

# 原位生成 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶种 协同增韧 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷研究

黄正宇 李淑琴 于长清 裴雨辰

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

**文 摘** 采用原位生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  与添加  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶种的方法协同增韧,利用凝胶注模成型、无压烧结制备了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷材料,研究了协同增韧对材料力学性能和显微结构的影响。结果表明:通过添加 5% (质量分数) 的  $\text{SiO}_2$  原位生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  使材料的弯曲强度和断裂韧度有明显提高,分别达到 359.8 MPa 和  $4.67 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,通过添加 5% 质量分数的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶种,得到的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷材料中柱状  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  相生长完好、均匀分布,与板状  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  结合良好。综合以上两种增韧机制使材料的力学性能进一步提高,弯曲强度为 486.7 MPa,断裂韧度达到  $6.38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

**关键词**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 晶种,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , 增韧

## $\text{Si}_3\text{N}_4$ Composite Toughened Synergistically by Forming in Situ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and Adding $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Seed

Huang Zhengyu Li Shuqin Yu Changqing Pei Yuchen

(Research Institute of Aerospace Special Material & Technology, Beijing 100074)

**Abstract**  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Composite was fabricated by gelcasting and pressureless sintering, which was toughened synergistically by forming in situ  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  and adding  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  seed. The effect of synergistic toughening on mechanical properties and microstructures of the composite was studied. The results indicated that the flexural strength and the fracture toughness, 359.8 MPa and  $4.67 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  respectively, were increased obviously by adding 5wt. %  $\text{SiO}_2$  to form in situ  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . The mechanical properties could be further improved by adding 5wt. %  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  seed. In the microstructure, the long rod-like  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  grains grew perfectly evenly distributed in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic material well combined with the board-shaped  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . The flexural strength and the fracture toughness of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Composite could be up to 486.7 MPa and  $6.38 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  respectively.

**Key words**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Seed,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , Toughen

### 1 引言

氮化硅陶瓷具有良好的室温和高温力学性能,作为重要的结构材料之一已在许多领域得到应用。凝胶注模成形<sup>[1~2]</sup>技术是一种近净尺寸成型技术,具有许多显著优点,如浆料凝固定型时间较短且可控、坯体组分密度均匀可加工性好、烧结过程中收缩均匀变形小等。无压烧结法是一种较为简单的烧结方法,不受烧结压力的限制,可以烧结较大尺寸和复杂形状的产品。

为了提高氮化硅陶瓷应用的可靠性,改善其断裂韧度是关键问题。Mitomo<sup>[3]</sup>等于 1997 年提出了在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的烧结过程中加入  $\text{SiO}_2$ ,原位生成  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$  复相陶瓷来提高其韧度的方法,研究发现,随着  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  含量的提高, $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的断裂韧度有很大的改善,当  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  体积分数达到 17% 时,断裂韧度能达到  $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。纳米颗粒弥散、外加晶须或纤维都可以在一定程度上提高氮化硅陶瓷材料的断裂韧度<sup>[4~5]</sup>,但这些方法都将提高材料制备的难度和工艺

收稿日期:2008-11-11

作者简介:黄正宇,1984 年出生,硕士研究生,主要从事氮化硅陶瓷材料的研究。E-mail:sure\_hzy@163.com

过程的复杂性,通过添加柱状  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  晶体颗粒作为晶种,可以促使氮化硅晶粒原位异向生长,从而改善陶瓷断裂韧度的自增韧技术是公认的有效方法之一<sup>[6-9]</sup>。

本文采用凝胶注模成型无压烧结制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷材料,采用原位生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  与添加  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  晶种的方法进行协同增韧,研究了该方法对材料力学性能和显微结构的影响。

## 2 实验

### 2.1 原材料

用于制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷材料的粉料主要包括  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , 丙烯酸胺体系作为凝胶体系:有机单体为丙烯酸胺 (AM), 交联剂为  $N, N' -$  亚甲基双丙烯酸胺 (MBAM), 分散剂为  $N, N, N', N' -$  四甲基氢氧化铵 (TMAH), 催化剂为  $N, N, N', N' -$  四甲基乙二胺 (TEMED), 引发剂为过硫酸铵 (APS)。各原料来源、特性等如表 1 所示。

表 1 实验原材料

Tab. 1 Raw and processed materials used in experiments

原料	来源	平均粒径/ $\mu\text{m}$	物相	纯度/% (质量分数)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	北京紫光方大	0.5	$\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ ( $>93\%$ )	$>99.2$
$\text{SiO}_2$	钢铁研究总院	2.48	非晶	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	山东淄博恒基天力 工贸有限公司	1.56	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	99.99
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	有研稀土新材料 股份有限公司	3~4	-	99.99
AM	北京恒聚化工集团 有限责任公司	-	-	$>99$
MBAM	北京化学试剂公司	-	-	$>99$
TMAH	北京化学试剂公司	-	溶剂(10%)	10
TEMED	北京化学试剂公司	-	-	$>98$
APS	北京化学试剂公司	-	-	$>99$

### 2.2 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ 晶种与陶瓷试样的制备

将一定比例的  $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粉料通过球磨混匀,放入石墨模具中,在  $1750^\circ\text{C}$  无压烧结得到  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  晶种。XRD 分析(图 1)表明  $\alpha/\beta$  相转变反应完全。

陶瓷试样的制备采用凝胶注模成型和无压烧结。首先按一定的配比称量一定质量的原始粉料,将粉体与含有有机单体 AM、交联剂 MBAM 和分散剂 TMAH 的溶液混合,制备出稳定、高固相含量( $>45\%$  体积分数)、低黏度( $<1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )的悬浮体。对制备好的悬

浮体进行脱气处理,然后边搅拌边加入催化剂 TEMED 和引发剂 APS,随后将悬浮体浇注到模具中。在引发剂和催化剂的作用下,单体和交联剂交联聚合,形成三维网状凝胶,从而将悬浮体内陶瓷颗粒原位固化,通过控制催化剂和引发剂的用量以及温度来控制胶凝固化的时间。一定时间后脱模得到湿坯,将其干燥得到素坯,将素坯排胶进一步去除黏结剂得到生坯。将生坯放在石墨坩锅中,埋粉无压烧结,烧结气氛为  $\text{N}_2$ ,实验所采用的烧结制度如图 2 所示。

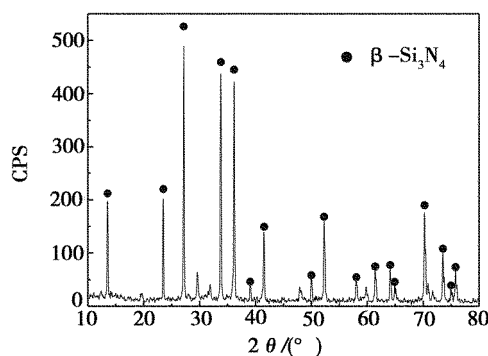


图 1  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  晶种 XRD 分析

Fig. 1 XRD pattern for  $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$  seed

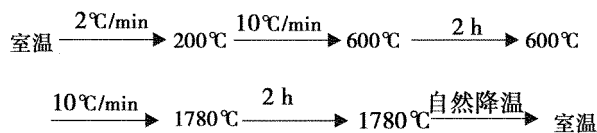


图 2 烧结制度

Fig. 2 Process of sintering applied in experiments

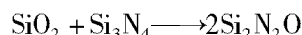
### 2.3 性能测试

用岛津 AG-2000A 型材料试验机测试弯曲强度和断裂韧度,弯曲强度的测量采用三点弯曲法 (JISR160 标准),试样尺寸为  $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ ,加载速率为  $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ ,跨距为  $30 \text{ mm}$ ;断裂韧度的测量采用单边切口梁法 (SENB 法),试样尺寸为  $6 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ ,切口深度  $2.5 \sim 3 \text{ mm}$ ,加载速率  $0.05 \text{ mm}/\text{min}$ ,跨距为  $24 \text{ mm}$ ;用日本理学 RigakuD Max 型 X-ray 衍射仪 ( $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ ,  $40 \text{ kV}$ ,  $30 \text{ mA}$ , 步长  $0.02^\circ$ , 范围:  $10^\circ \sim 90^\circ$ ) 进行材料的物相分析;用 SEM450 扫描电镜观察表面显微结构。

## 3 结果与分析

### 3.1 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的增韧效果

由  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2$  二元系统相图可知在  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2$  二元系统中仅存在一个化合物  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 。在本实验中无压烧结条件下,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  来自反应:



按表 2 中原料配比制备 1# ~ 5#  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷材料试样。XRD 分析表明 1# ~ 5# 试样主要相组成为

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O,图3为3<sup>#</sup>试样的XRD分析。

表2 试样的原料配比表

Tab.2 Proportion of raw materials for each sample  
%(质量分数)

试样	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 <sup>#</sup>	92	0	4	4
2 <sup>#</sup>	89	3	4	4
3 <sup>#</sup>	87	5	4	4
4 <sup>#</sup>	84	8	4	4
5 <sup>#</sup>	82	10	4	4

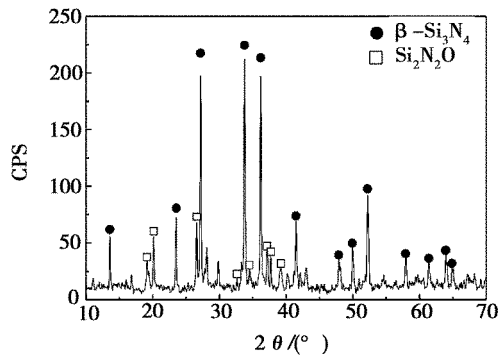


图3 3<sup>#</sup>试样XRD分析

Fig.3 XRD pattern of sample 3<sup>#</sup>

1<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>试样力学性能测试结果如图4所示。由图4可见,在SiO<sub>2</sub>添加量小于5%时,随着添加量的增加,试样弯曲强度小幅增加,断裂韧度显著增长,二

者在SiO<sub>2</sub>添加量为5%处达到峰值,分别为359.8 MPa和4.67 MPa·m<sup>1/2</sup>;而当SiO<sub>2</sub>添加量超过5%时,随着SiO<sub>2</sub>含量的增加,弯曲强度和断裂韧度出现了较大幅度下降。

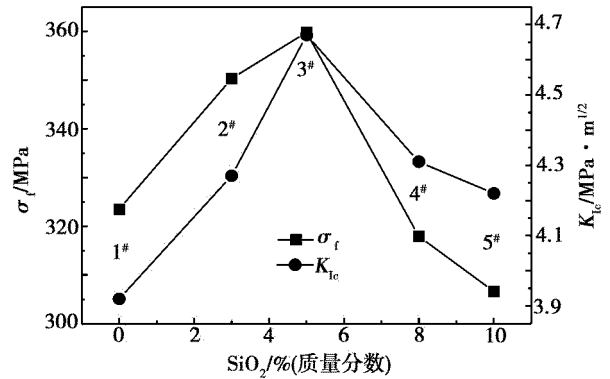


图4 1<sup>#</sup>~5<sup>#</sup>试样力学性能曲线

Fig.4 Curves of mechanical properties of sample with different amount of SiO<sub>2</sub>

在烧结过程中,烧结助剂(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)与部分SiO<sub>2</sub>反应形成液相,促进陶瓷烧结。一方面,在液相的作用下,剩余的SiO<sub>2</sub>与Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>发生反应,转化成板状的Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O相,另一方面,其余部分的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在液相作用下,由α相转化为β相。因此,最终烧结相为β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O和少量玻璃相。图5为不同SiO<sub>2</sub>添加量的试样断口形貌。

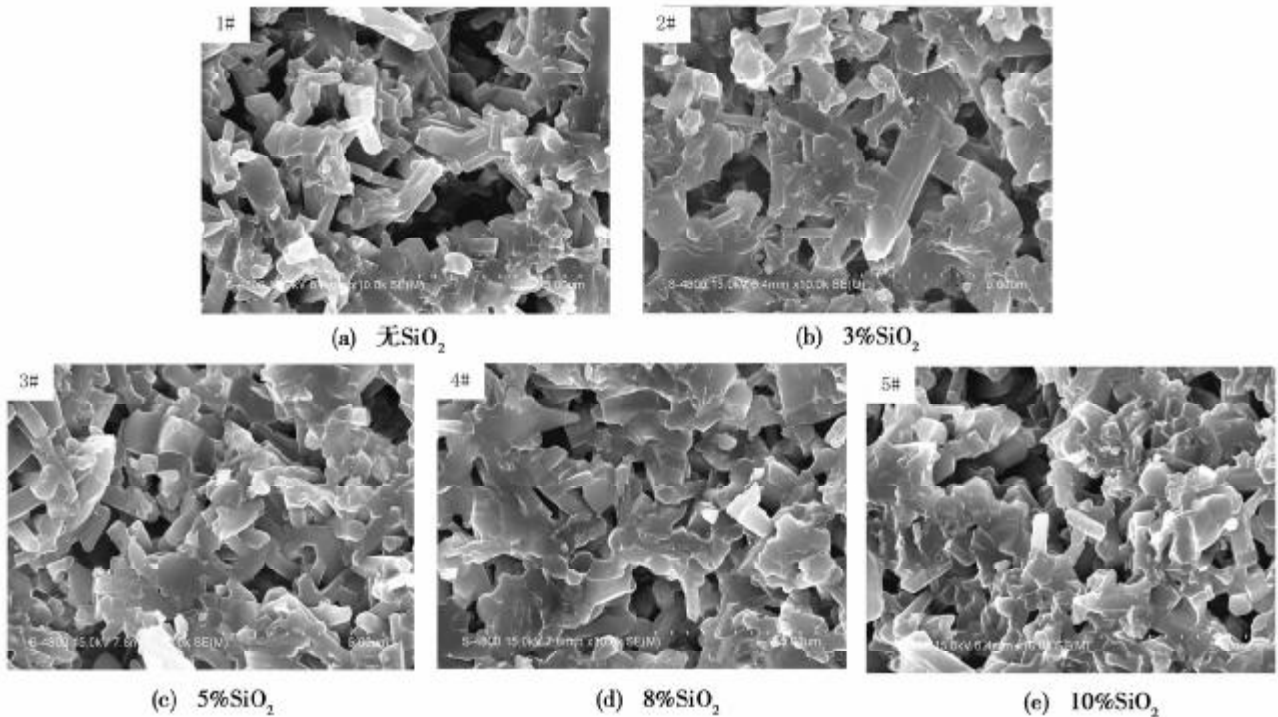


图5 不同SiO<sub>2</sub>添加量试样断口形貌

Fig.5 SEM photographs of samples with different amount of SiO<sub>2</sub>

随着SiO<sub>2</sub>添加量的增加,一方面SiO<sub>2</sub>与Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>反应生成Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O,另一方面,SiO<sub>2</sub>在烧结过程中促进了

液相生成,在液相的作用下促进了颗粒重排作用和溶解-扩散-凝析作用,使板状的Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O相与柱状β

-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结合良好,坯体更致密。当SiO<sub>2</sub>添加量较低时(低于5%),液相量少,液相生成进一步促进材料致密化的作用占主导地位,因此试样的弯曲强度和断裂韧性随着SiO<sub>2</sub>添加量的增加而增大;但当SiO<sub>2</sub>添加量进一步增大后,生成的Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O随之增加,主晶相β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>含量减少,因而试样弯曲强度明显下降,断裂韧性也有所降低。3<sup>#</sup>试样具有最优的强度和韧性,可确定SiO<sub>2</sub>最佳添加量为5%。

### 3.2 晶种的增韧效果

确定SiO<sub>2</sub>添加量为5%,烧结助剂Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比例不变,按表3的试样原料配比。对其进行力学性能测试并与未添加β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶种的3<sup>#</sup>试样进行对比,结果如图6所示。

表3 试样的原料配比表

Tab.3 Proportion of raw material for each sample  
%(质量分数)

试样	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 晶种	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3 <sup>#</sup>	87	0	5	4	4
6 <sup>#</sup>	82	5	5	4	4
7 <sup>#</sup>	77	10	5	4	4
8 <sup>#</sup>	72	15	5	4	4

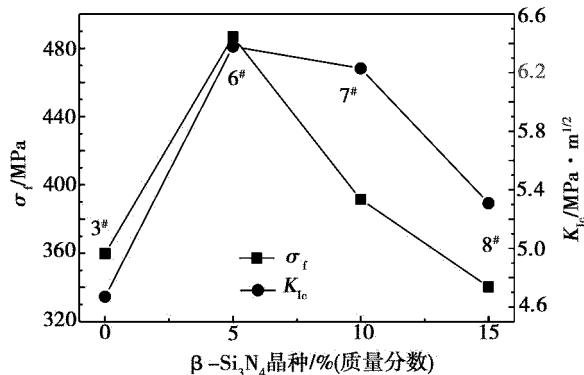


图6 不同β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶种添加量试样力学性能曲线  
Fig.6 Curves of mechanical properties of samples with different amount of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seed

由图6可见,随着β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶种添加量的增加,材料的弯曲强度和断裂韧性均是先增大后减小,在添加量为5%处达到峰值,分别为486.7 MPa和6.38 MPa·m<sup>1/2</sup>。

图7为不同β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶种添加量的试样断口形貌,可以看到6<sup>#</sup>~8<sup>#</sup>试样中柱状β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>相生长良好、均匀分布,直径为0.5~2 μm,长径比为5~8。

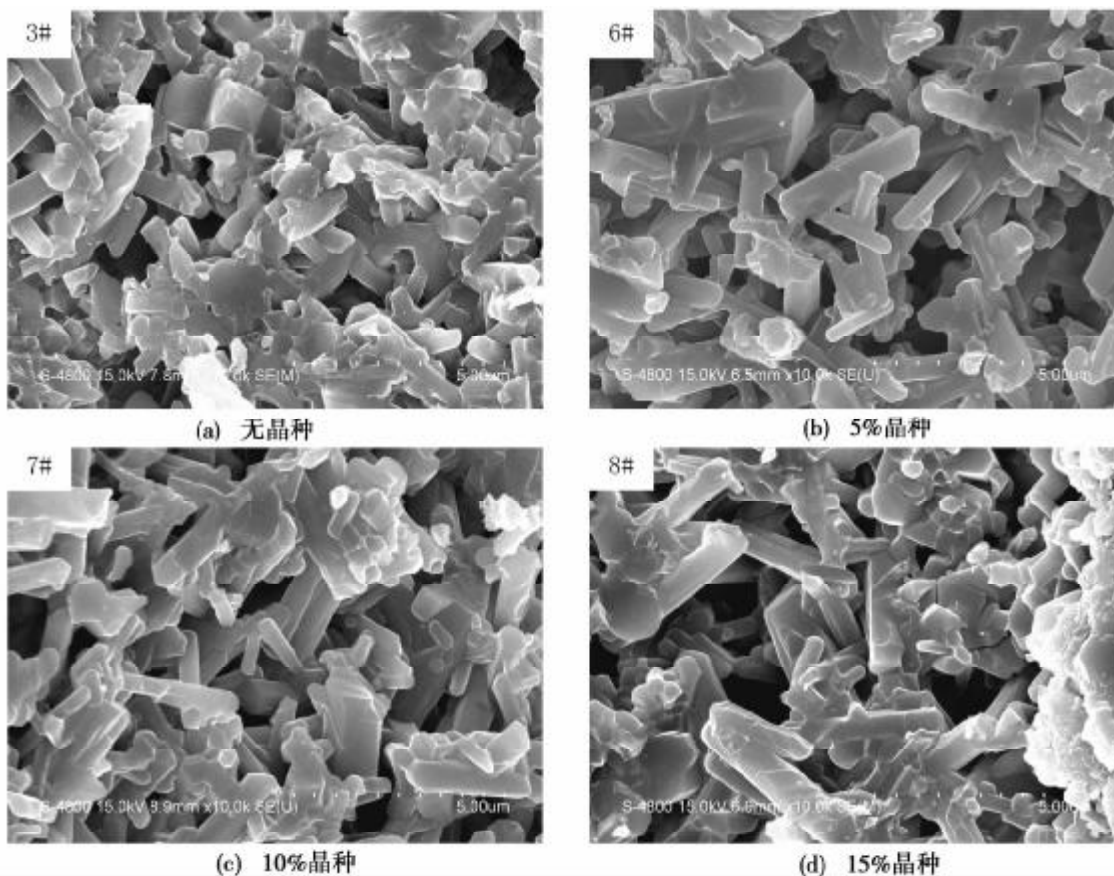


图7 不同β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶种添加量试样断口形貌

Fig.7 SEM photographs of samples with different amount of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seed

烧结过程中,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶种起着形核剂的作用,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 在液相烧结过程中向  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 转变,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶种作为晶核被包裹在液相中, 发育长大形成具有较大直径和长径比的柱状晶, 这种柱状晶引起的裂纹偏转和桥接作用起到了良好的增韧效果, 因此断裂韧度随晶种增加而上升, 在晶种添加量为 5% 时出现峰值; Krichner<sup>[10]</sup>认为在多晶体中晶粒的聚集将产生裂纹源而导致断裂, 当晶种进一步增加时容易造成团聚, 使显微结构均匀性下降, 因此随着柱状晶粒数量的增加, 其间相互接触而导致的裂纹数量迅速增加, 从而使断裂韧度呈下降趋势。另一方面, 当  $\beta$ 晶种过多时在烧结过程中会阻碍液相的流动和  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的生长而导致强度降低, 因此试样弯曲强度在晶种添加量超过 5% 时也明显下降。

#### 4 结论

采用凝胶注模成型无压烧结制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷材料, 研究了添加  $\text{SiO}_2$ 原位生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和添加  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶种的方法对材料力学性能的影响, 经分析得到以下结论。

(1) 通过添加 5% 质量分数的  $\text{SiO}_2$ 原位生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 使  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷材料的弯曲强度和断裂韧度有了明显的提高, 分别为 359.8 MPa 和  $4.67 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

(2) 通过添加 5% 质量分数的无压烧结制备的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶种制备得到的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷材料中柱状  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相生长完好、均匀分布, 与板状  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 结合良好, 材料的弯曲强度和断裂韧度显著提高, 综合以上两种增韧机制, 保证了材料具有较高的弯曲强度的同时, 取得了良好的增韧效果。

#### 参考文献

- 1 Janney M A, Omatete O O, Walls C A et al. Development of low-toxicity gelcasting systems. *Am. Ceram. Soc.*, 1998; 81: 581 ~ 591
- 2 Omatete O O, et al. Gelcasting a new ceramic forming process. *Ceram. Bull.*, 1991; 70(10): 1 641 ~ 1 649
- 3 Emoto H, Mitomo M, Wang C M et al. Fabrication of silicon nitride-oxynitride in-situ composites. *Eur. Ceram. Soc.*, 1998; 18: 527 ~ 533
- 4 Lange F F. Fracture toughness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as a function of the initial  $\alpha$ -phase content. *Am Ceram Soc.*, 1979; 62(7 ~ 8): 428
- 5 Tani E. Gas-pressure sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with concurrent addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 5wt% rare earth oxide; High fracture toughness  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with fiber-lick structure. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986; 65: 1 311
- 6 Emoto H, Mitomo M. Control and characterization of abnormally grown grain in silicon nitride. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997; 17: 797
- 7 Kanzaki S, Manuel E, Brito M. Microstructure designing of silicon nitride. *Eur. Ceram. Soc.*, 1997; 17: 1 841
- 8 Hirosaki N, Okamoto Y, Munakata F et al. Effect of seeding on the thermal conductivity of self-reinforced silicon nitride. *Eur. Ceram. Soc.*, 1999; 19: 2 183
- 9 Rhee S H, Lee J D. Effect of  $\beta$ -seed addition on the microstructural evolution of silicon nitride ceramics. *Am. Ceram. Soc.*, 2001; 84(12): 3 040
- 10 Krichner H P, Gruver R M. Strength-anisotropy-grain size relations in ceramic oxides. *Am. Ceram. Soc.*, 1970; 53(5): 232

(编辑 任涛)