

Si-N-C陶瓷的组成、结构与其热稳定性^{***}

李群力 宋永才

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文研究了由聚硅氮烷(PSZ)和聚碳硅烷(PC)热解制得的三种陶瓷的组成、结构与特性。研究表明,PC热解到1250℃产生Si-C陶瓷,其结晶相是 β -SiC微晶,PSZ在N₂或NH₃气氛中热解则分别产生Si-N-C与Si-N无定形陶瓷。这三种陶瓷在Ar₂气中1300℃到1500℃处理以研究其热稳定性。结果证明Si-C陶瓷从微晶变为 β -SiC结晶态,Si-N陶瓷从无定形态变为 α -Si₃N₄结晶并伴随着可观测到的重量损失而Si-N-C陶瓷维持其元素组成及 β -SiC微晶态直到1500℃。

关键词 聚硅氮烷,热分解,氮化硅,碳化硅,热稳定性

分类号 TG148

1 前言

近年来,从有机聚合物经热解制备无机陶瓷材料成为一个不断发展的研究领域。其中特别是以聚碳硅烷、聚钛碳硅烷为先驱体制备高性能SiC纤维、含Ti的SiC纤维的成功引人注目^[1,2]。这种纤维的一个重要特性是在空气中1000℃~1200℃仍能维持其力学特性,但在1200℃以上则发生显著的强度劣化现象。这一缺陷抑制了这种纤维在陶瓷基复合材料上的应用。因此,近年来研制高纯SiC纤维、Si₃N₄纤维以获得更高的耐高温性成为新的研究动向^[3,4]。我们认为:由先驱体制得的陶瓷材料,其高温特性取决于高温环境下其组成与结构的稳定性。减少杂质,提高纯度,无疑对提高材料的热稳定性有利,而制造复相陶瓷如SiC-Si₃N₄则可能是提高其耐高温性的另一有效的方法。我们从有机氮硅烷单体出发,经氨解聚合得到了聚硅氮烷(PSZ),并由此初步制得了Si-N-C陶瓷纤维^[5]。本文将研究这种聚硅氮烷在不同气氛下热解得到的Si-N-C陶瓷的组成与结构,并对三种不同组成的Si-N-C陶瓷在高温环境下的结构变化进行比较与讨论。

2 实验

2.1 聚硅氮烷(PSZ)的合成

将二甲基二氯硅烷与甲基二氯硅烷共溶于苯中,在室温下通入NH₃进行氨解,过滤

* 1992年7月25日收稿

** 国家教委青年教师基金资助项目

除去生成的 NH_4Cl 沉淀后,升温蒸馏除去溶剂,并在适当的温度下使氨解产物热聚合。反应结束后冷至室温得到无色透明固体产物。

2.2 聚硅氮烷与聚碳硅烷(PC)的热分解

将 PSZ 与 PC 置于管式高温炉中,在 $1\text{L}/\text{min}$ 的高纯氮气中,以 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速度升至 1250°C ,保温处理 1h 后冷至室温,得到两种不同组成的热分解产物。

将 PSZ 的交联物磨成细粉后置于炉中,在 $300^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 时,在 NH_3+N_2 混合气氛下热处理,再在 N_2 下升温至 1250°C 处理 1h 得到热分解产物。

2.3 热分解物的高温处理

将上述三种热分解产物置于高温炉中,在纯 Ar_2 气氛中分别在 1300°C 、 1400°C 、 1500°C 保温处理 0.5h。

2.4 分析测试

各样品制成 KBr 压片后用日立 270-30 型红外分光光度计测定其红外光谱图。采用 PE2400CHN 元素分析仪测定样品中的 C、H、N 元素含量。用 D-500 型全自动 x 射线衍射仪测定样品的 x 射线衍射图 (Cu 靶, $2\theta=20-75^\circ$, $\lambda=1.542\text{\AA}$)。高温处理后的重量残留率,通过测定样品处理前后的重量变化求得。

3 结果与讨论

3.1 聚硅氮烷的组成与结构

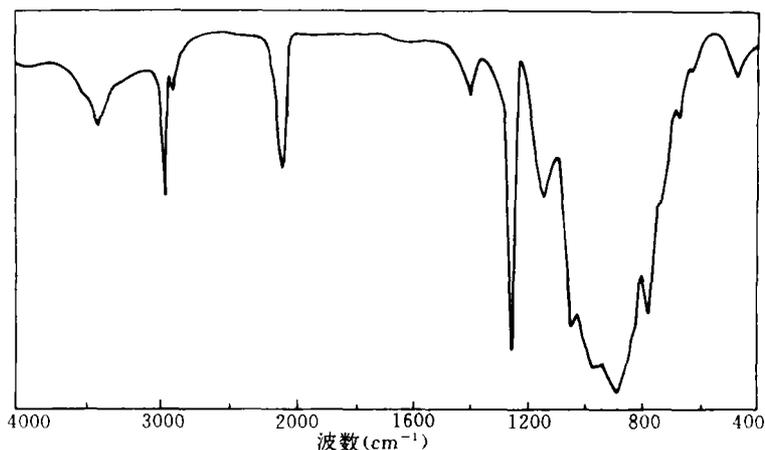
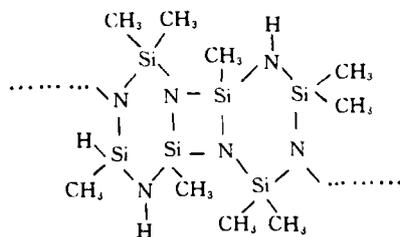


图 1 聚硅氮烷的红外光谱图

元素分析结果表明,聚硅氮烷主要由 Si、N、C、H 及少量 O 组成。根据反应单体比例不同,元素含量可随之改变。以 Me_2SiCl_2 与 MeHSiCl_2 以 1:1 混合单体为原料制得的 PSZ,其元素组成 (wt%) 为: Si: 38.10, N: 19.06, C: 26.72, H: 7.54。其红外光谱如图 1 所示。图中波数为 2960 、 2900 、 1400cm^{-1} 处归属于 C-H 的伸展与变形振动吸收,波数为 1260 、 830 、 690 、 630cm^{-1} 处为 Si- CH_3 及 Si-C 的变形或伸展振动吸收。波数为 2150cm^{-1} 处可看到尖锐的 Si-H 伸展振动吸收。 3400 、 1800cm^{-1} 处为 N-H 的伸展与变

形振动吸收。920、1040 cm^{-1} 处为 Si-N-Si 吸收。可以看出, PSZ 是以 Si-N-Si 为骨架而以 Si-CH₃、Si-H、N-H 为侧基的聚合物。研究表明^[5], 在 PSZ 的合成过程中, 氮解产物主要是环三硅氮烷与环四硅氮烷, 聚合过程则是其侧基 Si-H 与 N-H 的脱氢缩合使分子长大的过程。故可推测聚硅氮烷有如下结构:



3.2 聚硅氮烷的热分解及热解产物的结构

将具有上述结构的 PSZ 在惰性气氛 N₂中或在 NH₃气氛中热处理至 1250℃, 产物的红外光谱示于图 2。作为比较, 将 SiC 纤维的先驱体聚碳硅烷 PC 亦在 N₂中处理至同一温度。由图 2 可见, 在 PC 的热解产物的谱图 a 上, 波数为 1080 cm^{-1} 处出现 Si-O 吸收峰, 825 cm^{-1} 处出现 Si-C 吸收峰。而 PSZ 在 N₂中的热解产物的谱图 b 上, 在 Si-O 与 Si-C 吸收峰之间由于 Si-N 吸收峰的出现形成重迭峰。PSZ 在 N₂+NH₃中的热解产物的谱图 c 上, 则除 Si-O 峰外, 可看到 825 cm^{-1} 处的 Si-C 吸收峰的消失以及峰顶在 950 cm^{-1} 处的 Si-N 吸收峰。

上述结果说明 PC 的热解产物中存在 Si-C 与 Si-O 键, PSZ 在 N₂中的热解产物中则有 Si-N、Si-C 及 Si-O 三种结构, 而它在 N₂+NH₃中的热解产物中则只存在 Si-N 与 Si-O 键。PSZ 的热解产物的元素分析如表 1 所示, 可以看出 PSZ 在 N₂中热处理后仍有相当量的 C 保留下来而在 N₂+NH₃中热分解后, C 含量已减至可忽略程度, 这与红外分析结果一致。上述结果说明: 由 PC 与 PSZ 的热分解可得到三种不同组成的陶瓷产物, 依其组成可记为 Si-C、Si-N-C、Si-N 陶瓷(均含部分 O)。这种结果与 PC、PSZ 的结构与热分解特性有关。进一步的研究表明^[6], 具有前述结构的 PSZ, 在其热分解过程中, Si-N-Si 骨架将进一步发展扩大成 Si-N 网络结构, 而其侧基 Si-CH₃的分解除一部分以 CH₄方式逸出外, 还将形成 Si-C-Si 骨架而保留下来。但在 N₂+NH₃气氛中热分解时, NH₃作为反应性气体产生脱碳置换反应, 从而得到基本不含碳的热解产物。

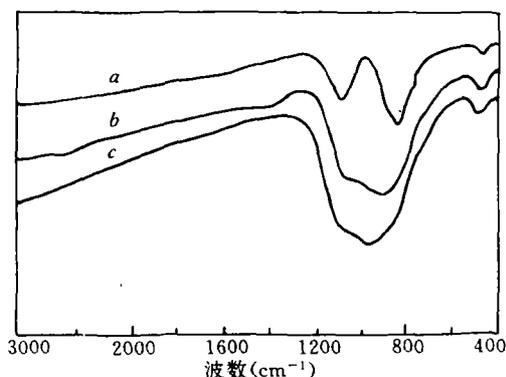


图 2 PSZ 与 PC 的 1250℃热解产物的红外光谱
(a: PC, N₂; b: PSZ, N₂; c: PSZ, N₂+NH₃)

表 1 PSZ 及其热分解产物的 CHN 含量 (wt%)

热分解气氛	PSZ			1250°C 热解产物		
	C	H	N	C	H	N
N ₂	26.72	7.54	19.06	14.74	0.71	23.48
N ₂ +NH ₃	26.72	7.54	19.06	0.62	0.30	28.25

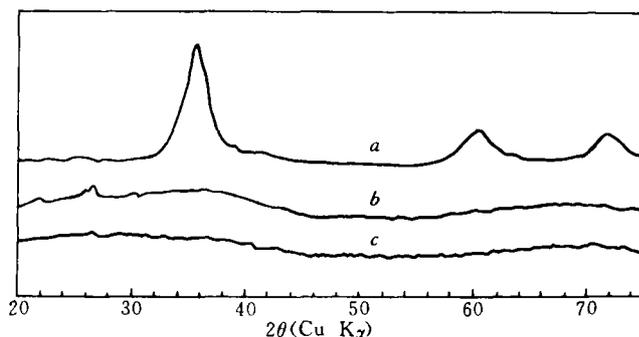


图 3 三种陶瓷的 x 射线衍射图

(a: Si-C 系; b: Si-N-C 系; c: Si-N 系)

上述三种陶瓷的 x 射线衍射图如图 3 所示。对于 Si-C 系陶瓷, 在 2θ 为 35.5° 、 60° 、 72° 处出现归属于 β -SiC 的衍射峰, 由 Scherrer 公式可求出其晶粒尺寸 L_{111} 为 40.6 \AA , 基本上属于微晶体。而对于 Si-N-C 系与 Si-N 系陶瓷, 由于几乎观察不到明显的衍射峰, 表明两者均呈无定形态。与同一温度下制得的 Si-C 系陶瓷相比, 可以看出 N 引入将抑制结晶生长。

上述结果说明, 由先驱体聚合物经热解制得的无机陶瓷, 其组成与结构既决定于先驱体聚合物的组成与结构, 也决定于热分解条件。从 PC 与 PSZ 出发可得到组成为 Si-C、Si-N-C、Si-N 的无机物, 其结构为微晶态与无定形态。

3.3 三种陶瓷的高温结构变化

由先驱体出发制备的陶瓷材料 (纤维、涂层、粉末等), 其高温特性与其高温环境下结构与组成的变化直接相关。为考察高温对上述三种陶瓷的影响, 将它们分别在 1300°C 以上 Ar_2 气氛中进行热处理。图 4 所示为三种陶瓷样品在 1500°C 处理后的红外光谱, 与图 2 相比, 可以看到 Si-O 吸收峰的减弱与 Si-C、Si-N 吸收峰的相对增强。从图 5 可看出高温处理后 Si-C 系与 Si-N-C 系几乎不表现出失重, 而 Si-N 系陶瓷则已有明显的重量损失。在 1500°C 处理后三者的 x 射线衍射图如图 6 所示。将图 6a 与图 3a 相比可以看出, Si-C 系在处理后的 β -SiC 的各衍射峰变得更尖锐。可求出其晶粒 L_{111} 为 70.8 \AA , 表明高温处理引起 β -SiC 晶粒迅速增长。比较图 6c 与图 3c, 亦可看到 Si-N 系中迅速的结晶成长。图 6c 与纯 α - Si_3N_4 的 x 射线衍射图的完全一致, 表明它已从无定形态迅速地转变为 α - Si_3N_4 结晶。从元素分析结果 (见表 2) 也可看出, Si-N 系在高温处理后,

其 C、H 含量进一步减少, 1500°C 处理后, 其 N 含量已接近与纯 Si_3N_4 。对于 Si-N-C 系陶瓷, 从图 6b 可看出, 2θ 为 31° 、 34.5° 、 35.5° 等处归属于 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的衍射峰的出现表明存在 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 而 2θ 为 35.5° 、 60° 、 72° 处宽坦的衍射峰则表明存在 $\beta\text{-SiC}$ 微晶 (晶粒大小 L_{111} 约为 20 \AA), 即对于 Si-N-C 系陶瓷, 1500°C 处理后成为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 与 $\beta\text{-SiC}$ 微晶的复合体。从表 2 所示 C、N 含量可求出两者比例为: $\beta\text{-SiC} : \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (重量比) 为 $0.8 : 1$ 。

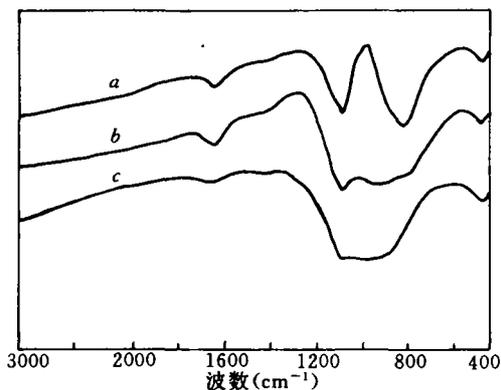


图 4 三种陶瓷在 Ar_2 中 1500°C 处理后的红外光谱
(a: Si-C 系; b: Si-N-C 系; c: Si-N 系)

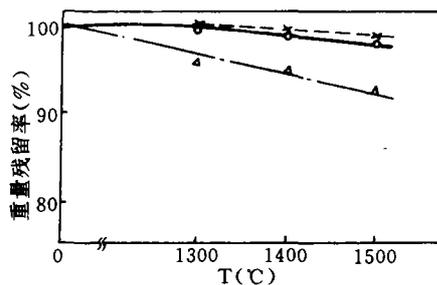


图 5 三种陶瓷高温处理后的重量残留率
(o: Si-C 系; x: Si-N-C 系; Δ : Si-N 系)

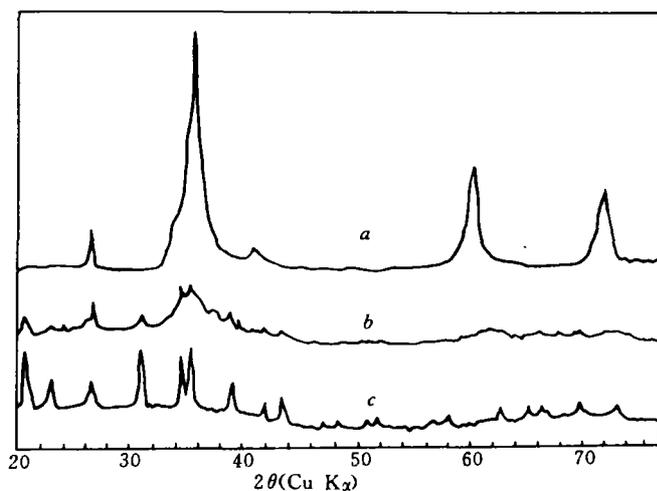
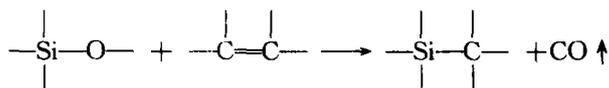


图 6 三种陶瓷在 Ar_2 中 1500°C 处理后的 x 射线衍射图
(a: Si-C 系; b: Si-N-C 系; c: Si-N 系)

表 2 Ar₂中高温处理后样品的 CHN 含量(wt%)

试 样	原 样			1400℃处理			1500℃处理		
	C	H	N	C	H	N	C	H	N
Si-N-C 系	14.74	0.41	23.48	14.61	0.12	23.80	14.45	0.00	24.04
Si-N 系	0.62	0.30	28.25	0.77	0.15	32.40	0.35	0.13	35.38

由先驱体热分解制得的陶瓷纤维如 SiC 纤维, 在 1200℃ 以上将发生显著的强度降低现象, 研究表明这是由于高温下纤维中的 Si-O 键与过剩 C 的反应:



以及 β-SiC 的迅速结晶成长所致^[7]。上述 Si-C 系陶瓷在高温处理后红外光谱上 Si-O 吸收峰的减弱以及 β-SiC 的结晶生长验证了这种观点。对于 Si-N-O 陶瓷, 已知在高温下会发生如下反应^[6]:



对本文所制得的 Si-N 系陶瓷, 由于其中含有部分氧, 类似反应也会发生, 试样在处理后的 Si-O 吸收峰减弱以及迅速转化为 Si₃N₄ 并伴随可观测到的失重证明了这一点。可能由于这一反应也促进了 α-Si₃N₄ 的迅速结晶生长。

从以上讨论可见, 在 Si-C 与 Si-N 系陶瓷中存在的杂质氧, 使这两种陶瓷成为高温下不稳定体系。对于制备陶瓷微粉, 可利用上述反应提高微粉的纯度与结晶性。但对于制备陶瓷纤维, 则应抑制上述反应及结晶生长才能维持其高温特性不致劣化。因此, 在近年的研究中, 人们自然地要把目标集中于制得高纯纤维上。

但是, 有意义的是对于 Si-N-C 系陶瓷, 虽然同样存在少量氧, 但高温处理中几乎无失重, 且处理前后 C、N 含量几乎不变, 表明可以忽略上述反应的发生。从图 6 可看出, 在同一条件下尽管 Si-C、Si-N 系已迅速结晶, 而 Si-N-C 系却维持了 α-Si₃N₄ 与 β-SiC 的微晶。表明这种复合的 SiC-Si₃N₄ 陶瓷, 能够有效地抑制高温下的反应及结晶成长, 这种复合结构具有更好的高温稳定性。这一结果无疑为研制高性能陶瓷纤维提供了新的思路。

4 结 论

通过先驱体热解法, 由聚碳硅烷可得到 Si-C 陶瓷, 其结构为 β-SiC 微晶, 由聚硅氮烷在 N₂ 与 NH₃ 下热解可分别得到 Si-N-C 与 Si-N 无定形陶瓷。三种陶瓷在高温下处理后, Si-C 系表现出迅速的结晶生长, Si-N 系也由无定形态迅速转变为较纯的 α-Si₃N₄ 结晶, 只有 Si-N-C 系陶瓷能维持组成基本不变, 结构上为 α-Si₃N₄ 与 β-SiC 微晶的复合体, 表现出更好的高温稳定性。

参 考 文 献

- 1 Yajima S, Hayashi J, Omori M. Chem Lett, 1975, 931
- 2 Yamamura T, Ishikawa T. J Mater Sci. 1988, 23, 2589
- 3 Legrow G E, Lim T F, Lipowitz J, Reaach R S. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66: 363
- 4 Isoda T, et al. Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, Chiba, Japan, Nov. 28—Dec. 1, 1998; 912
- 5 宋永才, 赵银, 周慧霞. 第六届全国复合材料会议, 论文集 (1); 54, 1990. 北京
- 6 宋永才, 李群力, 冯春祥. 高分子学报, 待发表
- 7 Hasegawa Y. Composites Science and Technology, 1990, 37: 37
- 8 Sato M, et al. Yogyo—Kyokai—Shi, 1987, 85 (2): 118)

The Composition, Structure and Thermal Stability of Si—N—C Ceramics

Li Qunli Song Yongcai

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

The composition, structure and properties of three kinds of ceramics obtained by the pyrolysis of polysilazane (PSZ) and polycarbosilane (PC) have been studied. The pyrolysis of PC to 1250°C yields Si—C ceramic, which is β -SiC microcrystal, and the pyrolysis of PSZ in N₂ or NH₃ atmosphere yields Si—N—C and Si—N amorphous ceramics respectively. The three kinds of ceramics were heat-treated between 1300°C and 1500°C in Ar gas to examine their thermal stability, the result shows that Si—C ceramic changes from microcrystal to β -SiC crystalline and Si—N ceramic from amorphous to α -Si₃N₄, accompanied by the observable weight loss while Si—N—C ceramic retains its elemental composition and β -SiC microcrystalline states up to 1500°C.

Key words pyrolysis, silicon nitride, silicon carbide, thermal stability, polysilazane