

# 利用 SiO<sub>2</sub> 聚空心微球调控多孔 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷微观形貌

张笑妍<sup>1</sup>, 霍文龙<sup>1</sup>, 兰天<sup>2</sup>, 崔杰<sup>3</sup>, 干科<sup>1</sup>, 闫姝<sup>1</sup>, 杨金龙<sup>1</sup>

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 大连交通大学, 辽宁 大连 116021)

(3. 中北大学, 山西 太原 030051)

**摘要:** 以氧化硅聚空心微球 (SPHMs) 作为造孔剂, 将其添加到氮化硅浆料中, 利用高温下氮化硅与氧化硅之间的液相烧结反应生成氮氧化硅相, 同时氧化硅聚空心微球中的空隙作为气孔来源以得到多孔氮氧化硅陶瓷。通过调节浆料固相含量对多孔陶瓷的微观形貌及力学性能进行调控。结果表明: 氮化硅浆料固相含量的增加使得多孔陶瓷的氮氧化硅相含量增加, 孔形貌发生了显著改变, 开孔气孔率由 65.4% 降低至 51.7%, 抗弯强度则由 10.55 MPa 增加到 26.74 MPa。

**关键词:** 聚空心微球; 多孔陶瓷; 氮氧化硅; 凝胶注模成型

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-041-04

氮氧化硅 (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) 陶瓷因其具有非常低的理论密度 (2.81 g/cm<sup>3</sup>), 高硬度 (HV: 17~22 GPa), 低热膨胀系数 (3.5 × 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>), 高热稳定性 (高达 1750 °C), 优异的抗热震性, 高温强度高, 以及良好的抗氧化性等性能, 被广泛用作高温结构功能材料, 也成为了天线罩的候选材料之一<sup>[1-3]</sup>。Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷的制备主要包括以下 2 种途径: (1) 3/2 Si(s) + 1/2 SiO<sub>2</sub>(s) + N<sub>2</sub>(g) → Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 即选取硅粉和二氧化硅粉在氮气气氛中高温烧结反应得到<sup>[4,5]</sup>; (2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(s) + SiO<sub>2</sub>(s) → 2Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O(s), 即在烧结助剂 (一般选用金属氧化物, 如 Li<sub>2</sub>O、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) 作用下, 利用氮化硅与氧化硅之间的高温液相烧结反应制得<sup>[6,7]</sup>。

目前, 多孔 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷的制备成为进一步提高 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷性能的思路之一。用于制备多孔陶瓷的主要方法包括: 有机泡沫浸渍法, 添加造孔剂法, 直接发泡法, 冷冻干燥法等<sup>[8-12]</sup>。这些方法都存在各自的优缺点: 有机泡沫浸渍法可有效制备开孔陶瓷, 但其骨架上易存在裂纹进而使制品力学性能受到影响; 添加造孔剂法简便易调控, 可用于制备气孔率较低的闭孔陶瓷, 然而一般条件下需要排胶过程, 制品中可能出现杂质; 直接发泡法对体系要求较高, 样品性能可控性相较于前两者较差<sup>[13-15]</sup>。近年来, 空心球法制备多孔陶瓷因其简便易行、无杂质引入、可控性强等优点成为研究热点<sup>[16]</sup>。此外, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相一般通过原料粉体之间反应得到, 考虑到气孔结构

的引入, 空心球法提供了更为合适的途径。Shao 等<sup>[17]</sup>通过粉煤灰空心微球作为造孔剂加入到氮化硅浆料中经高温 1700 °C 烧结得到 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 复合泡沫陶瓷。

在前期工作中, 我们利用颗粒稳定泡沫法结合喷雾干燥制得氧化硅聚空心微球 (silica poly-hollow microspheres, SPHMs)<sup>[18]</sup>, 其成分即为 SiO<sub>2</sub>。采用该微球作为造孔剂及 SiO<sub>2</sub> 来源, 将其加入到氮化硅浆料中, 利用高温下二者之间的反应制得具有高气孔率的多孔 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷。此外, 我们还通过调节氮化硅浆料的固相含量调控其开孔、闭孔结构, 进而对其性能进行优化。

## 1 实验

氮化硅粉体 (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 粒径 0.30 μm), 烧结助剂为氧化铝粉体 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 粒径 0.25 μm) 及氧化钇粉体 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 粒径 0.39 μm)。分散剂选用聚丙烯酸铵 (PAA-NH<sub>4</sub>, 质量分数为 30%), 有机单体为丙烯酰胺 (AM), 交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 催化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TEMED), 引发剂为过硫酸铵 (APS, 质量分数为 3%)。氧化硅聚空心微球产自河北勇龙邦大新材料有限公司, 为避免在浆料中被破坏或溶解使用前对其进行 1000 °C 预烧 1 h。

将有机单体 AM 及交联剂 MBAM 溶解于去离子

收稿日期: 2017-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51572140)

作者简介: 张笑妍, 女, 1990 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62773817, E-mail: xiaoyan-zhang12@mails.tsinghua.edu.cn

水中制得预混液，其中 AM 质量分数为 13%，有机单体与交联剂质量比为 20:1。将 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体、分散剂按质量比为 100:1:2:1 加入预混液中，用氨水调节其 pH 到 10.0 后，球磨 12 h。随后，将球磨好的浆料真空除气 10 min 后，边搅拌边加入最大添加量的氧化硅聚空心微球（能够保证浆料流动性满足注模要求），继续真空除气 10 min。随后，边搅拌边依次加入催化剂、引发剂。将浆料注入无孔模具中并转移至 70 °C 烘箱中加热 5 min 使其交联固化后，脱模，自然干燥。在箱式炉中加热 600 °C 保温 1 h 排胶，最后在 0.5 MPa 氮气气氛中 1850 °C 烧结 2 h 得到多孔陶瓷。不同样品的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料固相含量及氧化硅聚空心微球添加量如表 1 所示。

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪（电压 40 kV，电流 40 mA）分析样品物相。采用扫描电子显微镜(MERLIN VP Compact, Carl Zeiss, Jena, Germany)对样品的微观形貌进行表征。利用激光粒度分析仪（Mastersizer 2000, Malven, Worcestershire, UK）测试预烧后 SiO<sub>2</sub> 聚空心微球的粒径。采用阿基米德排水法测试样品的气孔率。将样品加工成为 3 mm×4 mm×40 mm 的试样，采用 AG-2000A 型万能试验机对其抗弯强度进行测试。

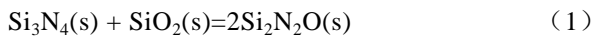
## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化硅聚空心微球的结构与性能

预烧之后的氧化硅聚空心微球的物相组成，粒度分布及微观形貌如图 1 所示。由图 1 可知，该微球为无定形相，类球形，表面存在少许孔洞，压碎后断面可见其内部呈现多孔结构，平均尺寸为 120.42 μm。

### 2.2 多孔陶瓷的物相组成

多孔陶瓷的物相组成如图 2 所示。在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结助剂作用下，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基体可与氧化硅聚空心微球发生液相烧结反应生成 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相：

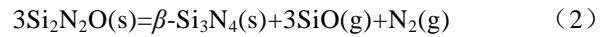


由图 2 可知，当基体 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量较少时，得到的多孔陶瓷的主晶相为 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相，并含有极少量的 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相。由于在该烧结温度下(1850 °C)，

表 1 样品的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料固相含量及氧化硅聚空心微球添加量  
Table 1 Solid loadings of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> slurry and SPHMs contents for different samples

Sample	Solid loading/vol%	SPHMs content, ω/% (based on Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> powder)
A	10	220
B	15	130
C	20	60
D	25	50

尽管存在一定的气氛压力（0.5 MPa 氮气），仍不可避免的发生 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相的分解反应<sup>[19]</sup>：



因此，即使提供参与反应的氧化硅相过量，多孔陶瓷中仍会存在极少量的 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相。随着 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量的增加，多孔陶瓷中的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相峰强不断增强。由此可知，越来越多的氧化硅聚空心微球参与反应生成更多的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相，致使其相对含量增加，导致衍射峰峰强不断增加。与此同时，多孔陶瓷中的 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相峰强也有所增强，但相对于 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相无明显差别，说明仍为其高温分解得到。

### 2.3 多孔陶瓷的微观形貌

图 3a 为样品 D 素坯断面微观形貌，可知氧化硅聚空心微球能够完整存在于基体中，且分布均匀。图

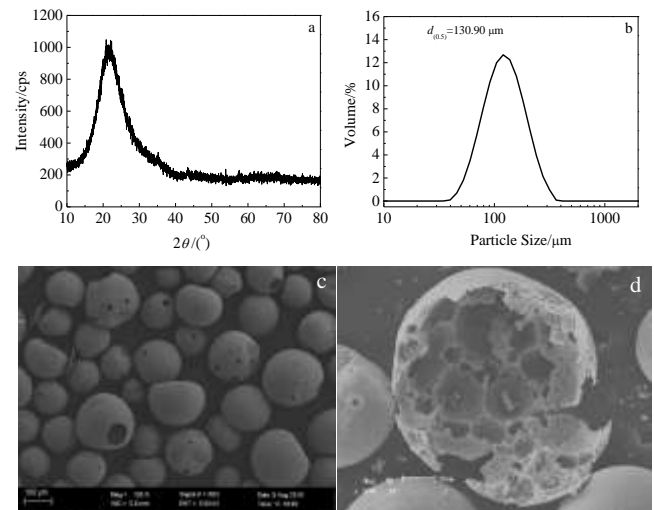


图 1 氧化硅聚空心微球 XRD 图谱、粒度分布及 SEM 照片  
Fig.1 XRD pattern (a), particle size distribution (b), and SEM images (c, d) of the inner structure of the SPHMs

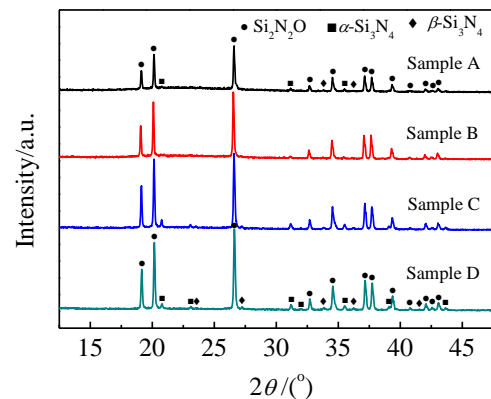


图 2 多孔陶瓷的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of porous ceramics

3b 为未添加聚空心微球得到的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的微观形貌, 其断口较为平整, 更高倍数的微观形貌显示出其由长柱状 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒交错搭接而成。

图 3c~3f 分别为多孔陶瓷样品 A~D 的微观形貌。由图 3c 可以看出, 当最初 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料为 10 vol% 时, 加入最大添加量的氧化硅聚空心微球之后得到的多孔 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 基陶瓷具有 400 μm 左右的不规则形状的孔洞, 且孔洞之间呈连通状。随着 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料固相含量的增加至 15 vol%, 多孔陶瓷的孔径明显减小, 为 50~300 μm。孔径不一, 且形状趋于规则的孔洞。当 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料固相含量继续增加, 多孔陶瓷的孔洞形貌发生了明显的变化, 即孔洞中含有多个微球团聚体。在高倍 SEM 图中可以看到类圆盘状晶体外面包裹一层致密玻璃态物质。然而, 当增加 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料固相含量至 25 vol%, 样品中气孔含量相对降低, 能够清楚看到孔洞中多个微球团聚体。在高倍数的 SEM 图中可以看到圆片状 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 晶粒交错连接得到的基体。

整体而言, 采用该方法可以得到 2 种形貌的多孔 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 基陶瓷: 氧化硅聚空心微球含量相对高时, 以连通孔为主的多孔陶瓷以及氧化硅聚空心微球含量相对低时以闭孔结构为主的多孔陶瓷。结合物相分析结果可知, 当氧化硅聚空心微球相对于基体氮化硅过量

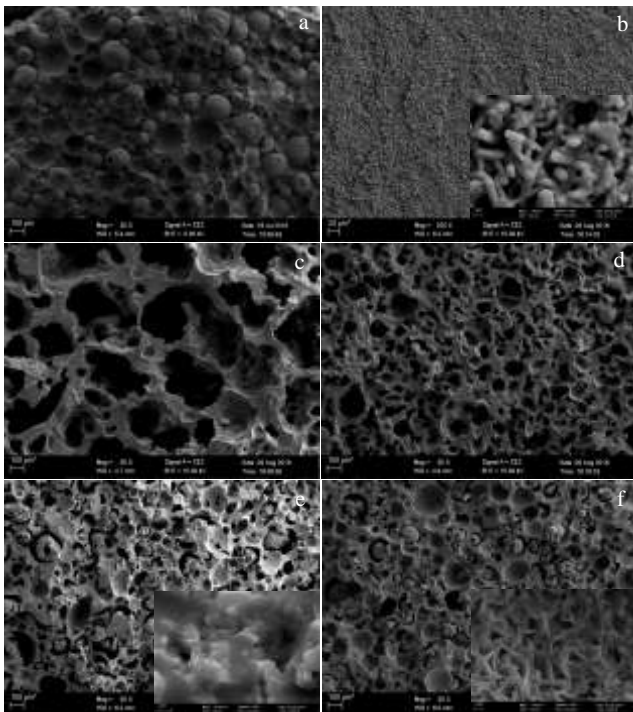


图 3 样品 D 素坯, 未添加氧化硅聚空心微球的固相含量为 15 vol% 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷和样品 A~D 的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of green body of sample D (a), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics (b), porous ceramics of sample A~D (c~f)

表 2 多孔陶瓷的基本性能

Sample	Open porosity/%	Bulk density/ g cm <sup>-3</sup>	Flexural strength/ MPa
A	65.4±2.3	0.85±0.01	10.55±1.06
B	56.4±1.6	1.14±0.01	20.98±1.67
C	56.1±1.5	1.23±0.04	21.87±1.34
D	51.7±2.3	1.33±0.05	26.74±1.84

时, 由于 SiO<sub>2</sub> 熔点较低, 首先熔融成为液态, 加之含量较高, 使得周围的由 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相转变得到的 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒<sup>[20]</sup>扩散“溶解”在熔融液相中。进而完全与 SiO<sub>2</sub> 发生反应得到以 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相为主的陶瓷基体。在该过程中, 氧化硅聚空心微球之间仅含有少量的基体物质, 高温下会发生微球熔融且与附近其他微球发生合并, 因此形成以连通孔为主要形貌的多孔陶瓷。当氧化硅聚空心微球含量相对基体较低时, 相当于基体物质能够完全包裹微球, 所以高温下微球熔融, 主要形成以单个微球内部孔洞为单位的多个微球团聚体。与此同时, 团聚体周围的 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒“溶解”其中, 进而发生反应。该过程得到的样品的孔洞来源主要为氧化硅聚空心微球所占空间, 因此以闭孔结构为主。如上所述, 通过调节 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料固相含量可以有效对所得多孔陶瓷样品的微观形貌进行调控。

#### 2.4 多孔陶瓷的基本性能

多孔陶瓷的基本性能如表 2 所示。结合其微观形貌可知, 通过调节 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基体与氧化硅聚空心微球的相对含量可有效调控多孔陶瓷的气孔率, 其开孔气孔率随着 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料固相含量的增加而逐渐降低, 体积密度由于气孔率的降低以及基体中 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相含量的增加而逐渐升高。当 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料固相含量为 25 vol% 时, 多孔陶瓷开孔气孔率由 65.4% 降为 51.7%, 体积密度由 0.85g/cm<sup>3</sup> 增加到 1.33 g/cm<sup>3</sup>。由于多孔陶瓷微观形貌以及物相组成的变化, 抗弯强度也呈现随着基体 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量的升高而升高的趋势, 即由 10 vol% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料时的 10.55 MPa 增加到了 25 vol% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料时的 26.74 MPa。

### 3 结 论

1) 创新性地采用氧化硅聚空心微球作为造孔剂和 SiO<sub>2</sub> 来源, 将其加入到 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料中, 结合凝胶注模成型工艺制得坯体, 并利用二者在高温下的液相烧结反应制备多孔 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 基陶瓷。

2) 通过调节 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料的固相含量可有效调节多孔陶瓷的微观形貌, 在 10 vol%~15 vol% 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 浆料中加入最大添加量的氧化硅聚空心微球可以得到以连通孔为主的多孔 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 基陶瓷, 而在 20 vol%~25

vol% 的氮化硅浆料中加入最大添加量的氧化硅聚空心微球可以得到具有闭孔结构的多孔  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  基陶瓷。

3) 随着  $\text{Si}_3\text{N}_4$  浆料固相含量的增加, 多孔陶瓷中的  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  相含量逐渐增加, 开孔气孔率由 65.4% 降低至 51.7%, 体积密度由  $0.85 \text{ g/cm}^3$  增加至  $1.33 \text{ g/cm}^3$ , 而抗弯强度由 10.55 MPa 增加至 26.74 MPa。

#### 参考文献 References

- [1] Tong Qingfeng, Wang Jingyang, Li Zhongping *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(16): 4767
- [2] Tong Qingfeng, Wang Jingyang, Li Zhongping *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2008, 28(6): 1227
- [3] Lin Shaojie, Ye Feng, Ma Jie *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 97(5): 51
- [4] Pradeilles N, Record M C, Marin-Ayral R M. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2006, 26(13): 2489
- [5] Wu Shoujun, Li Xiangming. *Metallurgical & Materials Transactions Part A*[J], 2012, 43(12): 4859
- [6] Li Xiangming, Zhang Litong, Yin Xiaowei. *Ceramics International*[J], 2013, 39(3): 3035
- [7] Lee Seung Jun, Baek Seungsu. *Ceramics International*[J], 2016, 42(8): 9921
- [8] Gomez S Y, Alvarez O A, Escobar J A *et al.* *Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2012, 2012: 1
- [9] Wang Hao, Li Xiaodong, Yu Jongsung *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2004, 14(9): 1383
- [10] Sciamanna V, Nait-Ali B, Gonon M. *Ceramics International* [J], 2015, 41(2): 2599
- [11] Moraes de Guzi Elisangela, Li Duan, Colombo Paolo *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(12): 3263
- [12] Tang Yufei, Qiu Sha, Wu Cong *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2016, 36(6): 1513
- [13] Studart Andre R, Gonzenbach Urs T, Tervoort Elena *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89(6): 1771
- [14] Wu Jiamin, Zhang Xiaoyan, Yang Jinlong. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 34(5): 1089
- [15] Gonzenbach Urs T, Studart Andre R, Tervoort Elena *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(1): 16
- [16] Zhang Xiaoyan, Lan Tian, Li Na *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 182: 143
- [17] Shao Yingfeng, Jia Dechang, Zhou Yu *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2008, 91(11): 3781
- [18] Qi Fei, Xu Xingxing, Xu Jie *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(10): 3341
- [19] Rocabois Philippe, Chatillon Christian, Bernard Claude. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1996, 79(5): 1361
- [20] Yang Jianfeng, Ohji Tatsuki, Niihara Koichi. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(8): 2094

## Morphology Design of Porous $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Ceramics via Silica Poly-Hollow Microspheres

Zhang Xiaoyan<sup>1</sup>, Huo Wenlong<sup>1</sup>, Lan Tian<sup>2</sup>, Cui Jie<sup>3</sup>, Gan Ke<sup>1</sup>, Yan Shu<sup>1</sup>, Yang Jinlong<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Dalian Jiaotong University, Dalian 116021, China)

(3. North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** As pore-forming agents, silica poly-hollow microspheres were added into  $\text{Si}_3\text{N}_4$  slurries, and  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  phase was generated by the liquid phase sintering reaction between  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Moreover, the space occupied by the silica poly-hollow microspheres became the pores after the sintering process, and porous  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ceramics were fabricated. The morphology and mechanical properties of porous  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ceramics could be well regulated by adjusting the solid loading of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  slurry. The results show that with the increase of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  slurry solid loading, the content of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  phase increases and their porous structure has great changes. Besides, their open porosity decreases to 51.7% and their flexural strength increases to 26.74 MPa.

**Key words:** poly-hollow microspheres; porous ceramics; silicon oxynitride; gel-casting

Corresponding author: Yang Jinlong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62792332, E-mail: jlyang@mail.tsinghua.edu.cn