

文章编号: 1000-324X(2003)05-1091-06

烧结助剂对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷结构与性能的影响

李翠伟, 黄 勇, 汪长安, 咎青峰, 赵世柯

(清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 研究了 $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系 (相应的层状复合陶瓷试样记为 A)、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系 (相应的层状复合陶瓷试样记为 B) 及 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系 (相应的层状复合陶瓷试样记为 C) 烧结助剂对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷结构与性能的影响. 研究表明: 在相同的烧结工艺下, 试样 A、B、C 的抗弯强度分别为 700、630、610 MPa, 断裂功分别为 2100、1600、3100 J/m². 试样 A、B 以脆性断裂为主, 裂纹偏转现象不明显, 而试样 C 的载荷-位移曲线显示了明显的“伪塑性”特征, 裂纹的偏转与扩展现象明显. 试样 A 中 Si_3N_4 晶粒大小不均且长径比较小, 而试样 C 中长柱状 Si_3N_4 晶粒发育完善, 有较大的长径比.

关 键 词: 层状复合陶瓷; 烧结助剂; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

中图分类号: TQ1 74 **文献标识码:** A

1 引言

氮化硅具有优良的耐高温性能、耐腐蚀性能、抗氧化性能和很高的机械强度等杰出优点, 这就使得其在作为高温下使用的结构材料方面显示出特有的潜力和优势. 然而由于其本身脆性大、韧性低而导致的使用可靠性差和抗破坏能力差的致命缺点, 使其在工程方面的使用受到了很大程度的限制. 而 20 世纪 90 年代初英国的 Clegg 等人提出的层状复合陶瓷设计为提高陶瓷材料的韧性提供了有效的思路^[1]. 层状复合陶瓷是由多层陶瓷基片叠加复合而成的, 各层的组分可以相同也可以各异. 层状复合陶瓷是一种比较新型的结构陶瓷类型, 有着它独特的增韧效果, 当其受外力达到一定程度时, 外层陶瓷断裂产生主裂纹, 主裂纹扩展到中间层陶瓷时发生钝化、偏转与扩展并吸收大量的能量, 不致使整块陶瓷断裂, 从而提高陶瓷的断裂韧性和使用可靠性^[2]. 由于氮化硅陶瓷具有优良的力学性能, 以它为基的层状复合陶瓷是当前材料学界研究的一个热点. 我们所制备的 SiC 晶须增强的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷的断裂功大约是传统块体 Si_3N_4 陶瓷材料断裂功的 100 倍, 其高的韧性主要是由裂纹在弱的 BN 界面层中的偏转与扩展引起的^[3,4].

众所周知, 纯氮化硅无法靠固相烧结达到致密, 必须加入少量的氧化物作为烧结助剂, 在高温烧结过程中它们与氮化硅表面的 SiO_2 发生反应形成液相, 通过液相烧结成致密体. 氮化硅层状复合陶瓷也不例外, 在氮化硅基体层中也需要加入少量的烧结助剂. 研究表明, 与块体氮化硅烧结过程中烧结助剂作用不同的是, 在氮化硅层状复合陶瓷中的液相不是在

收稿日期: 2002-08-23, 收到修改稿日期: 2002-10-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51072023)

作者简介: 李翠伟 (1973-), 女, 博士研究生. E-mail: Licuiwei99@mails.tsinghua.edu.cn

冷却过程中转变为固态以玻璃相形式残留于氮化硅的晶界上,而是在烧结过程中由于外界压力及浓度梯度作用而扩散至弱的界面层中,在冷却过程中再转变为固态残留于弱的界面层中,这样就起到了净化氮化硅的晶界作用^[5,6].所添加的烧结助剂不同,其扩散速度亦不同,对材料的结构与性能的影响也不同.

本文以热压烧结工艺制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷,研究了不同体系的氧化物烧结助剂对层状复合陶瓷的结构与性能的影响并探讨其机理,从而指出如何选用合适的烧结助剂体系及相应的工艺条件以获得理想的材料.

2 实验

2.1 原料

制备 SiC 晶须增强的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷,采用钢铁研究总院的 Si_3N_4 粉料,其化学组成为: N 37.5%, O 1.5%, $\text{Si}_{\text{游}}$ 0.7%,其中 α 相含量在 92% 以上.采用的 SiC 晶须为日本东海碳素公司生产,平均直径为 $0.4\mu\text{m}$,长径比为 20~100, β 型,比重为 $3.21\text{g}/\text{cm}^3$.采用河南巩义陶瓷有限公司的 BN 粉料,其化学组成为: BN 98.05%, $\text{B}_{\text{游}}$ 0.09%, B_2O_3 0.54%,六方结构,平均粒度在 $1\mu\text{m}$ 左右.添加的烧结助剂 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 及 La_2O_3 等均为市售,纯度为 99.95% 以上.

2.2 制备工艺与测试

选取三种烧结助剂体系的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷试样进行研究比较,三种烧结助剂体系分别为 $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系(相应的层状复合陶瓷记为试样 A)、 $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系(相应的层状复合陶瓷记为试样 B)及 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 体系(相应的层状复合陶瓷记为试样 C).分别将三种体系的烧结助剂按下述工艺制备试样.将陶瓷粉料、晶须与烧结助剂按比例混合均匀后加入粘合剂,并加入适量的增塑剂和润滑剂,采用轧膜工艺将混合料反复的粗轧,陈腐 24h 后精轧成厚度约为 $200\mu\text{m}$ 的薄片,而后分别剪成 $36\text{mm}\times 46\text{mm}$ 的方片.将 BN 和 Al_2O_3 (36vol%) 共同配制成 4vol% 的悬浮液,采用浸涂工艺,通过控制浸涂的时间来控制界面涂层的厚度.涂层后经叠层、干压预成型、 400°C 脱脂后,放入热压炉中温度为 1800°C ,保温 1.5h,压力为 23MPa, 0.3MPa 氮气保护下热压烧结.

烧结后的方样块经切割、磨削、抛光制成所需尺寸试条.抗弯强度与断裂功测试样品的尺寸均为 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 36\text{mm}$,均采用三点弯曲梁法.抗弯强度测试在三轴剪力仪上进行,加载速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$.断裂功的测试在岛津 AG-2000 材料实验机上进行,加载速率为 $0.05\text{mm}/\text{min}$.测试后的试样用来做电镜分析.取若干测试后的试样,将其抛光至 $1\mu\text{m}$ 后置于 400°C 的熔融的 NaOH 中腐蚀 1.5min,而后反复清洗,用来观察表面.用扫描电子显微镜观察显微结构以及样条中的裂纹偏转与扩展.

3 结果和讨论

3.1 不同烧结助剂体系试样的力学性能

表 1 为三种烧结助剂体系 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷的力学性能对比.

由表 1 可以看出:试样 A 的抗弯强度略高于试样 B 及试样 C 的抗弯强度,试样 B 与试样 C 的抗弯强度大小相当;试样 A 的断裂功略高于试样 B,却低于试样 C.图 1 为三种烧结

助剂体系试样的载荷位移曲线图. 分析可以发现: 材料 A、B 的断裂与传统的块体陶瓷材料相似, 不同的是断裂后载荷不是迅速降低为零, 而是缓慢降低变为零. 而材料 C 的载

表 1 试样 A、B、C 的力学性能

Table 1 Mechanical properties of samples A, B and C

Samples	Bending strength/MPa	Work of fracture/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
A	700.46 ± 25.62	2100 ± 44
B	621.04 ± 27.06	1600 ± 40
C	610.57 ± 46.28	3100 ± 80

* The samples were sintered under 23MPa, at 1800°C for 1.5h, and protected in 0.3MPa N_2 atmosphere

荷-位移曲线却显示了明显的“伪塑性”特征, 载荷增加到最大值时层状复合陶瓷的某些层发生断裂, 载荷降低, 但其余未断的陶瓷层仍能承受一定的载荷, 因此随着加载时间的延长载荷再一次增加, 直至另外的陶瓷层断裂, 经过 3 次大的载荷降低, 载荷维持在 50N 左右不再变化, 此时终止实验.

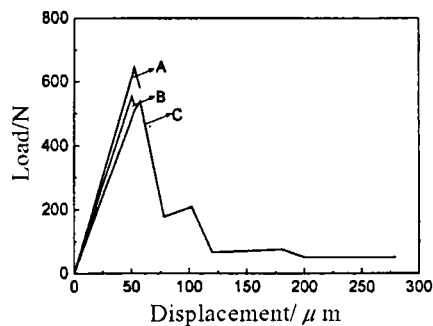


图 1 试样 A、B、C 的载荷-位移曲线图

Fig. 1 Load-displacement curves of samples A, B and C

A-sample A; B-sample B; C-sample C

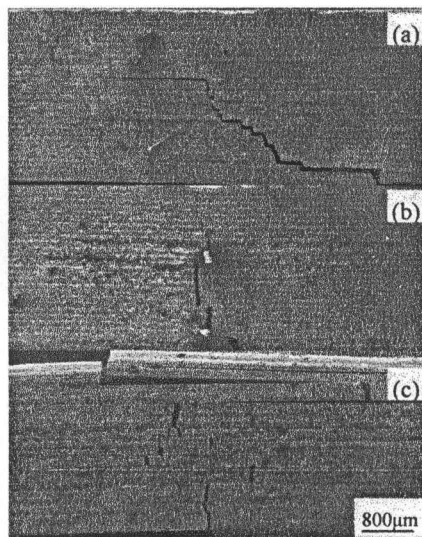


图 2 试样 A、B、C 的裂纹扩展照片

Fig. 2 Micrographs of crack propagation of samples A, B and C

(a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C

图 2 为试样 A、B 及 C 的裂纹扩展照片.

图 2 可以很好的解释分别添加三种烧结助剂体系的层状复合陶瓷试样断裂功的差异. 对于试样 C 而言, 当试样所承受的载荷达到一定程度时, 受拉面的氮化硅陶瓷基层发生脆性断裂, 产生裂纹, 当裂纹受力扩展到达某一氮化硅基体层的边界时, 一方面 BN 界面层较弱, 强度较低; 另一方面在界面层内部本身就存在着大量的微裂纹, 裂纹将被钝化, 造成了裂纹尖端的偏转与分叉. 裂纹不再按原方向扩展, 而是在界面层内横向扩展, 从客观上起到了减弱甚至终止主裂纹纵向扩展的作用^[7,8]. 从图 2(c) 中可以明显看到, 几乎每两个氮化硅基体层间裂纹都会发生一个微小的错动, 而数层以内则可能发生较大的偏移, 使裂纹扩展的路径成为明显的锯齿状. 从而在此过程中消耗了较大的能量, 使试样的断裂功提高. 而对于试样 A、B 来说, 裂纹偏转很少, 能量消耗的也较少, 因而其断裂功也较低.

分析原因, 试样 A、B 的 Si_3N_4 基层中的烧结助剂在高温下产生的液相粘度较低, 烧结助剂组成中的各元素扩散较为容易, 由于外界压力及浓度梯度作用使大量的烧结助剂中的元素扩散到非常疏松的 BN 界面层中, 从而使得 BN 界面层烧结致密, 界面结合力增大, 界面断裂阻力增高, 使得裂纹在 BN 界面层中的偏转、扩展阻力增大, 因而材料的强度较高而韧性较低^[9]. 而试样 C 的烧结助剂在高温下产生的液相的粘度较高, 扩散较为困难, 从而使得 BN 界面层较为疏松, 界面断裂阻力较低, 裂纹在其间的偏转、扩展较为容易, 因而材料的断裂功相对较高, 韧性较高而强度较低. 这一点在图 3 中可以得到证明.

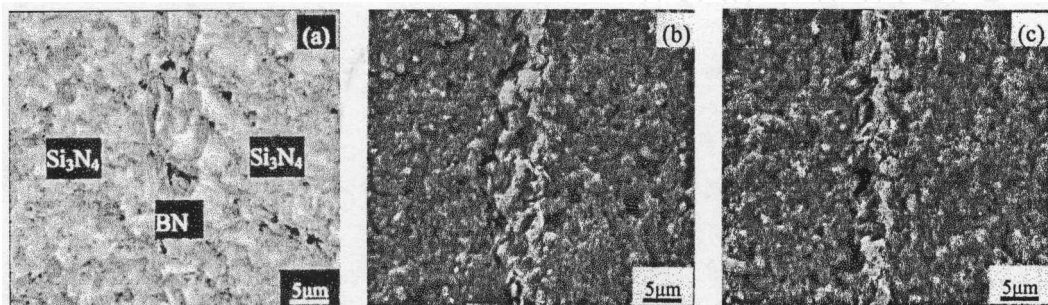


图 3 试样 A、B、C 的断口扫描电镜照片

Fig. 3 SEM micrographs of interface of samples A, B and C

(a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C

由图 3(a) 可以看出, BN 界面层已经非常致密, 且与 Si_3N_4 基层结合紧密, 其这种结构使得界面断裂阻力大大提高, 裂纹在其中的偏转与扩展变得困难, 因此试样 A 韧性较低. 与之相比, 由图 3(c) 可以看出, 其中的 BN 界面层较为疏松, 这就使得界面断裂阻力相对较低, 裂纹容易被钝化, 也容易向界面层发生偏转与扩展, 因此试样 C 的断裂就会呈现明显的“伪塑性”特征, 断裂功较高.

3.2 显微结构

图 4 是性能测试后不同烧结助剂体系试样抛光后的受拉面氮化硅基体层腐蚀表面的扫描电镜照片.

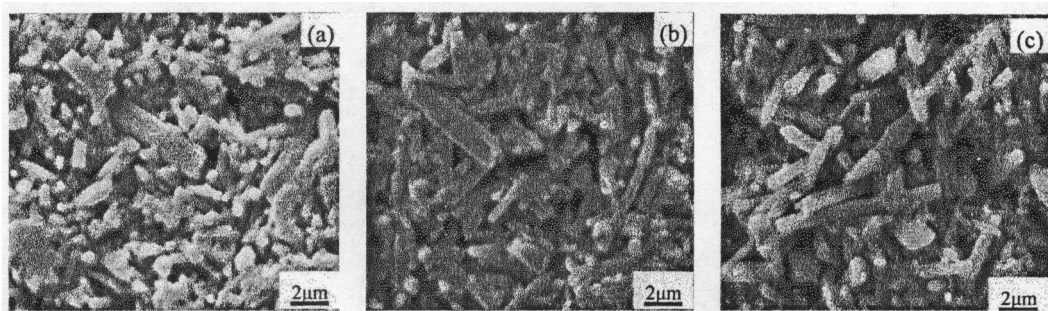


图 4 试样 A、B、C 的腐蚀表面的扫描电镜照片

Fig. 4 SEM micrographs showing Si_3N_4 matrix layers etched surface of samples A, B and C

(a) Sample A; (b) Sample B; (c) Sample C

由图 4 可以看出, 试样 A 中基体层 Si_3N_4 晶粒长柱状晶形发育不完善, 长径比较小, 且有晶粒异常长大; 试样 B 中的长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒发育较为完善, 但晶粒大小不均, 且长径比较小; 而试样 C 中的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒长柱状晶形发育较好, 有较大的长径比.

分析原因, 这是由烧结助剂体系的不同造成的. 长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的生长需要足够的液相, 且液相需要有高的粘度, 只有这样才能使 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 颗粒沿 c 轴发育形成长柱状. 而对于试样 A 来说, 由于 MgO 的存在, 在高温下烧结助剂形成的液相粘度相对较低, 流动性较好, 在烧结过程中由于外界压力及浓度梯度的共同作用, 很容易向疏松的 BN 界面层中扩散, 此扩散最终导致 Si_3N_4 基层中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒生长所需的液相不足, 因此 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒长柱状发育不明显. 对于试样 B 来说, 这种情形有所改善, 其液相粘度有所提高, 扩散速度变缓, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒长柱状晶形有所发育; 试样 C 中 La_2O_3 的加入大大提高了液相的粘度, 减缓了液相向 BN 界面层扩散的速度, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒在足够多的、高粘度的液相中沿 c 轴良好发育, 就形成了具有较大长径比的长柱状晶粒. 因此, 提高加压温度, 延缓加压可能有利于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒生长.

高长径比长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的存在对提高材料的断裂韧性有很大的贡献, 其折断与拔出会消耗较大的能量, 这一点也可以解释试样 C 为何有较高的断裂功.

4 结论

在相同的烧结工艺下, 以 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系作为烧结助剂的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷与以 $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系及 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系为烧结助剂的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷相比, 抗弯强度较低, 断裂功较高, 其载荷-位移曲线呈现明显的“伪塑性”特征, 裂纹偏转与扩展现象明显, 而后两者裂纹偏转现象不明显, 断裂功较低. 以 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系作为烧结助剂的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 层状复合陶瓷中的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的长柱状晶形发育良好, 有较大的长径比且晶粒大小均匀, 而后两者与之相比 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的长柱状发育较差, 长径比较小. 这是由烧结助剂在高温下形成的液相粘度差异而导致的热压过程中烧结助剂中各成分扩散速度的差异引起的. 由此可知, La_2O_3 的加入大大提高了液相的粘度, 减缓了烧结助剂各成分在液相的扩散速度, 这有利于长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的发育, 有利于 BN 界面层保持有相对较弱的结构, 有利于提高材料的断裂功, 提高材料的韧性.

参考文献

- [1] Clegg W. J. *Letters to Nature*, 1990, **34**: 7455-7457.
- [2] 黄 勇, 李翠伟, 汪长安, 等. 材料导报, 2000, **14**: 8-12.
- [3] Huang Yong, Cai Shengyou, et al. In: Ninth CIMTEC World Ceramic Congress, Italy, 1998.
- [4] 郭 海, 黄 勇, 李建保 (GUO Hai, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1997, **25**: 36-40.
- [5] 郭景坤等译. 材料科学与技术丛书, 11, 陶瓷的结构与性能, 科学出版社, 1998. 122-127.
- [6] Huang Yong, Guo Hai, Xie Zhipeng. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1996, **79**: 569-572.
- [7] Liu Haiyan, Stephen M. Hsu. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 2452-2457.
- [8] Kover Desiderio, Thouless M D, Halloran J W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1004-1012.
- [9] Li Cuiwei, Huang Yong, Wang Chang-an, et al. *Key Engineering Materials*, 2002, **224-226**: 395-398.

Effects of Additives to Si_3N_4 Matrix on Microstructure and Properties of Laminated $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ Ceramics

LI Cui-Wei, HUANG Yong, WANG Chang-An, ZAN Qing-Feng, ZHAO Shi-Ke

(State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effects of additives to Si_3N_4 matrix layers on microstructure and properties of laminated $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ceramics were studied. Laminated $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ceramics with $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (denoted as C), $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (denoted as B), $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (denoted as A) added as sintering aids to the Si_3N_4 matrix layers were prepared and tested separately. The results obtained show that WOF (work of fracture) of sample C is 3100J/m^2 , which is higher than that of 2100 and 1600J/m^2 of sample A and B. Bending strength of sample C is 610MPa , which is lower than that of 700 and 620MPa of sample A and B. In sample C, crack deflection and propagation occur, which result in high-energy absorption and high toughness. And in sample C, elongated $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grains grow very well, which is caused by the addition of La_2O_3 .

Key words laminated ceramics; additives; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$