

自蔓延高温合成氮化硅多孔陶瓷的研究进展

张叶^{1,2}, 曾宇平¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

摘要: 多孔氮化硅陶瓷兼具有高气孔率和陶瓷的优异性能, 在吸声减震、过滤等领域具有非常广泛的应用。然而, 目前常规的制备方法如气压/常压烧结、反应烧结-重烧结以及碳热还原烧结存在烧结时间长、能耗高、设备要求高等不足, 导致多孔 Si_3N_4 陶瓷的制备成本居高不下。因此, 探索新的快速、低成本的制备方法具有重要意义。近年来, 采用自蔓延高温合成法直接制备多孔氮化硅陶瓷展现出巨大潜力, 其可以利用 Si 粉氮化的剧烈放热同时完成多孔氮化硅陶瓷的烧结。本文综述了自蔓延反应的引发以及所制备多孔氮化硅陶瓷的微观形貌、力学性能和可靠性。通过组分设计和工艺优化, 可以制备得到氮化完全、晶粒发育良好、力学性能与可靠性优异的多孔氮化硅陶瓷。此外还综述了自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷晶界相性质与高温力学性能之间的关系, 最后展望了自蔓延高温合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的发展方向。

关键词: 自蔓延高温合成; 氮化硅; 微观形貌; 力学性能; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Progress of Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared via Self-propagating High Temperature Synthesis

ZHANG Ye^{1,2}, ZENG Yuping¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Porous silicon nitride (Si_3N_4) ceramics can be widely used in various fields, such as sound and shock absorption, filtration and so on, due to its high porosity and outstanding properties of ceramics. However, conventional preparation methods, such as gas-pressure/pressureless sintering, sintering reaction-bonded sintering and carbothermal reduction sintering, perform long sintering time, high energy consumption and high equipment requirements, which makes the preparation of porous Si_3N_4 ceramics expensive. Therefore, it is of great importance to explore a rapid and low-cost preparation method. In recent years, the direct preparation of porous Si_3N_4 ceramics by self-propagating high temperature synthesis (SHS) has showed great potential of which the heat released from the nitridation of Si powder could be used for the *in-situ* sintering of porous Si_3N_4 ceramics. In present paper, researches relating to the initiation of the SHS reaction, and microstructural evolution, mechanical properties, and reliability of the fabricated Si_3N_4 ceramics

收稿日期: 2022-01-13; 收到修改稿日期: 2022-04-12; 网络出版日期: 2022-04-26

基金项目: 中国科学院重点部署项目(ZDRW-CN-2019-3); 国家自然科学基金青年项目(51902327)

Key Project of CAS (ZDRW-CN-2019-3); National Natural Science Foundation of China (51902327)

作者简介: 张叶(1994-), 男, 博士研究生. E-mail: zhangyezn@student.sic.ac.cn

ZHANG Ye (1994-), male, PhD candidate. E-mail: zhangyezn@student.sic.ac.cn

通信作者: 曾宇平, 研究员. E-mail: yuping-zeng@mail.sic.ac.cn

ZENG Yuping, professor. E-mail: yuping-zeng@mail.sic.ac.cn

are summarized systematically. Porous Si_3N_4 ceramics with complete nitridation, excellent grain morphology and outstanding mechanical properties and reliability are obtained by adjusting raw materials and process parameters. Furthermore, the relationship between properties of grain boundary phase and high-temperature mechanical properties of SHS-fabricated porous Si_3N_4 ceramics is reviewed. Finally, the development direction of the self-propagating high temperature synthesis of porous Si_3N_4 ceramics is prospected.

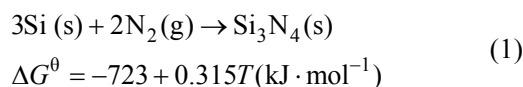
Key words: self-propagating high-temperature synthesis; silicon nitride; microstructure; mechanical property; review

作为一种先进的无机材料,氮化硅陶瓷具有优异的机械性能、热稳定性、耐磨性以及耐腐蚀性,能够广泛应用于航空航天、机械、电子电力、化工和智能制造等领域^[1-7]。多孔氮化硅陶瓷由于引入气孔而具有低密度、低热导、优异的渗透蒸发性能以及对电磁波的良好透过性。因此,多孔氮化硅陶瓷可广泛应用于导弹天线窗、环路热管毛细芯、高温过滤以及催化载体等领域^[8-10]。氮化硅有 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 两种常见晶相,其中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为热力学稳定相, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为热力学亚稳相^[11]。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在 1300 °C 会发生 $\alpha\rightarrow\beta$ 不可逆相变。氮化硅陶瓷通常以亚稳相 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为原料通过液相烧结获得,这种以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉为原料制备的氮化硅陶瓷称为烧结氮化硅。随着光伏产业的发展,高纯硅的制备成本显著降低,硅粉反应烧结法逐渐被用于制备氮化硅陶瓷^[12-13]。混合有烧结助剂的硅粉首先在低于硅熔点(约 1410 °C^[14])的温度下进行氮化得到富 α 相氮化硅陶瓷;氮化后的样品再经过高温烧结得到长棒状晶粒形貌的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷。这种通过反应-重烧结制备的氮化硅陶瓷虽然原料成本较低,但烧结时间更长,能耗高。除此之外,石英碳热还原法也可以制备多孔氮化硅陶瓷^[15-17],涉及的主要反应有:(1)合适比例的石英与碳粉发生还原反应生成单质硅;(2)生成的单质硅在氮气气氛下生成氮化硅。碳热还原法制备氮化硅陶瓷原料成本优势更加明显,但其缺点也比较突出:其一,碳热反应过程失重较大,很难制备高密度氮化硅陶瓷;其二,碳热还原反应新生成的单质硅容易与碳粉反应生成碳化硅,使烧结体纯度降低。

总体而言,研究人员对 Si_3N_4 陶瓷的烧结技术和烧结体性能开展了大量研究工作,推动了 Si_3N_4 陶瓷的广泛应用。但是无论采用上述哪种方法制备 Si_3N_4 陶瓷,制备成本仍然是限制其广泛应用的瓶颈。制备成本主要体现在原料价格、能耗、制备时间和设备折旧等方面。因此,亟需寻找一种快速、低成本的 Si_3N_4 陶瓷制备方法。

自蔓延高温合成法(Self-propagating high-

temperature synthesis, SHS)是一种利用反应物之间的自发化学反应放热原位合成材料的新方法,这种方法不需要外部加热、反应迅速、产品纯度高、制备成本低廉^[18]。自蔓延合成法的基础是反应物之间能够发生自发的放热反应,被外部点燃后,燃烧波自发推进到未反应的物料,从而合成材料。自蔓延合成法已经广泛应用于 $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MoSi}_2$ ^[19]、 TiC ^[20]、 TiB_2 ^[21]、 SiC ^[22]等固-固反应材料体系。对于固-气反应体系,自蔓延合成法能够合成 TiN ^[23-24]、 Si_3N_4 ^[25-26]、 AlN ^[27-28]、 SiAlON ^[29-30]和 MgSiN_2 ^[31]等氮化物陶瓷粉体。自蔓延合成 Si_3N_4 的热力学方程如式(1)所示,单质 Si 在高压氮气气氛下发生剧烈反应生成 Si_3N_4 。



硅粉自蔓延反应主要用于制备高烧结活性的富 α 相粉体。通过添加 Si_3N_4 ^[33-34]、铵盐等添加剂^[35-36]调控反应过程,可以制备得到 α 相含量达到~90%、具有高烧结活性的 Si_3N_4 粉体^[37]。硅粉自蔓延反应也可以用于制备 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须^[38-39],由于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为高温稳定相,在自蔓延反应过程中比较容易获得,如何获得高长径比的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须是关键。理论上, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为六方相晶体,晶粒沿 c 轴方向生长速度快于 a 、 b 轴,倾向于生长为柱状。但是由于 Si_3N_4 中 Si、N 原子的自扩散速率较低,很难通过固相反应实现较高的长径比。为了促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的各向异性生长,需要加入烧结助剂。烧结助剂通常为稀土金属氧化物(Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , La_2O_3 , Sm_2O_3)^[40-41]。在一定温度下,烧结助剂与 Si_3N_4 以及表面存在的 SiO_2 膜反应生成低温共熔液相,提高传质速率,从而促进晶粒的生长发育。另据 Ziegler^[42]和 Shibata^[43]等报道,液相中的 Y^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} 等稀土金属离子更倾向于结合在 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的棱柱面,抑制 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 沿 a 、 b 轴方向上的生长,从而有效增大 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶须的长径比。

基于自蔓延合成法在合成高烧结活性 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

粉体和 β - Si_3N_4 晶须上的成熟应用, 研究人员希望利用该法直接制备 Si_3N_4 块体材料。相对于常规的粉末烧结法, 自蔓延合成法直接合成块体材料可以省去长时间的高温烧结, 大大缩短烧结时间并降低能耗, 简化制备程序, 显著节约成本, 从而有望推动 Si_3N_4 陶瓷材料更广泛的应用。

区别于合成粉体材料, 自蔓延合成 Si_3N_4 块体材料的主要难点在于: (1)高密度的坯体会抑制 N_2 气在样品内扩散, 难以实现样品的完全氮化; (2)反应过程温度梯度大, 容易产生热应力, 对材料造成破坏, 甚至使样品开裂; (3)反应过程中的液相收缩抑制 N_2 气在样品内的扩散, 影响样品内部的氮化以及后续晶粒重排和发育; (4)非均匀温场造成液相收缩, 容易导致样品变形、翘曲甚至开裂, 难以保证材料的均匀性和可靠性。研究人员试图通过反应工艺优化来调控自蔓延反应过程。2002年, 俄罗斯科学院团队^[33]以 Si 和 Si_3N_4 稀释剂为原料, 首次利用自蔓延合成法制备了高气孔率陶瓷, 探讨了稀释剂含量和坯体气孔率对反应速率和残余 Si 的影响, 结果表明通过添加摩尔分数为40%~60%的 Si_3N_4 稀释剂可以制备残余 Si 含量小于1%的多孔 Si_3N_4 陶瓷。随后, 中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[44-45]在原料粉体中添加少量烧结助剂, 制备得到氮化完全, 孔隙率为62%~64%, 具有长棒状晶粒相互搭接微观形貌的多孔 Si_3N_4 陶瓷。相对于前期报道, 该团队可以有效调控晶粒长径比。2014年, Cui等^[32]以溶胶-凝胶结合自蔓延合成法制备得到如图1(a)所示多孔 Si_3N_4 陶瓷, 其SEM照片显示制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷由长棒状六方晶粒搭接组成(图1(b~d))。

上述研究虽然开创性地采用自蔓延合成法制备了多孔 Si_3N_4 块体材料, 但距离实际应用还很遥远。

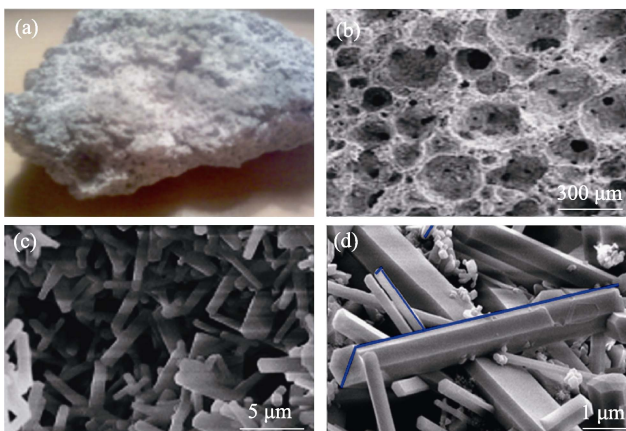


图1 溶胶-凝胶结合自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷光学照片(a)及放大微观结构图(b~d)^[32]

Fig. 1 Optical picture (a) and amplified microstructures (b-d) of the porous Si_3N_4 ceramics prepared by gel-casting and SHS^[32]

首先, 为了实现 Si 粉的完全氮化, 上述研究仅仅尝试了制备高孔隙率样品, 没有探索制备较低孔隙率样品的可行性; 其次, 对自蔓延反应的工艺参数以及反应机理研究还不系统。另外, 上述研究采用粉体堆积和凝胶成型这类容易引入宏观缺陷的成型方法, 而且没有提供材料的力学性能和可靠性等重要性能参数。直到2019年, 中国科学院上海硅酸盐研究所开始对自蔓延合成多孔 Si_3N_4 块体材料进行系统研究, 通过原料设计和工艺参数优化对自蔓延反应过程进行调控, 并探索其对自蔓延产品性能的影响, 详细阐述了自蔓延反应合成 Si_3N_4 陶瓷的反应机理^[46]。以下将围绕自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的工艺优化、反应机理、力学性能调控以及高温力学性能优化等方面的进展进行详细介绍。

1 自蔓延反应工艺优化与反应机理

采用如图2所示自蔓延反应装置合成多孔 Si_3N_4 块体材料。样品生坯由 Si 粉、 Si_3N_4 稀释剂以及烧结助剂的均匀粉体压制而成, 埋粉为适量 Si 粉和 Si_3N_4 稀释剂均匀混合的粉体。样品生坯包埋入埋粉中并在高压 N_2 气下由通电钨丝圈点燃, 自然冷却后取出样品。由于埋粉中未加入烧结助剂, 其结合强度远低于样品, 因此很容易从埋粉中分离出样品。材料制备所需热量由 Si 粉氮化的剧烈放热提供, 因此原料中 Si 粉含量决定了反应温度, 进而影响产物的显微结构和性能。样品配方、自蔓延反应参数及样品性能汇总如表1所示^[47-48], 从表中可以看出, 随着 Si_3N_4 稀释剂含量增大, 反应温度逐渐下降, 反应时间延长。而反应温度的变化显著影响合成产品的性能。当 Si 含量过高时, 一方面由于燃烧过程 Si 颗粒在高温下容易产生熔融聚集, 难以氮化完全; 另一

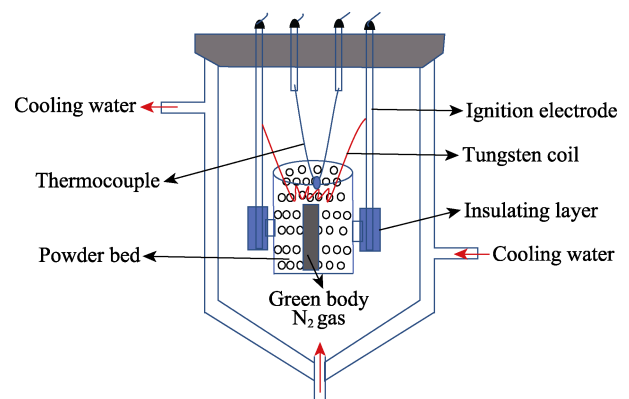


图2 自蔓延反应合成多孔 Si_3N_4 陶瓷示意图^[47]

Fig. 2 Schematic illustration of the fabrication of porous Si_3N_4 ceramics by SHS^[47]

表 1 样品配方、自蔓延反应参数及样品性能汇总

Table 1 Composition of raw materials, parameters of SHS process and properties of the fabricated samples

Si/g	Si ₃ N ₄ /g	Y ₂ O ₃ /g	Combustion temperature/°C	Reaction time/s	Open porosity/%	Shrinkage/%	Ref.
30-45	70-55	2	1870-2050	30-13	40.5-45.8	/	[47]
30-70	70-30	5	1820-1982	/	50.0-60.0	2.8-3.4	[48]

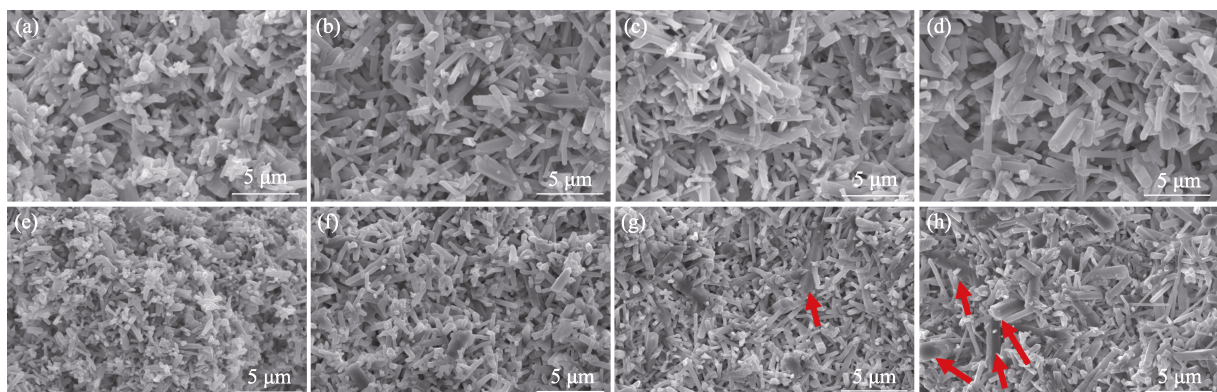
方面由于样品中还加入了 Y₂O₃ 作为烧结助剂,液相收缩难以避免,温度过高导致反应过程中产生的液相较多,收缩比较严重。样品收缩又抑制了 N₂ 气扩散,进一步抑制 Si 粉的氮化。而当 Si 含量过少时,反应温度过低又无法提供足够的烧结驱动力,不利于 α -Si₃N₄→ β -Si₃N₄ 的相转变以及 β -Si₃N₄ 晶粒的生长发育。研究人员^[47-48]发现质量分数为 35%~50%的 Si 粉可以提供较为合适的反应温度(1800~1900 °C),从而制备得到氮化完全、收缩可控且具有长棒状微观形貌的 β -Si₃N₄ 陶瓷。上述结果表明通过加入适量的 Si₃N₄ 稀释剂,不仅能够降低反应温度,延长反应时间,抑制 Si 在燃烧波前端的熔融团聚;而且可以控制样品收缩,促进 Si 粉氮化以及后续相转变和晶粒生长发育。

为进一步优化制备工艺和探究自蔓延反应机理,中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[46]研究了不同 N₂ 气压力和 Si 粉粒度对自蔓延合成多孔 Si₃N₄ 陶瓷的影响,微观形貌如图 3 所示。随着 N₂ 气压力和 Si 粉粒度增大,制备的多孔 Si₃N₄ 陶瓷晶粒长径比逐渐增大。结合 Si 粉自蔓延反应制备粉体和晶须的反应机理, Si 粉氮化反应主要以蒸发-结晶机制为主,随着 N₂ 气压力升高, Si 蒸气与 N₂ 气的反应加速,后续的相转变和晶粒生长发育的时间更充裕,从而增大了烧结体的晶粒长径比。此外,随着 N₂ 气压力升高,液相中 N 原子溶解度增大,促进了晶粒形核和

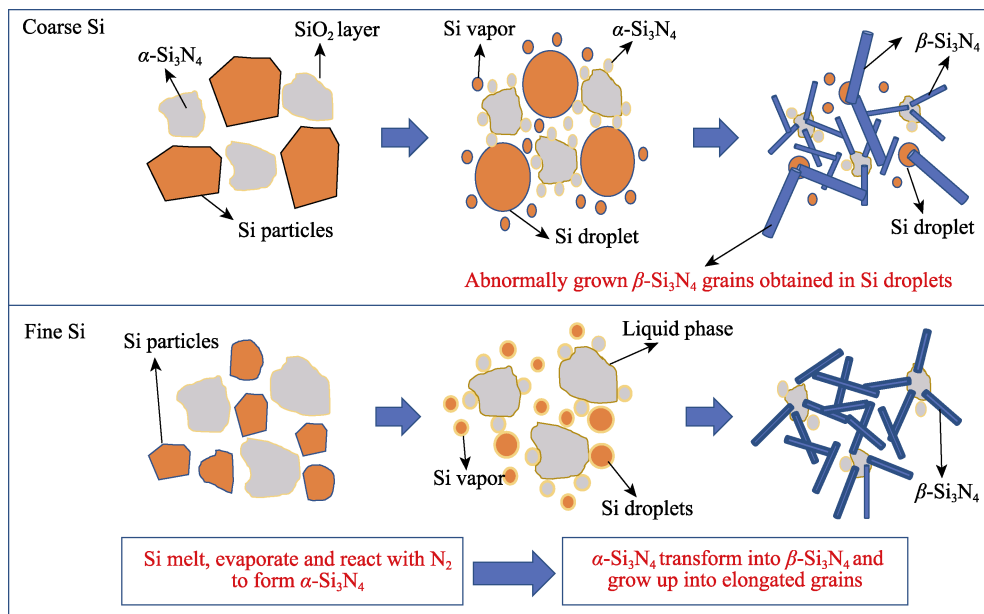
生长。

对于不同粒度 Si 粉制备的样品,粗 Si 粉制备的样品不仅晶粒长径比更大,而且能看到少量异常长大的晶粒,这可能是由于粗 Si 粉样品的特异反应机理引起的。结合 Si₃N₄ 陶瓷烧结的基本理论,自蔓延反应制备 β -Si₃N₄ 陶瓷大致可分为 Si 粉氮化、相转变和晶粒生长发育三个阶段:(1)Si 粉氮化:随着自蔓延反应开始,反应温度急剧升高, Si 粉熔融为 Si 液滴, Si 液滴逐渐蒸发并与 N₂ 气反应生成 α -Si₃N₄^[49];(2)相转变:随着温度升高,烧结助剂与 Si₃N₄ 以及原料粉体表面的 SiO₂ 反应生成低温液相,稀释剂中的 α -Si₃N₄ 和氮化反应生成的 α -Si₃N₄ 通过溶解-析出机制转变为 β -Si₃N₄ 晶核^[50-51];(3)晶粒的生长发育: β -Si₃N₄ 晶核通过奥斯瓦尔德熟化机制逐渐长大成长棒状^[52-53]。粗细 Si 粉样品的反应机理对比示意图如图 4 所示,粗 Si 粉形成的大 Si 液滴由于比表面积小,需要更长时间蒸发,在 Si 液滴表面固-液-气界面处, Si 也可以直接氮化生成 β -Si₃N₄ 并生长成异常长大的 β -Si₃N₄ 晶粒。

材料的微观形貌很大程度上决定了材料的性能,Chen 等^[54]研究了采用不同固含量浆料凝胶注模样品的微观形貌演变规律,发现随着浆料体积固含量由 10%上升至 25%,晶粒长径比由 10.07 下降至 8.34。中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[55]在冷冻干燥样品中也发现了相似的规律,在冰晶升华留下

图 3 不同工艺参数制备多孔 Si₃N₄ 陶瓷的微观形貌(p 为 N₂ 气压力, d_{50} 为 Si 粉粒度)^[46]Fig 3 Microstructures of the porous Si₃N₄ ceramics fabricated by different pressures of N₂ gas (p) and average particle sizes of Si powder (d_{50})^[46]

(a) $p=3$ MPa, $d_{50}=2.7$ μm ; (b) $p=5$ MPa, $d_{50}=2.7$ μm ; (c) $p=7$ MPa, $d_{50}=2.7$ μm ; (d) $p=9$ MPa, $d_{50}=2.7$ μm ;
(e) $p=5$ MPa, $d_{50}=1.3$ μm ; (f) $p=5$ MPa, $d_{50}=2.7$ μm ; (g) $p=5$ MPa, $d_{50}=4.5$ μm ; (h) $p=5$ MPa, $d_{50}=8.7$ μm

图 4 不同粒度 Si 粉制备的多孔 Si_3N_4 形成机理示意图^[46]Fig. 4 Schematic of the formation mechanism of porous Si_3N_4 starting from Si with different particle sizes^[46]

的孔壁附近的 Si_3N_4 晶粒具有较大的长径比, 而离孔壁较远的区域晶粒长径比较小。这主要归因于材料孔隙率的差异。一方面, 高孔隙率有利于 N_2 气扩散, 促进 Si 粉氮化以及晶粒生长; 另一方面, 气孔较多意味着空间位阻效应较低, 有利于晶粒的生长发育。

基于 Si_3N_4 陶瓷液相烧结的特点, 研究人员^[56]还研究了烧结助剂种类对自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷的微观形貌及力学性能的影响, 结果显示: 随着稀土金属离子半径的减小, 制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷的晶粒长径比逐渐减小。这主要归因于液相性质的差异, 离子半径小的烧结助剂形成的液相粘度较高, 传质速率较小, 抑制了晶粒的生长发育。

2 自蔓延高温合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的力学性能与可靠性

作为一种典型的结构陶瓷, Si_3N_4 陶瓷的力学性能是研究人员重点关注的性能, 材料的弯曲强度、压缩强度、断裂韧性以及杨氏模量等是衡量材料力学性能的重要指标, 其中弯曲强度是衡量材料抵抗应力破坏的基础指标。多孔材料的弯曲强度(σ_f)与材料孔隙率(P)之间呈现如式(2)所示的指数关系^[57-58]:

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-\beta P) \quad (2)$$

其中, σ_0 为完全致密材料的弯曲强度, β 为结构因子。结构因子与材料气孔形状、孔径分布等孔参数, 材料晶体结构、相组成、晶粒微观形貌、晶界相组成和含量等众多因素有关。 Si_3N_4 陶瓷一般由长棒状

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和少量晶界相组成, 因此其力学性能主要取决于材料的孔隙率等孔参数、晶粒的形貌以及晶界相的性质。

材料孔隙率一方面取决于成型后坯体的密度, 另一方面取决于烧结过程中产生的收缩。研究表明^[55, 59], 坯体密度越大, 烧结样品的孔隙率越小, 材料力学性能越好。坯体密度可以在成型过程中加以调控, 比如, 在压制成型中, 通过调节成型压力和造孔剂含量可制备孔隙率为 35%~75%, 弯曲强度为 50~260 MPa 的多孔 Si_3N_4 陶瓷^[59-60]。再例如, 在凝胶注模和冷冻干燥成型中, 通过调整浆料固含量, 制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷孔隙率可达 62%~78%, 压缩强度约为 30~60 MPa^[54-55]。

除了坯体密度, 还需考虑样品烧结过程的液相收缩对样品孔隙率的影响。对于采用不同类型 Si_3N_4 稀释剂合成的多孔 Si_3N_4 陶瓷的研究结果表明^[59], 粗粒度和高 β 相含量的 Si_3N_4 稀释剂可以非常有效地减少自蔓延反应过程的液相收缩。这是由于一方面, 粗颗粒原料粉体能够较好地保持坯体多孔骨架; 另一方面, 粗粒度和高 β 相含量的 Si_3N_4 粉体烧结活性更低, 在液相烧结过程中溶解速率较低, 从而抑制颗粒重排过程中的收缩。在相同的成型压力下, 采用粗粒度和高 β 相含量 Si_3N_4 稀释剂制备样品的孔隙率比采用细粒度和高 α 相含量 Si_3N_4 稀释剂制备样品高 15%~19%^[59]。样品孔隙率显著影响样品的弯曲强度, 随着成型压力由 50 MPa 升高至 200 MPa, 样品孔隙率从 46.5% 逐渐降低至 38.4%, 弯曲强度从 168 MPa 升高到 259 MPa^[59]。

相对于致密 Si_3N_4 陶瓷, 多孔 Si_3N_4 陶瓷中的气孔会形成大量的裂纹源, 进而降低材料的力学性能。引入气孔的形状以及孔径分布等孔参数与多孔 Si_3N_4 陶瓷力学性能密切相关。材料受到载荷时容易在气孔周围产生应力集中, 对于不同形状的气孔, 应力分布有显著差异。对于球形孔或近球形孔, 受载荷时气孔周围应力分布较为均匀, 不容易产生裂纹进而引起裂纹失稳扩展; 而对于非球形孔, 受到相同载荷时在曲率较大的地方应力集中更显著, 更容易产生裂纹, 并失稳扩展, 使材料发生断裂。此外, 根据格里菲斯强度理论(式(3))所示, 其中 Y 为常数, K_{IC} 为断裂韧性^[61], 材料弯曲强度(σ)与缺陷尺寸(c)成反比例关系, 这意味着气孔尺寸越小, 材料弯曲强度越高。据报道, 通过冷冻干燥-自蔓延合成的具有定向孔结构的多孔 Si_3N_4 陶瓷在与孔平行方向上的压缩强度比与孔垂直方向上的高~48%^[55], 显然这是由于定向孔各向异性的特征造成的。

$$\sigma = K_{\text{IC}} / (Y \cdot \sqrt{c}) \quad (3)$$

Si_3N_4 陶瓷特有的长棒状晶粒能够在裂纹扩展过程中使其发生偏转-桥接, 释放断裂能, 从而赋予材料优异的力学性能。因此, Si_3N_4 晶粒长径比会显著影响材料的力学性能。如前所述, 可以通过原料配方设计以及工艺参数优化调控自蔓延反应, 优化晶粒形貌和提高晶粒长径比, 进而提升材料力学性能。例如, N_2 气压力从 3 MPa 增大至 9 MPa 后, 晶粒长径比从 3.77 提升至 5.03, 对应弯曲强度从 67 MPa 提升 1 倍至 134 MPa^[46]; 而采用不同离子半径烧结助剂制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷由于晶粒长径比差异也表现出明显不同的力学性能, 晶粒长径比越大, 样品弯曲强度越大^[56]。

除了气孔参数和晶粒形貌, 晶界相含量也是影响 Si_3N_4 陶瓷力学性能的重要因素。添加不同烧结助剂含量的研究表明^[62], 在晶粒长径比和孔隙率相差不大的情况下, 添加质量分数 0.4% Y_2O_3 的样品弯曲强度(101 MPa)比不添加烧结助剂的样品(26 MPa)高 2.9 倍。这说明少量的晶界相能够非常有效地提升多孔 Si_3N_4 陶瓷的力学性能。根据晶界偏析理论, 晶界相中稀土金属原子会与 Si_3N_4 晶粒棱柱面的 N 原子键合, 使得晶界相与晶粒之间“脱粘”所需的应力增加, 从而提升材料的力学性能。

与常规烧结方法相比, 自蔓延反应温度场变化大, 反应过程迅速且不可控, 易引起材料缺陷, 降低材料可靠性。另外, Si 粉氮化的自蔓延反应是一个固-气反应体系, 块体内外的 N_2 气分压不可避免地存在差异, 这种差异也可能会引起材料不同区域之间的性能差异, 降低材料可靠性。因此, 为了使自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷真正具备应用前景, 中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[59]对材料的可靠性进行了全面的评估, 包括材料力学性能可靠性、相组成均匀性以及微观形貌均匀性。结果表明, 通过原料设计和工艺参数优化, 可以有效控制样品收缩, 保持材料的均匀性。图 5 所示为采用质量分数 35% 粒度为 4.1 μm 的 Si 粉, 65% 粒度为 22 μm β 相含量 57.7% 的 Si_3N_4 稀释剂以及 2% Y_2O_3 为原料, 200 MPa 冷等静压制成型并通过自蔓延反应合成样品不同区域的孔形貌和晶粒形貌^[59]。检测样品尺寸约为 40 mm×40 mm×10 mm, 从中切开对新鲜剖面进行检测, 可以看出, 样品具有均匀的孔形貌和晶粒形貌, 样品中心没有因为 N_2 气不足而影响其形貌。制备的样品具有 38.4% 的孔隙率和 259 MPa 的弯曲强度。

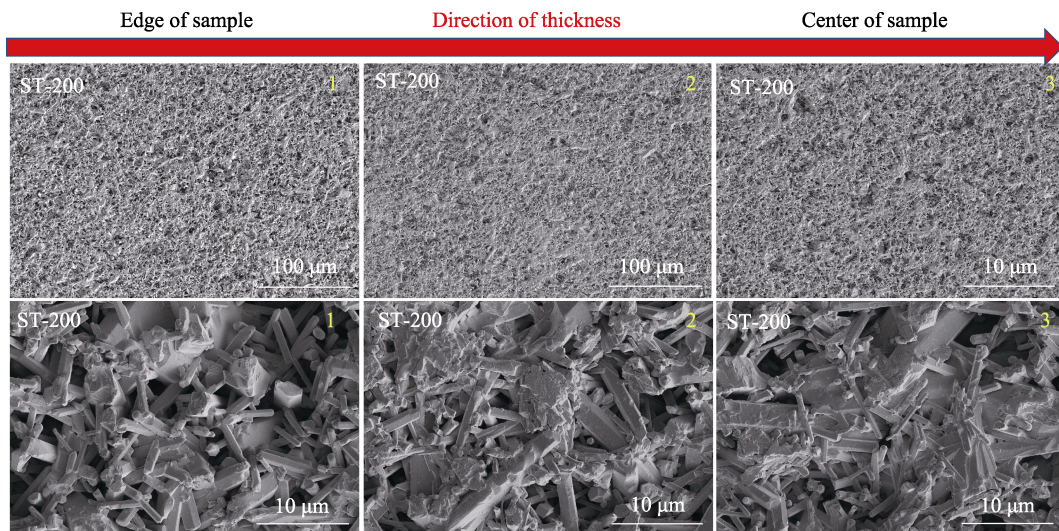


图 5 自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷不同区域显微结构^[59]

Fig. 5 Microstructures of different areas of the SHS-fabricated Si_3N_4 ceramics^[59]

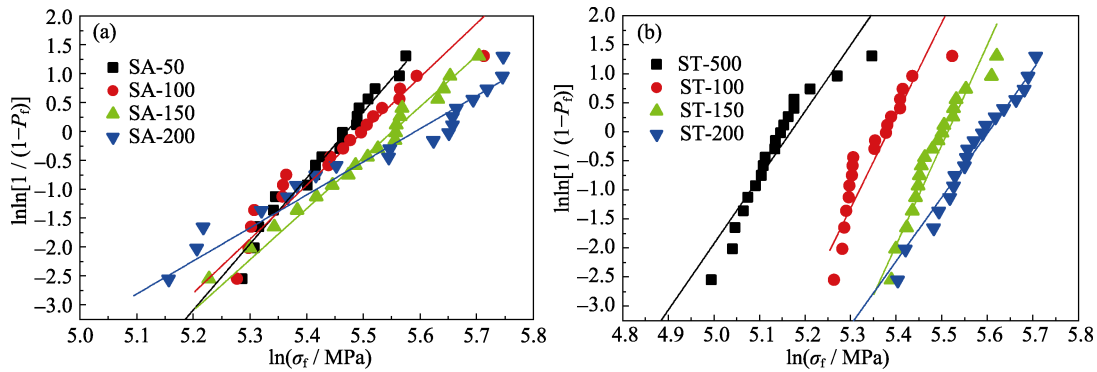


图 6 不同种类稀释剂和成型压力制备样品弯曲强度的韦伯分布拟合^[59]

Fig. 6 Weibull plots of flexural strength for samples prepared with different types of Si_3N_4 diluent and shaping pressures^[59]
(Sample ST uses Si_3N_4 diluent with coarse particle size and high β phase while sample SA uses Si_3N_4 diluent with fine particle size and high α phase, $-X$ represents the shaping pressure)

表 2 使用两种不同 Si_3N_4 稀释剂和不同成型压力制备样品的相关系数和 Weibull 模量^[59]

Table 2 Correlation coefficient and Weibull modulus of samples obtained with two different Si_3N_4 powders and varied shaping pressures^[59]

	SA-50	SA-100	SA-150	SA-200	ST-50	ST-100	ST-150	ST-200	Ref.[63-64]
R^2	0.99	0.96	0.99	0.97	0.96	0.90	0.96	0.99	—
m	11.4	9.3	8.8	5.7	11.4	16.0	17.2	11.0	10.6-20.9

为了研究自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的均匀性及其对弯曲强度的影响, 对使用不同 Si_3N_4 粉体和不同成型压力制备的样品弯曲强度进行韦伯分布拟合, 拟合结果如图 6 所示。表 2 列出了拟合参数, 所有样品的相关系数(R^2)均大于或等于 0.90。随着成型压力增大, 样品 SA 的韦伯模量(m)从 11.4 降低至 5.7, 表明材料可靠性逐渐恶化, 这主要是因为液相收缩导致材料微观形貌不均匀。对于 ST 样品, 由于其具有均匀且细长的微观形貌, 韦伯模量可达到 11.0~17.2, 与常规法烧结多孔 Si_3N_4 陶瓷相当^[63-64], 说明样品具有优异的可靠性。

为了比较各种烧结方法的优劣, 不同烧结方法制备 Si_3N_4 陶瓷力学性能与孔隙率的关系总结如图 7 所示。显然, 以富 α 相 Si_3N_4 作为原料的烧结 Si_3N_4 陶瓷(SSN)具有最优异的力学性能, 以 Si 粉为原料反应烧结-重烧结 Si_3N_4 陶瓷(SRBSN)次之, 这主要归因于烧结 Si_3N_4 陶瓷具有高长径比晶粒相互搭接的微观形貌^[65]。自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷(SHS)的力学性能比同样以 Si 粉为原料反应烧结-重烧结 Si_3N_4 陶瓷(SRBSN)稍低, 但相差不大, 这是自蔓延反应特点决定的, 其反应迅速, 反应过程温度梯度大, 材料残余应力较高。碳热还原烧结 Si_3N_4 陶瓷(CRS)力学性能最差, 主要是由于其反应过程复杂, 副产物多, 晶粒形貌难以控制。总体来讲, 自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的力学性能与常规方法制备的相当, 可靠性良好, 而其制备成本显著低于常规烧结方法,

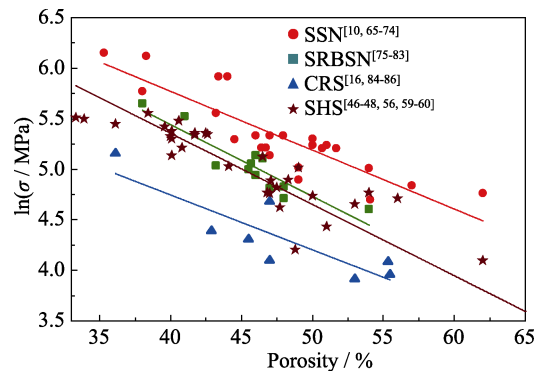


图 7 不同烧结方法制备 Si_3N_4 陶瓷的弯曲强度与孔隙率之间的关系

Fig. 7 Relationship between flexural strength and porosity of ceramics prepared by different methods

SSN represents sintering Si_3N_4 by pressureless or gas pressure sintering^[10,65-74], SRBSN represents sintering reaction-bonded Si_3N_4 ^[75-83], CRS represents Si_3N_4 fabricated by carbothermal reduction sintering^[16,84-86], SHS represents Si_3N_4 fabricated by self-propagating high temperature synthesis^[46-48,56,59-60]

具有广泛的应用前景, 特别是受成本因素严格限制的民用领域。

3 高温后处理优化自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的高温力学性能

Si_3N_4 陶瓷液相烧结的特点决定了其高温力学性能不够理想, 这是因为液相在冷却时不可避免会形成非晶晶界相, 而非晶晶界相在高温下会软化,

降低材料的高温力学性能^[87]。因此,调控晶界相是提高 Si_3N_4 陶瓷高温力学性能的关键^[88-89]。

区别于常规烧结方法, Si 粉自蔓延反应迅速,降温也很快,晶界相难以结晶。中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[56,62]系统研究了不同稀土金属氧化物助剂对自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷高温力学性能的影响,并提出了高温后处理结晶晶界相的优化策略。图 8 为不同烧结助剂制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷的室温和高温弯曲强度,烧结助剂为 Y_2O_3 以及位于镧系金属头部、中部和尾部的 La_2O_3 、 Sm_2O_3 和 Lu_2O_3 。 La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Y_2O_3 、 Lu_2O_3 中稀土金属离子半径依次减小,制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷室温强度相差不大,但 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温弯曲强度波动较大。 La_2O_3 掺杂 Si_3N_4 陶瓷的高温弯曲强度最低,为 41 MPa ,仅为室温弯曲强度的 20.4% 。随着烧结助剂中金属离子半径减小,样品的高温弯曲强度显著提高。以 Lu_2O_3 为烧结助剂时,多孔 Si_3N_4 陶瓷的高温弯曲强度达到 119 MPa ,相对于室温弯曲强度保持率为 65.0% 。结合材料高温下断裂应力-应变曲线(图 9)可知:随

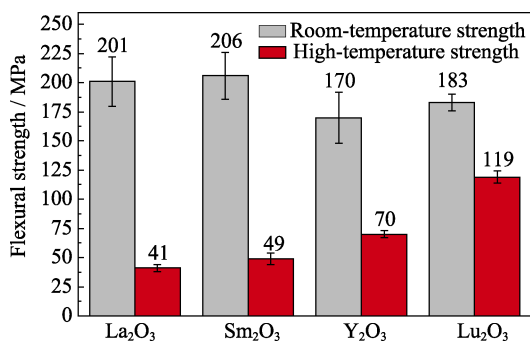


图 8 不同烧结助剂制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷的室温和高温弯曲强度^[56]

Fig. 8 Room-temperature and high-temperature flexural strength of the fabricated porous Si_3N_4 ceramics with different sintering additives^[56]

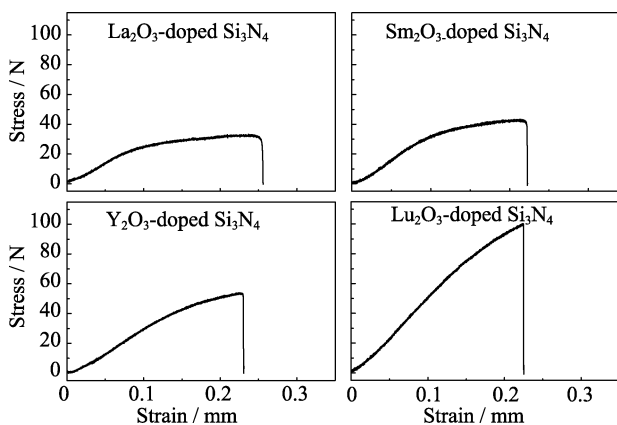


图 9 不同烧结助剂制备的多孔 Si_3N_4 陶瓷在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下断裂时的应力-应变曲线^[56]

Fig. 9 Stress-strain curves of the obtained porous Si_3N_4 ceramics during fracture at $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ^[56]

着稀土金属离子半径减小,所形成晶界相的软化温度逐渐升高,材料抗蠕变性能明显改善,高温弯曲强度逐渐升高。

尽管选用离子半径较小的烧结助剂可以在一定程度上提升自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的抗蠕变性能,但其高温力学保持率仍然不够理想。为了进一步提升自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷的高温力学性能,采用高温后处理结晶晶界相的策略^[56]。对自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷进行 $1300\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$ 高温后处理,后处理的 XRD 图谱和透射电镜微区衍射结果表明样品的晶界玻璃相成功结晶。高温后处理样品在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温弯曲强度保持率升至 $75\%\sim 91\%$,相对于未处理前的 $20.4\%\sim 65.0\%$ 有了显著提升。

4 微量烧结助剂制备多孔 Si_3N_4 陶瓷及其高温力学性能

虽然高温后处理能够显著提升自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的高温抗蠕变性能和高温力学性能,但是考虑到高温后处理的能耗与时间,自蔓延合成法的成本优势就无法很好体现出来,因此研究学者希望找到一种更经济有效的方法来实现自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷优异的高温力学性能。添加微量烧结助剂降低材料中晶界玻璃相的含量成为一种极具潜力的备选方案。但是采用常规法烧结无法实现 Si_3N_4 晶粒的良好发育,主要原因是 Si_3N_4 陶瓷烧结活性较低,微量烧结助剂无法形成足够的液相来促进晶粒发育。而 Si_3N_4 在常压下分解温度较低(约为 $1880\text{ }^\circ\text{C}$ ^[90]),因此也很难通过提高烧结温度来促进晶粒发育。而自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷在高压 N_2 气中进行,可以通过调控反应温度来促进晶粒发育。中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[62]研究了不同含量烧结助剂对自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷的影响。图 10 为采用不同含量 Y_2O_3 作为烧结助剂制备多孔 Si_3N_4 陶瓷的微观形貌。结果表明,未加任何烧结助剂的样品晶粒长径比只有 2.54 ,而添加质量分数 0.4% 的 Y_2O_3 后,制备样品晶粒长径比达到 4.03 ,相比于不添加任何烧结助剂得到非常显著的提升。 0.4% 的 Y_2O_3 用量也是所有文献报道中最低的烧结助剂添加量。当 Y_2O_3 含量增大至 1.6% ,晶粒长径比提升至 5.49 ,但提升幅度不大。这说明通过充分利用自蔓延反应的高温、高压条件作为驱动力,添加微量烧结助剂可以实现 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的良好发育。

图 11 为采用不同含量 Y_2O_3 作为烧结助剂自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷在室温和 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温力学性

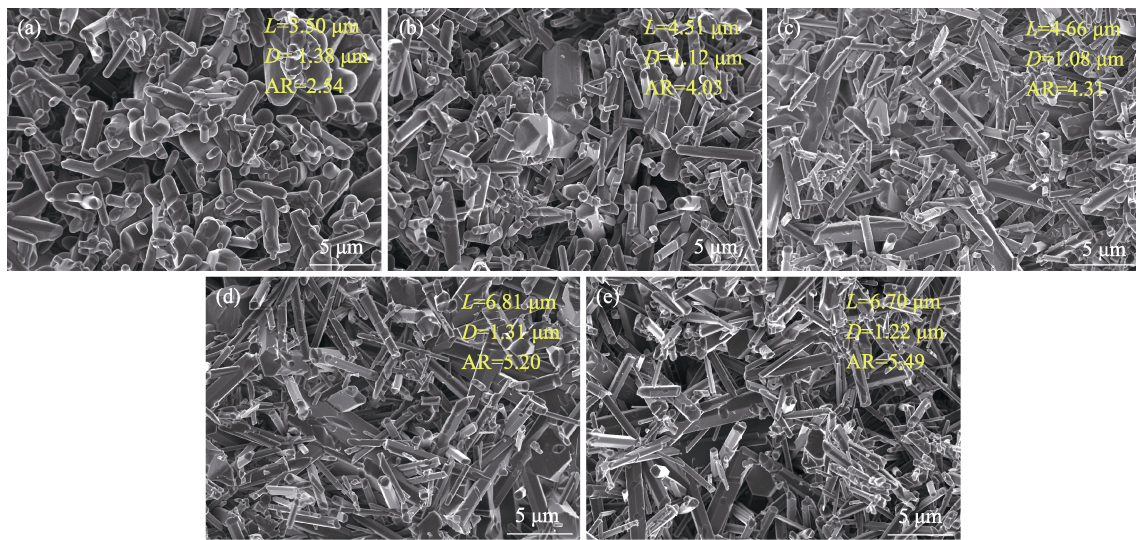


图 10 采用不同质量分数 Y_2O_3 作为烧结助剂自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷的显微结构和平均晶粒尺寸^[62]
 Fig. 10 Microstructures and average grain sizes of the SHS-fabricated Si_3N_4 ceramics prepared with different Y_2O_3 mass content as sintering additive^[62]
 (a) 0; (b) 0.4%; (c) 0.8%; (d) 1.2%; (e) 1.6%. L, D, AR represent average grain length, average grain diameter and average aspect ratio respectively

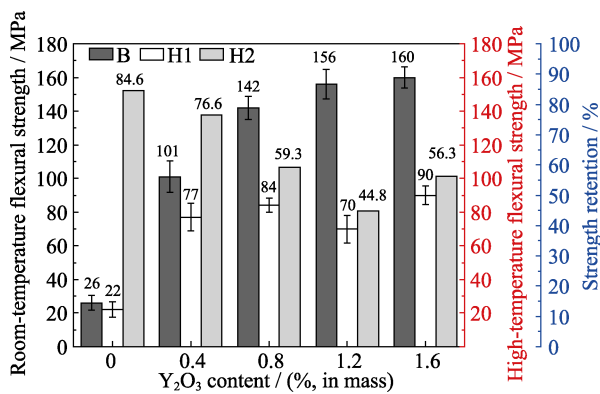


图 11 多孔 Si_3N_4 陶瓷室温和高温弯曲强度与烧结助剂添加量的关系^[62]
 Fig. 11 Room-temperature and high-temperature flexural strength of the fabricated porous Si_3N_4 ceramics as function of sintering additives addition^[62]

能。当未添加任何烧结助剂时, 所制得多孔 Si_3N_4 陶瓷的室温弯曲强度只有 26 MPa (孔隙率为 49.5%); 而添加质量分数 0.4% 的 Y_2O_3 后, 室温弯曲强度达到了 101 MPa (孔隙率为 48.7%)。这说明添加微量烧结助剂能够赋予材料良好的力学性能。原因在于: 一方面, 添加微量烧结助剂促进 Si_3N_4 晶粒的发育, 提高晶粒长径比, 从而有利于裂纹的偏转和桥接; 另一方面, 烧结助剂形成的晶界相中的 Y 可与 Si_3N_4 晶粒中 N 形成牢固的化学键^[42-43], 使得晶粒之间的“脱粘”更困难。随着烧结助剂添加量提升至 1.6%, 室温弯曲强度提升至 160 MPa。样品在 1400 °C 下高温弯曲强度和相对室温强度的保持率随烧结助剂含量的变化更加明显。未添加烧结助剂的样品高温弯

曲强度保持率最高, 但是其室温强度太低, 导致高温弯曲强度也很低。当烧结助剂添加量为 0.4% 时, 样品高温弯曲强度为 77 MPa, 相对室温弯曲强度保持率达 76.6%, 这主要是因为微量烧结助剂添加所形成的晶界玻璃相很少。随着烧结助剂含量进一步升高, 材料高温弯曲强度保持率逐渐降低, 当烧结助剂添加量为 1.6% 时, 高温弯曲强度保持率下降至 56.3%, 这主要归因于逐渐增大的晶界玻璃相含量。总的来说, 在添加微量烧结助剂的情况下 (0.4%), 利用自蔓延反应的高温、高压作为烧结驱动力, 可以制备高长径比、力学性能优异的多孔 Si_3N_4 陶瓷, 由于微量烧结助剂形成的晶界玻璃相很少, 其在高温下 (1400 °C) 的强度保持率也较高。

5 总结与展望

自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷是利用 Si 粉氮化的剧烈放热原位完成 Si_3N_4 陶瓷的烧结, 本文对其研究进展进行了系统的总结, 详细综述了原料粉体以及工艺参数对自蔓延反应制备样品相组成、微观结构和力学性能的影响, 阐述了自蔓延反应机理。此外, 结合自蔓延反应的特征, 本文还综述了自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷中晶界相的特性及其与高温力学性能的关系。

总体来说, 相对于自蔓延合成 Si_3N_4 粉体和晶须, 自蔓延合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的研究才刚刚起步。以中国科学院上海硅酸盐研究所团队为主力对自蔓延法制备多孔 Si_3N_4 陶瓷的引发、微观形貌控制、

力学性能调控以及高温力学性能优化进行了初步探索。但距离工业化生产还很远,需要更多的科研人员进行更加细致的研究。未来的发展方向主要有:

1)对反应动力学进行系统的研究。目前,对于自蔓延高温合成多孔 Si_3N_4 陶瓷的研究主要集中在原料设计与工艺优化,通过烧结体的性能反馈来推断反应机理;而对于该自蔓延反应的具体反应模型没有详细的研究。因此,在现有研究基础之上,未来应聚焦于该反应的模拟仿真,进一步揭示其反应动力学过程,为自蔓延法制备多孔 Si_3N_4 陶瓷奠定更加坚实的理论基础。

2)自蔓延反应制备大尺寸样品。目前,尽管对高温自蔓延合成样品的均匀性以及力学性能可靠性有详细的研究,但样品尺寸较小(39 mm×39 mm×10 mm)。为推动自蔓延合成 Si_3N_4 陶瓷的实际应用,未来应聚焦于其制备大尺寸样品的可行性以及所制备样品综合性能的研究。

3)副产物-埋粉的调控和回收利用。自蔓延直接合成多孔 Si_3N_4 陶瓷需要埋粉的包埋,反应后的埋粉为富 β 相 Si_3N_4 粉体。由于 β - Si_3N_4 粉体利用价值不高,一方面应尽量降低埋粉使用量,另一方面应该做好埋粉的高效回收。

4)自蔓延合成法制备 β - Si_3N_4 固溶体- β -SiAlON 陶瓷及其性能研究。相对于 β - Si_3N_4 陶瓷, β -SiAlON 陶瓷由于引入 Al、O 原子具有更低的热导率和更优异的抗氧化性能,在导弹天线罩以及高温过滤等领域具有广泛的应用前景。其常规烧结方法具有与 β - Si_3N_4 陶瓷相似的烧结温度高、耗时长、成本高等特点。因此,未来应通过原料设计和工艺参数优化,探索自蔓延合成高性能 β -SiAlON 多孔陶瓷的可行性并优化烧结体综合性能。

参考文献:

- [1] WANG W D, YAO D X, CHEN H B, *et al.* ZrSi₂-MgO as novel additives for high thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**(3): 2090–2100.
- [2] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Effect of *in-situ* formed Y₂O₃ by metal hydride reduction reaction on thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, **40**(15): 5316–5323.
- [3] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Effect of the binary nonoxide additives on the densification behavior and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**(10): 5891–5899.
- [4] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Novel silicothermic reduction method to obtain Si_3N_4 ceramics with enhanced thermal conductivity and fracture toughness. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, **41**(2): 1735–1738.
- [5] BECHER P F, PAINTER G S, SHIBATA N, *et al.* Effects of rare-earth (RE) intergranular adsorption on the phase transformation, microstructure evolution, and mechanical properties in silicon nitride with RE₂O₃ + MgO additives: RE=La, Gd, and Lu. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(7): 2328–2336.
- [6] TATARKO P, KAŠIAROVA M, DUSZA J, *et al.* Influence of rare-earth oxide additives on the oxidation resistance of Si_3N_4 -SiC nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(12): 2259–2268.
- [7] ROUXEL T, SANGLEBOEUF J C, HUGER M, *et al.* Temperature dependence of Young's modulus in Si_3N_4 -based ceramics: roles of sintering additives and of SiC-particle content. *Acta Mater.*, 2002, **50**(7): 1669–1682.
- [8] LI X Q, YAO D X, ZUO K H, *et al.* Fabrication, microstructural characterization and gas permeability behavior of porous silicon nitride ceramics with controllable pore structures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, **39**(9): 2855–2861.
- [9] LI X Q, YAO D X, ZUO K H, *et al.* Microstructure and gas permeation performance of porous silicon nitride ceramics with unidirectionally aligned channels. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**(11): 6565–6574.
- [10] XIA Y F, ZENG Y P, JIANG D L. Mechanical and dielectric properties of porous Si_3N_4 ceramics using PMMA as pore former. *Ceram. Int.*, 2011, **37**(8): 3775–3779.
- [11] PRADEILLES N, RECORD M C, GRANIER D, *et al.* Synthesis of β -SiAlON: a combined method using Sol-Gel and SHS processes. *Ceram. Int.*, 2008, **34**(5): 1189–1194.
- [12] JENNINGS H M, RICHMAN M H. Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon-nitride. *J. Mater. Sci.*, 1976, **11**(11): 2087–2098.
- [13] ZIEGLER G, HEINRICH J, WOTTING G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon-nitride. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**(9): 3041–3086.
- [14] MATSUNAGA C, ZHOU Y, KUSANO D, *et al.* Nitridation behavior of silicon powder compacts of various thicknesses with Y₂O₃ and MgO as sintering additives. *Int. J. Appl. Ceram.*, 2017, **14**(6): 1157–1163.
- [15] SHAN S Y, YANG J F, GAO J Q, *et al.* Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(9): 2594–2596.
- [16] YANG J F, SHAN S Y, JANSSEN R, *et al.* Synthesis of fibrous β - Si_3N_4 structured porous ceramics using carbothermal nitridation of silica. *Acta Mater.*, 2005, **53**(10): 2981–2990.
- [17] ZHI Q, WANG B, ZHAO S, *et al.* Synthesis and mechanical properties of highly porous ultrafine-grain Si_3N_4 ceramics via carbothermal reduction-nitridation combined with liquid phase sintering. *Ceram. Int.*, 2019, **45**(17): 21359–21364.
- [18] MUNIR Z A, HOLT J B. The combustion synthesis of refractory nitrides. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**(2): 710–714.
- [19] ZAKI Z, MOSTAFA N, AHMED Y, *et al.* Processing of high-density magnesia spinel electro-conducting ceramic composite and its oxidation at 1400 °C. *Int. J. Appl. Ceram.*, 2016, **13**(4): 662–669.
- [20] ADACHI S, WADA T, MIHARA T, *et al.* High-pressure self-combustion sintering of alumina titanium carbide ceramic composite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73**(5): 1451–1452.
- [21] BHAUMIK S K, DIVAKAR C, SINGH A K, *et al.* Synthesis and sintering of TiB₂ and TiB₂-TiC composite under high pressure. *Mater. Sci. Eng., A*, 2000, **279**(1/2): 275–281.
- [22] BHAUMIK S K, DIVAKAR C, DEVI S U, *et al.* Synthesis and sintering of SiC under high pressure and high temperature. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(3): 906–911.
- [23] 梁宝岩, 张艳丽, 张旺玺, 等. Ti/Al/TiN 体系自蔓延高温合成钛铝氮复合粉体材料. *粉末冶金材料科学与工程*, 2014, **105**(4): 417–420.
- [24] CINCOTTI A, LICHERI R, LOCCI A M, *et al.* A review on combustion synthesis of novel materials: recent experimental and modeling results. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2003, **78**(2/3): 122–127.
- [25] TIAN Z B, ZHANG J, SUN S Y, *et al.* Combustion synthesis of α - Si_3N_4 with the addition of NH₄Cl. *Ceram. Int.*, 2018, **44**(16): 20591–20594.
- [26] GE Y Y, SUN S Y, WANG Q, *et al.* Effect of Fe-contained species on the preparation of α - Si_3N_4 fibers in combustion synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2016, **99**(4): 1464–1471.
- [27] WU X M, LIU G H, LI J Q, *et al.* Combustion synthesis of ZrN and AlN using Si_3N_4 and BN as solid nitrogen sources. *Ceram. Int.*, 2018, **44**(10): 11914–11917.
- [28] HIRANAKA A, YI X, SAITO G, *et al.* Effects of Al particle size

- and nitrogen pressure on AlN combustion synthesis. *Ceram. Int.*, 2017, **43**(13): 9872–9876.
- [29] SHAHIEN M, RADWAN M, KIRIHARA S, *et al.* Combustion synthesis of single-phase β -SiAlONs ($z=2-4$). *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(9): 1925–1930.
- [30] WANG Q, GE Y Y, CHEN Y, *et al.* SHS of Eu^{2+} -doped β -SiAlON phosphors: impacts of N_2 pressure and Si particle size. *Ceram. Int.*, 2017, **43**(5): 4456–4461.
- [31] XU J K, HU Z L, HAN Y, *et al.* Combustion synthesis of MgSiN_2 powders and Si_3N_4 - MgSiN_2 composite powders: effects of processing parameters. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**(1): 122–135.
- [32] CUI W, ZHU Y, GE Y Y, *et al.* Effects of nitrogen pressure and diluent content on the morphology of gel-cast-foam-assisted combustion synthesis of elongated β - Si_3N_4 particles. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(8): 12553–12560.
- [33] CANO I G, BOROVINSKAYA I P, RODRIGUEZ M A, *et al.* Effect of dilution and porosity on self-propagating high-temperature synthesis of silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(9): 2209–2211.
- [34] YANG J H, HAN L S, CHEN Y X, *et al.* Effects of pelletization of reactants and diluents on the combustion synthesis of Si_3N_4 powder. *J. Alloys Compd.*, 2012, **511**(1): 81–84.
- [35] WON H I, WON C W, NERSISYAN H H, *et al.* Salt-assisted combustion synthesis of silicon nitride with high α -phase content. *J. Alloys Compd.*, 2010, **496**(1/2): 656–659.
- [36] CHEN Y X, LI J T, DU J S. Cost effective combustion synthesis of silicon nitride. *Mater. Res. Bull.*, 2008, **43**(6): 1598–1606.
- [37] CANO I G, BAELO S P, RODRIGUEZ M A, *et al.* Self-propagating high temperature-synthesis of Si_3N_4 : role of ammonium salt addition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**(3): 291–295.
- [38] CHEN D Y, ZHANG B L, ZHUANG H R, *et al.* Synthesis of β - Si_3N_4 whiskers by SHS. *Mater. Res. Bull.*, 2002, **37**(8): 1481–1485.
- [39] PENG G H, JIANG G J, ZHUANG H R, *et al.* Fabrication of β - Si_3N_4 whiskers by combustion synthesis with MgSiN_2 as additives. *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**(12): 2139–2143.
- [40] GERMAN R, SURI P, PARK S, Review: liquid phase sintering. *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**(1): 1–39.
- [41] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: the engineering material of the future. *J. Mater. Sci.*, 2011, **47**(2): 535–552.
- [42] ZIEGLER A, IDROBO J C, CINIBULK M K, *et al.* Interface structure and atomic bonding characteristics in silicon nitride ceramics. *Science*, 2004, **306**(5702): 1768–1770.
- [43] SHIBATA N, PENNYCOOK S J, GOSNELL T R, *et al.* Observation of rare-earth segregation in silicon nitride ceramics at subnanometre dimensions. *Nature*, 2004, **428**(6984): 730–733.
- [44] CHEN D, ZHANG B, ZHUANG H, *et al.* Combustion synthesis of network silicon nitride porous ceramics. *Ceram. Int.*, 2003, **29**(4): 363–364.
- [45] LI W K, CHEN D Y, ZHANG B L, *et al.* Effect of rare-earth oxide additives on the morphology of combustion synthesized rod-like β - Si_3N_4 crystals. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(17/18): 2322–2325.
- [46] ZHANG Y, YAO D, ZUO K, *et al.* Effects of N_2 pressure and Si particle size on mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics prepared via SHS. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, **40**(13): 4454–4461.
- [47] ZHANG Y, YAO D, ZUO K, *et al.* Fabrication and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics prepared via SHS. *Ceram. Int.*, 2019, **45**(12): 14867–14872.
- [48] WANG L, HE G, YANG Z, *et al.* Combustion synthesis of high flexural strength, low linear shrinkage and machinable porous β - Si_3N_4 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, **41**(4): 2395–2399.
- [49] CAO Y G, EG C C, ZHOU Z J, *et al.* Combustion synthesis of α - Si_3N_4 whiskers. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(3): 876–880.
- [50] WAKIHARA T, YABUKI H, TATAMI J, *et al.* In situ measurement of shrinkage during postreaction sintering of reaction-bonded silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(10): 3413–3415.
- [51] WANG C, QIAO R Q, CHEN L J. Fabrication and erosion resistance of dense α - Si_3N_4 /SiAlON coating on porous Si_3N_4 ceramic. *RSC Adv.*, 2016, **6**(68): 63801–63808.
- [52] LEE J S, MUN J H, HAN B D, *et al.* Effect of raw-Si particle size on the properties of sintered reaction-bonded silicon nitride. *Ceram. Int.*, 2004, **30**(6): 965–976.
- [53] KRAMER M, HOFFMANN M J, PETZOW G. Grain-growth studies of silicon-nitride dispersed in an oxynitride glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**(11): 2778–2784.
- [54] CHEN S L, WANG L, HE G, *et al.* Microstructure and properties of porous Si_3N_4 ceramics by gelcasting-self-propagating high-temperature synthesis (SHS). *J. Adv. Ceram.*, 2021, **11**: 172–183.
- [55] ZHANG Y, YAO D, ZUO K, *et al.* A novel route for the fabrication of porous Si_3N_4 ceramics with unidirectionally aligned channels. *Mater. Lett.*, 2020, **276**: 128246.
- [56] ZHANG Y, YAO D, ZUO K, *et al.* Effects of different types of sintering additives and post-heat treatment (PHT) on the mechanical properties of SHS-fabricated Si_3N_4 ceramics. *Ceram. Int.*, 2021, **47**(16): 22461–22467.
- [57] GRIFFITH A A. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos. Trans. Royal Soc.*, 1920, **221**: 163–198.
- [58] DING H, HU Y, LI X, *et al.* Microstructure, mechanical properties and sintering mechanism of pressureless-sintered porous Si_3N_4 ceramics with YbF_3 - MgF_2 composite sintering aids. *Ceram. Int.*, 2020, **46**(2): 2558–2564.
- [59] ZHANG Y, YAO D, ZUO K, *et al.* Self-propagating high temperature synthesis (SHS) of porous Si_3N_4 -based ceramics with considerable dimensions and study on mechanical properties and oxidation behavior. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, **41**(8): 4452–4461.
- [60] HU Y, ZUO K, XIA Y, *et al.* Microstructure and permeability of porous Si_3N_4 supports prepared via SHS. *Ceram. Int.*, 2021, **47**(2): 1571–1577.
- [61] KAWAI C. Effect of grain size distribution on the strength of porous Si_3N_4 ceramics composed of elongated β - Si_3N_4 grains. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(23): 5713–5717.
- [62] ZHANG Y, YU X, GU H, *et al.* Microstructure evolution and high-temperature mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics prepared by SHS with a small amount of Y_2O_3 addition. *Ceram. Int.*, 2021, **47**(4): 5656–5662.
- [63] YU F L, WANG H R, YANG J F, *et al.* Effects of organic additives on microstructure and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics. *Bull. Mater. Sci.*, 2010, **33**(3): 285–291.
- [64] KALEMTAS A, TOPATES G, OZCOBAN H, *et al.* Mechanical characterization of highly porous β - Si_3N_4 ceramics fabricated via partial sintering & starch addition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, **33**(9): 1507–1515.
- [65] KAWAI C, YAMAKAWA A. Effect of porosity and microstructure on the strength of Si_3N_4 : designed microstructure for high strength, high thermal shock resistance, and facile machining. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(10): 2705–2708.
- [66] YANG J F, DENG Z Y, OHJI T. Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb_2O_3 as sintering additive. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**(2): 371–378.
- [67] YIN X W, LI X M, ZHANG L T, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Lu_2O_3 -doped porous silicon nitride ceramics using phenolic resin as pore-forming agent. *Int. J. Appl. Ceram.*, 2010, **7**(3): 391–399.
- [68] LI X M, YIN X W, ZHANG L T, *et al.* Microstructure and properties of porous Si_3N_4 ceramics with a dense surface. *Int. J. Appl. Ceram.*, 2011, **8**(3): 627–636.
- [69] YUE J S, DONG B C, WANG H J. Porous Si_3N_4 fabricated by phase separation method using benzoic acid as pore-forming agent. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(7): 1989–1991.
- [70] DING H H, ZHAO Z H, 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. Hard. Met.*, 2019, **78**: 131–137.
- [71] JIANG G P, YANG J F, GAO J Q, *et al.* Porous silicon nitride ceramics prepared by extrusion using starch as binder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(11): 3510–3516.
- [72] LIU X H, HUANG Z Y, GE Q M, *et al.* Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ as sintering additive. *J. Eur. Ceram.*

- Soc., 2005, **25(14)**: 3353–3359.
- [73] YANG J, YANG J F, SHAN S Y, *et al.* Effect of sintering additives on microstructure and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(12)**: 3843–3845.
- [74] FAN L, ZHOU M, WANG H J, *et al.* Low-temperature preparation of β - Si_3N_4 porous ceramics with a small amount of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97(5)**: 1371–1374.
- [75] YAO D, CHEN H, ZUO K H, *et al.* High temperature mechanical properties of porous Si_3N_4 prepared via SRBSN. *Ceram. Int.*, 2018, **44(11)**: 11966–11971.
- [76] YAO D X, XIA Y F, ZENG Y P, *et al.* Porous Si_3N_4 ceramics prepared via slip casting of Si and reaction bonded silicon nitride. *Ceram. Int.*, 2011, **37(8)**: 3071–3076.
- [77] YAO D X, XIA Y F, ZUO K H, *et al.* The effect of fabrication parameters on the mechanical properties of sintered reaction bonded porous Si_3N_4 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34(15)**: 3461–3467.
- [78] YAO D X, ZENG Y P. High flexural strength porous silicon nitride prepared via nitridation of silicon powder. *J. Inorg. Mater.*, 2011, **26(4)**: 422–426.
- [79] YAO D X, ZENG Y P, ZUO K H, *et al.* The effects of BN addition on the mechanical properties of porous $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ceramics prepared via nitridation of silicon powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94(3)**: 666–670.
- [80] YAO D X, ZENG Y P, ZUO K H, *et al.* Porous Si_3N_4 ceramics prepared via nitridation of Si powder with Si_3N_4 Filler and postsintering. *Int. J. Appl. Ceram.*, 2012, **9(2)**: 239–245.
- [81] HU H L, YAO D X, XIA Y F, *et al.* Porous $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics prepared via nitridation of Si powder with SiC addition. *Int. J. Appl. Ceram.*, 2014, **11(5)**: 845–850.
- [82] HU H L, ZENG Y P, ZUO K H, *et al.* Synthesis of porous $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics with rapid nitridation of silicon. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, **35(14)**: 3781–3787.
- [83] HU H L, ZENG Y P, XIA Y F, *et al.* Rapid fabrication of porous $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ceramics via nitridation of silicon powder with ZrO_2 as catalyst. *Ceram. Int.*, 2014, **40(5)**: 7579–7582.
- [84] LU Y, YANG J F, LU W Z, *et al.* Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding. *Mater. Manuf. Processes*, 2011, **26(6)**: 855–861.
- [85] SHAN S Y, JIA Q M, JIANG L H, *et al.* Microstructure control and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics. *Ceram. Int.*, 2009, **35(8)**: 3371–3374.
- [86] SHAN S Y, YANG J F, GAO J Q, *et al.* Fabrication of porous silicon nitride with high porosity. *Key Eng. Mater.*, 2007, **336–338**: 1105–1108.
- [87] LU H H, HUANG J L. Effect of Y_2O_3 and Yb_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride. *Ceram. Int.*, 2001, **27(6)**: 621–628.
- [88] KLEMM H, PEZZOTTI G. Fracture toughness and time-dependent strength behavior of low-doped silicon nitrides for applications at 1400 °C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77(2)**: 553–561.
- [89] LANGE F F. High-temperature strength behavior of hot-pressed Si_3N_4 : evidence for subcritical crack growth. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1974, **57(2)**: 84–87.
- [90] RILEY F L. Silicon nitride and related materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(2)**: 245–265.

我与郭景坤先生

1994年我有幸考入中国科学院上海硅酸盐研究所攻读博士学位，师从郭景坤和江东亮两位先生。那个时期是先进结构陶瓷研究的春天，郭先生时任所长，工作日理万机，但先生还是尽量挤出时间与学生们探讨和分享他的学术见解和科研经验。我清晰地记得：郭先生指出结构陶瓷除了要考虑密度、晶界相、晶粒大小对力学性能的影响，还特别强调复相陶瓷由于陶瓷颗粒本征性能差异，晶粒之间以及晶粒与晶界之间存在应力，晶界应力的设计和调控也是改善陶瓷力学性能的手段之一。先生的思想使我深受启发，醍醐灌顶，拓展了我的科研思路。

2002年夏天，郭先生到德国马普金属所访问，当时我正好在粉末冶金实验室（PML）工作，有幸接待了先生一行。短短周末两天，先生分享了自己的科研经历以及为国家重大攻关项目忘我投入的点点滴滴，深深地感染了我；当时正值八月，先生临走时将朋友赠与的一罐清凉油转赠于我，还不忘叮嘱我不适时可擦拭太阳穴缓解酷暑，又深深地感动了我。



郭景坤先生八十华诞学术报告会
左：郭景坤先生 右：曾宇平

自古香江多人杰，郭先生自少年便立志攀登科学高峰，以国家民族为己任，不忘初心，砥砺前行。作为新中国培养的知识分子，先生始终以科技强国和国家利益为最高使命，潜心于材料科学研究，克服重重困难，最终圆满完成重大科研攻关项目，是自主创新、高水平科技自立自强的践行者，谱写了精彩的人生。后来郭先生不幸患病，他一直顽强地与病痛作斗争，在身体允许的情况下，经常参加各类学术活动和讨论，建言献策，甘为人梯，奖掖后学。

我们当以郭先生为楷模，学习他严于律己、宽厚待人、治学严谨、诲人不倦的精神，潜心科研，不断创新，并追随先生的脚步，勇攀科学高峰，为科技强国奉献自己的一份力量。

(曾宇平)