

# 氮化硅泡沫陶瓷筋无包套热等静压致密化过程

The Densification for the Sinew of Silicon Nitride  
Ceramic Foam under Nonencapsulation HIP

张勇 林均品 陈国良 (北京科技大学)  
李冠兴 任永刚 张志深 (202厂)

Zhang Yong Lin Junpin Chen Guoliang  
(Beijing University of Science and Technology)

Li Guanxing Ren Yonggang Zhang Zhishen (202 Plant)

[摘要] 通过无包套热等静压 (HIP) 对氮化硅泡沫陶瓷的处理, 发现 HIP 有利于氮化硅泡沫陶瓷筋的致密化和筋显微硬度及弹性模量的提高, 在略减少连通孔隙率的条件下, 大幅度增加氮化硅泡沫陶瓷的整体抗压强度。X 射线衍射结果表明, HIP 处理促成了无压烧结残余  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  向  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  的转变。理论分析证明, 致密化的主要机制是, 筋内孔隙通过空位在 HIP 压力的作用下向筋表面迁移而收缩或消失。

关键词  $\text{Si}_3\text{N}_4$  无包套 HIP 泡沫陶瓷

[Abstract] After nonencapsulation HIP treated, the sinews of pressless sintered silicon nitride ceramic foam are densified, its microhardness and modulus are increased greatly, at the same time, the ceramic foams s opening porosity decreased a little, however, its compressive strength increased much more. The XRD phase analyse shows that HIP facilitate the phase transformation of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  to  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , this transformation stimulate the diffusion activity of the atoms. The theory analysis confirms that the sinew densification mechanism is that the pore shrink is by vacancy migration from the pore to the sinew surface under the driving force of HIP pressure.

Keywords  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nonencapsulation HIP ceramic foam

## 1 前言

泡沫陶瓷以其良好的孔隙连通性和吸附特性可作为金属熔体的过滤器<sup>[1]</sup>。氮化硅是一种共价键化合物, 有  $\alpha$  和  $\beta$  两种晶型, 均为六方晶系, 但前者的密度偏低。当  $\text{Si}_3\text{N}_4$  中的 Si 被 Al 取代、N 被 O 取代时, 由于电荷的不平衡, 间隙离子的引入是必须的。Sialon 可表示为  $\text{M}_{m/2}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16n}$ , 式中  $\text{M}^{2+}$  表示  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  等阳离子<sup>[2]</sup>。Sialon 具有优良的高温强度和抗热冲击性, 同时也有很好的抗金属熔体侵蚀性能<sup>[3]</sup>。泡沫陶瓷是以泡沫塑料为前趋材料制备的, 因此其烧结机理不同于压块烧结或热压烧结, 所需要的烧结动力更大。按照 Samuel Natansohn 等人<sup>[4]</sup> 的结果, 氮化硅中氧含量的增加有利于烧结的致密化过程。因此, 采用  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  为烧结助剂, 当然非氧化物填充剂 (如  $\text{AlN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{TiN}$  等) 也有其独到之处, 在此不做赘

述。本文主要分析 HIP 处理无压烧结氮化硅泡沫陶瓷的致密化机制。

## 2 试验

采用超细  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉 ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  含量 > 95%, 粒度 <  $0.5\mu\text{m}$ ) 和 4wt%  $\text{SiO}_2$ 、8wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、8wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (均为化学纯) 粉末球磨, 球磨介质为无水乙醇, 干燥后的粉末用 3% 聚乙烯醇水溶液调成浆料, 把一定孔隙的聚氨酯泡沫塑料浸入并反复挤压, 使泡沫塑料的筋上粘上一层均匀的浆料, 随后挤去多余的浆料, 干燥后在氮气气氛中烧结, 烧结温度为 1750, 时间为 1h, 记为 PS; 烧结后进行无包套 HIP 处理, 所用气氛为氩气。第一种热等静压工艺为 1600 2h; 134MPa2h, 记为 HIP1; 第二种热等静压工艺为 1750 1h; 188MPa1h, 记为 HIP2。采用排水法测量密度和连通孔隙率, 筋的显微硬度和显微弹性模量用 Nano-Indenter 测量, 载荷为 0.25N。泡

泡沫陶瓷整体的抗压强度在 20M-5 型机械式万能试验机上测量, 所用试样尺寸为  $\phi 20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 泡沫陶瓷筋的显微组织及显微力学性能

泡沫陶瓷镶样后抛光、喷金、作扫描电镜观察, 结

果如图 1。图 1a 为氮气气氛中无压烧结的筋组织; 图 1b 为 HIP2 处理后的试样。

氮化硅泡沫陶瓷的性能见表 1, 不难发现 HIP 在促进筋的致密化的同时, 筋的显微硬度、弹性模量也同时提高, 由于这两个指标是微区性能, 其压痕深度不超过

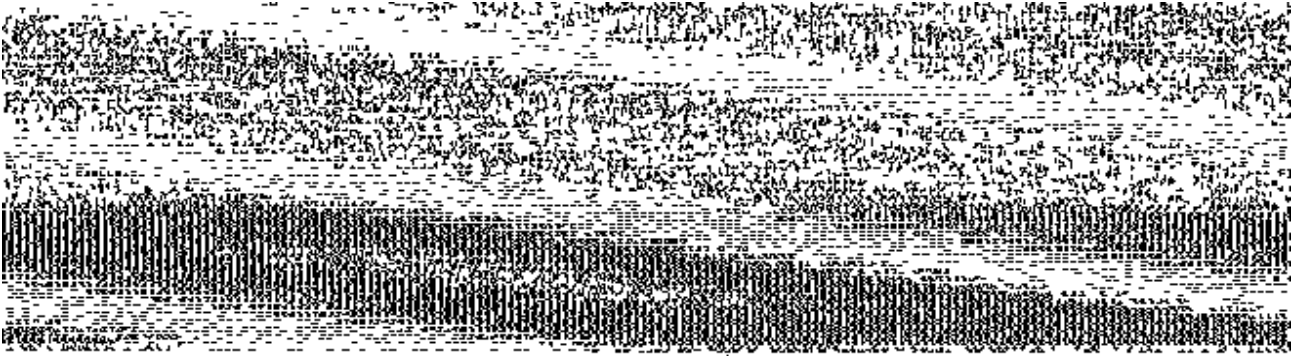


图 1 氮化硅泡沫陶瓷的筋断面组织: (a) 为无压烧结组织; (b) 为 HIP 处理后的组织

Fig. 1 The microstructure of the sinew section of silicon nitride ceramic foam: a is pressless sintered; b is treated in HIP2

$1\mu\text{m}$ , 这就是说, 只有  $1\mu\text{m}$  以下的孔隙才会降低这两个指标。HIP2 处理后得到的弹性模量值已接近理论水平, 所以经 HIP 处理可以很大程度地减少微孔隙数量。筋的致密化收缩也导致连通孔隙率略有下降和泡沫陶瓷整体抗压强度的较大增加。

表 1 氮化硅泡沫陶瓷性能

Table 1 The properties of silicon intride ceramic foam

性能	PS	HIP1	HIP2
密度, $\text{g}/\text{cm}^3$	2.674	3.150	3.332
相对密度, %	76	89	95
显微硬度, GPa	14	15	18
显微模量, GPa	206	240	290
通孔孔隙率, %	55	53	50
闭孔孔隙率, %	24	11	5
抗压强度, MPa	10	20	37

#### 3.2 相分析

氮化硅泡沫陶瓷破碎后, 作 XRD 分析, 其结果如图 2。不难看出, HIP 处理后样品中的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  含量几乎为零, 而未经无包套 HIP 处理的虽然较少但仍有存在, 根

据单线条 (101) 定量计算,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  约含 4%。这说明烧结压力的提高促进了  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  向  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的转化, 在转化的过程中, 相变的驱动力增加了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的扩散活性, 从而有利于致密化过程的进行。

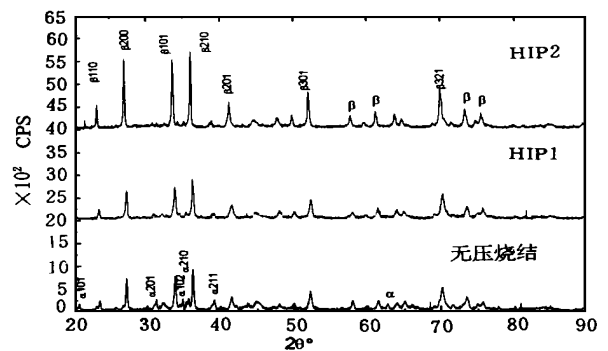


图 2 氮化硅泡沫陶瓷的 XRD 相分析结果

(图中  $\alpha$  为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ;  $\beta$  为  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ )

Fig. 2 The XRD phase analysis of silicon nitride ceramic foam

#### 3.3 讨论

若把孔隙作为一个相, 则孔隙相是由空位组成。筋

内的封闭孔隙在表面张力的作用下,通过空位扩散会减小表面积。这样,小孔隙的空位扩散到大孔隙内或筋表面而使小孔隙缩小或消失,这就是孔隙的聚集长大和筋的致密化过程。根据热力学,单位空位迁移的驱动力为:

$$\Delta G = \Delta P \times V_c$$

式中  $\Delta G$  为 Gibbs 自由能,  $\Delta P$  为压力差,  $V_c$  为一个空位的体积。

假设筋的直径为  $d_0$ , 筋内孔隙的直径为  $d$ , 材料的表面能为  $\gamma$ , HIP 压为  $P$ , 则筋内孔隙的空位向筋表面迁移(过程1)的驱动力为:

$$\Delta G_1 = 4\gamma \left( \frac{1}{d} + \frac{1}{2d_0} \right) V_c + PV_c$$

同样设筋内的大孔隙直径为  $d_1$ , 小孔隙直径为  $d_2$ , 则小孔隙空位向大孔隙迁移(过程2)的驱动力为:

$$\Delta G_2 = 4\gamma \left( \frac{1}{d_2} + \frac{1}{d_1} \right) V_c$$

由图3取  $d = 10\mu\text{m}$ ,  $d_1 = 7\mu\text{m}$ ,  $d_2 = 4\mu\text{m}$ ,  $d_0 = 100\mu\text{m}$ 。根据 J. M. Howe<sup>[5]</sup> 的论述,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面能取为  $1\text{Jm}^{-2}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$

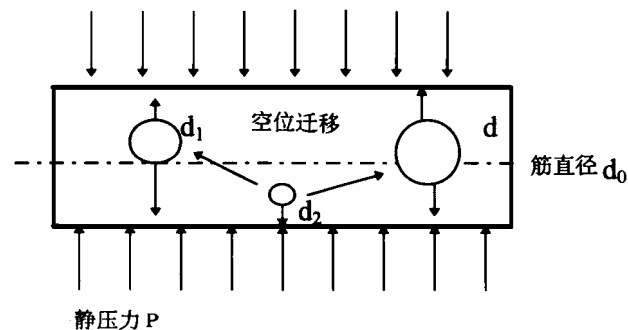


图3 HIP 作用下的空位迁移导致筋的致密化示意图

Fig. 3 Schematic drawing of the sinew densification mechanism

单胞的体积<sup>[6]</sup>为  $84 \times 10^{-30}\text{m}^3$ 。因此相应的空位体积  $V_c = 84 \times 10^{-30}\text{m}^3$ , 当采用 HIP 2 时无包套热等静压力  $P = 188\text{MPa}$ , 这样  $\Delta G_1 = 1.58 \times 10^{-20}\text{J}$ ,  $\Delta G_2 = 0.0036 \times 10^{-20}\text{J}$ 。空位迁移的特征距离  $L = \alpha \sqrt{\frac{D_0}{Dt}}$ ,  $D$  为扩散系数,  $t$  为时间。在相同温度和时间下, 过程1和过程2空位迁移的特征距离之比为:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{\frac{D_1}{D_1}}{\frac{D_1}{D_1}} = \frac{\frac{D_0 \exp\left(\frac{\Delta G_1}{kT}\right)}{D_0 \exp\left(\frac{\Delta G_2}{kT}\right)}}{\frac{D_0 \exp\left(\frac{\Delta G_1}{kT}\right)}{D_0 \exp\left(\frac{\Delta G_2}{kT}\right)}} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{kT}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{kT}\right)} = \exp\left(\frac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{2kT}\right)$$

式中玻尔兹曼常数  $k = 1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$ , 绝对温度  $T = 1750 + 273 = 2023\text{K}$ , 代入得:

$$\frac{L_1}{L_2} = 1.3$$

由于过程2中 HIP 压力不起作用, 因此空位迁移的有效范围较过程1要小。但即使是过程2, 热等静压力  $P$  的作用促成的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相变激发扩散活性的提高仍然存在, 但这还和无压烧结后未转变的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  数量有关。

## 4 结论

(1) 无压烧结氮化硅泡沫陶瓷经 HIP 处理后, 筋组织致密, 性能明显提高。

(2) HIP 压力促进了无压烧结残余  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  向  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的转化, 从而提高了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的扩散活性。

(3) HIP 致密化机制是通过筋内孔隙的空位在 HIP 压力下向筋表面迁移所致, 筋内孔隙的聚合并过程弱于前者。

## 参考文献

- 殷声, 曹宏, 胡尧和.  $\text{MgO}$  部分稳定  $\text{ZrO}_2$  泡沫陶瓷的研究. 硅酸盐通报, 1994, (4): 32~36
- Shyh-Lung Hwang, I-Wei Chen. Nucleation and Growth of  $\alpha\text{-SiAlON}$  on  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77 (7): 1711~1718
- 隋万美.  $\text{SiAlON}/\text{SiC}$  复相材料研究进展. 硅酸盐通报, 1995, (1): 39
- Samuel Natansohn, Arvid E. Pasto and William J. Rourke. Effect of Powder Surface Modification on the Properties of Silicon Nitride Ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(9): 2273~2284
- J. M. Howe. Bonding, structure and properties of metal/ceramic interfaces: Part I Chemical bonding, chemical reaction and interfacial structure. International Materials Reviews, 1993, 38 (5): 233~256
- 王零森. 特种陶瓷. 中南工业大学出版社, 1994, 169

稿件收到日期: 1997. 9. 2。

张勇, 男, 1969年6月出生于河北宣化, 毕业于燕山大学, 硕士毕业于北京科技大学, 现在新金属材料国家重点实验室攻读博士学位。从事泡沫陶瓷制备、过滤及其它应用研究工作, 如金属基复合材料的预制件。联系地址: 北京科技大学新金属材料国家重点实验室 (邮政编码100083)。