

# 有机硅聚合物制备的陶瓷材料高温结晶与氧化机理研究进展<sup>\*</sup>

林仕伟 司文捷 彭志坚 苗赫濯

( 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084 )

Linan An

( Department of Mechanical , Materials and Aerospace Engineering , University of Central Florida , FL 32836 , U. S. A. )

**文 摘** 综述了高温结构陶瓷材料在高温条件下结晶机理及氧化理论,对各种理论模型进行了评介。其中重点介绍了 Si - C - (O) - (N)体系的“无定型—成核—晶粒长大”结晶机理和 Si - C - N体系的“分离—分解—结晶”结晶机理;并具体介绍了 Si - C - N - O和 Si - (B) - C - N高温氧化机理。

**关键词** 有机硅聚合物,前驱体,前驱体陶瓷,复合材料,结晶,氧化理论

## Advances of High Temperature Crystallization and Oxidation Theory of Ceramics Derived from Organosilicon-polymer

Lin Shiwei Si Wenjie Peng Zhijian Miao Hezhao

( State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing , Tsinghua University Beijing 100084 )

Linan An

( Department of Mechanical , Materials and Aerospace Engineering , University of Central Florida , FL 32836 , U. S. A. )

**Abstract** This paper reviews the high temperature crystallization and oxidation theory of high temperature structural ceramics , and evaluates various models. The crystallization mechanisms of Si-C-(O)-(N) and Si-C-N and the oxidation behaviors of Si-C-N-O and Si-(B)-C-N at the high temperature are discussed in detailed.

**Key words** Organosilicon-polymer , Precursor , Polymer-derived-ceramics , Composites , Crystallization , Oxidation

### 1 前言

先进的航空航天器结构部件、高温发动机、涡轮机、原子能反应堆壁、催化剂热交换器及燃烧系统、MEMS ( microelectromechanic system ) 高温传感器等制造材料的基本服役环境和要求是耐高温及耐腐蚀,高性能的质量比,高可靠性与长寿命;材料学家们一直在致力于研究各种新材料满足这些要

求。 $\text{SiO}_2$ 是在高温条件下具有极低氧迁移率的氧化物陶瓷之一,因而人们预测 Si、SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等非氧化物硅基材料也具有优良的高温稳定性。近30年来,陶瓷工作者们研制出了许多高性能的 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等高温结构陶瓷及其复合材料,广泛应用于各种高温结构部件。但是多晶氮化硅或者碳化硅陶瓷却只能在 1 200 ~ 1 300 以下长期稳定使用,1 400 下

收稿日期:2001-11-13;修回日期:2002-01-04

\*国家973项目:G200 067 203-2

林仕伟,1977年出生,硕士研究生,主要从事结构陶瓷材料的研究工作

在燃气环境中因其高挥发性而不能使用。此外,这些材料作为结构件使用的本征弱点,如内部缺陷、脆性、加工性差等导致材料可靠性差,相对成本也限制了它们的发展。

20世纪70年代以来发展起来的用有机硅聚合物制备陶瓷材料方法为该类陶瓷材料的发展提供了机会。用有机硅聚合物制备陶瓷材料工艺无论是在原料的选取和制备,还是在陶瓷转化过程及条件,陶瓷产物的高温及力学性能等方面都具有自身优势<sup>[1]</sup>。

由于用有机硅聚合物制备的陶瓷材料以无定型的非晶态为主,这些材料一般具有优良的高温抗氧化性能,其高温条件下的氧化行为明显不同于单晶或多晶氮化硅、碳化硅等高温结构材料。许多学者采用不同有机硅前驱体,运用不同工艺,制备出了许多性能优异的高温结构陶瓷材料,并对其在高温条件下的行为进行了深入的研究。本文综述了这类高温结构陶瓷材料性能特征、在高温条件下结晶及氧

化机理,并对各种理论模型进行了评介。

## 2 有机硅前驱体制备的陶瓷材料的高温性能

用有机硅聚合物前驱体制备陶瓷材料近年来研究很活跃,现阶段可供利用的有机硅聚合物前驱体有聚硅烷、聚碳硅烷、聚硅氧烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷等;可制备的结构材料包括碳纤维等单元体系,碳化硅、氮化硅等二元体系, Si - B - N、Si - C - N 等三元体系,以及以 Si - B - C - N 为代表的四元体系材料;可生产的产品包括各种陶瓷粉体、粘结剂、纤维、薄膜、块体及复合材料等<sup>[2~12]</sup>。

用有机硅聚合物前驱体制备陶瓷材料最主要的优点是可以设计前驱体以改变产物组成、结构、性质,满足不同材料性能要求,因此可以实现减少缺陷,降低成本;通过聚合物前驱体在原子尺度的设计,在精确的微观尺度上掺入陶瓷增强材料,实现材料成分甚至原子/纳米结构的控制和复合,因此材料高温性能好,可以在各种高温条件下作为结构件使用(见表1)。

表1 用有机硅聚合物制备的陶瓷纤维的性能<sup>[11]</sup>

Tab.1 Ceramic fibers derived from organosilicon polymer

体系	纤维种类	拉伸强度 / GPa	杨氏模量 / GPa	密度 / g·cm <sup>-3</sup>	直径 / μm	稳定使用最高温度 /
Si - C(工业化)	Nicalon	2.5~3.0	180~200	2.5	10~15	1 000~1 200
SiC/C(工业化)		2.0	115			> Nicalon
Si - M - C (M: Ti/ Zr/ B/ V/ W 等) (大部分已工业化)	Tyranno	2.8~3.0	200~220	2.3~2.4	8~12	1 300
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (工业化)	Legrow	3.1	260		10~15	1 200~1 300
Si - C/N - O						< 1 300
Si - C - N						~ 1 300
Si - B - N - O		2.5	180	2.4	8~12	~ 1 600
Si - B - N - C	Siboranic	4.0(RT) 3.8(1 400 )	290	1.85	12~14	1 900~2 000

## 3 典型材料的高温结晶机理

### 3.1 Si - C - (O) - (N)

法国 Marcel Mathieu 实验室的 O. Delverdie 和 Composites Thermostructuraux 实验室的 D. Mocaer、R. Pailler 等人<sup>[13~15]</sup>研究了用聚硅氧烷等制备的 SiC 块体材料以及 SiC、SiC(富C)、Si - C - O、Si - C - N - O 纤维等的化学成分、微观结构以及在 900 ~ 1 800 下热处理时的演变情况,分析了这些无定型

非晶材料的高温行为。他们深入研究了热处理时温度升高对这些材料物理和化学行为的影响,解释了它们的成因。该研究的重点是材料性质随温度和其他参数变化时的演变机理,对各种内外在因素(如 C、O 或 N 等元素的作用和气氛等的影响)进行了充分考虑。

他们用有机硅前驱体制备的陶瓷材料都是无定型非晶态结构,所有材料都有自由碳相。在热处理

过程中,随着温度的升高,自由碳最先成核,形成了所谓基本结构单元(BSU, basic structural unit)。BSU是独立实体,由2~3个含多个芳香环组成的层状结构构成,其周边碳原子被氧原子所饱和。芳香环上的C—H结构在高温下不稳定,在1 000 ~ 1 250 时有H<sub>2</sub>放出,使得碳原子不饱和,促使相邻BSU形成更大的变形层。随着温度升高,层与层之间彼此边边相连,构成含有多个芳香环的碳网络。SiC伴随着碳相形成而第二个成核结晶,在变形层表面形成SiC微晶。实验证明,变形层和SiC晶体生长起源于从BSU到变形层的结构重排, SiC晶粒之间存在着不定型SiC<sub>x</sub>沿晶相。总之, SiC形成的第一步是非常缓慢的,而第二步即晶粒长大却非常迅速,有不同的机理解释这一现象。除了Si—C系统外,含O、N等原子的沿晶相晶粒迅速长大起源于由扩散控速的热化学降解,它能够通过固固反应、固气反应降解自由碳相。

图1说明了在不同无定型陶瓷材料中SiC晶粒尺寸随热处理温度的变化情况,表明“无定型—成核—晶粒长大”的高温结晶机理。以SiC为例,900 ~ 1 000 , - SiC随着BSU的产生而产生;1 000 ~ 1 400 ,随着温度的升高,由于晶界处原子重排, - SiC晶粒长大;1 400 ~ 1 600 ,由于晶界处原子重排结束,晶粒长大受到碳网络的限制,阻碍了晶粒长大;大于1 600 时,由于温度进一步升高,内应力随之增大,出现了晶粒第二次长大;在1 800 时,

晶体结构发生改变,相转变为相。对于不同的体系, SiC晶粒尺寸随热处理温度的变化不同,主要是因为异类元素,如O、N等元素的影响造成的。O、N的存在推迟了BSU和SiC的成核,含有O、N等元素的晶界相阻碍了元素的重排,晶粒难于长大。因此,O、N等元素对高温条件下结构材料的稳定有积极作用。然而,含有O、N等元素的晶界相在高温条件下是不稳定的,最终会导致块体材料化学成分发生变化,因而O、N等元素的存在对材料的高温应用是有害的。表2说明了无定型陶瓷材料的结构随热处理温度的变化。

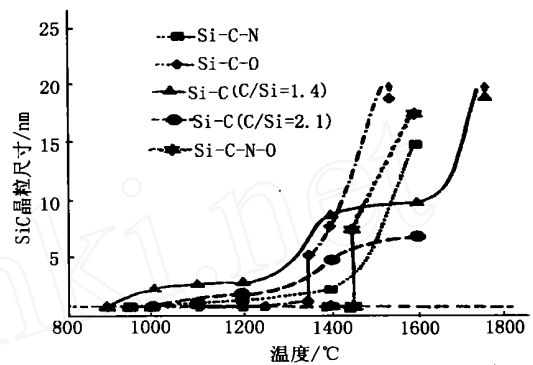


图1 不同陶瓷体系在标准热处理条件下SiC晶粒尺寸同温度的关系<sup>[15]</sup>

Fig. 1 Modal size of SiC crystals versus heat-treatment temperature for various ceramics submitted to standard conditions of heat-treatment

表2 用高分子前驱体制备的陶瓷材料在热处理过程中主要的物理化学变化<sup>[15]</sup>\*

Tab. 2 Chronology of the main physicochemical events characterizing the thermal evolution of some of the polymer-based ceramic materials investigated, heat-treatment conditions were similar

热处理温度 /	Si - C(C/Si,原子比)		Si - C - N	Si - C - O	Si - C - N - O
	1.4	2.1			
900	A	A	A	A	A
950	B	A	A	A	A
1 000	G	B	A	A	A
1 100	C	G	B	A	A
1 200	C	G	G	A	A
1 250	C	C	C	B	A
1 350	C	C	C	G	A
1 400	C	C	C	**	B
1 450	C	C	C	**	G**
1 600	C	C	**	**	**

\*A表示结构为无定型;B表示基本结构单元BSU成核;G表示BSU边边相连发展为变形层;C表示此时结构已经变为晶体结构; \*\*表示含有异类原子的沿晶相的热化学分解。

### 3.2 Si - C - N

德国 Bayreuth 大学的 H.-J. Kleebe 等人<sup>[16~20]</sup>研究了用高分子前驱体聚乙烯基硅氮烷制备 Si - C - N 陶瓷的方法,对聚合物交联过程、热处理过程中材料微观结构变化,热处理对材料性能的影响等进行了探索。他们指出,材料无定型结构是相互联络的网状结构,通过它能够实现材料高温稳定;一旦无定型结构被破坏,在高温条件结晶,就会损害其高温稳定性。

H.-J. Kleebe 等人使用两种工艺方法得到了陶瓷材料:(1)将高分子前驱体在 300 °C 下热解制得的预陶瓷体粉末和前驱体混合高温烧结而制成;(2)将高分子前驱体在 1 000 °C 下热解制得的预陶瓷体粉末和前驱体混合高温烧结而制成。然后研究材料在温度为 1 500 °C 左右热处理的结晶情况和热稳定性,总结出两种不同的结晶机理,如图 2。

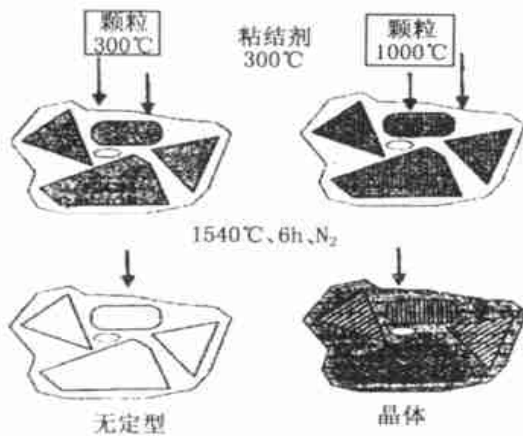


图 2 用高分子前驱体制备的 SiCN 陶瓷热处理的过程及结果微观结构的示意图<sup>[17]</sup>

Fig. 2 Schematic illustrating heat treatment and possible resulting microstructures of polymer-derived SiC ceramics

研究发现,工艺(1)在加热过程中固体粉末和前驱体结合生长形成无定型均匀相只有部分结晶(一些圆形 SiC 和纳米量级的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>);材料是一个在均匀无定型基体上形成的封闭系统,结晶可能是由于固体粉末局部密度的不均匀性或杂质存在而引起的。而工艺(2)中预陶瓷体粉末和前驱体混合烧结而制得的陶瓷不是固体粉末结晶而是做结合剂的前驱体结晶的结果。为此, H.-J. Kleebe 等人提出了“分离—分解—结晶”机理。如图 3 所示,在高温 1 500 °C 以上,结合剂发生结构重排,致使 SiC<sub>4</sub>

和 SiN<sub>4</sub> 分离,富 N 相放出 N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 受到固体粉末阻碍形成纳米级气孔,形成开放性结构,从而促使富 C 相形成 SiC 晶粒和 C 相。总之,由工艺(2)制备所得 SiCN 陶瓷在 1 540 °C 热处理过程中微观结构变化可表示如下(am 为无定型结构):

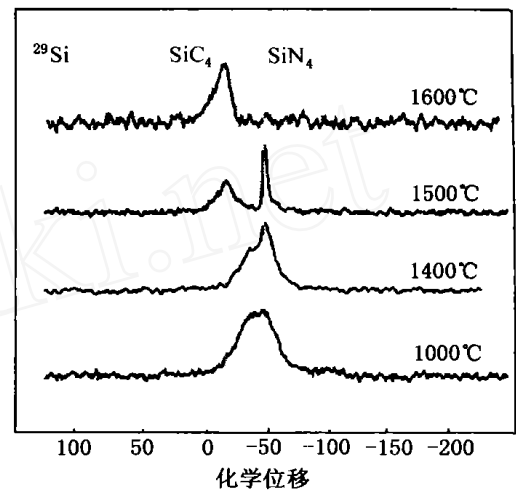
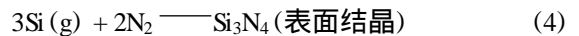
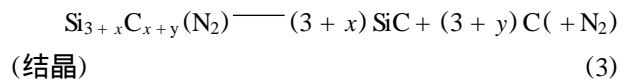
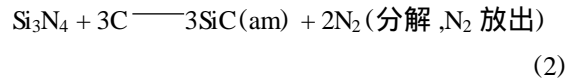
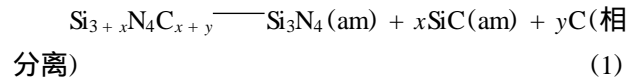


图 3 1 000 ~ 1 600 °C 用高分子前驱体制备的 SiCN 材料(由 1 000 °C 处理的固体粉末制备所得)的<sup>29</sup>Si 的 NMR 图谱<sup>[17]</sup>

Fig. 3 <sup>29</sup>Si NMR spectra of Si-C-N materials (1 000 °C pyrolyzed powder particles) heated treated at temperatures between 1 000 °C and 1 600 °C

## 4 典型材料的高温氧化机理

### 4.1 Si - C - N - O

法国 Composites Thermostructuraux 实验室的 Georges Chollon 等人<sup>[21]</sup>研究了用高分子前驱体制备的 Si - C - N - O 体系(包括 Si - C - N、Si - C - O、Si - N - O、Si - C)的高温氧化行为,指出 Si - C - N - O 体系的高温氧化规律,如图 4 所示。Si - C - O 氧化速率和活化能同晶体 SiC 相似,氧和自由碳的浓度对 Si - C - O 氧化行为的影响非常有限。只要氧化过程中形成的 SiO<sub>2</sub> 层比较稳定,便可观察到成“抛物线”型的氧化规律和在 Si - C - O 氧化过程中

由 O<sub>2</sub> 扩散经过 SiO<sub>2</sub> 层步骤控制氧化速度等现象。然而,由于富 O 系统的热力学不稳定性,当反应超过 Si - C - O 的本征分解温度后,常见的“抛物线”型的氧化规律消失,氧化速率急剧增大。

总的来讲, Si - C - N - O、Si - N - O 等含 N 体系的成抛物线性变化的氧化速率低于 SiC 的氧化速率,而活化能却比后者高。Georges Chollon 等人进一步指出,该体系的氧化动力学取决于 Si - C 键和 Si - N 键的数目在所有 Si - i 键中所占比例  $x$ 、 $y$  (如  $x = n_{\text{Si-C}} / n_{\text{Si-i}}, y = n_{\text{Si-N}} / n_{\text{Si-i}}$ , 其中  $i = \text{C, N, O}$ ), 活化能数值在 110 kJ/mol ~ 140 kJ/mol (SiC,  $x = 1, y = 0$ ) 到 330 kJ/mol ~ 490 kJ/mol (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $x = 0, y = 1$ ) 之间。Si - C - N - O 体系氧化机制是复杂的扩散/界面反应机制,其中包括与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化过程相似的形成 Si - N - O 中间层或 Si - C - N - O 中间层过程。同 Si - C - O 相似,氧和自由碳的浓度对 Si - C - N - O 氧化行为的影响也非常有限,其氧化行为主要由于参数  $x$  和  $y$  的不同而变化,通过控制 Si - N - O 中间层或 Si - C - N - O 中间层中 N 的浓度梯度而控制扩散/界面反应速率。

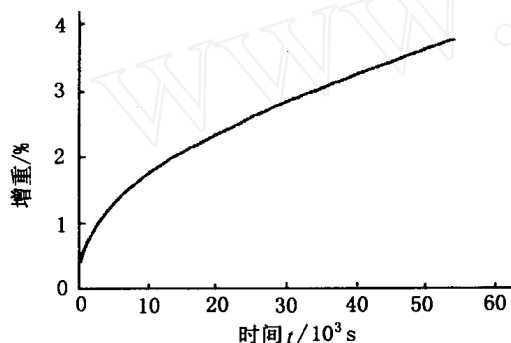


图 4 Si - C - N - (O) 在 100 kPa 压力下  
1 400 纯氧中的氧化曲线

Fig. 4 Oxidation of Si - C - N - (O) fibers in pure oxygen  
( $P = 100 \text{ kPa}$ ) at 1 400

#### 4.2 Si - (B) - C - N

美国 Colorado 大学的 R. Raj、An Linan 等人以及德国的 R. Riedel、H.-J. Kleebe 等人用高分子前驱体制备出 Si - (B) - C - N 陶瓷材料<sup>[22~24]</sup>。这种新型 SiCN 体系材料由于无定型 Si、C、N 结构,有很好的高温稳定性和抗氧化能力,能够在 1 500 以上不结晶、不分解和不氧化。当加入 B 之后,结晶化温度会更高,可以达到 1 800 以上,如图 5 所示。

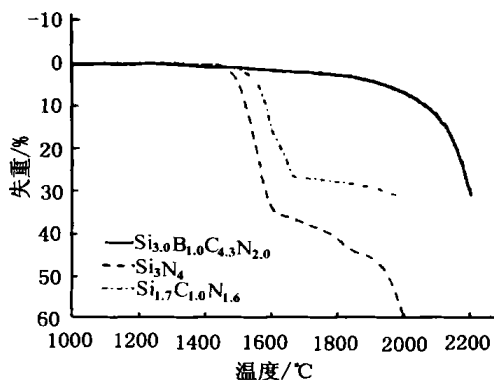


图 5 用有机硅高分子前驱体制备的 Si<sub>3.0</sub>B<sub>1.0</sub>C<sub>4.3</sub>N<sub>2.0</sub> 和  
Si<sub>1.7</sub>C<sub>1.0</sub>N<sub>1.6</sub> 与多晶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的热失重分析比较<sup>[23]</sup>

Fig. 5 Thermal gravimetric analysis of Si<sub>3.0</sub>B<sub>1.0</sub>C<sub>4.3</sub>N<sub>2.0</sub>,  
Si<sub>1.7</sub>C<sub>1.0</sub>N<sub>1.6</sub> and polycrystalline Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

An Linan 等人研究了这些材料的氧化行为,指出 SiCN 同其他 Si 基材料 (Si、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 的氧化行为明显不同,前者氧化质量与时间不是成“抛物线”的变化规律。研究表明,多晶陶瓷材料 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的氧化过程显示了抛物线特征的氧化层增长机制,而这种无定型的 SiCN 显示的是质量变化有随时间指数变化的饱和行为,如图 6 所示。试样氧化质量增加的速率随时间减小,最后达到 5% 的饱和数值。同多晶 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在氧化过程中显示的质量变化随时间呈抛物线规律变化不同,无定型的 SiCN 可以用下面的指数方程表示其氧化质量的变化规律:

$$W_v = W_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (1)$$

其中,  $W_v$  为质量增加率,  $t$  为氧化时间,  $\tau$  为时间常数,  $W_0$  为饱和的质量增加。此方程能很好的描述图 6 的情况。

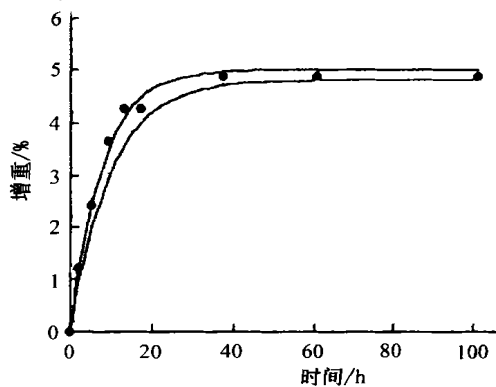


图 6 SiCN 的氧化曲线<sup>[24]</sup>

Fig. 6 Oxidation of SiCN in air  
宇航材料工艺 2002 年 第 4 期

## 5 结论

(1)用有机硅聚合物制备的陶瓷材料以无定型非晶态为主,材料一般高温性能良好;

(2)用有机硅聚合物制备的陶瓷材料在高温条件下的结晶机理随体系不同而异,且相同体系随处理工艺不同也不同;

(3)尽管一些理论对特定的用有机硅聚合物制备的陶瓷材料在高温条件下的氧化作出了很好的解释,但还缺乏统一理论解释不同的陶瓷体系。

### 参考文献

1 彭志坚,司文捷,林仕伟,苗赫濯.用有机硅聚合物制备高温结构陶瓷材料研究进展.无机材料学报,2001;16(5):779~790

2 Ray Johnson D,Stiegler James O. Structural ceramics R & D. Adv. Mater. & Proc. ,1990;9:55~56,59~61

3 杨一明,冯春祥.用一种简易方法制造碳化硅成形体.宇航材料工艺,1998;4:22~26

4 王晓君,刘凤荣,张长瑞. C/SiC 复合材料的制备及性能研究.复合材料,1991;8(2):77~83

5 Ralf Riedel,Passing G, Herbert Schonfelder, Brook R J. Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures. Nature,1992;355:714~717

6 苏波,吴小进,刘凤荣,王兴业.低分子聚硅氮烷(LP-SZ)/二乙烯基苯(DVB)的交联及其对裂解产物的影响.材料研究学报,1994;8(2):163~168

7 李永清,陈朝晖等.先驱体转化制备 SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复相陶瓷异型体——成型工艺研究.宇航材料工艺,1996;6:1~9

8 宋永才,王岭,冯春祥.聚碳硅烷的合成与特性研究.高分子材料科学与工程,1997;13(4):30~33

9 Eddy Vanswijgenhoven, John Holmes et al. The influence of loading frequency on the high temperature fatigue behavior of a nicalon-fabric-reinforced polymer-derived ceramic-matrix composite. Scripta Materialis,1998;38(12):1781~1788

10 Nikhilesh Chawla, Tur Yahya Ket al. High-frequency fatigue behavior of woven-fabric-reinforced polymer-derived ceramic-matrix composites. J. Am. Ceram. Soc. , 1998; 81(5):1221~1230

11 龙剑峰.用有机硅聚合物制造陶瓷材料.有机硅材料及应用,1999;6:23~26

12 Xir-Bo He, Xir-Ming Zhang, Chang-Rui Zhou, An-Chen Zhou. Microstructures and mechanical properties of C<sub>f</sub>/SiC

composites by precursor pyrolysis-hot pressing. Mater. Sci. and Eng. ,2000;A284:211~218

13 Delverdier O,Monthieux M,Mocaer D,Pailler R. Thermal behavior of polymer-derived ceramics, SiC and Si-C-O systems from both commercial and new polycarbosilane (PCS) precursors. J. Eur. Ceram. Soc. , 1993;12:27~41

14 Delverdier O,Monthieux M,Mocaer D,Pailler R. Thermal behavior of polymer-derived ceramics, Si-C-N-O fibers form an oxygen-cured polycarbosilazane. J. Eur. Ceram. Soc. , 1994;14:313~325

15 Monthieux M, Delverdier O. Thermal behavior of (orgnosilicon) polymer-derived ceramics, main facts and trends. J. Eur. Ceram. Soc. ,1996;16:721~737

16 Müller H,Kleebe HJ,Suttor D,Ziegler G. Microstructure evaluation of polymer-derived Si-C-N ceramics characterised by scanning and transmission electron microscopy. Key Eng. Mater. , 1997;132~136:2005~2008

17 Kleebe H-J. Microstructure and stability of polymer-derived ceramics: the Si-C-N system. Phys. Stat. Sol. (a),1998;166:297~313

18 Ziegler G, Kleebe H J, Motz G, Müller H, Tra 1 S, Weibelzahl W. Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers. Mater. Chem. and Phys. , 1999;61:55~63

19 Kleebe HJ, Motz G, Ziegler G. Microstructure and properties of polymer-derived SiCN ceramics. Key Eng. Mater. ,1999;175,176:57~68

20 Christoph Haluschka, Hans-Joachim Kleebe, Rainer Franke, Ralf Riedel. Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes, Part , investigation of compositional and structural properties. J. Eur. Ceram. Soc. , 2000;20:1355~1364

21 Georges Chollon. Oxidation behavior of ceramic fibers from the Si-C-N-O system and related sub systems. J. Eur. Ceram. Soc. ,2000;20:1959~1974

22 Li Anne Liew et al. Fabrication of SiCN ceramics MEMS using injectable polymer-precursor technique. Sensors and Actuators A,2001;89:64~70

23 Ralf Riedel et al. A silicoboron carbonitride ceramics stable to 2000 . Nature,1996;382:796~798

24 Raj R, An L, Shah S, Riedel R, Fasel C, Kleebe HJ. Oxidation kinetics of an amorphous silicon carbonitride ceramics. J. Am. Ceram. Soc. ,2001;84(8):1803~1810

(编辑 马晓艳)