

文章编号: 1000-324X(2007)06-1233-06

## Si-Al-Zr-O 系非晶晶化过程研究

谭小平, 梁叔全, 张 勇, 唐 艳, 钟 杰

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 借助 DSC、XRD、SEM 和 TEM 等技术探讨了 Si-Al-Zr-O(SAZ) 系非晶的原位受控晶化过程. 结果表明, SAZ 系非晶在 900°C 左右存在分相, 形成富 Si 区和富 Zr、Al 区. 在 920~950°C 间, 开始成核析出初晶相四方氧化锆, 并从富 Al 区形成 Al-Si 尖晶石相. 当温度升高至 1000°C 时, 莫来石晶相开始生成. 温度进一步升高, Al-Si 尖晶石相消失, 四方氧化锆、莫来石成为主晶相, 同时生成了方石英. 其中, 莫来石是通过过渡相 Al-Si 尖晶石与非晶二氧化硅反应得到.

**关 键 词:** SAZ 系非晶; 相演变; 显微结构变化

**中图分类号:** TQ171 **文献标识码:** A

## Crystallization Behaviour of the Si-Al-Zr-O Amorphous Bulk

TAN Xiao-Ping, LIANG Shu-Quan, ZHANG Yong, TANG Yan, ZHONG Jie

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

**Abstract:** The *in situ* controlled crystallizing process of Si-Al-Zr-O(SAZ) amorphous bulk was investigated by DSC, XRD, SEM and TEM techniques. The amorphous undergoes structural changes by treating at different temperatures. Phase segregation occurs at about 900°C, resulting in the formation of Si-rich and Al, Zr-rich regions. The t-ZrO<sub>2</sub> is crystallized from the Al, Zr-rich region at 920–950°C followed by poorly defined Al-Si spinel. With the increase of temperature up to 1000°C, mullite forms by reaction between Al-Si spinel and amorphous silica. The main crystalline phases identified are t-ZrO<sub>2</sub>, mullite and some cristobalite with the spinel disappearing above 1000°C.

**Key words:** SAZ amorphous bulk; phase development; microstructure change

## 1 引言

近年来, 纳米材料由于具有独特的优良性能一直是材料界研究的热点. 目前, 已成功地制备出多种陶瓷纳米粉体, 但通过纳米粉体来烧结制备纳米微晶陶瓷制品却十分困难. 然而, 通过在玻璃中原位析晶技术可较容易地获得晶粒尺寸为纳米级且结构均匀的微晶陶瓷. 这种方法已成功应用于 Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 等系统玻璃陶瓷的研制<sup>[1]</sup>. 但在 SAZ 系中氧化锆-莫来石微晶陶瓷几乎没有什么报道, 主要是因为 SAZ 系母体非晶熔制温度高, 成型温度范围窄, 析晶倾向大, 要获得组成均匀、致

密无气孔的非晶体有较大的技术难度. 本课题组通过合理的配方设计和添加剂选择, 降低熔制温度, 拓宽成型范围, 在 1650~1700°C 温度下熔制, 经超快速冷却获得了 SAZ 均匀致密的非晶体. 并在一些文章中探讨了热处理温度对晶体颗粒以及力学性能的影响<sup>[2-4]</sup>. 该工作将着重通过 DSC、XRD、SEM 和 TEM 等技术对 SAZ 系非晶在晶化过程中的热相转变、成核析晶进行研究.

## 2 实验

化学组成选择在 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系统三元相图中莫来石相区邻近斜锆石相区的范围内, 具体

收稿日期: 2006-11-09, 收到修改稿日期: 2007-01-05

基金项目: 国家 863 项目 (2003AA332040)

作者简介: 谭小平 (1975-), 女, 博士研究生. E-mail: tanxiaoping\_hn@163.com

组分见表 1. 各组分分别以相应的分析纯氧化物原料引入. 按配方依次称取各原料组分, 充分研磨混匀后, 置入刚玉坩埚内, 用硅钼棒电炉加热, 于 1650~1700°C 下保温 2~4h, 将高温熔融体倒入不锈钢容器内的冷水中得到白色透明的非晶体, 再次将非晶体粉碎、球磨 1~2h, 于 1690°C 下重熔 2h 后, 将均匀的液体倒在不锈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, 结果表明非晶组成与设计组成基本一致. 然后对非晶体在不同温度下热处理后, 得到所需样品.

采用 409PC 差示扫描量热分析仪对 SAZ 系非晶粉末试样进行热分析; 用 D/max2000 型 X 射线衍射仪 (Cu K $\alpha$  靶) 对粉末试样进行物相分析, 其中, 单斜氧化锆含量通过下列方程计算得到<sup>[5]</sup>:

$$V_m = \frac{PX_m}{1 + (P-1)X_m} \quad (1)$$

$$X_m = \frac{I_{m(\bar{1}11)} - I_{m(111)}}{I_{m(\bar{1}11)} + I_{m(111)} + I_{t(101)}} \quad (2)$$

式中  $P = 1.340$ ,  $I_m$  和  $I_t$  分别是 m-ZrO<sub>2</sub> (单斜氧化锆) 和 t-ZrO<sub>2</sub> (四方氧化锆) 的相对衍射强度.

采用 Sirion200 的扫描电镜和 Tecnai G220 透射电镜观察显微结构随热处理温度的变化. 前者试样为块体, 后者为粉末. 用 NEXUS-470 红外光谱仪测定非晶内各种基团在晶化过程中的变化.

表 1 SAZ 系非晶的组成 (wt%)

Table 1 Compositions of SAZ glasses (wt%)

No.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Other
SAZ1	40	40	15	5
SAZ2	37	40	18	5
SAZ3	35	40	20	5

### 3 结果和讨论

#### 3.1 热分析

图 1 是 SAZ1, SAZ2 和 SAZ3 试样的 DSC 曲线 (升温速率为 10°C/min). 从图中可以看出, 在 1000~1060°C 之间都存在一个大而尖的析晶峰, 峰值温度分别为 1051、1022 和 1007°C; 1160°C 左右有一个不明显的小峰, 且随着 ZrO<sub>2</sub> 含量增加, 第一析晶峰温度逐步降低, 其中 SAZ1 配方的温度比 SAZ3 配方的降低了约 50°C. (第二析晶峰因不明显, 难以辨别) 而低的放热峰温度表明非晶内晶体析出时克服成核与析晶势垒所需要的能量在较低

温度下就能满足, 析晶趋势增强. 这证实氧化锆能促进非晶析晶.

随着 ZrO<sub>2</sub> 增加, 非晶析晶峰峰形也相应地发生变化. 软化吸收峰越来越小, 第一析晶峰变得越来越尖锐, 峰形更对称, 第二析晶峰越来越明显. 而尖锐的放热峰峰形表明非晶析晶速率快, 在极窄的温度区间内就完成. 这表明 ZrO<sub>2</sub> 有利于提高非晶的析晶速度.

#### 3.2 SAZ 非晶分相、成核与初晶相析出

根据非晶的 DSC 曲线, 选取不同的温度点对非晶进行热处理.

图 2(a) 为 SAZ3 号配方试样经 900°C 保温 2h 后腐蚀表面的扫描电镜照片, 图中清晰可见均匀分布的球形状体从非晶中分离析出, 而此时样品 XRD 分析仍是非晶, 这是析晶成核的前奏, 预示内部核化均匀, 有利于整体晶化. 当温度升高至 920°C, 球状体聚集粗化, 见图 2(b), 此时明显可见两种深浅衬度不同的两相. XRD 分析仍呈典型的非晶馒头峰. 为了进一步了解其中的变化, 将该试样放在透射电镜下观察, 如图 3 所示. 图中同样存在两种不同衬度的粒子, 从其电子衍射花样来看, 基本上还是非晶, 但也隐约可见微晶的衍射环特征. 这说明在该温度下, 非晶中已经开始大量成核. 由于晶粒很小, 衍射峰宽化, X 射线未能检测出结果. 通过对图中两种不同衬度的粒子聚集区 (图 3(b) 中标志为 1, 2) 进行能谱分析, 结果表明, 较浅衬度的区域 1 组成中富含 Si, 而较深衬度的区域 2 组成中富含 Al 和 Zr, 具体见图 4. 随着温度进一步升高, 聚集状消失, 得到粒子非常细小的均匀致密体, 如图 2(c) 所示.

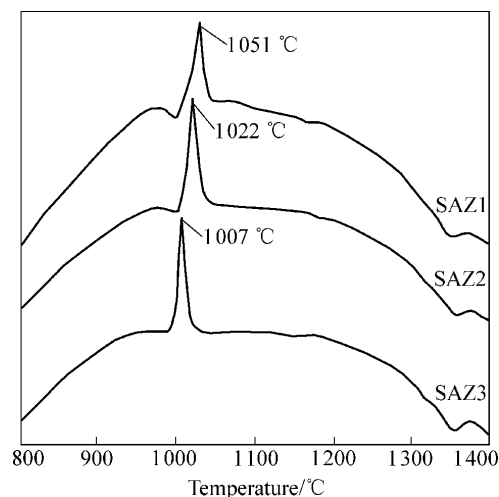


图 1 非晶试样的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the amorphous samples

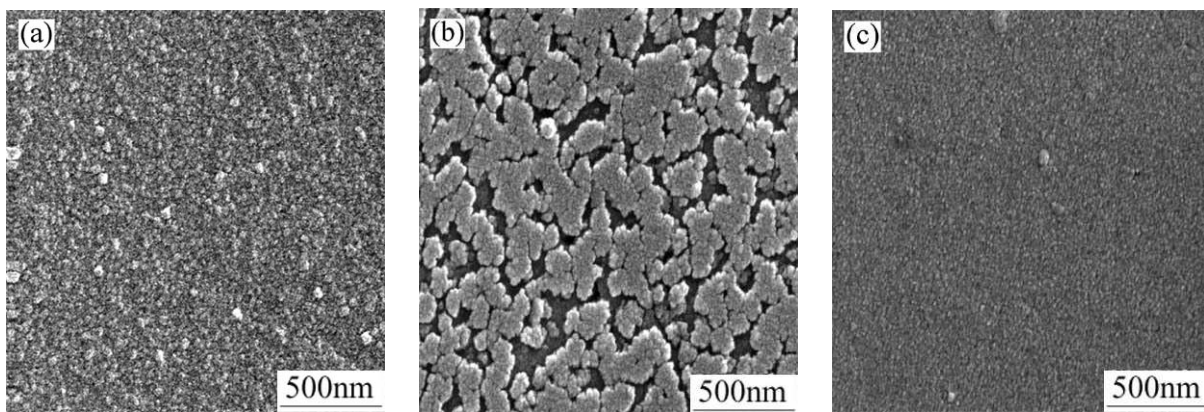


图 2 不同温度预处理后 SAZ3 试样的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of SAZ3 samples pretreated at different temperatures

(a) 900°C; (b) 920°C; (c) 1000°C

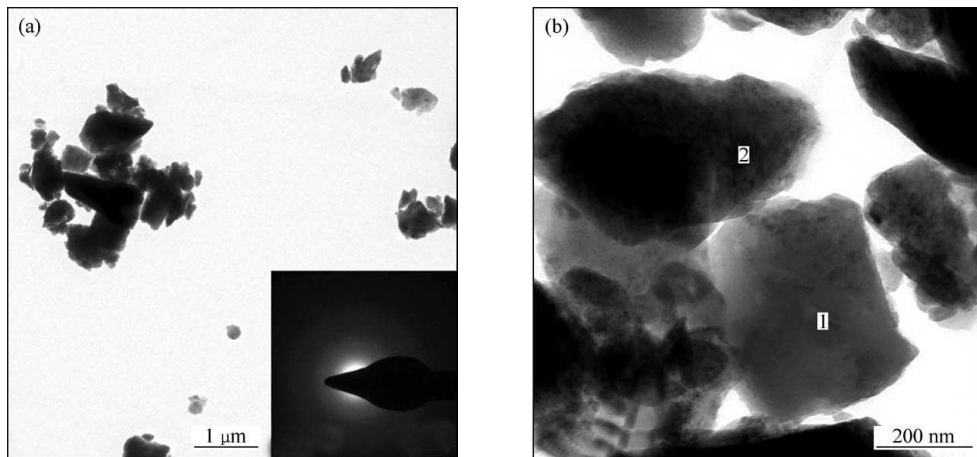


图 3 920°C 热处理后 SAZ3 试样的 TEM 照片

Fig. 3 TEM micrographs of SAZ3 sample heat treated at 920°C

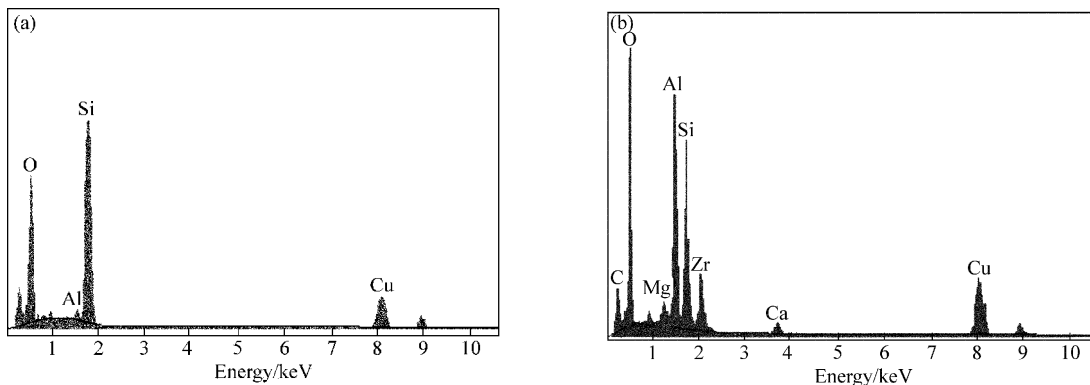


图 4 920°C 热处理后 SAZ3 试样 (a) 区域 1 和 (b) 区域 2 的 EDS 分析结果

Fig. 4 EDS patterns of (a) area 1 and (b) area 2 for SAZ3 sample heat treated at 920°C

大量研究表明, 当  $\text{ZrO}_2$  作为非晶晶核剂时, 非晶中最先析出的晶相往往是  $t\text{-ZrO}_2$ , 结合 XRD 和 EDS 分析, 可以初步推断首先从富 Zr、Al 区析出了  $t\text{-ZrO}_2$ . 当经 1000 °C 热处理后, SAZ3 非晶析晶更加明显, 在其电子衍射花样 (图 5) 中, 可见典型的多晶衍射环和单晶衍射斑点. XRD 分析, 此时已析出  $t\text{-ZrO}_2$  和微量莫来石. 从 TEM 照片中可以发现, 主要存在三个不同衬度的区域: 白

色、灰白色以及黑色区. 其中, 大部分白色颗粒都非常细小, 较均匀地分散于其他区域间, 同时发现一白色大颗粒, 呈变形椭球状, 边界明显, 其电子衍射花样为一套完整的单晶衍射斑点 (图 5(a)), 经标定为  $t\text{-ZrO}_2$  的  $[1\bar{1}0]$  轴向. 由此可以得知, 在图 5(b) 中, 白色区为  $t\text{-ZrO}_2$ , 而灰白色和黑色区分别是莫来石和非晶.

### 3.3 SAZ 非晶在晶化过程中的相转变过程分析

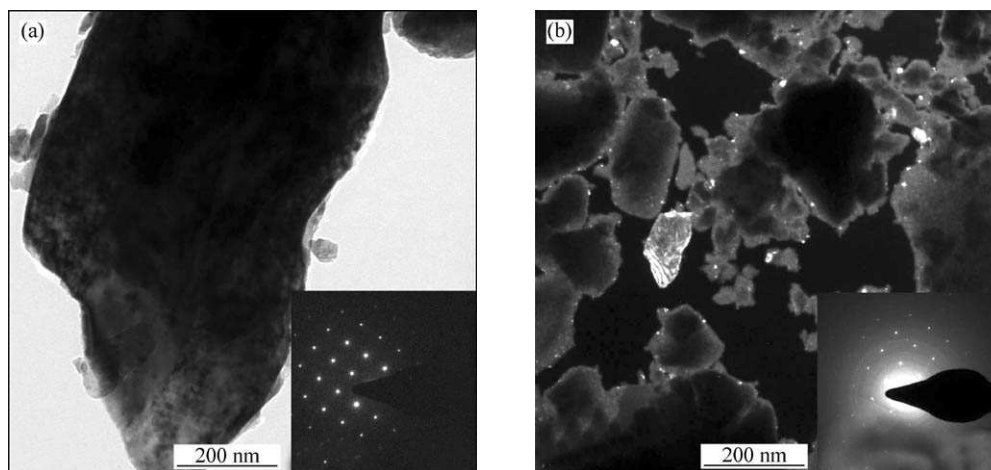


图 5 1000°C 热处理后 SAZ3 试样的 TEM 照片及电子衍射图

Fig. 5 TEM micrographs and corresponding diffraction pattern of SAZ3 sample heat treated at 1000°C

(a) Bright field image and diffraction pattern for t-ZrO<sub>2</sub> along [110] zone axis; (b) Dark-field image and corresponding diffraction pattern

通过对样品的不同温度热处理, 探讨了 SAZ 非晶在核化、晶化过程的物相变化. 结果表明, SAZ1、SAZ2 和 SAZ3 的相转变基本相似. 图 6, 7 和 8 分别是 SAZ1, SAZ2 和 SAZ3 非晶在不同温度下热处理样品的 XRD 谱图. 从图中可以发现, SAZ1、SAZ3 样品分别经 940、920°C 热处理后, 未见晶体衍射峰, 仍是非晶; 而经 950°C 处理后, SAZ2、SAZ3 试样中, t-ZrO<sub>2</sub> 晶体开始析出, 同

时检测到微弱的 Al-Si 尖晶石相; 而 SAZ1 试样经 960°C 处理后也观察到相同现象. 加热到 1000°C 时, 在 SAZ2、SAZ3 试样中, t-ZrO<sub>2</sub>、尖晶石相的衍射增强, 同时检测到莫来石峰的存在; 而在 SAZ1 试样中, 只有 t-ZrO<sub>2</sub>、莫来石、尖晶石相已消失. 经 950°C 预处理 2h 后再在 1100°C 时热处理 1h 后, SAZ1、SAZ2 和 SAZ3 试样完全不透明, 整体晶化; Al-Si 尖晶石相消失, t-ZrO<sub>2</sub>、莫来石、方石英成为主晶相. 该分析表明, SAZ 系非晶在析晶过程中存在一个亚稳相尖晶石相, 它容易与非晶二氧化硅反应生成莫来石. 这与 Campos A L 和 Emilija Tkalec 报道的结果一样 [6,7]. 经 1100°C 晶化处理后的样品, 发现有少量 m-ZrO<sub>2</sub> 晶体生成, 说明在该温度下, 有部分 t-ZrO<sub>2</sub> 晶粒已经长大, 超过了其自发相变的临界尺寸, 开始转变为 m-ZrO<sub>2</sub> 晶粒 [8]. 晶化温度升高至 1200°C 时, 检测到堇青石相. 继续升温至 1250°C 时, 无其他新相生成, 仅 m-ZrO<sub>2</sub> 含量明显增加, 如表 2.

图 9 为 SAZ1 经不同热处理后的试样在 400~

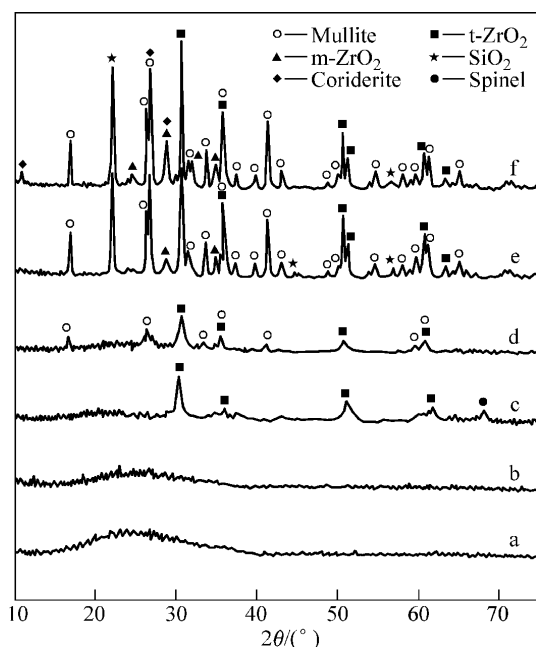


图 6 SAZ1 非晶在不同温度下热处理样品的 XRD 谱图  
Fig. 6 XRD patterns of SAZ1 samples heat treated at different temperatures

a: Amorphous; b: 940°C; c: 960°C; d: 1000°C; e: 950/1100°C; f: 950/1200°C

表 2 不同温度热处理后样品的 m-ZrO<sub>2</sub> 体积含量

Table 2 Volume fractions of m-ZrO<sub>2</sub> for the samples heat treated at different temperatures

Heat-treated temperature/°C	V <sub>m</sub> /%		
	SAZ3	SAZ2	SAZ1
1100	4.9	5.3	10.2
1150	20.1	23.9	25.1
1200	42.8	40.6	39.0
1250	58.1	54.7	51.8

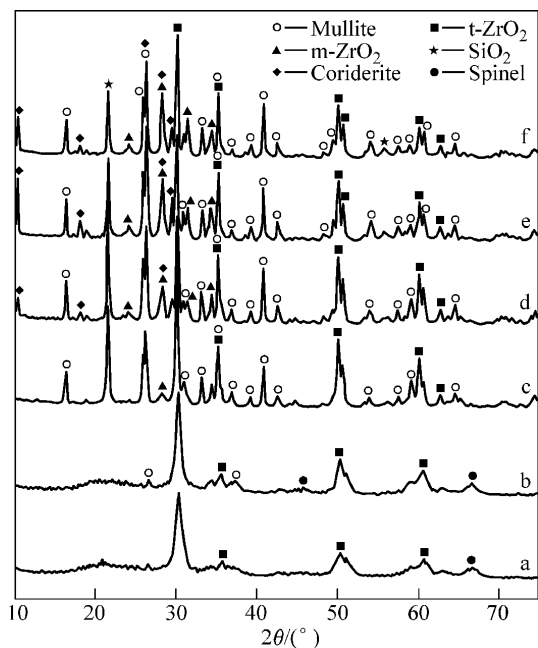


图 7 SAZ2 非晶在不同温度下热处理样品的 XRD 谱图  
Fig. 7 XRD patterns of SAZ2 samples heat treated at different temperatures

a: 950°C; b: 1000°C; c: 950/1100°C; d: 950/1150°C; e: 950/1200°C; f: 950/1250°C

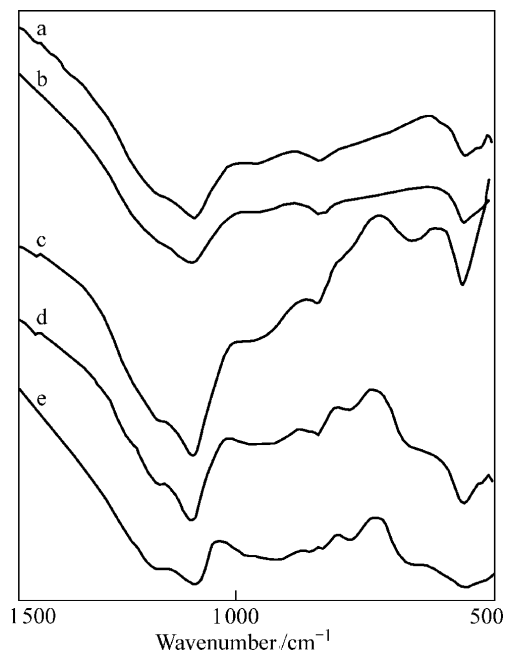


图 9 SAZ1 试样经不同温度热处理后的红外光谱图  
Fig. 9 IR spectra of SAZ1 samples heat treated at different temperatures

a: Amorphous; b: 940°C; c: 960°C; d: 1000°C; e: 950/1100°C

1500cm<sup>-1</sup> 的 IR 光谱图. 由图可以看出, 经过 940°C 预处理的试样, 其红外光谱与非晶试样的谱图相似. 在 1090 和 460cm<sup>-1</sup> 附近吸收带, 对应 Si-O 键

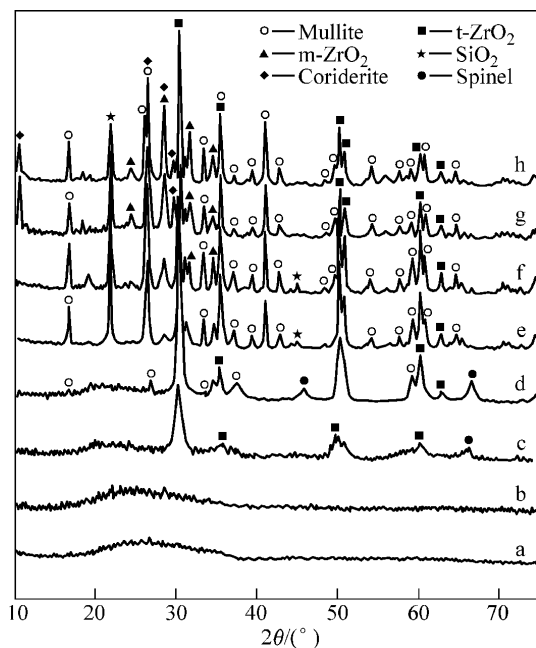


图 8 SAZ3 非晶在不同温度下热处理样品的 XRD 谱图  
Fig. 8 XRD patterns of SAZ3 samples heat treated at different temperatures

a: Amorphous; b: 920°C; c: 950°C; d: 1000°C; e: 950/1100°C; f: 950/1150°C; g: 950/1200°C; h: 950/1250°C

振动吸收; 830cm<sup>-1</sup> 附近的吸收带对应 Al-O 键<sup>[9]</sup>. 随着温度升高至 960°C, 在 610cm<sup>-1</sup> 附近发现 Zr-O 键的振动特征吸收, 表明氧化锆形成<sup>[10]</sup>. 与其他试样相比, 经 1000°C 预处理和 1100°C 晶化样品的红外光谱 (谱线 d、e), 在 700~1000cm<sup>-1</sup> 有个突变, 该突变区域正是莫来石光谱区域, 表明莫来石形成<sup>[11,12]</sup>. 这也从 XRD 分析结果得到证实. 随着晶化温度进一步升高, 红外谱线的形状没有变化, Si-O-Si 特征峰向高频稍有移动, 析晶更明显, 最终形成方石英.

通过 XRD 和 IR 分析, SAZ 系非晶在热处理过程中, 其相转变结果可简单表示为如下三个过程:

SAZ amorphous state I→SAZ amorphous state II+t-ZrO<sub>2</sub>

SAZ amorphous state II→spinel+amorphous SiO<sub>2</sub>

Spinel+amorphous SiO<sub>2</sub>→mullite+cristobalite

## 4 结论

SAZ 系非晶通过不同温度热处理后, 其结构发生如下演变: 900°C 左右出现分相现象, 形成富 Si 区和富 Zr、Al 区, 随着温度升高, 分相更明显. 在 920~950°C 间, 开始成核析出初晶相四方氧化锆, 并从富 Al 区形成 Al-Si 尖晶石相. 当温度升高至 1000°C 时, 莫来石晶相开始生成; 温度进一

步升高, Al-Si 尖晶石相消失, 四方氧化锆、莫来石成为主晶相, 同时有方石英生成. 莫来石是通过过渡相 Al-Si 尖晶石与非晶二氧化硅反应得到, 过剩的非晶二氧化硅转化为方石英.

## 参考文献

- [1] 肖汉宁, 彭文琴, 邓春明. 中国陶瓷, 2000, **36** (5): 31–33.
- [2] 谭小平, 梁叔全, 李少强, 等 (TAN Xiao-Ping, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (4): 906–912.
- [3] Liang Shuquan, Tan Xiaoping, Li Shaoqiang, *et al.* *Nanoscience*, 2006, **11** (1): 27–31.
- [4] 梁叔全, 李少强, 谭小平, 等. 中国有色金属学报, 2005, **15** (9): 1358–1362.
- [5] Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67** (6): C-119–C-121.
- [6] Emilija Tkalec, Stanislav Kurajica, Hrvoje Ivankovic. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2005, **25** (5): 613–626.
- [7] Campos A L, Silva N T, Melo F C L, *et al.* *J. Non-Cryst Solids*, 2002, **304** (1): 19–24.
- [8] Mcpherson R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (3): 297–298.
- [9] Jin Xi-Hai, Gao Lian, Guo Jing-Kun. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2002, **22** (8): 1307–1311.
- [10] Popa M, JOSé M, Calderón M, *et al.* *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **297** (2-3): 290–300.
- [11] Mackenzie K J D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55** (2): 68–71.
- [12] Dong X L, William J T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (4): 964–969.