

镱铝硅酸盐玻璃和 SiC 改性 h-BN 基复合材料的制备与性能研究

张永恒^{1,2}, 陈继新¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

摘要: 六方氮化硼(h-BN)陶瓷在工业领域具有重要地位, 但由于其特殊的层状结构, h-BN 的强度和硬度相对较低, 限制了其应用。本研究同时引入镱铝硅酸盐(YbAS)玻璃和硬质颗粒 SiC 作为增强相, 通过原位反应热压烧结的方法制备了一系列 h-BN/YbAS/SiC 复合材料, 其中 YbAS 玻璃含量固定为 30%(体积分数), 在此基础上研究了 SiC 含量对复合材料性能的影响。研究表明, YbAS 玻璃和 SiC 协同作用能够显著提升 h-BN 基复合材料的强度和韧性。当 SiC 体积分数为 30%时, 复合材料的室温力学性能达到最佳, 其弯曲强度、压缩强度、断裂韧性、维氏硬度和弹性模量分别为(462±5) MPa、(1465±58) MPa、(5.5±0.3) MPa·m^{1/2}、(4.7±0.3) GPa 和 140 GPa。其强化机制在于: 当 SiC 含量达到一定比例后, 其在复合材料中起到支撑作用, 能够有效承担外部载荷, 从而增强复合材料。同时, SiC 在烧结过程中可以有效抑制 h-BN 晶粒长大, 实现细晶强化。此外, 复合材料具有良好的高温力学性能和较低的热导率, 其热膨胀系数与 h-BN 的结构和 YbAS 玻璃的转变温度有关。本研究为 h-BN 陶瓷材料的强韧化提供了一种有效途径。

关键词: h-BN 基复合材料; YbAS 玻璃; SiC; 力学性能; 热学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0037-08

Preparation and Properties of Ytterbium Aluminosilicate Glass and SiC Modified h-BN-based Composites

ZHANG Yongheng^{1,2}, CHEN Jixin¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

Abstract: Hexagonal boron nitride (h-BN) ceramics are significant in industrial applications, however, their special layered structure, combined with low strength and hardness, limits their application. In this study, ytterbium aluminum silicate (YbAS) glass and hard SiC particles were simultaneously introduced as reinforcing phases, and a series of h-BN/YbAS/SiC composites were prepared by *in-situ* reaction hot pressing sintering techniques. With the volume fraction of YbAS glass fixed at 30%, the effect of SiC content on the properties of the composites was studied. The results demonstrate that the synergistic effect of YbAS glass and SiC can effectively enhance the strength and toughness of h-BN-based composites. This composite exhibits optimal mechanical performance when the SiC volume fraction reaches 30%, yielding flexural strength, compressive strength, fracture toughness, Vickers

收稿日期: 2025-04-07; 收到修改稿日期: 2025-05-10; 网络出版日期: 2025-05-22

作者简介: 张永恒(1994-), 男, 博士研究生. E-mail: yhzhang18s@imr.ac.cn

ZHANG Yongheng (1994-), male, PhD candidate. E-mail: yhzhang18s@imr.ac.cn

通信作者: 陈继新, 副教授. E-mail: jxchen@imr.ac.cn

CHEN Jixin, associate professor. E-mail: jxchen@imr.ac.cn

hardness, and elastic modulus values of (462 ± 5) MPa, (1465 ± 58) MPa, (5.5 ± 0.3) MPa $\cdot$ m^{1/2}, (4.7 ± 0.3) GPa, and 140 GPa, respectively. The strengthening mechanism is identified as when the SiC content reaches a certain proportion, it plays a supporting role, effectively bearing external loads to enhance the composites. Moreover, SiC can effectively suppress the growth of h-BN grains during the sintering process, contributing to fine-grained strengthening. The composites also have good high-temperature mechanical properties and relatively low thermal conductivity, with the thermal expansion coefficient being related to structure of h-BN and transition temperature of YbAS glass. This study provides an effective approach for the strengthening and toughening of h-BN ceramic materials.

Key words: h-BN-based composite; YbAS glass; SiC; mechanical property; thermal property

六方氮化硼(h-BN)具有与石墨相似的层状结构, 展现出优异的物理、化学和机械性能, 包括耐高温性、抗热震性、耐化学腐蚀性以及良好的电绝缘能力^[1-4]。这些特性使 h-BN 在冶金、电子、航空航天等工业领域具有广泛的应用前景^[5-9]。然而, h-BN 的低硬度和低强度限制了其作为结构材料的应用。

已有研究表明, 引入第二相是改善 h-BN 性能的一种有效方法^[10-15]。常用的第二相有硬质颗粒^[16-20], 如 SiC 和 ZrO₂, 被用于提升 h-BN 的力学性能和耐磨性。Zhai 等^[19]在其研究中添加 5%~35% (质量分数)SiC 作为增强相, 发现 h-BN/SiC 陶瓷复合材料的烧结性能相比于纯 h-BN 陶瓷有所改善。当 SiC 质量分数为 25% 时, h-BN/SiC 陶瓷复合材料表现出最佳性能, 其相对密度和力学性能显著提高, 分别达到 97.8% 和 289 MPa。此外, 烧结过程中能够形成液相烧结助剂, 其通过提高原子扩散速率和促进颗粒重排机制, 显著提升烧结动力学, 并优化物质传输路径, 从而有效提高材料的致密化程度, 显著增强 h-BN 的综合性能。Wen 等^[21]制备了 h-BN/熔融 SiO₂ 复合材料, 40% (体积分数)熔融 SiO₂ 协同增强效果显著, 复合材料弯曲强度达到 246 MPa。除了熔融 SiO₂ 外, 稀土铝硅酸盐(REAS)玻璃也是一种有效的增强相^[22-23]。Chen 等^[22]采用双玻璃相(非晶态 SiO₂ 和 YbAS 玻璃)对 h-BN 进行二次强化, 复合材料的最佳弯曲强度达到 337 MPa。

另外, Zhang 等^[24]提出了一种全新的增强方法, 采用原位反应热压烧结合成弥散的 YbAS 玻璃相和 YbAS 玻璃纤维共同增强的 h-BN。其强化机制包括 YbAS 玻璃与 h-BN 的协同增强效应以及原位合成的玻璃纤维有效承担载荷, 使得 h-BN 基复合材料的力学性能显著提升。当 YbAS 玻璃体积分数为 30%, 成分为 15Yb₂O₃-25Al₂O₃-60SiO₂ (摩尔分数), 烧结温度为 1600 °C 时, 复合材料的力学性能达到最佳, 其弯曲强度可达 436 MPa。

综上所述, REAS 玻璃和 SiC 硬质颗粒均可单独作为增强相添加到 h-BN 陶瓷材料中, 并对其性能有明显的强化效果, 但二者的强化机制存在差异。目前, 将二者共同作为增强相强化 h-BN 陶瓷的研究还鲜有报道。SiC 和 YbAS 玻璃的弹性模量^[25-26]均高于 h-BN, 两种高模量物相对低模量物相具有很好的强化效果。h-BN、YbAS 和 SiC 玻璃的平均线膨胀系数分别为 4.4×10^{-6} [1]、 3.97×10^{-6} [25] 和 4.46×10^{-6} K⁻¹ [27], 三者的热膨胀系数匹配度较好。同时, YbAS 玻璃与 h-BN 晶粒之间良好的润湿性^[24]有助于提升 h-BN 的强度。鉴于此, 本工作通过原位反应热压烧结方法, 制备一系列 h-BN/YbAS/SiC 复合材料, 以研究 SiC 含量对复合材料显微结构、力学性能和热学性能的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

选取市售的 h-BN(98%, 1 μm, 辽滨化工有限公司)、Yb₂O₃(99.9%, 3 μm, 赣州科明瑞有色金属材料有限公司)、Al₂O₃(99.9%, 5 μm, 国药化学试剂有限公司)、SiO₂(99%, 1 μm, 国药化学试剂有限公司)和 SiC(99%, 3 μm, 国药化学试剂有限公司)粉末作为主要材料, 具体成分如表 1 所示。其中, YbAS 玻璃中 Yb₂O₃:Al₂O₃:SiO₂ 的摩尔比为 15:25:60, 该比例已被证明具有最佳的玻璃形成能力^[25]。首先, 精确称量原料粉末, 在 Si₃N₄ 罐中使用 Si₃N₄ 球和乙醇作为研磨介质进行球磨, 持续 6 h。随后, 所得粉末在 120 °C 下干燥 12 h, 并通过 150 μm(100 目)筛网进行筛分。原料粉末在预涂一层 h-BN 涂层的石墨模具中用 10 MPa 压力单轴压实。接着, 在 1600 °C 下热压烧结 2 h, 压力为 30 MPa, 升温速率为 10 °C/min。保温结束后, 关闭加热装置, 样品随炉冷却至室温, 全程在流动的氮气气氛中进行。

1.2 样品表征

采用步进式 X 射线衍射仪(XRD, D/max-2400, Rigaku, 日本)分析复合材料的相组成。采用扫描电子显微镜(SEM, SUPRA 35, LEO, 德国)观察样品的表面和断口形貌。

以水为悬浮介质, 通过阿基米德排水法测定样品的密度(ρ)。维氏硬度测试所加载荷为 9.8 N, 保载时间为 15 s。

通过三点弯曲试验测量抗弯强度, 样品尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm, 测试前样品需经过打磨、抛光和倒角。采用单边切口梁(SEN3B)法测量断裂韧性, 样品尺寸为 4 mm×8 mm×36 mm, 切口长 4 mm、宽 0.2 mm。测量压缩强度的样品尺寸为 2 mm×2 mm×4 mm。弯曲强度、断裂韧性和压缩强度都利用万能试验机(CMT4204, SANS, 中国)进行测试, 样品测试方向均与热压加载方向垂直, 且每组测试五个样品, 取平均值。采用脉冲激发技术测量弹性模量, 样品尺寸为 3 mm×15 mm×40 mm。

使用配备高温炉的电子万能机测试样品的高温弯曲强度, 样品尺寸及测试前处理方式与室温测试一致。实验过程包括: 以 10 °C/min 升温速率加热至目标温度并保温 0.5 h 后, 以 0.5 mm/min 速率对样品施加载荷直至样品断裂。全过程在空气环境中进行, 每组测试三个样品, 取平均值。

采用高温导热仪(DXF900, TA Instruments, 美国)表征样品的定压热容和热扩散系数, 并根据公式(1)计算其热导率。垂直和平行热压方向的样品尺寸为 $\phi 12.7\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的圆形薄片。

$$k = D \cdot C_p \cdot \rho \tag{1}$$

式中, k 为热导率, D 为热扩散率, C_p 为定压热容, ρ 为室温下的密度。

采用热机械分析仪(DIL821, TA Instruments, 美国)测试样品的热膨胀系数。样品的尺寸为 5 mm×5 mm×20 mm, 升温速率为 3 °C/min, 全程在流动的氩气气氛中进行。

表 1 原料粉的样品符号和组成
Table 1 Sample notations and compositions of raw powders

Sample	SiC/ % (in volume)	YbAS glass/ % (in volume)	h-BN/ % (in volume)
BYbSi5	5	30	65
BYbSi10	10	30	60
BYbSi20	20	30	50
BYbSi30	30	30	40

2 结果与讨论

2.1 相组成

图 1 展示了不同 SiC 含量的 h-BN/YbAS/SiC 复合材料的粉末 XRD 图谱, 从图中可以看出 BYbSi5、BYbSi10、BYbSi20 和 BYbSi30 样品中仅存在晶态的 h-BN、SiC 和非晶态的 YbAS 玻璃, 物相组成符合设计预期。随着 SiC 含量的增加, 其对应的衍射峰逐渐增强, 而 h-BN 的衍射峰则相应减弱。值得指出的是, XRD 图谱中未检测到其他晶相的特征衍射峰, 表明在热压烧结过程中原料粉末之间未发生显著的化学反应。

2.2 微观结构

不同 SiC 含量的 h-BN/YbAS/SiC 复合材料抛光表面的 SEM 照片如图 2 所示。从图中可以观察到三种不同形态的相: 灰色的大颗粒为 SiC 相(大部分呈长条形、梯形和类三角形), 颜色较深的黑色或

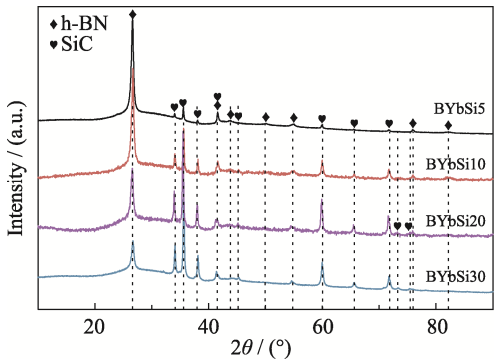


图 1 不同 SiC 含量 h-BN/YbAS/SiC 复合材料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the h-BN/YbAS/SiC composites with varying contents of SiC

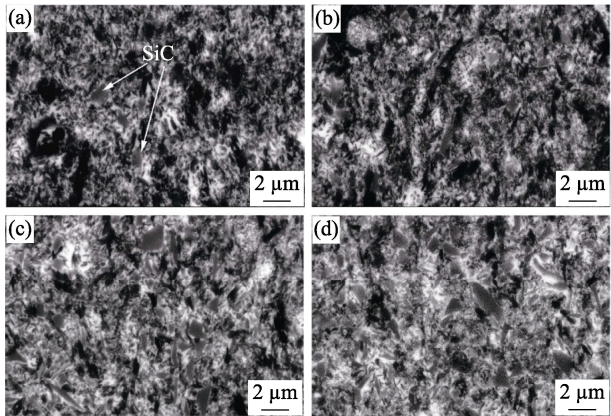


图 2 不同 SiC 含量 h-BN/YbAS/SiC 复合材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of the h-BN/YbAS/SiC composites with varying contents of SiC
(a) BYbSi5; (b) BYbSi10; (c) BYbSi20; (d) BYbSi30

深灰色区域为聚集的 h-BN 相, 均匀填充在 SiC 和 h-BN 两相之间的白色物质为 YbAS 玻璃相。SiC 颗粒在材料中基本是独立存在的, 且分布比较均匀。

图 3 是 BYbSi30 复合材料的微观结构和元素分布图。图 3(a) 为复合材料的明场像, 其中白色的 h-BN 晶粒呈现明显的片层状结构, 较大的灰色相为 SiC 晶粒, 而两者之间的黑色区域为 YbAS 玻璃相。值得注意的是, SiC 晶粒与 h-BN 之间的接触较少, 几乎完全被 YbAS 玻璃相包围。图 3(b) 是图 3(a) 的高角环形暗场(HAADF)像。图 3(c~e) 分别为 h-BN、SiC 和 YbAS 玻璃相的电子衍射图案。图 3(f~l) 是图 3(b) 中 B、N、Yb、Al、O、Si、C 元素的分布图, 清晰地显示了三种相的分布情况, Yb、Al、Si、O 元素所对应的 YbAS 玻璃相与 Si 和 C 元素所对应的 SiC 相的分布情况进一步验证了 SiC 相被玻璃相包裹。图 3(m) 是图 3(a) 中 A 区域的高分辨图像, 可以清晰地看到 SiC 与 YbAS 玻璃相之间的界面状态, SiC 表现为排列整齐的晶格, 而 YbAS 玻璃相的晶格相对杂乱, 两相之间界面明显, 没有中间反应层, 表明两者之间具有良好的化学相容性。图 3(n) 是图 3(a) 中 B 区域的高分辨图像, 显示出 SiC 和 h-BN 界面结合紧密, 并且没有中间反应层。

2.3 室温力学性能

不同 SiC 含量 h-BN/YbAS/SiC 复合材料的密度和相对密度如表 2 所示。复合材料的相对密度均达到 96% 以上, 且随着 SiC 体积分数从 5% 增加到 30%, 复合材料的相对密度呈现上升趋势, 说明 SiC 和 YbAS 玻璃作为添加相对 h-BN 的烧结性能有较大改善。

h-BN/YbAS/SiC 复合材料的室温力学性能如表 3 所示。从表 3 可以看出 h-BN/YbAS/SiC 复合材料弯曲强度随 SiC 含量的变化, 在相同制备条件下, 不添加 SiC 的复合材料(70h-BN-30YbAS (体积分数))的弯曲强度为 (436 ± 59) MPa^[24]。当 SiC 增强相的体积分数为 0~10% 时, 复合材料的弯曲强度随着 SiC 含量增加而逐渐下降。不添加 SiC 的 h-BN/YbAS 玻璃复合材料的强化主要依赖 YbAS 玻璃纤维的形成, 但添加 SiC 对玻璃纤维的形成产生一定阻碍, 破坏了纤维的形成过程。仅当 SiC 体积分数为 5% 时, 才在复合材料断口中观察到少量的玻璃纤维, 且其纤维长度明显缩短, 因此玻璃纤维对复合材料的增强作用有所减弱, BYbSi5 的弯曲强度降低到 (377 ± 41) MPa。当 SiC 体积分数大于 10% 时, SiC 对玻璃纤维形成的抑制作用进一步增强, 在

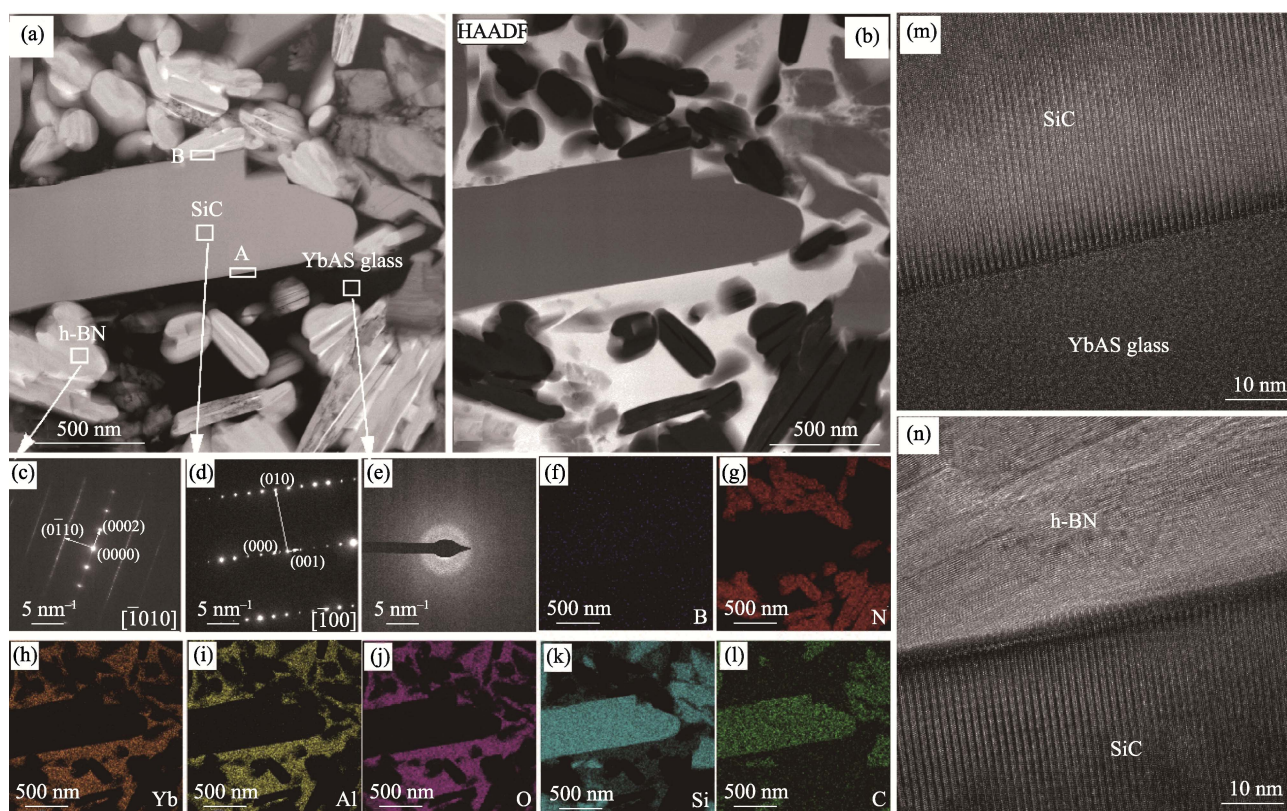


图 3 BYbSi30 复合材料的微观结构和元素分布图

Fig. 3 Microstructure and element mappings of the BYbSi30 composite

(a) Bright field image; (b) HAADF image; (c-e) Diffraction patterns of h-BN (c), SiC (d) and YbAS glass (e); (f-l) Distributions of B, N, Yb, Al, O, Si and C elements in Fig. (b); (m, n) High-resolution images of area A (m) and area B (n) in Fig. (a)

表 2 h-BN/YbAS/SiC 复合材料的密度和相对密度
Table 2 Densities and relative densities of the h-BN/YbAS/SiC composites

Composite	BYbSi5	BYbSi10	BYbSi20	BYbSi30
Density/(g·cm ⁻³)	2.763	2.813	2.910	3.015
Relative density/%	96.12	96.30	96.55	97.04

表 3 h-BN/YbAS/SiC 复合材料的室温力学性能
Table 3 Room-temperature mechanical properties of the h-BN/YbAS/SiC composites

Composite	BYbSi5	BYbSi10	BYbSi20	BYbSi30
Flexural strength/MPa	377±41	348±29	447±10	462±5
Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	4.9±0.2	5.1±0.1	5.3±0.1	5.5±0.3
Compressive strength/MPa	1067±55	1046±91	1288±64	1465±58
Elasticity modulus/GPa	104	108	125	140
Vickers hardness/GPa	2.5±0.1	2.8±0.3	3.3±0.2	4.7±0.3

复合材料中没有发现玻璃纤维的形成。对 BYbSi10 复合材料来说,没有玻璃纤维的增强作用,且 SiC 的含量相对较低,从图 2(b)中可以发现 SiC 晶粒间距较大,没有形成有效的支撑框架,导致复合材料的弯曲强度最低,仅为(348±29) MPa。

随着 SiC 含量的进一步增加,复合材料的弯曲强度逐渐上升,BYbSi20 和 BYbSi30 的弯曲强度分别达到(447±10)和(462±5) MPa,超过未添加 SiC 的 h-BN/YbAS 玻璃复合材料。这说明,当硬质颗粒 SiC 增加到一定量时,其与 YbAS 玻璃共同作为增强相对 h-BN 陶瓷有明显的增强效果。同时,相较于纯 h-BN/SiC 复合材料(SiC 体积分数为 30%时,弯曲强度为 270 MPa^[18]),本研究复合材料的弯曲强度得到大幅提升。

h-BN/YbAS/SiC 复合材料的增强机理主要包括以下几个方面:首先,适量且晶粒尺寸较大的 SiC 颗粒在复合材料中发挥刚性骨架的作用,当复合材料受到外部载荷作用时, SiC 能够承担并有效分散载荷,从而显著提升材料的整体力学性能与承载能力。其次,YbAS 玻璃相与 SiC 的协同作用有助于提升复合材料的强度。具体来说,YbAS 玻璃在高温下

具有良好的流动性,能够充分填充 h-BN 和 SiC 晶粒之间的空隙,从而形成致密材料。从微观层面来看, SiC 与 YbAS 玻璃相的接触面积最大,二者之间的界面结合状态也有助于提高复合材料性能。图 3(m)显示 SiC 与 YbAS 玻璃相的界面结合良好,应力能够有效传递,从而提升了复合材料的强度。图 4 展示了 h-BN 晶粒尺寸随 SiC 含量变化的微观结构。使用 Digital Micrograph 软件对 h-BN 晶粒尺寸(长度方向)进行测量,结果显示 BYbSi5、BYbSi10、BYbSi20 和 BYbSi30 样品中 h-BN 的平均晶粒尺寸分别为 0.51、0.24、0.19 和 0.16 μm,呈现显著的细化趋势。此外,加入 SiC 显著改善了 h-BN 晶粒的尺寸均匀性,这一优化的微观组织结构直接提升了材料力学性能。

h-BN/YbAS/SiC 复合材料的断裂韧性随 SiC 含量的增加而提高,即使添加体积分数 5%的 SiC,其断裂韧性也达到了(4.9±0.2) MPa·m^{1/2},高于不添加 SiC 的 h-BN/YbAS 玻璃复合材料((4.2±0.3) MPa·m^{1/2})^[24]。当 SiC 体积分数为 30%时,复合材料的断裂韧性达到最大,为(5.5±0.3) MPa·m^{1/2}。图 5 展示了在 29.4 N 载荷下,使用显微硬度计在 BYbSi30 样品上预制裂

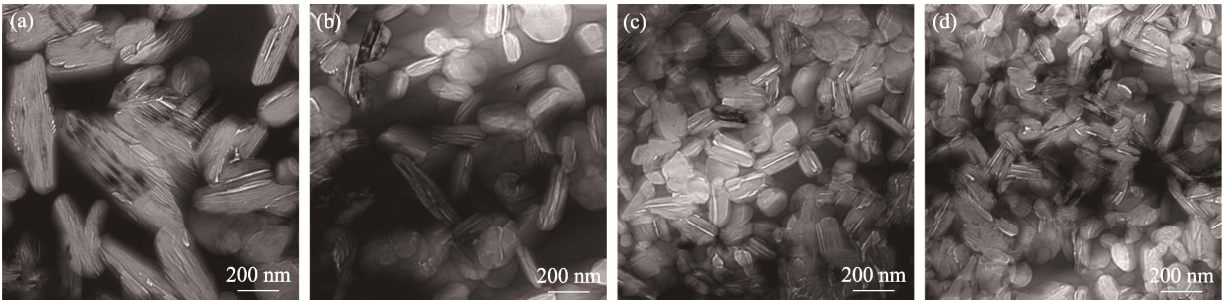


图 4 不同 SiC 含量 h-BN/YbAS/SiC 复合材料中 h-BN 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of h-BN in h-BN/YbAS/SiC composites with different SiC contents
(a) BYbSi5; (b) BYbSi10; (c) BYbSi20; (d) BYbSi30

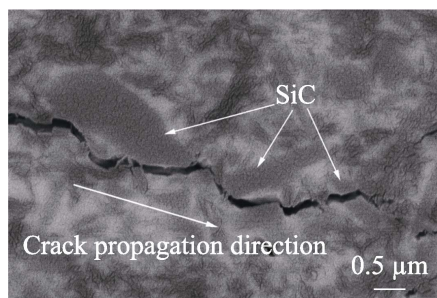


图 5 BYbSi30 样品的裂纹扩展路径

Fig. 5 Crack propagation path of BYbSi30 sample

纹的扩展照片,从显微结构清晰可见,裂纹在扩展过程中与 SiC 晶粒相互作用,主要呈现偏转扩展的特征,其扩展路径通常沿 SiC 晶粒的边缘延伸。这是因为 SiC 具有较高的模量和硬度,虽然也有少量裂纹穿过 SiC 晶粒,但是裂纹在 SiC 中的扩展和偏转需要消耗更多能量,从而有效提高了材料的断裂韧性。

与弯曲强度的变化趋势类似, h-BN/YbAS/SiC 复合材料的压缩强度随 SiC 含量的增加呈现先下降后上升的非线性变化。当 SiC 体积分数达到 10% 时,压缩强度降到最低(1046 ± 91 MPa)。SiC 体积分数为 5% 的复合材料的压缩强度为(1067 ± 55) MPa,略低于不添加 SiC 的 h-BN/YbAS 玻璃复合材料(1072 ± 86) MPa^[24]。但是当 SiC 体积分数增加到 20% 和 30% 时,压缩强度大幅提升,分别达到(1288 ± 64) 和 (1465 ± 58) MPa。压缩强度随 SiC 含量发生变化的原因与前述弯曲强度相同。弹性模量随着 SiC 体积分数的增加而增加,当 SiC 体积分数为 30% 时达到 140 GPa,此高弹性模量主要源于 SiC 自身具有较高的弹性模量(约 410 GPa^[26])。随着 SiC 含量的增加, h-BN/YbAS/SiC 复合材料的维氏硬度逐渐增加,由(2.5 ± 0.1) GPa(5% SiC 含量)提升到(4.7 ± 0.3) GPa(30% SiC 含量),尤其 SiC 含量在

20%~30% 范围内时增幅更为显著。BYbSi30 的维氏硬度比未添加 SiC 的 h-BN/YbAS 玻璃复合材料((2.4 ± 0.1) GPa)提升了近 100%。SiC 的维氏硬度接近 28 GPa^[28],体积分数 30% 的 SiC 在复合材料中可以形成刚性骨架,其作为承载结构的关键部分,有效承担了外部载荷,使材料的硬度得到大幅提升。

2.4 高温力学性能

根据实验结果,体积分数为 30% 的 SiC 对 h-BN/YbAS/SiC 复合材料的增强效果最好。基于此,重点对 BYbSi30 复合材料的高温力学性能进行系统表征。

图 6(a)展示了 BYbSi30 复合材料在 600~900 °C 温度范围内的弯曲强度。实验结果表明,在 600 和 700 °C 下,弯曲强度相较于室温分别提升了 9.1% 和 17.5%,达到(504 ± 26) 和 (543 ± 29) MPa; 在 800 °C 下,弯曲强度达到峰值(562 ± 25) MPa,增加了 21.6%。继续升高温度到 900 °C,弯曲强度显著下降到(201 ± 15) MPa。与 800 °C 以下的脆性断裂不同,900 °C 下的断裂特征表现出明显的延性,其载荷-位移曲线呈抛物线形态,如图 6(b)所示。YbAS 玻璃的转变温度为 847 °C^[23],当实验温度超过玻璃转变温度达到 900 °C 时,YbAS 玻璃相发生形态转变,开始由高弹态转变为黏流态,尽管样品可以承受较大程度的变形,但不足以抵抗较大载荷,导致弯曲强度大幅下降。

高温下复合材料弯曲强度的提高归因于 h-BN 特有的层状结构, h-BN 的层内结合力较强,而层间结合较弱,从而导致其热膨胀系数呈现显著的各向异性^[29]。具体而言,沿 *a* 轴方向的热膨胀系数远低于沿 *c* 轴方向。在冷却过程中,这种各向异性会导致 *c* 轴方向收缩,引发层间解理并形成微裂纹。但随着温度升高, h-BN 层状结构的微裂纹会发生自愈合,裂纹闭合使缺陷密度降低,从而显著提升材料的力学性能。

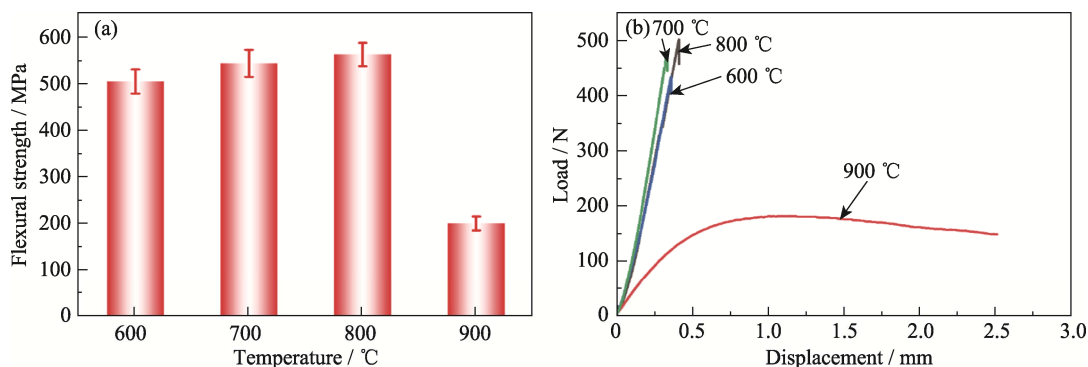


图 6 BYbSi30 复合材料(a)在不同温度下的弯曲强度和(b)高温弯曲强度测试时的载荷-位移曲线

Fig. 6 (a) Flexural strength of the BYbSi30 composite at different temperatures and (b) load-displacement curves for testing flexural strength at elevated temperature

2.5 热学性能

h-BN/YbAS/SiC 复合材料垂直和平行热压方向的室温热导率如图 7 所示, 由于 h-BN 特有的层状结构, 复合材料在这两个方向的热导率表现出显著各向异性。h-BN 层间的分子间力较弱, 受到热能干扰时, 层间晶格振动能够迅速衰减, 因此其在平行热压方向上的热导率相对较低。相比之下, h-BN 层内通过强共价键结合, 形成高度稳定的晶体结构, 对热扰动的敏感性较高。当 h-BN 层内受到热能干扰作用时, 不会发生严重的散射现象。因此, 在垂直热压方向上, 复合材料的热导率相对较高^[30-31]。从图中不难发现, 随着 SiC 含量增加, h-BN/YbAS/SiC 复合材料的热导率在垂直和平行热压方向上存在一定波动, 其中 BYbSi5 复合材料在垂直热压方向的热导率达到了所测实验数据的最大值, 但仅为 $17.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

造成 h-BN/YbAS/SiC 复合材料热导率低的原因有以下两点: 首先, YbAS 玻璃的热导率相对较低, 在 $25 \sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 其热导率仅为 $0.79 \sim 1.10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[25]; 其次, 随着 SiC 的引入, h-BN 发生晶粒细化, 导致热传导性能下降。当 SiC 体

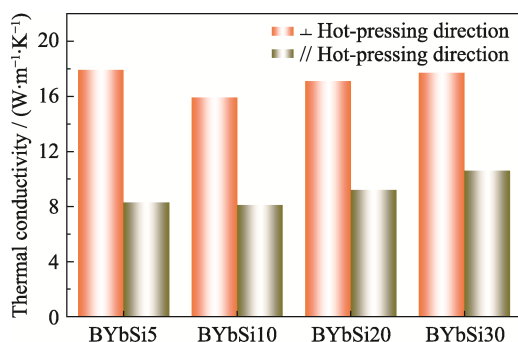


图 7 h-BN/YbAS/SiC 复合材料垂直和平行热压方向的热导率

Fig. 7 Thermal conductivities of h-BN/YbAS/SiC composites in the directions perpendicular and parallel to hot pressing

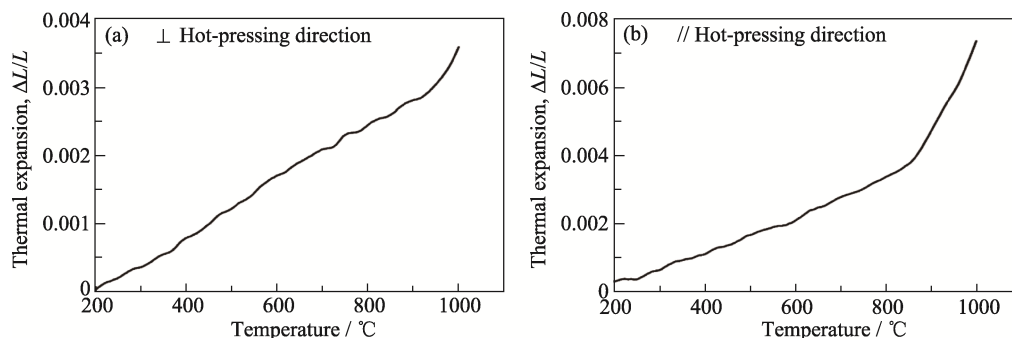


图 8 BYbSi30 复合材料在不同方向的热膨胀曲线

Fig. 8 Thermal expansion curves of BYbSi30 composites in different directions
(a) Perpendicular to hot pressing; (b) Parallel to hot pressing

分数为 5% 时, 独立存在的 SiC 颗粒对热传导的影响尚未显现; 而当 SiC 体积分数超过 10% 时, 复合材料的热导率又呈上升趋势, 此时, SiC 颗粒的分布密度增加, 促进了颗粒间的相互接触和搭接, 形成了有效的热传导网络。这种微观结构的演变在一定程度上抵消了 h-BN 晶粒细化对材料热导率的负面影响。

以 BYbSi30 复合材料为例, 其在 $200 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀曲线如图 8 所示。热膨胀曲线的纵坐标 $\Delta L/L$ 表示材料在加热过程中产生的长度变化量 ΔL 与初始长度 L (测量温度为 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 的相对比值。该曲线的斜率即代表材料的线性热膨胀系数。

在 $200 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 根据曲线斜率的不同, 垂直热压方向(图 8(a))和平行热压方向(图 8(b))的热膨胀曲线大致分为两个阶段。对于垂直热压方向, 在 $200 \sim 916 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内(阶段一), 复合材料的热膨胀系数为 $3.96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 在 $916 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内(阶段二), 热膨胀系数显著增加至 $8.02 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。对于平行热压方向, 在 $200 \sim 860 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内(阶段一), 复合材料的热膨胀系数为 $5.60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; 在 $860 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内(阶段二), 热膨胀系数又大幅增加到 $2.59 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。

垂直和平行热压方向热膨胀系数的各向异性源于 h-BN 特殊的层状结构, 其中 h-BN 沿 c 轴方向的热膨胀系数($4.10 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)远高于 a 轴方向($2.30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[29]。在阶段一, 随着温度升高, h-BN 层间解离微裂纹闭合对复合材料的热膨胀起约束作用, 因此材料在低温阶段的热膨胀系数显著小于高温阶段。在阶段二, 热膨胀系数迅速增大可归结为两点: (1) 在高温阶段 h-BN 中的微裂纹已基本闭合, 此时基体表现出线性膨胀的特征; (2) 两个方向的热膨胀曲线在阶段一到阶段二的转变温度均位于 YbAS 玻璃相的转变温度($847 \text{ }^{\circ}\text{C}$)附近, 玻璃相软化减弱了其对 h-BN 和 SiC 晶粒的固定作用, 从而

促进复合材料膨胀。值得注意的是, SiC 和 YbAS 玻璃的平均热膨胀系数相差不大, 分别为 4.46×10^{-6} [27] 和 $3.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [25], 均高于 h-BN 沿 a 轴方向的热膨胀系数, 这意味着在垂直热压方向上, SiC 和 YbAS 玻璃相对复合材料热膨胀系数的影响较为显著, 而在平行热压方向上, h-BN 的作用则占主导地位。

3 结论

本研究通过原位反应热压烧结方法制备了一系列不同 SiC 含量的 h-BN/YbAS/SiC 复合材料, 得到如下结论。

(1) SiC 和 YbAS 玻璃对 h-BN 陶瓷的强化机制包括: (a) 改善 h-BN 的烧结性能, 提高复合材料的致密度; (b) 当 SiC 含量达到一定比例后, 为复合材料提供刚性骨架, 有效承担外部载荷, 从而增强复合材料; (c) SiC 在烧结过程中有效抑制 h-BN 晶粒长大, 形成细晶强化。SiC 的增韧机制在于其对裂纹的偏转作用。

(2) h-BN/YbAS/SiC 复合材料的高温弯曲强度在 800°C 时达到最大值。较低的热导率主要由 YbAS 玻璃热阻滞效应以及 h-BN 的晶粒细化引起。复合材料在低温段的热膨胀系数较低, 但超过 YbAS 玻璃转变温度后, 膨胀速度加快。

参考文献:

- [1] LIPP A, SCHWETZ K A, HUNOLD K. Hexagonal boron nitride fabrication, properties and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 1989, **5**(1): 3.
- [2] HAUBNER R, WILHELM M, WEISSENBACHER R, et al. Boron nitrides properties, synthesis and applications. *Structure and Bonding*, 2002, **102**: 14.
- [3] RUSANOVA L N, ROMASHLN A G, KULLKOVA G I, et al. Boron nitride ceramics: problems and development perspectives. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1988, **1**: 23.
- [4] QIAO W, YANG J, QIAO J, et al. Pressureless-sintered boron nitride nanosheets/glass composite ceramics for excellent mechanical, dielectric and thermo-conductive performances. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(9): 3998.
- [5] FREDERIKSE H P R, KAHN A H, DRAGOO A L, et al. Electrical resistivity and microwave transmission of hexagonal boron nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, **68**(3): 131.
- [6] SINCLAIR W, SIMMONS H. Microstructure and thermal-shock behavior of BN composites. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, **6**(6): 627.
- [7] TAHARA H, IMANAKA K, YUGE S. Effects of channel wall material on thrust performance and plasma characteristics of Hall-effect thrusters. *Vacuum*, 2006, **80**(11/12): 1216.
- [8] EICHLER J, LESNIAK C, CHRISTOPH L. Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(5): 1105.
- [9] RIZAKHANOV R N B, IVANOV A A, IVLIEVA A V, et al. Ceramic composite based on boron nitride with enhanced resistance to ion bombardment for application in hall thruster. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2015, **6**(2): 156.
- [10] LI Y L, QIAO G J, JIN Z H. Machinable $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BN}$ composite ceramics with strong mechanical properties. *Materials Research Bulletin*, 2002, **37**(8): 1401.
- [11] DUAN X M, JIA D C, ZHOU Y, et al. Mechanical properties and plasma erosion resistance of $\text{BNp}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ composite ceramics. *Journal of Central South University*, 2013, **20**(6): 1462.
- [12] TIAN Z, DUAN X M, YANG Z, et al. Ablation mechanism and properties of *in-situ* SiAlON reinforced BN-SiO₂ ceramic composite under an oxyacetylene torch environment. *Ceramics International*, 2014, **40**(7): 11149.
- [13] ZHANG X, CHEN J X, LI X C, et al. Microstructure and mechanical properties of h-BN/Y₂SiO₅ composites. *Ceramics International*, 2015, **41**(1): 1279.
- [14] CAI D, YANG Z, DUAN X M, et al. A novel BN-MAS system composite ceramics with greatly improved mechanical properties prepared by low temperature hot-pressing. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, **633**: 194.
- [15] CHEN J J, CHEN J X, ZHANG H, et al. Microstructure and mechanical properties of h-BN/Yb₂Si₂O₇N₂ composites. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, **7**(4): 317.
- [16] ZHANG X, ZHANG R, CHEN G, et al. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of hot-pressed $\text{ZrO}_2(3\text{Y})\text{-BN}$ composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **497**(1/2): 195.
- [17] CHEN L, HUANG Y, WANG Y, et al. Effect of ZrO_2 content on microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of $(\text{ZrB}_2+3\text{Y-ZrO}_2)/\text{BN}$ composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, **573**: 106.
- [18] CHEN L, WANG Y, SHEN H, et al. Effect of SiC content on mechanical properties and thermal shock resistance of BN-ZrO₂-SiC composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, **590**: 346.
- [19] ZHAI F R, LI S, SUN J L, et al. Microstructure, mechanical properties and thermal shock behavior of h-BN-SiC ceramic composites prepared by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2017, **43**(2): 2413.
- [20] WANG J, LU D, XUAN W, et al. Boron nitride microribbons strengthened and toughened alumina composite ceramics with excellent mechanical, dielectric, and thermal conductivity properties. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(4): 496.
- [21] WEN G, WU G L, LEI T Q, et al. Co-enhanced SiO₂-BN ceramics for high-temperature dielectric applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20**(12): 1923.
- [22] CHEN J J, CHEN J, ZHANG X, et al. Fabrication and mechanical properties of h-BN based composites containing dual glass phases. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(9): 3210.
- [23] QIU B F, DUAN X M, ZHANG Z, et al. Microstructure and room/elevated-temperature mechanical properties of hot-pressed h-BN composite ceramics with $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(6): 2260.
- [24] ZHANG Y H, CHEN J X, ZHANG H, et al. Hexagonal boron nitride ceramic reinforced with a dispersed glass phase and microdomain-extruded glass fibers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025 **45**(10): 117362.
- [25] ZHANG Y H, CHEN J X, ZHANG H, et al. Bulk ytterbium aluminosilicate glass with excellent mechanical properties and plasma etching resistance. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2024, **642**: 123159.
- [26] 李文新, 李文辉. 常压烧结碳化硅陶瓷的力学性能与质密度. 哈尔滨理工大学学报, 2002, **7**: 80.
- [27] LI Z, BRADT R C. Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **69**(12): 863.
- [28] 武安华, 曹文斌, 李江涛, 等. 固相烧结 SiC 陶瓷. 材料工程, 2001, **4**: 3.
- [29] PEASE R S. An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallographica*, 1952, **5**(3): 356.
- [30] SIMPSON A, STUCKES A D. The thermal conductivity of highly oriented pyrolytic boron nitride. *Journal of Physics Part C Solid State Physics*, 1971, **4**(13): 1710.
- [31] WANG F F, ZENG X L, YAO Y M, et al. Silver nanoparticle-deposited boron nitride nanosheets as fillers for polymeric composites with high thermal conductivity. *Scientific Report*, 2016, **6**: 19394.