复合材料学报 第17卷 第4期 11月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 17 No. 4 November 2000

文章编号: 1000-3851(2000)04-0026-06

BN纤维氮化中晶体结构演化过程的研究

于栋利, 何巨龙, 田永君, 王利民, 李东春
(燕山大学 材料科学与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

摘 要: 采用化学滴定、X射线衍射(XRD)及径向分布函数(RDF)等方法, 测定了BN纤维中残余B_2O_3含量与氮化温度的关系, 研究了氮化过程中BN纤维的结构演变规律。分析表明: 经1100℃氮化后, BN纤维以乱层结构为主, 同时存在少量类六方相(Hexagonal-BN)和菱方相(Orthorhombic-BN); 随高温处理温度的升高, 纤维结构逐渐向菱方相结构转变, 经1900℃高温处理后, BN纤维的结构主要为菱方相。

关键词: 氮化硼纤维; 氮化; 结构演化
中图分类号: TS102; O722.7 **文献标识码**: A

STRUCTURE TRANSFORMATION OF BORON NITRIDE FIBERS

YU Dong-li, HE Ju-long, TIAN Yong-jun, WANG Li-min, LI Dong-chun
(College of Materials Science and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The structure transformations have been studied by X-ray diffraction (XRD) and radial distribution function (RDF). Chemistry titration has been employed to determine residual B_2O_3 content in the BN fibers. The results show that the boron nitride fibers mainly consisted of turbostrastic structure with some hexagonal phase and rhombohedral phase after nitriding at 1100℃, and the main crystallization phase in fibers was affirmed as rhombohedral phase after 1800℃ in nitrogen atmosphere.

Key words: boron nitride fiber; nitriding; structure transformation

氮化硼因其具有良好的电绝缘性、热稳定性、导热性、耐腐蚀和高温下较高的机械强度等特性, 在冶金、机械、电子和航空航天等多方面得到广泛应用。六十年代, 氮化硼纤维被提出, 引起了材料科学家的广泛关注, 国际上对氮化硼纤维的研究异常活跃, 并取得了很大进展。由于氮化硼纤维兼备氮化硼材料和纤维材料各自所特有的性能, 使该材料在核工业、电子及复合材料等方面具有很好的应用前景[1~3], 国外在该方面作了大量的报导。在我国, 氮化硼纤维的研究工作起步较晚, 高性能氮化硼纤维的报导很少。与有机纤维、玻璃纤维和碳纤维等商业纤维相比, 氮化硼纤维的制备仍处于实验室阶段。由于制备过程复杂, 涉及的反应和影响因素较多, 几十年来, 氮化硼纤维的合成工艺技术及其性能的提高始终作为各国的重点研究对象。氮化硼纤维的制备方法除了传统的CVD法和先驱体转化法外又出现了很多其它方法[4~6], 他们所得到的纤维基本上是由乱层结构或类六方结构所组成, 而以菱方结构为主的氮化硼纤维的详细研究还未见报导。本文以氧化硼为原料, 采用化学转化法制备了菱方结构(Orthorhombic)的氮化硼纤维, 并对其在氮化中的晶体演化过程进行分析。由于菱方结构不同于六方结构, 它具有ABCABC……的堆垛方式, 并且具有与立方相更加接近的结构参数, 在高压下向立方相转化的势垒比六方相低。因此, 该材料可能在立方氮化硼或立方硼碳氮材料高压合成中成为更理想的先驱物而得到应用, 为我们进一步制备针状立方氮化硼或硼碳氮晶体提供一种可能的途径。

1 实验过程

1.1 原材料

分析纯B_2O_3粉, 用于三氧化二硼纤维的拉制。氨气和高纯氮气分别用于B_2O_3纤维的氮化和纤维

收稿日期: 1999-04-18; 收修改稿日期: 1999-09-13
作者介绍: 于栋利(1961), 男, 副教授, 研究方向为功能薄膜与器件、新材料合成。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

高温处理时的气氛保护。

1.2 BN 纤维合成工艺的确定

1.2.1 三氧化二硼纤维的拉制

将 B_2O_3 粉加热熔融并于 640℃保温 2h 后, 在玻璃纤维拉丝装置上拉制 B_2O_3 纤维。拉制速度 6～8m/s。

1.2.2 B_2O_3 纤维直径的选择

通过控制玻璃液的温度可以得到不同直径的 B_2O_3 纤维, 在 600～700℃时, 纤维直径为 4～14μm。对不同直径 B_2O_3 纤维进行氮化后发现, 当直径大于 20μm 时, 只有纤维表面层形成 BN, 心部氮化缓慢, 因此选择 B_2O_3 纤维直径为 5～10μm。

1.2.3 氮化气氛的选择

N_2 和 NH_3 均可作为氮化气氛, 由于 B_2O_3 纤维与 NH_3 反应活化能较低[7], 所以在 1100℃以下采用氨气作为氮化气氛; 较高温度下 NH_3 分解的 [H] 影响纤维中水的脱出, 对纤维的氮化产生不利的影响, 因此, 在纤维的高温处理工艺中采用 N_2 气氛。

1.2.4 B_2O_3 纤维的氮化和高温处理

采用氮化与高温处理两个阶段来制备氮化硼纤维, 氮化阶段最高温度控制在 1100℃, 在氨气环境中进行, 温度低于 600℃时升温速度为 150℃/h, 600℃～1100℃时平均升温速度为 100℃/h。高温处理阶段采用氮气保护, 最高处理温度为 1900℃。

1.2.5 实验分析

采用滴定法测定纤维中氧化硼的含量。分别在理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪、AMRAY-1000B 扫描电镜和 H800 电镜上对 BN 纤维进行 XRD 分析和 SEM、STM 观察。

2 结果与讨论

2.1 BN 纤维中残余 B_2O_3 含量的测定

残余 B_2O_3 含量的测定结果如表 1 所示, 残余 B_2O_3 含量可以表明纤维的氮化程度, 由表中数据可以看出, 在温度低于 250℃时, 氧化硼转化量不高。分析认为, 这时的 NH_3 仅仅是由于分子引力和静电吸附与 B_2O_3 结合, 在此过程中 B 原子与 N 原子之间没有成键。在 250℃～600℃之间, 氧化硼的转变量迅速增加, 这个阶段的氮化过程涉及到多种复杂的反应, 由于 NH_3 的分解程度不同, N 原子先后分别以 $[NH_2]$、[NH]、[N] 为主要形式参与反应, B、N 原子开始成键。当温度超过 600℃, 曲线趋于平缓, 这一过程是以复杂物的脱水反应为主。

表 1 不同温度氮化后纤维中 B_2O_3 含量

Table 1 Residual content of B_2O_3 in the BN fibers nitrided at different temperatures

氮化温度/℃	250	400	600	800	1100	1500	1900
残余氧化硼含量%	82.3	64.4	32.3	20.9	15.2	8.4	1.52

2.2 BN 纤维氮化过程中的结构转变

转化法制备 BN 纤维所用的前驱物一般为 B_2O_3 纤维, 对我们拉制的 B_2O_3 纤维进行 X 射线衍射 (XRD) 分析, 结果表明, 在非晶的背底上还存在少量的晶态峰, 如图 1 所示。分析认为, 这是由于拉丝牵引力对熔融 B_2O_3 中的 B-O 三角体所形成的二维

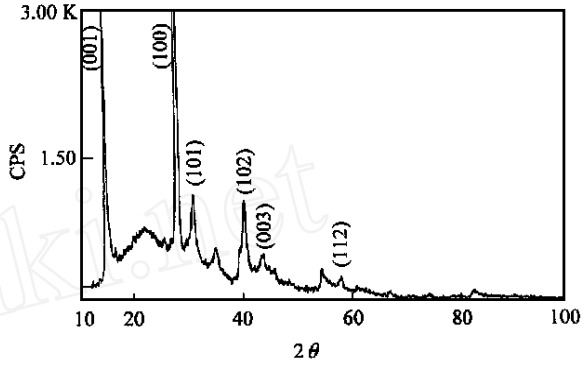

图 1 B_2O_3 纤维的 X 射线衍谢谱

Fig. 1 XRD spectrum of B_2O_3 fibers

六角网起到定向作用, 使面网取向趋于一致, 而使 B_2O_3 纤维中产生部分晶相, 这种层状组织将有利于 B-N 层网的形成。不同氮化温度下的 BN 纤维 XRD 分析结果如图 2 所示, 460℃氮化的 XRD 谱线中除 B_2O_3 衍射峰外, 还出现了 β-$(NH_4)_2B_{10}O_{16}\cdot 4H_2O$ 和少量六方氮化硼 (HBN) 的衍射峰。根据文献报道[8], 在 250℃～350℃之间, B_2O_3 置于氨气中氮化产生 $(B_2O_3)_nNH_3$ 形式的简单产物。氮化温度超过 350℃, B、N 原子间才能形成直接的键合, NH_3 将分别以 $[NH_2]$、[NH]、[N] 等不同的分解产物与 B_2O_3 合成而形成 $(BN)_x(B_2O_3)_y(NH_3)_z$ 形式的复杂化合物。本实验 400℃氮化中出现了一种该形式的 β-$(NH_4)_2B_{10}O_{16}\cdot 4H_2O$ 晶相, 这说明 NH_3 已开始渗入 B_2O_3 纤维中并与之化合。进一步升高氮化温度到 600℃, hBN 的衍射峰明显增多, β-$(NH_4)_2B_{10}O_{16}\cdot 4H_2O$ 相和 B_2O_3 显著减少, 而且还出现了菱方氮化硼 (rBN) 相的衍射峰。在 1100℃氮化的纤维 XRD 谱中显示出纤维中主要晶相为 hBN。

仔细观察 600℃和 1100℃氮化的 BN 纤维的衍

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

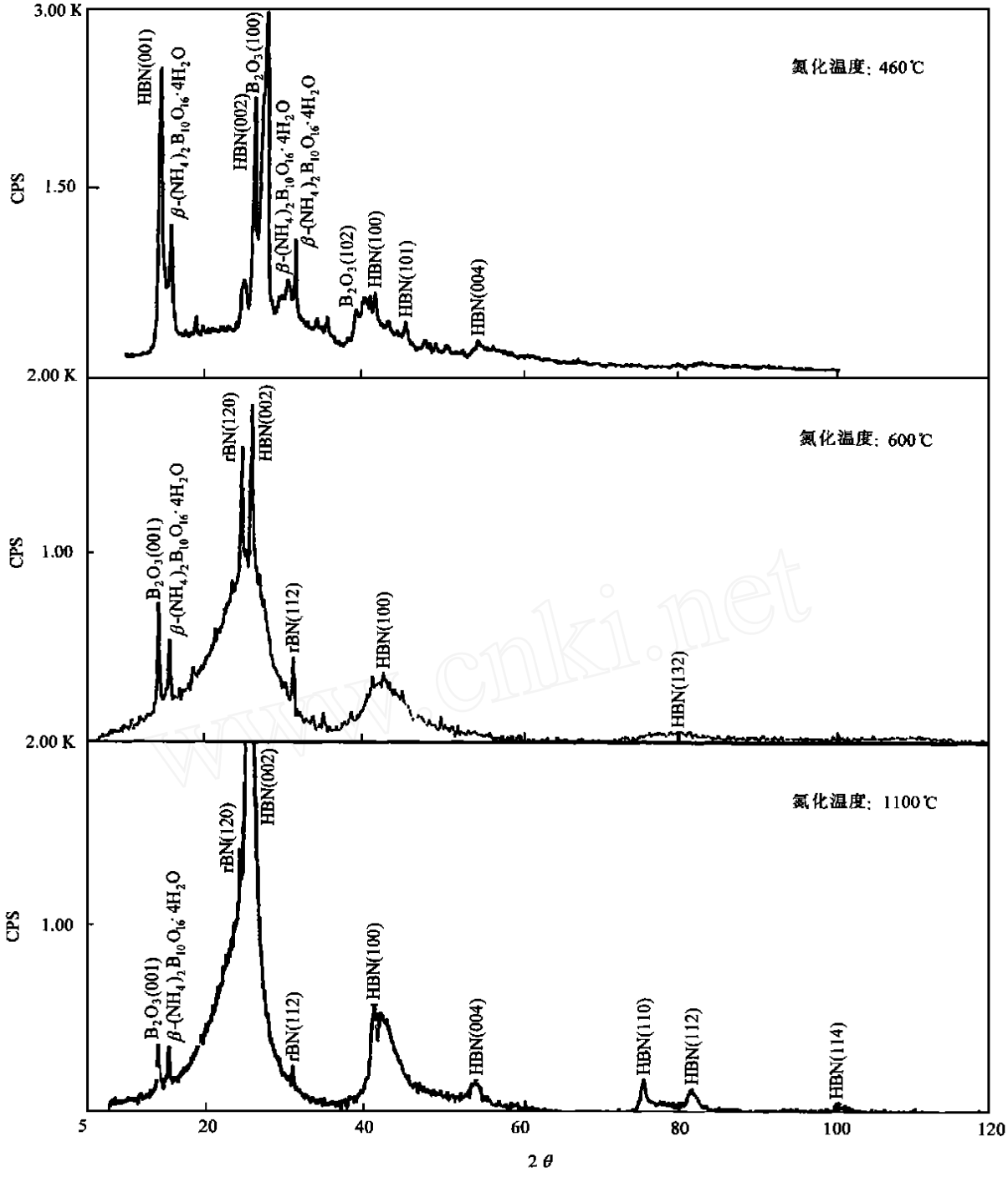

图 2　氮化后BN 纤维的X 射线衍射谱

Fig. 2　XRD spectrum of BN fibers after nitriding reaction

射谱, 发现谱线是由弥散峰和尖锐峰所组成。尖锐峰为完整晶相所形成, 而弥散峰属于乱层结构的衍射模式, 说明纤维中存在大量的乱层结构, 对其分析也可说明纤维中结构的有序程度。我们采用峰分离技术得到弥散峰, 对其进行三维有序区尺寸的计算和径向分布函数(RDF)分析。分离后的弥散峰分别对应于 hBN 的(002)和(100)峰位, 根据这两条衍射峰, 由谢乐公式可计算出描述乱层BN 结构中三维有序畴大小的两个参数: $L_{(100)}$ 表示有序畴中堆积层的平均直径, $L_{(002)}$ 表示堆积层的平均厚度, 计算结果如表 2 所示。氮化温度从 600℃升到 1100℃, 乱层 BN 中的有序畴尺寸增加一倍, 平均层间距从

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 不同温度下乱层 BN 纤维中有序畴的尺寸

Table 2 The sizes of ordered domain in BN fibers nitrided at different temperatures

温度/℃	$L_{(100)}$/Å	$L_{(002)}$/Å	$d_{(002)}$/Å
600	26.045	11.527	3.468
1100	40.178	19.263	3.423

3.468Å 减少到 3.423Å, 表明乱层BN 的有序程度随氮化温度升高明显增加, 1100℃下BN 纤维中有序畴的平均层间距比 $d_{(002)}$ 的理论值 3.33Å 仍大 0.093Å, 显示出乱层BN 具有更疏松的层间结构。

对乱层结构BN 纤维的RDF 分析结果如图 3 所示, 其数据如表 3 所示。1100℃氮化后的纤维中原

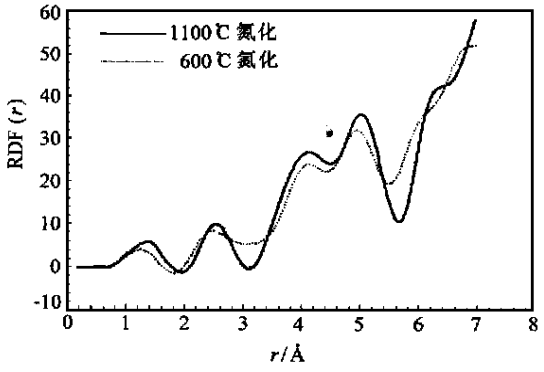

图 3 BN 纤维的径向分布函数(RDF)

Fig. 3 Radial distribution function (RDF) of BN fibers

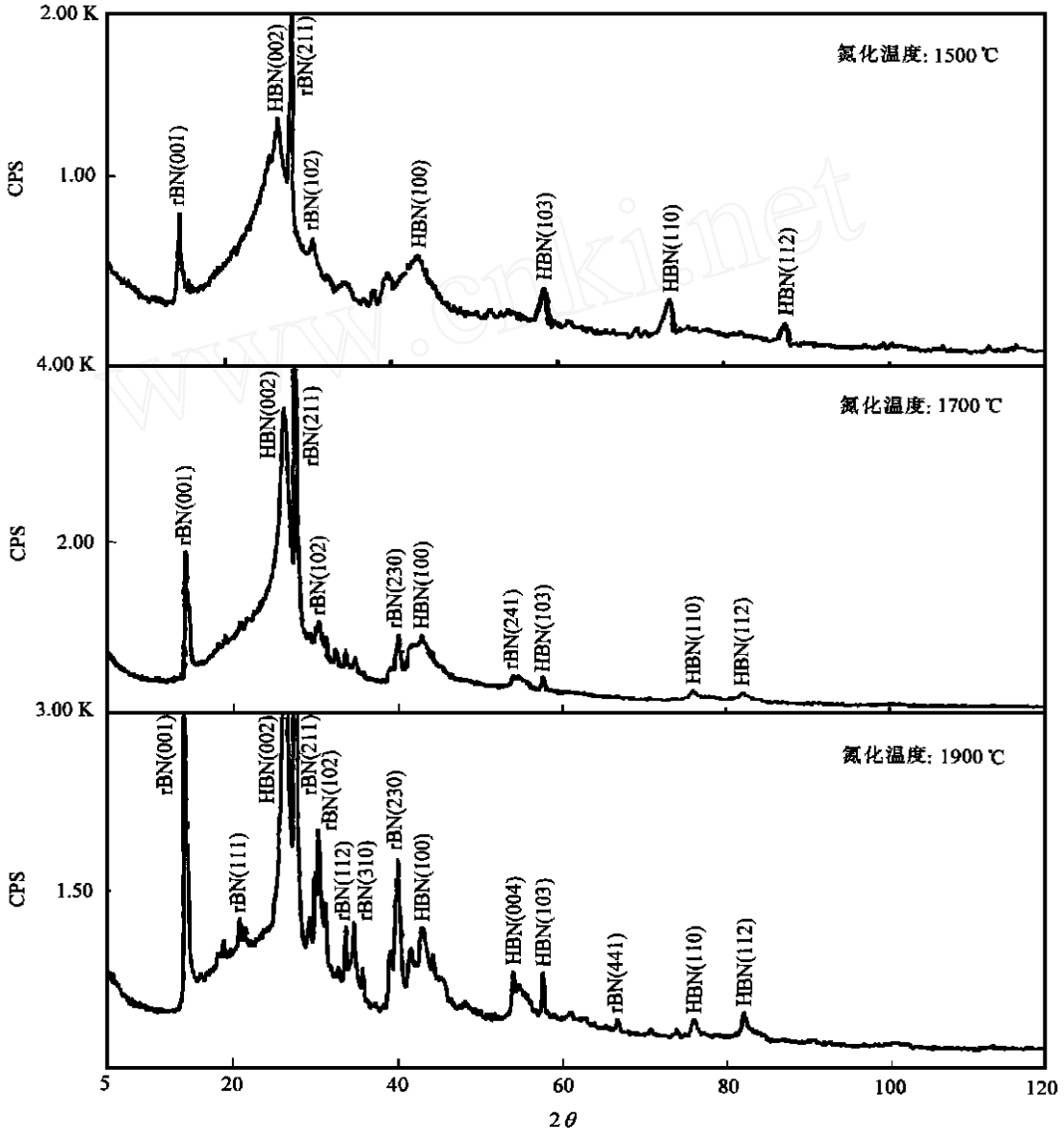

图 4 高温处理阶段BN 纤维的 X 射线衍射谱

Fig. 4 XRD spectrum of BN fibers after high temperature treatment

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　径向分布函数数据表

Table 3　The data of radial direction function of the BN fibers

温度 /℃	第一峰位 /Å	第二峰位 /Å	第一峰面积	第二峰面积
600	1.38	2.47	2.31	-
1100	1.42	2.54	2.74	4.52
HBN	1.45	2.50	3.00	6

子的平均配位数为 2.74, 表明结构中除三配位的B、N 原子外, 还存在部分二配位的B、N 原子, 使平均配位数小于 3, 这将使B-N 键角增大, B-B、N-N 原子间距增加, 表现在RDF 曲线上的第二峰位右移。此外, 对比 600℃和 1100℃两个温度下氮化纤维的RDF 曲线, 1100℃下的RDF 曲线中的第二峰与第三峰已明显分离, 表明纤维结构中, 原子的第二近邻原子与第三近邻原子之间有了明显的界限, 进一步说明较高温度氮化后的乱层结构BN 的二维层网中出现小区域的规则排列。

由上述分析可得出, 1100℃氮化后, BN 纤维是由部分 hBN 晶相和乱层结构BN 所组成。乱层结构中, 层间平均距离大, 定向性差, 但在几个层间距的范围内表现出有序性。在每层上, 二维层状面网节点位置基本由B、N 原子所占据, 形成了B-N 网络, 每个B 或N 原子周围有 2 或 3 个近邻原子, 这些原子基本上占据了六方环的位置, 但是六方环的节点位置并未被添满, 仍存在一定数量的空位及缺陷。

2.3　BN 纤维的高温处理及晶形转变

经 1100℃氨气中氮化后的BN 纤维, 分别在 1500℃、1700℃和 1900℃的氮气气氛中进行高温处理。对处理后的纤维进行XRD 分析得图 4 所示的结果。高温处理后, 纤维结构最明显的变化是处理温度越高, 菱方结构BN 相的衍射峰越强, 数量越多。进一步分析可得到, 经 1500℃和 1700℃处理后, 菱方相衍射峰数量还较少, 1900℃处理后衍射峰迅速增多, 与标准ASTM 卡片对比的结果表示出较为完整的菱方BN 相的形成。仔细研究各氮化温度下BN 相的 $d_{(002)}$ 发现, 1100℃、1500℃和 1700℃下的 $d_{(002)}$ 变化不大, 1900℃下的 $d_{(002)}$ 减少为 3.3633Å。

氮化后形成的BN 纤维于氨气下进行高温处理, 类六方相和菱方相同时并存, 菱方相的生长速度明显比类六方相快, 1900℃处理后菱方相变为主晶相。衍射图中没有迹象表明两种结构之间的转变, 因此, 可以认为菱方相的形成是乱层结构定向排列的结果。显然, 高温处理过程中乱层BN 结构的转变与氮化过程中结构的转变不一样。根据上述结果, 我们认为氨气气氛有利于乱层BN 结构中二维层按六方结构特点定位, 而高温氮气将促使二维B-N 网面的定位按菱方排列方式进行。图 5 为 1900℃高温处理后纤维的宏观和微观形貌, 从透射电镜形貌(STM)中能清楚地看到晶粒的形状和尺寸。晶粒的生长沿两个方向进行, 根据乱层BN 在氨气气氛中有序畴的变化情况推断, 晶粒的长轴方向应为层面的延伸方向 L_a, 短轴方向为层间的堆积方向 L_c。测量得到的 L_a = 300Å, L_c = 100Å, 照片中显示晶粒取向复杂。

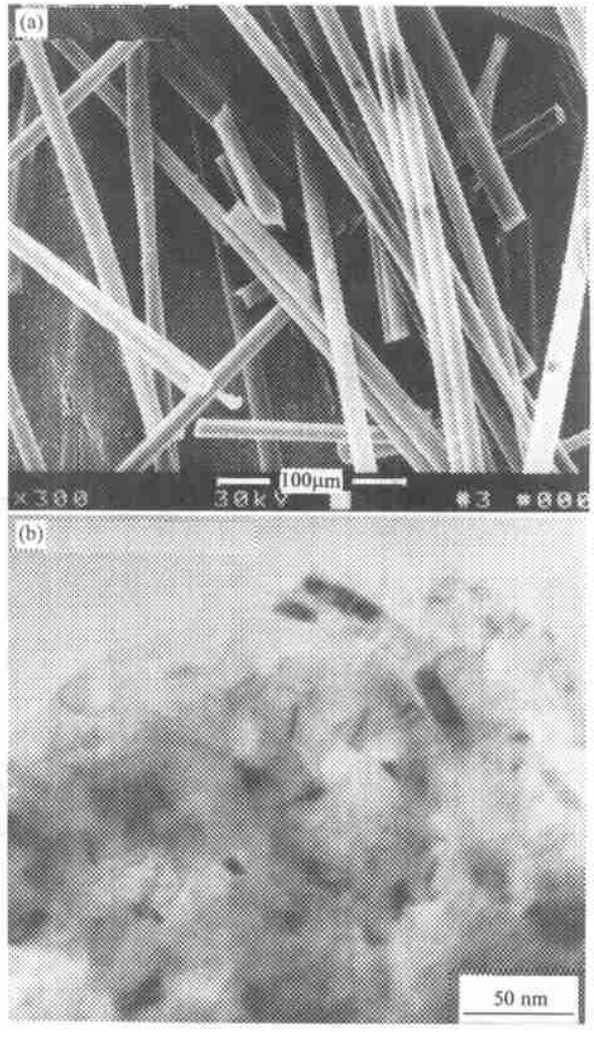

图 5　BN 纤维的 (a) 扫描电镜(SEM)形貌和 (b) 透射电镜(STM)形貌

Fig 5　SEM image (a) and STM image (b) of BN fibers

3　结　论

B_2O_3 纤维在氨气氛中经 460～1100℃氮化后形

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

成BN 纤维, 较低温度下BN 纤维主要为乱层结构和少量类六方相和菱方相, 随氮化温度升高, 乱层结构向类六方相转变。高温处理中, 随温度升高, 纤维中菱方BN 相增多, 在氮气氛中 1900℃处理后, BN 纤维的主要晶相为菱方BN 相。

参考文献:

[1] Ruey Y Lin, Economy J, Murty H H, Ohnsorg Roger. Preparation and characterization of high strength high modulus continuous boron nitride fibers [J]. *Applied Polymer Symposium*, 1976, (29): 175—185.

[2] Mazdiyashi K S, Ruh R. Development of BN/Al composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64: 1149—1156.

[3] Hunold K, Sindelhnser P, Zoellner H, Lony W. Production, properties and applications of boron nitride parts in steel proceeding[J]. *Electric Furnace Proceeding*, 1980, 38: 332—341.

[4] Economy JAMES, Smith W D, Ruey Y Lin. Reparation of refractory fibers by chemical conversion method [J]. *Applied Polymer Symposium*, 1973, (21): 131—141.

[5] Gleize P, Schouler M C, Gadelle P, Caillet M. Growth of tubular boron nitride filaments[J]. *J Mater Sci*, 1994, 29: 1575—1581.

[6] Kimura Y, Kubo Y, Hayashi N, *et al*. High-performance boron-nitride fibers from poly (borazine) preceramics [J]. *Composites Science and Technology*, 1994, 51: 173—179.

[7] Solozhenko V L, Petrusha I A, Svirid A A. Thermal phase stability of rhombohedral boron nitride[J]. *High Press Res*, 1996, 15: 95—103.

[8] Ueno M, Hasegawa K, Oshima R, Onodera A, *et al*. Room-temperature transition of rhombohedral-type boron nitride under high static pressure[J]. *Phys Rev*, 1992, B45: 10226—10230.

[9] Hirano S, Yogo T, Asada S, Naka S. Boron compound ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72: 66—70.

[10] Economy J, Anderson R V, Matkovich V I. Preparation of boron nitride fibers [J]. *Applied Polymer Symposia*, 1969, (9): 377—386.

(上接第 25 页)

在陆上交通方面, JEC 展示了若干个由不同公司生产的全复合材料自行车、赛车、摩托车、小轿车以及载重货车车头、框架。客车制造商, 荷兰的Autobusfabriek BOVA B. V. 实验证明复合材料客车框架对乘客安全所带来的好处。金属框架与复合材料框架在吸收能量机理方面是不同的, 前者主要靠塑性变形, 而后者是弹性变形。一旦发生事故或客车颠覆翻转, 带金属框架的客车处于变形位置而复合材料框架则几乎可以恢复到原先形状。这就为需要逃生的乘客留有更多的空间。来自英国DERA (Defence Evaluation Research Agency) 的Mark A French 则证实未来复合材料战车——轻型坦克的机动性以及结构性能和弹道学特性的改善。样车已通过野外测试。

水下与海洋结构是复合材料应用较早, 也最为成功的领域。由于受展位大小的限制, 除了极个别船舶实物展品外, 本届JEC 上基本难见身影, 倒是在SAMPE 会议上有所介绍。象高达 57 米的复合材料桅杆是不可能拿来参展的。与其相反的是, 一些小型复合材料实用品、乐器、工艺品纷纷登台, 如复合材料小提琴、服装、箱包、复合材料门窗、宝剑盒以及我国和埃及等送展的仿古艺术品、狮身人面像等。

本届JEC 展览会显示, 玻璃纤维和碳纤维继续在复合材料工业中唱主角。至于硼纤维, 仅见到一家美国公司 TEXTRON Systems 生产的硼纤维预浸带, 但没有信服的理由或可能的优越性去说服复合材料产业界采用这种价格昂贵的纤维材料。有机纤维除了在防弹系列制品(如防弹汽车挡板、防弹衣等) 中采用外, 有限的几个应用产品主要由英国的公司开发。如英国DERA 研制的一种高压气瓶, 是在铝合金内胆外缠绕 Kevlar 纤维, 可承受 207 个大气压, 重量仅 6 公斤, 是相同体积金属制品重量的一半。另外由英格兰B &W 扬声器公司发明的 Kevlar 纤维喇叭是利用该纤维织布的不规则面来改善声音再现效果。标准的扬声器中, 线圈产生脉冲通过芯体介质向外扩散产生声波, 在传统的塑料和纸质芯体中, 当声波均匀地传到边缘时, 会有一部分被反射回来, 从而产生驻波。这将对原声产生不必要的扰动。Kevlar 纤维的纺织结构使得这种不必要的驻波随机化直至消失, 结果音质大为提高。该公司自 1975 年申请专利至今有二十多年生产 Kevlar 喇叭的历史。

(下转第 53 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net