

特约专栏

Si-B(Al)-C-N 系非晶和纳米陶瓷材料研究进展

贾德昌, 张鹏飞, 杨治华, 叶丹, 孙振淋, 周玉

(哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: Si-B(Al)-C-N 系非晶和纳米陶瓷材料微观结构独特, 高温性能优良, 在高温结构材料与航天防热领域表现出诱人的应用前景。从 Si-B(Al)-C-N 系陶瓷的主要制备方法 with 工艺特点, 典型的组织特征和高温性能, 以及 Si-B(Al)-C-N 基复合材料的性能特点等几方面, 综述了该系陶瓷材料的研究现状, 展望了其发展趋势。

关键词: Si-B(Al)-C-N 系陶瓷; 非晶态; 纳米陶瓷; 抗氧化性; 高温蠕变; 复合材料

中图分类号: TQ174.758.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)01-0005-07

Progress of Amorphous and Nanostructured Si-B(Al)-C-N Ceramics

JIA Dechang, ZHAN Pengfei, YANG Zhihua, YE Dan, SUN Zhenlin, ZHOU Yu

(Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Amorphous and nanostructured Si-B(Al)-C-N ceramics presented distinct microstructure and properties, suggesting well application in high temperature fields. Current research situations, including the main methods for preparation of Si-B(Al)-C-N ceramics, its typical microstructures, high temperature performances, and properties of Si-B(Al)-C-N composites, were summarized. Development tendencies were prospected also.

Key words: Si-B(Al)-C-N ceramics; amorphous structure; nanometer ceramics; oxidation resistance; high temperature creep; composites

1 前言

自20世纪70年代有机聚合物裂解制备无机陶瓷材料被发现以来, 用该方法制备 SiC, Si₃N₄, SiCN 及 SiBC 等无机陶瓷材料相继获得成功。20世纪90年代 Riedel 等人^[1]发现硼改性聚硅氮烷裂解制备的 SiBCN 陶瓷具有更高的组织稳定性, 由此引起材料科技工作者对该体系陶瓷越来越多的关注, 使其成为陶瓷材料领域研究的热点。近年来的研究发现, 聚硼硅氮烷裂解制备的非晶态 SiBCN 陶瓷能够在 1700℃ 不结晶^[2], 在惰性气氛中加热至 2000℃ 时失重率小于 1% (质量分数)^[3], 在 1700℃ 空气中的抗氧化性能优于 SiC 和 Si₃N₄^[2-3], 高温抗蠕变性能随着时间的延长逐渐得到提高^[4-5]。通过熔融纺丝制备的 SiBCN 陶瓷纤维表面光滑无缺陷, 最

高使用温度可达 1500℃, 此时纤维的拉伸强度和弹性模量分别约为 2.3 GPa 和 200 GPa^[6], 该纤维在高温性能方面是唯一能够满足欧洲第三代喷气推进发动机制造商要求的高性能纤维。当该体系材料中含有 Al 元素时, 在 1400℃ 以下, 氧化膜的质量会得到明显的改善。Si-B(Al)-C-N 系陶瓷表现出许多不同于传统材料的结构和性能特点, 有望在飞行器鼻锥、机翼前缘或汽轮机叶片等航天防热和高温热结构领域得到应用。目前国内外多家单位如德国斯图加特大学、国防科技大学和哈尔滨工业大学等对该体系材料进行了研究, 主要包括新型陶瓷先驱体合成, 非晶组织的微观结构表征, 致密块体陶瓷材料的制备新工艺以及材料的抗氧化和蠕变性能研究等方面。对 Si-B(Al)-C-N 陶瓷的研究有助于人们加深对材料相平衡、结晶、原子扩散等材料热力学和动力学问题的理解, 有助于材料组织结构的控制和高温性能的进一步优化, 具有重要理论意义和应用价值。

2 Si-B(Al)-C-N 陶瓷的制备方法

目前, Si-B(Al)-C-N 系陶瓷的制备主要采用有机先

收稿日期: 2010-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51072041); 中国博士后科学基金资助项目(20100471072)

通信作者: 贾德昌, 男, 1969年生, 教授, 博士生导师

驱体裂解法和机械合金化法, 前者的研究时间较长, 成果显著, 后者近几年刚刚起步, 报道逐渐增多。

采用有机先驱体裂解法制备 Si-B(Al)-C-N 系陶瓷的一般步骤为: ①将单体有机物(或低聚物)溶解于有机溶液中, 通过氨化反应和硼氢化反应合成聚合物; ②将聚合物在 300 ~ 400 °C 的惰性气氛中长时间保温, 进行固化、交联等不熔化处理, 得到白色先驱体; ③将先驱体研磨成粉末, 在 200 ~ 400 °C 的惰性气氛中压力成型, 得到坯体; ④将坯体在 1 000 ~ 1 400 °C 的惰性气氛中保温 2 ~ 5 h, 使先驱体充分裂解得到非晶态的 SiBCN 陶瓷。由于非晶态组织在热力学上是不稳定的, 必然带来材料高温力学性能的不稳定, 因此很多研究者将无定形态陶瓷在 1 800 ~ 1 900 °C 的惰性气氛中保温 3 ~ 5 h, 得到热力学上稳定的纳米晶态陶瓷材料^[3-4]。有机聚合物的合成一般采用单体路径或聚合体路径。单体路径是采用含有乙稀基或丙烯基的氯硅烷与含硼化合物反应, 生成同时含有硼和硅的化合物, 然后再进行氨化处理得到聚合物。常用的氯硅烷有丙烯基二氯甲基硅烷, 乙烯基二氯甲基硅烷和乙烯基二氯硅烷, 含硼化合物常用硼烷二甲基硫醚, 氯硼烷二甲基硫醚和硼烷三甲基氨, 氨化试剂常用氨气, 常用溶剂有丙酮、甲苯、吡啶和四氢呋喃。由于原料或聚合物遇到水分子或氧气会立即分解, 甚至发生爆炸, 因此所有操作都必须在惰性气体保护下, 在标准的 Schlenk 装置中进行。聚合体路径是先用含硅的低聚物与含氮化合物反应制备聚硅氮烷, 然后再与硼烷或硼氢化试剂反应得到聚硼硅氮烷。常用的硼(氮)烷有环硼氮烷、四甲基二醇硼烷、单乙基硼烷、二乙基硼烷, 具体技术规范与单体路径相似^[3-11]。

SiBCN 陶瓷纤维最初是用聚硅烷与硼烷的混合物在熔融状态下纺丝, 再经过氧化及在氮气中高温裂解来制备的^[12], 但是采用不同聚合物混合纺丝法不能得到元素和结构完全均匀的材料, 为了能在原子水平上控制材料的成分和结构, 提高材料的稳定性, Sneddon^[13]和 Riedel^[1]等人先后通过裂解聚硼硅氮烷这种单源先驱体制备了 SiBCN 陶瓷纤维, 该纤维能在 1 600 °C 以上保持非晶态组织。通过往聚合物中引入某种官能团(如甲基)可以进一步增加纤维的流动性和加热软化特性, 便于纺丝成型。

有机先驱体裂解法制备的 Si-B(Al)-C-N 陶瓷材料具有诸如成分均匀、非晶稳定温度高、抗高温氧化和蠕变性能好等众多优点, 但是也存在着如会在材料中残留大量气孔和裂纹, 化学试剂毒性较大, 环境污染严重, 工艺复杂等问题, 在很大程度上限制了该体系材料的研究和应用。最新的研究工作集中于增加有机聚合物的种

类和改进其制备方法, 比如用溶胶凝胶法合成的聚甲硅烷基碳二亚胺有利于制备致密的陶瓷材料, 通过引入含 Si 和 N 原子的甲基合成的硼改性聚硅氮烷可以提高陶瓷产率, 减少纤维之间的粘连^[14]等。

为了克服有机先驱体裂解法固有的缺陷, 并利于制备尺寸较大零部件的需要, Yang^[15]等人尝试了采用粉末冶金法制备 Si-B(Al)-C-N 材料, 以 Si, BN 和石墨粉末为原料, 在高能球磨机中采用机械合金化的方法制备出非晶态的 Si-B(Al)-C-N 粉末, 然后采用热压烧结工艺制备块体陶瓷, 并详细研究了球磨工艺、烧结工艺和 Si/C 比对材料组织与性能的影响规律。这种方法具有工艺简单, 原料丰富廉价, 技术规范成熟, 有利于生产应用等优点, 但是所制备的 Si-B(Al)-C-N 陶瓷材料在非晶稳定能力, 高温性能, 组织和成分的均匀性方面比有机先驱体裂解法所制备的 Si-B(Al)-C-N 陶瓷材料都差一些。

3 Si-B(Al)-C-N 陶瓷的组织结构

非晶态的 Si-B(Al)-C-N 系陶瓷是由各种微观结构单元构成的, 含有多种化学键, 因原料、成分及制备工艺的不同, 微观结构单元种类、含量和尺度大小也会有所区别。图 1 示出聚硼硅氮烷在 1 400 °C/Ar/2 h 工艺下裂解制备的 $\text{Si}_{6.0}\text{B}_{1.1}\text{C}_{10}\text{N}_{3.4}$ 陶瓷及在 (1 500 ~ 2 000) °C/ N_2 /3 h 工艺下热处理后的 XRD 图谱^[3], 先驱体裂解后的材料在 XRD 图谱上未出现明显的衍射峰, 材料处于非晶态。图 2 是硼改性聚丙烯基硅氮烷在 1 400 °C 氨气气氛中裂解制备的非晶态 $\text{Si}_{2.4}\text{B}_{0.8}\text{C}_{4.5}\text{N}_{2.3}(\text{O}_{0.1})$ 陶瓷的 HRTEM 像^[8], 发现在非晶态组织中存在很多尺寸为 2 ~ 4 nm 的 SiC 和 BNC 微晶。有机先驱体高温裂解之后得到的非晶态组织在微观结构上主要是由二维 BN_3 、四面体 SiN_4 、以及 SiNC 和 SiBN 等单元组成, Si 原子主要与 N 原子形成化学键, 当有自由碳存在时, 还存在石墨状 BNC 单元。这些结构单元一般以非晶形式存在, 尺寸在 1 nm 至几纳米不等^[16]。由于受原料、成分和制备工艺影响较大, 目前对非晶组织的微观结构尚无统一认识。

非晶态材料在热力学上是非稳定组织, 当热力学条件允许时, 必然会向稳定态组织转变。从图 1 中可见, 随着热处理温度的升高, 材料逐渐开始结晶, $T = 1\ 550 \sim 1\ 700$ °C 时, 在 $2\theta = 36^\circ$ 和 61° 处分别出现了宽化的衍射峰, 说明材料中已经析出了纳米晶体, 推测在此温度区间内, 这种纳米晶体并无明显长大或者大部分组织仍然保持非晶态, 这对于高温性能是有利的。在 1 750 ~ 2 000 °C 退火后, 材料逐渐完全结晶为 SiC, Si_3N_4 和湍

层状的 BNC 相。在图 3 中，经 1 800 °C /N₂/10 h 工艺热处理后，结晶态的 Si₃B₁C_{5.5}N₃ 陶瓷经 TEM 观察发现，大部分 SiC 和 Si₃N₄ 的晶粒尺寸小于 100 nm，而 BNC 相的结晶程度非常低，大部分仍然保持非晶状态。非晶态 BNC 相的存在以及合适的 B 元素含量阻碍了原子的迁移扩散，抑制了材料的分解结晶和晶粒的长大，增加了材料在高温下的组织稳定性。Si-Al-C-N 陶瓷的非晶稳定温度较低，一般在 1 500 °C 左右发生明显的结晶，生成纳米尺寸的 SiC，AlN 和 Si₃N₄^[9]。

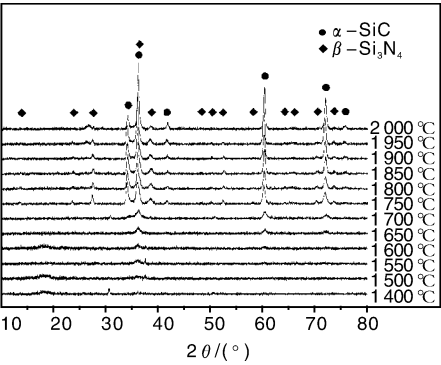


图 1 Si_{6.0}B_{1.1}C₁₀N_{3.4} 陶瓷退火后的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Si_{6.0}B_{1.1}C₁₀N_{3.4} ceramics annealed at 1 400 °C in Ar for 2 h and 1 500 ~ 2 000 °C (50 °C steps, 0.1 MPa nitrogen) each for 3 h

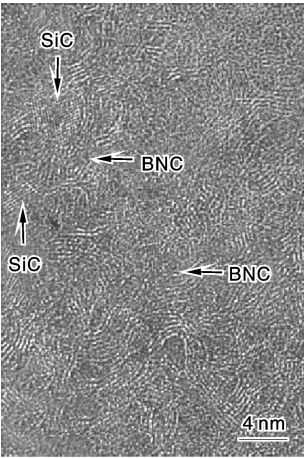


图 2 非晶态 Si_{2.4}B_{0.8}C_{4.5}N_{2.3} 陶瓷材料的 HRTEM 像
Fig. 2 HRTEM micrograph of as-pyrolysed Si_{2.4}B_{0.8}C_{4.5}N_{2.3}(O_{0.1}) ceramic with nano SiC crystallites and turbostratic layers

在高温惰性气氛中裂解硼改性聚硅氮烷制备的 SiB-CN 陶瓷纤维，直径约 8 ~ 20 μm，表面光滑无缺陷。SiBCN 纤维在 1 500 °C 时仍能保持非晶态组织，同时具有很高的组织稳定性。把纤维在高温氮气气氛中保温 1 h 后，X 射线衍射分析结果如图 4^[14]，当温度在 1 400

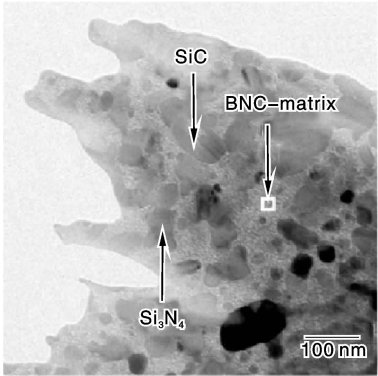


图 3 Si₃B₁C_{5.5}N₃ 陶瓷在 1 800 °C 氮气中保温 10 h 后 TEM 明场像
Fig. 3 TEM bright field image of Si₃B₁C_{5.5}N₃ ceramic after annealed at 1 800 °C for 10 h

~ 1 500 °C 时，XRD 图谱显示为完全非晶状态，当温度在 1 600 ~ 1 700 °C 时，XRD 图谱上只有宽化且强度很低的衍射峰，说明纤维大部分组织仍然为非晶态，局部可能结晶形成了纳米尺寸的 SiC 微晶。当温度超过 1 750 °C 时，组织中出现了 Si₃N₄ 相，SiC 相衍射峰的半高宽逐渐变窄，结晶度明显增加^[14]。

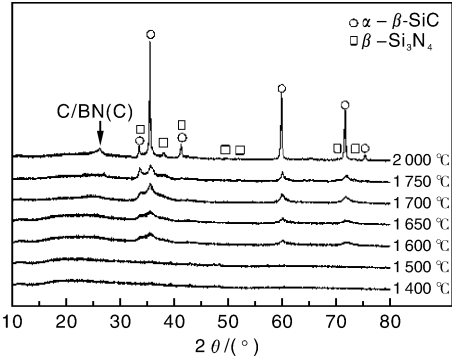


图 4 Si_{3.0}B_{1.0}C_{5.0}N_{2.4} 陶瓷纤维在 1 400 ~ 2 000 °C 氮气中热处理后的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of ground-up Si_{3.0}B_{1.0}C_{5.0}N_{2.4} fibers after annealed at 1 400 ~ 2 000 °C in N₂ for 1 h.

采用机械合金化技术可以较容易的制备出非晶态的 SiBCN 粉末，球磨工艺变化时，粉末中 Si 或 SiC 微晶的尺寸和数量会有所变化，增加球料质量比、延长球磨时间或提高球磨罐转速都有利于非晶的形成，但同时也会使粉末受到的污染加重^[17]。NMR 研究表明非晶粉末中主要存在 C-C，Si-C 和 C-B-N 等化学键，其中 C-B-N 键的含量对于粉末和陶瓷的抗氧化性能有着重要的影响。由于烧结温度较高，制备的陶瓷材料主要是结晶态组织，由尺寸为 200 ~ 500 nm 的 β-SiC 和 BNC 相，以及少量的非晶相构成^[15]。粉末中含有 Al 元素时，Al 原子以

Al-N 键及 AlN_4 , AlN_5 等结构单元的形式存在^[18]。由于材料的成分均匀性较低,致使组织的非晶稳定能力不高,并且结晶态组织较为粗大。通过球磨工艺和烧结工艺的改进,目前已经制备出了由 $<100\text{ nm}$ 的 SiC 相与非晶态 BNC 相组成的 SiBCN 陶瓷,与有机先驱体裂解并经高温处理后的材料组织接近。

4 Si-B(Al)-C-N 陶瓷的典型性能特点

4.1 常规力学性能

由于受材料制备的限制,有机先驱体裂解制备的

Si-B(Al)-C-N 系陶瓷很难进行常规力学性能测试。对 SiBCN 陶瓷纤维的力学性能研究相对较多,其与几种典型陶瓷纤维的性能比较见表 1^[6]。SiBCN 纤维的室温拉伸强度达到 $3\sim4\text{ GPa}$,弹性模量约为 $200\sim350\text{ GPa}$,该纤维在空气下的最高使用温度可达 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$, $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的拉伸强度仍有 2.3 GPa , $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 下的弹性模量仍能保持室温模量的 $80\%\sim90\%$,平均热膨胀系数为 $3.5\times10^{-6}/\text{K}$,高温性能远好于 SiC 纤维,完全能够满足第三代喷气推进发动机制造商的要求^[6]。

机械合金化法制备的 SiBCN 陶瓷室温弯曲强度约

表 1 几种陶瓷纤维的性能比较
Table 1 Properties comparison of different ceramic fibers

Properties	Requirements of the European manufacturers	SiBN(C) Bayer Uni Bonn	SiC Dow Coming	SiC(Hi-Nicalon) Nippon Carbon	SiCTiO (Tyranno Lox E) Ube Industries
Max. temperature usable in air/ $^\circ\text{C}$	1 500 ~ 2 000	1 500	1 300	1 200	1 000
Tensile strength(RT)/GPa	3.0	3 ~ 4	3 ~ 4	3	3.2
Tensile strength at 1 500 $^\circ\text{C}$ /GPa	2.5	2.3	—	—	—
E-modulus(RT)/GPa	300	200 ~ 350	420	300	200
E-modulus at 1 400 $^\circ\text{C}$ /GPa	250	80% ~ 90% of RT-value	—	—	—
Breaking elongation/%	1	0.7 ~ 1.5	0.6	1.0	1.5
Coefficient of expansion/ $\times10^{-6}\text{ K}$	3 ~ 5	3.5	4	3.3	4.5
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	<5	2	3.1	2.7	2.5
Diameter/ μm	10 ~ 150	8 ~ 14	10	14	12
Flexibility	Good	Good	Medium	Good	Good

$300\sim400\text{ MPa}$,断裂韧性约 $3\sim5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,与无压烧结或反应烧结的 SiC 陶瓷接近,而弹性模量只有 $130\sim150\text{ GPa}$,约为后者的 $1/3$,有利于材料抗热震性能的提高。增加 Si/C 比时,材料中的 SiC 含量增多,陶瓷的室温弯曲强度、弹性模量、断裂韧性和硬度都有所提高,当 Si/C = $3/4$ 时,它们的值分别为 511 MPa , 157 GPa , $5.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 5.9 GPa ^[19]。热压烧结气氛对材料的性能影响较大,在 N_2 和 Ar 气氛中烧结 SiBCNAl 陶瓷时,材料的弯曲强度分别为 526 MPa 和 422 MPa ,推测可能是 N_2 气氛抑制了材料的分解,使材料较为致密,从而提高了材料的力学性能^[20]。

Si-B(Al)-C-N 系陶瓷的各种力学性能数据报道较少,这在很大程度上限制了这种材料的理论和应用研究工作。最近出现的压力辅助热解法有望利用有机先驱体制备出致密陶瓷材料^[21],促进对该体系材料力学性能研究。粉末冶金法可以方便的制备大尺寸材料,通过工艺改进有望制备出综合性能较好的 Si-B(Al)-C-N 系陶瓷^[15]。

4.2 抗氧化性能

非晶态 SiBCN 陶瓷没有晶界,材料不含各种添加

剂,原子的扩散系数较低,因而 SiBCN 陶瓷具有较高的抗氧化性能。在流动空气中进行 TG 试验时,单体路径制备的非晶态 $\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.2}\text{C}_{4.9}\text{N}_{3.1}$ 粉末在 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 几乎不发生氧化增重,如图 5 所示^[2],其抗氧化性能远好于纯的 SiC 或 Si_3N_4 。图 6 是非晶态 Si-B(Al)-C-N 陶瓷在静态空气中进行氧化试验后的表面形貌^[10-11],SiBCN 陶瓷在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 24 h 后,在“棱角”处形成了大量气泡,“平面”处的氧化膜仍然比较完整,如图 6a 所示。

SiAlCN 陶瓷在温度低于 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时具有良好的抗氧化性能,如图 6b 所示,在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气中氧化 20 h 后,陶瓷表面生成的氧化膜致密均匀连续,能有效阻止内部材料进一步发生氧化,其抗氧化性能好于 SiCN, SiC 和 Si_3N_4 陶瓷^[10-11]。

图 7 是 SiBCN 纤维在静态空气中氧化 2 h 后截面的 TEM 显微形貌,纤维表面均匀覆盖一层厚度约为 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 的致密氧化层,氧化层分为 3 层,每一层都致密连续完整,没有气孔或裂纹产生。从外往里第 1 层为多晶 α 方石英层,厚度约 $0.24\text{ }\mu\text{m}$;第 2 层为非晶态氧化硅层,厚度约 $1.3\text{ }\mu\text{m}$,没有发现微晶存在,与第 1 层

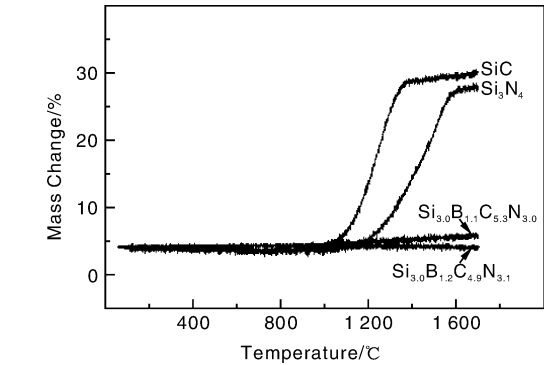


图5 非晶态 SiBCN 粉末及 SiC 和 Si₃N₄ 陶瓷粉末在空气中的 TG 曲线

Fig. 5 Oxidation behavior of SiC, Si₃N₄, Si_{3.0}B_{1.2}C_{4.9}N_{3.1}, and Si_{3.0}B_{1.1}C_{5.3}N_{3.0} ceramics powders under heating rate 5 °C/min in flowing air.

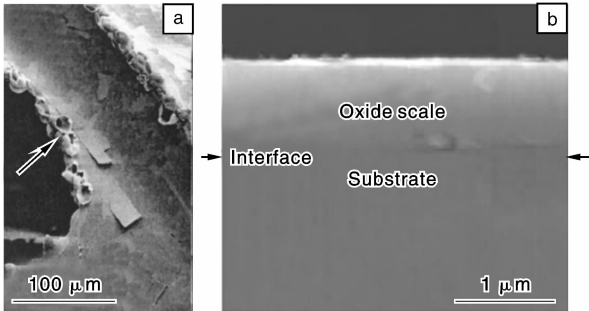


图6 非晶 SiBCN 与 SiAlCN 陶瓷在空气中氧化后的表面形貌

Fig. 6 Morphologies of oxide scales formed on (a) Si_{3.08}BC_{4.39}N_{2.28} and (b) SiAl_{0.04}C_{0.83}N_{0.93} particles during oxidation in air

界面清晰，但与第 3 层界面较模糊；第 3 层厚度约 1.3 μm，成分和物相复杂，靠近表面的区域为非晶态 SiBCNO 相和少量尺寸约 10 ~ 40 nm 的 *h*-BN，靠近中心的区域为非晶态 SiBCNO 和较多的 *t*-BN。纤维中心仍然保持非晶态组织。SiBCN 纤维在空气中氧化后，氧化膜的多层结构已经多次被发现^[22-24]，一般认为氧化膜外层富氧化硅，内层富 BN。实际上内层是由非晶态 SiBCNO 和不同形态的 BN 组成，BN 的含量沿厚度方向有所变化，外层少，内层多。推测在高温下，纤维组织中的 B 和 N 元素以 BN 的形式发生了相分离，而靠近外层的 O 含量较多，BN 发生氧化生成 B₂O₃，没有及时挥发的 B₂O₃ 与氧化硅玻璃相发生固溶以非晶态的形式存在^[25]。

Si-B(Al)-C-N 系陶瓷材料的抗氧化机制仍然没有明确的结论，一般认为非晶态组织具有网络状的分子结构，而且没有晶界，这两方面的因素致使 O 原子在材料

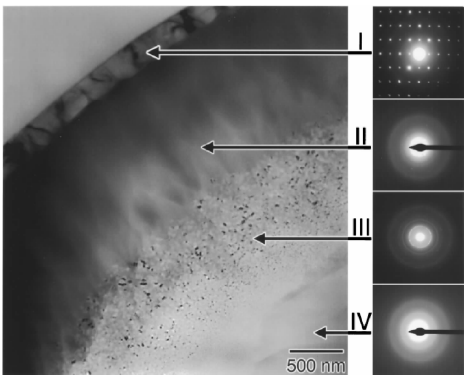


图7 SiBCN 陶瓷纤维在 1 500 °C 空气中氧化后的截面 TEM 明场像及各氧化层的 SAD 图谱

Fig. 7 TEM image of a cross section (along fiber axis) of the oxidized portion of a fiber heated at 1 500 °C for 2 h in air indicating four distinct zones with their electron diffraction patterns

中的扩散速度较慢，适当的 B 元素含量能进一步阻碍原子的移动，抑制材料的分解结晶，从而使材料具有较好的抗氧化性能。SiAlCN 陶瓷在空气中氧化时，一般认为材料表面生成了 Al 元素掺杂的方石英相，这种结构阻碍了 O 原子的迁移，从而降低了材料的氧化速率。

4.3 高温蠕变性能

非晶态 SiBCN 陶瓷高温压缩蠕变时，组织会由于温度、载荷和时间的共同作用而发生分解结晶，同时伴随着气体的释放和体积的收缩，其与纳米晶态陶瓷的蠕变收缩曲线如图 8 所示^[4]，在 1 400 °C/5 MPa 的温度载荷作用下，经过 270 h 后，非晶态陶瓷产生了约 1.4% 的体积收缩，而纳米晶态陶瓷的收缩量 < 0.1%^[4]，几乎可以忽略不计，说明纳米晶态组织更稳定，受环境影响更小，从而使材料的高温力学性能也保持相对稳定。

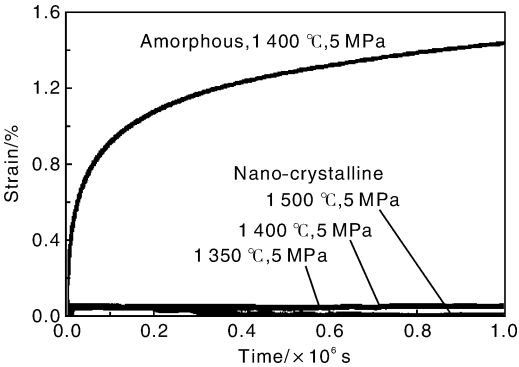


图8 Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.3}N_{2.0} 陶瓷的蠕变变形曲线

Fig. 8 Deformation curve of Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.3}N_{2.0} ceramics as functions of time

在不同载荷或不同温度下进行压缩蠕变试验时，非

晶态和纳米晶态材料的蠕变速率都随时间的增加而逐渐降低,并且直到 270 h 仍然没有出现类似于常规材料的稳态蠕变现象,亦即 SiBCN 陶瓷抗蠕变能力随测试时间延长逐渐提高。蠕变速率的降低现象与传统材料的初始蠕变阶段类似,可以用牛顿指数定律来描述。对于非晶态组织,蠕变过程分 2 个阶段,如图 9 所示^[5]。在第 1 阶段,不同温度下的蠕变曲线相互平行,通过计算得出激活能约为 0.23 ± 0.04 MJ/mol;在第 2 阶段,不同温度下的蠕变速率变得基本相等。计算表明材料在高温蠕变时的粘度随着时间的增加而增大,在不同温度或压力下测试 200 h 后,粘度都大于 10^{15} Pa·s,远大于相同条件下熔石英的粘度。对于纳米晶态组织,蠕变速率受温度的影响较大,计算可得在 $1\,350 \sim 1\,500$ °C 时材料的变形激活能为 98 ± 12 KJ/mol,比非晶态陶瓷的激活能要低,推测蠕变机制可能是固态扩散控制的热激活机制,计算得到的材料高温粘度随着时间的延长而增大^[5]。SiBCN 陶瓷较好的抗蠕变性能可能与材料的高粘度、较低的原子扩散速度及纳米晶粒的钉扎作用有关,具体的蠕变机理尚无明确结论。

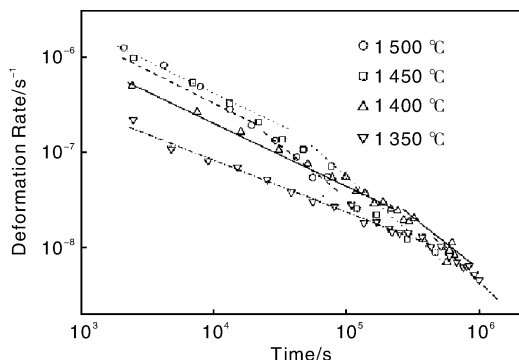


图 9 Si_{3.0}B_{1.0}C_{4.3}N_{2.0} 陶瓷在各温度下的蠕变速率曲线

Fig. 9 Variation of the deformation rates, relative to time at different temperatures with a load of 50 MPa

5 Si-B(Al)-C-N 复合材料

采用第二相补强增韧的方法,可以显著改善 SiBCN 陶瓷的韧性,进一步提高材料高温性能的稳定性的稳定性。用浸渍法制备的 Cf/SiBCN 复合材料的室温弯曲强度约为 255 MPa,在 1 500 °C 时强度下降很少,而且仍具有韧性断裂的特征^[26]。当采用 SiC 颗粒作为增强相时, SiC_p/SiBCN 复合材料的室温弯曲强度约为 333 MPa,在 1 700, 1 900 和 2 000 °C 氩气中保温 10 h 后,弯曲强度分别为 406, 363 和 356 MPa,复合材料表现出良好的高温力学性能稳定性^[27]。由于坚硬的 SiC_p 颗粒起到钉扎和阻碍变形的作用,复合材料的抗压缩蠕变性能进一步提高,在 1 350 °C 空气中试验 60 h 后,材料的变形量只有

0.21%,远小于相同条件下 SiBCN 陶瓷的变形量^[4]。如果采用 Cf 与 SiC_p 混合增强 SiBCN 陶瓷,复合材料的室温弯曲强度约为 189 MPa,由于纤维的脱粘拔出,材料表现出韧性断裂的特征,在 1 700 °C 氩气氛中保温 10 h 后,材料的强度约等于室温强度的 96%,并且仍然表现为非脆性断裂^[28]。目前对 Si-B(Al)-C-N 复合材料的研究工作开展得较少,性能数据差异较大,有必要加强在复合材料制备工艺、新型复合材料体系开发、材料组织与性能的稳定性的研究。

6 结 语

先驱体法合成 Si-B(Al)-C-N 系陶瓷在较高温度下仍能保持非晶态、组织稳定性和抗氧化性能优良;在高温下结晶生成纳米晶态组织,抗高温蠕变性能良好;先驱体法在合成纤维上有一定优势,但在制备块体陶瓷方面受到一定限制。

机械合金化(MA)法是制备组织均匀、性能优良的块体 SiBCN(Al)系陶瓷材料的重要手段,是对先驱体裂解法制备该体系陶瓷的有益补充。

Si-B(Al)-C-N 系陶瓷材料显示出优异的性能优势,但块体 Si-B(Al)-C-N 系陶瓷材料力学性能、热稳定性等因工艺和成分不同而有显著区别,相关数据还非常缺乏。

对该材料体系的研究仍然存在诸如力学和热学等各种性能数据缺乏的问题,对其组织结构在高温下的演变规律包括晶化规律与机理、抗氧化机理等认识尚很不充分,需要深入研究。

Si-B(Al)-C-N 基陶瓷复合材料体系仍较少,性能数据积累和相关理论研究仍需大大丰富加强。

参考文献 References

- [1] Riedel R, Kienzle A, Dressler W, *et al.* A Silicoboron Carbo-nitride Ceramic Stable to 2 000 °C [J]. *Nature*, 1996, 382 (6 594): 796–798.
- [2] Weinmann M, Schuhmacher J, Kummer H, *et al.* Synthesis and Thermal Behavior of Novel Si/B/C/N Ceramic Precursors [J]. *Chemistry of Materials*, 2 000, 12(3): 623–632.
- [3] Weinmann M, Kamphowe T W, Schuhmacher J, *et al.* Design of Polymeric Si-B-C-N Ceramic Precursors for Application in Fiber-Reinforced Composite Materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2 000, 12(8): 2 112–2 122.
- [4] Kumar N V Ravi, Mager R, Cai Y, *et al.* High Temperature Deformation Behaviour of Crystallized Si-B-C-N Ceramics Obtained from a Boron Modified Poly (vinyl) silazane Polymeric Precursor [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(1): 65–69.
- [5] Christ M, Thurn G, Weinmann M, *et al.* High-Temperature

- Mechanical Properties of Si-B-C-N Precursor-Derived Amorphous Ceramics and the Applicability of Deformation Models Developed for Metallic Glasses[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(12): 3 025–3 032.
- [6] Jansen M. Highly Stable Ceramics Through Single Source Precursors[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 101–103: 1–7.
- [7] Kumar R, Phillippa F, Aldinger F. Oxidation Induced Effects on the Creep Properties of Nano-Crystalline Porous Si-B-C-N Ceramics [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 445–446: 251–258.
- [8] Muller A, Zern A, Gerstel P, *et al.* Boron-Modified Poly(Propenylsilazane)-Derived Si-B-C-N Ceramics-Preparation and High Temperature Properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22(9–10): 1 631–1 643.
- [9] Zern A, Mayer J, Janakiraman N, *et al.*, M. Ruhle. Quantitative EFTEM Study of Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(9–10): 1 621–1 629.
- [10] Butcherit E, Nickel K G, Muller A. Precursor-Derived Si-B-C-N Ceramics: Oxidation Kinetics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(10): 2 184–2 188.
- [11] Wang Y G, Fan Y, Zhang L G, *et al.* Polymer-Derived SiAlCN Ceramics Resist Oxidation at 1 400 °C [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(4): 295–297.
- [12] Takamizawa M, Kobayashi T, Hayashida A, *et al.* *Method for the Preparation of an Inorganic Fiber Containing Silicon, Carbon, Boron and Nitrogen*: US 4604367[P]. 1986.
- [13] Wideman T, Cortez E, Remsen E E, *et al.* Reactions of Monofunctional Boranes with Hydridopolysilazane: Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of New Processible Precursors to SiNCB Ceramic Materials[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(10): 2 218–2 230.
- [14] Bernard S, Weinmann M, Gerstel P, *et al.* Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15: 289–299.
- [15] Yang Z H, Zhou Y, Jia D C, *et al.* Microstructures and Properties of $\text{SiB}_{0.5}\text{C}_{1.5}\text{N}_{0.5}$ Ceramics Consolidated by Mechanical Alloying and Hot Pressing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 489: 187–192.
- [16] Franke R, Bender St, Jungermann H, *et al.* The Determination of Structural Units in Amorphous Si-B-N-C Ceramics by Means of Si, B, N and C K-XANES Spectroscopy[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1999, 101–103: 641–645.
- [17] Yang Z H, Jia D C, Zhou Y, *et al.* Fabrication and Characterization of Amorphous SiBCN Powders[J]. *Ceramics International*, 2007, 33: 1 573–1 577.
- [18] Ye D, Jia D C, Yang Z H, *et al.* Microstructure and Thermal Stability of Amorphous SiBCNAl Powders Fabricated by Mechanical Alloying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 1(506): 88–92.
- [19] Yang Zhihua (杨治华). *Structure and Mechanics Performance Mechanically Alloyed Si-B-C-N Powders and Ceramics* (Si-B-C-N 机械合金化粉末及陶瓷的组织结构与高温性能) [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [20] Ye D, Jia D C, Yang Z H, *et al.* Microstructures and Mechanical Properties of SiBCNAl Ceramics Produced by Mechanical Alloying and Subsequent Hot Pressing[J]. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 2010, 11(10): 761–765.
- [21] Wang Y G, Fei W F, An Linan. Oxidation/Corrosion of Polymer-Derived SiAlCN Ceramics in Water Vapor[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(3): 1 079–1 082.
- [22] Cinibulk M K, Parthasarathy T A. Characterization of Oxidized Polymer-Derived SiBCN Fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(10): 2 197–2 202.
- [23] Baldus P, Jansen M, Sporn D. Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications [J]. *Science*, 1999, 285(5 428): 699–703.
- [24] Baldus H P, Passing G, Sporn D, *et al.* Si-B-(N, C). A New Ceramic Material for High Performance Applications[J]. *Ceramic Transactions*, 1995, 58: 75–84.
- [25] Seifert H J, Aldinger F. Thermodynamic Calculations in the System Si-B-C-N-O [M]. Wiley, New York: 1999, 165–174.
- [26] Lee S H, Weinmann M, Aldinger F. Processing and Properties of C/Si-B-C-N Fiber-Reinforced Ceramic Matrix Composites Prepared by Precursor Impregnation and Pyrolysis[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(7): 1 529–1 538.
- [27] Lee S H, Weinmann M, Gerstel P, *et al.* Extraordinary Thermal Stability of SiC Particulate-Reinforced Polymer-Derived Si-B-C-N Composites[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(6): 607–610.
- [28] Lee S H, Weinmann M. $\text{C}_{\text{fiber}}/\text{SiC}_{\text{filler}}/\text{Si-B-C-N}$ Matrix Composites with Extremely High Thermal Stability[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(15): 4 374–4 381.