

# 新型碳化硅先驱体的制备及其性能研究\*

邢素丽 王军 曾竟成 肖加余

( 国防科技大学航天与材料工程学院 长沙 410073 )

**文 摘** 采用溶胶凝胶法,以正硅酸乙酯和酚醛树脂为原料,在草酸和六次甲基四胺的催化作用下,制备出了不含硫和氯等有害杂质的均相碳化硅先驱体,并在特定条件下,对所得先驱体进行烧结,使之转化为陶瓷。结果表明,溶胶凝胶法制得的先驱体呈黄色透明的玻璃态,其微观组成为几十纳米的微粒,树脂与 $\text{SiO}_2$ 可能通过氢键相互作用,有利于树脂在先驱体中均匀分布而形成均相先驱体,其陶瓷产率为78%;另外硝酸镍的加入对先驱体烧结过程中 $-\text{SiC}$ 的生成起到明显的促进作用。

**关键词**  $\text{SiC}$ , 先驱体, 溶胶—凝胶法, 陶瓷

## Preparation and Properties of Silicon Carbide Precursor

Xing Suli Wang Jun Zeng Jingcheng Xiao Jiayu

( College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology Changsha 410073 )

**Abstract** Homogeneous silicon carbide precursor without impurities such as sulfur, chlorine and etc. is prepared from tetrathoxysilane (TEOS) and phenolic resin catalyzed by oxalic acid and hexamethylenetetramine (HMTA) by using sol-gel process. After sintering under a certain condition, the precursor is translated into ceramic powder and its ceramic yield is 78%. Related SEM photographs show that the precursor, which is in yellow and transparent glass state, is composed of nano-sized particles. Phenolic resin and  $\text{SiO}_2$  may interact through hydrogen bonding, which is propitious to synthesizing homogeneous precursor. Further studying indicates that the introduction of nickel nitrate as catalyst to the sintering process promotes the formation of  $-\text{SiC}$  apparently.

**Key words** Silicon carbide, Precursor, Sol-gel, Ceramic

自从 Yajima 教授以聚碳硅烷为先驱体,通过熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成的方法<sup>[1,2]</sup>制备高强、高模的连续  $\text{SiC}$  纤维(Nicalon)以来, $\text{SiC}$  纤维的制备成了研究的热点。近年来,人们意识到  $\text{SiC}$  中 O、C 元素含量过高对纤维性能的不利影响<sup>[3]</sup>,又着手低氧含量和准化学计量比组成的  $\text{SiC}$  纤维的研制。先后出现了等离子体源不熔化法、紫外光照射法、化学气相不熔化法、 $\text{NO}_2$  及  $\text{BCl}_3$  气体不熔化法以及电子辐射不熔化法等方法<sup>[4-6]</sup>,使不熔化纤维

的 O 含量有不同程度的降低。但是以上方法均有需要较高的温度或对设备的要求比较高等缺点,而且控制精度差,制得的  $\text{SiC}$  纤维性能分散性较大。采用溶胶—凝胶法制备  $\text{SiC}$  先驱体可以实现对于原料、配比等的控制,制备纯度较高的  $\text{SiC}$  纤维或  $\text{SiC}$  陶瓷。本文就是利用溶胶—凝胶法制备  $\text{SiC}$  先驱体,进而制得  $\text{SiC}$  陶瓷粉末。

### 1 实验

#### 1.1 碳化硅陶瓷先驱体凝胶的制备及其烧结

收稿日期:2001-09-10;修回日期:2002-01-28

\*国家自然科学基金:59802012

邢素丽,1976年出生,硕士研究生,主要从事复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2002年 第3期

— 27 —

将 3 g 酚醛树脂溶于 8.5 mL 的乙醇中,并加入 12.5 mL 正硅酸乙酯和一定浓度的草酸水溶液,充分搅拌后于 38 ~ 45 温度下预水解,再加入一定浓度的六次甲基四胺水溶液,静置后即得凝胶。将

制得的凝胶室温下风干后,置于管式烧结炉中,在高纯 N<sub>2</sub> 保护下按一定的升温制度进行烧结,制备 SiC 陶瓷粉末,其工艺流程如图 1 所示。

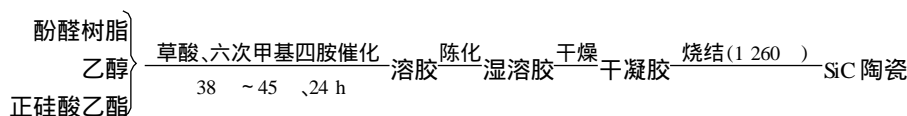


图 1 溶胶—凝胶法制备 SiC 陶瓷工艺流程

Fig. 1 Process flow of the preparation of SiC ceramic by sol-gel

## 1.2 含镍凝胶的制备

按 1.1 中条件将酚醛树脂、乙醇、正硅酸乙酯和草酸水溶液混合,再加入适量 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,同样于 38 ~ 45 温度下预水解 24 h,再加入一定浓度的六次甲基四胺水溶液,静置后即得含镍凝胶,烧结即得含镍 SiC 陶瓷粉末。

## 1.3 实验仪器和测试方法

利用日本 Hitachi 270—30 型分光光度计对产物进行红外表征,方法为 KBr 压片法;采用 TG/DTA 跟踪凝胶的陶瓷转化过程;采用扫描电子显微镜观察凝胶的微观结构;采用 X 射线衍射仪对 SiC 微粉进行物相分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 凝胶的红外分析

干凝胶和酚醛树脂的 IR 图谱如图 2 所示。

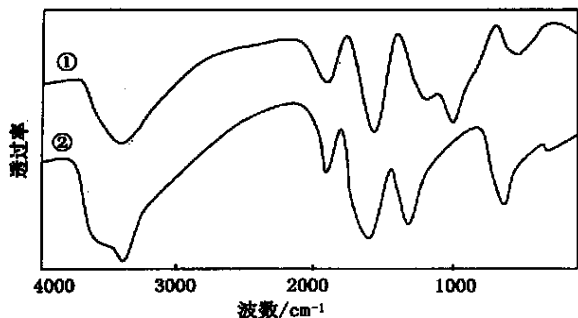


图 2 干凝胶及酚醛树脂的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrums of dry gel and phenolic resin  
干凝胶; 酚醛树脂。

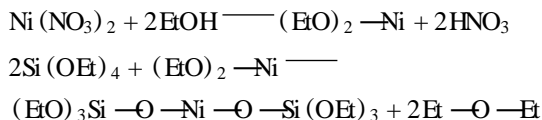
从图 2 中可以看出,凝胶中含有 Si—O—Si 键 (1 000 cm<sup>-1</sup> ~ 1 630 cm<sup>-1</sup>) 及 C=C (1 600 cm<sup>-1</sup>)

~ 1 680 cm<sup>-1</sup>) 键,因此可以证明正硅酸乙酯水解生成了 Si—O—Si 键;另外,两者具有的有些吸收峰相近或相同,说明先驱体既表现了 Si—O—Si 的光谱性质,又表现了酚醛树脂的光谱特性。

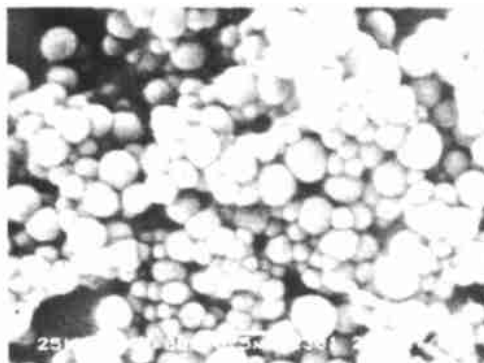
Si—O—Si 凝胶可能通过氢键与酚醛树脂相互作用,在干燥的过程中二者不发生分离。

### 2.2 凝胶的 SEM 分析

在水解过程中引入 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,体系发生如下反应:



实验发现,加镍和未加镍的凝胶在干燥和老化之前都呈黄色透明的玻璃态,但后者透明度更好,这一点可以从图 3 中得到证明。即未加镍的凝胶微观组成为几十纳米的球状颗粒,均匀而精细,而加镍的凝胶微粒呈不规则球状,表面不光滑,有明显的微裂纹,直径也明显偏大,这是透明性变差的主要原因。



(a) 不加镍



(b) 加镍 10 %

图 3 先驱体凝胶的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of the gel of the precursor

### 2.3 凝胶的热重分析

从图 4 中可以看出,干凝胶的受热过程表现为三个阶段:0~550 主要挥发出干凝胶内残留的水、乙醇等物质并伴随有吸热峰;550~700 出现明显的失重并伴随有放热尖峰,可能干凝胶中硅聚合物分子继续缩合交联及树脂发生分解释放出有机小分子,开始无机化;700~1 000 失重变得缓慢,凝胶不断分解生成 SiO<sub>2</sub> 和游离 C,实现无机化。SiO<sub>2</sub> 和游离 C 进一步反应生成 SiC 陶瓷粉末并放出 CO 气体,整个热分解过程陶瓷产率达到 78 % 左右。

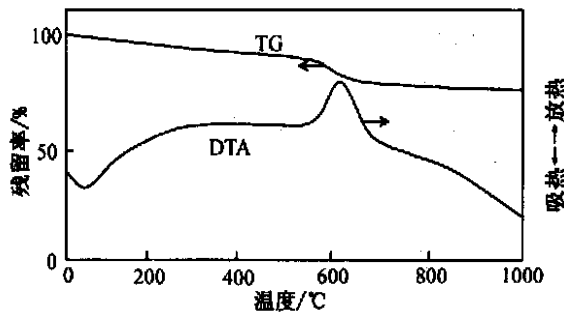


图 4 干凝胶的 TG/DTA

Fig. 4 TG/DTA curve of the dry gel

### 2.4 凝胶的烧结及产物表征

把制得的干凝胶在 1 260 左右烧结,从烧结产物的 X 射线衍射图(图 5)可以看出,在未加入镍盐制得的凝胶烧结产物的 X 衍射图(图 5 中曲线 ①)没有  $\beta$ -SiC 的衍射峰,而加入镍盐的三个衍射图(图 5 中曲线 ②、③、④)在衍射角  $2\theta$  为 34°、60° 和 72° 左右时出现了  $\beta$ -SiC 衍射峰,说明加入镍盐后对凝胶烧成过程中  $\beta$ -SiC 的生成起促进作用。加入的镍在烧结过程中与 Si 结合形成了金属间化合物,这种金

属间化合物在 1 250 下是一种液态,其中溶解了游离的 C 和 Si,因此有利于  $\beta$ -SiC 的生成。

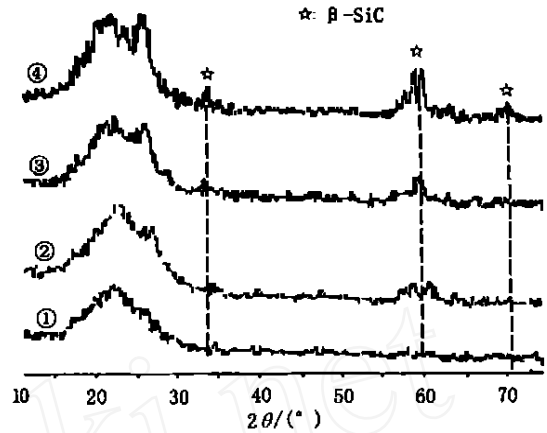


图 5 烧结产物的 XRD 分析

Fig. 5 XRD patterns of the sintered products

—不加镍; —加镍 2%; —加镍 5%; —加镍 10%。

### 3 结论

(1) 溶胶—凝胶法制得的先驱体呈黄色透明的玻璃态,其微观组成为几十纳米的微粒。树脂与 SiO<sub>2</sub> 通过氢键相互作用,有利于树脂在先驱体中均匀分布而形成均相先驱体。

(2) 加入镍盐对凝胶烧结过程中  $\beta$ -SiC 的生成有促进作用。

### 参考文献

- Hasegawa Y, Imuro M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber part 2 conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibres. *J. Mater. Sci.*, 1980; 15: 720~728
- Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fiber part 4 the structure of polycarbosilane as the precursor. *J. Mater. Sci.*, 1986; 21: 321~328
- Yajima S. Special heat-resisting materials from organometallic polymer [J]. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1983; 62(8): 893~898
- Torki W, Batch C D, Sacks M D, Sdeem M, Choi G J, Morrone A A. Polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content and improved thermomechanical stability. *Comp. Sci. Tech.*, 1994; 51(2): 145~159
- Morell J I, Economou D J, Amundson N R. Chemical vapor infiltration of SiC with microwave heating. *Mater. Res.*, 1993; 8(5): 1 057~1 067
- 王浩,李效东,彭平,冯春祥,王应德.影响 SiC 陶瓷纤维力学性能的因素评价. *宇航材料工艺*, 2001; 31(3): 4~9

(编辑 马晓艳)