

氮化硅陶瓷微观缺陷 EPMA 表征

EPMA-046

摘要：氮化硅陶瓷作为高温结构材料，在诸多高精领域有着广泛应用。本文利用岛津电子探针显微分析仪对某氮化硅陶瓷制品内部缺陷进行了微观形态观察及微区成分分析，结果显示缺陷边侧条状物主要成分为 Fe、Cr 等金属元素，推测该缺陷可能是混料不匀或设备金属部件表面部分剥落混入粉料造成的。该方法可拓展用于氮化硅陶瓷产品失效分析、质量控制及工艺研发工作。

关键词：氮化硅陶瓷 微观缺陷 EPMA

作为高温结构陶瓷家族中的重要成员之一，氮化硅陶瓷（Si₃N₄）热膨胀系数低、导热率高、耐热冲击性极佳，极耐高温，强度一直可以维持到 1200°C 的高温而不下降，能耐除氢氟酸外几乎所有的无机酸、有机酸和 30% 以下的烧碱溶液，可以承受金属或高分子材料难以胜任的严酷工作环境，加之其硬度高、强度高、比重低等特性，在诸如高温陶瓷轴承、汽轮机叶片、内燃机电热塞、高速切削工具、核反应堆支撑件等高精尖领域有着广泛的应用。

氮化硅陶瓷的制备与典型的陶瓷工艺基本相同，主要包括粉体合成、混料、成型、烧结等过程。但因为 Si₃N₄ 是强共价键化合物，且 N、Si 原子自扩散系数小，只有当烧结温度接近氮化硅分解温度（大于 1850°C）时，原子迁移才有足够的速度，这就决定了纯氮化硅不能靠常规固相烧结达到致密化，而通常采

用添加烧结助剂，利用液相烧结原理进行致密化烧结。

液相烧结是指在高温烧结过程中，初始粉体里存在低熔点成分或者组分间发生反应形成液相，液相流动填充颗粒之间的孔洞，并伴随着颗粒重排、溶解 - 再析出、晶粒粗化等效应，不断排除气孔，进而完成陶瓷的致密化。

通过改进氮化硅陶瓷烧结助剂种类及含量、优化烧结工艺参数，是优化材料微观结构，获得高品质陶瓷的关键。而材料内部诸如气孔等微观缺陷很容易成为失效的起源点，进而造成非正常断裂等材料失效现象。

本文利用岛津电子探针显微分析仪对某氮化硅陶瓷制品内部缺陷的微观形态及微区元素分布情况进行了表征，并对缺陷成因进行了探讨，测试结果可为产品失效分析、质量控制及工艺优化提供科学指导。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津场发射型电子探针显微分析仪（EPMA-8050G）



1.2 分析条件

加速电压： 15 kV

束 流： 面分析 100 nA、定性分析 200 nA

测试时间： 面分析 115 ms/point、定性分析 10 min

强度单位： Counts

■ 样品处理

样品表面蒸镀碳膜后，固定于样品台上机测试。

■ 结果与讨论

利用电子探针二次电子像成像模式，在较低倍数下（500X）观察到该氮化硅样品表面存在一处坑状缺陷，如图 1 所示；提高放大倍数至 3000 倍（图 2），该缺陷形貌特征及内部细节清晰可见。

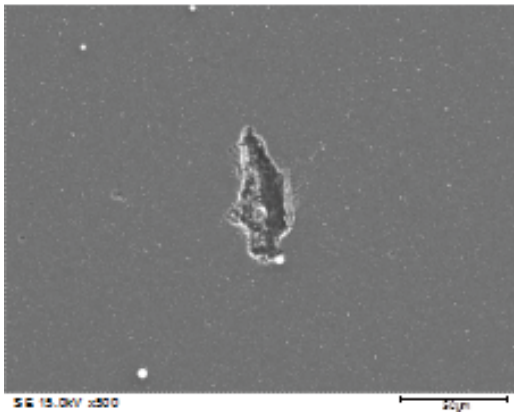


图 1 样品表面缺陷二次电子像（500X）

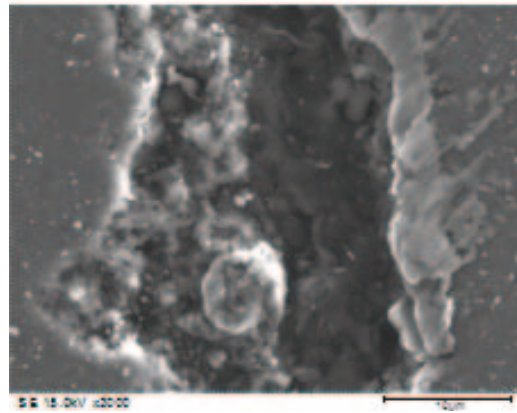


图 2 样品表面缺陷二次电子像（3000X）

图 3 为该缺陷背散射电子像，背散射电子像图像衬度表征的是平均原子序数差异，平均原子序数越大，则图像亮度越高；就衬度差异而言，可将图 3 所示样品区域大致分为灰色、黑色、白亮三类，其中灰色区域为样品正常基体部分，黑色对应的是缺陷的坑部，而黄色箭头指示处的白亮条状区域，平均原子序数最大，显然有重元素富集。进一步对该区域各元素的分布情况进行面分析，结果见图 4。

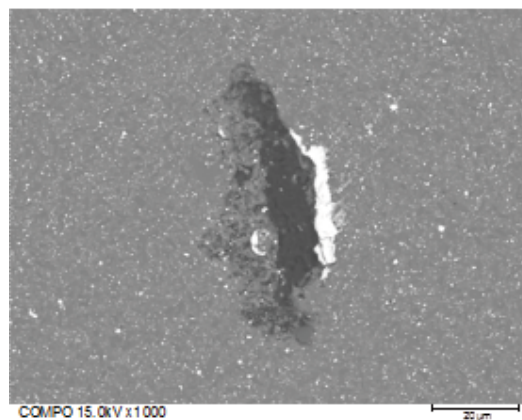


图 3 样品表面缺陷背散射电子像（1000X）

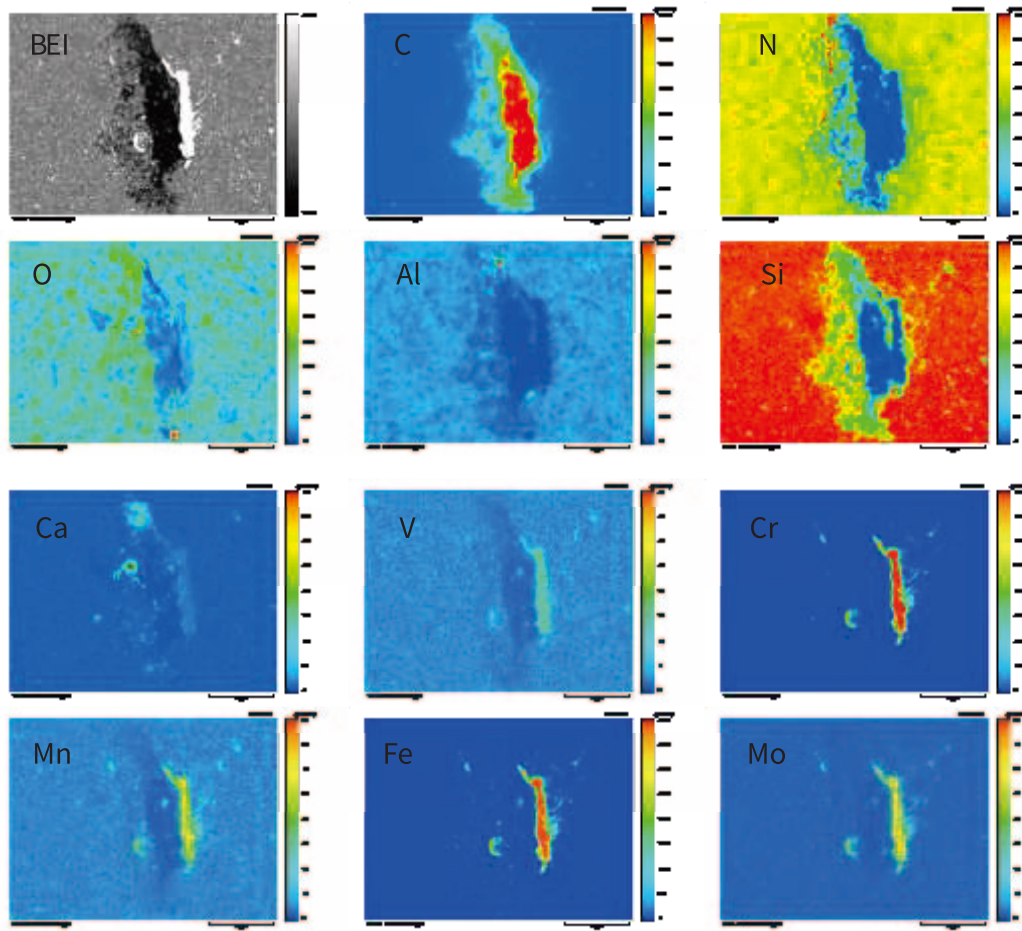


图4 元素面分析结果

图4更为直观的显示，V、Cr、Mn、Fe、Mo等金属元素在明亮条状区域有明显富集，而黑色区域主要富集轻元素C。

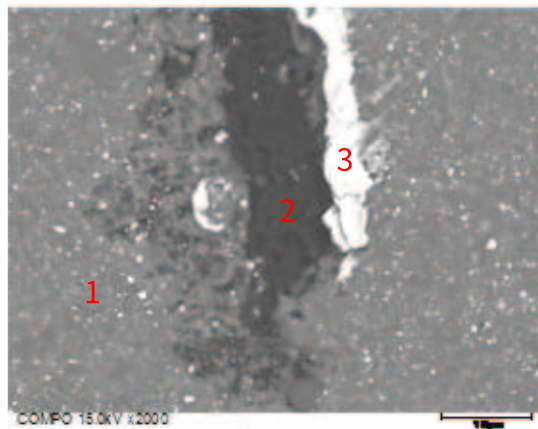


图5 定性分析测试位置

对上述典型区域进行微区成分定性分析，测试位置如图5中红色数字标示处，定性谱图及半定量结果分别见图6~图8。

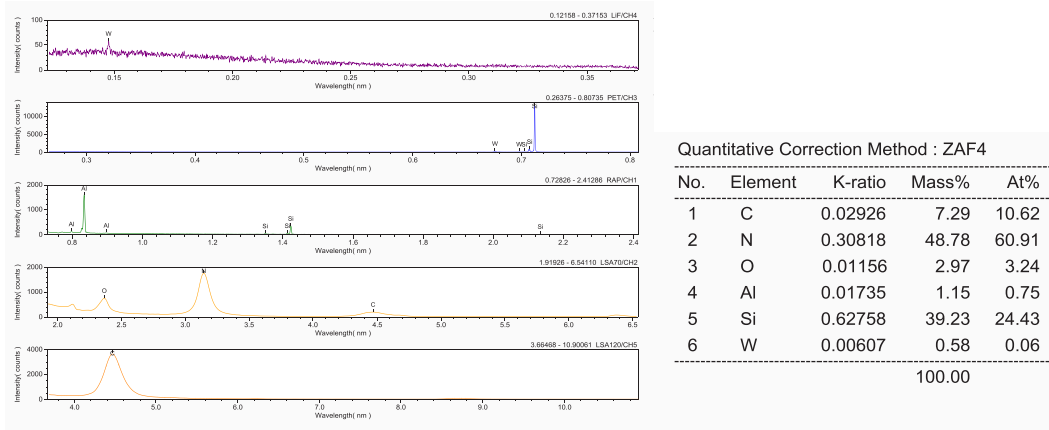


图6 位置1 定性谱图

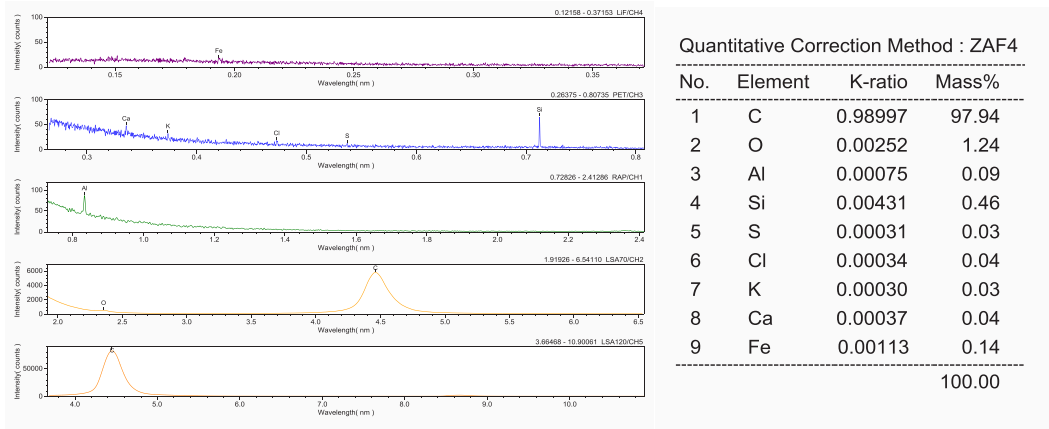


图7 位置2 定性谱图

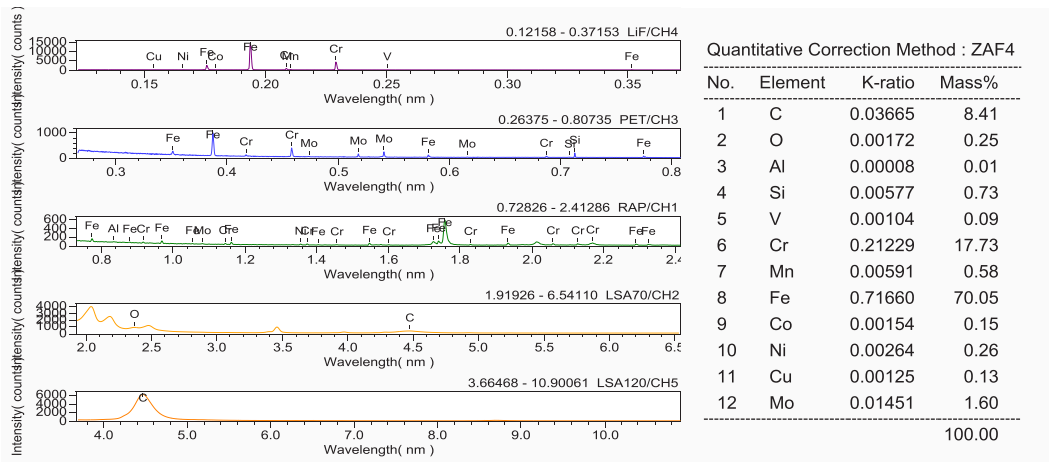


图8 位置3 定性谱图

定性分析结果表明，相较于位置 1（即样品正常基体部分），位置 2 即背散射电子像下黑色区域（对应二次电子像下坑部）除了富集更多的 C 元素外，还检出了微量的 S、Cl、K 等元素，推测可能是来自于样品热镶嵌时残留的树脂等有机物，或样品磨抛等制样环节引入的残留物；而位置 3（对应背散射电子像下白亮条状区域）主元素为 Fe、Cr，此外含有微量的 Mn、Co、Ni、Mo 等元素，可能是混料环节未混匀的烧结助剂在烧结环节未完全熔化，或者生产流程中机械设备部件表面部分剥落而混入，具体原因建议结合工艺流程及其它分析手段综合分析。

■ 结论

本文利用岛津场发射型电子探针显微分析仪对某氮化硅陶瓷制品内部缺陷进行了微观形态观察及微区成分分析，背散射电子像直观的显示缺陷区域有明显的元素异常分布，元素面分析结果进一步表明坑状缺陷底部明显富集超轻元素 C，而边缘一侧 V、Cr、Mn、Fe、Mo 等金属元素呈条状富集，微区成分定性分析结果表明该条状物主元素为 Fe、Cr，推测可能是混料环节未混匀的烧结助剂在烧结环节未完全熔化，或者生产流程中机械设备部件表面部分剥落而混入造成的，建议结合工艺流程及其它分析手段综合分析。岛津场发射型电子探针兼具卓越的空间分辨率和超高灵敏度特性，测试结果可为氮化硅陶瓷产品失效分析、质量控制及工艺优化提供科学指导。

岛津应用云

