

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 787 – 792

**Procedia  
Engineering**[www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia)

2011 Chinese Materials Conference

## Fabrication of porous silicon nitride with high porosity by diatomite

Yuan Lu<sup>a</sup>, Jianfeng Yang<sup>b</sup>, Zhiliang Chen<sup>a</sup>, Pinghu Du<sup>a, b,\*</sup><sup>a</sup>*Xi'an Special Equipment Inspection Institute, Xi'an 710068, China*<sup>b</sup>*State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

### Abstract

Using low-cost diatomite and carbon black as raw materials, porous silicon nitride ceramics with high porosity and uniform pore structure was prepared by carbothermal reduction reaction. The influence of sintering additives 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  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase, minor of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase, Sialon phase Si<sub>5</sub>AlON<sub>7</sub> and glass phase Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were detected. SEM analysis showed that porous silicon nitride ceramics was 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 the sintering additives.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

*Keywords:* carbothermal reduction; porous silicon nitride; Diatomite; mechanical propertie

## 硅藻土制备多孔氮化硅陶瓷

鲁元<sup>1</sup>, 杨建锋<sup>2</sup>, 陈志良<sup>1</sup>, 杜平虎<sup>1, 2,\*</sup><sup>1</sup>. 西安特种设备检验检测院, 西安 710068<sup>2</sup>. 西安交通大学, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

\* Corresponding author. Tel.: +86-29-82667942-803.

E-mail address: [Yang155@mail.xjtu.edu.cn](mailto:Yang155@mail.xjtu.edu.cn).

## 摘要

以廉价的硅藻土和碳黑为起始原料,采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。考察了烧结助剂含量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,除了少量的 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Sialon 相  $\text{Si}_3\text{AlON}_7$  和晶间相  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  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。通过改变烧结助剂含量,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:** 碳热还原法; 多孔氮化硅陶瓷; 硅藻土; 力学性能

## 1. 引言

氮化硅在陶瓷材料中有“全能冠军”之称,它既是优良的高温结构材料,又是新型的功能材料,被认为是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掀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]。

硅藻土是由海河中的单细胞低等水生植物硅藻的遗骸经过几百万年的沉积矿化作用而形成的生物矿物材料,本质是无定型的非晶质  $\text{SiO}_2$ ,含有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等。其微观形貌因硅藻细胞形状的不同而有圆盘状、针状、筒状、羽状等。由于其生物成因,具有独特的有序排列的微孔结构、孔隙率高、孔体积大、质量轻、堆积密度小、比表面积大( $50\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ )、导热系数低、吸附性强、活性好等优点,并且其分布广泛,价格低廉。硅藻土在世界上储量丰富,目前探明有 20 多个国家产硅藻土,其中欧洲储量最为丰富。中国硅藻土矿资源较丰富,储量在 20 亿吨以上,仅次于美国,居世界第二位[2]。本实验所用的硅藻土化学成分如表 1 所示,微观组织如图 1 所示。

表 1 硅藻土化学成分

Table 1 The chemical composition of diatomite

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	The rest
89.2	2.5	2.7	2.9	1.4	1.3

本文以价格低廉的硅藻土,碳黑,少量的烧结助剂和氮化硅晶种为原料,用碳热还原法制备了含有柱状结构,高气孔率的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  多孔陶瓷,并研究了烧结助剂含量对多孔氮化硅陶瓷的微观组织和力学性能的影响。

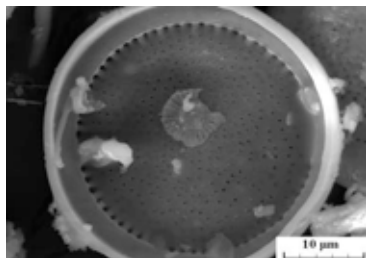


图 1 硅藻土颗粒的 SEM 照片

Fig.1 SEM photos of diatomite particle

## 2. 实验

采用硅藻土(40nm)和日本碳黑(80nm)为原料,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ (纯度>99%,  $\alpha$ >95%),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (纯度99.9%, 粒度 <1 $\mu\text{m}$ )为烧结助剂。起始原料的配比如表 2 所示。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 48 h, 使粉料混合均匀。接着把混合好的浆料在旋转蒸发器中干燥后过 40 目筛, 模压成 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 5atm 的氮气压力下烧结, 烧结温度为: 1750°C; 烧结时间为 2 h。采用阿基米德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。

表 2 起始粉料的配比

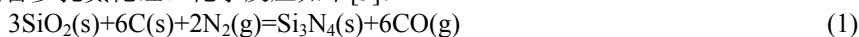
Table.2 The composition of the starting powder

Sample	Composition
Y0%	67.9 wt% diatomite + 27.1 wt% C+ 0wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ +5wt% $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ seeds
Y1%	67.2 wt% diatomite + 26.8 wt% C+ 1wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ +5wt% $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ seeds
Y3%	65.7 wt% diatomite + 26.3 wt% C+ 3wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ +5wt% $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ seeds
Y5%	64.3 wt% diatomite + 25.7 wt% C+ 5wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ +5wt% $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ seeds

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 实验原理

碳热还原反应是以二氧化硅, 碳粉, 烧结助剂和晶种为原料, 氮气中一次碳热还原反应直接制备多孔氮化硅。化学反应如下[3]:



硅藻土本质是无定型的非晶质  $\text{SiO}_2$ , 含有少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等氧化物。所以硅藻土成分中的  $\text{SiO}_2$  可以为碳热还原反应提供硅源, 少量氧化物可以起到烧结助剂的作用, 促进烧结致密化和相转变。

氮化硅是共价化合物, 氮原子和硅原子的扩散系数较低, 致密化所必需的体积扩散及晶界扩散速度, 烧结驱动力很小, 只有当烧结温度接近氮化硅分解温度(1850°C)时, 原子迁移才有足够的速度[4]。因此不能依靠传统的固相烧结达到致密化, 必须加入合适的添加剂, 利用液相烧结原理进行烧结。在高温烧结过程中烧结助剂与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒表面的  $\text{SiO}_2$  氧化层反应形成低熔点的液相, 液相沿着各颗粒的接触界面分布, 原子通过液相传输, 扩散速率加快, 促进了氮化硅陶瓷的烧结。氮化硅的液相烧结过程中的颗粒重排、 $\alpha$ - $\beta$ 相转变及 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒的生长都受到晶间相性质的影响。因此烧结助剂对氮化硅陶瓷的微观组织和力学性能都有非常重要的影响[5]。

### 3.2. 收缩率, 失重, 气孔率

$\text{Y}_2\text{O}_3$  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 3 所示。根据碳热还原反应的原理, 原料中的固态碳粉最终生成  $\text{CO}$  气体放出, 理论上碳热还原反应过程中有大约 44% 失重。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量对试样的失重没有影响, 试样失重没有明显差别, 稍大于理论失重。这是因为高温下部分氮化硅和硅藻土中杂质的分解, 烧结助剂的蒸发而导致的。试样的线形收缩率主要是由烧结驱动力导致。对于 Y0%, 硅藻土自身的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等金属氧化物与硅藻土所含的  $\text{SiO}_2$  反应

形成液相,起到烧结助剂的作用,促进收缩,有利于 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的相转变过程[6]。与Y0%相比,其他试样添加的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等稀土氧化物在高温下与硅藻土所含的 $\text{SiO}_2$ 反应形成液相促进相转变,增加了液相的含量,导致试样具有更高的线性收缩率。由于a-b相转变是通过液相进行,因此液相性质对于相转变和最终组织具有重要的影响。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等稀土氧化物对于相转变的促进作用大大超过硅藻土自身的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等氧化物,Y0%由于没有 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 促进相转变的作用,导致烧结致密化和相转变不完全,所以Y0%具有最低的线性收缩率和最高的气孔率。随着 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量的增加,大量的液相产生有利于晶粒的溶解和重排,促进了烧结的致密化,试样的线性收缩率增加,气孔率降低。

表3 试样的烧结性能和力学性能

Table 3. Summary of Sintering Behavior and Mechanical Properties of the samples

Samples	Weight loss [%]	Linear shrinkage [%]	Porosity [%]	Flexural strength [MPa]
Y0%	49	2.7	79.5	2.3
Y1%	52	10.2	75.2	11.2
Y3%	48	12.2	72.3	12.1
Y5%	50	14.8	70.9	14.5

烧结助剂对试样成分的影响如图2所示,通过对不同试样的XRD分析,有主相 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相,少量的 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相,Sialon相 $\text{Si}_5\text{AlON}_7$ ,以及某些晶间相被观察到。晶间相 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 是通过 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 反应形成的。部分 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 首先与起始粉末中的碳粉在氮气气氛中发生碳热还原反应生成 $\text{AlN}$ ,生成的 $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 高温下反应生成 $\text{Si}_5\text{AlON}_7$ 。对于不同 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量的试样,因为Y0%没有添加 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 作为烧结助剂,Y1%添加的烧结助剂含量太少,形成的晶间相太少,以至于不能被检测出。Y3%和Y5%因为添加的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量较多,可以观察到晶间相 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 。

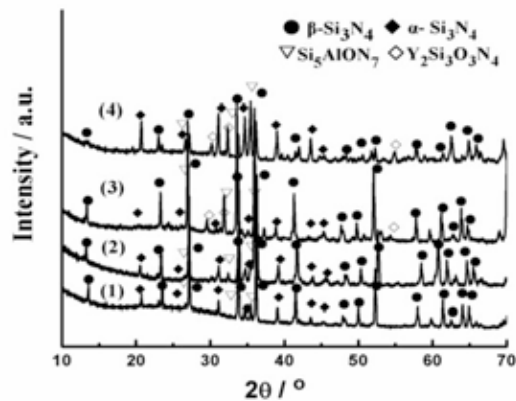


图2 试样的XRD图 (1) Y0%, (2) Y1%, (3) Y3%, (4) Y5%

Fig. 2 XRD patterns of the samples (1) Y0%, (2) Y1%, (3) Y3%, (4) Y5%

不同 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含量对试样微观组织有明显的影响如图3所示。制备的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。硅藻土含有的少量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  等氧化物，低温度下容易形成流动性较好的液相而促进致密化及相转变。但是由于没有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等稀土氧化物促进相转变，导致烧结致密化和相转变不完全，所以 Y 0% 微观组织为不规则的等轴晶，几乎没有棒状晶的产生，而且气孔分布不均匀。这主要是因为高温下液相较少，粘度高，导致颗粒的团聚而相转变不完全所导致[7-8]。与 Y0% 相比，其它试样，由于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等稀土氧化物对于烧结过程的促进作用远远超过硅藻土自身的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等氧化物，高温下液相数量增加，粘度降低，因此相转变过程基本完全，烧结致密化程度较高， $\text{Y}_2\text{O}_3$  等稀土氧化物的加入有利于扩散的进行，因此也有利于棒状晶粒的生长，所以试样的微观组织以细小的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  棒状晶为主[9]。但是，随着  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量的增加，液相增多导致液相宽度增加，溶质的扩散距离增大，不利于  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒的析出和生长[10]。随着  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量的增加，反应生成的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒的长径比逐渐降低，气孔的数量变少，试样变得更致密。

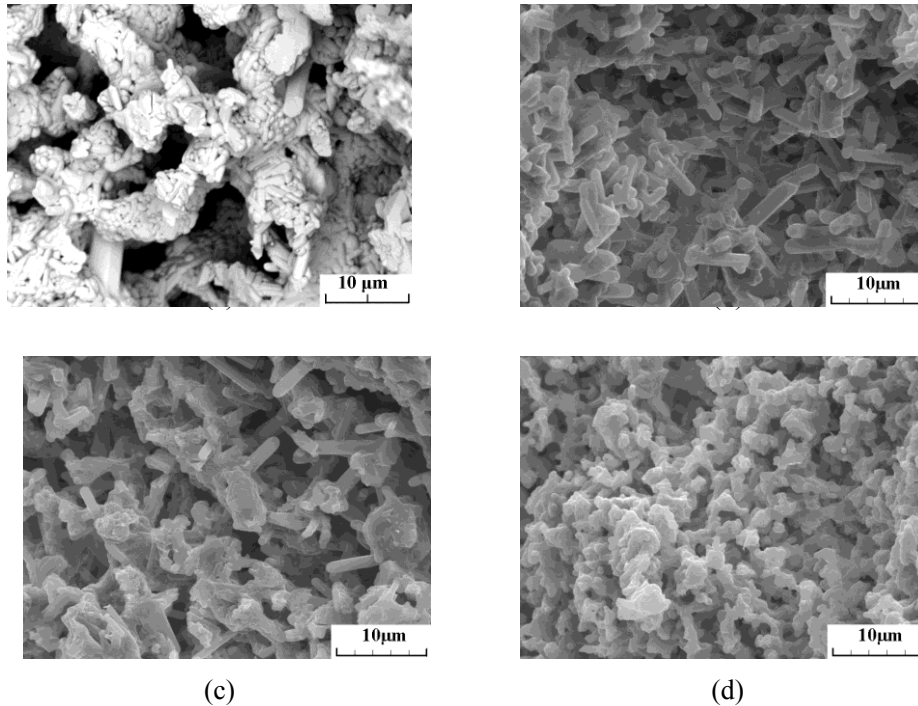


图 3 试样的 SEM 图 (a)Y0%, (b)Y1%, (c)Y3%, (d)Y5%

Fig. 3 SEM photos of sample (a)Y0%, (b)Y1%, (c)Y3%, (d)Y5%

### 3.3. 力学性能

烧结助剂对试样弯曲强度的影响如表 3 所示，为了提高多孔氮化硅的强度，一方面可以通过降低材料的气孔率，另一方面可以通过改善微观组织来提高材料强度。Ryshkewitc[11]提出关于多孔氮化硅陶瓷弯曲强度与气孔率的经验公式，如式(2)

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta p) \quad (2)$$

$\sigma_0$ —气孔率为 0 的弯曲强度， $\beta$ —结构参数， $p$ —气孔率。由式(2)可看出，弯曲强度随着气孔率的提高呈指数下降。柱状的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒被认为通过柱状晶粒的拔出和桥接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它的微观组织和相转变程度。Y0%由于没有  $Y_2O_3$  促进相转变, 导致烧结致密化和相转变不完全, 所以 Y0%的弯曲强度非常低。同时, 由于  $Y_2O_3$  的含量增加, 致密化程度增加, 气孔率迅速降低, 所以弯曲强度逐渐增加。假如气孔率相当的情况下, 因为 Y1%的气孔分布均匀, 晶粒细小, 柱状  $\beta-Si_3N_4$  组织具有很高的长径比, Y1%的弯曲强度最高。

#### 4. 结果和讨论

1. 廉价的硅藻土和碳黑为起始粉料, 采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。
2. 随着烧结助剂  $Y_2O_3$  含量的增大,  $\beta-Si_3N_4$  柱状晶粒的长径比逐渐降低, 收缩率逐渐增加, 气孔率逐渐减小, 弯曲强度逐渐增大。

#### 致谢

感谢国家自然科学基金 (No. 50772086, 50821140308), 国家高科技项目 (863, No. 2007AA03Z558)对本论文工作的资助。

#### 参考文献

- [1] Shan SY, Yang JF, Gao JQ, et al. Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation. *J. Am. Ceram. Soc* 2005;**88** (9):2594-2596.
- [2] Halil A. Synthesis of  $Si_3N_4$  by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. *J. Eur. Ceram. Soc* 2003, **23**: 2005–2014.
- [3] Yang JF, Shan SY, Janssen R, et al. Synthesis of fibrous  $\beta-Si_3N_4$  structured porous ceramics using carbothermal Nitridation of Silica. *Acta. Mater* 2005;**53**(10):2981–2990.
- [4] Wang CM, Pan XQ, Ruhle M, et al. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects. *Journal of Material Science* 1996;**31**:5281-5298.
- [5] Lu Y, Yang JF, Shan SY, et al. Effects of sintering additives on properties of porous silicon nitride. *Key. Eng. Mater* 2008;**368-372**:878-880.
- [6] Halil A, Synthesis of  $Si_3N_4$  by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. *J Eur Ceram Soc* 2003;**23**: 2005–2014.
- [7] Alper AM. Use of phase diagrams in the study of silicon nitride ceramics. Phase Diagrams on Advanced Ceramics, chemical and metallurgical products, Towanda, Pennsylvania 1995;127-128.
- [8] Ramesh R, Nestor E, Pomeroy MJ, et al. Formation of Ln-Si-Al-O-N glasses and their properties. *Journal of the European Ceramic Society* 1997;**17**:1933-1939.
- [9] Hampshire S, Oxynitride glass, their properties and crystallization-a review. *Journal of Non-Crystal Solids* 2003;**316**(1):64-73.
- [10] Li WK, Zhang DY, Zhuang HR, et al. Effect of rare-earth oxide additives on the morphology of combustion synthesized rod-like  $\beta-Si_3N_4$  crystals. *Material Letters* 2004;**58**(17-18):2322-2325.
- [11] Coble R L, Kingery W D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. *J Am Ceram Soc* 1956;**39**:377-85.