

合金元素对 Si_3N_4 陶瓷生成的影响

崔霞, 赵昆渝, 李智东, 葛伟萍, 段云彪, 祖恩东, 欧阳德莱

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 以合金元素为添加剂制备氮化硅陶瓷. 比较了 Ti, Mg, Fe 和 Al 四种合金元素对氮化硅生成的效果, 结果表明单一元素 Fe 的效果比较明显; 探讨了 Fe 含量在 0.25% ~ 5% (质量百分数) 之间对 Si_3N_4 生成的影响, 为了避免 Fe-Si 化合物的生成, Fe 的加入量不宜大于 1%; 对比了复合元素 (Fe + Al) 添加与单一元素 (Fe) 添加的效果, 在添加剂含量相同的条件下, 复合元素 (Fe + Al) 比单一元素 (Fe) 的氮化效果较理想.

关键词: 氮化硅陶瓷; 烧结助剂; 合金元素

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2006)01-0023-03

Effects of Alloy Elements on Silicon Nitride Ceramics Synthesis

CUI Xia, ZHAO Kun-yu, LI Zhidong, GE Weiping

DUAN Yun-biao, ZU En-dong, OUYANG De-bi

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract Si_3N_4 ceramics is prepared by using alloy elements as additives. A comparison is made with the different impacts of Ti, Mg, Fe and Al additives on Si_3N_4 ceramics synthesis. The result indicates that the impact of Fe is better than others. What's more, the impact of Fe content between 0.25% and 5% mass percent on Si_3N_4 ceramics synthesis is discussed. In order to avoid Fe-Si compound, the content of Fe should be controlled under 1%. And the impact of alloy elements (Fe+Al) and singular element Fe is compared. Under the condition of the same additive content, the impact of alloy elements (Fe+Al) on Si_3N_4 ceramics is better than that of singular element Fe.

Key words silicon nitride; sintering auxiliaries; alloying element

0 引言

氮化硅多孔陶瓷综合了氮化硅陶瓷和多孔陶瓷的优点, 如体积密度小, 硬度高, 强度高, 耐高温, 耐腐蚀, 抗热震性能优良, 热膨胀系数小和高的化学稳定性等. 目前氮化硅多孔陶瓷还没有在工业上达到实用化应用, 多处于实验室研究阶段, 但其优良的性能, 在气体液体过滤、热交换器、净化分离、化工催化载体、高级保温材料等方面具有很大的应用潜力^[1,2]. 由于氮化硅是强共价键化合物很难烧结, 因此在氮化硅陶瓷制备时, 需加入适量的烧结助剂^[3,4], 使其在高温下产生少量液相, 促进氮化硅烧结^[5].

通常合成氮化硅时加入的烧结助剂为氧化物, 多为 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等^[3], 关于硅粉氮化加入微量合金元素的报道较少. Moulson 等人对 Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 等金属元素做了研究^[6], 随后 Tanaka 等人将 Ti, Hf, Zr, Ca, Cu 和 Y 等元素作为 Si_3N_4 合成中的添加剂^[7], 但研究不多, 仅见美国、英国等学者有这方面少数报道. 微量合金元素常以固溶体形式存在于基体中, 陶瓷中添加微量合金元素有利于液相烧结, 降低烧结温度. 本文着重比较 Ti, Mg, Fe 和 Al 的四种单一元素添加剂对 Si_3N_4 生成的效果, 探讨 Fe 的质量百分数在 0.25% ~ 5% 之间对 Si_3N_4 生成的影响, 并比较单一元素 Fe 和复合元素 (Fe + Al) 的添加效果.

收稿日期: 2005-01-13 基金项目: 云南省应用基础研究项目 (项目编号: 2002E00221M).

第一作者简介: 崔霞 (1979~), 女, 2002 级硕士研究生. 主要研究方向: 功能材料. E-mail: cuixia99@hotmail.com

1 实验

以纯度大于 99% 的硅粉为原料, 以铁粉(纯度 $\geq 98.0\%$)、铝粉(纯度 $\geq 99.0\%$)、镁粉(纯度 $\geq 99.0\%$)和钛粉(纯度 $\geq 99.9\%$)为烧结助剂, 以尿素(纯度 $\geq 99.0\%$)为造孔剂, 按一定的配比称量、混料、研磨、成型后, 在 $1350^{\circ}\text{C}/10\text{h}$ 氮气气氛常压下进行烧结. 所制备的样品分别用 RIGAKU D/max-3b 型 X 射线衍射仪、Philips XL30 ESEM 型扫描电镜等, 进行结构、微观组织等分析测试.

2 结果分析

2.1 合金元素对 Si_3N_4 多孔陶瓷的影响

在 1350°C 保温 10 h 的氮化条件下, 对分别添加 10% (质量分数, 下同) Fe、Mg、Al、Ti 单一元素的四个样品进行探索实验, 并在 RIGAKU D/max-3b 型 X 射线衍射仪上对生成的产物进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 氮化结果见图 1 所示. 从图 1 中仅添加单一元素的 XRD 结果可见, 添加 Fe、Mg、Al、Ti 四种元素样品都有 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 出现, 在添加剂相同含量的条件下, 硅粉中添加 Fe 的产物以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主, 同时也有 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 出现了少量的 Fe-Si 化合物和 $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$, 适量控制 Fe 的含量, Fe-Si 化合物应该有所改变. 添加 Mg 的样品中也有 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 生成, 但 SiO_2 、 MgO 、 Mg_2Si 其他相较多. 而添加 Al、Ti 的样品中反应生成 Si_3N_4 的衍射峰均较低, 大部分生成了相应的氧化物和氮化物. 对添加相同含量的单一元素来说, 添加 Fe 元素对 Si_3N_4 生成的效果较佳, 只要适当控制 Fe 的含量, Fe-Si 化合物应该得到一定的控制, 因而在下面的实验中仅对添加不同含量的 Fe 元素对合成 Si_3N_4 的影响.

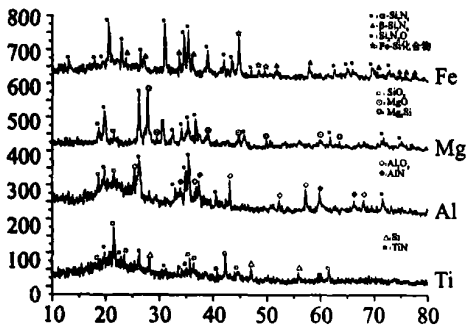


图1 不同合金元素对氮化的影响

Fig.1 Effect of different alloy elements on nitridation

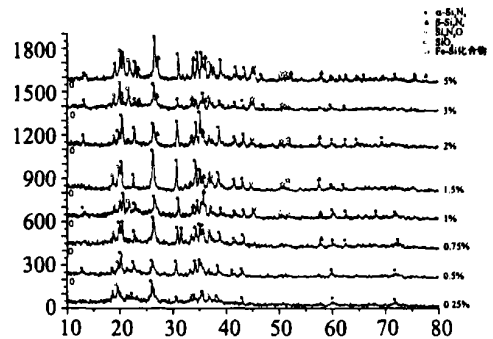


图2 添加0.25%~5.0%Fe对氮化的影响

Fig.2 Effect of 0.25%~5.0%Fe on nitridation

2.2 Fe对氮化硅的影响

图 2 为添加 0.25% ~ 5.0% Fe 样品的 XRD 衍射结果. 由图可见, 添加的 Fe 含量不同, 样品中都有 Si_3N_4 相生成, 多数以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相为主. 添加 0.25% 的 Fe 时, 样品中的 Si_3N_4 相衍射峰较弱. 随着 Fe 含量的增加, Si_3N_4 相衍射峰强度逐渐增强, 当 Fe 含量大于 1% 时, 出现了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相和 Fe-Si 化合物, 当 Fe 含量为 5% 时, α 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相衍射峰强度均较强, 但同时 Fe-Si 化合物衍射峰也有所加强, 这说明了 Fe 含量的增加有利于 Si_3N_4 相的生成. Fe 促进 Si_3N_4 相生成的作用机理可大致归纳为两点: 一是通过去除硅粉表面包覆着的 SiO_2 层, 暴露出新鲜的硅表面来加速氮化, 同时 Si 与 SiO_2 易于反应生成气态 SiO , 也可除去氧化层. 二是富 Fe 区域形成的 Fe-Si 化合物液相能促进氮气的溶解和快速扩散, 有利于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 生长^[8].

而 Fe 含量小于 1% 时, 未发现 Fe-Si 化合物; 当 Fe 含量大于 1% 时, 有 Fe-Si 化合物出现, 且随着 Fe 含量的增加, Fe-Si 化合物衍射峰也有所增加. 由此可见, 为了避免生成 Fe-Si 化合物, Fe 的添加量不宜大于 1%.

2.3 Fe + Al、Fe对氮化影响的比较

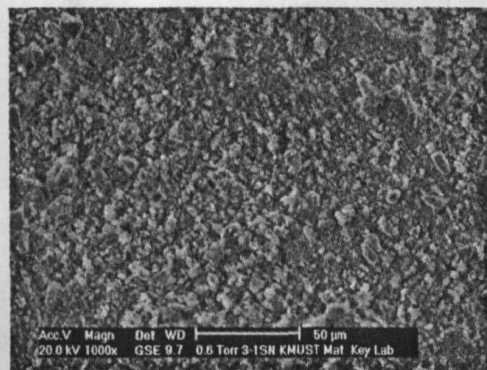
Al 也能够促进氮化反应是由于 Al 对氧的亲合力较高, 高温下 Al 可与氧反应生成 Al_2O_3 , Al_2O_3 本身

对氮化硅的烧结是有利的^[3], 表明通过液相烧结, Al 能够促进氮化反应进行. 在上述 Fe Mg Al Ti 四种合金元素中, 添加 Fe 元素对 Si_3N_4 生成的效果较佳, 因而仅将单一元素 Fe (10%) 与复合元素 Fe(5%) + Al(5%) 进行比较, 结果由图 3 所示.

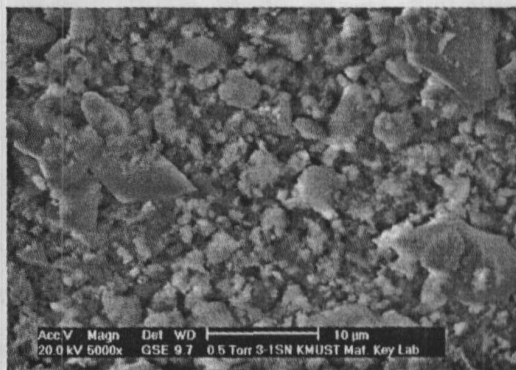
添加 Fe(10%) 和 Fe(5%) + Al(5%) 的两个样品产物都以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主, 也有少量的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 其中添加复合元素 Fe + Al 样品的 Si_3N_4 衍射峰更强, 由于复合元素中 Fe 含量降低 (由 10% 降至 5%), Fe-Si 化合物的衍射峰强度较弱, 但由于 Fe 的加入量仍然较高 (大于 1%), 添加 Fe 和 Fe + Al 的两个样品产物中都有 Fe-Si 化合物出现. 由此可见, 在添加剂含量相同的条件下, 添加复合元素 (Fe + Al) 比添加单一元素 Fe 的氮化效果更为理想.

2.4 SEM 形貌分析

用 Philips XL30 ESEM 型扫描电镜对 3-1SN 样品 (经 $1350^\circ\text{C}/10\text{h}$ 工艺下氮化, Fe 含量为 10% 的 XRD 结果见图 4) 产物的微观组织、形貌特征以及尺寸分布进行了 SEM 分析. 图 4(a)、(b) 分别是在不同倍数下观察到的 SEM 形貌照片. 其中图 4(a) 为低倍下的 SEM 形貌, 产物组织主要由颗粒组成, 分布均匀, 部分大颗粒为片状或块状组织. 在图 4(b) 高倍下观察可见: 产物组织由大小不等的白色 (略有灰色) 颗粒组成, 而大颗粒又由小颗粒构成. 其中较大颗粒可能由于硅粉的局部自烧结而导致了产物颗粒粗化. 图 4 中颗粒多呈等轴状组织, 少数为短棒状, 经分析可知, 前者为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 后者为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 这与 XRD 分析结果相一致. 颗粒尺寸范围大约为 $0.8\sim 10\ \mu\text{m}$, 颗粒平均尺寸为 $4.3\ \mu\text{m}$.



(a) 低倍下的组织SEM形貌



(B) 高倍下的组织SEM形貌

图4 3-1SN样品产物的SEM照片

Fig.4 SEM micrograph of Sample 3-1SN

3 结论

1) 在 $1350^\circ\text{C}/10\text{h}$ 下, 以 Ti Mg Fe 和 Al 四种合金元素为添加剂制备了氮化硅多孔陶瓷, 比较了 Ti Mg Fe 和 Al 四种合金元素对氮化硅生成的效果, 结果得出仅添加单一元素, Fe 的效果比较明显.

2) 添加 $0.25\% \sim 5.0\%$ Fe 制备的 Si_3N_4 经 XRD 衍射结果表明, Fe 含量的增加有利于 Si_3N_4 的生成, 为了不出现 Fe-Si 化合物, Fe 的添加量不宜大于 1%.

3) 比较了添加复合元素 Fe + Al 样品与添加单一元素 Fe 样品对 Si_3N_4 生成的效果, 研究结果表明在添加剂含量相同的条件下, 复合元素 Fe + Al 比单一元素 Fe 的氮化效果较理想.

4) 经 SEM 形貌分析, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 均有产生, 颗粒尺寸范围大约为 $0.8\sim 10\ \mu\text{m}$, 颗粒平均尺寸为 $4.5\ \mu\text{m}$.

(下转第 28 页)

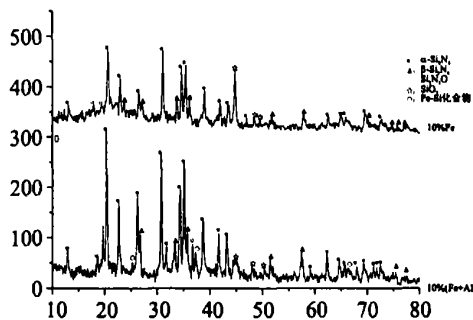


图3 总含量相同的Fe+Al与Fe对氮化的影响
Fig.3 Respective effect of the same amount of Fe+Al and Fe on nitridation

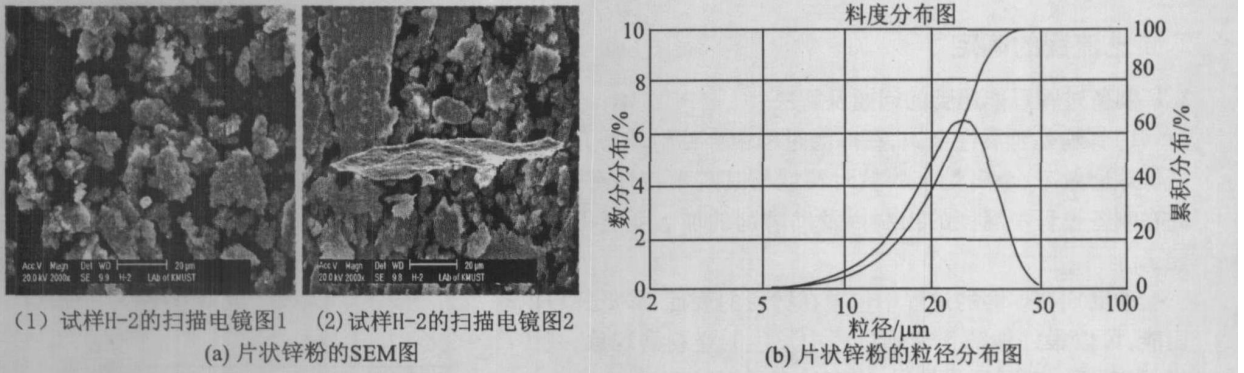


图3 片状锌粉的SEM图及粒径分布图

Fig.3 SEM photograph and particle size distribution chart of zinc flake

3)球磨与表面改性可以合二为一,但温度控制不好,球磨过程中局部的高温可能使助磨剂分解或分子结构被破坏,从而影响球磨效果^[3]。

4)球磨工艺对整个粉末的形态、微观结构具有决定作用,助磨剂则对粉末表面性质、外观具有重要的作用。

参考文献:

- [1] 卢寿慈. 粉体加工技术 [M], 北京: 中国轻工业出版社, 1999
- [2] 马幼平. 高能球磨过程中金属粉末的粘附特性 [J]. 热加工工艺, 2002, (1): 3
- [3] 郑水林. 影响粉体表面改性效果的主要因素 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003, 31(1): 13

(上接第 25页)

参考文献:

- [1] 朱小龙, 苏雪筠. 多孔陶瓷材料 [J]. 中国陶瓷, 2000, 36(4): 36~39
- [2] 黄校先, 薛璇娟. 反映烧结氮化硅-碳化硅 [J]. 硅酸盐学报, 1980, 8(3): 278~281
- [3] 郭瑞松. 工程结构陶瓷 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2002
- [4] 苏盛彪, 包亦望, 王黎, 等. Y_2O_3 和 CaO_2 对氮化硅烧结性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20(1): 35~37
- [5] 于之东, 刘大成. 氮化硅陶瓷的烧结 [J]. 中国陶瓷, 1999, (3): 21~25
- [6] MOULSON A J Review reaction-bonded silicon nitride its formation and properties [J]. J Mater Sci, 1979, 14: 1017~1051.
- [7] TANAKA J IGASHIRA K, OKAMOTO T, et al High-temperature fracture mechanism of low-Ca-doped silicon nitride [J]. J Am. Ceram. Soc, 1995, 78(3): 673~679.
- [8] MUKERJI J, BISWAS S K. Effect of iron, titanium, and hafnium on second-stage nitriding of silicon [J]. J Am. Ceram. Soc, 1981, 64(9): 549~552