

文章编号: 1004-0609(2005)08-1189-05

高锆 Si-Al-Zr-O 系非晶晶化过程^①

梁叔全, 李少强, 谭小平, 唐 艳, 张 勇

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用差示扫描量热分析(DSC)、X 射线衍射(XRD)分析、红外光谱(IR)分析和扫描电镜(SEM)观察等方法, 对 Si-Al-Zr-O 系非晶晶化过程、晶核剂对晶化过程的影响进行了研究。结果表明: Si-Al-Zr-O 系非晶在 935 ~ 970 °C 和 1 100 ~ 1 200 °C 分别发生了四方氧化锆和莫来石的析出反应; TiO_2 和 ZrO_2 作为晶核剂引入对四方氧化锆和莫来石的析出有一定影响; TiO_2 含量的增加可使四方氧化锆晶相的析出能力显著提高, 而 ZrO_2 含量的增加可提高莫来石晶相的析出能力。根据晶化过程的研究结果制定了合理的晶化热处理工艺, 并获得晶粒大小均匀、结构致密的微米晶、纳米晶、莫来石/ SiO_2 - t-ZrO_2 复相陶瓷。

关键词: Si-Al-Zr-O 系非晶; 晶化行为; 陶瓷复合材料

中图分类号: TG 171

文献标识码: A

Crystallization behavior of Si-Al-Zr-O amorphous bulk with higher zirconium

LIANG Shu-quan, LI Shao-qiang, TAN Xiao-ping, TANG Yan, ZHANG Yong

(School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The crystallization processes of the Si-Al-Zr-O (SAZ) amorphous bulk were investigated with the aid of DSC, IR, XRD and SEM analysis. The results show that there are two crystallization reactions during the heat treatment for SAZ amorphous bulk. The first crystallization reaction occurs in the range of 935 ~ 970 °C. The tetragonal zirconia is formed. The second crystallization reaction occurs in 1 100 ~ 1 200 °C. The main phases precipitated are mullite and cristobalite. The additions of ZrO_2 , TiO_2 are useful to improve the crystallization behavior. With TiO_2 , ZrO_2 content increase, crystallization temperature decreases. According to the investigation results, a nanometer dense(mullite, cristobalite)/zirconia composite ceramics with uniformly dispersed zirconia not greater than 1 μm are obtained after heat-treatment of the homogenous Si-Al-Zr-O amorphous bulk.

Key words: Si-Al-Zr-O system; crystallization behavior; ceramic composite

微晶陶瓷是由同组成的非晶经原位析晶而获得的一种结构均匀、致密, 晶粒尺寸为纳米或亚微米级的高技术新型陶瓷材料, 它具有极好的耐磨损、耐腐蚀性和良好的力学、热学、电学等性能^[1]。 Si-Al-Zr-O 系微晶陶瓷是一种具有广阔发展前景的微晶陶瓷, 可发展出多种复相陶瓷, 其中莫来石作为其主晶相之一的复相陶瓷具有较高的刚性和机械强

度, 较低的热膨胀系数、弹性模量和导热系数, 是一种优良的高温结构材料^[2, 3]。 ZrO_2 颗粒的引入, 有可能在保持 Si-Al-Zr-O 系微晶陶瓷高温特性的同时, 使其室温性能获得明显改善, 从而有可能进一步扩大其应用领域^[4~9]。但这些良好的性能均与材料的细晶结构密切相关^[10]。为了控制微晶陶瓷结构, 通常会在母体非晶中加入一定量合适的晶核

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2003AA332040)

收稿日期: 2005-06-06; 修订日期: 2005-07-20

作者简介: 梁叔全(1962-), 男, 教授。

通讯作者: 梁叔全, 教授; 电话: 0731-8876690; E-mail: sqliang@mail.csu.edu.cn

剂, 以强化内部成核, 细化晶粒的最后尺寸^[11~13]。晶核剂的种类、数量和晶化工艺在很大程度上影响到有关非晶的晶化行为。到目前为止, 对 Si-Al-Zr-O 系非晶晶化行为的研究报道还很少, 本文作者综合 DSC、XRD、IR 分析和 SEM 的观察结果研究了该系非晶的晶化行为。

1 实验

1.1 非晶试样的制备

根据 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 系统三元相图, 选择组成在莫来石相区内邻近斜锆石相区的区域范围内。各组分分别以相应的分析纯氧化物原料引入。将配制粉料混合均匀后, 加入高质铝坩埚内, 用硅钼棒电炉加热, 于 $1650\sim 1680\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h, 将熔融均匀的液体倒在钢板上实施强制冷却, 得到透明非晶体。对其随机取样进行化学成分分析, 分析表明非晶组成与设计组成基本一致。

1.2 热分析与晶化处理

将少量非晶体放入玛瑙研钵中粉碎、研磨, 然后用孔径 $75\text{ }\mu\text{m}$ 筛子进行筛分, 将小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末进行 DSC 分析。仪器采用德国耐驰公司 404PC 差示扫描量热分析仪, 参比试样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 气氛为氩气, 测量温度 $20\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。根据 DSC 曲线所反映的转变温度, 拟在 $900\sim 1250\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内采用二阶段核化和晶化热处理工艺进行晶化处理。

1.3 X 射线衍射、红外光谱分析与扫描电镜观察

利用小于 $75\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末进行物相分析。所采用的仪器为日本理学 D/max2000 型。Cu $\text{K}\alpha$ 靶, 工作电压 50 kV , 电流 100 mA , 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描的角度范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。红外光谱分析采用美国 Nicolet 公司 NEXUS-470 红外光谱仪。将经过不同温度热处理的块体试样研磨抛光, 超声波清洗, 烘干, 室温下用 1% (体积分数) 的 HF 溶液腐蚀 2 min, 用日本电子公司型号为 JSM-5600LV 的扫描电镜观察晶化后相关材料的显微结构。

2 结果和讨论

2.1 晶化过程分析

图 1 所示为 $\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{1.4}\text{Zr}_{0.3}(\text{TiCaMg})_{0.4}\text{O}_{6.3}$ 非

晶样品的 DSC 曲线。从图中可以看出, 非晶在加热过程中, 分别在 $931\sim 983\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1146\sim 1175\text{ }^\circ\text{C}$ 两个温度处各出现明显的放热峰, 且峰形尖锐, 说明非晶在加热过程中有两个析晶反应发生, 经 XRD 分析(见图 2), 在 $931\sim 983\text{ }^\circ\text{C}$ 进行的析晶反应是从 $\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{1.4}\text{Zr}_{0.3}(\text{TiCaMg})_{0.4}\text{O}_{6.3}$ 非晶中析出 $t\text{-ZrO}_2$ 晶相。在 $1146\sim 1175\text{ }^\circ\text{C}$ 进行的析晶反应是析出莫来石晶相并形成方石英($c\text{-SiO}_2$)。

因此, 在 $931\sim 983\text{ }^\circ\text{C}$ 进行的析晶反应可表示为

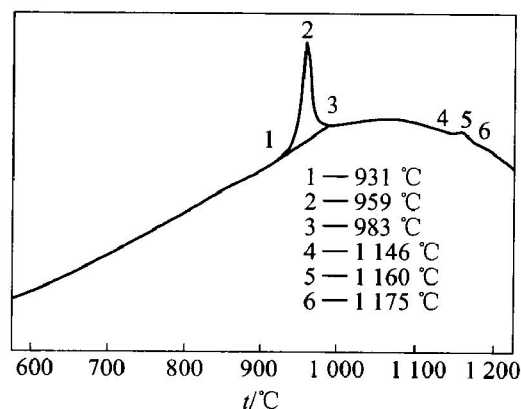


图 1 $\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{1.4}\text{Zr}_{0.3}(\text{TiCaMg})_{0.4}\text{O}_{6.3}$ 非晶样品的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of $\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{1.4}\text{Zr}_{0.3}(\text{TiCaMg})_{0.4}\text{O}_{6.3}$ amorphous bulk

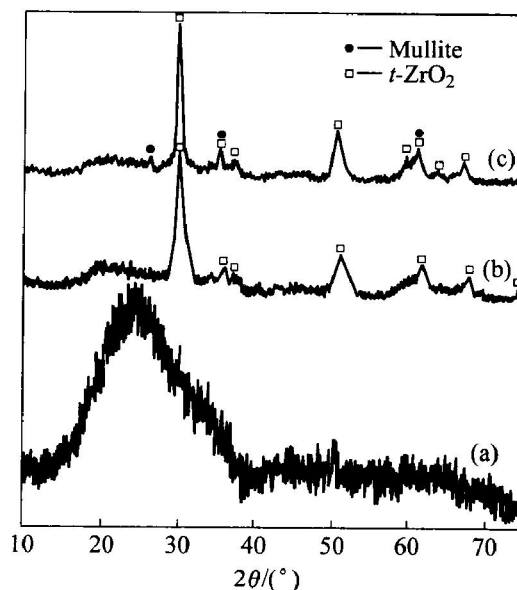
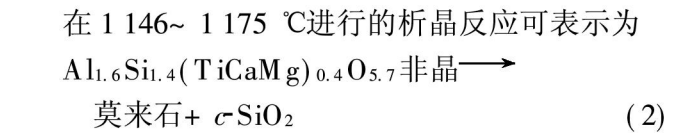
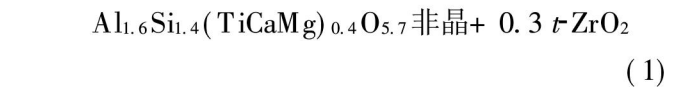


图 2 典型非晶及不同晶化处理样品的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of different samples
(a)—Amorphous bulk; (b)— $950\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h;
(c)— $1150\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h



此处要指出的是, 上述析晶反应的温度范围受化学组成的影响, 这一点下面将会讨论到。

经不同温度晶化处理样品的红外光谱如图 3 所示。从图可以看出, 与非晶样品相比, 经 1 000 °C 热处理样品红外光谱有所变化, 主要表现在 734 和 585 cm⁻¹ 处出现了 Zr—O—Zr 化学键相关的吸收带, 说明有 ZrO₂ 析出。且随热处理温度升高, Zr—O—Zr 键振动强度加强^[14]; 与非晶样品和 1 000 °C 热处理样品红外光谱相比, 1 100 °C 热处理样品红外光谱在 700~ 1 000 cm⁻¹ 有个突变, 该突变区域正是莫来石光谱区域, 表明是莫来石形成所致^[15, 16], 与 X 射线衍射分析结果相符。此外, 在 1 089 cm⁻¹ 处吸收带向高频移动较大并裂解出一个小吸收带, 表明 Si—O—Si 的形成, 出现了方石英^[14]。裂解出的小吸收带强度随温度的升逐渐加强, 并向高频移动。表明随温度的升高方石英结构会进一步调整。

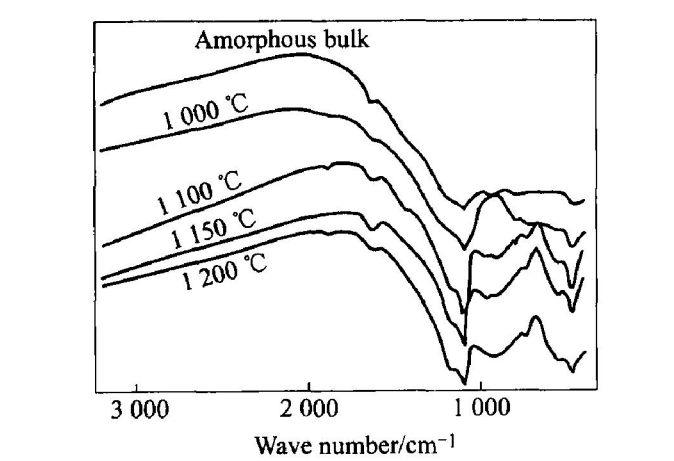


图 3 不同温度处理下样品的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of samples treated at different temperatures

2.2 晶核剂对晶化行为的影响

为了在非晶中产生大量、尽可能均匀分布的晶核, 常在非晶制备中加入晶核剂。晶核剂的引入对非晶的成核和生长都会产生影响, 是控制微晶陶瓷晶化的重要手段之一。本研究选择 TiO₂ 和 ZrO₂ 作为晶核剂, TiO₂ 和 ZrO₂ 阳离子电荷多, 场强大, 且配位数较高, 在热处理过程中很容易成为析出晶体的成核中心, 通过分相或直接析出晶体促进非均匀成核而导致晶化。为了研究晶核剂的影响, 将实

验分为 Z、T 两组。TiO₂ 含量保持为 5% (质量分数) 时, ZrO₂ 含量由低到高的样品记为 Z₁、Z₂ 和 Z₃; ZrO₂ 含量保持为 10% (质量分数) 时, TiO₂ 含量由低到高的样品记为 T₁、T₂ 和 T₃。需要指出的是, 本体系所加的 ZrO₂ 一部分作为基本组分, 另一部分作为晶核剂。图 4 所示为 Z、T 两组不同非晶的 DSC 曲线。

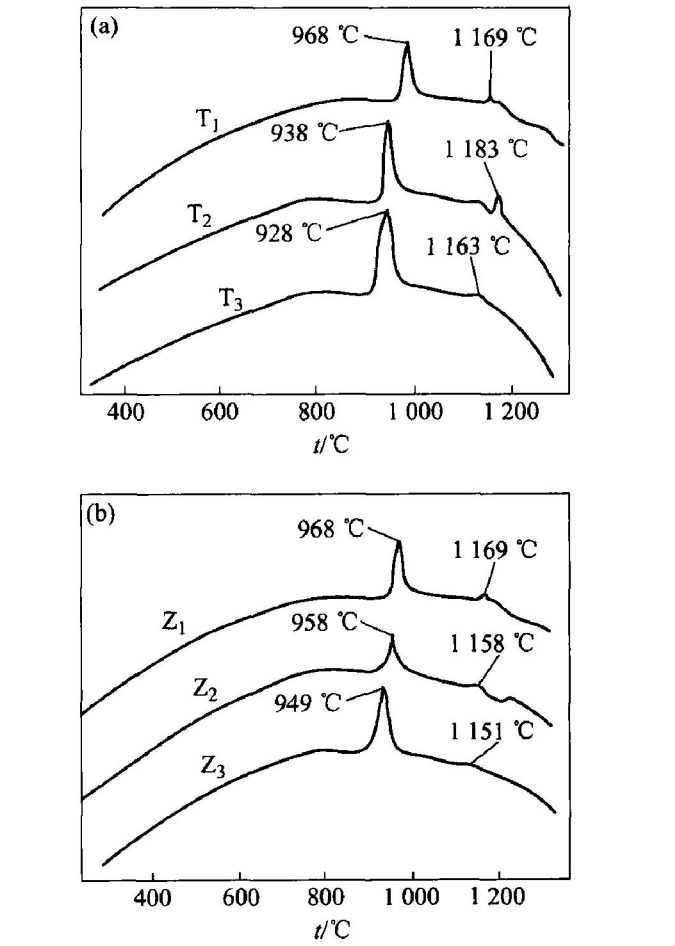


图 4 晶核剂的引入对非晶晶化过程的影响

Fig. 4 Effects of addition of nucleators on crystallization process

如果以析出温度高低作为衡量形核的难易, 析出峰面积的大小作为衡量核胚数量的多少。从图 4 可以看出, 晶核剂 TiO₂ 的增加显著降低 t -ZrO₂ 析出温度, 可达 40 °C, 析出峰面积也有所增加, 表明 TiO₂ 有利于 ZrO₂ 在较低温度下形核, 且核胚数量有所增加。对莫来石析出温度开始不降反升, 但 TiO₂ 的进一步增加, 莫来石析出温度又回复到原来温度附近, 析出峰面积比较小, 表明核胚数量增加并不十分明显。因此, 晶核剂 TiO₂ 的加入主要是有利于 t -ZrO₂ 析出。晶核剂 ZrO₂ 的增加降低了莫来石核四方氧化锆的析出温度, 明显增加 t -ZrO₂ 的核胚数量, 但莫来石核胚数量增加并不明显, 所

以, ZrO_2 作晶核剂只是在一定程度上降低了莫来石的析出温度, 更重要的作用还是增加体系中 $t\text{-ZrO}_2$ 的数量。产生如此差异的原因是: Ti^{4+} 在较高温度时以 $[\text{TiO}_6]$ 的形式处于网络间隙中^[17, 18], 降低了非晶的高温粘度, 析晶速率显著增加。而 Zr^{4+} 在高温时仍以 $[\text{ZrO}_4]$ 的形式存在玻璃网络中, 降低玻璃的高温粘度作用有限。

2.3 晶化工艺与结构控制

DSC 分析是制定晶化热处理工艺的重要依据。但 DSC 分析所采用的是粉末样品, 而晶化热处理过程中所采用的是块状样品, 所以在实际晶化热处理的形核温度将会有所增加。这样一方面有利于最大限度形核, 另一方面有利于形核胚的适度生长。根据 DSC 曲线所反映的转变温度, 并结合有关实验, 拟定二阶段晶化热处理工艺, 在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 发生 $t\text{-ZrO}_2$ 析出、生长与结构调整, 再升至 $1\,100\sim 1\,250\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 发生 $t\text{-ZrO}_2$ 生长, 莫来石析出、生长与结构调整。图 5 所示为 ZrO_2 含量为 18% 的样品经第二阶段不同温度的晶化处理后的 X 射线衍射谱。

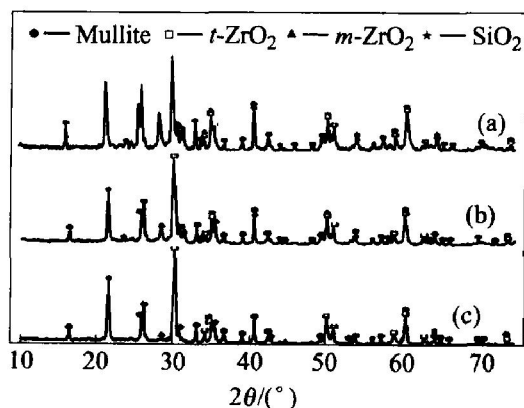


图 5 第二阶段不同温度晶化处理后微晶陶瓷的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of samples treated at different temperatures

- (a) $-1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h + $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h;
- (b) $-1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h + $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h;
- (c) $-1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h + $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h

由图可见, 在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化温度下的样品, 代表玻璃相的“馒头峰”已经很不明显, 并且晶体衍射峰强而多, 主晶相为莫来石和氧化锆。这表明晶化热处理已产生了很好的效果。随着热处理温度进一步升高至 $1\,150$ 、 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 主晶相仍为莫来石和氧化锆, 只是莫来石含量有所增加, 而四方氧化锆相

应减少了, 同时有少量单斜氧化锆生成。这是因为温度升高, 晶粒迅速长大, 当四方氧化锆的尺寸大于其相变临界尺寸, 就自发向单斜氧化锆转变。

图 6 所示分别为经不同第二阶段晶化处理后微晶陶瓷样品腐蚀表面的扫描电镜照片。图 6(a) 所示为在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 晶化热处理 2 h 样品, 可以看到其晶相比比例非常高且颗粒细小均匀, 尺寸大约在 $30\sim 50\text{ nm}$, 结构相当致密。随着温度升高至 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 晶粒发生长大, 晶形由原来的球状变成小条状颗粒, 较大尺寸约为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

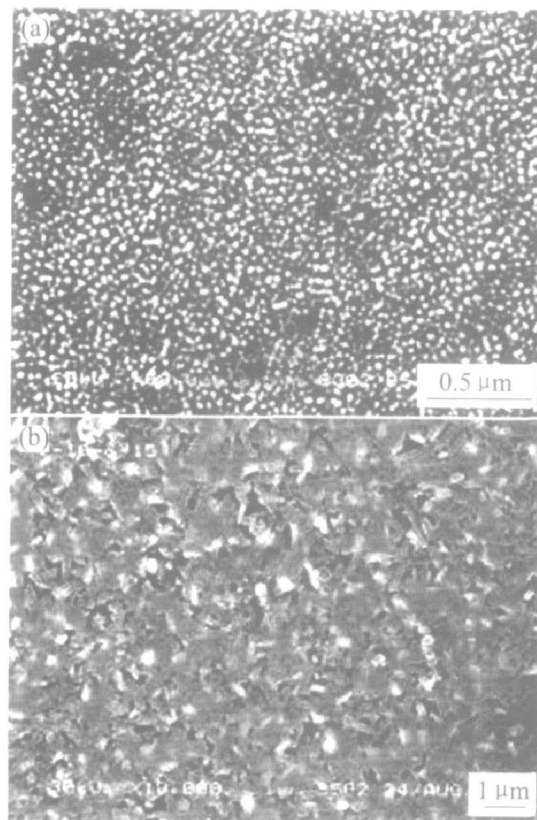


图 6 第二阶段不同温度处理样品的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of samples treated at different temperatures

- (a) $-1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h + $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h;
- (b) $-1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h + $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h

由 SEM 观察可知, 晶粒大小受晶化处理温度影响很大, 所以精确控制晶化热处理温度是得到较理想的显微结构的重要因素。本实验得到了晶粒细小、均匀、致密的 Si-Al-Zr-O 系微晶陶瓷。晶粒尺寸在纳米、微米范围可调。

3 结论

- 1) Si-Al-Zr-O 非晶在 $935\sim 970\text{ }^\circ\text{C}$ 进行的析晶

反应析出 $t\text{-ZrO}_2$ 。在 $1\,100\sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 进行的析晶反应析出莫来石, 析晶反应温度在一定程度上会受化学组成的影响。

2) 晶核剂 TiO_2 的加入主要是有利于 $t\text{-ZrO}_2$ 的析出。晶核剂 ZrO_2 的加入对 $t\text{-ZrO}_2$ 和莫来石的析出均有利。

3) 通过 $1\,000\sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 两步晶化热处理, 得到了晶粒细小、分布均匀且致密的高锆微米晶、纳米晶复相陶瓷。晶相的种类为莫来石、 $c\text{-SiO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 。

REFERENCES

- [1] 肖汉宁, 彭文琴, 邓春明. 微晶陶瓷的制备技术、性能及用途[J]. 中国陶瓷, 2000, 36(5): 31-33.
XIAO Han-ning, PENG Wen-qin, DENG Chun-ming. Preparation, properties and applications of glass-ceramics[J]. China Ceramics, 2000, 36(5): 31-33.
- [2] LIANG Shu-quan, TANG Xiao-ping, TANG Yan. Research on Si-Al-Zr-O composite ceramics with ultra fine grains[A]. Proceedings of International Workshop on Research Science and Engineering of Rare Metals[C]. Akita, Japan: Akita University Press, 2004. 305-313.
- [3] 谭业发, 王耀华, 于爱兵, 等. 氧化锆增韧莫来石复相陶瓷的摩擦磨损行为与磨损机制[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(2): 94-97.
TAN Ye-fa, WANG Yao-hua, YU Ai-bing, et al. Friction and wear behaviors of zirconia toughened mullite composites[J]. Tribology, 2000, 20(2): 94-97.
- [4] Lathabai S, Hay D G, Wagner F, et al. Reaction bonded mullite/zirconia composites[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(1): 248-256.
- [5] Moya J S, Osendi M I. Effect of ZrO_2 in mullite on the sintering and mechanical properties of mullite/ ZrO_2 composites[J]. J Mater Sci Lett, 1983, 2: 599-601.
- [6] Orange G, Fantozzi G, Cambier F, et al. High temperature mechanical properties of reaction-sintered mullite/zirconia and mullite/alumina/zirconia composites[J]. J Mater Sci, 1985, 20: 2533-2540.
- [7] YUAN Qi-ming, JAN Ji-qi, JIN Zheng-guo. Preparation and properties of zirconia-toughened mullite ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(3): 265-270.
- [8] Khor K A, Yu L G, Li Y, et al. Spark plasma reaction sintering of ZrO_2 -mullite composites from plasma spheroidized zircon/alumina powders[J]. Mater Sci Eng A, 2003, A339: 286-296.
- [9] Giess E A, Roldan J M, Bailey P J, et al. Microstructure and dielectric properties of mullite ceramics[A]. Nair K M, Pohanka R C, Buchanan R C. Ceramic Transactions, Microelectronics Systems (vol. 15) [C]. Westerville, OH: American Ceramic Society, 1990. 167-172.
- [10] Chu J I, Park H C, Sorrell C C. DTA study of nucleation and crystallization of $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_{23}\text{O}_5$ glass-ceramics containing ZrO_2 , BaCO_3 and Li_2CO_3 [J]. Int Ceram Monogr, 1994, 1: 585-590.
- [11] 梁开明, 段仁官, 顾守仁, 等. 氧化铝晶粒表面在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃非均匀晶化形核时的作用研究[J]. 机械工程材料, 1995, 22(1): 6-8.
LIANG Kai-ming, DUAN Ren-guan, GU Shou-ren, et al. Effect of the surface of alumina crystal grain on the heterogeneous nucleation of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glasses[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1995, 22(1): 6-8.
- [12] Alizadeh P, Marghussian V K. Effect of nucleating agents on the crystallization behavior and microstructure of $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO(Na}_2\text{O)}$ glass-ceramics[J]. J Europ Ceram Soc, 2000, 20: 775-782.
- [13] Leonelli C, Manfredini T, Paganelli M. Crystallization of some anorthite-diposide glass precursors[J]. J Mat Sci, 1991, 26: 5041-5046.
- [14] Monica P, Jose M, Moreno C, et al. Crystallization of gel-derived and quenched glasses in the ternary oxide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system[J]. J Non Cryst Solids, 2002, 297: 290-300.
- [15] Mackenzie K J D. Infrared frequency calculations for ideal mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [J]. J Am Ceram Soc, 1972, 55(2): 68-71.
- [16] Dong X L, William J T. Mullite formation kinetics of a single-phase gel[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(4): 964-969.
- [17] Mcmillan P W. Glass-Ceramics[M]. 2nd ed. London: Academic Press, 1979. 74.
- [18] Zdaniewski W. DTA and X-ray analysis study of nucleation and crystallization of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses containing ZrO_2 , TiO_2 and CeO_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1975, 58(5-6): 163.

(编辑 陈爱华)