

# 氧化铝对无压烧结氮氧化硅微观组织的影响

李龙涛<sup>1</sup>, 陈德庆<sup>2</sup>, 李光<sup>2</sup>, 银锐明<sup>3\*</sup>, 肖毅成<sup>4</sup>, 高震<sup>4</sup>, 吴镇宏<sup>5</sup>

<sup>1</sup>湘潭大学材料科学与工程学院, 湖南 湘潭

<sup>2</sup>江西氮化硅新材料有限公司, 江西 南城

<sup>3</sup>湖南工业大学醴陵陶瓷学院, 湖南 醴陵

<sup>4</sup>湖南工业大学材料与先进制造学院, 湖南 株洲

<sup>5</sup>东莞创基资本, 广东 东莞

收稿日期: 2024年8月6日; 录用日期: 2024年9月6日; 发布日期: 2024年9月13日

## 摘要

首先以单质硅和二氧化硅在氮气氛围下, 采用流延法制备出质量分数 $\omega \geq 90\%$ 的氮氧化硅, 通过凝胶注模方式制备生胚, 分别于50°C、80°C、120°C、160°C四个阶段进行脱水和初步脱脂, 最终在1450°C氮气氛围常压烧结下进行氮氧化硅烧结实验, 研究不同含量下的氧化铝(0wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.%)烧结助剂对氮氧化硅陶瓷微观形貌和相组成的影响, 后续选出两组氧化铝最优添加量进行温度梯度(1350°C~1480°C)烧结。结果表明氧化铝的最佳添加量为15 wt.%时, 对氮氧化硅陶瓷性能提升最为明显, 最佳烧结温度在1450°C, 能避免氮氧化硅分解的同时, 最大限度提升其各项性能。

## 关键词

Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 凝胶注模

# The Effect of Alumina on the Microstructure of Pressureless Sintered Nitrogen Oxide Silicon

Longtao Li<sup>1</sup>, Deqing Chen<sup>2</sup>, Guang Li<sup>2</sup>, Ruiming Yin<sup>3\*</sup>, Yicheng Xiao<sup>4</sup>, Zhen Gao<sup>4</sup>, Zhenhong Wu<sup>5</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan Hunan

<sup>2</sup>Jiangxi Silicon Nitride New Materials, Nancheng Jiangxi

<sup>3</sup>Liling Ceramic College, Hunan University of Technology, Liling Hunan

<sup>4</sup>School of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan

<sup>5</sup>Dongguan Chuangji Capital, Dongguan Guangdong

Received: Aug. 6<sup>th</sup>, 2024; accepted: Sep. 6<sup>th</sup>, 2024; published: Sep. 13<sup>th</sup>, 2024

\*通讯作者。

文章引用: 李龙涛, 陈德庆, 李光, 银锐明, 肖毅成, 高震, 吴镇宏. 氧化铝对无压烧结氮氧化硅微观组织的影响[J]. 材料科学, 2024, 14(9): 1292-1298. DOI: 10.12677/ms.2024.149143

## Abstract

Initially, silicon nitride ceramics with a mass fraction of  $\omega \geq 90\%$  were prepared by the slip casting method using elemental silicon and silica under a nitrogen atmosphere. Green bodies were formed using gel-casting, followed by dehydration and preliminary degreasing at four stages: 50°C, 80°C, 120°C, and 160°C. The final sintering experiments were conducted under atmospheric pressure in a nitrogen atmosphere at 1450°C. The effects of various alumina sintering aids (0 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%, 20 wt.%) on the microstructure and phase composition of the silicon nitride ceramics were studied. Subsequently, two optimal alumina additive amounts were selected for temperature gradient sintering from 1350°C to 1480°C. The results indicated that the most significant improvement in the properties of silicon nitride ceramics was achieved with 15 wt.% alumina, with the optimal sintering temperature being 1450°C, which avoided the decomposition of silicon nitride while maximally enhancing its properties.

## Keywords

Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Mechanical Performance

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为一种先进陶瓷材料[1] [2], 具有出色的机械性能和热性能而广泛应用于航空航天材料, 但因为具有较高的介电常数, 因此作为透波材料[3]往往不太理想。Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 作为 Si-N-O 体系中唯一稳定的化合物, 凭借其性能与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 类似, 因此受到国内外广泛的关注[4] [5]。Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷相比于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷具有更低的介电常数( $\epsilon < 4.31$ ,  $\tan\delta < 4.9 \times 10^{-3}$ ), 更低的体积密度(2.81 g·cm<sup>-3</sup>), 同时具有良好的抗热震性、较高的机械性能和抗腐蚀性能[6] [7]。但 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 具有热分解性质[8]-[10], 通常在高温环境下分解为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub>, 直接通过 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 粉末制备的样品会在 1200°C 开始分解, 1550°C 分解变得显著, 导致难以烧结致密化, 通常是采用等离子烧结和热压烧结等手段[11]-[13], 通过高压氛围抑制其分解。而本文以流延法工业制备的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 粉末( $\omega \geq 90\%$ )为原料, 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为烧结助剂的方法, 在常压烧结下, 通过降低烧结温度减少氮氧化硅分解的同时提高了其致密度。

## 2. 实验

实验采用流延法制备的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 粉末( $\omega \geq 90\%$ )为原料。在 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 中加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\omega \geq 99\%$ )、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\omega \geq 99\%$ ), 样品配料组分质量比  $w$  如表 1 所示。

Table 1. Sample preparation parameters

表 1. 样品制备参数

对比组	烧结助剂	保温时间
试样 S0	0 wt.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 wt.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 h
试样 S1	10 wt.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 wt.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 h

续表

试样 S2	15 wt.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 wt.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 h
试样 S3	20 wt.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3 wt.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 h

将称量好的原料与氮化硅球磨石和去离子水按质量比 1:3:2 混合球磨 4 小时。球磨后将浆料放入干燥箱于 70℃ 烘 8 小时, 过 80 目筛, 与体积比为 25:5:1 溶剂(聚乙二醇 400, PEG400)、单体(甲基丙烯酸羟乙酯, HEMA)、交联剂(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, TMPTA)预混液搅拌 10 分钟, 得到体积比为 50% 固相浆料。加入体积比为 3% 引发剂(过氧化苯甲酰, BPO)和塑化剂(N,N-二甲基乙酰胺, DMA)后, 将所得料浆注入长宽高分别为 40 mm, 30 mm 和 15 mm 的模具中。注模后 30℃ 干燥脱模, 再分阶段干燥直至室温。烧结过程为: 在氮气 0.3 L/min 保护氛围下, 以 2℃/min 至 500℃ 保温 30 分钟, 7℃/min 至 1000℃ 保温 10 分钟, 5℃/min 至设定温度(1350℃~1480℃)保温 180 分钟, 以 5℃/min 降温至 600℃ 后, 随炉冷却至室温, 获得陶瓷样品, 图 1 为流程制备图。

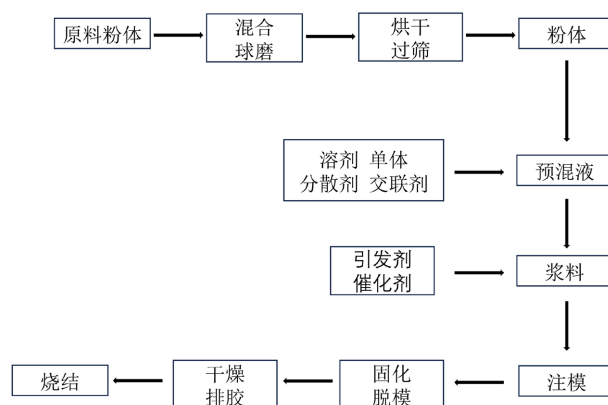


Figure 1. Process preparation diagram

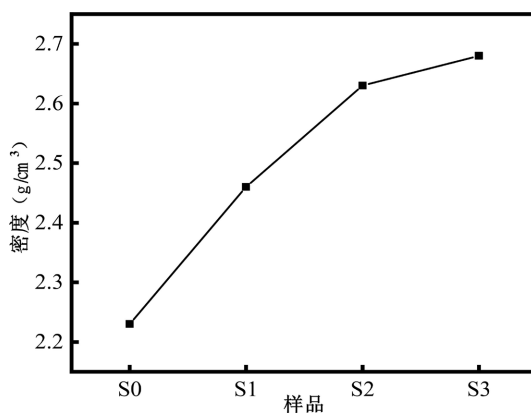
图 1. 流程制备图

本研究采用 X 射线衍射仪(Ultima-IV, Rigaku)对所制备的样品进行物相分析, 设备管电压为 40 kV, 管电流为 35 mA, 采用 Cu 靶 K $\alpha$ 射线, 以 0.02° 的扫描步长、5°/min 的扫描速度对试样 15°~85° 范围进行扫描。使用 ZEISS SUPRA 55 扫描电镜进行观察和分析微观形貌与元素组成。样品的热重分析使用德国 NETZSCH/耐驰公司的同步热分析仪 NETZSCH STA449 F3, 在空气氛围中从 40℃ 升到 1450℃, 升温速度为 7℃/min。

### 3. 结果与讨论

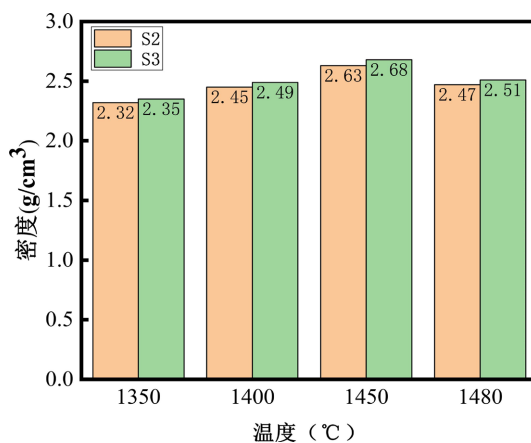
图 2 是掺杂不同含量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷在 1450℃ 烧结, 保温 3 h 下的密度变化, 如图所示, 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量升高, 样品的密度不断增大, 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加量为 20 wt.% (S3) 时, 密度最高为 2.68 g·cm<sup>-3</sup>。在 0 wt.%~15 wt.% 的添加量下样品密度增大最为明显, S3 密度增加较为缓慢的原因是过多的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加导致 Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(Al-Si-O) 复合相含量增多, 而 Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>(Al-Si-O) 复合相的密度略低于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 后续 XRD 物相检测也能证明这一点。图 3 为不同烧结温度下 S2 和 S3 密度的变化, 从图中可看出, S3 的密度均大于 S2, 其中 S3 最大密度为 2.68 g·cm<sup>-3</sup>, S2 最大密度为 2.63 g·cm<sup>-3</sup>, 并且都在 1450℃ 烧结下获得密度最大值。从整体来看, 在 1350℃~1450℃ 范围内随着烧结温度的升高, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷密度也不断增加, 因此在此温度范围内, 温度升高有利于烧结助剂形成更多的液相包裹 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 从而提高 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 陶瓷的致密度,

但到了 1480℃样品的密度反而减小，其原因在于常压烧结下  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  出现较为明显的分解现象[14] [15]。如图4所示，为未添加烧结助剂的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷粉末在 1400℃进行热重分析。从图中可以看出样品在 1400℃就有 3.83%的重量损失，这和  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  自身的分解有关，当温度继续升高，样品失重加速，最终在 1480℃时样品失重率达到顶点。



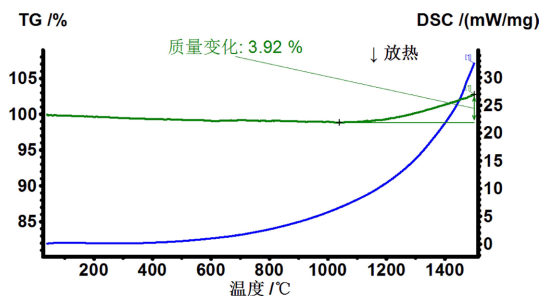
**Figure 2.** Density changes of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  under different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents at 1450°C and 3 hours of insulation

**图 2.** 1450℃，保温 3 h 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量下  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  的密度变化



**Figure 3.** Density changes of S2 and S3 at different temperatures

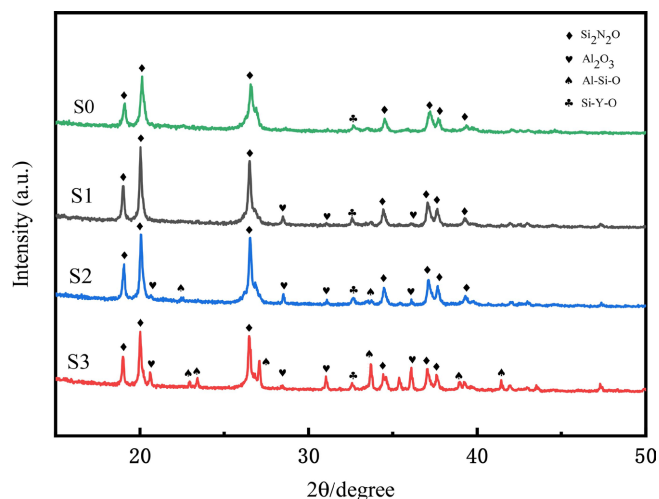
**图 3.** 不同温度下 S2、S3 的密度变化



**Figure 4.** Thermogravimetric analysis of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  at 1400°C

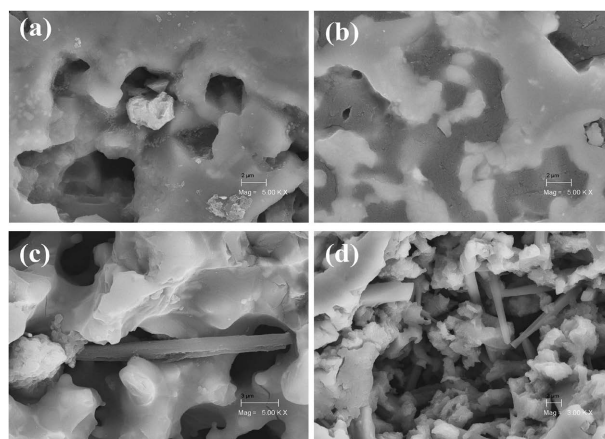
**图 4.** 1400℃下  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  热重分析

从 XRD 分析(图 5)可以看出:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为烧结助剂会使得部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会与部分  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  发生反应, 生成少量  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ (Al-Si-O)复合相, 随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量增加, 从而使得  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  相的峰值强度变大, 而  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  的密度仅为  $2.9 (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$  低于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的密度, 与  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  密度接近, 所以导致 S2 到 S3 的密度增加量, 小于 S1 到 S2 的密度增加量。



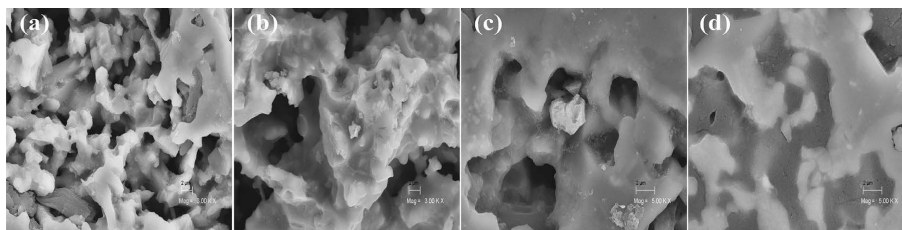
**Figure 5.** Diffraction patterns of different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents at  $1450^\circ\text{C}$   
**图 5.**  $1450^\circ\text{C}$  下, 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的衍射图谱

图 6 为不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的样品在  $1450^\circ\text{C}$  烧结之后的扫描电镜图片, 如图所示, 随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量增加, 能明显看出样品内部的孔隙越来越少, 微观结构更加紧凑, 其中 S2、S3 有明显的液相烧结痕迹, 而液相越多越能包裹住更多的  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  颗粒, 因此  $\text{Al}_2\text{O}_3$  有助于  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  样品的密度提高。图 7 为 S2、S3 在不同烧结温度下的电镜图片, 可以看出当温度升到  $1480^\circ\text{C}$  时, 两组样品孔隙均有增加, 相比于  $1450^\circ\text{C}$  有更多的锯齿颗粒感, 且同时出现柱状晶体结构, 而  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体大多为柱状晶体, 同时  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  陶瓷在氮气氛围和高温条件下通常分解为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  [14], 因此  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  陶瓷在  $1480^\circ\text{C}$  下的常压烧结  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  陶瓷更易出现分解现象。



**Figure 6.** SEM images of different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents at  $1450^\circ\text{C}$  (a) S0, (b) S1, (c) S2, (d) S3

**图 6.**  $1450^\circ\text{C}$  下, 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 SEM 图(a) S0, (b) S1, (c) S2, (d) S3



**Figure 7.** SEM images at different sintering temperatures (a) 1450°C, S2, (b) 1450°C, S3, (c) 1480°C, S2, (d) 1480°C, S3

**图 7.** 不同烧结温度下的 SEM 图(a) 1450°C, S2, (b) 1450°C, S3, (c) 1480°C, S2, (d) 1480°C, S3

#### 4. 结论

1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  会与  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  发生反应, 其剧烈程度与温度和添加量成正相关, 当烧结温度为 1450°C 时形成的液相最多的同时也分布较为平均。

2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加有助于  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  样品的密度提高, 当添加量为 15 wt.% 时样品密度提升最为明显, 添加量增加到 20wt.% 后样品密度虽有所提升, 但同时也加剧了与  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  的反应, 导致副产物增加, 因此为了更好地体现  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  陶瓷的性能,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的添加量应控制在 15 wt.%。

3)  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  陶瓷在常压氮气氛围烧结下, 添加 15 wt.% 及以上的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  助剂, 随着烧结温度升高有利于形成更多的液相包裹  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  来提升其致密度, 但过高的烧结温度会使得  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  发生分解并形成更多的孔隙, 从而降低其综合性能, 因此烧结温度控制在 1450°C 为最佳。

#### 参考文献

- [1] Yang, H., Li, Y., Li, Q., Wang, Z., Wu, H., Liu, X., *et al.* (2020) Preparation and Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics with Polymethyl Methacrylate as Pore-Forming Agent. *Ceramics International*, **46**, 17122-17129. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.204>
- [2] Geng, Y., Zhao, Y., Yue, F., Zhu, Q. and Xiang, M. (2022) A Novel Method to Synthesize Pure-Phase  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  Powders in a Fluidized Bed Reactor. *Ceramics International*, **48**, 33066-33071. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.239>
- [3] 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(1): 4-120.
- [4] Fan, B., Li, W., Zhang, F., Li, H., Zhang, R., Liu, G., *et al.* (2020) Fabrication and Properties of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  Ceramics for Microwave Sintering Furnace. *Processing and Application of Ceramics*, **14**, 32-39. <https://doi.org/10.2298/pac2001032f>
- [5] Brosset, C. and Idrestedt, I. (1964) Crystal Structure of Silicon Oxynitride,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . *Nature*, **201**, 1211-1211. <https://doi.org/10.1038/2011211a0>
- [6] 文晋. 高温氮化合成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  及其对耐火材料性能的优化研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
- [7] Ohashi, M., Tabata, H. and Kanzaki, S. (1988) High-Temperature Flexural Strength of Hot-Pressed Silicon Oxynitride Ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 339-340. <https://doi.org/10.1007/bf01730734>
- [8] Ohashi, M., Kanzaki, S. and Tabata, H. (1991) Effect of Additives on Some Properties of Silicon Oxynitride Ceramics. *Journal of Materials Science*, **26**, 2608-2614. <https://doi.org/10.1007/bf00545544>
- [9] Larker, R. (1992) Reaction Sintering and Properties of Silicon Oxynitride Densified by Hot Isostatic Pressing. *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 62-66. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05442.x>
- [10] Rezazadeh, M., Emadi, R., Saatchi, A., *et al.* (2019) *In-Situ* Reactive Synthesis of Full Dense  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  by Incorporating of Amorphous Nanosized  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; Effect of MgO and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . *Journal of Nanostructures*, **9**, 131-140.
- [11] 高梅, 李勇, 秦海霞, 等. 闪速燃烧合成氮化硅铁的氮化机理[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(3): 358-362.
- [12] Sévin, L., Lochet, N. and Beudet-Savignat, S. (2024) Influence of Sintering Aids on Properties of Dense  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  Ceramic Developed by Spark Plasma Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, **44**, 193-204. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.08.049>
- [13] 杜姣龙.  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  基透波陶瓷材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- [14] Huang, Z.K., Greil, P. and Petzow, G. (1984) Formation of Silicon Oxynitride from  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{SiO}_2$  in the Presence of

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Ceramics International*, **10**, 14-17. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(84\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0272-8842(84)90017-8)

- [15] Li, W., Zhang, F., Li, N., Su, T., Fan, B., Li, H., *et al.* (2018) Effect of Atmosphere on the Fabrication of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O Matrix Composites. *Processing and Application of Ceramics*, **12**, 66-71. <https://doi.org/10.2298/pac1801066l>