

Ca- α -Sialon 的反应致密化*

周艳平 庄汉锐 温树林

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

本文通过反应热压制备了单相 Ca- α -Sialon 材料, 研究了 Ca- α -Sialon 形成的反应致密化过程. 不同温度下产物的 XRD 结果表明, 1250°C 样品开始软化, 1300°C 时体系中反应形成了钙铝黄长石相, 1500°C 时钙铝黄长石重新溶解于液相中, 同时形成了 Ca- α -Sialon, 1600°C 时反应完全, 原料中各相完全消失, 形成了单相 Ca- α -Sialon. 不同温度下产物的密度表明, 伴随着上述反应形成过程, 材料经过颗粒重排、溶解-反应-沉淀过程和晶粒生长三个阶段, 通过液相烧结达到了致密化.

关 键 词 Ca- α -Sialon, 反应过程, 致密化

分 类 号 TB 323

1 引言

自从七十年代初期, Oyama^[1] 和 Jack 等^[2] 报道了 Al^{3+} 能够代替 Si^{4+} 进入氮化硅晶格中而不改变其结构, 同时 O^{2-} 代替了 N^{3-} 以补偿电荷平衡, 这就是最早所报道的 β - Si_3N_4 的固溶体, β -Sialon. 此后又发现了具有胀大的 α -结构的 α - Si_3N_4 固溶体^[3], 通式为 $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 这里 $x \leq 2$, 并且在一个晶胞中 $m(\text{Al-N})$ 和 $n(\text{Al-O})$ 代替了 $(m+n)(\text{Si-N})$. 经过近三十年的研究, 已经发现有许多金属离子包括 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Y^{3+} 及许多稀土离子^[3~7], 均可填隙进入 α - Si_3N_4 结构中形成固溶体, 即 α -Sialon. 但是大多数研究致力于含 Y^{3+} 和稀土离子的 Sialon 体系, 含 Ca^{2+} 的 Sialon 体系尚未进行详细研究.

在所见的有关 α -Sialon 报道中, α - Si_3N_4 结构中具有最高固溶度的金属离子是 Ca^{2+} , 单位晶胞能接纳 1.83 个 Ca^{2+} , 组成为 $\text{Ca}_{1.83}\text{Si}_{8.34}\text{Al}_{3.66}\text{N}_{16}$. 这有利于降低烧结体中的晶界含量, 净化晶界. 最近, Ca- α -Sialon 由于具有与 Y^{3+} 和稀土 Sialon 不同的特点, 再次受到人们的关注^[8,9]. 特别是长期以来, 在 Y^{3+} 和稀土 Sialon 中一直观察到 α -Sialon 是等轴状晶粒, 而长柱状晶粒很少见, 但近来在 Ca- α -Sialon 中观察到了大量的长柱状晶粒, 使之成为 Sialon 领域中的研究热点之一. 我们对 Ca- α -Sialon 做了较系统的研究, 本文将报道有关 Ca- α -Sialon 的反应致密化过程.

* 1998-01-20 收到初稿, 1998-02-17 收到修改稿

中国科学院高性能陶瓷和超微结构开放实验室资助

2 实验过程

原料采用 Si_3N_4 (本实验室自制, α 相含量 93%)、 AlN (本实验室 SHS 法自制, 经过抗水化处理, 含氮量为 32.03%) 和 CaCO_3 (北京化工厂, 分析纯). $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 以 $\text{CaO} \cdot 3\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 3\text{AlN}$ ($\text{CaSi}_9\text{Al}_3\text{ON}_{15}$)^[10] 配比配制 (未考虑氮化物颗粒表面的含氧量). 粉末以无水乙醇为分散介质, 球磨混料 24h, 混合均匀后, 将浆料烘干, 过筛后干压成型, 样品以热压工艺烧结, 烧结过程以 0.1MPa 的流动氮气保护, 在 1300~1800°C 的温度范围内保温 1h, 压力 25MPa.

烧成样品的体积密度采用 Archimedes 法测定, 由 RAX-10 转靶 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射) 进行物相分析.

3 结果与讨论

样品烧结实际上是一个反应热压过程, 随着温度的升高, 体系中同时发生了两个变化, 一是原始粉末之间的反应; 另一个是致密化.

3.1 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 的反应形成过程

形成 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 的原料为 Si_3N_4 、 AlN 和 CaCO_3 , 随着温度的升高, CaCO_3 从 800°C 开始分解, 生成 CaO . 在 1250°C 左右, CaO 和 Si_3N_4 表面的 SiO_2 首先形成低共熔液相, 样品软化, 开始进行 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 的生成反应.

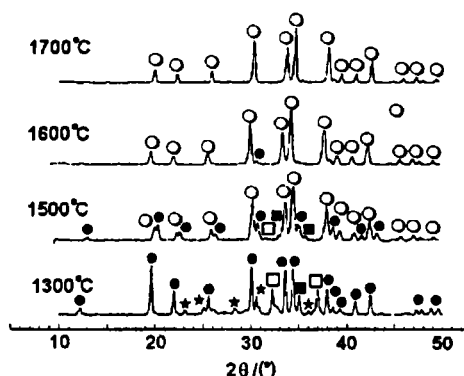


图 1 不同温度下、保温 1h 热压后样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectra of $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ samples hot-pressed at various temperatures for 1 h

●: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; ○: $\alpha\text{-Sialon}$; ■: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; □: AlN ; ★: gehlenite

图 1 是不同温度下、保温 1h 热压后样品的 X 射线衍射谱. 从图 1 中看到, 在 1300°C 的 XRD 上出现了 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 AlN 和 钙铝黄长石 (gehlenite) 三种物相的衍射峰, 表明这时反应已经开始, 原料 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 AlN 溶解到液相中, 经过各种离子的扩散运动, 在液相中生成并析出富氧的中间相钙铝黄长石 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). 随着温度的继续升高, 伴随着原料的进一步溶解, 钙铝黄长石又溶解到液相中, 并开始大量生成 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$, 在 1400°C 的 XRD 上可清楚看到钙铝黄长石已经消失, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 AlN 数量减少, 同时出现了新相 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 的一组峰. 进一步升高温度, 原料中的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 AlN 都已完全转化为 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$, CaO 部分固溶进入 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 结构, 剩余的部分氧化物则以玻璃态形式残留于晶界, 如 1600°C 和 1700°C 的 XRD 图所示. 以上反应过程表明, 生成 $\text{Ca-}\alpha\text{-Sialon}$ 的反应于 1600°C 就已经完成.

3.2 Ca- α -Sialon 的致密化过程

正如上面所讲的,在烧结过程中,样品 1250°C 开始软化,这与相图给出的结果是相符的^[11].从 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系统的相图上可见,在这个温度下形成了低共溶液相, 3CaO·SiO₂ 或 2CaO·SiO₂. 在此液相参与下,首先发生颗粒重排,进行材料致密化的第一阶段,接着当温度升高至 1300°C, 生成了 gehlenite 相 (2CaO·SiO₂·Al₂O₃), 随着它的重新溶解形成了 Ca- α -Sialon, 这是溶解-扩散-反应-沉淀过程,为材料致密化的第二阶段,然后是晶粒的生长,完成材料的致密化.

图 2 为不同温度下、保温 1h 热压得到的 Ca- α -Sialon 的密度与温度的关系图.随着温度的升高,对应于图 1 中不同温度反应过程进行的程度不同,生成的相、致密化程度及产物密度也各不同.显然,图 2 清楚给出了从 1300~1800°C 的产物密度随着温度升高而增加. 1300°C 时产物的密度仅为 1.86g/cm³, 处于材料致密化的第一阶段, 1500°C 时反应未进行完全,还处于溶解-析出过程,是材料致密化的第二阶段,故此时产物密度仅有 2.99g/cm³; 1600°C 时,原料粉末末相完全消失,表明反应进行完全,第二阶段的致密化过程得以完成,此时产物密度已很高,接近致密; 1700、1750、1800°C 时,产物的密度几乎相等,表明这时致密化进程非常缓慢,溶解-沉淀过程基本结束,转为材料致密化的第三阶段:晶粒生长.晶粒生长可以从显微结构的发展过程观察到,从细小的晶粒一直发育成较大的长柱状晶粒(图 3).在 Y³⁺ 和稀土 Sialon 中一直观察到 α -Sialon 是等轴状晶粒, β -Sialon 是长柱状晶粒,相应的 α -Sialon 的硬度较高,断裂韧性和强度较低,但是 β -Sialon 与 α -Sialon 恰好相反,断裂韧性和强度较高,硬度较低.而 Ca- α -Sialon 发育成长柱状晶粒,就会改善其强度和断裂韧性较低的弱点,有希望成为具有优良性能的材料,这部分内容将另文报道.

通过上述分析,在 1600°C 的低温下可以实现 Ca- α -Sialon 的反应致密化过程,得到单相 Ca- α -Sialon.

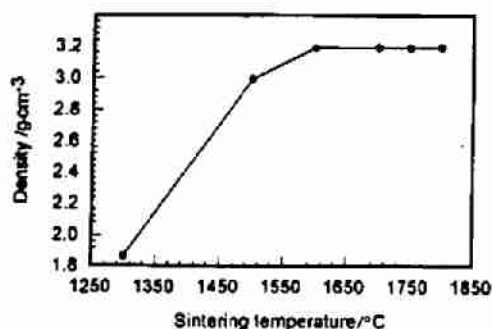


图 2 不同温度下、保温 1h 热压样品密度与温度的关系

Fig. 2 Relationship between density and sintering temperature of Ca- α -Sialon hot-pressed samples for 1h

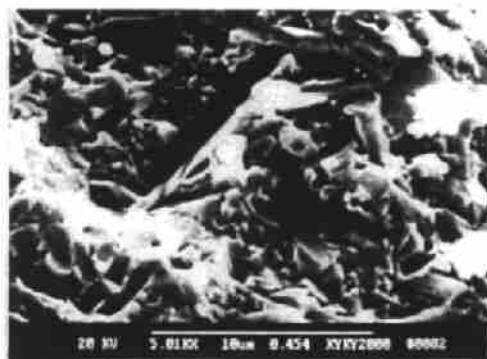


图 3 长柱状晶粒的显微结构

Fig. 3 Microstructure of elongated Ca- α -Sialon grain

4 结论

1. 通过反应热压法制备了单相 Ca- α -Sialon 材料, 晶相为 Ca- α -Sialon.
2. 用 XRD 研究了 Ca- α -Sialon 的反应形成过程. 样品 1250°C 软化, 1300°C 时体系中反应形成了钙铝黄长石相, 温度升高, 它重新溶解于液相中, 并形成了 Ca- α -Sialon, 1600°C 时反应完全, 形成了单相 Ca- α -Sialon.
3. 通过产物密度随反应温度的变化进行了反应致密化过程的研究. 表明材料经过颗粒重排、溶解-反应-沉淀过程、晶粒生长三个阶段, 达到了致密化.

参 考 文 献

- 1 Oyama Y, Kamigaito O. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1971, **10**: 1637-1642
- 2 Jack K H, Wilson W I. *Nature Phys. Sci.*, 1977, **238**: 28-29
- 3 Jack K H. *J. Mater. Sci.*, 1976, **11**: 1135-1158
- 4 Mitomo M, Tanaka H, Muramatsu K, et al. *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**: 2661-2662
- 5 Ekstr T, Jansson K, Olsson P O, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1991, **8**: 3-9
- 6 Hampshire S, Park H K, Thompson D P, et al. *Nature(London)*, 1978, **274**: 880-883
- 7 Shen Z, Ekstr T, Nygren M J. *Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**: 43-53
- 8 Hewett C L, Cheng Y B, Muddle B C, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, **13**: 1612-1615
- 9 Wang H, Cheng Y B, Muddle B C, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, **15**: 1447-1449
- 10 Huang Z K, Sun W Y, Yan D S. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1985, **4**: 255-259
- 11 Gentile A L, Foster W R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1963, **46**: 76

The Reaction Densification of Ca- α -Sialon

ZHOU Yan-Ping ZHUANG Han-Rui WEN Shu-Lin

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Ca- α -Sialon was synthesized by hot-pressing technique, and the reaction sequences and densification of Ca- α -Sialon vs sintering temperature were studied. It was found that Ca- α -Sialon is stable. At 1250°C the reactant mixture started to soften, and at 1300°C gehlenite was produced in the system; and at 1500°C gehlenite was resolved into liquid phase and at the same time Ca- α -Sialon formed; and at 1600°C the reaction of formation of Ca- α -Sialon was finished and single phase Ca- α -Sialon was got. Accompanied by the above sequences, the densification was finished by liquid sintering through particle rearrangement, solution-reprecipitation, grain growth.

Key words Ca- α -Sialon, reaction sequences, densification