

文章编号: 1000-324X(2007)05-0959-04

Al 作为活性填料对前驱体法复相陶瓷性能的影响

朱云洲^{1,2}, 黄政仁¹, 董绍明¹, 袁明^{1,2}, 江天亮¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用微米级 Al 粉作为活性填料, SiC 微粉作为惰性填料, 聚碳硅烷作为陶瓷前驱体制备 SiC 基复相陶瓷. 研究了热解温度和保温时间对陶瓷产率、线收缩率、力学性能以及微观结构的影响. 研究表明, 由于活性 Al 粉颗粒在热解过程中与含碳的有机小分子以及反应性气氛发生氮化和碳化反应, 产生体积膨胀效应, 热解陶瓷表现为小收缩、高产率, 可以满足近净尺寸成型的要求. 在 1000°C 热解保温 1h, 线收缩率为 0.08%, 陶瓷产率为 99.68%, 材料的三点弯曲强度达到 293MPa.

关键词: 陶瓷前驱体; 活性填料; 线收缩率; 陶瓷产率

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A

Effect of Al as Active Filler on Properties of Preceramic-derived Multi-phased Ceramics

ZHU Yun-Zhou^{1,2}, HUANG Zheng-Ren¹, DONG Shao-Ming¹, YUAN Ming^{1,2}, JIANG Dong-Liang¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Al and SiC powders were chosen as active filler and inert filler, respectively, for the fabrication of preceramic-derived multi-phased ceramics, using polycarbosilane as preceramic precursor. The effects of pyrolysis temperature and soaking time on ceramic yield, linear shrinkage, mechanical properties and microstructure were investigated. Volume expansion was observed due to the reaction of Al particles with carbon-containing pyrolysis products and reactive atmosphere. The derived ceramics with small shrinkage and high ceramic yield could meet the demand of near net shaping process. After the ceramic composite was pyrolyzed at 1000°C for 1h, the bending strength reached 293MPa with the shrinkage of 0.08% and ceramic yield of 99.68%.

Key words: preceramic precursor; active filler; linear shrinkage; ceramic yield

1 引言

通过有机陶瓷前驱体经高温裂解来制备陶瓷材料的方法相对于传统的粉末工艺有着很多潜在的优势, 比如可以使用塑性成型技术、前驱体原料纯度高以及制备温度较低等^[1-3]. 陶瓷前驱体的种类包括聚碳硅烷、聚硅氧烷、聚硅氮烷、聚硼氮烷以及聚铝氮烷等, 可以满足不同的基体组成需要^[4]. 但是其应用还局限于陶瓷表面涂层、陶瓷纤维等小尺寸、低维结构的制备方面^[1]. 有机先驱体陶瓷可

以在抗磨损机械结构部件、轻量化航天器结构材料、多孔材料的表面密封以及生物医学上修补材料等领域实现应用^[5], 另外还可以用作纤维增强陶瓷基复合材料中的基体材料, 可以减少收缩、提高热解产率并最终提高复合材料的力学性能.

块体有机前驱体陶瓷制备的主要问题在于在有机前驱体向陶瓷转化过程中, 由于密度发生很大的变化(对于有机物来说密度在 1.0~1.5g/cm³, 而裂解为陶瓷后, 密度大约为 2.0~3.0g/cm³)^[1], 如此大的密度变化导致在裂解过程中产物的体积发生很

收稿日期: 2006-10-09, 收到修改稿日期: 2006-12-18

作者简介: 朱云洲 (1980-), 男, 博士研究生. E-mail: yunzhouzhu@mail.sic.ac.cn

大的收缩,再加上裂解过程中大量的有机小分子溢出,在产物中留下了很多尺寸较大而且不规则的孔隙并形成大量的裂纹.因此,德国 Greil 提出通过加入活性填料来控制有机物的热解过程,在热解过程中活性填料颗粒与裂解产生的含碳有机小分子以及反应性气氛(如氮气)发生碳化反应和氮化反应.这样可以提高陶瓷产率,如果在生成物体积大于反应物体积的情况下,反应产生的体积膨胀效应可以在一定程度上抵消或抑制裂解产物的体积收缩^[6],而且可以提高裂解产物致密度.

本工作主要通过以聚碳硅烷为碳化硅前驱体,以活性 Al 作为活性填料, SiC 微粉作为惰性填料,探讨热解温度、保温时间对复相陶瓷的相组成、力学性能、线收缩率以及陶瓷产率的影响.

2 实验

2.1 材料与方法

所用 SiC 微粉的粒径为 $0.5\mu\text{m}$, Al 粉的粒径为 $3\mu\text{m}$. 将 20wt% 聚碳硅烷、40wt% Al 粉、40wt% SiC 微粉以及有机溶剂按一定比例混合,以 SiC 球作为球磨介质,球磨 12h,在空气中 80°C 烘干.在研钵中磨细,过 100 目筛后在钢模中压制成试条,然后经过 200MPa 等静压.将试条放入碳管炉中,在流动氮气气氛中进行热解.加热前,炉内抽真空至 $<20\text{Pa}$,然后充入高纯氮气,保持炉内压力为 10^5Pa .再根据聚碳硅烷的热分析曲线选择以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 700°C 保温 0.5h,然后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至目标温度,保温 1~5h.

2.2 材料表征

裂解产物通过日本 Rikagu 公司 RAX-10A 型旋转靶 X 射线衍射仪进行物相分析;材料的体积密度和气孔率通过 Archimedes 法测定;弯曲强度在 Instron-5566 型万能试验机上采用三点弯曲法测量,试样尺寸为 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 36\text{mm}$,跨距 30mm,加载速率为 $0.5\text{mm}/\text{min}$,每组取五根试条进行平行测试;陶瓷产率和线收缩率分别根据热解前后样品的质量和长度计算而得;样品断口形貌、样品内部各相以及气孔分布情况通过光学显微镜观察.

3 结果和讨论

3.1 裂解温度的影响

含 40% Al 粉、40% SiC 粉、20% PCS 的素坯在氮气气氛中于不同温度热解 1h 后,所得复相陶瓷采用 XRD 测定不同裂解温度下存在的物相, XRD

谱图如图 1 所示.可以看出在 1000°C 时, Al_4C_3 的峰还不明显,而 Al_4Si_3 在 $2\theta=28^\circ$ 的特征峰已经出现.随着裂解温度的升高, Al_4C_3 和 Al_4Si_3 相的衍射强度逐渐增强.主要是由于聚碳硅烷热解过程中产生大量的含碳有机小分子,活性 Al 颗粒与这些含碳有机小分子发生碳化反应,生成 Al_4C_3 .聚碳硅烷在 1000°C 热解产物的化学分析结果见表 1,其中, F_{Si} 、 T_{Si} 、 F_{C} 、 T_{C} 分别表示游离硅、总硅、游离碳以及总碳.可以看出热解产物中存在少量的游离碳和游离硅.因此,过量 Al 颗粒与热解过程中产生的游离碳、游离硅以及无定型碳化硅发生如下反应:



表 1 聚碳硅烷热解产物化学成分

Table 1 Chemical composition of the PCS-pyrolysis product

Temperature	F_{Si}	T_{Si}	F_{C}	T_{C}
1000°C	0.12	58.78	0.9	29.49

裂解温度对陶瓷烧成体的线收缩率和陶瓷产率的影响如图 2 所示.从图 2 中可以看出,随着裂解温度的升高,线收缩率先增加后减小.周游^[7]在研究 Ti 粉与聚硅氧烷体系热解行为时发现当 Ti 的百分含量达到 60% 时,热解产物的线收缩反而更大.他认为这是由于 Ti 粉在高温下互相接触而发生烧结,这样局部区域的烧结而引起的体积收缩可能比 Ti 的氮化膨胀占优.本实验所用 Al 粉在 1100°C 时也可能发生小颗粒相接触并发生烧结而引起线收缩的增大.而在 1300°C 时氮化膨胀又占优,因

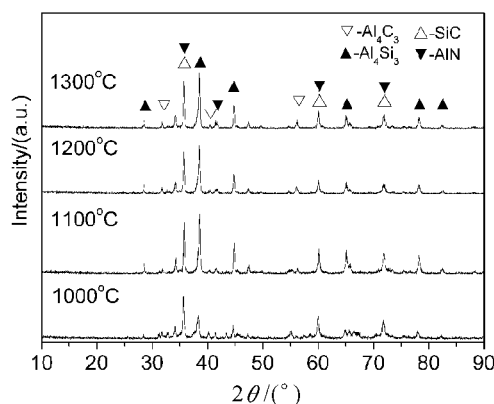


图 1 热解温度对物相的影响

Fig. 1 Effect of pyrolysis temperature on phase formation

而线收缩又出现下降趋势. 根据文献 [5], Al 在与气态有机小分子碳化反应过程中产生 53% 的体积膨胀, 氮化过程也将产生 26% 的体积膨胀, 因而这些碳化与氮化反应过程可以减小热解陶瓷样品的线收缩. 从陶瓷产率曲线可以看出, 在 1100°C 时产率最低, 这是由于在这一温度下聚碳硅烷裂解产生的玻璃态产物发生分解, 生成 SiO 以及 CO 挥发物.

弯曲强度随热解温度的变化关系见图 3. 随着裂解温度的逐渐升高, 样品的三点弯曲强度在 1100°C 时达到 305MPa 的最大值, 对应线收缩率为 0.5%, 然后逐渐降低. 热解温度在 1000~1100°C 时强度比较高是由于: 一方面, 在 Al 的碳化和氮化过程中通过化学反应生成了新的物相, 组分之间形成化学结合, 结合强度增强; 另一方面, 过量的 Al 已经熔化并逐渐渗透到坯体当中, 将粉料颗粒粘结在一起, 形成金属陶瓷 [6], 增强了粉料颗粒之间的物理结合力. 当热解温度继续升高时弯曲强度的下降可能是由于在陶瓷体内部产生裂纹造成的.

3.2 保温时间的影响

在 1100°C 热解, 保温时间为 1~5h 样品的 XRD

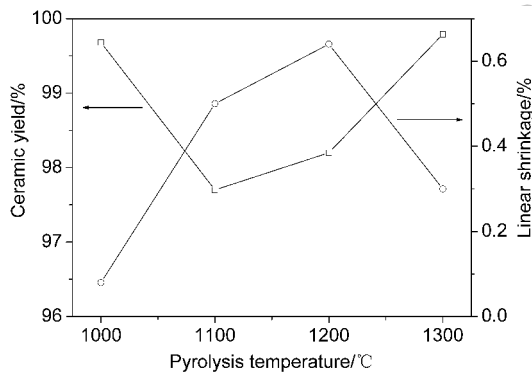


图 2 裂解温度对陶瓷产率和线收缩的影响
Fig. 2 Effect of pyrolysis temperature on ceramic yield and linear shrinkage

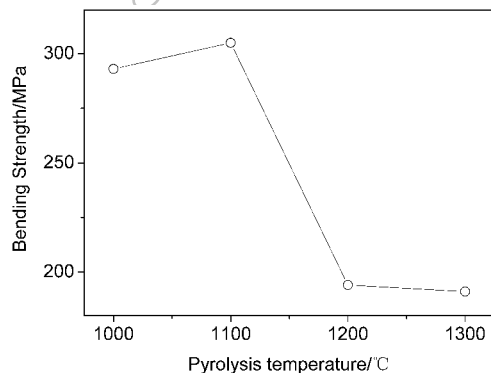


图 3 热解温度对弯曲强度的影响
Fig. 3 Effect of pyrolysis temperature on bending strength

谱图如图 4 所示. 从图 4 可以看出 Al_4C_3 的衍射峰随保温时间的延长逐渐变强, 这是由于有机物分解后, 残余的 Al 继续与热解产生的游离碳以及碳化硅发生反应, 如式 (2)、(3) 所示, 继续生成 Al_4C_3 . 同时, 生成的 Al_4Si_3 由于不稳定发生分解, 因而随着保温时间的延长, Al_4Si_3 相的衍射强度逐渐降低, 分解机理有待于在今后的工作中进一步研究.

保温时间对陶瓷烧成体的线收缩率和陶瓷产率的影响如图 5 所示. 从图 5 中可以看出, 随着保温时间的延长, 线收缩率从 0.5% 增加到 1.2% 以上. 陶瓷产率随保温时间的延长逐渐增加, 保温时间在 2h 以上时, 陶瓷产率增加到 100% 以上. 在 1100°C 保温时, 热解产生的无定型 SiCO 结构不稳定发生分解, 残留的孔隙形成了周围氮气氛的渗透通道, 这样陶瓷体内部未参与反应的 Al 可以与氮气接触并发生氮化反应生成 AlN, 因而陶瓷产率进一步提高. 这一反应进行有限, 对最终陶瓷的线收缩没有产生明显的影响.

保温时间对强度的影响见图 6. 从图中可以看出, 三点弯曲强度在保温 1h 时达到最大值为 305MPa, 对应的线收缩率为 0.5%. 随着保温时间的

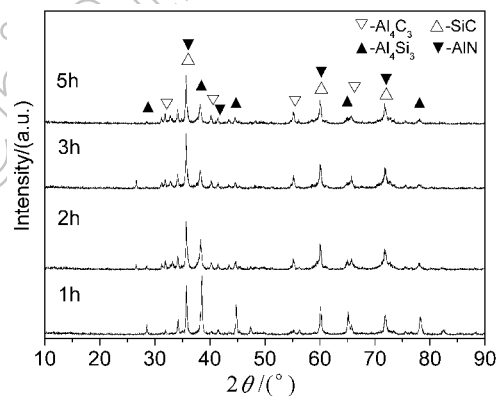


图 4 保温时间对物相的影响
Fig. 4 Effect of soaking time on phase formation

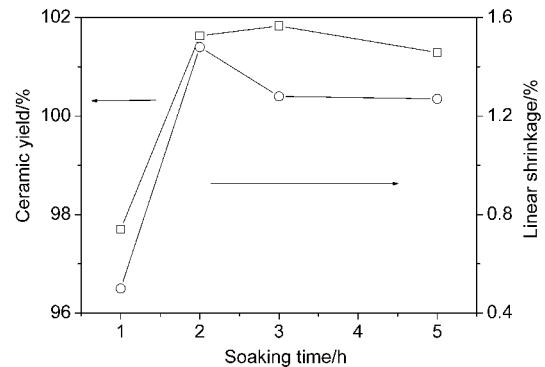


图 5 保温时间对陶瓷产率和线收缩的影响
Fig. 5 Effect of soaking time on ceramic yield and linear shrinkage

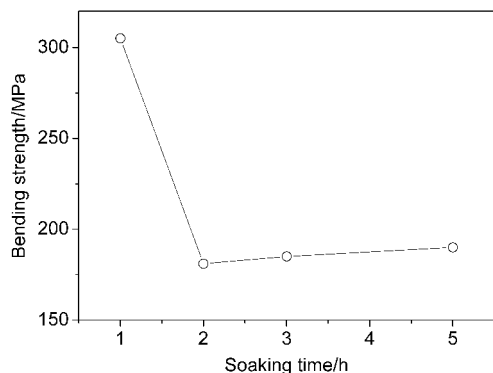


图 6 保温时间对弯曲强度的影响

Fig. 6 Effect of soaking time on bending strength

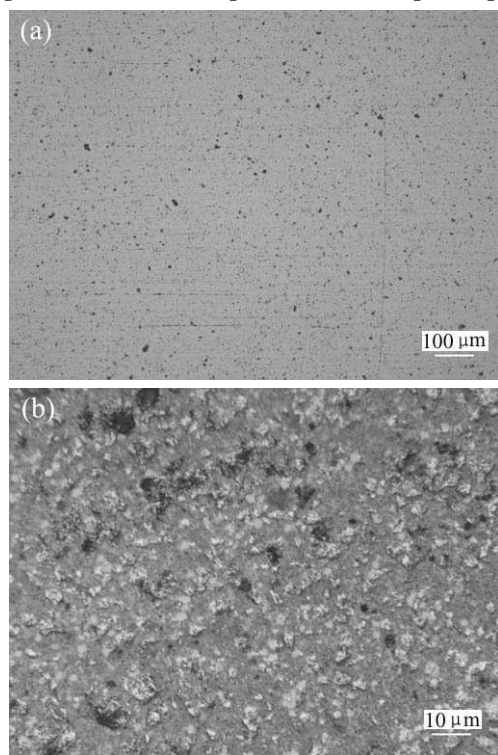


图 7 1100°C 制备复相陶瓷显微结构光学照片

Fig. 7 OM micrograph of the multi-phased ceramic composite fabricated at 1100°C

延长, 内部不稳定相的分解引起陶瓷线收缩的增大, 从而在陶瓷体内部产生了微裂纹、气孔等缺陷, 强度逐渐下降到 200MPa 以下. 可以看出对于复相陶瓷体系, 保温时间的延长对力学性能不利, 从实用化的角度来看, 较短保温时间, 可以节约能耗和降低生产成本.

3.3 复相陶瓷的显微结构

图 7 为在 1100°C 下制备的复相陶瓷抛光面的光学照片. 从图 7(a) 中可以看出, 虽然在素坯中聚碳硅烷的质量含量达到了 20%, 热解后样品比较致密, 只有一些小尺寸的气孔均匀分布, 体积密度为 2.31g/cm³, 气孔率为 2.68%. 这说明活性填料在热解过程中所发生碳化、氮化膨胀效应在一定程度上起到了填补有机物热解产生的大量孔隙的作用. 从放大的照片图 7(b) 中可以看出, 填料颗粒的分布比较均匀, 残余气孔的尺寸非常小, 这是由于在聚碳硅烷裂解过程当中, 产生较大的体积收缩造成的.

4 结论

1. 随着热解温度的升高, 生成 AlN、Al₄C₃ 以及 Al₄Si₃ 新物相, 新物相的体积膨胀效应提高了体系的陶瓷产率, 并抑制了热解过程中的线收缩.

2. 1000°C 热解时, 由于生成体积膨胀的新物相, 含有活性填料的陶瓷线收缩率为 0.08%, 陶瓷产率为 99.68%, 三点弯曲强度达到 293MPa. 因此, 通过陶瓷先驱体中引入活性 Al 粉, 是实现陶瓷材料净近尺寸成型的有效方法之一.

3. 活性 Al 的碳化和氮化膨胀作用有效填补了有机物裂解产生的孔隙, 样品比较致密, 只有一些小气孔的均匀分布. 含有 20wt% 聚碳硅烷的素坯在 1100°C 热解后, 体积密度为 2.31g/cm³, 气孔率为 2.68%.

参考文献

- [1] Erny T, Seibold M, Jarchow O, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (1): 207-213.
- [2] Greil P. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1998, **18**: 1905-1914.
- [3] Deniz Akkas H, Lutfi Ovecoglu M, Tanoglu M. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2005, **26** (15): 3441-3449.
- [4] 陈朝辉. 先驱体结构陶瓷. 国防科技大学出版社, 2003. 1-34.
- [5] Greil P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (4): 835-848.
- [6] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余 (Xie Zheng-Fang, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **30** (3): 382-386.
- [7] 周游. 反应热解聚合物先驱体制备复相陶瓷的研究. 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 1995.