



Si₃N₄陶瓷材料晶界特征分布研究

赵明亮 陈松 孙峰 张晶 林燕 张伟儒 王卫国

Grain boundary character distributions in Si₃N₄ ceramics

Zhao Ming-Liang Chen Song Sun Feng Zhang Jing Lin Yan Zhang Wei-Ru Wang Wei-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 226801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210233

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210233>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高压下纳米晶ZnS晶粒和晶界性质及相变机理

Grain and grain boundary characteristics and phase transition of ZnS nanocrystallines under pressure

物理学报. 2020, 69(14): 147202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200240>

包含倾斜晶界的双晶ZnO的热输运行为

Heat transport behavior of bicrystal ZnO containing tilt grain boundary

物理学报. 2020, 69(3): 033101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190627>

Fe–Cr合金晶界偏析及辐照加速晶界偏析的相场模拟

Phase field simulation of grain boundary segregation and radiation-enhanced segregation in Fe–Cr alloys

物理学报. 2021, 70(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201840>

高压下金红石相TiO₂的晶界电学性质

Grain boundary electrical characteristics for rutile TiO₂ under pressure

物理学报. 2019, 68(20): 206401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190630>

取向角对小角度非对称倾斜晶界位错运动影响的晶体相场模拟

Phase field crystal simulation of effect of misorientation angle on low-angle asymmetric tilt grain boundary dislocation motion

物理学报. 2020, 69(14): 140504 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200133>

利用Pr70Cu30晶界扩散改善烧结钕铁硼废料矫顽力的研究

Coercivity enhancement of waste Nd–Fe–B magnets by Pr70Cu30 grain boundary diffusion process

物理学报. 2018, 67(6): 067502 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172551>

Si₃N₄ 陶瓷材料晶界特征分布研究*

赵明亮¹⁾ 陈松^{1)†} 孙峰²⁾ 张晶²⁾ 林燕¹⁾ 张伟儒²⁾³⁾ 王卫国^{1)‡}

1) (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, 淄博 255022)

3) (中材高新材料股份有限公司, 北京 100021)

(2021年2月1日收到; 2021年7月30日收到修改稿)

晶界的结构对氮化硅陶瓷材料的物理和化学性能、特别是高温力学性能有重要影响. 本文利用基于电子背散射衍射技术、体视学及统计学的五参数分析法研究了国产和国外产热等静压烧结的商用氮化硅轴承球样品的晶界特征分布. 结果表明, 两个样品的晶界取向差分布均在约 180°处出现异常, 相关晶界占总晶界的比例明显高于随机分布, 其取向差主要包括 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ$ 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$, 分别对应 $\Sigma 2$ 和 $\Sigma 3$ 晶界. 两个样品中的 $\Sigma 2$ 晶界的界面匹配基本一致, 均以 $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 基面/基面匹配为主, 但二者 $\Sigma 3$ 晶界的界面匹配存在很大差异, 表现为国产样品以 $\{-1\ 2\ -1\ 0\}/\{-1\ 2\ -1\ 0\}$ 柱面匹配为主, 而国外产样品以 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 柱面匹配为主; 具有 $\{-1\ 2\ -1\ 0\}/\{-1\ 2\ -1\ 0\}$, $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 和 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 三种界面匹配特征的晶界, 其面重合点密度分别为 $2.45/\text{nm}^2$, $7.95/\text{nm}^2$ 和 $9.10/\text{nm}^2$, 晶界的结构有序度依次升高. 分析指出, 具有 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 界面匹配特征的 $\Sigma 3$ 晶界以及具有 $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 界面匹配特征的 $\Sigma 2$ 晶界是氮化硅陶瓷材料中的一类特殊晶界.

关键词: 氮化硅陶瓷, 电子背散射衍射, 晶界特征分布, 晶界界面匹配**PACS:** 68.35.-p, 68.37.-d**DOI:** 10.7498/aps.70.20210233

1 引言

氮化硅作为一种先进陶瓷材料, 具有耐磨、耐蚀、自润滑和优异的高温力学性能, 广泛用作超高温结构材料、散热功能材料和耐磨耐蚀材料. 例如, 涡轮机热导体、燃气轮机叶片、轴承和电解铝设备关键部件等^[1-3]. 然而, 随着现代装备制造业的快速和高质量发展, 人们对氮化硅陶瓷材料性能提出了更高要求, 如新一代涡轮发动机向高流量比、高推重比和高转速方向发展, 要求氮化硅陶瓷具有更高的高温蠕变开裂抗力和高周疲劳开裂抗力^[4]; 当代电解铝行业为了实现节能降耗, 要求其关键部件

材料氮化硅陶瓷具有更高的耐受特殊介质和特殊气氛的腐蚀抗力^[5]. 因此, 如何进一步提升高温力学性能、高周疲劳性能和特殊环境下的腐蚀性能, 是氮化硅陶瓷材料研究领域亟待解决的共性关键问题.

有研究表明, 氮化硅陶瓷的高温蠕变开裂和高周疲劳开裂, 以及特殊环境中的腐蚀破坏均与留存在材料晶界处的烧结助剂密切相关^[6-8]. 这是因为, 相比于氮化硅基体, 烧结助剂是玻璃相, 没有固定熔点, 随温度升高存在连续软化行为, 且在高温受力条件下会引起氮化硅晶粒沿晶界滑动, 导致蠕变开裂问题; 其次, 烧结助剂的强度远不及氮化硅基体, 且塑性很差, 高转速条件下的高周疲劳裂纹

* 中央引导地方科技发展专项 (批准号: 2019L3010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gxchensong@126.com‡ 通信作者. E-mail: wang.wei.guo@163.com

往往萌生于烧结助剂处;再者,烧结助剂的耐蚀性不及氮化硅基体,在特殊环境下的腐蚀优先产生于烧结助剂,进而沿烧结助剂发展为沿晶界腐蚀开裂,即晶界腐蚀开裂.针对上述问题,人们主要从三个方面对氮化硅陶瓷的性能进行改进:1)通过优化烧结助剂的组成和配比来改变晶界玻璃相的构成,以提高其耐熔度,进而改善氮化硅陶瓷的高温力学性能^[9,10].但是,这种方法会导致液相的形成温度偏高,不利于材料的致密化,同时提高烧结温度也增加了成本,因此,这种方法的应用受到一定限制.2)晶界玻璃相的晶化处理^[11,12].烧结后的氮化硅陶瓷再经过一定时间的热处理,使晶界玻璃相转变为高熔点的结晶相,以减少或消除残余玻璃相来改善氮化硅陶瓷材料的高温力学性能和耐蚀性能.但高熔点结晶相的热膨胀系数往往与氮化硅基体的热膨胀系数不匹配,在高温条件下容易在高熔点结晶相或氮化硅基体生成裂纹.3)形成 Sialon 单相固溶体陶瓷,避免晶界玻璃相^[13,14].这需要特定的氮化物相作为烧结助剂,但是,其他元素进入氮化硅基体形成的多元相,其平衡规律很复杂,此类多元固溶体的制备很难控制,且制备出来的材料断裂韧性不高,很难满足实际需求.

可见,上述几种方法均是针对晶界处的烧结助剂而采取的对策,并不能从根本上显著改善氮化硅陶瓷材料的高温力学性能、高周疲劳性能和特殊环境下的腐蚀性能.考虑到晶界是 Si_3N_4 陶瓷材料的一个基本结构单元,对材料微观组织结构和性能起着至关重要的作用.那么以氮化硅晶界本身的结构和特性研究为切入点,通过设计和控制晶界特征分布 (grain boundary character distribution, GB CD) 将有可能从根本上显著提升氮化硅陶瓷材料的高温力学性能、高周疲劳性能和特殊环境下的腐蚀性能.这便是“晶界工程”(grain boundary engineering, GBE) 的研究思想,意指在多晶材料中引入高比例的特殊晶界来有效阻断一般晶界的网络连通性,从总体上显著改善材料与晶界相关的多种性能^[15,16].这类特殊晶界是指那些原子排列有序度高、能量低且结构稳定的一类晶界.目前,GBE 已在奥氏体不锈钢^[17]、铅钙合金^[18]、黄铜^[19]和镍基超合金^[20]等多种金属材料中得到广泛研究和应用,使这些材料的晶界腐蚀抗力得到了显著提升.

显然,尽快开展氮化硅晶界本身结构与特性的研究,掌握其特殊晶界的基本特征,通过 GBE 技

术引入高比例的特殊晶界,将有望从根本上显著改善氮化硅材料的高温力学性能、高周疲劳性能和特殊环境下的腐蚀性能,从而满足现代装备制造对氮化硅这一先进陶瓷材料的性能要求.因此,本文将利用电子背散射衍射 (electron backscatter diffraction, EBSD) 技术^[21]并结合五参数分析法 (five parameter analysis, FPA)^[22],首先对比研究国产和国外产热等静压 (hot isostatic pressing, HIP) 烧结的商用氮化硅陶瓷轴承球的显微组织,重点是晶界特征分布,主要包括晶界取向差分布、晶界面分布和晶界界面匹配 (grain boundary inter-connection, GBIC)^[23],以掌握两种氮化硅陶瓷轴承球的晶界结构特征,为氮化硅陶瓷材料 GBE 研究及应用奠定理论基础,提供实验依据.

2 实验过程

选用国产和国外产两种商业级 HIP 氮化硅陶瓷轴承球作为研究对象,并分别命名为样品 E (sample E) 和样品 F (sample F).首先利用金刚石线切割机从轴承球中切出厚度为 0.5 mm 的片状样品,再采用 Leica EM TXP 精研一体机对其表面进行研磨,磨布粒度由粗至细 (9 μm —2 μm —0.5 μm).然后,依次使用粒度分别为 0.05 和 0.02 μm 的 SiO_2 悬浮抛光液 (国产标乐公司产) 对研磨后的样品进行机械抛光.最后,利用 Leica EM TIC 3X 三离子束抛光机对样品进行电压递减三步骤离子抛光即 5 kV/45 min, 4.5 kV/45 min 和 4 kV/90 min.为避免荷电效应,经离子抛光的样品再经 Leica EM ACE200 真空镀膜仪镀膜 2—6 nm 后才可进行 EBSD 测试.为观察两个样品的晶粒形貌,经机械抛光后的样品进行 50 $^\circ\text{C}$ 水浴氢氟酸 (HF) 腐蚀 240 min, 超声清洗干燥后待用.

将上述制备好的样品置入配有 Oxford Aztec 附件的美国 FEI 公司产 Nova nano 450 热场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 中进行 EBSD 测试,测试参数为:加速电压为 15 kV,束斑尺寸为 5.5,步长为 0.05 μm ,测试区域为 8 μm ×8 μm .为保证结果具有统计代表性,每个样品均测试多个区域,采集到的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界数量均超过 50000 条.对测得的 EBSD 原始数据进行处理,得到全欧拉角显微组织图、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界网络图、取向成像显微图

(orientation imaging microscopy, OIM) 和取向分布函数图 (orientation distribution function, ODF). 对 OIM 图做进一步数据处理, 重点是提取晶界迹线的相关信息, 主要包括晶界迹线的长度、晶界迹线所关联的两相邻晶粒之间的取向差以及晶界迹线在两晶粒晶体学空间中的取向, 等等. 在此基础上, 对所提取的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶胞参数为 $a = b = 0.76 \text{ nm}$, $c = 0.29 \text{ nm}$, $c/a = 0.38$; 空间群 $P63/m, 176$ ^[24]) 按照其取向差 (轴角对) 特征进行过滤, 即先进行以旋转轴为特征的轴过滤 (偏差为 $\pm 5^\circ$), 再对轴过滤后的晶界进行以旋转角为特征的角度过滤 (偏差为 $\pm 2.5^\circ$), 这样就可以把全部 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界分成若干组, 且每组晶界具有各自固定的取向差特征.

为了更加准确地掌握 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界结构特征, 对比分析两种氮化硅陶瓷轴承球产品的差异, 利用 Rohrer^[22] 基于体视学原理的 FPA 方法对上述过滤出来的每组晶界的晶界面分布进行统计分析, 给出晶界面分布的 FPA 图 (即晶界面法线方向在 $(0\ 0\ 0\ 1)$ 上的极射赤面投影). 通过对比 FPA 图中的取向强点 (本文只关注最强点和次强

点), 结合晶体学有关理论进行分析后, 便可以确定每组晶界的 GBIC 特征, 即晶界结构的本征参量. 最后利用近重位点阵理论 (near coincidence site, NCS)^[25], 考虑 Si_3N_4 晶体具体结构及 N 原子和 Si 原子在各晶面内的标准分布, 确定具有特定界面匹配特征晶界的面重合点密度 (planar coincident site density, PCSD)^[26], 即面重合原子密度. 确定晶界 GBIC 的详细过程可参考 Wang 等近年来公开发表的相关工作^[23,27,28].

3 实验结果与讨论

3.1 显微组织及取向差分布

图 1 给出样品 E 和 F 的 EBSD 全欧拉角显微组织. 通过对比图 1(a) 和图 1(c) 与图 1(b) 和图 1(d) 可以看到, 样品 E 的长棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒较少, 而样品 F 的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒多呈细棒状. 同时, 还可以看到, 样品 E 的组织较为粗大, 晶粒尺寸分布不够均匀, 且长径比较小; 而样品 F 的组织较为细小, 晶粒尺寸分布比较均匀, 长径比较大. 图 2 给出的两个样品的 SEM 晶粒组织与图 1 是一致的. 图 3

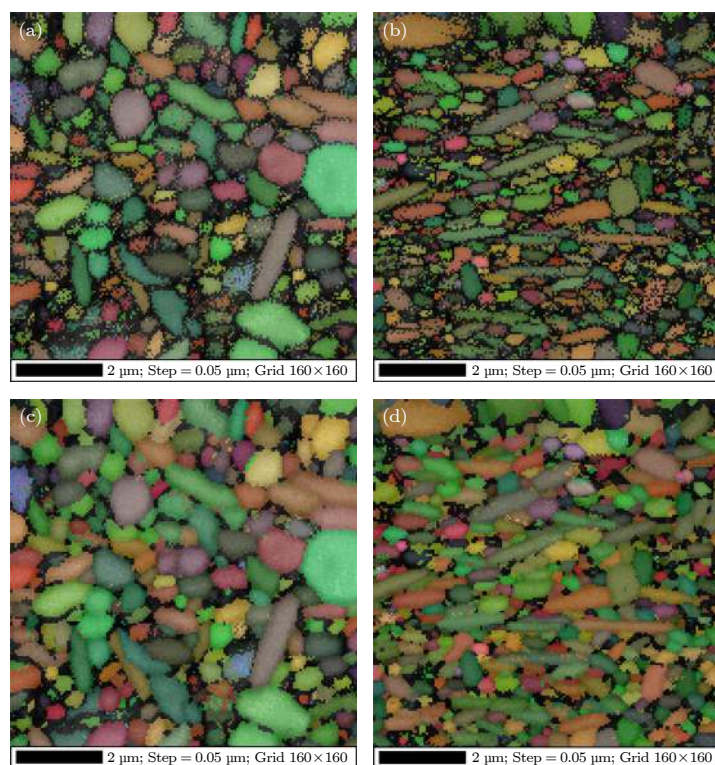


图 1 电子背散射衍射 (EBSD) 全欧拉角去噪前 (a) 和 (b) 及去噪后 (c) 和 (d) 显微组织 (a), (c) 样品 E; (b), (d) 样品 F

Fig. 1. All Euler microstructures before (a) and (b) and after (c) and (d) noise reduction, obtained by electron backscatter diffraction (EBSD): (a), (c) Sample E; (b), (d) sample F.

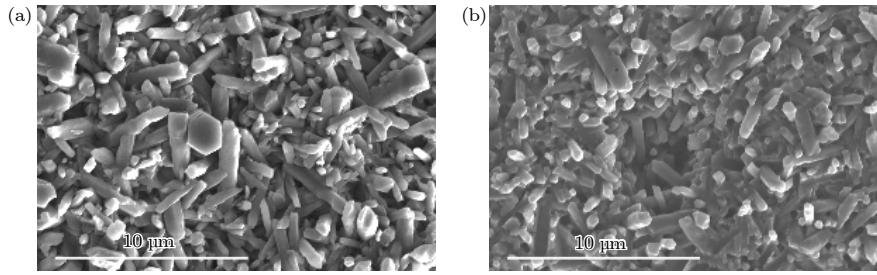


图 2 经 50 °C 氢氟酸 (HF) 浸泡 240 min 后样品 E(a) 和 F(b) 的二次电子显微组织 (SEM)

Fig. 2. The secondary electron microscopy (SEM) of sample E (a) and F (b) after soaking in hydrofluoric acid at 50 °C for 240 min.

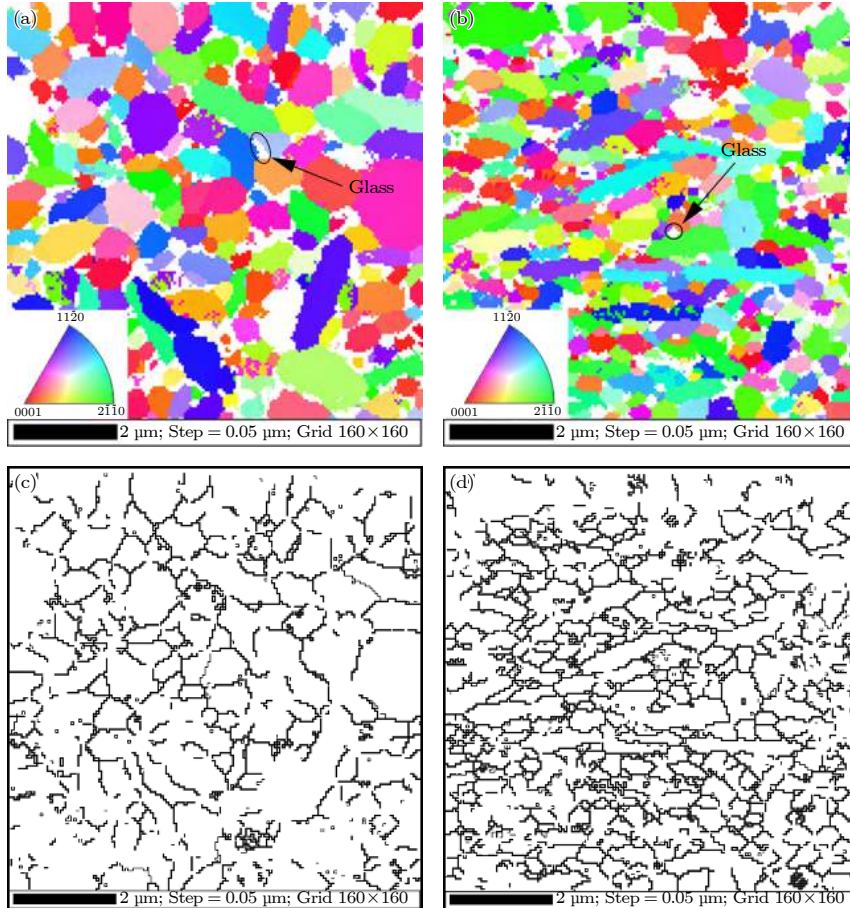


图 3 取向成像显微图 (a) 和 (b) 及 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界网络 (c) 和 (d) (a), (c) 样品 E; (b) 和 (d) 样品 F

Fig. 3. Orientation imaging microscopy (OIM) (a) and (b), and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ grain boundary networks (c) and (d): (a), (c) Sample E; (b), (d) sample F.

给出样品 E 和 F 的 OIM(图 3(a) 和图 3(b)) 及其 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界网络图 (图 3(c) 和图 3(d)). 从图 3 可以看到, 尽管两个样品的晶粒尺寸有一定差异, 但其烧结助剂 (玻璃相)(图 3(a) 和图 3(b)) 中的白色区域以及图 3(c) 和图 3(d) 中的线条断开部分) 含量及空间分布是相近的. 当然, 从 OIM 图中也可以看到两个样品中的晶粒取向分布均匀 (各种颜色分布均匀), 没有存在明显的宏观织构, 这与图 4 中的 ODF 结果是吻合的, 符合氮化硅陶瓷轴

承球的热等静压烧结工艺. 图 5 给出了样品 E 和 F 的晶界取向差分布. 从图 5 可以看出, 虽然晶界取向差分布差异不大, 整体上满足随机分布, 但是, 取向差角度大约为 180° 的晶界占总晶界的比例显著高于随机分布, 并且这一比例在两个样品中存在一定差异, 其中样品 E 的约为 5.4% (图 5(a) 中 $A+B+C$ 之和), 而样品 F 的约为 3.6% (图 5(b) 中 $A+B+C$ 之和). 为了深入探讨这一现象, 需要对所有晶界按其取向差特征 (轴角对) 进行过滤分

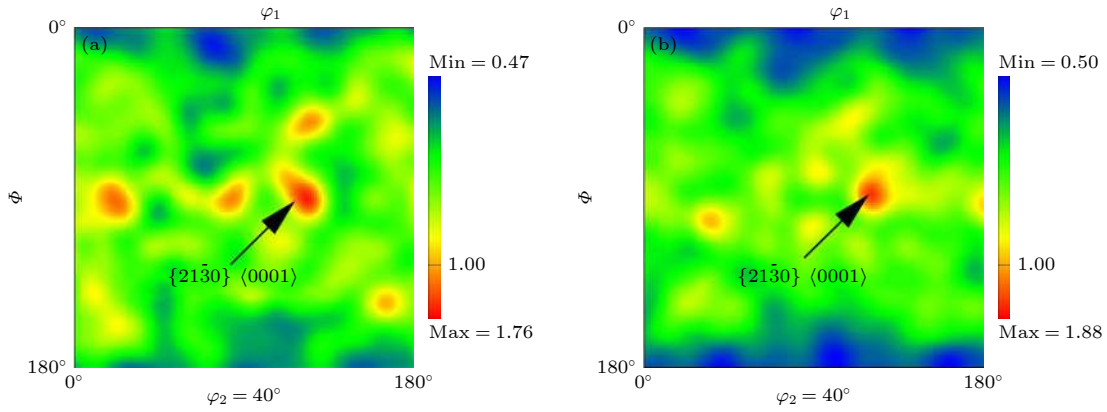


图 4 $\varphi_2 = 40^\circ$ 截面的取向分布函数图 (a) 样品 E; (b) 样品 F

Fig. 4. $\varphi_2 = 40^\circ$ section of orientation distribution function (ODF): (a) Sample E; (b) sample F.

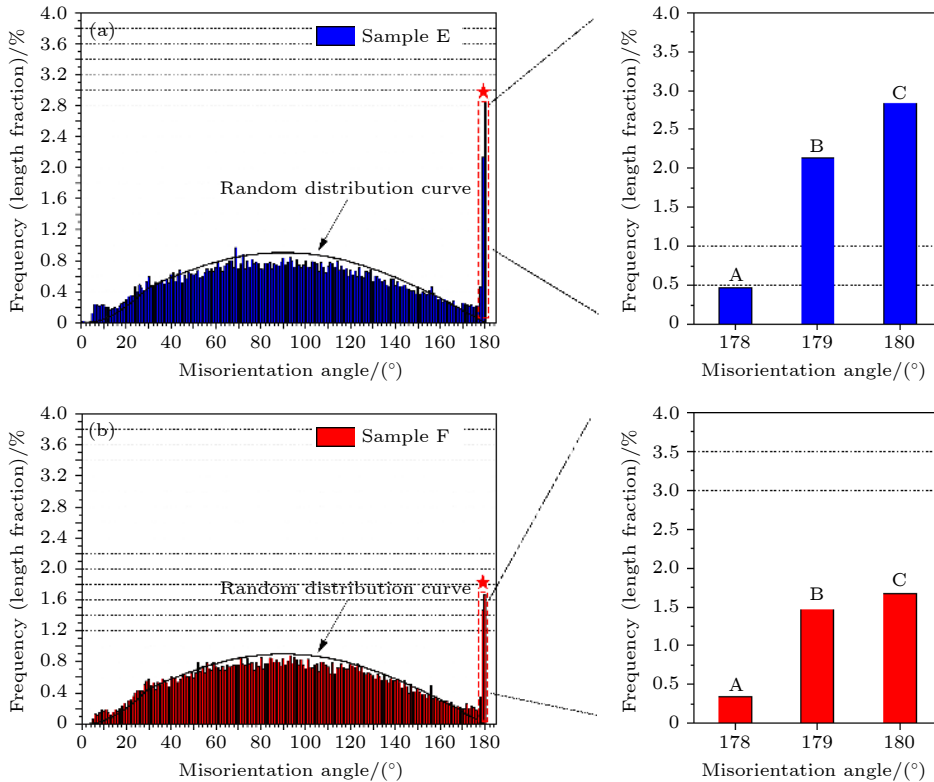


图 5 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界取向差分布图 (a) 样品 E; (b) 样品 F

Fig. 5. Misorientation distributions of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ grain boundaries of sample E (a) and F (b).

析, 并重点针对取向差角度为 180° 的晶界. 首先, 按晶界取向差旋转轴的不同对所有晶界进行轴过滤. 这些旋转轴按其密勒指数由低到高分别为 $[0\ 0\ 0\ 1]$, $[0\ 1\ -1\ 0]$, $[-1\ 2\ -1\ 0]$ 和 $[-1\ 5\ -4\ 0]$ 等共 19 个, 轴偏差设定为 $\pm 5^\circ$, 过滤出来的晶界占总晶界的比例约为 52%. 然后, 对上述轴过滤出来的晶界进行归一化处理, 发现这些晶界的旋转轴主要为 $[-1\ 2\ -1\ 0]$, $[0\ 1\ -1\ 0]$, $[2\ 1\ -3\ 0]$, $[1\ 2\ -3\ 0]$, $[-1\ 5\ -4\ 0]$ 和 $[5\ -1\ -4\ 0]$, 以这 6 个晶轴为旋转轴的晶界占到上述轴过滤出来的晶界的近 70%, 这一比例

在两个样品中的差异很小 (图 6). 在轴过滤基础上, 进一步按晶界取向差旋转角的不同进行角过滤后, 发现取向差角度为 180° 晶界的 63% 是旋转轴为 $[0\ 1\ -1\ 0]$ 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]$ 的晶界 (图 7), 即取向差为 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ$ 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$ 的晶界. 下文将主要针对这两类晶界展开分析.

取向差为 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ$ 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$ 的晶界是由相邻晶粒分别绕共同的 $[0\ 1\ -1\ 0]$ 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]$ 晶轴旋转 180° 形成的晶界. 从晶体学考虑, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 属于复式密排六方结构, 虽然其布拉菲

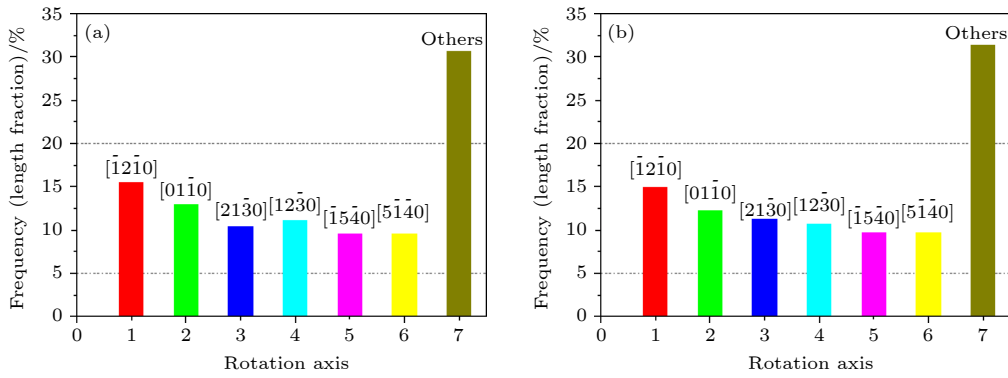


图 6 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界随旋转轴分布 (a) 样品 E; (b) 样品 F

Fig. 6. The frequencies of the gain boundaries with varied rotation axis in sample E (a) and F(b).

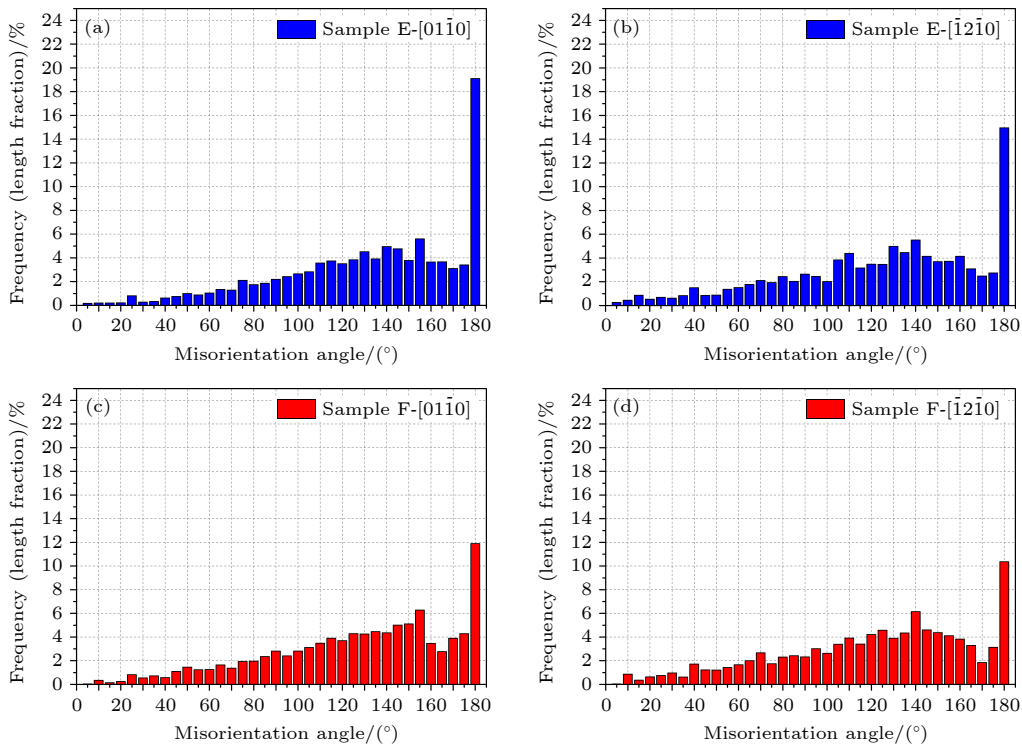


图 7 以 $[0\ 1\ -1\ 0]$ ((a) 和 (c)) 及 $[-1\ 2\ -1\ 0]$ ((b) 和 (d)) 为旋转轴的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶界取向差分布 (a), (b) 样品 E; (c), (d) 样品 F
Fig. 7. Misorientation distributions of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ grain boundaries possessing rotation axis $[0\ 1\ -1\ 0]$ (a) and (c) and $[-1\ 2\ -1\ 0]$ (b) and (d): (a), (b) Sample E; (c), (d) sample F.

点阵仍为简单六方, 但约化到每个阵点上的基元实为 2 个方向性不同的 Si_3N_4 分子, 每个晶胞内含有 14 个原子, 即 6 个硅原子和 8 个氮原子. 氮化硅的这种特定结构使其相对于其他简单六方晶胞 (如 Mg 和 Zr 等六方金属材料晶胞) 少了一种对称操作, 因此不能用简单的重位点阵来研究 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 特定取向差的点阵重合度. 类比重位点阵的定义以及将容忍偏差值设定为 $0.1a$ (a 为晶胞参数), 用原子重合占比 Q 值的倒数反映 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 特定取向差的点阵重合度, 称类 Σ 值. 对于 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ$ 取向

差, 2 个 N1 等价氮原子以及 6 个等价硅原子的重合度均为 1.0, 6 个 N2 等价氮原子完全不重合, 单胞内共有 14 个原子, 其 Q 值 = $(2 + 6)/14 = 4/7 \approx 0.57$, 其类 Σ 值 = 2 (图 8); 对于 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$ 取向差, 单胞内 2 个 N1 等价氮原子重合度均为 0.5, 6 个等价硅原子完全不重合, 6 个 N2 等价氮原子重合度均为 0.6, 单胞内共有 14 个原子, 其 Q 值 = $(2 \times 0.5 + 6 \times 0.6)/14 = 2.3/7 \approx 0.33$, 其类 Σ 值 = 3 (图 9). 因此, 参照重位点阵理论^[29], 具有 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ$ 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$ 这两种取

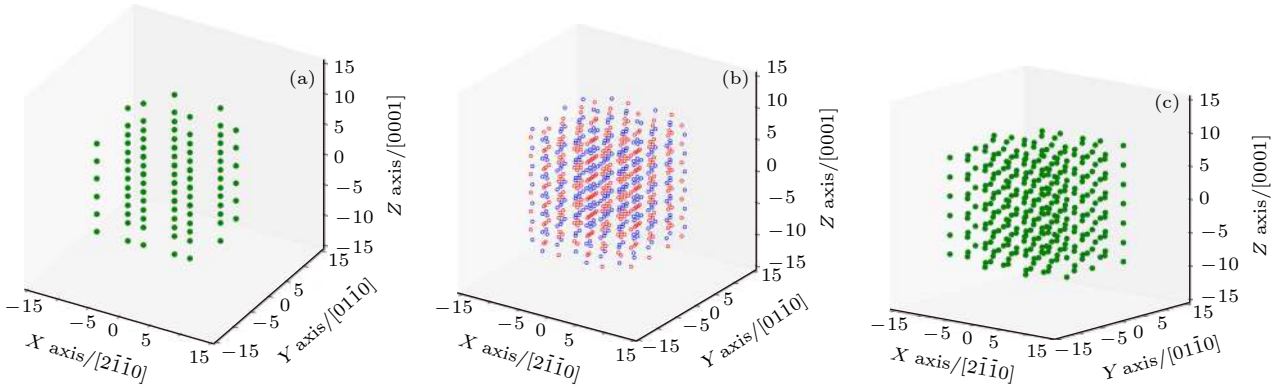


图 8 两 Si_3N_4 晶粒呈 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ(\Sigma 2)$ 取向差关系对应的重合原子示意图 (a) 2 个等价 N1 原子重合图; (b) 6 个等价 N2 原子重合图; (c) 6 个等价 Si 原子重合图. 其中蓝色圆圈和红色圆圈分别代表旋转前后的原子, 绿色圆点代表重合原子. 每个示意图均包含为 50 个 Si_3N_4 晶胞

Fig. 8. Schematic illustrations for the coincident atoms when two Si_3N_4 crystals have a misorientation of $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ(\Sigma 2)$: (a) Two identical N1 atoms; (b) 6 identical N2 atoms; (c) 6 identical Si atoms. Blue and red circles stand for the atoms before and after rotation, respectively. Green dots represent the coincident atoms. Each plot contains 50 unit cells of Si_3N_4 .

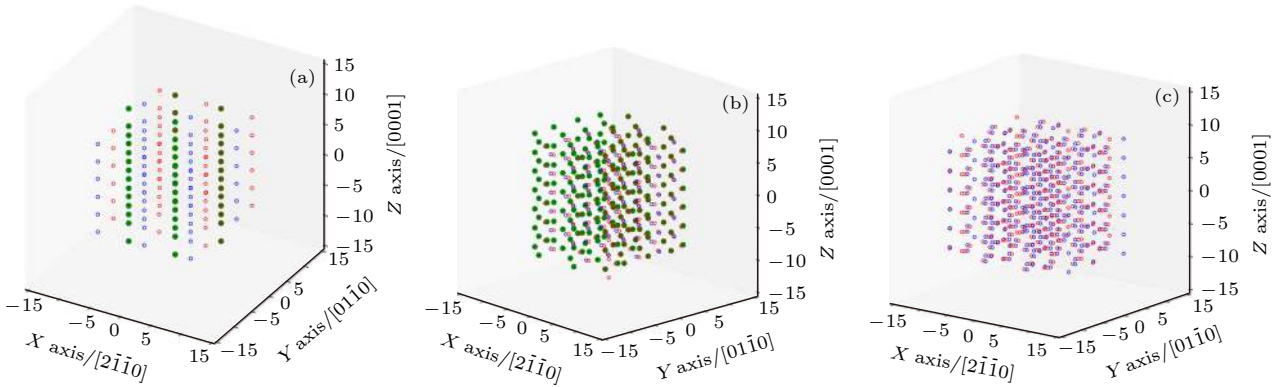


图 9 两 Si_3N_4 晶粒呈 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ(\Sigma 3)$ 取向差关系对应的重合原子示意图 (a) 2 个等价 N1 原子重合图; (b) 6 个等价 N2 原子重合图; (c) 6 个等价 Si 原子重合图. 其中蓝色圆圈和红色圆圈分别代表旋转前后的原子, 绿色圆点代表重合原子. 每个示意图均包含为 50 个 Si_3N_4 晶胞

Fig. 9. Schematic illustrations for the coincident atoms when two Si_3N_4 crystals have a misorientation of $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ(\Sigma 3)$: (a) Two identical N1 atoms; (b) 6 identical N2 atoms; (c) 6 identical Si atoms. Blue and red circles stand for the atoms before and after rotation, respectively. Green dots represent the coincident atoms. Each plot contains 50 unit cells of Si_3N_4 .

向差的晶界均属于低 Σ 值晶界, 分别为 $\Sigma 2$ 和 $\Sigma 3$ 晶界. 显然, 这只是基于取向差三参数^[30]确定的晶界特征, 还不足以解释 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ$ 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$ 晶界比例显著偏高这一现象. 下文将从晶界面分布和晶界面匹配 (GBIC) 两方面做进一步分析.

3.2 晶界面分布

图 10 给出两个样品的 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ(\Sigma 2)$ 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ(\Sigma 3)$ 晶界的晶界面分布 FPA 图. 从图 10 容易看出, 两个样品的 $\Sigma 2$ 晶界的晶界面分布十分接近 (图 10(a) 和图 10(b)), 均在 $(0\ 0\ 0\ 1)$ 和 $(-2\ 1\ 1\ 2)$ 及其等同晶面上出现强分布. 有

所不同的是, 样品 E 还在 $(-2\ 2\ 0\ 1)$ 及其等同晶面上存在强分布. 上述晶面中, 除 $(-2\ 2\ 0\ 1)$ 及其等同晶面与 $(0\ 0\ 0\ 1)$ 基面的夹角略大外, 其余晶面均与 $(0\ 0\ 0\ 1)$ 基面夹角很小. 因此, 可以认为两个样品的 $\Sigma 2$ 晶界的晶界面以 $(0\ 0\ 0\ 1)$ 基面分布为主. 这种分布在同为六方结构的碳化钨 (WC) 硬质合金中也曾被观察到^[31]. 相反, 两个样品的 $\Sigma 3$ 晶界的晶界面分布差异很大 (图 10(c) 和图 10(d)). 样品 E 的 $\Sigma 3$ 晶界的晶界面在 $(-1\ 2\ -1\ 0)$ 柱面及其等同晶面出现强分布, 在 $(-5\ 3\ 2\ 1)$ 和 $(2\ 3\ -5\ -1)$ 锥面以及这些晶面的等同晶面出现次强分布; 而样品 F 的 $\Sigma 3$ 晶界的晶界面则在 $(-1\ 0\ 1\ 0)$ 柱面及其等同晶面出现强分布, 在 $(-8\ 1\ 7\ 1)$ 和 $(7\ 1\ -8\ -1)$

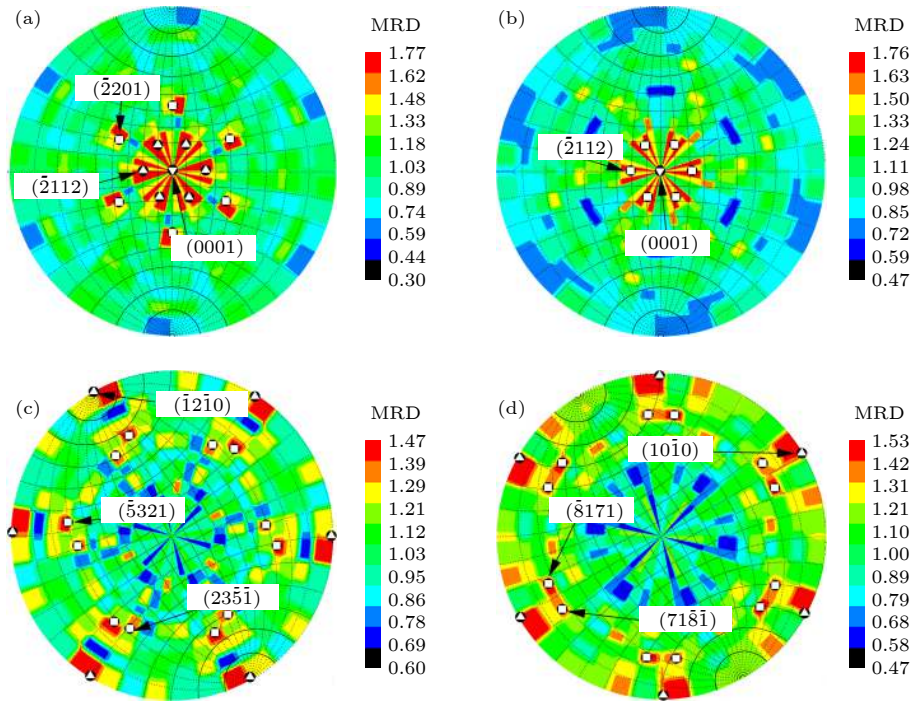


图 10 样品 E((a) 和 (c)) 和 F((b) 和 (d))[0 1 -1 0]/180°((a) 和 (b)) 以及 [-1 2 -1 0]/180°((c) 和 (d)) 晶界的晶界面分布 FPA 图 (投影在 (0 0 0 1) 内) (a) 和 (b) 中的 \blacktriangle , \blacktriangledown 和 \square 为分布强点等同位置; (c) 和 (d) 中的 \blacktriangle 和 \square 分别为分布强点和次强点等同位置
 Fig. 10. (0 0 0 1) projections of grain boundary plane distributions of [0 1 -1 0]/180°((a) and (b)) and [-1 2 -1 0]/180°((c) and (d)) grain boundaries in sample E ((a) and (c)) and sample F ((b) and (d)). \blacktriangle , \blacktriangledown and \square in Figure (a) and (b) stand for the identical positions of the strongest distribution, while \blacktriangle and \square in Figure (c) and (d) represent the identical positions of the strongest and the second strongest distribution, respectively.

锥面以及这些晶面的等同晶面出现次强分布. 也就是说, 样品 E 和样品 F 的 Σ_3 晶界的晶界面分别以 (-1 2 -1 0) 和 (-1 0 1 0) 柱面及其等同晶面分布为主, 这一点可以从图 11 给出两个样品各自的全部晶界的晶界面 (全谱晶界面) 分布 FPA 图加以理解. 由图 11 可以看出, 两个样品各自的全部晶界的晶界面均集中分布在六方晶胞的柱面上, 即 $\{hk m 0\}$ (其中 $m = -(h + k)$). 造成这种分布的主要原因是, 在 HIP 烧结过程中, 晶粒沿 (0 0 0 1) 基面法线方向生长的激活能显著低于沿 (1 0 -1 0) 柱面法线方向生长的激活能, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 易于沿六方晶胞的 [0 0 0 1] 方向上生长形成长棒状, 棒的侧面刚好都是柱面 [32]. 这与样品 E 和 F 两个样品 Σ_3 晶界的晶界面出现柱面分布密切相关. 由于 FPA 方法是把每个晶界所关联的两个晶界面 $\{h_1 k_1 m_1 l_1\}$ 和 $\{h_2 k_2 m_2 l_2\}$ 作为互不相干的独立参量进行晶界面分布统计, 因此晶界面分布结果也不能给出晶界结构特征, 仍然不能解释 [0 1 -1 0]/180°(Σ_2) 和 [-1 2 -1 0]/180°(Σ_3) 晶界比例显著偏高这一现象.

3.3 晶界面匹配 (GBIC)

基于图 10 的实测结果, 图 12 给出两个样品的 [0 1 -1 0]/180°(Σ_2) 和 [-1 2 -1 0]/180°(Σ_3) 晶界的晶界面分布强点和次强点位置示意图, 同时也给出 Σ_2 和 Σ_3 晶界的晶体学旋转操作示意图. 例如对于样品 E 的 Σ_2 晶界 (图 12(a)), 晶界面分布强点 (-2 2 0 1) 绕 [0 1 -1 0] 转动 128° 到达边缘 M 点, 继续绕该轴转动 52° 到达 (2 0 -2 -1). 也就是说, 当 (-2 2 0 1) 绕 [0 1 -1 0] 连续转动 180° 后 (Σ_2 操作) 到达 (2 0 -2 -1), 该点也是分布强点. 据此, 可以确定样品 E 的 Σ_2 晶界中存在 (-2 2 0 1)/(2 0 -2 -1) GBIC. 容易理解, 若选择 [0 1 -1 0] 的等同晶轴做相同操作, 可以得到与 (-2 2 0 1)/(2 0 -2 -1) 等同的 GBIC, 其关联的晶面都是与 (-2 2 0 1) 或 (2 0 -2 -1) 等同的晶面, 均是分布强点 (图 10(a) 和图 12(a)). 此类 GBIC 可以用一般表达式 (或等同表达式) $\{-2 2 0 1\}/\{-2 2 0 1\}$ 表示. 以此类推, 样品 E 的 Σ_2 晶界中还存在 $\{-2 1 1 2\}/\{-2 1 1 2\}$ 和 $\{0 0 0 1\}/\{0 0 0 1\}$ 两种 GBIC, 这两种 GBIC 也在样品 F 的 Σ_2 晶界中存在

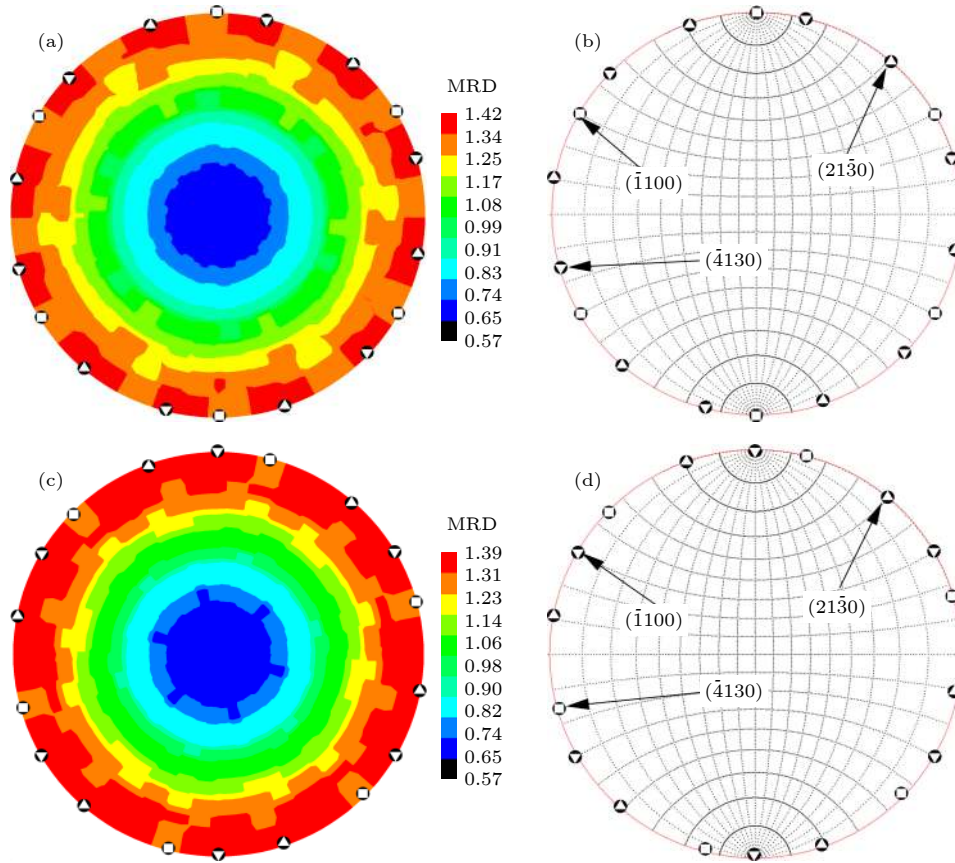


图 11 样品 E((a) 和 (b)) 和 F((c) 和 (d)) 各自的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 全部晶界的晶界面分布 FPA 图 ((a) 和 (c)) 及其分布强点和次强点位置示意图 ((b) 和 (d))(投影在 $(0\ 0\ 0\ 1)$ 内). \blacktriangle , \blacktriangledown 为分布最强点等同位置, \triangle 为分布次强点等同位置

Fig. 11. $(0\ 0\ 0\ 1)$ projections of grain boundary plane distributions of all grain boundaries in sample E ((a) and (b)) and F ((c) and (d)). \blacktriangle and \blacktriangledown stand for the identical positions of the strongest distributions, while \triangle represents the identical positions of the second strongest distribution.

(图 12(b)); 样品 E 的 $\Sigma 3$ 晶界中存在 $\{-1\ 2\ -1\ 0\}/\{-1\ 2\ -1\ 0\}$ 和 $\{-5\ 3\ 2\ 1\}/\{2\ 3\ -5\ -1\}$ 两种 GBIC(图 12(c)); 样品 F 的 $\Sigma 3$ 晶界中存在 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 和 $\{-8\ 1\ 7\ 1\}/\{7\ 1\ -8\ -1\}$ 两种 GBIC(图 12(d)). 进一步考察 N 原子和 Si 原子在各晶面内的标准分布, 发现上述 7 种 GBIC 的面重位点密度 PCSD 差异很大, PCSD 值由大到小对应的 GBIC 分别为 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 、 $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 、 $\{-2\ 1\ 1\ 2\}/\{-2\ 1\ 1\ 2\}$ 、 $\{-1\ 2\ -1\ 0\}/\{-1\ 2\ -1\ 0\}$ 、 $\{-8\ 1\ 7\ 1\}/\{7\ 1\ -8\ -1\}$ 、 $\{-2\ 2\ 0\ 1\}/\{-2\ 2\ 0\ 1\}$ 和 $\{-5\ 3\ 2\ 1\}/\{2\ 3\ -5\ -1\}$, 其 PCSD 值分别为 $9.10/\text{nm}^2$, $7.95/\text{nm}^2$, $3.50/\text{nm}^2$, $2.45/\text{nm}^2$, $1.63/\text{nm}^2$, $1.49/\text{nm}^2$ 和 $0.93/\text{nm}^2$ (表 1 所列). 容易理解, 在只考虑晶体学几何因素条件下, PCSD 值越大, 晶界处单位面积上重合的原子数越多, 即晶界处被晶界两侧两个晶粒所共用的原子数越多, 意味着晶界的原子结构有序度越高, 晶界能量越低、结构越稳定 [23,28,31]. 样品 E 和 F 的

$\Sigma 2$ 或 $\Sigma 3$ 晶界中存在高 PCSD 值的具有 $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 或 $\{-1\ 2\ -1\ 0\}/\{-1\ 2\ -1\ 0\}$ 和 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 界面匹配特征的晶界应具备低能和稳定的结构特征, 这是两个样品中 $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ$ ($\Sigma 2$) 和 $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$ ($\Sigma 3$) 晶界比例显著高于随机分布的根本原因.

基于氮化硅陶瓷晶体结构基本特征, 可以认为 PCSD 值大于 $5.0/\text{nm}^2$ 的晶界是一种有序度高且缺陷 (包括晶界自由体积和位错等) 密度低的晶界, 烧结助剂 (玻璃相) 难以或很少在此类晶界处聚集; 提高此类晶界的比例, 则可以从根本上提升氮化硅陶瓷材料的高温力学性能和晶界腐蚀抗力. 因此, 可以把具有 $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 和 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 界面匹配特征的晶界称为氮化硅陶瓷材料中的特殊晶界 (奇异晶界或近奇异晶界 [23]). 对比国产 (样品 E) 和国外产 (样品 F) 陶瓷轴承球, 虽然两个样品中均存在具有 $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 界面匹配特征的特殊晶界 ($\Sigma 2$ 晶界), 但国外产样品

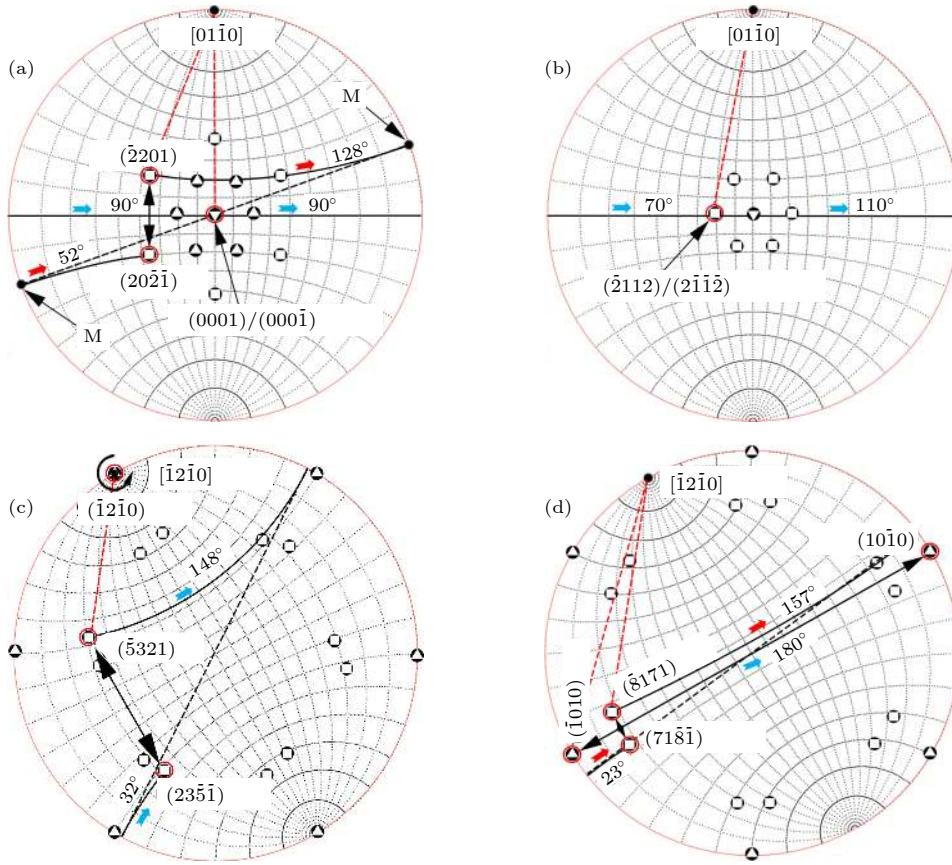


图 12 对应于图 10 的样品 E((a) 和 (c)) 和 F((b) 和 (d))[0 1 -1 0]/180°((a) 和 (b)) 以及 [-1 2 -1 0]/180°((c) 和 (d)) 晶界的晶界面分布示意图(投影在 (0 0 0 1) 内)

Fig. 12. Schematic illustrations of grain boundary plane distributions of [0 1 -1 0]/180° ((a) and (b)) and [-1 2 -1 0]/180° ((c) and (d)) grain boundaries in sample E ((a) and (c)) and F ((b) and (d)).

表 1 样品 E 和 F 中 [0 1 -1 0]/180° 和 [-1 2 -1 0]/180° 晶界的 GBIC 及对应的 PCSD 值
Table 1. The GBICs and PCSD values of [0 1 -1 0]/180° and [-1 2 -1 0]/180° grain boundaries observed in sample E and F.

Sample E			Sample F		
Misorientation(<i>u v t w</i> /θ)	GBICs	PCSD/(/nm ²)	Misorientation(<i>u v t w</i> /θ)	GBICs	PCSD/(/nm ²)
[0 1 -1 0]/180°	{-2 2 0 1}/{-2 2 0 1}	1.49	[0 1 -1 0]/180°	{-2 1 1 2}/{-2 1 1 2}	3.5
(Σ2)	{-2 1 1 2}/{-2 1 1 2}	3.5	(Σ2)	{0 0 0 1}/{0 0 0 1}	7.95
	{0 0 0 1}/{0 0 0 1}	7.95			
[-1 2 -1 0]/180°	{-5 3 2 1}/{2 3 -5 -1}	0.93	[-1 2 -1 0]/180°	{-8 1 7 1}/{7 1 -8 -1}	1.63
(Σ3)	{-1 2 -1 0}/{-1 2 -1 0}	2.45	(Σ3)	{1 0 -1 0}/{1 0 -1 0}	9.1

中却存在具有{1 0 -1 0}/{1 0 -1 0}界面匹配特征的特殊晶界(Σ3 晶界),其 PCSD 值远高于国产样品中存在的具有{-1 2 -1 0}/{-1 2 -1 0}界面匹配特征的同为 Σ3 晶界的 PCSD 值.也就是说国外产样品中的 Σ3 晶界是典型的特殊晶界,而国产样品中的 Σ3 晶界并非特殊晶界.这可能与国外产样品所采用的特定的原料状态、烧结助剂种类和配方以及 HIP 烧结技术路线有关,是一个值得进一步深入研究的问题.

4 结 论

本文利用电子背散射衍射技术和基于体视学及统计学的五参数分析法研究了国产和国外产热等静压烧结商用氮化硅轴承球样品的晶界特征分布,主要结论如下:

1) 两个样品的晶界取向差分布均在约 180° 处出现异常,相关晶界占总晶界的比例明显高于随机分布,其取向差主要包括 [0 1 -1 0]/180° 和

$[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$, 分别对应 $\Sigma 2$ 和 $\Sigma 3$ 晶界;

2) 两个样品中的 $\Sigma 2$ 晶界的界面匹配基本一致, 均以 $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 基面/基面匹配为主, 但二者 $\Sigma 3$ 晶界的界面匹配存在很大差异, 表现为国产样品以 $[-1\ 2\ -1\ 0]/[-1\ 2\ -1\ 0]$ 柱面匹配为主, 而国外产样品以 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 柱面匹配为主;

3) 具有 $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ 界面匹配特征的 $\Sigma 3$ 晶界以及具有 $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ 界面匹配特征的 $\Sigma 2$ 晶界是氮化硅陶瓷材料中的一类特殊晶界.

参考文献

- [1] Krstic Z, Krstic V D 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 535
- [2] Zhang Y, Yu X, Gu H, Yao D X, Zuo K H, Xia Y F, Yin J W, Liang H Q, Zeng Y P 2020 *Ceram. Int.* **47** 5656
- [3] Santos C, Ribeiro S, Strecker K, Rodrigues J D, Silvaet C R M 2007 *J. Mater. Process. Technol.* **184** 108
- [4] Guo G F, Li J B, Yang X Z, Lin H, Liang L, He M S, Tong X G, Yang J 2007 *Acta Mater.* **54** 2311
- [5] Blugan G, Wittig D, Kuebler J 2009 *Corros. Sci.* **51** 547
- [6] Fox K M, Hellmann J R 2010 *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **5** 138
- [7] Vieillard C 2016 *Int. J. Fatigue* **96** 283
- [8] Schilm J, Herrmann M, Michael G 2003 *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** 577
- [9] Tian X H, Zhao J, Wang Y T, Gong F, Qin W Z, Pan H L 2015 *Ceram. Int.* **43** 3381
- [10] Guo S Q, Hirosaki N, Nishimura T, Yamamoto Y, Mitomo M 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **86** 1900
- [11] Lu H H, Huang J L 2001 *Ceram. Int.* **27** 621
- [12] Ahmad S, Ludwig T, Herrmann M, Mahmoud M M, Lippmann W, Seifert H J 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 2261
- [13] Kimra B, Bps A 2019 *J. Alloy. Compd.* **779** 590
- [14] Basu B, Vleugels J, Kalin M, Biest O V D 2003 *Mater. Sci. Eng., A* **359** 228
- [15] Guan X J, Shi F, Ji H M, Li X W 2019 *Mater. Sci. Eng., A* **765** 138299
- [16] Wang H, Guo K, Liu X Q, Hong C F, Wang W G, Dai P Q 2019 *Mater. Charact.* **149** 105
- [17] Tokita S, Kokawa H, Kodama S, Sato Y S, Sano Y, Li Z G, Feng K, Wu Y X 2020 *Mater. Today Commun.* **25** 101572
- [18] Wang W G, Fang X Y 2008 *Mater. Sci. Eng., A* **491** 199
- [19] Kim C S, Hu Y, Rohrer G S, Randle V 2005 *Scr. Mater.* **52** 633
- [20] Flávia D C G, Luiz M B D A, Cilene L, Leonardo S A, Jean D, Luiz H D A 2020 *J. Mater. Res. Technol.* **9** 1801
- [21] Lai Y F, Zhao S L, Luo T T, Xu Q F, Liu C Y, Liu K, Li Q Z, Yang M J, Zhang S, Han M X, Goto T, Tu R 2020 *Ceram. Int.* **46** 27000
- [22] Beladi H, Ghaderi A, Rohrer G S 2019 *Philos. Mag.* **100** 1
- [23] Wang W G, Cai C H, Rohrer G S, Gu X F, Lin Y, Chen S, Dai P Q 2018 *Mater. Charact.* **144** 411
- [24] Lu X F, Gao X, Ren J Q, Li C X, Guo X, Yan X B, La P Q 2018 *Comput. Mater. Sci.* **151** 296
- [25] Qiu J J, Zhang M, Liu X Y, Zhang X X, Tan Z L 2020 *Mater. Sci. Eng., A* **797** 139985
- [26] Rohrer G S, El Dasher B S, Miller H M, Rollett A D, Saylor D M 2004 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **819** 265
- [27] Wang W G, Chen S, Rohrer G S, Chen W Z 2017 *Scr. Mater.* **128** 18
- [28] Wang W G, Cui Y K, Rohrer G S, Cai C H, Chen S, Gu X F, Lin Y 2019 *Scr. Mater.* **170** 62
- [29] Jeyaraam R, Vedantam S, Sarma V S 2019 *Mater. Charact.* **152** 276
- [30] Fang X Y, Wang W G, Cai Z X, Qin C X, Zhou B X 2010 *Mater. Sci. Eng., A* **527** 1571
- [31] Pellan M, Lay S, Missiaen J M, Norgren S, Angseryd J, Coronel E, Persson T 2017 *Powder Metall.* **60** 208
- [32] Li B, Li G Q, Chen J H, Chen H Y, Xing X M, Hou X M, Li Y 2018 *Ceram. Int.* **44** 9395

Grain boundary character distributions in Si_3N_4 ceramics*

Zhao Ming-Liang¹⁾ Chen Song^{1)†} Sun Feng²⁾ Zhang Jing²⁾

Lin Yan¹⁾ Zhang Wei-Ru²⁾³⁾ Wang Wei-Guo^{1)‡}

1) (*School of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China*)

2) (*Sinoma Advanced Nitride Ceramics Co., Ltd, Sinoma Group, Zibo 255022, China*)

3) (*Sinoma Hi Tech Materials Co., Ltd, Sinoma Group, Beijing 100021, China*)

(Received 1 February 2021; revised manuscript received 30 July 2021)

Abstract

The structure of grain boundary has an essential influence on the physical and mechanical properties, especially the high-temperature mechanical properties of silicon nitride ceramics. In the present work, the five-parameter analysis method which is established based on electron backscatter diffraction (EBSD), and stereology and statistics are used to study the grain boundary character distributions in the two commercial silicon nitride ceramic ball samples. These two samples are both fabricated by hot isostatic pressing but made in China and abroad, respectively. The results indicate that the misorientation distributions of the two samples radically deviate from the random distribution at a rotation angle of 180° , showing that the frequency of the relevant grain boundaries is dramatically higher than that of the randomly distributed ones. These grain boundaries are mainly those possessing the misorientations of $[0\ 1\ -1\ 0]/180^\circ$ and $[-1\ 2\ -1\ 0]/180^\circ$, corresponding to $\Sigma 2$ and $\Sigma 3$ boundaries, respectively. The grain boundary inter-connections (GBICs) of the $\Sigma 2$ boundaries are basically the same in the two samples, and they are dominated mainly by the $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ basal-to-basal inter-connection. However, the GBICs of $\Sigma 3$ boundaries are quite different in the two samples. they primarily the $\{-1\ 2\ -1\ 0\}/\{-1\ 2\ -1\ 0\}$ prismatic-to-prismatic inter-connection for the $\Sigma 3$ boundaries in the sample made in China, but it is mainly the $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ prismatic-to-prismatic inter-connection for the $\Sigma 3$ boundary in the sample made abroad. Crystallographic analysis shows that the planar coincidence site density (PCSD) for the $\{-1\ 2\ -1\ 0\}/\{-1\ 2\ -1\ 0\}$, $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ and $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ GBIC are $2.45/\text{nm}^2$, $7.95/\text{nm}^2$ and $9.10/\text{nm}^2$, respectively, implying that the degree of the structural ordering increases in turn. Further discussion emphasizes that the grain boundaries possessing $\{1\ 0\ -1\ 0\}/\{1\ 0\ -1\ 0\}$ GBIC and $\{0\ 0\ 0\ 1\}/\{0\ 0\ 0\ 1\}$ GBIC should be one type of special boundaries due to their high degrees of structural ordering.

Keywords: silicon nitride ceramic, electron backscatter diffraction, grain boundary character distribution, grain boundary inter-connection

PACS: 68.35.-p, 68.37.-d

DOI: 10.7498/aps.70.20210233

* Project supported by the Special Projects of the Central Government to Guide the Corresponding Local Science and Technology Development, China (Grant No. 2019L3010).

† Corresponding author. E-mail: gxchensong@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: wang.wei.guo@163.com