

ZrO₂-Si₃N₄ 陶瓷复合材料中的化学不相容性*

饶平根 叶建东 毛骏飙 徐之文[†]

(华南理工大学材料学院 广州 510641)

[†](华南理工大学科技开发公司 广州 510641)

摘 要

ZrO₂ 与 Si₃N₄ 之间存在化学反应生成 ZrN 或氧氮化锆, ZrO₂ 也可能被氮稳定形成氮稳定的 ZrO₂. 本文对 ZrO₂-Si₃N₄ 陶瓷复合材料中的化学不相容性及抑制措施进行了综述.

关 键 词 氧化锆, 氮化硅, 化学不相容, 抑制措施

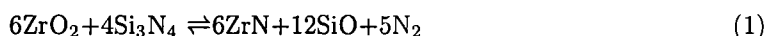
分 类 号 TB 323

1 引言

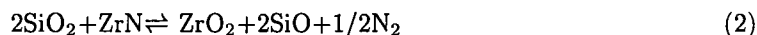
Si₃N₄ 陶瓷的韧化是材料学者梦寐以求的, 特别是氧化锆增韧氧化物陶瓷的成功^[1~5], 更加促进了对氮化硅陶瓷强韧化的研究^[6~10]. ZrO₂ 增韧氧化物陶瓷是利用 ZrO₂ 的应力诱导相变增韧机理或微裂纹增韧机理, 但一般不与基体发生化学反应, ZrO₂ 增韧 Si₃N₄ 材料并不象 ZrO₂ 增韧氧化物那样简单, ZrO₂ 与氮化硅之间存在化学反应中生成 ZrN 或氧氮化锆^[11~15], ZrO₂ 也可能被氮稳定形成氮稳定的 ZrO₂^[16~19], 若是工艺上稍有不慎, 或不在工艺上采取有效措施, 将导致 ZrO₂ 增韧作用的失效, 这是氧化锆增韧氮化硅的难点.

2 ZrN 的生成及抑制措施

研究 ZrO₂ 增韧 Si₃N₄ 陶瓷材料的首要任务就是要抑制 ZrN 的生成, 因为 ZrN 的生成不仅使 ZrO₂ 有效增韧的数量减少, 而且很容易氧化, 产生较大的体积膨胀和应力, 甚至导致制品开裂^[11,20]. Gauckler 等人^[12] 用实验得出 Si-Zr-N-O 系统中的一部分 Si₃N₄-ZrN-SiO₂-ZrO₂ 系统相图(图 1), 并发现 Si₃N₄-ZrO₂ 系统在烧结过程中不可避免地要生成 ZrN. 当无压烧成温度高于 1500°C, 热压烧成高于 1600°C, 便发生下列反应:



无压烧结属敞开系统, 平衡向右移, 有利于 ZrN 生成, 热压时封闭气孔中产生高的气体压力, 可抑制 ZrN 的生成. 但 ZrN-SiO₂ 更不稳定, 在 1400°C 便发生反应:



Weiss 等^[21] 在研究 Si-Al-Zr/N-O 系统也证实了反应 (1) 和 (2) 的存在. 因此 ZrO₂ 与氮化硅或 Sialon 系统中的富氧相稳定共存, 而 ZrN 则与富氮相稳定共存.

* 1998-11-06 收到初稿, 1998-11-30 收到修改稿 国防科技预研基金资助项目 (97J12.1.9.JW1602)

Gauckler 等人^[12,21]认为加入液相形成物质,在烧结或热压期间产生液相,实现快速致密化,可避免产生气体的反应。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ 系统最好的添加剂是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, 通过过渡液相以形成 $\text{ZrO}_2\text{-}\beta\text{-Sialon}$ 。

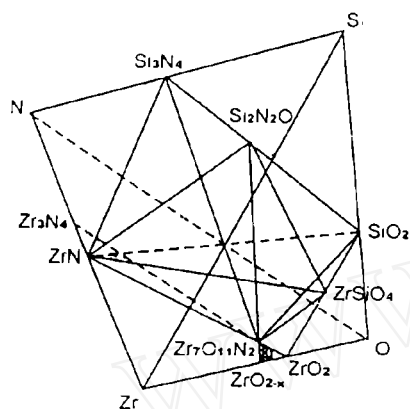


图 1 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统相图^[12]

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system^[12]

1986 年盛绪敏等^[6]对 ZrO_2 增韧无压烧结氮化硅进行了初步研究, 研究结果表明: 在该系统中总是不可避免地存在 ZrN , 而以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为助烧剂时, 生成的 ZrN 比以 MgAl_2O_4 为烧剂时明显要少. 1993 年, 盛绪敏等^[22]又对 ZrO_2 增韧热压烧结氮化硅进行了研究, 成功地抑制了 ZrN 的生成, 并分析了可能的主要原因: (1) 试样在石墨模具中热压可认为是准封闭系统, 从热力学角度分析, 提高 SiO 与 N_2 平衡分压可抑制 ZrN 的生成; (2) 热压烧结在外力的作用下, 加速致密化, 缩短了在高温状态下的时间, 从动力学角度分析也有助于抑制 ZrN 和气相的反致密化过程; (3) 以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为助烧剂对抑制 ZrN 的生成有明显的作

用. 1988 年, Tjernlund 等^[23]对 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系统在不同气氛和烧成温度下如何抑制 ZrN 的生成进行了研究, 结果发现: 在温度低于 1590°C , 氮气氛, 无论是否有埋粉保护的条件下烧成, 均无 ZrN 生成; 在烧成温度为 $1640\sim 1650^\circ\text{C}$, 无埋粉保护, 无论是氩气氛还是氮气氛的条件下, 表面的 ZrO_2 均生成了 ZrN , 但如采用埋粉, 氮气氛的条件下, 只有痕量的 ZrN 生成; 但烧成温度升高到 1700°C , 即使采用埋粉保护, 也不能避免 ZrN 生成. 由此可见, 烧成温度是 ZrN 生成的重要原因.

1996 年饶平根等^[11]研究了气氛加压烧成 $\text{ZrO}_2(\text{Y-TZP})\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料中抑制 ZrN 生成的工艺问题, 他们通过加入有效的烧结助剂 ($\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$)、增加埋粉中 SiO 分压以及增加保护气氛氮气压力, 适当的烧成条件, 有效地抑制了 ZrN 的生成; 他们认为: 无论 Si_3N_4 中添加 $\leq 20\text{wt}\%$ ZrO_2 或 Y-TZP , 在埋粉组成为 $\text{Si}_3\text{N}_4+\text{BN}+\text{SiO}_2$, 烧结助剂为 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$, 保护气氛氮气压力为 3MPa , 烧成温度低于 1850°C 的条件下, 不会有 ZrN 生成. 他们在研究中也发现 ZrO_2 粒度越细, 越容易导致 ZrN 生成. 这一研究成果对今后 ZrO_2 增韧 Si_3N_4 材料的研究有重要的参考价值.

3 氧氮化锆和氮稳定 ZrO_2 的形成及影响

除了 ZrN 之外, 影响 ZrO_2 增韧 Si_3N_4 陶瓷材料另一个重要因素就是 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料在烧成过程中, 会出现氧氮化锆和 (或) 氮稳定的氧化锆, 氧氮化锆和氮稳定的氧化锆具有四方或立方结构, 在结构上很难与四方或立方氧化锆区分, 但氧氮化锆和氮稳定的氧化锆不能相变, 而且与 ZrN 一样容易氧化成单斜氧化锆, 并产生较大的体积膨胀和应力^[18,24], 氧氮化锆和氮稳定氧化锆的出现, 对 ZrO_2 增韧 Si_3N_4 陶瓷材料会带来不利的后果, 并直接

影响它的实际应用. 不少研究 ZrO_2 增韧 Si_3N_4 陶瓷材料的学者认为在氮化硅基体中的 ZrO_2 比较稳定, 不象在氧化物中的 ZrO_2 那样容易发生相变, 但在氮化硅基体中的 ZrO_2 是否就一定全部或部分形成氧氮化锆或被氮稳定形成氮稳定的氧化锆, 对这个问题, 直到现在还存在争议 [13,18,24,25].

3.1 氧氮化锆

1962 年法国 Gilles^[14] 首先报道氧氮化锆的存在. 在 1980 年, Lange^[15] 也证实了氧氮化锆的存在, 并利用氧氮化锆在中温下氧化成单斜氧化锆而引起的体积膨胀, 从而造成的表面压应力增韧来提高材料的韧性, 他在研究热压 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料过程中, 测定其相组成为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $m\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_{2-2x}\text{N}_{4x/3}$ ($0.25 < x < 0.43$), 对 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 15\text{vol}\% \text{ZrO}_2$ 试样在 600、700、800°C 氧化, 应力强度因子 K_a 随氧化时间的延长而增大, 另外, $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料在 700°C 氧化, 其应力强度因子随 ZrO_2 的体积分数的增高以及氧化时间的延长而增大 (图 2), 不过 Lange 同时指出: 虽然可通过对氧氮化锆在中温的氧化增加 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料的断裂韧性, 但如果该材料在高温下应用, 将导致严重问题. 因此, 采用通过氧化诱导相变来获得表面压应力增韧有它有利的一面, 也有它不利的一面, 这取决于材料在什么环境下应用.

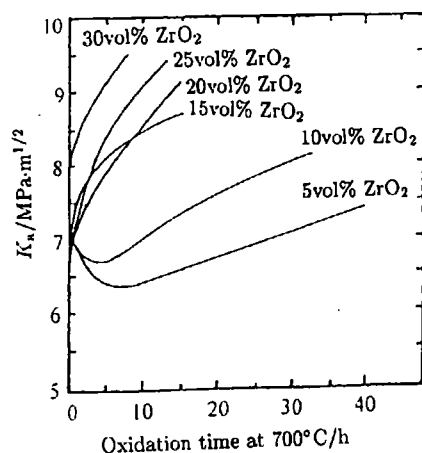


图 2 在 700°C 氧化条件下, 含 5~30vol% ZrO_2 的热压氮化硅氧化时间对应力强度因子 K_a 的影响^[15]

Fig. 2 K_a vs oxidation time at 700°C for hot-pressed Si_3N_4 composites with 5~30vol% ZrO_2 ^[15]

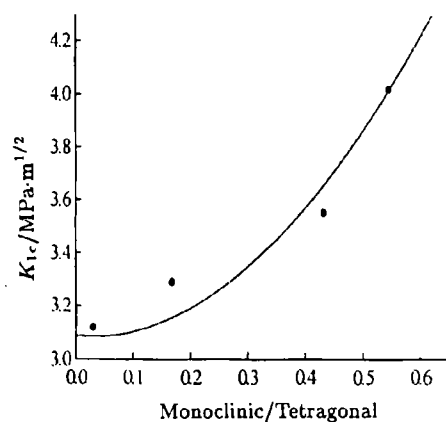
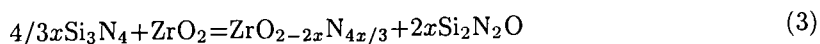


图 3 烧结体抛光表面的单斜相与四方相含量之比对断裂韧性的影响^[25]

Fig. 3 Fracture toughness vs ratio the of monoclinic to tetragonal phase on the polished surface of sintered bodies^[25]

许多学者^[8,9,12,22] 在研究 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料的过程中, 均发现氧氮化锆总是与 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 共存, 两者的含量都随 ZrO_2 加入量增加而增多, 表明氧氮化锆与 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 密切相关, 因此, 盛绪敏等^[22] 推断氧氮化锆的生成是在液相参与下通过下列反应进行:



氧氮化锆也是立方萤石型结构, 在结构上很难与立方氧化锆区分, 因此, 有学者^[26]

以 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 是否出现, 作为 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料中是否存在氧氮化锆的衡量标准. 但 Falk 等^[27] 在对热压 TZP(3mol% Y_2O_3)- Si_3N_4 复合材料的微观结构研究中, 虽然在相组成中发现 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 但通过微观结构分析却认为无氧氮化锆存在, 然而他们也没有报道详细的判定方法, 不过他们认为氧氮化锆晶体结构中阴离子(氧离子)空位沿 {111} 晶带轴是有序的, 可通过透射电镜中选区的电子衍射即在立方 {111} 类的超反射得以清楚地鉴别氧氮化锆, 但遗憾的是这种有序的空位结构容易被透射电镜电子束毁坏^[28].

Hirano 等^[25] 在研究无压烧结 TZP(3mol% Y_2O_3)-Sialon 复合材料特性过程中, 虽然发现在 1750°C 烧成温度下很容易生成 ZrN, 但他们认为在该系统中无氧氮化锆存在, 断裂韧性的提高归功于在晶界上显著的四方氧化锆应力诱导相变增韧的结果(图 3).

因此, 氧氮化锆是否一定存在于 ZrO_2 (或 TZP)- Si_3N_4 复合材料中? 或者氧氮化锆的生成需要怎样的特定条件? 目前还无法确切判定.

3.2 氮稳定 ZrO_2

对于氮稳定的氧化锆, 不少学者把它和氧氮化锆一起统称为氧氮化锆, 虽然氮稳定的氧化锆与氧氮化锆在结构上与四方或立方氧化锆非常相近, 不过氮稳定的氧化锆与氧氮化锆在形成机理上是有区别的, 氧氮化锆是氧化锆通过液相与氮化硅反应形成的产物, 而氮稳定的氧化锆是由于氮渗入 ZrO_2 中, 对立方相和四方相氧化锆起到了稳定作用^[19,22,29]. Cheng 等^[18] 研究 TZP(3mol% Y_2O_3) 在流动氮气中的相组成时发现, 在 1300°C 烧成温度下, 四方氧化锆还能相变, 但随着烧成温度的上升, 氮扩散能力增强, 在四方 ZrO_2 晶格中的氧空位增多, 四方氧化锆变得越来越稳定, 四方 ZrO_2 晶格常数 c_t 与 a_t 数值也越来越相近, 当烧成温度为 1600°C 和 1650°C 时, 四方氧化锆几乎变成不能相变的 $t\text{-ZrO}_2$, 即氮稳定 ZrO_2 , 当烧成温度超过 1700°C, 就变成单相立方氧化锆(氮稳定), TZP(3mol% Y_2O_3) 在不同烧成温度下的氮含量见表 1.

表 1 TZP(3mol% Y_2O_3) 在不同烧成温度下的氮含量^[18]

Table 1 Nitrogen content in TZP(3mol% Y_2O_3) sintered at different temperatures^[18]

Sintering condition	N(wt%, ± 0.15)	Calculated formula
Raw material		$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.99} \square_{0.01}$
1500°C/2h, N_2	0.10	$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.997}\text{N}_{0.009} \square_{0.014}$
1600°C/2h, N_2	0.44	$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.932}\text{N}_{0.039} \square_{0.029}$
1650°C/2h, N_2	0.61	$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.909}\text{N}_{0.054} \square_{0.037}$
1700°C/2h, N_2	1.05	$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.852}\text{N}_{0.092} \square_{0.056}$
1750°C/2h, N_2	1.42	$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.803}\text{N}_{0.124} \square_{0.073}$
1800°C/2h, N_2	1.50	$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.793}\text{N}_{0.131} \square_{0.076}$
2000°C/2h, N_2	2.24	
1800°C/2h, Ar	0.52	$\text{Zr}_{0.95}\text{Y}_{0.06}\text{O}_{1.922}\text{N}_{0.045} \square_{0.033}$

梁开明等^[29] 经过计算得出: 四方氧化锆的八面体间隙和四面体间隙均可容纳 N 原子, 但四面体间隙最大可容纳的原子半径比 N 原子仅稍大一点, 并且其中已有 O 原子占据, 因此, N 原子不大可能溶于 $t\text{-ZrO}_2$ 中 Zr^{+4} 的四面体间隙内, 只可能存在于八面体间隙之内.

由于氮化硅是共价键很强然而在高温下又容易分解的化合物, 因此氮化硅一般是在温度高于 1750°C , 并且有氮气或氩气保护下烧成的. 在这种烧成条件下, 如不采取有效措施, $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 材料中很难避免氧氮化锆或氮稳定氧化锆的生成. 饶平根等^[30]研究了助烧剂 Y_2O_3 对 GPS $\text{ZrO}_2(3\text{mol}\%\text{Y-TZP})\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料中 ZrO_2 相组成的影响, 结果表明: 如果在 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料中添加稍过量的助烧剂 Y_2O_3 , 在烧成过程中, 有一定数量的 Y_2O_3 在高温下固溶进入 ZrO_2 的晶格而使之稳定, 因而烧成后 ZrO_2 的相组成为 c- ZrO_2 及不能相变的过稳定 t- ZrO_2 , 没有发现氧氮化锆或氮稳定氧化锆的存在. 研究 ZrO_2 增韧 Si_3N_4 材料最终目的是利用四方 ZrO_2 应力诱导相变增韧来尽可能提高氮化硅的断裂韧性, 虽然目前可采取有效措施抑制 ZrN , 氧氮化锆或氮稳定氧化锆的生成, 但如何在氮化硅基体中保留尽可能多的可发生相变的四方 ZrO_2 是今后需要解决的难题.

4 小结

对 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系统相平衡及相组成关系研究, 虽然不同研究者有不同的研究结果或结论, 但有一点大家都明确, 就是一旦 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料中出现 ZrN , 氧氮化锆或氮稳定氧化锆, 不仅减少氧化锆可增韧的数量或有可能使氧化锆失去增韧效果, 更严重的是由于 ZrN 、氧氮化锆或氮稳定氧化锆容易氧化, $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 复合材料会由于它们的生成, 反而使材料的性能恶化. 因此, 要使氧化锆对氮化硅基体有较好的增韧效果. 必须采取有效措施, 尽可能抑制和消除 ZrN , 氧氮化锆和 (或) 氮稳定氧化锆的生成.

参 考 文 献

- 1 Garive R C, Hughan R R, Pascoe M. *Nature*, 1975, **258**: 703-704
- 2 Lange F F. *J. Mater. Sci.*, 1982, **17**: 247-254
- 3 Claussen N. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1980, **63** (2): 228-230
- 4 Hughan R R, Hannink R H J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (7): 556-563
- 5 李包顺, 黄校先, 郭景坤等 (LI Bao-Shun, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1986, **1** (2): 129-134
- 6 盛绪敏, 丘泰, 徐洁等. 硅酸盐学报, 1986, **14** (2): 153-163
- 7 猪股吉三, 长谷川安利, 松山辰夫等. 日本セラミックス协会学术论文志, 1976, **84** (12): 600-604
- 8 Claussen N, Jahn J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, **61** (1-2): 94-95
- 9 Terao K, Miyamoto Y, Koizumi M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (3): C-167-C-169
- 10 饶平根, 杨以文, 严松浩等. 华南理工大学学报, 1996, **24** (2): 97-102
- 11 饶平根, 杨以文, 陈 楷等 (RAO Ping-gen, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (2): 253-258
- 12 Gauckler L J, Weiss J, Petzow G. In: Vinicenzini P, ed. *Material Science Monographs Vol.6*, Elsevier Scientific Pub. Co., 1980. 671-679
- 13 蒋国新, 王声宏. 硅酸盐学报, 1993, **21** (3): 215-219
- 14 Gilles J C. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, **22**: 2118-2122
- 15 Lange F F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1980, **63** (1-2): 38-40
- 16 Cheng Y B, Thompson D P. In: *Special Ceramics Vol. 9*. The Institute of Ceramics, Stoke-on-Trent, UK, 1992. 149-162

- 17 Lerch M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (10): 2641-2644
- 18 Cheng Y B, Thompson D P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (5): 1135-1138
- 19 饶平根, 杨以文, 严松浩等. 硅酸盐通报, 1996, **15** (4): 18-21
- 20 Babini G N, Bellosi A, Vincenzini P, *et al.* In: Vincenzini P, ed. *Science of Ceramics*, Vol.12. Ceramurgia, Faenza, Italy, 1984. 471-479
- 21 Weiss J, Gauckler L J, Lukas H L, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1981, **16** (1): 2997-3005
- 22 岳振星, 徐 洁, 盛绪敏. 硅酸盐通报, 1993, **12** (4): 9-14
- 23 Tjernlund A K, Pompe R, Holmstrom M, *et al.* In: Somiya S, Yamamoto N, Yanagida H, ed. *Advance in Ceramics*, Vol.24: *Science and Technology of Zirconia III*. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 1988. 1015-1021
- 24 Lange F F. In: Lenoe E M, Katz R N, Burke J J, ed. *Ceramics for High-Performance Applications III, Reliability*. New York: Plenum Press, 1983. 275-291
- 25 Hirano S, Hayashi T, Nakashima T. In: Somiya S, Yamamoto N, Yanagida H, ed. *Advance in Ceramics*, Vol.24: *Science and Technology of Zirconia III*. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 1988. 1123-1129
- 26 Lange F F, Falk L K L, Davis B I. *J. Mater. Res.*, 1987, **2** (1): 66-76
- 27 Falk L K L, Rundgren K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (1): 28-35
- 28 Van Tendeloo G, Thomas G. *Acta Metall*, 1983, **31** (10): 1611-1618
- 29 梁开明, 马 楷, 孔 纲等. 93 全国相变会议论文集. 北京: 1993. 148-151
- 30 周 瑾, 饶平根, 毛俊飙等. 中国陶瓷, 1998, **34** (2): 18-20

Chemical Incompatibility of $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ Ceramic Composites

RAO Ping-Gen YE Jian-Dong MAO Jun-Biao XU Zhi-Wen[†]

(Faculty of Materials Science and Engineering, South China University of Technology
Guangzhou 510641 China)

[†](Dev. Co. of Science & Technology, South China University of Technology
Guangzhou 510641 China)

Abstract

The chemical reaction between ZrO_2 and Si_3N_4 can lead to the formation of ZrN , Zr oxynitride, and/or N-stabilized ZrO_2 . In this paper, Chemical incompatibility of the $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramic composites and its elimination methods were reviewed.

Key words ZrO_2 , Si_3N_4 , chemical incompatibility, elimination method