

高能球磨制备 Y-Al-Mg-Si-O-N 氧氮微晶玻璃

唐武彪^{1,3}, 罗志伟^{1,3}, 朱立刚^{1,2,3}, 卢安贤^{1,3}

- (1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083;
2. 玉林师范学院 化学与生物系, 广西 玉林, 537000;
3. 中南大学 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: 研究高能球磨对 Y-Al-Mg-Si-O-N 氧氮玻璃原料的非晶化作用。通过 X 线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)观察, 研究球磨转速和球磨时间对 Y-Al-Mg-Si-O-N 氧氮玻璃原料粉末结构和形貌的影响。研究表明: 在本实验条件下, 随着球磨转速的增加和球磨时间的延长, 粉末中的 TiO₂ 和 MgO 首先被非晶化, Y₂O₃ 和 ZrO₂ 随后也向非晶相转变, SiO₂ 部分被非晶化, Si₃N₄ 和 Al₂O₃ 未发生明显非晶化; 在球磨过程中, 粉末粒度逐渐变小, 由大而薄的片状和纤维状逐步变成细小的球状; 粉末的晶粒细化和非晶化促进粉末烧结过程的进行, 对于 3Y₂O₃-10Al₂O₃-3MgO-65SiO₂-15Si₃N₄-2TiO₂-2ZrO₂ 体系粉末样品, 烧结线收缩率最大达到 4.97%, 抗弯强度最大为 78.1 MPa; 而对于 3Y₂O₃-10Al₂O₃-3MgO-50SiO₂-30Si₃N₄-2TiO₂-2ZrO₂ 体系粉末样品, 烧结线收缩率最大达到 7.8%, 最大抗弯强度为 123.1 MPa。

关键词: 氧氮玻璃; 非晶化; 高能球磨

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)02-0514-07

Preparation of Y-Al-Mg-Si-O-N oxynitride glass-ceramics by high-energy ball milling

TANG Wu-biao^{1,3}, LUO Zhi-wei^{1,3}, ZHU Li-gang^{1,2,3}, LU An-xian^{1,3}

- (1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Department of Chemistry and Biology, Yulin Normal University, Yulin 537000, China;
3. Key Laboratory of Non-ferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Amorphousing effect of high-energy ball milling on Y-Al-Mg-Si-O-N powder was studied. The effects of velocity and time of high-energy ball milling on the structure and the micrograph of Y-Al-Mg-Si-O-N powder were investigated. The results show that, with the increase of milling velocity and time, TiO₂ and MgO are completely amorphousized, Y₂O₃ and ZrO₂ are amorphousized, while SiO₂ is partly amorphousized, whereas Si₃N₄ and Al₂O₃ have no evidence of amorphization. Through the milling process, the size of the powders gets smaller and the strain in the powder becomes larger. As a result, the powder changes from slice or fibre shape to particle shape. The refining and amorphousizing of the powder accelerate the sintering process. The largest linear shrinkage rate for 3Y₂O₃-10Al₂O₃-3MgO-65SiO₂-15Si₃N₄-2TiO₂-2ZrO₂ and 3Y₂O₃-10Al₂O₃-3MgO-50SiO₂-30Si₃N₄-2TiO₂-2ZrO₂ are 4.97% and 7.80%, respectively, and their bending strength are 78.1 MPa and 123.1 MPa, respectively.

Key words: oxynitride glass; amorphousizing; high-energy ball milling

收稿日期: 2009-01-13; 修回日期: 2010-03-14

基金项目: 国防军工新材料项目(JPPT-115-329)

通信作者: 卢安贤(1960-), 男, 湖南安仁人, 教授, 从事无机非金属材料研究; 电话: 0731-88877057; E-mail: axlu@mail.csu.edu.cn

早期的氧氮玻璃是在烧结氮化硅陶瓷过程中发现的。氮化硅陶瓷在液相烧结时需要添加各种氧化物 (Y_2O_3 , La_2O_3 , MgO , CaO 和 Al_2O_3 等)以促进烧结,这些氧化物在烧结时,会与氮化硅反应形成液相,当温度下降时,这些残余的液相就形成玻璃相存在于氮化硅的晶界间^[1-3],而这些玻璃相的性质对氮化硅陶瓷的力学性能有较大的影响^[4-7]。由于氧氮玻璃中的 N 原子可取代玻璃中的 O 原子进入玻璃网络中, N 可以与 3 个 Si 连接,因而,可使玻璃的强度和密度大大增加,所以,氧氮玻璃具有比氧化物玻璃更优良的性能。研究表明:随着氮含量的增加,氧氮玻璃的密度、弹性模量、黏度、表面张力、折射率、抗酸碱腐蚀等性能增加,玻璃的转变温度和软化温度提高,热膨胀系数下降^[8-14]。氧氮玻璃的这些优点导致了这类玻璃被广泛用作高温绝缘材料、窗口材料、核废料封装材料、氮化硅和碳化硅焊接材料及抗碱腐蚀材料等^[15-16]。然而,与氧化物玻璃相比,氧氮玻璃的熔化温度高达 1 500~1 750^[17],难以通过传统熔融冷却法制得,而且用传统熔融冷却法获得玻璃中的氮含量也较低,所以,通常采用溶胶-凝胶法来制备氧氮玻璃,以降低玻璃的熔融温度,增加氮含量。但是,用溶胶-凝胶法一般需要利用较昂贵的金属醇盐或是金属无机盐,而且制备条件苛刻,制备量较少。与溶胶-凝胶法相比,高能球磨法可以达到凝胶-溶胶法同样的效果,除使物料的混合达到纳米级或非晶化、制出过饱和的固溶体外,同时还具备操作简单、易制备出大量粉末的特点。

本文作者旨在探讨用高能球磨工艺制备氧氮玻璃

和氧氮微晶玻璃的可能性,先将原料磨成非晶,再进行烧结,并对其结构和性能进行表征。

1 实验

1.1 样品制备

本实验选用氧氮玻璃的化学组成如表 1 所示。原料纯度均为分析纯(AR),将各原料按表 1 称量,充分混合后放入不锈钢球磨罐中进行球磨(球磨机的型号为 QM-1SP),磨球为淬火钢球,取大、小钢球的质量比为 1:1,大球直径为 20 mm,小球直径为 8 mm,以氩气为保护气氛。球磨工艺如图 1 所示。将 1 号和 2 号原料按图 1 所示的球磨工艺进行球磨,对全部球磨后的样品进行 XRD 和 SEM 分析,将全部球磨后的粉末压成长度为 55.10 mm 的长条进行烧结。为便于比较,将 1 号原料经不同工艺球磨后的样品标记为 1-1, 1-2, 1-3 和 1-4;同理,将 2 号原料经不同工艺球磨后的样品标记为 2-1, 2-2, 2-3 和 2-4(见表 2)。所有样品在热压烧结炉中进行烧结,烧结炉的型号为:FVPHP-R-10FRET-40,以氩气为保护气氛,烧结工艺为:以 20 /min 从室温升到 1 300 ,保温 10 min,再随炉冷却,得到微晶玻璃样品。

1.2 结构与性能测试

将粉末原料、各球磨条件下球磨后的样品在玛瑙研钵中充分研磨,过孔径为 50 μm 的筛,采用日本理学电机株式会社生产的 Rigaku D/max 2550 PC 型全自动 X 线衍射仪测定各个样品的 X 线衍射谱。实验条件如下:Cu 靶,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为

表 1 氧氮玻璃化学组成

Table 1 Chemical composition of oxynitride glass

原料编号	Y_2O_3	Al_2O_3	MgO	SiO_2	Si_3N_4	TiO_2	ZrO_2
1 号	3	10	3	65	15	2	2
2 号	3	10	3	50	30	2	2

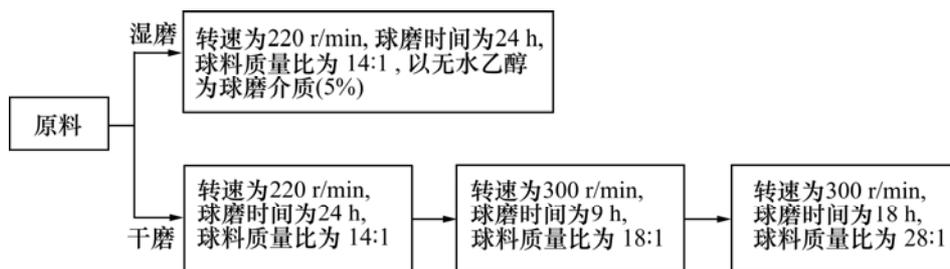


图 1 氧氮玻璃原料的球磨工艺

Fig.1 Milling processes of oxynitride glass raw material

表 2 粉末的球磨工艺

Table 2 Milled process of powder

原料	样品编号	第 1 阶段球磨			第 2 阶段球磨		
		转速/(r·min ⁻¹)	时间/h	方式	转速/(r·min ⁻¹)	时间/h	方式
1 号	1-1	220	24	湿磨	—	—	—
	1-2	220	24	干磨	—	—	—
	1-3	220	24	干磨	300	9	干磨
	1-4	220	24	干磨	300	27	干磨
2 号	2-1	220	24	湿磨	—	—	—
	2-2	220	24	干磨	—	—	—
	2-3	220	24	干磨	300	9	干磨
	2-4	220	24	干磨	300	27	干磨

8 (°)/min, 测试温度为室温。

将粉末原料、各球磨条件下球磨后的混合料及烧结后的试样在玛瑙研钵中喷金后进行 SEM 观察, 实验设备的型号分别为 JSM5600LV 和 KYKY2800。

精确测量样品烧结前后的长度, 计算经各球磨流程后试样的收缩率, 收缩率计算公式为 $\delta = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100\%$ 。其中: L_0 为烧结前压制样品的长度, 本实验中 $L_0 = 55.10$ mm; L_1 为烧结后样品的长度。

采用 CSS 44100 型万能试验机测定微晶玻璃样品的抗弯强度, 测定方式为三点弯曲法(GB 228—87), 跨距为 35 mm。

2 结果与讨论

2.1 球磨工艺对 Y-Al-Mg-Si-O-N 粉末结构的影响

对未球磨 1 号和 2 号原料、样品 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, 2-1, 2-2, 2-3 以及 2-4 进行 XRD 分析, 结果如图 2 和图 3 所示。

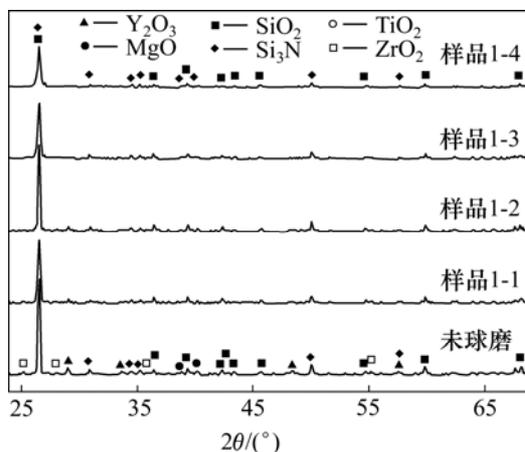


图 2 1 号原料经不同工艺球磨后的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of raw material 1 after ball milling by different processes

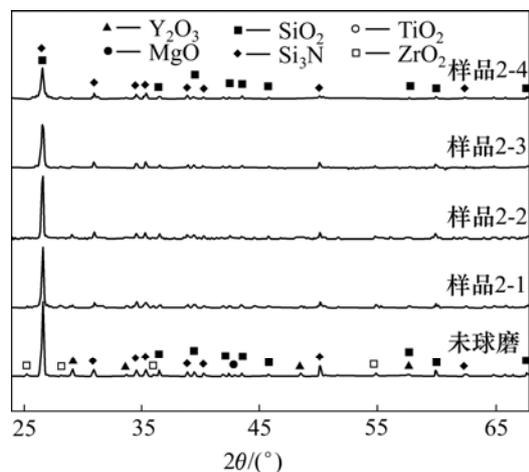


图 3 2 号原料未球磨和经不同工艺球磨后样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of raw material 2 before and after ball milling by different processes

从图 2 和图 3 可以看出: 随着球磨转速的增加或球磨时间的延长, Y_2O_3 , MgO , TiO_2 和 ZrO_2 晶体的 X 线衍射峰逐渐减小最终消失, 其中: MgO 和 TiO_2 晶体的 X 线衍射峰最先消失, Y_2O_3 和 ZrO_2 晶体的 X 线衍射峰随后消失。这表明 TiO_2 和 MgO 最先被非晶化, Y_2O_3 和 ZrO_2 随后被非晶化。 SiO_2 在 $2\theta = 67^\circ$ 处的 3 个尖锐的衍射峰逐渐变平缓, 这说明 SiO_2 随着球磨转速的增加和球磨时间的延长逐渐被非晶化。

为探明球磨工艺对粉末的非晶化作用, 据 X 线衍射谱, 利用谢乐公式计算了球磨工艺中 1 号原料中 SiO_2 粒度和应变的变化。谢乐公式如下:

$$\beta = \frac{\lambda}{d \cos \theta} + 2\eta \tan \theta \quad (1)$$

$$\beta \cos \theta / \lambda = \frac{2\eta \sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{d} \quad (2)$$

式中: β 为衍射峰的半高宽(以弧度表示); θ 为衍射角; λ 为 X 线的波长(0.154 06 nm); η 为应变; d 为晶粒度。式(2)中还有 2 个未知数, 需要 2 组 β 和 θ 值进行求解,

可以通过取同一晶体的 2 个衍射峰的半高宽和衍射角求解。本文选用 SiO₂ 的(100)峰和(101)峰计算 SiO₂ 的粉末直径和应变, 计算前将重叠的峰分开, 然后进行计算, 结果见表 3。

由表 3 可以看出: 样品 1-1 的 SiO₂ 晶粒的晶粒度

表 3 1 号原料未球磨和球磨后 SiO₂ 晶粒的晶粒度 d 和应变 η

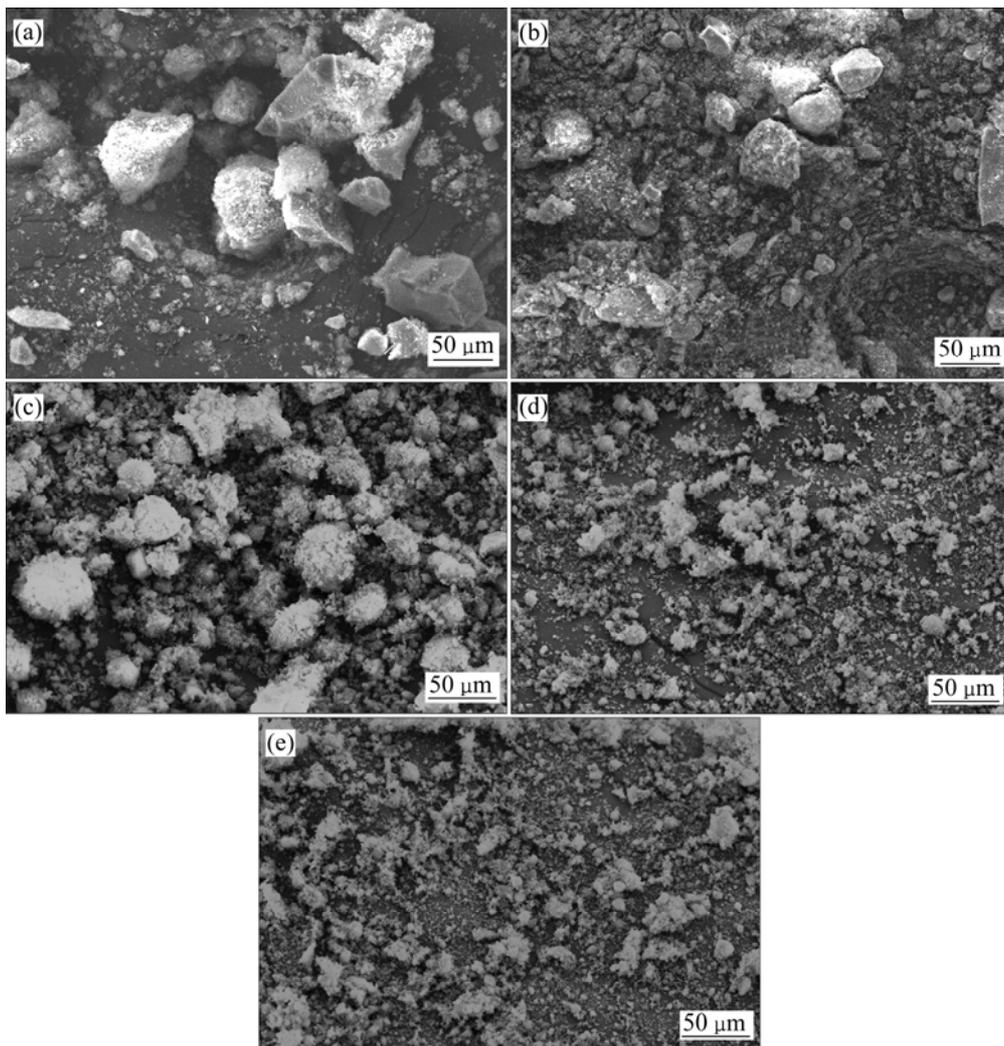
Table 3 d and η of SiO₂ crystalline before and after ball milling

样品编号	d/nm	η
未球磨	72.4	0.000 443
1-1	65.0	0.003 054
1-2	69.5	0.001 278
1-3	55.6	0.008 927
1-4	47.1	0.011 233

比样品 1-2 的晶粒度小, 而应变比样品 1-2 的应变大。说明在其他因素条件不变的情况下, 湿磨比干磨效果更好。对于干磨工艺, 对比样品 1-2 和 1-3 以及样品 1-3 和 1-4 可知: 随着球磨转速的增加和球磨时间的延长, 粉末变得越来越细, 粉末中的应变越来越大。从表 3 还可以看出: 提高球磨转速比提高球料质量比和球磨时间对粉末的磨碎效果影响更大, 更利于粉末样品的非晶化。另外, 对比图 2 和图 3 可知: 除了 1 号原料中 Si₃N₄ 的含量比 2 号原料的低, 导致 1 号样品中 Si₃N₄ 的 X 线晶体衍射峰强度比 2 号样品的小, 原料中其他组分的 X 线晶体衍射峰强度变化也较小。说明球磨工艺对原料中其他物质的非晶化没有明显影响。

2.2 球磨工艺对 Y-Al-Mg-Si-O-N 粉末形貌的影响

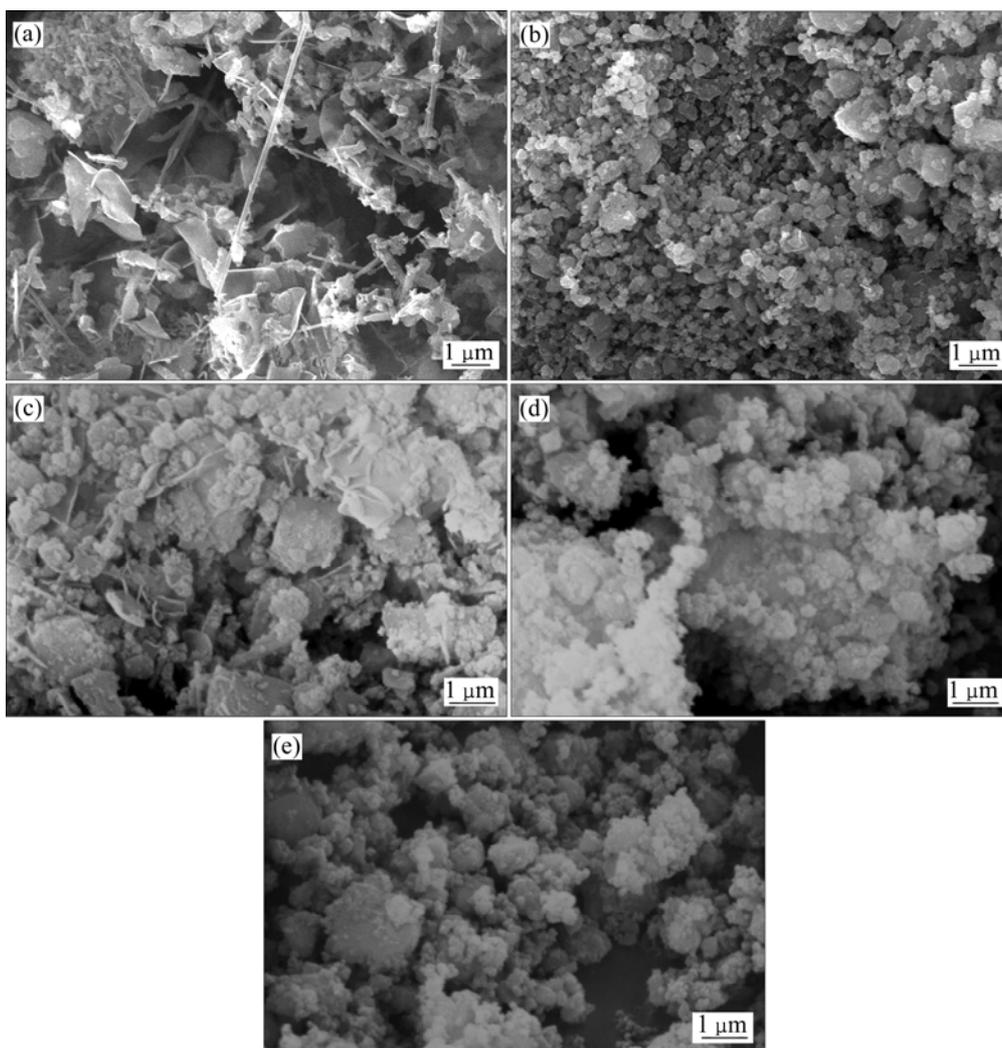
2 号原料未球磨和经不同工艺球磨后的 SEM 像如图 4 和图 5 所示。从图 4(c)~4(e)可见: 对于干磨后的样品, 随着球磨转速的增加和球磨时间的延长, 粉末



样品: (a) 未球磨; (b) 2-1; (c) 2-2; (d) 2-3; (e) 2-4

图 4 2 号原料未球磨和经不同工艺球磨后的低倍 SEM 像

Fig.4 Low magnification SEM images of raw material 2 before and after ball milling



样品：(a) 未球磨；(b) 2-1；(c) 2-2；(d) 2-3；(e) 2-4

图 5 2 号原料未球磨和经不同工艺球磨后的高倍 SEM 像

Fig.5 High magnification SEM images of raw material 2 before and after ball milling by different processes

的团聚明显减少，颗粒变得越来越细小，分布也越来越均匀。比较图 4(b)和图 4(c)可知：湿磨后的样品与干磨后的样品相比，团聚颗粒数目明显减少。

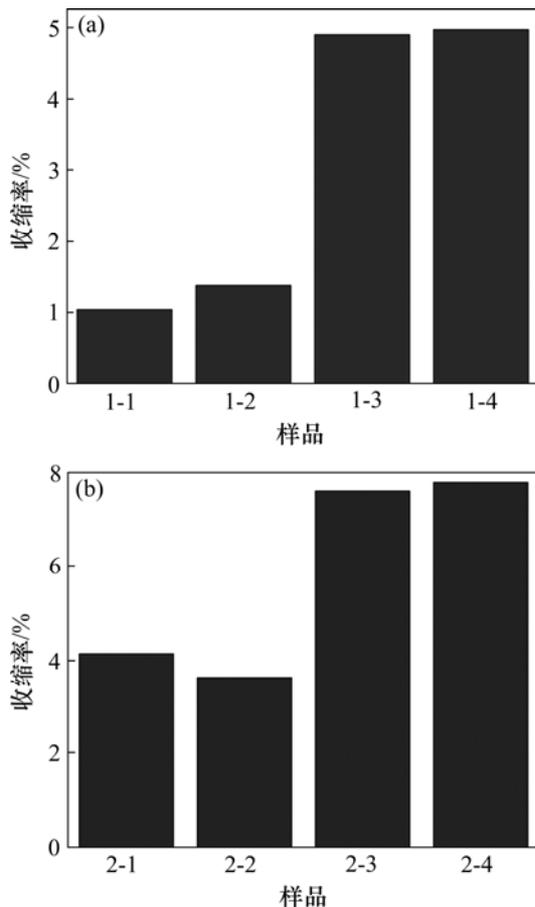
从图 5 可见：2 号原料含有较多的“纤维状”物质，随着球磨的进行，纤维状物质的纤维断裂，并以颗粒形式出现。粉末由大而薄的“片状”变为“小片状”（图 5(c)），接着变为细小的“圆饼状”（图 5(d)），最后变为更细小更分散的“球状”（图 5(e)）。从图 5(b)和图 5(c)可见：图 5(b)中的粉末颗粒比图 5(c)中的粉末颗粒小，说明湿磨比干磨的效果更好。

从图 4 和图 5 还可以看出：颗粒的粒度随着球磨转速的增加和球磨时间的延长而减小，这与 XRD 分析结果一致。从 SEM 像可见：颗粒粒度约为 150 nm，

比 XRD 分析计算得到的结果大 2~3 倍。这可能是由于 XRD 分析的是晶粒粒度，而 SEM 看到的是由几个晶粒组成的颗粒，两者并不一致。

2.3 球磨工艺对 Y-Al-Mg-Si-O-N 粉末烧结性能的影响

将 1 号和 2 号原料球磨样品烧结后得到的微晶玻璃样品，按分析测试中的方法，计算了烧结后样品的线收缩率和抗弯强度。各个样品的线收缩率如图 6 所示。从图 6 可以看出：在干磨过程中，随着球磨转速和球磨时间的增加，线收缩率也增加。对于 1 号原料，收缩率由样品 1-2 的 1.38%增加到样品 1-3 的 4.90%和样品 1-4 的 4.97%；对于 2 号原料，收缩率由样品 2-2 的 3.63%增加到样品 2-3 的 7.62%和样品 2-4 的 7.80%；



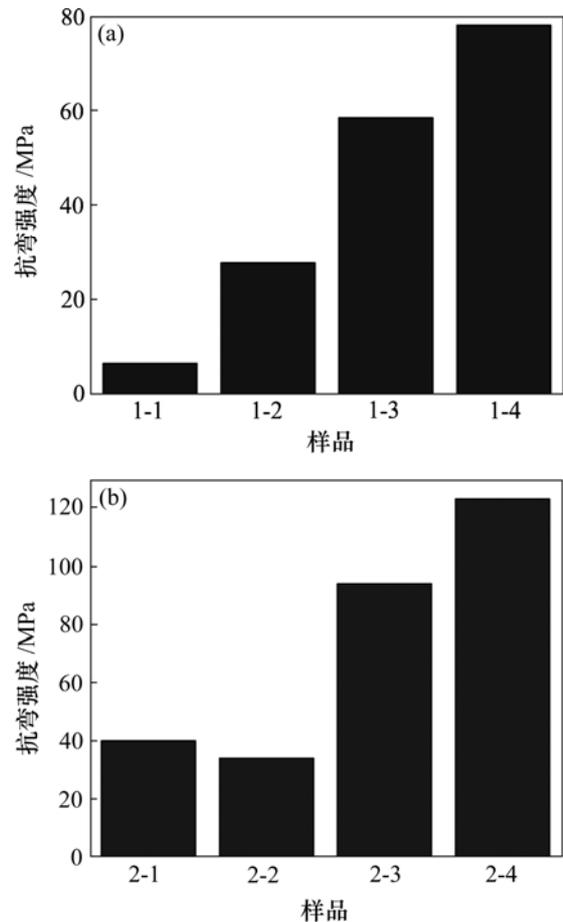
(a) 1号原料; (b) 2号原料

图6 不同样品烧结后的线收缩率

Fig.6 Line shrinking rates of different samples after sintering

当球磨转速由 200 r/min 增加到 300 r/min 时, 收缩率增加迅速; 当球磨转速固定为 300 r/min 时, 时间由 9 h 增加到 27 h, 收缩率的增加速度变缓。由此可见: 球磨转速的增加对粉末烧结性能的影响比球磨时间和球料比对粉末烧结性能的影响更加明显。从 XRD 谱可以看出: 湿磨后粉末粒度变得更小, 湿磨样品的烧结收缩率应该比干磨的大, 这在 2 号原料中比较明显, 湿磨收缩率为样品 2-1 的 4.14%, 干磨试样的收缩率为样品 2-2 的 3.63%; 但 1 号原料出现了相反的结果, 湿磨的收缩率为样品 1-1 的 1.05%, 比干磨样品 1-2 的 1.38% 小, 其原因有待研究。另外, 从图 6 还可以看出: 2 号原料的收缩率比 1 号原料的大, 表明随着 Si_3N_4 的含量增加, 粉末的烧结性能提高, 原因也有待进一步研究。

烧结样品的抗弯强度如图 7 所示。可见: 随着球磨转速的增加和球磨时间的延长, 粉末试样烧结后的抗弯强度不断增加, 1 号原料的最大抗弯强度为 78.1 MPa, 2 号原料的最大抗弯强度为 123.1 MPa。



(a) 1号原料; (b) 2号原料

图7 不同样品烧结后的抗弯强度

Fig.7 Bending strengths of different samples after sintering

3 结论

(1) 随着球磨转速的增加和球磨时间的延长, Y-Al-Mg-Si-O-N 粉末中的 TiO_2 和 MgO 首先被非晶化, Y_2O_3 和 ZrO_2 随后被非晶化, SiO_2 也部分被非晶化; 随着球磨转速的增加和球磨时间的延长, SiO_2 粉末不断的细化, 粉末中的应变也不断的增大; 增加球磨转速比延长球料质量比和球磨时间对球磨效果的影响更大, 湿磨对粉末的细化效果比干磨更好。

(2) 随球磨转速的增加和球磨时间的延长, 粉末试样中的颗粒由原来的片状和纤维状逐步变成细小的球状。

(3) 粉末的非晶化对烧结有促进作用, 随球磨转速的增加和球磨时间的延长, 烧结线收缩率不断变大, 抗弯强度不断提高。对于 $3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{MgO-}$

65SiO₂-15Si₃N₄-2TiO₂-2ZrO₂ 粉末烧结样品, 其线收缩率最大达到 4.97%, 抗弯强度最大为 78.1 MPa; 而对于 3Y₂O₃-10Al₂O₃-3MgO-50SiO₂-30Si₃N₄-2TiO₂-2ZrO₂ 粉末烧结样品, 其线收缩率最大达到 7.8%, 抗弯强度最大为 123.1 MPa。

参考文献:

- [1] Loehman R E. Oxynitride glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, 42(1/3): 433-445.
- [2] Hampshire S, Drew R A L, Jack K H. Oxynitride glasses[J]. *Physics and Chemistry of Glasses*, 1985, 26(5): 182-186.
- [3] Liddell K, Thompson D P. Preparation of new oxynitride glass ceramic by controlled heat treatment schedules[J]. *British Ceramic Transactions*, 1998, 97(4): 155-161.
- [4] Coon D N, Tallman R L, Neilson R M. Hot isostatically pressed Si₃N₄-Si₃N₄ joints bonded with oxynitride glass[J]. *Advanced Ceramic Materials*, 1988, 3(2): 154-158.
- [5] Hampshire S. Oxynitride glasses and glass ceramics[J]. *Materials Research Society Symp Proc*, 1993, 287: 93-104.
- [6] Ahn B G, Shiraishi Y. Joining of Si₃N₄ to Si₃N₄ with partially crystallized cordierite glass or oxynitride glass solders[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 1998, 17(4): 245-252.
- [7] Kim Y W, Lee Y I, Mamoru M, et al. Fabrication and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride composites with oxynitride glass[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(4): 1058-1060.
- [8] Loehman R E. Preparation and properties of yttrium-silicon-aluminum oxynitride glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1979, 62(9/10): 491-494.
- [9] Murakami M, Sakka S. Ab initio molecular orbital calculation of the interatomic potential and force constants in silicon oxynitride glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, 101(2/3): 271-279.
- [10] Rouxel T, Besson J L, Gault C, et al. Viscosity and Young's modulus of an oxynitride glass[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1989, 8(10): 1158-1160.
- [11] Wusirika R. Alkali durability of oxynitride glass fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(2): 454-456.
- [12] Hampshire S. Yttrium oxynitride glasses: properties and potential for crystallization to glass-ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1994, 14(3): 216-273.
- [13] Hannelore K D, Eckebracht A, Frischat G H. Viscosity and surface tension of oxynitride glass melts[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(4): 1123-1124.
- [14] Hannelore K D, Heinz F G. Drawing of oxynitride glass fibers[J]. *Glass Science and Technology: Glastechnische Berichte*, 1997, 70(4): 109-112.
- [15] DING Yu-quan, DING Zi-shang, JING Zhang-hua. Formation and properties of Y-Al-Si-O-N glasses in the grain boundaries of Si₃N₄ ceramics[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 112(1/3): 408-412.
- [16] GE Men-zhen, YANG Hui, JIANG Zhong-hua, et al. Ultrafine pure mullite powder prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, 147/148: 565-568.
- [17] Das T. Oxynitride glasses-an overview[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2000, 23(6): 499-507.

(编辑 陈爱华)