

## 烧结温度对放电等离子烧结氮化硅陶瓷显微结构和力学性能的影响

刘 剑<sup>1</sup>, 谢志鹏<sup>2</sup>, 李志坚<sup>1</sup>

(1. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114051; 2. 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 以亚微米级氮化硅为原料、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂, 利用放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)烧结技术制备氮化硅陶瓷。用X射线衍射和扫描电子显微镜对试样的物相组成和显微结构进行分析, 研究了烧结温度对氮化硅陶瓷力学性能和显微结构的影响。结果表明, 采用SPS烧结技术可在较低温度下获得致密度较高、综合力学性能较好的 $\beta$ 相氮化硅陶瓷。随着烧结温度的提高, 样品致密度、抗弯强度、断裂韧性均不断增大, 在1550℃时, 其抗弯强度和断裂韧性分别达到973.74 MPa和8.23 MPa·m<sup>1/2</sup>。在1550℃以下, 陶瓷样品中 $\beta$ 相氮化硅含量可达到98%, 显微结构均匀, 晶粒发育良好、呈长柱状, 晶间紧密连接, 晶间气孔较少。继续升高温度, 部分晶粒发生异常长大, 产生了更多的显微孔洞, 抗弯强度急剧下降。

**关键词:** 氮化硅; 放电等离子烧结; 烧结温度; 力学性能; 显微结构

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0403-05

网络出版时间: 网络出版地址:

### Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Properties of Silicon Nitride Ceramics by Spark Plasma Sintering

LIU Jian<sup>1</sup>, XIE Zhipeng<sup>2</sup>, LI Zhijian<sup>1</sup>

(1. University of Science and Technology, Anshan 114051, Liaoning, China;

2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The high-performance silicon nitride ceramics were prepared *via* spark plasma sintering (SPS) with submicron-sized powder of silicon nitride as a raw material and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  as a sintering aid. The phase constitution and microstructure of specimens were analyzed by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. The effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics were investigated. The results show that  $\beta$ -phase silicon nitride ceramic with a high density and good mechanical properties can be obtained at a lower sintering temperature by SPS. The density, flexural strength and fracture toughness of the samples improve with the increase of the sintering temperature. The flexural strength and fracture toughness of the samples sintered at 1500 °C are 973.74 MPa and 8.23 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively. According to the phase composition and microstructure analysis, the  $\beta$ -phase content of silicon nitride ceramics is 98%. The elongated columnar silicon nitride grains are uniform and well-developed. The compact connection between the grains results in the less pores of grain boundaries. The abnormal growth of some grains produces the more microscopic pores, leading to that the flexural strength decreases as sintering temperature further increases.

**Keywords:** silicon nitride; spark plasma sintering; sintering temperature; mechanical properties; microstructure

随着现代科学的不断发展, 人们对材料的要求越来越严格, 对高强度材料提出了更为苛刻的要求。氮化硅陶瓷作为高温结构陶瓷, 具有强度高、硬度

大、密度低、导热系数低、化学性能稳定、耐磨损、耐腐蚀等优异性能, 目前已广泛应用于航空航天、机械工业、电子电力、装甲、化工等领域。

收稿日期: 2015-12-18。 修订日期: 2015-01-04。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51232004)资助。

第一作者: 刘 剑(1990—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李志坚(1958—), 男, 教授。

Received date: 2015-12-18. Revised date: 2015-01-04.

First author: LIU Jian (1990—), male, Master candidate.

E-mail: anuo0329@sina.com

Correspondent author: LI Zhijian (1958—), male, Professor.

E-mail: askj5212086@163.com

更因其抗氧化和良好的抗热冲击与机械冲击性能，被认为是陶瓷发动机中许多高温零部件的理想材料，目前已得到广泛关注<sup>[1]</sup>。氮化硅陶瓷常用的烧结方法有反应烧结、气压烧结、热等静压烧结等，但这些方法烧结温度高、能耗大、周期长，致使材料的制备效率低、成本高，从而制约了产业化发展。放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)又称为PAS(plasma active sintering)即“等离子活化烧结”，是一种快速烧结新技术。烧结时直接将脉冲电流施加在石墨磨模具上，可以达到很高的升温速率<sup>[2]</sup>，使氮化硅陶瓷中的 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变可以在瞬间进行和完成，最大程度地实现氮化硅陶瓷的低温快速烧结<sup>[3]</sup>。李家亮等<sup>[4]</sup>以 MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 MgO–AlPO<sub>4</sub> 为烧结助剂，采用 SPS 烧结，在 1 450 °C 的烧结温度下，获得了主相为 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的相对致密的氮化硅陶瓷。邱海龙等<sup>[5]</sup>以 BN 粉末为烧结助剂，在 1 650 °C、压力 50 MPa、保温 5 min 条件下，通过 SPS 烧结制备了致密的 $\beta$ 相 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氮化硅。

以亚微米级 $\alpha$ 氮化硅粉为原料，采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结助剂，利用 SPS 烧结技术低温快速烧结，得到了高性能的 $\beta$ 相氮化硅陶瓷，并讨论了不同烧结温度对氮化硅陶瓷力学性能和显微结构的影响。

## 1 实验

### 1.1 原料

以亚微米级氮化硅粉(性能指标见表 1，物相组成见图 1)为原料，烧结助剂为分析纯的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，添加量为 4%(质量分数)、6%、8%、10%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量比为 1:1。

表 1 氮化硅粉的主要性能指标

Table 1 Main performance indicators of silicon nitride powder

Total content of silicon	Free silicon	w/%				$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Diameter/ $\mu$ m
		N	O	Fe			
$\geq 53$	$\leq 1.3$	$\geq 44$	$\leq 1.4$	$\leq 0.25$	$\geq 95$	0.5	

w—Mass fraction.

### 1.2 样品制备

将原料与烧结助剂按上述配比称量后放入球磨罐中，加入无水乙醇，用行星球磨机球磨 24 h，球磨好的浆料进行旋转蒸发、过筛。干燥后得到的混合粉料装入石墨模具中，用 SPS-1050T 烧结炉在真空气氛下进行烧结，烧结温度分别为 1 450、1 500、1 550 和 1 600 °C，烧结过程中保持单向压力为 50 MPa，

保温时间为 5 min。烧结后的试样经切割、研磨、抛光后用于性能表征。

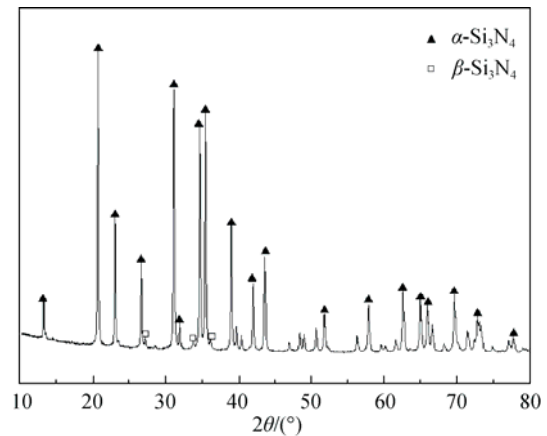


图 1 氮化硅粉的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders

### 1.3 样品表征

用 Archimedes 排水法测量烧结后试样的体积密度。用 PPMS-9 物理性能测试系统测试样品抗弯强度。样品尺寸为 1.5 mm×2 mm×25 mm，跨距为 20 mm，加载速率为 0.2 mm/min。用 TUKONTM 2500 型 Vickers 硬度测试仪，采用压痕法测量样品的断裂韧性(载荷 20 kg，保压 15 s)。用 D8 型 X 射线衍射仪进行物相分析。用 LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜观察样品的断口形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结温度与烧结助剂对样品相对密度的影响

烧结助剂添加量与烧结温度对样品相对密度的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出，试样相对密度随烧结助剂含量增加而增大。烧结助剂含量从 4% 上升到 8% 时，试样相对密度由 89% 迅速提高至 99%，达到致密化。随着烧结助剂含量的继续增大，试样相对密度保持不变或略有下降。导致上述变化的原因可归结为氮化硅是共价键化合物，硅原子和氮原子的自扩散系数很低，陶瓷致密化所必须的体积扩散及晶界扩散速率低，烧结驱动力小，低温下只能依靠液相烧结达到致密化。烧结过程中液相含量对致密化的影响很大，如果烧结助剂的含量太低，则形成的液相量不足，原始氮化硅粉末颗粒重排困难，溶解-再析出过程难以进行。随着烧结助剂含量增加，形成的液相量增加，物质迁移速率增大，原始氮化硅粉末溶解在液相中并伴随着 $\alpha$ 相向 $\beta$ 相的转变，相变带来的驱动力促进了 $\beta$ 相氮化硅晶粒的生

长。同时由于充足的液相可以填充气孔, 促进了试样的致密化。

此外, 试样的相对密度随烧结温度的升高而增大。当烧结温度为 1550 °C 时, 试样已基本达到致密化。说明在低温下可以实现氮化硅陶瓷的烧结。这可能是由于 SPS 烧结过程中施加的脉冲电场, 引起粉体之间的放电, 清除粉体颗粒表面的杂质起到活化作用, 促进烧结<sup>[6]</sup>。同时, 随着烧结温度的提高, 以及粉体颗粒间的等离子体放电, 体系内部液相含量增加, 黏度降低, 促进粉体颗粒的滑移重排, 提高了材料致密化速率。

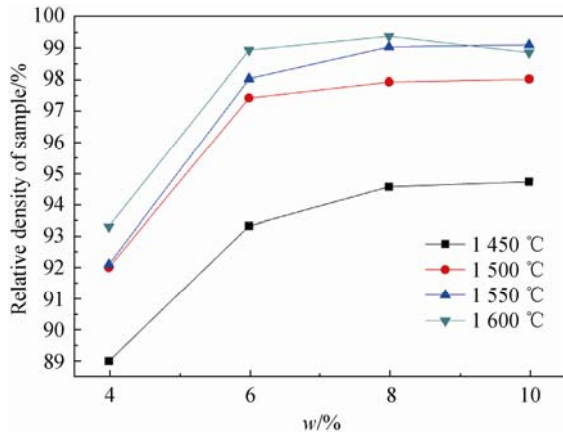


图 2 烧结温度与烧结助剂含量对样品相对密度的影响  
Fig. 2 Effects of sintering temperature and additives content on relative density of samples

## 2.2 物相分析

图 3 为添加烧结助剂 8% 试样在不同烧结温度下的 X 射线衍射(XRD)谱。从图 3 可以看出, 试样晶相为  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (典型特征峰 22.59°、31.00°、34.57°、35.34°、38.91°) 和  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (典型特征峰 13.41°、23.33°、27.01°、33.60°、35.99°)。未发现烧结助剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  形成的晶相, 说明烧结助剂在烧结过程中形成的物质, 以玻璃相的形式存在。在 1450 °C 时, XRD 谱中主晶相为  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 随着温度升高,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相衍射峰强度降低,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相衍射峰强度增强。温度达到 1550 °C 时, XRD 谱中已几乎没有  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  特征峰, 说明在 1550 °C 烧结温度下, 即可制备出高  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相氮化硅陶瓷。继续升高温度, XRD 谱峰形保持不变, 衍射峰强度略有增加。对 4 个温度的 XRD 谱进行 Rietveld 全谱拟合, 定量计算各组分物相含量<sup>[7]</sup>。结果表明: 1450 °C 时,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相含量约为 86%, 随着烧结温度升高,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相逐渐转变为  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相, 1550 °C 时,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量可达到 98%, 继续升

高温,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量不再增加。

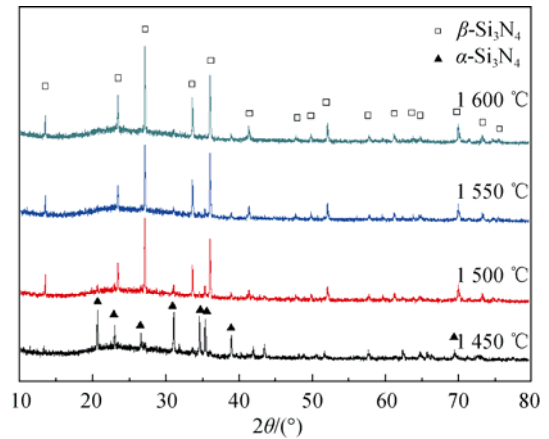


图 3 不同烧结温度下样品的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of sample at different temperatures

## 2.3 断面显微结构

图 4 是烧结助剂含量为 8% 的试样分别在 1450、1500、1550 和 1600 °C 条件下烧结所得样品的断口形貌照片。图 4a 中氮化硅的主晶相为等轴状的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒, 同时含有少量长柱状  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒, 晶粒排列疏松且存在明显的孔洞。1400 °C 烧结条件下,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面的  $\text{SiO}_2$  生成低共熔液相<sup>[8,9]</sup>, 但由于液相含量少、黏度高, 不利于颗粒的重排, 只有部分  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  转变为  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。随着温度的升高, 体系内液相含量增加, 黏度降低, 相应的物质迁移速率增大, 促进了  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的形核和生长。烧结温度达到 1500 °C (图 4b) 时, 材料中长柱状的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的含量缓慢增加, 随着烧结温度进一步提高到 1550 °C,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相已经完全转变为长柱状的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 晶粒发育良好, 材料的致密度显著提高, 如图 4c 所示。烧结温度进一步升高到 1600 °C 时 (图 4d), 晶间液相量增大, 黏度下降, 部分液相挥发导致晶界相含量降低。  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒生长加快, 晶粒粗化并出现异常长大, 同时晶粒交错、桥联现象增多, 产生更多的显微孔洞。

## 2.4 烧结温度对样品抗弯和断裂韧性的影响

添加烧结助剂 8% 试样在不同烧结温度下的抗弯强度和断裂韧性如图 5 所示。氮化硅陶瓷的力学性能主要与其显微结构和相对密度有关。从图 5 可以看出, 烧结温度低于 1550 °C 时, 随着烧结温度的升高, 试样的抗弯强度和断裂韧性逐渐增高。在 1550 °C 获得了综合力学性能较好的氮化硅陶瓷样品, 其抗弯强度和断裂韧性分别达到 973.74 MPa 和 8.23  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。继续升高温度, 试样的断裂韧性略

有增加，而抗弯强度急剧下降。根据 Griffith 断裂理论<sup>[1]</sup>，材料的断裂强度与缺陷尺寸的关系如式(1)所示：

$$\sigma_f = A \left( \frac{E\gamma}{c} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中： $\sigma_f$ 为断裂应力； $E$ 为弹性模量； $\gamma$ 为断裂能量； $c$ 为缺陷尺寸； $A$ 为常数，取决于试样和缺陷的几何形状。从式(1)可以看出，当弹性模量与断裂能一定时，缺陷尺寸越大，断裂强度越小。因而试样的抗弯强度变化与致密度变化规律是一致的。在较低的

烧结温度下，试样显微结构疏松且分布有大量气孔，颗粒状晶粒间的结合强度低，导致样品强度仅有 621.87 MPa。随着烧结温度的提高，试样内部长柱状的 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒逐渐产生并长大，内部气孔被液相填充，缺陷尺寸减小，结构趋于致密，抗弯强度大幅提高。继续升高温度，试样内部因等离子放电可能产生局部区域温度过高，导致液相蒸发，暴露出更多的显微空洞。部分晶粒粗化并出现异常长大，产生的气孔、位错、裂纹等缺陷成为材料新的断裂源，最终使得材料的抗弯强度降低<sup>[10-11]</sup>。

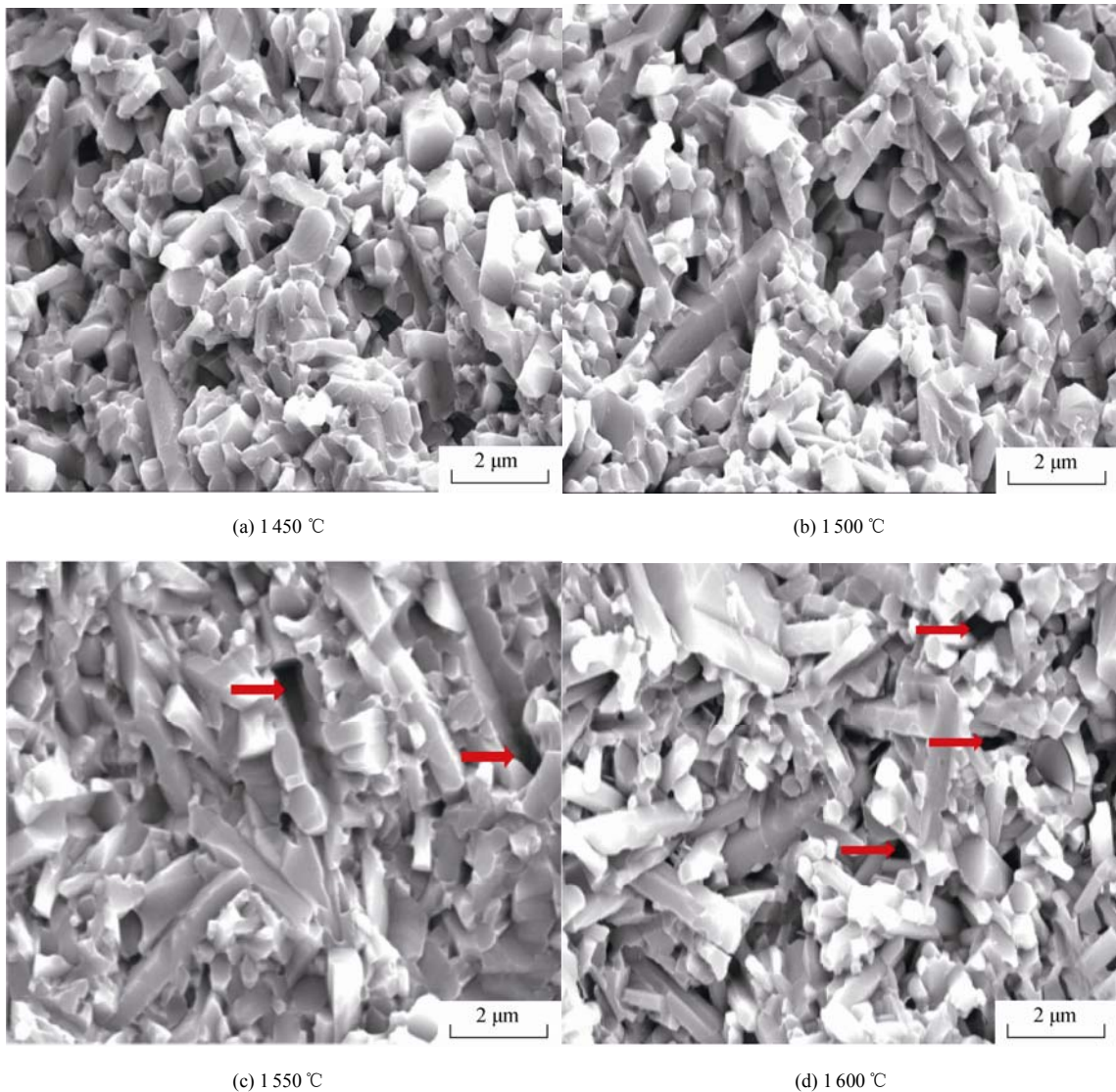


图 4 不同烧结温度下  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic at different sintering temperatures

试样的断裂韧性与显微结构密切相关，尤其是显微结构中的 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的长径比。而氮化硅的晶型转变取决于体系内液相的含量和黏度。随着烧结温度的增加，粉体颗粒间发生等离子放电，促进了

溶解-扩散-再结晶过程，提高了晶相转变的速率，生成了较多的柱状晶，尤其是柱状晶的长径比增加。此外，从图 4c 和图 4d 可以看出，试样断口处出现了明显的柱状晶粒拔出现象，试样断裂主要为沿晶

断裂。当微裂纹在材料内部扩展时，大长径比的柱状晶粒可以发挥裂纹偏转、桥接和晶粒拔出等增韧机制，大尺寸的晶粒使得裂纹偏转的角度更大，消耗更多的能量，抑制裂纹的扩展<sup>[12-13]</sup>。

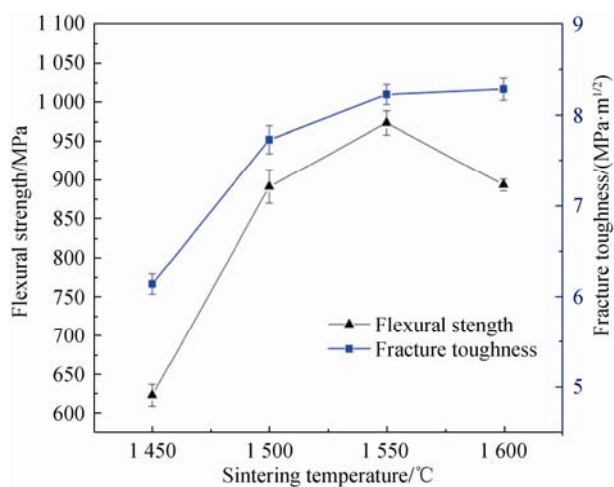


图5 烧结温度对样品抗弯强度和断裂韧性的影响

Fig. 5 Effects of sintering temperature on flexural strength and fracture toughness of samples

### 3 结论

以亚微米 $\alpha$ 氮化硅为原料、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂，采用SPS烧结技术可在1550℃条件下获得完全致密化器综合力学性能较好的氮化硅陶瓷。颗粒型的 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相完全转变为长柱状的 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ， $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 含量约为98%，晶粒发育良好，呈长柱状，晶粒间连接紧密，晶间气孔较少。随着烧结温度升高，试样的抗弯强度先增大后减小，断裂模式主要为沿晶断裂，显微结构中柱状晶粒的长径比逐渐变大并出现双峰分布。大长径比的柱状晶粒可以发挥裂纹偏转、桥接和晶粒拔出等增韧机制，因此，尽管气孔增加，材料仍具有较高的断裂韧性。

### 参考文献:

- [1] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 458-463.
- [2] MOTOHIRO Suganuma, YASUNORI Kitagawa, SHIGETAKA Wada, et al. Pulsed electric current sintering of silicon nitride [J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(3): 387-394.
- [3] HERRMANN M, SHEN Zhijian. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding [J]. Mater Res, 2010, 12, 125(12): 2354-2361.
- [4] 李家亮, 牛金叶, 陈斐. 低温放电等离子烧结法制备氮化硅陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 246-250.
- [5] LI Jialiang, NIU Jinye, CHEN Fei. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(2): 246-250.
- [6] 邱海龙, 张娟, 朱鸿民. 放电等离子体烧结 $\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN复合陶瓷性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2010, 44(6): 426-429.
- [7] QIU Hailong, ZHANG Juan, ZHU Hongmin. J Chin Ceram Soc, 2010, 44(6): 426-429.
- [8] 马四华, 宁晓山, 张洁, 等. SPS脉冲电流在氮化硅烧结中的作用[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 322-325.
- [9] MA Sihua, NING Xiaoshan, ZHANG Jie, et al. Rare Metal Mater Eng(in Chinese), 2007, 36(1): 322-325.
- [10] 马礼敦. 近代X射线多晶体衍射[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 482-510.
- [11] WILLS R R, HOLMQUIST S, WIMMER J M, et al. Phase relationship in the system  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [J]. J Mater Sci, 1976(11): 1305-1309.
- [12] ABE Osami. Sintering process of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [J]. J Mater Sci, 1990(25): 4018-4026.
- [13] WANG B, YANG J, GUO R, et al. Microstructure characterization of hot-pressed  $\beta$ -silicon nitride containing  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  seeds [J]. Mater Charact, 2009, 60(8): 894-899.
- [14] GAO L, YANG H, YUAN R, et al. Sintering and microstructure of silicon nitride with magnesia and cerium additives [J]. J Mater Process Technol, 2001, 115(3): 298-301.
- [15] 张俊禧, 徐照芸, 等. 氮气压力对多孔氮化硅陶瓷显微组织和力学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2014, 29(7): 701-705.
- [16] ZHANG Junxi, XU ZhaoYun, WANG Bo, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2014, 29(7): 701-705.
- [17] 贾玲, 谷景华, 张跃. 以 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 为晶种多孔氮化硅陶瓷的制备[J]. 人工晶体学报, 2008, 27(5): 1224-1227.
- [18] JIA Ling, GU Jinghua, ZHANG Yue. J Synth Cryst (in Chinese), 2008, 27(5): 1224-1227.