

Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ 系统反应合成 ZrN 及相图构建

李彦瑞, 陆有军, 刘洋, 袁振侠, 黄振坤

(北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021)

摘要: 本工作研究了 Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ 三元系统的相关关系, 采用 X 射线衍射仪分析了物相组成。结果表明, 在 1500 °C/1 h/N₂ 气氛条件下固相反应, 生成了 ZrN 和 La_{4.67}Si₃O₁₃、La₅Si₃NO₁₂、La₄Si₂N₂O₇、LaSiNO₂、La₂Zr₂O₇ 等镧盐化合物的共存相。由于生成的氮化锆和硅酸镧等化合物不在 Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ 三元系统内, 需引入 SiO₂ 测定 SiO₂-La₂O₃-ZrO₂ 三元分系统相图, 进而扩大成 Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃-SiO₂-ZrN 五元系统, 本工作绘制并提出了此五元系统相图, 且提出了 1570 °C 时 SiO₂-La₂O₃-ZrO₂ 三元分系统实验相图。此外, 验证了 La₂O₃ 在 Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ 三元系统反应中促进 Si₃N₄-ZrO₂ 取代反应生成 ZrN 的作用。

关键词: 氮化锆; 相关关系; 固相反应; 复相陶瓷

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Reaction Synthesis of ZrN and Phase Diagram in the Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ System

LI Yanrui, LU Youjun, LIU Yang, YUAN Zhenxia, HUANG Zhenkun

(School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ ternary system were prepared *via* solid-state reaction at 1500 °C for 1 h with N₂ protection, yielding coexistence phase of ZrN and lanthanum-based compounds, such as La_{4.67}Si₃O₁₃, La₅Si₃NO₁₂, La₄Si₂N₂O₇, LaSiNO₂, and La₂Zr₂O₇. Since the generated ZrN and lanthanum-based compounds are not located on the triangle plane of Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ system, it is necessary to add SiO₂ to extend the ternary into quinary system of Si₃N₄-SiO₂-La₂O₃-ZrO₂-ZrN. After the phase diagram of this quinary system is confirmed and presented, the phase diagram of La₂O₃-SiO₂-ZrO₂ ternary subsystem at 1570 °C is further proposed for the first time. In addition, La₂O₃ in the Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ ternary system can help to simulate the substitution reaction between Si₃N₄ and ZrO₂ to produce ZrN.

Key words: zirconium nitride; phase relationships; solid state reaction; multiphase ceramics

氮化锆(ZrN)具有许多优异的化学和物理性质, 如约 3000 °C 的高熔点、高热稳定性、高硬度及良好的耐腐蚀性、耐磨性和优异的导热性等^[1]。因此, 它通常用于切削工具^[2]、挤压模具中的硬涂层^[3]和扩散阻挡层^[4]等。ZrN 陶瓷的烧结通常采用无压烧结(PLS)、热压烧结(HP)和热等静压烧结(HIP)^[5], 但

由于 ZrN 陶瓷具有高熔点、强共价键和低自扩散系数的特性, 烧结温度通常很高, 难以烧结致密, 且抗氧化性能较差。

ZrN-Sialon 复合材料结合了 ZrN 和 Sialon 的优点, 且具有一定的抗氧化性能。Li 等^[6]以 ZrSiO₄ 等为原料, 制备了 ZrN-Sialon 复合材料, 并分析了

收稿日期: 2019-08-12; 收到修改稿日期: 2019-09-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51662002, 51762002); 宁夏重点研发计划项目(2018YBZD0625)

National Natural Science Foundation of China (51662002, 51762002); Key Research and Development Plan of Ningxia (2018YBZD0625)

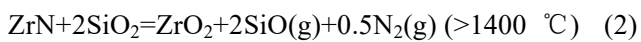
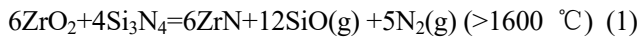
作者简介: 李彦瑞(1992-), 男, 硕士研究生。E-mail: 205022738@qq.com

LI Yanrui(1992-), male, Master candidate. E-mail: 205022738@qq.com

通讯作者: 陆有军, 副教授。E-mail: youjunlu518@hotmail.com

LU Youjun, associate professor. E-mail: youjunlu518@hotmail.com

$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C-N}_2$ 凝聚相的平衡关系。Sun 等^[7-8]以 SiC 为碳源, ZrO_2 为锆源, 引入氧化物 (MO) 通过固相反应合成了 ZrC/碱土硅酸盐复相陶瓷, 其机理是通过酸碱反应生成碱土硅酸盐, 从而促成 ZrO_2 与 SiC 的元素置换, 并提出了 Si-Zr-M (M=Mg、Ca)-O-C 系统相图。Weiss 等^[9-10]研究了 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ 系统在氮气气氛下的反应机制和相关关系, 并提出了反应(1)和(2):



同时, 在多项采用 ZrO_2 增韧 Si_3N_4 陶瓷的研究中均发现生成了部分 ZrN^[11-13], 但此类研究多侧重于在高温反应中通过增加气氛中的 N_2 压力和降低氧分压 PO_2 使反应(1)进行。但 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ 系统的反应会产生 SiO, 增大烧失率^[9-10]。 Si_3N_4 和 ZrO_2 都是酸性化合物, 不能直接反应生成 ZrN 和 SiO_2 , 本研究引入强碱性的稀土 La_2O_3 , 旨在通过与强酸性的 Si_3N_4 进行酸碱反应, 生成稀土硅酸盐用以固化 SiO, 同时促成 Si_3N_4 与 ZrO_2 之间的元素置换, 进而合成 ZrN 与硅酸盐的复合相。而该反应生成的硅酸盐相已在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统中报道, 此系统存在 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$ (1:2 单斜)、 $2\text{La}_2\text{O}_3\cdot \text{Si}_2\text{ON}_2$ (单斜 J 相)、 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot \text{Si}_2\text{ON}_2$ (六方 K 相)、镧磷灰石 $\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (OH)、含氮镧磷灰石 $\text{La}_5\text{Si}_3\text{NO}_{12}$ (NH)、硅酸镧 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (1:1)和 $\text{La}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (1:2), 且与三个端点组元形成 12 个三相共存三角区^[14-15]。此外, 稀土硅酸盐陶瓷具有良好的抗水蒸气腐蚀性能和一定的抗氧化性能^[16], 利于陶瓷整体性能的提升。本工作通过实验研究了 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统的相关关系, 并提出了 Si-Zr-La-O-N 系统平衡相图, 为制备 ZrN 复合陶瓷的组分(配方)设计提供依据。

1 实验方法

原料为 ZrO_2 (纯度 $\geq 99.0\%$, $D_{50}=100\text{ nm}$), La_2O_3 (分析纯, $D_{50}<10\text{ }\mu\text{m}$), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (纯度 $\geq 99.9\%$, $D_{50}=0.7\text{ }\mu\text{m}$), SiO_2 (分析纯, $D_{50}=5\text{ }\mu\text{m}$)。氧化物粉料均在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧去除杂质相。设计 14 个配方, 用 SZL 表示 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 不同比例的 8 个配方; 用 S'ZL 表示 $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 不同比例的 6 个配方。采用玛瑙研钵手工干法混合原料, 混合时间为 $1\text{ h}/10\text{ g}$, 采用 100 MPa 干压成型为 $\phi 10\text{ mm}$ 的素坯, 将样品置于石墨坩埚中采用高温烧结实验炉 (HP-8X10-GG-2200-VM-G-15T 型高温热压烧结炉) 进行无压固相烧结。其中 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统在 $1500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}/\text{N}_2$ 和 $1550\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}/\text{N}_2$ 气氛下进行烧

结, 而 $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 三元系统在 $1570\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}/\text{N}_2$ 气氛下进行烧结, 升温速率均为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 保温时间为 1 h , 随炉降温。采用 X 射线衍射仪(日本岛津, XRD-6000 型)分析样品的物相组成, 并依据物相关系绘制相图。

2 结果与讨论

强酸性 Si_3N_4 和偏酸性 ZrO_2 在氮气气氛下很难直接进行取代反应, 它需要超高温和低氧分压, 考虑引入强碱性化合物 MO (如 SrO ^[17]) 或 R_2O_3 (如 La_2O_3) 促进反应。本研究在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统中加入强碱性氧化物 La_2O_3 , La_2O_3 先与强酸性的 Si_3N_4 在较低的温度($1500\text{ }^\circ\text{C}$)下进行酸碱反应, 使 Si_3N_4 结构分解成 SiO 和 N, 在直接反应生成镧硅酸盐的同时, ZrO_2 可以和初生氮进行置换(氮化)反应, 生成 ZrN。

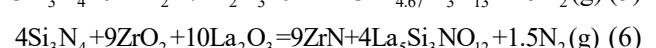
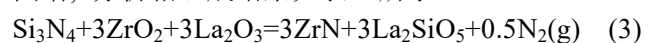
由于 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统的反应会形成某些硅酸盐, 它们将出现在含 SiO_2 的子系统中, 故需引入 SiO_2 组元研究扩大的五元系统 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrN}$ 的相关关系。在此五元系统中, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元子系统已有报道, 而 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元子系统的相关关系尚未见报道。

2.1 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统相图中已报道的三个二元子系统显示: $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系统生成 ZrSiO_4 锆英石相^[18-19], $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统生成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 烧绿石相^[20], 而 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的强酸碱反应生成三种硅酸镧相, 即 1:1、1:2 和 $\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 镧磷灰石。为了弄清这些化合物之间的平衡关系, 设计了 6 个三元组成, 在 $1570\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}/\text{N}_2$ 气氛下固相反应烧结, 样品的 XRD 图谱如图 1(a~c)所示, 相组成分析结果见表 1。由图 1 和表 1 可知, 6 个样品的相组成点都分别在三相共存三角区内, 使系统构成 6 个三相共存三角, 给出了 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统相图, 如图 2 所示。

2.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统固相反应可生成 ZrN, 以二元 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ 子系统为基础, 假设在 $1500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}/\text{N}_2$ 气氛保护条件下 ZrO_2 全都用与 Si_3N_4 反应生成 ZrN, 则设计了 7 个反应方程式如式(3)~(9)所示, 在此条件下测试了固相反应后样品的 XRD 图谱, 分析相组成结果如表 2 所示。



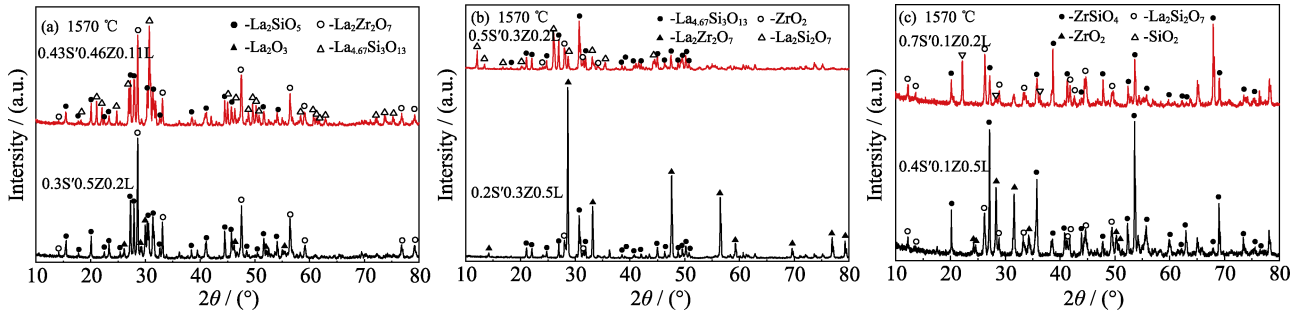


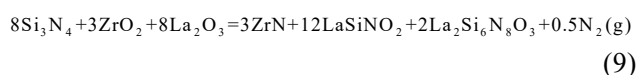
图 1 (a) 0.3S'0.5Z0.2L 和 0.43S'0.46Z0.11L, (b) 0.2S'0.3Z0.5L 和 0.5S'0.3Z0.2L 及 (c) 0.4S'0.1Z0.5L 和 0.7S'0.1Z0.2L 系统样品在 1570 °C 恒温 1 h 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples of 0.3S'0.5Z0.2L and 0.43S'0.46Z0.11L (a), 0.2S'0.3Z0.5L and 0.5S'0.3Z0.2L (b), 0.4S'0.1Z0.5L and 0.7S'0.1Z0.2L (c) sintered at 1570 °C for 1 h

表 1 SiO₂-La₂O₃-ZrO₂ 系统样品在 1570 °C 烧结后的相组成
Table 1 Phase compositions of the SiO₂-La₂O₃-ZrO₂ system after sintered at 1570 °C

Sample	SiO ₂ /La ₂ O ₃ /ZrO ₂	Phase composition (XRD analysis results*)
0.3S'0.5Z0.2L	0.3/0.5/0.2	La ₂ Zr ₂ O ₇ (s) La ₂ SiO ₅ (m) La ₂ O ₃ (w)
0.43S'0.46Z0.11L	0.43/0.46/0.11	La ₂ Zr ₂ O ₇ (s) La _{4,67} Si ₃ O ₁₃ (s) La ₂ SiO ₅ (m)
0.2S'0.3Z0.5L	0.2/0.3/0.5	La ₂ Zr ₂ O ₇ (vs) La _{4,67} Si ₃ O ₁₃ (vs) ZrO ₂ (w)
0.5S'0.3Z0.2L	0.5/0.3/0.2	La ₂ Si ₂ O ₇ (vs) La _{4,67} Si ₃ O ₁₃ (vs) ZrO ₂ (w)
0.4S'0.1Z0.5L	0.4/0.1/0.5	ZrSiO ₄ (vs) La ₂ Si ₂ O ₇ (s) ZrO ₂ (m)
0.7S'0.1Z0.2L	0.7/0.1/0.2	ZrSiO ₄ (vs) La ₂ Si ₂ O ₇ (m) SiO ₂ (w)

*The intensity of XRD; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak.



将 7 个反应方程式的反应产物与 XRD 结果 (见表 2) 相对照, 反应式(5)~(9)均可得到设计的生成物, 而 Si₃N₄: ZrO₂ 的摩尔比为 1:3 的反应(3)和(4)未得到方程式预期产物 La₂SiO₅(3)和 La₂Si₂O₇(4), 而是生成了 La₂Zr₂O₇(3)、La₅Si₃NO₁₂(3)和 La_{4,67}Si₃O₁₃(4), 分析其原因: 对于反应(3), 氧分压 PO₂ 偏高的影响, 不是完全生成 3 mol ZrN, 而是只生成了 2 mol ZrN, 多出的 ZrO₂ 与 La₂O₃ 反应生成烧绿石 La₂Zr₂O₇, 即反应(3')

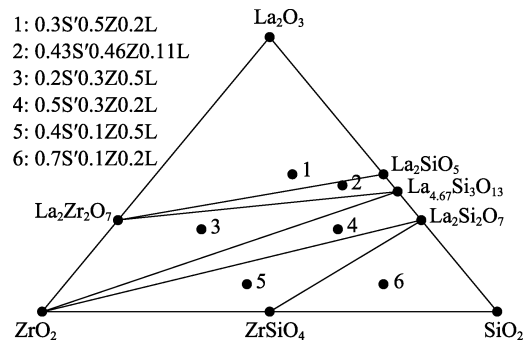
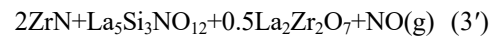
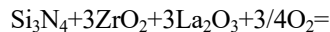


图 2 SiO₂-La₂O₃-ZrO₂ 三元系统在 1570 °C 的相图

Fig. 2 Phase diagram of SiO₂-La₂O₃-ZrO₂ ternary system at 1570 °C



可得到与 XRD 的分析相一致的结果; 对于反应(4), 其热力学计算结果表 3 显示, 可进行反应, 但在该反应条件下得到的产物是 La_{4,67}Si₃O₁₃ (不是 La₂Si₂O₇), 已知 La₂O₃-SiO₂ 二元系统存在三个分子比的硅酸镧[La₂SiO₅ (1:1), La_{4,67}Si₃O₁₃ (7:9, OH 相), La₂Si₂O₇ (1:2)], 它们在氮气中氧分压 PO₂ 偏高时常优先生成 H 相^[15]; 同时, 高温会流失部分 SiO₂, 使反应(4)中难生成 La₂Si₂O₇ (1:2)相, 而是生成含 Si 量较少的 La_{4,67}Si₃O₁₃ (H 相), 部分 ZrO₂ 未参与反应, 其对应的相组成如图 3 所示, 反应(3)和(4)对应的配料点均落在 Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ 三元系统相图(见图 4)的子三元系统内。

根据 Si₃N₄-SiO₂-La₂O₃ 三元系统的相关系, 改变反应物配比, 仍可能生成方程式所预期的其它硅酸盐相。

由表 2 可知, 7 个反应均能合成 ZrN 和与之共存的 La_{4,67}Si₃O₁₃ (OH, 含氧磷灰石相)或 La₅Si₃NO₁₂ (NH, 含氮镧磷灰石相), 说明 SiO₂ 杂质乃至氧分压都偏高, 有利于磷灰石 (H 相) 的生成, 这与 WU 等^[15]

表 2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统 1500 °C 烧结样品的相组成
Table 2 Phase compositions of the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ system samples at 1500 °C

Sample	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$	Phase composition (XRD analysis results*)
1S3Z3L	1/3/3	$\text{La}_5\text{Si}_3\text{NO}_{12}(\text{s})$ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{s})$ $\text{ZrN}(\text{m})$
2S6Z3L	2/6/3	$\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}(\text{vs})$ $\text{ZrN}(\text{vs})$ $\text{ZrO}_2(\text{vw})$
3S9Z7L	3/9/7	$\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}(\text{vs})$ $\text{ZrN}(\text{m})$,
4S9Z10L	4/9/10	$\text{La}_5\text{Si}_3\text{NO}_{12}(\text{vs})$ $\text{ZrN}(\text{m})$
4S3Z6L	4/3/6	$\text{LaSiNO}_2(\text{vs})$ $\text{ZrN}(\text{w})$ $\text{La}_5\text{Si}_3\text{NO}_{12}(\text{w})$
4S3Z12L	4/3/12	$\text{La}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7(\text{vs})$ $\text{ZrN}(\text{w})$ $\text{La}_5\text{Si}_3\text{NO}_{12}(\text{w})$
8S3Z8L (1550 °C)	8/3/8	$\text{LaSiNO}_2(\text{vs})$ $\text{ZrN}(\text{w})$ $\text{La}_2\text{Si}_6\text{N}_8\text{O}_3(\text{w})$

*The intensity of XRD; vs: very strong, s: strong, m: medium, w: weak, vw: very weak.

表 3 反应(4)的热力学计算结果

Table 3 Thermodynamic calculation results of reaction formula (4)

$T/^\circ\text{C}$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T/^\circ\text{C}$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
1400	-122.513	1600	-139.531
1500	-130.893	1700	-148.436

的报道一致。修正反应(3)和(4), 加之反应(5)~(9)可得到预期生成物, 故可确定 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统的相关系。当 $\text{Si}_3\text{N}_4 : \text{ZrO}_2$ 的摩尔比大于 1 : 3 时, 反应易生成含氮硅酸镧(J、K、NH 或 $\text{La}_2\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8$), 因为 Si_3N_4 易同表面的 SiO_2 杂质反应生成 Si_2ON_2 , 提供了更多的 Si_2ON_2 与 La_2O_3 反应生成含氮硅酸镧, 该反应生成物的 XRD 图谱如图 5(a~c)所示。但 J 和 K 不仅与 ZrN 共存, 且均含有一定量的 NH 相。由于 SiO_2 杂质及氧分压 PO_2 对反应体系的影响, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ 的二元反应易在较低的温度下生成 J、K 或 $\text{NH}^{[14]}$ 。该反应在 1500 °C/1 h/ N_2 气氛保护条件下 2S0Z3L 系统样品反应的 XRD 图谱如图 5(c)所示, 可以推测, 当增加 ZrO_2 含量时, 会促进 NH 相的生成。

立方烧绿石相 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 可在较低的温度下生成, 由于它的结构中含有一定量的氧空位, 为氧离子和氮离子的扩散提供通道, 通过点缺陷结构的空位扩散, 能够提高 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统的反应速率。

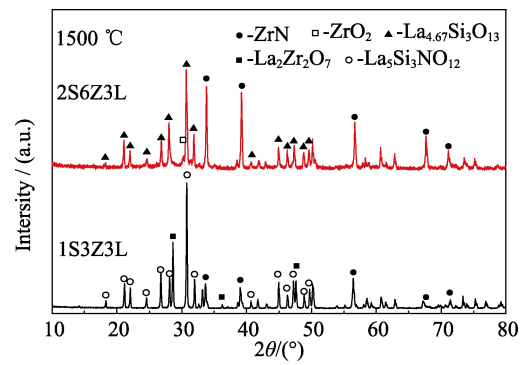


图 3 1S3Z3L 和 2S6Z3L 系统样品在 1500 °C 恒温 1 h 后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the samples 1S3Z3L and 2S6Z3L after sintered at 1500 °C for 1 h

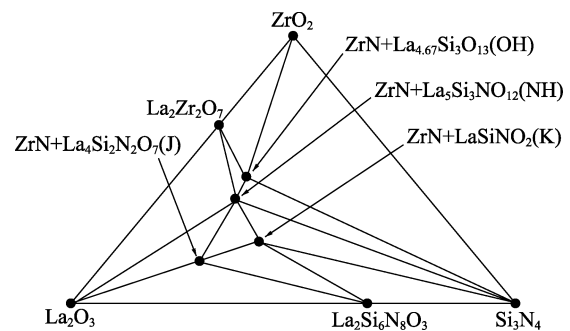


图 4 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统在 1500 °C 的相图

Fig. 4 Phase diagram of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ternary system at 1500 °C

2.3 Si-Zr-La-O-N($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrN}$) 五元系统相关系

综上所述, 在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统组成中, 在 1500 °C/ N_2 气氛下固相反应烧结生成 ZrN 均分别和某个硅酸镧(OH 相、J、K、NH 相或 $\text{La}_2\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8$ 相)或 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相(P, 烧绿石相)共存。然而, 共存的所有镧盐均不在原 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统的三角平面内, 而是在含 SiO_2 的 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 或 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统三角平面内, 因此, 需要引入 SiO_2 组元, 使其扩展为 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrN}$ 五元系统才能描述其完整的相平衡关系。

由表 2 可知, ZrN 可分别与 $\text{La}_2\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8$ (8S3Z8L) 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1S3Z3L)相共存, 故在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN-La}_2\text{O}_3$ 系统生成 $\text{ZrN-La}_2\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8$ 结线, 在 $\text{ZrN-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统中存在 $\text{ZrN-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 结线, 同时, $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_2\text{ON}_2$ 结线在 $\text{ZrO}_2\text{-SiAlON}$ 系统中^[9-10]存在, 由此提出了 1500 °C $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统相图及其扩展的 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrN}$ (Si-Zr-La-O-N)五元系统相图, 如图 4 和图 6 所示。

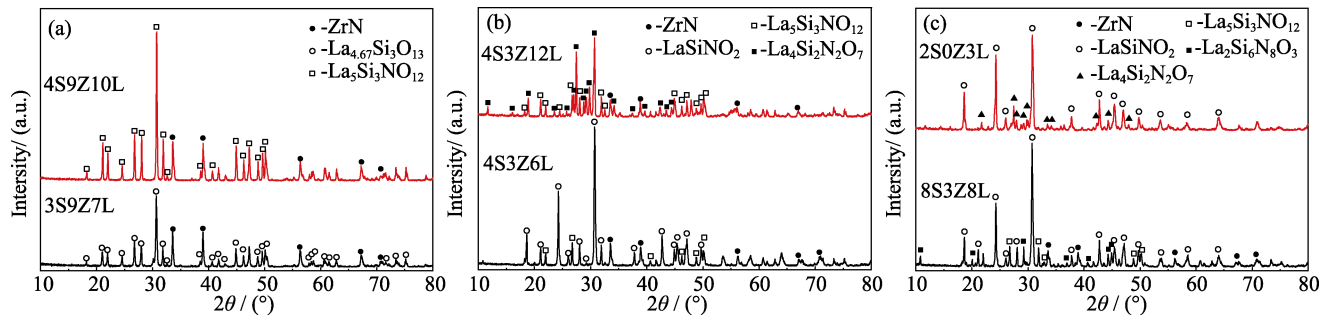


图 5 (a) 3S9Z7L 和 4S9Z10L、(b) 4S3Z6L 和 4S3Z12L 系统样品在 1500 °C 恒温 1 h 后, 以及(c) 8S3Z8L 系统样品在 1550 °C 和 2S0Z3L 系统样品在 1500 °C 恒温 1 h 后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the samples (a) 3S9Z7L and 4S9Z10L, (b) 4S3Z6L and 4S3Z12L after sintered at 1500 °C for 1 h, and (c) 8S3Z8L after sintered at 1550 °C for 1 h and the samples 2S0Z3L after sintered at 1500 °C for 1 h

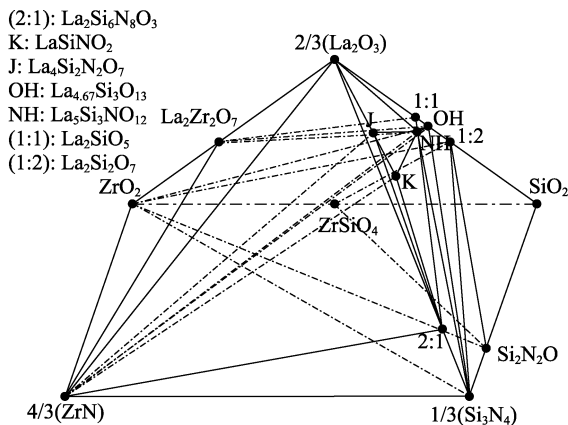


图 6 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrN}$ 五元系统在 1500 °C 的相图
Fig. 6 Phase diagram of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrN}$ quinary system at 1500 °C

3 结论

1) 在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统一步反应生成 ZrN 时, La_2O_3 能够促进 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ 取代反应, 生成 ZrN, 并降低反应温度。

2) $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrN}$ 五元系统在 1500 °C / N_2 气氛下的相关系为 ZrN 分别和 $\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 、 $\text{La}_5\text{Si}_3\text{NO}_{12}$ 、 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 、 LaSiNO_2 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 等镧盐化合物共存, 从而形成许多二元结线、三元共存三角及四元相容性四面体。

3) 首次提出 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrN}$ 五元系统 1500 °C 的实验相图和其中 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 三元氧化物子系统 1570 °C 的等温截面实验相图, 为组分(配方)设计制备 ZrN 复相陶瓷提供参考。

参考文献:

- [1] CHEN Y, DENG C, YU C, *et al.* Molten-salt nitridation synthesis of cubic ZrN nanopowders at low temperature via magnesium thermal reduction. *Ceramics International*, 2018, **44**(7): 8710–8715.
- [2] FU B, GAO L. Synthesis of nanocrystalline zirconium nitride powders by reduction–nitridation of zirconium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87**(4): 696–698.
- [3] BRUGNON C, LANZA F, MACCHI G, *et al.* Evaluation of the wear resistance of ZrN coatings using thin layer activation. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **100**: 23–26.
- [4] TAKEYAMA M B, ITOI T, AOYAGI E, *et al.* High performance of thin nano-crystalline ZrN diffusion barriers in Cu/Si contact systems. *Applied Surface Science*, 2002, **190**(1–4): 450–454.
- [5] TANG Y, ZHANG G J, XUE J X, *et al.* Densification and mechanical properties of hot-pressed ZrN ceramics doped with Zr or Ti. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(7): 1363–1371.
- [6] LI Y, HUANG Z, XU Y, *et al.* Synthesis of ZrN-Sialon composites from zircon and alumina by carbothermal reduction-nitridation. *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**(11): 3273–3276.
- [7] SUN W Z, CHENG J G, HUANG Z K, *et al.* ZrC formation and the phase relations in the Si–Zr–Mg–O–C system. *Journal of materials Science*, 2016, **51**(17): 8139–8147.
- [8] SUN W Z, CHENG J G, HUANG Z K, *et al.* ZrC formation and the phase relations in the SiC–SiO₂–ZrC–ZrO₂–CaO system. *Ceramics International*, 2016, **42**(8): 10165–10170.
- [9] WEISS J, GAUCKLER L J, TIEN T Y. The System $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-ZrN-ZrO}_2$. *Journal of the American Ceramic Society*, 1979, **62**(11/12): 632–634.
- [10] WEISS J, GAUCKLER L J, LUKAS H L, *et al.* Determination of phase equilibria in the system Si–Al–Zr–N–O by experiment and thermodynamic calculation. *Journal of Materials Science*, 1981, **16**(11): 2997–3005.
- [11] JIANG G, WANG S. Study on mechanical properties and wear resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ composites. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1993(3): 215–220.
- [12] RAO P, YE J, MAO J, *et al.* Chemical incompatibility of $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramic composites. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, **14**(5): 711–716.
- [13] JIANG G. Formation of ZrN in $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ composite and its influence on mechanical properties. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1995(5): 580–583.
- [14] MITOMO M, IZUMI F, HORIUCHI S, *et al.* Phase relationships in the system $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. *Journal of Materials Science*, 1982, **17**(8): 2359–2364.
- [15] WU L, SUN W, CHEN Y, *et al.* Phase relations in Si–C–N–O–R (R=La, Gd, Y) systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(12): 4453–4458.
- [16] TIAN Z L, WANG J Y. Research progress of rare earth silicate ceramics. *Advanced Ceramics*, 2018, **39**(5): 3–28.
- [17] LU Y, YUAN Z, LI Y, *et al.* Effect of SrO on synthesis of ZrN in $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-SrO}$ system. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, **46**(6): 823–828.
- [18] DOERNER P, GAUCKLER L J, KRIEG H, *et al.* On the calculation and representation of multicomponent systems. *Calphad*, 1979, **3**(4): 241–257.
- [19] KAMAIEV D N, ARCHUGOV S A, MIKHAILOV G G. Study and thermodynamic analysis of the $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, **78**(2): 200–203.
- [20] ROTH R S. Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent and tetravalent ions. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 1956, **56**(8): 17–25.