



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103058701 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201210536565. 2

(22) 申请日 2012. 12. 12

(71) 申请人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路  
17923 号

(72) 发明人 毕见强 油光磊 陈亚飞 尹崇龙

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

代理人 杨琪

(51) Int. Cl.

C04B 38/00 (2006. 01)

C04B 35/584 (2006. 01)

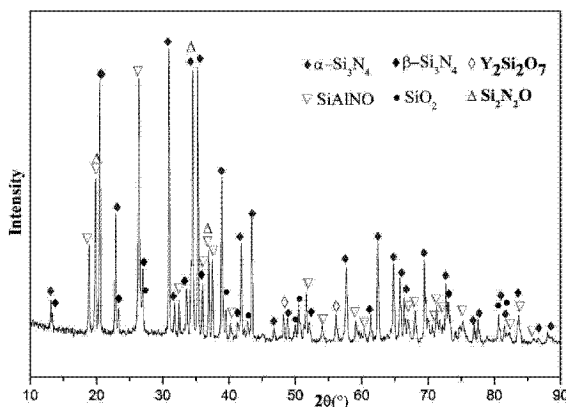
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法,以氮化硅作基体、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作烧结助剂、BN 为添加剂、硅藻土作造孔剂,将原料按配比球磨湿混;将混料烘干、过筛、干压成型、预烧结;在多功能烧结炉中 N<sub>2</sub>氛下烧结,在烧至规定温度后保温一段时间,自然冷却至室温,得成品。本发明制得产品性能好,多孔氮化硅的气孔率可以达到 51%,比无硅藻土同比提高 20%,弯曲强度可以达到 86. 46MPa,断裂韧性可以达到 1. 41Mpa · m<sup>1/2</sup>。



1. 一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法,其特征是,包括步骤如下:

(1) 按重量比 30~85:1~30:10~15:5 称取  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体、硅藻土造孔剂、烧结助剂和 BN 添加剂,然后装入球磨罐中,使用氧化铝球,室温下 300~500r/min 球磨 5~8 小时;

(2) 将球磨后的混合粉料烘干 200 目筛后,加粘结剂搅拌均匀置于模具中 30~40MPa 压力下干压成型,干燥,在电阻炉中以 3℃/min 速度升温至 600~700℃进行预烧结,保温 1~2h;

(3) 置于多功能烧结炉中以 10℃/min 速度升温至 1450~1550℃,在  $\text{N}_2$  气氛下进行烧结,氮气压力为 1-5 个大气压下保温 1~2 小时,停止加热,使其在炉中自然冷却到室温,得到成品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法,其特征是,步骤(1)中所述的烧结助剂为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,两者的质量比 1-1.5:1。

3. 根据权利要求 1 所述的一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法,其特征是,步骤(2)所述的粘结剂为聚乙烯醇水溶液,浓度为 0.05g/ml,混料与粘结剂质量比为 15-20:1。

4. 根据权利要求 1 所述的一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法,其特征是,步骤(2)所述的干燥方法为 100~120℃干燥 10~12h。

## 一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硅藻土作造孔剂的多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法,属于无机非金属材料制备方法技术领域。

### 背景技术

[0002] 目前,陶瓷及陶瓷基复合材料以其优异的介电性能和力学性能得到了国内外极大的关注。多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合陶瓷具有优异的力学性能、抗热震性能、耐火性能,以及较低的介电常数,是透波材料的优异候选材料。

[0003] 多孔氮化硅常用的制备方法有有机泡沫成型法、颗粒堆积形成气孔、气体发泡形成多孔结构、添加造孔剂无压烧结等方法。但是,这些方法制备样品气孔率和力学性能不可兼得。有机泡沫材料作为一种中间体,容易产生烧结残留物,容易在烧结过程变为有害气体,造成环境污染;颗粒堆积法制备多孔材料的气孔率较低,一般为 20%~30% 左右。

[0004] 申请号:200610041867.7 的中国专利公开了一种氮化硅多孔陶瓷及其制备方法,按重量百分比,将下述组分:碳、二氧化硅粉末 75~95%,氮化硅 1~10%,烧结助剂 2~20% 混合;其中碳与二氧化硅的重量比为 0.4~0.6;烧结助剂包括金属氧化物  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  的至少一种;将上述初始粉末用分散剂球磨干燥后过筛,得到混合粉末;将混合粉末填入模具中,采用压力成型工艺得到成形体;把上述成形体放入气氛炉中,在氮气下以 600 度/小时的升温速度加热到 1500 度,进一步以 180 度/小时的升温速度加热到 1700-1800 度,在氮气压力为 6-10 个大气压下保温 2~8 小时,即获得烧结体。该专利采用碳热还原反应制备多孔氮化硅,但烧结样品中容易有碳残留,对陶瓷性能不利;且烧结温度较高,耗能大。

[0005] 申请号:200810017782.4 的中国专利公开了一种氮化硅多孔陶瓷组方及制备方法,按重量百分比,包括下述组分:氮化硅粉末 50~70%、膨润土 5~30%、烧结助剂 0~10%、水 20~30%。烧结助剂包括  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{MgO}$  至少一种;将上述除水以外的组分称量,置于球磨机中干法混磨,得到混合粉末,然后将混合粉末置于轮碾机轮碾捏合,得到泥料;将泥料放入挤压机里进行挤压成形得到成形体;再将成形体烘干后放入气氛炉中,在氮气下以 10 度/分的升温速度加热到 1700-1850 度,在氮气压力为 1-6 个大气压下保温 1~3 小时烧结,即获得烧结体。该专利所用试剂膨润土中含有较多 Na、Mg 等离子,限制了陶瓷的应用范围;同时烧结温度较高,消耗能量大。

### 发明内容

[0006] 为克服现有技术的不足,本发明提供一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法,以廉价的多孔结构硅藻土为造孔剂。硅藻土是由水生植物硅藻的遗骸沉积矿化作用而形成的生物矿物材料,本质是无定型的非晶质  $\text{SiO}_2$ ;由于其生物成因,具有独特的有序排列的微孔结构、孔隙率高、孔体积大、质量轻、堆积密度小、导热系数低等优点,并且其分布广泛,价格低廉。

[0007] 本发明采取的技术方案为:

[0008] 一种多孔氮化硅复合陶瓷的制备方法,包括步骤如下:

[0009] (1)按重量比 30~85:1~30:10~15:5 称取  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体、硅藻土造孔剂、烧结助剂和 BN 添加剂,然后装入球磨罐中,使用氧化铝球,球料比为 5-7:1,室温下 300-500r/min 球磨 5~8 小时;

[0010] (2)将球磨后的混合粉料烘干 200 目筛后,加粘结剂搅拌均匀置于模具中 30~40MPa 压力下干压成型,干燥,在电阻炉中以 3°C/min 速度升温至 600~700°C 进行预烧结,保温 1~2h;

[0011] (3)置于多功能烧结炉中以 10°C/min 速度升温至 1450 ~ 1550°C,在  $\text{N}_2$  气氛下进行烧结,氮气压力为 1-5 个大气压下保温 1~2 小时,停止加热,使其在炉中自然冷却到室温,得到成品。

[0012] 上述步骤(1)中所述的烧结助剂为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,两者的质量比为 1-1.5:1;

[0013] 步骤(2)所述的粘结剂为聚乙烯醇水溶液(每 5g 聚乙烯醇粉体溶于 100ml 水,煮沸至澄清),混合粉料与粘结剂质量比为 15-20:1;所述的干燥方法为 100 ~ 120°C 干燥 10 ~ 12h。

[0014] 所得成品经磨削,切割等工艺,进行其它的性能测试。

[0015] 硅藻土固有圆盘形多孔结构在烧结前阻止颗粒堆积、烧结后收缩可以造孔,低共熔物有助于减少颗粒之间的粘结尖端,增加孔壁平滑性,可阻止微裂纹的产生和扩展,对陶瓷孔结构及力学性能都将产生积极影响,且  $\text{SiO}_2$  相变物不会带来杂质,不会对环境产生污染。本发明采用普通的无压烧结,使用的设备较为简单,在较低的成本下即可制备出性能较好的多孔氮化硅陶瓷。

[0016] 本发明有益效果是:使用的设备简单而且安全性好,成本较低,制备工艺稳定,操作处理简单,生产效率高。产品性能好,多孔氮化硅的气孔率可以达到 51%,比无硅藻土同比提高 20%,弯曲强度可以达到 86.46MPa,断裂韧性可以达到  $1.41\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

## 附图说明

[0017] 图 1 为本发明制得的硅藻土造孔多孔氮化硅样品的 X-射线衍射图;

[0018] 图 2 (a) 为硅藻土的形貌图;

[0019] 图 2 (b) 为混合粉料的扫描电镜形貌图;

[0020] 图 2 (c) 为本发明制得的样品的扫描电镜形貌图;

[0021] 图 2 (d) 为本发明制得的样品的扫描电镜形貌图;

[0022] 图 3 为本发明制得的硅藻土造孔多孔氮化硅样品的弯曲强度曲线;

[0023] 图 4 为本发明制得的硅藻土造孔多孔氮化硅样品的断裂韧性曲线;

[0024] 图 5 为本发明制得的硅藻土造孔多孔氮化硅样品的气孔率曲线。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合实施例进一步说明。

[0026] 实施例 1

[0027] 将 15g  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、1.2g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.8g  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、1.0g BN 和 2.0g 硅藻土放入球磨机,以无水乙醇为溶剂,使用氧化铝球,球料比为 7:1,室温下 300r/min 球磨 7 小时;将球磨后的混合粉

料烘干过筛 200 目后,加粘结剂搅拌均匀置于模具中,在 40MPa 压力下干压成型,100℃干燥 12h,在电阻炉中 700℃预烧结,保温 1h;在多功能烧结炉中以 10℃/min 升温至 1500℃,N<sub>2</sub> 气氛下进行烧结,保温 1 小时后停止加热,使其在炉中自然冷却到室温,得到成品。

[0028] 图 1 是本实施例制得的多孔材料的 X-射线衍射图。从图中衍射峰可见,复合材料以  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 为主相,并有少量的  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 生成,这与断口形貌图观察结果相符。晶界相为一些 Si、Al、O、N 组成的复合物,样品中仍保留少量 SiO<sub>2</sub> 相;由于 BN 加入量很少,图中没有 BN 的衍射峰出现。

[0029] 图 2 (a)是完整硅藻土的形貌图,可见其具有有序排列微孔的平滑蝶形结构。图 2 (b) 是球磨湿混后的形貌图,可以看到硅藻土仍保持部分原貌,对阻碍胚体收缩起到积极作用。图 2 (c) 和 2 (d) 是制得样品的断裂形貌图,图 2 (c) 显示孔隙分布均匀,孔隙率高,且多为小孔径结构,从图 2(d)中观察到孔壁平滑结构(箭头所指),颗粒之间粘结尖端减少,硅藻土对减少烧结收缩,增加孔隙率,减少微裂纹产生和扩展都将产生积极作用,从而改善复合陶瓷的多孔性和力学性能。

[0030] 图 3 和图 4 是本实施例制得的多孔材料的弯曲强度和断裂韧性的变化曲线。图中可见,相比于无硅藻土样品,添加硅藻土时陶瓷力学性能有所下降,主要是由于气孔率升高所致。随着硅藻土添加量由 5% 增加至 30% 时,强度韧性呈先下降后增加趋势,同时气孔率先增加后减少,由于硅藻土添加少量时,硅藻土起造孔作用;超过一定量时 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 形成的低共熔物增加,粘结作用增大,所以气孔率又下降。参考图 5 气孔率变化曲线,加 10% 硅藻土时气孔率最大,达到 51%,相对提高 28.1%(无硅藻土样品气孔率 39.8%);同时强度韧性分别达到 78.04MPa 和 1.25MPa·m<sup>1/2</sup>,相对降低 22.2%(无硅藻土样品 100.24MPa) 和 33.9%(无硅藻土样品 1.89MPa·m<sup>1/2</sup>)。

[0031] 实施例 2

[0032] 以氮化硅作基体、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作烧结助剂、BN 为添加剂、硅藻土作造孔骨架。用天平按配比称取 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>15.75g、1.26gAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.84gY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1.05gBN 和 2.1g 硅藻土,装入行星式球磨罐中,无水乙醇为溶剂,使用氧化铝球,球料比为 7:1,室温下 300r/min 球磨 6 小时;将球磨后的混合粉料烘干过筛后,加粘结剂搅拌均匀置于边长为 42mm 的模具中,40MPa 压力下干压成型,100℃干燥 12h,在电阻炉中 700℃预烧结,保温 1h;在多功能烧结炉中以 10℃/min 升温至 1500℃,N<sub>2</sub> 气氛下进行烧结,保温 1 小时后停止加热,使其在炉中自然冷却到室温,将烧结好的陶瓷块经磨削,切割等工艺得到成品。

[0033] 实施例 3

[0034] 以氮化硅作基体、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作烧结助剂、BN 为添加剂、硅藻土作造孔骨架。用天平按配比称取 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>13.02g、1.20gAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.81gY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1.01gBN 和 4.02g 硅藻土,装入行星式球磨罐中,无水乙醇为溶剂,使用氧化铝球,球料比为 7:1,室温下 300r/min 球磨 6 小时;将球磨后的混合粉料烘干过筛后,加粘结剂搅拌均匀置于边长为 42mm 的模具中,40MPa 压力下干压成型,100℃干燥 12h,在电阻炉中 700℃预烧结,保温 1h;在多功能烧结炉中以 10℃/min 升温至 1500℃,N<sub>2</sub> 气氛下进行烧结,保温 1 小时后停止加热,使其在炉中自然冷却到室温,将烧结好的陶瓷块经磨削,切割等工艺得到成品。

[0035] 实施例 4

[0036] 以氮化硅作基体、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作烧结助剂、BN 为添加剂、硅藻土作造孔骨架。用天

平按配比称取  $\text{Si}_3\text{N}_4$  11.03g、1.20g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.83g  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、1.02g BN 和 4.05g 硅藻土, 装入行星式球磨罐中, 无水乙醇为溶剂, 使用氧化铝球, 球料比为 7:1, 室温下 300r/min 球磨 6 小时; 将球磨后的混合粉料烘干过筛后, 加粘结剂搅拌均匀置于边长为 42mm 的模具中, 40MPa 压力下干压成型, 100℃ 干燥 12h, 在电阻炉中 700℃ 预烧结, 保温 1h; 在多功能烧结炉中以 10℃ / min 升温至 1500℃,  $\text{N}_2$  气氛下进行烧结, 保温 1 小时后停止加热, 使其在炉中自然冷却到室温, 将烧结好的陶瓷块经磨削, 切割等工艺得到成品。

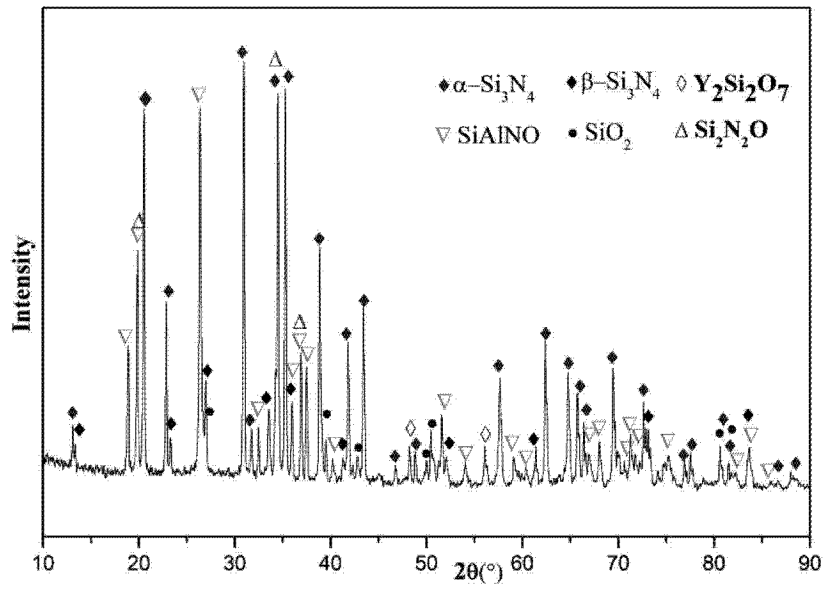
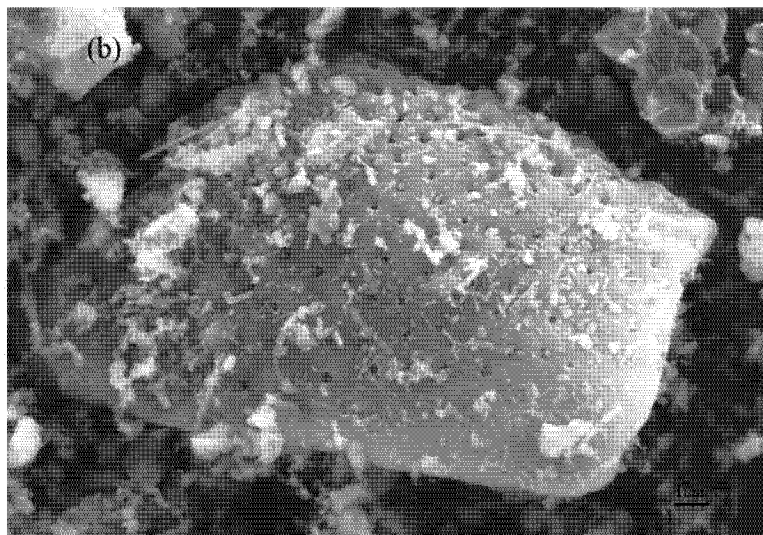
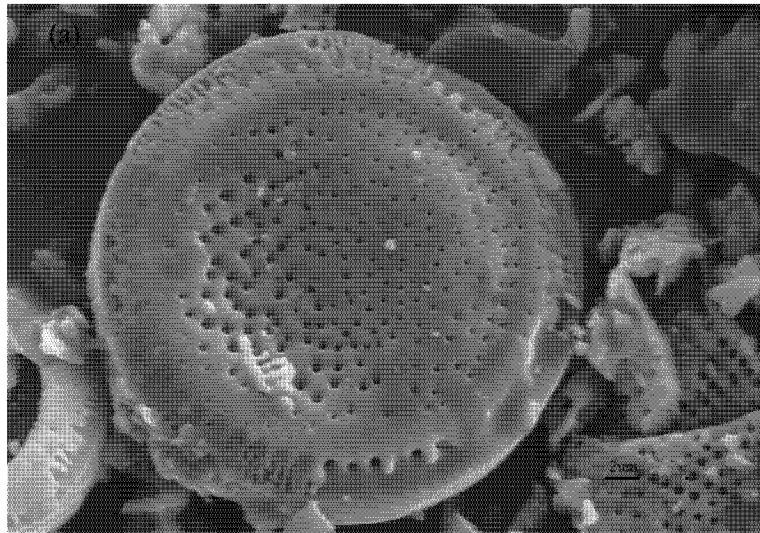


图 1





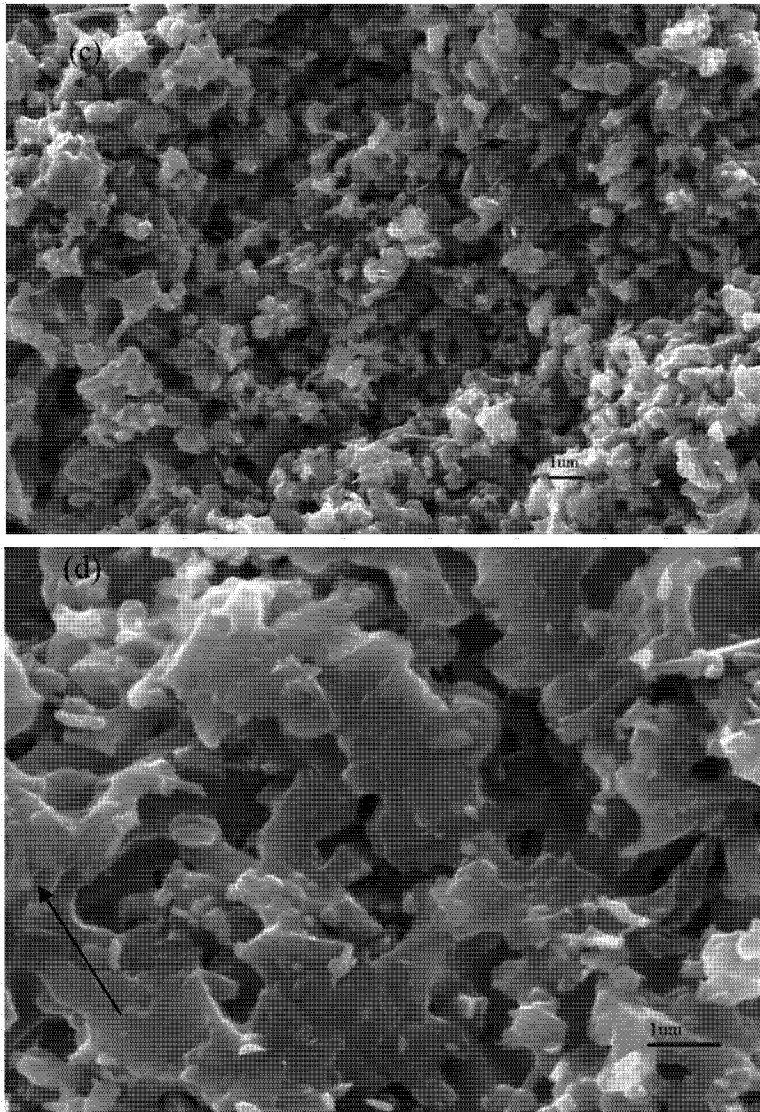


图 2

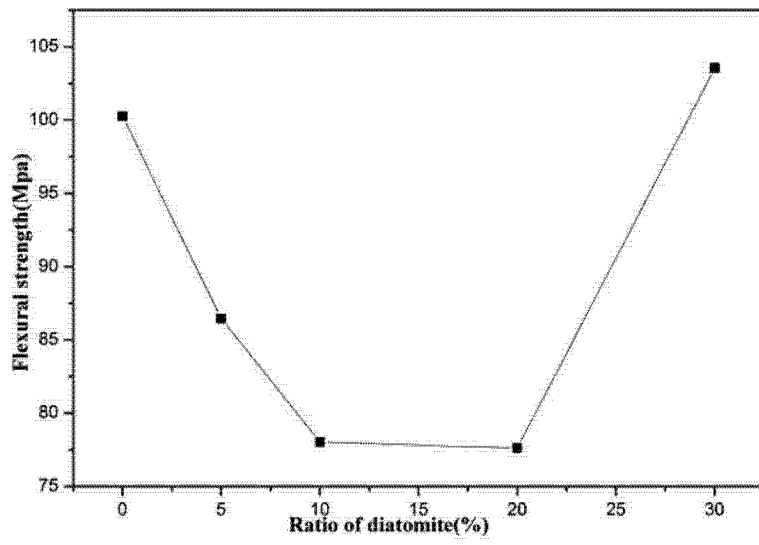


图 3

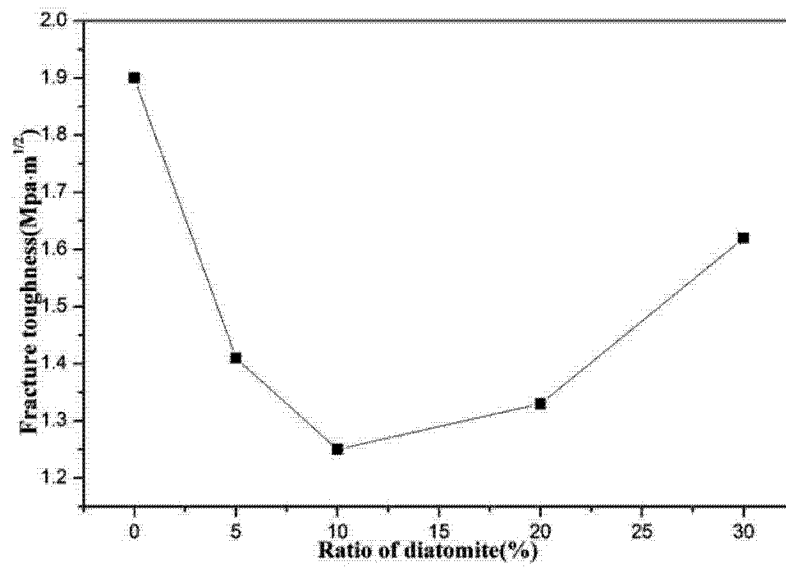


图 4

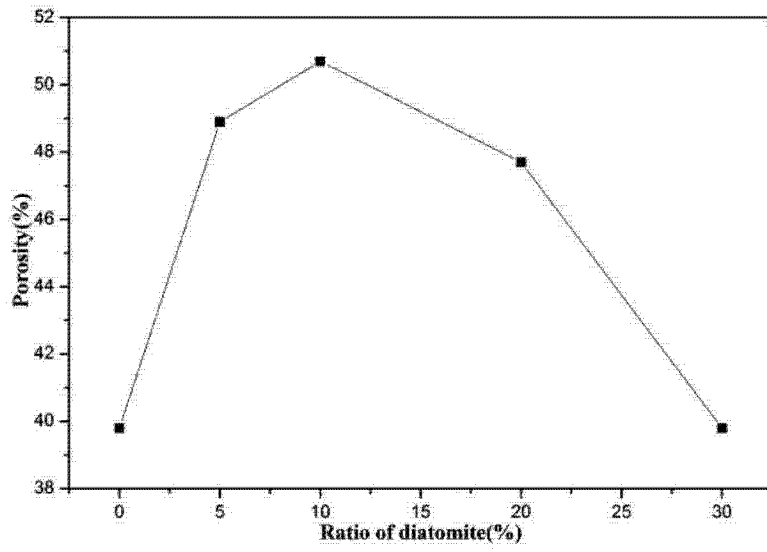


图 5