

水基凝胶注模制备高导热氮化硅陶瓷

田云龙, 祁 海, 张培志, 郭方全, 韩伟月

(上海材料研究所, 上海市工程材料应用与评价重点实验室, 上海 200437)

摘 要: 获得低黏度的氮化硅陶瓷浆料, 并利用水基凝胶注模成型工艺制备高导热氮化硅陶瓷。探究和讨论了 MgO 对氮化硅陶瓷的浆料流变性及热导率的影响。结果表明: MgO 在浆料中造成颗粒团聚导致黏度上升, 并随着 MgO 添加量的提高, 浆料黏度对 pH 值越来越敏感; 合理调节 pH 值和分散剂的添加量能获得低黏度的陶瓷浆料; 利用水基凝胶注模成型工艺制备了热导率为 $83.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 抗弯强度为 945 MPa, 断裂韧性为 $8.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的氮化硅陶瓷, 表明环保的水基成型工艺制备高导热氮化硅陶瓷是可行的。

关键词: 氮化硅; 水基凝胶注模成型工艺; 黏度; 氧化镁; 热导率

中图分类号: TG174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2351-07

网络出版时间: 2022-08-12



Preparation of High Thermal Conductivity Silicon Nitride Ceramic by Aqueous Gel-Casting

TIAN Yunlong, QI Hai, ZHANG Peizhi, GUO Fangquan, HAN Weiyue

(Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China)

Abstract: High thermal conductivity silicon nitride ceramics were prepared *via* aqueous gel-casting with a slurry of a low viscosity. The effect of MgO sintering aid on the rheological properties of slurry and the thermal conductivity of silicon ceramics was investigated. The results show that MgO sintering aid causes the particles aggregation and increases the slurry viscosity. The slurry viscosity becomes sensitive to the pH value change when the addition amount of MgO increases. A ceramic slurry with a low viscosity is achieved by adjusting pH value and dispersant concentration. The thermal conductivity, bending strength, and fracture toughness of the sample prepared by aqueous gel-casting can reach $83.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 945 MPa, and $8.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, respectively. The feasibility of high thermal conductivity silicon nitride ceramics prepared by aqueous gel-casting was verified.

Keywords: silicon nitride; aqueous gel-casting; viscosity; magnesium oxide; thermal conductivity

氮化硅(Si_3N_4)陶瓷是综合性能最好的结构陶瓷, 由于其强度高、抗热震性好、耐高温等特点, 多被广泛地应用于刀具材料^[1]、高速轴承^[2]等方面。随着时代的发展, 结构陶瓷功能化的趋势越来越明显。在现代电子信息产业发展过程中, 电子系统向小型化、高度集成化和高功率化的方向发展^[3]。其中, 绝缘基板作为承载电子系统的“支架”不仅需要具备较好的散热能力, 还应具备良好的力学性能以

应对各种复杂的工况。高导热氮化硅陶瓷因具有较好的力学性能和热导率^[4]而受到广泛的关注。

Zhou 等^[5]以甲醇为溶剂, 以 $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂, 利用干压成型工艺制备了热导率为 $177 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的氮化硅陶瓷。张景贤等^[6]以乙醇/丁酮共沸为溶剂, 以 $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$ 为烧结助剂, 利用流延成型工艺制备了热导率为 $76 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的氮化硅陶瓷。当前, 以 Y—Mg 系为烧结助剂的高导热氮化硅陶瓷的成型工

收稿日期: 2021-12-24。 修订日期: 2022-01-12。

基金项目: 上海材料研究所创新项目。

第一作者: 田云龙(1995—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张培志(1962—), 男, 教授级高级工程师。

Received date: 2021-12-24. Revised date: 2022-01-12.

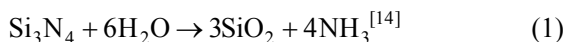
First author: TIAN Yunlong (1995—), male, Master candidate.

E-mail: tianyunlong1995@163.com

Correspondent author: ZHANG Peizhi (1962—), male, Professorate senior Engineer.

E-mail: peizhizhang@163.com

艺主要集中在非水基的干压成型或流延成型^[5–11]。相比以往水基凝胶注模成型力学性能较好的 Y—Al 系氮化硅陶瓷^[12–13], 水基凝胶注模成型 Y—Mg 系高导热氮化硅陶瓷未见报道。在实验过程中, 该工艺存在 2 个难点。首先, 由于水的表面张力大, 粉体在水中易团聚、难分散, 不易获得低黏度的陶瓷浆料。其次, 氮化硅粉体在水中球磨时会水解从而提高粉料中杂质氧的含量[如式(1)],



在烧结过程中氧原子会固溶进氮化硅晶格造成声子散射, 导致氮化硅陶瓷热导率降低^[9, 15]。尽管存在以上难点, 但相比非水基成型技术, 水基成型工艺具有绿色环保、成本较低、较安全等优点, 研究水基成型工艺对保护环境、大规模生产具有重要的意义。

以氮化硅为原料, 选用 MgO、Y₂O₃ 为烧结助剂, 利用水基凝胶注模成型工艺制备高导热氮化硅陶瓷, 为绿色环保的水基工艺成型高导热氮化硅陶瓷探索方向。在实验过程中, 为制备出利于成型的低黏度浆料和高热导率的氮化硅陶瓷, 研究并讨论了 MgO、pH 值、分散剂对浆料流变性的影响, 以及烧结助剂对氮化硅陶瓷热导率和力学性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

原料为日本宇部的高纯氮化硅粉体(SN-E10、 α -Si₃N₄ 含量 $\geq 95\%$, 中位粒径 0.5 μm), 烧结助剂为 MgO(纯度为 98%, 上海麦克林生化科技有限公司)和 Y₂O₃(纯度为 99.9%, 上海麦克林生化科技有限公司)。有机单体为丙烯酰胺(AM, 化学纯), 交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM, 化学纯), 引发剂为过硫酸铵(APS, 化学纯), 催化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED, 化学纯), 溶剂为去离子水, 分散剂为聚丙烯酸铵(PAA-NH₄), 利用四甲基氢氧化铵(TMAOH)调节 pH 值。

将 Si₃N₄、MgO、Y₂O₃ 按不同的质量配比(如表 1 所示)用于之后的研究, 采用水基凝胶注模成型工艺制备高导热氮化硅陶瓷素坯。首先将单体(10%, 基于去离子水的质量)和交联剂(10%, 基于单体质量)溶于去离子水中机械搅拌形成预混液, 加入适量的分散剂和 pH 试剂以调节浆料黏度, 再将配比好的粉末混料和预混液混合(体积固含量为 45%), 放置在行星球磨机上以 300 r/min 的转速球磨 3 h 制备出浆料。在浆料中加入催化剂(0.03%, 基于浆料总质量)和引发剂(0.11%, 基于浆料总质量)均匀搅拌后放

入真空箱中除泡并倒入模具。将模具放置在 60 °C 的空气中 30 min 加速单体聚合, 待浆料固化过后脱模, 将脱模后的坯体放置在室温下干燥并在马弗炉中排胶。脱胶后, 在压力为 260 MPa、保压时间为 120 s 条件下冷等静压处理。最后将素坯试样放入石墨坩埚进行气压烧结, 在氮气气氛下以烧结温度、保温时间分别为 1750 °C、3 h 条件下得到烧结体, 抛光后进行性能表征。

表 1 烧结配方及试样编号

Table 1 Sample number and composition w/%			
Sample No.	Si ₃ N ₄	MgO	Y ₂ O ₃
SN0M5Y	95		5
SN5M0Y	95	5	
SN2M5Y	93	2	5
SN3M5Y	92	3	5
SN4M5Y	91	4	5
SN5M5Y	90	5	5

w—Mass fraction.

1.2 样品表征

利用旋转式数字显示黏度计[NDJ-5(8)S 型, 上海精密仪器仪表有限公司]测试浆料黏度。为探究烧结助剂对浆料的影响, 将混料后的氮化硅陶瓷浆料(5%, 基于去离子水质量)稀释在去离子水中, 取样滴定在导电胶上, 干燥后利用扫描电子显微镜(VEGA3 SBU 型, TESCAN 公司)对陶瓷粉末的微观形貌表征和 X 射线能谱表征。利用核磁共振颗粒表面特性分析仪(PQ001-20-015V 型, 苏州纽迈分析仪器股份有限公司)表征浆料的分散性。在室温下, 利用 Archimedes 排水法测量烧结试样的体积密度。根据 GB/T 6569—2006 标准, 利用液压式万能试验机(WE-100 型, 济南美特斯测试技术有限公司)测量陶瓷的抗弯强度, 试样尺寸为 3.0 mm×4.0 mm×36 mm(跨距为 30 mm), 加载速率为 0.5 mm/min。根据 F2094/F2094M—18 年标准, 利用 Vickers 硬度计(FALCON 600 型, INNOVATEST 公司)测量断裂韧性。根据 ASTM E1461—13 测试标准, 利用激光导热仪(LFA467 型, NETSCH 公司), 在 25 °C 室温下测量氮化硅陶瓷的热扩散系数和比热容来计算热导率, 试样尺寸为 $\phi 12.7 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

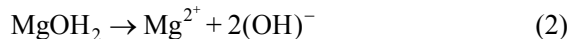
2.1 烧结助剂对氮化硅浆料的影响

在水基凝胶注模成型中, 低黏度的假塑性流体是成型的关键^[16]。添加 Y₂O₃—MgO 烧结助剂的氮化硅浆料因黏度较大而无法成型坯体。为探究其原因,

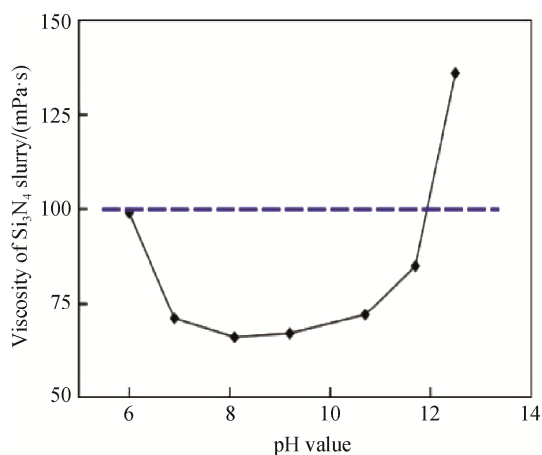
分别研究了仅添加 Y_2O_3 或 MgO 的氮化硅浆料。图 1a 为以 SN0M5Y 为配方的氮化硅陶瓷浆料黏度与 pH 值的关系曲线。水基氮化硅浆料的稳定性可通过静电排斥机理调节^[17], 由图 1a 可以看出: 仅添加 Y_2O_3 时, 在 pH 值为 6~12 范围内浆料黏度始终在蓝色虚线(100 mPa·s)以下。在实验过程中, 配方为 SN5M0Y 的氮化硅浆料在 pH 值为 6~12 范围内无法形成浆料, 无法测其黏度值。

为探究烧结助剂对氮化硅浆料的影响, 分别对 SN0M5Y 和 SN5M5Y 进行取样、观察并分析。图 1b 和图 1c 分别是配方为 SN0M5Y 和 SN5M5Y 的氮化硅浆料 SEM 照片。由图 1b 可见, 浆料中颗粒分

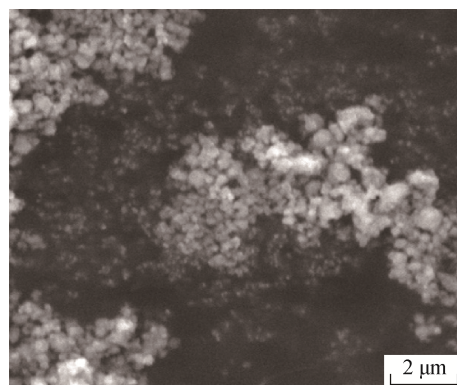
散均匀且无团聚现象, 而由图 1c 可见, 氮化硅浆料中颗粒出现了尺寸较大的团聚。利用 EDS 能谱分析(图 1c 中方框处区域), 由图 1d 可见, 该团聚并非 MgO 形成的自团聚^[18]而是几种颗粒共同形成的团聚。在水中球磨混料时, MgO 会与水反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并解离成 Mg^{2+} (如式 2)。



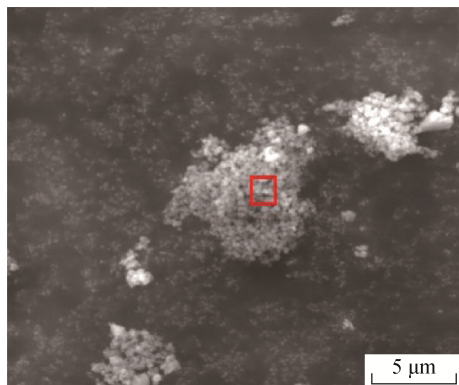
并且由于 MgO 和 Si_3N_4 表面特性不同, 机械混合时两者不仅会与水有作用, 而且也会相互影响。根据离子吸附模型, MgO 的水解产物可能会吸附在氮化硅颗粒表面导致 Zeta 电位下降, 引起颗粒间的团聚, 造成浆料黏度的升高。



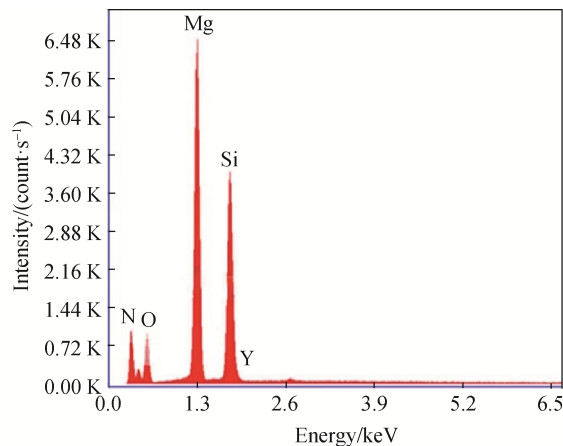
(a) Effects of pH value on the viscosity of SN0M5Y slurry



(b) SEM image of Si_3N_4 slurry without MgO



(c) SEM image of Si_3N_4 slurry with MgO



(d) EDS image of Si_3N_4 slurry with MgO

图 1 烧结助剂对氮化硅浆料的影响

Fig. 1 Effects of sintering additives on Si_3N_4 slurry

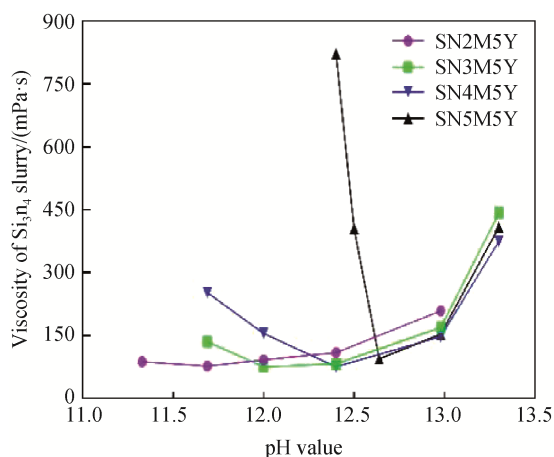
2.2 pH 值对含 MgO 的氮化硅浆料黏度的影响

图 2a 为分散剂含量为 0.1%(质量分数)条件下, 不同 pH 值与不同配方的氮化硅浆料黏度关系曲线。由图 2a 可以看出, 随着 MgO 添加量的增多, 为获得较低黏度的氮化硅浆料需要加入更多的 TMAOH

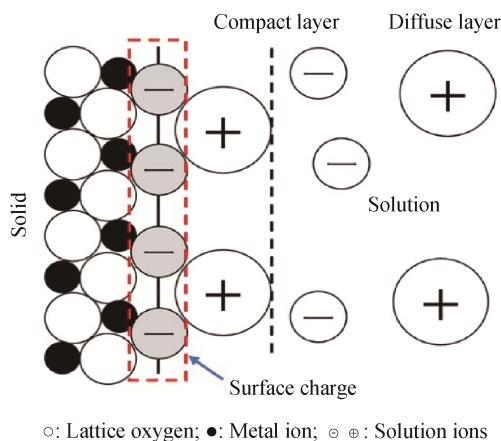
试剂, 并且浆料黏度对 pH 值越来越敏感。

在空气中的氮化硅粉体会形成 1 层 SiO_2 氧化膜, 在水中球磨时会发生水解反应[如式(1)]并生成 $[\text{Si}-\text{OH}]$ 、 $[\text{Si}_2-\text{NH}]$ 、 $[\text{Si}-\text{NH}_2]$ 这 3 种表面基团^[14]。在碱性条件下, 氮化硅颗粒表面基团会吸附溶液中

的 OH^- 使颗粒带负电, 与溶液中的正离子形成双电层(如图 2b), 并通过静电排斥机制影响黏度。随着 MgO 添加量的增多, 更多的 MgO 的水解产物吸附在颗粒表面降低了氮化硅的 Zeta 电位, 造成浆料黏度升高。强碱性的 TMAOH 能够在溶液中电离出 TMA^+ 与 OH^- 。随着 TMAOH 添加量的增多, 溶液中 OH^- 浓度上升, 氮化硅颗粒表面会吸附更多的 OH^- , 使得双电层厚度增大, 提高了颗粒间的静电斥力, 从而使浆料黏度降低。当 TMAOH 添加量继续增多时, 溶液中过量的离子会压缩双电层使 Zeta 电位的绝对值降低^[19], 浆料黏度升高。



(a) Effect of pH value on viscosity of Si_3N_4 slurry



(b) Model of Gouy–Chapman–Stern double electric layer

图 2 pH 对含 MgO 的氮化硅浆料的影响

Fig. 2 Effect of pH on Si_3N_4 slurry with MgO

2.3 低场核磁共振技术分析含 MgO 的氮化硅浆料

为进一步验证 MgO 在浆料中形成团聚造成浆料黏度升高, 设计并调节不同的配方和参数(如表 2), 使用低场核磁共振技术判断添加 MgO 后水基浆料的情况。低场核磁共振技术能够快速、无损地测量横向弛豫时间 T_2 来判断浆料中颗粒的比表面积^[21], 具体如下: 在水基浆料中, 颗粒表面存在吸

附厚度为 L 的吸附水, 吸附水的外层存在自由水。测量颗粒表面吸附水及外层自由水的横向弛豫时间 T_2 可得到平均弛豫速率 R_2 , 其计算公式^[21]为:

$$R_2 = 1/T_2 = P_b R_{2b} + P_f R_{2f} = P_b(R_{2b} - R_{2f}) + R_{2f} \quad (3)$$

其中: P_b 为束缚溶剂的比率; R_{2b} 为束缚溶剂的弛豫率; P_f 为自由溶剂的比率; R_{2f} 为溶剂弛豫率。

低场核磁共振技术测试中的弛豫时间(T_2)与颗粒的比表面积 S_a 的计算公式为:

$$S_a = (R_2 - R_{2f}) / (K_p \cdot \varphi) = (1/T_2 - R_{2f}) / (K_p \cdot \varphi) \quad (4)$$

其中: K_p 为比表面积相对系数; φ 为悬浮颗粒与溶剂的体积比

由此可知, 浆料中颗粒的比表面积 S_a 与弛豫时间 T_2 成反比。图 3 为不同条件下氮化硅浆料的弛豫时间和浆料黏度变化曲线。结合表 2 和图 3 可以看出, 浆料的弛豫时间与黏度测量值的变化保持一致, 即弛豫时间越小, 浆料中颗粒的比表面积越大, 分散性越好, 浆料黏度越低。对比 SN0M5Y-1 和 SN5M5Y-1 可以发现, MgO 的加入使浆料的弛豫时间增长, 表明浆料中颗粒的比表面减小, MgO 在浆料中产生团聚, 使得黏度增大。对比 SN5M5Y-1 和 SN5M5Y-2 可以发现, 当 MgO 添加量为 5% 时, 浆料黏度对 pH 值非常敏感, 较小的 pH 值变化会引起比表面积较大的改变, 使浆料黏度发生较大的起伏。综上, 氮化硅浆料黏度升高是由 MgO 引起团聚导

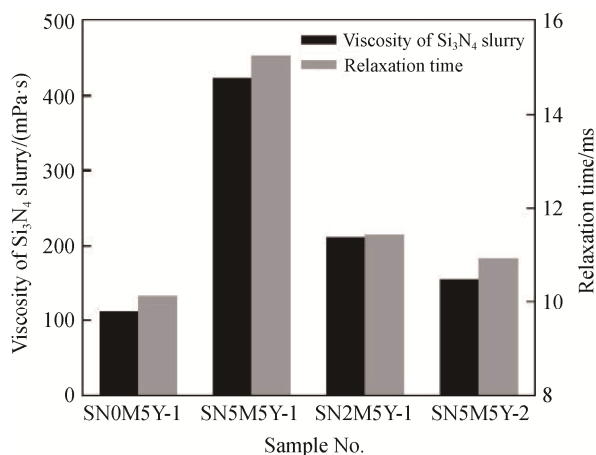


图 3 氮化硅浆料的弛豫时间与黏度关系图

Fig. 3 Image of relaxation time and viscosity of Si_3N_4 slurry

表 2 试样编号及其信息

Table 2 Sample number and information

Sample No.	pH value	w(MgO)/%	Viscosity/(mPa·s)
SN0M5Y-1	12.5		136
SN5M5Y-1	12.5	5	422
SN2M5Y-1	13.0	2	209
SN5M5Y-2	13.0	5	153

致的, 并且当浆料中 MgO 含量较多时, 调节合适的 pH 值对获得低黏度浆料非常关键。

2.4 分散剂对氮化硅浆料流变性的影响

图 4 为分散剂 PAA-NH_4 加入量对氮化硅浆料黏度的影响。由图 4 可以看出, 随着 PAA-NH_4 的添加量增多, 配方为 SN0M5Y 和 SN2M5Y 的浆料黏度均呈现先减小后增大的趋势。水溶性分散剂 PAA-NH_4 是利用静电-空间位阻稳定机制来调节颗粒团聚以降低浆料黏度^[22]。添加适量的 PAA-NH_4 不仅能够充分地包覆氮化硅颗粒阻碍颗粒相互靠近, 而且也会水解成正负离子来提高静电排斥力, 使得浆料黏度最低。当 PAA-NH_4 添加量为粉体质量的 0.08% 时, 2 种配方均获得黏度最低值, 其原因是分散剂添加量取决于粉体粒径^[23]。在粉料质量一定的条件下, 相比质量占比超过 90% 的氮化硅粉体, MgO 加入量较少, 对浆料中粉体的整体粒径影响不大, PAA-NH_4 吸附在颗粒表面的量没有较大的变化, 因此均在图 4 竖线位置处获得黏度最佳值。

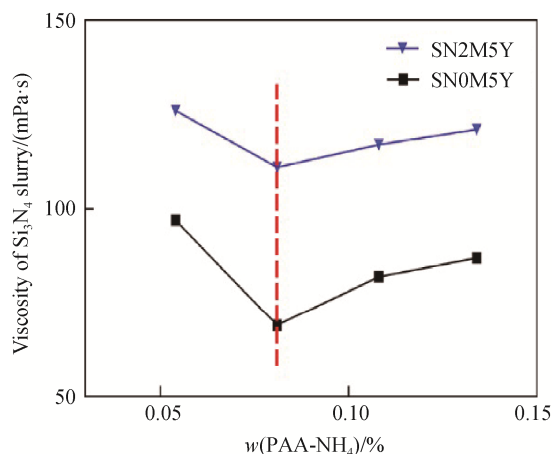


图 4 分散剂的加入量对氮化硅浆料黏度的影响

Fig. 4 Effects of dispersant on Si_3N_4 slurry viscosity

2.5 MgO 对水基成型氮化硅陶瓷力学性能的影响

表 3 为不同配方的氮化硅陶瓷的相对密度及其性能。由表 3 可以看出, 4 组试样的相对密度均在 98.7% 以上, 表明 4 种配方的试样均已烧结致密。同样地, 这 4 种配方的氮化硅陶瓷也表现出较好的力学性能, 其平均抗弯强度在 1 000 MPa 以上, 平均断裂韧性在 $8.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上。氮化硅单独烧结时离子迁移困难, 在烧结过程中需加入烧结助剂与粉体表面的 SiO_2 膜形成液相实现致密化。

图 5 为不同配方氮化硅烧结试样的断口 SEM 照片。由图 5 可以看出, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 已完全转变成轴状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 长轴状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒呈现各向异性的生长, 长轴颗粒相互穿插形成互锁结构, 断裂时裂

纹偏转、分支需要的能量提高。此外, 在氮化硅基体中长轴状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒能够起到类似晶须的作用来增强、增韧氮化硅陶瓷。

表 3 试样编号及其性能

Table 3 Sample number and performance

Sample No.	Porosity/%	Flexure strength/ MPa	Fracture toughness/ ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
SN2M5Y	1.3	1 033(± 86)	8.7(± 0.7)
SN3M5Y	1.0	1 080(± 137)	9.4(± 0.2)
SN4M5Y	0.3	1 090(± 143)	9.8(± 0.3)
SN5M5Y	0.5	1 074(± 93)	9.6(± 0.2)

2.6 MgO 对水基成型氮化硅热导率的影响

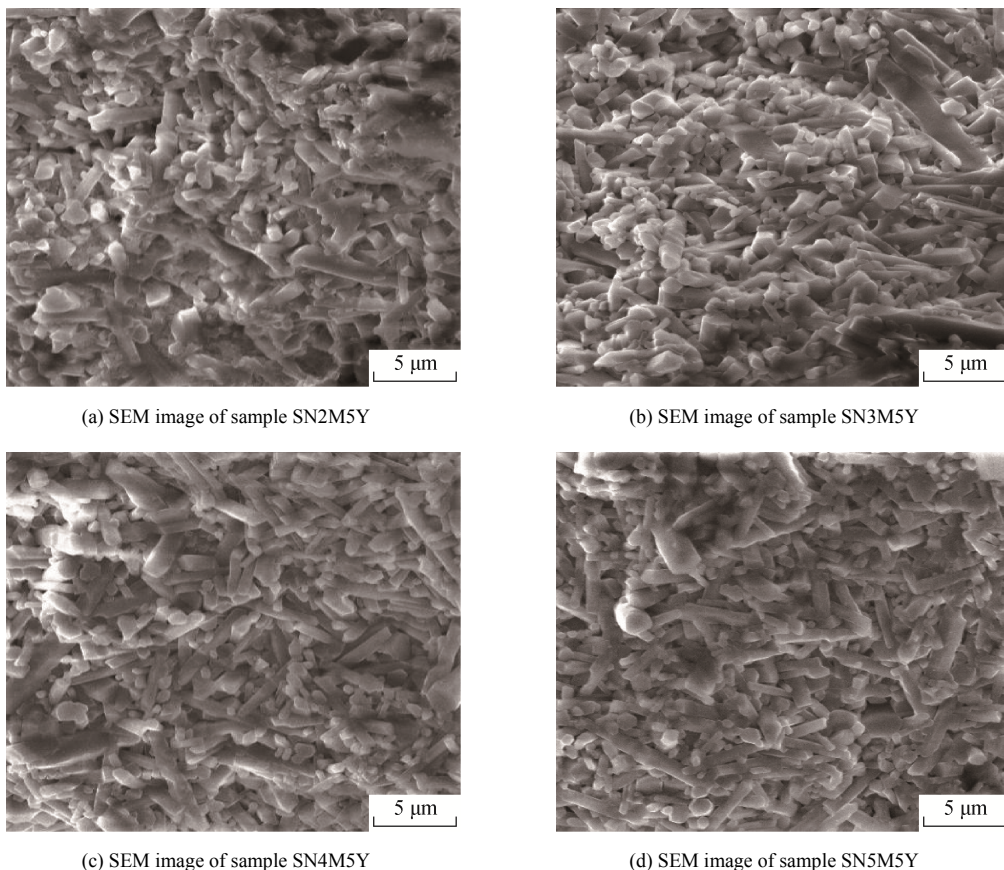
试样的热导率根据热导率公式计算得出:

$$K = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$$

其中: α 为热扩散系数; ρ 为试样密度; C_p 为试样比热容。

图 6 为添加不同比重烧结助剂的氮化硅陶瓷的热导率。由图 6 可以看出, 在烧结温度为 $1\,750\,^\circ\text{C}$ 时, 氮化硅陶瓷的热导率随着 MgO 添加量的提高而逐渐提升, 其中, SN5M5Y 的热导率最高达到了 $66.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。氮化硅陶瓷的导热机制主要为声子传热, 当内部存在缺陷时, 声子在传热过程中散射严重, 会极大地影响氮化硅陶瓷的热导率。文献[24]研究表明, 烧结温度为 $1\,750\,^\circ\text{C}$ 时, 非水基成型的氮化硅陶瓷热导率随烧结助剂含量升高而下降, 过量的 MgO 会造成玻璃相含量增多、晶粒桥连和显微气孔增加等问题, 从而使热导率降低。在 $1\,750\,^\circ\text{C}$ 的烧结温度下, 加入的 MgO 较多但热导率并未下降, 可能是相对非水基成型, 水基成型过程中氮化硅水解造成试样内部 SiO_2 含量升高, 并且随 MgO 含量增加, 试样内部生成了更多的低黏度液相, 加速了 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的转变, 促进了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 生长发育, 氮化硅陶瓷的热导率也随之得到提高^[10, 24-26]。

目前, 商用高导热氮化硅陶瓷产品的热导率在 $80\sim 95 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[10]。为进一步提高热导率, 通过添加 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须(10%, 基于粉料质量)、提高烧结温度至 $1\,850\,^\circ\text{C}$ 等方式制备了抗弯强度为 945 MPa, 断裂韧性为 $8.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 热导率为 $83.7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的氮化硅陶瓷^[28], 满足商用高导热氮化硅陶瓷材料的要求。添加 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须一方面能够促进晶型转变使晶粒生长更充分; 另一方面在晶粒生长过程中, 反复的溶解沉淀会析出杂质起到净化晶格的作用^[27], 从而提高热导率。该实验初步验证了水基凝胶注模成型工艺制备高导热氮化硅陶瓷的技术路线是可行的。



(a) SEM image of sample SN2M5Y

(b) SEM image of sample SN3M5Y

(c) SEM image of sample SN4M5Y

(d) SEM image of sample SN5M5Y

图 5 不同配方氮化硅烧结试样的 SEM 照片

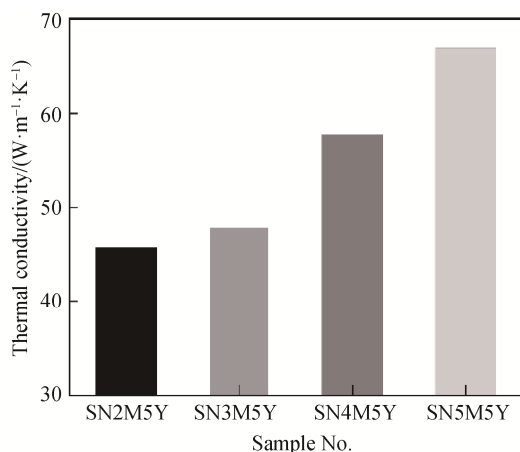
Fig. 5 SEM images of sintered Si_3N_4 with different composition

图 6 不同配方的氮化硅陶瓷试样热导率

Fig. 6 Thermal conductivity of Si_3N_4 ceramic samples with different composition

3 结论

1) 以氮化硅(SN-E10、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量 $\geq 95\%$ ，中位粒径 $0.5\ \mu\text{m}$)为原料， MgO 、 Y_2O_3 为烧结助剂，通过添加 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须、提高烧结温度等方式制备了抗弯强度为 $945\ \text{MPa}$ ，断裂韧性为 $8.4\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，热导率为 $83.7\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的氮化硅陶瓷，证明水基凝胶注模制备高导热氮化硅陶瓷是可行的。

2) MgO 会引起浆料中颗粒团聚导致黏度上升。当浆料中 MgO 含量较多时，氮化硅浆料黏度对 pH 值越来越敏感。调节分散剂添加量为 0.08% ，并根据 MgO 加入量调节相应的 pH 值能够获得低黏度的陶瓷浆料。

3) 在水基成型过程中，氮化硅水解使试样中的 SiO_2 含量增多，并且随着 MgO 添加量增多，在烧结过程中试样内部会生成更多的低黏度液相，使得晶粒发育更完善，更易获得气孔率低、力学性能和热导率较高的氮化硅陶瓷。

参考文献:

- [1] 郭伟明, 谭大旺, 王宏建, 等. 含 $\text{MgO-Gd}_2\text{O}_3/\text{Lu}_2\text{O}_3$ 烧结助剂的 Si_3N_4 陶瓷刀具的切削性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(6): 836–840. GUO Weiming, TAN Dawang, WANG Hongjian, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(6): 836–840.
- [2] 李红涛, 王昆平, 于琦, 等. 不同烧结方式对氮化硅陶瓷球综合性能的影响[J]. 轴承, 2020, 63(12): 22–24. LI Hongtao, WANG Kunping, YU Qi, et al. Bearing (in Chinese), 2020, 63(12): 22–24.
- [3] 郑戡, 童亚琦, 张伟儒. 高导热氮化硅陶瓷基板材料研究现状[J]. 真空电子技术, 2018, 60(4): 13–17. ZHENG Yu, TONG Yaqi, ZHANG Weiru. Vacuum Electronics (in Chinese), 2018, 60(4): 13–17.

- [4] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si₃N₄ ceramics through improved processing[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1995, 16(4): 475–478.
- [5] ZHOU Y, HYUGA H, KUSAND D, et al. A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity[J]. Adv Mater, 2011, 23(39): 4563–4567.
- [6] 张景贤, 段于森, 江东亮, 等. 高导热 Si₃N₄ 陶瓷基片材料的制备研究[J]. 真空电子技术, 2016, 58(5): 7–10.
ZHANG Jingxian, DUAN Yusen, JIANG Dongliang, et al. Vacuum Electronics (in Chinese), 2016, 58(5): 7–10.
- [7] DUAN Y, ZHANG J, LI X, et al. High thermal conductivity silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with ternary sintering additives[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2019, 16(4): 1399–1406.
- [8] WANG W, YAO D, LIANG H, et al. Effect of the binary nonoxide additives on the densification behavior and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(10): 5891–5899.
- [9] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, et al. Thermal conductivity of β -Si₃N₄: II, effect of lattice oxygen[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(8): 1985–1992.
- [10] 刘剑, 谢志鹏, 肖志才, 等. 烧结助剂对氮化硅陶瓷热导率和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 1865–1871.
LIU Jian, XIE Zhipeng, XIAO Zhicai, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(12): 1865–1871.
- [11] 李聪, 张博, 胡加斌, 等. MgSiN₂-Y₂O₃ 复合烧结助剂对 Si₃N₄ 陶瓷力学及导热性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2556–2562.
LI Cong, ZHANG Bo, HU Jiabin, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2556–2562.
- [12] 王峰, 谢志鹏, 贾翠, 等. 高性能氮化硅陶瓷凝胶注模成型的研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(3): 743–747.
WANG Feng, XIE Zhipeng, JIA Cui, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2011, 40(3): 743–747.
- [13] 许兴利, 马利国, 代建清, 等. 凝胶注模 Si₃N₄ 陶瓷的力学性能与显微结构[J]. 材料工程, 2001, 1(3): 35–36, 48.
XU Xingli, MA Ligu, DAI Jianqing, et al. J Mater Eng (in Chinese), 2001, 1(3): 35–36, 48.
- [14] KULIG M, GREIL P. Surface chemistry and suspension stability of oxide-nitride powder mixtures[J]. J Mater Sci, 1991, 26(1): 216–224.
- [15] YOKOTA H, ABE H, IBUKIYAMA M. Effect of lattice defects on the thermal conductivity of β -Si₃N₄[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23(10): 1751–1759.
- [16] MARIE J, BOURRET J, GEFFROY P M, et al. Eco-friendly alumina suspensions for tape-casting process[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(16): 5239–5248.
- [17] GREIL P. Processing of silicon nitride ceramics[J]. Mater Sci Eng A, 1989, 109(3): 27–35.
- [18] 卢婷, 骆兵, 韩绍娟, 等. 高致密氧化镁陶瓷的凝胶注模成型[J]. 大连工业大学学报, 2012, 31(4): 283–287.
LU Ting, LUO Bing, HAN Shaojuan, et al. J Dalian Polytech Univ (in Chinese), 2012, 31(4): 283–287.
- [19] TAN Q, ZHANG Z, TANG Z, et al. Rheological properties of nanometer tetragonal polycrystal zirconia slurries for aqueous gel tape casting process[J]. Mater Lett, 2003, 57(16–17): 2375–2381.
- [20] HACKLEY V A, MALGHAN S G. The surface chemistry of silicon nitride powder in the presence of dissolved ions[J]. J Mater Sci, 1994, 29(17): 4420–4430.
- [21] 上海纽迈电子科技有限公司. 悬浮体系中颗粒物比表面积的测试方法[P]. CN Patent, 201610383608. 3, 2016–06–02.
Shang Hai Niumai Electronic Technology Co. Ltd, Suspension system the particulate matter in the specific surface area of the test method (in Chinese). CN Patent, 201610383608. 3, 2016–06–02.
- [22] LAARZ E, BERGSTROM L. The effect of anionic polyelectrolytes on the properties of aqueous silicon nitride suspensions[J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(4): 431–440.
- [23] OMATETE O O, JANNEY M A, NUNN S D. Gelcasting: From laboratory development toward industrial production[J]. J Eur Ceram Soc, 1995, 17(2–3): 407–413.
- [24] 林森. 高导热氮化硅陶瓷制备及性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
LIN Sen. Fabrication and properties of silicon nitride ceramic with high thermal conductivity (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [25] M. V. 斯温. 陶瓷的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 122–124.
- [26] ZIEGLER G, HASSELMAN D. Effect of phase composition and microstructure on the thermal diffusivity of silicon nitride[J]. J Mater Sci, 1981, 16(2): 495–503.
- [27] FURUYA K, MUNAKATA F, MATSUO K, et al. Microstructural control of β -silicon nitride ceramics to improve thermal conductivity[J]. J Therm Anal Calorim, 2002, 69(3): 873–879.
- [28] 田云龙. 水基凝胶注模制备高导热氮化硅陶瓷的研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2022.
TIAN Yunlong. Preparation of high thermal conductivity silicon nitride ceramic by aqueous gel-casting (in Chinese, dissertation). Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology Group, 2022.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



田云龙 上海材料研究所工程硕士研究生, 研究方向为先进陶瓷材料。所在课题组研究方向包括: 高导热氮化硅陶瓷材料的制备及应用; 深海耐压及浮力材料研究; 陶瓷人工髋关节。



张培志 1983 年 7 月毕业于山东建筑材料工业学院。现任上海材料研究所粉体材料部主任、教授级高级工程师、硕士生导师。曾获国务院特殊津贴专家、上海市优秀技术带头人称号。先后完成国家 863、军工、国家重点研发、上海市重大项目等多项科研任务; 主要研究方向先进陶瓷材料及其制备技术的研究与开发。