

复合稀土掺杂 α -Sialon 的氧化行为*

张军红 王佩玲 张 炯 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

对组份为 $(\text{Nd}_{0.18}\text{Y}_{0.18})\text{Si}_{10.38}\text{Al}_{1.62}\text{O}_{0.54}\text{N}_{15.46}$ 和 $(\text{Nd}_{0.18}\text{Yb}_{0.18})\text{Si}_{10.38}\text{Al}_{1.62}\text{O}_{0.54}\text{N}_{15.46}$ 的复合稀土掺杂 α -Sialon 材料在 1200~1400°C 温度范围内的氧化行为进行了研究. 样品由热压工艺制备. 研究表明, 在 1200 和 1300°C 氧化 20h 的材料表面存在择优取向的含 Nd 和 Y(或 Yb)-硅酸盐晶粒. 随氧化温度的提高, 氧化表面由相对致密的硅酸盐氧化层软化形成气泡直至出现明显的透明玻璃相. 文中还对氧化过程中表面形成的物相进行了讨论.

关 键 词 Sialon, 稀土, 氧化行为

分 类 号 TQ 163

1 引言

众所周知, Si_3N_4 基陶瓷的致密化是通过制备过程中由添加剂和氮化物原料表面的氧化物形成的液相烧结机制完成的. 在烧结后期液相以晶界玻璃相的形式残留在材料中, 对材料的高温性能有着至关重要的影响. 对于 α - Si_3N_4 的固溶体, α -Sialon(简称 α' , 分子式为 $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, $M = \text{Y}$, 部分稀土, $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Li}$), 添加剂阳离子在烧结后能进入 α' 结构从而起到净化晶界的作用^[1]. 可以理解, 应用复合添加剂来稳定 α' 结构, 能降低系统的最低共熔点, 有利于样品的致密化. 此外, 研究复合稀土掺杂与单稀土掺杂 α -Sialon 材料在反应过程和生成行为上的差别亦引起材料学家的兴趣. 1988 年以来, 对 Y_2O_3 和 $\text{MO}_2(M=\text{Ce})/\text{M}_2\text{O}_3(M=\text{La}, \text{Nd})/\text{MO}(M=\text{Ca}, \text{Sr})/\text{M}_2\text{O}(M=\text{Li})$ 复合添加 α -Sialon 材料的形成特性都有研究工作报道^[2~8]. Ekström 等^[4,8] 的研究表明, $(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{La}_2\text{O}_3)$ 和 $(\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Nd}_2\text{O}_3)$ 复合添加的 Sialon 材料具有相当好的烧结性能以及和 Y-Sialon 材料相近的力学性能. 而 Olsson^[3,5], Hwang^[7] 等的研究则表明, 在分别和 Y_2O_3 , CaO 等添加剂一起添加的情况下, 单独添加时不能固溶进入 α -Sialon 晶格的大稀土离子, 如 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Sr^{2+} 能在一定程度上固溶进 α' 结构. 我们近期对复合稀土掺杂 $(\text{Nd}, \text{Y}$ 或 $\text{Yb})$ - α' 的生成行为研究结果^[9] 表明, 复合稀土掺杂 $(\text{Nd}, \text{Y}$ 或 $\text{Yb})$ - α -Sialon 样品基本上为纯 α' 相, α' 相的含量均高于相同原始组份的单稀土掺杂 Nd - α' , Y - α' 及 Yb - α' , 反映出复合掺杂对 α' 相的形成有促进作用. TEM 及 EDS 分析进一步表明, 离子半径较小的稀土元素 Y(或 Yb) 趋向于进入 α -Sialon 结构, 而离子半径较大的稀土元素 Nd 则趋向于留在晶界相中. 本文则进一步研究复合掺杂 (Nd, Y) - $(\alpha$ 及 (Nd, Yb) - α' 的高温氧化性能, 为稀土材料的组份设计提供了基础数据.

* 1998-10-16 收到初稿, 1998-12-01 收到修改稿 国家自然科学基金资助项目 (59572009)

张军红: 男, 1975 年生, 硕士

2 实验

材料组份为 $(\text{Nd}_{0.18}\text{Y}_{0.18}\text{Si}_{10.38}\text{Al}_{1.62}\text{O}_{0.54}\text{N}_{15.46})$ 和 $(\text{Nd}_{0.18}\text{Yb}_{0.18}\text{Si}_{10.38}\text{Al}_{1.62}\text{O}_{0.54}\text{N}_{15.46})$ ，即不同稀土的摩尔比为 1:1。研究氧化行为的样品由热压工艺制备。热压温度为 1750°C ，保温 2h。将制备的样品切割并细磨成 $6\text{mm}\times 7\text{mm}$ 大小，厚 1mm 的长方片，上下两个面最终均由 $2\mu\text{m}$ 的金刚石膏完成抛光。在氧化之前，长方片样品用丙酮和乙醇两步超声清洗。氧化实验在马弗炉中进行。样品放在 Al_2O_3 坩埚内，并置于马弗炉中。以 $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的升温速度将马弗炉升至指定温度，保温一定时间后，随炉冷却。本工作选用的氧化温度分别为 1200 、 1300 、 1400°C 。氧化时间 20h。氧化增重由分析天平测得 ($\pm 0.1\text{mg}$)。样品的氧化表面则通过 X 射线衍射确定氧化产物。氧化后样品的表面及断面形貌分别由国产 KYKY2000 型扫描电镜 (带有电子能谱 Link ISIS 3.00EDS 系统) 及日本岛津公司 EPMA-8705QH II 型电子探针仪进行观察测定，其中氧化断面样品被镶嵌在高分子有机材料中，经细磨抛光后供电镜观察。观察微观结构的同时使用 EDX 能谱进行成分定量分析。

3 结果和讨论

表 1 列出在 1750°C 下热压 2h 后样品的相组成。由表 1 可知，材料的主相为 α' 相，此外还有少量的 β -Sialon 和黄长石 (melilite) 固溶体 (M' ，分子式 $\text{Nd}_{2-x}\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$)。

表 1 $\text{Nd}_{0.18}(\text{Y}/\text{Yb})_{0.18}\text{Si}_{10.38}\text{Al}_{1.62}\text{O}_{0.54}\text{N}_{15.46}$ 热压样品 ($1750^{\circ}\text{C}/2\text{h}$) 的相组成

Table 1 Phase assemblages of $\text{Nd}_{0.18}(\text{Y}/\text{Yb})_{0.18}\text{Si}_{10.38}\text{Al}_{1.62}\text{O}_{0.54}\text{N}_{15.46}$ hot-pressed at 1750°C for 2h

Sample	Phase assemblage			Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
	α'	β'	M^*	
(Nd, Y)- α'	96	3	1	3.32
(Nd, Yb)- α'	93	5	2	3.41

* see text

表 2 复合掺杂 α -Sialon 材料的氧化增重和氧化表面相组成

Table 2 Oxidation weight gain and phase assemblages of the oxidized surfaces of multi-cation α -Sialons ceramics

Sample	Oxid. temp. / $^{\circ}\text{C}$	Weight gain / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	Phase assemblage	
			Major phase	Minor phase
(Nd,Y)- α'	1200	0.3	A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \alpha'^*$	SiO_2, β'^*
	1300	2.3	A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \alpha'^*, \text{SiO}_2$	β'^*
	1400	9.0	SiO_2	
(Nd,Yb)- α'	1200	0.3	A- $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \alpha'^*$	SiO_2, β'^*
	1300	1.7	$\alpha'^*, \beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{A-}\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{SiO}_2$	β'^*
	1400	3.8	SiO_2	

*: X-ray diffraction patterns from bulk material

复合稀土掺杂 α' 材料在 1200~1400°C 温度范围内进行了 20h 的氧化实验. 表 2 为样品的氧化增重和氧化后的表面相组成. 增重结果表明, (Nd,Yb)- α' 材料相对于 (Nd,Y)- α' 材料在相同氧化温度的增重有所减少, 尤其是在较高氧化温度下. XRD 结果则表明, 和单稀土掺杂 α' 材料的氧化结果^[10] 类似, 在 1200、1300°C 温度下, 表面氧化层存在择优取向的稀土-硅酸盐晶粒, 而在更高温度 (1400°C) 氧化时, 氧化层的结晶相则主要是 SiO_2 . 值得指出的是, 除 (Nd,Yb)- α' 在 1300°C 下氧化样品表面的 XRD 图谱出现了 $\beta\text{-Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相的峰外, 其余低于 1400°C 氧化的样品表面仅出现了 $\text{A-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相的峰, 而另一掺杂元素 Yb(Y) 对应的 $\text{Yb(Y)}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相的峰并未出现.

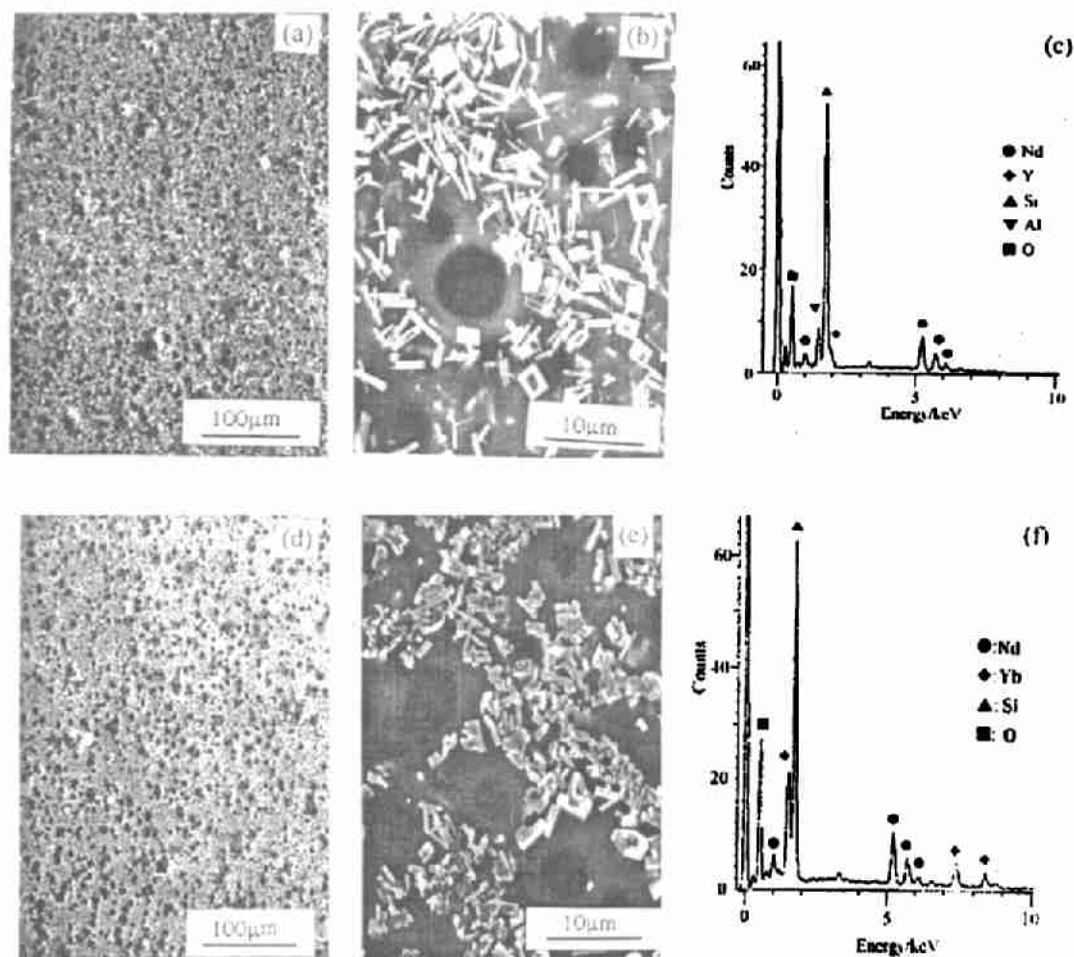


图 1 (a)(Nd,Y)- α' , (d)(Nd,Yb)- α' 经 1200°C 氧化 20h 后样品表面的 SEM 形貌, (b) 和 (e) 分别是 (a) 和 (d) 的放大照片, (c) 和 (f) 分别为在 (b) 和 (e) 中白色晶粒的 EDS 图谱

Fig. 1 SEM micrographs of surfaces of (a) (Nd,Y)- α' , (d) (Nd,Yb)- α' oxidized in air at 1200°C for 20h, (b) and (e) the enlarged photos of (a) and (d) respectively, (c) and (f) the typical EDS patterns of the white grains on (b) and (e) respectively.

Note: the ratios of Y:Nd and Yb:Nd estimated from the EDS patterns are ~1

结合 XRD 结果 (表 2), 对氧化样品表面进行了 SEM 形貌观察 (图 1~5). 在 1200°C 氧化

时, 有大量的稀土-硅酸盐晶粒分布在氧化后的复合稀土掺杂 α' 样品表面, 伴随着出现的还有许多 $3\sim 8\mu\text{m}$ 的由 N_2 逸出生成的小气孔。在 $(\text{Nd}, \text{Y})-\alpha'$ 氧化表面存在一些规则四方和长轴状的稀土-硅酸盐晶粒, 而在 $(\text{Nd}, \text{Yb})-\alpha'$ 氧化表面的稀土-硅酸盐晶粒则表现为近四方形状。1300°C 氧化 20h 后, 氧化样品表面已出现大量的气泡, 在氧化表面上存在一些长轴状的稀土-硅酸盐晶粒。而进一步升高温度至 1400°C, 氧化样品的表面则有一层肉眼可见的透明玻璃膜。氧化横截面照片 (图 5) 表明, 随温度升高, 氧化层由相对致密转变为具有大量气孔的疏松结构。

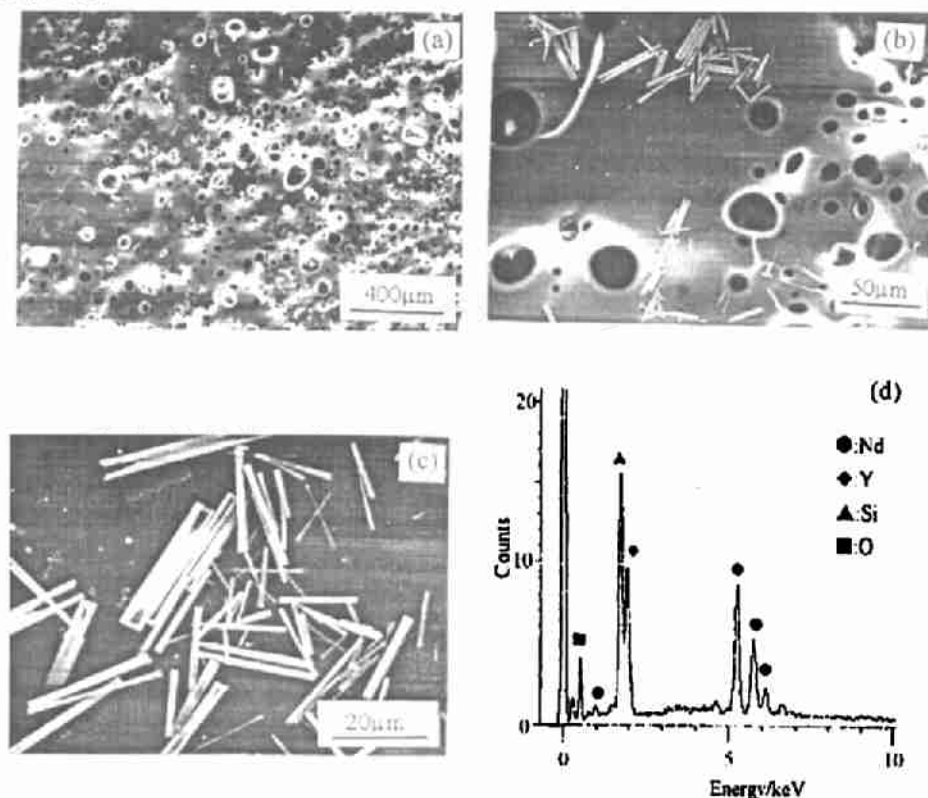


图 2 (a) $(\text{Nd}, \text{Y})-\alpha'$ 经 1300°C 氧化 20h 后样品表面的 SEM 形貌, (b), (c) 是 (a) 的放大照片, (d) 为在 (b) 中白色晶粒的 EDS 图谱

Fig. 2 (a) SEM micrograph of surface of $(\text{Nd}, \text{Y})-\alpha'$ oxidized in air at 1300°C for 20h, (b) and (c) the enlarged photo of (a), (d) the typical EDS pattern of the white grains on (c).

Note: the ratios of Y:Nd estimated from the EDS patterns are ~ 1

进一步对氧化表面的晶粒进行了 EDS 分析 (如图 1~5 所示). 结果很明显地表明, 氧化表面的稀土-硅酸盐晶粒同时含有相当量的 Nd 和 Yb 或 Y. 说明从 XRD 结果看来是 $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的晶粒实际上是 $(\text{Nd}, \text{Y} \text{ 或 } \text{Nb}, \text{Yb})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. EDS 谱中反映出的稀土-硅酸盐晶粒的 $(\text{Nd}+\text{Y} \text{ 或 } \text{Nd}+\text{Yb}):\text{Si}$ 比例在 1200°C 氧化时的值偏低 (如在 $(\text{Nd}, \text{Y})-\alpha'$ 中为 ~ 0.3), 这是由于稀土-硅酸盐晶粒的尺寸小于 EDS 探测范围 ($1\sim 2\mu\text{m}$) 而使所测得的 EDS 谱带有一些基底的信息。

另外值得指出的一点是稀土-硅酸盐晶粒中的 Nd 与 Y 的比例. 对 $(\text{Nd}, \text{Y})-\alpha'$ 而言, 氧化温度由 1200°C 增加至 1300°C, 稀土-硅酸盐晶粒的 Nd:Y 的比例 (~ 1) 基本保持不变. 而

(Nd,Yb)- α' 氧化表面的稀土-硅酸盐晶粒中的 Nd 与 Yb 的比值则随氧化温度增加有明显变化. 在 1200°C/20h 氧化后, (Nd,Yb)- α' 表面的稀土-硅酸盐晶粒中 Yb:Nd 的值约为 1, 而在 1300°C/20 小时氧化后其表面的稀土-硅酸盐晶粒有两种明显不同的元素组成, 其 EDS 图谱分别示于图 3(d-e), 其明显的区别在于 Yb:Nd 的值分别为 ~ 6 和 ~ 1.5 , 反映出在高温氧化时 Yb^{3+} 的扩散速度大大增加.

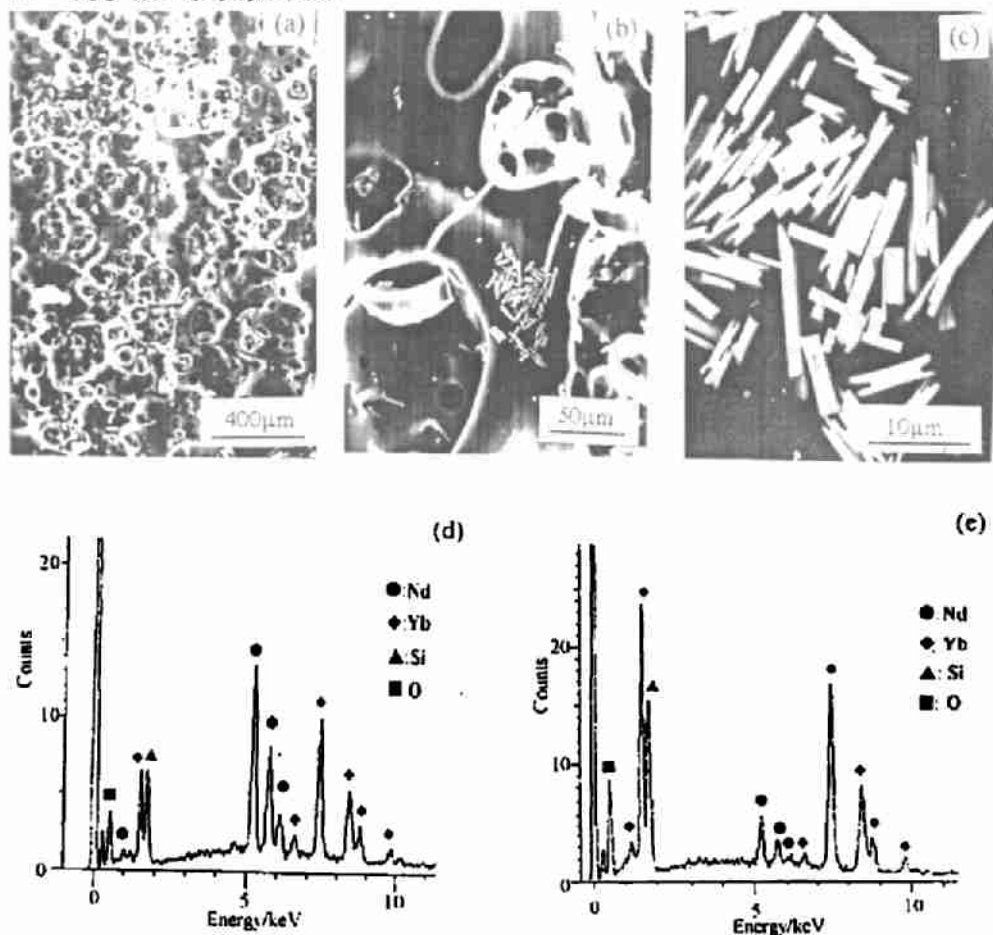


图 3 (a)(Nd,Yb)- α' 经 1300°C 氧化 20h 后样品表面的 SEM 形貌, (b) 和 (c) 是 (a) 的放大照片, (d) 和 (e) 为在 (c) 中白色晶粒的 EDS 图谱

Fig. 3 (a) SEM micrograph of surface of (Nd,Yb)- α' oxidized in air at 1300°C for 20h, (b) and (c) the enlarged photos of (a), (d) one typical EDS pattern of the white grains on (c), (e) the other EDS pattern of the white grains on (c).

Note: the Yb:Nd ratios are estimated to be ~ 1.5 in (d) and ~ 6 in (e) respectively

复合稀土掺杂 α' 材料氧化表面的硅酸盐晶粒 (除 (Nd,Yb)- α' 在 1300°C 氧化的表面外) 均具有和择优取向的四方 $\text{-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相近的 XRD 图谱这一现象表明在氧化过程中形成的 (Nd,Yb 或 Nd,Y)-硅酸盐晶粒保留了四方 $\text{-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的结构及择优取向. 用 TEM 对 (Nd,Y)- α' 和 (Nd,Yb)- α' 进行显微结构观察时, 元素分布的测定结果 (EDS) 表明晶界相中的 Nd 量比 Yb/Y 的含量高得多^[9]. 由于氧化过程中晶界相最先氧化, 晶界相中的稀土离子不断向表面

硅酸盐层偏析, 从而导致在最初的表面氧化层中 Nd 的含量较高, 进而氧化层在起初析出稀土 - 硅酸盐晶粒时形成具有择优取向的 $A-Nd_2Si_2O_7$ 结构 (此时形成的氧化物晶粒应具有较高的 Nd 含量). 随后由于 α -Sialon 晶粒开始氧化, 使表面氧化层中 Yb(Y) 的相对含量增加,

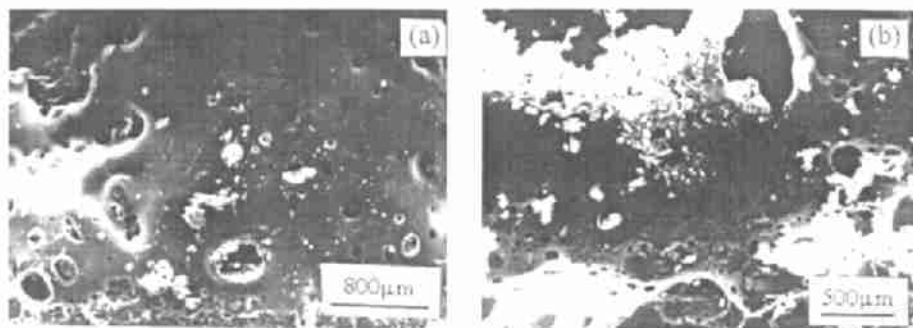


图 4 (a)(Nd,Y)- α' , (b)(Nd,Yb)- α' 经 1400°C 氧化 20h 后样品表面的 SEM 形貌
Fig. 4 SEM micrographs of surfaces of (a) (Nd,Y)- α' and (b) (Nd,Yb)- α' oxidized in air at 1400°C for 20h

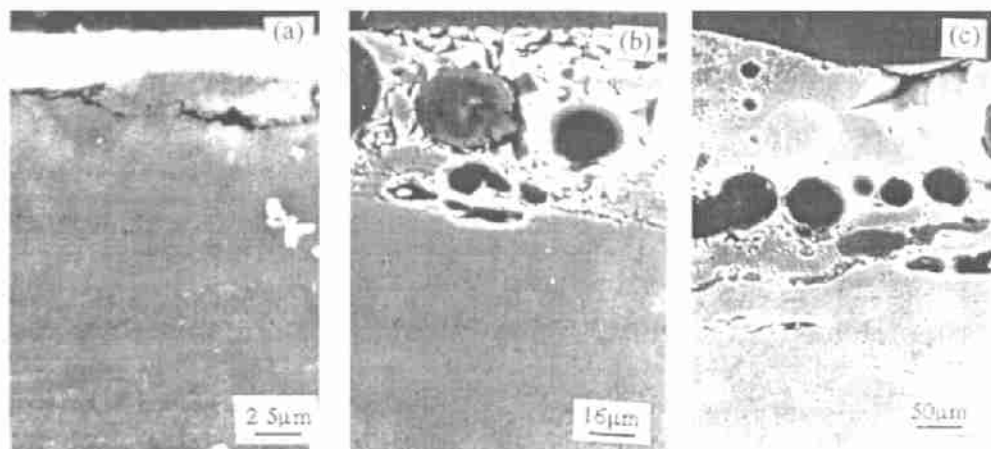


图 5 (Nd,Y)- α' 在 (a)1200°C, (b)1300°C, (c)1400°C 氧化后样品横截面的 SEM 照片
Fig. 5 SEM micrographs of the cross section of (Nd,Y)- α' oxidized at (a) 1200°C, (b) 1300°C and (c) 1400°C for 20h

一部分 Yb(Y) 固溶入先前析出的稀土 - 硅酸盐晶粒, 形成实验中所观察到的 Nd:Yb/Y 比例大致为 1 的 $(Nd,Yb/Y)_2Si_2O_7$ 晶粒. 至于 $(Nd,Yb)-\alpha'$ 在 1300°C 氧化后出现的 $\beta-Yb_2Si_2O_7$ 则对应于在此温度下氧化形成的含有高 Yb/Nd(~ 6) 比例的晶粒. 在 1200°C 氧化时, Yb 倾向于进入 $A-Nd_2Si_2O_7$ 结构, 而 1300°C 氧化时 Yb 大量向表面析出则形成 $\beta-Yb_2Si_2O_7$ 结构. 在不同氧化温度下形成的稀土 - 硅酸盐晶粒具有不同形貌, 这与晶粒生长时氧化产物硅酸盐层的粘度及稀土离子浓度有关, 有待于进一步研究.

如前所述, $(Nd,Y/Yb)-\alpha'$ 在氧化过程中, 材料表面形成含 (Nd 和 Y 或 Yb)- 硅酸盐晶粒的玻璃层. 当氧化温度升高到一定值 (和稀土硅酸盐玻璃层共熔点接近), 硅酸盐玻璃层软化导致氧化产生的 N_2 逸出形成气泡. 在 1400°C 氧化时, 材料表面已出现了大量的液相,

低于 1400°C 形成的稀土 - 硅酸盐晶粒此时溶入液相, 反映在 XRD 图谱上仅存 SiO_2 相.

4 结论

1. 复合稀土掺杂 (Nd, Y 或 Yb)- α -Sialon 在 1200° 和 1300°C 氧化 20h 后, 表面存在择优取向的 Nd-Y(Yb)- 硅酸盐晶粒. 随氧化温度的升高, 材料表面由相对致密的硅酸盐氧化层软化形成气泡直至出现明显的透明玻璃相.

2. 在最初的氧化反应过程中, 处于晶界相的 Nd 离子容易进入表面氧化层形成具有择优取向的 $\text{A-Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 结构的硅酸盐晶粒, 而随后的氧化反应中, 向表面偏析的 Y(Yb) 离子固溶入此结构.

参 考 文 献

- 1 Hampshire S, Park H P, Thompson D P et al. *Nature* (London), 1978, **274**: 880-882.
- 2 Huang Z K, Jiang Y Z, Tien T Y. *J. Mater. Sci. Lett.* 1997, **16**: 747-751
- 3 Olsson P-O. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**: 3878-3887
- 4 Olsson P-O, Ekström T. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 1824-1832
- 5 Ekström T, Jansson K, Olsson P-O, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1991, **8**: 3-9
- 6 Redington M, Hampshire S. *Br. Ceram. Proc.*, 1992, **49**: 175-190
- 7 Hwang C J, Susnitzky D W, Beaman D R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**: 588-592
- 8 Kall P-O, Ekström T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1990, **6**: 119-127
- 9 Zhang J H, Wang P L, Yan D S. *J. Mater. Chem.*, to be submitted.
- 10 Zhang J H, Wang P L, Yan D S. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1997, **34**: 1227-1236

Oxidation Behavior of Multi-Cation α -Sialons Containing Rare Earth

ZHANG Jun-Hong WANG Pei-Ling ZHANG Jiong JIA Ying-Xin

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

Abstract

The oxidation behavior of multi-cation α -Sialons containing Nd and Y or Yb for the compositions $(\text{Nd}_{0.18}\text{Y}_{0.18})\text{Si}_{10.38}\text{Al}_{1.62}\text{O}_{0.54}\text{N}_{15.46}$ and $(\text{Nd}_{0.18}\text{Yb}_{0.18})\text{Si}_{10.38}\text{Al}_{1.62}\text{O}_{0.54}\text{N}_{15.46}$ was investigated in the temperature range of 1200°C to 1400°C in air. The samples were prepared by hot-pressing technique. The results indicated that there existed silicate grains containing neodymium and yttrium or ytterbium in preferred orientation on the surface of multi-cation (Nd, Y)- and (Nd, Yb)- α -Sialon respectively oxidized at 1200°C or 1300°C for 20h. By increase of oxidation temperature, bubble, which was caused by softening of silicate oxidation layer, occurred and glassy phase appeared obviously on the surfaces of oxidized samples. The phases formed on the surfaces of multi-cation α -Sialons during the oxidation were also discussed in this paper.

Key words Sialon, Rare earth, Oxidation behavior