

# 无毒性非氧化物添加剂的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的显微组织

袁逸\* 葛昌纯\*\* 陈利民\*\* 冯惠平\*

**摘要:** 采用ZrN作为添加剂热压烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷材料进行了透射电子显微镜观察和能谱EDS分析。观察结果表明: 烧结的陶瓷中由于晶界残留的玻璃相数量较少, 主要分布在三晶粒间界处, 从而显著改善了 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料的高温性能; 在这种材料中有许多弥散分布的ZrN相存在, 可阻碍裂纹扩展, 也起着提高 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料的强度和韧性的作用; 用高分辨电子显微术观察到 $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒中存在不同的超结构。

**关键词:** 氮化硅, 显微结构, 晶界

## Microstructure of $\text{Si}_3\text{N}_4$ with Non-Toxic, Non-Oxide Additives

*Yuan Yi Ge Changchun Chen Limin Feng Huiping*

**ABSTRACT:** The microstructure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with non-toxic, non-oxide additive consisting of ZrN and AlN was examined by TEM and EDS. Minor intergranular glassy phase is observed at few triple regions, but is not found in most of grain boundaries in this new  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramics. The superior HT properties are attributed to the significantly reduced amount of intergranular glassy phase and increase of its softening temperature. Many ZrN particles dispersed in matrix and secondary crystalline phase distributed in triple regions of grain boundaries

1992-01-04 收稿

- \* 材料科学与工程系 (Department of Material Science and Engineering)
- \*\* 特种陶瓷粉末冶金研究室 (Laboratory of Special Ceramics and Powder Metallurgy)

are observed. Superior mechanical properties are closely related to the microstructure features. In addition, different superstructures in  $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  are found by lattice imaging.

**KEY WORDS:** silicon nitride, microstructure, grain boundary

为了使 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 高致密化。通常采用氧化物添加剂如 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等,通过添加剂与 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末表面的 $\text{SiO}_2$ 在烧结过程中反应生成液相来促进致密化的,但这类烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料中常在晶粒间残留较多的玻璃相,从而引起高温强度的严重下降。为了寻找新的添加剂,Prochazka S 和 Greskovich C D<sup>[1]</sup>发现用 $\text{BeSiN}_2$ 非氧化物作添加剂能得到高密度的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料,并且具有良好的高温强度,但由于这种材料的断裂韧性较低,且 $\text{BeSiN}_2$ 本身有毒,从而限制了它的实际应用。在前几年工作<sup>[2]</sup>的基础上选用 $\text{ZrN}$ 、 $\text{AlN}$ 作添加剂,热压烧结得到 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷材料<sup>[3]</sup>。本文着重对这种烧结材料的显微组织结构进行了分析。

## 1 实验过程

采用上海电器陶瓷厂生产的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粉末(X射线分析结果: $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ~93.4%, $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ~5.9%,游离Si~0.7%)和自制的 $\text{ZrN}$ 和 $\text{AlN}$ 粉末作原料按一定摩尔比混合后,在小型热压炉内以不同温度热压烧结。用X射线衍射方法对块状样品进行了相分析。为了进行透射电子显微镜和EDS能谱分析,对1650℃和1800℃热压烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料用离子减薄法制备了薄膜样品,薄膜样品的观察是在H-800型电镜200kV下进行的。

## 2 实验结果和分析

### 2.1 致密化过程

#### (1) 热压温度对致密化的影响

采用 $\text{ZrN}$ 、 $\text{AlN}$ 复合添加剂热压烧结的方法,其最佳的热压烧结温度是1800℃,在此温度下烧结可以获得最高密度,当烧结温度超过1800℃以后 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的分解加剧,相对密度开始下降。

#### (2) 致密化过程中的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 存在 $\alpha$ 、 $\beta$ 两个结构不同的相,在烧结致密化过程中需经历 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变。X射线衍射分析结果表明:1570℃热压后有少量 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变,热压温度为1650℃时两相含量比 $\alpha/\beta \approx 1$ ,温度升高到1750℃以后 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变基本完成。

### 2.2 1800℃热压烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料的显微组织结构

(1) 经X射线衍射和透射电子显微镜观察及电子衍射分析得知,在1800℃烧结材料的样品(ZAN样品)中, $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 已全部转变为 $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相的晶粒尺寸为0.2—0.8 $\mu\text{m}$ ,形貌为多边形,见图1。从一个 $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的波纹图可以观察到它的亚晶结构,见图2。样品中除有 $\beta'$ 主相外还有弥散的 $\text{ZrN}$ 相,晶界处有 $\text{ZrO}_2$ 和一种较复杂的结晶相以及少量的玻璃相。在样品中还可以看到一些 $\text{WSi}_2$ 的小颗粒,这是球磨过程中混入杂质所致。

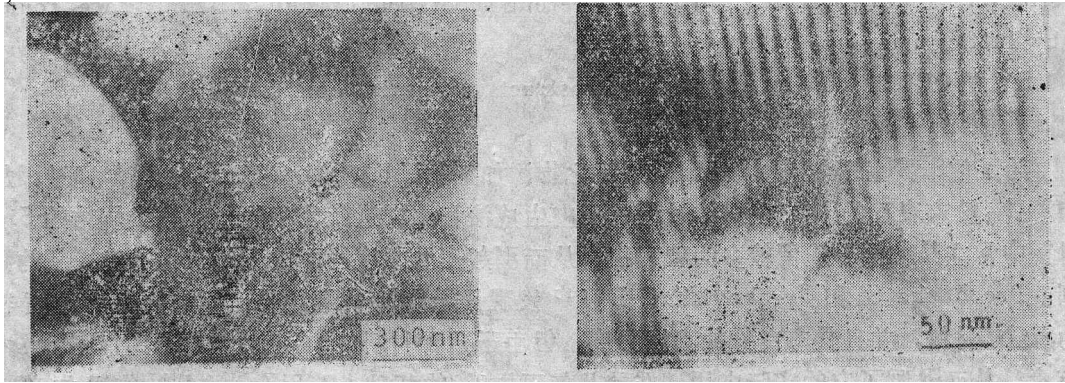


图1 ZAN样品的显微组织

Fig.1 Microstructure of sample ZAN

图2  $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的波纹图

Fig.2 Moiré pattern of  $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

(2) 透射电镜观察表明ZAN样品中晶界残存的玻璃相数量较少，主要分布在三晶粒的交界处，见图3，图中G为玻璃相，玻璃相的两边为 $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的晶格条纹象。对玻璃相进行EDS能谱分析表明玻璃相中除含有Si、Al外，还有Ca，但没有Zr。在两晶粒晶界处没有



图3 三晶粒晶界处的玻璃相

Fig.3 Glassy phase in a triple grain boundary

发现玻璃相。由于这种氮化物烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料中晶界残存的玻璃相较氧化物烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 少，且玻璃相的软化温度较高，所以它具有较高的高温强度。

(3) 对晶界结晶相的观察表明，在一些三晶粒交界处有 $\text{ZrO}_2$ 和一种较复杂的结晶相，经EDS能谱分析这种复杂结晶中含有Zr和Si，其原子比 $\text{Zr}/\text{Si} = 1/3$ ，它可能是热压后冷却过程中从液相析出的Si，Zr的氮氧化物。 $\text{ZrO}_2$ 相经电子衍射分析为单斜结构。

(4) 在ZAN样品中还观察到有很多弥散分布的ZrN相，图4所示为ZrN中的位错形态，由于ZrN相允许有一定的形变，所以弥散分布的ZrN相可阻碍裂纹的扩展，致使裂纹分叉或弯曲，从而起着提高 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料的强度和韧性的作用。在扫描电镜的观察中观察到了裂纹分叉的现象。

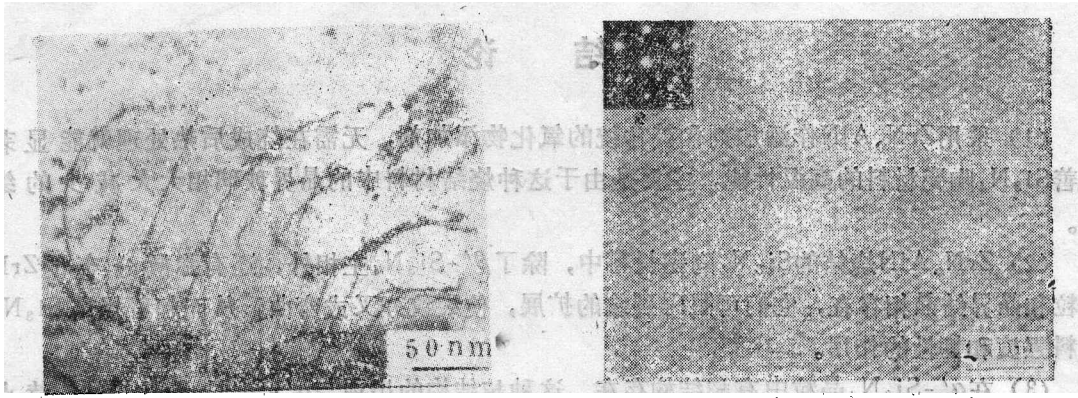


图4 ZrN中的位错  
Fig.4 Dislocation in ZrN

图5  $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的高分辨电子显微现象  
Fig.5 HREM of  $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 2.3 $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中的超结构

用高分辨电子显微术对1650℃烧结样品中的 $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和1800℃烧结样品中的 $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的晶格象进行了观察,结果表明: $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的晶格较完整,图5为 $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 在[001]方向的高分辨电子显微照片。而在 $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中观察到有不同的超结构出现,见图6,图6(左)图中S区为超结构区,N区为正常区域。由于 $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 是六方结构,空间群是 $P_633$ , $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 是三方结构,空间群是 $P_31c$ ,在 $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的每个晶胞中有两个空隙, $\text{Ca}^{2+}$ 离子可以填入而形成 $\text{Ca}_y(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{N}_4$ 型化合物<sup>[4]</sup>,这类化合物在晶格中按一定周期重复分布形成多种超结构,而 $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶胞中无法再填入其它离子,所以没有观察到超结构。我们认为能容纳 $\text{Ca}^{2+}$ 离子的 $\alpha$ 相超结构的存在是有利于这类 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 基陶瓷高温性能的一个结构因素。

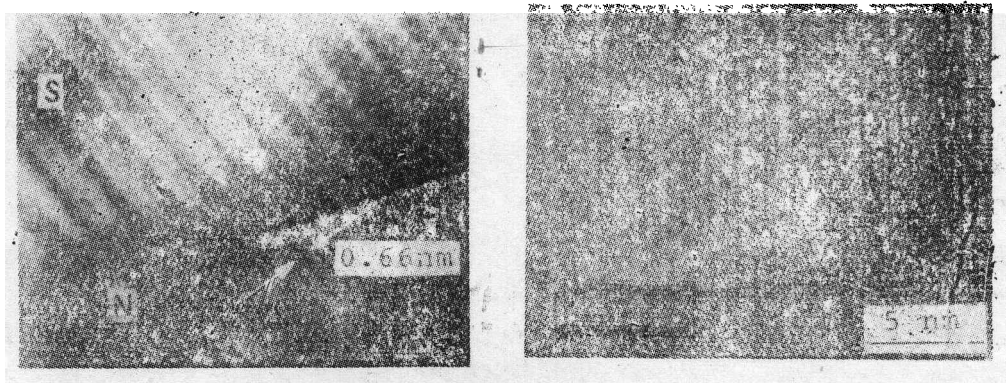


图6  $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 中的超结构  
Fig.6 Superlattice structures in  $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 3 结 论

(1) 采用ZrN、AlN作添加剂代替传统的氧化物添加剂，无需在烧成后热处理就能显著改善 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷材料的高温性能，主要是由于这种烧结材料中的晶界玻璃相大大减少的缘故。

(2) ZrN、AlN烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷材料中，除了 $\beta'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 主相外，还有弥散分布的ZrN颗粒和晶界结晶相存在，它们可阻碍裂纹的扩展，使裂纹分叉或弯曲，从而起着提高 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料强度和韧性的作用。

(3) 在 $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶粒中有超结构存在，这种超结构的出现与 $\alpha'$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 本身的结构特点有关。

#### 参 考 文 献

- 1 Prochazka S and Greskovich C D. AMMRC TR 78-72
- 2 Ge Changchun, Xia Yuanluo, Tan Yiqin and Shao Guoqiang. Int. Conf. of P/M, Dusseldorf, 1986
- 3 Ge Changchun, Xia Yuanluo and Chen Limin. EURO-CERAMICS v.1, 426.
- 4 温树林等. 无机材料学报, 1987, (3):199