

高温感知非晶 SiCN 陶瓷的微纳力学特性 及压阻行为*

魏浩冉¹, 白誉杰¹, 牛家宏¹, 杨强²

(1. 四川大学 空天科学与工程学院, 成都 610207;
2. 哈尔滨工业大学 特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150001)

(我刊青年编委田阔推荐)

摘要: 数字孪生技术通过构建高精度虚拟模型, 结合实时数据获取和仿真分析, 在高温热端部件的设计、运行和维护过程中具有重要意义。耐高温、高灵敏度、高稳定性的传感器是数据获取并提供高温部件运行状态精准映射的关键。该文以 PSN1 型聚硅氮烷为前驱体, 采用液态模塑成型方法制备致密非晶 SiCN 陶瓷, 并系统研究了热解温度对其微观结构演化以及微纳力学性能、压阻特性的影响。研究表明, 随着热解温度的升高, 非晶 SiCN 的密度以及结构中自由碳相的有序度逐渐增加。在 1 000~1 200 °C 热解温度范围内, 密度的增加作为主导因素显著提升其弹性模量、硬度以及蠕变应力指数。当温度进一步升至 1 300 °C, sp² 自由碳结构的有序化作为主导因素, 增加了非晶 SiCN 的变形能力, 引起弹性模量、硬度和蠕变应力指数的降低。此外, 自由碳导电相的有序化显著提升了非晶 SiCN 的电导率, 经 1 300 °C 热解的非晶 SiCN 表现出最高的压阻系数(310~416), 对应电阻值随应力变化呈先急剧下降后趋于平缓的趋势。该材料在 900 °C 高温环境下仍具有良好的压阻性能和稳定性, 表明了其在高温压力传感器领域的应用潜力。

关键词: 高温感知; 非晶 SiCN; 纳米压痕; 蠕变; 压阻效应

中图分类号: O39 **文献标志码:** A **DOI:** 10.21656/1000-0887.460068

Micro-Nano Mechanical Properties and Piezoresistive Behaviors of High-Temperature Sensing Amorphous SiCN Ceramics

WEI Haoran¹, BAI Yujie¹, NIU Jiahong¹, YANG Qiang²

(1. School of Aeronautics and Astronautics, Sichuan University, Chengdu 610207, P.R.China;

2. National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P.R.China)

(Recommended by TIAN Kuo, M.AMM Youth Editorial Board)

Abstract: The digital twin technology, utilizing the high-precision virtual modeling and the real-time data ac-

* 收稿日期: 2025-04-09; 修订日期: 2025-04-18

基金项目: 国家自然科学基金(12202296)

作者简介: 魏浩冉(1999—), 男, 硕士(E-mail: Whaoran0929@163.com);

牛家宏(1988—), 男, 副教授, 博士, 博士生导师(通讯作者, E-mail: niujh@scu.edu.cn).

引用格式: 魏浩冉, 白誉杰, 牛家宏, 杨强. 高温感知非晶 SiCN 陶瓷的微纳力学特性及压阻行为[J]. 应用数学和力学, 2025, 46(8): 1016-1026.

quisition, plays a crucial role in the design, operation, and maintenance of high-temperature components. Robust, sensitive and stable sensors are indispensable for precisely characterizing the operational status of these components. The dense amorphous SiCN ceramics was fabricated through liquid molding of the polysilazane (PSN1) precursor, and the pyrolysis temperature effects on the microstructural evolution, the micro-nano mechanical properties and the piezoresistive response were investigated. The results demonstrate that, with the increase of the pyrolysis temperature, the amorphous SiCN density and the structural free carbon phase degree of order will gradually rise. Within the pyrolysis temperature range of 1 000~1 200 °C, the density increase as the dominant factor markedly augments the elastic modulus, the hardness, and the creep index. At a temperature up to 1 300 °C, the free carbon structure orderliness as the dominant factor enhances the deformation ability of the amorphous SiCN, resulting in decreases of the elastic modulus, the hardness and the creep index. Furthermore, the orderliness of the free carbon conducting phase significantly promotes the electrical conductivity of the amorphous SiCN. The amorphous SiCN subjected to pyrolysis at 1 300 °C exhibits the highest piezoresistivity coefficient (310~416), and the corresponding electrical resistance value shows a sharp drop trend followed by a gradual flattening with the stress. The amorphous SiCN still exhibits excellent piezoresistive performances and stability at a high temperature up to 900 °C, promising a potential application in the field of high-temperature pressure sensors.

Key words: high-temperature sensing; amorphous SiCN; nanoindentation; creep; piezoresistive effect

0 引 言

在“工业互联网”战略推动下,空天装备正向着数字化与智能化升级和转型。以数字孪生、人工智能、物联网和智联网为代表的新一代信息技术引领了空天装备的重要产业变革。其中,数字孪生技术通过构建装备运行过程中的高精度虚拟模型,实现了与真实系统的实时数据交互和动态仿真^[1-3],可显著提高空天装备的研发效率、运行可靠性和经济性。传感器作为最重要的数据来源,其测试精度和测试范围直接决定了虚拟模型能否真实反应物理世界的动态变化,是构建空天装备全生命周期数字镜像的基础和关键^[4-5]。空天热端部件,如航空发动机涡轮叶片、燃烧室以及高超声速飞行器热防护系统,长期暴露在超高温、氧化/腐蚀以及热冲击环境下。对于热端部件压力、冲击、振动等物理参数^[6-7]的实时状态监测依赖强环境适应性、高可靠的力敏传感材料,且需同时兼顾传感材料与热端部件的结构兼容性和可集成性。然而,传统力敏传感材料难以兼顾高灵敏度、环境适应性以及可集成性的综合需求^[8-9]。

聚合物前驱体转化陶瓷(polymer derived ceramics, PDCs)是一类在高温条件下依然具备优异热稳定性、抗氧化性、抗蠕变性和压阻特性的新型陶瓷材料,已成为解决极端环境下机械载荷检测问题最具潜力的材料体系之一^[10-11]。依赖前驱体陶瓷的压阻特性可实现压力、冲击、振动等多种物理参数的测试。Zhang 等^[12]首次对前驱体转化 SiCN 陶瓷的压阻特性进行了报导,测得其应变系数高达 1 000~4 000,是目前陶瓷材料中压阻系数最高的一类陶瓷材料。为了进一步改善 SiCN 陶瓷的微纳成型性,提高其响应精度,Jiang 等^[13]基于磁控溅射技术探究了 SiCN 薄膜的压阻特性,对应压阻系数达到 2 786~4 714,验证了基于 SiCN 陶瓷 MEMS 压力传感器的应用潜力。现有报道主要是针对前驱体陶瓷的常温压阻效应开展广泛研究,在高温压阻行为方面研究不足。Xu 等^[14]通过两电极法对粉压成型 SiCN 的高温压阻行为开展了测试研究,结果表明随着温度的增加,对应压阻系数逐渐降低。然而,前驱体陶瓷的电导率随着温度的增加呈现数量级的降低,单一两电极测试不能够精确获取更高温度的电导率。此外,前驱体陶瓷的压阻行为由其力学和电学特性共同决定。基于密度泛函理论的研究表明,在孔隙率的影响下 SiOC 陶瓷的非晶网络结构会产生结构缺陷,进而降低其弹性模量与硬度^[15]。同时,非晶 SiCN 随着热解温度的增加,其模量和硬度先增加后减小,纳米碳的富集和有序化促进材料的剪切形变是导致模量和硬度降低的主要原因。前驱体陶瓷力学性能的变化严重影响其压阻特性,如模量和硬度决定其变形能力,进而影响导电相之间的接触;而蠕变行为决定压阻特性的稳定性,然而现有报道对前驱体陶瓷力学和压阻行为之间的关联关系研究不足。

本文以 PSN1 型聚硅氮烷为原材料,通过模塑成型制备了致密非晶 SiCN 陶瓷,规避了孔隙率对其力学

和压阻行为的影响.针对前驱体陶瓷未来在微纳器件方面的应用潜力,采用纳米压痕技术探究了不同热解温度非晶 SiCN 陶瓷的模量、硬度以及蠕变行为.开展非晶 SiCN 常温压阻测试,评估其压阻稳定性并揭示不同热解温度非晶 SiCN 的压阻响应机理,进一步通过四电极法测试其高温压阻响应,验证了其在高温热端部件力学感知应用的可行性.

1 材料及测试方法

1.1 材料制备

试验选取 PSN1 型聚硅氮烷(中科院化学所)作为聚合物前驱体,其分子量(M_n)为 600~1 000,室温下黏度为 30~100 Pa·s.试验通过液态模塑成型法制备致密非晶 SiCN 陶瓷,具体试验流程如下:① 固化成型.在聚四氟乙烯模具中固化液态聚硅氮烷,固化温度为 220 °C,升温速率为 1 °C/min,保温时间 3 h.② 高温热解.将成型后的聚硅氮烷从模具中取出,以 1 °C/min 的升温速率升温直到 350 °C,保温 3 h,从而实现聚硅氮烷的完全固化.进一步,以 1 °C/min 的升温速率升温至 1 000 °C,1 100 °C,1 200 °C,1 300 °C(记为 P1000、P1100、P1200、P1300),保温 3 h 后获取致密非晶 SiCN 陶瓷,上述所有流程均在流动氩气气氛中完成.

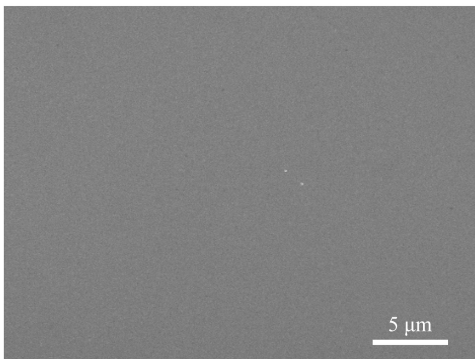
1.2 测试方法

均匀圆柱形非晶 SiCN 陶瓷的密度通过质量与体积之比获得.其微观形貌通过扫描电子显微镜进行测试分析(SEM, S-4800, Hitachi, 日本),结晶状态由 X 射线衍射光谱(XRD, X'PERTPRO MPD, 荷兰)测试获得.自由碳的有序度通过 Raman 光谱(BWS435-532SY, B&WTEK, 美国)进行测试表征.弹性模量和硬度采用纳米力学测试系统(Hysitron PI950, 美国)开展相关测试.非晶 SiCN 常温/高温压阻测试基于自制高温力电耦合测试系统完成(最高力学载荷为 1 000 N,最高测试温度为 1 200 °C),电阻测试采用四电极法并通过 Keithley 2450 源表进行数据采集.

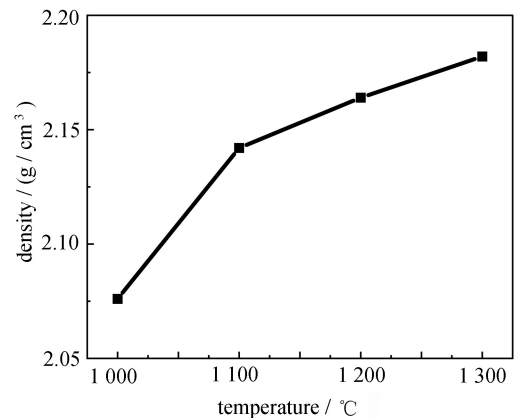
2 结果与分析

2.1 微观结构分析

基于模塑成型方法制备致密非晶 SiCN 陶瓷的微观形貌如图 1(a)所示,整体表现出高致密度,且无裂纹和缺陷.非晶 SiCN 陶瓷的密度与其裂解温度相关(见图 1(b)),当裂解温度为 1 000 °C 时,对应密度为 2.076 g/cm³,与液态压力成型法制备的 SiCN 陶瓷相当^[16].随着热解温度的增加,密度呈现上升趋势.当裂解温度达到 1 300 °C 时,密度为 2.182 g/cm³.非晶 SiCN 密度随热解温度的增加归因于高温处理引起的 H₂ 释放及其对应的微结构演化.



(a) 致密非晶 SiCN 微观形貌
(a) The microstructure of the dense amorphous SiCN



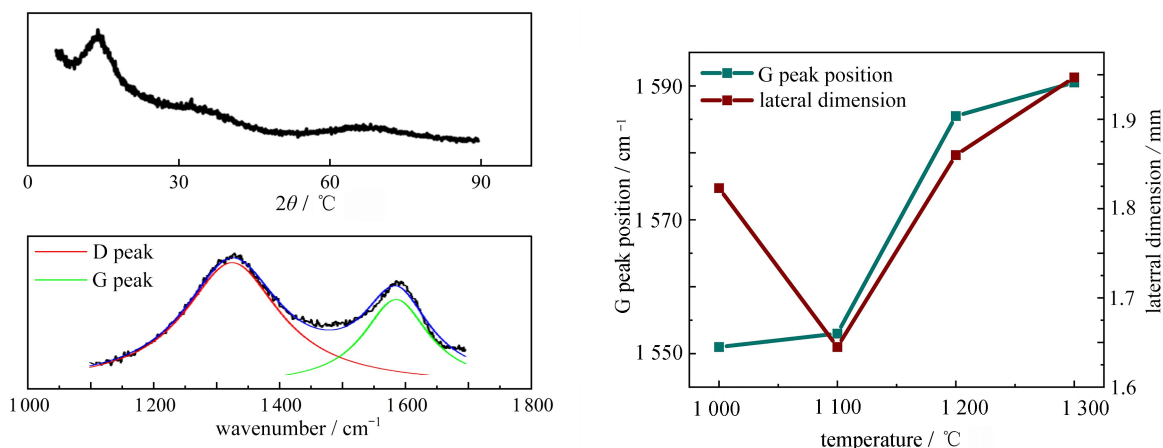
(b) 不同热解温度 SiCN 陶瓷的密度
(b) The density of the amorphous SiCN at different pyrolysis temperatures

图 1 非晶 SiCN 的微观形貌与密度变化

Fig. 1 The microscopic morphology and density changes of the amorphous SiCN

进一步分析非晶 SiCN 的微结构演变规律.图 2(a)为 1 300 °C 热处理后非晶 SiCN 的 X 射线衍射光谱 (XRD) 以及 Raman 光谱.从图中可知,经 1 300 °C 热处理后,非晶 SiCN 的 X 射线衍射图谱呈现宽化且弥散的特征峰,无尖锐衍射峰存在,表明此时的 SiCN 陶瓷仍处于非晶状态.Raman 光谱是分析非晶 SiCN 中自由碳结构典型的表征方法.从图中可以看出,非晶 SiCN 的 Raman 图谱主要包含 ~1 350 cm^{-1} 处的 D 峰以及 ~1 600 cm^{-1} 处的 G 峰,表现出典型非晶碳的 Raman 光谱特征^[17].将 Raman 图谱进行 Lorentz 函数的分峰拟合,获取 G 峰峰位,自由碳横向尺寸 L_a 的变化由式(1)计算所得,并进一步分析自由碳有序度的变化,见图 2(b).从图中可知,随着热解温度的提升,G 峰峰位逐渐增大,对应自由碳结构逐渐向着有序化转变.通过 Ferrari-Robertson 公式计算获得的横向尺寸 L_a 呈现先减小后增加的趋势,其中 1 100 °C 热解温度前,自由碳横向尺寸 L_a 的减小归因于非晶碳的结构重排.在 1 100~1 300 °C 热解温度区间, L_a 的增加归因于纳米晶碳的面内生长,因此 L_a 由 1.645 nm 增长到 1.947 nm.

$$I_D/I_G = C'(\lambda) \cdot L_a^2. \quad (1)$$



(a) 1 300 °C 热解非晶 SiCN 的 XRD 图谱与 Raman 光谱

(b) 不同热解温度下非晶 SiCN 的 G 峰位置与自由碳团簇尺寸

(a) XRD and Raman spectra of the amorphous SiCN at a pyrolysis temperature of 1 300 °C

(b) The G peak position and free carbon cluster sizes of the amorphous SiCN at different pyrolysis temperatures

图 2 非晶 SiCN 的 XRD 图谱、Raman 光谱以及不同热解温度下的 Raman 光谱参数

Fig. 2 XRD spectra, Raman spectra and Raman spectrum parameters of the amorphous SiCN at different pyrolysis temperatures

注 为了解释图中的颜色,读者可以参考本文的电子网页版本,后同。

2.2 力学性能测试及分析

基于致密非晶 SiCN 的尺寸限制以及在微纳器件领域的应用需求,采用纳米压痕技术测定非晶 SiCN 在微纳尺度的力学性能,包括弹性模量、硬度以及蠕变行为。

2.2.1 弹性模量

以“折合模量 E_r ”取代弹性模量进行计算^[18],其定义式为

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_1^2}{E_1}, \quad (2)$$

式中 E 为试样的弹性模量, ν 为试样的 Poisson 比, E_1 为压头的弹性模量,取 1 141 GPa, $\nu_1 = 0.07$ 为压头的 Poisson 比。

图 3(a) 为试验获取的不同热解温度非晶 SiCN 的载荷-位移曲线 ($P-h$ 曲线) 与纳米压痕形貌图.试验中为排除不同位置力学性能差异的干扰,以阵列形式,选取 9 个点位测试.图中压痕边缘清晰,无明显破裂、塑性变形;压痕周围平整,无裂纹、损伤,试验可靠.选取 98% P_{\max} ~ 20% P_{\max} (P_{\max} 为最大载荷) 范围内卸载数据,并对 $P-h$ 曲线运用最小二乘法进行数据拟合 (如图 3(b)):

$$P = \alpha (h - h_f)^m, \quad (3)$$

式中 h_f 为卸载载荷后的残余压痕位移。

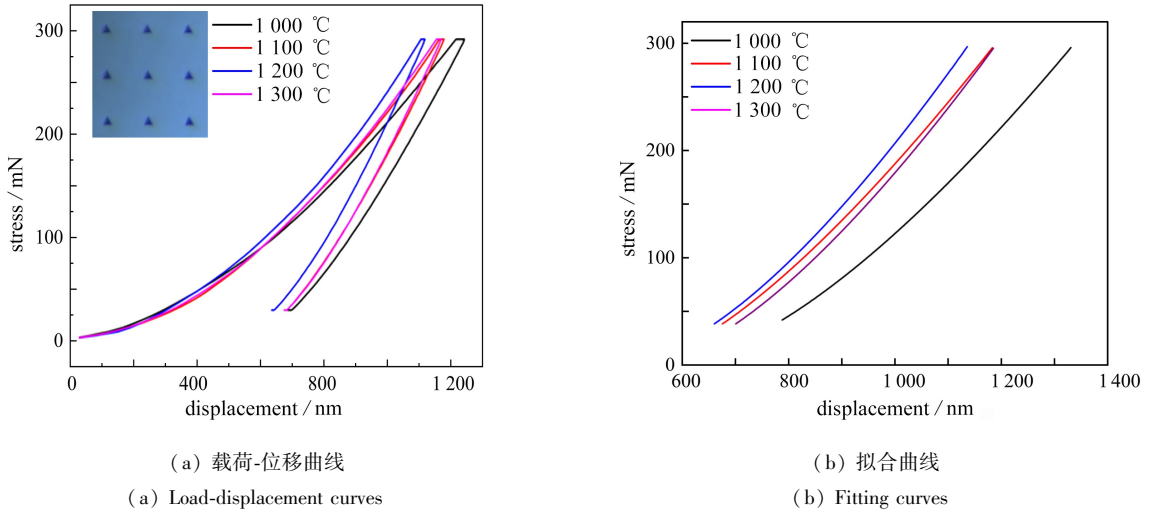


图3 载荷-位移曲线与数据拟合

Fig. 3 Load-displacement curves and unloading data fittings

进一步拟合分析以确定初始卸载斜率 S , 即接触刚度. 初始卸载斜率 S 如图 4(a) 所示.

$$S = \frac{dP}{dh}. \quad (4)$$

最后, 通过压痕位移最大处的斜率 S 计算得到折合模量:

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h_{\max}} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}, \quad (5)$$

式中 A 为压头与材料接触区域的投影面积, $A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 65.3^\circ \approx 24.56h_c^2$, β 为因三棱锥压头缺乏轴对称性带来的修正因子, 取 $1.058^{[19]}$. 压痕投影面积可用接触深度的函数来表示:

$$h_c = h_{\max} - \frac{\varepsilon P_{\max}}{S}, \quad (6)$$

式中 ε 为修正因数; 球形压头为 1, Berkovich 压头为 0.75; S 为接触刚度, $S = dp/dh$.

将计算获得的折合模量代入式(2)得到材料的弹性模量, 其中金刚石压头 $E_1 = 1141$ GPa, Poisson 比 $\nu_1 = 0.07$, 非晶 SiCN 的 Poisson 比 ν 取值 $0.24^{[20]}$.

图 4(b) 为计算获取的不同热解温度非晶 SiCN 的弹性模量. 从图中可以看出, 当热解温度在 $1000 \sim 1200$ °C 温度区间, 其弹性模量与热解温度呈正相关趋势. 非晶 SiCN 的弹性模量由 121.2 GPa 升高至 167.5 GPa. 当热解温度进一步提高至 1300 °C, 非晶 SiCN 的弹性模量下降至 143.2 GPa. 基于已有研究^[21], 影响非晶 SiCN 陶瓷弹性模量的主要因素在于材料密度和结构中自由碳的含量与结构. 其中密度的提高会提升非晶 SiCN 的弹性模量, 而自由碳结构 (sp^3 - sp^2 杂化的非晶碳向 sp^2 有序碳转变) 转变将提高非晶 SiCN 的变形能力, 进而降低其弹性模量. 基于已获得不同热解温度下非晶 SiCN 的密度和自由碳结构演变规律. 随着热解温度的提高, 非晶 SiCN 的密度和自由碳的有序化程度均会提升, 而弹性模量的变化则能体现出二者主导温度区间. 在 $1000 \sim 1200$ °C 内, 弹性模量呈现上升趋势, 在该温度区间, 非晶 SiCN 密度的提高是控制其弹性模量增长的主要因素. 当温度进一步提高至 1300 °C, 弹性模量呈现降低的趋势, 自由碳结构有序程度的提高是控制非晶 SiCN 弹性模量的主要因素.

2.2.2 硬度

非晶 SiCN 陶瓷的硬度依据公式 $H = P_{\max}/A$ 计算, A 是压痕投影面积. 每个裂解温度下, 至少取 3 个点进行测试, 计算出三次测试的压痕投影面积并取平均值, 获得硬度曲线, 如图 4(b) 所示. 硬度曲线整体变化趋势和弹性模量曲线类似. 在 $1000 \sim 1200$ °C 温度区间内, 非晶 SiCN 密度提高在此阶段占主导作用, 硬度由最初的 14.4 GPa 增加至 19.6 GPa. 热解温度的进一步提升导致自由碳有序度增加, 因此硬度降低至 15.5 GPa, 这与 Ziegler 等^[22] 报导的由于材料的结晶化导致硬度由最高 12.8 GPa 降低至 5.5 GPa 的趋势一致.

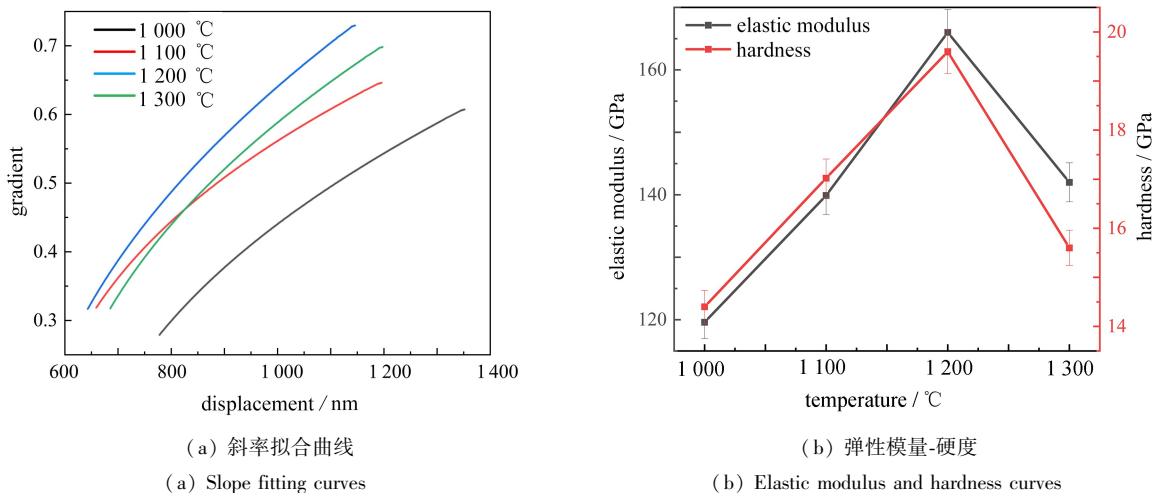


图 4 斜率拟合曲线以及对应的弹性模量和硬度

Fig. 4 Slope fitting curves and corresponding elastic modulus and hardness curves

2.2.3 蠕变性能

应变速率是衡量材料蠕变性能的常用指标.测试中,考虑到材料应变率不会保持一个常值,故需用等效应变率来表示,其计算公式为

$$\dot{\epsilon} = \frac{dh}{dt} \cdot \frac{1}{h}, \tag{7}$$

式中 h 为压入位移, $\frac{dh}{dt}$ 被称为位移变化速率 \dot{h} .

通过经验公式对保载阶段的位移-时间曲线进行拟合:

$$h = h_0 + a(t - t_0)^b + kt. \tag{8}$$

非晶 SiCN 陶瓷保载阶段的位移-时间拟合曲线和应变速率曲线如图 5 所示.保载过程中非晶 SiCN 的位移-时间曲线可分为两个典型阶段.保载阶段初期,蠕变位移快速增加,对应的应变速率曲线斜率较大,对应“瞬态蠕变”阶段.随后蠕变位移的增长速度降低并逐渐趋于平稳,对应于应变速率逐渐降低达到蠕变稳态,如图 5(a) 所示.

对蠕变稳态阶段的应变速率进一步分析,见图 5(b),在 1 000~1 200 °C 范围内,同时间的应变速率呈逐步降低的趋势.当热解温度达到 1 300 °C 时,应变速率有所提升,表明 1 300 °C 时非晶 SiCN 陶瓷的抗蠕变性降低.

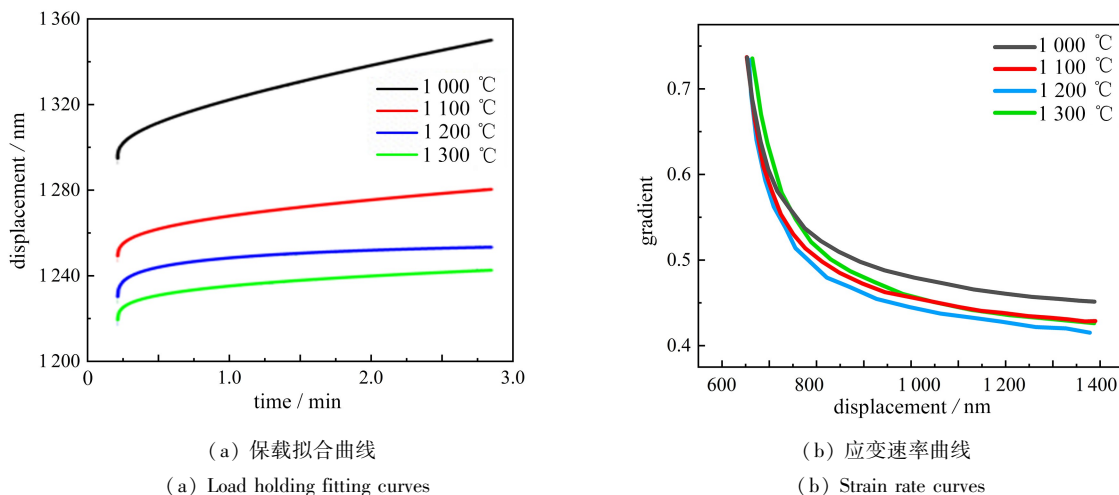


图 5 非晶 SiCN 蠕变过程曲线

Fig. 5 The creep process curves of the amorphous SiCN

为了进一步探究材料抗蠕变性能,使用等效应力 σ 来表征非晶 SiCN 蠕变测试过程中的应力状态,定义为载荷与压痕投影面积之比:

$$\sigma = P_{\max} / A. \quad (9)$$

后续通过应变速率 $\dot{\epsilon}$ 与应力 σ 之间的幂律关系来描述材料的抗蠕变能力:

$$\dot{\epsilon} = B\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (10)$$

式中, B 为材料常数, Q 为蠕变活化能, R 为气体常数, T 为温度, n 为蠕变应力指数. 蠕变应力指数可通过在双对数坐标中绘制的应变速率-应力曲线导出. 将上式两端取对数: 双对数曲线中, 在第一阶段的初始蠕变阶段, 蠕变位移和应变速率都随着压痕时间而迅速增大, 拟合此段曲线得到的应力指数较小.

在第二阶段的稳态蠕变阶段, 蠕变位移和应变速率的变化逐渐趋于稳定, 压痕应力和应变速率的关系在双对数坐标中基本呈现为线性关系, 拟合此段曲线得到的应力指数较大. 选取稳定段稳态蠕变的应力指数来描述材料的抗蠕变能力. 非晶 SiCN 陶瓷的应变速率-应力曲线及其拟合曲线如图 6(a) 所示, 并计算获得应力指数 n (见图 6(b)).

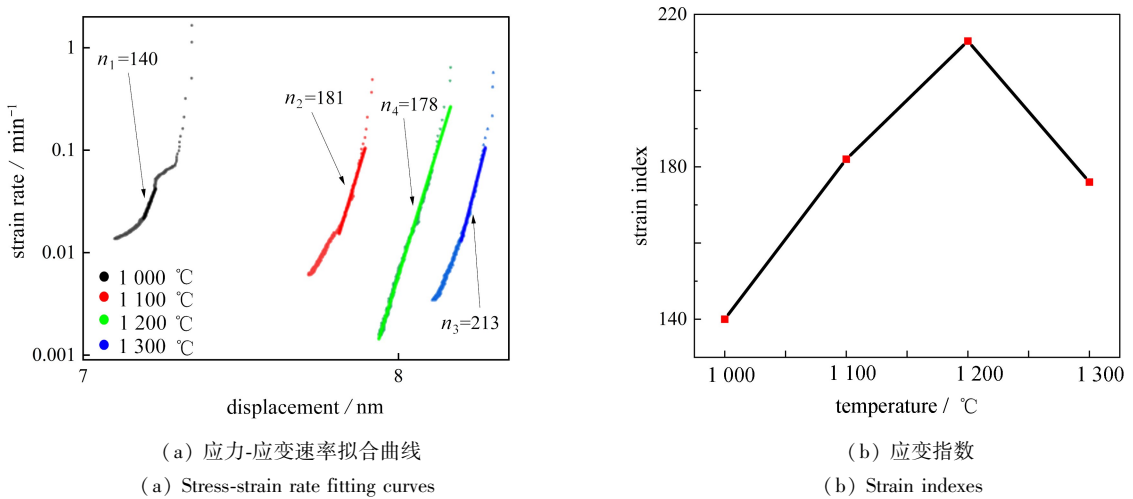


图 6 不同热解温度非晶 SiCN 的应力-应变速率曲线与应变指数

Fig. 6 Stress strain rate curves and strain indexes of curves amorphous SiCN at different pyrolysis temperatures

非晶 SiCN 的蠕变应力指数变化与弹性模量、硬度变化规律一致. 当热解温度为 1 000 °C ~ 1 200 °C 时, 非晶 SiCN 的蠕变应力指数 n 从 140 增加到 213, 此时密度的增加将提高其蠕变阻力. 当进一步提升热解温度至 1 300 °C, 非晶 SiCN 的蠕变应力指数 n 下降至 178, 此时 sp^2 自由碳结构有序度的提升将提高其变形能力, 表现出抗蠕变性能的下降.

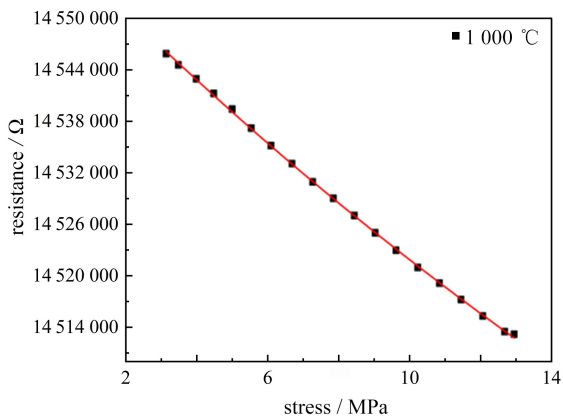
2.3 压阻特性测试及分析

2.3.1 常温压阻测试及分析

试验测试了不同热解温度非晶 SiCN 在 3~13 MPa 压力范围内的压阻特性, 如图 7 所示. 从图中可以看出, 不同热解温度的非晶 SiCN 均表现出明显的压阻效应, 且呈现近似线性的变化趋势. 然而, 由于热解温度增加导致的自由碳有序度提升显著提高了自由碳相的电导率, 进而使非晶 SiCN 的初始电阻降低. 当热解温度从 1 000 °C 增加至 1 300 °C, 非晶 SiCN 的初始电阻由 14.5 M Ω 降低至 2.93 k Ω . 非晶 SiCN 初始电阻的降低将显著影响其压阻灵敏度.

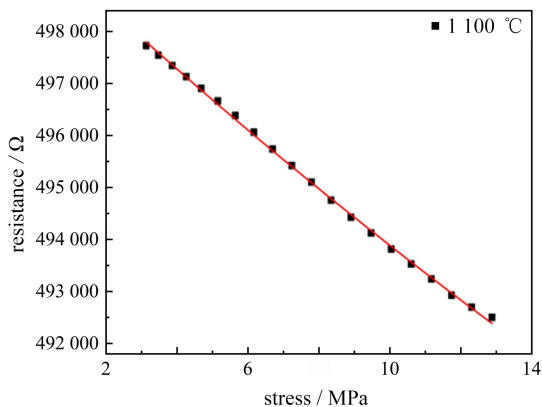
进一步通过式(11)计算非晶 SiCN 的应变系数 G_F , 分析其灵敏度. 其中 ΔR 为电阻的变化、 R_0 为传感器的初始电阻、 E 为弹性模量, 取自前文纳米压痕试验、 $\Delta\sigma$ 为外加应力的变化. 随着热解温度从 1 000 °C 增加至 1 300 °C, 非晶 SiCN 的压阻系数从 25.8~33.5 增加至 310~416, 弹性模量的变化并未对压阻系数变化趋势产生显著影响. 对 P1300 进一步计算, 由图 8(a) 可知其压阻系数随压力的增加呈指数形式降低. 为验证非晶 SiCN 压阻特性的稳定性, 通过循环加载试验发现(见图 8(b)), 虽然 1 300 °C 热解的非晶 SiCN 蠕变应力指数最低, 但仍然保持良好的压阻稳定性.

$$G_F = \frac{E}{R_0} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta \sigma} \quad (11)$$



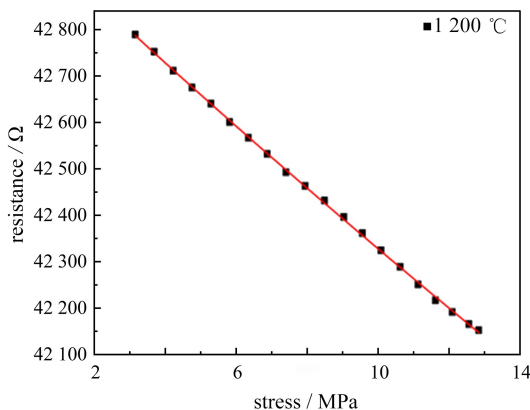
(a) P1000 非晶 SiCN 的应力-电阻曲线

(a) The stress-resistance curve of the amorphous P1000-SiCN



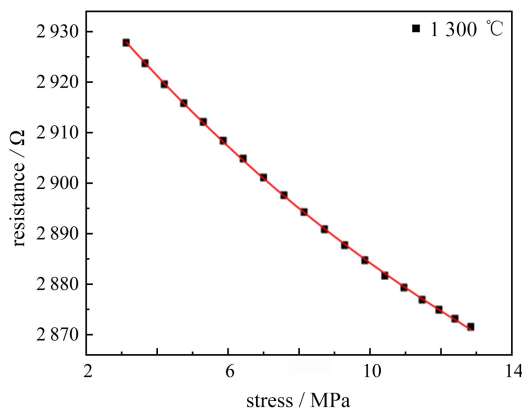
(b) P1100 非晶 SiCN 的应力-电阻曲线

(b) The stress-resistance curve of the amorphous P1100-SiCN



(c) P1200 非晶 SiCN 的应力-电阻曲线

(c) The stress-resistance curve of the amorphous P1200-SiCN

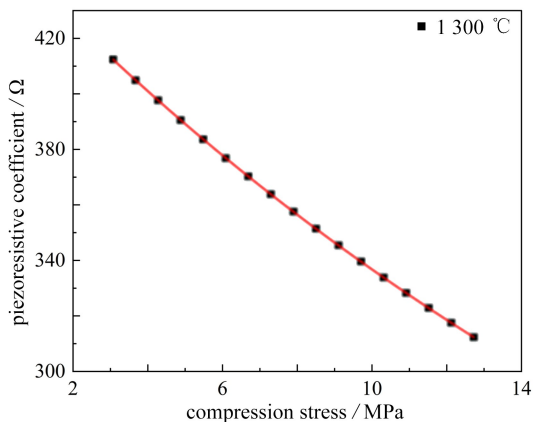


(d) P1300 非晶 SiCN 的应力-电阻曲线

(d) The stress-resistance curve of the amorphous P1300-SiCN

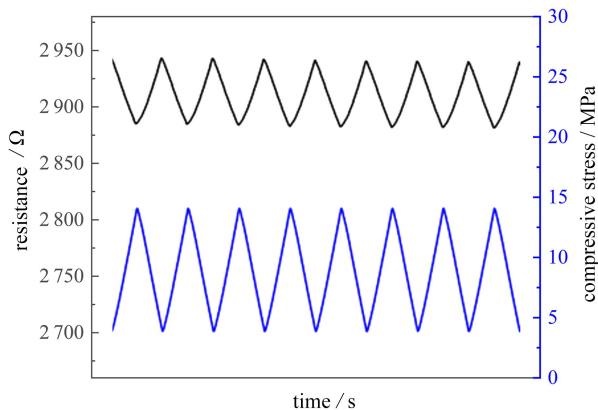
图 7 不同热解温度非晶 SiCN 的应力-电阻曲线

Fig. 7 Piezoresistive plots of the amorphous SiCN at different pyrolysis temperatures



(a) P1300 非晶 SiCN 的压阻系数

(a) Piezoresistivity coefficients of the amorphous P1300-SiCN



(b) P1300-非晶 SiCN 常温循环加载过程中的电阻响应

(b) Resistance responses of the amorphous P1300-SiCN under cyclic loading

图 8 非晶 P1300-SiCN 的压阻系数及稳定性测试

Fig. 8 The stability test under cyclic loading and piezoresistive coefficients of the amorphous P1300-SiCN

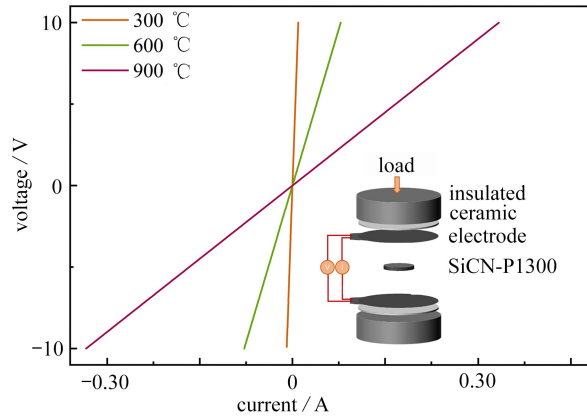
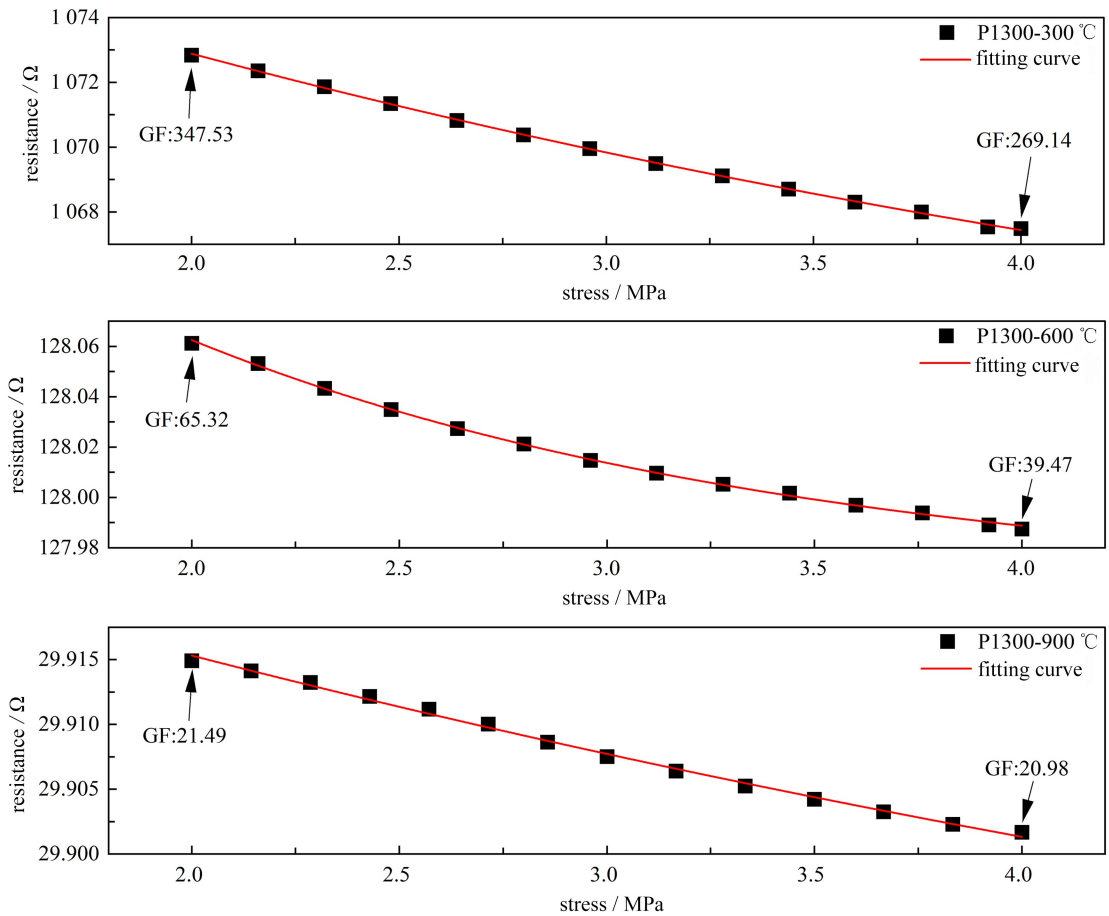
图9 P1300 非晶 SiCN 在不同温度下的 I/V 曲线Fig. 9 I/V curves of the amorphous SiCN at different temperatures

图10 不同测试温度下的压阻响应

Fig. 10 The piezoresistive responses at different testing temperatures

2.3.2 高温压阻

进一步以压阻系数最高的 P1300 为研究对象,探究其高温下的压阻特性,展现其在高温环境下的应用潜力.为了避免空气带来的影响,所有的高温压阻试验均在真空环境下进行.试验中,电阻的精确测量对结果数据分析至关重要.基于两线法测得的电阻响应无法消除导线电阻和接触电阻带来的误差.尤其对于 1 300 °C 热解的非晶 SiCN 陶瓷来说,不仅其初始电阻较低,仅 $\sim 2\ 900\ \Omega$,且该电阻会随着温度增加呈现数量级的下降.相比之下,四线法能有效减少系统误差,为后续分析提供更可靠的数据支持^[23].图 9 为测试过程中的电路连接方式以及在 1 MPa 预加载应力状态下非晶 SiCN 的 I/V 曲线.从图中可以看出,该测试方法能够获得

线性的 I/V 曲线,表现出稳定的 Ohm 接触。

试验测试了 P1300 在 300 °C, 600 °C 以及 900 °C 时电阻随应力变化的曲线(见图 10),并用式(11)计算了加载前后 GF 值 G_f 。先前研究表明^[24],聚合物衍生陶瓷在 1 500 °C 时其弹性模量未明显下降,结合试验温度,取常温时 P1300 弹性模量进行 GF 值计算。与前文常温下测定的电阻随应力变化的趋势相近,高温下电阻随应力的增加均呈近似线性的下降趋势。随着试验温度的升高,非晶 SiCN 的压阻系数 GF 不断下降。当温度升高至 900 °C 时,GF 值降低至 21.49~20.98。

使用 Arrhenius 公式探究 P1300 非晶 SiCN 导电机制受试验温度影响的内在机理,见式(12)。其中 σ_{dc} 是陶瓷在室温下的电导率, σ_0 和 T_0 是常数, k 是 Boltzmann 常数, ΔE 是活化能, T 是测试温度。此时电导率的对数与 $1/T$ 呈线性关系。选取 1 MPa 下,非晶 SiCN 电导率与温度之间的对应关系,见图 11,拟合计算 P1300 非晶 SiCN 的活化能 ΔE ,并转化为电子伏特,结果为 0.34 eV,表现出典型带隙半导体的导电行为^[8]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (12)$$

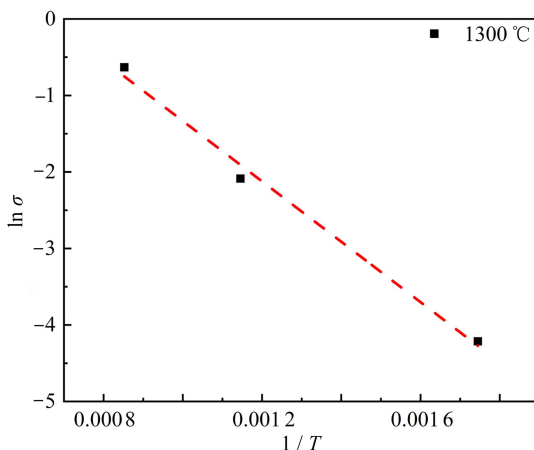


图 11 在 300 °C, 600 °C, 900 °C 及 1 MPa 下, P1300-SiCN 电导率的 Arrhenius 拟合曲线

Fig. 11 Arrhenius plots of the conductivity tested under 1 MPa at 300 °C, 600 °C, 900 °C

3 结 论

1) 以 PSN1 型聚硅氮烷为前驱体,基于液态模塑成型法制备高致密度非晶 SiCN 陶瓷。不同热解温度非晶 SiCN 微观形貌均表现出致密、无缺陷的特点。随着热解温度的升高,非晶 SiCN 密度和结构中自由碳团簇的横向尺寸逐渐增大,微结构的有序度逐步提升。

2) 非晶 SiCN 陶瓷的弹性模量、硬度以及蠕变应力指数受热解温度影响显著。其密度的增加与 sp^2 自由碳结构的有序度提高,在不同温度段先后主导,这是决定其微纳力学性能呈先增加后减少的主要因素。

3) 自由碳导电相的有序度、非晶 SiCN 的电导率与热解温度正相关。不同热解温度的非晶 SiCN 均表现出稳定的压阻效应,呈近似线性的变化,其中 P1300 压阻系数最高,达到 310~416。且在高温条件下仍保持稳定的压阻效应。非晶 SiCN 电导率随温度的变化符合 Arrhenius 关系,呈现出典型的带隙半导体导电行为。

参考文献 (References):

- [1] BOTÍN-SANABRIA D M, MIHAITA A S, PEIMBERT-GARCÍA R E, et al. Digital twin technology challenges and applications: a comprehensive review[J]. *Remote Sensing*, 2022, **14**(6): 1335.
- [2] LIU M, FANG S, DONG H, et al. Review of digital twin about concepts, technologies, and industrial applications[J]. *Journal of Manufacturing Systems*, 2021, **58**: 346-361.
- [3] FULLER A, FAN Z, DAY C, et al. Digital twin: enabling technologies, challenges and open research[J]. *IEEE Access*, 2020, **8**: 108952-108971.
- [4] LI Y, SHEN X. A novel wind speed-sensing methodology for wind turbines based on digital twin technology [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2021, **71**: 2503213.

- [5] 何绪飞, 艾剑良, 宋智桃. 多元数据融合在无人机结构健康监测中的应用[J]. 应用数学和力学, 2018, **39**(4): 395-402. (HE Xufei, AI Jianliang, SONG Zhitao. Multi-source data fusion for health monitoring of unmanned aerial vehicle structures[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2018, **39**(4): 395-402. (in Chinese))
- [6] 焦华宾, 莫松. 航空涡轮发动机现状及未来发展综述[J]. 航空制造技术, 2015, **58**(12): 62-65. (JIAO Huabin, MO Song. Present status and development trend of aircraft turbine engine[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2015, **58**(12): 62-65. (in Chinese))
- [7] DONG X, ZHAO Q, LI Y, et al. Fabrication and high temperature electrical conductivity of polymer-derived SiHfBCN ceramic coating[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2025, **14**(1): 9221011.
- [8] LI D, WANG Y, WANG J, et al. Recent advances in sensor fault diagnosis: a review[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, **309**: 111990.
- [9] VON MOLL A, BEHBAHANI A R, FRALICK G C, et al. A review of exhaust gas temperature sensing techniques for modern turbine engine controls[C]//50th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. Cleveland, OH: AIAA, 2014: AIAA2014-3977.
- [10] PHAN H P, DAO D V, NAKAMURA K, et al. The piezoresistive effect of SiC for MEMS sensors at high temperatures: a review[J]. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 2015, **24**(6): 1663-1677.
- [11] 孙晓亮, 李达鑫, 杨治华, 等. 基于机械合金化的SiBCN系亚稳陶瓷及其复合材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2024, **45**(3): 206-230. (SUN Xiaoliang, LI Daxin, YANG Zhihua, et al. Research progress on mechanical alloyed SiBCN based metastable ceramics and their matrix composites[J]. *Advanced Ceramics*, 2024, **45**(3): 206-230. (in Chinese))
- [12] ZHANG L, WANG Y, WEI Y, et al. A silicon carbonitride ceramic with anomalously high piezoresistivity[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(4): 1346-1349.
- [13] JIANG M, XU K, LIAO N, et al. Effect of sputtering power on piezoresistivity and interfacial strength of SiCN thin films prepared by magnetic sputtering[J]. *Ceramics International*, 2022, **48**(2): 2112-2117.
- [14] XU W, HUANG S, GAO Y, et al. Evolution of conductive phase in SiCN ceramics for high piezoresistivity performance at high temperatures[J]. *Ceramics International*, 2024, **50**(7): 11411-11419.
- [15] National Energy Technology Laboratory. NETL collaboration produces smart sensors to monitor ultra-high temperature energy systems[EB/OL]. (2019-02-19) [2025-04-18]. <https://netl.doe.gov/node/8316>.
- [16] JANAKIRAMAN N, ALDINGER F. Fabrication and characterization of fully dense Si—C—N ceramics from a poly(ureamethylvinyl)silazane precursor[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**(1): 163-173.
- [17] WANG Y, FEI W, AN L. Oxidation/corrosion of polymer-derived SiAlCN ceramics in water vapor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(3): 1079-1082.
- [18] TABOR D. A simple theory of static and dynamic hardness[J]. *Proceedings of the Royal Society A*, 1948, **192**: 247-274.
- [19] VLASSAK J J, NIX W D. Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1994, **42**(8): 1223-1245.
- [20] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, **7**(6): 1564-1583.
- [21] JANAKIRAMAN N, ALDINGER F. Yielding, strain hardening, and creep under nanoindentation of precursor-derived Si—C—N ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(3): 821-829.
- [22] ZIEGLER G, KLEEBE H J, MOTZ G, et al. Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, **61**(1): 55-63.
- [23] Jerry Janesch Keithley Instruments. Two-wire vs four-wire resistance measurements: which configuration makes sense for your application [EB/OL]. (2013-05-09) [2025-04-18]. <https://www.tek.com/en/documents/technical-article/two-wire-vs-four-wire-resistance-measurements-which-configuration-makes-s>.
- [24] REN Z, MUJIB S B, SINGH G. High-temperature properties and applications of Si-based polymer-derived ceramics: a review[J]. *Materials*, 2021, **14**(3): 614.