

文章编号: CN31-1363(2000)01-0050-05

β - Si_3N_4 粉末烧结及其显微结构形成

徐 鑫, 黄莉萍, 符锡仁

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要: 由 β - Si_3N_4 粉末通过一定的工艺条件得到致密的氮化硅陶瓷, 试样的显微结构为短柱状和等轴状颗粒交织排列而成的均匀结构. 材料的烧结过程分为重排、晶形转变、晶粒生长三个阶段, 随烧结时间增加, 烧结试样的显微结构开始阶段变化很明显, 2h 后结构比较稳定. 温度升高有利于柱状颗粒长径比的提高, 添加剂量的增加使显微结构粗化.

关 键 词: β -氮化硅; 显微结构; 烧结

中图分类号: TQ 163 **文献标识码:** A

1 引言

通过控制材料显微结构提高力学性能已成为氮化硅陶瓷研究的重要课题之一. 高 α 相含量起始粉末常常被用来制备氮化硅陶瓷, 因为高 α 相含量 Si_3N_4 粉烧结时存在 α 相向 β 相的相变过程, 有利于得到包含有大直径, 高长径比晶粒的氮化硅陶瓷, 从而显著提高材料的断裂韧性^[1,2].

但是陶瓷烧结时必须控制颗粒的异常生长, 因为颗粒的异常生长总伴随着气孔、裂纹、位错等缺陷在大颗粒内或其周围的生长, 从而成为材料的断裂源, 且由于相变的复杂性, 导致的晶粒异常生长难以得到有效控制^[3], 因此从高 α 相粉末所得材料的均匀性、重复性难以得到保证. 烧结技术很大程度上着重于细小和均匀晶粒结构的形成^[4]. 因此有必要研究热力学稳定的 β - Si_3N_4 粉末的烧结和显微结构形成.

本文用 β - Si_3N_4 粉末为起始原料烧结得到氮化硅结构陶瓷, 讨论了其显微结构的形成以及工艺条件对显微结构形成的影响.

2 实验

本文所用的原始粉末为纯 β - Si_3N_4 粉末, 没有 α 相存在, 表1为起始粉末的主要杂质含量, 原始粉料平均粒径为 $0.42\mu\text{m}$. 以 Y_2O_3 (化学纯) 为烧结助剂, 添加量分别是 0wt%(SN0)、4wt%(SN4)、8wt%(SN8)、12wt%(SN12)、16wt%(SN16).

添加剂按一定配比, 放入球磨筒中, 以无水乙醇为介质, 使用同质球于氮化硅筒中球磨混合. 用 SEM 观察粉末颗粒形貌, SN8 起始粉末形貌见图1. 粉末压制成试条, 经 200MPa 等静压后于碳管炉中烧结, 烧结温度分别是 1700、1800、1900°C, 前两种温度下为无压

收稿日期: 1999-01-08, 收到修改稿日期: 1999-02-03

基金项目: 国家 863 项目资助 (863-715-006-0110)

作者简介: 徐 鑫, 男, 1973 年生, 博士研究生

烧结, 1900°C 下以 1MPa 的氮气来抑制氮化硅的分解. 样品密度以排水法测定. 样品显微结构以熔融 NaOH 腐蚀进行 SEM 观察.

表 1 β - Si_3N_4 粉末主要杂质含量
Table 1 Impurity content of β - Si_3N_4 powder

| Composition | Al_2O_3 | MgO | CaO | Fe_2O_3 |
|-------------|-------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| Content/wt% | 0.69 | 0.03 | 0.24 | 0.73 |

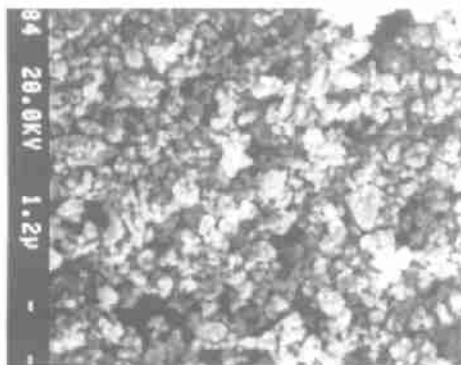


图 1 SN8 起始粉末 SEM 照片

Fig. 1 SEM of SN8 starting powder

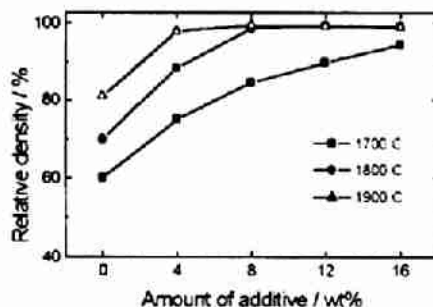


图 2 相对密度与添加剂含量的关系

Fig. 2 Effect of additive amount on density of Si_3N_4

3 结果与讨论

3.1 烧结性能

图 2 显示了分别添加 0 wt% 到 16 wt% Y_2O_3 的添加剂, 1700、1800、1900°C 三种温度下烧结 2h 后所得材料的相对密度. 从图中可以看出, 1700°C 下烧结材料致密性不好, 1800°C 下添加 8wt% 以上添加剂都可达到理论密度的 98% 以上, 1900°C 下添加 4wt% 的添加剂就可达到致密.

SiO_2 - Y_2O_3 的最低共熔点温度是 1660°C, 但由于液相的粘度较大, 一般情况下, 1800°C 无压烧结时难以达到完全致密^[5]. 在本研究中, 一方面, 起始粉末中的高杂质含量降低了共熔点, 增加了液相量, 液相量和粘度足以使氮化硅陶瓷在 1800°C 下达到致密; 另一方面, 由于液相的表面张力导致的重排过程在致密化进程中影响很大, 液相粘度越小, 重排速率越大. β - Si_3N_4 粉末在液相中的溶解度和溶解速率要小于 α - Si_3N_4 ^[5], 使 β - Si_3N_4 粉末烧结时玻璃相中的氮含量减小, 而玻璃相粘度随氮含量减小而减小^[6], 所以烧结 β - Si_3N_4 时产生的液相粘度小, 有利于重排过程的充分进行.

3.2 显微结构

不同工艺, 不同添加剂条件下烧结后所得材料的微观结构照片见图 3~5. 从照片上可以看出, 材料结构紧密, 发育良好的小长柱状颗粒和等轴状颗粒互相交错, 结构均匀, 没有明显的气孔存在, 基本上不存在颗粒的异常生长.

3.2.1 保温时间对显微结构的影响

图 3 是 SN8 在 1800°C 保温 0、2、6h 后的材料显微结构形貌. 由图 1 可以看出, 球磨后的起始粉末是由球状颗粒组成, 粒径非常细小, 其中均匀地分布着一些同样为球状的大颗粒. 烧结时当温度从室温升到 1800°C 时, 颗粒由球状迅速转化为柱状, 颗粒直径也快速增加. 延长保温时间至 2h, 颗粒继续生长, 直径和长度方向同步生长, 而长径比变化不大, 这是由于颗粒正常生长的结果. 保温时间 >2h 后, 显微结构随时间的变化不再明显.

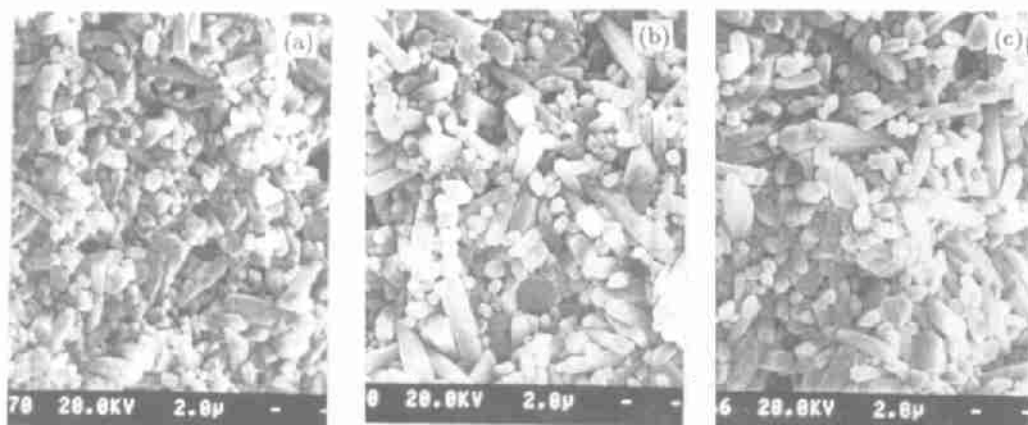


图 3 SN8 在 1800°C, 不同保温时间烧结后的显微结构

Fig. 3 Microstructure of SN8 fired at 1800°C for different time

(a) 0h; (b) 2h; (c) 6h

由 α - Si_3N_4 制备氮化硅陶瓷的烧结过程由三部分组成, 重排、溶解-再沉淀、颗粒生长. 其中溶解-再沉淀过程是高长径比颗粒形成的一个关键步骤, 因为溶解-再沉淀过程实际上是 α - Si_3N_4 溶解和 β - Si_3N_4 的析出, 伴随着颗粒由 α 向 β 相的转变, 相变使液相的过饱和度增高, 给晶粒生长带来了高驱动力^[7], 当晶粒的生长驱动力大于某一临界值时, 颗粒异常生长^[8], 促进了颗粒向高长径比发展.

以 β 粉末为起始原料, 烧结时不存在相变, 可以说不存在完整的溶解-再沉淀过程, 而是在重排和晶粒生长间存在一个颗粒形态的转变, 即球状颗粒通过溶解-再沉淀和表面扩散^[9]向柱状颗粒转变. 晶粒有向表面能减小的形态自发转变的趋势, 而氮化硅晶粒不同结晶面的表面能存在一定的差异, 因此氮化硅颗粒的热力学稳定态是柱状颗粒, 这是氮化硅颗粒形态转变的内在因素, 也是开始阶段显微结构变化的主要驱动力. 另外在烧结开始阶段由于颗粒粒径很小, 使颗粒表面活性很高, 且球磨使颗粒表面处原来比较完整的晶格结构受到不同程度的破坏, 形成势能较高的介稳状态, 缺陷处质点活性加大, 更容易超脱原有的位置而进入另一运动状态, 这增加了显微结构变化的驱动力, 使氮化硅显微结构在烧结开始阶段变化明显.

当材料进入保温阶段时, 由于这时氮化硅颗粒已经完全由表面能较高的球状转变为热力学较稳定的柱状, 促使颗粒生长的因素只剩下不同颗粒间的溶解度差异, 且由于稳定的柱状颗粒在液相中的溶解度很小, 使颗粒生长驱动力和传质速率同时急剧减小, 颗粒生长开始减慢 (0~2h), 而随着小颗粒数目的减少, 以及大颗粒间的空间位阻效应, 使颗粒生长

几乎停止 ($>2\text{h}$), 所以保温 2h 和保温 6h 样品的显微结构类同。

3.2.2 烧结温度对显微结构的影响

图 4 是 SN8 在 1900°C 保温 2h 的 SEM 照片, 与在 1800°C 保温 2h 所得材料的显微结构 (图 3(b)) 相比, 可以看出高温烧结时材料的显微结构总的来说变化不大, 但柱状颗粒长径比比低温时稍有增加, 而比例有所减少。在以 α 粉末为起始粉料烧结时, 高温有利于柱状颗粒的充分发育, 因为温度的升高, 使玻璃相粘度下降, 相应地使传质速率增加, 传质有效距离变大, 从而有利于大颗粒的异常生长发育。在本研究中, 样品中的晶粒生长是以 β - Si_3N_4 起始粉末中的大颗粒作为核^[10], 由于核密度远大于以 α 粉末为起始粉末烧结的材料, 温度升高虽对传质速率有影响, 对传质有效距离并无大的影响, 即温度升高在一定范围内不会引起颗粒的异常生长, 对材料的均匀性没有影响。但温度升高可增加颗粒生长驱动力^[7], 使大颗粒的长径比增加, 且有关文献报道, 氮气压力对颗粒的细化有一定影响^[11], 从而使所得材料显微结构在保持稳定性和均匀性的基础上, 柱状颗粒的长径比升高。

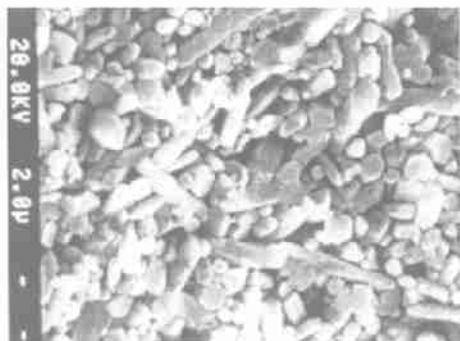


图 4 SN8 在 1900°C 保温 2h 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM of SN8 fired at 1900°C for 2h



图 5 SN16 在 1800°C 保温 2h 的 SEM 照片
Fig. 5 SEM of SN16 fired at 1800°C for 2h

3.2.3 添加剂量对显微结构的影响

图 5 是添加剂量为 16wt% 的材料的显微结构照片, 与添加 8wt% 烧结助剂的 SN8 材料的显微结构 (图 3(b)) 相比, 可以看出随着添加剂的量由 8wt% 增加至 16wt%, 颗粒明显粗化, 柱状颗粒的直径增加, 而长度方向变化不大, 小球状颗粒的数目明显减少, 而直径增大。这是因为随着添加剂量的增加, 玻璃相的量也随之增加, 从而促进了氮化硅颗粒在液相中的溶解和传质, 使晶粒生长的临界尺寸增加, 更多的小颗粒溶解在液相中, 促进了大颗粒的生长, 使大颗粒的尺寸加大, 而在长度方向, 由于空间位阻的影响变化不大, 径向方向粗化明显。另一方面, 玻璃相的组份变化对晶粒和玻璃相的界面能发生变化, 也可能对在晶粒上的结晶生长以及最后的形态产生影响。

4 结论

由 β - Si_3N_4 粉末通过一定的工艺条件可以得到致密的氮化硅陶瓷, 试样的显微结构为短柱状颗粒和等轴状颗粒交织排列而成, 均匀性和重现性能较好, 有利于得到高稳定性的氮化硅材料。

参考文献:

- [1] Huebner G, Knoch H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1979, **62**: 29-32.
- [2] Becher P F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 255-269.
- [3] Hirotsu H, Mitomo M, Nishimara T. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 1996, **104**: 23-27.
- [4] Mamoru M, Naoto H, Hideki H. MRS BULLETIN/FEBRUARY 1995.
- [5] Osami A. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 3641-3648.
- [6] Lewis M H. In: Lewis M H ed. Glasses and Glass-Ceramics. New York: Chapman and Hall Ltd Publishers, 1989. 106-155.
- [7] Wolfgang D, Hans J K, Michael J H, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 3-14.
- [8] Hideyuki E, Mamoru M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**: 797-804.
- [9] Wang L L, Tien T Y, Chen I-W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (10): 2677-2686.
- [10] Naoto H, Yoshio A, Mamoru M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (4): 1093-1097.
- [11] 李文兰, 庄汉锐, 符锡仁, 严东升 (LI Wen-Lan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (1): 65-69.

Microstructural Development of Sintered β -Si₃N₄ Powder

XU Xin, HUANG Li-Ping, FU Xi-Ren

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Dense silicon nitride ceramics were obtained from β -Si₃N₄ powder, the material was composed of small rodlike grains and equiaxed grains, the small rodlike grains dispersed uniformly in the matrix. Sintering process consisted of three stages: rearrangement, grain shape regulate, grain growth. The microstructure was sensitive to the time at the beginning of sintering, and showed stable when holding time was longer than 2h. High temperature increased the aspect ratio of rodlike grains. More additives increased the diameter of both equiaxed and rodlike grains.

Key words β -Si₃N₄; microstructure; sinter