科学通报 2015 年 第 60 卷 第 3 期：309 ~ 315
专辑：先进结构陶瓷材料 论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

Si_3N_4的氧化预处理对浆料流变性及多孔陶瓷性能的影响

徐照芸[①], 王波[①], 杨建锋[①*], 赵中坚[②], 胡伟[②], 施志伟[②]

① 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049;
② 上海玻璃钢研究院有限公司, 上海 201404
* 联系人, E-mail: yang155@mail.xjtu.edu.cn

2014-05-15 收稿, 2014-08-26 接受, 2014-11-03 网络版发表
国家自然科学基金(51272205, 51302208)、国家教育部博士点专项基金(20130201120003)和中国博士后科学基金(2012M521763)资助

摘要 以α相Si_3N_4粉为原料, 通过氧化预处理改善Si_3N_4粉体表面性质, 制备具有高固相含量、低黏度的陶瓷悬浮体, 添加5%(质量百分比, 下同)Y_2O_3为烧结助剂, 经注浆成型工艺及液相烧结工艺制备多孔Si_3N_4陶瓷. 研究了不同预处理温度对Si_3N_4粉体表面化学性质、浆料流变特性及对多孔陶瓷的影响. 在低于850℃的温度下对Si_3N_4粉末进行处理, 在表面得到了以Si_2N_2O为主的涂层; 随着温度的增加, 涂层中的Si_2N_2O含量增加, Si_3N_4含量降低, 750℃以后Si_3N_4消失, 出现SiO_2. 当氧化预处理温度为850℃时, Si_3N_4浆料的黏度由原始粉料的1680 mPa s降至30 mPa s. 粉料表面氧含量的增加导致了烧结时液相量的增加, 促进了致密化, 同时也抑制了β-Si_3N_4的成核, 液相量过高时, 形成低长径比、大尺寸的β-Si_3N_4晶粒. 因此氧化处理时需要选择适当的条件, 在降低浆料黏度的同时保持一定的气孔率.

关键词
Si_3N_4
多孔陶瓷
氧化处理
流变特性
液相烧结

多孔陶瓷的成型方法一般可分成干法成型和湿法成型2大类, 湿法成型技术因其坯体组分均匀、素坯强度高、缺陷少, 适于制备复杂形状陶瓷制品而被广泛应用[1~5]. 常用的湿法成型技术包括注浆成型[6,7]、凝胶注模成型[8,9]、流延成型[10,11]、注射成型[12,13]等. 注浆成形因工艺简单、可制造形状复杂和尺寸较大的制品, 不仅在传统的瓷器工业中被广泛使用, 在现代精密陶瓷产品的制备中也获得越来越多的应用.

注浆成型的关键是高固相含量、低黏度、良好流动性、稳定分散浆料的制备. 对于Si_3N_4等非氧化物瘠性陶瓷材料, 在水中不具备悬浮性能, 不利于制备具有高固含量的陶瓷浆料. 因此, 许多研究者致力于氮化硅粉表面特性及其分散性的研究, 并提出酸洗、水洗、煅烧预处理等方法, 以期获得高固相含量、稳定分散的Si_3N_4浆料[14~17]. Bergström等人[18]选用3种通过不同制备方法和预处理方式获得的氮化硅粉料, 经过表面分析发现, 在3种不同氮化硅粉料表面均存在介于SiO_2和Si_3N_4之间物质(氧氮化硅)的保护层, 而Si_3N_4粉料在水中通过水解反应在粉料表面形成的氨基基团对Si_3N_4在水溶液中的悬浮性能都有明显影响. Natansohn等人[19]通过酸洗、热处理方式对Si_3N_4粉进行表面修饰, 分析了表面氧含量对Si_3N_4液相烧结制备陶瓷机械性能、抗氧化性能及显微组织的影响. 本文通过对Si_3N_4粉进行氧化预处理, 研究了不同氧化温度对Si_3N_4粉表面性质及浆料流变特性的影响, 并以氧化预处理后Si_3N_4粉为原料, 通过注浆成型工艺及液相烧结制备多孔Si_3N_4陶瓷, 对多孔陶瓷物相组成及显微组织进行表征, 探讨预氧化工艺优化的途径.

引用格式: 徐照芸, 王波, 杨建锋, 等. Si_3N_4的氧化预处理对浆料流变性及多孔陶瓷性能的影响. 科学通报, 2015, 60: 309–315
Xu Z Y, Wang B, Yang J F, et al. Effects of oxidation treatment of Si_3N_4 on rheology of aqueous suspensions and properties of porous Si_3N_4 ceramic (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 309–315, doi: 10.1360/N972014-00467

1 实验

(ⅰ) 材料与试剂. 选用α-Si_3N_4(含量>95%, D_{50}=0.5 μm, 上海安赛美精细陶瓷有限公司, 中国)为原料, Y_2O_3(纯度>99.99%, 粒度4~6 μm, 上海跃龙稀土新材料有限公司, 中国)为烧结助剂, 羧甲基纤维素钠CMC (化学纯, 国药集团化学试剂有限公司, 中国)为分散剂, 无水乙醇(分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司, 中国), 蒸馏水为溶剂.

(ⅱ) 仪器. 多功能烧结炉(High Multi-5000, Fujidempa, 日本). 采用X射线光电子能谱仪(XPS, AXIS ULTRA DLD, 岛津, 日本)分析粉料表面元素、电子结合能及各元素在粉料表面含量. 悬浮体的表观黏度测试采用数字旋转黏度计(HADV-2+P, 上海尼润智能有限公司, 中国). 用阿基米德排水法测试样品气孔率和密度. 烧结试样经800#砂纸打磨成3 mm×4 mm×50 mm的标准试样, 在万能材料试验机上测试三点弯曲强度(INSTRON-1195, Instron, 英国). 将烧结试样在刚玉研钵中研成粉末, 用X射线衍射仪(XRD, X Pert PRO, 帕纳科, 荷兰)分析物相组成. 用冷场发射扫描电子显微镜(S4800, 日立, 日本)观察强度测试后的新鲜断口, 进行显微组织的分析.

(ⅲ) 实验过程. 将α-Si_3N_4原料粉末分别在空气气氛下350~850℃保温2 h进行氧化预处理. 选择95%(质量百分比, 下同)的Si_3N_4氧化粉末, 添加5%Y_2O_3作烧结助剂, 将原料按配比混合盛入塑料球磨罐, 加入无水乙醇作溶剂, 并加入Si_3N_4磨球, 粉料、溶剂和磨球的质量比为1∶3∶3, 在滚动球磨机上球磨混合12 h, 将烧结助剂与Si_3N_4粉混合均匀后用旋转蒸发器烘干. 将烘干后的Si_3N_4和烧结助剂混合粉料再加入球磨罐中, 固相含量为58%, 以蒸馏水为溶剂, 加入占固相含量0.3%CMC为分散剂和Si_3N_4磨球, 用氨水将浆料pH调节至10~11, 在滚动球磨机上球磨12 h, 用黏度计测量料浆的黏度. 将混合好的浆料注入石膏模具中, 成型后的坯体分别在60℃保温2 h、120℃保温2 h充分干燥. 将坯体在空气炉中650℃保温2 h进行排胶, 在200~400℃区间内升温速率保持在2℃/min. 经排胶后的坯体放入内壁涂有BN的石墨坩埚内, 装入多功能烧结炉, 在烧结温度1750℃、保温时间2 h、氮气压力为0.2 MPa的条件下进行液相 烧结.

2 结果和讨论

2.1 氧化预处理对Si_3N_4粉表面性质的影响

在高温氧化气氛下, Si_3N_4颗粒在较高的氧分压下发生被动氧化反应[20,21].

$$4Si_3N_4 + 3O_2 \rightleftharpoons 6Si_2N_2O + 2N_2$$

$$2Si_2N_2O + 3O_2 \rightleftharpoons 4SiO_2 + 2N_2$$

图1所示为Si_3N_4原粉XPS全谱图及N 1s分裂谱图. 对Si_3N_4原粉指定Si, N, O元素进行分析, 全谱中存在Si 2p, Si 2s, N 1s, O 1s峰位, 以C 1s结合能为284.8 eV进行标定, 定性分析出各元素价态及化学环境, 并根据峰面积与各元素灵敏因子, 定量分析得到各元素及每种元素不同价态原子浓度. 从图1(b)可知, N 1s分别在397.6和398.6 eV处出现2个分裂峰, 其中位于397.6 eV的分裂峰为Si_3N_4粉表面Si_3N_4及$Si_2N_2O_2$的N 1s峰, 398.6 eV的分裂峰则为Si_3N_4表面Si原子

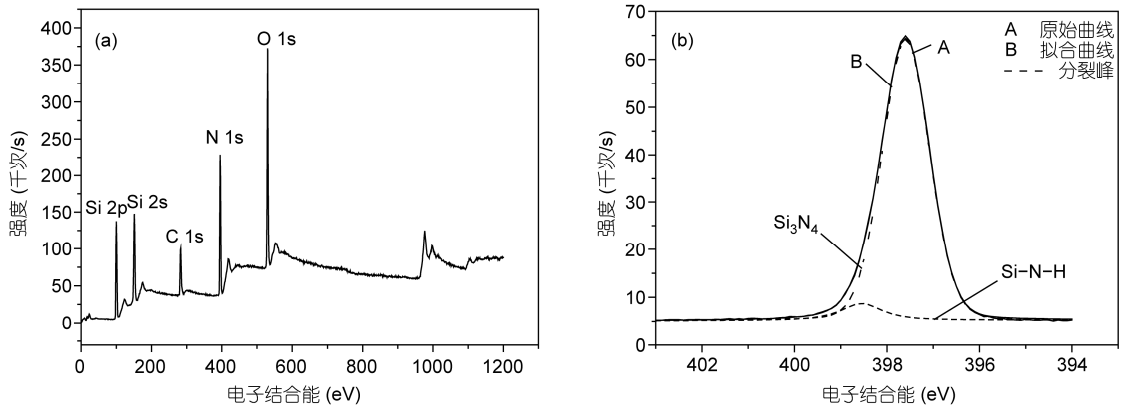


图 1 Si_3N_4原粉的 XPS 图. (a) XPS 全谱图; (b) N 1s 分裂谱图

Figure 1 XPS spectra of original Si_3N_4 powder. (a) Si_3N_4; (b) N 1s

与–NH或–NH_2发生反应后形成Si–NH或Si–NH_2氨基基团, 出现N 1s峰位向高的电子结合能方向偏移[18].

图2为Si_3N_4原粉及850℃预处理Si_3N_4粉Si 2p及O 1s XPS图. 由图2(a), (b)可知, Si_3N_4原粉的Si 2p峰在101.4, 102.2和102.7 eV处分裂为3个峰, O 1s分裂为位于532.3和532.4 eV的2个峰. 根据文献[22], 位于101.4和102.2 eV的峰分别为Si_3N_4的Si 2p峰位及$Si_2N_2O_2$的Si 2p峰位, 位于532.4 eV的峰为$Si_2N_2O_2$的O 1s峰位, 而102.7和532.3 eV处的峰与$Si_2N_2O_2$的Si 2p及O 1s峰位极其相近. 由此可知, 在Si_3N_4表面形成的氧氮化物并不只有$Si_2N_2O_2$, 还存在其他介于Si_3N_4和SiO_2的氮氧化硅化合物. 随着氧化温度升高, Si 2p峰位和O 1s峰位的结合能不断增加, 说明O原子不断取代Si_3N_4中的N原子, 粉料中SiO_2含量增加. 当氧化预处理温度为850℃时, Si_3N_4的Si 2p峰位消失, 分别在103.6和533.6 eV出现SiO_2的Si 2p峰和O 1s峰位, Si_3N_4粉表面被$Si_2N_2O_2$和SiO_2完全包覆.

经预处理后的Si_3N_4原粉通过XPS对其表面Si, N, O元素含量进行测定. 图3为Si_3N_4原粉经过不同温度氧化预处理2 h后表面$Si_2N_2O_2$和SiO_2含量与处理温度的关系. 从图中可以看出, Si_3N_4原粉表面和$Si_2N_2O_2$含量分别为87%和23%. 随着氧化温度升高, $Si_2N_2O_2$含量不断增加, Si_3N_4含量降低; 当温度升至750℃时, 粉表面被$Si_2N_2O_2$及SiO_2完全包覆, $Si_2N_2O_2$和SiO_2含量分别为92%和8%, 温度继续升高至850℃时, SiO_2含量升高至17%, 而$Si_2N_2O_2$含量下降至83%. Si_3N_4的被动氧化机制为界面反应和扩散反应混合控制, Si_3N_4与O_2发生界面反应, 在Si_3N_4表面生成一层$Si_2N_2O_2$薄膜, 随着反应继续进行, O_2扩散通过$Si_2N_2O_2$薄膜层与Si_3N_4界面发生反应, 此时O_2扩散通过$Si_2N_2O_2$薄膜层成为氧化速率限制步骤. 当氧化温度较低时, 在Si_3N_4表面形成$Si_2N_2O_2$薄膜层, 阻碍O_2与Si_3N_4界面反应, 升高氧化温度, O_2通过$Si_2N_2O_2$层速率加快, 促进O_2与Si_3N_4的界面反应, 生成SiO_2. 预处理温度过高(T≥900℃)时, SiO_2发生相变产生体积膨胀, $Si_2N_2O_2$和SiO_2包覆层破裂, 不但失去保护作用, 而且氧化反应的进一步进行导致烧结时产生过多玻璃相影响多孔陶瓷机械性能.

2.2 氧化预处理对浆料流变特性的影响

图4为Si_3N_4粉体氧化预处理温度与浆料黏度的关系. 从图中可以看到, Si_3N_4原粉配制的浆料分散性较差, 黏度大于1600 mPa s, 而注浆成形要求浆料黏度小于1000 mPa s, Si_3N_4原粉直接配制的浆料不能用于注浆成型. 经350℃氧化预处理后$Si_2N_2O_2$含量增加, 浆料的表观黏度明显下降, 浆料黏度小于300 mPa s, 较Si_3N_4原粉制备浆料黏度下降了5倍. 升高氧化温度, 随着$Si_2N_2O_2$含量增加, 浆料黏度继续下降, 当氧化温度为750℃时, 浆料黏度为120 mPa s, 当氧化温度升至850℃时, 浆料黏度可以降至30 mPa s. 水基Si_3N_4浆料以静电排斥作用为稳定机理, Si_3N_4浆料的等电点对应的pH在4~5, 而经过氧化预处理后, 在Si_3N_4表面形成$Si_2N_2O_2$和SiO_2涂层, 浆料的等电点向接近SiO_2(pH≈2)方向移动[23]. 在浆料中介质pH与等电点差别越大, 颗粒表面电荷密度越大, 因此, 当浆料pH为11时, 氧化预处理粉料较Si_3N_4原粉颗粒表面负电荷密度增加, 表面电势增加, 形成的双电层厚度大, 排斥能增加, 浆料分散性能得到优化. 颗粒表

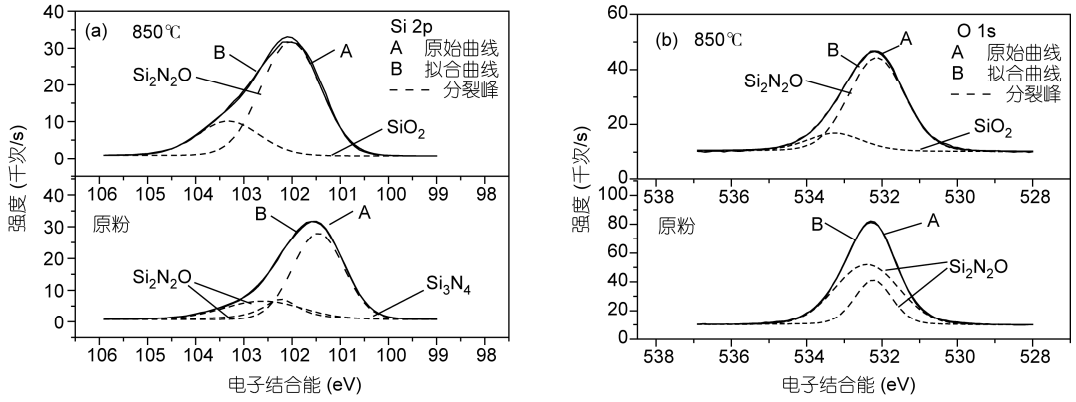


图 2 Si 2p 及 O 1s 的 XPS 谱图. (a) Si_3N_4 原粉; (b) 850℃预处理 Si_3N_4 粉

Figure 2 XPS spectra of Si 2p and O 1s. (a) Original Si_3N_4 powder; (b) oxidized Si_3N_4 powder at 850℃

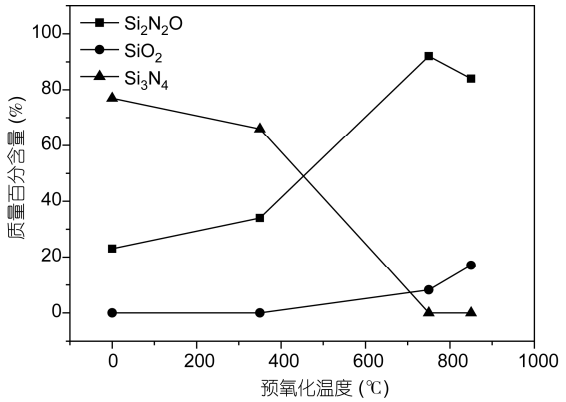


图 3 Si_3N_4原粉氧化预处理后表面Si_2N_2O和SiO_2含量与处理温度的关系

Figure 3 Si_2N_2O and SiO_2 content as a function of oxidation temperature of Si_3N_4 powder

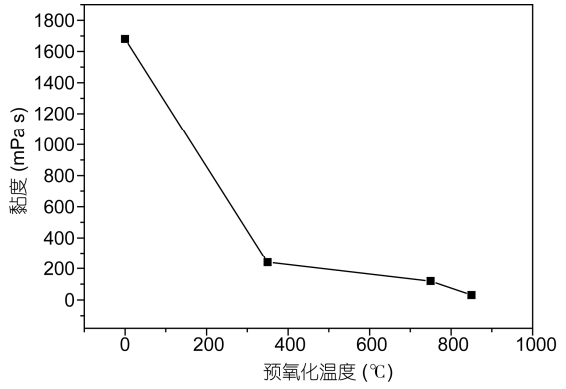


图 4 Si_3N_4预氧化温度与浆料黏度的关系

Figure 4 Viscosity of Si_3N_4 slurry as a function of oxidation temperature of oxidized Si_3N_4 powder

面Si–O基团在碱性环境下与水发生反应生成Si–OH, 也可以增加Si_3N_4颗粒的电负性和颗粒间排斥力, 降低浆料的黏度.

2.3 氧化预处理对多孔Si_3N_4陶瓷的影响

图5为Si_3N_4原粉经350及850℃氧化预处理后Si_3N_4粉料添加5% Y_2O_3为烧结助剂, 经高温液相烧结后制备多孔陶瓷的XRD谱图. 从图中可以看出, Si_3N_4原粉高温烧结制备的多孔陶瓷的主晶相为β-Si_3N_4, 还存在部分晶化的玻璃相$Y_2Si_2O_3N_4$. 经350℃氧化处理后Si_3N_4粉高温烧结制备的多孔陶瓷除主晶相β-Si_3N_4外, 晶间相$Y_2Si_2O_3N_4$含量略有增加, 当预处理温度由350℃升至850℃, 晶间相$Y_2Si_2O_3N_4$衍射明显增强, 说明此时存在大量的晶间玻璃相. 经氧化预处理后, Si_3N_4粉表面氧含量增加, 导致高温烧

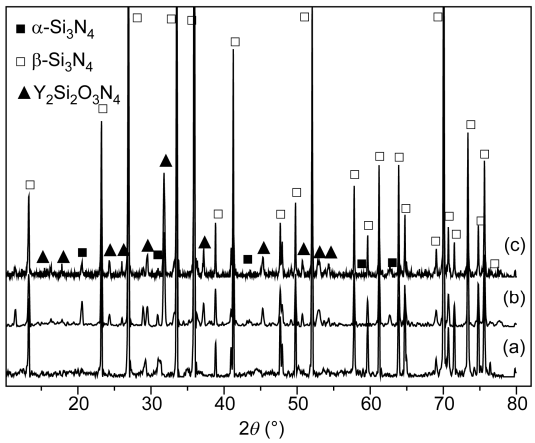


图 5 Si_3N_4多孔陶瓷的 XRD 谱图. (a) Si_3N_4原粉; (b) 350℃预处理粉; (c) 850℃预处理粉

Figure 5 XRD patterns of porous Si_3N_4 ceramics with different Si_3N_4 powders. (a) Original Si_3N_4 powder; (b) oxidized Si_3N_4 powder at 350℃; (c) oxidized Si_3N_4 powder at 850℃

结时SiO_2与烧结助剂反应生成的液相含量增加, 不仅促进陶瓷的烧结致密化, 降低了气孔率, 对等轴α-Si_3N_4晶体向棒状β-Si_3N_4晶体的转变有抑制作用. 因此预处理对多孔氮化硅陶瓷的制备也具有一定的负面作用.

表1为Si_3N_4陶瓷的预处理温度与气孔率、密度及强度间的关系, 从表中可以看出, Si_3N_4原粉制备的多孔陶瓷密度为1.23 g/cm^3, 总气孔率为61.5%, 其中开孔率为60.9%, 开孔率占总孔隙率的99%, 强度为94 MPa. 经氧化预处理后的多孔陶瓷高温烧结后其密度升高, 气孔率下降, 机械强度明显增加. 经氧化预处理后, 多孔陶瓷密度由1.23 g/cm^{3}提高至2.14 g/cm^3, 气孔率由61.5%下降至29.5%, 开孔率占总孔隙率的54%, 多孔陶瓷强度最高可达252 MPa. 经氧化预处理后, Si_3N_4粉表面氧含量增加, 在高温烧结时

表 1 多孔Si_3N_4陶瓷预处理温度与气孔率及强度

Table 1 Oxidation temperature, porosity and flexural strength of porous Si_3N_4 ceramics

预氧化温度 (℃)	开气孔率 (%)	总气孔率 (%)	体积密度 (g/cm^3)	相对密度 (g/cm^3)	强度 (MPa)
原粉	60.9	61.5	1.23	38.4	94
350	16.7	34.4	2.09	65.5	249
450	20.0	37.3	2.00	62.6	231
550	10.8	29.5	2.25	70.4	234
650	16.9	32.9	2.14	67.0	248
750	18.8	30.1	2.23	69.8	246
850	22.8	31.4	2.19	68.5	252

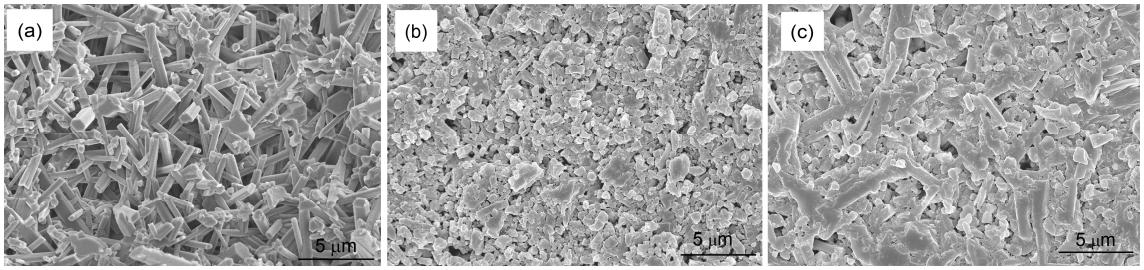


图 6 使用不同预处理温度制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷显微形貌照片. (a) Si_3N_4 原粉; (b) 550℃预处理粉; (c) 850℃预处理粉

Figure 6 SEM micrographs of porous Si_3N_4 ceramics with different Si_3N_4 powders. (a) Original Si_3N_4 powder; (b) oxidized Si_3N_4 powder at 350℃; (c) oxidized Si_3N_4 powder at 850℃

SiO_2与烧结助剂反应生成的共晶液相含量增加, 推动Si_3N_4颗粒重排过程, 促进多孔陶瓷烧结致密化, 机械强度显著增加.

图6为Si_3N_4原粉及经过不同温度氧化预处理的Si_3N_4粉经高温烧结后制备多孔陶瓷的显微形貌照片. 从图中可以看出, Si_3N_4原粉制备的多孔陶瓷形成高长径比的棒状β-Si_3N_4晶粒, 棒状β-Si_3N_4晶粒相互搭接在多孔陶瓷内部形成气孔, 多孔陶瓷结构疏松, 气孔较多. 经550℃氧化预处理后Si_3N_4粉制备的多孔陶瓷, 坯体结构致密, β-Si_3N_4晶粒以球形为主, 晶粒尺寸较小, 存在极少棒状β-Si_3N_4晶粒. 当氧化预处理温度增加至850℃, 存在大量的玻璃相, 球形β-Si_3N_4晶粒减少, 形成部分大尺寸, 长径比较低的β-Si_3N_4晶粒, 棒状晶粒被玻璃相充分包裹. Hampshire等人[24]认为, 在烧结助剂为Y_2O_3的体系中, β-Si_3N_4晶粒生长由原子在液相中扩散控制. Si_3N_4粉经氧化处理后, 表面氧含量增加, 高温烧结时, 液相量也随之增多, 扩散困难, 抑制了β-Si_3N_4晶粒的扩散和成核, 形成了大量球形β-Si_3N_4晶粒. 当氧化预处理温度增加至850℃时, 液相含量骤增, 晶粒生长的临界尺寸增大, 使更多的球状小晶粒溶解到液相中, 形成长柱状大尺寸晶粒. 因此, 可以通过调节烧结助剂含量等烧结条件, 控制液相含量, 得到性能优良的多孔Si_3N_4陶瓷.

3 结论

氧化预处理可明显改变Si_3N_4粉料表面化学性质, 经350℃氧化预处理2 h后, 粉体表面Si_3N_4含量降低, Si_2N_2O含量增加, 当预处理温度为750℃, Si_3N_4表面进一步氧化生成SiO_2, 粉体表面被Si_2N_2O和SiO_2完全包覆, Si_2N_2O和SiO_2含量分别为92%和8%, 增加氧化温度至850℃, SiO_2含量增加至17%. 经氧化预处理后Si_3N_4粉表面形成的Si_2N_2O和SiO_2涂层使Si_3N_4浆料等电点接近SiO_2, 对碱性条件下配制的Si_3N_4粉浆料流变特性有明显改善效果. 当浆料固相含量为58%时, Si_3N_4粉料经850℃氧化预处理2 h后, 浆料黏度由1680降至30 mPa s. Si_3N_4粉经氧化预处理后表面氧含量增加, 高温烧结时SiO_2与烧结助剂反应生成的液相随之增加, 促进了陶瓷烧结致密化, 气孔率由61.5%下降至29.5%, 并且液相增加抑制高长径比β-Si_3N_4晶体的形成. 当液相含量过多时, 晶粒生长的临界尺寸增大, 形成大尺寸低长径比棒状β-Si_3N_4晶体. Si_3N_4粉料经850℃氧化预处理2 h后制备的多孔Si_3N_4陶瓷强度为252 MPa.

参考文献

1 Baudin C, Gurauskis J, Sanchez-Herencia A J. Al_2O_3/Y-TZP and Y-TZP materials fabricated by stacking layers obtained by aqueous tape casting. J Eur Ceram Soc, 2006, 26: 1489–1496

2 Akhtar F, Rehman Y, Bergström L. A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength. Powder Technol, 2010, 201: 253–257

3 Shen W, Feng L, Lei A, et al. Effects of porosity and pore size on the properties of AgO-decorated porous diatomite ceramic composites. Ceram Int, 2014, 40: 1495–1502

4 Klein T Y, Treccani L, Thöming J, et al. Porous ceramic monoliths assembled from microbeads with high specific surface area for effective biocatalysis. RSC Adv, 2013, 3: 13381–13389

5 Touzin M, Béclin F. Fabrication and characterization of composite sol-gel coatings on porous ceramic substrate. J Eur Ceram Soc, 2011, 31: 1661–1667

6 Zhang Y, Kong D, Yokogawa Y, et al. Fabrication of porous hydroxyapatite ceramic scaffolds with high flexural strength through the double slip-casting method using fine powders. J Am Ceram Soc, 2012, 95: 147–152

7 Boulesteix R, Epherre R, Noyau S, et al. Highly transparent Nd: Lu_2O_3 ceramics obtained by coupling slip-casting and spark plasma sintering. Scr Mater, 2014, 75: 54–57

8 Tulliani J M, Lombardi M, Palmero P, et al. Development and mechanical characterization of novel ceramic foams fabricated by gel-casting. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 1567–1576

9 Hou Z, Du H, Liu J, et al. Fabrication and properties of mullite fiber matrix porous ceramics by a TBA-based gel-casting process. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 717–725

10 Fang H, Ren C, Liu Y, et al. Phase-inversion tape casting and synchrotron-radiation computed tomography analysis of porous alumina. J Eur Ceram Soc, 2013, 33: 2049–2051

11 Mercadelli E, Sanson A, Pinasco P, et al. Influence of carbon black on slurry compositions for tape cast porous piezoelectric ceramics. Ceram Int, 2011, 37: 2143–2149

12 Meng J, Loh N H, Tay B Y, et al. Pressureless spark plasma sintering of alumina micro-channel part produced by micro powder injection molding. Scr Mater, 2011, 64: 237–240

13 Liu W, Xie Z, Bo T, et al. Injection molding of surface modified powders with high solid loadings: A case for fabrication of translucent alumina ceramics. J Eur Ceram Soc, 2011, 31: 1611–1617

14 Mezzasalma S, Baldovino D. Characterization of silicon nitride surface in water and acid environment: A general approach to the colloidal suspensions. J Colloid Interface Sci, 1996, 180: 413–420

15 Hackley V A, Malghan S G. The surface chemistry of silicon nitride powder in the presence of dissolved ions. J Mater Sci, 1994, 29: 4420–4430

16 Dai J Q, Huang Y, Xie Z P, et al. Effect of acid cleaning and calcination on rheological properties of concentrated aqueous suspensions of ailicon nitride powder. J Am Ceram Soc, 2002, 85: 293–298

17 Ma L G, Yang J L, Zhang L M, et al. Improvement of gelcasting of Si_3N_4 by calcination (in Chinese). Bull Chin Ceram Soc, 2004, 23: 13–16 [马利国, 杨金龙, 张立明, 等. 煅烧预处理改善氮化硅的凝胶注模成型工艺. 硅酸盐通报, 2004, 23: 13–16]

18 Bergström L, Pugh R J. Interfacial characterization of silicon nitride powders. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 103–109

19 Natansohn S, Pasto A E, Rourke W J. Effect of powder surface modifications on the properties of silicon nitride ceramics. J Am Ceram Soc, 1993, 76: 2273–2284

20 Ding S, Zeng Y P, Jiang D. Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant. Mater Lett, 2007, 61: 2277–2280

21 Plucknett K P, Lin H T. Sintering silicon nitride ceramics in air. J Am Ceram Soc, 2005, 88: 3538–3541

22 Gu H, Cannon R M, Seifert H J, et al. Solubility of Si_3N_4 in liquid SiO_2. J Am Ceram Soc, 2002, 85: 25–32

23 Albano M P, Garrido L B. Processing of concentrated aqueous silicon nitride slips by slip casting. J Am Ceram Soc, 1998, 81: 837–844

24 Hampshire S, Jack K H. Progress in Nitrogen Ceramics. Boston: Martinus Nijhoff Press, 1983. 225–230

Effects of oxidation treatment of Si_3N_4 on rheology of aqueous suspensions and properties of porous Si_3N_4 ceramic

XU ZhaoYun[1], WANG Bo[1], YANG JianFeng[1], ZHAO ZhongJian[2], HU Wei[2] & SHI ZhiWei[2]

[1] *State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;*
[2] *Shanghai FRP Research Institute Co., Ltd., Shanghai 201404, China*

α-Si_3N_4 powder was used to prepare aqueous suspensions with high solid contents and low viscosities by thermal oxidation, to improve the surface properties of the Si_3N_4 powder. Porous Si_3N_4 ceramics were fabricated by slip casting and liquid sintering, with 5 wt% Y_2O_3 as the sintering additive. After thermal oxidation of the Si_3N_4 powder below 850°C, a coating film of Si_2N_2O formed on the surface; with increasing temperature, the amount of Si_2N_2O on the surface increased, followed by a decrease in the Si_3N_4 content. At a thermal oxidation temperature of 750°C, Si_3N_4 disappeared and SiO_2 appeared on the surface. Thermal oxidation at 850°C reduced the viscosity of the Si_3N_4 suspension from 1600 to 30 mPa s. This is mainly because the coating films of Si_2N_2O and SiO_2 formed at different thermal oxidation temperatures modified the surface characteristics of the Si_3N_4 powder, and changed the isoelectric point of the Si_3N_4 powder to close to that of SiO_2, resulting in excellent aqueous dispersibility of the Si_3N_4 powder. The liquid phase during sintering increased with increasing oxygen content on the Si_3N_4 particle surfaces, leading to enhanced densification and flexural strength of the porous Si_3N_4 ceramic. When the oxidation temperature was 850°C, the porosity of the Si_3N_4 ceramic decreased from 61.5% to 29.5%. The flexural strength increased with increasing oxidation temperature, and reached a maximum strength of 252 MPa for the porous Si_3N_4 ceramic prepared by thermal oxidation of Si_3N_4 powder at 850°C. The high oxygen content attained by thermal oxidation also significantly affected the grain morphology of the porous Si_3N_4 ceramic. The average grain size and aspect ratio decreased with increasing oxygen content because of the high liquid-phase content. However, when the Si_3N_4 powder was oxidized at 850°C, the liquid-phase content was too high, and led to the formation of β-Si_3N_4 with large particles and a low aspect ratio. Appropriate oxidation conditions should be selected to lower the viscosity and retain a certain degree of porosity.

Si_3N_4, porous ceramic, oxidation treatment, rheology, liquid sintering

doi: 10.1360/N972014-00467