

文章编号: 1001-2486 (2000) 04-0027-07

活性填料在聚碳硅烷先驱体转化陶瓷中的应用*

谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 郑文伟, 胡海峰, 肖加余

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 比较了铝 (Al)、铬 (Cr)、二氧化钛 (TiH₂) 和锆 (Zr) 等活性填料在聚碳硅烷 (PCS) 先驱体转化陶瓷中的应用。研究表明, 在先驱体中加入活性填料能有效降低陶瓷素坯的气孔率, 可与 PCS 气态裂解产物、游离碳和 (或) N₂ 气氛反应生成新的化合物, 提高 PCS 的陶瓷产率。活性填料的种类与含量对陶瓷烧成体的线收缩有较大的影响, Al、Cr 能抑制烧成体的线收缩, 其含量越高, 线收缩越小。但是 TiH₂ 和 Zr 并不能抑制陶瓷烧成体的线收缩, 其含量越高, 线收缩越大。此外, 活性填料的种类及含量对陶瓷烧成体的三点弯曲强度也有较大的影响。Al、Zr 的含量越高, 材料的强度也越大。但 Cr 和 TiH₂ 的加入却使材料强度下降。认为 Al 是较好的活性填料。用 X-衍射法 (XRD) 分析了烧成产物的物相组成, 扫描电子显微镜 (SEM) 观察了陶瓷烧成体的断口形貌。

关键词: 活性填料; 聚碳硅烷; 陶瓷

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Application of Active Fillers in the Preparation of Polycarbosilane Derived Ceramics

XIE Zheng-fang, CHEN Zhao-hui, LI Yong-qing, ZHENG Wen-wei, HU Hai-feng, XIAO Jia-yu

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The application of active fillers, Al, Cr, TiH₂ and Zr, in the preparation of polycarbosilane (PCS) derived ceramics was investigated. The results showed that the inclusion of active fillers could decrease the porosity of the green compacts effectively, increase ceramic yields of PCS by reacting with N₂, free carbon and/or gas volatile of PCS during pyrolysis to produce new compounds. It was found that Al and Cr could restrain the linear shrinkage of the green compact upon pyrolysis. While TiH₂ and Zr could not. The linear shrinkage got higher with increase of the volume ratio of TiH₂/PCS and Zr/PCS. It was also shown that the inclusion of Al and Zr could enhance the three-point bending strength of the resulted ceramics with the strength of 212MPa and 104MPa when the volume ratio of Al/PCS and Zr/PCS were 60% vol., respectively, which were accordingly 3.3 and 1.6 times of that of the resulted ceramic in which active filler was not included. The inclusion of TiH₂ and Cr, however, could not enhance the strength. So Al was thought as the best among the four fillers. The phase compositions of pyrolysis products were analyzed using X-ray diffraction (XRD). Fracture surfaces of specimens after three-point bending tests were examined on the scanning electron microscope (SEM).

Key words: active filler; polycarbosilane (PCS); ceramics

先驱体转化法是近年来发展起来的制备陶瓷材料的新工艺, 先驱体具有可溶、可熔性, 易于加工成型, 烧成温度低、杂质少, 其陶瓷产物高温性能好等优点, 因而受到人们的广泛关注^[1,2]。但是, 先驱体转化法也存在不足之处^[1~3], 主要表现为: 第一, 先驱体裂解过程中有大量的气体逸出, 使得产物存在大量的气孔, 特别是大量的不规则气孔, 降低了陶瓷的密度, 影响了材料的性能; 第二, 先驱体在裂解过程中伴随着失重和密度变化, 导致较大的体积收缩, 易引起陶瓷材料烧结过程中的变形和开裂, 难以制备形状复杂的陶瓷构件。

目前解决这些问题的方法有^[2~5]: (1) 对先驱体改性或者直接合成高陶瓷产率的前驱体。在先驱体裂解过程中, 随着陶瓷产率的提高, 固态残留相的增加, 挥发份减少, 可以减低烧成产物的气孔率和收缩率。(2) 在先驱体中加入惰性填料。由于惰性填料在先驱体裂解过程中质量和体积都不发生变

* 收稿日期: 1999-12-22
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59682009)
作者简介: 谢征芳 (1972-), 男, 博士生。

化,在一定程度上可以抑制烧成产物的收缩。(3)在先驱体中加入活性填料(active filler, AF)。活性填料可以与先驱体裂解挥发份反应,提高先驱体裂解陶瓷产率;同时还可以和保护气氛反应。反应的结果是生成新的陶瓷相,产生体积变化。当新相发生体积膨胀时,增加的体积一方面填补基体的孔隙,另一方面减少陶瓷素坯在裂解过程中的收缩,从而达到降低收缩率和气孔率的目的。因此,添加活性填料是提高先驱体陶瓷产率、降低气孔率和收缩的有效方法。

美国 MII 的 Seyfeith 和德国 Greil 等人提出,并在实验中研究了 Ti、CrSi₂、MoSi₂ 等活性填料控制的聚硅氧烷、聚碳硅烷、聚硅氮烷等先驱体的裂解,取得了一定的成果^[3-6]。Tobias 等人研究了 Ar 中活性填料 Ti 在聚硅氧烷裂解至 1400℃ 过程中的结构变化以及裂解温度、Ti 体积含量对复相陶瓷的力学性能的影响^[7]。Sung 等研究了含活性填料 Ti 的聚硅氧烷在 N₂、Ar 及 NH₃ 气氛中 1350℃ 的裂解^[8]。周游等人以含活性填料 Ti 的聚硅氧烷体系为研究对象,考察了活性填料 Ti 对陶瓷烧成体的气孔率和气孔尺寸的影响^[9]。陈朝辉等人以 Ti、TiB₂、CrSi₂ 等为活性填料控制聚碳硅烷裂解,材料制备周期大大缩短^[10]。

本文采用聚碳硅烷(Polycarbosilane, 简写 PCS)为先驱体制备 SiC 复相陶瓷,研究了铝(Al)、铬(Cr)、二氧化钛(TiH₂)和锆(Zr)等活性填料控制的 PCS 裂解的化学反应、产物结构及对陶瓷烧成体收缩率、陶瓷产率和强度等的影响。

1 实验方法

1.1 原材料及其规格

本文所用原材料及其规格见表 1 所示。

表 1 原材料及其规格

Tab. 1 Raw materials and their specifications

原材料	分子式	性状	密度/g·cm ⁻³	特性
聚碳硅烷	$[-CH_2-SiHCH_3]_n$	褐色固体	1.15	软化点: ~ 210℃
铝	Al	灰色粉末	2.70	粒径: ~ 15μm
铬	Cr	灰色粉末	7.20	粒径: ~ 30μm
二氧化钛	TiH ₂	黑色粉末	3.90	粒径: ~ 30μm
锆	Zr	黑色粉末	6.52	粒径: ~ 30μm
碳化硅	SiC	灰绿色粉末	3.20	粒径: < 2.5μm
二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	无色液体	0.86	分析纯

1.2 实验过程

将 PCS 溶于二甲苯中,先加入 SiC 粉,经超声分散一定时间后,加入活性填料微粉,超声 8h。边加热边搅拌,以除去大部分的二甲苯溶剂,然后在真空干燥箱中升温除去剩余的溶剂。再将其研磨粉碎、过筛,在 SL-45 压力成型机上 25MPa 冷压成型,在 1000℃ 下 N₂ 气氛中裂解,制成陶瓷烧成体。

以文献 [11] 推荐的方法测定素坯及陶瓷烧成体的密度。按 GB6569-86 在 DL-1000B 拉伸试验机上测试三点弯曲强度。用西门子 D500 全自动 X 射线仪对裂解产物作 X 射线衍射分析(XRD),Cu 靶,衍射角 10°~ 90°。用日本电子公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对断面作 SEM 分析。材料制备工艺流程如图 1 所示。

2 实验结果与讨论

2.1 活性填料的含量对素坯密度及气孔率的影响

在本文中,恒定 PCS 含量为 15% (质量分数, 15% wt),各种活性填料含量是以所含 PCS 的体积来确定的。本文研究了 6 种含量即 AF/PCS= 10, 20, ..., 60% (体积比,表示为 10% vol 等)分别对素坯、陶瓷烧成体的密度、收缩率及其力学性能的影响。各种活性填料的含量对素坯密度及气孔率的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着活性填料含量的增加,素坯的实际密度逐渐增大,素坯的计算孔隙率逐渐降低。这是由于小颗粒的 SiC 和具有粘流性的 PCS 在压力的作用下能越来越有效地填充到粒径较大

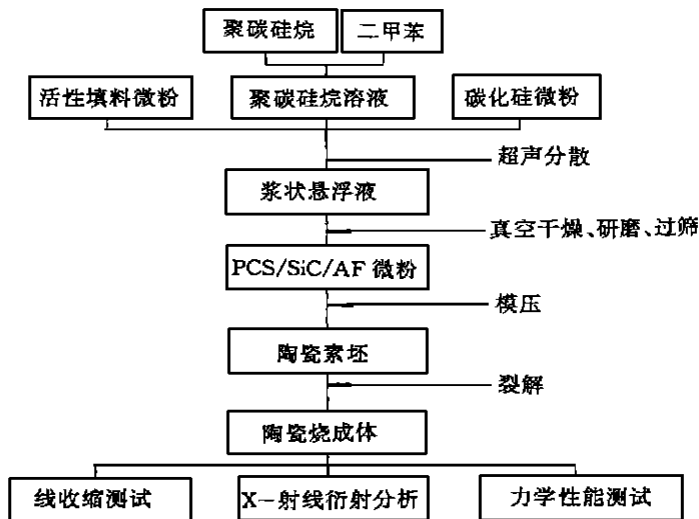


图 1 材料制备工艺流程

Fig. 1 The flow chart of processing AF/ PCS/SiC mixture and reaction pyrolysis

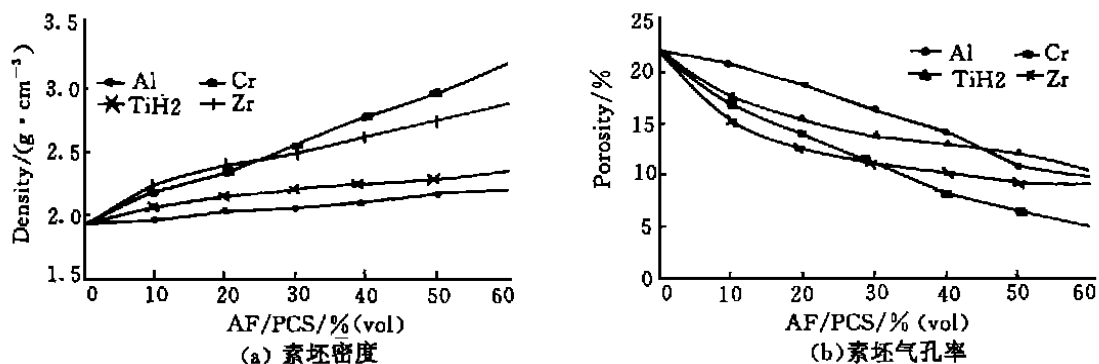


图 2 活性填料含量对素坯密度及气孔率的影响

Fig. 2 The influence of AF content on the density and porosity of green compacts

的活性填料颗粒之间，从而降低了素坯的孔隙率。计算孔隙率 $P = 1 - (\rho_r / \rho_h)$ ，其中 ρ_r 为实际密度， ρ_h 为理论密度，各组分密度与其体积分数乘积之和，即

$$\rho_h = \sum \rho V_i$$

2. 2 活性填料含量对陶瓷烧成体线收缩率的影响

素坯在管式炉中 N₂ 气氛中经程序升温至 1000℃ 裂解后，制得陶瓷烧成体。通过测定素坯裂解前后的尺寸变化，考察各种活性填料含量对陶瓷烧成体收缩率的影响。定义线收缩率为素坯尺寸与陶瓷烧成体尺寸之差与素坯尺寸之比。结果如图 3 所示。

从图中可以看到，活性填料种类不同，陶瓷烧成体的线收缩情况也不一样（线收缩率为正值时，表示陶瓷烧成体发生线收缩；线收缩率为负值时，则表示陶瓷烧成体发生线膨胀）。其中活性填料 TiH₂、Zr 的含量越大，陶瓷烧成体的收缩率也越大。而活性填料 Al、Cr

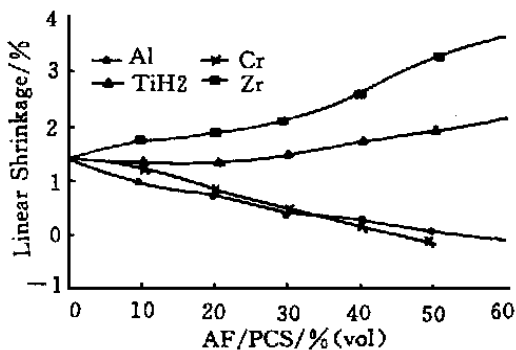


图 3 各种活性填料含量对陶瓷烧成体线收缩率的影响

Fig. 3 The influence of AF content on the linear shrinkage of pyrolysis product

的含量越大,陶瓷烧成体的线收缩率却越来越小,直至发生线膨胀。从图中还可以推测到,当 Al/PCS 和 Cr/PCS 分别为 56% (vol) 和 46% (vol) 时,陶瓷烧成体的线收缩为 0。因此,并可以通过引入适量的活性填料来实现先驱体陶瓷的零收缩成型。

其原因可能有两方面:第一,活性填料与 PCS 气态裂解产物、游离碳及保护气氛 N_2 的反应活性。在升温裂解过程中, PCS 因受热蠕变及裂解而发生体积收缩,形成孔隙,引发素坯的收缩。如果此时活性填料的反应活性不够,则不能有效发挥活性填料的作用。第二,各种活性填料反应的体积效应。各种活性填料与游离碳、气态裂解产物、 N_2 反应后的体积效应各不相同,如果反应的体积效应较小,也不能有效限制陶瓷烧成体的收缩。表 2 是四种活性填料分别与游离碳、气态裂解产物、 N_2 反应后的体积效应^[2,4]。

表 2 部分活性填料分别在完全碳化和氮化后的体积变化^[2,4]

Tab. 2 Specific volume changes upon reaction pyrolysis of potential active filler systems

活性填料	$\alpha^{TM}\beta^{TM}$		
	碳化 (固态)	碳化 (气态)	氮化 (气态)
Al	1.09 (Al_4C_3)	1.53 (Al_4C_3)	1.26 (AlN)
Cr	0.83 (Cr_3C_2)	1.25 (Cr_3C_2)	1.50 (CrN)
TiH ₂	0.76 (TiC)	1.14 (TiC)	1.08 (TiN)
Zr	0.79 (ZrC)	1.09 (ZrC)	1.03 (ZrN)

2.3 活性填料含量对烧成体密度及陶瓷产率的影响

按文献 [11] 推荐的方法测定烧成体的密度,通过测定素坯裂解前后的质量变化,计算其陶瓷产率。定义陶瓷产率为陶瓷烧成体中由先驱体转化剩余的质量与陶瓷素坯中先驱体的质量之比,假设其中的 SiC 及活性填料的质量不发生变化。由于活性填料含量不同,烧成体的密度和陶瓷产率也会有所不同。不同活性填料及含量对烧成体的密度和陶瓷产率的影响如图 4 所示。

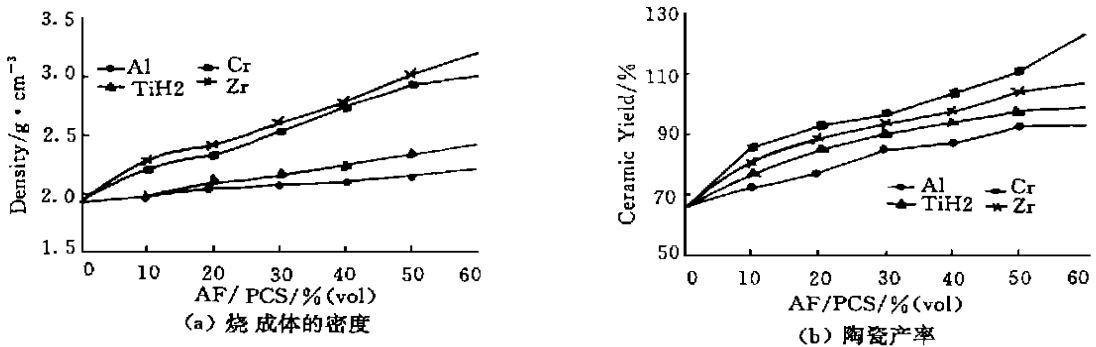


图 4 不同活性填料及对烧成体的密度及陶瓷产率的影响

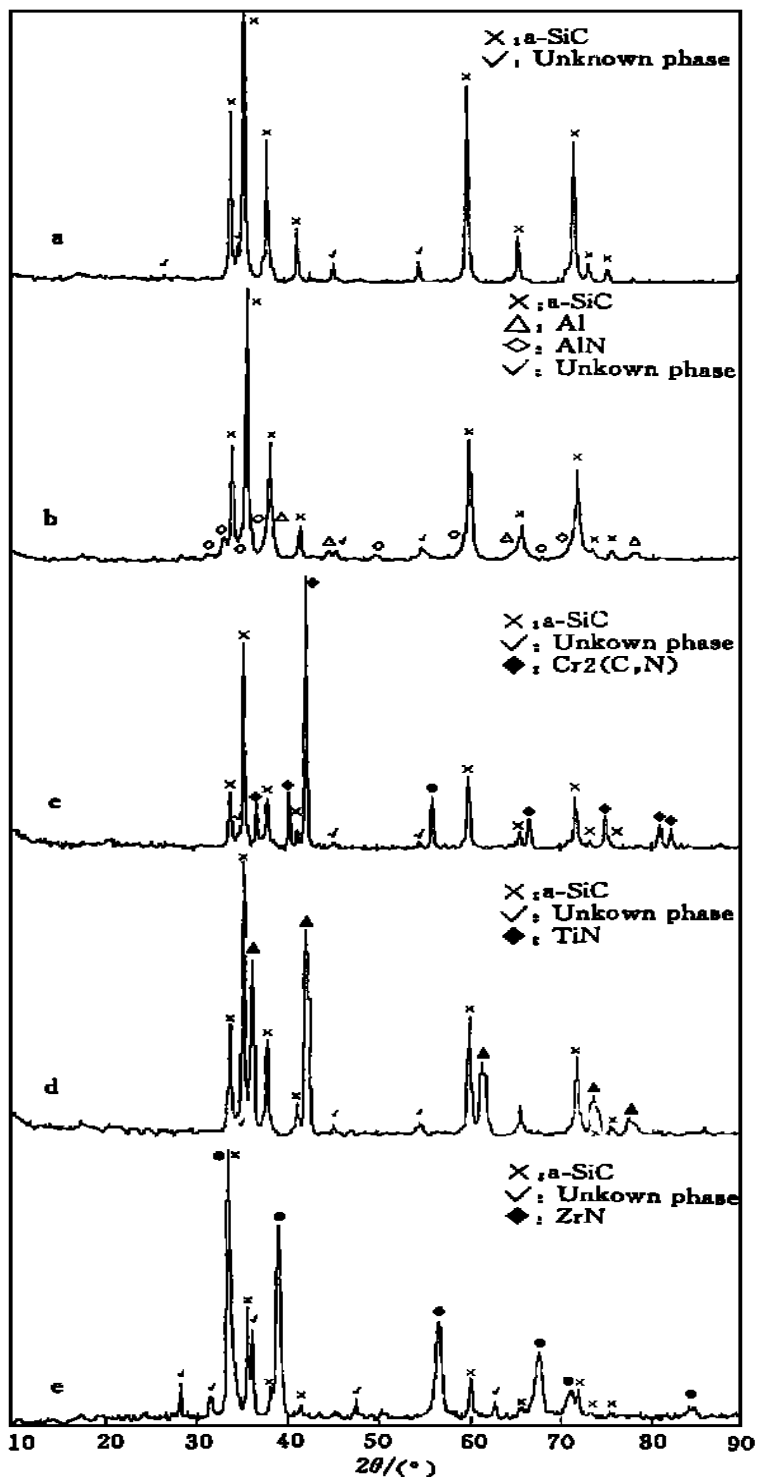
Fig. 4 The influence of AF contents on the density and ceramic yield of pyrolysis products

从图中可以看出,随着活性填料含量的增加,烧成体密度和陶瓷产率呈现增加趋势。这是因为在 PCS 裂解过程中,发生了一系列的变化。活性填料一方面与 PCS 裂解产生的挥发气氛和游离碳发生反应,另一方面又可与保护气氛 N_2 反应,形成化学计量比或非化学计量比化合物,从而提高了素坯在裂解后的质量,提高了陶瓷烧成体的陶瓷产率。由于生成的碳化物和氮化物密度较大,因此,活性填料含量越大,烧成产物密度也就越大。这可从陶瓷烧成体的 XRD 得到证明 (图 5),作为对比,同时给出了不含活性填料的陶瓷烧成体的 XRD 谱图。

因此,若以 $C(s)$ 表示为固态的游离碳, $CH_4(g)$ 代表气态裂解产物,那么,单一聚合物 PCS 的裂解反应可表示为:



但是,当先驱体体系中存在活性填料 M ($M = Al, Cr, TiH_2, Zr$) 时,由于随着裂解温度的升高,



(a) PCS/SiC 烧成体; (b) Al/PCS/SiC 烧成体;
 (c) Cr/PCS/SiC 烧成体; (d) TiH₂/PCS/SiC 烧成体; (e) Zr/PCS/SiC 烧成体

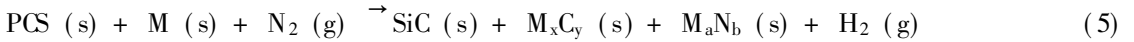
图 5 烧成产物的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of pyrolysis products

M 将发生以下反应, 用反应方程式可简单地描述为:



此时总的反应方程式变为:



其中 M_xC_y 和 M_aN_b 分别为化学计量比或非化学计量比M(M=Al, Cr, TiH₂, Zr)的碳化物和氮化物(当M为TiH₂时,生成的碳化物和氮化物分别为 Ti_kC_y 和 Ti_aN_b)。从图5可以看到,活性填料不同,产物也不一样。Al、Cr、TiH₂、Zr在PCS/SiC中N₂裂解的主要产物分别是AlN、Cr₂(C, N)、TiN和ZrN。

2.4 不同活性填料及含量对陶瓷烧成体力学性能的影响

在先驱体中加入活性填料,一方面希望利用活性填料来提高先驱体的陶瓷产率,控制先驱体在裂解过程的收缩;另一方面则希望能改善烧成体的微观结构,提高材料的力学性能。希望原位生成碳化物、氮化物等纳米或微米级粒子,与基体构成复相陶瓷,利用裂纹钉扎和颗粒强化作用,改善增强相与基体的界面结合,提高基体的强度和断裂韧性。研究表明,不同活性填料及含量对陶瓷烧成体力学性能有较大的影响。烧成体三点弯曲强度如表3所示。

表3 不同活性填料及含量对陶瓷烧成体三点弯曲强度的影响

Tab. 3 The influence of AF contents on the three point bending strength of pyrolysis products

体积比*	0	10% vol	20% vol	30% vol	40% vol	50% vol	60% vol
Al	63.8±2.25	74.7±2.87	104±9.26	104±11.2	—	—	212±6.54
Cr	63.8±2.25	38.1±0.65	33.6±1.57	33.9±7.64	36.7±1.36	33.3±1.90	—
TiH ₂	63.8±2.25	46.4±4.11	48.0±1.95	43.8±3.63	43.6±2.65	40.5±2.81	47.7±1.63
Zr	63.8±2.25	80.7±4.50	82.9±2.76	87.0±3.93	91.8±13.3	99.3±16.1	104±10.6

* AF与PCS的体积比, AF/PCS.

从表中可以看到,不同的活性填料陶瓷烧成体的三点弯曲强度有不同的影响。随着Al、Zr含量的增加,材料强度也逐渐增加。当Al/PCS和Zr/PCS为60%vol时,材料强度分别达212和104MPa,分别是不含活性填料的陶瓷烧成体的强度的3.3和1.6倍,较大地提高了材料的强度。但是在先驱体中加入活性填料Cr和TiH₂并不能有效提高材料的强度,反而使材料强度有所下降,Cr体系强度仅为33.3~38.1MPa, TiH₂体系强度仅为40.5~47.7MPa,而且都与活性填料含量关系不大。

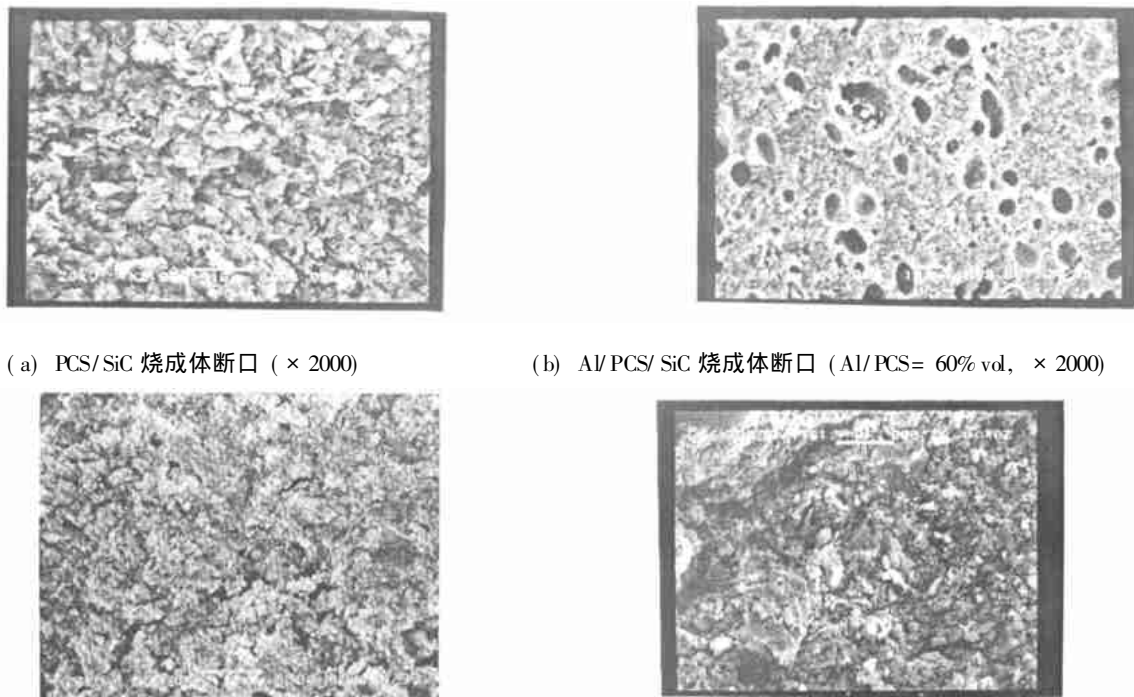
这是由于活性填料的加入,一方面使烧成体的陶瓷产率提高,同时体积发生变化。此外,活性填料的加入,改变了孔隙率和裂纹等的分布,即改变了烧成体的微观结构。这可以从烧成体断口SEM得到说明,如图6所示。

图6(a)为不含活性填料的素坯烧成体断口照片,可以看到,烧成体颗粒之间的结合松散,气孔分布不均匀,而且形状也很不规则,这很容易造成应力集中,导致材料强度较低。图6的(b)、(c)、(d)分别为Al、Cr和TiH₂、Zr体系(AF/PCS为60%vol)的烧成体断口照片。可以看到,图(b)、(d)中烧成体颗粒之间的结合相对致密,而图6(c)烧成体颗粒之间的结合松散如棉絮状,但是图(c)和(d)中存在较长的连续气孔通道即裂纹。因而造成Cr、TiH₂、Zr体系烧成体强度不高,而Al体系中的气孔形状为圆形或椭圆形,可消除气孔尖端的应力集中,从而表现较高的弯曲强度。

造成裂纹的原因可能有两方面,第一,如前所述,部分活性填料与PCS气态裂解产物、保护气氛N₂反应的活性不高。当PCS的裂解基本完成时,活性填料才与PCS气态裂解产物和N₂反应,由于陶瓷骨架已基本形成,产生的体积膨胀也必然破坏陶瓷骨架的完整性而产生微裂纹。第二,由于反应生成的碳化物和氮化物与SiC基体(4.8×10⁻⁶K⁻¹)之间的热膨胀系数不匹配,造成坯体在冷却过程中产生微裂纹。为减少微裂纹,提高材料强度,可从缓慢升温及控制降温两方面加以解决^[12]。因此,较佳的活性填料是,当PCS部分裂解时,能与游离碳、气态裂解产物、N₂反应,提高陶瓷产率,发生恰当的面积膨胀,抑制陶瓷烧成体的收缩。从以上结果可知,Al是PCS/SiC体系较好的活性填料。

3 结论

- (1) 活性填料能有效降低陶瓷素坯的气孔率。活性填料含量越高,素坯的气孔率越低。
- (2) 活性填料能与游离碳、气态裂解产物、N₂反应,提高坯体的陶瓷产率。



(a) PCS/SiC 烧成体断口 (×2000)

(b) Al/PCS/SiC 烧成体断口 (Al/PCS= 60% vol, ×2000)

(c) Cr, TiH₂/PCS/SiC 烧成体断口 (Al/PCS= 60% vol, ×2000)

(d) Zr/PCS/SiC 烧成体断口 (Zr/PCS= 60% vol, ×2000)

图6 烧成体断口 SEM 照片

Fig. 6 SEM photos of the fracture surfaces of pyrolysis products

(3) 不同的活性填料对陶瓷素坯的裂解线收缩率的影响也不同。Al、Cr 能抑制陶瓷坯体的收缩。当 Al/PCS 和 Cr/PCS 体积比分别为 56% (vol) 和 46% (vol) 时, 陶瓷烧成体的线收缩为 0。而 TiH₂、Zr 含量越大, 坯体的线收缩率越大。

(4) 不同的活性填料的种类及含量对陶瓷烧成体的三点弯曲强度也有较大的影响。Al、Zr 的含量越高, 材料的强度也越大。但 Cr 和 TiH₂ 的加入却使材料强度下降。因此, Al 是较好的活性填料。

参考文献:

- [1] Dietmar S. Preceramic polymers: past, present, and future [M]. AD-A 258327, 1992.
- [2] Peter G, Seibold M. Modeling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication [J]. J Mater Sci, 1992, 27: 1053-1060.
- [3] Dietmar S, Nathan B, David P, et al. Preceramic polymer as "reagents" in the preparation of ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (10): 2687-2689.
- [4] Peter G. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (4): 835-848.
- [5] Peter G. Near net shape forming of ceramic components by pyrolysis of polymer-filler mixtures [J]. Ceram Int, 1994, 20 (6): 304-309.
- [6] Dietmar S, Heinrich L, Christine A S, et al. Chemical modification of preceramic polymers: their reactions with transition metal complexes and transition metal powders [J]. J Inorganic and Organometallic Polymers, 1992, 2 (1): 59-77.
- [7] Tobias E, Michael S, Otto J, et al. Microstructure Development of Oxycarbide Composites During Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (1): 207-213.
- [8] Sung H Y, Richard E R, Stephen C D. Pyrolysis of Titanium-Metal-Filler Poly (sioxane) Preceramic Polymers: Effect of Atmosphere on Pyrolysis Product Chemistry [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (7): 1818-1824.
- [9] Zhou Y, Jiang D L, Guo J K. In: Proceedings of the 5th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engineering [C]. Shanghai, China, 1994.
- [10] 陈朝辉, 谢征芳, 周长江. 活性填料在制备陶瓷基复合材料中的应用 [J]. 材料研究学报, 2000, 14 (1): 56-60.
- [11] Erik C M, Wolfgang G. Precise Nondestructive Determination of the Density of Porous ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72 (2): 1269-1270.
- [12] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清等. 活性填料在先驱体转化制备陶瓷材料中的应用 [J]. 无机材料学报, 2000, 15 (2): 200-208.