

文章编号: 1004- 0609(1999)03- 0526- 05

六方 BN 陶瓷的高压气-固自蔓延高温合成^①

陈贵清 韩杰才 张宇民 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-固自蔓延高温合成技术制备了产物密度为 1.70 g/cm^3 的六方 BN (h-BN) 陶瓷, 其最高抗弯强度和硬度分别为 42.8 MPa 和 $108(\text{HV})$; 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, 发现在适当的初始孔隙率和氮气压力条件下, 可以合成没有裂纹的 h-BN 陶瓷产物, 其范围为: $48\% \leq \rho \leq 52\%$, $95 \text{ MPa} \leq p \leq 110 \text{ MPa}$ 。同时发现产物中的片状 h-BN 颗粒为各向同性, h-BN 产物纯度较高, 在高的氮气压力条件下合成的 h-BN 颗粒较大。片状 h-BN 颗粒内部出现分裂和弯折等现象。

关键词: h-BN 陶瓷; 高压; 气-固反应; SHS

中图分类号: TG151

文献标识码: A

h-BN 陶瓷具有良好的热性能和电性能, 它还具有对大多数熔融金属呈化学惰性、非氧化性气氛中使用温度高达 $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的化学性能。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等特点, 因此被广泛用于电子、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^[1~3]和热压^[4]两种烧结方式制备而成, 但 h-BN 陶瓷是一种难烧结材料, 在烧结过程中需添加烧结助剂, 如 B_2O_3 等, 但烧结助剂的加入会降低材料的高温使用性能。两种烧结方法具有设备复杂、能耗大、工艺周期长、效率低等缺点, 且热压 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现象, 并且各种热性能依赖于 h-BN 的结晶程度。

自蔓延高温合成 (SHS) 技术具有设备简单、能耗低、周期短和效率高等优点, 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。因此, 自 1967 年由前苏联科学家研究开发以来, 该技术已得到世界上许多国家的广泛重视和大量研究^[5], 主要研究对象为固

-固^[6,7]和低压气-固^[8,9]反应, 而对高压气-固反应则研究较少^[10]。利用高压气-固反应可以制备结构陶瓷, 并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, 并降低陶瓷的加工成本, 但此方面的研究还未见报道。本文利用 SHS 技术在高压 ($> 90 \text{ MPa}$) 氮气条件下研究高压气-固合成反应, 并成功地合成了 h-BN 陶瓷制品。

1 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_2O_3)、h-BN (纯度为 98% , 粒度 $\leq 3 \mu\text{m}$) 和纯度为 99% 的氮气。根据工艺流程将粉末按 $30\% \text{ B} + 70\% \text{ h-BN}$ (质量比) 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 1) 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, 密实度为 $46\% \sim 56\%$ (孔隙率为 $44\% \sim 54\%$)。将压坯重新放入高压罐内, 充入不同的高压氮气 ($95 \text{ MPa} \sim 130$

① 收稿日期: 1998-08-14; 修回日期: 1999-01-04 陈贵清(1967-), 男, 博士研究生

MPa) 点火使之燃烧。研究其点燃现象和产物是否开裂。

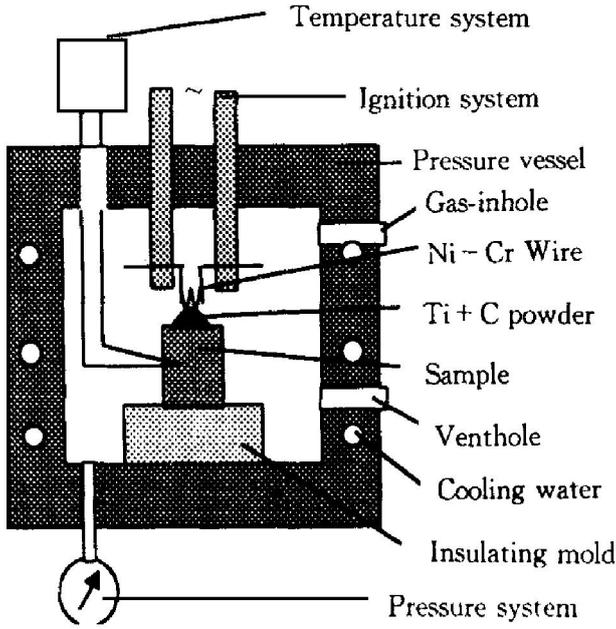


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental equipment

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, 采用质量-体积法计算产物密度, 利用三点弯曲法测量抗弯强度, 并用显微硬度仪测量了硬度。

2 结果与讨论

2.1 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, 可见当孔隙率为 48% ~ 52% 并且氮气压力为 95 MPa ~ 110 MPa 时, 可以得到没有裂纹的 h-BN 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。根据文献[11],

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

式中 p 为氮气压力, S 为 1 mol 金属氮化时所需 N_2 的摩尔数, ρ 为初始孔隙率, R 为普朗克气体常数, V_m 为金属的摩尔体积, T 为绝热温度, C 为转化率。对于 h-BN 体系在初始孔隙率 ρ 不变和转化率 C 相同时, (1) 式可变为

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

式中 常数 $K = S \frac{(1-\rho)}{\rho} \cdot \frac{RC}{V_m}$ 。

由式(2)可以看出, 绝热温度随氮气压力升高而升高, 这与实验测量结果相符(图 2)。因为氮气压力升高, 硼颗粒的单位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 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, 在 120 MPa 的氮气压力条件下合成的产物出现裂纹; 而在 95 MPa 的氮气条件下合成的产物没有裂纹。产物开裂的另一个原因是, 单质硼向 h-BN 转变过程中发生体积膨胀(理论上硼完全转化成 h-BN 的体积膨胀率为 149%), 较大的体积膨胀必然在产物内产生大的内应力, 使产物易于开裂。

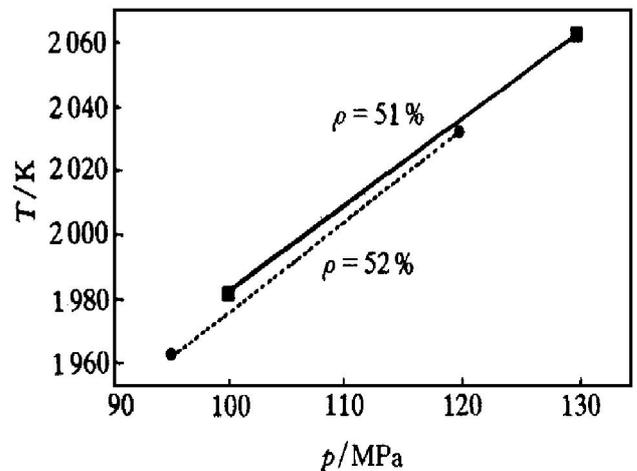


图2 不同孔隙率条件下燃烧温度随氮气压力的变化趋势

Fig. 2 Relation of combustion temperature (T) and nitrogen pressure (p) at different porosities (ρ)

当氮气压力和转化率相同时, 温度与孔隙率的关系变为

$$T = K' \left[\frac{\rho}{1-\rho} \right] \quad (3)$$

式中 常数 $K' = p \cdot V_m / RCS$

式(3)表示绝热温度随孔隙率的降低而降低的关系。当绝热温度较低, 即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,

表1 气体压力和初始孔隙率对点火和产物的影响

Table 1 Effect of nitrogen pressure and porosity on ignition and product

Porosity / %	Pressure / MPa	Porosity / %	Pressure / MPa	Porosity / %	Pressure / MPa
44	110	51	130	48	110
45	105	52	120	49	110
46	100	53	120	50	105
47	100	54	110	51	100
				52	95
Not ignited		Ignited, cracked product		Ignited, non-cracked product	

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而不能使反应自维持，并且燃烧温度低导致反应物不能被点燃。例如，在氮气压力为 100 MPa 和孔隙率为 47% 条件下，反应物不能被点燃；而孔隙率为 51% 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-固燃烧合成法制备没有裂纹的陶瓷产物，此时初始孔隙率和氮气压力范围如下： $48 < \rho < 52\%$ ， $95 \text{ MPa} < p < 110 \text{ MPa}$ 。

2.2 产物的性能

产物的性能如表 2。当孔隙率为 25% ~ 29% 时，相应的产物的密实度为 75% ~ 71%，同时发现较低的毛坯孔隙率和较高的氮气压力可导致较高的产物密度、抗弯强度和硬度。和文献[1]相比，本实验合成的产物的密度高但

抗弯强度有所降低。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热等静压作用。强度降低的原因与 SHS 合成的 h-BN 的颗粒形貌有关(图 3(a))。从产物的断口发现，h-BN 颗粒呈片状，颗粒发育良好，表面平整，边缘光滑，不存在各向异性，但断裂方式为沿晶断裂。文献[1]中材料的断裂方式为穿晶断裂，这可能是文献[1]中的材料强度高而本文中的材料强度低的主要原因。

从图 3 发现开裂产物的颗粒较大，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，

表2 h-BN 陶瓷的性能

Table 2 Properties of h-BN ceramic

No.	Porosity of compacts(ρ) and nitrogen pressure(p)	Density of products/ $(g \cdot cm^3)$	Porosity of products/ %	Bending strength/ MPa	Hardness (HV)
1	$\rho = 48\%$, $p = 110 \text{ MPa}$	1.70	25.1	42.8	108
2	$\rho = 49\%$, $p = 110 \text{ MPa}$	1.68	25.9	41.9	106
3	$\rho = 50\%$, $p = 110 \text{ MPa}$	1.67	26.4	40.7	104
4	$\rho = 51\%$, $p = 80 \text{ MPa}$	1.65	27.3	40.0	101
5	$\rho = 52\%$, $p = 75 \text{ MPa}$	1.61	29.1	38.8	98
6	Ref. [1]	1.64		51.0	

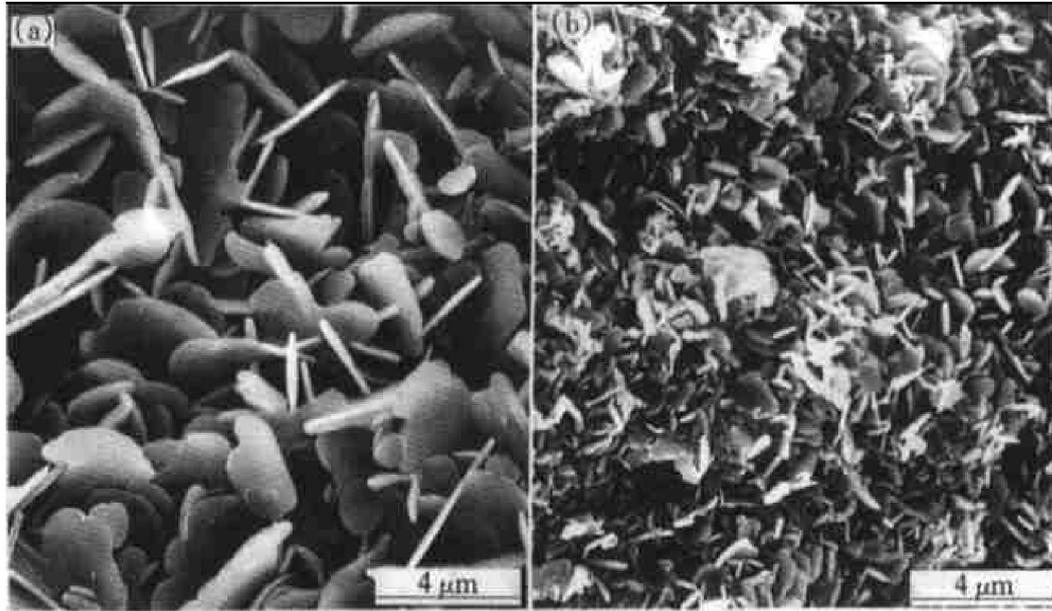


图3 h-BN 产物的 SEM 图

Fig. 3 SEM photographs of fractured surface of h-BN products synthesized from reactants with (a) cracked product, (b) non-cracked product

产物在高温持续时间越长,越有利于 h-BN 颗粒的生长。因此,高的氮气压力不仅导致燃烧产物开裂,而且是 h-BN 颗粒长大的主要原因。

2.3 产物的相及微观组织分析

图4为产物的XRD图,图中只含有结晶相 h-BN,没有发现原料 B_2O_3 。 B_2O_3 的消失是由于其沸点较低,在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 时急剧挥发^[2] 导致的。TEM 观察也发现组织中只含有 h-BN 相(图5),其组织特征与 SEM 观察到的一致,即 h-BN 颗粒为片状。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。观察还发现, h-BN 颗粒的微观结构除更小的片外,有的颗粒出现分裂(图5(a))和弯折(图5(b))等现象。

3 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 陶瓷制品,其密度为 1.70 g/cm^3 。h-BN 的强度为 42.8 MPa ,硬度为 108 (HV) 。

(2) 反应产物中 h-BN 颗粒为片状,呈各向同性。颗粒大小与氮气压力有关,氮气压力越高, h-BN 颗粒越大。

(3) h-BN 颗粒内部存在更小的片及分支、扭曲和弯折。

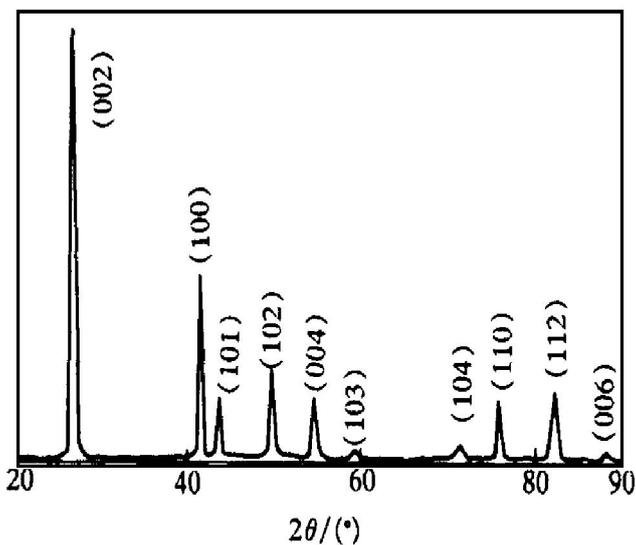


图4 h-BN 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of h-BN ceramic synthesized under $\rho = 52\%$, $p = 100\text{ MPa}$

REFERENCES

- Hagio T, Kobayashi K and Yoshida H. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 482.
- Hagio T and Yoshida H. J of Mater Sci Lett, 1994, 13: 653.

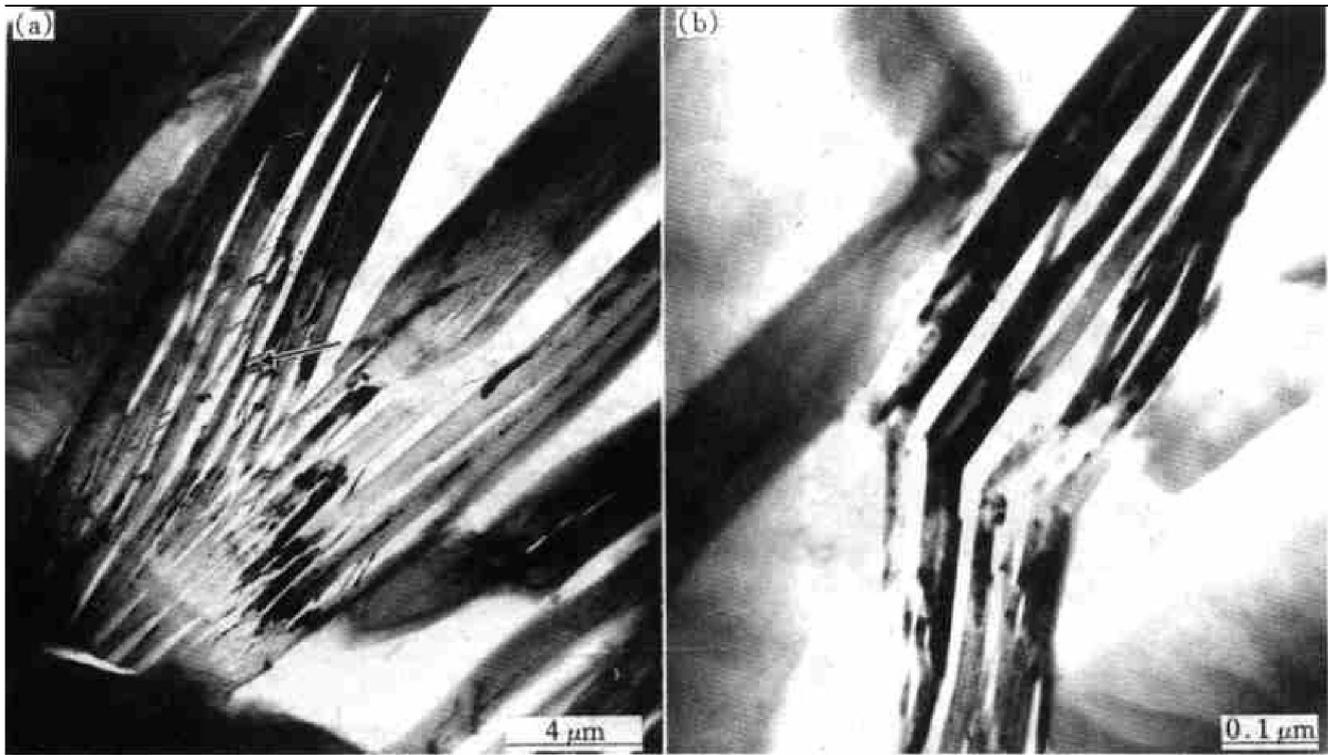


图5 h-BN陶瓷材料的TEM形貌

Fig. 5 TEM micrographs of h-BN ceramics synthesized under $\rho = 52\%$ and $p = 100 \text{ MPa}$

- 3 Miyazaki Y, Harada H, Sakamaki S *et al.* J of Ceram Soc of Japan, 1991, 99: 5820.
- 4 Hoening C L. USA, PAT-APPL-7-539393, 1990.
- 5 Merzhanov A G. Inter J of SHS, 1992, 2: 113.
- 6 Saidi A. J of Mater Sci, 1994, 29: 4993.
- 7 Laszlo J K. J Am Ceram Soc, 1993, 76(12): 2961~ 2970.
- 8 Deevi S and Munir Z A. J Mater Res, 1990, 5: 2177.
- 9 Zhang S and Munir Z A. J of Mater Sci, 1991, 26: 3380~ 3385.
- 10 Marc C and Carlo F. J Mater Res, 1991, 6(11): 2397.
- 11 Munir Z A and Holt J B. J of Mater Sci, 1987, 22: 710.

h-BN produced by high pressure gas-solid self-propagating high temperature synthesis

Chen Guiqing, Han Jiecai, Zhang Yumin, Du Shanyi

Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

Abstract: h-BN ceramics were prepared from powders of B and h-BN by means of high pressure gas-solid self-propagating high temperature synthesis technology. The density of h-BN ceramics is 1.70 g/cm^3 , the bending strength and the hardness of h-BN ceramics were 42.8 MPa and 108(HV) respectively. The nitrogen pressure and porosity of reactants that influence ignition and products have a best scope, $95 \text{ MPa} \leq p \leq 110 \text{ MPa}$, $48\% \leq \rho \leq 52\%$, in which the steady combustion products can be obtained. By X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, the phase and microstructure were analyzed. The higher the nitrogen pressure, the larger the h-BN particle. The distribution of h-BN particles is anisotropic. There are branches and twists in the h-BN particles.

Key words: h-BN ceramics; high pressure; gas-solid reactions; SHS

(编辑 彭超群)