

文章编号: 1000-324X(2008)04-0819-05

冲击波合成立方氮化硅的烧结稳定性研究

姚 怀¹, 徐巧玉², 齐 鑫³, 唐敬友⁴, 刘海洋¹, 苕清华¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003; 2. 河南科技大学 机电工程学院, 洛阳 471003; 3. 哈尔滨理工大学 计算机科学与技术学院, 哈尔滨 150080; 4. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘 要: 以冲击波合成的 γ - Si_3N_4 粉体为原料, Y_2O_3 - Al_2O_3 - La_2O_3 体系作烧结助剂, 在 5.7GPa、1370~1670K 的高温高压条件下, 进行了 γ - Si_3N_4 粉体的烧结. 研究了不同烧结温度对 γ - Si_3N_4 稳定性、相对密度、力学性能及显微结构的影响. 结果表明: γ - Si_3N_4 在 1420~1670K 的条件下, 完全相变为 β - Si_3N_4 , 在 1370K 左右的条件下, 发生部分向 β - Si_3N_4 相变. 在 5.7GPa, 1370K 的条件下, 烧结样品的相对密度与维氏硬度分别为 98.83% 和 21.09GPa.

关 键 词: 冲击波合成; 高温高压; 烧结; 相变; 稳定性

中图分类号: O771 **文献标识码:** A

Research on Sintering Stability of Cubic Silicon Nitride Synthesized by Shock-wave

YAO Huai¹, XU Qiao-Yu², QI Xin³, TANG Jing-You⁴, LIU Hai-Yang¹, CHANG Qing-Hua¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 2. School of Electromechanical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 3. School of Computer Science and Technology, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Silicon nitride ceramics was prepared by super-high pressure using the γ - Si_3N_4 powders synthesized by the shock-wave technique as raw materials and with Y_2O_3 - Al_2O_3 - La_2O_3 mixtures as additives at 5.7GPa from 1370K to 1670K. The stability, relative density, mechanical properties and microstructure of the compacts synthesized at different temperatures were investigated. The results show that γ - Si_3N_4 is completely transformed to β - Si_3N_4 at temperature from 1420K to 1670K, and partly transformed to β - Si_3N_4 at 1370K. Micro-analysis indicates that the typical microstructure of sintered Si_3N_4 is mainly composed of β - Si_3N_4 rod crystals with disordered orientation and uniform microstructures. The relative density and Vickers hardness in the as-sintered (5.7GPa, 1370K) samples are 98.83% and 21.09GPa, respectively.

Key words: shock wave synthesis; high pressure and high temperature; sintering; phase transition; stability

1 引言

人们熟知氮化硅的两种已知物相 (α 和 β 相) 均为六方结构, 其中 α 相为 P31C 空间群, β 相为 P63m 空间群, 两者均可在常压和 1800K 的高温条

件下保持稳定. 高压物理学的研究进展, 给人们带来了新的发现: 第三种结构的氮化硅可以通过高温高压条件合成得到, 为新的工业应用带来了希望. 这种具有尖晶石结构的立方氮化硅 (γ - Si_3N_4), 其中

收稿日期: 2007-09-05, 收到修改稿日期: 2007-11-28

基金项目: 国家自然科学基金 (50472102); 中国工程物理研究院科学技术基金 (20050864)

作者简介: 姚 怀 (1978-), 男, 助教. E-mail: yaohuai@163.com 通讯联系人: 唐敬友, 教授. E-mail: tangjyph@tom.com

2/3 的硅离子为 6 配位, 1/3 为 4 配位, 与 α 和 β 相相比, 新物相的密度增加了 26%, 可能是一种新型的超硬材料. 其次, 由于发现氮化硅中的硅离子具有 6 配位, 因而可能为这种新型化合物带来许多优异的电学和光学性能, 近几年来成为人们研究的焦点^[1-3].

1999 年 7 月, Zerr 等^[4]报道了 γ - Si_3N_4 的人工合成, 并根据第一原理计算预测了它的体积模量, 指出其硬度可与斯石英 (Stishovite) 媲美, 是继金刚石、立方氮化硼之后的又一种超硬材料. 同年 12 月, Mo 等^[5]进一步计算分析了 γ - Si_3N_4 的一些物性, 指出: γ - Si_3N_4 的能带宽度为 3.45eV, 是一种宽能带半导体材料; 静态介电常数约为 4.70, 是折射率很高的一种光学材料; 2000 年, Sekine 等^[6]利用火药炮产生的冲击波在 49GPa 和 2400K 的条件下, 使近 80% 的 β - Si_3N_4 转变成了 γ - Si_3N_4 . 同年, 丹麦学者 Jiang^[7]和德国学者 Schwarz 等^[8]也分别利用多顶砧压机成功地合成出 γ - Si_3N_4 多晶试样, 单次获得的样品量仅为 6~7mg. 2003 年, 俄罗斯的 Yunoshev^[9]利用平面波加载装置产生的冲击波在大约 21GPa 和 1270K 的条件下合成出了一定量的 γ - Si_3N_4 粉体, 指出在 50GPa 和 2400K 的条件下, γ - Si_3N_4 的转化率较高, 单次可以合成接近 1g 的 γ - Si_3N_4 纳米粉体.

γ - Si_3N_4 是一种新物相, 人们对它的研究还处于合成与性能研究的初级阶段, 关于它烧结的稳定性研究在国内还没有报道. 本实验以自行设计的炸药驱动平面飞片加载装置合成的 γ - Si_3N_4 粉体为原料^[10], 以 Y_2O_3 - Al_2O_3 - La_2O_3 体系为烧结助剂, 对 γ - Si_3N_4 进行高温高压试探性的烧结研究, 初步对 γ - Si_3N_4 的稳定性进行分析探讨, 为将来对 γ - Si_3N_4 陶瓷的烧结提供一些必要的实验参考依据.

2 实验

2.1 合成与提纯

为了更大量、更廉价地制备 γ - Si_3N_4 粉体, 实验设计了炸药爆轰驱动的平面飞片加载装置和样品回收装置, 以硝基甲烷作为驱动炸药, 粒径为 1 μm 左右的 α - Si_3N_4 粉体 (由中国科学院上海硅酸盐研究所提供) 作为原料进行合成, 为了保证合成转化 γ - Si_3N_4 所需的温度、压力条件以及合成样品的完整回收, 在 α - Si_3N_4 粉末中加入约 80% (质量分数) 的球形铜粉 (粒径 < 50 μm) 与 α - Si_3N_4 粉体均匀混合. 冲击波压缩合成实验在样品中产生压力约 35~60GPa、温度约 1800~4500K, 在此条件范围内 α - Si_3N_4 的最高转化率可达 80%, 这比冲击波压缩

石墨合成金刚石的转化率要高出很多^[11]. 冲击压力与冲击温度是根据飞片和靶板碰撞的冲击雨贡纽关系^[12]以及按照疏松材料的物态方程进行计算的. 实验后把合成粉体取出, 用浓硝酸除去铜粉, 蒸馏水洗至中性, 烘干得到合成的粉体, 具体实验计算过程参考文献^[10].

合成粉体中, 含有一些未转化的 α - Si_3N_4 粉体和一些非晶态杂质, 为了对 γ - Si_3N_4 的性质进行进一步的研究, 实验对 γ - Si_3N_4 进行了提纯处理. 由于 α - Si_3N_4 是强共价键化合物, 在常态下不与任何强酸、强碱反应, 但在 430K 左右可以完全与氢氟酸反应, 生成气体而挥发掉, 而 γ - Si_3N_4 更加稳定, 即使在较高的温度下也不与任何强酸强碱 (包括氢氟酸) 反应, 正是利用这个性质差别, 实验利用氢氟酸对 γ - Si_3N_4 进行了提纯处理. 在 440K 左右, 反应处理 9~10h, 可以得到纯度接近 100% 的 γ - Si_3N_4 粉体. 实验过程与结果参考文献^[13]. 图 1 是部分实验的 X 射线衍射结果, 其中图 1(a) 是实验前粉体 (α - Si_3N_4) 的衍射谱; 图 1(b) 是爆轰加载后回收样品的衍射谱, 主要物相已转变成为 γ - Si_3N_4 , 但是仍然残余少量的 α - Si_3N_4 ; 图 1(c) 是爆轰加载后提纯的 γ - Si_3N_4 的衍射谱.

2.2 γ - Si_3N_4 的高压烧结

实验所用原料包括: γ - Si_3N_4 , Y_2O_3 (成都科龙化学试剂厂), Al_2O_3 (成都化学试剂厂) 和 La_2O_3 (天津市科密欧化学试剂厂产) 粉体, 其中: Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 La_2O_3 为分析纯, 作为烧结助剂, γ - Si_3N_4 是冲击波合成、经提纯后的高纯粉末. 原料的基本参数见表 1.

实验原料按 γ - Si_3N_4 90wt%、 Y_2O_3 5wt%、 Al_2O_3 3wt% 和 La_2O_3 2wt% 进行配比. 按比例称量

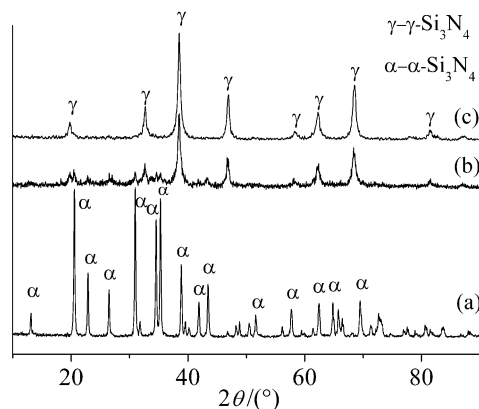


图 1 冲击波合成及提纯后粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of shock-wave synthesized and purified materials

(a) Starting material; (b) Shock-recovered sample; (c) Purified material from the shocked sample

后, 加入无水乙醇, 在玛瑙研钵中进行混合研磨, 使初始粉料混合均匀, 然后将均匀混合的粉料置于远红外快速恒温干燥箱中 (YHG-40×45 型, 上海跃进医疗器材厂), 升温至 70°C 左右使之干燥约 3h, 干燥后的粉体经约 25MPa 压力干压成圆柱体试样, 生坯密度约为理论密度的 45%, 将生坯试样放入高压组装模具中, 在国产 CD6M-1 型六面顶压机上进行超高压烧结. 烧结压力为 5.7GPa, 温度为 1370~1670K, 保温保压时间约 15min, 降温卸压时间约 10min, 用金属 Bi、Ti、Ba 在已知压力下的固定相变压力点定标, 误差 ±0.05GPa, 用双铂铑 (PtRh6-PtRh30) 热电偶测量温度, 高温下根据银的熔点进行压力校正, 加热温度由加热功率监控, 误差 ±5°C. 其实验组装示意图见图 2. 烧结试样经精加工并抛光后, 对其显微结构、相组成、密度、硬度等进行测试分

表 1 实验用原料

Table 1 Raw materials for the experiment

Raw material	Particle size/ μm	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Purity/%
$\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$	0.8651	4.01	99.0
Al_2O_3	28.341	4.0	99.0
La_2O_3	3.101	6.51	99.0
Y_2O_3	3.768	5.01	99.0

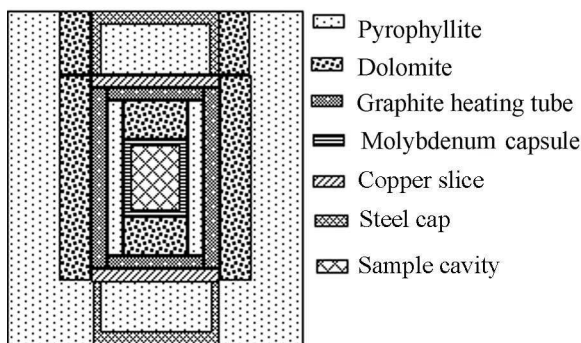


图 2 实验组装示意图

Fig. 2 Diagrammatic of assembly drawing



图 3 表面抛光后的烧结试样

Fig. 3 Photograph of polished sample

析. 烧结试样如图 3 所示. 利用日本理学 D/max-AR 型 X 射线衍射仪进行样品的物相分析, Cu 靶、步进扫描, 加速电压为 40kV、工作电流为 30mA; 用 LEO-S440 型扫描电镜观察烧结样品的断口形貌, 利用 Archimedes 排水法测量实验样品的密度. 用上海泰明光学仪器有限公司生产的 HV-10 维氏硬度计进行维氏硬度测试.

3 结果和讨论

3.1 烧结试样的相分析

图 4 为烧结前原料混合粉末的 XRD 图谱. 从图 4 中能明显看出: 存在 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 La_2O_3 衍射峰. 原料混合粉末超高压烧结后, 根据图 5 所示可以看出: 以 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 La_2O_3 为烧结助剂的 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 体系经 5.7GPa, 1420~1670K 高温高压烧结后, $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 主要以 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的形式存在, 没有发现烧结助剂 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 La_2O_3 的衍射峰. 这说明 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在含有烧结助剂情况下, 经 5.7GPa, 1420~1670K 烧结发生了相转变, 已完全转化为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 烧结助剂 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 La_2O_3 参与了烧结过程, 与相变后的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 发生了反应, 在 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒晶界处生成了玻璃相. 说明, $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在 5.7GPa、1420~1670K 及 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 体系作烧结助剂的条件下为不稳定相, 发生了向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相转变, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在该条件下为 Si_3N_4 的稳定相. 图 6 为 5.7GPa、1370K 条件下烧结体的 XRD 图谱, 烧结体剩余约 4% 的 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 没有发生向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转变, 说明在 5.7GPa 的压力条件下, 1370K 的温度已经接近于 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相变转化的临界温度条件. 烧结体中 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的含量计算公式^[14]为:

$$\varphi_1 = \frac{1}{1 + (R_1/R_2) \cdot (I_2/I_1)} \quad (1)$$

其中: φ_1 为未转变的 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 体积分数; R_1 和 R_2 分别为 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 对应衍射晶面的吸收系数, 这里 R_1/R_2 近似取为纯 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体在相同 XRD 条件下得到的强度为 100% 的衍射峰值的比值, I_1 和 I_2 分别对应 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的衍射峰值强度.

相分析表明: 实验验证了 Sekine 等^[1]、Jiang 等^[2]对 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 不稳定性的预测, 通过对 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 热稳定性的理论计算: 指出在 Ar 气甚至空气中直到 1670K, $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 均可保持稳定, 在更高的温度之后, 会发生相变得到 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相变为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变热焓为 $(-29.2 \pm 3.5)\text{kJ/mol}$. 该实验测试的 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 热稳定温度与 Sekine、Jiang 等理论计算温度不同, 是由于压力条件不同所致.

3.2 烧结体的显微结构

图 7 为不同烧结温度、压力下烧结样品断口形貌的 SEM 照片. 从图 7 可以看出: 烧结样品中的晶粒主要为柱状的 β - Si_3N_4 晶粒, 这与 XRD 的测试结果相符合. 烧结样品中含有少量气孔, 断口粗糙, 具有晶粒拔出现象, 相对于常压氮化硅烧结, 该烧结体应具有较高的致密度和良好的常温力学性能. 该烧结样品的致密化程度较高, 长柱状 β - Si_3N_4 晶粒细小, 且断口形貌的粗糙度较为明显.

样品在高温高压烧结时, 结合物相分析可以得出 γ - Si_3N_4 首先相变为 β - Si_3N_4 , 由于该烧结实质也是液相烧结, 烧结助剂在烧结过程中与相变物 β - Si_3N_4 表面的 SiO_2 反应生成低熔点的硅酸盐液

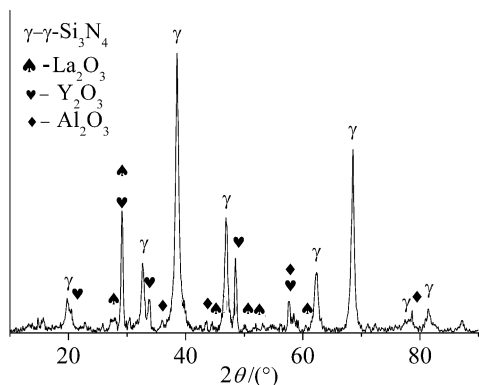


图 4 混合粉体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of mixed starting materials

相, 冷却后, 这些硅酸盐液相则转变成了玻璃相留在烧结体晶界中, 烧结体中只有 Si_3N_4 晶相. 由于保温保压时间短, 高压及液相的存在在一定程度上

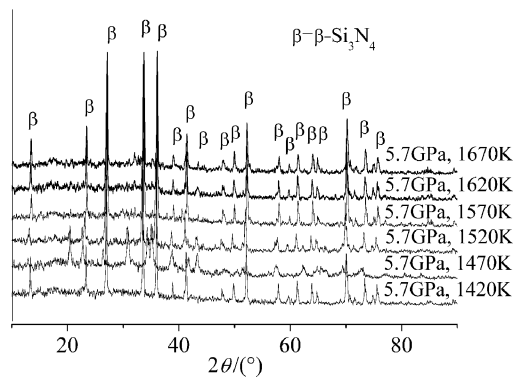


图 5 烧结试样的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of sintered samples

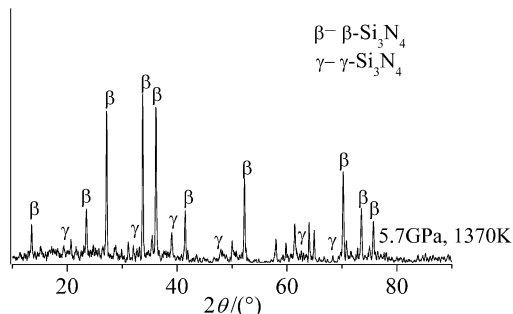


图 6 烧结试样的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of sintered samples

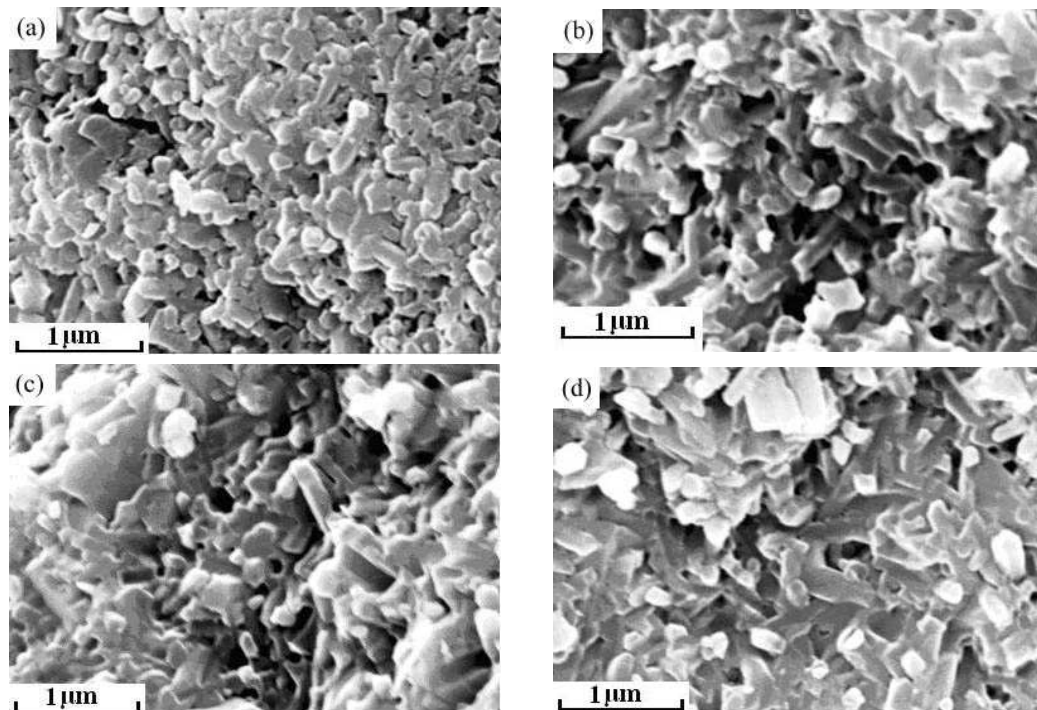


图 7 烧结样品断口形貌的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of the fractured surface for different sintered samples

(a) 5.7GPa, 1370K; (b) 5.7GPa, 1470K; (c) 5.7GPa, 1520K; (d) 5.7GPa, 1670K

表 2 烧结样品的相对密度与 Vickers 硬度HV
Table 2 Relative density and Vickers handness of the sintered samples

Sample	Sintering condition		Property	
	Pressure/GPa	Temperature/K	Relative density/%	H _V /GPa
1 [#]	5.7	1370	98.83	21.09
2 [#]	5.7	1420	98.77	20.53
3 [#]	5.7	1470	98.89	20.76
4 [#]	5.7	520	98.91	20.94
5 [#]	5.7	1570	98.96	21.01
6 [#]	5.7	1620	99.02	21.08
7 [#]	5.7	1670	99.06	21.15

抑制了 β -Si₃N₄ 晶粒的异常长大, 从而使烧结样品中长柱状的 β -Si₃N₄ 晶粒细小均匀.

在图 7(a) 中, 由于 γ -Si₃N₄ 的含量极少, 整个断口形貌仍以长柱状的 β -Si₃N₄ 晶粒存在.

3.3 样品的相对密度与力学性能

表 2 给出了各烧结样品的相对密度及维氏硬度. 从表 2 可以看出, 在 5.7GPa, 1420~1670K 的条件下, 烧结体的相对密度与维氏硬度随着烧结温度的升高而升高. 结论也符合陶瓷材料常温力学性能与相对密度一般成正比的密切关系, 即具有较高(低) 相对密度的烧结试样同时具有较高(低) 的维氏硬度. 在 1670K 的条件下, 最高的相对密度和维氏硬度可分别达到 99.06% 和 21.15GPa. 在 5.7GPa, 1370K 的条件下, 相对密度与维氏硬度没有随 1420~1 670K 温度条件的规律而变化, 相对密度和维氏硬度分别为 98.83% 和 21.09GPa, 说明该烧结体中含有少量的 γ -Si₃N₄ 所致. 该实验中烧结体的密度与维氏硬度比一般的 α -Si₃N₄ 或 β -Si₃N₄ 陶瓷的高, 说明高压烧结氮化硅陶瓷制品的方法与一般的烧结方法相比, 能够得到较高力学性能的氮化硅陶瓷样品.

4 结论

1. γ -Si₃N₄ 在 5.7GPa, 1420~1670K 及 Y₂O₃-Al₂O₃-La₂O₃ 体系作烧结助剂条件下为不稳定相, γ -Si₃N₄ 完全转化为 β -Si₃N₄, 1370K 的条件下, 约 96% 的 γ -Si₃N₄ 发生了向 β -Si₃N₄ 的相变, 表明在 5.7GPa 的压力条件下, 1370K 的温度接近于 γ -Si₃N₄ 的相变临界温度点.

2. 结合 XRD、SEM 分析可以得出, 烧结过程中, γ -Si₃N₄ 首先相变为 β -Si₃N₄, 烧结助剂在烧

结过程中与相变物 β -Si₃N₄ 表面的 SiO₂ 反应生成低熔点的硅酸盐液相, 冷却后, 这些硅酸盐液相则转变成了玻璃相留在烧结体晶界中, 烧结体中只有 Si₃N₄ 晶相.

3. 在 5.7GPa, 1370K 的条件下, 烧结样品的相对密度与维氏硬度分别为 98.83% 和 21.09GPa.

参考文献

- [1] Sekine T, Mitsuhashi T. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79** (17): 2719-2721.
- [2] Jiang J Z, Kragh F, Frost D J, *et al. J. Phys.: Condens. Matter.*, 2001, **13**: L515-L520.
- [3] Tanaka I, Mizoguchi T, Sekine T, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (15): 2134-2136.
- [4] Zerr A, Iehé G, Serghiou G, *et al. Nature*, 1999, **400**: 340-342.
- [5] Mo S-D, Ouyang L, ching W Y, *et al. Phys. Lett.*, 1999, **83**: 5046-5049.
- [6] Sekine T, He H, Kobayashi T, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (25): 3706-3708.
- [7] Jiang J Z, StahlK, Berge R W, *et al. Europhys. Lett.*, 2000, **51** (1): 62-67.
- [8] Scharz M, Miehe G, Zerr A, *et al. Adv. Mater.*, 2000, **12**: 833-887.
- [9] Yunoshev A S. *Combs. Explos. Shock Waves*, 2004, **40** (3): 370-373.
- [10] 刘雨生, 姚 怀, 张福平, 等 (Liu Yu-Sheng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (1): 159-162.
- [11] Geng H Y, Wu Q, Tan H, *et al. Chin. Phys. Lett.*, 2002, **11** (11): 1188-1192.
- [12] 经福谦. 实验物态方程导引, 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1999. 81-99.
- [13] 姚 怀, 唐敬友, 刘雨声, 等 (Yao Huai, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of The Chinese Ceramic Society), 2007, **3** (1): 31-34.
- [14] 何崇智, 郝秀容, 孟庆恩, 等. X 射线衍射实验技术, 第 1 版. 上海: 科学出版社, 1988. 152-154.