

复合稀土 - - Sialon 的力学性能和热稳定性特性 *

孙维莹 张 骋

(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

采用 Dy、Sm 和 (Dy + Sm) 作为 -Sialon 的生成剂, 比较了这三类 -Sialon 陶瓷的相组成的控制、力学性能和显微结构. 结果表明: 含复合稀土 (Dy + Sm) 的 -Sialon 陶瓷比使用单一稀土的 Sialon 陶瓷具有更大的优越性. 与 Smr Sialon 不一样, 在 (Dy + Sm) -Sialon 组份中, 在形成 -Sialon 时黄长石并不形成, 因此能获得依据相平衡计算所得的 含量. Smr Sialon 具有精细的显微结构, 较高的抗弯强度和断裂韧性, 这些特性保留在 (Dy + Sm) -Sialon 中. Dy-Sialon 具有较高的硬度, 其 -Sialon 相在热处理时十分稳定, 这些特征也能保留于 (Dy + Sm) -Sialon 中. 因此, (Dy + Sm) -Sialon 的热稳定性好, 并具有良好的力学性能.

关键词 Dy, Sm, Sialon, 热稳定性, 力学性能

分类号 TB 323

1 引言

近年来 Lrr -Sialon 陶瓷具有很大的吸引力, 这不仅因为它们的力学性能可通过 -Sialon () 和 -Sialon () 的比例加以调节, 而且其晶界玻璃相能降到最低程度, 这是因为稀土氧化物能被吸纳进入 -Sialon 的结构. 稀土元素在 Lrr-Si-Al-O-N 系统中的相关系以及形成 -Sialon 的能力随稀土元素原子序数增大而变化. Sm 是典型的轻稀土元素, 它与 Si-Al-O-N 之间的相关系与 Y-Si-Al-O-N 系统^[1,2]和 Dy-Si-Al-O-N 系统^[3]略有差异. 在 Sm_2O_3 - Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 系统^[4]中, SmAlO_3 和黄长石相 (M , $\text{Sm}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$, $x = 0 \sim 1.0$) 是仅有的两个与 和 AlN-多型体共存的物相 (指有结线相连), M 还与 共存. Sm_2O_3 和 Al_2O_3 已表明是 Sialon 陶瓷的很好的烧结添加剂^[5]. 我们最近对 Smr Sialon 材料的研究表明它的晶粒发育较慢, 其精细的显微结构很可能是其具有较高抗弯强度的原因. 但是, 近年来对 相变的研究^[6~9]表明, Sm (Nd) - 在热处理温度下是极不稳定的, 这使其在高温下使用极为不利. 在 Dy_2O_3 - Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 系统^[3], 镱铝石榴石相 (DyAG , $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 和黄长石 (M) 是仅有的两个与 和 AlN-多型体相共存的物相, 而且 与这两个物相也都共存. 我们近期对 Dy-Sialon 陶瓷的研究表明, 在烧结过程中 Dy- 的形成在动力学上具有优势, 即所生成的 往往大于依据相平衡计算的量, 但在热处理时这部分过量的 将转变为 , 使相组成趋于平衡. 本文的目的是通过使用 Sm 和 Dy 两种稀土元素来调节存在于 Smr 和 Dy-Sialon 中的各自的特性.

* 1998-08-21 收到初稿, 1998-09-11 收到修改稿

国家自然科学基金重点项目 (59632100)

2 实验过程

如表 1 所示, 本文制备了三组 Ln^- - 试样, 其中 $Ln = Dy、Sm、Dy + Sm$ (克分子比为 1 : 1) . 将 $SmAlO_3$ 和 $DyAG$ 设计为 Snr 和 Dy^- - 试样的晶界相, 以 $SmAlO_3 + DyAG$ (克分子比为 1 : 1) 设计为 $(Dy + Sm) -$ 的晶界相. Si_3N_4 (UBE), AlN (含 1.2wt % 氧), Al_2O_3 (99.99 %) 和 Ln_2O_3 ($Ln = Dy、Sm、99.9wt\%$) 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. 粉料于无水酒精中以 Si_3N_4 球作介质球磨 24h. 混合后的粉料经干燥在石墨炉中氮气氛下于 $1800^{\circ}C$ 热压 1h. 物相经 X 射线衍射方法进行分析, 依据校正曲线对 / 作半定量分析. 硬度和压痕断裂韧性在 Vickers 硬度仪上进行, 负荷为 100N. 断裂强度用三点抗弯法, 跨距为 20mm.

表 1 设计相组份以及热压后和经 $1450^{\circ}C$ 热处理 72h 后的相组份
Table 1 Phase compositions designed, as hot-pressed and after heat-treated at $1450^{\circ}C$ for 72h

No.	Phases as designed				Phases as hot-pressed		Phases after heat-treated	
	/	@	$G^{\#}$	S^*	/	G.B. phases	/	G.B. phases
D-0	100/0				90/10	-		
D-1	65/30		5.0		85/15	-	65/35	G w
D-2	30/65		5.0		50/50	-	30/70	G w
S-0	100/0				85/15	M' w	70/30	M' m
S-1	65/30			5.0	50/50	M' w	30/70	M' m; S w
S-2	30/65			5.0	20/80	M' w	5/95	M' m; S w
DS-0	100/0				95/5	-	90/10	G w w
DS-1	65/30		2.5	2.5	70/30	-	60/40	G w; S w; M' w w
DS-2	30/65		2.5	2.5	30/70	-	20/80	G w; S w; M' w w

$G^{\#}$: $DyAG$; S^* : $SmAlO_3$; @ : $Ln_{0.33}Si_{9.3}Al_{2.7}O_{1.7}N_{4.7}$; @ : $Si_{5.2}Al_{0.8}O_{0.8}N_{7.2}$; G.B. : grain boundary

3 结果和讨论

所有列于表 1 中的试样经 $1800^{\circ}C$ 热压 1h 都能达到完全致密. 这些组份的相组成变化即设计值, 热压后和热处理后的实测值都总结于表 1 中. 显然, 在 $Dy-Sialon$ 中的 含量都高于设计值, 但经热处理后这部分过量的 都转变为 , 使 / 的比值接近设计值. 对于 $(Dy + Sm) - Sialon$ 组份, 热压以后的 / 比值与设计值十分接近. 由此可知, 在 $Dy-Sialon$ 系统中的形成在动力学上具有优势, 但随了 Sm 的加入这种优势也消失了. 在热处理时, 的相变在所有组份中都发生, 但是可相变的量有所不同. 在 $Dy-Sialon$ 的组份中, 过量形成的 似乎全部转变为 . 在 $Snr Sialon$ 的组份中, 正如以前报道的那样^[6~9], 可相变的 的量十分之

大，但在 (Dy + Sm) - Sialon 中， α -Sialon 的相变量小于在 Sm-Sialon 中的相变。为了清楚地表明这些变化，图 1 列出了组份为 65 % - 30 % 三种试样 (D-1, S-1 和 DS-1) 热压以后和经热处理后的相组成的变化。如图所示，在 Sm-Sialon 中 α -Sialon 的含量从左 (设计值) 到右 (热处理后) 一直下降；但是在 (Dy + Sm) - Sialon 中 α -Sialon 的变化非常小。由此可知，在这一方面 (Dy + Sm) - Sialon 的优点是十分明显，因为对复相陶瓷来说能保持相组成的恒定，即从设计值，烧成以后直到在高温 (1300 $^{\circ}$ C) 下使用，是一个十分重要的特性。有关 α -Sialon 相变的机理在文献^[6-9]中已被报道，但有许多观点仍处于争论之中。对于 Sm-Sialon，除了 Sm 的本征性质之外，在热处理温度下 Sm $^{3+}$ 的析晶在动力学上的优势是促使在热处理过程中 α -Sialon 相变的外部因素，这是因为在热处理时黄长石的析晶在一定程度上是一个与 Sm 争夺 Si^{4+} 的过程。但是，随了稀土元素 Z 值的增加，黄长石形成的能力下降，这至少是减少了 α -Sialon 相变的外部动力。使用轻重复合稀土元素，如 Sm 和 Dy，轻稀土 - α -Sialon 的热稳定性能有所改善。由此看来，这是一个稳定 Sm (Nd) - α -Sialon 的有效途径。

复合稀土-Sialon 陶瓷在力学性能上也显示出明显的优点。图 2 显示了三类 Sialon

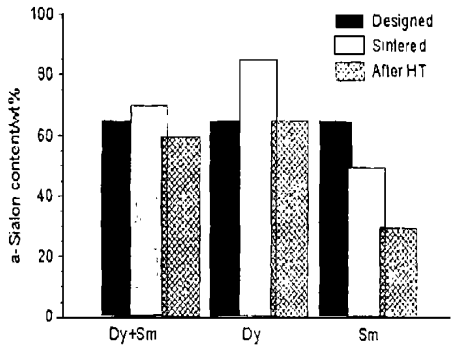


图 1 组份为 D-1, S-1 和 DS-1 在不同阶段时的 α -Sialon 的比值

Fig. 1 The variation of α -Sialon ratio during different stages in the compositions D-1, S-1 and DS-1

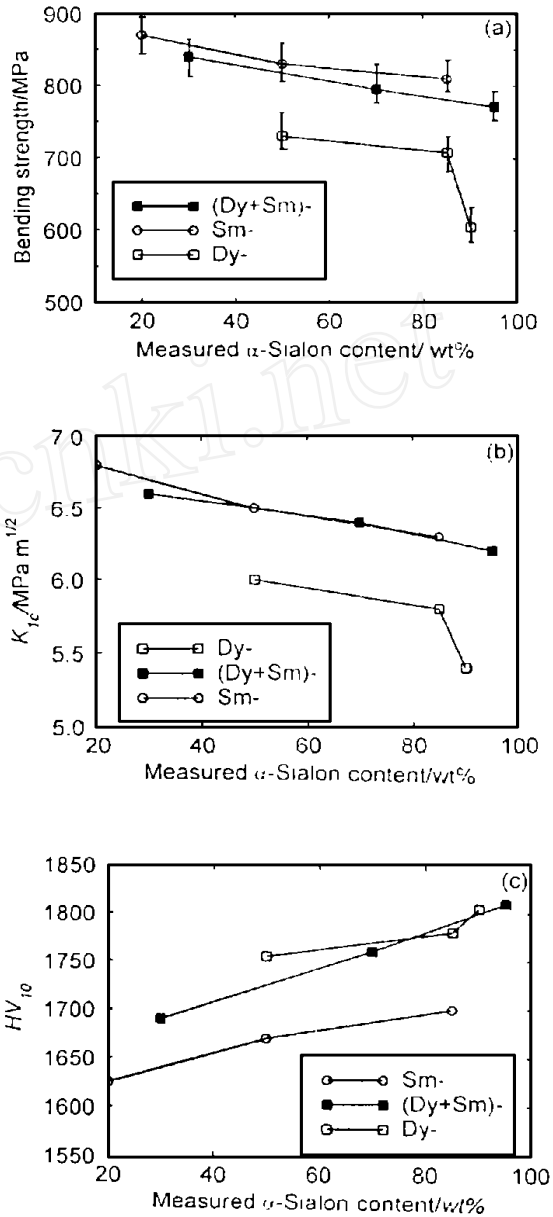


图 2 抗弯强度，断裂韧性和硬度随 α -Sialon 含量的变化

Fig. 2 The flexural strength, fracture toughness and hardness of the compositions vs α -Sialon content (a) Flexural strength; (b) Fracture toughness; (c) Hardness

lon 材料的抗弯强度、硬度和断裂韧性随 含量 (测定值) 的变化. 如图所示, 随 增加, 抗弯强度和断裂韧性下降, 而硬度增加, 这是因为 具有较高的抗弯强度和断裂韧性, 而 具有高硬度. 比较这三类 Sialon 材料的力学性能, 它们之间的差别十分明显. Smr-Sialon 具有最高的抗弯强度, 其变化范围在 810 (含 85 %) 到 870MPa (含 20 %) 之间. (Dy + Sm) -Sialon 的抗弯强度与 Smr-Sialon 十分接近, 于 770 (含 95 %) 到 840MPa (含 30 %) 之间. Dy-Sialon 具有最低的抗弯强度, 但其硬度为这三类 Sialon 中最高, 即于 1755 ~ 1825 (HV₁₀) 之间. (Dy + Sm) -Sialon 材料, 尤其是高 含量的组份, 其硬度与 Dy-Sialon 相似. 断裂韧性随稀土元素的变化类似于抗弯强度, 即 Smr-Sialon 和 Dy-Sialon 分别具有最高和最低的 K_{Ic} , 而 (Dy + Sm) -Sialon 的 K_{Ic} 十分接近于 Smr-Sialon. 由此可见, 复合稀土-Sialon, 如 Sm 和 Dy, 不但能提高轻稀土 -Sialon 的热稳定性, 而且在力学性能上也能获得优化. Lr - -Sialon 的力学性能除了与相组成有关, 与显微结构也有一定的联系^[10]. 从 SEM 背散射照片中可得知, Smr-Sialon 具有较细的晶粒, 的长径比较高, 这种结构必定会对提高材料的抗弯强度和断裂韧性有所贡献. 在 (Dy + Sm) -Sialon 组份中大部分的 颗粒也具有较高的长径比, 但这种结构在 Dy-Sialon 组份中没有被观察到. Smr 和 (Dy + Sm) -Sialon 的显微结构略有差别, 这从它们的断口照片中能清楚地看出 (见图 3). 相比之下, (Dy + Sm) -Sialon 中的颗粒比 Smr-Sialon 的颗粒要大一些, 但这两种组份中长柱状的 -Sialon 和被拔出后留下的空穴都能清楚地观察到. -Sialon 的硬度随 -Sialon 的含量增加而增大, 这是因为在 -Si₃N₄ 结构中滑动位移所需要的 Burgers 矢量较长之故^[11]. 除了 -Sialon 的含量, -陶瓷的硬度与晶界相的数量和组份有关, 其它因素如密度, 微裂纹等也都与硬度有关. 组份 D-1 (实际含 85 %) 和 D-2 (含 50 %) 分别与 S-0 (含 85 %) 和 S-1 (含 50 %) 含有相同量的 -Sialon, 但是 Dy-组份比 Smr-组份有较高的硬度, 这可能与 Smr-Sialon 组份中的颗粒尺寸较小, 晶界玻璃相含量较多有关. 在同等的原始组份中, Smr-Sialon 组份中 的生成量最少, 这必然留下一部分 Sm 于晶界玻璃相中.

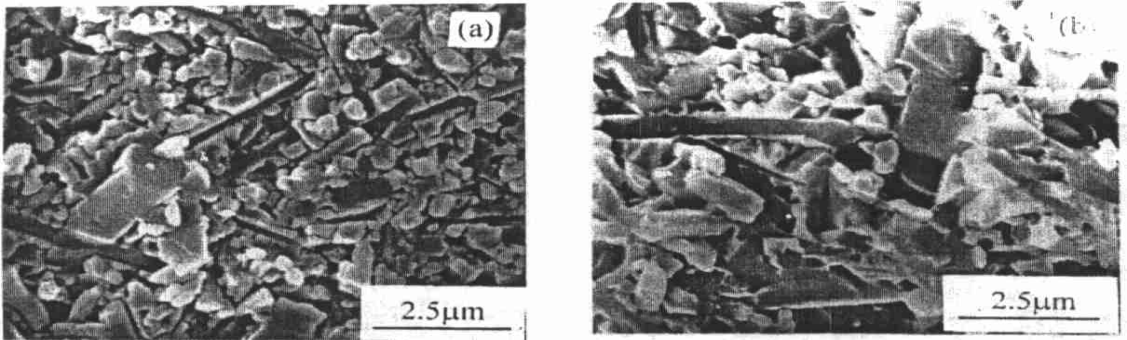


图 3 组份 S-2 (a) 和 DS-2 (b) 的 SEM 断裂表面照片

Fig. 3 The SEM photos of fracture surface of the compositions S-2 (a) and DS-2 (b)

4 结论

在 Dy-Sialon 中烧成以后的 / 比值高于设计值, 但在热处理时这过量的 将转变为 . 在 (Dy + Sm) -Sialon 中, / 比值十分接近于设计值, 经热处理后略有下降. Smr-Sialon 具有最高的抗弯强度 (800 ~ 860MPa) 和最高的断裂韧性 ($6.2 \sim 6.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), 而 Dy-Sialon 具有较高的硬度. (Dy + Sm) -Sialon 能兼有这两种 Sialon 在力学性能上的优点. Smr-Sialon 的显微结构由长颗粒的 和等轴状的 相嵌而成, 而 Dy-Sialon 的晶粒较 Smr-Sialon 粗壮, 且 晶粒未

能发育为长柱状。(Dy + Sm)-Sialon 能保留 Sm-Sialon 在显微结构上的特点。

参 考 文 献

- 1 Sun W Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 2753-2758
- 2 Sun W Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **75**: 2547-2550
- 3 Sun W Y, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 1277-1282
- 4 Sun W Y, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 349-355
- 5 Cheng Y B, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **14**: 13-21
- 6 Sun W Y, et al. *Mater. Lett.*, 1996, **26**: 9-16
- 7 Shen Z J, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 43-53
- 8 Zhao R P, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 1001-1008
- 9 Ekstrom T, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**: 301-312
- 10 Sheu T S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**: 2545-2553
- 11 Lewis M H, et al. *J. Mater. Sci.*, 1981, **16**: 3437-3446

Characteristics of Duplex Ln- α -Sialon in Mechanical Properties and Thermal Stability

SUN Wei-Ying ZHANG Cheng

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

Abstract

The phase control, mechanical properties and microstructures of α -Sialon ceramics were compared among the three counterpart Dy-, Sm- and (Dy + Sm)- α -Sialon compositions. The results show that the duplex Ln- α -Sialon possesses advantage over the single Ln- α -Sialon. Unlike Sm-Sialon, in the (Dy + Sm)-Sialon compositions melilite phase does not occur during the formation of α -Sialon. Therefore, the phase compositions based on phase equilibrium can be easily controlled. Sm-Sialons have a rather finer microstructure, higher flexural strength and fracture toughness. These characteristics can remain in (Dy + Sm)-Sialon ceramics. Dy-Sialons possess a higher hardness and Dy- is much more stable than Sm- during heat treatment, which can also remain in (Dy + Sm)-Sialon ceramics. Therefore, (Dy + Sm)- α -Sialon ceramics are quite stable during heat treatment and possess good mechanical properties.

Key words Dy, Sm, Sialon, thermal stability, mechanical property