

Ca- α -Sialon 的形成特性和显微结构的研究*

王佩玲 贾迎新 张 骋 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

由热压工艺制备了组份为 $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-3x}\text{Al}_{3x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$ ($0.3 \leq x \leq 2.0$) 的 Ca- α -Sialon 陶瓷. 本文报道了它的反应过程、相组成、晶胞参数随组份的变化和显微结构的研究结果. 研究结果表明, 当 $x \geq 1.0$ 时, 制备的 Ca- α' 样品的物相由 α -Sialon 和 AlN 多型体 21R 组成, 其中 21R 的含量随 x 值的增加而变大. TEM 的观察结果与物相分析相符, 并进一步揭示了在 Ca- α -Sialon 样品中长颗粒形貌的 α -Sialon 的存在.

关 键 词 Ca, Sialon, 形成特性, 显微结构

分 类 号 TB 323

1 引言

α -Sialon (α') 是 α - Si_3N_4 的固溶体, 通式为 $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 其中 n 个 (Si-N) 由 (Al-O) 取代, m 个 (Si-N) 由 (Al-N) 取代, 由此造成的电价不平衡由 x 个金属元素 M 进行补偿, x 满足 $x = m/v$, (v 为金属元素的价态). 已报道能形成 α -Sialon 的金属元素有 Li, Ca, Mg, Y 和部分稀土元素. 由于以金属氧化物作为添加剂形成的 α -Sialon 在烧结后期金属离子进入 α -Sialon 结构, 从而减少了材料中晶界玻璃相的含量, 并改善材料的高温性能, 自从 α -Sialon 被提出以来^[1], 一直受到材料学界的高度重视和兴趣, 并发展成为最有应用前景的一种高温结构陶瓷.

近十年来, 有不少研究工作报道了有关稀土元素形成的 α -Sialon^[2~4], 这是由于稀土-Si-Al-O-N 系统形成的晶界玻璃相具有较高的耐火度, 退火处理后形成的结晶相具有较高的熔点. 然而, 进一步的研究表明, 稀土- α -Sialon, 尤其是轻稀土掺杂的 α -Sialon 是不稳定的, 在 1300~1500°C 的温度范围内进行热处理, 部分 α -Sialon 会相变成 β -Sialon^[5~7], 这给稀土- α -Sialon 的高温应用带来一定的限制. 与稀土- α -Sialon 相比, 以 Ca^{++} 掺杂形成的 α -Sialon 具有自身的优点. 首先是 Ca- α -Sialon 具有较大的固溶范围 ($x_{\max}=1.4$, 而对 Nd 和 Yb 则分别为 0.6 和 1.0), 从而有利于“净化”晶界, 其次是 CaO 的低成本. 然而以往对 Ca- α -Sialon 的研究报道得较少. 基于这些原因. 本工作系统研究了不同掺杂量的 Ca- α -Sialon 的相组成特性, 反应过程, 晶胞参数随实测 x 值的变化规律和显微结构.

* 1998-09-03 收到初稿, 1998-09-25 收到修改稿 国家自然科学基金重点项目 (59632100) 和中国科学院兰州化学物理的固体润滑开放实验室资助 王佩玲: 女, 1943 年生, 研究员

2 实验

本工作选用的组份满足 $m = 2n$ ，即组份沿 Si_3N_4 和 $\text{CaO} \cdot 3\text{AlN}$ 的结线。 α -Sialon 的通式简化为 $M_x\text{Si}_{12-3x}\text{Al}_{3x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$ ，其中 x 分别选取 0.3、0.6、1.0、1.2、1.4、1.6、1.8 和 2.0。以 Si_3N_4 (UBE-10, 日本产, 2.0wt% 含氧量)， AlN (无锡产, 1.3wt% 含氧量) 和 CaCO_3 (99.0%) 为原料，用无水酒精作介质，将按组份配置的初始粉料加以混合并磨匀 1.5h。以 5MPa 压力将粉料单向干压成 $\phi 20\text{mm}$ 厚 4mm 左右小片，并置于碳管炉内，在流动 1 大气压 N_2 气氛下，以 20MPa 的压力进行热压制备。热压温度为 1700°C 或 1750°C ，保温 1h。为研究 Ca - α -Sialon 的反应过程，选用 $x=1.0$ 的组份，分别在 $1500\sim 1750^\circ\text{C}$ 温度范围内进行热压制备。在升温过程中，首先于 1150°C 保温 0.5h，使原料中的 CaCO_3 得以分解，其中的 CO_2 通过流动的氮气逸出。热压后试样的体积密度由阿基米德定律测定。严格单色化的 Guinier-Hägg 相机摄取样品的 X 射线衍射图谱 ($\text{CuK}\alpha_1$ 辐射, $\lambda = 1.5405981\text{\AA}$, Si 粉为内标)，由线性扫描仪 LS-18(瑞典生产)及相应的程序系统^[8]对底片进行数据处理，得到经校正的晶胞参数。X 射线衍射仪用来确定 α' 晶粒在热压样品中的择优取向。在 α' 晶粒中 Ca 含量的测定藉助于 SEM(KYKY2000)和相应的 EDX (Oxford/LINK, ISIS, 3.00)。显微结构的观察通过 JEM 200CX ATEM 分析电镜和装有能量色谱仪 (LINK ISIS) 的 JEM 2010 HREM 高分辨率电镜进行。

3 结果与讨论

3.1 Ca - α -Sialon 的形成和致密化

表 1 列出 $x=1.0$ 组份的 Ca - α' 形成过程。从表 1 可看出， α' 的形成在 1600°C 左右完成。低于此温度，未反应完的 α - Si_3N_4 和 AlN 仍存在，并出现过渡相 gehlenite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)。随反应温度的提高，以上三个相逐渐消失。除生成 α' 外，同时出现极少量的 AlN 多型体 (21R)。

表 1 Ca - α -Sialon ($x=1.0$) 的反应过程
Table 1 Reaction sequence in Ca - α -Sialon composition ($x=1.0$)

Temperature/ $^\circ\text{C}$	Phase present*
1500	α'/s , α/m , gehlenite/w, AlN/vw
1600	α'/s , α/tr , AlN/tr
1700	α'/s , 21R/vw
1750	α'/s , 21R/vw

* : s=strong, m=medium, w=weak, vw=very weak, tr=trace

不同组份热压样品的体积密度和相组成列于表 2。可以看出，样品的密度随 x 值的提高而增加，但其差值随 x 值变大而减小。由表 2 看出，对于具有低 x 值的组份 ($x=0.3$)，直至 1750°C 热压 1h，反应仍未完成，即存在少量未反应完的 α - Si_3N_4 ，这是由于组份中 CaO 的含量少，由 CaO 和原料氮化物粒子表面的 SiO_2 及 Al_2O_3 在烧结过成中形成的液相量少的缘故。众所周知，氮化物陶瓷的致密化是通过液相烧结机理完成的。液相量少不仅导致样品较

明显. 当 $x \geq 1.4$, 即超过 $\text{Ca-}\alpha'$ 的固溶范围, 晶胞的增大明显变缓. 前面已提到晶界液相在烧结过程中消耗部分 Ca^{++} , 所以实际进入 $\text{Ca-}\alpha'$ 的 Ca^{++} 含量会低于配料 x 值. 为了进一步了解不同 x 值条件下实际进入 α -Sialon 结构的 Ca^{++} 含量, 本工作利用 EDX 进行了测定.

表 3 不同原始组份 $\text{Ca-}\alpha$ -Sialon 的晶胞参数和实测 x 值

Table 3 Lattice parameters of $\text{Ca-}\alpha$ -Sialon and determined x value

X value		Hot-pressed at 1700°C		
Nominal	Determined	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$v/\text{\AA}^3$
0.3	—*	7.7932(6)	5.6652(8)	297.97
0.6	0.4	7.8163(7)	5.6796(9)	300.50
1.0	0.7	7.8584(7)	5.7098(7)	305.37
1.2	0.76	7.8633(5)	5.7201(6)	306.30
1.4	0.9	7.8914(5)	5.7356(6)	309.32
1.6	—	7.8945(6)	5.7373(9)	309.68
1.8	—	7.8995(6)	5.7409(6)	310.25
2.0	—	7.9142(3)	5.7465(4)	311.70

*: not measured

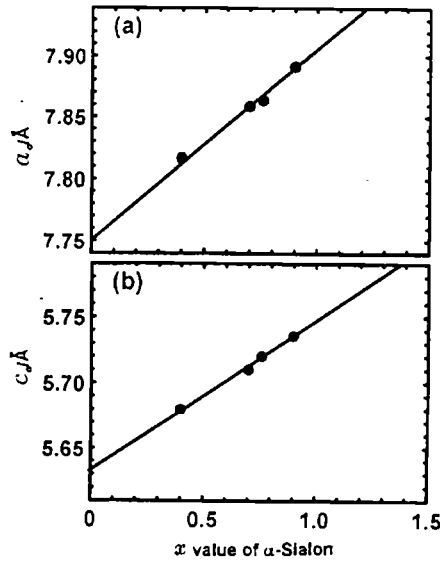


图 2 $\text{Ca-}\alpha$ -Sialon 的晶胞参数 (a) a 和 (b) c 随实测 x 值的变化

Fig. 2 Cell dimensions, (a) a axis and (b) c axis, of $\text{Ca-}\alpha$ -Sialon vs actual x value

表 3 列出了配料 x 值和几个组份的实测 x 值, 这些数据进一步证实了实测 x 值小于配料 x 值. 这些数据还表明, 在 $\text{Ca-}\alpha'$ 的固溶范围内, 约 70% 的配料 Ca^{++} 进入 $\text{Ca-}\alpha'$. 如果将晶胞参数随实测 x 值的变化作图 (见图 2), 可发现晶胞参数 a 和 c 均随实测 x 值而线性变化. 当 x 值大于固溶极限, 则有较多的 Ca^{++} 留在 $\text{Ca-}\alpha'$ 的晶界内. 利用图 2 中的线性关系可给出当 x 为 2.0 时, 实测 x 值为 1.0 左右, 反映出约 50% 的 Ca^{++} 进入 α' 结构.

3.3 显微结构

本工作选择 $x=0.6$ 及 1.4 的热压样品进行了显微结构观察, 并利用 EDX 对观察晶粒的元素作分析. 对于 $x=0.6$ 的样品, 与相组成分析表明的该样品由 α' 构成一样, EDX 的图谱中元素的分布也说明是 α' 的组成. 对于 $x=1.4$ 的样品, 除观察到 α' 晶粒外, TEM 还发现不少长条状晶粒, 电子衍射表明该晶粒为 21R. 图 3 为 21R 的 TEM 及电子衍射照相.

长期以来,在 α' 材料中观察到等轴状的晶粒形貌,而在 β' 材料中 β' 呈现长柱状的形貌,并具有较高的断裂韧性.然而近二年来,新的研究结果^[9~12]表明, α' 在适当的条件下也能发展成柱状晶粒形貌. Stockholm 的工作^[10]显示,在 Ln-Si-Al-O-N 系统,液相可促进长颗粒 α' 的形成. Chen 等的工作^[11]报道了长颗粒 Ln- α' 晶粒更易通过使用 β -Si₃N₄作为起始原料来获得.在 Ca-Si-Al-O-N 系统,王浩等^[12]首先观察了热压样品中 α' 晶粒的择优取向. Hewett 等^[9]也报导了长颗粒 Ca- α' 晶粒的出现.本工作中利用 TEM 手段观察的 Ca- α' 的显微结构表明,当 x 值较低,如 $x=0.6$ 时,较多的 α' 晶粒呈现等轴状形貌.但也可以看到发育成长柱状的 α' 晶粒.当 x 值较高时,如 $x=1.4$,长柱状的 α' 晶粒也较多.(见图 4).由于具有长颗粒形貌的 α' 晶粒既保持了 α' 原有的高硬度,又能大大提高材料的断裂韧性,不象 α' - β' 复相结构材料中断裂韧性的提高是通过牺牲部分 α' 的高硬度作为代价的,因而具有长颗粒形貌的 α' 陶瓷为制备高硬度,高韧性的结构陶瓷开辟了一条新的途径,值得进一步深入研究其形成机理和规律.

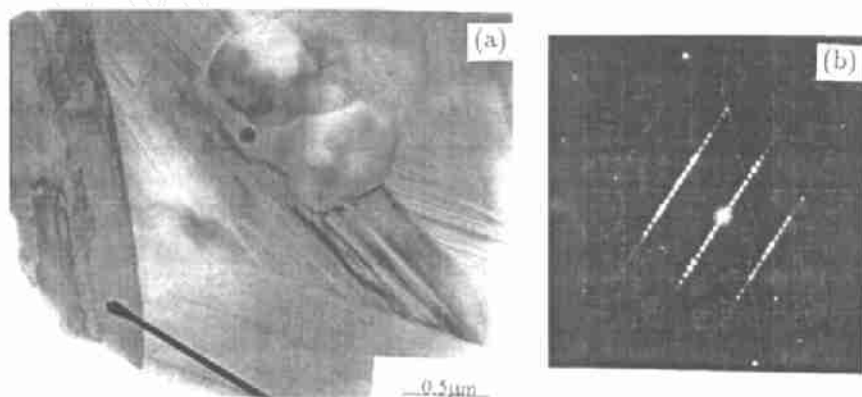


图 3 Ca- α -Sialon ($x=1.4$) 中 21R 的 (a) TEM 及 (b) 电子衍射照相

Fig. 3 (a) TEM and (b) electron diffraction micrograph of 21R in Ca- α -Sialon ($x=1.4$)

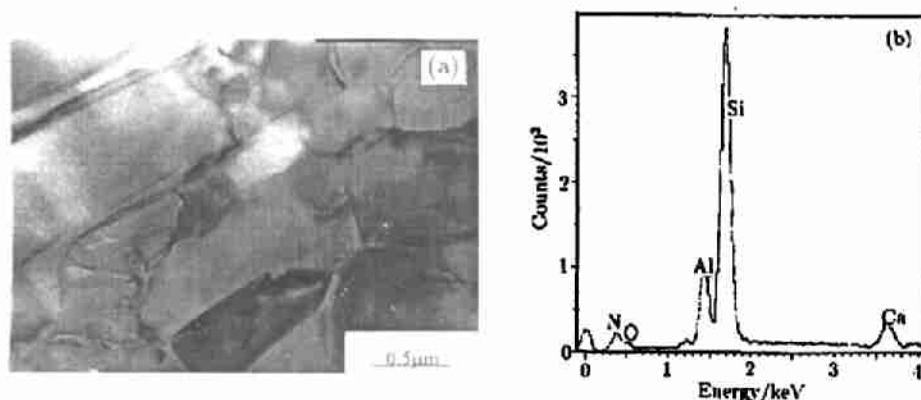


图 4 Ca- α -Sialon ($x=1.4$) 中 21R 的 (a) TEM 照相及 (b) EDX 图谱

Fig. 4 TEM micrograph and EDX spectrum of an elongated α -Sialon grain in Ca- α -Sialon composition ($x=1.4$)

4 结论

以组成为 $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-3x}\text{Al}_{3x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$ 热压制备的 $\text{Ca-}\alpha'$ 样品的体积密度随 x 值的增加而变大. 当 $x \geq 1.0$ 时, 样品达到致密化. $\text{Ca-}\alpha'$ 样品的相组成随 x 值不同而异. 当 $x=0.3$ 时, 反应尚未完成, 并有 β' 相与 α' 相共存; $x \geq 1.0$ 时, 样品物相由 α' 与 21R 组成, 21R 的含量随 x 增加而变大; 当 $x \geq 1.8$ 时, 还同时出现 AlN 相. $\text{Ca-}\alpha'$ 的晶胞参数随 Ca^{++} 固溶量的增加而变大. 原始组份中 Ca^{++} 的约 70% 进入 α' , 其余则留在晶界内. TEM 的结果与样品物相分析结果一致, 并进一步揭示了 $\text{Ca-}\alpha'$ 中具有长颗粒形貌的 α' 晶粒.

致谢 感谢我所分析测试中心电镜组阮美玲高级工程师提供的 TEM 照相及 EDX 图谱.

参 考 文 献

- 1 Hampshire S, Park H K, Thompson D P, *et al.* *Nature (London)*, 1978, **274**: 880-882
- 2 Huang Z K, Tien T Y, Yan D S. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1986, **69**: C241-242
- 3 Wang P L, Sun W Y, Yen T S. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1994, **31**: 93-104
- 4 Persson J, Ekström T, Kall P O, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **11**: 363
- 5 Mandal H, Thompson D P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **12**: 421-429
- 6 Shen Z, Ekström T, Nygren M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 43-53
- 7 Shen Z, Ekström T, Nygren M. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1996, **79**: 721-732
- 8 Johansson K E, Palm T, Werner P-E. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 1980, **13**: 1289
- 9 Hewett C L, Cheng Y-B, Muddle B C, *et al.* *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1998, **81**: 1781-1788
- 10 Shen Z, Nordberg L-O, Nygren M, *et al.* In: Babini, G N ed. *Proc. Nato AST Engineering Ceramics '96-Higher Reliability through Processing*, Kluwer Academic, Dordrecht, 1997. 169-178.
- 11 Chen I-W, Rosenflanz A. *Nature*, 1997, **389**: 701-704
- 12 Wang H, Cheng Y-B, Muddle B C, *et al.* *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, **15**: 1447-1449

Formation Behavior and Microstructure of Ca- α -Sialon

WANG Pei-Ling JIA Ying-Xin ZHANG Cheng SUN Wei-Ying

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

Abstract

Ca- α -Sialons for the compositions $\text{M}_x\text{Si}_{12-3x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{16-x}$ with x ranging from 0.3 to 2.0 were prepared by hot-pressing technique. The reaction sequence, formation behavior, variation of lattice parameters with the compositions and microstructure of Ca- α -Sialon were reported in this paper. The result showed that the crystalline phase of Ca- α -Sialon in the sintered material consists of α -Sialon and AlN-polytypoid 21R when x is equal to or greater than 1.0 and the 21R content increases as the x -value increases. TEM observation confirmed the phase assemblages of Ca- α -Sialon samples and further revealed the existence of elongated α' grain in the materials.

Key words Ca, Sialon, formation behavior, microstructure