

氮化反应烧结制备的高纯多孔 Si_3N_4 陶瓷在 HF 酸中的腐蚀行为

孙扬善, 刘文进, 张保连, 蒋学鑫

(安徽壹石通材料科技股份有限公司, 安徽 蚌埠 233400)

摘 要: 氮化硅(Si_3N_4)陶瓷材料具有优良的综合性能, 因耐高温、抗腐蚀等优势在众多行业中应用前景广泛。本工作使用纯 Si 粉做原料, 不添加任何烧结助剂, 采用氮化反应烧结制备 Si_3N_4 陶瓷, 并对该种方式下制备的孔隙率达 30% 的 Si_3N_4 陶瓷材料的抗酸腐蚀能力进行研究, 探索 HF 浓度、腐蚀时间对 Si_3N_4 陶瓷样品的腐蚀行为、腐蚀规律。结果表明, 纯 Si 粉氮化反应烧结制备的 Si_3N_4 陶瓷材料经 HF 腐蚀 200 h 后, 随着 HF 浓度增大、腐蚀时间增加, 陶瓷样品质量、密度、抗弯强度逐渐降低, 气孔率增大。 Si_3N_4 陶瓷样品浸泡在 HF 中与之发生反应, 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相, 并在样品表面形成疏松腐蚀层, 陶瓷内部 Si 和 N 的损耗导致样品气孔增多、致密度降低, 从而使得陶瓷样品性能降低。通过对反应烧结获得的多孔 Si_3N_4 陶瓷的抗酸腐蚀性能进行探索, 为 Si_3N_4 陶瓷极端环境应用下的性能研究提供了参考。

关键词: 多孔氮化硅陶瓷; 氮化反应烧结; 氢氟酸腐蚀

中图分类号: TQ174.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3711-09

网络出版时间: 2025-10-16



氮化硅陶瓷作为重要的结构、功能陶瓷, 表现出优异的物理性能、化学性能, 同时在抗氧化、抗腐蚀方面也拥有巨大优势, 因而对于高温、高压、强腐蚀等工作环境, 具有极高的应用价值^[1]。 Si_3N_4 陶瓷是难烧结物质, 比氧化物系陶瓷更难致密, 主要制备方法有常压烧结、热压烧结、反应烧结和热等静压等^[2-4]。常压烧结条件简单、成本较低, 但烧结收缩较大, 易导致陶瓷变形开裂; 热压烧结制备的陶瓷综合性能较好, 但通常不可用于复杂形状产品的制备; 热等静压烧结利于制备高致密、高强度的陶瓷, 但成本较高, 难以应用于大规模工业生产^[5-7]; 而反应烧结虽然烧结条件复杂, 制备的 Si_3N_4 陶瓷气孔率较高, 但可用于多孔 Si_3N_4 陶瓷烧结^[8-10]。

多孔 Si_3N_4 陶瓷除了依然具有相对较高的强度、更低的密度和良好的耐腐蚀性^[11], 还具有良好的抗感染性能、生物相容性能, 这也使其在半导体、航空航天、生物陶瓷等领域得到广泛应用^[12-15]。尤其在一些特殊应用背景下, 多孔氮化硅陶瓷的高孔隙率成为有利条件, 如多孔陶瓷过滤器要求陶瓷膜有足够的强度及耐酸碱腐蚀性能。而目前多孔陶瓷多可

应用于大多数介质的过滤, 除了氢氟(HF)酸^[16]。在极端环境中(如 HF 酸环境下)长时间服役, Si_3N_4 陶瓷器件依然会发生腐蚀, 导致陶瓷稳定性降低、整体机能损坏等^[13,17]。如何提高多孔氮化硅陶瓷在 HF 酸溶液中的耐腐蚀性能, 研究适应性范围更加广阔的陶瓷材料, 成为氮化硅材料的重要研究领域。 Si_3N_4 陶瓷作为极具发展潜力与应用市场的新型工程材料^[18], 众多学者对其抗腐蚀性进行过研究。 Si_3N_4 陶瓷作为拥有高抗腐蚀性的陶瓷, 对除 HF 以外的无机酸有较强的耐受性。而近些年的研究表明, HF 腐蚀中晶界是 Si_3N_4 最薄弱的部分, 晶界组成通常与烧结助剂有关, 通过改变烧结助剂的种类和添加比例, 可改变 Si_3N_4 陶瓷腐蚀稳定性^[19]。但鲜少有以纯 Si 粉作为氮化反应烧结原料制备 Si_3N_4 陶瓷方面的相关研究, 即多孔 Si_3N_4 陶瓷在 HF 中的腐蚀情况还未得到足够的关注。

本工作采用最高温度 1500 °C 氮化反应烧结制备无掺杂多孔 Si_3N_4 陶瓷, 并使用 HF 进行腐蚀, 探索其酸腐蚀行为、腐蚀规律, 为提高 Si_3N_4 陶瓷耐腐蚀性研究提供借鉴和参考。

收稿日期: 2025-02-28。 修订日期: 2025-03-22。

基金项目: 安徽省科技重大专项(18030901090)。

第一作者: 孙扬善(1989—), 男, 博士。

Received date: 2025-02-28. Revised date: 2025-03-22.

First author: SUN Yangshan (1989—), male, Ph.D.

E-mail: ashan19890608@163.com

1 实验

1.1 Si₃N₄ 陶瓷材料的制备

以纯度 99.99%(质量分数)的 Si 粉为原料(杂质成分见表 1), D_{50} 为 1.97 μm , 加入黏结剂, 造粒后, 经 200 MPa 冷等静压成型, 然后排胶待用。在常压气氛炉中, 通入 N₂, 使用氮化反应烧结工艺在最高温度 1500 °C 保温 2 h 制得无烧结助剂的多孔 Si₃N₄ 陶瓷, 孔隙率 30% 左右。将同样工艺条件下制备的 Si₃N₄ 陶瓷切割加工成合适尺寸, 并取足够数量(≥ 6 个)的样品用于试验前后的质量、密度、抗弯强度、XRD、SEM 等性能的测试。

1.2 酸腐蚀实验

取分析纯 HF 酸溶液(质量分数为 40%), 加入去离子水稀释, 配制不同浓度的 HF 溶液, 质量分数分别为 20%、30% 和 40% 的 HF 酸溶液, 下文浓度皆以 20%、30%、40% 表示。不同浓度 HF 酸溶液取相同量溶液, 装在塑料密封容器中, 将样品完全浸泡在装有不同浓度 HF 酸溶液的容器中, 常温下腐蚀 200 h。腐蚀后的样品可分别命名为样品 20%-200 h、样品 30%-200 h、样品 40%-200 h。

取 40% 浓度的 HF 酸溶液, 将样品放入溶液中进行腐蚀, 腐蚀时间分别为 100、200、300、400 h。腐蚀后的样品可分别命名为样品 40%-100 h、样品 40%-200 h、样品 40%-300 h、样品 40%-400 h。

标记、密封好各组样品, 并放置在避光地方。实验结束后, 取出样品, 使用大量去离子水冲洗表面, 并于 120 °C 烘箱干燥烘干。

1.3 样品表征

使用电子天平测试试验前后不同实验条件下样品的质量、密度(真空排水法)、抗弯强度(三点弯曲)。用赛默飞 EQUINOX 100 型 X 射线衍射仪分析腐蚀试验前后样品表面相组成; 同时用场发射扫描电子显微镜(SEM, 蔡司 Sigma 300 VP)观察腐蚀前后样品的表面形貌及该样品断裂后的横截面显微形貌, 并对其进行能谱分析, 检测断面处的主要元素分布情况。最后根据损失的质量、腐蚀时间等的变化规律计算出质量变化率 l 、腐蚀速率 v :

$$l = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$v = \frac{\Delta m}{t} \quad (2)$$

其中: m_0 为样品初始质量; t 为腐蚀时间; Δm 为腐

蚀前后对应的样品质量差。统计并记录实验前后质量损失率、密度、气孔率、抗弯强度, 并计算出各项测试结果的平均值, 其中, 抗弯强度测试方面计算其方差值。

2 结果与讨论

2.1 HF 浓度对多孔 Si₃N₄ 陶瓷的影响

对 Si₃N₄ 陶瓷的耐酸腐蚀性能进行探索, 原始样品为在相同氮化反应烧结工艺条件下制备的高纯多孔 Si₃N₄ 陶瓷, 该 Si₃N₄ 陶瓷样品主要由 α -Si₃N₄ 相和少量 β -Si₃N₄ 相组成, 陶瓷原料纯度达 99.99%。另外, 含有微量 Fe、Al 等元素, 具体杂质含量见表 1。并且由于 Si₃N₄ 陶瓷拥有较强的耐腐蚀性, 实验使用 HF 溶液作为腐蚀介质, 各实验组 HF 溶液质量分数分别为 20%、30%、40%, 腐蚀时间为 200 h。

表 1 高纯 Si 粉中杂质元素含量
Table 1 Content of impurity elements in high-purity Si powder

Element	Fe	Al	Ti	Ca	Others
Content/(mg·kg ⁻¹)	5.756	42.008	13.760	8.902	11.390

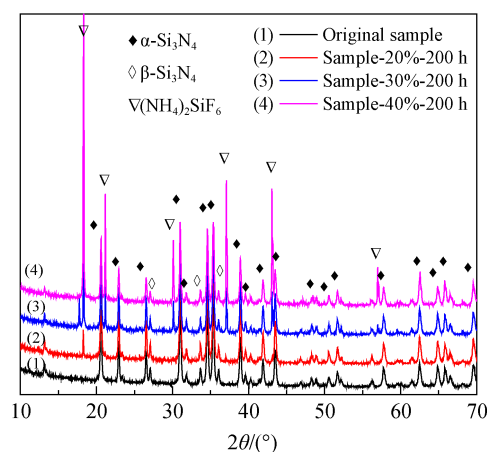
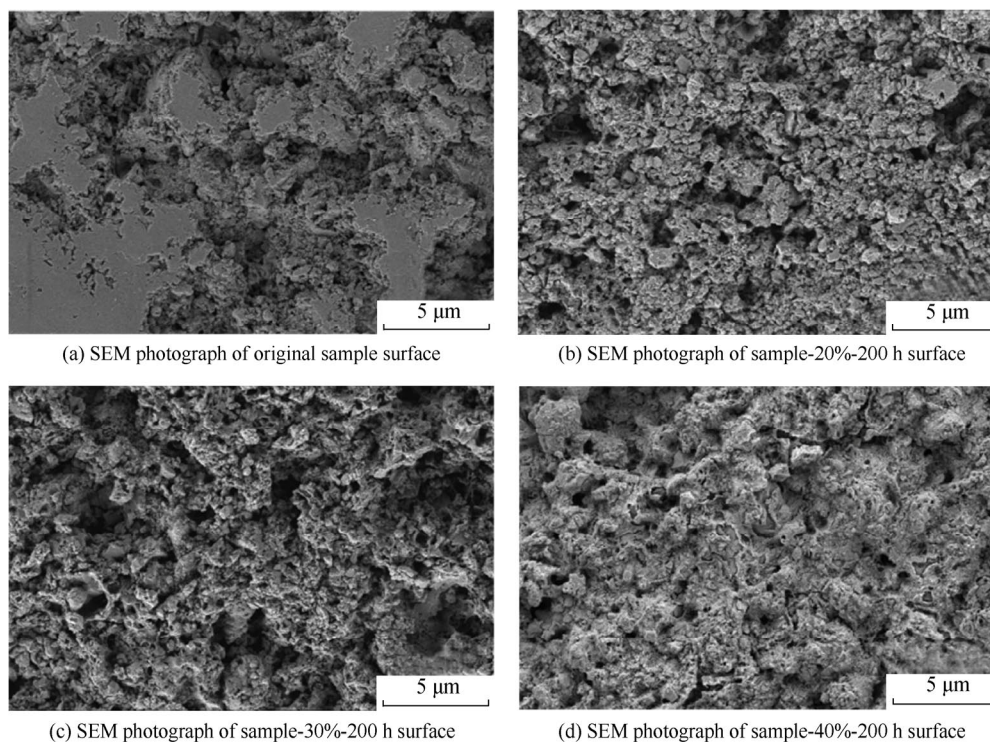
首先对原始样品的质量、密度、气孔率、物相组成等进行检测, 待腐蚀实验结束后, 再次对腐蚀后样品做出相关检测, 以便观察 Si₃N₄ 陶瓷腐蚀前后性能的变化。经氮化反应烧结制备的 Si₃N₄ 陶瓷原始样品密度平均值为 2.08 g/cm³, 气孔率平均值 33.34%, 抗弯强度平均值 187.28 MPa, HF 腐蚀后, Si₃N₄ 陶瓷样品质量、密度等均有明显变化, 具体数据见表 2。由表 2 可以看出, HF 对 Si₃N₄ 陶瓷的腐蚀程度与腐蚀溶液的浓度呈正比关系, 随着 HF 溶液浓度增高, Si₃N₄ 样品单位时间质量损失率、腐蚀速率逐渐增大, 质量损失率为 26.49%, 密度降至 1.48 g/cm³, 气孔率达 53.54%, 抗弯强度降低至 61.56 MPa, 这一结果中抗弯强度与更致密的 Si₃N₄ 陶瓷在类似条件下的腐蚀情况相比, 如 Sato 等^[20]和 Herrmann 等^[21]分别使用热压烧结和气压烧结制备了添加 Y₂O₃ 与 Al₂O₃ 粉末的 Si₃N₄ 陶瓷, 在质量分数为 20% 的 HF 溶液中腐蚀 200 h 后, 抗弯强度分别降低了约 40%~50%, 而样品在同样腐蚀条件下, 抗弯强度下降约 30%。本实验制备的多孔 Si₃N₄ 陶瓷抗酸腐蚀能力良好, 抗弯强度在较短时间腐蚀下仍然可以有效保持。

表 2 Si_3N_4 样品腐蚀实验后的性能Table 2 Properties of Si_3N_4 sample after corrosion test

Sample	Mass loss rate	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosity	Bending strength/MPa
Original sample		2.08	33.34%	187.28±16.07
Sample-20%-200 h	12.73%	1.84	41.91%	133.88±12.58
Sample-30%-200 h	19.77%	1.65	48.09%	87.91±10.43
Sample-40%-100 h	21.23%	1.66	47.92%	96.01±11.11
Sample-40%-200 h	26.49%	1.48	53.54%	61.56±9.13
Sample-40%-300 h	32.44%	1.28	59.66%	49.58±5.81
Sample-40%-400 h	45.33%	1.13	64.83%	23.77±7.06

图 1 为 Si_3N_4 多孔陶瓷样品表面 XRD 和不同浓度的 HF 溶液中腐蚀不同时间后的样品表面 XRD 谱。由图 1 可以看出, 经过 HF 溶液的腐蚀, Si_3N_4 陶瓷样品表面除了 Si_3N_4 相外, 还有 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 产生, 且随着 HF 溶液浓度增加, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相衍射峰强度逐渐增强。观察样品腐蚀前后显微形貌变化(图 2 和图 3), 样品表面、断面显微形貌表明原始样品表面表现出不致密性, 断面处 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相晶粒为主, 并伴有少量 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相针状交叉分布, 同时也能观察到大量气孔, 这也是原始样品气孔率达 30% 以上的主要原因。通常氮化反应烧结方法获得的 Si_3N_4 陶瓷, 可通过添加烧结助剂来提高陶瓷的致密度, 由于未使用烧结助剂, 制备的 Si_3N_4 陶瓷致密度未能得到改善。经过质量分数为 20% 的 HF 溶液腐蚀 200 h 后, 样品表面气孔逐渐增多, 相较于原始样品, 腐

蚀后的样品气孔率增加了约 25.6%, 表面结构更加疏松。随着 HF 浓度增大, 气孔分布更广、数量变多, 而气孔率与密度呈反比, 气孔率的增加直接导致样品密度的降低, 并且气孔率每增加 1%, 体积密度下降约 0.03 g/cm^3 。同时气孔的大量产生又为酸溶液的渗透提供通道, 导致腐蚀的深入, 样品质量损耗增加。由图 4 可见, 不同 HF 浓度腐蚀后样品单位时间内的质量变化(腐蚀速率)也可与之对应, HF 浓度增加时, 腐蚀速率持续增大, 表明样品质量损失率随 HF 浓度呈非线性增长。

图 1 Si_3N_4 陶瓷样品腐蚀后的 XRD 谱Fig. 1 XRD patterns of Si_3N_4 ceramic samples after corrosion图 2 Si_3N_4 陶瓷样品表面显微结构Fig. 2 Surface microstructures of Si_3N_4 ceramic samples

观察腐蚀前后样品断面处显微结构(图 3), 腐蚀样品表面有化合物堆积, 同时 EDS 测试中除了 N、Si 元素外, 还检测出 F 元素, 结合 XRD 检测结果, 猜测可能是 HF 与 Si_3N_4 发生反应, 在样品表面生成了 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相与 SiF_4 相, 具体反应见反应式(3)^[22–24], $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相附着在样品表面, SiF_4 气相挥发。并且 F 元素含量随着 HF 溶液浓度的升高而增多, 这表示 HF 溶液浓度越高, 与 Si_3N_4 的反应越剧烈, 反应生成的部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相将堆积覆盖在样品表面, 形成疏松的腐蚀层, 且极易剥落, 溶于酸溶液中, 从而导致样品质量损失^[20]。



综上所述, HF 溶液与陶瓷样品中的 Si_3N_4 发生反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 与 SiF_4 , 氟离子与硅形成的 $[\text{SiF}_6]^{2-}$, 破坏 Si_3N_4 陶瓷基体的网格结构^[25], 陶瓷样品逐渐被腐蚀, 形成松散多孔的结构, 这种腐蚀多从样品表面开始, 逐步向内部发展^[21]。随着腐蚀程度的加深, Si 原子和 N 原子不断被消耗, 形成孔洞, 导致样品气孔率增大、密度降低^[24], 且由于酸溶液浓度的增加, 腐蚀速率增加, 陶瓷基体中 Si 原子和 N 原子的损耗增加, 样品表面腐蚀孔洞大量产生, 增加了裂纹扩展途径, 使得抗弯强度无法继续保持。

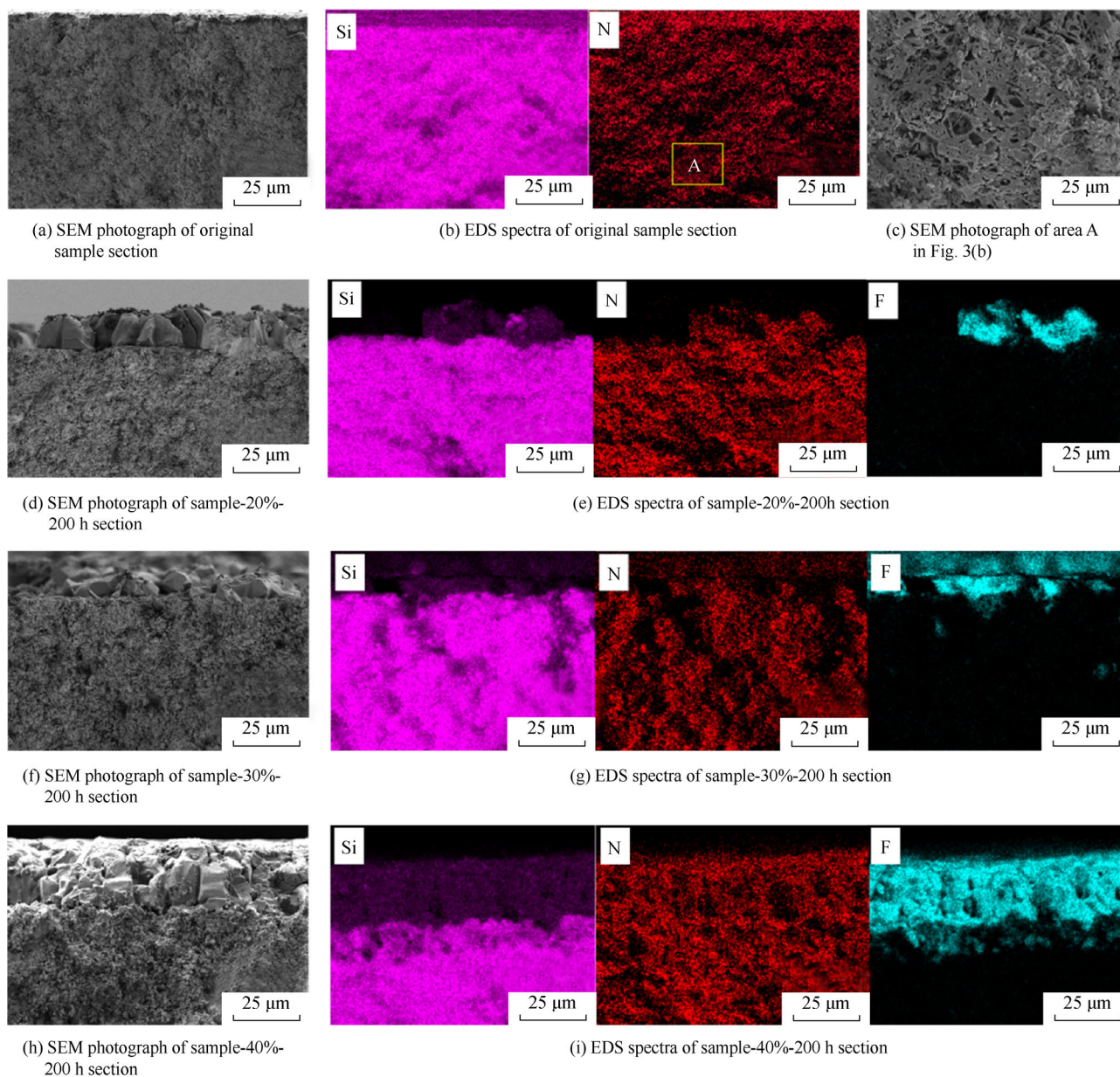


图3 Si_3N_4 陶瓷样品断面显微结构及 EDS 元素分布
Fig. 3 Microstructures and EDS spectra of Si_3N_4 ceramic sample section

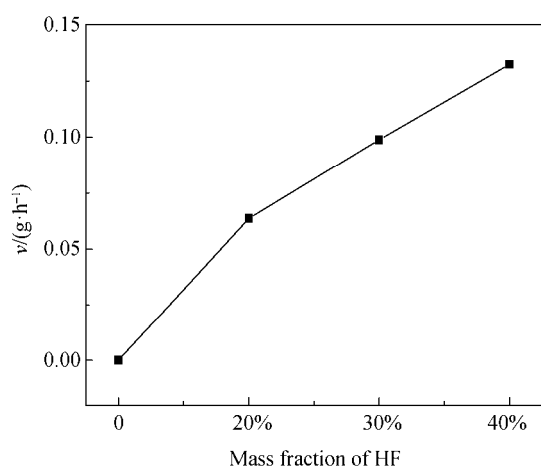


图 4 Si_3N_4 陶瓷样品在不同质量分数 HF 中的腐蚀速率
Fig. 4 Corrosion rates of Si_3N_4 ceramic samples in different mass fractions of HF

2.2 腐蚀时间对多孔 Si_3N_4 陶瓷的影响

由上述研究发现不同浓度的 HF 酸对 Si_3N_4 陶瓷的腐蚀中, 浓度达 40% 的 HF 酸对样品的腐蚀最明显, 为进一步探索 Si_3N_4 陶瓷的抗酸腐蚀性, 以浓度为 40% 的 HF 溶液作为腐蚀介质, 观察研究不同腐蚀时间下陶瓷样品的腐蚀情况, 腐蚀时间分别选择 100、200、300、400 h。

Si_3N_4 陶瓷样品在 HF 溶液中浸泡不同时间后质

量、气孔率、抗弯强度等平均值的变化见表 2, Si_3N_4 陶瓷在浓度 40% 的 HF 中质量损失明显, 尤其随着腐蚀时间的延长, 样品质量迅速降低, 400 h 后质量损失率最高达 45.33%、气孔率升至 64.83%。反应烧结制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷比表面积较大, 与 HF 溶液的接触面更大, 从而导致腐蚀更加严重。腐蚀速率方面, 腐蚀前期(前 100 h), 腐蚀速率最大, 样品表面快速被腐蚀; 腐蚀时间增加至 200 h 后, 腐蚀速度降低, 300 h 后趋于稳定。由 Si_3N_4 多孔陶瓷在 40% 的 HF 溶液中腐蚀后样品显微形貌(图 5 和图 6)发现, 随着腐蚀时间的延长, 样品表面出现更多、更深的凹洞, 从而样品气孔率逐渐增大, 样品表面逐渐堆积大量疏松多孔的腐蚀层。根据图 6 样品表面 EDS 结果也可以观察到, F 元素的分布随腐蚀时间的延长逐渐增多, 并向样品内部扩散。这也表明, HF 酸的腐蚀已不单单在样品表面发生, 随着腐蚀时间的增加, 样品表层形成更多气孔、致密度持续降低, 使得 HF 溶液渗入陶瓷内部变得容易, Si_3N_4 样品内部也将被腐蚀。结合腐蚀速率的变化(图 7), 腐蚀 100 h 后, 样品单位时间内质量损耗达到最大值, 而在 200 h 及以后腐蚀速率逐渐降低, 这主要与前期样品表面直接接触 HF 溶液受到腐蚀有关, 因此在试验的前 100 h 腐蚀速率较高, 而腐蚀 200 h 后,

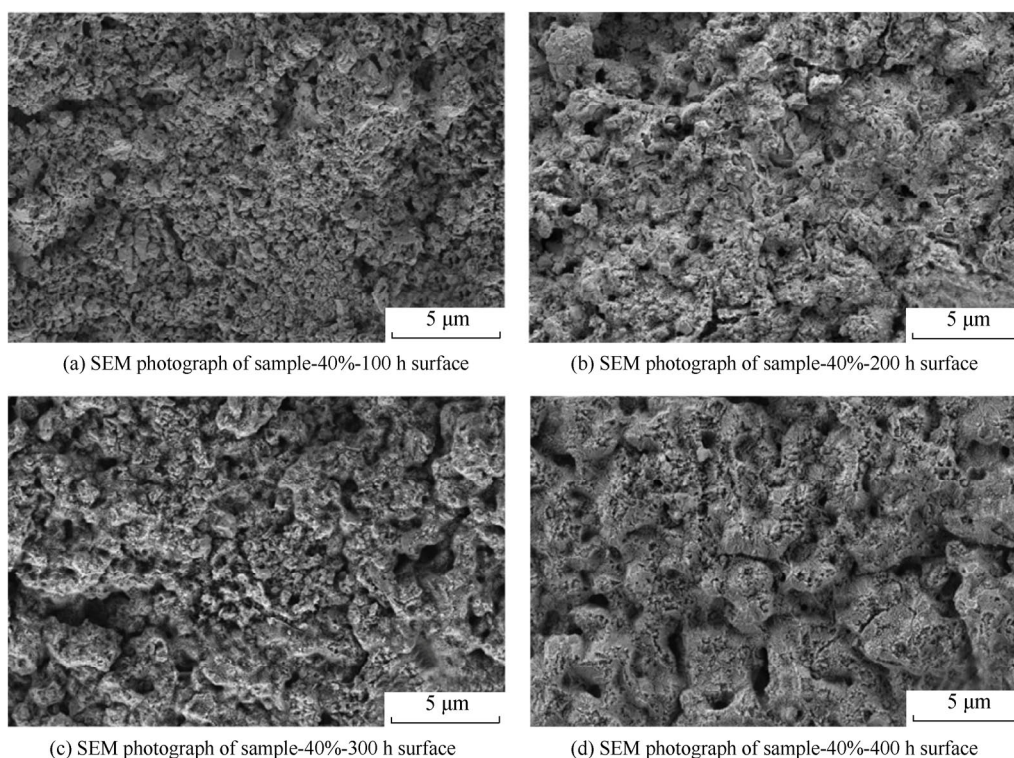


图 5 Si_3N_4 陶瓷样品腐蚀不同时间后表面显微结构
Fig. 5 Surface microstructures after corrosion for different times of Si_3N_4 ceramic samples

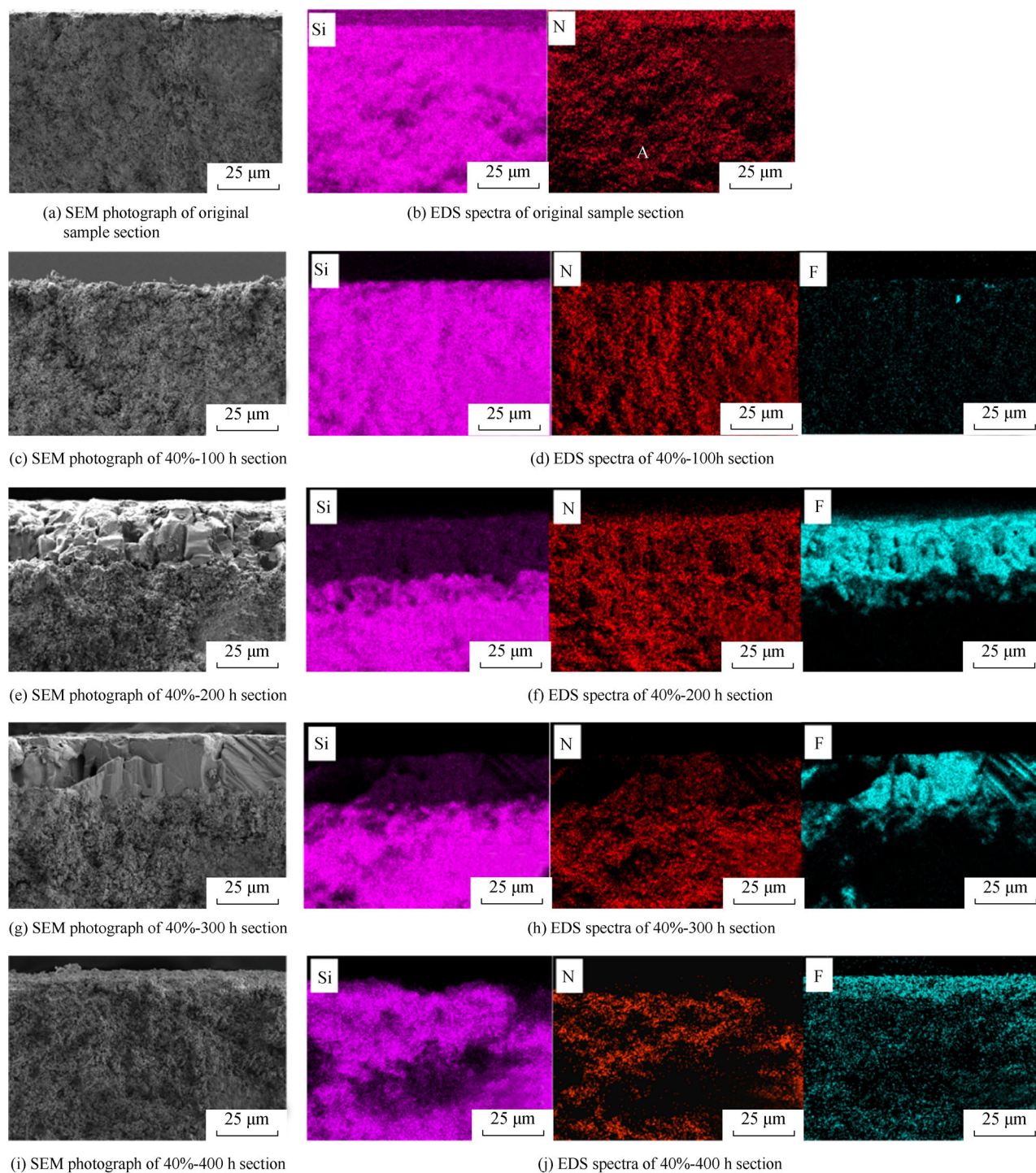


图6 Si_3N_4 陶瓷样品腐蚀不同时间后断面处显微结构及元素分布
Fig. 6 Sectional microstructures after corrosion for different times of Si_3N_4 ceramic samples

产生的腐蚀层将附着在样品表面,阻隔了样品与 HF 的直接接触,对腐蚀过程有一定阻碍作用。因此随着试验时间的延长,由于腐蚀层的存在,腐蚀速率并未持续增大,而是降低后趋于稳定。

样品表面 XRD(图 8)测试中 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相的存在也印证了 F 元素的存在,同时随着腐蚀时间的增

加,腐蚀产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相峰强逐渐增强,这表明 HF 对 Si_3N_4 的腐蚀愈加严重,样品表面腐蚀产物的疏松结构,也加剧了 HF 向样品内部的渗透。而样品表面附着的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 疏松层容易脱落^[22],所以,随着腐蚀时间的增加,表面的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 相腐蚀层并不是持续累积,如图 5 所示,腐蚀产物层厚度并

未随时间增加而增厚,但是大量气孔、凹洞等疏松结构为裂纹的产生和扩展提供了通道,这也是样品强度无法继续保持的重要原因,且随着气孔数量和凹洞数量的增多,抗弯强度迅速降低,即 HF 的腐蚀时间增长,抗弯强度将逐渐减小。

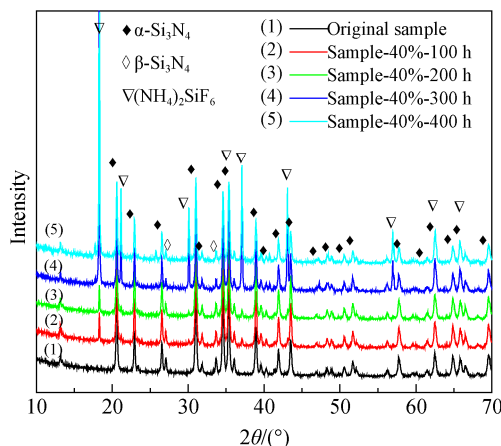


图 7 Si_3N_4 陶瓷样品腐蚀不同时间后 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of Si_3N_4 ceramic samples after corrosion for different times

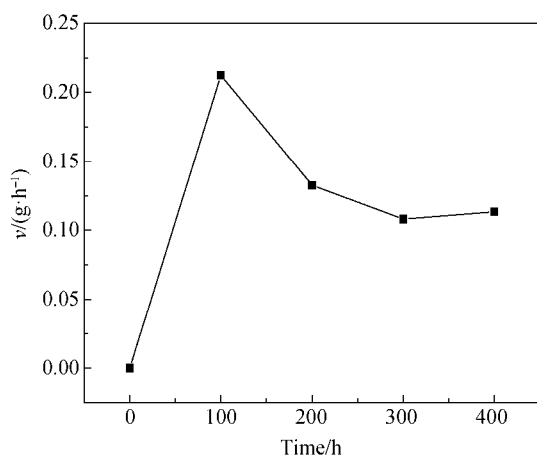


图 8 Si_3N_4 陶瓷样品在 HF 中腐蚀不同时间的腐蚀速率

Fig. 8 Corrosion rates of Si_3N_4 ceramic samples in HF for different times

3 结论

1) 随着 HF 浓度由 10% 升至 40%, 陶瓷样品与 HF 产生反应, 形成腐蚀产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, 并逐渐脱落, 溶解于酸溶液中, 导致质量损失率从 12.73% 增大至 26.49%; 同时腐蚀反应造成的气孔增加, 也使得气孔率随 HF 浓度的升高由 33.34% 升至 53.54%、密度由 2.08 g/cm^3 降至 1.48 g/cm^3 , 抗弯强度由 187.28 MPa 降低至 61.56 MPa 。而在 HF 浓度为 20% 的溶液中腐蚀 200h 后, 样品依然可保持约 70% 的

抗弯强度。

2) 随着 HF 腐蚀时间由 100h 增长至 400h, 腐蚀程度逐渐增加, 陶瓷样品质量损耗随时间的延长而增大, 质量损失率由 21.23% 升至 45.33%, 气孔率由 33.34% 增至 64.83%, 密度、抗弯强度随陶瓷腐蚀时间的增加而降低。从腐蚀速率来看, 腐蚀 200h 及以后, 腐蚀速率有所降低, 这是由于样品表面产生的腐蚀产物 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 阻隔 HF 酸与陶瓷样品的直接接触, 所以腐蚀速率降低后并趋于稳定, 这表明高纯多孔 Si_3N_4 陶瓷在与 HF 反应中稳定性较高, 可保持较好的抗腐蚀性能, 便于系统评估材料性能并预测使用寿命。

参考文献:

- [1] RILEY F L. Silicon nitride and related materials[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(2): 245–265.
- [2] 魏春梅, 李英斌, 蒋成燕, 等. 氮化硅陶瓷在酸性介质溶液中的腐蚀磨损特性[J]. 轴承, 2019(8): 22–25.
WEI Chunmei, LI Yingbin, JIANG Chengyan, et al. Bearing, 2019(8): 22–25.
- [3] BOCANEGRA-BERNAL M H, MATOVIC B. Dense and near-net-shape fabrication of Si_3N_4 ceramics[J]. Mater Sci Eng A, 2009, 500(1/2): 130–149.
- [4] JIN X, XING P F, ZHUANG Y X, et al. Function mechanism of Y_2O_3 additive in silicon powder nitridation[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2019, 16(4): 1407–1415.
- [5] 李永锋, 刘萍, 王向东, 等. 多孔 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 复相陶瓷的常压烧结制备[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(8): 1538–1541.
LI Yongfeng, LIU Ping, WANG Xiangdong, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(8): 1538–1541.
- [6] 张诚, 张光磊, 郝宁, 等. 冰刀用高强韧 Si_3N_4 陶瓷的制备与性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(12): 4425–4431.
ZHANG Cheng, ZHANG Guanglei, HAO Ning, et al. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(12): 4425–4431.
- [7] ZHOU D, SHI Y, XIE J J, et al. Fabrication and luminescent properties of Nd^{3+} -doped Lu_2O_3 transparent ceramics by pressureless sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(10): 2182–2187.
- [8] GUO W M, WU L X, MA T, et al. Rapid fabrication of Si_3N_4 ceramics by reaction-bonding and pressureless sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(16): 3919–3924.
- [9] LEE W H, KIM H E, CHO S J. Microstructural evolution of gas-pressure-sintered Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a sintering aid[J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(10): 2737–2740.
- [10] MATOVIC B, RIXECKER G, ALDINGER F. Densification of Si_3N_4 with LiYO_2 additive[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(4): 546–549.
- [11] WANG L, HE G, YANG Z C, et al. Combustion synthesis of high flexural strength, low linear shrinkage and machinable porous $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(4): 2395–2399.
- [12] 杜建周, 邱龙, 彭水军, 等. 一种用于净化水的氮化硅泡沫陶瓷及其制备方法[P]. CN112830796A. 2021-05-25.
- [13] 吴伟骏. 氮化硅陶瓷的制备及其耐腐蚀性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.

- WU Weijun. Preparation and corrosion resistance of silicon nitride ceramics[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [14] DEVILLE S. Freeze-casting of porous ceramics: A review of current achievements and issues[J]. *Adv Eng Mater*, 2008, 10(3): 155–169.
- [15] 蔡德龙, 陈斐, 何凤梅, 等. 高温透波陶瓷材料研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2019, 40(增刊 1): 4–120.
- CAI Delong, CHEN Fei, HE Fengmei, et al. *Adv Ceram*, 2019, 40(Suppl 1): 4–120.
- [16] 朱俊. 漫谈多孔陶瓷材料及其过滤技术[J]. *现代技术陶瓷*, 2011, 32(3): 30–36.
- ZHU Jun. *Adv Ceram*, 2011, 32(3): 30–36.
- [17] 赵苏阳, 李艳军, 钱小燕, 等. 空间站水循环处理系统中微生物的检测技术[J]. *航天器环境工程*, 2015, 32(2): 187–190.
- ZHAO Suyang, LI Yanjun, QIAN Xiaoyan, et al. *Spacecr Environ Eng*, 2015, 32(2): 187–190.
- [18] 郇昌天, 李强, 蒋丹宇. 氮化硅陶瓷的应用和酸腐蚀研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2011, 32(3): 3–8.
- HUAN Changtian, LI Qiang, JIANG Danyu. *Adv Ceram*, 2011, 32(3): 3–8.
- [19] HERRMANN M, SCHILM J, HERMEL W, et al. Corrosion behaviour of silicon nitride ceramics in aqueous solutions[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2006, 114(1335): 1069–1075.
- [20] SATO T, TOKUNAGA Y, ENDO T, et al. Corrosion of silicon nitride ceramics in aqueous HF solutions[J]. *J Mater Sci*, 1988, 23(10): 3440–3446.
- [21] HERRMANN M, SCHILM J, MICHAEL G, et al. Corrosion of silicon nitride materials in acidic and basic solutions and under hydrothermal conditions[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(4): 585–594.
- [22] 方俊, 於广军, 闻永祥, 等. HF 气相刻蚀技术及其在 MEMS 加速度计中的应用[J]. *中国集成电路*, 2016, 25(4): 73–77.
- FANG Jiao, YU Guangjun, WEN Yongxiang, et al. *China Integr Circuit*, 2016, 25(4): 73–77.
- [23] VEREECKE G, SCHAEKERS M, VERSTRAETE K, et al. Quantitative analysis of trace metals in silicon nitride films by a vapor phase decomposition/solution collection approach[J]. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(4): 1499.
- [24] 张昌松, 刘强, 陈威. Si_3N_4 -hBN 复相陶瓷在氢氟酸和冰晶石熔盐中的腐蚀行为研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29(3): 220–226.
- ZHANG Changsong, LIU Qiang, CHEN Wei. *Corros Sci Prot Technol*, 2017, 29(3): 220–226.
- [25] SCHILM J, HERRMANN M, MICHAEL G. Leaching behaviour of silicon nitride materials in sulphuric acid containing KF[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(8): 2319–2327.

Corrosion Behavior of High-Purity Porous Si_3N_4 Ceramics Prepared via Nitriding Reaction Sintering in HF Solution

SUN Yangshan, LIU Wenjin, ZHANG Baolian, JIANG Xuexin
(Anhui Estone Materials Technology Co., Ltd., Bengbu 233400, Anhui, China)

Extended Abstract

Introduction Silicon nitride (Si_3N_4) ceramic materials are widely used in industries due to their excellent high temperature resistance and corrosion resistance. With the increasing application of Si_3N_4 ceramic materials, the research on the service in various extreme environments has attracted recent attention, especially the corrosion resistance of Si_3N_4 ceramics in corrosive liquids (*i.e.*, the corrosion behavior of HF on Si_3N_4 ceramics).

Si_3N_4 ceramics have a superior acid corrosion resistance. A prolonged contact with HF solution leads to a decrease in the stability of Si_3N_4 ceramics, thus damaging the overall function. For porous Si_3N_4 ceramics, its unique structure aggravates the corrosion of acid solution. In some special applications, porous Si_3N_4 ceramics are required to have sufficient strength and acid resistance to ensure application stability and life. However, the existing reports mostly focus on Si_3N_4 composite ceramics or dense Si_3N_4 ceramics with sintering aids. Little work on the preparation of Si_3N_4 ceramics using pure Si powder as a raw material for nitridation sintering, specifically the corrosion behavior of porous Si_3N_4 ceramics in HF, has not been reported yet. In this work, Si_3N_4 ceramics were prepared via nitridation reaction sintering using a pure Si powder as a raw material without any sintering additives. The acid corrosion resistance of Si_3N_4 ceramic materials with a porosity of up to 30% prepared was investigated to explore the corrosion behaviors of and time on Si_3N_4 ceramic samples at different HF concentrations.

Methods High-purity porous Si_3N_4 ceramics with a porosity of 30% were prepared via nitridation reaction sintering using Si powder with a purity of 99.99% (in mass fraction) as a raw material. After cold isostatic pressing at 200 MPa, the ceramics were processed into the samples with appropriate sizes, and their density, flexural strength, and phase composition were analyzed. The HF solutions with different mass fractions of 20%, 30%, and 40% were prepared, respectively. In the first group, the same amount of HF solution with different mass fractions was taken, put into plastic containers with the ceramic samples, and corroded at room temperature for 200 h. In the second group, the HF solution with a mass fraction of 40% was used as an etching solution, and the samples were placed for corrosion. The corrosion time was 100, 200, 300 h, and 400 h, respectively. Each group of samples was sealed and placed in dark. Afterwards, the samples were cleaned, dried and tested, and the changes of mass, density phase composition and other properties before and after the corrosion were analyzed.

Results and discussion As the mass fraction of HF solution increases from 20% to 40%, the ceramic sample reacts with HF to form a corrosion product $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ phase, which attaches to the surface of the sample to form a loose corrosion layer, and gradually falls

off and dissolves in the acid solution, resulting in an increase in the mass loss rate. Simultaneously, the increase of pores caused by corrosion reaction also results in a higher porosity, lower density, and reduced flexural strength of the ceramic samples as the HF concentration increases. The change in the microstructures of the samples before and after the corrosion indicates that the Si_3N_4 ceramic sample is immersed in HF solution to produce $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, which causes the loss of Si and N, leading to an increased porosity and a reduced density within the sample, and thereby degrading the performance of the ceramic sample.

The mass loss rate and porosity of ceramic samples increase, while density and flexural strength decrease as the corrosion time increases from 100 h to 400 h. From the perspective of corrosion rate, the corrosion rate decreases after 200-h corrosion. This is because the corrosion products of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ formed on the sample surface can block a direct contact between HF and the ceramic sample at a constant HF solution concentration. The extension of the corrosion time does not lead to an increase in the corrosion rate, indicating that the corrosion layer plays a significant role in maintaining the stability of Si_3N_4 ceramics in a corrosive environment.

Conclusions Si_3N_4 ceramic materials prepared by nitridation reaction sintering with pure Si powder were corroded in HF solution for 200 h. The results showed that the mass, density and bending strength of ceramic samples decreased gradually, and the porosity increased with the increase of HF concentration and corrosion time. The Si_3N_4 ceramic sample was immersed in HF solution and reacted with HF to form a phase of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, leading to a loose corrosion layer on the surface of the sample. The mass loss and density of Si_3N_4 ceramic samples were reduced due to the corrosion reaction, and the presence of the corrosion layer reduced the corrosion rate, indicating that the high-purity porous Si_3N_4 ceramics were more stable in HF solution, and could maintain a better corrosion-resistant performance.

Keywords porous silicon nitride ceramics; nitridation reaction sintering; hydrogen fluoride acid corrosion