

复杂氮陶瓷的相平衡及组份设计

孙维莹*

(上海硅酸盐研究所 上海 200050)

关键词 氮陶瓷, 复相陶瓷

氮陶瓷尤其是以氮化硅为基的陶瓷, 是一个重要的材料系统。和一类硅酸盐材料以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体为基本结构单元相似, 以 Si_3N_4 为基础的氮陶瓷是以 $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4]$ 四面体为基本结构单元的一大家族材料。氮化硅基陶瓷具有耐高温、高强度、高硬度和耐磨损等优异性能, 可用作密封磨环、陶瓷车刀和陶瓷发动机部件等。氮化硅陶瓷的优异性能大多应归因于 Si-N 键的高共价性。但是, 高的共价键导致扩散系数低, 若没有适当的添加剂, 材料无法烧结到致密。因此, 寻找有效的添加剂, 主要是金属氧化物, 已成为发展氮化硅基陶瓷的重要研究内容。金属氧化物加入后的作用是氮化硅表面的氧化硅以及少量的 Si_3N_4 在高温时形成液相, 以促使烧结。烧结以后的液相一般在冷却过程中形成玻璃而残留在陶瓷材料的晶界上。晶界玻璃相有损于材料的高温力学性能, 因此必须设计耐火度高的玻璃晶界相, 或通过组份设计使玻璃相的组份在烧成后通过中温热处理(1 250—1 500 C)析晶成结晶相, 或通过组份设计使加入的氧化物在烧成过程中既能形成液相, 在烧成后又能固溶进 Si_3N_4 的结构中形成所谓的 Sialon 陶瓷(指以 Si, Al, O, N 为基的陶瓷)。以上这些措施都是提高氮陶瓷力学性能, 尤其是高温性能的有效途径。

陶瓷材料的力学性能在很大程度上又有赖于它的显微结构, 长柱状的晶粒类似于晶须和短纤维, 有增强和增韧的作用。因此, 显微结构的优化设计也是提高其力学性能的主要途径。氮化硅基陶瓷存有多种 Sialon 物相, 它们分别具有不同的性能和显微形貌, 这给材料的组份设计和显微结构设计带来了较大的空间。在 Si-Al-O-N 系统中主要的物相有 β -Sialon(简称 β')、 α -Sialon(简称 α')、O-Sialon 和 AlN-多型体。 β -Sialon 是 β - Si_3N_4 的固溶体($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_z\text{N}_{8-z}$), 具有高强度和较高的断裂韧性, 其晶粒能发育成长柱状, 是目前发展得最成熟的氮陶瓷。 α -Sialon 是 α - Si_3N_4 的固溶体, 其分子式为 $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 其中 M 为 Y, Ca, Li 和稀土等大尺寸的阳离子。 α -Sialon 具有很高的硬度, 其晶粒一般为等轴状, 故其断裂韧性较低。O-Sialon($\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1-x}\text{N}_{2-x}$) 是氧氮化硅固溶体, 具有很好的抗氧化性。AlN-多型体存在于富 AlN 的组份区, 类似于 AlN, 很难烧结, 且力学性能较差, 它们的主要特征是具有纤维状的显微结构。依据 AlN-多型体的特征, 我们认为有可能用它们作为 Sialon 陶瓷的补强相。

如何对以上这些物相进行组份设计, 使它们在性能和显微结构上得以剪裁, 也是当今氮陶

* 上海硅酸盐研究所研究员
收稿日期: 1997 年 9 月 10 日

瓷研究的一个热点。该项研究始于1985年,是研究有关系统的相平衡,依据相平衡知识,科学地进行组份优化和显微结构设计,不断地改进材料的性能和发展新的材料。主要研究内容包括两个方面:(1)M-Si-Al-O-N ($M=Y, Li, Ca, Mg$, 稀土元素)系统的高温相平衡。(2)复相 Sialon 陶瓷的组份和显微结构设计。本项研究成果共发表论文44篇,其中在国外高水平刊物上有22篇(《J. Amer. Ceram. Soc.》,《J. Solid State Chem.》,《Pure & Appl. Chem.》,《J. Mater. Sci.》等),在国内一级刊物上有15篇(《中国科学》,《科学通报》,《无机材料学报》等),被收入国际会议论文集8篇。研究发表的相图有12个系统(计28幅相图),被收集进美国标准局编辑的《Phase Diagrams for Ceramists》vol. 10;一个新化合物的X-光衍射数据被国际粉末衍射中心列入JCPDS卡片。本项研究申请国家发明专利一项。我们的主要贡献是:

1 Y-Si-Al-O-N 系统富氮区的亚固相关系测定

我们完成了国际高难度的Y-Si-Al-O-N系统富氮区的亚固相关系测定。Y-Si-Al-O-N系统是一个最有实用价值的系统,过去的工作主要集中在富氧区,那里含有 β -Sialon、O-Sialon、多种氧氮化合物和液相区。在这个组份区中的材料具有较高的强度,但是硬度较低。随着 α -Sialon的发展,富氮区的相关系显得十分重要,但由于技术上的困难,富氮区的相关系很少有人问津。我们通过国际合作利用美国Michigan大学的设备,用自己合成的新鲜YN(极易水解)进行富氮区的相关系测定,完成了整个 Si_3N_4 -AlN-YN- Y_2O_3 - Al_2O_3 区域的亚固相关系的测定。此项研究建立了52个相容性四面体,测定了Y- α -Sialon的固溶范围,修正了前人提出的 α -Sialon的组份和点阵常数的关系式。此项工作的意义不仅在于它的本身,更为重要的是:从这些相容性关系中找到了若干个很重要的相容性四面体。例如,发现最富氧的 α -Sialon组份能与YAG(钇铝石榴石)共存,形成三个重要的相容性四面体: α' - β' ($z=0.8$)-12H(AlN-多型体)-YAG; α' - β - Si_3N_4 - β' ($z=0.8$)-YAG以及 α' -12H-21R(AlN-多型体)-YAG。这些相关系意味着能制备以 α -Sialon和 β -Sialon或AlN-多型体为主晶相以YAG作为晶界相的复相陶瓷,这对材料组份设计及发展新材料具有重大意义。

2 其它M-Si-Al-O-N系统相关系的测定

我们探索了Li, Na, Mg三种元素形成 α -Sialon的规律及其有关的相关系。我们发现Li- α -Sialon的固溶范围比前人报道的更大,在它的形成过程中,在1250—1600℃时先形成Li-O-Sialon作为过渡相。在Na的系统中,我们发现在低于1650℃时,由于Na的挥发使Na- α -Sialon分解,故一般很难获得Na的 α -Sialon相,只有在以NaAlO₂作为起始原料时才能形成少量的 α -Sialon相。此外,与Li- α -Sialon的形成相似,Na-O-Sialon也作为过渡相存在于 α -Sialon的形成过程中。此项工作解释了为什么国际上对它的存在一直持有争议。在对MgO- Si_3N_4 -AlN系统相关系的测定中,发现存在一个富镁的AlN-多型体(Mg-12H'),它比以前所报道的12H含有更高的Mg和Si。由于富镁多型体的存在,使得单相的Mg- α -Sialon相很难获得。在研究Re-Al-O-N系统相关系中,发现了一类新的磁铅矿化合物 $ReAl_{12}O_{18}N$ ($Re=La, Ce, Pr, Nd$ 和 Sm)。它们的生成能力随稀土原子序数的增大而逐渐变弱。在Ca-Al-O-N系统的研究中,测定了它的亚固相关系和1700℃时的液相区。依据液相的挥发性和它的组份区,我们解释了为什么在以CaO作为AlN陶瓷的烧结添加剂时,CaO的添加量必须控制在重量

0.3%左右这个难以解释的问题。以上这些研究成果不但为 M-Si-Al-O-N 系统的相关系和结晶化学积累了不少数据,同时为 Sialon 陶瓷和 AlN 陶瓷的组份设计提供了依据。

3 α' - β' -YAG 复相 Sialon 陶瓷的组份设计

已知 α -Sialon 具有高硬度, β -Sialon 具有高强度,因此人们提出将这两种物相复合在一起,有可能得到兼具高强度和高硬度的复相 Sialon 陶瓷。更为重要的是它们的显微结构各有特色, α -Sialon 通常为细小的等轴状晶粒,而 β -Sialon 为长柱状的晶粒,复合以后有可能获得长颗粒和短颗粒紧密排列的显微结构。这种结构有利于在断裂时发生长颗粒的拔出,从而产生增韧的效果。此外, α -Sialon 由于含氮量高,很难烧结, β -Sialon 的加入能有利于烧结。我们依据 Y-Si-Al-O-N 系统的相关系,得知 α -Sialon(指富氧组份)能同时与 β -Sialon($z=0.8$) 和 YAG 共存。为此,我们设计了以 α' 和 β' 为主晶相,以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 (按 YAG 配比)为烧结添加剂,通过烧结以后的热处理,使 YAG 析晶成为 α' - β' 复相陶瓷的晶界相。我们应用化学计量学的模式识别方法对此相区进行组份设计,区分好与差的烧结性能的组份,达到定向设计的目的。将模式识别法应用于陶瓷的组份优化尚未见国内外文献报道。我们设计的材料通过气压烧结,其抗折强度达 925MPa;断裂韧性为 $7.2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$;硬度 HV_{10} 为 1884。此种材料在高温时仍保持较高的抗折强度,即在 1000℃ 时为 830MPa,在 1350℃ 时为 715MPa,其综合性能超过通常的 α' - β' 陶瓷。此项成果已申请了专利。

4 α' -12H-YAG 复相陶瓷的设计

在 Si-Al-O-N 系统的相图中,靠近 AlN 的区域中存在一系列的 AlN-多型体,它们沿着 $M/X=m/m+1$ ($M=\text{Si}, \text{Al}; X=\text{O}, \text{N}$) 的组份线有很宽的固溶范围。这些 AlN-多型体很难烧结,尤其是那些更富 AlN 的多型体如 27R 和 21R。AlN-多型体的力学性能很差,很少有人将这些物相作为陶瓷材料加以研究。人们对这些物相的兴趣主要集中在它们的结晶化学和晶体结构,这些物相的主要特征是具有纤维状的显微形貌。从 Y-Si-Al-O-N 系统的相关系中得知: α -Sialon 与 AlN-多型体(从 12H 到 27R)的富硅组份相容,故有可能制得以纤维状的 AlN-多型体来补强和增韧 α -Sialon 陶瓷。依据这一设想,我们设计了以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 (按 YAG 配比)为烧结添加剂的 α -Sialon-12H 的复相陶瓷。通过化学动力学的研究和工艺上的优化,成功地制得了相组成为 α' -12H 的复相陶瓷,它与 α' - β' 复相 Sialon 陶瓷一样,经烧结以后的热处理能使晶界玻璃相析晶为 YAG。性能测试表明:并入少量 12H 于 α' 中,使热压 α' 的抗折强度提高了 40%(从 470 提高到 640MPa);断裂韧性提高了 20%(从 6.2 提高到 $7.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$);而硬度降低很少(HV_{10} 从 1815 降到 1775)。这些力学性能数据显示:我们所提出的设想是完全正确的。这种材料在国际上属首创。

在此项研究中,我们共得到了三项国家自然科学基金的资助(重大、重点和面上各一项),且在国际上建立了较为长期的协作关系,有些工作是通过国际合作完成的。