

文章编号: 1000-324X(2002)01-0035-05

α -Sialon 柱状晶的制备

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, 维多利亚州 3168)

摘 要: 研究了 α -Sialon 柱状晶制备过程. 结果表明, α -Sialon 柱状晶可以通过无压烧结和酸洗的方法制备得到. α -Sialon 柱状晶形貌与添加剂种类有关, 选用轻稀土氧化物为添加剂制得的 α -Sialon 柱状晶具有较小的直径和较大的长径比, 而选用重稀土氧化物为添加剂的 α -Sialon 柱状晶的直径较大, 长径比较小. 文中就添加剂种类对 α -Sialon 柱状晶形貌的影响进行了讨论.

关 键 词: 柱状晶; α -Sialon; 氮陶瓷

中图分类号: TQ 163 **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 ($\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, M 金属离子, $x = m/v$, v 为金属价态) 和 β -Sialon ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 其中 $0 \leq z \leq 4.2$). β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta$ -Sialon 易于获得柱状的晶粒形貌, 因此有关 β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta$ -Sialon 自增韧研究相对较早. 已有的研究表明, 材料韧性与柱状晶粒形貌有关, 随着柱状晶粒直径和长径比的增大以及数量的增多, 材料韧性明显增高^[1]. 但是研究也发现, 材料在韧性升高的同时强度却有所下降, 这与柱状晶的尺寸和分布不均匀有关^[2]. 近年来, 相继有关于外加晶种对 β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta$ -Sialon 显微结构影响的报道^[3~7], 发现通过改变晶种的数量、尺寸与分布, 可对陶瓷中柱状晶的数量、尺寸和分布进行调控, 所制备得到的陶瓷具有高强高韧的特点. 最近, Hirao 等人还应用加晶种、流延和气压烧结技术制备得到了各向异性的 β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta$ -Sialon 陶瓷, 使陶瓷在垂直与柱状晶排布方向上的韧性大大提高^[8~11]. 与 β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta$ -Sialon 相比, 虽然 α -Sialon 具有高得多的硬度, 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. 最近, 相继有研究者发现了 α -Sialon 柱状的晶粒形貌^[12~14], 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, 而通过加入晶种研究 α -Sialon 显微结构的影响却很少见报道^[15]. 这与 α -Sialon 柱状晶的制备相对滞后有关.

α -Sialon 陶瓷主要由 α -Sialon 以及微量的晶间玻璃相组成, 随着添加剂的加入, 晶间相含量将增加, 由于晶间相具有相对较低的耐腐蚀性, 可采用腐蚀的方法将其去除^[16], 这为制备 α -Sialon 单晶提供了可能. 此外, 根据 Jackson 界面生长理论, α -Sialon 的生长特性与

收稿日期: 2000-12-28, 收到修改稿日期: 2001-06-17

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

作者简介: 黄清伟 (1970-), 男, 博士研究生.

其周围液相的成分有关, 改变添加剂, 可能改变 α -Sialon 的形核与生长, 从而可能得到不同形貌的 α -Sialon 的单晶.

在上述思想的指导下, 本文拟选用 Y- α -Sialon 作为研究对象, 选用不同类型的稀土氧化物为添加剂, 用无压烧结和酸洗的方法制备 α -Sialon 柱状晶.

2 实验

根据 Y-Si-Al-O-N 系统的相关系, 选定 $Y_xSi_{10.3}Al_{2.7}O_{1.7}N_{14.3}$ ($m=1, n=1.7$) 为研究组份, 选用稀土氧化物 La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Y_2O_3 为添加剂, 添加剂与 α -Sialon 的重量比为 1:9. 选用 Si_3N_4 (UBE-10, $\alpha=95\text{wt}\%$), AlN (1.3wt%O), Ln_2O_3 ($Ln=La, Sm, Y$, 纯度为 99.9%) 和 Al_2O_3 (99.9%) 为原始粉料. 考虑到氮化物表面吸附氧, Si_3N_4 和 AlN 分别按 $Si_{2.94}N_{3.8}O_{0.175}$ 和 $Al_{1.023}NO_{0.034}$ 计算配比. 称好的粉料在玛瑙研钵中以无水酒精为介质研磨 1.5h, 经红外灯下烘干后, 倒入直径为 20mm 的钢模中轻压成圆柱状, 然后再将该坯体放入装有埋粉的石墨坩锅中 (埋粉成份组成为 $Si_3N_4:BN:AlN$ 等于 6:3:1), 在氮气保护下的碳管炉中无压烧结, 温度为 1800°C , 保温 4h.

将合成后的产物压碎, 过筛, 并依次通过以下两次酸洗处理过程: (1) 温度为 60°C 的浓 HF 和浓 HNO_3 混合溶液 ($V_{(HF)}:V_{(HNO_3)}=9:1$); (2) 温度为 160°C 的浓 H_2SO_4 溶液. 每次酸洗处理后, 用蒸馏水漂洗粉体, 去除残留酸.

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 $K_{\alpha 1}$ 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. 晶粒形貌观察在 HITACHI 公司的 S-570 型扫描电镜上进行, 晶粒的粒径与长径比的测定采用直接在扫描照片上量取, 其晶粒总数不少于 200 个.

3 结果和讨论

表 1 给出了合成产物酸洗前后的相组成. 从表中可以看出, 经无压烧结后, 合成产物均由 α -Sialon、H 相和 J 相组成, 但 H 相和 J 相的相对含量与添加剂种类有关, Y_2O_3 和 Sm_2O_3 为添加剂的合成产物中含有相对较多的 J 相, 而 La_2O_3 为添加剂的合成产物中则含有相对较多的 H 相. 经浓 HF+浓 HNO_3 混合溶液酸洗后, 合成产物中的 H 相和 J 相均消失, 但同时又出现了一种未知相, 这种未知相可经浓 H_2SO_4 腐蚀去除.

表 1 合成粉体酸洗前后的相组成

Table 1 Phase assembly of synthesized powders during acid rinse treatment

Additives	Phase assembly of powder		
	Before acid rinse	After acid rinse treatments	After further acid rinse treat-
	treatment	(HF+HNO ₃ mixed solution)	ments (H ₂ SO ₄ solution)
Y ₂ O ₃	$\alpha'/vs+H/vvw+J/vw$	$\alpha'+u$	α'
Sm ₂ O ₃	$\alpha'/vs+H/w+J/vw$	$\alpha'+u$	α'
La ₂ O ₃	$\alpha'/vs+H/mw+J/vvw$	$\alpha'+u$	α'

Note: $\alpha' = \alpha$ -Sialon, $H=Y_{10}(SiO_4)_6N_2$, $J=Y_4Si_2O_7N_2$, v=very, s=strong, w=weak, m=medium, u=an unknown phase

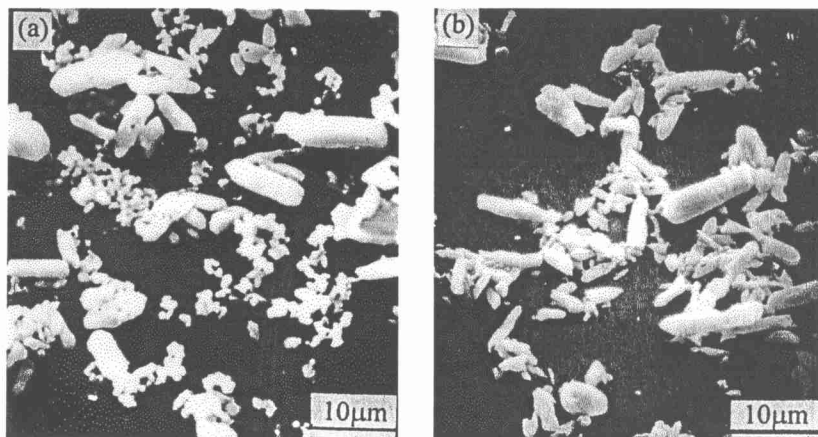


图 1 添加 Y_2O_3 的合成产物经 (a)($HF+HNO_3$) 以及 (b) 进一步经 H_2SO_4 酸洗后的 SEM 照片
Fig. 1 SEM micrographs of synthesized product using Y_2O_3 as additive (a) after acid rinse treatment ($HF+HNO_3$ mixed solution), and (b) after further acid rinse treatments (H_2SO_4 solution)

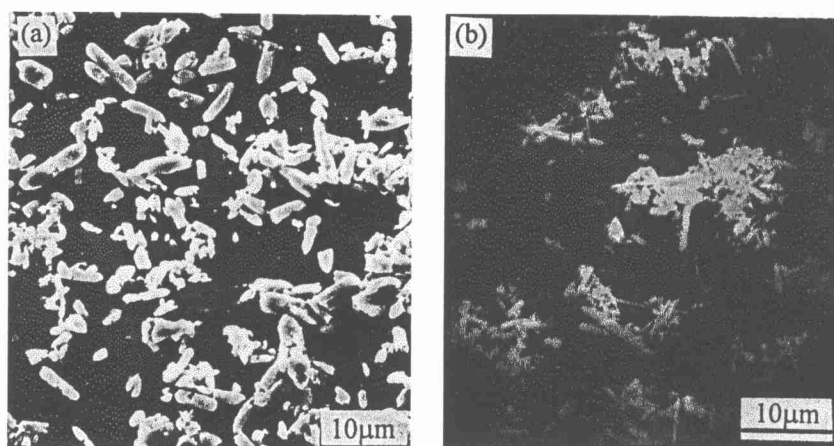


图 2 以 (a) Sm_2O_3 和 (b) La_2O_3 为添加剂制备得到的 α -Sialon 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM micrographs of α -Sialon prepared with different additives: (a) Sm_2O_3 and (b) La_2O_3

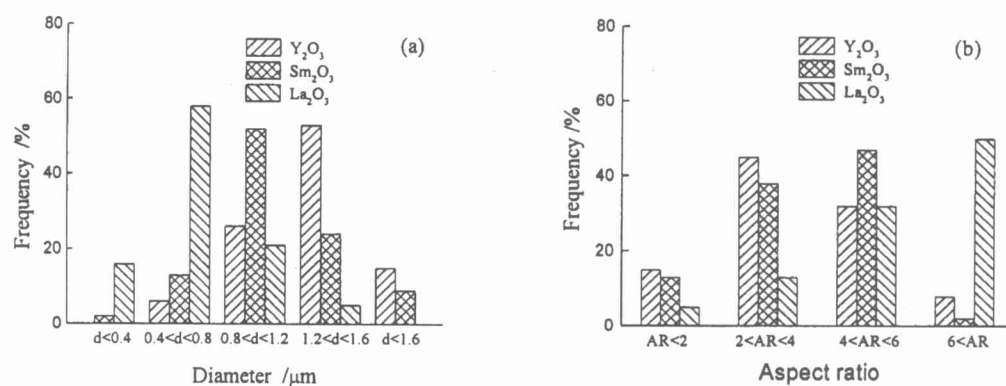


图 3 不同添加剂制备得到的 α -Sialon 柱状晶的 (a) 直径与 (b) 长径比分布
Fig. 3 Distribution of (a) diameter and (b) aspect ratio of α -Sialon prepared with different additives

由于本工作选用的原始组份包括 α -Sialon 及外加添加剂,使得在反应烧结过程中除形成 α -Sialon 相外,还有一定数量的晶界相出现.晶界相的类型、数量与添加剂种类有关.研究表明^[17],稀土离子 La^{3+} 和 Sm^{3+} 易于形成 H 相,因此添加 La_2O_3 和 Sm_2O_3 的合成产物中含有相对较多的 H 相;而离子 Y^{3+} 易于形成 J 相,因此添加 Y_2O_3 的合成产物中含有较多 J 相,无论是 H 相还是 J 相,由于其相对较低的耐腐蚀性能,在随后的酸洗过程中将被腐蚀去除.

图 1 为以 Y_2O_3 为添加剂的合成产物在依次通过 $(\text{HF}+\text{HNO}_3)$ 混合溶液和浓 H_2SO_4 酸洗后的显微照片.从图中可以看出,经 HF 和 HNO_3 混合溶液酸洗后,合成产物由长柱状颗粒以及细小的等轴状颗粒组成;经浓 H_2SO_4 进一步酸洗后,产物中的细小等轴状颗粒消失,只留下长柱状的颗粒,X 射线衍射结果表明,这些长柱状的颗粒为 α -Sialon.

图 2 为添加 Sm_2O_3 和 La_2O_3 制备得到的 α -Sialon 柱状晶的显微形貌.与图 1(b) 相比可以发现,用 Sm_2O_3 和 La_2O_3 添加剂替代 Y_2O_3 ,可使 α -Sialon 柱状单晶的直径减小,长径比增加.选用不同添加剂制备得到的 α -Sialon 的柱状晶的直径与长径比分布如图 3 所示.从图中可以看出,选用添加剂为 Y_2O_3 的 α -Sialon 柱状晶的直径分布主要集中在 $1.2\sim 1.6\mu\text{m}$,其长径比主要集中在 $2\sim 4$;而选用 Sm_2O_3 为添加剂 α -Sialon 柱状晶的直径与长径比分布分别主要集中在 $0.8\sim 1.2\mu\text{m}$ 与 $4\sim 6\mu\text{m}$;选用 La_2O_3 为添加剂 α -Sialon 的直径相对较小,其值主要集中在 $0.4\sim 0.8\mu\text{m}$,大部分晶粒的长径比均 >6 .

α -Sialon 的形成是通过溶解-析出过程实现.当温度升高到一定值时,原料中的稀土氧化物与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 以及 AlN 表面的 Al_2O_3 形成低熔点的氧化物液相,这些氧化物液相随后又与氮化物形成 M-Si-Al-O-N 液相,当 M-Si-Al-O-N 液相达到一定饱和度时便逐渐在 α - Si_3N_4 颗粒表面析出 α -Sialon 以及形成相应的中间相^[18].研究认为,不同稀土氧化物液相对 Si_3N_4 和 AlN 颗粒的润湿性不同.根据酸碱理论^[19],含轻稀土 (La , Sm) 的液相碱性强,因此优先与酸性较强的 Si_3N_4 润湿并反应,有利于 α -Sialon 在 α - Si_3N_4 上的成核,得到高的成核率和晶核密度.而重稀土 (Y) 的液相碱性较弱,优先与酸性较弱的 AlN 润湿,不利于 α -Sialon 的形核,得到较低的形核率和晶核密度.在随后的生长过程中,低形核密度有利于 α -Sialon 的发育,形成的 α -Sialon 晶粒形貌相对粗大.而高形核密度 α -Sialon 晶粒形貌则相对细小.

α -Sialon 晶粒形貌除与晶核密度有关外,还与其随后的生长发育有关.根据 Jackson 界面生长理论,即使结晶习性为各向异性的晶体,其最终形貌与生长环境的关系很大.对于 α -Sialon 而言,晶粒的每个晶面都会与周围液相形成一个生长界面,因此含有不同稀土元素的液相就会影响到生长界面的粗糙度.如果液相使晶粒的不同生长界面的粗糙度相差很大,即生长速度相差很大,则各向异性生长就会发生,晶粒表现为长柱状形貌.含轻稀土元素的液相可能有此效果.实际上,在以往对含不同稀土添加剂的 β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta'$ -Sialon 的研究也发现,尽管轻稀土系统在烧结过程中的液相粘度低却得到细晶的显微结构.为解释这一现象, Hoffmann^[20] 认为轻稀土元素对 Si_3N_4 的侧面有毒化作用,使晶粒的底面和侧面的生长速率明显不同.

4 结论

通过研究 α -Sialon 柱状晶的制备过程,得出以下主要结论:

(1) 通过无压烧结和酸洗的方法可制备得到 α -Sialon 柱状晶;

(2) α -Sialon 柱状晶的形貌与添加剂的种类有关. 选用 Y_2O_3 为添加剂, 得到的 α -Sialon 柱状单晶具有相对较大的直径与较小的长径比; 而用 La_2O_3 和 Sm_2O_3 为添加剂时, α -Sialon 柱状单晶直径较小, 长径比相对较大. 添加剂对 α -Sialon 晶粒的形核和生长过程的影响是造成 α -Sialon 柱状晶形貌不同的原因.

参考文献

- [1] Becher P F, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 255-269.
- [2] Kawashima T, *et al. J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1991, **99**: 320-323.
- [3] Hirao K, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**: 1687-1690.
- [4] Emoto H, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **17**: 797-804.
- [5] Hirao K, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 1857-1862.
- [6] Lu H H, *et al. J. Mater. Res.*, 1999, **14**(7): 2966-2973.
- [7] 罗学涛, 等 (Luo X T, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, **27**(4): 461-465.
- [8] Ohji T, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(11): 3125-3128.
- [9] Becher P F, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(11): 2821-2830.
- [10] Becher P F, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(11): 2831-2840.
- [11] Imamura H, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**(3): 495-500.
- [12] Chen I W, *et al. Nature*, 1997, **389**: 701-704.
- [13] 李雅文, 等 (LI Y W, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(1): 62-66.
- [14] Li Y W, *et al. J. Mater. Sci.*, 2001, **36**: 807-810.
- [15] Kim J A, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**: 1819-1821.
- [16] Hirao K, *et al. J. Am. Ceram. soc. Jpn.*, 1993, **101**: 1071-1073.
- [17] 成 薇. 硕士学位论文. 上海: 中科院上海硅酸盐所, 1996.
- [18] Wang P L, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 1987-1995.
- [19] Menon M, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(3): 545-554.
- [20] Krammer M, *et al. J. Cryst. Growth*, 1994, **140**: 157-166.

Preparation of Rod-Like α -Sialon Crystal Particles

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: Rod-like α -Sialon crystal particles were obtained by a method of pressure-less sintering and subsequent acid treatments. The reasons for the effect of additives on the morphology of α -Sialon were discussed. The morphology of α -Sialon particles can be controlled with different additives. α -Sialon with light rare earth oxides as additives has a smaller diameter and a larger aspect ratio than that with heavy rare earth oxides as additives.

Key words rod-like particles; α -Sialon; nitride ceramics