

国外先进结构陶瓷领域碳化硅粉体的应用技术及市场

黄悦¹ 周忠华²

(1 日本科发伦材料株式会社 日本 东京 141- 0032) (2 厦门大学材料学院 福建 厦门 361005)

摘要 我国碳化硅粉体产量占世界首位。碳化硅粉体在先进结构陶瓷中有广泛的用途,国外工业发达国家的状况值得分析和借鉴。分析了国外先进陶瓷领域碳化硅粉体的应用技术及市场现状,并对市场走向、新技术、新用途进行了展望。

关键词 碳化硅 粉体 应用 市场

Research Market Actuality and Application Overseas of Silicon Carbide Powder in the Field of Advanced Ceramics

Huang Yue¹, Zhou Zhonghua² (1 Covalent Materials Corporation, Japan, Tokyo, 141- 0032) (2 College of Materials, Xiamen University, Fujian, Xiamen, 361005)

Abstract: Summarizing the market actuality and application overseas of silicon carbide powder in the field of advanced ceramics, and introducing the new application, new technology and market trend are introduced in this article.

Key words: Silicon Carbide; Powder; Application; Market

我国尽管碳化硅粉体产量约占世界总产量的30%,但是,碳化硅在工业上的应用,主要是磨具磨料和耐火材料行业,产品技术含量较低^[1]。目前,我国西部宁夏、内蒙、青海、甘肃等省份,利用当地廉价的人力和电力资源,纷纷发展碳化硅生产,已成为碳化硅粉体原料的主要出口基地。另一方面,碳化硅结构陶瓷,因具有硬度高、高温承载能力强、抗氧化、耐磨损、热导率大、热膨胀系数小以及耐酸碱化学腐蚀等优异特性,在半导体、电子、汽车、原子能、环保节能等高科技领域有广泛的应用前景,产品技术含量高。目前美国、日本以及西欧等工业发达国家的碳化硅结构陶瓷技术处于世界领先地位。分析和借鉴国外在先进结构陶瓷领域,碳化硅粉体的应用技术及市场现状,有益于我国碳化硅生产企业的产品更新换代。

1 碳化硅粉体市场

国外先进结构陶瓷领域)))碳化硅粉体市场已达到300 t/a以上,继续呈现增长势头。最大生产厂家为屋久岛电工(日本),产量约100 t/a^[2],其次为HC STARCK(德国),产量约50 t/a^[3]、SAINT- GOBAIN(法国),产量约30 t/a^[4]等;其他生产厂家如昭和电工(日

本)^[5]、IBIDEN(日本)^[6]、ESK(德国)^[7]、PACIFIC RUN2 DUM(日本)^[8]、BRIDGESTONE(日本)^[9]等,主要以自产自销为主。

碳化硅粉体,可分类为A型及B型粉体、高纯度粉体、超微细粉体。A型粉体主要生产厂家有屋久岛电工、HCSTARCK、SAINT- GOBAIN、昭和电工、PACIFIC RUNDUM等;B型粉体主要生产厂家有BRIDGESTONE、HCSTARCK等;高纯度以及超微细粉体主要生产厂家有BRIDGESTONE、HCSTARCK等。

目前,以外销为主、具备大产能的只有3家生产厂家,随着汽车产业用量的增大,销量会逐年增加,粉体的市场有可能达到500 t/a;一部分自产自销的生产厂家有可能加入外销的行业,同时,新加入市场的生产厂家也可能出现;国外先进结构陶瓷领域,碳化硅粉体行业将孕育一番激烈竞争。

2 碳化硅粉体的应用技术

碳化硅是强共价键化合物,不易烧结。先进结构陶瓷领域,碳化硅陶瓷的制备,有再结晶法、反应烧结法、常压烧结法和CVD法。

再结晶法是将碳化硅粉体和碳粉体、二氧化硅粉体混合成形,2 100 e 以上的温度加热烧结,得到多孔

质碳化硅烧结体。

反应烧结法是将碳化硅粉体、碳粉体混合成形,或将多孔质烧结体,浸入高温熔融态的硅液,熔融硅在表面张力的作用下沿着毛细管渗入浸渍体,渗硅一部分与碳发生反应,生成二次碳化硅,一部分填充孔隙,得到气孔率几乎为零的致密烧结体。烧结体的高温强度、耐腐蚀等物理化学性能和烧结体中的游离硅有密切关系。由于多孔质烧结体易于纯化,渗硅的纯度也易于控制,因此,反应烧结法有利于制备高纯碳化硅陶瓷,广泛应用于半导体领域。

常压烧结法是将碳化硅粉体和硼、碳、三氧化二铝、三氧化二钽等烧结助剂的粉体混合、加热烧结形成致密烧结体。烧结助剂、粉体级配、活化等粉体技术以及成形、烧结工艺技术对烧结体性能有重要影响。常压烧结碳化硅陶瓷,具有硬度高、高温承载能力强、抗氧化、耐磨损、热导率大、热膨胀系数小以及耐酸碱化学腐蚀等优异特性,广泛应用于半导体、电子、汽车、原子能、环保节能等领域。

CVD法是通过有机硅气体和碳氢化合物气体在1200 e 高温反应,制备高纯碳化硅薄膜的技术。烧结体的表面通过CVD法沉积碳化硅,提高纯度,广泛应用于半导体领域。

3 碳化硅粉体的应用市场

全国市场总生产量已接近6亿美元,除了少量的薄膜、单晶以外,成形体占据主要市场。其中,在成形体的制备方法中,生产总量的近40%是由常压烧结法制备,用途主要是半导体产业、汽车产业和环保节能产业。近年,汽车产业用碳化硅成形体具有很高的市场性,期待今后有更大的发展。

碳化硅成形体生产量已达到1亿美元的最大企业是东芝陶瓷(日本)^[10]和SAINT-GOBAIN,按生产量排序,往下的顺序为,IBIDEN 0.8亿美元、旭硝子(日本)0.6亿美元^[11]、NGK INSULATORS(日本)0.4亿美元^[12]、京瓷(日本)0.3亿美元^[13]、NIHON CERATEC(日本)(0.3亿美元)^[14]、以及日立化成(日本)^[15]、BRIDGESTONE、三井造船(日本)^[16]、东海高热工业(日本)^[17]、昭和电工、住友大阪水泥(日本)^[18]等。

从各个制备方法占生产量的份额考察,常压烧结

法约为2.5亿美元,反应烧结法约为1.5亿美元,再结晶法约为1.2亿美元,金属基复合材(MMC)约为0.4亿美元,CVD薄膜、单晶等约为0.4亿美元。

常压烧结法最近有了较大的发展,而反应烧结法、再结晶法原地踏步,金属基复合材(MMC)、CVD薄膜及单晶的高纯度制品在逐渐发展,有冲击1亿美元的势头。

从用途占生产量的份额考察,半导体产业用途居首位,2.5亿美元,占近40%;其次,产业机械用途为1.5亿美元,汽车用途为1.2亿美元,液晶行业、散热基板等其他用途大约0.8亿美元。热辐射管等环保节能用途,已达到量产,将逐步取代金属型热辐射管。单晶作为高能元件在汽车、产业机械领域被认为有很大应用前景,但是,目前还没能达到量产化。

在汽车用途的柴油发动机尾气净化蜂窝陶瓷领域,IBIDEN曾经一枝独秀,但是,NGK INSULATORS、旭硝子、SAINT-GOBAIN等企业已经加入,随着公共汽车、货车等大型车辆用途的扩展,世界规模范围的新兴掺入企业会不断出现。同时,材料也从碳化硅成形体向复合材料发展。

一直以来,半导体以及机械产业用途超出大半,近年,汽车用途急剧上升,有赶超机械产业用途的势头,甚至将来有超过半导体用途跃居首位的可能。液晶行业、散热基板的用途也在逐步扩大份额。今后半导体用途、机械产业用途的快速发展难于期待。汽车用途方面,市场大,现在市场主要是针对小型汽车,将来包括大型车辆,汽车用途碳化硅陶瓷有可能达到1.5亿美元规模。

4 市场走向、新技术、新用途展望

国外在先进结构陶瓷领域,碳化硅粉体的应用技术及其市场有了很大的发展。按现在的发展势头,2009年将达400 p年,2011年达500 p年规模。预测碳化硅粉体的应用市场,2009年可达7亿美元,2010年8亿美元,2011年可达10亿美元。

应用上,以半导体、汽车等用途为中心,市场逐步扩大。其中,汽车用途将有较大增长率,其势头超过半导体以及机械产业。另外,金属基复合材料(MMC)用途将有较大发展,有可能达到1亿美元。

新产品方面,随着 A 型及 B 型粉体、高纯度粉体、超微细粉体的扩展,粉体本身没有新类型出现,但是,利用碳化硅的导电性、超硬性,将粉体加工成浆液或薄膜等新的应用技术不断涌现。

参考文献

- 1 傅正义,李建保. 先进陶瓷及无机非金属材料. 北京: 科学出版社, 2007
- 2 屋久岛电工. Homepage. <http://www.yakuden.co.jp>
- 3 Hcstarck. Homepage, <http://www.hcstarck.de>
- 4 Saint-gobain. Homepage, <http://www.saint-gobain.com>
- 5 昭和电工. Homepage, <http://www.sdk.co.jp>
- 6 Ibsiden Homepage, <http://www.ibiden.co.jp>

- 7 Esk. Homepage, <http://www.esk.com>
- 8 Pacific Rundum. Homepage, <http://www.rundum.co.jp>
- 9 Bridgestone. Homepage, <http://www.bridgestone.co.jp>
- 10 东芝陶瓷. Homepage, <http://www.tocera.co.jp>
- 11 旭硝子. Homepage, <http://www.agc.co.jp>
- 12 Ngk Insulators. Homepage, <http://www.ngk.co.jp>
- 13 京瓷. Homepage, <http://www.kyocera.co.jp>
- 14 Nihon Ceratec. Homepage, <http://www.ceratech.co.jp>
- 15 日立化成. Homepage, <http://www.hitachi-chem.co.jp>
- 16 三井造船. Homepage, <http://www.mes.co.jp>
- 17 东海高热工业. Homepage, <http://www.tokaikonetsu.co.jp>
- 18 住友大阪水泥. Homepage, <http://www.soc.co.jp>

(上接第 42 页) 度浓度与其相应的豁免活度浓度之比的小于 1 时,才可能考虑给予豁免。也可考虑根据国际原子能机构 TS- R- 1 中的规定:对于放射性核素的混合物,按其基本值以下述公式计算:

$$X(m) = \frac{1}{\sum_i \frac{x(i)}{f(i)}}$$

式中: f(i) 放射性核素 i 在混合物中的放射性活度或放射性浓度份额;

x(i) 放射性核素 i 的 A₁ 或 A₂ 或免管物质的放射性浓度或免管托运货物的放射性活度限值的相应值;

X(m) 混合物时的 A₁ 或 A₂ 或免管物质的放射性浓度或免管托运货物的放射性活度限值的推导值。

相比较而言,TS- R- 1 的规定比 GB18871- 2002 中的规定要宽一些。

5 结论

硅酸锆是陶瓷行业必不可少的原料之一,其主要作用是乳浊增白,关键因素是稳定。硅酸锆的乳浊增白与其氧化锆含量有正相关关系,与其细度有密切关系,ZrO₂ 含量 > 64%, D50 < 1.5 μm 是乳浊增白的较好

条件。同时其中杂质对其乳浊效果有一定的影响,特别是 Fe₂O₃ 和 TiO₂ 均会使使用效果下降,Al₂O₃、SiO₂ 有一定的影响但不是很明显,微量碱杂质和放射性元素属于伴生成分。硅酸锆的放射性由其中含有的独居石和磷钨石产生并对硅酸锆的放射性产生影响。硅酸锆的放射性应参考国际和国内的相关标准来制定。

参考文献

- 1 郝小勇. 高性能硅酸锆的特点. 广东建设报陶瓷周刊, 2003- 8- 17
- 2 俞康泰. 米氏(Mie)理论在锆乳浊中的应用研究. 佛山陶瓷, 2001(3): 33~ 36
- 3 虞平. 近两年我国锆英砂及其精矿进口情况分析报告. 2007 中国锆行业市场形势研讨会会刊, 2007
- 4 郝小勇, 等. 硅酸锆中放射性元素分析. 佛山陶瓷, 2007(9): 8~ 10
- 5 国际原子能机构. 国际原子能机构安全标准) 放射性物质安全运输条例. 第 TS- R- 1 号, 2005
- 6 国家质量监督检验检疫总局. GB18871- 2002. 离辐射防护与辐射源安全基本标准, 2002
- 7 熊炳昆, 等. 我国锆砂贸易和锆砂放射性讨论. 2007 中国锆行业市场形势研讨会会刊, 2007
- 8 郝小勇. 硅酸锆行业标准编制说明(讨论稿). 2007 中国锆行业市场形势研讨会会刊, 2007