

Si—Al—Zr—O 系非晶原位晶化过程中的拉曼光谱和红外光谱研究

谭小平^{1,2}, 梁叔全², 柴立元¹, 张国威², 张 勇²

1. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083

2. 中南大学材料科学与工程学院, 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083

摘 要 借助 Raman, IR 和 XRD 等技术探讨了 Si—Al—Zr—O 系非晶在原位受控晶化过程中微结构变化。结果表明, Si—Al—Zr—O 系非晶在 920 °C 左右出现网络结构重整, 形成了富 Si 区和富 Zr 和 Al 区。在 920 ~ 950 °C 间, 从富 Zr 区析出初晶相四方氧化锆, 并从富 Al 区形成 Al—Si 尖晶石相。随着温度进一步升高, Al—Si 尖晶石衍射峰先增强随后消失, 同时在 1 200 ~ 1 100, 1 000 ~ 700 和 650 ~ 400 cm⁻¹ 观察到莫来石的红外特征峰; 当温度升高至 1 100 ~ 1 150 °C, 出现了单斜氧化锆的拉曼特征峰 179 和 193 cm⁻¹, 同时形成了方石英, 四方氧化锆和莫来石成为主晶相。说明在热处理过程中, Al 不是以三氧化二铝形式析出而是先形成过渡 Al—Si 尖晶石相, 随后与非晶二氧化硅反应形成莫来石晶相, Zr 首先以四方氧化锆析出, 高温下有小部分四方氧化锆发生相变转化为单斜相, 其中过剩的非晶二氧化硅转化为方石英。

关键词 Si—Al—Zr—O 系非晶; 红外光谱; 拉曼光谱; 微结构变化

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0123-04

引 言

莫来石(mullite)陶瓷具有诸多优异性能, 如高温力学性能, 抗高温蠕变性, 抗热震性, 低的热膨胀系数等, 但莫来石常温力学性能不佳, 尤其是韧性过低($\approx 2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。近十几年来, 科学工作者研究了氧化锆(ZrO_2)相变增韧, 晶须、纤维复合, 颗粒弥散补强以及多种增韧机制的协同增韧方法, 使莫来石常温力学性能有了大幅度提高, 进一步拓宽了莫来石陶瓷的应用范围。本课题组采用一种新的制备技术——非晶原位晶化法, 成功制备了室温断裂韧性高达 $7.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上的氧化锆-莫来石纳米复相陶瓷^[1-3]。该方法是根据陶瓷的结晶特性和晶体生长特性, 通过调整陶瓷前驱体 Si—Al—Zr—O 系非晶的制备工艺和热处理过程, 使非晶均匀晶化, 从中生长出具有一定长径比的柱状、板状形态晶粒或纳米晶粒, 产生类似晶须或板状粒子的补强效果。它避免了增强增韧相的预合成和后续分散工艺, 简化了工艺过程且解决了烧结中的致密化问题。与溶胶凝胶法相比, 它明显缩短了制备周期。关于前驱体凝胶的晶化行为已有人进行研究^[4, 5], 但对于从氧化物熔体直接深冷得到的非晶中析出氧化锆-莫来石纳米复相陶瓷的晶化过程很少有报道, 尤其是

关于 Si—Al—Zr—O 系非晶在晶化过程中拉曼和红外光谱的特性目前还尚未见报道, 本文对此进行了一些研究。

1 实 验

化学组成选择在 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ 系统三元相图中莫来石相区内邻近斜锆石相区的范围内, 具体组分按质量百分比进行配比, 调整剂 CaO 和 MgO 总量不超过 5%。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 1 680 ~ 1 700 °C 下保温 2 ~ 4 h, 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。然后对非晶体在不同温度下热处理后, 得到所需样品。

样品的拉曼光谱采用法国的 LabRAM HR800 型显微激光拉曼光谱仪测试, 光源为 Ar 离子激光, 波长 488 nm, 孔径 100 μm , 50 倍长焦物镜, 曝光时间 20 s, 扫描信号累计 2 次。样品的红外光谱采用美国 Nicolet 6700 型红外光谱仪测试, KBr 压片法制样, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} , 累积扫描 16 次, 扫描范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$; 用日本的 D/max2000 型 X 射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)对粉末试样进行物相分析, 范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

收稿日期: 2010-03-18, 修订日期: 2010-06-22

基金项目: 国家自然科学基金创新群体项目(50721003)和中南大学博士后基金项目资助

作者简介: 谭小平, 女, 1975 年生, 中南大学冶金工程博士后流动站在站博士后 email: tanxiaoping_hn@163.com

2 结果与讨论

图 1 是 Si—Al—Zr—O 系非晶经不同温度保温相同时间后试样的室温拉曼光谱图。从图中可以发现, 未经热处理时, 非晶的拉曼峰不明显, 是典型的馒头峰, 位于 $400 \sim 600$, 800 cm^{-1} 附近和 $900 \sim 1\,200 \text{ cm}^{-1}$ 区域; 经 900°C 保温以后, 拉曼峰发生变化, 但峰不是很明显; 而温度升高到 920°C 时, 位于 148 , ~ 300 , 460 和 600 cm^{-1} 附近拉曼峰变得明显, 强度增大, 但峰仍然比较宽; 当温度进一步升高, 峰形变窄, 其中位于 $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 的拉曼峰劈裂为两个峰 269 和 315 cm^{-1} , 600 cm^{-1} 附近的拉曼峰也分化为 642 cm^{-1} 尖峰和一个位于 $570 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 宽弱峰。此时四方氧化锆 ($t\text{-ZrO}_2$, 空间点群 D_{4h}^{15}) 的六种拉曼活性振动模式 ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$) 均已出现^[6, 7], 因此可以断定, Si—Al—Zr—O 非晶中已经析出 $t\text{-ZrO}_2$ 。当温度升高至 $1\,100^\circ\text{C}$ 以上, 在 179 和 193 cm^{-1} 左右发现了单斜氧化锆 ($m\text{-ZrO}_2$) 的拉曼特征峰^[7, 8]。

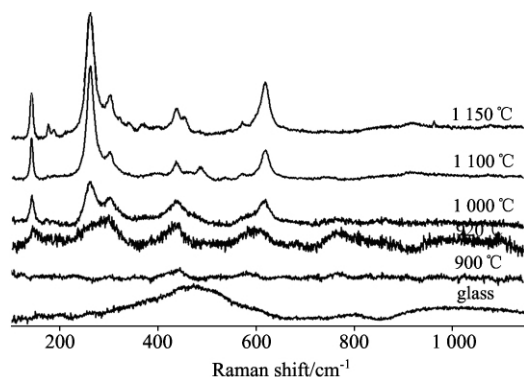


Fig 1 Raman spectra of the Si—Al—Zr—O amorphous heated at different temperatures

一些物质具有拉曼活性而没有红外活性或红外活性差; 反过来, 另一些物质具有红外活性而没有拉曼活性或拉曼活性差。因此, 拉曼光谱和红外光谱技术联用是分析物质分子振动规律的有效手段。由非晶制得晶体, 这种从无序到有序的结构变化, 正体现了分子团簇间旧键的断裂、新键的形成以及键长和键角的变化。

图 2 为 Si—Al—Zr—O 系非晶经不同温度保温相同时间后试样的室温红外光谱图。与拉曼光谱图比较, 未经热处理的非晶在 $\sim 1\,090$, ~ 460 和 $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ 有强的红外吸收, 前两者分别对应四面体位中 Si—O—Si 的伸缩振动和弯曲振动; 后者反应了四面体位中 Al—O—Al 键的伸缩振动^[5]。经 900°C 保温以后, 红外吸收峰略有宽化, 强度稍有减弱; 同时在 564 cm^{-1} 左右出现了一新的红外吸收峰, 它可能是团簇中八面体位 Zr—O 或 Al—O 键的振动吸收。当温度升高至 920°C 时, 红外吸收峰明显宽化, 且峰位发生偏移强度也明显减弱。这与拉曼光谱图的变化刚好相反。结合 XRD 分析, 如图 3b, 可以断定此时的试样仍是非晶。但是 AlO_6 八面体中 Al—O 键的振动吸收峰是 mullite 光谱的特征, 只有在晶化的 mullite 的 IR 图才会出现, 因此, 564 cm^{-1} 左右出现的

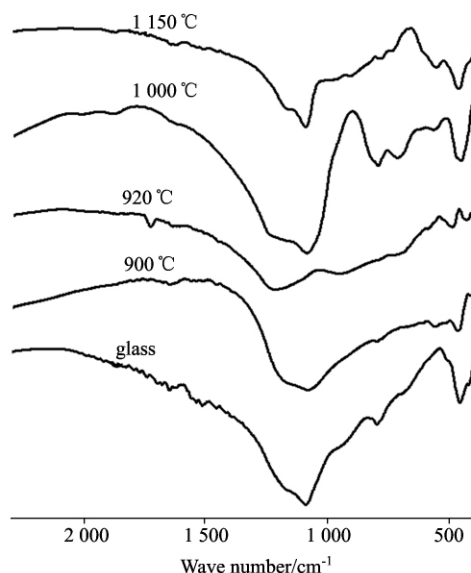


Fig 2 IR spectra of the Si—Al—Zr—O amorphous heated at different temperatures

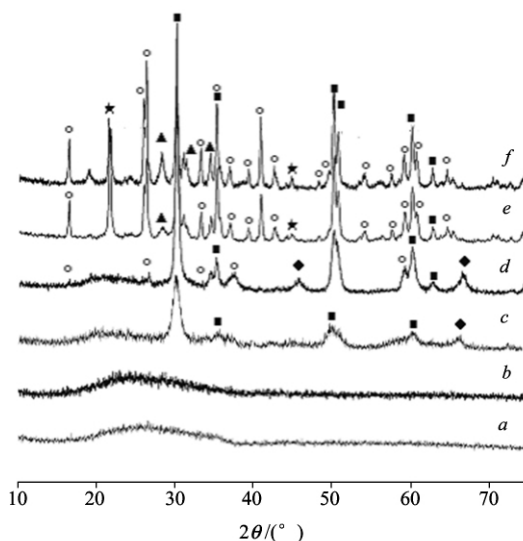


Fig 3 XRD pattern of the Si—Al—Zr—O amorphous treated at different temperature

a: Amorphous; b: 920°C ; c: 950°C ; d: $1\,000^\circ\text{C}$; e: $1\,100^\circ\text{C}$; f: $1\,150^\circ\text{C}$; 1: Mullite; 2: $t\text{-ZrO}_2$; 3: $m\text{-ZrO}_2$; 4: Cristobalite; 5: Spinel

新的红外吸收峰是团簇中八面体位 Zr—O 键伸缩振动所致。另外, 从 Raman 和 IR 光谱图的信息获知, 经 $900 \sim 920^\circ\text{C}$ 热处理后, 非晶的网络结构发生了很大变化。在长程无序中出现了 Zr—O 团簇, 且结构向有序的四方对称性高的方向靠拢。大家知道, 拉曼光谱是反应分子极化率的变化, 而红外光谱反应的是分子偶极矩的变化。因此, 分子结构对称性越高, 其拉曼活性越好而红外活性越差, 否则相反。对于未经热处理的 Si—Al—Zr—O 系非晶, 若把它看成是一个大分子, 其基团都是无序排列, 分子对称性差, 所以它有强的红外吸收而拉曼峰不明显; 热处理之后, 长程无序中有了短程

有序现象,分子对称性变好,从而使得拉曼峰更强而红外峰减弱。由于网络结构重整,随着更多的 Zr 和 Al 取代 Si—O 四面体中的 Si,使得四面体中 T—O 的平均键长增长,导致非晶网络结构疏松,这是红外吸收峰宽化的直接原因。再回到图 2,当温度升高至 1 000 °C 时,位于 564 cm^{-1} 的 Zr—O 键伸缩振动峰向高频移动至 628 cm^{-1} ,同时观察到 mullite 的特征吸收带群 1 200~1 100, 1 000~700 和 650~400 cm^{-1} [9, 10],表明 $t\text{-ZrO}_2$ 、mullite 已形成,这与图 3d 的 XRD 分析结果一致。在图 1 中, mullite 形成时拉曼活性不明显,而 $t\text{-ZrO}_2$ 的形成及相变信息很突出。这进一步证实拉曼光谱和红外光谱技术联用是研究分析 Si—Al—Zr—O 系非晶晶化行为的一种方便快捷而有效的手段。

另外从图 3c 发现,经 950 °C 热处理后, Si—Al—Zr—O 系非晶已开始析出 ZrO_2 ,结合图 1 的 Raman 结果,可以进一步确定为 $t\text{-ZrO}_2$;同时在 $2\theta=67^\circ$ 左右发现一个较宽的衍射峰,当温度升高至 1 000 °C 时, $t\text{-ZrO}_2$ 和该衍射峰均增强,且在 $2\theta=46^\circ$ 左右也检测到一弱峰,随着温度进一步升高, $t\text{-ZrO}_2$ 和 mullite 成为主晶相,而 67° 和 46° 左右的衍射峰几乎完全消失,如图 3e, f。这种亚稳相的出现,曾在文献[11, 12]中报道过,即所谓的 Al—Si 尖晶石相。在 Si—Al—Zr—O 系非晶中它应形成于富 Al 区。因此,该非晶在析晶之前存在分相现象,通过分相形成富 Si 区和富 Zr 和 Al 区。接着,从富 Zr 区形成 $t\text{-ZrO}_2$,从富 Al 区形成 Al—Si 尖晶石;当 Al—Si 尖晶石浓度达到某一值时,便与非晶二氧化硅(SiO_2)

反应生成 mullite。再从图 3e, f 可以看出,当热处理温度 $\geq 1\,100\text{ }^\circ\text{C}$,检测到 $m\text{-ZrO}_2$,这与 Raman 结果一致。说明,在高温下,一部分 $t\text{-ZrO}_2$ 发生了相变生成了 $m\text{-ZrO}_2$ 。

3 结 论

拉曼光谱和红外光谱技术联用是研究 Si—Al—Zr—O 系非晶晶化行为的一种方便快捷而有效的手段。

通过 Raman 和 IR 光谱分析获知, Si—Al—Zr—O 系非晶在热处理过程中,在 920 °C 左右出现非晶网络结构重整,形成了富 Si 区和富 Al 与 Zr 区,此时红外吸收峰宽化,而拉曼散射增强。结合 XRD 分析可以断定,在 920~950 °C 间,从富 Zr 区形成 $t\text{-ZrO}_2$,从富 Al 区形成 Al—Si 尖晶石。说明该非晶在受热过程中, Zr 首先以 $t\text{-ZrO}_2$ 析出, Al 首先形成了 Al—Si 尖晶石相。温度进一步升高, Al—Si 尖晶石相先增强随后消失,同时在 1 200~1 100, 1 000~700 和 650~400 cm^{-1} 观察到 mullite 的红外特征吸收峰;当温度升高至 1 100~1 150 °C,出现了 $m\text{-ZrO}_2$ 的拉曼特征峰 179 和 193 cm^{-1} ,同时形成了方石英, $t\text{-ZrO}_2$ 和 mullite 成为主晶相。这说明 Al—Si 尖晶石只是一过渡相,当达到某一浓度后便与非晶二氧化硅反应形成 mullite 晶相。因此,在 mullite 晶粒继续生长晶化完全的温度下有一部分 $t\text{-ZrO}_2$ 发生相变转化为单斜相 $m\text{-ZrO}_2$,而过剩的非晶二氧化硅就转化为了方石英。

References

- [1] Liang S Q, Tan X P, Li S Q, et al. Nanoscience, 2006, 11(1): 27.
- [2] Liang Shuquan, Zhong Jie, Tan Xiaoping, et al. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2008, 18: 799.
- [3] TAN Xiao-ping, LIANG Shu-quan, LI Shao-qiang, et al(谭小平, 梁叔全, 李少强, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2006, 21(4): 906.
- [4] Sundaresan S. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74: 2388.
- [5] Monica Popa, Jose M Calderon-Moreno, Liliana Popescu, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 297: 290.
- [6] Bouvier P, Lucazeau G. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, 61: 569.
- [7] Dmitry A Zyuzin, Svetlana V Cherepanova, Ella M Moroz, et al. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179: 2965.
- [8] Djurado E, Bouvier P, Lucazeau G. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 149: 399.
- [9] Mackenzie K J D. Journal of the American Ceramic Society, 1972, 55(2): 68.
- [10] Dong X L, William J T. Journal of the American Ceramic Society, 1990, 73(4): 964.
- [11] Emilija Tkalec, Stanislav Kurajica, Hrvoje Ivankovic. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25: 613.
- [12] Campos A L, Silva N T, Melo F C L, et al. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 304(1): 19.

Study of Raman and IR Spectra for Si—Al—Zr—O Amorphous Bulk *In-Situ* Crystallization

TAN Xiao-ping^{1, 2}, LIANG Shu-quan², CHAI Li-yuan¹, ZHANG Guo-wei², ZHANG Yong²

1. College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

2. Key Laboratory for Nonferrous Metal Materials of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

Abstract The structural changes in the *in-situ* controlled crystallizing process of Si—Al—Zr—O(SAZ) amorphous bulk were investigated by laser Raman (LRa), infrared (IR) and X-ray diffraction (XRD) techniques. The structure of the amorphous network apparently reorganized at about 920 °C, resulting in the formation of Si-rich and Al, Zr-rich regions. The *t*-ZrO₂ was crystallized from the Zr-rich region at 920~950 °C and poorly defined Al—Si spinel was formed from the Al-rich regions. With the increase in temperature, the peak of Al—Si spinel was enhanced and then disappeared in the XRD pattern, and the characteristic IR band groups of mullite centered in the 1 200~1 100, 1 000~700 and 650~400 cm⁻¹ could be observed. At 1 100~1 150 °C, the Raman bands at 179 and 193 cm⁻¹ typical for the *m*-ZrO₂ occurred and cristobalite was detected, and the main crystalline phases were identified as *t*-ZrO₂ and mullite. These results indicated that mullite was formed by reaction between amorphous silica and the Al—Si spinel which was metastable phase. During the heating process, *t*-ZrO₂ was crystallized firstly and a portion was transformed to *m*-ZrO₂ at high temperature, and the left amorphous silica was transformed to cristobalite.

Keywords Si—Al—Zr—O amorphous bulk; IR; Raman; Microstructure changes

(Received Mar. 18, 2010; accepted Jun. 22, 2010)