SiC_w/Si₃N₄复合陶瓷的制备及介电性能的研究

肖伟玲^{1,2},肖 鹏¹,周 伟¹,罗 衡¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室,湖南 长沙 410083)(2. 航天科工武汉磁电有限责任公司,湖北 武汉 430080)

摘 要:采用凝胶注模成型工艺制备了 SiC_w/Si₃N₄复合陶瓷,由扫描电镜(SEM)可以看出,随热处理温度升高,碳化 硅晶须的长径比逐渐减小;随烧结温度升高,复合陶瓷开孔率降低,密度随晶须含量的增加而增加。研究表明,SiC_w/Si₃N₄ 复合陶瓷的介电常数实部和虚部随碳化硅晶须含量的增加而升高,当烧结温度为 1600 ℃,晶须含量从 5%增加到 15% 时,8 GHz 时介电常数实部从 13.4 增加到 22.8,虚部从 0.67 增加到 4.86;当烧结温度为 1750 ℃时,8 GHz 时介电常数 实部从 9.2 增加到 21.7,虚部从 0.51 增加到 3.02。由反射率曲线可以看出,烧结温度为 1750 ℃比 1600 ℃时反射衰减 随晶须含量的增加向低频移动的更快,频宽更宽。

关键词: SiCw; Si₃N₄; 复合陶瓷; 凝胶注模成型; 介电性能

中图法分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2017)04-1061-06

随着世界各国武器装备隐身化的发展,对武器装备的隐身能力提出了越来越高的要求,尤其是战斗机、 巡航导弹等空中武器装备^[1-3],其局部工作温度可达 1000 ℃以上,常温雷达吸波材料已难满足需要,研制 高性能高温雷达吸波材料已经成为我国军方的迫切需 求^[4-7]。高温雷达吸波材料以陶瓷基复合材料最具优 势,具有高比强度、高比模量、抗烧蚀、耐氧化等优 点,并且基体以及增强相的介电性能可调,容易实现 介电性能匹配,具有较强的可设计性^[8]。

氮化硅(Si₃N₄)是优良的高温结构材料,它具有 低密度(3.2 g/cm³)、良好的抗冲击性能、良好的抗氧 化性能、硬度高、低介电性能(介电常数 7.90, 介电 损耗 0.004)、绝缘性好等一系列优异的性能,是一种 重要的高温透波陶瓷基体^[9-13]。碳化硅具有高熔点、 高硬度和高的抗蠕变能力,目前国际上对 Si-C-N 系吸 波材料有一系列研究。Li 等^[14]采用 PIP 制备的 Si₃N₄-SiCN 复合陶瓷在 1400 ℃退火后, 介电实部和虚 部分别从 3.7 和 4.68×10⁻³ 增加到 8.9 和 1.8。Liu 等^[15] 采用 LPCVD/CVI 制备的 SiCN-Si₃N₄ 复合陶瓷, 通过 改变 C_3H_6 流通量比, 控制介电损耗 ($tan\delta$) 从 0.014 到 0.899 之间变化。Zheng 等^[16]采用 CVI 制备 Si₃N₄-SiC 复合陶瓷,其中 SiC 体积分数从 0 增加到 10%时,介 电常数实部从 3.7 增加到 14.9, 虚部从 0.017 增加到 13.4。但是通过研究报道对碳化硅晶须(SiCw)作为 高温吸收剂的研究较少。以碳化硅晶须作为高温吸收

剂,氮化硅作为透波基体制备耐高温吸波陶瓷材料具 有很大的军事意义。

本实验采用凝胶注模成型工艺制备了 SiC_w/ Si₃N₄ 复合陶瓷,并研究了烧结温度对复合陶瓷组织形貌、 孔隙率及介电性能的影响。

1 实验

实验所用 Si₃N₄ 原材料由北京紫光方大高技术陶 瓷有限公司生产,α相含量>93%,平均粒径为 0.5 μm 左右; SiC 晶须为徐州捷创有限公司生产;烧结助剂 Y₂O₃(10%,质量分数)和 La₂O₃(5%,质量分数) 均为常州卓群纳米新材料有限公司生产。

按一定配比将丙烯酰胺(AM)、N、N-亚甲基双 丙烯酰胺(MBAM)(国药集团化学试剂有限公司) 和分散剂溶解于水中,配制成预混液,加入SiC_w及分 散剂六偏磷酸钠超声振荡15min,取出后在球磨机中 球磨20min,然后加入Si₃N₄粉球磨2h得到混合均匀 的料浆,并抽真空10min,加入过硫酸铵搅拌均匀。 采用塑料模具(或玻璃模具)注模,注模后在60~80℃ 固化1h,固化后的生坯在无水乙醇中排水干燥12h, 然后在N₂气氛保护下 600℃排胶并升温至1600和 1750℃,保温1.5h,得到烧结陶瓷。

用场发射扫描电子显微镜(Nova Nano SEM230) 观察试样的形貌;采用阿基米德排水法测量材料的密 度和孔隙率;用波导法测试试样在X波段(8.2~12.4

收稿日期: 2016-04-22

基金项目:国家重点基础研究发展计划("973"计划)(2011CB605804)

作者简介: 肖伟玲, 女, 1983 年生, 博士生, 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083, Email: 11100304@qq.com

GHz)频率范围内的介电常数,测试设备为矢量网络分析仪(Agilent N5230A)。利用相对复介电常数和相对复磁导率计算并画出了反射损失曲线,计算过程根据传输线理论进行,公式如下:

$$R(dB) = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|$$
(1)

$$Z_{\rm in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_{\rm r}}{\varepsilon_{\rm r}}} \tanh[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_{\rm r} \varepsilon_{\rm r}}]$$
(2)

其中, R(dB)为材料的反射率, Z_0 为自由空间阻抗, Z_{in} 为标准化的输入阻抗, ε_r 为复合材料的复相对介电常数, μ_r 为复合材料的复相对导磁系数, c为自由空间中的光速, f为微波频率, d为吸波材料(层)厚度。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对复合陶瓷显微结构的影响

2.1.1 热处理温度对 SiC_w显微结构的影响

图1为不同热处理温度条件下 SiCw的 SEM 照片。

图 1a 中原始碳化硅晶须长度为 10~100 µm, 直径在几 百个纳米和几微米之间, 且相互缠绕在一起; 图 1b 中经过 1600 ℃热处理后晶须的长径比明显减小, 为 3~5, 有些非常细小的 SiC 晶须 (小于 0.1 µm) 消失 了, 同时热处理后发现样品失重, 这种形貌变化可能 是通过气相传质过程, 随着温度升高, 热力学上处于 不稳定状态造成的, 图 1c 中热处理温度为 1750 ℃时 晶须继续变短变粗, 接近于椭球形, 有自发向 SiC 颗 粒转变的趋势。

2.1.2 烧结温度对 SiC_w/ Si₃N₄复合陶瓷显微结构的影响

采用 XRD 对复合陶瓷的组成成分进行了表征。 图 2 和图 3 分别为烧结温度为 1600 和 1750 ℃时制备 的 Si₃N₄陶瓷和 SiC_w/Si₃N₄ 复合陶瓷。图 2 和图 3 中纯 氮化硅陶瓷主要以 β -Si₃N₄ 的形式存在, SiC_w/Si₃N₄ 复 合陶瓷中 β -Si₃N₄、 β -SiC 同时存在, 主要是由于 SiC_w 的加入, 而 SiC_w 在 1600 ℃以上以 β 相存在。



图 1 不同热处理温度下 SiCw的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of SiC_w at different heat treatment temperatures: (a) untreated, (b) 1600 $^{\circ}$ C, and (c) 1750 $^{\circ}$ C



图 2 烧结温度为 1600 ℃的 Si₃N₄陶瓷和 SiCw/Si₃N₄复合陶瓷 的 XRD 图谱



sintered at 1600 °C



图 3 烧结温度为 1750 ℃的 Si₃N₄陶瓷和 SiCw/Si₃N₄复合陶瓷 的 XRD 图谱 Fig.3 XRD patterns of Si_3N_4 and SiC_w/Si_3N_4 composite ceramics sintered at 1750 $^\circ C$

当碳化硅晶须质量分数为15%时,材料抛面腐蚀 形貌如图4所示。图4a中Si₃N₄陶瓷具有细小的棒状 结构,颗粒间有细小的孔洞存在,主要是NaOH腐蚀 掉少量的玻璃相;图4b中可观察到SiC_w在Si₃N₄基体 上的分布较为均匀,同时EDS图谱证明其条状结构相 为碳化硅晶须,直径为1~2μm,与初始碳化硅晶须的 直径吻合。

随着烧结温度的升高,由于晶界液相增多,颗粒 重排和液相传质速度增快,使整个相变进程加快,并 且在含有大量液相的局部区发生 β -Si₃N₄晶粒异常长 大,此时相转变基本完成。由图 5a 可以看出由于烧 结温度升高,Si₃N₄晶粒长大,约为 2 μ m,颗粒间更 加致密。由图 5b 可以看出,长柱状的 β -Si₃N₄晶粒发 育良好,图 5c 中 EDS 显示短小的 SiC 晶须分布在 Si₃N₄之间,与图 5b 中晶须在 1750 ℃热处理后的长 度相一致。

2.2 烧结温度对 SiC_{*}/Si₃N₄复合陶瓷开孔率的影响

表 1 为烧结温度对 SiC_w/Si₃N₄复合陶瓷的开孔率 及密度的影响。可以看出在 1600 ℃制备 SiC_w/Si₃N₄ 复合陶瓷,无晶须时开孔率为 0.4%,随着晶须质量分 数的增加,SiC_w相互搭接形成更多气孔,使材料的气 孔率升高,密度也随之降低;在1750℃时复合陶瓷的 开孔率比 1600 ℃时的低,纯氮化硅的开孔率为 0.34%,随晶须含量的增加,孔隙率降低,主要是因 为高温条件下埋粉法提供的氮化硅粉料在 1750 ℃更 容易分解产生 Si,而晶须质量分数越高,相互搭接形 成的通道越多,越有利于 Si 进入材料内部,使材料更 加致密,当 SiC_w质量分数从 0%增加到 15%时,密度 从 2.06 g/cm³增加到 2.21 g/cm³。由表 1 可以看出制备 的复合陶瓷孔隙率较低,对复合陶瓷的介电常数影响 较小^[17]。

2.3 烧结温度对复合陶瓷介电性能的影响

图 6 和图 7 为烧结温度为 1600 和 1750 ℃时不同 质量分数的碳化硅晶须对复合陶瓷吸波性能的影响, 可以看出复合陶瓷介电常数实部和虚部均随碳化硅晶 须质量分数的增加而增大,未添加碳化硅晶须的氮化 硅陶瓷的虚部几乎为 0,这是因为氮化硅本身作为透 波材料对微波没有吸收效果,烧结助剂 Y₂O₃和 Al₂O₃ 在高温生成玻璃相,玻璃相的低介电特性对复合陶瓷 的介电性能几乎没有影响^[18]。当烧结温度为 1600



图 4 烧结温度为 1600 ℃时 Si₃N₄陶瓷和 SiC_w/Si₃N₄复合陶瓷的 SEM 照片及 EDS 能谱





图 5 烧结温度为 1750 ℃时 Si₃N₄ 陶瓷和 SiC_w/Si₃N₄ 复合陶瓷的 SEM 照片及 EDS 能谱

Fig.5 SEM images of Si₃N₄ (a) and SiC_w/Si₃N₄ (b) composite ceramics sintered at 1750 °C; (c) EDS spectrum of position X2 in Fig. 5b

表 1	烧绉	吉温度对 Si	C _w /	Si ₃ N₄复合	陶瓷的开孔率	及密	度的]影响
Table	1	Influence	of	sintering	temperature	on	the	open

porosity and density of SiC_w/Si₃N₄ composite

r 为材料表面曲率半径。由 2.1 节热处理温度对碳化硅 晶须形貌的影响可知,在 1600 ℃时晶须的长径比较大,



℃时,晶须质量分数从 5%增加到 15%,8 GHz 时介电常数实部(ε')从 13.4 增加到 22.8,介电常数虚部(ε")从 0.67 增加到 4.86(图 6)。当烧结温度为 1750 ℃时,8 GHz 时介电常数实部从 9.2 增加到 21.7,介电常数虚部从 0.51 增加到 3.02(图 7)。

由于 SiC_w 以针状结构存在,在电磁波的交变电场 作用下,SiC_w形成的宏观偶极子将随着电场的变化而 改变电荷极性,从而产生振动,宏观偶极子的形成可 以提高晶须的储能效能^[19],在介电常数方面表现为增 大了介电常数的实部 ε'。由于这种宏观偶极子的振动 落后于电磁场的变化,产生振动迟滞,也提高了 SiC_w 对电磁波的损耗性能,表现为增大了介电常数的虚部 ε"。此外由于碳化硅晶须具有一定的长径比,有利于 电子传输,当电磁波进入材料内部时,遇到晶须发生 反射和散射,反复的反射和散射有利于电磁波的能量 损失^[20,21]。而随着碳化硅晶须质量分数的增加,碳化 硅晶须引入的偶极子和界面的增加引起介电常数实部 和虚部的增大。此外,对于均匀混合的陶瓷材料,其 混合物的介电常数可用对数混合定律表示:

 $lg \epsilon = X lg \epsilon_1 + (1-X) lg \epsilon_2$ (3) 其中, X 为代表碳化硅晶须的含量, ϵ_1 、 ϵ_2 分别为碳化硅 晶须和氮化硅陶瓷的介电常数。因为 ϵ_1 大于 ϵ_2 ,所以随 着晶须质量分数的增加,复合陶瓷的介电常数也增大。

对比 1600 ℃制备的复合陶瓷,可以看出在 1750 ℃时随烧结温度的升高,纯氮化硅陶瓷的介电常 数也随之增大,这与材料的致密度变化规律相一致。 但是随着晶须在高温条件下长径比进一步减小,介电 常数随之降低。由于 SiC 晶须为半导体,在电磁场作 用下容易聚集电荷,表面电荷密度正比于表面曲率, 其表面电荷密度可以近似由公式 (4)表示。

 $\sigma = kE/r \tag{4}$

其中, σ 为表面电荷密度,k为常数,E为外电场强度,



- 图6 烧结温度为1600 ℃的不同晶须含量SiC_w/Si₃N₄复合陶瓷 介电常数实部和虚部随频率的变化曲线
- Fig.6 Permittivity real parts (ε') and imaginary parts (ε'') of SiC_w/Si₃N₄ composite with different whisker contents ceramics sintered at 1600 °C as functions of frequency



- 图7 烧结温度为1750 ℃的不同晶须含量SiC_w/Si₃N₄复合陶瓷 介电常数实部和虚部随频率的变化曲线
- Fig.7 Permittivity real parts (ε') and imaginary parts (ε'') of SiCw/ Si₃N₄ composite ceramics with different whisker contents sintered at 1750 °C as functions of frequency

表面曲率半径较小,在电磁场作用下表面电荷密度较大,较多的电荷更容易引起介电极化作用,产生较多的 介电损耗^[22],因此烧结温度为 1600 ℃时制备的 SiC_w/ Si₃N₄ 复合陶瓷比 1750 ℃时有更高的介电虚部。

2.4 反射率计算

对 1600 和 1750 ℃烧结的 SiC_w/Si₃N₄复合陶瓷在 厚度为 1.5 mm 时的微波反射率进行了模拟计算,其结 果如图 8 和图 9 所示。

由反射率模拟曲线可以看出,当厚度为 1.5 mm 时,纯氮化硅的反射率曲线趋于 0,这是因为纯氮化 硅作为透波材料无法吸收电磁波。图 8 中在 1600 ℃烧



- 图 8 烧结温度为 1600 ℃时的不同晶须含量 SiC_w/Si₃N₄ 复合 陶瓷的反射率
- Fig.8 Reflectivity curves of SiC_w/Si_3N_4 composite ceramics with different whisker contents sintered at 1600 °C



- 图 9 烧结温度为 1750 ℃时的不同晶须含量 SiC_w/Si₃N₄ 复合 陶瓷的反射率
- Fig.9 Reflectivity curves of SiC_w/Si_3N_4 composite ceramics with different whisker contents sintered at 1750 $^\circ$ C

结制备的复合陶瓷中,随 SiC_w的质量分数增加,反射 率曲线逐渐向低频移动,当晶须质量分数为15%时, 复合陶瓷的反射率小于-10 dB 的带宽为2 dB,最大 衰减值达到-23.8 dB。当烧结温度为1750 ℃时(图9), 复合陶瓷的反射率曲线随晶须质量分数的增加向低频 移动得更快,虽然衰减值降低,但是频宽变宽,当晶 须质量分数为15%时,反射率小于-10 dB 的频率范围 已经降到 8 GHz 以下。 1) 烧结温度为 1600 和 1750 ℃时,碳化硅晶须均 匀分散在氮化硅陶瓷基体中,复合陶瓷的介电常数的 实部和虚部均随碳化硅晶须质量分数的增加而增大。

2) 当烧结温度为 1750 ℃时,开孔率随晶须质量
分数增加而降低,密度随之增加。

3) 在高温条件下,碳化硅晶须由于气相传质导致 长径比降低,烧结温度为 1750 ℃时长径比较 1600 ℃ 时的小,在电磁场作用下,表面电荷密度较低,引起 的极化较低,因此制备的复合陶瓷介电常数虚部比 1600 ℃时的偏低。

4)当复合陶瓷材料厚度为 1.5 mm 时,反射率曲 线均随晶须质量分数的增加向低频移动,但是烧结温 度为 1750 ℃时向低频移动得更快,并且有效地拓宽了 频宽。

参考文献 References

- Liu Haitao(刘海韬), Cheng Haifeng(程海峰), Wang Jun(王军) et al. Materials Review(材料导报)[J], 2009, 23(19): 24
- [2] Qing Y C, Zhou W C, Luo F et al. Physica B: Condensed Matter[J], 2010, 405(4): 1181
- [3] Zhao D L, Luo F, Zhou W C. Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 490(1-2): 190
- [4] Lu Aijiang(陆爱江). Acta Physica Sinica (物理学报)[J], 2013, 62(21): 217 101
- [5] Qin F, Brosseau C. Journal of Applied Physics[J], 2012, 111(6): 061 301
- [6] Wang Chao, Han Xijiang, Xu Ping et al. Applied Physics Letters[J], 2011, 98(7): 072 906
- [7] Golestan Salimbeygi, Komeil Nasouri, Ahmad Mousavi Shoushtari et al. Micro & Nano Letters[J], 2013, 8(8): 455
- [8] Luo F, Zhu D M, Zhou W C. Ceramics International[J], 2007, 33(2): 197
- Bocanegra-Bernal M H, Matovic B. Materials Science and Engineering A[J], 2009, 500(1-2): 130
- [10] Li Junqi(李军奇), Luo Fa(罗发), Zhu Dongmei(朱冬梅) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与 工程)[J], 2006, 35(S1): 173
- [11] Wang Shengjin, Yang Zhihua, Duan Xiaoming et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 581: 46
- [12] Tong Xuguang(童旭光), Yang Xiaozhan(杨晓战), Li Jianbao (李建保). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属 材料与工程)[J], 2005, 34(S1): 508
- [13] Xia Yongfeng, Zeng Yuping, Jiang Dongliang. Ceramics International[J], 2011, 37(8): 3775
- [14] Li Quan, Yin Xiaowei, Feng Liyun. Ceramics International

3 结 论

[J], 2012, 38(7): 6015

- [15] Liu Xiaofei, Zhang Litong, Liu Yongsheng et al. Ceramics International[J], 2014, 40(3): 5097
- [16] Zheng Guopeng, Yin Xiaowei, Wang Jie et al. Journal of Materials Science & Technology[J], 2012, 28(8): 745
- [17] Xu Jie(徐 洁), Luo Fa(罗 发), Zhu Dongmei(朱冬梅) et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)[J], 2007, 35(10): 1327
- [18] Krstic V D. Journal of the American Ceramic Society[J], 1992, 75(1): 170
- [19] Huang Zuxiong(黄祖雄), Wu Wei(吴 唯). Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2004, 32(7): 55

- [20] Zhang Zengfu(张增富), Luo Guohua(罗国华), Fan Zhuang jun(范壮军) et al. Acta Physico-Chemical Sinica(物理化学 学报)[J], 2006, 22(3): 296
- [21] Yuan Hua(袁 华), Du Bo(杜 波), Liu Junfeng(刘俊峰) et al. Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与 工程学报)[J], 2009, 27(1): 69
- [22] Deng Lianwen, Luo Heng, Huang Shengxiang et al. Journal of Applied Physics[J], 2012, 111(8): 0 845 061

Preparation and Dielectric Properties of SiC_w/Si₃N₄ Composite Ceramic

Xiao Weiling^{1,2}, Xiao Peng¹, Zhou Wei¹, Luo Heng¹

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Aerospace Science and Industry Wuhan Magnetism-Electron Co. LTD, Wuhan 430080, China)

Abstract: SiC_w/Si₃N₄ (SiC whisker/Si₃N₄) composite ceramics were prepared by gel-casting. SEM images show that the length-to-diameter ratio of the whiskers decreases with the heat treatment temperature increasing. The open porosity of the composite ceramics declines while the density increases as the whisker content rises when the sintering temperature increases. Both real (ε') and imaginary (ε'') permittivity of SiC_w/Si₃N₄ composite ceramics increase as the whisker content increases in the frequency range of 8.2~12.4 GHz. As the whisker content increases from 5% to 15%, the dielectric constant ε' increases accordingly from 13.4 to 22.8 at a frequency of 8 GHz, while ε'' increases from 0.67 to 4.86 when the sintering temperature is 1600 °C; the dielectric constant ε' increases accordingly from 9.2 to 21.7 at a frequency of 8 GHz, while ε'' increases from 0.51 to 3.02 when the sintering temperature is 1750 °C. The reflectivity of the composite ceramics with the heat treatment temperature 1750 °C moves to a low frequency more quickly and the bandwidth is wider than those of 1600 °C.

Key words: SiCw; Si₃N₄; composite ceramic; gel-casting; dielectric property

Corresponding author: Xiao Weiling, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: 11100304@qq.com