

Si₃N₄ 基复相陶瓷天线罩材料的制备及性能*

王思青,张长瑞,王圣威,齐共金,曹峰,胡海峰,姜勇刚

(国防科技大学 航天与材料工程学院 湖南 长沙 410073)

摘要 基于高马赫数导弹天线罩为应用背景,以 Si 粉、BN 粉、SiO₂ 粉为主要原料,采用反应烧结法制备 Si₃N₄ 基复相陶瓷材料,探讨了原料组成、成型工艺及坯体密度对材料性能的影响。试验结果表明:当原料中 Si、BN 和 SiO₂ 分别为 55%、30% 和 10% 时,材料强度可达 96.7MPa,断裂韧性可达 1.80MPa·m^{1/2}。同时材料具有良好的介电性能及热物理性能。

关键词 天线罩;反应烧结;氮化硅;氮化硼;石英;陶瓷

中图分类号:TB332 文献标识码:A

Preparation and Properties of Si₃N₄ Matrix Radome Ceramics

WANG Si-qing, ZHANG Chang-rui, WANG Shen-wei, QI Gong-jin, CAO Feng, HU Hai-feng, Jiang Yong-gang

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract Si₃N₄ matrix ceramics which would be applied to super-high Mach number missile radome was prepared via the reaction sintering process. Si, BN and SiO₂ powder were the main raw materials. The effects of the raw materials and the model processing parameters and the compact density on properties of the material were investigated. The experimental results showed that the material has the best mechanical properties (σ_b , K_{IC} is 96.7MPa, 1.80MPa·m^{1/2}, respectively) and better dielectric and thermal physic properties when the content (in raw mixture powder) of Si, BN, SiO₂, is 55%, 30% and 10%, respectively.

Key words radome; reaction binding sintering; silicon nitride; boron nitride; quartz; ceramics

天线罩是寻的制导武器弹头上一种集承载、透波、防热、耐蚀等多功能于一体的结构/功能部件。其材料不仅要求轻质、耐高温、具有良好的常温和高温力学性能好,还要求其介电常数(< 10)和介电损耗低($< 1 \times 10^{-2}$)、耐冲刷、耐雨蚀能力强。这些苛刻的要求限制了高温天线罩候选材料的种类。目前,石英陶瓷及石英织物增强二氧化硅复合材料可能是唯一在国内外已被成功地用于多种 5 马赫以上型号的导弹天线罩材料。但这些材料的抗雨蚀能力差、易吸潮、耐高温能力差,使其难以适用于更高马赫数的导弹。而针对更高马赫数的导弹天线罩材料,人们普遍认为 Si₃N₄ 和 BN 是主要的候选者^[1-4]。Si₃N₄ 在高温和常温下都具有良好的力学性能,同时还具有良好的热稳定性、低介电损耗、高耐冲蚀性能,而 BN 具有极高的升华热、优良的介电性能、突出的抗热震性和低密度。但 Si₃N₄ 介电常数偏高,BN 耐冲刷能力差。为了改善 Si₃N₄ 和 BN 单独作为天线罩材料的不足,很多学者采用制备其复相陶瓷方法取得了一定的效果,但均处于实验室阶段^[5-8]。

1 试验

1.1 主要原料

Si 粉:纯度为 99%(Fe, Cu, Sb 等 $\leq 1.0\%$), 200 目,中国医药集团上海化学制剂公司制造; α -石英粉:分析纯,湘中化学试剂开发中心生产;六方 BN 粉:纯度为 99% 以上,营口精细化工厂生产;高纯氮气:纯度为 99.999%,长沙京湘气体化工厂生产。

* 收稿日期 2005-09-26

基金项目 国家部委资助项目;国防科技重点实验室基金资助项目

作者简介 王思青(1969-),男,副研究员。

1.2 制备过程

将所用原料按设计组分配比配料(所有配料中均含有 5% 的助烧剂),装入氮化硅球磨罐中并加入无水乙醇作为球磨介质,球磨 24h 左右,然后干燥并过 60 目筛。过筛后的混合料采用“干模压”方式或“干模压+冷等静压”方式在不同压力下压制成型。成型后的生坯样品在高纯氮气中进行无压反应烧结。

1.3 性能及结构的测试与表征

采用质量—体积法测量素坯密度,采用排水法测量烧结试样的体积密度。在 WDW-100 型电子万能试样机上测试材料的力学性能,采用三点弯曲法测量弯曲强度和弹性模量,试样尺寸为 3mm×4mm×36mm,跨距 30mm,加载速率为 0.2mm/min;采用单边切口梁法(SENB)测量断裂韧性,试样尺寸为 2.5mm×5mm×50mm,切口深度约 2.5mm,跨距 20mm,加载速率为 0.05mm/min。采用热脉冲法(又称闪光法)测试材料的热导率,试样尺寸为 Φ10mm×4mm。采用比较法测试比热,测试温度范围:室温~300℃,参比样晶 N(高纯 99.999%),升温速率 10℃/min(空气中)。采用短路波导法测量材料的介电常数和介电损耗。

2 结果与讨论

2.1 配料组成对材料力学性能的影响

原料配比对材料性能的影响结果列于表 1。表中所有试样均是经 60MPa 干模压成型,其烧结工艺均为 1410℃ 温度并保温 20h,然后升温到 1450℃,再保温 5h。

表 1 原料配比对力学性能的影响

Tab.1 Effect of the ratio of raw powder on the mechanical properties of the sintered samples

Mixed powder No.	Si /%	SiO ₂ /%	BN /%	compact density / (g·cm ⁻³)	Sintered sample density / (g·cm ⁻³)	σ _b /MPa	E/GPa	K _{IC} /MPa·m ^{1/2}	Nitridation degree / % *
P1	55	40	0	1.32	1.65	50.7	31.9	1.09	88.2
P2	55	30	10	1.40	1.68	66.4	32.5	1.15	89.0
P3	55	20	20	1.56	1.94	81.1	38.2	1.37	93.1
P4	55	10	30	1.67	2.10	94.3	45.2	1.65	95.9
P5	55	0	40	1.64	2.05	86.1	35.4	1.25	95.4
P6	65	5	25	1.60	2.01	91.3	40.8	1.60	90.0
P7	45	10	35	1.65	1.77	75.4	37.9	1.27	93.5

* Nitridation degree = (Measured weight increase ÷ Calculated weight increase by nitriding reaction) × 100%

通过比较表中 P1、P2、P3、P4、P5 配方所对应的数据可以看出,在硅含量相同情况下,弯曲强度随着 BN 含量的增加(亦即 SiO₂ 含量的减少)逐渐增大,当 BN 含量达到 30% 时,强度值最高,韧性和模量也最高。这主要是由坯体密度的差别造成的,因为反应烧结过程中体积不发生变化。故当硅含量相同时,在相同的烧结工艺条件下,坯体的理论增重应当是一样的,亦即坯体的致密程度决定材料的密度。另外,材料密度的提高意味着孔隙率下降,材料的弯曲强度和弹性模量与孔隙率分别有如下的关系式^[9]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(AP)$$

$$E = E_0 (1 - BP)$$

两式中:σ₀——无孔材料的强度;A——材料常数;E₀——无孔材料的模量;B——材料常数;P——孔隙率。

由上面两公式可知,陶瓷材料的弯曲强度和模量均随孔隙率上升而下降。

对于陶瓷等脆性材料来说,其韧性和强度之间有近似线性的关系^[9]。因此,陶瓷材料的韧性一般也随密度的上升、气孔率的下降而提高。

另外,通过分别比较 P4、P6 和 P7 可以发现,当硅含量为 55% 时,可以获得较好的力学性能。之所以如此,有两方面的原因,一是因为 Si 粉和 SiO₂ 粉均为瘠性料,而六方氮化硼粉为具有类似石墨的层状

结构的松散粉末,具有固体润滑剂的作用。故适量的 BN 粉的存在,可以减小粉料颗粒之间的摩擦阻力,从而有利于提高坯体的压实程度。然而正因为 BN 是层状结构的松散粉末,当 BN 含量过多时,在成型过程中易产生“拱桥效应”,反而降低坯体密度。因此在一定范围内,坯体密度随着坯料中 BN 含量的增加而增大,导致材料密度和力学性能的变化;二是 Si 含量的变化导致反应烧结过程中烧结体质量的变化,继而导致材料密度和力学性能的变化,且后者是主要原因。但由于反应温度与 Si 的熔点相近,此反应又是一个放热反应, Si 含量过高会使局部反应过于剧烈,导致温度过高,使 Si 熔融,堵塞氮气扩散通道,甚至出现 Si 流出坯体的现象,从而使硅粉氮化不完全^[10]。由此材料密度反而降低,其力学性能也随之降低。表 1 中数据也表明,当 Si 含量为 60% 时,氮化率反而下降。

2.2 成型工艺对材料力学性能的影响

成型工艺对材料力学性能的影响试验数据列于表 2。表中所有试样均是在 1410℃ 温度下,保温 20h 后升温到 1450℃,再保温 5h。表 2 表明,采用“干模压+冷等静压”的成型方式,有利于提高材料的力学性能,但当等静压压力增加到一定程度后,材料的力学性能提高有限。之所以如此,是等静压有利于提高坯体的密度。因为经过等静压作用后,一方面原坯体中的“拱桥效应”被破坏;另一方面,平行于原受压面方向的颗粒堆积得更为紧密。但当等静压压力增加到 100MPa 时,坯体的密度与在 60MPa 等静压的压力下几乎没有区别。这说明,经过 60MPa 的等静压后,坯体已趋于粉料理想堆积密度,再提高等静压压力,坯体密度难有大的提高。而前面已经说明提高坯体的密度即提高烧结材料的密度,使材料力学性能得以提高。

表 2 坯体密度对材料力学性能的影响

Tab.2 Effect of compact density on the mechanical properties of the sintered samples

Mixed powder No.	Compact density $(g \cdot cm^{-3})$	Sintered sample density $(g \cdot cm^{-3})$	σ_b/MPa	$K_{IC}/MPa \cdot m^{1/2}$	E/GPa	Modeling process *
	1.67	2.10	94.3	1.65	45.2	MP1
P4	1.76	2.17	98.6	1.75	46.8	MP1 + MP2
	1.17	2.17	96.7	1.80	47.1	MP1 + MP3

MP1: unilaterally dry pressing under 60MPa; MP2: isostatic pressing under 60MPa; MP3: isostatic pressing under 100MPa

2.3 材料的介电性能

对应于表 2 中配料组成为 P4 的三种密度的试样的介电常数如图 1 所示。图 1 表明,材料的介电常数随密度的增大而增大,但总体来说,其值均较小,在 3.8 左右,且其随频率的变化波动较小。因为复相材料的介电常数一般遵循混合法则^[11]:

$$\ln \epsilon = \sum v_i \ln \epsilon_i$$

式中, ϵ 为复相材料的介电常数, v_i 、 ϵ_i 分别为复相材料中 i 相的体积分数和介电常数。由于三个试样的相组成相同,仅是密度不同,且密度相差很小,因此,三者的介电常数相近。

而图 2 表明,三种材料的介电损耗随频率变化的波动相对比较大,波动范围在 $(0.2 \sim 1.5) \times 10^{-2}$ 。这是因为介电损耗是多种损耗叠加的表现,受多种因素影响,不仅对材料组成、结构敏感,且对极化电场频率敏感。但因三个试样的组成基本相同,因此在相同的极化电场下,其介电损耗随电场频率的变化规律是相似的。

2.4 材料的热物理性能

对应于表 2 中配料组成为 P4 的三种密度的试样的比热及热导率测试结果列于表 3。

从表 3 可知,材料的比热和热导率均随其密度提高而提高。由于复相材料的比热符合加法法则,即复相材料的比热遵循公式

$$C_p = \sum m_i C_{p,i}$$

式中, C_p 为复相材料的比热, m_i 、 $C_{p,i}$ 分别为复相材料中 i 相的质量分数和比热。由于三个试样的相组成相同,仅密度不同。密度越小,孔隙率越高。而孔隙中空气的比热远小于材料中其他固相的比热。所

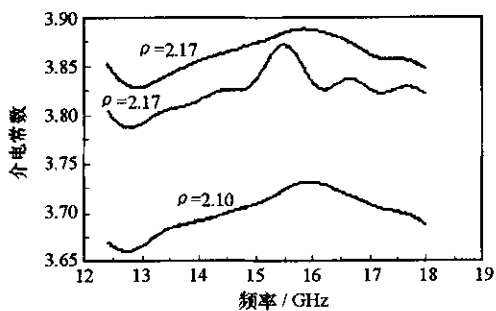
图1 不同密度 Si_3N_4 复相陶瓷的材料的介电常数

Fig.1 Relationship of dielectric constant (under different frequency) with density of the sintered samples

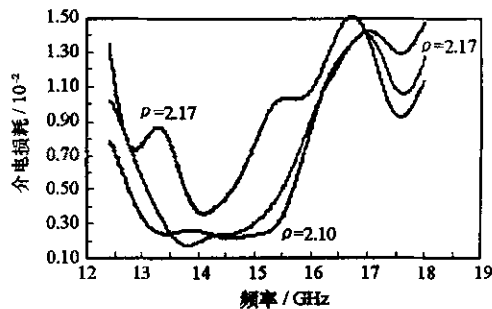
图2 不同密度 Si_3N_4 复相陶瓷的材料的介电损耗

Fig.2 Relationship of dielectric loss (under different frequency) with density of the sintered samples

以密度越小,其比热也越小。而陶瓷材料导热性能与其晶相组成和孔隙率的大小等因素有关。在晶相组成相同的情况下,材料的热导率一般随其孔隙率的提高而下降^[9]。表3中的热导率数据基本符合这一规律。

表3 坯体密度对材料热物理性能的影响

Tab.3 Effect of compact density on the thermal physic properties of sintered samples

Mixed powder No.	Compact density $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Sintered sample density $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	C_p $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	λ $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	Modeling process *
	1.67	2.10	0.65	2.50	MP1
P4	1.76	2.17	0.71	3.32	MP1 + MP2
	1.77	2.17	0.72	3.40	MP1 + MP3

MP1: unilaterally dry pressing under 60MPa; MP2: isostatic pressing under 60MPa; MP3: isostatic pressing under 100MPa

3 结论

以 Si 、 BN 和 SiO_2 粉末为原料,采用“干模压+冷等静压”的成型方式和反应烧结法可制备出力学及介电和热物理性能均良好的 Si_3N_4 基复相陶瓷天线罩材料。当硅含量为 55%且制备工艺相同时,材料的力学性能随 BN 含量的增加先增大后减小, BN 为 30wt%时,材料力学性能最好。“干模压+冷等静压”的成型方式对提高坯体的密度和均匀性有很大作用,也利于提高材料力学性能。但经过 60MPa 的等静压后,粉料已趋于理论堆积密度,再提高等静压压力,材料力学性能提高有限。在测试频率范围内,材料介电损耗随频率变化起伏较大,而介电常数随密度提高而增大,且随频率变化波动较小。材料比热和热导率均随密度提高而提高。优化后的配方和工艺及所制备的材料性能是:原料粉末中 $\text{Si}:\text{BN}:\text{SiO}_2$ 为 55:30:10,先 60MPa 干模压后经 100MPa 等静压成型,再经反应烧结,材料的弯曲强度和断裂韧性分别为 96.7MPa 和 $1.80\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,比热和热导率分别为 $0.72\text{J}(\text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 和 $3.40\text{W}(\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$,介电常数为 3.8~3.9,介电损耗的最小值约为 2×10^{-3} ,最大值约为 1.5×10^{-2} 。

参考文献:

- [1] 韩桂芳,陈照峰,张立同,等.高温透波材料研究进展[J].航空材料学报,2003,23(1):57-60.
- [2] 陈虹,胡利明,贾光耀,等.陶瓷天线罩材料的研究进展[J].硅酸盐通报,2002,21(4):40-44.
- [3] 张大海,黎义,高文,等.高温天线罩材料研究进展.宇航材料工艺[J],2001,31(6):1-3.
- [4] 齐共金,张长瑞,王思青,等.无机天线罩功能材料的新进展[J].功能材料,2004(增刊):1700-1703.
- [5] Barta J,Manela M. Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ for High Performance Radomes[J]. Materials Science and Engineering,1985,71:265-272.
- [6] 张伟儒,王重海,刘建,等.高性能 Si_3N_4 - BN 透波材料的研究[J].硅酸盐通报,2003,22(3):1-4.
- [7] Paquett D G. Method of Making a Radar Transparent Window Material Operable Above 2000°C [P]. US Patent 5627542,1997.
- [8] Hsieh M Y,Alto P. Low Dielectric Loss Silicon Nitride Based Material [P]. US4654315,1987.
- [9] 王培铭.无机非金属材料学[M].上海:同济大学出版社,1999:30-39.
- [10] 李亚伟,张忻,田海兵,等.硅粉直接反应合成氮化硅的研究[J].硅酸盐通报,2003,22(1):30-34.
- [11] 金格瑞 W D,布温 H K.陶瓷导论[M].清华大学无机非金属材料教研组,译.北京:中国建筑工业出版社,1982:950-951.

