

碳化钨对放电等离子烧结氮化硅陶瓷的致密化及力学性能的影响

刘 剑¹, 李志坚², 罗旭东², 谢志鹏¹

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 辽宁科技大学, 辽宁 鞍山 114000)

摘 要: 用氧化铝-氧化钇作为烧结助剂, 采用特制的碳化钨球磨罐与球磨子, 通过机械球磨的方法向氮化硅陶瓷中引入碳化钨 (WC), 采用放电等离子烧结技术 (SPS) 进行快速烧结, 制备出了高力学性能的 β 相氮化硅陶瓷。分析了碳化钨对氮化硅陶瓷致密化及力学性能的影响, 结果表明: 碳化钨的引入有效地降低了 β 相沉淀析出并继续生长的激活能, 促进了氮化硅陶瓷 α 相 \rightarrow β 相转变, 实现烧结试样的致密化; 随着碳化钨引入量的增加, 烧结试样的抗弯强度从 729 MPa 急剧增加至 1090 MPa, 提高了 49.5%。

关键词: 氮化硅; 碳化钨; 放电等离子烧结

中图分类号: TG174.75

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-241-04

氮化硅 (Si_3N_4) 陶瓷由于其优异的机械性能, 良好的耐腐蚀性和耐热冲击性而得到了广泛的研究。由于其室温及高温下都能维持良好的力学性能, 因而在一些极端服役条件下有着广泛的应用, 如风力发电机轴承、核电站密封环、液氢/液氧发动机等^[1,2]。自 1857 年由 Deville 和 Wohler 首次报道后, 科研工作者针对氮化硅陶瓷的烧结助剂、制备工艺、及各种增韧机制做了大量的研究工作, 氮化硅陶瓷的性能也得到了极大提升^[3,4]。然而, 在一些特殊工作环境, 氮化硅陶瓷的力学性能仍达不到要求。

采用与陶瓷类似烧结工艺的硬质合金具有比陶瓷更加优异的力学性能, 碳化钨 (WC) 作为硬质合金中的主要硬质相, 拥有极高的硬度和强度。以 WC 为基体, 引入陶瓷颗粒 ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 作为第二相以提高润湿性、改善烧结性能、进行增韧得到了广泛的研究^[5,6]。而以陶瓷为基体, 引入硬质合金作为增强相的报道目前很少见到。

因此, 为了研究 WC 对氮化硅陶瓷烧结过程中微观组织和力学行为变化的影响, 本研究采用特制的 WC 球磨罐与球磨子, 通过 WC 球磨罐与球磨子之间的摩擦碰撞向氮化硅陶瓷中引入纳米级的 WC 颗粒, 利用放电等离子技术对混合粉体进行烧结。选用了经典氧化铝-氧化钇烧结助剂体系, 加入量均为 3% (质

量分数)。

1 实 验

实验所用原料为亚微米级氮化硅粉 (α 相 $\geq 95\%$ 、粒径 $0.5 \mu\text{m}$, 江苏金盛陶瓷科技有限公司)。烧结助剂为 Al_2O_3 、 Y_2O_3 (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯 99.9%)。由于 WC 密度较高, 在高液相量中会发生成分偏析, 为了重点研究 WC 对材料性能的影响, 本实验中所用烧结助剂加入量均为 3% (质量分数)。

将上述粉末根据设计配比称量, 并用 WC 球磨罐、球磨子作为研磨介质分别球磨 2、4、8 h, 作为对比实验, 同样配比的混合粉体使用 Si_3N_4 球作为介质球磨, 球磨后的混合物在 70°C 旋转蒸发器中干燥。干燥后得到的混合粉料过 100 目筛后装入直径 30 mm 石墨模具中, 为防止烧结过程中混合粉末与石墨模具发生反应, 需在粉体周围包裹石墨纸。采用 Dr. Sinter SPS-1050T 烧结炉在真空气氛下进行烧结, 并使用红外温度计测温度, 烧结温度分别为 1450、1500、1550、1600 $^\circ\text{C}$, 烧结过程中保持单向加压, 压力为 50 MPa, 在最终烧结温度下保温 5 min。

采用 BI-XDC 激光粒度分析仪测混合粉体的平均粒径; 用布鲁克 D8 X 射线衍射仪对不同温度下烧结样品的物相进行分析; 用蒸馏水作介质, 采用阿基米

收稿日期: 2017-07-20

作者简介: 刘 剑, 男, 1990 年生, 博士生, 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084, 电话: 010-62799031, E-mail: liujian16@mails.tsinghua.edu.cn

得排水法测烧结体的致密度；用 PPMS-9 物理性能测试系统测试烧结样品抗弯强度，测试方法为三点弯曲法，测试样品规格为 1.5 mm×2 mm×25 mm，跨距为 20 mm，加载速率 0.2 mm/min；用场发射扫描电子显微镜（德国 LEO-1503）观察样品的断口形貌。

2 结果与讨论

本实验中，使用特制形状的球磨子，通过球磨过程中 WC 球磨子与 WC 球磨罐及混合粉料之间相互碰撞摩擦，从而向混合粉料中引入 WC 颗粒。随着球磨时间的不断延长，WC 的引入量也不断增加。但由于其不具有比例关系，因此本研究中使用球磨时间的长短来表示碳化钨的引入量大小。激光粒度分析的结果表明：球磨后混合粉体的平均粒径为 0.4 μm，由于初始氮化硅细粉粒径为 0.4 μm 左右，说明本实验中球磨不会改变混合粉体的粒径，仅起到改变 WC 引入量和充分混合粉体的作用。

2.1 球磨时间与烧结温度对样品体积密度的影响

图 1 显示了烧结试样在不同球磨时间与烧结温度下的体积密度变化趋势。烧结体在 1450 °C 时的体积密度仅有 88%，逐渐升高烧结温度，试样的体积密度也随之不断提高。当烧结温度达到 1550 °C 后，试样已基本实现致密化。继续升高温度，烧结体的体积密度略有上升，但是已经变化不大。出现这一现象是由于氮化硅陶瓷是一种强共价键陶瓷，低温下需要借助一定的液相进行烧结。根据粉体配比并结合相图可知，本实验中所采用的烧结助剂与氮化硅表面的氧化硅反应生成低共熔液相的温度至少为 1500 °C，低于此温度点时，烧结体中液相含量较低且粘度大，原子扩散速率缓慢，短时间内无法实现烧结体的致密化进程。随着温度的升高，体系内液相粘度降低并开始流动，加快

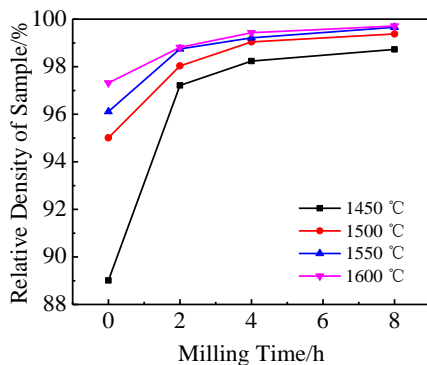


图 1 球磨时间与烧结温度对样品体积密度的影响

Fig.1 Effects of milling time and sintering temperature on bulk density of samples

了对 α-Si₃N₄ 颗粒的润湿与溶解，促进了 α→β 相转变^[7]。

此外，从图 1 中可以看到，当烧结温度一定时，随着球磨时间的延长，即 WC 引入量的增大，试样的体积密度在逐渐增大。其中，当烧结温度为 1500 °C 时，随着球磨时间从 0 h 延长至 8 h，样品的体积密度从 95% 提高至 99%。这种情况可归结于两方面因素：一方面，在试样制备阶段，混合粉体共同进行球磨，随着球磨时间的延长，烧结助剂在原料之间分散的更加均匀，烧结过程中形成的低共熔液相均匀分布促进了烧结体的快速致密化；另一方面，氮化硅陶瓷的烧结过程伴随着氮化硅颗粒的溶解再析出及 α→β 相转变。WC 在烧结过程中溶解在液相中，有效的降低了 β 相沉淀析出并继续生长的激活能，提高了 α→β 相的转化率，进一步促进了氮化硅陶瓷的致密化。

2.2 物相分析

由上述分析可知，在 1550 °C 下烧结试样已基本达到致密，选取此温度下制备的试样进行 X 射线衍射分析，结果如图 2 所示。图谱干净无杂峰、峰型强度高、尖锐且对称，说明试样结晶良好。球磨时间为 0 h（无 WC 的对比试样）的衍射图谱中晶相主要为 β-Si₃N₄ 和 α-Si₃N₄，没有发现烧结助剂 Al₂O₃、Y₂O₃ 的特征峰，说明烧结过程中烧结助剂反应生成的低共熔相以无定型态存在。此外，在图谱中也未看到 WC 的衍射峰，说明此时 WC 没有以结晶态的形式出现在样品中。随着球磨时间的延长（WC 引入量增加），α-Si₃N₄ 相的特征峰逐渐减弱并消失。当球磨时间达到 8 h 时，在 31.63° 处出现一个小峰，经全元素匹配后确定为 WC 的特征峰。

2.3 碳化钨含量对试样显微结构的影响

1550 °C 下烧结试样的断面显微结构如图 3 所示，均为明显的双峰结构。从图 3a 中可以看出，未引入 WC 的试样主要由棒状的 β 相氮化硅无规律交错搭接

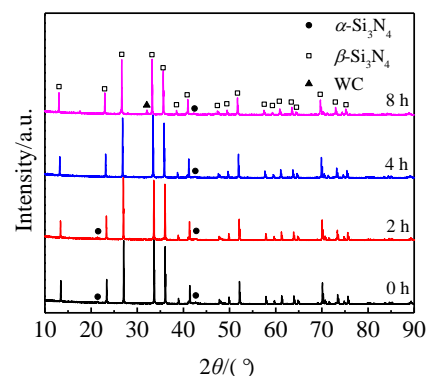


图 2 不同球磨时间下样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of sample with different milling time

及少量的 α 相等轴状晶粒组成, 棒状晶粒比较短, 长径比小, 在晶粒间隙含有大量孔隙, 说明此条件下相转变并不完全。随着球磨时间的延长如图 3b 所示, 棒状晶粒逐渐长大, 长径比增大。晶粒间结合更加紧密, 表现为晶粒间的气孔尺寸逐渐缩小, 数量也开始变少, 但总体致密度仍旧不高。继续增加球磨时间如图 3c 所示, 视野内已基本看不到 α 相晶粒的存在, 说明此时试样已完全转变为 β 相氮化硅陶瓷, 这与试样的 X 射线衍射结构相吻合。此时, 粗大的长柱状晶粒之间紧密相连, 晶间气孔数量减少, 出现明显的晶粒拔出现象。继续提高 WC 的引入量, 部分 β 相晶粒出现异常长大并暴露出了部分晶间气孔。所有断面显微结构中均未观测到的 WC 的形貌, 这可能与引入的 WC 颗粒尺寸有关, 纳米尺寸的 WC 颗粒在扫描电镜的放大倍数下难以观测到。

2.4 碳化钨引入量对试样力学性能的影响

球磨时间 (碳化钨引入量) 及烧结温度对烧结体力学性能的影响如图 4 所示, 陶瓷材料的力学性能与其致密度息息相关, 随着烧结温度的升高, 烧结体系内的液相含量增加、粘度降低, 粘性流变机制促进了试样致密度的提高, 相应的试样的抗弯强度也逐渐提高。在 1550 °C, 烧结体的抗弯强度最高可以达到 729 MPa。但是温度升高到 1600 °C 后, 试样的抗弯强度普遍出现了下降, 这是由于温度过高, 引起坯体内局部过热, 导致烧结过程中的液相挥发, 暴露出更多的显微气孔, 造成试样力学性能下降。

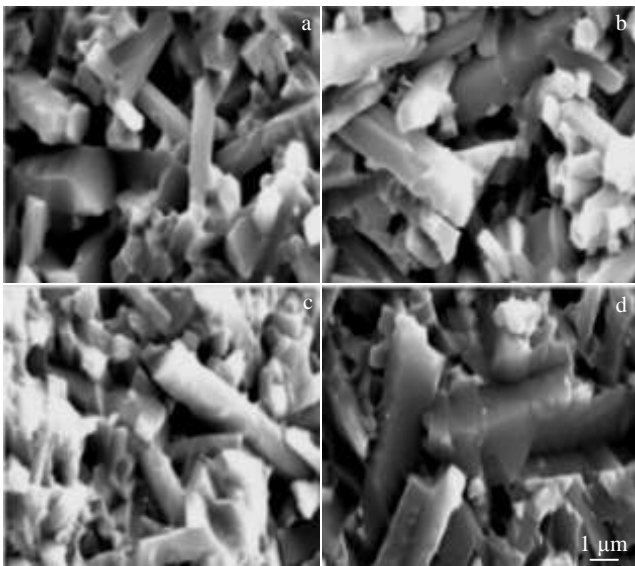


图 3 不同球磨时间下样品的显微结构

Fig.3 Microstructures of Si_3N_4 ceramic samples with different milling time: (a) 0, (b) 2 h, (c) 4 h, and (d) 8 h

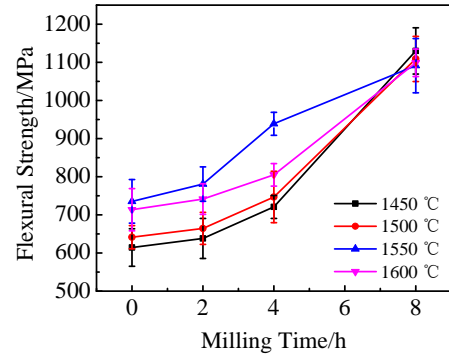


图 4 球磨时间和烧结温度对样品抗弯强度的影响

Fig.4 Effect of the milling time and sintering temperatures on the flexural strength of the sample

此外, 相同的烧结条件下, 随着 WC 引入量的增加, 试样的力学性能呈现快速增长的趋势。当球磨时间从 0 h 上升到 8 h, 试样的抗弯强度从 729 MPa 急剧增加至 1090 MPa, 提高了 49.5%, 这是过去没有报道的一个新成果。出现这一现象的可能原因是, 球磨引入的纳米级的碳化钨颗粒由于尺寸小, 在烧结过程的液相中不会发生成分偏析, 反而弥散分布在陶瓷基体中, 产生颗粒弥散增强机制。由于 WC 与氮化硅两者的热膨胀系数和弹性模量不匹配, 在烧结冷却阶段会在 WC 与氮化硅晶粒之间产生应力场。当材料发生断裂时, 裂纹尖端发生失稳扩展, 与材料内部的残余应力场发生相互作用后, 压应力可使裂纹发生愈合, 拉伸应力可以阻碍裂纹扩展, 发生裂纹偏转、颗粒钉扎等一系列机制^[8,9], 表现为氮化硅试样的抗弯强度提高。

3 结 论

1) 通过机械球磨的方法向氮化硅陶瓷中引入碳化钨, 采用放电等离子烧结技术进行快速烧结, 可以制备出完全致密的 β 相氮化硅陶瓷。

2) 碳化钨在烧结过程中溶解在液相中, 有效的降低了 β 相沉淀析出并继续生长的激活能, 提高了 $\alpha \rightarrow \beta$ 相的转化率。

3) 随着碳化钨引入量的增加, 烧结试样的抗弯强度从 729 MPa 急剧增加至 1090 MPa, 提高了 49.5%, 这是过去没有报道的一个新成果。出现这一现象的可能原因是, 碳化钨颗粒与氮化硅基体热失配, 产生的残余应力场起到增强基体的作用。

参考文献 References

[1] Riley F L. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000,

- 83(2): 245
- [2] Xin X, Toshiyuki N, Naoto H *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2005, 88(4): 934
- [3] Stefan F, T Fett, Michael J H *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(10): 3978
- [4] Liu Jian(刘 剑), Xie Zhipeng(谢志鹏), Li Zhijian(李志坚). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2016, 44(3): 403
- [5] Zheng D H, Li X Q, Li Y Y *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 561: 445
- [6] Lin A, Han J T, Chen J *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2006, 13(2): 174
- [7] Jian Liu(刘 剑). *Research on the Mechanical Properties and Sintering Behavior of WC-doped Silicon Nitride Ceramics Consolidated by Spark Plasma Sintering/Pressure Sintering (碳化钨掺杂氮化硅陶瓷的放电等离子烧结/气压烧结及力学性能的研究)*[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2016
- [8] Gong Jianghong(龚江宏). *Fracture Mechanics of Ceramics (陶瓷断裂力学)*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001
- [9] Lee D D, Kang S J L, Petzow G *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1990, 73(3): 767

Effect of Tungsten Carbide on Densification and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics by Spark Plasma Sintering

Liu Jian¹, Li Zhijian², Luo Xudong², Xie Zhipeng¹

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114000, China)

Abstract: The high-performance β -phase silicon nitride ceramics were prepared by spark plasma sintering (SPS) with $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ as a sintering aid. A novel approach was adopted to fabricate the silicon nitride by introducing WC via mechanical ball milling. The effects of tungsten carbide on densification and mechanical properties of silicon nitride ceramics were investigated. The results show that the introduction of tungsten carbide can effectively reduce the activation energy of β phase precipitation and growth, which promotes the phase transformation of silicon nitride ceramic, and the densification of sintered samples. With the increase of the amount of tungsten carbide, the flexural strength of sintered samples increases from 729 to 1090 MPa, which is increased by 49.5%.

Key words: silicon nitride; tungsten carbide; spark plasma sintering

Corresponding author: Xie Zhipeng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62794603, E-mail: xzp@mail.tsinghua.edu.cn