

Si₂ON₂/LAS 纳米复合材料的制备与性能研究

Preparation and Properties of Si₂ON₂/LAS Nanocomposite

罗发, 周万城 (西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

LUO Fa, ZHOU Wan-cheng (State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 研究了 Si₂ON₂/LAS 纳米复合材料的制备和性能。结果表明, 纳米 β -Si₃N₄ 可在较低温度下与玻璃热压烧结制备出 Si₂ON₂/LAS 纳米复合材料。材料的力学性能与生成的纳米 Si₂ON₂ 含量有关。Si₂ON₂ 的含量在 20% 时材料的抗弯强度和断裂韧性达最高值, 分别比未加 Si₂ON₂ 的材料提高 31% 和 88%。纳米 Si₂ON₂ 的含量超过 20% 时, 材料的力学性能急剧下降, 其原因是材料的致密度迅速降低。

关键词: 纳米氮化硅; LAS; Si₂ON₂; 纳米复合材料

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 07-0022-03

Abstract: Preparation and properties of Si₂ON₂/LAS nano-composite were investigated. The results show that the Si₂ON₂/LAS nano-composite can be formed from nano β -Si₃N₄ and LAS glass powder in hot pressing conditions. The nano Si₂ON₂ in the composite is club-like. The optimum content of nano-Si₂ON₂ is 20 wt%. Compared with pure LAS glass-ceramic, the strength and fracture toughness of the composite are increased by a factor of 31% and 88%, respectively. The strength and fracture toughness are decreased rapidly when the amount of nano Si₂ON₂ is over 20wt%. This decrease is caused by the decrease in the density of the composite.

Key words: nano-Si₃N₄; LAS; Si₂ON₂; nano-composite

普通陶瓷材料只有在 1000℃ 以上, 应变速率小于 10^{-4} s^{-1} 条件下才表现出塑性。1987 年, 德国 Karch 等学者报道了用平均粒径为 8nm 的 TiO₂ 纳米粒子在真空条件下加压 ~5GPa 制得了非常致密的 TiO₂ 陶瓷, 在 180℃ 即具极好的塑性^[1]。由此引起了各国科学工作者研究纳米陶瓷的热情。一般认为, 纳米陶瓷材料良好的塑性是由于受力变形过程中纳米晶粒晶界的高蠕变速率。在变形过程中, 纳米晶粒有明显的拉长现象, 这与纳米粒子表面区域原子的高扩散速率有关。由于纳米材料难以制备等因素, 此后又开展了纳米陶瓷复合材料的研究。所谓纳米陶瓷复合材料是指将作为增强材料的异质的纳米粒子均匀分散到陶瓷基质中而制得的材料^[2]。它的易制备性和良好的应用性能引起了材料研究者的兴趣。但主要的工作集中在 SiC、Si₃N₄、Al₂O₃ 这样一些系统上, 并获得了很好的力学性能^[3,4]。

K. P. GADAREE 在研究颗粒、纤维混合增强增韧的复合材料时发现, 在玻璃基体中添加微米级 SiC 颗粒后, 材料的力学性能有很大的改善。作者在研究纤维增韧复合材料过程中也发现, 添加纳米粒子的基体对复合材料的力学性能有显著的影响。为此, 首先对添加纳米 β -Si₃N₄ 的玻璃陶瓷基体的力学性能进行

了的研究。

1 试验方法

1.1 试样制备

实验所用 β -Si₃N₄ 纳米粉购自中科院沈阳金属研究所, 平均粒径约 30nm。用于制备 LAS 玻璃陶瓷的 SiO₂, Al₂O₃, Li₂CO₃ 均为化学纯试剂。复合材料的制备过程包括: 首先将所需玻璃原料混合, 熔化成玻璃后, 粉碎, 与 Si₃N₄ 纳米粉混合, 在热压炉中进行热压烧结。

1.2 烧结

在以氮气为保护气氛的热压炉中对混合物进行热压烧结。烧结条件为: 温度 1150℃, 时间 30min, 压力 15MPa。

1.3 性能测试

陶瓷烧结致密度在天平上用排水法测定。力学性能在 CSCC-电子万能试验机上测定, 试样尺寸为 3mm × 5mm × 40mm, 断裂韧性试样切口深度 2.5mm, 切口宽度 0.28mm。测定抗弯强度的加载速率 0.5mm/s, 测量断裂韧性的加载速率 0.05mm/s。用 X-射线衍射仪进行物相分析。用高分辨透射电镜

(HRTEM) 分析复合材料样品的分散均匀性和生成的 Si₂ON₂ 的尺寸和形态。

2 试验结果及讨论

2.1 样品的分散

实验发现, 纳米 β -Si₃N₄ 在水中不润湿, 需在水溶液中加入表面活性剂才能润湿。但加入表面活性剂后, 干燥过程中纳米 β -Si₃N₄ 容易附着在气泡上, 反而不容易得到分散较好的 LAS、纳米 β -Si₃N₄ 混合粉末。纳米 β -Si₃N₄ 粉末在丙酮中润湿性很好, 故在试验中采用丙酮作为分散介质。将 LAS 玻璃粉与纳米 β -Si₃N₄ 粉一起倒入丙酮溶液中, 用超声波进行分散, 以使呈团聚状态的 β -Si₃N₄ 纳米粒子充分散开, 并在搅拌状态下缓慢地烘干, 得到待热压试样。图 1 所示为烧结后 Si₃N₄/LAS 复合材料的 HRTEM 照片。照片中的棒状相为 Si₂ON₂。从中可以看出, 样品具有较好的分散性。

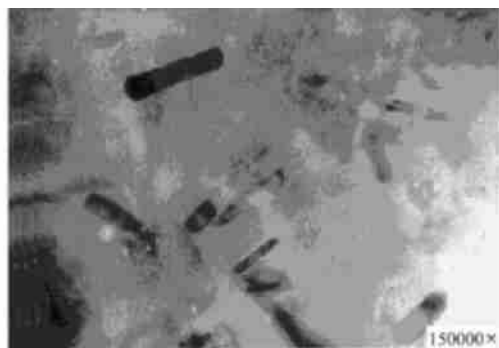


图 1 Si₂ON₂/LAS 纳米复合材料的 HRTEM 照片

Fig. 1 HRTEM micrograph of Si₂ON₂/LAS nanocomposite

2.2 烧结条件、相构成及烧结致密度

LAS 玻璃陶瓷的烧结已有大量的文献进行过报道, 尤其是在关于 SiC/LAS 玻璃基复合材料制备研究的文献中^[5]。本研究采用 1150 °C, 15MPa, 保温加压 30min 的烧结条件。热压炉发热体和模具均为石墨, 以高纯 N₂ 为保护气。用 XRD 对 LAS, LAS+Si₃N₄ (20wt%) 组成烧结后的试样进行的相分析表明, 前者为 β -锂辉石和少量刚玉, 后者由 β -锂辉石、硅氧氮 (Si₂ON₂) 及少量刚玉三相构成, 如见图 2 所示。

从 XRD 结果看出, 纳米氮化硅在热压烧结过程中与 LAS 发生了化学反应, 生成了硅氧氮 Si₂ON₂。Si₂ON₂ 中氧来自 LAS 玻璃粉末。样品中的少量刚玉为球磨过程中带入。有研究表明, 平均粒径 1.3 μ m 的 Si₃N₄ 与 0.1~0.2 μ m 的微晶 SiO₂ 以 1:1 的摩尔比混合, 生成 Si₂ON₂ 的反应需在 1750 °C、3bars 的条件下热压 2h 才能完成^[5]。与本研究中的实验条件相比,

可以看出纳米 β -Si₃N₄ 具有极高的化学活性, 与传统的粗粒 Si₃N₄ 完全不同。

为了系统地研究生成的 Si₂ON₂ 对 LAS 玻璃陶瓷力学性能的影响, 在 LAS 玻璃粉中按不同比例添加了纳米 β -Si₃N₄, 并测定烧结后样品的致密度, 结果列于表 1。

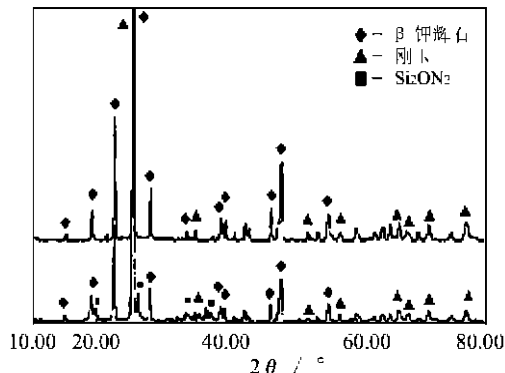


图 2 LAS、Si₃N₄/LAS 烧结后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of sintered LAS and Si₃N₄/LAS

表 1 相构成和烧结致密度

Table 1 Phases and sintering densities

配料	相组成	相对致密度
LAS	β -锂辉石, 刚玉	97.9%
LAS+ 10wt% Si ₃ N ₄		96.2%
LAS+ 20wt% Si ₃ N ₄	β -锂辉石, Si ₂ ON ₂ , 刚玉	92.8%
LAS+ 30wt% Si ₃ N ₄		82.6%

虽然未对含 10wt% 和 30wt% Si₃N₄ 的样品进行 XRD 分析, 但从含 Si₃N₄ 20% 的样品的分析结果可推知, 上述两样品中也有 Si₂ON₂ 生成。

2.3 生成的 Si₂ON₂ 粒径

从图 1 可以看出, Si₂ON₂/LAS 材料中 Si₂ON₂ 为棒状相, 其直径绝大部分在 20nm 以下, 其长度多在 70nm 以下。因此, Si₂ON₂/LAS 材料应为纳米复合材料。

2.4 Si₂ON₂/LAS 纳米复合材料的力学性能

由不同 Si₃N₄ 加入量制备的 Si₂ON₂/LAS 纳米复合材料的抗弯强度和断裂韧性示于图 3。

从图 3 看出, LAS 基体中添加纳米 β -Si₃N₄ 后, 生成的 Si₂ON₂ 对基体的力学性能有显著影响。

图 3 表明, 未添加纳米 β -Si₃N₄ 的陶瓷, 抗弯强度只有 103MPa, 断裂韧性只有 1.36MPa^{1/2}, 与熔融的 LAS 玻璃陶瓷的性能相近^[6]。当添加纳米 β -Si₃N₄ 的重量为 20% 时, 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性都达到了最大值 135MPa 和 2.56MPa^{1/2}, 分别比未添加 β -

Si_3N_4 时高出 31% 和 88%。图 3 中曲线表明, 在 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量达 20% 之前, 抗弯强度和断裂韧性均随 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 百分含量的增加而增加; 但纳米 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量超过此数值后, 抗弯强度和断裂韧性急剧下降。这主要与玻璃陶瓷的致密化有关。热压玻璃陶瓷的致密化主要是通过玻璃熔体在压力下的粘性流动来实现的, 随着熔体的晶化, 熔体的流动性越来越差, 使致密化变得越来越困难。纳米 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米粉末的加入, 起到成核剂的作用, 不仅促进了熔体的晶化, 而且也影响了熔体的粘性流动, 从而使玻璃粉末难以致密化。从试验测得的样品致密度也可以看出, 在上述热压条件下, 随着纳米 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量的增高, 热压玻璃陶瓷的致密度越来越低。不加 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 时烧结的纯 LAS 玻璃陶瓷的致密度达 97.9%, 而当添加的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米粉的含量达到 30% 时, 陶瓷的烧结致密度只能达到 82.6%。由此可见, 当纳米 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的含量超过 20% 后, 样品烧结致密度降低, 是抗弯强度和断裂韧性迅速降低的原因。

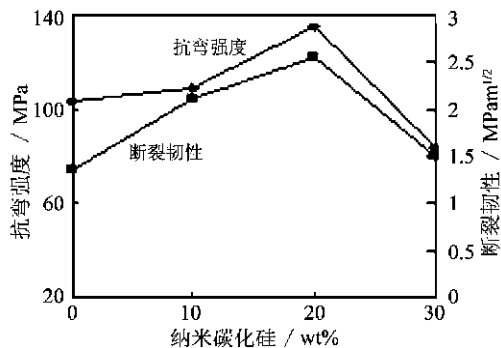


图 3 样品的抗弯强度和断裂韧性

Fig. 3 The strength and fracture toughness of the composite specimen

2.5 增韧机理讨论

β -锂辉石的热膨胀系数为 $6 \times 10^{-6}/\text{K}$, 弹性模量为 $85\text{GPa}^{[3]}$ 。 $\text{Si}_2\text{O}_\text{N}_2$ 的热膨胀系数为 $2.4 \times 10^{-6}/\text{K}$, 弹性模量 $27.8\text{GPa}^{[7]}$ 。二者的热膨胀系数之差值达到 $-3.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。在冷却过程中, $\text{Si}_2\text{O}_\text{N}_2$ 周围的 β -锂辉石基体在径向方向产生压应力, 而在切线方向产生张应力, 而颗粒内部产生等静压应力。此时, 裂纹将沿着与切线张应力垂直、与径向压应力平行的方向扩展。当纳米颗粒在裂纹面内时, 则产生裂纹钉扎作用, 使该材料的断裂韧性提高。

3 结论

(1) 纳米 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 具有很高的化学活性, 与 LAS 玻璃粉可在较低热压条件下完全反应生成纳米

$\text{Si}_2\text{O}_\text{N}_2$ 。

(2) 生成的纳米 $\text{Si}_2\text{O}_\text{N}_2$ 含量对 $\text{Si}_2\text{O}_\text{N}_2/\text{LAS}$ 复合材料的力学性能有很大影响。随着添加的纳米 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量的增加, 生成的 $\text{Si}_2\text{O}_\text{N}_2$ 也相应地增加, 材料的抗弯强度和断裂韧性均有大幅度的提高。当添加的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量为 20wt% 时, 材料性能达到最高值。断裂韧性的提高是由于 $\text{Si}_2\text{O}_\text{N}_2$ 与 β -锂辉石的热膨胀系数的差异所致。

参考文献

- [1] Karch J, Birringer R, Gleiter H. Ceramics ductile at low temperature [J]. Nature, 1987; 330 (10): 556.
- [2] 陈大明. 纳米陶瓷复合材料的制备与性能 [J]. 材料导报, 1997, 11 (5): 67.
- [3] Lei Tian. SiC-nanoparticle-reinforced Si_3N_4 matrix composite [J]. Journal of materials science, 1998, 797-802.
- [4] 王宏志, 高谦等. 晶内型 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 纳米复合陶瓷的制备 [J], 无机材料学报, 1996, 12 (5): 671—674.
- [5] John Brennan, Karl M Prew. Silicon carbide fibre reinforced glass-ceramic matrix composite exhibiting high strength and toughness [J]. J Mater Sci, 1982, (17): 2371—2383
- [6] Malcom E. Washburn. Silicon Oxynitride Refractories [J]. Ceramic bulletin, 1967, 46 (7): 67—671.
- [7] Markus Bruno and Jan L Holm. Testing of $\text{Si}_2\text{O}_\text{N}_2$ -ceramic from microsilica and Si_3N_4 powder [J]. Key Engineering Materials 1997, (132-136): 1649-1652.
- [8] P W 麦克米伦. 微晶玻璃 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.

收稿日期: 2001-04-02

作者简介: 罗发 (1963-), 男, 博士研究生, 研究方向为陶瓷基复合材料, 现从事耐高温吸波材料研究。联系地址: 陕西省西安市西北工业大学凝固技术国家重点实验室 (邮编 710072)

* * * * *

TiB₂ 增强的钛金属间化合物复合材料

日本国家金属研究院发展了一种具有良好断裂韧性的粉末冶金钛基金属间化合物复合材料。其基体是 Ti-22Al-27Nb, 增强材料是 6.5% 的 TiB₂ 颗粒。这个复合材料是提高钛金属间化合物在 650 的强度计划的一个研究成果。发展目标是在航空燃气涡轮发动机压气机中取代 INCO718 合金。

选择 TiB₂ 作为增强材料是由于它高温稳定, 杨氏模量达 550GPa, 此外, 在界面没有大量的反应区。用雾化法制粉, 粉末尺寸 20~260 μm , 平均 85 μm 。该复合材料的伸长率是 10%, 杨氏模量为 127GPa, 10^7 循环的室温高循环疲劳强度为 600MPa, 而基体为 400MPa。大多数力学性能都优于基体。 (全宏声)