

云南省应用基础研究基金资助项目

用稻壳制备氮化硅超微粉的研究

Study on Producing Ultra Fine Si_3N_4 Powder with Rice Husks

2007.12.27

王 华(执笔) 戴永年 著

Edited by Wang Hua and Dai Yongnian

赠中科院化冶所资料室保存!

王华

2007.12.27

云南科技出版社



前 言

氮化硅陶瓷具有许多优异的性能，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、可加工成复杂的形状等特性，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。

制备氮化硅陶瓷制品的工艺流程一般由原料处理、粉体合成、粉料处理、成形、生坯处理、烧结和陶瓷体处理等环节组成。二十多年来，氮化硅陶瓷制备工艺的发展，就体现在对这些工艺环节上的改进。

氮化硅陶瓷的质量取决于氮化硅粉体的性能，如粉体的纯度、粒度及其分布等。目前，制备氮化硅粉体的方法有硅氮直接反应法、还原氮化反应法、化学气相法、热分解法等四种。至于氮化反应法，其化学反应式如下：



从中可见，用此法生产氮化硅粉末的主要原料是二氧化硅和碳。稻壳中除含有一定量的有机物外，还含有约20%的二氧化硅，故可以用稻壳作为制备氮化硅粉末的新原料。在中国，稻壳一般作为废物而将它烧成灰，因此从事该课题的研究能带来巨大的经济效益和社会效益。

稻壳中一般含有 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 等杂质，这些杂质在氮化硅粉末的合成过程中往往会阻碍粉体的生成，因而合成粉末之前必须对稻壳进行净化处理。

本研究首先对稻壳的净化过程进行了研究，结果表明，在充分搅拌的情况下，稻壳的净化过程具备如下特征：(1)当溶液的浓度不变时，净化速率随时间的增加而下降；(2)净化反应的综合表观活化能为16.4KJ/mol，综合表观反应级数为0.31；(3)净化速率正比于净化液中净化试剂的浓度；(4)稻壳的净化过程基本上不受反应动力学控制而受控于内扩散过程。在此基础上，分别建立了单一粒级和多粒级稻壳净化过程数学模型，并进行了计算机仿真试验研究。其次对稻壳原料的热解过程进行了研究，结果表明，稻壳的预先热处理过程应在温度不高于700℃并以氮气作为保护气份的真空环境中进行为宜。再次对氮化硅粉末合成过程中气源的性能、种类，催化剂及其加入量、反应温度、氮化时

间、气源流量、原料粒度、原料中碳和二氧化硅的重量比、炉内压力等反应条件对氮化反应的影响规律，氮化硅粉末合成反应的热力学和动力学，氮化硅粉末的生成机制等进行了研究，并用透射电镜和粒度仪对氮化硅粉末的形貌、粒度及其分布进行了表征。研究表明：合成氮化硅粉末的最佳条件为，催化剂 A 加入量为 13~16%、氮化反应温度为 1300~1400℃、氮化时间不超过 8 小时、原料粒度为过 200 目以下、原料中碳和二氧化硅的重量比为 1.1~1.5、炉内压力为微正压；制得的氮化硅粉末为球链状，其断面直径为 30~300nm，长径比一般为 20 左右。经净化处理后的氮化硅粉为纯度大于 95% 的 α - Si_3N_4 。

云南省应用基础研究基金委及云南省教委高校分析测试基金委对本研究提供了大力资助，参加本研究的还有昆明理工大学冶金系的郭森魁、张国靖、马文会等同志。本书全文由王华同志执笔撰写，戴永年教授指导并审稿。本书可供材料、冶金、热能工程、化工等专业的科技人员参考，同时也可作为这些专业本科生及研究生的教学参考书。

本书的出版得到了云南科技出版社社长杨新书、工业编辑室主任胡平、昆明理工大学学校领导、昆明理工大学冶金系领导、云南广播电视大学印刷厂全体职工等多方面的大力支持，在此谨向他们致以由衷的谢意。同时感谢昆明理工大学中心化验室、电镜室、冶金系化验室、材料系 X 射线分析室、云南大学电镜室、X 射线分析室、昆明冶金研究院分析室、昆明超细粉末厂分析室等单位在本研究的测试分析过程中给予的大力支持及工作人员为此付出的辛勤劳动；感谢为本研究及本书的出版提供直接或间接支持的其他所有人们。最后，特别感谢我的岳母、妻子、女儿、内兄、嫂嫂及其他亲人和好友在各方面给予的支持。

由于作者水平有限，本书存在许多错误，欢迎广大读者批评指正。

目 录

前言

1. 绪论	1
1.1 氮化硅及氮化硅陶瓷的性能	1
1.2 氮化硅及氮化硅陶瓷的应用	14
1.3 氮化硅系陶瓷材料的研究现状	33
1.4 合成氮化硅微粉的基本方法	42
1.5 课题的提出、研究目的及研究内容	45
2. 稻壳的净化处理研究	47
2.1 稻壳净化处理的必要性	47
2.2 稻壳原料的净化处理试验研究	51
2.3 单一粒级稻壳净化过程计算机仿真研究	63
2.4 多粒级稻壳净化过程的计算机仿真试验研究	70
3. 原料热解过程的研究	86
3.1 热处理温度范围的理论确定	86
3.2 稻壳原料热解过程的试验研究	88
4. 氮化硅粉末合成过程的研究	93
4.1 氮化气源的研究	93
4.2 反应条件对氮化反应影响规律的试验研究	98
4.3 氮化反应机理的研究	108
4.4 氮化硅粉末的生成机制及其表征	112
5. 结论	130
5.1 氮化硅的性能、应用及课题的研究意义	130
5.2 稻壳的净化处理研究	130
5.3 原料热解过程的研究	131
5.4 氮化硅粉末合成过程的研究	132
参考文献	135

CONTENTS

Preface	
1. Introduction.....	1
1.1 The Properties of Si_3N_4	1
1.2 The Application of Si_3N_4	14
1.3 The Research Situation of Si_3N_4 Materials	33
1.4 The Basic Methods of Producing fine Si_3N_4 Powder	42
1.5 Put Forward Subject, Research Purpose & Research Substance	45
2. The Study on Purgative Process of Rice Husks	47
2.1 The Necessity for Purgative Process of Rice husks.....	47
2.2 The Experiment Study of Purgative Process for Rice Husks	51
2.3 The Computer Simulant Study for Purgative Process of Rice Husks on Monosize	63
2.4 The Computer Simulant Study for Purgative Process of Rice Husks on Polysize.....	70
3. The Study on Thermal Decomposition Process for Raw Material of Rice Husks	86
3.1 The Theoretical Fix for Temperature Scope on Thermal Decomposition Process	86
3.2 The Test Study for Thermal Decomposition Process on Raw Material of Rice Husks.....	88
4. The Study on Synthetic Process of Si_3N_4 Fine Powder.....	93
4.1 The Study on The Nitrogenous gas	93
4.2 The Test Study on The Reaction Condition	98
4.3 The Study on The Reaction Theory.....	108
4.4 The Theorem of Getting Si_3N_4 Powder & Its Micrographs Manifested.....	112
5. Conclusion	130

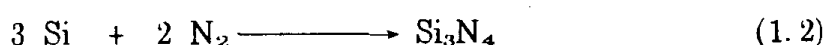
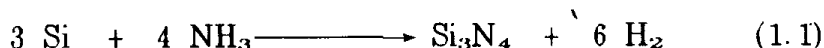
5.1 The Properties, Application of Si_3N_4 & Research Purpose	130
5.2 The Study on Purgative Process of Rice Husks.....	130
5.3 The Study on Thermal Decomposition Process for Raw Material of Rice Husks	131
5.4 The Study on Synthetic Process of Si_3N_4 Fine Powder	132
References.....	135

1. 绪论

1.1 氮化硅及氮化硅陶瓷的性能^[1-12]

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19世纪50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。50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。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。40年来，材料科学工作者对氮化硅的基础研究，使我们对它的结构和性能有了较为明确的认识，并对氮化硅陶瓷的性能与制备工艺、显微结构的相互关系也有了許多了解。

制备工艺的不同，明显地造成了显微结构和性能上的差别。一般来说，反应烧结氮化硅陶瓷的各项性能数据都较低，用其他工艺制备的氮化硅陶瓷性能数据相对接近些，下面主要以反应烧结氮化硅和热压氮化硅为代表来叙述关于氮化硅陶瓷的性能数据。

1.1.1 物理性质

1.1.1.1 组成与结构

氮化硅分子式为 Si_3N_4 ，分子量140.28，按重量百分比，其中硅占60.06%，氮占39.94%。两种元素电负性相近，属强共价键结合的化合物（其中离子键结合情况仅占30%），所以氮化硅硬度高、熔点高、结构稳定、绝缘性能好。

氮化硅陶瓷属多晶材料，晶体结构属六方晶系。 Si_3N_4 的晶体结构以 $[\text{SiN}_4]$ 四方体为结构单元。 Si_3N_4 的晶体结构以 $[\text{SiN}_4]$ 四面体为结构单元。Si原子在四面体中心，类似于金刚石的 $[\text{C}-\text{C}_4]$ 四面体单元。 Si_3N_4 一般有 $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 两种变体。 α 相的单位晶胞为 $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ ， β 相的单胞是 Si_6N_8 。 α 相的晶格常数 $a = 7.7520 \pm 0.0007\text{Å}$ ， $c = 5.6198 \pm 0.0005\text{Å}$ ， β 相 $a = 7.608 \pm 0.005\text{Å}$ ， $c = 2.911 \pm 0.001\text{Å}$ 。 $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 的结构由四面体共顶角而构成三维空间网。每个顶角的氮原子为3个四面体所共有。 α 相也是由四面体组成三维网络，但其结构内部的应变较大，因此其自由能比 β 相高。

在结构上， $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 对称性高，摩尔体积较小，在温度上是热力学稳定相。而 $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ 在动力学上较易生成，高温(1400~1800℃)时， $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ 会发生重建相变，转变为 $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ ，这种相变是不可逆的，故 α 相氮化硅粉有利于烧结。

1.1.1.2 外观

不同晶相的氮化硅外观是不同的。 α - Si_3N_4 呈白色或灰白色疏松羊毛状或针状体。 β - Si_3N_4 则颜色较深,呈致密的颗粒状多面体或短棱柱体,氮化硅晶须是透明或半透明的。氮化硅陶瓷的外观呈灰白、蓝灰到灰黑色,因密度、相比比例的不同而有异,也有因添加剂呈其他色泽。氮化硅陶瓷表面经抛光后,有金属光泽。

1.1.1.3 密度与比重

氮化硅的理论密度为 $3190 \pm 10 \text{kg/m}^3$,实际测得 α - Si_3N_4 的真比重为 3184kg/m^3 ; β - Si_3N_4 的真比重为 3187kg/m^3 。氮化硅陶瓷的体积密度因工艺不同而变化较大,一般为理论密度的80%以上,大约在 $2200 \sim 3200 \text{kg/m}^3$ 之间。气孔率的高低是密度不同的主要原因,反应烧结氮化硅的气孔率一般在20%左右,密度是 $2200 \sim 2600 \text{kg/m}^3$;而热压氮化硅气孔率在5%以下,密度达 $3000 \sim 3200 \text{kg/m}^3$ 。与用途相似的其他材料比较,不仅密度低于所有高温合金,而且在高温结构陶瓷中也是密度较低的一种(如表1.1)。

表1.1 氮化硅陶瓷与其他材料的密度

Table 1.1 The density of Si_3N_4 ceramic & other materials

材 料	密 度 (kg/m^3)	材 料	密 度 (kg/m^3)
氮化硼陶瓷	2000~2150	透明氧化铝陶瓷	3920~3980
石 墨	2090~2250	氧化锆陶瓷	5560~5720
氮化硅陶瓷	2200~3200	铸 铁	6600~7700
碳化硅陶瓷	2800~3200	不 锈 钢	7750~7910
辉绿岩铸石	2950~3050	高 速 钢	8300~8700
硬 铝 (Cu4Mg0.5Mn0.5Al95)	2790	蒙乃尔镍基合金 (Ni71Cu27Fe2)	8800
刚玉瓷 (Al_2O_3 95~99)	3500~3900	磷青铜 Cu79.7Sn10Sb9.5P0.8	8800

1.1.1.4 电绝缘性

氮化硅陶瓷可作高温绝缘材料，其性能指标的优劣主要取决于合成方式与纯度。材料内未被氮化的游离硅，在制备中带入的碱金属、碱土金属、铁(Fe)、钛(Ti)、镍(Ni)等杂质，均可恶化氮化硅陶瓷的电性能。表1.2表示用热解法制成的极薄一层高纯高密度氮化硅可以达到的典型电性能测量值，在电子工业上有实用意义。一般氮化硅陶瓷在室温下、干燥介质中的比电阻为 $10^{15} \sim 10^{16} \Omega \cdot m$ ，介电常数 $9.4 \sim 9.5$ (反应烧结氮化

表1.2 热解氮化硅层的电性能(厚度 $1.5 \mu m$)

Table 1.2 The electric properties on the coat of Si_3N_4 by thermal decomposition (thickness $1.5 \mu m$)

温度 ($^{\circ}C$)	比电阻 ($\Omega \cdot m$)	介电常数	介质损耗角正切 (1KHz)	击穿强度 (V/m)
25	4.1×10^{16}	12.5	0.0001	4.0×10^6
600	1.6×10^{15}	13.5	0.0033	2.6×10^6

表1.3 氮化硅陶瓷与其他电介质材料的性能

Table 1.3 The properties of Si_3N_4 ceramic and other dielectric materials

材料名称	比电阻(室温、干燥) ($\Omega \cdot m$)	介电常数	介电损耗角正切 (1MHz)
氧化铝瓷	$10^{16} \sim 10^{17}$	8.0~9.8	$(1 \sim 2) \times 10^{-3}$
滑石瓷	$10^{15} \sim 10^{17}$	5.5~7.5	$(8 \sim 35) \times 10^{-4}$
铁橄榄石瓷	$10^{15} \sim 10^{17}$	6.2~6.4	$(3 \sim 4) \times 10^{-4}$
氮化硼瓷	$10^{16} \sim 10^7$ (20~1050 $^{\circ}C$)	3.4~5.3	$(3 \sim 8) \times 10^{-4}$
氮化硅瓷	$10^{15} \sim 10^8$ (20~1050 $^{\circ}C$)	9.4~9.5	$(1 \sim 100) \times 10^{-3}$
石英玻璃	10^{10}	3.2~4.2	$(1.2 \sim 3) \times 10^{-4}$

硅的介电常数较低，为 $4.8 \sim 5.6$ ；介质损耗角正切(1MHz) $0.001 \sim 0.1$ 。在高温下，氮化硅陶瓷仍保持较高的比电阻值。随着工艺水平的提高，氮化硅可进入常用电介质材料

的行列。表1.3是氮化硅陶瓷与其他电介质材料的性能比较。

表1.4 一些高温材料的热学性质

Table 1.4 The thermal properties of some high temperature materials

材 料 名 称	熔点或 分解点 (°C)	比 热 (25°C) J/(kg·K)	线性膨胀系数 $\times 10^{-6}(K^{-1})$	导热系数 W/(m·K)	最高使用温度(°C)及条件
蒙乃尔 合 金	1370	418.7	13.5~16.7 (20~600°C)	21.0~25.96 (0~20°C)	1350 (空气中)
石 英 玻 璃	1710	753.6	0.54 (20~1000°C)	40~2.68 (0~950°C)	1300 (短期) 1000 (长期)
氮化硅 陶 瓷	1900	711.8	2.5~3.6 (25~1000°C)	1.59~18.42 (20~250°C)	1400(空气) 1850(中性或还原气氛)
氧化铝 陶 瓷	2050	863.0 (100°C)	5.5~8.1 (20~700°C)	22.6~30.0 (100~300°C)	1600 (空气中长期) 1800 (真空中) 1980 (空气中短期)
碳化硅 陶 瓷	2600	954.0	4.7 (0~1000°C)	8.0 (100°C)	1400~1500 (空气中)
氧化锆 陶 瓷	2700	502.4 (20°C)	10.0 (0~1000°C)	1.76~2.09 (0~1000°C)	2000~2200 (氧化气氛中)
氮化硼 陶 瓷	3000	460.0	2.0~7.5 (20~1000°C)	25.12~15.1 (20~1000°C)	900 (空气中) 2800 (氩气中)
石 墨	3700	615.5	1.2~4.3 (25~1800°C)	41.9~50.2 (0~20°C)	2500~2800 (真空或惰性气氛中)

1.1.2 热学性质

氮化硅属于高温难熔化合物，熔点为1900℃，一般称之为升华分解点。因为只有在高于分解蒸气压444.8Pa的条件下，氮化硅才会熔融；在一般条件，则升华分解，不呈熔融态。

氮化硅25℃时比热为711.76J/(kg·K)，随温度的升高而增大。如：温度为200℃时比热约为1150J/(kg·K)，温度为400℃时比热约为1330J/(kg·K)，温度为600℃时比热约为1510J/(kg·K)。

氮化硅的热膨胀系数较小，线性膨胀系数在25~1000℃温度范围内， α -Si₃N₄为 $2.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ， β -Si₃N₄为 $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。氮化硅陶瓷的线性膨胀系数随密度的增大而增大，室温至1000℃，反应烧结氮化硅的线性膨胀系数在 $2.5 \sim 3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 之间，而密度较高的热压氮化硅的线性膨胀系数则在 $2.95 \sim 3.62 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 之间。在高温区间，氮化硅的线性膨胀系数还明显地随温度的提高而增大。

氮化硅的导热性能较好。导热系数也有类似线性膨胀系数随密度、温度的变化，其数据的测量值在1.59~18.42W/(m·K)之间(20~250℃)。

由于氮化硅陶瓷的热膨胀系数较小，而导热系数稍大，使这种材料不易产生热应力，因而具有良好的抗热震性。有试验报告说明密度为2500Kg/m³的反应烧结氮化硅试样由1200℃迅速冷却到20℃，热交换循环1400次不破裂。氮化硅陶瓷的抗热震性受显微结构的影响很大，一般来说，结构均匀细密，抗热震性就好；气孔率高、晶界相厚则抗热震性差。

氮化硅陶瓷的抗高温蠕变能力强，在空气中负荷软化点在1400℃以上，排除高温下氧化和晶界相(如反应烧结氮化硅就不存在晶界相)粘度下降等不利因素，负荷软化点可达1850℃。

氮化硅陶瓷的热稳定性好，可在高温中长期使用。在氧化气氛中可使用到1400℃，在中性或还原气氛中一直可使用到1850℃。

表1.4列出了一些高温材料的热学性质数据，以供比较。

1.1.3 机械性质

1.1.3.1 硬度

氮化硅质地坚硬, 经测定 α - Si_3N_4 与 β - Si_3N_4 的显微硬度 (Hv) 是不同的, 前者 15680~9800MPa, 后者 32000~24000MPa (压痕 5~10 μm)。氮化硅陶瓷的莫氏硬度约为 9, 在非金属材料中属于高硬度材料 (如表 1.5 所示)。有人在 1500 $^\circ\text{C}$ 高温下测出氮化硅陶瓷的硬度 (Hv) 仍在 980MPa 以上, 唯碳化硅陶瓷能与它相比。

1.1.3.2 摩擦系数与自润滑性

氮化硅陶瓷摩擦系数较小 (如表 1.6 所示), 在高温高速的条件下, 摩擦系数提高幅度也较小, 因此能保证机构的正常运转 (如表 1.7 所示), 这是它的一个突出优点。氮化硅陶瓷开始对磨时滑动摩擦系数达 1.0 至 1.5, 经精密磨合后, 摩擦系数就大大下降, 保持在 0.5 以下, 所以氮化硅陶瓷被认为是具有自润滑性的材料。这种自润滑性产生的主要原因, 不同于石墨、氮化硼、滑石等在于材料组织的鳞片层状结构。它是在压力作用下, 摩擦表面微量分解形成薄薄的气膜, 从而使摩擦面之间的滑动阻力减小, 摩擦表面的光洁度增加。这样越摩擦, 阻力越小, 磨损量也特别小。而大多数材料在不断摩擦后, 因表面磨损或温度升高软化, 摩擦系数往往逐渐增大。

表 1.5 几种非金属材料的莫氏硬度

Table 1.5 The Mohs hardness of some nonmetallic materials

材 料	硬 度	材 料	硬 度
石 墨	1	石英玻璃	7.0
六方氮化硼	2	锆英石陶瓷	7~8
微晶玻璃	3~4	刚 玉	9.0
氧化钙陶瓷	4.7	氮化硅陶瓷	9
氧化镁陶瓷	5.6	碳化硅陶瓷	9.2~9.5
金红石瓷	6	立方氮化硼	9.8
莫来石瓷	6~7	金刚石	10

表 1.6 一些材料的滑动摩擦系数(常温、干燥)

Table 1.6 The sliding friction coefficient of some materials
(normal atmospheric temperature, drying)

对 磨 材 料	摩擦系数	对 磨 材 料	摩擦系数
钢铁与钢铁	0.5	铜与玻璃	0.53
钢铁与铸铁	0.23	聚四氟乙烯与钢铁	0.04
钢铁与铝	0.95	聚四氟乙烯之间	0.04
铝与铝	1.4	玻璃与玻璃	0.4
青铜与青铜	0.20	氮化硼陶瓷之间	0.05
钢与冰	0.014	氮化硅陶瓷之间	0.05

表 1.7 氮化硅陶瓷摩擦系数的变化

Table 1.7 The change on friction coefficient of Si_3N_4 ceramic

对 磨 材 料	对 磨 条 件	滑动摩擦系数
氮化硅陶瓷之间	室温 ~ 400°C	0.02 ~ 0.07
氮化硅陶瓷与 45# 钢	室温 干燥	0.5
	加润滑油	0.09 ~ 0.11
氮化硅陶瓷与 莫尼尔合金	室温 ~ 800°C	0.1 ~ 0.4

1.1.3.3 机械强度

氮化硅陶瓷的机械强度比较显著地随工艺和组织结构的不同而有较大幅度的变动。

在通常的条件下，氮化硅陶瓷在非金属材料中机械强度比较高，但与金属材料相比仍有较大的差距(见表1.8)。然而，到了苛刻的环境中，氮化硅陶瓷比金属材料的长处就随

表 1.8 氮化硅陶瓷与其他材料的机械强度 (常温)

Table 1.8 The mechanical strength of Si_3N_4 ceramic and other materials (normal atmospheric temperature)

材料名称	弹性模量 $\times 10^4$ (MPa)	泊松比	抗拉强度 (MPa)	抗弯强度 (MPa)	抗压强度 (MPa)
反应烧结 氮化硅	14.71~21.57	0.288	98.1~142.2	117.7~205.9	233.4~308.9
热压烧结 氮化硅	28.44	0.290	514.8	549.2~686.5	588.4~980.7
热压烧结 氮化硼	3.43~8.24	—	49.0~107.9	39.2~78.5	235.4~313.8
氧化铝陶瓷	3.63	0.320	185.3~205.9	343.2	1176.8~ 843.9
碳化硅陶瓷	11.28~14.22	—	24.5~29.4	152.0	220.6~559.0
氧化锆陶瓷	18.63	0.360	137.3	—	2059.4
石英玻璃	6.08~7.06	0.170	22.2~72.0	39.2~44.1	392.3~784.5
石墨	0.69	—	8.8~11.8	14.7~24.5	34.3~78.5
45# 钢	19.61~20.59	0.24~ 0.28	529.6~637.4	—	264.8~353.0
灰铸铁	11.27~15.69	0.23~ 0.27	98.1~313.8	245.2~529.6	490.3~ 1176.8

着时间的推移明显地表现出来了。有实验表明：不管何种工艺的氮化硅陶瓷的室温强度至少可保持到800℃以上，即使在1200~1400℃的高温下，仍然保持相当的强度。而金属材料，如号称耐热的莫尼尔合金从700℃起，强度就迅速下降了，到900℃，只是原来强度的三分之一左右。

氮化硅陶瓷与其他陶瓷材料一样属于脆性材料，抗机械冲击强度较低。一般反应烧结氮化硅的抗冲击能为1.47~1.96kJ/m²。

氮化硅晶须以其更优异的机械性能受到重视，譬如，它的抗拉强度要比普通的金属、玻璃纤维高数倍，比一般的氮化硅陶瓷则高了几十倍到上百倍(见表1.9)，可望用作高温增强材料。

表 1.9 α -氮化硅晶须的机械性能

Table 1.9 The mechanical properties of α -Si₃N₄ whisker

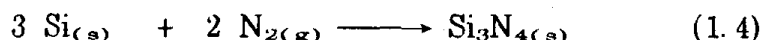
密度 (Kg/m ³)	抗拉强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	比强度 (Km)	比弹性模量 (Km)
3180	13800	379500	443.4	12169.8

1.1.3.4 可机械加工性

氮化硅陶瓷可以通过机械加工的方式来达到所要求的形状和精度、表面光洁。已烧结的氮化硅陶瓷可以用金刚砂轮切割成片，也可以精密研磨，可以达到高的表面光洁度。半烧结的氮化硅素坯，可以用普通机床加工，再完全烧结，其变形率在0.05~0.10%之间。未烧结的高等静压坯体(如压力在600MPa)亦可直接机械加工到制品所要求的形状。随着接合技术的提高，氮化硅陶瓷体还可以相互结合或与其他材料结合成一体，成为所需要的部件，并具有足够的结合强度。

1.1.4 化学稳定性

氮化硅化学性质稳定，按硅氮合成的典型方式：



氮化硅的标准生成热 $\Delta H^{0298} = -750.69\text{kJ/mol}$ ；

分解蒸汽压 $P=444.8\text{Pa}$ 。

我们可以看到，在氮硅合成时放出大量的热，且氮化硅的分解蒸汽压较高，所以，氮化硅是稳定的化合物。

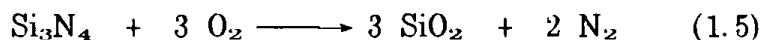
我们通过自由能 $\Delta G_T = -723 + 0.315T$ 可以算得如表 1.10 的结果。这些数据表明, 在所有的温度范围内, ΔG_T^0 均为负值, 故反应为自发过程, 生成物氮化硅是稳定的。

表 1.10 硅粉与氮气合成氮化硅的各温度点的自由能

Table 1.10 The free enthalpy at different temperature of synthetic Si_3N_4 by Si & N_2

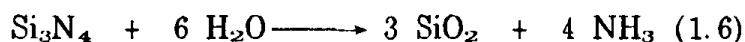
温 度 (K)	298	1273	1473	1673	1683
ΔG_T (kJ/mol)	-652.80	-324.88	-257.60	-207.10	-186.96

氮化硅陶瓷抗氧化性好, 在 1400°C 以下干燥的氧化气氛中能保持稳定。实际上, 氮化硅在 800°C 以上就会与氧气发生反应:



反应发生后, 试样开始增重, 逐渐在表面氧化生成致密的二氧化硅保护层, 便阻止了氮化硅继续氧化, 使之保持稳定。有人试验, 把密度为 2500kg/m^3 的氮化硅陶瓷试样加热至 1200°C , 经 100h 表面增重 $6.0 \times 10^{-2}\text{kg/m}^2$, 然后保持恒定, 温度升至 1600°C 以上, 才继续增重。

若在潮湿的空气中, 氮化硅受热至 200°C 以上, 即可发生表面氧化作用, 其速度大约比在干燥空气中快一倍。表 1.11 中可以看到不同气氛中氮化硅发生氧化所需要的活化能差异很大, 有水汽存在时, 氧化显得特别容易。原因是水汽可以透过无定形的二氧化硅薄膜, 与氮化硅发生反应:



氮化硅在沸水中也会受到缓慢侵蚀。

氮化硅对一些单质金属元素的熔液是稳定的, 不受腐蚀, 也不被浸润。如对锌(Zn)、镉(Cd)、金(Au)、银(Ag)等副族元素的熔液很稳定, 至于对铜(Cu)液, 仅在真空或惰性气氛中才不受其侵蚀。当有氧存在时, 铜会生成氧化铜(CuO), 再与氮化硅反应。在主族元素中, 氮化硅对铝最稳定, 有人将氮化硅陶瓷试样浸在 980°C 铝液中经 3000 小时, 未发现有任何反应。对其他一些金属, 如锡(Sn)、铅(Pb)、铋(Bi)、镓(Ga)、镉(Cd)、铟(In)均很稳定。值得注意的是, 镁(Mg)能与氮化硅微弱反应, 硅熔液能把氮化硅润