

文章编号: 1000-324X(2006)04-0913-06

## 用碳热还原法制备多孔氮化硅陶瓷

陕绍云, 杨建锋, 高积强, 张文辉, 金志浩  
(西安交通大学金属材料强度国家实验室, 西安 710049)

**摘要:** 以廉价的二氧化硅和活性碳为起始粉料, 用碳热还原法制备了高气孔率, 孔结构均匀的多孔氮化硅陶瓷. 考察了二氧化硅粉末粒径对多孔氮化硅陶瓷微观组织和力学性能的影响. 借助 X 射线衍射 (XRD), 扫描电子显微 (SEM) 和三点弯曲法对多孔氮化硅陶瓷的微观组织和力学性能进行了研究. XRD 分析表明在烧结后的试样中, 除了微量的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相和晶界结晶相  $\text{Y}_8\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_{14}$  外, 其余的都是  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相; SEM 分析显示多孔氮化硅陶瓷是由柱状  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒和均匀的孔组成, 通过改变二氧化硅的粒径, 制备了不同孔隙率, 力学性能优异的多孔氮化硅陶瓷.

**关键词:** 碳热还原法; 多孔氮化硅陶瓷; 微观组织; 力学性能

**中图分类号:** TQ174      **文献标识码:** A

### 1 引言

多孔陶瓷已被广泛地应用于过滤器、催化剂载体和生物反应器等各个工业领域中. 目前人们对多孔陶瓷的研究主要集中在堇青石和碳化硅等, 对多孔氮化硅的研究还比较少. 堇青石的热膨胀系数低, 有好的耐热冲击性, 但是它的力学性能很差; 碳化硅有好的力学性能, 但是它的耐热冲击性很差. 与这两种陶瓷相比, 氮化硅陶瓷能克服堇青石和碳化硅陶瓷的缺点, 含有  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  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的机械性能<sup>[1~5]</sup>. 目前, 不同的制备方法用来制备多孔氮化硅陶瓷. 诸如, 添加造孔剂来制备气孔尺寸和孔隙率可控的多孔氮化硅陶瓷<sup>[6,7]</sup>; 通过调节烧结助剂含量可以得到孔隙率可控的多孔氮化硅陶瓷<sup>[8]</sup>, 此外还有冷冻干燥法<sup>[9]</sup>, 部分热压法<sup>[10]</sup>和流延法<sup>[11]</sup>也可用来制备多孔氮化硅陶瓷.

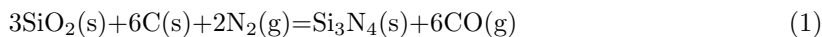
在以前的实验中, 我们已经考察了烧结工艺对多孔氮化硅陶瓷微观结构及力学性能的影响<sup>[12]</sup>. 本实验以二氧化硅, 活性碳, 少量的烧结助剂和晶种为原料, 用碳热还原法制备了多孔氮化硅陶瓷, 并研究了  $\text{SiO}_2$  的粒径对多孔氮化硅陶瓷微观组织和力学性能的影响. 本研究使用成本很低的  $\text{SiO}_2$  和活性碳为原料, 用碳热还原法原位制备了含有柱状结构, 高气孔率 (由于反应有 44% 的失重) 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔陶瓷, 可以克服  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末价格高的缺点, 除此之外, 这种方法对环境友好. 因此用这种方法制备的多孔氮化硅陶瓷有非常好的应用前景.

**收稿日期:** 2005-07-14, **收到修改稿日期:** 2005-09-05

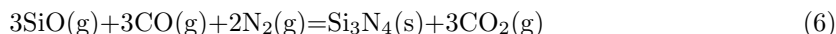
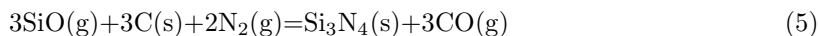
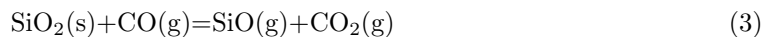
**基金项目:** 陕西省科技攻关项目 (2004K07-G13) 教育部留学回国人员科研启动基金; 新世纪优秀人才培养计划项目 (NCET-04-0941); 西安交通大学自然科学基金

**作者简介:** 陕绍云 (1978-), 女, 博士研究生. **通讯联系人:** 杨建锋. E-mail: yang155@yahoo.co.jp

## 2 化学反应



反应 (1) 是碳热还原反应的总反应, 氮化硅的形成过程如下<sup>[13]</sup>:



由上可看出, 反应 (2) 是由二氧化硅和活性碳之间的固-固氧化还原反应, 产生了 SiO 气态中间产物和 CO. 一旦 CO 形成了, SiO 气体就可以通过气相碳还原反应 (3) 产生. 反应 (3) 产生的 CO<sub>2</sub> 和 C 通过反应 (4) 产生的 CO 进一步促进了反应 (3) 的进行. 接着通过反应 (5) 和 (6), α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒在低温下形成了, 随着温度的升高, 相转变加速, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相逐渐转变成 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相, 最终形成了具有 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 针状结构的多孔氮化硅陶瓷.

## 3 实验

### 3.1 原料

实验选用了四种不同粒度的石英粉作起始粉料, 活性碳粉、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 分别作为碳源、烧结助剂和晶种. 起始原料的配比如表 1 所示.

表 1 起始粉料的配比

Table 1 Composition of the starting powders

Samples	Composition
S1	64.3wt% SiO <sub>2</sub> (50~100μm)+25.7wt% C+5wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5wt% α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
S2	64.3wt% SiO <sub>2</sub> (~20μm)+25.7wt% C+5wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5wt% α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
S3	64.3wt% SiO <sub>2</sub> (~10μm)+25.7wt% C+5wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5wt% α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
S4	64.3wt% SiO <sub>2</sub> (~1μm)+25.7wt% C+5wt% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5wt% α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

### 3.2 实验过程

起始粉末按表 1 的配比进行配料, 在配好的粉料中加入乙醇, 以氮化硅球作为球磨介质在尼龙罐中湿磨 48h, 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 40 目筛, 模压成型, 压成 46mm×5mm×5mm 的长条形试样, 放在涂有 BN 的石墨坩锅中, 接着放入多功能炉 (High multi-5000 Fijidempa Co. ltd., Osaka, Japan) 中. 在 0.5MPa 的氮气压力下烧结, 烧结温度为: 1750°C; 烧结时间为: 2h.

### 3.3 烧结后样品的性能测定

利用阿基米德法测定材料的气孔率和密度, 用三点弯曲法测定材料的弯曲强度和断裂韧性, 用 SEM 来观察材料断口, 用 XRD 对材料进行相组成分析.

## 4 结果和讨论

### 4.1 收缩率, 失重与孔隙率

多孔氮化硅陶瓷的孔隙率主要受烧结前生坯密度, 烧结后线性收缩率和反应失重的影响. 通过测量生坯的重量和尺寸可以得出试样 S1、S2、S3 和 S4 的生坯密度.

不同粒径二氧化硅对试样失重和线性收缩率的影响如图 1 所示. 反应过程中的理论失重是 44%, 而图中试样的失重都远远大于理论失重, 这可能是由于在实验过程中当氮气通过试样流动的时候, 有些一氧化硅气体还没来得及与活性炭反应就被吹出炉外的缘故. 除此之外, 高温下氮化硅的分解也可使失重增加. 由图 1 可以看出, 失重随着二氧化硅粒径的减小而增大, 这可能是由于起始粉末的粒径越小, 比表面积越大, 反应活性高, 以至于二氧化硅与活性炭之间的固-固接触反应时生成的一氧化硅气体比较多, 大量的一氧化硅气体没有及时与碳反应就被流动的氮气带走的缘故.

不同粒径二氧化硅对试样生坯密度的影响如图 2 所示. 可看出, 随着起始粉末粒径的减小, 粒子的比表面积增大, 粒子的表面能提高, 以至于模压生坯密度降低.

试样的线性收缩率随着二氧化硅粒径的减小而急剧增大(由图 1 可看出). 试样 S4 有最大的收缩率是由于其最低的生坯密度(由图 2 可看出), 大的失重和大的烧结驱动力引起的.

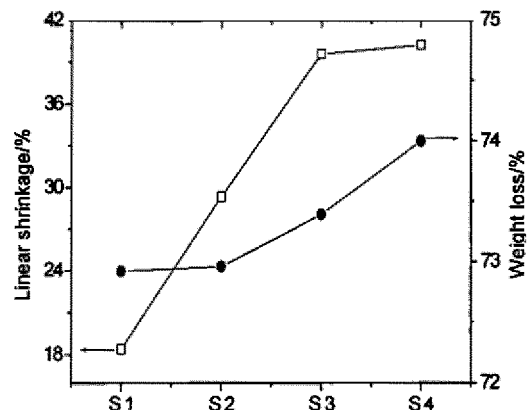


图 1 不同二氧化硅粒径对试样线性收缩率和失重的影响

Fig. 1 Linear shrinkage and weight loss as a function of SiO<sub>2</sub> particle sizes

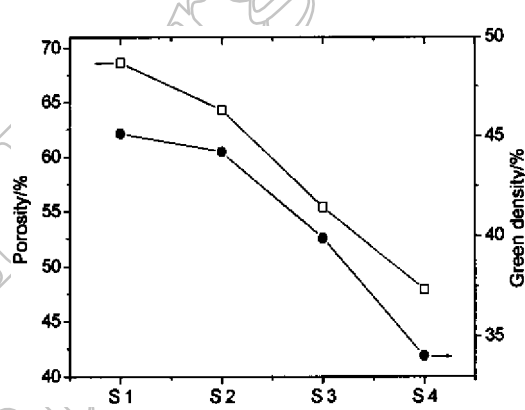


图 2 不同二氧化硅粒径试样孔隙率和生坯密度的影响

Fig. 2 Porosity and green density as a function of SiO<sub>2</sub> particle sizes

不同二氧化硅粒径对试样孔隙率的影响如图 2 所示. 可看出, 随着二氧化硅粒径的减小, 试样的孔隙率减小. 烧结体的孔隙率是由生坯密度, 失重和线性收缩率这三者综合作用的结果. 由图 1 可看出, 随着二氧化硅粒径的减小, 失重变化在  $\pm 1\%$  的范围之内, 可见烧结体的孔隙率主要取决于线性收缩率和生坯密度. 由于由具有细小的二氧化硅粒径的粉料压成的生坯密度低, 而低的生坯密度和细小的粒子又使得样品易于收缩, 所以最终孔隙率的变化主要看哪个因素起主导作用. 由图 1 和 2 可看出, 随着二氧化硅粒径的减少, 线性收缩率比生坯密度对孔隙率的影响大, 因此孔隙率随二氧化硅粒径的减小而减小.

### 4.2 相组成和微观组织

纤维状的  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒被认为通过棒状晶粒的拔出和桥接来提高多孔氮化硅的弯曲强

度<sup>[8]</sup>. 如图 3 所示, 通过对试样 S1 和 S4 进行 XRD 分析, 仅仅有  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相, 也可观察到微量的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相和晶界晶体相. 晶界晶体相  $\text{Y}_8\text{Si}_4\text{N}_4\text{O}_{14}$  显然是通过  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及  $\text{SiO}_2$  反应形成的. 由此可知, 二氧化硅粒径的变化对烧结试样的相组成没有影响.

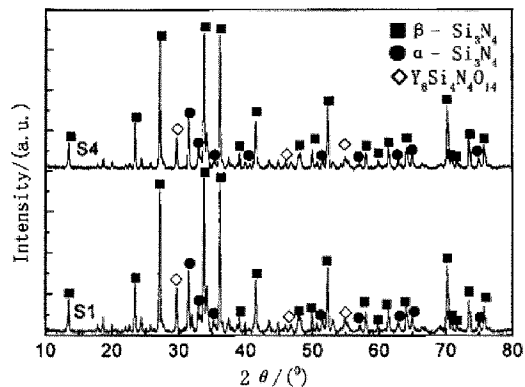


图 3 试样 S1 和 S4 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of samples S1 and S4

起始粉末的特性, 诸如粒径、纯度等, 是影响烧结体微观组织最重要的因素. 不同二氧化硅粒径对试样微观组织的影响如图 4 所示. 可看出, 随着二氧化硅粒径的不同, 试样的微结构也呈现出明显的不同. 通过图 4 的 SEM 形貌可以看出, 多孔氮化硅陶瓷几乎都是由细小的棒状  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒组成, 孔均匀地分布在  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒周围. 但是在图 4(a) 和 (b) 中, 由于二氧化硅的粒径大, 使得烧结体中  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的长径比

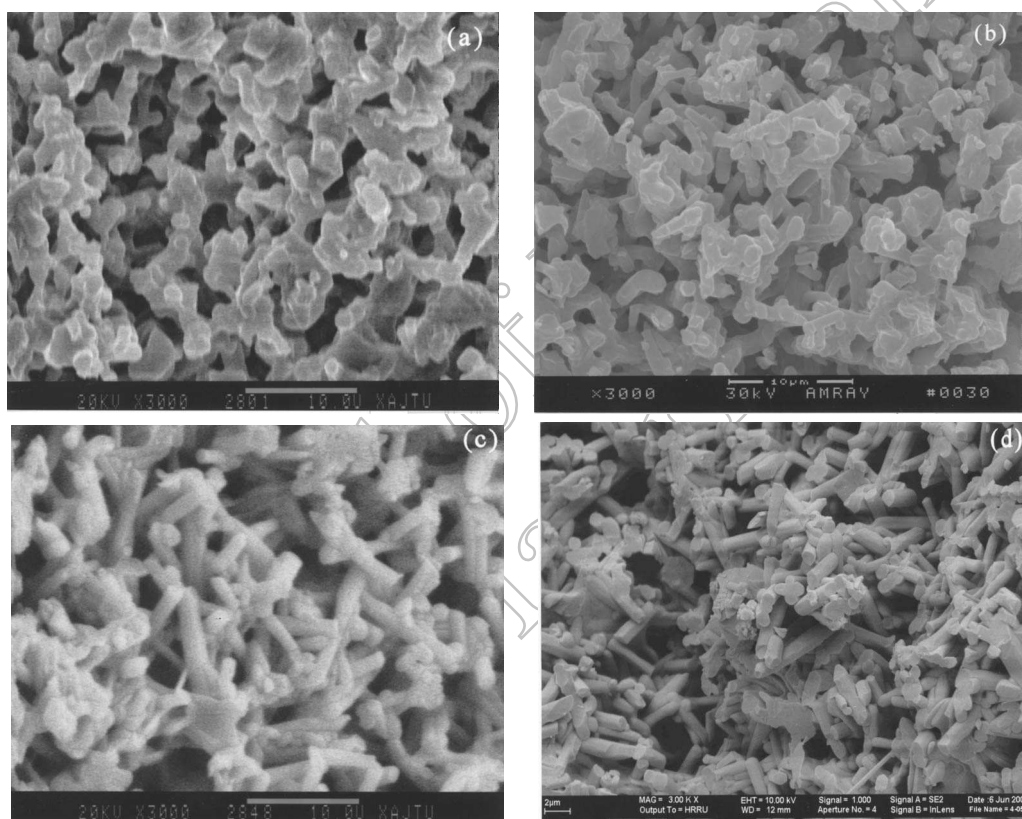


图 4 多孔氮化硅的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of porous silicon nitride

(a)—S1; (b)—S2; (c)—S3; (d)—S4

很小, 而且颗粒比较大. 随着二氧化硅粒径的减小, 柱状  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒变得细小, 长径比变大, 晶粒间的孔变得更细小均匀 (如图 4(c) 和 (d)). 这可能是由于小尺寸的二氧化硅粒子具有更大的比表面积, 易于与活性碳粉发生反应生成一氧化硅气体. 而充足的一氧化硅气体

迅速与活性碳和氮气反应生成大量的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒, 大量的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒对致密化和相转变都是非常有利的. 从图 4 中还可以看出, 随着二氧化硅粒径的减小, 孔的数量变少, 试样变得更致密. 这一点与图 2 中所描述的孔隙率的变化趋势是一致的.

### 4.3 力学性能测试

多孔氮化硅陶瓷的弯曲强度在很大程度上依赖于它的微结构和相转变程度. 多孔陶瓷的强度与晶粒尺寸的关系如下式<sup>[14]</sup>所述:

$$\sigma = kd^{-a} \quad (7)$$

$k$ —与材料结构显微结构有关的比例常数,  $d$ —烧结体中晶粒的尺寸,  $a$ —材料特性和试验条件有关的经验指数.

多孔陶瓷的强度与孔隙率之间的关系可用下式<sup>[15]</sup>来表示:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta p) \quad (8)$$

$\sigma_0$ —孔隙率为 0 的弯曲强度,  $\beta$ —结构参数,  $p$ —孔隙率.

由式 (7) 可以看出, 烧结体的晶粒尺寸越小, 多孔陶瓷材料的室温强度越高. 由式 (8) 可看出, 弯曲强度随着孔隙率的提高呈指数下降. 其原因一方面是由于气孔的存在, 使固相截面减少, 导致实际应力增大; 另一方面由于气孔的存在引起局部应力集中, 导致强度下降.

图 5 表明了不同二氧化硅粒径对多孔氮化硅陶瓷弯曲强度的变化. 由图 5 可看出, 随着二氧化硅粒径的减小, 试样的弯曲强度急剧上升, 这是因为随着二氧化硅粒径的减小, 孔隙率急剧下降, 颗粒明显细化, 长径比逐渐增加的缘故. 我们所测得的多孔氮化硅陶瓷的弯曲强度与 Rice 等人<sup>[5]</sup>通过反应烧结法制备的多孔氮化硅陶瓷相比, 在相同孔隙率的情况下, 我们制得的多孔氮化硅陶瓷有类似的强度. 与其他的多孔陶瓷相比, 也有非常优越的力学性能<sup>[16]</sup>. 此外, 我们可以通过调整材料的微观组织来提高其力学性能<sup>[17]</sup>.

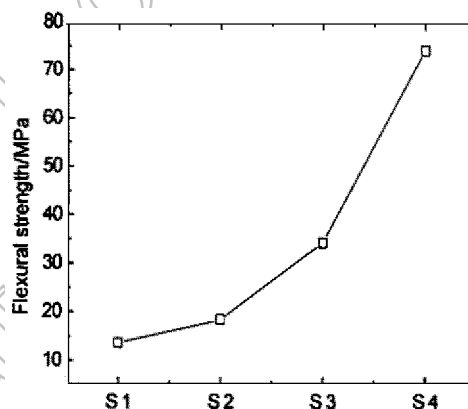


图 5 不同二氧化硅粒径对弯曲强度的影响  
Fig. 5 Flexural strength as a function of  $\text{SiO}_2$  particle sizes

## 5 结论

通过二氧化硅和活性碳之间的碳热还原反应, 制备了不同孔隙率的多孔氮化硅陶瓷. 随着二氧化硅粒径的变小, 烧结后的反应失重, 线性收缩率都提高了, 而烧结后试样的孔隙率降低了; 通过 XRD 和 SEM 分析, 我们可以看出, 随着二氧化硅粒径变小, 棒状  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒逐渐细化, 晶粒的长径比增大. 随着二氧化硅粒径的减小, 试样孔隙率和晶粒尺寸减小, 从而使弯曲强度急剧提高.

## 参考文献

- [1] Shigegaki Y, Brito M E, Hirao K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(2)**: 495–498.
- [2] Arnold M, Boccaccini A R, Ondracek G. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31(2)**: 463–469.
- [3] Yang J F, Deng Z Y, Ohji T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(3)**: 750–756.
- [4] Kawai C, Yamakawa A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(10)**: 2705–2708.
- [5] Rice R W, Mckinney K R, Wu C C, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1985, **20(4)**: 1392–1406.
- [6] Diaz A, Hampshire S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24(2)**: 413–419.
- [7] Miyagawa N, Shinohara N. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1999, **107(7)**: 673–677.
- [8] Yang J F, Ohji T, Niihara K. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(8)**: 2094–2096.
- [9] Fukasawa T, Deng Z Y, Ando M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85(9)**: 2151–2155.
- [10] Yang J F, Zhang G J, Ohji T. *J. Mater. Res.*, 2001, **16(7)**: 1916–1918.
- [11] Inagaki Y, Ohji T, Kanzaki S, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(7)**: 1807–1809.
- [12] Shan S Y, Yang J F, Gao J Q, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88(9)**: 2594–2596.
- [13] Weimer A W, Eisman G A, Susnitzky D W, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(11)**: 2853–2863.
- [14] 金志浩, 高积强, 乔冠军. 工程陶瓷材料. 西安: 西安交通大学出版社, 2000. 196.
- [15] Coble R L, Kingery W D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1956, **39(11)**: 377–385.
- [16] Ostrowski T, Rodel J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82(11)**: 3080–3086.
- [17] Yang J F, Shan S Y, Janssen R, *et al.* *Acta Mater.*, 2005, **53(10)**: 2981–2990.

## Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared by Carbothermal Reduction Method

SHAN Shao-Yun, YANG Jian-Feng, GAO Ji-Qiang, ZHANG Wen-Hui, JIN Zhi-Hao

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Porous silicon nitride ceramics with high porosity and uniform pore structure were prepared by carbothermal reduction reaction between low-cost silicon dioxide and activated carbon. The influence of SiO<sub>2</sub> particle sizes on their microstructures was 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  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase, minor of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase and glass phase Y<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>14</sub> were detected. SEM analysis showed that porous silicon nitride ceramics obtained were composed of rod-like  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> grains and uniform pores. Porous silicon nitride ceramics with different porosities and good mechanical properties were fabricated by changing SiO<sub>2</sub> particle sizes.

**Key words** carbothermal reduction method; porous silicon nitride; microstructure; mechanical properties