

文章编号: 1000-324X(2003)01-0091-07

保温时间对 GPS 氮化硅陶瓷晶界相及力学性能的影响

代建清^{1,2}, 黄 勇¹, 谢志鹏¹, 马 天¹, 杨金龙¹, 马景陶¹

(1. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

摘 要: 研究了保温时间对气压烧结 (GPS) 氮化硅陶瓷晶界相及力学性能的影响. 研究发现, 由于晶界相中的氧含量随保温时间的延长先增加然后明显降低, 导致烧结体中晶界相的总量和致密化程度随保温时间的增加有一最大值. 在本文所研究的保温时间范围内, 烧结体的室温强度随保温时间的增加而升高.

关 键 词: 氮化硅陶瓷; 晶界相; 气压烧结; 保温时间

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

1 引言

氮化硅陶瓷常用的烧结方法是液相烧结, 即以 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 以及各种稀土氧化物等作为烧结助剂, 与氮化硅粉料表面存在的富氧层在高温下反应生成氧(氮)化物液相, 通过颗粒重排、溶解-淀析以及晶粒长大的机理烧结成致密体^[1~3]. 在冷却过程中, 液相转变成固态以玻璃相或(和)析晶相的形式残留在晶界上. 氮化硅陶瓷力学性能(特别是高温性能)的优劣, 在很大程度上取决于晶界相的性能^[2].

直接以氮化硅粉末为原料的氮化硅陶瓷的烧结方式主要有无压烧结、热压烧结、气压烧结和热等静压烧结. 氮化硅陶瓷的气氛压力烧结(GPS)与无压烧结相比, 可使材料性能提高; 与热压烧结相比, 能制备尺寸大、形状复杂的制品. 此外, 其设备和制造成本又比热等静压要低. GPS 烧结工艺在使用少量添加剂的条件下可制备高强度、高可靠性、尺寸大、形状复杂的制品, 是氮化硅陶瓷较为理想的一种烧结方式^[4].

对氮化硅陶瓷中晶界相的研究, 大部分局限于利用高分辨电子显微镜和能谱对晶界相的厚度、分布以及局部化学成分的分析^[5~10]. 近来, Natansohn 等^[11]利用化学分析手段测定氮化硅陶瓷晶界相的含量和组成, 研究了氮化硅粉料表面氧含量的变化对烧结体力学性能的影响. 氮化硅陶瓷的断裂以及其它失效过程涉及大量晶粒, 从某种程度上讲, 晶界相的含量和平均化学组成更能揭示氮化硅陶瓷的力学性能和晶界相之间的关系. 本文利用化学分析手段, 研究了 GPS 氮化硅陶瓷晶界相的含量和组成随保温时间的变化规律.

收稿日期: 2001-12-03, 收到修改稿日期: 2002-01-14

基金项目: “863”(863-715-06-0100); “973”(G2000067204)国家重点资助项目

作者简介: 代建清(1972-), 男, 博士. E-mail: djq98@mails.tsinghua.edu.cn

2 实验原料及研究方法

实验所用的 α - Si_3N_4 粉料由德国 H. C. Starck 公司生产 (牌号为 M11). 利用热氧化的方法改变 M11 氮化硅粉料表面的氧含量, 将粉料的表面氧调整到 $0.70\text{mg}/\text{m}^2$ ^[12,13]. 氮化硅粉料的热氧化处理在上海康太高温元件电炉厂生产的 GMB-14-16 硅钼棒超高温电炉中进行. Al_2O_3 粉料由江苏吴县生产, 纯度为 99.99%. 所用 Y_2O_3 粉体纯度为 99.99%, 由北京有色金属研究总院提供. 原料的配比为 $90\text{wt}\%\text{Si}_3\text{N}_4 + 7.5\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3 + 2.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$.

将配比好的原料制备成 45vol% 的水基浓悬浮体, 利用凝胶注模成型工艺制备氮化硅坯体, 其工艺流程如图 1 所示. 固化后的坯体干燥后在普通马弗炉中脱脂, 脱脂制度为 $600^\circ\text{C} \times 2\text{h}$. 脱脂后的坯体采用气氛压力烧结 (GPS), 所用烧结炉是德国 KCE 公司生产的 FPW 180/250-2200-100-SP 型气氛压力烧结炉. 采用二步烧结制度: 第一步在温度 1750°C 、氮气压力 0.3MPa 的条件下保持 90min; 第二步在温度 1900°C 、氮气压力 6MPa 的条件下分别保温 0、30、60 和 90min. 烧结时, 用 30min 从室温升到 1200°C ; 在 $1200 \sim 1750^\circ\text{C}$ 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 由 1750°C 升高到 1900°C 为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 烧结完成后降温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 采用埋粉工艺防止氮化硅高温下分解, 埋粉的配方为 $20\text{wt}\%\text{BN} + 10\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3 + 70\text{wt}\%\text{Si}_3\text{N}_4$.

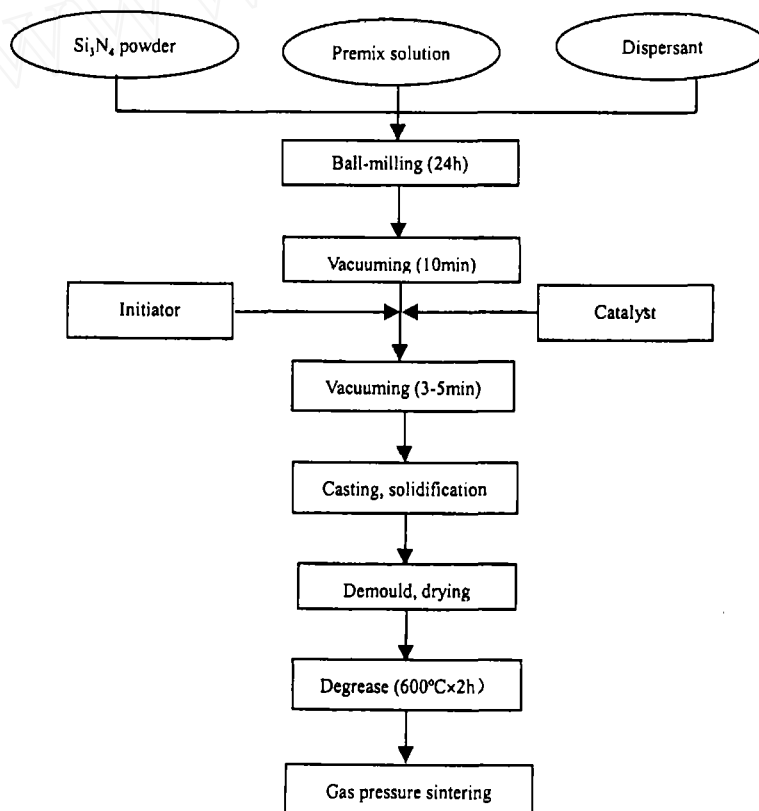


图 1 氮化硅陶瓷凝胶注模成型工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of aqueous gel-casting process for silicon nitride ceramics

利用三点弯曲梁法测量烧结后试样的室温强度, 跨度为 30mm, 试样尺寸为 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times$

36mm, 加载速率为 0.5mm/min. 利用压汞法测量试样的密度. 用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6301F 型场发射扫描电子显微镜观察样品的二次电子像. 观察二次电子像的试样, 其抛光面在 450°C 的熔融 NaOH 腐蚀 1~2min.

为研究烧结后氮化硅陶瓷中晶界相的含量和成分, 将试样粉碎成粒度 <1mm 的碎片. 将 0.1g 的试样碎片放入 25mL 的 1M 盐酸中, 用聚丙烯塑料瓶密封并在 90°C 腐蚀 24h, 以便将晶界相完全溶解于盐酸溶液中. 试样腐蚀过程结束后, 先将含有晶界相的盐酸溶液倒出, 用去离子水清洗腐蚀后的试样碎片; 再将清洗液与晶界相溶液混合. 腐蚀过的试样碎片干燥后用电子天平称重以确定其质量损失. Natansohn 等^[11]和 Sato 等^[14]对这种方法作了比较系统的研究, 认为这种方法既能较完全的溶解掉氮化硅陶瓷中的晶界相, 又不会腐蚀氮化硅晶粒. 晶界相溶液中的金属元素 Y、Al、Si 的含量, 用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测定. 所用仪器为美国 Thermo Jarrell Ash 公司生产的 IRIS 型的原子光谱仪, 其波长范围 175~800nm, 分辨率 0.007nm(189nm 处), 检出限为 ppb-ppm 级.

晶界相溶液中的 N 以 NH_4^+ 离子的形式存在, 在硫酸盐作催化剂的条件下, 它和次氯酸以及苯酚发生反应生成蓝色的靛酚化合物, 利用比色法测定其含量. 所用仪器为日本岛津 (SHIMADZU) 公司生产的 UV2100 型紫外可见分光光度计, 其波长分辨率 0.1nm, 波长范围 190~850nm. 首先用 NaOH 将晶界相溶液的 pH 调到 7.0, 然后依次加入次氯酸、苯酚钠和硫酸锰溶液, 显色反应在 10min 内完成, 并用分光光度计测量溶液在波长 630nm 处的吸光度. 利用 NH_4Cl 溶液作为定量分析的校正标准. 利用酚盐显色法测定溶液中 NH_4^+ 离子的详细步骤和标准参见^[11,15]. 氮化硅陶瓷晶界相中氧的含量, 利用晶界相的总量减去 Y、Si、Al 和 N 的含量而得.

3 实验结果和讨论

Nakayasu 等^[16]根据分子轨道第一原理的计算表明, 稀土元素不能固溶于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒内, 只能存在于晶界相中. 由于 Y 的离子半径和稀土元素相当, 其性质也与稀土元素非常相似, 因此计算结果也应该适用于 Y 元素. 另外, 对含有 Y_2O_3 烧结助剂的氮化硅陶瓷, 其 X 射线扩展能量谱 (XEDS) 也表明^[17~20], Y 不存在于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒中, 而全部在晶界相中.

表 1 所示为晶界相的含量、N 浓度、N:Si 摩尔比、以及烧结体的密度和室温强度的数值. 其中晶界相含量的计算值是指粉料配比中 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 所占的重量百分比 (其中 SiO_2 由氮化硅粉料的表面氧含量折算而得); mmol/100g 的意思是 100g 氮化硅陶瓷中所含有的某元素的 mmol 数. 由表 1 可见, 对晶界相中 Y 元素的含量而言, 测量值和计算值之间吻合的很好, 表明晶界相中的 Y 全部溶解于 1M 的热盐酸, 这也意味着晶界相被完全溶解. 晶界相的总量在烧结过程中先是随保温时间的延长而增加, 在超过 60min 后又随保温时间的继续延长而降低. 晶界相中 N 的浓度先是随保温时间的延长而降低, 而后又随保温时间的继续延长而有所升高. 晶界相中 N:Si 摩尔比的变化也基本上是这样的规律. 根据研究结果^[12,13,21], 对于以 Y_2O_3 和 Al_2O_3 为烧结助剂的氮化硅陶瓷, 晶界相中高的 N 含量和大的 N:Si 摩尔比有利于晶界相耐火度的提高, 从而对提高氮化硅陶瓷的高温性能有利. 由表 1 还可看出, 烧结体的密度先是随保温时间的延长而增大, 在保温时间超过 60min 后致密度又有所下降. 在所研究的保温时间范围内, 氮化硅陶瓷的室温强度随保温时间的延长而增加.

表 1 1900°C不同保温时间后, 烧结体的晶界相、密度以及室温强度

Table 1 Intergranular phase, density and room-temperature strength of GPS Si_3N_4 ceramics after holding different time at 1900°C

| Holding time /min | Intergranular | | Intergranular Y | | Intergranular | N:Si | Room-temper- | |
|-------------------------|-----------------------|----------|---|----------|-------------------|------------------|--------------|------------------------|
| | phase content/ wt% | | concentration/ mmol(100gSi ₃ N ₄) ⁻¹ | | N content/ at% | (molar ratio) | Density | ature strength /MPa |
| | Expected | Measured | Expected | Measured | | | | |
| 0 | 11.7 | 11.1 | 66.5 | 63.9 | 5.4 | 0.15 | 0.956 | 735 |
| 30 | 11.7 | 12.5 | 66.5 | 66.1 | 3.8 | 0.13 | 0.978 | 817 |
| 60 | 11.7 | 13.3 | 66.5 | 62.7 | 3.2 | 0.14 | 0.987 | 881 |
| 90 | 11.7 | 10.9 | 66.5 | 64.8 | 4.2 | 0.14 | 0.979 | 953 |

图 2 所示为 GPS 的氮化硅陶瓷样品中, 晶界相的总量以及各元素含量 ($\text{mmol}/100\text{gSi}_3\text{N}_4$) 随保温时间的变化曲线. 图中纵坐标中 IG 是 Intergranular 的缩写. 由图 2 可见, 晶界相的总量先是随保温时间的延长而增加, 当保温时间超过 60min 后, 晶界相的总量又明显的降低. 该结果与表 1 中烧结体密度随保温时间的变化规律相吻合, 表明当保温时间超过 60min 后, 由于晶界相数量的减少而导致了氮化硅陶瓷致密度的降低. 晶界相中氧的含量也是先随保温时间的增加而升高, 当保温时间超过 60min 后, 氧含量又随保温时间的继续延长而明显降低. 结合晶界相总量以及晶界相中各元素含量的变化规律, 可以看出, 晶界相中氧的变化规律决定了晶界相的总量随保温时间的延长先增加后减少.

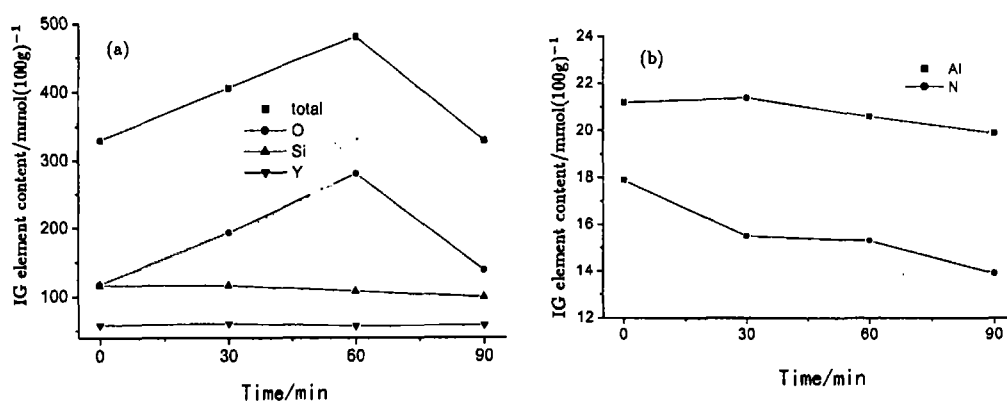


图 2 烧结体晶界相中各元素的含量随保温时间的变化

Fig. 2 Contents of intergranular elements with different holding time

(a) Total content and concentrations of intergranular O, Si and Y; (b) Concentrations of intergranular Al and N

众所周知, 在 GPS 的烧结过程中, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 首先溶解于烧结助剂形成的液相当中, 然后再析出 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒. 在此过程中, Al 和 O 可以固溶于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒中, 形成 $\beta'\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ 固溶体 ($\beta'\text{-SiAlON}$), 其中 $x < 4.2$ ^[22]. 晶界相中 Al 的含量约为 $20\text{mmol}/100\text{gSi}_3\text{N}_4$ (图 2(b)), 显著低于烧结助剂 Al_2O_3 引入的 Al ($49\text{mmol}/100\text{gSi}_3\text{N}_4$). 可以想到, 除了与 Al 同时固溶的氧外, 从氧含量很高的液相中刚析出的 $\beta'\text{-SiAlON}$ 中必然还残存有一定量的其它氧, 使其晶粒中的氧含量要高于平衡时的浓度. 根据 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶胞结构, 除了与 Al 等元素同时进入形

成固溶体外, 氧不能单独溶解于 β - Si_3N_4 的晶粒中. 因此, 随保温时间的延长, β' - SiAlON 晶粒中高出平衡浓度的氧逐渐扩散到晶界中, 使晶界相中氧的含量升高.

另一方面, GPS 烧结炉中的石墨发热体和装试样用的石墨坩锅必然使气氛压力烧结炉在高温下形成还原气氛, 而且液相中氧的存在也使炉内存在一定的氧分压. 虽然烧结过程中所用的埋粉和高的 N_2 压力抑制了氮化硅试样在高温下的分解, 但烧结炉内的还原气氛以及氧分压的存在会使液相中的氧和硅生成 CO 和 SiO 气体, 导致晶界相中氧和硅含量的减少. GPS 氮化硅试样的失重以及试样中氧含量的梯度分布已有报道^[23,24]. 因此, 当 β - Si_3N_4 晶粒中高出平衡浓度的氧完全扩散到晶界相后, 进一步的延长保温时间, 将会使晶界相中的氧在烧结炉内还原气氛下的损失占优势, 因而导致晶界相中氧含量的降低.

由图 2 还可看出, 烧结体晶界相中 Si 的含量随保温时间的增加逐渐减少, 其原因是生成 SiO 气体使其在晶界相中损失所致. Y 元素在晶界相中的含量基本保持不变. 晶界相中的 Al 含量随保温时间的延长逐渐降低, 这表明 Al 在 β - Si_3N_4 中的固溶度逐渐增大. 晶界相中氮元素的含量随保温时间逐渐降低, 则暗示着 β - Si_3N_4 晶粒在生长的过程中, 晶界相中的 N 也参与此过程因而使其在晶界相中的含量降低.

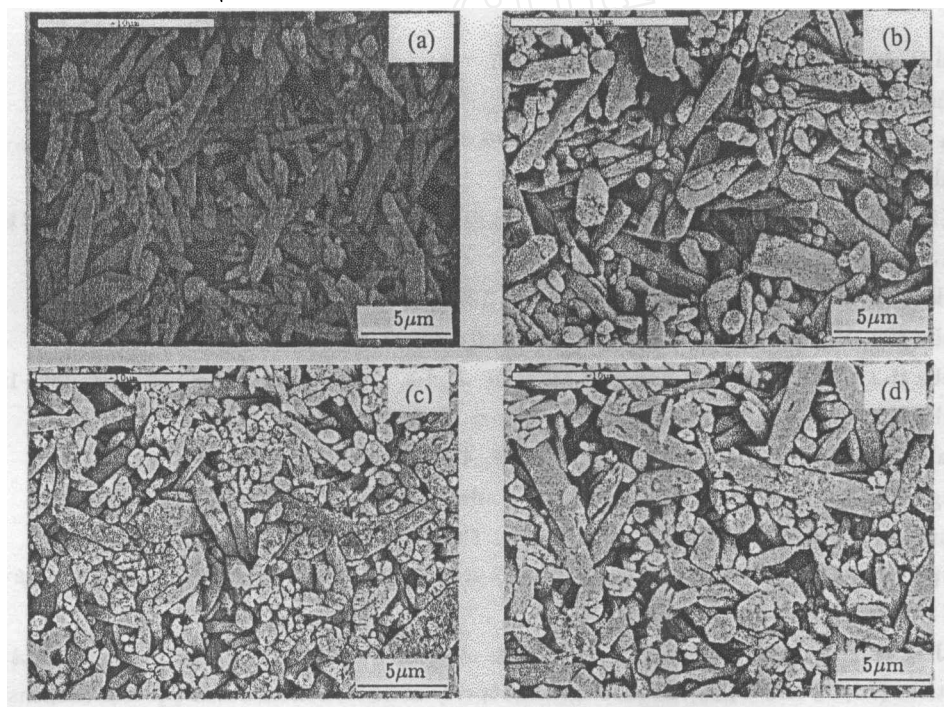


图 3 1900°C 保温不同时间的氮化硅陶瓷 SEM 二次电子形貌

Fig. 3 SEM images of GPS Si_3N_4 ceramics with different holding time at 1900°C

(a) 0min; (b) 30min; (c) 60min; (d) 90min

氮化硅陶瓷抛光面用熔融 NaOH 腐蚀后的 SEM 像如图 3 所示. 由图 3 可见, 四种保温时间的烧结体, β - Si_3N_4 晶粒都长成长柱状的三维网络结构, 显微结构比较相似. 在所研究的保温时间内, 烧结体的室温强度随保温时间的增加而升高, 而致密化程度随保温时间的延长有最大值. 由上述对烧结体晶界相含量和组成的化学分析可知, 晶界相中的氧含量和晶界相的总量随保温时间的过度延长而降低. 我们知道, 烧结体的室温强度是由初始裂纹

尺寸所决定的。因此,如果保温时间继续延长,晶界相的含量过分降低会使烧结体的致密度进一步下降,材料中的初始裂纹尺寸增加,从而使其室温强度降低。周龙捷^[25]详细研究了 GPS 烧结在 1900°C 保温时间对氮化硅陶瓷的室温抗弯强度和韦伯模数的影响,其结果也证实了这一推断。

4 结论

对晶界相含量和化学组成随保温时间的变化规律的研究表明,烧结体晶界相的总量在烧结过程中先是随保温时间的延长而增加,在超过 60min 后又随保温时间的继续延长而降低。其原因主要是晶界相中氧的数量随保温时间的延长先增加后减少。晶界相中 N 的浓度先是随保温时间的延长而降低,而后又随保温时间的继续延长而有所回升。晶界相中 N:Si 摩尔比的变化也基本上是这样的规律。在所研究的保温时间内,烧结体的室温强度随保温时间的增加而升高,而致密化程度随保温时间的延长有最大值。

参考文献

- [1] Greil P. *Mater. Sci. Eng.*, 1989, **A109**: 27-35.
- [2] Hoffmann M J. *MRS Bull.*, 1995, (2): 28-32.
- [3] Tien T-Y. In: Alper A M ed. *Phase Diagrams in Advanced Ceramics* (United Kingdom Edition, Academic Press Limited, 1995): 127-155.
- [4] 许兴利. 凝胶注模氮化硅陶瓷的显微结构与性能 (博士后出站报告). 北京: 清华大学材料科学与工程系, 1999.
- [5] Clarke D R, Thomas G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977, **60** (11-12): 491-495.
- [6] Kleebe H-J, Hoffmann M J, Rühle M. *Z. Metallkd.*, 1992, **83**: 610-617.
- [7] Kleebe H-J, Cinibulk M K, Cannon R M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (8): 1969-1977.
- [8] Kleebe H-J, Bruley J, Rühle M. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1994, **14**, 1-11.
- [9] Tanaka T, Kleebe H J, Cinibulk M K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (4): 911-914.
- [10] Wang C-M, Pan X-Q, Hoffmann A J, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (3): 788-792.
- [11] Natansohn S, Pasto A E, Rourke W J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (9): 2273-2284.
- [12] 代建清. 氮化硅粉料的表面特性对水基浓悬浮体制备和烧结体性能的影响之研究 (博士学位论文). 北京: 清华大学材料科学与工程系, 2001.
- [13] Dai J-Q, Huang Y, Xie Z-P, et al. "The effects of powder surfaces modification and amount of oxide additives (Al_2O_3 and Y_2O_3) on rheological property of Si_3N_4 concentrated aqueous suspensions", The Second China International Conference on High-Performance Ceramics, Nov. 11-14, KunMing, China, 2001.
- [14] Sato T, Tokunaga Y, Endo T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (12): 1074-1079.
- [15] Standard methods for the examination of water and wastewater, 16th ed. (the American Public Health Association, the American Water Works Association, and the Water Pollution Control Council, New York, 1985): 382-383.
- [16] Nakayasu T, Yamada T, Tanaka I, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (3): 565-570.
- [17] Stemmer S, Roebben S, Biest O V D. *Acta Mater.*, 1998, **46** (15): 5599-5606.
- [18] Wu Fengying, et al. *Journal of Materials Science*, 1994, **9** (3): 303-308.

- [19] Björklund H, Falk L K L. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1997, **17**: 1301-1308.
- [20] Sun E Y, Becher P F, Plucknett K P, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (11): 2831-2840.
- [21] Loehman R E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1979, **62** (9-10): 491-494.
- [22] Ekström T, Nygren M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (2): 257-276.
- [23] Pullum O J, Lewis M H. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 1271-1275.
- [24] Neidhardt U, Schubert H, Bischoff E, *et al.* *Key Eng. Mater.*, 1994, **89-91**: 187-192.
- [25] 周龙捷. 碳化硅和氮化硅凝胶注模成型的研究 (博士学位论文). 北京: 清华大学材料科学与工程系, 2000.

Effects of Holding Time on Intergranular Phase and Mechanical Property of GPS Silicon Nitride Ceramics

DAI Jian-Qing^{1,2}, HUANG Yong¹, XIE Zhi-Peng¹, MA Tian¹, YANG Jin-Long¹, MA Jing-Tao¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Institute of physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The effect of holding time on intergranular phase and mechanical property of GPS silicon nitride ceramics was studied. Results show that the contents of intergranular oxygen and total grain boundary phase as well as the density of sintered samples have maximum values with increasing the holding time. Among the range of holding time in this research (0~90min), however, the room temperature strength of GPS silicon nitride ceramics increases with expanding the holding time.

Key words silicon nitride; intergranular phase; GPS; holding time