

引用格式:张倩思,刘一铭,王伟明,等.氮化硅陶瓷晶须制备与应用研究进展[J].材料工程,2026,54(2):145-160.
ZHANG Qiansi, LIU Yiming, WANG Weiming, et al. Research progress in preparation and application of silicon nitride ceramic whiskers[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(2): 145-160.

氮化硅陶瓷晶须制备与应用研究进展

张倩思,刘一铭,王伟明,马青松,王为得*

(国防科技大学 空天科学学院 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室,长沙 410073)

摘要:氮化硅晶须作为一种一维单晶材料,具有优异的力学、热学、耐高温、耐腐蚀等性能,是一种广为应用的增强体材料。本文介绍了目前主流的氮化硅晶须制备方法,包括自蔓延高温合成法、碳热还原氮化法、直接氮化法、高温热处理法等,并对比分析了各种方法的优劣,探讨了氮化硅晶须在实际应用中的挑战与解决方案,如界面结合、分散均匀性等问题,系统阐述了氮化硅晶须增强聚合物基、金属基、陶瓷基复合材料的研究现状及应用前景,最后对晶须的制备及应用发展前景作出了展望。

关键词:晶须;氮化硅;陶瓷;生长机制;烧结助剂

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000549 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000549

中图分类号: TB32; TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)02-0145-16

Research progress in preparation and application of silicon nitride ceramic whiskers

ZHANG Qiansi, LIU Yiming, WANG Weiming, MA Qingsong, WANG Weide*

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: As a one-dimensional single-crystal material, silicon nitride whiskers possess excellent mechanical, thermal, high-temperature resistance, and corrosion resistance properties, making them a widely used reinforcing material. This paper systematically reviews the current status and application prospects of silicon nitride whisker-reinforced polymer, metal, and ceramic matrix composites. This work introduces the mainstream methods for preparing silicon nitride whiskers, including self-propagating high-temperature synthesis, carbothermal reduction nitridation, direct nitridation, and high-temperature heat treatment. The advantages and disadvantages of each method are analyzed, and the challenges and solutions in practical applications, such as interface bonding and dispersion uniformity, are discussed. Additionally, the paper also provides an outlook on the future development prospects of whisker preparation and application.

Key words: whisker; silicon nitride; ceramic; growth mechanism; sintering aid

随着现代科学技术的进步,越来越多的新型高性能材料不断涌现。在提高力学性能和满足一些特殊性能的需求驱动下,结构材料也正在朝着高强度、轻量化的方向发展^[1]。但是,传统的单一组分材料性能提升较为困难,某些性能指标存在一定不足,研究者的重心逐渐转向复合材料,复合材料是由两种或两种以上材料组合而成的材料,主要分为基体和增强相两部分^[2],其中基体起到粘接、分散载荷、保护增强相的

作用,增强相弥散分布在基体相中,通常具有高的强度、硬度、模量等性能,能够改善基体的力学性能,有的增强相材料还具有一些特殊性能,能够为复合材料带来独特的功能性^[3]。

目前,复合材料的主要增强相材料有晶须^[4-7]、颗粒^[8]、纤维^[9-10]等。其中晶须材料是指具有一定长径比(≥ 10)和一定截面积($\leq 52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$)的一维单晶材料^[11],晶须的原子结构高度有序,使其机械强度接近

于材料邻接原子间力产生强度的理论值,且很少存在材料中常见的缺陷(晶界、位错、空穴等),晶须在高温状态下强度的损失远小于普通材料^[12]。晶须作为增强相时,能够提高基体在高温下的强度、模量、抗蚀能力等性能,同时还能够提供一些特殊的功能,如磁

性、介电、光学功能等^[13]。晶须在复合材料中的引入,显著提升材料的力学性能和韧性,这主要得益于其独特的增韧机制。晶须的主要增韧机理有裂纹偏转、晶须桥连、晶须拔出等^[14],具体原理如图1所示^[15]。

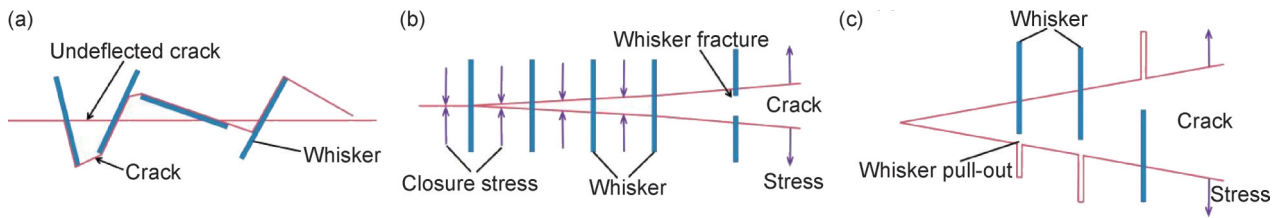


图1 晶须增韧机理示意图^[15]

(a)裂纹偏转机制;(b)裂纹桥连机制;(c)晶须拔出机制

Fig.1 Schematic diagram of toughening mechanism of whiskers^[15]

(a)mechanism of crack deflection;(b)mechanism of crack bridge link;(c)scheme of whisker pullout mechanism

裂纹偏转机制(图1(a))是指当裂纹扩展到晶须时,由于晶须与基体界面的弹性模量或热膨胀不匹配使得晶须周围存在一个应力场,在应力场作用下裂纹无法继续沿原来的方向继续扩展,需要发生偏转。由于裂纹发生了偏转,裂纹的扩展路径变得扭曲,能够吸收更多的裂纹能,只有外加应力,提高裂纹尖端的应力强度因子,才能使裂纹继续扩展。因此,裂纹偏转能够起到增韧的效果,裂纹偏转的角度越大,增韧效果越好,材料的断裂韧性越高^[16]。晶须桥连机制(图1(b))是指当材料受到外部应力作用,会在复合材料内产生裂纹,裂纹在材料中发生扩展,当裂纹扩展到晶须时,在裂纹尖端形成一个桥连区,桥连晶须(未断裂的晶须)对基体产生一个使裂纹闭合的力,从而阻止裂纹在基体中的扩展^[17]。晶须拔出机制(图1(c))是指在裂纹扩展过程中,遇到比基体强度更高的晶须

后,在裂纹尖端的晶须和基体界面之间产生了较大的剪切应力,在剪切应力作用下裂纹尖端的晶须沿着它的基体边界抽出的过程。晶须的拔出是外力做功的结果,在拔出过程中晶须表面与基体界面产生了摩擦作用力,消耗了外界载荷的能量,从而起到增韧作用。但是晶须到底是拔出还是直接断裂,这与晶须与基体的界面结合有关。当晶须与基体晶面结合强时,作用在晶须上的力可能会导致直接断裂。当晶须与基体晶面结合较弱时,晶须与基体界面的剪切力小于晶须本身的强度,从而在外力作用下晶须从基体中被拔出^[18]。

晶须的种类繁多,其中SiC、Si₃N₄、Al₂O₃、AlN等晶须,有着优良的力学、电学性能,同时能够承受的温度较高,可制备出性能优异的耐热部件,几种晶须的性能如表1^[11]所示。

表1 常见无机非金属材料性能^[11]

Table 1 Properties of common inorganic non-metallic whisker materials^[11]

Whisker	Density/ (g·cm ⁻³)	Tolerable temperature/°C	Tensile strength/ GPa	Elastic modulus/ GPa	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Dielectric constant
α-SiC	3.2	1800	12.9-13.7	392	360	9.66-10.32
β-Si ₃ N ₄	3.2	1800	13.8	379	80-177	8.20-9.40
Al ₂ O ₃	2.9	1450	8.0	400	18-24	8.00-10.00
AlN	3.3	2000	1.2	300	150-270	8.80-8.90

SiC晶须以其出色的耐腐蚀性和高强度著称,非常适用于高温、高压和化学腐蚀环境中的结构应用;Al₂O₃晶须因其轻质和优良的力学性能而广泛应用于航空航天和电子行业;AlN晶须在高温下表现出色,并且具有优异的热导率和绝缘性能,常用于需要高温稳定性的场合。在考虑各种应用场景和需求时,β-Si₃N₄

晶须(Si₃N_{4w}, w表示晶须)的综合性能尤其值得关注,其不仅具备优异的强度、耐磨性,在耐热震等方面的表现也极其出色,使其在陶瓷基复合材料、切削工具等领域中占有一席之地。氮化硅是一种共价化合物,以[SiN₄]四面体作为基本结构单元,其中的Si原子与N原子以共价键结合,且Si—N键为强共价键,氮化硅

陶瓷的诸多性能均与 Si—N 强共价键相关^[19]。氮化硅主要有 α 、 β 、 γ 三种晶型,其中 α 、 β 两种晶型最为常见,两种晶型均属于六方晶系,晶体结构见图 2^[20]。 β - Si_3N_4 是一种人工控制合成的具有一维结构的棒状单晶体(图 3),各项性能极为优秀^[12],并且和陶瓷材料基体有着很好的相容性。因此, β - Si_3N_4 是一种理想的用于复合材料体系的增强相材料。

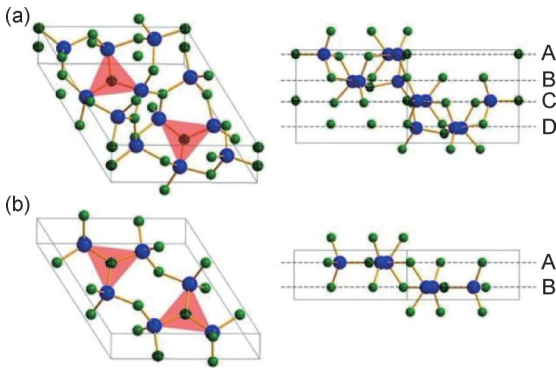


图 2 氮化硅的晶体结构^[20]
 (a) α - Si_3N_4 ; (b) β - Si_3N_4
 Fig.2 Crystal structure of silicon nitride^[20]
 (a) α - Si_3N_4 ; (b) β - Si_3N_4

本文针对现阶段的氮化硅晶须制备方法进行总结,对现有方法的优劣及得到的晶须性能进行简要陈述,分析了现阶段制得的晶须在应用上的限制,之后又从氮化硅晶须作为复合材料体系增强相带来的增强效果出发,系统总结了氮化硅晶须在各类常见材料基体中起到的增强作用研究进展,主要分为作为增强相引入和作为晶粒种子引入两个方向进行阐述。最后对后续氮化硅晶须性能表征及制备工艺改善的

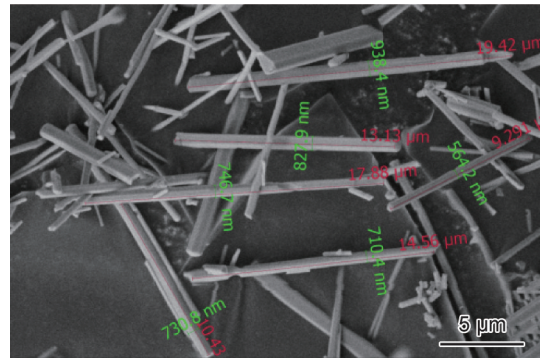


图 3 β - Si_3N_4 晶须
 Fig.3 β - Si_3N_4 whiskers

可能方向做出了展望,为今后氮化硅晶须性能的进一步优化及改善应用性能提供一定的参考。

1 氮化硅晶须制备

氮化硅晶须的生长主要有固-液-固(SLS)和气-液-固(VLS)两种生长机制。SLS 生长机制^[21-22]的原理如图 4 所示,Sarin^[23]认为起始的 α - Si_3N_4 粉末表面覆盖着一层被氧化的 SiO_2 层,引入助剂后,热处理过程中,温度升高到一定程度后,助剂与 Si_3N_4 表层的 SiO_2 及 Si_3N_4 反应形成 $M\text{-Si-O-N}$ 或 $M\text{-Si-O}$ 的液相(M 表示助剂中的金属元素),溶解度相对较高的 α - Si_3N_4 溶入液相之中,液相中 Si、N 饱和后,液相中的 Si、N 析出形成 β - Si_3N_4 晶核,随后通过传质使晶须不断长大。与 SLS 机制稍有不同,在高温下,烧结体系中的气相物质,如 SiO 、 N_2 等,也可以不断溶解到 $M\text{-Si-O-N}$ 液相中,促进 β - Si_3N_4 的成核和生长,称为 VLS 生长机制^[24-25]。

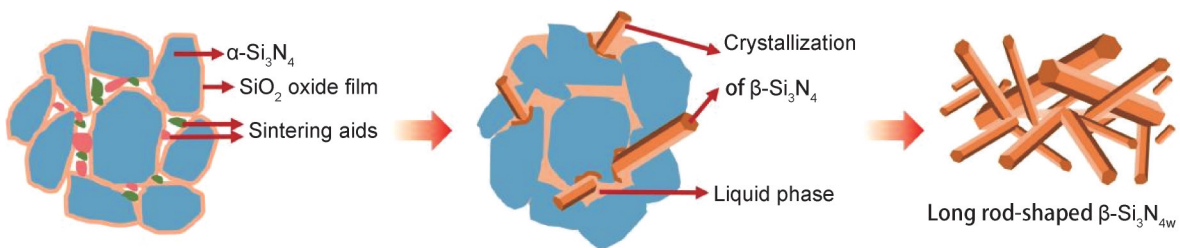


图 4 晶须的 SLS 生长机制^[23]
 Fig.4 SLS growth mechanism of crystal whiskers^[23]

不管是 VLS 机制还是 SLS 机制,烧结助剂组成将会直接影响形成的液相的性质,进而影响 Si_3N_4 的成核相变以及晶须的生长。目前,制备 β - Si_3N_4 的常用方法主要有燃烧合成法、碳热还原氮化法、直接氮化法、热处理法等。

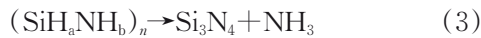
1.1 燃烧合成法

燃烧合成法(CS)又称自蔓延高温合成法(SHS),

在晶须合成中应用十分广泛,这种方法能量要求低、设备简单、成本低,并且合成过程简单,耗时很短(一般 5~10 min 即可完成),能够生长出不含金属杂质的晶须^[26],适合制备纯度要求高的晶须材料。

Moya 等^[27]提出了使用 SHS 法制备 β - Si_3N_4 的思路,以 Si 粉、 β - Si_3N_4 粉和氟化铵(NH_4F)为原料,在 10 MPa、1600 $^\circ\text{C}$ 以上的 N_2 气氛下进行反应,其中

NH_4F 的催化反应如式(1)~(3)所示:



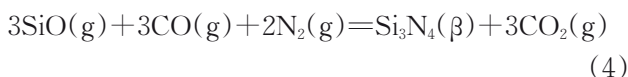
实验最终得到了直径为0.5~1 μm ,长度为0.1~10 μm 的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。

在最早使用SHS法制备 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的报道中, NH_4F 作为催化剂主要通过反应生成中间体降低反应能垒的方式促进反应进行,其能够起到的作用有限,反应需要的条件仍旧较高。之后的研究更多是针对能够与原料共熔形成液相的助剂进行研究。现阶段的SHS法大部分均采用了 $\text{Si-Si}_3\text{N}_4\text{-N}_2$ 反应体系^[28],以纯Si粉作为Si源,通常使用 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 或 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉稀释,同时在反应装置中填充压力在0.5~10 MPa之间的 N_2 作为氮源。

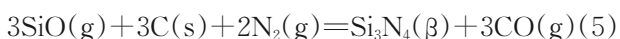
为了提高SHS法制备的晶须性能,降低反应条件,一个重要的途径是选择合适的助剂。Peng等^[29]以Si粉、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 作为原料, MgSiN_2 作为添加剂,在3~5 MPa的氮气压力下进行实验,制备出了直径0.5~2 μm ,长度10~15 μm 的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。在反应中,加入的 MgSiN_2 粉末与起始混合物表面的 SiO_2 反应形成了 Mg-Si-O-N 液相,促进了晶须的生长。Si粉在氮气气氛中,以 MgSiN_2 作为添加剂进行燃烧反应可以在较低的氮气压下合成出 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。Chen等^[30]以Si粉作为原料, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 作为稀释剂, Y_2O_3 作为烧结助剂,在3 MPa的 N_2 气氛下燃烧合成了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。 Y_2O_3 的添加量对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的生长情况有着显著的影响,当原料中 Y_2O_3 为2.4%~2.8%(质量分数,下同)时,生长出的晶须长径比最大,形貌最佳。

1.2 碳热还原氮化法

碳热还原氮化,一般采用 N_2/H_2 或 N_2/NH_3 气体体系在有碳存在的情况下,还原 SiO ,合成过程中的主要反应如式(4)所示^[31]:



同时,上述反应还存在竞争反应,如式(5)所示:



因为式(5)中有固体碳的参与,产物 Si_3N_4 通常为颗粒状,与所需要的长棒状氮化硅不同。因此,需要控制式(4),(5)的反应进程,由反应式可以看出, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的合成与 N_2 、 SiO 、 CO 和 SiO/CO 的分压密切相关,相关研究已由Wada等^[32]完成,指出了形成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的主气相压力条件(图5)。

$\text{SiO}_2\text{-C-N}_2$ 体系的反应强烈依赖卤化物(如 NaF 、 Na_3AlF_6)环境,卤化物能够通过形成熔融卤化物溶解

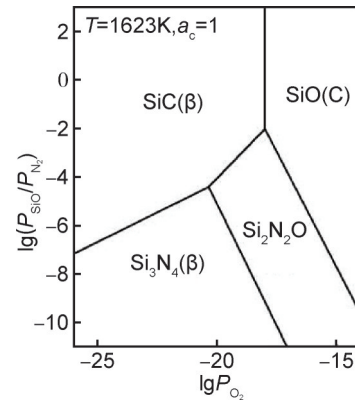
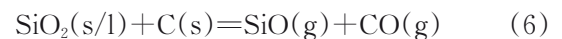


图5 在 $T=1623\text{ K}$, $a_c=1$ 时的 Si-C-N-O 体系稳定相图^[32]

Fig.5 Stable phase diagram of Si-C-N-O system at $T=1623\text{ K}$, $a_c=1$ ^[32]

SiO_2 来促进反应物之间的密切接触,进而加速 SiO_2 与C的反应,如式(6)所示:



Wang等^[31]实验验证了卤化物对于晶须合成的作用,低黏度的熔盐环境会影响 SiO_2 与C之间的接触及气体的释放,添加了卤化物盐的样品中C的消耗量相较于未添加盐的样品提升了近4倍。Mizuhara等^[33]以硅藻土为原料,在流动的 N_2/NH_3 气氛中在1300~1450 $^\circ\text{C}$ 范围内将其还原为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,得到的产物有针状和羊毛状两种,硅藻土中含有一定量的铁能够促进氮化硅晶须的生长。

1.3 直接氮化法

张景贤等^[34]以Si粉为原料,在低压氮气氛(0.3~0.9 MPa)下直接将Si粉氮化制备 Si_3N_4 晶须,反应式为 $3\text{Si}(\text{s/l}) + 2\text{N}_2(\text{g}) = \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$ 。实验结果表明,在1400 $^\circ\text{C}$ 条件下,产物中存在 α 和 β 两相,而在1850 $^\circ\text{C}$ 添加了 CaO 作为助剂烧制后, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 完全转变成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。在0.6 MPa气压时所制得的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 形貌良好,有着4~10的长径比,10% CaO 时产率最高约68%。

1.4 热处理法

热处理法是一种在高温下直接加热 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$,使得其发生相变结构重排成长为长棒状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须的晶须制备方法。在反应过程中一般需要加入烧结助剂以降低反应进行所需要的温度、气压等条件,同时添加剂还能够起到改进烧结所得晶须性能的作用。目前,烧结 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的助剂中,金属氧化物类助剂的研究最为成熟,但也不是每种金属氧化物都能够作为烧结助剂使用^[35],其首先要满足的条件是在烧结过程中不能与 Si_3N_4 反应生成 SiO_2 或 SiO ,并且其自身不能被还原为金属单质或生成金属氮化物^[36]。

使用较早的金属氧化物助剂有 Re_2O_3 、 MgO 等。

为了研究助剂种类对 β - Si_3N_4 制备起到的作用,全建峰等^[37]以 MgO 作为烧结助剂,对 Si_3N_4 粉进行热处理,制备出了 β - Si_3N_4 。当 MgO 质量分数为 1.5% 和 2.0% 时,在 1750 °C 下烧制 2 h 得到 β 相含量 95% 以上且具有较好长径比的晶须。Guo 等^[38]使用 Y_2O_3 作为烧结助剂,通过调节 Y_2O_3 用量及 N_2 压力来改变热处理工艺。 Y 在烧结后的产物中以两种形式存在,含 Y 第二相 ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 等) 和吸附在 Si_3N_4 表面。 Y 的吸附会

抑制材料径向生长,有利于材料生长的各向异性,随着 Y_2O_3 用量的增加和 N_2 压力的降低, β - Si_3N_4 的长径比增加,生长各向异性增大。Xi 等^[39]以 α - Si_3N_4 和 Yb_2O_3 制备粉体混合物,在 1650~1750 °C 下分别在 0.1、0.07 MPa 的氮气压力下烧制 1.5 h,结果见图 6。分析表明,在 0.07 MPa 氮气压力下,以 2.0% 的 Yb_2O_3 为助剂,在 1750 °C 下烧制得到直径为 0.1~0.5 μm ,长径比为 30~40 的 β - Si_3N_4 。

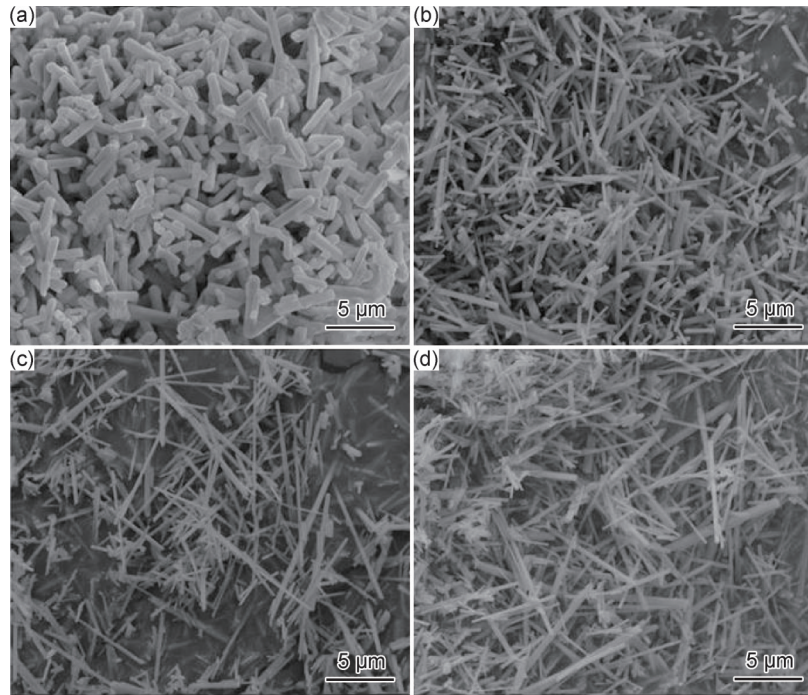


图 6 引入不同量的 Yb_2O_3 在 0.07 MPa 氮气压力下 1750 °C 烧制 1.5 h 的样品 SEM 图像^[39]

(a)0.5%;(b)1.0%;(c)2.0%;(d)3.0%

Fig.6 SEM images of the samples heated at 1750 °C for 1.5 h with different amount of Yb_2O_3 under a nitrogen pressure of 0.07 MPa^[39]

(a)0.5%;(b)1.0%;(c)2.0%;(d)3.0%

由前述的一些文献可以看出,采用稀土金属氧化物、氧化镁等烧结助剂,虽然能够起到降低烧结温度、压力的效果,但是烧结完成后这些助剂会残留在晶须表面,造成了晶须的粘连,严重影响了晶须的分散与应用。因此,需要找到一个助剂量尽可能少,烧结条件尽可能温和的晶须烧结工艺。Wang 等^[40]将 α - Si_3N_4 与 Y_2O_3 (0.8%) 的混合物进行烧结来制备 β - Si_3N_4 ,同时引入不同量的 Al_2O_3 进一步降低烧结温度。实验发现,同时加入两种助剂能够有效地降低晶须的烧结温度,在 1650 °C 下就能够合成出高纯度高长径比的 β - Si_3N_4 。同时,研究发现 Al_2O_3 的加入可以显著加快 α - Si_3N_4 向 β - Si_3N_4 的相变,降低相变反应发生的起始温度。在相变过程中, Y_2O_3 的作用主要是促进晶须径向生长,而 Al_2O_3 能够降低液相的黏度,促进传质,使晶粒生长更迅速、充分,但 Al_2O_3 过量可能会导致晶粒难

以成型。王梓岳^[41]采用 0.5% (摩尔分数) 不同种类的 Re_2O_3 作为烧结助剂,对制得的晶须性能进行研究,结果如图 7 所示。发现引入 Y_2O_3 作为助剂制备的 β - Si_3N_4 具有最大的长径比, Y_2O_3 最适合作为氮化硅晶须烧结助剂。之后又将 Y_2O_3 作为主烧结助剂,再分别引入 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 作为第二相辅助助剂,直接加热处理 α - Si_3N_4 粉末制备 β - Si_3N_4 。发现 Al_2O_3 的引入可以降低相变温度约 100 °C; MgO 的添加可形成温度或黏度更低的液相,从而有效促进 β - Si_3N_4 的形成、 α - Si_3N_4 向 β - Si_3N_4 的相变; CaO 可有效促进晶须的生长过程,改善稀土原子抑制晶须径向生长的情况, CaO 可加速 β - Si_3N_4 晶核形成,有利于制备异常长大的 β - Si_3N_4 。

热处理法是十分有前景的 β - Si_3N_4 制备方法,适合用于大批量生产,晶须形貌极佳,在制备过程中需要引入烧结助剂,目前主流的是金属氧化物助剂,但

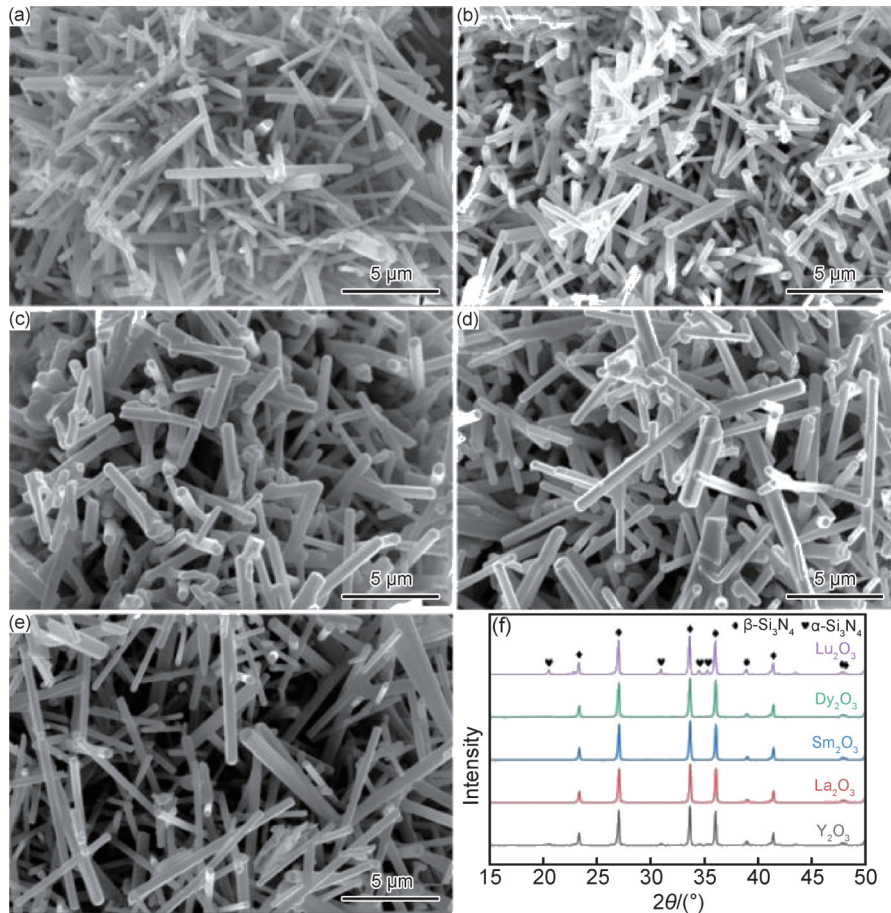


图7 引入助剂 Y_2O_3 (a)、 La_2O_3 (b)、 Sm_2O_3 (c)、 Dy_2O_3 (d)、 Lu_2O_3 (e)在 $1750\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理1 h后样品的SEM图片及其XRD谱图(f)^[41]

Fig.7 SEM images of samples are obtained after heat treatment at $1750\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h with the introduction of additives Y_2O_3 (a), La_2O_3 (b), Sm_2O_3 (c), Dy_2O_3 (d), and Lu_2O_3 (e) and their XRD spectra(f)^[41]

也存在一些问题,研究逐渐转向了多元助剂、非氧化物助剂等,制备出的晶须性能较单一助剂制得的晶须更好。

1.5 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的分散

研究发现,目前大部分工艺制备的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 普遍存在晶须生长方向交错难以分离出单根晶须的问题,而交错生长、生长重叠的晶须可能会影响晶须的性能,限制了其应用。因此对交错的晶须进行分散是提升晶须应用性能的有效方法,现阶段主要的晶须分散方法有球磨和酸洗。

单纯的机械分散不足以使加工后的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 解除纠缠,球磨过程中极易出现晶须断裂的情况。Belmonte等^[42]报道了一种热碱性蚀刻和短时间磨粒结合的分散方法,能够得到几乎无团聚的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,并且对晶须的损害远小于直接球磨。

Si_3N_4 抗酸蚀性能很好,而助剂主要为金属氧化物等,一般能溶于强酸,可以使用强酸浸泡产物处理残留的助剂等。Xi等^[43]将制备完成的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 材料使用稀HF浸泡,发现粉末中残余的玻璃相很容易被酸洗

掉,得到分散性很好的晶粒。Ramesh等^[44]将 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 材料放在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 热磷酸中超声波处理30 min,能够得到分离的晶粒种子。上述研究使用酸洗的方法对烧结后的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 材料进行了分离,能够很好除去玻璃相分散晶粒,但是需要在高温下使用酸进行处理,操作过程比较危险,并且酸可能会对 Si_3N_4 产生一定损伤。

1.6 小结

目前常见的氮化硅晶须合成方法主要有燃烧合成法、碳热还原氮化法、直接氮化法、热处理法四种。使用SHS法制得的晶须形貌较好,纯度很高,合成过程中消耗能量少,生产效率高,但是由于反应速度过快,可能会影响到晶须的质量和均匀性,工艺方法仍需要一定的改进。碳热还原氮化法可以在较低的温度下进行晶须合成,但是制得的晶须形貌、均匀性较差,不适合高品质、高长径比氮化硅晶须的制备。直接氮化法直接将Si氮化成为 Si_3N_4 ,目前常用于在复合材料原位生长 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 进行增韧^[5,45]。可以看出,前三种晶须制备方法均需要用到多种原材料,在制备过程中Si粉先反应生成成为 Si_3N_4 ,之后生成的 Si_3N_4 通

过 SLS 生长机制生长成为 β - Si_3N_4 , 合成流程较长, 在合成过程中会存在反应不完全、原料残留的情况, 并且可能会有部分 β - Si_3N_4 不取向生长为晶须的现象, 影响制得晶须的形貌、性能, 目前在高性能、高长径比 β - Si_3N_4 制备方面使用更多的是热处理法。

2 氮化硅晶须增强复合材料

β - Si_3N_4 由于具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀等一系列的优良性能, 可作为增韧相引入到聚合物基材料^[46-49]、金属基复合材料^[6-7, 50-54]、高性能陶瓷^[5, 55-61]中。也可以将 β - Si_3N_4 制成多孔的结构, 作为复合材料的预制体, 之后使用基体原料填充, 通过一定烧结工艺使其致密化, 制备陶瓷基复合材料^[62-63]。

2.1 氮化硅晶须增强树脂基复合材料

高分子绝缘材料因其独特性能, 广泛用于科学技术、国防建设和国民经济等各个领域, 并已成为现代社会生活各个方面不可缺少的材料。但是一般高分子材料都是热的不良导体, 为满足微电子、电机电器、航天航空、军事装备等诸多制造业及高科技领域的发

展需求, 制备具有优良综合性能的高导热聚合物绝缘材料受到越来越多国内外研究者的关注^[47]。 β - Si_3N_4 作为集高强度、高导热于一身的材料, 极其适合作为增强相引入聚合物材料中改善其导热性能。

环氧树脂是一类常用的热固性高分子材料, 其上活泼的环氧基团能够与胺、酸酐和咪唑等发生交联反应, 形成具有三维网状结构的高聚物^[29]。高密度的交联结构使环氧树脂具有高模量和低蠕变等优良性能。但是, 高的交联密度会造成环氧树脂质地变脆、耐疲劳性与抗冲击性能变差, 对裂纹扩展的抵抗能力下降。此外, 环氧树脂分子大小不等, 结晶度低, 分子链间存在无规则纠缠, 声子散射严重, 导致环氧树脂的热学性能较差。在环氧树脂中添加第二相进行改性十分有必要。由于 β - Si_3N_4 拥有的各项优良性能, 使用其作为增强相填料能够同时改善环氧树脂基体的强度、韧性、热稳定性^[64]及导热性能, 使 Si_3N_4 /EP 满足大功率、高频率和高压使用环境下器件的封装需求。 β - Si_3N_4 直接引入树脂后材料的断口形貌如图 8 所示, 晶须的加入可以起到偏转裂纹, 阻碍裂纹生长的效果, 同时晶须拔出吸收能量, 能够起到增强材料的效果。

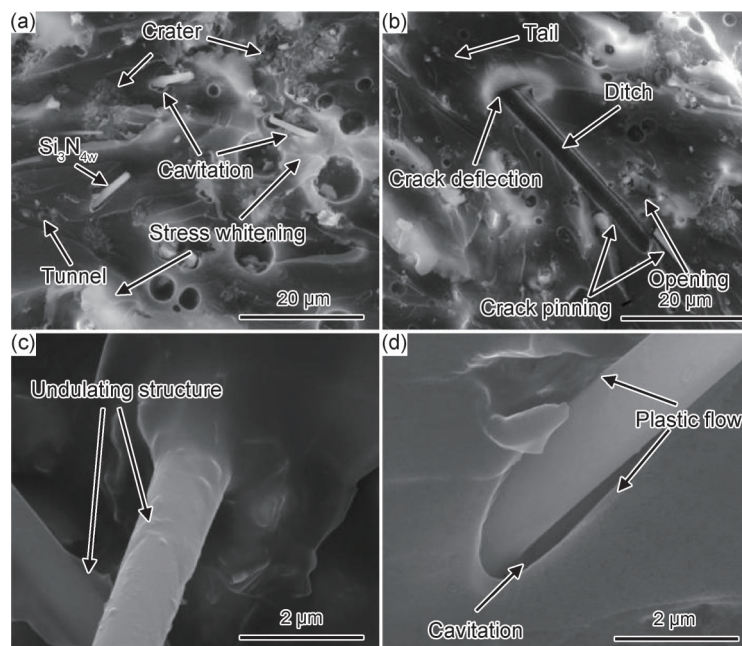


图 8 Si_3N_4 /EP 断口形貌^[64]

(a) Si_3N_4 、沟道结构、坑壑结构和应力发白; (b) 二次裂纹; (c) 起伏结构; (d) 局部空穴和塑性流动

Fig.8 Morphology of the fracture surface of Si_3N_4 /EP^[64]

(a) Si_3N_4 , tunnel, crater, and stress whitening; (b) secondary crack behavior; (c) undulating structure; (d) local cavitation and plastic flow

因 Si_3N_4 比表面积大, 表面能很高, 与环氧树脂表面能差异较大, 在环氧树脂中的分散性较差, 对改性效果有影响, 故需对 Si_3N_4 进行一定的表面改性。刘璇^[46]以 Si_3N_4 和 Si_3N_4 (p 表示颗粒) 作为填料对环

氧树脂进行改性, 使用了聚甲基丙烯酸铵 (APMAA) 和硅烷偶联剂 KH-560 对 Si_3N_4 表面进行包覆, 改善 Si_3N_4 与树脂之间的表面能差异。添加了 APMAA 进行表面改性后的 β - Si_3N_4 的环氧树脂的弯曲强度、 K_{Ic} 、

断裂功等强度指标较纯的环氧树脂及添加了 Si_3N_4 的环氧树脂有显著的提升(图9)。使用KH-560能够使 Si_3N_4 与环氧树脂间产生强共价键结合,能够在提高复合材料强度的同时,提高其导热能力,其中添

加的 Si_3N_4 体积分数为7.0%时,添加 Si_3N_4 及添加 Si_3N_4 的环氧树脂的热导率分别提升了26.08%及34.78%,显然 Si_3N_4 填料有更显著的导热改性能力。

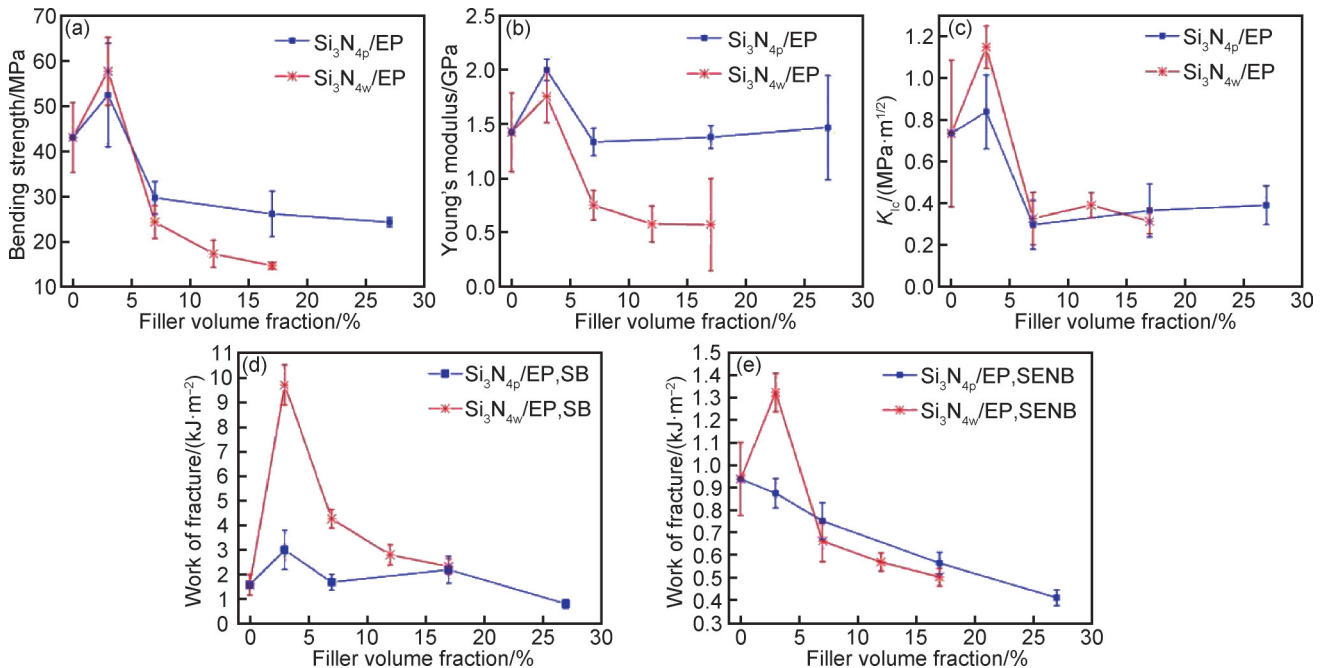


图9 Si_3N_4 p/EP和 Si_3N_4 w/EP的性能指标^[46]

(a)弯曲强度;(b)杨氏模量;(c) K_{Ic} ;(d)SB试样断裂功;(e)SENB试样断裂功

Fig.9 Performance indicators of Si_3N_4 p/EP and Si_3N_4 w/EP^[46]

(a)bending strength;(b)Young's modulus;(c) K_{Ic} ;(d)SB specimen fracture energy;(e)SENB specimen fracture energy

树脂类材料除了环氧树脂,还有聚酰亚胺、牙科树脂等。吴运香等^[48]采用导热系数较高的 Si_3N_4 和 AlN_p 作为无机填料,用钛酸酯偶联剂进行表面改性,原位合成了氮化硅晶须/氮化铝颗粒聚酰亚胺复合材料。当填料的体积分数达到30%, $\text{AlN}_p/\text{Si}_3\text{N}_4$ 体积比为4:2时,复合填料在基体中形成较好的导热网络,材料的热导率可达 $0.84 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,相较于纯聚酰亚胺的热导率($0.18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)提升了近4倍,材料的耐热性能也随填料含量的增大而提升,但填料过多时材料的力学性能会出现降低的现象。Zuo等^[49]将表面改性后的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 引入到牙科树脂(Bis-GMA/TEGDMA)中,填充剂含量为0%~60%,随着晶须含量的增加,材料的断裂韧性从79.85 MPa提升至139.8 MPa,其他力学性能也呈现出增强的趋势,并且在受热后的力学性能没有明显降低,引入增强相后的复合材料仍表现出良好的生物相容性。

综上所述,虽然未改性的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 与聚合物类基体的相容性较差,但对晶须进行表面改性后再进行添加可以显著提高两者间的相容性,并且 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的添加,能够显著提升聚合物材料的力学、热学性能,是一

种极佳的增强相材料,显著拓宽树脂基复合材料在电子封装等领域的应用范围。

2.2 氮化硅晶须增强金属基复合材料

金属及其合金材料凭借着高比强、低成本、高热导的特性,在汽车、航天等诸多领域中得到了广泛的应用,但金属在高温强度、耐磨性、尺寸稳定性等方面仍存在一定缺陷,对应用产生了限制,可以通过与陶瓷类填料进行复合弥补其性能缺陷。与常见的陶瓷颗粒相比,氮化硅晶须的强度、模量、硬度、热导率等性能具有综合优势,且晶须独特的长棒状结构可以实现更好的界面结合,因此晶须是一种极佳的金属基体增强相材料。

2.2.1 氮化硅晶须增强铜基复合材料

Yin等^[7]采用粉末冶金法制备了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 增强Cu基复合材料。复合材料的弯曲强度和硬度随着晶须含量的增加都呈现出先增强后降低的趋势。 Si_3N_4 体积分数达到10%时,复合材料的弯曲强度达到了290 MPa,相比于纯铜基体提高了57 MPa。 Si_3N_4 体积分数达到15%时,复合材料的硬度达到80.9HRF,比未增强的Cu提高了24.9HRF。但是因为 Si_3N_4 致密性差,团聚

严重,过量的晶须不利于复合材料性能的提升。尹金伟^[54]采用粉末冶金工艺制备了 β - Si_3N_4 增强锡青铜基复合材料,900 °C烧结的晶须含量为10%的 β - Si_3N_4 /Cu/Sn复合材料弯曲强度达到了353 MPa,比Cu/Sn合金材料提高了36.82%。900 °C烧结的晶须含量为20%的 β - Si_3N_4 /Cu/Sn复合材料洛氏硬度达到了97.13HRF,比Cu/Sn合金材料提高了34.66%。

2.2.2 氮化硅晶须增强铝基复合材料

鲁元等^[50]利用常压烧结-挤压铸造工艺制备了双连续氮化硅晶须增强铝基复合材料,随着热处理温度的提高,材料的维氏硬度增加,断裂韧性降低,复合材料的断裂模式从沿晶韧性断裂转变为沿晶脆性断裂。Zhang等^[6]采用热压法制备了 β - Si_3N_4 增强Al基复合材料,并进行热挤压处理。挤压后,晶须沿挤压方向排列,挤压态Al呈现出明显的 $\langle 111 \rangle_{\text{Al}}$ 织构,并且晶须

和Al基体键合状态良好。因为晶须存在择优取向,沿挤压方向复合材料的硬度有显著增强。挤压后复合材料的拉伸强度和塑性均有显著提高,当晶须体积分数达到15.0%时,最大拉伸强度可达289 MPa,端口伸长率可达12.3%。添加晶须引起复合材料性能提升的因素主要有复合材料的致密化、晶须与Al之间的强界面结合以及晶须与Al的择优取向3个方面。李法宇^[51]采用热压工艺制备 β - Si_3N_4 增强铝基复合材料,研究发现高温、高压以及更小的粉体尺寸有利于复合材料的致密化。观察复合材料的微观形貌(图10),可以发现,在铝基体中添加 β - Si_3N_4 对其微观形貌的影响十分显著。当晶须含量增加时,材料的极限拉伸强度会逐渐提升,在晶须含量达到20%时达到最大值215 MPa,相较于纯铝基体提升了接近100%,但复合材料的塑性和韧性均会随晶须含量增加而降低。

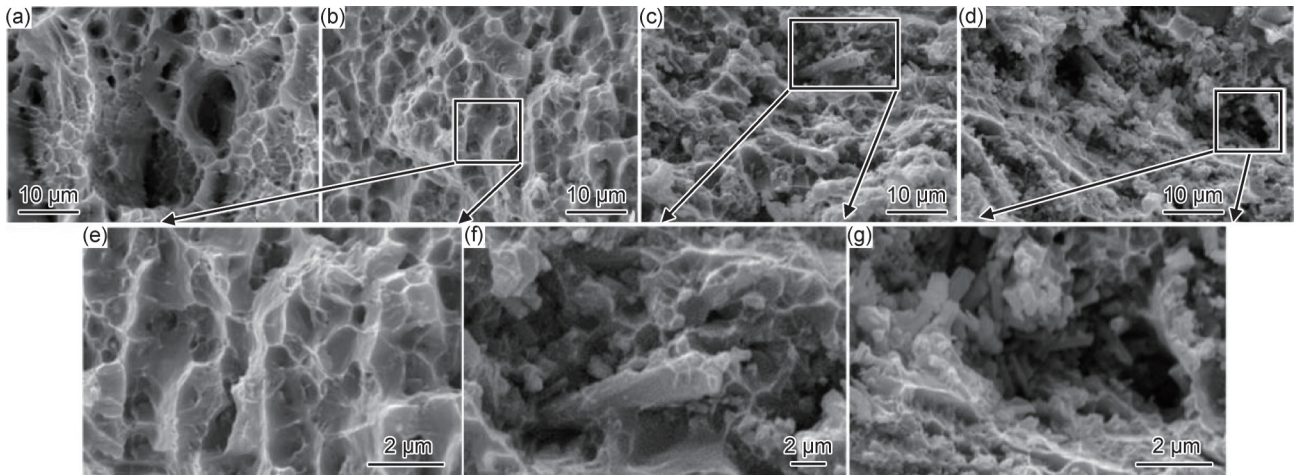


图10 550 °C/25 MPa下不同晶须含量增强复合材料的拉伸断面^[51]

(a)0%;(b)5%;(c)15%;(d)25%;(e)韧窝尺寸降低;(f)晶须拔出;(g)晶须团聚

Fig.10 Fracture surface of reinforced composites with different whisker contents in the condition of 550 °C/25 MPa^[51]

(a)0%;(b)5%;(c)15%;(d)25%;(e)dimple size decrease;(f)whisker extraction;(g)whisker aggregation

铝基复合材料的界面是一个性质与基体及增强体不同,且具有一定厚度的过渡区域,对于两相的连接与应力传递起到了至关重要的作用,界面的强弱能够直接影响到复合材料的力学性能^[65]。 β - Si_3N_4 属于陶瓷类材料,而Al是金属类材料,两者之间结构差异过大,并且在图10可以看出,直接添加的 β - Si_3N_4 在材料内会发生团聚,对复合材料界面的性能会造成影响,因此对材料进行改性处理进而提升界面结合能力是有必要的。张晨旭^[52]研究了对 β - Si_3N_4 表面化学镀银的复合材料性能,化学镀银后的晶须表面会存在一层均匀稳定的Ag涂层,涂层能有效改善晶须与纯铝基体之间的润湿性,增加复合材料的致密度,增大材料的延展性、塑性及导热性能。涂层处理后

的晶须增强的铝基复合材料,最大断后伸长率和断裂韧性相比于直接添加晶须增强复合材料分别提升了23%和18.9%。复合材料的热导率可达 $198.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,已接近理论计算值,相比于初始晶须增强复合材料有了21%的提升。Li等^[53]通过溶液化学沉积法在晶须表面制备金属镍镀层,表面处理后的晶须在基体中的分散性有一定提升(图11)。复合材料烧结后,镍镀层与铝基体之间发生元素扩散并形成界面过渡层,复合两相间的界面结合增强,复合材料的致密度和力学性能有显著的提升,复合材料的极限拉伸强度达到290 MPa。

可以看出,添加了 β - Si_3N_4 的铜基、铝基复合材料,其强度、硬度、高温性能等均有改善,弥补了纯金

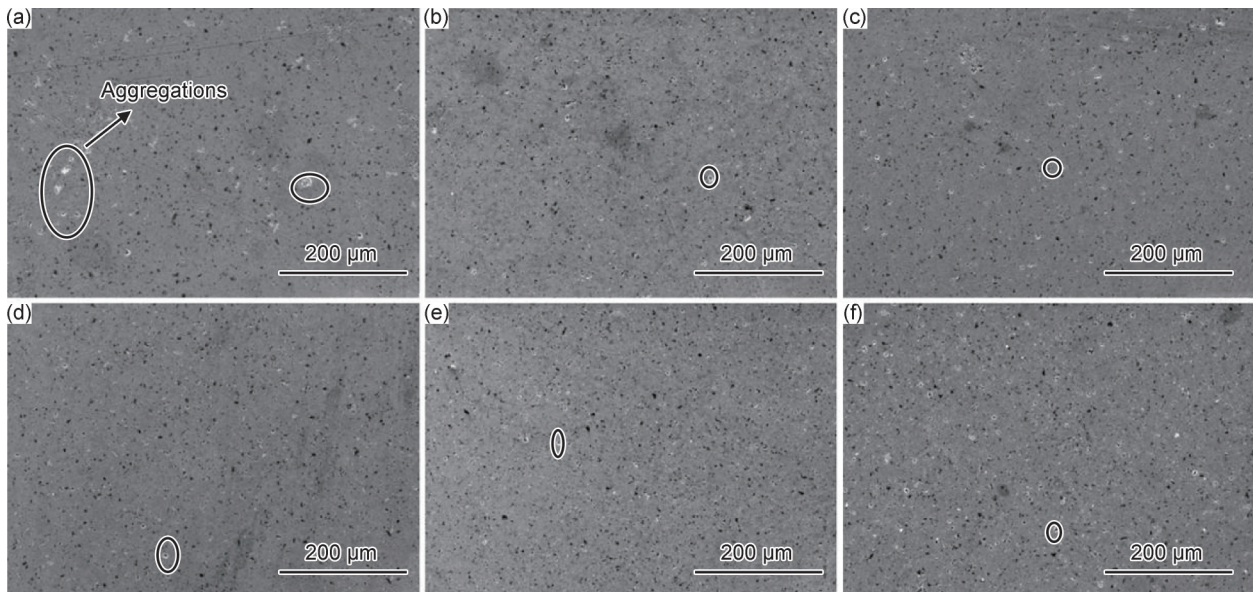


图11 不同体积分数 β - Si_3N_{4w} 增强AMCs的抛光表面^[53]

(a)纯 β - Si_3N_{4w} ; (b)0.3% 镀镍 β - Si_3N_{4w} ; (c)0.6%; (d)0.9%; (e)1.2%; (f)1.5%

Fig.11 Polished surfaces of AMCs reinforced with different volume fractions β - Si_3N_{4w} ^[53]

(a)pure β - Si_3N_{4w} ; (b)0.3%Ni-coated β - Si_3N_{4w} ; (c)0.6%; (d)0.9%; (e)1.2%; (f)1.5%

属或合金基体性能上的缺陷。但是与聚合物类基体相同,金属基体与 β - Si_3N_{4w} 同样存在相容性的问题,使用银、镍等金属对晶须进行表面改性,使得晶须与金属基体之间存在一定的过渡层能够很好地改善这一问题,从而进一步提升复合材料的性能。

2.3 氮化硅晶须增强陶瓷基复合材料

陶瓷材料以其优异的高温性能、硬度和耐腐蚀性在众多领域占有重要地位。然而,传统陶瓷材料固有的脆性限制了其应用。为了解决这一问题,研究人员致力于开发增韧陶瓷材料。近年来, Si_3N_{4w} 作为一种优异的增强相材料,因其高强度、高模量和良好的化学稳定性,成为增韧陶瓷基复合材料的理想选择。 Si_3N_{4w} 的引入不仅可以显著提高陶瓷基复合材料的断裂韧性和抗冲击性能,还能改善其耐磨损和热震稳定性,拓宽了陶瓷材料的应用领域。

2.3.1 直接引入氮化硅晶须增强单体陶瓷

将氮化硅晶须直接引入陶瓷基体中,是一种有效的增韧策略。氮化硅晶须具有独特的形貌特征和优异的力学性能,可以在陶瓷基体中形成复杂的应力场和微结构,使得裂纹在传播过程中受到阻碍,显著提高材料的断裂韧性。研究表明,通过将氮化硅晶须均匀分散在陶瓷基体中,不仅可以优化复合材料的微观结构,还能够有效地提升其力学性能。

Homeny等^[55]为了改善氮化硅陶瓷的断裂性能,采用热压法制备了体积分数为30% β - Si_3N_{4w} 的 Si_3N_4 复合材料,其断裂韧度提高至7.6~8.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,相比

于未增强的纯 Si_3N_4 的断裂韧度4.0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 有了近一倍的提升。结合断面可以发现, β - Si_3N_{4w} 的增强作用主要来源于晶须桥接、拔出以及裂纹的偏转。Chu等^[56]同样使用热压烧结工艺制备了 β - Si_3N_{4w} 增强 Si_3N_4 陶瓷,研究了晶须含量对复合材料不同温度下弯曲行为的影响。发现添加了晶须的 Si_3N_4 陶瓷的弯曲强度有明显的提升。在1400 $^\circ\text{C}$ 时,复合材料还表现出了非弹性形变特征,这主要是晶须与基体晶粒间的玻璃相软化导致。同时,引入 β - Si_3N_{4w} 作为增强相,不仅能够提升陶瓷材料的力学性能,还能够使陶瓷材料获得一些特殊功能。Huang等^[57]为了研究 β - Si_3N_{4w} 对 SiO_2 陶瓷介电性能和高温抗氧化性能的影响,采用注浆法制备了 β - Si_3N_{4w} 增强 SiO_2 陶瓷,复合材料的弯曲强度能够达到74.35 MPa,介电常数在8~12 GHz范围内为3.37,在10 GHz范围内的介电损耗为0.0011。因为 β - Si_3N_{4w} 的存在, β - Si_3N_{4w} 与熔融 SiO_2 生成高温相(图12),复合材料具有极为优异的抗氧化性能,在1270 $^\circ\text{C}$ 下烧蚀不会出现质量损失。胡汉军等^[61]以 Si 粉和 β - Si_3N_{4w} 作为原料,通过一定工艺烧结制备了多孔氮化硅陶瓷,研究了陶瓷的介电性能,随着晶须含量的升高,介电常数和介电损耗均增大,晶须含量过高时,出现介电恶化现象。

添加 β - Si_3N_{4w} 作为增强相,除了能够将其均匀地分散在基体中之外,还可以集中在一部分,作为界面相增强基体。Wei等^[58]以 β - Si_3N_{4w} 作为过渡的界面层加入多层 ZrB_2 - SiC 复合材料单片之间(图13),由于裂

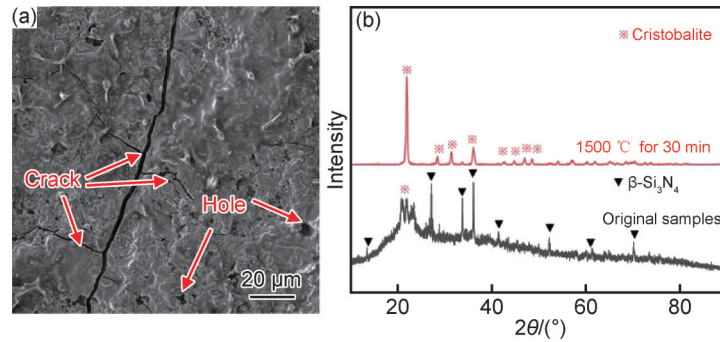


图 12 10% β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ / SiO_2 陶瓷在 1500 °C 热处理 30 min^[57]

(a) 微观结构图; (b) 原始陶瓷与加热后陶瓷的 XRD 谱

Fig.12 10% β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ / SiO_2 ceramics heated at 1500 °C for 30 min^[57]

(a) microstructure image; (b) XRD of raw ceramics and heated ceramics

纹的偏转和分裂效应, 层合陶瓷的断裂韧性明显优于单片陶瓷。并且因为 β - Si_3N_4 有很好的导热能力, 其作为陶瓷材料的界面层, 能够显著提高整体材料的传热能力, 在高温状态下, 能够更好地传导热量, 层合 ZrB_2 - $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ 陶瓷的抗烧蚀性能优于单片 ZrB_2 - SiC 陶瓷。

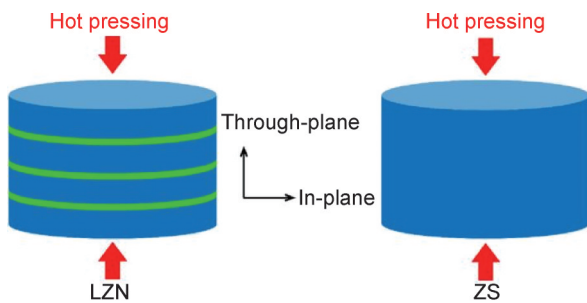


图 13 多层复合试样与 ZrB_2 - SiC 单片的热压试样示意图

(绿色薄片表示 β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ 夹层)^[58]

Fig.13 Schematic diagram of hot pressed samples of multi-layer

composite specimens and ZrB_2 - SiC single sheets

(green flakes represent β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ interlayers)^[58]

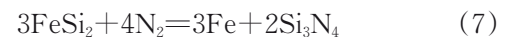
2.3.2 原位生长氮化硅晶须制备复合材料

由上述可以看出, 直接添加晶须进行增韧的方法对于陶瓷材料有一定的效果, 但是由于目前制备的晶须材料存在晶须交联难以分散、晶须本身质量参差不齐、价格昂贵等缺点, 很大程度上限制了晶须增强复合材料的发展。由于上述问题的存在, 研究人员发现了一种通过控制原料成分及烧结工艺等因素, 使得 Si_3N_4 晶粒在材料中生长成为长径比较大的类似晶须的微观结构, 起到与晶须相似的增强效果^[66]。这种通过原位生长晶须的增韧方式已经成为陶瓷材料增强的新思路^[67]。

为了研究原位生长 β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ 增韧陶瓷基复合材料的增韧效果。顾建成等^[59]通过将 BAS ($\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-$

2SiO_2) 与 $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}$ 均匀混合后进行热压烧结的方法, 合成制备了原位生长 β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ 增强 BAS 复合材料。复合材料的弯曲强度由基体的 100.3 MPa 提升至 465.0 MPa, 断裂韧性由基体的 $1.49 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高至 $5.32 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 力学性能提升的主要因素是 β - Si_3N_4 的加入使载荷传递效应增强、裂纹发生桥接与偏转。Yue 等^[5]采用二次烧结技术在 Si_3N_4 网状多孔陶瓷中原位生成了 β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ 增强相, 烧结过程中, 原料中的 α - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ 和 Si 粉部分转化成针状 β - Si_3N_4 , 这些针状 β - Si_3N_4 在二次烧结过程中与液态玻璃相结合成为一个整体, 形成类似于晶须增强的增强机制, 可以显著提高 Si_3N_4 陶瓷的抗压强度。

Wang 等^[60]在原料中添加 0.2% 的 FeSi_2 后在 1780 °C 下, 以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 作为烧结助剂, 对 Si_3N_4 陶瓷进行无压烧结, 在烧结过程中, 由于反应 (7)~(9) 的存在, 在原 FeSi_2 颗粒的位置的 FeSi_2 反应生成了 Fe_5Si_3 增强颗粒, 高热膨胀系数的 Fe_5Si_3 颗粒能够在陶瓷基体中产生残余应力, 使得裂纹偏转。并且 FeSi_2 作为助剂促进了 β - Si_3N_4 晶核的形成, β - Si_3N_4 晶核的出现有效地促进了 Si_3N_4 晶粒的异常生长, 异常生长的 Si_3N_4 晶粒呈现出与 β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ 相似的形貌, 能够起到晶须增强效果 (图 14)。可以测得制备出的增强陶瓷的断裂韧度和弯曲强度分别为 $(9.8 \pm 0.5) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $(1086 \pm 48) \text{ MPa}$ 。



β - $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{w}}$ 作为增强相引入到陶瓷基体中, 主要起到改善陶瓷材料断裂韧性和弯曲强度的作用, 引入方式主要有均匀混合、界面增强、原位生成等, 其中原位生成方法能够根据需求选择预制体的形状及结构, 更具灵活性, 晶须分布更为均匀。

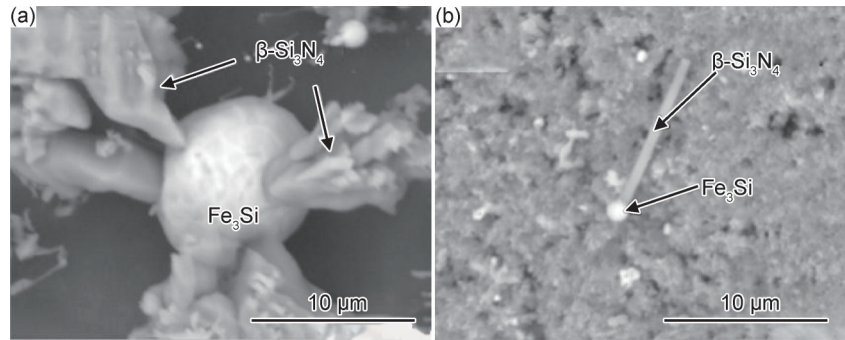


图14 在1550 °C加热2 h后的材料显微组织^[60]

(a) Fe₃Si 颗粒与 β-Si₃N₄ 晶核; (b) 断口形貌

Fig.14 Microstructure of the material after heating at 1550 °C for 2 h^[60]

(a) Fe₃Si particles and β-Si₃N₄ nuclei; (b) fracture morphology

2.4 氮化硅晶须构建预制体制备陶瓷基复合材料

Si₃N₄陶瓷的高强度和高韧性得益于具有高长径比的β-Si₃N₄棒状晶形成交错互锁的特殊结构^[68]。可以看出,高长径比的β-Si₃N₄棒状晶交织结合可以形成性能优异的框架结构。β-Si₃N_{4w}可以看作这种棒状晶粒,因此,通过一定方式将β-Si₃N_{4w}制成彼此交错互锁的框架结构(预制体),之后再在其中填充陶瓷质制备晶须增强陶瓷基复合材料的思路是可行的。

史卓涛等^[62]为改善多孔氮化硅的弯曲强度和耐高温性,通过常压烧结制备β-Si₃N_{4w},随后通过加压使其结构定型,使用酚醛树脂对其进行浸渍之后裂解碳

化,再通入SiO蒸气与残留的碳反应实现碳热还原过程(具体反应见式(10),(11)),制得α-Si₃N₄搭接的β-Si₃N_{4w}多孔陶瓷。在β-Si₃N_{4w}压制成型时施加不同程度的压力,最后得到陶瓷的致密度、晶须的取向度、晶须间交错搭接程度均会受到影响,具体情况见图15。增加浸渍次数可以提高碳热还原后α-Si₃N₄的产量,其中前3次浸渍均能够显著提高氮化硅晶须的搭接程度,强度有较大幅度的增长。材料强度由于气孔率的降低而小幅增加,120 MPa成型的样品5次浸渍后其气孔率和弯曲强度分别为41.0%和213.4 MPa。

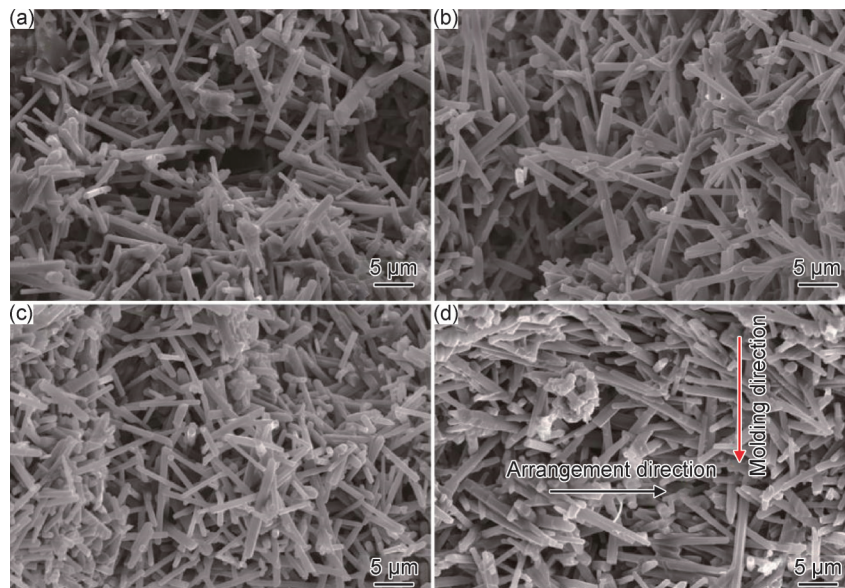
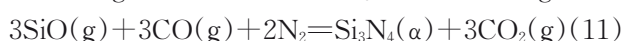
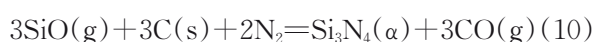


图15 不同成型压力下试样断口的微观组织^[62]

(a)20 MPa; (b)40 MPa; (c)60 MPa; (d)80 MPa

Fig.15 Microstructure of the fracture surface of the sample under different forming pressures^[62]

(a)20 MPa; (b)40 MPa; (c)60 MPa; (d)80 MPa



为了获得一种弯曲和介电性能良好的氮化物陶瓷材料,崔雪峰等^[63]以β-Si₃N_{4w}为原料,采用喷雾造粒

工艺制备了3种不同粒径分布的 β - Si_3N_4 球形颗粒粉体,之后采用干压法制备出 Si_3N_4 预制体,使用CVI和PIP工艺在3种预制体中进一步制备 Si_3N_4 基体得到 β - Si_3N_4 / Si_3N_4 复合材料。研究表明,复合材料的弯曲强度和介电性能均有较好的提升,其中最为优良的材料弯曲强度达到了81.59 MPa,介电常数和介电损耗分别为5.08和0.018。上述文献中,均采用了压制成型的方法将晶须制成预制体,制得的材料性能较为优异。目前,除了压制成型外,还开发出了3D打印^[69-71]、直接发泡法^[72]等诸多预制体制备方法。

陶瓷材料自身有很好的强度、模量、硬度、热学、电学等性能,但其断裂韧性很差, β - Si_3N_4 的引入可以较大程度上提升陶瓷基材料的断裂性能和弯曲性能,同时各项性能指标均有所提升,能够改善陶瓷基复合材料的应用性能。

3 总结与展望

氮化硅晶须兼具优异的力学性能、介电性能及导热性能,可作为增强相引入到树脂基复合材料、金属基复合材料、陶瓷基复合材料中。使用偶联剂改性 Si_3N_4 后引入树脂材料,可有效改善其强度和热导率。将 Si_3N_4 引入金属基体后,可使金属晶粒结构细化,细晶强化效应及位错强化效应更为明显,大幅提升金属基复合材料的强度和硬度。但晶须含量过高或分散不佳时,会影响材料性能,可通过晶须的表面改性改善其与金属基体的适配性,提高增强效果。陶瓷基复合材料中的晶须可通过裂纹桥接、偏转裂纹、晶须拔出等效应有效改善其韧性,还可通过晶须的引入调控陶瓷基复合材料的介电性能、导热性能、抗氧化能力等性能。使用 β - Si_3N_4 制备的预制体结构强度高,通过液相浸渍裂解或气相沉积填充陶瓷基体,制得 β - Si_3N_4 增强陶瓷基复合材料,在承载、透波等领域有较好应用前景。

β - Si_3N_4 的生长主要有固-液-固(SLS)和气-液-固(VLS)两种生长机制。目前,制备 β - Si_3N_4 的方法主要有燃烧合成法、碳热还原氮化法、直接氮化法、高温热处理法等。其中,燃烧合成法通过氮化反应放热推进反应进行,耗能少、流程简单、耗时短,在晶须合成中应用广泛;碳热还原氮化法反应所需要的温度较低,但产物纯度较差;直接氮化法使用氮气直接氮化Si粉,需要精确调控氮化氛围和温度以实现Si粉的完全氮化以及 β - Si_3N_4 的各向异性生长;热处理法在液相中通过溶解-析出机制使 α - Si_3N_4 相变转化为 β - Si_3N_4 并实现 β - Si_3N_4 定向生长,逐渐成为制备高品质

β - Si_3N_4 的主要方法。热处理过程中常用烧结助剂有稀土金属氧化物、碱土金属氧化物和非氧化物等。现阶段的诸多 β - Si_3N_4 制备工艺制得的晶须仍存在晶须尺寸分布范围大,反应不充分存在原料残留,晶须生长交错难分离等一系列问题。

未来氮化硅晶须的发展方向包括:

(1)晶须本征性能表征:作为增强体或导热填料的晶须对复合材料的性能有着重要的影响,但关于晶须本征性能的研究较少。通常的材料性能测试方法很难用于亚微米级晶须的性能测试,须结合新发展的先进测试手段对晶须的结构、热学、力学性能等展开表征。如使用原位热桥法、时域热反射法表征其热导率,借助原位TEM拉伸表征其拉伸强度及模量等性能。晶须本征性能的获取可为晶须制备方法的发展提供牵引,为晶须在不同基体中的应用提供指导。

(2)新型制备方法的发展:高长径比晶须的低成本制备是其应用的基础,目前已发展的制备方法仍存在制备条件苛刻、成本较高的问题,制备出的晶须长径比较低且尺寸分布不可控的问题。需要筛选新型烧结添加剂、开发制备条件较为温和的方法,以较低的成本制备出长径比及尺寸分布可控的、易分散的高质量晶须。同时,结合上述晶须本征性能的表征,针对性地优化晶须性能,如使用无氧助剂制备低晶格氧含量的晶须以优化其热导率,充分发挥其作为导热填料的优势等。

晶须本征性能的进一步明确、制备方法的进一步发展、晶须性能的可定制化势必可拓宽其应用领域,有望在复合材料领域发挥更大作用。

参考文献

- [1] SANKARANARAYANAN S, GUPTA M. Review on mechanical properties of magnesium (nano)composites developed using energy efficient microwaves [J]. Powder Metallurgy, 2015, 58(3): 183-192.
- [2] 武际可. 复合材料[J]. 力学与实践, 2023, 45(2): 475-478.
WU J K. Composite materials [J]. Mechanics in Engineering, 2023, 45(2): 475-478.
- [3] PHILLIPS L N, COUNCIL D. Design with Advanced Composite Materials[M]. London: Design Council, 1989.
- [4] HE H T, SHAO G, ZHAO R, et al. Oscillatory pressure-assisted sinter forging for preparation of high-performance SiC whisker reinforced Al_2O_3 composites [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(2): 321-328.
- [5] YUE H Z, WANG X, TIAN J T. Fabrication of Si_3N_4 reticulated porous ceramics reinforced by needle-like β - Si_3N_4 [J]. Ceramics International, 2014, 40(6): 8525-8532.
- [6] ZHANG C X, ZENG Y P, YAO D X, et al. The improved mechanical properties of Al matrix composites reinforced with ori-

- ented β - Si_3N_4 whisker[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(7):1345-1353.
- [7] YIN J W, YAO D X, HU H L, et al. Improved mechanical properties of Cu matrix composites reinforced with β - Si_3N_4 whiskers[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 607:287-293.
- [8] LI C Y, LI G B, OUYANG H B, et al. ZrB_2 particles reinforced glass coating for oxidation protection of carbon/carbon composites[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, 8(1):102-111.
- [9] ZHAO Z, ZHOU G X, YANG Z H, et al. Direct ink writing of continuous SiO_2 fiber reinforced wave-transparent ceramics[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, 9(4):403-412.
- [10] DANG X L, ZHAO D L, GUO T, et al. Oxidation behaviors of carbon fiber reinforced multilayer $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ matrix composites[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(2):354-364.
- [11] 王泽坤. 晶须材料技术与应用[M]. 上海:上海交通大学出版社, 2022.
- WANG Z K. Whisker material technology and application[M]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University Press, 2022.
- [12] RILEY F L. Silicon nitride and related materials[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(2):245-265.
- [13] BOSE S, BANERJEE A, DASGUPTA S, et al. Synthesis, processing, mechanical, and biological property characterization of hydroxyapatite whisker-reinforced hydroxyapatite composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(2):323-330.
- [14] 聂立芳, 张玉军, 魏红康. 碳化硅晶须增韧陶瓷基复合材料的研究进展[J]. *山东陶瓷*, 2006, 29(2):16-19.
- NIE L F, ZHANG Y J, WEI H K. Recent researches and developments of SiC whisker-reinforced ceramic-matrix composites[J]. *Shandong Ceramics*, 2006, 29(2):16-19.
- [15] CUI K K, ZHANG Y Y, FU T, et al. Toughening mechanism of mullite matrix composites: a review[J]. *Coatings*, 2020, 10(7):672.
- [16] 陈尔凡, 郝春功, 李素莲, 等. 晶须增韧陶瓷复合材料[J]. *化工新型材料*, 2006, 34(5):1-4.
- CHEN E F, HAO C G, LI S L, et al. Ceramic matrix composite toughened by whiskers[J]. *New Chemical Materials*, 2006, 34(5):1-4.
- [17] 夏阳, 章非敏. 碳纳米管增韧牙科陶瓷修复材料的研究进展[J]. *国际生物医学工程杂志*, 2006, 29(6):337-339.
- XIA Y, ZHANG F M. Research progress of carbon nanotubes toughened dental ceramic restoration materials[J]. *International Journal of Biomedical Engineering*, 2006, 29(6):337-339.
- [18] EVANS A G. Perspective on the development of high-toughness ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(2):187-206.
- [19] 苏睿, 黄志锋, 李飞宇, 等. 氮化硅基多孔陶瓷的制备技术、孔隙结构及其相关性能[J]. *现代技术陶瓷*, 2016, 37(2):75-93.
- SU R, HUANG Z F, LI F Y, et al. Silicon nitride based porous ceramics: preparation technologies, porous structure and properties[J]. *Advanced Ceramics*, 2016, 37(2):75-93.
- [20] KUWABARA A, MATSUNAGA K, TANAKA I. Lattice dynamics and thermodynamical properties of silicon nitride polymorphs[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(6):064104.
- [21] 周子淳. 高密度Si纳米线的固-液-固生长及其光学性质[D]. 保定:河北大学, 2015.
- ZHOU Z C. Synthesis of high density silicon nanowires by solid-liquid-solid method and their optical properties[D]. Baoding: Hebei University, 2015.
- [22] XU S S, ZHOU X N, ZHI Q, et al. Anisotropic, biomorphic cellular Si_3N_4 ceramics with directional well-aligned nanowisker arrays based on wood-mimetic architectures[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(4):656-664.
- [23] SARIN V K. On the α -to- β phase transformation in silicon nitride[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1988, 105/106:151-159.
- [24] WAGNER R S, ELLIS W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth[J]. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(5):89-90.
- [25] LIAO Q W, HOU W, LIAO K X, et al. Solid-phase sintering and vapor-liquid-solid growth of BP@MgO quantum dot crystals with a high piezoelectric response[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(11):1725-1734.
- [26] CHEN C C, LI C L, LIAO K Y. A cost-effective process for large-scale production of submicron SiC by combustion synthesis[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 73(2/3):198-205.
- [27] MOYA J S, OSENDI M I, BARBA M F, et al. Single crystal β - Si_3N_4 fibers obtained by self-propagating high temperature synthesis[J]. *Advanced Materials*, 1995, 7(8):745-747.
- [28] 王华彬, 张学忠, 韩杰才, 等. 自蔓延高温合成氮化硅的生长机理[J]. *材料科学与工艺*, 2001, 9(1):64-67.
- WANG H B, ZHANG X Z, HAN J C, et al. The growth mechanism of self-propagating high-temperature synthesized Si_3N_4 [J]. *Material Science and Technology*, 2001, 9(1):64-67.
- [29] PENG G H, JIANG G J, ZHUANG H R, et al. Fabrication of β - Si_3N_4 whiskers by combustion synthesis with MgSiN_2 as additives[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(12):2139-2143.
- [30] CHEN D Y, ZHANG B L, ZHUANG H R, et al. Synthesis of β - Si_3N_4 whiskers by SHS[J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37(8):1481-1485.
- [31] WANG M J, WADA H. Synthesis and characterization of silicon nitride whiskers[J]. *Journal of Materials Science*, 1990, 25(3):1690-1698.
- [32] WADA H, WANG M J, TIEN T Y. Stability of phases in the Si-C-N-O system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71(10):837-840.
- [33] MIZUHARA Y, NOGUCHI M, ISHIHARA T, et al. Preparation of fiberlike silicon nitride from diatomaceous earth[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(4):846-848.
- [34] 张景贤, 江东亮, 谭寿洪, 等. 氮化硅针状晶体的制备[J]. *硅酸盐学报*, 2000, 28(2):142-146.
- ZHANG J X, JIANG D L, TAN S H, et al. Preparation of elongated Si_3N_4 grains[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2000, 28(2):142-146.
- [35] NEGITA K. Effective sintering aids for Si_3N_4 ceramics[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1985, 4(6):755-758.
- [36] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, et al. Effect of the binary

- nonoxide additives on the densification behavior and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(10): 5891-5899.
- [37] 全建峰, 钟凌生. 以 MgO 为助剂 β - Si_3N_4 晶种的制备与表征[J]. 航空材料学报, 2008, 28(6): 93-95.
TONG J F, ZHONG L S. Fabrication and characterization of β - Si_3N_4 seeds with additive of MgO [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2008, 28(6): 93-95.
- [38] GUO W M, XIONG M, YOU Y, et al. Preparation of rod-like β - Si_3N_4 seeds with tailored morphology [J]. Materials Letters, 2014, 132: 365-368.
- [39] XI X A, XIONG H, GUO W M, et al. Effect of nitrogen pressure on preparation of β - Si_3N_4 whiskers [J]. Ceramics International, 2017, 43(13): 10610-10613.
- [40] WANG Z Y, WANG L J, QI Q, et al. Influence of alumina on the formation process and morphology of silicon nitride whisker [J]. Journal of Crystal Growth, 2023, 619: 127338.
- [41] 王梓岳. 氮化硅晶须的可控设计与制备研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2023.
WANG Z Y. Study on controllable design and preparation of silicon nitride whiskers[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2023.
- [42] BELMONTE M, MIRANZO P, OSENDI M I. A method for disentangling β - Si_3N_4 seeds obtained by SHS [J]. Powder Technology, 2008, 182(3): 364-367.
- [43] XI X A, XIONG H, YU J J, et al. Simple fabrication of highly dispersive β - Si_3N_4 seeds with moderate aspect ratio [J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 2888-2891.
- [44] RAMESH P D, OBERACKER R, HOFFMANN M J. Preparation of β -silicon nitride seeds for self-reinforced silicon nitride ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(6): 1608-1610.
- [45] MEI H, ZHAO G K, LIU G X, et al. Effect of pore size distribution on the mechanical performance of carbon foams reinforced by *in situ* grown Si_3N_4 whiskers [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(16): 4431-4435.
- [46] 刘璇. 氮化硅晶须改性环氧树脂封装材料研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.
LIU X. Study on silicon nitride whisker modified epoxy resin packaging materials [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019.
- [47] 虞锦洪. 高导热聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
YU J H. Study on preparation and properties of [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [48] 吴运香, 雷霆, 高纪明, 等. 氮化硅晶须/氮化铝颗粒/聚酰亚胺复合材料的制备及性能 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2021, 26(3): 250-256.
WU Y X, LEI T, GAO J M, et al. Preparation and properties of $\text{AlN}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PI}$ composites [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2021, 26(3): 250-256.
- [49] ZUO K H, LU L M, ZENG Y P. The mechanical properties of β - Si_3N_4 whiskers-reinforced dental resin composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(17): 40692.
- [50] 鲁元, 李京龙, 杨建锋, 等. 热处理温度对双连续 β -氮化硅增强铝基复合材料性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2015, 30(3): 277-281.
LU Y, LI J L, YANG J F, et al. Effects of heat-treatment temperature on properties of co-continuous β - Si_3N_4 reinforced Al matrix composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2015, 30(3): 277-281.
- [51] 李法宇. β -氮化硅晶须表面改性及其增强铝基复合材料的性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2022.
LI F Y. Study on surface modification of β -silicon nitride whisker and properties of its reinforced aluminum matrix composites [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2022.
- [52] 张晨旭. β -氮化硅晶须增强铝基复合材料的制备和性能研究 [D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2019.
ZHANG C X. Fabrication and properties of β - Si_3N_4 whiskers reinforced Al matrix composites [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [53] LI F Y, YIN J W, YAO D X, et al. Improved properties of Al matrix composites reinforced with Ni-coated β - Si_3N_4 whiskers [J]. Composite Interfaces, 2023, 30(10): 1145-1158.
- [54] 尹金伟. β -氮化硅晶须增强铜基复合材料的研究 [D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2014.
YIN J W. Cu matrix composites reinforced with β -silicon nitride whiskers [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences (Chinese Academy of Sciences Shanghai Institute of Ceramics), 2014.
- [55] HOMENY J, NEERGAARD L J. Mechanical properties of β - Si_3N_4 -whisker/ Si_3N_4 -matrix composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(11): 3493-3496.
- [56] CHU C Y, SINGH J P, ROUTBORT J L. High-temperature failure mechanisms of hot-pressed Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ -whisker-reinforced composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(5): 1349-1353.
- [57] HUANG M, PENG Z H, ZHANG W, et al. Fabrication and characterization of Si_3N_4 whisker-reinforced SiO_2 ceramic for radome materials [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2022, 19(5): 2916-2924.
- [58] WEI C C, ZHANG Z Y, MA X F, et al. Mechanical and ablation properties of laminated ZrB_2 - SiC ceramics with Si_3N_4 whisker interface [J]. Corrosion Science, 2022, 197: 110051.
- [59] 顾建成, 吴建生, 曹光宇, 等. 原位生长 β - Si_3N_4 增强 BAS 基体复合材料 [J]. 上海交通大学学报, 2001, 35(3): 397-401.
GU J C, WU J S, CAO G Y, et al. Composite of barium aluminosilicate reinforced *in situ* with silicon nitride [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2001, 35(3): 397-401.
- [60] WANG L J, QI Q, CAI P, et al. New route to improve the fracture toughness and flexural strength of Si_3N_4 ceramics by adding FeSi_2 [J]. Scripta Materialia, 2017, 126: 11-14.
- [61] 胡汉军, 周万城, 李坊森, 等. 氮化硅晶须对反应烧结氮化硅多孔陶瓷介电性能的影响 [J]. 功能材料, 2009, 40(1): 109-111.
HU H J, ZHOU W C, LI F S, et al. Impact of silicon nitride whiskers on the dielectric properties of reaction-bonded porous silicon

- nitride ceramics[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40(1): 109-111.
- [62] 史卓涛, 智强, 白宇松, 等. 利用高长径比 β - Si_3N_4 晶须模压制备氮化硅多孔陶瓷及性能研究[J]. 陶瓷学报, 2022, 43(4): 644-651.
SHI Z T, ZHI Q, BAI Y S, et al. Preparation and properties of silicon nitride porous ceramics through molding with high aspect ratio β - Si_3N_4 whiskers [J]. Journal of Ceramics, 2022, 43 (4) : 644-651.
- [63] 崔雪峰, 许泽水, 姚远洋, 等. 颗粒级配对 $\text{Si}_3\text{N}_{4w}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料弯曲强度与介电性能的影响[J]. 材料工程, 2022, 50(10): 29-37.
CUI X F, XU Z S, YAO Y Y, et al. Effect of particle gradation on flexural strength and dielectric property of $\text{Si}_3\text{N}_{4w}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(10): 29-37.
- [64] 赵学庭. 不同维数无机材料对环氧树脂固化动力学的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
ZHAO X T. Effect of different dimensional inorganic materials on the curing kinetics of epoxy resin[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [65] FEEST E A. Interfacial phenomena in metal-matrix composites [J]. Composites, 1994, 25(2): 75-86.
- [66] 徐永东, 张立同, 张湛. 晶须增强氮化硅陶瓷自生复合材料[J]. 复合材料学报, 1995, 12(1): 43-49.
XU Y D, ZHANG L T, ZHANG Z. *In-situ* whiskers reinforced silicon nitride matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1995, 12(1): 43-49.
- [67] 罗学涛, 张立同. 氮化硅陶瓷自增韧技术进展[J]. 复合材料学报, 1997, 14(3): 1-8.
LUO X T, ZHANG L T. Technological development of *in situ* toughened silicon nitride ceramics [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14(3): 1-8.
- [68] COSTA OLIVEIRA F A, TAMBUIYSER P, BAXTER D J. The microstructure of an yttria-doped hot-pressed silicon nitride [J]. Ceramics International, 2000, 26(6): 571-578.
- [69] 叶昉, 成来飞, 许泽水, 等. 用于3D打印雷达天线罩的氮化硅晶须增强氮化物复合材料及制备和打印方法: CN202210626822.5[P]. 2022-09-20.
YE F, CHENG L F, XU Z S, et al. Silicon nitride whisker reinforced nitride composite for 3D printed radar radome and its preparation and printing method: CN202210626822.5[P]. 2022-09-20.
- [70] 梁栋, 何汝杰, 方岱宁. 陶瓷材料与结构增材制造技术研究现状[J]. 现代技术陶瓷, 2017, 38(4): 231-247.
LIANG D, HE R J, FANG D N. Development of additive manufacturing of ceramics[J]. Advanced Ceramics, 2017, 38(4): 231-247.
- [71] CHENG Z L, YE F, LIU Y S, et al. Mechanical and dielectric properties of porous and wave-transparent Si_3N_4 - Si_3N_4 composite ceramics fabricated by 3D printing combined with chemical vapor infiltration [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2019, 8(3): 399-407.
- [72] 李和欣, 余娟丽, 张笑妍, 等. 制备工艺对氮化硅泡沫陶瓷中晶须生长的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(9): 1294-1299.
LI H X, YU J L, ZHANG X Y, et al. Effect of fabrication process on whisker growth in Si_3N_4 foam ceramics [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(9): 1294-1299.

基金项目:国家自然科学基金(52202077); 国防科技重点实验室基金(6142907220303); 国防科技基础加强计划资助(2022-JCJQ-LB-073)

收稿日期:2024-07-31; **录用日期:**2024-08-28

通讯作者:王为得(1994—), 男, 副教授, 博士, 主要从事氮化硅陶瓷及纤维增强陶瓷基复合材料研究, 联系地址: 湖南省长沙市开福区德雅路109号国防科技大学(410073), E-mail: nudtwwd@163.com

(本文责编: 齐 新)