

反应烧结制备六方氮化硼陶瓷

高晓菊¹ 王红洁¹ 张大海²

(1 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室,西安 710049)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 解决六方氮化硼的难烧结性,是提高其性能的关键。本文探讨了以硼粉为基体, Y_2O_3 、 Al_2O_3 为添加剂,在 N_2 气氛下,反应烧结制备六方氮化硼陶瓷的工艺过程。研究表明,硼粉和氮气反应剧烈进行的温度区间在 $1\ 050\sim 1\ 350\ ^\circ C$,在 $1\ 550\ ^\circ C$ 反应得到进一步完善。当烧结助剂的质量分数为20%,且 $w(Al_2O_3):w(Y_2O_3)=3:2$, $1\ 850\ ^\circ C$ 保温2 h,试样有较高强度及较低气孔率,且h-BN晶粒形状大小分布均匀。

关键词 反应烧结,六方氮化硼,烧结助剂

Preparation of h-BN Ceramics by Reaction Sintering

Gao Xiaojun¹ Wang Hongjie¹ Zhang Dahai²

(1 State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

(2 National Key Defense Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Hexagonal nitride boron is laminate structure ceramic materials, so its difficult sintering process is the key to improve the ceramic performance. This paper describes the process of preparing hexagonal nitride by reaction sintering under N_2 atmosphere with boron powder as base body and Y_2O_3 , Al_2O_3 as the additive. Result of the study indicates the temperature range of violent reaction between boron powder and nitrogen is within $1\ 050\sim 1\ 350\ ^\circ C$ and at $1\ 550\ ^\circ C$, the reaction is further completed. Meanwhile, when the content of additives is 20 wt%, and the ratio of $w(Al_2O_3)$ and $w(Y_2O_3)$ is 3:2, at $1\ 850\ ^\circ C$ for 2 h, the density and strength of sintered body will obviously increase, and the shape and size distribution of the grain of the h-BN are uniform.

Key words Reaction sintering, Hexagonal nitride boron, Sintering additive

1 引言

六方氮化硼陶瓷作为一种新型复合陶瓷基材料,除了具有低密度、高熔点、低硬度、抗热震性和机械加工性能好等优点,还具有耐高温、热胀系数小、热导率高、介电常数低、可靠的电绝缘性等许多优异的性能^[1]。氮化硼既是热的良导体又是优良的绝缘体。同时氮化硼优良的电性能,使其成为理想的高频绝缘、高压绝缘和高温绝缘材料。特别是作为一种重要的航空航天透波材料,在运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等飞行器无线电系统中应用广泛^[2]。

h-BN与石墨结构一致,是一种片状晶体结构。叶乃清^[3]的研究结果表明,氮化硼在烧结时会形成

卡片搭桥结构,严重影响其致密性和力学性能。鉴于氮化硼陶瓷难烧结性和低强度的现状,很难借助现代方法(如泥浆浇注、爆炸热压、气相沉淀等)用其制得高力学性能的复杂制品,且成本高昂。采用反应烧结法^[4]制备氮化硼陶瓷,可以解决这一问题。众所周知,反应烧结时,陶瓷坯体同固相和液相烧结时一样,主要是化学反应,而不仅是物理过程。因此反应烧结技术为制备BN基陶瓷提供了一条新途径。

反应烧结氮化硼(RBBN)是把硼的微细粉末及其添加剂充分混合后,模压成型,使得到的成形体在流通氮气中加热,通过反应 $2B + N_2 \rightarrow 2BN$,得到BN的烧结体。本文就反应烧结氮化硼的反应机理、

收稿日期:2008-09-20

基金项目:国家自然科学基金资助(90816018);新世纪优秀人才支持计划(NECT-05-0838)

作者简介:高晓菊,1983年出生,硕士研究生,主要从事无机非金属材料研究。E-mail:ail:gxjg2933@stu.xjtu.edu.cn

影响因素和显微结构进行研究。

2 实验

选用无定形硼粉(平均粒径 $< 3 \mu\text{m}$, 纯度 $> 95\%$)为原料,氧化铝和氧化钇(平均粒径均为 $0.3 \mu\text{m}$, 纯度 $> 99\%$)为烧结助剂,反应气体为高纯氮气。

试样的制备工艺如图 1 所示。在这个过程中,硼与烧结助剂按一定的比例加入无水乙醇及玛瑙球,混合粉碎 24 h 之后在 80°C 下干燥 24 h,过筛,模压成型,然后将试样放入到石墨坩锅中,在氮气保护下慢慢升温至 $1\ 000 \sim 1\ 850^\circ\text{C}$ 后,在各自的温度下保温 2 h,反应过程中氮气为 0.5 个大气压,流量为 $20 \text{ mL}/\text{min}$ 。当降温至 800°C 时,关掉炉子,随炉冷却至室温,取出试样,研磨抛光,待用。

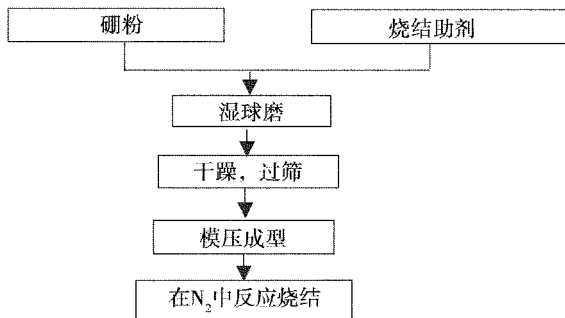


图 1 反应烧结制备氮化硼陶瓷的工艺流程

Fig. 1 Flow chart of reactive sintering fabrication of boron nitride ceramic

采用阿基米德排水法^[5]测定多孔氮化硼陶瓷的气孔率和密度,按 GB6569—86,用 SANS - CMT5104A 型电子万能试验机测试材料弯曲强度,用 SDTQ600 型综合热分析仪(TG - DTA, 美国)对材料进行差热分析,XRD - 6000 型 X 射线衍射仪(XRD, 日本)进行物相分析,用 S - 570 扫描电镜对试样进行断口形貌观察。

3 结果与讨论

3.1 TG - DTA 分析

硼的 DTA 及 TG 曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出硼粉约在 500°C 开始反应,有一个缓慢的吸热和增重过程。随着温度的不断升高,反应持续进行。在 $1\ 200^\circ\text{C}$ 左右出现明显的吸热峰和增重峰,此时硼粉与氮气反应最充分。此后,由于部分生成的 BN 阻碍了新反应生成的 BN 的扩散与迁移,使得反应平衡压力变化放缓,硼粉增重速度也随之发生减缓。在此过程中的具体反应方程式如下:



从式(1)可以看出,硼粉在氮气气氛中主要合成 BN。为了使所得反应物晶粒均匀,减少基体开裂或弯曲变形的程度,就要控制升温速率缓慢、均匀,以使生成的 BN 充分扩散。由以上分析可以看出,硼粉反应剧烈

进行的温度为 $1\ 000 \sim 1\ 300^\circ\text{C}$ 。

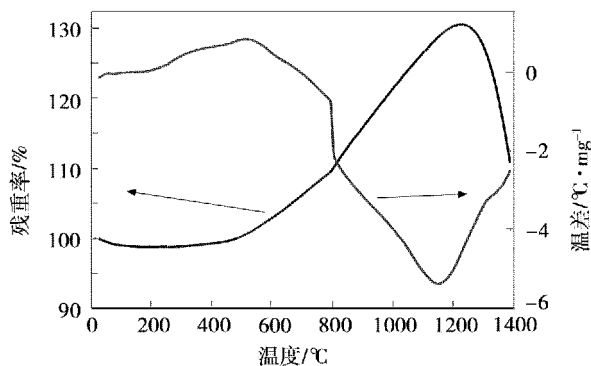


图 2 B 粉热分析曲线

Fig. 2 Thermal analysis curves of B powder

3.2 XRD 分析

图 3 是硼粉在氮气中不同反应温度保温 2 h 得到 BN 烧结体的 XRD 图。可以看出,材料在 $1\ 150^\circ\text{C}$ 就出现了 BN 的峰,在 $1\ 350^\circ\text{C}$ 就全部变成了 BN 的峰,这也进一步说明硼粉在 $1\ 050 \sim 1\ 350^\circ\text{C}$ 发生剧烈反应,硼粉全部转化为 BN 粉。当温度进一步升高到 $1\ 550^\circ\text{C}$ 时,BN 又出现了新的峰,氮化硼完全形成。

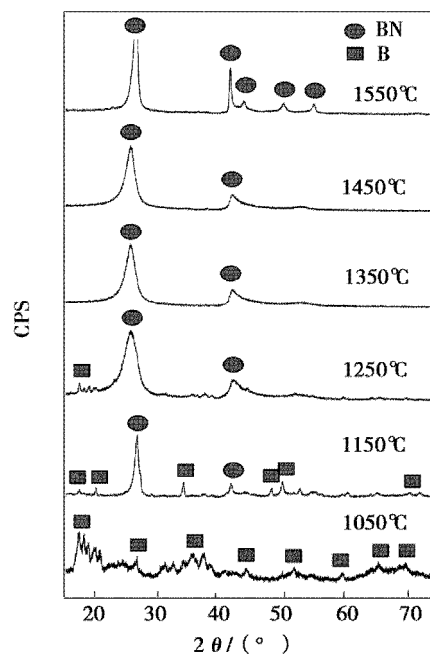


图 3 B 粉在不同温度反应烧结试样的物相分析

Fig. 3 X - ray diffraction analysis of B powder at different reactive sintering temperature

由以上分析可以得出,(1)式剧烈反应的温度段为 $1\ 050 \sim 1\ 350^\circ\text{C}$,与上述 TG—DTA 的结果基本吻合。因此在此温度区间,要控制升温速率,保证样品的致密度,尽量减少此过程对氮化硼陶瓷性能的影响。

3.3 烧结助剂对性能的影响

图 4 是样品在烧结温度为 $1\ 850^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 时,不同比例 $[w(\text{Al}_2\text{O}_3) : w(\text{Y}_2\text{O}_3) = 3:1, 3:2, 1:1, 2:3]$ 烧

结助剂分别对多孔氮化硼陶瓷性能的影响。可以看出,在烧结助剂总量一定的情况下(5%质量分数),随着 Y_2O_3 添加比例的增加,试样弯曲强度增加,气孔率下降。并且 $Al_2O_3:Y_2O_3=3:2$ 左右,强度较高,此后,随 Y_2O_3 含量继续增加,试样强度下降,气孔率上升,因此可以确定 $w(Al_2O_3):w(Y_2O_3)=3:2$ 左右,烧结体性能较好。这也可以利用 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 二元相图(图5)来解释。

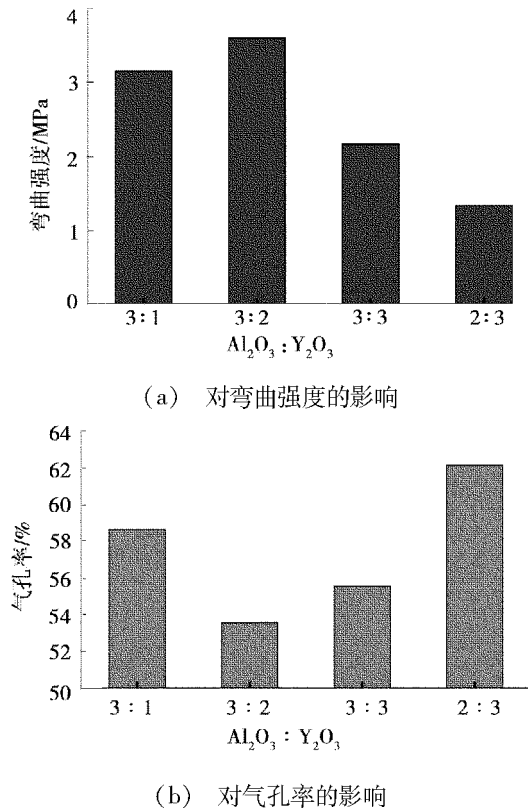


图4 烧结助剂比例变化对试样强度及气孔率的影响
Fig. 4 Influence of change of additives' proportion on sample's strength and porosity

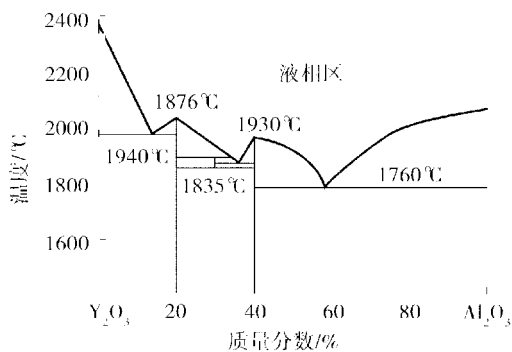


图5 $Y_2O_3-Al_2O_3$ 二元相图
Fig. 5 $Y_2O_3-Al_2O_3$ binary phase diagram

从图5可知,随着 Y_2O_3 添加比例的增加, $Al_2O_3-Y_2O_3$ 系统形成共熔点化合物的温度降低,生成的钇铝酸盐比例增加,当添加的烧结助剂中 $w(Al_2O_3)$

: $w(Y_2O_3)=3:2$ 时, $Al_2O_3-Y_2O_3$ 系统形成最低共熔点化合物所对应的比例,共熔温度约为 $1760^\circ C$,所以在此温度下烧结时,添加的 $Al_2O_3、Y_2O_3$ 可以反应生成钇铝酸盐,在 $1760\sim 1800^\circ C$ 时,这些钇铝酸盐溶解形成液相,促成 $h-BN$ 颗粒的重排和物质的扩散迁徙,从而获得气孔率相对低的烧结体。

图5也很好解释了实验结果。在烧结助剂总量一定的情况下, Y_2O_3 含量进一步增加,使生成的液相钇铝酸盐不足,导致材料的致密化过程进行不完全,材料的强度明显降低,气孔率升高。

图6是样品在烧结温度 $1850^\circ C \times 2h$ 时,不同质量分数的烧结助剂对氮化硼性能的影响,可以看出,随着烧结助剂含量的增加,试样的致密性和弯曲强度明显提高。在烧结助剂质量分数为20%时,试样的弯曲强度从3MPa提高到44MPa,与此同时试样的气孔率也从50%下降为25%。因此,烧结助剂的增加会明显提高材料的性能,但若烧结助剂过多,BN的介电性能将受到影响,所以选择20%为烧结助剂的最终添加量。

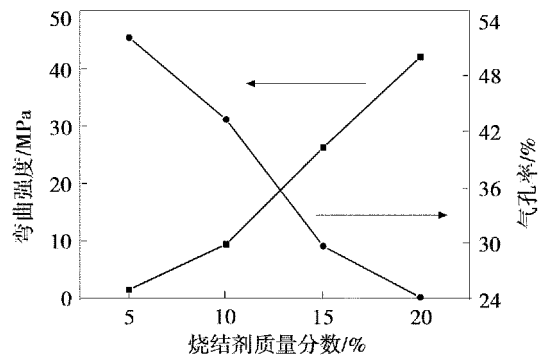
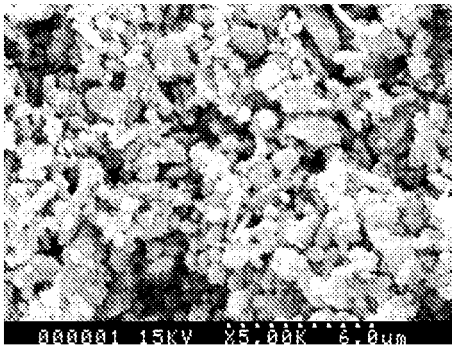


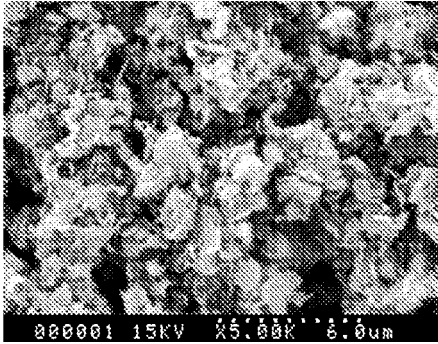
图6 烧结助剂含量变化对试样性能的影响
Fig. 6 Influence of additives' content on sample's property

一些学者^[6]认为烧结助剂可以促进氮化,提高氮化率。同时,随着烧结助剂总量的增多,气孔率先有小幅降低到后又增大,可见烧结助剂明显的影响了气孔率。这是因为少量的烧结助剂还不能很好的促进氮化和烧结,反而会导致试样氮化、烧结不完全,气孔率较大;而过多的烧结助剂则产生过量的液相,使晶粒相互连接在一起,呈现小颗粒构成大块状,而大块状又相互连接,产生了较大的气孔和气孔率,而且气孔分布相比更为不均匀,所以只有适量的助剂才能兼顾材料的气孔率和强度。

不同含量烧结助剂烧成试样的微观结构见图7,可以看出,当烧结助剂质量分数增至20%时, $h-BN$ 层状晶体发育成熟,尺寸较大、数量较多,晶粒之间能够相互搭接,形成氮化硼;当烧结助剂含量较少时,试样发育较差,且基本不存在 $h-BN$ 卡片房式结构,陶瓷颗粒结合疏松。



(a) 5%



(b) 20%

图7 添加不同量烧结助剂后试样的断口形貌

Fig.7 Fracture surface of sample after adding different additives

综上所述,影响六方氮化硼陶瓷烧结的关键因素为温度和烧结助剂。温度区间的制定需要从两个方面考虑,在1 050 ~ 1 350℃为剧烈反应阶段;需放慢升温速度。烧结助剂的质量分数为20%,且 $w(\text{Al}_2\text{O}_3):w(\text{Y}_2\text{O}_3)=3:2$ 时,氮化硼陶瓷的性能较优。

4 结论

采用反应烧结工艺成功制备出氮化硼陶瓷。利用SEM、XRD及热分析等分析手段研究了氮化硼陶瓷的反应机理及显微组织、物相组成变化和气孔率、力学性能之间的对应关系,对烧结工艺和烧结助剂对多孔氮化硼陶瓷性能的影响进行了研究,得出以下结论:

(1)以硼粉末和少量的烧结助剂为原料,在氮气气氛下反应烧结可以制备出氮化硼陶瓷。

(2)硼粉和氮气的反应温度为1 050 ~ 1 350℃,在1 550℃氮化硼完全形成。

(3)烧结助剂可以促进反应烧结,确定的复合烧结助剂的总量为20%,且 $w(\text{Al}_2\text{O}_3):w(\text{Y}_2\text{O}_3)=3:2$ 时,制备的试样有较高的强度及较低气孔率,且h-BN晶粒形状大小分布均匀。

参考文献

- 1 金志浩,高积强,乔冠军.工程陶瓷材料.西安:西安交通大学出版社,2000:159~211
- 2 韩桂芳,陈照峰,张立同等.高温透波材料研究进展.航空材料学报,2003;23(1):57~61
- 3 叶乃清,曾照强,胡晓清等.BN基复合陶瓷致密化的主要障碍.现代技术陶瓷,1998;19(1):7~10
- 4 Haggerty J S, Chiang Y M. Reaction-based processing methods for ceramics and composites. Ceram Eng Sci Proc, 1990; (11)757
- 5 祝桂洪.陶瓷工艺实验.北京:中国建筑工业出版社,1987
- 6 Sundeman, Iedt J V. United States Patent. US3754201, 1998

(编辑 吴坚)