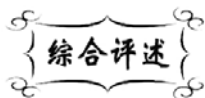


中图分类号: TQ174.1
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 05-0313-18
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.05.002



亚稳 Si-B-C-N 系陶瓷的晶化行为研究进展

梁 斌^{1,2}, 杨治华^{1,2}, 贾德昌^{1,2}, 周 玉^{1,2}

¹哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150080

²哈尔滨工业大学 先进结构功能一体化材料与绿色制造技术工业和信息化部重点实验室, 哈尔滨 150080

摘 要: 亚稳态 Si-B-C-N 陶瓷及陶瓷基复合材料具有密度低、微观组织结构独特、综合性能优异、可机械加工性好等优势, 在热防护和高温结构领域具有光明的应用前景。本文总结了采用无机法以及聚合物裂解法制备的亚稳 Si-B-C-N 系陶瓷材料高温晶化行为的主要研究进展。首先结合作者在该研究领域的研究成果, 系统介绍了采用机械合金化技术制备的 Si-B-C-N 非晶陶瓷粉体在常压 (1 atm)、热压烧结 (80 MPa) 及高压 (5 GPa) 条件下的高温晶化过程及机制, 其次归纳评述了化学成分对 Si-B-C-N 陶瓷晶化行为的影响, 最后指出了今后可能的研究重点与方向。

关键词: Si-B-C-N 非晶陶瓷; 机械合金化; 热压烧结; 放电等离子烧结; 高压烧结; 聚合物裂解; 晶化

Recent Advances in Crystallization of Metastable Si-B-C-N Ceramics

LIANG Bin^{1,2}, YANG Zhi-Hua^{1,2}, JIA De-Chang^{1,2}, ZHOU Yu^{1,2}

¹*Institute for Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China*

²*Key Laboratory of Advanced Structure-Function Integrated Materials and Green Manufacturing Technology (Ministry of Industry and Information Technology), Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*

Abstract: Metastable Si-B-C-N ceramics and their matrix composites have promising applications in the fields of thermal protective and high-temperature structural materials due to their

收稿日期: 2018-07-14

收到修改稿日期: 2019-07-14

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (51225203); 国家自然科学基金创新研究群体项目 (51321091); 国家自然科学基金 (51472059; 51272300; 51072041)。

第一作者: 梁 斌 (1985 -), 男, 山东肥城人, 博士。E-mail: liang.bin@sz.tsinghua.edu.cn。

通讯作者: 贾德昌 (1969 -), 男, 河北玉田人, 教授。E-mail: dcjia@hit.edu.cn。

low density, unique microstructures, excellent comprehensive properties and good machinability. In this review, the research process in high-temperature crystallization of metastable Si-B-C-N system ceramics developed by (in)organic processing routes were summarized. Firstly, the crystallization process and mechanisms, at high temperatures and different pressures including atmospheric pressure (1 atm), 80 MPa in hot-pressing, high pressures of 5 GPa, of amorphous Si-B-C-N powders by mechanical alloying were systematically introduced. Secondly, the influence of chemical compositions on crystallization of Si-B-C-N ceramics were summarized. Finally, the research focuses on crystallization of Si-B-C-N materials in future were discussed.

Keywords: Si-B-C-N amorphous ceramic; Mechanical alloying; Hot pressing; Spark plasma sintering; High pressure sintering; Polymer pyrolysis; Crystallization

航空、航天、国防、冶金、石化、核能和高端装备制造等领域,尤其是(超)高温氧化、剧烈热冲击、强烈高温高压燃气流冲刷烧蚀、核辐照等极端复杂服役环境下的应用场合,对新型多功能防热与高温结构陶瓷材料的要求越来越高^[1-3]。SiC 和 Si₃N₄ 陶瓷具有优异的高温强度、抗热震、抗高温氧化、高温抗蠕变、耐腐蚀等性能^[4,5],广泛应用于各种高温结构部件。但是高于 1500°C 时,二者的高温强度快速降低,抗氧化性能发生退化,而且 Si₃N₄ 因为分解而热稳定性急剧下降^[6,7]。单相超高温陶瓷具有高熔点以及优异的耐烧蚀性能,但高密度以及差的热震性限制了其工程应用。因此,发展兼具承载、质轻、高强、耐高温、抗氧化、抗热震、耐烧蚀等性能优异的先进陶瓷材料势在必行,同时难度也越来越大。

自 20 世纪 60 年代以来发展起来的有机先驱体裂解制备陶瓷材料的方法为探索开发新型耐高温陶瓷材料带来了新希望。有机先驱体裂解法制备陶瓷材料工艺无论是在材料成分设计、陶瓷化条件,还是在陶瓷产物的力学性能和高温性能等方面都具有很多优势^[8]。20 世纪 90 年代, Riedel 等人^[9]发现以硼改性聚硅氮烷为先驱体裂解制备的 Si-B-C-N 陶瓷具有优异的组织结构高温稳定性。自此以后,有机法制备 Si-B-C-N 陶瓷材料受到国内外科技工作者的广泛关注,逐渐成为先进陶瓷领域内的研究热点之一。近年来的研究发现,具有某些特定化学成分的 Si-B-C-N 陶瓷在 1700°C 甚至更高温度仍能保持非晶态^[10,11];在惰性气氛中加热至 1700°C ~ 1900°C,其组织结构由非晶态逐渐转变为晶态,最终成为由 SiC、Si₃N₄、SiC_xN_y、BN(C) 相构成的纳米晶复相陶瓷^[12,13];在惰性气氛中加热至 2000°C 时失重率小于 1.0 wt%, 2200°C 保温 30 min 时失重率仍小于 5.0 wt%^[9,11,14]。此外, Si-B-C-N 非晶陶瓷在 1400°C ~ 1500°C 具有优异的抗蠕变性能^[15],在 1700°C 空气中具有比 SiC 和 Si₃N₄ 更优异的抗氧化性能^[6]。通过熔融纺丝法制备的 Si-B-C-N 陶瓷纤维表面光滑无缺陷,最高使用温度可达 1500°C,此时纤维的拉伸强度仍高达 2.3 GPa,弹性模量约为 200 GPa,成为唯一能够满足欧洲第三代喷气推进发动机制造商要求的高性能纤维^[16]。这些异于传统陶瓷材料的结构特征以及优异的性能特点使 Si-B-C-N 陶瓷成为多功能防热和耐高温结构件(如飞行器鼻锥、机翼前缘、汽轮机叶片)的候选材料。

有机法制备的 Si-B-C-N 陶瓷不仅具有良好的高温稳定性,而且成分与组织结构均匀,加之该工艺具有良好的成分调控性,适合制备薄膜、纤维、多孔陶瓷以及长纤维增韧陶瓷基复合材料。2004 年,哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所在国际上首次提出并成功将基于机械合金化技术的无机加工路线用于制备亚稳态 Si-B-C-N 陶瓷,弥补了有机先驱体裂解法在制备高致密块体非晶或非晶/纳米晶 Si-B-C-N 陶瓷的不足,相关力学、热学等性能指标的报道填补了该领域研究的国际空白^[17]。以无机粉体为原料基于高能球磨的“硬”无机法具有成本低、周期短、绿色环保等优势,相关研究报道也证明了该加工路线与“软”有机法在合成亚稳态 Si-B-C-N 材料方面具有殊途同归的效果。

20 余年来, 国内外多家单位如德国斯图加特大学、国防科技大学、北京航空航天大学、天津大学、厦门大学和哈尔滨工业大学等对该体系材料在新型陶瓷先驱体合成、非晶组织的微观结构表征和高温晶化过程、陶瓷的力学和热物理学性能、高温性能 (如耐烧蚀、抗热震、抗氧化、抗蠕变性能)、致密块体陶瓷的新工艺探索以及相关基础科学问题等方面进行了研究^[7,8,17-25], 以期研发更加高效、可靠的新型多功能热防护和耐高温陶瓷提供理论借鉴和技术指导。

本文主要以外界环境因素 (尤其是温度和压力) 以及化学成分对亚稳 Si-B-C-N 非晶陶瓷晶化过程的影响这两方面研究成果为主线, 系统介绍了亚稳 Si-B-C-N 系陶瓷材料高温晶化行为的主要研究进展情况。

1 不同压力条件下 Si-B-C-N 非晶陶瓷的高温晶化过程

非晶态固体长程无序, 内能并不处于最低状态, 故属于亚稳态。当温度足够高时, 非晶态组织必将释放能量, 自发地向具有长程有序结构、内能处于最低状态的晶态组织转变。晶化过程中微观组织结构的变化必然会导致材料性能发生变化, 直接关乎其在服役过程中的安全可靠。因此, 若探寻可以调控组织结构和性能的有效方法, 很有必要了解材料的晶化过程及机制。

以无机法制备的 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷为例, 其化学成分 (原子摩尔比 Si : BN : C = 2 : 1 : 3) 大致位于三相区 (图 1), 该非晶陶瓷完全晶化后转变而成的稳态陶瓷应该由 SiC、BN 和 C 构成。另一方面, 非晶固态物质的晶化过程与化学成分、热力学条件和动力学条件密切相关。对于特定成分的非晶固态物质, 在不同外界环境条件 (如温度、压力、气氛等) 下的晶化过程 (涉及晶化起始点、晶粒形核

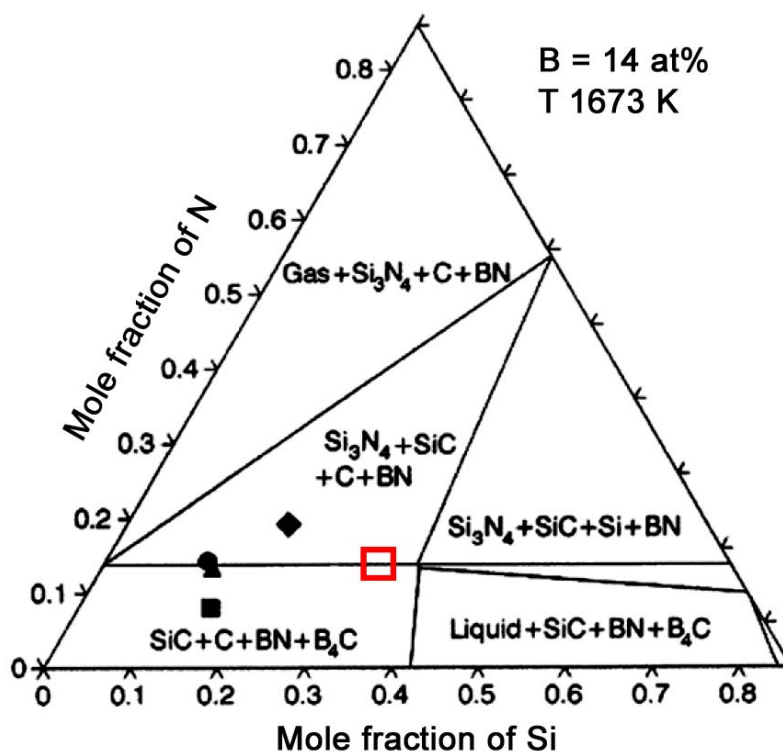


图 1 含 B 量为 14 at% 的 Si-B-C-N 陶瓷计算相图的等温 (1400°C) 截面, 本文中 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷的化学成分近似位于图中方框所示位置^[26]

Figure 1 Isothermal section at 1400°C of the Si-B-C-N (14 at% boron) phase diagram. The chemical composition of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ ceramic studied here approximately located in the zone marked by the box^[26]

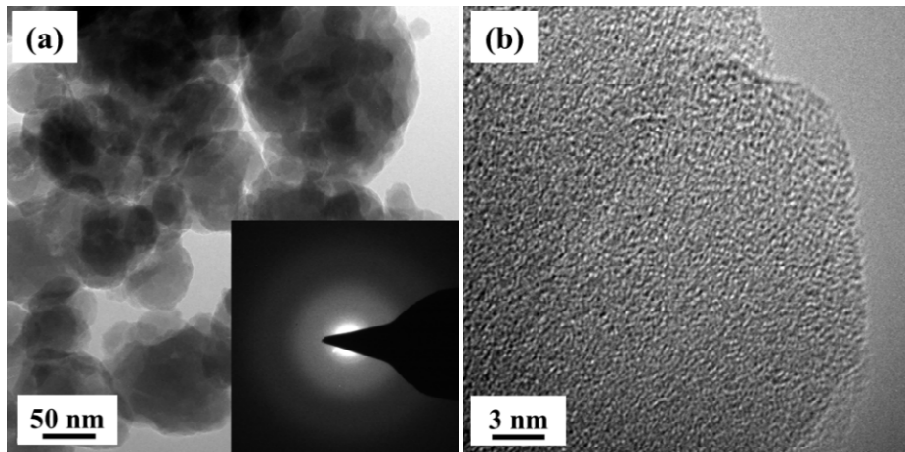


图 2 采用机械合金化技术制备的 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 粉体的 TEM 照片^[17,20]
 Figure 2 TEM images of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ powders prepared by mechanical alloying (MA) ^[17,20]
 (a) BF image and SAED pattern; (b) HRTEM image

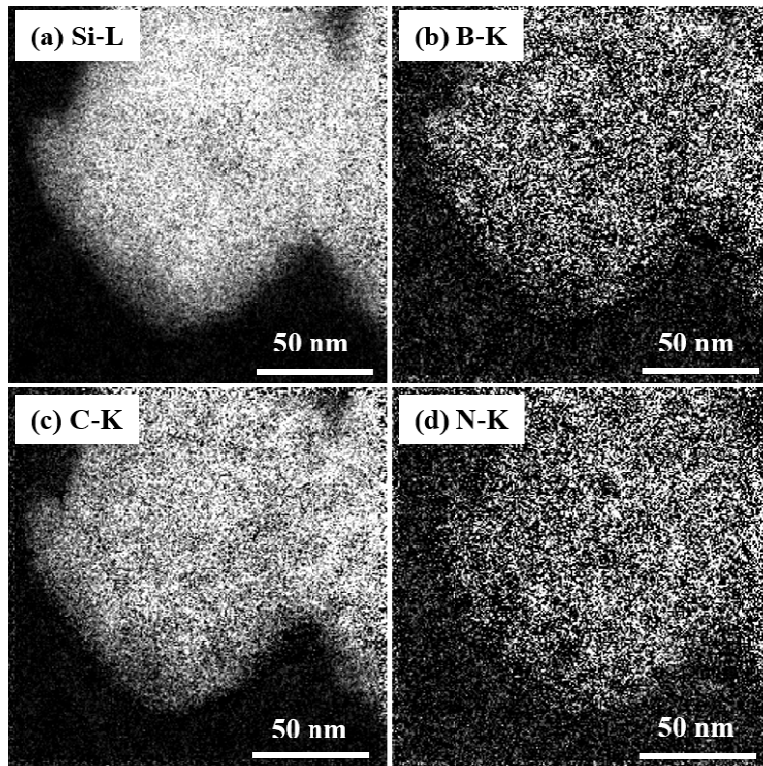


图 3 机械合金化 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶粉体的能量过滤透射电镜照片^[17,20]
 Figure 3 EFTEM images of amorphous $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ powders prepared by mechanical alloying^[17,20]

顺序、物相组成及形貌特征等) 也会有所不同。下文将以无机法制备的 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷粉末为例阐述外界环境条件对其晶化过程的影响。

1.1 常压高温条件下 Si-B-C-N 非晶陶瓷粉末的晶化

以无机粉末为原料, 通过机械合金化获得的 Si-B-C-N-X ($X = \text{Al, Zr, Ta, Hf}$) 系粉体含有 -C、B-N、B-N-C、C-C、C-N、Al-N、Zr-B 等化学键。机械合金化制备的 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 粉体具有良好的非晶态结构 (图 2), 各元素分布也非常均匀 (图 3)^[17,27,28]。

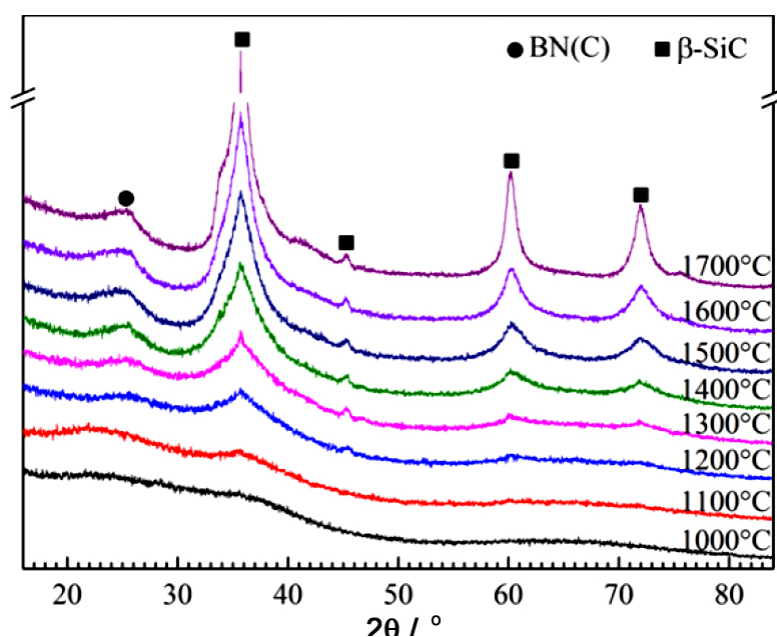


图 4 机械合金化 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷粉体经 $1000^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C} / 30 \text{ min} / 1 \text{ atm N}_2$ 处理后的 XRD 图谱^[29]
Figure 4 XRD patterns of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ powders upon heating at $1000^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C} / 30 \text{ min} / 1 \text{ atm N}_2$ ^[29]

在常压 Ar 气氛中对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 粉体加热并保温 30 min, 随温度从 1100°C 升至 1700°C , 粉体由完全结晶态逐渐转变为结晶态。结晶过程中 SiC 优先于 BN(C) 形核长大 (至少同时), 最终非晶粉体转变成由 SiC、BN(C) 和残余非晶组成的非晶/纳米晶复相粉体。XRD (图 4) 和 TEM (图 5) 分析结果表明, 在 $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 之间粉体仍具有完全的非晶态结构; 在 $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$, 少量晶核在非晶基体中形成, 但是由于晶核尺寸很小且发育不完全, 并不能确定其成分组成; 在 1500°C 可以观察到一些发育尚不完全的 SiC 晶粒 (尺寸小于 3 nm), 在其周围仍能发现许多成分不明的晶核以及完全非晶的区域; 当温度升高至 1600°C 才能观察到 BN(C) 晶粒, 其晶面发生扭曲, 发育并不完全; 在 1700°C , 粉体发生明显晶化, SiC 晶粒发育完全, 长大至 $5 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$; BN(C) 晶粒尺寸不一, 具有明显的湍层结构特征; SiC 与 BN(C) 相互间隔分布, 形成类似胶囊的结构; 在晶界仍能观察到一些原子团簇。

非晶 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 粉体的结晶过程使原子团簇的有序度逐渐升高, 从而导致原子周围的化学环境以及原子间的价键结构发生了明显变化。Si 原子与 C 原子以 SiC_4 四面体的结构形式存在, 结晶过程导致部分非晶 SiC_4 结构单元转变为接近 β - α -SiC 的结构形式。部分 B 原子可能与 N 原子以 BN_3 的结构形式 (近似于 h/t -BN) 存在, 部分 B 原子与 N 原子和 C 原子以 BN_2C 的结构形式存在, 而在高温条件下部分 B-N-C 结构单元分解为 BN 和 C 两个结构单元 (图 6)。

有机法制备 Si-B-C-N 非晶陶瓷粉末的热稳定性以及晶化后析出的物相种类取决于有机原料、化学成分、裂解工艺以及退火工艺等多种因素。如图 7 所示, 将有机 Si-B-C-N 系非晶陶瓷进行高温退火 ($1400^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C} / 3 \text{ h} / \text{N}_2$), 在不高于 1700°C 时材料几乎不结晶; 当温度升高至 $1700^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 时, 材料中的非晶组织结构逐渐晶化并形成主要由 SiC 和 Si_3N_4 晶相以及少量的非晶态或者结晶度不高的 BN(C) 相构成的纳米晶复相陶瓷; 当温度高于 2000°C 时, Si_3N_4 晶相会逐渐分解为 Si 和 N_2 , BN(C) 相的结晶度逐渐升高, 从而材料演变为主要由 SiC 和 BN(C) 晶相构成的纳米晶复相陶瓷。如图 8 所示, 在同一温度条件下对 $\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{4.3}\text{N}_{2.0}$ 陶瓷进行退火, 随着退火时间的延长, 物相的结晶度逐渐升高, 相应含量也会逐渐增加, 进而使材料的整体结晶度逐渐升高。

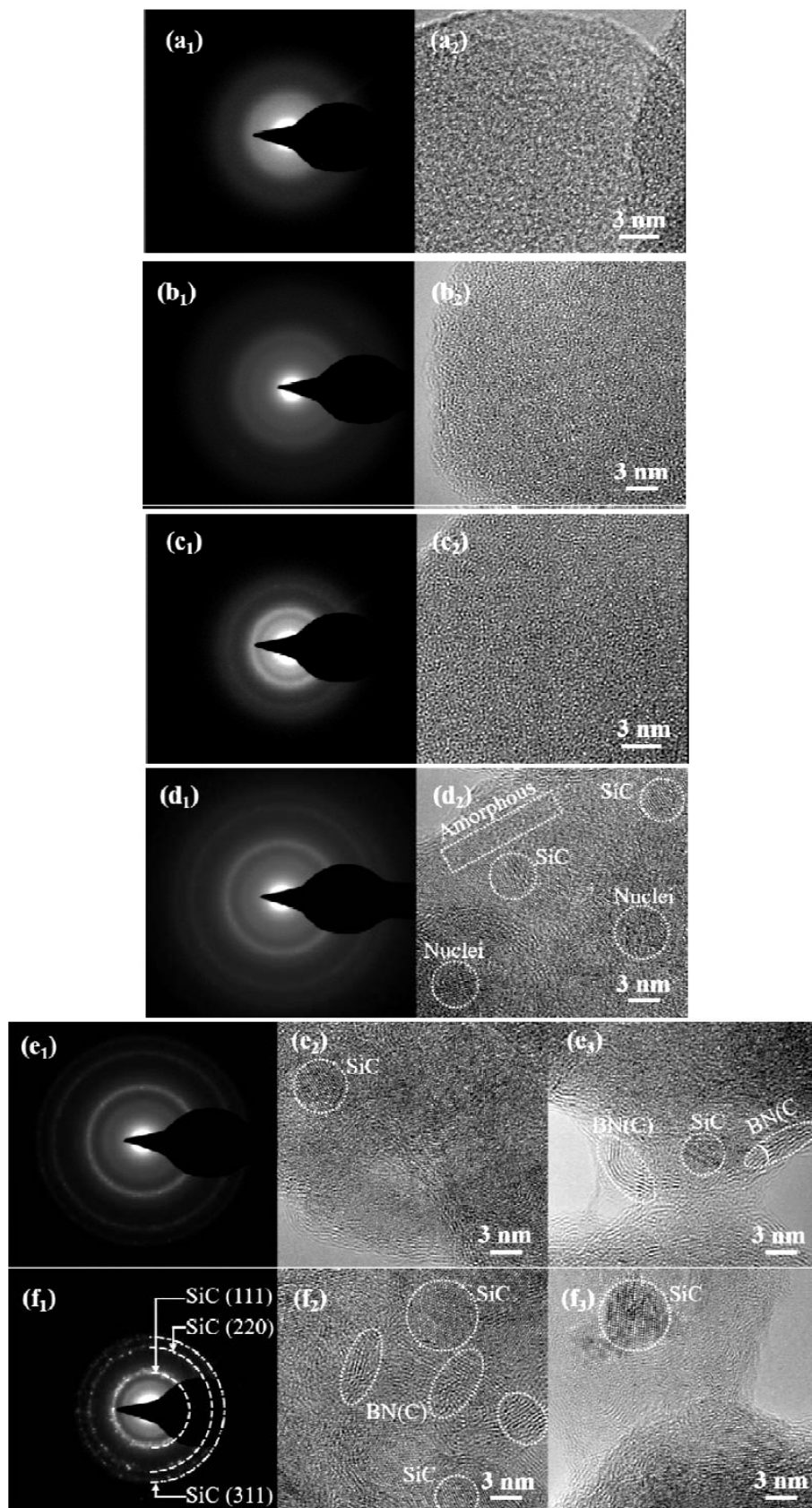


图 5 机械合金化 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷粉体经高温 ($1000^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C} / 30 \text{ min} / 1 \text{ atm N}_2$) 处理后的 TEM 照片^[29]
 Figure 5 SAED patterns and HRTEM images of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ powders upon heating at (a) 1200°C , (b) 1300°C ,
 (c) 1400°C , (d) 1500°C , (e) 1600°C , and (f) 1700°C for 30 min at 1 atm N_2 ^[29]

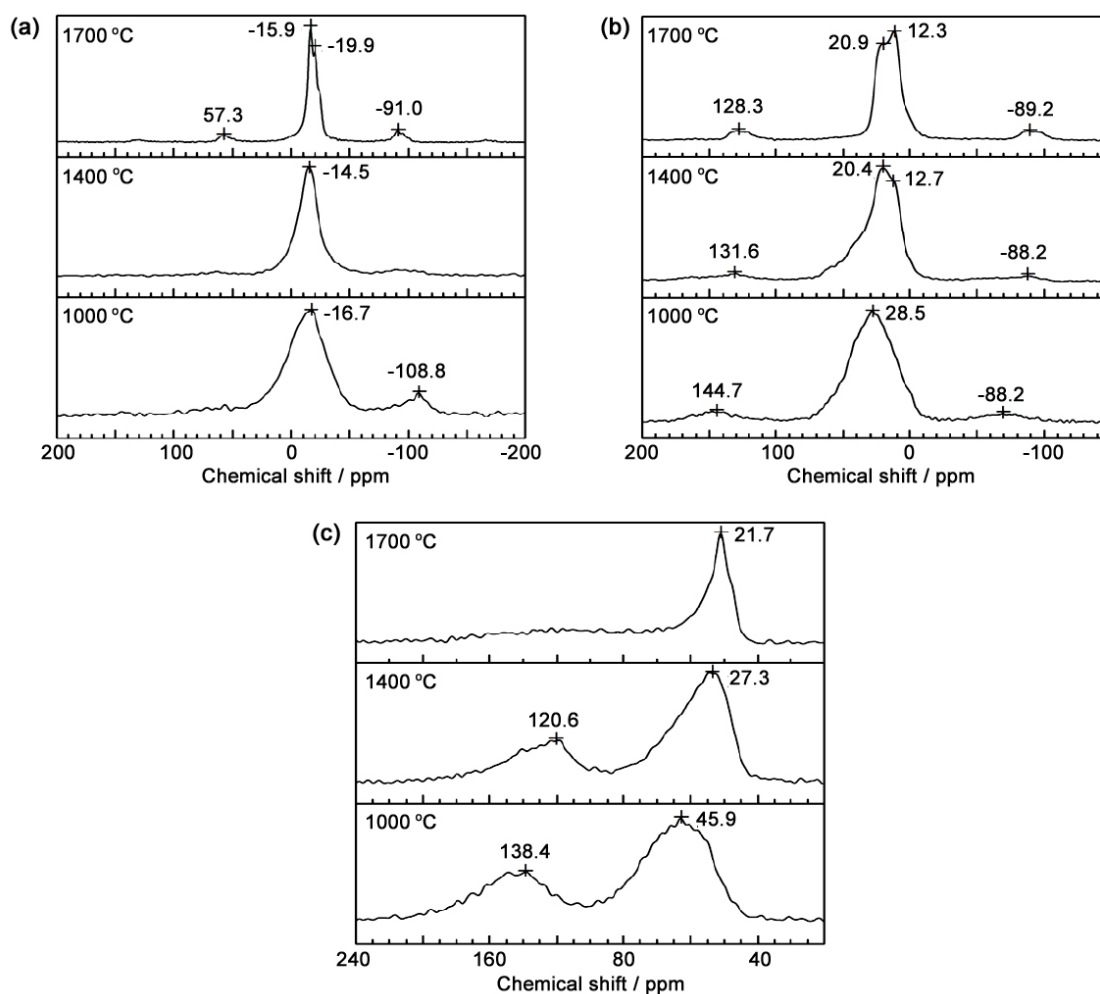


图 6 机械合金化 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷粉体经 $1100^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C} / 30 \text{ min} / 1 \text{ atm N}_2$ 处理后的 NMR 图谱^[29]
 Figure 6 (a) ^{29}Si , (b) ^{11}B , and (c) ^{13}C NMR spectra of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ powders upon heating at 1000°C , 1400°C , and $1700^\circ\text{C} / 30 \text{ min} / 1 \text{ atm N}_2$, respectively^[29]

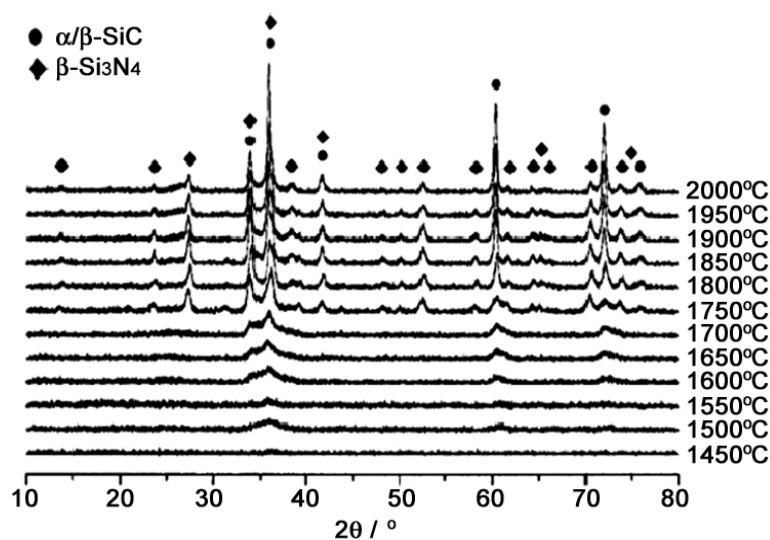


图 7 Si-B-C-N 陶瓷在 $1400^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 氮气中裂解 3 h 后的 XRD 图谱^[6]
 Figure 7 XRD patterns of the polymer-derived Si-B-C-N ceramics after annealing at $1400^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ for 3 h in N_2

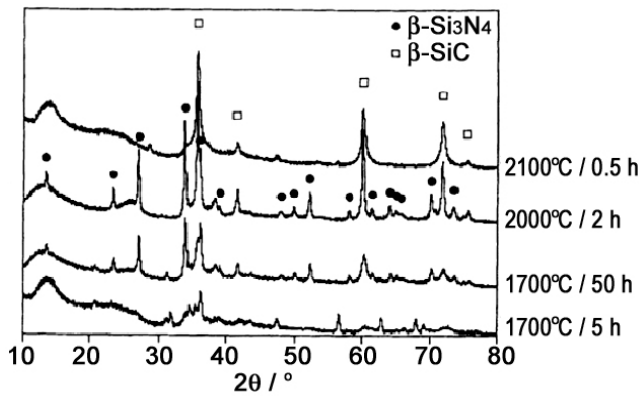


图 8 $\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{4.3}\text{N}_{2.0}$ 陶瓷在 1700°C ~ 2100°C 氩气中退火后的 XRD 图谱^[6]
 Figure 8 XRD patterns of $\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{4.3}\text{N}_{2.0}$ after annealing at 1700°C ~ 2100°C in Ar^[9]

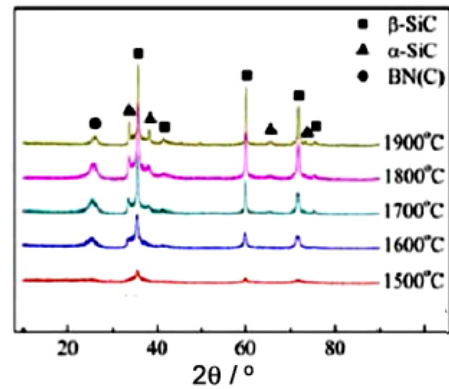


图 9 热压烧结 (1500°C ~ 1900°C / 80 MPa N_2) $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 块体陶瓷的 XRD 图谱
 Figure 8 XRD patterns of hot pressed (1500°C ~ 1900°C / 80 MPa N_2) $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ monoliths^[30,31]

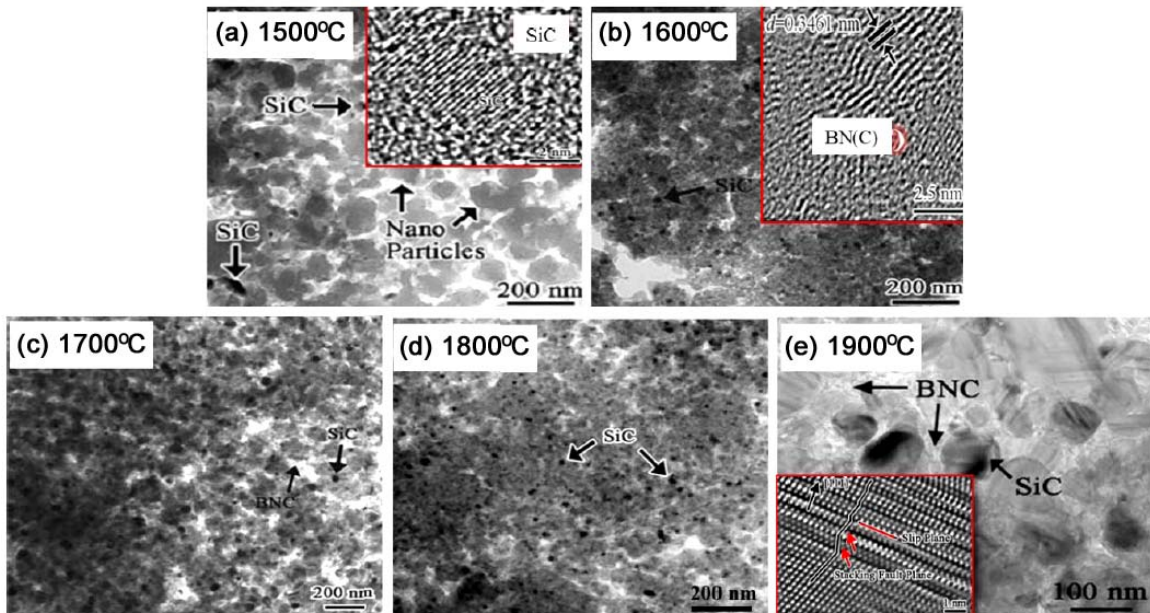


图 10 热压烧结 (1500°C ~ 1900°C / 80 MPa N_2) $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 块体陶瓷的 TEM 明场像^[30,31]。图 (a) 右上角插图为 $\beta\text{-SiC}$ 区域的傅立叶变换像; (b) 中右上角插图为 BN(C) 区域的高分辨像; (e) 中左下角插图为含有堆垛层错的 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒的高分辨像以及选区电子衍射花样

Figure 10 TEM BF images of hot pressed (1500°C ~ 1900°C / 80 MPa N_2) $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ monoliths^[30,31]. The top-right inset in figure (a) is FFT image of $\beta\text{-SiC}$; The top-right inset in figure (b) is HRTEM image of BN(C); The bottom-left inset in figure (e) is HRTM image and SAED pattern of $\beta\text{-SiC}$ with stacking faults

有机法制备 Si-B-C-N 非晶陶瓷粉末的热稳定性相对较高, 在 1700°C 或者更高温度仍能保持原有的非晶态组织结构^[10-13]。相比而言, 无机法制备的 Si-B-C-N 非晶粉体保持非晶态的能力较低, 在 1400°C / 1 atm Ar 条件下就会发生明显晶化^[29]。这可能是因为机械化学反应与有机化学反应存在本质区别: 基于机械化学反应制备的 Si-B-C-N 非晶陶瓷粉末中原子价键结合能力弱于通过有机化学反应生成的原子价键结合力, 甚至前者原子表面还存在一些悬键, 这都不利于材料的高温稳定性。

1.2 热压烧结过程中 Si-B-C-N 非晶陶瓷的晶化

如图 9 和图 10 所示, 对 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷粉体在 1900°C / 80 MPa / 1 atm N_2 条件下进行热压烧

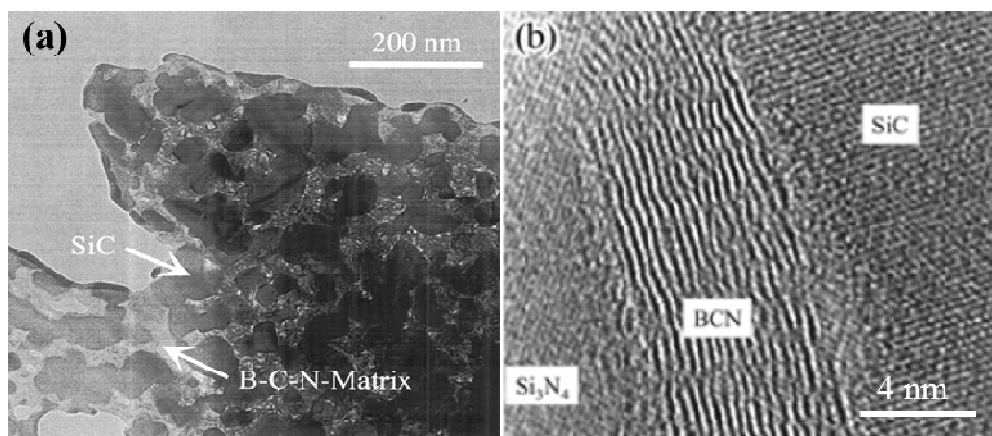


图 11 有机法制备的 Si-B-C-N 陶瓷经高温处理后材料的 TEM 照片^[34]
Figure 11 TEM images of as-heat-treated Si-B-C-N ceramics developed by organic route^[34].
(a) BF image; (b) HRTEM image

结, 可得到由 SiC 和 *t*-BN(C) 晶粒以及少量非晶聚集区构成的致密块体陶瓷。其中 SiC 以 β 晶型为主, 部分晶体中存在堆积层错、孪晶等缺陷; *t*-BN(C) 晶粒尺寸约几十纳米, 无固定形状, 具有湍层(Turbostratic) 结构特征, 由不均匀分布的 *t*-BN、*t*-C 以及 B 原子掺杂的 *t*-C 构成; *t*-BN(C) 与 SiC 之间的晶界区域不存在低熔点玻璃相; *t*-BN(C) 均匀分布在 SiC 周围, 形成类胶囊结构^[30,31]。无机法制备的 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 块体陶瓷组织结构与有机先驱体裂解并经高温处理后得到的材料相近^[17,20], 不同的是由于组织结构受先驱体成分、种类和裂解工艺等影响^[32–34], 采用有机法得到的某些材料 (N 或 Si 含量较高, 退火温度又不足以使 Si_3N_4 分解时) 还含有 β - Si_3N_4 相 (图 11)。该系陶瓷特有的“胶囊”结构有效阻碍了原子扩散以及晶粒生长, 有利于组织结构的高温稳定性和高温性能^[6,26]。

$\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷在热压烧结 (80 MPa / 1 atm N_2) 过程中, 1500°C 以下很难观察到晶粒析出, 表现出优良的非晶稳定性; β -SiC 于 1500°C 开始析出, 其尺寸为 1 nm ~ 3 nm, 而 BN(C) 仍保持非晶态 [图 9 及图 10 (a)]。随温度升高, β -SiC 结晶度升高, 在 1800°C 以下, 晶粒大致呈线性增长, 高于 1800°C 时, 增长较快 (图 12)。相对于 β -SiC 而言, BN(C) 的形核与生长速度都较慢, *t*-BN(C) 于 1600°C 开始析出; 随温度升高, BN(C) 尺寸不断增大, 但结晶度无明显变化。 α -SiC 于 1700°C 开始析出, 此时结晶相由 β -SiC、 α -SiC 和 *t*-BN(C) 构成; 在 1900°C 非晶组织基本完全晶化, β -SiC 与 *t*-BN(C) 晶粒尺寸增长至 100 nm, α -SiC 含量也有所增加; 部分 β -SiC 晶体中存在堆垛层错等缺陷; *t*-BN(C) 结晶度不高, 无固定形状, 仍保持湍层结构, 且存在原子排列缺陷 (图 9 及图 10)。

对陶瓷中 β -SiC 晶粒平均尺寸与烧结温度之间的关系曲线进行拟合计算表明^[35], $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶粉末若在 1485°C / 80 MPa / 30 min / 1 atm N_2 条件下进行热压烧结, 很可能获得完全非晶态的组织结构 (图 12)。

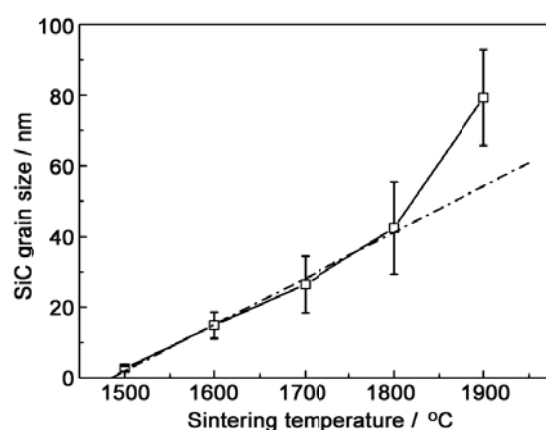


图 12 热压烧结 (1500°C ~ 1900°C / 80 MPa N_2) $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 块体陶瓷中 β -SiC 晶粒平均尺寸随烧结温度的变化关系及部分数据的直线拟合结果^[35]
Figure 12 The variation of average size of β -SiC crystal as a function of sintering temperature for hot pressed $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ monoliths and the linearly fitted result^[35]

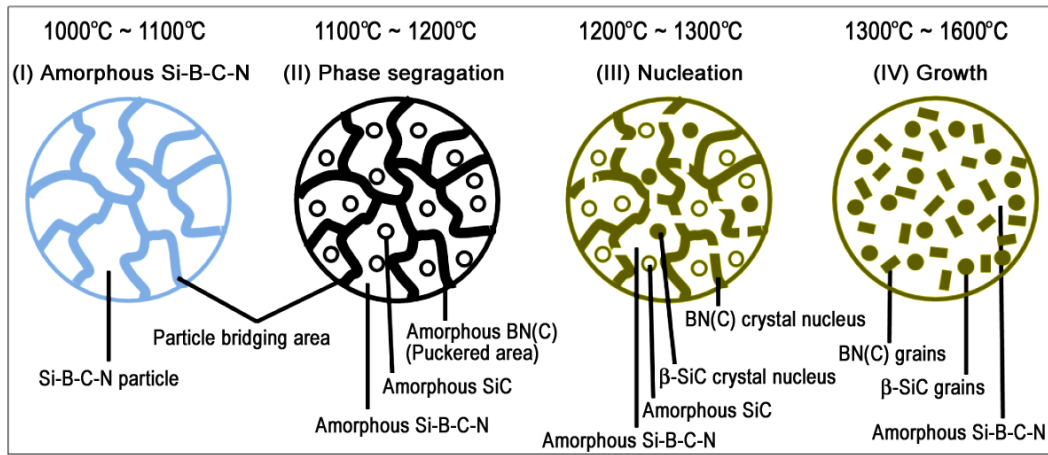


图 13 无机法制备 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷在高温高压 ($1000^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C} / 5 \text{ GPa} / 30 \text{ min}$) 条件下晶化过程示意图^[36]
 Figure 13 Schematic of the microstructural development of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ monoliths during crystallization process at $1000^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C} / 5 \text{ GPa} / 30 \text{ min}$ ^[36]

1.3 高压烧结过程中 Si-B-C-N 非晶陶瓷的晶化

高压烧结 ($5 \text{ GPa} / 30 \text{ min}$) 过程中 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 块体陶瓷在低于 1100°C 条件下保持非晶态组织, 各原子无序排列, 其中部分 Si 原子与 C 原子以 SiC_4 四面体 ($\beta/\alpha\text{-SiC}$) 的结构形式存在, B 原子以 BN_3 ($h/t\text{-BN}$) 和 BN_2C 的结构形式存在^[20]。如图 13 所示, 随着温度的升高 ($1100^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$), 非晶陶瓷依次历经分相 ($1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$)、晶粒形核 ($1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$) 以及晶粒长大 ($> 1300^\circ\text{C}$) 三个阶段, 逐渐发生晶化。

如图 14 ~ 图 16 所示, $5 \text{ GPa} / 30 \text{ min}$ 条件下, 高于 1100°C 时 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷局部区域开始分化成 SiC 和 BN(C) 两种非晶相, 标志着形核阶段即将开始; 高于 1200°C 时 BN(C) 晶核优先在陶瓷颗粒桥接处形成, 而 $\beta\text{-SiC}$ 晶核在陶瓷颗粒内部形成, 而后在高温条件下继续长大; 在 1600°C 陶瓷进一步晶化导致 $\alpha\text{-SiC}_4$ 单元含量有所增加, B-N-C 结构单元分解为 BN 和 C 两种结构单元, 转变为由 $\beta\text{-SiC}$ 、BN(C) 和残余非晶构成的非晶/纳米晶复相陶瓷, 其中两种晶粒的尺寸均为 $10 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$ ^[36]。

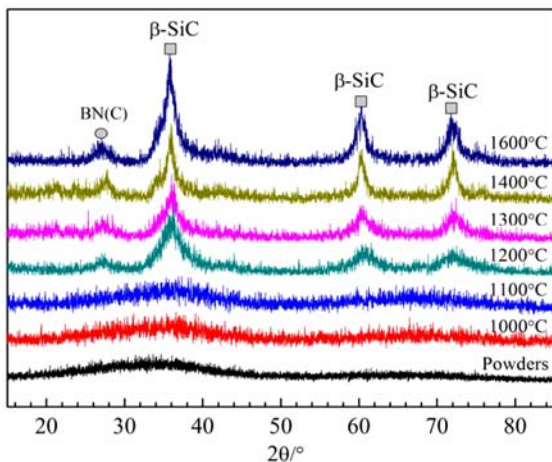


图 14 机械合金化 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 粉体以及高压烧结 ($1000^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C} / 5 \text{ GPa} / 30 \text{ min}$) 块体陶瓷的 XRD 图谱^[36]

Figure 14 XRD patterns of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ powders and ceramic monoliths sintered at $1000^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C} / 5 \text{ GPa} / 30 \text{ min}$ ^[36]

(1) $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷在 $\leq 1100^\circ\text{C} / 5 \text{ GPa}$ 条件下保持非晶态: 在 $1000^\circ\text{C} / 5 \text{ GPa}$ 条件下, $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 块体陶瓷具有良好的非晶组织结构, 仅发生了轻微元素偏聚。在 1100°C , 原子排列仍具有长程无序的结构特征, 仅在局部“褶皱”区域存在极少量的原子团簇趋于有序排列 [后证实褶皱区域富集 BN(C), 非褶皱区域富集 SiC]。因此, 可以认为 $1100^\circ\text{C} / 5 \text{ GPa}$ 烧结的 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 陶瓷材料仍能保持近乎完全的非晶结构。

(2) $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷在 $1100^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C} / 5 \text{ GPa}$ 条件下发生分相: 当温度升高到 1150°C 时, 材料大部分区域仍具有长程无序的结构特征,

局部存在趋于有序排列的原子团簇。在 1200°C，材料的结晶度非常低，仍保持接近非晶态的结构，但可以明显观察到材料内部尤其是“褶皱”区域几个纳米尺寸原子团簇的出现。这些原子团簇中原子排列并没有完全有序化，应该是发育非常不完全的 BN(C) 或者 β -SiC 晶核。这些结果表明，此时 $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ 非晶陶瓷局部区域已经开始分化成 SiC 非晶相和 BN(C) 非晶相，标志着形核阶段即将开始。

(3) 在 1200°C ~ 1300°C / 5 GPa 条件下晶粒形核：当温度升高到 1250°C，“褶皱”区域变得模糊，可以观察到明显的纳米晶核，仍存在完全非晶态的区域。其中 BN(C) 晶核呈带状分布，晶面发生严重扭曲，SiC 晶核分布在 BN(C) 晶核附近，发育很不完全，晶面尚不清晰。在 1300°C，可清楚观察到 SiC 和 BN(C) 的晶面，但此时晶核发育尚不完全，仍存在很多错乱分布的原子；其中 SiC 晶核尺寸约为 5 nm，BN(C) 晶核的带状分布特征不如之前明显。这说明当温度高于 1250°C 时，材料中新晶核不断形成的同时，晶核也在生长，但是在初期阶段晶粒形核占主导。

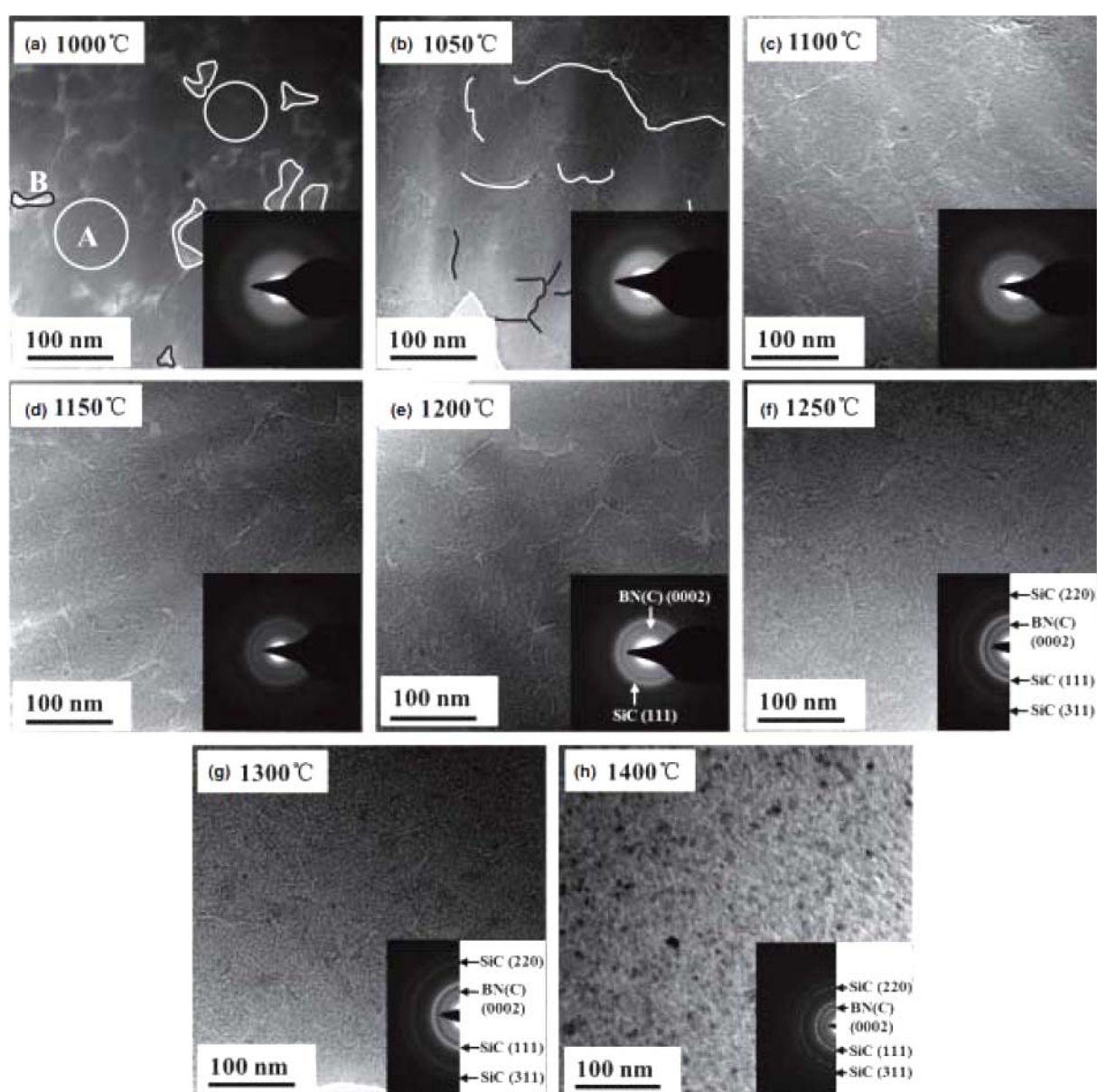


图 15 高压烧结 (1000°C ~ 1600°C / 5 GPa / 30 min) 块体陶瓷的 TEM 照片^[36]
Figure 15 TEM BF images and SAED patterns (bottom-right insets) of $\text{Si}_2\text{BC}_3\text{N}$ monoliths sintered at 1000°C ~ 1400°C / 5 GPa / 30 min^[36]

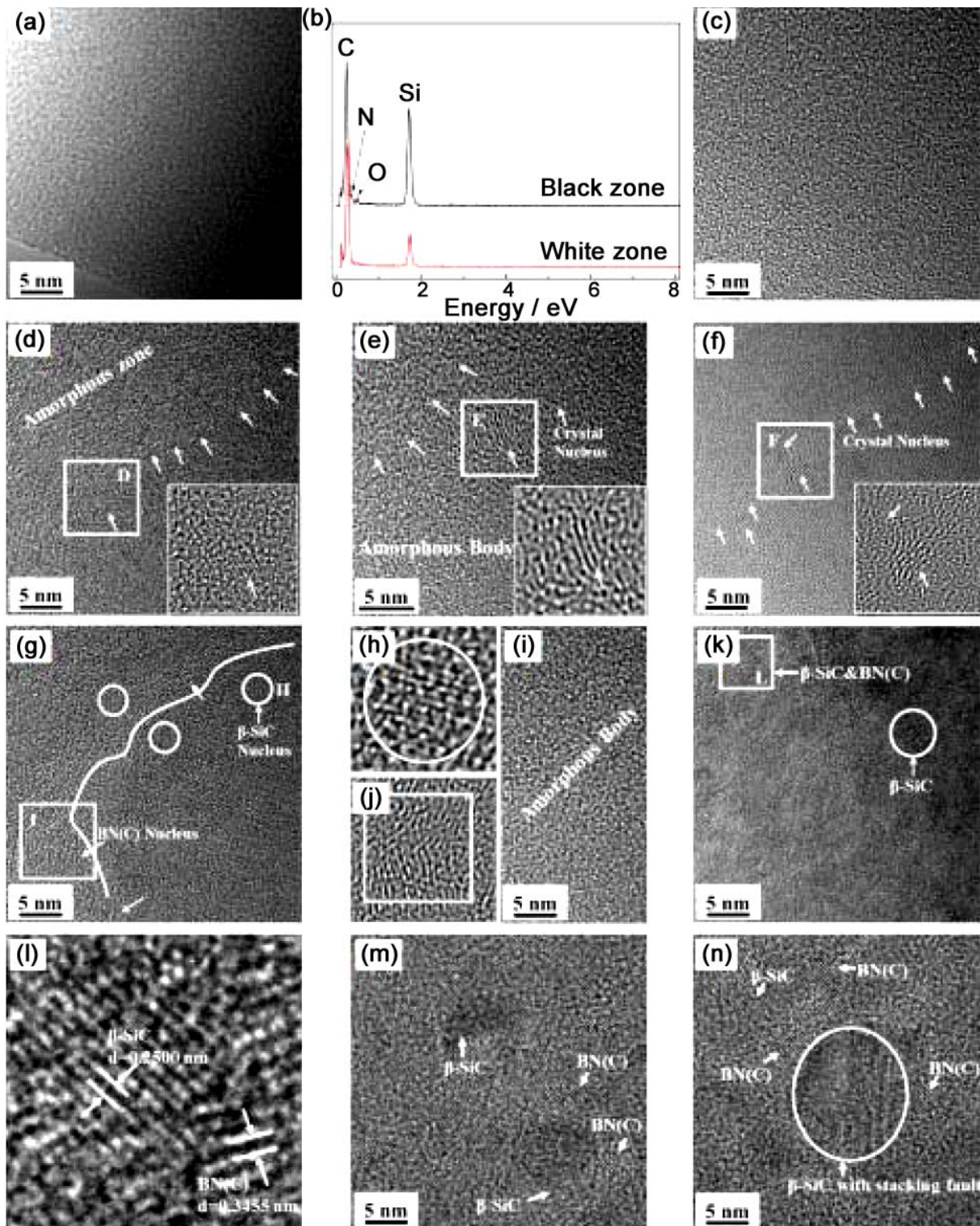


图 16 高压烧结 ($1000^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C} / 5 \text{ GPa} / 30 \text{ min}$) 块体陶瓷的 HRTEM 照片^[36]

Figure 16 A combination of HRTEM images of Si-B-C-N monoliths (high-pressure sintered at $1000^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C} / 5 \text{ GPa} / 30 \text{ min}$) showing the microstructural evolution during the nucleation process^[36]: (a) HRTEM image for the ceramic sintered at 1000°C ; (b) EDX spectrum for marked dark zone (A) and bright zone (B) in Figure 15(a); (c) HRTEM images for ceramics sintered at 1050°C ; (d) 1100°C (bottom-right inset is an IFFT image for marked area 'D', white arrows show atom agglomeration); (e) 1150°C (bottom-right inset is IFFT image for marked area 'E', white arrows show crystal nucleus); (f) 1200°C , (g) and (j) 1250°C , (k) 1300°C , and (m) and (n) 1400°C ; IFFT images for marked area (h) 'H' and (i) 'I' in (g), and (l) 'I' in (k).

(4) **晶粒长大阶段:** 当温度升高到 1400°C, 褶皱结构消失, 可观察到发育良好的 SiC 和 BN(C) 晶粒, 尺寸在 5 nm ~ 10 nm。此外, 部分 SiC 晶粒中存在堆垛层错, SiC 和 BN(C) 晶粒周围尚存在排列无序的原子团簇。在 1600°C, 非晶材料基体中析出大量发育比较完全的 SiC 和 BN(C) 晶粒, 尺寸在 10 nm ~ 30 nm, 类胶囊结构特征也十分明显; 其中堆垛层错和孪晶在某些 SiC 晶粒中形成, BN(C) 晶粒具有典型的类似于湍层石墨或者氮化硼的湍层结构, 两种晶粒边界区域部分原子团簇排列错乱甚至存在非晶的结构, 表明此时材料结晶并不完全。

2 无机法制备 Si-B-C-N 非晶陶瓷的晶化机制

2.1 常压条件下晶化热力学分析

为更好地解释无机法制备 Si-B-C-N 材料体系的晶化机制, 针对该体系进行热力学计算预测了晶化过程中原子偏聚行为, 即材料发生晶化后最可能形成的稳定相。计算结果 (图 17) 表明 Si-B-C-N 非晶陶瓷材料发生晶化后最容易析出的稳定物相为 SiC, 其次有可能的依次是 SiB₆、SiB₃ 和 B₄C。需要指出的是, 由于 FactSage Thermochemical 软件中的 Reaction-Web 模块数据库欠缺, 不能够针对某些物相 (如 BN、BCN、Si₃N₄) 进行相关计算^[37]。

根据在氩气气氛保护/不同升温速率条件下无机法制备 Si₂BC₃N 非晶粉体的 DTA 曲线得到的 $\ln(u/T_c^2)$ 与 $1/T_c$ 之间的线性关系进行拟合可以得到 Si₂BC₃N 非晶陶瓷粉体的析晶活化能为 215.3 kJ/mol。需要指出的是, 由于高压能够促进非晶材料的晶化, 降低结晶的起始温度点, 因此理论上高压烧结 Si-B-C-N 非晶块体陶瓷的析晶活化能要比机械合金化非晶陶瓷粉体的低一些^[37]。

2.2 高压条件下晶化热力学分析

第一性原理量子力学计算结果 (图 18) 表明, 高压 (> 1 GPa) 作用下 BN 和石墨的焓差总是低于 SiC 的焓差; 随着压力升高, 三者的焓差逐渐增大, 而且 BN 和石墨的焓差变化幅度明显小于 SiC 的焓差变化幅度。这说明在相同条件下, BN 和石墨比 SiC 更稳定, 更容易在 Si-B-C-N 非晶基体中析出。Si-B-C-N 材料体系发生晶化后析出的湍层 BN(C) 相由分布不均匀的湍层氮化硼、湍层碳以及 B 原子固溶的湍层碳和 C 原子固溶的湍层氮化硼等原子层构成^[17]。由此推断, 湍层 BN(C) 相的

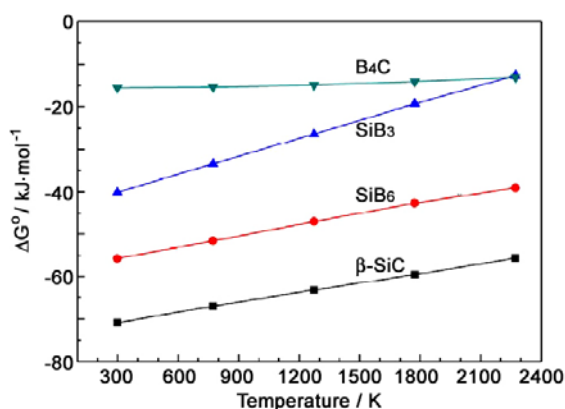


图 17 Si-B-C-N 非晶陶瓷晶化过程中元素之间最可能发生反应的吉布斯自由能变化^[37]

Figure 17 Standard Gibbs free energy changes of possible reactions during crystallization of amorphous Si-B-C-N ceramics^[37]

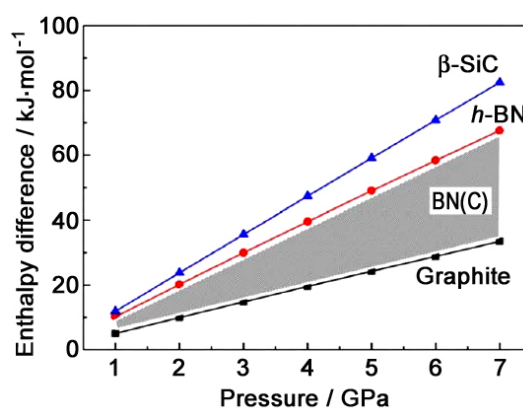


图 18 三种物相 (β -SiC, h -BN, 石墨) 在不同压力下的焓差变化^[29,36,37]

Figure 18 Enthalpies for β -SiC, h -BN and graphite as a function of pressure

焓差范围在 BN (上限) 和石墨 (下限) 的焓差变化线之间。因此, 高压 (> 1 GPa) 作用下 BN(C) 相比 SiC 更容易在 Si-B-C-N 非晶基体中析出或者说前者优先于后者析出^[37]。这与 1.3 节所述无机法制备的 Si₂BC₃N 陶瓷在高压条件下的晶化过程相一致。

当压力降至 MPa 级直至大气压时, *c*-Si、*h*-BN 以及石墨三种晶体的焓差大小顺序与 GPa 级时的情况并不相同。估算结果表明, 当 $0.1 \text{ MPa} \leq P < 36.5 \text{ MPa}$ 时, SiC 的焓差总是低于 BN 和石墨的焓差, 这说明此时 SiC 具有比 BN 和石墨更稳定一些, 更容易在 Si-B-C-N 非晶基体中析出。据此可以推断若将 Si-B-C-N 陶瓷非晶粉末在大气压/惰性气氛 (N₂ 或 Ar) 条件下加热, 粉末晶化过程中 β -SiC 应该优先于 BN(C) 形核并长大^[37]。这与 1.1 节所述无机法制备的 Si₂BC₃N 陶瓷粉末在常压条件下的晶化过程相一致。

当 $P = 80 \text{ MPa}$ 时, 石墨的焓差 $<$ SiC 的焓差 $<$ BN 的焓差, 这说明 Si-B-C-N 陶瓷非晶粉末在热压烧结 (比如 $< 2000^\circ\text{C} / 80 \text{ MPa}$) 过程中, 晶体析出顺序为石墨 \rightarrow SiC \rightarrow BN。而 1.2 节所述表明无机法制备的 Si₂BC₃N 陶瓷粉末在 $1500^\circ\text{C} \sim 1900^\circ\text{C} / 80 \text{ MPa} / 30 \text{ min} / 1 \text{ atm N}_2$ 条件下 β -SiC 最先在非晶基体中形核并长大^[35]。可能的解释如下: (1) Si-B-C-N 体系中石墨晶体的晶面发生扭转弯曲, 形成湍层结构。畸变的结晶导致本应产生的衍射转变成程度不同的弥散散射, 晶化之初极低的结晶度也导致衍射峰强度极弱且宽化, 从而消失在背底之中。(2) 石墨与 SiC 的形核起始温度相差不足够大, 在石墨晶核发育好之前, β -SiC 开始形核, 且形核后原子排列比较规则, 具有较强的衍射能力。因此在 Si-B-C-N 非晶陶瓷晶化之初, XRD 花样中 SiC 的衍射峰比较明显, 但很难显现石墨的衍射峰, 同时 TEM 照片中很难观察到发育不完全的石墨晶核^[37]。

3 化学成分对 Si-B-C-N 非晶陶瓷晶化过程的影响

除了上述外界环境条件 (温度、压力、气氛等), 化学成分 (元素种类及相对含量) 对 Si-B-C-N 系陶瓷材料的晶化过程也有明显影响。

对于无机法制备 Si-B-C-N 陶瓷而言, 随着 Si:C 或者二者含量的增大, 陶瓷中析出的 β -SiC 晶粒稍微有所增加, 但是 SiC 和 BN(C) 相亚微米尺度上的组织结构几乎没有区别, 这说明增加 Si:C 或者二者含量会促进 β -SiC 晶粒的长大, 降低了材料的热稳定性。此外, 材料的力学性能、热导率和热扩散系数也随着 Si:C 或者二者含量的增大呈现升高的趋势^[9,38]。

对于有机法制备的 Si-B-C-N 陶瓷材料而言, 高 Si:C 比、高 N:(Si + B + C) 比以及 B 的引入有助于得到具有优异高温热稳性能 (包括抗氧化性能) 的绝缘性结构陶瓷材料; 反之, 有利于得到具有适度高温热稳定性能的导体或者半导体功能材料^[37]。但是, 在某些方面仍存在分歧, 比如在 B 含量对 Si-B-C-N 陶瓷晶化行为的影响方面存在对立的研究结果。

Mera 等人^[39]发现 B 的引入促进了 SiC 析晶, 与 Bill 等人^[40,41]热力学模拟和动力学计算的结果一致。Bill 和 Tavakoli 等人^[42-44]研究表明 Si-B-C-N 非晶陶瓷晶化过程中 SiC 相和 Si₃N₄ 相分别于 1300°C 和 $1800^\circ\text{C} \sim 1900^\circ\text{C}$ 先后析出, B 元素含量 (低于 10 at%) 的增加促进了 SiC 相的析出而抑制了 Si₃N₄ 相的析出。此外, 在 B 元素含量不高于 6 at% 条件下, 材料加热到 1600°C 以上, 同时析出 β -Si₃N₄ 和 α -Si₃N₄, 而在同样条件下, B 元素含量为 8 at% \sim 10 at% 时, 析出的 Si₃N₄ 晶相仅有 β 晶型^[44]。

但是大部分研究结果表明, B 的引入会抑制 SiC 相的析出和长大。Aldinger 等人^[45]发现 Si_{3.0}B_{1.1}C_{5.3}N_{3.0} 非晶陶瓷的非晶态组织结构可以保持到 1300°C ; 而当温度升高到 1350°C 后, 尺寸约为 $2 \text{ nm} \sim 5 \text{ nm}$ 的 α -Si₃N₄ 晶粒开始非晶基体中开始形核析出; 在 1400°C , 相同尺寸的 β -SiC 晶粒也会非晶基体中开始形核析出。作者认为, 温度不高于 1300°C 时, 非晶基体中 C 原子发生偏聚并以湍层状的非晶 C 原子簇析出, 非晶 C 的析出导致周围富集 Si-N 或者 Si-C 区域内的原子发生重

排, 随着温度的继续升高, α - Si_3N_4 和 β - SiC 晶粒会相继形核、析出并长大。

Muller 和 Delverdier 等人^[46-48]发现, 对于 Si:C:N 大致相等的 Si-B-C-N 陶瓷, B 含量在 3 wt% ~ 16 wt% 范围内时可以有效提高 Si-B-C-N 陶瓷材料的高温稳定性; 如果 B:N 低于 0.22, 则不利于材料的热稳定性; 增加 B 含量可以抑制 SiC 和 Si_3N_4 的晶化以及 Si_3N_4 的分解。

Yu 等人^[49]发现 B 的引入显著提高了 Si-B-C-N 陶瓷材料在 1600°C ~ 1800°C 温度条件下的热稳定性, 并抑制了 SiC 的晶粒的长大和 Si_3N_4 的分解。Riedel 等人^[14,26,39]的研究表明 B 或者 C 含量的提高可以抑制 Si_3N_4 的分解, 提高了 Si-B-C-N 陶瓷的热稳定性, 这主要与材料的晶化动力学 (而不是热力学) 有关。此外, 陶瓷中非晶态的三维空间网络结构极其紊乱无序, 增加了 Si_3N_4 析晶活化能以及 Si_3N_4 与 C 发生反应所需要的反应激活能, 也有助于材料热稳定性的提高。

Matsunaga 等人^[50,51]进行的分子动力学模拟分析表明, B 含量的增加会导致 N 和 C 原子的自扩散系数降低, 同时 C 含量的增加会导致 Si 原子的自扩散系数降低, 这都有利于提高 Si-B-C-N 陶瓷组织结构的稳定性。Schmidt 等人^[52]的研究也表明, 从室温到 1800°C, Si 原子在 Si-B-C-N 材料中的自扩散系数比在 Si-C-N 系材料中的自扩散系数小一个数量级, 空位扩散在扩散过程中占主导地位, 与 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 复合陶瓷中原子的扩散机制很相似。

4 总结与展望

Si-B-C-N 系陶瓷及陶瓷基复合材料发展至今已历经 20 余年, 但是作为一种新型高温结构陶瓷, 从材料制备到微观组织结构和性能研究仍存在一些关键的基础性科学问题有待深入研究, 从实验室到工程应用还有很长的路要走。

就 Si-B-C-N 系陶瓷的高温晶化行为研究而言, 今后可能的研究重点包括 (但不限于): (1) 化学成分 (元素种类及配比) 对该系非晶陶瓷晶化行为的影响规律及机制, 尤其是无机法方面的数据仍有待丰富和完善; (2) 非惰性气氛 (比如不同湿度的氧化环境) 条件下 Si-B-C-N 非晶陶瓷的晶化行为, 尤其是晶化与氧化之间的耦合作用有待深入探究; (3) 晶化行为对该系陶瓷的使用性能 (力学性能、热物理学性能以及高温性能等) 的影响仍需研究。以上基础性科学问题的探索不但有助于指导研发可在特定工况条件下服役的 Si-B-C-N 系陶瓷及陶瓷基复合材料结构件, 进一步推进该系陶瓷的工程应用进程, 同时也能为进一步研发其它体系的新型多功能防热和耐高温陶瓷提供理论指导乃至技术支撑。

参考文献

- [1] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料: 原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001.
- [2] 徐强, 张幸红, 韩杰才. 先进高温材料的研究现状和展望[J]. 固体火箭技术, 2002, 25 (3): 51-55.
- [3] UPADHYA K, YANG JM, HOFFMAN W. Advanced materials for ultrahigh temperature structural applications above 2000°C [R]. AFRL-PR-ED-TP-1998-007. USA, Edwards: Air Force Research Laboratory, 1997.
- [4] ZHANG N, LIANG B, ZHOU YH, et al. Rheological properties of SiC suspensions with a compound surface modification using ethyl orthosilicate and ethylene glycol [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2013, 34 (12): 1742-1749.
- [5] ERVIN JRG. Oxidation behavior of silicon carbide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1958, 41 (9): 347-352.
- [6] WEINMANN M, SCHUHMACHER J, KUMMER H, et al. Synthesis and thermal behavior of novel Si-B-C-N ceramic precursors [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12 (3): 623-632.

- [7] 林仕伟, 司文捷, 彭志坚, 等. 有机硅聚合物制备的陶瓷材料高温结晶与氧化机理研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2002, (4): 12-17.
- [8] 彭志坚, 司文捷, 林仕伟, 等. 用有机硅聚合物制备高温结构陶瓷材料研究进展[J]. 无机材料学报, 2001, 16 (5): 779-790.
- [9] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000°C [J]. Nature, 1996, 382 (6594): 796-798.
- [10] TANG Y, WANG J, LI X, et al. Thermal stability of polymer derived SiBNC ceramics [J]. Ceramics International, 2009, 35 (7): 2871-2876.
- [11] WEINMANN M, KAMPHOWET W, SCHUHMACHER J, et al. Design of polymeric Si-B-C-N ceramic precursors for application in fiber-reinforced composite materials [J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 2112-2122.
- [12] KUMAR R, CAI Y, GERSTEL P, et al. Processing, crystallization and characterization of polymer derived nano-crystalline Si-B-C-N ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2006, 41 (21): 7088-7095.
- [13] SEIFERTHJ, ALDINGERF. Phase equilibria in the Si-B-C-N system [C] // JANSEN M. High Performance Non-Oxide Ceramics, Vol. 1. Berlin: Springer, 2002: 1-58.
- [14] WANG ZC, ALDINGER F, RIEDEL R. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2200°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (10): 2179-2183.
- [15] RIEDEL R, RUSWISCH LM, AN LN, et al. Amorphous silicoboron carbonitride ceramic with very high viscosity at temperatures above 1500°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81 (12): 3341-3344.
- [16] JANSEN M. Highly stable ceramics through single source precursors [J]. Solid State Ionics, 1997, 101-103: 1-7.
- [17] 梁斌, 杨治华, 贾德昌, 等. 无机法制备 Si-B-C-N 系非晶/纳米晶新型陶瓷及复合材料研究进展[J]. 科学通报, 2015, 63 (3): 236-245.
- [18] 贾德昌, 张鹏飞, 杨治华, 等. Si-B(Al)-C-N 系非晶和纳米陶瓷材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30 (1): 5-11.
- [19] ZHANG PF, JIA DC, YANG ZH, et al. Progress of a novel non-oxide Si-B-C-N ceramic and its matrix composites [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2012, 1 (3): 157-178.
- [20] JIA DC, LIANG B, YANG ZH, et al. Metastable Si-B-C-N ceramics and their matrix composites developed by inorganic route based on mechanical alloying: fabrication, microstructures, properties and their relevant basic scientific issues [J]. Progress in Materials Science, 2018, 98: 1-67.
- [21] 杨治华, 贾德昌, 周玉. 新型 SiBCN 先驱体的合成及其陶瓷性能的研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14 (3): 300-304.
- [22] 李世波, 张立同. 高温新材料 Si(B)CN [J]. 材料工程, 2000, (12): 39-41.
- [23] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93 (7): 1805-1837.
- [24] RIEDEL R, MERA G, HAUSER R, et al. Silicon-based polymer-derived ceramics: synthesis properties and applications: a review [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, 114 (6): 425-444.
- [25] BILL J, KAMPHOWE T W, MULLER A, et al. Precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics: thermolysis, amorphous state and crystallization [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2001, 15 (10): 777-793.
- [26] GERSTEL P, MULLER A, BILL J, et al. Processing and high-temperature behavior of Si/B/C/N precursor-derived ceramics without “free carbon” [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 4980-4986.
- [27] ZHANG PF, JIA DC, YANG ZH, et al. Physical and surface characteristics of the mechanically alloyed SiBCN powder [J]. Ceramics International, 2012, 38: 6399-6404.
- [28] YE D, JIA DC, YANG ZH, et al. Microstructure and valence bonds of Si-B-C-N-Al powders synthesized by mechanical alloying [J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 1299-1304.
- [29] LIANG B, JIA DC, LIAO XQ, et al. Microstructural evolution of amorphous Si₂BC₃N nanopowders upon heating at high temperatures: high pressures reverse the nucleation order of SiC and BN(C) [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101 (9): 4321-4330.

- [30] ZHANG PF, JIA DC, YANG ZH, et al. Microstructural features and properties of the nano-crystalline SiC/BN(C) composite ceramic prepared from the mechanically alloyed SiBCN powder [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 537: 346–356.
- [31] ZHANG PF, JIA DC, YANG ZH, et al. Crystallization and microstructural evolution process from the mechanically alloyed amorphous SiBCN powder to the hot-pressed nano SiC/BN(C) ceramic [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47: 7291–7304.
- [32] BALDUS P, JANSEN M, SPORN D, et al. Ceramic fibers for matrix composites in high-temperature engine applications [J]. *Science*, 1999, 285: 699–703.
- [33] SEIFERT HJ, PENG JQ, GOLCZEWSK J, et al. Phase equilibria of precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2001, 15: 794–808.
- [34] CHRIST M, ZIMMERMANN A, ZERN A, et al. High temperature deformation behavior of crystallized precursor-derived Si-B-C-N ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36 (24): 5767–5772.
- [35] 张鹏飞. 机械合金化 2Si-B-3C-N 陶瓷的热压烧结与晶化行为及高温性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2013.
- [36] LIANG B, YANG ZH, CHEN QQ, et al. Crystallization behavior of amorphous Si₂BC₃N ceramic monolith subjected to high pressure [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98: 3788–3796.
- [37] 梁斌. 高压烧结 Si₂BC₃N 非晶陶瓷的晶化和高温氧化机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2018.
- [38] YANG ZH, JIA DC, DUAN XM, et al. Effect of Si/C ratio and their content on the microstructure and properties of Si-B-C-N ceramics prepared by spark plasma sintering techniques [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528 (4–5): 1944–1948.
- [39] GAO Y, MERA G, NGUYEN H, et al. Processing route dramatically influencing the nanostructure of carbon-rich SiCN and SiBCN polymer-derived ceramics: I, low temperature thermal transformation [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32 (9):1857–1866.
- [40] TAVAKOLI AH, GOLCZEWSKI JA, BILL J. Kinetic effect of boron on the thermal stability of Si-(B-)C-N polymer-derived ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58 (18): 6002–6011.
- [41] TAVAKOLI AH, GERSTEL P, GOLCZEWSKI JA, et al. Effect of boron on crystallization of amorphous Si-(B-)C-N polymer-derived ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355 (46): 2381–2389.
- [42] AMIR HT, JERZY AG, JOACHIM B, et al. Kinetic effect of boron on the thermodynamic stability of amorphous polymer-derived Si(B)CN ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60 (11): 4514–4522.
- [43] TAVAKOLI AH, GERSTEL P, GOLCZEWSKI JA, et al. Quantitative X-ray diffraction analysis and modeling of the crystallization process in amorphous Si-B-C-N polymer-derived ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93 (5): 1470–1478.
- [44] JANAKIRAMAN N, WEINMANN M, SCHUHMACHER J, et al. Thermal stability, phase evolution, and crystallization in Si-B-C-N ceramics derived from a polyborosilazane precursor [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85 (7): 1807–1814.
- [45] CAI Y, ZIMMERMANN A, PRINZ S, et al. Nucleation phenomena of nanocrystallites in as-pyrolysed Si-B-C-N ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45 (11): 1301–1306.
- [46] MULLER A, GERSTEL P, WEINMANN M, et al. Correlation of boron content and high temperature stability in Si-B-C-N ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20 (14–15): 2655–2659.
- [47] MULLER A, GERSTEL P, WEINMANN M, et al. Correlation of boron content and high temperature stability in Si-B-C-N ceramics, II [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21 (12): 2171–2177.
- [48] MULLER A, PENG JQ, SEIFERT HJ, et al. SiBCN ceramic precursors derived from dichlorodivynylsilane and chlorotrivinylsilane: 2, ceramization of polymers and high-temperature behavior of ceramic materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14 (8): 3406–3412.
- [49] YU ZJ, ZHOU C, LI R, et al. Synthesis and ceramic conversion of a novel processible polyborosilazane precursor to SiBCN ceramic [J]. *Ceramic International*, 2012, 38 (6): 4635–4643.
- [50] MATSUNAGA K, IWAMOTO Y, FISCHER CJ, et al. Molecular dynamics study of atomic structures in

amorphous Si-C-N ceramics [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999, 107: 1025–1031.

[51] MATSUNAGA K, IWAMOTO Y. Molecular dynamics study of atomic structure and diffusion behavior of boron-containing amorphous silicon nitride [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (10): 2213–2219.

[52] SCHMIDT H, BORCHARDT G, WEBER S, et al. Comparison of ³⁰Si diffusion in amorphous SiCN and SiBCN precursor-derived ceramics [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 298: 232–240.

※ ※



梁斌, 男, 博士。2017年 10 月在哈尔滨工业大学获得工学博士学位, 现为清华大学在站博士后。主要从事新型结构-功能一体化陶瓷及陶瓷基复合材料的设计制备、组织结构调控与高温性能损伤机制方面的研究工作。

截至目前, 参与或主持国家自然科学基金、国防科工局军品配套、航天横向项目、中国博士后科学基金、市级科技攻关项目等科研项目 10 项, 发表 SCI 论文 30 余篇, 申报国家发明专利 13 项 (已授权 6 项)。



贾德昌, 男, 教授、博士生导师。国家百千万人才工程、万人计划, 国家有突出贡献中青年专家, 长江学者, 国家杰青, 科技部中青年科技创新领军人才, 第十二、十三届全国政协委员。

主要从事先进陶瓷与陶瓷基复合材料的设计、制备与评价方面的研究工作。研制出具有自主知识产权多种陶瓷基复合材料, 并攻克其工程化应用中多项关键技术, 在多种型号关键防热部件上获得应用; 获国家技术发明二等奖 1 项, 省部级科技进步一、二等奖 7 项; 授权国家发明专利 60 余项; 发表与合作发表学术论文被 SCI 收录 400 余篇, SCI 他引 3000 多次; 出版专著/教材 6 部。