

注凝成型反应烧结 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-O}'\text{-Sialon}$ 复相陶瓷的显微结构和力学性能

张电¹ 柴聪¹ 刘静¹ 刘璇¹ 刘一军²

(1 西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

(2 蒙娜丽莎集团股份有限公司 广东省大尺寸陶瓷薄板企业重点实验室, 佛山 528211)

文 摘 注凝成型反应烧结 Si_3N_4 基陶瓷具有优异的性能,被广泛应用于有色金属熔炼和铸造等领域的关键构件中,但其气密性、抗氧化性和强韧性存在不足。本文以Si粉和黏土为原料制备注凝成型反应烧结 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-O}'\text{-Sialon}$ 复相陶瓷。结果表明,黏土能大幅改善浆料、坯体和烧结等工艺性能;黏土高温液相产生的封闭开口气孔和烧结致密化作用能显著降低显气孔率并提高弯曲强度。高温液相的溶解和氮化反应能促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 从液相中析晶,随着氮化温度升高, $\text{O}'\text{-Sialon}$ 相由无定型细小颗粒,发育为结晶完整的针状、柱状和多面体状大尺寸晶体,产生强韧化作用。合理的Si含量为70%~80%、氮化温度为1 500~1 600 °C, Si含量80%、温度1 600 °C试样的显气孔率、体积密度、弯曲强度、断裂功和临界应力强度因子分别为14.15%、2.22 g/cm³、114.0 MPa、450.3 J/m²和1.88 MPa·m^{1/2}。

关键词 氮化硅,奥赛隆,复相陶瓷,反应烧结,力学性能

中图分类号:TQ174

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.03.005

Microstructure and Mechanical Properties of Gelcasting and Reaction Bonded $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-O}'\text{-Sialon}$ Multi-phase Ceramics

ZHANG Dian¹ CHAI Cong¹ LIU Jing¹ LIU Xuan¹ LIU Yijun²

(1 College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

(2 Guangdong Provincial Key Laboratory of Large Ceramic Plates, Monalisa Group Co., LTD, Foshan 528211)

Abstract The gelcasting and reaction sintered Si_3N_4 based ceramics is applied to critical component in nonferrous metal smelting and casting industries due to its excellent properties, However, it still had disadvantages of gas tight, antioxidation and toughness. In this study, Si powders and clay are used as raw materials to prepare gelcasting and reaction sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-O}'\text{-Sialon}$ multi-phase ceramics. The results show that the clay can improve the processing properties of slurry, green body and sintering. The closed pores sealing effect caused by the high temperature liquid phase of clay and the sintering densification effect can significantly reduce the apparent porosity and increase the bending strength. Dissolution and nitridation of high temperature liquid phase can promote crystallization of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\text{O}'\text{-Sialon}$ from liquid phase. With the nitridation temperature increasing, the morphologies of $\text{O}'\text{-Sialon}$ change from amorphous and granules into matured crystalline of needle-like, columnar-like and polyhedron-like grains with larger scale, leading to a toughening effect. The appropriate range of Si content and nitridation temperature are 70% to 80% and 1 500 to 1 600 °C, respectively. For the sample of 80% Si and 1 600 °C, the apparent porosity, bulk density, bending strength, work of fracture and critical stress intensity factor are 14.15%, 2.22 g/cm³, 114.0 MPa, 450.3 J/m² and 1.88 MPa·m^{1/2}, respectively.

Key words Silicon nitride, $\text{O}'\text{-Sialon}$, Multi-phase ceramics, Reactive sintering, Mechanical properties

收稿日期:2022-11-07;修回日期:2023-02-01

基金项目:陕西省重点研发计划一般项目(No:2024GX-YBXM-329);广东省大尺寸陶瓷薄板企业重点实验室开放课题(No:KFKT2022001)

第一作者简介:张电,1978出生,博士,主要从事氮化物材料的微纳结构、晶体、陶瓷和复合材料等基础研究工作。E-mail:zhangdian@xauat.edu.cn

0 引言

Si₃N₄基陶瓷具有耐高温、高强韧性、抗热震、抗侵蚀和耐磨损等优异性能,在冶金、化工、环境、陶瓷、机械和航天等领域应用广泛^[1-2]。反应烧结(Reaction Bonded, RB-)Si₃N₄基陶瓷相对于无压烧结和热压烧结Si₃N₄陶瓷,具有反应和烧结一体、无明显收缩和烧结温度低等优势。其中,RB-Si₃N₄/SiC陶瓷是以坯体内的Si粉与N₂气在高温下反应生成的Si₃N₄作为基质,将坯体内的SiC颗粒结合成整体,从而制成的陶瓷。RB-Si₃N₄/SiC陶瓷构件在有色金属熔炼和铸造中有许多重要应用^[3]。然而,该领域对一些关键构件有特殊要求,例如,铝合金压力铸造用升液管,热镀锌的加热器保护管和热辐射管^[4-5]。这类构件尺寸大、结构复杂,适用注凝成型工艺,其工况是直接浸入高温金属液中,并且存在气体和金属液的压力和渗透,还处于热循环状态,要求构件具有优异的气密性、抗氧化性和强韧性。目前,此类关键构件的基础材料和工艺问题未解决。

RB-Si₃N₄/SiC陶瓷的显气孔率通常高达20%以上,达不到气密性要求,这是由其显微结构和工艺特点决定的:(1)坯体中必须含有足够气孔率以保证N₂气渗透并完成Si粉的氮化反应;(2)氮化反应产物含有大量晶须和纤维等一维材料,形成大量微纳米气孔^[1-2];(3)依靠新生Si₃N₄颗粒、晶须和纤维与SiC原料颗粒相互交错的机械啮合和较弱的固相结合形成整体,无烧结助剂液相的致密化和结合作用,造成气密性和强韧性不足;(4)Si粉与水存在水解反应,在水基浆料中极易团聚,难以制备出高固相含量的浆料和密实的坯体。RB-Si₃N₄/SiC陶瓷构件在应用中,工作温度450~750℃,表面Si₃N₄发生缓慢氧化,并与金属熔体、杂质及其氧化物相黏附结渣,需及时清理,多次清渣操作所造成的损伤是构件寿命大幅降低的主要原因之一。由此可见, Si₃N₄基质较差的致密性、抗氧化性和强韧性^[6]是制约RB-Si₃N₄/SiC陶瓷构件整体性能的症结。

Sialon陶瓷具有接近于Si₃N₄的耐高温、高强度和抗热震性能,并且其与Si₃N₄物理和化学相容性极佳。其中,O'-Sialon(Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x}, (0≤x≤0.3))具有优异的抗氧化性^[7]。采用黏土等铝硅酸盐原料与Si粉组成配料体系:(1)在氮化反应过程中即可生成O'-Sialon,从而提高材料的抗氧化性;(2)工艺简单、成本低廉^[8];(3)黏土在高温下能产生液相烧结作用,对RB-Si₃N₄材料的气密性、致密性和强韧性都有利;(4)黏土塑性好,其片状微晶产生的空间位阻效应可有效防止浆料中Si粉团聚,降低液相含量,提高浆料的悬浮性和流动性。

本文以Si粉和黏土为原料,采用注凝成型、反应烧结工艺,制备RB-Si₃N₄-O'-Sialon复相陶瓷,研究配料组成及氮化温度对其氮化反应、显微形貌及力学性能的影响规律,探索出最佳的配料与工艺参数,拟为制备性能优良的RB-Si₃N₄-O'-Sialon复相陶瓷,特别是为注凝成型RB-Si₃N₄/SiC陶瓷的基质的配料和工艺提供依据。

1 实验

1.1 原料

Si粉末粒径小于44 μm,黏土粒径小于55 μm,硅溶胶(SiO₂含量为20%),原料均为市售。

1.2 试样制备

1.2.1 陶瓷试样制备

(1)按配料比例称取Si粉和黏土,采用干法球磨混合1 h形成混合粉。

(2)以硅溶胶为水基凝胶体系,混合粉中另加20%的硅溶胶并机械搅拌0.5 h,真空脱泡10 min,制成浆料。

(3)制成的浆料注入直径50 mm圆形塑料模具,经24 h凝胶后脱模,形成坯体。

(4)将坯体置于干燥箱内分别于60、80、120和150℃保温6、6、4和4 h后,获得直径约50 mm、厚度5 mm的圆片状素坯。

(5)将素坯置于气氛氮化炉中,在流动N₂气中于氮化温度下保温3 h完成反应烧结,随炉降温,最终获得RB-Si₃N₄-O'-Sialon复相陶瓷样块。

实验中, Si粉与黏土的配料组成分别为80%:20%、75%:25%、70%:30%、65%:35%和60%:40%,氮化温度分别为1 400、1 500、1 600℃。为讨论方便,按照Si粉含量-氮化温度对试样进行编号,如表1所示。

表1 试样编号

Tab. 1 Sample number

试样	配料/%	氮化温度/℃	试样编号	配料/%	氮化温度/℃
1#	80	1 400	6#	60	1 500
2#	75	1 400	7#	80	1 600
3#	60	1 400	8#	75	1 600
4#	80	1 500	9#	60	1 600
5#	75	1 500			

1.2.2 弯曲强度试样

按ASTM C116—2013要求,对试样样块进行切割和研磨,试样尺寸为4 mm×3 mm×36 mm。

1.2.3 断裂韧性试样

按ASTM C1421—2016要求,对试样样块进行切割和研磨,试样尺寸为3 mm×4 mm×30 mm。单边切口宽度为0.8 mm,切口深度2 mm,在切口底部用刀

片预制深度约 50 μm 的裂纹。

1.3 性能表征

(1)采用 X 射线衍射(D/Max2400, Rigaku)分析物相组成,测试条件为 CuK_α射线,扫描范围 5°~90°,速度 2°/min,步长 0.02°。

(2)通过场发射扫描电子显微镜(SEM, FEG-600, FEI)观察试样断口的显微形貌。

(3)采用阿基米德法测试试样的体积密度和显气孔率。

(4)按照 ASTM C1161—2013 在万能试验机上测试三点弯曲强度,测试跨距为 30 mm,加载速率为 0.5 mm/min。同时,通过式(1)计算断裂功^[9]。

$$\gamma_{\text{wof}} = \frac{A_c}{bh} \quad (1)$$

式中, γ_{wof} 为断裂功, A_c 为断裂表面能, b 为试样断面宽度, h 为试样断面高度。

(5)按照 ASTM C1421—2016 在万能试验机上测试断裂韧性,跨度为 16.0 mm,加载速率为 0.05 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 反应烧结过程分析

坯体在高温氮化过程中,存在 Si 粉与 N₂ 气的氮化反应、黏土的高温物理化学反应、Si 粉与黏土的氮化反应,三个过程并存且相互影响。

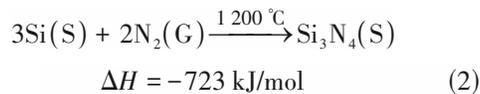
2.1.1 Si 粉与 N₂ 的氮化反应

2.1.1.1 N₂ 气对坯体的渗透

反应烧结过程中, N₂ 气必须通过坯体内的颗粒间隙渗透进入其内部,进而与 Si 粉接触发生反应。

2.1.1.2 气-固反应分析

N₂ 气与 Si 粉颗粒接触后,发生式(2)所示的气-固反应^[1, 10]。首先, N₂ 气通过物理吸附与 Si 粉表面结合,随后形成化学吸附,分解为活性的原子态[N], [N] 由 Si 粉表面逐步扩散到其内部,并伴随 Si₃N₄ 的不断生成。由于[N]在固相 Si 粉中的扩散速度较低,当 Si 粉粒径较大时,反应需要很长时间。现实中制备 RB-Si₃N₄ 陶瓷的氮化反应时间有限,在原 Si 粉内部常常存在残余 Si。



2.1.1.3 残余 Si 分析

“流硅”^[9]是造成残余 Si 的另一个主要原因。Si 粉的氮化反应伴随显著放热^[10]。当氮化速度较高时,大量 Si 粉氮化反应会导致坯体内部热集聚,温度超过 Si 粉熔点(1414 °C), Si 粉熔融、合并成大尺寸的液滴,其直径可达到毫米级。N₂ 气无法使大尺寸 Si 液滴完全氮化,从而造成显著的残余 Si。

2.1.1.4 α-Si₃N₄ 和 β-Si₃N₄ 分析

在 1400 °C 左右的常规氮化温度下,式(2)生成

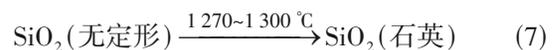
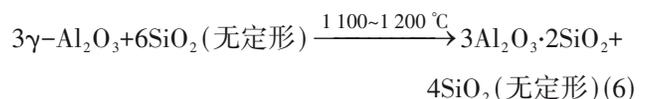
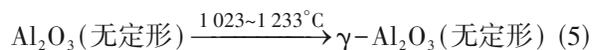
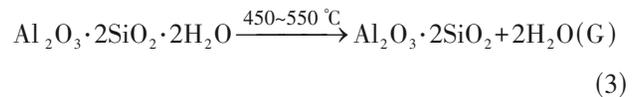
低温型的 α-Si₃N₄ 相,其为 RB-Si₃N₄ 陶瓷的主晶相。然而, RB-Si₃N₄ 陶瓷中还有一定量高温型的 β-Si₃N₄ 相,其来源存在争议。β 相含量可能与颗粒内部温度和应力等因素有关:(1) Si 粉氮化反应过程所释放的大量热导致自升温, Si 粉内部温度将显著高于氮化反应前缘;(2) 活性[N]原子由 Si 粉表面向内部扩散,当局部 N 浓度达到饱和时即生成 α-Si₃N₄ 颗粒,这是氮化反应的主要过程。该过程伴随 21.6% 的体积膨胀^[11],对 Si 粉内部产生压应力。因此, Si 粉内部将在较高的温度和压力环境中发生氮化反应,这可能利于 β-Si₃N₄ 的生成。

2.1.1.5 气相反应与 α-Si₃N₄ 分析

在 1300 °C 以上的高温下,坯体内部的孔洞和颗粒间隙内存在较高 Si 蒸气压,与渗透进入坯体的 N₂ 气直接发生气相反应^[1, 10]。这种气相反应借助颗粒表面发生取向生长,生成 α-Si₃N₄ 晶须和纤维并富集在孔洞之内。

2.1.2 黏土的高温物理化学反应

黏土在加热过程的不同温度段依次发生热分解、产生高温液相、莫来石化等一系列反应,生成具有反应活性的 SiO₂ 和 Al₂O₃, 如式(3)~式(7)所示^[12-14]。由于黏土含有 Na₂O、K₂O、CaO、Fe₂O₃ 和 TiO₂ 等杂质,它们与黏土中的 SiO₂、Al₂O₃ 在 1100 °C 即可产生硅酸盐液相, 1300 °C 时其液相生成量高达 30%~40%。



2.1.3 Si 粉与黏土的高温氮化反应分析

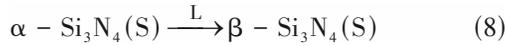
当坯体内同时含有 Si 粉和黏土时,两个独立的高温反应过程将存在相互影响^[14]。

2.1.3.1 黏土的高温液相对氮化反应的阻碍

黏土在 1100 °C 即可形成硅酸盐液相,并随温度升高增多显著。Si 粉氮化反应在 1200 °C 开始低速进行, 1300 °C 氮化速率提高, 1350 °C 后较快氮化。由于黏土液相的产生先于 Si 粉氮化,一方面液相处于颗粒间隙中,阻塞了 N₂ 气渗透进入坯体内部的通道,另一方面液相润湿包裹 Si 粉,阻碍了 N₂ 气与 Si 粉的接触。因此,黏土液相过多时,将显著阻碍氮化反应。

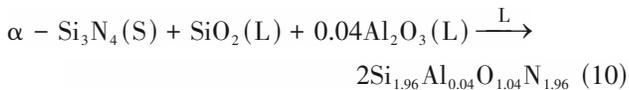
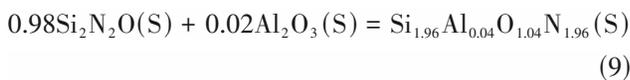
2.1.3.2 黏土液相与 α - Si_3N_4 → β - Si_3N_4 相变

通常在 Si_3N_4 陶瓷烧结中,含有稀土氧化物的烧结助剂在高温下生成的液相,通过溶解-沉淀机制促进 α - Si_3N_4 → β - Si_3N_4 相变,如式(8)所示,生成棒状、柱状或多面体状的 β - Si_3N_4 颗粒,烧结剂液相仅参与相变过程并不进入产物。黏土在高温下形成的硅酸盐液相也可能产生类似作用,促进 β - Si_3N_4 的生成。



2.1.3.3 O'-Sialon的生成

通常认为,O'-Sialon是由 Al_2O_3 固溶于 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶格而生成^[7-8, 12]。对于O'-Sialon的生成途径的认识存在分歧。有观点^[8]认为在Si与铝硅酸盐配料系统中,O'-Sialon是通过气相反应或气固反应生成的,分为两步:首先Si作为还原剂,使铝硅酸盐体系分解出的无定型 SiO_2 或莫来石发生还原氮化,生成 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$;随后 Al_2O_3 与 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 反应生成O'-Sialon相,形貌呈等轴状小颗粒^[8]。以 $\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$ 为例,其反应如式(9)所示。另有观点^[7]认为, α - Si_3N_4 溶解于含有稀土氧化物的烧结剂液相中, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 形核和生长的同时,发生Al-O键替代Si-N键,生成O'-Sialon相,呈微小颗粒状。该过程可以表示为式(10),可见液相参与反应并且进入到产物之中,这与式(8)不同。还有研究认为Si与黏土配料体系生成O'-Sialon相同时涉及多个反应^[14]。



2.2 物相组成分析

2.2.1 物相组成

对Si粉含量为80%、75%、60%且烧结温度为1400、1500、1600℃的试样进行物相分析,图1所示为其中代表性试样的XRD谱线。谱线中均未出现显著的非晶包,这说明即使配料中黏土含量高达40%,试样内也未残余显著的非晶相;除3#试样外,谱线中未见黏土高温烧结后常见的石英和莫来石的衍射峰。这表明黏土充分参与了系统中的氮化反应。

试样的结晶相包括Si、 α - Si_3N_4 、 β - Si_3N_4 、O'-Sialon相 $\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$ 、 $\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$ 。由于试样并未发生“流硅”现象,谱线中Si的衍射峰应源于原料Si粉末完全氮化形成的残余Si; α - Si_3N_4 为Si粉氮化后的产物; β - Si_3N_4 的来源有两种可能,一种是Si粉直接氮化的产物,另一种是 α - Si_3N_4 在黏土高温液相的溶解沉淀作用下发生相变而生成的;O'-Sialon相为黏土、Si粉、 N_2 气发生氮化反应的产物;

$\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$ 是黏土发生莫来石化反应的产物。

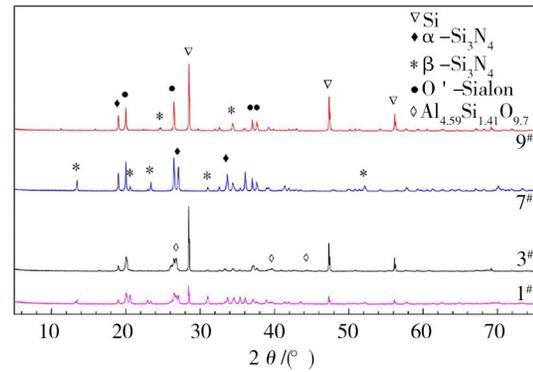


图1 注凝成型RB- Si_3N_4 -O'-Sialon的物相分析

Fig. 1 Phase analysis of gelcasting RB- Si_3N_4 -O'-Sialon

2.2.2 物相含量的变化规律

XRD定量分析结果见表2。结果表明,试样物相及其含量受配料组成和氮化温度控制。

表2 注凝成型RB- Si_3N_4 -O'-Sialon的物相含量

Tab. 2 Phase content of gelcasting RB- Si_3N_4 -O'-Sialon

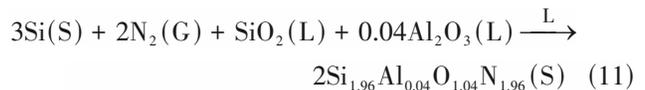
试样	物相含量/(质量分数)				
	Si	α - Si_3N_4	β - Si_3N_4	$\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$	$\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_{1.04}\text{N}_{1.96}$
1#	3.20	75.10	9.80	-	11.80
2#	11.10	43.60	26.40	-	18.90
3#	9.10	35.30	-	42.60	13.00
4#	0.50	37.20	28.10	-	34.00
5#	13.20	8.80	18.40	-	59.50
6#	22.40	-	8.00	-	69.60
7#	-	18.30	44.90	-	36.80
8#	7.00	6.00	37.00	-	49.80
9#	38.80	-	-	-	61.20

(1)在同一氮化温度下,除个别配料组成外,随黏土量的增大,残余Si和O'-Sialon的含量提高,而 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 的含量降低。这证实了黏土高温下产生的液相对Si粉氮化存在显著阻碍作用。黏土含量越大,高温液相越多,严重阻塞坯体内颗粒间隙构成的 N_2 气渗入通道,并且润湿和包裹Si粉使 N_2 难以接触Si粉表面,造成更多残余Si。黏土含量增大则Si粉含量降低,加之高温液相对氮化的阻碍作用, α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 的含量都显著降低。此外,更多黏土与Si发生氮化反应,生成更多O'-Sialon。

(2)Si含量75%和80%的试样,黏土含量较低,随氮化温度的提高,残余Si和 α - Si_3N_4 的含量减少,O'-Sialon和 β - Si_3N_4 的含量增大,表明提高氮化温度对Si粉氮化具有显著促进作用。这主要源于高温下液相的输运和反应行为。氮化温度升高,一方面 N_2 更多溶入液相,更快地从液相扩散至Si粉表面,另一方面活性[N]从Si表

面进入内部后,在固相中的扩散速度也更快。因此,Si粉的氮化反应进行得更完全,残余Si量更小,同时,氮化温度升高,液相增多,更多 α - Si_3N_4 将溶解进入液相,随后可能沉淀生成 β - Si_3N_4 ,或者析出O'-Sialon晶相,故而 α - Si_3N_4 含量减小, β - Si_3N_4 和O'-Sialon含量增大。

(3)黏土含量高时,氮化温度升高会造成大量液相。9#试样中仅有Si和O'-Sialon相,无 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 。这说明过多的液相隔绝了 N_2 气与Si粉的接触,阻止了Si粉氮化。低温氮化阶段生成的少量 α - Si_3N_4 被大量高温液相溶解,故产物中无 α - Si_3N_4 相;又因为液相中的N元素浓度过低,无法沉淀析出 β - Si_3N_4 相。产物中生成了大量O'-Sialon相,其有可能是低温阶段氮化生成的 α - Si_3N_4 溶入液相生成的,如式(10)所示;另外, N_2 气在液相中溶解和扩散,并在液相中、液相与Si粉的界面附近发生反应,直接生成大量O'-Sialon,如式(11)所示。



被测试样中,只有7#试样中未检测到显著残余Si,这说明液相少、温度高才能充分氮化;只有3#试样中生成大量 $\text{Al}_{4.59}\text{Si}_{1.41}\text{O}_{9.7}$,这说明液相多、温度低对氮化及O'-Sialon的生成非常不利。

由上述分析可见,黏土的高温液相对氮化反应的阻碍作用显著,因而温度对Si粉坯体的彻底氮化非常重要;黏土含量强烈控制着RB- Si_3N_4 -O'-Sialon的物相组成。由XRD结果可见,Si粉含量75%~80%、氮化温度1400~1600℃是合适的参数范围,通过优化配料组成和烧成制度,可以实现充分氮化。

2.3 显微结构分析

图2为1#和3#试样断口形貌,图3为7#和9#试样断口形貌。

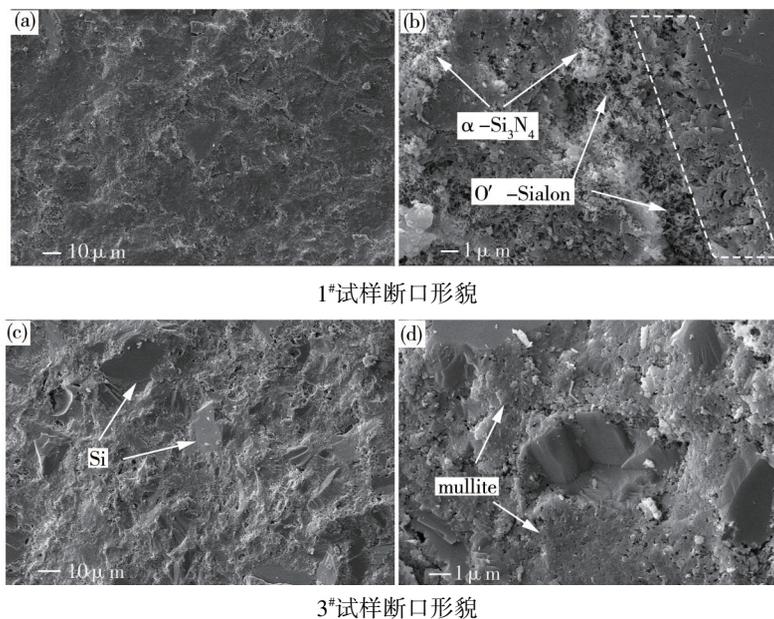


图2 RB- Si_3N_4 -O'-Sialon的断口形貌

Fig. 2 Morphologies of fracture surface of RB- Si_3N_4 -O'-Sialon

图2(a)可见,1#试样断口形貌均匀密实,无大尺寸气孔。断口内未发现Si粉,氮化反应完全,黏土产生的少量液相未对氮化造成显著阻碍,与物相分析结果相符。虽然氮化完全,但是氮化前Si粉的轮廓依然可以辨认,即图2(a)和图2(b)中的致密区域。致密区域之间是氮化前Si粉之间的区域,即黏土和气孔所在的区域;致密区域与不致密区域之间是Si粉与黏土接触和反应的界面区域。在局部放大照片图2(b)中,原Si粉内部氮化后形成致密结构,该区域外围生成细小 α - Si_3N_4 颗粒,颗粒间隙内黏土所在区域结构不致密,析出大量细小的针状O'-Sialon相。颗粒边界与黏土接触的部位,存在液相对颗粒表面溶蚀形成的沟状结构(虚线框内)。物相分析显示试

样中存在 β - Si_3N_4 相,但断口中未发现 β - Si_3N_4 常见的六角棒状、柱状或多面体状颗粒,则 β - Si_3N_4 可能存在于致密区域内部,即原Si粉颗粒的内部。

图2(c)可见,3#试样断口致密,内含大量Si粉,说明大量黏土产生过量液相,对Si粉氮化产生强烈阻碍。由图2(d)可见,残余Si镶嵌在细小颗粒致密结合而成的基质中。根据XRD结果,基质主要为莫来石颗粒,它与 α - Si_3N_4 、Sialon相结合成一体。虽然XRD显示存在一定量O'-Sialon相,但未发现针状O'-Sialon相,说明液相量大且氮化反应不足时,含氮硅酸盐液相中仅能析出细小的颗粒状O'-Sialon相。

图3(a)可见,7#试样断口不密实,气孔较多,原Si粉的轮廓已不明显。图3(b)所示为原Si粉及其间隙区域

的局部放大照片,在1600℃强烈的氮化和液相溶解作用下,Si粉原有的致密结构已经完全解体,生成大量亚微米颗粒,并构成不致密的断口组织。在原Si粉内部区域为结晶完整且尺寸较大的 β - Si_3N_4 相颗粒,在部分边缘位置生成了细小的 β - Si_3N_4 相颗粒。在原Si粉间

隙区域析出短小的针状O'-Sialon相。然而,由图3(e)可见,9#试样断口形貌均一致密,仅有个别小尺寸气孔。Si粉镶嵌在致密的基质之中。颗粒及其间隙的形貌如图3(d)所示,致密的基质为大量O'-Sialon颗粒紧密结合而成。

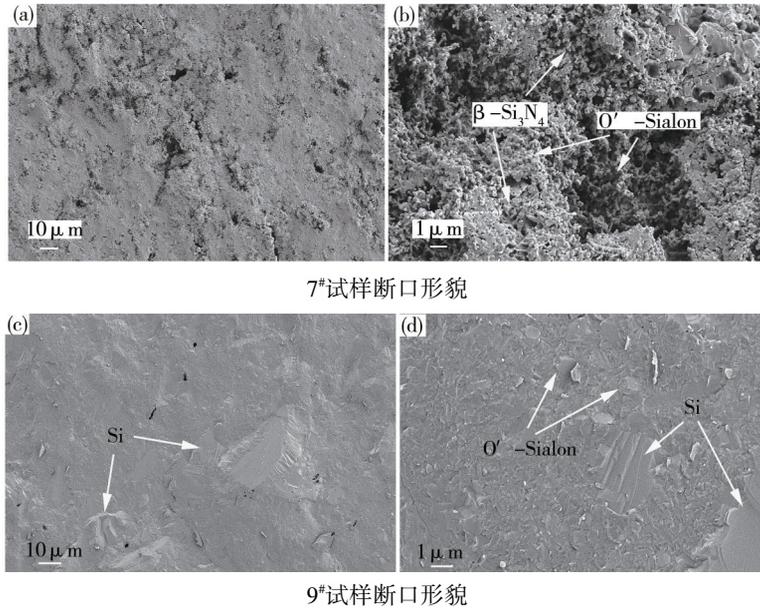


图3 注凝成型RB- Si_3N_4 -O'-Sialon的断口形貌

Fig. 3 Morphologies of fracture surface of gelcasting RB- Si_3N_4 -O'-Sialon

Si粉与黏土系统中生成的O'-Sialon相的形貌多变。60%Si试样中O'-Sialon相的形貌随氮化温度而变化,如图4所示。因为O'-Sialon相的特征形貌通常出现在原Si粉与黏土粉末接触的过渡区域内,所以O'-Sialon的生成与液相对固相的溶解侵蚀、液相中的反应和析晶现象紧密相关,即式(10)和式(11)所示。断口内的空洞附近可以为O'-Sialon晶体的充分生长提供空间,3#试样[图4(a)]尺寸较大的气孔内是气相反应生成的 α - Si_3N_4 晶须,而尺寸较小的空洞附近生成了细小颗粒状和无定型的O'-Sialon相。这说明该温度下液相溶解、反应和析晶的动力小。6#试样[图4(b)]断口空洞附近

生成了粗大的针状O'-Sialon晶体,其断面呈三角形、四边形和不规则形状,表面存在平行于长度方向的条纹。O'-Sialon晶体的显著取向生长是其在液相内非均匀形核、异常长大的典型特征。从9#试样[图4(c)]的致密断口内的空洞处可以看到,致密断口是棒状、粗大的多边形颗粒紧密结合而成的组织发生穿晶断裂造成的。O'-Sialon晶体颗粒形貌、尺寸均匀,紧密胶结成整体,这是晶体从液相内均匀形核和长大的特征。对比这些形貌可知,O'-Sialon晶体具有在液相中反应、析晶和生长的显著特征,氮化温度、液相量和液相反应程度显著地控制着O'-Sialon晶体形貌。

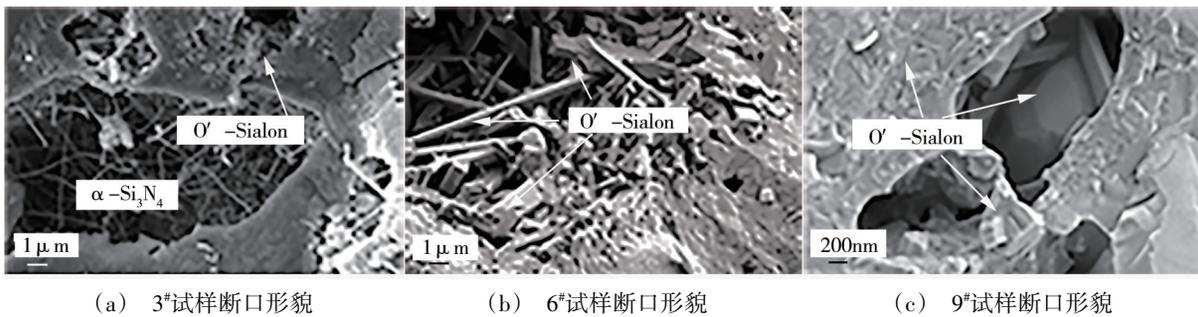


图4 注凝成型RB- Si_3N_4 -O'-Sialon中O'-Sialon相形貌随氮化温度的变化

Fig. 4 Morphologies of gelcasting RB- Si_3N_4 -O'-Sialon varying with nitriding temperature

为进一步分析Si粉与黏土液相之间的反应和O'-Sialon的生成,对试样进行能谱分析,图5所示为8#

试样中Si粉及其周边的黏土区域。结果表明,Si粉周边区域都分布有Si、Al、O、N元素,且N浓度很高,

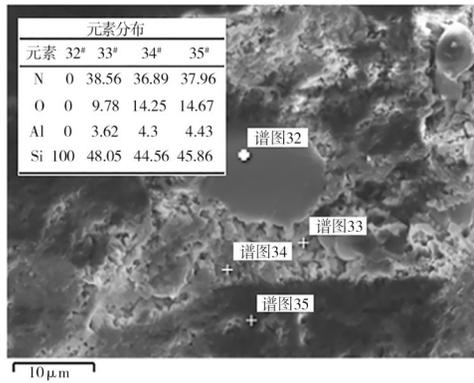


图5 注凝成型RB-Si₃N₄-O'-Sialon中的元素分布

Fig. 5 Elements dispersion of gelcasting RB-Si₃N₄-O'-Sialon 说明黏土高温氮化反应已转变成O'-Sialon,与XRD结果相符。距离Si粉越近,N含量越高,O和Al含量

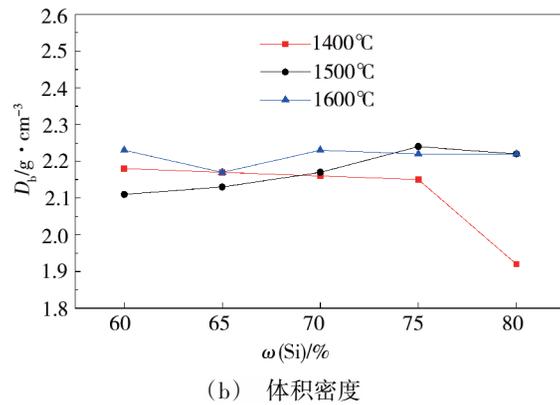
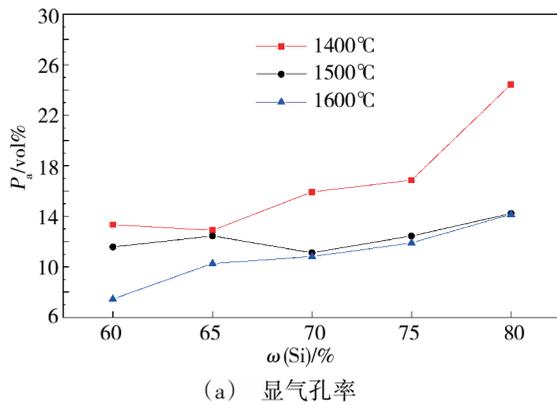


图6 注凝成型RB-Si₃N₄-O'-Sialon的显气孔率和体积密度

Fig. 6 The apparent porosity and bulk density of gelcasting RB-Si₃N₄-O'-Sialon

2.4.1 配料组成对气孔率和密度的影响分析

Si粉与黏土配料中, Si粉遇水存在水解反应, 浆料悬浮性和流动性极差, 需要加入大量液相, 这些液相在坯体干燥后会留下大量气孔, 坯体密度差。黏土为塑性料, 其微晶结构具有空间位阻效应, 可以显著改善浆料悬浮性和流动性, 降低液相量, 且黏土具有较强结合性, 从而使坯体密度和强度都得到显著提高。

图6(a)所示, 除个别试样外, P_a 随着黏土含量和氮化温度的提高而大幅减小。除上述注凝成型工艺因素影响外, 其主要原因是黏土高温液相对试样致密化和开口气孔封闭产生了显著作用。1#试样的 P_a 高达24.44%, 2#试样的 P_a 大幅降至16.85%, 7#试样的 P_a 为14.15%, 9#试样的 P_a 仅为7.44%。由此可见, 采用RB-Si₃N₄-O'-Sialon为基质料, 将显著改善RB-Si₃N₄/SiC陶瓷构件气密性。

影响试样 P_a 的因素是多方面的: 坯体中Si粉氮化伴随66.67%的增重, 其增重率受高温液相对氮化的阻碍作用的显著影响; 黏土在高温下存在10%左右的烧减量; Si粉生成Si₃N₄伴有21.8%的内部体积

膨胀; 高温液相烧结作用会引起坯体收缩。受到这些因素综合影响, 图6(b)中 D_b 随配料的变化较小。1#试样的 D_b 显著降低, 与其 P_a 的变化相符。此外, 由图3可见, 9#试样与7#试样相比要致密得多, 然而两者的 D_b 相当, 这是由于其残余Si含量高, 而Si的密度显著低于Si₃N₄密度。

2.4 气孔率和体积密度分析

如图6所示, 注凝成型RB-Si₃N₄-O'-Sialon试样的显气孔率(P_a)为7%~17%, 体积密度(D_b)为1.92~2.24 g/cm³。试样断口组织均匀一致, 无干压成型造成的局部大尺寸孔隙和不同区域间显著的密度差异。注凝成型坯体内存在颗粒间隙, 但其分布均匀、尺寸小, 有利于N₂气对坯体均匀充分的渗透和氮化, 也利于烧结致密化和开口气孔的闭合, 从而提高密度和降低显气孔率。

结合XRD、 P_a 和 D_b 分析结果, Si粉含量70%~80%是较合理的配料组成范围。

2.4.2 氮化温度对气孔率和密度的影响

黏土含量相同, 氮化温度提高则液相多, 致密化和封闭气孔的作用显著, 试样 P_a 随之降低。 D_b 随烧成温度的变化不大且规律性不显著。结合表2所示的物相含量规律, Si粉含量70%~80%的试样内黏土含量低, 高温液相量少, 提高氮化温度, N₂气扩散速度加快, 显著促进氮化, D_b 将有所提高。Si粉含量60%~70%的试样内黏土含量高, 高温液相量大, 对氮化的阻碍作用显著, 试样增重小; 提高氮化温度, 液相显著增大, 烧结更致密, D_b 也将有所提高。

总体来看, 1500~1600℃是较佳的氮化温度范围, 此时Si含量70%~80%的试样 P_a 和 D_b 分别处于

10.81%~14.22%和2.17~2.24 g/cm³。

2.5 弯曲强度分析

2.5.1 配料组成对强度的影响

如图7所示,除1#试样外,随Si粉含量的提高,弯曲强度(σ_F)呈明显降低趋势,即增大黏土含量能显著提高 σ_F ,这与试样 P_a 减小、 D_b 提高一致。由此可见,黏土的液相烧结作用是控制 σ_F 的关键,而黏土含量是主要控制因素。1#试样的 σ_F 仅为41.5 MPa,3#试样的 σ_F 提高到66.9 MPa。

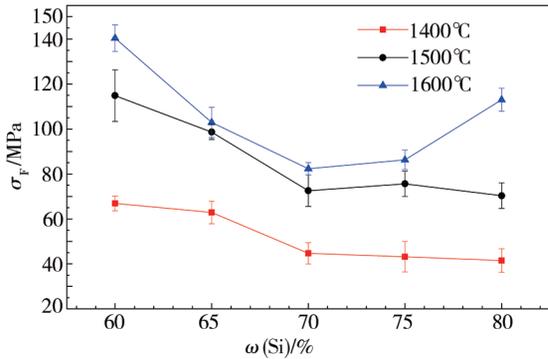


图7 注凝成型RB-Si₃N₄-O'-Sialon的弯曲强度

Fig. 7 Bending strength of gelcasting RB-Si₃N₄-O'-Sialon

2.5.2 氮化温度对弯曲强度的影响

图7所示, σ_F 的另一个主要控制因素是氮化温度。提高温度能大幅提高 σ_F ,与 P_a 减小、 D_b 提高的规律一致。一方面,温度提高显著促进了液相烧结和致密化程度,另一方面,高温利于液相的溶解沉淀作用,促进棒状O'-Sialon和 β -Si₃N₄的大量生长,产生显著强韧化效应。3#试样的 σ_F 仅为66.9 MPa,而9#试样的 σ_F 高达140.4 MPa。但是,由于温度和黏土含量过高,液相量过大,9#试样中含有大量残余Si。1#试样的 σ_F 仅为41.5 MPa,4#试样和7#试样的 σ_F 分别为70.3 MPa和114.0 MPa,是前者的1.7倍和2.7倍,并且残余Si很少,特别是7#试样已完全氮化,由于其 β -Si₃N₄和O'-Sialon的含量很高,试样将具有优异的强韧性和抗氧化性。

总之,提高氮化温度有利于试样充分氮化,大幅提高强度,氮化温度为1500~1600°C较佳。

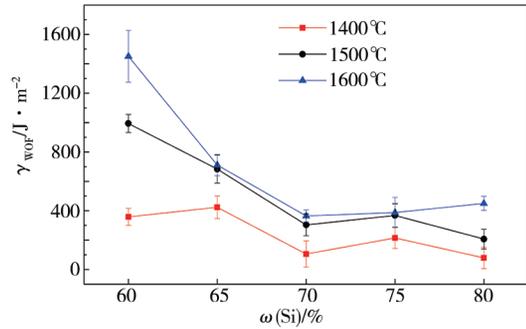
2.6 韧性

2.6.1 断裂功

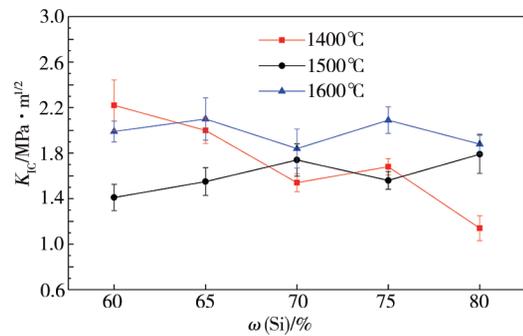
断裂功(γ_{wof})表征试样从加载到断裂过程中,断面所吸收能量的大小,反映材料的韧性。如图8(a)所示, γ_{wof} 具有与 σ_F 一致的规律,随黏土含量增大和氮化温度提高, γ_{wof} 显著提高。尽管9#试样的 γ_{wof} 高达1450.9 J/m²,但其残余Si过高。氮化充分的4#试样和7#试样的 γ_{wof} 为207.5 J/m²和450.3 J/m²。

2.6.2 断裂韧性

断裂韧性(K_{IC})的物理意义是材料阻止裂纹扩展的能力。如图8(b)所示,试样的 K_{IC} 为1.1~2.2 MPa·m^{1/2},变化范围较窄,趋势不显著。这说明 K_{IC} 的规律并不像 σ_F 那样受 P_a 和 D_b 的影响强烈,对配料组成也不敏感,但受氮化温度的影响显著,可见 K_{IC} 主要受显微组织结构的控制。



(a) 断裂功



(b) 断裂韧性

图8 注凝成型RB-Si₃N₄-O'-Sialon的韧性

Fig. 8 Toughness of gelcasting RB-Si₃N₄-O'-Sialon

1400°C试样的 K_{IC} 随Si粉含量的增大而明显减小,即随黏土含量增大 K_{IC} 明显提高,这主要是液相烧结及其致密化作用的结果,受氮化程度的影响不显著。这些试样的残余Si并不多,Si粉氮化产物主要是细小的 α -Si₃N₄颗粒,颗粒之间组织松散,O'-Sialon生成量小,且主要是细小的针状[图2(b)]、颗粒状乃至无定型状[图4(a)]。这种显微组织难以抵抗裂纹扩展。1#试样的 K_{IC} 仅1.14 MPa·m^{1/2}。

1500°C试样的 K_{IC} 随Si粉含量的增大而提高,即随着黏土含量增大 K_{IC} 降低,这与1400°C试样的规律恰好相反。可见氮化温度提高后,液相反应超过液相烧结起到主导作用。液相反应加剧, α -Si₃N₄颗粒减少, β -Si₃N₄相和O'-Sialon相含量大幅增加,特别是较多O'-Sialon相从液相中析晶并发生取向生长,形成粗大的针状晶体,并与其他颗粒形成穿插交织的组织结构[图4(b)]。这种显微组织结构能显著阻碍裂纹的扩展,从而获得

更高 K_{IC} 值。富含Si、N的液相对这种组织结构的形成和发育更有利,即Si含量高、黏土含量低的试样, K_{IC} 更高。4#试样的 K_{IC} 达到 $1.79\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

1600℃试样的 K_{IC} 进一步提高,且随Si含量的变化在 $1.84\sim 2.10\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 范围内波动。如图3所示,7#试样与9#试样的显微组织结构显然不同,前者包含较多孔洞,而后者非常致密;然而,两者的 K_{IC} 很接近,分别为 $1.88\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $1.99\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。7#试样的显微组织主要是大量细小的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 颗粒与棒状O'-Sialon,其结晶良好并紧密胶结。裂纹扩展至试样断裂过程中,需突破偏转、拔出、桥联等大量强韧化机制的阻碍。9#试样的显微组织包含粗大的残余Si颗粒、较粗大的O'-Sialon棒状和颗粒状晶体、高温液相凝固而成的非晶相,这些产物相互紧密结合为一体。裂纹尖端在这种显微组织会产生强烈的应力集中,裂纹扩展过程中很少偏转,断口呈穿晶断裂形式。

综合考虑,氮化温度1500~1600℃、Si含量75%~80%的试样韧性较好。

3 结论

(1)黏土高温液相会阻塞坯体内颗粒间隙构成的 N_2 气渗透通道,并且润湿Si粉表面、隔离其与 N_2 气接触,从而显著阻碍Si粉氮化;提高氮化温度能显著促进黏土液相对 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相的溶解、对Si相的侵蚀以及液相内的氮化反应,进而促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和O'-Sialon生成。

(2)O'-Sialon相是含N高温液相与Si粉在固液界面附近发生氮化反应,并从液相中析晶生成的,随着氮化温度升高,由少量无定形状和细小颗粒状发育为大量完整的针状、柱状和多面体状的大尺寸晶体,晶体的断面呈三角形、四边形和不规则形状。

(3)随着黏土含量和氮化温度的提高,黏土高温液相封闭显气孔和烧结致密化的作用能显著降低 P_a 并提高 σ_F 。高温液相反应能促进棒状O'-Sialon和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶体生长,产生强韧化作用。

(4)合理的氮化温度为1500~1600℃、Si含量为70%~80%,Si粉含量80%、烧结温度1600℃的试样的 P_a 、 D_b 、 σ_F 、 γ_{WOF} 和 K_{IC} 分别为14.15%、2.22 g/cm³、114.0 MPa、450.3 J/m²和 $1.88\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

参考文献

[1] RILEY F L. Silicon nitride and related materials[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(2): 245-65.
[2] HAMPSHIRE S. Silicon nitride ceramics—review of structure, processing and properties[J]. Journal of achievements in materials and manufacturing engineering, 2007, 24(1): 43-50.

[3] LONG M, LI Y, QIN H, et al. Formation mechanism of Si_3N_4 in reaction-bonded $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composites[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16448-16452.

[4] 郭新力, 于波, 苏贵桥, 等. 升液管材料和制造研究进展[J]. 铸造, 2017, 66(4): 355-359, 366.

GUO X L, YU B, SU G Q, et al. Research progress of materials and manufacturing of riser tubes[J]. Foundry, 2017, 66(4): 355-359, 366.

[5] CHANGMING K, EDREES J J, HENDRY A. Fabrication and microstructure of sialon-bonded silicon carbide[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(12): 2165-72.

[6] MA H, BAO C. Study of mechanical property, oxidation property and mechanism of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{O}'\text{-SiAlON}$ composites fabricated by adding different sizes of SiO_2 [J]. Corrosion Science, 2022, 201: 110266.

[7] LIU H, WANG B, HE Y, et al. Significantly enhanced thermal shock resistance of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\text{O}'\text{-Sialon}$ composite coating toughened by two-dimensional h-BN nanosheets on porous Si_3N_4 ceramics[J]. Ceramics International, 2022, 48(20): 30510-6.

[8] 张海军, 刘战杰, 钟香崇. 煤矸石还原氮化合成O'-Sialon及热力学研究[J]. 无机材料学报, 2004(5): 1129-1137.

ZHANG H J, LIU Z J, ZHONG X C. Thermodynamic study and reduction-nitridation synthesis of O'-sialon from coal gangue[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004(5): 1129-1137.

[9] 贾德昌, 宋桂明, 柯华, 等. 无机非金属材料性能[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 61.

JIA Dechang, SONG Guiming, KE Hua, et al. Properties of inorganic materials [M]. Beijing: Science Press, 2008: 61.

[10] 董文麟. 氮化硅陶瓷: 新型无机非金属材料[M]. 中国建筑工业出版社, 1987.

DONG W L. Silicon nitride ceramics: new inorganic non-metallic materials[M]. China Building Industry Press, 1987.

[11] FA L, DONGMEI Z, HUA Z, et al. Properties of reaction-bonded SiC/ Si_3N_4 ceramics[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 431(1/2): 285-289.

[12] XI C, GUO H, ZHANG C, et al. Preparation of O'-Sialon-based ceramics by two-stage liquid phase sintering and study on the toughening mechanism of ultrafine-grained sintered clusters[J]. Ceramics International, 2022, 48(7): 9362-9370.

[13] PTÁČEK P, ŠOUKAL F, OPRAVIL T, et al. The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique[J]. Powder Technology, 2011, 208(1): 20-25.

[14] 张电. 氮化硅陶瓷连接技术研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.

ZHANG D. The technology of joining silicon nitride ceramics [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2006.