

Dy α - β Sialon 陶瓷的制备与相变研究*

张 骋 孙维莹 严东生

(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

在 Dy-Si-Al-O-N 系统相关关系的研究基础上, 设计了以 DyAG 和 M' 相作为晶界相的单相 α -Sialon 和 β -Sialon 以及复相 α - β -Sialon 材料. 研究了它们的致密化行为, 热处理过程中的 $\alpha' \rightarrow \beta'$ 相变机制以及力学性能. 结果表明: 可以制备出以 DyAG 和 M' 相作为晶界相的单相 α -Sialon 和 β -Sialon 以及复相 α - β -Sialon 材料. 作为烧结助剂, DyAG 比 M' 更能有效地促进致密化. Dy- α' 较之其他的含 Dy 的物相更易于形成, 因此烧结样品的 α' 相含量比设计值高. 通过热处理, 使 $\alpha' \rightarrow \beta'$ 转变发生, 可以达到设计的 $\alpha'/\alpha'+\beta'$ 值.

关键词 Dy, Sialon, 制备, 相变

1 引言

近年来, 以稀土氧化物作为添加剂烧结的氮化硅陶瓷材料受到了广泛的注意. 这些稀土氧化物能有效地促进烧结, 同时稀土阳离子能进入 α - Si_3N_4 的晶格中, 生成 α -Sialon (记为 α' , 分子式为 $\text{Ln}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$), 由此可以减少烧结后晶界玻璃相的含量. 关于 Ln-Si-Al-O-N 系统, 尤其是 Sm-Si-Al-O-N 系统, 文献 [1~6] 表明在 α -Sialon 烧结过程中, 稀土黄长石相 (M', $\text{Ln}_2\text{Si}_3-x\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$, $x < 1$) 在有 Al_2O_3 的条件下极易生成, 从而阻碍了 α -Sialon 的形成. 这种影响随着稀土原子序数的增大而减小. 同时, 人们发现在热处理过程中, Ln- α' 容易转变为 β' -Sialon, 并且这种 $\alpha' \rightarrow \beta'$ 的相变量也随着稀土原子序数的增大而减少 [7~9]. 因此, 在制备原子序数小的稀土 (如 Sm) 复相 Sialon 材料时, 很难控制 α' 和 β' 的含量.

Dy 元素位于 Ln 系稀土的中间, Dy-Si-Al-O-N 的相关系与低原子序数稀土 (Nd, Sm) 的相关系有些不同, 同时与 Y 系统的相关系也有所不同. Dy- α' 在热处理过程中比 Sm(Nd)- α' 稳定 [9]. 因此对 Dy- α' - β' -Sialon 的研究不但有助于对 Dy-Sialon 陶瓷材料本身的了解, 其更深的意义还在于对 Ln- α' - β' -Sialon 陶瓷随稀土元素原子序数变化所发生的变化规律的认识. 通过对 Dy_2O_3 - Si_3N_4 -AlN-Al $_2\text{O}_3$ 系统的亚固相关系的研究表明 [10]: DyAG ($\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 与 β -Sialon (从 β_{10} 到 β_{60}), α' (富氧端) 以及所有的 AlN 多型体共存; M' 与 β -Sialon ($\beta_{0\text{beta}10}$), α' 共存. 因此, 存在三个含 α' 、 β' 的相容四面体: $\alpha'-\beta_0-\beta_{10}$ -M', $\alpha'-\beta_{10}$ -M'-DyAG, $\alpha'-\beta_{10}$ -DyAG-12H (AlN 多型体). 根据这一相关系, M' 和 DyAG 都可以作为 Dy- α' - β' 复相陶瓷的晶界相.

2 实验步骤

用以下的原始粉料配制原料: α - Si_3N_4 (UBE, E-10), AlN (1.2 μm , 1.2 wt% O), Al_2O_3 (99.99%) 和 Dy_2O_3 (99.9%). 配制时对氮化物表明的氧含量进行了折算. 将配制成的原料球磨 24 h 后, 烘干过筛 (120 目), 在石墨碳管炉中 0.1 MPa N_2 气氛下进行热压烧结. 升温速度控制在 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$,

1996 年 8 月 13 日收到初稿, 8 月 27 日收到修改稿

压力为 25MPa, 在 1400~1800°C 间测量收缩曲线. 用碳管炉进行氮气氛下的热处理, 温度取 1300°C 和 1450°C 两种, 时间为 72h. 试样的相结构用 X 射线衍射法 (XRD) 确定. 以 α' (210)、 β' (210) 计算峰高, 通过校正曲线得到 $\alpha'/\alpha'+\beta'$, $\beta'/\alpha'+\beta'$ 的相对比值 (wt%), 次晶相 (G, M') 的相对含量以其峰高表示. 硬度和压痕断裂韧性用显微硬度计在 100N 负荷下测定. 用 JEM 高分辨透射电镜 (HREM) 观察试样的显微结构.

3 结果与讨论

3.1 组份设计与致密化行为

DyAG 和 M' 可以作为 α' - β' 复相陶瓷的晶界相. 图 1 表示了 Dy-Si-Al-O-N 系统中的两个相容四面体: α' - β_{10} -M' 和 α' - β_{10} -M'-DyAG. 本文设计了四种组份: 纯 α' ; 65% α' -30% β' ; 30% α' -65% β' ; 纯 β' , 其中 α' 的组成为 $m=1, n=1.7$ ($\text{Dy}_{0.33}\text{Si}_{9.3}\text{Al}_{2.7}\text{O}_{1.7}\text{N}_{14.3}$), β' 的组成取 $\beta_{10}(\text{Si}_{5.2}\text{Al}_{0.8}\text{O}_{0.8}\text{N}_{7.2})$, M' 的组成取 $\text{Dy}_2\text{Si}_{2.3}\text{Al}_{0.7}\text{O}_{3.7}\text{N}_{3.3}$. 各种 Sialon 组份中加入 2.5%~5.0% 的 DyAG 或 M' (仅限 α' - β' 组份). 试样组份以及 1800°C 热压烧结后的密度和力学性能列于表 1. 所有的组份在 1800°C 热压下都能烧结致密. 图 2 表示了试样 B-2 和 C-2 的收缩曲线, 可见加入 DyAG 比 M' 更能有效地促进烧结致密, 这是由于前者含有更多的氧含量所致. 因此, 对于 Dy- α' - β' 复相陶瓷, 用 DyAG 作为烧结助剂有望可通过气压烧结法甚至无压烧结法烧结致密.

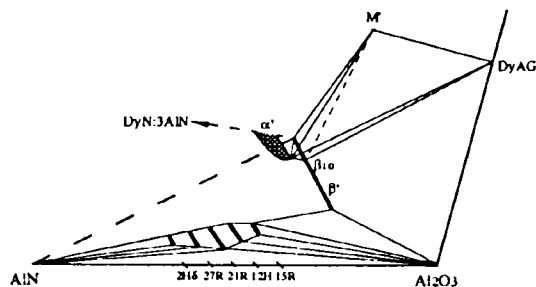


图 1 Dy-Si-Al-O-N 系统的相容四面体 α' - β_{10} -M' 和 α' - β_{10} -M'-DyAG

Fig.1 Compatibility tetrahedra α' - β_{10} -M' and α' - β_{10} -M'-DyAG in the Dy-Si-Al-O-N system

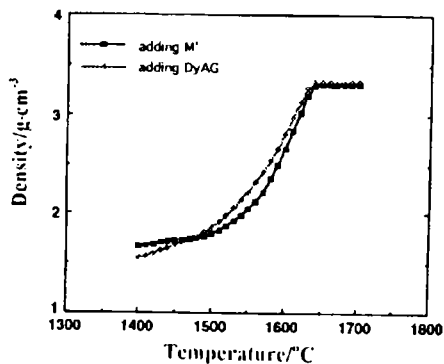


图 2 试样 B-2 和 C-2 的烧结收缩曲线

Fig.2 Densification behaviour of compositions B-2 and C-2

表 1 试样组份、密度和力学性能

Table 1 Compositions, densities and mechanical properties

No.	Designed compositions				Density*	Mechanical properties	
	α'	β'	G	M'		HV ₁₀	K _{IC}
A-1	97.5		2.5		3.45	1852	5.6±0.2
A-2	95		5.0		3.47	1759	5.0±0.3
B-1	65	30	5.0		3.38	1773	5.8±0.1
B-2	30	65	5.0		3.30	1679	5.9±0.3
C-1	65	30		5.0	3.41	1769	5.6±0.2
C-2	30	65		5.0	3.33	1736	5.8±0.2
D-1		95	5.0		3.24	1635	6.8±0.1

* Hot-pressed at 1800°C for 1h except D-1 (at 1750°C for 1h); G=DyAG ($\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$); M'=melilite solid solution

3.2 $\alpha' \rightarrow \beta'$ 相变

试样烧结后及热处理后的相组成见表 2。烧结后, 试样中实际的 α' 含量总是高于设计的含量, 但经过热处理后, α' 的含量会减少, 达到设计的数值。热处理过程中, DyAG 或 M' 结晶析出, 由于这些结晶相中 Dy 的含量均高于液相中 Dy 的含量, 使剩余液相中 Dy 的浓度降低, 为了达到平衡, 部分已生成的 α' 溶解到液相中, 同时结晶出新的 β' 晶粒。图 3 为 B-1 试样经 1300°C/72h 热处理 (a) 及 1450°C/72h 热处理 (b) 后的显微结构。在液相区域, 集中排布着小的晶粒, 经电子衍射图及能谱仪 (EDS) 成份分析证实为 β' 相, 见图 3(a)。而靠近液相的 α' 晶粒边缘变圆, 图 3(b)。这些说明了热处理过程中 $\alpha' \rightarrow \beta'$ 的相变是通过溶解-析出机制完成的。

本文选择的热处理温度为 1300°C 和 1450°C, 这一温度范围内 DyAG 相完全结晶, 而 M' 相的结晶温度稍高于此温度范围^[10], M' 相未能完全结晶。因此, 从表 2 可以看出, 含 M' 相的试样热处理后的 $\alpha'/\alpha' + \beta'$ 比值略高于设计值。可以推断出: 若进一步提高热处理温度可以促使 M' 相完全结晶, 从而使 $\alpha'/\alpha' + \beta'$ 转变更完全。

表 2 热处理前后相组成的变化

Table 2 Phase compositions before and after heat treatment

No.	Phase compositions*							
	As sintered				HT 1300°C-72h			
	$\alpha'/\alpha'+\beta'$	$\beta'/\alpha'+\beta'$	G	M'	$\alpha'/\alpha'+\beta'$	$\beta'/\alpha'+\beta'$	G	M'
A-1	1.00	0			1.00	0	vw	
A-2	1.00	0			0.90	0.10	w	
B-1	0.85	0.15			0.75	0.25	w	
B-2	0.50	0.50			0.40	0.60	w	
C-1	0.80	0.20			0.80	0.20	vw	
C-2	0.50	0.50			0.50	0.50	tr.	
D-1	0.15	0.85					1.00	w

* See Table 1

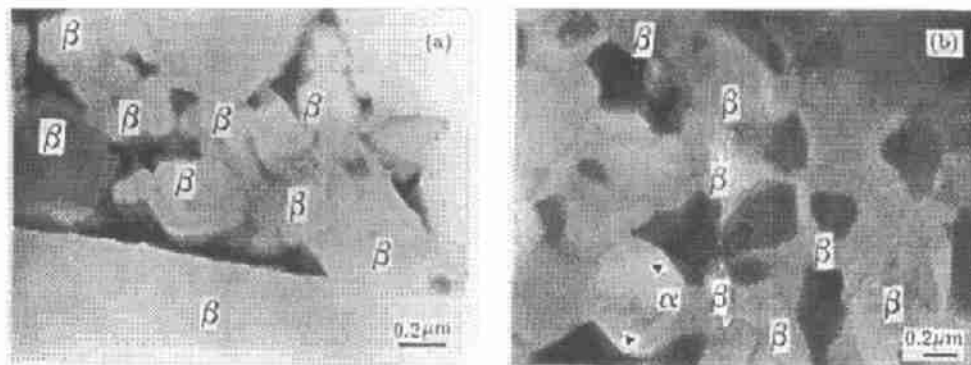


图 3 B-1 试样经热处理后的 TEM 像

Fig.3 TEM micrographs of B-1 after heat treatments

(a) 1300°C/72h $\beta=\beta$ -Sialon; (b) 1450°C/72h $\alpha=\alpha$ -Sialon, $\beta=\beta$ -Sialon

3.3 力学性能

热压试样的力学性能数据列于表 1。其中, 随着 α 相的含量增加, 材料的硬度增大, 但断裂韧性的变化不太明显。进一步比较可以发现, 含 M' 相的试样 (C-1,2) 比含 DyAG 的试

样(B-1,2)的硬度略大,添加剂含量低的(A-1)比添加剂含量高的(A-2)的硬度大.这些都可认为是试样中液相量的不同所造成的. A-1比A-2含较少的液相,从收缩曲线上看,含M'的试样比含DyAG的试样的液相量少.

4 结论

在相关系的研究的基础上,成功地设计和制备了含DyAG或M'的单相和复相Sialon陶瓷材料.与其他稀土 α' 不同,Dy- α' 较之其他的含Dy的物相更易于生成,因此烧结样品的 α' 相含量都比设计值大.通过热处理,使 $\alpha' \rightarrow \beta'$ 转变发生,可以达到设计的 $\alpha'/\alpha' + \beta'$ 值.作为烧结助剂,DyAG比M'更能有效地促进致密化.热处理过程中,DyAG或M'作为晶界相析出,促使 $\alpha' \rightarrow \beta'$ 转变以达到相平衡,而这种转变是通过溶解-析出机制实现的.

参 考 文 献

- 1 Cheng Y B, Thompson D P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, 14: 13.
- 2 Cheng Y B, Thompson D P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77: 143.
- 3 Wang P L, Sun W Y, Ten T S. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 1994, 31: 93.
- 4 Wang P L, Tu H Y, Sun W Y, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, 15: 689.
- 5 Sun W Y, Yan D S, Gao L, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1995, 15: 349.
- 6 Tu H Y, Sun W Y, Wang P L, et al. *J. Mat. Sci. Letters*, 1995, 14: 1118.
- 7 Mandal H, Thompson D P, Ekstrom T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, 129: 421.
- 8 Ekstrom T, Shen Z J. In: Yan D.S. et al, ed. Shanghai 5th Inter. Symp.on Ceramics Materials and Components for Engines. World Scientific, 1994. 206.
- 9 Sun W Y, Wang P L, Yan D S. *Mater. Letters*, 1996, 26: 9.
- 10 Sun W Y, Yan D S, Gao L. Subsolidus Phase Relationships in the system $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3$, *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press.

Fabrication and Study on Phase Transformation of Dy_2O_3 -Densified α - β Sialon Ceramics

ZHANG Cheng SUN Weiying Yan dongsheng

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

Abstract

Based on the phase relationships in the Dy-Si-Al-O-N system, α -Sialon ceramics and α - β -Sialon composite ceramics with garnet and/or melilite as grain boundary phases were designed. The densification behavior, $\alpha' \rightarrow \beta'$ phase transformation in heat-treatment, mechanical properties and microstructure characteristic were studied. The results show that Dy- α' and Dy- $\alpha'-\beta'$ ceramics with garnet and/or M' as grain boundary phases can be fabricated by HP. DyAG as an additive is more effective than M' in promoting densification. Dy- α' is kinetically more favourable to be formed over the other Dy-containing phases unlike the other Ln- α -Sialons, thereby the fractions of the α' phase in the as sintered specimens is higher than the designed ones. By post sintering heat-treatment, the $\alpha' \rightarrow \beta'$ phase transformation occurs and the designed $\alpha'/\alpha'+\beta'$ ratios can then be achieved.

Key words Dy, Sialon, fabrication, phase transformation