

尿素法制备氮化物陶瓷材料的研究进展

李 端 张长瑞 李 斌 曹 峰 王思青

(国防科学技术大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室,长沙 410073)

文 摘 综述了近年来尿素法制备氮化物陶瓷粉体、涂层、纳米管和陶瓷基复合材料等的研究进展,并对其发展趋势作了展望。

关键词 氮化物,尿素法,涂层,纳米管,陶瓷基复合材料,纳米材料

Nitride Ceramic Materials Prepared by Urea-Route

Li Duan Zhang Changrui Li Bin Cao Feng Wang Siqing

(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract The recent progress of the nitride ceramic materials including the powders, coatings, nanotubes and ceramic matrix composites is reviewed in detail, and the development of such materials is also discussed.

Key words Nitride, Urea-route, Coatings, Nanotubes, Ceramic matrix composites, Nanomaterials

0 引言

氮化物陶瓷材料由于具有高硬度、高熔点、高热导率、良好的化学稳定性以及优异的电磁光学性能^[1],在航空航天、机械、电子和国防等领域得到了广泛的应用。例如,氮化铝(AlN)陶瓷具有较高的强度和模量、良好的抗热震性和耐腐蚀性,可用作耐热冲击材料、坩埚材料等^[2];氮化硼(BN)陶瓷热稳定性和介电性能优异,热胀系数较低,是为数不多的分解温度能达到3 000℃的材料之一,并且在很宽的温度范围内具有极好的热性能和电性能的稳定性,可应用于砂轮、轴承、耐高温部件以及透波材料等^[3-4];氮化硅(Si₃N₄)陶瓷在高温和常温下力学性能均良好,同时还具有良好的热稳定性以及高的耐冲蚀性能,可用作高级耐火材料、高温结构陶瓷和透波材料等^[5-6]。此外,氮化铬(CrN)、氮化铁(FeN_x)、氮化钛(TiN)等也因其独特而优异的性能广泛应用于抗腐蚀涂层、磁记录介质、切削工具等^[7-12]。

氮化物陶瓷的制备方法主要有直接氮化法、固相

烧结法、CVD法、先驱体浸渍-裂解法、自蔓延高温合成法等^[13-18]。其中直接氮化法、固相烧结法、自蔓延高温合成法主要用于制备氮化物粉体,需要较高的温度;CVD法和先驱体浸渍-裂解法主要用于制备氮化物涂层和复合材料,均需要预先设计并合成先驱体分子,设备复杂,合成困难,成本昂贵,且欲制备出性能满意的产品需要较长的周期。

近几十年,一种制备氮化物材料的新方法——尿素法引起了人们的广泛关注。它是一类通过尿素和氮化物粉体混合,并在低温下反应烧结制备氮化物的化学转化法。与其他方法相比,其原料价格低廉、设备简单、操作简便、易于实现工业化,且可制备出纳米氮化物材料,包括纳米粉体、纳米管、纳米涂层以及纳米复合材料等。国内外许多学者对尿素法进行了深入研究,并成功制备出了一系列性能良好的氮化物材料。本文综述了近年来尿素法制备氮化物纳米材料(主要包括纳米粉体,纳米管,纳米涂层和纳米复合材料)的研究进展,并对其发展趋势作了展望。

收稿日期:2011-02-25

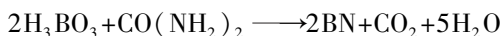
基金项目:国家自然科学基金资助项目(50902150、90916019)、国防重点室基金项目(9140C8203040905)、国防科学技术大学优秀研究生创新资助项目(S100103)

作者简介:李端,1987年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究。E-mail:duanpla@sina.com

1 尿素法机理简介

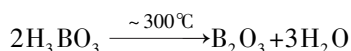
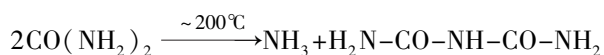
尿素法制备氮化物的机理主要是尿素中的氮元素与氮化物前驱体中的金属或非金属元素结合生成氮化物,其反应历程因氮化物而异。国内外学者对尿素和硼酸反应制备 BN 的机理研究较多,归纳起来,其反应历程主要有三种。

一是尿素和硼酸直接发生化学反应。理论计算表明,其反应温度至少应为 1 500℃^[19]。



二是硼酸先与尿素反应形成聚脲,然后聚脲在 500℃ 的氨气气氛中分解生成 BN^[20]。

三是尿素和硼酸分别分解产生 NH₃ 和 B₂O₃, 然后 NH₃ 与 B₂O₃ 反应生成 BN^[21-22]。其过程如下:



人们普遍认为^[21-22],尿素法制备 BN 的反应机理主要为第三种。其实质是前驱体 H₃BO₃ 先分解产生 B₂O₃,之后 B₂O₃ 与 NH₃ 间发生的气-固非均相反应。原料配比、反应温度、反应时间、反应气氛和升温保温制度是影响反应的重要因素。

北京航空航天大学王树彬等^[23]认为,硼酸与尿素反应中的固化过程与过量的尿素有关。在 90℃ 时,硼酸与部分尿素发生化学反应生成某种中间产物,其在 90℃ 时就成为透明的熔体,与过量尿素可实现非常均匀的混合。继续加热,多余的尿素固化,并把硼酸与尿素的中间产物均匀包覆在固化的聚脲中,有利于反应的进一步发展。

2 氮化物纳米粉体、涂层和纳米管

国内外对尿素法制备氮化物的纳米粉体、涂层和纳米管等进行了研究,并成功制备出了多种氮化物材料。从元素组成个数看,有二元氮化物(如 InN、TiN)和多元氮化物(如 Fe₃Mo₃N、Co₃Mo₃N)等;从元素的种类看,有金属氮化物(如 AlN、GaN)、非金属氮化物(如 BN、Si₃N₄)和过渡金属氮化物(如 CrN、Fe₂N)等。

2.1 氮化物纳米粉体

氮化物纳米粉体的制备一直是研究的热点。Sławomir Podsiadło^[24-25]将 Ga 和 In 分别与尿素按一定比例混合,然后在氨气气氛中加热,得到结晶态的 GaN 和 InN 粉体。两种产物的纯度均大于 99%,碳含量小于 0.06%,氢含量小于 0.05%,氧含量小于 0.15%,其性能比一般方法制得的要好。

J. F. Sun 等^[26]将钛粉和尿素按摩尔比 3:1 混

合,在室温下高能球磨,得到纳米尺寸的 TiN 粉末。研究表明,延长反应时间可以增加 TiN 颗粒的尺寸。根据热力学理论,诸如 ZrN 和 HfN 等生成焓较小的金属氮化物也可用同样的方法制备。

G. J. Xing 等^[27-30]采用水和乙醇作溶剂,用硼酸和尿素在低温下制备了 BN 包覆 ZnO 和 Al₂O₃ 等包覆粉体。

印度的 A. Gomathi 研究组对尿素法制备陶瓷粉体开展了大量研究^[31-34]。将 H₃BO₃、TiCl₄ 和 NbCl₅ 分别与尿素按摩尔比 1:6 混合,然后在 900~1 000℃ 加热,制备出了 BN、TiN 和 NbN 的纳米颗粒^[31]。将 FeMoO₄、CoMoO₄ 和 NiMoO₄ 分别与尿素按摩尔比 1:12 混合,用同样的方法加热,得到间隙三元金属氮化物 Fe₃Mo₃N、Co₃Mo₃N 和 Ni₂Mo₃N^[32]。将 MoCl₅ 和尿素按摩尔比 1:12 混合,在氮气气氛中加热到 600℃ 制备出 γ-Mo₂N,然后将 γ-Mo₂N 在 300℃ 的氨气中加热 72 h 即得 δ-MoN^[33]。γ-Mo₂N 和 δ-MoN 均可作为超导材料,但高温下 δ-MoN 不稳定。又以金属碳酸盐(CaCO₃、SrCO₃ 或 BaCO₃)和过渡金属氧化物(Ta₂O₅ 或 Nb₂O₅)与过量尿素在 950℃、氮气气氛中反应制备出了纳米三元金属氮氧化物 MTa₂O₂N(M=Ca, Sr 或 Ba),MNb₂O₂N(M= Sr 或 Ba),反应在 550℃ 完成,在 <750℃ 时产物为非晶态,而在 >950℃ 时产物才为晶态^[34]。

北京科技大学的 M. L. Qin 等^[35]以九水合硝酸铝为氧化剂、尿素为燃料、葡萄糖为水溶性碳源,采用低温燃烧合成(LCS)法制备出氧化铝+碳的先驱体,然后用此先驱体在流动氮气气氛中、1 000~1 600℃ 制备出了分散性良好、尺寸为几百纳米的 AlN 粉末。

上海硅酸盐研究所的邱羽等人^[1]以 Cr(NO₃)₃·9H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O 和尿素为原料,分别在 900 和 600℃ 制备出了 CrN 和 ζ-Fe₂N 粉体,并观察到颗粒是由许多尺寸小于 1 μm 的多边形小晶粒和气孔组成的海绵状聚集体,认为该反应实质是硝酸盐尿素配合物前驱体先分解产生氧化物粉体,之后氧化物粉体与氨气间发生的气-固反应,反应温度和时间是影响氮化反应的两个重要因素。所制备的粉体颗粒孔隙多、比表面积较大,可作为合成其他新型材料(如氮化物/共聚物复合材料,蜂窝材料等)的基体。

2.2 氮化物涂层

氮化物涂层主要用于改善材料的界面结合状态,其中 BN 涂层应用最为广泛。20 世纪 90 年代,一些学者报道了采用尿素和硼酸在陶瓷晶须和基体表面制备 BN 涂层的方法^[21-22]。

D. F. Lii 等^[36]将碳纤维浸渍在硼酸和尿素的甲醇溶液中,然后在流动的氨气气氛中加热至 1 000℃,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 5 期

制备出了乱层结构(无定形态中夹杂微晶)的BN(Turbostratic boron nitride, t-BN)涂层。BN呈鹅卵石状,其颗粒形态与溶液黏度、反应物浓度、浸渍次数、氮化温度等因素有关,其产率随温度的增加而增大,在800℃逐渐开始下降并在1000℃达到最大。

北京航空航天大学的王树彬等^[23,37]以硼酸和尿素为原料,分别采用埋入法、一步法、两步法在石英纤维表面低温制备了氮化硼涂层,并对热处理温度、浸渍次数等影响因素进行了研究。结果表明,两步法是最好的方法,涂层质量好,为纯度很高的h-BN,具有很高的热稳定性;氮气气氛下,850℃反应5h,得到的BN涂层为无定形态和纳米尺寸的t-BN,BN涂层显微形貌为卵石状,平均粒径为15~20nm;浸渍三次制备的纤维涂层质量最好,表面光滑,无剥落或开裂现象。

此外,采用尿素和硼酸的甲醇溶液浸渍并进行高温处理的方法还可在SiC、Si₃N₄、Al₂O₃、GaN的纳米线、碳纤维以及碳纳米管表面制备BN涂层^[38]。

2.3 氮化硼纳米管

h-BN有类似于石墨的层状结构,因而有可能形成纳米管状结构^[39]。Blasé等^[39]于1994年预测了BN纳米管结构的存在。N. G. Chopra等^[40]于1995年用等离子体电弧放电的方法,合成了BN纳米管。

BN纳米管除了为低密度、多孔结构外,还具有极好的化学稳定性、热稳定性以及压电特性^[41]。在BN纳米管内填充金属或非金属芯(纳米链),可制成保护笼或保护模。此外,它还可能成为一种稳定而轻质的储氢材料。因此,BN纳米管、纳米多面体、纳米圆锥体和纳米胶囊有着广阔的应用前景^[42-45]。

日本大阪大学的Takeo Oku等人^[46]采用电弧熔化和电弧放电法制备出BN纳米胶囊包覆FeO_x和Au材料,但产量少(约为1mg),不易测量其光、电、磁性能,且反应温度高(2000~3000℃),很难控制BN纳米胶囊的生成。相比之下,将硼酸、尿素和硝酸银溶液混合,在300~700℃的氢气气氛中通过还原反应制备的BN纳米胶囊包覆Ag纳米颗粒则具有产量高(>1g)、反应温度低、可制备均相反应物溶液等优点,所制备的材料有望应用于量子电子设备。

3 氮化物纳米复合材料

将不同种类的纳米氮化物与其他陶瓷粉体混合,可制备出陶瓷基纳米复合材料,相对于传统陶瓷材料,具有更好的力学性能、抗热震性和可加工性^[47-49]。

用包覆的方法将掺杂相加入到陶瓷基体中,可提高复合粉体的混合均匀程度,促进复相陶瓷烧结,改善其显微结构^[50-51]。张巨先等人^[51]利用包覆方法,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011年 第5期

首先将氮化铝粉体均匀分散在硼酸和尿素摩尔比1:2.5的无水乙醇溶液中,制备出均匀混合粉体,然后在氮气气氛,850~1100℃氮化,最终制备出表面被覆BN的AlN包覆型粉体。研究表明,AlN粉体的加入使得非晶态BN的生成反应温度降低了50℃。这是由于BN以AlN颗粒为晶核在其表面生长,属于非均匀成核机制,核化势垒比均匀成核要低,从而使反应温度降低。

T. Kusunose等^[52-54]通过氢气气氛下尿素和硼酸反应制备了纳米尺寸的Si₃N₄/BN复合材料,但氢气易燃易爆,且所需设备复杂。西安交通大学的X. D. Wang等则对此法进行了改进^[30]。他们改用更安全的氮气气氛,通过尿素和硼酸按摩尔比1:2.5混合反应的方法在微米级SiC颗粒表面制备了纳米BN颗粒。分析显示在850℃时制备的BN主要为非晶态,在1750℃下烧结可转变为h-BN。

H. Y. Jin等^[55]将α-SiC粉末、硼酸和尿素混合溶于乙醇溶液,同时加入烧结助剂Al₂O₃和Y₂O₃进行球磨,然后在氮气气氛中加热至850℃,即制备出胶囊状的α-SiC/BN复合材料。纳米尺寸的h-BN晶粒均匀分散在SiC晶界中,阻止了SiC晶粒的异常长大,同时基体的晶粒尺寸保持较小,材料强度和断裂韧度分别达到693.4MPa和6.23MPa·m^{1/2}。

Y. L. Li等^[56]以硼酸和尿素为原料,采用热压烧结t-BN法制备了3Y-ZrO₂/BN复合材料,纳米尺寸的BN体积分数为0~30%。XRD和TEM分析表明,t/h-BN主要分散在ZrO₂晶界上。纳米BN的生成,很好的阻止了ZrO₂晶粒的异常长大,使材料的微观结构良好,断裂强度和韧度增加,力学性能显著改善。类似的研究还有用尿素法在Si₃N₄、ZrO、Al₂O₃、AlN等陶瓷中引入BN^[48,53,57-58]。

4 展望

随着经济和社会的不断飞速发展,氮化物陶瓷材料因其优异而独特的性能在航空、航天、电子、冶金等领域得到广泛应用。传统的制备方法由于本身缺点所限,已不能满足新时代“绿色、节能、环保”的要求,发展新的方法势在必行。尿素法制备氮化物材料具有原料价格低廉、设备简单、操作简便、易于实现工业化等优点,并且可制备出纳米氮化物材料,有望大幅度提升材料的综合性能,成为近年来氮化物制备领域研究的热点之一。未来相关研究将主要集中在以下几个方向:

(1)进一步加强对反应机理的研究。目前,关于尿素法反应机理的研究不多,主要集中于硼酸和尿素反应制备氮化硼。深入研究反应机理,找到影响反应的关键因素并进行优化,有望提高产率和产品性能。

(2)采用新的氮源代替尿素。尿素中氮元素的含量为46.6wt%,而三聚氰胺($C_3H_6N_6$)为66.7wt%,联胺(N_2H_4)则更是高达87.5wt%。若能在充分研究反应机理并兼顾安全性的基础上采用这些价格低廉、含氮量高的物质代替尿素,则具有很大的应用价值。

(3)探索尿素法制备连续纤维增强复合材料。陶瓷材料最大的缺点是其脆性,采用氮化物纳米颗粒或纳米管,可以显著增强陶瓷材料的韧性,而连续纤维增强复合材料的强度和韧度则有更大的提高。如能将二者结合,即采用尿素法在低温下制备连续纤维增强复合材料的纳米基体材料,相对于固相烧结法、CVI法、PIP法等,价格低廉,操作简便,对纤维损伤小,具有极大的发展前景。

参考文献

[1] 邱羽,高濂.由硝酸盐尿素配合物前驱体制备过渡金属氮化物粉体的研究[J].无机材料学报,2004,19(1):63-67

[2] 秦明礼,曲选辉,林健凉,等.低温碳热还原法合成氮化铝陶瓷超细粉末[J].无机材料学报,2002,17(5):1054-1058

[3] Zhao H, Wang W, Fu Z, et al. Thermal conductivity and dielectric property of hot-pressing sintered AlN-BN ceramic composites[J]. Ceram. Int., 2007(9):111

[4] Wei D, Meng Q, Jia D. Microstructure of hot-pressed h-BN/Si₃N₄ ceramic composites with Y₂O₃-Al₂O₃ sintering additive[J]. Ceram. Int., 2007,33:221-226

[5] Petzow G, Herrmann M. Silicon nitride ceramics, structure and bonding[M]. Vol. 102, Springer, Berlin, Heidelberg, 2002:47-167

[6] Barta J, Manela M. Si₃N₄ and Si₂N₂O for high performance radomes[J]. Mater. Sci. Eng., 1985,71:265-272

[7] Ren R M, Yang Z G, Shaw L L. Synthesis of nanostructured chromium nitrides through mechanical activation process[J]. Nanostruct. Mater., 1999,11(1):25-35

[8] Zhang Z D, Liu R M, Qian Y T. Synthesis of nanocrystalline chromium nitride from ammonolysis of chromium chloride[J]. Mater. Res. Bull., 2002,37:1005-1010

[9] Borsa D M, Grachev S, Boerma D O. High-quality epitaxial iron nitride films grown by gas-assisted molecular-beam epitaxy[J]. Appl. Phys. Lett., 2001,79(7):994-996

[10] Sifkovits M, Smolinski H, Hellwig S, et al. Interplay of chemical bonding and magnetism in Fe₄N, Fe₃N and ζ-Fe₂N[J]. J Magn. Magn. Mater., 1999,204(3):191-198

[11] Russias J, Cardinal S, Aguni Y, et al. Science of hard materials-8. Part I. Selected papers from the 8th international conference on the science of hard materials[J]. Int. J Refract Met. Hard Mater., 2005,23:358-362

[12] Liu N, Xu Y D, Li H, et al. Cutting and wearing characteristics of TiC-based cermets cutters with nano-TiN addition[J]. J Mater. Process Technol., 2005,161(3):478-484

[13] Einset E O, Patibandla N B, Luthra K L. Processing conditions for boron nitride coatings in fiber bundles via chemical vapor deposition[J]. J Am. Ceram. Soc., 1994,77(12):3081-3086

[14] Naslain R, Dugne O, Guette A, et al. Boron nitride interphase in ceramic matrix composites[J]. J Am. Ceram. Soc., 1991,74(10):2482-2488

[15] Xiang D P, Liu Y, Tu M J, et al. Synthesis of nano Ti(C,N) powder by mechanical activation and subsequent carbothermal reduction-nitridation reaction[J]. Int. J Refract. Met. Hard Mater., 2009,27(1):111-114

[16] Carole D, Fréty N, Paris S, et al. Investigation of the SHS mechanisms of titanium nitride formation by in-situ time-resolved diffraction and infrared thermography[J]. J Alloy Compound, 2007,436(1/2):181-186

[17] Stinton D P, Besmann T M, Lowden R A, et al. Advanced ceramics by chemical vapor deposition techniques[J]. Am. Ceram. Soc. Bull., 1988,67(2):350-355

[18] Aghababazadeh R, Mirhabibi A R, Rand B, et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline titanium nitride powder from rutile and anatase as precursors[J]. Surf. Sci., 2007,601:2881-2885

[19] Janaf. Thermochemical Tables[M]. Rerryttal R H. (Ed.), National Standard Reference Data System-National Bureau of Standard 37, 2nd ed., 1971:6

[20] Xiao T D, Gonsalves K E, Strutt P R. Synthesis of aluminum nitride/boron nitride composite materials[J]. J Am. Ceram. Soc., 1993,76(4):987-992

[21] Sahu S, Kavecky S, Illesova L, et al. Formation of boron nitride thin films on β-Si₃N₄ whiskers and α-SiC platelets by dip-coating[J]. J Eur. Ceram. Soc., 1998,18:1037-1043

[22] Shen L, Tan B J, Willis W S, et al. Characterization of dip-coated boron nitride on silicon carbide fibres[J]. J Am. Ceram. Soc., 1994,77(4):1011-1016

[23] 王树彬,邢建申,郑彧,等.石英纤维表面氮化硼涂层的制备及表征[J].稀有金属材料与工程,2007,36(z2):715-717

[24] Sławomir Podsiadło. Stages of the synthesis of gallium nitride with the use of urea[J]. Thermochim Acta, 1995,256:367-373

[25] Sławomir Podsiadło. Stages of the synthesis of indium nitride with the use of urea[J]. Thermochim Acta, 1995,256:375-380

[26] Sun J F, Wang M Z, Zhao Y C, et al. Synthesis of titanium nitride powders by reactive ball milling of titanium and urea[J]. J Alloy Compound, 2009,482:L29-L31

[27] Xing Guangjian, Chen Guanghua, et al. ZnO and TiO₂ nanoparticles encapsulated in boron nitride nanoeages[J]. Microelectron Eng., 2003,66:70-76

[28] 李永利,乔冠军,金志浩.低温反应制备高纯度纳米宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011年 第5期

BN 包覆 Al_2O_3 和 ZrO_2 粉体[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(7): 1154-1157

[29] 李永利, 乔冠军, 金志浩. 纳米 BN 包覆的 Al_2O_3 复合粉的制备及其烧结性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(4): 491-495

[30] Wang Xiangdong, Qiao Guangjun, Jin Zhihao. Preparation of SiC/BN nanocomposite powders by chemical processing[J]. Mater. Lett., 2004, 58: 1419-1423

[31] Gomathi A, Rao C N R. Nanostructures of the binary nitrides, BN, TiN, and NbN, prepared by the urea-route[J]. Mater. Res. Bull., 2006, 41: 941-947

[32] Gomathi A. Ternary metal nitrides by the urea route[J]. Mater. Res. Bull., 2007, 42: 870-874

[33] Gomathi A, Sundaresan A, Rao C N R. Nanoparticles of superconducting $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ and $\delta\text{-MoN}$ [J]. J Solid State Chem., 2007, 180: 291-295

[34] Gomathi A, Reshma S, Rao C N R. A simple urea-based route to ternary metal oxynitride nanoparticles[J]. J Solid State Chem., 2009, 182: 72-76

[35] Qin M L, Du X L, Li Z X, et al. Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor[J]. Mater. Res. Bull., 2008, 43: 2954-2960

[36] Lii D F, Huang J L, Tsui L J, et al. Formation of BN films on carbon fibers by dip-coating[J]. Surf. Coat Technol., 2002, 150: 269-276

[37] 王海丽, 王树彬, 张跃. 石英纤维表面低温制备氮化硼涂层[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(2): 475-479

[38] Gomathi A, Harika M R, Rao C N R, et al. Urea route to coat inorganic nanowires, carbon fibers and nanotubes by boron nitride[J]. Mater. Sci., Eng. A, 2008, 476: 29-33

[39] 徐丽娜, 李锁龙, 高峰, 等. 氮化硼纳米管的研究进展[J]. 应用化学, 2004, 21(9): 872-877

[40] Chopra N G, Luyken R J, Cherrey K, et al. Boron nitride nanotubes[J]. Science, 1995, 269: 966-967

[41] Eun-Suok Oh. Elastic properties of boron-nitride nanotubes through the continuum lattice approach[J]. Mater. Lett., 2010, 64: 859-862

[42] Rao C N R, Seshadri R, Govindaraj A, et al. Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures[J]. Mater. Sci., Eng. R, 1995, 15: 209-262

[43] Saito Y, Yoshikawa T, Okuda M, et al. Carbon nanocapsules encaging metals and carbides[J]. J Phys. Chem. Solids, 1993, 54: 1849-1860

[44] Sloan J, Cook J, Green M L H, et al. Crystallisation in-

side fullerene related structures[J]. J Mater. Chem., 1997, 7(7): 1089-1095

[45] Rapoport L, Bilik Y, Feldman Y, et al. Hollow nanoparticles of WS_2 as potential solid-state lubricants[J]. Nature, 1997, 387: 791-793

[46] Takeo Oku, Takafumi Kusunose, Takamichi Hirata, et al. Formation and structure of Ag, Ge and SiC nanoparticles encapsulated in boron nitride and carbon nanocapsules[J]. Diamond Relat. Mater., 2000(9): 911-915

[47] Wakai F, Kodama Y, Sakaguchi S, et al. A superplastic covalent crystal composite[J]. Nature, 1990, 344: 421-423

[48] Niihara K. New design concept of structural ceramics[J]. J Ceram. Soc., Jpn, 1991, 99: 974-982

[49] Niihara K, Suzuki Y. Strong monolithic and composite MoSi_2 materials by nanostructure design[J]. Mater. Sci. Eng. A, 1999, 261: 6-15

[50] Djuričić B, McGarry D, Pickering S. The preparation of ultrafine ceria-stabilized zirconia particles coated with yttria[J]. J Mater. Sci. Lett., 1993, 12: 1320-1323

[51] 张巨先, 梁龙, 冯进军. 包覆型 BN-AlN 复合粉体研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(z1): 4-6

[52] Kusunose T, Chao Y H, Sekino T, et al. Mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ composites by chemical processing[J]. Key Eng. Mater., 1999, 475: 161-163

[53] Kusunose T, Sekino T, Choa Y H, et al. Fabrication and microstructure of silicon nitride/boron nitride nanocomposites[J]. J Am. Ceram. Soc., 2002, 85: 2678-2688

[54] Kusunose T, Sekino T, Choa Y H, et al. Machinability of silicon nitride/boron nitride nanocomposites[J]. J Am. Ceram. Soc., 2002, 85(11): 2689-2695

[55] Jin H Y, Xu H, Qiao G J, et al. Study of machinable silicon carbide-boron nitride ceramic composites[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2008, 483-484: 214-217

[56] Li Y L, Zhang J X, Qiao G J, et al. Fabrication and properties of machinable $3\text{Y-ZrO}_2/\text{BN}$ nanocomposites[J]. Mater. Sci., Eng. A, 2005, 397: 35-40

[57] Jin H Y, Wang W, Gao J Q, et al. Study of machinable AlN/BN ceramic composites[J]. J Mater. Lett., 2006, 60: 190-193

[58] Li Y L, Qiao G J, Jin Z H. Machinable $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BN}$ composite ceramics with strong mechanical properties[J]. Mater. Res. Bull., 2002, 38: 1401-1409

(编辑 吴坚)