

基于纳米压痕测试的超细晶 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷室温蠕变特性

尚可, 赵志勇, 侯红亮

(北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

摘要: **目的** 陶瓷材料由于其固有硬脆性, 难以利用传统单轴拉伸与压缩实验测试其蠕变性能, 而纳米压痕测试技术对试样形状尺寸没有特殊要求, 因此利用纳米压痕测试技术研究 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷的室温蠕变性能。 **方法** 针对 1600, 1650, 1700 °C 条件下烧结制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷, 采用纳米压痕技术测试材料在最大载荷分别为 5000, 6000 和 7000 μN 条件下的载荷-位移曲线, 并通过拟合计算获得了 3 种材料室温蠕变应力指数。 **结果** 3 种材料均呈现明显的加载效应。 **结论** 研究表明, 在相同载荷下, 压入深度和蠕变位移都随着材料烧结温度的升高而增大, 且相同材料的蠕变应力指数, 随着保压载荷的增大而减小。对比分析发现, 在 1600 °C 条件下烧结制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷, 晶粒细小均匀, 晶界数多, 室温下表现出较强的蠕变性能。

关键词: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$; 纳米压痕; 加载效应; 蠕变应力指数

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2014.05.010

中图分类号: TB302.3

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2014)05-0059-05

Room Temperature Creep Property of Ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ Composites Based on Nanoindentation Technology

SHANG Ke, ZHAO Zhi-yong, HOU Hong-liang

(Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China)

ABSTRACT: Objective Creep property of ceramics materials could be hardly measured by uniaxial tensile or compression test due to its inherent brittleness and high hardness. Nanoindentation technology has no demands on shape and dimensions of the test specimen and can be used for testing the creep property of ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites. **Methods** Loading-displacement curves of ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites, which were fabricated by hot press sintering at 1600 °C, 1650 °C, and 1700 °C, were obtained by nanoindentation experiments with the maximal load of 5000 μN , 6000 μN , and 7000 μN , respectively. Loading effect was obviously reflected according to room-temperature creep stress indexes of the three different materials obtained by fitting and calculation method. **Conclusion** The research showed that indentation depth and creep displacement increased with increasing sintering temperature under the same loading condition, and the creep stress indexes of the same material decreased with increasing maintaining pressure. The contrastive analysis has shown that ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites sintered at 1600 °C had the best creep property at room temperature because of the uniform fine grain and more crystal boundary.

KEY WORDS: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$; nanoindentation; loading effect; creep stress indexes

$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷材料弹性模量高、强度高、熔点高、相对密度低、耐磨性和抗腐蚀性能强,同时也是少数具有超塑性的陶瓷材料之一,因此,近年来受到国内外广泛的关注和研究^[1-4]。目前的研究主要集中在 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的制备方法及其机械力学性能^[5-7],而对其室温蠕变性能的研究还相对较少。

陶瓷材料由于其固有硬脆性,很难利用传统单轴拉伸、压缩测试其蠕变性能。纳米压痕测试技术对材料的形状尺寸没有特殊要求,只要求试件的表面质量^[8-10],可以在不破坏材料的前提下,利用高分辨率仪器连续控制和记录测试样品上压头加载和卸载时的载荷和位移数据,从而获得材料的载荷-深度曲线以及弹性模量、硬度等力学性能,这为陶瓷材料的室温压痕蠕变提供了一种简单有效的测试方法^[11-13]。

文中应用纳米压痕测试技术,针对 1600, 1650, 1700 °C 热压烧结制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷进行纳米压痕测试,并通过对比分析研究了 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷室温蠕变性能,为 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷在工业领域的应用提供理论基础。

1 试验原理

一般材料的室温蠕变行为可用方程(1)表示,即蠕变应变率 $\dot{\varepsilon}$ 与施加应力 σ 与测试温度 T 之间的关系^[14-15]。

$$\dot{\varepsilon} = A_1 \sigma^n \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: A 为材料相关常数; n 为应力指数(即 $n = 1/m$, m 为蠕变敏感系数); R 为气体常数; Q 为蠕变激活能。纳米压痕试验中材料的应力应变关系难以准确确定,然而在温度和材料的加工硬化率恒定时,硬度 H 和应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 的关系可以用式(2)表示:

$$\dot{\varepsilon}_i = A_2 (H)^n \quad (2)$$

式中: A_2 为材料结构相关比例常数。纳米压痕试验中所用的 Berkovich 三棱锥压头具有几何相似性,在一定的载荷范围内,不同载荷形成的压痕形貌相似,仅在数值上相差一个特定的尺寸因子,因此,压痕应变速率也可以定义为瞬时压入速率与当前位移的比,即:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{h} \quad (3)$$

其中:

$$\dot{h} = \frac{dh}{dt} \quad (4)$$

压痕硬度 H 通常可以用式(5)表示:

$$H = \frac{P}{A} \quad (5)$$

其中: P 为任意时刻的载荷; A 为与载荷相对应的任意时刻的压痕投影面积。

将式(3)一式(5)带入式(2)可得:

$$\frac{dh}{dt} \frac{1}{h} = A_2 \left(\frac{P}{A}\right)^n \quad (6)$$

对式(6)两边分别取对数即可求得蠕变因子 n :

$$n = \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln H} = \frac{\partial \ln (\dot{h}/h)}{\partial \ln (P/A)} \quad (7)$$

然而,在蠕变后期,压头的应变速率是非常低的,为了保证结果的准确性,不能直接利用全部试验数据 dh/dt 拟合应力因子,应采取隔点取值法进行直线拟合,从而去除保压后期无效的数据。

2 试验方法

试验所用材料为不同温度下通过热压烧结工艺制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷块体材料,烧结温度分别为 1600, 1650, 1700 °C。纳米压痕试验前将 3 种 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷块体试样先后经过 1200#, 1500#, 2000# SiC 水砂纸磨平,然后在抛光机上分别用粒度为 2.5, 1.5, 0.5 的研磨膏抛光至镜面。

纳米压痕试验采用美国 Hyston 公司生产的型号为 TriboIndent 的原位纳米力学测试系统,其载荷和位移分辨率分别为 3 nN 和 0.004 nm。试验选用在较小载荷作用下可以产生塑性变形并具有几何相似性的玻氏压针。试验分为加载、保压和卸载 3 个阶段。在压头与试样表面相接触后,以 500 $\mu\text{N/s}$ 的恒定速率加载到最大载荷,然后在最大载荷下保压 10 s,最后以 500 $\mu\text{N/s}$ 的恒定速率卸载至 0。为更好地分析试样材料的室温蠕变性能,试验最大载荷分别选取 5000, 6000, 7000 μN 。测试温度为室温,环境温度波动小于 ± 1 °C,每组测试条件下对试验重复 3 次测量,再取平均值。以上所有测试中相邻压痕之间的距离都超过 500 μm ,以避免产生残余应力

或引起相邻压痕出现挤压现象。

3 试验结果及分析

3.1 试验结果

图 1a,b,c 分别是在 1600,1650,1700 °C 条件下热压烧结制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷块体的载荷-位移曲线,其最大载荷分别为 5000,6000,7000 μN 。通过试验结果可以看出,在恒定加载速率下,随载荷的逐渐增大,每一种材料的压入位移都呈非线性增大,在最大载荷保持阶段,表现出明显的蠕变特征;但是,同一种材料在不同载荷作用下,以及不同材料在相同载荷作用下的最大压痕深度是不同的,最大压痕深度随最大载荷和烧结温度的增大而增大。说明 1600 °C 烧结的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷在室温条件下具有较强的抗变形能力。

3.2 蠕变应力指数的确定

图 2a,b,c 分别给出了 1600,1650,1700 °C 条件下热压烧结制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷块体的蠕变位移-时间曲线。为了方便比较分析,对最大载荷保压阶段的压入深度和时间进行了归零处理。试验结果表明,在任何试验条件下,蠕变位移在保载起始阶段有一段快速增长的区间,随后蠕变位移继续增加,但是增长速度会逐渐减小,并最终趋于稳定。图 3 为不同温度烧结材料分别在 5000,6000,7000 μN 作用下的蠕变位移对比。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷在相同载荷作用下的蠕变位移随烧结温度的升高而增大,相同温度烧结的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷的蠕变位移随保压载荷的增大而增大。并且,随着最大载荷的增大,不同温度烧结材料蠕变位移之间相差的数值越来越大。1600,1650,1700 °C 烧结材料在 7000 μN 时的蠕变位移比 5000 μN 时

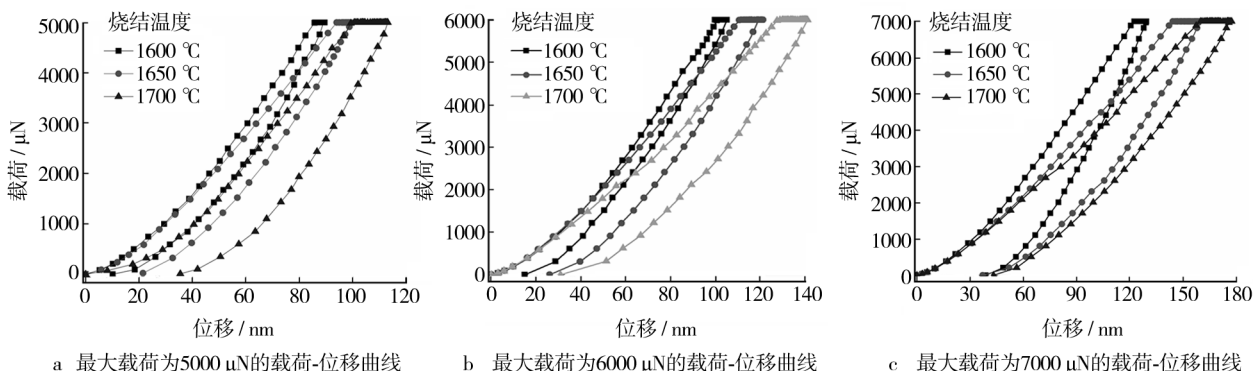


图 1 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷的载荷-位移曲线

Fig. 1 Loading-displacement curves of ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites

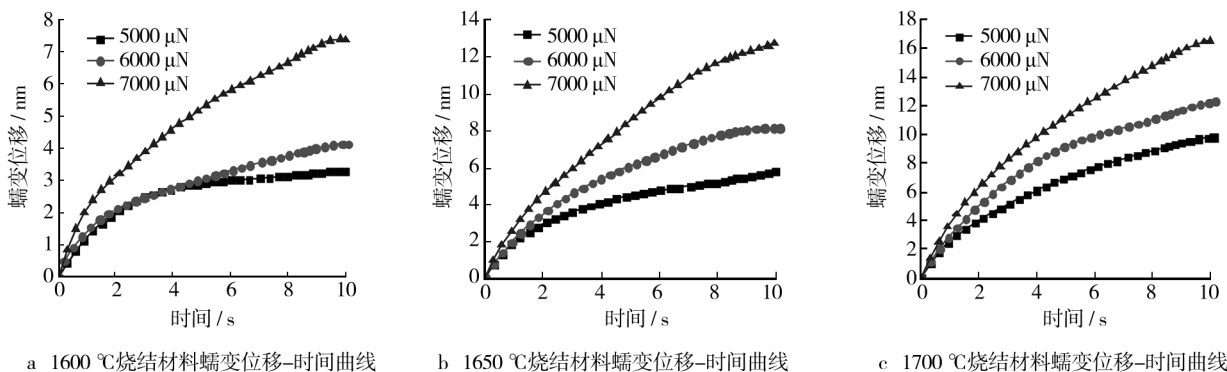


图 2 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷的蠕变位移-时间曲线

Fig. 2 Creep displacement-time curves of ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites

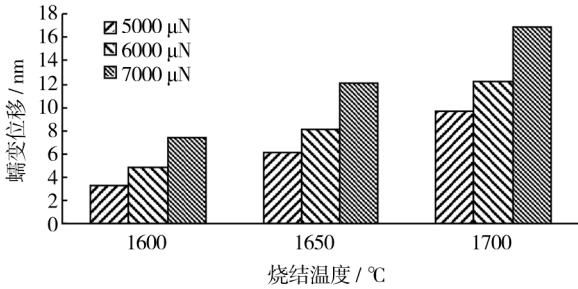


图3 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷的蠕变位移

Fig. 3 The creep displacement of ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites

分别大 4, 5.8, 7.3 nm。这说明 1600 °C 烧结的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷材料在室温条件下具有更高的抗蠕变性能, 载荷越大, 表现的就越明显。

进一步对 3 种不同温度烧结 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷室温蠕变应力指数 n 进行求解分析。纳米压痕蠕变试验中, 材料的蠕变过程主要与其硬度和加工硬化能力相关, 通过单次测量即可获得材料的蠕变应力指数。对 3 种不同温度烧结 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$

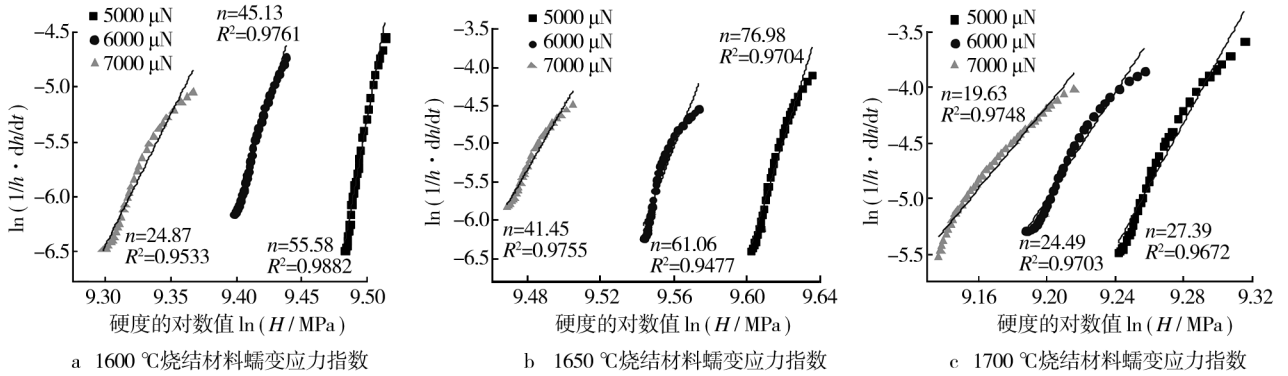


图4 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷蠕变应力指数

Fig. 4 The creep stress indexes of ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites

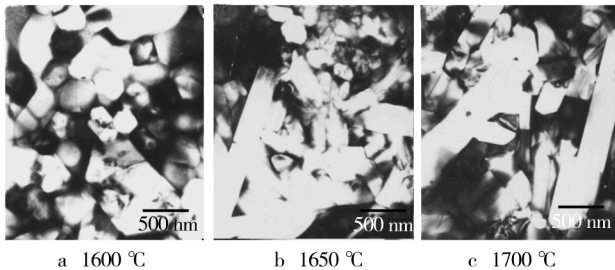


图5 烧结体 TEM 微观结构

Fig. 5 The TEM microstructure of ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites

超细晶陶瓷保压过程中的蠕变位移-时间曲线相关数据按照式(7)进行计算并拟合, 其中 $\ln[(1/h) \cdot (dh/dt)] - \ln H$ 的斜率即为钎料的蠕变应力指数 n , 拟合结果如图 4a, b, c 所示。

从图 4 可以看出, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷在室温条件下的蠕变应力指数表现出明显的加载效应, 即每一种材料的蠕变应力指数都随保压载荷的增大而减小, 并且随材料烧结温度的升高而减小, 加载效应越来越不明显, 不同载荷作用下蠕变应力指数的差值逐渐减小。这主要是因为随最大载荷的增大, 试验材料的变形量增大, 变形抗力和加工硬化程度提高, 因此在保压阶段的应变速率降低, 蠕变应力指数减小。对于不同温度烧结的试验材料, 在相同保压载荷作用下的蠕变应力指数随烧结温度的升高而减小。这是因为在室温条件下, 蠕变主要是晶内滑移引起的。不同烧结 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷的 TEM 微观结构如图 5 所示^[7], 1600 °C 烧结试样晶粒细小均匀, 晶界数多, 因此表现出较高的蠕变强度; 随烧结温度的升高, 随烧结温度提高, 棒状晶粒

逐渐增多, 晶粒尺寸增大, 晶界数减少, 室温条件下的蠕变强度降低。

4 结论

1) 利用纳米压痕测试技术, 采用恒定加载速率法, 发现烧结温度分别为 1600, 1650, 1700 °C 的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷在载荷保持阶段均发生了明显的蠕变变形, 在相同载荷下, 蠕变位移随烧结温度的升高而增大。

2) 使用不同载荷加载时,蠕变应力指数表现出明显的加载效应,相同材料的蠕变应力指数随保压载荷的增大而减小。

3) 1600 °C 条件下烧结制备的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 超细晶陶瓷的晶粒细小均匀,晶界数多,室温表现出较强的蠕变性能。

参考文献:

- [1] PETRA R, ANDREAS R, HEINZ H. Mechanical Properties of Gas Pressure Sintered $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ Nanocomposites [J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2002, 22 (12): 2061—2070.
- [2] BISWAS S K, RILEY M T, RILEY M T, F. L. Gas Pressure Sintering of Silicon Nitride—Current Status [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, 67(1-3): 175—179.
- [3] RADWAN M, KASHIWAGI T, MIYAMOTO Y. New Synthesis Route for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Ceramics Based on Desert Sand [J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2003, 23 (13): 2337—2341.
- [4] ZHANG T, WU M Q, ZHANG S R, et al. Local Electric Field Investigation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and Its Electronic Structure, Elastic and Optical Properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(5): 1739—1743.
- [5] LUO Jun-ting, LIU Ri-ping. Formation and Vanishment of the Intragranular Microstructure in $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{Si}_3\text{N}_4$ Nanocomposites [J]. *Science China—Technological Sciences*, 2010, 53(4): 284—286.
- [6] LUO Jun-ting, LIU Ri-ping. Effect of Additives on the Sintering of Amorphous Nano-sized Silicon Nitride Powders [J]. *Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science Edition*, 2009, 24(4): 537—539.
- [7] LUO Jun-ting, ZHAO Zhi-yong, SHEN Jiang-long, et al. Elastic-plastic Analysis of Ultrafine-grained $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ composites by Nano indentation and Finite Element Simulation [J]. *Ceramics International*, 2014, 40 (5): 7073—7080.
- [8] OLIVE W C, PHARR G M. An Improved Technique Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments [J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564—1583.
- [9] POISL W H, OLIVER W C, FABES B D. The Relationship between Indentation and Uniaxial Creep in Amorphous Selenium [J]. *Materials Research Society*, 1995, 10 (8): 2024—2032.
- [10] 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度技术的发展和应 [J]. *力学进展*, 2002(3): 349—364.
- [11] 姬峰, 薛松柏, 刘霜, 等. 纳米压痕法测量铝钎料的室温蠕变应力指数 [J]. *焊接学报*, 2013, 34(2): 75—78.
- [12] 高阳, 文胜平, 王晓慧, 等. 纳米压痕法测试压痕蠕变的应用研究 [J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 148—151.
- [13] MAHMUDI R, GERANMAYEH A R, KHANBAREH H, et al. Indentation Creep of Lead-free Sn-9Zn and Sn-8Zn-3Bi Solder Alloys [J]. *Materials and Design*, 2009, 30 (3): 574—580.
- [14] LI W B, HENSHALL J L, HOOPER R M, et al. The Mechanism of Indentation Creep [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, 39(12): 3099—3110.
- [15] 谭孟曦. 利用纳米压痕加载曲线计算硬度-压入深度关系及弹性模量 [J]. *金属学报*, 2005, 41(10): 1020—1024.
- [16] 张黎楠, 堪棋, 柳林. $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 块体非晶合金在过冷液态区的流变行为及本构关系 [J]. *金属学报*, 2009, 45(4): 450—454.
- ZHANG Li-nan, KAN Qi, LIU Lin. Deformation Behavior and Constitutive Equation for $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ Bulk Metallic Glass in Supercooled Liquid Region [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, 45(4): 450—454.
- [17] JUN H, LEE K S, KUHN U, et al. Effect of Crystalline Phases on Deformation and Warm Formability of a Bulk Metallic Glass Composites within Supercooled Region [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2009 (526): 62—68.
- [15] MAKAYA A, TAMURA T, MIWA K. Cooling Slope Casting Process for Synthesis of Bulk Metallic Glass Based Composites with Semisolid Structure [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2010(41): 1646—1657.
- [16] WAY C, WADHWA P, BUSCH R. The Influence of Shear Rate and Temperature on the Viscosity and Fragility of the ZrTiCuNiBe Metallic-Glass-Forming Liquid [J]. *Acta Materialia*, 2007(55): 2977—2983.
- [17] ZHAO Y, BIAN X, HOU X. Viscosity and Fragility of the Supercooled and Superheated Liquids of the NiZrAl Metallic Glass-forming Alloy [J]. *Physica A*, 2006 (367): 42—54.

(上接第12页)