

# 先驱体转化法制备硅硼碳氮陶瓷的结构与性能\*

杨露姣<sup>1,2</sup> 张颖<sup>1,2</sup> 程璇<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 厦门大学材料学院材料科学与工程系 厦门 361005; 2. 福建省特种先进材料重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 先驱体转化法制备的硅硼碳氮(SiBCN)陶瓷,具有优异的高温结构稳定性、抗氧化性、抗蠕变性及特殊的电学性能,可制备成陶瓷纤维、复合材料、多孔陶瓷、涂层及微器件等,成为航空航天、能源、微电子等产业的备选材料。近年来,研究者们致力于发展先驱体的新型合成方法,开展陶瓷微结构及高温性能表征研究,并探索将SiBCN陶瓷的特殊性质应用于高温传感器、碳纳米管或碳纳米纤维的抗氧化涂层、碳化硅陶瓷的烧结助剂等领域。本文将对先驱体法制备SiBCN陶瓷的工艺(包括先驱体的合成、热裂解及加工成型)、SiBCN陶瓷微结构和性质,以及其高温性能等最新研究进展进行详细的综述,在此基础上总结该领域目前存在的主要问题,并提出未来的发展方向。

**关键词** 先驱体转化法 硅硼碳氮陶瓷 微结构 抗氧化性 高温稳定性

中图分类号: O613. 7; TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2016)02/3-0308-09

## Performance and Structure of Polymer Derived SiBCN Ceramics\*

Yang Lujiao<sup>1,2</sup> Zhang Ying<sup>1,2</sup> Cheng Xuan<sup>1,2\*\*</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Polymer derived silicoboron carbonitride (SiBCN) ceramics possess such excellent properties as high temperature stability, oxidation resistance, creep resistance and special electrical properties. They have been fabricated as ceramic fibers, composites, porous ceramics, coatings, microdevices, and become alternative materials for potential applications in the fields of aerospace, energy, microelectronics. In recent years, researchers have made great progresses in developing new methods of precursor synthesis. The characterizations in microstructures and high temperature properties of SiBCN ceramics have been carried out. Possible applications in high temperature sensors, oxygen resistance coatings of carbon nanotubes/carbon nanofibers (CNTs/CNFs), and sintering additives have also been sought. The preparation routes of polymer derived SiBCN ceramics (including synthesis, pyrolysis and processing of precursors), the microstructures, basic properties and high temperature properties of SiBCN ceramics are reviewed. Accordingly, major problems are summarized and future research trends are highlighted.

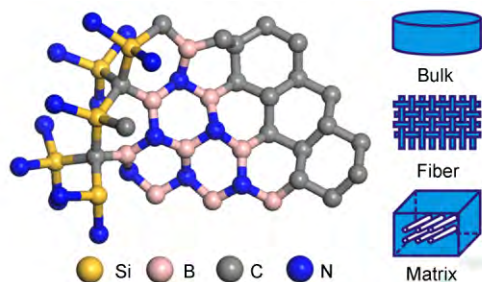
**Key words** polymer derived method; SiBCN ceramics; microstructure; oxidation resistance; high temperature stability

收稿: 2015年6月, 收修改稿: 2015年11月, 网络出版: 2016年3月15日

\* 国家自然科学基金项目(No. 11372263)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 11372263).

\*\* Corresponding author e-mail: xcheng@xmu.edu.cn



## Contents

- 1 Introduction
- 2 Synthesis routes of polymer derived SiBCN ceramics
  - 2.1 Preparation of precursors
  - 2.2 Pyrolysis and processing of precursors
- 3 Microstructures and basic properties of SiBCN ceramics
- 4 High temperature properties of SiBCN ceramics
  - 4.1 Thermal stability and oxidation resistance
  - 4.2 Creep resistance
  - 4.3 Electrical properties
- 5 Conclusion and outlook

## 1 引言

硅硼碳氮(SiBCN)陶瓷是由Si、B、C、N四种元素组成的四元陶瓷,通常为无定形态或纳米晶相结构,具有优异的结构稳定性、高温抗氧化性、高温抗蠕变性等性能<sup>[1~4]</sup>,因此, SiBCN陶瓷受到研究者的广泛关注,可应用于航空航天、能源、信息等产业。制备SiBCN陶瓷的三种基本方法为:反应磁控溅射法(reactive magnetron sputtering)、机械合金法(mechanically alloying)和先驱体转化法(polymer derived)<sup>[5~7]</sup>。反应磁控溅射法是指通过在 $N_2 + Ar$ 混合气中溅射沉积含Si、B、C、N元素的化合物或复合物的靶材,制备得到厚度为 $1 \sim 2 \mu m$ 的SiBCN陶瓷薄膜的方法。机械合金法是以无机粉末(Si、石墨碳、BN粉末)为原料,通过高能球磨得到机械合金化陶瓷粉体,再经过热压烧结获得致密的SiBCN陶瓷块体的方法。先驱体转化法是目前制备SiBCN陶瓷的主要方法,其通过将聚合物先驱体进行高温热分解( $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ )制备得到无机陶瓷材料,这类陶瓷通称为先驱体法陶瓷(polymer-derived ceramics, PDCs)。反应磁控溅射法和机械合金法分别是制备高性能SiBCN陶瓷薄膜和大尺寸陶瓷块体的方法,但两种工艺均涉及昂贵设备,成本较高,产品形状尺寸单一,制备得到的SiBCN陶瓷应用范围有限。先驱体转化法制备SiBCN陶瓷,自1996年Nature报道其具有良好的耐高温性能( $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ )以来,受到了研究者的广泛关注<sup>[8]</sup>。先驱体法虽然存在原料较昂贵、工艺流程较长、较难做成大尺寸等问题,但相对于反应磁控溅射法和机械合金法,仍然表现出了以下优点:(1)先驱体在 $1000 \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 即可完成陶瓷化,远低于机械合金法热压烧结温度( $1500 \sim 1900 \text{ }^\circ\text{C}$ ),降低了成本;(2)由于其独特的聚合物-陶瓷转化过程,可制备得到形状复杂、组成多元的SiBCN陶瓷体系,如陶瓷纤维、复合材料、多孔陶瓷、涂层及微器件等;(3)先驱体法可通过对先驱体分子的结构进行设计,制备得到具有不同微结构和性能的SiBCN陶瓷,使其在电学、光学、力学等范围内得到广泛利用。

本文将首先概述先驱体的合成,重点综述先驱体转化法制备SiBCN陶瓷的方法,以及SiBCN陶瓷结构、性能及应用上的进展。最后简要总结该领域存在的问题,并指出未来的发展方向。

2 先驱体转化法制备硅硼碳氮陶瓷工艺

### 2.1 先驱体的合成

先驱体的合成是先驱体转化法制备SiBCN陶瓷工艺的重要步骤。通过在合成过程中对先驱体分子进行结构设计及控制,可以制备得到不同化学元素比例和微观结构形态组成的,具有不同物理和化学性质的SiBCN陶瓷。因此,合成具有合适的物理化学性质(如分子量、黏度、软化点等)的先驱体聚合物,将为后期先驱体的加工成型提供有利的条件。

根据主链的差异,先驱体主要可以分为两种:一种为以Si—N为主链的含硼聚硅氮烷(boron-containing polysilazane, BPSZ)<sup>[9~12]</sup>,另一种为以Si—N=C=N为主链的含硼聚硅基碳二亚胺(boron-containing polysilylcarbodiimide, BPSC)<sup>[13,14]</sup>。两种先驱体的分子结构如图1所示。

BPSZ是研究较多的一类SiBCN陶瓷先驱体,硼元素通常以B—N或B—C键合的形式存在,含量最高可达20 wt%。而BPSC的研究相对较少,硼元素通常以B—C键合的形式存在,含量最高仅为5 wt%。由于主链的不同以及硼在先驱体中不同的含量和不同的键合形式,两种先驱体制备的SiBCN陶瓷具有不同的微结构及热稳定性。以BPSZ为先

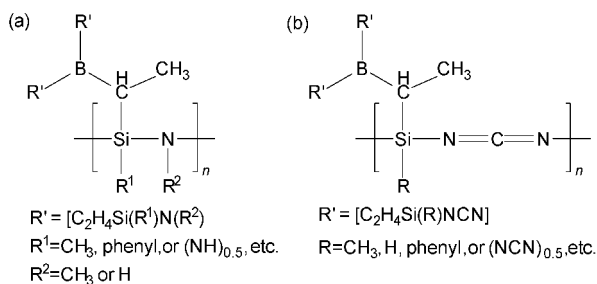


图1 含硼聚硅氮烷 (a) 和含硼聚硅基碳二亚胺 (b) 的分子结构示意图

Fig. 1 Molecular structures of BPSZ (a) and BPSC (b)

驱体制备的 SiBCN 陶瓷通常表现出更高的热稳定性 (高达 2200 °C), 适用于制备陶瓷纤维、复合材料基体、多孔陶瓷、微器件等, 在本文中作全面的综述, 而以 BPSC 为先驱体制备的 SiBCN 陶瓷的研究及应用目前报道不多, 仍有待进一步的探索。

关于 SiBCN 陶瓷先驱体的分子设计和合成, 可参考综述文章 [2] 和 [15]。下面仅对 SiBCN 陶瓷先驱体的制备方法进行概述, 主要可分为聚合物法 (polymer route) 和单体法 (monomer route) [16]。聚合物法制备 BPSZ 主要有两种反应路线: 一种是通过含有乙烯基的聚硅氮烷 (polysilazane, PSZ) 与含 B—H 键的硼烷进行硼氢加成反应 (hydroboration reaction) [17~20]; 另一种是通过含有 N—H 键的 PSZ 与含 B—H 键的硼烷进行去氢偶合反应 (dehydrocoupling reaction) [21, 22]。单体法通常指对具有功能团 Si—Cl 或 B—Cl 的硅基硼烷与氨气或甲基胺进行氨解反应 (ammolysis reaction) 或通过含 Si—H 的硅基硼烷与氨气或甲基胺进行去氢偶合反应制备 BPSZ, 是合成 SiBCN 陶瓷先驱体较为常用的方法 [8, 9, 11, 23~25]。聚合物法的优点在于, 商品化的 PSZ 大大提高了聚合物法制备 BPSZ 的经济性; 同时, 聚合物法具有高产率及更快的反应流程, 不产生盐类副产物等优点。单体法的关键是获得分子中含有硅和硼的多官能团单体, 其缺点在于氨解反应生成盐类副产物  $NH_4Cl$  或  $CH_3NH_3Cl$  等, 不易从产物中去除。单体法制备的 BPSZ, 已实现通过干法纺丝或熔融纺丝制备聚合物纤维, 进而裂解得到 SiBCN 陶瓷纤维 [9, 26]; 或通过压制交联后的 BPSZ 制备得到块状 SiBCN 陶瓷, 其耐高温性能可达 2200 °C [23]。

以六甲基二硅氮烷 (hexamethyldisilazane, HMDS) 作为氮源, 对含氯硅烷、硼烷进行氨解, 是 BPSZ 的一种较新的简便方法 [12, 27, 28]。此方法所生

成的副产物为液相, 易于去除, 而硼元素在先驱体中以 B—N 键存在, 最终的 SiBCN 陶瓷中存在 BN 相。早期通过此法制备的 BPSZ 具有 72% 的陶瓷产率, 但由于先驱体的交联度较高, 无法熔融或溶解于有机溶剂中, 不能用于纤维的制备或复合材料预制体的浸渍 [27]。近年来发展了低黏度的可用于复合物预制体浸渍的液态 BPSZ, 先驱体的陶瓷产率达 59.6%, 在 1900 °C 氩气气氛下失重率仅为 2.6%, 在 1350 °C 空气气氛下为 1.8% [28]。通过相似的方法制得的 SiBCN 陶瓷纤维直径为 12  $\mu m$ , 拉伸强度为  $1.5 \pm 0.4$  GPa, 杨氏模量为  $160 \pm 32$  GPa [12]。

BPSC 的制备方法也分为聚合物法和单体法。聚合物法通常是指由具有乙烯基的聚硅基碳二亚胺 (polysilylcarbodiimide, PSC) 与含 B—H 键的硼烷进行硼氢加成制备 BPSC [13, 14, 29]。PSC 是一种以 Si—N=C=N 为主链的 SiCN 陶瓷先驱体聚合物, 可通过氯硅烷与氨基氰或二(三甲基硅基)碳二亚胺 (bistrimethylsilylcarbodiimide, BTSC) 反应制备 [30]。单体法制备 BPSC 可由含氯硅基硼烷与 BTSC 反应制得。和氯硅烷与 BTSC 的反应相似, 含氯硅基硼烷发生类似水解反应, 聚合生成凝胶态或固态的 BPSC [13, 29, 31, 32]。在 BPSC 分子中, 硼以 B—C 键存在。BPSC 的陶瓷产率低于不含硼的 PSC (PSC 的陶瓷产率约为 70%), 最高可达 56%, 由此制备得到的 SiBCN 陶瓷在氮气气氛中 1700 °C 以下不发生分解。利用含 Si—H 的硼烷与氨基氰进行去氢偶合反应及加成反应是制备 BPSC 的另一种方法。通过改变氨基氰的加入量, 可制备不同 Si/N 比的 BPSC [33]。通过有机无机转化, 可制得 Si/N 比范围为 3:1 ~ 3:6 的 SiBCN 陶瓷, 产率可达 65% ~ 84%。由于 BPSC 转化法制备的 SiBCN 陶瓷 (BPSC-SiBCN) 的研究较少, 而 BPSZ 转化法制备的 SiBCN 陶瓷 (BPSZ-SiBCN) 具有较好的耐高温、抗氧化性、抗蠕变性等性能, 以及广泛的应用前景。本文将主要介绍 BPSZ-SiBCN 的加工成型、结构、性能和应用。

## 2.2 先驱体的热裂解及加工成型

通过热分析-质谱 (TG-MS) 联用发现, 在 SiBCN 陶瓷先驱体的热解过程中, 700 °C 以下通常伴随  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  或  $CH_3NH_2$  的放出, 证明热解过程中先驱体聚合物上端基 (如 N(H)CH<sub>3</sub>) 的缩聚, Si—C 和 C—H 键的断裂及去氢偶合反应的发生 [34, 35]。X 射线衍射 (XRD) 分析显示, 1400 °C 下

裂解得到的 SiBCN 陶瓷为无定形态。

根据使用环境的不同, SiBCN 陶瓷先驱体可通过热压成型、熔融纺丝、先驱体浸渍裂解、软光刻法等加工工艺制备得到聚合物块体、原丝纤维、预制体浸渍体或聚合物工件等,再经过高温裂解得到最终的 SiBCN 陶瓷块体、纤维、复合材料或微器件产品等,如图 2 所示。图 2(a) 为热压成型得到的 SiBCN 陶瓷块体材料实物图。这种方法制备的陶瓷块体材料适用于高温传感器,但尺寸较大时容易出现裂纹。制备细直径的 SiBCN 陶瓷纤维,是先驱体转化法的一大优势,也是其重要用途之一。其制备条件要求选择的先驱体聚合物具有合适的黏度、较高的陶瓷产率等。图 2(b) 为 SiBCN 陶瓷纤维图片,直径约为 8~14  $\mu\text{m}$ ,具有优异的耐高温性能,在惰性气氛下使用温度可达 1800  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[9]</sup>。图 2(c) 为碳纤维预制体(左)及裂解后得到的 SiBCN 基碳纤维复合材料(右),其高温稳定性达 2000  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[21]</sup>。用于浸渍法作基体材料的陶瓷先驱体需满足以下几个条件:低黏度,合适的蒸气压,适当的化学反应活性,热解过程中高陶瓷产率及低收缩率等。

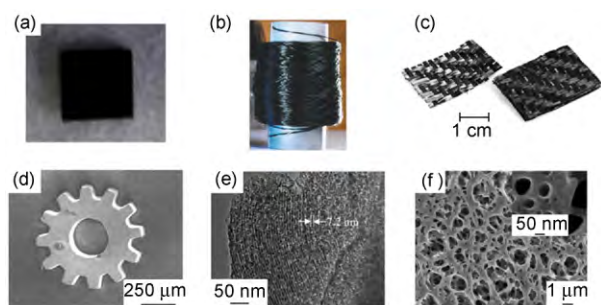


图 2 SiBCN 陶瓷片(a)、纤维(b)、复合材料(c)的光学照片和微齿轮(d)、介孔陶瓷(e)和多级孔陶瓷(f)的电镜照片<sup>[9, 14, 21, 36, 37]</sup>

Fig. 2 Bulk (a), fiber (b), composite (c), microgear (d), mesoporous (e) and hierarchically porous (f) of SiBCN ceramics. (a~c), (d, f) and (e) are photos, SEM images, and TEM image, respectively<sup>[9, 14, 21, 36, 37]</sup>

软光刻技术是制备微电子器件的重要方法,其主要特征是采用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)等弹性材料制成的表面具有微观图案的印章或模具来进行微观结构的复制,精度可达 30 nm~1  $\mu\text{m}$ 。如图 2(d)所示,通过软光刻法制备的 SiBCN 陶瓷微齿轮具有完整、光滑的表面<sup>[36]</sup>,说明先驱体聚合物可精确复制模具,并

化学进展, 2016, 28(2/3): 308~316

在裂解过程中保持成型的形状。虽然 SiBCN 陶瓷微器件已有报道,但并没有关于 SiBCN 陶瓷微器件的性能测试。由于微器件性能受到陶瓷内部缺陷影响,制备无缺陷的 SiBCN 陶瓷微器件对先驱体的选择、成型及裂解工艺提出了更高的要求。

先驱体转化法可用于制备多种不同组分及孔径分布的非氧化物多孔陶瓷,但有关 SiBCN 多孔陶瓷的研究较少,仅有几篇报道<sup>[37~39]</sup>。以 BPSZ 为先驱体,CMK-3 作为模板,利用纳米浇铸(nanocasting)的方法,可制备孔径为~4 nm 的有序介孔 SiBCN 陶瓷粉末。图 2(e)所示为其透射电子显微镜(TEM)照片,显示出有序六方柱状孔道,相邻孔道中心距离为 7.2 nm。将此介孔陶瓷粉末通过放电等离子体烧结(sparks plasma sintering, SPS)制备得到含有介孔和大孔的多级孔 SiBCN 陶瓷块体,比表面积为 123~171  $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为 0.25~0.35  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,孔隙率为 59%~69%,其热导率为 0.647 W/(m·K),维氏硬度为 5.88 GPa。本课题组采用较简单的无模板法工艺,以 BPSC 为先驱体制备得到了同时含有介孔和大孔的多级孔 SiBCN 陶瓷,其扫描电子显微镜(SEM)图片如图 2(f)所示,多孔陶瓷由 1~2  $\mu\text{m}$  的大孔以及 2~50 nm 的介孔构成。由于 BPSC 的制备条件较苛刻,需要在严格的无水无氧的环境下进行,因此,BPSC-SiBCN 的相关研究尚处于初步阶段。

近年来,以 SiBCN 陶瓷为涂层的碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)和碳纳米纤维(carbon nanofibers, CNFs)复合材料成为新热点<sup>[40~42]</sup>。CNTs、CNFs 等碳材料的抗氧化能力较低(~400  $^{\circ}\text{C}$  被氧化破坏),而 SiBCN 陶瓷的抗氧化性能可达~1500  $^{\circ}\text{C}$ 。通过将 CNFs 的先驱体与 SiBCN 陶瓷先驱体混合后进行电纺丝或利用交联的 SiBCN 先驱体粉末与 CNTs 共同球磨,得到的混合物进行裂解制备得到以 SiBCN 陶瓷为涂层的 CNFs 或 CNTs。研究表明,在氧化气氛中经 500~1000  $^{\circ}\text{C}$  热处理,以 SiBCN 陶瓷为涂层的 CNFs 或 CNTs,残余量可达 50 wt%~80 wt%,而在同样条件下单纯的碳材料完全氧化分解而消失,因此, SiBCN 陶瓷的引入大大提高了碳材料的抗氧化性能。

### 3 硅硼碳氮陶瓷的结构与性质

先驱体的合成方法及加工、裂解工艺显著影响 SiBCN 陶瓷的组成、结构与性质。氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )在

高温下并不稳定,适量硼的引入将有效地降低  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的高温分解,具有高温稳定性的最低硼含量为 B/N 原子比等于 0.22<sup>[17]</sup>。SiBCN 陶瓷的硅含量通常为 20 wt% ~ 45 wt%,硼含量通常为 3 wt% ~ 15 wt%。目前,主要利用燃烧法测定 SiBCN 陶瓷的碳、氢、氧、氮元素以及利用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 测定硅和硼元素。虽然原子吸收光谱 (AA) 也可分析硅和硼含量,但不适用于分析 SiBCN 陶瓷的元素组成。氟硅酸钾容量法用于测定硅元素含量的化学滴定法,本课题组改进了传统的氟硅酸钾容量法,将其发展为适用于聚碳硅烷先驱体以及制备的碳化硅陶瓷中硅含量的常规测定方法<sup>[43]</sup>,该方法可推广应用到 SiBCN 陶瓷的硅含量分析。此外,拉曼 (Raman) 和红外光谱 (IR) 也广泛用于研究 SiBCN 陶瓷中碳的存在形式、化学基团等。

一般认为,1000 ~ 1400 °C 下裂解制备得到的 SiBCN 陶瓷为无定形态<sup>[35]</sup>,有两种可能的微结构:一是由 SiCN 基体、无定形碳(石墨状)以及层状 BN 畴组成;二是由 SiCN 基体及 BCN 均相组成<sup>[44,45]</sup>。图 3 对比了两种不同制备工艺路线获得的 SiBCN 陶瓷的高分辨透射电镜 (HRTEM) 图。图 3 (a) 是 BPSZ 在 1400 °C 氩气气氛中直接裂解得到的 SiBCN 粉体的 HRTEM 图,图中可见 2 ~ 4 nm 的 SiC 晶粒,以及乱层石墨状结构的 BCN 相,说明其存在局部有序的纳米畴结构。而图 3 (b) 为 BPSZ 在 900 °C 氩气气氛中预裂解之后,以 40 °C/min 的速率升温至 1400 °C 并保温 10 min 裂解制得的 SiBCN 粉体的 HRTEM 图,图中显示了无法指认的弥散环,说明陶瓷呈无定形态,且具有完全无序的微观结构。当然, SiBCN 陶瓷微结构的差异还与先驱体的结构和组成等因素有关,较长的工艺流程等问题也加大了研究分析 SiBCN 陶瓷微结构与制备工艺关系的难度,故要更深入了解二者之间的关系,仍需研究者们后续更充分细致的研究。

SiBCN 陶瓷的键合信息可以采用核磁共振 (NMR) 技术来研究。图 4 (a ~ d) 分别给出了 SiBCN 陶瓷的  $^{29}\text{Si}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{15}\text{N}$  MAS NMR 谱。由图可知,由 BPSZ 制备得到的 SiBCN 陶瓷中硅的键合形式为  $\text{SiC}_x(\text{sp}^3)\text{N}_{4-x}(x=0,1,2)$  (图 4 (a)),硼的键合形式有  $\text{BC}_x\text{N}_{3-x}(x=1,2)$  和  $\text{BN}_3$  (图 4 (b)),碳的键合形式有 C—N、C—B、C—Si 及石墨 C (图 4 (c)),氮的键合形式有  $\text{NCB}_x\text{Si}_{2-x}(x=0,1,2)$ 、 $\text{NB}_3$  及

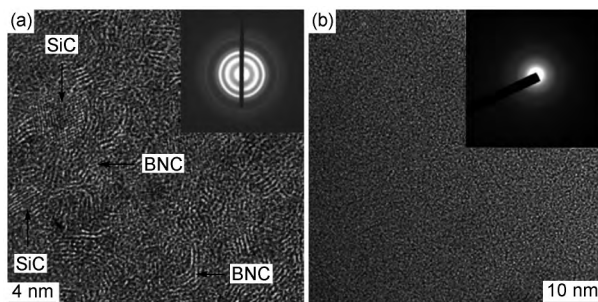


图 3 不同工艺制备的 SiBCN 陶瓷的高分辨透射电镜图片(插图为选区电子衍射谱)<sup>[35,46]</sup>

Fig. 3 High resolution TEM images of different SiBCN ceramics (the insets show SAED patterns)<sup>[35,46]</sup>

$\text{NSi}_3$  (图 4 (d))<sup>[19,20,44,45,47,48]</sup>。目前有关 BPSZ-SiBCN 陶瓷的微结构报道很少。图 4 (e) 和图 4 (f) 分别为 BPSZ-SiBCN 和 BPSZ-SiBCN 陶瓷的二维  $^{11}\text{B}$  NMR 谱<sup>[47]</sup>,由此发现,BPSZ-SiBCN 中 B 的键合形式仅为  $\text{BN}_3$  键,不同于 BPSZ-SiBCN 中含有  $\text{BCN}_2$  和  $\text{BN}_3$  混合键形式。结合  $^{29}\text{Si}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 结果,

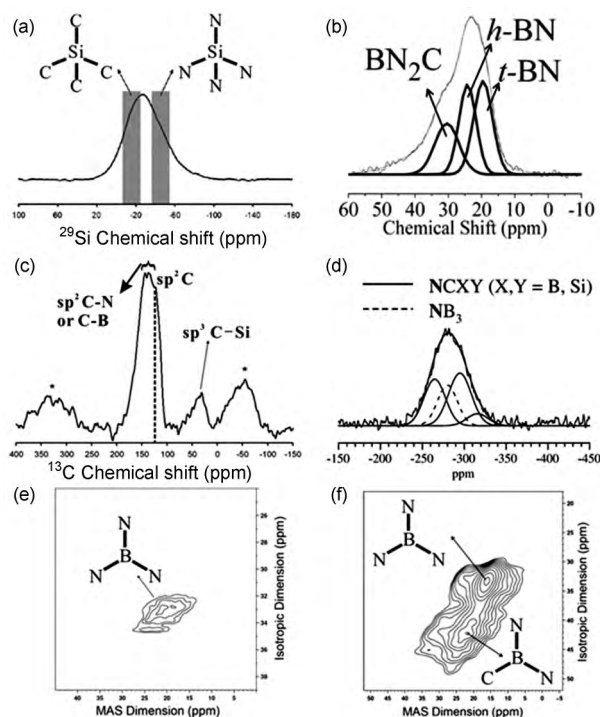


图 4 BPSZ-SiBCN 陶瓷的  $^{29}\text{Si}$  (a)、 $^{11}\text{B}$  (b)、 $^{13}\text{C}$  (c) 和  $^{15}\text{N}$  (d) 核磁谱,以及 BPSZ-SiBCN (e) 和 BPSZ-SiBCN (f) 的  $^{11}\text{B}$  二维核磁谱<sup>[19,47,48]</sup>

Fig. 4  $^{29}\text{Si}$  (a),  $^{11}\text{B}$  (b),  $^{13}\text{C}$  (c) and  $^{15}\text{N}$  (d) MAS NMR spectra of BPSZ-SiBCN ceramics, and 2D  $^{11}\text{B}$  MAS NMR spectra of BPSZ-SiBCN (e) and BPSZ-SiBCN (f)<sup>[19,47,48]</sup>

推测 BPSZ-SiBCN 陶瓷主要由  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN 及自由碳的纳米畴组成, 而 BPSZ-SiBCN 陶瓷由核壳结构和混合键片段的 SiCN 及 BCN 纳米畴组成。其核由  $\text{SiN}_4$  四面体和  $\text{BN}_3$  三角形组成, 壳主要由  $\text{SiC}_4$  四面体和  $\text{BCN}_2$  三角形构成。BCN 占据了 SiCN 和 C 之间的界面。混合键形式使得 BPSZ-SiBCN 陶瓷具有更稳定的自由能, 是 BPSZ-SiBCN 陶瓷具有更高的热稳定性的原因。对 SiBCN 陶瓷进行高温热处理, 根据先驱体的类型及成型工艺条件, SiBCN 陶瓷在  $1400 \sim 1700 \text{ }^\circ\text{C}$  下会析出 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 BN 等晶体<sup>[12, 14]</sup>。随着裂解温度或热处理温度的提高,  $\text{BC}_x\text{N}_{3-x}$  ( $x = 1, 2$ ) 转化为  $\text{BN}_3$  和自由碳, 达到 SiBCN 的结晶温度后,  $\text{BC}_x\text{N}_{3-x}$  完全消失<sup>[19, 48]</sup>。

石墨碳的存在会降低 SiBCN 陶瓷的机械性能。将硼引入到 Si—C—N 网络结构中, 限制了石墨碳的作用, 同时, 形成的 B—C—N 三维网络结构增强了共价键的连接性, 因此, B—C 和 B—N 共价键的形成使得陶瓷的硬度大为增加<sup>[24]</sup>。1300  $^\circ\text{C}$  下热处理得到的无定形 SiBCN 陶瓷硬度可达 16 GPa。

SiBCN 陶瓷的电导率约为相同热处理温度下的 SiCN 陶瓷的 1/10, 1000  $^\circ\text{C}$  下热处理得到的 SiBCN 陶瓷的电导率约为  $10^{-10} \text{ S/cm}$ 。随着热处理温度的提高, SiBCN 陶瓷中的 SiC 晶粒逐渐长大, 并形成导电网络, 导致陶瓷的电导率、介电损耗及电容率均增大<sup>[49]</sup>。1500  $^\circ\text{C}$  热处理得到的 SiBCN 陶瓷电导率提高到  $10^{-5} \text{ S/cm}$ , 为 1000  $^\circ\text{C}$  下热处理陶瓷的  $10^5$  倍<sup>[49, 50]</sup>。此外, SiBCN 陶瓷具有吸波性能, 也随热处理温度的提高而增强。在电场作用下, SiBCN 陶瓷中 SiC 为极化分子, 成为偶极子, 在电场方向上规则排布, 导致长的松弛时间及能量的衰减, 是 SiBCN 吸收电磁波的重要因素。而在电场下, SiC 晶粒与无定形相界面上存在少量的自由电荷, 界面电荷极化也可导致有效电磁波的衰减。

## 4 硅硼碳氮陶瓷的高温性能

### 4.1 高温稳定性及抗氧化性能

SiBCN 陶瓷具有良好的高温稳定性。SiCN 陶瓷在 1500  $^\circ\text{C}$  下仍具有热稳定性, 而 SiBCN 陶瓷的高温稳定性可达 2200  $^\circ\text{C}$ <sup>[8, 23]</sup>。SiBCN 陶瓷的性质受其制备工艺条件, 包括先驱体、加工成型工艺和热处理工艺条件的选择等影响很大。当先驱体中硼含量为 3.7% ~ 5.9% 时, SiBCN 陶瓷在 2000  $^\circ\text{C}$  下的失

重率仅为 2.1% ~ 1%<sup>[17]</sup>, 热稳定性最高可达 2200  $^\circ\text{C}$ , 其抗晶化性能达 1700  $^\circ\text{C}$ <sup>[23]</sup>。这是由于掺入硼后, 先驱体较低的交联度导致 SiN 和 C 的固相反应及晶化的活化能增大, 从而引起 SiBCN 陶瓷的结构无序性, 在低于 1700  $^\circ\text{C}$  下能抑制结晶化的形成, 使得 SiBCN 陶瓷比 SiCN 陶瓷显示出更高的热稳定性。

SiBCN 陶瓷具有良好的高温抗氧化性。图 5 所示为空气气氛下 SiBCN 陶瓷粉体的 TGA 测试曲线, 在 1700  $^\circ\text{C}$  下几乎没有质量变化, 而相比之下, 纯 SiC 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  均分别在 1000  $^\circ\text{C}$  和 1130  $^\circ\text{C}$  下发生氧化, 质量大大增加<sup>[10]</sup>。通过对氧化后的 SiBCN 陶瓷颗粒进行 SEM 测试发现, SiBCN 陶瓷晶粒的断裂面上形成了厚度为 1.2 ~ 2.3  $\mu\text{m}$  的氧化层, 推断 SiBCN 陶瓷粉体在氧化气氛中可能同时发生活性氧化和惰性氧化, 形成致密的氧化物薄层, 防止了陶瓷的进一步氧化<sup>[10]</sup>。另有研究发现, SiBCN 陶瓷与 SiC 或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相比, 在高温下具有较慢的氧化层增长率<sup>[51]</sup>。在 1500  $^\circ\text{C}$  下空气气氛中将 SiBCN 陶瓷氧化 0 ~ 100 h, 根据氧化层厚度计算得到 SiBCN 陶瓷的氧化速率常数为  $0.0593 \sim 0.0599 \mu\text{m}^2/\text{h}$ , 低于 SiC 或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的氧化速率常数(分别为  $0.095 \mu\text{m}^2/\text{h}$  和  $0.113 \mu\text{m}^2/\text{h}$ )<sup>[51]</sup>。

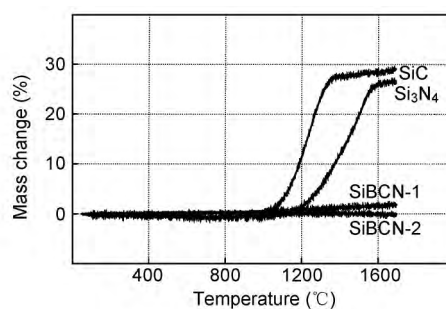


图 5 SiBCN 陶瓷在空气中测试得到的热分析曲线<sup>[10]</sup>

Fig. 5 TGA curves of SiBCN, SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics measured in an air atmosphere<sup>[10]</sup>

### 4.2 高温抗蠕变性

先驱体转化法是一个由有机聚合物向无机物转化的过程, 聚合物裂解放出大量气体, 并伴随大的体积收缩(约 30%)及重量损失, 使陶瓷内部不可避免地留下孔隙, 难以制备致密的块体陶瓷。图 6(a) 为 1300  $^\circ\text{C}$  裂解得到的无定形 SiBCN 陶瓷和 1900  $^\circ\text{C}$  热处理得到的纳米晶 SiBCN 陶瓷在 1350 ~ 1500  $^\circ\text{C}$  和 5 MPa 恒压应力下的蠕变曲线<sup>[52]</sup>。纳米晶 SiBCN

陶瓷在高温下长时间内 ( $10^6 \text{ s} \approx 278 \text{ h}$ ) 的总应变均小于 0.1%; 而无定形 SiBCN 陶瓷在加载的前 30 h 应变迅速增大, 而后趋于平缓, 总应变达 1.4%。纳米晶相的 SiBCN 陶瓷显示出比无定形 SiBCN 更好的抗蠕变性。图 6 (b) 为纳米晶相的 SiBCN 陶瓷在 50 MPa 的恒压应力和不同温度下的变形率随时间的关系曲线<sup>[52]</sup>。可见, 其变形率随着测试温度的提高而增大, 同时, 不同测试温度下的变形率均随时间单调减小, 而且其曲线几乎平行。由于纳米晶 SiBCN 陶瓷在蠕变测试前已完成致密化, 其变形率与测试温度密切相关。而由于相似的时间相关性, 研究者推测由部分结晶相 (SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BN 畴)、无定形相及石墨态区域组成的基体对蠕变行为的影响高于分散相纳米晶粒对其的影响<sup>[52~54]</sup>。

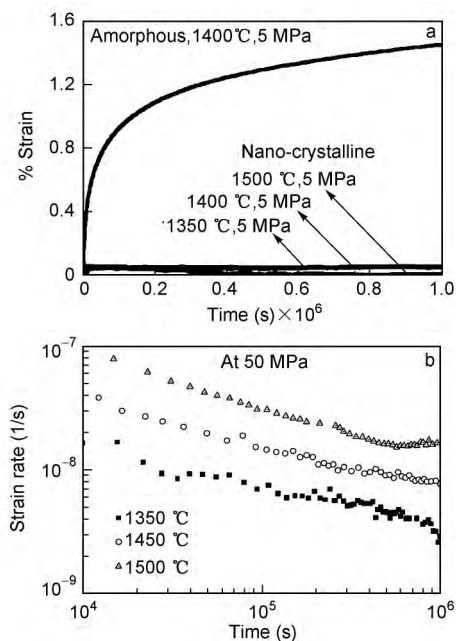


图 6 SiBCN 陶瓷的蠕变曲线 (a) 和变形率 (b)<sup>[52]</sup>

Fig. 6 Creep curves (a) and deformation rates (b) of SiBCN ceramics<sup>[52]</sup>

### 4.3 高温电学性质

现代内燃机希望能实时同步检测温度, 提高效率, 提高操作的可靠性, 并降低污染物的释放。由于内燃机中的高温 (高达 1000 ~ 1400 °C), 并伴随腐蚀性气体 (如钠、钒、硫酸盐等) 的恶劣环境, 迄今, 仍无商业化的温度传感器可应用于内燃机腔体温度的同步监测。因此, 研究和开发耐腐蚀的高温传感器具有重大的应用价值。通常有线传感器由于传感器, 或是传感器和电路的包装或连接点的失效, 无法

长时间放置于上述的恶劣环境中。而且由于有源电路通常在高于 600 °C 下被破坏, 恶劣环境中的温度传感器, 必须使用无源传感器。SiBCN 陶瓷由于其介电常数随着热处理温度的提高而增大, 同时具备优异的高温抗蠕变性及耐腐蚀性能, 因此, 成为无线无源温度传感器的备选材料。在实验室条件下已利用 SiBCN 陶瓷制备出耐 1300 °C 高温的无线无源温度传感器, 其测试装置如图 7 (a) 所示<sup>[55]</sup>。将直径为 4.28 ~ 4.69 mm 的小圆柱体 SiBCN 传感器置于高温炉的加热区中, 通过热电偶测试实时温度; 传感器正上方为可耐 1300 °C 高温的询问天线, 用于接收传感器的二次辐射波; 询问天线通过高温缆线与炉体外部分析系统相连, 以实时监测数据。图 7 (b) 为该传感器在 25 ~ 1300 °C 测试频率随温度的变化曲线。图中测试频率随温度呈单调递减趋势, 由 10.52 GHz 降至 9.92 GHz。测试与模拟的频率值相差小于 0.97%, 传感器灵敏度为 0.18 ~ 0.96 MHz/°C。然而, SiBCN 陶瓷在高温传感器上的应用仍处于初步研究阶段, 涉及传感器的寿命、测量的重复性等问题有待进一步研究。

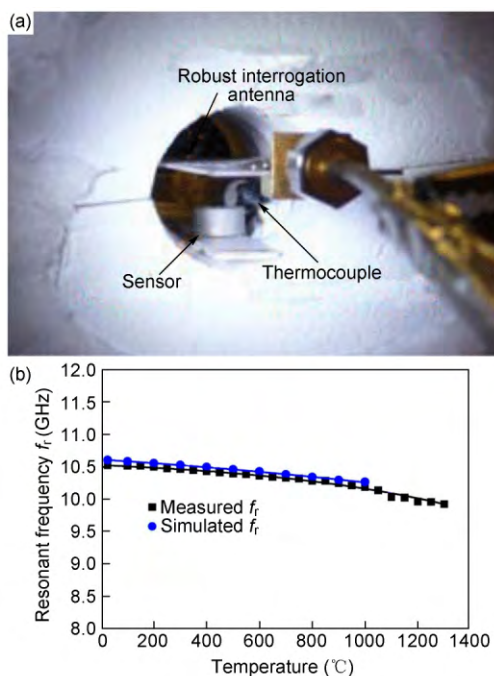


图 7 高温 SiBCN 传感器的测试装置 (a) 及测试结果 (b)<sup>[55]</sup>

Fig. 7 Photograph of testing system (a) and resonant frequency-temperature curves (b) measured with high temperature SiBCN sensor<sup>[55]</sup>

## 5 结论与展望

采用先驱体转化法制备 SiBCN 陶瓷,可通过合成不同的先驱体,并利用聚合物加工成型方法,得到具备不同微结构及性能的形状复杂的陶瓷产品。先驱体的选择及合成至关重要。目前主要以 BPSZ 为主,制备得到的 SiBCN 陶瓷具有较好的结构稳定性、耐高温机械性能及电学性能等,可望应用于电子器件和高温传感器领域,并可为复合材料提供纤维增强体或基体陶瓷等。

然而,先驱体转化法制备较致密的 SiBCN 块体陶瓷仍需进一步研究。由于先驱体转化法涉及有机无机转化过程,聚合物裂解放出气体,以及造成的体积收缩和重量损失,陶瓷内易产生孔洞,需要探索新的先驱体合成方法及裂解工艺。此外, SiBCN 块体陶瓷在高温传感器上的应用仍处于初步阶段,需要对传感器的寿命和数据的可重复性进行深入研究。同时,电子器件的制备也需要从先驱体合成、加工成型及裂解工艺上进一步发展。进一步降低 SiBCN 陶瓷的制备成本,减少环境污染物的产生,制备致密的 SiBCN 块体材料,是先驱体转化法制备 SiBCN 陶瓷的发展方向。

### 参考文献

- [1] Zhang P, Jia D, Yang Z, Duan X, Zhou Y. *J. Adv. Ceram.*, 2012, 1: 157.
- [2] Jansen M, Jaschke B, Jaschke T. *Struct. Bond*, 2002, 101: 137.
- [3] Bill J, Kamphowe T W, Muller A, Wichmann T, Zern A, Jalowiecki A, Mayer J, Weinmann M, Schuhmacher J, Muller K, Peng J Q, Seifert H J, Aldinger F. *Appl. Organomet. Chem.*, 2001, 15: 777.
- [4] Colombo P, Mera G, Riedel R, Soraru G D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, 93: 1805.
- [5] Petrman V, Houska J, Kos S, Calta P, Vlcek J. *Acta Mater.*, 2011, 59: 2341.
- [6] Yu Z J, Zhou C, Li R, Yang L, Li S W, Xia H P. *Ceram. Int.*, 2012, 38: 4635.
- [7] 梁斌(Liang B), 杨治华(Yang Z H), 贾德昌(Jia D C), 段小明(Duan X M), 周玉(Zhou Y). *科学通报(Chinese Science Bulletin)*, 2015, 60: 236.
- [8] Riedel R, Kienzle A, Dressler W, Ruwisch L, Bill J, Aldinger F. *Nature*, 1996, 382: 796.
- [9] Baldus P, Jansen M, Sporn D. *Science*, 1999, 285: 699.
- [10] Weinmann M, Schuhmacher J, Kummer H, Prinz S, Peng J Q, Seifert H J, Christ M, Muller K, Bill J, Aldinger F. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 623.
- [11] Weinmann M, Kroschel M, Jaeschke T, Nuss J, Jansen M, Kolios G, Morillo A, Tellaeche C, Nieken U. *J. Mater. Chem.*, 2008, 18: 1810.
- [12] Li W H, Wang J, Xie Z F, Wang H. *Ceram. Int.*, 2012, 38: 6321.
- [13] Weinmann M, Haug R, Bill J, Aldinger F, Schuhmacher J, Muller K. *J. Organomet. Chem.*, 1997, 541: 345.
- [14] Gao Y, Mera G, Nguyen H, Morita K, Kleebe H J, Riedel R. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, 32: 1857.
- [15] 孔杰(Kong J), 张国彬(Zhang G B), 刘勤(Liu Q). *化学进展(Progress in Chemistry)*, 2007, 19: 1791.
- [16] Aldinger F, Weinmann M, Bill J. *Pure Appl. Chem.*, 1998, 70: 439.
- [17] Muller A, Gerstel P, Weinmann M, Bill J, Aldinger F. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20: 2655.
- [18] Muller A, Gerstel P, Weinmann M, Bill J, Aldinger F. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21: 2171.
- [19] Sarkar S, Gan Z H, An L N, Zhai L. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 24993.
- [20] Gao Y, Widgeon S J, Tran T B, Tavakoli A H, Mera G, Sen S, Riedel R, Navrotsky A. *Scripta. Mater.*, 2013, 69: 347.
- [21] Weinmann M, Kamphowe T W, Schuhmacher J, Muller K, Aldinger F. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 2112.
- [22] Su K, Remsen E E, Zank G A, Sneddon L G. *Chem. Mater.*, 1993, 5: 547.
- [23] Wang Z C, Aldinger F, Riedel R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84: 2179.
- [24] Sujith R, Kumar R. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33: 2399.
- [25] Riedel R, Ruswisch L M, An L N, Raj R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81: 3341.
- [26] Bernard S, Weinmann M, Cornu D, Miele P, Aldinger F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 25: 251.
- [27] Lee J S, Butt D P, Baney R H, Bowers C R, Tulenko J S. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, 351: 2995.
- [28] Zhang Z B, Zeng F, Han J J, Luo Y M, Xu C H. *J. Mater. Sci.*, 2011, 46: 5940.
- [29] Weinmann M, Haug R, Bill J, de Guire M, Aldinger F. *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, 12: 725.
- [30] Riedel R, Kroke E, Greiner A, Gabriel A O, Ruwisch L, Nicolich J, Kroll P. *Chem. Mater.*, 1998, 10: 2964.
- [31] Baufeld B, Gu H, Bill J, Wakai F, Aldinger F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 19: 2797.
- [32] Haug R, Weinmann M, Bill J, Aldinger F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 19: 1.
- [33] Weinmann M, Horz M, Berger F, Muller A, Muller K, Aldinger F. *J. Organomet. Chem.*, 2002, 659: 29.
- [34] Gottardo L, Bernard S, Gervais C, Weinmann M, Miele P. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22: 17923.
- [35] Zhou C, Min H, Yang L, Chen M Y, Wen Q B, Yu Z J. *J. Chem. Mater.*, 2000, 12: 623.



- Am. Ceram. Soc. ,2014 ,34: 3579.
- [36] Yang H , Deschatelets P , Brittain S T , Whitesides G M. Adv. Mater. ,2001 ,13: 54.
- [37] Majoulet O , Alauzun J G , Gottardo L , Gervais C , Schuster M E , Bernard S , Miele P. Micropor. Mesopor. Mater. ,2011 ,140: 40.
- [38] Bernard S , Miele P. J. Ceram. Sci. Tech. ,2013 ,4: 113.
- [39] Majoulet O , Sandra F , Bechelany M C , Bonnefont G , Fantozzi G , Joly-Pottuz L , Malchere A , Bernard S , Miele P. J. Mater. Chem. A ,2013 ,1: 10991.
- [40] Bhandavat R , Singh G. J. Am. Ceram. Soc. ,2012 ,95: 1536.
- [41] Ge K K , Ye L , Han W J , Han Y , Xu C H , Zhao T S. Mater. Lett. ,2013 ,112: 124.
- [42] Zhang Y J , Yin X W , Ye F , Kong L. J. Eur. Ceram. Soc. , 2014 ,34: 1053.
- [43] Yang L J , Cheng X , Zhang Y , Liu J. Key Eng. Mater. ,2011 , 492: 441.
- [44] Schuhmacher J , Berger F , Weinmann M , Bill J , Aldinger F , Muller K. Appl. Organomet. Chem. ,2001 ,15: 809.
- [45] Berger F , Muller A , Aldinger F , Muller K. Z. Anorg. Allg. Chem. 2005 ,631: 355.
- [46] Muller A , Zern A , Gerstel P , Bill J , Aldinger F. J. Eur. Ceram. Soc. ,2002 ,22: 1631.
- [47] Widgeon S , Mera G , Gao Y , Sen S , Navrotsky A , Riedel R. J. Am. Ceram. Soc. ,2013 ,96: 1651.
- [48] Gervais C , Babonneau F , Ruwisch L , Hauser R , Riedel R. Can. J. Chem. ,2003 ,81: 1359.
- [49] Ye F , Zhang L T , Yin X W , Zhang Y J , Kong L , Li Q , Liu Y S , Cheng L F. J. Eur. Ceram. Soc. ,2013 ,33: 1469.
- [50] Chen Y H , Yang X P , Cao Y J , An L A. J. Eur. Ceram. Soc. , 2014 ,34: 2163.
- [51] Butchereit E , Nickel K G , Muller A. J. Am. Ceram. Soc. 2001 ,84: 2184.
- [52] Kumar N V R , Mager R , Cai Y , Zimmermann A , Aldinger F. Scripta. Mater. ,2004 ,51: 65.
- [53] Kumar N V R , Prinz S , Cai Y , Zimmermann A , Aldinger F , Berger F , Muller K. Acta Mater. ,2005 ,53: 4567.
- [54] Kumar R , Phillipp F , Aldinger F. Mat. Sci. Eng. A-Struct. , 2007 ,445: 251.
- [55] Cheng H T , Ren X H , Ebadi S , Chen Y H , An L N , Gong X. IEEE Sens. J. ,2015 ,15: 1453.