

文章编号: 1000-324X(2006)04-0906-07

非晶晶化法制备 Si-Al-Zr-O 系超微细晶复相陶瓷

谭小平, 梁叔全, 李少强, 唐 艳
(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在 1650~1700°C 下制备了 Si-Al-Zr-O(SAZ) 溶胶, 经快速冷却获得均匀致密的 SAZ 系非晶体, 经梯度热处理得到 SAZ 系超微细晶复相陶瓷. 结合示差扫描量热分析 (DSC)、红外光谱 (IR)、X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 等技术以及 Vicker 压痕法, 研究了相关超微细晶复相陶瓷结构和性能随热处理温度的变化. 结果表明, SAZ 系非晶体在 950°C 时开始析出四方氧化锆, 1100°C 时晶化基本完成, 主晶相为莫来石和四方氧化锆, 晶粒尺寸为 10~40nm; 温度升高至 1200°C, 晶粒迅速长大至 0.5 μ m 左右, 部分四方氧化锆向单斜氧化锆的转变. 样品的显微硬度和断裂韧性经 1150°C 热处理后均达到最大, 分别为 12.6GPa 和 4.32MPa·m^{1/2}.

关 键 词: Si-Al-Zr-O 系; 非晶; 热处理; 结构; 性能

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

莫来石作为其主晶相之一的 Si-Al-Zr-O(SAZ) 系超微细晶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^[1]. 氧化锆颗粒的引入, 有可能在保持其高温特性的同时, 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^[2~6]. 但这些良好的性能均与材料的细晶结构密切相关^[7]. 传统的烧结法由于烧结温度过高难以控制该体系材料的显微结构. 本文借鉴玻璃的熔制技术, 通过合理的配方设计和添加剂选择, 在 1650~1700°C 下熔制, 快速冷却获得高氧化锆含量的 SAZ 均匀致密的非晶体, 然后通过有效控制热处理工艺, 在 1100~1200°C 制得全致密的 SAZ 系超微细晶复相陶瓷材料.

2 实验

2.1 化学组成的确定

化学组成选择在 SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ 系统三元相图中莫来石相区内邻近斜锆石相区的范围内. 各组分分别以相应的分析纯氧化物原料引入. 其范围如下: 30~45wt% SiO₂、30~50wt% Al₂O₃、10~25wt% ZrO₂ 以及其他添加剂. 按 ZrO₂ 含量的低、中、高, 相应的试样序号依次记为 M1、M2、M3.

2.2 非晶体的制备及热分析

收稿日期: 2005-08-09, 收到修改稿日期: 2005-10-11

基金项目: 国家 863 计划项目 (2003AA332040)

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

将配制粉料混合均匀后, 置入刚玉坩埚内, 用硅钼棒电炉加热, 于 1680℃ 下保温 2h, 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, 分析结果表明非晶组成与设计组成基本一致. 将少量非晶体放入玛瑙研钵中粉碎、研磨, 然后用孔径 75μm 筛子进行筛分, 将 <75μm 的粉末进行 DSC 分析. 采用德国耐驰公司 404PC 示差扫描量热分析仪, 参比试样为 α-Al₂O₃, 气氛为氩气, 测量温度为 20~1400℃, 升温速率为 10℃·min⁻¹.

2.3 非晶晶化及结构、力学性能的检测

SAZ 系非晶经梯度热处理后, 得到白色晶化陶瓷样品. 利用 X-ray 衍射仪 (D/max2000, 日本) 测定粉末试样 (<75μm) 的衍射图谱进行晶相组成分析, 用红外光谱仪 (NEXUS-470, 美国) 测定非晶内各种基团在晶化过程中发生的变化, 用扫描电镜 (Sirion200, 美国) 观测晶化陶瓷的显微结构. 用显微硬度计 (POLYVAR-MET, 德国) 测定显微硬度, 载荷 0.1kg, 加载时间 10s; 用 Vicker 压痕法测量材料的断裂韧性, 压痕由小负荷维氏硬度计 (HV-10A, 中国) 产生, 载荷 10kg, 加载时间 15 s, 计算公式为 [8]:

$$K_{IC} = 0.0319 \frac{P}{a^{1/2}} \quad (1)$$

其中 P —加载载荷 (N), c —裂纹长度 (m), a —棱形对角线的半长度 (m), $l = c - a$.

3 结果和讨论

3.1 热分析

图 1(a) 是 M1, M2 和 M3 非晶粉末样品在升温速率为 10℃·min⁻¹ 下的 DSC 曲线. 从图可以看出, 三样品均在 935~970℃ 温度处各出现明显的析晶放热峰, 峰面积大且峰形尖锐, 表明析晶能力强、晶化速率快; 在 1150~1180℃ 温度处也有析晶放热峰, 峰面积小, 但峰形仍尖锐, 其晶化速率仍然快, 只是析晶程度较小. 图 1(b) 是 M1 非晶粉末样品在不同加热速率情况下的 DSC 曲线. 借助 Ozawa 方法 [9], 关系式为

$$\ln(1/\alpha) = E/RT_p + C \quad (2)$$

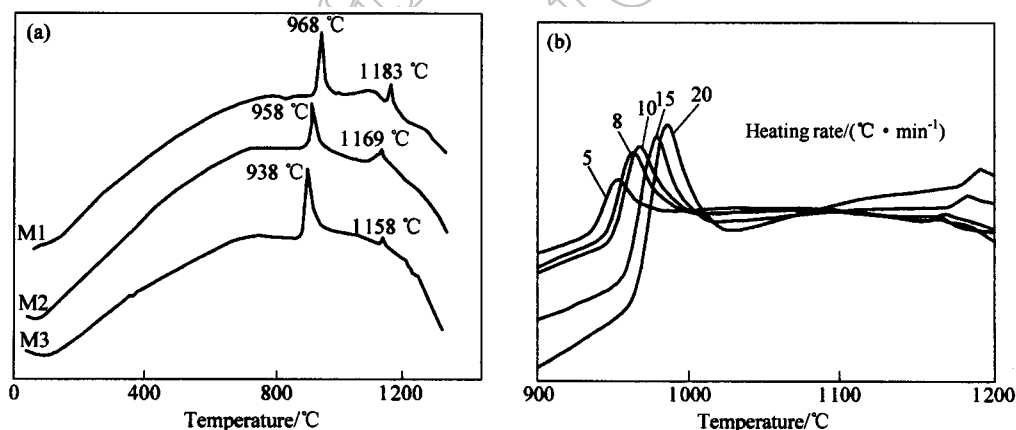


图 1 非晶粉末样品的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the amorphous powders

以及 Augius^[10] 等提出的计算关系式

$$n = (2.5/\Delta T)[T_p^2/(E/R)] \quad (3)$$

(其中 T_p 为析晶峰值温度, R 为气体常数, α 为 DSC 升温速率, 本实验取值为 5、8、10、15、20°C·min⁻¹. C 为常数, n 为 Avrami 指数, ΔT 为 DSC 曲线放热峰半高宽处的温差) 计算出 M1 样品的析晶活化能 $E=540\pm 5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $n=3.03$, 接近 3, 说明试样整体晶化. 再看图 1(a), 随着 ZrO_2 含量的增加, 两放热峰均向低温移动, 说明 ZrO_2 有利于降低玻璃的析晶势垒, 提高析晶速率, 促进 SAZ 非晶整体析晶.

3.2 红外透过光谱 (IR) 与 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 2 为 M3 样品经过相同的预处理, 在不同温度下晶化后试样的 IR 光谱. 由图可以看出, 经过 1000°C 预处理的试样, 其红外光谱在 1090 和 460cm⁻¹ 附近有较强的吸收带, 带峰

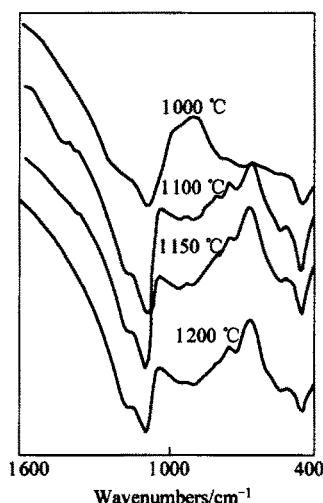


图 2 不同温度下 M3 样品的红外光谱
Fig. 2 IR spectra of sample M3 heat-treated at different temperatures

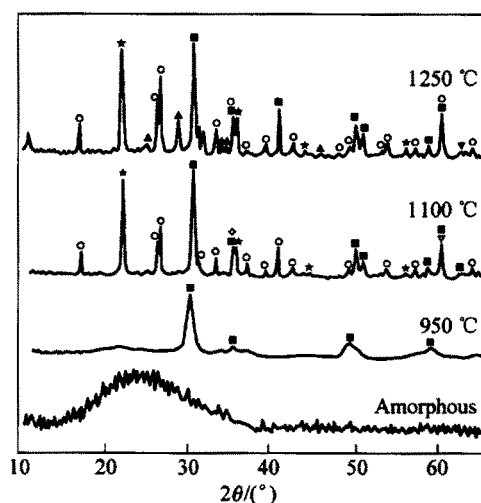


图 3 M1 试样的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of sample M1

○ — Mullite; ■ — t-ZrO₂; ▲ — m-ZrO₂; ★ — Cristoballite

宽而强, 它们分别对应 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si—O—Si 键的伸缩振动和弯曲振动^[11], 在 560、710 和 770cm⁻¹ 附近存在三个非常弱的吸收带, 560cm⁻¹ 附近的吸收带对应 Zr—O 键的振动特征吸收^[12], 而后两个吸收带的出现是 AlO_4 四面体存在的依据^[11]. 与 1000°C 预处理试样相比, 1100°C 晶化样品的红外光谱, 在 1090 和 460cm⁻¹ 两处的吸收增强且略向高频移动, 同时谱线在 700~1000cm⁻¹ 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^[13,14]. 另外, 在 1170、560cm⁻¹ 附近的吸收增强, 这表明玻璃中 Si—O 和 Zr—O 键的不饱和程度进一步增加, 玻璃网络结构断裂程度进一步增大, 出现了多种网络断裂. 随着晶化温度进一步升高, 红外谱线的形状没有变化, 只是峰向高频稍有移动, 析晶更明显, 这也从 XRD 分析结果得到证实.

图 3 是 M1 试样热处理前后的典型 XRD 谱图. 表 1 列出了 M1、M2、M3 样品经不同梯度热处理后的相组成. 由表 1 可见, 三样品析出的相基本一致. 在 950 和 1000°C 预处理时只析出了四方氧化锆, 将温度继续升高至 1100°C 热处理 1h, 晶化已经相当完全, 得到了莫来石、四方氧化锆、方石英. 随着热处理温度进一步升高, 莫来石化增强, 同时有少量单斜氧化锆生成. 这是因为温度升高, 非晶体进一步晶化完全, 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^[15]. 为确保晶化样品中含有较多

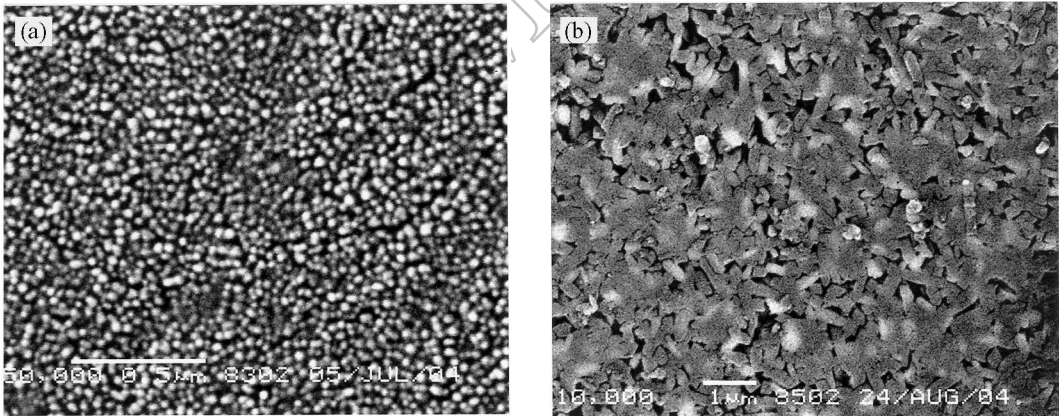
量的四方氧化锆, 第二步晶化热处理温度在 1100~1250℃ 为宜.

表 1 不同温度下热处理样品的相组成
Table 1 Phases of the samples heat-treated at different temperatures

No.	Heat-treating temperature/°C and time/h		Phases				
M1	950/2		t-ZrO ₂	Glass			
M1	1000/2		t-ZrO ₂	Glass			
M1	950/2	1100/1	Mullite	t-ZrO ₂	Cristobalite	Glass	
M1	950/2	1200/1	Mullite	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	Cristobalite	Cordierite
M1	950/2	1250/1	Mullite	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	Cristobalite	Cordierite
M2	950/2		t-ZrO ₂	Glass			
M2	1000/2		t-ZrO ₂	Glass			
M2	950/2	1100/1	Mullite	t-ZrO ₂	Cristobalite	Glass	
M2	950/2	1200/1	Mullite	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	Cristobalite	Cordierite
M2	950/2	1250/1	Mullite	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	Cristobalite	Cordierite
M3	950/2		t-ZrO ₂	Glass			
M3	1000/2		t-ZrO ₂	Glass			
M3	950/2	1100/1	Mullite	t-ZrO ₂	Cristobalite	Glass	
M3	950/2	1150/1	Mullite	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	Cristobalite	
M3	950/2	1200/1	Mullite	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	Cristobalite	Cordierite

3.3 显微结构分析

图 4 给出了 M1、M2 和 M3 样品分别经相同的预处理、不同第二阶段晶化处理后陶瓷试样的腐蚀表面的扫描电镜照片. 从照片可以看出, 在较低温度 1100℃ 晶化处理 (如 (a)、(c)、(e)), 晶粒细小均匀, 呈球形, 尺寸大约在 10~40nm, 结构致密, 还含有少量玻璃相. 随着温度升高至 1200℃, 晶粒迅速长大 (如 (b)、(d)、(f)), 大部分由原来的球状变成板条状晶体, 尺寸在 0.5μm 左右.



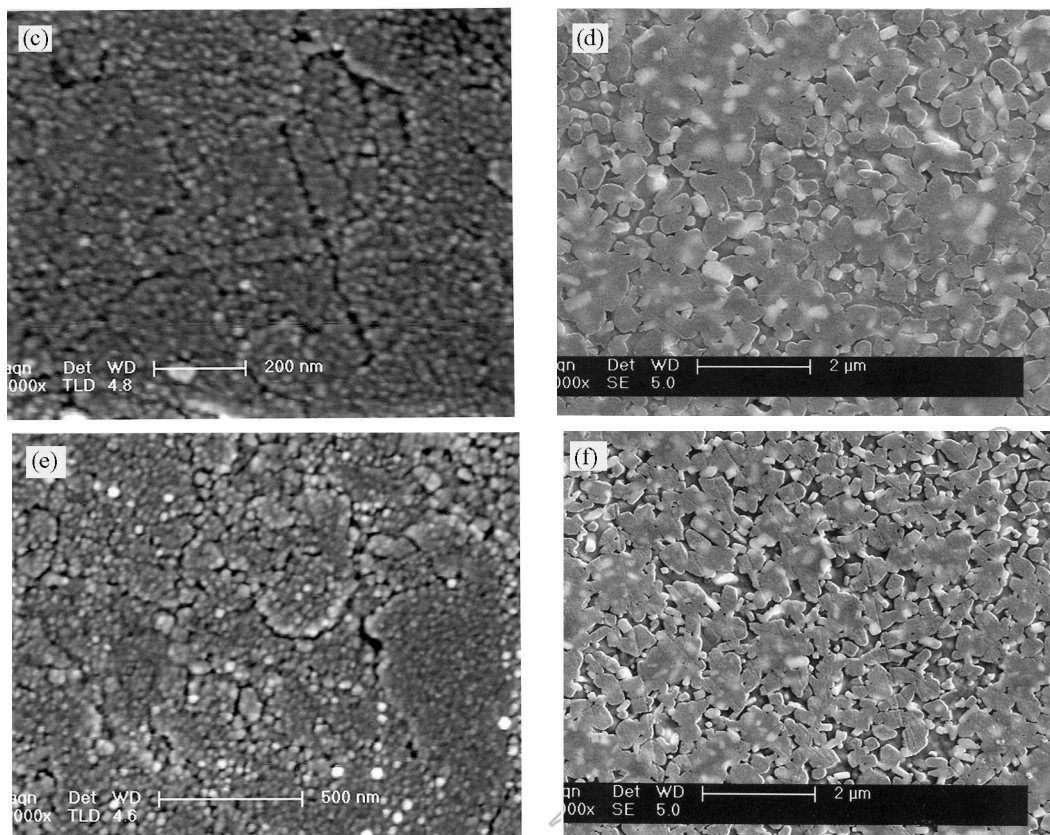


图 4 样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of the samples

(a) 1100°C (M1); (b) 1200°C (M1); (c) 1100°C (M2); (d) 1200°C (M2); (e) 1100°C (M3); (f) 1200°C (M3)

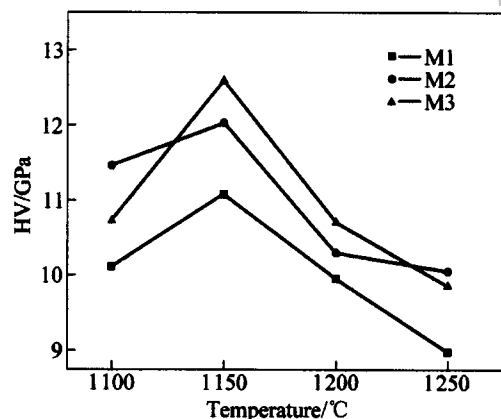


图 5 晶化温度对材料显微硬度的影响

Fig. 5 Effects of crystallization temperatures on microhardness of the materials

密的超微细晶 Si-Al-Zr-O 复相陶瓷. 温度再高, 晶粒长大, 大量的四方氧化锆向单斜氧化锆转变, 将影响材料的力学性能, 此点从下面可以看出.

3.4 材料的力学性能

由于晶粒大小受温度影响较大, 所以精确控制热处理温度是得到理想的显微结构的重要因素. M1、M2 和 M3 样品于 950°C 预处理 2h, 再经 1100~1200°C 晶化 1h 能得到晶粒细小 ($< 1\mu\text{m}$) 均匀、结构致

表 2 样品的断裂韧性($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)Table 2 Fracture toughness of samples($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

No	Crystallization temperature/°C			
	1100	1150	1180	1200
M2	4.01	4.32	4.08	3.99
M3	3.87	4.21	4.02	3.98

图 5 为 M1、M2 和 M3 样品的平均显微硬度与第二步晶化热处理温度的关系曲线。由图可知, 随着晶化温度升高, M1、M2 和 M3 样品的显微硬度先增加后减小, 且均在 1150°C 下达到最大值, 分别为 11.1、12.0 和 12.6 GPa。这是因为经 1150°C 晶化处理后, 非晶相进一步析晶, 样品中的玻璃含量很少, 莫来石、氧化锆和方石英等晶粒均匀生成且粒径只有几十纳米至几百纳米, 这种超微细晶结构是该材料具有高显微硬度和断裂韧性 (如表 2) 的主要原因。但是晶化温度继续升高, 纳米粒子聚集重结晶导致晶粒粗化, 经 1250°C 晶化 1h 后, 大部分晶粒尺寸已经超过 1 μ m, 而且组织结构变得较疏松, 孔隙度增加, 非晶相也成为弱区, 导致该材料的硬度降低, 出现如图 5 的变化趋势。而样品的断裂韧性随晶化温度的升高 (从 1100~1200°C), 变化不是十分明显。与其他晶化温度相比, 经 1150°C 晶化后的样品的断裂韧性最好。这可能是因为相变增韧和微裂纹增韧综合作用的结果, 其机理有待进一步研究。与纯莫来石以及反应烧结法制备的莫来石-氧化锆复相陶瓷的显微硬度和断裂韧性^[16~18]相比, 该法制得的 Si-Al-Zr-O 系超微细晶复相陶瓷的性能有明显的提高。

4 结论

1. 通过选择合适的化学组分, 在 1650~1700°C 熔制、快速冷却得到均匀透明的 SAZ 非晶体。
2. SAZ 系非晶体呈整体析晶, 随着 ZrO₂ 增加, 析晶峰值温度降低。在 950°C 预处理时析出四方氧化锆, 再经 1100°C 二步热处理后, 晶化已相当完全, 主晶相为氧化锆、莫来石, 还有少量方石英。温度对晶粒生长影响很大, 随着第二步晶化温度升高, 晶粒迅速长大, 大部分由原来的似球状变成板条状晶体; 当温度升高至 1250°C 时, 大量四方氧化锆向单斜氧化锆转变, 力学性能下降。
3. 通过 950°C 预处理 2h 后, 在 1150°C 晶化 1h, 制得了晶粒细小、分布均匀, 显微硬度和断裂韧性都较高的 Si-Al-Zr-O 系超微细晶复相陶瓷。

参考文献

- [1] Liang Shuquan, Tang Xiaoping, Tang Yan. Proceedings of International Workshop on Research Science and Engineering of Rare Metals. Akita, Japan: Akita University Press, 2004. 305-313.
- [2] Lathabai S, Hay D G, Wagner F, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(1): 248-256.
- [3] Moya J S, Osendi M I. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1983, **2**(10): 599-601.
- [4] Orange G, Fantozzi G, Cambier F, et al. *J. Mater. Sci.*, 1985, **20**(18): 2533-2540.
- [5] Yuan QiMing, Tan JiaQi, Jin ZhengGuo. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69**(3): 265-269.
- [6] Giess E A, Roldan J M, Bailey P J, et al. *Ceramic Transactions, Microelectronics Systems, American Ceramic Society, Westerville*, 1990, **15**: 167-172.
- [7] Chu J I, Park H C, Sorrell C C. *Int. Ceram. Monogr.*, 1994, **1**(2): 585-590.
- [8] Duh J G, Wan J U. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**(18): 6197-6203.
- [9] Ozawa T. *J. Therm. Anal.*, 1970, **15**(2): 301-305.
- [10] Augius J A, Bennett J E. *J. Therm. Anal.*, 1978, **13**(2): 283-292.
- [11] 千福熹. 玻璃的光学和光谱性质. 上海: 上海科学技术出版社出版, 1992. 39-54.
- [12] Monica Popa, Jose M, Calderon-Moreno, et al. *J. Non-cryst Solids*, 2002, **297**(2-3): 290-300.
- [13] Mackenzie K J D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1972, **55**(2): 68-71.
- [14] Dong X L, William J T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(4): 964-969.
- [15] Mcpherson R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69**(3): 297-298.

- [16] Khor K A, Yu L G, Li Y, *et al. Mater. Sci. Eng.*, 2003, **A339**(1–2): 286–296.
[17] Das Kaberi, Mukherjee B, Banerjee G. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1998, **18**(9): 1771–1777.
[18] Miao X, Scheppokat S, Claussen N, *et al. J. Europ. Ceram. Soc.*, 1998, **18**(6): 653–659.

Preparation of Si-Al-Zr-O Composite Ceramics with Ultra Fine Grains by *in situ* Controlled Crystallizing from the Amorphous Bulk

TAN Xiao-Ping, LIANG Shu-Quan, LI Shao-Qiang, TANG Yan

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

Abstract: The homogeneous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (SAZ) sol was prepared at 1650~1700°C and transparent amorphous bulk was obtained by controlling the cooling process. The bulk was treated at 950°C for 2h to nucleate and at 1100~1250°C for 1h to crystallize, and SAZ composite ceramics with ultra fine grains were prepared. The effects of heat treatment on the structure and properties of the composite ceramics were analyzed by using DSC, IR, XRD, SEM and Vickers indentation techniques. The results show that crystallization of SAZ amorphous bulk begins with t-ZrO₂ at about 950°C and completes at about 1100°C. The main phases are mullite, t-ZrO₂. With the increase of crystallization temperatures, the grains grow rapidly from 10~40nm to 0.5μm, and the transformation of zirconia from tetragonal into monoclinic occurs. The values of microhardness and fracture toughness are largest at 1150°C, those are 12.6GPa and 4.32MPa·m^{1/2} respectively.

Key words Si-Al-Zr-O system; amorphous bulk; heat treatment; structure; properties