

浆料固相含量对数字光处理成形 Si_3N_4 陶瓷性能的影响

李萌^{1,2}, 黄海露^{1,2}, 吴甲民^{1,2}, 刘春磊^{1,2}, 吴亚茹^{1,2}, 张景贤³, 史玉升^{1,2}

(1. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 增材制造陶瓷材料教育部工程研究中心, 武汉 430074; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 随着科技的不断发展, Si_3N_4 陶瓷在航空、机械、生物医疗等高新领域发挥着越来越重要的作用。本工作采用包覆助烧剂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 后的 Si_3N_4 粉体为原材料, 利用数字光处理(Digital light processing, DLP)技术成功制备出 Si_3N_4 陶瓷, 并系统研究了浆料固相含量对 Si_3N_4 陶瓷浆料、DLP 成形 Si_3N_4 陶瓷素坯和陶瓷性能的影响。研究表明, 浆料固相含量低于 40.0% (体积分数)时, 浆料在 30 s^{-1} 剪切速率下的粘度均小于 $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 可用于 DLP 成形。在这种情况下, 浆料的单层固化深度随浆料固相含量的增加而减小。随着浆料固相含量的增大, DLP 成形 Si_3N_4 陶瓷的相对密度和抗弯强度先升高后降低。固相含量为 37.5% (体积分数)的样品获得最大的相对密度和抗弯强度, 分别为 89.8%和 162.5 MPa, 较固相含量为 32.5% (体积分数)的样品分别提升了 10%和 16%。本研究通过对陶瓷浆料性能的优化, 提升了 DLP 成形 Si_3N_4 陶瓷的性能, 为 Si_3N_4 等非氧化物陶瓷光固化成形奠定了实验基础。

关键词: Si_3N_4 ; 数字光处理; 固相含量; 相对密度; 抗弯强度

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Effect of Solid Loading of Slurry on Properties of Si_3N_4 Ceramics Formed by Digital Light Processing

LI Meng^{1,2}, HUANG Hailu^{1,2}, WU Jiamin^{1,2}, LIU Chunlei^{1,2}, WU Yaru^{1,2},
ZHANG Jingxian³, SHI Yusheng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Engineering Research Center of Ceramic Materials for Additive Manufacturing, Ministry of Education, Wuhan 430074, China; 3. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: With the continuous development of science and technology, Si_3N_4 ceramics are playing an increasingly important role in high-tech fields such as aviation machinery, biology and medical treatment. In this work, Si_3N_4 ceramics were successfully prepared by digital light processing (DLP) technology using Si_3N_4 powder coated with

收稿日期: 2021-10-02; 收到修改稿日期: 2021-12-08; 网络出版日期: 2021-12-24

基金项目: 国家自然科学基金(51975230); 湖北省技术创新专项重大项目(2019AAA002); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放课题(SK201903SIC)

National Natural Science Foundation of China (51975230); Major Special Projects of Technological Innovation in Hubei Province (2019AAA002); Opening Project of State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures (SK201903SIC)

作者简介: 李萌(1996-), 女, 硕士研究生. E-mail: 819448243@qq.com

LI Meng (1996-), female, Master candidate. E-mail: 819448243@qq.com

通信作者: 吴甲民, 副教授. E-mail: jiaminwu@hust.edu.cn

WU Jiamin, associate professor. E-mail: jiaminwu@hust.edu.cn

Al₂O₃-Y₂O₃ as raw material. Effects of solid loading of slurry on the performance of Si₃N₄ ceramic slurry, Si₃N₄ ceramic green parts and Si₃N₄ ceramics were systematically studied. The results showed that when the solid loading of slurry was less than 40.0% (in volume), its viscosity was less than 2 Pa·s at shear rate of 30 s⁻¹, which can be used for DLP forming. In that case, the single curing depth of the slurry decreased with the increase of solid loading of the slurry, while the relative density and flexural strength of Si₃N₄ ceramics formed by DLP increased firstly and then decreased. The relative density and flexural strength reached the maximum of 89.8% and 162.5 MPa at solid loading of 37.5% (in volume), which were 10% and 16% higher than those with solid loading of 32.5% (in volume), respectively. In this work, the properties of Si₃N₄ ceramics formed by DLP were optimized by determining the best solid loading, which laid the experimental foundation for the photocuring of non-oxide ceramics such as Si₃N₄.

Key words: Si₃N₄; digital light processing; solid loading; relative density; flexural strength

Si₃N₄陶瓷是一种重要的结构陶瓷材料,具有高强度、耐高温、耐腐蚀和耐磨损等优异性能,是生产生活中不可或缺的优质材料^[1-6]。在航空航天领域, Si₃N₄陶瓷可用于航空发动机转子、发动机盖等零部件,特别适用于航天飞行器的表面耐热材料^[7-9];在机械加工领域, Si₃N₄陶瓷具有高断裂韧性、高耐热性和出色的抗热震性,可用于切割很多难以切割的材料,例如铸铁、硬钢和镍基合金^[10-11];在生物医疗领域, Si₃N₄陶瓷具有良好的生物相容性和骨传导性^[12-13],可用于制造人体植入骨;在其他领域,多孔 Si₃N₄陶瓷具有高透波率、高机械强度,可用于催化剂载体、高温气体过滤器和天线罩透波材料^[14-15]。随着生产应用的要求越来越高,各个领域对陶瓷零件形状的要求也越来越高, Si₃N₄陶瓷高强度、高硬度的特点,导致复杂结构 Si₃N₄陶瓷零件的加工制造十分困难。因此,成形方法是影响 Si₃N₄陶瓷应用和发展的重要因素。

在上述背景下,增材制造技术逐渐从各种制备方法中脱颖而出。与传统工艺相比,增材制造技术不需要模具、人工成本低、材料利用率高、材料精度高且材料性能稳定,非常适合制备复杂结构器件^[16-19]。在增材制造技术领域里,数字光处理技术(Digital light processing, DLP)相对于其他技术具有成形精度高、成形零件表面质量好和力学性能优异等特点^[20-22],因此在制备高性能陶瓷方面具有很大的潜力^[23]。Shuai等^[24]通过DLP技术制备出具有微细且复杂晶格结构的 Al₂O₃陶瓷,烧结后陶瓷具有高密度且没有明显的气孔和裂纹,相对密度为95%,并且晶格结构支柱的直径约为170 μm,与通过传统方法制备的 Al₂O₃的力学强度相似。He等^[25]采用DLP技术,成功制备了一种具有退刀槽的复杂三角 ZrO₂ 刀具和蜂窝陶瓷零件。烧结件的相对密度为

97.14%, 维氏硬度和断裂韧性分别为 13.06 GPa 和 6.04 MPa·m^{1/2}, 这些性能与通过传统方法制备的 ZrO₂ 陶瓷性能相近。化帅斌等^[26]采用 DLP 技术成形出金刚石结构、菱形十二面体结构和八角桁架结构 3 种点阵结构的羟基磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆OH₂, HA)陶瓷,孔隙率为70%,孔径最小为200~300 μm,平均抗压强度最大为3.16 MPa。实验表明,DLP制备的羟基磷灰石陶瓷具有优异的生物相容性。

研究表明,采用DLP技术制备的氧化物陶瓷均表现出与传统方法相似的性能,且DLP技术可以制备精度更高、结构更为复杂的陶瓷零件,但对于 Si₃N₄等非氧化物陶瓷却应用得较少。Griffith等^[27]制备了 Si₃N₄陶瓷浆料,研究发现光敏树脂基陶瓷浆料的固化深度大于水基陶瓷浆料,这是因为 Si₃N₄陶瓷粉体折射率较大,而水的折射率一般小于光敏树脂,导致水和 Si₃N₄陶瓷粉体的折射率差大于光敏树脂和 Si₃N₄陶瓷粉体的。当紫外波长为405 nm时, Si₃N₄粉体的折射率(2.0978)大于常见的氧化物粉体的折射率(如 SiO₂(1.5571)、Al₂O₃(1.7555))^[28], Si₃N₄陶瓷粉体与浆料介质之间的折射率差较大,造成 Si₃N₄陶瓷浆料的固化深度较小,难以满足DLP成形要求。Ding等^[29]在研究 SiC 时发现, SiC 对紫外光的吸收率远大于 Al₂O₃、ZrO₂等氧化物陶瓷,所以 SiC 陶瓷难以通过光固化成形。Huang等^[30]提出了一种 Si₃N₄粉体表面氧化处理的方法,通过表面氧化形成 SiO₂提高固化深度,然后采用DLP方法成功制造出复杂形状的 Si₃N₄零件。SiO₂折射率较低,可以减小 Si₃N₄粉体表面与光敏树脂的折射率差,且能够降低 Si₃N₄粉体的紫外光吸收率,提高入射光在 Si₃N₄陶瓷浆料中的穿透深度。该研究所用到的 Si₃N₄陶瓷浆料的固相含量不高,这对成形成素坯的强度以及烧结后陶瓷的致密度和力学性能均

存在不利影响。此外,形成的 SiO_2 层会降低烧结温度,同时也显著降低了 Si_3N_4 陶瓷零件的力学性能、高温性能以及透波性能。

Al_2O_3 和 Y_2O_3 是 Si_3N_4 常用的助烧剂,且折射率均小于 Si_3N_4 。本研究采用烧结助剂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 来包覆 Si_3N_4 ,一方面, Al_2O_3 和 Y_2O_3 能够降低 Si_3N_4 粉体对紫外光的吸收并且减小 Si_3N_4 粉体与光敏树脂的折射率差,从而提高 Si_3N_4 粉体的光固化性能;另一方面,作为助烧剂,引入 Al_2O_3 和 Y_2O_3 能够优化 Si_3N_4 的烧结致密化过程,从而提高 Si_3N_4 陶瓷的力学性能。本工作利用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 包覆 Si_3N_4 粉体,通过 DLP 制备 Si_3N_4 陶瓷。研究不同固相含量的 Si_3N_4 陶瓷浆料的流变性能、单层固化深度,并探索了浆料固相含量对 DLP 成形 Si_3N_4 陶瓷的微观形貌、物相组成、收缩率、相对密度和抗弯强度的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

原料为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (纯度 >95% (质量分数),天津硕科精细陶瓷有限公司)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (上海阿拉丁生化科技有限公司)、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (上海阿拉丁生化科技有限公司)、氨水(国药集团化学试剂有限公司)。通过化学共沉淀法对 Si_3N_4 陶瓷粉体进行表面包覆处理,改性过程如下:首先将 100 g Si_3N_4 粉体加入 1 L 去离子水中,机械搅拌 10 min,使 Si_3N_4 粉体分散均匀;然后配置 1.5 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 1.5 mol/L 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液并加入到混合液中,继续搅拌 30 min 充分混合;在搅拌状态下逐滴加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,使 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 充分反应,在 Si_3N_4 粉体表面沉淀生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Y}(\text{OH})_3$,待充分反应后进行抽滤;将得到的粉体放入干燥箱中烘干,然后在 1000 °C 氮气氛围下煅烧 2 h,获得 Al_2O_3 和 Y_2O_3 包覆的 Si_3N_4 陶瓷粉体。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的加入量为 20 mL/100 g Si_3N_4 。

1.2 Si_3N_4 陶瓷的制备

以己二醇二丙烯酸酯(HDDA,成都四城光电有限公司)、乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMP3EOTA,成都四城光电有限公司)为单体,Solsperse 41000(西班牙 Lubrizol)为分散剂,2,4,6(三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(TPO,德国 BASF)为光引发剂制备固相含量(体积分数)分别为 32.5%、35.0%、37.5%、40.0%和 42.5%的 DLP 用 Si_3N_4 陶瓷浆料。其中, HDDA 与 TMP3EOTA 的质量比为

3:1,分散剂为光敏树脂单体的 1.5% (质量分数),光引发剂为 Si_3N_4 粉体的 4.0% (质量分数)。

利用 DLP 成形设备(AUTOCREA-M,北京十维科技有限公司)对 Si_3N_4 陶瓷浆料进行 DLP 成形,曝光时间 8 s,分层厚度 25 μm ,得到 Si_3N_4 陶瓷素坯。最后对素坯进行脱脂和高温烧结处理:脱脂时以 5 °C/min 速率从室温升至 200 °C,然后以 0.5 °C/min 速率升至 550 °C,保温 2 h,随炉冷却;高温烧结时将脱脂后的零件放入通有 N_2 的高温气压烧结炉中,烧结气压为 0.5 MPa,在 1800 °C 下保温 2 h,然后随炉冷却,得到 Si_3N_4 陶瓷。

1.3 性能表征

通过美国 TA 仪器公司的 DHR-2 混合型流变仪测试陶瓷浆料的粘度。在室温条件下,采用固定剪切速率模式和变化剪切速率模式进行测试,测试条件分别为剪切速率 30 s^{-1} ,测试时间 60 s;剪切速率 0~100 s^{-1} ,测试时间 100 s。通过综合热分析仪(Diamond TG/DTA,上海铂金-埃尔默仪器有限公司,中国)进行测试,测试氛围为空气,升温速率为 10 °C/min,测试温度范围为 0~600 °C。通过日本岛津公司生产的 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪进行物相分析,扫描速度为 10 (°)/min,扫描角度范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。通过日本电子株式会社生产的 JSM-7600F 场发射扫描电子显微镜观察陶瓷粉体、成形陶瓷素坯及陶瓷样品的微观形貌,测试样品进行 300 s 的喷金处理。根据混合法则计算样品的理论密度,采用阿基米德排水法测定样品的实际密度。使用游标卡尺分别测量 DLP 成形陶瓷样品烧结前后的尺寸来计算线收缩率。通过 Zwick 电子万能试验机(AG-100KN, Zwick/Roell 公司,德国)测试 DLP 成形 Si_3N_4 陶瓷样品的三点抗弯强度,根据实验设备对抗弯测试样品尺寸要求,本实验所打印的抗弯测试的素坯尺寸为 35 mm×5 mm×5 mm,测试样品为 5 个,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 浆料固相含量对 Si_3N_4 陶瓷浆料性能的影响

图 1(a, b)为原始 Si_3N_4 粉体的显微形貌和粒径分布图,如图所示,原始 Si_3N_4 粉体的颗粒大小比较均匀,平均粒径 $D_{50} = 2.81 \mu\text{m}$ 。图 1(c, d)为用化学沉淀法包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 助烧剂后的氮化硅粉体形貌及其粒径分布图。由图可知,经过包覆处理后,有颗

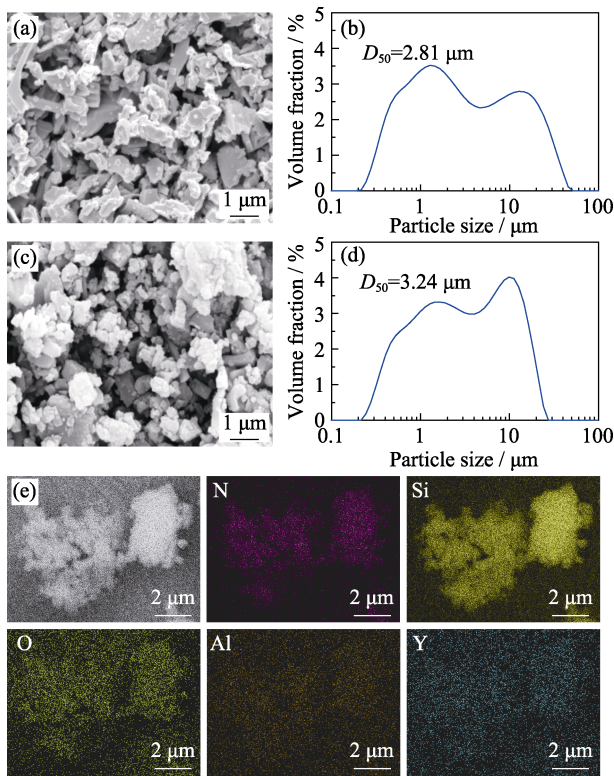


图 1 Si₃N₄ 原粉和包覆后的 Si₃N₄ 粉体的微观形貌、粒径分布图以及能谱图

Fig. 1 Microstructures, particle size distributions, and EDX mappings of Si₃N₄ raw powder and Si₃N₄ powder after being coated

(a) Microstructure of Si₃N₄ raw powder; (b) Particle size distribution of Si₃N₄ raw powder; (c) Microstructure of Si₃N₄ powder after being coated; (d) Particle size distribution of Si₃N₄ powder after being coated; (e) EDX mappings of Si₃N₄ powder after being coated

粒附着在 Si₃N₄ 粉体表面, 且粉体粒径增大至 $D_{50}=3.24 \mu\text{m}$ 。图 1(e)为包覆后 Si₃N₄ 粉体的能谱扫描图, 除了 Si 和 N 元素, 粉体中还含有 O、Al、Y 元素, 且这三种元素分布基本与 Si 和 N 元素分布规律相同, 表明通过化学沉淀法, Al₂O₃-Y₂O₃ 助烧剂已成功包覆在 Si₃N₄ 粉体表面。

图 2(a)为不同浆料固相含量的 Si₃N₄ 陶瓷浆料在室温下浆料粘度随剪切速率的变化曲线。如图所示, 随着陶瓷浆料固相含量(体积分数)从 32.5%增大到 42.5%, 浆料由剪切变稀转变为剪切变稠, 陶瓷浆料的粘度逐渐增加。当陶瓷浆料固相含量为 42.5%时, 浆料的粘度过高导致不满足测试要求而出现不规则波动。不同浆料在剪切速率为 30 s⁻¹下的粘度如图 2(b)所示, 随着陶瓷浆料固相含量从 30.0%增加到 42.5%, 陶瓷浆料的粘度从 0.054 Pa·s 增大到 13.549 Pa·s; 陶瓷浆料固相含量低于 40.0%时, 浆料的粘度均小于 2 Pa·s, 满足 DLP 成形要求。固相含量为 30.0%的 Si₃N₄ 陶瓷浆料粘度虽然很小, 但如果陶瓷浆料的固相含量过低, 在 DLP 成形后会由

于有机物含量过多导致脱脂过程困难, 因此选择固相含量为 32.5%~40.0%的陶瓷浆料进行实验。

图 3 为不同固相含量(体积分数)的 Si₃N₄ 陶瓷浆料在激光能量密度为 800 mJ/cm²下的单层固化深度曲线。由图可知, 陶瓷浆料的单层固化深度随着陶瓷浆料固相含量增加而减小, 这主要是因为随着 Si₃N₄ 陶瓷粉体增多, 粉体对紫外光能量的吸收增加, 导致光敏树脂吸收的能量减少; 同时, 光敏树脂随着粉体的增加而减少, 这些都造成了固化反应率降低。由图 3 可知, 陶瓷浆料固相含量越高, 对固

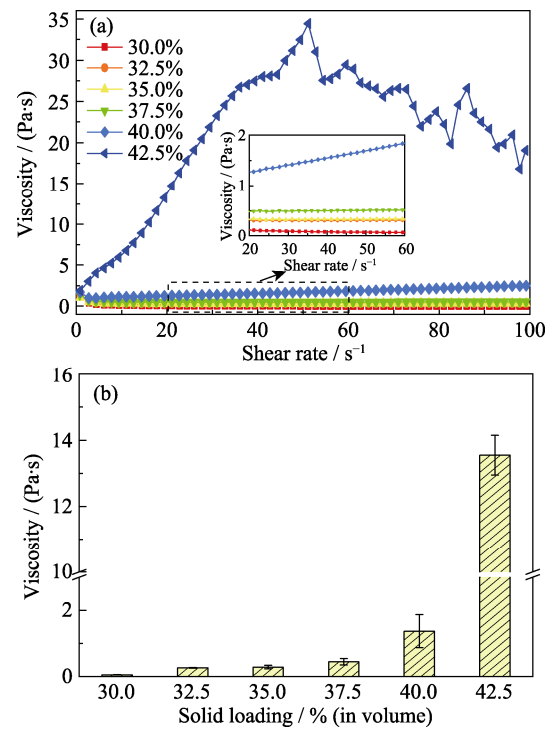


图 2 不同固相含量(体积分数)的 Si₃N₄ 浆料在不同剪切速率下的粘度(a)和在剪切速率为 30 s⁻¹下的粘度(b)

Fig. 2 Viscosities at different shear rates (a) and at the shear rate of 30 s⁻¹ (b) of Si₃N₄ slurries with different solid loadings (in volume)

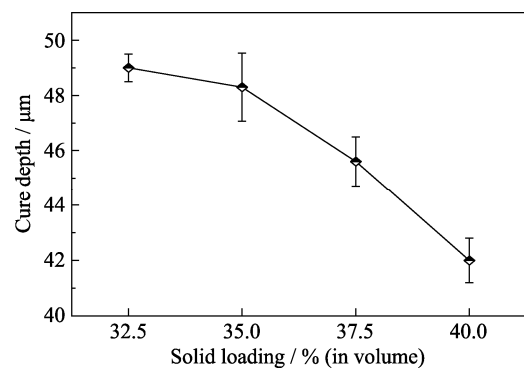


图 3 不同固相含量(体积分数)的 Si₃N₄ 陶瓷浆料在激光能量密度为 800 mJ/cm²下的单层固化深度

Fig. 3 Cure depths of Si₃N₄ slurries at the energy dose of 800 mJ/cm² with different solid loadings (in volume)

化深度的影响越大, 35%和 32.5%的浆料在相同的激光能量密度下单层固化深度接近, 但浆料固相含量从 37.5%升到 40%时, 单层固化深度显著降低。在激光能量密度为 800 mJ/cm^2 下, 随着陶瓷浆料固相含量从 32.5%增大到 35.0%, 浆料单层固化深度从 $49.0 \mu\text{m}$ 略微减少到 $48.3 \mu\text{m}$; 当陶瓷浆料固相含量增大至 40.0%, 浆料单层固化深度减少到 $42.0 \mu\text{m}$ 。

2.2 浆料固相含量对 Si_3N_4 陶瓷素坯及陶瓷性能的影响

在光学显微镜下观察不同固相含量的 Si_3N_4 陶瓷素坯侧面形貌, 如图 4 所示。从图中可以观察到颜色不同的分层, 但侧面整体上十分平整。在固相含量为 32.5%的 Si_3N_4 陶瓷素坯中, 分层不明显, 说明层与层之间的结合良好; 在固相含量为 35.0%和 37.5%的 Si_3N_4 陶瓷素坯中, 分层较为清晰, 并在层与层之间出现较少的分层孔隙; 在固相含量为 40.0%的 Si_3N_4 陶瓷素坯中, 分层更加清晰且存在明显的分层缺陷。总的来说, 随着陶瓷浆料固相含量的增加, Si_3N_4 陶瓷素坯层与层之间的结合减弱, 出现更多的分层缺陷。这主要是因为随着浆料固相含量增大, 浆料单层固化深度逐渐减小, 剪切粘度逐渐上升, 不利于 DLP 成形。除此之外, 浆料固相含量增加还会引起浆料粘度的增大, 容易在 DLP 成形过程中出现涂覆不平整而引入气孔等缺陷, 导致较大的分层问题。

烧结后的不同浆料固相含量的 Si_3N_4 陶瓷的物相组成如图 5 所示。 Si_3N_4 陶瓷样品中的主晶相均为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相, 没有 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相, 说明 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相已完全转变为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相, 除此之外, 在烧结样品中还存在

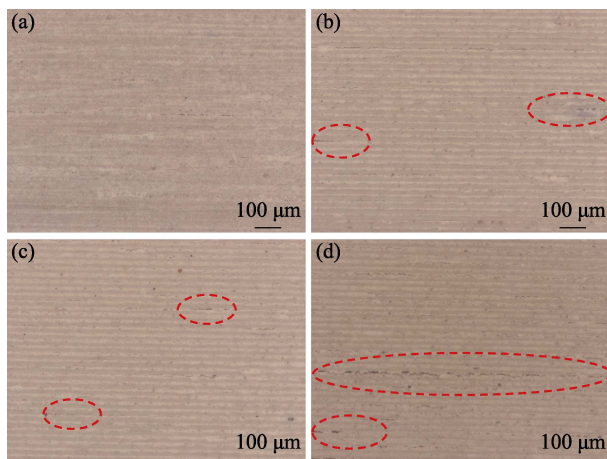


图 4 不同固相含量(体积分数)的 Si_3N_4 陶瓷素坯侧面的光学显微照片

Fig. 4 Optical micrographs of Si_3N_4 ceramic green parts with different solid loadings (in volume)

(a) 32.5%; (b) 35.0%; (c) 37.5%; (d) 40.0%

$\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 相。随着固相含量的增加, $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 相衍射峰增强, 表明 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 相增多。这是因为随着固相含量增加, Si_3N_4 陶瓷粉体含量增大, 相应的助烧剂含量也增多, 且 Si_3N_4 陶瓷粉体之间距离缩短, 因此形成的液相也更充分, 在 Si_3N_4 的析出过程中, 越来越多的 Y 和 Al 元素固溶到 Si_3N_4 陶瓷中, 生成了 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 相。

图 6 为经 $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 制备出的不同固相含量的 Si_3N_4 陶瓷烧结件表面的 SEM 照片。如图所示, 随着固相含量增加, 烧结件的孔隙先减小后增大。这是因为随着固相含量增加, Si_3N_4 陶瓷粉体含量增加, 分解的光敏树脂减少, 粉体之间间隙减少, 因此烧结后形成的孔隙也相对减少, 但随着固相含量继续增加, 浆料粘度增大, 在涂覆过程中引入了气孔等缺陷, 导致 DLP 成形素坯出现缺陷, 因此孔隙又重新出现。图中也出现了明显的棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒, 说明不同固相含量的 Si_3N_4 陶瓷素坯经 $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h, 都能较好地完成 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的转变且 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 发生了晶粒生长。

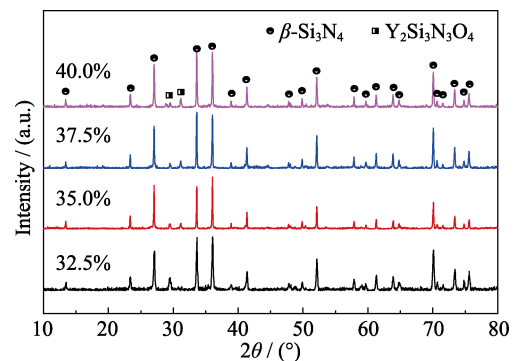


图 5 不同固相含量(体积分数)的 Si_3N_4 陶瓷的物相组成

Fig. 5 Phase compositions of Si_3N_4 ceramics with different solid loadings (in volume)

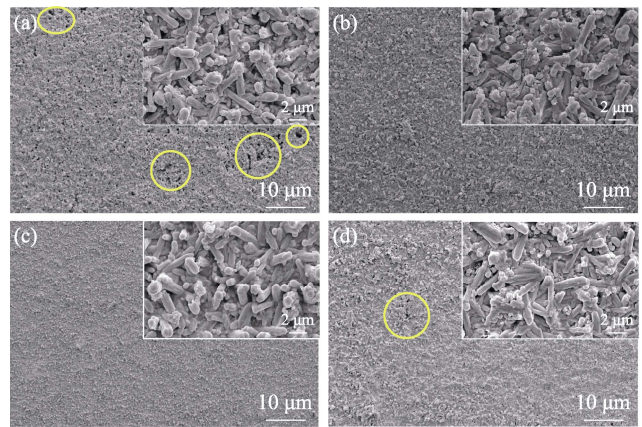


图 6 不同固相含量(体积分数)的 Si_3N_4 陶瓷表面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of the surfaces of Si_3N_4 ceramics with different solid loadings (in volume)

(a) 32.5%; (b) 35.0%; (c) 37.5%; (d) 40.0%

图7为不同固相含量的 Si₃N₄ 陶瓷烧结件断面的 SEM 照片,图中所有的烧结件都还存在孔隙,同时,DLP 成形素坯中的分层现象也随着陶瓷颗粒的晶粒重排而消失。

图8(a)为经 1800 °C 烧结 2 h 制备的不同固相含量的 Si₃N₄ 陶瓷烧结件的收缩率。由图可知,随着陶瓷浆料固相含量增加,DLP 成形 Si₃N₄ 陶瓷三个方向上的线收缩率均减少,且 Z 轴方向的收缩率(从 36.1%降低到 32.0%)均高于 X/Y 方向的收缩率(从 30.0%降低到 26.0%)。DLP 成形 Si₃N₄ 陶瓷烧结后产生收缩主要是因为光敏树脂分解留下了大量孔隙,随着陶瓷浆料固相含量增加,陶瓷素坯中的光敏树脂含量减少,因而分解后留下的孔隙也减少,导致收缩率逐渐减小。Z 轴方向的收缩率均高于 X/Y 方向,这是由 DLP 成形技术分层成形的原理造成的:层与层之间陶瓷粉体间隙较大,X/Y 平面由于面曝光的原理,粉体之间间隙较小,在重力作用下使 Z 轴方向收缩增大。

图8(b)为经 1800 °C 烧结 2 h 制备出的不同固相含量的 Si₃N₄ 陶瓷的相对密度和抗弯强度曲线。随着固相含量增大, Si₃N₄ 陶瓷的相对密度先升高后降低(从 81.3%增大到 89.8%,然后降低到 87.4%),抗弯强度也呈现相同的规律(从 136.5 MPa 增大到 162.5 MPa,然后降低到 152.3 MPa)。从图6可知,随着固相含量增大,烧结件的孔隙逐渐减小,因此相对密度逐渐增大,但固相含量大于 37.5%时,陶瓷浆料粘度高且固化深度低,不利于 DLP 成形,成形时引入缺陷会形成新的孔洞,因此相对密度有所下降。随着固相含量的增大, Si₃N₄ 陶瓷粉体间距离缩短,使孔隙逐渐减小,抗弯强度上升。然而,当固相含量达到 40%时,浆料的粘度增大,单层固化深度

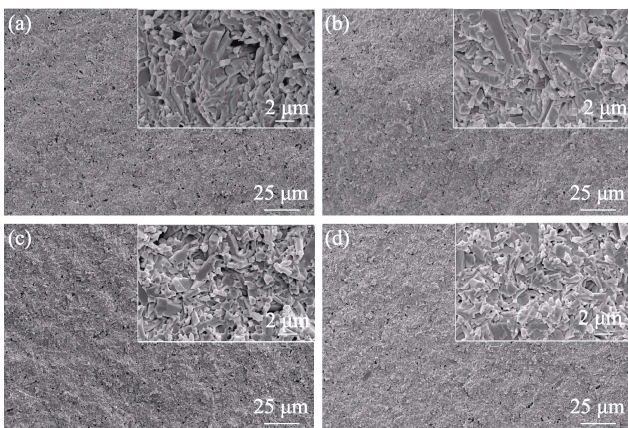


图7 不同固相含量(体积分数)的 Si₃N₄ 陶瓷断面的 SEM 照片
Fig. 7 Cross-sectional SEM micrographs of Si₃N₄ ceramics with different solid loadings (in volume)

(a) 32.5%; (b) 35.0%; (c) 37.5%; (d) 40.0%

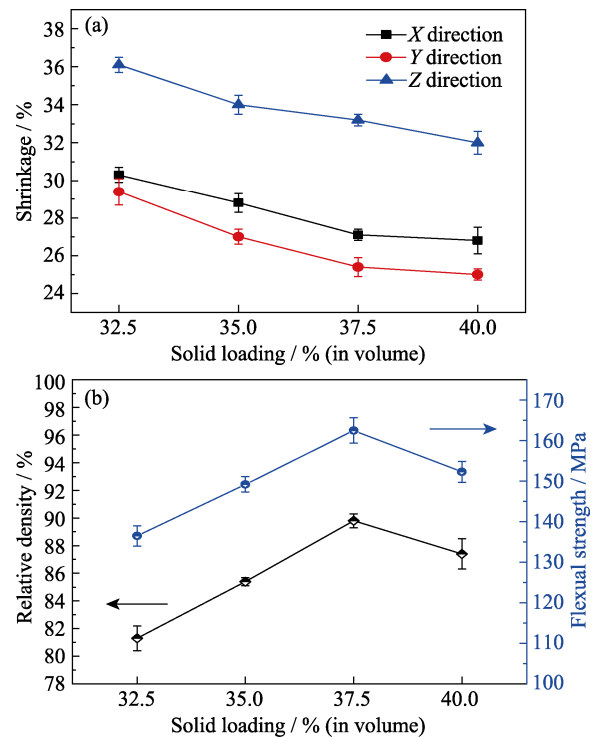


图8 不同固相含量(体积分数)的 Si₃N₄ 陶瓷的收缩率(a)和抗弯强度以及相对密度(b)

Fig. 8 Shrinkage (a), flexural strength and relative density (b) of Si₃N₄ ceramics with different solid loadings (in volume)

减小,不利于 DLP 成形,且更容易在涂覆时引入气孔等缺陷,导致成形件层间结合不强,因此最终的陶瓷强度反而有所下降。

3 结论

本工作系统研究了陶瓷浆料固相含量对浆料的流变性能、固化性能以及 DLP 成形 Si₃N₄ 陶瓷的影响,主要结论如下:

1)随着陶瓷浆料固相含量的增加,陶瓷浆料的粘度逐渐增大,由剪切变稀转变为剪切变稠,并且陶瓷浆料的单层固化深度随之减小。陶瓷浆料固相含量低于 40.0%时均满足 DLP 成形要求。

2)随着陶瓷浆料固相含量的增加,陶瓷素坯中层与层之间的结合减弱,出现越来越多的分层缺陷。同时,所有的烧结件都存在孔隙,但 DLP 成形素坯中的分层现象随着陶瓷颗粒的晶粒重排而消失。

3)随着陶瓷浆料固相含量的增加,DLP 成形 Si₃N₄ 陶瓷在三个方向上的线收缩率逐渐减小,DLP 成形制备的 Si₃N₄ 陶瓷的相对密度先升高后降低,抗弯强度也呈现相同的规律。陶瓷浆料固相含量为 37.5%时, Si₃N₄ 陶瓷的相对密度为 89.8%,抗弯强度达到 162.5 MPa。

参考文献:

- [1] BOCANEGRA-BERNAL M H, MATOVIC B. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, **527(6)**: 1314–1338.
- [2] DANTE R C, KAJDAS C K. A review and a fundamental theory of silicon nitride tribochemistry. *Wear*, 2012, **288(3)**: 27–38.
- [3] SUN Y G, HE S L, LIU R A, *et al.* Preparation and application of silicon nitride ceramics. *China Ceramic Industry*, 2016, **23(5)**: 31–34.
- [4] RILEY F L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(2)**: 245–265.
- [5] KLEMM H. Silicon nitride for high-temperature applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93(6)**: 1501–1522.
- [6] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: the engineering material of the future. *Journal of Materials Science*, 2012, **47(2)**: 535–552.
- [7] WANG B M. State of the art of advanced ceramic material. *Progress in Chemistry*, 2000, **12(3)**: 357–359.
- [8] NISHIMURA T, MITOMO M, SUEMATSU H. High temperature strength of silicon nitride ceramics with ytterbium silicon oxynitride. *Journal of Materials Research*, 1997, **12(1)**: 203–209.
- [9] CHEN A N, WU J M, HAN L X, *et al.* Preparation of Si₃N₄ foams by DCC method via dispersant reaction combined with protein-gelling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **745(1)**: 262–270.
- [10] XIE G R, ZHANG X G, CEN X D. Study and application of silicon nitride ceramic cutting tool. *Tool Engineering*, 2007, **41(2)**: 78–80.
- [11] PYZIK A J, BEAMAN D R. Microstructure and properties of self-reinforced silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76(11)**: 2737–2744.
- [12] NEUMANN A, RESKE T, HELD M, *et al.* Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities *in vitro*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2004, **15(10)**: 1135–1140.
- [13] ORTH J, LUDWIG M, PIENING W, *et al.* Biocompatibility of Silicon Carbide and Silicon Nitride Ceramics. Results of an Animal Experiment. *Bioceramics and the Human Body*. Berlin: Springer, 1992, **28(12)**: 372–377.
- [14] KANDI K K, THALLAPALLI N, CHILAKALAPALLI S P R. Development of silicon nitride-based ceramic radomes—a review. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, **12(5)**: 909–920.
- [15] WU W J, LIU J, ZHANG J, *et al.* Preparation and application status of porous Si₃N₄ ceramic. *China Ceramics*, 2016, **52(7)**: 10–13.
- [16] HE J H, WU J M, CHEN A N, *et al.* Ceramic materials for additive manufacturing and their forming technologies. *Materials China*, 2020, **39(5)**: 337–348.
- [17] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, *et al.* 3D printing of ceramics: a review. *Journal of European Ceramic Society*, 2019, **39(4)**: 661–687.
- [18] LIU S S, LI M, WU J M, *et al.* Preparation of high-porosity Al₂O₃ ceramic foams via selective laser sintering of Al₂O₃ poly-hollow microspheres. *Ceramics International*, 2020, **46(4)**: 4240–4247.
- [19] WONG K V, HERNANDEZ A. A review of additive manufacturing. *ISRN Mechanical Engineering*, 2012, **34(15)**: 30–38.
- [20] CHEN F, ZHU H, WU J M, *et al.* Preparation and biological evaluation of ZrO₂ all-ceramic teeth by DLP technology. *Ceramics International*, 2020, **46(8)**: 11268–11274.
- [21] DMITRII A K, PETR S S, ANASTASIYA D E, *et al.* Rheological and curing behavior of acrylate-based suspensions for the DLP 3D printing of complex zirconia parts. *Materials*, 2018, **11(12)**: 2350–2362.
- [22] LI S, DUAN W, ZHAO T, *et al.* The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(14)**: 4597–4603.
- [23] WU J M, YANG Y Q, WANG C, *et al.* Photopolymerization technologies for ceramics and their applications. *Journal of Mechanical Engineering*, 2020, **56(19)**: 221–238.
- [24] SHUAI X, ZENG Y, LI P, *et al.* Fabrication of fine and complex lattice structure Al₂O₃ ceramic by digital light processing 3D printing technology. *Journal of Materials Science*, 2020, **55(3)**: 6771–6782.
- [25] HE R, LIU W, WU Z, *et al.* Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method. *Ceramics International*, 2018, **44(3)**: 3412–3416.
- [26] HUA S B, ZHU H, WU J M, *et al.* Performance of lattice structure scaffold prepared via digital light processing manufacture by DLP technology. *Journal of Chinese Ceramic Society*, 2021, **49(4)**: 608–617.
- [27] GRIFFITH M L, HALLORAN J W. Ultraviolet Curing of Highly Loaded Ceramic Suspensions for Stereolithography of Ceramics. *Proc. Solid Freeform Fabr. Symp.*, 1994: 396–403.
- [28] WU X Q, XU C J, ZHANG Z M. Preparation and optimization of Si₃N₄ ceramic slurry for low-cast LCD mask stereolithography. *Ceramics International*, 2021, **47(7)**: 9400–9408.
- [29] DING G J, HE R J, ZHANG K Q, *et al.* Stereolithography-based additive manufacturing of gray-colored SiC ceramic green body. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(12)**: 7198–7209.
- [30] HUANG R J, JIANG Q G, WU H D, *et al.* Fabrication of complex shaped ceramic parts with surface-oxidized Si₃N₄ powder via digital light processing based stereolithography method. *Ceramics International*, 2019, **45(4)**: 5158–5162.