

文章编号: 1000-324X(2008)04-0705-05

原位反应结合多孔 Si_3N_4 陶瓷的制备及其介电性能

夏咏锋^{1,2}, 曾宇平¹, 江东亮¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 以氮化硅 (Si_3N_4) 和氧化铝 (Al_2O_3) 为起始原料, 利用原位反应结合技术制备 Si_3N_4 多孔陶瓷. 研究烧结温度和保温时间对 Si_3N_4 多孔陶瓷的微观结构、力学性能以及介电性能的影响. 结果表明: 烧结温度在 1350°C 以下, 保温时间 $<4\text{h}$ 时, 随着烧结温度的升高, 保温时间的延长, 样品的强度和介电常数增大; 但条件超出这个范围, 结果刚好相反; 物相分析表明多孔陶瓷主要由 Si_3N_4 和 Al_2O_3 以及 Si_3N_4 氧化生成的 SiO_2 (方石英) 组成. 所制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷的气孔率范围为 $25.34\%\sim 48.86\%$, 抗弯强度为 $34.77\sim 127.85\text{MPa}$, 介电常数为 $3.0\sim 4.6$, 介电损耗约为 0.002 .

关 键 词: Si_3N_4 多孔陶瓷; 介电性能; 反应结合; 气孔率

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation and Dielectric Properties of *In Situ* Reaction Bonded Porous Si_3N_4 Ceramics

XIA Yong-Feng^{1,2}, ZENG Yu-Ping¹, JIANG Dong-Liang¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Porous Si_3N_4 ceramics were prepared by *in situ* reaction-bonding technology, using Si_3N_4 and Al_2O_3 as starting materials. The effects of sintering temperature and holding time on their porosities, flexural strength, and dielectric properties were studied. The strength and dielectric constants of samples are improved with increasing of sintering temperature and holding time; but the result is reverse in the condition of sintering temperature $>1350^\circ\text{C}$ and holding time $>4\text{h}$. The phase analyses results indicate that the porous Si_3N_4 ceramics are mainly composed of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, oxidated SiO_2 (cristobalite) and Al_2O_3 . Porous Si_3N_4 ceramics with porosities from 25.34% to 43.92% and flexural strength from 42.54 to 127.85MPa are obtained. Their dielectric constants are in the range from 3.3 to 4.6 and dielectric loss is about 0.005 .

Key words: porous Si_3N_4 ceramics; dielectric properties; *in situ* reaction bonding; porosity

1 引言

雷达天线罩不仅是导弹的结构件, 而且是雷达系统的高频透波部件以及导弹高速飞行条件下制导的重要保证和精确制导武器系统不可缺少的关键技术^[1]. 现有的天线罩材料有环氧树脂, 石英玻璃, 磷酸盐玻璃等, 但是这些材料强度不高, 抗雨蚀性能不好, 耐高温性能差等缺点已经不能满足高

速飞行器的要求. 因此, 研制具有耐高温、抗烧蚀、承载、透波率高等性能的新型多功能透波材料, 成为目前透波材料的研究重点和发展方向^[2].

Si_3N_4 陶瓷由于其优异的热学、电学和力学性能, 目前已成为高温透波材料的主要候选材料. 但是致密 Si_3N_4 陶瓷的介电常数偏高, 不能满足实用要求. 而多孔设计能有效地降低材料的介电常数, 因此多孔 Si_3N_4 成为新一代天线罩材料研究的

收稿日期: 2007-09-20, 收到修改稿日期: 2007-12-24

作者简介: 夏咏锋 (1982-), 硕士研究生. 通讯联系人: 曾宇平. E-mail: yuping-zeng@mail.sic.ac.cn

重点. 目前多孔 Si_3N_4 陶瓷的主要制备方法有 Si 粉的氮化^[3], 碳热氮化^[4], 冷冻干燥^[5], 添加造孔剂^[6]等. 由于 Si_3N_4 是共价化合物, 通过自扩散很难烧结, 通常需要添加烧结助剂, 如: Y_2O_3 和 Al_2O_3 ^[7], Er_2O_3 ^[8], Yb_2O_3 ^[9] 等来实现液相烧结. 但是添加这些烧结助剂的 Si_3N_4 材料都是在较高的温度, N_2 保护的情况下实现烧结. 要在较低的温度下制备 Si_3N_4 陶瓷, 就必需添加低温烧结助剂, 如 SiP_2O_7 ^[10], SiO_2 ^[11] 等. 莫来石在低温下能形成液相, 同时还具有较好的介电性能, 与 SiO_2 相比, 强度较高, 抗热震稳定性好、荷重软化温度高、抗蠕变性好.

本工作以 Si_3N_4 为原料, 添加一定量的 Al_2O_3 , 利用原位反应结合工艺制备莫来石结合的 Si_3N_4 多孔陶瓷. 研究烧结温度和保温时间对 Si_3N_4 多孔陶瓷的抗弯强度, 气孔率以及介电性能的影响.

2 实验

2.1 原料

α - Si_3N_4 (日本东京 UBE 有限公司, 商品名称 SN-E10), 纯度 >99.5wt%, α 相含量 >95wt%, 平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$. Al_2O_3 (上海吴淞化肥厂), α 相含量 >95wt%, 比表面积 $5\pm 1\text{m}^2/\text{g}$, 平均粒径 $0.6\mu\text{m}$.

2.2 试样制备

按照 Al_2O_3 占总质量的比例为 5% 称量 Al_2O_3 和 Si_3N_4 配料. 采用氮化硅研磨球, 料/球重量比为 1:2, 以无水乙醇为分散介质在塑料瓶中球磨 36h, 然后烘干过 100 目 ($154\mu\text{m}$) 筛. 粉末在 50MPa 下干压得到素坯. 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升至 1000°C , 后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升到烧结温度 ($1250\sim 1400^\circ\text{C}$), 保温时间为 1~6h, 然后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降温到 1000°C , 最后随炉冷却到室温.

2.3 样品的表征

采用排水法测试样品的开口气孔率和体积密度; 抗弯强度测试在日本 Shimadzu 公司的 AUTOGRAPH AG-I 万能材料试验机上进行, 加载速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$, 跨距 30mm, 样品尺寸为 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 36\text{mm}$. 采用日本 Rigaku 公司的 Model RAX-10 X 射线衍射分析仪对多孔陶瓷的相组成进行表征, 用日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电子显微镜观察样品的断口形貌. 材料的介电常数和介电损耗在美国 Agilent 公司的 4291B RF Impedance/material Analyzer 上测试, 样品的尺寸为 $\phi 20.0\text{mm}\times 1.1\text{mm}$.

3 结果和讨论

3.1 物相分析

图 1 是不同烧结温度和保温时间下试样的 X 射线衍射图谱. 图 1c~1h 所示的样品中析出了少量的方石英. 方石英的析出不仅降低材料的力学性能, 而且会对样品的介电性能造成影响^[12]. 在 Si_3N_4 基体中, 方石英的析出量超出 12vol%^[13] 就会导致样品开裂. 方石英含量多的样品开裂证实了这一点. 随着烧结温度的升高, 样品中的无定形 SiO_2 越来越多. 方石英的形成与许多因素有关, 如其他石英相的存在、杂质、气氛、烧结温度和保温时间等. 与 Si_3N_4 直接氧化相比^[7], 加入了 Al_2O_3 后, Si_3N_4 氧化后生成方石英的量减少, Al_2O_3 抑制了方石英的析晶. 烧结温度超过 1400°C 后, 随着温度升高, 方石英的析出量增多, 从衍射图 1h 中可以看出.

另外, 衍射图中主要是 Si_3N_4 和氧化生成的方石英以及 Al_2O_3 的衍射峰. 从图中可以看出, 直到 1500°C 的时候衍射图中才出现莫来石峰. 这是由于一方面在没有加矿化剂的情况下, 由 SiO_2 和 Al_2O_3 纯固相反应生成莫来石的温度要在 1400°C 以上^[14], 生成的莫来石的量很少; 另一方面莫来石为无定形态, 从而导致了莫来石的衍射峰不明显.

3.2 力学性能和气孔率

表 1 是样品的氧化率、抗弯强度、总气孔率和闭气孔率与烧结温度和保温时间的关系. 从表中可以看出, 随着烧结温度升高, Si_3N_4 氧化的速率加快; 当烧结温度达到 1300°C 后, 样品的氧化率随烧

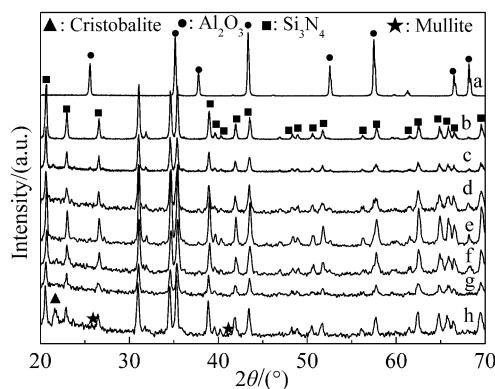


图 1 不同烧结温度和保温时间下多孔 Si_3N_4 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of porous Si_3N_4 ceramics sintered at different temperatures holding for different times

a: Pure Al_2O_3 powder; b: Pure Si_3N_4 powder; c: 1250°C for 1h; d: 1350°C for 6h; e: 1400°C for 2h; f: 1400°C for 4h; g: 1400°C for 6h; h: 1500°C for 2h

表 1 在不同烧结温度和保温时间下添加 5% Al_2O_3 的 Si_3N_4 陶瓷的增重率、抗弯强度、总气孔率和闭气孔率
Table 1 The weight gain, total porosity, close porosity, flexural strength of Si_3N_4 ceramics adding 5% Al_2O_3 sintered at different temperatures holding for different times

Sintering temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Holding time/h	Weight gain/%	Flexural strength/MPa	Total porosity/%	Close porosity/%
1250	4	19.41	34.77 ± 3.31	48.86	22.88
1300	4	15.92	91.37 ± 14.87	28.66	21.34
1300	6	16.48	112.23 ± 12.06	26.53	25.21
1350	4	15.73	115.60 ± 5.91	25.34	24.81
1350	6	15.63	117.73 ± 5.63	25.75	25.66
1400	2	14.61	127.85 ± 3.46	26.23	25.77
1400	4	15.45	90.43 ± 13.06	31.32	30.22
1400	6	15.89	87.33 ± 9.60	38.34	37.60

结温度和保温时间的变化不明显. 这是因为 SiO_2 氧化层达到一定厚度, 形成致密层, 阻止了 O_2 进一步向内部扩散, 从而使 Si_3N_4 的氧化变缓.

另外, 在保温时间相同的条件下 (4h 或 6h), 随着烧结温度从 1300°C 升高到 1400°C , 样品的气孔率先减小后增大. 这是由于烧结温度的升高, 颗粒之间的粘结更紧密, 使样品的致密度提高; 但是超过 1350°C 后, 由于样品内部的氧分压较低, 反应温度高, Si_3N_4 氧化由“钝化氧化”转为“活化氧化”, 氧化产物也由 SiO_2 转变为 SiO 气体^[15], 从而使得气孔增多. 而抗弯强度的变化趋势刚好和气孔率相反: 在保温时间相同的条件下 (4h 或 6h), 随着烧结温度从 1300°C 升高到 1400°C , 样品的抗弯强度先增大后减小, 出现这种变化趋势与样品的致密度有关.

1400°C 下, 随着保温时间从 2h 延长到 6h, 样品的气孔率逐渐增大; 而样品的抗弯强度下降. 这是由于在 1400°C 时, Si_3N_4 氧化生成 SiO , 烧结的时间越长, 产生的 SiO 也越多, 从而样品的气孔率增大. 气孔的存在减弱了材料内部晶粒之间的结合力, 从而使得样品的抗弯强度下降. 在 1400°C 保温 6h 时样品的气孔率达到了 38.34%, 抗弯强度也下降到 87.33MPa.

3.3 微观形貌

图 2 是不同烧结温度和保温时间下样品的断口形貌图像. 图 2(a) 在 1250°C 的时候, 断口处的形貌为颗粒状. 这是由于烧结温度不高, 氧化生成的 SiO_2 不够多, 液相量不足使得物质迁移和颗粒重排困难, Si_3N_4 颗粒颈部之间的粘结强度不够. 从而导致了样品的致密度不高, 气孔率较大, 强度不高. 图 2(b) 样品的断口比较平整, 断裂方式为沿晶断裂. 与图 2(a) 比较, 由于烧结温度较高, 液相

量较多, 使得液相能够流动, 从而样品的致密度较高, 气孔较少, 这和表 1 的数据相符合. 图 2(b) 与图 2(d) 相比较, 由于保温时间的延长, 样品产生发泡现象使得气孔增多. 图 2(c) 与图 2(d) 相比较, 由于烧结温度的升高, 样品中有 SiO 气体生成, 气孔增多. 另外从图 2(c) 和 2(d) 中可以看出, 样品的气孔以闭气孔居多. 闭气孔的形成是由于样品最开始氧化的是接触空气的表面, 随着烧结的进行, 内部的气体以及氧化产生的气体被外表面堵住而无法排出, 就形成了封闭的闭气孔. 相对开气孔而言, 闭气孔对于材料的强度和抗雨侵蚀方面来说有利.

3.4 介电性能

图 3 是不同温度和保温时间下样品的介电常数曲线. 从图中可以看出: 样品的介电常数基本不随频率变化. 比较图 3a、c、d 和 e, 随着烧结温度的升高, 由于样品的气孔率是先减小后增大, 从而使得介电常数的变化是先增大后减小, 这与介电常数和气孔率的变化关系式 (2) 相符合. 比较图 3b 和 3d, 随着保温时间的延长, 样品的介电常数减小.

图 4 是不同温度和保温时间下样品的介电损耗图. 从图中可以看出, 样品的介电损耗随频率的变化先增大后减小. 由于介电损耗值都比较小, 环境对样品的介电损耗影响较大, 从而样品图 4b、d 和 e 介电损耗数值很接近, 难以得出变化规律. 比较图 4a 和 c: 随着烧结温度的升高, 样品的介电常数先增大后减小. 这是因为在频率较低时, 第二相的介电损耗占主要, 样品 4c 比样品 4a 中的 SiO_2 少, 从而介电损耗较大; 随着频率升高, 电离损耗占主要作用, 气孔减小, 电离损耗减少, 从而使得介电损耗下降.

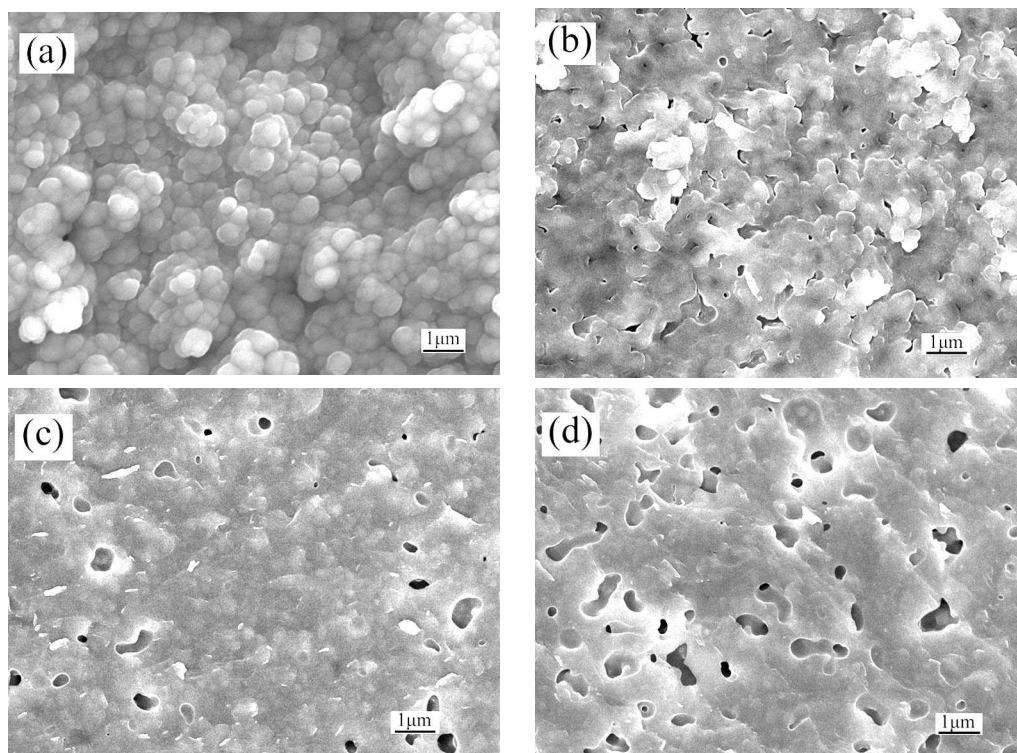


图 2 不同烧结温度和保温时间下的多孔 Si_3N_4 的断面 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of the fracture surface for the porous Si_3N_4 ceramics sintered at different temperatures holding for different times

(a) 1250°C for 2h; (b) 1400°C for 2h; (c) 1350°C for 6h; (d) 1400°C for 6h

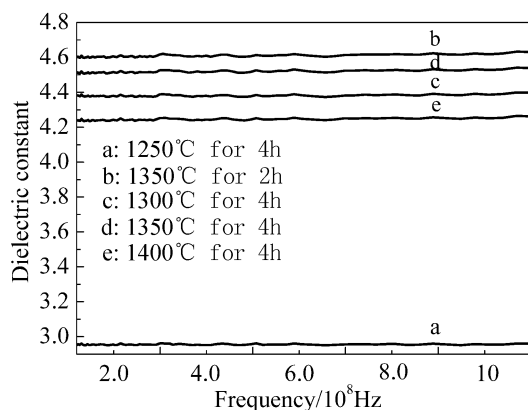


图 3 不同烧结温度和保温时间下多孔 Si_3N_4 的介电常数曲线

Fig. 3 Dielectric constants of porous Si_3N_4 ceramics sintered at different temperatures holding for different times

根据 Lichtenecker 对数混合定律^[16]:

$$\ln \varepsilon = X_1 \ln \varepsilon_1 + X_2 \ln \varepsilon_2$$

$$\ln \tan \delta = X_1 \ln \tan \delta_1 + X_2 \ln \tan \delta_2 \quad (1)$$

式中: ε_1 、 ε_2 分别为第一相和第二相的介电常数; δ_1 、 δ_2 分别为第一相和第二相的介电损耗角; X_1 、 X_2 分别为第一相和第二相的体积含量。

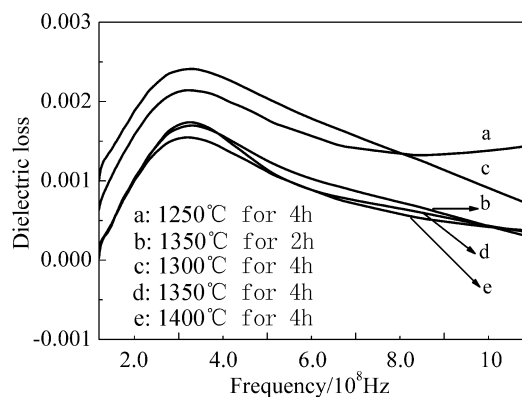


图 4 不同烧结温度和保温时间下多孔 Si_3N_4 的介电损耗曲线图

Fig. 4 Dielectric loss of porous Si_3N_4 ceramics sintered at different temperatures holding for different times

根据文献报道, SiO_2 的介电常数为 3.8, 介电损耗为 0.0001~0.0002^[17]. Si_3N_4 的介电常数为 5.6~8.3, 介电损耗为 0.004~0.007^[18]. 从混合定律说, SiO_2 量的增多有利于减小材料的介电常数和介电损耗。

同时材料的介电常数和介电损耗还和材料的气孔率有直接的联系^[19]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0^{(1-P)} \quad \tan\delta = \tan\delta_0 + AP^n \quad (2)$$

式中 ε 为多孔材料的介电常数, ε_0 为致密材料的介电常数; δ_0 为多孔材料的介电损耗角; P 为气孔率, A, n 为常数. 从图 3 可以看出, 气孔率对样品的介电常数的影响比第二相的影响更大. 增大样品的气孔率可以有效地降低样品的介电常数. 而介电损耗与气孔率和第二相都有关系, 在不同的频率下, 两者的影响不同.

4 结论

1. 以 Si_3N_4 和 Al_2O_3 为起始原料, 利用原位反应结合工艺制备了多孔 Si_3N_4 陶瓷; 多孔 Si_3N_4 陶瓷中的物相主要是 Si_3N_4 和氧化生成的方石英以及 Al_2O_3 ; 由于生成的莫来石为无定形态以及生成的量少, 从而莫来石衍射峰弱.

2. 多孔 Si_3N_4 陶瓷以闭气孔居多, 烧结温度过高, 保温时间过长, Si_3N_4 “活化氧化”产生新的气泡, 气孔率增大; 样品的抗弯强度与其气孔率有直接的关系, 在 1400°C 保温 2h 的条件下, 所得样品的抗弯强度为 127.85MPa, 总气孔率为 26.23%.

3. 多孔 Si_3N_4 陶瓷的介电常数和介电损耗受第二相和气孔率的影响: 气孔率对介电常数的影响比第二相 SiO_2 的影响更明显; 而介电损耗在不同的频率下, 气孔率和第二相的影响不同.

参考文献

[1] 闫联生, 李贺军, 崔红. 宇航材料工艺, 2004, **2**: 14-16.

- [2] 张大海, 黎义, 高文, 等. 宇航材料工艺, 2001, **6**: 1-3.
- [3] Zhu X W, Zhou Y, Hirao K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89** (11): 3331-3339.
- [4] Jung I C, Sun H C, Sang W N, *et al. Materials letters*, 2007, **61** (26): 4843-4846.
- [5] Fukasawa T, Deng Z Y, Ando M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85** (9): 2151-2155.
- [6] Diaz A, Hampshire S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24** (2): 413-419.
- [7] Yang J F, Ohji T, Niihara K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (8): 2094-2096.
- [8] Kawal C. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36** (24): 5713-5717.
- [9] Yang J F, Deng Z Y, Ohji T. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23** (2): 371-378.
- [10] Chen F, Shen Q, Yan F Q, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90** (8): 2379-2383.
- [11] Ding S Q, Zeng Y P, Jiang D L. *Materials Letters*, 2006, **61** (11-12): 2277-2280.
- [12] 姚俊杰, 李包顺, 黄校先, 等. 功能材料与器件学报, 1996, **2** (2): 65-70.
- [13] Meyer F P. Proceedings the 15th Symposium on Electromagnetic Windows, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia. 1980. 170-178.
- [14] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 中国粉体技术, 2000, **6** (5): 118-211.
- [15] 张其士, 李旭平. 耐火材料, 1997, **31** (5): 256-259, 262.
- [16] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 第1版. 北京: 清华大学出版社, 2004. 315-316.
- [17] Mruthyunjaya L, Raokns. *Spacer Technol.*, 1996, **6** (2): 28-31.
- [18] Thorp J S, Ahmad A B, Kulesza B L J, *et al. J. Mater. Sci.*, 1984, **19** (10): 3211-3216.
- [19] Penn S J, Alford N M, Templeton A, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (7): 1885-1888.