

# 高压气-固自蔓延高温合成 h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷材料的研究\*

陈贵清 韩杰才 张宇民 张卫方 杜善义

(哈尔滨工业大学复合材料研究所 哈尔滨 150001)

## 摘 要

采用高压气-固自蔓延高温合成法制备了密度为 1.79g/cm<sup>3</sup> 的 h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷, 其抗弯强度和硬度分别为 76MPa 和 212(HV), 分析了氮气压力和初始孔隙率对反应物点燃和产物的影响, 结果发现在适当的初始孔隙率和氮气压力条件下 ( $48\% \leq \rho \leq 52\%$ ,  $75\text{MPa} \leq p \leq 85\text{MPa}$ ) 可以得到没有裂纹的产物. 产物中的片状 h-BN 颗粒为各向同性, 高的氮气压力导致 h-BN 颗粒尺寸较大, 同时发现产物中 SiO<sub>2</sub> 以玻璃相的形式存在于晶相 B<sub>7</sub>O 的边缘, B<sub>7</sub>O 的产生与原料 SiO<sub>2</sub> 及其氧化物杂质有关.

**关 键 词** h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷, 高压气-固自蔓延高温合成

**分 类 号** TQ 163

## 1 引言

由于 h-BN 陶瓷具有许多良好的热性能、电性能和化学性能, 对大多数熔融金属呈化学惰性, 在非氧化性气氛中使用温度高达 2800°C. 此外 h-BN 还具有吸收中子、透红外线、高温润滑性和可加工性的特点, 因此 h-BN 广泛用于电子、冶金、化工、原子能和宇航等领域. 传统的 h-BN 陶瓷制品由冷压烧结<sup>[1~3]</sup> 和热压烧结<sup>[4]</sup> 两种方式制备而成, 这两种方法具有设备复杂、能耗大、工艺周期长、效率低等缺点. 热压 h-BN 制品在组织和性能上存在各向异性, 在制备大尺寸 h-BN 部件时有可能出现密度不均匀的现象, 并且各种性能依赖于 h-BN 的结晶程度. 但是单相 h-BN 的强度较低限制了它的应用, 因此近年人们对氮化硼复合材料进行了研究<sup>[5,6]</sup>.

SHS 技术的低耗、周期短、设备简单等优点正好弥补传统 h-BN 陶瓷及其复合材料制备工艺上的许多缺点, 目前对 SHS 的研究主要集中于固-固<sup>[7]</sup> 和低压气-固<sup>[8]</sup> 反应, 对高压气-固反应的研究较少<sup>[9]</sup>, 但是利用高压气-固反应制备结构陶瓷产物具有保持反应物毛坯原始形态的优点, 这有利于制备形状复杂的陶瓷产物, 可以降低陶瓷的加工成本, 此方面的研究还没见报道. 因此本文利用 SHS 技术研究了高压气-固自蔓延高温合成反应, 并成功的合成了具有较高密度的 h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷制品.

## 2 实验方法

实验原料为无定形硼粉 (纯度为 87.5%, 粒度  $\leq 3\mu\text{m}$ , 主要杂质为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和 h-BN (纯度为 98%, 粒度  $\leq 3\mu\text{m}$ ),  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (纯度为 98%, 平均粒度为  $5\mu\text{m}$ , 其杂质含量: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 2%、

\* 1998-08-11 收到初稿, 1998-10-05 收到修改稿

$\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.2\%$ 、 $\text{CaO} < 0.02\%$ 、 $\text{TiO}_2 < 0.1\%$ ) 和纯度为 99% 的氮气. 根据工艺流程 (图 1) 将三种粉末按 (重量比): 50%B+40%h-BN+10% $\text{SiO}_2$  进行混合, 均匀后装入橡胶袋内, 抽真空并密封, 然后放入高压罐中 (试验装置如图 2) 充入高压气体进行冷静压. 调整气体压力可得到初始密度不同的毛坯, 其密度为理论密度的 46%~56%(孔隙率为 44%~54%). 将没有包套的毛坯重新放入高压罐内, 充入不同的高压氮气 (75~105MPa) 点火使之燃烧, 点火丝为 Ni-Cr 丝, 点火剂为 ~300 目纯 Ti 粉. 研究其点燃现象和产物是否开裂.

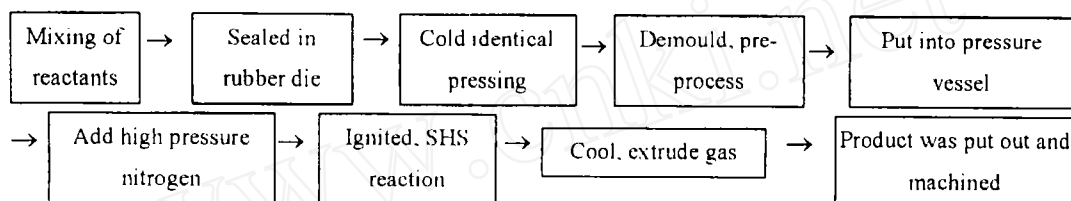


图 1 实验过程流程图

Fig. 1 Schematic of experimental process

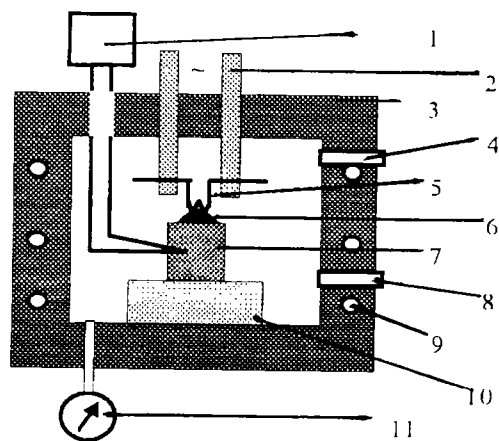


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of experimental equipment

1. Temperature system; 2. Ignition system; 3. Pressure vessel; 4. Gas-in hole; 5. Ni-Cr wire; 6. Ti powder; 7. Sample; 8. Venthole; 9. Cooling water; 10. Insulating mold; 11. Pressure system

采用 XRD 法对样品进行相分析, 利用 SEM 和 TEM 对显微组织进行观察, 产物密度采用重量-体积法计算得到, 利用三点弯曲法测量了抗弯强度, 硬度在 HR-150A 硬度计上测量.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 初始孔隙率和氮气压力对反应物的影响

反应物的初始孔隙率和氮气压力对反应物能否点燃和产物的影响如表 1, 从表中可以看出, 当孔隙率在  $48\% \leq \rho \leq 52\%$ , 并且氮气压力为  $75\text{MPa} \leq p \leq 85\text{MPa}$  左右时, 可以得到没有裂纹的陶瓷. 当压力相同时, 具有较低孔隙率的反应物不能被点燃; 而孔隙率相同时, 较高的氮气压力导致产物开裂. 根据 [10]:

$$p = S \cdot \frac{(1 - \rho)}{\rho} \cdot \frac{RT}{V_m} C \quad (1)$$

其中:  $p$ , 氮气压力;  $S$ , 一摩尔金属氮化时所需  $\text{N}_2$  的摩尔数;  $\rho$ , 初始孔隙率;  $R$ , 普朗克常数;  $V_m$ , 金属的摩尔体积;  $T$ , 绝热温度;  $C$ , 转化率. 对于 h-BN 体系, 假设其它

表 1 氮气压力 ( $p$ ) 和初始孔隙率 ( $\rho$ ) 对点燃和 h-BN-SiO<sub>2</sub> 产物的影响Table 1 Effect of nitrogen pressure and porosity on ignition and h-BN-SiO<sub>2</sub> ceramic

| Porosity/%  | Pressure/MPa | Porosity/%                | Pressure/MPa | Porosity/%                    | Pressure/MPa |
|-------------|--------------|---------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|
| 44          | 90           | 52                        | 105          | 48                            | 85           |
| 45          | 90           | 53                        | 100          | 50                            | 80           |
| 46          | 80           | 54                        | 95           | 51                            | 80           |
|             |              |                           |              | 52                            | 75           |
| Not ignited |              | Ignited, cracked products |              | Ignited, non-cracked products |              |

参量不变的情况下, 燃烧温度与氮气压力的关系可以近似表示如下:

$$T \approx p/K \quad (2)$$

$$\text{其中, } K \approx s \frac{(1-\rho)}{\rho} \cdot \frac{RC}{V_m} \text{ 为常数} \quad (3)$$

由 (2) 式可以看出绝热温度随氮气压力的升高而升高. 因为氮气压力升高, 硼颗粒的单位表面积接触的氮原子变多, 单位时间内参与反应的氮原子数多, 放出的热量大, 燃烧温度随之升高, 在产物中形成较大的温度梯度, 这是 h-BN-SiO<sub>2</sub> 产物出现裂纹的一个重要原因, 此时氮气压力相对较高. 如当孔隙率为 52% 时, 105MPa 的氮气压力条件下合成的产物出现裂纹 (图 3(c)), 而 75MPa 的氮气条件下合成的产物没有裂纹出现 (图 3(b)). 从图 3 可以看出没有裂纹的产物的颜色比开裂的产物的颜色深, 因为前者的 B 并没有完全转化成 h-BN, 产物中约含有 3% 的游离 B, 而后者的 B 的转化率较高, 接近 100% 而不含游离 B. 因此, 产物开裂的另一个原因是单质硼向 h-BN 转变的完全程度及发生的体积膨胀 (理论上硼完全转化成 h-BN 体积膨胀率为 149%), 高的转化率导致较大的体积膨胀必然在产物内产生大的内应力, 使产生易于开裂. 同样, 假设其它参量不变的情况下, 燃烧温度与初始孔隙率的关系也可以近似表示如下:

$$T \approx K' \left( \frac{\rho}{1-\rho} \right) \quad (4)$$

其中,  $K' \approx p \cdot V_m / R \cdot C \cdot S$  为常数.

(4) 式表示孔隙率在一定的条件下, 即低于反应物的自然堆积密度 (56%), 绝热温度随孔隙率的降低而降低的关系. 当绝热温度较低或孔隙率低到某一临界值时, 反应物不能发生自蔓延合成反应, 甚至不能在常温被点燃. 这是由于孔隙率低、渗气困难, 参与反应的氮原子数少, 孔隙中的氮与硼发生合成反应时放出的热量少, 导致反应物不能被点燃, 甚至不

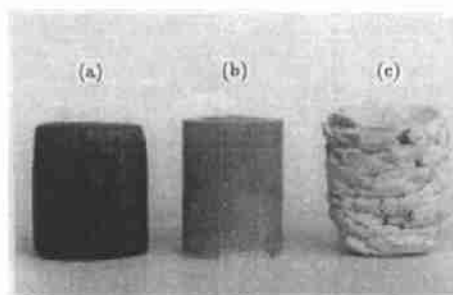


图 3 原始反应物和反应产物图

Fig. 3 Photographs of reactant and products

(a) Reactant; (b) Uncracked product ( $\rho=52\%$ ,  $p=75\text{MPa}$  machined); (c) Cracked product ( $\rho=52\%$ ,  $p=105\text{MPa}$ )

能使反应自维持. 例如在氮气压力为 80MPa 时, 孔隙率为 46% 条件下反应物不能被点燃, 而孔隙率为 50% 的条件下可以获得没有裂纹的产物. 此时, 孔隙率成为反应物能否发生自蔓延反应的重要影响因素.

因此, 可以利用高压气-固燃烧合成法制备了没有裂纹的陶瓷产物, 此时初始孔隙率和氮气压力的范围如下:  $48 \leq \rho \leq 52\%$ ,  $75\text{MPa} \leq p \leq 85\text{MPa}$ .

### 3.2 产物的性能

产物的性能如表 2. 孔隙率为 22%~24.6%, 相应的产物的密度为 75.4%~78%. 随着毛坯孔隙率 ( $\rho$ ) 的降低和氮气压力 ( $p$ ) 的升高, h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷抗弯强度和硬度也随之升高. 和文献 [1] 相比, 本实验合成的产物的密度及弯曲强度均有较大的提高. SiO<sub>2</sub> 的加入和孔隙率的降低是强度提高的主要原因. 分析认为产物孔隙率降低的原因有两种: (1) 硼向氮化硼转变时产生的体积膨胀, (2) 燃烧合成过程中高压氮气在高温时对样品施加的热等静压作用, 因为原料中的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高温挥发 [2] 后在表面冷却形成玻璃态薄膜而起到密封作用.

表 2 h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷的性能

Table 2 Properties of h-BN-SiO<sub>2</sub> ceramics

|   | Porosity of reactions ( $\rho$ ) and<br>nitrogen pressure ( $p$ ) | Density of products<br>/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | Porosity of<br>products/% | Bending strength<br>/MPa | Hardness<br>/HV |
|---|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------|
| 1 | $\rho=48\%$ $p=85\text{MPa}$                                      | 1.79                                                   | 22                        | 76                       | 212             |
| 2 | $\rho=50\%$ $p=80\text{MPa}$                                      | 1.69                                                   | 23.3                      | 70.3                     | 203             |
| 3 | $\rho=51\%$ $p=80\text{MPa}$                                      | 1.65                                                   | 23.8                      | 66.3                     | 198             |
| 4 | $\rho=52\%$ $p=75\text{MPa}$                                      | 1.61                                                   | 24.4                      | 63.5                     | 190             |
| 5 | Reference <sup>(1)</sup>                                          | 1.64                                                   |                           | 51                       |                 |

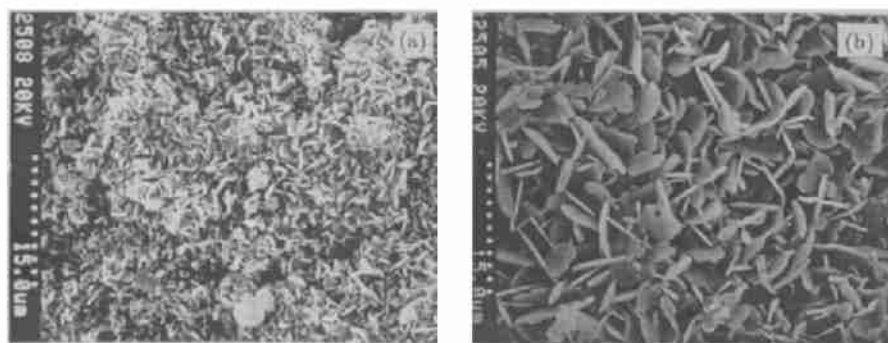


图 4 h-BN-SiO<sub>2</sub> 产物的 SEM 图

Fig. 4 SEM photographs of fractured surface of the h-BN-SiO<sub>2</sub> products synthesized from reactants with  
(a)  $\rho=52\%$ ,  $p=75\text{MPa}$ ; (b)  $\rho=52\%$ ,  $p=105\text{MPa}$

从产物的断口照片 (图 4) 发现, h-BN 颗粒呈片状, 表面平整, 边缘光滑, 不存在各向异性, 颗粒发育良好, 断裂方式为沿晶断裂, 这会影响 h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷的性能. 而开裂产物的颗粒较大 (如图 4(b)). 但是两种产物的晶粒的轴向尺寸相差不大, 而径向尺寸相差较大. h-BN 晶粒在径向为共价键, 键能较大, 晶粒在此方向生长有利于体系的自由能下降; 而轴向以非常弱的力联结, 能量较小, 晶粒在此方向生长不利于体系的自由能下降. 同时初始

氮气压力较高, 燃烧温度随之升高, 产物在高温持续时间长, 有利于 h-BN 颗粒的生长. 在初始孔隙率相同时, 高的氮气压力是 h-BN 颗粒长大的主要因素. 因此开裂产物中的 h-BN 颗粒较大.

### 3.3 产物的相及微观组织分析

图 5 为产物的 XRD 图, 图中除结晶相 h-BN 外, 还有一定量的晶相 B<sub>7</sub>O, 但没有发现原料 SiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 而产物中有可能产生的硅的化合物和除 B<sub>7</sub>O 以外的其它的硼的化合物均没有出现. 晶相 SiO<sub>2</sub> 的消失主要是由于在高温区间 (1750~1000°C) 快速冷却 (冷却速度超过 50°C/min) 而生成玻璃相. 原料 SiO<sub>2</sub> 中含有的氧化物杂质在高温下与硼反应生成硼的低氧化物, B<sub>7</sub>O 可能因此而生成. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的消失是由于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的沸点较低, 在 1600°C 时急剧挥发<sup>[2]</sup> 导致的. 透射电子显微镜下观察到在燃烧合成产物中 B<sub>7</sub>O 为有棱角的颗粒 (即 A 颗粒)(图 6(b)), SiO<sub>2</sub> 玻璃相 (B 区) 存在于 B<sub>7</sub>O 的边缘 (图 6(b)), 而在 h-BN 颗粒之间不存在玻璃相, 能谱分析, 玻璃相中含有大量的 Si 和少量的 Al、Fe 等元素. 因此可以证实反应产物中 B<sub>7</sub>O 的出现是由产物中 SiO<sub>2</sub> 及其氧化物杂质造成的.

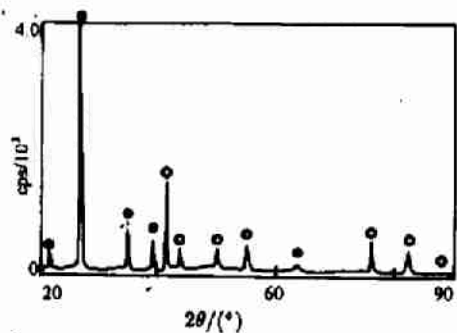


图 5 h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the h-BN-SiO<sub>2</sub> ceramic  $\rho=52\%$ ,  $p=75\text{MPa}$

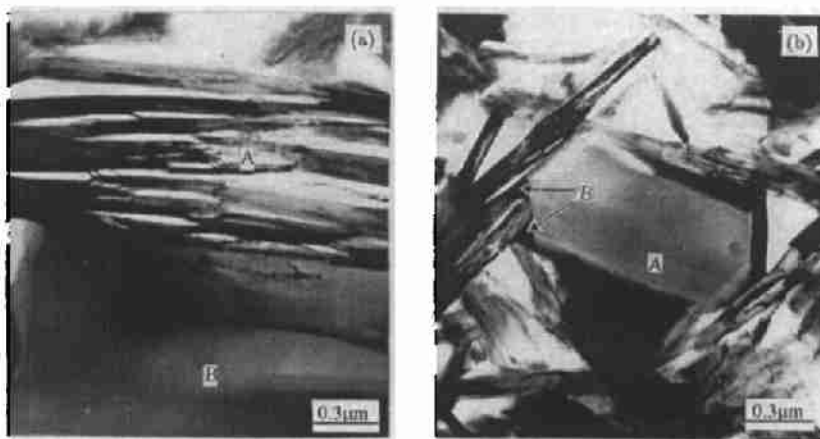


图 6 材料的 TEM 形貌

Fig. 6 TEM micrographs of h-BN-SiO<sub>2</sub> ceramics synthesized from reactants with  $\rho=52\%$ ,  $p=75\text{MPa}$

h-BN 颗粒仍为明显的片状, 每一片大的 h-BN 颗粒内部由许多小的 h-BN 片组成 (图 6(a)), h-BN 的这些结构特征与其基本性质相吻合, 即 h-BN 层与层之间以非常弱的键结合, 容易剥离, 表现为 h-BN 的润滑特性; 而层内部 B-N 之间的作用力较强, 结合紧密. 图中 A 区为 TEM 照片中的一个垂直于纸面的 h-BN 可颗粒, B 区则为一个平行于纸面的 h-BN 可颗粒.

## 4 结论

1. 选择合适的氮气压力和初始孔隙率可以获得良好的、没有裂纹的 h-BN-SiO<sub>2</sub> 陶瓷制品, 其密度高达 1.79g·cm<sup>-3</sup>, 强度和硬度分别为 76MPa, 212(HV).

2. 产物中出现 B<sub>7</sub>O 晶相和 SiO<sub>2</sub> 玻璃相, 玻璃相 SiO<sub>2</sub> 存在于 B<sub>7</sub>O 颗粒周围, B<sub>7</sub>O 与反应物 SiO<sub>2</sub> 的加入有关, SiO<sub>2</sub> 玻璃相的出现由快速冷却造成的.

3. 反应产物中 h-BN 颗粒为片状, 呈各向同性. 氮气压力越高, h-BN 颗粒越大; 反之 h-BN 颗粒较小.

## 参 考 文 献

- 1 Hagio T, Kobayashi K, Yoshida H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**: 482-484
- 2 Hagio T, Yoshida H. *J. of Mater. Sci. Lett.*, 1994, **13**: 453-485
- 3 Miyazaki Yuji, Harada Hiroshi, Sakamaki Shozo, et al. *J. of Ceram. Soc. of Japan*, 1991, **99**: 582-585
- 4 Hocning C L. USA, PAT-APPL-7-539393, 1990
- 5 Xaio D, Gonsalves K E, Strutt P R, et al. *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, 1993, **14** (9-10): 1107-1114
- 6 Kanal Takao, Ando Akio, Tanemoto Kei. *Jap. J. of Appl. Phy.*, 1992, **31** (5A): 1426-1427
- 7 Saidi A. *J. of Mater. Sci.*, 1994, **29**: 4993-4998
- 8 Deevi S, Munir Z A. *J. Mater. Res.*, 1990, **5**: 2177-2183
- 9 Marc Costantino, Carlo Firpo. *J. Mater. Res.*, 1991, **6** (11): 2397-2403
- 10 Munir Z A, Holt B. *J. of Mater. Sci.*, 1987, **22**: 710-714

## Investigation of High Pressure Gas-solid Self Propagating High Temperature Synthesis h-BN-SiO<sub>2</sub> Ceramics

CHEN Gui-Qing HAN Jie-Cai ZHANG Yu-Min ZHANG Wei-Fang DU Shan-Yi  
(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology Harbin 150001 China)

### Abstract

h-BN-SiO<sub>2</sub> ceramics were prepared by means of high pressure gas-solid self-propagating high temperature synthesis technology from powders of B, h-BN and SiO<sub>2</sub>. The nitrogen pressure and porosity of reactants that influence on ignition, and products have a scope, 48% ≤  $\rho$  ≤ 52%, 75MPa ≤  $p$  ≤ 85MPa, in which the non-cracked combustion products can be obtained. The density of product is up to 1.79g·cm<sup>-3</sup> and the bending strength and hardness of h-BN-SiO<sub>2</sub> ceramic are up to 76MPa and 212(HV) respectively. The higher the nitrogen pressure, the bigger the h-BN particles. The h-BN particles are isotropy. Crystalline B<sub>7</sub>O and glasses SiO<sub>2</sub> exist in the product. Crystalline SiO<sub>2</sub> was disappeared because of rapid cooling from combustion temperature to 1000°C. Glass's phases that are not found among the h-BN particles only exist at the edge of B<sub>7</sub>O, which demonstrates that SiO<sub>2</sub> is the cause of B<sub>7</sub>O formation.

**Key words** h-BN-SiO<sub>2</sub> ceramics, self-propagating high temperature synthesis