

[文章编号] 1004- 0609(2000) 03- 0340- 04

Al 对 ZrO_2 增韧 Si_3N_4 烧结体的相变及性能的影响^①

臧建兵, 王明智

(燕山大学 材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004)

[摘 要] 在高温(1400 ℃)、超高压(4.2 GPa)条件下制备了 $\text{Al-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Si}_3\text{N}_4$ 烧结体。采用 XRD 分析及力学强度测试等方法, 研究了 Al 对 ZrO_2 相变能力及 ZrO_2 增韧烧结体作用的影响。结果表明: 在烧结体中加入 2% Al, 利用 Al 与 N 反应生成 AlN 可阻止 Zr-O-N 化合物生成, 避免 ZrO_2 在 Si_3N_4 基体中被 N 稳定生成不可相变 t' - ZrO_2 , 提高 ZrO_2 的 $t \rightarrow m$ 相变能力, 使 ZrO_2 起到增韧氮化硅烧结体的作用; 当 Y_2O_3 含量为 2% ~ 2.5% (摩尔分数) 时, 烧结体抗压强度及断裂韧性均较高, ZrO_2 相变增韧作用最大。

[关键词] 铝; ZrO_2 ; 增韧; Si_3N_4

[中图分类号] TF125.4

[文献标识码] A

采用部分稳定 ZrO_2 的 $t \rightarrow m$ 相变增韧氧化物陶瓷(如 Al_2O_3) 已得到广泛的应用^[1, 2], 但在氮化物陶瓷中却遇到了困难。由于 N 是 $t\text{-ZrO}_2$ 的稳定剂, 使得 $t\text{-ZrO}_2$ 在氮化物陶瓷中异常稳定, 不发生相变, 因而达不到相变增韧的效果^[3, 4]。本研究通过在 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Si}_3\text{N}_4$ 烧结体中加入铝粉、改善 ZrO_2 的相变能力, 来实现 ZrO_2 增韧氮化物陶瓷的目的。

1 实验方法

Si_3N_4 烧结体的制备原料及各项指标见表 1。

表 1 Si_3N_4 烧结体的制备原料

Table 1 Raw materials for sintered Si_3N_4

Raw materials	Particle size/ μm	Composition
Si_3N_4	0.9~1	92% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ + $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
$\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$	0.1 ^[5]	ZrO_2 + Y_2O_3
Al	38	

将 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 粉、 Si_3N_4 粉按 80: 20 的质量比配料, 再加入 2% 的铝粉, 充分混匀后, 装填在 $d3\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的圆柱形石墨模中, 按图 1 组装。组装块经 290 ℃, 10^{-3} Pa 真空处理 4 h 后, 在 DS-029B 4800 吨超高压六面顶内, 在 4.2 GPa, 1400 ℃ 烧结, 获得 Si_3N_4 烧结体。

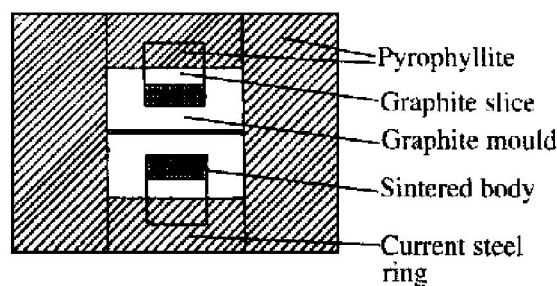


图 1 Si_3N_4 烧结体组装块示意图

Fig. 1 Schematic of high-compression cell for sintering Si_3N_4

将烧结体表面研磨光洁后, 在理学 D/MAX-rB 型 X 射线衍射仪上对完整的 Si_3N_4 烧结体以及做抗压强度后的断口进行物相分析。相的体积分数是在校正背底强度后, 根据 ZrO_2 单斜峰 ($1\bar{1}1$) 和 (111) 以及四方峰 (111) 的相对强度 I 来计算的, 计算公式为^[6]

$$\varphi_t = I_{t(111)} / [I_{t(111)} + I_{m(111)} + I_{m(111)}] \times 100\% \quad (1)$$

烧结体抗压强度测定是按乌克兰科学院超硬材料研究所测定超硬材料烧结体小试样的拉伸和抗压强度的方法, 在 100 kN 液压万能试验机上进行的。在相同条件下, 如相同的加载速度、受力面积等, 测定氮化硅烧结体的抗压强度: $\sigma = 2p / (\pi dt)$, 其中 p 为负荷, d , t 分别为试样的直径与高度^[7]。

烧结体的硬度用 HV-5 型小负荷维氏硬度计测试, 所加载荷为 49 N, 保荷时间为 20 s。烧结体断

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59382013)

[收稿日期] 1999- 05- 04; [修订日期] 1999- 08- 02

[作者简介] 臧建兵(1968-), 女, 副教授。

裂韧性采用 $K_{\text{IC}} \cdot \varphi / (H \cdot a^{1/2}) = 0.15 k (c/a)^{-3/2}$ 来定性分析, 其中 c 为试样上维氏硬度压痕的两对角线尖端的裂纹尖端之间的距离平均值的一半, a 为压痕两对角线的长度平均值的一半, a , c 采用 Newphot-21 显微镜对打过硬度的每个试样找到压痕进行测量。对于 Si_3N_4 烧结体来说, k , φ 均为常数, 因此可以说 $K_{\text{IC}} \propto H \cdot c^{-3/2} \cdot a$, 其中 H 为维氏硬度, 这样通过 $H \cdot c^{-3/2} \cdot a$ 可以定性分析不同 Y_2O_3 含量 Si_3N_4 烧结体断裂韧性 K_{IC} 。

2 结果及分析

2.1 Al 的加入对 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 相变能力的影响

图 2 为 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Si_3N_4 烧结体经抗压强度试验断裂前后的 $t \rightarrow m$ 相变量 $\Delta\varphi$ 与 Y_2O_3 含量的关系。可见, 在无 Al 粉加入的情况下, 加入含 Y_2O_3 的 ZrO_2 粉到 Si_3N_4 基体中, Si_3N_4 烧结体断裂前后 ZrO_2 中无 $t \rightarrow m$ 相变存在, 即所有试样的 $\Delta\varphi$ 基本为零。这说明 ZrO_2 在 Si_3N_4 陶瓷中不能发挥相变增韧的作用。我们已经知道 Y_2O_3 稳定 ZrO_2 中 t 相的机理为: 钇(Y^{3+}) 离子进入 ZrO_2 晶格中, 产生氧离子空位, O^{2-} 之间排斥力减小, 使 O^{2-} 恢复其在高温下萤石型结构 O^{2-} 结点位置, 从而稳定了高温的 t 相和 c 相 ZrO_2 。当快速冷却时, 这些 t 相和 c 相 ZrO_2 可能有一部分转变为 m 相, 另一部分则处于亚稳定状态或稳定状态保留下来。而氮原子同样也能起到类似的作用。不同的是氮原子进入 ZrO_2 晶格中替换的是 O^{2-} 离子而不是 Zr^{4+} 离子^[3], 它对 ZrO_2 晶格的稳定作用更加强烈, 使 ZrO_2 存留下来的四方相在外界应力作用下不能发生相变。我们把这种不可相变的四方相 ZrO_2 称为 t' 相。它的

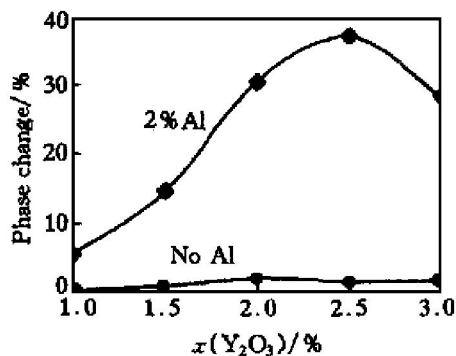
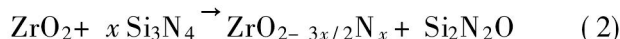


图 2 Al 对 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ $t \rightarrow m$ 相变量的影响

Fig. 2 Effect of Al on phase transformation ($t \rightarrow m$) of ZrO_2 containing Y_2O_3

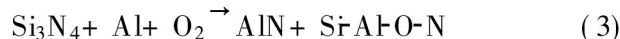
结构与 t 相 ZrO_2 极其相似, 只是氧原子晶格参数 a 值不同, 它们用 XRD 难以区分开来^[4]。

由 XRD 分析可知(见图 3(a)), 在 Si_3N_4 烧结体中存在 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相, 这一相的产生正是 ZrO_2 与 Si_3N_4 反应的结果^[7], 即



所以 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相的存在也正说明有 N 原子进入 ZrO_2 晶格中, 稳定了 t - ZrO_2 相, 这与上面的实验结果相一致。

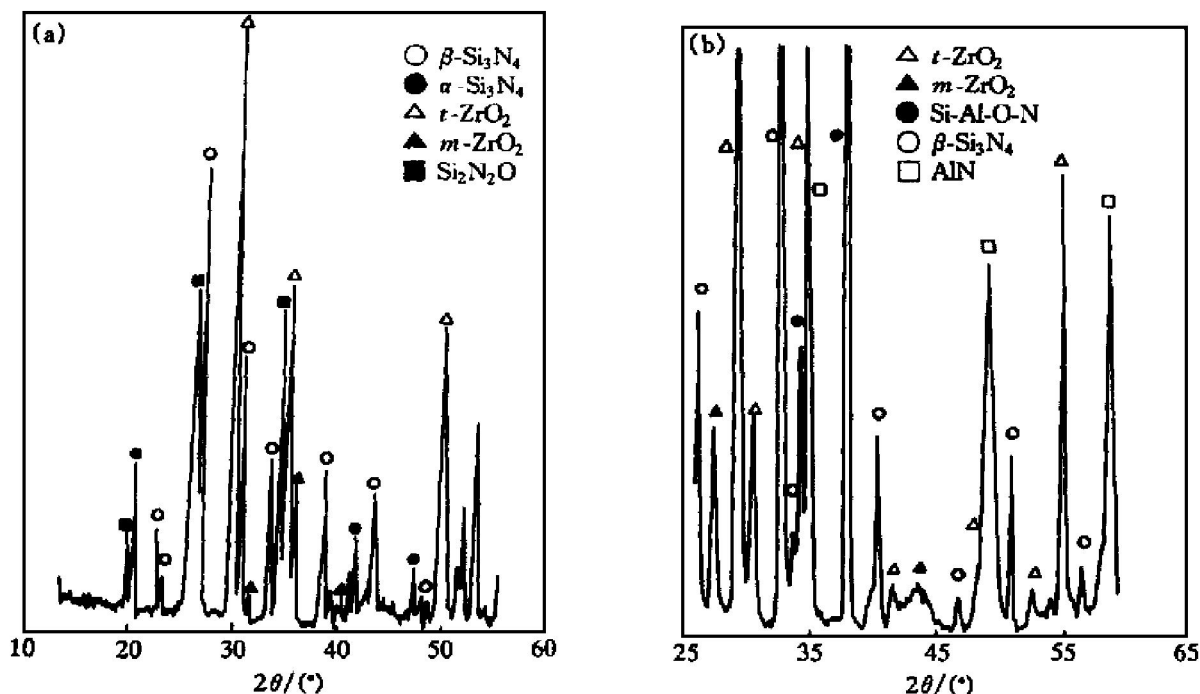
但是在 ZrO_2 - Si_3N_4 粉体中加入一定量的 Al 粉后, 制成的烧结体断裂前后出现了 $t \rightarrow m$ 相变(如图 2 所示)。一方面, 由于铝的熔点低, 在 Si_3N_4 烧结过程中作为助熔剂能够使烧结体快速致密化^[8], 减少了高温条件下 Si_3N_4 中 N 的逸出, 这样就减少了 N 进入 ZrO_2 晶格的机会; 另一方面, 由于铝与氮有强烈的化学亲和力, 铝易与 Si_3N_4 在超高压、高温条件下放出的 N 反应, 吸收、固定氮原子, 生成 AlN。综合上述两方面因素得出, 铝的加入能够避免 Si_3N_4 中的氮稳定 ZrO_2 。图 3(b) 为 2% Al- Si_3N_4 烧结体的 XRD 图谱, 可见, 在含 2% Al 的 Si_3N_4 烧结体中, 有 AlN 生成, 而无 $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}$ 存在, 即加入铝起到了阻止由 N 稳定的 t' - ZrO_2 的生成。另外, 在 Si_3N_4 烧结体制备前, Si_3N_4 粉体中吸附了许多氧, 在烧结过程中, 铝与 Si_3N_4 粉体中的氮反应的同时, 在超高压、高温的条件下, 又与 Si_3N_4 及 Si_3N_4 粉体表面吸附的氧相互作用, 生成了人们熟悉的塞隆(Si-Al-O-N) 固溶体, 即



这样, 在 Si_3N_4 粉体烧结过程中, 生成的 AlN 及塞隆 Si-Al-O-N 都是以化学键键合, 其结合强度较高, 作为中间相它将 Si_3N_4 - Si_3N_4 牢牢地结合在一起, 并且 AlN 及 Si-Al-O-N 本身也具有较高硬度、强度^[9], 因此, 它们的生成将有利于提高 Si_3N_4 烧结体的各项性能。

2.2 加入 Al 后 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 对 Si_3N_4 烧结体的增韧作用

图 4、5 分别为 2% Al- $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Si_3N_4 烧结体的抗压强度和断裂韧性与 Y_2O_3 含量的关系曲线。由图 4 可见, 未加入 Al 的 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ - Si_3N_4 烧结体抗压强度较低, 且随 Y_2O_3 含量变化不大; 而加入 2% Al 后, 抗压强度有了较大提高, 抗压强度随 Y_2O_3 含量的变化规律与 ZrO_2 发生 $t \rightarrow m$ 相变的规律基本一致。这是由于加入的 Al 固定了 N, 使 t - ZrO_2 在受到外加应力时发生 $t \rightarrow m$ 相

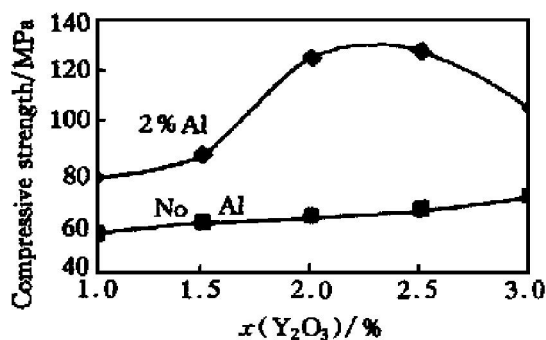
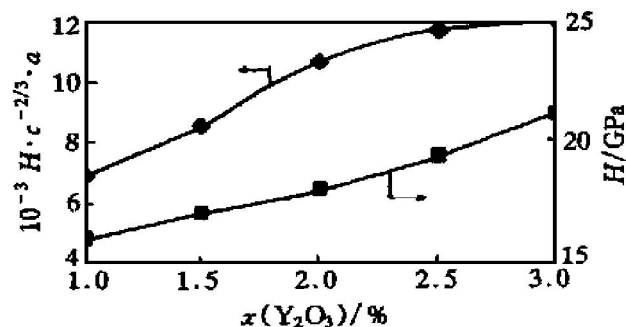
图 3 Si_3N_4 烧结体的 XRD 图谱Fig. 3 XRD spectra of sintered Si_3N_4

(a) —No Al; (b) —Added 2% Al

变, 相变过程伴随 7% 的体积膨胀, 抑制了裂纹扩展, 使烧结体韧性提高, 从而使其抗压强度提高。N 被固定后, 烧结体中的 $t\text{-ZrO}_2$ 含量以及受力过程中 $t \rightarrow m$ 相变量均取决于 Y_2O_3 含量。随着 Y_2O_3 含量增加, 烧结体中的 $t\text{-ZrO}_2$ 增加, 随后 $t \rightarrow m$ 相变量也增加 (如图 2 所示), 使烧结体的韧性及抗压强度均提高。当 Y_2O_3 含量为 2.5% (摩尔分数) 时, $\Delta\varphi_i$ 达到最大值; 继续增加 Y_2O_3 含量, 由于过稳定作用, 使不可相变 $t'\text{-ZrO}_2$ 量增加, 因而 $\Delta\varphi_i$ 减小, 相变增韧作用也降低, 抗压强度随之降低。图 5 所示 $H \cdot c^{-3/2} \cdot a$ 与 Y_2O_3 含量的关系在 Y_2O_3 含量小于 2.5% 时与图 4 变化趋势相同, 继续提高 Y_2O_3 含量, 其相变增韧作用减小。但 Y_2O_3 是烧结体良好的助烧剂^[10], 其含量增加可促进烧结, 提高烧结体的致密度, 使其显微硬度增加, 因此 $H \cdot c^{-3/2} \cdot a$ 仍略有升高。可见当 Y_2O_3 含量在 2.0% ~ 2.5% 时, 氮化硅烧结体具有较好的综合力学性能。

2.3 铝含量对 Si_3N_4 烧结体力学性能的影响

由前面的讨论知道, 加入一定量的铝实现了 ZrO_2 在 Si_3N_4 基体中相变增韧的作用。但是, 我们在实验中得知, 铝加入量对试样的性能有较大影响。表 2 为两种铝含量 Si_3N_4 烧结体的维氏硬度值及抗压强度值, 其中加入 2% Al (质量分数) 的 Si_3N_4 烧结体维氏硬度值、抗压强度值均高于加入 4% Al 的 Si_3N_4 烧结体。实验过程中不同 Y_2O_3 含

图 4 Y_2O_3 含量对 Si_3N_4 烧结体抗压强度的影响Fig. 4 Effect of Y_2O_3 content on $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Si}_3\text{N}_4$ compressive strength图 5 Y_2O_3 含量与 Si_3N_4 烧结体的 $H \cdot c^{-3/2} \cdot a$ 及 H 的关系曲线Fig. 5 Curves of $H \cdot c^{-3/2} \cdot a$ and H vs content of Y_2O_3

量的含 4% Al 的 Si_3N_4 烧结体抗压强度值几乎为

零, 从光学显微镜下观察可以看到含 4% Al 的 Si₃N₄ 烧结体试样表面有许多白斑。对含 4% Al 的 Si₃N₄ 烧结体试样进行 XRD 分析知, 这些白斑为单质 Al。由于单质铝的强度、硬度均较低, 因而使得含 4% Al 的 Si₃N₄ 烧结体的强度、硬度都降低。

表 2 不同铝含量 ZrO₂(2.0Y)-Si₃N₄ 烧结体的显微硬度及抗压强度

Table 2 Microhardness HV and compressive strength σ of sintered ZrO₂(2.0Y)-Si₃N₄ with different Al contents

Content of Al/ %	HV/ MPa	σ / MPa
2	18 055	126
4	15 945	—

3 结论

- 1) 在 ZrO₂(Y₂O₃)-Si₃N₄ 烧结体中加入 Al 后, Al 与 N 反应生成 AlN 阻止了 Zr-O-N 化合物生成, 从而避免了 ZrO₂ 在氮化硅基体中被氮稳定生成不可相变 t' -ZrO₂, 使 ZrO₂ 在随后的受力过程中发生 $t \rightarrow m$ 相变。
- 2) 加入 Al 粉后 ZrO₂(Y₂O₃) 可通过 $t \rightarrow m$ 相变增韧 Si₃N₄ 烧结体, 当 Y₂O₃ 含量为 2%~2.5% (摩尔分数) 时, 烧结体抗压强度及韧性均较高, 增韧效果较好。
- 3) 加入 2% Al 可使 Si₃N₄ 烧结体力学性能得到提高, 继续增加 Al 含量将使烧结体中存在单质 Al, 使烧结体强度、硬度下降。

[REFERENCES]

[1] Claussen N. Microstructural design of zirconia toughened ceramics (ZTC) [A]. Transformation Toughening — Microstructural Aspects [C], 1998. 325– 352.

[2] MU Jun(牟军) and MAO Zhiyuan(毛志远). 氧化锆增韧陶瓷的相变及相变增韧 [J]. The Material Science and Engineering(材料科学与工程), 1994, 12(3): 6– 11.

[3] Lerch M. Nitridation of zirconia [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(10): 2641– 2644.

[4] Howard C J. Crystal structures of two orthorhombic zirconia [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(9): 2321– 2323.

[5] ZANG Jian-bing(臧建兵) and WANG Ming-zhi(王明智). ZrO₂ 颗粒状态对 SiC/ 金刚石复相陶瓷结构、性能的影响 [J]. Acta Mater Com Sinica(复合材料学报), 1998, 15(1): 35– 38.

[6] Haberke K and Pyclaetal W. Treagonal zirconia polycrystals in the MgO-Y₂O₃-ZrO₂ system [A]. In: Zirconia' 88 [C], 1988. 52– 63.

[7] GUAN Zhen-duo(关振铎). The Physical Properties of Inorganic Material(无机材料物理性能) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1992. 26.

[8] Lange F F, Falk L K L and Davis B I. Structural ceramics based in Si₃N₄-ZrO₂(+ Y₂O₃) composites [J]. J Mater Res, 1987, 2(1): 23– 25.

[9] Zuthshi A, Haber R A, Mesz D E, et al. Processing, microstructures, and wear behavior of silicon nitride hot-pressed with alumina and yttria [J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(4): 883– 890.

[10] Tsuge A, Kudo H and Komeya K. Reaction of Si₃N₄ and Y₂O₃ in hot-pressing [J]. J Am Ceram Soc, 1974, 57(6): 269– 270.

Effect of Al on phase transformation and properties of ZrO₂(Y₂O₃)-Si₃N₄ composite

ZANG Jian-bing, WANG Ming-zhi

(College of Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China)

[Abstract] Al-ZrO₂-Si₃N₄ composites were sintered at high temperature (1 400 ℃) and ultrahigh pressure (4.2 GPa). The effects of Al on the $t \rightarrow m$ ZrO₂ phase transformation and the toughness increment of sintered Si₃N₄ were investigated by XRD and mechanical tests. The results showed that 2% Al in the sintered material can prevent N from stabilizing ZrO₂ to form t' -ZrO₂ by producing AlN, both the potential of $t \rightarrow m$ phase transformation of ZrO₂ and toughness of sintered Si₃N₄ are increased. ZrO₂(Y₂O₃)-Si₃N₄ has a combination property of high compressive strength and high impact toughness when Y₂O₃ content is 2.0%~2.5% (mole fraction). [Key words] aluminum; ZrO₂; toughness; Si₃N₄ (编辑 袁赛前)