

氮化硅陶瓷烧结过程中的致密化与相变^①

杨海涛 汤宇凌

(武汉工业大学新材料研究所, 武汉 430070)

徐润泽 黄培云

(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要 讨论了 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ 陶瓷常压烧结过程中的致密化与相变。指出: 对于 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ 陶瓷, 在 $1500\sim 1550\text{ }^\circ\text{C}$ 为快速致密化阶段, 在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 致密化过程已接近完成, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相转变过程滞后于致密化过程, 在 $1550\sim 1600\text{ }^\circ\text{C}$ 为 β 相转变百分数急剧增加阶段, 在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变接近完成, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变与其致密化并无直接、必然的关系。

关键词 氮化硅 致密化 相变

氮化硅陶瓷具有优异的综合性能和丰富的资源, 是一种理想的高温结构材料, 具有广阔的应用领域和市场, 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、批量地制造各种制品; 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 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 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]。本文系统地研究了 MgO-CeO_2 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。

1 试验方法

1.1 原料和试验成分设计

本研究所用的 Si_3N_4 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 Si_3N_4 粉末原料特性

Si 总	Si 游离	N	O
$> 58\%$	$\leq 2.5\%$	$\geq 36.5\%$	$\leq 3\%$
Fe	α 相	费氏粒度	
$\leq 0.6\%$	$\geq 85\%$	1.2 μm	

表 2 本试验选用成分(%)

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

1.2 实验步骤

将各种成分的 Si_3N_4 、 MgO 、 CeO_2 粉末掺成形成剂后, 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及抗弯强度。

密度用排水法测量。

$5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 烧结条样不经任何处理直接用来在万能材料试验机上作三点抗弯强度试验, 跨距为 24 mm , 十根试样为一组。

① 收稿日期: 1996-04-29; 修回日期: 1996-07-08 杨海涛, 男, 33 岁, 工程师, 博士后

用 H800 透射电镜进行微观分析, 将烧结试样粉碎过 200 目筛, 在 X 射线衍射仪上作相分析。

2 结果和讨论

图 1 为保温 60 min, 各种成分的试样经烧结后相对密度与烧结温度的关系。在 1450~ 1500 °C, 相对密度增加缓慢; 当温度从 1500 °C 上升到 1550 °C 时, 相对密度急剧增加。对 MgO-CeO₂ 混合加入的 2[#] ~ 5[#] 试样来说, 在 1550 °C 其致密化过程已接近完成, 当温度继续从 1550 °C 上升到 1800 °C 时, 其相对密度增加得非常缓慢, 曲线几乎为水平, 在 1800 °C 保温 60 min 其相对密度达到最大值; 而对于只加入纯 MgO 和纯 CeO₂ 的 1[#] 和 6[#] 试样, 曲线的水平阶段不明显, 其相对密度随着烧结温度的上升而增加, 在 1800 °C 达到最大值, 分别为 96.8% 和 90%。因此, 就纯 MgO 和 CeO₂ 而言, MgO 对 Si₃N₄ 的致密化效果比 CeO₂ 好。

当温度继续升高到 1850 °C 时, 所有成份的试样相对密度均呈下降趋势, 这与 Si₃N₄ 和 MgO 在高温时的大量挥发有关, 因此, 对 Si₃N₄-MgO-CeO₂ 陶瓷而言, 烧结温度不宜超

过 1850 °C。

图 2 为相应的体积收缩与烧结温度的关系曲线, 其变化规律和相对密度与烧结温度的关系相类似, 值得注意的是, 在 1450~ 1500 °C 范围内, MgO-CeO₂ 混合加入的 2[#] ~ 5[#] 试样的体积收缩率达 36% ~ 40%, 远比只添加纯 MgO 和 CeO₂ 的 1[#] 和 6[#] 试样的 17% 的体积收缩率大, 这说明 MgO-CeO₂ 的混合加入使得系统在 1450 °C 就有相当数量的液相生成, 否则不会有这样大的收缩, 同时也说明 MgO-CeO₂ 的混合加入比单纯添加 MgO 或 CeO₂ 的致密化效果要好得多。

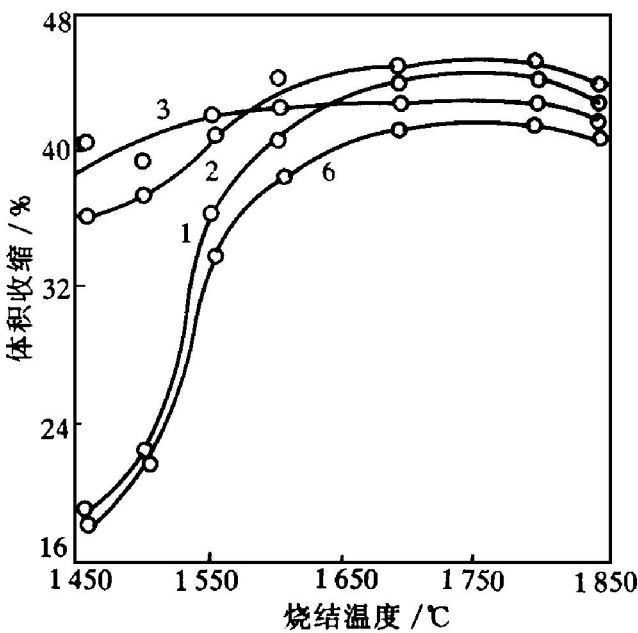


图 2 体积收缩率与烧结温度的关系

β -Si₃N₄ 的相转变百分数与烧结温度的关系如图 3 所示, 这是一个典型的 S 曲线, 曲线的第一部分为 0~ 1550 °C 范围, 在这一阶段, β -Si₃N₄ 含量从约 10% 增加到 30% ~ 40%; 第二部分为 1550~ 1600 °C 范围, 在这 50 °C 范围内, β -Si₃N₄ 的相变率从 30% ~ 40% 急剧上升到 80% ~ 95%。

实际上, 在 1600 °C 保温 60 min 后, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变已经完成, 因为在 1600~ 1800 °C 的范围内保温 60 min, β -Si₃N₄ 的相含量并不再提高, 曲线为一水平线, 这一阶段为曲线的第三部分。电子衍射分析的结果也表明, 在 1800 °C

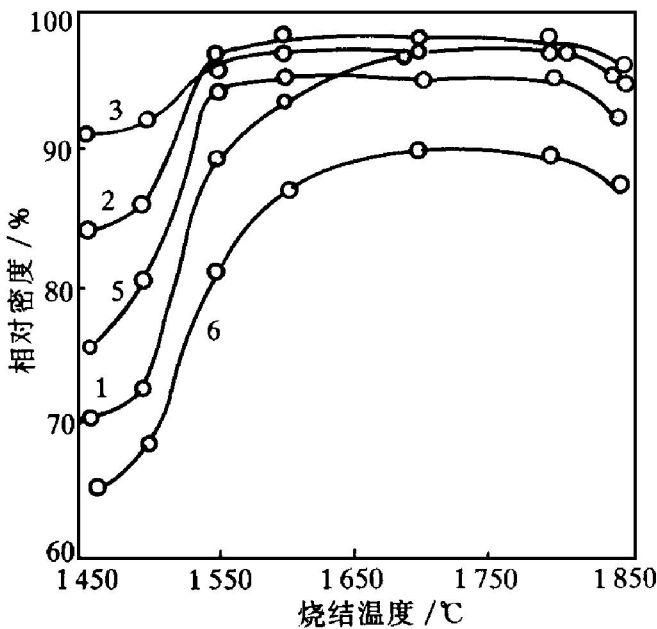


图 1 烧结温度与相对密度的关系

保温 60 min 后, 烧结体中仍有少量 α - Si_3N_4 存在(图 4、图 5)。

这里非常值得注意的是, 尽管普遍认为 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变有助于致密化过程, 但本试验结果清楚地表明: 在 Si_3N_4 - MgO - CeO_2 系统的烧结过程中, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变对致密化并没有直接必然的影响。在 1500~1550 $^{\circ}\text{C}$, 致密化程度急剧增加并已接近完成, 而 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相转变率则是在 1550~1600 $^{\circ}\text{C}$ 急剧增加并接近完成的, 比较起来, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程比致密化过程滞后 50 $^{\circ}\text{C}$, 换句话说, 只有在致密化过程完成后,

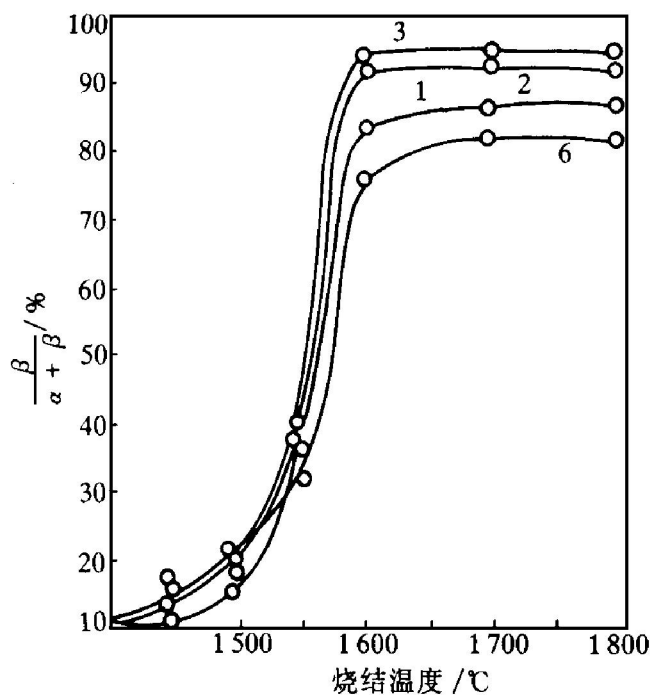


图 3 β - Si_3N_4 相转变率与烧结温度的关系
(保温时间 60 min)

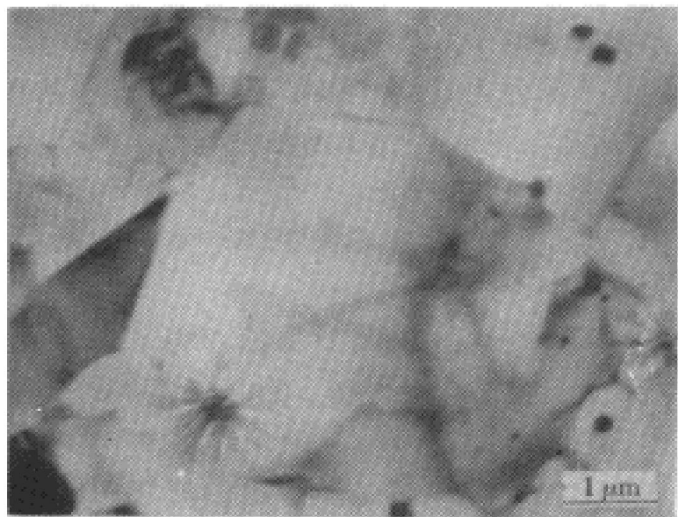


图 4 α - Si_3N_4 的显微形貌

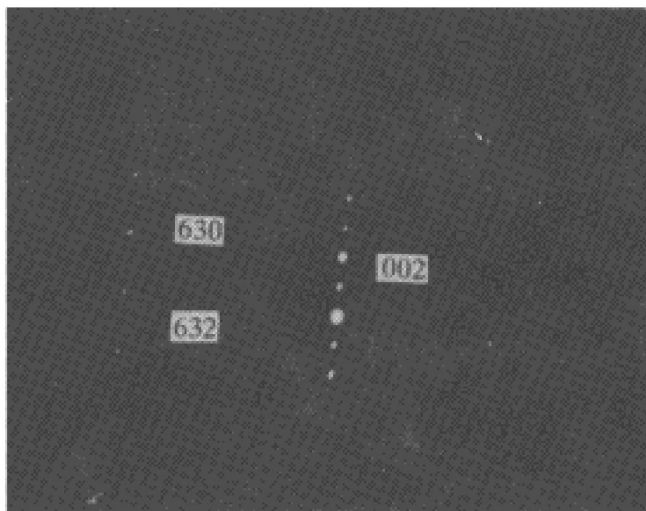


图 5 α - Si_3N_4 的衍射花样

$\alpha \rightarrow \beta$ 相变才大量开始。

因此, 从本试验结果来看, 在 Si_3N_4 - MgO - CeO_2 系中, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变主要靠体扩散。 α - Si_3N_4 溶解, β - Si_3N_4 析出的溶解-析出机制对 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变贡献很小, 对致密化的贡献也很小, 致密化主要是通过颗粒在液相中的重排达到紧密堆集来实现的, 只要出现的液相足以填满全部孔隙, 致密化过程就可以完成。在本试验的 Si_3N_4 - MgO - CeO_2 系统中, 在 1450 $^{\circ}\text{C}$ 就有相当数量的液相出现, 体收缩达 36%~40%, 因此在 1550 $^{\circ}\text{C}$ 致密化过程就接近完成了, 而 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变由于要克服一定的能垒以破坏 α - Si_3N_4 的共价键, 故需要更高的温度, 反映在本试验中就是在 1600 $^{\circ}\text{C}$, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变才接近完成。

图 6 为各样成分的试样室温抗弯强度与烧结温度的关系, 随着烧结温度的提高, 其室温强度不断提高, 在 1800 $^{\circ}\text{C}$ 达到极大值, 进一步提高烧结温度, 则强度均下降, 这与相对密度随烧结温度的变化规律相似。从图 6 还可看出, 如果只添加 MgO 或 CeO_2 , 烧结体的强度是很低的, 分别只有 670 MPa 和 400 MPa; 而将二者混合加入, 则强度可大大提高。

3 结论

(1) MgO - CeO 是一种很好的 Si_3N_4 的烧结助剂。对 Si_3N_4 - MgO - CeO_2 系, 于 1450 $^{\circ}\text{C}$ 烧结

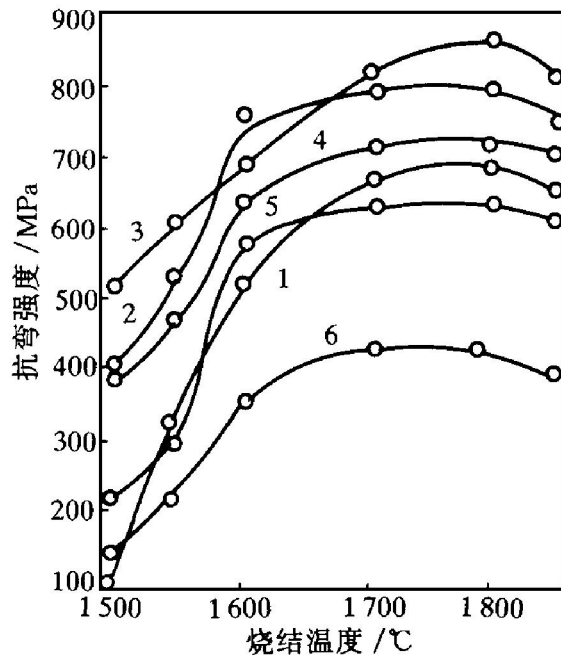


图6 烧结温度与抗弯强度的关系

就会有大量的液相出现,当烧结温度从1500 °C上升到1550 °C时,烧结密度急剧增加;在1550 °C,致密化过程接近完成。

(2) 对 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ 系, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变主要发生在1550~1600 °C温度范围,在1600 °C可完成 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变。

(3) 对 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ 系,溶解-析出机制对致密化和 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变贡献很小,并且 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变对致密化过程影响很小。

参考文献

- 1 Douglas R C. J Am Ceram Soc, 1992, 75(4): 786.
- 2 Crampon J. Ceram Int, 1992, 18(3): 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.

DENSIFICATION AND PHASE TRANSFORMATION DURING SINTERING OF $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ CERAMICS

Yang Haitao, Tang Yulin

National Lab for Hybrid Materials, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

Xu Runze, Huang Peiyun

Research Institute of Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The effect of pressureless sintering on the densification and phase transformation of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ ceramics was studied. For the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ ceramics, the densification process took place rapidly from 1500 to 1550 °C and nearly completed at 1550 °C; the phase transformation from $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ to $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ took place rapidly from 1550 to 1600 °C and nearly completed at 1600 °C. The phase transformation process is behind the densification process and does not necessarily promote the densification of the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-CeO}_2$ ceramics.

Key words Si_3N_4 densification phase transformation

(编辑 彭超群)