

# Y-La-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的显微结构分析\*

陈力<sup>1</sup> 冯坚<sup>2</sup> 李永清<sup>2</sup> 张长瑞<sup>2</sup>

(1 华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

(2 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

**文 摘** 通过采用溶液法引入烧结助剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的工艺, 研究了热压自韧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的显微结构特征, 着重分析了烧结助剂含量及配比对材料显微结构的影响以及材料的显微组织和力学性能的关系。结果发现, 自韧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷中 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 柱状晶的双峰分布特征以及显微组织的均匀性对材料的力学性能起着决定性作用。

**关键词** 自韧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 显微结构, 烧结助剂, 双峰分布

## A Study on Microstructure of Y-La-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics

Chen Li<sup>1</sup> Feng Jian<sup>2</sup> Li Yongqing<sup>2</sup> Zhang Changrui<sup>2</sup>

(1 College of Materials Science and Engineering, HUST, Wuhan 430074)

(2 Key Lab of Advanced Ceramic Fibers and Composites, NUDT, Changsha 410073)

**Abstract** The processes of adding Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder as sintering additives by using the solutions of Y(NO)<sub>3</sub> and La(NO)<sub>3</sub> are reviewed. The microstructure of hot-press self-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is studied in detail with emphasis on the effects of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content and ratio on microstructure and mechanical properties of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. It has been found that the distinct bimodal grain size distribution and the homogeneity of the β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> columnar crystals are crucial to the mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics.

**Key words** Self-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Microstructure, Sintering additive, Bimodal grain size distribution

### 前言

材料的力学性能与显微结构关系密切, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷研究的一个重点就是对材料的显微结构进行裁剪, 通过控制 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 柱状晶的尺寸、数量、体积分数以及玻璃相的数量、性质, 获得综合性能优异的材料, 并能够根据使用性能的要求对显微结构进行一定的设计。

过去的研究表明, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷在烧结过程中显微结构的变化, 尤其是晶粒尺寸及分布、长径比的变化对材料的断裂韧性、断裂机理以及其它性能都

具有重要影响<sup>[1]</sup>。由于自韧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 避免了在材料中添加第二增韧相所带来的诸多问题而受到普遍重视<sup>[2]</sup>。自增韧的效果与 α 到 β 相转变及 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶体的形核与生长等过程有着密切的关系<sup>[3]</sup>。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是自韧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的优良复合添加剂, 能形成高软化点、高粘度的晶界玻璃相, 能使材料的高温性能得到改善<sup>[4]</sup>。研究中我们采用热压烧结、硝酸溶液引入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结助剂的方法, 研究了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 助剂的质量分数和配比对自韧 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷显微结构以及力学性能的影响。

收稿日期: 2002-09-05; 修回日期: 2003-01-20

\* 国防预研重点资助项目: 12.4.2.2

陈力, 1976 年出生, 硕士研究生, 主要从事粉体工程与陶瓷基复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

— 39 —

## 1 实验方法

实验用的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉由上海材料研究所提供,  $\alpha$  相含量 95.34%,  $\beta$  相含量 4.66%, 密度  $3.19 \text{ g/cm}^3$ , 平均粒度  $0.73 \mu\text{m}$ 。  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  烧结助剂均为分析纯, 由长沙稀土研究所提供。

由于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加剂与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料的密度相差很大, 靠机械混合很难均匀; 因此, 需先将上述添加剂分别配成硝酸溶液, 再把  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  溶液与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉在球磨罐中球磨 24 h, 然后将混合浆料干燥, 在氮气保护下, 将  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  在  $900^\circ\text{C}$  裂解 2.5 h, 再将混合料研磨粉碎, 过 200 目标标准筛, 最后把粉料装入涂有 BN 的石墨模具中, 置于石墨感应炉中在  $1800^\circ\text{C}$ 、28 MPa 下热压烧结, 在氮气氛围保护下保温保压 60 min。

利用三点弯曲法测抗弯强度, 试样尺寸为  $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ , 跨距为 30 mm, 加载速率为  $0.1 \text{ mm/min}$ 。采用单边切口梁法 (SENB) 测断裂韧性, 试样尺寸为  $5 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$ , 切口深度为 2.5 mm, 跨距为 20 mm, 加载速率为  $0.05 \text{ mm/min}$ 。把试样置于  $400^\circ\text{C}$  熔融 NaOH 溶液中, 腐蚀 30 min, 用清水冲洗干净, 以用于观察晶粒的生长形貌。用 X 射线衍射法进行物相分析, 用扫描电子显微镜进行显微结构观察。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的显微结构特征

本研究采用多种烧结助剂含量及不同比例制备了自韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  试样, 试样 [ $5\% \text{Y}_2\text{O}_3 + 10\% \text{La}_2\text{O}_3 + 85\% \text{Si}_3\text{N}_4$  (质量分数, 下同)] 经  $400^\circ\text{C}$  熔融 NaOH 腐蚀 30 min 后的显微结构形貌见图 1。图 2 是试样的 X 射线衍射图 (XRD)。

由图 1 可知, 自韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷由大量的柱状晶组成。由图 2 可知这种晶粒是  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 它们是由  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末在烧结过程中发生相变并不断长大而形成的, 且在本文所用工艺条件下  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  相变完全。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷柱状晶粒结构的形成与所加入的烧结助剂的含量及比例有很大的关系。在烧结过程中,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面的  $\text{SiO}_2$  与烧结助剂  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  反应形成玻璃相, 当温度达到  $1500^\circ\text{C}$  以上时,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末开始溶入玻璃相中; 随着加热温度的进一步提高, 玻璃相中的过饱和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  开始析出形成  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶核; 同时 Si、N 原子在玻璃相中不断传输、扩散沉积在  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶核上, 最终生长成柱状  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒。Emoto 等<sup>[5]</sup> 的研究表明,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  柱状晶粒的这种各向异性生长现象主要是由于其不同方向上的界面能不同造成的。在生长过程中, 由于六方晶体的底面 ( $c$  轴方向) 比侧面 ( $a$  轴方向) 具有更低的界面能, Si、N 原子在底面上更容易激活而沉积, 使得  $c$  轴方向具有更高的生长速率而形成柱状的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒。另外, Hwang<sup>[6]</sup> 利用 TEM 对  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶体生长与固/液生长界面的分析结果表明,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶体生长与固/液生长界面的粗糙程度有关。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶体的  $c$  轴方向上固/液界面具有大量的原子台阶, 而  $a$  轴方向的界面是基本光滑的; 固/液界面越粗糙, 其激活能越低, 该方向上的生长速度越大。

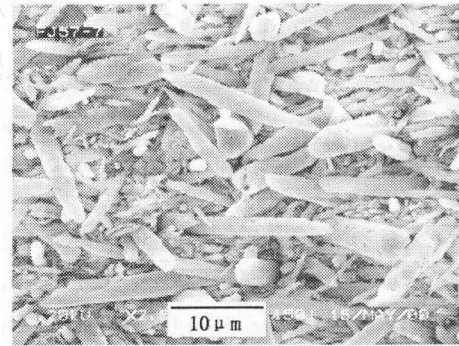


图 1  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷典型显微结构

Fig. 1 Typical microstructure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics

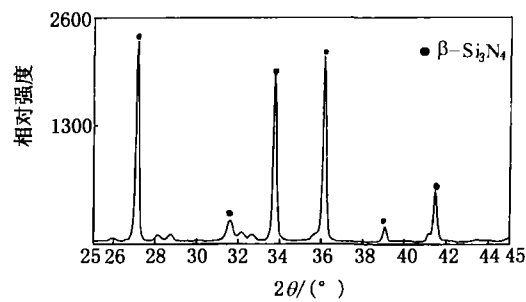


图 2  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷 XRD 成分分析

Fig. 2 Composition analysis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by XRD

从图 1 可看出,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  柱状晶呈现出纵横交错、相互嵌套的结构, 晶粒大小不一, 具有一定的双峰分布特征, 粗大的晶粒均匀地分布在较细小的基体晶粒之间。Bether 等<sup>[7]</sup> 在用  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为烧结

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

助剂的研究中也曾发现类似的现象。图 1 中  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒直径主要分布在两个区域:小晶粒呈针状,直径一般小于  $1\ \mu\text{m}$ ;而大晶粒呈棒状,直径主要分布在  $2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ ,晶粒长径比一般在  $3 \sim 10$  之间。研究发现,晶粒双峰分布特征明显与否对材料的力学性能有着很大的影响, $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶粒尺寸呈现出的双峰分布特征与烧结过程中  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的形核和生长有很大的关系。因为原始烧结粉末中本身含有少量的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相,在生长过程中,如果以此相为晶核进行生长,最终所形成的柱状晶粒尺寸较大;而如果通过  $\alpha$  相在玻璃相中的溶解、达到过饱和和析出  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶核,并在此基础上进一步生长形成的晶粒尺寸较小。

## 2.2 烧结助剂对 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷显微结构的影响

图 3 反映出了烧结助剂含量和比例对自韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷显微结构的影响。从图 3(a)与(b)、(c)与(d)的显微照片对比中可以看出,在烧结助剂总含量相同的情况下,对于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  相对比例较高的陶瓷[图 3(a)、(c)],其显微结构的晶粒普遍长得较大,细小晶粒较少;而  $\text{La}_2\text{O}_3$  相对比例较高的陶瓷[图 3(b)、(d)],结构中  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  柱状晶粒双峰分布特征更明显一些,其中粗大的晶粒均匀地分布在较细小的基体晶粒之间,组织结构更为致密,孔隙较少。另外,从以上的对比中,可以看出烧结助剂比例相同的情况下,烧结助剂含量对材料显微结构的影响。随着烧结助剂含量的增加,晶粒有粗化的趋势,显微组织均匀性变差、孔洞增多,对于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  比例较高的图 3(a)与(c),其晶粒粗化现象相对更加明显。



图 3 烧结助剂对显微结构的影响

Fig. 3 Effect of sintering additives on the microstructure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$

这种显微结构的差异可从烧结时  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的生长过程得到理解。一般来说,当烧结助剂含量增加时烧结过程中形成的玻璃相增多,有利于  $\beta$ -

$\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的生长发育,容易形成尺寸较大的晶粒,而且随着晶粒的长大和粗化,晶粒交错、桥联现象增多,将出现更多的显微孔洞。在两种烧结助剂  $\text{Y}_2\text{O}_3$

和  $\text{La}_2\text{O}_3$  中,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粘度较低, 更有利于质量传输并且其存在较低过饱和度<sup>[8]</sup>, 当它的相对含量较高时[图 3(a)、(c)], 能促进所有形核的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒的生长, 使所形成的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  柱状晶有普遍长大的趋势。而增加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的比例, 可使玻璃相的粘度增加, 质量传输速度变慢, 则预先存在的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶核优先生长, 最终形成的晶粒尺寸较大, 而通过  $\alpha$  相的溶解析

出形成的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶核生长较慢, 最终形成的晶粒尺寸较小, 因此最终结构中形成的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  柱状晶粒表现出更明显的双峰分布现象, 材料的显微组织也更加均匀致密。

### 2.3 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷显微结构与力学性能的关系

图 4 是相同工艺条件下 ( $1800^\circ\text{C} \times 60 \text{ min} \times 28 \text{ MPa}$ ) 所得不同力学性能试样的显微结构照片。

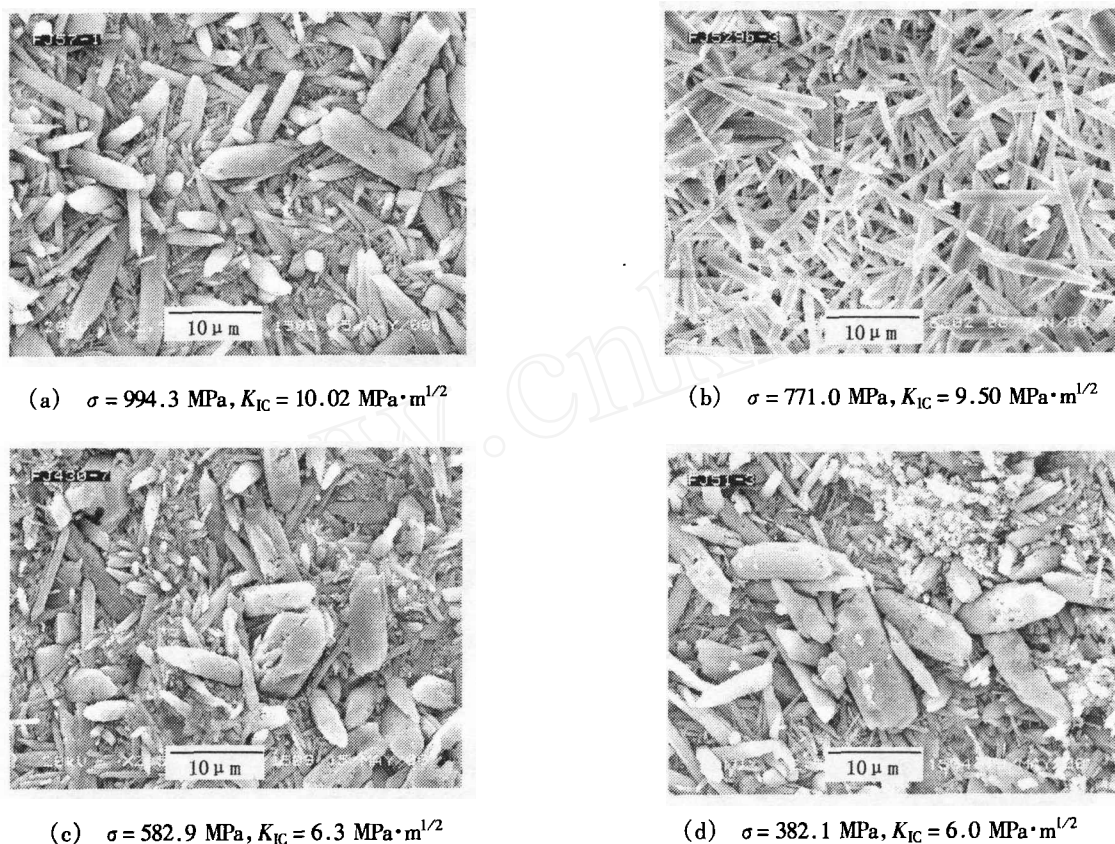


图 4 自韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷显微结构对力学性能的影响

Fig.4 Effect of microstructure on the mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$

图 4(a) 中,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒双峰分布特征较明显, 大晶粒直径为  $2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ , 小晶粒直径一般小于  $1 \mu\text{m}$ , 大部分晶粒长径比约为  $7 \sim 8$ , 其中粗大的晶粒均匀地分布在较细小的基体晶粒之间, 晶粒结构都比较规整, 表面缺陷较少。这样的结构晶粒堆积紧密、孔隙较少, 粗大晶粒在其中起到了类似晶须的补强增韧作用, 因此材料的抗弯强度和断裂韧性值较高。而对于图 4(b), 晶粒长得比较均匀, 长径比增大, 晶粒都比较细长而双峰分布特征不明显, 材料显微结构比较疏松, 大晶粒为小晶粒所包埋的现象不明显, 此种结构对材料强度不利, 但增韧效果较好,

因为大长径比的晶粒有利于桥联和拔出现象的产生<sup>[9]</sup>, 能提高材料断裂韧性。从图 4(c) 中可看出, 该试样  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒长径比小, 尺寸差别大且有不少异常长大、结构不规整的晶粒。由于材料中大晶粒的生长往往伴随着气孔和位错在大晶粒内部和周围的产生、发展, 从而成为材料的断裂源, 降低材料的力学性能, 此试样的强度较低, 断裂韧性较差。图 4(d)、(c) 结构相似, 显微结构的均匀性也较差, 晶粒有异常长大和团聚现象, 而且晶粒缺陷较多, 表面有许多的孔洞和碎片, 此种结构不容易产生裂纹的偏转、桥联与柱状晶粒的拔出效应, 导致该  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷

材料的综合力学性能很差。

### 3 结论

(1)在  $1800^{\circ}\text{C} \times 28 \text{ MPa} \times 60 \text{ min}$  热压工艺条件下,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  相变完全, 全部转变为柱状  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒, 而且柱状晶直径具有一定的双峰分布特征。

(2)随着烧结助剂含量的增加,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒有粗化的趋势, 而适当增加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的相对比例, 能增加显微组织的均匀性和致密度, 使晶粒表现出更明显的双峰分布现象。

(3)自韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷中晶粒尺寸及分布、长径比的变化对材料的力学性能具有重要影响,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒双峰分布特征明显, 长径比适中, 晶粒规整且均匀性较好的材料综合力学性能较高。

### 参考文献

- 1 Lai K R, Tien T Y. Kinetics of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  grain growth in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic sintered under high nitrogen pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993;76:91 ~ 96
- 2 Jow Lay H, Li Mei D, Hornig Hwa L et al. Role of pore structure in the nitridation of silicon/silicon nitride compacts. *Ceram. Int.*, 1996;22(1):27 ~ 31

- 3 Becher P. Microstructural design of toughened ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991;74(2): 255 ~ 269

- 4 Yan D S, Fu X R, Shi S X. Materials and components for engines. In: Proc. 5th inter. symp. on ceram., World Scientific Pub. Co., 1995:29 ~ 32

- 5 Emoto H, Mitomo M et al. Control and characterization of abnormally grown grains in silicon nitride ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1997;173:797 ~ 804

- 6 Hwang C J, Susnitzky W, Newman R A et al. Controlled crystallization in self reinforced silicon nitride with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ , and  $\text{CaO}$ : crystallization behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995;78:3 072 ~ 3 080

- 7 Becher P F, Sun E Y, Plucknett K P et al. Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: effects of grain shape and size. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998;81(11):2 821 ~ 2 830

- 8 罗学涛, 张立同. 含  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  添加剂自增韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的显微结构和性能. *材料科学与工程*, 1995;13(1):56 ~ 58

- 9 罗学涛. 自韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的显微结构控制及其性能研究. 西北工业大学博士学位论文, 1996

(编辑 任涛)

(上接第 28 页)

- 7 黎逢春, 田光义, 刘战捷. 复合材料的激光全息无损检测. *航天工艺*, 1993;(4):33

- 8 陈积懋. 航天制造工程手册工艺检测分册. 北京: 航空工业出版社, 1993:15

- 9 Albero C M, Jia Zongliang, Shah Surendra P. Evaluation of damage in brazilian test using holographic interferometry. *ACI Materials Journal (American Concrete Institute)*, 1995;92(3):268

- 10 Yan X, Ohsawa T. Measurement of the internal local stress distribution of composite materials by means of laser imaging methods. *Composites*, 1994;25 (6):443

- 11 朱建堂, 谢东, 陈涛等. 激光全息干涉技术测量泊桑比的方法研究. *无损检测*, 1991;13(4):101

- 12 赵秋艳. 国外先进无损检测技术的发展及应用. *宇航材料工艺*, 1998;28(4):48

- 13 蔡云良, 李季平, 吴启元等. 脉冲激光全息定量无损检测方法研究. *无损检测*, 1999;21(9):388

- 14 邵自强, 芮久后, 董凤云. 光导热塑记录系统在火药包覆质量激光全息无损检测中的应用. *太原机械学院学报*, 1990;11(1):91

(编辑 马晓艳)