

无机法制备 硅硼碳氮系亚稳陶瓷 及其复合材料

杨治华 贾德昌 周 玉 等 著



科学出版社

无机法制备硅硼碳氮系亚稳 陶瓷及其复合材料

杨治华 贾德昌 周 玉 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书在介绍硅硼碳氮(SiBCN)系亚稳陶瓷材料的概念与内涵、特点、发展史的基础上,从材料学角度系统阐述了无机法制备 SiBCN 非晶粉体的机械合金化工艺、热力学和动力学基础、固态非晶化机理、非晶组织结构与性能,热压/放电等离子/热等静压/高压烧结技术制备 SiBCN 块体陶瓷致密化行为及析晶热力学, SiBCN 陶瓷及其复合材料微观组织、力学和热物理性能,短纤维增强 SiBCN 陶瓷基复合材料的制备工艺方法、组织性能与断裂行为、抗热震与耐烧蚀机理等,分析并展望了 SiBCN 系陶瓷材料在航空航天、冶金微电子等领域的应用现状与潜在应用。

本书可作为高等学校材料学科相关专业的本科生和研究生教材或教学参考书,也可以供从事 SiBCN 系陶瓷与复合材料、机械合金化制备亚稳材料、有机/无机复合材料等领域科学研究、生产开发以及科技管理等方面的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机法制备硅硼碳氮系亚稳陶瓷及其复合材料 / 杨治华等著. —北京:科学出版社, 2019.10

ISBN 978-7-03-062438-3

I. ①无… II. ①杨… III. ①金属复合材料—陶瓷复合材料 IV. ①TB333

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 209772 号

责任编辑:李明楠 孙静惠 / 责任校对:杨 赛

责任印制:吴兆东 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 10 月第 一 版 开本:720 × 1000 1/16

2019 年 10 月第一次印刷 印张:26 3/4

字数:539 000

定价:158.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

20 世纪 90 年代, Takamizawa 等成功合成含有 Si、B、C、N 四种元素的先驱体, 德国达姆施塔特大学 Riedel 等继而采用先驱体裂解法制备了 SiBCN 非晶陶瓷及其复合材料, 拉开了该系亚稳陶瓷与复合材料研发的序幕。虽然有机法制备该系亚稳陶瓷材料组织均匀性好、高温性能优越, 但其制备工艺复杂、有机原料昂贵且有毒, 在制备致密材料与构件方面受限, 并且对该系非晶陶瓷在特种服役环境下的析晶行为及损伤机理等理论方面缺乏研究。2004 年, 哈尔滨工业大学周玉院士、贾德昌教授团队另辟蹊径, 开展了基于机械合金化的无机法制备 SiBCN 系陶瓷与复合材料研究, 使其发展成该系亚稳陶瓷材料的一个重要研究分支。10 余年来, 作者团队在国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金、国家杰出青年科学基金等项目支持下, 引领无机法制备 SiBCN 陶瓷与复合材料研究, 在机械合金化工艺制备的粉体的非晶化机理、烧结致密化过程与晶化机制、组织结构演化、力学、热学、抗热震与耐烧蚀性能及其协同作用、工程应用等研究方向取得较为丰富的成果, 填补了该系亚稳陶瓷材料相关领域的空白, 为其今后发展应用奠定了理论与试验基础。本书即是上述部分相关研究成果的系统归纳和总结, 是从材料学角度系统研究无机法制备 SiBCN 系亚稳陶瓷与复合材料的首部专著。

本书共 6 章, 由贾德昌教授负责全书内容规划, 具体内容与撰写分工如下: 第 1 章绪论, 介绍 SiBCN 系亚稳陶瓷及复合材料的概念与内涵、特点及发展与展望, 作者为贾德昌、杨治华、梁斌、李达鑫、周玉、张鹏飞、叶丹; 第 2 章机械合金化制备亚稳态材料原理、热力学与动力学, 阐述了无机法制备 SiBCN 系亚稳陶瓷材料的特点与优势, 作者为杨治华、梁斌、贾德昌、李达鑫、周玉、廖宁; 第 3 章 MA-SiBCN 陶瓷粉体的机械合金化制备及组织结构与性能, 重点讨论了金属、陶瓷等第二相对固态非晶化进程的影响, 作者为杨治华、李达鑫、贾德昌、周玉、廖兴祺、敖东飞、赵杨; 第 4 章 MA-SiBCN 系亚稳陶瓷及其复合材料致密化行为及组织结构, 重点讨论热压/放电等离子体/热等静压/高压烧结制备工艺以及金属、陶瓷、纤维等第二相对复合材料烧结致密化和组织结构的影响, 作者为杨治华、李达鑫、贾德昌、周玉、梁斌、苗洋、胡成川、潘丽君; 第 5 章 MA-SiBCN 系亚稳陶瓷及其复合材料力学和热物理性能, 讨论了烧结工艺及金属、陶瓷、纤维等第二相强韧化机理, 作者为杨治华、贾德昌、周玉、李达鑫、李月彤、侯俊

南、王高远；第 6 章 MA-SiBCN 陶瓷与复合材料的抗热震和耐烧蚀性能及热震烧蚀损伤机理，重点讨论了金属、陶瓷、纤维等第二相的抗热震、耐烧蚀行为和机理，作者为杨治华、贾德昌、周玉、吴道雄、周沅逸。

博士研究生李权、陈庆庆、朱启帅、王柄筑参加了资料收集、整理。在此一并向他们表示衷心感谢！

鉴于相关材料体系复杂，相关研究也尚不彻底，加之作者水平和学识有限，疏漏在所难免，恳请广大读者批评指正。

作 者

于哈尔滨工业大学科学园

2019 年 8 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 SiBCN 系亚稳陶瓷及复合材料的概念与内涵	2
1.2 SiBCN 系亚稳陶瓷特点	6
1.2.1 显微组织结构	6
1.2.2 力学性能	11
1.2.3 抗氧化性能与氧化动力学	14
1.2.4 高温蠕变性能与蠕变机理	22
1.3 SiBCN 系亚稳陶瓷及其复合材料发展与展望	24
参考文献	27
第 2 章 机械合金化制备亚稳态材料原理、热力学与动力学	34
2.1 机械合金化球磨装置及影响因素	35
2.1.1 机械合金化球磨装置	35
2.1.2 影响机械合金化过程因素	36
2.2 机械合金化制备非平衡相材料反应机理	37
2.2.1 界面反应为主的反应机理	38
2.2.2 扩散为主的反应机理	38
2.2.3 活度控制的金属相变机理	40
2.3 机械合金化实现固态非晶化热力学和动力学	40
2.3.1 非晶合金简介	40
2.3.2 MA 形成非晶态合金热力学和动力学	42
2.4 无机法制备 SiBCN 系亚稳陶瓷材料的特点与优势	44
参考文献	45
第 3 章 MA-SiBCN 陶瓷粉体的机械合金化制备及组织结构与性能	48
3.1 MA-SiBCN 陶瓷粉体非晶化过程及其化学键变化	48
3.2 MA-SiBCN 陶瓷粉体高温稳定性	53
3.3 金属与陶瓷颗粒对 MA-SiBCN 陶瓷复合粉体组织结构影响	55
3.3.1 金属 Zr 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	55
3.3.2 金属 Al 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	59

3.3.3	AlN_p 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	64
3.3.4	$\text{TiB}_{2p}\text{-TiC}_p$ 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	71
3.3.5	sol-gel 法引入 ZrB_{2p} 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	73
3.3.6	sol-gel 法引入 ZrC_p 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	76
3.3.7	HfB_{2p} 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	79
3.4	多壁碳纳米管对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	81
3.5	石墨烯对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷复合粉体组织结构影响	84
	参考文献	88
第 4 章	MA-SiBCN 系亚稳陶瓷及其复合材料致密化行为及组织结构	92
4.1	热压烧结行为及其组织结构	92
4.2	放电等离子烧结行为及其组织结构	100
4.3	热等静压烧结行为及其组织结构	106
4.4	高压烧结行为及其组织结构	108
4.5	金属与陶瓷颗粒对 MA-SiBCN 陶瓷基复合材料致密化和组织结构影响	130
4.5.1	金属 Zr 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷致密化和组织结构影响	130
4.5.2	金属 Al 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷致密化和组织结构影响	134
4.5.3	金属 Zr-Al 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷致密化和组织结构影响	142
4.5.4	金属 Mo 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷致密化和组织结构影响	145
4.5.5	金属 Cu-Ti 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 多孔陶瓷组织结构影响	149
4.5.6	ZrO_{2p} 或 AlN_p 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷致密化和组织结构影响	161
4.5.7	$\text{MgO}_p\text{-ZrO}_{2p}\text{-SiO}_{2p}$ 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷致密化和组织结构影响	165
4.5.8	$\text{ZrC}_p/\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷基复合材料致密化及显微结构	168
4.5.9	$(\text{TiB}_{2p}\text{-TiC}_p)/\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷基复合材料致密化及显微结构	171
4.5.10	$\text{ZrB}_{2p}/\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷基复合材料致密化及显微结构	173
4.5.11	HfB_{2p} 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷基复合材料致密化及显微结构影响	188
4.5.12	LaB_{6p} 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷基复合材料致密化及显微结构影响	192
4.6	短纤维对 MA-SiBCN 陶瓷基复合材料致密化及显微结构影响	201
4.7	多壁碳纳米管对 MA-SiBCN 陶瓷基复合材料致密化及显微结构影响	229
4.8	石墨烯对 MA-SiBCN 陶瓷基复合材料致密化及显微结构影响	235
	参考文献	239
第 5 章	MA-SiBCN 系亚稳陶瓷及其复合材料力学和热物理性能	242
5.1	热压烧结 MA-SiBCN 陶瓷力学和热物理性能	242
5.1.1	室温力学性能	242

5.1.2 高温力学性能	245
5.1.3 高温蠕变性能	248
5.1.4 热物理性能	251
5.2 放电等离子烧结 MA-SiBCN 陶瓷力学和热物理性能	254
5.2.1 室温力学性能	254
5.2.2 热物理性能	256
5.3 热等静压烧结 MA-SiBCN 陶瓷力学性能	258
5.4 高压烧结 MA-SiBCN 陶瓷力学和热物理性能	258
5.4.1 室温力学性能	258
5.4.2 热物理性能	260
5.5 金属与陶瓷颗粒对 MA-SiBCN 陶瓷力学和热物理性能影响	262
5.5.1 Al 引入的影响	262
5.5.2 Mo 引入的影响	265
5.5.3 Zr 引入的影响	269
5.5.4 Cu-Ti 引入的影响	272
5.5.5 Zr-Al 引入的影响	275
5.5.6 添加 ZrO_{2p} 或 AlN_p 的影响	275
5.5.7 sol-gel 法引入 ZrC_p 的影响	276
5.5.8 $(TiB_{2p}-TiC_p)$ 引入的影响	277
5.5.9 ZrB_{2p} 引入的影响	281
5.5.10 HfB_{2p} 引入的影响	283
5.5.11 LaB_{6p} 对 Si_2BC_3N 陶瓷室温力学和热物理性能影响	284
5.6 短纤维对 MA-SiBCN 陶瓷基复合材料力学和热物理性能影响	287
5.6.1 短 C_f 引入的影响	287
5.6.2 短 SiC_f 引入的影响	290
5.6.3 短 (C_f-SiC_f) 引入的影响	295
5.7 多壁碳纳米管引入对 MA-SiBCN 陶瓷室温力学性能影响	299
5.8 石墨烯引入对 MA-SiBCN 陶瓷室温力学性能影响	301
参考文献	303

第 6 章 MA-SiBCN 陶瓷与复合材料的抗热震和耐烧蚀性能及热震烧蚀

损伤机理	306
6.1 MA-SiBN 陶瓷的耐烧蚀性能	306
6.2 金属与陶瓷颗粒增强 MA-SiBCN 陶瓷材料抗热震和耐烧蚀性能	314
6.2.1 Mo/Si_2BC_3N 复合材料的抗热震性能	314
6.2.2 $(Zr-Al)/Si_2BC_3N$ 复合材料的抗热震性能	318

6.2.3	(Cu-Ti)/Si ₂ BC ₃ N 复合材料的耐烧蚀性能	319
6.2.4	ZrB _{2p} /Si ₂ BC ₃ N 复相陶瓷的抗热震及耐烧蚀性能	322
6.2.5	HfB _{2p} /Si ₂ BC ₃ N 复相陶瓷的抗热震及耐烧蚀性能	336
6.2.6	(ZrB _{2p} -ZrN _p)/Si ₂ BC ₃ N 复相陶瓷的耐烧蚀性能	347
6.2.7	C _f /(ZrB _{2p} -ZrN _p)/Si ₂ BC ₃ N 复相陶瓷的耐烧蚀性能	350
6.3	短纤维对 MA-SiBCN 陶瓷材料抗热震和耐烧蚀性能的影响	352
6.3.1	C _f /Si ₂ BC ₃ N 复合材料的抗热震性能	352
6.3.2	C _f /Si ₂ BC ₃ N 复合材料的耐烧蚀性能	355
6.3.3	SiC _f /Si ₂ BC ₃ N 复合材料的抗热震性能	358
6.3.4	SiC _f /Si ₂ BC ₃ N 复合材料的耐烧蚀性能	360
6.3.5	(C _f -SiC _f)/Si ₂ BC ₃ N 复合材料的抗热震性能	374
6.3.6	(C _f -SiC _f)/Si ₂ BC ₃ N 复合材料的耐烧蚀性能	381
6.4	多壁碳纳米管对 MA-SiBCN 陶瓷材料抗热震和耐烧蚀性能的影响 ..	390
6.5	石墨烯对 MA-SiBCN 陶瓷材料抗热震和耐烧蚀性能的影响	398
6.6	SiBCN 陶瓷及其复合材料的抗热震及耐烧蚀机理	409
	参考文献	418

第1章 绪 论

高温热结构材料在航空航天领域有着广泛的应用,如高超声速飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机整流罩及卫星、空间站用喷管等^[1-5]。航空航天工业的迅猛发展,要求多功能耐热高温结构材料在更加苛刻的环境中安全服役^[6-10]。高温热结构材料使用环境恶劣,所以要求材料具有高强韧性及良好的耐烧蚀、耐冲刷和抗氧化等性能。例如,高超声速飞行器的关键部件鼻锥,需要在空气中承受 1500℃ 的高温烧蚀和氧化;飞行器再入段马赫数可能大于 20,局部驻点温度极高,同时还要承受各种粒子冲刷;卫星、空间站等用喷管在低温交变下使用时间往往长达数年,对陶瓷喷管提出了长时间抗氧化、抗热交变等性能要求^[11-15]。

当前服役的耐高温结构材料主要有高温结构陶瓷(碳、熔石英、SiC、BN 和 Si₃N₄ 等)、难熔金属及其合金(钨、钼、钽、铌、钎、铬、钒、锆、钛等)和超高温结构陶瓷(ZrB₂、TiB₂、HfB₂、ZrC、HfC、TaC、TiN、TaN、HfN、ZrN 等),以及由这些材料与陶瓷颗粒(SiC_p、Si₃N_{4p}、BN_p、Al₂O_{3p}、ZrO_{2p} 等)、纤维(SiC_f、C_f、Al₂O_{3f}、SiO_{2f} 等)或者纤维编织物(2D-SiC_f、2D/3D-C_f、2D/3D-SiO_{2f} 等)构成的复合材料^[16-20]。随着各类飞行器飞行速度越来越快、飞行时间越来越长,各类高超声速导弹用天线罩、天线窗、弹头端帽、翼前缘等关键外防热部件,以及卫星、空间站、运载火箭等用推进系统通道或喷管等内防热部件均采用 SiO₂、Si₃N₄、BN 等结构陶瓷制造。其中, SiC 和 Si₃N₄ 等硅基结构陶瓷材料由于高温抗氧化性能优越,质轻,耐烧蚀和抗热震性能良好,化学稳定性高,高温抗蠕变性能优越等特点,作为高温结构材料已经在航空航天等领域得到广泛应用。然而当服役温度高于 1500℃ 时, SiC 和 Si₃N₄ 类陶瓷材料高温强度、热稳定性及抗氧化性能急剧下降。因此,单相高温结构材料较差的高温抗氧化性、抗烧蚀性和热稳定性,较差的损伤容限等限制了其进一步应用^[17-20]。

C/C 复合材料具有低密度、高比强度、高比模量、低热膨胀系数、耐热冲击等一系列优异性能,作为火箭喉衬喷管及空天飞行器(航空航天飞行器)热防护系统具有其他材料难以比拟的优势^[1-3]。然而 C/C 复合材料易氧化特性严重制约了其在航空航天及军事领域的深入应用。随着发动机性能不断提升, C/C 复合材料的工作环境也变得愈加恶劣,除了要求承受和传递的各种静态、动态载荷外,

还要承受推进剂燃烧产生的高温、高压、高速且含有大量凝聚相颗粒燃气流的烧蚀和冲刷,这对 C/C 复合材料使用性能提出了极其苛刻的要求。目前, C/C 复合材料大尺寸构件裂解碳沉积均匀性差、织构控制难,大尺寸构件沉积温度场与气体流场分布不均匀,裂解碳调控难度极大(世界性难题);此外还存在尖锐薄壁构件服役性能不稳定,尖锐薄壁结构易损伤崩块;锐形构件表面涂层结合力弱、易剥落、抗冲刷能力不足;抗氧化涂层环境适应性差、高低温交变环境涂层易开裂等问题。

新型高温结构材料,如 C_f 或 SiC_f 增强 SiC 、 BN 、 Si_3N_4 或两者复合增强陶瓷基材料具有比单相陶瓷更高的高温强度及更加优越的抗高温蠕变、抗热震等性能,在 $1600^{\circ}C$ 以下广泛使用,然而在 $1600^{\circ}C$ 以上的高温极端环境只能短时间服役^[5-11]。难熔金属及高温合金等由于其密度大、价格高昂、使用温度较低,其进一步使用受到限制^[21]。超高温结构陶瓷具有极高的熔点和耐烧蚀性能,虽然它们的化学性质不活泼,但容易受到热冲击,在较高服役温度下具有较高的蠕变率;此外该类陶瓷材料难烧结、抗氧化性能较差等问题限制了其在航空航天等领域的进一步应用^[22-35]。因此,研制出能够在 $1600^{\circ}C$ 以上长时间服役的高温结构材料,是现代航空航天技术发展的迫切需求之一。

1.1 SiBCN 系亚稳陶瓷及复合材料的概念与内涵

硅硼碳氮(SiBCN)系亚稳陶瓷是指同时具有 Si、B、C、N 四种元素原子,低温下具有长程无序、短程有序的无定形态而高温下具有纳米胶囊状结构特征的新型结构-功能一体化陶瓷材料,是一种 20 世纪 90 年代中期才公开报道的新型材料。由于其微观组织结构独特、高温性能优异、比强度高,该类陶瓷甚至可以满足约 $2000^{\circ}C$ 的使用要求(图 1-1 和图 1-2),在高温结构和多功能耐热领域极具应用潜力,因而得到了研究者的广泛关注^[35-44]。

先驱体裂解制备硅硼碳氮(PDCs-SiBCN)系亚稳陶瓷材料由于存在较多的共价键结构,赋予了材料高的组织稳定性、高温抗氧化性及抗蠕变性等性能^[39-44]。这种非晶陶瓷材料由于含有无定形 Si-C-N 和 B-C-N 结构,甚至能够在 $1400^{\circ}C$ 不析晶或少量析晶、不分解、不氧化(图 1-3)。当提高 B 含量后, SiC 析晶温度更高, Si_3N_4 相分解温度甚至可达到 $1800^{\circ}C$ 以上^[45-48]。与传统晶态 SiC、 Si_3N_4 陶瓷相比, PDCs-SiBCN 非晶陶瓷材料抗氧化性能更为优越(图 1-4)。

热力学计算结果表明,当热力学条件允许时(如提高温度或压强), PDCs-SiBCN 非晶结构将向稳态组织转变^[42-44]。例如,在 $0.1MPa$ 氮气压强下,含 B 量为 15%(原子分数)的非晶陶瓷,在 $1400^{\circ}C$ 以下具有很好的非晶稳定能力,当材

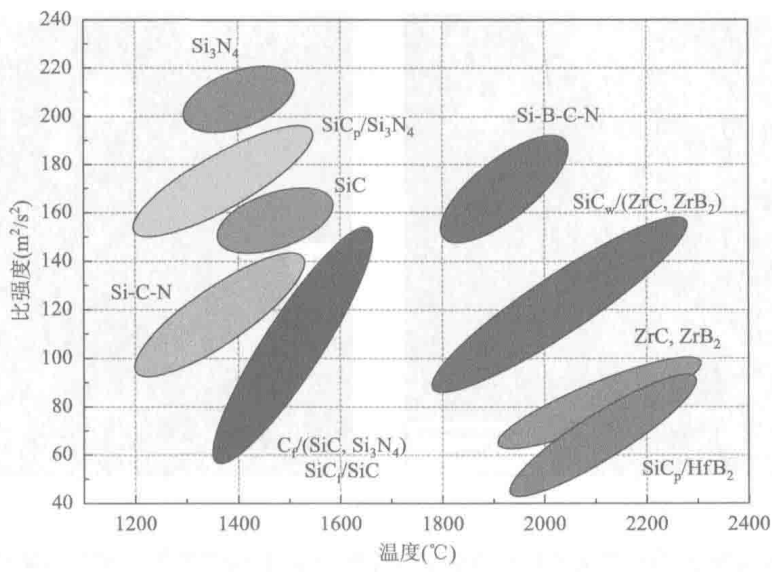


图 1-1 常用结构陶瓷材料的使用温度与比强度关系^[11]

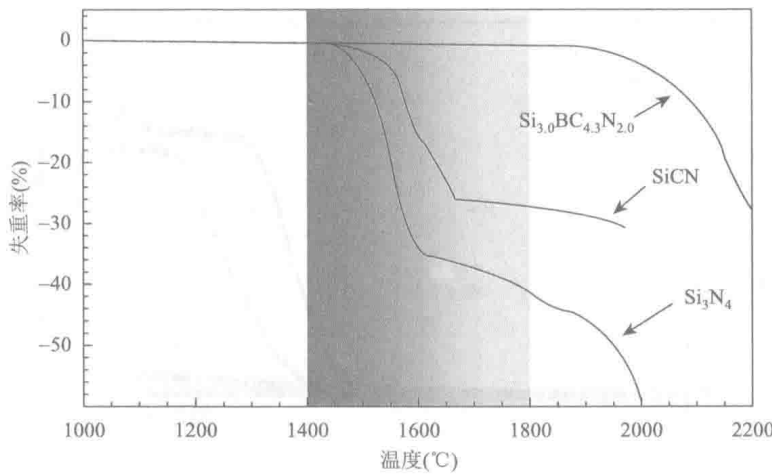


图 1-2 PDCs-SiBCN、PDCs-SiCN 和 PDCs-Si₃N₄ 陶瓷加热到 2000~2200℃ 的热重曲线^[18]

料被加热到 1400℃ 时, 陶瓷最终物相组成为 $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{C} + \text{BN}$ ^[49, 50]; 当保温温度升高至 1600℃ 时, Si_3N_4 会与自由碳发生碳热还原反应转变成 $\text{SiC} + \text{N}_2$, 此时该成分陶瓷材料的稳态组织将转变成 $\text{G} + \text{SiC} + \text{C} + \text{BN}$; 当然, 若材料中的 N 元素或 Si 元素含量较高时, PDCs-SiBCN 陶瓷在此温度下的稳态组织也可能是由 $\text{G} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$ 或 $\text{L} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$ 四相构成; 当保温温度为 2000℃ 时, Si_3N_4 会自身分解转变成 $\text{Si} + \text{N}_2$, 此时该体系陶瓷材料稳态组织将由 $\text{G} + \text{SiC} + \text{C} + \text{BN}$

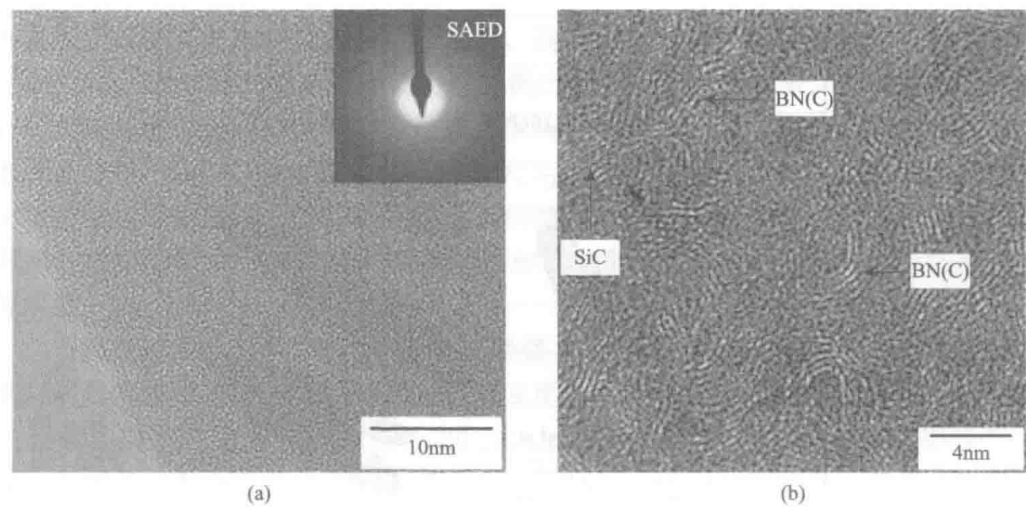


图 1-3 PDCs-SiBCN 系亚稳陶瓷材料透射电镜分析：(a) 1100℃裂解聚硼苯乙基硅碳二亚胺制备 SiBCN 亚稳陶瓷 HRTEM 精细结构及相应的选区电子衍射 (SAED) 的衍射环；(b) 1400℃裂解硼改性聚丙烯基硅氮烷制备 SiBCN 亚稳陶瓷 HRTEM 精细结构^[42, 44]

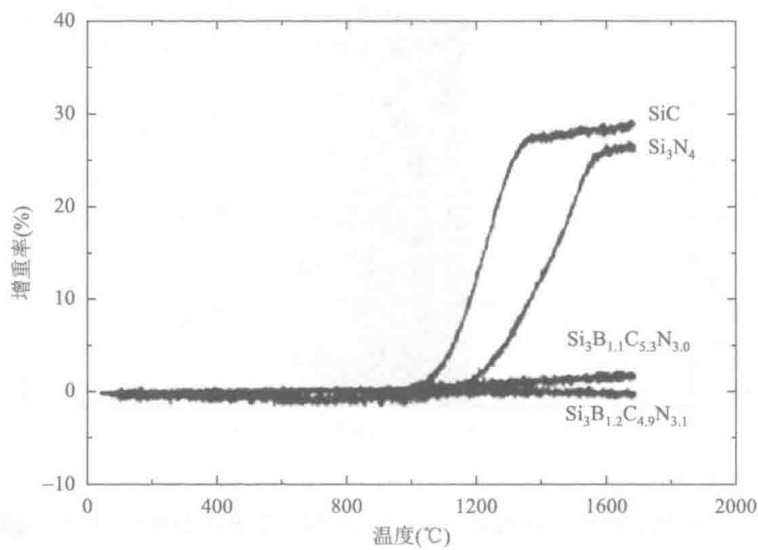


图 1-4 PDCs-SiBCN、PDCs-SiC 和 PDCs-Si₃N₄ 陶瓷在流动空气中加热到 1650℃时的热重曲线^[41]

或 G + L + SiC + BN 四相构成 (图 1-5)。上述结果表明, SiBCN 系亚稳陶瓷材料在常压下的稳定组织应该是由稳态的简单化合物晶体构成, 非晶组织只不过是 由于材料内部热力学或动力学条件的改变而产生的一种亚稳态结构。具有这种结构的材料若在较低温度下使用时, 可在较长时间内保持组织和结构稳定。而当使用 温度高于析晶温度, 或在加热并受载荷作用的蠕变条件下, 这种非晶组织可能会

发生析晶、分解或失重。需要指出的是,受先驱体结构、非晶结构具体图像特征及析晶动力学等因素影响,PDCs-SiBCN 系亚稳陶瓷最终稳态结构与计算结果并不完全相符,原因是在进行热力学计算时忽略了非晶 Si-C-N 和 B-C-N 纳米畴结构的相互作用,以及析出产物晶粒尺寸的影响(图 1-6)。

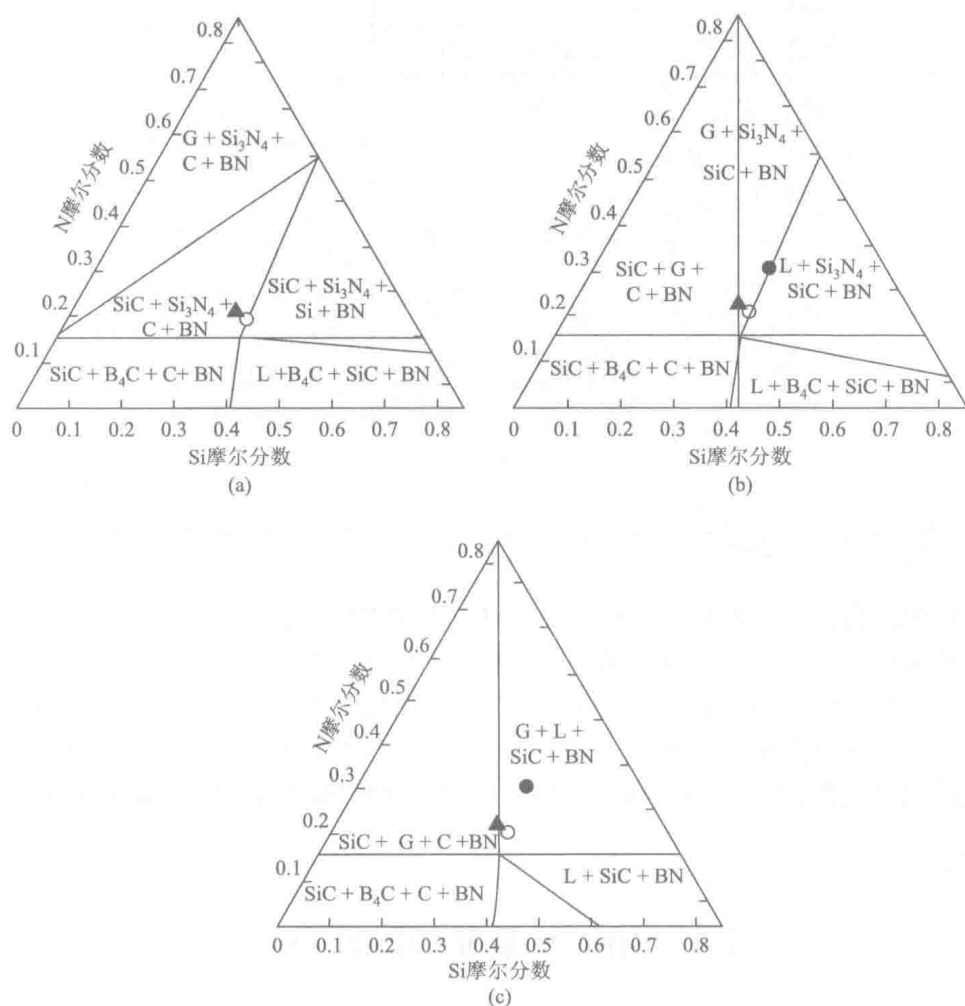


图 1-5 PDCs-SiBCN 非晶陶瓷计算相图的三个等温截面图 [B 含量为 15% (原子分数), 氮气压强为 0.1MPa]: (a) 1673K; (b) 1873K; (c) 2273K^[49]

SiBCN 系亚稳陶瓷及其复合材料具有独特的微观组织结构及良好的高温性能,使其有望在航空、航天、冶金、能源、信息、交通运输、微电子等领域获得广泛应用。对该种材料的研究将有助于加深人们对非晶本质、非晶形成机理、非晶结构特征、析晶机理以及原子扩散等材料热力学和动力学的理解,有助于人

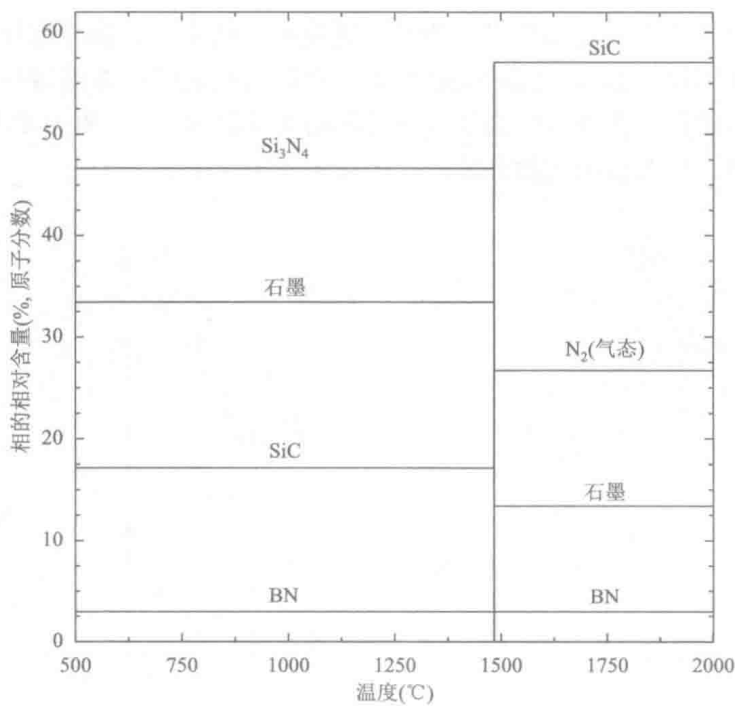


图 1-6 热力学计算 PDCs-SiB_{0.05}C_{1.5}N 陶瓷稳态物相组成随退火温度的变化图^[43]

们寻找控制和优化材料组织结构，提高材料性能的理论和方法，具有重要的理论意义和应用价值。理论上可以通过选择不同的单体、多体、聚合物、单质、化合物以及优化合成制备、退火（烧结）工艺来调节陶瓷最终的化学组成，能够从原子、分子水平上调配并优化其微观组织结构，从而可以制备出不同成分、不同微观组织结构的陶瓷，为制备具有特种用途或优异性能的 SiBCN 陶瓷材料提供可能。

1.2 SiBCN 系亚稳陶瓷特点

1.2.1 显微组织结构

PDCs-SiBCN 系亚稳陶瓷材料在 1400℃ 以下一般具有非晶态结构特征，而随着先驱体结构、合成路径的不同及退火温度的提高，在高于 1400℃ 时 SiBCN 非晶基体会发生析晶生成晶态相^[43-45]，析晶产物由于 Si、B、C 和 N 四种元素原子配比不同而有所变化，但基本形式为纳米 SiC 和/或 Si₃N₄ 均匀分布在湍层 BN(C) 相（图 1-7）。

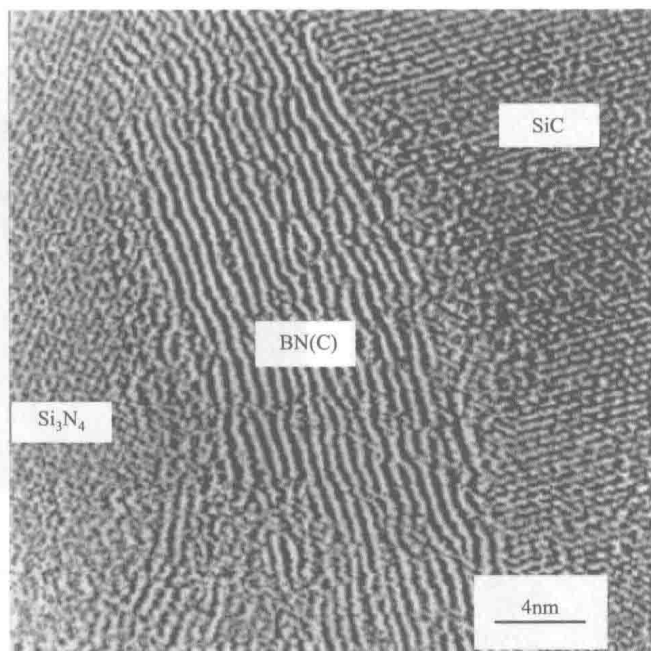


图 1-7 PDCs-SiBCN 非晶陶瓷析晶后纳米 SiC、 Si_3N_4 和湍层 BN(C)相微观组织结构^[51]

以无机粉体为原料,通过机械合金化获得的 MA-SiBCN (Me) (Me = Al、Zr、Ta、Ti、W、Hf、Nb 等) 陶瓷粉体中含有 Si—C、B—N、B—N—C、C—C、C—N、Al—N、Zr—B、Hf—B、Hf—C、Zr—C、Zr—N 等共价键^[52-54]。机械合金化制备的 MA-Si₂BC₃N 陶瓷粉体具有良好的非晶态结构,对粉体进行热压烧结(1800~2000℃/40~80MPa/30min/1bar N₂, 1bar = 10⁵Pa)可得到由纳米 SiC、湍层 BN(C)及少量非晶相构成的致密块体陶瓷材料。其中 SiC 以 β 晶型为主,部分晶体中存在堆积层错、孪晶等缺陷;BN(C)相约几十纳米,无固定形状,具有湍层结构,由不均匀分布的 t-BN、t-C 以及 B 原子掺杂的 t-C 构成;BN(C)与 SiC 相界面不存在低熔点玻璃相或杂质;湍层 BN(C)均匀分布在纳米 SiC 相周围,形成独特的胶囊状结构(图 1-8)^[55-57]。基于机械合金化的无机法结合热压/放电等离子体/热等静压/高压等烧结技术制备的 MA-Si₂BC₃N 块体陶瓷稳态组织结构与有机先驱体裂解并经高温处理后得到材料的组织结构相近^[57-59]。不同的是由于组织结构受先驱体成分、种类、结构和合成及裂解工艺等影响,采用有机法得到的某些材料中还含有纳米 β -Si₃N₄ 相。该系亚稳陶瓷特有的胶囊状结构有效阻碍了原子的短程扩散以及晶粒生长,有利于提高材料的高温性能,尤其是组织结构的高温热稳定性。

MA-SiBCN 系亚稳陶瓷材料的高温热稳定性与热力学和动力学条件有关,当退火(烧结)温度或压强足够高时,非晶态组织将自发向晶态组织转变^[55-57]。无

