

文章编号: 1000-324X(2004)04-0738-05

不同稀土掺杂  $\alpha$ -sialon 陶瓷的透光性苏新禄<sup>1</sup>, 王佩玲<sup>1</sup>, 陈卫武<sup>1</sup>, 程一兵<sup>2</sup>

(1. 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; 2. 澳大利亚 Monash 大学应用物理及材料工程学院)

**摘 要:** 利用放电等离子烧结 (SPS) 及 1700°C 高温热处理 7 和 17h, 研究了组份为  $R_{0.33}Si_{9.3}Al_{2.7}O_{1.7}N_{14.3}$  ( $R=Gd, Y$  和  $Er$ ) 的  $\alpha$ -sialon 在  $4000\sim 1500\text{cm}^{-1}$  ( $2.5\sim 6.6\mu\text{m}$ ) 范围的光学透过率。结果表明, 经 SPS 烧结的样品不但达到致密化, 且样品中  $\alpha$ -sialon 晶粒的尺寸分布均匀。在 SPS 样品中, 以  $Y_2O_3$  掺杂  $\alpha$ -sialon 的透光性最好。样品厚度为 0.5mm 时最高透过率达到 56%。热处理 7h 由于第二相的形成导致透过率下降, 但合适的热处理条件能提高样品的透过率, 例如 Gd117 的红外最高透过率从 SPS 后的 47% 提高到 56%。

**关 键 词:**  $\alpha$ -sialon; 多晶陶瓷; 透光性

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

$\alpha$ -sialon(简称  $\alpha'$ ) 是  $\alpha$ - $Si_3N_4$  的固溶体, 其组成通式为  $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$  ( $M=Li, Ca, Mg, Y$  及部分稀土元素, 如  $Nd, Sm, Gd, Dy, Er$  和  $Yb$  等)<sup>[1]</sup>。它具有硬度大, 耐摩擦, 耐腐蚀等优点<sup>[2,3]</sup>, 是一种优异的结构陶瓷。结合当前国际上结构陶瓷功能化的研究趋势, 如果能得到具有较高透光性的  $\alpha'$ , 有望提供一种苛刻条件下使用的窗口材料, 扩大  $\alpha'$  的应用领域。但目前为止, 对  $\alpha'$  的透光性进行系统研究的报道很少。

热压烧结是  $\alpha'$  陶瓷的常规烧结手段。但在热压烧结过程中长时间单向加压容易引起晶粒的各向异性生长。晶粒的不均匀分布是制备透明陶瓷应尽量避免的问题。放电等离子烧结 (简称 SPS) 能使材料在极短时间内达到致密, 可避免不希望的中问相的形成, 得到晶粒尺寸均匀的样品。制备  $\alpha'$  透明陶瓷的优点还在于  $\alpha'$  的稳定剂在烧结过程中形成瞬时液相, 烧结后能固溶进入  $\alpha'$  晶格, 引起晶界玻璃相的减少<sup>[4]</sup>。热处理也是一种减少氮陶瓷晶界玻璃相的有效措施<sup>[5~9]</sup>。

基于以上考虑, 本工作应用放电等离子烧结为初始烧结手段, 并结合高温热处理, 研究了不同稀土元素掺杂的  $\alpha'$  的光学透过率。

## 2 实验

以  $\alpha'$  的  $m=1.0, n=1.7$  为组分点, 选用  $Y, Gd, Er$  为掺杂元素, 即对应  $R_{0.33}Si_{9.3}Al_{2.7}O_{1.7}N_{14.3}$  ( $R=Gd, Y$  和  $Er$ ) 进行配料, 并考虑氮化物表面的含氧量。样品分别命名为 Gd117, Y117 和

收稿日期: 2003-07-14, 收到修改稿日期: 2003-08-27

基金项目: 基金委两基地项目 (50140120423); 科学院海外杰出学者项目 (2001-1-12)

作者简介: 苏新禄 (1974-), 男, 博士研究生。E-mail: suxinlu@mail.sic.ac.cn

Er117. 按照配比称取的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (日本 UBE, SN-10),  $\text{AlN}$ (无锡产, 1.3wt%O),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (上海跃龙, 99.99wt%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ (上海跃龙, 99.9wt%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (CR30, 吴淞化工厂, 99.9wt%) 粉料在塑料罐中以无水乙醇为分散介质, 氮化硅球为球磨介质, 球磨 24h. 然后在红外灯下烘干, 100 目的筛网过筛.

使用 Dr. Siner 1050 放电等离子烧结炉在氮气气氛下烧结, 升温速率为  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ , 压力 50MPa, 同时记录样品的收缩和收缩率, 当样品不再收缩时, 保温 75s, 关掉电源自然冷却. 热处理在氮气气氛中进行, 温度为  $1700^\circ\text{C}$ , 时间分别为 7 和 17h. 样品的体积密度用阿基米德法测量. 物相组成由分析 Guinier-Hägg 相机 XRD 衍射照相得到, 采用 Cu 靶  $\text{K}\alpha_1$  辐射, Si 粉为内标. 显微结构通过场发射扫描电子显微镜 (JEOL JSE-6700F) 观察得到. 利用傅立叶红外光谱计 (NICOLET NEXUS) 测量样品  $4000\sim 1500\text{cm}^{-1}$  ( $2.5\sim 6.6\mu\text{m}$ ) 范围内的光学透过率.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 SPS 样品的体积密度、物相组成、显微结构及透光性

按照预定的实验方案, 样品 Y117, Gd117 和 Er117 的 SPS 烧结温度分别为  $1570$ 、 $1550$  和  $1565^\circ\text{C}$ . 烧后的体积密度列于表 1. 样品在如此短的时间已经很好致密化, 其体积密度和  $1800^\circ\text{C}$  热压样品的体积密度相当. 但放电等离子烧结所需的温度比热压烧结的温度要低很多.

表 1 不同工艺烧结后样品的体积密度、物相组成及对应的晶胞参数

Table 1 Cell dimensions of  $\alpha'$ , density and phase assemblages of specimens after different sintering

Specimen number	Sintering procedure*	Bulk density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Phase assemblage**	Cell dimensions of $\alpha'$		
				$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
	SPS	3.39	$\alpha'/\text{s}, \alpha/\text{m}$	7.8217(6)	5.7029(9)	302.17
Gd117	SPS, 7h HT	3.40	$\alpha'/\text{s}$	7.8120(3)	5.6964(5)	301.07
	SPS, 17h HT	3.42	$\alpha'/\text{s}, ?/\text{tr}$	7.8134(3)	5.6961(4)	301.16
	SPS	3.27	$\alpha'/\text{s}, \alpha/\text{w}$	7.8150(7)	5.6953(9)	301.24
Y117	SPS, 7h HT	3.29	$\alpha'/\text{s}, \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{vw}$	7.8068(4)	5.6912(5)	300.39
	SPS, 17h HT	3.28	$\alpha'/\text{s}$	7.8091(4)	5.6922(5)	300.63
	SPS	3.41	$\alpha'/\text{s}, \alpha/\text{vw}$	7.8137(5)	5.6974(8)	301.25
Er117	SPS, 7h HT	3.40	$\alpha'/\text{s}, 12\text{H}/\text{vw}$	7.8114(5)	5.6939(5)	300.89
	SPS, 17h HT	3.40	$\alpha'/\text{s}, 21\text{R}/\text{vw}$	7.8107(3)	5.6947(3)	300.88

\* SPS=Spark Plasma Sintering, HT=Heat Treatment at  $1700^\circ\text{C}$ ; \*\*  $\alpha'$ = $\alpha$ -sialon,  $\alpha$ = $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 12H and 21R= $\text{AlN}$  polytypoids, ?=unknown phase; X-ray peak intensities: s=strong, m=medium, w=weak, vw=very weak, tr=trace

在表 1 中同时列出了 SPS 后样品的物相组成及  $\alpha'$  的晶胞参数. 由于烧结时间短, 所有样品中都含有一定量未反应的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 随着掺杂稀土元素的原子序数增加,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的量逐渐减小. 有研究报道, 相同温度同组分烧结条件下, 重稀土掺杂  $\alpha'$  组分中生成的  $\alpha'$  相的

含量较轻稀土掺杂的样品中为高<sup>[10]</sup>. 本工作通过 SPS 工艺得到不同样品中  $\alpha'$  含量和以上研究结果类似.

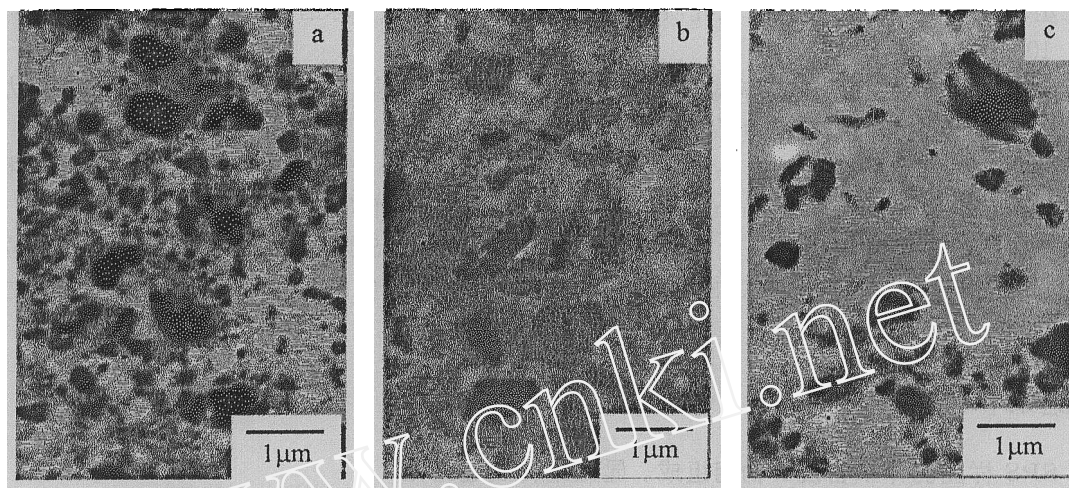


图 1 SPS 样品的背散射扫描电子显微镜照片. a) Gd117, b) Y117 和 c) Er117

Fig. 1 Back scattering SEM micrographs of SPS-ed specimens a) Gd117, b) Y117 and c) Er117

SPS 样品的背散射电子显微结构照片如图 1 所示. 可以看出, 样品的晶粒尺寸均匀, 没有晶粒异常长大, 其中 Gd117 的晶粒最小, Y117 的最大, 但不超过  $1\mu\text{m}$ , 且晶界相的量少. 但从 SEM 照片可以发现, 稀土离子的浓度在晶粒内部的分布不均匀, 通过背散射表现为中心部位的颜色较边缘浅, 尤其是 Gd117 和 Er117 样品. 在 SEM 照片中, 还发现一些黑色区域. 与其它样品比较, Gd117 样品的 SEM 照片中出现更多的黑色区域, 这是由于该样品中含有较多未反应的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  所致, 这与 XRD 的结果相一致. 而  $\text{Y}^{3+}$  在 Y117 中分布则比较均匀.

SPS 样品在  $4000\sim 1500\text{cm}^{-1}$  ( $2.5\sim 6.6\mu\text{m}$ ) 范围的光学透过率曲线见图 2A. 样品厚度为  $0.5\text{mm}$ . Y117 比其它样品的透过率高, 最大透过率达到 56%. Gd117 和 Er117 具有相近的透过率, 最大透过率分别为 47% 和 44%.

### 3.2 热处理后样品的体积密度、物相组成、显微结构及光学透过率

热处理后样品的体积密度, 物相组成及  $\alpha'$  的晶胞参数列于表 1 中. 与同组分的 SPS 样品相比, 热处理后样品的体积密度变化不大; 样品中未反应的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  消失, Gd117 中只有  $\alpha'$ , 另外两个样品均含有少量第二相;  $\alpha'$  的晶胞参数都减小, 这归因于未反应的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  向  $\alpha'$  转变过程中需要稀土离子稳定, 造成  $\alpha'$  中平均稀土离子浓度减小. 当热处理时间为 17h 时, Y117 中只含有  $\alpha'$ , Gd117 中除  $\alpha'$  外, 还有少量未知相, Er117 中有少量 21R. 与 7h 热处理的样品相比, 17h 热处理后样品中  $\alpha'$  的晶胞参数几乎保持不变.

图 3 给出了 Y117 经 7 和 17h 热处理后的显微结构照片. 热处理过程中, 晶粒长大, 晶界移动, 晶界量减少; 稀土离子分布更均匀, 表现为背散射电子显微结构照片中没有明显的富稀土的浅色区域存在, 晶界的轮廓不再清晰. 照片中的空洞主要来源于少数晶粒在样品抛光过程中脱落而形成, 也有少数空洞可能来源于样品内存在的闭气孔. 图中颜色较深的为第二相. 从二次电子扫描电镜照片 (图 3c) 可以看出, 经 17h 热处理后, 大部分晶粒  $>1.0\mu\text{m}$ .

图 2B 和图 2C 分别为 7 和 17h 热处理后样品的透过率曲线. 与 SPS 对应样品比较, 7h 热处理后样品的透过率都降低, Y117 降低约 10%, Er117 约 20%. 需要指出的是, 虽然

Gd117 在此时只有单相  $\alpha'$ , 但其透过率下降超过 10%. 在这种情况下, Y117 的透过率仍最高, 约 48%. 经过 17h 热处理后, Gd117 和 Y117 的透过率上升, 具有约 56% 的透过率, 和 Y117 初始 SPS 后的透过率相当. Er117 的透过率继续减小.

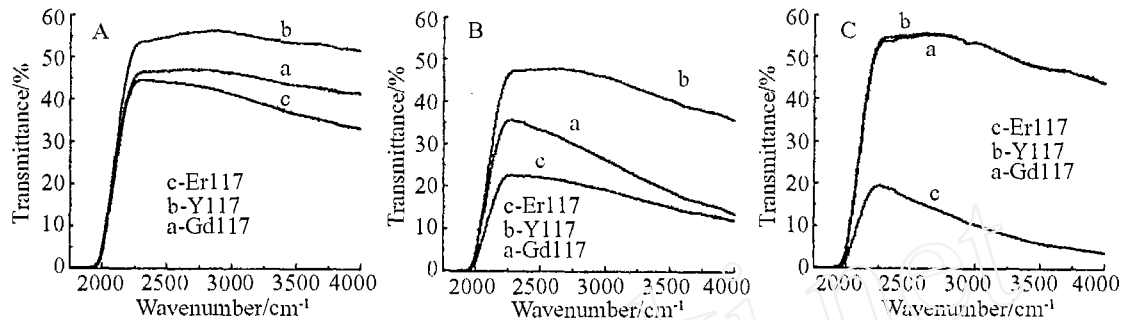


图 2 样品的透过率曲线. A) SPS, B) 7h 热处理, C) 17h 热处理 (样品厚度 0.5mm)

Fig. 2 Optical transmission curves of specimens (0.5mm in thickness) by A) SPS, B) SPS-ed and 7h heat treatment, C) SPS-ed and 17h heat treatment

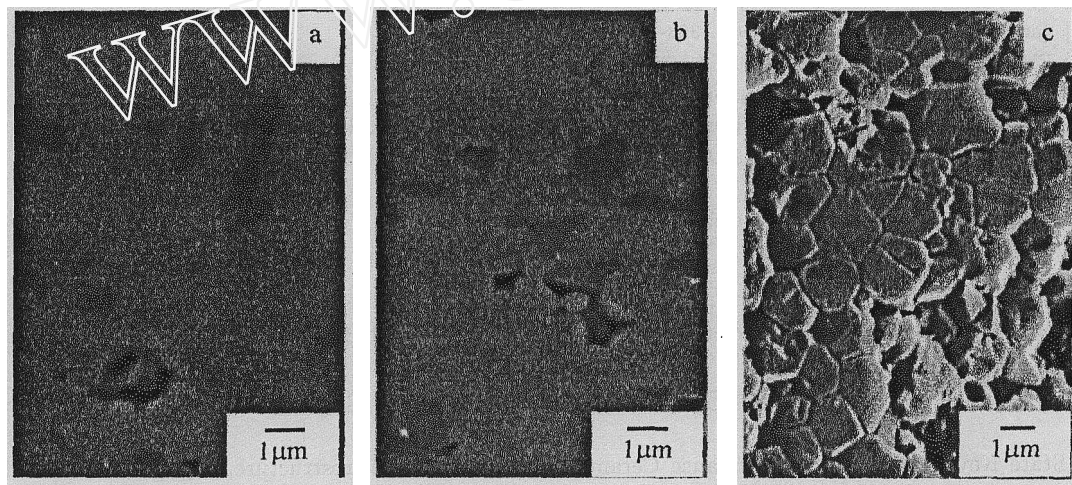


图 3 Y117 热处理后的显微结构照片. a) 热处理 7h, b) 和 c) 热处理 17h

Fig. 3 SEM micrographs of SPS-ed Y117 after a) 7h, b) and c) 17h heat treatment

### 3.3 不同条件下样品透过率差异性分析

在各种工艺下的样品之间, 体积密度变化范围不大, 因此它不是样品之间透过率差异的主要原因. 对 SPS 的样品, 晶粒尺寸均匀, 晶界量少, 所以具有较高的光学透过率. 每个样品中都含有未反应的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 且 Y117 和 Gd117 中的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  比 Er117 的要多, 但 Y117 和 Gd117 的透过率较大, 说明样品中少量的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相并未对  $\alpha'$  的光学透过率产生较大影响, 因为二者的折射率差异较小. 而所选用的掺杂稀土元素种类及其离子在  $\alpha'$  晶粒中的均匀分布对提高光学透过率比较重要. 在 7h 热处理中, Y117 和 Er117 中都产生新的第二相, 还引起晶界玻璃相的相应变化. 不同相之间的光学系数不同, 引起样品光学透过率降低. 虽然 Gd117 由单相  $\alpha'$  组成, 但与 SPS 烧成时相比, 透过率也降低, 其原因还不清楚. 17h 热处理后, Y117 中的第二相消失, Gd117 中只有微量的第二相, Er117 中有 AlN 多型体产生, Y117 和 Gd117 的透过率增加, 与 Y117 初始 SPS 后的光学透过率相当, 表明适当时

间的热处理使 Gd117 组分的反应完全, 并有利于  $\alpha'$  晶粒的均匀发育从而导致红外透过率的提高. 在 Er117 样品中第二相的存在增加了对红外光的散射中心, 使透过率降低.

#### 4 结论

利用放电等离子烧结工艺和极短的保温时间, 可以得到烧结致密的  $\alpha$ -sialon 陶瓷. 材料具有均匀的晶粒分布, 即使包含少量未反应的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 也具有较高的红外透过率, 厚度为 0.5mm 的 Y117 样品的最高透过率达到 56%. 热处理过程中第二相的形成使透过率下降, 但合适的热处理条件能提高样品的透过率, 并使 Gd117 的红外最高透过率从 SPS 后的 47% 提高到 56%.

**致谢** 感谢瑞典斯得哥尔摩大学无机化学系沈志坚博士和 Nygren 教授提供 SPS 烧结样品及 SEM 照片.

#### 参考文献

- [1] Hampshire S, Park H K, Thompson D P. *Nature*, 1978, **274**: 880-882.
- [2] Jack K H. *Sci. Hard Mater.*, 1986. 363-376.
- [3] Ekström T. *J. Hard Mater.*, 1993, **4**: 77-95.
- [4] Hampshire S, Park H K, Thompson D P, et al. *Nature*, 1978, **274**: 880-882.
- [5] Mandal H, Thompson D P, Ekström T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **12**: 421-429.
- [6] Zhao R, Cheng Y -B, Drennan J. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 43-53.
- [7] Shen Z, Ekström T, Nygren M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 873-883.
- [8] Camuscu N, Thompson D P, Mandal H. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**: 599-613.
- [9] Mamoru Mitomo, Akira Ishida. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 7-15.
- [10] Ekström T, Nygren M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **75**: 259-263.

#### Optical Properties of $\alpha$ -sialon Doped with Different Earth Elements

SU Xin-Lu<sup>1</sup>, WANG Pei-Ling<sup>1</sup>, CHEN Wei-Wu<sup>1</sup>, CHENG Yi-Bing<sup>2</sup>

(1. State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Physics and Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia)

**Abstract:** By spark plasma sintering (SPS) and post-sintering heat treatments at 1700°C for 7h and 17h respectively, the optical transmission of  $R_{0.33}\text{Si}_{9.3}\text{Al}_{2.7}\text{O}_{1.7}\text{N}_{14.3}$  ( $R=\text{Gd}, \text{Y}$  and  $\text{Er}$ ) in  $4000\sim 1500\text{cm}^{-1}$  ( $2.5\sim 6.6\mu\text{m}$ ) was studied. The results indicate that fully densified specimens obtained by SPS are with homogenous distributed  $\alpha'$  grains. Among three SPS-ed specimens, Y  $\alpha$ -sialon ceramic has the highest transmittance and it reaches 56% for the specimen with 0.5mm in thickness. The heat treatment for 7h causes the decrease in optical transmittance due to the formation of the second crystallized phase in the specimens. The optical transmittance of specimens can be improved by suitable heat treatment, and the maximum optical transmittance value of Gd117 can be increased from 47% as SPS-ed to 56% after heat-treated at 1700°C for 17h.

**Key words**  $\alpha$ -sialon; polycrystalline ceramics; optical transmission