

气压烧结氮化硅陶瓷的研究与应用进展

杨亮亮¹, 谢志鹏^{1,2}, 李双², 宋明¹

(1.景德镇陶瓷学院, 江西 景德镇 333403; 2.清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:氮化硅陶瓷具有高强度高硬度、耐磨、耐腐蚀等优点, 是一种综合性能优异的结构材料。气压法烧结氮化硅能够提高烧结温度从而促进氮化硅陶瓷的致密化, 而且适于烧制异形件。因此, 是一种经济、实用的重要烧结技术。本文论述了氮化硅陶瓷气压烧结的基本原理、工艺要求及烧结过程, 在此基础上总结了气压烧结氮化硅陶瓷在陶瓷轴承、航空航天等领域的应用。

关键词:氮化硅; 气压烧结; 烧结助剂; 二步烧结法

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2014)05-0457-08

Progress in Research and Application of Gas-Pressure-Sintered Silicon Nitride Ceramics

YANG Liangliang¹, XIE Zhipeng^{1,2}, LI Shuang², SONG Ming¹

(1. Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing, Department of Materials, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Silicon nitride is an attractive structural material with high strength, high hardness, excellent wear and corrosion resistance. The gas pressure sintering method for silicon nitride ceramics can increase the sintering temperature and thus promote the densification; also it is suitable for the specimens with complicated shapes. Thus, the gas pressing sintering method is an economical and practical method for preparing silicon nitride ceramics. This paper reviewed the fundamental principle and technical procedures of gas pressure sintering. Then, the application of silicon nitride in the bearing, aerospace and other fields was summarized.

Key words: silicon nitride; gas pressure sintering; sintering aids; two-step sintering method

0 引言

Si₃N₄是一种重要的结构陶瓷材料, 具有高强度、高硬度、耐磨损、抗腐蚀以及高热导等独特的优异性能, 在国防、能源、航空航天、机械、石化、冶金、电子等领域有着广泛的应用。但Si₃N₄是强共价键化合物, 其扩散系数低、引起致密化的体积扩散及晶界扩散速度小、烧结驱动力小, 因此难以实现烧结致密化。要制备高强度、高密度氮化硅陶瓷, 通常采用MgO, Y₂O₃, Al₂O₃, La₂O₃等作为助烧剂, 助烧剂在高温下形成液相促进氮化硅的溶解、析出从而实现氮化硅的烧结。但Si₃N₄的烧结存在致密化和热分解这一矛盾, Si₃N₄在高温环境下易升华分解, 常压烧结须采用埋粉方法烧

结, 温度一般控制在1750℃以下, 而且需要添加大量助烧剂以形成液相烧结, 但冷却后形成的晶界玻璃相使材料的高温性能劣化^[1]。因此, 工业上为了获得致密的氮化硅烧结体, 人们更青睐于气压烧结法。气压烧结是指提高氮气压力(一般是1~10 MPa), 抑制Si₃N₄的热分解以提高烧结温度(1800~1900℃), 便于形成耐火度高的晶间玻璃相等, 从而制备性能更优的Si₃N₄陶瓷。

1 气压烧结简述

气压烧结(Gas Pressure Sintering, 简称为GPS)是指将陶瓷素坯在高温烧结过程中, 施加一定的气体压力, 通常为N₂气, 压力范围在1~10 MPa, 以

收稿日期: 2014-05-27。 修订日期: 2014-06-18。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(编号: 51232004)。

通信联系人: 谢志鹏(1957-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2014-05-27.

Revised date: 2014-06-18.

Correspondent author: XIE Zhipeng(1957-), male, Ph.D, Professor.

E-mail: xzp@mails.tsinghua.edu.cn

便抑制在高温下陶瓷材料的分解和失重,从而可提高烧结温度,进一步促进材料的致密化,获得高密度的陶瓷制品。1976年,日本的M.MITOMO^[2]最早报道了采用气压烧结方法进行 Si_3N_4 陶瓷烧结的研究。结果表明,提高 N_2 压力同时采用埋粉技术,可以获得最佳的烧结结果。随后发展了二步及多步气压烧结法,在2–8 MPa氮气压力和1800–2000 °C的高温下成功地烧结了氮化硅陶瓷涡轮增压器转子,其Weibull模数达到16。近三十年来,气压烧结工艺在日本、美国、德国、英国和中国等国家都得到较为广泛的研究,烧结材料的范围也不断扩大,在实际应用上也取得了很大进展,现已成为高性能陶瓷材料一种重要烧结技术。

气压烧结过程中,施加的气体压力主要是抑制 Si_3N_4 或其它氮化物类高温材料的热分解。因为 Si_3N_4 在0.1 MPa的 N_2 压力下(即常压),在1750 °C以上就开始产生分解,这在很大程度上限制了高熔点烧结助剂的使用。当 N_2 压力提高时(1–10 MPa), Si_3N_4 的分解温度可提高到2100–2390 °C^[3],显然这对烧结助剂和烧结温度的选择都是极其有利的。气压烧结工艺最大的优势是可以以较低的成本制备性能较好,形状复杂的产品,并实现批量化生产。比如 Si_3N_4 陶瓷轴承球的制备现主要采用气压烧结技术。而热压烧结通常只能生产简单形状的产品,热等静压烧结虽然可制备复杂形状陶瓷部件,而且效果好,但其设备昂贵,使用和维护的费用也很高。因此许多高性能 Si_3N_4 陶瓷制品采用气压烧结是非常经济和有效的。气压烧结工艺可制备助烧剂含量低、晶界玻璃相少、高温性能良好的 Si_3N_4 陶瓷材料。

2 气压烧结的工艺与原理

2.1 Si_3N_4 粉末的基本要求

氮化硅是强共价键化合物,其自扩散系数很小,产生致密化的体积扩散及晶界扩散速率也很小。同时它的晶界能 γ_{gb} 与粉末表面能 γ_{sn} 的比值比离子键化合物和金属要大得多,使得烧结驱动力 Δv 较小。所以气压烧结致密氮化硅,对原料粉末有一定的要求^[4]。

2.1.1 亚微米级超细粉

Si_3N_4 粉末初始粒径应为亚微米级0.5 μm 左右,比表面积10 m^2/g 左右,粉末颗粒具有“自形”晶和良好烧结活性。例如采用硅亚胺热解所得的 Si_3N_4 细粉,这类粉末表面能高、团聚少、烧结过程驱动力大^[5–7]。

2.1.2 高 α 相含量

通常认为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 属低温稳定晶型, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 是高温稳定晶型。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变属结构重建型,大约在1420 °C。这类相变通常是在与高温液相接触时发生,不稳定的具有较大溶解度的 α 相溶解,然后析出溶解度低、较稳定的 β 相。这是一个高温转变不可逆过程^[8,9]。长柱状(或称针状) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶相可明显提高 Si_3N_4 陶瓷力学性能。

一般要求 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量最好大于95%,以便在烧结过程有足够的 α 相发生溶解–沉淀转变成长柱状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,具有高体积分数和高长径比的长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 显微结构的 Si_3N_4 陶瓷可获得高强度和断裂韧性^[9,10]。图1示出了用高 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相粉末烧结的过程,烧结后这种交错排列的柱状 Si_3N_4 ,能够使裂纹扩展途径变得曲折不平而消耗更多的能量,因而可以大大提高材料的断裂韧性^[11]。

2.2 助烧剂的选择及作用

Si_3N_4 在1700 °C左右就会发生分解与蒸发,因

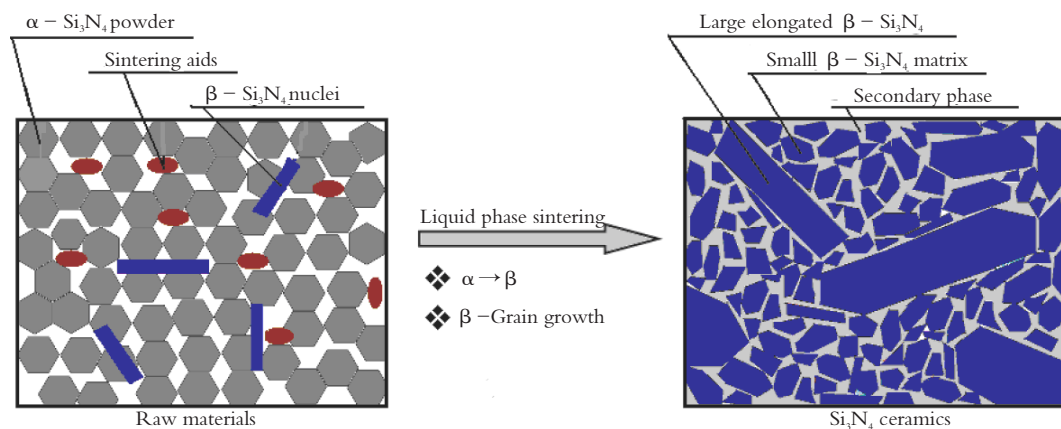


图1 用 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末制备氮化硅

Fig.1 Scheme showing production of Si_3N_4 ceramics using $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ powder

此纯 Si_3N_4 无法靠固相烧结达到致密化, 必须加入少量烧结添加剂, 通过添加剂与氮化硅粉末表面形成的 SiO_2 层反应形成液相来实现致密化烧结^[12]。研究发现在添加 MgO 和 Y_2O_3 两种助烧剂情况下, $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的活化能是相同的, 都接近于 Si-N 键离解能, 即 $435 \pm 38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此, 其相变机理似乎相同, 添加剂都是为使 Si-N 键断裂的重建型相变提供溶剂^[5]。大量研究表明, 采用两种或两种以上添加剂构成的复合助烧剂, 可改善液相粘度, 提高晶间相的软化温度和高温性能^[3]。

人们对其它各种稀土氧化物及复合添加剂进行了大量研究。Horng-Hwa Lu^[13]等人对 Yb_2O_3 添加剂的气压烧结氮化硅陶瓷材料的显微结构的研究指出, Yb_2O_3 有利于长柱状氮化硅晶粒的生长, 且随着 Yb_2O_3 添加量的增加氮化硅晶粒表现粗化现象。戴金辉^[14]研究表明, 当以 CeO_2 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 为添加剂时, 可以得到具有较高性能的氮化硅陶瓷, 特别是高温强度较为优异。陈源和黄莉萍^[15]等对 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等烧结助剂研究表明, 采用 Y_2O_3 和 La_2O_3 添加剂的 Si_3N_4 试样形成的 Y-La-Si-O-N 玻璃晶界相, 与 Y-Al-Si-O-N 、 Mg-Al-Si-O-N 等晶界相比较, 具有高的耐火度和粘度, 具有卓越的高温抗弯强度, 从室温至 1370°C 其抗弯强度保持在 1000 MPa 。 Si_3N_4 陶瓷烧结所用的一些常用添加剂见表1^[16,17]。

2.3 Si_3N_4 的高温分解与 N_2 压力作用

Si_3N_4 没有熔点, 大约在 1860°C 直接升华分解为气态 Si 和 N_2 , 不同温度下 Si_3N_4 分解与 N_2 和 Si 分压的平衡关系如图2所示, 从右下到左上的实线是等温线, 从左下到右上的粗实线是液态 Si(L) -

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-N}_2$ 气三相共存边界线, 它在图中的位置由所处不同温度时, 下面的反应所决定:



(2)式表示液态 Si(L) 的 Si 蒸气平衡压力, 由(1)和(2)式可获得这两个反应的平衡常数 K 与温度 T 的关系由下式(3)给出:

$$P_{\text{Si}}^3 \cdot P_{\text{N}_2}^2 = K(T) \propto \exp\left(-\frac{\Delta G_f + 3\Delta G_v}{RT}\right) \quad (3)$$

因此若已知在一定温度下的 Si 分压和 N_2 分压(或 ΔG_f 和 ΔG_v)数据后, 可以求出 K 。由上述讨论可知, 增加烧结体系中的 N_2 分压, 就可以减小 P_{Si} , 使之小于与液态平衡的蒸汽压, 从而可抑制 Si_3N_4 的分解; 这样就可以添加少量烧结助剂, 在较高的烧结温度区域内(如图2中阴影部分)烧结, 而不会导致严重的分解与失重。M. Mitomo^[2]研究了 Si_3N_4 (含5wt.% MgO)在 $1450\text{--}1900^\circ\text{C}$ 温度范围内和 10 atm 的 N_2 压力下、 Si_3N_4 材料的致密化及高温分解失重的关系, 并与G.R.Terwilliger等人在 0.1 MPa 的 N_2 压力下的致密化和失重进行对比, 如图3所示。

由图3(a)可知, 在 10 atm 的 N_2 气压下, $1450\text{--}1900^\circ\text{C}$, 保温 30 min 得到的致密化曲线, 在 1800°C 时可达理论密度的93%; 而在 1 atm 的 N_2 气压下烧结最高相对密度仅为78%, 从与之相对应的分解失重曲线(见图3(b))可看到, 在 1600°C 下 10 atm 时的失重约为1.5wt.%, 但在 1 atm 时失重可达13wt.%. 显然, 高的 N_2 压力对于抑制该 Si_3N_4 体系的分解是十分显著的。

表1 Si_3N_4 陶瓷烧结常用的一些添加剂
Tab.1 Some of the commonly used additives for sintering Si_3N_4 ceramics

Y_2O_3	$\text{YOC} + \text{MgO}$
MgO	$\text{YOC} + \text{GdOC}$
CeO_2	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
$\text{MgO} + \text{CeO}_2$	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{ZrO}_2$ (立方相)	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$
$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{BN}$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$

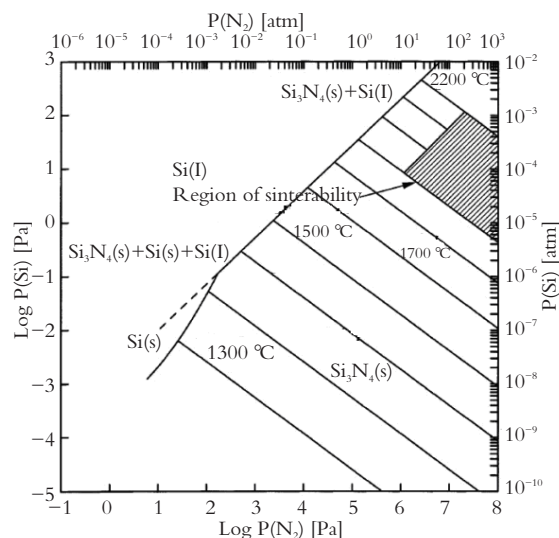


图2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si-N}_2$ 平衡图

Fig.2 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si-N}_2$ equilibrium diagram

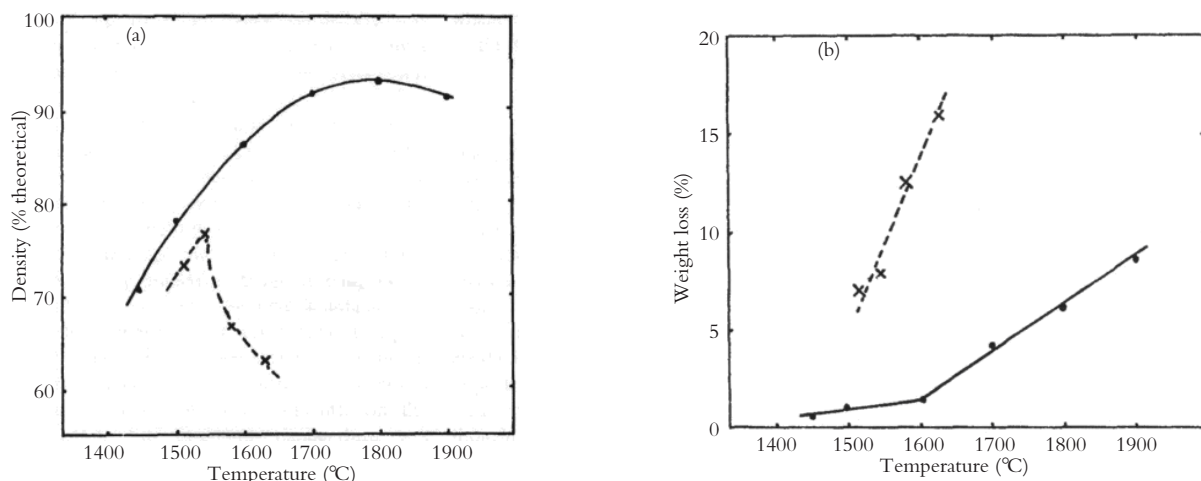


图3 Si₃N₄ (5wt.%MgO) 致密度和分解失重随温度和N₂气氛压力的变化

(a) 致密度随温度和N₂气氛压力的变化 (b) 分解失重随温度和N₂气氛压力的变化

Fig.3. Variation of Si₃N₄ (5wt.%MgO) density and decomposition weight loss with temperature and atmosphere pressure N₂

(a) induced changes in density with temperature and atmosphere pressure N₂; (b) decomposition changes with temperature and atmosphere pressure N₂

2.4 二步和多步气压烧结法

关于高压氮气对氮化硅烧结行为的影响已有很多研究报道,二步气压烧结法最早由G.Reskovich^[18]提出,其基本思想是首先在较低的气氛压力下(0.1–2 MPa),将坯体烧结至孤立封闭气孔;然后在较高的气压(6–10 MPa)和温度下进行二次烧结,进一步排除闭气孔,促进材料的致密化。

其烧结基体是先在低压氮气气氛中将陶瓷坯体烧至气孔完全闭合(约92%–95%理论密度),然后加大氮气压力,进一步致密烧结,故该法又称两步气压烧结法。在烧结过程中,网状连续的孔洞分离成离散的、闭合的球形孔洞。Ziegler^[19]导出在不考虑气孔中气体溶入基体的情况下,最终达平衡时,单个气孔的尺寸如式(4)所以:

$$r_e = \sqrt{\frac{P_o \cdot r_o^3}{P_a \cdot r_o + 2\gamma}} \quad (4)$$

式(4)中, r_e 为最终平衡孔径, r_o 、 P_o 分别为气孔烧至闭合时的孔径和孔中气压, P_a 为第二步所加氮气压, 为气孔界面能。

从致密化过程分析,在烧结初始阶段Si₃N₄坯体的密度较低,坯体内形成连通的开口气孔,从(4)式中可以看到,降低 P_o 值,即在第一步中尽可能以较低的氮气压使材料中气孔烧至闭合,或尽可能提高第二步所加氮气压,可减小气孔尺寸,并提高烧结密度。若在第一步中形成孤立封闭气孔时,外加气氛压力过高,会造成 P_o 较高,加上N₂为惰性气体难以溶解,此种情况下若采用一步烧结,则

封闭气孔难以排除或进一步收缩。

Mulfinger^[20]研究认为氮能够以物理或化学方式溶入玻璃熔体中,氮的溶解度取决于温度和玻璃组成及氮气压力;邬凤英等人^[21]研究表明,在1900 °C, 1–6 MPa条件下气压烧结GPS–RBSN试样,随压力的增加,晶粒粗化,抗弯强度随之增强;当气压提高至6–9 MPa时,其烧结试样密度反而降低,认为可能是在高N₂压力下,气孔中气体排出受阻所致。

此外, Mitomo^[22]研究发现, Si₃N₄在10 atm的N₂气压烧结过程中的收缩及致密化速率曲线与常压(1 atm、N₂)烧结是不同的,见图4所示。在GPS烧结曲线中出现了三个致密化峰,对应的烧结温度分别为1400 °C、1700 °C和1900 °C,而无压烧结只有两个致密化峰。一般认为第一个峰是颗粒重排引起的,第二个峰是Si₃N₄在液相烧结过程中的溶解–淀析引起。进一步研究发现气压烧结的第三个致密化峰,当烧结温度提高到1950 °C时,这一过程对致密化作用增大,而当烧结温度达到1980 °C,其作用减小。

G.Reskovich^[18]研究Si₃N₄(7wt.%BeSiN₂和SiO₂为添加剂)气压烧结时也发现若采用恒定气压的一步烧结(N₂压力分别为2.1 MPa、3.6 MPa、7.1 MPa),其相对密度很难达到95%以上,如图4和图5所示,随着氮气压力的增加,烧结密度反而下降。这是由于气孔排除驱动力被包陷的高压氮气抵消的缘故。为此提出了二步气氛压力烧结新工艺。

彭刚,江尧忠^[23]对常用的Si₃N₄–Y₂O₃–Al₂O₃体

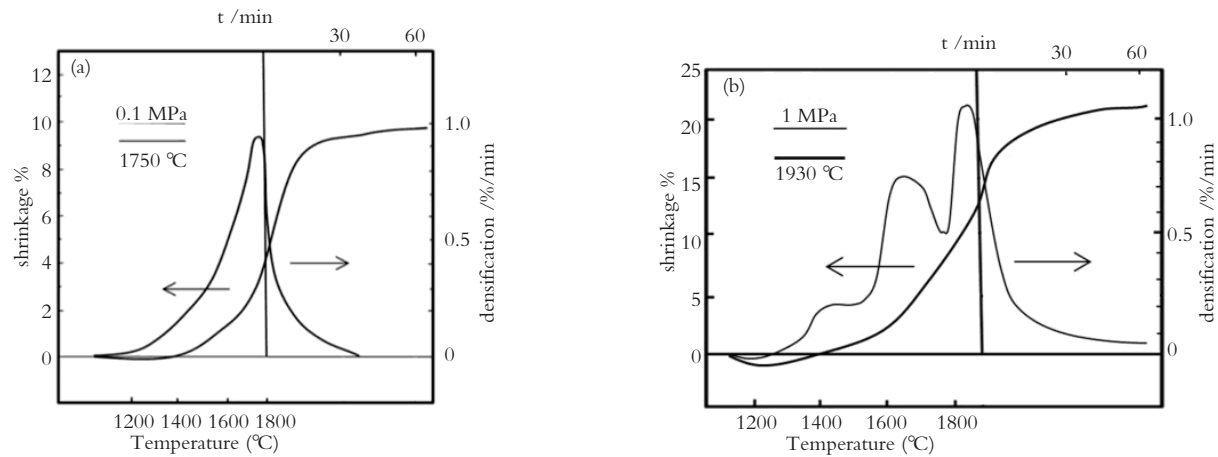


图4 Si_3N_4 烧结过程中收缩及致密化速率随温度的变化

Fig.4 Rate of shrinkage and densification in Si_3N_4 sintering process with the change of temperature

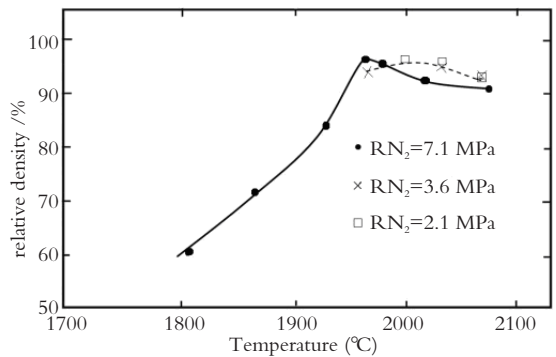


图5 不同气压烧结条件下相对密度随温度变化 (保温15 min)

Fig.5 Variation of relative density with temperature under different gas pressure sintering conditions (holding time 15 min)

系, 90wt.% Si_3N_4 +10wt.%(Y_2O_3 + Al_2O_3), 进行气氛压力烧结。在合理的烧结制度下, 得到相对密度为99.3%, 室温抗弯强度为813 MPa的高性能 Si_3N_4 陶瓷材料, 并与 Si_3N_4 的无压烧结进行对比。从表2看到, 气氛压力烧结可以提高烧结温度, 减少助烧剂

的含量。

随着二步气压烧结法的进一步发展, 采用多步气压烧结法烧结氮化硅, 在一定的条件下能更好的烧出相关产品, 多步气压烧结法也在国内外得到了应用并取的一定的成效。

3 气压烧结氮化硅陶瓷的应用

氮化硅陶瓷最初应用是上世纪50年代在英国开展的, 在70年代由美国国防部先进研究项目局投资1700万美元给福特汽车公司和西屋电气公司, 用于验证脆性材料在高温发动机上的应用, 才激发了世界范围内对氮化硅陶瓷的研究兴趣^[24], 各国纷纷投入研究, 在上世纪70-90年代集中发表了大量的有关氮化硅的研究成果。我国也于上世纪70年代先后在清华大学、中科院上海硅酸盐研究所、上海材料研究所, 北京科技大学, 北京中材人工晶体研究院等单位开展了氮化硅陶瓷的研究和相关产品的开发, 并取的一定的成果。

表2 Si_3N_4 的气压和无压烧结对比

Tab.2 Contrast between gas-pressure-sintered and pressureless sintered Si_3N_4

Sinter	100 MPa	1.5 ~ 2.0 MPa
T (°C)	1800	1900
t (h)	1.5	2.5
Relative density	90 ~ 95	99.3
Y_2O_3 + Al_2O_3 (wt.%)	17 ~ 20	10
Bending strength (MPa)	600	813
Loss (wt.%)	12	4

3.1 氮化硅陶瓷轴承

陶瓷轴承从1972年研制成以来,得到迅速发展。已在精密机床,汽车,航空发动机,化工仪器,超导装置等领域得到较广泛应用。作为轴承材料考虑,最基本的特性是滚动疲劳寿命,为评价各种陶瓷轴承的适用性,用陶瓷平板进行滚动寿命试验,其滚动寿命排序结果为:氧化铝<碳化硅<氧化锆<氮化硅。由此可见,在上述四种常见工程结构陶瓷中, Si_3N_4 最适合用作轴承材料。

氮化硅陶瓷轴承主要有混合式陶瓷轴承和全陶瓷轴承两种。对于混合式陶瓷轴承,作为滚动体的球或柱用陶瓷材料做成,而内外圈仍用轴承钢;或滚动体与内圈均用陶瓷材料,而外圈仍用轴承钢制造。而全陶瓷轴承则是滚动体与内外圈均用陶瓷制造。目前国际上发展应用的高速陶瓷轴承主要是混合型。

北京中材人工晶体研究院有限公司研制的一种高可靠性大尺寸氮化硅陶瓷材料,陶瓷球的直径可达40~105 mm,密度大于99%,强度为800~1000 MPa,断裂韧性为8~10 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,硬度大于17 GPa。其性能指标与现有的气压烧结工艺制备的大尺寸氮化硅产品相比有大幅度提高,基本可以满足风力发电机对大尺寸轴承球的需要;以相对较低生产成本就可以实现大批量生产。

3.2 航空航天领域

航空航天领域里,对材料性能的要求十分苛刻,挑战着传统材料的极限。氮化硅因具有高温强度、良好的断裂韧性、高硬度、高介电强度、出色耐热冲击性和摩擦学性能,应用于航空航天是一个很好的选择,能确保优异的机械可靠性和耐磨性。

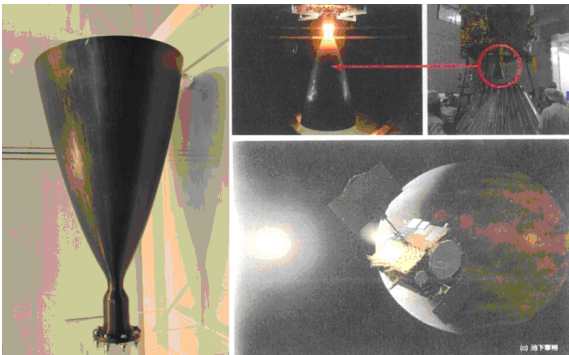


图 6 氮化硅陶瓷尾喷管在航空航天的应用
Fig.6.Silicon nitride ceramic nozzle for aerospace applications

可用于控制卫星轨道的火箭燃烧室推进器,对材料要求很苛刻。由于高温燃烧能够获得更大的推进力,所以不但要求其材料质轻,且能够承受高温。日本京瓷公司研制的氮化硅火箭燃烧室高温陶瓷推进器(尾喷管)具有轻质且能够承受高温气体燃烧的优势(1300 $^{\circ}\text{C}$ 以上),可在其他材料无法适用的环境下应用,从而取代了钎合金等,如图6所示。

20世纪90年代初以来,Ceradyne(赛瑞丹)公司生产的Ceralloy氮化硅在商业喷气发动机中得到了应用,在飞机发动机和液压系统中,氮化硅也可作为轴承,套管和耐磨部件。这些部件可以在极少润滑的环境下无磨损应用。之后Ceradyne公司成功研制出优良的喷气发动机点火器,导弹雷达天线罩,密封环,耐磨板等部件。在现今工业市场中,氮化硅能满足应用中的苛刻要求,在许多场合取代了不锈钢,超级合金,钨碳化物等材料,是领先的技术陶瓷材料。

3.3 汽车发动机高温部件

表3 Si_3N_4 发动机部件上的应用
Tab.3 Silicon nitride materials for engine applications

组件	引入年代	优势
热塞	1981~1985	更快的启动
预热燃烧室	1983~1986	低排放,低噪音,更快的启动
摇臂镶块	1984,1987	较低的磨损
涡轮增压器	1985~1989	低惯性
喷射器连杆	1989	减少磨损,降低排放
从动凸轮滚子	1991	增加进气压力,降低排放
燃料喷射气门导管	1992	减少磨损,降低排放
活塞顶	1993	减少气缸面的磨损
排气控制阀	1993~2000	提升加速,减少气体的泄漏

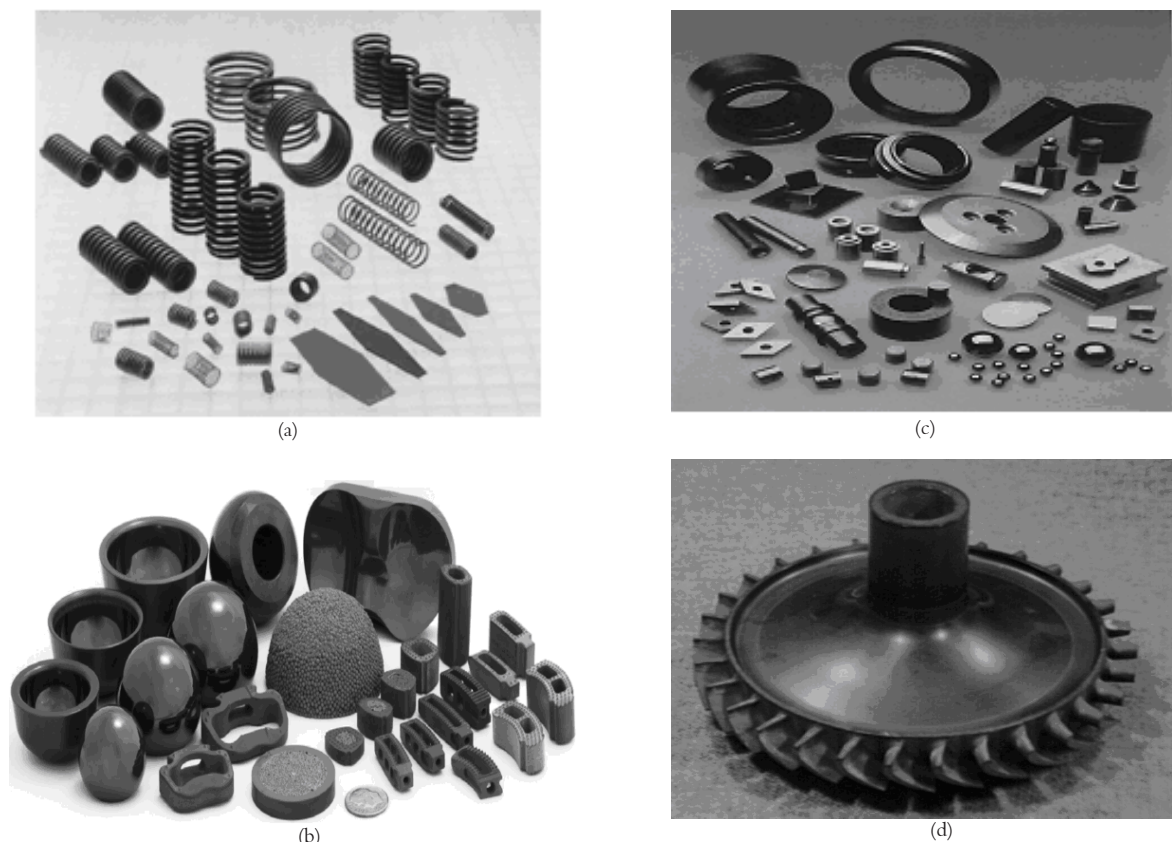


图9 Si_3N_4 陶瓷工业产品及应用 (a) Si_3N_4 螺旋弹簧等; (b) Si_3N_4 置换的人体关节与脊柱; (c)轴承球、环, 刀具等 (d) Si_3N_4 涡轮
Fig.9 Industrial Si_3N_4 ceramic products and their applications

(a) Si_3N_4 helical spring; (b) Si_3N_4 implants for prosthetic joint and spine replacement; (c) bearing balls, bearing rings, tools; (d) Si_3N_4 turbine

汽车发动机用的 Si_3N_4 陶瓷部件包括: 增压器涡轮转子, 预热燃烧室, 摇臂镶块, 喷射器连杆, 气门导管, 陶瓷活塞顶, 电热塞等, 尤其是难度最大的陶瓷转子产品已进入某些陶瓷发动机, 小型涡轮转子已进入商业化小规模生产, 见表3。

3.4 其他领域应用

Si_3N_4 陶瓷由于具有优良的耐高温, 耐腐蚀等性能, 可用于化工耐腐蚀耐磨部件, 半导体工业, 包括国防工业用导弹天线罩, 生物医疗用陶瓷材料, 车用 Si_3N_4 陶瓷电热元件, 核电主泵用作密封环, 多晶硅还原炉用氮化硅陶瓷环, 隔热盘罩, 新开发的 Si_3N_4 陶瓷螺旋弹簧, 不仅在1000 °C温度下可保持高强度, 而且具有极强的耐腐蚀性, 用于特殊阀门中, Si_3N_4 陶瓷产品及一些相关应用如图9^[25-27]。

4 结 语

随着烧结技术的发展, 气压烧结氮化硅陶瓷的优异性越来越突出, 其产品对于现代工程技术经

常遇到的高温、高速、强腐蚀介质等工作环境, 具有特殊的使用价值。并在许多领域内有着潜在的用途。但其固有的脆性和较高的制备成本还是一定程度限制了 Si_3N_4 陶瓷的应用。因此, 今后仍需要按照实际使用环境的要求, 来设计 Si_3N_4 陶瓷的结构和性能, 优化 Si_3N_4 陶瓷的制备工艺; 并在降低制作成本, 提高其可靠性和强度韧性方面, 做出进一步的努力。

参考文献:

- [1]BOCANEGRA-BERNAL M H, MATOVIC B. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(6): 1314-1338.
- [2]MITOMO M. Pressure sintering of Si_3N_4 . *Journal of Material Science*, 1976, 11: 1103-1107.
- [3]KLEMM H. Silicon nitride for high-temperature applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6): 1501-1522.
- [4]ZOU Chunrong, ZHANG Changrui, LI Bin, et al. Microstructure

- and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering. *Materials and Design*, 2013, 44: 114–118.
- [5] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [6] BOCANEGRA-BERNALA M H, MATOVIC B. Dense and near-net-shape fabrication of Si_3N_4 ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 500: 130–149.
- [7] NISHIMURA T, XU X, KIMOTO K, et al. Fabrication of silicon nitride nanoceramics—Powder preparation and sintering: A review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, 8: 635–643.
- [8] MELENDEZ-MARTINEZ J J, DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. Creep of silicon nitride. *Progress in Materials Science*, 2004, 49: 19–107.
- [9] ZHU Xinwen, SAKKA Y. Textured silicon nitride: Processing and anisotropic properties. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2008, 9(3): 1468–1515.
- [10] 刘亚, 李瑞锋, 叶飞, 等. β - Si_3N_4 晶种对 Si_3N_4 陶瓷力学性能和显微结构的影响[J]. 陶瓷学报, 2012, 33(4): 430–436.
- LIU Ya, et al. *Journal of Ceramics*, 2012, 33(4): 430–436.
- [11] 杨路, 姜淑文, 王志强, 等. 特种陶瓷烧结致密化工艺研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(4): 45–49.
- YANG Lu, et al. *Materials Review*, 2014, 28(4): 45–49.
- [12] 杜大明, 魏圣泉, 江晓东, 等. 稀土氧化物对 Si_3N_4 陶瓷力学性能和显微组织的影响[J]. 陶瓷学报, 2012, 33(1): 66–68.
- DU Daming, et al. *Journal of Ceramics*, 2012, 33(1): 66–68.
- [13] Lu HH, Huang J L. Effects of Yb_2O_3 and Y_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride. *Ceramics International*, 2001, 27: 621–628.
- [14] 戴金辉. 稀土掺杂含晶种氮化硅陶瓷制备结构及性能的研究[D]. 北京: 清华大学, 2003.
- [15] 陈源, 黄莉萍, 孙兴伟, 等. 烧结助剂对氮化硅陶瓷高温性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(2): 183–187.
- CHEN Yuan, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1997, 25(2): 183–187.
- [16] V. Viswanathana, T. Lahab, K. Balanib, A. Agarwalb, S. Seal. Challenges and advances in nanocomposite processing techniques. *Materials Science and Engineering*, 2006, 54: 121–285.
- [17] 石现友, 陈涵, 郭露村. 晶种增韧Sialon陶瓷材料的制备与性能研究[J]. 陶瓷学报, 2010, 31(1): 54–58.
- SHI Xianyou, et al. *Journal of Ceramics*, 2010, 31(1): 54–58.
- [18] GRESKOVICH C. Preparation of high-density Si_3N_4 by a gas-pressure sintering process. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64(12): 725–730.
- [19] ZIEGLER G. *cfi/Ber. DKG*, 1988, 65(11–12): 471.
- [20] MÜLFINGER H O. Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 1966, 49(9): 462–467.
- [21] 邬风英, 庄汉锐, 马利泰, 等. 氮气压力对烧结氮化硅性能和显微结构的影响[J]. 无机材料学报, 1991, 6(2): 160–165.
- WU Fengying, et al. *Journal of Inorganic Materials*, 1991, 6(2): 160–165.
- [22] Mitomo M. 工业加热(日), 1983, 24(2): 3–6.
- [23] 彭刚, 江尧忠. 氮气压力对氮化硅烧结行为的影响[J]. 硅酸盐通报, 1997, 4: 27–30.
- PENG Gang, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 1997, 4: 27–30.
- [24] KRSTIC Z, YU Z, KRSTIC V D. Effect of grain width and aspect ratio on mechanical properties of Si_3N_4 ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2007, 42: 5431–5436.
- [25] RILEY F L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(2): 245–265.
- [26] HAMPSHIRE S. Silicon nitride ceramics—review of structure, processing and properties. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2007, 24(1): 43–50.
- [27] BALA B S, RAHAMAN M N. Orthopedic applications of silicon nitride ceramics. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8: 2889–2898.