

先进氮化物陶瓷的材料设计与性能研究*

中国科学院 严东生**

先进无机材料是现代新材料发展中越来越重要的一个门类,它包含着无机氮化物、碳化物、硼化物、硅化物以及氧化物等等。由于它们具有高熔点、高硬度、耐腐蚀、优异的常温到高温力学性能等,因此作为结构材料,日益受到重视,预计到本世纪末以及下世纪初将得到不断的发展。另外,它们有的是很好的绝缘体,有的具有半导体性,禁带宽度易于调节,因此作为电学材料,每年已有数十亿美元的销售额。利用它们的光学、磁学性能等也占有重要地位;铁氧体磁性材料,在磁记录及永磁材料方面,仍占有很大的市场价值。最近在国际上出现的高温超导体,集中于氧化物陶瓷高温超导材料;在今后年代中,对它们应用的开发,在许多新技术领域,将起到重要的变革或革命性的变化。国际上这一类材料的发展,有各种分析和预测。日本精细陶瓷协会对精细陶瓷的市场预测,到2000年,为300亿美元。

先进无机材料的发展日益依赖于对它的科学了解不断加深。就是近二、三十年来发展起来的材料科学与工程。它是一门多学科交叉的应用科学,其基本内涵是研究与了解材料的制备—结构—性能—应用之间的关系与规律。通过这类研究与了解的不断深入,将可越来越提高按应用要求发展新材料的能力,即提高材料设计的能力和水平。当然,这是长期的工作,也可以说永无止境。

材料设计可在不同层次上进行,可以在原子、电子的层次,可以在微观组织结构水平(微米、亚微米以至纳米级),也可以在更为宏观的层次。

陶瓷材料常常是多组分、多相结构。既有各类的结晶相,又有非晶态相。既有主晶相,又有晶界相。先进结构陶瓷材料的组织结构或显微结构,日益向微米、亚微米级,甚至纳米级方向发展。主晶相固然是控制材料性能的基本要素,但晶界相常常产生着关键影响。因此材料设计涉及到对两方面因素的考虑。另外缺陷的存在、产生与变化,氧化、气氛与环境的影响,对结构材料的性能及在使用中的行为将发生至关重要的作用。所以这也是材料设计中要考虑的重要问题,材料的制备对结构与缺陷有着直接影响,制备科学与工艺学成为当代倍受重视的研究领域。人们力求使先进陶瓷材料的性能具有更好的可靠性和重复性,制备科学与工艺学将在这方面发挥重要作用。

本文将以氮化物陶瓷为例,对先进结构陶瓷材料的设计进行一些具体分析。

氮化物具有很强的共价性,自扩散系数即使到高温依然很低。因此烧结氮化硅陶瓷到高密度程度,需要外加添加剂,使之在高温下产生液相帮助烧结。烧结后它们常常停留在晶界,成为晶界相,当然也可能进入主晶相形成固溶体。所以,对氮化硅陶瓷的设计涉及到对主晶相的设计和晶界相的设计两个方面。下面将就上海硅酸盐所在这两方面所作的工作,各

* 第二届中国材料研讨会特邀报告

** 参加本工作的有:黄振坤,孙维莹,符锡仁,徐友仁同志

举一个例子，作为向材料设计方向的努力，向材料界的同行们介绍。

一、O' + β' 固溶体复合材料

O' 固溶体陶瓷具有优良的抗氧化性能^[1,2]，而β' 氮化硅固溶体陶瓷则以其良好的机械性能而为人们所利用。现行商业氮化硅陶瓷基本上是β' 固溶体系列。因此，O' + β' 相的复合，有可能使两者的优势结合，使性能可在一定幅度内调节。发展这类材料涉及到主晶相的设计。为此至少需要研究两个重要方面的问题。第一，需要研究M-Si-Al-O-N 多元系统的热力学平衡关系，了解有关的相平衡规律，为设计复合主晶相材料提供依据及参考。这就是说，为了获取某一组成的O' + β' 双主晶相复合材料，按照平衡关系，材料的成分应当设计在什么范围内，才是可能并适当的。第二，需要研究多组分间的反应过程，它们受反应动力学的制约。常常平衡状态并不容易达到，而介稳态晶相却产生并被保留下来，动力学因素起到控制作用，成为设计主晶相要着重考虑的问题。在这方面，也常是制备科学所应解决的命题。

1. Y-Si-Al-O-N系统的相平衡关系

设计O' + β' 双主晶相复合材料，应弄清楚O' 与β' 相的平衡关系，以及可供选择与之平衡的晶界相，为此Y-Si-Al-O-N 是一个值得细致研究的多元系统。前人及上海硅酸盐所的曹国忠、黄振坤、孙维莹并与英国 Newcastle 大学的Jach 教授等合作进行了大量研究^[3-6]，表明O' 与β' 的共存的固溶体极限，同时按组成区域的选择，Y₂Si₂O₇及YAG这两个高熔点晶相可以单独或一起作为晶界相和O' + β' 复合相共存。这些工作对Si-Al-O-N系统在O' 及β' 固溶体相区的平衡关系作了修正（图1）。并得到了在Y-Si-Al-O-N₂多元系统中（图2a和b）为设计O' + β' 双主晶相材料有关参考价值的三个相容相区。

Si ₃ N ₄ + Si ₂ N ₂ O + O' (X ≈ 0.3) + H相(或Y ₂ Si ₂ O ₇)	区域 1
Si ₃ N ₄ + O' (X ≈ 0.3) + H相(或Y ₂ Si ₂ O ₇) + YAG	区域 2
Si ₃ N ₄ + β' (Z = 0.8) + O' (X ≈ 0.3) + YAG	区域 3

2. 与O' + β' 固溶体有关区域中，组分间的反应历程

相平衡关系为设计复相氮化物陶瓷以及所希望的晶界相提供了重要背景知识。但是，在制备实际材料时，有必要了解组分间的反应历程，也就是受动力学控制的各种反应的进程。在高温条件下烧结所形成的相组成及其所占的相对比例，常常由于动力学因素，偏离平衡条件下所应有的关系。继续在较低温度下进行热处理，也难以恢复平衡状态时的相组成关系。

上节已经指出，在设计O' + β' 复相氮化硅陶瓷材料时，可选择Y₂Si₂O₇及/或YAG作为晶界相，决定于材料的组分落在那个区域。本节将讨论在不同区域内，各组分间的实际反应的进程，从而了解它们对最后获得的材料的相组成的影响。

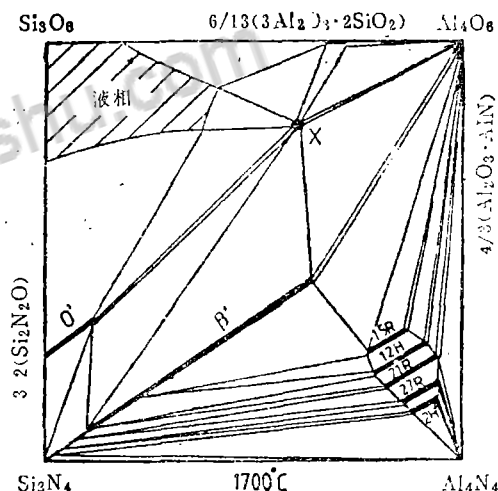


图1 修正的Si-Al-O-N系统相图

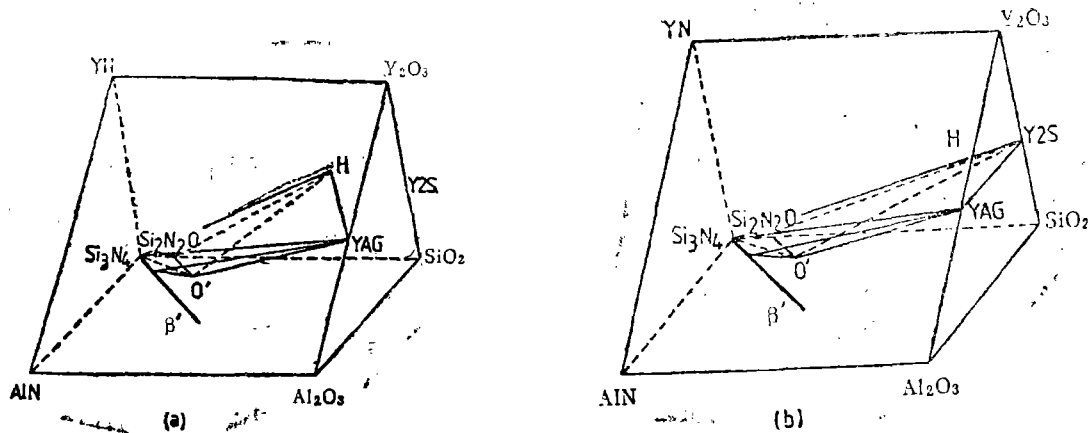


图2 Y-Si-Al-O-N系统有关O' + β'区域的相容性关系

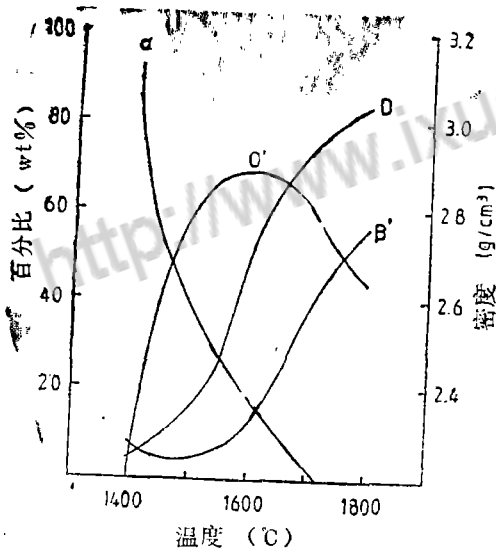


图3 处于相容性区域2的O' : β' = 1 : 1组成的反应历程与材料的致密化

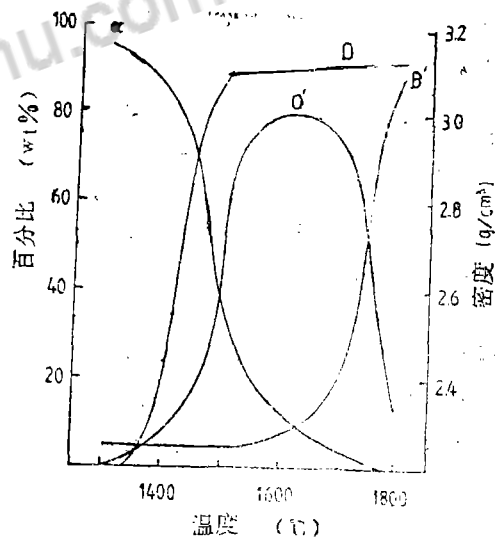


图4 处于相容性区域3的O' : β' = 1 : 1组成的反应历程与材料的致密化

实验表明,处于区域1或区域2的组成,它们的典型反应进程可表示如图3。这个组成,按设计意图方得到等重的O'固溶体与β'固溶体相,并以 $Y_2Si_2O_7$ + YAG为晶界相^[4]。经1750~1800℃烧结,得到了近似于平衡条件下的主晶相分配,此后,选择适当的热处理条件,在晶界上也可同时生成 $Y_2Si_2O_7$ 及YAG相。

图4给出处于区域3里的某一组成的反应历程。按设计也应有等量的O'相与β'相。晶界应只有石榴石相。图4所给出的反应表明,在1600℃以下形成的O'固溶体相,到1700℃以上其含量迅速下降,至1800℃即消耗殆尽。不容易得到与β'固溶体相呈1 : 1的比例。

在区域3出现O'固溶体于高温下不稳定的现象,参考过去的工作^[5],可能与高温液相形成有关。当温度升高时,O'相不断溶解于这类富铝液相,而析出的则可能是β'固溶体相。

液相生成量越多,则残留的O'相越少。烧成后的热处理,也不容易恢复到亚固相的平衡关系。

这些结果表明,制备工艺与相平衡相容性的了解,对于O' + β' 复合固溶体材料设计,都有重要作用。对其他氮化物陶瓷材料的设计,应也有相似的重要性。

二、添加 Y_2O_3 - La_2O_3 添加剂的 β - Si_3N_4 材料

为发展在高温下应用的高性能氮化硅陶瓷,主要设计思想可能沿着两种途径:一是设计具有高耐火度的晶界玻璃相;二是使晶界玻璃相能够重结晶形成高熔点晶相。添加 Y_2O_3 - La_2O_3 复合添加剂,帮助 β - Si_3N_4 材料烧结致密化,可能兼而实现上述两种设计思想,使材料在高温下具有优异的力学性能。

当前若干氮化硅陶瓷商品采用 Y_2O_3 - Al_2O_3 复合添加剂。与之相比较, Y_2O_3 - La_2O_3 复合添加剂可使晶界相的最低共熔点提高约200℃^[7,8,9]。另外,在上海硅酸盐所的工作中,发现通过适当的热处理,容易形成 $LaYO_3$ 晶相,处于晶界上。由于它的高熔点(1750℃),将可进一步提高材料的高温蠕变性能及持久强度等高温力学性能。

图5示出三种材料的强度随温度变化的曲线^[10]。其中两种材料只含有 Y_2O_3 - La_2O_3 复合添加剂(YL-1),它们的强度可以从室温一直保持到1300℃,在1400℃的抗折强度仍有680MPa及850MPa。这是很高的数据,在国内外其他实验室尚少见到。至于这两者之间的差异,是由于使用的氮化硅初始原料不同。第三种材料则在 Y_2O_3 - La_2O_3 复合添加剂之外,另加1mol% Al_2O_3 (YLA-1),它的强度则在1000℃以上即明显下降。 Al_2O_3 的添加剂降低了晶界相的软化温度,即使添加量很少,其影响已颇为显著。

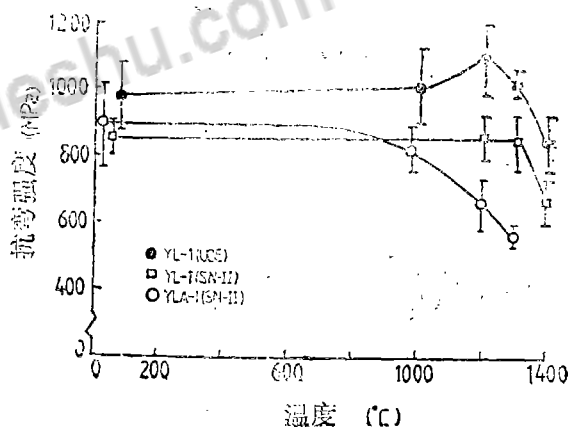


图5 YL-1和YLA-1材料的强度—温度关系

这类材料的断裂韧性也颇为令人鼓舞,与添加 Y_2O_3 - Al_2O_3 的氮化硅材料相比,它们的断裂韧性随温度提高直至1300℃,不断有所提高。YLA-1在1300℃的 K_{Ic} 值约为 $10\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, YL-1材料约为 $9\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 。对结构陶瓷而言,这是不错的。从断裂面的SEM观察和EPMA分析,可以认为沉淀强化与裂纹弯曲是提高这类材料断裂韧性的两种可能的机制。

采用 Y_2O_3 - La_2O_3 复合添加剂,而不加 Al_2O_3 ,可从材料的抗蠕变性能中,更明显地表现出它的优越性。随着 Al_2O_3 添加量的增加,1200℃以上的高温蠕变速率显著提高。而YL-1材料,在1220℃、200MPa负载下,100小时的总弯曲蠕变量不超过0.1%。即使在1360℃的高温及260MPa总应力条件下,100小时的总弯曲蠕变量只有0.6%。预示着这类材料将具有优良的高温应用性能。

材料中含有或不含 Al_2O_3 添加剂的蠕变机理,也是有趣的问题。本文不拟多作讨论。图6给出几种材料的蠕变率与应力的关系。从应力指数值的变化可大体分析它们的蠕变机理的变化。对YL-1材料,它的蠕变行为应受一种混合机制所控制^[11,12]。主要因素是扩散控制的

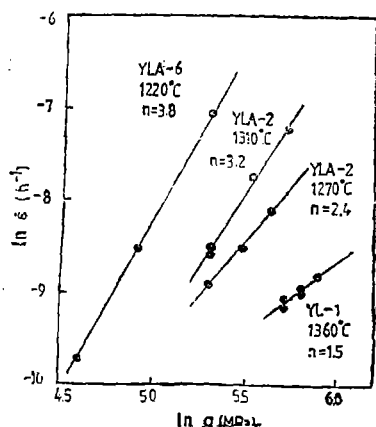


图6 几种材料的 $\ln \epsilon - \ln \sigma$ 关系

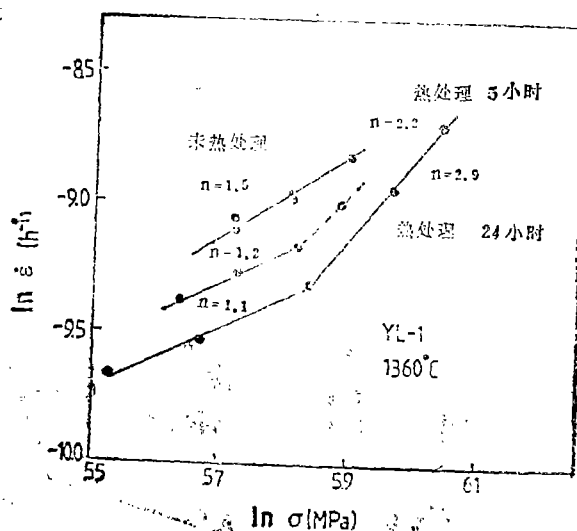


图7 YL-1材料热处理前后的 $\ln \epsilon - \ln \sigma$ 关系

粘滞流动,同时伴有空洞生成机理在起作用,特别在高温高压下更为明显。在高分辨率透射电镜下,观察到在三晶粒交界处的空洞成核及沿着晶粒间界的空洞延伸。经过适当的热处理,由于 LaYO_3 析出,晶界玻璃相含量将明显减少,YL-1材料的蠕变机理转化为单纯由扩散所控制,应力指数值接近于1(图7)。对于另外加有不同量 Al_2O_3 添加剂的材料蠕变机理,可以更清楚地归之于晶界分离与空洞生成。这不仅从应变速率和应力的关系上可以这样分析,而且从高分率TEM观察中,容易看到晶界分离现象。至于应力指数的变化,则在很大程度上依赖于 Al_2O_3 添加量与温度。

三、结 语

本文介绍的两类关于氮化硅陶瓷材料的例子,试图说明在微观组织结构或显微结构层次上,对先进或高性能陶瓷材料设计可能进行的工作,并达到了相当好的性能水平。沿着这个方向的材料设计,对高温结构陶瓷而言,应有丰富内容,并大有发展前景。如果引入制备科学新的研究方法和内容,将可使显微结构设计的层次,从亚微米级向下延伸至纳米级,从微米级复合材料发展到纳米级复合材料,这些将为材料科学的发展作出新的贡献。

参 考 文 献

1. 黄振坤, P. Greil and G. Pefzow, *Ceramics International*, 1984, 10(1): 14
2. M. B. Trigg and K. H. Jack, In: S. Somiya, E. Kanai, et al, 1st. International Symposium On Ceramic Components for Engine, Tokyo, KTK Scien pub, 1984: 199
3. I. K. Nack, T. Y. Tien, *J. Am. Ceram Soc.*, 1979, 61(11-12): 642
4. 孙维堂, D. P. Thompson, K. H. Jack, In: R. E. Tressler, G. L. Messing, et al, *Tailoring Multiphase and Composite Ceramics*, 1986: 93
5. 曹国忠, 黄振坤, 符锡成, 严东生, *Inter. J. High Tech Ceramics*, 1985, 1(2): 119
6. 孙维堂, 黄振坤, 曹国忠, 严东生, *Inter. J. High Tech Ceramics*, 1987, 3(4): 277
7. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, The Am Ceram Soc Inc, Supplement 1969: fig. 2586
8. M. Mitomo, F. Izumi, S. Horiuchi and Y. Matsui, *J. Mat. Sci.*, 1982, 17: 2359
9. L. J. Gauckler, H. Holmke, T. Y. Tien, *J. Am Ceram Soc.*, 1980, 63: 35
10. 徐友仁, 博士论文, 中国科学院上海硅酸盐所, 1987
11. R. M. Arons, J. K. Tien, *J. Mat. Sci.*, 1980, 15: 2046
12. F. F. Lange, B. I. Davis, D. R. Clarke, *J. Mat. Sci.*, 1980, 15: 601



论文写作，论文降重，
论文格式排版，论文发表，
专业硕博团队，十年论文服务经验



SCI期刊发表，论文润色，
英文翻译，提供全流程发表支持
全程美籍资深编辑顾问贴心服务

免费论文查重：<http://free.paperyy.com>

3亿免费文献下载：<http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重：http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载：<http://ppt.ixueshu.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. MA956型柴油机活塞环制造技术](#)
- [2. 不同口腔修复材料生物相容性及3种材料充填恒磨牙邻面龋的临床验证](#)
- [3. 世界先进的切削刀具材料指南——碳氮化物、陶瓷、PCD和PCBN\(一\)](#)
- [4. 关于延长车轮寿命的研究](#)
- [5. 隧道窑窑体及窑车选材经济技术分析方法初探](#)
- [6. 纸质书籍设计的探索与意义](#)
- [7. 应用灰色聚类法评价陶瓷材料的磨削加工性](#)
- [8. 非氧化物陶瓷材料研究开发的基本方向](#)
- [9. 生物陶瓷涂层材料发展概况](#)
- [10. 注塑机交流伺服电动机驱动液压泵系统的应用及设计研究](#)
- [11. 世界先进的切削刀具材料指南——碳氮化物、陶瓷、PCD和PCBN\(三\)](#)
- [12. 陶瓷材料在高频焊接中的应用](#)
- [13. 二硼化钛（TiB₂）I的性能及其应用](#)
- [14. 熔融石英质匣体的研制](#)
- [15. 钢纤维材料在节能窑车中的应用](#)
- [16. 新型陶瓷层板材料](#)

- [17. 石油平台线缆用醋酸-乙烯酯护套材料的研究](#)
- [18. 保持架材料及滚动轴承](#)
- [19. 材料化学在高性能氮化物材料设计中的作用](#)
- [20. 公共环境中陶瓷雕塑的艺术表现](#)
- [21. 金属-氮化物结合刚玉质滑板的结构与性能](#)
- [22. 热机碎岩钻头摩擦元件材料研究](#)
- [23. 陶瓷块抗弹效益和压缩强度之间的关系](#)
- [24. Si在硅线石结合SiC窑具材料中的行为](#)
- [25. 壁流式柴油机微粒捕集器材料和结构的研究进展](#)
- [26. 反应合成原地复合材料制造技术的新进展](#)
- [27. 苏联人民艺术博物馆概况](#)
- [28. 燃气涡轮发动机中使用的陶瓷轴承](#)
- [29. 陶瓷型芯用材料及其组织的形成机理](#)
- [30. 陶瓷智能材料及其应用](#)
- [31. DB2数据库设计与性能研究](#)
- [32. 新型研磨介质材料在墙地砖生产中的应用](#)
- [33. CM12/STEM电子显微镜在陶瓷材料研究中所用试样的制备方法](#)
- [34. 体内植物生物陶瓷后新骨形成的定量分析](#)
- [35. 高技术陶瓷的现状与发展趋势](#)
- [36. 新型黑陶瓷太阳能平板集热器的热性能分析](#)
- [37. TJ376QE电喷进气歧管的设计与制造](#)
- [38. 金属-氮化物结合刚玉滑板的制备与性能研究](#)
- [39. \$\beta\$ -Ca₂SiO₄的合成](#)
- [40. 氮化物陶瓷基复合材料烧蚀透波性能研究](#)
- [41. 预应力和部分预应力混凝土构件的比较](#)
- [42. 先进氮化物陶瓷的材料设计与性能研究](#)
- [43. 氮化物陶瓷系高温透波材料的研究进展](#)
- [44. 低温烧结多层陶瓷基板材料的特性](#)
- [45. 陶瓷材料疲劳特性的研究进展](#)
- [46. \$\alpha\$ -Al₂O₃晶须形貌及其生长过程研究](#)
- [47. Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications](#)
- [48. 我国陶瓷匣钵材质的现状及发展\(上\)](#)
- [49. 试述陶瓷设计与材料美](#)
- [50. 日本氮化物薄膜的研究:第19回日本应用磁气学会讲演会有关论文概述](#)