

引用格式: 滕家琛, 李乔磊, 肖亮, 等. 极端服役温度对增材制造氮化硅微观组织和强度的影响[J]. 航空材料学报, 2026, 46(1): 109-120.  
TENG Jiachen, LI Qiaolei, XIAO Liang, et al. Effect of extreme service temperatures on microstructure and strength of additively manufactured silicon nitride[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(1): 109-120.

## 极端服役温度对增材制造氮化硅 微观组织和强度的影响

滕家琛<sup>1,2</sup>, 李乔磊<sup>2\*</sup>, 肖亮<sup>3</sup>, 岳新艳<sup>1\*</sup>, 邱宇翔<sup>2</sup>, 周璇<sup>1,2</sup>, 朱福林<sup>3</sup>,  
许滔<sup>3</sup>, 曾小锋<sup>3</sup>, 梁静静<sup>2</sup>, 周亦胄<sup>2</sup>, 李金国<sup>2</sup>

(1. 东北大学材料科学与工程学院, 沈阳 110819; 2. 中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心, 沈阳 110016; 3. 衡阳凯新特种材料科技有限公司, 湖南 衡阳 421007)

**摘要:** 增材制造技术可为氮化硅陶瓷复杂结构制备提供新工艺。本工作研究增材制造氮化硅在 1200~1500 °C 含氧气氛下连续热暴露 24 h 后的微观组织和抗弯强度演化规律。采用 SEM、XRD、EBSD 和 EPMA 表征形貌、相组成和元素分布。结果表明: 随着热暴露温度升高, 氮化硅发生  $\alpha \rightarrow \beta$  相转变,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相转变率由 63.02% (体积分数, 下同) 增加至 74.15%; 晶粒尺寸同步增大, 由 1200 °C 时的 1.33  $\mu\text{m}$  增至 1500 °C 的 1.97  $\mu\text{m}$ 。抗弯强度随热暴露温度升高, 呈先升后降趋势, 在 1200 °C 时达到峰值, 为 722.67 MPa, 1500 °C 时最低, 为 242.67 MPa, 较未热暴露时下降约 66.00%。晶粒长大及热暴露过程中产生的孔隙、裂纹是造成氮化硅强度降低的主要原因。此外, 高温氧化反应会生成强度较低的二氧化硅, 同时引入尺寸误差, 进一步削弱增材制造氮化硅的力学性能, 导致抗弯强度在高温区间随热暴露温度升高明显降低。

**关键词:** 增材制造; 氮化硅; 极端服役温度; 微观组织; 抗弯强度

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000135

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2025.000135

中图分类号: V254.2; TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)01-0109-12

## Effect of extreme service temperatures on microstructure and strength of additively manufactured silicon nitride

TENG Jiachen<sup>1,2</sup>, LI Qiaolei<sup>2\*</sup>, XIAO Liang<sup>3</sup>, YUE Xinyan<sup>1\*</sup>, QIU Yuxiang<sup>2</sup>, ZHOU Xuan<sup>1,2</sup>,  
ZHU Fulin<sup>3</sup>, XU Tao<sup>3</sup>, ZENG Xiaofeng<sup>3</sup>, LIANG Jingjing<sup>2</sup>, ZHOU Yizhou<sup>2</sup>, LI Jinguo<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. Hengyang Kaixin Special Materials Technology Co., Ltd., Hengyang 421007, Hunan, China)

**Abstract:** Additive manufacturing technology provides a novel approach for the production of complex-structured silicon nitride ceramics. In this study, the microstructural and strength evolution of additively manufactured silicon nitride after continuous thermal exposure for 24 hours in an oxygen-containing atmosphere at 1200-1500 °C are investigated. The morphology, phase compositions and element distribution are characterized by SEM, XRD, EBSD and EPMA. The results show that with increasing exposure temperature,  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transformation occurs, and the volume fraction of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> increases from 63.02% to 74.15%. Meanwhile, the grain size of silicon nitride grows from 1.33  $\mu\text{m}$  at 1200 °C to 1.97  $\mu\text{m}$  at 1500 °C. The flexural strength exhibits a rise-then-fall trend with increasing temperature, reaching a peak value of 722.67 MPa at 1200 °C and dropping to a minimum of 242.67 MPa at 1500 °C, which represents a reduction of approximately 66.00% compared to the unexposed condition. Grain coarsening, as well as

the formation of pores and microcracks during thermal exposure, are the primary causes of strength degradation. In addition, high-temperature oxidation reactions lead to the formation of mechanically weak  $\text{SiO}_2$  phases and introduce dimensional inaccuracies, further compromising the mechanical performance of the additively manufactured silicon nitride. As a result, flexural strength continues to decrease with increasing exposure temperature. This study reveals the microstructural and mechanical evolution mechanisms of additively manufactured silicon nitride ceramics under extreme high-temperature service conditions, providing a theoretical foundation for improving their service reliability and process optimization.

**Key words:** additive manufacturing; silicon nitride; extreme service temperature; microstructure; flexural strength

随着现代科技的快速发展, 航空航天、能源、冶金等关键领域对材料的承温能力和高温性能提出更高要求<sup>[1-2]</sup>。传统金属材料在高温、富氧环境下易发生蠕变、熔蚀、结构失稳等失效行为。例如, 镍基单晶高温合金的最高使用温度仅约 1150 °C<sup>[3]</sup>, 已难以满足极端工况下对材料可靠性和长寿命的综合要求。氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )陶瓷作为典型非氧化物结构陶瓷, 兼具高比强度、高硬度、高熔点(>2000 °C)和优异的抗热震性<sup>[4-6]</sup>, 在航空发动机热端部件、燃气轮机导向叶片、高温轴承等关键领域展现出巨大应用潜力<sup>[7-9]</sup>。

然而, 氮化硅陶瓷的传统制备工艺, 如热压烧结、气压烧结和反应烧结等制备方法, 虽能实现较高的致密度和较好的性能, 但这些工艺通常依赖模具成形, 难以实现复杂结构的高精度制造, 且存在制备周期长、材料利用率低等问题, 严重制约了氮化硅陶瓷在航空航天领域的应用。相比之下, 增材制造(additive manufacturing, AM)技术凭借其逐层堆积、无模成形的独特优势, 为复杂结构陶瓷制备提供了新途径<sup>[10-11]</sup>。目前, 氮化硅陶瓷的增材制造研究主要集中在挤出成形<sup>[12-13]</sup>、光固化成形<sup>[14-16]</sup>、选择性激光烧结<sup>[17]</sup>等成形技术, 并已完成部分中小尺寸结构件的制备与性能验证<sup>[18-19]</sup>。

高温含氧环境下, 氮化硅陶瓷易发生晶间玻璃相软化、相变及氧化反应, 显著影响陶瓷的尺寸精度和力学性能<sup>[20-23]</sup>。罗学涛等<sup>[24]</sup>研究了自韧 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的高温性能, 结果表明: 随温度升高, 自韧 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷抗弯强度逐渐降低, 当温度达到 1400 °C 时, 其抗弯强度较室温降低 23%。郑伊娜等<sup>[25]</sup>在 800~1200 °C, 空气气氛中测试 50% 孔隙率的多孔氮化硅陶瓷抗弯强度, 结果表明多孔氮化硅强度在高温下呈先降低后升高的趋势, 在 1000 °C 时抗弯强度最低, 约为 40 MPa, 这与晶间第二相软化有关。沈建兴等<sup>[26]</sup>利用三点弯曲法测量氮化硅陶瓷在 1200~1400 °C 的抗弯强度及氧化行为, 结果显示陶瓷氧化符合抛物线规律, 氧化过程主要受晶界

上添加剂离子、少量杂质离子和氧的双向扩散控制, 氧化诱发的裂纹和孔隙使抗弯强度明显降低。现有研究多聚焦传统工艺制备的氮化硅陶瓷, 而增材制造氮化硅在极端温度下的组织结构及强度演化规律尚不明确。因此, 本工作以增材制造氮化硅为研究对象, 系统探究在不同温度(1200、1300、1400、1500 °C)、含氧气氛下热暴露 24 h 对微观组织、抗弯强度及尺寸稳定性的影响。通过 SEM、XRD、EPMA、EBSD 等表征方法, 分析氮化硅陶瓷的断裂行为、微观组织和相组成, 揭示高温暴露后增材制造氮化硅的强度失效机制。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

本研究采用  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉体和氮化硅晶须作为原材料制备氮化硅陶瓷。 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉体粒径  $D_{50}$  为 0.7  $\mu\text{m}$ ,  $\alpha$  相质量分数>95%, 纯度>99.9%, 氧含量<1.0%(衡阳凯新特种材料科技有限公司);  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶须作为晶种, 长度为 10  $\mu\text{m}$ , 直径约为 0.2  $\mu\text{m}$ ,  $\beta$  相质量分数>99.9%, 纯度>99.9%(衡阳凯新特种材料科技有限公司), 用于促进  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  均匀生长; 烧结助剂分别为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (日本大明化学)、 $\text{MgO}$ (上海麦克林生物科技有限公司)和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (厦门金钨材料有限公司), 陶瓷粉体具体参数见表 1。为确保 3D 打印过程中喂料具有良好流动性, 采用聚乙烯(PE)、石蜡(PW)、硬脂酸(SA)和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)作为液相黏结剂, 这些材料均购自上海麦克林生物科技有限公司。

### 1.2 样品制备

氮化硅增材制造的具体步骤: 将  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉体与烧结助剂置于球磨罐内, 以氮化硅球为球磨介质、无水乙醇为溶剂, 在 200 r/min 转速下球磨 8 h。然后取出氮化硅磨球, 加入 3%(质量分数)的氮化硅晶须继续搅拌 6 h, 得到混合均匀的料浆; 混合浆料经旋转蒸发器干燥后, 在 80 °C 干燥箱中干

表 1 陶瓷粉体参数  
Table 1 Ceramic powder parameters

Ceramic powder	Particle size/nm	Purity/%	Density/(g · cm <sup>-3</sup> )	Specific surface area/(g · m <sup>-2</sup> )
$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	700	>99.9	3.18	5.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	>99.9	3.96	12.74
MgO	420	>99.9	3.85	8.03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	>99.9	5.01	20.64

燥 2 h, 然后粉碎过筛得到混合陶瓷粉末; 将陶瓷粉体与有机物混合, 制备陶瓷粉体质量分数为 85% 的 3D 打印喂料; 采用 UP-R200 型 3D 打印机 (深圳升华三维科技有限公司) 制备氮化硅陶瓷素坯, 打印过程中打印机的挤出温度为 175 °C、打印速度为 16 mm/s、热床温度为 80 °C。

### 1.3 脱脂-烧结工艺

成形后将氮化硅素坯置于煤油中进行溶剂脱脂, 80 °C 干燥 24 h 后, 放入气压烧结炉内 (4 MPa 氮气气氛) 烧结, 烧结曲线如图 1 所示。先以 5 °C/min 的升温速率从室温升至 1400 °C, 随后以

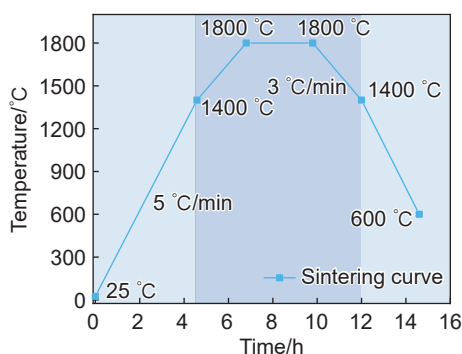
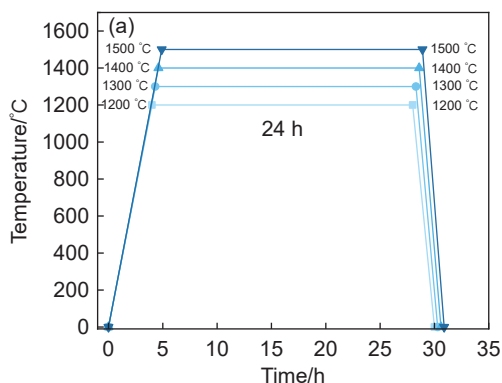


图 1 增材制造氮化硅陶瓷烧结曲线

Fig. 1 Sintering profile of additively manufactured silicon nitride ceramics



3 °C/min 的升温速率升至 1800 °C, 在 1800 °C 保温 3 h; 然后以 3 °C/min 的降温速率降至 1400 °C, 再以 5 °C/min 的降温速率降至 600 °C, 之后随炉降温至室温。

### 1.4 性能测试

将增材制造氮化硅试样表面依次用 400、1500、3000 目金刚石磨盘抛光; 抛光后置于空气马弗炉中, 在 1200、1300、1400、1500 °C 热暴露 24 h, 模拟高温服役过程, 热暴露曲线见图 2(a)。

依据 EN 843-1:2006 标准<sup>[27]</sup>, 采用 HMOR16-1000XL 高温强度试验机 (洛阳耐火材料研究院有限公司), 通过三点弯曲法测试抗弯强度, 每组测试 6 件试样, 取平均值, 抗弯强度 ( $\sigma$ /MPa) 的计算公式见式(1):

$$\sigma = \frac{3FL}{2ad^2} \quad (1)$$

式中:  $F$  为试样承受的最大荷载, N;  $L$  为跨距, mm;  $a$  为试样宽度, mm;  $d$  为试样高度, mm。

采用游标卡尺测量热暴露前后  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  方向的尺寸, 同一方向不同位置测量 3 次, 取平均值, 尺寸误差计算原理见图 2(b), 计算公式为式(2):

$$\delta = \frac{L - L_1}{L_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\delta$  为不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后的尺

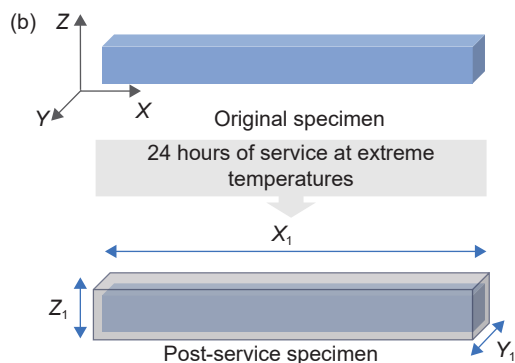


图 2 增材制造氮化硅在不同温度含氧气氛下的服役曲线(a)及尺寸误差计算原理(b)

Fig. 2 Service curves (a) and dimensional error calculation principle (b) of additively manufactured silicon nitride under oxygen-containing atmospheres at different temperatures

寸误差率, %;  $L$  为热暴露后氮化硅试样尺寸, mm;  $L_1$  为热暴露前氮化硅试样尺寸, mm。

### 1.5 物相及组织表征

通过场发射扫描电子显微镜 (ZEISS Gemini SEM 460) 表征热暴露后氮化硅陶瓷断面形貌及微观组织。利用 X 射线衍射仪 (SmartLab) 分析氮化硅陶瓷的物相组成。使用电子探针 (EPMA-1600, 日本岛津制作所) 表征高温热暴露后氮化硅陶瓷内部的元素分布。试样经离子抛光后通过电子背散射衍射 (EBSD) 分析高温热暴露后氮化硅陶瓷晶粒尺寸和相组成。

## 2 结果与分析

### 2.1 热暴露温度对微观组织及物相演化的影响

图 3 为增材制造氮化硅陶瓷在不同温度热暴露 24 h 后的表面微观组织。由图 3(a-1)、(a-2) 可知, 未高温热暴露试样主要由氮化硅晶粒和晶间第二相组成, 第二相均匀分布于氮化硅晶粒之间, 形成较为致密的微观组织<sup>[28]</sup>, 但部分氮化硅晶粒富集区域可观察到大量尺寸约为  $1\ \mu\text{m}$  的孔隙 (见图 3(a-2))。该现象与烧结过程中晶粒生长及相变相关, 随烧结温度升高, 部分  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  发生相变形成  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 由于  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒具有较大的体积和长柱状

形貌, 其在空间中交错排列不易形成高度致密结构, 因此烧结后易残留少量孔隙。图 3(b-1)、(b-2) 为在  $1200\ \text{C}$  热暴露后的微观组织, 对比图 3(a-2) 可知, 材料中晶粒富集区孔隙数量明显减少。该结果表明, 在  $1200\ \text{C}$  下热暴露可以增强氮化硅陶瓷内部原子的扩散与迁移, 促进孔隙的闭合、消除, 使氮化硅内部组织致密性提升。

当热暴露温度升高至  $1300\sim 1500\ \text{C}$  时, 氮化硅表面孔隙数量和尺寸均随温度升高而增加, 如图 3(c)~(e) 所示。其中, 在  $1500\ \text{C}$  热暴露后孔隙演化最为显著, 表面孔隙尺寸约为  $10\sim 20\ \mu\text{m}$  (见图 3(e))。大尺寸孔隙产生的原因包括两方面: (1) 氮化硅陶瓷中氧化物烧结助剂在烧结过程形成液相填充晶界和孔隙, 但在高温热暴露过程中, 这些烧结助剂形成的玻璃相软化、流动, 留下空洞; (2) 增材制造会引入层间结合不良、微孔、残余应力等打印缺陷<sup>[29]</sup>, 在高温下加剧演化, 发生裂纹扩展和缺陷联结, 形成贯穿性孔隙, 该现象集中出现在层间界面等结合较弱的位置。

图 4 为不同温度热暴露后 XRD 图谱。由图 4(a) 可知, 热暴露前后试样主要由  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  两相组成; 随热暴露温度升高, 部分  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的衍射峰逐渐减弱直至消失 (见图 4(b)、(d)), 该现象表明氮化硅在高温条件下发生了晶相转变, 即热稳定性

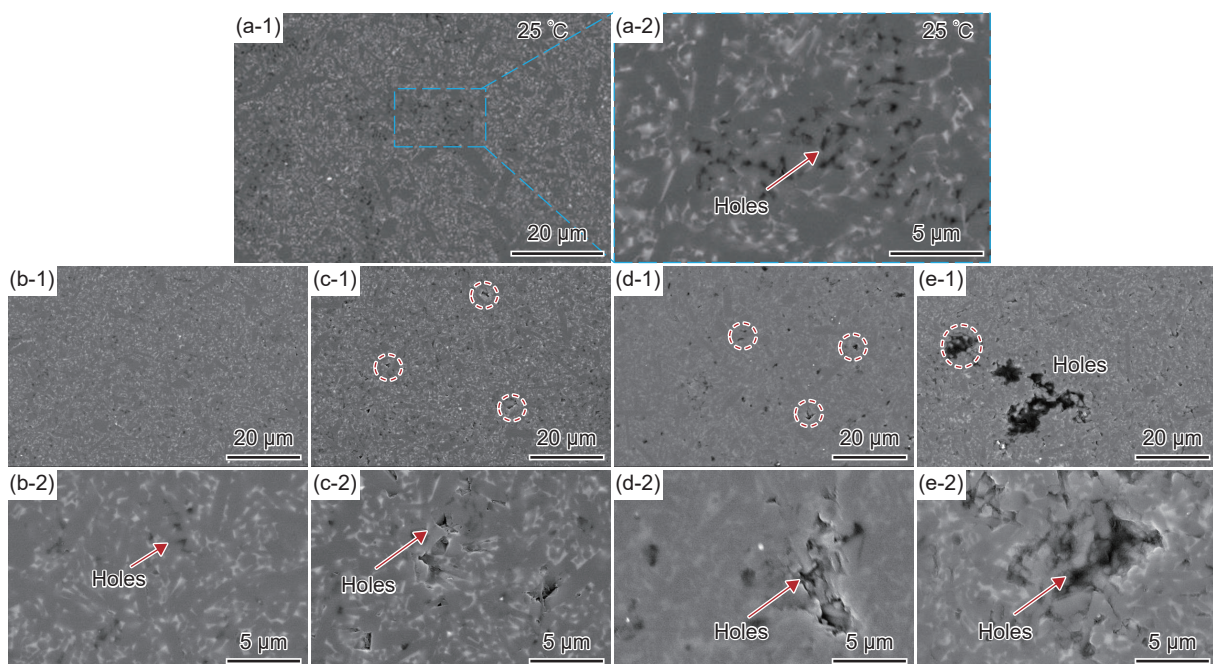


图 3 增材制造氮化硅陶瓷的微观组织 (a) 未经高温热暴露; (b)  $1200\ \text{C}$  下热暴露 24 h; (c)  $1300\ \text{C}$  下热暴露 24 h; (d)  $1400\ \text{C}$  下热暴露 24 h; (e)  $1500\ \text{C}$  下热暴露 24 h; (1) 低倍; (2) 高倍

Fig. 3 Microstructures of additively manufactured silicon nitride ceramics (a) unexposed to high-temperature thermal treatment; (b) thermal exposure at  $1200\ \text{C}$  for 24 h; (c) thermal exposure at  $1300\ \text{C}$  for 24 h; (d) thermal exposure at  $1400\ \text{C}$  for 24 h; (e) thermal exposure at  $1500\ \text{C}$  for 24 h; (1) low magnification; (2) high magnification

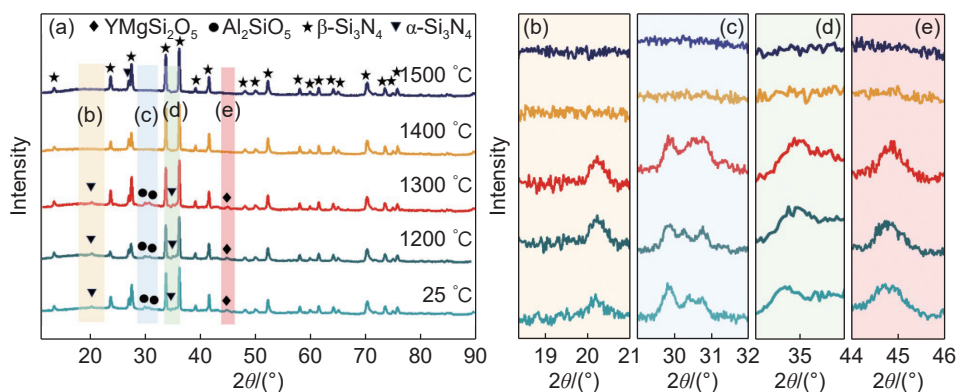


图 4 增材制造氮化硅陶瓷 XRD 图 (a)不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后氮化硅陶瓷的 XRD 图; (b)图(a)中橙色区域放大图; (c)图(a)中蓝色区域放大图; (d)图(a)中绿色区域放大图; (e)图(a)中红色区域放大图

Fig. 4 XRD patterns of additively manufactured silicon nitride ceramics (a) XRD patterns after 24 h thermal exposure under oxygen-containing atmospheres at different temperatures; (b) magnified view of the orange-shaded region in Fig.(a); (c) magnified view of the blue-shaded region in Fig.(a); (d) magnified view of the green-shaded region in Fig.(a); (e) magnified view of the red-shaded region in Fig.(a)

较低的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  逐步转变为热稳定性更高的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。此外,从图 4(c)、(e)可以观察到, 1200 °C 和 1300 °C 热暴露试样, 分别在 30°和 31°左右出现  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  衍射峰, 在 45°出现  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5$  衍射峰, 两者由  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  烧结助剂反应生成<sup>[30]</sup>。1400~1500 °C 时, 上述衍射峰消失, 因  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5$  相发生热分解或转变为非晶相<sup>[30]</sup>, XRD 无法检测。

热暴露后试样 EBSD 分析结果如图 5 所示。图 5(a-2)~(d-2)为不同暴露试样中  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  与  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相分布情况, 对应相含量统计见图 5(a-3)~(d-3)。可以看出, 随着热暴露温度升高,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相含量增加, 从 1200 °C 时的 63.02% 提至 1500 °C 的 74.15%; 而  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相含量相应减少, 由 36.98% 降至 25.85%。该现象与  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  在较高温度下热力学不稳定有关, 为降低体系自由能,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  向热稳定性更高的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  转变。图 5(a-1)~(d-1)为不同温度热暴露后样品的 EBSD 带对比度图, 可以看出晶粒尺寸随温度升高而逐渐增大。晶粒长大主要受两方面因素影响: (1)相变本身会引起晶粒尺寸变化,  $\alpha \rightarrow \beta$  转变, 生成的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  多以柱状或棒状形貌存在, 其尺寸通常大于原始  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (2)高温会促进原子在晶界处的热扩散与迁移, 随热暴露温度升高, 原子迁移速率和晶界移动能力增强, 小晶粒逐渐被大晶粒吞并, 导致晶粒尺寸呈持续增长趋势。

不同温度热暴露后电子探针微区 (EPMA) 元素分布 (图 6) 表明: 1200 ~ 1300 °C 时, O、Mg 和 Y 元素主要富集于晶界, Al 元素均匀分布。结合图 4 可知, 在此温度范围内, 三元烧结助剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  生成的  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  和  $\text{YMgSi}_2\text{O}_5$  保持晶态

结构。 $\text{YMgSi}_2\text{O}_5$  相位于氮化硅晶粒边界,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶解扩散进入  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶内形成  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  相。当温度升至 1400~1500 °C, Al 元素逐渐向晶界偏析, 结合图 4(c), 可以认为这一变化是由  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  分解所致。在 1400~1500 °C 热暴露后, Mg、Y 元素仍富集于晶界, 但形成 Mg-Si-O 和 Y-Si-O 非晶相 (无 XRD 衍射峰)。

## 2.2 热暴露温度对抗弯强度的影响

图 7 为不同温度热暴露后增材制造氮化硅陶瓷的抗弯强度和相对变化率。总体而言, 材料在 1200 °C 热暴露后抗弯强度较未热暴露略有提升, 但温度进一步升高抗弯强度下降, 呈现“先升后降”趋势。

未经过热暴露试样抗弯强度为 713.67 MPa, 1200 °C 热暴露后升至 722.67 MPa, 提升约 1.26%, 表现出较为理想的力学性能, 这与适度热处理引发的晶粒间结合增强以及微观组织致密化有关; 在 1300 °C 和 1400 °C 热暴露后, 抗弯强度明显降低, 降至 656.00 MPa 和 432.33 MPa; 当温度升至 1500 °C 时, 抗弯强度骤降至 242.67 MPa, 相较于未热暴露试样下降约 66.00%, 这是晶粒粗化、孔隙增大和氧化损伤共同作用的结果。

## 2.3 晶粒和缺陷对断裂行为的影响

图 8 为在不同温度热暴露后的晶粒分布及尺寸统计结果。由图 8(a-1)~(d-1)可知, 随着温度升高, 氮化硅陶瓷内部柱状大尺寸晶粒数量明显增多。结合图 4 和图 5 可知, 在高温氧气气氛下热暴露会促使氮化硅晶粒由  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  向  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  相转变, 大尺寸柱状晶主要是相转变的结果。晶粒尺寸统计结果见图 8(a-2)~(d-2)。1200 °C 热暴露 24 h

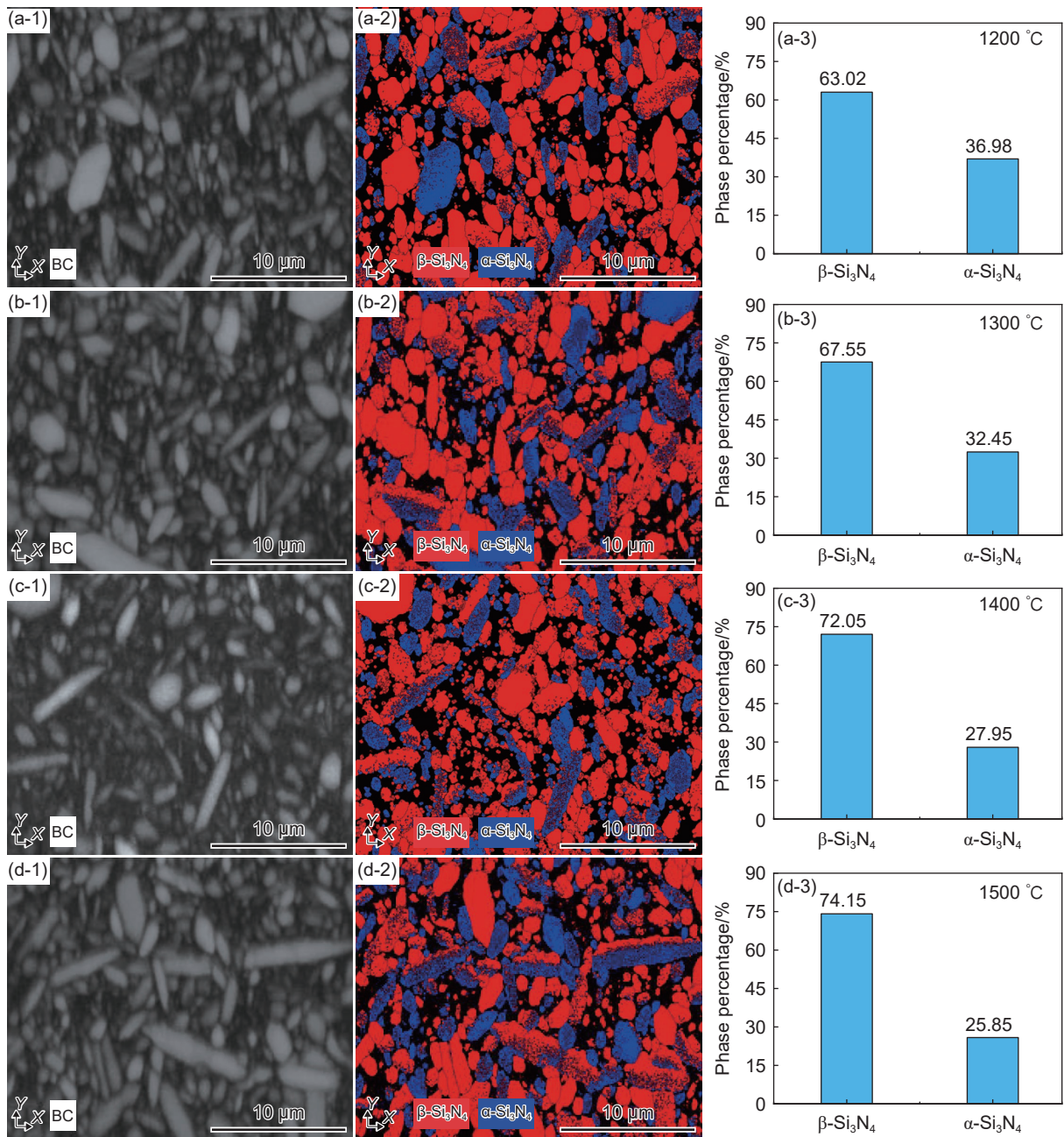


图 5 不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后增材制造氮化硅陶瓷 EBSD 分析结果 (a)1200 °C; (b)1300 °C; (c)1400 °C; (d)1500 °C; (1)带对比度; (2)相分布图; (3)相组成图

Fig. 5 EBSD analysis of additively manufactured silicon nitride ceramics after 24 h thermal exposure under oxygen-containing atmospheres at different temperatures (a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C; (d) 1500 °C; (1) band contrast images; (2) phase distribution maps; (3) phase composition maps

后,平均尺寸为 1.33  $\mu\text{m}$ ,随后随着温度升高至 1300、1400 °C 和 1500 °C,晶粒尺寸依次增至 1.51、1.73  $\mu\text{m}$  和 1.97  $\mu\text{m}$ ,同时大尺寸氮化硅晶粒占比也增多。根据 Hall-Petch 关系,晶粒粗化是增材制造氮化硅力学性能下降的主要原因,晶粒尺寸增大导致材料内部晶界数量减少,削弱了晶界对裂纹扩展的阻滞作用,同时大晶粒易成为裂纹优先生长路径,显著降低裂纹偏转和分叉的可能性,使裂纹更容易扩展,降低力学性能。

图 9、图 10 为增材制造氮化硅陶瓷热暴露后弯曲断口 SEM 形貌和对应 EDS 元素分布。由图 9 (a-1)可知,1200 °C 时断口较为平整,未见明显裂纹产生,仅有少量孔隙随机分布,材料保持较高的致密性和结构完整性。从图 10(a-2)EDS 图谱可以看出,断口区域元素分布均匀,无明显富集或偏析,说明在 1200 °C 下热暴露,微观组织能保持稳定,未有明显化学成分迁移现象。

当热暴露温度升至 1300~1500 °C,断口形貌

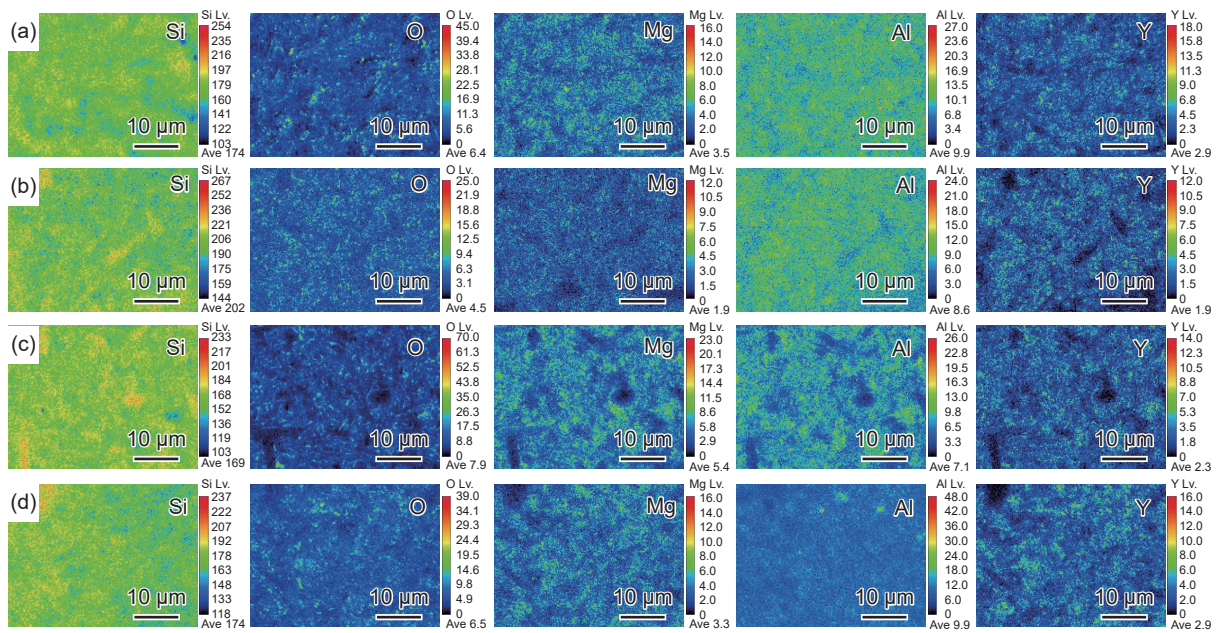


图 6 不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后增材制造氮化硅表面 EPMA 分析结果  
(a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C; (d) 1500 °C

Fig. 6 EPMA analysis of additively manufactured silicon nitride ceramics surfaces after 24 h thermal exposure under oxygen-containing atmospheres at different temperatures (a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C; (d) 1500 °C

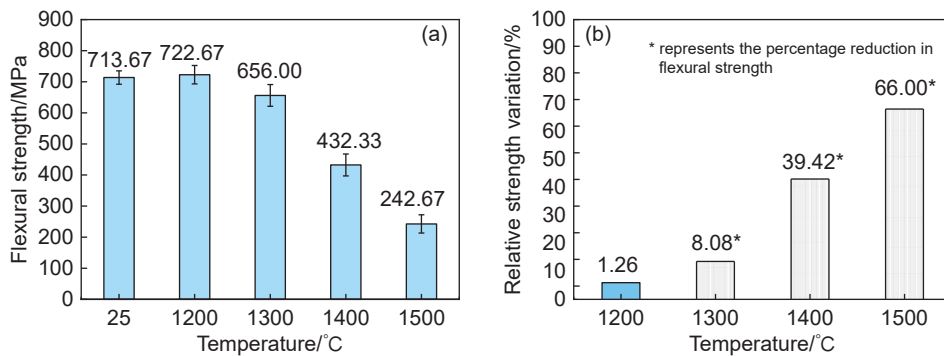


图 7 增材制造氮化硅陶瓷在不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后的抗弯强度(a)和相对强度变化率(b)

Fig. 7 Flexural strengths (a) and relative changes in strength (b) of additively manufactured silicon nitride ceramics after 24 h thermal exposure under oxygen-containing atmospheres at different temperatures

变化明显,如图 9(b-1)~(d-1)所示,断口处晶粒粗化,且结合疏松,同时,断口区域的孔隙和裂纹数量明显增加,在 1500 °C 热暴露后这一变化最为明显。此时,元素仍然分布均匀(图 10),该现象证明在高温热暴露条件下,增材制造氮化硅的力学性能衰退与内部孔隙和微裂纹密切相关。孔隙作为材料中的空洞缺陷,会导致有效承载截面积减小,降低材料承载能力。同时,孔隙内部容易形成应力集中区,在外部载荷作用下,这些区域的应力远高于材料其他部分,会促使裂纹在孔隙周围产生并迅速扩展,成为断裂的起始点。微裂纹作为材料内部的细小缺陷,是潜在的裂纹源,在外力作用下,微裂纹尖端的应力集中促使裂纹逐步扩展,引发材料的断裂。

图 11 为 1500 °C 时断口的局部放大图,可以看出断口表面存在大量大尺寸孔隙,结合图 3(e)可以推断,在 1500 °C 热暴露后氮化硅陶瓷表面和内部均存在大尺寸缺陷,大尺寸缺陷导致氮化硅抗弯强度明显下降。

#### 2.4 高温氧化对抗弯强度的影响

除晶粒尺寸和缺陷对性能产生影响外,氧化行为也是影响性能的关键因素。图 12 为不同温度热暴露后的试样表面形貌图。在 1200 °C 和 1300 °C 时,表面未发生明显变化,说明氧化反应较弱,这与氧化反应生成的起到抑制氧化作用的致密 SiO<sub>2</sub> 保护膜有关。当热暴露温度较低时,氮化硅陶瓷反应生成的 SiO<sub>2</sub> 形成致密保护屏障,可进一步阻止氮

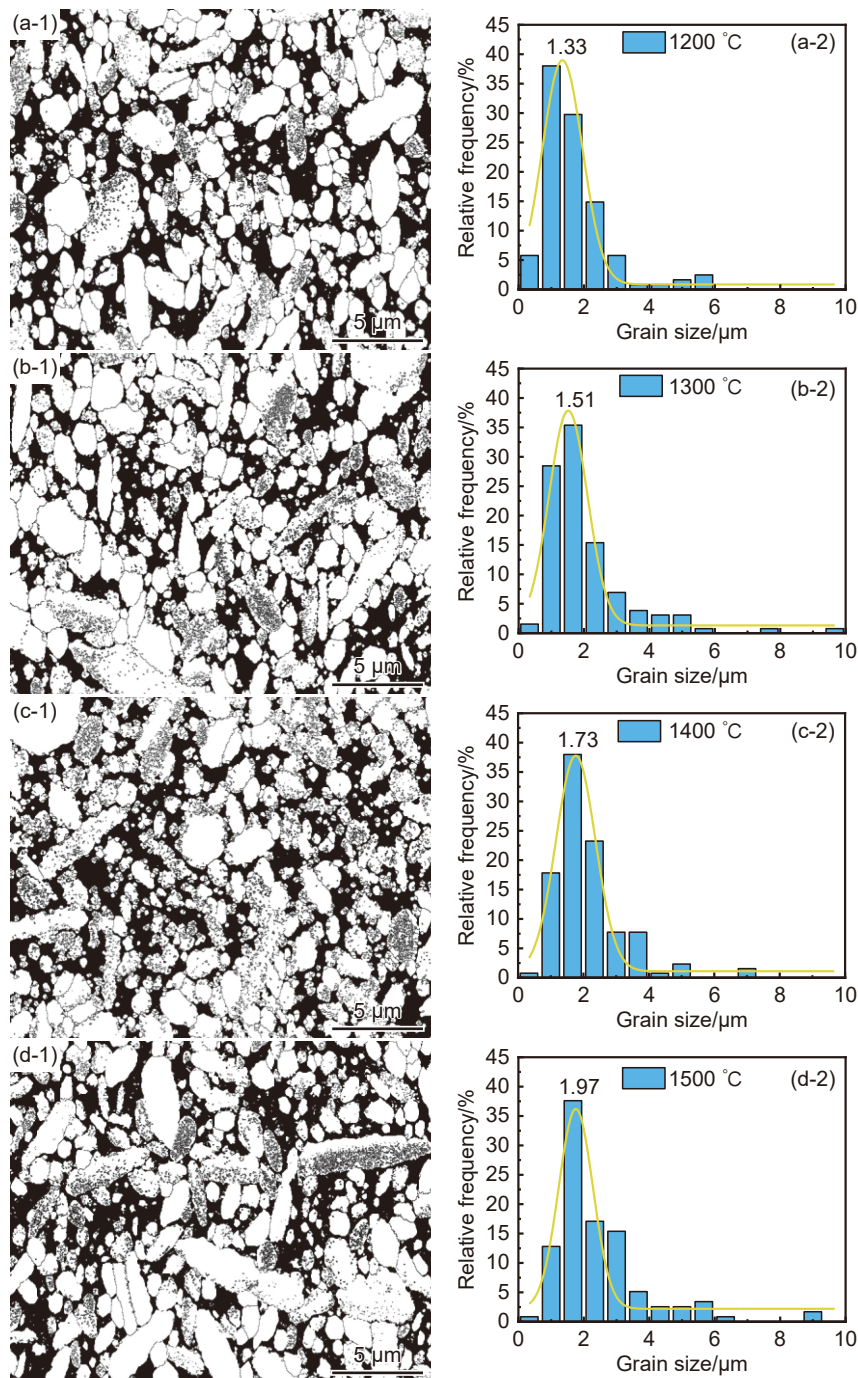


图8 不同温度含氧气氛下热暴露24 h后增材制造氮化硅晶粒分布(1)及粒径尺寸图(2)  
(a)1200 °C; (b)1300 °C; (c)1400 °C; (d)1500 °C

Fig. 8 Grain size distribution (1) and grain morphology (2) of additively manufactured silicon nitride after 24 h thermal exposure under oxygen-containing atmospheres at different temperatures (a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C; (d) 1500 °C

化硅与氧气反应<sup>[4]</sup>。当升温至1400~1500 °C时,氮化硅陶瓷氧化反应加剧,此时伴随大量氮气溢出,氮气溢出后在表面形成疏松孔隙,如图12(c)、(d)所示。这些孔隙破坏了氧化层原有的致密性,使氧气向陶瓷内部扩散,并与氮化硅继续发生反应,具体反应见式(3)。由于反应生成的二氧化硅较氮化硅基体强度低,因此,随氧化程度增加氮化硅抗弯强度降低。

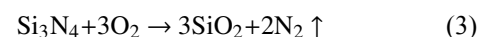


图13为氮化硅陶瓷热暴露后, X、Y、Z方向的尺寸误差。由图可知:1200 °C时,尺寸变化最小, X、Y、Z 3个方向的误差分别为0%、0.3%和0.5%,尺寸稳定基本保持不变,表明在1200 °C热暴露时增材制造氮化硅陶瓷具有较高的抗氧化性。温度升高至1300 °C,尺寸误差逐渐增大,3个方向分别为0.3%、3.9%和5.0%,这与氧化反应加剧有关。

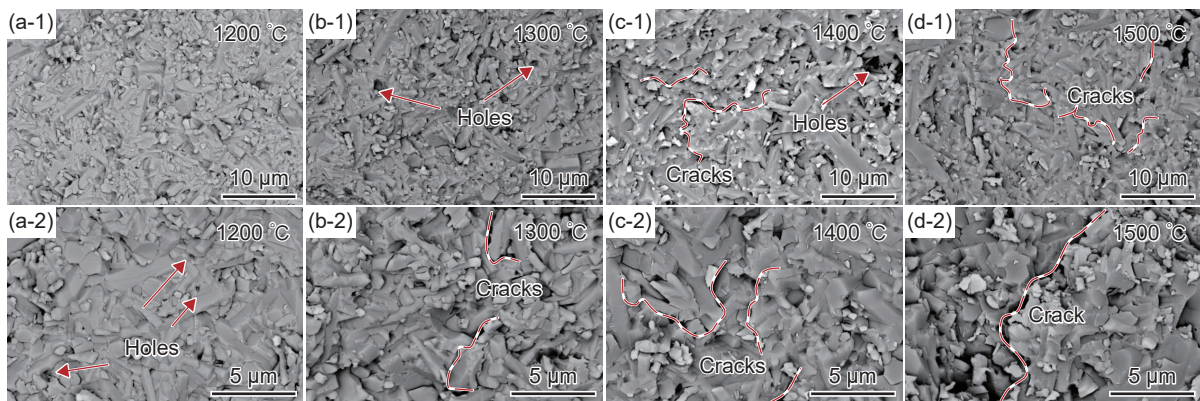


图 9 不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后增材制造氮化硅断口 SEM 图 (a)1200 °C; (b)1300 °C; (c)1400 °C, (d)1500 °C; (1)低倍; (2)高倍

Fig. 9 SEM images of the fracture surface of additive-manufactured silicon nitride after 24 h of thermal exposure in an oxygen-containing atmosphere at different temperatures (a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C; (d) 1500 °C; (1) low magnification; (2) high magnification

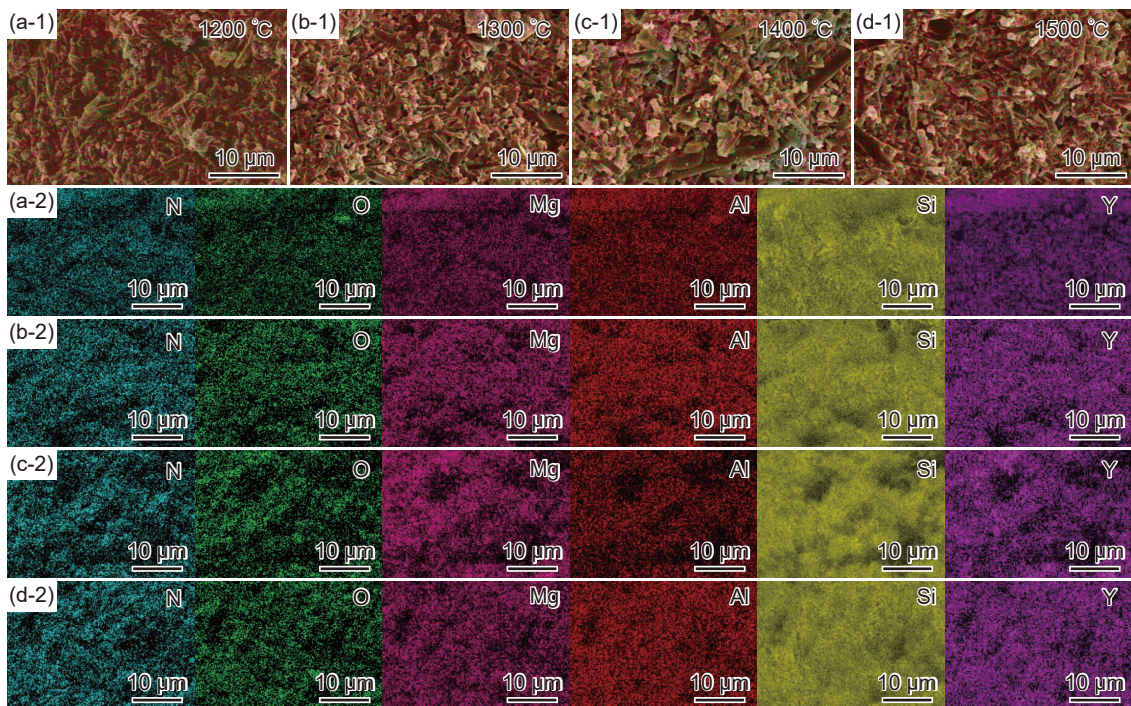


图 10 不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后增材制造氮化硅断口 EDS 图 (a)1200 °C; (b)1300 °C; (c)1400 °C; (d)1500 °C; (1)图像; (2)EDS

Fig. 10 EDS images of the fracture surface of additive-manufactured silicon nitride after 24 h of thermal exposure in an oxygen-containing atmosphere at different temperatures (a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C; (d) 1500 °C; (1) image; (2) EDS

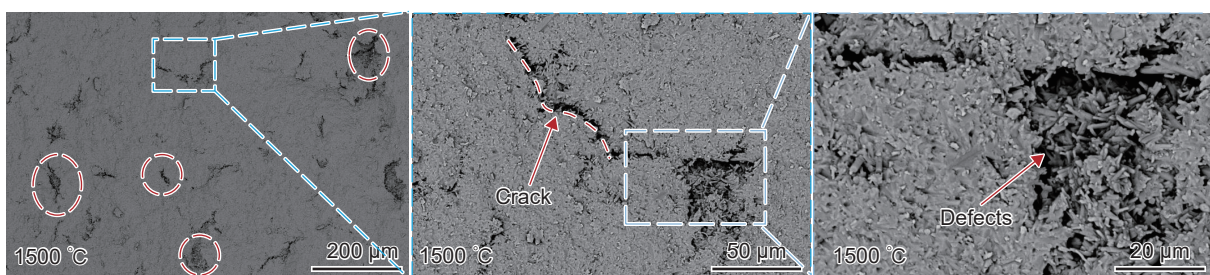


图 11 1500 °C 下热暴露 24 h 后氮化硅陶瓷断口微观组织

Fig. 11 Fracture surface microstructures of silicon nitride ceramics after 24 h thermal exposure at 1500 °C

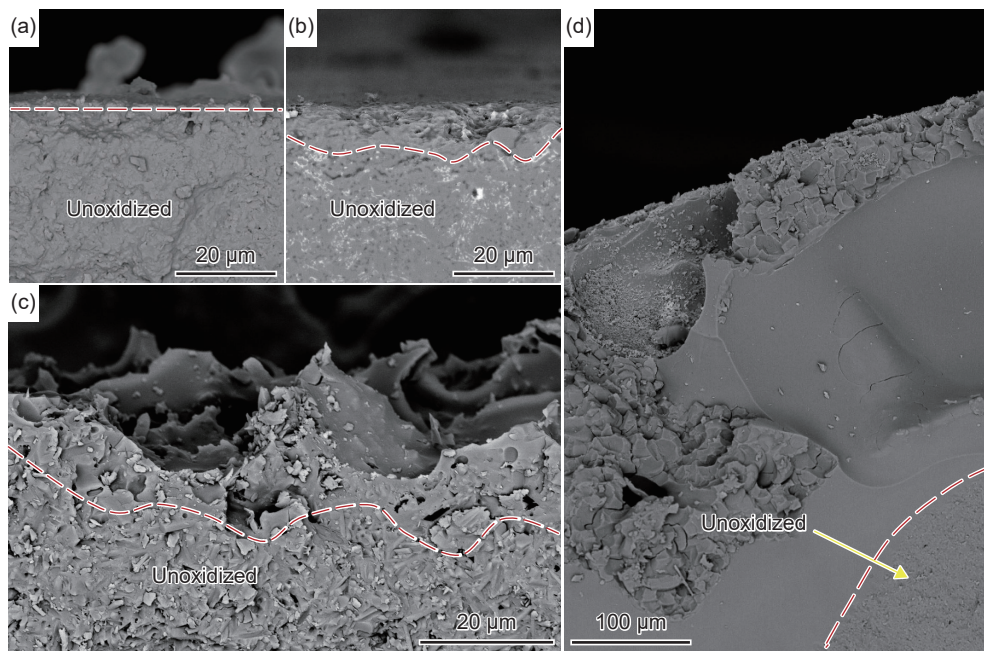


图 12 不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后增材制造氮化硅表面氧化 SEM 图(注:“非氧化区”为相对致密、平整的区域, 形态保持接近基体状态) (a)1200 °C; (b)1300 °C; (c)1400 °C; (d)1500 °C

Fig. 12 Surface oxidation SEM images of additively manufactured silicon nitride after 24 h thermal exposure under oxygen-containing atmospheres at different temperatures (Note: “non-oxidized” zone exhibits relatively dense and smooth areas, maintaining a morphology close to the substrate state.) (a) 1200 °C; (b) 1300 °C; (c) 1400 °C; (d) 1500 °C

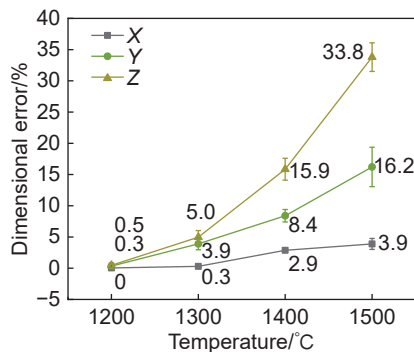


图 13 增材制造氮化硅在不同温度含氧气氛下热暴露 24 h 后 X、Y、Z 方向的尺寸误差

Fig. 13 Dimensional errors of additively manufactured silicon nitride in the X, Y and Z directions after 24 h thermal exposure under oxygen-containing atmospheres at different temperatures

由式(3)可知, 每摩尔  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应生成 3 摩尔  $\text{SiO}_2$ , 氧化层的体积膨胀导致热暴露后的尺寸发生明显变化。

在 1400 °C 热暴露后, X、Y、Z 方向的尺寸误差分别为 2.9%、8.4% 和 15.9%。至 1500 °C 时, 尺寸误差最大。X 和 Y 方向尺寸误差分别增至 3.9% 和 16.2%, Z 方向则显著增至 33.8%。可以看出, Z 轴方向的尺寸变化最为显著, 这与增材制造层间结构各向异性有关。Z 轴为层与层堆积方向, 层间界面

差异在热暴露过程中进一步放大, 导致 Z 轴方向尺寸显著增加。在测量抗弯强度时, 氮化硅试样尺寸增大会引起名义抗弯强度的降低, 因此, 随热暴露温度的升高, 尺寸误差导致增材制造氮化硅强度持续降低。

### 3 结论

(1) 随着热暴露温度从 1200 °C 升至 1500 °C, 增材制造氮化硅陶瓷中  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  相由 63.02% 增加至 74.15%;  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  相由 36.98% 降到 25.85%, 热暴露促进增材制造  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的  $\alpha \rightarrow \beta$  相变。

(2) 随热暴露温度升高, 增材制造氮化硅抗弯强度呈先升后降趋势。在 1200 °C 时抗弯强度最高, 为 722.67 MPa, 较未热暴露时提高了 1.26%; 在 1500 °C 时抗弯强度最低, 为 242.67 MPa, 较未热暴露时降低了 66.00%。

(3) 随着热暴露温度升高, 增材制造氮化硅晶粒尺寸逐渐增大, 由 1.33  $\mu\text{m}$  增至 1.97  $\mu\text{m}$ 。晶粒粗化降低了裂纹扩展的阻力, 导致氮化硅强度下降; 同时, 内部裂纹和孔隙数量也随热暴露温度升高而增加, 在 1500 °C 热暴露后氮化硅表面出现尺寸约为 10~20  $\mu\text{m}$  的孔隙, 这类宏观缺陷的形成进一步降低了氮化硅陶瓷的力学性能。

## 参考文献:

- [1] 吴宇, 陈冰清, 刘伟, 等. 增材制造镍基高温合金在航空发动机与燃气轮机中的研究应用进展[J]. *航空材料学报*, 2024, 44(1): 31-45.  
WU Y, CHEN B Q, LIU W, et al. Research and application progress of nickel-based superalloys made by additive in aero-engines and gas turbines[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2024, 44(1): 31-45.
- [2] 陈乾, 苏海军, 姜浩, 等. 超高温氧化物陶瓷激光增材制造及组织性能调控研究进展[J]. *无机材料学报*, 2024, 39(7): 741-753.  
CHEN Q, SU H J, JIANG H, et al. Progress of ultra-high temperature oxide ceramics: laser additive manufacturing and microstructure evolution[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, 39(7): 741-753.
- [3] 孔祥灿, 张子卿, 朱俊强, 等. 航空发动机气冷涡轮叶片冷却结构研究进展[J]. *推进技术*, 2022, 43(5): 6-28.  
KONG X C, ZHANG Z Q, ZHU J Q, et al. Research progress on cooling structure of aeroengine air-cooled turbine blade[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2022, 43(5): 6-28.
- [4] KLEMM H. Silicon nitride for high-temperature applications[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6): 1501-1522.
- [5] DASILVA C R M, REIS D A P, DOSSANTOS C. Creep of heat treated silicon nitride with neodymium and yttrium oxides additions[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(26): 6893-6898.
- [6] MELÉNDEZ-MARTÍNEZ J J, DOMÍNGUEZ-RODRÍGUEZ A. Creep of silicon nitride[J]. *Progress in Materials Science*, 2004, 49(1): 19-107.
- [7] LENZ J, ENNETI R K, ONBATTUVELLI V, et al. Powder injection molding of ceramic engine components for transportation[J]. *JOM*, 2012, 64(3): 388-392.
- [8] BOCANEGRA-BERNAL M H, MATOVIC B. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(6): 1314-1338.
- [9] 康普选. 非氧化物系耐高温结构陶瓷的应用: 碳化硅陶瓷及氮化硅陶瓷[J]. *建材工业信息*, 1985(2): 10-11.  
KANG P X. Application of non-oxide structural ceramics with high temperature resistance: silicon carbide ceramics and silicon nitride ceramics[J]. *Building Materials Industry Information*, 1985(2): 10-11.
- [10] 卢秉恒. 增材制造技术: 现状与未来[J]. *中国机械工程*, 2020, 31(1): 19-23.  
LU B H. Additive manufacturing: current situation and future[J]. *China Mechanical Engineering*, 2020, 31(1): 19-23.
- [11] 黄森俊, 伍海东, 黄容基, 等. 陶瓷增材制造(3D打印)技术研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2017, 38(4): 248-266.  
HUANG M J, WU H D, HUANG R J, et al. A review on ceramic additive manufacturing (3D printing)[J]. *Advanced Ceramics*, 2017, 38(4): 248-266.
- [12] JOHN L K, RAMU M, SINGAMNENI S. Mechanical and thermal property enhancement of silicon nitride-reinforced PLA composites for high-performance 3D printing applications[J]. *Progress in Additive Manufacturing*, 2025, 10(9): 6405-6419.
- [13] ZENG X F, SIPAUT C S, ISMAIL N M, et al. Fabrication of 3D printed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bioceramics with superior comprehensive performance through ZnO nanowires doping[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(18): 34457-34466.
- [14] SHEN M H, FU R L, LIU H B, et al. Photosensitive  $\text{Si}_3\text{N}_4$  slurry with combined benefits of low viscosity and large cured depth for digital light processing 3D printing[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(3): 881-888.
- [15] LIU S Y, CHEN Y J, LUP, et al.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  slurry with high solid phase, low viscosity prepared via surface-oxidation and silane coupling agent modification hybrid method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(1): 161-172.
- [16] ZHAN L N, XIA Y, ZHANG X, et al. Effects of stereolithography process parameters on the curing properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic slurries[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*, 2023, 2(4): 100095.
- [17] WANG K J, BAO C G, ZHANG C Y, et al. Preparation of high-strength  $\text{Si}_3\text{N}_4$  antenna window using selective laser sintering[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(22): 31277-31285.
- [18] CHEN Z H, DUAN W Y, ZHANG D Y, et al. Fabrication of broadband wave-transparent  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with octet-truss lattice structure by vat photopolymerization 3D printing technology[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(4): 2026-2036.
- [19] LI M, HUANG H L, WU J M, et al. Preparation and properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics via digital light processing using  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder coated with  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  sintering additives[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 53: 102713.
- [20] 葛昌纯, 夏元洛, 陈利民. 具有优良高温性能的新型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷[J]. *粉末冶金技术*, 1989, 7(4): 194-202.  
GE C C, XIA Y L, CHEN L M. New  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with superior high-temperature properties[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 1989, 7(4): 194-202.
- [21] TSUGE A, NISHIDA K, KOMATUS M, et al. effect of

- crystallizing the grain-boundary glass phase on the high-temperature strength of hot-pressed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing  $\text{Y}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1975, 58(7/8): 323-326.
- [22] 罗学涛, 张长瑞, 周新贵. Y-La- $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的高温力学性能及氧化特征[J]. *国防科技参考*, 1997, 18(4): 61-65.
- LUO X T, ZHANG C R, ZHOU X G. Mechanical properties and oxidation characteristics of Y-La- $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics at high temperature[J]. *National Defense Technology*, 1997, 18(4): 61-65.
- [23] ISKOE J L, LANGE F F, DIAZ E S. Effect of selected impurities on the high temperature mechanical properties of hot-pressed silicon nitride[J]. *Journal of Materials Science*, 1976, 11(5): 908-912.
- [24] 罗学涛, 张立同. 自韧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的高温性能特征[J]. *现代技术陶瓷*, 1996, 17(3): 19-22.
- LUO X T, ZHANG L T. The characteristics of high temperature properties of *in situ* toughened  $\text{Si}_3\text{N}_4$ [J]. *Advanced Ceramics*, 1996, 17(3): 19-22.
- [25] 郑伊娜. 多孔氮化硅陶瓷的高温力学行为研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2023.
- ZHENG Y N. Study on mechanical behavior of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics at high temperature[D]. Nanchang: Nanchang University, 2023.
- [26] 沈建兴, 李传山, 张雷, 等. Sc-Si- $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷高温氧化对其力学性能的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2009, 17(1): 85-87.
- SHEN J X, LI C S, ZHANG L, et al. Effect of high-temperature oxidation on mechanical properties of Sc-Si- $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics[J]. *Materials Science and Technology*, 2009, 17(1): 85-87.
- [27] European Committee For Standardization. Advanced technical ceramics—mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature—part 1: determination of flexural strength: EN 843-1: 2006[S]. Brussels: European Committee For Standardization, 2006.
- [28] KNOTSON-WEDEL E M, FALK L K L, BJÖRKLUND H, et al.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics formed by HIP using different oxide additions: relation between microstructure and properties[J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(20): 5575-5584.
- [29] WU X Q, TENG J C, JI X X, et al. Research progress of the defects and innovations of ceramic vat photopolymerization[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 65: 103441.
- [30] 郭伟明, 吴利翔, 马提, 等. MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Re}_2\text{O}_3$  (Re=Lu, Y) 对无压烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷显微结构和性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(1): 80-84.
- GUO W M, WU L X, MA T, et al. Effect of MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Re}_2\text{O}_3$  (Re =Lu, Y) on microstructure and properties of pressureless sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, 45(1): 80-84.

收稿日期: 2025-07-24; 录用日期: 2025-09-12

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFB3714504, 2024YFB3714503); 辽宁省科学技术计划项目(2024JH2/101900011); 国家自然科学基金(52402094, U234120139, U22A20129); 国防基础科研计划(JCKY2022130C005); 中国博士后科学基金(2023M743571); 国家资助博士后研究人员计划(GZC20232743); 中国科学院金属研究所创新基金(2024-PY11); 高端装备铸造技术全国重点实验室开放基金(CAT2023-006); 安徽省研究生教育质量工程(2023cxcysj015)

通讯作者: 李乔磊(1993—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为增材制造陶瓷材料及单晶高温合金叶片精密铸造, 联系地址: 辽宁省沈阳市沈河区文化路72号(110016), E-mail: qlli@imr.ac.cn; 岳新艳(1974—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为3D打印陶瓷材料、碳化物防弹陶瓷、氧化物电子陶瓷, 联系地址: 辽宁省沈阳市和平区文化路3巷11号(110819), E-mail: yuexy@atm.neu.edu.cn

(本文责编: 王俊丽)