

三维打印结合化学气相渗透制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复相陶瓷*

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ Composite Ceramic Prepared by Three Dimensional Printing and Chemical Vapor Infiltration

西北工业大学超高温结构复合材料国家重点实验室 封立运 殷小玮 李向明

[摘要] 采用三维打印(3DP)技术成型 Si_3N_4 多孔陶瓷并结合化学气相渗透(CVI)SiC 制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复相陶瓷。研究了烧结工艺对 3DP Si_3N_4 陶瓷线收缩率和孔隙率的影响。结果表明,3DP Si_3N_4 坯体经热解除碳后再烧结,可以获得较小的线收缩率($< 6\%$)及较大的气孔率(77.5%)。对其进行 CVI SiC 近尺寸强化,研究了 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复相陶瓷的抗弯强度随 SiC 体积分数的变化规律。

关键词: 三维打印 CVI Si_3N_4 SiC

[ABSTRACT] Porous Si_3N_4 ceramics are formed by three-dimensional printing, SiC is subsequently introduced into the porous Si_3N_4 for consolidation by chemical vapor infiltration, thus $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composite ceramics is formed. The influence of sintering process on the linear shrinkages and porosity of the 3DP Si_3N_4 is investigated. The sintered Si_3N_4 ceramics gets the smaller linear shrinkages ($< 6\%$), and bigger porosity (77.5%) after pyrolysis. Consolidation by CVI is made to these samples without changing their dimensions, the variation of the bending strength of the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composite with the volume fraction of CVI SiC is investigated.

Keywords: Three-dimensional printing Chemical vapor infiltration Si_3N_4 SiC

Si_3N_4 和 SiC 陶瓷具有密度低、抗氧化性能好、耐高温、耐腐蚀等优点,无论作为结构材料还是功能材料都极具应用前景^[1-3]。 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复相陶瓷具有高温强度更高、高温抗氧化性能和耐腐蚀性能更好的特点^[4-7],近年来受到越来越多的关注。

目前, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复相陶瓷的制备方法主要有:粉末压制烧结法、碳热还原 Si_3N_4 法、溶胶凝胶法和反应烧结法等。采用上述方法制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 构件时,需先根据构件的形状制备具有相应形状的模具,若构件的形状稍有变化,就需要重新制备模具或者需要对试样进行机械

加工,因而加大了制备成本。由于受到模具的限制,上述方法常用来制备形状简单的构件。

三维打印(Three-Dimensional Printing, 3DP)是一种新型、快速、精密的成型方法,由于该方法是通过颗粒之间的粘结直接完成构件的成型,因此无需模具,且可以成型形状复杂的构件^[8-9],从而满足工业多样化的需求。但是,3DP 成型的构件强度很低,需对其进行处理提高强度。经陶瓷粉体打印成型的构件通常采用烧结的方法提高其强度,而陶瓷构件在烧结时存在线收缩变形大的问题,导致了构件的形状规则度及尺寸精密度降低。因此,探索合适的工艺,降低陶瓷构件烧结时的收缩,提高陶瓷构件形状的稳定性和尺寸精度变得尤为重要。另一方面应精确测定陶瓷构件烧结后的线收缩率,以此调整三维打印构件的尺寸,使得三维打印的构件在烧结收缩后的尺寸为所需尺寸。

本文采用三维打印成型 Si_3N_4 陶瓷,重点研究了烧结工艺对其线收缩率和孔隙率的影响。

通过化学气相渗透(Chemical Vapor Infiltration, CVI)的方法引入 SiC 制备了 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复相陶瓷,研究了 CVI SiC 的体积分数 ϕ 对 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 复相陶瓷强度的影响规律。化学气相渗透以气体为反应源,反应产物依附预制体或多孔体进行沉积^[10],是一种很好的近尺寸制备工艺,使得 3DP Si_3N_4 在 CVI SiC 的强化过程中保持其烧结后的形状和尺寸不发生变化,从而减少实验过程对试样尺寸的影响,实现陶瓷构件的近尺寸强化。

1 试验

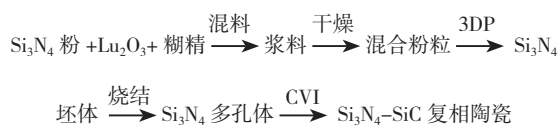
1.1 原料

Si_3N_4 粉料(平均粒径为 $0.7\mu\text{m}$, α 相 $> 93\%$)由合肥摩科新材料科技有限公司提供, Lu_2O_3 烧结助剂粉料(平均粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$, 纯度 $> 99.5\%$),由 A&C Rare Earth Materials Center 提供,糊精由天津市东丽区天大化学试剂厂提供。CVI 制备 SiC 的前驱体气源为三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3 , 简称 MTS), H_2 作为载气, Ar 为稀释气体。

1.2 试样制备

试样制备流程如图 1 所示。首先将 Si_3N_4 粉料与烧

* 西北工业大学凝固技术国家重点实验室自主研究课题(No. KB200920)资助项目。

图1 Si_3N_4 -SiC复相陶瓷制备流程图Fig.1 Flowchart of preparation of Si_3N_4 -SiC composite ceramic

结助剂 Lu_2O_3 按重量百分比 93 : 7 混合, 并加入 10% 的糊精作为粘结剂, 以蒸馏水为介质球磨 24h 使其充分混合; 混合后的浆料进行干燥过筛; 将过筛后的粉料放入三维打印机 (Z510, 美国 Z Corporation 公司) 打印成型, 打印每层的厚度约为 0.1mm, 待打印好的试样干燥后取出。将打印好的 Si_3N_4 坯体分别经过不同的工艺进行预处理: (A) 800°C 空气中氧化除碳, 简称 Si_3N_4 -A 试样; (B) Ar 中 1500°C 热解 2h, 简称 Si_3N_4 -B 试样。将 A、B 试样分别在烧结炉中进行烧结, 使用石墨坩埚并用 BN 粉包埋, 在 N_2 中 1800°C 烧结 2h。将烧结后的两种多孔 Si_3N_4 对比后, 选择收缩变形小的 Si_3N_4 -B 试样进行 CVI SiC 制备 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷。CVI SiC 一个周期的有效时间为 80h^[11]; 通过冒泡的方式将反应气体 MTS 带入反应器内, H_2 为载气; Ar 为稀释气体; 沉积温度为 $900\sim 1000^\circ\text{C}$; H_2 流量为 300mL/min; Ar 流量为 350mL/min; H_2 和 MTS 摩尔质量比为 10。

1.3 性能测试

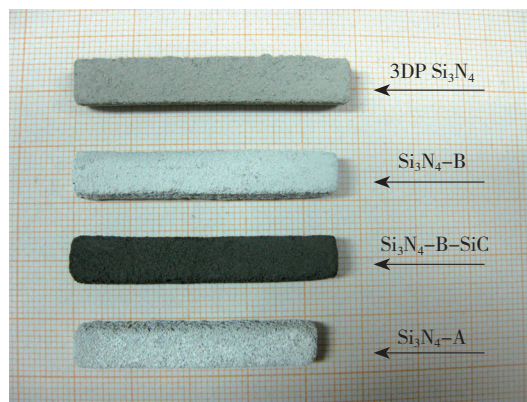
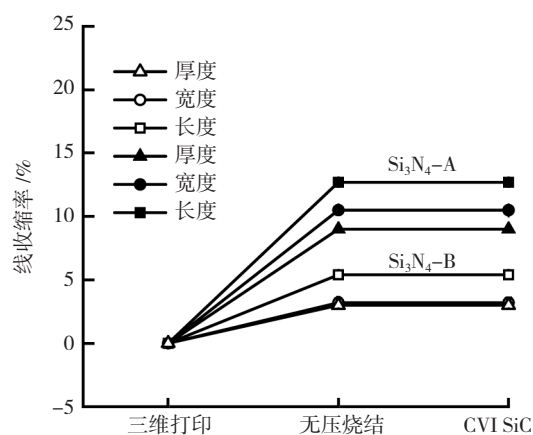
用阿基米德排水法测定试样的开气孔率及密度; 用 Rigaku 2400 型 X 射线衍射仪测定试样的物相组成, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$; 用扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司, S-2700) 进行断面形貌及微观结构分析; 抗弯强度采用三点弯曲法测试, 试样尺寸为 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$, 跨距为 30mm, 加载速度为 0.5mm/min, 测试设备为深圳三思材料检测有限公司 SANS CMT4304 万能电子试验机。

2 结果与讨论

2.1 烧结工艺对 3DP Si_3N_4 陶瓷线收缩率及孔隙率的影响

图 2 为烧结后的多孔 Si_3N_4 陶瓷和 CVI SiC 后试样的照片。可以看出, 三维打印 Si_3N_4 坯体经 A、B 两种工艺处理并烧结后均有收缩, 但 Si_3N_4 -A 试样的收缩率明显大于 Si_3N_4 -B 试样。采用 A 工艺烧结后, 试样在长度、宽度及厚度方向的线收缩率分别为 12.7%、10.5% 和 9.0%; 采用改进了的工艺 B 烧结试样, 其收缩率明显降低, 分别仅为 5.4%、3.2% 和 3.0%, 如图 3 所示。三维打印成型的 Si_3N_4 陶瓷坯体疏松多孔, 高温烧结时试样收缩大。大的收缩率易引起大的变形, 从而影响构件形状的规则程度和精密性, 不利于复杂构件的制备。试样经

B 工艺处理后再烧结, 避免了试样大的收缩变形, 在一定程度上保护了试样的形状及尺寸的精密性。

图2 烧结后的多孔 Si_3N_4 陶瓷和CVI SiC后试样Fig.2 Porous Si_3N_4 ceramic samples after sintering and after CVI SiC图3 工艺步骤对多孔 Si_3N_4 陶瓷累积线收缩率的影响Fig.3 Effect of processing steps on cumulative linear shrinkage of porous Si_3N_4 ceramic

多孔 Si_3N_4 陶瓷通过化学气相渗透法引入 SiC 进行强化, CVI 前后试样的形状、尺寸不发生变化, 从而实现试样的近尺寸强化。如图 2 所示, 多孔 Si_3N_4 -B 陶瓷经 CVI SiC 后形成的 Si_3N_4 -B-SiC 复相陶瓷与 Si_3N_4 -B 陶瓷的形状、尺寸一致。

Si_3N_4 -A 试样的气孔率为 67%, Si_3N_4 -B 试样的气孔率更是高达 77.5%, 可见 A、B 两种工艺制备的 Si_3N_4 陶瓷气孔率都较大。三维打印成型方法本身的特点是造成试样高气孔率的原因之一: 试样打印过程中, Si_3N_4 颗粒的堆积不经任何压力, 颗粒之间的距离大, 坯体呈现高气孔状态。

由于 Si_3N_4 是强共价键化合物, 其自扩散系数小, 本文采用 Lu_2O_3 作烧结助剂。烧结过程中, 烧结助剂 Lu_2O_3 和 Si_3N_4 及其表面的 SiO_2 反应, 形成的液相促进 Si_3N_4 烧结收缩致密化^[3,12]。当三维打印成型的 Si_3N_4 坯

体采用 A 工艺时,高温氧化除碳的同时有部分 Si_3N_4 氧化生成 SiO_2 ;而采用 B 工艺时,由于惰性气体保护,避免了 Si_3N_4 的氧化,这就使得经 B 工艺处理后的试样表面 SiO_2 的含量少于经 A 工艺处理后的试样,所以, Si_3N_4 -B 在烧结的过程中形成的液相含量相对较少,试样收缩也较小,其气孔率则相对较大。

2.2 烧结工艺对多孔 Si_3N_4 陶瓷成分和微结构的影响

经 A、B 两种工艺烧结的多孔 Si_3N_4 陶瓷的成分相同,均只有 β - Si_3N_4 和 $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$, α - Si_3N_4 烧结后全部转变为 β - Si_3N_4 ,同时 A、B 工艺对 Si_3N_4 试样烧结后的成分没有影响。其中 $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 来自烧结助剂 Lu_2O_3 与 Si_3N_4 及其表面 SiO_2 的反应,在烧结过程中,生成液相 $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 促进 Si_3N_4 烧结。

图 4 为无压烧结后多孔 Si_3N_4 陶瓷的断口形貌,从图中可以看出: Si_3N_4 -B 晶粒的长径比高于 Si_3N_4 -A,其棒状晶粒之间连接较少,而 Si_3N_4 -A 的棒状晶粒之间相互镶嵌、连接较多。从图 4 (a) 可以看到多个棒状晶粒之间交叉生长在一起的情况,这也说明了 Si_3N_4 -A 中晶粒之间生成的 $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 明显比 Si_3N_4 -B 中多。分析原因同上: 经 A、B 两种工艺处理后, Si_3N_4 -A 试样中 SiO_2 含量大于 Si_3N_4 -B 试样中,烧结时 Si_3N_4 -A 中形成的液相含量多于 Si_3N_4 -B 中,较多的液相含量促进 Si_3N_4 的烧结收缩,同时抑制 Si_3N_4 棒状晶粒长度的增加,该结果与文献 [13] 相一致。

采用 B 工艺烧结的 Si_3N_4 -B 较 A 工艺烧结的

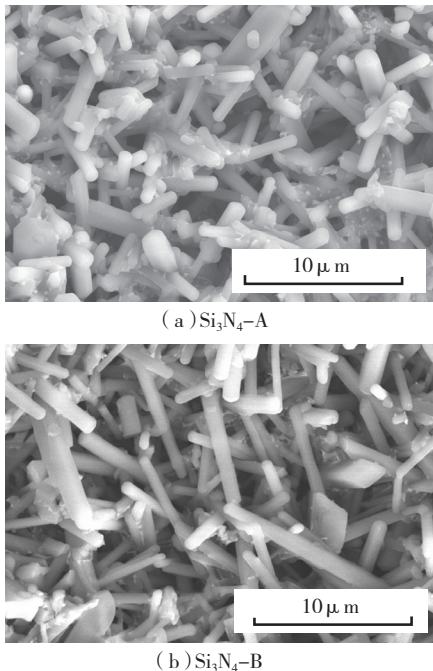


图 4 多孔 Si_3N_4 无压烧结后的断口形貌
Fig.4 Fracture surface morphologies of pressurelessly sintered porous Si_3N_4

Si_3N_4 -A 线收缩率小,在陶瓷构件的制备过程中有利于保护构件的形状及精密度,从而扩大三维打印成型方法在 Si_3N_4 陶瓷制备中的应用,实现精密陶瓷的制备成型。另一方面, Si_3N_4 -B 气孔率较大,有利于 CVI SiC 的进行,同时, Si_3N_4 -B 试样的棒状晶粒长径比较高,可以更好地发挥棒状 β - Si_3N_4 类似晶须的增强补韧作用 [13]。因此,优选多孔 Si_3N_4 -B 进行化学气相渗透 SiC,近尺寸制备 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷。

2.3 CVI SiC 的体积分数对 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷微结构和性能的影响

图 5 为 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷的 XRD 图谱,其中 SiC 的体积分数为 0.455。从图可以看出,化学气相渗透的 SiC 为 β -SiC。图 6 为相应的断口形貌,从图 6 (b) 可以看出,棒状 Si_3N_4 和化学气相渗透的 SiC 的结合相对较好,残留少量的微孔。化学气相渗透的 SiC 纯度高, SiC 颗粒之间结合紧密,起到很好的连接作用,从而可以显著提高 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷的强度。由图 6 (b) 可以看到棒状 Si_3N_4 晶粒拔出现象,说明棒状 β - Si_3N_4 起到增强补韧的作用。

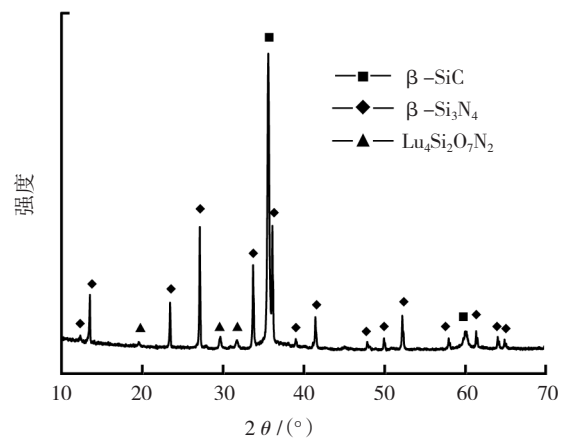
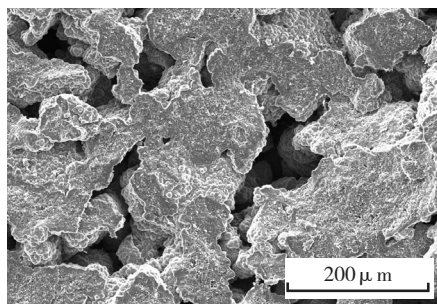


图 5 多孔 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷的 XRD 图谱
Fig.5 XRD pattern of porous Si_3N_4 -SiC composite ceramic

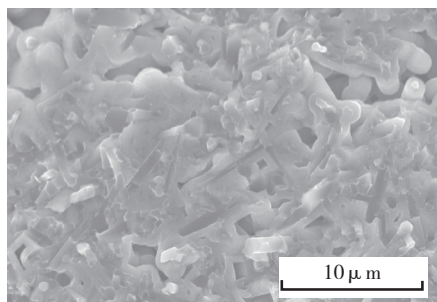
图 7 (a) 为 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷的气孔率及 SiC 体积分数 φ 随 CVI SiC 时间的变化规律,图 7 (b) 为 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷强度随 φ (SiC) 的变化规律。由图中可以看出,随着化学气相渗透 SiC 次数的增加, Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷中 φ (SiC) 增加,复相陶瓷气孔率减小,强度随之提高。当 φ (SiC) 增加到 0.455 时,复相陶瓷总气孔率下降为 32%,试样平均强度提高到 103MPa。化学气相渗透 SiC 三个周期后, φ (SiC) 增加到 0.595,复相陶瓷总气孔率下降为 18%,试样平均强度提高到 126MPa。

以上结果说明,随着 CVI SiC 的继续,复相陶瓷进一步致密化,试样的强度也将进一步提高。另一方面,通过控制化学气相渗透 SiC 的时间可以改变试样中 SiC

的体积分数,从而调节 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷的气孔率和强度,使之满足不同条件下的需要。

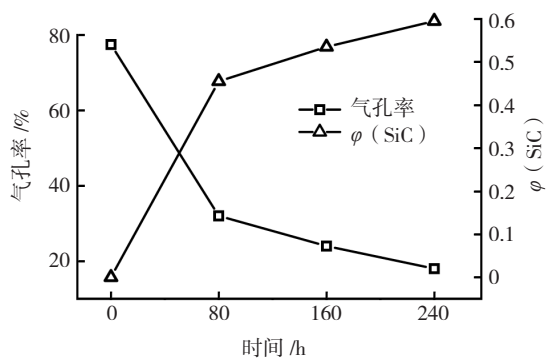
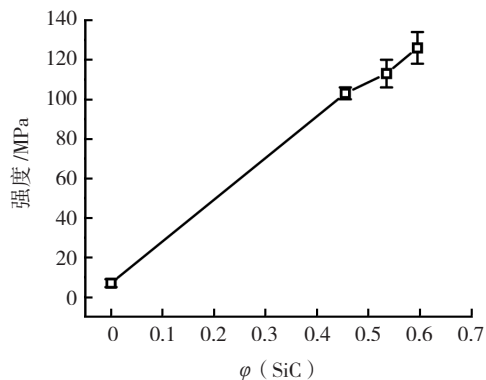


(a) 低倍



(b) 高倍

图6 多孔 Si_3N_4 -SiC复相陶瓷的断口形貌
Fig.6 Fracture surface morphologies of porous Si_3N_4 -SiC composite ceramic

(a) 气孔率及 $\phi(\text{SiC})$ 随时间的变化规律(b) 强度随 $\phi(\text{SiC})$ 的变化规律图7 Si_3N_4 -SiC复相陶瓷的变化规律Fig.7 Change rule of Si_3N_4 -SiC composite ceramic

3 结论

本文采用三维打印成型 Si_3N_4 多孔陶瓷,然后化学气相渗透 SiC 对 Si_3N_4 多孔陶瓷进行近尺寸强化,制备了形状可控、成分可调的 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷,为复杂形状的陶瓷材料的设计、制备提供了新思路。(1)采用热解除碳后烧结的工艺可以减小 3DP Si_3N_4 试样的烧结收缩率,保护陶瓷构件的形状尺寸。 Si_3N_4 坯体在 Ar 中 1500 °C 热解后再无压烧结,试样在长、宽、高方向的线收缩率分别仅为 5.4%、3.2% 和 3.0%。(2)采用化学气相渗透工艺对多孔 Si_3N_4 进行强化,近尺寸制备了 Si_3N_4 -SiC 复相陶瓷,通过控制化学气相渗透 SiC 的体积分数调节复相陶瓷的气孔率及强度,当 $\phi(\text{SiC})$ 从 0 增加到 0.595 时,复相陶瓷的强度从 7 MPa 提高到 126 MPa。

参考文献

- [1] 武七德, 洪小林, 黄代勇. 反应烧结碳化硅研究进展. 硅酸盐通报, 2002, 1: 29-33.
- [2] Eom J H, Kim Y W, Song I H, et al. Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process. Materials Science and Engineering A, 2007, 464:129-134.
- [3] Yin Xiaowei, Li Xiangming, Zhang Litong, et al. Microstructure and mechanical properties of Lu_2O_3 -doped porous silicon nitride ceramics using phenolic resin as pore-forming agent. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7:391-399.
- [4] Yang Jianfeng, Zhang Guojun, Kondo Naoki, et al. Synthesis and properties of porous Si_3N_4 /SiC nanocomposites by carbothermal reaction between Si_3N_4 and carbon. Acta Materialia, 2002, 50:4831-4840.
- [5] Li Xiangming, Yin Xiaowei, Zhang Litong, et al. Comparison in microstructure and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics with SiC and Si_3N_4 coatings. Materials Science and Engineering A, 2009, 527 (1/2): 103.
- [6] 张伟儒, 顾培芷, 王长文. Si_3N_4 /纳米 SiC 复相陶瓷的研究. 硅酸盐通报, 1998, 1: 4-9.
- [7] 张丽鹏, 于先进, 李玉怀, 等. 氮化硅结合碳化硅材料的制备及在冰晶石融盐中的腐蚀行为研究. 硅酸盐通报, 2006, 5: 176-179.
- [8] Lu Kathy, Reynolds W T. 3DP process for fine mesh structure printing. Powder Technology, 2008, 187:11-18.
- [9] Yin Xiaowei, Travitzky Nahum, Greil Peter. Near-net-shape fabrication of Ti_3AlC_2 based composites. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2007, 4:184-190.
- [10] Tang Sufang, Deng Jingyi, Wang Shijun, et al. Fabrication and characterization of C/SiC composites with large thickness, high density and near-stoichiometric matrix by heaterless chemical vapor in ltration. Materials Science and Engineering A, 2007, 465:290-294.
- [11] 王晓明, 李镇, 成来飞. CVI 法制备 SiCp/SiC 复合材料的微结构与性能研究. 玻璃钢/复合材料, 2005, 3:27-29.
- [12] 毕红雨, 张伟儒, 孙峰, 等. 稀土氧化物在氮化硅陶瓷中应用的研究进展. 硅酸盐通报, 2009, 4: 766-770.
- [13] Jiang Gangpeng, Yang Jianfeng, Gao Jiqiang, et al. Characterization of porous silicon nitride ceramics using bentonite as binder and sintering additive. Materials Characterization, 2009, 60:456-460.

(责编 深蓝)