

文章编号: 1000-324X(2004)04-0743-06

凝胶注模工艺制备高强度多孔氮化硅陶瓷

张雯, 王红洁, 张勇, 金志浩

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 采用凝胶注模成型工艺, 成功地制备了具有高强度、结构比较均匀并有较高气孔率的氮化硅多孔陶瓷。本文研究了制得的多孔氮化硅的力学性能和微观结构, 并讨论了获得高性能的原因。结果表明, 采用适当的成型条件可制备出结构均匀、强度高、加工性能优良的坯体, 烧成的多孔氮化硅陶瓷强度均 $>150\text{MPa}$, 气孔率 $>50\%$ 。SEM 照片显示气孔是由长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶搭接而成的。均匀的气孔分布和柱晶结构是获得高性能的主要原因。

关键词: 凝胶注模; 多孔陶瓷; 氮化硅

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

多孔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性能。将这些优异的性能与工艺设计相结合, 可开发出许多产品, 其应用前景十分广阔^[1~3]。尤其是在高压、高温、强腐蚀性等苛刻条件下, 多孔陶瓷材料更具有无可替代的优越性。

但目前多孔陶瓷材料的应用水平距其应有的地位还相差甚远, 制约其发展的主要问题在于多孔陶瓷材料气孔率与陶瓷材料强度和韧性之间的矛盾。因此, 保证在较高的孔隙率的前提下尽量提高材料的强度和断裂韧性就成为多孔陶瓷制备的一个研究重点。氮化硅陶瓷具有优良的机械性能^[4~6], 例如高强度、良好的抗热震性等, 如果能发挥其本身的优势, 结合多孔结构的显微设计, 应能胜任许多场合下的应用要求。

凝胶注模成型技术 (Gelcasting) 是 90 年代初兴起的一种全新的陶瓷材料湿法成型技术, 该工艺与传统的湿法成型工艺相比具有设备简单、成型坯体组分均匀、密度均匀、缺陷少、不需脱脂、不易变形、易成型复杂形状零件及使用性很强等突出优点, 受到国内外学术界和工业界的极大重视。目前利用此成型工艺对非氧化物的研究主要都是制备致密陶瓷。事实上, 对于氮化硅陶瓷而言, 由于其本身的水解会放出气体, 要制得完全致密的坯体较为困难。本文则恰恰利用了氮化硅水解放气的特点, 制备出了较高固相量, 又具有良好稳定性和流动性的氮化硅浓悬浮体, 获得了高强度、较高气孔率的多孔氮化硅陶瓷。

2 实验

2.1 原料

实验采用的氮化硅粉 (平均粒径 $<0.5\mu\text{m}$, α 相 $>94\%$), 助剂为 Al_2O_3 (平均粒径 $0.3\mu\text{m}$, 纯度 $>99\%$) 和 Y_2O_3 (平均粒径为 $0.2\mu\text{m}$, 纯度 $>99.9\%$), 交联单体为丙烯酰胺 (AM), 交联剂为

收稿日期: 2003-08-08, 收到修改稿日期: 2003-09-15

作者简介: 张雯 (1974-), 女, 博士研究生。E-mail: zhangwen@mail.xjtu.edu.cn

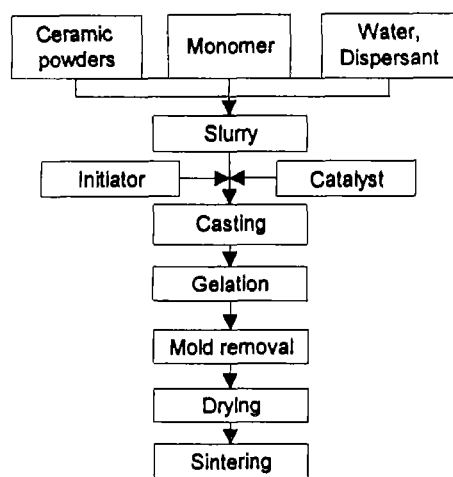


图 1 凝胶注模成型流程图

Fig. 1 Gelcasting process flow chart

采用两步烧结, 成型好的素坯放入真空炉中烧结, 800°C 通氮气, 氮气压力为 0.8MPa . 开始升温速率为 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 到约 300°C 左右时降低升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 600°C , 再以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1400°C , 保温一段时间, 最高烧结温度为 $1650\sim 1780^{\circ}\text{C}$, 保温 60min . 烧结后的试样加工成 $30\text{mm}\times 5\text{mm}\times 4\text{mm}$ 的试样条, 进行性能测试.

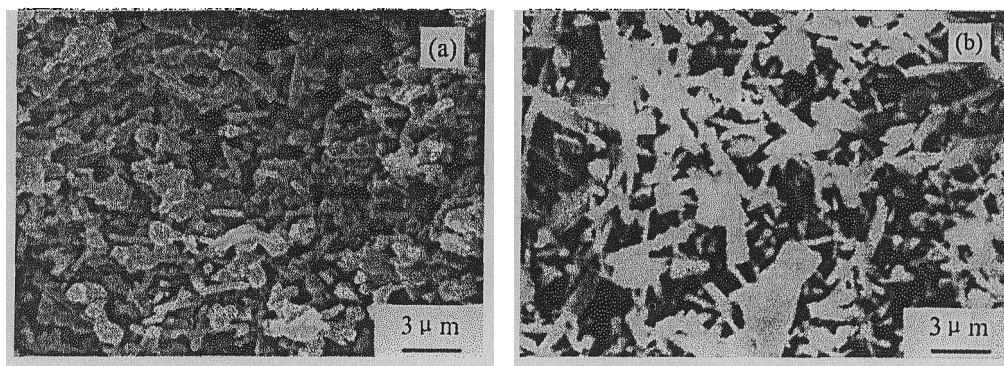
2.3 性能测定

利用阿基米德法测试材料的密度及气孔率; 用 SANS-CMT5104A 型电子万能试验机以三点弯曲法测定多孔氮化硅陶瓷的抗弯强度; XRD-6000 型 X 射线衍射分析仪分析测试材料的物相组成; S-2700 型扫描电子显微镜观察材料断面形貌.

3 结果和讨论

3.1 成型工艺对材料性能的影响

图 2 对比了传统的半干压成型与凝胶浇注成型方法在相同烧结条件下所得材料的显微

图 2 干压成型 (a) 凝胶注模成型 (b) 氮化硅试样的显微结构 (1780°C)Fig. 2 Microstructures of samples for common (a) and gelcasting process (b) of silicon nitride at 1780°C

结构. 明显可以看到凝胶浇注成型方法得到的材料 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒发育较好, 材料整体结构较疏松, 孔隙较多. 从图 2(b) 中可清楚地看到材料中的孔隙是由众多柱状晶交错搭接而成

N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 分散剂为聚丙烯酸铵 (PAA-NH_4), 引发剂为过硫酸铵 (APS), 催化剂为四甲基乙二胺 (TEMED), 用浓氨水调 pH 值.

2.2 实验过程

所用凝胶注模成型路线如图 1 所示^[8], 以氮化硅粉的重量为基准, 加入 $1\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 作为烧结助剂, 再向粉料中加入分散剂、预先配制好的单体丙烯酰胺和交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (AM:MBAM=9:1)、去离子水, 调节 pH 值为 10, 球磨 24h 后制得浆料. 浆料真空除泡后加入引发剂注浆成型, 在 80°C 反应交联固化, 可加入少量催化剂促进凝胶成型. 固化成型后的坯体脱模, 保持湿度干燥^[8].

的. 柱状晶的搭接一方面很好的抵抗了裂纹扩展, 使裂纹在扩展过程中得以分支、偏转, 另一方面构成不规则通孔结构. 这使所得到的多孔氮化硅陶瓷材料既具有较高的强度同时又保持了较高的气孔率. 测试结果表明, 烧结温度为 1780°C 时, 烧成的试样平均抗弯强度 $>150\text{MPa}$, 气孔率 $>50\%$. 最高抗弯强度达到 171MPa , 同时气孔率还保持 54% .

3.2 高强度的成因

传统的干压成型方法因坯体密度和粒度分布不均, 可能造成内应力而降低材料的力学性能. 粉体本身的团聚也是造成缺陷的原因之一. 而凝胶注模成型工艺可以有效地打开粉体中的团聚体或减小其尺寸, 保证了生坯具有均匀的组分和密度, 减少了烧结过程中可能造成的缺陷, 从而提高了材料的强度.

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒特殊的柱状晶结构是获得高强度的根本保证. 对多孔材料而言, 其强度的大小取决于构成气孔壁的基体物质的强度和缺陷. 传统泡沫浸渍法渍制多孔陶瓷, 是以有机物为骨架浸渍浆料, 然后再烧除有机物. 这样有机物含量高, 且被浆料包裹, 烧除时可能会在构成孔壁的结构中造成一定缺陷, 而且有可能存在有机物的残留, 这些都会降低材料的断裂强度. 而以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 作为原料, 烧结时产生相变, 形成纤维状多孔材料. 构成孔结构的是柱状晶, 本身强度很高、缺陷少, 因此具有较高的抗弯强度.

Heinrich^[7] 等总结了室温强度和显微结构之间的关系, 发现抗弯强度与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的长径比成正比, 而与直径的平方根成反比. 长径比的增加导致强度呈线性增加, 而直径的增大将使强度下降. 通常利用无压烧结得到的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 长径比约为 $8\sim 9$ (如图 2(a)); 而采用凝胶注模成型工艺所得的试样中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒发育较好, 晶粒的长径比变大, 大约为 $10\sim 12$, 形态比较均匀 (如图 2(b)).

3.3 高气孔率的成因

在整个成形烧结过程中, 以下几个过程是产生气孔的主要原因.

a. 有机物的烧除

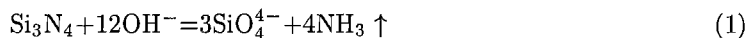
丙烯酰胺单体和交联剂在引发剂和催化剂的作用下固化, 使粉料均匀稳定的被固定在聚合物网络结构中, 得到成分可控的生坯. 文献表明^[9], 聚丙烯酰胺热失重起始温度在 290°C 左右, 热解放出 NH_3 、 H_2 、 CO 等小分子气体, 550°C 失重完全, 因此不会对氮化硅最后的烧结造成影响. 但因为有机物的加入量在 $5\sim 8\text{wt}\%$ 左右, 又没有单独的排胶步骤, 故在烧除过程中会起到一定的造孔剂的作用, 使得坯体中产生显气孔. 注意升温速率必须要很好控制, 保证产生的低分子量挥发物缓慢均匀逸出, 防止局部的剧烈反应, 引起产品内产生大的孔隙, 造成大的缺陷.

b. 氮化硅无压烧结时的部分致密化

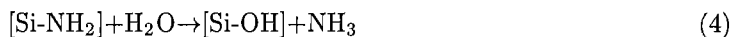
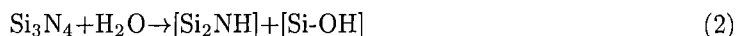
由于希望产生气孔, 所以助烧剂的添加量很低, 仅有 $3\text{wt}\%$ ($1\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{wt}\%\text{Y}_2\text{O}_3$), $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合助剂形成的晶界液相粘度较高, 在氮化硅由 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变的过程中, 溶解-沉淀快于扩散, 使整个相变过程物质迁移较少, 致密化作用较小, 从而保持了材料中的孔结构. 另外, 高的晶界液相粘度使 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 颗粒沿 c 轴方向发育良好, 形成高长径比的柱晶, 众多柱状晶交错搭接构造出了各种形态各异、彼此相通的微孔, 形成了典型的纤维状多孔材料.

c. 氮化硅在碱性条件下的水解^[10]

一般认为暴露在空气中的氮化硅颗粒与空气中的氧和水作用, 在表面生成很薄的一层富氧层, 氧元素的浓度随距表面的距离增大而逐渐降低, 最外层为类 SiO_2 物质, 对氮化硅起到保护作用. 在高 pH 条件下, SiO_2 层会被溶解, 从而暴露出新的氮化硅表面, 促进了氮化硅的水解反应, 方程式可写成如下形式:



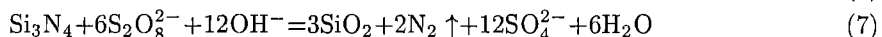
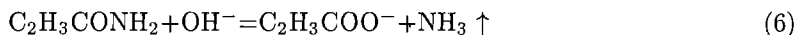
该反应也可以利用表面基团写成如下形式^[10]:



另外, 粉料中存在的游离硅能在水溶液中特别是在碱性水溶液中水解, 放出气体.



单体丙烯酰胺的水解和氮化硅与引发剂间的反应也会有气体生成. 相关的反应如下:



这些放气反应都可能使凝胶注模成型所得的坯体中产生显气孔.

3.4 固含量对材料性能的影响

凝胶注模成型制备致密陶瓷所用的浆料一般要求有高固含量和较低的粘度. 高的固含

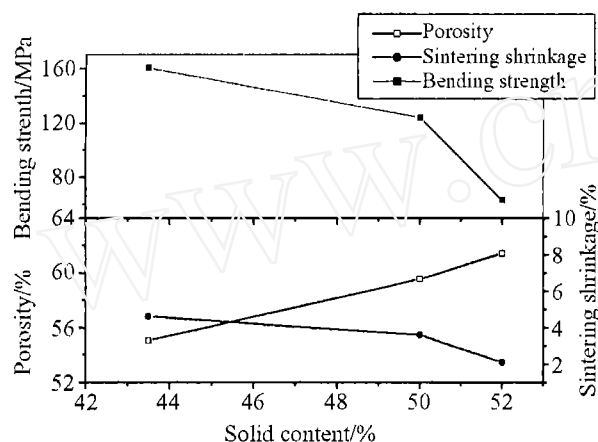


图 3 固含量对气孔率、烧结收缩率和抗弯强度的影响
Fig. 3 Porosity, sintering shrinkage and bending strength as a function of solid content

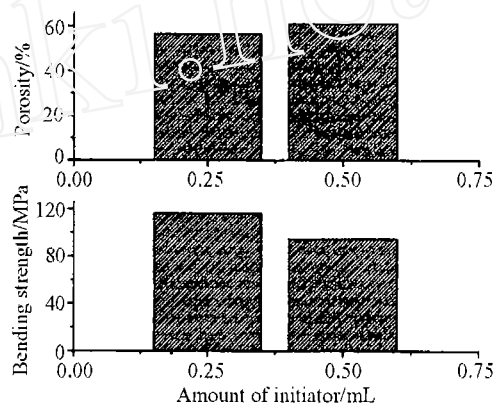


图 4 引发剂用量对气孔率和断裂强度的影响
Fig. 4 Porosity and bending strength as a function of initiator amount

量可提高生坯密度, 对生坯尺寸稳定性有利, 低的粘度则是注凝成型必备的条件. 由于制备的是多孔陶瓷, 故生坯密度不宜太高; 但固含量太低, 又会大大提高生坯干燥的难度, 使生坯收缩程度加大, 造成生坯变形等问题, 因此, 固含量也不宜过低. 图 3 是三种不同固含量的生坯与烧结收缩率、气孔率和抗弯强度的关系, 从图中可以看到固含量较少时生坯的烧结收缩率较大, 气孔率较低而抗弯强度较大; 生坯的烧结收缩率随固含量的增加而下降, 这使得气孔率增大而抗弯强度下降. 除此之外, 高固含量时抗弯强度大幅下降, 还有一个原因可能在于高固含量浆料粘度较高, 使得氮化硅水解等放气反应产生的气孔较难迁移排除, 残留在生坯中形成不均匀的大气孔, 故使材料内部的缺陷增加, 抗弯强度大大降低. 因此, 控制一定的固含量可得到既有较高的气孔率, 抗弯强度又较高的多孔陶瓷材料.

3.5 引发剂用量对材料性能的影响

由图 4 可以看出, 气孔率随着引发剂用量的增加略有增加, 但是强度却随着引发剂用量的增加而显著降低. 引发剂加入量过少, 浆料难于固化或固化时间延长, 不但降低效率, 而且影响生坯显微结构的均匀性; 而引发剂的加入量越大, 浆料开始固化的时间越短, 聚合反应过快, 也会影响到生坯的均匀性, 从而显著降低烧成体的强度, 影响材料的性能.

因此, 必须严格控制引发剂用量.

催化剂对聚合反应有催化作用, 主要是缩短固化时间, 提高固化效率, 常配合引发剂一同使用. 但因为用量很少, 所以不易控制. 研究表明, 如果不加催化剂, 通过合理控制温度, 同样可以达到温和聚合, 形成均匀生坯的目的.

3.6 烧结温度对材料性能的影响

图 5 表示了不同烧结温度对气孔率和抗弯强度的影响. 可以看出, 随着烧结温度的升高, 气孔率下降, 而抗弯强度大幅度的提高. 烧结温度为 1780°C 较好, 烧成的试样平均抗弯强度 $>150\text{MPa}$, 气孔率 $>50\%$, 最高抗弯强度达到 171MPa , 同时气孔率还保持 54% . 获得如此高的强度的根本原因在于 Si_3N_4 的相变增韧作用. 即 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相变为柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. 而且 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒发育较好, 晶粒的长径比有很大程度的提高, 孔径范围较窄, 分布较均匀. 但注意烧结终温要严格控制, 烧结温度过高, 会造成 Si_3N_4 材料本身发生分解, 使强度大大降低.

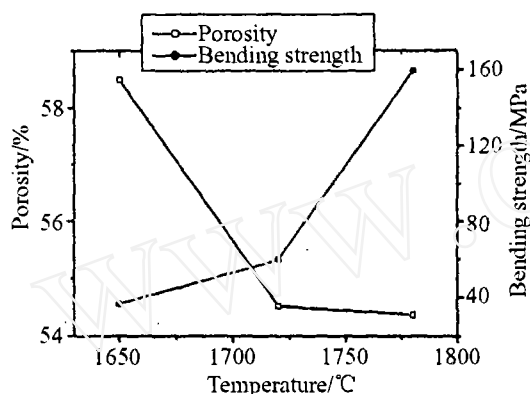


图 5 烧结温度对气孔率和抗弯强度的影响
Fig. 5 Porosity and bending strength as a function of sintering temperature

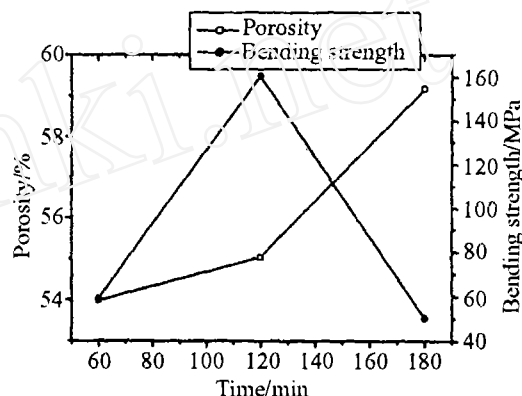


图 6 1400°C 保温对气孔率和抗弯强度的影响
Fig. 6 Porosity and bending strength as a function of heat preservation time (1400°C)

3.7 两步烧结对材料性能的影响

分析烧结过程, 可将其分为以下几个阶段^[11]:

烧结起始阶段. 800°C 以下主要是有机物的烧除, 有机物含量相对较少, 只占固含量的 $5\sim 8\text{wt}\%$, 不会对试样形态产生大的影响. 小分子气体的排除使气孔率呈增大趋势.

颗粒重排阶段. 随着晶界液相产生, 颗粒进行重排, 这时对试样尺寸影响较为明显, 试样收缩, 气孔率的下降. 但因晶界液相粘度较高含量也较少, 扩散重排速度较慢, 能将大部分孔结构保留下来.

相转变阶段. 1400°C 左右相变过程较为激烈, 在此温度下适当保温, 有利于粒状的 α 相平稳的转变为柱状的 β 相. 由于此时溶解-析出速度大于扩散速度, 物质的迁移不多, 所以收缩变化很小, 气孔率也基本保持不变. 但过长时间的保温会引起晶粒的粗化, 使柱状晶的长径比下降, 使抗弯强度降低.

图 6 显示了 1400°C 保温时间对材料强度的影响. 由图可以明显地看出, 在其他条件均相同的情况下, 保温 120min 的试样有最高的抗弯强度, 同时气孔率也保持在 50% 以上. 证明此时的烧结效果达到最佳. 因此, 控制烧结工艺也能使显微结构发生变化, 从而影响到强度的结果.

4 结论

1. 采用凝胶注模成型工艺有效地改善了生坯的均匀性,成功地制备了具有高强度和较高气孔率的多孔氮化硅陶瓷.其孔隙是由众多柱状晶搭接而成的通孔结构, β - Si_3N_4 柱状晶是使材料具有较好力学性能的重要因素.

2. 一定范围内浆料固含量的增加使烧结收缩率下降,提高了材料气孔率,但使得抗弯强度大幅度下降.引发剂用量、固化条件等凝胶注模成型工艺的控制对生坯及烧成试样的性能也有较大影响.

3. 烧结温度和保温时间等工艺都对 $\alpha \rightarrow \beta$ 的相变过程有一定的影响,进而对材料的力学性能产生影响.采用两步烧结,通过有效地控制工艺参数,在 1400°C 保温120min,烧结终温为 1780°C ,获得了性能最佳的多孔氮化硅陶瓷,平均抗弯强度 $>150\text{MPa}$,气孔率 $>50\%$.试样最高强度达到 171MPa ,同时气孔率还保持在54%.

参考文献

- [1] Ishizaki K, Komarneni S, et al. Porous Materials. London: Kluwer Academic Publisher, 1998. 181-198.
- [2] 朱小龙, 苏雪筠. 中国陶瓷, 2000, 36 (4): 36-39.
- [3] Saggio-Woyansky J, Scott C E, et al. Am. Ceram. Soc. Bull., 1992, 71 (11): 1674-1682.
- [4] Niihara. The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan, 1991, 99 (10): 974.
- [5] Xoshi Akimune, Naoto Hiroaki. Journal of Materials Science Letter, 1991, 61 (10): 22-23.
- [6] Yoshio Akimune, et al. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1992, 100 (4): 463.
- [7] Heinrich J, Backer E, Bohmer M. J. Am. Ceram. Soc., 1988, 71 (1): 23-28.
- [8] Zhou Longjie, Huang Yong, et al. Materials Letters, 2000, 45 (1): 51-57.
- [9] 严瑞瑄. 水溶性高分子. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2000. 168-174.
- [10] 黄 勇, 代建清, 徐兴利, 等. 硅酸盐通报, 2000, 31 (2): 35-42.
- [11] Swain M V, 郭景坤, 等译. 陶瓷的结构与性能, 北京: 科学出版社, 1998. 417-419.

Preparation and Study of Porous Si_3N_4 Ceramics with High Strength by Gelcasting

ZHANG Wen, WANG Hong-Jie, ZHANG Yong, JIN Zhi-Hao

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

Abstract: Porous Si_3N_4 ceramics with high strength, uniform structure and relative high porosity were obtained by gelcasting. The mechanical performances and micro-structure of the porous Si_3N_4 ceramics were studied and the reasons were discussed. It was showed that using proper techniques, green bodies with high strength, uniform structure and good machining proparey could be got. Results show that the sintered porous Si_3N_4 ceramics have strength more than 150MPa and porosity up to 50%. SEM shows that porous are formed by the banding-up of pillar β - Si_3N_4 . The uniform porous distribution and pillar structure are the main reasons for good mechanical performances.

Key words gelcasting; porous ceramics; silicon nitride