



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110483091 B

(45) 授权公告日 2021.07.13

(21) 申请号 201910908744.6

C04B 38/00 (2006.01)

(22) 申请日 2019.09.25

C04B 35/584 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 李贵佳

申请公布号 CN 110483091 A

(43) 申请公布日 2019.11.22

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72) 发明人 叶枫 金义程 叶健 张标 刘强  
高晔

(74) 专利代理机构 北京君恒知识产权代理有限  
公司 11466

代理人 余威

(51) Int. Cl.

C04B 37/00 (2006.01)

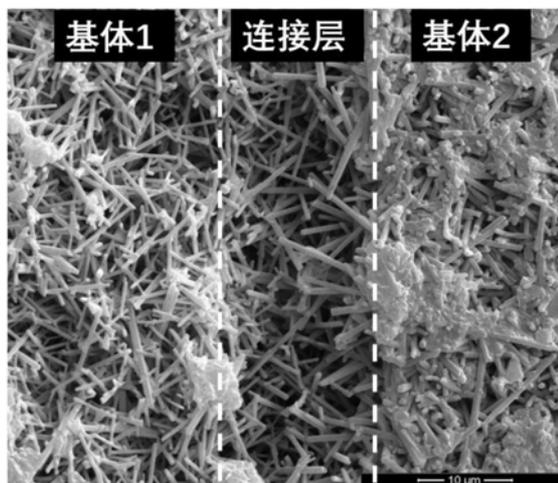
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法

(57) 摘要

本发明涉及氮化硅陶瓷烧结领域,更具体的说是一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,包括多孔氮化硅基体I、连接层和多孔氮化硅基体II,所述连接层通过烧结将多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II相互连接,连接层生长依附于两侧的多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II,生长后的连接层相互穿插桥接两侧的多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II;可以实现多孔氮化硅陶瓷间的烧结连接,连接层的氮化硅晶粒依附于两侧待连接的多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II生长,而非基于连接层单独生长,因此连接层在烧结过程中未产生明显的收缩,有效解决了连接层因烧结收缩过大而开裂的问题。



1. 一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,包括多孔氮化硅基体I (1)、连接层和多孔氮化硅基体II (2),其特征在于:所述连接层通过烧结将多孔氮化硅基体I (1)和多孔氮化硅基体II (2)相互连接,连接层生长依附于两侧的多孔氮化硅基体I (1)和多孔氮化硅基体II (2),生长后的连接层相互穿插桥接两侧的多孔氮化硅基体I (1)和多孔氮化硅基体II (2);

所述连接层由A-B-A三层原料叠压组成或流延工艺制备而成,采用叠压工艺时,其中两侧的连接层A层由陶瓷粉体A制成,陶瓷粉体A由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和烧结助剂组成,其中位于中间的连接层B层由陶瓷粉体B制成,陶瓷粉体B由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 组成;

所述两侧A层内烧结助剂和 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的质量比为1:9~19;

所述烧结助剂由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体组成, $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为1:0.6~0.8;

采用流延工艺制备而成时,具体制备工艺包括如下步骤:

步骤一:将去离子水、陶瓷粉体A和分散剂球磨混合制备成混合浆料A;

步骤二:将去离子水、陶瓷粉体B和分散剂球磨混合制备成混合浆料B;

步骤三:混合浆料A和混合浆料B中分别加入粘结剂、增塑剂,继续混合分别得到流延浆料A和流延浆料B;

步骤四:流延浆料A和流延浆料B在真空环境下除泡后,倾倒在离型膜上进行流延成型,将流延后的浆料在室温下进行自然干燥,然后从离型膜上剥离,分别得到连接层A层的生坯和连接层B层的生坯。

2. 根据权利要求1所述的一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,其特征在于:所述粘结剂为聚乙烯醇或丙烯酸乳液中,陶瓷粉体与粘接剂的质量比为1:0.004~0.008,增塑剂为甘油和聚乙二醇中的一种或两种,陶瓷粉体与增塑剂的质量比为1:0.008~0.016。

3. 根据权利要求1至2任一项所述的一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,其特征在于:所述多孔氮化硅基体I (1)和多孔氮化硅基体II (2)的基体表面均需用砂纸抛光,抛光后用超声清洗并干燥。

4. 根据权利要求1至3任一项所述的一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,其特征在于:在烧结连接前将多孔氮化硅基体I (1)、连接层和多孔氮化硅基体II (2)按照多孔氮化硅基体I (1)-连接层-多孔氮化硅基体II (2)的顺序叠放并在空气中排胶。

5. 根据权利要求1至4任一项所述的一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,其特征在于:所述烧结为气压烧结,烧结温度为1700~1850 $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为0.5~3小时,氮气压力为0.4~1MPa。

6. 根据权利要求5所述的一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,其特征在于:所述烧结时需多孔氮化硅基体I (1)和多孔氮化硅基体II (2)上施加0.5~4MPa的压力。

## 一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及氮化硅陶瓷烧结领域,更具体的说是一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法。

### 背景技术

[0002] 氮化硅陶瓷具有高强度、高韧性、低热膨胀系数及良好的高温稳定性,在超高速飞行器天线罩领域有广阔的应用前景。航天飞行器天线罩的主要功能是承载、隔热、导流和透波等。致密氮化硅陶瓷的介电常数偏高7~8.5,不能满足天线罩透波的需求,因此需要将氮化硅陶瓷多孔化以降低其介电常数。单一气孔率的氮化硅陶瓷很难同时实现承载和隔热的功能,较为可行的方法是制备高/低气孔率的多孔氮化硅陶瓷,其低气孔层负责承载而高气孔层负责隔热。制备梯度孔结构还可提高陶瓷材料的抗热震性能,进一步提高天线罩的可靠性。此外,将不同气孔率的氮化硅陶瓷按一定方式连接,还可实现天线罩的宽频透波。

[0003] 由于两侧基体气孔率的差异,连接层会存在较大的内应力,易使陶瓷的连接处开裂。连接层的陶瓷直接烧结也会发生较大的收缩,进一步增大连接界面的内应力,较大的应力甚至会直接破坏高气孔的氮化硅基体。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,可以解决连接层因烧结收缩过大而开裂的问题。

[0005] 本发明的目的通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,包括多孔氮化硅基体I、连接层和多孔氮化硅基体II,所述连接层通过烧结将多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II相互连接,连接层生长依附于两侧的多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II,生长后的连接层相互穿插桥接两侧的多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II。

[0007] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,所述连接层由A-B-A三层原料叠压组成,其中两侧的连接层A层由陶瓷粉体A制成,陶瓷粉体A由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和烧结助剂组成,其中位于中间的连接层B层由陶瓷粉体B制成,陶瓷粉体B由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 组成。

[0008] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,所述两侧A层内烧结助剂和 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的质量比为1:9~19。

[0009] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,所述烧结助剂由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体组成, $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为1:0.6~0.8。

[0010] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,所述连接层的生坯是由流延成型制备,具体制备工艺包括如下步骤:

[0011] 步骤一:将去离子水、陶瓷粉体A和分散剂球磨混合制备成混合浆料A;

[0012] 步骤二:将去离子水、陶瓷粉体B和分散剂球磨混合制备成混合浆料B;

[0013] 步骤三:混合浆料A和混合浆料B中分别加入粘结剂、增塑剂,继续混合分别得到流延浆料A和流延浆料B;

[0014] 步骤四:流延浆料A和流延浆料B在真空环境下除泡后,倾倒在离型膜上进行流延成型,将流延后的浆料在室温下进行自然干燥,然后从离型膜上剥离,分别得到连接层A层的生坯和连接层B层的生坯。

[0015] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,所述粘结剂为聚乙烯醇或丙烯酸乳液中,陶瓷粉体与粘接剂的质量比为1:0.004~0.008,增塑剂为甘油和聚乙二醇中的一种或两种,陶瓷粉体与增塑剂的质量比为1:0.008~0.016。

[0016] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,所述多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II的基体表面均需用砂纸抛光,抛光后用超声清洗并干燥。

[0017] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,在烧结连接前将多孔氮化硅基体I、连接层和多孔氮化硅基体II按照顺序多孔氮化硅基体I-连接层-多孔氮化硅基体II的顺序序叠放并在空气中排胶。

[0018] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,所述烧结为气压烧结,烧结温度为1700~1850℃,保温时间为0.5~3小时,氮气压力为0.4~1MPa。

[0019] 作为本技术方案的进一步优化,本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,所述烧结时需在多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II上施加0.5~4MPa的压力。

[0020] 本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法的有益效果为:

[0021] 本发明一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,可以实现多孔氮化硅陶瓷间的烧结连接,连接层的氮化硅晶粒依附于两侧待连接的多孔氮化硅基体I和多孔氮化硅基体II生长,而非基于连接层单独生长,因此连接层在烧结过程中未产生明显的收缩,有效解决了连接层因烧结收缩过大而开裂的问题。

## 附图说明

[0022] 下面结合附图和具体实施方法对本发明做进一步详细的说明。

[0023] 图1是本发明的烧结初期连接层的SEM照片示意图;

[0024] 图2是本发明的充分烧结后的连接层的SEM图谱示意图。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合附图对本发明作进一步详细说明。

[0026] 具体实施方式一:

[0027] 下面结合图1-2说明本实施方式,一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,包括多孔氮化硅基体I1、连接层和多孔氮化硅基体II2,所述连接层通过烧结将多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2相互连接,连接层生长依附于两侧的多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2,生长后的连接层相互穿插桥接两侧的多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2。

[0028] 所述连接层由A-B-A三层原料叠压组成,其中两侧的连接层A层由陶瓷粉体A制成,陶瓷粉体A由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和烧结助剂组成,其中位于中间的连接层B层由陶瓷粉体B制成,陶瓷粉体B由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 组成。

- [0029] 所述两侧A层内烧结助剂和 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的质量比为1:9~19。
- [0030] 所述烧结助剂由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体组成, $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为1:0.6~0.8。
- [0031] 所述连接层的生坯是由流延成型制备,具体制备工艺包括如下步骤:
- [0032] 步骤一:将去离子水、陶瓷粉体A和分散剂球磨混合制备成混合浆料A;
- [0033] 步骤二:将去离子水、陶瓷粉体B和分散剂球磨混合制备成混合浆料B;
- [0034] 步骤三:混合浆料A和混合浆料B中分别加入粘结剂、增塑剂,继续混合分别得到流延浆料A和流延浆料B;
- [0035] 步骤四:流延浆料A和流延浆料B在真空环境下除泡后,倾倒在离型膜上进行流延成型,将流延后的浆料在室温下进行自然干燥,然后从离型膜上剥离,分别得到连接层A层的生坯和连接层B层的生坯。
- [0036] 所述粘结剂为聚乙烯醇或丙烯酸乳液中,陶瓷粉体与粘接剂的质量比为1:0.004~0.008,增塑剂为甘油和聚乙二醇中的一种或两种,陶瓷粉体与增塑剂的质量比为1:0.008~0.016。
- [0037] 所述多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2的基体表面均需用砂纸抛光,抛光后用超声清洗并干燥。
- [0038] 在烧结连接前将多孔氮化硅基体I1、连接层和多孔氮化硅基体II2按照顺序多孔氮化硅基体I1-连接层-多孔氮化硅基体II2的顺序序叠放并在空气中排胶。
- [0039] 所述烧结为气压烧结,烧结温度为1700~1850 $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为0.5~3小时,氮气压为0.4~1MPa。
- [0040] 所述烧结时需多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2上施加0.5~4MPa的压力。
- [0041] 由图1可看出,在烧结过程中,连接层的氮化硅晶粒的长大是依附于两侧多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2,而非基于连接层本身,因此连接层在烧结过程中未发生明显收缩。如图2可看出,烧结后期,连接层的氮化硅晶粒充分长大,相互穿插桥接,其晶粒尺寸与长径比与两侧多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2相似,因此连接层有较高连接强度。
- [0042] 具体实施方式二:
- [0043] 下面结合图1-2说明本实施方式,本实施方式对实施方式一作进一步说明,一种多孔氮化硅陶瓷的连接方法,包括以下步骤:
- [0044] 步骤一、将去离子水、陶瓷粉体A和分散剂球磨混合12h,浆料中陶瓷粉体A的体积分数为30~45%,分散剂是聚丙烯酸和四甲基氢氧化铵中的一种,陶瓷粉体A与分散剂的质量比为1:0.004~0.008,将去离子水、陶瓷粉体B和分散剂球磨混合12h,浆料中陶瓷粉体B的体积分数为30~45%,分散剂是聚丙烯酸和四甲基氢氧化铵中的一种,陶瓷粉体B与分散剂的质量比为1:0.004~0.008,陶瓷粉体A是由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和烧结助剂组成,烧结助剂与 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的质量比为1:9~19,烧结助剂是由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体组成, $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为1:0.6~0.8,陶瓷粉体B是 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;
- [0045] 步骤二、分别向混合浆料A和混合浆料B中加入粘结剂、增塑剂,继续混合30min,分别得到流延浆料A和流延浆料B,粘结剂为聚乙烯醇和丙烯酸乳液中的一种,陶瓷粉体A或与粘接剂的质量比为1:0.004~0.008,增塑剂为甘油和聚乙二醇中的一种或两种,陶瓷粉

体A或B与增塑剂的质量比为1:0.008~0.016;

[0046] 步骤三、分别将流延浆料A和流延浆料B在真空环境下除泡20min后,倾倒在离型膜上进行流延成型,成型的刮刀速度为10cm/min,刀口高度为0.05~0.2mm,将流延后的浆料在室温下进行自然干燥12h,然后从离型膜上剥离,得到连接层A层的生坯和连接层B层的生坯;

[0047] 步骤四、多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2表面用800~1600目砂纸抛光,后用超声清洗并干燥;

[0048] 步骤五、将原料按照多孔氮化硅基体I1-A层-B层-A层-多孔氮化硅基体II2的方式叠压并在空气中排胶,排胶温度为600℃,升温速率为0.3~1℃/min,保温时间为2~4小时;

[0049] 步骤六、将叠压后的原料置于气压炉中烧结,烧结温度为1700~1850℃,保温时间为0.5~3小时,氮气压力为0.4~1MPa,烧结时,通过多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2上放置重物来施加0.5~4MPa的压力;

[0050] 由图1可看出,在烧结过程中,连接层的氮化硅晶粒的长大是依附于两侧多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2,而非基于连接层本身,因此连接层在烧结过程中未发生明显收缩。如图2可看出,烧结后期,连接层的氮化硅晶粒充分长大,相互穿插桥接,其晶粒尺寸与长径比与两侧多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2相似,因此连接层有较高连接强度。

[0051] 具体实施方式三:

[0052] 下面结合图1-2说明本实施方式,本实施方式对实施方式一作进一步说明,

[0053] 步骤一、将去离子水、陶瓷粉体A和分散剂球磨混合12h,浆料中陶瓷粉体的体积分数为30%,分散剂为聚丙烯酸,陶瓷粉体A与分散剂的质量比为1:0.004~0.008,将去离子水、陶瓷粉体B和分散剂球磨混合12h,浆料中陶瓷粉体的体积分数为30%,分散剂为聚丙烯酸,陶瓷粉体B与分散剂的质量比为1:0.004~0.008,陶瓷粉体A是由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和烧结助剂组成,烧结助剂与 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的质量比为1:9,烧结助剂是由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体组成, $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为1:0.6,陶瓷粉体B是 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;

[0054] 步骤二、分别向混合浆料A和混合浆料B中加入粘结剂、增塑剂,继续混合30min,分别得到流延浆料A和流延浆料B,粘结剂为聚乙烯醇和丙烯酸乳液中的一种,陶瓷粉体A或B与粘接剂的质量比为1:0.004,增塑剂为甘油,陶瓷粉体A或B与增塑剂的质量比为1:0.008;

[0055] 步骤三、流延浆料A和流延浆料B在真空环境下除泡20min后,倾倒在离型膜上进行流延成型,成型的刮刀速度为10cm/min,刀口高度为0.05mm,将流延后的浆料在室温下进行自然干燥12h,然后从离型膜上剥离,分别得到连接层A层的生坯和连接层B层的生坯;

[0056] 步骤四、多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2表面用800目砂纸抛光,后用超声清洗并干燥;

[0057] 步骤五、将原料按照多孔氮化硅基体I1-A层-B层-A层-多孔氮化硅基体II2的方式叠压并在空气中排胶,排胶温度为600℃,升温速率为0.5℃/min,保温时间为2小时;

[0058] 步骤六、将叠压后的原料置于气压炉中烧结,烧结温度为1700℃,保温时间为3小时,氮气压力为0.4MPa,烧结时,通过多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2上放置重物来施加4MPa的压力。

[0059] 由图1可看出,在烧结过程中,连接层的氮化硅晶粒的长大是依附于两侧多孔氮化

硅基体I1和多孔氮化硅基体II2,而非基于连接层本身,因此连接层在烧结过程中未发生明显收缩。如图2可看出,烧结后期,连接层的氮化硅晶粒充分长大,相互穿插桥接,其晶粒尺寸与长径比与两侧多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2相似,因此连接层有较高连接强度。

[0060] 具体实施方式四:

[0061] 下面结合图1-2说明本实施方式,本实施方式对实施方式一作进一步说明,

[0062] 步骤一、将去离子水、陶瓷粉体A和分散剂球磨混合12h,浆料中陶瓷粉体A的体积分数为45%,分散剂是聚丙烯酸和四甲基氢氧化铵中的一种,陶瓷粉体A与分散剂的质量比为1:0.008,将去离子水、陶瓷粉体B和分散剂球磨混合12h,浆料中陶瓷粉体B的体积分数为45%,分散剂是聚丙烯酸和四甲基氢氧化铵中的一种,陶瓷粉体B与分散剂的质量比为1:0.008,陶瓷粉体A是由 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和烧结助剂组成,烧结助剂与 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的质量比为1:19,烧结助剂是由 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体组成, $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量比为1:0.8,陶瓷粉体B是 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ;

[0063] 步骤二、分别向混合浆料A和混合浆料B中加入粘结剂、增塑剂,继续混合30min,分别得到流延浆料A和流延浆料B,粘结剂为聚乙烯醇和丙烯酸乳液中的一种,陶瓷粉体A或B与粘接剂的质量比为1:0.008,增塑剂为甘油和聚乙二醇中的一种或两种,陶瓷粉体A或B与增塑剂的质量比为1:0.016;

[0064] 步骤三、分别将流延浆料A和流延浆料B在真空环境下除泡20min后,倾倒在离型膜上进行流延成型,成型的刮刀速度为10cm/min,刀口高度为0.2mm,将流延后的浆料在室温下进行自然干燥12h,然后从离型膜上剥离,分别得到连接层A层的生坯和连接层B层的生坯;

[0065] 步骤四、多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2表面用1600目砂纸抛光,后用超声清洗并干燥;

[0066] 步骤五、将原料按照多孔氮化硅基体I1-A层-B层-A层-多孔氮化硅基体II2的方式叠压并在空气中排胶,排胶温度为600℃,升温速率为0.3℃/min,保温时间为4小时;

[0067] 步骤六、将叠压后的原料置于气压炉中烧结,烧结温度为1850℃,保温时间为0.5小时,氮气压力为1MPa,烧结时,通过在多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2上放置重物来施加0.5MPa的压力。

[0068] 由图1可看出,在烧结过程中,连接层的氮化硅晶粒的长大是依附于两侧多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2,而非基于连接层本身,因此连接层在烧结过程中未发生明显收缩。如图2可看出,烧结后期,连接层的氮化硅晶粒充分长大,相互穿插桥接,其晶粒尺寸与长径比与两侧多孔氮化硅基体I1和多孔氮化硅基体II2相似,因此连接层有较高连接强度。

[0069] 当然,上述说明并非对本发明的限制,本发明也不仅限于上述举例,本技术领域的普通技术人员在本发明的实质范围内所做出的变化、改型、添加或替换,也属于本发明的保护范围。

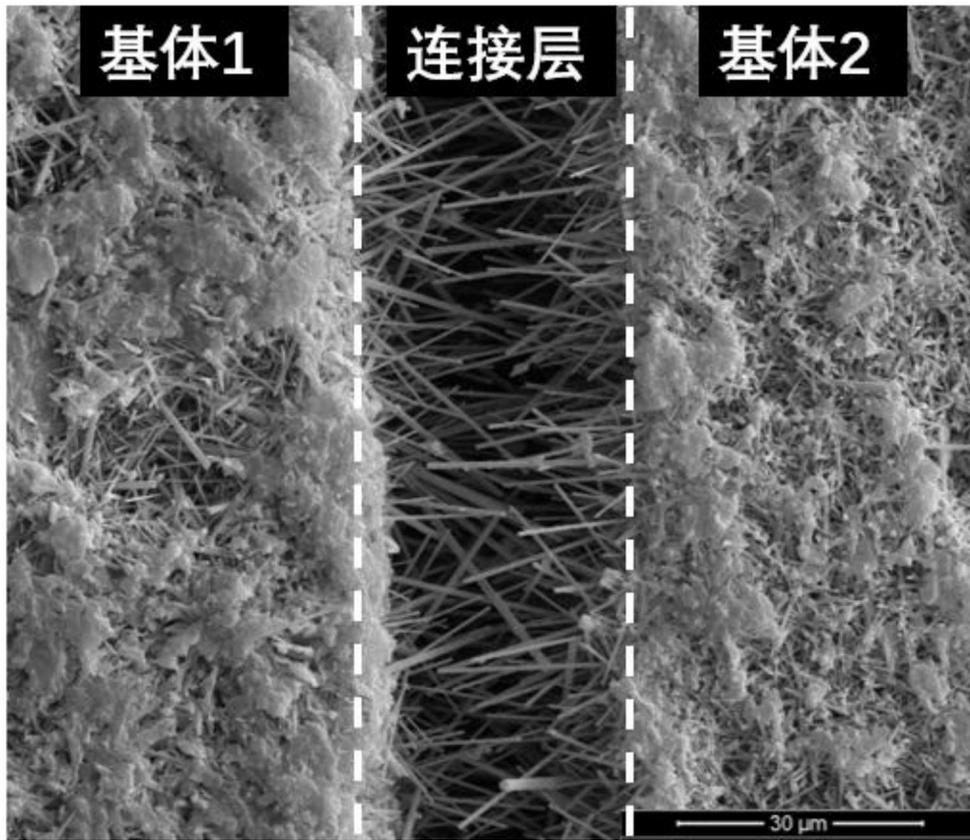


图1

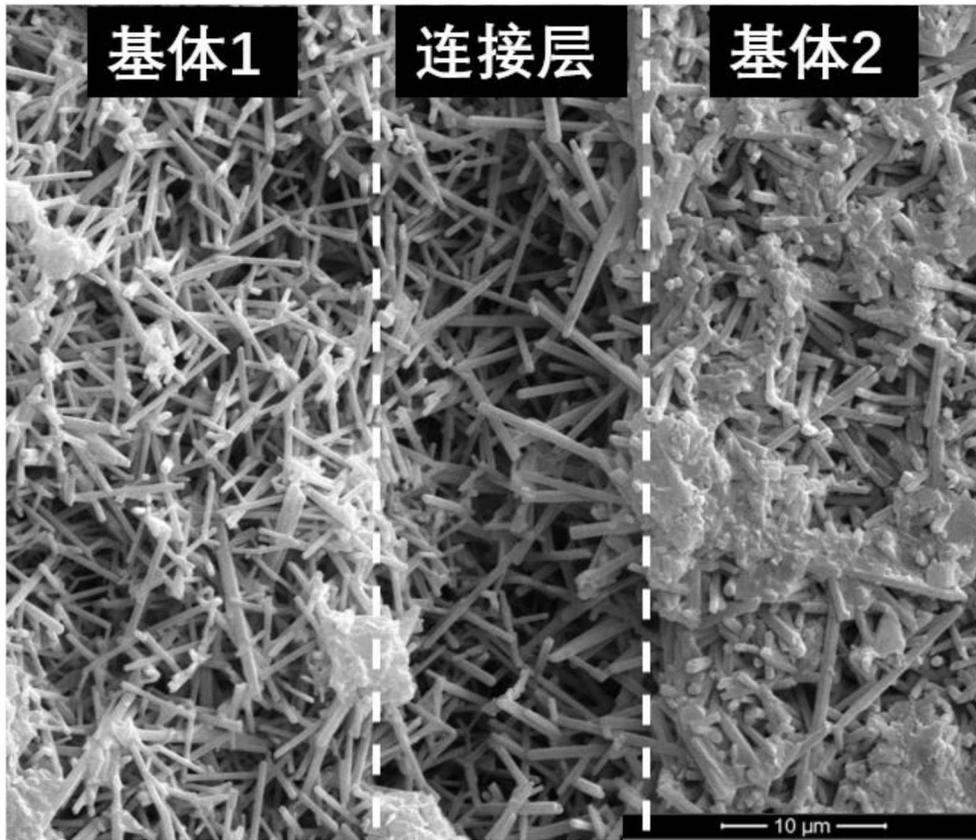


图2