

含氮稀土黄长石固溶体的反应行为研究*

成薇 王佩玲 贾迎新

(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

用无压烧结工艺,在1500~1750°C制备了含氮稀土黄长石固溶体 $R_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$ ($R=Nd, Dy, x=0, 0.3, 0.6, 1.0$; $R=Yb, x=0, 0.3$). 研究了配料组份在这些温度下的反应行为. 结果表明,从轻稀土Nd至重稀土Yb,均能生成黄长石或它的固溶体,它们的含量随烧结温度的提高而增加,但稀土黄长石及固溶体的形成能力随稀土离子半径的减少而变弱,表现在轻稀土配料组份可以在低至1500°C得到以黄长石或固溶体为主的化合物,而中、重稀土则需分别提高烧结温度至1700°C及1750°C. 文中对稀土黄长石固溶体反应过程中出现的其他相及影响反应行为的一些因素进行了讨论.

关键词 稀土, 黄长石, 反应行为

1 引言

在被认为是希望的高温结构材料-Si₃N₄基陶瓷中,以稀土氧化物为稳定剂的Sialon是极为引人注目的. 现有的R-Si-Al-O-N($R=Nd, Sm, Dy$)及Y-Si-Al-O-N系统的亚固相关系^[1~4]表明,黄长石($R_2Si_3O_3N_4$, 简称R-M,下同)是这些系统中唯一与 α - β -Sialon共存的含N稳定相,也是系统含氮量最高的化合物. 在稀土,尤其是轻稀土 α -或 α - β -Sialon材料的制备过程中,黄长石往往与 α -Sialon“争夺”稀土元素并同时出现^[5],因此黄长石是稀土 α - β -Sialon材料的重要晶界相. 由于早期对Y-Si₃N₄材料研究中曾报道的Y-黄长石极差的抗氧化性能导致人们对黄长石固溶体($R_2Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}$, 简称R-M',下同)的注意,我们已有的研究表明^[6],含氮稀土-黄长石固溶体的最大固溶度为 $x=1.0$,且固溶范围随稀土离子半径的减小而变窄. 而稀土元素对黄长石固溶体形成能力的影响则尚未见文献报道. 有关稀土黄长石及其固溶体的基础研究,将为稀土-Sialon材料的应用提供有价值的信息. 本文旨在研究含氮稀土黄长石固溶体的反应生成行为,为进一步理解稀土-Sialon材料的形成规律提供依据.

2 实验

本工作选择 $x=0, 0.3, 0.6, 1.0$ 四个组份的R-M(M')($R=Nd, Dy$)及 $x=0, 0.3$ 的Yb-M(M')作为研究黄长石固溶体的反应动力学的对象,其中对Yb-M(M')相的研究主要是为了确定Yb-M及Yb-M'相是否存在.

以Si₃N₄(UBE-10粉,日本产,2wt%含氧量),AlN(无锡产,2wt%含氧量),R₂O₃($R=Nd, Dy, Yb$)(99.9%,上海耀龙化工厂生产)和Al₂O₃(CR30,99.5%,上海吴淞化肥厂生产)为原料,按化学配比称重(考虑到氮化物原料颗粒表面的含氧量, Si₃N₄, AlN分别以S_{2.94}N_{3.8}O_{0.175}和

* 1996年9月24日收到初稿,10月9日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目(59572009)

$\text{Al}_{1.023}\text{NO}_{0.034}$ 计算配比). 粉末以无水乙醇为分散介质球磨混料 24h, 烘干的粉料过筛后在 50MPa 单轴压力下干压成 $\phi 20\text{mm}$ 圆片, 再经 200MPa 冷静压处理, 素坯在 N_2 气氛下碳管炉中以不同温度 (1500、1600、1700、1750°C) 保温 2h 无压烧结.

烧成样品由 RAX-10 转靶 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射) 进行物相分析. 利用 Dy-M 相 (211)/Dy-J 相 ($\text{Dy}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$)(22 $\bar{1}$), α - Si_3N_4 (221)/Y-M 相 (211), α - Si_3N_4 (102)/Yb-J 相 (22 $\bar{1}$) 的衍射强度-重量校正曲线对烧成样品所含物相的含量进行半定量分析并归一化. 由于稀土元素与 Y 在化学性质上的相似性, 对不同稀土烧成样品各相含量进行校正时都使用上述校正曲线. 对 A,B 两相的校正曲线是通过如下途径获得的: 将烧结致密的 A 相和 B 相粉料按不同重量比充分混合后测其 X 射线衍射图谱, 以其不重叠强峰的峰高比对重量比作图, 得到 $A/(A+B)$ 的衍射强度比-重量比校正曲线.

3 结果与讨论

图 1(a)~(d) 是 Nd-M 及 Nd-M' 组份中各相含量随烧结温度的变化. 图 2、3 则分别为 Dy- 和 Yb-M(M') 系统相应的反应过程, 图中 $R1, R2, R3, R4$ ($R=\text{Nd}, \text{Dy}$) 分别对应于黄长石及固溶体组份 $x=0, 0.3, 0.6, 1.0$. Yb1 和 Yb2 表示 $x=0$ 和 $x=0.3$ 的情况. 从图 1(a)~(d) 中 Nd-M(M') 组份各相含量随烧结温度的变化来看, Nd-M(M') 相极易形成. 在低温烧结时 (1500°C), Nd-M(M') 相就占相当大的比例 (超过 85wt%). 随着烧结温度的提高, Nd-M(M')

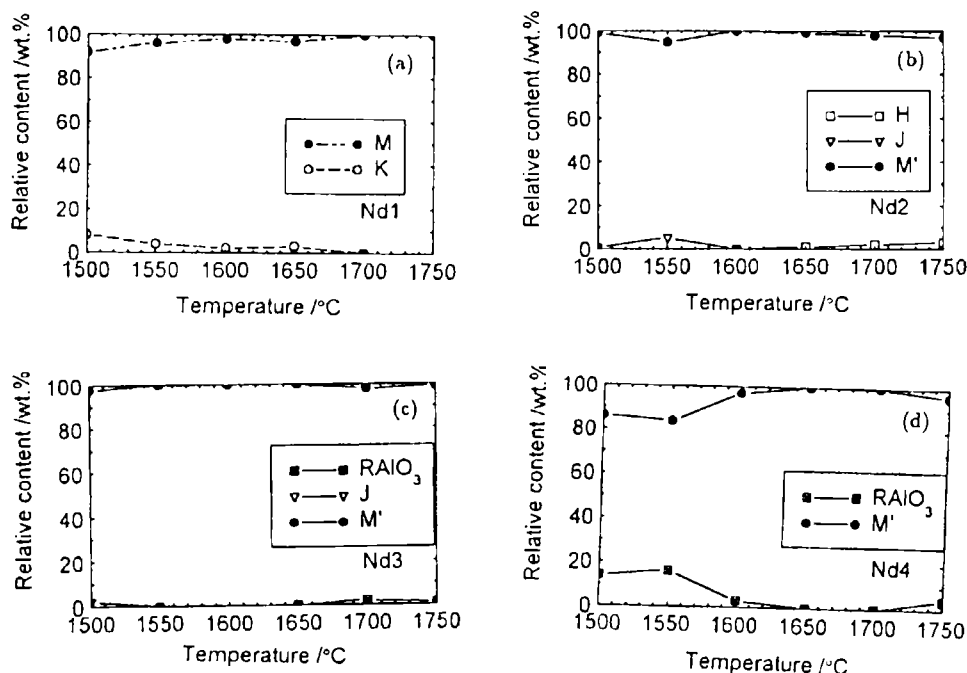


图 1 Nd-M 及 Nd-M' 组份中各相含量随烧结温度的变化

Fig.1 The phase contents of Nd-M and Nd-M' vs sintering temperatures

Nd1, Nd2, Nd3, Nd4 denote the samples with compositions $x=0, 0.3, 0.6$ and 1.0 respectively

相含量可达到 95wt%, 接近单相化合物. 在生成 Nd-M(M') 相的反应过程中, 虽然也出现其他相, 如 Nd-K 相 ($\text{Nd}_3\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_3$), Nd-J 相, Nd-H 相 ($\text{Nd}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{N}_2$) 和 NdAlO_3 , 但这些相的含量随烧结温度的提高而逐渐减少. 对于 $x=1.0$ 的组份而言, Nd-M' 反应过程中出现的其

他相为 $RAIO_3$, 该现象可以由大稀土离子半径形成的 $RAIO_3$ 化合物较稳定这一规律来解释 [7,8].

Dy-M(M') 组份的反应过程较为复杂. 从图 2 可以看出, Dy-M(M') 相的形成能力不及 Nd-M(M') 相, 表现在除 $x=1.0$ 组份外, 低温烧结时 (1500°C) 出现的主要相为 Dy-J 相, 随着烧结温度的提高, Dy-M(M') 相含量逐渐增大, 烧结温度超过 1700°C , 才能得到 Dy-M(M') 相为主的结晶相, 在 Dy-M(M') 组份的反应过程中, 出现的其他相较多, 主要是 Dy-J 相, Dy-B 相 (Dy_2SiAlO_5N), Dy-K 相和 $DyAlO_3$. 由于低温烧结时 Dy-J 相的大量出现, 所以试样中还存在部分未反应的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

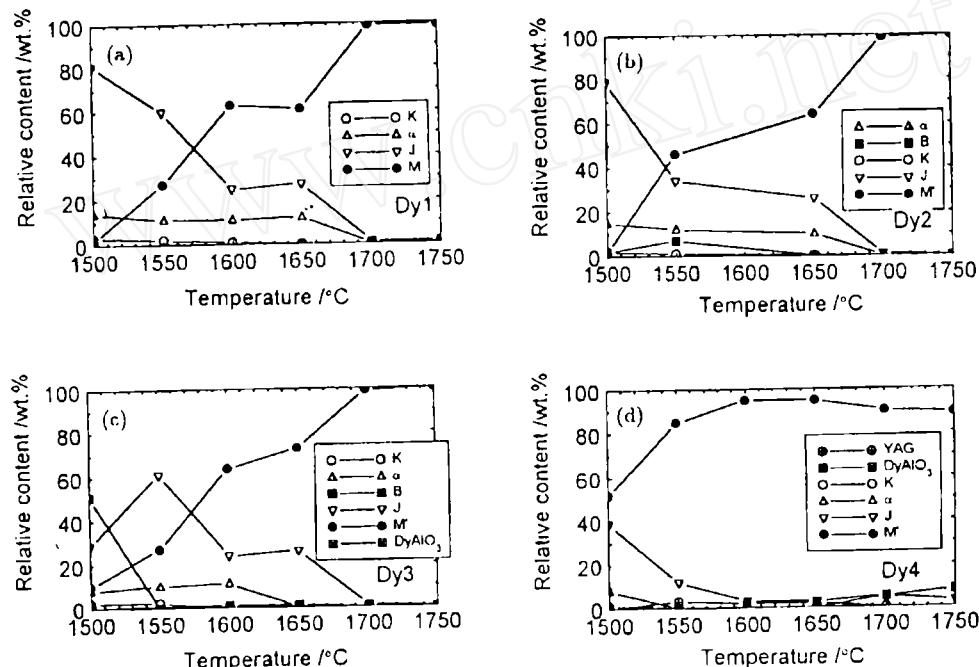


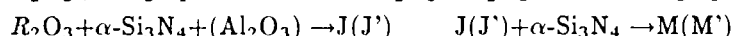
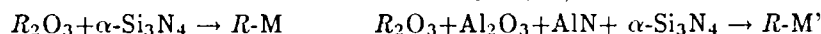
图 2 Dy-M 及 Dy-M' 组份中各相含量随烧结温度的变化

Fig.2 The phase contents of Dy-M and Dy-M' vs sintering temperatures

Dy1, Dy2, Dy3, Dy4 denote the samples with compositions $x=0, 0.3, 0.6$, and 1.0 respectively

由于 B 相只对中、重稀土稳定 [9], 所以在 Dy-M(M') 组份的反应过程中有可能出现. 根据文献 [10] 报道, B 相是在低温时对富 Si 玻璃相退火冷却过程中出现的, 在高温时, 因不稳定而分解. 对于 $x=0.3, 0.6$ 的组份, 正是由于低温时, J 相和 B 相的生成与 M' 相竞争吸收 Dy 和 Al_2O_3 , 而大大减少了 M' 相的形成. 只有在 $x=1.0$ 的组份点, 高含 Al 量促使 M' 相可以在较低温度下形成. 然而由于 Dy-M' 相的最大固溶度为 $x=0.78$ 左右 [6], 与 Nd-M(M') 组份情况不同的是, 对于 Dy-M(M') $x=1.0$ 的组份, 即使烧结温度提高至 1750°C , 除了主晶相 Dy-M' 外, 始终存在其他相. 它们除了 $DyAlO_3$ 外, 是对重稀土较为稳定的 DyAG($Dy_3Al_5O_{12}$) 相.

根据出现的物相, 可以推断在 Nd-, Dy-M(M') 组份的烧结过程中可能经历的反应为:



从图 3 中 Yb-M(M') 组份的反应过程中可以看出, Yb-M(M') 相的形成能力较之 Dy-M(M') 相更差. 在 $x=0$ 组份中, 即使提高烧结温度至 1750°C , 也无法得到 Yb-M 的单相化合物. 低于 1650° 烧结时, 得到的主要相为 Yb-J 相及未反应的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 这是由于 Yb-J 相的稳

定性, 使 Yb-J 相比 Yb-M 相更易生成. 随烧结温度的提高, 部分 Yb-J 相与 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 反应生成 Yb-M 相, 至 1750°C 时反应产物为 Yb-M 与 Yb-J 的两相混合物及少量未反应的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. 在含 Al 的组份 ($x=0.3$) 中, 低于 1700°C 烧结时, 反应产物与不含 Al 时相似, 除了有微量的 YbAG 形成外, 主要结晶相为 Yb-J(J') 相, 提高烧结温度至 1750°C 时, 大量 Yb-J 相与 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 反应生成 Yb-M' 相, 使 Yb-M' 相的含量大大提高, 这些结果说明 Al 取代后 Yb-M' 相较 Yb-M 相更易形成.

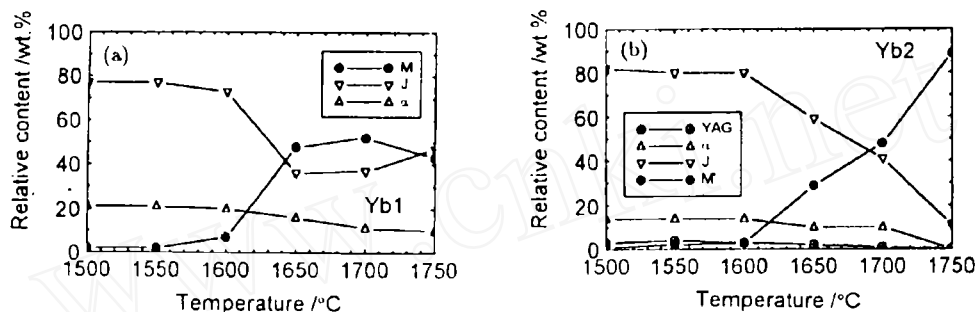


图 3 Yb-M 及 Yb-M' 组份中各相含量随烧结温度的变化

Fig.3 The phase contents of Yb-M and Yb-M' vs sintering temperatures

Yb1, Yb2, denote the samples with compositions $x=0, 0.3$ respectively

图 1~3 的结果表明, 稀土黄长石或固溶体在烧结样品中的含量随温度增加而变大, 但其形成能力随稀土元素离子半径的减小而变弱. 我们在研究稀土 $\alpha\text{-Sialon}$ 的形成过程时^[5], 也发现黄长石在轻稀土 Nd- $\alpha\text{-Sialon}$ 中最易形成, 而重稀土 Yb- $\alpha\text{-Sialon}$ 中最易出现的晶界相则为 J 相, 这一结果与本工作的结论一致.

已有文献报道, 1700°C 时 Nd, Dy-Si-Al-O-N 系统液相的最大含 N 量为 50eq%, Y-Si-Al-O-N 系统液相的最大含 N 量为 30eq%^[11]. 本工作四个组份配比的 N 含量分别为 66.7eq% ($x=0$), 62.7eq% ($x=0.3$), 58.6eq% ($x=0.6$) 和 52.9eq% ($x=1.0$). 可以看出, 配比组份中 Al 含量越高, 成份点越靠近液相区. 烧结过程中, 温度上升到一定值时, 原始粉料中氮化物颗粒表面的氧化物与 R_2O_3 , Al_2O_3 形成偏离原始配比组份点的低共熔液相, 因此, M(M') 的烧结与 α -, β -Sialon 烧结一样, 通过液相烧结机制进行. 伴随着物质的溶解-扩散-沉淀过程, 液相成份不断向着配比成份点方向变化, 溶解、扩散、沉淀几个步骤速度不同, 生成的产物也不同. 如果溶解、扩散速度较快, 沉淀速度较慢, 则液相成份易于接近配比组成 (实验现象表现为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 全溶解入液相), 较易沉淀出原配比化合物, 反之, 溶解、扩散速度慢而沉淀速度快, 则液相成份短时间内难以接近配比组成. ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 未全溶) 易于沉淀出其他化合物. 显然, 几个步骤受温度的影响较大, 因而生成产物也随温度变化而异. 此外, 配比组成不同, 其液相量和粘度也不同, 会影响扩散速度, 进而影响浓度分布和溶解、沉淀速度, 所以生成产物还受到配比组成的影响. 对于不同的稀土-Si-Al-O-N 系统, 由于相关系不同, 即液相区组份、结晶相的相容关系及稳定性不同等, 导致稀土黄长石及其固溶体的反应动力学过程也随稀土元素而异. 综上所述, 温度、稀土元素和组份配比对 R-M(M') 的反应过程都有影响. 对于轻稀土 (Nd) 系统, 在较低温度下, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 已消失 (溶入液相), 易于生成 M(M'); 对中、重稀土系统, 则要在较高温度下, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 才反应完全, M(M') 的生成能力较弱.

4 结论

通过对 Nd-, Dy-, Yb-M(M') 组份反应过程的研究, 发现从轻稀土 Nd 至重稀土 Yb, 均能

生成 M 或 M' 相, 它们的含量随烧结温度的提高而增加. 但其形成能力随稀土离子半径的减少而变弱. 对于 Yb-M(M') 组份, 在高温烧结时 Al 取代后的 Yb-M' 相较 Yb-M 相更易生成. 由于稀土含氮黄长石及其固溶体是通过液相机理烧结的, 冷却后晶界存在液相和一些结晶相. 所以较难得到稀土含氮黄长石及其固溶体的纯化合物.

参 考 文 献

- 1 Huang Z K, Tien T Y, Yen T S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, 69: c-241.
- 2 Sun W Y, Tien T Y, Yen T S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74: 2753.
- 3 Sun W Y, Yan D S, Gao L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, 15: 349.
- 4 Sun W Y, Yan D S, Gao L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press.
- 5 Wang P L, Sun W Y, Yen T S. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, 287: 387.
- 6 Wang P L, Tu H Y, Sun W Y, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, 15: 689.
- 7 Sun W Y, Yen T S, Tien T Y. *J. Solid State Chem.*, 1991, 95: 424.
- 8 成 薇, 王佩玲. 无机材料学报, 1996, 11 (3): 419.
- 9 Thompson D P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, 287: 79.
- 10 Thompson D P. *Mater. Science Research*, 1986, 20: 79.
- 11 Sun W Y, Yu H Y, Wang P L, Yan D S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, 17: 789.

Study on Reaction Behaviour of Nitrogen-containing Rare Earth Melilite Solid Solutions

CHENG Wei WANG Peiling JIA Yingxin

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

Abstract

Nitrogen-containing rare earth melilite solid solutions $R_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$ ($R=\text{Nd, Dy}$, $x=0, 0.3, 0.6, 1.0$, $R=\text{Yb}$, $x=0, 0.3$) were prepared at the temperatures ranged from 1500°C to 1750° for 2h by pressureless sintering technique. The reaction sequences of these compositions at the sintering temperatures were studied. The results showed that nitrogen-containing rare earth (from Nd to Yb) melilite or its solid solutions can be formed and their amounts in the sintered samples increase with increasing the temperatures. However, the formation abilities of melilite solid solutions become weak with decreasing the ionic radii of rare earth elements, i.e. light rare earth melilite solid solutions can be formed as a major phase at the temperature as low as 1500°C, however, for midium and heavy rare earth it needs to increase the temperature to 1700°C and 1750°C respectively. The other phases to occur in the sintered samples and the factors to affect the formation behaviour of melilite solid solutions were also discussed in the paper.

Key words rare earth, melilite, reaction behaviour