

添加过渡金属化合物对氮化硅显微组织的影响

李泓枫¹, 王再义², 陈 松¹, 孙 峰², 林 燕¹, 代思远¹, 余顺仕¹, 张伟儒^{2,3}, 王卫国¹

(1. 福建工程学院晶界工程研究所, 福建工程学院材料科学与工程学院, 福州 350118; 2. 中材高新氮化物陶瓷有限公司, 山东 淄博 255022; 3. 中材高新材料股份有限公司, 北京 100021)

摘 要: 由于较高的综合力学性能, 氮化硅陶瓷球得到广泛的工程应用, 但是极端工况下依然存在明显失效开裂现象。在一般氧化物烧结助剂的基础上添加少量过渡金属化合物能起到优化材料设计和进一步提高性能的作用, 但是相关作用机理还未有明确探知。在添加 Al_2O_3 和 Y_2O_3 烧结助剂基础上, 分别添加 TiN 、 Fe_3Si 和 WC 等过渡金属化合物, 并采用热等静压烧结方法制备了氮化硅陶瓷轴承球。采用 X 射线衍射检测其物相组成, 采用扫描电子显微镜和透射电子显微镜研究其组织结构特点, 并使用纳米压痕法对其力学性能进行了研究。结果表明, 添加 TiN 可有效抑制烧结过程中有害物相 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的生成; 添加 TiN 和 WC 有利于烧结过程 Al 和 O 向氮化硅基体中扩散, 形成了 SiAlON 相; 添加 Fe_3Si 则不具有上述作用; 添加 TiN 可获得晶粒尺寸细小均匀的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 组织; 添加 Fe_3Si 会生成粗大 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒相互穿插桥接且其空隙填充细小 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的烧结组织; 添加 WC 则生成粗细晶共存的非均匀组织。与添加 Fe_3Si 和 WC 相比, 添加 TiN 的氮化硅陶瓷球具有更高的硬度和更大的弹性模量等更好的力学性能。

关键词: 过渡金属化合物; 氮化硅陶瓷轴承球; 显微组织; 晶界偏聚

中图分类号: TQ174.758.12 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1490-09

网络出版时间: 2023-05-18



Effect of Adding Transition Metal Compounds on Microstructure of Silicon Nitride

LI Hongfeng¹, WANG Zaiyi², CHEN Song¹, SUN Feng², LIN Yan¹, DAI Siyuan¹, YU Shunshi¹, ZHANG Weiru^{2,3}, WANG Weiguo¹

(1. Institute of Grain Boundary Engineering, School of Materials Science and Technology, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China; 2. Sinoma high-tech Nitride Ceramics Co., Ltd., Zibo 255022, Shandong, China; 3. Sinoma high-tech Materials Co., Ltd., Beijing 100021, China)

Abstract: Three silicon nitride ceramic balls were prepared via hot static pressing (HIP). In addition to some conventional sintering aids like Al_2O_3 and Y_2O_3 , TiN , Fe_3Si and WC transition metal compounds were incorporated into the powder mixtures before ball-milling and HIP, respectively. The microstructures and mechanical properties of the silicon nitride ceramic balls prepared were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and nano indentation (NI) analysis. The results indicate that TiN additive has an effect of suppressing the formation of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ during sintering. TiN and WC additives can promote the diffusion of Al and O into silicon nitride matrix during sintering, resulting in the formation of some sialon phase. However, Fe_3Si additive has little effect as mentioned above. TiN additive has an effect of refining the microstructure, thus obtaining a refined grain structure with an even size distribution. Fe_3Si additive tends to produce a microstructure of long-coarse-grain intersected and bridged frame filled by grains. WC additive leads to the development of an uneven microstructure containing the coarser and finer grains. Compared to the balls containing Fe_3Si or WC additives, the ball containing TiN additive has better mechanical properties, i.e., higher hardness and greater modulus of elasticity.

Keywords: transition metal compounds; silicon nitride ceramic balls; microstructure; grain boundary segregation

收稿日期: 2023-03-19。 修订日期: 2023-04-05。

基金项目: 中国建材集团原创技术策源地及关键核心技术“揭榜挂帅”项目(2021HX2021)。

第一作者: 李泓枫(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王卫国(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-19. Revised date: 2023-04-05.

First author: LI Hongfeng (1997—), male, Master candidate.

E-mail: lhf022744@163.com

Correspondent author: WANG Weiguo (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wang.wei.guo@163.com

Si_3N_4 陶瓷材料是强共价键化合物, 其自扩散系数很低, 烧结驱动力不足, 难以通过单纯的固相烧结来实现致密化。因此, 一般需要加入合适的、一定量的烧结助剂, 借助液相烧结完成致密化过程^[1-3], 并以此获得可满足实际应用的 Si_3N_4 陶瓷材料产品。研究表明, Al_2O_3 和 Y_2O_3 是 Si_3N_4 陶瓷材料较为理想的 2 种烧结助剂^[4-5]。在选定烧结助剂种类的前提下, 助剂的添加量也是影响 Si_3N_4 陶瓷材料烧结性能的重要因素。如果烧结助剂添加量过少, 会造成致密度较低和气孔率较高的结果; 添加量过高, 则会导致产品中玻璃相的含量增高, 使其综合力学性能有所下降^[6-10]。王文雪等^[11]、青木克之等^[12]和小松通泰等^[13]研究了 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的添加量对烧结 Si_3N_4 陶瓷材料致密化及力学性能的影响。结果表明^[11], 当复合添加 Al_2O_3 和 Y_2O_3 且每种烧结助剂的含量均为约 4.0% (质量分数), 可以获得烧结致密度较高且综合力学性能较好的 Si_3N_4 陶瓷材料。在此基础上, 张晶等^[14]进一步探究了烧结温度对 Si_3N_4 陶瓷材料显微组织结构和综合力学性能的影响, 认为 1780 °C 是一个比较合适的烧结温度。

研究表明, 在添加 Al_2O_3 和 Y_2O_3 烧结助剂的基础上, 添加少量过渡金属化合物, 如 Ti、Fe 和 W 等的化合物能进一步提升氮化硅陶瓷材料的性能。其主要原因是 Ti 的化合物, 如 TiN 有细化氮化硅陶瓷组织的作用, 使晶粒尺寸能够小至 500 nm 左右, 断裂韧性得到明显提高^[15-18]; Fe_3Si 等 Fe 的化合物在反应过程中对于 Si_3N_4 的形成有促进和催化作用, 体现在 Fe_3Si 在高温下反应活度较高, 能一定程度抵消氮化硅自身的反应惰性, 促进 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转化, 实现组织上的优化^[19-22]; WC 等 W 的化合物能有效降低 β 相沉淀析出及长大的激活能, 可促进氮化硅陶瓷 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相转变, 提高烧结致密化, 同时 WC 颗粒与氮化硅基体存在热失配, 由此产生的残余应力场可起到增强基体的作用^[23]。

以往有关添加 Fe、W 和 Ti 等过渡金属化合物的研究基本局限于普通氮化硅陶瓷材料, 重点关注材料力学性能的改进^[24-25], 而对组织结构方面的研究较少, 这对进一步优化材料设计和性能提升尤为不利。基于氮化硅陶瓷轴承球在航空航天和风力发电等重点行业的广阔应用前景, 其工作场景决定了它要比普通氮化硅陶瓷材料有更高的力学性能要求, 以满足更恶劣的工况条件。

本工作将研究添加 Fe、W 和 Ti 等过渡金属化合物对氮化硅陶瓷轴承球组织结构如物相组成、晶

胞参数、晶粒组织、晶界偏聚和界面润湿以及力学性能的影响, 相关研究结果将为新型氮化硅陶瓷轴承球的研究与开发提供重要的实验依据。

1 实验

1.1 样品制备

以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [α 相含量大于 95% (质量分数), $D_{50} < 1.0 \mu\text{m}$, UBE, SN-E10] 为主要原料、添加量均为 4.0% 的 Al_2O_3 (纯度 99.9%, 阿拉丁) 和 4.0% 的 Y_2O_3 (纯度 99.9%, 阿拉丁) 为烧结助剂采用热等静压 (Hot Isostatic Pressing, HIP) 烧结方法制备氮化硅陶瓷轴承球。样品 A、样品 B 和样品 C 的区别在于分别加入少量 (0.6%) 的 TiN (纯度 99.9%, 国药试剂)、 Fe_3Si (纯度 99.9%, 国药试剂) 和 WC (纯度 99.9%, 国药试剂)。

将原料粉末加入球磨机, 以无水乙醇为溶剂, 混合均匀后的浆料通过喷雾干燥造粒, 造粒粉经干压、冷等静压成型为直径 22.5 mm 的陶瓷球素坯, 采用 SIP350 热等静压设备烧结制得氮化硅陶瓷轴承球, 其中, 烧结温度为 1780 °C, 压强为 100 MPa。

1.2 样品表征

使用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪对制备的 3 个氮化硅陶瓷轴承球进行物相分析和晶胞参数精确测定。选用 Cu 为阳极靶、Ni 为滤波片, 其 X 射线波长 $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$ (K_α), 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。将测得的衍射谱导入粉末衍射谱标准数据库进行检索确定各样品的物相; 通过测定 (200)、(101) 和 (210) 3 个晶面的衍射角 θ , 并利用如下方法^[26]精确算得 Si_3N_4 的晶胞参数 a_0 和 c_0 。

$$\begin{aligned} A \sum \alpha^2 + C \sum \alpha\gamma + D' \sum \alpha\delta &= \sum \alpha \sin^2 \theta \\ A \sum \gamma\alpha + C \sum \gamma^2 + D' \sum \gamma\delta &= \sum \gamma \sin^2 \theta \\ A \sum \delta\alpha + C \sum \delta\gamma + D' \sum \delta^2 &= \sum \delta \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (1)$$

并且

$$\begin{aligned} A &= \frac{\lambda^2}{3a_0^2}; \alpha = H^2 + HK + K^2 \\ C &= \frac{\lambda^2}{4c_0^2}; \gamma = L^2 \\ D' &= \frac{D}{10}; D = 10 \sin^2 2\theta \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

其中: λ 为 X 射线波长, 在本工作中 $\lambda = 0.154178 \text{ nm}$; H 、 K 和 L 为上述 3 个晶面各自的 Miller 指数。对于每 1 个晶面, 其 H 、 K 和 L 是已知的, 其衍射角 θ 可通过 XRD 测得, 将这些已知量代入式 (2), 可得

到每个晶面所关联的 α 、 γ 和 δ 的值, α 、 γ 和 δ 是计算过程中和 Millor 指数以及衍射角有关的中间变量; 再将之代入式(1)可得到一个关于 A 、 C 和 D' 的三元一次方程组, A 、 C 和 D' 是计算过程中与 X 射线波长以及晶胞参数有关的中间变量; 在此基础上进一步求解该方程组可获得 A 、 C 和 D' 的值, 将之再代入式(2), 得到晶胞参数 a_0 和 c_0 。

使用 FEI Nano-SEM450 型热场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)环形背散射电子像(CBS)观察 3 个样品的晶粒组织。采用 FEI Helios G4 CX 型聚焦离子束(IB)分别从 3 个样品上切下 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 40\ \text{nm}$ 的区域, 并通过 FEI Themis Z 球差校正透射电子显微镜(AC-TEM)观察其晶界偏聚和界面润湿行为。使用 Berkovich 金刚石压头进行纳米压痕测试, 主要关注硬度 H_{IT} 和弹性模量 E_{IT} , 每个样品随机测试 5 个点, 取其平均值, 并以此对比 3 个样品的力学性能; 该测试加载速率和卸载速率均为 $200\ \text{mN/min}$, 最大载荷为 $100\ \text{mN}$, 在达到最大载荷时保压 $10\ \text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和晶胞参数

图 1 为各样品的 XRD 谱和 β - Si_3N_4 及 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相的 PDF 标准衍射谱。由图 1 可以看出, 样品 A、样品 B 和样品 C 的物相都是以 β - Si_3N_4 为主。由于过渡金属化合物的添加量很少, XRD 谱上只出现其最强峰, 分别为面心立方 TiN 的(200)、面心立方 Fe_3Si 的(220)和六方 WC 的(100)衍射峰, 其 2θ 衍射角分别为 42.6° 、 45.3° 和 35.6° 。样品 B 和样品 C 均有正交结构的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相^[27]生成, 且样品 C 中 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相的含量明显高于样品 B, 样品 A 中未发现 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相。显然, A、B 和 C 3 个样品中 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相生成量的不同应与各样中品添加了不同过渡金属化合物有关。考虑到 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相是在液相烧结过程中由 α 相向 β 相转变时经脱溶形成的中间相, 其力学性能明显低于最终产物 β - Si_3N_4 相^[28], 是 Si_3N_4 陶瓷材料中的有害物相, 应尽量避免。添加了 TiN 的样品 A 可有效抑制 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相的生成, 添加 WC 的

样品 C 不能抑制 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相的生成, 其作用机理有待进一步研究。

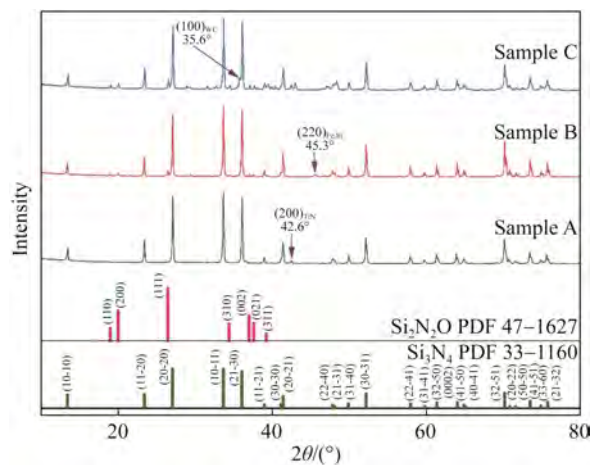


图 1 不同样品的 XRD 谱和 β - Si_3N_4 及 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的 PDF 标准衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples and PDF standard diffraction spectra of β - Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

表 1 为样品 A、样品 B 和样品 C 的晶胞参数测定结果。基于式(1)和式(2), 表 2 给出了晶胞参数测算相关数据。由表 1 和表 2 可以看出, 3 个样品的晶胞参数存在明显差异。与理论值相比, 样品 A 和样品 C 的晶胞参数明显偏大, 样品 B 的与理论值十分接近。分析认为, 样品 A、样品 B 和样品 C 晶胞参数的差异与高温条件下原子的扩散和固溶行为有密切关系。在氮化硅烧结体系中, 扩散相是添加的烧结助剂 Al_2O_3 和 Y_2O_3 , 扩散介质是 β - Si_3N_4 基体。整个体系中的原子半径 O 为 $0.066\ \text{nm}$ 、Al 为 $0.126\ \text{nm}$ 、Y 为 $0.18\ \text{nm}$ 、Si 为 $0.118\ \text{nm}$ 、N 为 $0.07\ \text{nm}$ 。由此可以看出, Al 和 O 原子尺寸与 Si 和 N 原子尺寸相当。此外, Al 的扩散激活能为 $477\ \text{kJ/mol}$ 、O 的扩散激活能为 $636\ \text{kJ/mol}$ ^[29], Al 原子更容易扩散进氮化硅基体中, 即两者对晶胞参数产生变化的贡献不一样, 这表明, 在同样烧结条件下, TiN、 Fe_3Si 和 WC 对 Al 和 O 原子的扩散行为有影响, 这是因为 TiN、 Fe_3Si 和 WC 的熔点分别为 2950°C 、 1120°C 和 2870°C 。 Fe_3Si 相的加入会使体系中开始产生液

表 1 不同样品 β - Si_3N_4 晶胞参数测定结果

Table 1 Measurement results of β - Si_3N_4 crystal cell parameters of different samples

Sample No.	Diffraction angles $\theta/^\circ$			a_0/nm	c_0/nm	Theoretical ^[36]	
	(200)	(101)	(210)			a_0/nm	c_0/nm
A	13.55	16.83	18.04	0.761 310	0.291 532		
B	13.54	16.91	18.01	0.760 373	0.290 863	0.760 3	0.290 7
C	13.56	16.85	18.06	0.760 968	0.291 261		

表 2 不同样品 β - Si_3N_4 晶胞参数测定用相关参数Table 2 Relevant parameters for measuring β - Si_3N_4 crystal cell parameters of different samples

Sample No.	λ/nm	α_1	α_2	α_3	γ_1	γ_2	γ_3	δ_1	δ_2	δ_3
A	0.154 178	4	1	5	0	1	0	17.632	21.069	22.214
B	0.154 178	4	1	5	0	1	0	17.621	21.147	22.186
C	0.154 178	4	1	5	0	1	0	17.643	21.089	22.233

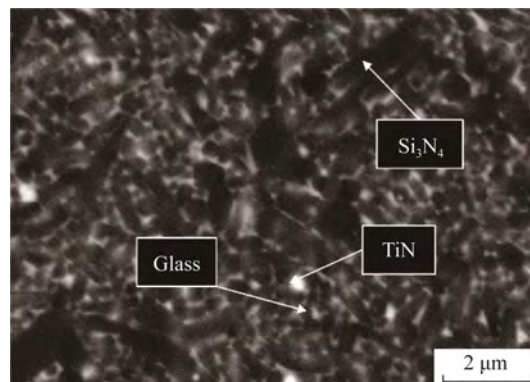
相的温度降低,此时,体系内扩散主要是以 α - Si_3N_4 向 β - Si_3N_4 转变的沉淀扩散为主,Al 和 O 的扩散相对困难,其进入到氮化硅基体中的量较少,导致样品 B 的晶胞参数与理论值接近。相反,TiN 和 WC 的加入使得体系中开始产生液相的温度保持在一个较高的水平,Al 和 O 的扩散相对容易,Al 和 O 原子更容易固溶进入氮化硅基体中,使得样品 A 和样品 C 的晶胞参数较理论值明显偏大。由此可以认为 Fe_3Si 低温液相的生成抑制了 Al 和 O 向氮化硅基体的扩散^[30-35]。

Al 和 O 原子固溶进入氮化硅基体中使得晶胞参数增大,表明样品 A 和样品 C 不再是纯 β - Si_3N_4 陶瓷,而是有部分 Sialon 相生成^[37]。现有研究显示,Sialon 相是一种 Si-Al-O-N 体系固溶体的总称,其 XRD 谱与 β - Si_3N_4 的基本一致,难以在图 1 中进行区分。具有 β - Si_3N_4 结构的 β -Sialon 相拥有优良的综合性能,强度、韧性、抗腐蚀性和耐磨性等都相较于单纯的 β - Si_3N_4 陶瓷要高一些,是一种良好的结构组织^[38]。因此,添加 TiN 和 WC 来使 Al 和 O 原子固溶进入形成 β -Sialon 固溶体能使 β - Si_3N_4 的性能更进一步的提高,使产品获得更广泛的应用前景。

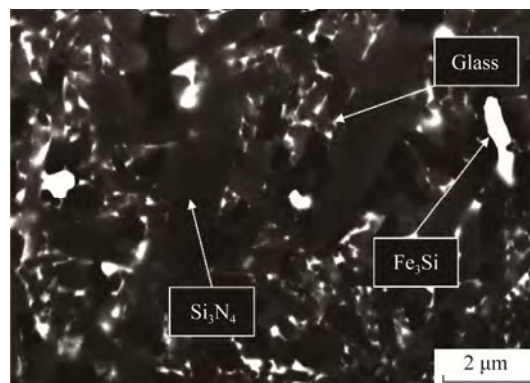
2.2 晶粒组织

图 2 为样品 A、样品 B 和样品 C 的 CBS 晶粒组织形貌。由图 2 可以看出,样品 A 平均晶粒尺寸小于 $1\text{ }\mu\text{m}$,长棒状的 β - Si_3N_4 晶粒发育较好, β - Si_3N_4 晶粒之间为 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 玻璃相(非晶相),晶粒间分散一些高亮的 TiN 相(图 2a)。样品 B 为粗细晶共存的结构,粗大晶粒的尺寸约为 $4\text{ }\mu\text{m}$ 到 $5\text{ }\mu\text{m}$,以骨架的形态桥联在一起,细小晶粒的尺寸约为几百纳米,填隙在大的晶粒骨架之间, β - Si_3N_4 晶粒之间也有玻璃相存在, β - Si_3N_4 晶粒之间的高亮颗粒为 Fe_3Si 相(图 2b)。样品 C 的平均晶粒尺寸约为 $1\text{ }\mu\text{m}$,但晶粒大小不一,显示出晶粒组织的不均匀性, β - Si_3N_4 晶粒之间的高亮颗粒为 WC 相(图 2c)。结合图 1 的 XRD 谱可见,样品 A、样品 B 和样品 C 的 β - Si_3N_4 晶粒发育得均比较好,非晶的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ 玻璃相均以网状包裹着 β - Si_3N_4 晶粒;样品 B 和样品 C 虽有 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 伴随 β - Si_3N_4 晶体一起从液相中析出,但由

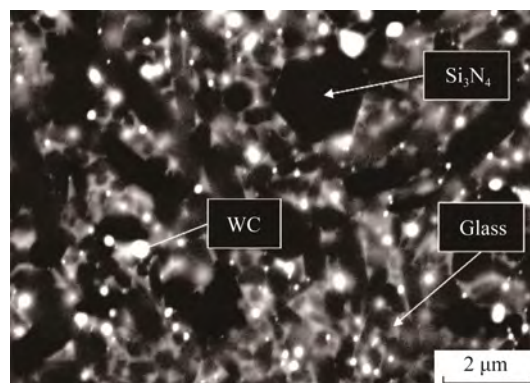
于 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相含量很低且其背散射电子产额与 Si_3N_4 几乎相同,难以在图 2 的 CBS 显微组织中与 β - Si_3N_4 加以区分。



(a) Sample A



(b) Sample B



(c) Sample C

图 2 不同样品的扫描电子显微镜 CBS 显微组织
Fig. 2 Scanning electron microscopy CBS microstructure of different samples

样品 A、样品 B 和样品 C 晶粒组织的不同与其添加不同的过渡金属化合物有关。前文已经提到 Fe_3Si 的熔点为 $1\,120\text{ }^\circ\text{C}$ 远低于 Si_3N_4 的相变温度, Fe_3Si 在进入烧结反应之前就已经熔化了。 Fe_3Si 的加入降低了烧结体系的液相点, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶界先一步软化, 晶粒表面的活性提高, 晶界开始迁移, 体系进入了易扩散状态, 在达到相变温度之前, 部分 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒因晶界迁移相互合并而得到粗化, 为相变后样品 B 中粗大 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的来源。TiN 的熔点远高于 Si_3N_4 的相变温度, 使得烧结体系的液相点较比加入 Fe_3Si 显著提高; 同时, TiN 和 Si_3N_4 中都有 N 元素, 两者界面相容性较好^[15–18]。以上 2 个因素使得 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转变时的形核密度较高, 再加之 TiN 颗粒对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶界的钉扎作用^[15–18], 导致样品 A 的晶粒细小均匀。WC 的熔点也远高于

Si_3N_4 的相变温度, 与 TiN 不同, WC 的引入能有效降低 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 沉淀析出并继续生长的激活能^[23], 因此, 在促进烧结的同时, 晶粒也会有一定程度的长大, 故样品 C 的晶粒尺寸要比样品 A 的明显偏大。

可见, 相比 Fe_3Si 和 WC, 添加 TiN 有利于通过 HIP 烧结获得晶粒组织细小均匀的 Si_3N_4 陶瓷轴承球, 陶瓷球因此具有较好的韧性和耐磨性等综合力学性能。

2.3 晶界偏聚与界面润湿

图 3 为通过球差校正透射电子显微镜观察到的不同样品中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶界及其两侧晶粒的 HAADF-STEM 照片及 STEM 模式下通过采集并分析特征 X 射线能量谱(EDS)而得到的烧结助剂元素晶界偏聚特征。由图 3 可以看出, 晶界处存在非晶的玻璃相, 主要由 Al、O 和 Y 等元素构成。Al 和 O 元素由晶

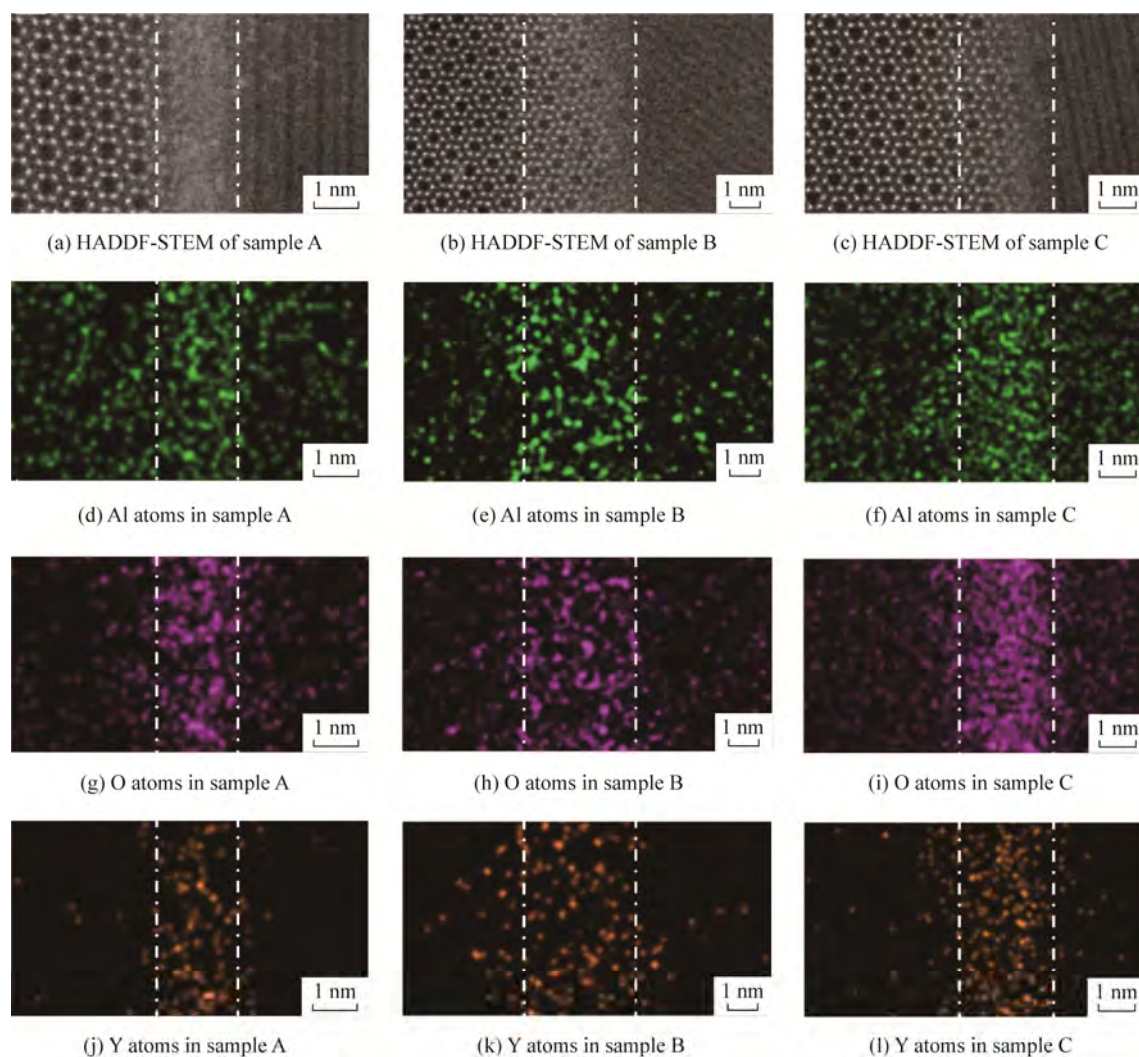


图 3 不同样品的球差校正透射电子显微镜 HAADF-STEM 晶界及晶内原子像晶界偏聚和晶内扩散的 EDS 谱

Fig. 3 HAADF-STEM grain boundary and intra grain atomic images and grain boundary segregation and intra grain diffusion EDS spectra for different samples

界向晶内扩散(图 3d~图 3i)量要远比 Y 元素高(图 3j~图 3l), 这是因为 Y 元素的原子半径远大于 Si 和 N, Y 原子很难通过扩散进入 β - Si_3N_4 基体。另外一个比较明显的特征是样品 A 和样品 C 中 Al 由晶界向晶内的扩散存在较清晰的浓度梯度(图 3d 和图 3f), 大量 Al 原子通过扩散进入到氮化硅基体中; 相反, 样品 B 中的 Al 原子则主要聚集在晶界处。这与上文测定的样品 A 和样品 C 具有较大的晶胞参数以及可能出现 Sialon 相的结果一致。

图 4 为在球差矫正透射电子显微镜 STEM 模式下通过采集并分析 EDS 获得的 Ti、Fe 和 W 原子在 Si_3N_4 晶界及其两侧的分布特征。由图 4 可以看出, 相比于 Al、O 和 Y 元素, 这些过渡金属原子在晶界上没有明显的偏聚行为, 这是因为这些过渡金属原子尺寸较大, 同时在自身所处的化合物中键合较强烈, 难以发生较自由的互扩散, 只有表面的少量原

子能够在高温下的液相环境中进行短程扩散, 无法进入到氮化硅之间的晶界处并发生偏聚。

图 5 为氮化硅基体与添加的过渡金属化合物之间的界面特征。由图 5 可见, 样品 A 中 TiN 与 Si_3N_4 之间的界面类似于 Si_3N_4 与 Si_3N_4 之间的晶界, 呈现平直特征, 表明 TiN 与 Si_3N_4 之间的润湿性很好(图 5a)。样品 B 内 Fe_3Si 与周围 Si_3N_4 之间的界面较圆润, 向 Fe_3Si 一侧凹进, 没有明显棱角, 这是因为 Fe_3Si 在反应时液化较早, 同时反应结束后凝固较晚, 在体系内流动性较好, 其与氮化硅基体之间的润湿角较大, 处于不润湿状态(图 5b)。样品 C 中的 WC 与 Si_3N_4 之间的界面也较圆润, 向 Si_3N_4 一侧凹进, 亦处于不润湿状态。由此可见, 不同的过渡金属化合物与 Si_3N_4 基体之间的润湿性是不同的, 甚至存在较大差异, 这会影响界面结合强度, 进而会影响氮化硅陶瓷轴承球的力学性能^[39-41]。

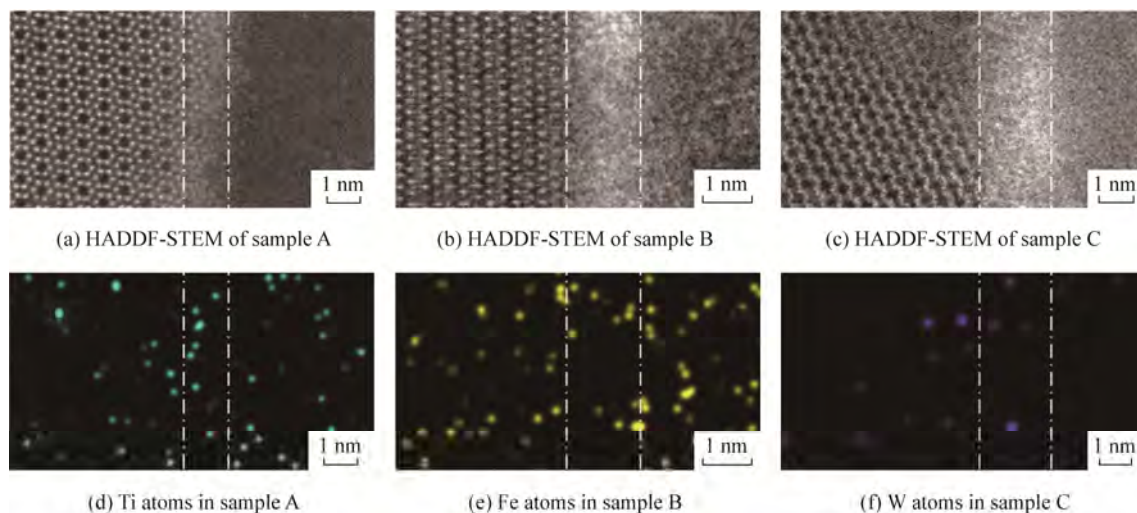


图 4 不同样品的球差矫正透射电子显微镜 HAADF-STEM 晶界及晶内原子像及晶界偏聚和晶内扩散的 EDS 谱

Fig. 4 HAADF-STEM grain boundary and intra grain atomic images of different samples as well as grain boundary segregation and intra grain diffusion EDS spectra

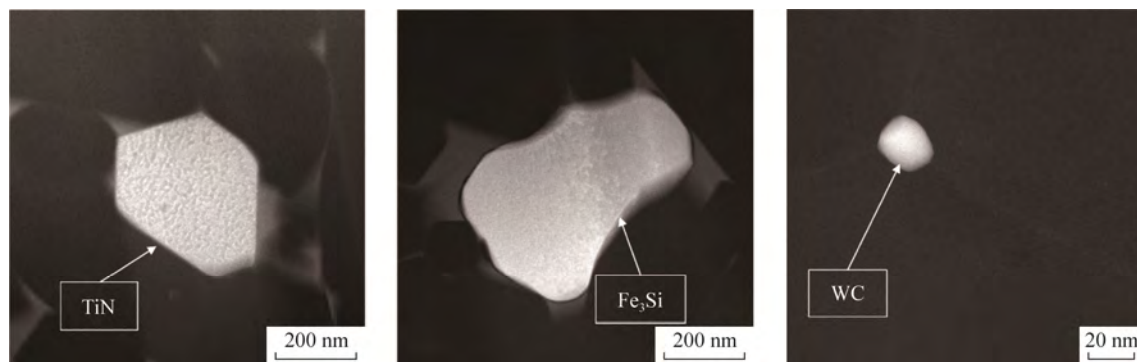


图 5 不同样品的球差矫正透射电子显微镜 HAADF-STEM 像及 TiN、 Fe_3Si 和 WC 与氮化硅之间的界面润湿状态

Fig. 5 HAADF-STEM images of different samples corrected for spherical aberration, showing the interfacial wetting state between TiN, Fe_3Si and WC and silicon nitride

2.4 力学性能

表 3 和表 4 分别为 A、B 和 C 3 个样品各随机选择的 5 个位置测试的纳米压痕硬度 H_{IT} 和弹性模量 E_{IT} 。由表 3 和表 4 可以看出, 3 个样品的硬度 H_{IT} 和弹性模量 E_{IT} 存在明显差异, 表现为 A 样品的 H_{IT} 和 E_{IT} 最大, B 样品次之, C 样品最小。

表 3 不同样品的压痕硬度 H_{IT} 测定结果

Table 3 Results of Indentation Hardness for different samples

Sample No.	H_{IT} (Random testing)/GPa					Mean value	Standard deviation
	Point A	Point B	Point C	Point D	Point E		
A	21.9	21.4	21.2	20.9	20.9	21.3	0.42
B	21.4	21.2	20.2	19.6	19.5	20.1	0.78
C	20.9	19.8	19.1	18.9	18.5	19.1	0.54

表 4 不同样品的弹性模量 E_{IT} 测定结果

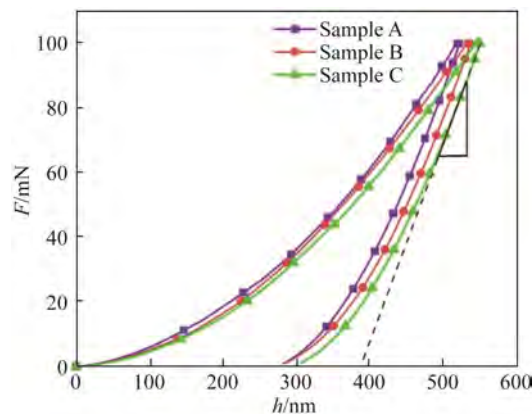
Table 4 Measurement results of elastic modulus for different samples

Sample No.	E_{IT} (Random testing)/GPa					Mean value	Standard deviation
	Point A	Point B	Point C	Point D	Point E		
A	321.7	316.3	321.3	319.4	320.8	319.9	2.19
B	312.3	292.8	297.8	310.2	299.8	302.6	8.35
C	295.2	287.7	288.0	289.0	297.8	291.5	4.65

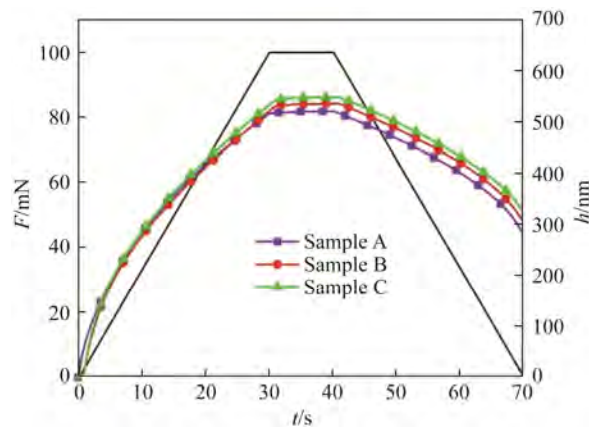
其原因主要如下几个方面: 1) 样品 A 因添加了 TiN, 其在烧结过程中抑制了不良产物 Si_2N_2O 相的析出, 样品 B 和样品 C 因分别添加了 Fe_3Si 和 WC, 其烧结产物中有 Si_2N_2O 相析出, 特别是样品 C, Si_2N_2O 相析出最多; 2) 样品 A 因添加了 TiN, 其烧结组织晶粒细小均匀, 而样品 B 和样品 C 则不然; 3) 样品 A 的晶胞参数最大, 烧结过程中 Al 和 O 特别是 Al 溶于氮化硅基体中的量最多, 形成具有一定固溶强化效应的 Sialon 相的量也最多, 尽管样品 C 的晶胞参数也大于理论值, 也有 Sialon 相生成, 但是, 因为有多数 Si_2N_2O 相析出, 晶粒组织不均匀, 且没有类似于样品 B 由粗大晶粒桥接构成的骨架结构, 其硬度和弹性模量均不及样品 B; 4) 样品 A 中 TiN 与氮化硅基体之间有很好的界面润湿性, 而样品 B 中 Fe_3Si 以及样品 C 中 WC 与氮化硅基体之间的界面润湿性较差。

为了更直观地对比不同样品的力学性能, 特选择每个样品所测 5 点中最接近其平均值的点, 并给出其载荷-压入深度曲线以及载荷-时间曲线(图 6)。由图 6 可以看出, 在相同载荷下, 样品 C 的压入深

度要略高于样品 B, 样品 B 的压入深度又略高于样品 A 的。同样载荷能够对样品 C 造成更大的破坏, 而样品 A 抵御外界压应力的能力更强一些, 这种差异显然与 3 个样品因添加不同的过渡金属化合物导致烧结组织结构的上述差异直接相关。



(a) Load-depth curves



(b) Load-time curves

图 6 不同样品的纳米压痕载荷-压入深度曲线和载荷-时间曲线

Fig. 6 Nanoindentation load-depth curves and load-time curves for different samples

3 结论

在 1780 °C 烧结温度下, 以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 作为烧结助剂基础上, 少量 Ti、Fe 和 W 等过渡金属化合物的添加对热等静压烧结氮化硅陶瓷球的组织结构和力学性能有重要影响, 主要结论如下:

1) 添加 TiN 可有效抑制烧结过程中有害物相 Si_2N_2O 的生成; 添加 TiN 和 WC 有利于烧结过程 Al 和 O 向氮化硅基体中扩散, 晶胞参数增大, 形成性能更好的 Sialon 相, 添加 Fe_3Si 则不具有这种作用。

2) 添加 TiN 可细化烧结组织, 获得晶粒尺寸细小均匀的 $\beta-Si_3N_4$ 组织; 添加 Fe_3Si 会生成粗大

β - Si_3N_4 晶粒相互穿插桥接且其空隙填充细小 β - Si_3N_4 晶粒的特定烧结组织; 添加 WC 则生成粗细晶共存的非均匀组织。

3) 较比添加 Fe_3Si 和 WC, 添加 TiN 的氮化硅陶瓷球具有更好的力学性能, 比如更高的硬度和更大的弹性模量, 这得益于其具有细小均匀的组织结构和 Sialon 相的生成, 且没有害物相 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的析出。

参考文献:

- [1] WU X, LI Y, JIANG P, et al. *In-situ* synthesis of 15R-Sialon from Al- Si_3N_4 - Al_2O_3 composite at 1 500 °C via liquid-phase sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(3): 2268–2276.
- [2] JIANG C X, ZHUANG Y H, WANG J J, et al. Preparation, microstructure, and properties of GPS silicon nitride ceramics with β - Si_3N_4 seeds and nanophase additives[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2022, 19(5): 2533–2544.
- [3] HU J B, ZHANG B, LI C, et al. Fabrication of Si_3N_4 ceramics with high thermal conductivity and flexural strength via novel two-step gas-pressure sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(12): 4846–4854.
- [4] MA B Y, TANG Y D, DENG C J. Effects of Al_2O_3 - Y_2O_3 / Yb_2O_3 additives on microstructures and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by hot-pressing sintering[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2022, 46: 2523–2532.
- [5] KUMAR K, KIM M J, OH H M, et al. Fabrication of highly dense Si_3N_4 via record low-content additive system for low-temperature pressureless sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(7): 4669–4680.
- [6] SUN L, FANG J, GUO S, et al. Effect of $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the crystallization behaviour of Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 glass-ceramic and its wettability on Si_3N_4 ceramic[J]. Ceram Inter, 2022, 48(14): 20053–20061.
- [7] BAKE A, HAKEEM A S, AHMED B A, et al. Effect of nano-and micro-sized Si_3N_4 powder on phase formation, microstructure and properties of β -Sialon prepared by spark plasma sintering[J]. Ceram Inter, 2022, 48(2): 1916–1925.
- [8] KUMAR K, PARK Y J, KIM M J, et al. Influence of ternary oxide additives on thermal conductivity of pressureless sintered Si_3N_4 [J]. Mater Lett, 2022, 328: 133189.
- [9] ZHANG Y, YAO D, ZUO K, et al. Combustion Synthesis of Si_3N_4 -BN-SiC Composites by *in-situ* Introduction of BN and SiC[J]. J Inorg Mater, 2022, 37(5): 574–578.
- [10] TSUKAHO Y, DAISUKE K, TAKUMA T, et al. Electrical resistivity of Si_3N_4 ceramics with Yb_2O_3 additive[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 105(3): 2046–2057.
- [11] 王文雪, 张晶, 颜家森, 等. 烧结助剂含量对氮化硅陶瓷球致密化和力学性能的影响[J]. 轴承, 2021(4): 23–27.
WANG Wenxue, ZHANG Jing, YAN Jiasen, et al. Bearing (in Chinese), 2021(4): 23–27.
- [12] 青木克之, 小松通泰, 船木开, 等. 氮化硅烧结体及其制造方法、及使用其的耐磨部件和轴承. CN Patent 103764596A[P]. 2014–04–30.
AOKI Katsuyuki, KOMATSU Michiyasu, FUNAKI Kai, et al. Silicon nitride sintered body, method for producing same, and abrasion-resistant member and bearing each produced using same. CN Patent 103764596A[P]. 2014–04–30.
- [13] 小松通泰, 高尾实. 氮化硅耐磨部件及其制造方法. CN Patent 102951905A[P]. 2013–03–06.
KOMATSU Michiyasu, TAKAO Minoru. Bearing rolling ball and method for manufacturing the same. CN Patent 102951905A[P]. 2013–03–06.
- [14] 张晶, 王文雪, 孙峰, 等. 烧结温度对氮化硅陶瓷球显微结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(1): 252–257.
ZHANG Jing, WANG Wenxue, SUN Feng, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2021, 40(1): 252–257.
- [15] BELLOSI A, GUICCIARDI S, TAMPIERI A. Development and characterization of electroconductive Si_3N_4 -TiN composites[J]. J Eur Ceram Soc, 1992, 9(2): 83–93.
- [16] PAULASTO M, KIVILAHTI J K, VAN LOO F J J. Interfacial reactions in Ti/ Si_3N_4 and TiN/Si diffusion couples[J]. J Appl Phys, 1995, 77(9): 4412–4416.
- [17] SINGH H, HAYAT M, HUANG S F, et al. An *in situ* neutron diffraction study of phase formation during Ti- Si_3N_4 powder sintering[J]. Adv Powder Mater, 2022, 1(1): 100001.
- [18] SUN N, WANG Z H, YU B, et al. Effects of Ti(C, N) addition on the microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered Si_3N_4 /Ti(C, N) ceramic tool material[J]. Ceram Int, 2020, 46(18): 28459–28466.
- [19] MOULSON A J. Reaction-bonded silicon nitride: Its formation and properties[J]. J Mater Sci, 1979, 14(5): 1017–1051.
- [20] GE Y Y, SUN S Y, WANG Q, et al. Effect of Fe-contained species on the preparation of α - Si_3N_4 fibers in combustion synthesis[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(4): 1464–1471.
- [21] PAVARAJARN V, KIMURA S. Catalytic effects of metals on direct nitridation of silicon[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 84(8): 1669–1674.
- [22] OLIVEIRA, SILVA, VIEIRA. Chemical interaction silicon nitride ceramics and iron alloys[J]. Boletín De La Sociedad Española De Cerám Y Vidrio, 2000, 39(6): 711–715.
- [23] 刘剑, 李志坚, 罗旭东, 等. 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[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(增刊 1): 241–244.
LIU J, LI Z J, LUO X D, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2018, 47(S1): 241–244.
- [24] NAZIR M H, AHMAD KHAN Z, SAEED A. Experimental analysis and modelling of c-crack propagation in silicon nitride ball bearing element under rolling contact fatigue[J]. Tribol Int, 2018, 126: 386–401.
- [25] MATSUDA S, NAKADA T. Simple mechanics model and Hertzian ring crack initiation strength characteristics of silicon nitride ceramic ball subjected to thermal shock[J]. Eng Fract Mech, 2018, 197: 236–247.
- [26] 李树棠. 金属 X 射线衍射与电子显微分析技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 125–131.
- [27] VAN WEEREN R, LEONE E A, CURRAN S, et al. Synthesis and characterization of amorphous $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(10): 2699–2702.
- [28] LI B, LI G Q, CHEN J H, et al. Formation mechanism of elongated β - Si_3N_4 crystals in Fe- Si_3N_4 composite via flash combustion[J]. Ceram Int, 2018, 44(8): 9395–9400.
- [29] 罗世永, 张家芸. 氧和铝在氧化铝中的自扩散参数评估[J]. 北京科技大学学报, 2001, 23(5): 414–417.
LUO Shiyong, ZHANG Jiayun. J Univ Sci Technol Beijing (in Chinese), 2001, 23(5): 414–417.
- [30] SHIMOO T, OKAMURA K, YAMASAKI T. Reaction between Si_3N_4

- and Fe-Ni alloy[J]. *J Mater Sci*, 1999, 34: 5525–5532.
- [31] PASTO A E. Causes and effects of Fe-bearing inclusions in sintered Si_3N_4 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1984, 67(9): C–178–C–180.
- [32] 下尾聰夫, 森内恭彦, 岡村清人. Si_3N_4 粉と Fe 粉との高温反応機構[J]. *日本金属学会誌*, 1992, 56(9): 1030–1036.
- [33] QIN H X, LI Y, NIE X, et al. Combined effect of Fe–Si alloys and carbon on Si_3N_4 stability at elevated temperatures[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(3): 3290–3296.
- [34] MARTINAVIČIUS A, VAN LANDEGHEM H P, DANOIX R, et al. Mechanism of Si_3N_4 precipitation in nitrided Fe–Si alloys: A novel example of particle-stimulated-nucleation[J]. *Mater Lett*, 2017, 189: 25–27.
- [35] WANG L J, QI Q, CAI P, et al. New route to improve the fracture toughness and flexural strength of Si_3N_4 ceramics by adding FeSi_2 [J]. *Scr Mater*, 2017, 126: 11–14.
- [36] BILLY M, LABBE J C, SELVARAJ A, et al. Modifications structurales du nitrure de silicium en fonction de la temperature[J]. *Mater Res Bull*, 1983, 18(8): 921–934.
- [37] BAKE A, HAKEEM A S, AHMED B A, et al. Effect of nano- and micro-sized Si_3N_4 powder on phase formation, microstructure and properties of β' -SiAlON prepared by spark plasma sintering[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(2): 1916–1925.
- [38] TIAN X K, SU K, OUYANG D Z, et al. Effect of impurities of Fe_2O_3 and TiO_2 in bauxite on oxidation kinetics of β -SiAlON powders[J]. *Corros Sci*, 2022, 203: 110374.
- [39] SOBCZAK N. Effects of titanium on wettability and interfaces in aluminium/ceramic systems[C]//Proceedings of the International Conference on ICCCI 2003, Kurashiki, Japan, 2003: 83–91.
- [40] XIONG H P, DONG W, CHEN B, et al. Wettability of Ni–V, Co–V, and Ni–Cr–V system brazing alloys on Si_3N_4 ceramic and interfacial reactions[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 474(1–2): 376–381.
- [41] IYER H, XIAO Y C, DURLIK D, et al. Wettability of carbon (C), silicon carbide (SiC), and silicon nitride (Si_3N_4) with liquid silicon (Si)[J]. *JOM*, 2021, 73(1): 244–252.