

文章编号: CN31-1363(1999)06-0887-06

α -Sialon-AlN 多型体复相陶瓷的微观结构特性

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: 通过 XRD、SEM、EDS 等方法, 研究了添加 Y_2O_3 和 Sm_2O_3 的 α -Sialon-AlN-多型体复相组份在热压过程中的致密化、相组成及微观结构的变化. 结果表明, 复相 Sialon 组份, AlN-多型体先于 α -Sialon 形成, 且易发生偏聚, 很难均匀分散在 α -Sialon 中, 但是与通常不一样, α -Sialon 易发育成长颗粒状. 文中对长颗粒状的 α -Sialon 的形成进行了讨论.

关键词: α -Sialon, AlN-多型体, 复相陶瓷, 微观结构

中图分类号: TB 323 **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高温结构陶瓷. 它的主要优点是高硬度, 同时在形成过程中能吸收氧化物添加剂, 从而可能使晶界相含量降到极低. 但是, α' 一般为等轴晶状, 强度和断裂韧性较低, 因此如何提高 α' 材料的韧性就成为当前氮陶瓷研究的一个热点. 采用 β' 增韧 α' 的工作已经做了很多工作, 而在 Si-Al-O-N 系统^[1] 靠近 AlN 处的 AlN-多型体 (15R, 12H, 21R, 27R 和 2H σ), 虽然力学性能很差, 但其层状结构、纤维状的晶粒形貌^[2] 使它有可能作为 α' 的补强相, 因为它们在相图中是共存的. 为此, 在前一时期本课题组对 AlN-多型体开展了研究. 研究^[3,4] 发现单相 12H($SiAl_5O_2N_5$) 的高温强度比室温强度高得多, 并且当少量 (<10wt%) 的 12H 与 Y- α' 复合后, α' 的硬度下降不多, 但韧性有明显的提高, 这为 α' 的增韧提供了新的途径. 但同时发现, 在 α' -12H 复相陶瓷中, AlN-多型体没有像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. 若能得到预期的那种微观结构, 相信 α' 的强度和断裂韧性还会有一定幅度的提高. 因此研究 α' -AlN-多型体复相陶瓷的微观结构具有比较重要的意义.

Chen I-Wei^[5] 在研究 α' 的反应和致密化过程中提出酸碱机制, 即含重稀土 (Y) 的氧化物液相与 AlN 颗粒有较好的润湿性, 而含轻稀土的氧化物液相与 Si_3N_4 颗粒的润湿性好. 依据此机制, 在添加重稀土 (Y) 的 α' -AlN-多型体的组份中, AlN 先于 Si_3N_4 溶解, AlN-多型体就有可能先于 α' 形成, 而在含轻稀土的组份中, Si_3N_4 先于 AlN 溶解, α' 的形成也有可能先于 AlN-多型体. 而 AlN-多型体优先形成可能就是导致 Y- α' -12H 复相陶瓷中 12H 偏聚的原因. 因此, 本工作采用轻重复合稀土作为 α' 的生成剂和烧结添加剂, 旨在使 α' 和 AlN

收稿日期: 1998-11-25, 收到修改稿日期: 1998-02-10

基金项目: 国家自然科学基金资助重点项目 (59632100)

作者简介: 陈卫武, 男, 1970 年生, 博士研究生

多型体的形成温度尽可能接近, 以获得分散较均匀的复相陶瓷. 依据 Y-Si-Al-O-N 系统的相关关系^[6], AlN-多型体从 12H 起都与富氧端的 α' ($m=1, n=1.7$) 共存, 但 Sm-Si-Al-O-N 系统^[7]中与 α -Sialon 共存的 AlN-多型体起始于 21R. 而 YAG($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$) 和 $SmAlO_3$ 分别能作为这两个系统的 α' -AlN-多型体的晶界相. 为此, 本工作以 1.25wt%YAG+1.25wt% $SmAlO_3$ 作为烧结添加剂, 以 Y:Sm=1:1 作为 α' 的形成离子, 配制 90wt% α' ($m=1, n=1.7$)-10wt%12H 的组份, 研究其在 1450~1800°C 温度范围内的致密化、相组份及微观结构的变化.

2 实验

实验中所选用的原料为 Si_3N_4 (UBE-10, $\alpha=95\text{wt}\%$), AlN (含 1.3wt%O), R_2O_3 (99.9%, $R=Y, Sm$) 和 Al_2O_3 (99.5%). 考虑到氮化物原料表面的吸附氧, 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 200MPa, 样品尺寸为 $\phi 20\text{mm}$.

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、 $\alpha(\alpha')$ 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. 抛光样品经熔融 NaOH 中腐蚀 100~120s 后喷碳, 在 KYKY2000 扫描电镜下进行形貌观察, 并结合 Oxford 的 EDS 进行微区成分鉴定.

3 结果与讨论

3.1 致密化和反应过程

样品在 1450、1550、1650、1750、1800°C 分别保温 1h, 随炉冷却后经密度和相组成测定, 其结果如图 1、2 所示.

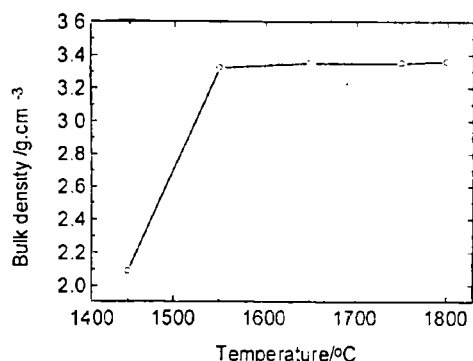


图 1 (Y+Sm)- α -Sialon+12H 的致密化过程
Fig. 1 Densification behaviour of (Y+Sm)- α -Sialon+12H

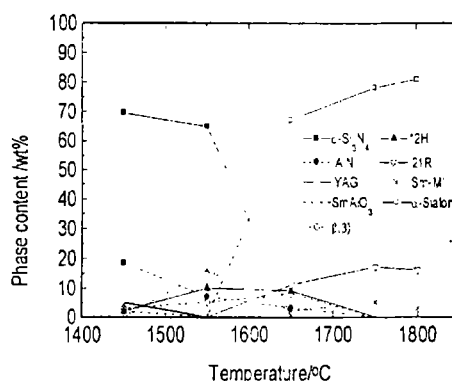


图 2 (Y+Sm)- α -Sialon+12H 的反应过程
Fig. 2 Reaction sequence of (Y+Sm)- α -Sialon+12H

从图 1 可看出, 1450°C 时, 样品密度还很低, 而到 1550°C, 样品已基本达到致密. 从 1550~1800°C, 密度虽有所增加, 但并不明显. 对照图 2, 1550°C 时, 样品中仍有大量的

Si_3N_4 和 AlN 未参加反应, α -Sialon 尚未形成, 这说明该组份样品的致密化过程要先于反应过程.

如图 2 所示, 1450°C 时, 添加的氧化物都已消失, 形成 YAG 和 SmAlO_3 中间相, 这时的 AlN 已经开始溶解, 有少量 12H 生成. $1450\sim 1550^\circ\text{C}$ 时, Si_3N_4 也有部分溶解, 但并未转变为 α -Sialon, 而是形成富 Si、N 的 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 $\beta(\beta')$. 此时, AlN 溶解得更快, 形成更多的 12H, 氧化物中间相也都消失, 形成液相或成为其他物相的原料. 到 1650°C 时, α - Si_3N_4 几乎全部消失, Sm- M' 重新溶解, α -Sialon 大量成核生长. 在制备轻稀土- α -Sialon 时, M' 很容易以中间相的形式出现, 在高温时又溶解^[8], 这一现象在复相 Sialon 中出现也在意料之中. 在 1650°C 时, AlN 还未完全消失, 溶解的 AlN, 一部分形成 AlN-多型体, 另一部分则形成 α -Sialon. 这时, $\beta(\beta')$ 也还存在, 但随温度再升高, $\beta(\beta')$ 也溶解, 形成 α -Sialon. 在低温时出现的 β - Si_3N_4 是 α - Si_3N_4 原料中的 β - Si_3N_4 , 随温度升高相继转变为 β -Sialon 和 α -Sialon. AlN 在 1750°C 时全部溶解, 与 12H 反应形成更靠近 AlN 组分的 21R, 这一点与本小组最近的工作结果很相似^[9], 主要是因为液相的存在, 使固相组份偏向富 AlN 端. Sm- M' 在 1650°C 时基本上都消失, 但在 1750°C 和 1800°C 的相组成中又重新出现, 这是冷却过程中从液相中再结晶的结果. 最终的相组成与原始设计组成有些偏离, 主要因为液相的出现, 使按固相设计的组份难以达到平衡. 从整个反应过程看, AlN-多型体依然先于 α -Sialon 形成, 这说明 (Y+Sm) 复合稀土的添加并未按预计那样使 AlN-多型体与 α -Sialon 同步生成, 其原因有待于进一步研究. 在最终平衡物相中, 含 21R 而非设计的 12H, 这除了由于液相的存在使组份发生偏离外, 还可能与轻稀土 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^[7].

3.2 微观结构发展

图 3(a), (b) 分别为 1450°C 和 1550°C 的 SEM 照片. 由于氧化物大多被 NaOH 腐蚀掉, 露出的小颗粒主要是未反应的 Si_3N_4 、AlN 或多型体等的晶粒. 1650°C 时, α - Si_3N_4 完全溶解, α -Sialon 迅速从液相中析晶出来, 形成 α -Sialon 小晶粒 (图 3(c)), 其中有个别晶粒表现出较大长径比, 有长成长颗粒的趋势. 1750°C 时, 样品中晶粒明显长大 (图 3(d)), 且以长颗粒为主. EDS 结果证明照片中白亮的长颗粒为 α -Sialon 晶粒, 而黑色团聚物为 AlN 多型体 (图 4). 1800°C 时的显微结构 (图 3(e)) 与 1750°C 时的相比, α -Sialon 晶粒长大不明显, AlN 多型体还是偏聚状态. 对该样品中 α -Sialon 进行放大观察 (图 3(f)), 发现其主要呈长颗粒形貌, 长径比在 5 左右.

通常, α -Sialon 呈等轴晶, 而 β -Sialon 易发育成长颗粒状, 对此 Chen I-Wei 等给出了解释^[10]. 他们认为 Sialon 材料的制备一般选用活性高的 α - Si_3N_4 , 而它与 α -Sialon 在结构上更相近, 其转变不需发生结构重组, 相对容易, 因此, 形成的 α -Sialon 晶核数量较多, 在随后的晶粒长大过程中互相碰撞、抑制, 最终只能获得等轴状晶粒. 而 α - Si_3N_4 与 β -Sialon 在结构上相差较大, 转变时成核困难, 数量少, 因此容易按结晶习性发育成长颗粒. 并且, 他们在采用 β - Si_3N_4 作原料, 气压烧结工艺制备 α -Sialon 时, 获得了长颗粒的 α -Sialon. 在本工作中发现, 当组份偏到 α -Sialon-AlN-多型体两相区时, α -Sialon 主要以长颗粒形貌出现, 这一现象与 Z J Shen 等人^[11]的结果很相似. 但他们认为大量低粘度液相的存在是造成 α -Sialon 长长的原因. 由于本工作中并未添加较多液相, 因此, 根据该组分样品的反应烧结过程, 推测长颗粒 α -Sialon 形成的原因是由于在低温段 $1450\sim 1550^\circ\text{C}$, AlN-多型体以及 Sm- M' (比

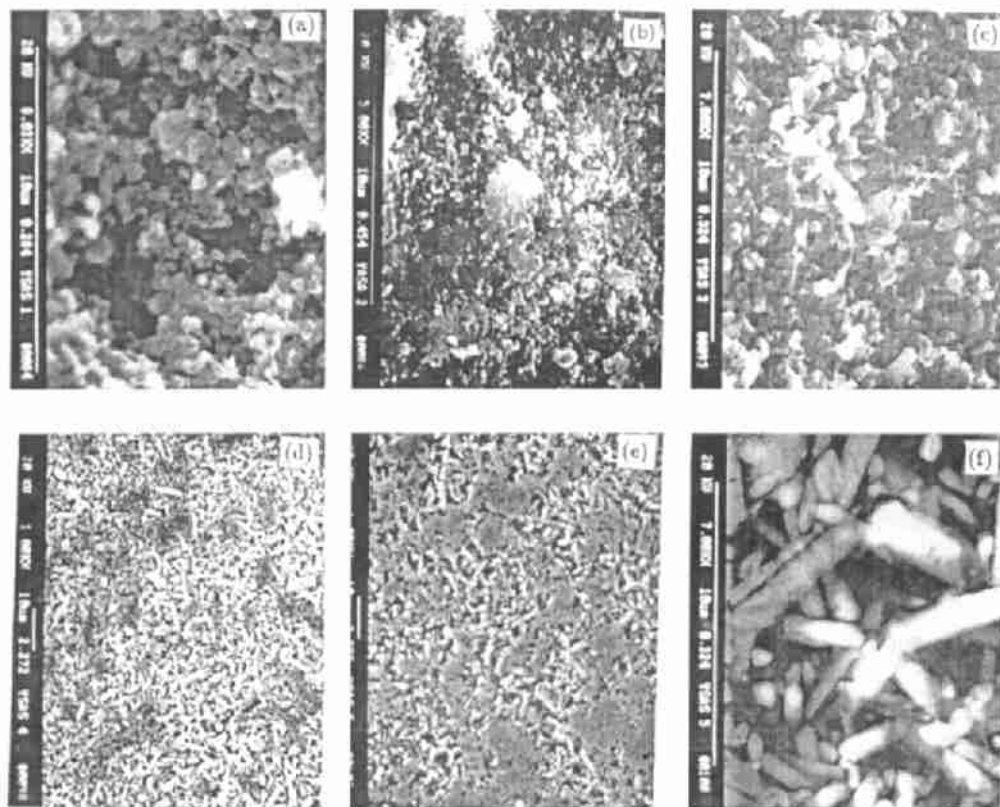


图 3 (Y+Sm)- α -Sialon+12H 的微观结构发展

Fig. 3 Microstructural development of (Y+Sm)- α -Sialon+12H

(a) 1450°C ; (b) 1550°C ; (c) 1650°C ; (d) 1750°C(BSD) ; (e) 1800°C(BSD) ; (f) 1800°C(BSD)

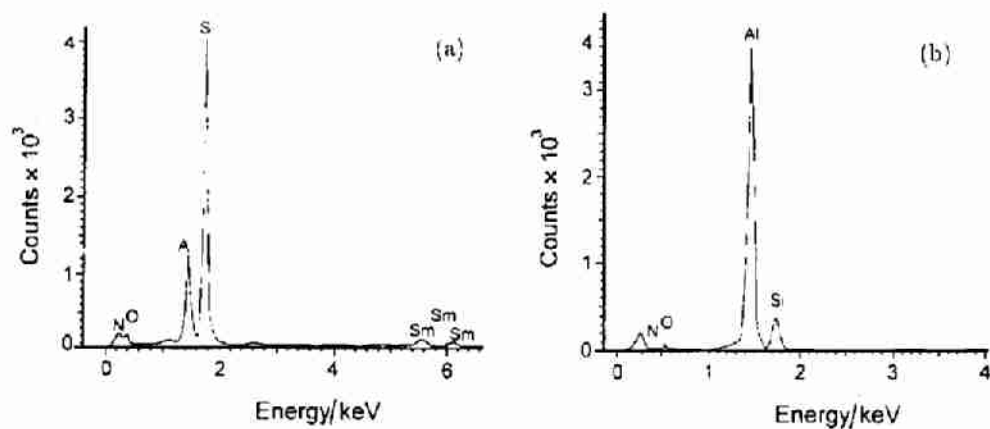


图 4 α -Sialon (a) 和 AlN 多型体 (b) 的 EDS 衍射图

Fig. 4 EDS spectra of α -Sialon (a) and AlN-polytypoids (b)

α -Sialon 优先生成, 消耗了参与反应的原料, 使 α -Sialon 的结晶成核受到抑制. 到 $1550\sim 1650^\circ\text{C}$, α - Si_3N_4 迅速溶解并消失, 从液相中结晶析出的 α -Sialon 难以在短时间内获得足够的异相成核的核心 (α - Si_3N_4), 导致 α -Sialon 晶核相对较少, 从而晶粒生长时较自由, 容易按自身结晶习性发育成长颗粒形貌. 由图 3 还可看出, AlN 多型体偏聚在一起, 难以观察其形貌, 似乎呈等轴状小晶粒. 但经过反复观察, 发现这是由于 NaOH 对 AlN 多型体严重腐蚀所致. 为此, 对未经腐蚀的抛光样品表面进行 SEM(背散射电子像) 观察, 发现 AlN-多型体与 α -Sialon 复合后, 依然是长成纤维状的晶粒, 只是有些偏聚, 见图 5. 造成其偏聚的原因可能还是由于在形成过程中, AlN-多型体优先 α -Sialon 析出造成的.

由以上结果看, 有关长颗粒 α -Sialon 的生长机理以及 AlN-多型体在 α -Sialon 中偏聚的问题还有待于更深入的研究.

4 结论

(Y+Sm) α' -AlN-多型体复相陶瓷在 1550°C 可基本达到致密化. AlN-多型体的形成起始于 1450°C , 而 α -Sialon 在 1550°C 后才开始出现. 1750°C 时, α -Sialon 已经发育成长颗粒, 长径比可达 5 左右, 其原因可能与在较低温度时 AlN-多型体和 Sm-M' 的形成对 α -Sialon 成核的抑制有关. AlN-多型体仍呈纤维状, 但易偏聚.

参考文献:

- [1] K H Jack. MRS Vol. 287, ed. I. Wei Chen *et al.* Massachusetts, 1992. 15-28.
- [2] Katsutoshi komeya, Akihiko Tsuge. *Yogyo-Kyokai-shi*, 1981, 11: 39-44.
- [3] Li H X, Sun W Y, Yan D S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, 5: 697-701.
- [4] 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. World Scieitific.
- [5] Menon Mohan, Chen I-Wei. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 3: 545.
- [6] Sun W Y *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 11: 2753-2758.
- [7] Sun W Y *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, 15: 349-355.
- [8] Wang P L, Sun W Y, Yan T S. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1994, 31: 93-104.
- [9] 王佩玲, 贾迎新, 孙维莹 (WANG Pei-Ling, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, 14 (6): 881-886.
- [10] Chen I-Wei, Rosenflanz Anatoly. *Nature*, 1997, 389: 701-703.
- [11] Shen Z J, Nordberg L O, Nygren M, *et al.* In: G N Babini, *et al.*, ed. Engineering Ceramics 96: Higher Reliability through Processing. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997. 169-178.

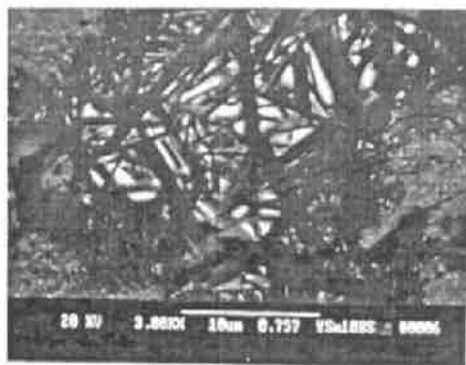


图 5 1800°C 样品未经腐蚀的 SEM 形貌 (背散射像)

Fig. 5 Microstructure of not etched sample 1800°C (BSD)

Microstructural Characteristic of α' -AlN-polytypoids Multi-phase Sialon

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 behavior, reaction sequence and microstructural development of (Y+Sm) α' -AlN-polytypoids multi-phase Sialon were studied by XRD, SEM and EDS. The results show that the AlN-polytypoids form earlier than α -Sialon and segregate together. The α -Sialon develops into elongated grains in this multi-phase Sialon. The mechanism of elongated α -Sialon developed was discussed.

Key words α -Sialon, AlN-polytypoids, multi-phase ceramics, microstructures