

文章编号: CN31-1363(2000)02-0264-05

不同稀土元素对 α -Sialon-AlN-多型体复相陶瓷 生成动力学的影响

陈卫武 孙维莹, 严东生

(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)

摘 要: 研究了以 Y, Sm 以及复合稀土 Y+Sm 分别作为 α -Sialon 的形成离子, 组份为 90wt% α -Sialon($m=1, n=1.7$)+10wt%12H 的样品在 1450~1800°C 热压条件下的致密化和反应过程. 结果表明, 添加 $Y_2O_3+Sm_2O_3$ 复合稀土对致密化最有利, 不同的稀土元素对反应过程有较大的影响, 即在 Sm-组份中 α - Si_3N_4 很快消失, α -Sialon 与 AlN-多型体同时形成而 Y-组份中 α - Si_3N_4 消失较慢, α -Sialon 的形成受到 AlN-多型体的抑制.

关键词: α -Sialon; AlN-多型体; 复相陶瓷; 稀土元素; 反应过程

中图分类号: TQ 163 **文献标识码:** A

1 引言

α -Sialon (即 α') 在 Sialon 家族中是继 β -Sialon (即 β') 之后最具应用前景的氮陶瓷, 它具有很高的硬度并能减少晶界相含量. 但它的强度和断裂韧性较低, 这与其微观结构有关, 因为 α -Sialon 晶粒一般呈等轴状^[1]. AlN-多型体的力学性能很差, 但它具有纤维状的晶粒形貌且能与 α -Sialon 共存^[2], 因此有可能作为 α' 的补强相. 过去的工作表明^[3], 当少量的 12H(<10wt%) 与 Y- α' 复合后, α' 的硬度下降不多, 韧性有明显的提高. 但同时发现 α' -12H 复相陶瓷的微观结构并不理想, AlN-多型体没有象预期的那样发育成纤维状晶粒, 且均匀地分散在 α' 晶粒的周围, 它们往往偏聚在一起, 这无疑对材料强度和断裂韧性的提高极为不利. 稀土元素与 α' 有密切的联系, 它们既是 α' 的生成剂又是极好的助烧剂. I-Wei Chen 等^[4] 在研究 α -Sialon 烧结过程时发现轻重不同的稀土元素 Si_3N_4 对 AlN 的熔解次序有影响, 并根据酸碱作用机理给予解释. 由此推测不同的稀土元素可能对 α' -AlN-多型体复相陶瓷的生成动力学有影响, 并最终影响材料微观结构的均匀性. 为此, 本文选定类似于重稀土的 Y、轻稀土 Sm 和轻重复合稀土 Y+Sm(1:1) 分别作 α -Sialon 的形成离子以研究它们对 α -Sialon-AlN-多型体复相陶瓷反应过程的影响. 为了便于比较, 本工作在三个系统中都配制 90wt% α -Sialon ($m=1, n=1.7$)+10wt%12H 的组份. 依据 Y-Si-Al-O-N^[5] 和 Sm-Si-Al-O-N^[6] 系统的相关系, 分别以 YAG(钇铝石榴石), $SmAlO_3$ 以及 YAG+ $SmAlO_3$ 作为三个系统的烧结助剂 (设计组份见表 1), 研究它们在 1450~1800°C 范围内的致密化和相组份变化规律.

收稿日期: 1999-01-28, 收到修改稿日期: 1999-03-23

基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助 (59632100)

作者简介: 陈卫武, 男, 1970 年生, 博士研究生

2 实验

实验中所选用的原料为 Si_3N_4 (UBE-10, $\alpha=95\text{wt}\%$), AlN (含 $1.3\text{wt}\%\text{O}$), R_2O_3 (99.9% , $\text{R}=\text{Y}$, Sm) 和 Al_2O_3 (99.9%). 考虑到氮化物原料表面的吸附氧, 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. 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, 倒入涂有 BN 的石墨模具中, 在碳管炉中 N_2 气氛下进行热压, 压力为 200MPa , 样品尺寸为 $\phi 20\text{mm}$. 样品在 1450 、 1550 、 1650 、 1750 、 1800°C 分别保温 1h , 随炉冷却后进行密度和相组份测定. 烧后样品的密度测定用阿基米德法, 相组成测定用 Rigaku 公司的 RAX - 10 旋转靶 X 射线仪, Cu 靶, 工作电压 40V . 依据衍射峰强度、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 与各相之间的校正曲线并进行归一化处理得到物相间的半定量关系.

表 1 样品的原料配比
Table 1 Starting compositions of the specimens

Samples	Designed phases/wt%				Composition/wt%				
	$\alpha\text{-Sialon}$	12H	YAG	SmAlO_3	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	Y_2O_3	Sm_2O_3
Y10	90	10	2.5		66.86	19.97	6.20	6.96	
Sm10	90	10		2.5	64.69	19.50	5.60		10.20
YSm10	90	10	1.25	1.25	65.76	19.73	5.88	3.96	5.18

3 结果和讨论

Y, Sm 和 Y+Sm 组份样品在 $1450\sim 1800^\circ\text{C}$ 热压条件下的密度变化曲线示于图 1. 从图中可看出, Y 组份致密化主要发生在 $1550\sim 1650^\circ\text{C}$, 而 Sm- 和 Y+Sm- 组份都在 $1450\sim 1550^\circ\text{C}$ 时致密化最明显. Y- 组份和 Sm- 组份于 1650°C 接近完全致密, 而 Y+Sm- 组份在 1550°C 就达到致密, 这是由于复合稀土的添加使液相出现温度降低, 烧结速度加快. 造成 Y- 组份和 Sm- 组份烧结速度最快的温度区间不同的原因可能是二者氧化物液相的酸碱性不同, 即 Y- 组份中 AlN 先溶解, Sm- 组份中 Si_3N_4 先溶解, 而 Si_3N_4 作为含量最高的原料, 它的溶解温度也应该是样品致密化最明显的温度区间.

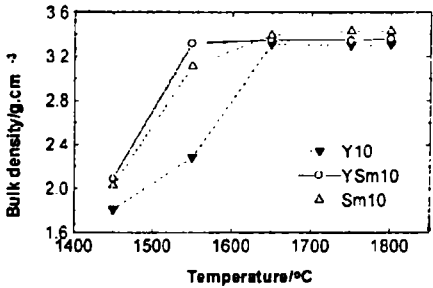


图 1 不同组份的致密化过程
Fig. 1 Densification behavior of the different compositions

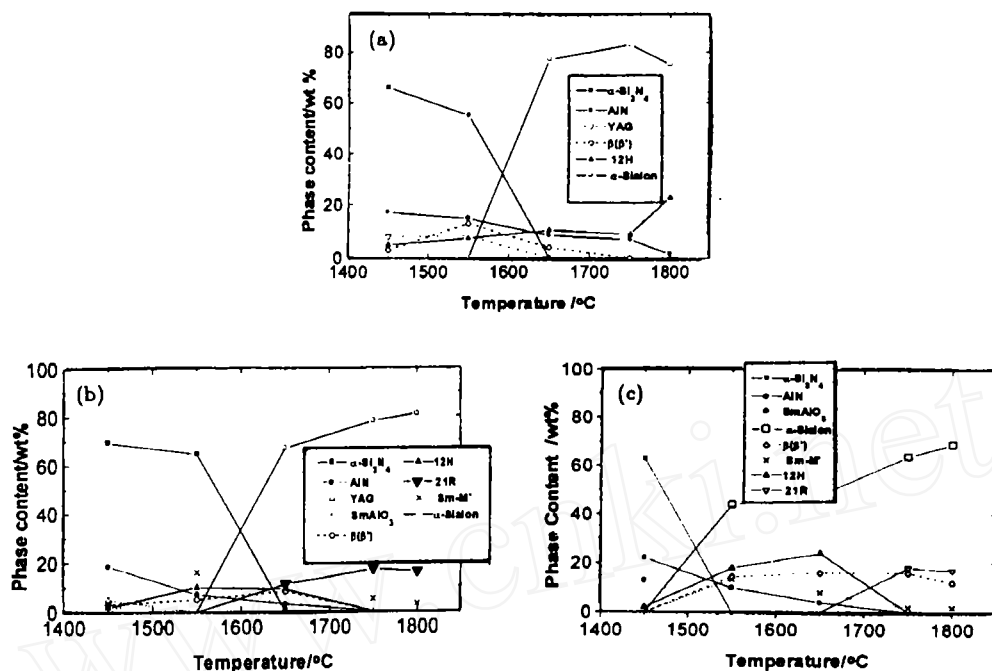


图 2 不同组份的反应过程

Fig. 2 Reaction sequences of (a) Y-composition (b) Y+Sm-composition (c) Sm-composition

三个组份的反应过程分别如图 2 所示. 由图可知, 不同稀土元素对反应过程中物相出现的次序以及中间相和最终的物相组成都有影响. Y-组份中 12H 先于 α -Sialon 形成, 反应过程中还有 YAG 和 β' 产生, 最终的平衡物相是 α -Sialon, 12H 和少量的剩余 AlN. 在 Y+Sm-组份中 12H 也优先于 α -Sialon 生成, 烧结过程中有 YAG、 SmAlO_3 、Sm-M' (含 Sm 的黄长石固溶体, $\text{Sm}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$, $x < 0.9$) 和 β -Sialon 等先后出现, 最终的物相组成为 α -Sialon, 21R 和少量的 Sm-M'. Sm-组份中 12H 和 α -Sialon 几乎同时形成, 反应过程中出现 SmAlO_3 和大量的 β' 以及 Sm-M', 该组份最终的平衡物相是 α -Sialon, 21R, β -Sialon 和少量 Sm-M'.

本工作中采用的 Y 和 Sm, 其三价离子半径分别为 0.93Å 和 1.04Å. 离子半径的差别使它们在形成 α' 的能力上有差别. 当 Sm 离子与 Si-Al-O-N 一起形成 α -Sialon 时, 由于其较大的半径, 在 Si_3N_4 的晶格空位中不稳定, 在温度较低时形成稳定的 α -Sialon 很困难; 到高温阶段, 由于 Si_3N_4 晶格振动加剧, 空位变大, 生成的 Sm- α -Sialon 就相对稳定且容易. 对于 Y- α' 就不存在低温不稳定的问题, 因为它的离子半径较小. 比较 Y-和 Sm-组份的反应过程, 在开始阶段, 由于氧化物液相碱性强弱不同, 在 Y 系统中 Si_3N_4 消失较慢, α -Sialon 形成也较晚. 而 Sm-组份中 Si_3N_4 很快消失, 1550°C 就形成大量 α -Sialon. 从反应中间阶段看, Sm- α -Sialon 尽管很早形成, 但由于其在低温下不稳定, 形成速度慢, 在 1650°C 时含量依然很低 (占 48wt%), 直到温度再升高才又大量增加. 而在 Y-组份中, 虽然 Si_3N_4 消失较晚, 但由于 Y- α -Sialon 容易成核, 因此它在 1650°C 时已经大量存在了 (占 78wt%). Sm-组份中的 Si_3N_4 溶解后, 由于低温下形成 α -Sialon 较困难, 只能形成更稳定的 β -Sialon 和 Sm-M', 待

温度升高后, β -Sialon 和 Sm- M' 再溶解, 为 Sm- α -Sialon 提供生成的原料. 从反应最终的相组成看, Sm- 组份中 β -Sialon 含量依然很高, 这除了与烧结最终残留液相导致物相偏离设计组份有关外, 还与 Sm- α -Sialon 单相区实际上小于设计值 ($m=1, n=1.7$) 有关. 在 Y- 组份中, 烧结过程中没有 M' 相生成且 $\beta(\beta')$ 也只是在 α -Sialon 未生成时含量较高, 随温度的升高又迅速下降, 然后消失. 王佩玲等^[7] 在研究稀土元素对 α -Sialon 烧结反应过程的影响时发现, β -Sialon 和 Sm- M' 很容易存在于 Nd- 和 Sm- α -Sialon 组份中, 并且 β -Sialon 很难消失, 这与本工作的结果相似. 含复合稀土的 Y+Sm- 组份在反应开始阶段 Si_3N_4 溶解较慢, α' -Sialon 形成较晚, 这一点与 Y 组份很相似; 而在反应过程中很容易形成 Sm- M' 和 $\beta(\beta')$, 这又与 Sm 组份相似. 在 1650°C 时, Y+Sm- 组份中 α -Sialon 含量 (67wt%) 比在 Y 组份中低而比在 Sm 组份中高, 且温度越高, 含量越高. 由于半径小的 Y 离子存在, α' 的生成能力较强, 因此 β' 最终消失. 三个组份最终的相组成与原始设计组成都有些偏离, AlN- 多型体含量偏高而 α' 含量偏低. 这主要因为液相的出现, 部分稀土离子残留在晶界, 使实际形成的 α' 减少, 而用于形成这部分 α' 的 AlN 也只能与液相作用, 从而使 AlN- 多型体含量偏高. 在两个含 Sm 组份中最终出现的 AlN- 多型体是 21R 而非设计的 12H, 这与轻稀土 Sm 的存在有关, 因为在 Sm-Si-Al-O-N 系统中, α' 并不能与 12H 共存^[6]. 这两个组份中最终残存的少量 Sm- M' 可能是样品在冷却过程中液相析晶造成的. 从以上结果看, 轻稀土与重稀土在对 α' 与 AlN- 多型体的形成次序和速度都有比较明显的影响, 这为复相材料的组份和微观结构设计提供了新途径.

4 结论

轻重稀土元素对 α' -AlN- 多型体复相陶瓷的烧结过程有很大影响. 复合稀土有利于材料致密化. 轻稀土 Sm 可以加速原料中 α - Si_3N_4 的溶解, 降低 α -Sialon 的生成温度 ($1450\sim 1550^\circ\text{C}$), 使 α -Sialon 与 AlN- 多型体同时生成. 在重稀土 Y- 组份中, α - Si_3N_4 消失较晚, α -Sialon 的形成 ($1550\sim 1650^\circ\text{C}$) 落后于 AlN- 多型体的形成. 因此, 可以通过改变添加稀土元素的种类和比例来调整材料中相的生成次序, 进而按照要求来设计材料.

参考文献:

- [1] Cao G Z, Metselaar R. *Chem. Mater.*, 1991, 3: 242-252.
- [2] Jack K H. In: CHEN I-Wei et al. ed. MRS Vol 287, 1992. 15-28.
- [3] Li H X, Sun W Y, Yan D S, et al. In: Yan D S, et al. ed. Proc. 5th Inter. Sym.on ceramic materials & components for Engines, 1994. 194-197.
- [4] Menon Mohan, Chen I-Wei. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 3: 545-552
- [5] Sun Wei-Ying, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 11: 2753-2758.
- [6] Cheng Y-B, Thompson D P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, 14: 343-349.
- [7] Wang P L, Sun W Y, Ten T S. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1994, 31: 93-104

Effect of Rare Earth Elements on Formation Kinetics of α' -AlN-Polytypoids Dual-Phase Ceramics

CHEN Wei-Wu, SUN Wei-Ying, YAN Dong-Sheng

(State key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050, China)

Abstract: The densification and reaction sequence of 90wt% R - α' +10wt%12H (R =Y, Sm, Y+Sm) dual-phase ceramics hot-pressed in the temperature range of 1450~1800°C were studied. The results show that the dual elements Y+Sm promote densification more effectively than Y-and Sm-element. In Sm-composition, Si_3N_4 disappears quickly and α -Sialon appears simultaneously with 12H-AlN-polytypoides. In Y-composition, however, Si_3N_4 dissolves slowly and 12H-AlN-polytypoid inhibits the formation of α -Sialon.

Key words α' -AlN-polytypoids dual-phase ceramics; rare earth elements; reaction sequence