

文章编号: 1004 - 0609(2005) 09 - 1358 - 05

$\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 非晶的 非等温晶化动力学^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: 采用非等温差示扫描量热分析方法, 结合 X 射线衍射和红外光谱, 研究了 $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 非晶晶化动力学。结果表明: 非晶在 1 223~1 273 K 附近发生了四方氧化锆的析出反应, 析晶活化能为 518~538 kJ/mol; 在 1 423~1 473 K 附近发生了莫来石和方石英的析出反应, 其析晶活化能为 522~545 kJ/mol, 且氧化锆的存在能有效地降低莫来石的析晶活化能。

关键词: 氧化锆; 莫来石; 晶化; 动力学; 活化能

中图分类号: TQ 171

文献标识码: A

Non-isothermal crystallization kinetics on $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ amorphous bulk

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 non-isothermal crystallization kinetics of the $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ glass was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectra (IR) and X-ray diffractometry (XRD). The results show that there are two kinds of crystallization reactions during the heat treatment for $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ glass. The first crystallization reaction occurs at 1 223 ~ 1 273 K and the tetragonal zirconia oxide forms, the crystallization activation energy is 518 ~ 538 kJ/mol. The second crystallization reaction occurs at 1 423 ~ 1 473 K. The main phases precipitated are mullite and cristobalite, the crystallization activation energy is 522 ~ 545 kJ/mol. The zirconia oxide existence can decrease the crystallization activation energy of mullite effectively.

Key words: zirconia oxide; mullite; crystallization; kinetics; activation energy

莫来石作为其主晶相之一的高锆 Si-Al-Zr-O (SAZ) 系微晶陶瓷, 由于其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和具有广阔发展前景的微晶陶瓷^[1-3]。 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, 从而进一步扩大其应用领域^[4-6]。

但这些良好的性能均与材料的细晶结构密切相关^[7]。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剂, 以强化内部成核, 促进快速析晶, 细化晶粒的最后尺寸^[8, 9]。但有关该系统的析晶动力学研究报道还很少, 本文作者结合非等温量热分析 (DSC)、红外光谱 (IR) 和 X 射线衍射 (XRD) 等测试技术, 对以 ZrO_2 为晶核剂和组分,

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2003A A 332040)

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, 博士。

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

属于 SAZ 系的 $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 大块非晶晶化动力学进行研究, 为获得均匀致密化的 SAZ 系微晶陶瓷提供理论指导。

1 实验

1.1 $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 非晶的制备

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和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, 置于高质铝(99% 氧化铝)坩埚内, 用硅钼棒电炉加热, 于 1 953 K 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

将少量非晶体放入玛瑙研钵中粉碎、研磨, 然后用 75 μm 筛子进行筛分, 将小于 75 μm 的粉末进行 DSC 分析。仪器采用德国耐驰公司 404PC 差式扫描量热分析仪, 参比试样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 气氛为氩气, 测量温度为 293~1 673 K, 升温速率分别为 5、8、10、15 和 20 K/min。

1.3 X 射线衍射分析

对 $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 非晶及其在 1 253 和 1 453 K 处理的粉体(小于 75 μm)进行物相分析。采用的仪器为日本理学 D/max2000 型, Cu K α 靶, 工作电压为 50 kV, 电流为 100 mA, 扫描速度为 4($^\circ$)/min, 扫描角度为 10 $^\circ$ ~80 $^\circ$ 。

1.4 红外光谱分析

采用美国 Nicolet 公司 NEXUS-470 红外光谱仪, 测定了 $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 非晶及其在 980 和 1 180 $^\circ\text{C}$ 处理的粉体(小于 75 μm)内各种基团, 并分析其变化。

2 结果和讨论

采用 DSC 热分析方法研究非晶体析晶动力学时所得数据大多利用 Johnson-Mehl-Avrami 公式^[10]分析, 非晶析晶的体积分数为

$$\varphi = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

式中 φ 为析晶的体积分数; n 为反应析晶机理的

指数即 Avrami 指数; k 为与析晶活化能 E 相关的动力学反应速率参数。

非等温热分析方法计算析晶活化能 E 主要为 Kissinger^[11] 方法和 Ozawa^[12, 13] 方法。

Kissinger 方法的计算关系式为

$$\ln(T_p^2/\alpha) = E/(RT_p) + C_1 \quad (2)$$

式中 T_p 为析晶峰值温度; R 为气体常数; α 为 DSC 加热升温速率; C_1 为常数。测定不同升温速率 α 的析晶峰值温度 T_p , 作 $\ln(T_p^2/\alpha) - 1/T_p$ 曲线, 如果曲线呈现很好的线性关系, 通过式(2)便可以算出析晶活化能 E 。

Ozawa 方法计算关系式为

$$\ln(1/\alpha) = E/(RT_p) + C_2 \quad (3)$$

同样作 $\ln(1/\alpha) - 1/T_p$ 曲线, 如果曲线呈现很好的线性关系, 通过式(3)也可以算出析晶活化能 E 。

而 Avrami 指数 n 则通过 Augis 等^[14] 提出的等式计算, 关系式为

$$n = (2.5/\Delta T)(RT_p^2/E) \quad (4)$$

式中 ΔT 为 DSC 曲线放热峰半高宽处的温差。

图 1 所示为 $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 非晶样品不同升温速率下的 DSC 曲线。从图 1 可看出, 非晶在加热过程中, 分别在 1 223~1 273 K 和 1 423~1 473 K 处各出现明显的放热峰, 说明非晶在加热过程中有两个析晶反应发生, 经 X 射线衍射分析, 在 1 223~1 273 K 处进行的反应从 $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 非晶中析出 t-ZrO_2 晶相的析晶反应; 在 1 423~1 473 K 进行的反应为析出莫来石晶相并形成方石英(c-SiO_2)的析晶反应(见图 2)。

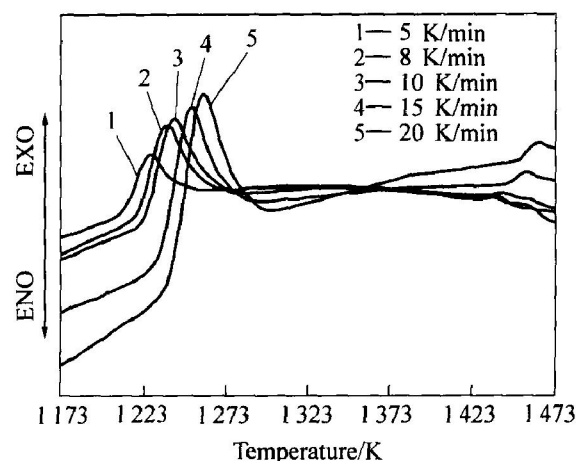


图 1 非晶粉末在不同加热速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of amorphous powers at different heating rates

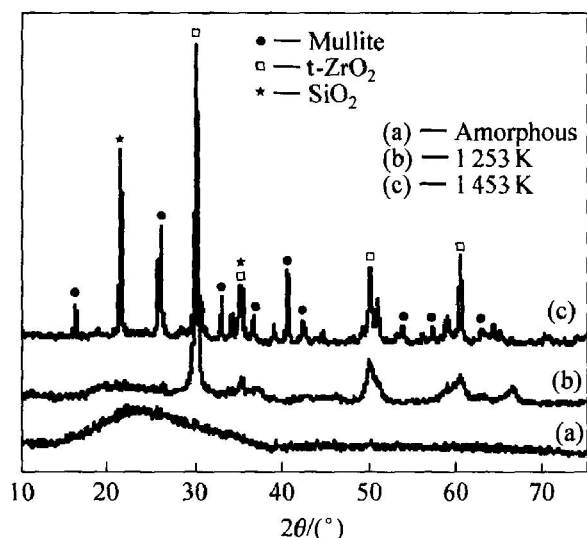
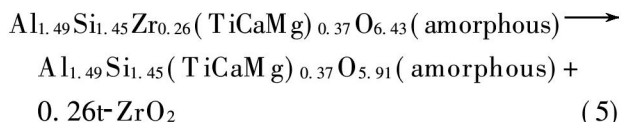


图2 不同热处理温度下样品的X射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of sample heat-treated at different temperatures

因此, 在 1 223~ 1 273 K 的析晶反应为



在 1 423~ 1 473 K 附近进行的析晶反应为

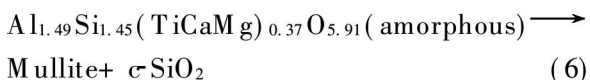


图 3 所示为不同温度下热处理样品的红外光谱图。从图 3 中可以看出, 与非晶样品相比, 经 1 253 K 热处理样品的红外谱有明显变化, 主要表现

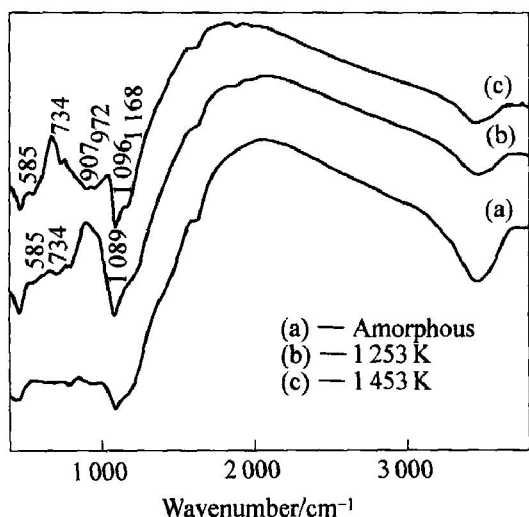


图3 不同热处理温度下样品的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of sample heat-treated at different temperatures

在 585 和 734 cm^{-1} 处出现了 Zr—O—Zr 化学键相关的吸收带^[15, 16], 说明有 ZrO_2 析出, 且随热处理温度的升高, Zr—O—Zr 键振动强度也随之加强。与非晶样品和 1 253 K 热处理样品红外图谱相比, 1 453 K 热处理样品的红外谱在 700~ 1 000 cm^{-1} 有个突变, 该突变区域正是莫来石光谱区域, 表明是由于莫来石形成所致^[17, 18], 这与 X 射线衍射谱分析结果相符。此外, 在 1 089 cm^{-1} 处, 吸收带向高频移动并裂解出一个小吸收带, 表明 Si—O—Si 的形成, 出现了方石英^[16]。

析晶活化能 E 从本质上反应大块非晶晶化所需克服的能垒, 而 Avrami 指数 n 值则反应非晶的析晶特性, 当 $n \approx 2$ 时, 非晶为表面析晶; 当 $n \approx 3$ 时, 非晶为体析晶^[11]。

表 1 所列为不同加热速率下的晶化峰值 T_{p1} 、 T_{p2} 和 t-ZrO_2 晶化峰半高宽处的温差 ΔT_1 和 ΔT_2 。

表1 非晶粉末在不同加热速率下的特征温度

Table 1 Characteristic temperatures of amorphous powders at different heating rates

Heating rate/ ($\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_{p1}/$ K	$\Delta T_1/$ K	$T_{p2}/$ K	$\Delta T_2/$ K
5	1 225	292	1 421	—
8	1 237	293	1 435	—
10	1 241	293	1 442	—
15	1 251	294	1 455	—
20	1 258	294	1 465	—

图 4 所示为根据 Kissinger 方法作出的 $\ln(T_p^2/\alpha) - 1/T_p$ 曲线, 曲线呈现很好的线性关系, 计算得出氧化锆和莫来石的析晶活化能 E 分别为 518 和 522 kJ/mol 。图 5 所示为根据 Ozawa 方法作出的 $\ln(1/\alpha) - 1/T_p$ 曲线, 曲线呈现很好的线性关系, 计算得出氧化锆和莫来石析晶活化能 E 分别为 538 和 545 kJ/mol 。由两种方法计算出的析晶活化能差别不大。由此可得出 t-ZrO_2 析出活化能为 518~ 538 kJ/mol , 莫来石析出活化能为 522~ 545 kJ/mol 。

根据式(4)和计算出的 E 值(取两种方法的平均值) 计算得出四方氧化锆(t-ZrO_2) 析晶峰的 Avrami 指数 n 值约等于 3, 表明 t-ZrO_2 以整体析晶方式析出(莫来石析晶峰曲线不能给出准确的 ΔT 值, 没有计算)。析晶动力学的 Avrami 指数和析晶活化能 E 如表 2 所列。

Tankei 等^[19] 计算出未添加晶核剂时, 莫来石直接析出活化能大于 900 kJ/mol , 而本研究得出莫

表 2 不同加热升温速度时析晶动力学数据

Crystalline phase	<i>n</i>					<i>E</i> /(kJ·mol ⁻¹)	
	5 K/min	8 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min	Kissinger	Ozawa
t-ZrO ₂	3.1	3.0	3.03	2.93	2.97	518±1	538±1
Mullite	—	—	—	—	—	522±1	545±1

3 结论

- 1) $\text{Al}_{1.49}\text{Si}_{1.45}\text{Zr}_{0.26}(\text{TiCaMg})_{0.37}\text{O}_{6.43}$ 非晶在 1 223~ 1 273 K 附近发生析晶反应, 析出 t-ZrO₂; 在 1 423~ 1 473 K 进行析晶反应, 析出莫来石和方石英。
- 2) 采用非等温动力学方法计算出 t-ZrO₂ 的析出活化能为 518~ 538 kJ/mol, 并以整体析晶方式析出, 莫来石的析出活化能为 522~ 545 kJ/mol。
- 3) 作为组分和晶核剂加入的氧化锆能显著降低莫来石的析晶活化能。

REFERENCES

[1] 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: Akita University Press, 2004. 305 - 313.

[2] LIN Yung-jen, CHEN Yi-chi. Fabrication of mullite composites by cyclic infiltration and reaction sintering [J]. Mater Sci Eng A, 2001, A298(1-2): 179 - 186.

[3] Lathabai S, Hay D G, Wagner F, et al. Reaction bonded mullite/zirconia composites[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(1): 248 - 256.

[4] Moya J S, Osendi M I. Effect of ZrO₂ in mullite on the sintering and mechanical properties of mullite/ZrO₂ composites[J]. J Mater Sci Lett, 1983, 2(10): 599 - 601.

[5] 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(8): 2533 - 2540.

[6] YUAN Qi-ming, TAN Jia-qi, JIN Zheng-guo. Preparation and properties of zirconia toughened mullite ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(3): 265 - 270.

[7] Chu J I, Park H C, Sorrell C C. DTA study of nucleation and crystallization of MgO-CaO-SiO₂-P₂O₅ glass-

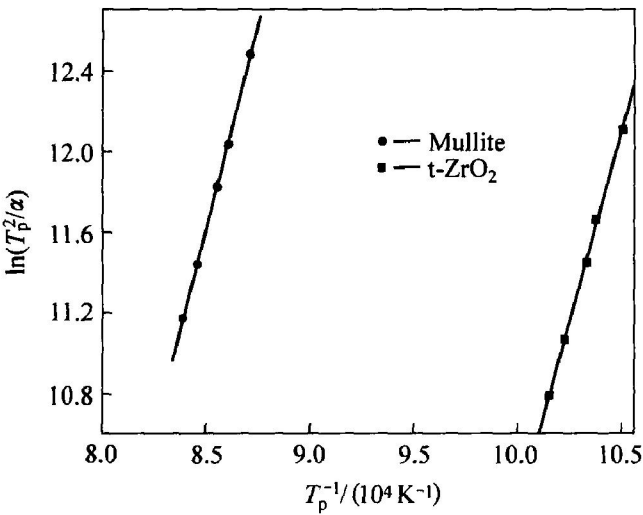


图 4 根据 Kissinger 方法作出的 $\ln(T_p^2/\alpha) \sim 1/T_p$ 曲线

Fig. 4 Curves of $\ln(T_p^2/\alpha)$ vs $1/T_p$ through Kissinger method

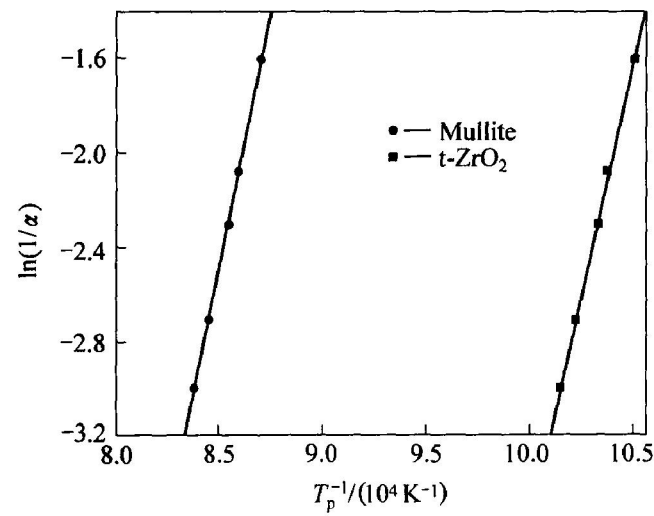


图 5 根据 Ozawa 方法作出的 $\ln(1/\alpha) \sim 1/T_p$ 曲线

Fig. 5 Curves of $\ln(1/\alpha)$ vs $1/T_p$ through Ozawa method

来石的析晶活化能为 522~ 545 kJ/mol, 表明作为组分和晶核剂加入的氧化锆显著降低了莫来石的析晶活化能, 促进了其析晶。

- ceramics containing ZrO_2 , BaCO_3 and Li_2CO_3 [J]. Int Ceram Monogr, 1994, 1: 585 - 590.
- [8] Alizadeh P, Marghussian V K. Effect of nucleating agents on the crystallization behavior and microstructure of SiO_2 - CaO - MgO (Na_2O) glass-ceramics[J]. J Europ Ceram Soc, 2000, 20(6): 775 - 782.
- [9] Leonelli C, Manfredini T, Paganelli M. Crystallization of some anorthite-diopside glass precursors[J]. J Mat Sci, 1991, 26(18): 5041 - 8046.
- [10] Jonhson W A, Mehl R F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth[J]. Trans Amer Inst Min Eng, 1939, 135: 416 - 442.
- [11] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. J Res Natl Bur Stand, 1956, 57(4): 217 - 221.
- [12] Ozawa T. Kinetics of glass crystallization[J]. J Therm Anal, 1970, 15(2): 301 - 305.
- [13] Ozawa T. Kinetics of Nonisothermal crystallization[J]. Polymer, 1971, 12(1): 150 - 158.
- [14] Augius J A, Bennett J E. Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of the kissinger method[J]. J Therm Anal, 1978, 13(2): 283 - 292.
- [15] Qian Z, Shi J L. Characterization of pure and doped zirconia nanoparticles with infrared spectroscopy[J]. Nanostructured Materials, 1998, 10(2): 235 - 244.
- [16] Monica Popa, José M Calderon Moreno, Liliana Popescu, et al. Crystallization of gel-derived and quenched glasses in the ternary oxide Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 system[J]. J Non-cryst Solids, 2002, 297(2 - 3): 290 - 300.
- [17] 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.
- [18] Dong X L, William J T. Mullite formation kinetics of a single phase gel[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(4): 964 - 969.
- [19] Takei K, kameshima Y, Yasumori A, et al. Crystallization kinetics of mullite from Al_2O_3 - SiO_2 glasses under nonisothermal conditions[J]. J Europ Ceram Soc, 2001, 21(4): 2487 - 2493.

(编辑 李艳红)