

稀土氧化物对 β -SiAlON陶瓷的致密化和力学性能的影响*

陈红光 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开放实验室 上海 200050)

摘 要

在 Dy- β -SiAlON 组份中, 分别以 Sm^{3+} 和 Y^{3+} 部分取代 Dy^{3+} , 观察混合稀土添加剂对致密化行为、显微结构和力学性能的影响. 研究表明, 以 Sm^{3+} 取代 Dy^{3+} 有助于材料的致密化和力学性能的提高, 而以 Y^{3+} 取代 Dy^{3+} 则没有明显的效果. 研究中还发现, 稀土元素 Sm^{3+} 的加入, 有助于抑制 β' 晶粒生长.

关 键 词 稀土元素, β -SiAlON, 致密化, 显微结构, 力学性能

分 类 号 TB 323

1 引言

Si_3N_4 晶体中 Si 原子和 N 原子之间是由强烈的 Si-N 共价键结合起来的, 它使得 Si_3N_4 具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀等优良性能, 而使它越来越多地受到材料科学家的重视^[1~4]. 但由于 Si_3N_4 晶体的强共价键结构, 使得其自扩散系数很小, 从而导致 Si_3N_4 基陶瓷难以致密化. Si_3N_4 基陶瓷的制备通常通过添加氧化物使其在高温下形成液相来促使 Si_3N_4 基陶瓷的烧结. 常用的氧化物为 Al_2O_3 、 Y_2O_3 (稀土氧化物). 添加 Al_2O_3 、 Y_2O_3 等, 除了能形成 Y-Si-Al-O-N 液相促进烧结外, Al-O 还可以固溶进入 β - Si_3N_4 晶格, 形成 β - Si_3N_4 的固溶体: β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$). 当添加了稀土氧化物和 Al_2O_3 后, 可以提高液相中的氮含量而提高液相的粘度^[5], 这有利于材料的高温力学性能的改善. 同时, 稀土离子 (或 Y^{3+}) 还可以固溶进入 α - Si_3N_4 晶格而形成 α -SiAlON ($\text{Re}_{m/3}\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$). 在冷却过程中液相可以被 α' 相所吸收, 从而减少了残余液相 (晶界玻璃相), 提高了材料的力学性能.

Dy-Si-Al-O-N 系统相关关系的研究表明^[6]: 镱铝石榴石相 (DyAG, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 和 Dy-黄长石相 (M' , $\text{Dy}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$) 都能与 β -SiAlON 相共存, 即它们都可以作为 β -SiAlON 陶瓷的晶界相. 与黄长石相共存的 β -SiAlON 范围为从 β_0 (β - Si_3N_4) 到 β_{10} ($z=0.8$), 而与石榴石相共存的 β -SiAlON 范围为从 β_{10} 到 β_{60} ($z=4$). β_{10} 还能同时与镱铝石榴石相和 Dy-黄长石相共存, 且与 α' 相 (富氧组份) 形成 α' - β_{10} - M' -DyAG 相容四面体 (见图 1). 这些相关关系与 Y-Si-Al-O-N^[7] 系统的相关关系十分相似, 但与 Sm-Si-Al-O-N [SD1] 系统的相关关系略有区别^[8], 后者只存在 SmAlO_3 , 而不存在 $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. 在 Y-Si-Al-O-N 系统中, YAG 和 M' 相 ($\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$) 都已用作 Si_3N_4 基陶瓷的晶界结晶相. 由于 Y-黄长石相的抗氧化性能极差, 通常对要求在氧化气氛下使用的 Si_3N_4 基陶瓷, 不宜以其作为晶界结晶相. 然而, 最近的研

* 1997-01-14 收到初稿, 1997-03-05 收到修改稿
国家自然科学基金资助项目 (59482001)

究表明, 稀土-黄长石相极易形成固溶体^[9,10]. 当 Al-O 取代 Si-N 而形成黄长石固溶体 (M') 后能很好地改善其抗氧化性, 以 M' 相为晶界相的 β -SiAlON 陶瓷材料正日益受到重视^[2,9~11]. 本文研究了以 M' 为晶界相的 β -SiAlON 陶瓷的烧结性能. 且与以 DyAG 为晶界相的组份加以比较, 从中选择一个系统进行材料制备、显微结构和力学性能的研究. 本文又以 Y^{3+} 和 Sm^{3+} 分别取代一半的 Dy^{3+} 进行对比.

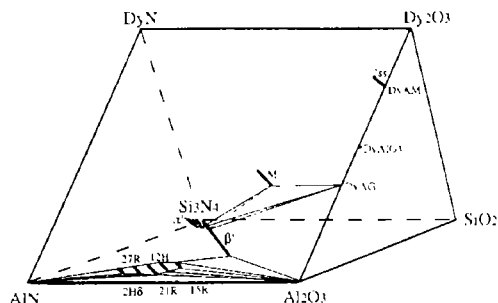


图 1 Dy-Si-Al-O-N 系统的表示方法, 图中显示了 α' - β_{10} -DyAG- M' 的相容性四面体

Fig.1 Representation of Dy-si-Al-O-N system showing the compatibility tetrahedron of α' - β_{10} -DyAG- M'

结, 烧成条件为 $1800^{\circ}\text{C}/1\text{h}/0.1\text{MPa} + 1950^{\circ}\text{C}/1.5\text{h}/0.9\text{MPa}(\text{N}_2)$. 本研究中用阿基米德原理测定体积密度; 用 XRD 法测定样品中各物相的含量. 三点弯曲法和压痕法分别用来测定抗弯强度、硬度和 K_{IC} . 样品的断口形貌在 SEM 下观察.

2 实验

本工作中所探索的组份示于表 1. 起始原料为 α - Si_3N_4 (LC12, H.C.Starck, Berlin, 含氧量 1.8wt%), AlN (含氧量 2wt%), R_2O_3 ($R=\text{Sm}, \text{Dy}, \text{Y}$) (上海耀龙化工厂生产, 纯度 99.9wt%). 原料按组份配制再用无水酒精为介质球磨 24h, 烘干后压成 $\phi 20\text{mm}$ 小圆片或 $30\times 35\text{mm}$ 的方片. $\phi 20\text{mm}$ 小圆片用作收缩曲线的测定, 实验条件为升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 压力为 20MPa; 保护气氛为 1atm 的流动氮气. $30\times 35\text{mm}$ 的方片直接用于热压烧结 ($1800^{\circ}\text{C}/2\text{h}/20\text{MPa}$); 或经等静压成型后, 用于高氮压 (GPS) 烧

表 1 样品的化学组成

Table 1 The chemical compositions of samples

Specimens*	Chemical compositions/wt%					
	Dy ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN
M5D	3.63	0	0	83.94	5.4	7.03
M5Y	2.12	1.28	0	84.13	5.39	7.08
M5S	1.86	0	1.74	83.97	5.41	7.02
G5D	3.43	0	0	82.85	6.76	6.94
G5Y	1.99	1.21	0	82.86	6.99	6.95
G5S	1.77	0	1.65	82.85	6.78	6.95

* M representing β_{10} - M' ; G representing β_{10} -G; 5 following M or G being the amount of additives 5 wt%; D.

Y & S representing without replacement, replaced by Y^{3+} and Sm^{3+} respectively

3 结果和讨论

3.1 混合稀土氧化物对材料烧结性的影响

热压烧结测定 M5D、M5Y、M5S 等组份在各温度下收缩量, 以它与总的收缩量之比 (相对收缩率) 对温度作图, 得到该组份的收缩曲线 (见图 2). 在图 2 中不难看出, M5S 样品 (用 Sm^{3+} 取代 $1/2Dy^{3+}$) 具有最早的收缩起点和收缩终点, 比 M5D 样品和 M5Y 样品的收缩起点温度要提前 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$. 而 M5D 和 M5Y 两者之间则没有明显的差别. 众所周知, 进

入液相的组元越多, 体系的低共熔点越低. M5S 样品收缩的提前就是由于多一种添加剂的作用造成的. 由于 Dy^{3+} 与 Sm^{3+} 的离子半径相差较大, 化学性质的差别也明显, 因此混合稀土对降低体系低共熔点的作用显著. Dy^{3+} 与 Y^{3+} 化学性质相近, 故 Y^{3+} 的取代对体系的低共熔点的降低并不明显.

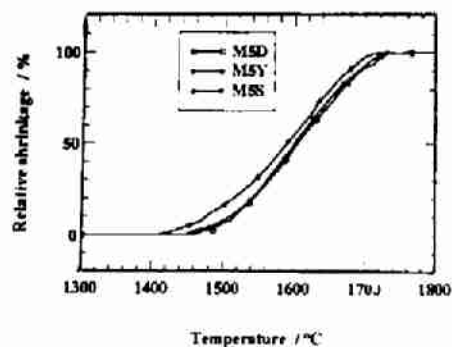


图 2 β_{10} - M' 组份的收缩曲线

Fig.2 Shrinking curves of the β_{10} - M' compositions

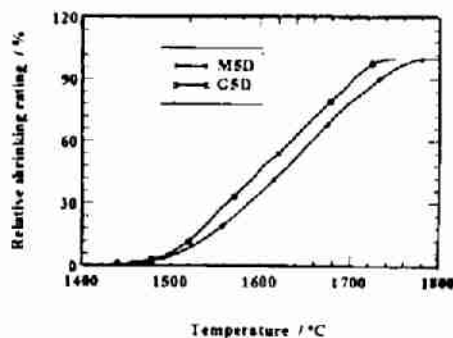


图 3 G5D 和 M5D 的收缩曲线

Fig.3 Shrinking curves of G5D and M5D

本文对 β_{10} -DyAG 和 β_{10} - M' ($x=0.65$) 组份的致密化作了比较. 图 3 为这两个组份其第二相的添加量都是 5wt%(无取代) 时的收缩曲线. 从中可以看出以 DyAG 相为晶界相的样品比以 M' 相为晶界相的样品具有更好的烧结性能. 这是因为前者的组份中有较高的氧化物含

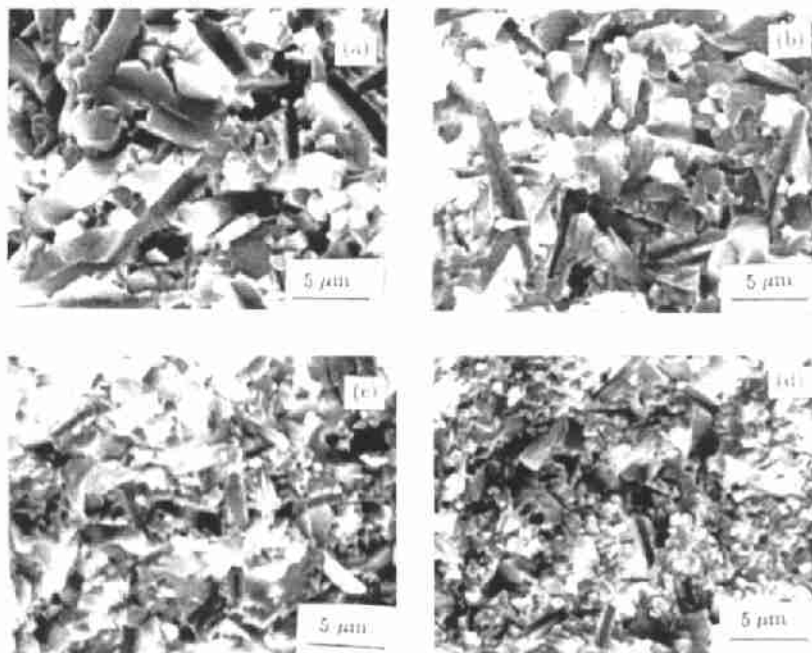


图 4 断口扫描照片 (a) 高氮压烧的 G5Y (b) 高氮压烧结的 G5S
(c) 热压烧结的 G5D (d) 热压烧结的 G5S

Fig.4 SEM of the fracture surface (a) GPScd G5Y (b) GPScd G5S (c) HPed G5D (d) HPed G5S

量, 在高温时形成的液相量更多. 更易促进材料的烧结致密. 也有人认为在后者的烧成过

程中, 存在 M' 相的生成和熔解两个过程. 在 M' 相熔解之前, 形成的 M' 相消耗了大量的液相而阻碍了材料的烧结致密. 在 β_{10} -DyAG 组份中也能观察到 Sm^{3+} 的取代对材料致密化的促进作用 (见表 2 密度栏). 本工作的后半部分将对 β_{10} -DyAG 组份的烧结体进行显微结构和力学性能的研究.

3.2 混合稀土氧化对材料的显微结构的影响

本文通过用 SEM 对热压烧结的 G5D 和 G5S 样品和高氮压烧结的 G5Y、G5S 样品进行断口形貌观察 (见图 4), 从图 4 中可以看出, 用高氮压烧结的样品 (图 4(a)、(b)) 其晶粒尺寸要大于用热压烧结样品的晶粒尺寸 (图 4(c)、(d)). 这是因为在高氮压烧结的样品中, 晶粒经高温 (1950°C) 和较长时间 2.5h (含 1800°C/1h 和 1950°C/1.5h) 的生长而得到充分发育.

比较热压烧结的 G5D 和 G5S 样品的显微结构, 十分明显, G5S 组份的晶粒尺寸要小于 G5D 的晶粒尺寸. 这现象似乎可以解释为 Sm^{3+} 的加入有抑制 β' 晶粒生长的作用. 对 Sm^{3+} 抑制晶粒生长的机制目前还不太清楚, 可能的机制为当 Sm^{3+} 加入后使得液相的粘度降低, 促进了 β' 晶粒的成核, 使得 β' 晶粒生长受到限制. 关于这方面的研究还有待于进一步展开. 由此看来, 添加不同稀土添加剂制得的材料和用不同工艺过程制备的材料, 其微观结构存在较大的差异. 材料的微观结构决定材料的性能^[12], 研究材料组成和制备工艺对材料微观结构的影响具有非常重要的意义.

3.3 混合稀土氧化物对材料的力学性能的影响

本文对以 Sm^{3+} 和 Y^{3+} 取代 Dy^{3+} 的 β_{10} -DyAG 组份进行热压和高氮压烧结, 研究它们的力学性能. 这些组份样品的密度、相分析、力学性能列于表 2. 从相分析结果可以看出 (见表 2), 所有材料的主晶相都是 β' 相, 材料均具有较高的抗弯强度, 除了热压烧结的 G5Y 样品具有少量的 α' 相而使得其具有较高的硬度之外, 其余的材料硬度均在 14GPa 左右, 断裂韧性大致在 5 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 左右.

十分明显, 用热压烧结的样品其抗弯强度高于用高氮压烧结的样品, 这是由于在单轴向压力下烧结, 有利于减少材料内部的气孔和缺陷, 促进材料烧结致密, 从而提高材料的力学性能.

表 2 HP 和 GPS 烧结样品的密度、相组成、力学性能

Table 2 The densities, phase compositions and mechanical properties of HPed and GPSed samples

Specimens	Firing conditions	Phase		Mechanical properties		
		Densities / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	compositions /%	Bending strength /MPa	Hardness HV10 /GPa	Fracture toughness K_{IC} / $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
G5D	HP1800°C/2h	3.23	β' vs	643	14.2	5.4
G5Y	HP1800°C/2h	3.24	β' vs; α' w	662	15.9	5.7
G5S	HP1800°C/2h	3.28	β' vs	814	14.3	5.1
G5Y	1800°C/1h/0.1MPa	3.16	β' vs	618	14.4	5.3
G5S	1950°C/1.5h/0.9MPa	3.21	β' vs; α' tr.	719	14.2	5.3

比较不同组份可以看出, 无论用高氮压还是用热压烧结, 当用稀土 Sm^{3+} 取代 Dy^{3+} 后, 样品的抗弯强度有明显的提高. 究其原因, 除了 G5S 样品更易于烧结具有更高的密度之外, 更重要的还在于 Sm^{3+} 的存在抑制了样品的晶粒长大. 而用 Y^{3+} 取代 Dy^{3+} 的样品, 其抗弯强度与未取代样品的抗弯强度并没有明显的区别, 这与 Y^{3+} 的取代对材料的致密化和微观

结构没有太大的影响有关.

4 结论

1. 用 Sm^{3+} 取代部分的 Dy^{3+} 后, 材料的密度有较大的提高. 而当用 Y^{3+} 取代 Dy^{3+} 后, 样品的烧结性能并没有明显地得到改善. 以 DyAG 为晶界相的 β -SiAlON, 其烧结性能要明显优于以黄长石相为晶界相的材料.

2. Sm^{3+} 的加入似乎有助于在烧结过程中抑制 β' 相的晶粒生长, 但在以 Y^{3+} 取代的样品中未发现此类现象.

3. 以 Sm^{3+} 取代 Dy^{3+} 的样品, 其抗弯强度有明显的提高; 而用 Y^{3+} 取代的样品其抗弯强度没有明显的变化.

参 考 文 献

- 1 Wang P L, Sun W Y, Yan D S. *J. Solid. State. Inorg. Chem.*, 1994, **31**: 93-101
- 2 Huang Z K, Liu S Y, Rosenflam A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 2081-2090
- 3 Suzuki S, Nasu T, Hayama S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 1685-1688
- 4 Ekström T, Nygren M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 259-276
- 5 Sun W Y, Tu H Y, Wang P L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* (in press)
- 6 Sun W Y, Yan D S, Gao L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 1277-1282
- 7 Sun W Y, Tien T Y, Yan D S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 2547-2550
- 8 Sun W Y, Yan D S, Gao L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 349-355
- 9 Wang P L, Tu H Y, Sun W Y, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 689-694
- 10 Cheng Y B, Thompson D P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 143-148
- 11 Chee K S, Cheng Y B, Smith M E. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 1213-1219
- 12 Becher P F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 255-270

Effect of Rare Earth Oxides on Densification and Mechanical Properties in β -SiAlON Ceramics

CHEN Hong-Guang 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

The effects of mixed rare earth oxides on densification, microstructure and mechanical properties Dy- β -SiAlON ceramics were investigated. It was found that the densities and mechanical properties were improved while Dy^{3+} was half replaced by Sm^{3+} , but there was no such effect found while replaced by Y^{3+} . It was also observed that the growth of β -SiAlON grains was restrained while Sm_2O_3 was added.

Key words rare earth oxide, β -SiAlON, densification, microstructure, mechanical properties