

# 以 MgO 为助剂 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶种的制备与表征

仝建峰<sup>1</sup>, 钟凌生<sup>2</sup>

(1. 北京航空材料研究院 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 在自增韧陶瓷的致密化过程中, 添加  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶种有利于长柱状晶的形成与生长, 可以改善陶瓷的强度和韧性; 以 MgO 为添加剂, 通过对原始  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉进行热处理, 制备出转相充分、具有柱状形貌  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶种。重点研究了 MgO 对氮化硅相变和晶种形貌的影响。实验结果表明在 MgO 添加量在 1.5w% 和 2w% 时, 在 1750°C 下热处理 2 小时能得到  $\beta$  相含量 95% 以上和具有大长径比的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶种。

**关键词:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 晶种; MgO

中图分类号: TB484

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)06-0093-04

氮化硅陶瓷具有良好的室温和高温力学性能, 是一种具有综合性能的高温结构材料。为了进一步开拓该材料的应用领域和提高材料应用的可靠性, 要解决的一个核心问题就是如何改善材料的断裂韧性。纳米颗粒弥散、外加晶须或纤维都可以在一定程度上提高氮化硅陶瓷材料的断裂韧性<sup>[1,2]</sup>, 但这些方法都将提高材料制备的难度和工艺过程的复杂性。其中, 通过添加柱状  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体颗粒作为晶种, 促使氮化硅晶粒原位异向生长, 而使陶瓷断裂韧性得到改善的自增韧技术是公认的有效方法之一<sup>[3-7]</sup>。由此可见, 探索简单有效的合成  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体颗粒的方法对自增韧氮化硅陶瓷的发展是十分重要的。近年来以 MgO 为添加剂成为氮化硅陶瓷研究的热点。本实验以 MgO 为添加剂, 通过对原始  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉进行热处理, 制备出具有柱状形貌  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶种, 同时对不同烧结工艺下制得的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  单晶体的尺寸和工艺参数的关系进行了研究。

## 1 实验方法

实验采用的原始粉料为商业  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末, 添加剂选用 MgO, 分析纯(北京化学试剂有限公司产)。当以 MgO 为添加剂时, 添加剂的用量分别为

0.5, 1, 1.5 和 2w%。按上述配比称取粉料, 装入尼龙罐中, 在无水乙醇介质中球磨 4h, 然后将浆料放入真空干燥箱中, 在 80°C 下进行干燥, 干燥冷却后, 过 150 目筛装袋。将混合好的粉料以松散状态置于石墨坩埚中, 然后将坩埚放入热压炉中, 在氮气气氛下进行热处理, 热处理温度分别选择为 1600, 1650, 1700, 1750°C, 热处理时间为 2h。热处理后粉料中的相含量用 X 射线衍射分析(德国 buker 公司的 D8 Advance 型 X 衍射仪), 粉料晶粒的形貌用扫描电子显微镜(JSM-6310F, CSM 950)观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热处理温度及 MgO 添加量对氮化硅粉体相变的影响

MgO 不仅是氮化硅陶瓷的良好烧结添加剂同时也能够有效地促进氮化硅的相变。图 1 是氧化锆含量为 1.5w% 条件, 在不同热处理温度条件下所得粉末的 XRD 图。

从图 1 中可以看到, 随着温度的升高  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相的峰逐渐加强, 在 1600°C 时, 仍然是以  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相的峰为主。而在 1700°C 下的 XRD 图谱中,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相的峰明显增强, 同时存在较强的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相和  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相的峰,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  还不能完全转化成  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。到 1750°C 时, 可以看到完全以  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相的峰为主, 只能检测到极少量的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相的峰, 甚至  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相完全消失, 说明以 MgO 作为添加剂的氮化硅粉体, 在 1750°C 下保温 2 小时能使  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  全部转化为  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。而不加任何助剂条件下, 纯的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

收稿日期: 2008-03-12 修订日期: 2008-05-20

基金项目: 国家科技部政府间合作项目(2005DFBA003)

作者简介: 仝建峰(1972-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事陶瓷粉体, 结构与功能陶瓷的研究与开发, (E-mail) jftong@yahoo.com。

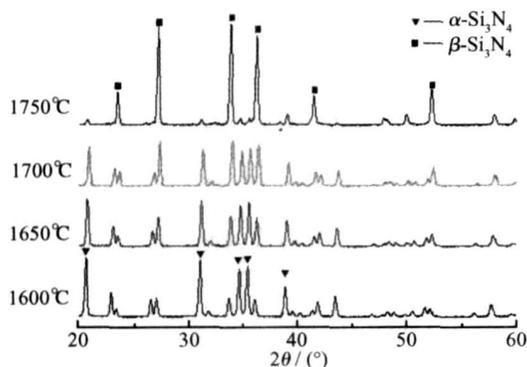


图 1 含 1.5wt% MgO 在不同热处理温度下所得粉末的 XRD 图

Fig 1 XRD patterns of powder obtained in different heat treatment temperatures with 1.5wt% MgO

晶体颗粒需要在 2000°C 以上合成<sup>[8]</sup>, 这比添加助剂的情况相比, 氮化硅粉体相变完成温度高了 250°C, 有人利用  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  等作为添加剂也实现了  $\alpha$ - $Si_3N_4$  相向  $\beta$ - $Si_3N_4$  相的转变, 但转相完成温度要在 1800°C 左右<sup>[9]</sup>, 比采用 MgO 作添加剂也高出了 50°C, 说明, 用 MgO 作添加剂, 可以实现  $\beta$ - $Si_3N_4$  晶种的低温快速实现。另外, 在 XRD 图谱中没有发现含 Mg 相的峰, 由实验过程可知, 在热处理后的粉末中必然存在某种含 Mg 的相。但在 XRD 图谱中未发现这一相, 这一结果可能由两种原因所导致, 一是该相的含量很低, 致使 X 衍射方法探测不到; 二是这一相可能以非晶态存在。

图 2 是热处理后所得氮化硅粉末中的  $\beta$ - $Si_3N_4$  相的比率随温度变化的关系曲线图, 分表代表不同的 MgO 添加量。从图中可以看出, 在相同添加剂含量的情况下,  $\beta$ - $Si_3N_4$  的含量随着温度升高而增多; 在相同温度条件下,  $\beta$ - $Si_3N_4$  的含量随着添加剂含量的增加而增加, 氮化硅的相变是重建型的溶解再沉淀过程, 这一过程将依赖于液相的产生和氮化硅颗粒在液相中的溶解及物质的扩散过程。这一液相的含量将随着添加剂含量的增加而增加, 这就大大地增加了氮化硅的溶解和扩散的媒介, 从而导致氮化硅的相变率随着添加剂含量的增加而增加。未加 MgO 添加剂的那条曲线几乎水平,  $\beta$ - $Si_3N_4$  相的比率几乎没有变化, MgO 含量为 0.5wt% 时对  $\beta$ - $Si_3N_4$  的相变影响不大, 而一旦加入 MgO 添加量到 1wt% 以上之后,  $\beta$ - $Si_3N_4$  相的比率随着温度的升高呈明显上升趋势, 当热处理温度达到 1750°C 时,  $\beta$ - $Si_3N_4$  相的比率几乎接近或达到 100%。由此可见, MgO 添加量在 1wt% 以上时对氮化硅的相变促进作用是明

显的。从图中能看到 MgO 添加量和热处理温度在氮化硅相变过程中起重要影响因素, 在 1750°C 时, MgO 的添加量为 1.5wt% 和 2wt% 下的相变率能达到 95% 以上。

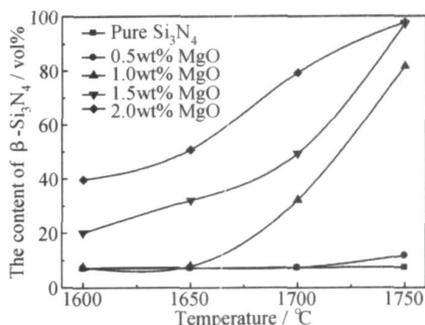


图 2  $\beta$ - $Si_3N_4$  的相变比率随温度变化的关系

Fig 2 The relationship of phase transformation ratio of  $\beta$ - $Si_3N_4$  changed with temperatures

而出现这种现象据分析可能有如下原因: 当向氮化硅粉体中加入 MgO 时, 在氮化硅粉体中将是 MgO,  $SiO_2$  和  $Si_3N_4$  三种物质组成的三元体系。在对粉体进行热处理的过程中, 这三元体系将形成共熔而产生液相。在较低温度条件下, 此时系统的温度接近或刚刚达到三元系统得最低共熔点, 此时系统中只能形成极少量的液相, 而且液相的形成速度较慢, 这些液相的产生对氮化硅的相变也起到了一定的促进作用。因此氮化硅粉体中  $\beta$ - $Si_3N_4$  相的比率仍然明显的高于没有添加剂的情况, 而且添加剂的含量对氮化硅相变的影响也较明显。另外玻璃相的粘度是随温度的升高而降低的, 随着温度的不断升高, 所产生的液相的粘度也将不断地降低, 这将导致氮化硅在液相中的溶解及扩散速率的快速增加, 从而使氮化硅的  $\alpha \rightarrow \beta$  相变得得以加速, 这样就消弱了添加剂含量对氮化硅相变的影响, 所以当热处理温度达到 1750°C 以上时, 即使 MgO 添加量大于 1.5wt% 时就能够使  $\beta$ - $Si_3N_4$  相的比率接近 100%, 这进一步说明 MgO 添加剂对氮化硅粉体的相变的促进作用是非常明显的。

## 2.2 不同 MgO 含量对 $\beta$ - $Si_3N_4$ 晶种的显微形貌的影响

图 3 是含有不同量的 MgO 添加剂, 在 1750°C 下经过 2 小时热处理后的氮化硅粉体的 SEM 图像, 这些图像是在热处理后的粉料没有经过任何处理的情况下观测的。可以看出, 在 1750°C 条件下, 随着 MgO 含量的增加, 粉体中柱状晶的生长就越充分, 长径比越大。当 MgO 的添加量为 1.5wt% 时, 所得

晶种的长径比达到 5 左右, 添加量在 2w% 时, 所得晶种的长径比达到 10 左右, 同时在这两种含量下, 所得粉末中具有较高的  $\beta$  相含量, 达到了自增韧氮化硅陶瓷所需晶种的条件, 即具有较好的晶种形貌, 高的长径比和较纯的相含量。

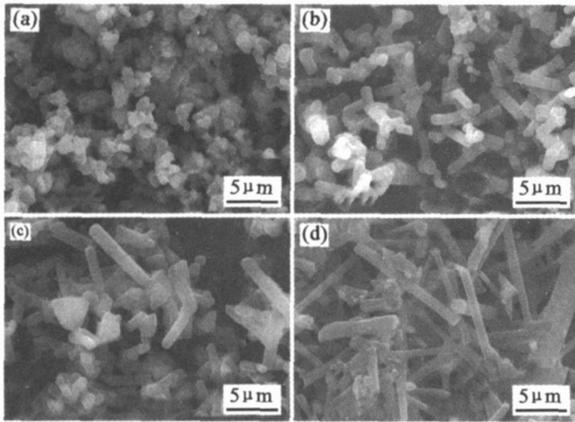


图 3 不同 MgO 含量对  $\beta$ - $Si_3N_4$  晶种的显微形貌的影响

Fig. 3 Micrograph of  $\beta$ - $Si_3N_4$  seeds with different content of MgO (a) 0.5w%; (b) 1w%; (c) 1.5w%; (d) 2w%

### 3 结论

(1) 以 MgO 作为添加剂能有效地促进氮化硅的相变, 有效的相变温度在 1750°C, MgO 添加量在 1.5w%, 能使原始的氮化硅粉的相变率达到 95% 以上。

(2) 当 MgO 的添加量在 1.5w% 和 2w% 时, 所制备的  $\beta$ - $Si_3N_4$  晶种具有良好的晶须形貌, 可以用于制备自增韧氮化硅陶瓷的晶种。

### 参考文献:

- [1] LANGE F F. Fracture toughness of  $Si_3N_4$  as a function of the initial  $\alpha$ -phase Content [J]. J Am Ceram Soc, 1979, 62 (7~8): 428-430.
- [2] TAN I E. Gas-pressure sintering of  $Si_3N_4$  with concurrent addition of  $Al_2O_3$  and 5w% rare earth oxide: high fracture toughness  $Si_3N_4$  with fiber-like structure [J]. J Am Ceram Soc Bull, 1986, 65: 1311-1317.
- [3] Kawashina. Grain Size dependence of the fracture toughness of silicon nitride ceramics [J]. J Ceram Soc Jpn, 1991, 99: 320-325.
- [4] KIM N L, WONHO L, NAOTO H, ROSAKI, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of gas-pressure-sintered  $Si_3N_4$  with  $Yb_2O_3$  as a sintering Aid [J]. J Mater Res, 1999, 14(5): 1904-1908.
- [5] 陈殿营, 张宝林, 庄汉锐, 等. 添加棒晶对氮化硅陶瓷力学性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2003, 9: 1139-1143.
- [6] 郭刚峰, 杨晓战, 李建保, 等. 单一添加剂对制备长柱状  $\beta$ - $Si_3N_4$  的影响 [J]. 稀土金属材料与工程, 2005, 6 (34): 249.
- [7] 陈殿营, 应汉锐, 李文兰, 等. 添加  $\beta$ - $Si_3N_4$  棒晶对氮化硅陶瓷力学性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2003, 9 (5): 252.
- [8] HIRATA T, AKIYAMA K, MORMOTO T. Synthesis of  $\beta$ - $Si_3N_4$  particles from  $\alpha$ - $Si_3N_4$  particles [J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 1191-1196.
- [9] HIRAO K. Preparation of rod like  $\beta$ - $Si_3N_4$  single crystal particles [J]. J Ceram Soc Jpn, 1993, 101 (9): 1078-1082.

## Fabrication and Characterization of $\beta$ - $Si_3N_4$ Seeds with Additive of MgO

TONG Jian-feng<sup>1</sup>, ZHONG Ling-sheng<sup>2</sup>

(1. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095; 2. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

**Abstract** In the sintering processing of the self-reinforced, the addition of  $\beta$ - $Si_3N_4$  as seeds material is effective for development and growth of long-pole crystal which can enhance the intensity and toughness of ceramics. In this paper,  $\beta$ - $Si_3N_4$  with completeness of phase transformation and pole-like morphology have been developed by means of heating the initial  $Si_3N_4$  powder with certain additive of MgO. The influence of MgO on phase transformation and seeds morphology was investigated. The result showed that taking MgO with 1.5w% and 2w% additive contents, under 1750°C for two hours, the  $\beta$ - $Si_3N_4$  seeds with up to 95%  $\beta$  phase content could be gotten.

**Key words**  $Si_3N_4$ ; seeds; MgO