

Si₃N₄ 在高温高压下的相变和显微结构*

Phase Transition and Microstructure of Si₃N₄ Under High Pressure and High Temperature

桂林理工大学广西矿冶与环境科学实验中心
桂林理工大学材料科学与工程学院

顾强 吴一 邹正光 龙飞 沈天宇 韩金龙

[摘要] 在压力为 5GPa, 温度为 1500~1700℃, 保温时间为 10~20min 的条件下, 对添加 Y₂O₃-Al₂O₃ 的氮化硅陶瓷进行了高温高压烧结研究。用 X 射线衍射及扫描电镜对烧结样品进行了分析和观察, 探讨了添加剂、烧结温度和保温时间对烧结体的物相组成、显微形貌和力学性能的影响。结果表明: 高温高压下 Si₃N₄ 的相变机制主要是通过液相溶解-沉淀, 其相转变程度随温度、保温时间的增加均有所提高。α-Si₃N₄ 完全转变为 β-Si₃N₄, 得到相互交错的长柱状 β-Si₃N₄ 晶粒均匀分布于烧结体中。经过 5GPa、1650℃ 保温 20min 的超高压烧结, 样品相对密度达到 99.8%, Vickers 硬度达 22.8GPa, 抗弯强度达 886MPa。

关键词: 氮化硅 高温高压 相变 显微结构 力学性能

[ABSTRACT] Ultrahigh pressure sintering of silicon nitride (Si₃N₄) ceramics with Y₂O₃-Al₂O₃ as additive under 5GPa at 1500~1700℃ for 10~20min is studied. The samples are analyzed with X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The effect of additive, sintering temperature and holding time on phase composition, micro-morphology, and mechanical property of the specimens is studied. The results show that phase transition mechanism of Si₃N₄ is primarily through liquid phase dissolution-precipitation under high temperature and high pressure, the ratio of transformation from α to β phase increases with increasing temperature and holding time. α-Si₃N₄ is transformed to β-Si₃N₄ completely and well developed β-Si₃N₄ crystals uniformly disperse in the specimen. The relative density, Vickers hardness and flexural strength of the sample is sintered at 5GPa, 1650℃ for 20min are 99.8%, 22.8GPa and 886MPa, respectively.

Keywords: Silicon nitride High pressure and high temperature Phase transition Microstructure Mechanical property

* 广西矿冶与环境科学中心项目(KH2011YB020), 国家自然科学基金项目(51262004), 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科攻12118020-2-2-4), 2012 年度广西高等学校重大科研资助项目(桂教科研(2012)10 号 2012ZD011)资助。

Si₃N₄ 是典型的高温高强结构陶瓷, 以其高强度高韧性被广泛研究, 并且具有良好的抗热震、抗氧化、耐腐蚀等优良性能, 主要应用于高温结构件、切削工具等领域^[1-3]。但 Si₃N₄ 属高共价键化合物, 原子扩散系数低, 烧结驱动力很小, 较难烧结。传统烧结一般采用加入烧结助剂的液相烧结原理, 但一般常压或液压烧结温度都较高(1800℃左右), 烧结周期长, 晶粒易异常长大不易控制^[4-6]。对于超高压烧结, 粉体颗粒由于高压作用下紧密接触相互挤压, 晶界上受到的切应力可增大粉体的晶界能降低烧结温度。缩短烧结周期, 有利于在较低温度下烧结样品的致密化, 同时抑制晶粒的异常长大, 以获得高密度, 力学性能优良的 Si₃N₄ 陶瓷材料^[7-12]。

试验以 Y₂O₃-Al₂O₃ 体系作为烧结助剂进行了 Si₃N₄ 陶瓷的超高压烧结研究, 探讨烧结助剂、温度及保温时间对 Si₃N₄ 物相、力学性能和显微结构的影响。

1 试验过程

试验所用原料: Si₃N₄, 其粒度为 0.5 μm, α / (α + β) > 95%; Y₂O₃, 纯度(ω)为 99.99%, 粒度 5 μm; Al₂O₃, 纯度(ω)为 99%, 粒度 0.5 μm。

原料按表 1 配方称量后, 以无水乙醇作研磨介质, 在玛瑙研钵中混合研磨约 4h, 混合均匀的粉料烘干后在不锈钢模具中单轴加压 20MPa 制成 18mm × 5mm 的圆片生坯, 再经过 6 × 10⁻³ Pa 真空除杂 1h 后, 组装放入 6 面顶压机内进行超高压烧结, 详细组装方式及温度压力测定方式参照文献[10]。经 5GPa, 1550~1700℃ 高温高压烧结, 保温保压 10~20min。烧结样品经磨抛光后, 分别进行密度、弯曲强度及硬度测试。其中, 硬度测试的结果为单个样品中 10 个点的平均值, 弯曲强度由于

表1 试验配比

编号	质量分数 ω/%		
	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Y0	100	0	0
Y1	96.5	2.5	1
Y2	93	5	2
Y3	89.5	7.5	3

烧结样品尺寸限制,具体测试方法参照文献 [13]。采用 XRD 进行物相分析,并对扫描结果用 Rietveld 全谱拟合法进行定量计算。对试样表面用 3 μm 的金刚石研磨膏抛光后,用熔融 NaOH 腐蚀,然后进行 SEM 观察。

2 结果与讨论

图 1 为加入不同含量 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 不同添加量经 5GPa、1600℃保温 15min 的样品的 XRD 图谱。由图 1 可知, Y0 样品由于没有添加任何烧结助剂,物相大部分还是以 $\alpha-Si_3N_4$ 的形式存在,只有少量通过高温高压下的固相反应转变为 $\beta-Si_3N_4$,文献 [7] 的研究结果表明,在 7GPa 的超高压条件下 $\alpha-Si_3N_4$ 在短短几分钟内就能发生完全相变;文献 [9] 也在 6GPa、1500℃保温 15min, $\alpha-Si_3N_4$ 完全发生相变。可以看出,压力越大,氮化硅的相变温度就越低。在本试验中压力达到了 5GPa,而在 1600℃时还未观察到明显的固相反应,并且在 28.8° 出现了 SiO_2 的超高压变形体 coesite 相,这是由 Si_3N_4 表面的 SiO_2 在 HTHP 下生成。随着加入 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 体系烧结助剂, $\alpha-Si_3N_4$ 相含量逐渐降低, $\beta-Si_3N_4$ 相含量逐渐升高, SiO_2 的特征峰也逐渐消失。借鉴常压 SiN 烧结机理, Y_2O_3 和 Al_2O_3 首先与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 在 1200℃时形成了 Y-Si-Al-O 的液相, $\alpha-Si_3N_4$ 通过液相溶解-沉淀析出 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒,从而促进了 Si_3N_4 在高温高压下的烧结和相变^[8,10]。

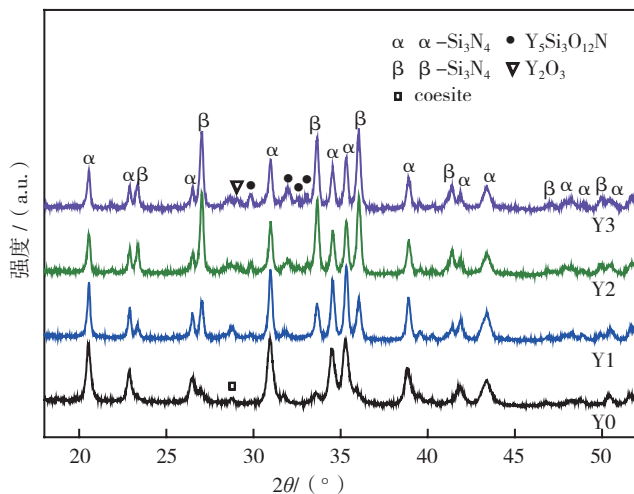


图1 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 不同添加量经5GPa、1600℃保温15min 的 Si_3N_4 的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of Si_3N_4 with different $Y_2O_3-Al_2O_3$ content sintered at 5GPa,1600℃ for 15min

烧结过程中的液相量对 Si_3N_4 的相变也起到了关键性的作用: Y1 样品由 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 含量较少,无法充分结晶,最终只能以无定形态存在于 Si_3N_4 晶界间,衍射峰在 X 射线衍射图谱上是很不明显的;从 Y2 和 Y3 样品

可看出,过多的 Y_2O_3 最终结晶出 $Y_5Si_3O_{12}N$ 的高温稳定相^[14-15],且对于 Si_3N_4 的相变程度没有明显的提高。文献 [9] 认为:添加的烧结助剂含量较低, SiN 不可能与助烧剂形成低共熔体,液相的成核和生长机制不能解释其试验现象;但从本试验观察到液相最后结晶形成 $Y_5Si_3O_{12}N$,证明了 $\alpha-Si_3N_4$ 是通过溶解于烧结助剂的共融液相之中,再缓慢地析出 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒。

图 2 为不同烧结温度和保温时间的样品 XRD 图谱。随着烧结温度的升高, $\alpha-Si_3N_4$ 的特征峰逐渐减弱, $\beta-Si_3N_4$ 的特征峰逐渐升高,到了 1700℃时保温 15min 下只有少量 $\alpha-Si_3N_4$ 没有完全相变。而在 1650℃时,仅延长保温时间到 20min, $\alpha-Si_3N_4$ 完全转变为 $\beta-Si_3N_4$,说明在超高压烧结的短时间内,延长保温时间能非常有效地促进 Si_3N_4 在高温高压的烧结和相转变,这也符合液相烧结机制晶粒生长的规律。

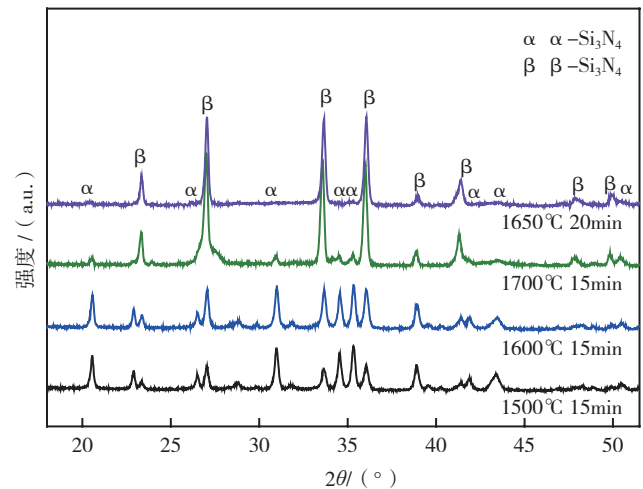
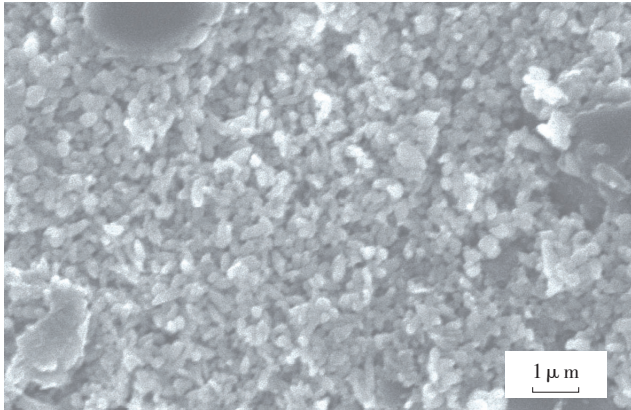


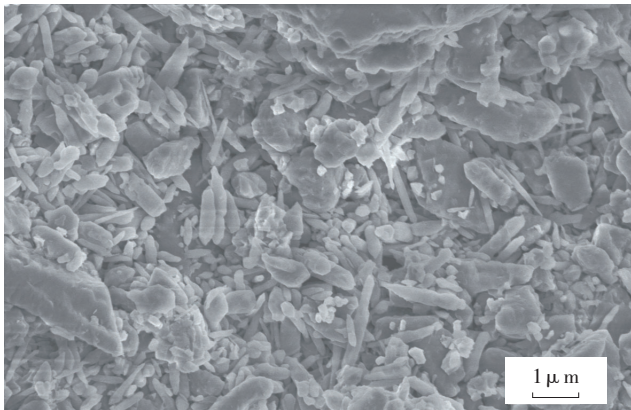
图2 不同烧结温度和保温时间的样品的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of Si_3N_4 sintered under different temperatures and holding time

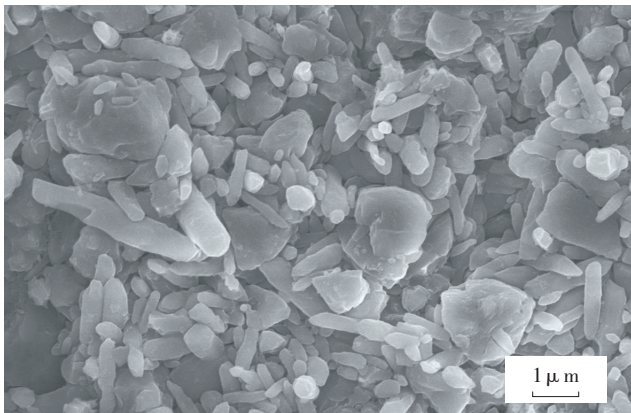
图 3 为不同烧结温度和保温时间后的 Si_3N_4 经 NaOH 腐蚀后的显微结构。从图 3 (a) 可看出 1500℃、10min 时,烧结温度和时间都较低, Si_3N_4 晶粒大部分还保持了 $\alpha-Si_3N_4$ 的等轴状细小晶粒,因为烧结温度较低、保温时间较短晶粒生长不完全。从图 3 (b) 中可清晰看到,在 1600℃、15min 时,具有一定长径比的棒状 $\beta-Si_3N_4$ 晶粒与等轴状的 $\alpha-Si_3N_4$ 晶粒相互交错,分布均匀。 $\beta-Si_3N_4$ 是通过烧结助剂形成液相的作用与界面扩散,以温度和压力作为相变驱动力而进一步长大。由于 6 方结构的 $\beta-Si_3N_4$ 晶体的各向异性,沿 c 轴的方向晶面间距较小,晶面长大占有优势,从而形成柱状晶体。从图 3 (c) 中发现,随着烧结温度和保温时间的增加, $\beta-Si_3N_4$ 晶粒长大,具有更大的长径比,晶粒生长更完整,这样的棒状 $\beta-Si_3N_4$ 结构有助于提高样品的强



(a) 1500°C、10min



(b) 1600°C、15min



(c) 1650°C、20min

图3 不同烧结温度和保温时间后试样的Si₃N₄经NaOH腐蚀后的显微结构

Fig.3 Microstructure of Si₃N₄ sintered under different temperature and holding time corroded by NaOH

度与韧性。经过5GPa、1650°C保温20min的超高压烧结，样品相对密度达到99.8%，Vickers硬度达22.8GPa，抗弯强度达886MPa。

3 结论

(1)在5GPa的高温高压下，Si₃N₄的相变机制主要

还是通过烧结助剂形成的液相进行的溶解-沉淀机制，其相转变程度随温度、保温时间的增加均有所提高，适当延长保温时间效果更明显。

(2) α-Si₃N₄完全转变为β-Si₃N₄，得到相互交错的长柱状β-Si₃N₄晶粒均匀分布于烧结体中。随着烧结温度和保温时间的增加，β-Si₃N₄晶粒长大，具有更大的长径比，晶粒生长更完整。

(3)经过5GPa、1650°C保温20min的超高压烧结，Si₃N₄的相对密度达到99.8%，Vickers硬度达22.8GPa，抗弯强度达886MPa。

参考文献

- [1] Frank L, Riley. Silicon nitrided materials. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(2): 245-246.
- [2] Zerr A, Riedel R, Sekine T. Recent advances in new hard high-pressure nitrides. Advanced Materials, 2006(18): 2933-2948.
- [3] Hagen K. Silicon nitride for high-temperature applications. J. Am. Ceram. Soc., 2010, 93(6): 1501-1522.
- [4] Huang Z K, Anatoly R, Chen I. Pressureless sintering of Si₃N₄ ceramic using AlN and rare-earth oxides. J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80(5): 1256-62.
- [5] Yang J F, Tatsuki O, Koichi N. Influence of yttria-alumina content on sintering behavior and microstructure of silicon nitride ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(8): 2094-2096.
- [6] Herrmann M, Hohn S, Bales A. Kinetics of rare earth incorporation and its role in densification and microstructure formation of alpha-SiAlON. Journal of the European Ceramic Society, 2012(32): 1313-1319.
- [7] 沈中毅,孙继荣,刘世超,等. 氮化硅(Si₃N₄)微粉的超高压烧结研究. 高压物理学报, 1991, 5(4):29-36.
- [8] 沈中毅,孙继荣,刘世超,等. 氮化硅(Si₃N₄)-稀土氧化物陶瓷的超高压烧结研究. 高压物理学报, 1993, 7(1):3-12.
- [9] 祖义忠,唐敬友,唐翠霞. 高温高压下α-Si₃N₄的相变. 北京科技大学学报, 2009, 31(2):215-219.
- [10] 唐翠霞,唐敬友,姚怀,等. 添加Y₂O₃-Al₂O₃烧结助剂的氮化硅陶瓷的超高压烧结. 硅酸盐学报, 2007, 35(7):828-831.
- [11] Qian J, Pantea C, Zhang J. Yield strength of α-silicon nitride at high pressure and high temperature. J. Am. Ceram. Soc., 2005, 88(4): 903-906.
- [12] Gasch M J, Wan J, Mukherjee A K. Preparation of a Si₃N₄/SiC nanocomposite by high-pressure sintering of polymer precursor derived powders. Scripta Materialia, 2001(45): 1063-1068.
- [13] 姜伟,冯吉福,李立维,等. PcBN复合片抗弯强度的分析. 超硬材料工程, 2007, 19(1):19-22.
- [14] Samuel N, Pasto A E, Rourke W J. Effect of powder surface modifications on the properties of silicon nitride ceramics. J. Am. Ceram. Soc, 1993, 76(9): 2273-2284.
- [15] Lemercier H, Rouxel T, Fargeot D. Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties-elasticity and viscosity. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996(201): 128-145.

(责编 日午)

钛酸钡改性碳纳米管 / 聚亚苯基苯并二噁唑三元复合材料的制备*

In Situ Polymerization of Barium Titanate Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes / Poly-P-Phenylene Benzobisthiazole Ternary Composites

华东理工大学材料科学与工程学院 魏佳 刘小云 陈腾达 庄启昕 何剑杰 韩哲文

[摘要] 首先通过热溶剂法用钛酸钡($BaTiO_3$)对多壁碳纳米管(MWNT)进行改性,然后通过原位聚合法与亚甲基苯并二恶唑(PBO)进行复合,得到三元复合材料 $BaTiO_3$ /MWNT/PBO,通过红外(FTIR)、XRD、TEM、热重等测试方法对样品进行表征,复合材料结构明确性能稳定,有望应用于结构型隐身材料领域。

关键词: 碳纳米管 钛酸钡纳米粒子 聚亚苯基苯并二恶唑 复合材料 原位聚合

[ABSTRACT] Firstly multi-walled carbon nanotubes (MWNT) is modified by coating barium titanate $BaTiO_3$ through the hydrothermal reaction method and then through in situ polymerization the ternary composite $BaTiO_3$ /MWNT/PBO which is tested via FTIR XRD TEM TGA and other methods is prepared and showed clear structures and stable performance. It is expected that the ternary composites may have a potential on microwave absorbing material.

Keywords: Carbon nanotube Barium titanate Poly-p-phenylene benzobisthiazole Composites In situ polymerization

聚亚苯基苯并二噁唑(Poly-p-phenylene benzobisthiazole, PBO),具有高强度、高模量、耐高温和环境稳定性好的优异特性^[1],在航空、航天、军事领域具有十分广阔的使用前景^[2-3]。现代航空军事技术的发展中,电磁波吸收材料作为防止电磁污染及信息外泄的最佳材料,以及现代航空航天器、武器装备的基础材料,实现隐形技术的重撑,成为世界各国的研究重点^[4]。而大部分高分子材料包括PBO在内非电的良导体,介电常数也不高,几乎不具有相关的特性^[5],为了使PBO在航空航天及军事方面具有更广泛的用途和更高的使用价

值,本文基于微波吸收的机理,合成了 $BaTiO_3$ /MWNT/PBO 三元复合材料。其中碳纳米管本身的尺寸远小于红外和微波波长,可减少反射率,并且其比表面积大,可增加电磁波的吸收^[6-7],也就是说,电磁波入射碳纳米管表面,亦可通过电阻损耗转化为电能而被损耗;同时,其C-C键结构刚性极强,可以保持并提高复合材料的力学性能^[8]。在此基础上,本文利用热溶剂法^[9],将高介电常数的钛酸钡纳米颗粒包覆在碳纳米管表面,利用极化损耗电磁波机理提高碳纳米管的吸波能力^[10]。最后,利用原位聚合法将PBO与钛酸钡改性的碳纳米管进行复合,制备得到三元复合材料,以期这种复合材料在微波吸收方面有一定应用价值。

1 试验材料及方法

1.1 主要原料

醋酸钡(AR)上海凌峰化学试剂有限公司;乙二胺(AR)上海凌峰化学试剂有限公司;乙醇胺(AR)上海凌峰化学试剂有限公司;多壁碳纳米管,深圳纳米港;钛酸四丁酯(AR)上海凌峰化学试剂有限公司。

4,6-二氨基间苯二酚二盐酸盐(AR)上海旭升精细化工技术研究所;对苯二甲酸(AR)北京市旭东化工厂;多聚磷酸(CP)上海凌峰化学试剂有限公司;五氧化二磷(CP)上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 热溶剂法制备 MWNT/ $BaTiO_3$

将氨水滴加到钛酸四丁酯中,用去离子水洗涤产物,得到 $Ti(OH)_4$ 待用;称量与钛酸四丁酯等摩尔的醋酸钡及浓硝酸处理过的碳纳米管,与 $Ti(OH)_4$ 加入体积比为 1:1 的乙二胺、乙醇胺溶液中,在磁力搅拌条件下超声分散,得到均匀的悬浊液,再用氢氧化钠水溶液调整 pH 为 12;然后将所述悬浊液加入到水热反应釜中,于 200℃ 下反应 24h,反应结束待冷却至室温时,分别用稀盐酸、无水乙醇以及去离子水洗涤产物,之后放

* 国家自然科学基金(50973028)资助。