



国家出版基金资助项目
“十三五”国家重点图书
材料研究与应用著作

α -SiAlON陶瓷材料

α -SiAlON CERAMICS

叶 枫 著
周 玉 主审

哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



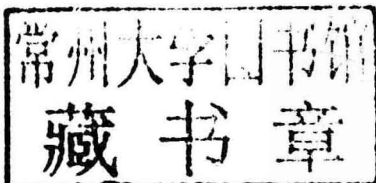
国家出版基金资助项目
“十三五”国家重点图书
材料研究与应用著作

α -SiAlON 陶瓷材料

α -SiAlON CERAMICS

叶 枫 著

周 玉 主审



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

α -SiAlON 陶瓷材料因其优异的抗氧化能力、化学稳定性、抗蠕变能力与耐磨性能,在机械、化工、冶金、生物和航空航天等领域具有广泛的应用前景,一直是材料科学领域关注的焦点之一。

本书集作者多年研究成果,主要介绍了 α -SiAlON 陶瓷材料的相关研究进展及发展趋势。本书各章节重点介绍了自韧化 α -SiAlON 陶瓷材料的成分设计、制备、组织演变、微结构控制、性能优化、强韧化机制及高温损伤行为与失效机理等诸方面内容。使读者对 α -SiAlON 陶瓷材料的微结构和性能优化与控制有全面和系统的了解。

本书可供从事陶瓷和陶瓷基复合材料研究和生产的工程技术人员使用,也可供相关专业师生参考。

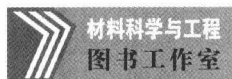
图书在版编目(CIP)数据

α -SiAlON 陶瓷材料/叶枫著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.6

ISBN 978-7-5603-6217-5

I. ① α … II. ①叶… III. ①陶瓷-无机材料-研究
IV. ①TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 231826 号



策划编辑 许雅莹 杨 桦

责任编辑 范业婷 张 瑞

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司

开 本 660mm×980mm 1/16 印张 15.25 字数 260 千字

版 次 2017 年 6 月第 1 版 2017 年 6 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6217-5

定 价 98.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

《材料研究与应用著作》

编 写 委 员 会

(按姓氏音序排列)

毕见强	曹传宝	程伟东	傅恒志
胡巧玲	黄龙男	贾宏葛	姜 越
兰天宇	李保强	刘爱国	刘仲武
钱春香	强亮生	单丽岩	苏彦庆
谭忆秋	王 铀	王超会	王雅珍
王振廷	王忠金	徐亦冬	杨玉林
叶 枫	于德湖	藏 雨	湛永钟
张东兴	张金升	赵九蓬	郑文忠
周 玉	朱 晶	祝英杰	

前 言

赛隆(SiAlON)陶瓷自 20 世纪 70 年代被成功合成以来,逐渐成为重要的高温结构材料。 α -SiAlON 陶瓷在高温条件下具有良好的机械性能、抗热震性和抗氧化性,而且热膨胀系数小、化学稳定性高、耐腐蚀及耐磨性能优异,因此在工程上获得了广泛的应用。SiAlON 陶瓷既可作为发动机部件、轴承和密封圈等耐磨部件及刀具材料,还是其他热能设备高温部件的理想材料,在铜铝等合金冶炼、轧制和铸造上得到了应用,受到材料研究者的广泛关注。

但由于 α -SiAlON 陶瓷韧性较差,其进一步推广应用受到限制。自增韧 α -SiAlON 陶瓷的出现在很大程度上提高了该材料的断裂韧性,进一步拓宽了其应用领域。经过众多研究者的努力,自增韧 α -SiAlON 陶瓷的研究已经取得很大进展,然而,目前系统阐述自增韧 α -SiAlON 陶瓷制备与性能及相关研究的专著还很少。

本书是作者在多年 α -SiAlON 陶瓷材料研究成果基础上撰写而成,系统分析和阐述了 α -SiAlON 陶瓷材料的成分、制备工艺、显微结构对其力学性能、抗氧化性能、抗热震性能等的影响规律,提出了自韧化 α -SiAlON 陶瓷性能优化方法与途径,探讨了材料的自韧化机制与高温损伤机理。同时,对 SiAlON 陶瓷的自扩散连接以及 SiAlON 基超硬材料等进行了阐述。

本书可作为材料学专业本科生和研究生的专业参考书,也可供从事材料科学研究、生产、管理的科技人员使用和参考。

本书共分 11 章。第 3 章、第 9 章的 9.1.1 和 9.1.3 节由刘春风撰写,第 4 章由刘利盟撰写,第 8 章由刘强撰写,其余各章节全部由叶枫撰写。全书撰写过程中由叶枫教授组织协调并最后统稿定稿,并经周玉院士审阅。

本书撰写过程中参考了国内外有关文献和著作,特向有关作者致谢,并向在本书出版过程中给予帮助和支持的所有人员表示感谢。由于作者水平有限,书中难免存在一些不当之处,敬请同行、读者批评指正。

作 者

2017 年 3 月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 SiAlON 陶瓷的起源与种类	1
1.2 SiAlON 陶瓷的制备	7
1.3 SiAlON 陶瓷的显微组织与性能特点	8
1.4 自韧化 α -SiAlON 陶瓷	9
1.5 SiAlON 陶瓷的应用	9
参考文献	9
第2章 自韧化 α -SiAlON 陶瓷的烧结工艺及微结构控制	15
2.1 成分、烧结工艺及后续热处理对 α -SiAlON 组织及性能的影响 ..	15
2.2 过量液相对 α -SiAlON 显微结构的影响	18
2.3 不同稀土掺杂 α -SiAlON 陶瓷材料的组织演变	22
2.4 复合稀土掺杂 α -SiAlON 陶瓷的组织演变	27
参考文献	34
第3章 高熔点稀土氧化物掺杂的 α -SiAlON 陶瓷组织与性能	36
3.1 Lu- α -SiAlON 陶瓷的微观组织与力学性能	36
3.2 热处理对 Lu- α -SiAlON 陶瓷组织与性能的影响	41
3.3 Sc_2O_3 掺杂制备 SiAlON 陶瓷的微观结构与力学性能	46
3.4 高温力学性能	49
参考文献	50
第4章 α -SiAlON 成核生长机理及界面行为	52
4.1 α -SiAlON 的成核机理	52
4.2 α -SiAlON 晶粒的长大机理	60
4.3 α -SiAlON 陶瓷中的晶间相及界面结构	61
参考文献	70
第5章 新型自韧化 BAS/ α -SiAlON 复合材料	72
5.1 BAS/ α -SiAlON 复合材料的显微组织与力学性能	72

5.2	热处理对 BAS/ α -SiAlON 复合材料显微组织与力学性能的影响	76
5.3	BAS 含量对 BAS/ α -SiAlON 复合材料显微组织与力学性能的影响	79
5.4	稀土类型对 BAS/ α -SiAlON 复合材料显微组织与力学性能的影响	83
5.5	BAS/ α -SiAlON 复合材料的 SPS 烧结及组织演变	86
	参考文献	89
第 6 章	新型复相 ($\alpha+\beta$)-SiAlON/BAS 复合材料	91
6.1	($\alpha+\beta$)-SiAlON/BAS 复合材料的合成	91
6.2	($\alpha+\beta$)-SiAlON/BAS 复合材料的显微组织	92
6.3	($\alpha+\beta$)-SiAlON/BAS 复合材料的力学性能与强韧化机理	93
	参考文献	96
第 7 章	α -SiAlON 的热稳定性	98
7.1	α/β -SiAlON 复相陶瓷的热稳定性	98
7.2	添加剂的含量对 α -SiAlON 热稳定性的影响	106
	参考文献	109
第 8 章	α -SiAlON 陶瓷的光学性能	112
8.1	稀土类型对 α -SiAlON 陶瓷透光性能的影响	112
8.2	过量稀土对 α -SiAlON 陶瓷透光性能的影响	117
8.3	复合稀土对 α -SiAlON 陶瓷透光性能的影响	120
8.4	SiAlON 成分对 α -SiAlON 陶瓷透光性能的影响	123
	参考文献	127
第 9 章	α -SiAlON 陶瓷的高温损伤	128
9.1	α -SiAlON 陶瓷的高温氧化行为	128
9.2	BAS/ α -SiAlON 陶瓷的抗热震行为	182
	参考文献	193
第 10 章	cBN/SiAlON 超硬陶瓷材料	196
10.1	cBN/ α -SiAlON 陶瓷复合材料	196
10.2	cBN/ β -SiAlON 复合材料的研究	203
	参考文献	209

第 11 章 α -SiAlON 陶瓷的扩散连接	211
11.1 连接方法及工艺	211
11.2 α -SiAlON 陶瓷的连接过程	211
11.3 α -SiAlON 陶瓷连接的界面结构	213
11.4 α -SiAlON 陶瓷接头结合强度	217
11.5 界面元素扩散及连接机理	220
参考文献	228
名词索引	230

第1章 绪 论

1.1 SiAlON 陶瓷的起源与种类

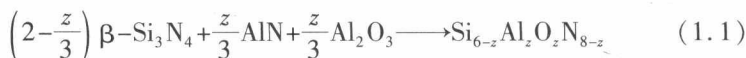
随着工业与现代化的迅猛发展,航空航天、机械、电子等领域对高性能工程材料的研发提出了迫切需要,促使材料制备工艺改进以及新型材料出现。20 世纪 60 年代,氮化硅陶瓷作为一种新材料成为工程应用中不可或缺的备选者。氮化硅优良的综合性能,如良好的高温性能、优良的抗磨损性、抗腐蚀性、高硬度以及高的热稳定性与机械稳定性能,使得氮化硅陶瓷日益广泛地应用于切削工具、轴承等耐磨部件以及涡轮转子、工程阀等高温结构部件^[1,2]。这些性能主要源于氮化硅较强的 Si—N 之间的共价键结合能力。也正由于 Si—N 之间牢固的共价键的特性以及 Si_3N_4 的低扩散性使得纯氮化硅陶瓷很难烧结致密,因此,只有通过高压并添加烧结助剂促进其致密化^[3]。然而这些液相在冷却过程中作为氧氮玻璃相残留于晶界,即使在后期烧结退火过程中,玻璃相也不能完全消除,晶间玻璃相在 1 000 °C 以上发生软化,从而影响了 Si_3N_4 陶瓷的高温力学性能,特别是高温强度和蠕变^[4]。

在寻求更好的烧结助剂的过程中,发现了两种 Si_3N_4 固溶体,即 α -SiAlON 和 β -SiAlON,分别对应于 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 ^[5,6]。SiAlON 陶瓷能够吸收液相组分进入它的结构中,从而减少了晶间相的含量,净化了晶界,对于提高材料的高温性能是极其有利的。另外, α -SiAlON 具有很高的硬度(HV, 20 ~ 22 GPa),这将进一步促进其在工程上的应用。在氮化硅领域的研究中,最为重要的发现就是 β - Si_3N_4 和 β -SiAlON 在烧结过程中形成了长棒状的晶粒,对于获得高强度和韧性是极其有利的^[7]。但是相似的,试验手段制备的 α -SiAlON 陶瓷,晶粒却呈等轴状,具有较低的强度和韧性^[8]。

直到 20 世纪 90 年代中期,自韧化 α -SiAlON 才得以发现,它们具有长棒状晶粒形貌并显示出自增韧性^[9-11]。这一发现为 α -SiAlON 陶瓷提供了更为广阔的应用前景。

1.1.1 SiAlON 陶瓷

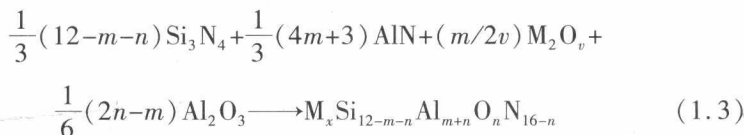
Oyama 等人^[12]和 Jack 等人^[5]最初报道了在 Si-Al-O-N 体系中, z 个 Al—O 键同时代替 z 个 Si—N 键, 这样既保证价态平衡又没有任何外在缺陷形成。这样的固溶体通常被认为是 β -SiAlON, 它的结构是以 β -Si₃N₄ 为基础, 其通式为 Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}, z 值对应于 Al—O 键溶入 Si₃N₄ 结构中的量, 一般 $0 \leq z \leq 4.2$, 因此金属与非金属的原子比总是保持为 3 : 4。 β -SiAlON 的形成可以通过如下的反应来实现:



由于 Al—O (0.175 nm) 和 Si—N (0.174 nm) 的键长很接近, 因此不存在任何空位和间隙原子的产生。 β -SiAlON 的原子排列方式与 β -Si₃N₄ 相同, 为置换式固溶体^[13], 如图 1.1(a) 所示。但是由于 Al—O 比 Si—N 的键长略长, 所以固溶后晶胞参数略有增加, 而且随着固溶量 (z 值) 的增加而增大, 表示如下^[14]:

$$\begin{cases} a/\text{nm} = 0.7603 + 0.00296z \\ c/\text{nm} = 0.2907 + 0.00255z \end{cases} \quad (0 \leq z \leq 4.2) \quad (1.2)$$

在发现 β -SiAlON 不久, Jack 等人^[5]就报道了 α -Si₃N₄ 的固溶体 α -SiAlON 形成需要两种机制同时起作用^[8], 一种机制与 β -SiAlON 的形成机制类似, 即 n (Al—O) 键代替 n (Si—N) 键, 这种替代将不引起任何价态的不平衡; 另一种机制是 m (Al—N) 键替代 m (Si—N) 键, 这种替代引起的价态不平衡则由金属离子固溶进入 α -Si₃N₄ 的大间隙位置得到补偿, 而且这种金属离子的填隙同时起到了稳定 α -SiAlON 结构的作用, 如图 1.1(b) 所示。 α -SiAlON 的通式为 M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}, 其中 $x = m/v$, v 是金属 (用 M 表示, 以下同) 阳离子的化合价。 α -SiAlON 的形成可能通过如下的化学反应来完成:



金属离子进入间隙位置稳定 α -SiAlON 的能力一般由其离子半径确定, 只有那些离子半径小于 0.1 nm 的阳离子才适宜进入到空隙位置, 如 Li⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 等金属阳离子^[15,16] 及除 La、Ce、Pr 和 Eu 等较大的离子之外的大部分稀土阳离子^[17,18]。

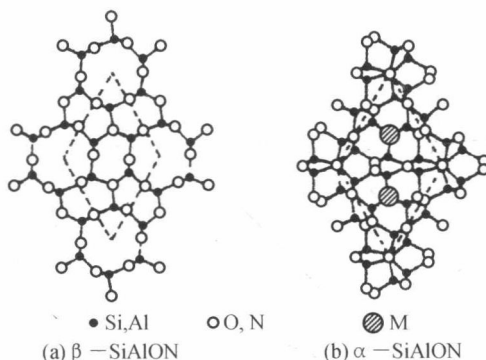


图 1.1 两种 SiAlON 晶体结构垂直于 c 轴的投影图^[13]

α -SiAlON 的原子排列方式与 α - Si_3N_4 相同,它是置换型与间隙型共存的固溶体,固溶度随金属阳离子的种类而异。因为每个 α - Si_3N_4 结构中最多只有两个大的空位,所以填隙阳离子的固溶量最大不会超过 2。目前的报道中,每个单胞中间隙原子的最大固溶量为 1.6^[19],至今还没有发现两个间隙位置完全被阳离子占据的情况。

因为 Al—O(0.174 nm)键和 Al—N(0.187 nm)键与 Si—N(0.175 nm)键的键长各不相同,当前者取代后者时,会引起晶胞参数的变化。其中 α -SiAlON 的大的膨胀量主要源于 Al—N 键替代 Si—N 键,而 Al—O 键替代 Si—N 键的影响则非常小,与金属阳离子的类型基本无关^[20]。Z. J. Shen 等人提出 α -SiAlON 相中 x 值可以通过下列公式中计算的 x_a 和 x_c 的平均值获得^[21]:

$$\begin{cases} a/\text{nm}=0.775+0.0156x_a \\ c/\text{nm}=0.562+0.0162x_c \end{cases} \quad (1.4)$$

Hampshire 提出了晶胞参数的增量与取代量的关系^[6]:

$$\begin{cases} \Delta a/\text{nm}=0.0045m+0.0009n \\ \Delta c/\text{nm}=0.0040m+0.0008n \end{cases} \quad (1.5)$$

α -SiAlON 的晶胞参数除了与 m 、 n 有关外,还与取代的金属离子的离子半径、离子的电子云形状等有关。对于 Y- α -SiAlON,孙维莹等人提出了修正公式^[22]:

$$\begin{cases} \Delta a/\text{nm}=0.0045m+0.0009n \\ \Delta c/\text{nm}=0.0048m+0.0008n \end{cases} \quad (1.6)$$

对 Ca- α -SiAlON ($m=2n$),王佩玲得到了修正后的晶胞参数与溶解度 x 值之间的关系为^[23]

$$\begin{cases} \Delta a/\text{nm}=0.015\ 6x \\ \Delta c/\text{nm}=0.011\ 5x \end{cases}$$

(1.7)

1.1.2 AlN-多型体

在 M-Si-Al-O-N 体系中,除了两种重要的固溶体 α -SiAlON 和 β -SiAlON 外,还存在另外一种固溶体,即 AlN-多型体。它存在于 β -SiAlON 和 AlN 之间,6 种 AlN-多型体具有一定的 M/X 值,并沿相同方向有一定的固溶度,其组成可以表示为 M_mX_{m+1} ,M 为金属原子 Al 或 Si,X 为非金属原子 N 或 O, m 为整数。6 种 AlN-多型体以 Ramsdell 符号分别命名为 8H、15R、12H、21R、27R 和 2H^δ。以 H 命名的为六方结构,每个晶胞有两个结构基块,每个基块中含有 $n/2$ (n 为 H 或 R 前面的数字)层 Al(Si)-N(O) 层。以 R 命名的为斜方结构,每个晶胞中有 3 个结构基块,每一基块中含有 $n/3$ 层 Al(Si)-N(O)层, δ 表示在 MX_2 层发生了错排。AlN-多型体的晶胞参数和组分见表 1.1^[24]。

表 1.1 AlN-多型体的晶胞参数和组分^[24]

类型	M/X	a/nm	c/nm	c/n	组 分
8H	4/5	0.298 8	2.302	0.288	3AlN · SiO ₂
15R	5/6	0.301 0	4.181	0.279	4AlN · SiO ₂
12H	6/7	0.302 9	3.291	0.274	5AlN · SiO ₂
21R	7/8	0.304 8	5.719	0.278	6AlN · SiO ₂
27R	9/10	0.305 9	7.198	0.267	8AlN · SiO ₂
2H ^δ	>9/10	0.307 9	0.53	0.265	—
2H	1/1	0.311 4	0.498 6	0.249	AlN

AlN-多型体在结构上很相似,均是以母体 AlN 相的纤锌矿结构为基础。与 2H 的 AlN 相比,由于 SiO₂固溶进入,在结构上也发生了一些变化。第一,对于六方结构的多型体,在每个结构基块中增加了一个 MX_2 层。与 AlN 的 MX 层不同, MX_2 层中全部的四面体中心都被填充,这样相邻的顶点向下和顶点向上的两个四面就必须共用一个原子面。在斜方结构的 15R、21R 等多型体中, M_2X_3 代替 MX_2 ,它在结构上与 MX_2 相似,因此可等价看作 $(MX+MX_2)$ 。第二,在每个结构块中有一个 MO 层,固溶的 O 原子与 Al 原子为六配位,形成 Al-O 六面体层。

AlN-多型体的晶粒形貌一般呈纤维状,倾向于沿六方晶系的 a 轴生长。不同 AlN-多型体在晶粒形貌上存在一些差别,通常 15R 粒径较小,长

径比为 15~20, 而 21R 晶粒呈粗大板条状, 长径比在 10 以下^[25]。研究表明它们的力学性能均较低, 但具有较高的耐火度和良好的高温性能^[26,27]。

1.1.3 SiAlON 体系的相关系

SiAlON 大都属于四元或五元体系, 其表述方式是在描述 Si_3N_4 -AlN- SiO_2 - Al_2O_3 体系的关系时提出的^[28]。Si-Al-O-N 体系作为四元体系通常使用规则的四面体来表示, 每个角都代表这些元素的一个原子。在 SiAlON 结构中, 主要是靠共价键来连接的, 在图 1.2 中, 沿着四面体的每个边都有 12 个等价电荷, 只在每个四面体边的中点处遵循电荷中和原理^[29]。位于正方形 4 个角的成分分别是 Si_3N_4 、 Al_4N_4 、 Al_4O_6 和 Si_3O_6 。其中所有成分的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 、 N^{3-} 和 O^{2-} 都位于这个正方形平面上。图 1.3 为 Si_3N_4 -AlN- SiO_2 - Al_2O_3 -YN- Y_2O_3 体系在 1750 °C 时的相图^[30], β -SiAlON 固溶体沿着图 1.3^[30] 中的 Si_3N_4 -AlN : Al_2O_3 线形成, 它的成分中含有大量的 Al 和 O, 通常被设计成 $\beta_{10}(z=0.77)$ 、 $\beta_{20}(z=1.5)$ 、 $\beta_{30}(z=2.18)$ 和 $\beta_{60}(z=0.4)$, z 为 β -SiAlON 通式中的 z 值。

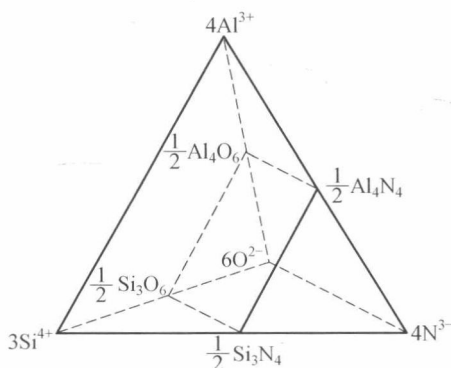


图 1.2 描述 Si-Al-O-N 体系的规则四面体^[29]

α -SiAlON 的通式为 $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 其相图用一个 Janecke 三棱柱来表示^[31], 它是 Si_3N_4 -AlN- SiO_2 - Al_2O_3 体系的平面相图的三维扩展。这样就形成了 AlN- Al_2O_3 -YN- Y_2O_3 体系和 Si_3N_4 - SiO_2 -YN- Y_2O_3 体系的两个正方形, 而且左边三角形平面代表氮化物体系, 右边的三角形平面代表氧化物体系。这些相图表示方式很容易理解并且易于解释实验现象, 但是在 M-Si-Al-O-N 体系中相关系非常复杂, 常将 Janecke 三棱柱切割成一些三角形平面来加以研究, 如 Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - SiO_2 - Y_2O_3 等平面^[32]。

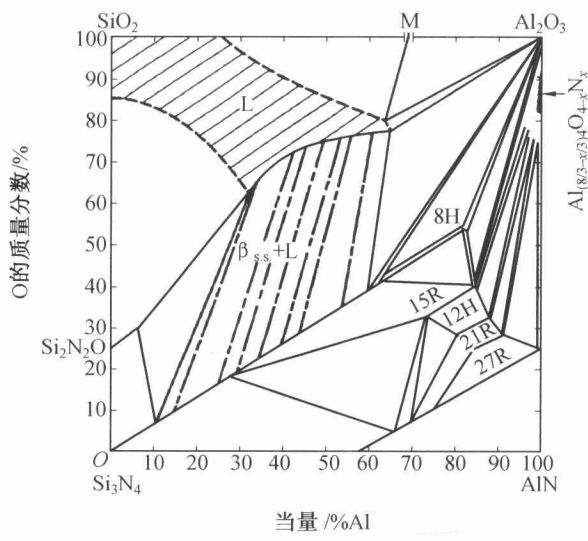


图 1.3 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-YN-Y}_2\text{O}_3$ 体系在 1750 °C 时的相图^[30]

图 1.4 所示的 Janecke 三棱柱中, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{AlN-YN} : 3\text{AlN}$ 所构成的平面为 $\alpha\text{-SiAlON}$ 固溶体存在区域, 通常被称为 $\alpha\text{-SiAlON}$ 平面^[8], 可以发现在靠近 Si_3N_4 的方向, 即低 m 值组分, $\alpha\text{-SiAlON}$ 与 $\beta\text{-SiAlON}$ 共存, 关于 $\alpha\text{-SiAlON}$ 的研究, 大多为了减少晶间相, 因此多取该区域的组分。当 m 值升高, 超出 $\alpha\text{-SiAlON}$ 的固溶范围时, 会得到许多狭小的由 $\alpha\text{-SiAlON}$ 、AlN 多型体和液相构成的相容三角形。

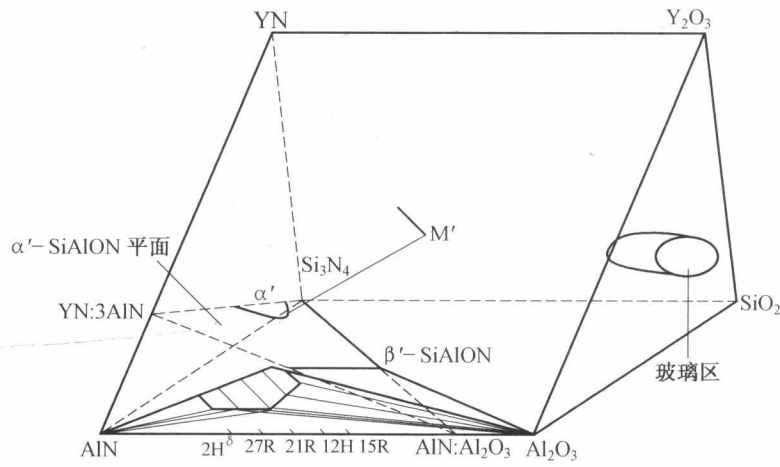


图 1.4 Y-Si-Al-O-N 体系的 Janecke 三棱柱^[31]

金属离子在 α -SiAlON 中的固溶度随着离子尺寸的变化而变化, 离子半径较小的金属离子, 固溶度范围较大, 但最小固溶量则与稀土的种类无关^[19]。然而, 稀土离子尺寸对固溶量的明显影响只有沿 $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{R}_2\text{O}_3 : 9\text{AlN}$ 线的情况下被确定了。目前, 只确定了 Y 和 Sm 两种稀土离子稳定 α -SiAlON 相在 α -SiAlON 平面上的相区范围^[22,33], 且 α -SiAlON 相区随稀土原子序数的增大而增大^[34], 形成单相 α -SiAlON 的 $m_{\max}$ 随稀土原子序数的增加而增大, 而 $m_{\min}$ 则基本相同, 约为 0.1, $n_{\max}$ 对 Nd- α -SiAlON 体系为 1.0, 对其他体系为 1.2^[21,33,35]。此外, α -SiAlON 的稳定范围还与温度有关, 降低温度, α -SiAlON 的单相区变小^[36]。

1.2 SiAlON 陶瓷的制备

SiAlON 陶瓷的组分中富氮导致其扩散性低, 进而传质速率降低, 为了获得致密的陶瓷材料, 必须采用液相烧结机制来完成^[28]。根据 Kingery 模型^[37], 液相烧结包括三个阶段: ①颗粒重排; ②溶解-扩散-沉淀析出过程; ③固态颗粒相互作用。

添加烧结助剂是液相烧结 SiAlON 陶瓷的前提条件。在烧结初期, 添加的氧化物烧结助剂与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 形成液相, 液相在固体颗粒表面的润湿产生表面张力, 在其作用下, 颗粒发生重排。颗粒重排的特点包括: ①润湿固体颗粒的同成分液相的均匀分布; ②固体颗粒的固溶; ③较高的固溶比。颗粒重排对致密化程度的影响主要由出现的液相含量、黏度以及其润湿能力来决定^[28]。液相含量越高、液相黏度越低, 致密化越快^[38-40]。由于气孔减少, 系统表面能降低, 致密化程度增加。在粉末烧结过程中, 这一阶段是非常简单的。在烧结的第二阶段, 包括原始粉末在液相中的溶解和新相 (β -SiAlON、 α -SiAlON) 的沉淀析出。在这一过程中, 液相的黏度和含量都会影响到扩散速度, 而且新相的形核和界面反应也会影响到致密化程度。目前, 在溶解-沉淀析出阶段对粉末烧结的影响方面已做了很多研究, 早期研究认为相变促进致密化^[41], 但后来的进一步研究指出致密化主要发生在颗粒重排和溶解过程中^[42], 且仅伴随着少量的 α - Si_3N_4 粉末的相变, 就能获得完全致密的 α -SiAlON 陶瓷。

事实上, SiAlON 陶瓷的烧结致密化行为要复杂得多, 因为在烧结过程中, 要涉及一些中间相的形成、相变的发生以及固溶进入 Si_3N_4 结构的液相成分等诸多因素^[43-46]; 而且由于动力学因素, 一些中间相总是或多或少地

保留下来;并且在晶界上还会残留玻璃相,这些都可能导致最终的相组成与设计组分有一定的偏离。

在液相烧结原理的基础上,多种烧结技术已经被应用到 SiAlON 陶瓷的制备过程中,除了最常用的热压烧结(HPS)^[47]、无压烧结(PLS)^[46]、气压烧结(GPS)^[48]、热等静压烧结(HIPS)^[49]以及等离子烧结(SPS)^[43]等。在添加适量金属氧化物或稀土氧化物烧结助剂条件下,采用无压烧结即可制得致密的 β -SiAlON 陶瓷^[50]。

1.3 SiAlON 陶瓷的显微组织与性能特点

SiAlON 陶瓷中的相组成对其最终组织有很大影响。通常, α -SiAlON 相具有等轴晶粒形貌,而 β -SiAlON 晶粒呈长棒状,并具有六方棱柱形。材料的组织结构很大程度上决定其性能,包括相的类型、含量、分布、尺寸、形状及取向等。在 SiAlON 陶瓷中,主晶相、二次析晶相和非晶玻璃相的含量、分布、尺寸及形貌都是确保材料的性能及可靠性的决定因素。表 1.2 列出了各 SiAlON 陶瓷的形貌及力学性能特点^[8,29,34,51]。

表 1.2 SiAlON 陶瓷的形貌及力学性能特点^[8,29,34,51]

陶瓷	形貌	力学性能	
		硬度/GPa	断裂韧性/(MPa·m ^{1/2})
α -SiAlON	等轴状	20 ~ 22	2.5 ~ 3.5
	长棒状	20 ~ 22	5 ~ 6.5
β -SiAlON	长棒状	14 ~ 16	5 ~ 7
$\alpha+\beta$ -SiAlON	长棒和等轴状共存	16 ~ 18	5 ~ 6

β -SiAlON 陶瓷具有典型的高弯曲强度,通常在 800 MPa 以上,甚至超过 1 GPa。而 α -SiAlON 陶瓷由于其等轴状晶粒形貌,使得其具有相对较低的弯曲强度,典型强度值在 300 ~ 500 MPa^[52]。自增韧 α -SiAlON 陶瓷中,由于晶粒呈现长棒状形貌,使得它的弯曲强度增加^[53]。

SiAlON 陶瓷的硬度主要是由其相组成决定的, α 相含量越高,硬度越大。 α -SiAlON 陶瓷比 β -SiAlON 陶瓷的硬度高约 40%;两相 $\alpha+\beta$ -SiAlON 复合陶瓷的硬度随两相比不同而呈线性变化^[54]。显微硬度与晶粒尺寸的关系很复杂,它依赖于压深率的大小。高温下,陶瓷的硬度还要依赖于玻璃晶间相的软化点。

SiAlON 陶瓷的断裂韧性主要由其组织形貌来决定,而且因测量方法的不同而略有差异^[55]。同其他陶瓷相比, β -SiAlON 陶瓷具有较高的断裂韧性,主要是由于其组织结构中的长棒状晶粒具有类似纤维增韧陶瓷的效果。而 α -SiAlON 陶瓷由于其本征的等轴晶粒形貌使得其断裂韧性较低;自韧化 α -SiAlON 陶瓷由于长棒状晶粒的形成促进了陶瓷断裂韧性的提高^[11]。

1.4 自韧化 α -SiAlON 陶瓷

影响 α -SiAlON 陶瓷具有长棒状晶粒形貌的因素可广义地分为三类:掺杂稀土氧化物的类型、烧结工艺以及试样成分。自增韧 α -SiAlON 陶瓷制备之初,主要依靠控制 α -SiAlON 的形核及形核速率来实现,使用 β - Si_3N_4 代替 α - Si_3N_4 作为原材料,或在烧结过程中加入 α -SiAlON 晶种,控制晶粒的数量和尺寸等。后来,研究者发现体系液相含量的多少对晶粒的形貌也具有重要影响,因而掺杂氧化物的类型选择就显得格外重要。此外,选择不同的烧结方式,如烧结温度、加热速度等也会对自韧化的实现产生影响,新型的烧结技术,如等离子烧结 (SPS) 等快速烧结工艺被采用^[9,56-58]。

1.5 SiAlON 陶瓷的应用

SiAlON 陶瓷优异的综合性能,使得其在金属切割工具、金属成型工具、变温热机或能源系统等方面都具有广泛应用。具体来说,鉴于其低温优异的抗磨损性能,SiAlON 陶瓷可用作研磨介质;中高温良好的耐化学腐蚀性使其在有色金属线或管的拉拔模具、密封、轴承或阀等部件中有较大应用;其突出的力学和耐化学腐蚀性使其用作高温金属切割。

参考文献

- [1] 周玉. 陶瓷材料学[M]. 2 版. 北京:科学出版社, 1995: 315-378.
- [2] 斯温 M V. 材料科学与技术丛书: 第 11 卷 陶瓷的结构与性能[M]. 郭景坤, 译. 北京:科学出版社, 1998: 110-111.
- [3] DEELEY G G, HERBERT J M, MOORE N C. Dense silicon nitride[J]. Powder Metall, 1961, 8: 145-151.
- [4] PETZOW G, HERRMANN M. High performance non-oxide ceramics II: