

文章编号:1000-2278(2006)04-0382-05

ZrO₂ 陶瓷纤维制备及性能研究

吴燕杰 刘军 唐利强 骆英 孟献丰 陈彩凤

(江苏大学材料学院, 镇江:212013)

摘要

通过挤压法制备 ZrO₂ 陶瓷纤维;采用参量变换法研究了 PVA 和甘油含量分别对纤维密度和收缩率的影响;并且对 ZrO₂ 纤维的前躯体进行热重(TG)和差热(DTA)分析,对 ZrO₂ 纤维进行扫描电镜(SEM)分析。且在实验中用溶胶取代粘结剂制备纤维,提高了纤维密度。

关键词:粘结剂, ZrO₂ 纤维, 挤压成型

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 引言

ZrO₂-Y₂O₃ 陶瓷材料因具有高强、高韧、耐高温而被认为是具有广泛应用前景的结构材料,其中,高强度氧化锆纤维在作为金属、塑料和陶瓷的增强剂方面有重要的应用。目前,制备氧化锆连续纤维主要有以下三种方法:

(1)将有机聚合物纤维置于锆盐溶液中浸渍,然后烧结除去有机成分^[1]; (2)通过溶胶-凝胶法合成含有 Zr-O 长链的溶胶,干法纺丝^[2,3]; (3)将有机聚合物与锆盐或 ZrO₂ 微粉混合均匀,挤出成型。

其中,第一种方法工艺简单,当前躯体中 ZrO₂ 固相含量低,有机物成分含量高,在烧结过程中有机物分解导致晶粒间空隙较多,因而得到的纤维强度较低。第二种方法为现在常用的制备纤维的方法,但工艺比较复杂,且制备的纤维的粒径在 100 μm 以下。第三种方法即本实验中采用的方法,其要求 ZrO₂ 的粒径为纳米级亚微米级,其中粘结剂为有机物,当含量小于第一种方法时,也可以制备出高强度的连续纤维,并且在本实验中,尝试了用 ZrO₂ 溶胶取代粘结

剂,溶胶在烧结过程中转变为晶相,增加了纤维中晶相的含量。

2 实验

2.1 传统挤压法 ZrO₂ 纤维的制备

调整含量为 8%PVA 和甘油的比例,然后加入到 3%(摩尔百分比)Y₂O₃ 的 ZrO₂ 纳米粉料中,充分混合均匀,在 80℃的水浴中蒸发水分,控制固相的含量,然后挤压成型,最终可得 1~2m 的纤维。

2.2 溶胶-粉末挤压法^[4]ZrO₂ 纤维的制备

以氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)和醋酸盐为原料制备醋酸氧锆。将醋酸氧锆白色粉末和硝酸钇(Y(NO₃)₃·6H₂O)溶于甲醇中,使得最后产物中 ZrO₂:Y₂O₃ 摩尔比为 97:3,在 80℃水浴中挥发溶剂至粘稠,然后加入一定比例的 ZrO₂ 粉末混合均匀,挤压成型。

用 STA-449C 热重分析仪在室温~1000℃范围内对纤维进行差热(DTA)和热重(TG)分析;利用 JXA-840 扫描电镜,观察纤维的断面和表面形貌;并用排水法测其密度。

收稿日期:2006-06-16

作者简介:吴燕杰,女,硕士生,Email:wuyanjie_1981@126.com

3 结果与讨论

3.1 TG 和 DTA 分析

从图 1 传统挤压法制备纤维的热重 / 差热图可以看出, 在 50 ~ 190℃ 出现了一个较宽的吸热峰, 而对应的质量有明显的损失, 为纤维中水分的挥发过程。190 ~ 500℃ 出现了较弱的吸热峰, 伴随的质量损失达 30%, 主要是由于甘油的挥发和 PVA 的分解过程。热分解过程在 500℃ 左右基本完成。500℃ 以后质量损失很小, 但在 500℃ ~ 860℃ 间却有一个宽的吸热峰, 应该是纤维晶相转变的过程^[9]。因此, 500℃ 以前升温速率要缓慢, 让水分和甘油及 PVA 分解的 CO₂ 慢慢挥发。其烧结制度为 1℃/min 升温至 500℃, 5℃/min 升温至烧结温度。

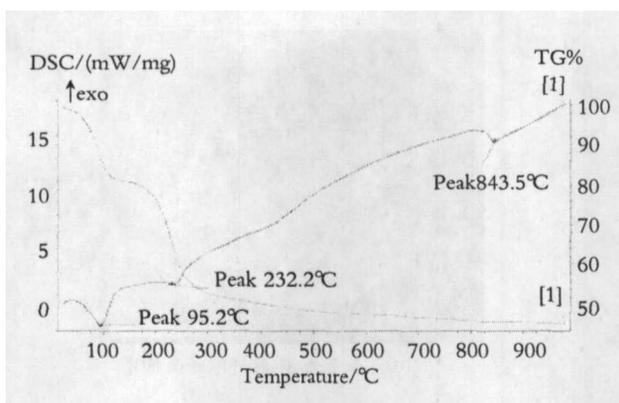


图 1 ZrO₂ 纤维的差热和热损失曲线
Fig.1 DTA-DSC curve of ZrO₂ fiber

3.2 烧结温度的确定

不同的温度下, ZrO₂ 有三种主要晶型, 即立方晶型(c-ZrO₂), 四方晶型(t-ZrO₂)和单斜晶型(m-ZrO₂), 其晶型转化如下式:



四方相是氧化锆强度最高的相, 在氧化锆中掺钇的目的就是将高温时得到的四方相氧化锆在降温过程中稳定下来。图 2 为 ZrO₂ 断口样品的扫描电镜照片, 1550℃ 烧结样品断口呈典型的解理断口, 颗粒尺寸为 500nm 左右。随着烧结温度升高, 收缩率和相对密度均增加, 在 1550℃ 以上烧结均可满足密度要

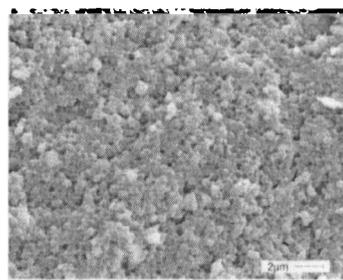


图 2 ZrO₂ 纤维横断面扫描电镜照片(1500℃)
Fig.2 SEM photograph of ZrO₂ fiber

求, 但过高温度会引起晶粒尺寸长大, 使得四方相难以在低温下稳定, 从而造成烧结试样中四方相含量下降, 影响力学性能^[9]。因此, 本实验中烧结温度为 1550℃, 烧结时间为 2h。

3.3 PVA 含量对 ZrO₂ 纤维的影响

图 3 为 PVA 含量对 ZrO₂ 纤维密度和收缩率的影响, 图 4 为 PVA 含量对 ZrO₂ 纤维横断面显微结构的影响。

PVA 的含量为 2% 甚至更低时, 生坯纤维的强度很低, 很难挤出连续的 ZrO₂ 纤维。理论上随着 PVA 含量的增加, 生坯料的粘度会有所增加, 从而使生坯纤维的强度有所提高, 但当 PVA 的含量超过某值时, 即本实验中为 3%, 挤出的纤维表面有毛刺, 纤维断断续续, 从图 4(b) 中可以看出, 由于烧结过程中 PVA 的挥发, 留下了更多的孔洞, 烧结后的纤维内部有较大的缺陷。从图 3(a) 中可知, ZrO₂ 纤维的密度开始随着 PVA 含量的增加而增加, 当 PVA 的含量达到 2.5% 时密度达到最大值, 然后随着 PVA 含量的增加密度下降, 开始下降较缓慢, 当 PVA 的含量超过 2.7% 时, 密度开始急剧下降。这是因为当 PVA 含量较低时, 粉末之间的粘结不牢, 从而粉末之间的空隙率增加; 而当 PVA 含量过高时, 热处理时由于有机物质的挥发, 使得纤维中留下过多的孔洞引起的。从图 3(b) 中的收缩率曲线可知, 收缩率大的纤维相应的密度也大, 在 PVA 含量为 2.5% 左右, 收缩率急剧上升和下降。

3.4 甘油含量对 ZrO₂ 纤维的影响

由于生坯纤维很细, 粘结剂中的水分在空气中挥发很快, 致使纤维在空气中的柔韧性降低, 必须加

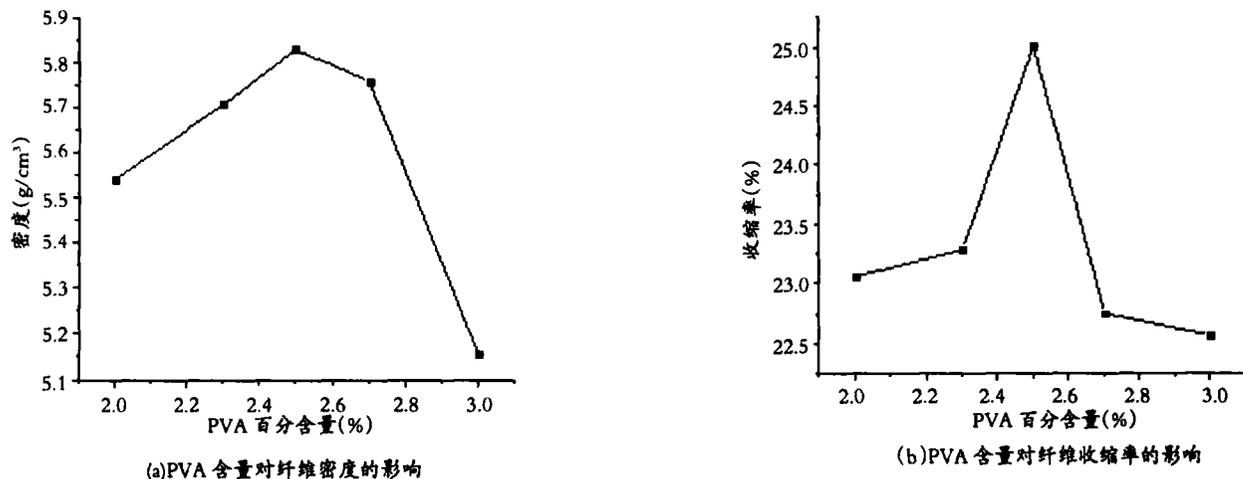


图3 PVA含量对ZrO₂纤维的影响
Fig.3 Influence of PVA content on ZrO₂ fiber



图4 PVA含量不同时纤维断面照片
Fig.4 SEM photographs of ZrO₂ fiber with different PVA content

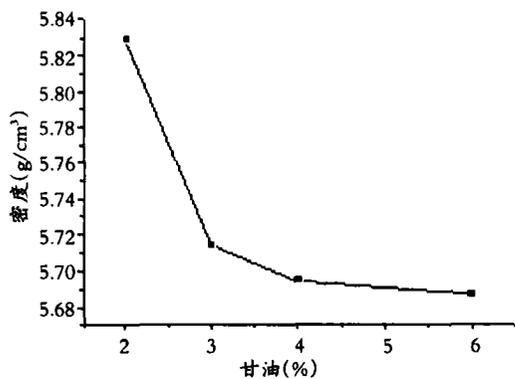
入适量的增塑剂。增塑剂通常是分子量低的不易挥发的化合物,增塑剂的加入,最终表现为降低粘结剂的最低成膜温度,使其达到室温或室温以下,确保粘结剂分子在室温时具有好的流动性和不发生凝结^[7];另外,增塑剂对粉体颗粒还起到润滑和桥联的作用。本实验中采用的增塑剂为甘油,随着甘油量的增加,纤维的柔韧性增加,但是生坯纤维的强度相应的有所下降。图5为甘油含量对ZrO₂纤维密度及收缩率的影响,图6为甘油含量不同时ZrO₂纤维横断面显微结构照片。从图5中可以看出,ZrO₂纤维密度随着甘油含量的增加开始密度急剧的下降,当甘油的含量为4%时,密度下降开始趋于平缓,而收缩率几乎

成直线下降。图6可知,纤维内部气孔的量明显增加,因此在保证纤维室温下塑性的前提下,甘油的数量不宜过大。

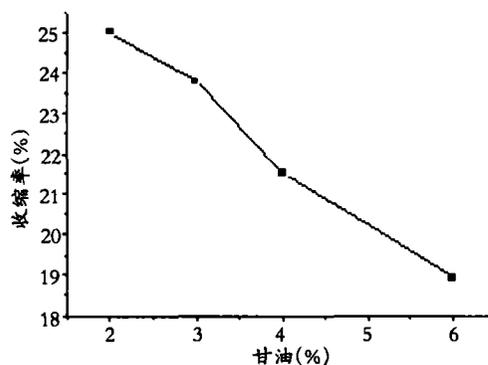
3.5 锆溶胶取代PVA制备ZrO₂纤维的分析

用锆的溶胶分别取代80%、100%的PVA,当溶胶的含量在粘结剂中占80%时,纤维有较好的挤制性能,当用锆的溶胶全部取代有机粘结剂时,纤维的密度可达相对密度的97%以上。因此可知,用溶胶取代PVA粘结剂制备纤维具有一定的可行性。图7为锆溶胶100%取代PVA时纤维的SEM图片。

4 结论



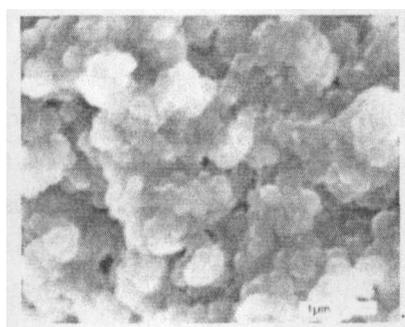
(a)甘油含量对纤维密度的影响



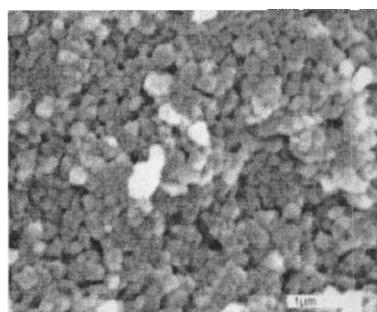
(b)甘油含量对纤维收缩率的影响

图 5 甘油含量对 ZrO₂ 纤维的影响

Fig.5 Influence of glycerin content on ZrO₂ fiber



(a)甘油含量为 2%纤维断面扫描照片



(b)甘油含量为 6%纤维断面扫描照片

图 6 甘油含量不同时 ZrO₂ 纤维断面显微结构照片

Fig.6 SEM photographs of ZrO₂ fiber with different glycerin content

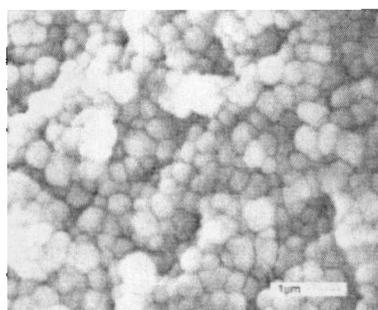


图 7 100%溶胶取代制备 ZrO₂ 纤维断面扫描照片

Fig.7 SEM potographt of ZrO₂ prepared with binder replaced by 100% sol

下降；而甘油的含量的增加大大降低了纤维的密度和收缩率。即 PVA 含量为 2.5%，甘油为 2%，在 1550℃下烧结可以得到密度和显微结构较好的 ZrO₂ 纤维。

(2)本实验用溶胶代替粘结剂制备 ZrO₂ 纤维,并且纤维的密度可达纤维理论密度的 97%以上,为以后制备直径在 100 μ.m 以上的功能陶瓷纤维提供了实验基础。

参考文献

- 1 Yermolenko I N, Vityaz P A, Ulyanova T M. Synthesis and sintering of ZrO₂ fibers. SprechsaaI, 1985(4) : 118
- 2 Abe Y, Kudo T, Tomioka H. Preparation of continuous zirconia fibers from polyzirconoxane synthesized by the facile onepot

(1)PVA 的含量较低时,纤维的密度和致密度都随着 PVA 的含量增加而增加,当 PVA 的含量达到 2.5%时同时达到最大值,然后随着含量的增加开始

- reaction. *J. Mater. Sci.*, 1998, 33: 1863–1870
- 3 De G, Chatter A, Ganguli D. Zirconia fibers from the zirconium–propoxide–acetylacetone–water–isopropanol system. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1990(9): 845–846
- 4 Jinhao Qiu, Junji Tani, Naoki Yanada, et al. Fabrication of Pb (Nb,Ni)O₃ Piezoelectric Ceramic Fibers by Extrusion of a Sol–Powder Mixture. *Journal of Intelligent Material. Systems and Structures*, 2004, 15: 643–653
- 5 尹邦跃, 王零森, 樊毅等. 乙二醇在络合物溶胶–凝胶法中的应用研究. *硅酸盐学报*, 1999, 27(3): 337
- 6 王斌, 冯江涛, 夏凤等. ZrO₂ 汽车氧传感器烧结工艺研究. *传感器技术*, 2004, 23: 14–15
- 7 崔学民. 乳胶体系水基流延工艺及其叠层制备陶瓷纤维的研究. *中国建筑材料科学研究院*, 2003

THE PREPARATION AND PERFORMANCE RESEARCH OF THE ZrO₂ CEMARIC FIBERS

Wu Yanjie Liu Jun Tang Liqiang Luo Ying Meng Xianfeng Chen Caifeng
(College of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

Abstract

In this paper zirconia ceramic fibers are prepared via extrusion. The influence on fibers density and shrinkage by PVA and glycerin content is studied via parameter–transformation procession. Furthermore, the precursor of zirconia fibers are analysed by TG and DTA, and scanning electron microscopy is performed, too. In the experiment binder is substituted by sol, which improves density of fibers.

Keywords binder, ZrO₂ fiber, extrusion

Received date: Jun. 16, 2006

About the author: Wu Yanjie, female, Master