

文章编号: CN31-1363(2000)01-0067-06

复合添加 (Ca,Mg)- α -Sialon 的晶胞参数研究

王佩玲, 贾迎新, 张 骋, 孙维莹

(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: 利用高分辨率的 Guinier-Hägg 相机和计算机控制的底片扫描及数据处理程序系统, 测定了复合添加, 组份为 $(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})_x\text{Si}_{12-3x}\text{Al}_{3x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$ ($x=0.3, 0.6, 1.0$ 和 1.4) 的 α -Sialon 的晶胞参数. 材料由热压工艺制备而得. 研究结果表明, 当 $x \geq 1.0$ 时, 材料的主晶相为 α -Sialon 和含 Mg 的 AlN 多型体. (Ca,Mg)- α -Sialon 的晶胞参数明显低于相同组份下的 Ca- α -Sialon 的晶胞参数. EDAX 的结果进一步给出固溶进入 α -Sialon 的包括名义组份中 90% 的 Ca^{++} 和少量的 Mg^{++} , 而大部分 Mg^{++} 进入 AlN 多型体, 这一结果为净化 α -Sialon 陶瓷的晶界提供了新的有效途径.

关 键 词: Ca; Mg; Sialon; AlN 多型体; 晶胞参数

中图分类号: TB 323 **文献标识码:** A

1 引言

通式表达为 $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (M 为 Li^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Y^{+++} 和部分稀土离子, $x=m/v$, v 为添加离子的价态) 的 α -Sialon^[1], 由于具有与 Si_3N_4 相似的力学性能, 并且添加剂金属离子在烧结后与 Al, O 一起进入 α - Si_3N_4 晶格形成固溶体, 对 α -Sialon 的结构起到净化晶界的作用, 长期以来受到结构材料界的青睐, 并成为一种有应用前景的高温结构陶瓷.

为了解决组份中高含氮量引起的 α -Sialon (简称为 α') 难以烧结致密化的问题, 增加组份中外加添加剂的含量, 以提高材料在烧结过程中产生的液相量, 从而促进烧结致密化是一种常用的方法, 但它带来增加晶界玻璃相含量, 导致材料硬度下降和影响材料高温性能的弊病. 采用复合添加离子来稳定 α -Sialon 的结构, 通过降低材料的最低共熔点从而改善其烧结性能不失为一种更为有利的方法^[2,3]. 对于具有很大固溶范围的 Ca- α -Sialon, 我们已利用 Ca, Mg 复合添加剂研究了 α -Sialon 的致密化行为, 形成特性和显微结构^[4], 并证实了它们对 α -Sialon 致密化的改善作用.

由于 α -Sialon 材料中晶界相的存在, 使实际进入 α -Sialon 结构的添加剂金属离子数往往少于配料中的名义组份. 以往对 α -Sialon 晶胞大小的研究结果^[5~7] 表明, 添加剂金属离子的固溶引起 α -Sialon 晶胞的膨胀, 并且固溶的量越多, 晶胞参数也越大. 因此通过对 α -Sialon 晶胞参数的测定, 可以反映出 α -Sialon 中金属离子固溶的程度, 并在一定程度上了解材料中残留晶界相的多少, 为进一步研究材料高温性能的改善提供十分有意义的信息.

收稿日期: 1998-11-12, 收到修改稿日期: 1998-12-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (59632100) 和中国科学院基础局重点项目 (KJ952-JE-509) 资助

作者简介: 王佩玲, 女, 1943 年生, 研究员

本文主要报道在复合添加 $\text{Ca,Mg-}\alpha\text{-Sialon}$ 中晶胞大小随 Ca,Mg 固溶量的变化关系, 利用 EDAX 还研究了进入 $\alpha\text{-Sialon}$ 中 Ca 与 Mg 的比例, 并结合 $\text{Ca,Mg-}\alpha\text{-Sialon}$ 的相组成对这一研究结果的意义进行了阐述.

2 实验

本工作中选用的 $(\text{Ca,Mg})\text{-}\alpha\text{-Sialon}$ 的组份满足 $m=2n$, 即组份沿 Si_3N_4 和 MO:3AlN (M 为二价金属离子) 结线, 所以 $\alpha\text{-Sialon}$ 的通式简化为 $M_x\text{Si}_{12-3x}\text{Al}_{3x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$, 其中 $x=0.3$ 、 0.6 、 1.0 和 1.4 , M 为 $(0.5\text{Ca} + 0.5\text{Mg})$. 以 Si_3N_4 (UBE-10, 日本产, $2.0\text{wt}\%$ 含氧量), AlN (无锡产, $1.3\text{wt}\%$ 含氧量), CaCO_3 (99.0%) 和 MgO (99.0%) 为原料, 用无水酒精作介质, 将按组份配置的初始粉料加以混合并磨匀 1.5h . 以 5MPa 压力将粉料单向干压成 $\phi 20\text{mm}$ 厚 4mm 左右小片, 并置于碳管炉内, 在流动 1 大气压 N_2 气氛下, 以 20MPa 的压力进行热压制备. 热压温度为 1750°C , 保温 1h . 在升温过程中, 首先于 1150°C 保温 0.5h , 使原料中的 CaCO_3 得以分解, 其中的 CO_2 通过流动的氮气逸出. 由严格单色化的 Guinier-Hägg 相机摄取样品的 X 射线衍射图谱 ($\text{CuK}\alpha_1$ 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 SCANPI 程序 [8] 对底片进行数据处理, 得到经校正的 d 值和衍射峰强度, 应用 PIRUM 程序 [9] 对 $\alpha\text{-Sialon}$ 相进行了晶胞参数的精密测定. 在 $\alpha\text{-Sialon}$ 晶粒中 Ca , Mg 含量的测定则藉助于 SEM (KYKY2000) 和相应的 EDAX (Oxford/ LINK, ISIS 3.00) 完成.

3 结果和讨论

具有不同 x 值 ($x=0.3$ 、 0.6 、 1.0 、 1.4) 的 $(\text{Ca,Mg})\text{-}\alpha\text{-Sialon}$ 组份经热压后的相组成列于表 1. 从表 1 可看出, 对于 $x \leq 0.6$ 的组份, 经 1750°C 热压 1h 后反应仍未完全, 即反映在 XRD 图谱中出现原始组份 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的线条, 其量随 x 值的增加而变小. 这是由于这些低 x 组份在烧结过程中形成的液相量较小的缘故, 它既导致样品低的块体密度, 同时使反应不能完全. 根据 Hewett [10] 报导的 Ca-Si-Al-O-N 系统的相关系, 在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN:Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}_3\text{N}_2\text{:3AlN}$ 系统, 即 $\alpha\text{-Sialon}$ 平面, $x=0.3$ 的组份位于 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 的最低固溶极限, 低于此组份是一个 $\alpha\text{-}\beta\text{-Sialon}$ 的两相区. 由于烧结过程中液相的形成会消耗部分 CaO , 并残留在晶界中, 所以实际进入 $\alpha\text{-Sialon}$ 的 Ca^{++} 会低于原始组份. 对于复合添加的 $x=0.3$ 组份, Ca^{++} 的含量更是大大低于 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 的最低固溶极限, 因此在烧结后的试样中出现 $\alpha\text{-}$ 和 $\beta\text{-Sialon}$ 两相存在的情况. 对于 $x=1.0$ 和 1.4 的组份, XRD 的结果表明, 除了 $\alpha\text{-Sialon}$ 为材料的主相外, 还出现 AlN 多型体的 x 射线衍射线. 依靠高分辨率的 Guinier-Hägg 相机得到的 XRD 图谱进一步表明, 多余的线条与通常在 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 中出现的 AlN 多型体 21R 稍有差异, 而与 Thompson 等报道 [11] 的含 Mg-AlN 多型体的 XRD 图谱十分相似. TEM 的观察 [4] 进一步证实了在高 x 值复合添加 $(\text{Ca,Mg})\text{-}\alpha\text{-Sialon}$ 中含 Mg 的 AlN -多型体的存在. 图 1 示出 $x=1.0$ 和 1.4 组份的部分 XRD 图谱. 图 2 为由 TEM 和 EDAX 得到的 $(\text{Ca,Mg})\text{-}\alpha\text{-Sialon}(x=1.4)$ 的 EDAX 图谱 [4].

表 1 (Ca,Mg)- α -Sialon 试样的相组成
Table 1 Phases present in hot-pressed (Ca,Mg)- α -Sialon compositions

Nominal x	Ca:Mg (at%)	Phase present*
0.3	0.15 : 0.15	α' /s, β' /mw, α /tr
0.6	0.3: 0.3	α' /s, α /tr
1.0	0.5: 0.5	α' /s, Mg AlN-polytypoid/mw
1.4	0.7 : 0.7	α' /s, Mg AlN-polytypoid/m

* s=strong; m=medium; w=weak; tr=trace

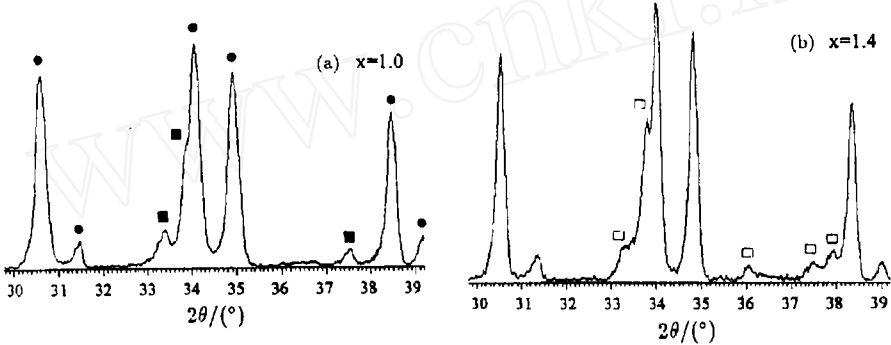


图 1 (Ca,Mg)- α -Sialon 组份中 (a) $x=1.0$ 和 (b) $x=1.4$ 时的部分 XRD 图谱
Fig. 1 Part XRD patterns of (Ca,Mg)- α -Sialon compositions ($x=1.0$ (a) and 1.4 (b))
●: α -Sialon; ■: Mg-14H-AlN-polytypoid; □: Mg-21R-AlN-polytypoid

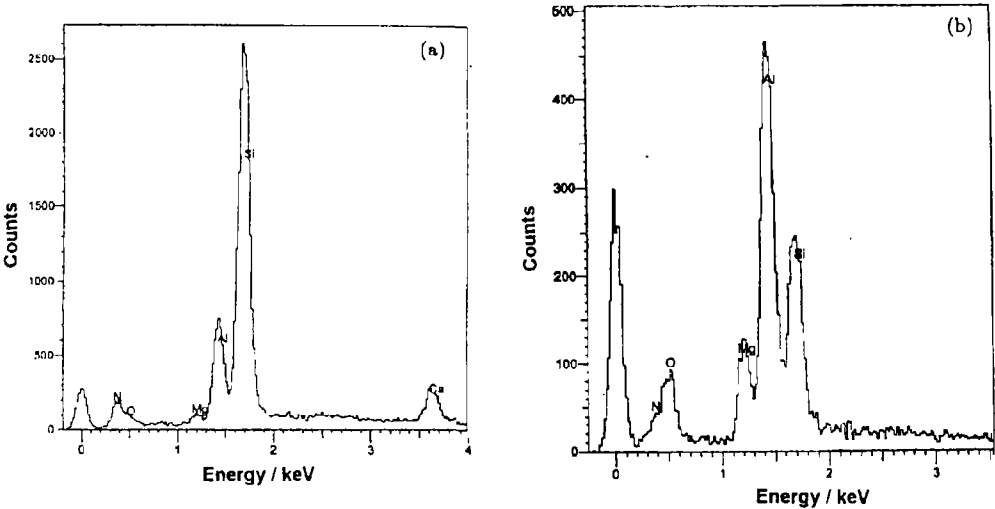


图 2 (Ca,Mg)- α -Sialon 组份中 $x=1.4$ 时 (a) α' 晶粒, (b) 含 Mg 的 AlN 多型体的 EDAX 图谱^[4]
Fig. 2 EDAX patterns of (a) α -Sialon grain and (b) magnesium containing AlN-polytypoid for the (Ca,Mg)- α -Sialon composition ($x=1.4$)^[4]

对不同组份中的 α -Sialon 相的晶胞参数进行了测定, 并对在 1700°C 和 1750°C 热压条件下制备的 α -Sialon 相的晶胞参数进行了比较 (见表 2). 表 2 的结果反映出随 x 值的提高, 即固溶量的增加, α -Sialon 的晶胞变大, 且本工作所选取的组份范围尚未达到 (Ca,Mg)- α -Sialon 的固溶极限. 而在 1700°C 和 1750°C 不同温度下制备的 α -Sialon 相晶胞大小的变化则在测定的误差范围之内, 表明在这二个温度下, Ca,Mg 在 α -Sialon 中固溶量的变化不大.

表 2 复合添加 (Ca,Mg)- α -Sialon 材料中 α -Sialon 相的晶胞参数

Table 2 Lattice parameters of α -Sialon phase in multi-cation (Ca,Mg)- α -Sialons

Nominal x	$a/\text{\AA}$		$c/\text{\AA}$		$V/\text{\AA}^3$	
	1700°C	1750°C	1700°C	1750°C	1700°C	1750°C
0.3	7.7838(4)	7.7842(8)	5.6539(3)	5.6524(7)	296.66	296.62
0.6	7.7998(5)	7.8022(7)	5.6650(5)	5.6652(6)	298.47	298.66
1.0	7.8250(4)	7.8277(5)	5.6853(6)	5.6876(6)	301.48	301.80
1.4	7.8524(6)	7.8548(5)	5.7074(9)	5.7027(5)	304.77	304.71

为了将复合添加的 (Ca,Mg)- α -Sialon 的晶胞参数与单一添加的 Ca- α -Sialon 的晶胞参数进行比较, 表 3 列出它们的晶胞参数值. 表 3 的结果表明, (Ca,Mg)- α -Sialon 相的晶胞参数较之相同组份下的 Ca- α -Sialon 相明显为小, 说明当以金属离子 Mg^{++} 取代 Ca^{++} 离子添加量的一半形成复合添加 (Ca,Mg)- α -Sialon 相时, 固溶进 α -Sialon 的金属离子大大减少. 考虑到前面相分析的结果, 即 Mg^{++} 会进入 AlN 多型体, 这与 (Ca,Mg)- α -Sialon 的晶胞会变小

表 3 Ca- α -Sialon 与 (Ca,Mg)- α -Sialon 晶胞参数的比较 (热压 1700°C/1h)

Table 3 Comparison of lattice parameters between Ca- $\alpha'^{[7]}$ and (Ca,Mg)- α' hot pressed at 1700°C for 1h

	$x=0.3$		$x=0.6$		$x=1.0$		$x=1.4$	
	Ca- $\alpha'^{[7]}$	Ca,Mg- α'	Ca- $\alpha'^{[7]}$	Ca,Mg- α'	Ca- $\alpha'^{[7]}$	Ca,Mg- α'	Ca- $\alpha'^{[7]}$	Ca,Mg- α'
$a/\text{\AA}$	7.7932(6)	7.7838(4)	7.8163(7)	7.7998(5)	7.8584(7)	7.8250(4)	7.8914(5)	7.8524(6)
$c/\text{\AA}$	5.6652(8)	5.6539(3)	5.6796(9)	5.6650(5)	5.7098(7)	5.6853(6)	5.7356(6)	5.7074(9)
$V/\text{\AA}^3$	297.97	296.66	300.50	298.47	305.37	301.48	309.32	304.77
$\Delta V^*/\text{\AA}^3$	1.31		2.03		3.89		4.55	

$$^*\Delta V = V_{\text{Ca-}\alpha'} - V_{(\text{Ca,Mg})-\alpha'}$$

的结果是一致的. 那么在复合添加的情况下, Ca,Mg 离子究竟是各占一半进入 α - Si_3N_4 晶格形成 Sialon 结构还是只有 Ca 离子形成 α -Sialon 呢? 本工作利用 EDAX 进一步测定了不同名义组份下实际进入 α -Sialon 的 x 值和相应的 Ca, Mg 原子比. 考虑到数据的有效性, 在测试中将十个测试点的平均值作为该组份的数据. 表 4 列出 EDAX 的测定结果. 从表 4 可看出, 在 Ca,Mg 各占一半添加量的名义组份中, 实际进入 α -Sialon 的 x 值约为名义组份的一半, 且其中的约 90% 为 Ca. 我们曾利用 TEM 和 EDAX 对 (Ca,Mg)- α -Sialon ($x=1.4$) 的晶粒进行显微结构观察和元素分布的测定^[4], 其结果也表明 α -Sialon 结构中金属原子 Ca 的含量大大高于 Mg (见图 2). 在研究 Ca- α -Sialon 形成特性的工作中^[7], 我们曾测定了实际进

入 Ca- α -Sialon 的 x 值, 并发现随实测 x 值的变大, Ca- α -Sialon 的晶胞参数也线性增加. 由 Ca- α -Sialon 的实测 x 值随晶胞参数变化的线性关系示于图 3. 既然在 (Ca,Mg)- α -Sialon 中进

表 4 (Ca,Mg)- α -Sialon 中名义 x 值与实测 x 值的比较

Table 4 Comparison of nominal x to actual x in (Ca,Mg)- α -Sialon

Nominal		Actual	
x	Ca:Mg (at%)	x	Ca:Mg (at%)
0.3	0.15:0.15	0.16	0.14:0.02
0.6	0.3:0.3	0.29	0.25:0.05
1.0	0.5:0.5	0.50	0.45:0.05
1.4	0.7:0.7	0.71	0.62:0.09

入 α -Sialon 的绝大部分为 Ca, 我们也可以利用在 Ca- α -Sialon 中得到的实测 x 值与晶胞参数的关系检验在 (Ca,Mg)- α -Sialon 中得到的结果. 在图 3 中实心圆圈和直线代表 Ca- α -Sialon 的情况, 而空心圆圈代表 (Ca,Mg)- α -Sialon 中得到的实测 x 值及晶胞参数. 可以看出, 图 3 中空心圆圈的点与直线符合得相当好. 或者说, 利用图 3 中的直线和测定的 (Ca,Mg)- α -Sialon 的晶胞参数倒过来求 (Ca,Mg)- α -Sialon 的实测 x 值, 它们与本工作中测得的值也相当一致.

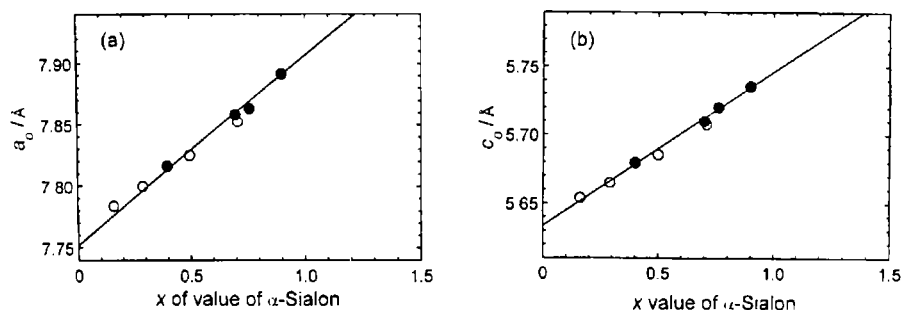


图 3 Ca- α -Sialon^[7] 与 (Ca,Mg)- α -Sialon 晶胞参数随实测 x 值变化的比较

Fig. 3 Comparison of lattice parameters vs actual x values between Ca- α '^[7] and (Ca,Mg)- α '

(a) a axis; (b) c axis

Note: solid and empty circles in the figures denote Ca- α ' and (Ca,Mg)- α ' respectively

前面的结果已说明当以金属离子 Mg^{++} 取代 Ca^{++} 离子添加量的一半形成复合添加 (Ca,Mg)- α -Sialon 相时, 固溶进 α -Sialon 的金属离子大大减少, 表 4 的结果又进一步表明, 在 (Ca,Mg)- α -Sialon 中, 进入 α -Sialon 的主要是 Ca. 根据我们对 Ca- α -Sialon 形成特性的研究^[7], 对于沿 Si_3N_4 和 $CaO:3AlN$ 结线的组份, 约有 70% 的 Ca 固溶进 α -Sialon, 而其余残留在晶界中. 根据本文的结果又说明在 (Ca,Mg)- α -Sialon 组份中的 Ca 原子绝大部分被 Mg “推”进了 α -Sialon. 从材料制备的角度来看, 复合添加 (Ca,Mg)- α -Sialon 中的 Ca 离子进入 α -Sialon, 而 Mg 离子进入 AlN 多型体, 这无疑为净化氮陶瓷的晶界提供了新的有效途径.

4 结论

以金属离子 Mg^{++} 取代 Ca^{++} 离子添加量的一半形成复合添加 (Ca,Mg)- α -Sialon, 当 $x \geq 1.0$ 时, 材料的主晶相为 α -Sialon 和含 Mg 的 AlN 多型体. 多型体的含量随 x 值的增加而变大. 晶胞参数的测定结果表明, (Ca,Mg)- α -Sialon 的晶胞参数明显低于相同组份下的 Ca- α -Sialon, 反映出复合添加 Ca,Mg 情况下, 固溶进 α -Sialon 的金属离子大大减少. EDAX 的结果进一步表明进入 α -Sialon 的主要为 Ca^{++} , 且它使 Ca^{++} 进入 α -Sialon 的比例由单一添加时的 70% 提高到复合添加时的 90%, 而大部分 Mg^{++} 进入 AlN-多型体, 这一结果为净化晶界提供了新的有效途径.

参考文献:

- [1] Hampshire S, Park H K, Thompson D P, *et al.* *Nature (London)*, 1978, **274**: 880-882.
- [2] Redington M, Hampshire S. *Br. Ceram. Proc.*, 1992, **49**: 175-190.
- [3] Huang Z K, Jiang Y Z, Tien T Y. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**: 747-749.
- [4] Wang P L, Zhang C, Sun W Y, *et al.* *Mater. Lett.*, 1999, **38**: 178-185.
- [5] Sun W Y, Tien T Y, Yen T S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 2547-2550.
- [6] Shen Z J, Ekstrom T, Nygren M. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 43-53.
- [7] Wang P L, Zhang C, Sun W Y, *et al.* *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 553-560.
- [8] Johansson K E, Palm T, Werner P-E. *J. Phys. E.: Sci. Instrum.*, 1980, **13**: 1289-1291.
- [9] Werner P-E. *Arkiv fur Kemi.*, 1969, **31**: 513-516.
- [10] Hewett C L, Cheng Y-B, Muddle B C, *et al.* *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1781-1788.
- [11] Thompson D P, Korgul P, Hendry A, In: Riley F L ed. *Progress in Nitrogen Ceramics*, Martinus Nijhoff, The Hague, The Netherlands, 1983. 61

Study on Lattice Parameters of (Ca,Mg)- α -Sialon

WANG Pei-Ling, JIA Ying-Xin, ZHANG Cheng, SUN Wei-Ying

(The State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 200050, China)

Abstract: By using Guinier-Hägg camera, computer-linked scanner system and associated programs, the lattice parameters of α -Sialon for the compositions $(Ca_{0.5}Mg_{0.5})_xSi_{3-x}Al_xO_xN_{16-x}$ with x ranging from 0.3 to 1.4 were determined. The samples were prepared by hot pressing technique. The results showed that the crystalline phases in the sintered materials consist of α -Sialon and Mg-containing AlN-polytypoid when x is equal to or greater than 1.0 and the lattice parameters of (Ca,Mg)- α -Sialon are obviously smaller than Ca- α -Sialon with the same compositions. EDAX results further revealed that 90% of added Ca^{++} and small amount of Mg^{++} are incorporated into α -Sialon. This result combined with the fact of formation of magnesium-containing AlN-polytypoid phase in (Ca,Mg)- α -Sialon samples can provide a valid approach to reduce the amount of glassy phase at the grain boundary.

Key words Ca, Mg, Sialon, AlN-polytypoid, lattice parameters