

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0386-04

烧结助剂对 Sialon 常压烧结的影响^①

王零森, 张正富, 樊毅, 尹邦跃
(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

[摘要] 研究了以 Y_2O_3 和 $Y_2O_3 + La_2O_3$ 为烧结助剂的 Sialon 陶瓷的常压烧结过程及其相结构。结果表明: 添加 6% Y_2O_3 在 1750 °C 常压烧结 1 h 可获得相对密度大于 99% 的 Sialon 陶瓷; La_2O_3 可部分或大部分取代 Y_2O_3 , 混合烧结助剂的最佳烧结温度(1800 °C)略高于单纯以 Y_2O_3 为烧结助剂的最佳烧结温度(1750 °C)。加入 La 抑制了 α' 相和 YAG 相的生成, 选择合适的工艺条件, 可制得 $\alpha' + \beta$ 复相陶瓷。探讨了用 Sol-Gel 化学法混料代替机械法混料的可能性, 由于 $\gamma-Al_2O_3$ 转变成 $\alpha-Al_2O_3$ 等原因, 化学混料法的效果不如机械法。

[关键词] Sialon; 常压烧结; 烧结助剂

[中图分类号] TQ 174

[文献标识码] A

20 世纪 70 年代初, 日本的 Oyama^[1] 和英国的 Jack^[2] 各自发现了 Sialon。Sialon 是一种 Si_3N_4 和 Al_2O_3 的固溶体, 其物理性质与 Si_3N_4 相似, 化学性质与 Al_2O_3 相似, 综合了两者的优势, 因而得到重视。因为可生成钇铝石榴石(YAG)晶界相, Y_2O_3 已被公认为是一种理想的助烧剂, 从而得到普遍的采用^[3]。但由于含 Y 玻璃液相出现的最低温度只有 1350 °C, 为了进一步提高 Sialon 的高温强度等性能, 不少研究者企图在烧结助剂中用其它稀土元素如 La, Sc, Sm, Nd, Ce 等的氧化物取代部分 Y_2O_3 ^[4~10]。其中, La_2O_3 特别受到重视, 因为 $Si_3N_4-La_2O_3-SiO_2$ 系的共晶熔点高出 $Si_3N_4-Y_2O_3-SiO_2$ 系的共晶熔点 200 °C 左右^[5], 在 M-Al-Si-O-N 系中(M 为 Mg, Ca, Y 等), 玻璃相 N 的含量小于 10% (摩尔分数, 下同), 而在含 La_2O_3 的玻璃相中, N 含量超过 20%, 甚至 25%。含 N 玻璃相的晶化温度、软化温度、粘度、硬度、断裂韧性和抗腐蚀性都随含 N 量增加而提高^[11], 以此为晶界相的陶瓷必然具有好的高温强度。同时, La_2O_3 的价格只有 Y_2O_3 的十分之一^[7]。但是由于高 N 玻璃相的粘度高, 因而上述工作采用的都是热压、气压烧结等工艺^[4~6]。

由于烧结助剂和原料粉中杂质的存在, 烧成的 Sialon 可能出现 α' 相, α' 相的晶格结构与 $\alpha-Si_3N_4$ 相同, 但不能直接从 β 相转变获得, 在五元相图中它是由 $Si_3N_4-4/3(Al_2O_3 \cdot AlN)-(MN \cdot 3AlN)$ 所形成的面, 通式为 $M_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$, 其中 M 为 Y,

La, Mg 等第 5 元素。因为 β -Sialon 具有较高的断裂韧性, 而 α' -Sialon 具有较高的硬度, 从而 $\alpha' + \beta$ Sialon 复合陶瓷具有较好的综合性能, 也得到了工程应用^[7]。调节 α' 和 β 相的比例, 就可以调节材料的性能, 因此探讨 Sialon 的相组成是有意义的。

1 实验

所用 Si_3N_4 粉的化学成分为: N 36.53%, 总 Si 58.83%, 游离 Si 1.56%, O < 1.5%, Mg 0.006%, Ca 0.019%, C 0.66% (质量分数); α 相含量 87.8%, 比表面积 7.98 m²/g。AlN 粉含 N 32.5%, 平均粒度 0.8 μm 。 $\alpha-Al_2O_3$ 粉平均粒度 0.53 μm 。 Y_2O_3 和 La_2O_3 纯度大于 99.999%。将上述原料按要求比例在球磨机中混合, WC 球, 塑料球磨筒, 介质为无水酒精, 时间 4 h。在不另加说明时, Sialon 都是按 $Z = 2$ 配料($Si_{6-Z}Al_ZO_ZN_{8-Z}$)。用聚乙烯醇为成形剂, 压坯密度约 1.72 g/cm³。烧结在石墨电阻炉中进行, 氮气保护, 升温速率为 30 °C/min, 烧结填料为 $Si_3N_4 + Al_2O_3 + AlN + BN$ 。试样编号及成分见表 1。

2 结果和讨论

2.1 Y_2O_3 加入量对致密化的影响

在 1800 °C 烧结 1 h, Y_2O_3 加入量对致密化的影

① [收稿日期] 2000-09-08; [修订日期] 2000-12-26

[作者简介] 王零森(1938-), 男, 教授。

表 1 试样编号及成分

Table 1 Composition of samples

No.	w (Y ₂ O ₃) / %	w (La ₂ O ₃) / %
A	6	0
B	4	0
C	2	0
D	0	0
E	4.5	1.5
F	3	3
G	1.5	4.5
H	0	6

响结果见图 1。可见, 在不加烧结助剂时, 密度只有 1.42 g/cm³, 低于压坯的密度。这是因为在 Sialon 的烧结过程中, 始终存在着一个反致密化过程, 即反应产生的 SiO 和 CO 的挥发和原料的分解。随着 Y₂O₃ 加入量的增加, 烧结坯密度显著增加。当 Y₂O₃ 加入量小于 2% 时, 致密化程度很低。为了保证足够程度的致密化, 烧结助剂的加入量一般为 4% ~ 6%。

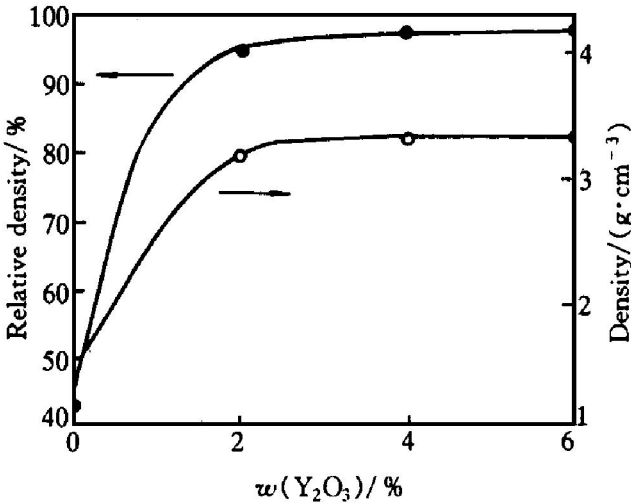


图 1 Y₂O₃ 加入量对 Sialon 烧结密度的影响

Fig. 1 Effect of Y₂O₃ content on sintered densities of Sialon ceramics

烧结初期, Y₂O₃ 与 Si₃N₄ 和 SiO₂ 等反应形成 Y₅(SiO₄)₃N 和 2Y₂O₃·Si₃ON 等钇硅酸盐玻璃相, 这些玻璃相在烧结温度下为液相, 促进颗粒重排, 同时产生 α-Si₃N₄ 的溶解析出反应。随着 Y₂O₃ 加入量的增加, 液相量增大, 陶瓷的致密化程度也增加。在烧结后期, 生成的液相经反应析出黄长石结构的陶瓷相 Y₂O₃·Si₃N₄, 即 Y₂Si[Si₂(O, N)₇]。由于晶界玻璃相的陶瓷化, 从而将提高 Sialon 的高温强度。通常在原料粉中不可避免地存在 Ca 和 Mg 等杂质元素, 当采用其它烧结助剂(如 Mg)时, 这些杂质将形成低熔玻璃晶界相, 对材料的高温强度有害。但是在采用 Y₂O₃ 作烧结助剂时, Ca 和 Mg 等

所形成的 Ca₂Mg(Si₂O₇) 和 Ca₂Al[(Si, Al)O₇] 与 Y₂Si[Si₂(O, N)₇] 的相结构相同, 可以形成简单固溶体, 从而不会降低 Sialon 的高温强度^[3], 这就是 Y₂O₃ 被认为是首选助烧剂的原因。

2.2 La₂O₃ 对烧结致密化的影响

图 2 显示, 在大约 1550 °C 至 1650 °C 温度范围内烧结, 随着助烧剂中 La₂O₃ 添加量的增加, 烧结坯密度线性降低, 但降低的幅度随着温度的升高而减小。这是因为 La 玻璃相中的氮含量高于 Y 玻璃相中的氮含量所致。随着 La₂O₃ 含量的增加, 氮含量增加, 液相的粘度增大, 不利于颗粒重排等液相烧结机制的完成。前面已经提到, Y 玻璃相含氮不超过 10%, 而 La 玻璃相含氮可达 25%。当温度高于 1700 °C 时, 烧结温度已大大高于玻璃相的熔点, 氮含量对粘度的影响与温度对液相粘度的影响相比已经很小, 所以烧结温度高于 1700 °C 时, 助烧剂中的 La₂O₃ 对密度的影响很小。在 1500 °C 低温烧结时, 密度随 La₂O₃ 的增加有一最高值, 出现在 La₂O₃/Y₂O₃ ≈ 40/60 处。根据 Y₂O₃·2SiO₂-La₂O₃·2SiO₂ 准二元相图^[12], 其共晶成分为 40Y₂O₃·2SiO₂-60La₂O₃·2SiO₂, 共晶点约 1400 °C。随着成分偏离这一点, 熔点升高, Y₂O₃·2SiO₂ 约为 1537 °C, La₂O₃·2SiO₂ 约为 1577 °C。因此在 1500 °C 烧结时, 共晶成分附近已成液相, 故致密化程度最好。

2.3 烧结温度对致密化的影响

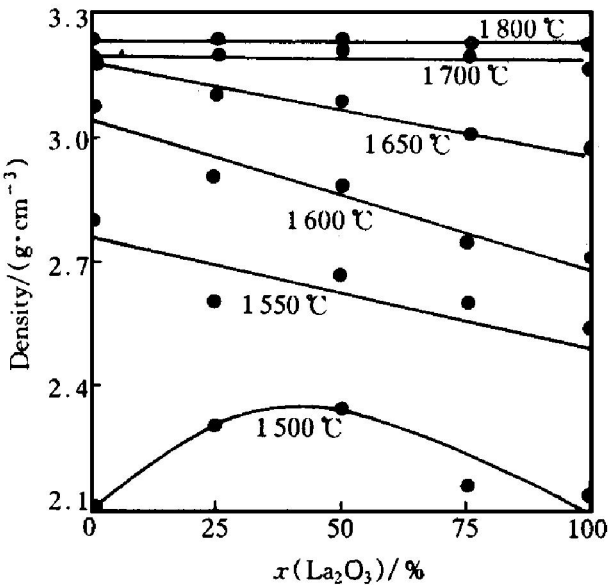


图 2 Sialon 烧结密度与助烧剂中 La₂O₃ 含量的关系

Fig. 2 Relationship between densities of sintered Sialon and La₂O₃ relative contents in sintering aids
(w (La₂O₃) + w (Y₂O₃) = 6%)

A 和 E 两种成分的 Sialon 陶瓷的相对密度与烧结温度的关系如图 3 所示。可以看出, 在低温 (1500 °C) 烧结时, A 成分的密度低于 E, 这是因为 E 成分这时形成了熔点约 1400 °C 的 $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2 - La_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 共晶相, 液相烧结已经发生。在 1500 ~ 1700 °C 内, A 成分的密度明显高于 E, 因为这时 E 成分形成了高 N 玻璃相, 其粘度较大, 液相流动不充分, 颗粒重排阻力大。当温度高于 1700 °C, 提高烧结温度对致密化的贡献已经不大。在本实验条件下, Y-Sialon(A) 在 1800 °C 烧结 1 h, 密度为 3.24 g/cm³, Y-La-Sialon(E) 为 3.25 g/cm³。

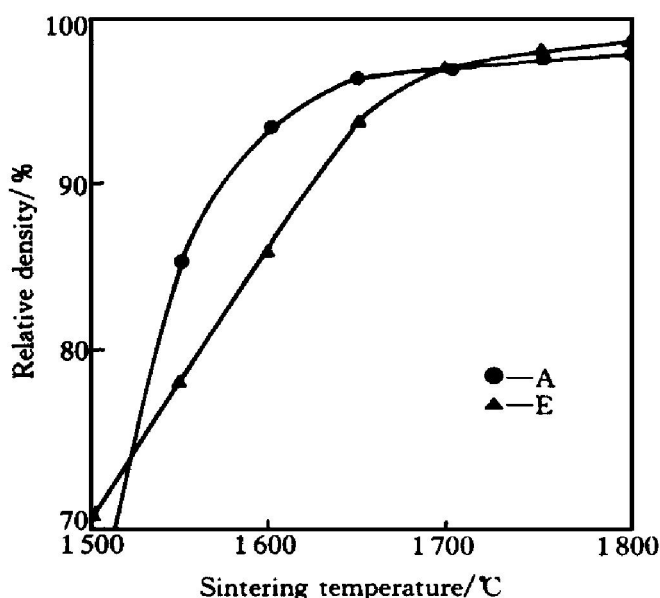


图 3 Sialon 烧结密度与烧结温度的关系

Fig. 3 Relationship between sintering temperature and densities of Sialon for A and E compositions

2.4 Y-La-Sialon 的相结构

A 和 E 两种成分试样的 XRD 半定量分析结果见表 2。从表 2 可看出, 不加 La 的试样在低温和高温烧结时都有 α' 相出现, 而加 La 的试样仅在低温才有 α' 相出现, 说明 La 有抑制 α' 相生成的作用。两种成分试样在低温都有钇铝石榴石生成, 但加 La 的 YAG 量少, 消失的温度低, 说明 La 也有抑制 YAG 生成的作用。高于 1650 °C 后出现了 WSi_2 相, 这是在球磨混料时引入的 WC 在高温下产生了如下反应^[13]:



2.5 用化学法混料制备 Sialon 的探索

在 $(CH_2)_6N_4$ (CP) 催化下, 将 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (CP) 在 80 °C 水浴中水解得到 Al_2O_3 溶胶。将

表 2 Y-Sialon 和 Y-La-Sialon 的相分析结果

Table 2 Phase analysis of Y-Sialon and Y-La-Sialon

No.	Sintering temperature / °C	Phase content / %			
		α'	β'	YAG	WSi_2
A	1500	42.6	38.5	18.9	0
	1550	6.9	44.9	8.2	0
	1600	0	91.4	8.6	0
	1650	0	97.0	0	3.0
	1700	0	96.3	0	3.7
	1750	5.9	90.0	0	4.1
	1800	6.8	88.6	0	4.6
E	1500	30.4	61.9	7.7	0
	1550	12.6	82.1	5.3	0
	1600	0	100	0	0
	1650	0	96.8	0	3.2
	1700	0	96.0	0	4.0
	1750	0	95.5	0	4.5
	1800	0	94.9	0	5.1

$Y(OC_2H_5)_3$ 和 $La(OC_2H_5)_3$ 溶于 Al_2O_3 溶胶中搅拌 2 h, 再加计算量的 $\alpha-Si_3N_4$ 振磨 2 h。之后在 600 °C 煅烧 2 h, 再配入 AlN 得混合料。按常规成形和烧结, 所得结果示如图 4。对比图 4 和图 3 可知, 其倾向是相同的。但 Sol-Gel 混合料达到最高密度的烧结温度至少高于机械混合料 50 °C 以上, 机械混合料在 1650 °C 即可达到最大致密化, 而化学混合 A 料至少为 1700 °C, E 料大于 1800 °C。同时密度值也低于机械混合料。其原因可能是因为化学混合料中含有过多的可挥发物质, 特别是 $\gamma-Al_2O_3$ 在高温向 $\alpha-Al_2O_3$ 的转变, 可能留下大量的孔隙, 因为 $\alpha-Al_2O_3$ 的密度 (3.99~4.00 g/cm³) 高于 $\gamma-Al_2O_3$ 的密度 (3.42~3.47 g/cm³)。同时, $Y(OC_2H_5)_3$ 和 $La(OC_2H_5)_3$ 水解后生成 C_2H_5OH , 在随后的

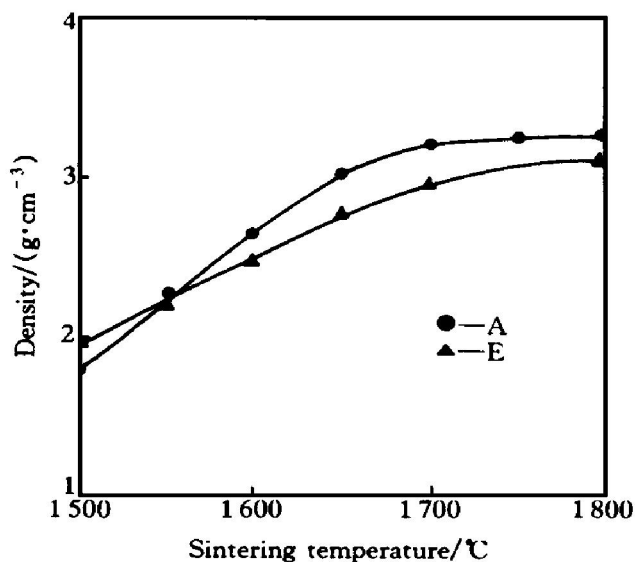


图 4 化学法混合料烧结密度和烧结温度的关系

Fig. 4 Relationship between sintering temperature and densities of chemical mixed powder blanks

$Y(OH)_3$ 和 $La(OH)_3$ 沉淀物的洗涤中残留的 C_2H_5OH 在高温下可分解为 C, 分解所得的 C 可能与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 产生如下反应:



3 结论

1) 以 Y_2O_3 为烧结助剂的常压烧结 Sialon(控制 Z 值为 2), 密度可达 3.24 g/cm^3 (99% TD)。 Y_2O_3 最佳加入量为 4% ~ 6%, 最佳烧结条件为 1750°C , 1 h。

2) 用 La_2O_3 部分取代 Y_2O_3 是成功的, 烧结密度可达 3.25 g/cm^3 。 Y_2O_3/La_2O_3 最佳比为 75/25 ~ 55/50, 最佳烧结条件为 $1750 \sim 1800^\circ\text{C}$, 1 h。

3) La_2O_3 的加入有抑制 α' -Sialon 生成的作用, 也有抑制 YAG 生成或促进其消失的作用。如果工艺选择适当, 制得 $\alpha' + \beta$ 复相陶瓷是可能的。

4) 用化学法混料效果不如机械法。

[REFERENCES]

- [1] Oyama Y, Kamigaito O. Solid solubility of some oxides in Si_3N_4 [J]. J Appl Phys, 1971, 10: 1637- 42.
- [2] Jack K H, Wilson W I. Ceramics based on the $SiAlON$ and related systems [J]. Nature Phys Sci, 1972, 238: 28- 29.
- [3] WANG Ling-sen(王零森). Special Ceramics(特种陶瓷) [M]. Changsha: Central South University of Technology, 1994. 169.
- [4] XU You-ren(徐友仁), HUANG Li-ping(黄莉萍), FU Xi-ren(符锡仁), et al. 添加稀土氧化物的热压氮化硅陶瓷 [J]. Scientia Sinica (A)(中国科学, A 辑), 1985, 4: 384- 387.
- [5] XU You-ren(徐友仁). 氮化硅陶瓷晶界相设计及晶界性能改善 [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报), 1989, 8(5): 29- 39.
- [6] HUANG Li-ping(黄莉萍), XU You-ren(徐友仁), FU Xi-ren(符锡仁). 氮化硅陶瓷的显微结构与力学性能的关系 [J]. Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 1988, 3(4): 312- 317.
- [7] Ekström I, Kall P O, Nygren M, et al. Mixed and β -($SiAlON$) materials with yttria and neodymia additions [J]. Mater Sci Eng, A, 1988, 105/106: 161.
- [8] Arias A. Effect of CeO_2 , MgO and Y_2O_3 additions on the sinterability of a milled Si_3N_4 with 14.5 wt% SiO_2 [J]. J Mater Sci, 1981, 16: 787- 799.
- [9] Ohashi M, Tabata H, Kanzaki S. High-temperature flexural strength of hot pressed silicon oxynitride [J]. J Mater Sci Lett, 1988, 7: 339- 340.
- [10] YANG Hai-ao(杨海涛), XU Run-ze(徐润泽), HUANG Pei-yun(黄培云). $MgO-CeO_2$ 烧结助剂对常压烧结氮化硅陶瓷致密化和性能的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(3): 91- 95.
- [11] Jack K H. Sialons and related ceramics: their crystal chemistry, phase relationships, properties and industrial potential [A]. Riley F L. Nitrogen Ceramics [M]. Noordhoff Intern, Pub Leyden, 1977. 257.
- [12] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. Phase Diagrams for Ceramists [M]. American Ceramic Society: Columbus, Ohio, 1969. 167.
- [13] SHENG Xu-min(盛绪敏), LU Pei-wen(陆佩文), XU Jie(徐洁). 添加 $Al_2O_3-Y_2O_3$ 烧结助剂的无压烧结 Si_3N_4 的研究 [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1983, 11(4): 477- 488.

Influence of sintering aids on pressureless sintering of Sialon ceramics

WANG Ling-sen, ZHANG Zheng-fu, FAN Yi, YIN Bang-yao

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The pressureless sintering process adding Y_2O_3 and $Y_2O_3 + La_2O_3$ as sintering aids was studied. It was found that a Sialon ceramic adding 6% Y_2O_3 as sintering aid was sintered to over 99% TD when sintered at 1750°C for 1h. Y_2O_3 can partially be replaced by La_2O_3 , and the best sintering temperature of Y-La-Sialon is a little higher than that of Y-Sialon. The phase structure studies of Y-La-Sialon showed that La can restrain the growth of α' and YAG phase in Sialon. The effect of chemical mixing is not as good as that of mechanical mixing because of transformation of $\gamma-Al_2O_3$ to $\alpha-Al_2O_3$ in the sintering process and other factors.

[Key words] Sialon; pressureless sintering; sintering aid

(编辑 袁赛前)