

原位无压烧结制备 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷

Fabrication of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ Ceramics by *in-situ*

Pressureless Sintering Process

裴雨辰¹, 李嘉禄¹, 于长清², 李淑琴²

(1 天津工业大学 复合材料研究所, 天津

300160; 2 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

PEI Yu-chen¹, LI Jia-lu¹, YU Chang-qing², LI Shu-qin²

(1 Composite Research Institute, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160,

China; 2 Aerospace Institute of Special Materials and Technology, Beijing 100074, China)

摘要: 以 Y_2O_3 和 Al_2O_3 陶瓷粉体作为烧结助剂, 原位无压液相烧结制备 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 复相陶瓷, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相通过 $\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 \longrightarrow 2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 反应生成。生坯采用注凝成型制备, 然后在 1780 °C 保温 2h 烧结, 烧结体基本由板条状的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 及长柱状的 $-\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒构成。 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷相对于 Si_3N_4 陶瓷而言, 具有优异的抗氧化性能, 低的弹性模量, 以及低的热膨胀系数, 因此, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷结合了两者的优异性能, 并大大提高了材料的热冲击性, 材料的热冲击温差即使达到 1200 °C, 其残余强度基本上没有变化。

关键词: 原位无压; $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; Si_3N_4 ; 复相陶瓷

中图分类号: TB126 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)05-0004-03

Abstract: $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ composites were prepared with *in-situ* liquid pressureless sintering process using Y_2O_3 and Al_2O_3 powders as sintering additives. The $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ phase was obtained by *in-situ* reaction of $\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 \longrightarrow 2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. The green body was fabricated by gel-casting process, and then sintered by 1780 °C for 2h. The sintered body was comprised by the plate $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and rod $-\text{Si}_3\text{N}_4$ grains. Compared to the Si_3N_4 ceramic, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramic possessed superior oxidation resistance, low elastic modulus, low thermal coefficient and low the strength. Due to the composites combined desirable properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and Si_3N_4 , the thermal shock resistance was improved greatly. The temperature of thermal shock could reach 1200 °C.

Key words: *in-situ* pressureless; $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$; Si_3N_4 ; dual-phase ceramic

氮化硅陶瓷以其较高的高温强度、较好的耐磨性和耐蚀性等优异的性能, 而被授予“全能冠军”的称号, 在高温结构材料中备受青睐^[1-3]。但是, 由于其韧性相对较差, 在许多方面的应用受到了限制。目前, 研究氮化硅陶瓷的增韧途径主要有: 纳米增韧, 晶须增韧, 长纤维增韧等, 现在主要采用的方法是在基体中原位生成出大长径比晶粒, 通过长晶粒造成的裂纹偏转与桥接进行增韧。氮化硅陶瓷出现后, 1997 年, Mitomo 等^[4]提出了在 Si_3N_4 陶瓷的烧结过程中加入 SiO_2 , 原位生成 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 复相陶瓷来提高陶瓷韧性的方法。他们发现, 随着 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 含量的提高, Si_3N_4 陶瓷的韧性有很大的提高, 当 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的含量达到 17% (体积分数) 时, 断裂韧度能达到 $4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 这为 Si_3N_4 陶瓷的增韧技术提供了新的途径, 但此材料的其他性能未进行深入研究。由于 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的抗氧化性好, 弹

性模量低, 因此, 结合两者的优异性能, 可预期制备出具有更广阔应用前景的复合材料。因此, 本工作采用氮化硅陶瓷粉体与 SiO_2 直接原位合成 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷, 分析了材料的力学性能以及抗热冲击性能, 并对其进行了表征。

1 实验

1.1 实验原料

以 Si_3N_4 粉, SiO_2 粉为原料, 采用 Y_2O_3 粉和 Al_2O_3 粉为烧结助剂。 Si_3N_4 粉为北京紫光方大高技术陶瓷有限公司生产, 纯度为 93%; SiO_2 粉为成都斯诺威有限公司生产, 纯度为 99.95%; Y_2O_3 粉料为有研稀土新材料股份有限公司生产, 纯度为 99.995%; Al_2O_3 粉料纯度为 99%, 化学纯。实验选用水系丙烯酰胺体系,

有机单体为丙烯酸胺(分析纯,北京恒聚化工集团有限责任公司),偶联剂为 N,N-亚甲基双丙烯酸胺(分析纯,北京化学试剂公司),引发剂为过硫酸铵(分析纯,北京化学试剂公司),催化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(分析纯,北京化学试剂公司),分散剂为四甲基氢氧化铵(化学纯,北京化学试剂公司)。

1.2 实验过程

将 Si₃N₄ SiO₂ Y₂O₃ Al₂O₃ = 60 28 8 4 比例配料,与单体-交联剂预混液和分散剂混合,并在行星式球磨机上球磨 6h 后,加入催化剂和引发剂,抽真空排气后注模,待凝胶化后脱模,干燥,然后烧结。在干燥过程中,严格控制温度与湿度,以防止素坯开裂。为防止烧结过程中有机物挥发过快造成样品开裂,在室温至 600 的温度范围内,升温速率控制在 50 /h,然后 100 /h 升温至 1780 并保温 2h。

1.3 分析与测试

室温弯曲强度 r 采用三点弯曲法在导津 AG-2000A 型材料试验机上进行,加载速率为 0.5mm/min,试样尺寸为 3mm 4mm 36mm;用日本理学 RigakuD Max 型 X-ray 衍射仪(Cu K , 40kV, 30mA, 步长 0.02 , 范围 10 ~ 90) 进行材料物相分析;以 SEM 450 扫描电镜观察表面显微结构并对材料局域部位进行了 EDS 成分分析。差热分析采用美国 Dupon 公司的 TG-DSC 高温综合热分析仪进行。

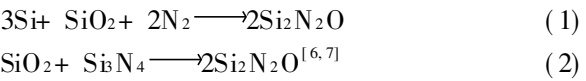
2 结果与分析

2.1 热重分析

对注凝成型素坯进行了差示扫描量热 DSC 分析及热失重 TG 分析(见图 1, 2)。分析图 1 中曲线可知,在 368 及 522 发生放热反应,有机物发生分解,放出气体。从热失重的曲线(见图 2)也可以看出,当升温至 100 时,素坯中的有机物开始分解排除;当温度达到 500 以上时,分解完全,质量损失约为 6%,直至 1000 时质量损失缓慢。

2.2 原位生成 Si₃N₄-SiO₂ 的反应分析

从 Si₃N₄-SiO₂ 二元系统计算相图中可以看出,在 Si₃N₄-SiO₂ 二元系统中,仅存在一个化合物 Si₂N₂O^[5],一般可根据下述两个反应来合成:



第一个反应伴随气体 N₂ 和 SiO 的产生,获得的产物为 Si₂N₂O 粉末。第 2 个反应仅包含凝固相。然而,通过固相反应难以得到 Si₂N₂O,要求有过渡相参加,故通常添加少量的 Al₂O₃,使其与 SiO₂ 和 Si₃N₄ 生

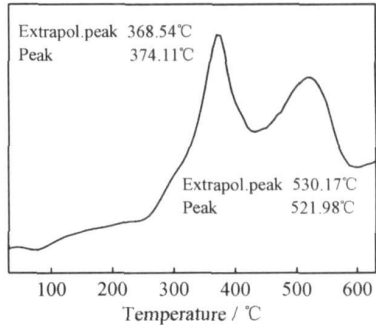


图 1 试样的 DSC 分析
Fig. 1 Differential scanning calorimetry (DSC) analysis of the sample

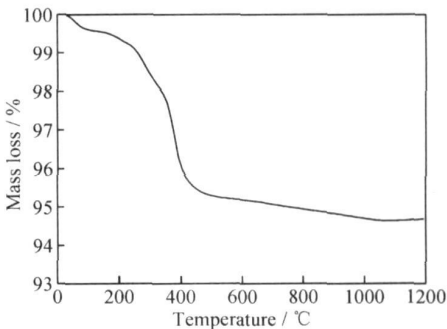


图 2 试样热重分析
Fig. 2 The gravity analysis (TG) of the sample

成中间液相,以促进第 2 个反应生成凝固相 Si₂N₂O。
图 3 为 1780 下,保温 2h 烧结体的 XRD 分析。烧结体中有大量的 Si₂N₂O 相。

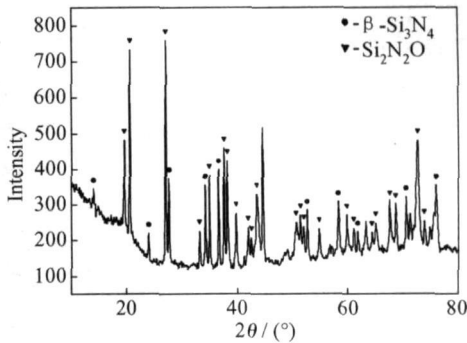


图 3 Si₂N₂O-Si₃N₄ 复合材料的 XRD 分析
Fig. 3 XRD pattern of Si₂N₂O-Si₃N₄ composites

2.3 性能分析

2.3.1 力学性能及显微结构分析

采用三点弯曲对材料的力学性能进行测试,材料的室温弯曲强度为 230MPa,弹性模量为 112GPa。由于 Si₂N₂O 的存在,相对于纯氮化硅材料,材料的强度以及弹性模量都有所下降。

图 4 为 Si₂N₂O-Si₃N₄ 复合材料的显微结构照片, 腐蚀液采用熔融的 NaOH 溶液, 腐蚀时间为 30s。并对其局部区域(图 4 中长方形锁定部位)进行了 EDS 能谱分析, 其结果如表 1 所示。

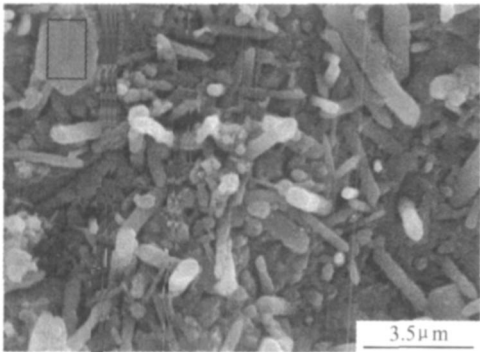


图 4 Si₂N₂O-Si₃N₄ 复合材料的 SEM 表面形貌
Fig 4 SEM surface micrograph of Si₂N₂O-Si₃N₄ composites

从图 4 可以看出, Si₂N₂O 以板条状形式, 存在于长柱状的 -Si₃N₄ 之间。

表 1 EDS 能谱分析

Table 1 EDS analysis

Element	Mass fraction/ %	Atom fraction/ %
N K	22. 23	44 39
O K	5 24	9 16
Si K	42 34	42 16
Totals	69 81	

2 3 2 抗热冲击性能分析

当陶瓷材料经受快速的温度变化, 即经历热冲时, 就会形成巨大的应力, 可能导致材料断裂, 因此, 优化材料的组成以及工艺过程, 使材料具有优异的抗热冲击性至关重要。一般情况下, 抗热冲击参数可以用以下公式来表征:

$$R = \frac{\sigma(1-\mu)}{E} \tag{3}$$

式中: σ 为弯曲强度; μ 为泊松比; E 为弹性模量; α 为热膨胀系数。

本实验将电阻炉升温至所要达到的温度后, 将试样放置于炉中, 在该温度下保温 20min 后, 将试样在 0 的冰水中淬冷。水冷后测量试样的残余强度。图 5 为 Si₂N₂O-Si₃N₄ 复合材料抗热冲击性能的研究结果。图 6 为 Si₂N₂O-Si₃N₄ 复合材料的热冲击后的断口形貌。

从实验的结果中可以看出, 材料热冲击温度在

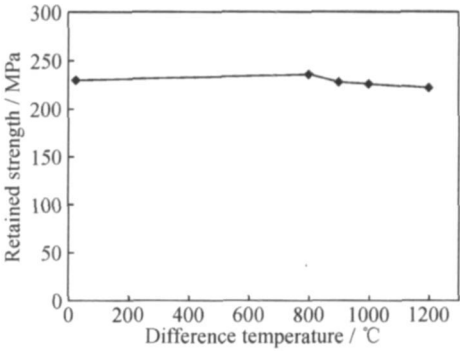


图 5 Si₂N₂O-Si₃N₄ 复合材料的抗热冲击性能
Fig. 5 Thermal shock resistance of Si₂N₂O-Si₃N₄ composites

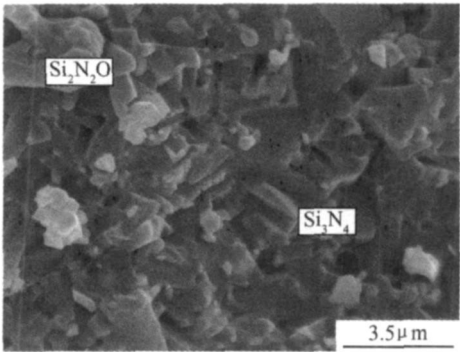


图 6 Si₂N₂O-Si₃N₄ 复合材料热冲击后的断口形貌
Fig. 6 The fracture micrograph of Si₂N₂O-Si₃N₄ composites after the thermal shock

1200 范围内, 材料的残余强度与材料室温下的弯曲强度相比, 下降量很少, 因此, 该材料具有优异的抗热冲击性能。对于材料而言, 提高材料的断裂应力, 降低弹性模量及热膨胀系数可提高陶瓷材料的抗热冲击性。与 Si₃N₄ 相比, Si₂N₂O 的热膨胀系数低, 为 2.4 × 10⁻⁶ / K, 弹性模量低, 为 27.8 GPa, 因此, Si₂N₂O 的生成必然会提高材料的抗热冲击性。从图 6 的断口形貌还可以看出, 长柱状 -Si₃N₄ 在断裂时, 晶粒拔出起到增强的作用, -Si₃N₄ 与 Si₂N₂O 复相组合, 优化了显微结构。

3 结论

- (1) 通过无压液相烧结制备出 Si₃N₄+Si₂N₂O 复相陶瓷, Si₂N₂O 相通过 SiO₂ + Si₃N₄ → 2Si₂N₂O 原位反应生成。
- (2) 在 1780 ℃, 保温 2h 条件下无压烧结, 烧结体基本由板条状的 Si₂N₂O 及长柱状的 -Si₃N₄ 晶粒构成, 复相组合优化了显微结构。
- (3) 由于 Si₂N₂O 的存在, Si₃N₄+Si₂N₂O 复相陶瓷具有优异的抗热冲击性能。材料在经受 1200 ℃ 的温差淬冷后, 材料的残余强度基本保持不变。

5 结论

(1) $Mg_{17}Al_{12}Nd$ 的 n_A 值和 \bar{c} 值均大于基体 $-Mg, Nd$ 元素的固溶有利于基体强度的提高。

(2) Al_2Nd 和 Al_3Nd 的最强键 n_A 值远大于基体 $-Mg$ 的 n_A 值, 使位错运动和晶界滑移难于进行, 促进合金强度的提高。

(3) Al_2Nd 和 Al_3Nd 的 F_V 值也远大于 $-Mg_{17}Al_{12}$ 的 F_V 值, 其自身的稳定性更好, 促进合金高温性能的提高。

(4) Nd 提高了液态合金中邻近原子间键合强度, 细化了晶粒, 提高了合金的力学性能。

参考文献

- [1] HUMBLE P. Towards a cheap creep resistant magnesium alloy [J]. Mater Forum, 1997, 21: 45–56.
- [2] 刘生发, 王慧源, 康柳根, 等. 钕对 AZ91 镁合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 464–469.
- [3] LI Y, JONES H. Effect of rare earth and silicon additions on structure and properties of melt spun $Mg_{90}Al_{10}Zn$ alloy[J]. Materials Science and Technology, 1996, 12(8): 651–661.
- [4] WEI L Y, DUNLOP G L, WESTENG H. Development of microstructure in cast $Mg-Al$ -rare earth alloys[J]. Materials Science and Technology, 1996, 12(9): 741–750.
- [5] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论[J]. 科学通报, 1978, 23(4): 217–224.
- [6] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993.
- [7] SWANSON H E, TATGE E. Standard X-ray diffraction powder

patterns[J]. National Bureau of Standards (U. S.), 1953, 359: 1–95.

- [8] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [9] 刘伟东, 刘志林, 屈华. 稀有金属材料与工程[J]. 2003, 32(11): 902–906.
- [10] MARTIN O E, GIRGIS K. Crystalline and magnetic structures in $REAlxGa_{2-x}$ systems ($RE = Nd, Er; x = 0-2$). I. crystalline structures[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1983, 37: 228–230.
- [11] ZALUTSKII I I, KRIPYAKEVICH P I. Al_3 compounds in rare-earth-aluminium systems and their crystal structures [J]. Kristallografiya, 1967, 12(3): 394–397.
- [12] 余瑞璜. 铝-镁二元合金相图, 以及 $-Mg_{17}Al_{12}$ 相价电子结构分析[J]. 吉林大学学报(自然科学版), 1979, 4: 54–74.
- [13] 阎杰, 刘伟东, 张伟, 等. $Mg_{17}Al_{12}$ 相电子结构计算与键络分析[J]. 辽宁工学院学报, 2006, 26(1): 49–53.
- [14] 闵学刚, 杜温文, 薛烽峰, 等. Ca 提高 $Mg_{17}Al_{12}$ 相熔点的现象及 EET 理论分析[J]. 科学通报, 2002, 47(2): 109–112.
- [15] 李培杰, 刘树勋, 曾大本, 等. 余氏理论在液态合金结构研究中的应用[J]. 铸造, 2001, 50(6): 325–328.

基金项目: 地质过程与矿产资源国家重点实验室基金、国家地质调查资助项目 (200110200009); 教育部科学技术研究重点资助项目 (104037); 教育部博士点资助基金(20010491007)

收稿日期: 2007-09-10; 修订日期: 2008-01-15

作者简介: 张伟(1977)男, 博士研究生, 主要从事合金电子结构计算工作, 联系地址: 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室(100083)。E-mail: lnshfd@126.com

(上接第 6 页)

参考文献

- [1] PETRA R, ANDREAS R, HEINZ HUBNER. Mechanical properties of gas pressure sintered Si_3N_4/SiC nanocomposites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 2061–2070.
- [2] BISWASS K, RILEY F L. Gas pressure sintering of silicon nitride current status[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 67: 175–179.
- [3] LEE C J, CHAE J I, DEUG J KIM. Effect of $-Si_3N_4$ starting powder size on changed grain growth in $-Si_3N_4$ ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 2667–2671.
- [4] EMOTO H, MITOMO M, WANG C M, et al. Fabrication of silicon nitride-silicon oxynitride *in situ* composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18: 527–533.
- [5] PRADEILLES N, RECORD M C, MARIN AYRAL. A modified

SHS method for Si_2N_2O elaboration [J]. Journal of European Ceramic Society, 2006, 26: 2489–2495.

- [6] HUANG Z K, GREIL P, PETZOW G. Formation of silicon oxynitride from Si_3N_4 and SiO_2 in the presence of Al_2O_3 [J]. Ceramic International, 1984, 10(1): 14–17.
- [7] BERGMAN B, HEPING H. The influence of different oxides on the formation of Si_2N_2O from SiO_2 and Si_3N_4 [J]. J European Ceramic Society, 1990, 6(1): 3–8.

收稿日期: 2007-07-31; 修订日期: 2007-11-20

作者简介: 裴雨辰(1966), 男, 研究员, 主要从事复相陶瓷及陶瓷基复合材料的科研工作, 联系地址: 北京 7203 信箱 21 分箱(100074)。E-mail: lishuqin97@hotmail.com