复 合 材 料 学 报　　第21 卷　第5 期　10 月　2004 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 5　October　2004

文章编号: 1000-3851(2004) 05-0083-05

凝胶注模成型制备纳米复合多孔氮化硅陶瓷

张　雯, 王红洁*, 张　勇, 金志浩
(西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘　要:　采用凝胶注模成型两步法烧结工艺, 利用纳米碳粉增强, 成功地制备出了具有高强度、结构比较均匀并有较高气孔率的氮化硅多孔陶瓷。借助 X 射线衍射 (XRD) 、扫描电子显微镜 (SEM) 、X 射线能谱 (EDS) 、Archimedes 法和三点弯曲法等方法对多孔氮化硅陶瓷的微观结构和基本力学性能进行了研究。结果表明: 在适当工艺条件下可制成平均强度> 100 MPa、气孔率> 60% 的多孔氮化硅陶瓷。SEM 照片显示气孔是由长柱状 βSi_3N_4 晶搭接而成的, 气孔分布均匀。XRD 图谱显示有 SiC 生成。发育良好的柱晶结构、均匀的气孔分布以及反应生成的 SiC 微晶是获得高性能的主要原因。

关键词:　凝胶注模; 多孔陶瓷; 氮化硅; 碳化硅
中图分类号:　TQ 174; TB 332　　**文献标识码:** A

PREPARATION OF POROUS Si_3N_4 NANOCOMPOSITES BY GELCASTING

ZHANG Wen, WANG Hongjie*, ZHANG Yong, JIN Zhihao
(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract:　The porous Si_3N_4 ceramics with a high strength, uniform structure and a relative high porosity were obtained by adding a little amount of nano carbon in slurry by gelcasting and two step sintering. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Archimedes and three-point bending methods were employed to characterize and analyze the microstructures and basic mechanical performances of porous Si_3N_4 ceramics. The results show that the strength of sintered porous Si_3N_4 ceramics reaches 100 MPa and its porosity is more than 60% under proper technical conditions. SEM shows that the pores are formed by pillar βSi_3N_4, and XRD and EDS show that SiC were formed. The pillar βSi_3N_4 structure, uniform porous distribution and formative SiC particles are the main reasons for good mechanical performances.

Keywords:　gelcasting; porous ceramics; silicon nitride; silicon carbide

多孔氮化硅陶瓷材料是一类新兴的结构功能一体化材料, 特殊的结构和原料固有的性质使多孔陶瓷具备独特的物理和化学性能, 将这些优异的性能与工艺设计相结合, 可开发出许多产品, 如高效气体分离膜、催化剂载体、燃料电池的多孔电极、苛刻条件下使用的特殊过滤装置等, 广泛地应用于环保、节能、化工、石油等多个领域, 其应用前景十分广阔[1~3]。

在前期的研究中我们发现, 在氮化硅粉料中添加少量纳米碳粉, 通过有效地控制烧结工艺, 可在烧结过程中原位生成细小的碳化硅颗粒。这种纳米 SiC/ Si_3N_4 复合材料的形成, 大大改善了材料的力学性能。本文作者在此基础上应用凝胶注模成型技术[4,5] (Gelcasting) 制得了组份和密度均匀、可加工的坯体, 制成了具有高强度和高气孔率的多孔氮化硅陶瓷, 并对多孔氮化硅陶瓷的微观结构和基本力学性能进行了研究。

1　实　验

1.1　原　料

实验采用氮化硅粉 (平均粒径< 0.5 μm, α相 > 94%) , 助剂为 Al_2O_3 (平均粒径0.3 μm, 纯度

收稿日期: 2003-09-09; 收修改稿日期:2003-12-11
基金项目: 国家高技术研究发展专项经费(863) 资助(项目编号:2004AA649350)
通讯作者: 王红洁, 副教授, 主要从事陶瓷及复合材料研究　E-mail:zhangwen@mail.xjtu.edu.cn; hjwang@mail.xjtu.edu.cn.

> 99 %) 和 Y_2O_3 (纯度 > 99.9 %, 平均粒径为 0.2 μm), 纳米碳粉平均粒度为13nm。交联单体为丙烯酰胺 (AM), 交联剂为 N, N′—亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 分散剂为聚丙烯酸胺 (PAA-NH_4), 引发剂为过硫酸铵 (APS), 催化剂为四甲基乙二胺 (TEMED), 用浓氨水调节pH 值。

1.2 实验过程

纳米碳粉的粒度很小, 表面能很高, 如果直接添加在浆料中很难制成均一稳定的浆料, 碳粉会漂浮在浆料上面。因此需分两步制备浆料。先按表1所示的比例配制四组粉料, 把配好的粉料加入一定量的乙醇, 球磨24 h, 干燥后过筛; 再在初混的粉料中加入分散剂、去离子水、预先配制好的单体丙烯酰胺和交联剂 N, N′—亚甲基双丙烯酰胺 (AM∶MBAM=9∶1), 调节pH 值为10, 再球磨24 h 后制得浆料。浆料真空除泡后注浆成型, 在80 ℃反应交联固化, 可加入少量催化剂促进凝胶成型。固化成型后的坯体脱模, 保持湿度干燥[6]。

表1　试样成分配比

Table 1　The proportion of powders

	Si_3N_4/ wt %	C/ wt %	Al_2O_3/ wt %	Y_2O_3/ wt %
A	97	0	1	2
B	94.5	2.5	1	2
C	89.5	7.5	1	2
D	87	10	1	2

生坯放入真空炉中, 800 ℃通氩气, 1400 ℃分别保温60 min、120 min、180 min, 再在氮气氛下烧结, 最终烧结温度1780 ℃, 保温60 min。

1.3 性能测试

用 PHS-25 型酸度计测悬浮体的pH 值; 利用 Archimedes 法测试材料的密度及开口气孔率; 用 SANS-CMT5104A 型电子万能试验机以三点弯曲法测定多孔氮化硅陶瓷的抗弯强度; XRD-6000 型 X 射线衍射分析仪分析测试材料的物相组成; S-2700 型扫描电子显微镜观察材料断口形貌并进行 X 射线能谱分析。

2 结果与讨论

通过控制烧结温度、保温时间等工艺参数, 在烧结温度为1780 ℃、Ar 气1400 ℃保温120 min 的条件下获得性能最佳的 Si_3N_4 多孔陶瓷。添加2.5 wt %纳米碳粉, 气孔率达63 %, 抗弯强度大于100 MPa; 添加7.5 wt %纳米碳粉, 气孔率达68 %, 抗弯强度保持在47 MPa; 添加10 wt %纳米碳粉, 气孔率高达74 %, 抗弯强度仍有14 MPa。下面就针对所得的实验结果作进一步的讨论。

2.1 XRD 分析

图1 给出了纯多孔氮化硅和添加了7.5 %纳米碳粉烧结后试样的 XRD 谱图。对比两谱图可清晰地看到有 SiC 生成。

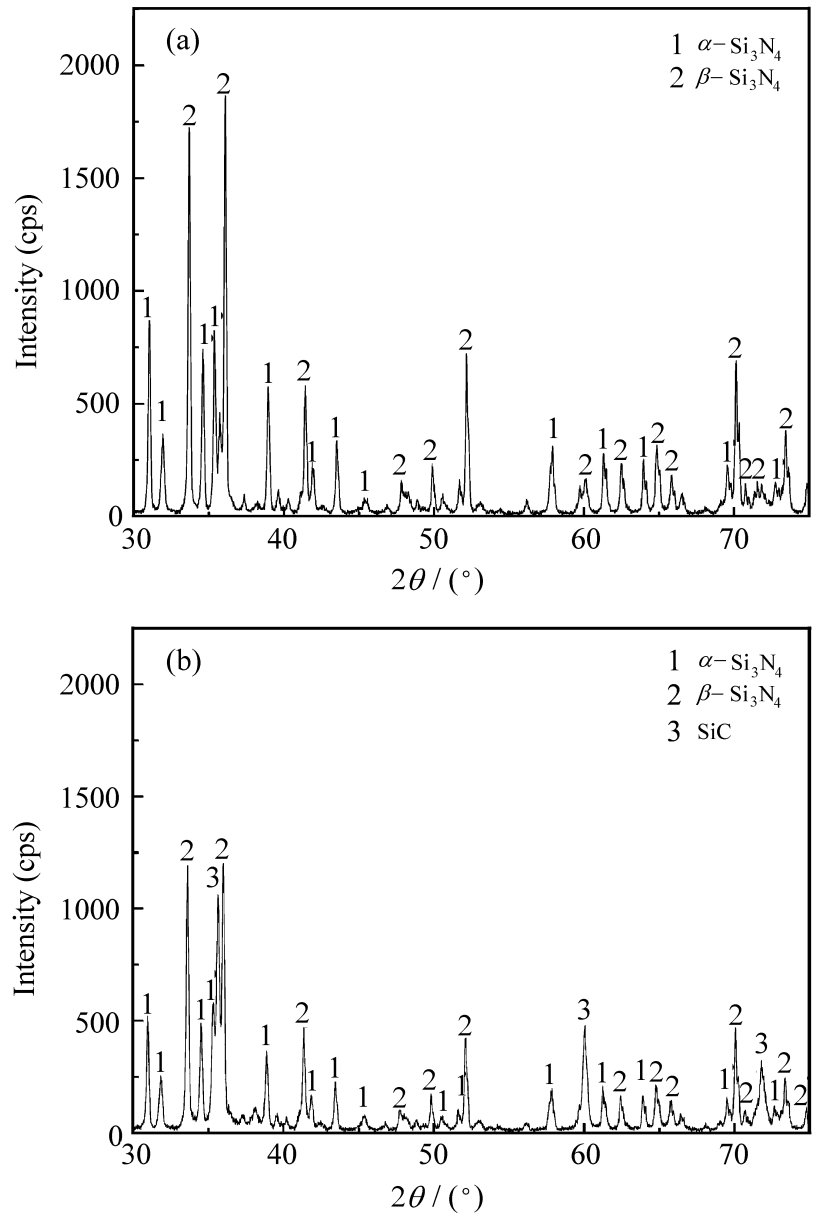

图1　纯氮化硅 (a) 和添加了7.5 %纳米碳粉 (b) 试样的 X 射线衍射图 (1780 ℃×Ar 120 min)

Fig. 1　XRD pattern of samples for (a) pure silicon nitride and (b) adding 7.5 % nano carbon (1780 ℃×Ar 120 min)

由于坯体中添加的纳米碳粉活性很高, 可以同在 Si_3N_4 表面氧化产生 SiO_2 或者同 Si_3N_4 本身发生反应, 生成 SiC 微粒[7]。基本反应式如下:

$$SiO_2(s) + 3C(s) = SiC(s) + 2CO(g) \quad (1)$$

$$Si_3N_4(s) + 3C(s) = 3SiC(s) + 2N_2(g) \quad (2)$$

利用化学热力学势函数法计算, 可预测反应能否自发进行和自发进行的转变温度。对上述反应, 假设各物质均处于热力学标准状态下, 则对在温度 T 下的任意一反应物质, 其热力学势函数为:

$$\Phi_T = -\frac{G_T^{\Theta} - H_T^{\Theta}}{T} \quad (3)$$

则对一个化学反应的 ΔG_T^Θ, 选取适当温度范围内的热力学势函数的平均值 $\overline{\Phi_T'}$, 就可以得到近似计算式:

$$\Delta G_T^\Theta = \Delta H_{298}^\Theta - T\Delta \overline{\Phi_T'} \qquad (4)$$

从而得到转变温度。计算可知, 以上两个反应均属于低温非自发、高温自发的反应, 转变温度在1400 ℃～1460 ℃之间。故当温度高于转变温度时, 此两个反应在热力学上是可行的, 反应均有SiC 的生成[6]。

2.2　SEM 分析

图2 分别为纯多孔氮化硅和添加了2.5%纳米碳粉的多孔氮化硅烧结后的断口形貌。观察可知, 氮化硅多孔材料的孔是由自由发育的 βSi_3N_4 晶交错搭接而成的。众多柱状晶交错搭接构造出了各种形态各异、彼此相通的微孔, 形成了典型的纤维状多孔材料。从图2(b) 可清楚地看到添加2.5%纳米碳粉后, βSi_3N_4 晶粒发育很好, 晶粒长径比大大提高, 约为12～14, 直径变细。这种结构一方面很好地形成了晶粒的桥接结构, 晶粒的拔出消耗了较高的断裂能量, 提高了韧性; 另一方面, 由于棒晶整体的细度下降, 所以围成的孔隙明显比单纯由 αSi_3N_4 为原料时得到的结构疏松。

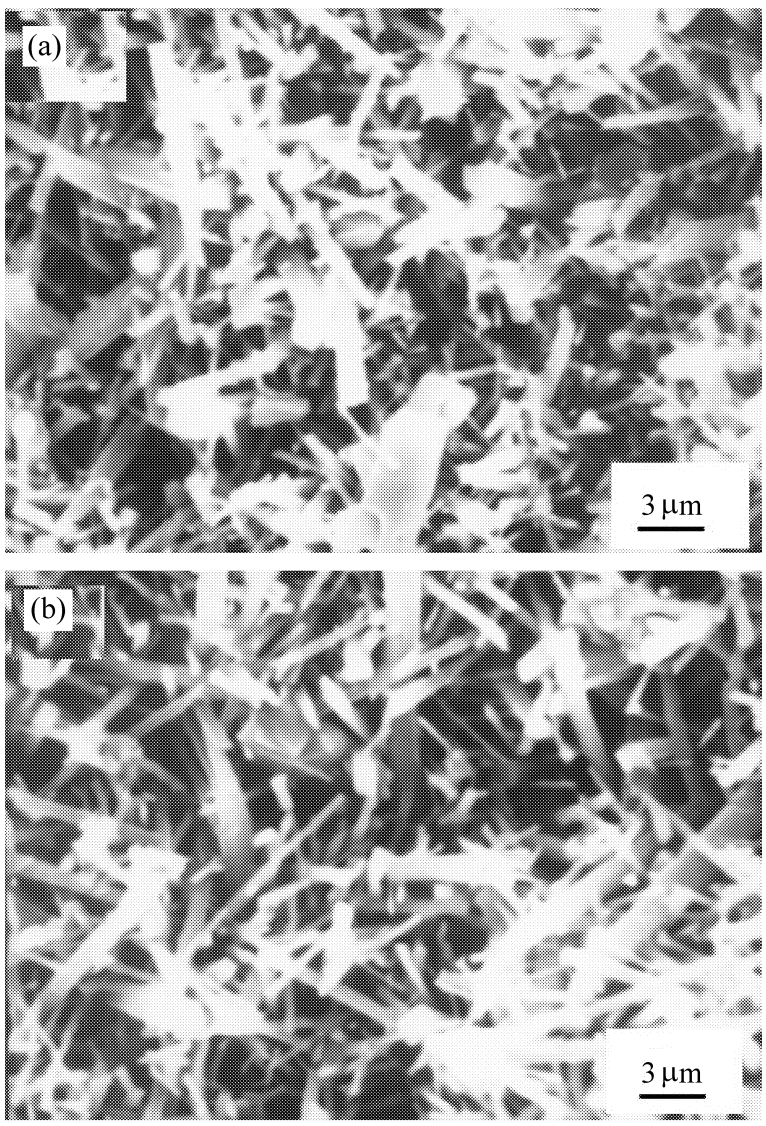

图2　试样A 组、B 组的断口形貌　(a) 纯氮化硅; (b) 添加了2.5%纳米碳粉, 1780 ℃×Ar 120 min

Fig. 2　Fracture surfaces of sample A and B　(a) Pure silicon nitride; (b) Adding 2.5% nano carbon, 1780 ℃×Ar 120 min

图3 为纳米碳粉的加入量为7.5%时的照片及相对应的能谱分析。可以看到, 纳米碳粉添加量越多, 得到的结构越疏松, 即气孔率越大。这是由于碳粉发生了反应的缘故。提高纳米碳粉的加入量可清楚地看到SiC 的生成情况。从图3(a) 中可以看到生成的SiC 的确广泛地分布在 Si_3N_4 晶界上, 棒状晶上也有少量附着, 大小不等, 平均在100 nm～800 nm 左右。SiC 微晶的钉扎作用有效地减少了 Si_3N_4 在烧结过程中的物质迁移, 同时抑制了晶粒的异常长大, 使 Si_3N_4 棒状晶的组织明显细化[7]。图3(b) 是图3(a) 中箭头所指"+"所示处颗粒的能谱分析图。可以看出, 针状 Si_3N_4 间细小颗粒的主要成分为Si、C、N。

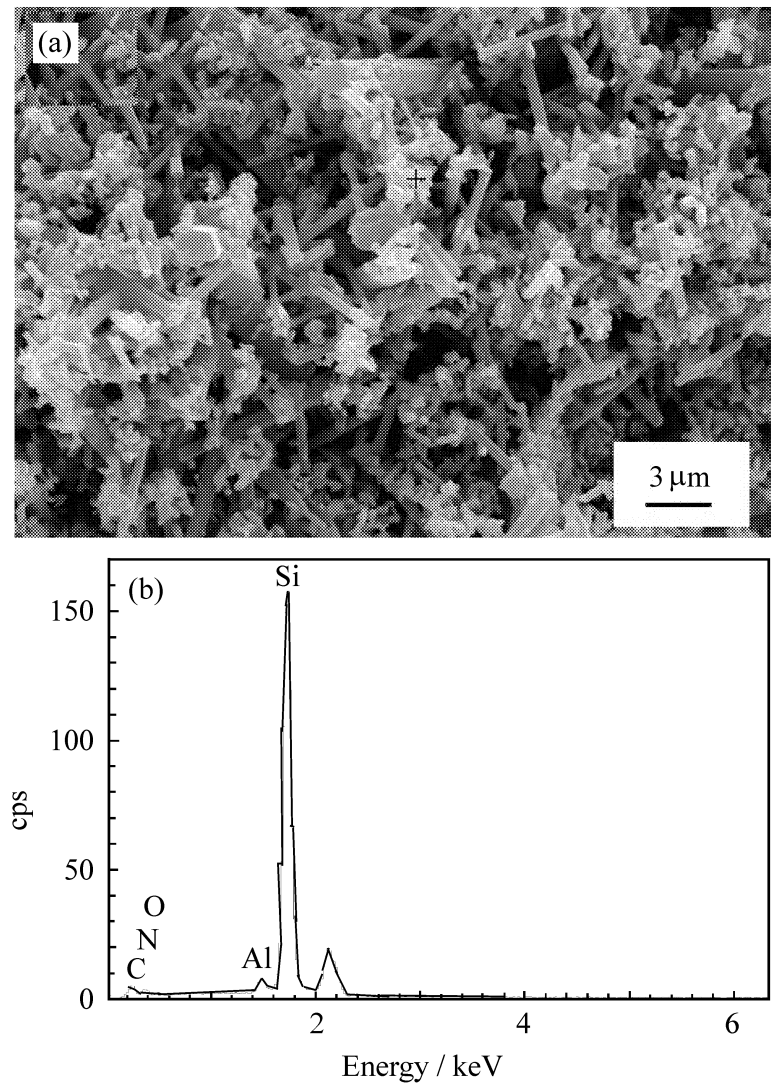

图3　C 组试样的断口形貌 (a) 及能谱分析图 (b) (添加了7.5%纳米碳粉; 1780 ℃×Ar 120 min)

Fig. 3　Fracture surface of sample C (a) and XPS analysis (b) (Adding 7.5% nano carbon; 1780 ℃×Ar 120 min)

分析高气孔率的成因主要在于以下几个方面: (1) 无压烧结、少量烧结助剂导致的 Si_3N_4 部分致密化。因为助烧剂的添加量很低, 而 Y_2O_3-Al_2O_3 复合助剂形成的晶界液相粘度又较高, 使 Si_3N_4 由 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变的过程中溶解 沉淀机制快于扩散, 使

整个相变过程物质迁移较少，致密化作用较小，从而保持了材料中的孔结构。(2) 反应生成的SiC在晶界等处的钉扎抑制了物质迁移。SiC的钉扎作用和高的晶界液相粘度使βSi_3N_4柱状晶粗化受到抑制，沿c轴方向发育良好，多孔的疏松结构有利于柱状晶的发育，故可形成高长径比的柱状晶[8~12]。(3) 纳米碳粉反应消耗了Si_3N_4。碳热反应使单位体积内的固相成分降低，材料的整体密度下降，气孔率升高。

因此，通过调节纳米碳粉的含量，就可以在一定范围内控制气孔率的大小，即加入的碳粉还起到了造孔的作用。但这种造孔剂同淀粉等普通的造孔剂不同，纳米碳粉造孔的机理在于与SiO_2或者Si_3N_4本身发生反应，消耗了部分的氮化硅，同时优化了βSi_3N_4晶的结构，使得柱状晶整体变细，交错密度降低，材料气孔率提高。这些影响是均匀产生的，不会象普通造孔剂一样形成大孔而破坏材料本身结构的连续性，从而使得材料的强度急剧下降。因此在气孔率很高的情况下，仍保持着一定的强度。

2.3 烧结工艺对气孔率和弯曲强度的影响

2.3.1 碳粉添加量对材料性能的影响

图4(a)为纳米碳粉含量对气孔率和抗弯强度的影响。可以看出，随着含碳量的增加，气孔率有一定的增加，各组试样气孔率都保持在60%以上，比不加碳粉的高出很多，说明添加纳米碳粉有助于提高气孔率。其抗弯强度虽然随着含碳量的增加大幅降低，但在添加了2.5%的碳粉、Ar气保温120 min得到的材料抗弯强度仍在100 MPa以上。说明多孔氮化硅材料其抗弯强度和气孔率的关系并不是简单地服从R. L. Coble的研究结果：即多孔陶瓷材料的抗弯强度随孔隙率的升高而成指数下降。材料的显微组织结构才是关键的因素。

研究表明：纳米碳粉在低含量的时候起到增强作用和造孔作用的综合效果最佳。分析其原因主要是由于在含量很少的时候，长径比高的棒晶和高温烧结时反应生成SiC，对烧成制品有一定的增强作用；但是当其含量过高时，反应消耗了较多的氮化硅，减低了棒晶交错纠缠的程度，使棒晶较易拔出，这就严重影响了其抗弯强度。

2.3.2 两步烧结对材料性能的影响

选用两步烧结工艺，在1400 ℃保温若干小时出于以下的两个原因。

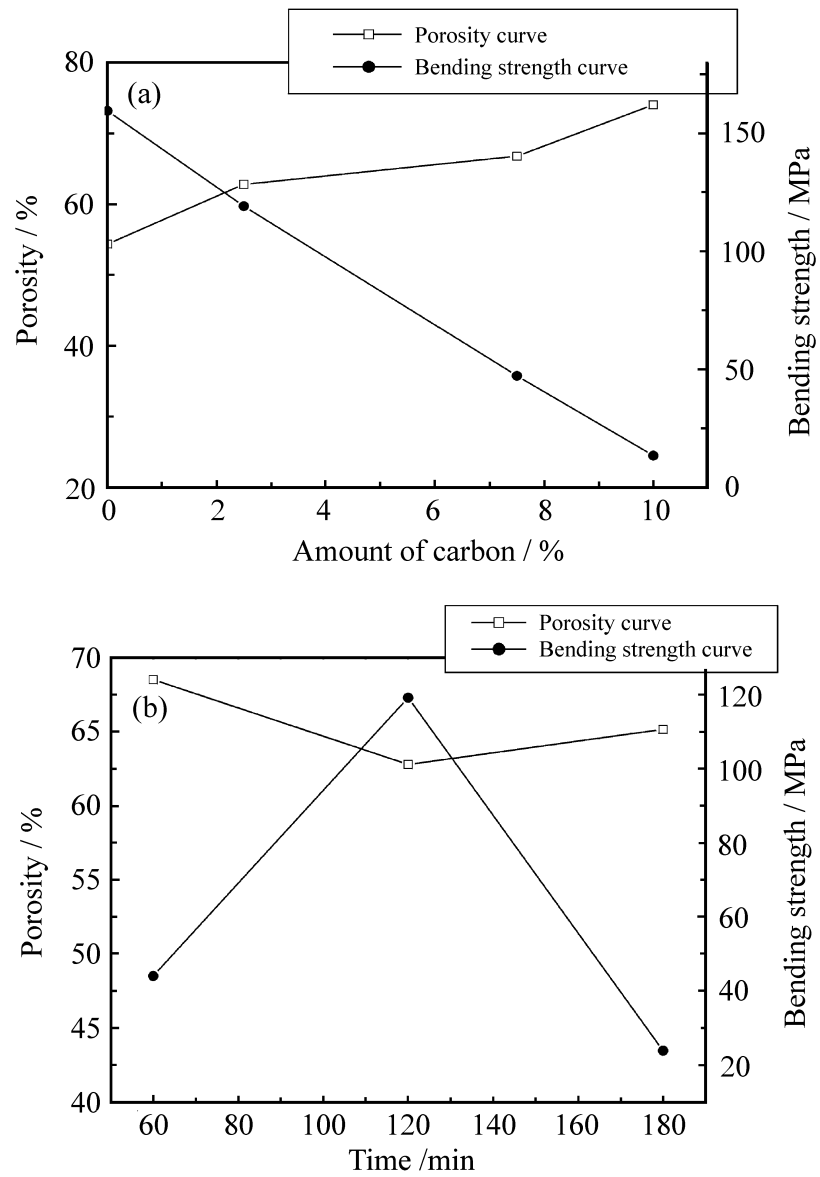

图4　不同碳粉加入量(a)和保温时间(b)对气孔率和抗弯强度的影响

Fig. 4　Porosity and bending strength as a function of adding different amounts of carbon (a) and changing heat preservation time (b)

(1) 从氮化硅$\alpha \rightarrow \beta$的整个相变过程来看，βSi_3N_4的生成主要是通过溶解-沉淀机制实现的，烧结助剂的加入，有利于降低液相生成的温度，即在1400 ℃左右就可以使相变进行[10]。保持这一温度可促使相变平稳进行。而由Y_2O_3-Al_2O_3组成的复合助烧剂液相粘度较高，αSi_3N_4溶解后的迁移扩散速度慢，形成βSi_3N_4，主要沉积在颗粒之间的接触处，由于βSi_3N_4界面能的各向异性，c方向比a方向界面能低，造成c向择优形核，形成βSi_3N_4棒状晶体。这样，因为没有显著的物质迁移，在相变时没有明显的致密化，因此棒状晶相互交错，形成了其间的不规则孔隙，而试样的原有形状被维持了下来。可以推断，棒状晶的长径比越大，构成的结构越疏松，即孔隙率越高；而棒状晶的相互交错、搭接增大了断裂所需的能量，提高了强度。

(2) $Si_3N_4(s)$与C的反应发生在1400 ℃左

右[7]。Ar 气氛下保温, 有助于纳米碳粉与 SiO_2 及 Si_3N_4 发生反应, 生成SiC 微粒[10]。由于表面覆盖的 SiO_2 层很薄, 加入的碳粉大部分是进一步与 Si_3N_4 发生反应, 生成SiC 和 N_2。而由反应方程式(2) 可知, 若在氮气氛下烧结, 炉内氮气氛含量高, 会抑制反应的进行。

对这一特定的烧结方法, 在1400 ℃左右保温时间的长短也将使显微结构发生变化。时间延长, 能增加材料的质量传输, 使其长径比发生变化, 从而影响到强度的结果[10]。

图4(b) 显示了保温时间对气孔率和材料抗弯强度的影响。可以看出, Ar 气体保温120 min 得到材料的抗弯强度最高。保温初期, 颗粒的溶解和迁移会导致气孔率有一定的下降, 但幅度不大, SiC 的生成阻碍了质量传输, 液相含量较少, 粘度较高也抑制了颗粒重排; 开始强度较低, 随着相变逐渐发生, 强度提高幅度很大; 随着反应的进行, Si_3N_4 被消耗, 结构变化很小而质量下降, 导致密度下降, 气孔率升高; 而随着 Si_3N_4 被消耗, 交错密度减低, 导致材料强度下降。

3　结　论

(1) 多孔氮化硅的孔隙是由众多柱状晶搭接而成的。β-Si_3N_4 柱状晶是使材料具有较好的力学性能的重要因素。

(2) 在 α-Si_3N_4 粉体中添加纳米碳粉, 可改善材料的显微结构, 增加 β-Si_3N_4 柱状晶的长径比, 并生成SiC 微粒增强相, 使最终制成的 Si_3N_4 多孔陶瓷的强度有明显提高。

(3) 通过加入不同量的纳米碳粉可在一定范围内有效控制气孔率的大小。

(4) 通过有效地控制烧结温度、保温时间等工艺参数, 获得了最佳的烧结效果。在烧结温度为1780 ℃、Ar 气1400 ℃保温120 min 的条件下得到的 Si_3N_4 多孔陶瓷气孔率高达60 % 以上, 抗弯强度仍大于100 MPa。

参考文献:

[1] 朱小龙, 苏雪筠. 多孔陶瓷材料[J]. 中国陶瓷, 2000, 36(4): 36 - 39.

[2] Saggio W, Scott J, Minnear W P. Processing of porous ceramics [J]. J Am Ceram Soc Bull, 1992, 71(11): 1674 - 1682.

[3] Ishizaki K, Komarneni S, Nanko M. Porous Materials [M]. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publisher, 1998. 181 - 198.

[4] Liu Yafei, Liu Xingqin, Hui Wei, et al. Porous mullite ceramics from national clay produced by gelcasting [J]. Ceramics International, 2001, 27(1): 1 - 7.

[5] Zhou Longjie, Huang Yong, Xie Zhipeng, et al. Gas-discharging reactions and their effect on the microstructures of green bodies in gelcasting of non-oxide materials [J]. Materials Letters, 2000, 45(1): 51 - 57.

[6] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金出版社, 1981. 362 - 365.

[7] Yang J F, Zhang G J, Naoki Kondo, et al. Synthesis and properties of porous Si_3N_4/SiC nanocomposites by carbothermal reaction between Si_3N_4 and carbon [J]. Acta Materialia, 2002, 50(19): 4831 - 4840.

[8] Yoshio Akimune. Influence of starting powder characteristics on mechanical properties of SiC-particle/ Si_3N_4 composites [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1992, 100(4): 463 - 468.

[9] 刘伯威, 潘　进, 樊　毅, 等. SiC 颗粒强韧化 $MoSi_2$ 复合材料[J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 59 - 63.

[10] Swain M V. 陶瓷的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 417 - 419.

[11] 许育东, 刘　宁, 曾庆梅, 等. 纳米改性金属陶瓷的组织和力学性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(1): 33 - 37.

[12] 钟仁志, 张长瑞, 周新贵, 等. 用聚硅氮烷为先驱体制备 SiC/ Si_3N_4 纳米复相陶瓷[J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 13 - 16.