

## 溶胶 - 凝胶法制备纳米 $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 粉末的研究

高纪明 肖汉宁 刘东明 杜海清

(湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

### 摘 要

本文以硅溶胶、尿素和炭黑为原料,采用溶胶 - 凝胶碳热氮化法在  $1500^\circ\text{C}$ 、2h 条件下制得粒径为  $50\sim 80\text{nm}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米粉末. 比较了由硅溶胶与尿素经氨解合成的前驱体和硅溶胶二种不同起始物料的反应活性,研究了氮化条件对合成反应的影响. 结果表明:氨解前驱体使硅溶胶中的结构水排除,有助于加快反应速率,提高产物氮含量. 本文同时以  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  为添加剂,在溶液状态与硅源混合,合成了  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  纳米复合粉末.

关键词 氮化硅, 氨解, 溶胶 - 凝胶, 粉体制备, 氧化钇

### 1 引言

氮化硅陶瓷具有机械强度高、硬度大、高温抗蠕变、抗氧化性好、耐热震、耐化学腐蚀和耐磨性优良等特点,很适于用作热机高温工作部件、耐磨密封材料和切削刀具等等<sup>[1]</sup>. 要得到性能优异的氮化硅陶瓷材料,首先必须制备出高纯超细的氮化硅粉末. 目前研究的多种制粉手段中<sup>[2~6]</sup>,适合于工业化生产的,比较有前途的还是碳热还原氮化法. 但碳热还原氮化法普遍采用二氧化硅粉末作硅源,颗粒粗,与炭黑难以混匀,影响了粉体的粒度和纯度. 溶胶 - 凝胶法可以使原料在溶胶状态充分均匀混合,制得高纯超细粉末,目前已在诸多陶瓷微粉制备中得到应用<sup>[7,8]</sup>. 在氮化硅粉体的制备中已有的报道多采用有机硅源,如上海硅酸盐研究所采用正硅酸乙酯,在高氮气压下制备氮化硅粉末<sup>[9]</sup>. 本研究以无机硅溶胶、尿素和炭黑为原料,由溶胶 - 凝胶工艺合成前驱体,再经碳热氮化合成氮化硅纳米粉末. 为改善氮化硅粉末的烧结性能,以  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  为添加剂,在溶液状态与硅源混合,合成了  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  纳米复合粉末. 为氮化硅纳米粉末的低成本生产探寻了可行途径.

### 2 实验

采用长沙水玻璃厂生产的硅溶胶,用阳离子交换树脂除  $\text{Na}^+$  后,Na 含量(按质量计,下同)少于 0.06%, $\text{SiO}_2$  含量为 26~28%;炭黑为工业槽法炭黑,比表面积为  $150\text{cm}^2/\text{g}$ ,灰份少于 0.1%;尿素和硝酸钇均为化学纯试剂. 实验流程如图 1 所示.

将由硅溶胶和尿素溶液混合经氨解形成的前驱体与炭黑按一定摩尔比配料,以无水乙醇为介质,球磨混合数小时,经干燥获得凝胶样品,然后放入石墨坩埚内,装在  $\phi 100\text{-}2$  型多功能高温炉中,在氮气氛下进行碳热还原反应. 作为对比,另一组试验则采用硅溶胶直接与炭黑混合后凝胶化,再碳热还原氮化合成. 对在不同工艺条件下得到的氮化产物与前

\* 1996 年 8 月 5 日收到初稿, 10 月 8 日收到修改稿

国家自然科学基金(59302011)和国家教委博士点基金(9553202)资助课题

驱体进行 IR、XRD、TEM 和化学分析测定。

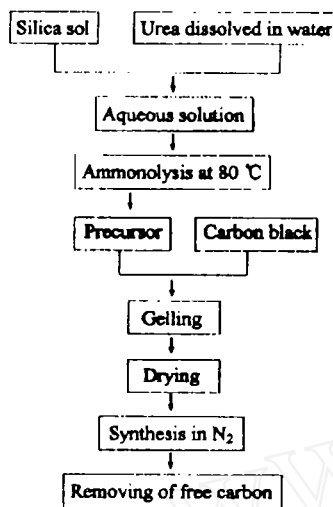


图 1 溶胶-凝胶法合成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米粉末的工艺流程

Fig.1 Procedure of preparation of nanosized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders by sol-gel process

解生成的前驱体与炭黑混合形成的物料，其反应活性明显高于硅溶胶直接与炭黑混合产生的物料。前驱体、硅溶胶和尿素的 IR 图谱(图 4 所示)表明，在氨解过程中，硅溶胶与尿素混合液在氨气的作用下，胶体中的水份逐步被脱除，OH 基团逐步被氨基团所取代，溶液的分散性显著提高。当水份被完全脱除后，形成了一个非常稳定的含有氨基的前驱体。氨解消除了团聚，细化了凝胶粉末，降低了系统反应活化能。因而，经氨解形成的前驱体有助于加快反应速率，促进氮化反应的完全，提高产物氮含量。

图 5 示出了两种不同物料碳热还原氮化合成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末的 TEM 照片。由前驱体-炭黑系统合成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒发育良好，大部分颗粒呈球状，颗粒尺寸较均匀，其粒径在 50~80nm 范围之内，而由硅溶胶-炭黑系统生成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末，其颗粒尺寸在 100~200nm 左右。由两种不同起始物料生成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末粒径不同，主要也是由于氨解前驱体的高活性和微细性引起的。

### 3.2 氮化条件对合成反应的影响

碳热还原氮化法合成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  计算理论上所需 C 与 Si 的摩尔比为  $2^{[10]}$ ，但为使  $\text{SiO}_2$  反应完全，一般配入过量的 C。本实验就前驱体-炭黑系统分别配制摩尔比为 2、2.5、3、3.5 和 4 的混合料，于不同氮化条件下进行试验，结果表明(图 6 所示)，在 1500°C 条件下，碳含量的提高对产物氮含量影响不明显；而当温度超过 1500°C 时，随着原料中含碳量的增加，促进了 SiC 直接成核生长和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与 C 反应转化为 SiC，因而导致产物氮含量下降。

图 7 示出了前驱体-炭黑系统中 C/Si 摩尔比为 2.5、1500°C、2h 时不同  $\text{N}_2$  流量对合成产物的影响。XRD 图谱表明当氮流量为 1L/min 和 2L/min 时，产物中仍存在  $\text{SiO}_2$ ，但没有 SiC 出现，根据对 Si-O-N-C 系统的热力学分析可知<sup>[10]</sup>，氮气流量较低时，由碳热还原生成的 CO 气体不能及时排除，较高的 CO 分压阻碍了氮化反应的进行。氮流量  $\geq 3\text{L/min}$  时，

## 3 结果与讨论

### 3.1 起始物料对合成反应的影响

图 2、3 分别为硅溶胶和前驱体与炭黑按 C/Si 摩尔比为 2.5 混合后，在不同温度下合成产物的 XRD 图谱。由硅溶胶直接与炭黑混合形成的物料，当合成温度为 1300°C 时，仅存在无定形  $\text{SiO}_2$  和方石英；合成温度为 1350°C 时出现少量  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ；在 1450°C， $\text{Si}_3\text{N}_4$  峰仍较弱；到 1500°C，大部分已转变成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，存在少量  $\text{SiO}_2$ ；合成温度为 1530°C 时，出现 SiC 峰，但仍有少量未反映的  $\text{SiO}_2$  存在。由硅溶胶与尿素混合，经氨解生成前驱体，再与炭黑混合形成的物料，当合成温度为 1300°C 时，开始生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ，在 1450°C，出现很强的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  峰，只存在少量方石英，仅有微量无定形  $\text{SiO}_2$ ，合成温度为 1500°C 时，全部转化为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ， $\text{SiO}_2$  峰消失。到 1530°C，出现微弱的 SiC 峰。XRD 分析结果表明，由硅溶胶与尿素混合，经氨

降低了反应体系中 CO 分压,因而有利于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的合成,提高产物氮含量.

图 8 示出了前驱体-炭黑系统氮化温度对合成产物的影响,结果表明在  $1500^\circ\text{C}$  以下,随着氮化温度的升高,产物氮含量迅速增加,  $1500^\circ\text{C}$  时氮含量达最大值 (37.1wt%),当氮化温度为 1550、 $1600^\circ\text{C}$  时,氮含量明显下降,从 XRD 图谱可以看出生成了 SiC.

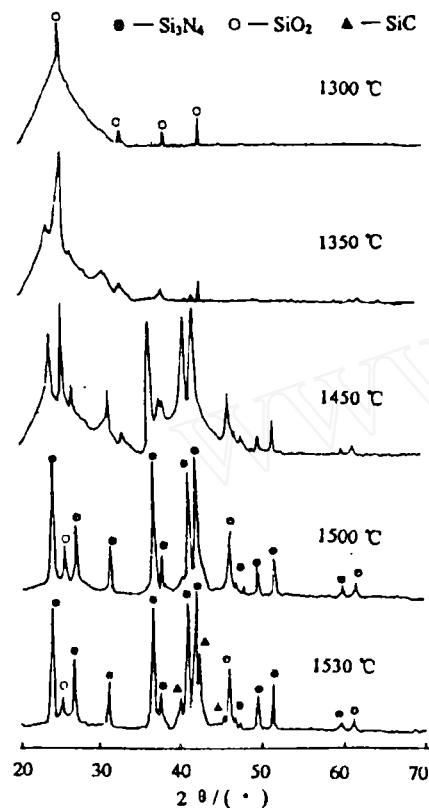


图 2 以硅溶胶、炭黑为原料合成粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the powders from silica sol—carbon black system ( $\text{CoK}\alpha$ )

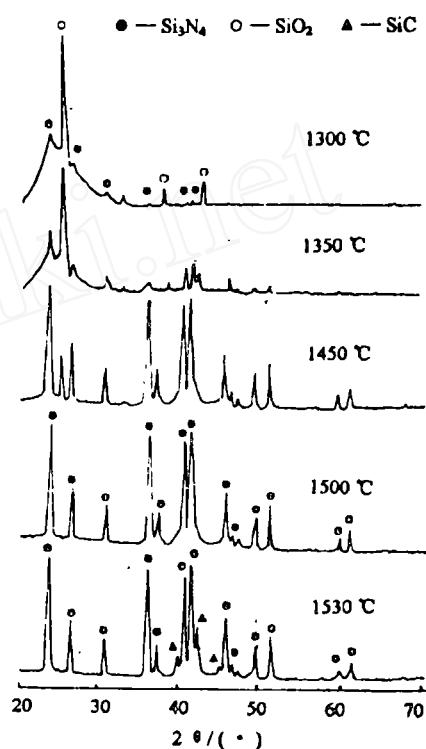
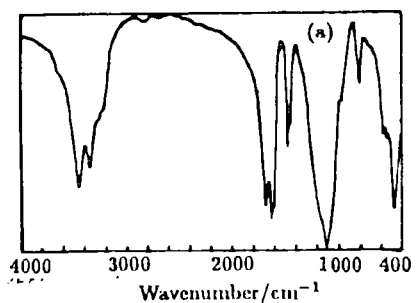


图 3 以氨解前驱体、炭黑为原料合成粉末的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the powders from ammono precursor—carbon black system ( $\text{CoK}\alpha$ )



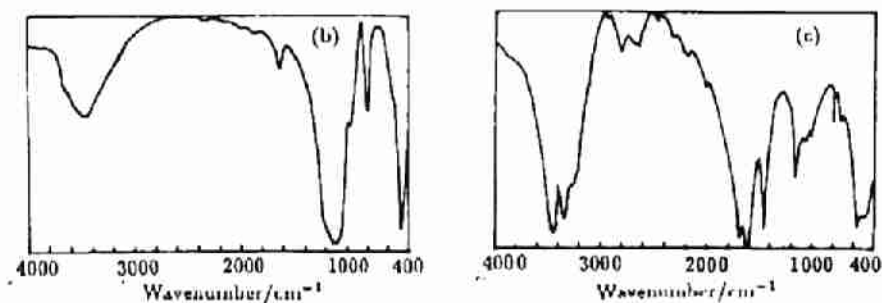


图 4 氨解前驱体、硅溶胶和尿素的红外图谱

Fig.4 Infrared spectra of ammonio precursor, silica sol and urea

(a) Ammonio precursor; (b) Silica sol; (c) Urea

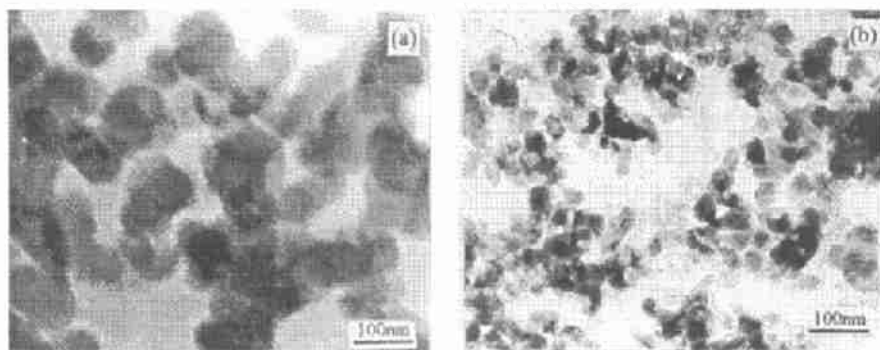


图 5 产物 TEM 照片

Fig.5 TEM micrographs of samples from: (a) silica sol-carbon black system, (b) ammonio precursor-carbon black system

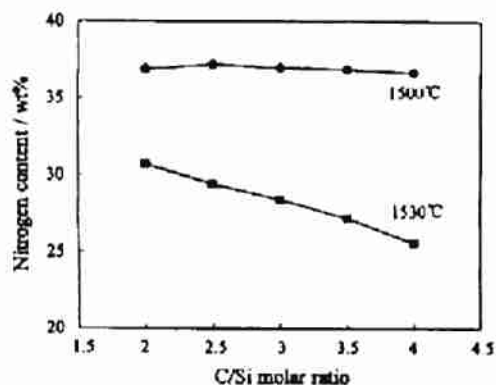


图 6 起始物料中不同 C/Si 摩尔比对氮含量的影响

Fig.6 Effect of C/Si molar ratio on nitrogen content of the products

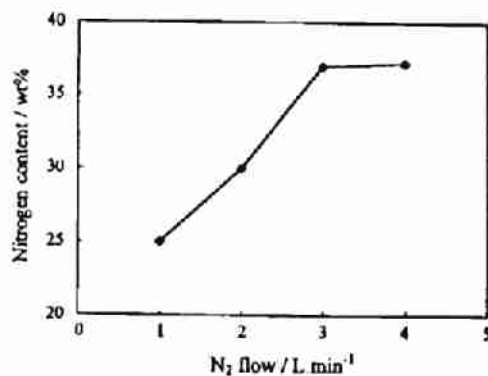


图 7 N₂ 流量对产物氮含量的影响

Fig.7 Effect of N₂ flow rate on nitrogen content of the products

ISSN 1000 - 324X  
CODEN WCXUET

# 无机材料学报

JOURNAL OF INORGANIC MATERIALS

第12卷 第4期

Vol. 12 No. 4

1997

中国科学院上海硅酸盐所主办  
科学出版社出版

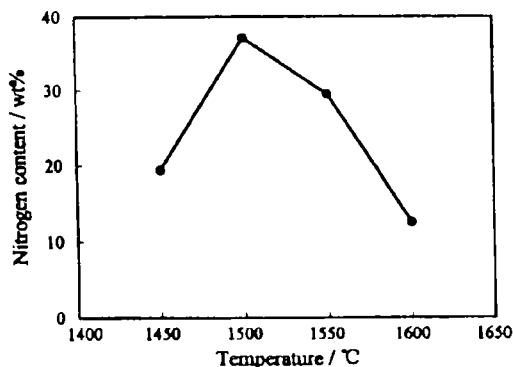


图 8 氮化温度对产物氮含量的影响

Fig.8 Effect of nitridation temperature on nitrogen content of the products

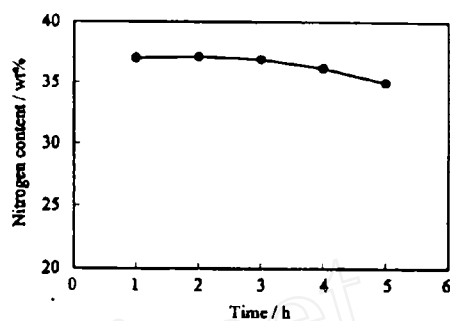


图 9 保温时间对产物氮含量的影响

Fig.9 Effect of nitridation time on nitrogen content of the products

图 9 示出了反应时间对氮化产物的影响,由化学分析和 XRD 图谱表明,由硅溶胶与尿素混合,经氨解形成的前驱体,与炭黑混合产生的物料,具有极高的反应活性,反应 1~3h 就能合成较为理想的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末,并且随着保温时间延长, XRD 图谱表明,将会出现微量  $\text{SiC}$ ,因而产物的氮含量也略有下降.

### 3.3 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉末的合成

在氮化硅粉体中加入氧化钇等添加剂,主要是为了改善材料烧结性能,简单地把氮化硅粉体和氧化钇粉体机械地混合在一起,难以达到充分混均程度.溶胶-凝胶法的可溶性等特点,使得添加剂与起始原料在溶液状态进行混合成为可能.将  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  溶解在硅溶胶和尿素的混合溶液中,氨解过程中,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  与  $\text{NH}_4\text{OH}$  反应生成  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,并在碳热还原氮化反应中转变为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .在  $1480\sim 1500^\circ\text{C}$ ,氮流量为  $3\text{L}/\text{min}$ ,保温 2h 的条件下,合成了  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  纳米复合粉末.图 10 示出了其 XRD 图谱.

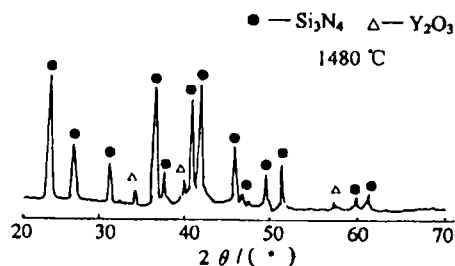
图 10  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  复合粉末的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  composite powders ( $\text{CoK}\alpha$ )

## 4 结论

1. 由硅溶胶与尿素混合,经氨解形成的排除结构水的前驱体,有助于加快反应速率,促进氮化反应完全,提高产物氮含量.
2. 氮气流量和反应温度是影响氮化反应的主要因素,对于前驱体-炭黑系统,  $\text{C}/\text{Si}$  摩尔比为 2.5,在氮流量为  $3\text{L}/\text{min}$ ,温度为  $1500^\circ\text{C}$ ,保温 2h 的条件下,可合成粒径在  $50\sim 80\text{nm}$ ,氮含量  $>37\text{wt}\%$  的纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末.
3. 以  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  为添加剂,在溶液状态与硅源混合,可合成  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  纳米复合粉末.

## 参 考 文 献

- 1 Ault Neil N. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, 70 (5): 882.
- 2 Ishizake K, Yumoto S, Tanaka K. *J. Mater. Sci.*, 1988, 23 (5): 1813.
- 3 Zhang S C, Cannon W R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, 67 (10): 691.
- 4 Crosbie G M, Predmesky R L, Nicholson J M, et al. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1989, 68 (5): 1010.
- 5 Cannon W R, Danforth S C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, 65 (7): 324.
- 6 Allaire F, Dallaire S. *J. Mater. Sci.*, 1991, 26 (24): 6736.
- 7 Bourell D L, Parimal Kaysser W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76 (3): 705.
- 8 Gao J M, Shi Q, Di H Q. In: Li N ed. *Proc. 6th Inter. Symp. on the Science and Technology of Sintering*. Intereational Academic Publishers, 1995. 92.
- 9 盛连根, 罗新宇, 庄汉锐等. 无机材料学报, 1993, 8 (4): 483.
- 10 Durham S J P, Shanker K, Drew R A L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74 (1): 31.

Preparation of Nanosized  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  Powders by Sol-Gel Processing

GAO Jiming XIAO Hanning LIU Dongming DU Haiqing

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University Changsha 410082 China)

## Abstract

Nanosized silicon nitride powders were synthesized by using silica sol, urea, and carbon black with the process of sol-gel and carbothermal reduction. Ammonolysis of the aqueous solution of silica sol and urea resulted in the formation of an ammono precursor. The effect of ammono precursor and silica sol on the synthesis of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders was investigated. The results showed that using ammono precursor dehydrated can accelerate the reaction rate and increase the nitrogen content of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders. Synthesis of nanosized  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$  composite powders from the homogeneous mixture of  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  and silica sol in the liquid state was also studied.

**Key words** silicon nitride, ammonolysis, sol-gel, powder preparation, yttrium oxide