. *5th Int. Sym. on Ceram. Mater. Comp. for Engines*, Shanghai, China, 1994. 477-482
- 3 郭景坤 (GUO Jing-Kun). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1995, **10** (1): 27-31
- 4 Hunold K. *Interceram.*, 1985, **34**: 38-43
- 5 Larker H T, Hermasson L, Adlerborn J. *Industrial Ceram.*, 1988, **8**: 17-20
- 6 Faber K T, Evans A G. *Acta Metall.* 1983, **31**: 565-576
- 7 Faber K T, Evans A G. *Acta Metall.* 1983, **31**: 577-584
- 8 Lin B W, Yano T, Iseki T. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1992, **100**: 509-513

## Strengthening and Toughening of Hot Isostatically Pressed SiC Based Composites

DONG Shao-Ming JIANG Dong-Liang TAN Shou-Hong GUO Jing-Kun

(State Key Lab of high Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiC and SiC whisker reinforced SiC matrix composites were Hot Isostatically Pressed, and the microstructure and mechanical properties were studied. The strengthening and toughening mechanisms are different depending on the incorporation of second phase. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the matrix may induce the radius compressive force because of the difference of thermal expansion coefficient and elastic modulus. As a result, the crack propagation will be hindered. TiC in the matrix will induce the radius tension force so that the crack will be deflected. The incorporation of SiC<sub>w</sub> can produce the composed strengthening and toughening mechanism such as crack deflection, pull out, so that both of the strength and fracture toughness will be improved.

**Key words** hot isostatic pressing, composite, strengthening and toughening, microstructure, mechanical properties