

多孔 Si_3N_4 表面 Al-Y-Si-O-N 陶瓷涂层的制备和表征

王超¹ 赵国庆¹ 范锦鹏² 张大海² 王红洁¹

(1 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室,西安 710049)

(2 航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 采用溶胶-凝胶法,利用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 溶胶中氧化物与基体中的 Si_3N_4 颗粒反应制备一层致密 Al-Y-Si-O-N 陶瓷涂层。主要研究了烧结温度对陶瓷涂层的组织和性能的影响,利用 XRD 和 EDS 分析涂层的相组成和微区元素组成,通过 SEM 观察涂层的微观形貌。结果显示:在 1400℃ 烧结时,能够制备出较为致密的陶瓷涂层,涂层由 β -sialon, Si_2ON , SiO_2 和非晶相组成;与基体相比,试样的吸水率下降了 32.8% ~ 90%,强度提高了 2.1% ~ 25.9%。

关键词 多孔氮化硅,陶瓷涂层,溶胶-凝胶,吸水率,弯曲强度

Fabrication and Characterization of Al-Y-Si-O-N Ceramic Coating on Porous Si_3N_4 Surface

Wang Chao¹ Zhao Guoqing¹ Fan Jinpeng² Zhang Dahai² Wang Hongjie¹

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

(2 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute
of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Dense Al-Y-Si-O-N ceramic coating on the surface of porous Si_3N_4 was fabricated with oxides of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sol and Si_3N_4 of porous substrate using sol-gel method. Microstructure and properties of ceramic coating at the different temperatures were studied mainly. Phase composition and element component was analysed by XRD pattern and EDS, respectively, and microscopic morphology of surface and cross-section of coating was observed by the SEM. The ceramic coating is densified when the coating is sintered at 1400℃, and phase compositions of coating are consisted of β -sialon, Si_2ON , SiO_2 and amorphous phase. The results show that the water absorption of porous Si_3N_4 is decreased from 32.8% to 90%, and the flexural strength of porous Si_3N_4 is increased from 2.1% to 25.9%.

Key words Porous silicon nitride, Ceramic coating, Sol-gel, Water absorption, Flexural strength

0 引言

多孔氮化硅陶瓷可看作氮化硅与气孔的复合体,兼备了氮化硅与多孔结构的优点,具有密度小、耐高温、耐腐蚀、抗热震、线胀系数小以及介电常数和介电损耗低等特点,在航空航天领域具有广泛的应用前景^[1-4]。但由于多孔结构易吸潮,严重影响了多孔氮化硅的介电性能;另外,多孔基体表面较粗糙,存在大

量的微裂纹,大幅度降低了多孔氮化硅陶瓷的强度和耐冲蚀性^[5-8],这就大大的限制了多孔氮化硅的应用。

目前,改进的方法有两种:一种是直接制备成具有密度梯度的氮化硅材料,以色列已经制备出一种低密度(1.0 ~ 2.2 g/cm³)多孔氮化硅层和高密度(2.8 ~ 3.2 g/cm³)氮化硅层复合而成的氮化硅材料, $\varepsilon =$

收稿日期:2011-09-30

基金项目:国家自然科学基金项目(90816018)

作者简介:王超,1981 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷涂层材料研究。E-mail: wshch.0906@stu.xjtu.edu.cn

2.5 ~ 8, $\text{tg}\delta < 3 \times 10^{-3}$, 而且弯曲强度高, 可耐 1 600℃ 高温^[9], 但这种方式制备的氮化硅材料可加工性差, 不利于制备复杂形状的试样, 并且氮化硅很难在低温下实现致密化烧结; 另外一种是在多孔氮化硅表面制备一层致密陶瓷涂层。制备涂层方式主要用 CVD^[10-12] 法在多孔氮化硅表面沉积一层致密的 Si_3N_4 、 SiC 、 B_4C 等涂层。沉积后, 多孔基体的吸水率降低了 95% ~ 99.82%, 弯曲强度提高了 13.6% ~ 24.4%, 该法制备涂层, 沉积效率低, 成本高, 而且很难在复杂形状的基体表面进行沉积。

本文采用溶胶-凝胶法制备陶瓷涂层。探索利用 Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 溶胶与基体中 Si_3N_4 颗粒反应制备出 Al-Y-Si-O-N 陶瓷涂层的可行性。利用 XRD 和 EDS 分析涂层中物相组成和元素组成, 利用 SEM 观察在不同烧结温度下涂层的微观形貌。并且研究烧结温度对涂层的吸水率和弯曲强度的影响。

1 实验

1.1 涂层的制备过程

多孔氮化硅基体的相组成和性能如表 1 所示。首先, 采用浸渍提拉工艺在多孔氮化硅基体表面涂覆 Al_2O_3 - Y_2O_3 - SiO_2 溶胶 [摩尔比为: $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Y}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) = 1 : 0.7388 : 1.7$], 放在空气中干燥 24 h。之后, 在一定的温度下进行热处理 0.5 h, 以排除溶胶中的溶剂和有机物。然后, 再反复经过浸渍, 干燥和热处理工艺制备涂层。最后, 经过烧结制备陶瓷

涂层, 烧结温度为: 1 200 ~ 1 500℃, 烧结气氛为 N_2 , 升降温速率均为 2℃/min, 保温时间为 1 h。

表 1 多孔 Si_3N_4 基体相组成和性能

Tab. 1 Phase compositions and properties of porous Si_3N_4 substrate

phase composition	porosity /%	water absorption /%	flexural strength /MPa
β - Si_3N_4	57	53	57.9

1.2 测试分析

采用 Archimedes 法测试试样的吸水率。基体经过加工、研磨、抛光之后, 制备成 3 mm×4 mm×30 mm 的试样, 利用 SANS-CMT5104A 型电子万能试验机采用三点弯曲法测试基体和制备涂层后试样的弯曲强度 (测试条件为: 跨距为 16 mm, 压头速率为 0.5 mm/min)。试样的断口经过研磨, 抛光制成截面, 同试样的表面一起进行喷金处理之后, 利用 Quanta-600FEG 型场发射扫描电镜 (FSEM) 观察涂层的表面和截面微观形貌, 并用 EDS 对涂层微区的元素组成进行分析。利用 X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪 ($10^\circ < 2\theta < 80^\circ$) 分析涂层的相组成。

2 结果与分析

2.1 烧结温度对涂层形貌的影响

图 1 为不同烧结温度下涂层表面形貌。

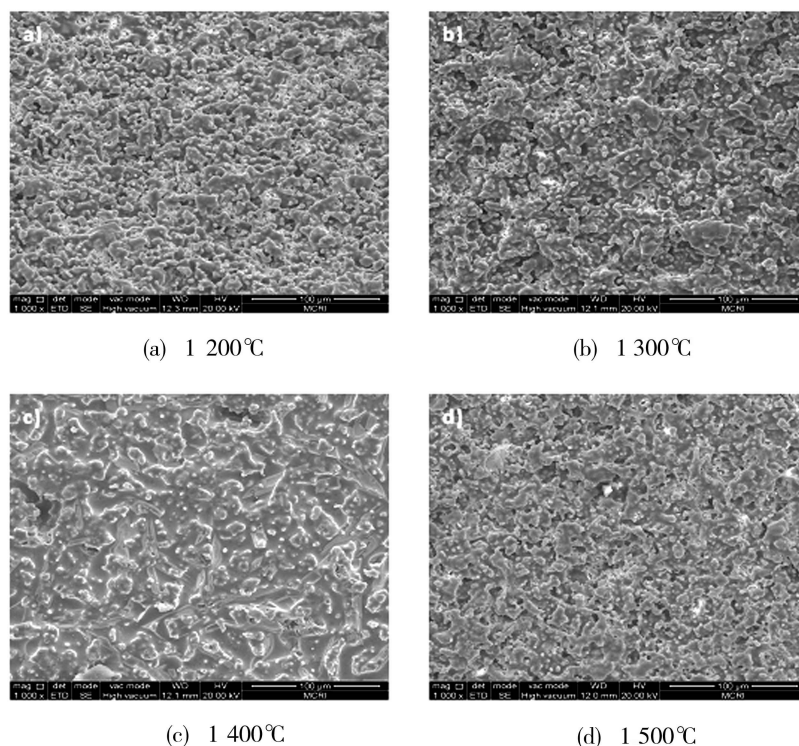


图 1 不同烧结温度下涂层表面形貌的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of surface of coating at different sintering temperatures

可以看出,在不同烧结温度下,涂层表面形貌存在明显的变化。在 1 200℃ 时, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中的氧化物已经发生了共熔反应。一些颗粒能够平滑的连接在一起,但是涂层表面仍然含有大量的独立的颗粒,表面存在大量气孔,涂层不够致密。随着烧结温度的升高,涂层表面局部进一步致密化,气孔逐渐减少。达到 1 400℃ 时, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中物质反应比较完全,涂层达到了致密化。多孔氮化硅表面的气孔得到了充分的填充,并没有明显的裂纹出现。达到 1 500℃ 时,发生了明显的过烧现象。由于温度过高,共熔反应形成的玻璃相黏度较低,从而增加了液相的流动性和渗透性,使大部分的液相渗入到多孔的基体中,进而使涂层的表面不够致密,又出现了大量气孔。说明 1 400℃ 是最佳的烧结温度。

2.2 涂层的组织分析

涂层截面的微观形貌如图 2 所示,可以看出,涂层较为致密,并且很好地与基体结合在一起。整个涂层结构由两部分组成,即,白色区域和灰色区域。分别对这两区域涂层进行能谱分析(表 2)可知,在这两个区域均含有 N、O、Al、Si 和 Y 元素,并且 B 区域中的 N、Si 元素含量明显多于 A 区域。出现这种现象的原因可能是:涂层的制备是通过多次浸渍 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 溶胶的方式制备的。

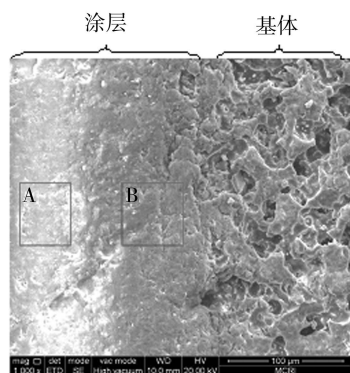


图 2 烧结温度为 1 400℃ 时涂层截面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph of cross-section of coating at 1 400℃

表 2 涂层中 A 和 B 区域的 EDS 分析

Tab. 2 EDS analysis in area A and B, respectively

区域	元素	质量分 数/%	原子分 数/%	区域	元素	质量分 数/%	原子分 数/%
A	N K	0.76	1.42	B	N K	20.23	33.10
	O K	37.75	61.57		O K	18.38	26.31
	Al K	15.82	15.30		Al K	7.23	6.14
	Si K	13.06	12.13		Si K	36.76	29.97
	Y K	32.61	9.57		Y K	17.40	4.47

由于溶胶的黏度较小,所以溶胶开始很容易渗入

到多孔基体的孔隙中,充分填充基体表面的气孔,形成次表面层。之后,再浸渍溶胶,由于基体表面的气孔被填满,溶胶就会在基体的表面形成表面层。在烧结过程中,次表面层中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 氧化物会与基体中大量的 Si_3N_4 颗粒发生反应,生成具有 Al-Y-Si-O-N 系玻璃质陶瓷的过渡层(B 区域)^[13-14],所以在过渡层中会含有大量的 N、Si。

由于表面层的溶胶与 N_2 接触,氧化物很容易被氮化。N 原子进入氧化物共熔体晶格中,取代 O 原子的位置,也会形成了 Al-Y-Si-O-N 系玻璃质陶瓷(A 区域)^[15]。由于烧结时间短,氮化不够充分,所以 A 区域中的 N、Si 含量会明显少于 B 区域。

图 3 是涂层表面的 XRD 衍射图谱,可以看出,涂层中含有晶相,即 SiO_2 相、 β -sialon 相和 Si_2ON 相以及一些非晶相。由以上结论说明:采用这种方法能制备出 Al-Y-Si-O-N 微晶玻璃质陶瓷涂层。至于为什么会形成 SiO_2 、 β -sialon 和 Si_2ON 相还有待进一步研究。

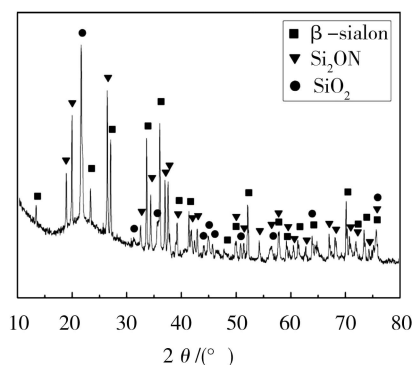


图 3 烧结温度为 1 400℃ 时涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of coating at 1 400℃

2.3 烧结温度对涂层性能的影响

涂层吸水率与烧结温度的关系如图 4 所示,可以看出,涂层的吸水率先随着烧结温度的升高而明显减小,在 1 400℃ 时试样的吸水率为 5.3%,达到最小值。之后随着烧结温度的升高,吸水率又有所增加。这说明在 1 400℃ 烧结时,涂层最为致密。能够起到封孔效果,这与图 1 的结果是一致的。与基体的吸水率(53%)相比,试样吸水率下降率在 32.8%~90%。

图 5 是弯曲强度与烧结温度的关系曲线,可以看出,烧结后试样的弯曲强度先随着烧结温度的升高而明显增加,在 1 400℃ 时试样的弯曲强度为 72.9 MPa,达到最大值。之后随着烧结温度的升高,弯曲强度开始降低。与基体的弯曲强度(57.9 MPa)相比,封孔后试样的强度提高了 2.1%~25.9%。说明 Al-Y-Si-O-N 微晶玻璃质陶瓷涂层有助于提高多孔

Si₃N₄的强度。提高的原因:一是多孔基体表面存在大量的气孔,就相当于在材料表面引入了预制裂纹,这样就大幅度地降低了材料本身的强度。而致密涂层弥合了表面的气孔,所以对材料的强度有所提高;二是材料强度与气孔率成指数递减的关系。致密涂层的引入,相当于增加了整体材料的致密度,所以材料的强度有所增加,并且涂层越致密材料强度提高越明显。由于1400℃烧结的涂层最为致密(图1),所以试样强度提高最显著。

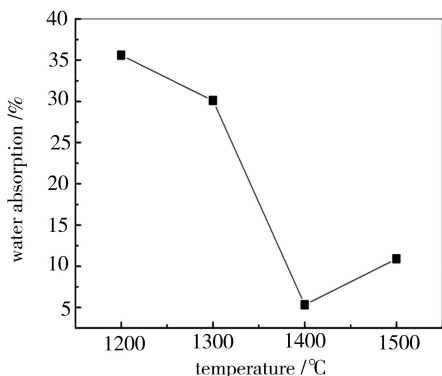


图4 涂层吸水率与烧结温度的关系曲线

Fig. 4 Water absorption of coating at different temperatures

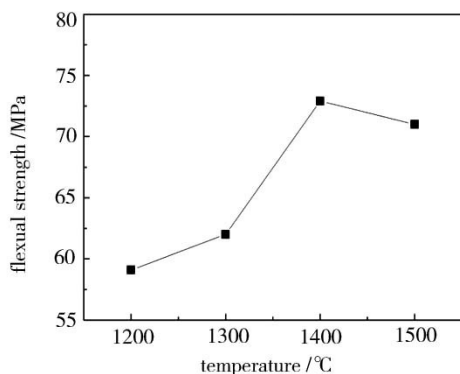


图5 弯曲强度与烧结温度的关系曲线

Fig. 5 Flexural strength of coating at different temperatures

3 结论

利用 Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂ 溶胶与基体中 Si₃N₄ 颗粒反应制备 Al-Y-Si-O-N 微晶玻璃质陶瓷涂层的方法是可行的,最佳烧结温度为 1400℃。涂层的主要成分是 β-sialon 相、Si₂ON 相、SiO₂ 以及非晶相。涂层对多孔氮化硅的吸水率和弯曲强度会产生明显的影响。在 1400℃ 时吸水率降到最低为 5.3%,而弯曲强度达到最大值为 72.9 MPa,与基体相比,吸水率下降了 32.8% ~ 90%,弯曲强度提高了 2.1% ~ 25.9%。

参考文献

- [1] Bocanegra-Bernal M H, Matovic B. Dense and near-net-shape fabrication of Si₃N₄ ceramics [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 500: 130-149
- [2] Wang H J, Yu J L, Zhang J, et al. Preparation and properties of pressureless-sintered porous Si₃N₄ [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45: 3671-3676
- [3] Xia Y F, Zeng Y P, Jiang D L. Dielectric and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics prepared via low temperature sintering [J]. *Ceramics International*, 2009, 35: 1699-1703
- [4] Li S Q, Pei Y C, Yu C Q, et al. Mechanical and dielectric properties of porous Si₂N₂O - Si₃N₄ in situ composites [J]. *Ceramics International*, 2009, 35: 1851-1854
- [5] Jayaseelan D D, Ueno S, Ohji T, et al. Sol - gel synthesis and coating of nanocrystalline Lu₂Si₂O₇ on Si₃N₄ substrate [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 84: 192-195
- [6] Barta J, Manela M. Si₃N₄ and Si₂N₂O for high performance radomes [J]. *Materials Science and Engineering*, 1985, 71: 265-272
- [7] 王树彬, 李世杰, 张跃. 多孔氮化硅表面封孔增强涂层研究 [J]. *无机材料学报*, 2008(4): 769-773
- [8] Fukasawa T, Deng Z Y, Ando M, et al. Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze-dry process [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(9): 2151-2155
- [9] Deville S. A review of current achievements and issues [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008(3): 157-169
- [10] Li X M, Yin X W, Zhang L T, et al. Comparison in microstructure and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics with SiC and Si₃N₄ coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009: 1-7
- [11] Tsou H T, Kowbel W. A hybrid PACVD/B₄C/CVD Si₃N₄ coating for oxidation protection of composites [J]. *Carbon*, 1995, 33: 1289-1292
- [12] Kshirsagar A, Nyaupane P, Bodas D, et al. Deposition and characterization of low temperature silicon nitride films deposited by inductively coupled plasma CVD [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257: 5052-5058
- [13] Chen J, Wei P, Mei Q, et al. The wettability of Y-Al-Si-O-N oxynitride glasses and its application in silicon nitride joining [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 2685-2689
- [14] Hyatt M J, Day D E. Glass properties in the yttria-alumina-silica system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70: C-283-C-287
- [15] Noritaka S, Kentaro K, Shingo F, et al. Properties of nitrogen-containing yttria-alumina-silica melts and glasses [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(4): 711-716

(编辑 李洪泉)