

# Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对反应烧结制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多孔陶瓷的影响

The Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Properties of Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Prepared by Reactive Sintering

马 壮, 张利军, 于晓东, 王扬卫

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

MA Zhuang, ZHANG Li-jun, YU Xiao-dong, WANG Yang-wei (School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**摘要:** 采用 Si 粉混合 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉反应烧结工艺方法制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多孔陶瓷, 研究了烧结助剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多孔陶瓷的相组成、微观结构、显气孔率和强度的影响, 结果表明: 在高纯 N<sub>2</sub> 气氛, 1350℃保温 12h 条件下, 添加 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (质量分数) 的 Si 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 混合粉中粉体颗粒界面位置形成微晶中间相, 使硅粉完全氮化并全部生成 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 新生成的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 有效桥联原料中颗粒, 使得多孔陶瓷在显气孔率略降的同时抗折强度由无烧结助剂时的 28.1 MPa 提高到 45.2 MPa。

**关键词:** 反应烧结; 多孔陶瓷; 烧结助剂; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

中图分类号: TB321 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)03-0006-03

**Abstract:** Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic were fabricated via reactive sintering of Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> compacts. The influence of sintering additives Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the phase composition, microstructures, porosity and flexural strength was studied. The result indicates that Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> compacts with 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are completely nitrified with the condition of high purity nitrogen flow at temperature 1350℃ for 12 hours. During the nitridation process, the crystalline secondary phase is formed on the interfaces between particles, which leads to the completely phase transformation from Si to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The newly formed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> efficiently connects to the original Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders, thus making the flexural strength increase from 28.1 MPa (no sintering additive Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to 45.2 MPa, while the porosity decreases little.

**Key words:** reactive sintering; porous ceramic; sintering additives; Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

陶瓷具有低密度、高强度、耐高温、耐腐蚀等一系列优越性能<sup>[1]</sup>, 它与铝及铝合金形成的复合材料兼备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的优点和铝的良好韧性, 在军事、冶金、化工、电子等领域具有广阔的应用前景。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与铝及铝合金在较低的温度下 (≤780℃) 就有良好的润湿性, 可获得良好的界面结合, Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料是最适合用液相浸渗法制备的复合材料体系之一<sup>[2-5]</sup>。

在液相浸渗制备 Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料工艺中, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多孔陶瓷必须保持较高的显气孔率, 使铝液得到充分的填充, 同时还要具有较高的强度, 保证在铝液浸渗过程中陶瓷体不破碎, 进而保证最终形成的复合材料性能可靠, 因而制备合格的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多孔陶瓷是液相浸渗制备 Al/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的关键环节。本工作采用 Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合粉体反应烧结制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 多孔陶瓷, 重点分析添加 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结助剂对多孔陶瓷组织结构的影响。

## 1 实验过程

本工作使用的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉主晶相为 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 含有部分 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 经计算为 7.8% (质量分数, 下同), 平均粒径为 10 μm。Si 粉 (纯度大于 99%) 平均粒径为 10 μm。将 Si 粉和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉按照质量百分比为 3:7 比例混合为 A、B 两组, 其中 B 组中加入 5% 的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (平均粒径为 1 μm) 作为烧结助剂。

在配置好的两组原料中加入无水乙醇, 湿磨 24h 后烘干, 图 1 为球磨后的原料 SEM 形貌, 其中大块规则的为 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 小块不规则的是 Si, 如箭头所示。采用干压成型法将原料制成 φ62 mm × 7 mm 的圆柱坯体, 成型压强为 20 MPa。将坯体在流动的高纯 N<sub>2</sub> 气氛下进行氮化反应, N<sub>2</sub> 流量为 0.6 L/min, 氮化温度为 1350℃, 保温时间为 12h。

利用 D8 Advanced X 射线扫描仪分析所制备陶

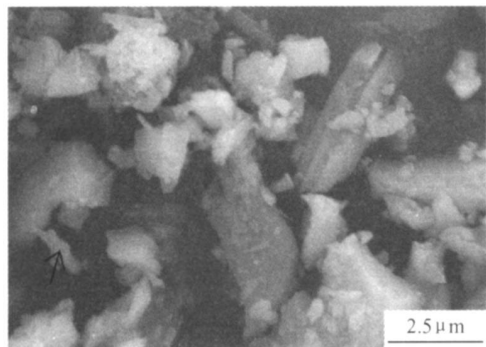


图1 球磨 24h 后原料形貌

Fig. 1 SEM photograph of the mixed powder milled for 24h

瓷的物相组成, 并利用 Varong Pavarajarn<sup>[6]</sup> 方法进行物相定量分析, 其基本公式为:

$$\frac{I_{\alpha}(102) + I_{\alpha}(210)}{I_{\beta}(101) + I_{\beta}(210)} = K_{\alpha/\beta} \frac{W_{\alpha}}{W_{\beta}} \quad (1)$$

$$\frac{I_{Si}(111)}{I_{\alpha}(201)} = K_{Si/\alpha} \frac{W_{Si}}{W_{\alpha}} \quad (2)$$

$$W_{\alpha} + W_{\beta} + W_{Si} = 1 \quad (3)$$

其中  $I_{Si}(hkl)$ ,  $I_{\alpha}(hkl)$ ,  $I_{\beta}(hkl)$  分别为 Si,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 不同晶向的 XRD 峰强;  $W_{Si}$ ,  $W_{\alpha}$ ,  $W_{\beta}$  分别为 Si,  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的质量百分比; 取  $K_{Si/\alpha}$  为 5.53,  $K_{\alpha/\beta}$  为 0.647。

利用 S-4800LV 扫描电镜分析陶瓷的组织形貌, 利用阿基米德法测定烧结后试样的显气孔率, 利用三点弯曲法测定试样的抗折强度, 试样尺寸为 6.5mm × 6.5mm × 20mm, 加载速度为 0.25mm/min。

## 2 结果及分析

### 2.1 烧结助剂对物相影响

试样反应烧结前后 XRD 谱图如图 2 所示, 由烧结试样断面 XRD 物相分析结合 Varong Pavarajarn 定量计算可知, 反应烧结后两组试样中都没有 Si 的衍射峰存在, 说明原料中的 Si 全部反应氮化。当使用单一 Si 粉氮化烧结制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷时, 由于 Si 的氮化反应是强烈的放热反应, 反应进程很难控制, 发生反应的坯体部分温度将高出炉温 40℃, 产生局部过热, 形成 Si 的大量熔融团聚和“流硅”现象, 这些现象使多孔陶瓷样品中的气孔阻塞、封闭, 阻碍硅的进一步氮化, 必然导致样品氮化不完全<sup>[7,8]</sup>。而在原料中加入适量 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 可有效减缓其反应放热过程, 抑制 Si 熔融团聚和“流硅”现象, 同时可以有效控制孔隙率和晶粒长大, 从而得到更加均匀的烧结微观结构。同时, Si 氮化反应形成的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 将依附于原料中的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒长大, 起到了有效桥接、增强的作用, 形成的多孔陶瓷强度将远高

于同一烧结温度下单一 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉烧结成型的多孔陶瓷强度, 而且气孔率可达 50% 左右。同时, 采用复合粉体反应烧结的方法烧结温度有较大幅度降低, 由单一 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 烧结成型的 1800℃ 以上降低到 1350℃, 这对提高烧结效率有很大作用。

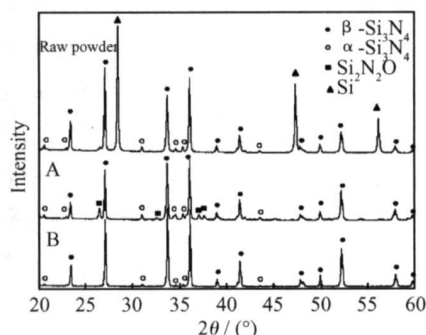
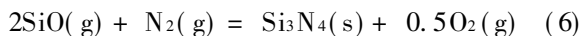
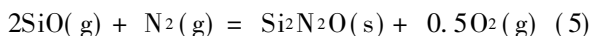
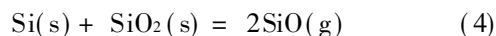


图2 试样反应烧结前后 XRD 图

Fig. 2 XRD of the samples before and after sintered

烧结成型后的两组多孔陶瓷中, A 组主晶相为  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 有少量的  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相和 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相。Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 的产生是由于 Si 粉表面不可避免的存在极薄的 SiO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[9]</sup>, 反应过程中, 该 SiO<sub>2</sub> 薄膜与 Si 之间的界面处首先反应形成 SiO, 游离的 SiO 和 N<sub>2</sub> 反应生成 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。其反应方程式为:



试样中存在的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 主要以结晶相存在, 化学键合力较 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 低, 晶粒本身强度不够高, 断裂一般为穿晶断裂。它的存在不利于材料的强度提高。B 组主晶相为  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 有少量的  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2.8%), 没有 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O。分析认为, B 组加入了烧结助剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优先和 Si 颗粒表面的 SiO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 反应生成一系列 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统的结晶中间相, 随着 O 含量的降低, 中间相的结构式可依次表示为 Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Y<sub>10</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>N 和 Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。由于这些微量中间相的出现, 增大了反应接触面积, 使 N<sub>2</sub> 更容易渗透进去和 Si 反应, 形成大量的  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 由计算可得, B 组中  $W_{\alpha}$  为 2.8%, 而原料配比中  $W_{\alpha}$  为 5.6%, 说明原料中的部分  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 转化为  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 其原因是微量结晶中间相的出现, 在晶界处为键断裂、重建、相变提供溶剂, 降低了热力学不稳定相  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 向稳定相  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 转变的温度, 产生了气-液反应及  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的溶解、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的再沉淀, 生成  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒。而 XRD 扫描图中, 没有出现结晶中间相的原因是因为它们主要分布在晶界处, 呈薄膜状, 而且含量少, 所以从 XRD

图中无法明确辨认。

## 2.2 烧结助剂对微观形貌的影响

图 3 为试样 A、B 的断口 SEM 形貌图。其中大块的柱状晶粒为原料中的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ，如图中箭头所指，粒状晶粒为新生成的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。而 A 试样中有絮状晶粒，是生成的  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 。B 组中颗粒分布比较均匀，且圆润规则，新生成的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒和原料中的柱状  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒相互键联，出现网络结构的孔隙，分析认为混合粉加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，出现了润湿、溶解再沉淀机制，Si 颗粒溶解进入结晶中间相，然后和  $\text{N}_2$  反应后，通过液相的毛细管作用转移到原料柱状  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒表面沉淀析出  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  新相，使得烧结颗粒圆润规则，烧结密度有所提高，提高了晶粒之间的结合力。

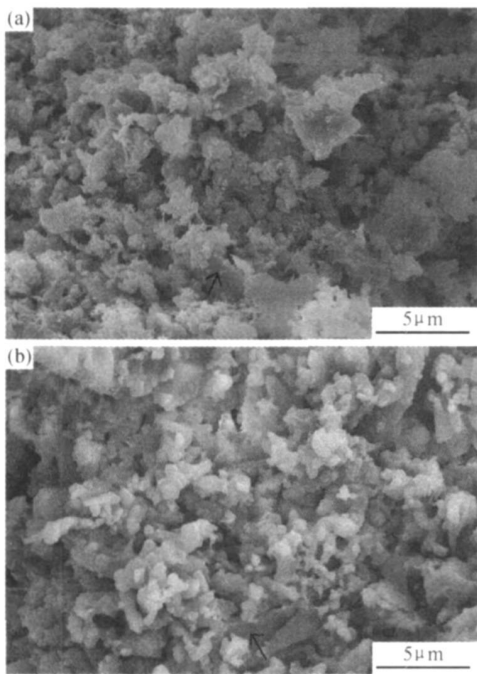


图 3 试样 A(a)、B(b) 反应烧结后断口形貌

Fig. 3 SEM photographs of samples A(a) and sample B(b)

## 2.3 显气孔率和抗折强度

试样的物相组成和组织形貌决定了试样的抗折强度和显气孔率：由表 1 可知，B 组显气孔率略微下降，原因应该是加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  后，有微量结晶中间相形成，提高了烧结的致密度；但 B 组抗折强度明显提高，主要是由于颗粒晶界处结合紧密，新生成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在原柱状  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒上附着生长，有效桥联原料中的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

表 1 试样的抗折强度和显孔隙率

Table 1 Flexural strength and porosity of samples

No	Flexural strength/MPa	Porosity/%
A	28.1	48.4
B	45.2	46.3

A 组强度低，原因一是  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  晶粒本身强度不够，因为其晶粒内化学键类型与玻璃相相似<sup>[10]</sup>，且其与原  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒表面处结合不紧密，二是其显微组织不均匀。

## 3 结论

(1) 质量配比为 3:7 的  $\text{Si}_3\text{Si}_3\text{N}_4$  复合粉在高纯  $\text{N}_2$  气氛下 1350℃ 保温时间 12h，Si 粉可全部氮化，反应产物为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 。加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  烧结助剂后，由于形成界面中间相，使得反应产物全部转变为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

(2) 加入 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  烧结助剂后形成的结晶中间相在烧结过程中具有溶解再沉淀作用，使得多孔陶瓷微观形貌由杂乱转变为圆润规则，生成的新相粒状  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  有效桥联原料中堆积的柱状  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。

(3) 加入 5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  烧结助剂后，多孔陶瓷在显气孔率略降的同时抗折强度由 28.1 MPa 提高到 45.2 MPa。

## 参考文献

- [1] 葛伟萍, 赵昆渝, 李智东. 氮化硅多孔陶瓷[J]. 云南冶金, 2004, 33(1): 47-52.
- [2] 胡锐, 朱冠勇, 毕晓勤, 等. 液相浸渗用多孔预制体制备的研究现状[J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(5): 53-57.
- [3] 周伟, 胡文彬, 张荻, 等. 三维连续网络结构增强金属基复合材料及其制备[J]. 科学通报, 1999, 44(6): 608-612.
- [4] 崔峰, 耿浩然, 田宪法, 等. 多孔网状  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷增强体的制备[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 655-628.
- [5] KAWAI C, PARK JIN-JOO. Mechanical and thermal properties of  $\text{Al-Si}_3\text{N}_4$  composites fabricated by the infiltration of molten Al into a porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic with network[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001(20), 385-388.
- [6] VARONG PAVARAJARN. Roles of Gas and Solid Components in the Direct Nitridation of Silicon[D]. The doctor thesis of Oregon State University, 2002, 12.
- [7] LEE JOO-SIN, MUN JI-HUN, HAN BYUNG-DONG. Effect of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  seed particles on the property of sintered reaction bonded silicon nitride[J]. Ceramics International, 2003(29): 897-905.
- [8] ZHU XINWEN, ZHOU YOU, HIRAO K. Post densification behavior of reaction bonded silicon nitride (RBSN): Effect of various characteristics of RBSN[J]. Journal of Materials Science, 2004(39): 5785-5797.
- [9] 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004. 124.
- [10] 徐鑫, 黄莉萍, 葛其明, 等. 无压烧结制备氮化硅陶瓷[J]. 无机材料学报, 2001, 16(1): 165-168.

收稿日期: 2007-04-11; 修订日期: 2008-01-02

作者简介: 马壮(1974—), 男, 副教授, 主要从事梯度陶瓷金属复合材料的研究, 联系地址: 北京理工大学材料学报材料科学与工程学院(100081), E-mail: hstrong929@bit.edu.cn