

## 热处理制度对 Mg-Y-Al-Si-O-N 玻璃析晶行为的影响

李秀英, 卢安贤

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 分别研究核化温度、核化时间和晶化温度对  $Mg_{8.88}Y_{5.92}Al_{10.15}Si_{15.22}O_{52.65}N_{7.19}$  (摩尔分数, %) 氧氮玻璃析晶行为的影响。此外, 还对比研究了两步和一步热处理制度对此玻璃析晶行为的影响。用 DSC 曲线初步确定玻璃成核和晶化温度范围, 再用传统方法确定玻璃的最佳热处理制度; 用 X-射线衍射仪鉴定微晶玻璃中的物相; 用扫描电镜观察微晶玻璃的微观结构。结果表明: 对于此组成玻璃, 热处理制度严重影响微晶玻璃的析晶度和微观形貌, 但对析出相的种类影响较小; 所制备的微晶玻璃中均含  $YMgSi_2O_5N(48-1632)$ 、 $MgSiO_3(19-0768)$  和  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3(15-0742)$  相, 其中  $YMgSi_2O_5N$  为主晶相, 呈棒状。

**关键词:** 热处理制度; Mg-Y-Al-Si-O-N 玻璃; 晶相; 析晶度; 显微结构

中图分类号: TQ 171.1

文献标识码: A

## Effects of heat treatment schedule on crystallization behaviors of Mg-Y-Al-Si-O-N glasses

LI Xiu-ying, LU An-xian

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

**Abstract:** A glass with the composition of  $Mg_{8.88}Y_{5.92}Al_{10.15}Si_{15.22}O_{52.65}N_{7.19}$  (in mole fraction, %) was chosen as parent glass. The influence of nucleation temperature, nucleation time and crystallization temperature on the crystallization behavior of this glass was studied. Furthermore, the effect of one-stage heat treatment on the crystallization behavior of this glass was also investigated in comparison with two-stage heat treatment. The temperature ranges for nucleation and crystallization were both determined by DSC curve of the glass. Based on the DSC curve, the optimum heat treatment schedule was determined by classical method. The crystalline phases in the glass-ceramics were identified by X-ray diffraction. The microstructures of the glass-ceramics were observed by scanning electron microscopy. The results indicate that for this glass, heat treatment has great effects on volume fraction of the crystalline phases and the microstructures of the glass-ceramics, whereas the effect on the type of the crystalline phases precipitated is small. All glass-ceramics contain  $YMgSi_2O_5N(48-1632)$ ,  $MgSiO_3(19-0768)$  and  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3(15-0742)$  phases. Rod-shape  $YMgSi_2O_5N$  as the dominant phase appears in all glass-ceramics.

**Key words:** heat treatment schedule; Mg-Y-Al-Si-O-N glasses; crystalline phase; volume fraction of crystalline phases; microstructure

氧氮玻璃的发现始于热压烧结氮化硅基陶瓷的晶界中, 其热性能、力学性能和化学稳定性能都优于相应的氧化物玻璃<sup>[1-2]</sup>。然而氧氮玻璃作为晶界玻璃相, 严重破坏了氮化硅基陶瓷的高温蠕变、强度、硬度和

抗氧化性能。研究<sup>[3-6]</sup>发现: 氮化硅基陶瓷经过后烧结热处理过程之后, 晶界氧氮玻璃相全部或部分转变为晶相可大大提高氮化硅基陶瓷的高温性能, 这一发现大大促进了氧氮微晶玻璃的研究。 $Y_2O_3$ 、 $MgO$  和  $Al_2O_3$

作为烧结助剂常被用于氮化硅基陶瓷的液相烧结<sup>[1,7]</sup>,因此,晶界玻璃相主要由Y、Mg、Si、Al、O和N元素组成。氧氮微晶玻璃的研究也主要集中在这几种元素所组成的系统。

Y-Al-Si-O-N氧氮微晶玻璃是目前为止研究最多的氧氮微晶玻璃系统<sup>[8-16]</sup>,其基础玻璃的析晶活化能一般大于800 kJ/mol,要获得高析晶度的微晶玻璃一般需要将基础玻璃在1200℃以上的高温下保温十到几十小时,制备的微晶玻璃力学性能好,抗氧化性能强。Y-Al-Si-O-N氧氮微晶玻璃中析出相的种类非常复杂,常见的氧化物析出相主要有 $Y_2Si_2O_7$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 和莫来石,含氮析出相有B相( $Y_2SiAlO_5N$ )、 $I_w$ 相( $Y_{18-3x}Si_{12}Al_6O_{42+3x}N_{12-3x}$ )、Wollastonite相( $YSiO_2N$ )、Apatite相( $Y_5Si_3O_{12}N$ )和 $Si_2N_2O$ 相。除析出相种类复杂外,热处理制度的微小变化都能严重影响析出相的种类和含量<sup>[9,14]</sup>。 $Y_2Si_2O_7$ 相常作为主晶相从Y-Al-Si-O-N氧氮玻璃中析出,它含有 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 等多种形态,随着热处理制度的变化很容易发生相转变<sup>[15-16]</sup>。微晶玻璃中的复杂物相、不同物相之间的相转变以及同一物相不同形态的转变都导致所制备的Y-Al-Si-O-N氧氮微晶玻璃的性质不稳定,从而导致氮化硅基陶瓷的高温性质不稳定。

由于Y-Al-Si-O-N氧氮微晶玻璃系统存在上述不足,在此,本文作者意在探索氮化硅基陶瓷中常见的Mg-Y-Al-Si-O-N氧氮玻璃的析晶行为。到目前为止,有关Mg-Y-Al-Si-O-N氧氮玻璃的热性能、力学性能和化学稳定性能已进行了大量的研究<sup>[17-20]</sup>,然而对此系统析晶行为的研究还处于初级阶段。ROCHERULLÉ等<sup>[21]</sup>系统研究了 $Mg_{0.16}Y_{0.124}Al_{0.302}Si_{0.414}O_{1.627-\mu}N_{0.666\mu}$ ( $\mu=0.226$ ) (换算成摩尔分数为 $Mg_{6.27}Y_{4.86}Al_{11.83}Si_{16.22}O_{54.9}N_{5.91}$ )氧氮玻璃的析晶活化能,并将此玻璃在1150℃保温10h制备了微晶玻璃,析出相为 $MgAl_2O_4$ (spinel)。此玻璃的析晶活化能比较低,为(382±14) kJ/mol,从文献<sup>[21]</sup>提供的XRD谱可知,制备的微晶玻璃析晶度比较低,还有大量残余玻璃相。

ROCHERULLÉ等<sup>[21]</sup>对 $Mg_{6.27}Y_{4.86}Al_{11.83}Si_{16.22}O_{54.9}N_{5.91}$ 玻璃的析晶行为研究只采用了一种热处理制度,没有系统地研究热处理制度对Mg-Y-Al-Si-O-N系玻璃的影响,采用的热处理制度也非最佳热处理制度。本文作者选取文献<sup>[19]</sup>中报导的力学性能最好的 $Mg_{8.88}Y_{5.92}Al_{10.15}Si_{15.22}O_{52.65}N_{7.19}$ 玻璃作为基础玻璃,对其进行热处理得到相应的微晶玻璃,并系统地研究热处理制度对析晶度、析出晶相的种类和微晶玻璃的微观结构的影响。

## 1 实验

### 1.1 氧氮基础玻璃的制备

制备 $Mg_{8.88}Y_{5.92}Al_{10.15}Si_{15.22}O_{52.65}N_{7.19}$ 氧氮基础玻璃的原料为分析纯的异丙醇铝、正硅酸乙酯、MgO、硝酸和无水乙醇,纯度为99.99%的 $Y_2O_3$ , $\alpha$ - $Si_3N_4$ 粉末(95%以上的 $\alpha$ 相,平均粒径0.2 $\mu m$ )。 $Mg_{8.88}Y_{5.92}Al_{10.15}Si_{15.22}O_{52.65}N_{7.19}$ 氧氮玻璃的具体制备方法参见文献<sup>[19]</sup>。

### 1.2 氧氮微晶玻璃的制备

氧氮玻璃的晶化在Si-C棒电阻炉内进行,将块状玻璃置于加盖的小刚玉坩埚内并用 $Si_3N_4$ 粉末填埋,再将小刚玉坩埚置于较大的加盖的刚玉坩埚内,两个坩埚之间的夹层填满石墨条。坩埚夹层之间的石墨条在燃烧不充分的情况下产生CO还原性气体使坩埚装置内部的氧分压很小,避免了氧氮玻璃热处理过程中被氧化。根据玻璃的DSC曲线确定样品的热处理制度,之后进行热处理即可得到相应的氧氮微晶玻璃。采用两步热处理法时,从室温到核化温度的升温速率为5℃/min,从核化温度到晶化温度的升温速率为10℃/min。采用一步法热处理时,升温速率为5℃/min。

### 1.3 样品的表征

用德国NETZECH DSC 449型差示扫描量热仪测定样品的DSC曲线(高纯Ar气保护,室温至1300℃)。用日本D/max 2500型X射线衍射仪分析微晶玻璃中的物相。分别取氧氮玻璃的表面和横截面进行金相抛光,然后置于5%的HF酸中腐蚀4min,用Sirion 200型场发射扫描电镜观察微晶玻璃的组织形貌。用EDX-GENESIS60S型能谱分析仪进一步确定晶粒的化学组成。用CSS-44100型电子万能试验机检测样品的三点抗弯强度,样品尺寸为5mm×5mm×35mm,对受压面进行抛光处理,跨距为25mm,加载速度为2mm/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 热处理制度的确定

图1所示为基础玻璃粉末样品以5℃/min的速度加热所得样品的DSC曲线。从图1可知:样品有一个吸热峰,两个放热峰,吸热峰的峰值温度为890℃,

两个放热峰的峰值温度分别为 1 133 和 1 235 °C。根据 DSC 曲线可初步确定基础玻璃样品的析晶温度范围为 1 050~1 300 °C。

本研究先将基础玻璃样品分别在 850、870、890、920 和 950 °C 下保温 8 h 核化, 再在 1 130 °C 下保温 2 h 晶化, 根据所制备微晶玻璃样品的析晶程度最大, 析出晶粒的粒径最小的原则确定最佳核化温度( $T_n$ )。在确定最佳核化温度之后再将基础玻璃样品在最佳核化温度下分别保温 4、6、8、10 和 12 h 核化, 再在 1 130 °C 保温 1 h 晶化, 根据所制备氧氮微晶玻璃的析晶度来确定基础玻璃样品的最佳核化时间( $t_n$ )。在确定最佳核化温度和核化时间之后再将基础玻璃样品在  $T_n$  下保温  $t_n$  小时核化, 再分别在 1 070、1 100、1 130、1 160、1 200 和 1 240 °C 保温 1 h 进行晶化, 根据所制备微晶玻璃样品的微观形貌和力学性能来确定样品的最佳晶化温度( $T_c$ )。此外, 本研究还采用一步热处理将基础玻璃在 1 150 °C 保温 10 h 来制备 Mg-Y-Al-Si-O-N 氧氮微晶玻璃, 并将所制备的微晶玻璃的结构和性能与两步热处理所制备的氧氮微晶玻璃进行对比。

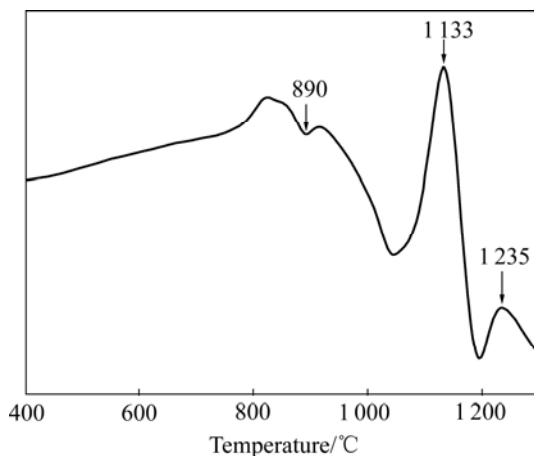


图1 5 °C/min 加热速率下氧氮基础玻璃的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of parent glass obtained at heating rate of 5 °C/min

## 2.2 物相和析晶度分析

### 2.2.1 核化温度对析出相和析晶度的影响

图 2 所示为样品在不同温度下核化 8 h 再在 1 130 °C 下保温 2 h 所得样品的 XRD 谱。所制备的微晶玻璃的 XRD 谱非常复杂, 衍射峰非常多, 为便于说明, 对于每种物相, XRD 谱中只标出了 5 个最强衍射峰, 且分别根据这些物相的标准卡片对这 5 个衍射峰的衍射强度按 1、2、3、4 和 5 进行排序。XRD 分析结果表明: 成核温度的变化对所制备的氧氮微晶玻璃中析出的物相的种类影响较小, 不同热处理制度下制备的

微晶玻璃样品中都包含  $YMgSi_2O_5N$ 、 $MgSiO_3$  和少量的  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$  相。在较低的成核温度下, 有少量  $MgAl_2O_4$  相析出; 随着成核温度的升高,  $MgAl_2O_4$  相含量逐渐减少, 当成核温度升至 920 °C 时, XRD 检测限内未检测到  $MgAl_2O_4$  相的存在。从图 2 可明显地看到: 成核温度从 890 °C 升高到 920 °C 时,  $2\theta=37^\circ$  的衍射峰的强度急剧减弱, 且随着核化温度进一步升高而进一步减弱。前者主要由  $MgAl_2O_4$  相的消失引起, 后者是因所得的微晶玻璃中  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$  相的含量随着核化温度的升高而逐渐减少所引起。在这几种热处理制度下, 主晶相均为  $YMgSi_2O_5N$ 。除  $YMgSi_2O_5N$  外, 在所制备的微晶玻璃中未检测到其它含氮的晶相。 $YMgSi_2O_5N$  的组成非常接近 Y-Al-Si-O-N 氧氮微晶玻璃中析出的 B 相( $Y_2SiAlO_5N$ ), 而在所有氧氮微晶玻璃系统中还未见任何有关  $YMgSi_2O_5N$  析出相的报道。

从样品的 XRD 谱可大概得知微晶玻璃样品的析晶度。样品在 850 °C 核化所得样品的 XRD 谱中  $2\theta$  在  $25^\circ\sim 35^\circ$  范围有典型的非晶态散射峰, 说明样品的析晶度不高。随着核化温度的升高, 此散射峰的强度逐渐减小; 当核化温度达到 920 °C 时, 此散射峰的强度已经非常弱, 说明微晶玻璃的析晶度较高。根据 Borchart 近似原则, 在一定温度下, 析晶度为析晶峰的面积与所有峰(析晶峰和散射峰)的面积比值。根据此原理, 应用 JADE 分析软件, 根据各个微晶玻璃样品的 XRD 谱可对各微晶玻璃样品的析晶度进行定量分析。图 3 所示为微晶玻璃的析晶度随核化温度的变化曲线。从

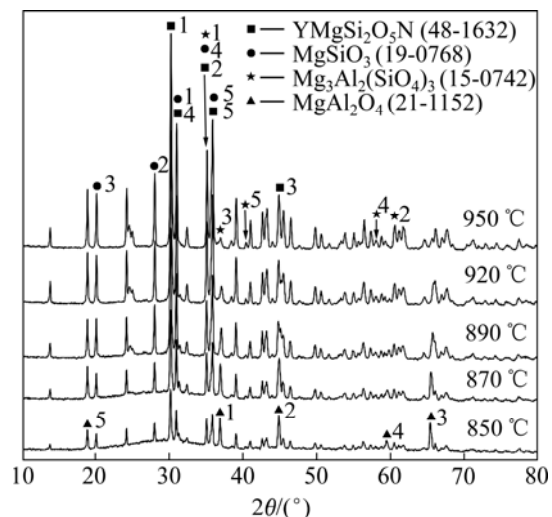


图2 基础玻璃分别在 850、870、890、920 和 950 °C 保温 8 h, 再在 1 130 °C 下保温 2 h 所得微晶玻璃的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of glass samples nucleated at 850, 870, 890, 920 and 950 °C for 8 h and subsequently heated at 1 130 °C for 2 h

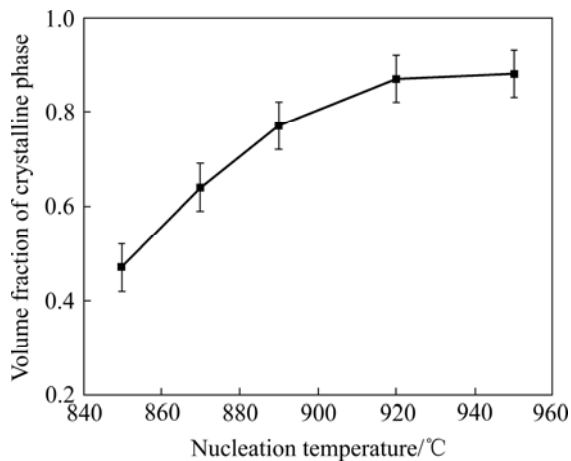


图3 析晶度随成核温度的变化曲线

Fig.3 Dependence of volume fraction of crystalline phases on nucleation temperature

图3可知,所制备的微晶玻璃的析晶度随着核化温度的升高而升高。成核温度的变化对所制备微晶玻璃的析晶度影响较大,核化温度为850℃时,析晶度为47%;当温度升高至870℃时,析晶度急剧增至64%;当温度达到920℃时,析晶度高达87%;随着温度继续升高至950℃,析晶度(88%)基本保持不变。核化温度为920℃时能达到很好的析晶度,因此没必要将核化温度升至950℃。对于玻璃组成为 $Mg_{8.88}Y_{5.92}Al_{10.15}Si_{15.22}O_{52.65}N_{7.19}$ 的氧氮玻璃,其最佳核化温度( $T_n$ )为920℃。

### 2.2.2 核化时间对析出相和析晶度的影响

在确定好最佳核化温度之后,为确定最佳核化时间,制定了5个不同的热处理制度:920℃,4h+1130℃,1h;920℃,6h+1130℃,1h;920℃,8h+1130℃,1h;920℃,10h+1130℃,1h;920℃,12h+1130℃,1h。图4所示为经过这5个不同热处理制度所制备微晶玻璃样品的XRD谱。分析结果表明:核化时间对所制备微晶玻璃的析出物相的种类影响较小,所有样品都析出 $YMgSi_2O_5N$ 、 $MgSiO_3$ 和少量的 $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ 相,其中 $YMgSi_2O_5N$ 为主晶相。核化时间为4h时有少量 $MgAl_2O_4$ 析出,随着时间的延长 $MgAl_2O_4$ 相含量逐渐减少,当时间增至8h时 $MgAl_2O_4$ 相消失。所制备氧氮微晶的析晶度随核化时间的变化趋势如图5所示。从图5可知,微晶玻璃的析晶度受基础玻璃核化时间的影响很大,随着核化时间的延长,析晶度逐渐增大,当核化时间为10h时,析晶度达到最大值,之后析晶度随核化时间的延长而减小。这可能是因为在950℃比较接近基础玻璃的晶化温度,所以在此温度核化时,有些已经形成的晶核又重新熔解。因此,对

于组成为 $Mg_{8.88}Y_{5.92}Al_{10.15}Si_{15.22}O_{52.65}N_{7.19}$ 的基础玻璃,其最佳核化时间应为10h。

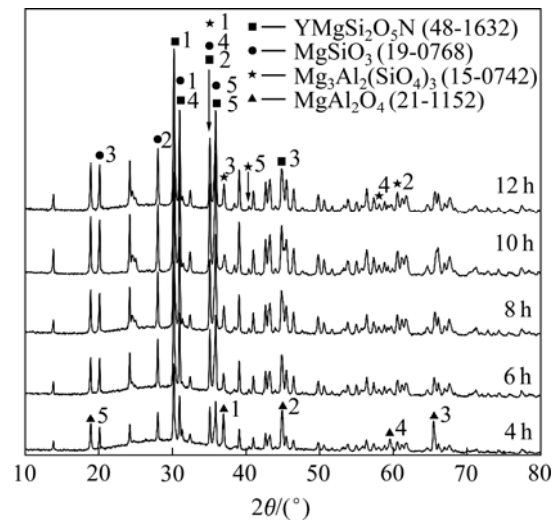


图4 基础玻璃在920℃下保温4、6、8、10和12h核化,再在1130℃保温1h晶化,所得微晶玻璃样品的XRD谱  
Fig.4 XRD patterns of glass samples nucleated at 920℃ for 4, 6, 8, 10 and 12 h and subsequently heated at 1130℃ for 1 h

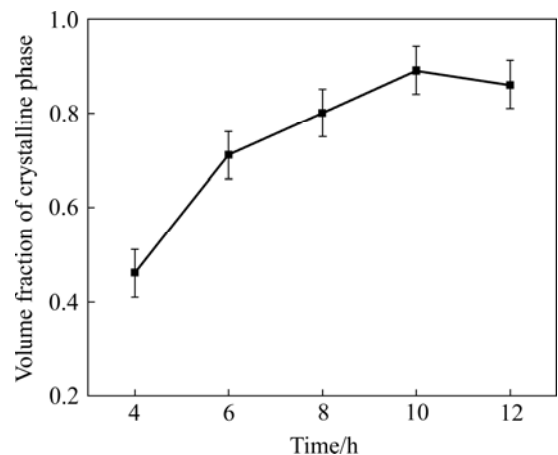


图5 析晶度随核化时间的变化趋势

Fig.5 Dependence of volume fraction of crystalline phases on nucleation time

### 2.2.3 晶化温度对析出相的影响

在确定了样品的最佳核化温度(920℃)和核化时间(10h)之后,将基础玻璃在920℃保温10h核化,再分别在1070、1100、1130、1160、1200和1240℃下保温1h晶化。图6所示为根据以上热处理制度制备的微晶玻璃样品的XRD谱。从图6可知,不同晶化温度下制备的微晶玻璃的析晶度都很高,因此样品晶化1h已足够,没有必要再延长晶化时间。XRD分析表明:晶化温度对所制备的氧氮微晶玻璃中的析

出物相的种类影响较小, 所有样品同样都含有  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$ 、 $\text{MgSiO}_3$  和少量的  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  相, 其中  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$  为主晶相; 随着晶化温度的升高,  $2\theta=37^\circ$  衍射峰的强度逐渐增强, 而此衍射峰对应于  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  相的特征衍射峰。因此, 随着晶化温度的升高,  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  相的含量逐渐增加。

### 2.3 微晶玻璃样品的微观结构分析

图 7 所示为将基础玻璃在  $920^\circ\text{C}$  保温 10 h 核化, 再在不同温度下保温 1 h 晶化所得微晶玻璃样品横截面的二次电子扫描电镜图。以往的研究<sup>[22-23]</sup>发现: 氮引入硅酸盐玻璃能显著提高玻璃抗 HF 酸的腐蚀能力。 $\text{MgSiO}_3$  和  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  相的析出使其周围的残余玻璃相富含氮, 很难被 HF 酸腐蚀, 而  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$  相的析出使其周围的残余玻璃相中氮含量很少, 相对容易被腐蚀。这就导致微晶玻璃样品各部分的腐蚀程度不一, 有些晶粒被暴露出来, 有些晶粒还被残余玻璃相

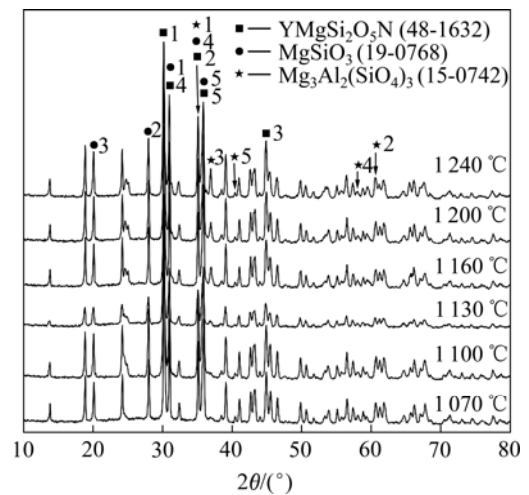


图 6 基础玻璃在  $920^\circ\text{C}$  保温 10 h, 再分别在  $1\ 070^\circ\text{C}$ 、 $1\ 100^\circ\text{C}$ 、 $1\ 130^\circ\text{C}$ 、 $1\ 160^\circ\text{C}$ 、 $1\ 200^\circ\text{C}$  和  $1\ 240^\circ\text{C}$  下保温 1 h 所制备微晶玻璃的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of glass samples nucleated at  $920^\circ\text{C}$  for 10 h and subsequently heated to  $1\ 070^\circ\text{C}$ ,  $1\ 100^\circ\text{C}$ ,  $1\ 130^\circ\text{C}$ ,  $1\ 160^\circ\text{C}$ ,  $1\ 200^\circ\text{C}$  and  $1\ 240^\circ\text{C}$  for 1 h

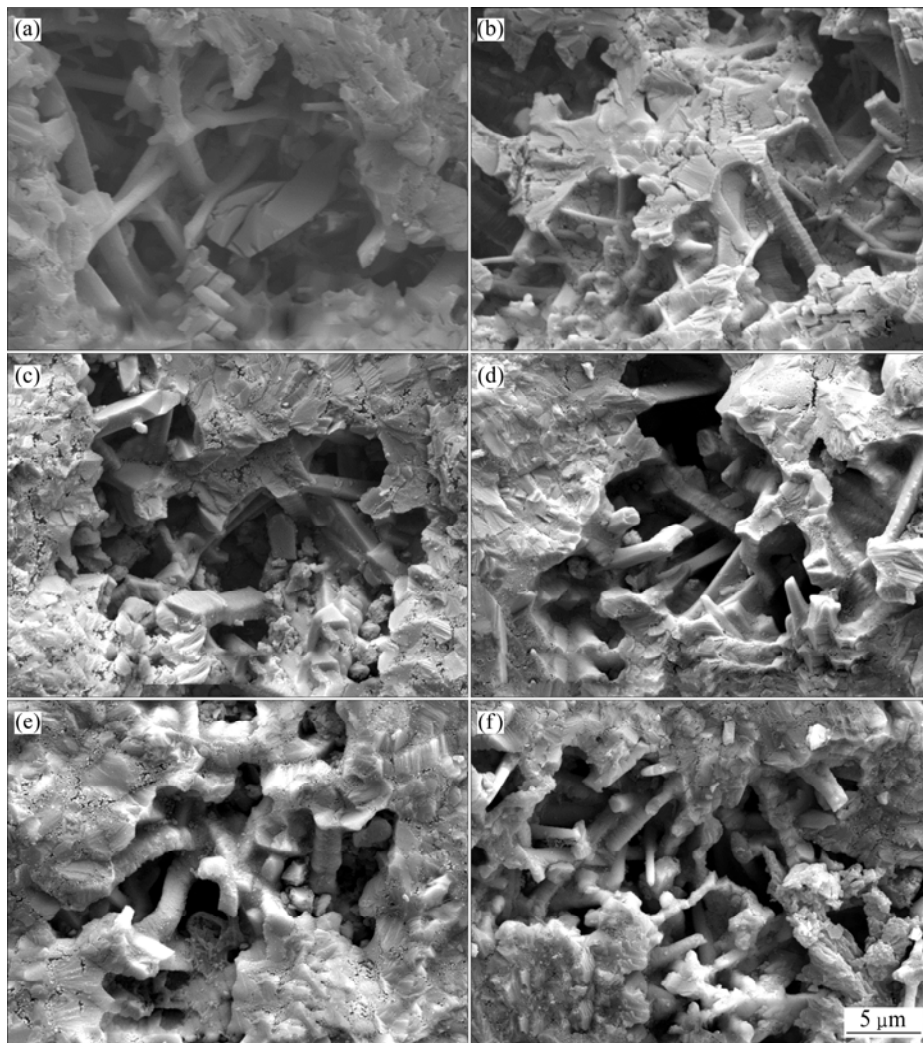


图 7 样品在  $920^\circ\text{C}$  保温 10 h 核化, 再分别在不同温度下保温 1 h 晶化所得微晶玻璃样品横截面的 SEM 像

Fig.7 SEM section micrographs of glass samples nucleated at  $920^\circ\text{C}$  for 10 h and subsequently heated at different temperatures for 1 h: (a)  $1\ 070^\circ\text{C}$ ; (b)  $1\ 100^\circ\text{C}$ ; (c)  $1\ 130^\circ\text{C}$ ; (d)  $1\ 160^\circ\text{C}$ ; (e)  $1\ 200^\circ\text{C}$ ; (f)  $1\ 240^\circ\text{C}$

覆盖。残余玻璃相被 HF 酸腐蚀的过程中,一部分硅酸盐晶粒如  $\text{MgSiO}_3$  和  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  晶粒也容易被 HF 酸腐蚀,残余玻璃相和部分晶相被 HF 酸腐蚀后形成了较多的孔隙。虽然氧氮微晶玻璃样品各部分的腐蚀程度不同,从图 7 还是可看到微晶玻璃的截面分布了大量直径为 2~3  $\mu\text{m}$ , 长度为 5~10  $\mu\text{m}$  的棒状晶粒。能谱分析表明此种晶粒各元素的摩尔比非常接近  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$ 。这一结果也与 XRD 分析得出的  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$  为主晶相的结论相符合。至于  $\text{MgSiO}_3$  和  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  这两种物相,由于其组成元素除 Al 以外都相同,且 Al 和 Mg 的原子序数非常接近,采用能谱分析法无法将其区分开来。随着氧氮玻璃晶化温度的升高,截面分布颗粒的尺寸变得越来越均匀,且晶化温度为 1 160  $^\circ\text{C}$  样品的晶粒尺寸最均匀。随着晶化温度的进一步升高,部分晶粒开始弯曲,如图 7(e)所示,晶粒的弯曲可能会破坏样品的力学性能。

#### 2.4 强度分析

图 8 所示为将基础玻璃在 920  $^\circ\text{C}$  保温 10 h 核化,再在不同温度下保温 1 h 晶化所得微晶玻璃样品的三点抗弯强度随晶化温度的变化。微晶玻璃的三点抗弯强度随晶化温度的升高而增大,当晶化温度为 1 160  $^\circ\text{C}$  时其强度达到最大值,之后随晶化温度的升高其值明显减小。微晶玻璃的强度变化与其微观结构变化有直接的关系,晶化温度为 1 160  $^\circ\text{C}$  制得的微晶玻璃样品颗粒细小而均匀,因此其强度值最大。总体来说,当核化温度、核化时间、晶化时间都相同时,微晶玻璃样品的抗弯强度随晶化温度的变化不是很明显,这主要是因为随着晶化温度的升高,样品析出相

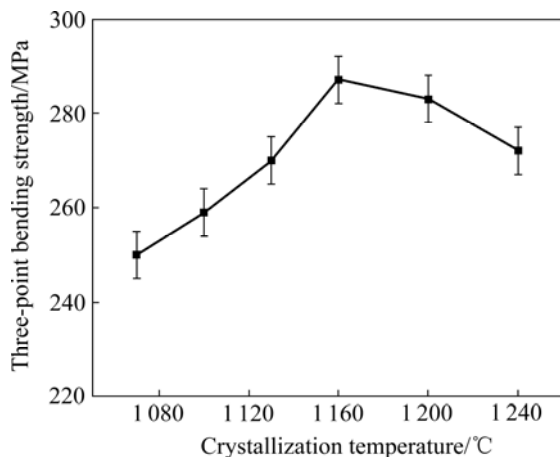


图 8 微晶玻璃样品抗弯强度随析晶温度的变化

Fig.8 Variation of three-point bending strength as function of crystallization temperature

的种类没有变化,且样品的析晶度相差不大。结合微晶玻璃抗弯强度随晶化温度的变化趋势和样品的截面微观结构(图 7)可得出:样品的最佳晶化温度为 1 160  $^\circ\text{C}$ 。

#### 2.5 两步和一步热处理制度对析出相、微晶玻璃微观结构和机械强度的影响

除两步热处理外,本研究中还采用一步热处理法来制备 Mg-Y-Al-Si-O-N 微晶玻璃。氧氮玻璃由于氮的引入玻璃网络结构得到强化,其微晶玻璃的制备通常需要在较高温度下长时保温。本研究中将基础玻璃在 1 150  $^\circ\text{C}$  保温 10 h 制备氧氮微晶玻璃,其 XRD 谱如图 9 所示。从图 9 可知:经过上述一步热处理制度后,所制得的氧氮微晶玻璃的析晶程度较高。XRD 分析结果表明:此热处理制度下所制备的微晶玻璃主要由  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$  相组成,还包括一部分  $\text{MgSiO}_3$  和少量的  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  相。而文献[21]中曾用同样的一步热处理制度对  $\text{Mg}_{6.27}\text{Y}_{4.86}\text{Al}_{11.83}\text{Si}_{16.22}\text{O}_{54.9}\text{N}_{5.91}$  玻璃进行热处理,得到的微晶玻璃包含大量的残余玻璃相和少量的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相。造成这一差别可能有两个原因:1) 热处理过程中的气氛不同,文献[21]中采用的是  $\text{N}_2$  气氛,本研究中采用局部 CO 还原性气氛;2) 玻璃的组成不同。将  $\text{Mg}_{8.88}\text{Y}_{5.92}\text{Al}_{10.15}\text{Si}_{15.22}\text{O}_{52.65}\text{N}_{7.19}$  玻璃样品进行一步热处理或两步热处理,所制备微晶玻璃中包含的物相种类基本相同,说明热处理制度对此玻璃析出相的种类影响较小。

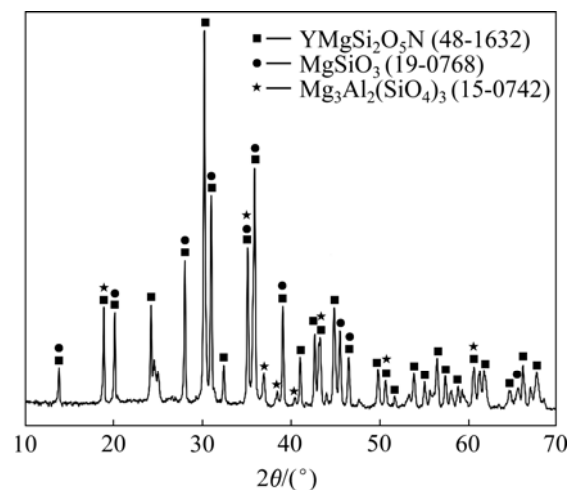


图 9 基础玻璃样品在 1 150  $^\circ\text{C}$  保温 10 h 制备的微晶玻璃的 XRD 谱

Fig.9 XRD pattern of glass sample treated at 1 150  $^\circ\text{C}$  for 10 h

图 10 所示为氧氮基础玻璃在 1 150 °C 保温 10 h 所制备的微晶玻璃的横截面 SEM 像。从图 10 可知, 微晶玻璃中析出了大量直径为 5~6 μm、长度大于 10 μm 的棒状  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$  晶粒, 这些晶粒的尺寸远大于采用本研究中所制定的任何两步热处理制度而得的微晶玻璃中的棒状晶粒的尺寸。因此, 与一步热处理制度相比, 两步热处理制度能更好地控制晶粒尺寸。对一步热处理后的微晶玻璃样品进行强度测试, 其三点抗弯强度值为 178 MPa, 远低于图 8 所示的任何通过两步热处理制度制备的微晶玻璃的强度。这可能是由于一步热处理制备的氧氮微晶玻璃的晶粒较粗大。

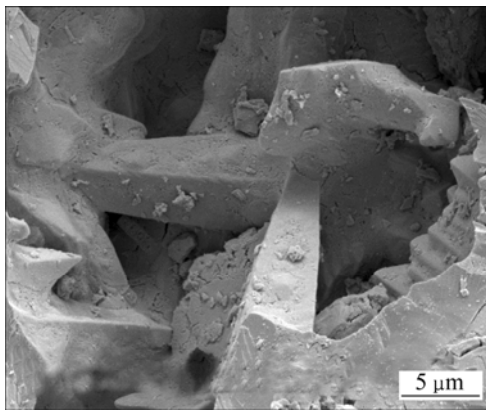


图 10 基础玻璃样品在 1 150 °C 保温 10 h 制备的微晶玻璃的横截面 SEM 像

Fig.10 SEM section micrograph of glass sample treated at 1 150 °C for 10 h

### 3 结论

1) 热处理制度严重影响  $\text{Mg}_{8.88}\text{Y}_{5.92}\text{Al}_{10.15}\text{Si}_{15.22}\text{O}_{52.65}\text{N}_{7.19}$  氧氮微晶玻璃的析晶度, 对析出物相种类的影响却较小。所制备的微晶玻璃析出的主晶相均为  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$ , 此外还析出一部分  $\text{MgSiO}_3$  相和少量的  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  相。在较低的核化温度和较短的核化时间下有少量的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  相析出。 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  析出量随核化温度的升高而减小, 随晶化温度的升高而增大。 $\text{Mg-Y-Al-Si-O-N}$  微晶玻璃的高析晶度以及析出相良好的热稳定性使得  $\text{Mg-Y-Al-Si-O-N}$  玻璃作为晶界玻璃相存在于氮化硅基陶瓷中, 经过后处理过程可望提高氮化硅基陶瓷的高温性能, 且能使氮化硅基陶瓷的高温性能更加稳定。

2) 所制备的氧氮微晶玻璃主要析出组成为  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5\text{N}$  的棒状颗粒, 颗粒尺寸随晶化温度的变化而变化, 当晶化温度为 1 160 °C 时微晶玻璃中的颗粒

达到比较均匀的状态, 所得微晶玻璃的抗弯强度也最大。

3) 对组成为  $\text{Mg}_{8.88}\text{Y}_{5.92}\text{Al}_{10.15}\text{Si}_{15.22}\text{O}_{52.65}\text{N}_{7.19}$  的基础玻璃, 两步热处理法比一步热处理法能更好地控制析出相的晶粒尺寸, 所得微晶玻璃样品的抗弯强度也较大。

### REFERENCES

- [1] JACK K H. Review: Sialons and related nitrogen ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 1976, 11(6): 1135–1158.
- [2] HAMPSHIRE S. Oxynitride glasses[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(7): 1475–1483.
- [3] CLARKE D R, LANGE F F, SCHNITTGRUND G D. Strengthening of a sintered silicon nitride by a post-fabrication heat treatment[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1982, 65(4): C51–C52.
- [4] FALK L K L, Dunlop G L. Crystallization of the glassy phase in an  $\text{Si}_3\text{N}_4$  material by post-sintering heat treatment[J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(12): 4369–4376.
- [5] MANDAL H, THOMPSON D P. New heat treatment methods for glass removal from silicon nitride and silaon ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(24): 6285–6292.
- [6] MARGARET M C, ROBERT S J, DAVID S W. Creep behavior of a sintered silicon nitride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(2): 385–396.
- [7] ZHU X W, ZHOU Y, HIRAO K. Processing and thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitride(II): Effects of magnesium compound and yttria additives[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(6): 1684–1692.
- [8] BESSON J L, BILLIERES D, ROUXEL T, GOURSAT P, FLYNN R, HAMPSHIRE S. Crystallization and properties of a Si-Y-Al-O-N glass-ceramic[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(8): 2103–2105.
- [9] DINGER T R, RAI R S, THOMAS G. Crystallization behavior of a glass in the  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-AlN}$  system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71(4): 236–244.
- [10] MACLAREN I, FALK L K L, DIAZ A, HAMPSHIRE S. Effect of composition and crystallization temperature on microstructure of Y and Er-SiAlON  $I_w$ -phase glass-ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(7): 1601–1608.
- [11] POMEROY M J, NESTOR E, RAMESH R, HAMPSHIRE S. Properties and crystallization of rare-earth Si-Al-O-N glasses containing mixed trivalent modifiers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(4): 875–881.
- [12] MENKE Y, HAMPSHIRE S, FALK L K L. Effect of composition on crystallization of Y/Yb-Si-Al-O-N B-phase glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1566–1573.

- [13] HAMPSHIRE S, NESTOR E, FLYNN R, BESSON J L, ROUXEL T, LEMERCIER H, GOURSAT P, SEBAI M, THOMPSON, LIDDELL K. Yttrium oxynitride glasses: Properties and potential for crystallization to glass-ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, 14(3): 261–273.
- [14] LIDDELL K, THOMPSON D P. Heat treatment of wollastonite-type Y-Al-Si-O-N glasses[J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(4): 887–892.
- [15] RAMESH R, NESTOR E, POMEROY M J, HAMPSHIRE S. Classical and differential thermal analysis studies of the glass-ceramic transformation in a YSiAlON glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(5): 1285–1297.
- [16] VOMACKA P. Influence of ZrO<sub>2</sub> addition on the crystallization of yttrium oxynitride glasses to Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based glass-ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17(4): 615–621.
- [17] PETERSON I M, TIEN T Y. Thermal expansion and glass transition temperature of Y-Mg-Si-Al-O-N glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(7): 1977–1979.
- [18] POMEROY M J, MULCAHY C, HAMPSHIRE S. Independent effects of nitrogen substitution for oxygen and yttrium substitution for magnesium on the properties of Mg-Y-Si-Al-O-N glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(3): 458–464.
- [19] LI X Y, LU A X, XIAO Zh H, ZUO Ch G. The influence of cations on the properties of Y-Mg-Si-Al-O-N glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(31): 3678–3684.
- [20] 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.
- [21] ROCHERULLÉ J, MATECKI M, BARON B, VERDIER P, LAURENT Y. A devitrification study of Y-Mg-Si-Al-O-N glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1997, 211(3): 222–228.
- [22] YAO L P, FANG Q X, HU G Q, LI G ZH. Preparation and properties of some Li-Al-Si-O-N glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1983, 56(1/3): 167–172.
- [23] LI Xiu-ying, LU An-xian, XIAO Zhuo-hao, ZUO Cheng-gang, LONG Wo-yun. Oxynitride glasses in Y-Al-Si-O-N system prepared from alkoxide precursor[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2007, 14(S2): 47–52.

(编辑 李向群)