

Y-Al-Si-O-N-F 氧氟氮微晶玻璃的显微结构与力学性能

罗志伟, 卢安贤, 瞿 高, 罗辉林

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在氮气保护下由钼电阻炉中加热(1 550~1 580 °C)制得 Y-Al-Si-O-N-F 氧氟氮基础玻璃。采用差示扫描量热法(DSC)测定玻璃的玻璃转变温度(t_g)和析晶峰温度(t_c)。利用 XRD 结合能谱分析(EDS)鉴定氧氟氮微晶玻璃中的物相, 采用扫描电子显微镜(SEM)观察微晶玻璃样品的微观形貌。结果表明: F 含量的增加降低玻璃的 t_g 和 t_c , 并影响微晶玻璃的微观结构以及晶体的尺寸和形貌; N 含量的增加对析出晶相和微观结构产生较大影响; 基础玻璃样品热处理后析出的主晶相为 $Y_2Si_2O_7$, 次晶相随 N 含量的提高由莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)转变成 $Si_3Al_6O_{12}N_2$ 。与基础玻璃相比, 微晶玻璃的显微硬度和抗弯强度有一定程度的提高。

关键词: Y-Al-Si-O-N-F; 微晶玻璃; 热处理; 显微结构; 力学性能

中图分类号: TQ171.1

文献标志码: A

Microstructure and mechanical properties of Y-Al-Si-O-N-F oxyfluoronitride glass-ceramics

LUO Zhi-wei, LU An-xian, QU Gao, LUO Hui-lin

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

Abstract: Y-Al-Si-O-N-F oxyfluoronitride glasses were prepared by melting batches at 1 550–1 580 °C under N₂ atmosphere in a Si-Mo-heated resistance furnace. Differential scanning calorimeter (DSC) was used to determine the glass transition temperature (t_g) and crystallization temperature (t_c). Crystalline phases in the oxyfluoronitride glass-ceramics were identified by X-ray diffractometry (XRD) and energy dispersion spectrometry (EDS). The microstructures of the glass-ceramics were observed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that the addition of fluorine lowers the t_g and t_c of oxyfluoronitride glasses and affects the microstructures, including crystal size and morphology. Nitrogen affects the crystallization phases and microstructures. $Y_2Si_2O_7$ appears as the major crystalline phase in all glass-ceramics obtained after heat treatment, and an increase in nitrogen content favors the formation of $Si_3Al_6O_{12}N_2$ rather than mullite ($Al_6Si_2O_{13}$). The glass-ceramics exhibit higher microhardness and bending strength compared with the corresponding glasses with different fluorine or nitrogen contents.

Key words: Y-Al-Si-O-N-F; glass-ceramics; heat treatment; microstructure; mechanical properties

氧氮玻璃是一类高性能玻璃中, 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, 在研究氮化硅陶瓷时, Y_2O_3 常用作烧结助剂, 促进氮化硅陶瓷的烧结。 Y_2O_3 在促进陶瓷烧结的同时, 在陶瓷的晶界处往往生成 Y-Al-Si-O-N 玻璃。将烧结好的氮化硅陶瓷经过一个

后烧结的热处理过程, 使得晶界处的 Y-Al-Si-O-N 氧氮玻璃部分或全部转变成耐高温的晶相, 能大大提高氮化硅陶瓷的高温性能^[1-2]。后来, 学者们将氧氮玻璃及其微晶玻璃成为一种新的无机非金属材料单独进行研究^[3-7]。

和普通氧化物玻璃一样, 氧氮玻璃也可以通过在

基金项目: 国家自然科学基金项目(51272288); 湖南省研究生创新基金项目(CX2011B108)

收稿日期: 2012-07-21; 修订日期: 2013-01-28

通信作者: 卢安贤, 教授, 博士; 电话/传真: 0731-88830351; E-mail: axlu@csu.edu.cn

合适的温度热处理后形成微晶玻璃,这类玻璃的析晶的研究已有报道^[8-12]。一般而言,N 的引入能增加氧氮玻璃的稳定性。晶相的形成同时取决于基础玻璃的成分和热处理工艺,在多数情况下,氧化物晶相比含氮的晶相优先从母相玻璃中析出。Y-Al-Si-O-N 体系玻璃的熔制需要 1 700 ℃以上的高温,超过 1 700 ℃时氮化硅极容易被氧化和分解,因此,要制备均匀的 Y-Si-Al-O-N 体系玻璃,需要降低玻璃的熔制温度。Y-Al-Si-O-N 体系玻璃的析晶比较复杂,析晶的温度也比较高,氮含量越高,玻璃越稳定,晶相越难从基础玻璃中析出^[13-15]。某些化学组成的 Y-Si-Al-O-N 体系玻璃在一定的热处理条件下,可以析出主晶相为 $Y_2Si_2O_7$ 的微晶玻璃。 $Y_2Si_2O_7$ 晶相具有低弹性模量,低热膨胀系数,低热导率以及优良抗热腐蚀性能和抗摩擦磨损性能,可用作热障涂层材料、高温结构材料和抗磨损材料等。同时, $Y_2Si_2O_7$ 还具有良好的可机械加工性能,能够加工成复杂形状的工件。从文献[16-17]可知,铝硅酸盐玻璃中加入 F 倾向于使玻璃发生分相,通过降低黏度促进玻璃整体析晶,得到可控的显微结构和更好力学性能的微晶玻璃。

因此,本文作者通过在高熔化温度及高晶化温度的 Y-Al-Si-O-N 体系玻璃中引入 F,并设计合适的阳离子比,既降低基础玻璃的熔化温度,同时又降低玻璃的转变温度和析晶温度,使得基础氧氮玻璃更容易析晶,所制备的氧氮微晶玻璃中晶相含量能有所提高。在本实验中,基础玻璃的熔制温度由 1 700 ℃以上降低至 1 550~1 580 ℃,制备微晶玻璃的核化温度和晶化温度也有所降低。为研究 F 含量或 N 含量对 Y-Al-Si-O-N 系玻璃析晶性能、显微结构和力学性能的影响,本文作者分别通过 F 或 N 原子取代 Y-Al-Si-O 玻璃中的 O 原子,制备 Y-Al-Si-O-N-F 基础玻璃。测试玻璃样品的差热分析(DSC)曲线并据此制定相应的热处理制度,研究 Y-Al-Si-O-N-F 氧氮玻璃析晶性能、析出晶相、显微结构和力学性能随 F 或 N 含量变化的基本规律。

1 实验

1.1 基础玻璃的制备

在本实验中,采用熔融法在氮气保护气氛下制取 Y-Al-Si-O-N-F 氧氮玻璃。在本实验中,氟和氮的含量均为平衡浓度。采用 F 和 N 的含量对样品进行编号,其具体化学组成如表 1 所示。选取 SiO_2 (99.9%)、 $AlF_3 \cdot 3H_2O$ (99.9%)、 Al_2O_3 (99.9%)、 Si_3N_4 (97.0%)以及

表 1 氧氮玻璃的化学组成和热性能

Table 1 Chemical composition and thermal properties of oxyfluoronitride glass

Samples No.	Composition (equivalent fraction)/%	$t_g/^\circ\text{C}$	$t_c/^\circ\text{C}$
N6F0	$Y_{24}Al_{15}Si_{61}O_{94}N_6F_0$	921	1 207
N6F1	$Y_{24}Al_{15}Si_{61}O_{93}N_6F_1$	883	1 184
N6F3	$Y_{24}Al_{15}Si_{61}O_{91}N_6F_3$	867	1 155
N12F1	$Y_{24}Al_{15}Si_{61}O_{87}N_{12}F_1$	894	1 228
N12F3	$Y_{24}Al_{15}Si_{61}O_{85}N_{12}F_3$	880	1 149
N18F1	$Y_{24}Al_{15}Si_{61}O_{81}N_{18}F_1$	942	1 254
N18F3	$Y_{24}Al_{15}Si_{61}O_{79}N_{18}F_3$	910	1 165

Y_2O_3 (99.99%)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,过孔径为 75 μm 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 1 550~1 580 ℃保温 2 h,熔化结束后经 1 h 匀速降温至 850 ℃,退火 2 h,经过 10 h 匀速冷却到 200 ℃,然后随炉冷却,整个实验过程中通入高纯 N_2 作保护气。退火结束后,从电阻炉中取出样品,制得 Y-Al-Si-O-N-F 基础玻璃。

1.2 微晶玻璃的制备

将所获得的基础玻璃切割成块状,置于加盖的小石英坩埚中并填埋于高纯石墨粉末中,炉膛内通 N_2 ,以 10 ℃/min 的升温速度将样品加热到核化温度(t_g+50 ℃),保温 5 h 后,以 10 ℃/min 的升温速度加热到晶化温度(t_c),保温 10 h,热处理结束后,关闭电炉的电源,样品随炉冷却到室温,然后将样品从电炉中移出。热处理后得到的微晶玻璃用去离子水清洗,置于干燥箱中 100 ℃干燥备用。

1.3 样品的结构与性能测试

NETZSCH 449PC 型差示扫描量热仪用于测量基础玻璃粉末样品的 DSC 曲线,测试样品用量为 5 mg,加热速率为 10 ℃/min,温度范围为室温至 1 300 ℃,测试过程中采用高纯氩气保护,测量误差为 ± 2 ℃。

所制备微晶玻璃粉末样品中的晶相通过 D/max 2500 型 X 射线衍射仪来鉴定。实验条件如下:Cu 靶,2 θ 的扫描范围为 10°~80°,扫描速度为 8 (°)/min,测试温度为室温。

微晶玻璃的微观形貌和晶相组成的成分通过 Sirion 200 型扫描电镜和 EDS 能谱分析仪检测。在

SEM测试之前,微晶玻璃样品先进行金相抛光处理。由于微晶玻璃样品的导电性差,抛光后的样品在SEM测试之前进行喷铂金处理。

采用HV-5型维氏显微硬度仪测量氧氮玻璃及其微晶玻璃的维氏硬度。样品的尺寸为10 mm×5 mm×10 mm,载荷为20 N,加载时间为15 s,每个试样取10个测试点,显微硬度值取其平均值。

将氧氮玻璃和氧氮微晶玻璃切磨成25 mm×5 mm×5 mm的试条,用长春CSS-44100型抗弯强度测定仪测量试样的三点弯曲强度。试验时,支点跨距为14.5 mm。每个试样测试5次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 氟和氮对基础玻璃析晶性能的影响

对所有基础氧氮玻璃进行DSC测试,从DSC曲线图中所制备的氧氮玻璃样品的玻璃转变温度(t_g)和析晶峰温度(t_c)列于表1中。图1所示为基础玻璃样品N6F1、N12F1和N18F1的DSC曲线。从表1中的数据可以看出,基础玻璃样品N6F0的玻璃转变温度(t_g)为921 °C,析晶温度(t_c)为1207 °C,用平衡浓度1%的F取代O后, t_g 和 t_c 有较大幅度的降低, t_g 和 t_c 分别降低38 °C和23 °C。当F含量进一步增加到3%时, t_g 降低到867 °C, t_c 降低到1155 °C。对于氮含量为12%和18%的玻璃样品,随着F含量的提高,玻璃的转变温度和析晶温度表现出类似的变化趋势。因此,F含量的增加同时降低了玻璃转变温度(t_g)和析晶温度(t_c),有利于基础玻璃的析晶。保持F含量为1%不变,玻璃样品N6F1的玻璃转变温度(t_g)为883 °C,析晶

温度(t_c)为1184 °C,N含量提高到12%后, t_g 和 t_c 均有小幅度的提高, t_g 和 t_c 分别提高11 °C和44 °C。当N含量进一步增加到18%, t_g 提高到942 °C, t_c 降低到1254 °C。因此,N和F的作用恰好相反,N含量的增加同时提高了玻璃转变温度(t_g)和析晶温度(t_c),降低了基础玻璃的析晶倾向。

可能的原因是,F在硅酸盐氧氮玻璃中是一种非桥阴离子,降低了玻璃中桥氮或桥氧的数量,形成了一定数量的非桥结构,对玻璃网络结构有较大的破坏作用,导致玻璃网络变得疏松。引入F元素后,氟原子可能取代部分的氧原子形成F—Si键,F—Si键的键能低于Si—O—Si键的键能,同时,氟原子与阳离子成键后,处于网络结构的终端,打断了玻璃的桥氧结构,可能会降低氧氮玻璃在高温时的黏度,使得离子的迁移变得更加容易,从而影响析晶机理,并影响后续的晶相的形成和所制备的微晶玻璃显微结构。N在硅酸盐玻璃中氮取代部分SiO₄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键要高。氮的引入强化了玻璃的网络结构,增加了玻璃的热稳定性,使得玻璃的析晶倾向减弱,基础玻璃的析晶温度升高。

2.2 微晶玻璃的析出晶相和显微结构

根据参考文献[13, 15]及DSC测试结果,确定基础玻璃的热处理在氮气气氛中,于 t_g+50 °C左右温度保温核化5 h, t_c 温度附近晶化10 h。各基础玻璃样品对应的具体热处理制度见表2。基础玻璃在气氛电炉中进行热处理,将制得的基础玻璃切割成块状,置于加盖的刚玉坩埚中并填埋于高纯石墨粉末中,整个实验过程中都通高纯氮气保护。

图2所示为微晶玻璃样品N6F0的XRD谱与析出晶相硅酸钇(Y₂Si₂O₇,ICCD卡片号32—1448),莫来石(Al₆Si₂O₁₃,ICCD卡片号10—0394)的标准图谱的对比图。图3所示为样品N6F0、N6F1、N6F3和N12F1晶化后的XRD谱;图4所示为样品N18F1和N18F3晶化后的XRD谱。各个微晶玻璃样品的析出晶相列于表2中。

由图2、3和4可以看出,各个微晶玻璃样品析出的主晶相均为Y₂Si₂O₇,但次晶相有所不同。当N含量为6%,F含量为0时,析出的主晶相为硅酸钇(Y₂Si₂O₇,ICCD卡片号22—1103),次晶相为莫来石(Al₆Si₂O₁₃,ICCD卡片号01—0613)。氟含量从1%增加到3%,主晶相都是硅钇矿(Y₂Si₂O₇),次晶相莫来石(Al₆Si₂O₁₃)。当N含量为12%,主晶相也是硅钇矿

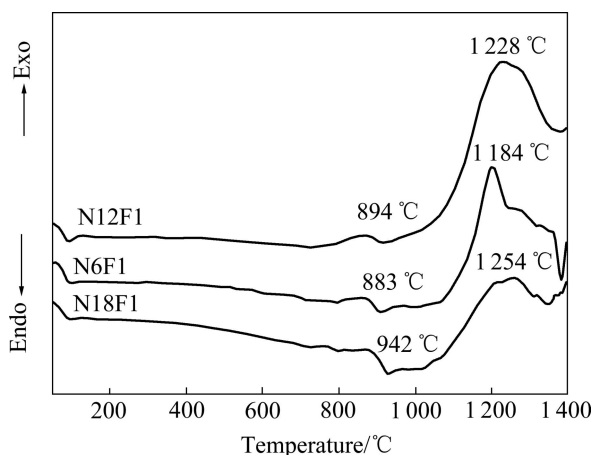


图1 基础玻璃样品N6F1、N12F1和N18F1的DSC曲线
Fig. 1 DSC curves of base glasses samples N6F1, N12F1 and N18F1

表 2 基础玻璃样品的热处理制度及微晶玻璃中的析出晶相

Table 2 Heat treatment conditions of base glasses and crystalline phases in glass-ceramics obtained

Sample No.	Heat treatment condition	Crystalline phase
N6F0	(950 °C, 5 h)+(1 200 °C, 10 h)	Yttrium Silicate($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
N6F1	(950 °C, 5 h)+(1 200 °C, 10 h)	Keivyite($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
N6F3	(950 °C, 5 h)+(1 150 °C, 10 h)	Keivyite($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
N12F1	(950 °C, 5 h)+(1 250 °C, 10 h)	Keivyite($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
N12F3	(950 °C, 5 h)+(1 150 °C, 10 h)	Keivyite($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), mullite($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$)
N18F1	(1 000 °C, 5 h)+(1 250 °C, 10 h)	Keivyite($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$
N18F3	(1 000 °C, 5 h)+(1 150 °C, 10 h)	Keivyite($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$

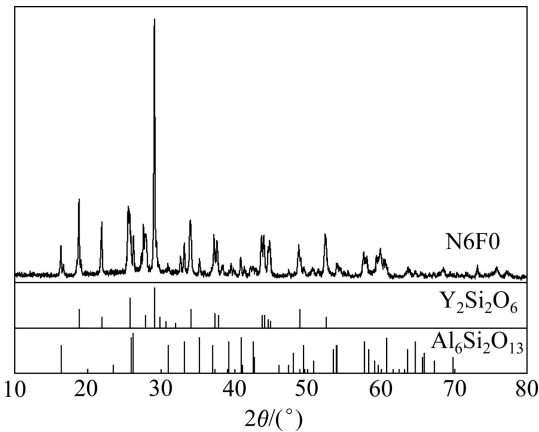


图 2 微晶玻璃样品 N6F0 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of crystallized glass-ceramics sample N6F0

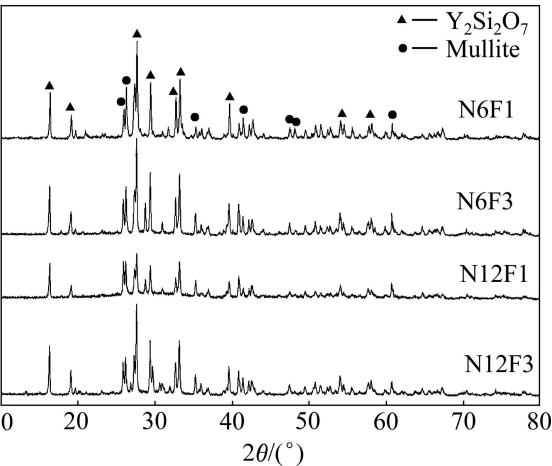


图 3 热处理后获得的微晶玻璃样品 N6F1、N6F3、N12F1 及 N12F3 的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of crystallized glass-ceramics samples N6F1, N6F3, N12F1 and N12F3

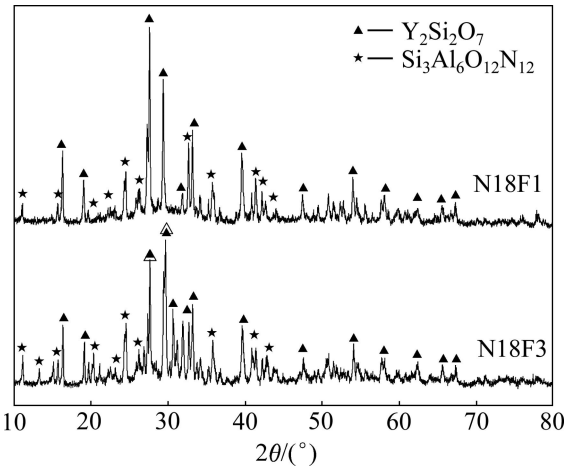


图 4 热处理后获得的微晶玻璃样品 N18F1 和 N18F3 的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of crystallized glass-ceramics samples N18F1 and N18F3 after heat treatment

($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)。硅酸钇和硅钇矿具有相同的化学组成，但晶格参数不同。基础玻璃样品 N6F0、N6F1 和 N6F3 晶化后析晶程度较高，而 N12F1 和 N12F3 晶化程度相对较低。N 含量提高到 18% 时，主晶相仍为硅钇矿 ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)，但次晶相为 $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ 。因此，当基础玻璃样品中 N 含量较高时，在较高的热处理温度下，部分 N 原子进入 Si、Al 和 O 形成的晶相的晶格中，参与晶相的形成，晶相由莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 转变成 $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ 。

微晶玻璃样品 N6F0 的 SEM 像和 EDS 能谱分析如图 5 所示，样品 N6F1、N6F3、N12F1 和 N12F3 的 SEM 像如图 6 所示。从图 5 可以看出，微晶玻璃样品中存在 3 种相，白色板条状晶体的 EDS 能谱分析显示 Y 与 Si 摩尔比为 1:1，结合 XRD 分析结果可确认其为硅钇矿 ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)，黑色的柱状晶体中 Al 与 Si 的摩尔

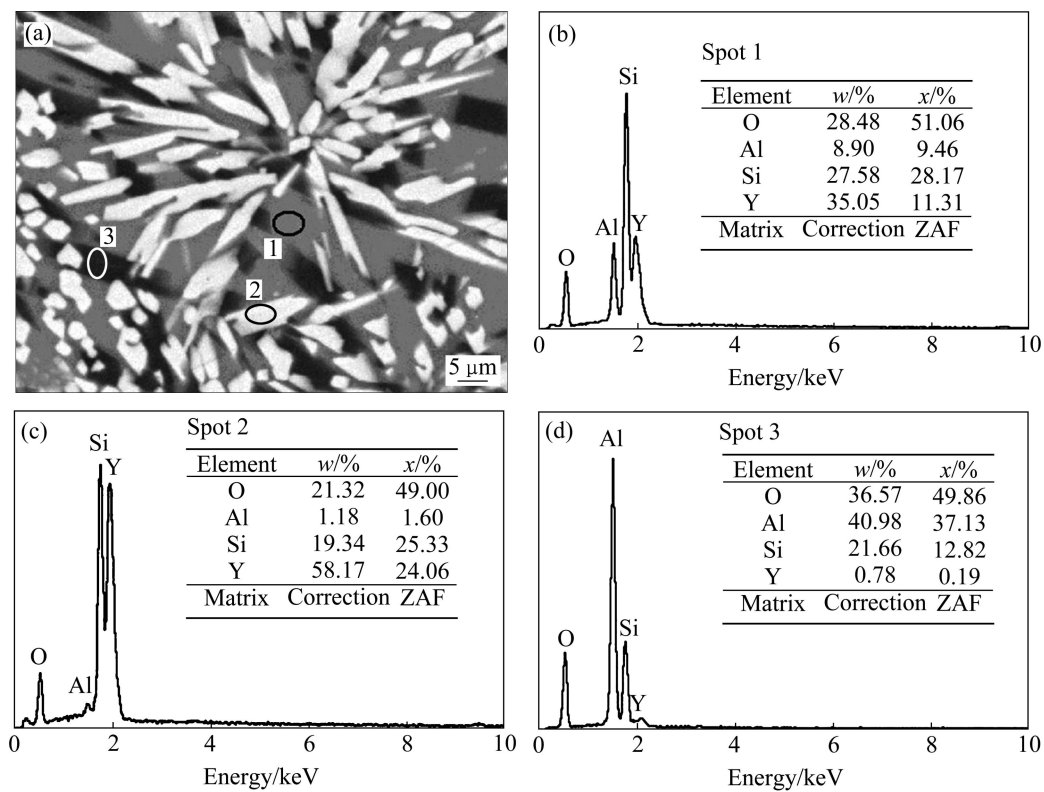


图 5 微晶玻璃样品 N6F0 的 SEM 像和 EDS 能谱分析

Fig. 5 SEM image and EDS spectra of crystallized glass-ceramics N6F0: (a) SEM image; (b) EDS spectrum of Spot 1; (c) EDS spectrum of Spot 2; (d) EDS spectrum of Spot 3

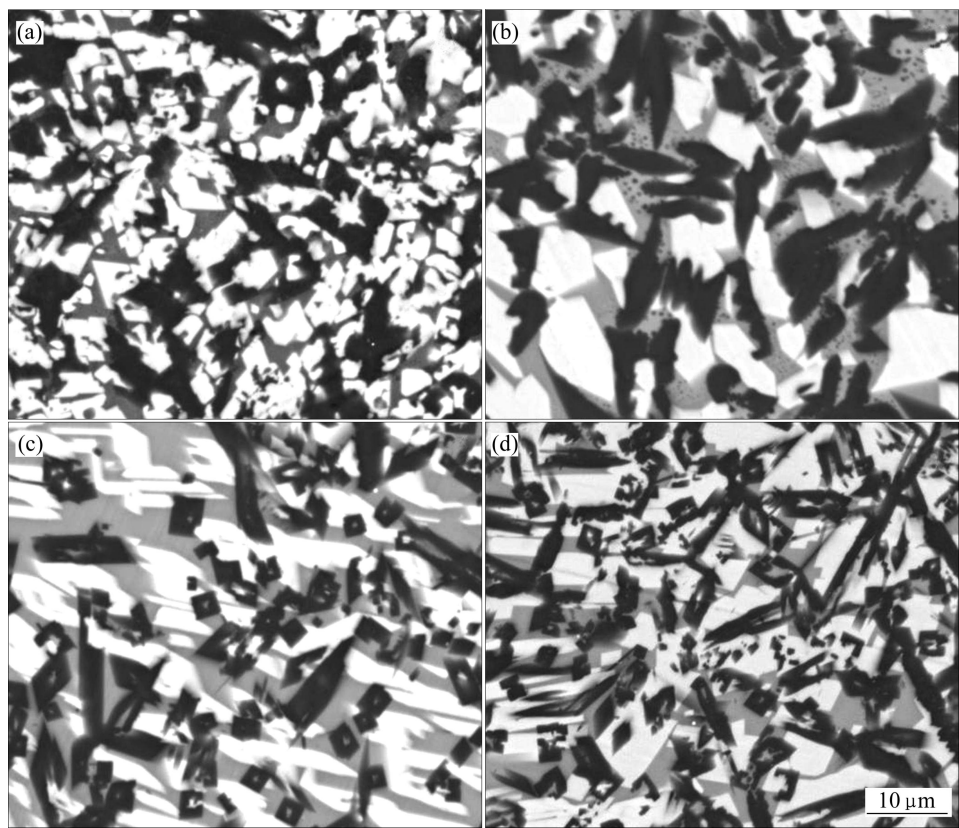


图 6 热处理后微晶玻璃样品的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of crystallized glass-ceramics: (a) N6F1; (b) N6F3; (c) N12F1; (d) N12F3

比约为 3:1, 结合 XRD 分析结果可确认其为莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), 灰色部分为残余玻璃相, EDS 能谱分析显示, $n(\text{Y}):n(\text{Al}):n(\text{Si}) \approx 11:9:20$, 而基础玻璃中的 $n(\text{Y}):n(\text{Al}):n(\text{Si}) \approx 10:6:20$, 可见, 基础玻璃在热处理后, 由于晶相的析出, 残余玻璃相中的 Al 和 Y 元素减少, Si 元素富集下来。同时, N 元素也主要富集于残余玻璃相中^[16], 使得微晶玻璃的显微硬度仍然较高。

对于 N 含量为 6% 的样品, 逐渐提高氟含量, 即氟含量分别为 0, 1% 和 3% 时, 晶相的种类没有明显的变化, 主要有两种晶相, 即 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, 但从 SEM 扫描电镜照片来看, 微晶玻璃的微观形貌还是发生了较大的变化。N6F1 样品相对 N6F0 而言, 加入 1% 的 F 后, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶粒尺寸较小, 由较规则的板条状转变成不规则分布的片状晶体, 莫来石也由柱状晶转变成块状晶体。N6F3 样品 F 含量增加到 3%, 导致 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和莫来石晶体变得粗大, 晶粒长度为 5~10 μm , 而且莫来石的含量有所提高, 基础玻璃相的含量较低。对于 N 含量为 12% 的微晶玻璃样品 N12F1 和 N12F3, 明显可以看出, 微晶玻璃中的 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和莫来石晶体尺寸较小, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 为片状, 而莫来石的形状和分布都很不规则, 晶粒尺寸也大小不一, 其中残余玻璃相的含量相对 N 含量为 6% 的样品要高得多。结合图 6 中的 SEM 像与图 3 中的 XRD 谱可以看出, 当 N 含量为 6% 时, 随着 F 含量的增加, 玻璃的析晶程度提高, 晶粒尺寸也相对增大, 这一点可以说明 F 的引入有利于微晶玻璃的析晶。而保持 F 含量不变, 随着 N 含量的增加到 12% 时, 玻璃的析晶程度有所降低, 晶粒尺寸也减小。

图 7 所示为微晶玻璃样品 N18F1 和 N18F3 氧氮微晶玻璃样品的 SEM 像。由图 7 可以看出, 相比于 N 含量为 6% 和 12% 的微晶玻璃样品, 当 N 含量升高至 18% 时, 氧氮微晶玻璃样品的析出相发生了改变。样品 N18F1 和 N18F3 的主晶相为硅钇矿 ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), 次晶相为 $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ 。从图 7 中可以明显地看出, 亮白色的硅钇矿 ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) 晶体为薄片状, 黑色的柱状 $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ 晶相散落分布于硅钇矿之间。样品 N18F3 相对于 N18F1 而言, 晶粒尺寸较为细小, 柱状晶 $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ 的直径均小于 1 μm , 呈立体分布, 晶体的长径比(长度与直径的比值)较大, 有利于微晶玻璃力学性能的提高。在本实验中, 制备的微晶玻璃由于二硅酸钇或硅钇矿 ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)、莫来石 ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) 相和 $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$ 相的析出, 微晶玻璃中的残余玻璃相富集了 Si 和 N。氧氮玻璃中 N 含量的增加能提高其力学性能。

2.3 玻璃及微晶玻璃的力学性能

Y-Si-Al-O-N-F 玻璃及其微晶玻璃的抗弯强度及显微硬度如表 3 所列。氧氮微晶玻璃与相应的基础氧氮玻璃相比, 显示出更高的抗弯强度和显微硬度, 尤其是抗弯强度有较大幅度的提高。从表 3 中可以看出, 最高抗弯强度值为 (196 ± 5) MPa, 即含有 18%N 和含 3%F 的微晶玻璃样品。一般而言, 抗弯强度和显微硬度的值随 F 含量的增加而降低。

显微硬度值取决于微晶玻璃结构中不同相的比例、晶体的尺寸以及各个晶体的硬度值。F 和 N 对氧氮微晶玻璃的显微硬度的影响趋势不一样。显微硬度与抗弯强度相比, 对显微结构、晶相的形态、晶体尺寸的变化更为敏感, 抗弯强度与组成相的含量的关系更大。F 元素一般对氧氮玻璃的抗弯强度和显微硬度有消极的影响, 但是 N 对其有显著的提高^[18-20]。本实验中, 微晶玻璃的抗弯强度随 N 含量的增加而增大, 但是, 显微硬度并未呈现类似的变化趋势, 与 F 含量或 N 含量有关, 微晶玻璃比相应的玻璃具有更高的硬度值, 硬度值并未随 F 含量或 N 含量的变化呈现

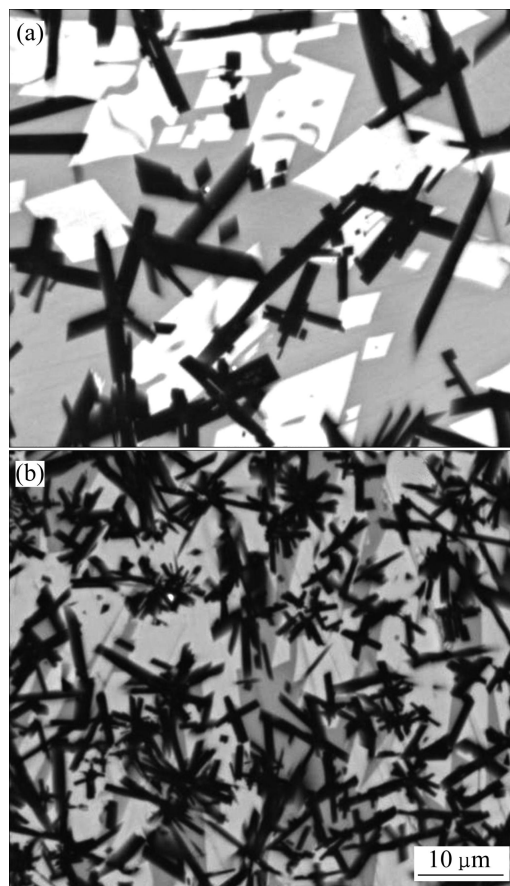


图 7 热处理后的微晶玻璃样品的 SEM 像
Fig. 7 SEM images of crystallized glass-ceramics: (a) N18F1; (b) N18F3

表 3 N 或 F 含量对 Y-Si-Al-O-N-F 玻璃及其微晶玻璃抗弯强度及显微硬度的影响

Table 3 Bending strength and hardness of Y-Si-Al-O-N-F glasses and glass-ceramics as function of nitrogen or fluorine content

Sample No.	Glass		Glass-ceramics	
	Bending strength/MPa	Hardness/GPa	Bending strength/MPa	Hardness/GPa
N6F0	126	7.9	162	8.6
N6F1	116	7.2	176	8.2
N6F3	82	6.8	172	8.1
N12F1	93	7.5	175	8.8
N12F3	84	7.3	180	8.4
N18F1	116	7.7	185	8.7
N18F3	109	7.5	196	8.8

明显的趋势, 这可能是因为析晶所导致的显微结构的复杂性。总而言之, 基础玻璃在热处理后所制备的微晶玻璃的力学性能相对各自的基础玻璃而言有了较大幅度的提高。

本实验中对不同 F 含量和氮含量的基础玻璃进行热处理制得的微晶玻璃样品中的主晶相都为 $Y_2Si_2O_7$ 。 $Y_2Si_2O_7$ 晶相具有低弹性模量、低热膨胀系数、低热导率以及优良的抗热腐蚀性能和抗摩擦磨损性能, 可用于热障涂层材料、高温结构材料和抗磨损材料等。同时, $Y_2Si_2O_7$ 还具有良好的可机械加工性能, 能够加工成复杂形状的工件。该材料可应用于航空发动机或涡轮叶片等耐高温部件, 应用前景良好。因此, 组成为 Y-Si-Al-O-N-F 的基础玻璃是制备 $Y_2Si_2O_7$ 基微晶玻璃或 $Y_2Si_2O_7/\beta$ -sialon 复合材料的良好基质材料。

3 结论

1) F 的引入降低了玻璃的玻璃转变温度和析晶温度, 并对微晶玻璃的微观结构以及晶体的尺寸和形貌产生了一定的影响; N 的引入提高了玻璃的玻璃转变温度和析晶温度, 使得基础玻璃的析晶变得困难, 并对析出晶相和微观结构产生了影响。

2) 基础玻璃样品经热处理后析出的主晶相为 $Y_2Si_2O_7$, 当 N 含量为 6%或 12%时, 次晶相为莫来石,

当 N 含量为 18%时, 次晶相转变成 $Si_3Al_6O_{12}N_2$ 。

3) 微晶玻璃的显微硬度和抗弯强度高于基础玻璃的显微硬度和抗弯强度。

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 Research, 1986, 16(1): 29-46.

[3] 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.

[4] 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.

[5] PETERSON I M, TIEN T Y. Thermal expansion and glass transition temperatures of Y-Mg-Si-Al-O-N glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78: 1977-1979.

[6] 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.

[7] 李秀英, 左成钢, 肖卓豪, 卢安贤. Y-Mg-Si-Al-O-N 氧氮微晶玻璃的制备[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(4): 17-21.

LI Xiu-ying, ZUO Cheng-gang, XIAO Zhuo-hao, LU An-xian. Preparation of Y-Mg-Si-Al-O-N oxynitride glass-ceramic[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(4): 17-21.

[8] THOMAS G, AHN C, WEISS J. Characterization and crystallization of Y-Si-Al-O-N glass[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1982, 65(11): 185-188.

[9] DINGER T R, RAI R S, THOMAS G. Crystallization behavior of a glass in the Y_2O_3 - SiO_2 -AlN system[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71(4): 236-244.

[10] 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.

[11] HAMPSHIRE S, NESTOR E, FLYNN R, BESSON J L, ROUXEL T, LEMERCIER H. Yttrium oxynitride glasses: Properties and potential for crystallization to glass-ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1994, 14: 261-273.

[12] LIDDELL K, THOMPSON D P. Heat treatment of wollastonite type Y-Si-Al-O-N glasses[J]. Journal of Material Science, 1997,

- 32(4): 887–892.
- [13] 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.
- [14] BESSON J L, LEMERCIER H, ROUXEL T, TROLLIARD G. Yttrium salin glasses: Nucleation and crystallization of $Y_{35}Si_{45}Al_{20}O_{83}N_{17}$ [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, 211(1/2): 1–21.
- [15] 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.
- [16] RAFFERTY A, CLIFFORD A, HILL R, WOOD D, SAMUNEVA B, DIMITROVA-LUKACS M. Influence of fluorine content in apatite mullite glass ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(11): 2833–2838.
- [17] GUSEVA E Y, GULYUKIN M N. Effect of fluoride additives on glass formation in the SiO_2 -CaO- Al_2O_3 system[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, 38(9): 962–965.
- [18] ROESKY R, VARNER J R. Influence of thermal history on the crystallization behaviour and hardness of a glass-ceramic[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(5): 1129–1130.
- [19] CHYUNG K, WUSIRIKA R R. SiO_2 - Al_2O_3 -N glass for production of oxynitride glass-ceramics: USA, 4070198[P]. 1978–01–24.
- [20] LEDERER K, DECKWERTH M, RUSSEL C. Zirconia-doped Mg-Ca-Al-Si-O-N glasses: Crystallization[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 224: 109–121.

(编辑 龙怀中)