

MgO-CeO₂ 烧结助剂对常压烧结氮化硅陶瓷致密化和性能的影响^①

杨海涛

(武汉工业大学新材料研究所, 武汉 430070)

徐润泽 黄培云

(中南工业大学粉冶所, 长沙 410083)

摘 要 系统研究了 MgO-CeO₂ 烧结助剂对常压烧结氮化硅陶瓷致密化过程及其性能的影响, 发现 MgO-CeO₂ 是一种非常有效的烧结助剂, 其致密化效果比单独用 MgO 或 CeO₂ 要好得多, 常压烧结的 Si₃N₄-MgO-CeO₂ 陶瓷, 相对密度为 98.5%, 室温强度可达 948 MPa。

关键词 Si₃N₄ 烧结 致密化

氮化硅陶瓷具有优异的高温性能和耐磨、耐腐蚀性能。与其它陶瓷相比, 氮化硅陶瓷的比重小、断裂韧性高、抗热冲击性好, 是一种理想的高温结构材料, 具有广阔的应用领域和市场, 并且由于其主要原料是含量丰富的硅和氮, 不受资源限制, 因此世界各国都在竞相研究和开发。

作为实用价值最大的一种方法, 氮化硅的常压烧结法正受到日益重视, 它可经济地批量制造各种制品, 与过去几年相比, 常压烧结氮化硅陶瓷的性能已有了很大提高^[1-3], 这就使得氮化硅的广泛应用成为现实。

由于氮化硅是强共价键, 自扩散系数低, 并且在 1 600 ℃就明显分解, 很难烧结致密, 因此常压烧结氮化硅陶瓷的关键是选择合适的烧结助剂, 对此人们已做了大量的研究工作并且取得了很大进展^[4, 5]。通过对 Si-Al-O-N 系深入仔细的研究, 人们成功地制造出了 Sialon 陶瓷, 但其它体系也应得到重视。因为现已发现单相陶瓷材料很难控制, 而且性能很难进一步提高。本文研究了 MgO-CeO₂ 烧结助剂对氮

化硅陶瓷常压烧结致密化过程及性能的影响, 发现 MgO-CeO₂ 是一种非常有效的氮化硅烧结助剂。

1 试验方法

1.1 原料

本研究所用的 Si₃N₄ 粉末原料特性如表 1 所示, 本试验选用成份如表 2 所示。

表 1 Si₃N₄ 粉末原料特性

Si 总	Si 游离	N	O	Fe	α 相	费氏粒度
≥58%	≤2.5%	≥36.5%	≤3%	≤0.6%	≥85%	1.2μm

表 2 本试验选用成份

编号	MgO/ %	CeO ₂ / %	Si ₃ N ₄ / %
1	10	0	90
2	8	2	90
3	6	4	90
4	4	6	90
5	2	8	90
6	0	10	90
7	5	5	90

① 收稿日期: 1995- 11- 29; 修回日期: 1996- 03- 14 杨海涛, 男, 33 岁, 工程师, 博士后

1.2 实验步骤

将各种成份的 Si_3N_4 、 MgO 、 CeO_2 粉末按比例配好,加入酒精和硬质合金球在硬质合金筒中湿磨,干燥过筛后,掺入成形剂,在钢模中压制成长条试样,脱成形剂后,将生坯装入石墨舟内在碳管炉中通氮气烧结,然后测量烧结后试样的密度、硬度及抗弯强度。

密度用排水法测量。

硬度用洛氏硬度计测量。

5mm×5mm×30mm 烧结条样,不经过任何处理,直接用来在万能材料试验机上做三点抗弯强度试验,跨距为 24 mm,十根试样为一组。

将烧结试样粉碎过 200 目筛,在 X 射线衍射仪上作相分析。

用 H-800 透射电镜进行微观分析,透射电镜薄膜样是从测量三点抗弯强度后折断的试样残块中切片、研磨,然后离子减薄制成的。

2 结果和讨论

2.1 MgO-CeO_2 烧结助剂含量的影响

固定 MgO/CeO_2 的质量比为 1/1,在 1 800 °C 保温 60 min,烧结试样的相对密度、线收缩、重量损失与 MgO-CeO_2 含量的关系如图 1 所示。随着 MgO-CeO_2 含量的增加,相对密度及线收缩都相应增加,当 MgO-CeO_2 含量为 8%~10% 时,相对密度很高,在 98%~98.5% 之间,对应的线收缩率为 17%~18%,失重小于 2%。当 MgO-CeO_2 含量超过 10% 后,随着烧结助剂含量的增加,相对密度及线收缩都降低,并且重量损失增大,这与高温时 MgO 在 N_2 气氛中挥发严重有关。

图 2 为 MgO-CeO_2 烧结助剂加量为 14% 时,在 1 800 °C 保温 60 min 后烧结体的显微结构。烧结助剂加量过多,会形成过多的液相,从而易产生液相的偏聚以及鼓泡、变形等缺陷,反而不利于烧结体的致密化。其抗弯强度非常低,只有 400 MPa。只有合适的液相量才有利

于形成致密的结构。图 3 表示 MgO-CeO_2 含量为 10% 时,在 1 800 °C 保温 60 min 的烧结体的显微结构。

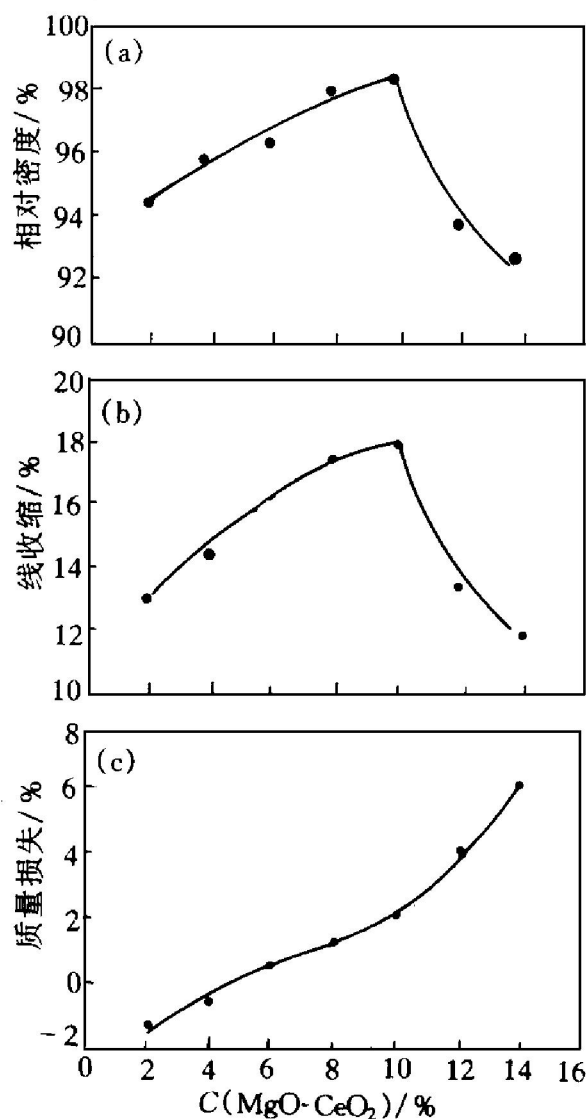


图 1 相对密度(a),线收缩(b)及重量损失(c)与 MgO-CeO_2 含量的关系

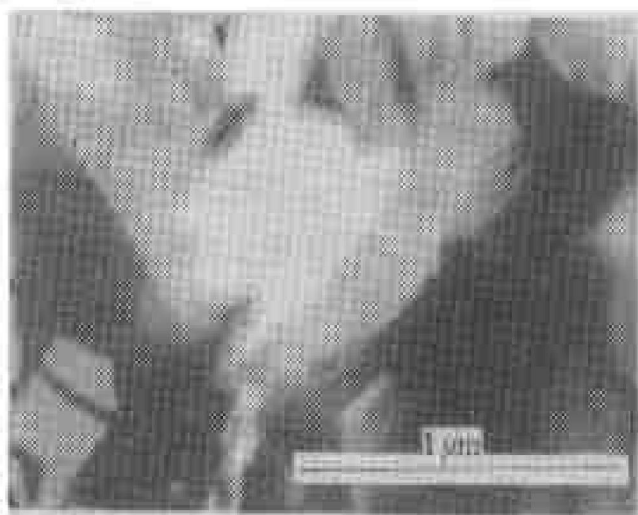


图 2 MgO-CeO_2 含量为 14% 时,烧结体中的缺陷(40 000×)

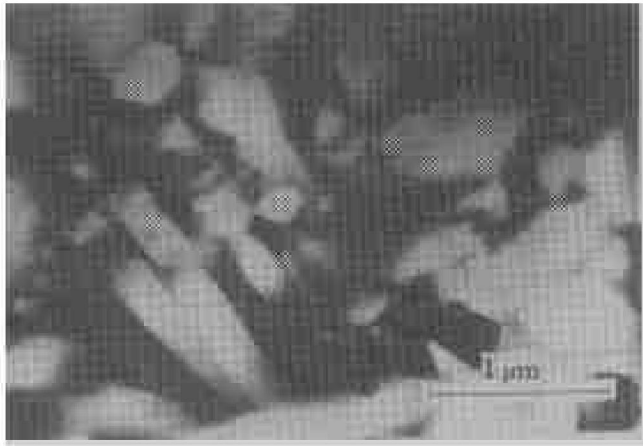


图3 MgO-CeO₂ 含量为10%时
烧结体的显微结构(40 000×)

因此, MgO - CeO₂ 烧结助剂的含量过高, 烧结氮化硅陶瓷的致密化和性能是不利的, 其最佳含量范围为8%~10%。

2.2 MgO-CeO₂ 烧结助剂成份的影响

为了仔细研究 MgO 与 CeO₂ 在烧结过程中所起的作用, 固定 MgO-CeO₂ 的加入量为10%, 配制了七种成份的混合料, 统一生坯的制造工艺, 然后在不同的烧结温度、保温时间下烧结, 观察其变化规律, 其设计成份如表2所示。

图4为1800℃保温60min, MgO-CeO₂ 的成份变化与相对密度的关系。从图4可看出, 单纯就 MgO 与 CeO₂ 而言, MgO 对 Si₃N₄ 的致密化效果比 CeO₂ 的好, 但在1800℃保温60min后, 加10% MgO 的相对密度可以达到98.6%, 而加10% CeO₂ 的相对密度只有91%, 二者混合则可得到比单独加入更好的效果。在 MgO-CeO₂ 烧结助剂中, 当 CeO₂/MgO 从0/10增加到5/5以后, 相对密度便从97%增加到98.5%, 达到峰值后, 当其中的 CeO₂ 含量继续增加时, 则相对密度下降。

图5为1450℃和1800℃保温60min后, MgO-CeO₂ 成份与线收缩的关系, 其趋势与相对密度的变化规律相似, 在 CeO₂/MgO 为5/5时, 线收缩率达到峰值, 为18%, 它与最大的相对密度值98.5%相对应。

从图5中还可看出, 在 CeO₂/MgO 为8/2

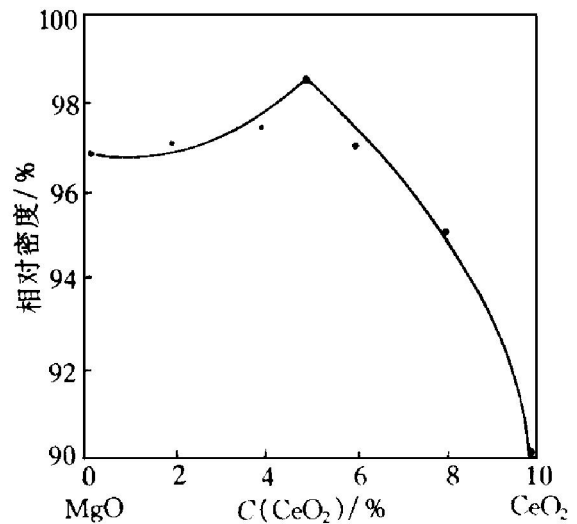


图4 MgO-CeO₂ 成份与相对密度的关系
(1800℃保温60min)

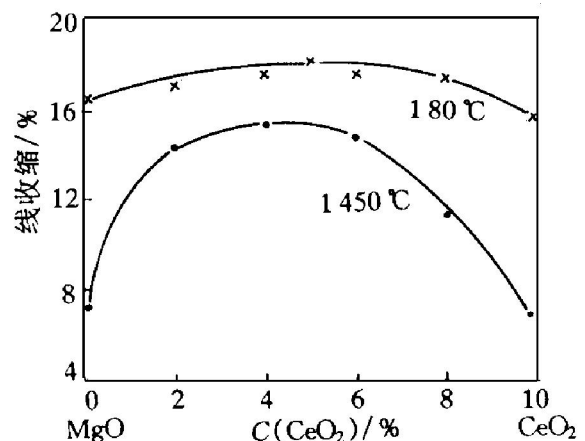


图5 MgO-CeO₂ 成份与线收缩的关系

到6/4范围内的成份, 当烧结温度为1450℃时, 其线收缩率可超过14%, 说明这几种成份的试样在1450℃时就已有相当数量的液相出现, 这样才会导致这样大的收缩。

X射线衍射分析的结果进一步证实了这一点。图6为4[#] (MgO/CeO₂=4/6) 试样压坯的X射线分析结果, 烧结前, 压坯中存在α-Si₃N₄、MgO、CeO₂; 而在1450℃保温烧结后(图7), 它的MgO及CeO₂相均消失了, 也没有发现Ce₂O₃相、β-Si₃N₄的含量有所增加。这说明在1450℃, MgO与CeO₂均已与Si₃N₄颗粒表面的SiO₂反应形成了硅酸盐液相, 冷却后这些液相则变成了玻璃相, 由于玻璃相不产生布拉格反射, 所以在X射线衍射谱上就显

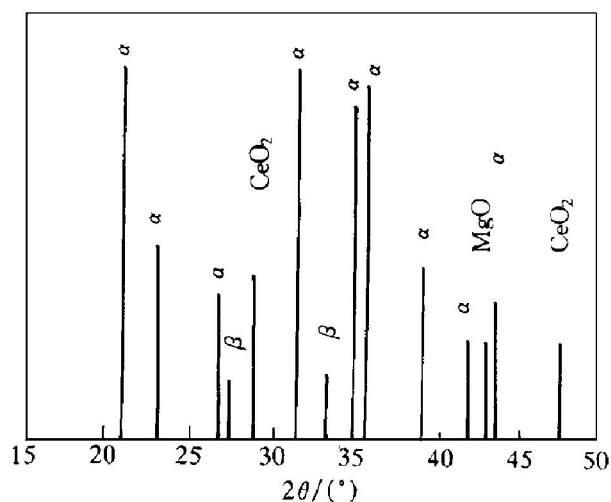


图 6 4# ($\text{MgO}/\text{CeO}_2 = 4/6$) 试样烧结前压坯的 X 射线衍射谱

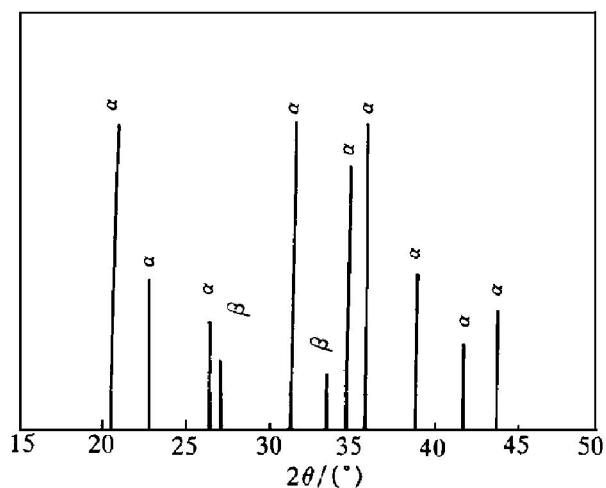


图 7 4# 试样 1450 °C 保温 60 min 后的 X 射线衍射谱

示不出来。

图 8 为 $\text{MgO}-\text{CeO}_2$ 烧结助剂成份与室温抗弯强度的关系, 烧结温度为 1800 °C, 保温时间为 60 min, 其变化规律与收缩率及相对密度的变化规律类似。从图 8 可看出, 如果只加 MgO 或 CeO_2 作为烧结助剂, 烧结体的强度是很低的, 分别只有 670 MPa 和 400 MPa, 而在混合加入时, 则最高可达 948 MPa。

如果不加入 CeO_2 , 根据 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 相图, 其最低的共熔点为 1543 °C, 所以只加入 MgO

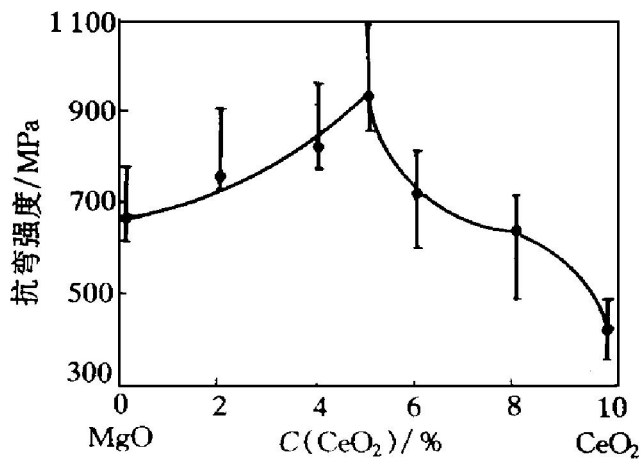


图 8 $\text{MgO}-\text{CeO}_2$ 成份与室温抗弯强度的关系

在 1450 °C 就有大量的液相出现是不可能的, 而第三组元 CeO_2 的加入, 使系统的共熔温度降低到一个更低低共熔谷点, 这样, 在一定温度下, 越接近低共熔点的成份, 生成的液相数量就越多, 致密化效果也越好, 如在本试验中的 $\text{MgO}/\text{CeO}_2 = 1/1$ 的成份附近; 而越偏离低共熔谷点, 则生成的液相量也越小, 致密化效果也就越差。

图 9 为 1800 °C 保温 60 min 的 $\text{MgO}/\text{CeO}_2 = 1/1$ 试样的 TEM 照片, 试样的抗弯强度为 1015 MPa, 电子衍射花样表明, 其中浅色的为 Si_3N_4 相, 灰色的为玻璃相, 由于液相

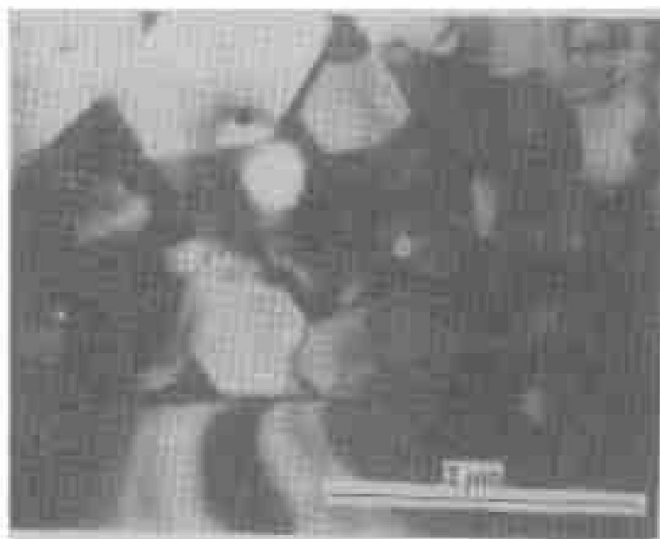


图 9 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\% \text{MgO} + 5\% \text{CeO}_2$ 烧结试样的典型结构
(1800 °C 保温 60 min)

数量充足, 形成非常致密的结构, 并且 β -Si₃N₄ 晶粒发育良好, 形成交错的长柱状结构, 这种交错的排列对材料的强度是有利的, 这在很多文献中已报导过。

从图9中还可发现在大块的玻璃相中出现了微孔, 这一方面说明 MgO-CeO₂ 与 SiO₂ 反应形成的硅酸盐相与氮化硅基体的润湿性良好, 否则这种孔更易在玻璃相与 Si₃N₄ 晶粒的边界上生成; 另一方面也说明液相数量也不宜太多, 否则容易形成缩孔而使其致密度和性能下降。

3 结论

(1) 对常压烧结 Si₃N₄-MgO-CeO₂ 系陶瓷而言, MgO-CeO₂ 的最佳含量范围为 8% ~

10%, 过多过少均会降低烧结体的密度及性能。

(2) MgO 与 CeO₂ 以一定的比例混合作为烧结助剂, 其致密化效果比单独用 MgO 或 CeO₂ 要好得多, 当 MgO/CeO₂ 为 1/1 时, 效果最好, 烧结体的相对密度为 98.5%, 室温强度为 948 MPa。

(3) 在 1450 °C, MgO-CeO₂ 就会与 Si₃N₄ 颗粒表面的 SiO₂ 反应形成硅酸盐液相。

参考文献

- 1 Douglas R C. J Am Ceram Soc, 1992, 75(4): 786.
- 2 Crampon J. Ceram Int, 1992, 18: 119.
- 3 Hecht Norman. Am Ceram Soc Bull, 1992, 71(4): 653.
- 4 Negita Keighi. J Mater Sci Lett, 1985, 4: 755.
- 5 Suttor Daniel. J Am Ceram Soc, 1992, 75(5): 1063.

ROLE OF MgO-CeO₂ SINTERING AID IN DENSIFICATION OF Si₃N₄

Yang Haitao

New Materials Research Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

Xu Runze, Huang Peiyun

Powder Metallurgy Research Institute, Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT An investigation of the pressureless sintering of Si₃N₄ with MgO-CeO₂ revealed that MgO-CeO₂ is a much more effective sintering aid for silicon nitride than either MgO or CeO₂. The amount of MgO-CeO₂ and MgO/CeO₂ mass ratio have strong influence on the densification behaviour and mechanical properties of the sintered materials. The silicon nitride pressurelessly sintered with MgO-CeO₂ retains a relative density of 98.5% and a bending strength of 948 MPa.

Key words Si₃N₄ sintering densification

(编辑 彭超群)