

结构功能一体化的高性能陶瓷材料的研究与开发

江东亮

(高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

[摘要] 从当前新材料的开发和材料科学发展向多功能、小型化、复合化、低成本制备等要求出发, 并就现有高性能陶瓷材料的基本性能和材料制备工艺上的优缺点进行了分析; 简要介绍了碳化硅(SiC)陶瓷、添加Nd的钕铝石榴子石(Nd-YAG)陶瓷、掺有稀土的氮化硅(RE-Si₃N₄)陶瓷等几种具有结构和功能一体化高性能陶瓷材料的优良性能, 可能的应用以及目前存在的问题, 特别是在基础研究和制备科学上今后应予以关注的方面。

[关键词] 结构和功能一体化; 高性能陶瓷; 碳化硅; Nd-YAG; RE-Si₃N₄

[中图分类号] TM28 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2003)01-0035-05

1 引言

具有优良的力学、化学、电性、光性和热性能的材料永远是近代工业和高技术产业研究和发 展所追求的。为了成功地经济应用, 这些材料应能在无任何限制条件下加以利用; 应具备相对简便的制造工艺, 且具有高可靠性、长寿命、低成本等优点, 遗憾的是, 至今大部分材料并不能满足上述一系列要求。

与金属、高分子材料相比, 先进陶瓷具有耐热、耐腐蚀、高温高强度等优点, 以Al₂O₃为代表的氧化物, 由于具有优良的力学、化学、绝缘性及透光性, 使其在工业上获得广泛应用, 成为这类材料的佼佼者。近年来光通信技术的迅猛发展, 作为光纤的接插件和套管的ZrO₂材料有较大的市场外, 其它已知的氧化物材料可能具有独特的光性、磁性、热性或电性, 尽管其某一性能是十分优良的, 而且也是高新技术领域中不可缺少的材料, 但由于单一性能的局限或应用面较窄而很难形成大的产业。

近年来, 陶瓷研究的一个重要方向是不断探索新功能, 多功能, 特别是具有结构功能一体化的材

料以及与之相应的先进工艺^[2]。现就SiC, Nd-YAG和RE-Si₃N₄等具有结构功能一体化的陶瓷材料做简单介绍。

2 碳化硅材料

从19世纪初碳化硅被首次合成以来, 作为碳化物的代表, 由于其结构和化学键的特殊性, 碳化硅材料受到人们广泛关注^[1,2]。由于它是以共价键结合为主的材料, 因此它具有相当优良的力学(高强、高硬度、耐磨损)、化学(耐酸、碱腐蚀)、热学(高热导、无熔点, 分解温度>2600℃)及电学(从绝缘、半导到导体可通过渗杂来调节)性能, 同时又具有耐辐照和吸波等特性, 又由于它的晶体结构是以SiC₄和CSi₄配位四面体为基本结构单元, 根据四面体排列可以形成一系列多型结构, 从立方、六方到菱方晶系。

碳化硅材料从结构分, 有单晶体和多晶体(陶瓷); 从三维形貌分, 有一维晶须、纤维、二维薄膜和三维块体材料; 从组成分, 则从单相SiC材料到多相和复合SiCf/SiC, SiCw/SiC, SiCp/SiC(f, w, p分别代表纤维、晶须和粒子)材料。由于多相复合材料有高的比强度、抗热震性、高的分解温

度、耐辐照、吸波和耐烧蚀性等特性,成为当前高技术领域和国防工业上不可缺少的材料,被大量用于航空发动机、火箭和导弹的燃烧室、喷管、防热罩、核聚变反应堆抗辐照材料,隐身飞机的吸波材料等等。

单晶硅作为微电子工业的基础材料广泛应用于各个高技术领域,但其最大的缺点是当使用温度大于150℃时,特别对大功率半导体器件,将造成电路失效。而使其应用受到限制。单晶SiC与半导体硅相比,有如下优点^[1,3]:

禁带宽2倍,饱和电子迁移率高1~2倍,击穿电场高5~7倍,热导高2倍,硬度大2倍,抗辐射能力强1~2个数量级,介电常数要低20%,因此,非常适合制备在高温、强辐照、耐腐蚀、耐磨损等极端条件下工作的电子器件,特别是大功率、高频器件。由于单晶SiC的热导好,同样功率的器件其芯片面积仅为硅片的1/20(对器件的小型化十分有利)。是最重要的耐高温半导体材料,世界各国均把它列入第三代半导体材料而展开广泛的研究和开发。目前虽已经开始产业化但仅为小尺寸($d=50\sim 80\text{ mm}$)的晶体,更重要的是在性能方面(均匀性差、缺陷密度高)仍满足不了器件的应用需求。

半导体有第一代半导体(Si, Ge)、第二代半导体(GaAs, InAs)和第三代半导体(GaN, SiC)。

第三代半导体的禁带比前面二代宽得多,而SiC的热导又比GaN高2倍。

由于SiC晶体的质量目前还满足不了器件的要求,因此SiC薄膜的外延生长技术受到广泛重视^[3],SiC薄膜可以用化学气相沉积(CVD),分子束外延(MBE),液相外延(LPE),气相外延(VPE),溅射(sputtering),激光诱导(laser induce)等方法来制备。主要的外延生长方法是CVD,MBE及LPE。CVD法生长温度较低,容易控制和规模生产,产品也较均匀。基体可以用硅或碳化硅。目前SiC薄膜主要应用有功能半导体器件,耐热抗氧化涂层,高反射率镜面材料。

多晶SiC陶瓷除了大量用作耐磨材料、发热元件、高温部件、半导体Si处理的各种附件、支架等,是陶瓷材料中市场化占有率列第二位,仅次于Al₂O₃的最重要材料。又由于它的低密度($< 3.2\text{ g/cm}^3$)、高刚度和化学稳定性,利用其光学性能,作为卫星和预警飞机对地空间详查相机用的反射镜材料。强激光反射镜材料近年来受到空间科学技术和国防新技术的关注,正成为该领域的重要支撑材料。表1和表2分别列出了部分备选材料的性能比较和最有希望的二种作为反射镜材料(碳化硅和熔融石英)的性能对比。特别是大尺寸的镜面对材料的刚性要求非常严格,任何变形均将影响测试精度。碳化硅的高强度和刚性在这一点上明显优于熔融石英。此外碳化硅的热导和热扩散系数均优于熔融石英。当然在小尺寸方面,熔融石英仍有一定的优势。图1是一种轻量化结构设计的碳化硅反射镜示意。

表1 部分备选材料的热性能及品质因素

Table 1 Thermal properties and quality factors of partly candidates materials

性能	热膨胀系数(α)	热传导系数(κ)	比热容(c_p) /	热扩散		
	$/10^{-6}\text{K}^{-1}$	$/\text{W}(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	$\text{W}\cdot\text{s}(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	$\text{D}/10^{-6}\cdot\text{m}^2(\text{s})^{-1}$	$\alpha/\kappa,(\text{mm}\cdot\text{w})$	$\alpha/\text{D},\text{s}(\text{m}^2\cdot\text{K})^{-1}$
追求值	小	大	大	大	小	小
熔融石英	0.5	1.4	750	0.85	0.36	0.59
ULE玻璃	0.03	1.31	766	0.78	0.02	0.04
零膨胀玻璃	0.05	1.64	821	0.77	0.03	0.07
Be	11.4	216	1925	57.2	0.05	0.2
SiC	4.0~4.5	155~300	650~733	74.5~128	0.015~0.03	0.03~0.06
C/SiC	3.0~4.0	198	700	74.2	~0.02	~0.05

至于碳化硅基复合材料则更是国防、空间技术应用的關鍵材料。由于其比刚度、比强度、耐温、耐烧蚀、耐辐照等性能均优于其它类型复合材料,一直是国际上关注的焦点。特别是低成本均匀高质

量的晶须、纤维的合成,及其表面改性到三维编织SiC/SiCf复合材料的CVD、CVI制备科学均是当前研究的重点^[4]。表3分别列出和复合材料的性能比较,显然SiC纤维增强SiC复合材料的性能更

表 2 碳化硅陶瓷与熔融石英性能比较

Table 2 Properties comparison of Silicon Carbide ceramics and fused quartz

性能参数	熔融石英	碳化硅陶瓷
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.2~2.6	3.2
弹性模量/GPa	60	300
抗弯强度/MPa	45	400
断裂韧性/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$	1.0	4.0
热膨胀系数/ $(10^{-6}\cdot\text{K}^{-1})$	0.5	4.7
热导率/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	0.865	70~100

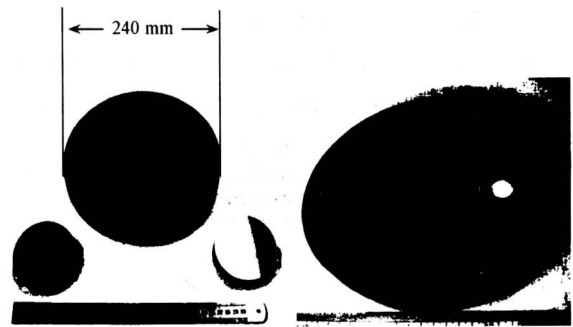


图 1 一种轻量化结构设计的碳化硅反射镜
Fig.1 Silicon Carbide refractive mirror designed by lightness structure

胜一筹，因此制造优良的 SiC 纤维是十分关键的。

此外，随着冶金、能源、交通和环境保护等领域的发展，多孔碳化硅陶瓷日益受到人们关注，作为精密铸造、烟气过滤、脱硫、柴油机尾气处理等

都需要用多孔陶瓷。碳化硅作为新一代多孔陶瓷它比堇青石陶瓷在高温性能方面更优越。表 4 列出了二种多孔材料的性能对比。

表 3 C/SiC 和 SiC/SiC 复合材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of C/SiC and SiC/SiC composites

复合材料	弯曲强度/MPa		抗拉强度/MPa	剪切强度/MPa	断裂韧性/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$	断裂功/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\text{K}/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
	室温	1300℃					
C/SiC	460	447	323	45.3	20.0	10	61.5
SiC/SiC	860	1010	551	67.5	30.2	28.1	56.0

表 4 碳化硅和堇青石的性能比较

Table 4 The comparison of properties between SiC and cordierite

性能	碳化硅	堇青石	备注
弯曲强度/MPa	40	2.8	
耐压强度/MPa			
A 轴	6	(0.5)	
B 轴	5	(0.11)	
C 轴	1.5	(0.11)	
弹性模量/GPa	48	(30)	
质量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	750		
热传导/ $\text{w}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$			
(25℃)	73	(2)	
(1 000℃)	19	(2)	
热膨胀系数	轴向/℃	4×10^{-6}	0.33×10^{-6}
	径向/℃		0.58×10^{-6}

综上所述，碳化硅材料的各种独特性能，特别是在许多场合下，它的结构-功能一体化性能是其它材料所不能比拟的，因此它受到各国材料学家广泛注目就不足为奇了。但是要获得这种理想性能且

结构优化的材料，还需依赖于廉价、简便、可靠、均匀的制造工艺，而这一点目前仍旧困扰着材料科学界。例如满足少缺陷、性能均匀的大尺寸单晶 SiC 的生长技术，满足光学镜面要求高致密材料的制备，三维复合材料快速致密化的 CVI 工艺，均匀大尺寸等结构形状复杂的多晶陶瓷的近净成型工艺和精密加工技术等等始终是材料科学的难点。如果能在制备科学上加以突破，那末不光是碳化硅多功能材料（结构-功能一体化材料）将获得广泛应用。也将为其它无机非金属结构-功能一体化材料的研究和开发积累十分有用的基础知识和制备科学技术。

3 Nd-YAG 陶瓷

有可能作为强激光应用的 Nd-YAG 激光陶瓷，传统激光材料主要是采用晶体和玻璃，并认为陶瓷由于存在大量晶界和气孔，不可能作为激光材料。但是作为激光晶体的 Nd-YAG 也存在生长温度高（2 000℃），周期长（1000~3000 h），成品率低，且 Nd 的固容量仅为 1%。近年来，随着研究的

深入,发现添加 Nd 的 YAG 陶瓷同样具有激光性能,而且 Nd 的添加量可以 >1%。目前已能获得平均晶粒尺寸为 50 μm 和相对密度 99.9999% 的激光

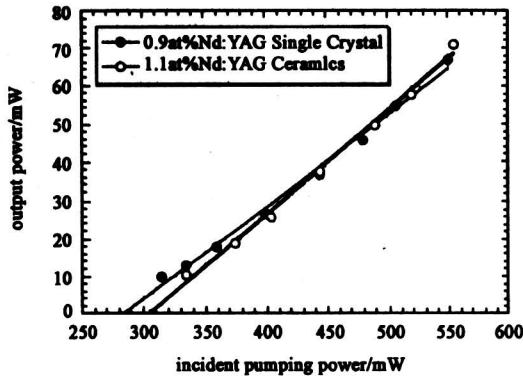


图2 掺 Nd 的 YAG 陶瓷与单晶激发后激光输出和能量输入关系

Fig.2 Laser output vs input energy for 0.9at% Nd-YAG single crystal and 1.1 at% Nd-YAG ceramics excited by diode laser

陶瓷,其激光性能与激光晶体接近^[5,6] (见图2),激光功率是单晶的4倍(图3),因此 Nd-YAG 陶瓷有可能作为高能、高效激光材料。

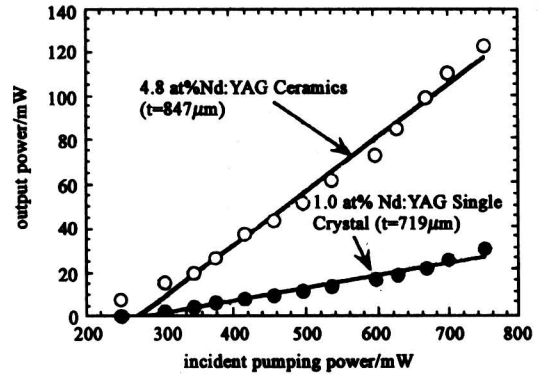


图3 掺 Nd 的 YAG 陶瓷与单晶激光性能比较

Fig.3 Microchip laser characteristics for 1.0at% Nd-YAG single crystal and Nd heavily doped YAG ceramics

4 RE (稀土) - Sialon (赛隆) 透明陶瓷

Sialon 陶瓷是存在于 Si-Al-O-N 和相关系统中物相的简称。它具有优良的力学性能,是重要的高温结构材料之一。最近,我们通过添加稀土元

素并采用热压工艺,获得透明材料。经过测试发现该材料在红外区或透过率达到 80% 以上(波长 3~5 μm 范围)*。RE-Sialon 透明陶瓷与目前广泛应用的硫化锌红外材料相比(表5),在某些性能方面特别是在力学性能上明显优于硫化锌。有可能作为新一代红外材料应用。

表5 几种红外材料的性能比较

Table 5 Properties comparison of several kind of infra-red materials

材料	ZnS	ZnSe	Al ₂ O ₃ (Sapphire)	RE-Si ₃ N ₄
透过范围/cm ⁻¹	17 000~950	20 000~650	0.17~6.5 μm	3~5 μm
密度/g·cm ⁻³	4.08	5.27	3.98	3.6
硬度(knoop)/kg·mm ⁻²	354	150	1 370	1 400~1 500
弯曲强度/MPa	脆	脆	300	300~400
材料被何种溶剂浸蚀	酸	酸, 强碱	强碱	好
折射指数	2.2	2.4	1.8	>2.5
热导率/W·(mK) ⁻¹	27 (300K)	19	35.1 (300K)	

5 若干基础研究和制备科学问题

5.1 对于碳化硅材料应予关注的几个方面

5.1.1 针对单晶 SiC 应重点发展具有中国特色的单晶 SiC 生长工艺技术,包括晶种的提纯和生长

过程中晶面的选择以及影响晶体生长的各种因素的调控。

5.1.2 针对多晶 SiC 陶瓷 以空间详查相机用

* 刘茜,私人通信

(轻量化结构) 反射镜为对象, 采用以湿法成型为主的成型技术; 通过胶体化学、有机化学与无机化学学科交叉发展化学诱导直接凝固技术, 为复杂形状制品提供近净成型制备的科学依据。同时需解决高致密材料 (相对密度 > 99% 以上) 和复杂结构部件的烧结技术, 高硬度大尺寸部件精密加工和光学镜面抛光技术。

发展表面 CVD 涂层技术和 CVI 渗入技术, 为反射镜表面涂膜, 同时为 SiC/SiCf 三维复合材料致密化提供表面改性和改善结合强度的有效途径。

5.2 对于 Nd - YAG 激光陶瓷和 RE - Si₃N₄ 红外陶瓷

稀土与基体材料之间的均匀分布技术, 陶瓷最终气孔的排除是达到完全致密化和透明陶瓷的基本要求, 因此必须严格控制烧给过程中的晶粒生长; 研究结构组成、稀土掺杂量与材料的光、电功能和材料力学性能之间的相互关系。

此外进一步加强计算科学与材料科学的结合, 为制备科学的理论模型建立和自动化结构调控奠定

基础。

参考文献

- [1] 井關孝喜. SiC 材料の開発と特徴[A]. 日本学术振兴会第 124 委员会编. SiC 系セラミクス新材料最近の展开[C], 2001. 2
- [2] 江东亮. 高性能陶瓷的结构设计和相应的制备科学[J], 稀有金属材料与工程, 2001, 30(11, 增刊): 344
- [3] 陶长远, 刘达清. 碳化硅薄膜很优秀[N]. 科技日报, 2002 - 01 - 07
- [4] Naslain R R. Processing of ceramic matrix composites [A]. Nihara K, Nakano K, Sekino Y, et al. High Temperature Ceramic Matrix Composites III, CSJ series [M], Switzerland: Trans Tech Publication Ltd, 1999
- [5] Lu Jianren. Mahendra Prabhu. Xu Jianqiu, et al. Highly efficient 2% Nd-yttrium aluminum garnet ceramic laser[J]. Applied physics lett, 2000, 27(23): 3707~3709
- [6] Akio Ikesue, Polycrystalline Nd - YAG ceramics lasers [J]. Optical Materials, 2002, (19): 183~187

Research and Development of High Performance Ceramics With Structural and Functional Properties Combined

Jiang Dongliang

(The state key lab of High Performance Ceramics and Superfine Structure,
Shanghai Institute of Ceramics, CAS, Shanghai 200050, China)

[Abstract] This paper introduces some developing trends of new materials and material sciences, such as multifunction, composite, miniaturization, low cost manufacturing and analyses the basic properties and problems of processing of high performance ceramics nowadays. The paper briefly describes some special properties, possible application fields and mass production problems of ceramics with structural and functional properties combined, such as silicon carbide, Nd doped YAG, and Sialon with rare-earth elements added. Finally, proposed several topics (including processing sciences) of such kind of multifunction materials for future research and developing.

[Key words] structural and functional properties combined; high performance ceramics; SiC; Nd - YAG; RE - Si₃N₄