第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200636

振荡压力对高性能氮化硅陶瓷烧结致密化的影响

韩 耀[1]，李海燕[2]，谢志鹏[3]，王华栋[1]，董 衡[1]，孙志强[1]，张冰清[1]，张 剑[1]，吕 毅[1]

(1. 航天特种材料及工艺技术研究所，北京 100074；2. 中国建材检验认证集团股份有限公司，北京 100024；
3. 清华大学，新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室，北京 100084)

摘 要：采用新型振荡压力烧结技术制备高性能氮化硅陶瓷，并对比热压烧结技术，研究了不同工艺下氮化硅陶瓷的致密度、物相、晶粒尺寸、微观形貌及力学性能变化规律，分析了振荡压力对氮化硅陶瓷的致密化作用。结果表明：振荡压力烧结工艺下氮化硅陶瓷实现了 α 相到 β 相的物相完全转变，相对密度达到了 99.82%；对比热压烧结工艺，振荡压力作用下氮化硅陶瓷的晶粒尺寸明显增加，晶粒平均长径比由 3.79 增加到 4.86，弯曲强度、硬度及断裂韧性分别提高到 1 333 MPa、16.2 GPa、12.1 MPa·m$^{1/2}$，断裂表面能也明显提高。OPS 试样晶粒表面观察到了明显的形变条纹和位错运动区域。振荡压力的引入提高了致密化速率和晶粒的生长驱动力，且能够促进氮化硅在致密化过程中塑性形变的产生，有效加快了烧结致密化进程。

关键词：氮化硅；致密化；振荡压力；烧结；晶粒尺寸；微观结构
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0673–08
网络出版时间：2021–03–18



Effect of Oscillatory Pressure on Sintering Densification of High Quality Silicon Nitride Ceramics

HAN Yao[1], *LI Haiyan*[2], *XIE Zhipeng*[3], *WANG Huadong*[1], *DONG Heng*[1], *SUN Zhiqiang*[1], *ZHANG Bingqing*[1], *ZHANG Jian*[1], *LV Yi*[1]

(1. Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, China; 2. China Building Material Test & Certification Group Co., Ltd, Beijing 100024, China; 3. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Oscillatory pressure sintering (OPS) technique was used to prepare silicon nitride ceramics with high quality. In comparison with hot pressure (HP) sintering process，the density, phase, grain size, aspect ratio and microstructure of silicon nitride ceramics by two methods were further investigated. The densification effect of oscillatory pressure on silicon nitride ceramics were studied. The results indicate that the silicon nitride ceramic has reached a complete phase transition from α phase to β phase under OPS process and its relative density has reached 99.82%. The grain sizes of OPS specimen are significantly increased compared with the specimen prepared by HP process. The average aspect ratio of the grains has increased from 3.79 to 4.86 when the fabricated process changed from HP to OPS. Bending strength, hardness and fracture toughness reached 1 333 MPa, 16.2 GPa, 12.1 MPa·m$^{1/2}$, respectively. Fracture surface energy also increased with the introduction of oscillatory pressure. In addition, obvious deformation streaks and dislocation movement areas are observed through TEM analysis. Obviously, the application of oscillatory pressure improves the densification rate and the growth driving force of grains. The plastic deformation of silicon nitride during the densification process were also found. Thereby, the sintering densification process was accelerated.

Keywords: silicon nitride; densification; oscillatory pressure; sintering; grain size; microstructure

氮化硅陶瓷由于具有一系列优异的力学性能、热学性能和化学稳定性，在能源环保、机械化工、航天航空及切削加工等现代科技和工业领域受到了越来越多的关注[1–4]。其抗弯强度和断裂韧性分别能达到 1 000 MPa 和 7 MPa·m$^{1/2}$ 以上，且自身硬度高，具有良好的耐磨损性能；氮化硅的导热性好，热导

收稿日期：2020–08–23。　修订日期：2020–11–18。
基金项目：国家自然科学基金(5167020125)资助。
第一作者：韩 耀(1990—)，男，博士，工程师。

Received date: 2020–08–23.　**Revised date:** 2020–11–18.
First author: HAN Yao (1990–), male, Ph.D., Engineer.
E-mail: dazzlinghan@sina.com

率高，且具有良好的抗热震性；同时化学稳定性高，抗腐蚀性能良好。但是，由于氮化硅中 Si—N 键的强键合作用，氮化硅本身的扩散系数很低，依靠自身产生的致密化驱动力较低[5]，这就需要在烧结过程中添加相应的助剂，通过形成液相来实现致密化烧结，进而制备出高致密度的氮化硅陶瓷[6–7]。在烧结过程中，液相的出现会使物质传输速率加快，即实现快速的烧结速率，且陶瓷材料的显微结构会在液相的帮助下实现调控，晶粒的生长速率不断加快，最终获得具有特殊晶界和晶粒性能的试样。烧结过程中，在高温液相环境下，不稳定的 α 相会首先溶解，进而析出溶解度较低的稳定 β 相，且由于 β 氮化硅特殊的晶体堆积结构，析出的 β 相氮化硅晶粒会形成长柱状的形貌，而形成的长柱状或针状 β 相氮化硅晶粒能够引发裂纹偏转、桥接以及晶粒拔出机制，阻碍了裂纹的扩展，从而有效提高了氮化硅材料的性能[8–9]。

当前氮化硅陶瓷的烧结方法主要是热压烧结(HP)、气压烧结(GPS)和热等静压烧结(HIP)等[10–14]。气压烧结工艺是为了抑制氮化硅粉体高温下的分解，在烧结过程中通入一定压力的氮气，从而获得较高密度的氮化硅陶瓷，但是对于致密度的促进作用有限。热等静压烧结能够实现高性能氮化硅陶瓷的制备，但是该工艺对设备要求过高，且制备成本远超出其他方法，难以实现大面积推广。目前主流的热压烧结工艺通过在高温下施加机械式恒定压力，由于外部压力提供的额外驱动力，相对传统烧结工艺，热压烧结条件下氮化硅的烧结温度能够降低 100~200 ℃，烧结时间也会大大缩小，最终密度能达到 99%以上。但是这种外部施压方式必然存在一个上限值，且由于石墨模具自身强度的限制，无法实现更高压力的加载。此外，当前存在压力辅助的烧结工艺中，加载的都是恒定压力，烧结过程中提供的晶界扩散驱动力有限，无法有效促进粉体颗粒在烧结过程中的分散重排，且烧结末期，静态压力难以实现闭气孔的有效排除，这对于制备超高致密度、超高强度和可靠性的氮化硅陶瓷仍存在一定的局限性。

为了实现材料的高效致密化，获得高致密度、高强度及高可靠性的陶瓷材料，我们团队提出了在陶瓷粉末烧结过程中加入动态振荡压力代替现有的静态恒定压力，即在一个比较大的恒力基础上，耦合一个频率和压力大小可调的振荡压力，从而对烧结粉末施加一个数值较大、振幅频率可控的双向振荡压力，从而提高烧结驱动力。我们已经将这种新型的振荡压力烧结方式(OPS)，成功运用在 Al_2O_3、ZrO_2 以及 Si_3N_4/SiC_w 等多种高性能结构陶瓷，且所制备的陶瓷材料性能相比传统烧结方式有了明显提升[15–19]。

为了进一步研究振荡压力对陶瓷材料的致密化影响机制，采用振荡压力烧结技术制备了氮化硅陶瓷，并通过对比热压烧结技术，结合不同工艺下氮化硅陶瓷的物相、微观形貌、致密度、晶粒尺寸、长径比及力学性能等数据，分析 OPS 技术中振荡压力对氮化硅材料在制备过程中的烧结促进作用和相应的致密化机理。

1 实验

1.1 样品制备

原料为 Si_3N_4 粉，化学分析结构显示主要成分为 α-Si_3N_4，粉体比表面积为 12 m^2/g，平均粒径为 0.4 μm。烧结助剂为 Al_2O_3 (型号为 TM-DAR，纯度>99.99%，$D50$=0.1 μm)和 Y_2O_3 (纯度>99.9%，D_{50}=0.4 μm)，且 2 种烧结助剂的添加量均为 5%(质量分数)。3 种原料采用酒精介质湿法球磨 4 h 后，将混合好的浆料放入真空干燥箱中，在 60 ℃温度保温 12 h 烘干，干燥后的混合粉体通过 80 目(筛孔尺寸为 180 μm)筛孔进行充分过筛，进而完成原料粉制备。

对于 OPS 工艺制备氮化硅粉体，首选将混合好的原料粉放入自组装的振荡压力烧结炉中，烧结选用的石墨模具内径为 100 mm 左右，放入炉体后，对模具施加 8 MPa 的初始压力进行粉体预压操作，同步开始升温程序，升温速率设定为 15 ℃/min，目标温度选择为 1 760 ℃，并在目标温度下保温 60 min。压力设定程序如下：随着升温程序启动，将外加压力缓慢升至 30 MPa，并保持恒定，当炉体内温度升高至 1 000 ℃时，在恒定 30 MPa 外加压力的基础上，设定程序对粉体提供一个动态压力–2.5~2.5 MPa，使得耦合后的动态振荡总压力为 27.5~32.5 MPa，振荡频率设定为 2 Hz，动态压力变化曲线依据正弦波形，保持振荡压力程序直至目标程序保温结束，随后去除外加振荡压力，降温速率设定为 8 ℃/min，维持恒定压力 30 MPa 直至炉温降至 1 000 ℃时卸载，随炉冷却至室温后取出烧结样品，实验过程中为了阻止氮化硅分解，并保护炉内发热体和模具，选择烧结过程一直通入氮气，维持炉内氮气气氛。采取 HP 工艺制备氮化硅陶瓷时，

所采用的原材料和设备以及烧结制备包括烧结温度、保温时间、升温速率、气氛环境等与 OPS 工艺中的均一致，区别的是 HP 工艺中，烧结过程维持恒定压力 30 MPa。

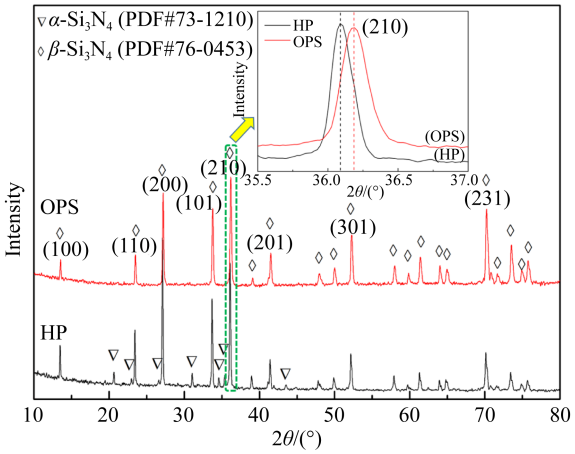
1.2　样品表征

根据混合密度计算公式，结合烧结助剂氧化铝和氧化钇的含量比，计算得到氮化硅陶瓷理论密度为 3.268 g/cm^3，并通过采用 Archimedes 排水法，进而计算材料的相对密度。采用 SEM (FESEM，Merlin，Zeiss，Germany)观察陶瓷试样抛光表面的微观形貌，工作条件为加速电压 15 kV，探测器为 SE2、InlensDuo 和 BSE，并通过图像分析软件(Image-Pro J)对采集到的试样表面 SEM 照片进行晶粒尺寸的测量计算分析。对于氮化硅表面的微观结构分析，需要先用粒径 1 μm 的金刚石研磨膏抛光，再用 CF_4 气体对抛光面进行刻蚀，刻蚀时间为 40 s。采用 XRD (D8，Bruker，Germany)测试分析陶瓷材料的物相组成。采用 TEM (JEM-2100 F，JEOL，Japan)观察试样表面高倍下晶粒与晶界处的特征形貌，工作条件为加速电压 200 kV，点分辨率 0.23 nm，能量分辨率大于 127 eV，并结合 EDS 能谱分析高倍电镜下晶粒及晶界的元素组成。采用 Vickers 硬度仪测试氮化硅陶瓷的硬度，选择载荷 10 Kg，加载时间 15 s。采用三点弯曲法测试氮化硅陶瓷的弯曲强度，测试尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm，跨距 30 mm，加载速率 0.5 mm/min。采用单边切口梁法(SENB)测定氮化硅陶瓷的断裂韧性，测试尺寸为 4 mm×2 mm×22 mm，切口宽度 0.2 mm，加载速率 0.2 mm/min。对于本试验中的力学性能数据，要求每种测试样品的数量不小于 7 个。

2　结果与讨论

2.1　物相组成

对 2 种不同工艺制备的氮化硅陶瓷进行了物相分析，分别以 OPS 和 HP 来表示，结果如图 1 所示。由图 1 可以看出，OPS 工艺制备的氮化硅陶瓷试样中只有 β 相氮化硅的衍射峰存在，而无其他杂相；而对于 HP 工艺制备的氮化硅陶瓷试样，主晶相为 β 相氮化硅，但检测出少量的 α 相氮化硅峰。由图 1 右上角窗口中氮化硅陶瓷(210)峰的衍射曲线可知，随着振荡压力的引入，氮化硅陶瓷的衍射峰位置明显向高角度偏移。依据 XRD 谱中衍射峰对应的晶面位置，通过扣背景和 $K_{\alpha 2}$ 以及平滑和全谱拟合操作后，可计算出相应物相的晶胞参数。如图 1 所示，HP 试样中六方 β-Si_3N_4 的点阵常数分别为 a=0.760 10 nm 和 c=0.290 81 nm，而 OPS 氮化硅陶瓷中六方 β-Si_3N_4 的 a 和 c 分别为 0.759 38 nm 和 0.290 61 nm，晶格常数的降低与 OPS 试样衍射峰的高角度偏移变化一致。对于氮化硅材料，加入烧结助剂形成的液相烧结过程中产生的液相组分对 α 相到 β 相的转变所需要的物质传输动力有着关键性的影响[20]。而在本研究中，OPS 和 HP 氮化硅试样所选择的烧结助剂含量和组成完全相同，烧结过程中形成的液相组分同样一致，因此可以推断陶瓷材料最终物相组分的不同与烧结过程中烧结驱动力的差异有关。依据 XRD 分析结果，相比 HP 陶瓷试样所表现出的不完全物相转变，OPS 试样在振荡压力的作用下获得了纯相 β 型氮化硅，可以推断，相比恒定压力，烧结过程中振荡压力的引入有效促进了氮化硅材料 α 相到 β 相的物相完全转变。



Internal small window on right left corner presented the curves of (210) peak.

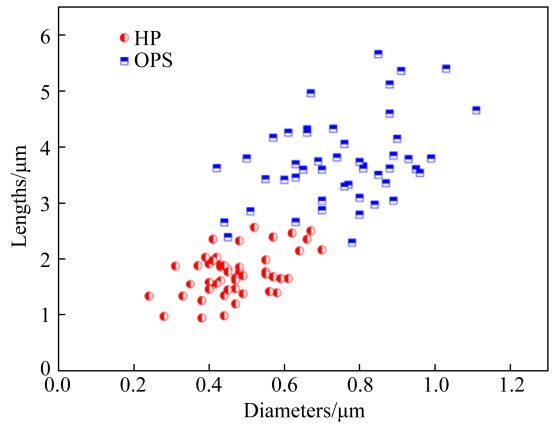
图 1　不同烧结工艺制备的氮化硅陶瓷 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of specimens obtained by different sintering methods

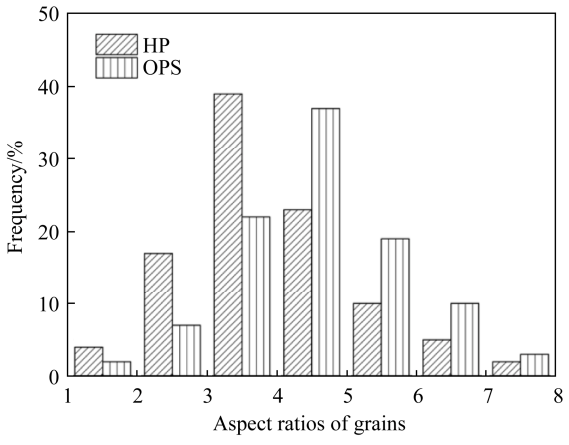
2.2　相对密度和晶粒尺寸

对 OPS 和 HP 工艺制备的氮化硅陶瓷分别进行密度测试分析。结果表明，HP 工艺制备的试样相对密度为 99.33%，而随着振荡压力的引入，OPS 试样的相对密度达到了 99.82%，相比 HP 试样增加了 0.49%。通过 SEM 观察分析了不同工艺下氮化硅陶瓷的晶粒尺寸，β 相氮化硅呈现明显的长棒状结构。为了更直观的对比分析恒定压力和振荡压力对氮化硅晶粒生长的影响，对 HP 和 OPS 两种氮化硅陶瓷中 β-Si_3N_4 晶粒的尺寸分布进行了统计分析，结果如图 2a 所示。HP 氮化硅试样的晶粒直径和长度分别分布在 0.2~0.7 μm 和 0.7~2.8 μm 的区间内，而 OPS

氮化硅陶瓷中直径和长度分别分布在 0.4~1.1 μm 和 2.5~6.0 μm 的区间内。对于长柱状氮化硅的长轴方向和直径方向尺寸，相比 HP 工艺制备的试样，OPS 工艺下试样的长度和直径都在增加。对于氮化硅，β 相晶粒的生长是由扩散机制控制的，外部因素的影响会导致烧结驱动力的改变，晶界处的物质传输会明显提高，进而提高晶粒生长速率[21–22]。氮化硅烧结过程中外部压力对 α-Si_3N_4 的溶解以及 Si 和 N 的扩散速率都产生了明显的影响，而晶粒尺寸的增加与晶粒生长驱动力的加快保持一致的关系，相比 HP 工艺中的外加恒定压力因素，OPS 中振荡压力的加入对晶粒生长速率的提高更甚，长度和直径方向晶粒尺寸的增加更为明显。由图 2b 可以看出，随着烧结工艺的改变，2 种试样的长径比分布呈现了较大的差异，相比 HP 试样，OPS 试样的晶粒长径比呈现了明显增加的趋势，平均长径比由 3.79 增加至 4.86。由此可知，OPS 试样相对密度、不同方向晶粒尺寸以及长径比明显高于 HP 试样，这均表明氮化硅材料的致密化速率以及晶粒生长动力在振荡压力的帮助下明显获得了提高。



(a) Diameters and lengths



(b) Aspect ratios distribution

图 2 不同氮化硅陶瓷试样的直径和长度分布图以及晶粒长径比分布图

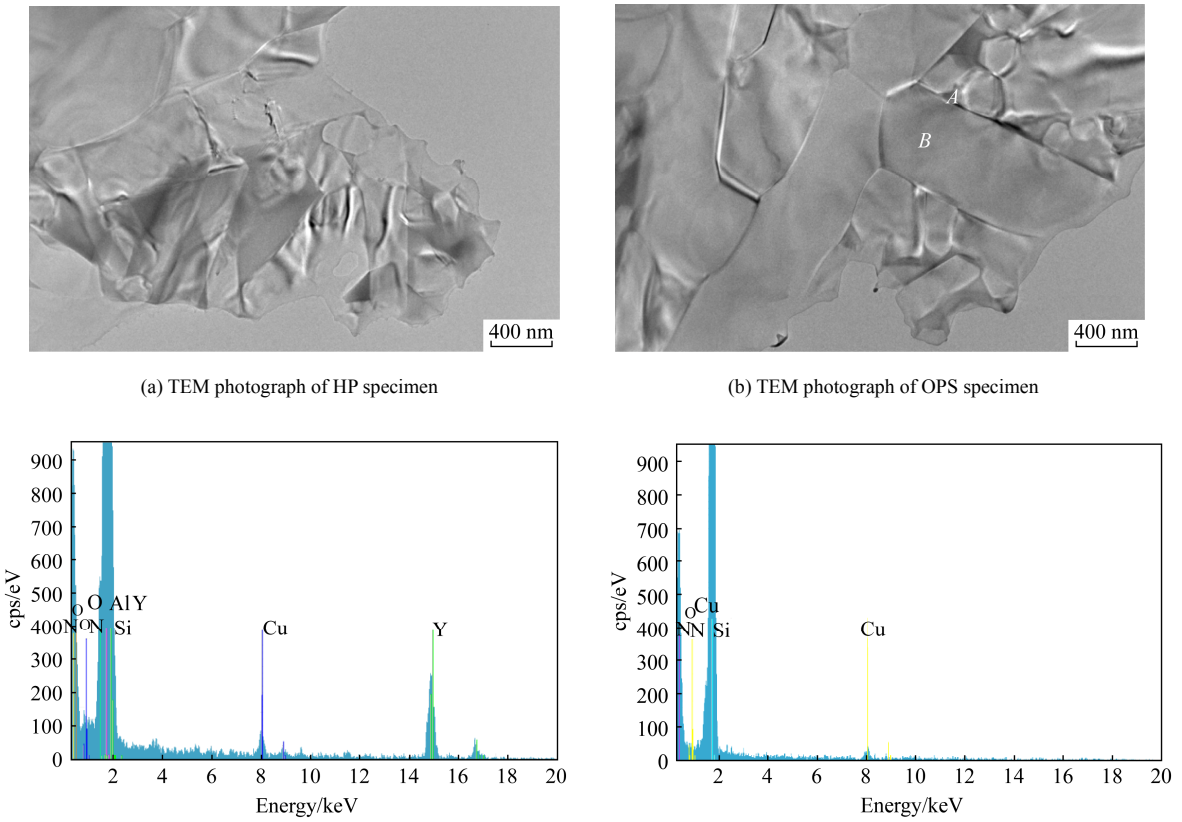
Fig. 2 Diameters and lengths and aspect ratios distribution of grains from silicon nitride ceramics prepared by two sintering conditions

氮化硅陶瓷烧结过程中，等轴向的 α-Si_3N_4 晶粒在高温下会通过溶解–沉淀–析出机制形成 β-Si_3N_4[23]。因此，α-Si_3N_4 的溶解速率以及 Si 和 N 元素在液相中的扩散速率对于 β-Si_3N_4 晶粒的形成都有着关键性的影响。由长柱状晶粒的析出过程可知，β-Si_3N_4 晶粒的各向异性导致了在 c 轴向的生长速率明显高于直径面向的速率。此外，β-Si_3N_4 晶粒沿长度方向 c 轴向[0001]和直径方向[2100]的生长速率分别决定于多晶粒结合处的物质扩散和晶界处的物质扩散[24]。相比恒定压力，振荡压力烧结工艺制备的氮化硅陶瓷试样获得了更大的晶粒尺寸，在振荡压力作用下，振荡压力作用下多晶粒结合处的物质扩散速率明显提高，Si 和 N 元素在晶界处的物质扩散速率明显加快。结合图 2b 中 OPS 试样显示的更高长径比，分析得出，相比晶粒在直径方向上的生长，OPS 对于晶粒在 c 轴向的生长速率的促进效果更为明显，进而有效提高了晶粒长径比。

2.3 微观形貌

2 种烧结工艺下氮化硅陶瓷的 TEM 形貌如图 3 所示。由图 3 可以看出，HP 试样的晶粒较细小，组成中包含了大多数长柱状 β-Si_3N_4 晶粒以及部分生长不充分的不规则形状的 β-Si_3N_4 晶粒；图 3b 中的 OPS 试样主要由生长充分的长柱状 β-Si_3N_4 晶粒组成，且氮化硅晶粒尺寸相比 HP 有了明显的生长，也反映了振荡压力明显提高了液相烧结中氮化硅晶粒的生长驱动力。图 3b 中字母 A 和 B 分别位于典型的三叉晶界处和长柱状晶粒内部。对于液相烧结氮化硅陶瓷过程进行了进一步分析，由图 3c 中 EDS 能谱结果可以看出，氮化硅陶瓷内部三叉晶界处主要由 Si、N、Y、Al 和 O 元素构成，其中 Si 和 N 元素主要来源于氮化硅基体相，Y、Al 和 O 元素主要来源于烧结助剂氧化铝和氧化钇，图 3d 中的 EDS 能谱显示晶粒内部主要为 Si 和 N 元素。由此可知，液相烧结产生的玻璃相主要分布于晶界处。依据元素分析结果可推测，在本实验氮化硅陶瓷的液相烧结过程中，由于烧结助剂的存在，氮化硅表面形成的 SiO_2 膜会与之生成 Y—Si—Al—O—N 液相，产生的液相会润湿填充在 α 相氮化硅颗粒周边，当烧

结温度增加到一定程度，α 相氮化硅颗粒会逐渐溶解在烧结过程产生的液相中，随着过程的不断进行，当达到过饱和浓度后，β 相氮化硅随之析出，最终形成具有一定长径比的棒状 β-Si_3N_4 颗粒，这与其他学者关于氮化硅陶瓷液相烧结过程的研究机理描述一致[25–26]。



(a) TEM photograph of HP specimen

(b) TEM photograph of OPS specimen

(c) EDS spectrum of point *A* in Fig. 3(b)

(d) EDS spectrum of point *B* in Fig. 3(b)

图 3　不同氮化硅陶瓷的 TEM 形貌图及相应区域的 EDS 能谱

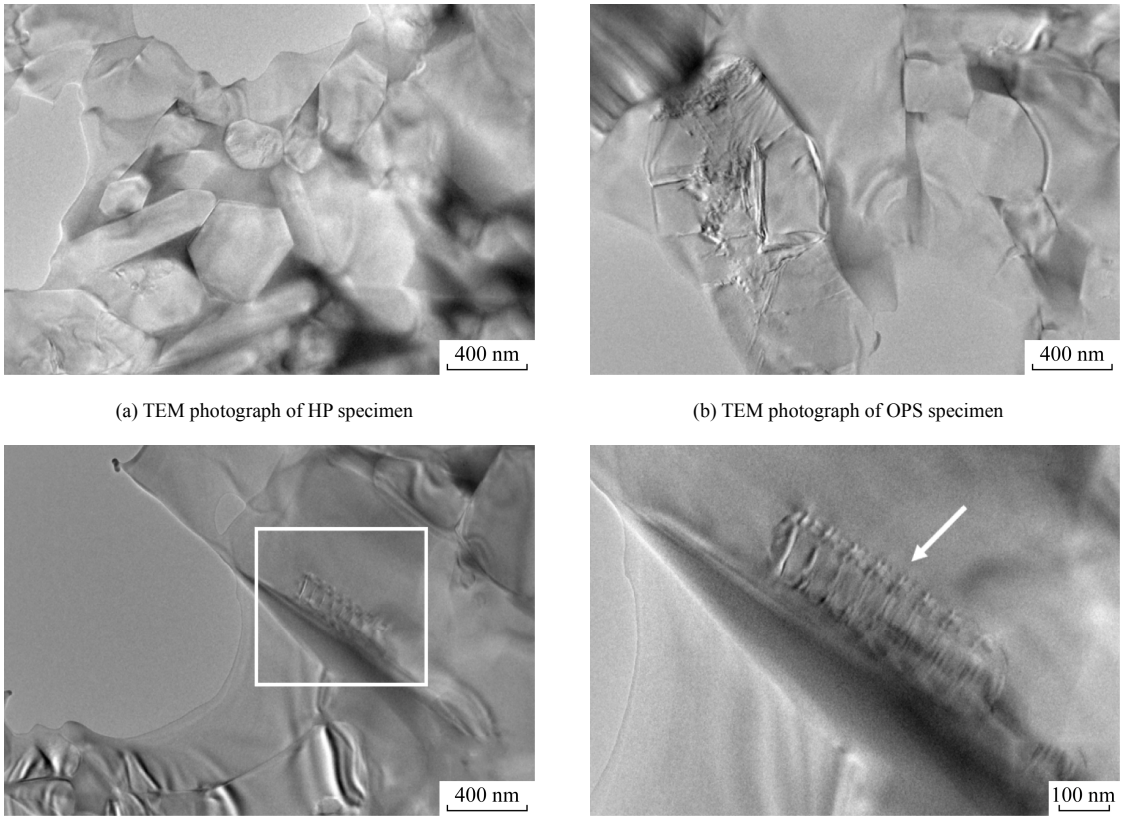
Fig. 3　TEM photos of silicon nitride ceramics obtained by different sintering methods and EDS patterns of related areas

为了进一步验证 OPS 烧结工艺对氮化硅陶瓷的致密化作用，对相同烧结参数下的 HP 和 OPS 试样进行了进一步分析，结果如图 4 所示。通过对比看出，HP 试样的氮化硅晶粒表面平整光滑，而 OPS 氮化硅表面较为粗糙，图 4b 左半区的晶粒表面存在交错的形变条纹。图 4c 中 OPS 试样中观察到了较为明显的晶内位错运动，对位错区域进行放大，结果如图 4d 所示。综合观察到的形变条纹和位错运动可知，高温下振荡压力的引入使得氮化硅晶粒内部形成位错，并产生移动，进一步说明振荡压力作用下，高温下的氮化硅能够产生一定程度的塑性形变，从而有效的加速了晶粒在液相中的扩散[27]，加快了 β-Si_3N_4 晶粒的生长速率，促进了烧结致密化进程。

2.4　力学性能

为了佐证振荡压力对氮化硅陶瓷的烧结致密化作用，对 OPS 和 HP 工艺制备的氮化硅陶瓷进行了力学性能测试，具体如表 1 所示。对于 HP 和 OPS 工艺下氮化硅陶瓷的弯曲强度和 Virckers 硬度，HP 工艺下氮化硅陶瓷的弯曲强度为 1 116 MPa，而振荡压力作用下，OPS 试样的弯曲强度达到了 1 333 MPa，相比恒定压力作用下提高了 19.4%。对于长柱状氮化硅，晶粒尺寸是影响材料力学性能的主要因素，高的长径比和晶粒尺寸具有较高的力学强度[28–30]。结合前面晶粒尺寸数据可知，OPS 试样中较高的晶粒尺寸和长径比对氮化硅陶瓷的弯曲强度提高起到了明显的作用，且 OPS 试样的致密度高于 HP 试样，与 Ryshkewitch 等所述相一致，材料的力学性能与自身的气孔率成反比，OPS 试样气孔率的降低与弯曲强度的提高变化关系相符[31]。随着烧结工艺由 HP 转变至 OPS，氮化硅陶瓷的硬度由 15.5 GPa 提高至 16.2 GPa，这与晶粒尺寸、长径比以及密度的变化趋势一致。材料的硬度值与自身的物相同样相关，对于氮化硅陶瓷，α 相

氮化硅的硬度明显高于 β 相氮化硅，结合物相分析结果可知，HP 试样中含有少量的 α 相氮化硅，但是其硬度值仍低于只有 β 相氮化硅的纯相 OPS 试样，这与实验结果具有一定的差异[27]。对于晶粒尺寸、致密度、物相组分等对氮化硅硬度值有影响的作用因素，振荡压力对陶瓷致密化烧结的促进作用而形成的高致密度、高的长径比和晶粒尺寸弥补了少量物相变化带来的影响，从而导致 OPS 试样在完成 β 相完全转化的同时仍实现了硬度提升。



(a) TEM photograph of HP specimen

(b) TEM photograph of OPS specimen

(c) TEM photograph of OPS specimen

(d) Enlarged version of white rectangle in Fig. 4(c)

图 4 不同氮化硅陶瓷晶粒 TEM 下的微观形貌

Fig. 4 TEM photos of silicon nitride ceramics obtained by different sintering methods

表 1 不同烧结工艺条件下氮化硅陶瓷试样的力学性能

Table 1 Mechanical properties of silicon nitride ceramics by different sintering methods

Sintering methods	Flexural strength/MPa	Vickers hardness/GPa	Fracture toughness/ (MPa·m$^{1/2}$)	Length of cracks/μm
HP	1 116±28	15.5±0.33	9.9±0.12	148.3±8.2
OPS	1 333±22	16.2±0.21	12.1±0.23	122.5±5.6

如表 1 所示，对于 HP 和 OPS 工艺下氮化硅陶瓷的断裂韧性，HP 试样的断裂韧性为 9.9 MPa·m$^{1/2}$，而 OPS 试样的断裂韧性提高到了 12.1 MPa·m$^{1/2}$，这与氮化硅陶瓷晶粒尺寸和长径比的变化趋势一致[32]。由 Griffith 定律机理可知，断裂韧性与材料的弹性模量 E 以及自身的断裂表面能 γ 成正比关系。对于弹性模量，根据 Mackenzie 和 Coble 推导出的式(1)所示[33–34]：

$$E = E_0(1-1.9p+0.9p^2) \quad (1)$$

其中：E_0 为气孔率 p 为 0 时的弹性模量值。

由于 2 种试样气孔率差距较小，根据式(1)所计算出的弹性模量并没有明显差距，因此在本试验中，断裂韧性的变化近似假定为断裂表面能 γ 的作用，但是，材料的断裂表面能往往难以计算，可以通过压痕实验对压痕后的裂纹进行类比分析。在相同载荷下，OPS 试样的裂纹长度仅为 122.5 μm，而 HP 试样的裂纹长度达到了 148.3 μm，裂纹受力后长度的扩展延伸会导致单位面积下裂纹扩展的能量释放率提高[28]。相比恒定压力的作用，振荡压力下的致密化过程不仅提高了材料的晶粒尺寸、长径比和致密度，OPS 试样的断裂表面能也有了明显提高，这些作用因素共同促进了断裂韧性的增加。

3　结论

在振荡压力烧结工艺下，氮化硅陶瓷的 XRD 谱显示只有 β 相氮化硅存在，而热压烧结工艺制备的氮化硅陶瓷中检测出少量未相变的 α 相氮化硅。热压烧结工艺下氮化硅陶瓷的相对密度为 99.33%。而随着振荡压力的引入，氮化硅陶瓷的相对密度达到了 99.82%，且 OPS 氮化硅陶瓷的晶粒长轴方向和直径方向尺寸分别处于 2.5~6.0 μm 和 0.4~1.1 μm 的区间范围，晶粒平均长径比达到了 4.86。对比热压烧结工艺，振荡压力作用下的氮化硅陶瓷弯曲强度、硬度及断裂韧性分别由 1 116 MPa、15.5 GPa、9.9 MPa·$m^{1/2}$ 提高至 1 333 MPa、16.2 GPa、12.1 MPa·$m^{1/2}$，这与致密度、晶粒尺寸和长径比的变化趋势完全一致。结合 OPS 试样在 TEM 下观察到的晶粒表面的交错形变条纹以及晶内的位错运动现象可知，振荡压力能够促氮化硅晶粒在烧结过程中的塑性形变，此时多晶粒结合处的物质扩散速率明显提高，Si 和 N 元素在晶界处的物质扩散速率明显加快，氮化硅陶瓷的致密化速率以及晶粒不同方向上的生长驱动力均实现了显著提高，致密化进程显著加快，最终促进了氮化硅陶瓷力学性能的显著提高。

参考文献:

[1] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: the engineering material of the future[J]. J Mater Sci, 2012, 47: 535–552.

[2] BOCANEGRA-BERNAL M H, MATOVIC B. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures[J]. Mat Sci Eng A Struct, 2010, 527: 1314–1338.

[3] WIPPLER J, FÜNFSCHILLING S, FRITZEN F, et al. Homogenization of the thermoelastic properties of silicon nitride[J]. Acta Mater, 2001, 59: 6029–6038.

[4] 余娟丽, 李森, 吕毅, 等. 冷冻注凝制备氮化硅陶瓷基耐高温复合材料[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(6): 723–727.
YU J L, LI S, LV Y, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(6): 723–727.

[5] HARDIE D, JACK K H. Crystal structures of silicon nitride[J]. Nature, 1957, 180: 332–333.

[6] LU H H, HUANG J L. Effect of Y_2O_3 and Yb_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride[J]. Ceram Int, 2001, 27(6): 621–628.

[7] KITAYAMA M, HIRAO K, KANZAKI S. Effect of rare earth oxide additives on the phase transformation rates of Si_3N_4[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 89(8): 2612–2618.

[8] SUN E Y, BECHER P F, PLUCKNETT K P, et al. Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness: II, effects of yttria and alumina additives[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81: 2831–2840.

[9] ŠAJGALIK P, DUSZA J, HOFFMANN M J, Relationship between microstructure, toughening mechanisms, and fracture toughness of reinforced silicon nitride ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78: 2619–2624.

[10] LIU X, HUANG Z, GE Q, et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ as sintering additive[J]. J Eur Ceram Soc, 2005, 25: 3353–3359.

[11] 苏国康, 谭大旺, 郭伟明, 等. 反应热压烧结 Si_3N_4 基陶瓷及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 823–828.
SU G K, TAN D W, GUO W M, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 823–828.

[12] PETTERSSON M, PAKDAMAN Z, ENGQVIST H, et al. Spark plasma sintered β-phase silicon nitride with Sr and Ca as a sintering aid for load bearing medical applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32: 2705–2709.

[13] GUO S, HIROSAKI N, YAMAMOTO Y, et al. Dependence of fracture stress on applied stress rate in a $Yb_2O_3–SiO_2$ doped hot–pressed silicon nitride ceramic[J]. J Mater Res, 2001, 16: 3254–3261.

[14] 管甲锁, 成来飞, 王耀辉, 等. 烧结温度对气压烧结氮化硅铁显微结构及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(12): 1818–1824.
GUAN J S, CHENG L F, WANG Y H, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(12): 1818–1824.

[15] HAN Y, LI S, ZHU T B, et al. An oscillatory pressure sintering of zirconia powder: Rapid densification with limited grain growth[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100: 2774–2780.

[16] HAN Y, LI S, ZHU T B, et al. An oscillatory pressure sintering of zirconia powder: Densification trajectories and mechanical properties[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101: 1824–1829.

[17] HAN Y, LI S, ZHU T B, et al. Enhanced properties of pure alumina ceramics by oscillatory pressure sintering[J]. Ceram Inter, 2018, 44: 5238–5241.

[18] HAN Y, XIE Z P, LI S, et al. Optimum sintering temperature of high quality silicon nitride ceramics under oscillatory pressure[J]. Ceram Inter, 2018, 44: 6949–6952.

[19] 韩耀, 李海燕, 谢志鹏, 等. 烧结温度对振荡压力烧结工艺制备高性能氧化锆陶瓷的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(2): 639–643.
HAN Y, LI H Y, XIE Z P, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2020, 49(2): 639–643.

[20] PYZIK A J, BEAMAN D R. Microstructure and properties of self-reinforced silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76: 2737–2744.

[21] EMOTO H, MITOMO M. Control and characterization of abnormally grown grains in silicon nitride ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 1997, 17: 797–804.

[22] ZHAO J, AI X, LÜ Z. Preparation and characterization of Si_3N_4/TiC nanocomposite ceramics[J]. Mater Lett, 2006, 60: 2810–2813.

[23] PERERA D S, MITCHELL D RG, LEUNG S. High aspect ratio β-Si_3N_4 grain growth[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 789–794.

[24] KRSTIC Z, YU Z, KRSTIC V D. Effect of grain width and aspect ratio on mechanical properties of Si_3N_4-ceramics[J]. J Mater Sci, 2007, 42: 5431–5436.

[25] SEINER H, RAMIREZ C, KOLLER M, et al. Elastic properties of silicon nitride ceramics reinforced with graphene nanofillers[J]. Mater Des, 2015, 87: 675–680.

[26] SHARMA V, NASSER S, VECCHIO K S. Effect of grain-boundary phase on dynamic compression fatigue in hot-pressed silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81: 129–139.

[27] HERRMANN M, SHEN Z, SCHULZ I, et al. Silicon nitride

nanoceramics densified by dynamic grain sliding[J]. J Mater Res, 2010, 25: 2354–2361.

[28] ZHU T, XIE Z, HAO Y, et al. Improved mechanical properties of Al_2O_3–25% SiCw composites prepared by oscillatory pressure sintering[J]. Ceram Int, 2017, 43: 15437–15441.

[29] XUE W J, YI Z, XIE Z P, et al. Enhanced fracture toughness of silicon nitride ceramics at cryogenic temperatures[J]. Scripta Mater, 2012, 66: 891–894.

[30] PETERSON I M, TIEN T Y. Effect of the grain boundary thermal expansion coefficient on the fracture toughness in silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78: 2345–2352.

[31] RYSHKEWITCH E. Compression strength of porous sintered alumina and zirconia[J]. J Am Ceram Soc, 1953, 6: 65–68.

[32] HERRMANN M, SHEN Z, SCHULZ I, et al. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding[J]. J Mater Res, 2010, 25: 2354–2361.

[33] MACKENZIE J K. The elastic constants of a solid containing spherical holes[J]. Proc Phys Soc B, 1950, 63: 2.

[34] COBLE R L, KINGERY W D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina[J]. J Am Ceram Soc, 1956, 39: 377–385.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



韩耀，航天特种材料及工艺技术研究所工程师，博士。先后参与和主持科技部“国家重点研发科技课题”、国家自然科学基金重大仪器科研仪器专项、面上项目、青年基金项目以及国防科工局等科研课题 10 余项。在国内外学术刊物发表研究论文 20 余篇，国内外会议宣读展示论文 6 篇，其中 SCI 收录论文 18 篇，申请专利 10 项，已授权专利 3 项。主要研究方向为新型烧结技术、高性能结构陶瓷、纤维增强陶瓷基透波材料、热结构陶瓷基复合材料、纳米粉体。研究项目包括：新型振荡压力烧结技术制备高性能结构陶瓷及其致密化机理研究、耐高温纤维增强陶瓷基透波材料的结构设计与一体化研究、高性能氮化铝粉体的合成制备技术研究、低密度高热导率多孔材料的结构设计优化研究。