

## Bereiding en karakterisatie van $\alpha'$ -sialon

**Citation for published version (APA):**

Cao, G. Z. (1991). Bereiding en karakterisatie van  $\alpha'$ -sialon. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 12(9), 200-201.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1991

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

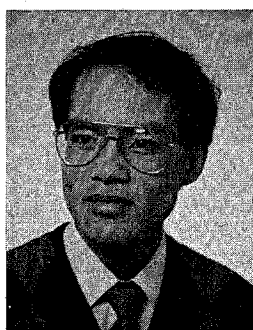
# Bereiding en karakterisatie van $\alpha'$ -sialon

## Samenvatting

Het artikel is een samenvatting van een proefschrift verdedigd aan de T.U. Eindhoven. Het beschrijft het onderzoek naar de bereiding en eigenschappen van  $\alpha'$ -sialons en  $\alpha'$ - $\beta'$  composieten. Via röntgendiffractie en dilatometrie werden het reactieverloop en de verdichting onderzocht onder stikstofdrukken tot 100 bar en temperaturen tot 1900°C. De hardheid en de buigsterkte werden bepaald in relatie tot samenstelling en microstructuur.

## Summary

The article summarizes work of a Ph.D. thesis defended at the Eindhoven University of Technology. It describes research of the preparation and properties of  $\alpha'$ -sialons and  $\alpha'$ - $\beta'$  composite materials. X-ray diffraction and dilatometry were used to investigate the reaction sequence and densification under nitrogen pressures up to 100 bar and temperatures up to 1900°C. Hardness and bending strength were measured as a function of composition and microstructure.



Guo-Zhong Cao, Lab. Vaste Stof Chemie en Materialen/Centrum voor Technische Keramiek. Technische Universiteit Eindhoven

Op 16 april 1991 promoveerde Dr. Guo-Zhong Cao aan de Technische Universiteit Eindhoven op een proefschrift getiteld 'Preparation and characterization of  $\alpha'$ -sialons'. Promotoren waren Prof.dr. R. Metselaar en Prof.dr. G. Ziegler. Dr. Cao werd geboren op 30-01-1962 te Ji-angsu, China. Hij studeerde aan de East China University of Chemistry and Technology en aan het Shanghai Institute of Ceramics van de Chinese Academie van Wetenschappen. Van 1987-1991 was hij werkzaam in de vakgroep Vaste Stof Chemie en Materialen/Centrum voor Technische Keramiek van de T.U. Eindhoven.

Het proefschrift beschrijft de vorming en karakterisatie van  $\alpha'$ -sialons. In eerdere dissertaties aan de T.U.E. werd aandacht besteed aan  $\beta'$ -sialons. Dit zijn verbindingen met dezelfde kristalstructuur als  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  en samenstelling  $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ . We kunnen deze verbindingen afgeleid denken van  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  door gedeeltelijke vervanging van Si door Al en van N door O. De  $\beta$ -type structuur is hexagonaal en is op te vatten als een stapeling van lagen met  $\text{Si}_3\text{N}$  groepen in een volgorde ABAB.... (fig. 1). In deze

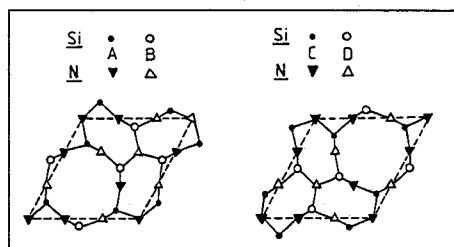


Fig. 1. AB en CD lagen in silicium nitride. De laagvolgorde in de  $\alpha$ -modificatie is ABCD...., in de  $\beta$ -modificatie ABAB....

structuur zijn er doorlopende kanalen aanwezig evenwijdig aan de c-as. In de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ -type structuur is de stapelvolgorde ABCD.... (fig. 1). De kanalen zijn nu afgesloten en er zijn nu in iedere eenheidscel  $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$  twee grote interstitiële holten. De  $\alpha'$ -sialons hebben een formule



Hierin zijn Me metaalionen zoals Li, Ca, Y of vele van de zeldzame aardionen. Deze ionen bevinden zich in de interstitiële holten. Bij het sinteren van  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en  $\beta$ -sialon moeten altijd zgn. sinterhulpmiddelen worden toegevoegd. Dit zijn metaaloxides zoals MgO of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , die een vloeibare fase vormen bij hoge temperatuur door reactie met de silicium-oxidehuid die altijd op de nitridepoeders aanwezig is. Een probleem is hierbij dat na afkoelen een dunne laag overblijft op de korrelgrenzen, bestaande uit een silikaatglas. Deze glasfase heeft een nadelige invloed op de mechanische eigenschappen bij hoge temperatuur, met name op het kruipgedrag. Het aantrekkelijke van de  $\alpha'$ -sialons is nu dat de metaalionen van het sinterhulpmiddel geheel of gedeeltelijk opgenomen kunnen worden in het kristalrooster. Daarnaast zijn de microstructuren van  $\alpha'$  en  $\beta'$ -sialons verschillend, hetgeen ook een verschil in eigenschappen veroorzaakt.

In dit proefschrift zijn  $\alpha'$ -sialons en  $\alpha'$ - $\beta'$ -sialon composieten bestudeerd met yttrium als metaalion. De uitgangspoeders  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  werden gemengd, droog geperst en gesinterd onder stikstof. Allereerst werd aandacht besteed aan de vormingsreactie en de verdichting. Fig. 2a en 2b laten zien dat er een correlatie is

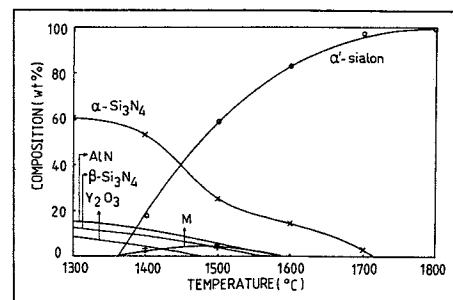


Fig. 2a. Samenstelling als functie van de temperatuur tijdens de vorming van  $\alpha'$ -sialon. Opwarmingsnelheid 10°C/min. M = meliliet,  $\text{Si}_4\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ .

tussen deze twee processen. We zien in fig. 2a dat de uitgangsstoffen omgezet worden in  $\alpha'$ -sialon, maar dat als tussenfase  $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ , het zgn. meliliet optreedt. De reacties beginnen bij ca. 1300°C, op het moment dat een vloeistoffase ontstaat. De vorming van de vloeistof zien we in fig. 2b, welke de krimp toont van hetzelfde prepa-

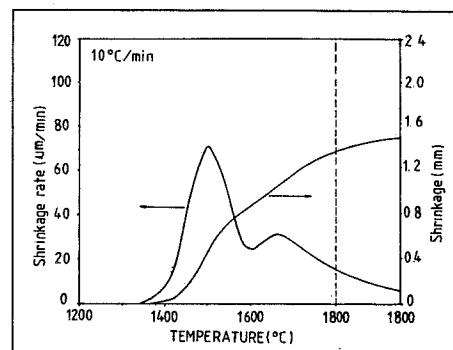
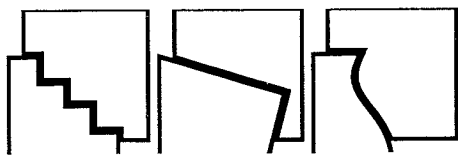


Fig. 2b. Krimp en krimpsnelheid als functie van de temperatuur in een  $\alpha'$ -sialon met dezelfde samenstelling als in a.

raat. Zodra vloeistof ontstaat treedt zgn. primaire herrangschikking op van de poederdeeltjes. Op het moment dat het oplossen van de uitgangsstoffen en het neerslaan in de vorm van meliliet en sialon het snelst verlopen (bij ca. 1360°C) is de krimpsnelheid ook maximaal. Oplossen en precipiteren dragen hier dus bij tot de verdichting. Een tweede maximum in de verdichtingssnelheid treedt op als het meliliet weer oplost bij ca. 1600°C. Wanneer meer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in het uitgangsmengsel wordt gebruikt ontstaat in plaats van meliliet het yttrium aluminiumgranaat  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , maar de reactie- en verdichtingskrommen vertonen een soortgelijk verloop.

Fig. 3 laat zien hoe de dichtheid en de gemiddelde korrelgrootte veranderen als functie van de temperatuur. Om volledige verdichting te verkrijgen moeten sintertemperaturen van 1800-1900°C worden gebruikt. Om ontleding te voorkomen moet in dit temperatuurgebied een verhoogde stikstofdruk worden aangelegd.

Er werd veel aandacht besteed aan het optimaliseren van de sinterprocedure. Via



een statistische methode werden voor iedere samenstelling de sintercondities bepaald. In het algemeen betekende dit vóór-sinteren gedurende 1 uur op 1800°C onder 5 bar N<sub>2</sub> druk, gevolgd door 0,5 uur op

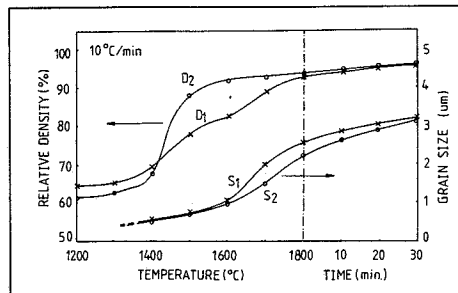


Fig. 3. Relatieve dichtheid  $D$  en gemiddelde korrelgrootte  $S$  als functie van de temperatuur. Opwarmingssnelheid 10°C/min. tot 1800°C, daarna is de temperatuur constant gehouden. Preparaat 1 is  $Y_{0,5}Si_{9,75}Al_{2,25}O_{0,75}N_{15,25}$ , preparaat 2 is  $Y_{0,5}Si_{9,30}Al_{2,70}O_{1,20}N_{14,80}$ .

1900°C onder 100 bar N<sub>2</sub> druk. Tijdens het sinteren waren de preparaten ingepakt in een poederbed. Fig. 4 toont het breukvlak van een  $\alpha'$ -sialon met samenstelling

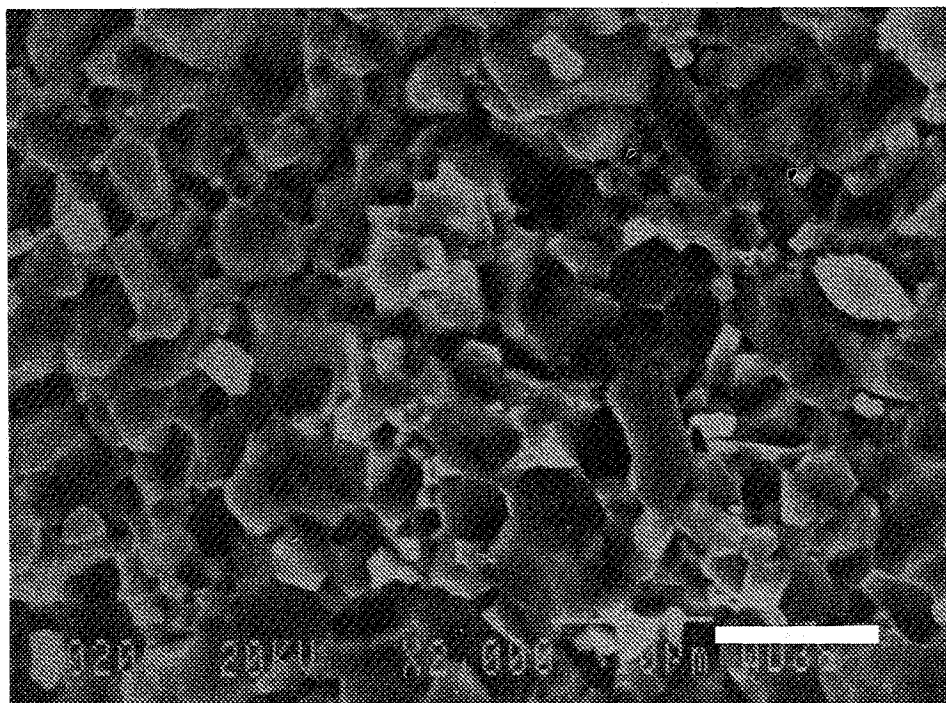
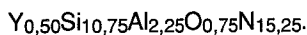


Fig. 4. Breukvlak van een  $\alpha'$ -sialon preparaat. De witte balk is 10 µm.

We zien een homogene microstructuur met gemiddelde korrelgrootte 4 µm. Fig. 5 toont de microstructuur van een  $\alpha'$ - $\beta'$  composiet. De  $\alpha'$ -fase heeft ook hier gelijkassige korrels met een diameter van 3 µm, de  $\beta'$ -fase daarentegen toont langwerpige kristallen met lengte ca. 14 µm en breedte ca. 2 µm. Dit heeft belangrijke consequenties voor het mechanisch gedrag. De scheurweeer-

stand, gemeten met de indentatiemethode, is 5,6 MPa·m<sup>1/2</sup> voor de  $\alpha'$ -sialons en 6,0 MPa·m<sup>1/2</sup> voor de  $\alpha'$ - $\beta'$  composiet. Dit gedrag is analoog aan dat van whiskerver-

kan worden door een nastoek behandeling. Dit wordt waarschijnlijk veroorzaakt door kristallisatie van korrelgrensfases. Volgens TEM opnamen is in de meeste preparaten

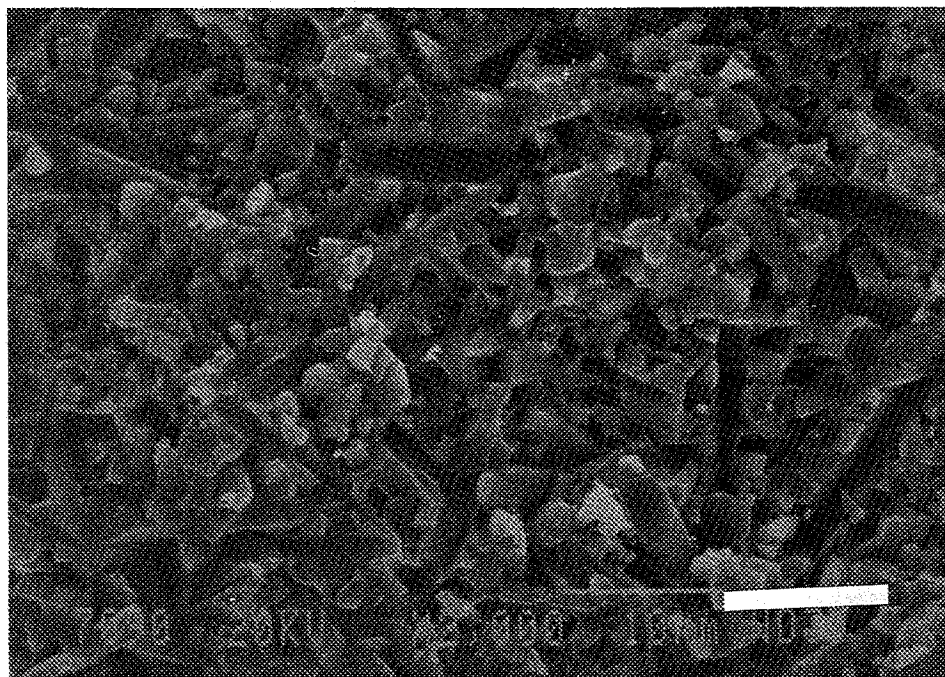


Fig. 5. Breukvlak van een  $\alpha'$ - $\beta'$  composiet. De witte balk is 10 µm.

nog ca. 3-4% amorf tweede fase met samenstelling Si:Al:Y = 1,0:0,5:0,8 aanwezig.

De composieten vertonen een iets lagere hardheid dan de monolieten. De hoogste gemeten waarde van de Vickershardheid HV(0,5) = 21 GPa voor  $\alpha'$ -sialon.

Samenvattend kan gezegd worden dat is aangetoond dat via gasdruksinteren zowel dichte  $\alpha'$  als  $\alpha'$ - $\beta'$  materialen gemaakt kunnen worden met microstructuren die leiden tot uitstekende mechanische eigenschappen.

sterkte materialen en wordt veroorzaakt door de naaldvormige  $\beta'$ -kristallen. Ook de buigsterkte van de composieten is groter dan van de monolieten. Een meting met de 'kogel op ring' test op plaatjes van 20 mm diameter, 1 mm dikte, met snelheid 85 mm/uur levert ca. 550 MPa voor  $\alpha'$  en 730 MPa voor  $\alpha'$ - $\beta'$ . Uit recente metingen is gebleken dat verdere toename verkregen