

晶粒向心取向织构化 SiAlON 陶瓷

肖水清¹, 谭大旺^{1,2}, 李 卫¹, 郭伟明², 林华泰²

(1. 岭南师范学院机电工程学院, 广东 湛江 524048; 2. 广东工业大学机电工程学院, 广州 510006)

摘 要: 采用放电等离子快速加热, 通过外径限制环压缩法进行烧结-锻造, 获得了晶粒向心取向的织构化 SiAlON 陶瓷, 并对其显微结构、织构化程度和力学性能各向异性特点进行了分析。结果表明, SiAlON 陶瓷棒状晶粒 c 轴(长轴)高度平行于圆柱样品的直径方向, 形成辐射状取向。在垂直加压方向和平行径向的截面, SiAlON 陶瓷晶粒的 c 轴与径向夹角的平均值分布为 19.2° 和 9.9° , 向心取向织构化程度为 0.79。在垂直加压方向截面的硬度比垂直径向截面的硬度高 12% 左右, 达到 17.85 GPa; 抗弯强度在断裂面垂直径向时比断裂方向平行径向高 57% 左右, 为 1 341 MPa; 断裂韧性在裂纹扩展垂直径向时比平行径向的高 74% 左右, 为 $6.27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

关键词: SiAlON; 织构化; 向心取向; 各向异性

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3144-08

网络出版时间: 2023-09-11



Textured SiAlON Ceramic with Centripetal Grain Alignment

XIAO Shuiqing¹, TAN Dawang^{1,2}, LI Wei¹, GUO Weiming², LIN Huatay²

(1. School of Electromechanical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China; 2. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A textured SiAlON ceramic with a centripetal grain alignment was obtained via sinter-forging through outer diameter strain ring compression using spark plasma heating. The microstructure, texturing degree and anisotropy of mechanical properties of the ceramic were investigated. The results show that the c -axis (i.e., long axis) of the rod-like SiAlON grains is parallel to the radial direction of the cylindrical sample, forming a centripetal grain alignment. The average included angle between the c -axis and radial direction is 19.2° and 9.9° on the plane perpendicular to pressing direction and parallel to radial direction, respectively. The degree of centripetal texture is 0.79. The hardness on the plane perpendicular to pressing direction is 12% greater than that on the plane perpendicular to radial section, reaching 17.85 GPa. The flexural strength with fracture plane perpendicular to radial section is 57% greater than that with fracture direction parallel to radial direction, which is 1 341 MPa. The fracture toughness with crack propagation perpendicular to radial section is 75% higher than that with crack direction parallel to radial direction, which is $6.27 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Keywords: SiAlON; texture; centripetal alignment; anisotropy

SiAlON 陶瓷是在 Si_3N_4 陶瓷的基础上发展起来的一种高性能陶瓷材料, 其晶体结构与 Si_3N_4 类似^[1]。与 Si_3N_4 陶瓷相比, SiAlON 陶瓷的抗氧化性和硬度更高, 在高温氧化环境下和耐磨部件具有广泛的应用, 如热作模具、切削刀具等^[1-3]。SiAlON

陶瓷通常采用 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和含有 Al、O 元素的添加剂为原料通过高温液相烧结获得, 由溶解-析出过程形成 SiAlON 相, 在高温下 SiAlON 相继续生长, 最终通常形成具有长棒状晶粒的 SiAlON 陶瓷。由于 SiAlON 晶粒具有各向异性的本质特性, 对 SiAlON

收稿日期: 2023-06-13。 修订日期: 2023-06-28。

基金项目: 岭南师范学院校级人才引进专项项目(ZL2021006, ZL22024);

国家自然科学基金(52172066)。

第一作者: 肖水清(1974—), 男, 博士, 讲师。

通信作者: 谭大旺(1991—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-06-13. Revised date: 2023-06-28.

First author: XIAO Shuiqing (1974—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: xn178@126.com

Correspondent author: TAN Dawang (1991—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: tandw@lingnan.edu.cn

陶瓷进行性能优化的方法之一是使其棒状晶粒定向排列,即形成显微结构织构化,实现其性能在某些方向得到明显强化^[4]。如在垂直棒状晶粒 c 轴的方向具有更高的硬度、抗弯强度、断裂韧性和断裂能;在平行棒状晶粒 c 轴方向具有更高的弹性模量、蠕变阻力和热导率;在垂直棒状晶粒 c 轴的平面具有最优的耐磨性等^[5-6]。具有织构化结构的 SiAlON 陶瓷在特定应用场合具有更好的使用性能。

目前,可通过晶粒模板生长和热加工的制备策略实现了 SiAlON 陶瓷的二维织构化和一维织构化。其中,二维织构化 SiAlON 陶瓷中棒状晶粒 c 轴(长轴)平行于一平面,但在该平面内 c 轴方向为随机取向^[6-7];Zhu 等通过引入 β 相晶种,在强磁场中进行注浆成型,获得织构化素坯,并在高温烧结后获得了高度二维织构化的 SiAlON 陶瓷^[8]。Akin 等以 Y-Ce 共同稳定的 α -SiAlON 作为晶种,通过流延成型并在高温烧结后获得了明显织构化结构的 α -SiAlON 陶瓷,其硬度在垂直流延方向的平面更高^[9]。一维织构化中晶粒 c 轴平行于一平面,即长棒状晶粒彼此互相平行^[10]。Carman 等^[11]在 1 800 °C 下对 α -SiAlON 陶瓷进行压缩,获得了一维织构化结构,在垂直晶粒 方向的韧性($5.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)远高于平行晶粒方向的韧性($2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。Liu 等^[12]通过限制压缩形式的热锻制备了 Ca 稳定的织构化 α -SiAlON 陶瓷,随着织构化程度增加,其韧性增加,当织构化程度达到 90%时,韧性达到 $7.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。与模板晶粒生长工艺相比,通过热加工工艺不需要采用尺寸较大的晶种,因而获得的织构化 SiAlON 陶瓷晶粒更细,力学性能更优。

目前,制备织构化 SiAlON 陶瓷需要额外添加晶种或在高温高应力下长时间处理以获得明显的织构化结构,其制备效率低下;另一方面,已有 SiAlON 陶瓷的织构化形式中只有简单的晶粒二维和一维取向,对更多维度的沿曲线或曲面的晶粒排列形成的复杂织构化形式的研究几乎没有。

本工作基于热加工策略,设计了外径限制环压缩的高温烧结-锻造工艺,制备织构化 SiAlON 陶瓷,对其晶粒取向形式、织构化程度和力学性能各向异性特点进行了研究,研究结果对高性能 SiAlON 陶瓷的结构设计和制备工艺具有一定的指导意义。

1 实验

1.1 样品制备

采用外径限制环压缩法制备织构化样品。压缩

变形的起始圆环形陶瓷为预烧的 SiAlON 陶瓷生坯,其配方如表 1 所示。将 α - Si_3N_4 [粒径为 $0.2 \mu\text{m}$,纯度为 95% (质量分数)]、 Al_2O_3 (粒径为 $0.2 \mu\text{m}$,纯度为 99%)、 Y_2O_3 (粒径为 $4 \mu\text{m}$,纯度为 99%)、 AlN (粒径为 $4 \mu\text{m}$,纯度为 99%)按照质量比例称取原料,一起置于尼龙罐中,放进 Si_3N_4 陶瓷研磨球和无水乙醇进行行星磨混合。混合的球料质量比为 2:1,球磨转速为 300 r/min,时间为 24 h。混合结束后,采用旋转蒸发仪去除混合浆料中的无水乙醇,随后继续在 80 °C 烘箱中干燥 24 h,获得干燥的混合粉体。将混合粉体置于直径 30 的石墨模具中,采用 SPS 烧结设备 (SPS, KCE®- FCT - HHP) 以 150 °C/min 的升温速率升温到 1 550 °C,并保温 5 min 后以 100 °C/min 降温,烧结压力为 30 MPa,保护气氛为 N_2 ,冷却后取出,脱模获得预烧结生坯,其相对密度为 91%左右。织构化样品的制备过程为将该环形预烧生坯进行面限制烧结-锻造而获得,如图 1 所示。先将预烧结生坯加工成外径为 30 mm、内径为 20 mm、高约为 5.5 mm 的圆环形生坯,再将该生坯置于内径为 30 mm 的石墨模具中,在 SPS 烧结设备中进行烧结-锻造。烧结-锻造参数为:在 1 800 °C 条件下保温 10 min,并加压 30 MPa,保护气氛为 N_2 ,升温速率为 150 °C/min,降温速率为 100 °C/min。

表 1 SiAlON 陶瓷样品的配方设计

Table 1 Formula composition of the SiAlON ceramic

Powder	α - Si_3N_4	Al_2O_3	AlN	Y_2O_3
w/%	88.3	2.9	4.7	4.1

w—Mass fraction.

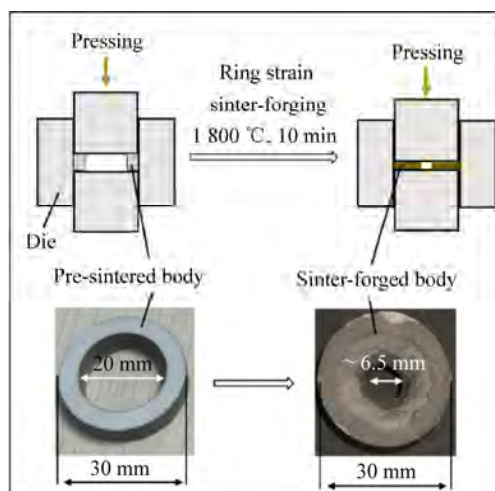
图 1 为向心烧结-锻造过程示意图。向心烧结-锻造后,样品外径保持不变,内径从 20 mm 减小到 6.5 mm 左右,同时高度从 5.5 mm 减小到 2.4 mm 左右,如图 1a 所示。图 1b 为烧结-锻造后样品的局部结构示意图,其中,T 面(横截面)为垂直加压方向的截面;SP 面(径截面)为平行加压方向,且平行直径方向的截面;SV 面(弦截面)为垂直直径方向的截面。

1.2 样品表征

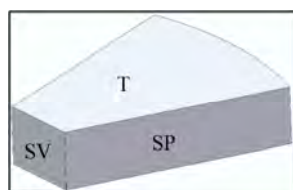
在图 1b 所示的 T 截面、SP 截面和 SV 截面,用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪进行物相组成和结构分析,测试条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA。获得的 XRD 谱经归一化处理后,计算各晶面衍射峰的峰强比,根据 Lotgering 定向指数,按照式(1)对样品的织构化程度进行分析^[13]:

$$f(00l) = \left(\frac{\Sigma I(00l)}{\Sigma I(hkl)} - \frac{\Sigma I_0(00l)}{\Sigma I_0(hkl)} \right) / \left(1 - \frac{\Sigma I_0(00l)}{\Sigma I_0(hkl)} \right) \quad (1)$$

其中: $I_0(00l)$ 为 β' -SiAlON 粉末的标准 XRD 谱中的 (00l) 晶面的峰强; $I(00l)$ 为 SiAlON 陶瓷样品测得的 XRD 谱中的 (00l) 晶面的峰强。采用扫描电子显微镜 (SEM) 分析不同方向截面的显微形貌。



(a) Sinter-forging process



(b) Planes for different directions

图 1 向心烧结-锻造过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of centripetal sinter-forging process

采用 Vickers 硬度计 (HVS-30ZC/LCD; 上海泰明仪器有限公司, 上海, 中国) 在 T、SP 和 SV 截面进行硬度测量, 载荷为 9.8 N, 保荷时间为 10 s。根据压痕法测量样品的断裂韧性, 测试载荷为 98 N, 保持时间 10 s, 不同方向的韧性值由该方向的裂纹长度计算^[14], 如图 2 所示, 在 T 和 SP 截面有垂直 (VC) 和平行 (PC) 径向的方向, 在 SV 截面有垂直 (VC) 和平行 (PC) 烧结压力的方向, 计算公式如式 (2) 所示:

$$K_{IC} = P \left(\pi \left(\frac{C}{4} \right) \right)^{\frac{3}{2}} (\text{tg} \beta)^{-1} \quad (2)$$

其中: K_{IC} 为断裂韧性值 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$); P 为载荷 (N); C 为所测方向裂纹长度 (m)。

同时在不同方向上制备了强度试条, 在万能试验机 (AGS-X; Shimadzu, Japan) 上测量样品的三点抗弯强度, 分析抗弯强度的各向异性特点。不同方向的强度试条的相对方向如图 3 所示, 分为 3 种情

况: 1) 加载方向平行烧结压力方向, 且试条跨度 (即长度) 方向平行直径方向 (PP); 2) 加载方向平行烧结压力方向, 且试条跨度方向垂直直径方向 (PV); 3) 加载方向垂直烧结压力方向, 且试条跨度方向垂直直径方向 (VV)。试条的尺寸为 $1.5 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm} \times 12.0 \text{ mm}$; 跨距为 8 mm; 加载速率 0.2 mm/min 。

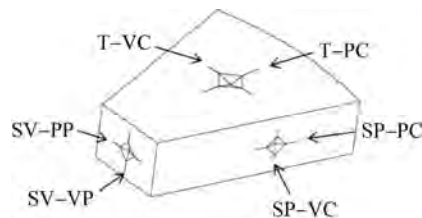
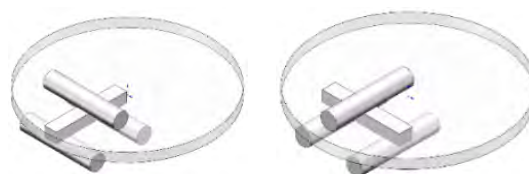


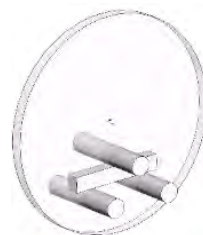
图 2 不同方向的断裂韧性类型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of fracture toughness types in different directions



(a) PP direction

(b) PV direction



(c) VV direction

图 3 不同方向的强度测试示意图

Fig. 3 Flexural strength testing in different directions

2 结果与讨论

2.1 物相组成与取向特征

图 4 为烧结-锻造后 SiAlON 陶瓷的 T 截面、SP 截面和 SV 截面的 XRD 谱。由图 4 可以看出, 样品中同时存在 β' -SiAlON (Si_5AlON_7) 和 α' -SiAlON (α' -YSiAlON) 相, 并且根据不同晶面衍射峰的相对强度可知样品存在明显的结构化。样品中 β' -SiAlON 为主要物相, 其 ($hk0$) 晶面衍射峰峰强在 T 截面和 SP 截面更高 (图 4a 和图 4b), 而 (101) 和 (002) 晶面衍射峰几乎仅出现在 SV 截面 (见图 4c), 因此大多数 β' -SiAlON 晶粒的 c 轴平行于 T 截面和 SP 截面, 即指向样品的中心。此外, 样品具有少量的 α' -SiAlON 相, 其 (201) 和 (210) 晶面的衍射峰强度在 T 截面和 SP 截面上更强, 而在 SV 截面, (101) 和 (102) 峰强度

更高;而在标准峰中,(102)和(210)的峰强相差很小,这说明 α' -SiAlON 的 c 轴也趋于与 T 截面和 SP 截面平行,即其 c 轴也趋于指向圆柱形样品的中心,具有与 β' -SiAlON 晶粒相同的组织化形式。由于 α' -SiAlON 的含量较低,其对整体的组织化结构影响较小。

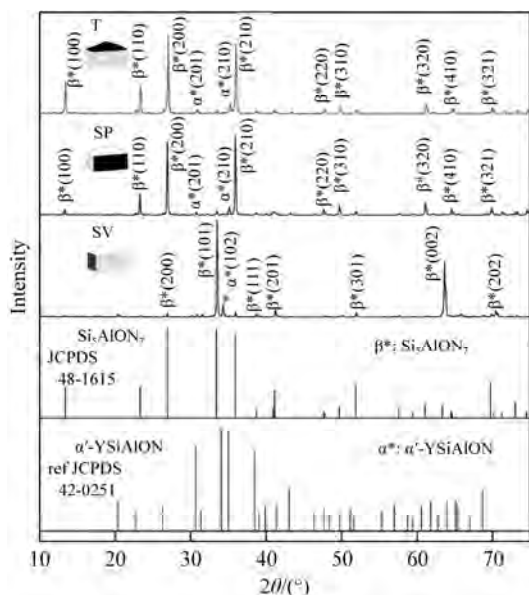


图 4 组织化样品在不同方向的 XRD 谱

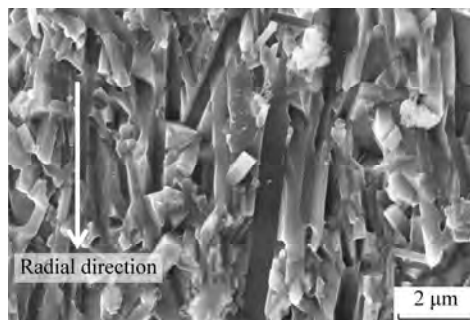
Fig. 4 XRD patterns of the textured sample in different directions

图 4 结果还表明,样品具有晶粒 c 轴指向中心的组织化特征,因此根据 XRD 结果中(00 l)的衍射强度,可依据 c 轴定向指数 $f(00l)$ 衡量样品的向心定向组织化程度。此外,虽然样品在 T 截面和 SP 截面的 XRD 谱相似,但 2 个截面并非对称等价截面,其晶粒与 2 个截面的平行程度可能有所不同,因此通过 2 个截面的 a 、 b 轴定向指数 $f(hk0)$ 辅助分析晶粒的组织化特点。样品在 T 截面和 SP 截面的 $f(hk0)$ 分别为 0.85 和 0.79;在 SV 截面的 $f(00l)$ 为 0.26。T 截面的 $f(hk0)$ 稍高于 SP 截面的 $f(hk0)$,这可能是烧结锻造过程中样品变形的不对称造成的。从 T 截面,SP 截面的 $f(hk0)$ 可知,有大量 β' -SiAlON 晶粒的 $(hk0)$ 晶面同时平行于 T 截面和 SP 截面,但从 SV 截面的 $f(00l)$ 来看,(00 l)晶面完全平行 SV 截面的晶粒比例低于从 T 截面和 SP 截面观察到的比例。一方面,XRD 测试中衍射平面尺寸所占弦长部分不能垂直所在位置的任意径向,即使所有晶粒的(00 l)晶面完美垂直其当地直径方向,也不能完美平行有一定尺寸的 SV 截面,因而导致测试结果与实际情况有细微偏差;另一方面,当定向指数较低时,其精

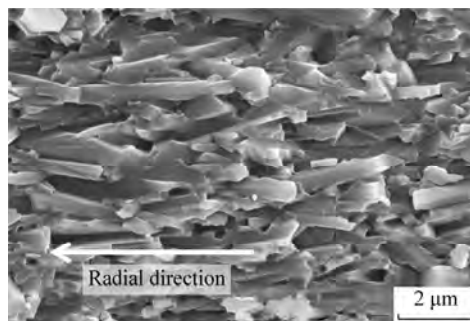
度较差^[13]。因此,晶粒取向在这些不同方向截面的表现和取向角的确定,需要结合样品局部微区的显微形貌进一步详细分析。

2.2 显微形貌

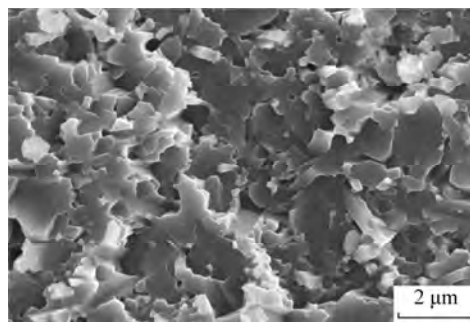
图 5 为烧结-锻造后样品在不同方向截面的断面微区(图 1b 所示的部分区域)显微形貌。在 T 截面和 SP 截面上可以观察到平行于径向的棒状晶粒(见



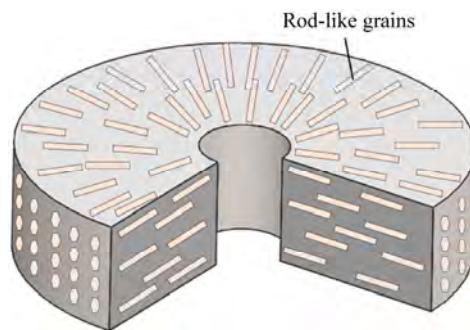
(a) T plane



(b) SP plane



(c) SV plane

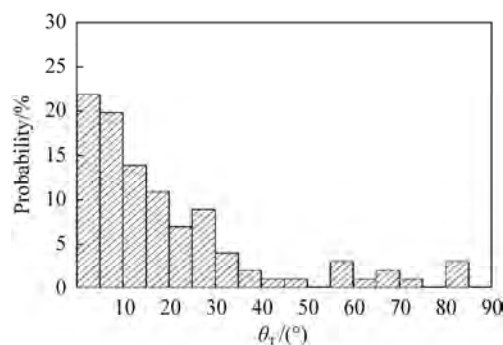


(d) Schematic model of the grain alignment

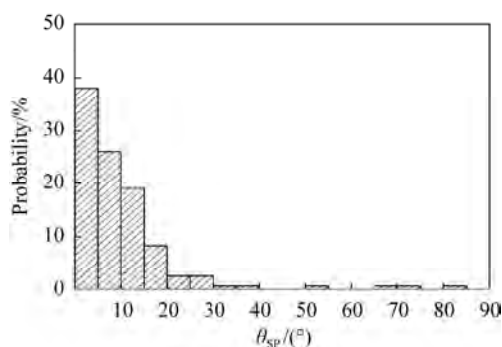
图 5 样品在不同方向截面的显微形貌
Fig. 5 Microstructure of the sample in different planes

图 5a 和图 5b); 而在垂直于径向的 SV 截面上, 具有等轴状晶粒形貌, 结合 SiAlON 的棒状结构可知, 等轴状形貌为晶粒的垂直 c 轴的截面形状, 如图 5c 所示。因此, 长棒状 SiAlON 晶粒在 T 截面和 SP 截面显示出长轴平行于直径方向, 指向中心; 在垂直于径向的 SV 截面上, 显示出 SiAlON 晶粒的等轴(六边形)截面。显微形貌的结果与 XRD 结果高度吻合, 棒状晶粒中除大部分 β' -SiAlON 晶粒外, 还有部分 α' -SiAlON 晶粒。

图 6 为样品在 T 截面和 SP 截面平面内的 SiAlON 晶粒 c 轴(即长轴)和向心方向之间的夹角值分布图。由图 6 可以看出, 其大多数 SiAlON 晶粒与径向之间的夹角集中分布在小角度范围($<20^\circ$), 在 T 截面上, 平均夹角值为 19.2° , 在 SP 平面上, 平均值为 9.9° 。显然, 采用外径限制环压缩方法进行烧结-锻造, 可以制备出具有强织构化微观结构的 SiAlON 陶瓷, 其棒状晶粒长轴高度平行于径向, 形成了特殊的晶粒向心取向织构化特征, 这种特殊的晶粒取向对 SiAlON 陶瓷的力学性能各向异性具有重要影响。



(a) Distribution of angle between grain direction and radial direction on T plane



(b) Distribution of angle between grain direction and radial direction on SP plane

图 6 不同截面的晶粒角度分布以及晶粒直径分布

Fig. 6 Grain direction and grain diameter distribution of the sample

2.3 力学性能各向异性

表 2 为织构化样品在不同方向的 Vickers 硬度、抗弯强度和断裂韧性。由图 2 可知, 晶粒向心取向织构化 SiAlON 陶瓷在 T 截面、SP 截面和 SV 截面的 Vickers 硬度分别为 17.85、17.75 GPa 和 15.94 GPa 左右。T 截面上的硬度稍高于 SP 截面的硬度, 远高于 SV 截面的硬度。由于 β' -SiAlON 的晶体结构与 β - Si_3N_4 类似, 其在 $(hk0)$ 晶面上的理论硬度高于在 $(00l)$ 晶面上的理论硬度^[15–16], 而织构化样品中 β' -SiAlON 晶粒的 $(hk0)$ 晶面高度平行于 T 截面, 因此 T 截面的硬度更高; 同样, 其晶粒也趋于平行 SP 截面, 但晶粒与 SP 截面的平行程度稍低于与 T 截面的平行程度, 因而硬度稍低。织构化样品的 SV 截面几乎与晶粒 c 轴垂直, 即平行 $(00l)$ 晶面, 因此硬度最低, 这种宏观硬度各向异性为六方 SiAlON(Si_3N_4) 晶体结构固有各向异性特征的外在表现。

表 2 织构化样品在不同方向的 Vickers 硬度、抗弯强度和断裂韧性

Table 2 Vickers hardness, Flexural strength and Fracture toughness of textured SiAlON in different directions

Vickers hardness/ GPa	Flexural strength/ MPa	Fracture toughness/ ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
T plane: 17.85 ± 0.20	PP: $1\,351\pm38$	T-VC: 6.27 ± 0.74
SP plane: 17.75 ± 0.23	PV: $1\,162\pm51$	T-PC: 4.04 ± 0.12
SV plane: 15.94 ± 0.17	VV: 860 ± 29	SP-VC: 6.23 ± 0.48
		SP-PC: 3.58 ± 0.19
		SV-OP: 4.58 ± 0.25
		SV-PP: 5.23 ± 0.54

由表 2 还可知, 织构化样品在不同方向的抗弯强度具有明显差异, 其中: PP 类型抗弯强度最高, 达到 1 351 MPa; PV 类型强度次之, 为 1 162 MPa; VV 类型强度最低, 为 860 MPa。由强度测试设计可知, 不同方向(PP、PV 和 VV, 见图 3)的试条在测试中的断裂面中心几乎均与试条所在位置的径向线重合。根据晶粒向心取向织构化 SiAlON 陶瓷样品的晶粒排列取向特征, 这些不同方向试条中晶粒方向与试条方向的关系如图 7 所示, 其中, PP 型试条晶粒长轴垂直断裂面; PV 型试条晶粒长轴平行断裂面且垂直断裂扩展方向; VV 型试条晶粒长轴平行断裂方向。有研究表明, 当断裂面垂直晶粒长轴时, 在断裂过程具有更有效的晶粒桥接、拔出, 断裂路径上的大尺寸缺陷更少, 而具有更高的强度; 当断裂扩展方向平行晶粒长轴时, 断裂沿结合强度更低的晶界扩展, 强度最低^[17–19]。在 PP 类型试条中,

SiAlON 晶粒长轴垂直断裂面, 因此强度更高; 而 VV 类型试条的的断裂方向平行于晶粒方向, 断裂沿薄弱处扩展, 因此强度最低; PV 类型的断裂面平行晶粒长轴, 但断裂扩展方向垂直晶粒长轴, 与 VV 型试条相比, 造成晶粒断裂的几率稍大, 因此强度稍高。

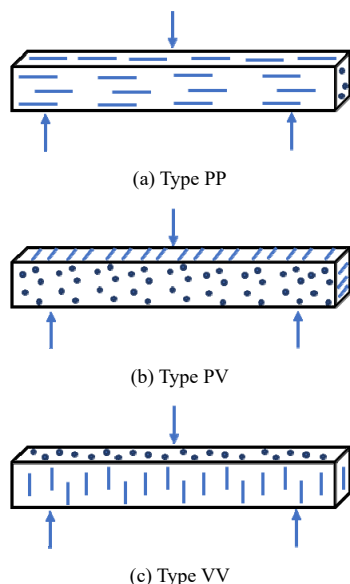


图 7 不同强度类型对应的试条上晶粒的相对方向示意图
Fig. 7 Schematic diagram of different grain alignment in different types of flexural strength bars

由表 2 还可以看出, 在 T 截面上, 沿垂直晶粒的 T-VC 方向(弦向)的断裂韧性为 $6.27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 比在平行晶粒的 T-PC 方向(径向)的 $4.04 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 高 55% 左右; 在 SP 截面上, 沿 SP-VC 方向(轴向, 垂直晶粒)的断裂韧性($6.23 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)比平行晶粒方向的 SP-PC 方向(径向)的断裂韧性($5.58 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)高 74% 左右; 而在 SV 截面上, 沿不同方向的断裂韧性值相差不大。可见, 结构化 SiAlON 陶瓷样品在 T 截面和 SP 截面均观察到较强的断裂韧性各向异性, 其中, 在 SP 截面的断裂韧性各向异性更高。在局部区域的小尺寸范围内, 晶粒向心取向结构化 SiAlON 陶瓷的结构类似于晶粒 c 轴一维定向的结构, 而在具有 c 轴取向的 SiAlON(Si_3N_4)陶瓷中, 普遍存在断裂韧性各向异性, 即断裂韧性在垂直晶粒方向更高, 平行晶粒方向更低^[20-21]。T 截面和 SP 截面平面上断裂韧性各向异性的差异是 2 个平面上的晶粒角分布的差异造成的, 其中较小的晶粒取向夹角(SP 面)导致较强的断裂韧性各向异性。在 SV 截面上, 微弱的断裂韧性各向异性是由于晶粒平行 T 截面的程度稍高于平行 SP 截面的程度造成的(从

XRD 结果和取向角分布可知)。

图 8 为样品在不同方向的裂纹扩展形貌。断裂韧性各向异性取决于不同方向的裂纹扩展阻力。由图 8a 可见, 在 T 截面, 沿径向的裂纹(T-PC)需在裂纹扩展到较大尺寸的晶粒时发生较明显的偏转, 这与 SP-PC 方向的裂纹扩展类似。此时, 沿长、直晶界扩展的阻力较小, 通过较长的裂纹扩展长度释放断裂能, 因此径向断裂韧性较低。由图 8b 可见, 垂直径向的裂纹曲折扩展(SP-VC 和 T-VC), 晶粒拔出明显, 此时大量的大角度裂纹偏转使其能够有效地沿裂纹路径耗散更多的能量, 从而具有更高的断裂韧性^[6]。当裂纹方向上晶粒形貌为等轴状时(在 SV 截面), 即裂纹扩展方向垂直晶粒长轴但断裂面平行晶粒长轴, 裂纹通常绕过晶粒沿晶扩展, 但由于偏转角度较小, 偏转距离较短, 如图 8c 所示, 从而断裂韧性介于前两者之间。

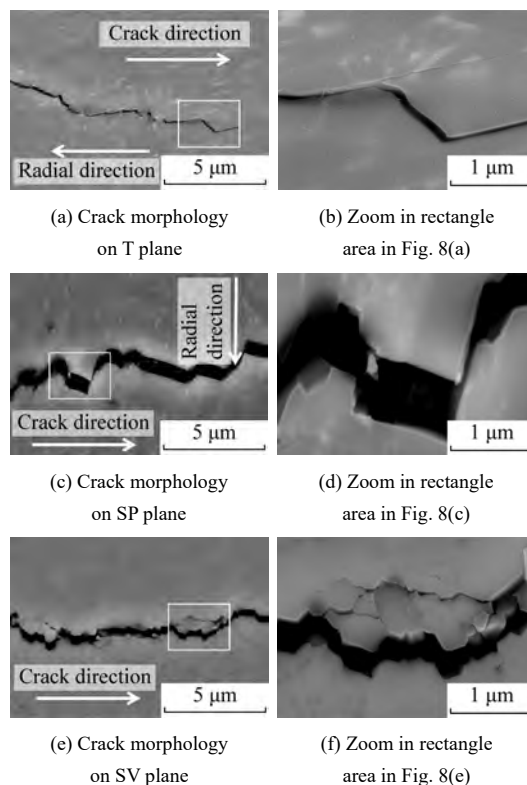


图 8 样品在不同方向的裂纹扩展形貌
Fig. 8 Crack propagation morphology of sample in different directions

3 结构化机理

SiAlON 中通常具有晶界玻璃相, 这种晶界相在高温下出现软化, 在应力作用下, 晶粒间出现滑移, 导致 SiAlON 陶瓷在宏观上发生塑性变形。晶粒在滑移过程中, 由于自身长柱状的几何形貌特点, 在

特定的应力方向下发生旋转和重排, 形成择优取向的织构化结构^[6]。在伴随晶粒滑动和转动的塑性变形过程中, 黏性晶界玻璃相的流动可能使晶界重新分布, 比如晶界减薄, 增宽和溢出等^[22]。在高温下, 晶界玻璃相的缓慢黏性流动过程满足 Navier-Stokes 方程^[23]。因此可采用非等轴状颗粒在高黏度流动中的运动来描述晶粒的旋转, 而这种晶粒在空间中的旋转运动与 SiAlON 陶瓷的宏观空间三维应变具有对应关系, 并受到晶粒长径比的影响。在外径限制环压缩的加压过程中, 由于 SiAlON 陶瓷预烧体的外直径不变, 理论上, 除高度减小外, 还产生垂直圆周的向心流动塑性变形, 其伸长应变方向为径向, 并指向圆心。烧结-锻造后, 任意微区内 SiAlON 陶瓷均出现径向尺寸增加, 弦向尺寸减小, 轴向尺寸减小。整体呈现出类似于沿径向拉伸的变形特点, 但是由于轴向的压缩量与弦向的压缩量不一致, 这与单轴拉伸变形中同步颈缩的特点有明显差异。变形过程中, 在一定的轴向压缩应变下, 由几何关系可知径向的拉伸应变与弦向的压缩应变呈一定的对应关系。结合外在应变与内部晶粒的旋转运动, 烧结-锻造变形前后任意晶粒的取向角变化可由式(3)和式(4)表示^[24]:

$$\frac{(\ln \ln \tan \tan \phi'_f - \ln \ln \tan \tan \phi'_i)}{k_t + 1} = \frac{-\varepsilon(R^2 - 1)}{R^2 + 1} \quad (3)$$

$$\frac{(\ln \ln \tan \tan \theta'_f - \ln \ln \tan \tan \theta'_i)}{K_t \cos^2 \frac{\phi'_i + \phi'_f}{2} - \sin^2 \frac{\phi'_i + \phi'_f}{2} - K_r} = \frac{\varepsilon(R^2 - 1)}{R^2 + 1} \quad (4)$$

其中: ϕ' 为晶粒长轴在弦截面的投影与弦向的夹角, $0^\circ < \phi' < 90^\circ$; θ' 为空间中晶粒长轴与径向的夹角, $0^\circ < \theta' < 90^\circ$; 下标 i, f 指对应的夹角在变形起始和终止时的值。压缩时, 轴向自然应变(即真应变)为 $-\varepsilon$; K_t 为弦向应变系数, 即弦向真应变与轴向真应变之比; K_r 为径向应变系数, 即径向真应变与轴向真应变之比; R 为 SiAlON 晶粒的长径比。

由于烧结-锻造初始状态时晶粒多为等轴状, 在锻造变形期间, 晶粒同时发生各向异性长大为棒状并旋转, 起始的棒状晶粒取向可认为是随机分布的。根据式(3)和式(4), 当晶粒长径比大于 1 时, 起始时无论晶粒长轴与当地径向的夹角如何, 在外径限制环压缩下, 均将出现晶粒长轴与径向的空间夹角变小, 即出现晶粒向心择优取向的结构特征。而对于等静压下烧结制备的 SiAlON 陶瓷, 虽然其晶粒呈棒状, 但在整体上晶粒随机取向, 导致整体的结构和性能呈各向同性^[25-27], 这是由于在烧结收缩过

程, 假如致密化前已存在棒状晶粒, 在收缩过程中, 可看作空间三维的应变均一致, 即当地的径向、轴向、弦向应变均为, 因此晶粒不发生旋转。而对于单轴加压烧结(如热压烧结、放电等离子烧结等)的 SiAlON 陶瓷, 在烧结收缩下, 可认为其轴向压缩, 径向和弦向均不变, 因此晶粒旋转趋于与轴向垂直, 形成平面型二维随机织构, 但由于棒状晶粒形成后的收缩率较小, 因此织构化程度普遍较低甚至几乎无织构^[6, 28]。

较高的该形式织构化可由单轴自由压缩获得^[6]。晶粒尺寸是影响晶粒在整体变形下旋转速度的因素: 一方面虽然烧结-锻造中, 变形前期的晶粒长径比较低, 但是根据式(3)和式(4), 长径比的影响较小, 特别是当长径比较大(大于 3)时, 其对结果的影响微弱; 另一方面, 晶粒择优取向形成有, 在高温下依然存在晶粒长大, 通过增加定向晶粒的体积分数, 从而增加织构化程度。然而, 即使是最先形成的定向晶粒也是由晶粒旋转导致的, 因此由于变形过程中三维空间的各向异性应变导致的晶粒旋转是晶粒织构化形成的最主要机理。

4 结论

1) 采用 SPS 快速加热, 通过外径限制环压缩法在 1 800 °C 条件下进行烧结-锻造制备了晶粒取向织构化的 SiAlON 陶瓷, 晶粒 c 轴高度平行于圆柱样品的直径方向; 在垂直锻造压力方向的截面, SiAlON 陶瓷晶粒的长轴(c 轴)与径向方向的夹角的平均值为 19.2°; 而从径向截面观察, 晶粒与径向的夹角平均值为 9.9°。SiAlON 陶瓷的晶粒向心取向织构化程度为 0.79。

2) 织构化 SiAlON 陶瓷的硬度在样品的横截面最高, 达到 17.85 GPa 左右; 而在垂直晶粒方向的弦截面硬度最低, 为 15.94 GPa 左右。SiAlON 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性均在断裂面与直径方向垂直时最高, 达到 1 351 MPa 和 6.27 MPa·m^{1/2}; 抗弯强度和断裂韧性在断裂方向平行径向时最低, 分别为 860 MPa 和 3.58 MPa·m^{1/2} 左右。

参考文献:

- [1] EKSTRÖM T, NYGREN M. SiAlON ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(2): 259–276.
- [2] 孙士雷, 赵杰. 陶瓷刀具铣削高温合金 GH4169 刀具磨损研究[J]. 工具技术, 2015, 49(8): 11–14.
SUN Shilei, ZHAO Jie. Tool Eng (in Chinese), 2015, 49(8): 11–14.
- [3] 张展. α -Sialon 基陶瓷刀具材料的制备及性能研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021.

- ZHANG Zhan. Research on preparation and performance of α -sialon-based ceramic tool material (in Chinese, dissertation). Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021.
- [4] KANZAKI S, BRITO M E, VALECILLOS M C, et al. Microstructure designing of silicon nitride[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1997, 17(15–16): 1841–1847.
- [5] MILLER P D, BOWMAN K J. Hertzian fracture of textured Si_3N_4 [J]. *Acta Mater*, 1996, 44(8): 3025–3034.
- [6] ZHU X W, SAKKA Y. Textured silicon nitride: Processing and anisotropic properties[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2008, 9(3): 033001.
- [7] JIANG Q G, LIU J, GUO W M, et al. A novel hot pressing flowing sintering for preparation of texturing ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(9): 2696–2699.
- [8] ZHU X W, SUZUKI T S, UCHIKOSHI T, et al. Highly texturing β -sialon via strong magnetic field alignment[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(2): 620–623.
- [9] KUSHAN S R, TAMSU N, ACIKBAS N C, et al. Textured α -SiAlON ceramics via templated grain growth[J]. *Mater Sci Forum*, 2007, 554: 79–84.
- [10] ZHU X W, SAKKA Y, ZHOU Y, et al. A strategy for fabricating textured silicon nitride with enhanced thermal conductivity[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(10): 2585–2589.
- [11] CARMAN A, PERELOMA E, CHENG Y B. Hot forging of a textured α -sialon ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(2): 478–483.
- [12] LIU G H, CHEN K X, ZHOU H P, et al. Shape deformation and texture development of consolidated Ca α -SiAlON ceramics prepared by hot-forging[J]. *Mater Res Bull*, 2008, 43(2): 425–430.
- [13] LOTGERING F K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—II[J]. *J Inorg Nucl Chem*, 1960, 16(1–2): 100–108.
- [14] EVANS A G, CHARLES E A. Fracture toughness determinations by indentation[J]. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59(7–8): 371–372.
- [15] CHAKRABORTY D, MUKERJI J. Effect of crystal orientation, structure and dimension on vickers microhardness anisotropy of β -, α - Si_3N_4 , α - SiO_2 and α - SiC single crystals[J]. *Mater Res Bull*, 1982, 17(7): 843–849.
- [16] HAY J C, SUN E Y, PHARR G M, et al. Elastic anisotropy of β -silicon nitride whiskers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(10): 2661–2669.
- [17] OHJI T, HIRAO K, KANZAKI S. Fracture resistance behavior of highly anisotropic silicon nitride[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(11): 3125–3128.
- [18] KONDO N, INAGAKI Y, SUZUKI Y, et al. High-temperature fracture energy of superplastically forged silicon nitride[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(8): 1791–1796.
- [19] LANGE F F. Relation between strength, fracture energy, and microstructure of hot-pressed Si_3N_4 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1973, 56(10): 518–522.
- [20] NAKAMURA M, HIRAO K, YAMAUCHI Y, et al. Tribological properties of unidirectionally aligned silicon nitride[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(11): 2579–2584.
- [21] PARK D S, CHOI M J, ROH T W, et al. Orientation-dependent properties of silicon nitride with aligned reinforcing grains[J]. *J Mater Res*, 2000, 15(1): 130–135.
- [22] ZHAN G D, MITOMO M, XIE R J, et al. The deformation mechanisms of superplastic flow in fine-grained beta-silicon nitride ceramics[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(9): 2373–2382.
- [23] JEFFERY G. The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid[J]. *Proc R Soc Lond A*, 1922, 102(715): 161–179.
- [24] TAN D W, LAO Z Y, GUO W M, et al. Fabrication and modelling of Si_3N_4 ceramics with radial grain alignment generated through centripetal sinter-forging[J]. *J Mater Sci Technol*, 2022, 126: 1–14.
- [25] 张宝林, 庄汉锐, 徐素英, 等. 添加YAG的气压烧结 α/β -sialon复相材料[J]. *硅酸盐学报*, 2002, 30(3): 283–288.
ZHANG Baolin, ZHUANG Hanrui, XU Suying, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2002, 30(3): 283–288.
- [26] 张宝林, 庄汉锐, 徐素英, 等. Y- α/β -sialon的气压烧结[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(5): 867–872.
ZHANG Baolin, ZHUANG Hairui, XU Suying, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2000, 15(5): 867–872.
- [27] HONG D B, YIN Z B, GUO F Z, et al. Microwave synthesis of duplex α/β -SiAlON ceramic cutting inserts: modifying m , n , z values, synthesis temperature, and excess Y_2O_3 synthesis additive[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(4): 589–602.
- [28] 赵玉成, 张文娜, 宋文灿, 等. Si_3N_4 的结构状态对放电等离子烧结制备Sialon陶瓷的影响[J]. *燕山大学学报*, 2012, 36(3): 230–234.
ZHAO Yucheng, ZHANG Wenna, SONG Wencan, et al. *J Yanshan Univ (in Chinese)*, 2012, 36(3): 230–234.