

SiBCN 陶瓷的抗氧化性能

张宗波 曾凡 刘伟 罗永明 徐彩虹

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 通过聚合物前驱体热解方法制备了 SiBCN 陶瓷,对其在 1 200℃ 空气条件下的抗氧化性能进行了研究,并与前驱体法制得的 SiCN 陶瓷进行了比较。结果表明,SiBCN 陶瓷经氧化 10 h 后样品氧化增重只有 0.35%,并且样品中没有裂纹的出现,表现出良好的抗氧化性能。而同样条件下 SiCN 陶瓷氧化增重达到 3.1%,样品出现裂纹。样品表面元素组成分析表明,SiBCN 陶瓷表面氧化物主要以 SiO_2 形式存在,而 SiCN 陶瓷表面主要以 $\text{SiO}_x (x < 2)$ 存在。

关键词 SiBCN 陶瓷, SiCN 陶瓷, 聚合物前驱体法, 抗氧化性能

Oxidation Resistance of SiBCN Ceramics

Zhang Zongbo Zeng Fan Liu Wei Luo Yongming Xu Caihong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The oxidation behavior of SiBCN ceramics, derived from pyrolysis of polymeric precursor, was investigated by oxidizing the SiBCN ceramics at 1 200℃ under air for different time. As a reference, SiCN ceramic was studied using the same process. The results show that after oxidation for 10 h, the weight gain of SiBCN is only 0.35% and the ceramic keeps its original morphology without cracks. Whereas, the oxidation of SiCN results in a weight gain of 3.10% and cracks. The elemental composition of the sample surface is mainly SiO_2 for SiBCN and $\text{SiO}_x (x < 2)$ for SiCN ceramics, respectively.

Key words SiBCN ceramics, SiCN ceramics, Polymeric precursor, Oxidation resistance

0 引言

同传统粉末烧结方法相比,从聚合物前驱体出发制备多元(三元或者以上)组成的陶瓷,具有更大的优势,近年来引起研究者的广泛关注^[1]。SiCN 陶瓷在高温稳定性、断裂韧性、高温抗蠕变等方面都优于二元组成的 SiC 和 Si_3N_4 陶瓷,但是其氧化行为与两者相似,主要是在 1 100 ~ 1 200℃ 形成氧化层来阻止进一步氧化,抗氧化性能并未明显优于二元组成的陶瓷,由于 SiCN 是属于亚稳态体系,在 1 400 ~ 1 500℃ 开始出现分解形成 Si_3N_4 和 SiC 晶相^[2]。因此研究者考虑向 SiCN 陶瓷中引入金属元素如 Al^[3-4]、Fe^[5]、Ti^[6] 以及金属氧化物如 ZrO_2 ^[7] 来进一步提高其高温稳定性以及抗氧化性能。但是这些元素的引入对其高温性能的提高是有限,如引入 ZrO_2 后,裂解产物的高温分解温度仅为 1 350℃, SiAlCN 体系仅在 1 100 ~ 1 400℃ 表现出优于 SiCN 陶瓷的抗氧化性能,而 Fe 的引入虽然赋予了 SiCN 陶瓷磁性的功能,但降低了

结晶温度,1 100℃ 即出现 Fe_3Si 的衍射峰,使高温稳定性降低。近些年来,随着研究的深入,研究者发现 SiCN 体系中引入 B 可以明显提高体系的高温稳定性,高温分解温度可高达 2 000℃ 以上,大大提高了聚合物前驱体法制备陶瓷的应用空间,引起了研究者的极大关注^[8-10]。

作者所在实验室已开发了不同体系的聚合物前驱体体系。最近报道了一种较新颖的制备聚硼硅氮烷前驱体聚合物的方法^[11],聚合物前驱体工艺性能良好,所得到的 SiBCN 陶瓷在 1 900℃ 惰性气氛下失重只有 2.6%,具有很好的高温稳定性。本文重点研究其在 1 200℃ 高温下的抗氧化能力,并与聚硅氮烷前驱体制得的 SiCN 陶瓷进行比较,分析两者抗氧化机理的不同。

1 实验

1.1 原料

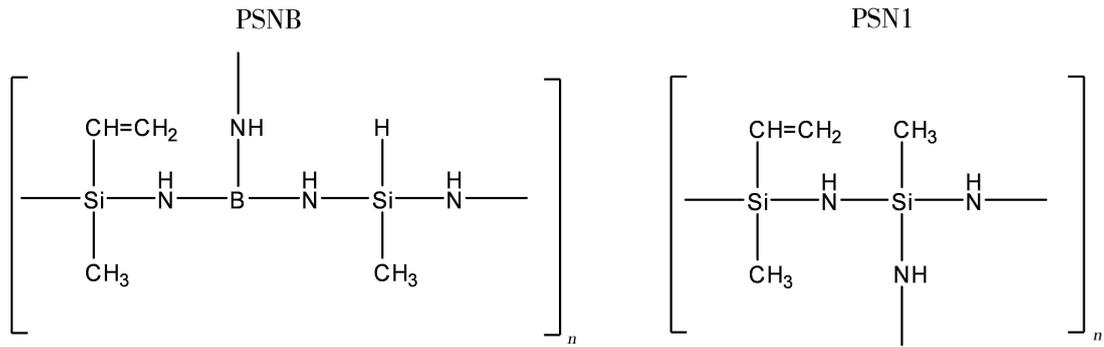
聚硼硅氮烷(PSNB)以及聚硅氮烷(PSN)为本实

收稿日期:2011-09-30

基金项目:国家自然科学基金(NSFC50973113)

作者简介:张宗波,1984 年出生,博士研究生,主要从事聚合物陶瓷前驱体法制备陶瓷材料研究。E-mail: zongbo@iccas.ac.cn

实验室自制。主要结构如下:



1.2 实验方法

PSNB 以及 PSN1 均在 170℃ 固化 2 h 得到固化块体,放入 Al₂O₃ 坩埚中,在管式炉中,惰性 Ar 气氛下裂解,升温速率为 5℃/min,升至 1 000℃,保温 2 h,降至室温分别得到 SiBCN 及 SiCN 陶瓷。

在氧化实验中,先将马福炉升至 1 200℃ 并保温,然后分别称取质量相近的 SiBCN、SiCN 陶瓷各四份,盛装于 Al₂O₃ 坩埚中,放于马福炉中,分别在 1 h、3 h、5 h、10 h 时取出样品,降温后称重。

1.3 测试方法

采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL S4300) 进行形貌观察;采用电子能谱 (EDX, JEOL S4300) 进行样品组成分析;采用 X 射线粉末衍射 (XRD Rigaku D/M4X 2500) 的方法测定样品的晶相组成。

2 结果与分析

2.1 SEM 分析

首先采用 SEM 对氧化过程中样品形貌变化进行了观察,如图 1~图 2 所示。可以发现,氧化 1 h 的样品表面形貌没有太大变化,氧化 3 h 的样品出现了不易观察到的微裂纹,氧化 5 h 的样品中裂纹变得明显,而氧化 10 h 的样品裂纹宽度及密度增加,裂纹最宽达到 5 μm。这是因为 SiCN 陶瓷在长时的高温氧化环境下形成的氧化层与基底间线胀系数的差异,在界面上产生局部应力集中,造成微裂纹。

SiBCN 陶瓷则在整个氧化过程中并未出现明显的裂纹,而且样品形貌随氧化时间变化不大。需要注意的是氧化 10 h 的样品表面出现了小的“鼓包”,这在其余短时氧化样品中没有观察到。推测是由于随氧化时间延长,氧化层变厚,而氧化过程中样品内部会产生一定的气体,如氮化硅氧化形成 SiO₂ 和 N₂,氮化硼氧化形成 B₂O₃ 和氮气,而且 B₂O₃ 在 1 200℃ 以上也会挥发,这些气体由于氧化层的形成不能及时释放,所以产生了“鼓包”现象^[12]。

另外,通过观察氧化前后样品变化,发现 SiCN 陶瓷经 10 h 氧化后,出现了破碎的情况,而 SiBCN 陶瓷保持初始形状没有变化。这从侧面说明了 SiCN 陶瓷在高温氧化条件下的强度出现下降,而裂纹的产生造

成了陶瓷材料的破坏。SiBCN 陶瓷则变化不大。

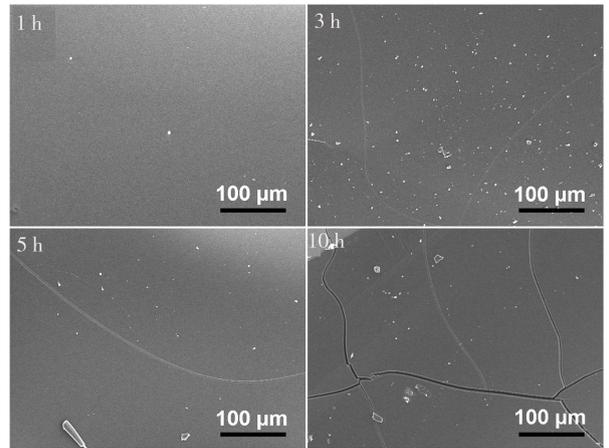


图 1 SiCN 陶瓷在 1 200℃ 氧化 1、3、5、10 h 的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of SiCN ceramic oxidized at 1 200℃ for 1 h, 3 h, 5 h and 10 h

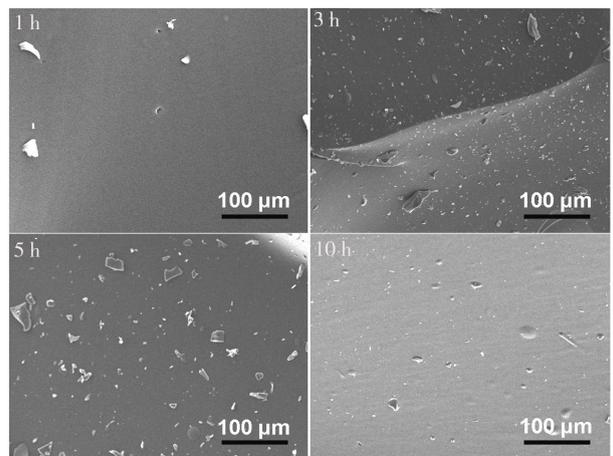


图 2 SiBCN 陶瓷在 1 200℃ 氧化 1、3、5、10 h 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of SiBCN ceramic oxidized at 1 200℃ for 1 h, 3 h, 5 h and 10 h

2.2 氧化增重

图 3 给出了 SiCN 以及 SiBCN 在 1 200℃ 经不同时间氧化后样品的增重情况。可以明显看出, SiCN 陶瓷的氧化增重大大高于 SiBCN 陶瓷,氧化 1 h 时, SiBCN 陶瓷增重只有 0.13%, 而 SiCN 陶瓷增重则达到了 2.20%。结合前面的微观结构分析可知, SiCN 以及 SiBCN 在 1 200℃ 经氧化 1 h 后, 二者的形貌没有发生明显的变化, 但 SiCN 陶瓷的氧化增重明显高

于 SiBCN 陶瓷的增重,这说明 SiCN 陶瓷的氧化速率明显高于 SiBCN 陶瓷,经过 10 h 氧化, SiBCN 的氧化增重也只有 0.35%,而 SiCN 陶瓷则达到了 3.10%,两者的氧化增重相差一个数量级。这说明 SiBCN 陶瓷的抗氧化性能要大大优于 SiCN 陶瓷。

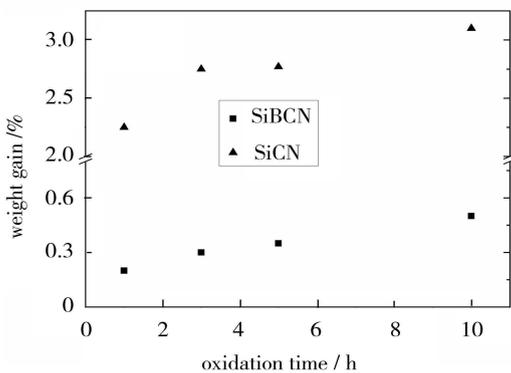


图3 SiCN 及 SiBCN 陶瓷随氧化时间变化的增重情况

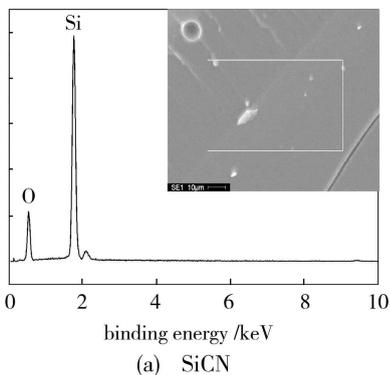
Fig.3 Weight gain of SiCN and SiBCN ceramics oxidized for different time

从两者的数据可以看出,在所测试的氧化时间内, SiBCN 陶瓷氧化增重与氧化时间基本属于线性的关系。材料的氧化一般是由两个环节组成:氧扩散和界面反应,若氧扩散为控速环节,则氧化层厚度与时间的

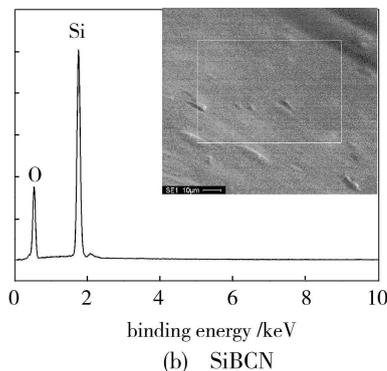
平方成正比;而当界面反应为控速环节,则氧化层厚度与时间成正比。对于本实验,样品的密度、表面积均固定, SiBCN 样品的增重与时间成正比,这表明 SiBCN 陶瓷的氧化主要是界面反应为控速环节^[13]。而 SiCN 陶瓷氧化增重随氧化时间则呈现出不同的规律:氧化增重首先迅速增加,从 1 h 的 2.20% 到 3 h 的 2.75%,然后基本稳定至 5 h 的 2.77%,最后又快速升至 10 h 的 3.10%。结合之前的 SEM 照片,可以把这种氧化增重行为归因于材料中裂纹的形成。1 h 时样品保持完整, 3 h 时出现微裂纹,使得样品与空气接触面积增大,使氧化增重迅速增加;至 5 h 时,样品裂纹密度并未明显增加,形成的氧化层阻止了样品的进一步氧化,所以增重仅仅微量增加;但是 10 h 时,样品出现了宽度更大的裂纹,并且裂纹密度增加,所以样品增重又进一步迅速增加。对于 SiCN 陶瓷的氧化由于裂纹的形成使得很难精确研究氧化动力学,但基本上可以判断 SiCN 陶瓷的氧化为扩散控速。

2.3 EDX 分析

采用 EDX 分析了氧化 10 h 的样品表面元素组成,分析结果见图 4。可以看出 SiCN 及 SiBCN 陶瓷经氧化后主要的元素组成皆为 Si 和 O。



(a) SiCN



(b) SiBCN

图4 氧化 10 h 后的 SiCN 和 SiBCN 陶瓷的 EDX 谱图(插图在所扫描区域)

Fig.4 EDX spectra of SiCN and SiBCN ceramics oxidized at 1 200°C for 10 h (Inset is the scanning region for EDX)

根据 EDX 得到的元素组成(表 1),可以看出 Si 和 O 在表面的含量达到 90% 以上,还含有少量的 C、N 元素。氧化后的 SiCN 陶瓷表面 Si 含量较高, Si 与 O 的摩尔数比小于 1/2,所以氧化层是以 $\text{SiO}_x (x < 2)$ 的形式存在的。而氧化后的 SiBCN 陶瓷,如果排除 N (Si_3N_4) 和 C (SiC) 的影响,则化学计量比接近 1:2,所以氧化物主要是以 SiO_2 形式存在。如文献[14]所报道,当陶瓷表面氧化物以 SiO_4 的结构,即 SiO_2 形式存在时,空气中的 O_2 透过率最低,由此可以看出 SiBCN 表面氧化层结构可以更大限度的阻止 O_2 的进入,另外从前面的分析看出,进入到材料体系内的氧与 SiBCN 的反应为控速环节,二者综合作用使得 SiBCN 的氧化增重比 SiCN 陶瓷要小得多。

表 1 SiCN 及 SiBCN 陶瓷经 1 200°C 氧化 10 h 后样品表面的元素组成

Tab.1 Surface elemental composition of SiCN and SiBCN ceramics oxidized at 1 200°C for 10 h

sample	Si	O	N	C	B	wt %
SiCN	50.45	44.53	2.33	2.70	-	
SiBCN	36.50	57.43	3.44	2.33	0	

对于 SiBCN 陶瓷的抗氧化机理存在另一种解释:氧化过程中在 SiBCN 陶瓷表面会形成双氧化层,外表面为 SiO_2 ,内层为 B_2O_3 ,双氧化层内为材料本体。双氧化层的存在可以更好地降低 O_2 透过率,对材料进行保护^[15]。因为在本实验中,主要是对样品

表面进行了分析,对于此机理需要进一步的实验予以验证。

2.4 XRD 分析

1 200℃氧化 10 h 后的样品 XRD 分析结果如图 5 所示。两者均存在两个大的宽峰,分别位于 $2\theta = 25^\circ$ 和 70° 处,说明样品存在结晶程度很低的硅的氧化物,即 SiCN 和 SiBCN 陶瓷表面氧化物基本是以无定型形式存在。以无定型方式存在的氧化层可以对样品起到最好的抗氧化作用,因为如果氧化物结晶程度很高,空气中的氧可通过晶界相邻的界面进入样品内部,对样品进一步氧化^[12]。所以从此角度来看, SiCN 和 SiBCN 陶瓷表面无定型氧化物的存在,对样品可以起到较好的保护。

两个样品均未出现 SiC 或者 Si_3N_4 的衍射峰,证明了样品本身的无定型态。如前所述,结晶相的形成会降低样品的抗氧化性能,同时,结晶相的形成亦会降低样品本身的稳定性,出现分解的可能(氮化硅分解为硅和氮气)。而本工作中,由前驱体热解所得到的 SiBCN 陶瓷为无定型态,这也是其良好的抗氧化性能的一个重要原因。

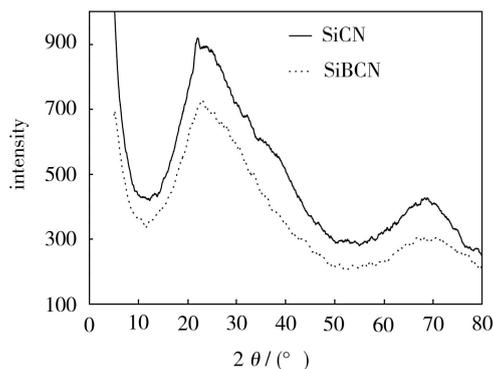


图 5 样品经氧化 10 h 后的 XRD 谱图
Fig. 5 XRD spectra of SiCN and SiBCN ceramics oxidized at 1 200℃ for 10 h

3 结论

(1) SiBCN 陶瓷经高温氧化后样品形貌变化不大,只有氧化 10 h 的样品出现“鼓包”现象,而 SiCN 陶瓷氧化 3 h 后立即出现微裂纹,10 h 后裂纹宽度和密度都明显增加。

(2) SiBCN 陶瓷氧化增重比 SiCN 陶瓷小一个数量级,并且随时间变化呈现线性关系;而由于裂纹的出现, SiCN 陶瓷氧化增重随时间变化规律不明显。

(3) 氧化后样品表面主要是 Si 和 O, SiCN 陶瓷氧化物以 $\text{SiO}_x (x < 2)$ 形式存在, SiBCN 陶瓷表面氧化物主要以 SiO_2 形式存在。

(4) 陶瓷样品经氧化后,氧化物结晶程度很低,主要为无定型态,可以对样品起到最好的保护。

综上所述, SiBCN 陶瓷比 SiCN 陶瓷具有更好的

抗氧化性能,并且样品经氧化后强度变化不大,结合其高温的稳定性能,因此 SiBCN 在更高温度以及更苛刻的条件下具有较大的应用潜力。

参考文献

- [1] Colombo P, Mera G, Riedel R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics [J]. J Am. Ceram. Soc., 2010, 93 (7): 1805-1837
- [2] Kroke E, Li Y, Konetschny C, et al. Silazane derived ceramics and related materials [J]. Mater. Sci. Eng., 2000, 26: 97-199
- [3] Dhamne A, Xu W, Fookes B G, et al. Polymer-ceramic conversion of liquid polyaluminasilazanes for SiAlCN ceramics [J]. J Am. Ceram. Soc., 2005, 88 (9): 2415-2419
- [4] 张立功, 范翔, 罗劲松, 等. 抗氧化合抗高温腐蚀的 Si-Al-C-N 聚合物前驱体陶瓷 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34 (suppl. 1): 486-489
- [5] Francis A, Ionescu E, Fasel C, et al. Crystallization behavior and controlling mechanism of iron-containing Si-C-N ceramics [J]. Inorg. Chem., 2009, 48 (21): 10078-10083
- [6] Zheng Z, Li Y, Luo Y, et al. Synthesis and pyrolysis of Ti-containing precursors for advanced Si/C/N/Ti-based ceramics [J]. J Appl. Polym. Sci., 2004, 92: 2733-2739
- [7] Saha A, Shah S R, Raj R. Amorphous silicon carbonitride fibers drawn from alkoxide modified cerasetTM [J]. J Am. Ceram. Soc., 2003, 86 (8): 1443-1445
- [8] Riedel R, Kienzle A, Dressler W, et al. A siliconboron carbonitride ceramic stable to 2000℃ [J]. Nature, 1996, 382: 796-798
- [9] Baldus H P, Jansen M, Sporn D. Ceramic fiber for matrix composites in high-temperature engine applications [J]. Science, 1999, 285: 699-703
- [10] Kumar R, Cai Y, Gerstel P, et al. Processing, crystallization and characterization of polymer derived nano-crystalline Si-B-C-N ceramics [J]. J Mater. Sci., 2006, 41: 7088-7095
- [11] Zhang Z, Zeng F, Han J, et al. Synthesis and characterization of a new liquid polymer precursor for Si-B-C-N ceramics [J]. J Mater. Sci., 2011, 46 (18): 5940-5947
- [12] Butcherit E, Nickel K G, Müller A. Precursor-derived Si-B-C-N ceramics; oxidation kinetics [J]. J Am. Ceram. Soc., 2001, 84 (10): 2184-2188
- [13] 吕志杰, 赵军, 艾兴. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ 纳米复合陶瓷刀具材料氧化行为 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36 (2): 210-214
- [14] Wang Y, Fan Y, An L, et al. Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400℃ [J]. Scripta Mater., 2006, 55: 295-297
- [15] Baldus H P, Passing G. Studies on SiBN(C) ceramics; oxidation and crystallization behaviour lead the way to application [J]. Mater. Res Soc. Symp. Proc., 1994, 346: 617-622

(编辑 李洪泉)