

纳米复相结构陶瓷的原位反应合成

张国军

(Synergy Ceramics Laboratory, Fine Ceramics Research Association, Nagoya 463-8687, Japan)

摘要: 简要介绍了原位反应合成纳米复相陶瓷的原理及其可行性, 认为此方法是制备纳米复相结构陶瓷的有效方法. 同时讨论了氮化硼(*h*-BN)复相陶瓷的特点及其性能改善的关键因素, 认为采用传统方法难以获得高性能的BN复相陶瓷. 提出了一系列原位化学反应, 并采用热压或无压烧结获得了细小而均匀分散的非氧化物—氮化硼(Nobn)复相陶瓷. 纳米级的BN片晶主要分布在基体晶粒的晶界处, 当BN体积含量适当时即可获得一种全新的部分弱晶界陶瓷复合材料(PWICs), 这种材料具有很好的综合力学性能.

关键词: 原位反应合成; 结构陶瓷; 纳米复合材料; 氮化硼; 显微结构设计

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2002)04-0380-04

1 前言

一般来说, 当物相的线度在至少一个方向上处于1~100 nm之间时, 可称为纳米相. 纳米相可以指纳米颗粒(3D-nano相)、纳米晶须/纤维(2D-nano相)、或纳米片晶(1D-nano相). 纳米复相结构陶瓷大致可分为两类, 一类是*n-n*复合, 即不同物相在纳米尺度的复合; 另一类是*n-m*复合, 即纳米相作为第二相分布在微米级颗粒基体中. 在*n-m*复合中, 又可视纳米相的分布情况再分为3种类型: (1) 纳米相全部分布在微米级基体的晶界; (2) 纳米相同时分布在晶界和微米级基体晶粒内; (3) 纳米相全部分布在微米级基体晶粒内^[1]. 其中第(2)种类型最为常见.

纳米复相结构陶瓷可以采用如下方法制备: (1) 使用预先制备的纳米相如纳米颗粒, 通过粉末冶金工艺制备. 这种工艺适用面广, 可用于制备各系统的纳米复相结构陶瓷. 但其难点是纳米相的均匀分散、成型(因纳米相一般体积大而使成型难度加大)和烧结过程中纳米相晶粒长大的控制^[2]. (2) 通过合成-沉积工艺(如溅射或化学气相沉积)制备. 这种方法适合于制备各种纳米薄膜, 但在制备块体材料时存在效率问题. (3) 原位反应合成. 利用反应物在陶瓷体制备过程中的化学反应来合成出新相, 因新相的生成一般是在烧结过程中同时完成, 且一般有第二相的存在, 这时新相的晶粒生长就受到时间和空间的限制, 使新合成出的物相保持在纳米尺度.

原位反应可归纳为3种类型^[3]: (1) 原位分解反应, 即 $R \rightarrow P_1 + P_2$. 由含Si-C-N前驱体高温热解制备 Si_3N_4/SiC 纳米复相陶瓷即属于此类; (2) 原位加和反应, 即 $R_1 + R_2 \rightarrow P$. 很多在陶瓷基体中由原位反应生成细小、均匀分布的第二相的反应即属于此类; (3) 原位置换反应, 即 $R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$. 通过这类反应可直接合成各种颗粒复相陶瓷, 包括纳米颗粒复相陶瓷^[4,5]. 材料的原位合成技术的归纳见文献[6].

本文主要介绍笔者在原位反应合成纳米复相结构陶瓷方面的一些最新研究结果, 并提出了一种全新的针对颗粒复相陶瓷的显微结构设计.

2 非氧化物—氮化硼(Nonoxide—Boron Nitride, Nbn)复相陶瓷的原位反应合成

氮化硼(本文指六方晶型石墨层状结构 h -BN)陶瓷具有许多优良的性能,如抗热震性、可加工性、抗金属熔体腐蚀性等.但由于其具有的层状结构, c 轴方向的热膨胀系数($40 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)远大于垂直于 c 轴方向的热膨胀系数($\leq 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$),且层与层之间极易解理,导致在BN复相陶瓷的制备过程中从高温冷却时在BN片晶周围产生微开裂,且这种微裂纹的长度与BN片晶的尺度相当.这种微裂纹对提高材料的抗热震性能有利.但当BN片晶的尺寸太大时,由于BN本身在 c 轴方向易于解理,加上微开裂的存在,这种大尺寸BN片晶及其周围的微开裂将起着内部缺陷的作用,而使材料强度 σ 显著降低.另一方面,BN作为第二相当其体积含量大到某一临界值时(渗流阈值 V_c),不连续分散的BN片晶将形成渗流网络,也将导致材料的强度显著降低^[7].

BN的杨氏模量 E 是先进陶瓷材料中最低的(32 GPa),作为第二相形成复相陶瓷后,材料的杨氏模量随BN含量的增加而显著降低,降低幅度甚至与随材料中气孔率增加而降低的幅度相当.这样,若能在加入BN第二相来降低材料的杨氏模量的同时,材料的强度可以得到保持,则材料的应变允许极限($\varepsilon = \sigma/E$)将显著提高,从而进一步改善材料的抗热震性和抗机械冲击性,也便于与金属等材料联接使用^[8].

但遗憾的是,采用传统方法直接加入BN粉末时,由于难以避免粗大BN片晶或BN团聚体的存在,使获得的材料的强度随BN含量的增加而显著降低,材料的应变允许极限甚至可能降低.

作者根据原位反应合成的特点,在提出了一系列原位化学反应的前提下,制备出了一系列Nbn复相陶瓷,包括SiC-BN^[9,10], Si_3N_4 -BN,Sialon-BN, AlN -BN和Alon-BN^[11-13]等,材料的显微结构细小均匀,原位生成的纳米厚度(c 轴方向)BN片晶分布在非氧化物基体的晶界或三晶粒交叉点或基体晶粒内部.例如,通过反应(1)可以制备出SiC-BN复相陶瓷:



合成出的复相陶瓷中SiC和BN的体积含量分别为46.29%和53.71%,并可通过添加SiC粉末来调节复相陶瓷中BN的含量.而通过反应(2)可以制备出AlN-BN复相陶瓷:



合成出的复相陶瓷中AlN和BN的体积含量分别为36.51%和63.49%,并同样可添加AlN粉末来调节复相陶瓷中BN的含量.

图1是采用热压法(2000°C , 60 min, 30 MPa, Ar气氛)制备出的含BN 25% (φ)的SiC-BN复相陶瓷的SEM显微照片,可以看出原位反应生成的BN片晶均匀地分布在SiC基体的晶界上,其厚度小于100 nm,长度约为1 μm ,并可通过工艺条件和助烧剂的种类(量)来调节.这种在纳米尺度均匀分布的BN片晶对复相陶瓷的强度降低很小,如用于对比的在同样条件下制备的纯SiC陶瓷的三点弯曲强度 σ 为(620 ± 57) MPa,杨氏模量 E 为427 GPa,而含BN 25% (φ)的SiC-BN复相陶瓷的强度为(588 ± 32) MPa,杨氏模量为240 GPa.即复相陶瓷的强度比纯SiC陶瓷只降低了约5%,而杨氏模量降低了约44%,同时应变容许极限约提高了70%.

图2是这种复相陶瓷的显微结构示意图.与传统结构陶瓷中全部晶界为强结合不同,在Nbn复相陶瓷中,部分晶界由于BN片晶的存在而使其成为弱结合晶界,材料的性能因而发生显著的

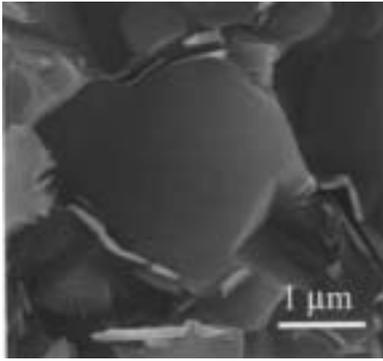


图 1 原位反应合成的含 BN 25%(ϕ)的 SiC-BN 纳米复相陶瓷的 SEM 形貌

Fig.1 SEM micrograph of the in-situ synthesized SiC-25%(ϕ) BN nanocomposite

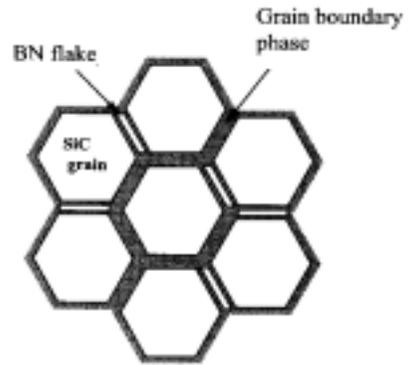


图 2 SiC-BN 部分若晶界复合材料(PWIC)的显微结构示意图

Fig.2 Schematic illustration of the microstructure of the obtained SiC-BN partially weakened interfaces composite (PWIC)

变化,称其为部分弱晶界陶瓷复合材料(Partially Weakened Interfaces Ceramic Composite, PWIC)。当这种弱晶界的比例超过其渗流阈值时,材料的强度将显著降低。本研究获得的 SiC-BN 陶瓷的显微结构中,有一部分原位生成的 BN 分布在三晶粒交叉处,若通过适当途径进一步改善 BN 片晶的显微分布,使纳米级 BN 片晶均匀分布在晶界上,则 PWIC 的性能将可能进一步改善。另一方面,若采用其它工艺手段,如粉体在部分弱化涂层处理后进行烧结,也可获得 PWIC。

3 结束语

采用原位反应合成技术可以制备出性能优越的纳米复相结构陶瓷,并在许多陶瓷系统中得到广泛研究,在金属基复合材料、金属间化合物基复合材料等领域也有广泛的应用,是先进材料的重要制备工艺。由于即使使用较粗的原材料也能获得性能优越的纳米复相结构陶瓷,可使材料的制备工艺简化、制造成本降低,促进高性能纳米材料的应用。

参考文献:

- [1] Niihara K. New Design Concept of Structural Ceramics — Nanocomposites [J]. J. Ceram. Soc. Japan, 1991, 99: 974-982.
- [2] CHEN I W, WANG X H. Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics Without Final-stage Grain Growth [J]. Nature, 2000, 404: 168-171.
- [3] 张国军, 金宗哲. 原位合成复相陶瓷概述 [J]. 材料导报, 1996, 10(2): 62-65.
- [4] DAI J Y, LI X D, YE H Q, et al. Characterization of $TiB_2-Ti(CN)-Ni$ Ceramics by Transmission and Analytical Electron Microscopy [J]. Mater. Lett., 1993, 16: 317-321.
- [5] ZHANG G J. Preparation of $TiB_2-TiC_{0.5}N_{0.5}$ Ceramic Composite by Reactive Hot-pressing and Its Microstructure [J]. Ceram. Inter., 1995, 21: 29-31.
- [6] 张国军, 金宗哲, 岳雪梅. 材料的原位合成技术 [J]. 材料导报, 1997, 11(1): 1-4.
- [7] ZHANG G J, Ohji T. Effect of BN Content on Elastic Modulus and Strength of SiC-BN In-situ Composites [J]. J. Mater. Res., 2000, 15: 1876-1880.
- [8] ZHANG G J, Ohji T. In-situ Reaction Synthesis of Silicon Carbide-boron Nitride Composites [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2001, 84: 1475-1479.
- [9] ZHANG G J, Beppu Y, Ohji T, et al. Reaction Mechanism and Microstructure Development of Strain Tolerant In-situ SiC-BN Composites [J]. Acta. Mater., 2001, 49: 77-82.

- [10] ZHANG G J, YANG J F, DENG Z Y, et al. Effect of $Y_2O_3-Al_2O_3$ Additive on the Phase Formation and Densification Process of In-situ SiC-BN Composites [J]. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2001, 109: 45-48.
- [11] ZHANG G J, Ohji T. Reactions and Processing of In-situ Nonoxide-boron Nitride (Nobn) Composites [J]. *Key Eng. Mater.*, 2002, 206-213: 239-242.
- [12] ZHANG G J, Ohji T. Microstructures and Properties of In-situ Nonoxide-boron Nitride (Nobn) Composites [J]. *Key Eng. Mater.*, 2002, 206-213: 1037-1040.

In-situ Reaction Synthesis of Structural Ceramic Nanocomposites

ZHANG Guo-jun

(*Synergy Ceramics Laboratory, Fine Ceramics Research Association, Nagoya 463-8687, Japan*)

Abstract: The principle and feasibility of in-situ reaction synthesis process for the preparation of structural ceramic nanocomposites is briefly introduced. It is considered that the in-situ reaction synthesis process is an effective method for the preparation of structural ceramic nanocomposites. Meanwhile, the features and ways for property improvement of *h*-BN composites are discussed. It is suggested that high performance BN composites are difficult to be produced by conversional process. In this work, a series of in-situ chemical reactions are proposed, fine and homogeneously distributed nonoxide-boron nitride (Nobn) composites were obtained by hot pressing or pressureless sintering. The in-situ formed nanosized BN flakes were distributed at the grain boundaries of the SiC matrix. A new concept of composites called Partially Weakened Interfaces Composites (PWIC) is suggested and a PWIC is obtained in this SiC-BN composite when the BN content is less than a certain value. Such PWICs demonstrate excellent comprehensive mechanical properties.

Key words: in-situ reaction synthesis; structural ceramics; nanocomposite; boron nitride; microstructural design