

氮和钇对 Y-Ca-Si-Al-O-N 系氧氮玻璃结构与性能的影响

罗志伟, 瞿 高, 刘学峰, 陈兴军, 卢安贤

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在氮气保护下, 在 1 550~1 650 °C 的硅钼电阻炉中熔融 2 h 制备 Y-Ca-Si-Al-O-N 系氧氮玻璃。采用 X 射线衍射分析确定玻璃样品的无定形态本质。利用傅里叶变换红外光谱分析了玻璃的基本结构单元。研究了 N/O 比和 Y/Ca 比(平衡浓度比, %)对氧氮玻璃的密度、玻璃转变温度(t_g)、热膨胀系数(α)、析晶峰温度(t_c)、化学稳定性(腐蚀率)和维氏显微硬度的影响。结果发现, 玻璃的物理性能分别随氮含量或钇含量的变化呈近似线性关系。制备的氧氮玻璃综合性能较好, 有可能应用于透明装甲的硬质面板材料。

关键词: 氧氮玻璃; 红外光谱; 热性能; 玻璃结构; 显微硬度

中图分类号: TQ171.1

文献标志码: A

Effects of nitrogen and yttrium on structure and properties of Y-Ca-Si-Al-O-N oxynitride glasses

LUO Zhi-wei, QU Gao, LIU Xue-feng, CHEN Xing-jun, LU An-xian

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Y-Ca-Si-Al-O-N oxynitride glasses were prepared by melting batches at 1 550–1 650 °C for 2 h under N₂ atmosphere in a Si-Mo-heated resistance furnace. The amorphous nature of the samples was verified by an X-ray diffractometer. Fourier-transform IR spectroscopy was done to find out the basic structural units in these glasses. The influences of N/O ratio (eq.%) and Y/Ca ratio (eq.%) on the properties such as density, glass transition temperature (t_g), thermal expansion coefficients, the crystallization temperature (t_c), chemical durability(leaching rate) and Vickers hardness (HV) were investigated. The results show that the physical properties exhibit approximately linear relationship with the nitrogen content or yttrium content, respectively. The oxynitride glasses obtained with good comprehensive property may be used for hard front plate materials of transparent armour.

Key words: oxynitride glass; IR spectra; thermal properties; glass structure; micro hardness

氧氮玻璃是高性能玻璃的一个分支, 一般通过在氧化物玻璃网络中引入氮原子获得。硅氧氮玻璃最早发现于氮化硅基陶瓷的晶界相中, 从那以后, 氧氮玻璃无论是在学术上的还是在技术上都引起了相当大的注意^[1-2]。

目前, 所研究的大多数氧氮玻璃为含氮的硅酸盐玻璃, 一般都含有铝, 有的含少量硼。与氧化物玻璃相比, 氧氮玻璃存在两种类型的阴离子: 氧(O²⁻)和氮

(N³⁻)。硅酸盐玻璃中引入氮原子后, 玻璃的强度、韧性、弹性模量以及显微硬度等有显著的提高。同时, 氮对玻璃的热性能也有影响, 氧氮玻璃具有更高的玻璃转变温度和析晶温度以及较低的热膨胀系数, 而且氧氮玻璃比硅酸盐玻璃具有更高的折射率系数, 国内外对各类氧氮玻璃的制备与性能已有一定的研究^[3-7]。M-Si-O-N 和 M-Al-Si-O-N 氧氮玻璃的独特性能使其在很多领域具有潜在的应用前景。M-Si-O-N 无定形的薄

片已经应用于 CVD 磁盘的基底材料。潜在的应用包括: 电脑硬盘的高弹性模量玻璃, 陶瓷封接, 金属涂层, 长期存储核废料的封装, 结构陶瓷的封接, 高温应用的高电阻率涂层以及玻璃纤维。基于其增强的硬度, M-Si-O-N 氧氮玻璃另一个可能的应用是透明装甲材料。氧氮玻璃用于透明装甲材料是近年来研究的一个热点课题^[8-12]。研究表明, 氧氮玻璃具有与单晶氧化铝、Al-O-N 透明陶瓷或尖晶石可比的力学性能。同时, 与 Al-O-N 陶瓷相比, 氧氮玻璃的成形过程比较简单, 在相对较低的高温就可以成形, 且可使用普通玻璃的成形工艺, 因此, 氧氮玻璃与晶体或透明陶瓷材料相比有成本优势, 在透明装甲材料领域有比较好的应用前景。

Ca-Si-Al-O-N 系氧氮玻璃是研究较多的一类氧氮玻璃, 其特点是熔化温度相对较低, 但力学性能和耐化学腐蚀能力较差, 析晶性能较好^[13-16]。Y-Ca-Si-Al-O-N 系氧氮玻璃还没有见于报导。因此, 本文作者通过用钇适量取代 Ca-Si-Al-O-N 氧氮玻璃中的钙制备了 Y-Ca-Si-Al-O-N 氧氮玻璃, 使其既具有 Y-Si-Al-O-N 系玻璃优异的热性能、力学性能和化学稳定性, 又具有 Ca-Si-Al-O-N 玻璃良好的析晶能力, 但熔化温度要高一些。为获得 Y-Ca-Si-Al-O-N 系玻璃中氮含量及稀土钇含量对玻璃的结构、热性能和力学性能的影响, 分别通过氮取代 Y-Ca-Si-Al-O 玻璃中的氧原子、钇取代 Ca-Si-Al-O-N 系玻璃中的钙原子, 制备了 Y-Ca-Si-Al-O-N 系玻璃样品。测试了玻璃样品的 X 射线衍射谱、密度、热膨胀系数、差热分析(DSC)曲线、维氏硬度、红外吸收光谱和化学稳定性, 研究 Y-Ca-Si-Al-O-N 系氧氮玻璃结构和性能随氮或钇含量变化的基本规律。

表 1 氧氮玻璃样品的化学组成

Table 1 Compositions of oxynitride glass studied

Samples No.	Composition in equilibrium fraction/%	Composition in mole fraction/%
Y12N0	$Y_{12}Ca_{12}Al_{15}Si_{61}O_{100}$	$Y_{4.98}Ca_{7.48}Al_{6.23}Si_{19.00}O_{62.31}$
Y12N6	$Y_{12}Ca_{12}Al_{15}Si_{61}O_{94}N_6$	$Y_{5.05}Ca_{7.57}Al_{6.31}Si_{19.24}O_{59.31}N_{2.52}$
Y12N12	$Y_{12}Ca_{12}Al_{15}Si_{61}O_{88}N_{12}$	$Y_{5.11}Ca_{7.67}Al_{6.39}Si_{19.49}O_{56.23}N_{5.11}$
Y12N18	$Y_{12}Ca_{12}Al_{15}Si_{61}O_{82}N_{18}$	$Y_{5.18}Ca_{7.77}Al_{6.47}Si_{19.74}O_{53.07}N_{7.77}$
Y12N24	$Y_{12}Ca_{12}Al_{15}Si_{61}O_{76}N_{24}$	$Y_{5.25}Ca_{7.87}Al_{6.56}Si_{20.00}O_{49.84}N_{10.49}$
Y12N30	$Y_{12}Ca_{12}Al_{15}Si_{61}O_{70}N_{30}$	$Y_{5.32}Ca_{7.97}Al_{6.64}Si_{20.27}O_{46.51}N_{13.29}$
Y0N18	$Ca_{24}Al_{15}Si_{61}O_{82}N_{18}$	$Ca_{15.14}Al_{6.31}Si_{19.24}O_{51.74}N_{7.57}$
Y6N18	$Y_6Ca_{18}Al_{15}Si_{61}O_{82}N_{18}$	$Y_{2.56}Ca_{11.50}Al_{6.39}Si_{19.49}O_{52.40}N_{7.67}$
Y18N18	$Y_{18}Ca_6Al_{15}Si_{61}O_{82}N_{18}$	$Y_{7.87}Ca_{3.93}Al_{6.56}Si_{20.00}O_{53.77}N_{7.87}$
Y24N18	$Y_{24}Al_{15}Si_{61}O_{82}N_{18}$	$Y_{10.63}Al_{6.64}Si_{20.27}O_{54.49}N_{7.97}$

1 实验

1.1 材料的制备

本试验采用熔融法在氮气保护气氛下制取 Y-Ca-Si-Al-O-N 氧氮玻璃, 样品的编号如表 1 所列, 具体的元素组成(平衡百分比和摩尔分数, %)如表 1 所列。氧氮玻璃各元素的组成, 国内外文献通常采用平衡百分比表示, 阳离子的平衡百分比计算公式, 以 Si 为例, 如式 1 所示。

$$e(\text{Si})_{(e/o)} = \frac{4[\text{Si}] \times 100}{4[\text{Si}] + 3[\text{Al}] + V_M[\text{M}]} \quad (1)$$

式中: [Si]、[Al]和[M]分别表示硅、铝和修饰体阳离子 M 的摩尔浓度。4、3 和 V_M 分别是 Si、Al 和 M 元素的化合价。氮和氧的平衡百分比分别如式(2)和(3)所示。

$$e(\text{N})_{(e/o)} = \frac{3[\text{N}] \times 100}{2[\text{O}] + 3[\text{N}]} \quad (2)$$

$$e(\text{O})_{(e/o)} = \frac{2[\text{O}] \times 100}{2[\text{O}] + 3[\text{N}]} \quad (3)$$

式中: [O]和[N]分别表示氧和氮的摩尔浓度, 2 和 3 分别为氧和氮元素的化合价。

选取 SiO_2 、 CaCO_3 和 Al_2O_3 (分析纯, 99.9%, 上海国药集团)、 Si_3N_4 (分析纯, 99.9%, 安徽摩凯新材料)以及 Y_2O_3 (99.99%, 湖南稀土所)为原料, 按照设计的化学组成计算出相应的原料质量, 称取各原料粉末, 充分混合均匀后, 球磨 10 h, 过孔径 74 μm 的筛后, 装入坩埚中, 坩埚上部加高纯石墨盖, 置于密封性良好的气氛电阻炉中, 根据成分的不同分别加热到 1 550~

1 650 °C保温 2 h, 熔化结束后经 1 h 匀速降温至 1 000 °C, 退火 2 h, 经过 10 h 匀速冷却到 200 °C, 然后随炉冷却, 整个实验过程中通有高纯 N₂ 作保护气。取出样品, 切割成块状样品进行各种测试。

1.2 结构与性能测试

用日本理学电机株式会社产的 Rigaku D/max 2550 PC 型全自动 X 射线衍射仪测定各个样品的 X 射线衍射图谱。试验条件: Cu 靶, 扫描范围 10°~80°, 扫描速度为 8 (°)/min, 测试温度为室温。

用美国 NICOLET 6700 型傅立叶红外光谱分析仪测试样品的红外光谱, 测试在室温下进行, 采用 KBr 为参比物, 玻璃样品粉末(过孔径 47 μm)和 KBr 的质量比为 1:50, 测试范围为 400~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

用阿基米德法测试玻璃样品的密度, 测试条件为室温, 采用去离子水为浸没介质。

用日本 TASI00 型热分析仪测量样品的热膨胀曲线和玻璃转变温度, 样品尺寸为 d5 mm×20 mm, Al₂O₃ 做参比, 加热速度为 10 °C/min, 测试过程采用高纯氩气保护。

用德国 NETZECH DSC 404 型差示扫描量热仪测定样品的 DSC 曲线(加热速度 10 °C/min, 测试过程采用高纯氩气保护, 测试范围为室温至 1 400 °C)。

硬度是一个很重要的参数, 因为它反映了材料经受外界的压力时永久变形量。维氏压痕裂纹长度技术被广泛应用于测量易碎材料如玻璃的硬度。在这种测试方法中, 用金刚石以一定的加载力在材料的表面产生压痕, 该压痕的尺寸取决于加载力和材料的硬度。本研究采用 HV-5 型维氏显微硬度仪测量氧氮玻璃的维氏硬度。样品的尺寸为 10 mm×5 mm×10 mm, 载荷质量为 2 kg, 受载时间 15 s, 每个试样取 10 个测试点, 显微硬度值取其平均值。

样品经切割、抛光后用分析天平称出其质量(m_1), 置于浓度为 4% 的 HF 酸中腐蚀 24 h 后, 再称出其质量(m_2)。玻璃腐蚀前后的质量损失为 $m_1 - m_2$ 。则玻璃在 HF 酸中的浸蚀率(R_C)如式(4)所示:

$$R_C = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 玻璃成形与 XRD 谱

本实验所制备的氧氮玻璃样品外观均匀, 呈透明

或半透明状, 玻璃中有极少量微小的气泡。由于样品 Y12N0 中不含氮原子, 因此该玻璃样品是无色的。其它含氮玻璃样品的颜色是浅灰色的, 随着氮含量(平衡百分比)的增加, 颜色越来越深。当氮含量较低(低于或等于 18%)时, 玻璃呈浅灰色; 当氮含量较高(高于 18%)时, 玻璃呈灰褐色。样品 Y12N30(氮含量为 30%)的外观表现为完全不透明, 颜色为灰黑色。保持氮含量(18%)不变, 用钇逐步取代钙的氧氮玻璃样品的颜色都呈浅灰色, 钇含量对玻璃样品的颜色变化几乎没有影响。据文献[17-19]报导, 透明度差的原因是玻璃的熔化温度较高, 样品中在冷却过程中有单质硅或者硅化物的沉积, 具体原因在此不作详细讨论。所有样品都进行了 XRD 测试, 样品的 XRD 谱表现为明显的散射峰, 说明样品中不存在晶相。为避免重复, 图 1 中只列出样品 Y12N24 和 Y12N30 的 XRD 谱。样品 Y12N30 没有形成半透明的玻璃, 但 XRD 谱并没有检测到晶相析出, 初步断定样品 Y12N30 是没有熔化形成玻璃, 因此, 在后续的玻璃结构与性能的讨论中, 不对样品 Y12N30 进行分析。

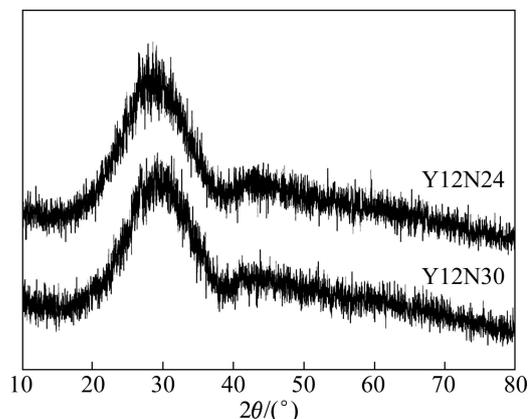


图 1 样品 Y12N24 和 Y12N30 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples Y12N24 and Y12N30

2.2 玻璃的红外光谱

图 2 和 3 所示为样品在 400~4 000 cm⁻¹ 范围内的红外吸收光谱。玻璃样品在此范围内有 4~6 个明显的吸收谱带。位于 3 430 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应水分子的羟基的面外伸缩振动, 而 1 640 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应吸附水的弯曲振动模式。除样品 Y24N18 在 600~750 cm⁻¹ 范围内几乎没有吸收峰外, 各玻璃样品在 900~1 000 cm⁻¹、600~750 cm⁻¹ 和 400~500 cm⁻¹ 这三个谱带均有吸收峰。文献[20]报导在 900~1 000 cm⁻¹ 范围的吸收峰归属于硅酸盐氧氮化物中的 Si—N—O 键的伸缩振动, 在 650~750 cm⁻¹ 范围内的吸收峰归属于 Al—O 键和 Y—O 键的伸缩振动, 在 400~500 cm⁻¹

范围内的吸收峰归属于 Si—O—Si 及 O—Si—O 键的弯曲振动^[21]。氧氮玻璃的红外吸收带及其相应的基团如表 2 所列。

如图 2 所示, 与不含氮的样品 Y12N0 的红外吸收光谱相比, 随着氮含量的增加, 玻璃在 800~1 000 cm⁻¹ 的吸收峰明显变宽, 这一变化规律与文献观察的结果较为类似, 玻璃中的氮原子逐渐进入玻璃网络中与硅原子形成 Si—N 键。制备氧氮玻璃的核心问题是氮是否进入玻璃网络形成 Si—N 键, 氮原子进入氧化物玻璃结构并与硅成键形成 SiO₃N⁵⁻四面体。3 个 SiO₃N⁵⁻四面体共用 1 个顶点, 使其相邻的 Si—O—Si 键扭曲, 导致 O—Si—O 和 Si—O—Si 键的弯曲振动(分别位于 800 cm⁻¹)及 Si—O—Si 键的伸缩振动(1 100 cm⁻¹)变宽。有研究表明玻璃中氮含量的增加会导致 800~1 100 cm⁻¹ 的吸收带变宽^[22-23]。

Y-Ca-Al-Si-O-N 系氧氮玻璃随钇含量变化的红外吸收光谱如图 3 所示。除了 3 430 和 1 640 cm⁻¹ 附近

表 2 氧氮玻璃样品的红外吸收带及其相应的基团

Table 2 Absorbing bands and assignment of oxynitride glass samples

Absorbing band/cm ⁻¹	Assignment
3 430	O—H stretching vibration
1 640	Vibration of water molecule
900	Si—N stretching vibrations in oxynitride glass
1 100	Si—O stretching vibrations
650	Al—O stretching vibration of AlO ₆ group
750	Y—O stretching vibration
400~500	Si—O—Si asymmetric bending vibrations

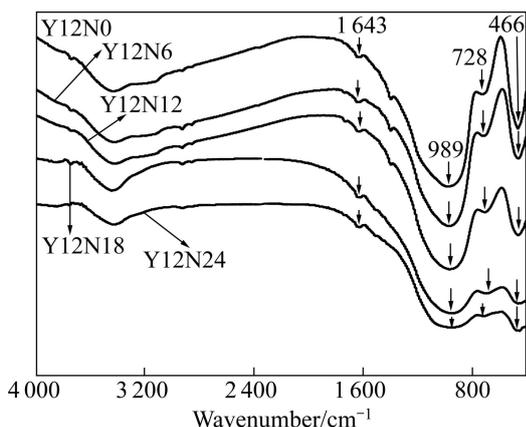


图 2 氧氮玻璃样品 Y12Nx(x=0, 6, 12, 18, 24) 的 IR 谱
Fig. 2 IR spectra of glass samples Y12Nx(x=0, 6, 12, 18, 24)

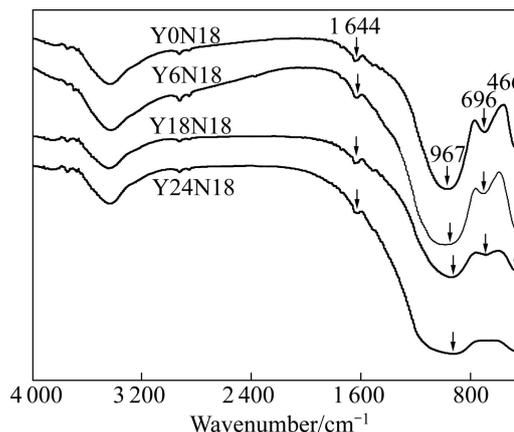


图 3 氧氮玻璃样品 YxN18(x=0, 6, 18, 24) 的 IR 谱
Fig. 3 IR spectra of glasses samples YxN18(x=0, 6, 18, 24)

的吸收峰外, Y0N18、Y6N18、Y12N18 和 Y18N18 氧氮玻璃样品的红外吸收光谱中可观察到 4 个较为明显的吸收峰, 其波数范围分别位于 940~975 cm⁻¹、690~700 cm⁻¹ 和 455~465 cm⁻¹, 而 Y24N18 氧氮玻璃样品只有 2 个较为明显的吸收峰, 分别位于 925 和 470 cm⁻¹。由图 3 可见, 最强吸收峰的振动强度随着钇含量的增加而显著降低。同时, 随着钇的增加, 氧氮玻璃在 900~1 100 cm⁻¹ 波数之间的吸收峰呈现变宽的倾向。Si—O 键和 Si—N 键的吸收峰分别是 1 100 和 900 cm⁻¹ 附近。由此可以推断, 随着钇逐步取代钙, 当钇含量较高时, 由于钇离子的半径比钙离子的小, 其阳离子场强比钙离子的大, 部分钇离子在玻璃网络结构中扮演类似于铝原子的角色, 参与玻璃网络体的形成, 由此而产生出更多的桥键; 而 Y—O 键对应的红外光谱吸收峰位于 780 cm⁻¹ 附近, 而 Al—O 键也位于 760 cm⁻¹ 附近, 而 Y—N 键、Al—N、Si—O 键的红外振动峰都位于 800~1 100 之间, 因此 Y24N18 样品的波数 750~1 250 cm⁻¹ 之间吸收峰趋于平缓, 可能是这些化学键振动的峰值较为接近, 叠加后产生的结果。因此, 钇的引入与氮类似, 对玻璃的结构产生了较大的影响。

2.3 玻璃的密度

密度是玻璃最常测试的性能, 密度测试通常优先于进一步的表征。玻璃的密度分别随氮含量或钇含量的变化趋势如图 4 所示。玻璃的密度分别随氮含量或钇含量的增加而呈近似线性的增加。氮含量从 0 增加到 24%, 密度仅从 3.02 g/cm³ 增加到 3.16 g/cm³, 增加幅度为 4.6%; 而钇含量从 0 增加到 24%, 密度仅从 2.80 g/cm³ 增加到 3.56 g/cm³, 增加幅度为 27.1%。因

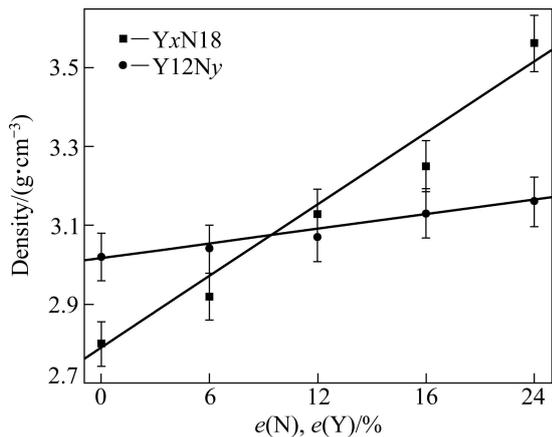


图4 Y-Ca-Si-Al-O-N氧氮玻璃的密度随氮或钇含量的变化曲线

Fig. 4 Change curves of density versus nitrogen content (or Y content) for Y-Ca-Si-Al-O-N glasses

此, 氮含量对氧氮玻璃密度的影响较小, 氮的引入使得玻璃的密度有轻微的增大, 稀土元素钇对密度的增加贡献较大, 这是因为钇原子的相对原子量比钙原子的要大得多, 因此钇取代钙后玻璃的宏观密度有较大幅度的增加。Y-Ca-Si-Al-O-N 系氧氮玻璃的密度主要取决于钇元素的含量。

2.4 玻璃的热性能

玻璃的热性能主要包括热膨胀系数(α), 玻璃转变温度(t_g), 析晶峰温度(t_c), 热稳定性等。通过测量玻璃的热膨胀曲线获得的样品的玻璃转变温度。图5和6

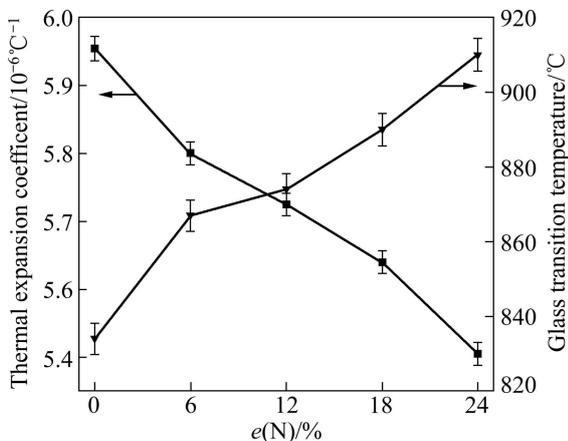


图5 氧氮玻璃样品 Y12Nx(x=0, 6, 12, 18, 24)的热膨胀系数和玻璃转变温度随氮含量的变化曲线

Fig. 5 Change curves of thermal expansion coefficient and glass transition temperature versus nitrogen content for Y12Nx(x=0, 6, 12, 18, 24) glasses

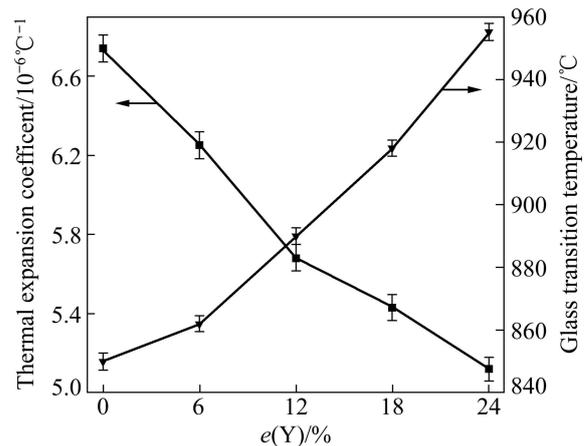


图6 氧氮玻璃 YxN18(x=0, 6, 12, 18, 24)的热膨胀系数和玻璃转变温度随钇含量的变化曲线

Fig. 6 Change curves of thermal expansion coefficient and glass transition temperature versus yttrium content for YxN18 (x=0, 6, 12, 18, 24) glasses

所示为样品的热膨胀系数和玻璃转变温度分别随氮含量或钇含量的变化曲线。热膨胀系数是材料的一个热力学性能, 测量材料每一度温度变化的线性尺寸的分度变化。玻璃转变温度与玻璃的化学组成有关。对于硅酸盐玻璃, 较高的玻璃转变温度与高的化学键强和较高的网络聚合度有关。

对于氧氮玻璃而言, 网络形成体中的氧原子被3价的氮原子所取代, Si—N键的形成增加了玻璃的网络强度, 使得玻璃网络更加紧密。因此, 氮含量的增加导致氧氮玻璃的热膨胀系数的降低, 与之相反, 玻璃转变温度呈上升的趋势。如图5所示, 氮含量较低时, 随氮含量的增加热膨胀系数变化幅度较大, 然后随着氮含量的进一步增加, 增长幅度有所减缓。这是因为, 氮取代氧进入玻璃网络结构中, 以桥氮和非桥氮两种形式存在。玻璃中的非桥氮随氮含量的增加而增加。当氮含量较低时, 加入玻璃中的氮主要以桥氮的形式进入玻璃网络中, 使玻璃结构更加紧密, 交联程度更高, 结果导致玻璃转变温度随 Si₃N₄ 含量的增加而增大, 热膨胀系数随氮含量的增加而降低。当氮含量较高时, 非桥氮开始出现并随氮含量的增加而增加, 这种非桥氮的出现使玻璃的各种性质随氮含量的变化速率明显降低。

同时, 玻璃的转变温度还取决于阳离子的配位数和各元素之间的键合力。玻璃中非桥氧数越少, 阳离子场强越大、配位数越高, 玻璃的转变温度就越高。钇取代 Ca-Si-Al-O-N 氧氮玻璃中的钙使玻璃的转变温度 t_g 升高可解释为: 一方面, Y³⁺ 的配位数和离子场强

都要高于 Ca^{2+} 的, 高的阳离子场强使得吸引阴离子的有效力也随之增加。另一方面, 玻璃的结构表明当玻璃改性体钇取代钙时, 部分钇参与玻璃网络形成增加了桥氧数, 从而使 t_g 升高, 如图 6 所示。玻璃的热膨胀系数, 随着对应稀土阳离子场强的增大而减小, 这主要是由于稀土氧化物在玻璃中起网络修饰体的作用有关。此外由于稀土阳离子属于高场强的网络修饰体, 对玻璃的网络具有一定的聚集作用, 因此随着阳离子场强的增大对应的热膨胀系数呈降低趋势。从表 3 的数据可以看出, 氮含量从 0 增加到 24%, t_g 从 834 °C 增加到 910 °C, 增加了 76 °C, 而钇含量从 0 增加到 24%, t_g 从 850 °C 增加到 955 °C, 增加了 105 °C, 数据表明钇含量对玻璃转变温度的影响比氮含量的影响稍大。

图 7 所示为样品 Y12N0、Y12N18 和 Y24N18 的 DSC 曲线, 图 8 所示为氧氮玻璃样品的析晶峰温度分别随氮含量或钇含量的变化曲线。析晶峰温度的数据来源于样品的 DSC 曲线, DSC 曲线中的放热峰的峰值温度定为析晶温度(t_c)。由图 7 可以看出, 当样品中不含氮时, 样品的析晶峰较为尖锐, 析晶倾向很明显, 析晶峰温度为 1 035 °C, 温度较低。样品 Y12N18 与 Y12N0 相比, 氮含量从 0 提高到 18%, 析晶峰明显向右移动, 析晶温度提高到 1 117 °C, 而且峰形变宽变平缓, 析晶倾向变弱。Y24N18 和 Y12N18 相比, 氮含量都为 18%, 钇含量从 12% 提高到 24%, 析晶峰温度从 1 117 °C 提高到 1 201 °C, 而且析晶峰已经变得十分平坦, 析晶变得极为困难。从图 8 明显可以看出, 样品的析晶峰温度分别随钇含量或者氮含量的增加而线性地升高。与氮含量对氧氮玻璃析晶温度的影响类似, 稀土钇取代钙也提高了玻璃的析晶温度, 同时,

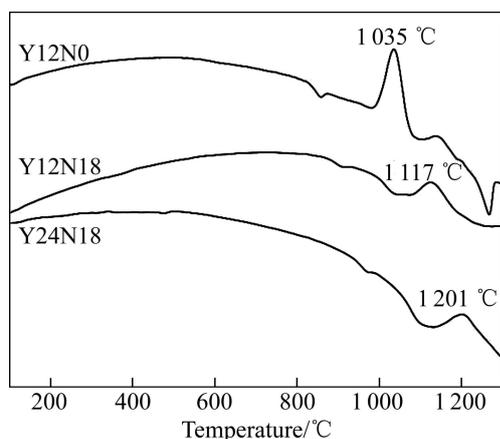


图 7 氧氮玻璃样品 Y12N0、Y12N18 和 Y24N18 的 DSC 曲线
Fig. 7 DSC curves of glass samples Y12N0, Y12N18 and Y24N18

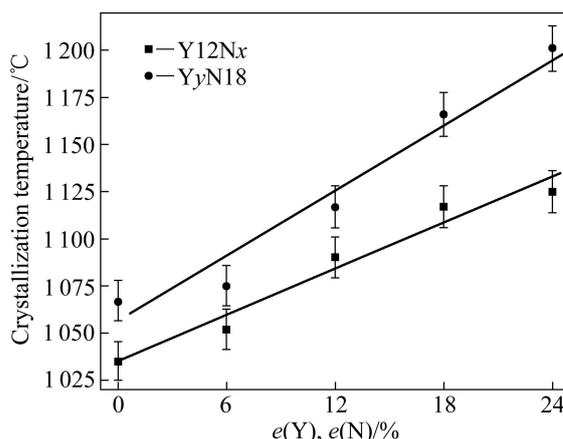


图 8 Y-Ca-Si-Al-O-N 氧氮玻璃的析晶峰温度随氮或钇含量的变化曲线

Fig. 8 Change curves of crystallization temperature versus nitrogen content (or yttrium content) for Y-Ca-Si-Al-O-N glasses

钇或氮对氧氮玻璃热性能的影响是独立和叠加的。从表 3 的数据可以看出, 氮含量从 0 增加到 24%, t_c 从 1 035 °C 增加到 1 125 °C, 增加了 90 °C; 而钇含量从 0 增加到 24%, t_c 从 1 061 °C 增加到 1 201 °C, 增加了 140 °C, 数据表明钇含量对玻璃析晶温度的影响比氮含量的影响更大。析晶温度也与玻璃的结构有关, 氮或钇的加入增加了玻璃的网络强度, 使得玻璃网络更加稳定, 因此玻璃的析晶温度逐渐增加, 而且析晶倾向逐渐减弱。

2.4 显微硬度

本实验中的氧氮玻璃样品的维氏显微硬度随钇或氮含量的变化如图 9 所示。本实验制备的氧氮玻璃的维氏硬度值范围为 5.6~9.7 GPa。由图 9 可以看出, 玻璃的硬度随氮含量或钇含量的增加而几乎呈线性的增加。这是因为当氮取代 Si—O—Si 键中的桥氧原子时, 氮能与 3 个硅原子成键, 使玻璃的网络结构得到强化, 氮氧玻璃的力学性能和硬度比氧化玻璃都有较大的提高。由于玻璃结构中额外的共价交联, 引入的氮原子在玻璃网络结构取代氧原子的位置, 形成 Si—N 键或 Al—N 键, Si—N 键或 Al—N 键的键强高于 Si—O 键或 Al—O 键, 同时氮原子的配位数要高于氧原子。因此, 氮原子取代氧原子后强化了玻璃的网络结构。

钇取代钙原子导致硬度增加可能是由于钇引入玻璃占据玻璃的网络连接位置, 部分钇原子参与构成玻璃网络形成体, 同时钇促进修正铝的配位数升高, 从而加强了玻璃的网状连接影响了玻璃的网状堆积结构, 使得玻璃的结构更加紧密, 从而增大了玻璃的硬

度。对于钇系列氧氮玻璃,其维氏硬度随玻璃中钇的平衡浓度基本上呈线性变化。在 Y-Ca-Si-Al-O-N 氧氮玻璃中,玻璃的硬度不仅取决于玻璃形成体[Si, Al]与阴离子(O, N)之间的键强,还取决于玻璃改性体[Y, Ca]与阴离子之间的键强。6 配位 Y^{3+} 的阳离子场强(CFS)要大于 6 配位 Ca^{2+} 的 CFS,在 Y-Ca-Si-Al-O-N 氧氮玻璃中,钇取代钙后使玻璃网络连接更加紧密,进而提高玻璃的机械性能(如显微硬度)。其线性拟合得经验公式为 $H_v=5.93+0.11 \cdot X_Y$ (其中, H_v 表示氧氮玻璃的维氏硬度, X_Y 表示钇原子的平衡浓度, X_Y 范围为 0~24%)。

2.5 玻璃的化学稳定性

玻璃的化学稳定性,通常是指玻璃的抗水或者水

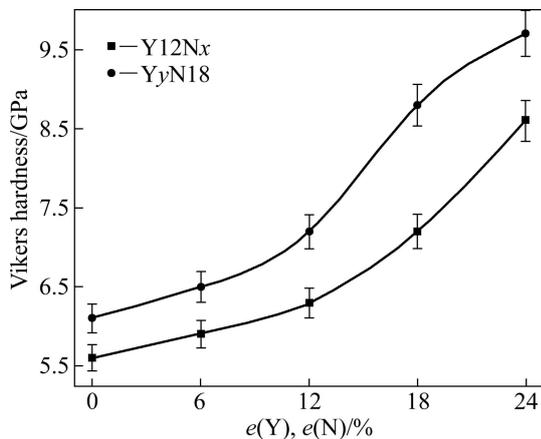


图9 Y-Ca-Si-Al-O-N氧氮玻璃的维氏显微硬度随氮或钇含量的变化曲线

Fig. 9 Change curves of vickers microhardness versus nitrogen content (or yttrium content) for Y-Ca-Si-Al-O-N glasses

溶液腐蚀性,它在实际应用中非常重要。本研究将所有玻璃样品置于 4% 的 HF 酸中进行腐蚀,经过 48 h 后,测得玻璃腐蚀前后的质量,计算质量损失及玻璃的耐氢氟酸腐蚀率,结果列于表 3 中。

从表 3 中可以看出,随着玻璃中氮含量或钇含量增加,玻璃的浸蚀速率明显降低。图 10 更清楚地说明了玻璃的浸蚀速率随氮含量或钇含量的增加而降低的变化趋势。从图 10 可以看出,不含氮的玻璃样品的抗氢氟酸腐蚀能力较差,腐蚀率较高。硅酸盐玻璃抗盐酸和硝酸腐蚀的能力很强,而抗氢氟酸腐蚀的能力非常差,这主要是因为硅酸盐玻璃中的主要成分 SiO_2 容易与 HF 酸反应^[24]。氧氮玻璃交联结构的增加可能导致化学稳定性的提高。增加氧氮玻璃中的氮含量,玻璃样品在 HF 酸中的腐蚀速率降低,抗氢氟酸腐蚀性能增强。这是因为氮在硅酸盐玻璃中取代部分 SiO_4 单元中的氧而以 Si—N 键桥连形成网络,而 Si—N 键的键长更短,其共价作用强度要高于 Si—O 键,且 Si—N 键的配位程度也比 Si—O 键的要高。因此,氮的引入增强了玻璃的网络结构,使玻璃抗氢氟酸腐蚀的能力得到加强。

同样,随着钇含量的增加,氧氮玻璃样品在氢氟酸中腐蚀 48 h 的浸蚀率基本上呈下降趋势。成分为 Y6N18 的样品较为反常,其腐蚀率最大,而 Y24N18 样品的浸蚀率最小,仅为 0.04%。由此可知,当掺杂的钇含量比较少时,样品被腐蚀得更严重,而随着掺杂的钇含量继续增长,样品的腐蚀率降低。因此,钇的加入增强了玻璃的网络结构,当钇完全取代钙后,玻璃抗 HF 酸腐蚀能力得到了极大的提高。这是因为当引入的钇含量较低时,钇以网络修饰体的角色进入玻璃网络中,与 Ca^{2+} 所起的作用类似,但由于 Y^{3+} 的

表 3 Y-Ca-Si-Al-O-N 系氧氮玻璃的物理性能、热性能、力学性能和化学稳定性(腐蚀率)

Table 3 Physical, thermal, mechanical properties and chemical durability (corrosion rate) of Y-Ca-Si-Al-O-N oxynitride glasses

Glass ID	$\rho/(g \cdot cm^{-3})(\pm 0.01)$	$\alpha/(10^{-6}/^{\circ}C)(\pm 0.02)$	$t_g/^{\circ}C(\pm 5)$	$t_c/^{\circ}C(\pm 5)$	$H_v/GPa(\pm 0.2)$	$R_c/(\pm 0.01)$
Y12N0	3.02	6.31	834	1 035	5.6	24.53
Y12N6	3.04	6.00	867	1 052	5.9	10.21
Y12N12	3.07	5.85	874	1 090	6.3	6.85
Y12N18	3.13	5.68	890	1 117	7.2	5.30
Y12N24	3.16	5.41	910	1 125	8.6	1.26
Y12N30	—	—	—	—	—	—
Y0N18	2.80	6.74	850	1 067	6.1	6.17
Y6N18	2.92	6.25	862	1 075	6.5	6.45
Y18N18	3.25	5.43	918	1 166	8.8	3.84
Y24N18	3.56	5.12	955	1 201	9.7	0.04

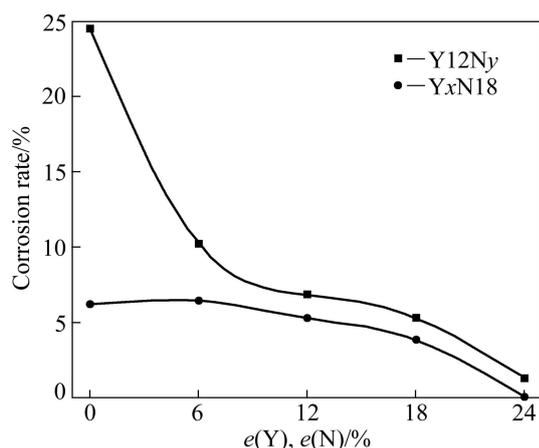


图 10 Y-Ca-Si-Al-O-N 氧氮玻璃的腐蚀率(4%HF, 48 h)随氮或钇含量的变化曲线

Fig. 10 Change curves of corrosion rate (4%HF, 48 h) versus nitrogen content (or yttrium content) for Y-Ca-Si-Al-O-N glasses

离子半径比 Ca^{2+} 的大, 因此少量的钇轻微地降低了玻璃的抗酸腐蚀能力; 当引入的钇含量较高时, Y^{3+} 以网络形成体的角色进入玻璃网络中, 再加上 Y^{3+} 具有较大的阳离子场强, 因此相对钙离子而言, 增强了玻璃的网络结构, 使得氧氮玻璃的化学稳定性大大增强。

3 结论

1) 氧氮玻璃最强的 IR 光谱的吸收峰波数范围位于 $900\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 之间, 其主要的化学键为 Si—O 键及 Si—N 键, 氮或钇的引入对玻璃的网络结构产生了较大的影响。

2) 随着钇含量或氮含量的逐渐提高, Y-Ca-Al-Si-O-N 体系氧氮玻璃的密度、显微硬度、玻璃转变温度、析晶温度均呈近似线性增加的趋势, 热膨胀系数和腐蚀率则呈下降趋势。由于钇和氮在玻璃网络中的所起的作用不同, 对玻璃的密度和硬度的影响趋势略有差别。

3) 在相对较低的温度下 ($1\ 550\sim 1\ 650\ ^\circ\text{C}$) 成功制备了 Y-Ca-Al-Si-O-N 体系氧氮玻璃, 其可见光区透过率较高, 力学性能比普通玻璃的高, 抗氢氟酸腐蚀性与普通玻璃相比有很大的提高, 有可能用作透明装甲材料, 应用前景较为看好。

REFERENCES

[1] HAMPSHIRE S, POMEROY M J. Oxynitride glasses[J].

International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008, 5(2): 155–163.

[2] SAKKA S. Oxynitride glasses[J]. Annual Review of Materials Science, 1986, 16(1): 29–46.

[3] RAMESH R, NESTOR E, POMEROY M J, HAMPSHIRE S. Formation of Ln-Si-Al-O-N glasses and their properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(15/16): 1933–1939.

[4] SUN E Y, BECHER P F, HWANG S L, WATERS S B, PHARR G M, TSUI T Y. Properties of silicon-aluminum-yttrium-oxynitride glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 208(1/2): 162–169.

[5] 李秀英, 卢安贤. 热处理制度对 Mg-Y-Al-Si-O-N 玻璃析晶行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9): 1663–1670.

LI Xiu-ying, LU An-xian. Effects of heat treatment schedule on crystallization behaviors of Mg-Y-Al-Si-O-N glasses[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(9): 1663–1670.

[6] BECHER P F, WATERS S B, WESTMORELAND C G, RIESTER L. Compositional effects on the properties of Si-Al-RE-based oxynitride glasses (RE=La, Nd, Gd, Y, or Lu)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(4): 897–902.

[7] 李秀英, 卢安贤, 肖卓豪, 左成钢. Mg 取代 Y 对 Y-Mg-Si-Al-O-N 氧氮玻璃性质的影响[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(10): 1458–1462.

LI Xiu-ying, LU An-xian, XIAO Zhuo-hao, ZUO Cheng-gang. Influence of Mg substitution for Y on properties of Y-Mg-Si-Al-O-N oxynitride glasses[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(10): 1458–1462.

[8] GRUJICIC M, PANDURANGAN B, COUTRIS N, CHEESEMAN B, FOUNTZOULAS C, PATEL P, STRASSBURGER E. A ballistic material model for starphire, a soda-lime transparent-armor glass[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 491(1/2): 397–411.

[9] GRUJICIC M, BELL W C, PANDURANGAN B. Design and material selection guidelines and strategies for transparent armor systems[J]. Materials & Design, 2012, 34: 808–819.

[10] MEDVEDOVSKI E. Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1[J]. Ceramics International, 2010, 36(7): 2103–2115.

[11] STRABURGER E. Ballistic testing of transparent armour ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(2): 267–273.

[12] KLEMENT R, ROLC S, MIKULIKOVA R, KRESTAN J. Transparent armour materials[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(5): 1091–1095.

[13] GUEGUEN Y, SHARAFAT A, GRINS J, ROUXEL T. Viscosity of high-nitrogen content Ca-Si-O-N glasses[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(16): 3455–3458.

[14] SHARAFAT A, GRINS J, ESMAEILZADEH S. Hardness and refractive index of Ca-Si-O-N glasses[J]. Journal of

- Non-Crystalline Solids, 2009, 355(4/5): 301–304.
- [15] SHARAFAT A, GRINS J, ESMAEILZADEH S. Glass-forming region in the Ca-Si-O-N system using CaH_2 as Ca source[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(14): 2659–2664.
- [16] SELLAPPAN P, SHARAFAT A, KERYVIN V, HOUZOT P, ROUXEL T, GRINS J, ESMAEILZADEH S. Elastic properties and surface damage resistance of nitrogen-rich (Ca,Sr)-Si-O-N glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356(41/42): 2120–2126.
- [17] OHASHI M, NAKAMURA K, HIRAO K, KANZAKI S. Formation and Properties of Ln-Si-O-N Glasses(Ln=La or Y)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(1): 71–76.
- [18] MESSIER D R, DEGUIRE E J. Thermal Decomposition in the System Si-Y-Al-O-N[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1984, 67(9): 602–605.
- [19] GRESKOVICH C, PROCHAZKA S. Stability of Si_3N_4 and liquid phase during sintering[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64(7): 96–97.
- [20] DINIZ J A, TATSCH P J. Oxynitride films formed by low energy NO^+ implantation into silicon[J]. Applied Physics Letters, 2008, 69(15): 2214–2215.
- [21] BRINKER C J, HAALAND D M, LOEHMAN R E. Oxynitride glasses prepared from gel and melts[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983, 56(1/3): 179–184.
- [22] VIDEAU J J, ETOURNEAU J, ROCHERULLE J. Structural approach of sialon glasses: M-Si-Al-O-N[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(15/16): 1955–1961.
- [23] MUÑOZ F, BENNE D, PASCUAL L. Silicon oxynitride glasses produced by ammonolysis from colloidal silica[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 345/346: 647–652.
- [24] YAO L P, FANG Q X, HU G Q, LI G Z H. Preparation and properties of some Li-Al-Si-O-N glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983, 56(1/3): 167–172.

(编辑 何学锋)