

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2022.06.007

La₂O₃ 和 Al₂O₃ 对 α -SiAlON 陶瓷显微结构和性能的影响

张 晶¹, 孙 峰¹, 张伟儒^{1,2}, 徐学敏¹, 王 梅¹

(1. 中材高新氮化物陶瓷有限公司, 山东 淄博 255000;

2. 山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000)

摘 要: 以 α -Si₃N₄ 为原料, 采用两步气压烧结在相对较低的温度下成功制备出自增韧 α -SiAlON 陶瓷, 研究了 La₂O₃ 和 Al₂O₃ 对 α -SiAlON 陶瓷致密化、显微结构及力学性能的影响。结果表明, 随着 La₂O₃ 比例的升高, 样品的相对密度、抗弯强度和维氏硬度均降低, 断裂韧性则先升高后降低。当 $n_Y:n_{La}$ 比例为 9:1 时, 随着 Al₂O₃ 加入量的增加, 样品的相对密度、抗弯强度和断裂韧性升高, 维氏硬度逐渐降低。当 Al₂O₃ 加入量为 3 wt.% 时, 样品的上述性能分别为 99.7%、(1202 ± 43) MPa、(8.0 ± 0.3) MPa·m^{1/2} 和 (17.5 ± 0.2) GPa。当同时加入 La₂O₃ 和 Al₂O₃ 时, 虽然降低了 α -SiAlON 相含量, 但促进了 α -SiAlON 和 β -SiAlON 晶粒的各向异性生长, 获得了兼具高强、高硬、高韧特性的 SiAlON 陶瓷。

关键词: α -SiAlON; 自增韧; 显微结构; 力学性能; La₂O₃

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2022)06-1015-08

Effect of La₂O₃ and Al₂O₃ on Microstructure and Properties of α -SiAlON Ceramics

ZHANG Jing¹, SUN Feng¹, ZHANG Weiru^{1,2}, XU Xuemin¹, WANG Mei¹

(1. Sinoma Advanced Nitride Ceramics Co., Ltd., Zibo 255000, Shandong, China; 2. Shandong Industrial Ceramic Research & Design Institute Co., Ltd., Zibo 255000, Shandong, China)

Abstract: *In-situ* toughened α -SiAlON ceramics were successfully prepared by using two-step gas pressure sintering at relatively low temperature with α -Si₃N₄ powder as raw material. The effects of La₂O₃ and Al₂O₃ on the densification, microstructure and mechanical properties of α -SiAlON ceramics were studied. With increasing proportion of La₂O₃, relative density, flexural strength and Vickers hardness of the samples decreased, while fracture toughness increased firstly and then decreased. When $n_Y:n_{La}$ was equal to 9:1, with increasing content of Al₂O₃, relative density, flexural strength and fracture toughness of the samples increased, while the Vickers hardness decreased gradually. The above properties of the samples with 3 wt.% Al₂O₃ were 99.7%, (1202 ± 43) MPa, (8.0 ± 0.3) MPa·m^{1/2}, and (17.5 ± 0.2) GPa, respectively. SiAlON ceramics with high strength, high hardness and high toughness can be obtained with simultaneous addition of La₂O₃ and Al₂O₃ due to the acceleration of the anisotropic growth of α - and β -SiAlON grains, despite the decrease in the phase content of α -SiAlON.

Key words: α -SiAlON; *in-situ* toughening; microstructure; mechanical properties; La₂O₃

0 引 言

SiAlON 陶瓷刀具是近年来问世的一种新型切削刀具, 在铸铁和耐热合金加工方面表现

出色^[1-4]。SiAlON 属于 Si₃N₄ 的固溶体, 同 Si₃N₄ 一样也主要包括 α 和 β 两种晶型。其中, α -SiAlON(Re_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}) 的晶粒形貌一般为等轴状, 具有极高的硬度(HV ≈ 19 GPa ~

收稿日期: 2022-06-02。

修订日期: 2022-08-17。

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFB0407701)。

通信联系人: 张 晶(1992-), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2022-06-02.

Revised date: 2022-08-17.

Correspondent author: ZHANG Jing (1992-), Male, Master, Engineer.

E-mail: zhji86@163.com

22 GPa), 但强度和韧性较低; β -SiAlON ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $0 < z \leq 4.2$) 的晶粒形貌为长棒状, 具有较高的强度和韧性, 但硬度 ($\text{HV} \approx 13 \text{ GPa} \sim 16 \text{ GPa}$) 相对较低^[5-6]。 α -SiAlON 陶瓷作为切削刀具材料具有很大的应用潜力, 但其较低的强度和韧性导致抗冲击性能较差, 严重限制了其在陶瓷刀具上的应用。

通过微结构调控, 获得具有长棒状晶粒形貌的自增韧显微结构是一种提高 α -SiAlON 陶瓷强度和韧性的有效途径。目前, 制备自增韧 α -SiAlON 陶瓷的方法主要有控制形核速率^[7-8]、添加 α -SiAlON 晶种^[9-10]、复合离子掺杂^[11-12]以及形成过量液相^[5, 13]等。Chen 等^[8]以 β - Si_3N_4 粉体为原料, 采用两步热压烧结, 通过低温 ($1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$) 保温, 降低了 α -SiAlON 的形核数量, 使其具有足够的生长空间, 最终制备出具有部分长棒状晶粒的 Nd- α -SiAlON 陶瓷, 断裂韧性得到了明显改善。周玉等^[11]研究了 Y、Yb、Nd 等稀土离子对 α -SiAlON 陶瓷显微结构的影响, 结果表明, 获得长棒状 α -SiAlON 晶粒的关键是控制其反应动力学, 复合掺杂 Yb/Nd 离子能够促进长棒状晶粒的生长。

La 离子是所有镧系稀土中离子半径最大的一个, 只有同其他小尺寸离子一起才能进入 α -SiAlON 晶格^[14-16]。Olsson 等^[14]以不同比例的 La_2O_3 和 Y_2O_3 作为烧结助剂, 通过热等静压工艺制备出 α/β -SiAlON 复相陶瓷, 结果表明, α -SiAlON 含量随着 La_2O_3 比例的增加而逐渐降低, 但 La_2O_3 的加入有利于 α -SiAlON 晶粒发育成长棒状形貌。Shuba 等^[15]采用 La_2O_3 作为烧结助剂, 通过热压烧结在 1900°C 、 30 MPa 压力下制备了 Y-a-SiAlON 陶瓷, 结果发现, La_2O_3 促进了

α -SiAlON 的致密化和长棒状晶粒的生长, 细化了晶粒尺寸, 提高了 α -SiAlON 陶瓷的断裂韧性和高温强度。然而, 热压烧结的产品虽然性能优异, 但成本较高, 而且只能制备形状简单的部件, 不适合于 α -SiAlON 陶瓷的批量化生产。此外, 以往的研究大多使用 La_2O_3 作为烧结助剂, 而将 La_2O_3 作为 α -SiAlON 基本组分进行设计的研究几乎未见报道。

为调控 α -SiAlON 陶瓷的显微结构, 实现兼具高强、高硬、高韧特性的 α -SiAlON 陶瓷的低成本批量化生产, 满足其作为高性能陶瓷刀具材料的应用需求。本工作采用两步气压烧结在相对较低的温度下制备自增韧 α -SiAlON 陶瓷, 研究了 La_2O_3 和 Al_2O_3 对 α -SiAlON 陶瓷致密化、相组成、显微结构及力学性能的影响。

1 实 验

1.1 原料

实验所用原料有氮化硅 (α - Si_3N_4 含量 $> 95\%$, 氧含量为 $1.2 \text{ wt.}\%$, 中位粒径 D_{50} 为 $0.5 \mu\text{m}$)、氮化铝 (氧含量为 $1.0 \text{ wt.}\%$, D_{50} 为 $1.2 \mu\text{m}$)、氧化钇 (纯度 $> 99.99\%$, D_{50} 为 $1.0 \mu\text{m}$)、氧化镧 (纯度 $> 99.99\%$, D_{50} 为 $0.2 \mu\text{m}$)、氧化铝 (纯度 $> 99.99\%$, D_{50} 为 $0.8 \mu\text{m}$) 等。

1.2 样品制备

选择 $m = 2n = 1.0$, 即 $\text{Y}_{0.333}\text{Si}_{10.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15.5}$ 作为本实验中 Y- α -SiAlON 的基本组分, 以 La_2O_3 取代部分 Y_2O_3 或额外加入一定量的 Al_2O_3 对基本组分进行调整, 得到不同的样品组成, 具体如表 1 所示 (计算时未考虑 Si_3N_4 表面的 SiO_2 和 AlN 表面的 Al_2O_3 含量)。按照表 1 中的配比, 分别将各

表 1 样品的配方组成和烧结后的相对密度
Tab. 1 Composition and relative density of samples

Sample	$n_{\text{Y}}:n_{\text{La}}$	Composition/mol%				Excess added $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{wt.}\%$	Relative density /%
		Si_3N_4	AlN	Y_2O_3	La_2O_3		
Y1005	10:0	67.742	29.032	3.226	0	0	98.9
Y9La1	9:1	67.742	29.032	2.903	0.323	0	98.2
Y8La2	8:2	67.742	29.032	2.581	0.645	0	96.8
EA11	9:1	67.742	29.032	2.903	0.323	1	99.1
EA12	9:1	67.742	29.032	2.903	0.323	2	99.5
EA13	9:1	67.742	29.032	2.903	0.323	3	99.7

原料粉末加入到球磨罐中进行混合, 溶剂为无水乙醇, 球磨介质为 Si_3N_4 球, 球磨时间为 24 h。球磨后的浆料在真空干燥箱内 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下完全干燥后过 100 目筛进行造粒。造粒后的粉料先在 10 MPa 压力下模压成型为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的坯体, 再在 300 MPa 压力下进行冷等静压处理。将处理好的样品放入氮化硼坩埚中, 在气压烧结炉内进行两步烧结, 先在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 再在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 炉内氮气压力为 3 MPa。

1.3 分析和测试

采用 Archimedes 排水法测量样品的体积密度, 并计算相对密度。采用金刚石切割机将样品切割成 8~10 根试条, 并分别采用 200 目和 1000 目金刚石砂轮对试条进行研磨和抛光加工, 最终得到符合 GB/T 6569-2006 标准要求的 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 36\text{ mm}$ 的试样, 进行三点抗弯强度测试, 跨距 30 mm, 加载速率 $0.05\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 HMV-G 型维氏硬度计通过压痕法(IF)测试样品的维氏硬度和断裂韧性, 施加载荷 196 N, 保压时间 15 s, 断裂韧性计算时参考 Niihara 等^[17]提出的公式。采用 D8 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相组成, 通过 Devlin 等^[18]提出的方法计算 $\alpha/(\alpha+\beta)$ 的比值, 如式(1)所示。

$$W_\alpha = \frac{I_\alpha(102) + I_\alpha(210)}{I_\alpha(102) + I_\alpha(210) + 0.647[I_\beta(101) + I_\beta(210)]} \quad (1)$$

式中: W_α 为 $\alpha/(\alpha+\beta)$ 的比值, $I_\alpha(102)$ 和 $I_\alpha(210)$ 分别为 $\alpha(102)$ 和 $\alpha(210)$ 衍射峰的强度, $I_\beta(101)$ 和 $I_\beta(210)$ 分别为 $\beta(101)$ 和 $\beta(210)$ 衍射峰的强度。

采用 Apreo S 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的晶粒形貌, 观察前样品需放入 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 的熔融 NaOH 中进行腐蚀处理。

2 结果与讨论

2.1 致密化和相组成

不同组分样品烧结后的相对密度情况如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 样品的相对密度随着 La_2O_3 比例的增加或 Al_2O_3 加入量的减少而降低, 说明本实验中 La_2O_3 和 Al_2O_3 对 SiAlON 陶瓷致密化的作用相反。SiAlON 陶瓷的烧结属于反应液相烧结, 烧结初期, 烧结助剂和 Si_3N_4 表面的 SiO_2 及 AlN 表面的 Al_2O_3 反应形成液相, 液相润湿

Si_3N_4 和 AlN, 通过颗粒重排促进致密化; 烧结中后期, Si_3N_4 和 AlN 在液相中溶解, 析出 SiAlON 晶核, 在溶解—析出过程中液相逐渐固溶进入 SiAlON 晶格而被消耗^[19-20]。SiAlON 陶瓷的致密度主要受液相量、黏度及其润湿能力的影响。 La_2O_3 的加入使得液相中溶解的 N 含量大幅增加, 导致液相黏度升高^[21], 阻碍了气孔排除和物质扩散, 因而相对密度下降。这与 Shuba 等^[15]的研究结论不一致, 原因为其采用的是热压烧结, 烧结温度较高($1900\text{ }^\circ\text{C}$), 有利于液相黏度的降低, 而且 Shuba 等的实验中 La_2O_3 为额外加入(并非取代相应比例的 Y_2O_3), 造成液相量增加, 因而得到了和本实验相反的结论。同 La_2O_3 相比, 额外加入 Al_2O_3 增加了液相量, 降低了液相形成温度和黏度, 因此, 随着 Al_2O_3 加入量的增加, 样品的相对密度显著提高。其中, EA13 样品的相对密度最高, 达到了 99.7%。

图 1 为不同组分样品烧结后的 XRD 图谱。由图 1 可知, 每种样品的 XRD 中均存在 α -SiAlON、 β -SiAlON 和 M 相(含 Al 黄长石相, $\text{Re}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$) 的衍射峰, 说明 α/β - Si_3N_4 已经全部转变为 α/β -SiAlON。此外, Y8La2 样品中除上述物相外, 还存在 21R 相的衍射峰。由于在计算原料配比时未考虑 Si_3N_4 表面的 SiO_2 及 AlN 表面的 Al_2O_3 含量, 造成体系中存在过量的 Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 组分, 所以 Y1005 样品中含有少量的 β -SiAlON 和晶界相 M'。图 2 为每种样品中 α -SiAlON 相和 β -SiAlON 相的相对含量。由图 2 可知, 随着 La_2O_3 或 Al_2O_3 含量的增加, β -SiAlON 相的含量逐渐升高。

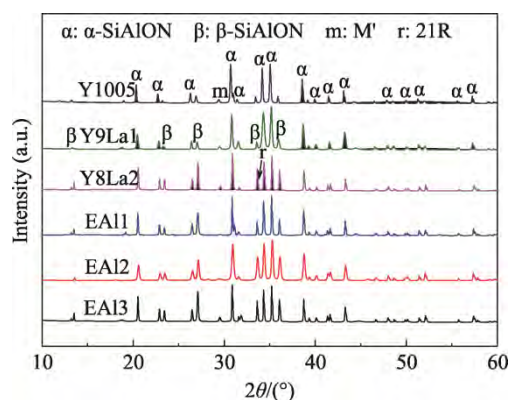


图 1 不同组分样品烧结后的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the sintered samples with different compositions

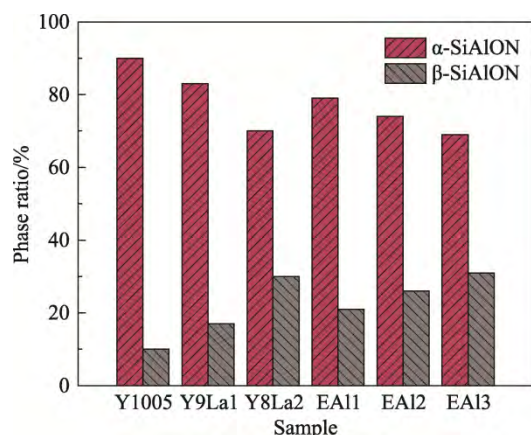


图2 不同组分样品中的 α 和 β -SiAlON 相比例
Fig. 2 Phase ratio of α - and β -SiAlON in the sintered samples with different compositions

由于La的离子半径较大,难以固溶进入 α -SiAlON晶格,并且其场强较弱,形成液相的稳定性较高^[22],因此, La_2O_3 比例的升高抑制了 α -SiAlON的生成。 Al_2O_3 的加入则会使初始设计组分向 β -SiAlON方向偏移,从而导致 β -SiAlON相含量的增加。

2.2 显微结构

图3为不同组分样品烧结后的SEM照片和晶粒尺寸分布情况。研究表明, α -SiAlON晶粒的本征形貌与 β -SiAlON一样均为棒状,短时间内的少量形核才导致其最终形貌表现为等轴状^[23-24]。从图3中可以看出,Y1005样品中绝大多数 α -SiAlON晶粒为棒状,少数为等轴状,这是因为在烧结过程中,样品于1500℃形成了一定量的 α -SiAlON晶核,这些晶核的生长空间充足,在过量的Y-Si-Al-O-N液相中容易按照结晶习性发育成棒状。

Y9La1样品的显微结构中棒状晶粒数量明显增多,但平均晶粒尺寸减小。 La_2O_3 的加入一方面降低了相变速率,造成 α -SiAlON形核数量减少^[16];另一方面增加了液相黏度,使传质成为晶粒生长的限制环节。由于 α -SiAlON和 β -SiAlON均为六方结构,棱柱晶面的界面能较低^[25-26],所以扩散传输的原料会优先满足其c轴(长度)方向的生长。此外,La会吸附在 β -SiAlON的(100)晶面,从而更加有利于其沿长度方向发育^[27]。因此, La_2O_3 的加入同时促进了 α -SiAlON和 β -SiAlON的各向异性生长。然而,Y8La2样品中,由于液相黏度进一步升高,SiAlON晶粒的生长受到限制,导致晶粒尺寸进一步减小,但部

分先形核的SiAlON晶粒会优先长大,使得晶粒尺寸呈现出明显的双峰分布。

Al_2O_3 的加入使液相量增加,液相形成温度和黏度下降。因此,随着 Al_2O_3 含量的增加,样品的晶粒尺寸逐渐增大。图4为EA11样品的背散射SEM照片,由于 α -SiAlON晶格中含有原子序数较大的Y,衬度上比 β -SiAlON更亮,因此,图中浅灰色晶粒为 α -SiAlON晶粒,深灰色晶粒为 β -SiAlON晶粒,白色区域为晶界相。由此可知,EA11样品的显微结构中存在大量长棒状 α -SiAlON晶粒。

2.3 力学性能

图5为不同组分样品烧结后的力学性能情况。以 La_2O_3 替代部分 Y_2O_3 ,样品的相对密度降低,气孔率增加,使得抗弯强度急剧下降,而相对密度及 α -SiAlON相含量的降低共同导致了样品维氏硬度的下降。Y9La1样品中棒状晶粒数量增多,可以起到类似晶须增韧的作用,有利于提高断裂韧性。虽然Y8La2样品中仍含有部分棒状SiAlON晶粒,但其晶粒尺寸较小,并且气孔较多,因而断裂韧性有所下降。Y1005、Y9La1和Y8La2样品的断裂韧性分别为 $(6.6 \pm 0.2) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $(7.9 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 $(7.5 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

Al_2O_3 的加入有助于SiAlON晶粒的充分发育,在提高样品致密度的同时使得 α -SiAlON相含量的下降,在上述因素的共同作用下,随着 Al_2O_3 加入量的增加,样品的抗弯强度和断裂韧性提高,维氏硬度则逐渐降低。尽管EA11样品中 α -SiAlON相含量略低于Y9La1样品,但其相对密度较高,因而维氏硬度仍比Y9La1样品高。其中,EA13样品的抗弯强度最高,达到了 $(1202 \pm 43) \text{ MPa}$,同时具有较为优异的维氏硬度和断裂韧性,分别为 $(17.5 \pm 0.2) \text{ GPa}$ 和 $(8.0 \pm 0.3) \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

目前,国际上生产 Si_3N_4 和SiAlON陶瓷刀具的厂商主要有日本京瓷(Kyocera)、日本NTK、美国绿叶(Greenleaf)、美国肯纳金属(Kennametal)和德国赛琅泰克(CeramTec)等。表2为本试验制备的EA13样品与国外主要厂商生产的同类陶瓷刀具产品的性能对比情况。由表2可知,本工作研制的自增韧SiAlON陶瓷的力学性能与国外主流产品相当。

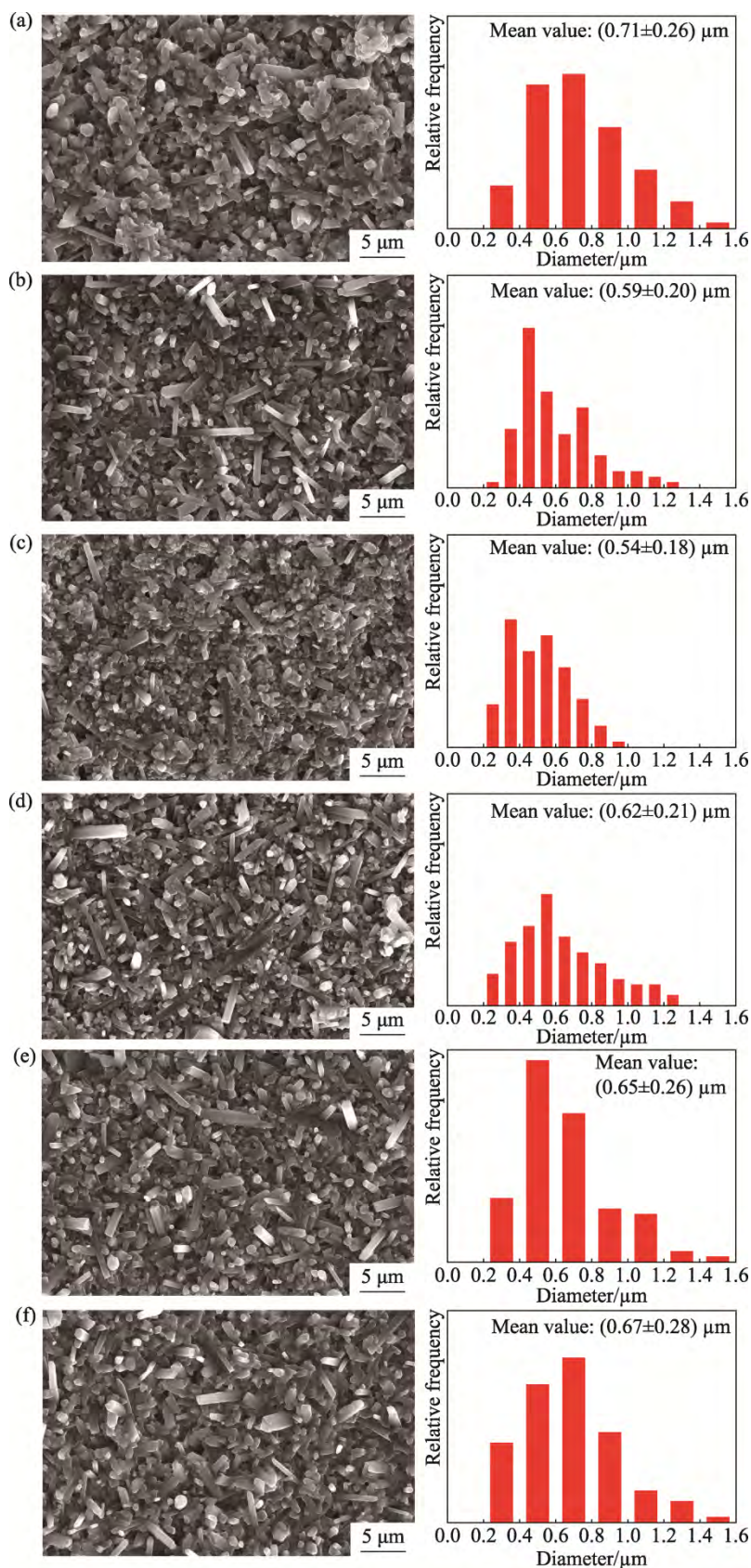


图 3 不同组分样品抛光面腐蚀后的 SEM 照片和晶粒尺寸分布: (a) Y1005; (b) Y9La1; (c) Y8La2; (d) EA11; (e) EA12; (f) EA13

Fig. 3 Etched polished surface SEM images and the distribution of grain size of the samples with different compositions: (a) Y1005, (b) Y9La1, (c) Y8La2, (d) EA11, (e) EA12 and (f) EA13

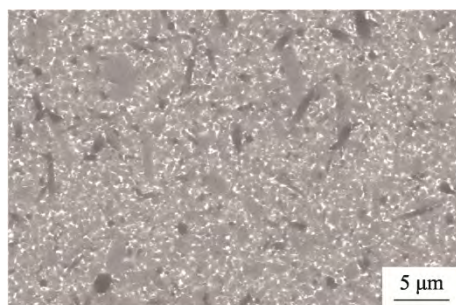


图 4 EA11 样品的背散射 SEM 照片

Fig. 4 Backscattered SEM image of sample EA11

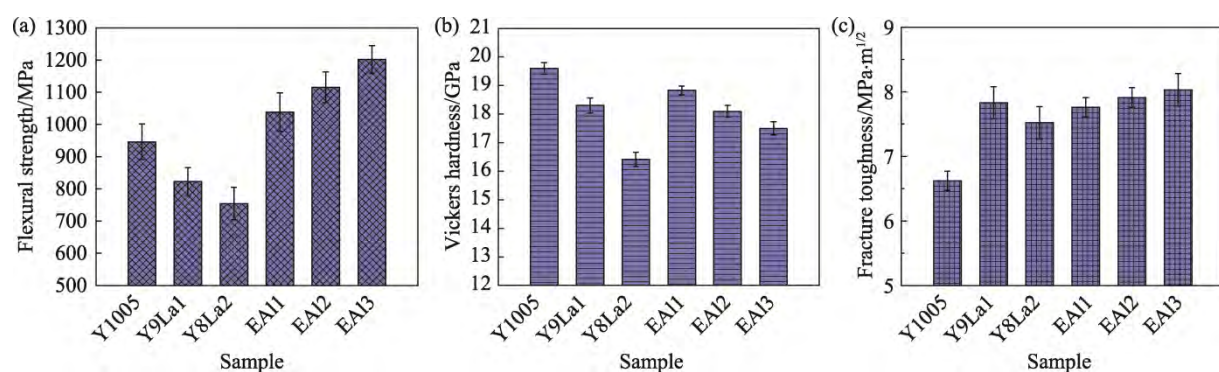


图 5 不同组分样品烧结后的力学性能: (a) flexural strength; (b) Vickers hardness; (c) fracture toughness

Fig. 5 Mechanical properties of the samples with different compositions: (a) flexural strength, (b) Vickers hardness and (c) fracture toughness

表 2 Si₃N₄ 及 SiAlON 陶瓷刀具材料性能参数对比Tab. 2 Properties parameters of different Si₃N₄/SiAlON ceramic cutting tool materials

Company	Grade	Main constituent	σ /MPa	HV/GPa	$K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$
Kyocera	KS6050	Si ₃ N ₄	1200	15.6	8.0
Greenleaf	XSYTIN-1	Si ₃ N ₄	1200	17.9	7.5
CeramTec	SL303	SiAlON+SiC	750	17.0	5.5
Kennametal	KY1540	SiAlON	—	18.2	7.5
NTK	SX9	SiAlON	1200	16.7	7.0
International Syalons	Syalon050	SiAlON	800	19.8	6.5
This work	EA13	SiAlON	1202	17.5	8.0

注: 美国肯纳金属公司牌号 KY1540 刀具的性能参数来源于文献[4], 其余厂商相应牌号刀具的性能参数均来源于其宣传册。

3 结 论

(1) 以 La₂O₃ 替代部分 Y₂O₃, 有利于 α -SiAlON

和 β -SiAlON 晶粒的各向异性生长, 但也导致了气孔率和 β -SiAlON 含量的增加, 使得样品的断裂韧性提高, 抗弯强度和维氏硬度下降。

(2) Al₂O₃ 的加入在促进 SiAlON 陶瓷致密化

的同时造成 α -SiAlON 含量下降, 使得样品的抗弯强度和断裂韧性提高, 维氏硬度稍有降低。

(3) La_2O_3 和 Al_2O_3 配合使用, 能够制备出兼具高强、高硬、高韧特性的 SiAlON 陶瓷, 其力学性能可以满足商用陶瓷刀具材料的要求。

参考文献:

- [1] BITTERLICH B, BITSCH S, FRIEDERICH K. SiAlON based ceramic cutting tools [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(5): 989–994.
- [2] SALAMON D, ŠAJGALÍK P, LIŠKA M. Mechanical properties and microstructure of α -Sialon based cutting tools [J]. Key Engineering Materials, 2005, 290: 250–253.
- [3] MANDAL H, KARA F, TURAN S, et al. Novel SiAlON ceramics for cutting tool applications [J]. Key Engineering Materials, 2003, 237: 193–202.
- [4] ZHENG G M, ZHAO J. Performance of Sialon/ Si_3N_4 graded ceramic tools at high speed machining [M]// GUPTA K, DAVIM P J. High Speed Machining. Salt Lake: Academic Press, 2020.
- [5] YE F, HOFFMANN M J, HOLZER S, et al. Effect of the amount of additives and post-heat treatment on the microstructure and mechanical properties of yttrium- α -Sialon ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86(12): 2136–2142.
- [6] CHEN W W, SUN W Y, YAN D S. Effect of AlN-polytypoid on formation of elongated α -Sialon [J]. Materials Letters, 2000, 42(4): 251–256.
- [7] ZENOTCHKINE M, SHUBA R, CHEN I W. Effect of heating schedule on the microstructure and fracture toughness of α -SiAlON— cause and solution [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(7): 1882–1884.
- [8] CHEN I W, ROSENFLANZ A. A tough SiAlON ceramic based on α - Si_3N_4 with a whisker-like microstructure [J]. Nature, 1997, 389(6652): 701–704.
- [9] HUANG Q W, WANG P L, CHENG Y B, et al. Microstructure control of α -Sialon ceramics by seeding with α -Sialon particles [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(15): 3285–3290.
- [10] SHUBA R, CHEN I W. Effect of seeding on the microstructure and mechanical properties of α -SiAlON: II, Ca- α -SiAlON [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(5): 1260–1267.
- [11] 周玉, 叶枫, 刘利盟. α -sialon 陶瓷材料的微结构控制及其力学性能优化[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(8): 1017–1023.
ZHOU Y, YE F, LIU L M. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(8): 1017–1023.
- [12] YE F, LIU C F, LIU L M, et al. Sc^{3+} - Lu^{3+} -doped α -SiAlONs [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 91(3): 1022–1026.
- [13] KURAMA S, HERRMANN M, MANDAL H. The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructures and mechanical properties of α -SiAlON ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(1): 109–119.
- [14] OLSSON P O, EKSTRM T. HIP-sintered β - and mixed α - β sialons densified with Y_2O_3 and La_2O_3 additions [J]. Journal of Materials Science, 1990, 25(3): 1824–1832.
- [15] SHUBA R, CHEN I W. Refractory α -SiAlON containing La_2O_3 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(9): 2860–2868.
- [16] MANDAL H, HOFFMANN M J. Preparation of multiple-cation α -SiAlON ceramics containing lanthanum [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(1): 229–232.
- [17] NIIHARA K, MORENA R, HASSELMAN D P H. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios [J]. Journal of Materials Science Letters, 1982, 1: 13–16.
- [18] DEVLIN D J, AMIN K E. A method for quantitative phase analysis of silicon nitride by X-Ray diffraction [J]. Powder Diffraction, 1990, 5(3): 121–124.
- [19] MENON M, CHEN I W. Reaction densification of α' -SiAlON: I, wetting behavior and acid-base reactions [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(3): 545–552.
- [20] MENON M, CHEN I W. Reaction densification of α' -SiAlON: II, densification behavior [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(3): 553–559.
- [21] 王零森, 张正富, 樊毅, 等. 烧结助剂对 Sialon 常压烧结的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 386–389.
WANG L S, ZHANG Z F, FAN Y, et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 386–389.
- [22] BECHER P F, HAMPSHIRE S, POMEROY M J, et al.

- An overview of the structure and properties of silicon-based oxynitride glasses [J]. *International Journal of Applied Glass Science*, 2011, 2(1): 63–83.
- [23] LI Y W, WANG P L, CHEN W W, et al. Formation behavior, microstructure and mechanical properties of multi-cation α -sialons containing calcium and neodymium [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(9): 1273–1278.
- [24] 陈卫武, 孙维莹, 严东生. AlN-多型体对形成长颗粒 α -Sialon 的影响[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(1): 174–178.
- CHEN W W, SUN W Y, YAN D S. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(1): 174–178.
- [25] HOFFMANN M J. Analysis of microstructural development and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics [M]//HOFFMANN M J, PETZOW G. *Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [26] YANG Z F, YU L, SHANG Q L, et al. Effect of La_2O_3 addition on densification behavior and properties of Mg-doped sialon [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(1): 814–820.
- [27] SHIBATA N, PENNYCOOK S J, GOSNELL T R, et al. Observation of rare-earth segregation in silicon nitride ceramics at subnanometre dimensions [J]. *Nature*, 2004, 428(6984): 730–733.

(编辑 梁华银)