文章编号:1000-2278(2006)01-0097-06

加入纳米氮化硅对氮化硅陶瓷性能与结构影响

董英鸽[1] 陈树江[1] 张伟儒[2]
(1.鞍山科技大学;2.山东工业陶瓷研究设计院)

摘 要

本文以亚微米级氮化硅为起始原料,加入纳米氮化硅来增强基体,添加氧化铝和氧化钇为烧结助剂,等静压成型,采用无压烧结的方式来制备具有优良性能的氮化硅陶瓷。主要研究了纳米氮化硅的分散、纳米氮化硅的加入量对氮化硅陶瓷力学性能的影响;纳米氮化硅的加入量对氮化硅陶瓷使用性能的影响、纳米氮化硅的加入量对氮化硅陶瓷显微结构的影响。研究结果表明:乙醇作为溶剂在分散介质为聚乙二醇的情况下,超声波震荡 40 分钟时,纳米氮化硅分散效果最好;随纳米氮化硅加入量的增加,显气孔率增加,吸水率增大;加入 3wt% 的纳米氮化硅时,试样的体积密度最大,抗弯强度、洛氏硬度、断裂韧性最好,具有较理想的显微结构。

关键词:纳米氮化硅;氮化硅陶瓷;性能;结构
中图法分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前 言

氮化硅陶瓷具有一系列优良性能,如良好的机械性能、高硬度、抗热震性、抗氧化性、耐侵蚀性、尺寸稳定性和 Sialon 改性等[1~2]。广泛用于需要在高温、高速、易燃、强腐蚀、真空、电绝缘、无磁、干摩擦等特殊工况条件下工作的航空、航天、核工业、石油、化工、机械、冶金、电力等领域,特别是适用于做机床主轴轴承、涡流分子泵、牙医用电机轴承、无磁轴承、航空轴承等[3-5],日益受到广泛重视。氮化硅陶瓷主要制备方法有:反应结合氮化硅、热压烧结氮化硅、无压烧结氮化硅、反应结合氮化硅的重烧结和热等静压烧结氮化硅等[6-11]。氮化硅陶瓷主要问题是本身固有的脆性限制了它的应用,因此,改善其韧性,提高其可靠性一直是氮化硅陶瓷研究的一个重要方向。作为陶瓷轴承的问题主要是寿命、耐腐蚀性、加工困难,价格昂贵等。本文以亚微米级氮化硅为起始原料,加入纳米氮化硅来增强基体,添加氧化铝和氧化钇为烧结助剂,等静压成型,采用无压烧结的方式来制备具有优良性能的氮化硅陶瓷。主要研究了纳米氮化硅的分散、纳米氮化硅的加入量对氮化硅陶瓷力学性能的影响、纳米氮化硅的加入量对氮化硅陶瓷使用性能的影响、纳米氮化硅的加入量对氮化硅陶瓷显微结构的影响。

2 实 验

2.1 原 料

本实验采用亚微米级氮化硅和纳米氮化硅为原料,亚微米级氮化硅是由硅粉氮化法合成的微粉,其中位粒径 d_{50}=0.47μm,α-Si_3N_4 的质量分数大于 93%,β-Si_3N_4 的质量分数为 3%,还有微量的 Fe_2O_3、CaO、MgO、NaO、K_2O 等,见表 1。

纳米氮化硅理化指标见表 2,形貌见图 1,粒径分布见图 2,可看出,颗粒成球状,大小较均匀,一般在 10nm~30nm 的范围内。

2.2 技术路线

原料获得→配料→预混合小料→加入大料继续混合→细磨→过筛→干燥→等静压预压→成型→等静压→烧成→后加工→检测。

在亚微米级氮化硅中分别加入质量分数为 3%、5%、10%、15%、20% 的纳米氮化硅,同时加入质量分

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

收稿日期:2005-09-15
作者简介:董英鸽,男,硕士生

表 1 亚微米 Si_3N_4 粉的化学分析结果

Table1 Chemical analysis of Si_3N_4 powder of 0.5 μm particle size

成份	Si	N	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	fsi
wt%	59.40	36.88	2.26	0.55	0.03	0.005	0.08	0.01	0.56

表 2 纳米氮化硅粉料的理化指标

Table2 Physico-chemical indices of nano-Si_3N_4 powder

品 名	纯 度 (wt%)	氧含量(wt%)	平均粒径(nm)	颗粒形貌	粉体颜色	晶 形
氮化硅	$Si_3N_4 \geq 98$	[O] ≤1.5	10-30	球形	乳白色	非晶

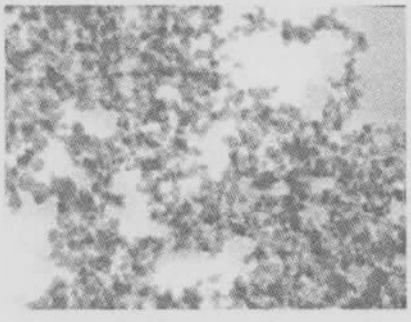

图 1 纳米氮化硅粉体电镜照片×105000

Fig.1 Telescope photo of Si_3N_4 powder

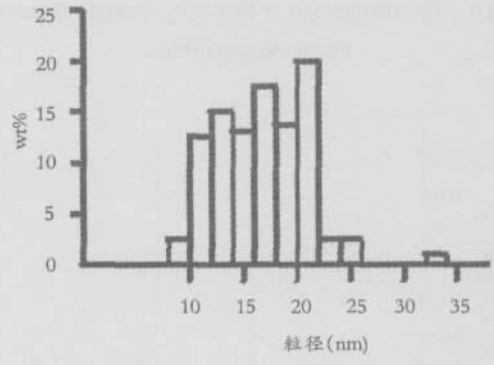

图 2 纳米氮化硅晶粒尺寸分布

Fig.2 Size distribution of nano-Si_3N_4 grains

数为 3% 的氧化铝和 6% 的氧化钇作为烧结助剂,采用等静压成型,在 1750℃烧结。

3 实验结果及分析

3.1 纳米氮化硅的分散

要充分发挥纳米氮化硅的作用,必须对其进行充分的分散。本实验采用水和乙醇作为分散介质,同时分别加入分散剂聚乙二醇。经 JCX-300W 的超声波震荡,由 NDJ-1 粘度测定仪测定粘度,然后将悬浮液倒入小烧杯中静置观察沉降物高度。结果见图 3 和图 4。图 3 为加入乙醇和水的两组试样,经实验测得超声波震荡时间与黏度的关系。1- 水作为溶剂的一组,2- 乙醇作为溶剂的一组。

图 4 为分别加入水和乙醇作为溶剂的两组试样经超声波振荡 40 分钟后静置时间与沉降高度的关系。系列 1 为加入乙醇溶剂的一组,系列 2 为加入水溶剂的一组。

由图 3 可见,超声波震荡 40 分钟对于本次实验分散结果最好,分散程度随超声波震荡时间的增长,分散效果先是变好,然后分散效果又转弱。也就是说,不能仅靠震荡时间的延长来增强分散效果。从图 4 可以看出,加入乙醇作为溶剂,在相同的超声波震荡时间下,具有低于加水作为溶剂的一组的沉降高度,也就说明乙醇作为溶剂在分散介质为聚乙二醇的情况下,乙醇作为溶剂有较好的分散效果。本实验采用超声波震荡和加入高分子聚合物的方法进行实验。超声震荡对团聚起防止的作用,原因是超声波是指频率范围在 10KHZ~10MHZ 的机械波,波速一般为 100m/s,波长范围为 0.01~10cm,由一系列疏密相间的纵波构成的,通过液体介质向四周传播[12]。当足够强度的超声波产生 超声空化 '现象时,会形成强烈冲击力的微

(C)1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

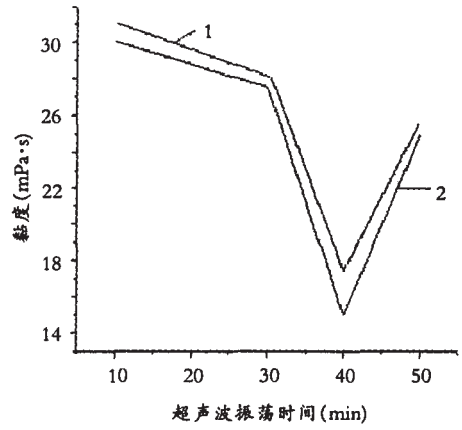

图 3 超声波振荡时间与黏度的关系

Fig.3 The relationship of viscosity versus ultrasonic wave vibrated time

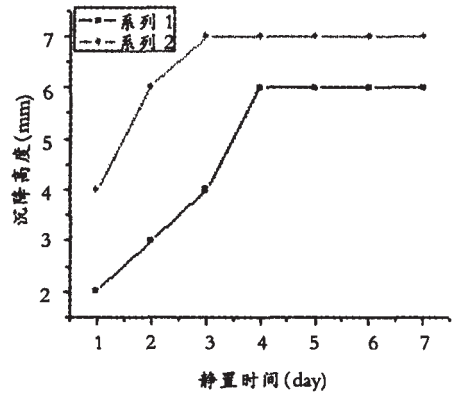

图 4 静置时间与沉降高度的关系

Fig.4 Relationship of fallen height versus setting time

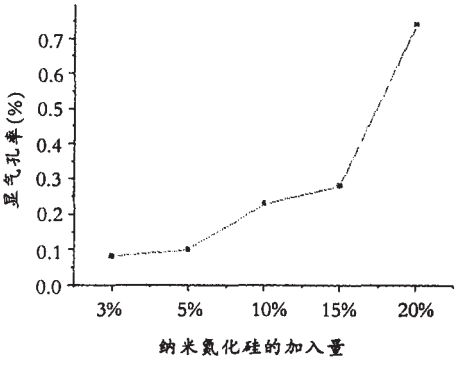

图 5 纳米氮化硅加入量与气孔率的关系

Fig.5 The relationship of porosity versus nano-Si_3N_4 concentration

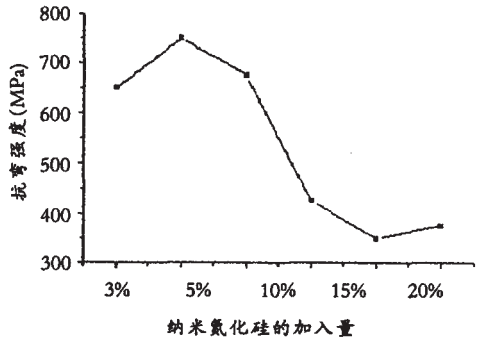

图 6 纳米氮化硅的加入量与抗弯强度的关系

Fig.6 The relationship of flexural strength versus nano-Si_3N_4 concentration

射流,击碎液体中的氮化硅团聚体。

3.2 纳米氮化硅加入量对气孔率的影响

图 5 为烧成温度 1750°C时，纳米氮化硅的加入量对气孔率的影响。

由图 5 可以看出，随着纳米氮化硅加入量的增多,气孔率逐渐增大。纳米氮化硅的加入量为 3%、5%时气孔率较低。纳米氮化硅加入量适中时起到填充气孔的作用,加入量过多时,由于粒度小,比表面积大,气孔率高,造成气孔很难排除,反而使气孔率增加。

3.3 纳米氮化硅的加入量对力学性能的影响

图 6、图 7、图 8 分别为烧成温度 1750°C时纳米氮化硅的加入量对抗弯强度、硬度、断裂韧性的影响。

由图 6 可以看出,试样的抗弯强度随纳米含量的增加而减少。纳米加入量为 3%、5% 的两组试样都高于未加纳米氮化硅材料的抗弯强度。纳米氮化硅的加入促进了试样的致密化和晶型的转化。纳米氮化硅的含量增加时,气孔率增加,致密化程度降低,因此抗弯强度降低。

由图 7 可以看出,随着纳米含量的增加,材料的硬度逐渐的减少,加入纳米氮化硅的为 3%、5% 时,其硬度要高于未加入纳米氮化硅的一组,说明纳米氮化硅的加入能够提高材料的硬度。纳米氮化硅的加入使试样的强度提高了,同时也就提高了试样的硬度。纳米氮化硅的加入量增加,强度减小,硬度随之减小。纳

(C)1994-2020 China Academic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

米氮化硅的加入量为 3% 时，试样的强度和硬度都是较好的。

由图 8 可以看出，随纳米氮化硅加入，材料的断裂韧性增加，超过 3% ，随纳米加入量的增加呈下降趋势，大于 5% 时，断裂韧性不如未加入纳米氮化硅的好。新原皓一认为[13]，加入纳米后内晶型结构的存在，减弱了主晶界的作用，而且亚微米和纳米氮化硅的界面上无其他杂质，结合紧密，能阻止裂纹扩展，因而提高了材料的强度和韧性。另外，一定量的纳米氮化硅促进了柱状 β-Si_3N_4 的生长，因为裂纹的偏转和桥联机理也产生了增韧效应。

纳米相的引入能抑制基体的异常长大，使基体结构均匀细化，也促使了氮化硅陶瓷材料断裂韧性的提高[14]。纳米颗粒与基体颗粒粒径存在着数量级的差异以及纳米相的烧结活性温度高于基体，在一定的温度下基体颗粒以纳米颗粒为核发生致密化而将纳米颗粒包裹在基体晶粒内部，因此在纳米复合材料中，存在晶内型结构，而纳米复合材料性能的提高与晶内型结构的形成及由此产生的次界面效应有关。晶内型结构能减少主晶界的作用，诱发穿晶断裂，使材料断裂时产生穿晶断裂而不是沿晶断裂。存在于基体晶界的纳米颗粒产生 钉扎 ’效应，从而限制了晶界滑移和孔穴、蠕变的发生[15]，同样使材料的断裂韧性提高。纳米氮化硅量超过 3% 时，纳米氮化硅含量增加，使得显微结构细化程度增强，柱状晶的长径比也相应的改变，降低了试样的强度和韧性。

3.4 纳米氮化硅的加入量对微观结构的影响

图 9 为烧成温度 1750°C时，不同纳米氮化硅加入量试样的扫描电镜照片。

利用扫描电子显微镜（SEM）观察材料的微观组织结构。纳米氮化硅含量为 3% 时，显微组织结构为粗大 β-Si_3N_4 的柱状晶体，纳米氮化硅的含量增加，显微组织被进一步细化。在氮化硅的液相烧结过程中，α-Si_3N_4 粉体将溶解于其表面的 SiO_2 与助烧剂 Y_2O_3 和 Al_2O_3 反应形成的液相中，纳米氮化硅的加入可以作为氮化硅的成核剂，促进 β-Si_3N_4 的生长、析晶。纳米氮化硅大于 3% 时，将有一部分分布在晶界，阻止晶粒长大，细化组织。α-Si_3N_4 向 β-Si_3N_4 的相变促进了玻璃相的析出，使晶粒生长，提高强度。单位体积内的晶粒数越多，在外力作用下，每个晶粒承受的压力越小，因而抵抗破坏能力愈强。大晶粒中存在高的断裂阻力能够容纳一定缺陷的存在，而不至于使材料受到极大的破坏[16]。

加入纳米氮化硅（与基体同成分的异形粒子）的热膨胀系数和亚微米级氮化硅的热膨胀系数相近，分布在亚微米级氮化硅机体内的纳米氮化硅可使基体间的残余应力变小。分布在晶内的纳米氮化硅将阻止裂纹的扩展，传播，提高材料的断裂韧性，起到强化增韧的效应。残余应力来源于基体的增韧相之间的热膨胀系数的差异。在氮化硅材料的液相烧结过程中，原始粉末中多余的氧（Y_2O_3，Al_2O_3 引入）最终进入玻璃相，一般这种玻璃相处于晶粒交界处，即一种稳定的低能状态；但有时晶界上也会被液相所润湿，形成薄薄一层晶界玻璃相。晶界上是否存在玻璃相取决于晶

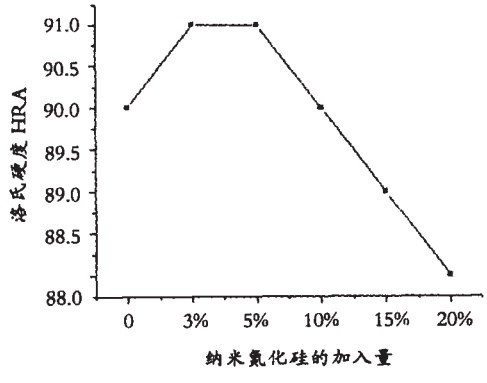

图 7 纳米氮化硅的加入量与洛氏硬度的关系

Fig.7 The relationship of HRA versus nano-Si_3N_4 concentration

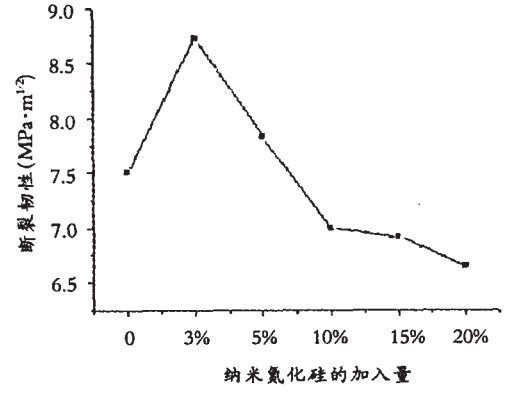

图 8 纳米氮化硅的加入量与断裂韧性的关系

Fig.8 The relationship of nano-Si_3N_4 concentration versus fracture toughness

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

图 9 氮化硅陶瓷材料的 SEM 照片

Fig.9 Scanning electron micrographs of the fracture of Si_3N_4 samples

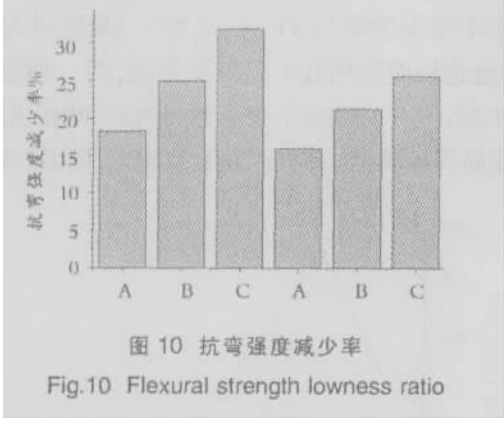

图 10 抗弯强度减少率

Fig.10 Flexural strength lowness ratio

界能,当晶粒形成的晶界能量很高时,液相往往进入晶界,以降低体系的能量[17]。

3.5 纳米氮化硅的加入量对使用性能的影响

图 10 为浸渍后抗弯强度减少率(强度减少量 / 浸渍前的强度×100)。

在盐酸和氢氧化钠的浸渍实验中,在盐酸中三组的抗弯强度减少率均大于在碱中的抗弯强度减少率,同时加入了纳米氮化硅的两组的抗弯强度的减少率均比未加入纳米氮化硅的一组抗弯强度的减少率小。说明加入纳米氮化硅能够增强氮化硅陶瓷的抗酸碱腐蚀性。

图中 A 为纳米加入量为 3% 的一组,B 为纳米加入量为 5% 的一组,C 为不加纳米的一组。前一组 A ,B ,C 为在温度 80℃,HCl 浓度为 35% 的溶液中浸渍 100 小时所得实验结果;后一组 A ,B ,C 为在温度 80℃,NaOH 浓度为 35% 的溶液中浸渍 100 小时所得实验结果。

4 结 论

(1) 乙醇作为溶剂,聚乙二醇为分散介质,超声波震荡 40 分钟,对纳米氮化硅粉体分散效果最佳。

(2) 随纳米氮化硅的加入量增加,气孔率增加,超过 5% 气孔率增加明显。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

（3）随纳米氮化硅的加入量增加，抗弯强度、洛氏硬度、断裂韧性增加，超过 3% 开始下降，超过 5% 将大于未加入纳米氮化硅的试样。

（4）加入纳米氮化硅能够增强氮化硅陶瓷的抗酸碱腐蚀性。

（5）扫描电镜分析表明，纳米氮化硅含量为 3% 时，显微组织结构为粗大 β-Si_3N_4 柱状晶体。随纳米氮化硅加入量增加显微组织被进一步细化。

参 考 文 献

1 邱关明.新型陶瓷.北京：兵器工业出版社，1993：95-96

2 金志浩，高积强，乔冠军.工程陶瓷材料.西安：西安交通大学出版社，2001：149-156

3 Woetting G，Etal Si_3N_4 Materialstheir properties and techanical applications.Cfi/Ber.DKG，1998(7)：25-30

4 王涛，王征，王魁久，王勇.展望中国陶瓷轴承的发展方向及市场前景.新材料产业，2002(4)：34-36

5 孙钦英，朱秀英.发动机用新材料—氮化硅陶瓷.耐火材料，1994(2)：4-5

6 郭瑞松，蔡舒，季惠明，吴厚政.工程结构陶瓷.天津：天津大学出版社，2002：150-158

7 PyzikA.J and Carrou F.Technology of Self-Reinforced Silicon Nitride.Ann.Rev.Mater.Sci.，1994，24：189-212

8 Lai K.R and Tien T.Y，Kinetics of β-Si_3N_4 Grain Growth in Si_3N_4.Ceram.ic.Soc.，1993，76：91-96

9 Kleebe H，J.High Resolution Electron Microsture Studies on Si_3N_4.ceram.ic.Mater.，1994，89：340-342

10 Hwang C，Jand Newman R A.Silicon Nitride Ceramic With Celsian as Additive.J，Mater.Sci.，1996，31：150-156

11 Tanaka I.Mechanism Silicon Nitride.Am Ceram Soc.，1995，71(4)：653

12 E.利弗森.材料的特征检测.北京：科学出版社，1998：199-200

13 李嘉，尹衍升，谭训彦，张春胜.纳米材料的微观结构及表面特性研究进展.现代技术陶瓷，2003(1)：9-12

14 刘贵伟等. 陶瓷材料的合成与改性，大连轻工业学院学报，1997，6(16)：89

15 张国栋.材料研究与测试方法.北京：冶金工业出版社，2002

16 杨南如.无机非金属材料测试方法.武汉：武汉工业大学出版社，1993

17 Heinrich J. Hybrid-and Ceramic Rolling Bearings with modified Surface and low Friction Rolling Contact，Am.，ceram.ic.Soc.，1988，71(1)：23

EFFECT OF NANOSIZED SILICON NITRIDE AS ADDITIVE ON PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF Si_3N_4 CERAMICS

Dong Yingge[1] Chen Shujiang[1] Zhang Weiru[2]

(1.Anshan University of Science and Technology;2.Shandong Research and Design Institute of Industrial Ceramics)

Abstract

Silicon nitride ceramic was fabricated using Si_3N_4 powder of micron and nano-Si_3N_4, adding Al_2O_3 and Y_2O_3 to reinforce sintering, by isostatic pressing and sintered silicon nitride (SSN). So, Si_3N_4 ceramic have good properties to improve properties Si_3N_4 ceramic. In the paper, the dispersion of nano-Si3N4 powder, the influence of different nano-Si_3N_4 concentration on silicon nitride mechanical properties, the influence of the different nano-Si_3N_4 concentration on silicon nitride ceramic using properties, the influence of different nano-Si_3N_4 concentration on silicon nitride ceramic microstructure are studied. The experiments results indicated dispersion effect was better than others when PVA as disperser in ethanol solvent and time was 40 minutes through supersonic instrument; AP and hygroscopic coefficient increased with content of nano-Si_3N_4.BD、bending strength、Rockwell hardnessand、fracture tougness of specimens was maximum and microstucture was perfect when content of nano-Si_3N_4 was 3wt%.

Keywords:nano-Si_3N_4，silicon nitride ceramic，properties，microstucture

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Received date:Sep.15,2005

About the author:Dong Yingge,male,Master