

SiBCN 陶瓷制备及性能研究进展

赵振宁 朱世步 李崇俊 张 强 闫联生

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)



摘要: 介绍了 SiBCN 陶瓷的几种制备方法, 分析了各种制备方法的优缺点。概述了 SiBCN 陶瓷材料的高温稳定性、抗氧化性以及高温抗蠕变性能, 展望了 SiBCN 陶瓷材料的应用前景。

关键词: SiBCN 陶瓷; 制备方法; 高温稳定性; 抗氧化性; 高温抗蠕变性

Progress in Preparation and Property of SiBCN Ceramics

Zhao Zhenning Zhu Shibü Li Chongjun Zhang Qiang Yan Liansheng

(Xi'an Aerospace Composite Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract: In this paper, several preparation methods of SiBCN ceramics were reviewed, and the advantages and disadvantages of various preparation methods were analyzed. The stability, oxidation resistance and creep resistance of SiBCN ceramics under high temperature were introduced. Moreover, the application of SiBCN ceramics were prospected.

Key words: SiBCN ceramics; preparation method; high temperature stability; oxidation resistance; high temperature creep resistance

1 引言

SiBCN 陶瓷是一种新型陶瓷材料, 内部原子的键合方式多为共价键结合, 因此这种材料的稳定性较好。SiBCN 陶瓷具有良好的热稳定性、高温力学性以及优异的高温抗蠕变性能, 使其成为航空航天领域的热门材料, 有望在高温结构件方面取得应用, 引起众多研究者的关注^[1~3]。

SiC、Si₃N₄、SiCN 等二元或三元陶瓷具有耐高温、抗氧化、抗热震、强度高等优点, 但 SiC 陶瓷烧结温度高, 常规方法难以制备出致密的陶瓷材料, 而 Si₃N₄ 陶瓷在 1700℃ 下会分解, 限制了其制备及应用^[4~6]。相比之下, SiBCN 陶瓷的主要特点是制备出的粉体或陶瓷块体为非晶形态, 具有更加优异的耐高温和抗氧化性能, 其在 1700℃ (无氮环境) 才开始结晶, 即使 2000℃ (氩气气氛) 仍能保持高温稳定性^[7, 8]。目前 SiBCN 陶瓷常用的制备方法有先驱体高温裂解法、机械合金化法、磁控溅射法等。此外, SiBCN 陶瓷也常

作为基体应用于纤维增强复合材料的制备, 通常的制备方法为先驱体浸渍裂解法。

根据国内外学者的研究情况, 综述了 SiBCN 陶瓷材料的不同制备方法、性能及应用情况。

2 SiBCN 陶瓷制备方法

2.1 先驱体法

Takamizawa 等^[9]在 1985 年首次采用有机聚硅烷与有机环硼氮烷的混合先驱体静电纺丝, 高温下在氮气等惰性气氛中裂解合成出了 SiBCN 陶瓷纤维, 开创了先驱体转化法制备 SiBCN 陶瓷材料的先河, 经过国内外专家学者 30 余年的研究, 在先驱体转化法制备 SiBCN 陶瓷领域获得了丰富的科研成果。

2.1.1 先驱体高温裂解法

一般利用先驱体高温裂解法制备 SiBCN 陶瓷, 使用的先驱体为聚硼硅氮烷 (Polyborosilazanes, PBSZ), 这种先驱体是一种以硅氮键为主链的有机聚合物, 其

作者简介: 赵振宁 (1993), 硕士, 材料科学与工程专业; 研究方向: 高温材料及制造。

收稿日期: 2018-06-27

分子链结构如图 1 所示, 其中, R 与先驱体的合成原料与工艺相关。

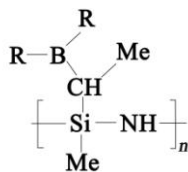


图1 聚硼硅氮烷先驱体结构^[10]

聚硼硅氮烷陶瓷化过程主要机理^[11, 12]是在温度低于 300℃时, 先驱体进行交联, 小分子聚合物挥发并释放少量氢气, 先驱体失重较少; 温度介于 300~600℃时, 先驱体裂解产生大量的甲烷, 同时产生少量氢气; 温度在 600~800℃时, 甲烷的释放减少, 先驱体继续裂解放出大量氢气; 温度超过 800℃时, 甲烷气体不再放出, 继续释放氢气, 陶瓷化过程基本完成。李政^[13]通过第一性原理分子动力学研究, 得出先驱体高温裂解法制备 SiBCN 陶瓷过程中分子键可能的变化: 高温下, 大多数氢原子首先断键形成 H₂ 或自由基脱离体系, 接着先驱体中的 B-C 键与 Si-C 键、Si-N 键先后断裂, 形成活化点, 最终形成 B-N 键、C-N 键, 形成空间网状结构。李亚静等^[14]以乙烯基三氯硅烷为原料制备 SiBCN 聚合物先驱体聚硼硅氮烷 (PBSZ), 由此制备出的 SiBCN 陶瓷试样为非晶态, 除去孔洞区域外, 没有其他缺陷存在, 可见先驱体高温裂解法制备出的陶瓷较为致密。孟凡星等^[15]利用硼氢化反应合成出聚硼硅氮烷, 对先驱体热压成型, 在 1000℃氩气中热解制备出 SiBCN 陶瓷体。同时, 热重分析表明: 该先驱体氩气中 1300℃热解的陶瓷产率为 52.6%, 制备出的陶瓷较为致密。唐云等^[16]通过共缩合的工艺方式, 将六甲基二硅氮烷、甲基氢二氯硅烷以及三氯化硼合成为聚硼硅氮烷 (PBSZ), 得到的 PBSZ 在 1000℃下的 SiBCN 陶瓷产率可达 63%。

此种方法制备过程主要分为^[17]: a. 先驱体通过交联, 形成三维网状结构; b. 在氮气等惰性气氛中, 300~1000℃的温度下陶瓷化处理, 得到 SiBCN 非晶结构陶瓷; c. 在 1500~2000℃的范围内高温晶化处理陶瓷, 得到结晶化的 SiBCN 陶瓷。

此方法制备 SiBCN 陶瓷的优势在于^[18~20]: a. 制备温度低, 无需加入烧结助剂; b. 可通过设计先驱体结构及制备工艺得到所需结构的陶瓷; c. 获得的陶瓷杂质与缺陷较少, 纯度较高; d. 可以制造形状比较复杂的陶瓷构件。众多的优点使得先驱体高温裂解制备 SiBCN 陶

瓷成为研究热点, 但是也存在以下缺点: a. 先驱体裂解过程中会产生挥发物, 造成陶瓷中存在孔隙, 减小了陶瓷密度, 降低陶瓷的力学性能; b. 制备步骤较多, 得到的陶瓷结构可能会不稳定, 每个步骤都会影响最终陶瓷结构及性能; c. 先驱体的合成或高温裂解过程中会产生有害液体与气体, 对环境造成不利影响。

2.1.2 先驱体浸渍裂解法

先驱体浸渍裂解法 (PIP, Precursor infiltration pyrolysis) 主要用于纤维增强 SiBCN 陶瓷基复合材料的制备, 此种方法由于工艺简单, 适合于工程化生产, 近些年来发展迅速。

采用 PIP 法制备纤维增强 SiBCN 陶瓷基材料, 首先将先驱体溶于有机溶剂中形成液相物, 在一定的温度与压力条件下, 通过浸渍将液相物渗入纤维预制体中, 并在惰性气体中交联固化, 之后在高温惰性气体中裂解反应, 经过多个周期生成纤维增强 SiBCN 陶瓷基材料^[21]。王秀军等^[22]以聚硼硅氮烷为原料, 通过 PIP 法制备二维纤维增强 SiBCN 陶瓷基材料, 所得复合材料室温弯曲强度为 334MPa, 800℃/氩气条件下弯曲强度 367 MPa。谭僊等^[23]采用 PIP 法配合 RTM (树脂转移模塑) 工艺制备了 SiC_f 纤维 SiBCN 陶瓷基复合材料, 研究该复合材料的微观结构与力学性能。

PIP 法的优点^[24~28]: a. 工艺简单, 成本较低; b. 制备温度相对较低, 可减少高温对纤维的热损伤, 提升材料的综合性能; c. 工艺性好, 适合于大尺寸复杂构件的制备。PIP 法的缺点: a. 先驱体的陶瓷产率低, 制备过程中会产生气体, 造成材料致密度低; b. 材料制备需反复进行浸渍—固化—裂解过程, 导致制备工艺周期长。

2.2 机械合金化法

机械合金化法, 即利用固态反应制备及加工材料, 反应过程中释放大量的能量^[29]。其原理为: 将制备材料需要的原料在球磨介质中研磨, 材料在机械力的作用下不断粉碎, 同时进行冷焊合过程, 最终得到超细粒径的均匀陶瓷粉末, 制备出的陶瓷粉末特征主要是非晶态、过饱和固溶体^[30]。采用机械合金化法制备 SiBCN 陶瓷的一般分为两个过程, 即粉末的制备和块状陶瓷的成型: a. 先将硅粉、碳粉、BN 粉等原料按一定比例混合均匀, 装入含有保护性气体的密闭球磨罐中研磨获得粉末; b. 将制备好的粉末通过热压烧结等方法制备出块状陶瓷^[30~33]。在粉末制备时, 还可加入 Al、Zr、Ta、Hf 等金属粉体, 用以提高陶瓷的抗氧化性能。Zhang 等^[34]利用机械合金化法制备 SiBCN 粉末, 研究

其微观形貌与组成, 得出不同比例原料组成制备出的陶瓷对性能的影响。梁斌等^[35]采用机械合金化和热压烧结制备 SiBCN 陶瓷, 机械合金化法制备出的 SiBCN 粉末大部分为非晶态, 而烧结后的陶瓷和 BNC 相构成, 经过测试, 该材料拥有优异的高温抗氧化性能。

通过机械合金化法制备 SiBCN 陶瓷, 优势在于制备使用的原料成本低且无毒, 设备简单, 工艺步骤少。缺点在于制备出的非晶态粉末自身能量很高, 在高温成型时极易发生析晶反应。因此, 该方法在实际应用中只用来制备晶粒尺寸为几百纳米的陶瓷粉末^[29~36]。

2.3 磁控溅射法

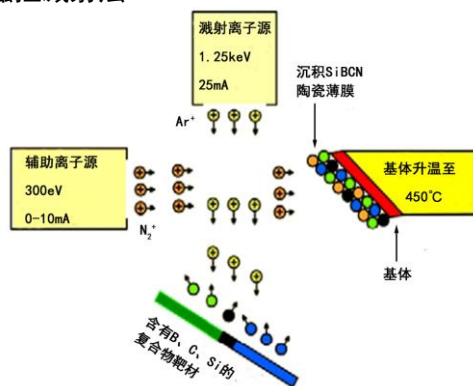


图2 利用磁控溅射法制备SiBCN陶瓷示意图

磁控溅射法是指在 N_2+Ar 保护气体中, 溅射沉积含 Si、B、C、N 元素的化合物或复合物的靶材, 最终

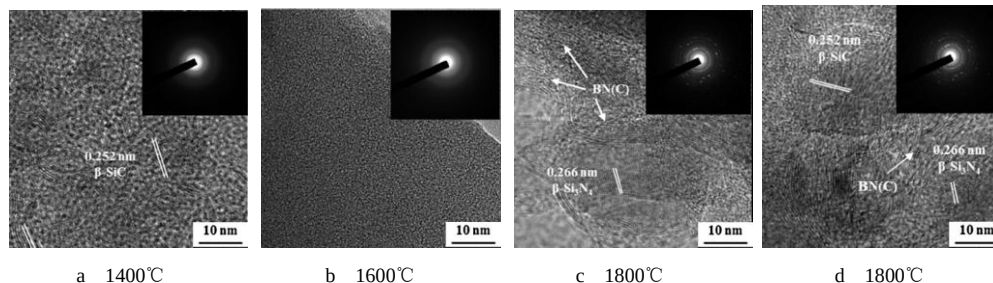


图4 不同温度下烧结制备的SiBCN粉末HRTEM照片^[44]

先驱体法与机械合金化法制备的SiBCN陶瓷具有非晶结构, 由SiCN基体以及乱层石墨结构BNC相组成, 经高温处理后, 可能包含 $\beta-Si_3N_4$ 及 $\beta-SiC$ 晶粒^[42, 43]。利用机械合金化法在1400℃、1600℃、1800℃下烧结制备出的SiBCN陶瓷粉末的XRD图谱与HRTEM照片如图3、图4所示。在1400℃、1600℃温度下制备的SiBCN陶瓷粉末, 其XRD曲线没有明显的特征峰, 即此温度下制备的SiBCN陶瓷粉末为非晶态, 而1800℃下制备的SiBCN陶瓷粉末中包含 $\alpha-SiC$ 、 $\beta-SiC$ 、 $\beta-Si_3N_4$ 以及BNC相, 见图3。1400℃制备的SiBCN陶瓷粉末为无定

在基体表面形成 SiBCN 陶瓷薄膜^[37], 工艺原理如图2所示^[38]。

制备时, 通过调节靶材中 Si、B、C、N 元素的比例, 保护气体中 N_2/Ar 的比例, 以及基体性质等因素, 可以控制 SiBCN 陶瓷薄膜的成分、结构与性能^[39]。Peter Zeman 等^[40]研究发现, 磁控溅射技术制备出的 SiBCN 陶瓷薄膜稳定性很好, 在 1600℃ 下仍能保持非晶态且不发生失重。

此种方法制备的优势在于^[41]: 制备温度较低, 薄膜与基体有着很好的结合性。但此种制备方法只适用于薄膜的制备。

3 SiBCN陶瓷组织结构与性能

3.1 SiBCN陶瓷的组织结构

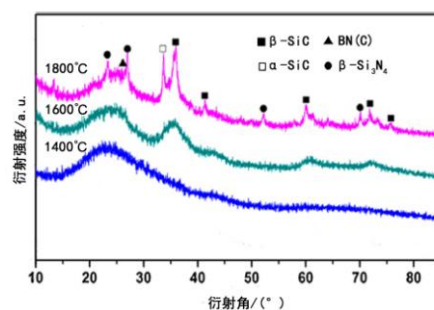


图3 不同温度下烧结制备的SiBCN粉末XRD图谱^[44]

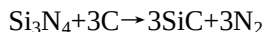
型态, 见图4a; 1600℃下制备的陶瓷粉末含有 $\beta-SiC$, 晶相尺寸约为5nm, 见图4b; 1800℃下制备的陶瓷中, BNC相对 Si_3N_4 的生成有抑制作用^[44], 见图4c、图4d。当然, SiBCN陶瓷微观结构与原料、工艺方法等因素相关, 其微观结构与影响因素之间的关系还需更深入的研究。

3.2 SiBCN陶瓷性能

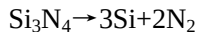
3.2.1 高温稳定性

非晶态的 SiBCN 陶瓷因其内部含能较高, 体系状态较不稳定。高温条件下, SiBCN 陶瓷会由非晶态

转化为晶态。升温过程中, SiBCN 陶瓷中会先生成 Si_3N_4 相, 在 1400°C 左右、 N_2 气氛下会有以下反应^[45]:



1800°C 、 N_2 气氛下则发生以下反应:



在 SiBCN 陶瓷中, SiBCN 陶瓷中各元素的含量对于其高温析晶和分解有着重要作用。B 元素可以有效抑制 Si_3N_4 的析晶和分解, 加速纳米 SiC 的生成。对于不同组分的 SiBCN 陶瓷, 当 B 的质量百分数小于 3 或大于 16~18 时, B 对抑制 SiBCN 陶瓷热分解的作用不大, 因此, 制备 SiBCN 陶瓷时通常控制硼含量为 3%~15%; N 元素在高温下与 Si 生成 Si_3N_4 , 加速 Si_3N_4 与 C 的反应, 分解生成 SiC 与 N_2 。

而在 SiBCN 陶瓷中, 对其高温稳定性起决定性作用的为乱层石墨结构的 BNC 相的形成。乱层石墨结构的 BNC 相会阻碍 N 元素的扩散作用, 从而加大 N_2 的内压, 减缓 Si_3N_4 的生成; 并且, 形成乱层石墨结构的 BNC 相后, 降低了 C 的活性, 在一定程度上阻止了 Si_3N_4 与 C 的反应^[44~46]。

Zhang 等^[47]报道了一种制备聚硼硅氮烷先驱体聚合物的方法, 制备出的先驱体经碳化后得到 SiBCN 陶瓷, 惰性气氛中, 1900°C 时的陶瓷失重率只有 2.6%, 具有良好的高温稳定性。滕雅娣等^[48]对 2.59%~9.92% 硼含量的聚硼硅氮烷进行结构与性能的研究, 发现在 $1350\sim 1500^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 不同硼含量先驱体制备的陶瓷的失重率均低于 0.1%, 而相同条件下, SiCN 的失重率高达 0.73%, 可见含硼的 SiBCN 陶瓷比 SiCN 陶瓷具有更好的高温稳定性。

3.2.2 抗氧化性

SiBCN 陶瓷需要应用于高温有氧环境中, 必须具有十分优异的抗氧化性能^[49]。高温有氧环境下 SiBCN 陶瓷的氧化过程如下: 在温度较低时, BNC 相先被氧化, 陶瓷表面生成 B_2O_3 玻璃相, 熔融玻璃相起到主动封填的效果, 阻止氧气向陶瓷内部扩散; 接下来, 陶瓷中的 SiC 相反应生成 SiO_2 和 CO_2 , 在表面生成 SiO_2 氧化层并增重。生成的 SiO_2 几乎不结晶, 主要为非晶态, 此氧化层阻止氧气对陶瓷的进一步氧化^[50]。SiBCN 陶瓷的氧化过程还可认为在高温氧化环境中, SiBCN 陶瓷表面可以生成双氧化层, 外层 SiO_2 氧化层包裹内层 B_2O_3 氧化层, 双氧化层对内部的陶瓷起到保护作用, 降低氧气的透过率, 阻止进一步的氧化反应^[51]。

张宗波等^[52]将聚合物先驱体热解方法制备的 SiBCN 陶瓷在 1200°C 空气条件下研究抗氧化性能, 发

现经氧化 10h 后样品氧化增重只有 0.35%, 并且样品中没有出现裂纹, 表现出良好的抗氧化性能。

洪于喆^[53]的研究发现, MA SiBCN 陶瓷在 1500°C 氧化 10h 后, 其表面出现严重破坏现象, 但是氧化层和基体结合十分牢固, 界面处没有出现孔隙。经 XPS 测试发现, MA SiBCN 陶瓷氧化前 B 元素主要以 B-N 键的方式结合, 而氧化后其表面上的 B 元素主要以 C-B-N 键的方式结合, 可知高温条件下 C-B-N 键比 B-N 键的稳定性更高。

3.3 高温抗蠕变性

关于 SiBCN 陶瓷高温蠕变的研究众多^[6, 31]。在 1500°C 、75MPa 的环境下, 蠕变时间为 $(1\sim 20)\times 10^3\text{s}$ 的压缩条件下, Ralf Riedel 等^[6]发现利用先驱体制得的 SiBCN 陶瓷, 其蠕变行为主要有以下 3 个阶段: 第一阶段, 陶瓷致密化过程, 陶瓷的蠕变速率降低; 第二阶段, 陶瓷的蠕变速率逐渐稳定, 致密度也稳定不变; 第三阶段, 陶瓷的蠕变速率继续降低。 1550°C 时, SiBCN 非晶陶瓷的粘度约为 1015Pa s, 比熔融石英的粘度高出约 6 个数量级^[54]。而陶瓷内部原子多以共价键形式结合, 形成十分稳定的三维网状结构, 原子之间相互作用力较大, 使得其自扩散系数很低, 陶瓷具有相当优异的抗蠕变性能。

杨露姣等^[31]利用先驱体裂解法制得 SiBCN 陶瓷, 发现 1300°C 裂解得到的无定形 SiBCN 陶瓷和 1900°C 处理后得到的纳米晶 SiBCN 陶瓷在 $1350\sim 1500^\circ\text{C}$ 和 5MPa 恒压应力下, 纳米晶 SiBCN 陶瓷的抗蠕变性好于无定形 SiBCN 陶瓷的抗蠕变性, 推测由部分结晶相 (SiC、 Si_3N_4 、BNC)、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。

4 结束语

SiBCN 陶瓷材料在制备工艺、材料性能等方面有了很大的进步。SiBCN 陶瓷作为新型结构陶瓷材料, 在高温环境下兼具 SiC 和 Si_3N_4 陶瓷的特点, 同时还具有一定优势: 强度更高, 耐温性能更高, 热胀系数小, 不易产生热应力, 高温抗蠕变能力强等, 成为航空航天领域研究的热点材料, 尤其在火箭发动机等高温服役结构材料方面表现出应用潜力。目前, 制备 SiBCN 陶瓷存在的问题主要为工艺不稳定、成本高、难以产业化等, 导致其实际应用较少。

不过, SiBCN 陶瓷的热学性能还有提高的空间,

以适应极端服役条件。在 SiBCN 陶瓷中引入超高温相,有望进一步提高其高温抗氧化性能和烧蚀性能,拓宽 SiBCN 陶瓷的应用领域。此外, SiBCN 陶瓷具有独特的组织结构以及良好的高温性能,可作为基体制备纤维增强陶瓷基复合材料,有望获得性能优异的复合材料,具有十分广阔的应用前景。

参考文献

- 1 滕雅娣, 黄鑫龙. SiBCN 陶瓷先驱体的制备和应用进展[J]. 有机硅材料, 2016, 30(2): 151~158
- 2 王亚明. 新型亚温 SiBCN 系陶瓷及其复合材料研究取得突破[EB/OL]. <http://iac.hit.edu.cn/32/07/c4167a143879/page.htm>, 2016
- 3 于涛, 李亚静, 李松, 等. 新型 SiC/SiBCN 复合陶瓷的析晶性能[J]. 人工晶体学报, 2010(6): 1601~1605
- 4 张钊, 张玉军, 龚红宇, 等. 反应烧结碳化硅陶瓷注射成型工艺研究[J]. 现代技术陶瓷, 2016(1): 54~61
- 5 梁汉琴, 姚秀敏, 黄政仁, 等. 液相烧结碳化硅陶瓷的原位研究[J]. 无机材料学报, 2016(4): 443~448
- 6 孙亚光, 贺胜利, 刘荣安, 等. 氮化硅陶瓷的制备与应用[J]. 中国陶瓷工业, 2016(5): 31~34
- 7 Riedel R, Bill J, Aldinger F, et al. A silicoboron carbonnitride ceramic stable to 2000℃[J]. Nature, 1996, 382: 796~798
- 8 张通, 张宁, 杨非易, 等. 多元非晶态陶瓷研究现状及展望[J]. 硅酸盐通报, 2014(11): 2897~2900
- 9 Takamazawa M, Kobayashi T, Hayashid A, et al. Organborosilicon poymer and a method for the preparation thereof. U.S. pantent. No.4550151, 1985
- 10 李亚静, 张跃. SiBCN 陶瓷先驱体高温裂解机理[J]. 无机材料学报, 2014(3): 321~326
- 11 李亚静, 李婧, 刘洪丽, 等. SiBCN 聚合物先驱体聚合机理的研究[J]. 现代技术陶瓷, 2015(2): 1~4
- 12 姚祺, 肖鲁, 韩大为, 等. 新型 SiBCN 杂化树脂的固化及裂解机理[J]. 宇航材料工艺, 2017(3): 42~45
- 13 李政. SiBCN 先驱体高温陶瓷化机理的第一动力学研究[J]. 科技情报开发与经济, 2010(34): 174~176
- 14 李亚静, 李婧, 刘洪丽, 等. 有机先驱体法裂解制备 SiBCN 陶瓷及其表征[J]. 人工晶体学报, 2015(2): 509~513
- 15 孟凡星, 唐宁, 苏冬, 等. 硼氢化反应合成聚硼硅氮烷和热压成型-热解制备 SiBCN 陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2010(8): 1533~1537
- 16 唐云, 王军, 李效东, 等. 新型 SiBCN 陶瓷先驱体——聚硼硅氮烷的合成与表征[J]. 化学学报, 2008(11): 1371~1376
- 17 唐云, 王军, 李效东, 等. 聚硼硅氮烷的合成及其热解产物的组成及结构[J]. 无机材料学报, 2008, 23(3): 291~296
- 18 虎琳, 肖志超, 张永辉, 等. SiC 含量对 C/C-SiC 炭陶复合材料力学和热学性能的影响[J]. 航天制造技术, 2017(4): 1~5
- 19 Müller A, Zern A, Gerstel P, et al. Boron-modified poly (propenylsilazane) derived si-b-c-n ceramics: preparation and high temperature properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002(10): 1631~1643
- 20 滕雅娣. 陶瓷先驱体转化法制备 Si₃N₄-SiCN 和 SiBCN 非氧化连续陶瓷纤维的进展及我们的先驱体产品介绍[C]. 中国化学工会. 2015 年中国化工学会年会论文集. 中国化学工会. 2015
- 21 徐颖, 邵彬彬, 许维伟, 等. PIP 法制备 C/SiC 复合材料及其微观结构分析[J]. 安徽理工大学学报, 2016(6): 55~60
- 22 王秀军, 张宗波, 曾凡, 等. 碳纤维增强 SiBCN 陶瓷基复合材料的制备及性能[J]. 宇航材料工艺, 2013(2): 47~50
- 23 谭僖, 刘伟, 曹腊梅, 等. 不同纤维预制体对 SiC_f/PyC/SiBCN 复合材料力学性能的影响[J]. 航空材料学报, 2017(4): 45~51
- 24 郭春园, 闫联生, 孟祥利, 等. C/C-SiC 复合材料制备技术及应用进展[J]. 航天制造技术, 2017(1): 2~6
- 25 许艺芬, 胡继东, 陶孟, 等. SiBCN 陶瓷先驱体热解机理研究[J]. 宇航材料工艺, 2018, 1: 44~48
- 26 刘伟, 曹腊梅, 王岭, 等. RTM 成型对 C_f/SiBCN 陶瓷基复合材料性能的影响[J]. 材料工程, 2015, 43(6): 1~6
- 27 虎琳, 肖志超, 张永辉. C/C-SiC 炭陶复合材料的制备及应用进展[J]. 炭素, 2017, 2: 43~47
- 28 李崇俊. SiC 陶瓷基体及抗氧化涂层[J]. 高科技纤维与应用, 2014, 39(1): 10~17
- 29 Zhang Pengfei, Jia Dechang, Yang Zhihua, et al. Physical and surface characteristics of the mechanically alloyed SiBCN powder[J]. Ceramics International, 2012(38): 6399~6404
- 30 贾德昌, 苗洋, 贾德昌, 等. 一种硅硼碳氮陶瓷复合材料及其制备方法[P]. 中国, 专利申请号: CN201610272961.7, 2016
- 31 廖兴祺. 机械合金化 SiBN 粉末及陶瓷的组织结构与性能[C]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016
- 32 袁尹明月, 彭坤, 王海鹏, 等. 机械合金化方法制备 Al_xCoCrCu_{0.5}FeNi 高熵合金组织结构和性能研究[J]. 材料导报, 2016(16): 69~73
- 33 戴存. 机械合金化在新材料开发研制中的应用研究[J]. 华东科技: 学术版, 2017(12): 16
- 34 Zhang Pengfei, Jia Dechang, Yang Zhihua, et al. Influence of Ball Milling Parameters on the Structure of the Mechanically Alloyed SiBCN Powder[J]. Ceramics International, 2013, 39(2): 1963~1969
- 35 梁斌, 杨治华, 贾德昌, 等. 无机法制备 SiBCN 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, 60(3): 236~245
- 36 刘可心, 金松哲. 机械合金化-低温烧结 Ti₃SiC₂ 导电陶瓷材料[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(2): 403~407
- 37 熊剑, 方微, 何禄英, 等. 反应磁控溅射制备 Ag/TiO₂ 复合薄膜及其银离子释放速率研究[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(8): 830~835

- 38 Vishnyakov V M, Ehasarian A P, Vishnyakov V V, et al. Amorphous boron containing silicon carbon-nitrides created by ion sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(1): 149~154
- 39 任海涛, 刘家臣, 郭安然. CVD 法制备硅硼碳氮陶瓷的化学反应热力学研究[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(4): 290~295
- 40 Zeman P, Capek J, Cerstvy R, et al. Thermal stability of magnetron sputtered Si-B-C-N materials at temperatures up to 1700°C[J]. Thin Solid Films, 2010(1): 306~311
- 41 陈向阳, 张瑾, 黄润, 等. 碳含量对电弧增强反应磁控溅射方法制备 BCN 薄膜热稳定性的影响[J]. 机械工程材料, 2017(10): 44~47
- 42 胡成川. Si-B-C-N-Zr 机械合金化粉末及陶瓷的组织结构与性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2013
- 43 Han Wenbo, Zhao Guangdong, Zhang Xinghong, et al. Graphene oxide grafted carbon fiber reinforced siliconborocarbonitride ceramics with enhanced thermal stability. Carbon, 2015(95): 157~165
- 44 Zhou Cong, Min Hao, Yang Le, et al. Dimethylaminoborane-modified copolysilazane as a novel precursor for high-temperature resistant SiBCN ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014(34): 3579~3589
- 45 李达鑫. SPS 烧结 Graphene/SiBCN 陶瓷及其高温性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 硕士学位论文, 2013
- 46 杨露姣, 张颖, 程璇, 等. 先驱体转化法制备硅硼碳氮陶瓷的结构与性能[J]. 化学进展, 2016(2): 308~316
- 47 Zhang Zhongbo, Zeng Fang, Han Juanjuan, et al. Synthesis and characterization of a new liquid polymer precursor for Si-B-C-N ceramics[J]. J Mater. Sci., 2011(18): 5940~5947
- 48 滕雅娣, 黄鑫龙. 不同硼含量的陶瓷先驱体聚硼硅氮烷结构与性能的研究[J]. 功能材料, 2016(47): 5022~5029
- 49 Zhang Yue, Lu Biao. Oxidation behavior of SiC-SiBCN ceramics[J]. Ceramic International, 2015(41): 1023~1030
- 50 ZrB₂-SiBCN 复合陶瓷恒温氧化行为研究[J]. 人工晶体学报, 2016(9): 2295~2299
- 51 Baldus H P, Passing G. Studies on SiBN(C) ceramics: oxidation and crystallization behaviour lead the way to application[j]. Mater Res Soc Symp Proc, 1994, 346: 617~622
- 52 张宗波, 曾凡, 刘伟, 等. SiBCN 陶瓷的抗氧化性能[J]. 宇航材料工艺, 2012(2): 91~94
- 53 洪于喆. MASiBCN 陶瓷的高温氧化规律与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2013
- 54 Riedel R, Ruswisch L M, An L N, et al. Amorphous silicoboron carbonitride ceramic with very high viscosity at temperatures above 1500°C[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998(12): 3341~3344

（上接第 3 页）

b. 研发适用于 SLM 成形的高性能材料。目前, 能够工业化应用的金属粉末品种较少, 其性能相对传统锻件较差, 极大地限制了 SLM 技术的推广应用, 开展适用于 SLM 成形的高性能金属粉末研究是增材制造领域一个重要的研究方向。

c. 建立 SLM 成形零件的检测评价标准。SLM 成形的零件质量、性能评价尚未建立起成熟的标准体系, 对于 SLM 零件孔隙、裂纹、未熔区域和夹杂等缺陷, 缺乏快速有效的检测手段和规范的评价标准, 开展 SLM 零件检测技术研究和评价标准体系的建立, 是我国航空航天领域 SLM 技术应用必须解决的问题。

参考文献

- 1 施丽铭, 杨鹏, 周志勇, 等. 国内外航天器密封舱主结构材料的选用[J]. 航天器工程, 2013(5): 136~141
- 2 吴怀宇. 3D 打印: 三维智能数字化创造[M]. 北京: 电子工业出版社, 2014
- 3 赵志国, 柏林, 李黎, 等. 激光区熔化成形技术的发展现状及研究进展[J]. 航空制造技术, 2014(19): 46~49
- 4 Li Yang, Ola H, Harvey W, et al. Mechanical properties of 3D re-entrant honeycomb auxetic structures realized via additive manufacturing[J]. International Journal of Solids and Structures, 2015: 475~490
- 5 Seung K M, Yu E T, Jihong H, et al. Application of 3d printing technology for designing light-weight unmanned aerial vehicle wing structures[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-green Technology, 2014: 223~228
- 6 Emmelmann C, Scheinmann P, Munsch M, et al. Laser additive manufacturing of modified implant surfaces with osseointegrative characteristics[J]. Physics Procedia, 2011(12): 375~384
- 7 Gong Weiyan, Qi Junfeng, Wang Zhe, et al. Microstructure and mechanical properties of selective laser melting AlSi10Mg[J]. Springer Proceedings in Physics, 2016(192): 113~116