

β -Sialon-Nd-黄长石固溶体材料的生成和氧化行为*

张军红 王佩玲 贾迎新 张炯

(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

研究了在 β_{10} -Sialon($\text{Si}_{5.23}\text{Al}_{0.77}\text{O}_{0.77}\text{N}_{7.23}$)中加入7.26wt%Nd-黄长石固溶体($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{AlO}_4\text{N}_3$)组份的反应过程和致密化行为. 烧结过程中, 稀土元素先进入 α -Sialon, 随温度的升高, 稀土元素存在于晶界玻璃相中, 并在退火过程中以黄长石相析出. 对热压及经退火处理的样品, 研究了其在1000~1400°C的氧化行为. 1000°C氧化时, 作为晶界相的黄长石固溶体并不会导致样品开裂. 但在更高温度氧化时, 氧化后的表面存在择优取向的A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶粒, 且由于Nd离子的表面偏析使表面氧化层软化而形成气泡.

关键词 β -Sialon, 黄长石, 氧化行为

分类号 TB 323

1 引言

众所周知, 稀土 sialon 材料是一种有希望的高温结构陶瓷, 由于晶界相的含量和组份对陶瓷的性能, 尤其是高温力学性能具有重要的影响, 选择合适的晶界相成为稀土 sialon 材料组份设计的一个重要方面. 从 R-Si-Al-O-N 的亚固相关系 ($R=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Y}$)^[1~3] 研究中得知, 黄长石是唯一与 α - β -sialon 共存的含 N 稳定相, 由于它具有非常高的 N 含量和熔点, 有望成为理想的晶界相之一.

然而黄长石的抗氧化性能很差, 容易导致以其做为晶界相的 sialon 材料的低温氧化开裂^[4,5]. 以 Al-O 取代部分 Si-N 的黄长石固溶体, 预期比黄长石有较好的抗氧化性能, 因此, 近年来不少工作致力于研究稀土黄长石固溶体的形成规律、固溶范围和抗氧化性能^[6~9]. 初步的研究结果表明, 稀土黄长石固溶体 $\text{R}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$ 的低温氧化性能 (1000°C) 会因 Al-O 键取代部分 Si-N 键而得以明显改善^[10]. 为了真正了解以黄长石固溶体为晶界相时 sialon 材料的抗氧化性能, 本工作特意选择不含稀土元素的 β -sialon 为主晶相, 稀土黄长石固溶体中具有最大固溶度的 Nd-黄长石固溶体 (Nd-M') 作为晶界相, 研究材料的反应生成行为和 1000~1400°C 的氧化性能. 为稀土-sialon 材料的组份设计提供基础数据.

2 实验

以 Si_3N_4 (UBE, 含氧量 2.0wt%), AlN (无锡化工厂, 含氧量 1.3wt%), Nd_2O_3 (上海耀龙化工厂, 99.9%), Al_2O_3 (上海耀龙化工厂, 99.5%) 为原料, 选取 $\beta_{10}(\text{Si}_{5.23}\text{Al}_{0.77}\text{O}_{0.77}\text{N}_{7.23})+7.26\%\text{Nd}$ -

* 1997-11-13 收到初稿, 1998-01-08 收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59572009)

黄长石固溶体 ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{AlO}_4\text{N}_3$) (简称为 β -sialon-Nd- M') 为组份, 并考虑到氮化物表面的氧含量进行配料. 用无水酒精作介质, 将初始原料混合并均匀研磨 1.5h. 以 5MPa 的压强压成 $\phi 10\text{mm}$, 厚 4mm 的小圆片, 再以 200MPa 的压强冷等静压 3min 形成素坯. 置于埋粉中的素坯, 在通以 1 大气压 N_2 流动气氛的碳管炉中, 于 1600~1800°C 的温度范围内进行无压烧结 (各保温 2h), 用以研究样品的反应过程. 材料的密度由阿基米德原理测定, 相组成由 X 射线衍射确定, 并利用衍射峰高和校正曲线^[11] 进行相含量的半定量分析.

研究氧化行为的样品由热压工艺 (压强为 20MPa) 制备. 热压温度为 1750°C, 保温 2h. 切割部分经热压制备的样品放置在碳管炉中退火 (1550°C/24h). 热压和退火样品均切割并细磨成 6mm×7mm 大小, 厚 1mm 的长方片, 上下两个面均用 2 μm 的金钢石膏抛光. 在氧化之前, 长方片表面用丙酮和乙醇两步超声清洗. 样品放在 Al_2O_3 坩埚内, 并置于马弗炉中, 以 200°C/h 的升温速度, 将马弗炉升至指定温度, 保温一定时间后, 随炉冷却. 氧化增重由分析天平测得 ($\pm 0.1\text{mg}$), 样品的氧化表面则用 X 射线衍射确定氧化产物, 借助于扫描电镜 (SEM KYKY2000, 带有电子能谱 Link ISIS 3.00EDX 系统) 观察其微观结构变化. 热压和退火样品中, 主晶相 β -sialon 的晶胞参数由 Guinier-Hägg 相机及相应的线性扫描系统 (以 Si 粉作内标) 进行了精确测定.

3 结果与讨论

3.1 反应生成行为

在 1600、1700、1800°C 烧结样品的失重、密度和物相分析结果列于表 1. 由表可见, 埋粉的使用把失重控制在一定程度以内, 这些小的偏移不会影响观察到的相组成.

表 1 β -sialon-Nd- M' 样品的密度和物相分析

Table 1 Densities and X-ray results of sintered β -sialon-Nd-melilite solid solution samples

Firing condition(°C/h)	Weight loss/%	Density /g·cm ⁻³	Phase present				Cell dimension	
			α	α'	β'	M'	<i>a</i>	<i>c</i>
1600/2 PLS	-2.1	2.714	s(35)	s(33)	s(32)	tr	—	—
1700/2 PLS	-1.5	3.019	m(13)	m(17)	vs(70)	tr	—	—
1800/2 PLS	0.0	3.205			vs(100)	tr		
1750/2 HP	—	3.253			vs(100)	tr	β' :7.618(1)	2.922(1)
1750/2+1550/24	—	3.245			vs(94)	w(6)	β' :7.617(1)	2.920(1)

Note: HP=hot pressing, PLS=pressureless sintering; α = α - Si_3N_4 ; α' = α -sialon; β' = β -sialon; v=very; s=strong; m=medium; tr=trace; —: not measured

从烧结样品的密度变化可知, β -sialon-Nd- M' 组份相当容易烧结致密, 如果以其在 1750°C 热压样品的密度为理论密度, 则在 1800°C 无压烧结后, 样品的密度即可以达到理论密度的 98.5%. 这主要归结于组份中较多的氧化物在高温形成液相而有助于烧结. 相组成分析则表明, 在反应过程中, 较低温度下 α -sialon 和 β -sialon 同时形成 (1600°C), 而进一步升高温度, 则在消耗 α -sialon 和 α - Si_3N_4 的同时, β -sialon 进一步生成. 值得指出的是, Nd-黄长石并未在反应过程中大量出现. 在较少稀土添加量的情况下, Nd 离子在较低温度下趋向于溶入 α -sialon, 在高温下随 α -sialon 的溶解及 β -sialon 的进一步形成而溶入晶界玻璃相.

1750°C 热压样品的相组成大致和 1800°C 无压样品的相组成相似. 对热压样品退火 (1550°C/24h), 则使原先在晶界玻璃相的稀土元素以黄长石相的形式析出, 同时黄长石衍射主峰的低角度偏移, 反映出黄长石具有一定的 Al-O 固溶量. 由于样品中黄长石相的量较少, 无法精确测定其晶胞参数. 热压样品退火前后主晶相 β -sialon 的晶胞参数大致不变, 若将 β -sialon 的晶胞参数代入晶胞参数和固溶度的拟合方程^[12]加以计算, β -sialon 的 Z 值约为 0.55, 比设计值偏小. 说明晶界玻璃相消耗了一部分 Al-O 组份.

3.2 氧化行为

3.2.1 低温氧化

退火和未退火的 β -sialon-Nd- M' 样品, 在 1000°C 氧化 20h 后均未有明显的增重 (<0.1mg). XRD 结果, 如表 2 所示, 表明表面并未有明显的氧化产物出现. SEM 显微结构观察表明, 退火和未退火样品均未有明显的开裂.

表 2 β -sialon-Nd- M' 退火样品氧化表面的相组成

Table 2 X-ray results of oxidized surfaces of post-sintered β -sialon-Nd- M' samples

Oxidation condition (°C/h)	Major phases	Minor phases
1000/20	β^*	M^*
1200/72	A-Nd ₂ Si ₂ O ₇ , β^*	SiO ₂
1300/20	β^* , A-Nd ₂ Si ₂ O ₇ , SiO ₂	—
1300/44	β^* , A-Nd ₂ Si ₂ O ₇	SiO ₂
1300/72	A-Nd ₂ Si ₂ O ₇ , β^*	SiO ₂
1400/20	—	—

β = β -sialon, M =Melilite, A-Nd₂Si₂O₇=tetra-Nd₂Si₂O₇, *—signals of bulk material. —: not observed. Note:

The phases are listed in an order of decreasing XRD peak heights

3.2.2 中温氧化

退火和未退火的 β -sialon-Nd- M' 样品在 1300°C 分别氧化 20、44 和 72h 的增重示于图 1. 由图 1 可见, 经退火样品的增重明显低于相应的未退火样品. 这应归因于退火处理在一定程度上减少了晶界玻璃相, 而晶界玻璃相则是氧分子向内扩散和稀土元素向外扩散的主要途径.

退火和未退火的 β -sialon-Nd- M' 样品在 1300°C 氧化不同时间的表面 XRD 和 SEM 结果基本相同, 故以下以退火样品为例进行说明. XRD 图谱结果, 如图 2 和表 2 所示, 表明 1300°C 氧化 20h 直至 72h 的氧化表面, 均存在具有择优取向的四方 -Nd₂Si₂O₇ 晶粒, 其 [001] 方向垂直于样品表面. 而氧化后方石英的含量随氧化时间的延长而减少. SEM 对氧化表面的观察 (见图 3) 则表明, 1300°C 氧化 20h 后, 样品表面已呈现大量由 N₂ 逸出而形成的气泡 (图 3(a)), 当进一步延长氧化时间至 72h, 氧化表面则出现大气泡. 在放大后的 SEM 照相 (图 3(b) 和 3(d)) 上可清晰地看到气泡上发育得相当好的近方形的 Nd₂Si₂O₇ 晶粒, 这和前面的 XRD 结果一致, 说明 Nd₂Si₂O₇ 晶粒存在择优取向. 氧化过程中形成择优取向的 R₂Si₂O₇ 晶粒在 Si₃N₄ 基陶瓷的氧化研究中已有报道^[13,14] 并认为这和晶粒生长过程中的相对熵变有关. 在硅酸盐玻璃中析出 R₂Si₂O₇ 的过程, 被认为应伴随较大的熵变^[15], 而择优取向晶粒由于是各向异性的晶粒生长造成, 相对各向同性生长有较大的熵变. 以前关于 Si₃N₄ 基陶瓷

的研究认为^[16,17],在氧化过程中,晶界相中的添加剂阳离子,也就是本工作中的稀土元素有向表面偏析的趋势.考虑到 1300°C 和Nd-硅酸盐玻璃相的最低共熔点接近^[18,19],这样会使表面氧化层的粘度下降,随后的 N_2 逸出则形成气

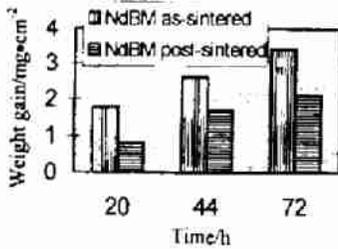


图 1 β -sialon-Nd- M' 样品在 1300°C 氧化时的增重行为

Fig. 1 Weight gains per unit area of β -sialon-Nd- M' at 1300°C for different time

NdBM= β -sialon-Nd- M'

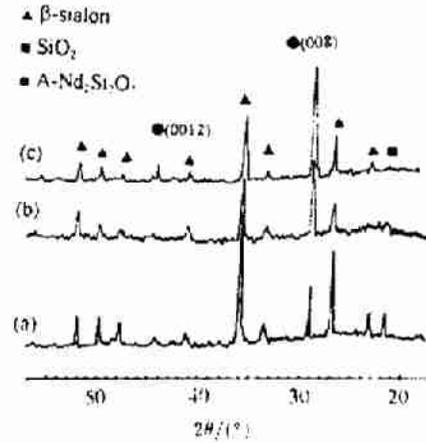


图 2 β -sialon-Nd- M' 退火样品氧化表面的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of oxidized surface of β -sialon-Nd- M' post-sintered sample at (a) 1300°C for 20h, (b) 1300°C for 72h and (c) 1200°C for 72h

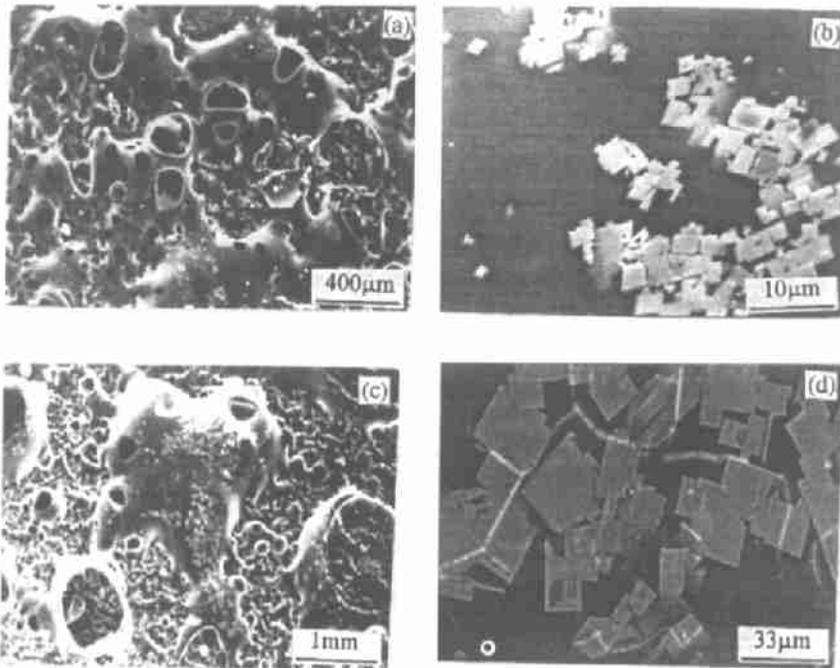


图 3 β -sialon-Nd- M' 退火样品 1300°C 氧化表面的 SEM 照相

Fig. 3 SEM micrographs of oxidized surface of β -sialon-Nd- M' post-sintered sample at 1300°C for (a) 20h, (b) enlarged photo of the bubble of (a), (c) 72h and (d) enlarged photo of the bubble of (c)

泡。由于 Nd 阳离子的表面聚集随氧化时间的延长而明显, 故长时间氧化后的氧化层可能会进一步软化, 表现为气泡的相对变大。方石英在氧化过程中的减少, 则可能是由于 $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶粒的形成消耗了初始形成的方石英。而热压和退火样品氧化表面的相组成的基本一致, 可由样品中类似的表面偏析机理解释。从此观点出发, 适当地降低氧化温度, 由于使得反应温度低于 Nd 硅酸盐的共熔点, 应该使表面的气泡变小或不明显。为此将 β -sialon-Nd- M' 退火样品在 1200°C 氧化 72h, 其 XRD 图谱列于图 2(c), SEM 表面形貌如图 4 所示, 表明气泡比 1300°C 氧化表面结果有明显的减小。

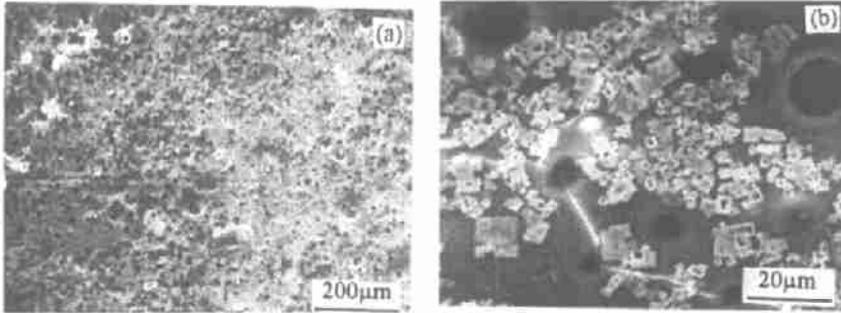


图 4 β -sialon-Nd- M' 退火样品 1200°C 氧化后表面的 SEM 照相

Fig. 4 SEM micrograph of oxidized surface of β -sialon-Nd- M' post-sintered sample at 1200°C for (a) 20h and (b) enlarged photo of (a)

3.2.3 高温氧化

β -sialon-Nd- M' 退火样品在 1400°C 氧化 20h 后的增重为 $1.3\text{mg}/\text{cm}^2$, 肉眼可见表面有一层透明的玻璃膜, XRD 则表明表面为非晶相。SEM 观察氧化的样品表面, 并未发现明显的析出晶粒。和 1300°C 氧化表面不同, Nd 在此膜内近均匀分布, 阳离子的元素比例大致为 Nd:Al:Si \sim 6:16:78。很明显, 在此温度下, 氧化过程中形成了大量的液相, 而在较低温度形成的 $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的 Nd 离子则溶入此液相。

从氧化结果可以看出, Nd-黄长石固溶体的存在, 并未引起低温氧化开裂现象, 较高温下的退火样品增重行为的改善, 则表明黄长石固溶体比相应的玻璃相更有利于提高材料的抗氧化性能。但由于 Nd^{3+} 的加入使硅酸盐玻璃的共熔点下降, 从而在中、高温氧化过程中导致表面气泡的形成, 会进一步影响材料的力学性能。

4 结论

1. β -sialon-Nd- M' 组份的稀土元素在高温烧结后存在于晶界玻璃相, 在退火过程中, 晶界相以黄长石固溶体的形式析出。

2. β -sialon-Nd- M' 退火样品在 1000°C 氧化时, 作为晶界相的黄长石固溶体并未造成体材料的开裂。在 1300°C 氧化时, 由于 Nd 硅酸盐的共熔点和氧化温度接近, 样品表面因 N_2 的逸出而形成气泡。在 1400°C 氧化时则明显出现液相。

3. 退火样品较之未退火样品在 1300°C 氧化时增重行为的改善则表明, 黄长石固溶体比相应的晶界玻璃相更有利于提高材料的抗氧化性能。

参 考 文 献

- 1 Sun W Y, Tien T Y, Yen D S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 2753-2758
- 2 Sun W Y, Yan D S, Gao L, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 349-355
- 3 Sun W Y, Yan D S, Gao L, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 1277-1282
- 4 Lange F F, Singhal S C, Kuznicki R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977, **60** (56): 249-252
- 5 Patel J K, Thompson D P. *Br. Ceram. Trans. J.*, 1988, **87**: 70-73
- 6 Cheng Y B, Thompson D P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 143-148
- 7 Wang P L, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 689-695
- 8 Cheng W, Wang P L, Yan D S. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1997, **34**: 871-880
- 9 Mandal H, Cheng Y b, Thomson D P, Yan D S, *et al. ed.* *In 5th Inter. Symp. on Ceram. Mater. and Comp. for Engines, Singapore: World Scientific*, 1994. 202-205
- 10 Cheng W, 硕士学位论文, 1996
- 11 Wang P L, Sun W Y, Yen T S. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1994, **31** (2): 93-104
- 12 Ekström T, Nygren M. *J. Am. ceram. Soc.*, 1992, **75**: 259-276
- 13 Cinibulk M K, Thomas G, Johnson S M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 2044-2049
- 14 Babini G N, Bellosi A, Vincenzini. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**: 3487-3497
- 15 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann U R. *Introduction to Ceramics. 2nd ed.* New York: Wiley-Interscience. 1976
- 16 Anderws P, Riley F L. *J. Eur. ceram. Soc.*, 1989, **5**: 245-256
- 17 Gogotsi Y G, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **11**: 375-386
- 18 Anderson C A, Batton R. *ceramic Materials for High Temperature Turbines, Final Tech. Rep., U. S. Energy Res. Dev.*, No. EY76C055210, 1977
- 19 Murakami Y, Yamamoto H. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1993, **101** (10): 1101-1106

Formation and Oxidation Behavior of β -Sialon-Melilite Solid Solution Ceramics

ZHANG Jun-Hong WANG Pei-Ling JIA Ying-Xin ZHANG Jiong

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

Abstract

The formation behavior of the composition of β_{10} -Sialon($\text{Si}_{5.23}\text{Al}_{0.77}\text{O}_{0.77}\text{N}_{7.23}$) plus 7.26wt% Nd-melilite solid solution ($\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{AlC}_4\text{N}_3$) prepared by pressureless sintering was studied. Nd ions in the composition enter α -sialon at low temperature, dissolve in the liquid phase of the material with temperature increasing. Melilite solid solution can be formed as a grain boundary phase of the ceramics by heat-treatment at 1550°C for 24h. The oxidation behavior of the hot-pressed and post-sintered samples was also investigated in the range of 1000~1400°C. The melilite solid solution doesn't cause severe cracking of the material in oxidation at 1000°C. At high temperature, the oxidized surface of the sample contains preferentially oriented A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ grains and bubbles, which are formed because of the decrease of the silicate viscosity, incurred by the accumulation of Nd ions to the surface.

Key words β -sialon, melilite, oxidation behavior