

文章编号: 1000-324X(2008)04-0769-05

多孔氮化硅表面封孔增强涂层研究

王树彬, 李世杰, 张 跃

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系作为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的结合剂和助烧剂, 采用溶胶-凝胶法在多孔氮化硅表面制备了防潮增强涂层. 采用 X 射线衍射 (XRD) 方法对涂层进行了相结构分析; 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察了涂层的微观形貌; 用阿基米德法测量了封孔前后基体的密度、吸水率和显气孔率; 分别在 SANS 电子式材料实验机和 1MHz LCR 测试仪上测量了封孔前后材料的抗弯强度、介电常数和介电损耗. 结果表明: 封孔防潮处理使基体吸水率下降了 90.99%~96.97%, 强度提高了 9%~22%, 而对多孔体的密度、介电常数和介电损耗影响很小.

关 键 词: 氮化硅; 多孔陶瓷; 封孔; 防潮涂层

中图分类号: V254 **文献标识码:** A

Study on Damp-proof and Enhanced Coating of Porous Si_3N_4 Surface

WANG Shu-Bin, LI Shi-Jie, ZHANG Yue

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Damp-proof and enhanced coating was fabricated on the porous Si_3N_4 substrate by sol-gel method, with $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ as adhesive and sintering aids. The phase structure of the coating was characterized by X-ray diffraction (XRD). The morphology of the coating was characterized by scanning electron microscope (SEM). The density, water absorption and porosity of the porous Si_3N_4 were tested by Archimedes method. The bending strength of the coating was measured with SANS materials testing machine. The dielectric constant and dielectric loss were measured with the LCR tester model YY2813B. The results show that the water absorption of the porous Si_3N_4 is decreased by 90.99% to 96.97%, the bending strength of the porous Si_3N_4 is increased by 9% to 22%, the density, dielectric constant and dielectric loss of the porous Si_3N_4 are influenced little by sealing process.

Key words: silicon nitride; porous materials; sealing; damp-proof

1 引言

氮化硅系陶瓷具有耐高温、耐腐蚀、抗热震、硬度高、韧性好、热膨胀系数小等特点, 是综合性能良好的陶瓷材料. 多孔氮化硅可看作氮化硅与气孔的复合体, 兼备了氮化硅与多孔陶瓷的优点, 满足轻质、耐热和宽频透波的要求, 在导弹天线罩和航天器通信窗口方面有着广泛的应用前景. 但由于多孔陶瓷材料易吸潮, 其介电损耗对水极度敏感, 吸水会严重影响透波材料的性能; 另外, 由于多孔陶瓷表面粗糙, 存在大量的微裂纹, 由于应力集中等原因造成多孔体抗弯强度大幅度下降. 可见, 对多孔氮化硅材料表面封孔研究具有重要的工程应用价值. 封孔可防止因吸潮带来的介电性能下降,

同时也能提高多孔体的力学性能和耐冲刷能力.

为了提高多孔氮化硅材料的防潮能力, 同时考虑结构强度和耐热性的需要, 在多孔氮化硅表面制备一层致密的耐高温涂层, 做成低密度芯体和高致密表层的复合结构已成为该领域的重要研究方向. 该复合结构不仅具有优良的介电性能, 同时具有足够的力学性能、耐热性能和抗雨蚀性能, 被认为是最具应用前景的透波材料. 目前制备该涂层材料大多采用 CVD 工艺, 该方法成本高, 无法进行复杂形状基体的沉积, 不易实现工业化. 氮化硅很难在较低温度下实现致密化烧结, 传统方法中采用添加 Al_2O_3 、 Y_2O_3 等^[1,2] 助烧剂的液相烧结法, 会使 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在高于 1400°C 下转变成柱状

收稿日期: 2007-07-31, 收到修改稿日期: 2007-11-01

基金项目: 王树彬 (1965-), 男, 博士, 副教授. E-mail: shubinwang@buaa.edu.cn

β - Si_3N_4 , 不利于致密化, 并且添加剂对介电性能的影响也较大. 基于以上两方面原因, 迫切需要一种能在较低温度下制备低介电致密层的方法. 本工作探索采用溶胶-凝胶法, 以低介电复合氧化物体系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ^[3-5] (简称为 CSB) 作为 α - Si_3N_4 的结合剂和助烧剂, 选用自制多孔氮化硅陶瓷为基片, 在低于相变温度下制备了氮化硅封孔增强涂层 (以下简称 CSB- Si_3N_4), 研究了封孔前后多孔氮化硅基体的吸水率、抗弯强度和介电性能变化规律, 为多孔氮化硅封孔防潮处理奠定良好的基础.

2 实验

2.1 表面涂层的制备

以正硅酸乙酯, HBO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 柠檬酸为原料合成 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 溶胶. 首先, 按照 $n(\text{Ca}:\text{Si}:\text{B})=4:5:2$ 的配比称取原料, 将柠檬酸和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分别溶解于一定量无水乙醇和去离子水中, 待完全溶解后, 把两者混合并加热搅拌成无色透明溶液. 同时将正硅酸乙酯和一定量无水乙醇在三颈瓶中混合, 搅拌约 20min. 然后将上述无色透明溶液和 HBO_3 依次加入三颈瓶中, 70°C 恒温水浴 1h, 制得无色透明的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 溶胶. 将 α - Si_3N_4 粉、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 溶胶 ($\text{pH}=2$) 和分散剂 (聚丙烯酰胺) 按一定配比混合, 球磨 4h 得到固含量为 36% 的稳定浆料; 把浆料真空除泡后, 采用浸渍提拉工艺在预处理后的多孔氮化硅表面涂覆涂层; 保持 40% 的湿度在 50°C 恒温干燥 24h, 然后按 DSC 曲线确定的烧成制度在氮气保护气氛下常压烧结, 得到致密的 CSB- Si_3N_4 涂层.

2.2 样品的表征

CSB 凝胶的 DSC 实验在日本产型号为 NET-ZSCH DSC-404C 的差示扫描量热仪上进行, 氮气气氛, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$; 涂层的物相用日本理学 D/Max-pc2000 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定; 样品的微观形貌用英国牛津的 JSM-6300 扫描电镜 (SEM) 观察; 样品的显气孔率、吸水率、密度采用阿基米德法测定; 抗弯强度按照国标在 SANS 电子式材料实验机上测量; 介电常数和介电损耗在国产 YY2813B 型号 1MHzLCR 自动测量仪上测得.

3 结果和讨论

3.1 凝胶的 DSC 和 XRD 分析

将 CSB 凝胶以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从室温加热到 1300°C , 得 DSC 曲线如图 1 所示. 132°C 的吸热峰对应失去结晶水; 210 和 435°C 的放热峰分别对应有机添加剂的氧化和燃烧反应, 并生成了 SiO_2 和 CaCO_3 ; 随着温度继续升高, CaCO_3 受热分解

为 CaO , 并与 SiO_2 反应析出了 CaSiO_3 , 该过程对应着 779°C 的放热峰^[6]; 930°C 的放热峰对应玻璃转化温度; 当温度达到 1100°C 时, 出现一个宽吸热峰, 该吸热峰对应的是 CSB 玻璃软化温度.

从以上分析可以确定, 涂层致密化温度需高于 1200°C , 使 CSB 部分或全部玻璃化填充在氮化硅颗粒之间, 考虑到 B_2O_3 在高温易挥发, 保温时间不宜过长, 控制在 2h. 另外, 在 500°C 以下, 升温速率不易过快, 因为该过程有大量有机物氧化燃烧, 反应太剧烈易造成涂层开裂. 在 753°C CSB 析出 CaSiO_3 晶相时, 伴随一定的体积变化, 易造成涂层开裂, 因此需进行保温处理. 图 2 所示的烧结制度为 500°C 以下, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$; 从 $500\sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 并在 800°C 保温 1h; 从 $800\sim 1300^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 并保温 2h.

将 CSB 在不同温度热处理后, 进行了 XRD 测试, 结果如图 3 所示. 在 1200°C 以下 CSB 主晶相均为 CaSiO_3 ; 当热处理温度为 1200°C 以上时, CSB 晶相发生了显著的变化, CaSiO_3 晶相消失, 与 B_2O_3 形成了低熔点玻璃, 并析出了新的石英和方石英晶相, 方石英是由过量的 SiO_2 发生相变生成的, 石英主要是熔融的 CSB 在冷却过程中析出的.

3.2 封孔前后基体表面形貌分析

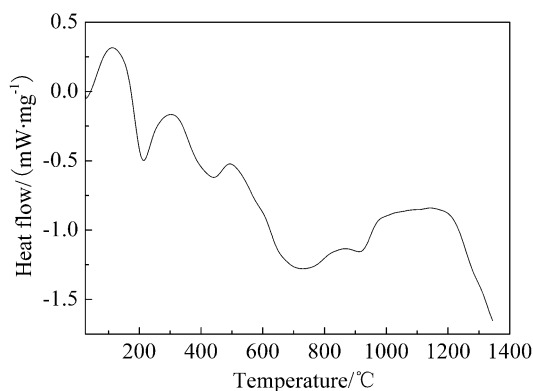


图 1 CSB 凝胶的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC profiles of the CSB xerogel sample

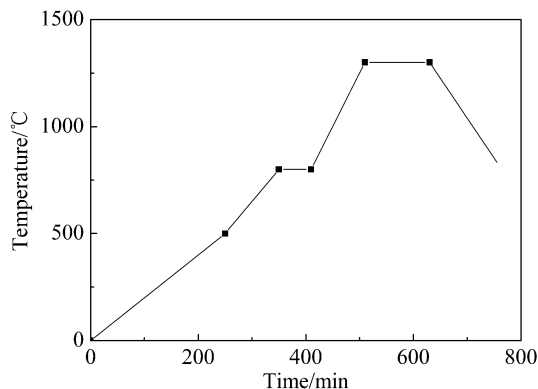


图 2 CSB- Si_3N_4 涂层的烧结制度曲线

Fig. 2 Sintering process of the CSB- Si_3N_4 coating

图 4 为多孔氮化硅的表面形貌照片. 该多孔体由柱状 β - Si_3N_4 构架而成, 气孔率达 50% 以上, 这也是其抗热震性好、低热导率、低膨胀系数、低介电常数的原因, 然而气孔的存在却降低了氮化硅陶瓷的机械性能, 提高了其吸水率, 从而严重影响到其介电性能.

图 5 为封孔后多孔氮化硅的表面形貌. 可以看出, 封孔前后多孔氮化硅表面形貌发生了明显的变化; 不同烧结温度下的表面形貌也存在明显差别. 当烧结温度低于 1200°C 时, CSB 尚没有充分玻璃化, 氮化硅颗粒间仍然存在少量孔隙. 当烧结温度为 1300°C 以上时, $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 形成的共熔物填充在氮化硅颗粒间, 从而得到致密的 CSB- Si_3N_4 涂层. 多孔氮化硅表面的气孔得到了充分填充, 表面粗糙度显著下降, 并且无裂纹存在. 当烧结温度达到 1300°C 时, 涂层表面析出了一种长柱状晶粒, 见图 5(c). 结合图 3 的 XRD 结果, 认为是析出的方石英. 当烧结温度达到 1400°C 时, 长晶粒熔入玻璃相中, 对应方石英的峰值也有相应的下降, 玻璃相含量升高, 而玻璃相含量过高会使介电常数升高, 耐热性能下降. 所以, 选择 CSB- Si_3N_4 涂层适宜的烧结温度为 1300°C .

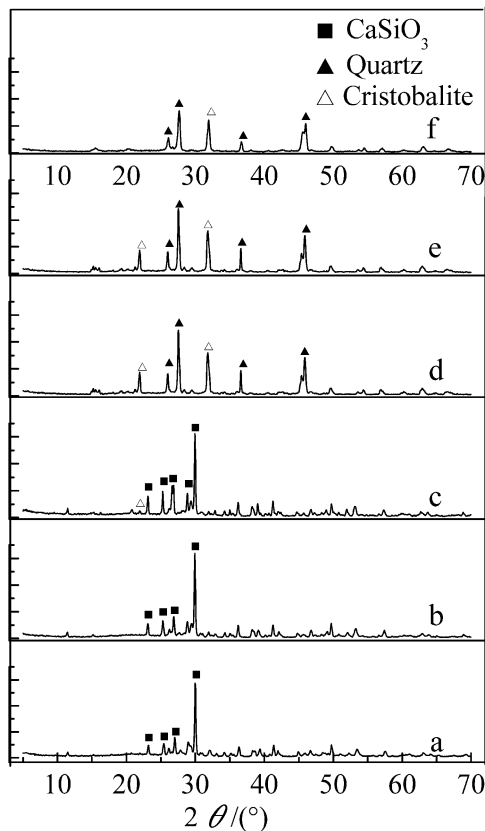


图 3 不同烧结温度下 CSB 的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the CSB sample sintered at different temperatures

(a) 800°C ; (b) 1000°C ; (c) 1100°C ; (d) 1200°C ; (e) 1300°C ; (f) 1400°C

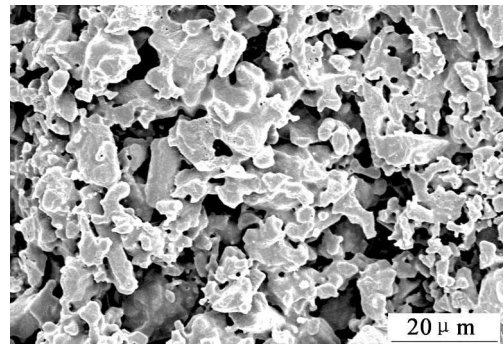


图 4 多孔氮化硅基片 SEM 形貌

Fig. 4 SEM image of the porous Si_3N_4 substrate

图 6 是涂层烧结温度为 1300°C 多孔体的断面形貌. 从图中可以看出, CSB- Si_3N_4 涂层厚度约 $50\mu\text{m}$, 表面平整. 在与多孔体的结合处, 部分涂层材料进入了基体中, 形成钉扎界面, 从而使涂层与多孔体的结合紧密.

3.3 封孔前后吸水率、显气孔率和密度的变化

选择显气孔率各不相同的 6 个基体试样, 将每个试样切割为 3 个小试样 (共 6 组) 进行封孔前后吸水率、显气孔率和密度各参数变化的比较. 因为吸水率和试样的表面积有很大关系, 表面积越大, 吸水率越高, 为了保证试样有近似相同的表面积, 需要把每个小试样均加工成尺寸相同的长方体. 封孔涂层的烧结温度为 1300°C , 保温 2h.

采用阿基米德法测得各组试样的吸水率、显气孔率及密度平均值见表 1, 可以看出, 封孔后吸水率和显气孔率明显降低, 最大变化率分别为 96.97% 和 96.96%, 并且分布在一定值附近, 与未封孔基体吸水率和显气孔率的大小没有直接的联系; 封孔前后基体的密度变化很小, 这是因为致密涂层的厚度很小, 封孔后基体的质量和体积的变化不大, 甚至可以忽略.

3.4 封孔对多孔基体抗弯强度的影响

多孔陶瓷的强度与气孔率、气孔的大小和形状都有着紧密的联系^[7]. 另一方面, 多孔基体表面粗糙, 存在大量的微裂纹, 对多孔陶瓷强度的影响也很大. 根据英格里斯 (Inglis) 断裂理论^[8] 可知, 裂纹端部的应力可表示为:

$$\sigma_m = \sigma \left[1 + 2 \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

σ_m 为裂纹尖端处的最大应力; σ 为外部施加的应力; $2c$ 为裂纹的长度; ρ 为端部曲率半径. σ 为应力集中系数, 它的大小表明外力施加于材料时, 裂纹端应力增加的倍数由 c 和 ρ 决定, 当裂纹为圆孔时, $c=\rho$, 则该系数等于 3. 由此可见一条狭长的裂纹在端部形成应力的程度.

按照显气孔率的不同将试样分为 7 组, 因为单一试样强度波动较大, 故从每组挑选 5 个试样求其

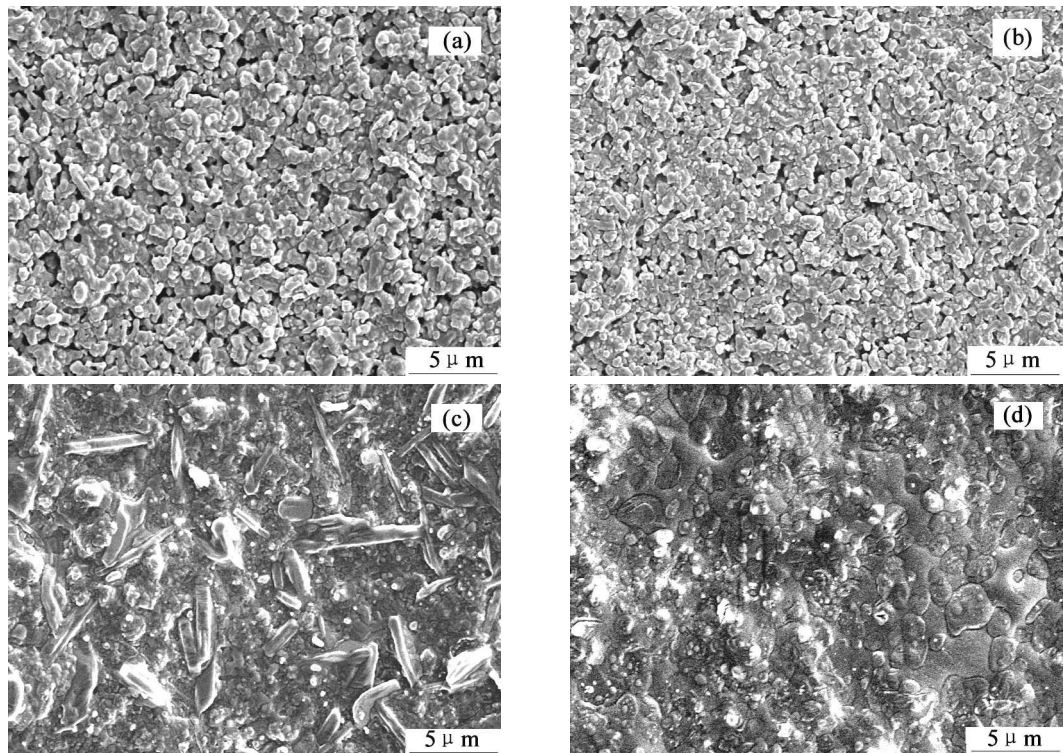


图 5 不同烧结温度 CSB-Si₃N₄ 涂层的表面形貌
Fig. 5 SEM images of the CSB-Si₃N₄ coatings sintered at different temperatures
(a) 1100°C, 2h; (b) 1200°C, 2h; (c) 1300°C, 2h; (d) 1400°C, 2h

表 1 封孔前后基体吸水率、显气孔率和密度的变化

Table 1 Variation of water absorption, apparent porosity and density of the substrate before and after sealing

Serial number	Water absorption/% before/after sealing	Apparent porosity/% before/after sealing	Density/g·cm ⁻³ before/after sealing	Variation rate of water absorption/%	Variation rate of apparent porosity/%
1	29.75/1.83	44.33/2.74	1.49/1.50	93.85	93.82
2	37.21/2.99	51.02/4.15	1.37/1.39	91.96	91.87
3	37.66/1.14	51.26/1.56	1.36/1.38	96.97	96.96
4	41.75/3.76	54.91/4.98	1.32/1.33	90.99	90.93
5	42.45/1.67	55.07/2.18	1.30/1.31	96.07	96.04
6	42.64/1.53	55.05/2.02	1.29/1.32	96.41	96.33

强度的平均值. 试样尺寸为 36cm×4cm×3cm, 跨距为 30cm. 封孔涂层烧结温度为 1300°C, 保温 2h. 实验结果如表 2 所示, 可以看出, 封孔后基体的抗弯强度得到了明显的提高, 基体强度越低, 增强效果越明显 (最大提高了 22.02%), 这是由于强度越低, 气孔率和裂纹等缺陷越多, 相应的密度也越低, 因此, 封孔防潮涂层对其作用相对较大.

3.5 封孔对多孔基体介电性能的影响

导弹天线罩材料的介电性能主要指材料的介电常数和损耗角正切. 介电常数越大, 则电磁波在空气与天线罩交界面上的反射就越大, 这将增加径向波瓣电平并降低传输效率. 材料的损耗角正

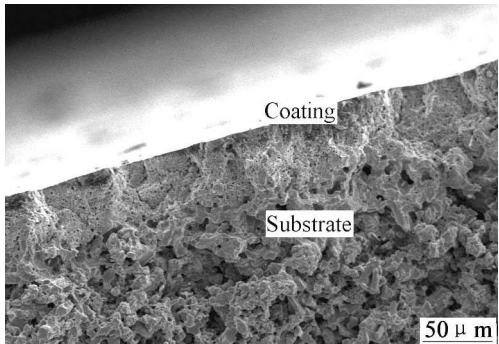


图 6 1300°C 烧结温度下 CSB-Si₃N₄ 涂层断面形貌
Fig. 6 SEM fracture morphology of the CSB-Si₃N₄ coating sintered at 1300°C

表 2 封孔前后基体抗弯强度的变化
Table 2 Variation of bending strength of the substrate before and after sealing

Serial number	Substrate porosity/%	Bending strength/MPa before/after sealing	Variation/%
1	41.61	28.80/31.81	10.45
2	43.24	27.75/30.26	9.05
3	46.39	24.62/27.35	11.09
4	49.05	20.34/23.34	14.75
5	52.42	18.46/21.62	17.12
6	54.02	17.35/21.17	22.02
7	55.08	14.62/17.54	19.97

切越大, 电磁波能量在透过天线罩过程中转化的热量越多, 损耗的能量就越多. 因此, 要求天线罩材料的损耗角正切低至接近于零, 介电常数尽可能低, 以获得较高的传输系数, 较宽的壁厚容差.

实验选用 CSB^[5] 体系材料作为 α -Si₃N₄ 的助烧剂和连接剂, 该材料具有很低的介电常数 ($\epsilon \leq 5, 1\text{MHz}$), 低介电损耗 ($\tan\delta \leq 5 \times 10^{-3}, 10\text{GHz}$), 低热膨胀系数和低烧结温度, 从而保证能在较低温度下制得介电性能优良的致密氮化硅涂层.

本实验选择显气孔率各不相同的 6 个基体试样, 将每个试样切割为 3 个小试样 (共 6 组) 进行封孔前后介电常数和介电损耗的比较. 烧结温度为 1300°C, 保温 2h. 实验结果如表 3 所示, 封孔后基体介电常数和介电损耗略有增大, 增大幅度受基体的气孔率的影响, 基体的气孔率越高, 封孔对其介电性能的影响越不明显.

根据复合材料介电常数 LICHTENECKER 对数混合法则^[9]:

$$\lg \epsilon = \sum V_i \lg \epsilon_i \quad (2)$$

式中: ϵ 为复合材料的介电常数; V_i 为第 i 组分的体积分数; ϵ_i 为第 i 组分的介电常数.

多孔氮化硅基体的介电常数可看作是氮化硅、助烧剂和气孔的复合介电常数. 有

$$\lg \epsilon = V_{\text{氮}} \lg \epsilon_{\text{氮}} + V_{\text{助}} \lg \epsilon_{\text{助}} + V_{\text{air}} \lg \epsilon_{\text{air}} \quad (3)$$

由于多孔基体的助烧剂同样为 CSB, 与基体厚度相比, 封孔涂层太薄, 对基体介电性能的贡献可忽略, 在这些参数中, 封孔对 V_{air} 的影响最大. 表面封孔后, 气孔减少, 从而使复合体的介电常数略有提高. 上述基体的气孔率越高, 封孔对其介电常数影响越不明显的结论, 也进一步说明了复合材料的介电性能主要取决于气孔率.

表 3 封孔前后基体介电常数和介电损耗的变化

Table 3 Variation of dielectric constants and dielectric losses of the substrate before and after sealing

Serial number	Substrate porosity/%	Dielectric constants(10^{-2}) before/after sealing	Dielectric losses(10^{-2}) before/after sealing
1	30.69	4.49/6.50	7.10/7.48
2	41.32	3.41/3.90	8.90/9.52
3	46.56	3.33/3.74	2.10/3.22
4	49.05	3.15/3.30	3.44/4.20
	52.42	2.91/3.05	2.07/2.75
6	55.23	2.84/3.06	1.30/1.67

4 结论

采用溶胶 - 凝胶法, 以 CaO-SiO₂-B₂O₃ 复合氧化物体系作为 α -Si₃N₄ 的结合剂和助烧剂, 对自制的多孔氮化硅陶瓷为基片进行了封孔研究. 经过 1300°C 烧结后, 涂层表面平整, 涂层与基体的结合紧密. 封孔后多孔氮化硅陶瓷吸水率下降了 90.93%~96.96%, 抗弯强度提高了 9%~22%, 封孔处理对基体的密度和介电性能影响很小.

参考文献

- [1] Lu Horng-hwa, Huang Jow-lay. *Ceramics International*, 2001, **27** (6): 621-628.

- [2] Goto Y, Thomas G. *Acta. Metall. Mater.*, 1995, **43** (3): 923-930.
- [3] Chiang Chuang-Chung, Wang Sea-Fue, Wang Yuh-Ruey, et al. *Ceram. Int.*, 2008, **34** (3): 599-604.
- [4] Chang C R, Jean J H. *Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (7): 1725-1732.
- [5] Wang S H, Zhou H P. *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, **99**: 597-600.
- [6] Zhang Y F, Zhang J X, Lu Q M, et al. *Materials Letters*, 2006, **60**: 2443-2446.
- [7] Leguillon D, Piat R. *Eng. Fract. Mech.*, 2008, **75** (7): 1840-1853.
- [8] 周美玲, 滕祥红, 赵小波, 等. 硅酸盐通报, 2005, **24** (4): 3-5.
- [9] 黎义, 李建保, 张大海, 等. 宇航材料工艺, 2001, **31** (6): 4-9.