

烧结温度对 Si_3N_4 显微结构及性能的影响

余娟丽¹ 王红洁¹ 张健² 严友兰¹ 乔冠军¹

(1 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室,西安 710049)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 基于凝胶分子造孔机理,通过提高凝胶注模工艺中有机单体含量,制备微多孔氮化硅陶瓷,研究了烧结温度对 Si_3N_4 微多孔陶瓷烧结体的显微结构、强度、气孔率、孔径等方面的影响。结果表明,温度升高有利于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶相的生成,烧结温度为 1 680℃ 时,氮化硅陶瓷烧结体中 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 并存,当烧结温度为 1 730 和 1 780℃ 时,氮化硅陶瓷烧结体的晶相全部为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$;陶瓷烧结体的孔径均 $<1\ \mu\text{m}$,而且孔径分布范围较窄、较均匀;随着烧结温度的提高,陶瓷烧结体的强度单调上升而气孔率下降。

关键词 凝胶注模,微多孔氮化硅陶瓷,烧结温度,强度,气孔率

Effects of Sintering Temperature on Microstructure and Performances of Micro-Porous Si_3N_4 Ceramics

Yu Juanli¹ Wang Hongjie¹ Zhang Jian² Yan Youlan¹ Qiao Guanjun¹

(1 State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Based on the principle of pore forming of gel molecule during gel-casting preparation of porous ceramics, micro-porous Si_3N_4 ceramics was prepared. Effects of sintering temperature on the microstructure and performances of micro-porous Si_3N_4 ceramics were investigated. The experimental results indicate that: the increase of sintering temperature is conducive to the formation of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ crystal phase, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ crystal phases coexist in sintering body at 1680℃, and only $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ crystal phase exists at 1730℃ and 1780℃; the median pore diameter of porous Si_3N_4 ceramics is less than $1\ \mu\text{m}$, and the distribution of pore diameter is narrow and uniform; with the increase of sintering temperature, porosity of Si_3N_4 ceramics decreases and the flexural strength increases.

Key words Gel casting, Micro-porous Si_3N_4 ceramics, Sintering temperature, Flexural strength, Porosity

0 引言

氮化硅陶瓷具有高比强、高比模、耐高温、抗氧化和耐磨损等优点,在高温、高速、强腐蚀介质的工作环境中具有特殊的使用价值,同时具有良好的导热性、抗热震性、高频电磁波透过性、较低的介电常数和介电损耗等特性,且介电性能随温度变化较小,这使得氮化硅陶瓷在航空航天、电子领域得到了广泛的应用^[1-3]。

凝胶注模成型工艺(Gel casting)是一种广泛应

用的近净尺寸成型技术,它采用非孔模具,通过浆料中少量添加剂的化学反应作用,陶瓷浆料原位凝固形成坯体,获得具有良好微观均匀性的素坯,可显著提高材料的可靠性。

本文以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 材料为原料,添加微量的 Y_2O_3 、 Al_2O_3 烧结助剂,研究了烧结温度对烧结体的微观结构、强度、气孔率、孔径等方面的影响。

1 实验

1.1 原料

收稿日期:2008-12-25;修回日期:2009-04-23

基金项目:国家重点实验室先进功能复合材料项目(9140C5602040805);新世纪大学优秀人才计划;973项目(2006CB601201);陕西省重点科学技术项目(2005K06-G22)

作者简介:余娟丽,1978年出生,博士研究生,主要研究多孔陶瓷材料。E-mail: yujuanli@126.com

Si_3N_4 粉(平均粒径约为 $0.37 \mu\text{m}$, α 相质量分数 $>94\%$), Al_2O_3 (平均粒径为 $1.07 \mu\text{m}$, 纯度 $>99\%$) 和 Y_2O_3 (平均粒径为 $4.74 \mu\text{m}$, 纯度 $>99\%$), 单体为丙烯酰胺(AM), 交联剂为 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺(MBAM), 分散剂为聚丙烯酰胺(PAA - NH_4), 引发剂为过硫酸铵(APS), 利用浓氨水调 pH 值。实验中, 加入少量聚丙烯酰胺(PAM), 可克服凝胶注模过程中因氧阻聚而使与空气接触部分的坯体产生表面起皮剥落现象^[4]。

1.2 实验

1.2.1 坯体制备

首先在 PAM, 2% (质量分数), 基于氮化硅粉体的水溶液中, 加入一定量的单体和交联剂以及分散剂形成预混液, 同时加入氮化硅粉体和烧结助剂 (Al_2O_3 和 Y_2O_3), 调节 pH 值; 然后球磨 12 h 后制得浆料, 浆料被真空除气后加入引发剂, 再次除气后注浆; 在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 下, 反应 $30 \sim 60 \text{ min}$ 使浆料胶凝固化, 脱模; 最后在 25°C 、湿度 98% 条件下, 干燥而得到坯体。

1.2.2 坯体脱脂

从干燥后坯体的热失重分析曲线中可知, 失重主要从 220°C 开始, 550°C 结束。由于坯体中的有机物含量较高, 依据坯体的热失重试验分析, 脱脂所选用的具体制度如下: 室温 $\sim 200^\circ\text{C}$, 升温速率为 $60^\circ\text{C}/\text{h}$; $200 \sim 550^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{h}$; 在 550°C 保温 8 h。

1.2.3 烧结

在常压下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至烧结温度, 保温 1 h, 得到陶瓷烧结体。本次进行了三个烧结温度实验, 烧结温度分别为 1680 、 1730 和 1780°C 。

1.3 性能测试

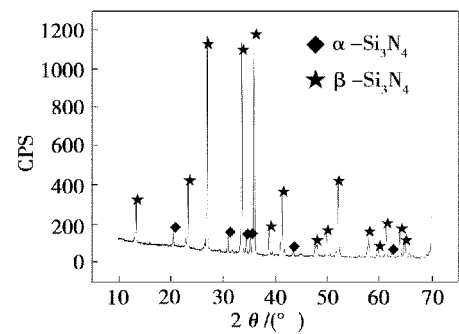
采用 PHS - 25 型酸度计测悬浮体的 pH 值; 利用 Archimedes 排水法测定材料的开口气孔率; 采用 SANS - CMT5104A 型电子万能试验机, 以三点弯曲法测定微多孔氮化硅陶瓷的弯曲强度; 采用 XRD - 6000 型 X 射线衍射分析仪分析材料的物相组成; S - 2700 型扫描电子显微镜观察材料断口形貌。

2 结果与讨论

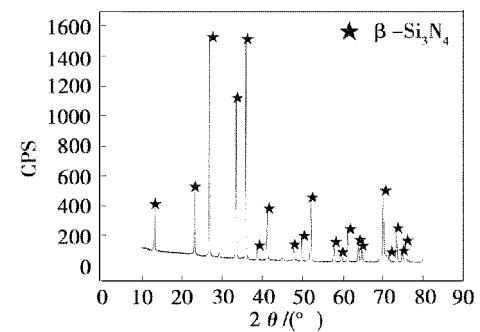
2.1 烧结温度对氮化硅陶瓷烧结体晶相的影响

图 1 是不同烧结温度下试样的 XRD 图谱, 分析结果表明, 温度升高有利于 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 晶相的生成。当烧结温度 1680°C 时, 氮化硅陶瓷烧结体的晶相转化不完全, 既有 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 晶相的生成, 又存在部分未转化的 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 相。当烧结温度为 1730 和 1780°C 时, 烧结体中 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 完全转化为 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 相。一般认为, $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 是稳定的晶型, 它可在所有温度范围存在, 目前只发现 Si_3N_4 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变, 而没有发现 $\beta \rightarrow \alpha$ 的相变。 Si_3N_4 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变是重构型的, 宇航材料工艺 2009 年 第 5 期

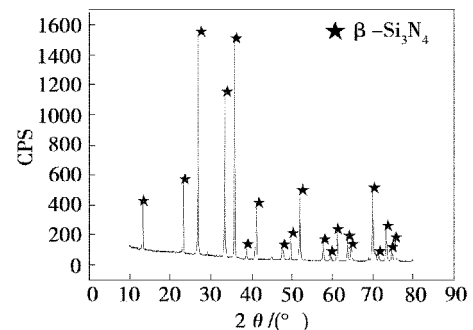
需要有一定的活化能来打破原有的 Si—N 键, 此相变在 $1400 \sim 1800^\circ\text{C}$ 发生, 通过必须有液相参与的溶解 - 扩散 - 沉淀机制得以实现。在 1680°C 时, 由于烧结温度较低, 提供的用来打破原有 Si—N 键活化能太低, 同时溶解 - 沉淀等传质过程没有充分进行, 导致相变不完全, $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 相棒状晶没有充分发育, 因而氮化硅陶瓷烧结体的晶相转化不完全, 出现了 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 相和 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 相并存 [图 1(a)]。随烧结温度的升高, 在 1730 和 1780°C 时, 提供的活化能足以打破原有的 Si—N 键, 有利于 Si_3N_4 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, 且高的烧结温度使得溶解 - 沉淀等传质过程进行充分, 氮化硅陶瓷烧结体的晶相全部转化为 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 相, 且 β 相棒状晶发育充分 [图 1(b)、(c)]。



(a) 1680°C



(b) 1730°C

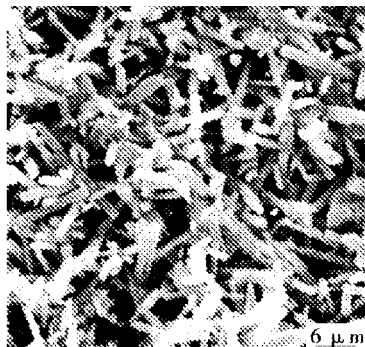


(c) 1780°C

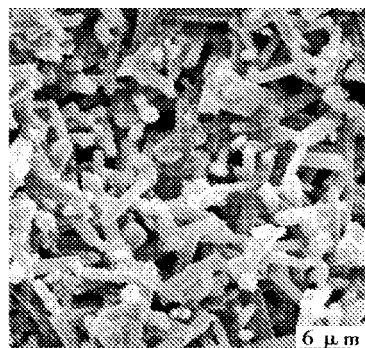
图 1 不同烧结温度下氮化硅试样 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Si_3N_4 ceramics at different sintering temperatures

2.2 烧结温度对氮化硅陶瓷微观结构的影响

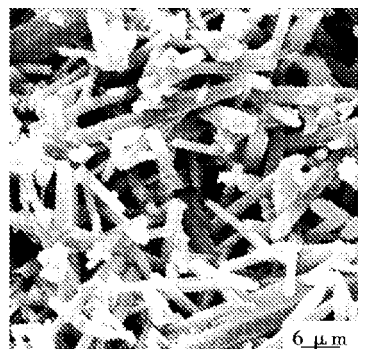
不同烧结温度下,氮化硅陶瓷试样断口在扫描电镜下的形貌见图2。从图2(a)中可知,在1 680℃时,氮化硅陶瓷烧结体的显微结构中,等轴状的 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 和较细的长柱状 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 相互交织,主要以等轴状的 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 存在,而棒状晶较细、粒径较小的 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 较少,同时其微观结构中存在一些较大的孔隙。随烧结温度的升高,在1 730和1 780℃时,细晶粒减少,粗晶粒增加,同时出现部分异常长大的晶粒,棒状晶粗化,大孔隙明显减少,致密化程度增加[图2(b)、(c)]。



(a) 1 680℃



(b) 1 730℃

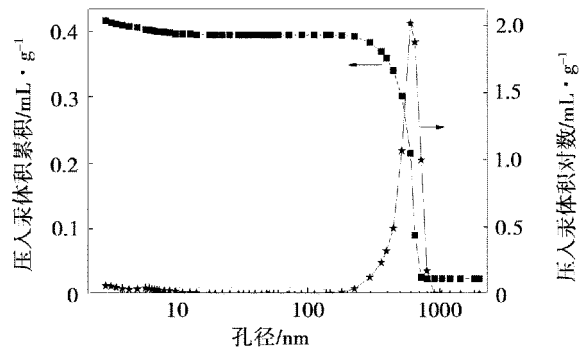


(c) 1 780℃

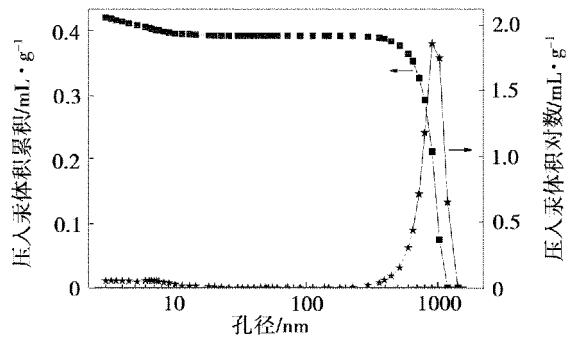
图2 不同烧结温度下氮化硅试样断口形貌
Fig.2 SEM fracture surface of Si_3N_4 ceramics at different sintering temperatures

2.3 烧结温度对氮化硅陶瓷孔径的影响

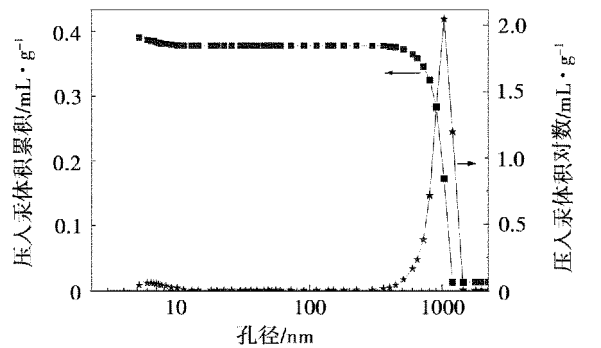
图3显示了不同烧结温度下多孔氮化硅陶瓷试样的孔径分布,可以看到,多孔氮化硅陶瓷烧结体的孔径均小于1 μm ,而且分布范围较窄、较均匀。



(a) 1 680℃



(b) 1 730℃



(c) 1 780℃

图3 不同烧结温度下氮化硅试样的孔径分布

Fig.3 Pore diameter distributions of Si_3N_4 ceramics at different sintering temperatures

2.4 烧结温度对氮化硅陶瓷强度和气孔率的影响

图4显示了烧结温度对氮化硅多孔陶瓷强度和气孔率的影响,随着烧结温度的提高, Si_3N_4 陶瓷烧结体强度单调上升而气孔率下降。

烧结温度为1 680℃时,由于溶解-沉淀等传质过程没有充分进行,导致相变不完全, β 相棒状晶没有充分发育,所以氮化硅陶瓷烧结体的显微结构为等轴状的 $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 和较细的长柱状 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 相互交织,其中 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 棒状晶较细、粒径较小,无法充分发挥 β 相棒状晶的自增韧作用,同时其微观结构中存在一些较大的孔隙,大孔隙是其断裂源,存在较大孔隙以及较细的棒状晶粒,使得在1 680℃时陶瓷烧结体强度较低而气孔率较高。随烧结温度的升高,在1 730和1 780℃时,细晶粒减少,粗晶粒增加,

同时出现部分异常长大的晶粒,棒状晶粗化,大孔隙明显减少,致密化程度增加,从而导致其强度增加而气孔率降低。

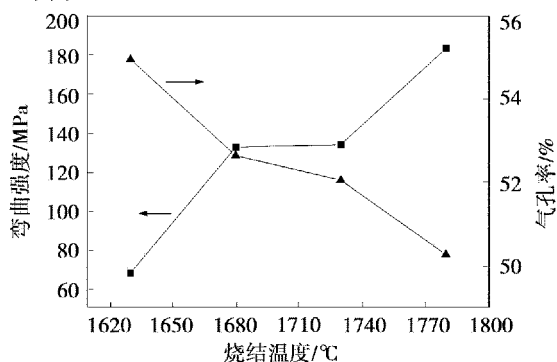


图4 烧结温度对氮化硅陶瓷强度和气孔率的影响

Fig. 4 Influences of sintering temperature on flexural strength and porosity of porous Si_3N_4 ceramics

3 结论

(1) 在 1 680、1 730、1 780°C, 温度升高有利于 β - Si_3N_4 晶相的生成, 烧结温度为 1 680°C 时, 氮化硅

陶瓷烧结体中 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 并存, 当烧结温度为 1 730 和 1 780°C 时, 氮化硅陶瓷烧结体的晶相全部为 β - Si_3N_4 。

(2) 陶瓷烧结体的孔径均小于 1 μm , 而且分布范围较窄, 孔径较均匀; 随着烧结温度的提高, 陶瓷烧结体强度单调上升而气孔率下降。

参考文献

- 1 Riley F L. Silicon nitride and related materials. Journal of the American Ceramic Society, 2000; 83(2): 245
- 2 Yang J F, Ohji T, Kanzaki S et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics with controlled porosity. Journal of the American Ceramic Society, 2002; 85(6): 1 512
- 3 Mori H, Mase S, Yoshimura N et al. Fabrication of supported Si_3N_4 membranes using the pyrolysis of liquid polysilazane precursor. Journal of Membrane Science, 1998; 147(1): 23
- 4 Ma J T, Xie Z P, Miao H Z et al. Gelcasting of alumina ceramics in the mixed acrylamide and polyacrylamide systems. Journal of the European Ceramic Society, 2003; 23(7): 2 273

(编辑 吴坚)

欢迎订阅 2010 年《化学推进剂与高分子材料》

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究院主办, 中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊, 是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊, 《万方数据-数字化期刊群》全文收录期刊, 《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊, 《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊。

本刊主要报道聚氨酯、胶黏剂、涂料、工程塑料等高分子材料, 化学推进剂原材料以及精细化工等相应专业研究论文、专论与综述、生产实践经验总结、新产品和新知识介绍、国内外科技信息及市场动态等。

本刊内容新颖, 信息量大, 印刷质量好, 在全国化工系统中有一定影响。在 1993, 1996, 2002 年全国石化系统化工期刊评比中连获优秀期刊奖。2006 年荣获第六届全国石油和化工行业优秀期刊(专业技术类)二等奖。

本刊为双月刊。国内刊号为 CN 41-1354/TQ, 国际刊号为 ISSN 1672-2191, 广告经营许可证号为 4103004000006。采用国际标准大 16 开, 由专业印刷厂精心承作。彩色封面印刷, 设计装潢精美, 正文内容及插页广告均用铜版纸。内地: 每期定价 10 元, 全年定价 60 元; 港澳台: 50 美元/年(400 港元/年); 国外: 60 美元/年。皆含邮资。国内读者可在全国各地邮局订阅(邮发代号 36-399), 也可通过银行或邮局汇款至本编辑部订阅, 同时本刊又参加了全国非邮发报刊联合发行等, 以方便单位和个人订阅。竭诚欢迎订阅者随时来电来函索取订单。

本刊地址: 河南省洛阳市王城大道 69 号(471000)

联系人: 徐梅青 王喜荣 联系电话: 0379-62301694 62303751

传真: 0379-62307056 E-mail: lminfo2000@yahoo.com.cn

户名: 黎明化工研究院

开户行: 工行九都支行营业部

账号: 1705 0240 1920 0032 815