

碳热还原-反应烧结法制备多孔氮化硅陶瓷

鲁元^{1,2}, 杨建锋³, 李京龙^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072; 2. 西北工业大学 陕西省摩擦焊接重点实验室, 西安 710072; 3. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 以廉价的二氧化硅、炭黑和硅粉为起始原料, 利用碳热还原-反应烧结法制备了高气孔率、孔结构均匀的多孔氮化硅陶瓷, 考察了原料中硅粉含量对多孔氮化硅陶瓷微观组织和力学性能的影响。XRD 分析表明烧结后的试样成分除了少量的 α - Si_3N_4 相和晶间相 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 外, 其余都是 β - Si_3N_4 相; SEM 分析显示微观组织由棒状 β - Si_3N_4 晶粒和均匀的孔组成。通过改变硅粉的含量, 制备了不同气孔率, 力学性能优异的多孔氮化硅陶瓷。

关键词: 碳热还原-反应烧结法; 多孔氮化硅陶瓷; 气孔率

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Fabrication of Porous Silicon Nitride with High Porosity by Carbothermal Reduction-reaction Bonding

LU Yuan^{1,2}, YANG Jian-Feng³, LI Jing-Long^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: By using cheaper Si, SiO_2 and carbon black as starting material, the porous silicon nitride ceramics with high porosity and uniform pore structure were prepared by carbothermal reduction-reaction bonding method. The influences of Si content on the microstructure and mechanical properties of the samples were investigated. Microstructures and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics were studied by XRD, SEM and three-point bending measurement. XRD analysis showed that only β - Si_3N_4 phase, minor of α - Si_3N_4 phase and glass phase $\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ were detected in the samples. SEM analysis showed that porous silicon nitride ceramics obtained were composed of rod-like β - Si_3N_4 grains and uniform pores. Porous silicon nitride ceramics with different porosities and good mechanical properties were fabricated by changing the Si content.

Key words: carbothermal reduction-reaction bonding; porous silicon nitride ceramics; porosity

氮化硅既是优良的高温结构材料, 又是新型功能材料, 成为陶瓷材料中最有应用潜力的材料。氮化硅多孔陶瓷是近年来在研究氮化硅陶瓷和多孔陶瓷基础上逐渐兴起的一种新型陶瓷材料, 因其充分发挥氮化硅和多孔陶瓷两者的优异性能而引人注

目^[1]。含有 β - Si_3N_4 针状结构的多孔氮化硅陶瓷, 具有高耐腐蚀性、好的耐热冲击性、高的耐应变和耐损伤性等优异机械性能。因此, 氮化硅多孔陶瓷广泛地应用于过滤器、催化剂载体和生物反应器等多个工业领域^[2-4]。

收稿日期: 2012-06-15; 收到修改稿日期: 2012-08-18

基金项目: 国家自然科学基金(50772086, 50821140308); 国家 863 项目(2007AA03Z558)

National Natural Science Foundation of China (50772086, 50821140308); The High-Tech R & D Program of China (2007AA03Z558)

作者简介: 鲁元(1980-), 男, 博士研究生. E-mail: luyuan19801104@163.com

通讯作者: 杨建锋, 教授. E-mail: yang155@mail.xjtu.edu.cn

制备多孔氮化硅陶瓷的方法有许多, 诸如, 无压烧结法^[5]、碳热还原法^[6]、反应烧结法^[7]等。无压烧结法具有制备工艺简单、产品性能稳定等优点, 但是需要价格昂贵的氮化硅作为主要原料。碳热还原法具有原料成本低、产品气孔率高等优点, 但是产品的收缩率较大。反应烧结法具有原料成本低、工艺简单等优点, 但是存在大量的游离硅严重降低了产品的性能。

为了克服以上几种制备方法的缺点, 本工作以二氧化硅、炭黑、硅粉和少量的烧结助剂为原料, 利用碳热还原-反应烧结法制备了具有棒状结构的多孔氮化硅陶瓷, 并研究了硅粉、二氧化硅和炭黑的相对含量对多孔氮化硅陶瓷微观组织和力学性能的影响。碳热还原-反应烧结法结合反应烧结法和碳热还原法的优点, 烧结过程中同时发生硅粉氮化反应和二氧化硅碳热还原反应制备氮化硅多孔陶瓷, 以实现: (1)使用成本很低的二氧化硅、硅粉和炭黑为原料, 降低了生产成本。(2)碳热还原反应生成的氮化硅起到稀释剂的作用, 减少了游离硅的生成。(3)达到净尺寸烧结的效果, 对生产要求形状构件非常有利。

1 实验

1.1 原料

采用 SiO₂ (*D*₅₀=0.2 μm), 炭黑(*D*₅₀=80 nm), Si (*D*₅₀=5 μm)为原料, Y₂O₃(*D*₅₀=1 μm)为烧结助剂。起始原料的配比如表 1 所示。

1.2 烧结过程

配好的原料中加入乙醇, 以氮化硅球作为球磨介质在尼龙罐中湿磨 48 h, 使粉料混合均匀。然后

把混合好的浆料在旋转蒸发器中干燥后过 425 μm, 模压成 46 mm×5 mm×5 mm 的长条形试样, 放在涂有 BN 的石墨坩埚中, 随后放入多功能炉(High multi-5000 Fijidempa Co. ltd., Osaka, Japan)中进行烧结。升温过程: ①炉子预热 40 min, 并将炉子抽成真空。②开始加热, 以 20 °C/min 的升温速度加热至 1200℃, 并在此温度保温 10 min。③正常加热, 以 1.6 °C/min 的升温速度加热至 1600℃, 保温 30 min。④继续加热, 以 0.6 °C/min 的升温速度加热至 1750℃, 并在此保温 2 h, 升温过程结束。其中, 加热到 1200℃时开始通入 N₂, 流量为 16 L/h, 并保持炉内氮气压力为 0.6 MPa, 温度降至 1200℃时, 即可关闭 N₂。

1.3 性能测定

采用阿基米德排水法测试试样的气孔率, 用三点弯曲法测弯曲强度, X 射线衍射仪(D/MAX-34)进行物相分析, 扫描电镜(JSM-35C, Japan)观察试样的显微结构。

混合粉料在氮气气氛中的失重情况用热分析仪(SDTQ600)进行研究, 开始加热后通入 N₂, 流量为 100 mL/min, 升温过程: ①开始加热, 60 min 后加热至 1200℃。②继续加热, 40 min 后加热至 1400℃。

2 结果和讨论

2.1 粉料差热分析

混合粉料的差热分析结果如图 1 所示。当加热温度低于 1200℃时, 各种粉料的失重变化没有显著差别。当加热温度高于 1200℃时, 由于混合粉料的 Si 粉含量不同, 失重变化的趋势也完全不同。

对于粉料 S0, 全部是 SiO₂ 的碳热还原反应

表 1 硅粉含量不同的起始粉料配比
Table 1 Composition of the starting powders with different Si contents

Samples	Composition/wt%			
	SiO ₂	C	Y ₂ O ₃	Si
S0	67.9	27.1	5	—
S10	60.7	24.3	5	10
S20	53.6	21.4	5	20
S30	46.4	18.6	5	30
S40	39.3	15.7	5	40
S50	32.1	12.9	5	50
S60	25.0	10.0	5	60
S70	17.9	7.1	5	70
S80	10.7	4.3	5	80
S95	—	—	5	95

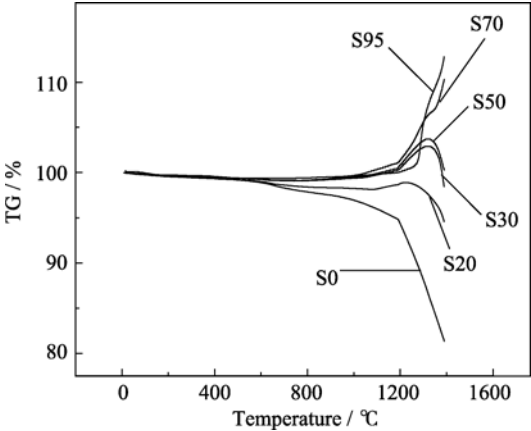


图 1 硅粉含量不同的起始粉料的差热分析
Fig. 1 Thermogravimetry-differential thermal analysis of the starting powders with different Si contents

$3\text{SiO}_2+6\text{C}+2\text{N}_2=\text{Si}_3\text{N}_4+6\text{CO}$ 气相反应过程中大量固态碳转化成气态放出, 导致较大的反应失重, 随着加热温度的升高, 反应失重逐渐增加。

对于粉料 S95, 完全是 Si 粉的氮化反应 $3\text{Si}+2\text{N}_2=\text{Si}_3\text{N}_4$ Si 粉的反应烧结是增重反应, 所以随着加热温度的升高, 混合粉料的重量逐渐增加。

除了粉料 S0 和 S95, 其它粉料中都含有 Si 和 SiO_2 , 而且 Si 和 SiO_2 的含量不同, 所以这些混合粉料的失重变化介于粉料 S0 和 S95 之间。根据粉料在氮气中的热行为, 可以发现氮化反应起始于 1200°C 左右, 起始阶段反应速度非常缓慢, 达到 1300°C , 反应速度加快, 粉料的重量迅速增加^[7-8]。当加热温度高于 1200°C , 混合粉料中 SiO_2 与炭黑开始发生碳热还原反应^[9]。粉料 S70、S95, SiO_2 的碳热还原反应所产生的失重与 Si 粉的氮化反应所增加的重量完全抵消, 粉料以氮化反应为主, 随着温度的升高, 重量继续增加。对于粉料 S0、S20、S30、S50, Si 粉的氮化反应增加的重量与 SiO_2 的碳热还原反应所产生的失重完全抵消, 粉料以碳热还原反应为主, 当粉料的重量增加到一定程度时, 重量开始减少。

2.2 收缩率、失重和气孔率

Si 粉含量对试样失重、线性收缩率、气孔率和弯曲强度的影响如表 2 所示。当原料中 Si 粉含量从 0 增加到 20%, 烧结后试样的收缩率迅速减少。当原料中 Si 粉含量从 20%增加到 95%, 试样的收缩率大约为 0~2%。通常生坯经过碳热还原反应后, 收缩率大约为 16%。Si 颗粒经过氮化反应后体积发生 22%的增加^[10-11], 体积增加恰好抵消了碳热还原反应造成的体积收缩。因此碳热还原-反应烧结与现有其它多孔陶瓷的制备工艺相比, 可以实现净尺寸烧结, 不需要多余的机械加工, 对生产要求形状构件

表 2 试样的收缩率、失重率、气孔率和弯曲强度随硅粉含量的变化

Table 2 Change of linear shrinkage, weight loss, porosity and flexural strength of the samples with Si content				
Sample	Weight loss/%	Linear shrinkage/%	Porosity/%	Flexural strength/MPa
S0	45.72	17.24	79.59	17.66
S10	34.61	11.19	74.88	18.54
S20	31.29	0.87	70.05	17.91
S30	16.57	1.16	66.23	22.91
S40	-4.55	1.41	58.11	37.12
S50	-11.32	0.15	53.17	82.11
S60	-15.42	1.19	51.16	101.99
S70	-25.84	0.37	49.77	116.55
S80	-36.92	0.76	46.32	155.87
S95	-50.14	1.29	44.53	188.98

非常有利, 减化了生产工艺, 降低了生产成本。
多孔氮化硅的气孔率是反应失重和线性收缩率两者综合作用的结果。随着生坯成分中 Si 粉含量逐渐增加, 尽管线性收缩率没有明显变化, 但是反应失重逐渐降低, 当 Si 粉含量增加到一定程度, 反应由失重转化为增重。所以随着生坯中 Si 粉含量增加, 烧结后试样气孔率随之降低。由上述分析可见通过调节原料中 Si 粉含量, 可以有效控制氮化硅多孔陶瓷的气孔率。

2.3 相组成和微观结构

如图 2 所示, 通过对试样进行 XRD 分析, 发现存在 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相、少量的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相和晶间相 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 。晶间相 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 是通过 Y_2O_3 和 Si_3N_4 及硅粉表面的 SiO_2 反应形成的。XRD 分析结果没有发现游离硅或者残余碳。将烧结后的部分试样放入空气炉中, 加热到 600°C , 保温 5 h 后, 试样的重量没有变化, 试验没有发现由于残余碳的氧化而导致的重量损失, 证明不存在残余碳。利用化学溶解-分光光度法测量烧结后的部分试样的游离硅含量, 发现游离硅含量 $\leq 3\%$, 与传统反应烧结工艺相比, 游离硅含量大大减少。

试验结果证明碳热还原-反应烧结反应已进行完全, Si 相和 SiO_2 相经过高温烧结过程已经绝大部分转化为 Si_3N_4 相。传统的反应烧结制备氮化硅工艺, 大量存在残余硅, 严重降低了氮化硅材料的力学性能。对于碳热还原-反应烧结反应只存在极少量残余硅的原因有以下两点:

(1) 生坯中 Si 粉的氮化反应是放热反应。在高温下, Si 粉反应烧结放出大量热量, 导致部分 Si 粉熔化, 熔融态硅堵塞了生坯多孔结构的内部通道, 阻碍了氮气在生坯内部的流通和扩散。碳热还原反应产生的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 作为 Si 粉氮化反应的稀释剂, 有利

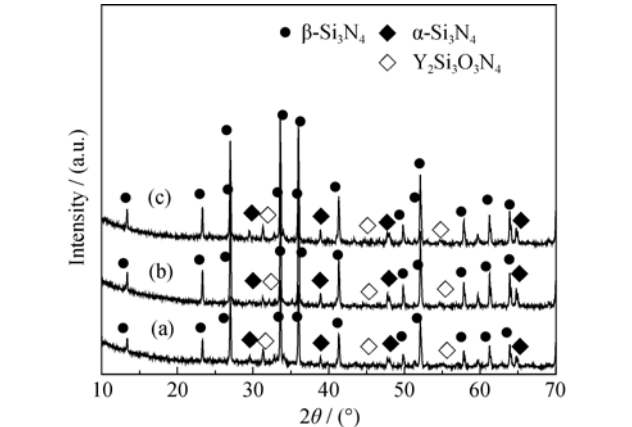


图 2 不同硅粉含量试样的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the samples with different Si contents
(a) S20; (b) S50; (c) S80

于维持生坯内部的通道畅通和氮气在生坯内部的流通和扩散, 因此有利于 Si 粉氮化反应的持续进行^[12-13]。

(2) 根据反应(1)混合粉料中的炭黑与 Si 粉表面的氧化硅直接接触发生碳热还原反应, 同时根据反应(2), Si 粉表面的氧化硅也可以被碳热还原反应的产物 CO 气体所还原, 因此生坯中的炭黑起到了去除 Si 粉表面的氧化硅薄膜的作用, 提高了 Si 粉的氮化率。



(3) Si 粉的氮化反应是放热反应, 产生的大量热量导致硅熔化, 结成球团, 不利于 Si 粉的氮化, 二氧化硅的碳热还原反应是吸热反应, 吸收了 Si 粉的氮化反应产生的热量, 提高了 Si 粉的氮化率^[14-15]。

不同 Si 粉含量对试样微观组织的影响如图 3 所示。可以观察到, 由于 Si 粉含量的不同, 试样的显微结构呈现出规律的变化。试样 S10、S30 和 S50 的微观组织中以高长径比的 β - Si_3N_4 棒状晶粒为主, 组织比较均匀; 试样 S70 和 S95 的微观组织中棒状 β - Si_3N_4 晶粒较细小, 晶粒的长径比随着生坯内 Si 粉含量的增加而增加。

当烧结温度升高到 1200℃ 时, 生坯内的 Si 粉开始发生氮化反应, 生坯内的 SiO_2 同时开始发生碳热还原反应。因此, 较低温度下, Si 粉反应烧结生成的 α - Si_3N_4 在随后的高温碳热还原反应中可以起到晶种的作用, 促进 β - Si_3N_4 的成核和生长。在相同的烧结工艺条件下, 试样 S0 由于没有 Si 粉发生氮化反应生成 α - Si_3N_4 晶种, 自发形核速度慢且形核的数量有限, α - Si_3N_4 晶粒形核过程受到抑制, 晶粒异常长

大, 其微观组织均为粗大的等轴状晶粒。其它添加 Si 粉的试样, Si 粉发生氮化反应生成 α - Si_3N_4 , 因此试样有更多的成核位置。除了自发形核生长外, 还可以直接在晶种的晶面上生长, 加快了其生长速度, 低温下就可以生成大量的 α - Si_3N_4 。 β - Si_3N_4 在高温下的成核与 α - Si_3N_4 在液相中的溶解析出有关, 大量的 α - Si_3N_4 的溶解有利于造成液相的过饱和, 从而促进了 β - Si_3N_4 成核和生长^[9]。所以, 添加 Si 粉的试样具有高长径比的 β - Si_3N_4 棒状结构晶粒, 组织比较均匀。

随着生坯成分中 Si 粉含量增加, 烧结后试样的 β - Si_3N_4 晶粒平均直径逐渐减小, 长径比逐渐增大。生坯内 Si 粉含量达到一定程度时, Si 粉发生氮化反应生成大量的 α - Si_3N_4 晶种, 提供了过量的形核位置, 有利于 β - Si_3N_4 晶粒的形核, 但不利于 β - Si_3N_4 晶粒的生长。当存在过量的 α - Si_3N_4 晶种, β - Si_3N_4 晶粒的形核速度远远大于晶粒的生长速度, 晶粒的生长速度往往成为约束 β - Si_3N_4 晶粒生长的限制因素^[16-17]。因此, Si 粉含量较高的试样的晶粒尺寸远远小于硅粉含量较低的试样。

由表 2 可以看出试样的弯曲强度均随着气孔率的升高而明显下降。棒状的 β - Si_3N_4 晶粒通过晶粒的拔出和桥接能提高多孔氮化硅的弯曲强度, 所以多孔氮化硅陶瓷的弯曲强度在很大程度上依赖于微观组织和相转变程度。从微观组织对力学性能的影响分析, 利用碳热还原-反应烧结法制备的试样, 组织分布比较均匀, 粗化的 β - Si_3N_4 相含量比较少, 柱状 β - Si_3N_4 组织晶粒细小, 具有很高的长径比, 晶粒相互搭结, 对试样的力学性能提高非常有利。试样进行 XRD 分析的结果发现 α - Si_3N_4 相已经绝大部分转

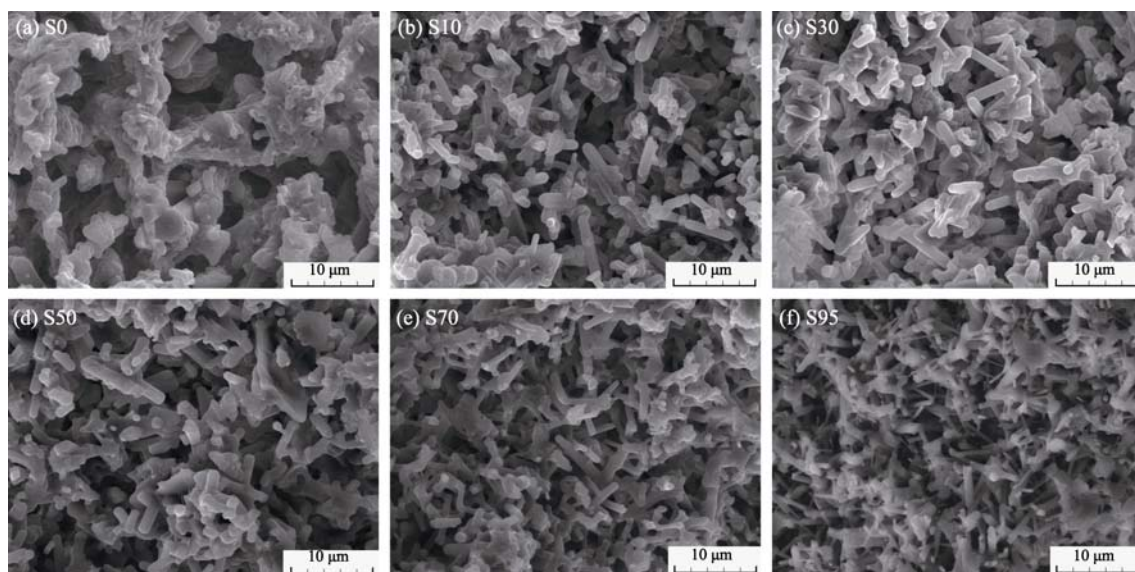


图 3 不同硅粉含量的试样断面的 SEM 照片

Fig. 3 Fracture surface SEM images of the samples with different Si contents

化为 β - Si_3N_4 相。所以根据微观组织和相转变程度分析,利用碳热还原-反应烧结法制备的试样具有优良的力学性能。

3 结论

1) 以硅粉、二氧化硅和炭黑为原料,利用碳热还原-反应烧结法成功制备了多孔氮化硅陶瓷。烧结后的试样中只有极少量残余硅。当生坯的硅含量大于20%时,实现了净尺寸烧结。

2) 随着硅粉含量的增加,试样的平均晶粒直径逐渐减小,长径比先逐渐增大,气孔率逐渐降低,弯曲强度逐渐增大。

参考文献:

- [1] LU Yuan, YANG Jian-Feng, LU Wei-Zhong, *et al.* Porous silicon nitride ceramics prepared by carbothermal reduction-pressureless sintering method. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2009, **37(8)**: 6–10.
- [2] Yang J, Yang J F, Shan S Y, *et al.* Effect of sintering additives on microstructure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(12)**: 3843–3845.
- [3] Yoshiaki Inagaki, Naoki Kondo, Tatsuki Ohji. High performance porous silicon nitrides. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 2489–2494.
- [4] Chen D Y, Zhang B L, Zhuang H R, *et al.* Combustion synthesis of network silicon nitride porous ceramics. *Ceram. Int.*, 2003, **29**: 363–364.
- [5] LIU Xue-Jian, HUANG Zhi-Yong, HUANG Li-Ping, *et al.* Mechanical properties and micro structure of silicon nitride ceramics by pressureless sintering. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19(6)**: 1282–1286.
- [6] SHAN Shao-Yun, YANG Jian-Feng, GAO Ji-Qiang, *et al.* Porous silicon nitride ceramics prepared by carbothermal reduction method. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(4)**: 913–918.
- [7] Hideki H, Katsumi Y, Naoki K, *et al.* Nitridation enhancing effect of ZrO_2 on silicon powder. *Mater. Lett.*, 2008, **62**: 3475–3477.
- [8] YAO Dong-Xu, ZENG Yu-Ping. High flexural strength porous silicon nitride prepared via nitridation of silicon powder. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(4)**: 422–426.
- [9] Yang J F, Shan S Y, Janssen R, *et al.* Synthesis of fibrous β - Si_3N_4 structured porous ceramics using carbothermal nitridation of silica. *Acta Mater.*, 2005, **53(10)**: 2981–2990.
- [10] Toru W, Hiromasa Y, Junichi T, *et al.* In situ measurement of shrinkage during postreaction sintering of reaction-bonded silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(10)**: 3413–3415.
- [11] Lee B T, Yoo J H, Kim H D, *et al.* Size effect of raw Si powder on microstructures and mechanical properties of RBSN and GPSed-RBSN bodies. *Mater. Sci. Eng. A*, 2002, **333**: 306–313.
- [12] Lee JS, Mun J H, Han B D, *et al.* Effect of β - Si_3N_4 seed particles on the property of sintered reaction-bonded silicon nitride. *Ceram. Int.*, 2003, **29**: 897–905.
- [13] YIN Shao-Wu, WANG li, LIU Chuan-Ping, *et al.* The study on the preparation of silicon nitride powders by direct nitridation at normal pressure. *Bulletin of The Chinese Ceramic Society*, 2007, **27(2)**: 230–235.
- [14] Weimer A W, Eisman G A, Susnitzky D W, *et al.* Mechanism and kinetics of the carbothermal nitridation synthesis of α -silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(11)**: 2853–2863.
- [15] ZHANG Yu-Dong, SU Xun-Jia, HOU Gen-Liang, *et al.* Research progress on reactive sintering of silicon nitride. *Inorganic Chemicals Industry*, 2007, **39(2)**: 10–12.
- [16] Park D S, Kim H D, Lim K T, *et al.* Microstructure of reaction-bonded silicon nitride fabricated under static nitrogen pressure. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, **405**: 158–162.
- [17] Lee J S, Mun J H, Han B D, *et al.* Effect of raw-Si particle size on the properties of sintered reaction-bonded silicon nitride. *Ceram. Int.*, 2004, **30(6)**: 965–976.