

## 机电技术

# Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>颗粒增强铝基复合材料 阻尼性能的研究

王伟国<sup>1</sup> 方前锋<sup>2</sup> 高云霞<sup>2</sup> 郝刚领<sup>1</sup> 马文强<sup>1</sup> 李卫东<sup>1</sup>

(延安大学物理与电子信息学院<sup>1</sup>,延安 716000;

中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室<sup>2</sup>,合肥 230031)

**摘要** Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>陶瓷颗粒作为添加剂并利用粉末冶金的方法制备金属铝基复合材料 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/Al-80%。该复合材料在 325 K 的温度下阻尼值可以达到 0.011(测量频率为 1.6 Hz),是同温度范围下金属铝阻尼性能的 5 倍左右,并且该复合材料在室温附近的阻尼性能均超过了 0.008,使得其在工业、科技方面有着十分广阔的应用前景。

**关键词** 高阻尼 金属铝基复合材料 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>

**中图法分类号** TM 215; **文献标志码** A

随着现代工业的发展,振动和噪声所带来的影响日益严重,不仅危害人类的身心健康,而且也严重破坏机器设备运行的稳定性和可靠性,在某种程度上还严重制约着现代工业,特别是航空、航海、精密加工等高技术领域的进一步发展。火箭卫星失效原因分析证明,约 2/3 的故障与振动和噪声有关;而飞机和舰船上的各种仪器仪表也常因此发生故障<sup>[1]</sup>。并且由于现代工业机器的设计逐步向轻(骨架)薄(壳体)化发展,也带来了机器的轻薄结构更容易产生振动和噪声的弊端,机器结构自身造成的振动和噪声是不能用隔振的手段来克服的,只能采用高阻尼材料来降低振动和噪声。

铝或铝合金具有密度低、强度高、加工性能好且价格低廉等优点,是民用和国防工业领域中应用最广泛的金属结构材料之一。因此,以铝或铝合金为基体设计复合阻尼材料一直受到人们的关注。在传统的铝基陶瓷复合阻尼材料设计中,添加物大

多采用本征阻尼性能较低的硬相陶瓷材料(如 SiC, TiB<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等)<sup>[2,3,4]</sup>或用本征阻尼性能较高的软相石墨材料<sup>[5]</sup>。本征阻尼较低的硬相陶瓷材料虽然可以提高复合材料的力学性能,但是对复合材料的阻尼性能影响不大;而本征阻尼较高的软相石墨材料尽管可以明显改善复合材料的阻尼性能,却是以复合材料强度的大幅下降为代价的。为了有效解决这一矛盾,探寻本征阻尼性能高的硬相陶瓷材料添加物来改善复合材料的阻尼性能成为研究复合材料的热点之一。本试验以高阻尼的类石榴石结构 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>陶瓷颗粒为添加物制备 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/Al 复合材料并研究复合材料的阻尼性能。

## 1 试验部分

采用高纯氧化镧、碳酸锂和五氧化二铌通过固相反应法制备 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>试样,具体工艺条件为:按照一定的质量比称量 3 种化合物并混合均匀,球磨 12 h 后在空气中晾干,于 923 K 的温度下在空气中预烧 6 h;将预烧粉末再次球磨 12 h,采用约 150 MPa 的压力在模具中冷压制成条形试样并用于内耗测量;将压制好的 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>放入马弗炉内,缓慢升温至 523 K 保温 2 h,然后升温至 1 123 K 保温

2011 年 3 月 7 日收到 陕西省自然科学基金资助项目(2010JQ6007)

和陕西省教育厅科研项目(2010JK917)资助  
第一作者简介:王伟国(1981—),男,河南洛阳人,延安大学讲师,  
博士,研究方向:功能陶瓷材料、复合高阻尼材料。E-mail:  
wwg23237981@126.com。

24 h 后得到 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 试样。将上面制备的 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 粉体与金属 Al 均匀混合,再将混合粉末在大约 300 MPa 的压力下压制而成胚体;随后将胚体在氩气保护下以 10 °C/min 升温到 973 K 并保温 10h 得到 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/Al 复合材料。

采用 Philips PW—1700 型全自动 X 射线衍射仪(XRD)对其进行物相结构分析,并利用 Fullprof 程序对其 XRD 图谱进行拟合分析<sup>[6]</sup>。样品 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 和 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/Al 复合材料的内耗测量在中国科学院固体物理研究所的倒扭摆内耗仪上进行测试,在所有的内耗测量过程中升温速率均控制在 1 K/min。

## 2 结果与讨论

图 1 中给出了陶瓷样品 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 的粉末 X 射线衍射图谱及其利用 Fullpro 程序拟合的结果。从图 1 中可以看出 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 样品的三强线的位置分别出现在 17°、31.3° 和 34.3°。通过与标准 XRD 图谱(JCPDS:45—0109)比较可得,利用固相反应法制备的 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 样品具有单一的石榴石结构,没有其它的杂质相出现。根据 Fullpro 程序拟合的结果分析,不难发现可以按照 Ia 3d 空间群对这一谱线进行很好的拟合,陶瓷样品 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 的晶格常数为 1.279 2 nm,略小于结构类似的 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 晶格常数 1.281 nm<sup>[7]</sup>。

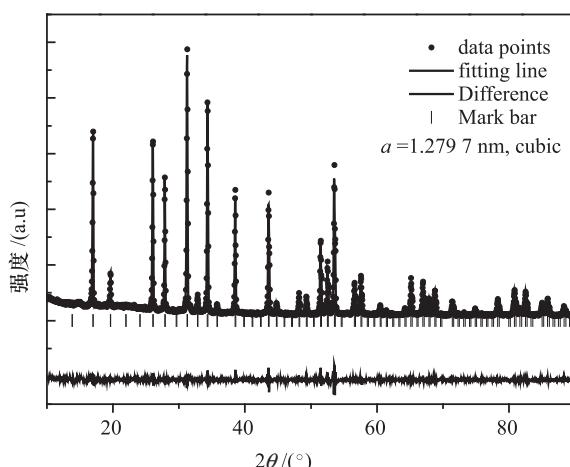


图 1 锂离子导体 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 的粉末 XRD 衍射图谱

图 2 给出的是锂离子导体 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 和金属铝在升温测量过程中内耗随温度变化的关系曲线。从图 2 中可以看出,对锂离子 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 试样在室温附近观察到了一个明显的内耗峰,其峰高大约为 0.12。进一步通过改变频率测量发现,该内耗峰随着测量频率的增加逐渐向高温方向移动,表现出典型的热弛豫型内耗峰的特征。根据 Cussen 等人<sup>[8]</sup>报道,在锂离子导体 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 中,La<sup>3+</sup> 离子占据八配位的十二面体位置,而 Nb<sup>5+</sup> 离子则与 O<sup>2-</sup> 离子形成 NbO<sub>6</sub> 八面体。与理想的 A<sub>3</sub><sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>III</sup>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 型石榴石结构中的简单 SiO<sub>4</sub> 四面体不同的是,在 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 中,由于单胞中 Li<sup>+</sup> 离子浓度高(同理想石榴石结构相比,每个单胞中有 16 个额外 Li<sup>+</sup> 离子分布),初步的分析结果认为在 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 中,Li<sup>+</sup> 离子可能主要占据八面体间隙位置(48g)<sup>[9, 10]</sup>,形成畸变的 LiO<sub>6</sub> 八面体,其中 Li<sup>+</sup> 离子是部分占据的,Li<sup>+</sup> 离子通过空位扩散而导电。并结合王先平<sup>[11]</sup>对结构类似锂离子导体 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 的内耗研究结果,在 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 中观察到的内耗峰主要源自于锂离子在不同的八面体间隙(48g)之间的扩散。从金属铝的内耗随温度的变化曲线可以看出,在 300 K 到 650 K 的温度范围内观察到一个明显的内耗峰,当测量频率为 1 Hz 时,其峰温大约在 480 K,内耗峰高为 0.035 左右。进一步通过改变频率测量并利用非线性拟合的方法<sup>[6]</sup>可得,金属铝中的内耗峰的位置随着测量频率的增加逐渐向高温方

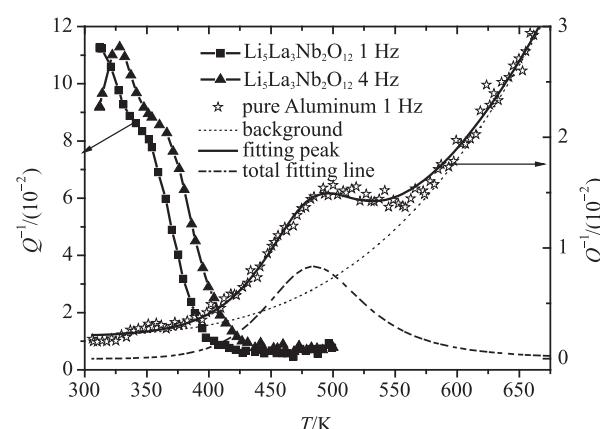


图 2 陶瓷 Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 和金属铝的内耗-温度曲线

以及用非线性拟合的结果

向移动的热弛豫型内耗峰,其弛豫激活能参数为1.5 eV左右,测量的内耗峰温度、拟合得到的激活能参数和金属铝中晶界弛豫的峰温和激活能是一致的<sup>[12]</sup>,由此可判断出,在金属铝中观察的内耗峰来自多晶铝中晶界弛豫所形成的内耗峰。

通过比较发现,陶瓷  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  中锂离子在锂空位间跃迁弛豫峰的强度远远高于多晶铝试样中的晶界峰的弛豫强度,而且在陶瓷阻尼比较高的温度范围(300~400 K)内,金属铝的阻尼值却非常差,只有大约0.0025,仅为陶瓷阻尼的大约1/40,因此,我们提出了一种新型高阻尼金属基复合材料的设计方法,即用此类在室温附近拥有高阻尼性能的陶瓷材料  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  和金属铝来制备金属/陶瓷复合阻尼材料,利用所添加第二相陶瓷中高浓度的点缺陷弛豫所具有的高阻尼特性来提高复合材料的阻尼性能。

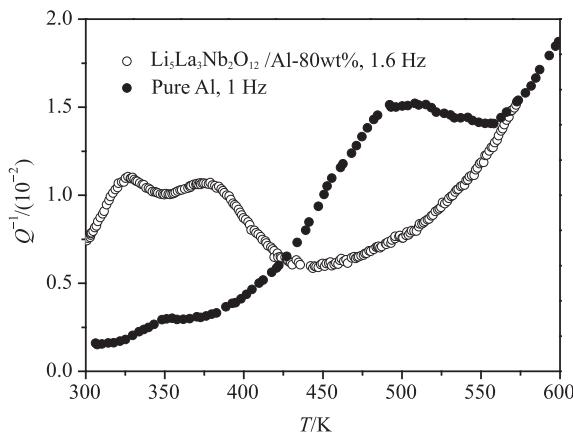


图3 陶瓷增强金属铝基复合材料( $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}/\text{Al}-80\%$ )以及金属铝的内耗温度曲线

图3给出了陶瓷增强金属铝基复合材料( $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}/\text{Al}-80\%$ )以及金属铝的内耗随温度的变化谱线。从图中可以看出,在陶瓷增强金属铝基复合材料中观察到一个明显的位于室温到425 K的温度范围内的内耗峰。通过和图2中 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷的内耗峰比较,复合材料中的内耗峰来自于 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷中锂离子在晶格中扩散所产生的Snoek峰,复合材料在低于420 K的温度范围内的阻尼性能得到了明显的提高,在温度大约

为325 K时复合材料的阻尼达到最大值0.011,其阻尼性能远远超过了金属铝的阻尼性能0.0025。从图3中可以看出, $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 陶瓷明显改善了复合材料在比较低的温度范围(室温附近)的阻尼性能,同时伴随着硬相陶瓷颗粒的加入,降低了金属铝晶界的迁移能力,使得其在复合材料中金属铝的晶界内耗峰峰高降低,当温度高于560 K时,陶瓷增强复合材料和金属铝的阻尼性能逐渐趋于一致。

### 3 结论

用高阻尼性能  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  陶瓷作为添加剂加入到另外一种金属材料铝中,制备成一种陶瓷增强金属铝基复合材料  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}/\text{Al}-80\%$ ,使得复合材料的阻尼性能在325 K可以达到0.011(测量频率为1.6 Hz),也就是说在每一个振动周期中可以消耗7%的振动能量,特别要指出的是这种复合材料在室温附件阻尼值都超过了0.008,使得这种复合材料在航空领域、军事尖端科技以及工业生产方面有十分广阔的应用前景。

### 参 考 文 献

- 李沛勇,戴圣龙,刘大博,等. 材料阻尼及阻尼合金的研究现状. 材料工程,1999; 8: 44—48
- 阮爱杰,马立群,卞亚娟,等. 粉末冶金法SiC颗粒增强镁基复合材料的阻尼性能研究. 轻合金加工技术,2010; 3: 52—55
- 张小农,张 荻.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 复合材料阻尼行为的研究. 材料科学与工艺,1997; 5(3): 55—57
- 徐 睿,欧阳求保,虞 红,等. 原位  $\text{TiB}_2/\text{A356}$  铝基复合材料的微观组织和阻尼性能,2010; 6: 552—555
- 魏健宁,欧阳卫强,余剑敏,等. 宏观石墨微粒对工业纯铝阻尼性能的影响. 机械工程材料,2008; 32(8): 60—63
- Fang Q F, Wang X P, Zhang G G, et al. Evolution of internal friction and dielectric relaxation peaks in  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based oxide-ion conductors assessed by a nonlinear peak-fitting method. Phys Status Solidi (a), 2005; 202: 1041—1047
- Thangadurai V, Kaack H, Weppner W, Novel fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}$ ). J Am Ceram Soc, 2003; 86: 437—440
- Cussen E J. The structure of lithium garnets: cation disorder and clustering in a new family of fast  $\text{Li}^+$  conductors. Chem Commun,

2006; 4:412—143

9 Thangadurai V, Adams S, Weppner W. Crystal structure revision and identification of Li<sup>+</sup>-ion migration pathways in the garnet-like Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>M<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (M = Ta, Nb) oxides. *Chem Mater*, 2004; 16: 2998—3006

10 Thangadurai V, Weppner W. Effect of sintering on the ionic conductivity of garnet-related structure Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> and In-and K-doped Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007; 179:

974—984

11 Wang X P, Wang W G, Gao Y X, et al. Low frequency internal friction study of lithium-ion conductor Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Mater Sci Eng A*, 2009; 521—522:87—89

12 Shi Y, Jiang W B, Kong Q P, et al. Basic mechanism of grain-boundary internal friction revealed by a coupling model. *Phys Rev B*, 2006; 73: 174101—174106

## Damping Properties of Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Particulates Reinforced Aluminum Matrix Composites

WANG Wei-guo<sup>1</sup>, FANG Qian-feng<sup>2</sup>, GAO Yun-xia<sup>2</sup>, HAO Gang-ling<sup>1</sup>, MA Wen-qiang<sup>1</sup>, LI Wei-dong<sup>1</sup>

(College of Physics and Electronic Information, Yan'an University<sup>1</sup>, Yan'an 716000, P. R. China;

Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences<sup>2</sup>, Hefei 230031, P. R. China)

**[Abstract]** The Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/Al composite was prepared by powder metallurgy method. The damping capacity of the composite as high as 0.011 was obtained at around 325 K for the measuring frequency of 1.6 Hz, which is five times higher than that of the pure aluminum at the same temperature province. More importantly in purpose of practical application, the damping capacity of Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>/Al-80% composite at the temperature range from room temperature to around 400 K.

**[Key words]** high damping      aluminum matrix composites      Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>

(上接第 3640 页)

## Study on Disjoining of Complex Sand-body and Interlayers ——with P12 layer in the east of the fault block in Beiyi district of Daqing oilfield as an example

DU Wei, MA Shi-zhong, FAN Guang-juan

(College of Geoscience, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, P. R. China)

**[Abstract]** At present the Daqing oilfield has entered the high water cut stage, and tapping remaining oil in thick oil reservoirs has become a major subject. The inner interlayers caused strong heterogeneity of thick oil reservoirs, and made the distribution of the remaining oil more complex. The east of the fault block in taken in Beiyi district of Daqing oilfield as the target area, to study the disjoining of thick sandbodies and the characteristics of inner interlayers and to provide a reliable evidence for tapping the remaining oil in the thick oil reservoirs. First, on the basis of sedimentary characteristics and logging data, the separability of the complex sand-body have been confirmed. Second, the inner layers deposited have been determined between different channels as a separability proof of the complex sand-body. Lastly, through the study on the causes and lithology, the interlayers have been divided into three types, that is muddy interlayers, calcareous interlayers and physical interlayers. The disjoining of complex sand-body with the interlayers has been tried to combined.

**[Key words]** daqing oilfield      complex sand-body      disjoining      interlayer