

文章编号: 1000-324X(2002)02-0271-06

晶种加入对 α -SiAlON 显微结构与性能的影响

黄清伟¹, 王佩玲¹, 程一兵², 严东生¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 澳大利亚 Monash 大学材料工程系, 维多利亚 3168)

摘 要: 采用无压烧结和酸洗的方法制备了 α -SiAlON 单晶颗粒, 并将这些单晶颗粒作为晶种加入到 YSm- α -SiAlON 原始组份中, 研究了陶瓷显微结构与性能的变化. 结果表明: 未加入晶种的 YSm- α -SiAlON 陶瓷主要由细小晶粒和少量粗大晶粒组成, 而晶种加入后, 陶瓷中出现了柱状晶粒; 柱状晶粒的尺寸与数量可由晶种的数量和尺寸控制. 晶种加入导致 YSm- α -SiAlON 陶瓷韧性升高, 韧性升高的原因与柱状晶粒的拔出与桥接有关.

关键词: 晶种; α -SiAlON; 显微结构; 断裂韧性; 氮化物陶瓷

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

Si_3N_4 具有 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 两种晶型, 其相应的固溶体分别为 α -SiAlON 和 β -SiAlON. β - Si_3N_4 / β -SiAlON 易于获得长颗粒的晶粒形貌, 韧性较高, 因此获得了广泛的商业应用. 与 β - Si_3N_4 / β -SiAlON 相比, α -SiAlON 具有较高的硬度, 优良的抗氧化和热震性能, 但是通常认为 α -SiAlON 只能获得等轴状的晶粒形貌, 材料韧性较低, 因此限制了它在工业中的广泛应用^[1]. 最近, 相继有研究者发现了 α -SiAlON 长颗粒的晶粒形貌^[2,3], 这为制备高硬高韧的 α -SiAlON 陶瓷提供了可能.

到目前为止, 利用改变组份和工艺条件来控制 α -SiAlON 晶粒形貌的研究已有不少报道^[2~4], 但有关晶种加入对 α -SiAlON 显微结构影响的研究报道却很少^[5]. 有关晶种加入对 β - Si_3N_4 / β -SiAlON 显微结构与性能影响的研究表明^[6~9], 晶种对控制陶瓷中长柱状初生相的数量、尺寸与分布, 优化氮化硅陶瓷的显微结构, 制备高性能氮化硅陶瓷具有重要意义.

最近, 我们对 α -SiAlON 单晶颗粒的制备开展了系列研究, 制备得到了不同形貌的 α -SiAlON 单晶. 拟用这些单晶颗粒作为晶种, 以达到控制 α -SiAlON 陶瓷的显微结构和性能的目的. 本文报道了我们将此应用于 YSm- α -SiAlON 研究结果.

2 实验方法

2.1 晶种的制备

根据 Y-Si-Al-O-N 系统的相关系, 选定 $\text{Y}_{0.33}\text{Si}_{10.3}\text{Al}_{2.7}\text{O}_{1.7}\text{N}_{14.3}$ 为研究组份, Si_3N_4 (UBE-10, $\alpha=95\text{wt}\%$), AlN (1.3wt%O), Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}$, 纯度为 99.9%) 和 Al_2O_3 (99.9%) 为起始原

收稿日期: 2001-02-23, 收到修改稿日期: 2001-06-17

基金项目: 国家自然科学基金 (50072039 与 50140120423); 科学院海外杰出学者基金

作者简介: 黄清伟 (1970-), 男, 博士.

料. 考虑到氮化物表面吸附氧, Si_3N_4 和 AlN 分别按 $\text{Si}_{2.94}\text{N}_{3.8}\text{O}_{0.175}$ 和 $\text{Al}_{1.023}\text{NO}_{0.034}$ 计算配比.

晶种的详细制备过程如文献^[10]所述. Sm_2O_3 为添加剂, 添加剂与 $\alpha\text{-SiAlON}$ 的重量比为 1:9. 将均匀混合后的粉料轻压成圆柱状, 在氮气保护下的碳管炉中无压烧结, 温度为 1800°C , 保温 0.5h 和 3h. 将合成后的产物压碎, 过筛, 并依次通过两次酸洗处理过程. 表 1 给出了实验用 $\alpha\text{-SiAlON}$ 晶种颗粒的主要特征.

表 1 不同条件下合成晶种颗粒的特征

Table 1 Characteristics of synthesized seed particles under different conditions

Symbol	Conditions		Diameter/ μm	Length/ μm	Aspect ratio
	Additives	Soaking time/h			
SA	Sm_2O_3	3	1	4	4
SB	Sm_2O_3	0.5	0.4	0.8	2

2.2 混料与烧结

选定基体材料的组份为 $\text{Ln}_{0.23}\text{Si}_{10.3}\text{Al}_{2.7}\text{O}_{1.7}\text{N}_{14.3}$, 以 $\text{Y}+\text{Sm}(1:1\text{mol}\%)$ 作为 $\alpha\text{-SiAlON}$ 的形成离子, 并添加 YAC 和 $\text{SmAlO}_3(1:1\text{wt}\%)$ 为烧结助剂, 烧结助剂与 $\alpha\text{-SiAlON}$ 的重量比为 100:3.

起始材料的选择同上. 选用氮化硅磨球将称好的粉料在塑料罐中以无水酒精为介质球磨 24h, 在红外灯下烘干后分别加入 2.5wt%, 5wt%, 7.5wt%, 10wt% 晶种, 再在玛瑙研钵中均匀混合, 烘干后倒入石墨模具中, 在氮气保护下的碳管炉中进行热压烧结 (20MPa), 烧结温度为 1800°C , 时间 1h.

2.3 性能测试与显微结构分析

以严格单色化的 Guinier-Hägg 相机摄取样品的 X 射线衍射图谱 (Cu 靶 $\text{K}_{\alpha 1}$ 辐射, $\lambda=1.5405981\text{\AA}$, Si 粉为内标), 由线性扫描仪 LS-18(瑞典生产) 及相应的程序系统对底片进行数据处理, 得到经校正后的 d 值和衍射强度. 样品经熔融的 NaOH 腐蚀后, 在 HITACHI 公司的 S-570 型扫描电镜上观察其显微结构, 借助于图象分析仪对样品中晶粒的尺寸与分布进行分析. 材料压痕断裂韧性由维氏硬度计在 100N 负荷下测定.

3 实验结果与分析

3.1 陶瓷的相组成与显微结构

表 2 给出了晶种加入前后 $\text{YSm-}\alpha\text{-SiAlON}$ 陶瓷的相组成与相对密度 (实际密度与 $\text{YSm-}\alpha\text{-SiAlON}$ 陶瓷理论密度的比). 从表中可以看出, 经热压后所有样品均达到致密. 此外, 所有样品的相组成几乎相同, 均由 $\alpha\text{-SiAlON}$ 和少量的 Melilite(黄长石) 组成.

图 1 为不同晶种含量 $\text{YSm-}\alpha\text{-SiAlONs}$ 的显微结构. 从图中可以看出, 不添加晶种的 $\text{YSm-}\alpha\text{-SiAlONs}$ 样品含有大量的细小晶粒与少量的粗大晶粒组成, 加入少量晶种后, 陶瓷中出现了较多的长柱状晶粒, 这些长柱状晶粒的长度明显大于未加晶种样品中的粗晶粒长度; 随着晶种数量的增多, 长柱状晶粒的数量明显增加. 将添加晶种样品中的长柱状 $\alpha\text{-SiAlON}$ 晶粒尺寸与晶种尺寸对比后可以发现, 长柱状晶粒的尺寸明显大于晶种颗粒的尺寸, 因此

可以认为长柱状 α -SiAlON 晶粒是由晶种生长而成, 而细小 α -SiAlON 晶粒则由原始粉料在烧结过程中形成. 有关晶种在烧结过程中的生长机制迄今为止尚未报道.

表 2 添加晶种的 (YSm)- α -SiAlON 的试样编号、相组成与相对密度

Table 2 Signature, phase compositions and relative density of (YSm)- α -SiAlON specimens with and without seeding

Specimens	Content of seeds/wt%	Relatively density/%	Phase compositions
YS1	0	98.2	α -SiAlON _(s) , Melilite _(w)
YS2	2.5SA	99.1	α -SiAlON _(s) , Melilite _(w)
YS3	5SA	98.5	α -SiAlON _(s) , Melilite _(w)
YS4	7.5SA	99.0	α -SiAlON _(s) , Melilite _(w)
YS5	10SA	98.5	α -SiAlON _(s) , Melilite _(w)
YS6	5SB	98.8	α -SiAlON _(s) , Melilite _(w)
YS7	10SB	99.0	α -SiAlON _(s) , Melilite _(w)

Note: w=weak; s=strong

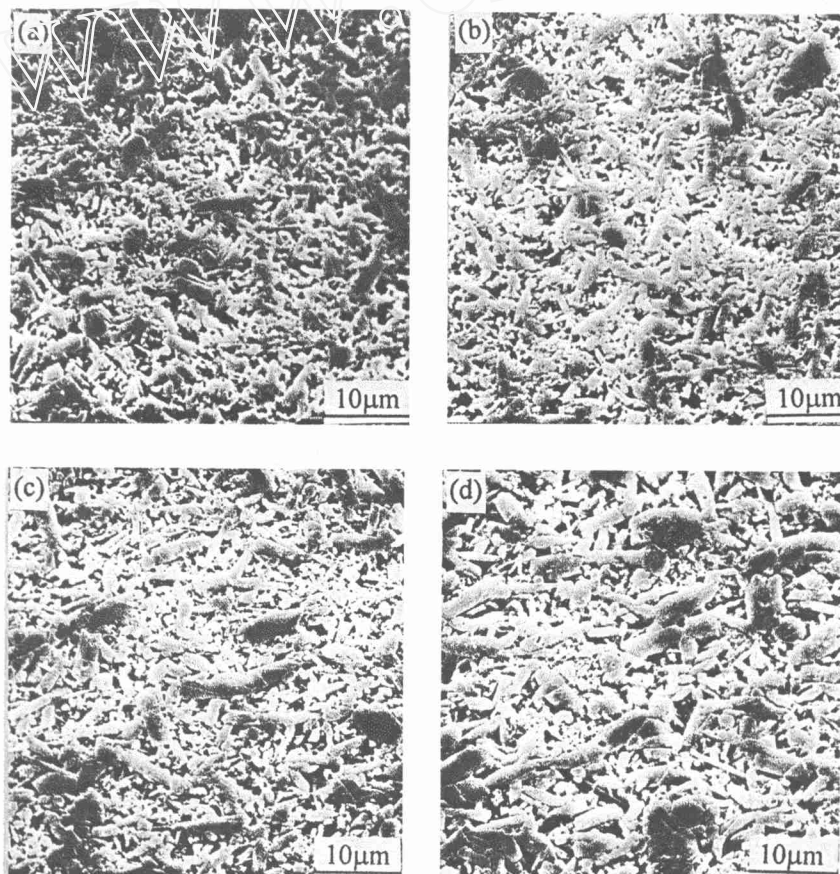


图 1 经 1800°C 烧结 1h 后不同晶种加入量 YSm- α -SiAlONs 的显微结构

Fig. 1 Microstructures of YSm- α -SiAlONs sintered at 1800°C for 1h

(a) YS1; (b) YS2; (c) YS3; (d) YS5

图 2 为样品中晶粒直径与其面积分数关系图. 从图中可以看出, 未加晶种的样品, 其直径与面积的关系呈单峰分布 (其峰值出现在 $0.7\mu\text{m}$), 而加入晶种的样品, 晶粒直径与其面积分数明显呈双峰分布 (其峰值分别出现在 $0.7\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$ 处). 值得注意的是, 两峰值与晶种加入量无关, 这表明长柱状晶粒的直径并不随晶种数量的增加而增加, 但是长柱状晶粒的长度却有所减小, 从而导致长柱状晶粒的长径比随晶种数量增多呈现出逐渐减小的变化趋势 (如图 3 所示).

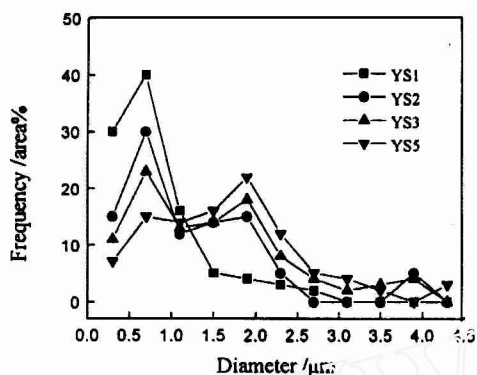


图 2 经 1800°C 烧结 1h 后不同晶种加入量 YSm- α -SiAlONs 样品中的晶粒直径分布

Fig. 2 Effect of seed content on diameter distribution of YSm- α -SiAlONs sintered at 1800°C for 1h

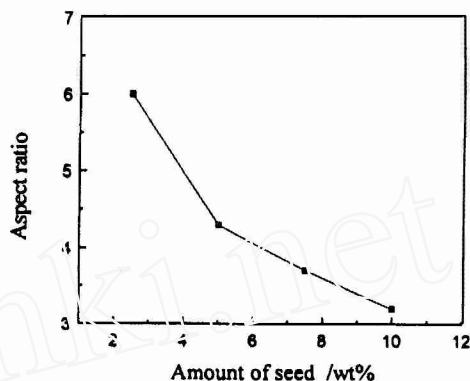


图 3 不同晶种 (SA) 颗粒加入量 YSm- α -SiAlONs 中长柱状晶粒的长径比

Fig. 3 Aspect ratio of elongated grains in YSm- α -SiAlONs seeded with various amounts of seed particles(SA)

α -SiAlON 陶瓷的显微结构除与晶种数量有关外, 还与晶种尺寸有关. 图 4 为加入尺寸相对细小 SB 晶种的样品显微结构. 同加入尺寸相对粗大晶种的样品相比 (图 1(c)), 小晶种的加入使得陶瓷中长柱状晶粒的尺寸减小.

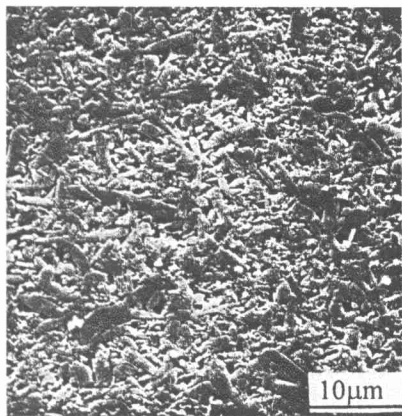


图 4 经 1800°C 烧结 1h 后样品 YS6 的显微结构

Fig. 4 Microstructure of YS6 sintered at 1800°C for 1h

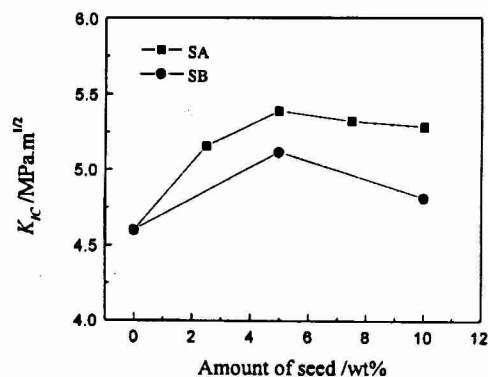


图 5 经 1800°C 烧结 1h YSm- α -SiAlONs 的断裂韧性与晶种加入量的关系

Fig. 5 Fracture toughness of YSm- α -SiAlON ceramics sintered at 1800°C for 1h as a function of amounts of seed particles

3.2 力学性能

图 5 为样品的断裂韧性与晶种数量的关系. 从图中可以看出, 未加晶种样品的断裂韧性相对较低, 晶种加入使陶瓷断裂韧性升高. 随着样品中晶种数量的增多, 陶瓷韧性呈现出先升后降的变化趋势. 此外还可以看出, 加入小尺寸晶种样品的断裂韧性相对较低.

晶种加入导致 YSm- α -SiAlONs 陶瓷韧性升高的原因可由压痕裂纹的扩展路径得到反映. 图 6 给出了压痕断裂韧性测定时的裂纹扩展路径. 从图中可以看出, 未加入晶种样品的裂纹偏转相对较少 (图 6(a)), 而加入晶种的样品则显示出大量的裂纹偏转 (图 6(b)). 因长柱状晶粒所引起的裂纹偏转和裂纹桥接使陶瓷韧性得到提高.

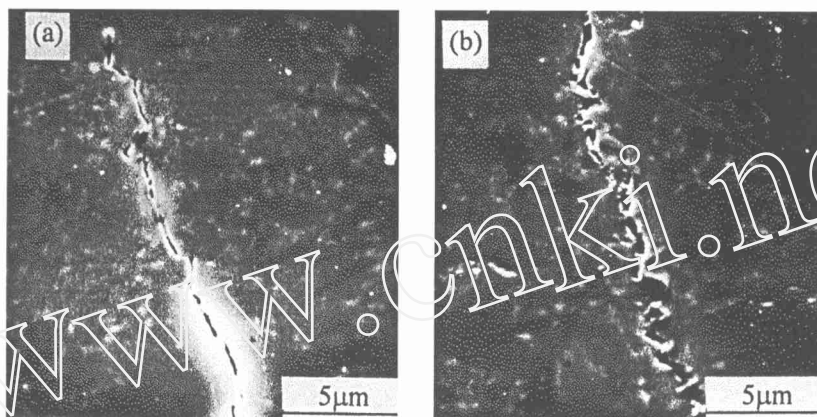


图 6 YS1(a) 和 YS3(b) 样品压痕裂纹扩展路径

Fig. 6 SEM photographs of the crack propagation of (a) YS1 and (b) YS3 samples

研究表明^[11,12], 在自增韧陶瓷中, 陶瓷韧性与陶瓷中长柱状晶粒的直径与数量有关, 随着长柱状晶粒直径的增大以及数量的增多, 陶瓷的韧性随之增大. 我们的研究发现, 在烧结过程中由原始粉料发育而成的细小 α -SiAlON 晶粒的尺寸分布与晶种加入量无关, 但由晶种发育而成的长柱状 α -SiAlON 晶粒的数量、尺寸与分布则与晶种的数量、尺寸与分布有关. 随着晶种数量的增加与晶种尺寸的增大, 陶瓷中长柱状晶粒的数量和尺寸随之增加, 因此增加了裂纹偏转和桥接的机会, 造成陶瓷韧性升高. 但是过多晶种的加入, 将使长柱状晶粒的长度变短 (图 3), 使得裂纹偏转的长度变短, 反而造成陶瓷韧性的降低.

4 结论

利用无压烧结和酸洗的方法制备了 α -SiAlON 单晶颗粒, 并将这些单晶颗粒作为晶种加入到 YSm- α -SiAlON 的原始粉料中, 研究了 YSm- α -SiAlONs 陶瓷显微结构与性能的变化, 主要得到以下结论:

1. 未加入晶种的 YSm- α -SiAlON 陶瓷主要由细小晶粒和少量粗大晶粒组成, 而晶种的加入使得加入 YSm- α -SiAlONs 样品中出现了柱状晶粒, 柱状晶粒的数量随晶种数量的增加而增加; 柱状晶粒直径大小与晶种加入量无关, 但晶粒的长径比却随晶种数量的增加而减小, 此外, 减小晶种的尺寸, 陶瓷中长柱状晶粒的尺寸随之减小.

2. 晶种的加入使 YSm- α -SiAlONs 陶瓷的韧性升高, 韧性升高的原因与陶瓷中长柱状晶所引起的裂纹偏转与桥接有关.

参考文献

- [1] Ekstrom T, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 259-276.
- [2] Chen I W, *et al.* *Nature*, 1997, **389**: 701-704.
- [3] Hewett C L, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1781-1788.
- [4] 李雅文, 等 (LI Ya-Wen, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (1): 62-66.
- [5] Kim J, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**: 1819-1821.
- [6] Emoto H, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **17**: 797-804.
- [7] Hirao K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 1857-1862.
- [8] 罗学涛, 等 (LUO Xue-Tao, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27**: 461-465.
- [9] Imamura H, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**: 495-500.
- [10] 黄清伟, 等 (HUANG Qing-Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 审稿中.
- [11] Becher P F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 255-269.
- [12] Kawashima, *et al.* *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1991, **99**: 320-323.

Effects of Seeding on Microstructure and Fracture Toughness of α -SiAlON

HUANG Qing-Wei¹, WANG Pei-Ling¹, CHENG Yi-Bing², YAN Dong-Sheng¹

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Department of Materials Engineering, Monash University, Victoria, 3168 Australia)

Abstract: α -SiAlON single crystal particles were obtained by a method of pressureless sintering and subsequent acid treatments. The microstructure of YSm- α -SiAlON ceramics containing α -SiAlON single crystal particles was investigated. The experimental results showed that the specimen without seeding consisted of fine elongated grains and small amount of relatively coarse grains. When specimens were seeded with α -SiAlON single crystal particles, the elongated α -SiAlON grains presented. The morphology and amount of elongated grains were effected by the seed size & amount. The fracture toughness of α -SiAlON ceramics with seeding was improved, owing to grain pullout and bridging of elongated grains.

Key words seed; α -SiAlON; microstructure; fracture toughness; nitride ceramics