

钛粉在裂解聚碳硅烷制备陶瓷材料中的应用^{*}

周长江 魏红

(第二军医大学药学院 上海 200433)

陈朝辉

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

文 摘 以聚碳硅烷为先驱体, Ti 粉为活性填料, 研究了 Ti 粉对聚碳硅烷裂解反应及先驱体转化法制备的块体复相陶瓷的性能的影响, 并表征了其晶相组成。结果表明, Ti 粉可促进 PCS 的裂解反应, 增加先驱体的陶瓷产率, 能降低先驱体在裂解过程中的线性收缩率和气孔率, 提高陶瓷材料性能。

关键词 Ti 粉, 聚碳硅烷, 先驱体, 裂解

Application of Ti Powder on Fabrication of Multiphase Ceramics by PCS Pyrolysis

Zhou Changjiang Wei Hong

(College of Pharmacy, The Second Military Medical University Shanghai 200433)

Chen Zhaohui

(Department of Material Engineering and Applied Chemistry, NUDT Changsha 410073)

Abstract Pyrolytic conversion of polycarbosilane (PCS) into ceramic materials can be significantly influenced by active filler (Ti) dispersoids. During pyrolytic decomposition of the PCS matrix, Ti can accelerate PCS pyrolysis and increase ceramic yields of PCS. The linear shrinkage of the preceramic polymers in pyrolyzing and porosity of ceramic products will decrease with the addition of Ti powders, and properties of the ceramic materials can be improved as a result.

Key words Ti, Polycarbosilane (PCS), Precursor, Pyrolysis

以有机硅聚合物为先驱体制备碳化硅基复相陶瓷是近年来发展起来的一种新方法, 该法具有烧成温度低, 先驱体易于加工成型, 工艺简单等特点。然而, 陶瓷先驱体在裂解过程中由于伴随有气态小分子裂解产物逸出及密度增大等变化, 从而导致所得陶瓷材料收缩和气孔率增加。为了解决这一问题,

可以在陶瓷先驱体中加入活性填料^[1]。当裂解含有活性填料的先驱体时, 一方面活性填料与气态小分子裂解产物 (CH₄ 等) 及活性气氛 (N₂ 等) 发生化学反应, 以实现控制陶瓷产物的气孔率和收缩率的目的, 与此同时, 活性填料原位生成的碳化物、氮化物与基体形成复相陶瓷, 可以改善基体陶瓷的性能。

收稿日期: 1999 - 11 - 01; 修回日期: 2000 - 03 - 29

^{*} 国家自然科学基金资助项目, 59 682 009

周长江, 1963 年出生, 硕士, 主要从事陶瓷基复合材料及生物相容性材料的研究和开发工作

Greil P, Seibold M 和 Erny T 等人^[2-5]选择了 Ti、Cr 等作为活性填料,通过裂解含活性填料(Ti、Cr 等)的聚硅氧烷制备了复相陶瓷。周游等人^[6]研究了活性填料 Ti 粉在聚硅氧烷裂解中的化学反应和复相陶瓷的显微结构。前面的工作均以聚硅氧烷为先驱体,本文采用聚碳硅烷为先驱体,研究了活性填料 Ti 粉在聚碳硅烷裂解过程中的化学反应、产物结构及对材料气孔率、收缩率和强度的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

(1) 聚碳硅烷(PCS):褐色脆性固体,软化点为 230 ~ 245 。

(2) 碳化硅、金属钛均为 - 350 目的粉末。

1.2 研究方法

以 PCS 与 SiC 粉及钛粉经球磨混合分散后,冷压成型,在 1 200 °C 下于 N₂ 或 Ar 气氛中裂解,制得陶瓷烧成体。

1.3 分析测试与性能表征

(1) TG 分析:使用日本产 Rigaku TG-DTA 联用热分析仪,升温速度为 15 °C/min。

(2) IR 分析:使用日本产 Hitachi 270-30 型红外光度计,KBr 压片测试,波数范围为 4 000 cm⁻¹ ~ 400 cm⁻¹。

(3) X 衍射分析(XRD):西门子 D500 X 射线衍射仪,Cu 靶,衍射角 2θ ~ 80°, λ = 0.1542 nm。

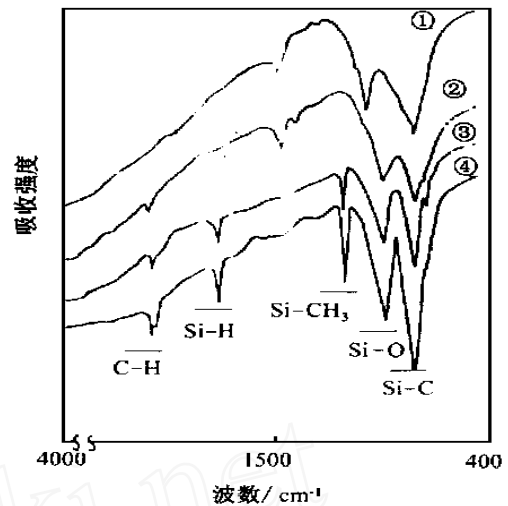
(4) 弯曲强度测定:将陶瓷烧成体用线切割机切成 3 mm × 4 mm × 35 mm 的试样条,用 DL-1000B 拉伸试验机测试其三点弯曲强度。

2 实验结果与讨论

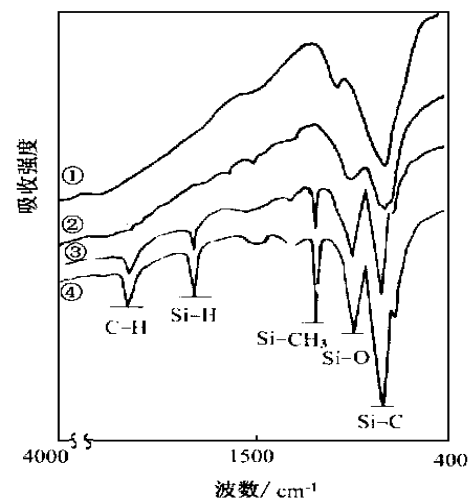
2.1 含 Ti 粉的 PCS 裂解产物的红外光谱分析

以较快的升温速度分别裂解纯聚碳硅烷或含 10%Ti 粉(质量分数,下同)的聚碳硅烷至 400 °C、600 °C、800 °C 及 1 000 °C,对所得裂解产物作红外光谱分析,结果见图 1。图中各峰所对应的基团分别为 840 cm⁻¹: Si-C; 1 020 cm⁻¹: Si-O; 1 260 cm⁻¹: Si-CH₃; 2 100 cm⁻¹: Si-H; 2 950 cm⁻¹: C-H。

从图中看出,400 °C 时,产物中 C-H、Si-H、Si-CH₃ 等有机基团振动吸收峰很明显,到 600 °C 时,吸收峰减弱,800 °C 时,有机基团基本消失,无机化转变基本完成。



(a) PCS



(b) PCS/Ti

图 1 PCS 及 PCS/Ti 混合体系裂解产物的 IR 图

Fig. 1 IR patterns of PCS and PCS/Ti mixtures
—1 000 °C; —800 °C; —600 °C; —400 °C.

根据 400 °C 和 600 °C 裂解产物的 IR 曲线,求得 840 cm⁻¹吸收峰强度(A)分别与 1 260 cm⁻¹、2 100 cm⁻¹吸收峰强度的比值,结果列于表 1 中。

A_{840}/A_{1260} 、 A_{840}/A_{2100} 值越大,表明 PCS 无机化程度越高。由表中看出,加入 Ti 粉之后, A_{840}/A_{1260} 、 A_{840}/A_{2100} 值明显增大,可见 Ti 粉能加快 PCS 的裂解反应速度。

表 1 Ti 对 PCS 裂解反应的影响

Tab.1 Influence of Ti powder on pyrolysis of PCS

强度比值	PCS	PCS/ Ti
$A_{840}/A_{1260}(400)$	1.6	2.0
$A_{840}/A_{2100}(400)$	2.9	4.4
$A_{840}/A_{1260}(600)$	1.7	2.0
$A_{840}/A_{2100}(600)$	3.2	5.2

2.2 在 Ar 或 N₂ 中含 Ti 粉的 PCS 热重分析

图 2 为 Ti 粉或 - SiC 粉与 PCS 混合体系在 Ar 或 N₂ 气氛中的热重曲线, Ti 粉或 - SiC 粉的质量分数均为 10%, 气氛流量为 40 mL/min。

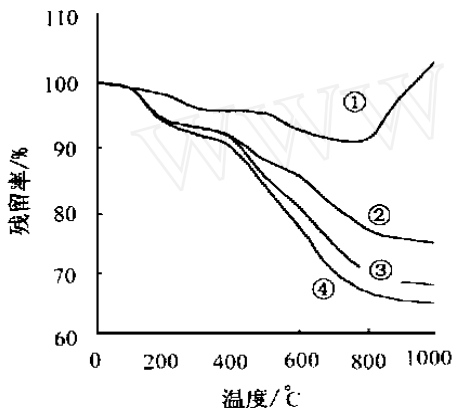


图 2 聚碳硅烷及填料/ PCS 混合体系的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of PCS and filler/ PCS mixtures

- Ti (30%) / PCS 体系 (N₂ 气氛);
- Ti (10%) / PCS 体系 (Ar 气氛);
- SiC (10%) / PCS 体系 (Ar 气氛);
- 纯 PCS 体系 (Ar 气氛)。

从图 2 曲线 ~ 可以看出, 不论是纯 PCS 还是含 Ti 粉或 - SiC 粉的 PCS 混合体系, 在 400 之前主要发生小分子的挥发而失重。400 ~ 800 主要为 PCS 的裂解失重。800 之后无机化转变基本完成。活性填料能提高 PCS 的陶瓷产率, 以加入 10% (质量分数) - SiC 粉为基准, 加入 10% 的 Ti 粉之后, PCS 的陶瓷产率提高了 4.5%。从图 2 曲线可以看出, 加入 30% 的活性填料 Ti 粉之后, 随着温度的升高, 活性填料与 PCS 体系质量先减少后增加, 与在 Ar 中不同的是 Ti 粉可在 PCS 裂解过程中与保护气氛发生反应, 生成相应的氮化物, 导致体系质量增加。

2.3 Ti 粉对 PCS 裂解陶瓷性能的影响

当裂解温度为 1200 时, 含不同体积分数的 Ti 粉陶瓷素坯及陶瓷产物的各项物理性能列于表 2。

由表 2 可见, 聚碳硅烷中引入 Ti 之后, 烧成体的密度大于素坯的密度, 这主要是 Ti 的引入, 一方面提高了 PCS 的陶瓷产率, 另一方面, Ti 与 N₂ 反应生成 TiN, 质量增加, 从而导致密度增大。与此同时, 随着 Ti 的引入, 陶瓷烧成体的线性收缩率减小直至发生体积膨胀, 材料的强度也随着 Ti 引入量的增加而增加。

本研究还考察了裂解条件对陶瓷烧成体性能的影响。将含 15% (体积分数) 活性填料 Ti 的陶瓷素坯装入固定的模具中, 以较快的升温速度热压裂解至 950, 将此试样与常压裂解试样进行对照, 然后用 PCS/DVB (二乙烯基苯) 双组分先驱体溶液对所获得的两种陶瓷试样进行了浸渍、交联、常压裂解至 1200, 裂解产物性能如表 3 所示。

表 2 Ti 粉对陶瓷材料物理性能的影响

Tab.2 Influence of Ti powder on the properties of PCS derived ceramics

试样	PCS - SiC Ti / % (体积分数)	素坯密度 / g cm ⁻³	陶瓷烧成体密度 / g cm ⁻³	密度变化 / g cm ⁻³	素坯气孔率 P / %	陶瓷烧成体气孔率 P / %	气孔率增加 P* / %	PCS 陶瓷产率 / %	素坯线性收缩率 / %	陶瓷烧成体强度 / MPa
无 Ti 试样	20 80 0	1.82	1.81	- 0.01	34.1	44.1	10.0	63.0	0.6	110
含 Ti 试样 I	20 70 10	1.95	2.01	0.06	32.5	41.9	9.4	76.8	0.13	120
含 Ti 试样 II	20 65 15	2.03	2.18	0.15	32.8	41.2	8.4	77	- 0.22	129

* P = P - P₀。

从表 3 看出, 热压快速裂解, 素坯的收缩率为 零, 而常压快速裂解时素坯发生体积膨胀, 将 950 宇航材料工艺 2001 年 第 1 期

下陶瓷烧成体经浸渍、交联后进行第二次裂解时,其尺寸不变,表明烧成体起到了很好的骨架定型作用;热压条件下获得的陶瓷材料的气孔率降低数值为

2.9%,密度增大值为 $0.44/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,都大于常压裂解陶瓷的变化值,且热压裂解能提高陶瓷材料强度。

表 3 裂解条件对陶瓷烧成体性能的影响

Tab.3 Influence of pyrolysis conditions on the properties of PCS derived ceramics

裂解条件	950 裂解产物密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	浸渍后裂解产物密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	密度增加值 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	950 裂解产物线性收缩率 / %	浸渍后裂解产物线性收缩率 / %	素坯气孔率 P / %	950 裂解产物气孔率 P_1 / %	P_1 / %	浸渍后裂解产物气孔率 P_2 / %	P_2 / %	浸渍后裂解陶瓷材料强度 / MPa
加压	2.1	2.54	0.44	0	0	28.6	36.8	8.2	33.9	- 2.9	218
常压	2.12	2.45	0.33	- 0.15	- 0.15	28.6	36.0	7.4	34.8	- 1.2	146

* $P_1 = P_1 - P$; ** $P_2 = P_2 - P_1$ 。

2.4 掺混 Ti 粉的 PCS 裂解陶瓷的组成及分子结构变化

将掺混有活性填料 Ti 粉和 α -SiC 粉的 PCS 混合体系经压制成型后,在一定的升温制度下分别裂解至 1 200 和 1 600,所得陶瓷的物相组成如图 3 所示。

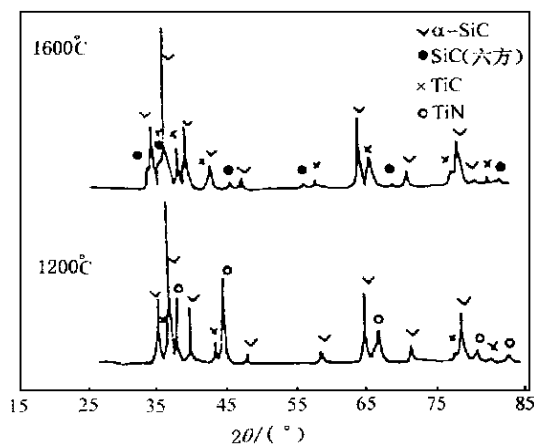
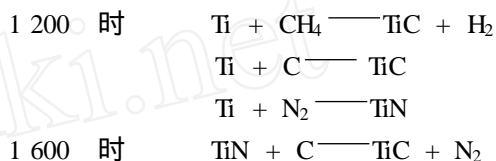


图 3 含 Ti 的裂解陶瓷的 XDR 图

Fig.3 XRD patterns of Ti-containing ceramics

从图中看出,1 200 时 Ti 已反应完全,生成了相应的碳化物(TiC)和氮化物(TiN),但不见 PCS 裂解生成的 α -SiC 峰,表明此时由 PCS 裂解转化的 SiC 主要是无定型的;1 600 时 TiN 不复存在,它与游离碳反应全部转化为更稳定的 TiC,且无定型的 SiC 逐渐结晶化,生成六方型的 α -SiC。

由产物的组成可以推测,Ti 粉在先驱体裂解过程中可能发生了如下反应。



3 结论

裂解含活性填料 Ti 的 PCS 时,Ti 能促进 PCS 的裂解反应,且能与 PCS 裂解产物反应,生成相应的 TiC,从而提高 PCS 的陶瓷产率;Ti 同时可与保护气氛 N_2 反应生成 TiN,在高温下,TiN 又可与游离碳反应,生成更为稳定的 TiC,因而能降低游离碳含量,提高材料的高温性能;由于 TiC 和 TiN 的生成,体积发生膨胀,因而 Ti 能降低 PCS 在裂解过程中的收缩和气孔率;热压裂解含 Ti 的 PCS,陶瓷的密度提高较快,在致密化过程中能减少浸渍次数。

参考文献

- Greil P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. J. Am. Ceram. Soc., 1995;87:835
- Greil P, Seibold M, Emy T. Microcrystalline ceramic composites by active filler controlled reaction pyrolysis of polymers. In: Symposium, USA, 1992:155
- Emy T, Seibold M, Jarchow O, Greil P. Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis. J. Am. Ceram. Soc., 1993;1:207
- Seibold M, Greil P. Thermodynamics and microstructural development of ceramic composite formation by active filler controlled pyrolysis(AFCOP). J. Europ Ceram. Soc., 1993;11:105
- Greil P, Erlangen. Near net shape forming of ceramic components by pyrolysis of polymer filler mixtures. Ci/ Ber DkG, 1994; 6:304
- 周游, 江东亮, 谭寿洪, 林庆玲, 郭景坤. 热解法制备的复相陶瓷的组成与结构. 中国有色金属学报, 1995;2:709