

凝胶注模成型多孔 Si_3N_4 陶瓷及其性能

张健¹ 王红洁² 范锦鹏¹ 冯志海¹ 陈聪慧¹

(1 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

(2 西安交通大学,金属材料强度国家重点实验室,西安 710049)

文 摘 采用凝胶注模成型工艺制备出了具有低介电常数和高强度特性的多孔 Si_3N_4 陶瓷平板和锥形体样件,并对其微观结构、高温介电性能、透波率和弯曲强度等进行了测试与分析。结果表明:该方法获得的多孔 Si_3N_4 陶瓷具有低介电常数(2.3-2.8)、高弯曲强度(大于 50 MPa)、高温介电性能稳定和透波率良好等优点。

关键词 多孔 Si_3N_4 天线罩,凝胶注模,高温介电性能,透波材料

Fabrication and Properties of Porous Si_3N_4 Ceramic by Gel-Casting Technique

Zhang Jian¹ Wang Hongjie² Fan Jinpeng¹ Feng Zhihai¹ Chen Conghui¹

(1 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

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

Abstract In order to meet the requirement for wave-transparent materials, the porous Si_3N_4 materials with high strength and low dielectric constant were fabricated by gel-casting method. The microstructure, dielectric properties, wave transmittance and flexural strength were investigated. The results show that the flexural strength of porous Si_3N_4 is up to 50 MPa with dielectric constant of 2.3 to 2.8. At the same time, the materials have steady high temperature dielectric properties and good wave-transparent properties.

Key words Porous Si_3N_4 radome, Gel-casting, High temperature dielectric property, Wave-transparent materials

0 引言

天线罩位于弹头或飞行器最前端,是飞行器“眼睛”的重要组成部分。随着精确打击和高速机动飞行成为现代高性能导弹的主要特征和发展方向,决定了天线罩必然向宽频透波方向发展,这就要求天线罩材料除了在电气上满足低介电常数、介电损耗外,还必须具有高的结构强度,现有材料只有多孔氮化硅陶瓷能够满足这一要求。

氮化硅(Si_3N_4)是综合性能较好的材料之一,它的电学、热学和力学性能十分优良^[1-3],美国 Geogia 技术研究所将这种材料称为最有希望的天线罩材料。而多孔氮化硅由于具有介电常数低、高频介电性能稳定、耐热性能良好等优点,逐渐成为航天透波材料研究领域中的热点之一^[4-9]。但由于多孔氮化硅天线罩属于异型结构,并且气孔率至少要高于 50% 才能满足低介电常数要求,现有的传统陶瓷成型方法难以同时满足高气孔率和净尺寸成型的难题。

凝胶注模成型技术(Gel-casting)是美国橡树岭国家实验室于 20 世纪 90 年代初首次提出的一种陶瓷成型技术^[10-15]。该成型技术将传统陶瓷工艺和高分子化学有机结合起来,是一种新的胶态成型陶瓷部件的方法,利用浆料内部或少量添加剂的化学反应作用使悬浮体中的有机单体聚合交联形成三维网络骨架,陶瓷颗粒固定其中,并与聚合物凝胶通过吸附作用,使液态浆料转变为具有一定强度和柔韧性的坯体,获得具有良好微观均匀性的素坯,从而实现净尺寸成型高强度和均匀性好的陶瓷体。

本文对高气孔率多孔氮化硅材料的制备技术、微观结构、力学和电学性能进行研究,在此基础上采用凝胶注模成型技术制备平板和锥形体样件。

1 实验

1.1 凝胶注模成型工艺

凝胶注模采用的陶瓷料浆是将氮化硅粉($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$),烧结助剂,单体丙烯酰胺,交联剂 N, N'-亚甲

收稿日期:2010-12-15

基金项目:武器装备预先研究项目(51312020105)、国家自然科学基金(90816018)

作者简介:张健,1972 年出生,高级工程师,主要从事陶瓷基透波材料的研究工作。E-mail:calt703@163.com

基双丙烯酰胺和引发剂过硫酸铵在去离子水中充分混合球磨后制备而成。凝胶注模成型工艺过程主要包括以下几步：

(1) 首先制备出稳定、高固相含量和低黏度的悬浮体；

(2) 将悬浮液注入模具中，在一定条件下引发单体原位聚合，形成三维网状凝胶，从而将悬浮体内陶瓷颗粒原位固化，经过脱模、干燥，形成陶瓷坯体；

(3) 坯体脱模后，经过干燥、排胶和烧结处理，获得多孔氮化硅陶瓷体。其基本流程如图 1 所示。

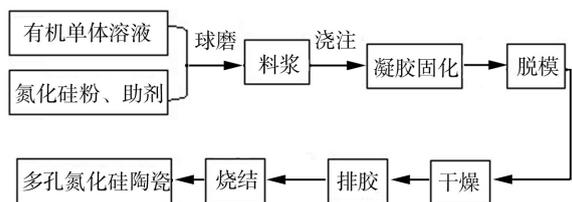


图 1 凝胶注模成型多孔陶瓷工艺流程

Fig. 1 Detailed flowchart of gel-casting process

1.2 性能测试

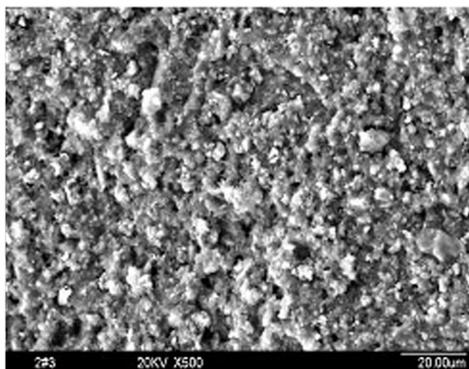


图 2 凝胶注模成型的坯体显微结构

Fig. 2 Microstructure of green bodies after gel-casting

图 3 是坯体经过排胶和高温烧结后的陶瓷 SEM 照片。可以看出，坯体经过排胶和烧结后有机物已经完全消失，获得的多孔氮化硅陶瓷是由长柱状 β - Si_3N_4 晶粒组成， β - Si_3N_4 晶粒的互相交错搭接形成了孔隙。

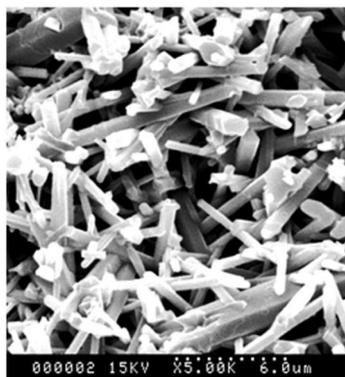


图 3 Si_3N_4 烧结体的显微结构

Fig. 3 Microstructure of sintered bodies of porous Si_3N_4 ceramics

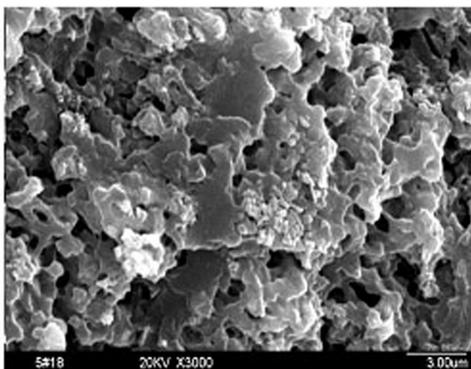
这些长柱状的 β - Si_3N_4 晶粒起到了类似于晶须的

利用 Archimedes 法测试材料的密度及开口气孔率；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弯曲强度；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口形貌；谐振腔法 (8-18 GHz) 测试材料的高温介电性能；平板透波率在中国航天科工集团公司测试。

2 结果与讨论

2.1 坯体和烧结体的显微结构

图 2 为坯体干燥后的显微结构，可以看出颗粒之间明显存在有机物粘连，这是获得高强度坯体的根本原因。在悬浮体固化之前，有机物为单分子状态，不影响悬浮体的黏度。当丙烯酰胺有机单体聚合之后，形成聚丙烯酰胺的大分子，将颗粒粘连在一起，使悬浮体的黏度剧增，从而原位凝固成型。在干燥前水分及有机物占据了颗粒间孔隙的位置，水分在干燥过程中容易排出，剩余的有机物将颗粒连接起来，保证了坯体的高强度。



增强效果，是多孔氮化硅强度较高的主要原因。烧结后陶瓷体的 XRD 图谱如图 4 所示。XRD 分析显示了在烧结后由 α - Si_3N_4 相完全转化为 β - Si_3N_4 相，这与 SEM 照片显示的结果是一致的。

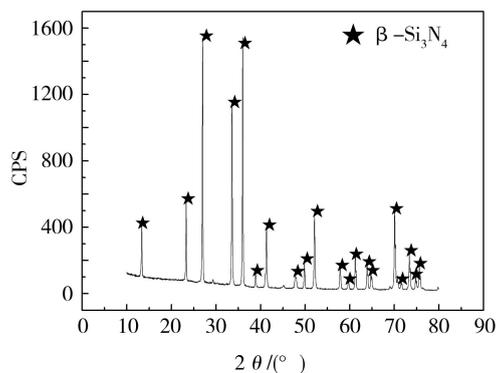


图 4 烧结样品的 XRD 图谱

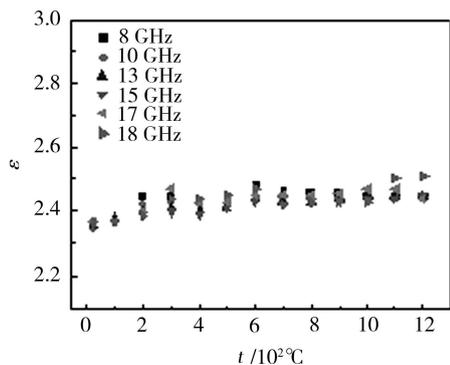
Fig. 4 XRD patterns of sintered sample

2.2 多孔氮化硅陶瓷的性能

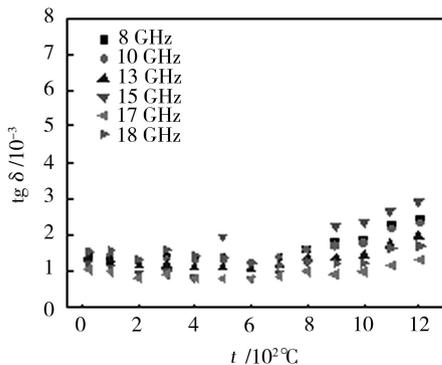
2.2.1 高温介电性能

多孔氮化硅材料的气孔率高达 55%–64%，对应的介电常数 2.8–2.3。材料(气孔率 $P=64\%$)在 8–

18 GHz 频率下,室温到 1 200℃ 的介电性能测试结果见图 5。



(a) 介电常数



(b) 介电损耗

图 5 在 8–18 GHz 下材料的介电性能与测试温度的关系

Fig. 5 Relationship between dielectric property and test temperature under frequencies of 8 to 18 GHz

图 5 表明,在 8–18 GHz 条件下介电常数随温度的变化幅度较小,具有较好的高温介电稳定性。介电损耗在 800℃ 后有小幅升高,1 200℃ 时约 3×10^{-3} , 仍保持较低的损耗水平,说明多孔氮化硅材料在高气孔率的情况下,不但具有非常低的介电常数,而且在高温环境下,其介电损耗仍然维持在很低的水平,具有良好的高温介电性能。

2.2.2 平板透波率

平板透波率的测试试样尺寸为 300 mm×300 mm×10 mm,测试结果如图 6 所示。

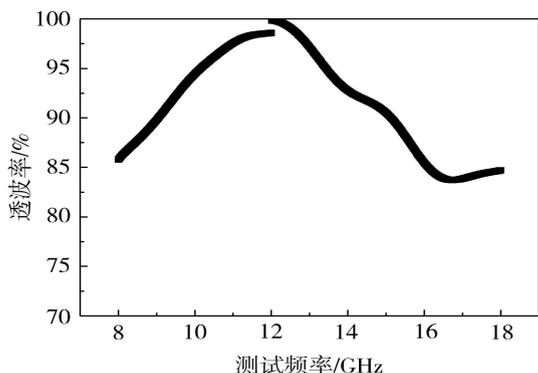


图 6 在 8–18 GHz 下材料的平板透波率

Fig. 6 Wave-transmission properties of material under frequencies of 8 to 18 GHz

图 6 表明在 8–12 GHz 和 12–18GHz 频段下材料的平板透波率 $\geq 80\%$,具有良好的宽频透波性能。

2.2.3 力学性能

凝胶注模成型材料的弯曲强度及气孔率测试结果如表 1 所示。表 1 表明,气孔率为 55%–64% 的材料弯曲强度均在 50 MPa 以上,优于现有的石英陶瓷天线罩材料。高气孔率下的高强度源于生成了长径比较大的长柱状 β - Si_3N_4 晶粒,这些晶粒互相交错,形成了晶须增强的效果,这可由图 3 的 SEM 照片中得到证实。

表 1 材料的弯曲强度和气孔率

Tab. 1 Porosity and flexural strength of test samples of porous Si_3N_4 ceramics

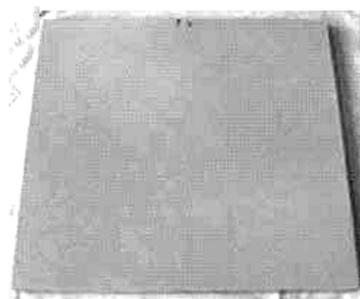
试样	弯曲强度/MPa	气孔率/%
1#	116	55.7
2#	88.1	58.5
3#	87.8	59.7
4#	59.5	64.2

2.2.4 多孔氮化硅平板和锥形体样件制备

采用凝胶注模成型工艺制备出了平板和锥形体样件(图 7)。样件尺寸达到了工程样件水平,说明凝胶注模工艺适合用于工程尺寸天线罩成型。



(a) $\Phi 300$ mm × 500 mm



(b) 300 mm×300 mm×10 mm

图 7 多孔 Si_3N_4 陶瓷样品

Fig. 7 Samples of porous Si_3N_4 ceramics

3 结论

(1)采用凝胶注模成型制备出了具有低介电常数和力学性能的多孔氮化硅陶瓷材料。

(2)在8-18 GHz下,材料的高温介电性能稳定,平板透波率大于80%。

(3)在60%以上高气孔率的情况下,材料仍然具有50 MPa以上的弯曲强度,长柱状 β - Si_3N_4 晶粒是力学性能良好的重要原因。

(4)天线罩样件尺寸达到 $\Phi 300\text{ mm} \times 500\text{ mm}$,该凝胶注模工艺适合用于天线罩成型。

参考文献

[1] 宋银锁. 高速战术导弹天线罩材料综述[J]. 航空兵器,2003(12):42-44

[2] 张长瑞,郝元恺. 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙:国防科技大学出版社,2001

[3] Guge E. Woetting G1 materials selection for ceramic components in automobiles[J]. Industrial Ceramic, 1999, 19(3):196-199

[4] 李家亮,姜洪义,牛金叶. 多孔陶瓷透波材料研究现状及进展[J]. 硅酸盐通报,2006(2):91-93

[5] 张晓霞,王玉波,张伟儒,等. 不同制备工艺对多孔氮化硅陶瓷微观结构的影响[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版),2006,22(6):1038-1042

[6] 李军奇,罗发,朱东梅,等. 氮化硅多孔陶瓷的制备及微波介电性能研究[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(2):173-176

[7] 山本博一,秋山勝徳,平田武彦,等. Si_3N_4 高温強さ

に及ぼすガラス相の粘度特性[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2005, 113(2):154-160

[8] Inagaki Yoshiaki, Kondo Naoki, Ohji Tatsuki. High performance porous silicon nitrides[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22:2489-2494

[9] 张勇,王红洁,张雯,等. 高强度多孔氮化硅陶瓷的制备与研究[J]. 稀有金属材料与工程,2004,33(6):655-658

[10] Anon. Obstacle to commercialization of structural advanced ceramics[J]. SAMPE, 1991, 27(3):11-17.

[11] Omatete O O, Janney M A. Gelcasting—a new ceramic forming process[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1991, 70(10):1641-1650

[12] Omatete O O, Janney M A. Method for molding ceramic powders using a water-based gelcasting. US, 5028362[P] 1991-09-08

[13] Omatete O O, Janney M A. Method for molding ceramic powders using a water-based gelcasting. US, 5145908[P] 1992-02-07

[14] Gilissen R, Erauw J P, Smolders A, et al. Gelcasting-a near net shape technique[J]. Materials & Design, 2000, 21(4):251-257

[15] Studart A R, Ortega F S, Innocentini M D M, et al. Gelcasting: high alumina refractory castables[J]. American Ceramic Society Bulletin, 2002, 81(2):41-47

(编辑 李洪泉)

(上接第29页)

参考文献

[1] 孙慧玉,吴长春. 三维编织复合材料面内刚度和强度性能研究[J]. 复合材料学报,1988,15(4):102-106

[2] Yang J M, Ma C L, Chou T W. Fiber inclination of three-dimensional structural composites[J]. Journal of Composite Material,1986,20(9):472-484

[3] 吴德隆,郝兆平. 五向编织复合材料的分析模型[J]. 宇航学报,1993,14(3):40-51

[4] 杨长红,宁荣昌. 布带缠绕制品缺陷分析及修补工艺技术研究[D]. 西安:西北工业大学,2006

[5] 梁重云,曾竟成,肖加余,等. 复合材料补片胶接修补研究进展[J]. 宇航材料工艺,2002,32(4):7-11

[6] 刘艳红,徐建新,孙智强,等. 复合材料补片胶接修补结构的有限元分析[J]. 中国民航学院学报,2008,18(6):13-16

[7] 陈利,李嘉禄,等. 三维编织预制件的纱线编织结构[J]. 复合材料学报,2000,17(3):1-5

[8] 熊晓枫,孙秦. 飞机壁板战伤修补方法的数值分析[J]. 机械设计与制造,2006,8:43-45

[9] 喻梅,许希武. 复合材料挖补修理结构的压缩强度分析[J]. 中国矿业大学学报,2008,37(5):709-714

[10] 童谷生,孙良新,刘英卫. 飞机结构损伤的复合材料胶接修补技术研究进展[J]. 宇航材料工艺,2002,32(5):20-29

[11] 陈先有,崔晶. 航空复合材料结构修补技术分析[J]. 航空科学技术,2007(2):32-33

[12] 赵培聪,李瑞杰,李亨昭. 雷达天线罩应急修补技术[J]. 宇航材料工艺,2009,39(6):55-58

[13] 薛克兴. 复合材料结构的损伤与修补[J]. 玻璃钢/复合材料,1991(2):15-19

[14] 孟凡颢,陈绍杰,董善艳,等. 复合材料损伤结构胶接补强修补分析及设计[J]. 飞机设计,2002(1):18-21

[15] 李雁北,武哲,关继凤. 蜂窝夹层结构修补参数的分析[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2000

[16] 陈迟,汪海,陈秀华,等. 含多源损伤的胶接修补结构有限元分析方法[J]. 力学季刊,2007,28(1):129-134

[17] 杨孚标,肖加余,曾竟成,等. 双向受载裂纹板的碳纤维复合材料补片的胶接修补分析[J]. 国防科技大学学报,2005,27(6):21-25

[18] 王云英,孟江燕,丁祖群,等. 航空先进聚合物基复合材料的修补[J]. 航空维修与工程,2008(2):27-30

[19] 陈域广,张巍. 直升机复合材料胶接修补方法研究[J]. 纤维复合材料,2002(3):22-24

[20] 许占显,孙占华. 飞机复合材料结构的修补与无损评估[J]. 航空制造技术,2003(12):59-61

(编辑 吴坚)