

浆料固相含量对多孔氮化硅陶瓷结构和性能的影响

张敬义 范锦鹏 张健

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 以琼脂糖作为凝胶物质,采用凝胶注模工艺制备了多孔氮化硅陶瓷,通过改变浆料的固相含量,制备了不同性能的多孔氮化硅陶瓷。结果表明,随着浆料的固相含量从 35vol% 增加到 45vol%,材料的气孔率从 57.6% 减小至 40.8%,弯曲强度从 96 MPa 增加到 178 MPa;大量的长棒状 β - Si_3N_4 晶粒从孔壁上生长出来,将气孔填充,其生长方式为溶解-沉淀-析出与气-液-固两种生长机制协同作用的结果。长棒状的氮化硅晶须和恰当的界面结合强度是多孔氮化硅陶瓷具有较高强度的主要原因。

关键词 凝胶注模,多孔氮化硅,固相含量,气孔率

Effect of Solid Contents on Microstructure and Properties of Porous Si_3N_4 Ceramics

Zhang Jingyi Fan Jingpeng Zhang Jian

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Porous Si_3N_4 ceramics were prepared by gel casting using agarose additives. By changing the solid content of the slurries, porous silicon nitride ceramics with different porosities, β - Si_3N_4 contents, and mechanical properties were obtained. When solid contents changed from 35vol% to 45vol%, the porosities decreased from 57.6% to 40.8%, while the fracture strength increased from 96 MPa to 178 MPa. Many fibrous β - Si_3N_4 grains grown from the internal wall of the round pores, the growth mechanisms of fibrous β - Si_3N_4 grains resulted from the synergy of solution-diffusion-precipitation and vapor-liquid-solid. Both elongated β - Si_3N_4 grains and suitable interfacial bonding strength contributes to the high fracture strength.

Key words Gelcasting, Porous Si_3N_4 , Solid content, Porosity

0 引言

具有较高气孔率,大的比表面积的高性能多孔陶瓷被广泛应用于催化剂载体和轻质结构材料。氮化硅作为一种高性能结构陶瓷,即使制成多孔陶瓷,仍然具有较高的强度^[1-3]。目前,多孔陶瓷有很多种制备方法,如添加造孔剂和部分烧结法^[4-5]。凝胶注模作为一种陶瓷材料的成型技术引起了广大研究者的关注,它不仅适于制作致密陶瓷,而且可以用于制备多孔陶瓷。凝胶注模成型在 20 世纪 90 年代由美国橡树岭国家重点实验室发明,该工艺首先需要制备低黏度、高固相体积分数的浆料,再将浆料中有机单体聚合使浆料原位凝固,从而获得高密度、高强度和均匀性好的坯体。这种方法所使用的有机单体添加量很少,一般小于 5wt%,容易通过煅烧去除,不易产生缺陷^[6-7]。对于凝胶注模成型工艺,凝胶体系选择很重要,由于丙烯酰胺单体具有神经毒性,在一定程度上限制了它的工业化应用。因此,选择低毒的凝胶

体系或者开发新的凝胶方法成为新的研究热点。琼脂糖是一种从植物中提取出来的天然水溶性大分子,具有良好的凝胶特性,其成型原理是依据琼脂糖大分子在水溶液中加热溶解,冷却时均匀凝固的物理变化^[8];该凝胶体系具有无毒、有机物含量低和坯体强度高的特点。本文以琼脂糖作为凝胶物质,采用凝胶注模成型方法,通过控制浆料的固相含量,制备了具有不同性能的多孔氮化硅陶瓷。

1 实验

1.1 原料

氮化硅粉体(平均粒径 0.5 μm , α 相含量 >95%, 氧含量 1.5wt%), 烧结助剂为高纯度 Y_2O_3 (平均粒径 500 nm, 纯度 >99.99%) 和 Al_2O_3 (平均粒径 600 nm, 纯度 >99.99%), 作为烧结助剂, 加入量分别为 6wt% 和 2wt%。凝胶物质琼脂糖采用分析纯试剂。

1.2 实验方法

将琼脂糖粉体溶解在 90℃ 的水中, 完全溶解后

收稿日期: 2011-09-30

作者简介:张敬义,1981 年出生,工程师,主要从事多孔陶瓷研究。E-mail: zhagnjingyi712@163.com

60℃保温,待用。将氮化硅和烧结助剂粉体加入到含有分散剂的去离子水中制成浆料,浆料的固相含量分别为35vol%、40vol%和45vol%。浆料球磨24h后取出,水浴加热至60℃,然后将配制好的琼脂糖水溶液加到分散好的浆料中,琼脂糖的加入量为0.4wt%(相对粉体)。将混合好的浆料注入聚丙烯模具中,室温放置,当温度降低至40℃以下时,浆料黏度上升,凝胶固化过程开始,30min后将凝胶坯体脱模,分别在室温条件下干燥96h,80℃条件下干燥24h,使坯体完全干燥。将干燥后的坯体在1750℃,0.1MPa氮气气氛条件下进行烧结,保温时间1h,升温速率10℃/min。

1.3 性能测试

采用阿基米德法计算多孔氮化硅陶瓷的密度;在室温条件下测定材料的弯曲强度,试样尺寸为3mm×

4mm×36mm,跨距为30mm;通过X射线衍射法对多孔氮化硅陶瓷的物相组成进行分析;为了观察 β - Si_3N_4 晶粒的形貌,首先采用熔融的氢氧化钠对试样进行腐蚀,然后通过扫描电子显微镜进行观察; β - Si_3N_4 晶粒的尺寸通过扫描电镜照片进行统计分析,每一种试样至少统计600个晶粒。

2 结果与讨论

2.1 固相含量对多孔氮化硅气孔率和气孔形貌的影响

不同固相含量浆料制备的多孔氮化硅陶瓷的表面形貌如图1所示,可以观察到在试样内部形成了均匀分布的气孔,气孔的尺寸在10 μm 左右,而孔壁是致密的。随着浆料固相含量的增加,材料表面气孔的数量减少,尺寸减小,气孔形态由彼此连通的气孔变成了独立分布的气孔。

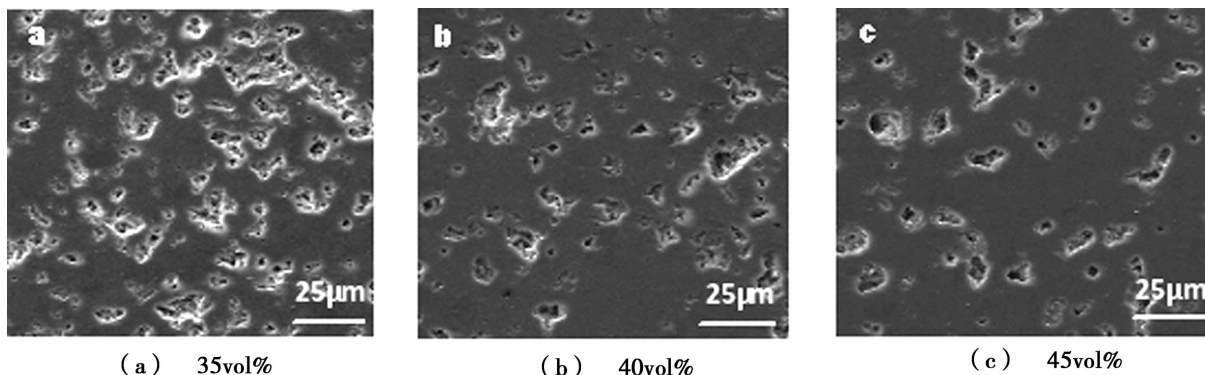


图1 不同固相含量的多孔氮化硅的表面形貌

Fig. 1 Cross section micrographs of porous Si_3N_4 with different solid contents

不同固相含量试样的气孔率如表1所示,当浆料的固相含量从35vol%增加到45vol%时,试样的气孔率从57.6%降低至40.8%,表明材料的气孔率主要受浆料固相含量的影响。

表1 不同固相含量的多孔氮化硅的性能

Tab. 1 Properties of the porous Si_3N_4 with different solid contents

浆料固相含量/vol%	β - Si_3N_4 含量/%	气孔率/%	弯曲强度/MPa
35	95.6	57.6	96±5
40	90.3	47.3	120±7
45	84.1	40.8	178±9

2.2 固相含量对多孔氮化硅相组成和晶粒尺寸的影响

X射线衍射分析结果显示试样主要由 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 组成,浆料固相含量为35vol%、40vol%和45vol%的试样中 β - Si_3N_4 的含量分别为95.6%、90.3%和84.1%,表明浆料固相含量的增加抑制了 α - Si_3N_4 向 β - Si_3N_4 的转变。不同固相含量的多孔氮化硅的典型微结构如图2所示,少量大尺寸的晶粒被大量纤细的晶粒包围,形成了“双模式”组织。此外,从图2中可以观察到三种不同固相含量的多孔氮化硅

陶瓷微结构的差异,图3所示为三种试样的晶粒宽度统计结果,从图3中可以看出随着固相含量的增加,晶粒宽度减小。

β - Si_3N_4 晶粒的形核和生长是通过溶解-沉淀-析出机制, β - Si_3N_4 晶粒的生长速率由 α - Si_3N_4 在液相中的溶解和扩散速率决定,但是本文的材料为多孔材料,因此气相传质对于 β - Si_3N_4 晶粒的生长作用不可忽视。一般在氮化硅粉体表面含有一定量的 SiO_2 ,经测定氮化硅粉体的氧含量为1.5wt%,烧结助剂与 Si_3N_4 颗粒表面的 SiO_2 反应形成含有 SiO_2 、 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的液相,随着温度的升高, SiO 蒸气从 Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 液相中分解出来,沉积在 β - Si_3N_4 晶粒表面,促进了 β - Si_3N_4 晶粒的生长。如图4所示,在高温条件下, Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 液相产生 SiO 气相,并且不断的沉积在已经生成的 β - Si_3N_4 晶粒表面,形成了纳米晶须并不断生长。

固相含量的增加使坯体中气孔数量减少,气孔由连通孔变为独立的气孔,气相传质受到限制,这使得 β - Si_3N_4 晶粒的气相生长减弱,因此材料中 β - Si_3N_4 晶粒的含量和尺寸都随着固相含量的增加而减少。

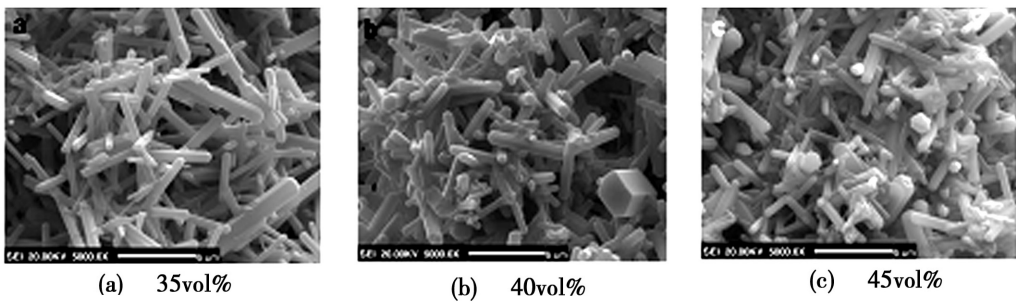


图2 不同固相含量的多孔氮化硅的断面形貌

Fig.2 Microstructure of the obtained porous Si_3N_4 ceramics with different solid contents

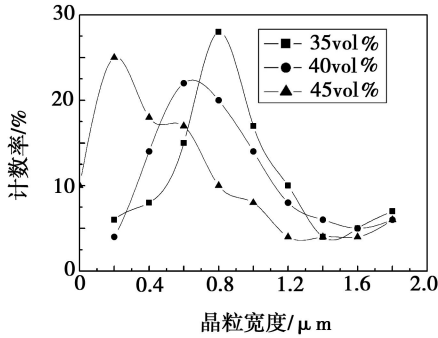


图3 不同固相含量的多孔氮化硅陶瓷晶粒宽度统计结果

Fig.3 Grain width distribution of porous Si_3N_4 ceramics with different solid contents

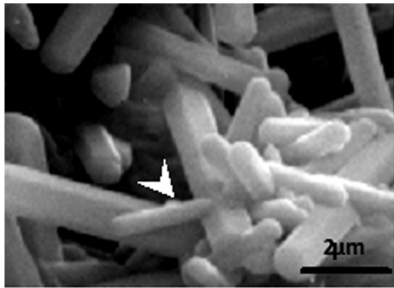


图4 在已生成的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒表面长出的新的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米晶须

Fig. 4 New fibrous $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grains grown on the surface of the existed $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grain

2.3 固相含量对多孔氮化硅力学能的影响

不同固相含量的多孔氮化硅陶瓷的力学性能(表1)可知,材料的强度主要受气孔率的影响,气孔率的增加和气孔尺寸的增大使材料的强度下降, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的拔出作用和裂纹的偏转有利于材料力学性能提高,当固相含量增加至45vol%时,材料的气孔率降低到40.8%,弯曲强度达到178 MPa。本文所制备的多孔氮化硅陶瓷比采用其他方法制备的多孔氮化硅有更高的强度,长棒状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和恰当的界面结合强度是其主要原因。图5所示为多孔氮化硅陶瓷的断面照片,清晰的显示了其断裂机理:长棒状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 从基体中拔出并留下孔洞,这表明了所研究材料具有恰当的界面结合强度,有利于裂纹的偏转和棒晶的拔出。

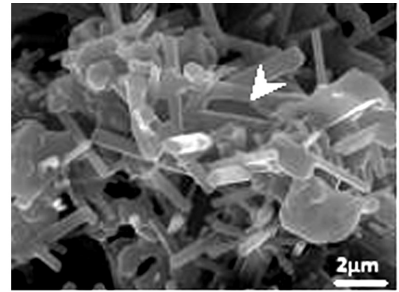


图5 氮化硅晶粒拔出形貌

Fig.5 Pull out of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grains

3 结论

(1)当浆料的固相含量从35vol%增加到45vol%时,材料的气孔率从57.6%降低到40.8%, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量从95.6%降低至84.1%,弯曲强度从96 MPa增加到178 MPa。

(2) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的生长是溶解-沉淀-析出和固-液-气生长机制协同作用的结果,固相含量的增加使气孔数量和尺寸减少,气孔由连通孔变为独立孔,这有利于材料弯曲强度的提高,但是不利于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的气相生长。

参考文献

- [1] Yang J F, Ohji T, Kanzaki S, et al. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics with controlled porosity [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(6): 511
- [2] Mori H, Mase S, Yoshimura N, et al. Fabrication of supported Si_3N_4 membranes using the pyrolysis of liquid polysilazane precursor [J]. Journal of Membrane Science, 1998, 147(1): 23
- [3] Riley F L. Silicon nitride and related materials [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(2): 245
- [4] Yang J, Yang J F, Shan S Y, et al. Effect of sintering additives on microstructure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(12): 3843
- [5] Jiang G P, Yang J F, Gao J Q. Porous silicon nitride ceramics prepared by extrusion using starch as binder [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(11): 3510
- [6] Omatete O O, Janncy M A, Strcklow R A. Gelcasting—a new ceramic forming process [J]. Am Ceram Soc Bull, 1991, 70 (10): 1641
- [7] Gilissen R, Erauw J P, Smolders A. Gel-casting—a shape technique [J]. Mater. Design, 2000, 21 (4): 251
- [8] Janncy M A, Omatete O O, Walls C A, et al. Development of low-toxicity gelcasting systems [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(3): 581

(编辑 任涛)