

文章编号: 1001-2486 (2000) 03-0065-05

冲击波活化热压烧结氮化硅粉末*

刘静宇¹, 蔡清裕², 张术华³

(1. 长沙大学理化系, 湖南长沙 410003)

(2. 国防科技大学理学院, 湖南长沙 410073)

(3. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 对 Si_3N_4 粉末实现了三种不同压力的冲击波预先处理, 而后采用三种不同的热压烧结条件制得 Si_3N_4 陶瓷。运用 SEM, TEM, HRTEM 和 XRD 等手段分析了粉末和陶瓷的结构特性, 同时测试了材料的性能。结果表明: 冲击波压力没有导致 Si_3N_4 粉末的相变, TEM 观察表明 Si_3N_4 晶粒中有大量的位错及位错群, 冲击波的作用主要是通过引入大量位错和其他缺陷促进致密化过程, 提高陶瓷材料的机械性能。经过 40GPa 冲击波活化 1800℃ 热压烧结的 Si_3N_4 陶瓷性能最好, 弯曲强度达 1107.2 MPa, 断裂韧性达 12.20 MPa·m^{1/2}。

关键词: 冲击波活化; Si_3N_4 ; 烧结; 结构; 性能

中图分类号: TB323 文献标识码: A

Shock Activation and Hot-Press Sintering of Si_3N_4 PowderLIU Jing-yu¹, CAI Qing-yu², ZHANG Shu-hua³

(1. Department of Physics and Chemistry of Changsha University, Changsha 410003, China)

(2. College of Science, 3. College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Si_3N_4 powders have been pre-treated by shock activating and hot-pressed into Si_3N_4 ceramics. Three kinds of shock pressure, and three different sintering temperatures are used in the experiments, SEM, TEM and X-ray Diffraction have been used to analysis the structure of the Si_3N_4 powders and ceramics. The properties of Si_3N_4 ceramic have been tested. The results show that shock activation give positive action to the densification of Si_3N_4 powder and the increase of properties of the Si_3N_4 ceramics; the ceramic parts shocked under 40 GPa and sintered under 1800℃ have the best properties. The bend strength reaches 1107.2 MPa, at the same time, the fracture toughness reaches 12.20 MPa·m^{1/2}.

Key words: shock activation; silicon nitride; sintering; structure; properties

氮化硅是未来高温热机的主要候选材料^[1]。目前国内外普遍采用的是加入一定量烧结助剂进行烧结的方法, 但使用助剂可能严重降低陶瓷材料的高温性能, 从而影响陶瓷材料本身耐高温特性的充分利用。粉末的冲击波活化加热压烧结是一种新工艺, 它依靠冲击波的动载作用在粉体中引入冲击波能量沉积, 使粉体活化, 从而能在避免添加或减少添加烧结助剂的情况下, 使难熔的陶瓷粉体烧结制成高温结构陶瓷材料, 这种工艺对于具有高熔点与高硬度的陶瓷材料的烧结(如 AlN)已表现出独特的优越性^[2]。

1 实验过程及方法

1.1 Si_3N_4 初始粉末

初始粉末采用某所产品 SN (I) 超细高 α - Si_3N_4 陶瓷粉末, 青灰白色, 平均颗粒尺寸为 1 μm , 氮含量 > 37%, 氧含量 < 1.5%, 游离硅含量 < 0.15%^[3]。

1.2 冲击波加载实验

本实验使用紧密结合封闭式回收装置, 采用鼠夹式装药的炸药爆炸驱动飞片加载装置实现平面碰

* 收稿日期: 1999-09-01

作者简介: 刘静宇 (1967), 女, 讲师, 在职硕士生。

撞冲击波加载。详细情况在文献 [4] 中已经描述过。

1.3 热压烧结工艺

初始粉及活化粉分别与烧结助剂混合后,以酒精为球磨介质在 Si_3N_4 磨球和 Si_3N_4 罐中湿法球磨 24h,干燥后过筛,然后在石墨模具中进行热压烧结,热压压力为 20MPa,时间为 60min,热压温度为 1600℃,1700℃,1800℃,采用氮气保护。

1.4 性能测试及显微组织与结构分析

在实验中对初始粉及活化粉进行了 XRD、TEM、SEM、粒度分析等测试或观察,同时利用 SEM、TEM 等进行了烧结试样的显微结构观察,通过 XRD 测试,对烧结试样的相组成作了定量分析。并测得了烧结试样的弯曲强度及断裂韧性。

2 实验结果及讨论

2.1 冲击波活化后 Si_3N_4 粉末的特性

对未经和经过冲击波处理的粉末进行 XRD 测试,利用文 [5] 中介绍的方法进行相分析,其结果如表 1 所示。同时测定了粉末的粒度,结果也列于表 1 中。表 1 的测试结果表明,经过冲击波处理过的粉末未发生相变,在研究所涉及的冲击压力范围内冲击波对 Si_3N_4 的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变不起作用。从表 1 中的三种粉末的粒度测试结果不难看出:经过冲击波处理后 Si_3N_4 粉末粒度略有下降,下降程度与加载压力没有明显的关系。

表 1 Si_3N_4 的 XRD 及粒度分析结果

Tab. 1 Result of XRD and granularity analysis of the Si_3N_4 powder

冲击波压力 (GPa)	α 相含量 (wt%)	β 相含量 (wt%)	平均粒度 (μm)	比表面积 (cm^2/g)
未活化	95.34	4.66	0.73	36727
40.0	95.90	4.10	0.56	43725
44.7	95.30	4.70	0.45	60042
47.2	95.20	4.80	0.56	43335

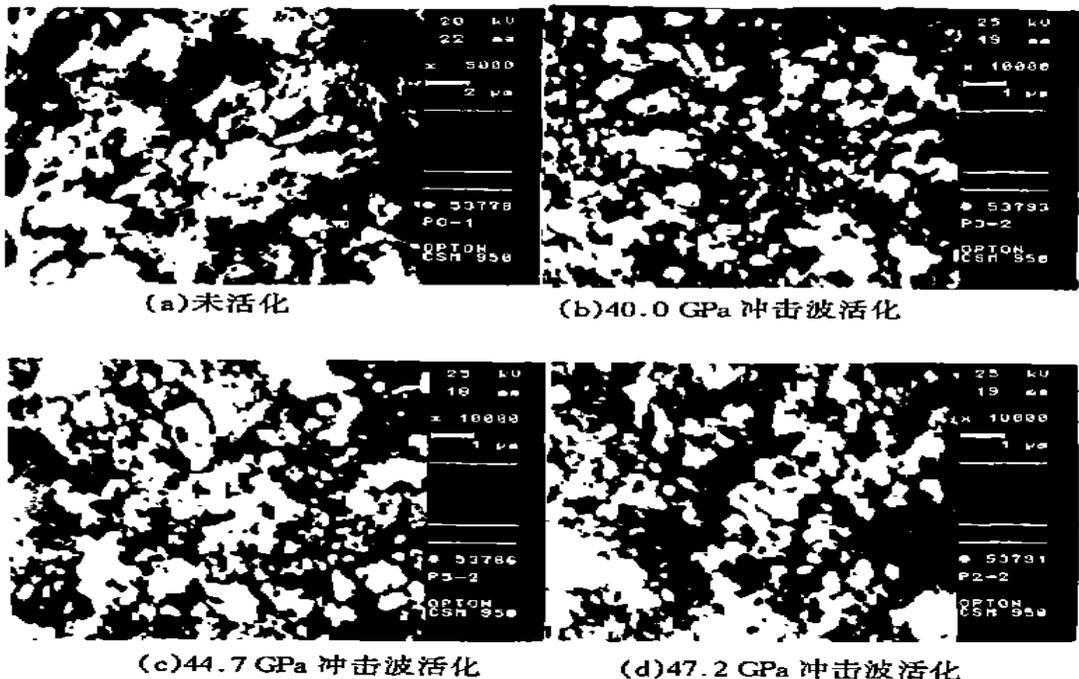


图 1 冲击波活化及未活化 Si_3N_4 粉末 SEM 照片

Fig. 1 The SEM photos of the activated and inactivated Si_3N_4 powder

Si_3N_4 粉末的扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 照片分别如图 1、图 2 所示, 由粉末的 SEM 照片可见, 经过冲击波作用后, 粉末的粒度并没有大的变化, 形貌也没有什么区别, 没有发现有大量细长条形状的颗粒出现, 这说明经冲击波作用后符合 β - Si_3N_4 特征的颗粒并无增多的现象, 也即冲击波作用过程中并没有使粉末发生相变。这些结果与 XRD 相分析的结果是相符的。

文献 [6] 表明: 冲击波压力在 40GPa 以下不能导致 Si_3N_4 相变的产生。本研究结果表明在 47.2 GPa 的冲击波压力以下也不能导致 Si_3N_4 产生相变。

由 Si_3N_4 粉末的 TEM 可见, 较大颗粒的粉末在冲击波作用下, 产生了大量的位错线及位错线群, 密度相当高, 还看到了一些位错滑移线。而未受冲击波作用的粉末位错确实很少, 或不明显可见, 而且不可能产生位错滑移线。说明冲击波的作用在粉末中带入了大量的晶体缺陷, 而粉末中的大量缺陷是有利于陶瓷烧结的, 它们为陶瓷的烧结提供动力, 有可能促进烧结。



图 2 冲击波活化及未活化 Si_3N_4 粉末 TEM 照片

Fig. 2 The TEM photos of the activated and inactivated Si_3N_4 powder

2.2 Si_3N_4 烧结试样的结构与性能

抗弯强度, 断裂韧性以及 β - Si_3N_4 含量的测试结果分别列于表 2、表 3 和表 4 中。

表 2 Si_3N_4 陶瓷的弯曲强度 (MPa)

Tab. 2 Bending strength (MPa)

冲击波压力 (GPa)	1600	1700	1800
	°C	°C	°C
未活化	406. 6	569. 7	706. 0
40. 0	807. 4	951. 7	1107. 2
44. 7	537. 8	834. 9	1015. 2
47. 2	766. 2	788. 1	915. 1

表 3 Si_3N_4 陶瓷的断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)

Tab. 3 Fracture toughness ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)

冲击波压力 (GPa)	1600	1700	1800
	°C	°C	°C
未活化	4. 72	7. 54	7. 57
40. 0	11. 50	10. 96	12. 20
44. 7	8. 07	10. 34	11. 56
47. 2	8. 96	10. 29	11. 12

从表 2 和表 3 中可以看出: 不论热压烧结温度为 1600 °C, 1700 °C, 还是 1800 °C, Si_3N_4 烧结试样的弯曲强度和断裂韧性均表现出一种规律: 即随着冲击波压力的提高, 两者同步上升, 当冲击波压力为 40 GPa 时, 两者均达到一个最高值, 而后稍有降低。这明确说明冲击波活化处理对提高陶瓷的性能确实存在一定的作用, 但过高或过低的冲击波压力均不利于试样达到一个良好的性能水

表 4 Si_3N_4 陶瓷的相含量 (wt%)

Tab. 4 β - Si_3N_4 phrase composition of ceramics (wt%)

冲击波压力 (GPa)	1600	1700	1800
	°C	°C	°C
未活化	34. 5	100	100
40. 0	62. 3	100	100
44. 7	65. 3	100	100
47. 2	81. 9	100	100

平, 在本实验条件下, 冲击波压力为 40 Gpa 的最好。

从表 2 和表 3 可以看出的另外一个规律是: 随着热压温度的升高, Si_3N_4 烧结试样的弯曲强度和断裂韧性随之提高, 1800 °C 为最好。这主要是因为不同的热压烧结温度下制得的 Si_3N_4 烧结试样的微观结构产生了区别, 由烧结件的 SEM 照片 (图 3、图 4) 可以看出, 对应于不同的烧结温度, 其微观结构是不相同的, 陶瓷材料的性能取决于陶瓷材料的结构, 包括微观结构及相组成。

比较 1800 °C 下的热压烧结试样的 SEM 照片可见, 经过冲击波处理过的粉末烧结成的陶瓷其致密性比未受冲击波处理的粉末烧结而成的氮化硅陶瓷要好, 晶粒生长也较充分。而且, 受高压冲击波处理过的比受低压冲击波处理的氮化硅陶瓷致密性和晶粒生长都好一些, 烧结试样的弯曲强度和断裂韧性也有明显增加。这充分说明了冲击波对氮化硅烧结过程的活化作用。另外, 比较 1800 °C (图 3) 和 1600 °C (图 4) 两种温度条件下热压烧结试样的 SEM 照片, 我们不难看到, 前者的致密性及 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的生长、含量和结合状况明显好于后者, 这和前面所示的 XRD 相分析结果 (表 4) 是相一致的。1600 °C 烧结的试样中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量相当低, 而且结构松散, 空隙度相当大, 而 1800 °C 烧结的试样中几乎全部是具有六棱柱形状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒。

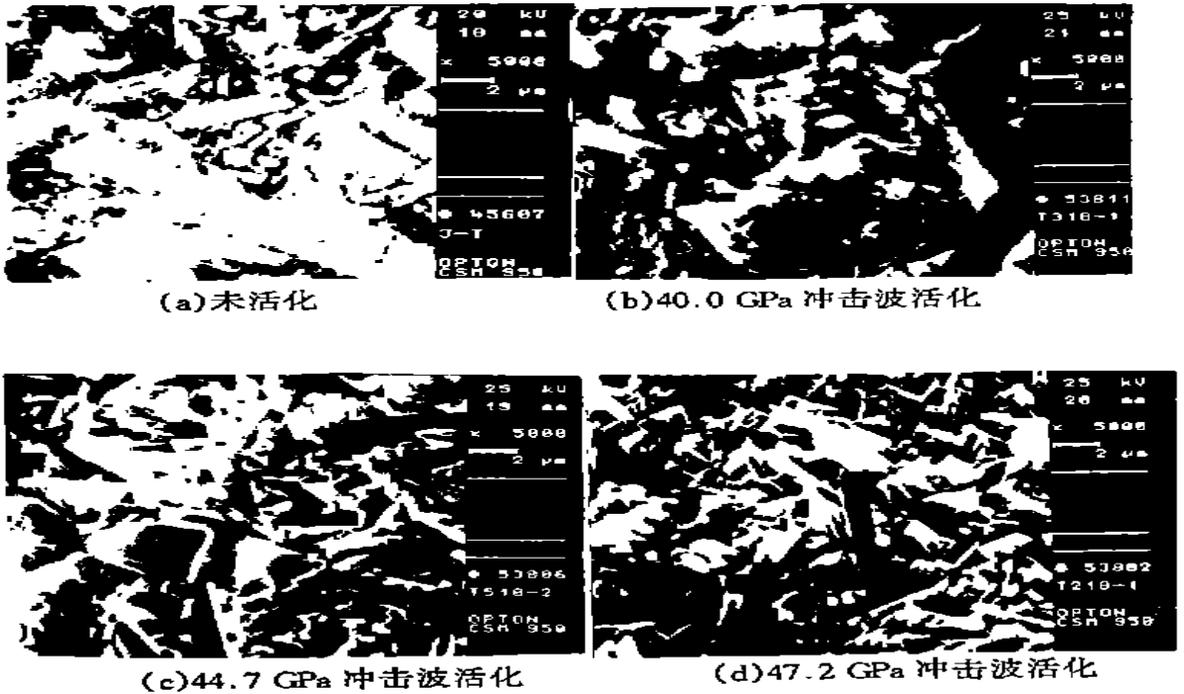


图 3 1800 °C 热压烧结 Si_3N_4 陶瓷的 SEM 照片

Fig 3 SEM photos of sintered ceramics under 1800 °C

观察照片所示的断面, 我们还可以看到, 1800 °C 烧结的试样中断裂形貌几乎全部是穿晶断裂, 而 1600 °C 烧结的试样中几乎看不到穿晶断裂的迹象, 都是沿晶断裂。这从另一方面又说明了烧结温度影响陶瓷 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的含量, 从而影响陶瓷材料的性能。因此冲击波活化的作用可能更主要表现在促进烧结过程的致密化上, 而其相变则更多地依赖于烧结温度。如何使冲击波和烧结温度二者的作用互相促进, 有机地结合, 从而增强陶瓷的性能是我们需要进一步探索的方向。

3 结论

(1) 经过小于 47.2 GPa 冲击波处理过的 Si_3N_4 粉末未发生相变, 颗粒中有大量的高密度位错及位错群, 粉末的粒度略有下降。

(2) 对未经活化和经过活化的粉末进行烧结研究表明, 冲击波活化对提高陶瓷烧结试样的致密性及力学性能起到明显的积极作用。

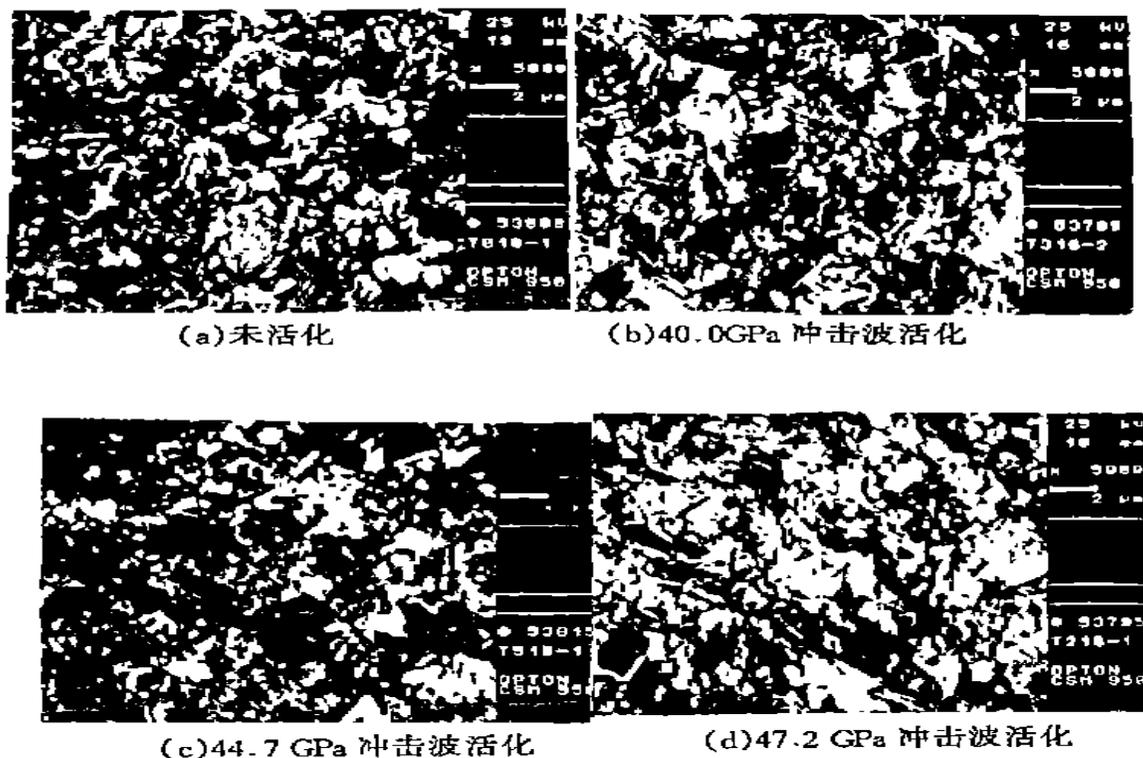
图4 1600℃热压烧结 Si₃N₄ 陶瓷的 SEM 照片

Fig 4 SEM photos of sintered ceramics under 1600℃

(3) 经过 40GPa 冲击波活化 1800℃热压烧结的 Si₃N₄ 陶瓷性能最好, 弯曲强度达 1107.2 MPa, 断裂韧性达 12.20 MPa·m^{1/2}。

参考文献:

- [1] Buljan S T and Zilberstein G. Advanced Structure Ceramics [A]. Edited by Becher, P. F., Swain, M. V. and Somiya, S., (MRS, Pittsburgh, PA), 1987.
- [2] 韩巍. 氮化铝粉体的冲击波活化烧结 [D]. 国防科技大学博士论文, 1996.
- [3] SN (I) 超细高β-Si₃N₄ 陶瓷粉末技术条件 [S], 上海市企业标准, 机械部上海材料研究所东华材料科技开发公司发布, 1997.
- [4] 卢芳云等. 氮化硅粉末的冲击波活化研究 [A]. 高压物理学报, 1999, 13 (2): 115-119.
- [5] 周和平. Si₃N₄ 的 X 射线定量相分析方法介绍 [A]. 硅酸盐学报, 1980, 8 (4): 414.
- [6] Hisako Hirai and Ken-ichi Korlo, Shock-Compacted Si₃N₄ Nanocrystalline Ceramics: Mechanisms of Consolidation and of Transition from α- to β-form [A]. J. Am. Ceram. Soc. 1994, 77 (2): 487-492.