

新型无机非金属材料

氮化硅陶瓷

董文麟

中国建筑工业出版社

XINXING WUJI FEIJINSHU CAILIAO

81.242
791

新型无机非金属材料

氮化硅陶瓷

董文麟



中国建筑工业出版社

8810380

DL80/26

氮化硅陶瓷是一种新型的高温结构材料。它有优良的机械性能、热学性质和化学稳定性，可以制成形状复杂、尺寸精密的零部件，供高温、强腐蚀、易磨损等环境使用。

本书以氮化硅陶瓷及其复合材料的开发、应用为主题，介绍了氮化硅陶瓷的性能，叙述了制备的工艺和使用的情况。可供无机非金属材料专业科技人员阅读，也可供使用无机材料的工程技术人员及有关专业师生参考。

新型无机非金属材料

氮化硅陶瓷

董文麟

中国建筑工业出版社出版（北京西郊百万庄）
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
河北省固安县印刷厂印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：3⁵/₈ 字数：80千字

1987年12月第一版 1987年12月第一次印刷

印数：1—4,690册 定价：0.72元

ISBN7-112-00025-4/TQ·1

统一书号：15040·5336

前 言

在层出不穷的新型无机非金属材料队伍中，氮化硅陶瓷是引人注目的一员，日益受到世界各国的重视。

氮化硅陶瓷的性能优异。它既突出了一般陶瓷材料的坚硬、耐磨、耐热、耐腐蚀等优点，又具备了抗热震、耐高温蠕变、自润滑、可加工成复杂形状等特性，在高于1000℃的工作环境中，可保持性能稳定。

氮化硅陶瓷主要是作为高温结构材料被研究、开发、应用的。新的技术领域提供的高温、高速、强腐蚀等工作条件，给了氮化硅陶瓷用武之地，促进了这种新材料的发展。目前，氮化硅制品已经形成商品，投放市场，主要用在机械、冶金、化学、航空、半导体等工业上，作某些设备及产品的零部件。近年来，随着高温烧结技术、接合技术和测试分析技术的发展，陶瓷材料的机械可靠性不断提高，氮化硅陶瓷的应用面也日益扩大。现在，世界各国的材料科学家、热机工程师和物理学家们正在携手努力进行一种尝试——用氮化硅陶瓷一类的材料研制新型热机，以打破现有高温合金的工作温度上限，提高燃料的燃烧温度，达到高效、节能的目的。80年代初，日本出现了氮化硅质全陶瓷发动机，这在科学技术上成为举世瞩目的大事。

氮化硅陶瓷在制备上基本不受资源的限制，合成氮化硅可以由多种途径进行，原料来源广。二十多年来，氮化硅陶瓷的制备工艺不断改进，生产规模不断扩大，成本逐渐下

降，市场需求也在成倍增长。因此，氮化硅陶瓷在材料领域中具有潜在的竞争力量，大有发展前途。

在我国，氮化硅等高温结构陶瓷的研究、开发工作起步不算晚，已经取得了一定的成绩。但从目前的发展水平看，与世界先进水平还有一定差距。为引起从事无机非金属材料研究、生产和应用的科技工作者对这一新材料的关注，作者结合亲身工作的体会，综合、研究国内外氮化硅陶瓷材料的发展动态，立足于国内现状，编写了这本小书，向读者作一概略的介绍。希望使更多的科技工作者熟悉这一新材料，更多的生产、技术部门应用这一新材料，借以触类旁通，提高我国材料科学与工程的发展水平，推动新的材料革命。

作者是材料科学技术战线上的新兵，这本习作难免出现谬误与不足，敬请各位老师、前辈指教，欢迎读者质疑和批评。

董文麟

1986年10月

目 录

第一章 工程材料的后起之秀——氮化硅陶瓷	1
一、人工合成的烧结材料	1
二、优异的物化性能	4
三、向高温合金挑战	5
第二章 氮化硅和氮化硅陶瓷的性能	12
一、物理性质	12
二、热学性质	15
三、机械性能	18
四、化学稳定性	24
第三章 氮化硅陶瓷的制备工艺	30
一、制备工艺的主要类型和技术要求	30
二、原料处理和粉体合成	32
三、成形方法及生坯处理	40
四、普通的反应烧结氮化硅	50
五、烧结高密度、高强度的氮化硅陶瓷	55
第四章 氮化硅复合材料	66
一、氮化硅固溶体陶瓷材料	66
二、纤维补强氮化硅陶瓷复合材料	71
三、氮化硅涂层	75
四、几种特殊的氮化硅复合材料	78
第五章 氮化硅陶瓷材料的评价和应用	82
一、合理使用氮化硅陶瓷材料	82
二、质量评价	84

三、加工处理与接合.....	90
四、应用实例.....	99
主要参考资料.....	107

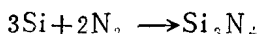
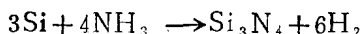
第一章 工程材料的后起之秀

——氮化硅陶瓷

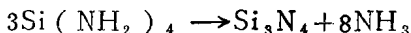
一、人工合成的烧结材料

氮化硅 (Si_3N_4) ●是氮 (N) 和硅 (Si) 的化合物。在自然界里, 氮、硅都是极其普通的元素。氮元素绝大部分作为单质氮气 (N_2) 游离在大气中, 氮气占了大气总体积的78.16%。硅元素则主要以二氧化硅 (SiO_2)、硅酸盐等化合物存在, 形成了沙砾、土壤和岩石, 硅在地壳中占了总重量的26.00%。氮是生命的基础, 硅则是无机世界的主角, 这两种元素在我们生活的世界上无所不在, 然而, 至今人们尚未发现自然界里存在这两种元素的化合物。

氮化硅是在人工条件下合成的。早在十九世纪五十年代, 人们已经在实验室用单质硅与氨 (NH_3) 或氮气直接合成了氮化硅:



用氨基硅 ($\text{Si}(\text{NH}_2)_4$) 热分解也得到了氮化硅:



当时, 人们并没有一下子看重氮化硅这种物质。虽然, 人们已经知道氮化硅很稳定, 在室温下与强酸强碱均无反应, 只有用熔融碱处理才会分解, 然而当时氮化硅粉体只能

① 硅氮化合物在化学文献上可以找到三种分子组成的形式: SiN 、 Si_2N_2 和 Si_3N_4 。本书只讨论技术上有用的 Si_3N_4 。

8810380

做成压块，质地疏松，强度很低，派不上用场。就这样，氮化硅仅仅作作为一种人工合成的稳定的“难熔”氮化物留在人们的记忆里。

第二次世界大战结束后，科学技术迅速发展，原子能、火箭、燃气轮机等技术领域提出的要求，迫使人们去寻找比耐热合金更能承受高温，比普通陶瓷更能抵御化学腐蚀的材料。原来已经使用的用粘土烧结的碳化硅（SiC）陶瓷制品最高使用温度可达1300~1400℃，但因受粘土性质的影响，高温强度和抗热震性较差，限制了进一步应用。五十年代初，在研究碳化硅陶瓷结合剂的新配方时，开始起用了氮化硅，研制成功了一种用氮化硅结合的碳化硅陶瓷。它的抗热震性和抗高温蠕变的能力都有了显著的提高，而且导热系数较高，收缩小，易制成精度符合要求的异型制品。这种用氮化硅结合的碳化硅陶瓷在1200℃几乎可以维持室温时的强度和硬度，随使用气氛的不同，最高安全使用温度可达到1650~1750℃。这种陶瓷曾成功地用来制造工作温度超过1500℃、氧化情况不很严重的火箭发动机尾喷管及燃烧室。另外，在制铝、化工等行业应用也显示出良好的特性。氮化硅在里面虽然只充当了“配角”，却起了很好的作用。

氮化硅的出色表现，激起了人们对它的热情和兴趣。从1955年起，英国的一些研究机构和大学率先把氮化硅作为一种单独的工程材料来进行研究，深入认识它的结构、性能、探索使它烧结的方法，开拓它的应用领域。在这方面，英国一度处于领先地位。

由于氮化硅是一种共价键化合物，扩散系数小，用传统的方法难以直接烧结。在通常情况下，氮化硅受热不会熔成液体，到1900℃，它会升华分解，因此不能用熔铸的方法

使它凝固结块。

后来，人们绕过了氮化硅直接烧结的障碍，先把纯硅粉压制成多孔的坯体，再在氮气中加热，使硅粉与氮气充分反应，结果合成了氮化硅，同时也形成了烧结体。这是人们得到的第一种由单一氮化硅组成的固体烧结材料，称为反应烧结氮化硅（又称反应结合氮化硅）陶瓷。这种材料的突出优点是抗高温蠕变好，从室温到1420℃，机械强度相差不远，而且能够制成形状复杂、尺寸要求精确的部件，但这种陶瓷体的气孔率高（可达20%左右），影响了强度指标（抗弯强度一般为160~200MPa）。

1961年，人们用热压法直接把氮化硅粉烧结成接近理论密度的烧结体，叫热压氮化硅陶瓷，它的强度是反应烧结氮化硅的2~3倍。热压氮化硅的出现，是氮化硅烧结技术的一个突破。从此，可以用多种合成方法生产的氮化硅粉为原料来制备氮化硅陶瓷了。

在氮化硅陶瓷制备工艺日臻成熟的情况下，1966年，反应烧结氮化硅开始纳入工业生产，氮化硅陶瓷制品进入了商品市场。

从60年代到70年代，氮化硅陶瓷的研究、开发工作在世界各国开展起来。美国、苏联、联邦德国、瑞典、日本、澳大利亚、意大利、印度等国在这项工作中，都取得了一定的成绩。我国的材料科学工作者也从60年代末开始了对氮化硅陶瓷的研究、开发，在70年代初就取得了初步的应用成果。

刚进入70年代，英国又发明了赛隆^①（Sialon），这是

① 系Si—Al—O—N系统元素符号连起来拼读的音译，故中文亦称硅铝氧氮。

氮化硅—氧化铝 (Al_2O_3) 固溶体陶瓷。可用多种方法烧 结而成，其性能比用同种方法烧 结的氮化硅陶瓷优越。这一发明开创了以氮化硅为基的复合陶瓷的新路子。联邦德国、美国、日本等国家随即付诸生产。

70年代中，为克服热压烧 结生产上的局限性，又发展了常压烧 结氮化硅（又称无压烧 结氮化硅）陶瓷的新工艺。这是液相烧 结理论与高温技术发展的成果。用氮化硅粉成形体在常压下烧 结，也同样获得了高强度、高密度的氮化硅陶瓷制品，使氮化硅陶瓷制品的生产向着高质量、低成本、扩大应用面的目标迈进了一大步。

到目前为止，氮化硅陶瓷制品主要由上述的反应烧 结、热压、常压烧 结三种工艺制备而成。

二、优异的物化性能

氮化硅陶瓷的优异性能对于现代技术经常遇到的高温、高速、强腐蚀介质的工作环境，具有特殊的使用价值。它突出的优点是：

(1) 机械强度高，硬度接近于刚玉，有自润滑性，耐磨。热压氮化硅的室温抗弯强度可以高达780~980MPa，有的甚至更高，能与合金钢相比，而且强度可以一直维持到1200℃不下降。

(2) 热稳定性好，热膨胀系数较小，有良好的导热性能，所以抗热震性很好，从室温到1000℃的热冲击不会开裂。

(3) 化学性能稳定，几乎可耐一切无机酸(HF除外)和浓度在30%以下烧碱(NaOH)溶液的腐蚀，也能耐很多有机物质的侵蚀，对多种有色金属熔融体(特别是Al液)不

润湿。能经受强烈的放射辐照。

目前，氮化硅陶瓷在工业上已有许多应用。

(1) 在冶金工业上制成坩埚、马弗炉炉膛、燃烧嘴、发热体夹具、铸模、铝液导管、热电偶测温保护套管、铝电解槽衬里等热工设备上的部件。

(2) 在机械工业上制成高速车刀、轴承，金属部件热处理的支承件，转子发动机刮片、燃气轮机的导向叶片和涡轮叶片等。

(3) 在化学工业上制成球阀、泵体、密封环、过滤器、热交换器部件以及固定化触媒载体、燃烧舟、蒸发皿等。

(4) 在半导体、航空、原子能等工业上用于制造开关电路基片、薄膜电容器，承高温或温度剧变的电绝缘体、雷达天线罩、导弹尾喷管，原子反应堆中的支承件和隔离件、核裂变物质的载体等。

(5) 在医学工程上可以制成人工关节。

在生产实践上，氮化硅陶瓷应用于各种苛刻的工作环境中，效果令人满意，共同的特点是工作寿命长、技术性能稳定。在工程师们的设计天地中，氮化硅陶瓷有特殊的使用地位，应用范围正在不断扩大。

三、向高温合金挑战

一般来说，精密的高温结构材料最重要、最普遍的用途是制造热机。氮化硅陶瓷从性能和资源上考虑，是有条件向热机用材方面发展的。汽车、机车、舰船、飞机、火力和原子能发电站，它们所有的发动机，包括从蒸汽机、汽轮机到内燃机、燃气轮机、喷气发动机都是由金属制成的。在大约二百年的时间里，热力发动机的结构形式不断改进，所用的金

金属材料也从铁合金发展到镍基或钴基合金，机械效率从百分之几、十几，不断提高，目前已普遍达到28~38%，最高的有42%。然而，这已被认为是金属热机的极限了。主要原因是金属材料长期使用的温度上限为900~1000℃。温度更高时，即使是难熔的镍、钴、铬基合金或者钨、钼、铌、钽等金属材料，它们或者不能抗氧化，或者不能抗蠕变，均无法正常工作。而汽油、柴油在燃烧室燃烧的最高温度却可达到1200℃以上。这样只好采取种种措施来迁就热机材料本身的局限，这就影响了效率的提高。如燃气轮机为正常工作就必须降低燃气入口温度，结果，燃料油往往没有充分燃烧，油气混合物就排入大气中，既污染环境，又浪费能量。金属热机为了防止部件过热，往往配备各种形式的冷却系统或结构，以降温保护受高热的机件。不少热机仅冷却带走的能量就占燃料燃烧产生的热量的25~30%。人们在热机结构改进上的种种努力，被不完全燃烧和冷却损耗所抵消。加上金属材料耐热性差，发动机长期工作时易磨损，如内燃机气缸壁与活塞环之间出现缝隙后，又会造成能量损失，进一步降低机械效率。所以，只有采用新的高温结构材料，提高燃烧温度，取消或减少冷却，才是提高热机效率，节约动力能源的根本途径。

早在40年代，就有人试图应用陶瓷材料做热机部件，无奈陶瓷的脆性和热震敏感性，导致试验失败。随着无机非金属材料科学与技术的发展，一次又一次激起科技工作者对陶瓷材料的热情，不断萌发将陶瓷材料用于热机制造的希望。近几年来，由于氮化硅陶瓷的兴起，使这种热情与希望变得高涨起来。

当然从目前新型无机非金属材料的发展状况看，可能用

于热机的高温陶瓷材料不只是氮化硅陶瓷一种，较有实用意义的还有碳化硅、氧化锆、氧化铝等陶瓷。其中氧化铝陶瓷耐热冲击较差，强度也较低；氧化锆陶瓷抗弯强度高，但高温强度稍低，硬度也较低；碳化硅与氮化硅陶瓷的各项性能大多数较为接近，两者共同的优点是硬度大、耐火度高、热膨胀系数小、温度骤变内应力较小。但碳化硅陶瓷的抗弯强度通常只达到氮化硅陶瓷的一半（参见表1-1）。对这些材料的实用性和发展前景，有待时间的考验，研究工作者尚在继

几种高温结构陶瓷的主要性能

表 1-1

陶瓷材料 名称	密度 (kg/m ³)	莫氏 硬度	熔点 或分解点 (°C)	线热膨胀系数 (室温~ 1000°C) × 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)	抗弯强度 (MPa)
氮化硅	3200	9	1900	3.2	780~980
氧化铝	3900	9	2050	6.7	350~400
氧化锆	5600	7	2700	8.0	560~1180
碳化硅	3200	9	2690	4.0	390~450

续进行探索，并不断有所发现。不过，我们现在可以说，氮化硅是新型高温结构陶瓷材料中较为理想的一种，在与高温合金的挑战中，很有希望夺标。

和通常的陶瓷材料一样，氮化硅陶瓷存在着脆性断裂的弱点，而且因为陶瓷材料是多晶的集合体，晶界对强度的影响与金属相比要复杂得多，强度不仅反映了材料表面和内部的结构、缺陷，还存在着统计误差，所以影响了陶瓷材料

的机械可靠性。为了使氮化硅陶瓷适合于实用热机的制造，近十几年来，陶瓷专家们在克服氮化硅陶瓷的脆性断裂，提高机械可靠性上作了大量工作。他们对氮化硅陶瓷制造的全过程，从原料粉末的合成、处理，添加剂的作用、成形的办法，烧结的工艺，直至烧结后的处理等等进行了详尽的研究。研究的重点是氮化硅陶瓷的工艺条件、显微结构与断裂强度三者的关系。

(1) 制备高纯、超细、颗粒尺寸窄范围分布、单分散的氮化硅粉体技术；

(2) 烧成均质、细晶、高密度的氮化硅陶瓷的等静压烧结和反应重烧结工艺；

(3) 氮化硅陶瓷晶界相的结晶化和化学、物理强化技术；

(4) 赛隆与纤维补强氮化硅复合陶瓷的烧结技术；

(5) 金属与陶瓷、陶瓷与陶瓷之间的接合技术；

(6) 陶瓷材料性能的无损检测与评价，并以此为依据的设计方法等等。

同时，适应商品化生产的氮化硅陶瓷连续性生产设备和流程也出现了。

技术的进步与生产规模的扩大，使氮化硅陶瓷的商品化成熟起来，为氮化硅陶瓷投入热机生产准备了条件。美国、联邦德国等在七十年代初开始研制汽车发动机用的氮化硅陶瓷涡轮、静叶片等。资源、能源贫乏的日本对研制陶瓷热机倾注了特别的热情，虽然起步迟了些，但进展很快。我国在七十年代后期，制成了热压氮化硅的转子发动机刮片，让氮化硅陶瓷进入了热机心脏。到1980年，一些国家在用氮化硅陶瓷制作热机重要部件方面都已取得一定的成绩，表1-2所列

的是一些试验情况。

1981年底，日本首先宣布试验成功了氮化硅质的全陶瓷柴油发动机。1983年10月，日本在东京汽车展览会上首次展

氮化硅陶瓷热机部件的试验情况 表 1-2

国别	部件名称	试验条件	试验结果
中国	转子发动机刮片 (热压)	温度: 1208~1370℃	完成200小时 台架试验
日本	柴油发动机汽缸、 活塞	四冲程 $2.8 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 柴油机内	正常运转500小时
联邦德国	车用燃气轮机静叶 片、转子(热压)	温度: 1300~1500℃ 转速: 43000~ 50000r/min	正常运转263小时
美国	涡轮机静叶片 (热压)	10kW发电机内	发电200小时
	燃气轮机转子(注 射成形)	温度: 室温~1132℃, 转速56000~36000 r/min	正常运转894小时

出汽车用陶瓷发动机样机。不久，还进行了人类历史上第一次装有全陶瓷发动机的汽车300km行车试验。几乎同时，联邦德国的氮化硅涡轮机转子批量生产并投放市场。美国在军用卡车、装甲车上装上陶瓷的柴油机，也通过了试车。这些进展表明，区别于金属制热机的新型全陶瓷发动机付诸实用的前景已经端倪可察了。

1983年10月，在日本召开的第一届陶瓷发动机部件国际讨论会上，与会专家对陶瓷发动机是持肯定、积极的态度。如果陶瓷发动机能取代金属发动机，现在就可以看到许多好处。例如：用氮化硅陶瓷做发动机与同类型的金属发动机相比较，前者会有如下优点：

(1) 节省油料。同样的气缸工作容积，燃料油消耗量可减少20~30%。因为燃料油可以完全燃烧，提高了工作温度。

(2) 体积小、自重轻。同样的功率，体积可缩小40%左右，自重可减轻20~40%。因为革除了水泵、水箱、风扇、散热器、水冷夹套等机构，而且材料本身的比重小了三分之二左右。

(3) 使用期限可延长两倍以上。因为机件特别耐高温磨损，抗氧化能力又强。

(4) 起动机快，适应各种气温条件运行。因为机件质轻，起动机惯量小，又有自润滑性，不用润滑系统，也就不存在因气温过低，润滑油粘滞而影响起动的问題。

(5) 可以使用多种燃料，广开能源。因为机件抗化学腐蚀、耐磨损，燃烧室工作温度又可提高，酒精、甲醇、煤水浆、重油等非传统的多种燃料都可以考虑使用，对于实现原子能高温气冷堆直接采用燃气轮机发电的设想也带来了希望。

(6) 减轻污染，保护环境。由于燃料燃烧充分，并在结构上改进，如燃气轮机上采用了动力涡轮复合装置等，燃烧产生的热能可充分转变成有用功输出，大大减少了有害于环境的废气和废热的排放。

综合各种因素，氮化硅陶瓷发动机的机械效率可以达到45~50%，可望实现发动机的轻量、小型、高功率，节能、省料、高速度的目标。