

助烧剂对无压烧结 Si_3N_4 力学性能的影响

贾德昌 金日梅 周 玉

(哈尔滨工业大学 哈尔滨 150001)

文 摘 研究了三种助烧剂 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ 对 $1800 \times 3 \text{ h}$ 工艺下无压烧结 Si_3N_4 力学性能的影响情况。发现材料力学性能主要决定于助烧剂的种类,其次取决于含量。其 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ 虽使最终生成的 Si_3N_4 长径比较小,线度尺寸最短,但最利于致密化,因而使材料力学性能最佳,添加量(质量分数)为 $12\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 6\% \text{ AlN}$ 时,陶瓷的抗弯强度、断裂韧性和维氏硬度分别达到 431.6 MPa 、 $5.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 14.52 GPa 。

关键词 助烧剂, Si_3N_4 , 力学性能, 无压烧结

Effect of Sintering Aids on Mechanical Properties of Pressurelessly Sintered Si_3N_4

Jia Dechang Jin Rimei Zhou Yu

(Harbin Institute of Technology Harbin 150001)

Abstract Three kinds of sintering aids MgO , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ are chosen and effect of them and their contents on mechanical properties of pressurelessly sintered ($1800 \times 3 \text{ h}$) Si_3N_4 is investigated. It is shown that the mechanical properties are predominantly determined by the kinds of sintering aids and then by the contents. Of the three kinds sintering aids, $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ is the most beneficial for densification of the ceramics because of the smallest aspect ratio of the rod shaped Si_3N_4 crystals. Therefore, premium mechanical properties of the corresponding ceramics are obtained with the flexural strength, fracture toughness and the Vickers hardness of 431.6 MPa , $5.10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ and 14.52 GPa respectively, when $12\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 6\% \text{ AlN}$ are added.

Key words Sintering aids, Si_3N_4 , Mechanical properties, Pressureless sintering

1 引言

氮化硅陶瓷因具有高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化和耐磨损以及抗热震等优点而成为新型高温结构陶瓷材料的杰出代表^[1],它是未来高温热交换器、燃气轮机定子、转子和叶片及高温燃气喷管内衬等的理想候选材料,并且已在刀具等上获得应用。另外, Si_3N_4 陶瓷还具有较理想的高温介电性能,因而作为未来航空、航天机电防热材料也倍受瞩

目。在氮化硅陶瓷的各种制备方法中,无压烧结是成本最低的一种,因而在力学性能要求不苛刻的场合具有很大推广前景。本文在对比研究 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ 对无压烧结 Si_3N_4 陶瓷显微组织影响的基础上,探讨了助烧剂种类及含量对 Si_3N_4 陶瓷力学性能的影响情况。

2 材料制备与试验方法

原始 Si_3N_4 粉末主晶相为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,其含量大于

收稿日期:1999-10-08

贾德昌,1969年出生,博士研究生,主要从事陶基复合材料及机械合金化铝基复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2000年 第4期

— 45 —

90 % (质量分数,下同),粉体平均粒径为 0.5 μm 。助烧剂 MgO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 AlN 均为亚微米级粉末,其中 Y_2O_3 为高纯 (99.9 %) 化学试剂,其余则为分析纯。设计的三个系列材料 SNM、SNAA 和 SNYA 的分配比见表 1。

表 1 试验材料的成分设计

Tab.1 Composition of the specimens

代号	组成
SNM1	- $\text{Si}_3\text{N}_4 + 10 \% \text{MgO}$
SNM2	- $\text{Si}_3\text{N}_4 + 20 \% \text{MgO}$
SNAA1	- $\text{Si}_3\text{N}_4 + 8 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 4 \% \text{AlN}$
SNAA2	- $\text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \% \text{AlN}$
SNYA1	- $\text{Si}_3\text{N}_4 + 8 \% \text{Y}_2\text{O}_3 + 4 \% \text{AlN}$
SNYA2	- $\text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \% \text{Y}_2\text{O}_3 + 6 \% \text{AlN}$

按设计成分配制粉料,球磨湿混 24 h 后烘干。采用冷等静压成型,成型压力 350 MPa,保压 4 min,制得 20 mm 的柱坯,再于 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1 MPa 氮气下烧结 3 h,获得最终试样。切制出三点弯曲强度和单边切口梁试样,尺寸分别为 3 mm \times 4 mm \times 20 mm 和 2 mm \times 4 mm \times 20 mm,在 Instron—1186 型电子试验机上测定抗弯强度和断裂韧性,跨距均为 16 mm,压头移动速率分别为 0.5 mm/min 和 0.05 mm/min。

在日立 X-650 型 SEM 上观察晶粒组织与断口形貌。

3 结果与讨论

3.1 烧结助剂对陶瓷致密化及晶粒组织的影响

为了便于对材料力学性能的讨论分析,首先分析材料的致密度和晶粒组织。对照三个系列试样的致密度测试结果 (表 2), Si_3N_4 陶瓷的致密化主要受烧结助剂种类的制约,同时还受添加量的影响^[2]。SNAA 系试样的烧结致密化效果最差,SNYA 系材料的最好。

表 2 试验材料的致密度

Tab.2 Relative densities of the specimens %

试样代号	致密度
SNM1	88.0
SNAA1	79.7
SNAA2	83.8
SNYA1	92.4
SNYA2	94.3

三个系列材料试样的 SEM 组织观察见图 1。对 SNM 系材料晶粒组织的 SEM 观察发现 [图 1(a)], Si_3N_4 棒状晶表面光滑,棒晶从头到尾粗细均匀,且大多数棒晶尺寸相互接近。



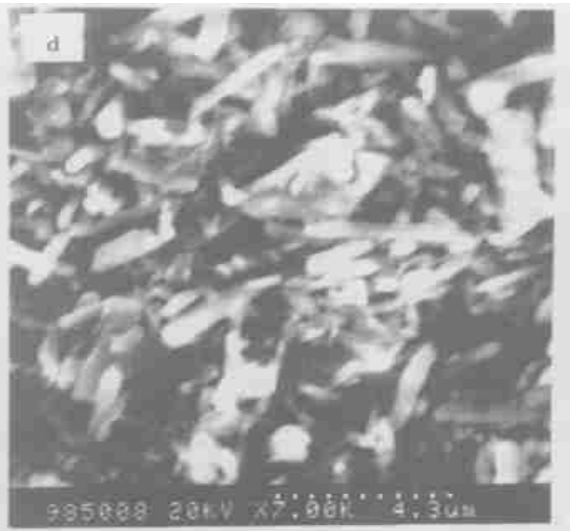
(a) SNM1



(b) SNM2



(c) SNAA1



(d) SNAA2



(e) SNYA1



(f) SNYA2

图1 三个系列材料试样的SEM组织观察

Fig. 1 SEM microstructures of the three kinds of specimens

SNAA系材料生成 β -Sialon的形态和尺寸与SNM系的存在显著差别,首先,SNAA1中 β -Sialon粗细呈明显两极分化趋势,细针状 β -Sialon直径不足 $0.2\mu\text{m}$,粗棒状 β -Sialon直径则在 $0.4\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 以上,这两种 β -Sialon的轴向尺寸却很接近[图1(b)],较细的 β -Sialon长径比可达20以上;另外,助烧剂含量提高后, β -Sialon棒晶粗细、长短变得都很均匀一致,且长径比较前者有所降低[图1(c)]。

宇航材料工艺 2000年 第4期

SNYA系材料的 β - Si_3N_4 棒晶则更粗,多在 $0.6\mu\text{m}$ 以上,长度却明显减小但尺寸较均匀一致,多为 $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ [图1(d)、(e)]。

对照它们相应的晶粒组织可发现,SNM和SNAA系材料之所以致密度低,与它们所生成的棒状晶尺寸较大有关。 β - Si_3N_4 和 β -Sialon棒状晶定向生长会在空间上形成相互交织搭接的结构,棒状晶越长,交织架桥的几率越大,形成的传质盲区越

多,越不利于材料的致密化。反之,SNYA系陶瓷 - Si_3N_4 尺寸较短,则这种传质盲区越不易出现,因而才越容易获得高的致密度。

另外,在同种烧结助剂条件下,增加烧结助剂的含量可进一步改善烧结效果。三种烧结助剂中, $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{AlN}$ 最有效,如果适当增大添加量,有可能获得更高的致密度。

3.2 力学性能

试验材料的力学性能见表3。

表3 试验材料的力学性能*

Tab.3 Mechanical properties of the specimens

材料代号	抗弯强度 / MPa	弹性模量 / GPa	断裂韧性 / $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$	维氏硬度 / GPa
SNMI	325.2	338.2	5.60	8.7
SNAA1	250.4	156.9	2.68	3.67
SNAA2	283.3	229.7	4.82	7.04
SNYA1	415.8	325.7	4.56	7.48
SNYA2	431.6	366.9	5.10	14.52

*SNM2 试样因出现较严重的凸泡现象而未能制成性能试样。

由表3可见,材料力学性能显著地受烧结助剂的种类制约,性能高低因助烧剂不同明显分为三个档次,这与致密度的结果具有很好一致性。SNAA系材料因致密化效果最差,其各项力学性能指标,如抗弯强度、弹性模量、断裂韧性和维氏硬度等,在三个系列材料中最低,而SNYA系材料的抗弯强度、弹性模量、断裂韧性和维氏硬度指标最高。对于

SNAA和SNYA两个系列材料,增加烧结助剂的含量提高了材料的致密度,使力学性能均有一定改善,如SNYA2抗弯强度、弹性模量、断裂韧性和维氏硬度较SNYA1全面提高,为试验中几种试样中最高者,分别达到了431.6 MPa、366.9 GPa、5.10 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和14.52 GPa。

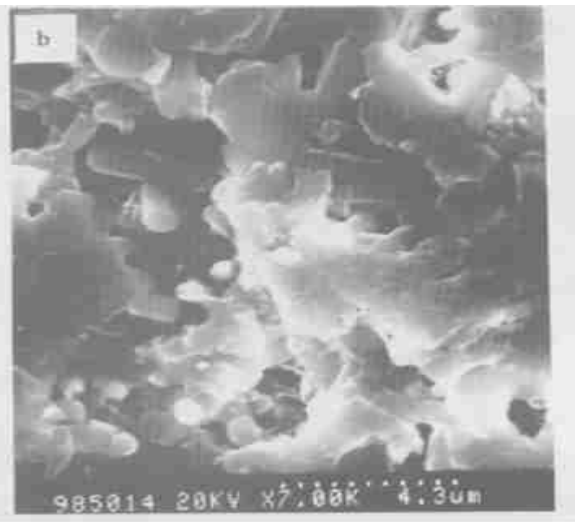
3.3 断口形貌的SEM观察

由前文可知几种试样的晶粒组织差别较明显,但它们的断口形貌特征却非常接近[图2(a)~(e)],即大部分区域为棒状晶被直接拔断后显现的平滑断面,局部位置有棒状晶被拔出的迹象,这部分棒状晶可能起到了较好的自补强增韧作用。另外,还有很多微孔洞及存在于其中的棒状晶,这些棒晶不能起到补强增韧作用。

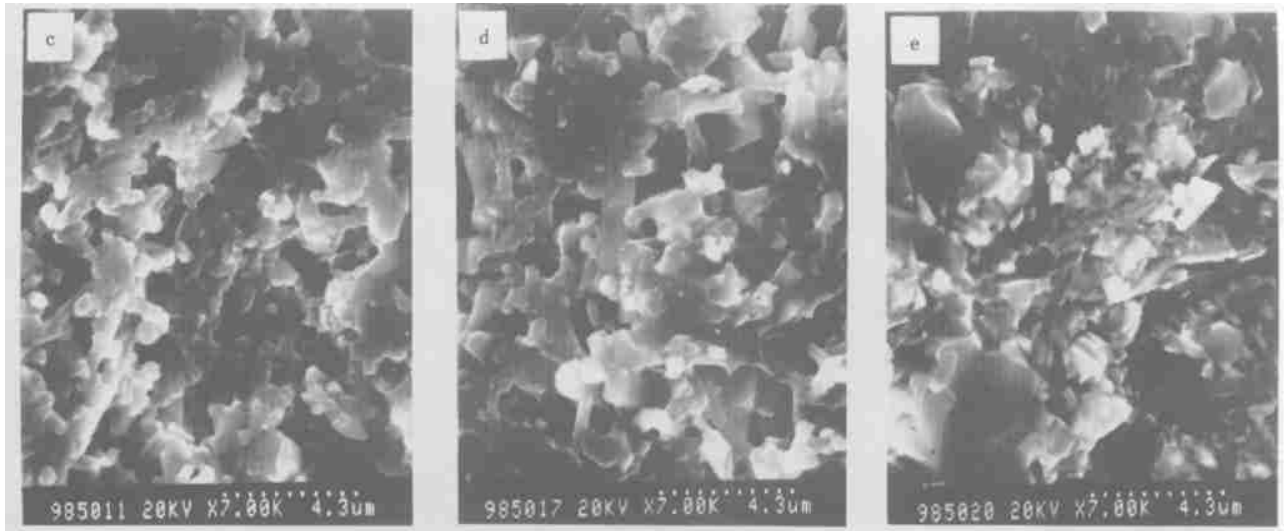
将三个系列材料的晶粒组织、致密度与性能对照可见,晶粒的发育状况和长径比不如材料致密度对性能的影响明显,即:助烧剂对材料性能的影响主要与致密度高低有关,而对 - Si_3N_4 和 - Sialon 棒状晶的形态与尺寸不敏感。所以,在进行 Si_3N_4 陶瓷的组织设计时,要兼顾棒状晶的长径比和材料的致密化问题,在首先保证材料致密度前提下,再追求具有最佳自补强增韧效果的棒状晶长径比。SNYA系材料正是由于 - Si_3N_4 具有较合适的长径比,使材料密度提高,同时又较好发挥了其自补强增韧作用,因而获得较高的抗弯强度、弹性模量、断裂韧性和维氏硬度。



(a) SNMI



(b) SNAA1



(c) SNAA2

(d) SNYA1

(e) SNYA2

图 2 三个系列材料试样的 SEM 断口形貌观察

Fig. 2 SEM fractographies of the three kinds of specimens

4 结论

在 1 800 °C × 3 h 无压烧结的条件下, Si₃N₄ 陶瓷的力学性能因助烧剂不同具有显著差别,按 Al₂O₃ + AlN、MgO、Y₂O₃ + AlN 的顺序,材料的力学性能呈递增趋势。对于 Al₂O₃ + AlN 和 Y₂O₃ + AlN,适当增加助烧剂含量会改善材料的力学性能。助烧剂对材料

性能的影响主要与致密度有关,而对 Si₃N₄ 和 Sialon 棒状晶的形态与尺寸不敏感。

参考文献

- 1 郭景坤. 中国先进陶瓷研究及展望. 材料研究学报, 1997;11(6):595
- 2 Pyzik A J, Carroll D F. Technology of self-reinforced silicon nitride. Annu. Rev. Mater. Sci., 1994;24:189~212

离子铣

离子铣(离子束刻蚀)是利用离子束轰击固体表面的溅射作用,剥离加工各种几何图形的一种新工艺。

电火箭发动机本体是一种大面积离子源,利用它产生的离子束,可对固体材料溅射刻蚀,对固体器件进行微细加工。本成果将这种离子源用于声表面波器件和动压陀螺气体轴承沟槽的刻蚀加工,研制成离子束刻蚀机。若刻蚀等深度的沟槽,可用电机传动的旋转工作台;若刻蚀深度加权沟槽,则用计算机控制的平移工作台。

本机具有超精细加工能力(亚微米级),可精确控制射束能量、密度和方向。从而灵活控制沟槽深度、槽壁斜度和加工速率。无钻蚀现象,能加工任何材料(导体、半导体和介质),技术指标先进。其关键部件——阳极直径 150 mm 的离子源,是目前国内有效束径最大的离子源,均匀区可达 400 mm 以上,相当于近期国际水平。主要用于微电子工业、光学工业、表面科学、应用声学、材料科学、真空技术和特种加工等领域。

利用此设备研制的沟槽栅声表面波脉冲压缩滤波仪器和谐振器,其性能达到国际水平。满足国内需要,打破了依赖进口的局面。多功能离子束溅射机,又开发出新的应用领域。

·李连清·