

## 高性能 SiC-AlN 复相陶瓷\*

陈忠明 谭寿洪 江东亮  
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

### 摘 要

采用热压烧结工艺,通过合理的组成设计和烧结温度控制,制备出了高性能 SiC-AlN 复相陶瓷,在较佳条件下,复合材料的室温强度、断裂韧性、显微硬度分别高达 1130MPa、 $6.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、28.6GPa.显微结构研究表明,随着 AlN 的加入,复合材料的晶粒尺寸明显细化,并呈多层次效应,即由固溶体的形成所引起的一次晶粒细化和晶内亚晶界所引起的二次晶粒细化.

**关键词** 碳化硅,氮化铝,固溶体,亚晶界

### 1 前言

以硼化物、碳化物为代表的一系列粒子补强 SiC 基复相陶瓷展示了良好的室温强度和断裂韧性,其中较典型的有 SiC-TiB<sub>2</sub>、SiC-TiC<sup>[1,2]</sup> 等体系.但这类粒子的抗氧化性一般较差,在高温时会形成易熔疏松状玻璃相,并通过晶界进一步侵蚀 SiC 基体<sup>[3]</sup>,从而使得此类材料的高温力学性能急剧下降.而采用少量 B、C 为添加剂的单相 SiC 陶瓷,虽然具有较好的抗氧化性和高温蠕变性能,但室温强度毕竟不高.近年来人们对 SiC-AlN 复相陶瓷的研究发现,由于二者在原子尺寸、分子量、密度以及晶体结构上的相似性,在较宽的组成及温度范围内可形成固溶体<sup>[4]</sup>.固溶体一般呈纤锌矿结构,以 2H 相为其主要的固溶形式.随着固溶体的形成,材料的烧结性、显微结构、力学性能及抗氧化性均得到较大程度的改善和提高,为其在中高温环境下的使用提供了保障.但目前的研究多集中于单一相的 2H 固溶体,并以此以  $\beta$ -SiC 作为起始原料,本试验以  $\alpha$ -SiC 为起始原料,在组成设计上以 SiC 为主体,复合材料最终是由基体 SiC 及其与 AlN 形成的固溶体所构成.

### 2 实验

#### 2.1 样品制备

实验所用  $\alpha$ -SiC 为进口原料,牌号 FCP-15,平均粒径  $0.6\mu\text{m}$ ,氧含量 1.42wt%. AlN 为国产原料,粒径  $1\sim 2\mu\text{m}$ ,含氮量 32.6%.将上述粉体按体积百分比分别配制成 AlN 含量为 0、5、10、15vol% 的 SiC-AlN 复合粉体,以乙醇为介质,加入适当分散剂,通过湿法球磨混合均匀,经烘干、过筛、处理后,置于石墨模具中,于保护性的 Ar 气氛中、40MPa 压力下、1950~2050°C 温度范围内热压制成.

#### 2.2 性能测试

样品密度采用排水法测定.强度采用三点弯曲法,于 Instron 1195 机上测试,尺寸  $3\times 4\times 36\text{mm}$ ,跨距 30mm,加载速率  $0.5\text{mm}/\text{min}$ .断裂韧性采用 SENB 法.硬度于 Vs-6 显

\* 1996 年 9 月 3 日收到初稿, 11 月 15 日收到修改稿  
国家“863”高技术新材料领域资助项目

微硬度仪上测试, 负荷 10kg.

### 2.3 结构分析

显微结构和相组成分别用 SEM、TEM、EDAX 进行观察和分析.

## 3 结果和讨论

### 3.1 材料的相平衡和烧结性

SiC、AlN 均为强共价属性, 即使在高温下, 也具有极低的原子迁移率, 难以烧结, 尤其是 SiC 陶瓷. 但由于二者在晶体结构上的相似性——均属六方晶系及近似的晶格参数 ( $\alpha$ -SiC:  $a=3.0763$ ,  $c=5.048$ ; AlN:  $a=3.1114$ ,  $c=4.9792\text{\AA}$ ), 在较宽的组成及温度范围内可形成固溶体. 图 1 为复合材料的相图<sup>[5]</sup>, 图中 H 代表六方相, C 代表立方相, 可见形成固溶体的组成和温度范围是非常宽的, 其中在高 AlN 组成区域复合材料为单一相的 2H 固溶体, 其分子式为  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , 在高 SiC 组成区域, 则为 2H、4H、6H 等的多相复合.  $\delta_1$ 、 $\delta_2$  分别为不混溶区中的富 Si 区和富 Al 区<sup>[6]</sup>. 固溶体的形成有助于降低 SiC、AlN 各自的晶界能, 促进晶格中 Si、C、Al、N 原子的置换与迁移, 改善材料的烧结性.

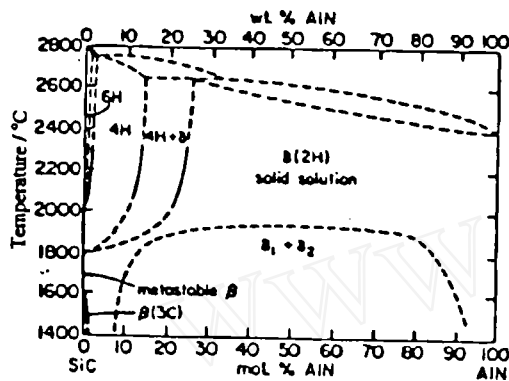


图 1 SiC-AlN 二元系相图

Fig.1 A tentative phase diagram of SiC-AlN system

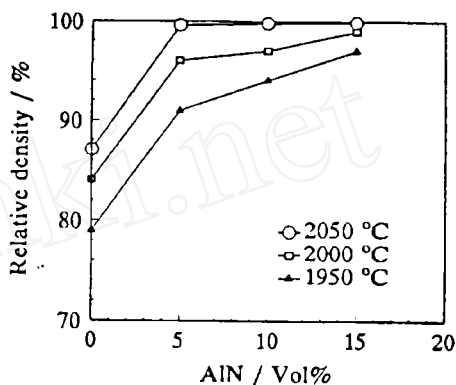


图 2 复合材料的相对密度

Fig.2 The relative densities of SiC-AlN composites vs AlN content

为最大限度地保持 SiC 陶瓷的优异性能, 本实验中复合材料的组成设计限定在高 SiC 组成区域. 图 2 为不同组成及温度条件下复合材料的相对密度曲线, 可见, 随着 AlN 的加入, 复相材料的烧结性明显改善, 在 2050°C 条件下, 含 5 vol% AlN 的复相材料已充分致密化, 区别于一般的粒子增强 SiC 陶瓷, AlN 兼具助烧功能, 因此是一种活性增强剂.

### 3.2 材料的性能

表 1 为材料的室温性能, 为使其值具有一定的可比性, 表 1 中的单相 SiC 为少量 B、C 为添加剂的致密化 SiC. 可见, 复合材料的各项性能明显优于单一相 SiC, 随着 AlN 的加入, 复相陶瓷的补强增韧效果十分明显, 强度在 AlN 含量为 5 vol% 时达到最大, 平均为 1130 MPa, 与单相 SiC 相比, 有了成倍的提高, 材料韧性则与 AlN 含量的关系不甚明显, 不过与单相 SiC 相比, 仍然有明显的提高, 最大值高达  $6.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 增幅近一倍. 表 1 同时列出了材料的显微硬度, 尽管 AlN 相对 SiC 来说是一种软质相, 但在一定的组成范围内, 复相材料的硬度仍然优于单相 SiC, 最大值高达 28.6 GPa, 究其原因, 一是由于随着 AlN 的加入, 材料的晶粒尺寸明显细化, 而细晶结构有利于获得高硬度材料, 另一方面可能是软质相 AlN 已固溶进硬质相 SiC 晶格的缘故.

表 1 材料的室温性能

Table 1 Properties of SiC-AlN composites hot-pressed at 2050°C

Composition	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/MPa·m <sup>1/2</sup>	Vickers hardness/GPa
SiC	427	3.5	25.3
SiC-5vol%AlN	1130	6.2	28.6
SiC-10vol%AlN	1014	6.3	27.4
SiC-15vol%AlN	898	6.2	24.6

表 2 为材料的高温性能，可见材料的强度随着温度的升高有所下降，但就其绝对值来说，仍然较高，在 1400°C 高温下仍然高达 750MPa，材料的断裂韧性则随温度的升高而显著上升，在 1400°C 时高达 10.3MPa·m<sup>1/2</sup>。对于 SiC 陶瓷来说，随着非氧化物增强相的引入，其抗氧化性的优劣将直接影响到材料的高温持久性能，复相材料的氧化增重见表 2，可见，材料在 1400°C 的空气中静置 100h 后，氧化增重仅为 0.44mg/cm<sup>2</sup>，完全可以与单相 SiC 陶瓷相媲美，这主要是其表面形成了一层致密的结晶相氧化物保护膜，阻碍了氧向基体内部的进一步扩散。经 XRD 物相分析，氧化膜由方石英和莫来石构成，其化学反应方程如下：

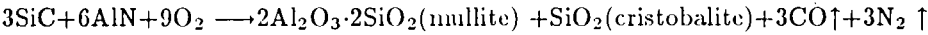


表 2 材料的高温性能

Table 2 Properties of SiC-5vol% AlN composites at elevated temperature

Temperature	$\sigma$ /MPa	$K_{IC}$ /MPa·m <sup>1/2</sup>	$\Delta G^*$ /Mg·cm <sup>-2</sup>
1200	831	8.1	/
1400	750	10.3	0.44

\* in static air for 100h

3.3 材料的显微结构

就单相 SiC、AlN 陶瓷而言，其强度值均不高，经复合后材料的力学性能却有了成倍的提高，而非二者性能的简单加和，这与其显微结构密切相关。图 3、4 分别是在岛津 ETMA-8705QH<sub>2</sub> 扫描电子探针上拍摄的单相和复相 SiC 陶瓷断口形貌的 SEM 照片，可见，随着 AlN 的加入，复合材料的显微结构明显细化，晶粒尺寸由单相 SiC 的数微米大幅降至复相 SiC 的亚微米级，断口形貌也更为复杂，显现出较高的断裂表面能。即使与原始粉料粒径相比，复相材料经烧结后的晶粒尺寸也未见明显长大，甚至有局部细化的趋势。晶粒尺寸的细化与固溶体的形成有关，由于在 SiC 陶瓷的烧结温区内，AlN 具有更高的蒸汽压和更大的扩散系数，AlN 向 SiC 颗粒表面的迁移速率远大于其逆向迁移率，以至于 AlN 能够优先扩散至 SiC 晶粒的表面，一方面形成对 SiC 晶粒的生长势垒，抑制 SiC 晶粒的长大，另一方面它又能与 SiC 发生固溶反应，并在二者界面重新成核，萌生出新的晶粒，对原有的 SiC 晶粒进行蚕食，从而细化晶粒。晶粒的细化有助于降低材料中的临界缺陷尺寸，提高材质强度。

TEM 研究进一步证实了这种固溶体的存在，图 5 为复相材料的透射电镜照片，从图中可以看出，沿相对较大晶粒的界面周围均匀分布着一些细小晶粒，对其组份的 EDAX 能谱分析结果见图 6，可见，在主峰 Si 的一侧明显地存在着一个 Al 峰，说明在小晶粒中，AlN 已较好地与 SiC 固溶。而在较大的晶粒中，Al 峰则不明显（图略）。通过广泛 TEM 观测，尚无单个 AlN 晶粒被发现，即复合材料最终是由基体 SiC 晶粒及其沿晶分布的固溶体所构成。从图 5 中还可看到明显的层错台阶，说明随着固溶体的形成，界面结合的加强，复合材料仍然表现出较强的穿晶断裂行为，这与通常的粒子增强 SiC 陶瓷明显不同。尽管如此，

复合材料的韧性与单相 SiC 相比还是有了明显的提高,说明材料内部还存在着更深层次的增韧机制。



图 3 单相 SiC 陶瓷的断口形貌

Fig.3 SEM photograph of fracture surface of monolithic SiC

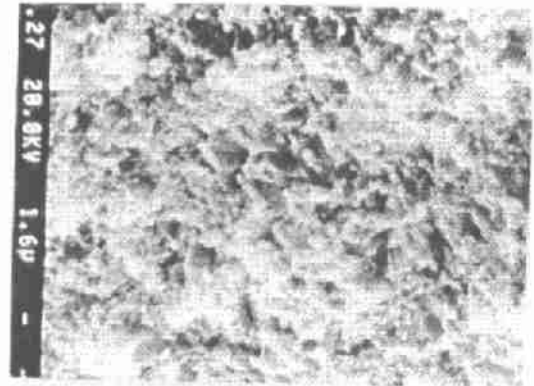


图 4 SiC-AlN 复相陶瓷的断口形貌

Fig.4 SEM photograph of fracture surface of SiC-AlN composites

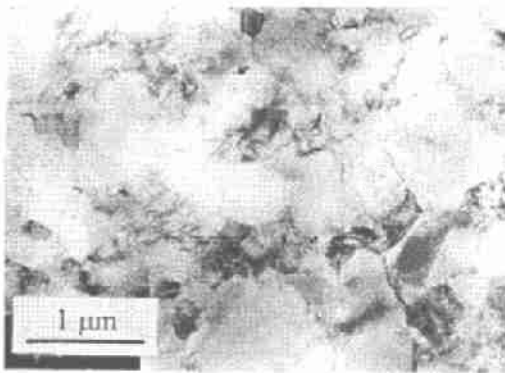


图 5 复合材料的透射电镜照片

Fig.5 TEM micrograph of SiC-AlN composites

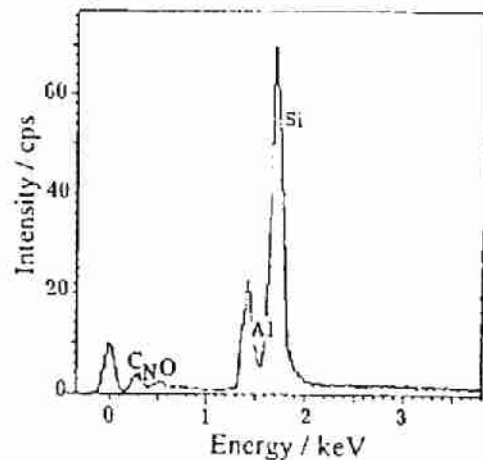


图 6 固溶体的 EDAX 能谱

Fig.6 EDAX of SiC-AlN solid solution

图 6 为单个 SiC 晶粒放大后的 TEM 照片,从中可明显地看到,在基体晶粒内部存在着大量的亚晶界,亚晶界是一种由位错行列拼成的半共格界面,具有较高的界面能。材料在发生穿晶断裂时,无论是在基体晶粒内的二次裂纹偏转(沿亚晶界),还是可能的位错滑移,都将引起主裂纹前端的弹性性能松弛和应力再分布,即应力-应变呈非线性关系,从而产生一个稳态增韧量。位错增韧和微裂纹增韧、相变增韧相类似,对裂纹尖端的扩展将产生区域纯化效应,并具有  $K_{IC}$  曲线行为<sup>[7]</sup>。另一方面,纵横交错的位错线,相当于基体晶粒的二次细化,由于其尺度具有纳米级,因此对材料的增强作用是不言而喻的。

有关研究表明<sup>[8]</sup>,高温下的位错滑移加剧和晶粒细化引起的超塑性变形,将引起材料高温强度的下降,这与本实验的结果是相吻合的,不过,这反过来也可能促使材料高温韧性的提高。

#### 4 结论

1. 通过热压烧结工艺, 制备出了高性能 SiC-AlN 复相陶瓷, 在较佳条件下, 材料的室温强度、断裂韧性、显微硬度分别达到 1130MPa、 $6.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、28.6GPa, 并保持了较好的高温性能。

2. 显微结构研究表明, 最终的复合材料是由基体 SiC 晶粒及其沿晶分布的固溶体所构成, 与单相 SiC 相比, 其晶粒尺寸要明显细化, 并呈多层次效应, 即由固溶体的成核和生长所引起的一次晶粒细化和基体 SiC 晶粒内的亚晶界所引起的二次晶粒细化。

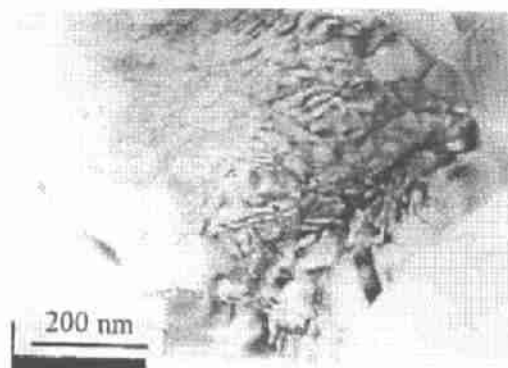


图 7 基体 SiC 晶粒中的亚晶界  
fig.7 TEM micrograph of subgrain boundaries in matrix SiC grains

#### 参 考 文 献

- 1 Mcmurtry C H, et al. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987, 66 (2): 325.
- 2 Wei G C, Cecher P F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 67 (8): 571.
- 3 Janney M A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1987, 66 (2): 322.
- 4 Landon M, Thevenot F. *Ceramics International*, 1991, 17, 97.
- 5 Zangvil A, Ruh R J. *Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71 (10): 884.
- 6 Rafaniello W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66 (4): 272.
- 7 Sakai M. *J. Jan. Ceram. Soc.*, 1991, 99 (10): 983.
- 8 Chen Y W, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, 73 (9): 2585.

### High Performance SiC-AlN Composites

CHEN Zhongming TAN Shouhong JIANG Dongliang

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

#### Abstract

High performance SiC-AlN composites were prepared by hot-pressing with  $\alpha$ -SiC as starting powder. The effects of composition and sintering temperature on the properties of the materials were investigated, and SiC-5vol% AlN composites exhibited superior mechanical properties, with flexural strength, fracture toughness and Vickers hardness of 1130MPa,  $6.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  and 28.6GPa respectively. Microstructural observations revealed that the grain size of SiC-AlN composites was obviously inhibited and refined due to the formation of solid solutions and the development of subgrain boundaries in matrix SiC grain.

**Key words** silicon carbide, aluminum nitride, solid solution, subgrain boundary