

用高岭土合成 Sialon 粉末的无压烧结^①

梁英 刘 槟 黄和平 彭 昶

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要 概述了 Sialon 陶瓷材料制备方面的研究。以高岭土为主要原料, 采用碳热还原-氮化法合成的 Sialon 粉末为主要原料, 分别添加 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系与 Al_2O_3-MgO 系两种烧结助剂后进行充分混合, 混合物粉末在钢模中冷压成两种压坯试样 a 和 b, 然后在 N_2 气氛中进行无压烧结。对烧成温度与烧结体体积密度的关系, 烧结助剂的作用以及 Sialon 粉末无压烧结致密化过程进行了重点讨论。实验结果表明, 分别添加 10% $Y_2O_3-5\% Al_2O_3$ 和 10% $Al_2O_3-5\% MgO$ (均为质量分数, %) 两种烧结助剂的试样 a 和 b 分别在 1620 °C 和 1590 °C 烧成温度下, 获得了致密的 Sialon 陶瓷材料。并且建立了 Sialon 粉末无压烧结致密化模型, 即 $\lg(\Delta V/V_0) \propto \lg t$, 其致密化过程分为颗粒重排与溶解-析出两个阶段, 且扩散为全过程的控制性步骤。

关键词 Sialon 粉末 烧结助剂 Sialon 陶瓷材料

中图法分类号 TB321

Sialon 是 70 年代初由日本的 Oynama^[1] 和英国的 Jack^[2] 同时发现的。此后, 科学家对此新材料的性能做了一系列研究, 发现烧结的 Sialon 材料具备极优越的力学性能, 高温性能及化学稳定性等, 在冶金、航空、化工、机械、医学等方面均有很好的应用前景。但是, 初期制备 Sialon 大都是先在高温下用纯的化学原料合成 Si_3N_4 和 AlN , 然后使用 Al_2O_3 , SiO_2 , Si_3N_4 和 AlN 中的两种或多种混合物在 1700~1800 °C 高温下发生固相反应合成 Sialon。这个制备过程复杂、能耗大、原料成本高、对设备要求高, 因而同样难以得到广泛应用^[3]。由于 Sialon 主要是共价键性质的材料, 自扩散系数小, 在烧结时靠扩散传质机构, 难以实现致密化过程, 因而材料性能低劣。目前, Sialon 研究的一个主要课题是开发在成本合理的条件下能取得高强度和高密度的 Sialon 陶瓷材料生产方法。文献 [4] 报道了制备高性能、低成本 Sialon 粉末的研究工作。热压含某些烧结助剂的 Sialon 粉末可生产出强度和密度足以满足许

多用途的制品, 但是对于制造形状复杂的产品而言, 热压是一种昂贵的方法; 反应烧结可满足低成本的要求, 但产品有孔隙, 因而具有较低的抗氧化性和比较低的强度。无压烧结对许多陶瓷来说是一种合适的生产方法, 但到目前为止, 主要是应用硅、铝的氧化物和氮化物作原料添加烧结助剂, 在高温下和流动氮气气氛中, 采用无压烧结的方法获得致密 Sialon 陶瓷材料; 而直接应用高岭土合成的 Sialon 粉末作原料, 采用无压烧结方法来获得致密的 Sialon 材料的研究报道甚少。本文是在以高岭土为主要原料, 采用碳热还原-氮化法合成出了 Sialon 粉末的基础上, 在经过适当处理的 Sialon 粉末中分别添加 10% $Y_2O_3-5\% Al_2O_3$ 和 5% $MgO-10\% Al_2O_3$ 两种不同体系的烧结助剂, 在钢模中冷压成两种压坯 a, b, 然后在 N_2 气氛中烧结, 研究了烧成温度和保温时间对 Sialon 粉末无压烧结致密化的影响。

① 前中国有色金属工业总公司资助项目 收稿日期: 1998-03-17; 修回日期: 1998-07-13

梁英, 女, 35岁, 工程师

1 实验过程

1.1 实验原料

(1) Sialon 粉末: 以符合化学计量分子式高岭土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 为主要原料, 添加适量的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液作催化剂和略过量于按化学计量比的碳黑, 采用碳热还原-氮化法在适宜的条件下合成以 β -Sialon 为主晶相的灰色细粒状粉末, 采用碱熔法测得含氮率为 21.79% 的粉末, 其 X 射线衍射物相分析如图 1 所示。Sialon 粉末经湿法球磨 48 h 后, 其比表面积为 $1.27 \text{ m}^2/\text{g}$, 粉末经 HNO_3 处理、过滤、干燥后备用。

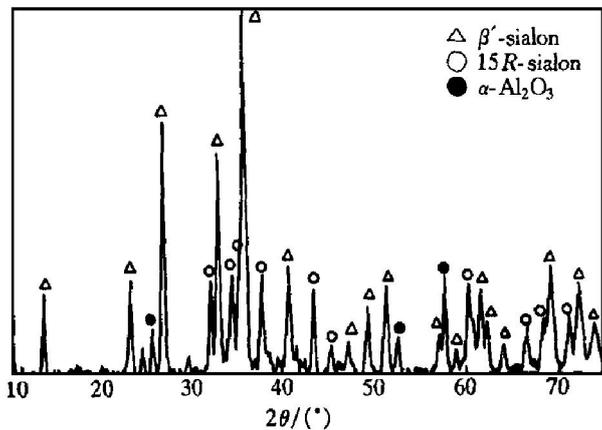


图 1 Sialon 粉末的 X 射线衍射物相分析图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of sialon powder

(2) 烧结助剂

氧化钇: 工业纯, Y_2O_3 含量大于 96%, 平均粒径为 $1.87 \mu\text{m}$; 氧化镁粉末: 工业纯, MgO 含量大于 96%, 平均粒径为 $3.04 \mu\text{m}$; 氧化铝粉末: 工业纯, Al_2O_3 含量大于 98%, 平均粒径为 $2.64 \mu\text{m}$, 最大粒径不大于 $10 \mu\text{m}$; 烧结助剂为标准状态, 不用处理。

(3) 填料为 Si_3N_4 粉末。

(4) 用聚乙二醇作成型剂并加一定量的酒精。

(5) 试样配料组如表 1 所示:

1.2 实验工艺

表 1 配料组成 (%)

Table 1 Compositions of raw materials (%)

No.	Sialon Powder	Y_2O_3	Al_2O_3	MgO
a	85	10	5	
b	85		10	5

按配比在分析天平上称量混合物的各组份, 再加 70% 酒精+ 5% 成型剂, 与 25% 混合物均匀混合, 形成料浆, 料浆在大约 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下干燥, 并不断通过过滤分离, 干燥后, 粉末团块经破碎成粉末状; 粉末混合料在钢模中冷压成圆柱体状压坯, 再将压坯埋入真空炉石墨坩埚内的 Si_3N_4 粉末中, 并在流动的 N_2 气氛中, 于 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下加热 1h, 以排除成型剂聚乙二醇; 然后置于真空炉高温区在 $1300 \sim 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内和 N_2 气氛中烧结不同时间; 用光学高温测温, 并记录烧成温度和保温时间。在烧结前后, 将压坯称重和测量其尺寸的变化; 用千分卡尺测量压坯尺寸并计算其体积, 用排水法测量烧结体的体积密度; 试样经研磨、抛光后在组成为 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O} = 4:1:15$ (体积比) 的溶液中于环境温度下腐蚀约 10 min, 腐蚀试样经真空镀碳后, 用 SEM 进行显微组织观察。

2 实验结果与讨论

2.1 烧结体体积密度与烧成温度的关系

密度是材料的基本性能, 材料的物理力学性能可以由材料密度大致断定^[5]。因此本文主要研究烧结体体积密度与烧成温度的关系。在 $1300 \sim 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, 每隔 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度间隔分别将 a, b 试样烧结 4 h, 作出所测试样 a, b 体积密度与烧成温度的关系图。

从图 2 中可以看出, 当温度偏低时, 试样体积密度小, 达不到较好的烧结效果。但当烧成温度过高时, 烧结过程中试样发生膨胀或分解作用, 在 $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在炉口小孔和炉内保温盖小孔处有比较明显的白色沉积, 这便是分解产物, 从而降低试样体积密度, 并且极大

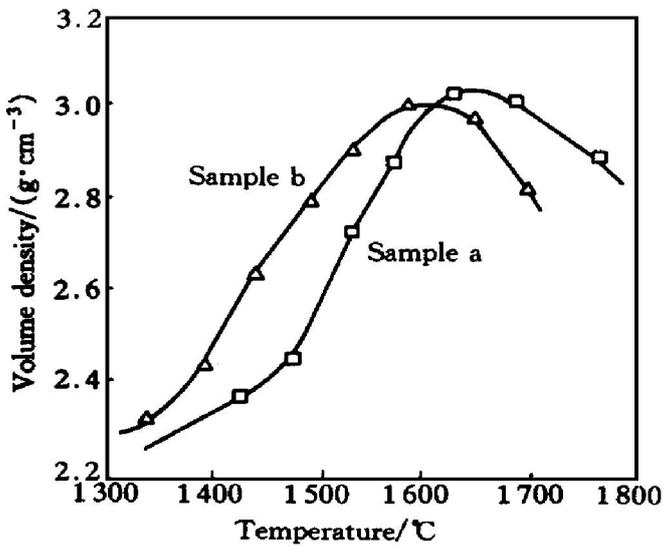


图2 烧结体体积密度与烧成温度的关系

Fig. 2 Relationship between volume density of samples and sintering temperature

地降低材料性能。添加 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 系烧结助剂试样取得了最高密度，虽然添加的烧结助剂 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的共晶温度为 $1660\text{ }^\circ\text{C}$ ，但由于有 SiO_2 的存在（在 Sialon 粉末颗粒表面上总有一层 SiO_2 薄膜存在），该体系的液相形成温度会大大降低，甚至可以低于 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ^[6]。在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 时，试样体积密度有明显提高。在烧结温度的高于 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 以后，由于试样中液相量增加，液相粘度降低，因而导致试样体积密度

呈直线显著增加，在烧成温度为 $1620\text{ }^\circ\text{C}$ 时，体积密度达到最高值 (3.06 g/cm^3)；添加 Al_2O_3-MgO 系的烧结助剂，试样 b 也取得了较高的密度，对于 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图^[7]中三元低共熔点为 $1365\text{ }^\circ\text{C}$ ，液相形成温度较低（低于 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ），在烧结温度高于 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 以后，试样中液相量增加，液相粘度降低，体积密度增加，在烧成温度为 $1590\text{ }^\circ\text{C}$ 时，试样体积密度达到最高值 (3.01 g/cm^3)。因为烧成温度对烧结体致密化的影响比保温时间显著^[8]，因此可以认为试样 a 和 b 在 N_2 气氛中无压烧结的合理工艺参数为 $1620\text{ }^\circ\text{C}$ ，4h 和 $1590\text{ }^\circ\text{C}$ ，4h。

图3是试样 a 和 b 在不同烧成条件下，Sialon 粉末无压烧结试样经腐蚀后的 SEM 图。

从图3中可看出，试样的 SEM 图中，Sialon 晶粒棱角分明，分布均匀，呈圆柱体状，边界清晰。在该烧成条件下，试样中液相含量较高，因而与 Sialon 晶体形成强烈的反差，呈半连续状分布于 Sialon 晶粒之间。

2.2 Sialon 粉末无压烧结致密化模型

为研究 Sialon 粉末无压烧结的致密化过程。在实验基础上，将试样 a 和 b 分别在 $1620\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1590\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成温度下分别烧结保温 2, 2.5, 3, 3.5, 4h。计算试样烧结前后的体积

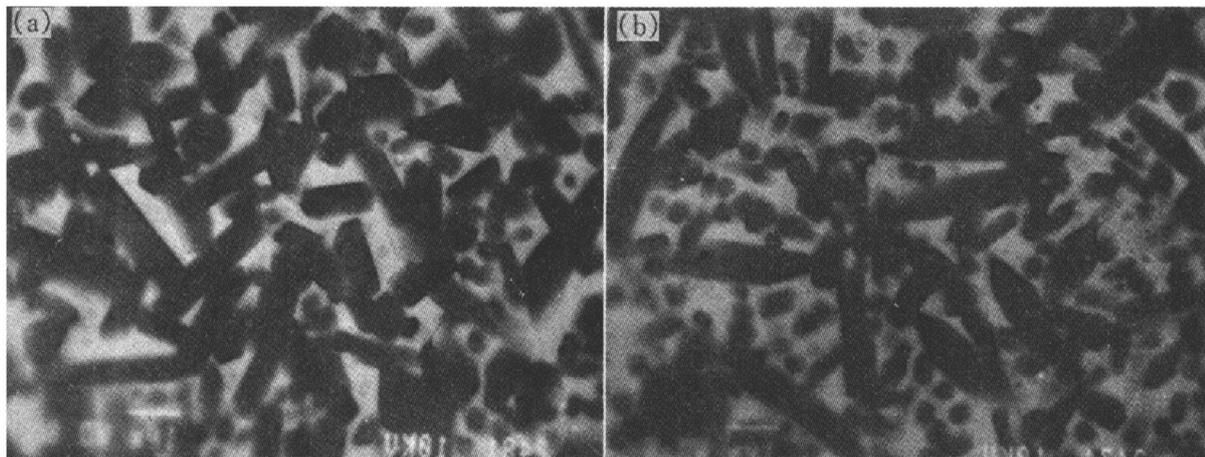


图3 在适当烧成条件下 Sialon 粉末无压烧结试样显微组织的 SEM 图

Fig. 3 SEM microstructures of samples through pressless sintering process under proper sintering conditions

(a) —Soaking 4h at $1620\text{ }^\circ\text{C}$; (b) —Soaking 4h at $1590\text{ }^\circ\text{C}$

变化 $\Delta V = V_0 - V_{\text{烧}}$, V_0 为压坯烧结前体积。作出试样体积收缩率 $\lg(\Delta V/V_0)$ 与烧结保温时间 $\lg t$ 的关系曲线, 如图 4 所示。

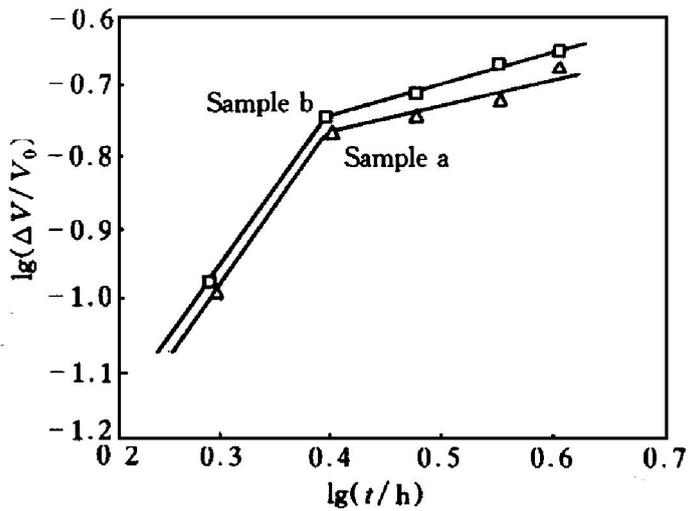


图 4 试样体积收缩率与保温时间的关系

Fig. 4 Relationship between shrinkage ratio of samples and soaking time

图 4 清楚表明, 试样 a 和 b 的烧结致密化过程分为两个明显的阶段, 其关系可表示为

$$\lg(\Delta V/V_0) \propto (1/n) \lg t$$

保温时间在 2.5 h 以内 ($\lg t \leq 0.4$), 体积收缩率分别达 16.6% 和 17% 以上, 致密化速率很快 ($\lg(\Delta V/V_0)$ 分别等于 -0.78 和 -0.77), 因而属于颗粒重排阶段; 在 $\lg t$ 大于 0.4 后, 致密化速率明显减慢, 采用作图法得其斜率 $1/n$ 分别等于 0.20 和 0.33。依 Kingery 液相烧结致密化模型原理^[9], 这一阶段属于以扩散为控制性步骤的溶解-析出过程。

3 结论

(1) 以预合成的 Sialon 粉末为原料, 添加

适量的烧结助剂的粉末压坯在 N_2 气氛中和相应的烧成条件下, 可成功地制备出致密的 Sialon 陶瓷材料。

(2) 烧结助剂 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 和 $MgO-Al_2O_3$ 分别与 SiO_2 共同作用, 分别在 1450 °C 和 1400 °C 左右出现液相。试样 a 和 b 分别在 1620 °C 和 1590 °C 烧成温度下保温 4 h, 可达到最高密度, 分别是 3.06 g/cm^3 和 3.01 g/cm^3 。

(3) Sialon 粉末无压烧结致密化模型可表示为 $\lg(\Delta V/V_0) \propto (1/n) \lg t$, 致密化过程分为颗粒重排和溶解-析出两个阶段, 且扩散为全过程的控制步骤。

REFERENCES

- Oynama Y and Kamigaito O. J Appl Phys, 1971, (10): 1637- 1640.
- Jack K H and Wilson W J. Phys Sci, 1972, (28): 283.
- Zhang Hongquan (张宏泉). Ceramic Research (陶瓷研究), 1996, (2): 83.
- Zhang Hongquan (张宏泉), Dai Ying (戴 英), Li Ye (李 晔) *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8 (1): 140.
- Yao Dechao (姚德超). Experimental Technologies of Powder Metallurgy (粉末冶金实验技术). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 242.
- Lewis M H. Mater Soci Eng, 1985, (71): 87- 94.
- Huang Yong (黄 勇) and Cui Guowen (催国文). Phase Diagram and Phase Transition (相图与相变). Beijing: Tsinghua University Press, 1987: 86.
- Huang Peiyun (黄培云) eds. Fundamentals of Powder Metallurgy (粉末冶金原理). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 299- 300.
- Kingery W D. J Appl Phys, 1959, (30): 301.

PRESSLESS SINTERING OF SIALON POWDER PREPARED FROM KAOLIN

Liang Ying, Liu Bing, Huang Heping and Peng Chang

Department of Materials Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

ABSTRACT The development of technology on sialon ceramic materials was reviewed. The samples made from the mixtures of proper additives, such as $Y_2O_3-Al_2O_3$ and Al_2O_3-MgO , and sialon powder prepared from Kaolin through the carbothermal reduction and nitridation process have been sintered under N_2 atmosphere. Relationship between volume density of samples and sintering temperature, effects of sintering additives and the densification procedure of pressless sintering of sialon powder were investigated. The results showed that the densified sialon ceramic materials could be obtained, when 10% $Y_2O_3+5\% Al_2O_3$ and 10% $Al_2O_3+5\% MgO$ (all in mass fraction) were added in the mixtures respectively, under N_2 atmosphere, soaking 4 h at 1620 °C and 1590 °C respectively. Besides, the densification mode of pressless sintering of sialon powder was established that was $\lg(\Delta V/V_0) \propto \lg t$, of which densification procedure included grains reconstruction and dissolution-precipitation, and the diffusion is the crucial step during the whole densification procedure.

Key words sialon powder sintering additive sialon ceramic materials

(编辑 朱忠国)