

文章编号: CN31-1363(1999)06-0881-06

AlN-多型体陶瓷的研究

I. AlN-多型体的形成及致密化

王佩玲, 贾迎新, 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: 本文采用热压工艺研究了三种 AlN-多型体: 15R, 12H 和 21R 的致密化行为及形成过程. 结果表明, AlN-多型体必须在存有少量烧结添加剂的条件下才能烧结致密, 在所使用的添加剂中, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为最有效, 在加入 2.5wt% 时能使这三种多型体的密度在 1600°C 就接近完全致密. 15R 和 12H 的形成过程较为相似, 分别在 1550°C 和 1600°C 之前, 15R 和 12H 随温度升高而增加, 最高达 95wt% 以上, 但过后随温度增加其量逐渐下降, 同时 12H 和 21R 分别出现在 15R 和 12H 的组份中. 21R 的形成过程与它们相异甚大, 在低温时先形成 12H, 随温度的增高, 12H 含量逐渐下降, 而 21R 不断增加, 在 1750°C 以上达 100wt%. 本文还对 AlN-多型体的形成过程进行了讨论.

关键词: AlN, AlN-多型体, 稀土氧化物, 致密化, 形成过程

中图分类号: TQ 123 **文献标识码:** A

1 引言

具有高性能的 Sialon 陶瓷是一种家族材料. 在 Sialon 家族中, β -Sialon 和 α -Sialon 是最重要的物相. 由于它们具有优越的力学性能, 已被开发为结构陶瓷. 在 Si-Al-O-N 系统中, 1700°C 时, 组份位于 β -Sialon 和 AlN 之间存有 5 种 AlN-多型体 (15R、12H、21R、27R 和 2H°)(见图 1^[1]). 这种多型体具有纤维锌矿结构, 其组份可用 M_mX_{m+1} 表示^[2,3]. 有关 AlN-多型体的晶体结构已有深入的研究^[4,5], 但是关于它们的制备和力学性能很少有报道, 这是因为它们的力学性能并不引人注目. 最近我们对 12H 的力学性能作了测定^[6], 发现它具有高温强度比室温强度高的特点. 12H 必须在介入氧化物添加剂时才能烧结致密, 在添加 2.5wt% YAG (钇铝石榴石) 时其高温强度达 500MPa 以上 (1000~1300°C), 而其室温强度只有 367MPa. 这种现象非常独特, 且其机理并不清楚. 基于以上目的, 我们认为有必要对 AlN-多型体作较为广泛的探索. 本文挑选了稀土氧化物, 氧化钇, 氧化铝和氧化镁等作为烧结添加剂. 在使用与氧化铝复合的添加剂时, 考虑了在多型体的晶界上能形成结晶相 (经热处理后) 的添加剂配比. 从 Y-Si-Al-O-N 系统的相关系^[7] 中得知, 所有 AlN-多型体与 YAG 均相容. 稀土元素的相关系虽与 Y 相似, 但略有差别, 尤其是轻稀土. 在 Sm(Nd)-Si-Al-O-N 系

收稿日期: 1998-11-06; 收到修改稿日期: 1998-11-26

基金项目: 国家自然科学基金资助重点项目 (59632100)

作者简介: 王佩玲, 女, 1943 年生, 研究员

统中^[8], 不存在石榴石相, 所有的 AlN-多型体都与 SmAlO_3 相容, 故在此系统中, 我们以 $\text{Sm}(\text{Nd})\text{AlO}_3$ 来代替 YAG 作为烧结添加剂的组份.

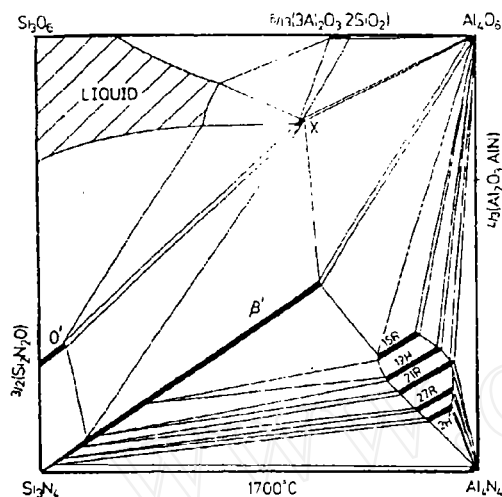


图 1 Si-Al-O-N 系统在 1700°C 时的状态图^[1]

Fig. 1 Si-Al-O-N behavior diagram at 1700°C^[1]

2 实验过程

如表 1 所示, 本文制备了 3 种 AlN-多型体, 即 15R、12H 和 21R, 使用了 7 种不同的添加剂. Si_3N_4 (UBE), AlN (含 1.2wt% 氧), Al_2O_3 (99.99%), Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Nd}$, 99.9%), Y_2O_3 和 MgO 被用作起始粉料. 在计算组份中的氧氮含量时, 氮化物中的氧也估算在内. 粉料于无水酒精中用玛瑙研钵研磨 1h. 混合后的粉料经干燥在石墨炉中氮气氛围下热压. 热压后试样的体积密度在水中依据阿基米德原理测定, 物相经 X-射线衍射方法进行分析.

3 结果与讨论

3.1 AlN-多型体的致密化

如表 1 所示, 所有 AlN-多型体在没有添加剂时都难以致密, 这是由于它们的组份与 AlN 十分接近, 而后者由于组份中的高含氮量是非常难烧结的. 15R, 12H 和 21R 的理论密度分别为 3.385、3.386、和 3.349g/cm³. 比较表 1 中的密度可知, 在没有添加剂时 15R 和 12H 的体积密度分别为理论密度的 91% 和 89%, 而 21R 只有理论密度的 78%. 这表明 AlN-多型体随组份趋向 AlN 其烧结性更差, 故 21R 比 15R 和 12H 更难以致密化. 对加入添加剂的组份很难计算精确的理论密度, 但根据体积密度, 添加剂的含量以及它们的分子量, 不难看出稀土氧化物和氧化铝的混合添加剂对 AlN-多型体的烧结致密化具有最大的效果, 而氧化镁的作用最差. 为了比较添加剂存在与否的致密化过程, 我们测定了 15R-0、15R-3、12H-3、21R-0 和 21R-3 这 5 个组份的致密化曲线, 其结果示于图 2. 在没有添加剂的情况下, 密度随温度缓慢上升, 21R 比 15R 的密度要低得多. 在加入 2.5wt% SmAlO_3 以后, 3 种多型体的密度都在 1550°C 时有一个转折点, 到 1600°C 时密度已接近最高值, 其中 15R 比 12H 和 21R 更易致密. 图 2 的致密化曲线说明, 加入 2.5wt% SmAlO_3 添加剂后在 1550°C 时已能形成较多的低共溶点的液相以促使致密化. 添加剂的作用主要取决于它们与基体组份中的氧化铝和氮化物表面的氧化物反应所生成液相的低共熔点. 从相平衡考虑多加入一种元素能降低低共熔点, 因此复合添加剂具有更好的效果. 对 Sialon 陶瓷的烧结, 通常也是以氧化钇或稀土氧化物再加入氧化铝为最佳, 故 AlN-多型体的烧结行为与 Sialon 陶瓷较类似.

表 1 AlN-多型体经 1750°C 热压 1h 后的密度和相组份

Table 1 Density and phase compositions of AlN-polytypoids hot-pressed at 1750°C/1h

Sample No.	Additives/wt%		Density/g·cm ⁻³	Phases present
15R-0	None		3.072	15R s; 12H w; AlN vw
15R-1	Sm ₂ O ₃	5.0	3.466	15R s; 12H m
15R-2	Sm ₂ O ₃	2.5	3.400	15R s; 12H w
15R-3	SmAlO ₃	2.5	3.420	15R s; 12H mw
15R-4	Nd ₂ O ₃	2.5	3.425	15R s; 12H mw;
15R-5	NdAlO ₃	2.5	3.423	15R s; 12H vw
15R-6	Y ₂ O ₃	2.5	3.409	15R s; 12H mw; YAG w
15R-7	MgO	2.5	3.257	15R s; 12H tr.
12H-0*	None		3.019	12H s; 15R ms; AlN vw
12H-1	Sm ₂ O ₃	5.0	3.408	12H s; 21R s; U tr.
12H-2	Sm ₂ O ₃	2.5	3.380	12H s; 21R w; U vw
12H-3	SmAlO ₃	2.5	3.400	12H s; 21R mw
12H-4	Nd ₂ O ₃	2.5	3.403	12H s; 21R w; U tr.
12H-5	NdAlO ₃	2.5	3.396	12H s; 21R w; U tr.
12H-6	Y ₂ O ₃	2.5	3.401	12H s; YAG w;
12H-7	MgO	2.5	3.043	12H s; 21R m; 15R mw
21R-0	None		2.605	21R s; 12H ms; AlN m
21R-1	Sm ₂ O ₃	5.0	3.400	21R s; 27R m; 12H vw; U vw
21R-2	Sm ₂ O ₃	2.5	3.370	21R s; 12H m; U w
21R-3	SmAlO ₃	2.5	3.396	21R s; U tr.
21R-4	Nd ₂ O ₃	2.5	3.391	21R s; U vw
21R-5	NdAlO ₃	2.5	3.390	21R s
21R-6	Y ₂ O ₃	2.5	3.377	21R s; YAG tr
21R-7	MgO	2.5	2.883	12H s; 21R ms; 15R w

*Hot pressed at 1800°C for 1h

3.2 AlN-多型体的形成过程

材料的致密化行为往往与相组成的变化有联系,为此,对添加 2.5wt%SmAlO₃ 的组份即 15R-3、12H-3 和 21R-3 测定了从 1500°C 到 1800°C 的反应过程,其结果示于图 3. 在 15R-3 组份(见图 3(a))中作为起始原料的 AlN 在 1600°C 完全消除,这意味着反应已完成. 12H 经常作为次相出现在 15R 中,这一现象可用相图作解释. 在 Si-Al-O-N 系统的相图中(见图 1), AlN-多型体的组份非常接近,故相邻的多型体很容易同时生成. 曾有文献报道在 AlN-多型体的点阵相中可观察到相邻的 AlN-多型体生长在同一颗晶粒上,这是由于 AlN-多型体是层状结构,且组份又是非常接近,故在晶粒生长时很容易发生堆垛层错. 12H(SiAl₅O₂N₅)

是组份最靠近 15R ($\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$) 的物相, 它比 15R 更富含 AlN. 在 15R 的烧结过程中, 液相的形成将使总的固相组份偏向 AlN, 这是因为液相比固相更富含 SiO_2 , 它的形成能使总组份达到平衡. 随了温度的升高, 液相量随之增加, 故 12H 也随之增加. 12H 的形成过程与

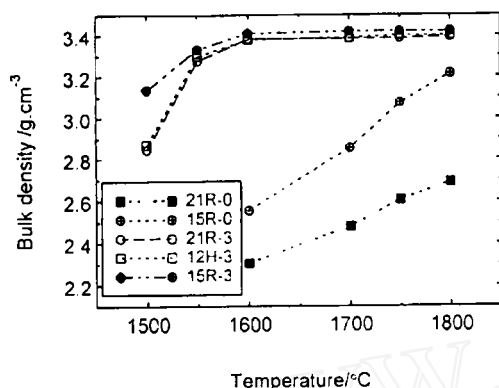


图 2 添加 2.5wt% SmAlO_3 对 AlN- 多型体致密化的影响

Fig. 2 Effect of 2.5wt% SmAlO_3 on the densification behavior of AlN-polytypoids

3.3 添加剂对相组成的影响

表 1 列出了加入不同添加剂的 AlN- 多型体经 1750°C 热压后的相组成. 如表所示, 在不加添加剂的 AlN- 多型体的组份中都存有残留的 AlN, 说明反应尚未完成. 在加入 Y_2O_3 的组份中, 经常会出现很少量的 YAG 相, 这是由于在冷却过程中析晶所致. 在加入 $\text{Sm}(\text{Nd})_2\text{O}_3$ 或 $\text{Sm}(\text{Nd})\text{AlO}_3$ 的组份中经常出现 U 相. U 相 ($\text{Ln}_3\text{Si}_{3-x}\text{Al}_{3+x}\text{O}_{12+x}\text{N}_{2-x}$) 是一个存在于轻稀土-Si-Al-O-N 系统中的五元化合物, 在热处理时或在慢冷却过程中很容易从液相中析出, 故在添加轻稀土氧化物的组份中很容易在冷却时析出 U 相. 如前所述, 由于 AlN- 多型体的组份非常相似, 尤其当有较多液相存在时很易出现更富氮的相邻的多型体相. 在加入各种添加剂的 15R 的组份中, 或多或少都含有 12H, 在加入 MgO 的组份中, 12H 的含量最少, 这也可能与在这一组份中液相的生成量为最少, 这一点从它较低的体积密度中能看出. 在加有 MgO 的 12H 的组份中, 15R 和 21R 同时出现说明相组成尚未达到平衡, 它的低体积密度表明烧结过程中液相量较少, 反应有可能没有完全达到平衡. 在 21R 的组份中比较容易获得单相, 27R 很少出现 (除了添加 5wt% 的 Sm_2O_3 外), 这可能与组份中所产生的液相较少有关. 从 21R 的反应过程中看出 (见图 3), 12H 是 21R 形成过程中的中间相, 故在 21R 中容易出现 12H. 在加有 MgO 的 21R 的组份中, 15R 和 21R 也同时出现, 这也是由于液相量少, 尚未达到相平衡的缘故.

15R 十分类似, 即也是出现比它更富 AlN 的相邻的多型体, 即 21R. 但是在低温时生成少量的 15R 作为中间相, 随了温度的升高, 15R 与残留的 AlN 反应生成 12H. 在 1600°C 以上, 21R 开始形成, 其原因也是由于液相的形成, 使固相组份偏向富 AlN 端. 21R 的形成过程与 15R 和 12H 的形成过程差别甚大. 在低温时首先生成大量的 12H 作为中间相, 随了温度的升高 12H 和残留的 AlN 反应形成 21R, AlN 一直残留到 1750°C 才完全消除, 此时 12H 也完全消失, 形成单相 21R. 这说明 12H 在生成动力学上具有优势, 它的形成所需要的温度比 21R 低得多. 在 21R 的组份中, 由于含氧量低, 所形成的液体量很少, 使固相组份与总组份十分接近, 并最终易获得单相的 21R.

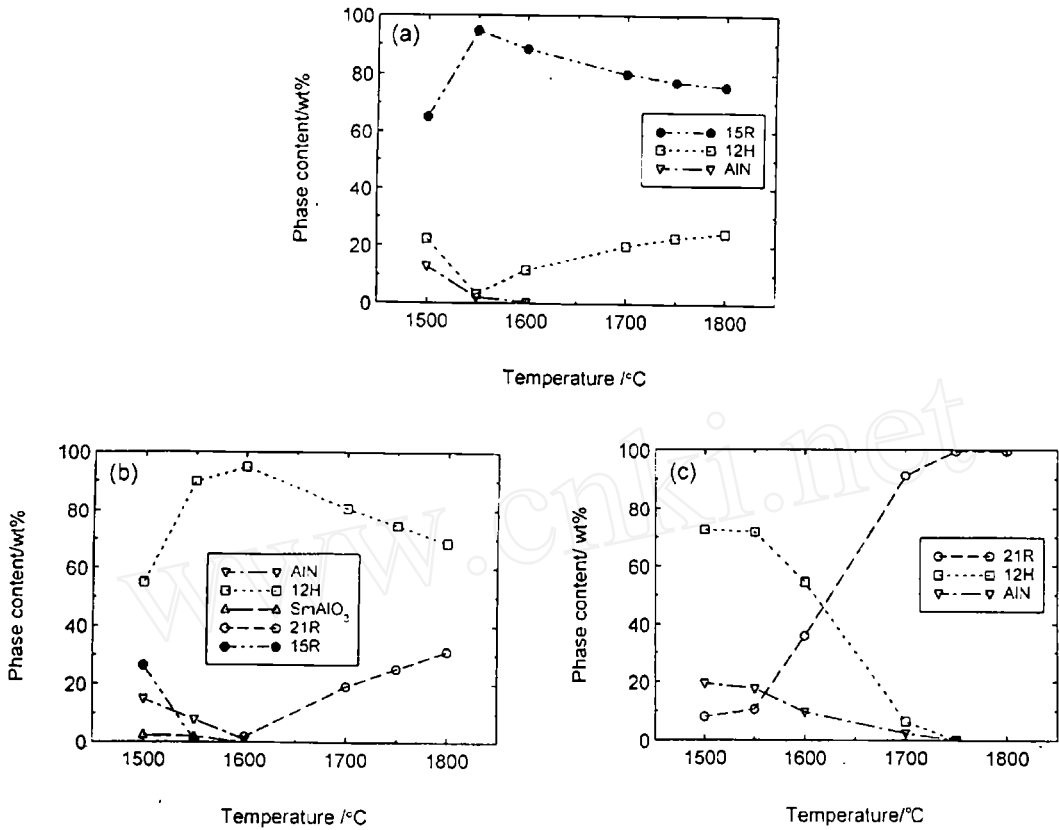


图 3 AlN-多型体的反应过程

Fig. 3 Reaction sequences of AlN-polytypoids

(a) 15R-3; (b) 12H-3; (c) 21R-3

4 结论

AlN-多型体随组份趋向 AlN 其烧结性变差. 稀土氧化物加上氧化铝是最有效的烧结添加剂. 当加入 2.5wt% 的 SmAlO_3 以后, 3 种多型体的密度 (热压烧结) 都在 1550°C 时有一个转折点, 到 1600°C 时密度已接近最高值. AlN-多型体随组份趋向 AlN 其形成过程有一定的差别. 在 15R 和 12H 的组份中都存有比它们更富 AlN 的多型体, 且其量随温度升高而增加. 在 21R 的形成过程中, 12H 为中间相, 随着温度的升高, 12H 消失, 最终获得单相的 21R.

参考文献:

- [1] Jack K H. In: Chen I Wei, *et al*, ed. MRS vol. 287, 1992, 15-27.
- [2] Jack K H. *J. Brit. Ceram. Soc.*, 1973, **72**: 376-386.
- [3] Gauckler L J, *et al*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975, **58**: 346-347.
- [4] Thompson D P, *et al*. In: Riley F L, ed. Progress in Nitrogen Ceramics. The Hague: Martinus

Nijhoff Publishers, 1983. 61-74.

[5] Bando Y. *et al. J. Microscopy*, 1986, **142**: 235-246.

[6] Li H X, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 697-701.

[7] Sun W Y, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 2753-2758.

[8] Sun W Y, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 349-355.

The Studies on AlN-Polytypoids

I . The Formation and Densification of AlN-Polytypoids

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

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

Abstract: In the present work the densification behavior and reaction sequences of the three types of AlN-polytypoids 15R, 12H and 21R were studied. The results show that it is necessary to put small amount of additives for achieving fully dense of AlN-polytypoids. Among these additives explored, $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ is the most effective. With 2.5wt% SmAlO_3 , all these three polytypoids can reach near to fully dense at 1600°C. 15R and 12H have similar reaction sequences. Below 1550°C and 1600°C, 15R and 12H increase with increasing temperature respectively and reach to the top value around 95wt% and then both decrease with 12H and 21R occurring in 15R and 12H respectively. The formation of 21R is different from 15R and 12H. At lower temperature, 12H forms firstly and with increasing temperature 12H decreases and 21R increases. Above 1750°C, pure 21R can be obtained. The reaction sequences of these AlN-polytypoids were discussed in the paper.

Key words AlN, AlN-polytypoids, rare-earth oxides, densification, reaction sequences