

单体与交联剂比例对凝胶注模成型 多孔氮化硅性能的影响

严友兰¹ 余娟丽¹ 张健² 张大海² 王红洁¹

(1 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室,西安 710049)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 利用凝胶注模成型工艺,在固定单体交联剂总质量的情况下,改变单体与交联剂的质量比例,制备出不同单体与交联剂比例的多孔氮化硅陶瓷。借助扫描电子显微镜、Archimedes法和三点弯曲法等方法研究了单体与交联剂比例对多孔氮化硅陶瓷的微观结构和基本力学性能的影响。结果表明,随着单体与交联剂比例的增大,试样的干燥收缩率增大;当单体与交联剂比例 ≥ 15 时,试样排胶后出现开裂现象;当单体与交联剂比例 < 15 时,随着单体与交联剂比例增大,烧成后的试样强度呈增大的趋势。

关键词 凝胶注模,排胶,比例,氮化硅,显微结构

Effect of Different Ratios Between Monomer and Cross-linker on Properties of Gel-Cast Porous Silicon Nitride

Yan Youlan¹ Yu Juanli¹ Zhang Jian² Zhang Dahai² Wang Hongjie¹

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract By using gel-casting process, porous silicon nitride ceramics of different ratios between monomer and cross-linker were prepared under the condition of a fixed total amount but different proportion of monomer and cross-linking agent. The effects of different proportion of monomer and cross-linking agent on the microstructure and mechanical properties of porous silicon nitride were studied by means of the scanning electron microscopy (SEM), archimedes method and three-point bending method. The results showed that the drying shrinkage of specimens increased as the proportion of monomer and cross-linking agent increased, the specimens cracked after binders burning when the proportion of monomer and cross-linking agent was above or equal 15. However, those sintering specimens with proportions of monomer and cross-linking agent below 15 displayed a rising trend of strength as the proportion increased.

Key words Gel-cast, Binders burning, Ratio, Silicon nitride, Microstructure

0 引言

多孔氮化硅陶瓷材料是一类新兴的结构功能一体化材料,特殊的结构和原料固有的性质使多孔陶瓷具备独特的物理和化学能,将这些优异的性能与工艺设计相结合,可开发出许多产品,如高效气体分离膜、催化剂载体、燃料电池的多孔电极、苛刻条件下使

用的特殊过滤装置等,广泛地应用于环保、节能、化工、石油等多个领域,其应用前景十分广阔^[1~4]。

凝胶注模成型技术(Gel-casting)是一种利用有机单体在引发剂和催化剂的作用下发生自由基聚合反应,然后生成三维网状高聚物,最终将陶瓷粉体颗粒原位均匀地凝固在高聚物中的新技术^[5]。该工艺

收稿日期:2009-09-20

基金项目:国家重点实验室先进功能复合材料项目(9140C5602040805);国家自然科学基金(90816018);西安市科技攻关计划[CXY08006(1)]

作者简介:严友兰,1983年出生,硕士研究生,研究方向为陶瓷材料。E-mail:yanyoulan@163.com

将高分子化学与陶瓷成型工艺相结合,具有成本低、设备简单、成型坯体组分均匀、易成型复杂形状零件等突出优点,受到学术界和工业界的极大重视。本文在固定粉体、烧结助剂、分散剂以及单体交联剂总质量等情况下,仅改变单体与交联剂的质量比例,研究了单体与交联剂比例对氮化硅多孔陶瓷坯体干燥收缩率、排胶后坯体的宏观和微观形貌以及烧成后微观形貌及弯曲强度和显气孔率的影响。

1 实验

1.1 原料

氮化硅粉(平均粒径 $<0.15\ \mu\text{m}$, α 相质量分数 $>94\%$),烧结助剂为 Al_2O_3 (平均粒径 $0.13\ \mu\text{m}$,质量分数 $>99\%$)和 Y_2O_3 (质量分数 $>99.19\%$,平均粒径为 $0.12\ \mu\text{m}$),增塑剂为聚丙烯酰胺,单体为丙烯酰胺(AM),交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM),分散剂为聚丙烯酰胺(PAA-NH4),引发剂为过硫酸铵(APS),用浓氨水调节pH值。

1.2 实验过程

在配好的粉料中加入预制好的由分散剂、去离子水、增塑剂聚丙烯酰胺、单体丙烯酰胺和交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺混合的溶液,混合液用浓氨水调节pH值为11,再球磨12 h制得浆料。浆料真空除泡后加入引发剂注浆成型,在 65°C 反应交联固化。固化成型后的坯体脱模,放入恒温恒湿箱中干燥。干燥后的生坯经排胶后放入多功能炉中烧结, 1200°C 通氮气,氮气压力为 $0.2\ \text{MPa}$ 。开始升温速率为 $40^\circ\text{C}/\text{min}$,温度升至 1200°C 时,降低升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,最终烧结温度分别为 1680 、 1730 、 1780°C ,保温60 min。烧结后的试样加工成 $40\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ 的试样条,进行性能测试。

1.3 性能测定

利用Archimedes法测试材料的气孔率,用SANS-CMT5104A型电子万能试验机以三点弯曲法按GB/T65696-86测定多孔氮化硅陶瓷的弯曲强度,JSM-7000F型扫描电子显微镜观察材料断口形貌。

2 结果和讨论

2.1 单体与交联剂比例对生坯干燥收缩率的影响

凝胶注模成型是利用有机单体的原位聚合使悬浮体凝胶化,获得所需要的陶瓷坯体。因此,悬浮体中单体的浓度直接影响到所成聚合物的聚合度,从而影响所成坯体的强度。交联剂的加入对聚合物的聚合度也有很大影响。在单体聚合过程中,交联剂将链状的聚合物大分子联结成网络,起到“桥梁”的作用,交联剂含量越少,“桥梁”越少,所成聚合物的聚合度越小,因此,所成坯体的强度越低^[6]。当单体和交联剂总量相同时,不同单体与交联剂比例的陶瓷悬浮液

中单体和交联剂的浓度各不相同,所形成聚合物的聚合度也各不相同。在干燥过程中,在聚合物网络塌陷的同时稳固吸附在聚合物网络中的氮化硅颗粒相向而行,从而导致了坯体的收缩^[7]。图1研究了不同单体与交联剂比例下坯体的干燥收缩率。从图1中可以看出,随着单体与交联剂比例的增大,生坯的干燥收缩率越大,而且在比例小于15时,坯体的干燥收缩率表现出随着单体与交联剂比例增大而增大的趋势,当比例大于15时,干燥收缩率变化不大。这是因为当单体与交联剂比例越小,即是交联剂含量越多时,“桥梁”越多,网络越密集,网络中的每一个网格单元就越小,其中包含的水分就越少,干燥过程中网格收缩程度越小;当单体与交联剂比例增大,即是交联剂含量减少时,“桥梁”越少,网络越疏松甚至部分仍是链状聚合物,网络中的每一个网格单元就越大,其中包含的水分就越多,干燥过程中网格收缩程度越大。

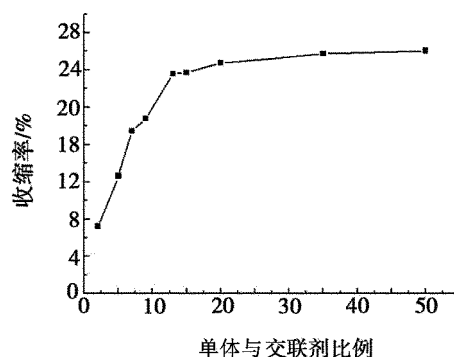


图1 单体与交联剂比例对坯体干燥收缩率的影响

Fig. 1 Effect of ratio between monomer and cross-linker on drying shrinkage

2.2 单体与交联剂比例对坯体排胶后宏观形貌的影响

图2对比了不同单体与交联剂比例试样排胶后的情况。

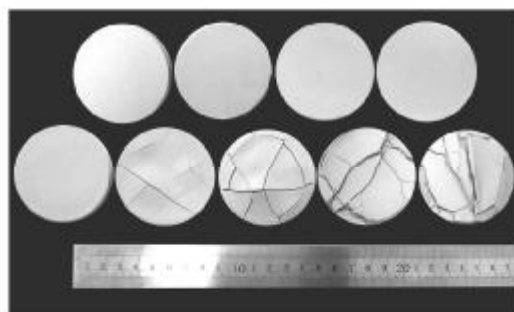


图2 坯体排胶后宏观形貌

Fig. 2 Macro-morphology of specimens after binders burning (从左到右单体和交联剂的比例依次是2:1,5:1,7:1,9:1,13:1,15:1,20:1,35:1,50:1)

图 2 可以明显地看到,当单体与交联剂的比例到达 15 时,试样排胶后出现开裂的现象,而且比例越大,试样开裂的现象越严重。这是由于当单体与交联剂比例到达 15 之后,交联剂含量很少,“桥梁”很少,所成聚合物的聚合度较小,而且交联剂越少,聚合度越小,网络结构越不均匀,部分形成网络而部分仍是链状聚合物,这就造成坯体中有机物分布的不均匀,引起排胶时试样不同部位气体释放情况不同,使坯体在排胶过程中产生应力从而开裂。

2.3 单体与交联剂比例对坯体排胶和烧结后微观形貌及性能的影响

由图 3 可以看出单体与交联剂比例小的坯体排胶后比较疏松,气孔较多较大,而比例大的坯体排胶后坯体比较致密,气孔较少较小。这可能与单体和交联剂聚合交联形成的网络密集程度以及干燥时的收缩有关,网络密集,排胶时有机物分解时容易形成较多较大的气孔;而网络疏松并且部分地方是链状聚合物时,排胶时有机物分解时容易形成较少较小的气

孔;同时由于坯体干燥收缩率随着单体与交联剂比例增大而增大,因此比例大的坯体干燥后也越致密,气孔也越小越少。经过 1730℃ 烧成后,单体与交联剂比例小的试样 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒发育得相对粗大,而比例大的试样 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒发育得相对细小,这与排胶后气孔大小相对应,气孔大有助于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的发育长大,而气孔小限制了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒生长。

这也与图 4 中气孔率相对应,单体与交联剂比例越大的试样气孔率越小,气孔少, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 发育会受到限制,因而晶粒比较细小。在同一烧结温度下,试样弯曲强度随着单体与交联剂比例增大而增大,气孔率随着单体与交联剂比例增大而减小。坯体干燥过程中的收缩导致单位体积内固相含量增加,坯体烧结后单位体积内承力单元也随之增加,因此干燥过程中收缩越大,坯体烧结后强度也越大;同时还可能与比例大的坯体烧结后 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒细小所产生的细晶强化效应有关。

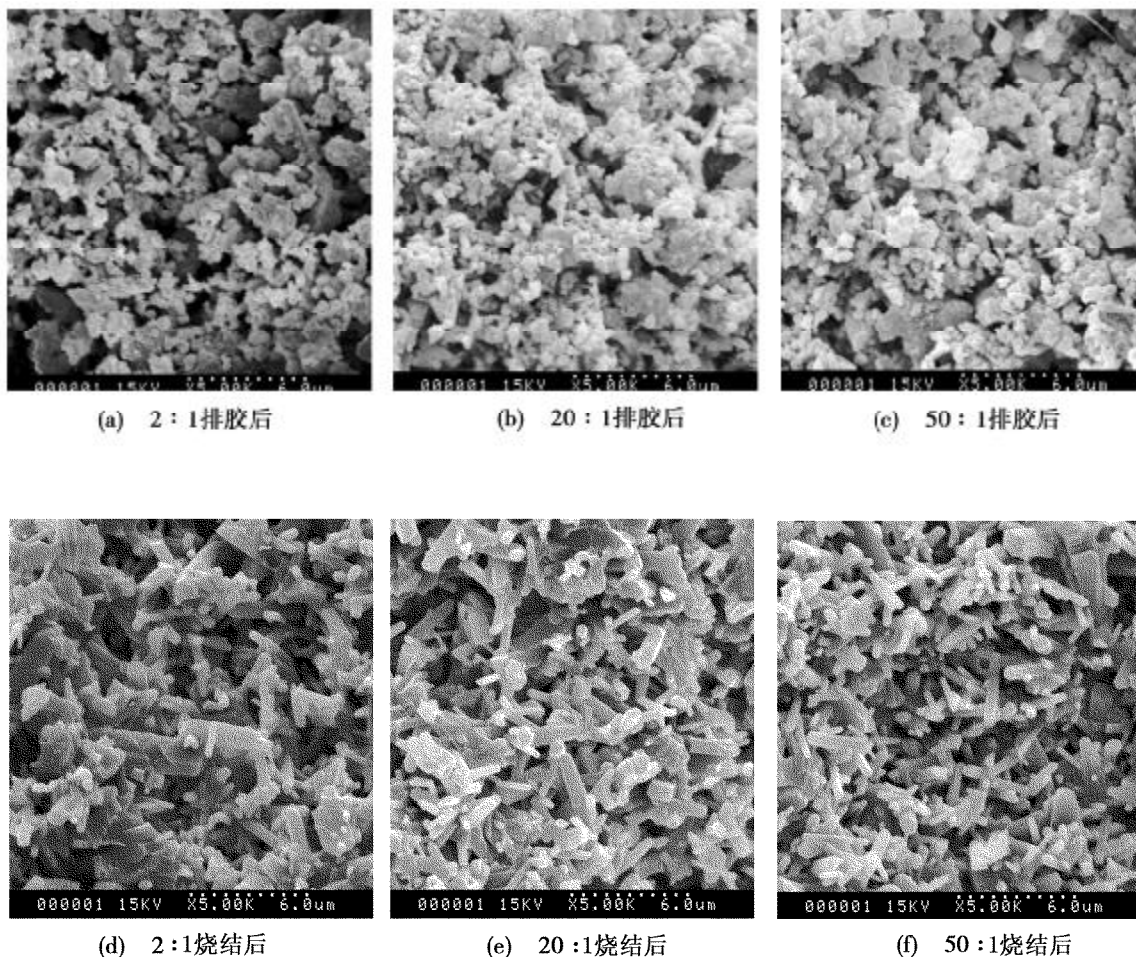
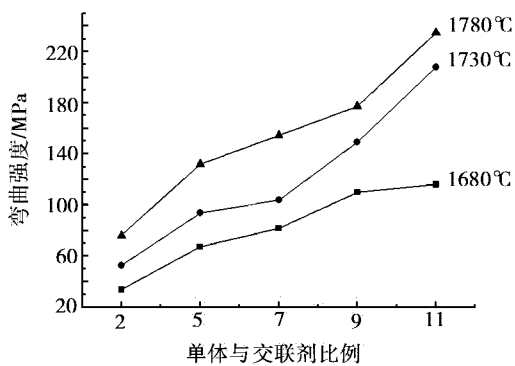
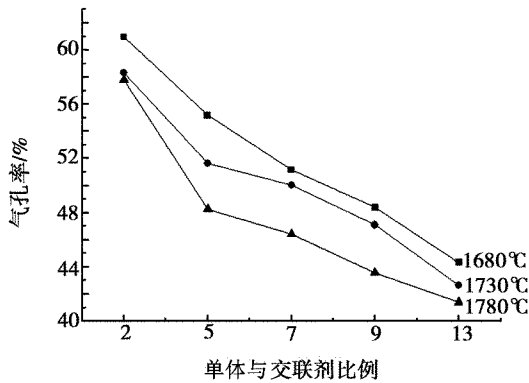


图 3 坯体排胶后和烧结后微观形貌对比

Fig. 3 Comparison of specimens after binders burning and specimens after sintering



(a) 单体与交联剂比例对强度的影响



(b) 单体与交联剂比例对气孔率的影响

图4 单体与交联剂比例与试样弯曲强度及显气孔率的关系

Fig. 4 Relation between ratio of monomer and cross-linking agent and bending strength as well as apparent porosity

3 结论

在固定其他因素,只改变单体与交联剂质量比例情况下,讨论了不同单体与交联剂比例对多孔氮化硅陶瓷坯体干燥收缩率、排胶后宏观和微观形貌、烧成后弯曲强度、气孔率以及显微形貌的影响。结果表明,随着单体与交联剂比例的增大,坯体干燥收缩率增大;当单体与交联剂比例 >15 时,坯体排胶后会出现愈来愈明显的开裂现象;当单体与交联剂比例 ≤ 15 时,在相同的烧结温度下,随着单体与交联剂比例增大,试样的弯曲强度增大,显气孔率减小。

参考文献

- 1 张雯,王红洁,张勇等. 凝胶注模成型制备纳米复合多孔氮化硅陶瓷. 复合材料学报, 2004;21(5): 83~87
- 2 朱小龙,苏雪筠. 多孔陶瓷材料. 中国陶瓷, 2000;36(4): 36~39
- 3 Saggio W, Scott J, Minncar W P. Processing of porous ceramics. J. Am. Ceram. Soc. Bull., 1992; 71 (11): 1 674~1 682
- 4 Ishizaki K, Komarneni S, Nanko M. Porous materials. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publisher. 1998: 181~198
- 5 杨金龙,戴春雷,马天等. 高可靠性陶瓷部件胶态注射成型关键技术及装备. 中国有色金属学报, 2004;14(5):243~249
- 6 王亚利,郝俊杰,郭志猛. 凝胶注模成型生坯强度影响因素的研究. 材料科学与工程学报, 2007;25(2):361~462
- 7 Juanli Yu, Hongjie Wang, Hong Zeng et al. Effect of monomer content on physical properties of silicon nitride ceramic green body prepared by gelcasting. Ceramics International, 2009;(35):1 039~1 044

(编辑 任涛)