第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190385

致密外壳整体增强 Si_3N_4 泡沫陶瓷的制备及性能

杨飞跃，赵　爽，杨自春，陈国兵，袁硕伟

(海军工程大学动力工程学院，武汉 430032)

摘　要：采用反应烧结法制备氮化硅泡沫陶瓷，对坯体进行预埋粉处理，烧结得到厚度为 500 μm 左右的致密外壳，最厚处可达 693 μm。经 1 400 ℃氮化 6 h 后，外壳的微观形貌为交错排列的晶柱状；氮化温度升至 1 450 ℃时，壳层中晶柱长度有所增加。氮化时间延长至 10 h 后，外壳的微观形貌均转变为粗晶柱状，降低了晶柱的长径比。外壳使泡沫陶瓷具有一定弹性(杨氏弹性模量为 117–352 MPa)，其抗压缩强度相对无外壳样品最高提升 47%。并且，外部壳层的存在对泡沫陶瓷的开孔率、密度及导热系数影响非常小。

关键词：氮化硅泡沫陶瓷；外壳；晶体形貌；抗压缩强度
中图分类号：TB321　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)03–0362–06
网络出版时间：2019–12–12

Reinforced Si_3N_4 Ceramic Foam with Dense Outer Shell

YANG Feiyue, *ZHAO Shuang*, *YANG Zichun*, *CHEN Guobing*, *YUAN Shuowei*
(School of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430032, China)

Abstract: A Si_3N_4 ceramic foam having a shell with the thickness of 500 μm and the thickest portion of 693 μm was prepared by a reaction sintering method with a pre-embedding powder. The shell sintered at 1 400 ℃ for 6 h appears a staggered crystal columnar structure. The length of the crystal column in the shell increases slightly when the nitriding temperature is 1 450 ℃. Prolonging the nitriding time to 10 h can transform the microstructure of shell into a coarse crystalline column structure, thus reducing an aspect ratio of the crystal column. The shell has a ceramic foam with a certain degree of elasticity (*i.e.*, Young's modulus of elasticity is 117–352 MPa), and increases the compressive strength of the sample by 47%. In addition, the presence of shell has little effect on the porosity, density and thermal conductivity of ceramic foam.

Keywords: silicon nitride foam ceramics; outer shell; crystal morphology; compressive strength

Si_3N_4 泡沫陶瓷以其优异的抗热冲击、耐腐蚀、耐磨损、高温抗氧化、良好的电绝缘性以及热膨胀系数小等特性广泛应用于高温过滤器、催化剂载体、生物骨材料等领域[1–5]。以 Si 或 Si_3N_4 为陶瓷粉体，利用直接发泡法、添加造孔剂法、溶胶-凝胶法等工艺制备发泡坯体，采用反应烧结法或直接高温烧结法制备得到 Si_3N_4 泡沫陶瓷。同时，泡沫陶瓷由于其高孔隙率的疏松结构而具有较低的抗压缩强度。为提高泡沫陶瓷的力学性能，研究人员探索出多种改善方法：1)引入石墨烯、金属、纳米线、晶须等具有相关优异特性的材料[6–9]，Seiner 等[10]研究发现，在 Si_3N_4 陶瓷中掺杂少量(质量分数为 3%)石墨烯即可使材料的弹性模量出现显著的各向异性，Xiao 等[11]将 Si_3N_4 晶须和 SiC 晶须掺杂入 Si_3N_4–SiC 陶瓷，使材料的弯曲强度提升了 63.6%；2)烧结助剂种类及含量、固相含量、烧结制度等工艺的探索优化[12–13]，Zoran 等[14]发现烧结助剂 Al_2O_3–Y_2O_3 中的钇铝比会影响晶粒长径比，Y/Al 的摩尔比为 2.33

收稿日期：2019–06–06。　修订日期：2019–06–23。
基金项目：国家自然科学基金(51802347)；湖北省自然科学基金(2018CFB183)。
第一作者：杨飞跃(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：杨自春(1967—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–06–06.　**Revised date:** 2019–06–23.
First author: YANG Feiyue (1994–), male, Master candidate.
E-mail: feiyuehit@foxmail.com
Correspondent author: YANG Zichun (1967–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: yangzichun11@sina.com

时，Si_3N_4 陶瓷抗压缩强度达到最大，Kiyoshi 等[15]和 Zhou 等[16]认为延长氮化时间可促进 α-Si_3N_4 相向 β-Si_3N_4 相的转变，并可促进晶粒的生长，增强陶瓷的断裂韧性。目前，探索开拓改善泡沫陶瓷的力学性能的新方案仍是研究的热点。

生物材料总是具有分层优化的特征，其中自然界中的贝类[17−18]、骨骼[19]、牙齿[20]等具有的外壳结构可显著增强相关材料强度。受以上结构启发，本研究通过在反应烧结过程中对样品进行简便安全的埋活性碳粉预处理方法得到 Si_3N_4 泡沫陶瓷的厚且致密的外壳，显著改善了材料的机械性能。

1　实验

1.1　样品制备

原料为 Si 粉[3 μm，纯度(质量分数)>99.9%]，蛋白粉(蛋白质含量>86.5%)，活性碳(纯度>99.7%)，Al_2O_3 和 Y_2O_3 (纯度>99.5%)。将固相含量为 30%(固相含量)的 Si 粉、70%的去离子水与质量分数为 4% (质量分数)的 Al_2O_3、8%的 Y_2O_3 (基于 Si 粉的质量)混合球磨 2 h 后加入 15%的蛋白粉(基于 Si 粉的质量)继续球磨 1 h 使浆料发泡，(球磨机转速为 300 rpm)。将发泡后的浆料浇注入模具并以 80 ℃水浴固化 1 h，坯体脱模后在温度设为 25 ℃的干燥箱内干燥，充分去除水分。反应烧结时，一部分坯体直接置于石墨盒内，另一部分坯体置于石墨盒内并将其包裹在厚度约 15 mm 的活性炭粉中(分析纯)。将上述两部分坯体放入氮化炉，抽真空并通入 0.1 MPa 的 N_2 (纯度为 99.999%)。设置氮化温度为 1 400 ℃、1 450 ℃ (Si 熔点 1 414 ℃)并保温 6 h 或 10 h。

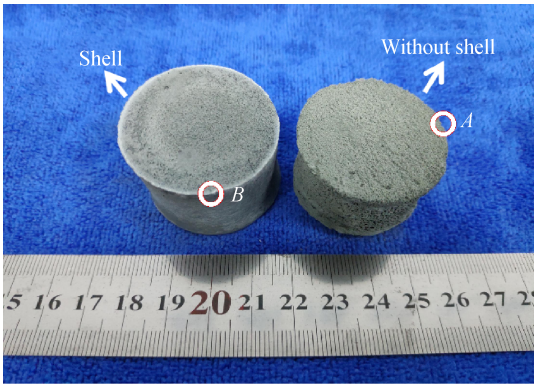
1.2　样品表征

采用 Archimedes 法检测泡沫陶瓷的孔隙率和体积密度。采用导热系数仪(Xiatech TC3000E，China)检测样品导热系数。采用扫描电子显微镜(Phenom XL，Phenom-World，USA)观察泡沫陶瓷内部及外部壳层微观形貌，同时利用其附带的 X 射线能谱分析仪进行元素半定量分析。采用 X 射线衍射仪(D8 Advance，Bruke，Germany)进行物相分析。采用万能试验机(CMT6103，MTS，USA)对材料的抗压缩强度及应力–应变曲线进行检测，十字头速率为 0.5 mm/min。在每次试验中，对同组的 4 个试样进行测试(试样为ϕ36 mm×36 mm 的圆柱体)，并取平均值。

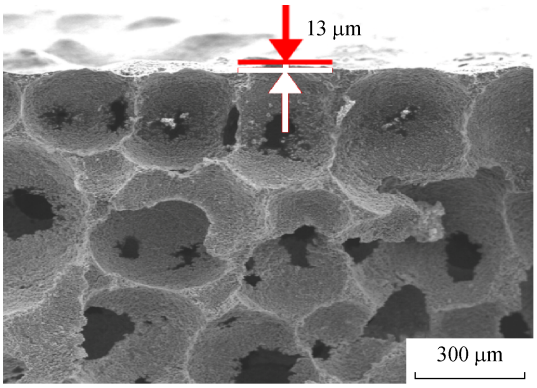
2　结果与讨论

2.1　样品展示及物质组成

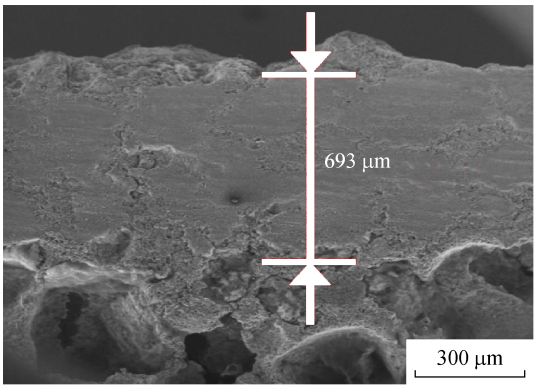
图 1 为有无经埋覆活性碳粉预处理的 2 类烧结样品的整体照片。图 1 左侧部分显示，经埋覆活性碳粉预处理得到的烧结样品周围包裹一层浅灰色致密壳层，而无此预处理的样品则没有明显的壳层出现。图 1 右侧部分显示了以上 2 种烧结样品横切面



(a) Optical view of the cross-section



(b) SEM magnification maps of point *A* in Fig. 1 (a)



(c) SEM magnification maps of point *B* in Fig. 1 (a)

图 1　有无壳层样品横切面光学图及边缘区域的 SEM 照片

Fig. 1　Optical view of the cross-section of the sample with or without the shell, and the SEM magnification photographs of the edge region of the above two sample

边缘区域的 SEM 照片。可发现，经预埋粉的烧结样品的外部壳层的厚度为 500 μm 左右，最厚处可达 693 μm (图 1c)；而无相应预处理的烧结样品的“壳层”厚度仅为 10 μm 左右，可忽略不计。

图 2 分别显示了有无壳层的两种样品的外表面的 XRD 谱。在无外壳的烧结样品的物质组成中，主相为 α-Si_3N_4，同时还存在少量 Si_2N_2O 及 Si–N–O–Al–Y 无定形晶界相存在。Si 颗粒氮化后体积发生膨胀而封闭颗粒间空隙，阻碍氮化反应继续进行，故样品中不可避免会出现少量 Si_2N_2O。而无定形晶界相应与烧结助剂 Al_2O_3、Y_2O_3 的加入有关。具有外壳的烧结样品的外部壳层物质组成中，主相为 β-Si_3N_4，有少量 SiC 出现，但无晶界相出现。该现象可解释如下：由热力学计算可知，Si 与 N_2 发生氮化反应的吉布斯自由能远低于 Si 与 C 发生的化合反应，故 Si 优先参与氮化反应生成 Si_3N_4，仅有少量活性碳与 Si 的反应使壳层中出现少量 SiC。此外，活性碳粉可能抑制 C-Si 界面的散热，使样品表面的温度高于环境温度，进而促进 β-Si_3N_4 的形成与生长。而外部壳层是反应烧结过程中 Si_3N_4 晶体不断沉积形成的，无烧结助剂的参与，故无 Si–N–O–Al–Y 晶间相产生[21]。

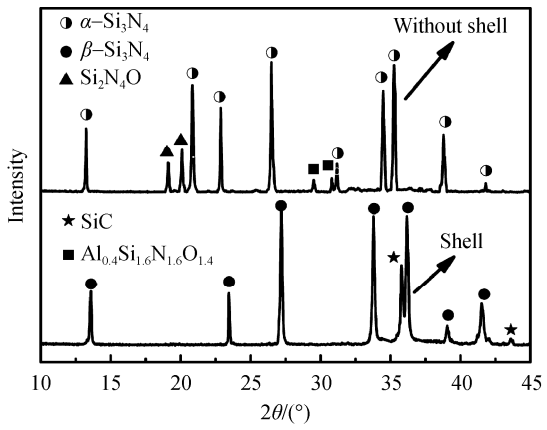


图 2 无壳样品及有壳样品的外壳 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of sintered samples without shell and the XRD pattern of the outer shell of sintered samples with shell

对烧结样品的厚的、致密的外壳的形成机理有如下推测：预埋覆的活性碳粉与样品外表面相互接触，两者之间存在 C–Si 界面，内部的 Si 蒸汽扩散到 C–Si 界面时受活性碳粉毛细作用集聚而发生较强氮化反应生成的 Si_3N_4 也会沉积到外部壳层表面(该过程属化学气相沉积)；C–Si 界面附近的 C 微粒也可能与 Si 粉表面的 SiO_2 发生碳热还原反应，生成的 Si_3N_4 促进壳层的进一步增厚。以上因素的综合作用使样品表面有沉积 Si_3N_4 的趋势，最终得到厚的、致密外壳。然而，对于未经埋覆活性碳粉预处理的样品来说，由于无活性碳粉存在，样品表面无法有效沉积 Si_3N_4，故其无明显的外壳。

2.2 烧结条件对微观结构的影响

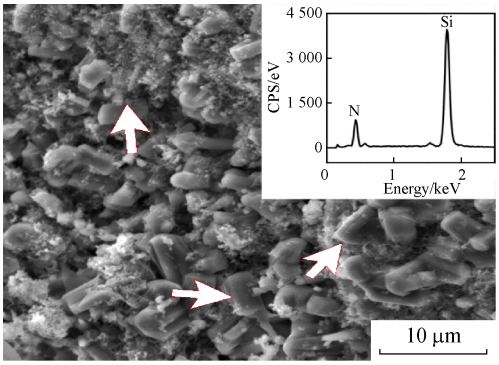
图 3a~图 3d 为经埋覆活性碳粉预处理的烧结样品外壳的微观结构随烧结条件的变化情况。图 3a 为 1 400 ℃温度氮化 6 h 后外壳的微观形貌，由图 3a 可见，样品主要为互锁短柱状 Si_3N_4，当氮化时间保持 6 h 不变而氮化温度升高至 1 450 ℃时，晶体仍显示为柱状结构但其长度有所增加(图 3b)。C–Si 界面中升华的 C 微粒引导 Si_3N_4 的成核以及规则生长，最终得到柱状 Si_3N_4 晶体，而温度的增加则使晶体的生长速率有所加快，晶体长度从而得到增加。在 1 400℃或 1 450 ℃的氮化温度下延长氮化时间至 10 h，柱状晶体发生融合后的交叠的粗晶柱结构转变为外壳层的主要微观形貌(图 3c~图 3d)。β-Si_3N_4 粗晶柱的形成应与溶解–沉淀传质机理有关，即 Si_3N_4 晶体溶解后在其他较大的柱状 Si_3N_4 晶体上析出沉积，晶体不断生长得到低长径比的 β-Si_3N_4 晶柱[22–23]。

图 4a~图 4d 为各烧结条件下不具有外壳的样品的 SEM 照片。由图 4a~图 4d 可见，样品微观形貌主要为不规则颗粒状 Si_3N_4，且烧结条件的改变对样品内部区域的微观形貌无太大影响。该现象可解释如下：Si 颗粒直接与外部 N_2 气氛接触，不再有 C–Si 界面促进 α-Si_3N_4 向 β-Si_3N_4 的转变，氮化形成的 Si_3N_4 晶体自由生长，最终形成不规则颗粒状的晶体形貌。

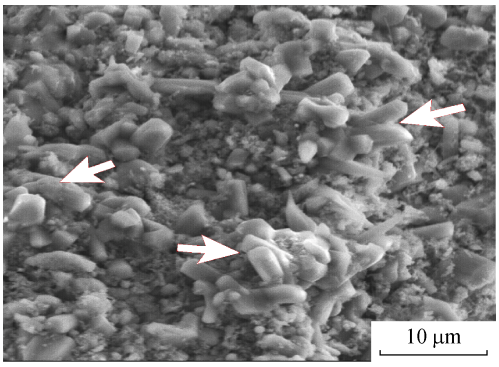
2.3 材料性能

表 1 为有无外壳的两类烧结样品在不同烧结条件下的各项性能。由表 1 可见，相同烧结条件下，有壳层样品的孔隙率比无壳层样品低，但其密度、导热系数及抗压缩强度比无壳层样品高。对比发现外壳的存在对样品的孔隙率、密度及导热系数影响较小，基本可忽略。

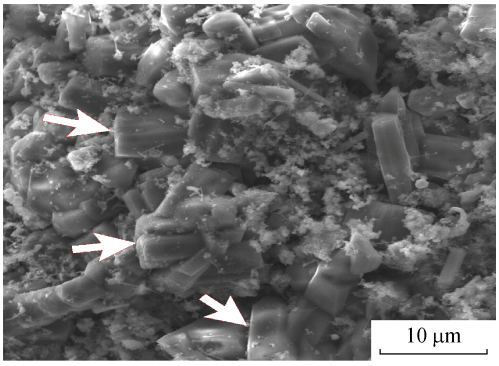
有无外壳的两类样品的抗压缩强度之间明显具有较大的差距，外壳的存在使样品的抗压缩性能最多可提升 47% (外壳对样品整体孔隙率影响较小，基本可忽略孔隙率的影响)。氮化温度由 1 400 ℃升高至 1 450 ℃ (Si 熔点 1 414 ℃)时，有无外壳的烧结样品的抗压缩强度均有所降低。氮化温度升高后，无固定熔点的 Si–N–O–Al–Y 晶间相等物质可能会随温度的升高而出现部分熔融，影响材料的整体结



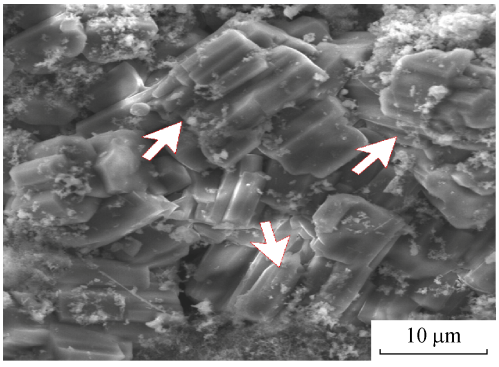
(a) 1 400℃, 6 h



(b) 1 450℃, 6 h



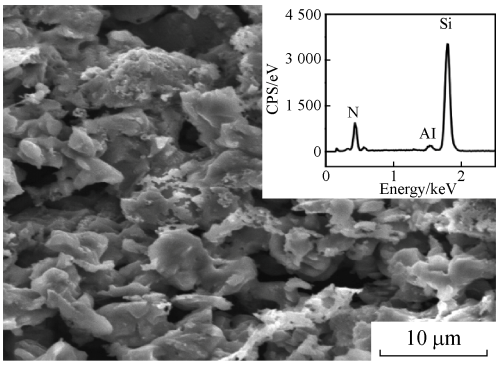
(c) 1 400℃, 10 h



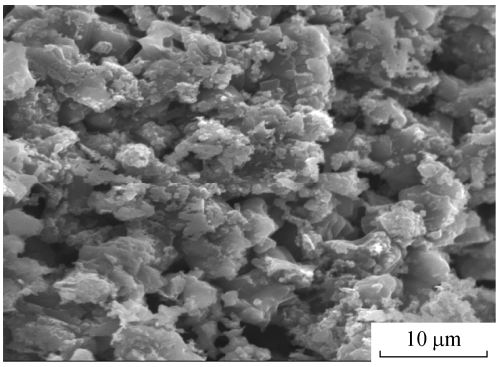
(d) 1 450℃, 10 h

图 3　不同烧结条件下有壳样品的外壳的 SEM 照片

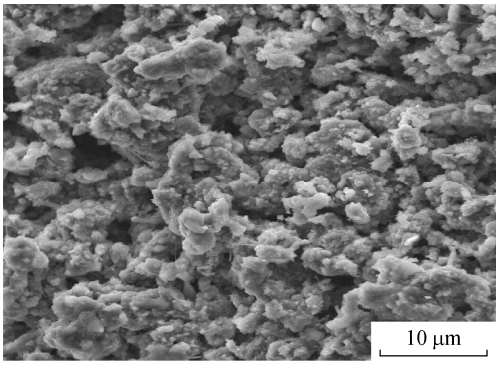
Fig. 3　SEM micromorphology of the shells of the sintered sample under different sintering conditions



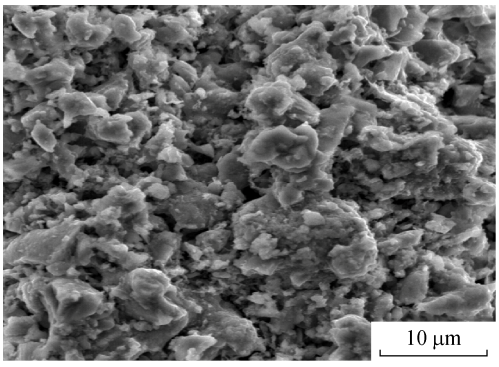
(a) 1 400 ℃, 6 h



(b) 1 450 ℃, 6 h



(c) 1 400 ℃, 10 h



(d) 1 450 ℃, 10 h

图 4　不同烧结条件下无壳样品的 SEM 照片

Fig. 4　SEM micromorphology of the sintered sample without shell under different sintering conditions

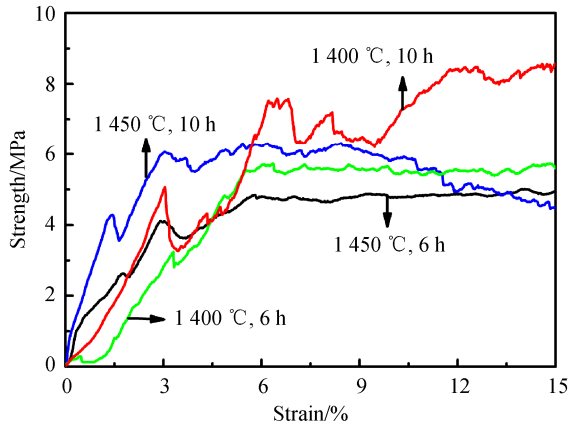
表 1　样品在不同烧结条件下的各项性能

Table 1　Properties of sintered samples under different sintering conditions

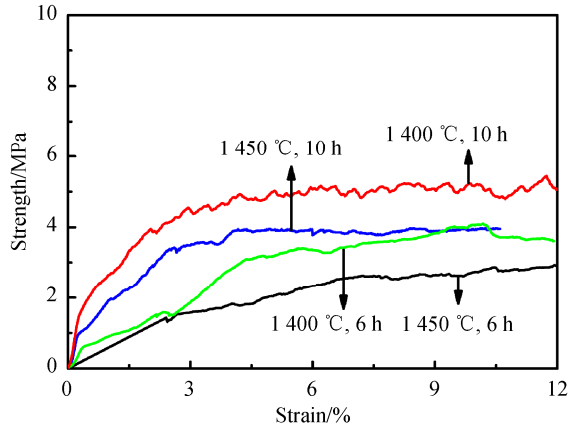
Samples	Sintering conditions	Porosity/%	Density/(g·cm^{-3})	Thermal conductivity/(W·m^{-1}·K^{-1})	Compressive strength/MPa
Without shell	1 400℃,6 h	81.81	0.51	0.115	4.11±0.4
Without shell	1 400℃,10 h	80.79	0.54	0.126	5.79±0.7
Without shell	1 450℃,6 h	81.23	0.52	0.119	3.84±0.4
Without shell	1 450℃,10 h	80.31	0.54	0.128	4.55±0.5
With shells	1 400℃,6 h	80.35	0.53	0.117	5.94±0.81
With shells	1 400℃,10 h	78.41	0.63	0.137	8.51±1.43
With shells	1 450℃,6 h	80.12	0.55	0.124	5.18±0.55
With shells	1 450℃,10 h	79.03	0.61	0.131	6.32±1.09

构，导致样品的结构性能有所降低。而适当延长氮化时间则利于样品强度的增强，这应与样品氮化率的提高有关。

图 5a 为具有较厚外部壳层的样品的应力–应变曲线：在压缩载荷加载的初始阶段样品中的微孔隙闭合并发生弹性变形(杨氏弹性模量为 117~352 MPa)，此时外壳承载主要载荷；应变继续增大，曲线上出现屈服及强化阶段，此时样品的外壳被破坏，其内部的多孔结构开始抵抗变形；最终，曲线上出现屈服阶段，而曲线中的锯齿状平台则与泡沫陶瓷中孔壁开口导致的裂纹偏移相关。



(a) With shells



(b) Without shell

图 5　烧结样品在压缩载荷下的应力–应变曲线

Fig. 5　Stress-strain curves of sintered samples under different sintering conditions

图 5b 为无外壳的烧结样品的应力–应变曲线。由图 5b 可见，泡沫陶瓷承受载荷，曲线在初始阶段呈现为曲线上升趋势；继续加大载荷后曲线进入屈服阶段，符合典型的泡沫陶瓷的压缩曲线[24]。

微观结构是影响泡沫陶瓷力学性能的主要因素，对样品微观形貌分析可解释其力学性能。烧结样品外部壳层中晶柱间发生交叠互锁，稳定的三维网络结构提供的协调效应使晶粒之间联系紧密、载荷传递复杂，提高材料抗压缩性能。柱状晶体的纵横比也是影响材料力学性能的重要因素，低纵横比的柱状晶粒使微观水平上的应变减小[25]，压缩破坏样品时会消耗更多能量。延长氮化时间后，柱状 Si_3N_4 晶粒通过溶解–沉淀机制相互融合得到交叠等轴柱状 Si_3N_4 晶柱，晶体纵横比降低，材料的抗压缩性能进一步得到加强。而氮化温度的提高可促进柱状 Si_3N_4 晶粒的生长，高纵横比晶粒对材料抗压缩强度有一定程度削弱，应尽量避免此不利影响[26]。

3　结论

采用预埋覆活性碳粉结合反应烧结工艺制备外壳整体增强的 Si_3N_4 泡沫陶瓷，且外部壳层厚度可达 500 μm 左右，其微观形貌为交叠互锁短柱状或等轴柱状晶粒。直接烧结的样品基本不存在外壳，其薄壳的微观形貌只出现不规则 Si_3N_4 晶粒。研究烧结条件对外壳微观形貌的影响，发现氮化温度由 1 400 ℃升高到 1 450 ℃会催化晶柱的生长，提高晶柱纵横比；而氮化时间由 6 h 延长至 10 h 则促进

晶柱融合，形成低纵横比的等轴柱状晶粒。相反地，烧结条件的变化对无壳样品外表面的微观形貌基本无影响。厚的、致密的外部壳层使泡沫陶瓷应力-应变曲线出现明显的弹性阶段，并显著增强了泡沫陶瓷整体抗压缩强度，利于扩大泡沫陶瓷的应用领域。同时，外部壳层对泡沫陶瓷的开孔率、密度及导热系数影响较小，基本可忽略。

参考文献:

[1] STUDART A R, GONZENBACH U T, TERVOORT E, et al. Processing routesto macroporous ceramics-a review. J Am Ceram Soc, 2006, 89(6): 1771–1789.

[2] TOPATES G. Direct production of Si_3N_4 foams by carbothermal reduction and nitridation of SiO_2. Ceram Int, 2018, 44(16): 20545–20550.

[3] YIN L, ZHOU X, YU J, et al. Study on the Consolidation Process of Protein Foaming in the Preparation of Ceramic Foams. J Inorg Mater, 2012, 27(12): 1331–1335.

[4] YU J, YANG J, LI S, et al. Preparation of Si_3N_4 foam ceramics with nest-like cell structure by particle-stabilized foams. J Am Ceram Soc, 2012, 95(4): 1229–1233.

[5] CALISKAN F, DEMIR A, TATLI Z. Fabrication of Si_3N_4 preforms from Si_3N_4 produced via CRN technique. J Porous Mat, 2013, 20(6): 1501–1507.

[6] YANG F, ZHAO S, YANG Z, et al. Microstructure and properties of Si_3N_4 foam ceramics modified by *in-situ* self-grown nanowires. Ceram Int, 2019, 45(14): 16725–16730.

[7] MORAESA E G, LI D, COLOMBO P, et al. Silicon nitride foams from emulsions sintered by rapid intense thermal radiation. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(12): 3263–3272.

[8] VIJAYAN S, WILSON P, SREEJA R, et al. Low-density open cellular silicon carbide foams from sucrose and silicon powder. J Am Ceram Soc, 2016, 99(12): 3866–3873.

[9] SEINER H, RAMIREZ C, KOLLER M, et al. Elastic properties of silicon nitride ceramics reinforced with graphene nanofillers. Mater Design, 2015, 87: 675–680.

[10] SEINER H, SEDLAK P, KOLLER M, et al. Anisotropic elastic moduli and internal friction of graphene nanoplatelets/silicon nitride composites. Compos Sci Technol, 2013, 75: 93–97.

[11] XIAO S, MEI H, HAN D, et al. Porous (SiCw-Si_3N_4w)/(Si_3N_4–SiC) composite with enhanced mechanical performance fabricated by 3D printing. Ceram Int, 2018, 44(12): 14122–14127.

[12] NANGREJO M R, BAO X J, EDIRISINGHE M J. Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite foams from pre-ceramic polymers. J Eur Ceram Soc, 2000, 20(11): 1777–1785.

[13] MATSUNAGA C, ZHOU Y, KUSANO D, et al. Nitridation behavior of silicon powder compacts of various thicknesses with Y_2O_3 and MgO as sintering additives. Int J Appl Ceram Tec, 2017, 14(6): 1157–1163.

[14] ZORAN Z, YU Z, VLADIMIR K. Effect of grain width and aspect ratio on mechanical properties of Si_3N_4 ceramics. J Mater Sci, 2007, 42(14): 5431–5436.

[15] KIYOSHI H, YOU Z, HIDEKI H, et al. High thermal conductivity silicon nitride ceramics. J Korean Ceram Soc, 2012, 49(4), 380–384.

[16] ZHOU Y, OHJI T, HYUGA H, et al. Fracture resistance behavior of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics. Int J Appl Ceram Tec, 2014, 11(5), 872–882.

[17] MAYER G. Rigid Biological Systems as Models for Synthetic Composites. Science, .2005, 310(5751): 1144–1147.

[18] MENING R, MEYERS M H, MEYERS M A, et al. Quasi-static and dynamic mechanical response of Haliotis rufescens (abalone) shells. Acta Mater, 2000, 48(9): 2383–2398.

[19] WEINER S, WAGNER H D. The material bone: structure mechanical function relations. Annu Rev Mater Sci, 1998 28: 271–298.

[20] JI B, GAO H. Mechanical principles of biological nanocomposites. Annu Rev Mater Res, 2010, 40: 77–100.

[21] REN B, WANG Y, LIU J, et al. Preparation of Al_2O_3–Si_3N_4 porous ceramics with a cactus-like architecture for potential filters applications. Ceram Int, 2019, 45(5): 6581–6584.

[22] BUEVAC D, BOKOVI S, MATOVI B. Kinetics of the α-β phase transformation in seeded Si_3N_4 ceramics. Sci Sinter, 2008, 40(3): 263–270.

[23] DING H, ZHAO Z, QI T, et al. High α–β phase transition and properties of YbF_3-added porous Si_3N_4 ceramics obtained by low temperature pressureless sintering. Int J Refract Met H, 2019, 78: 131–137.

[24] YIN L, ZHOU X, YU J, et al. Preparation of high porous silicon nitride foams with ultra-thin walls and excellent mechanical performance for heat exchanger application by using a protein foaming method. Ceram Int, 2016, 42(1): 1713–1719.

[25] ABHISHEK D, TEKALUR S A. Synthetic staggered architecture composites. Mater Design, 2013, 46: 802–808.

[26] YAO D, XIA Y, ZUO K, et al. Gradient porous silicon nitride prepared via vacuum foaming and freeze drying. Mater Lett, 2015, 141: 138–140.