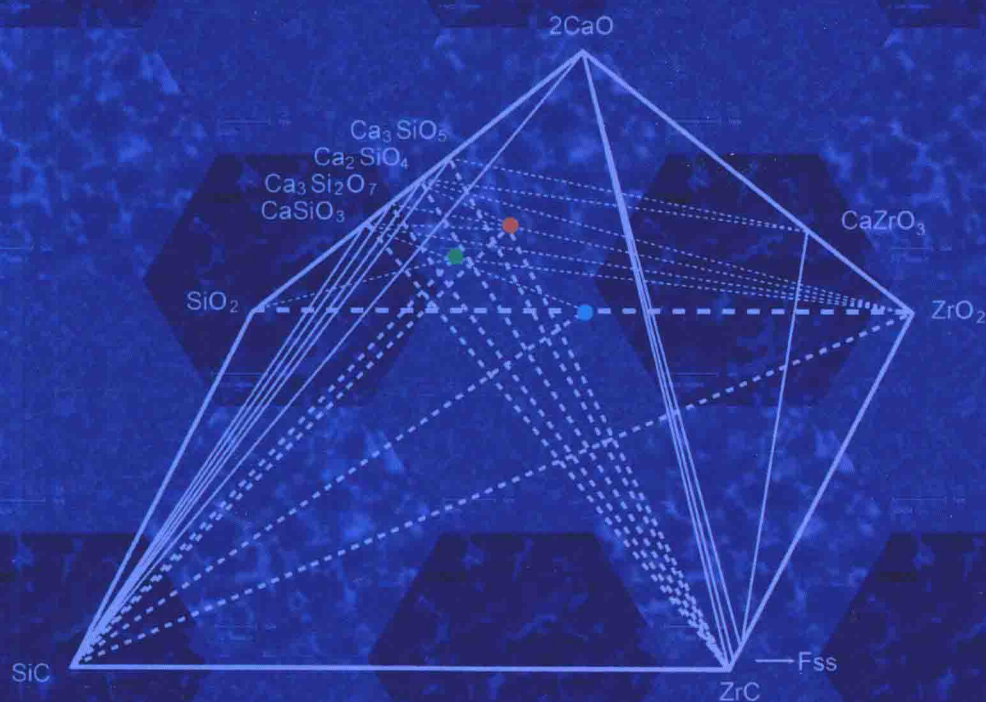


Phase Equilibria Diagrams of
High Temperature
Non-oxide Ceramics

高温非氧化物陶瓷相图

黄振坤 吴澜尔 编著



科学出版社

高温非氧化物陶瓷相图

黄振坤 吴澜尔 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

相图是对多组分物质系统,在特定温度、压力下,经物理化学反应达到物相之间平衡关系的图示描述。它作为材料实验基础研究的成果,是开发新材料的基础依据之一。本书主要收录硅、铝、第Ⅳ~Ⅵ族过渡金属的硼、碳、氮化合物为基的陶瓷系统相图,以及以这些化合物为端元组分的二元系、三元系、四元系、五元系乃至六元系(Jänecke 三棱柱)相图,不仅包含实验相图,而且包含部分计算相图。

本书可以作为高等院校材料科学与工程等专业相关师生,以及从事陶瓷尤其特种陶瓷制造的企业、科研单位的技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高温非氧化物陶瓷相图/黄振坤,吴澜尔编著. —北京:科学出版社, 2017. 11

ISBN 978-7-03-054860-3

I. ①高… II. ①黄… ②吴… III. ①陶瓷 相图 IV. ①TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 254991 号

责任编辑:陈 婕 纪四稳 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 伟 / 封面设计:蓝 正

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销



*

2017 年 11 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 11 月第一次印刷 印张:14 1/2

字数:280 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

为黄振坤教授和吴澜尔教授编著的《高温非氧化物陶瓷相图》一书作序是我莫大的荣幸。“高温非氧化物相图”是我的硕士论文研究课题,我硕士期间做的几个相图也收录在这本新著之中。该书作者黄振坤教授是手把手教我、指导我做硕士论文研究的导师,是把我带进科研大门的师傅,更是我一生的老师和朋友。受吴澜尔教授邀请,对北方民族大学的访问,彻底改变了我原来从书本上得来的对大西北的印象。之后,素有塞外小江南之称的银川就成为我在中国访问较多的城市之一。

黄振坤老师把他的一生都贡献给了相图研究,尤其是高温非氧化物相图研究。他在中国科学院上海硅酸盐研究所工作时曾与孙维莹老师一起带领相图组从事相图研究,早在20世纪80年代就荣获了中国科学院科学技术进步奖一等奖。他是改革开放后第一批出国的学者,在德国的马普研究所做相图研究,后来又在美国密歇根大学继续做相图研究。近十多年来,他和吴澜尔教授一起在北方民族大学建立了一个强大的相图研究小组。

相图研究是一个相对传统的研究方向,它在物理化学、材料科学和相关工程领域中不可或缺。相图在上述领域中的作用,就如同地图在人们日常生活中的作用一样,至关重要。地图让我们生活变得更加方便,并以不同的形式出现在我们生活中。现代高科技的出现,并没有阻碍地图的存在与发展,而是赋予了地图更强大的功能。借助高科技手段,如卫星照相和测绘,可以使地图更精确、更全面,包含更多的信息和实时的变化。根据完整的地图,我们可以通过先进的卫星导航技术找到目的地。同样,相图的研究并没有因为令人眼花缭乱的新材料如碳纳米管、石墨烯和新技术如纳米技术的出现而变得不重要,相反,它为新材料的合成方法和机理提供了一个扎实的平台,为新材料的合成和制备做好了前期的准备和铺垫。早期硅的纯化就极大地得益于相图,后来的气液固法生长纳米棒、纳米线阵列也同样借助于相图。

相图研究本身也在不断地发展中。组合材料研究、材料基因和材料大数据都带有非常深刻的相图研究的基因。近年来大受欢迎的材料基因和材料大数据的研究本身就是一个很好的佐证。相图在物理化学、材料科学及工程领域中仍然起着基石性的作用。很多新的设计、合成、测试技术使相图研究更快、更全面、更深入;而这些更全面、更深入的相图反过来可以更好地为新材料和新技术的发展服务。

高温非氧化物在航空航天、石油开采、机械加工、生物医学和兵器等领域有很多工程应用,它的相图的研究有着特殊性。合成和制备高温非氧化物本身充满挑

战,需要高温和保护气氛,有时还需要高压。即使如此,有时仍然不易达到热力学平衡和化学反应完全。各种各样的杂质在高温条件下很容易通过扩散进入系统中,有些成分则可能挥发或扩散掉,保护气体中的杂质也可能参与反应。因此,研究高温非氧化物相图是非常费心费力的。而辛苦合成的材料往往具有高硬度、高强度且化学稳定,这又增加了样品分析和测试的困难。该书全面而系统地总结了高温非氧化物陶瓷相图研究领域的成果,其中涉及在工业上有着广泛应用的优异的结构陶瓷,可在国防、航空航天领域应用的超高温陶瓷,以及关于这些陶瓷系统相图的介绍。该书的出版必将对高温非氧化物及相关材料的基础研究和在工程技术乃至生物医学等领域的应用,起到非常深远和广泛的催化促进作用。

曹国忠

美国华盛顿大学波音-斯坦纳终身教授,中国千人计划专家

2017年1月10日写于西雅图

前 言

相图是对多组分物质系统,在特定温度、压力下,经物理化学反应达到物相之间平衡关系的图示描述。它作为材料实验基础研究的成果,是开发新材料的基础依据之一。高温金属硼、碳、氮化合物,这类非氧化物陶瓷材料,是现今拥有广阔发展空间的新型材料,其工程应用不仅涉及民用工程,而且涉及国防、航空航天等重要工业。

本书主要收录了硅、铝、第Ⅳ~Ⅵ族过渡金属的硼、碳、氮化合物为基的陶瓷系统相图。区别于普通氧化物和卤化物,这类非氧化物多为有强共价性的化合物,具有高硬度、高强度、耐高温等特性。许多化合物本身没有一致熔点,高温会分解,故经过固相反应实验常制作成亚固相图,即低于固相线温度的相图。有的化合物系统实验难度较大,可借助热力学计算获得计算相图。本书不仅收录了实验相图,也相对应地收录了部分计算相图,以及以这些化合物为端元组分的二元系统、三元系统、四元系统、五元系统乃至六元系统(Jänecke 三棱柱)相图。

本书共编选 295 幅相图,约隶属于 150 个系统。书中所选辑的相图,主要取自美国陶瓷协会和美国国家标准技术局(ACerS-NIST)出版的《相平衡图数据库 CD 3.4,4.0 版》(*Phase Equilibria Diagrams CD ROM Database Version 3.4,4.0*,简称 PED 数据库),也有部分为新近发表而还未被收入 PED 数据库的相图。书中也收录了黄振坤原所在单位中国科学院上海硅酸盐研究所相平衡(相图)小组与美国密西根大学材料系于 20 世纪 80~90 年代合作研究的成果,近十几年来黄振坤与北方民族大学相图团队合作研究所发表的实验相图,以及他长期工作中收集整理的物理化学数据表。其中“Y-Si-Al-O-N 系统中某些化合物的熔点和结构”(附表 1)、“某些氮陶瓷系统的低共熔温度和组成”(附表 2)、“含氮金属硅铝酸盐化合物”(附表 3)和“含氮稀土硅铝酸盐化合物”(附表 4)四个数据表是 20 世纪 70~90 年代氮陶瓷系统报道中收集的;而“一些具有 $[MX_4]$ 四面体结构化合物的结晶化学数据”(附表 5)和“某些超高温陶瓷的晶体结构、晶格常数、密度和熔点”(附表 6)对于读者了解高温反应、物相相容性及其关系相图有一定帮助,它们以附表形式放置在本书最后。

高温非氧化物陶瓷在结构陶瓷中占据重要地位,尤其是自 20 世纪 70 年代以来,它从以 Si_3N_4 基为主的氮陶瓷发展到 SiC、AlN 乃至硼化物、碳化物、氮化物等超高温陶瓷(ultra high temperature ceramic, UHTC),构成了一类高温非氧化物现代陶瓷。本书所列相图的系统编排顺序依次为: Si_3N_4 基陶瓷系统, SiC 基陶瓷

系统, AlN 基陶瓷系统, UHTC 系统, 也包括部分 V、VI 族过渡金属非氧化物高温(非超高温)陶瓷系统。本书中凡是被 PED 数据库收录的相图, 其左上角均附有 PED 数据库中相应相图的编号, 读者可以根据此编号直接在 PED 数据库中检索到相关相图。

本书由原中国科学院上海硅酸盐研究所研究员、前密歇根大学材料系客座研究员黄振坤先生撰写, 由北方民族大学吴澜尔教授校核。此外, 北方民族大学老师和研究生: 江涌、海万秀、潘文高、袁振侠、陆有军、孙文周等为本书的文字编辑和图表编排做了大量工作。

感谢本书中收录相图的原作者及 PED 数据库编辑。感谢美国陶瓷学会许可本书使用其相图库中的大量相图。感谢国家自然科学基金委员会对非氧化物陶瓷相平衡研究的连续资金支持(NSFC 50962001; NSFC 51362001; NSFC 51464001; NSFC 51662002; NSFC 51762002)。

限于作者水平和经验, 书中难免存在疏漏和不妥之处, 敬请读者批评指正。

目 录

序

前言

绪论	1
第 1 章 Si_3N_4 陶瓷系统	3
1.1 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-M}_x\text{O}_y$ 系统	3
1.1.1 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$	3
1.1.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$	5
1.1.3 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	6
1.1.4 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7
1.1.5 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	7
1.1.6 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$	7
1.1.7 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$	9
1.1.8 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$	10
1.1.9 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	11
1.1.10 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	13
1.1.11 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Th}_3\text{N}_4\text{-ThO}_2$	13
1.1.12 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrN-ZrO}_2$	15
1.1.13 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-ZrN-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	19
1.1.14 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Mg}_3\text{N}_2\text{-MgO}$	21
1.1.15 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{ON}_2\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$	23
1.1.16 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca}_3\text{N}_2\text{-Mg}_3\text{N}_2\text{-MgO-SiO}_2(+\text{CaO})$	23
1.1.17 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}_3\text{N}_2\text{-CaO}$	26
1.1.18 $[\text{Si}_3\text{N}_4(60\%)\text{-SiO}_2]\text{-}[\text{Si}_3\text{N}_4(60\%)\text{-Al}_2\text{O}_3]\text{-}[\text{Si}_3\text{N}_4(60\%)\text{-Y}_2\text{O}_3]$	28
1.2 Sialons 系统	29
1.2.1 β -Sialon 系统	29
1.2.2 α -Sialon 系统	54
1.2.3 O' -Sialon 系统	63
1.2.4 $\text{M}'(\text{R})$ -Sialon 系统	68
1.2.5 Alsions	70
参考文献	73

第 2 章 SiC 基陶瓷系统	77
2.1 SiC-SiO ₂	77
2.2 SiC-Si ₂ ON ₂	78
2.3 SiC-Si ₃ N ₄	78
2.4 SiC-Si ₃ N ₄ -SiO ₂	79
2.5 SiC-Al ₄ C ₃ -Be ₂ C	81
2.6 SiC-CrB ₂	82
2.7 4(SiC)-Al ₄ C ₃ -B ₄ C	82
2.8 SiC-SiO ₂ -Y ₂ O ₃	83
2.9 SiC-Si ₃ N ₄ -R ₂ O ₃ (R=La, Gd, Y)	84
2.10 SiC-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Pr ₂ O ₃	87
2.11 SiC-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Nd ₂ O ₃	89
2.12 SiC-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Gd ₂ O ₃	92
2.13 SiC-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Yb ₂ O ₃	94
2.14 SiC-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Y ₂ O ₃	96
2.15 SiC-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ 和 SiC-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	96
参考文献	98
第 3 章 AlN 基陶瓷系统	100
3.1 AlN-Al ₄ C ₃ -Al ₂ O ₃ -Si ₃ N ₄ -SiC-SiO ₂ (Al-Si-N-C-O)	100
3.2 AlN-Al ₂ O ₃	101
3.3 Al ₂ O ₃ -Al ₄ C ₃	103
3.4 AlN-Al ₄ C ₃	105
3.5 Al ₄ C ₃ -Al ₂ O ₃ -AlN	105
3.6 AlN-SiC	107
3.7 AlN-Al ₂ OC-SiC	108
3.8 Al ₄ C ₃ -SiC	109
3.9 AlN-Al ₄ C ₃ -SiC	111
3.9.1 AlN-Al ₄ C ₃ -Si ₃ N ₄ -SiC	111
3.9.2 AlN-Al ₄ C ₃ -SiC 系统实验相图	112
3.9.3 AlN-Al ₄ C ₃ -SiC 系统计算相图	113
3.10 AlN-GaN, GaN-InN 和 AlN-InN	115
3.11 AlN-Eu ₂ O ₃ 和 AlN-Nd ₂ O ₃	117
3.12 AlN-Y ₂ O ₃	119
3.13 4(AlN)-2(Mg ₃ N ₂)-2(Al ₂ O ₃)-6(MgO)	120
3.14 AlN-Al ₂ O ₃ -Mg ₃ N ₂ -MgO	120

3. 15	$4(\text{AlN})-2(\text{Mg}_3\text{N}_2)-2(\text{Al}_2\text{O}_3)-6(\text{MgO})$	122
3. 16	$4(\text{AlN})-2(\text{Ca}_3\text{N}_2)-2(\text{Al}_2\text{O}_3)-6(\text{CaO})$	123
3. 17	$\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)	124
3. 18	$\text{Al}-\text{Si}-\text{Nd}-\text{O}-\text{N}$ Jänecke 三棱柱相图	127
3. 19	$\text{AlN}-\text{Be}_3\text{N}_2-\text{Si}_3\text{N}_4$	130
3. 20	$\text{AlN}-\text{SiC}-\text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Y}$)	131
	参考文献	133
第 4 章	超高温陶瓷系统	137
4. 1	$\text{TiB}_2-\text{TiC}_{0.9}$ 和 $\text{TiB}_2-\text{B}_4\text{C}$	137
4. 2	$\text{TiC}_{0.95}-\text{TiB}_2$	142
4. 3	$\text{TiC}-\text{ZrC}$	143
4. 4	$\text{TiC}-\text{HfC}$	143
4. 5	$\text{TiC}_{1-x}-\text{HfC}_{1-x}$	145
4. 6	$\text{TiC}-\text{VC}_{0.88}$	146
4. 7	$\text{TiC}-\text{NbC}$	146
4. 8	$\text{TiC}-\text{TaC}$	148
4. 9	$\text{GdB}_6-\text{TiB}_2$	148
4. 10	$\text{TiB}_2-\text{TiN}_x$	149
4. 11	$\text{ZrC}_{0.88}-\text{ZrB}_2$ 和 $\text{ZrB}_2-\text{B}_4\text{C}$	151
4. 12	$\text{ZrC}-\text{ZrB}_2$	155
4. 13	$\text{VC}_{0.88}-\text{ZrC}$	156
4. 14	$\text{ZrC}-\text{NbC}$	157
4. 15	$\text{ZrC}-\text{TaC}$	157
4. 16	ZrB_2-SiC	158
4. 17	$\text{ZrN}_{0.96}-\text{ZrB}_2$	158
4. 18	$\text{Hf}-\text{Zr}-\text{C}((\text{Hf}, \text{Zr})\text{C}_{1-x}\text{ss})$	160
4. 19	$\text{HfC}-\text{ZrC}$	162
4. 20	$\text{HfC}-\text{TaC}$	162
4. 21	$\text{HfB}_2-\text{HfC}_{0.9}$ 和 $\text{HfB}_2-\text{B}_4\text{C}$	163
4. 22	$\text{HfB}_2-\text{GdB}_6$	168
4. 23	$\text{HfB}_2-\text{W}_2\text{B}_5$	169
4. 24	$\text{HfB}_2-\text{MoB}_2$	170
4. 25	$\text{TiN}-\text{AlN}$	172
4. 26	$\text{ZrN}-\text{AlN}$	172
4. 27	$\text{ZrN}-\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$	173

4. 28	Ni-NbC-VC	174
4. 29	VC-NbC	174
4. 30	NbB ₂ -B ₄ C	175
4. 31	TaB ₂ -B ₄ C	175
4. 32	VB ₂ -B ₄ C	177
4. 33	VB ₂ -VC _{0.88}	177
4. 34	W ₂ B ₅ -B ₄ C, W ₂ B-W ₂ C, WB-W ₂ C	178
4. 35	TiC-HfC-VC	184
4. 36	TiC-HfC-WC	185
4. 37	TiC-HfC-(MoC)	190
4. 38	TiC-WC-NbC	192
4. 39	TiC-WC-TaC	192
4. 40	TiC-TaC/NbC-WC	193
4. 41	HfC-VC-NbC	193
4. 42	HfC-WC-VC	195
4. 43	HfC-(MoC)-VC	200
4. 44	NbC-TaC-WC	204
4. 45	V ₂ C-Ta ₂ C-W ₂ C	204
4. 46	V ₂ C-Ta ₂ C-Mo ₂ C	206
4. 47	Nb ₂ C-Ta ₂ C-W ₂ C	207
4. 48	Nb ₂ C-Ta ₂ C-Mo ₂ C	208
4. 49	ZrC-ZrO ₂ -SiC-SiO ₂ -MgO	209
4. 50	ZrC-ZrO ₂ -SiC-SiO ₂ -CaO	209
	参考文献.....	210
	附录.....	215

绪 论

陶瓷相图用于研究多组分系统的高温物理化学反应,分析各物相之间的相容性平衡关系,属于实验基础理论研究,是陶瓷物理化学课程的主要内容。相图被誉为材料设计的指导书、陶瓷工作者的地图和热力学数据的源泉。对于陶瓷工作者,掌握相平衡的基本原理,能够熟练地解读相图,对于正确设计配方和优化工艺、合理分析产品质量问题产生的原因以及新材料的研制和创新具有重要的指导意义。

美国学者 William Gibbs 于 1876 年首先提出相率,并将其作为多元多相平衡理论的基础。他以简单的形式表达了平衡系统中可以共存的物相的数目,即

$$f=c-\phi+N$$

其中, f 为自由度; c 为独立组分数; ϕ 为相数; N 为外界影响因素(常指温度和压力),即 $N=2$ 。其他外界因素,如电场、磁场、重力场等,对陶瓷系统平衡的影响可以忽略。

自由度 f :在温度、压力、组分浓度等可能影响系统平衡状态的变量中,可以在一定范围内任意改变而不会引起旧相消失或新相产生的独立变量的数目。例如, $f=0$,系统为无变量系统; $f=1$,系统为单变量系统; $f=2$,系统为双变量系统。

独立组分数 c :系统中每一个能单独分离出来并能独立存在的化学均匀物质,即系统的端点组成。独立组分数是决定一个相平衡系统成分所必需的最少的组分数。例如, $c=1$,系统为单元系统; $c=2$,系统为二元系统; $c=3$,系统为三元系统。

相数 ϕ :也称为物相,是指系统中物理性质和化学性质相同的均匀部分。相与相之间由界面隔开,可用机械方法把其分成单独的部分,而不会使系统中的相数改变。

凝聚态系统:凡是能够忽略气相影响,只考虑液相和固相的系统,其外界影响因素可不考虑压力,只考虑温度,即 $N=1$,则相率为 $f=c-\phi+1$ 。例如,A-B 二元系统,独立组分 $c=2$,则 $f=3-\phi$ 。当自由度 $f=2$ 时,相数 $\phi=1$; $f=1$ 时,相数 $\phi=2$; $f=0$ 时,最多相数 $\phi=3$,如二元低共熔点,在低共熔点温度 T_{eu} 时液相同时对晶体 A 和 B 饱和,即在此点上这三相共存。对于三元系统,最多相数 $\phi=4$,即三元低共熔点,它在三角形重心位置上含共晶转变点的四相区里,液相同时对三个晶相饱和。对于更多元的系统,其相数可按相率予以推算。

本书主要收录了硅、铝、第 IV~VI 族过渡金属的高熔点硼、碳、氮化合物为基的陶瓷系统相图。区别于普通氧化物和卤化物,这类非氧化物多为具有强共价性的化合物,有的化合物本身没有一致熔点,高温会分解,故常采取固相反应的烧结合

成实验,用相分析结果制作成亚固相图。样品相组成及其物相成分的分析多采用X射线衍射(XRD)、电子显微镜、电子探针、金相显微镜,也采用差热和热重分析等。

相图中的点,表示一个端点组分、一个独立组成、一个单相或一个混熔相,如低共熔点所示。线,为两相的界线,如液相线、固相线;是两点连接的结线(tie line),它含相容的端点两个相;固溶体线代表一个相同结构的相,线上各点具有相同结构,但固溶度(即两个端点物相互相固溶的比例)随着点位置的不同而异。面,如三角平面除包含点、线外,可含有三相共存三角,可为单相固溶体区,也可为液相区。体,用于表示四元以上系统相关系的多面体,有四元四面体、五元五面体和六元Jänecke三菱柱等。体表面的端点、棱边和面上的各个组分、各个物相向体内与其平衡的物相连接,可在体内形成许多三相共存三角、四相共存四面体等。

系统在一个均匀温度下经物理化学反应后其相组成不再有任何变化时,即达到平衡态。高温硼、碳、氮化合物多为强共价性化合物,其高温扩散系数小,有化学惰性,要达到物相平衡比较难,有时必须强化反应条件,如采用热压(hot pressing, HP)、高温等静压(high-temperature isostatic pressing, HIP)、放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)来合成样品,使系统反应达到平衡;有时需要提高温度和延长反应时间,或提高保护气体的压力,使反应完全、相组成不再有任何变化而达到平衡。对于某些反应,如用 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 做原料烧制成的 $\beta\text{-Sialon}$ 固溶体,常以反应终了不再留有 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 作为系统达到平衡的依据。

第 1 章 Si_3N_4 陶瓷系统

1.1 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-M}_x\text{O}_y$ 系统

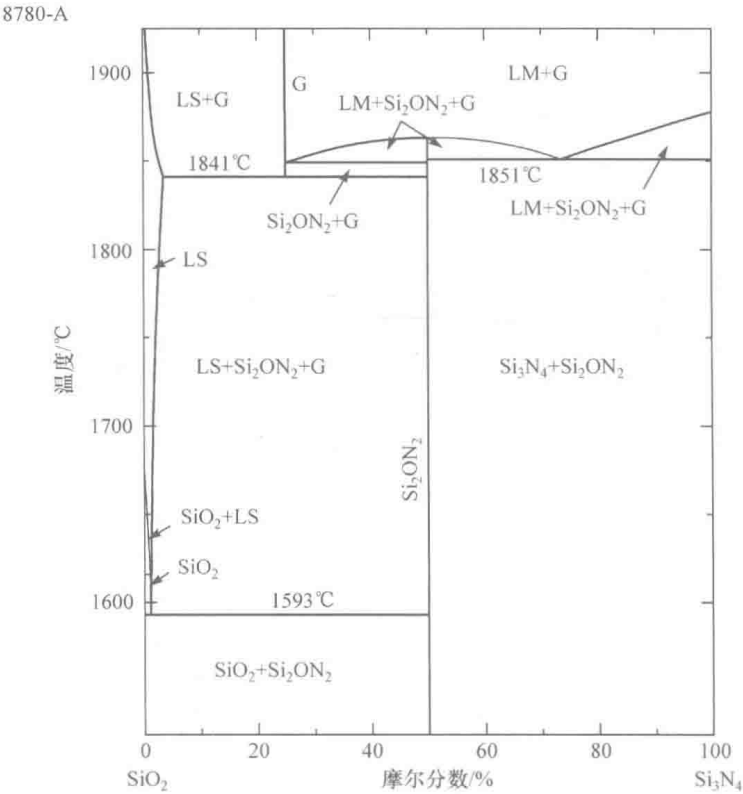
氮化硅陶瓷作为最优异的高温非氧化物陶瓷材料之一,早在 20 世纪 70 年代就被期望能用于汽车燃气轮机上,至今它已蓬勃发展了数十年。伴随着氮化硅陶瓷材料的研制和发展,作为实验基础研究课题的氮化硅-金属氧化物系统的高温反应、物理化学、物相平衡不断得到研究,其相关的大量相图不断被发表,形成了一个以氮化硅为基的氮陶瓷领域,即一个非常完整的含氮硅酸盐领域。与 SiO_2 具有 $[\text{SiO}_4]$ 硅氧四面体结构单元一样, Si_3N_4 和 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 也分别具有 $[\text{SiN}_4]$ 和 $[\text{SiON}_3]$ 四面体结构单元,故可看成酸性基团,而且能与许多碱性金属氧化物、稀土氧化物进行高温反应,生成一系列含氮硅酸盐和硅铝酸盐,也称为金属-铝-硅氧氮化合物(见附录中附表 1~附表 5),它们可作为 Si_3N_4 陶瓷的助烧剂。金属氧氮化合物与传统的硅酸盐和硅铝酸盐有着密切的关系,许多化合物都可从传统的硅酸盐和矿物中找到与其对应的同型物(见附表 3 和附表 4);同时,氮化硅固溶体结构的发现、测定和研究不仅有重要的学术意义,而且对材料的组成设计和工艺最佳化等也有实用参考价值。本节着重对研究氮化硅与其他氧化物、稀土氧化物之间高温反应物相平衡所发表的相图进行介绍。

1.1.1 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$

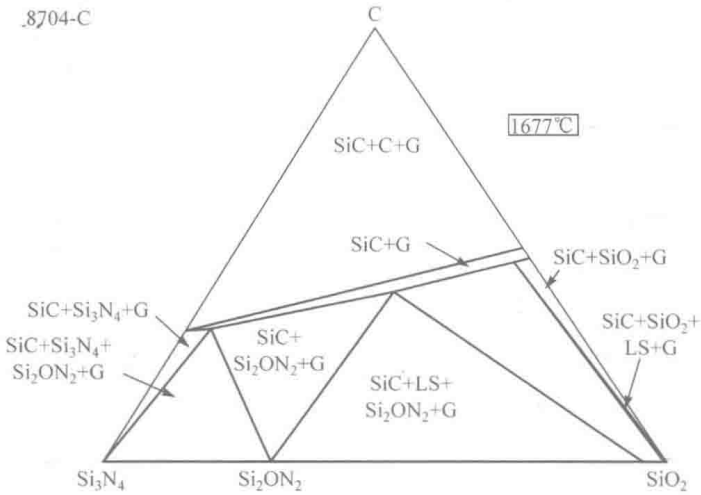
图 1.1 为 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系统相图。其中,图 1.1(a)来自德国马普材料研究所(Max Planck Institutes)粉末冶金实验室(PML)Si-C-N-O 计算相图大项目中的一部分^[1],它采用该所的规则溶液模型(regular solution model)和 JANAF 热力学数据表^[2]计算, Si 的数据取自文献[3], Si_2ON_2 的数据取自文献[4];计算说明见文献[1],相关参考见美国陶瓷学会与美国国家标准技术局(ACerS-NIST)联合出版的相平衡图数据库中的 PED 8745、8703 和 8704。图 1.1(b)为 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C-SiO}_2$ 系统在 1677°C 计算的等温面^[1]。图 1.1(c)为 $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 二元系统计算相图^[5],相图用规则溶液模型计算,但作者^[5]在图 1.1(c)中叙述液相时忽略了已知的分解: $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s})$

注:本书相图中,缩写 L 表示液相, G 表示气相, ss 表示固溶体, LM 表示液体金属, LS 表示液体盐。

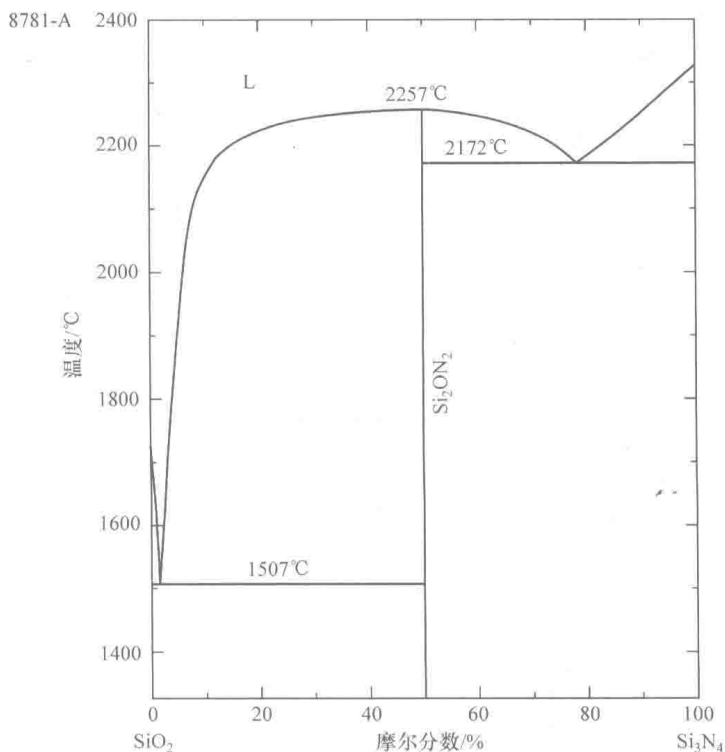
→Si(l)+N₂(g)和 Si₂ON₂(s)→Si(l)+N₂(g)+SiO(g)。图 1.1(c)的计算方法在 PED 8785 中叙述。



(a) SiO₂-Si₃N₄二元系统计算相图^[1]



(b) Si₃N₄-C-SiO₂系统在1677°C计算的等温面^[1]

(c) SiO_2 - Si_3N_4 二元系统计算相图^[5]图 1.1 SiO_2 - Si_3N_4 系统相图

1.1.2 Si_3N_4 - Y_2O_3

图 1.2 为 Si_3N_4 - Y_2O_3 类二元系统相图^[6]。该相图是在 1MPa 压力、氮气气氛中测得的,其中当 $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ (摩尔分数)时,存在一个化合物 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ (四方 M 相,黄长石型);当按 $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{Y}_2\text{O}_3 = 1 : 3$ (摩尔分数)配制原料时,可以得到 $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{ON}_2$ 相(单斜 J 相,枪晶石型),这是因为实验中使用的 Si_3N_4 粉含有微量氧杂质,氧的介入形成了以上化合物。J 相虽与 M 相和 Y_2O_3 共存,但并不在 Si_3N_4 - Y_2O_3 二元系统中,故以虚线表示。M 相与 Y_2O_3 之间的低共熔点处组成为(摩尔分数)85% Y_2O_3 -15% Si_3N_4 ,温度为 1720°C,其实质是 J 相的熔融行为。由于 Si_3N_4 原粉含有 1.4%^①的 O_2 ,相当于 3.86% SiO ,或 2.63% SiO_2 ,它会使 Si_3N_4 分解,而在富 Si_3N_4 一边,大于 1780°C 时就有较高的失重。这相当于生成一个气相区,低共熔点难以测定,无法从它引出液-气相线,故以虚线表示,可称为类二元相图(pseudobinary diagram)。

① 本书中“含量”若无特殊说明,都指质量分数。

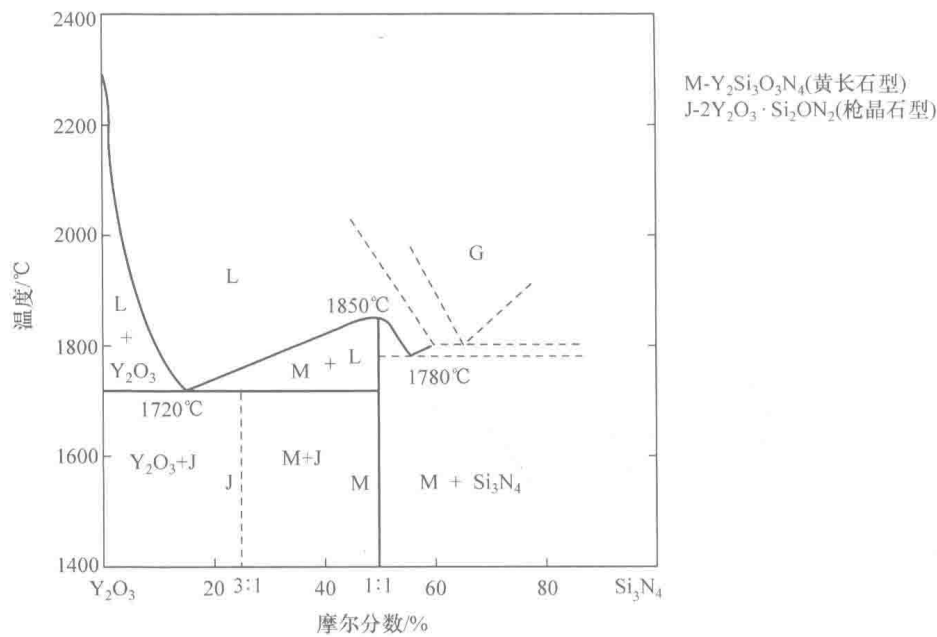


图 1.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ 类二元系统相图^[6]

1.1.3 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

图 1.3 是 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 二元系统相图^[7]。其低共熔点为 1650°C ，组成为 $25\%\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}75\%\text{YAG}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ 。为了扼制有效成分的高温挥发，实验中采用 1MPa 压力的 N_2 气氛保护，但 1700°C 以上就有明显的失重。

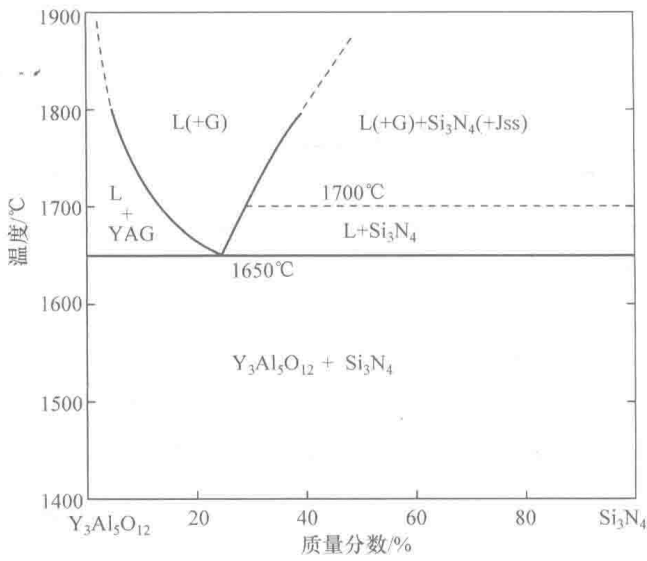


图 1.3 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 二元系统相图^[7]