

多孔 Sialon 陶瓷的冷冻凝胶法制备与表征

王涛 余娟丽 吕毅 郭世峰 裴雨辰

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 采用冷冻凝胶成型和无压烧结工艺制备了多孔 Sialon 陶瓷材料,通过 X 射线衍射分析了材料的晶相组成,观察了材料的显微结构形貌,测试了材料的弯曲强度和介电常数。结果表明: z 值影响材料的晶相组成,浆料的固相体积分数影响材料的性能,当 $z=2.5$,固相体积分数为 60% 时,材料的弯曲强度达到 116 MPa,介电常数为 4.79。

关键词 冷冻成型, Sialon, XRD, SEM

中图分类号: TQ127.2

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.010

Fabrication and Characterization of Porous Sialon Ceramics by Freeze Casting Technique

WANG Tao YU Juanli LV Yi GUO Shifeng PEI Yuchen

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract Porous sialon ceramics was fabricated by freeze casting technique and pressureless sintering process. Crystalline phases of the as-sintered specimens were identified by X-ray diffraction (XRD). Microstructures were examined by scanning electron microscopy (SEM). Mechanical and dielectric properties of the material were investigated. The crystalline phases and properties are influenced by z value in initial compositions and solids loading of the slurries. The flexural strength and dielectric constant reach 116 MPa and 4.79, respectively, with $z = 2.5$ and solid loading of 60vol%.

Key words Freeze Casting, Sialon, XRD, SEM

0 引言

Sialon 陶瓷具有优异的力学、热学性能和化学稳定性,被认为是有望广泛应用的高温陶瓷材料之一^[1-2]。目前, Sialon 陶瓷通常采用干压、冷等静压、热压等干法技术成型^[3-8],只能制备形状简单的材料件,复杂形状制品需要进行长时间的机械加工,增加了研制成本,同时,材料的均匀性也不易控制^[9-10],影响了其进一步推广应用。

本文采用冷冻凝胶成型工艺,以 Si_3N_4 、 AlN 、 SiO_2 、硅溶胶为起始原料,以 Y_2O_3 为烧结助剂,制备 Sialon 陶瓷,分析原料组成、固相体积含量对材料晶相、形貌、弯曲强度和介电常数的影响。

1 实验

1.1 原料

Si_3N_4 粉体(D50:0.5 μm , α 相含量 $\geq 94\%$, 纯度

大于 99.2%), AlN 粉体(D50:0.8 μm , 纯度 > 98.6%), SiO_2 粉体(D50:5 μm , 非晶态, 纯度 > 99.8%), 硅溶胶(固含量 23vol%, pH=8.3), Y_2O_3 粉体(D50:2 μm , 纯度 > 99.9%)。

1.2 仪器设备

QM-2SP20-CL 球磨机, 南京大学仪器厂; ZT-150-20 烧结设备, 上海晨华电炉厂; Rigaku D/max-2500X 射线衍射仪(XRD), 日本理学公司; Quanta 200 FEG 扫描电镜(SEM), 美国 FEI 公司; AG-2000A 型材料试验机, 日本岛津公司; 介电性能测试为非标设备。

1.3 实验过程

将 Si_3N_4 、 AlN 、 SiO_2 、 Y_2O_3 粉体加入 500 mL 硅溶胶中, 球磨 4 h, 滴加 10 mL 0.2wt% 的 PVA 水溶液, 继续球磨 1 h, 浆料经真空除泡后注入铝制模具中密

收稿日期:2015-04-20

作者简介:王涛,1983 年出生,工程师,主要从事耐高温透波材料研究。E-mail:wt037@163.com

封,在液氮中静置 15 min 即可脱模,湿坯干燥 36 h 后,在氮气气氛下,以 4℃/min 的速率升温到 1

680℃,保温 2 h,自然降温。材料试样设计组成如表 1 所示。

表 1 材料的设计组成

Tab.1 Initial composition of materials

试样	Si ₃ N ₄ /g	AlN/g	SiO ₂ /g	Y ₂ O ₃ /g	硅溶胶/mL	去离子水/mL	z 值	固含量/vol%
Z20S45	440.00	243.00	0	45.40	350	100	2	45
Z25S45	325.00	300.00	42.60	44.50	350	100	2.5	45
Z30S45	156.00	258.00	12.40	31.80	350	0	3	45
Z35S45	77.00	297.00	40.80	31.20	350	0	3.5	45
Z40S45	0	335.00	68.50	30.60	350	0	4	45
Z25S40	265.00	244.00	0	36.20	350	100	2.5	40
Z25S50	290.00	267.00	18.75	39.60	350	0	2.5	50
Z25S55	354.00	326.00	62.30	48.40	350	0	2.5	55
Z25S60	435.00	401.00	116.70	59.40	350	0	2.5	60
Z25S63	494.00	455.00	156.40	67.50	350	0	2.5	63

1.4 性能测试

XRD 测试参照 GB/T 30904—2014 进行;弯曲强度、弹性模量测试按照 GB/T 6569—2006 进行;介电常数、损耗角正切采用高 Q 腔法在 10 GHz 下测试。

2 结果与分析

2.1 z 值对材料晶相组成的影响

以 Si₃N₄、AlN、SiO₂ 为原料制备 Sialon 陶瓷的反应式为:



其中 z 值影响材料中各元素的比例,从而决定了材料的晶相组成,不同 z 值对应材料试样的 XRD 图谱如图 1 所示。

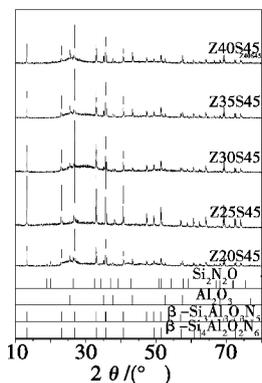


图 1 不同 z 值试样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples with different z value

从图中可以看到,试样主要由 β-Si₄Al₂O₂N₆ 和 β-Si₃Al₃O₃N₅ 两种晶相组成。当 z = 2.0 时,试样 Z20S45 中含有少量的 Si₂N₂O, Si₂N₂O 是上述反应过程的中间产物,该组分的存在表明反应并未完全,可能与液相烧结助剂量不足有关;当 z 从 3.0 逐渐提高到 4.0 时,试样中 Al₂O₃ 的衍射峰逐渐增强,Al₂O₃ 是 AlN 水解引入的,随着 z 值的提高, Si₃N₄ 的相对含量降低,Al 和 O 原子不能充分进入 Si₃N₄ 的晶格,在降温过程中更容易析出的 Al₂O₃;当 z = 2.5 时,图中只

发现了 β-Si₄Al₂O₂N₆ 和 β-Si₃Al₃O₃N₅ 的衍射峰,没有其他杂质峰,表明试样中只含有 Sialon 相。

2.2 固含量对材料密度和孔隙率的影响

表 2 是不同固含量的料浆所制备材料试样的照片以及其密度和孔隙率。当浆料固含量为 40vol% 时,试样的密度为 1.84 g/cm³,孔隙率为 48.91%,这是由于其固含量较低,冷冻过程中冰晶取向生长,在坯体中形成了大量的微小裂纹,因此,较低的固含量不利于坯体的冷冻成型。当浆料的固含量从 45vol% 提高到 60vol% 时,材料的密度从 2.03 g/cm³ 提高到 2.19 g/cm³,孔隙率从 43.16% 下降到 39.16%,试样表面平整均匀,无可见裂纹和缺陷。当浆料固含量进一步提高时,其流动性变差,各组分在坯体中的分布变差,导致试样在烧结过程中产生了大量的裂纹和缺陷,当固含量提高到 63vol% 时,试样的密度下降到 2.01 g/cm³,孔隙率提高到 44.07%。综上所述,浆料的固含量控制在 45vol% ~ 60vol% 的范围以内,可以制备出完整均匀的材料试样。

表 2 试样的密度和孔隙率

Tab.2 Density and porosity of samples with different solid loading

试样	固含量/vol%	气孔率/%	密度/g·cm ⁻³
Z25S40	40	48.91	1.84
Z25S45	45	43.16	2.03
Z25S50	50	41.12	2.12
Z25S55	55	40.56	2.14
Z25S60	60	39.16	2.19
Z25S63	63	44.07	2.01

2.3 固含量对材料显微结构形貌的影响

图 2 是试样的 SEM 照片,可以看到,试样中均生成了大量的长柱状晶粒,这些晶粒相互交错搭接,具宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 4 期

有和晶须类似的增强作用,可提高材料的强度;同时,长柱状晶粒搭接形成了分布广泛的亚微米尺度孔隙,有利于材料介电常数保持在较低的水平。此外,图2

(f)中出现了明显的晶粒在局部聚集生长现象,这是由于浆料的固含量较高,流动性下降,烧结助剂分布不均匀引起的。

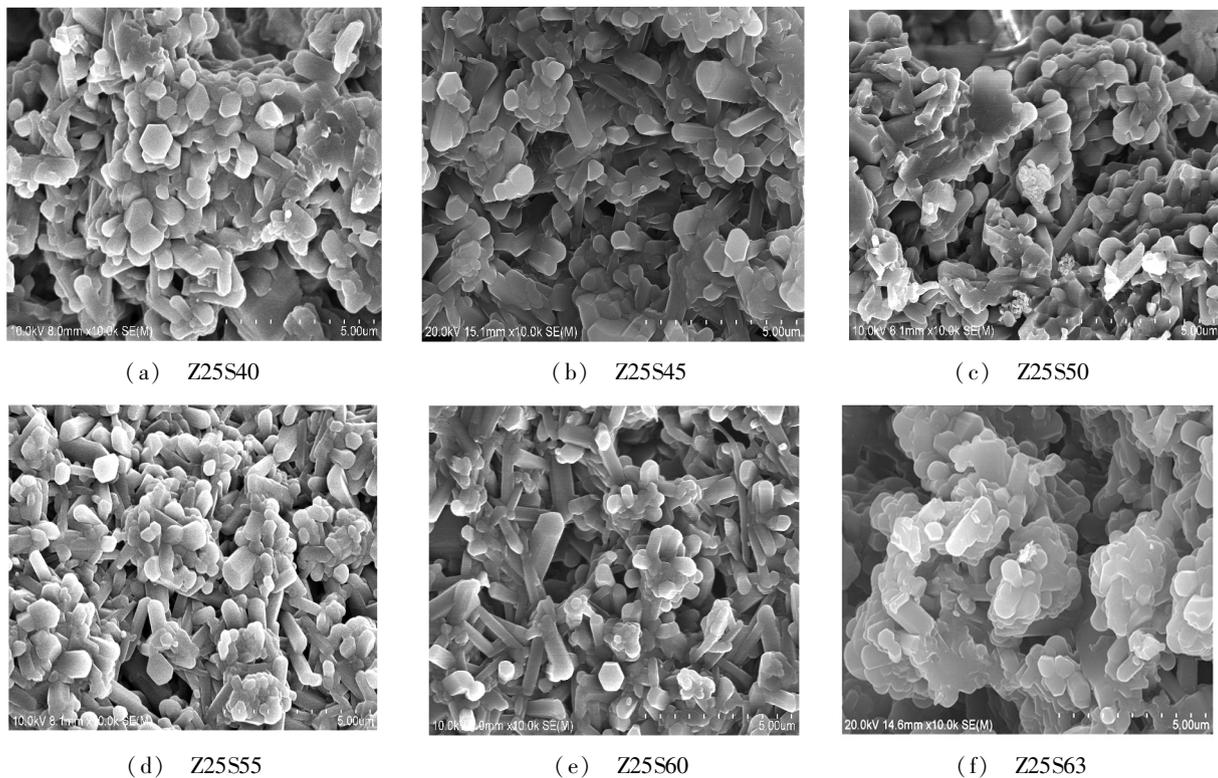


图2 不同固含量试样的 SEM 微观形貌

Fig. 2 SEM photographs of samples with different solid loading

2.4 固含量对材料力学性能的影响

从图3中可以看到,随着浆料的固含量从40vol%提高到60vol%,材料的弯曲强度和弹性模量分别从79.9 MPa和92.4 GPa提高到了115.9 MPa和96.5 GPa,当固含量不大于60vol%时,随浆料的固含量提高,烧结后材料的致密度及其力学性能也随之提高。当固含量超过60vol%后,浆料的均匀性下降,烧结后材料的晶粒在局部聚集生长,导致试样表面和内部出现较大的裂纹和缺陷,其弯曲强度和弹性模量急剧下降。

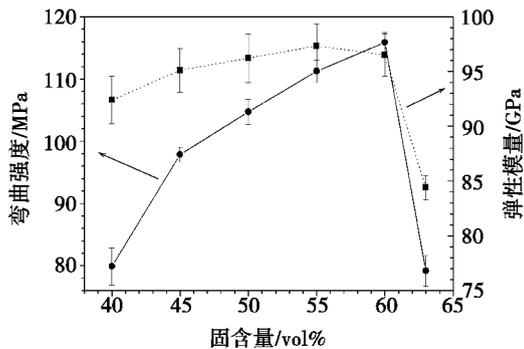


图3 弯曲强度随固含量的变化曲线

Fig. 3 Flexural strength of samples with different solid loading

2.5 固含量对材料介电常数的影响

图4是试样介电性能随固含量的变化曲线。当宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第4期

浆料的固含量为40vol%时,烧结后试样的介电常数低于4.0;随着固含量提高,材料的密度提高,介电常数也缓慢提高;当固含量达到60vol%时,试样的介电常数接近4.8。材料的损耗角正切值变化不明显,始终保持在0.006到0.008的较低水平。

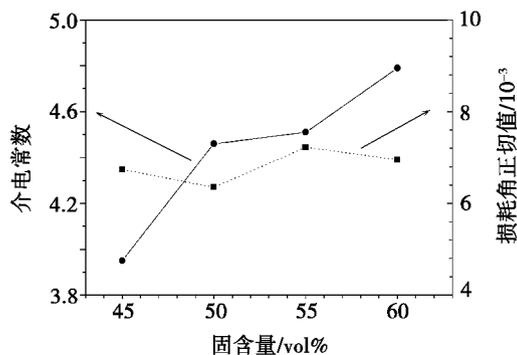


图4 介电常数随固含量的变化曲线

Fig. 4 Dielectric constant of samples with different solid loading

3 结论

采用冷冻凝胶成型和无压烧结工艺制备的多孔Sialon陶瓷材料,XRD分析表明,设计z值影响材料的晶相组成,当z=2.5时,各组分充分转变为β-Sialon陶瓷。浆料固相体积分数过高或过低时,烧结后试样均会产生裂纹,材料性能下降;浆料的固含量在45vol%~60vol%可得到显微结构良好的Sialon陶

瓷,材料的弯曲强度和介电常数随固含量的增加而提高,当固含量为 60vol% 时,材料的弯曲强度达到 115.9 MPa,介电常数为 4.79。

参考文献

[1] 姜涛,薛向欣,杨建. 复相 Sialon 陶瓷材料的研究进展[J]. 材料导报,2001,15(9):30-33

[2] Bandyopadhyay S, Petzow G. Formation of multiphase SiAlON ceramic[J]. Materials Chemistry and Physics,1999, 61(1): 9-13

[3] 高莉,张发廷,王浪峰. Sialon 粉体的无压烧结[J]. 材料导报,2013, 27(z1): 358-362

[4] 徐友仁,黄莉萍,符锡仁,等. 添加稀土氧化物的热压氮化硅陶瓷[J]. 中国科学,1985,4A:384-387

[5] Ekstrom T. Reaction sintering of β -sialon/ Al_2O_3 / SiO_2 mixtures in flowing nitrogen at high temperatures[J]. China's Refractories, 2005(1): 41-34

[6] Hong Z L, Yoshida H, Ikuhara Y, et al. The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with redisilicate[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 527-534

[7] Soraru G D, Ravagni A, Campostrini R, et al. Synthesis and characterization of β' -SiAlON ceramics from organo silicon polymers[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001,74(9): 2220-2223

[8] 岳建设,王红洁,乔冠军. 反应烧结制备多孔 β -SiAlON[J]. 硅酸盐学报,2012(4):489-492

[9] 桑绍柏,李亚伟,李楠. 长柱状 α -Sialon 形成机理及其影响因素[J]. 材料导报,2004,18(10): 358-360

[10] Kishi K, Umbayashi S, Tani E. Influence of microstructure on strength and fracture toughness β -sialon[J]. Journal of the Material Science, 2004, 25: 2780-2784

(编辑 吴坚)

—————
(上接第 42 页)

可看出,风洞实验后,腻子未发生脱落、烧蚀、结构完整、致密。风洞实验过程中,腻子表面的长时间温度为 1 200℃,最高温度为 1 400℃。风洞实验结果说明:研制的腻子具有优异的高温稳定性和抗冲刷性能。

3 结论

HIT-J01 腻子对 C/SiC 室温粘接强度为 5.5 MPa,1 200℃粘接强度为 1.8 MPa,同时对 C/C 和凝胶材料具有良好的粘接性能。耐高温腻子涂层在 1 200℃热震循环 10 次后表面完整,这主要是制备的耐高温腻子具有低膨胀的特性,同 C/SiC 热膨胀匹配性良好,耐高温腻子在高温条件下生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_n$ 融体,吸收热冲击带来的内应力,从而提高了耐高温腻子的抗热震性能。同时在粘接界面上出现了细刺,铆钉结构。这种“钩键”、“锚键”结构提高了腻子同 C/SiC 基材的高温粘接强度。在风洞实验过程中,腻子的表面平均温度为 1 200℃,最高温度 1 400℃。风洞实验考核后耐高温腻子表面完整、致密,表现了良好的抗冲刷性能。

参考文献

[1] 杜善义. 高超声速飞行器的热防护材料及结构问题[R]. 中国力学学术大会,2009

[2] 吴永志,李海刚,毛建英,等. C/SiC 与 TC4 钎焊接头的热震性能[J]. 宇航材料工艺,2012,42(5):64-68

[3] 陈泽明,徐鑫,王超,等. 碳基复合材料用耐高温胶黏剂的研制[J]. 化学与黏合,2013(5):12-14+17

[4] Gladkikh S D, Mokrushin M G. Heat and high-temperature-resistant adhesives for joining carbon and ceramic materials[J]. Polymer Science, 2010,3(4):258-262

[5] 曾宪光,李新跃,杨巧凤. 一种改性硅酸盐胶粘涂层的制备[J]. 电镀与涂饰,2010,29(2):51-53

[6] 王晓红,刘俊能. 雷达吸波涂层胶粘剂的现状与发展[J]. 宇航材料工艺,1997(2):12-15+25

[7] 张建艺. 宇航应用的耐热胶粘剂[J]. 宇航材料工艺,1990(4):89

[8] 孙举涛,黄玉东,曹海琳,等. 耐高温有机硅树脂的合成及其耐热和固化性能研究[J]. 航空材料学报,2005(1):25-29+35

(编辑 吴坚)