

活性填料控制的先驱体裂解制备陶瓷基 复合材料研究进展*

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 从先驱体转化法存在的问题出发,阐述了添加活性填料的意义和特点,介绍了活性填料控制的先驱体裂解过程中的尺寸变化、化学热力学和反应动力学以及制备陶瓷基复合材料的特点及国内外研究现状,并展望了未来发展。

关键词 活性填料,先驱体,裂解,制备,陶瓷基复合材料

Development on Fabricating Ceramic Matrix Composites by Active-Filler-Controlled Polymer Precursor Pyrolysis

Zhou Changjiang Wei Hong

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

Chen Zhaohui

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry Changsha 410073)

Abstract In this paper, the characteristics and recent studies at home and abroad on preparing ceramic matrix composites by active-filler-controlled pyrolysis of polymer precursor are reviewed. From the point of existing disadvantages of precursor pyrolysis process, such as high porosity and shrinkage of ceramics obtained. The means to overcome these disadvantages are introduced, and the future development of such a method is also prospected.

Key words Active filler, Precursor, Pyrolysis, Fabrication, CMC

1 引言

先驱体转化法是近年来发展起来的制备陶瓷基复合材料的新工艺,该法具有很多优点,例如,可根据陶瓷基体的需要,通过对先驱体分子组成和结构进行设计,得到组成和结构可以调节的陶瓷产物,或者通过对裂解条件的控制可以得到所需的陶瓷组成和结晶相。此外,先驱体具有可溶、可溶性,易于加

工成型,烧成温度低、杂质少,其陶瓷产物的高温性能好,因而该方法已受到人们的广泛关注。

先驱体转化法也存在着内在的不足,主要表现在下面几个方面。第一,先驱体在裂解过程中有大量的气体逸出,使得产物存在大量的气孔。例如裂解聚碳硅烷时,在不同的温度区间已检测出多种挥发性气体,它们有 H_2 、 CH_4 及少量的 C_2H_6 、 $(CH_4)_4Si$ 、

收稿日期:1999-07-23

*国家自然科学基金资助项目,批准号 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与开发工作

(CH₄)₃SiH、CO 等^[1]。这些气体通过扩散作用从网络状的基体中逸出,从而在陶瓷中形成孔隙。气孔特别是不规则气孔的大量存在,降低了陶瓷的密度,影响了材料的高温强度和抗蠕变性能。第二,先驱体在裂解过程中由于伴随有失重和密度增大(有机聚合物密度 一般约为 1.0 g/cm³,而陶瓷产物中晶态或无定型 C 约 1.8 g/cm³~2.1 g/cm³;SiO₂ 约 2.1 g/cm³~2.2 g/cm³; Si₃N₄/ SiC 约 3.2 g/cm³~3.3 g/cm³;BN 约 2.2 g/cm³) 两个变化,从而导致较大的体积收缩。收缩率大容易引起所得陶瓷材料变形和开裂,进而难以直接通过先驱体转化来制备形状复杂的陶瓷构件。

2 活性填料在先驱体裂解过程中的作用

鉴于上述存在的问题,目前采用的解决办法大体上有如下几种:对先驱体进行改性或者直接合成高陶瓷产率的前驱体;先驱体中加入惰性填料;先驱体中加入活性填料。其中添加活性填料的方法被认为是解决先驱体裂解过程中收缩变形和孔隙率大的有效方法。引入活性填料具有以下特点。

(1) 活性填料可与先驱体裂解产物(CH₄、游离碳等)反应生成碳化物,减少了挥发份,降低了气孔率。活性填料还可与保护气氛(N₂、NH₃等)反应生成氮化物,体积发生膨胀,这些增加的体积,一方面填补基体的孔隙,另一方面减少陶瓷素坯在裂解过程中的收缩,从而达到同时降低线性收缩率和气孔率的目的。

(2) 原位生成的碳化物、氮化物等纳米粒子或微米级粒子与基体构成复相陶瓷,能提高基体的断裂韧性和强度。因此,可以通过原料组成的调节或工艺设计可以制备出高性能的陶瓷基复合材料。

(3) 碳化物等新相的生成,能消耗先驱体转化过程中所生成的游离碳。游离碳含量降低,将有利于提高复合材料的高温抗氧化性能。

在实验方面,国内外材料工作者对活性填料在先驱体裂解制备陶瓷材料中的作用已经开展了一些初步研究工作。Greil P.、Erny T. 等人选择了 Ti、MoSi₂ 等作为活性填料,通过裂解含活性填料 T(Ti、MoSi₂ 等)的聚硅氧烷制备了复相陶瓷^[2~4]。实验表明,以 Ar 为保护气氛,加热含 Ti 粉的聚硅氧烷时,400 左右便有碳化钛固熔体 TiC(ss) 生成,温度超

过 600 时,有 TiC_{1-x}(x > 0.48) 微晶产生,这种微晶作为中间相存在于基体与未反应的填料粒子之间。大约 800 时,Ti 粉的碳化速度加快,直至反应完全。线性收缩率随 Ti 粉含量增加而降低,当 Ti 粉的初始含量分别为 10%、20%、30% (体积分数) 时,线性收缩率分别为 19%、13%、10%。所得陶瓷材料的四点弯曲强度随 Ti 粉含量的增加而提高,当 Ti 粉的初始含量分别为 10%、20%、30% (体积分数) 时,陶瓷材料强度分别为 180 MPa、250 MPa 和 330 MPa。

Michael Selbold 等初步考察了活性填料 Cr 的作用。当裂解含 Cr 粉的聚硅氧烷时,Cr 除了生成二元碳化物(Cr₃C₂、Cr₇C₃ 等)外,尚有三元化合物 Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}^[5] 产生,其相对含量与裂解温度有关。

Sung Hun Yu 等研究了保护气氛对活性填料 Ti 粉化学变化的影响^[6]。在 Ar 保护下,Ti 与聚硅氧烷裂解产物(气态碳氢化合物或固态碳)反应生成 TiC。在 N₂ 保护下 Ti 生成 TiC 和 TiN。在 NH₃ 保护下,Ti 粉全部转化为 TiN。由此可见,选择同一先驱体和活性填料,通过改变保护气氛,可以制备出组成不同的复相陶瓷。

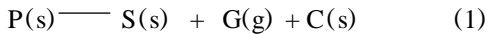
在上海硅酸盐研究所、中国建材研究院、国防科技大学等单位也开展了这方面的研究工作。作者^[7,8]以低含氧量聚碳硅烷(PCS)和活性填料 Ti、TiH₂、Cr、CrSi₂ 等为研究对象,探讨了活性填料在聚碳硅烷裂解制备陶瓷基复合材料中的应用。实验表明,在 Ar 保护下,裂解掺混有活性填料(Ti、TiH₂、Cr、CrSi₂)的聚碳硅烷至 1 200 ,活性填料能与 PCS 裂解产物(气态碳氢化合物或游离碳)反应,生成金属碳化物(TiC、Cr₃C₂)。由于有碳化物生成,因而提高了 PCS 的陶瓷产率。当以 N₂ 为保护气氛时,活性填料 Ti 和 TiH₂ 除了发生碳化反应外,尚能与 N₂ 发生反应,生成 TiN。上述活性填料都能使基体陶瓷的强度增加,与此同时,活性填料 Ti、Cr、CrSi₂ 等能很好地控制基体陶瓷的线性收缩率和气孔率。周游等人^[9]以活性填料 Ti 粉和聚硅氧烷为研究对象,考察了 Ti 粉对裂解有机先驱体制备块体复相陶瓷显微结构的影响。实验表明,裂解聚硅氧烷 + 60% Ti (体积分数) 混合物至 1 200 ,开口气孔率从 32.58% (陶瓷素坯) 降至 16.15% (陶瓷产物),气孔的平均孔径从 937 nm (陶瓷素坯) 降至 504 nm (陶瓷产物),最终获得了主要成分为 TiN + Si—O—C 的复相陶瓷

块体。

除了上述实验工作外,材料工作者还从理论角度对活性填料在先驱体转化工艺中的作用进行了探索。

3 活性填料控制的先驱体裂过程中的尺寸变化^[10~14]

在裂解陶瓷先驱体制备块体陶瓷或陶瓷构件的工艺过程中,控制收缩和气孔率很关键。裂解有机聚合物先驱体(P)如聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚硅烷、聚硅氧烷时,将产生一系列复杂的物理和化学变化,如重排、交联、C-H、C-C键断裂等,最终生成固态陶瓷(S)、游离碳(C)和气态反应产物(G):



因气态组分的逸出,先驱体素坯质量减轻,陶瓷产物质量变为

$$m = m_P - m_G \quad (2)$$

其中 m_P 为聚合物的质量, m_G 为裂解气体的质量,陶瓷产率 定义为:

$$= m / m_P \quad (3)$$

聚合物先驱体和陶瓷产物的密度相差较大,这种关系可用密度比(ρ)来表示。

$$= (P) / (S) \quad (4)$$

其中 (P) 为聚合物的密度, (S) 为裂解产物的密度。先驱体在裂解过程中的体积变化及气孔率的大小随 ρ 和 ρ 值变化而变化,当陶瓷产物完全致密时,体系将发生最大的体积收缩(ρ):

$$= 1 - \rho \quad (5)$$

当体积不变($\rho = 0$)时,体系将产生最大的气孔率(ρ)

$$= 1 - \rho \quad (6)$$

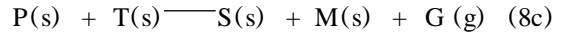
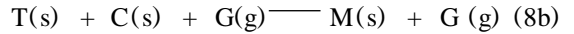
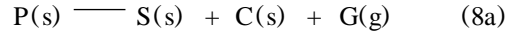
在由先驱体转化法制备陶瓷体的过程中,通常的情况是既有体积收缩又有气孔的产生。如果体积收缩是各相均一的,那么,实际过程中的线性收缩率(ρ)可表示如下:

$$\rho = 1 - \left(\frac{1 - V}{1 - V} \right)^{1/3} \quad (7)$$

其中 V 为陶瓷产物的气孔率。

由于对所有的陶瓷先驱体而言, ρ 和 ρ 的乘积都小于 1,所以,直接通过裂解先驱体来制备无收缩的且完全致密的陶瓷材料是不可能的。

然而,当在先驱体中加入活性填料之后,情况将发生根本性的变化。在裂解过程中,活性填料(T)能与先驱体分解产物如固态的游离碳(C)或气态的碳氢化合物(G),生成新的碳化物相(M)



此时,体系总的线性收缩率(ρ^{paf})可表示为

$$\rho^{paf} = \left(\frac{V_T^* - V_T}{V_T^*} \right) \rho + V_T [1 - (\rho^{TM} \cdot \rho^{TM})^{1/3}] \quad (9)$$

V_T 为填料的实际体积分数, V_T^* 为最初混合体系中填料的临界体积分数,由下式给出

$$V_T^* = V_T^{max} (3 - \rho^{TM} - \rho^{TM}) - (1 - \rho) \quad (10)$$

其中 V_T^{max} 为活性填料最紧密堆积时的体积分数, ρ^{TM} 和 ρ^{TM} 表示活性填料的质量变化:

$$\rho^{TM} = m(M) / [m(T) + m(C)] \quad (11)$$

和密度比:

$$\rho^{TM} = (T + C) / (M) \quad (12)$$

$m(M)$ 、 $m(T)$ 、 $m(C)$ 分别表示新相碳化物 M、活性填料 T 及游离碳 C 的质量, $(T + C)$ 、 (M) 分别表示活性填料和游离碳的平均密度及新相碳化物的密度。当活性填料反应(方程式 8b)发生体积膨胀时,即 $\rho^{TM} \cdot \rho^{TM} > 1$,这种膨胀将弥补单一聚合物分解(方程式 8a)时所产生的收缩。

表达式(9)可改写为

$$\frac{\rho^{paf}}{\rho} = 1 - \frac{V_T}{V_T^*} \left\{ 1 - \frac{V_T^*}{\rho} [1 - (\rho^{TM} \cdot \rho^{TM})^{1/3}] \right\} \quad (13)$$

由公式(13)看出,线性收缩率(填料体积分数一定时)和填料体积分数值(线性收缩率一定时)都随 $\rho^{TM} \cdot \rho^{TM}$ 的增大而降低。

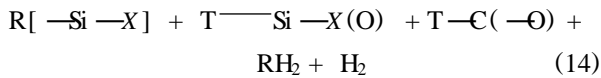
由以上讨论可知,为了降低先驱体裂解过程中的气孔和收缩率,防止所制备的陶瓷体变形和开裂,添加活性填料是行之有效的办法。同时还可看到,当我们需要将线性收缩率控制在某一范围内时,通过式(9)~式(13)可以粗略地计算出所需活性填料的体积分数。

4 活性填料在先驱体裂解过程中的化学热力学和

反应动力学

4.1 化学热力学

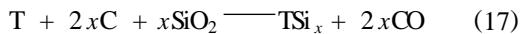
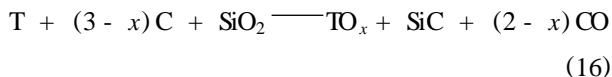
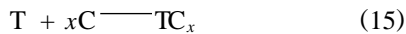
当裂解含活性填料的先驱体时,在此过程中,填料将发生一系列化学反应,不同的温度范围内,将产生不同的反应产物。产物稳定相的存在形式可以通过热力学数据进行估算。在活性填料 T(例如过渡金属)存在下,先驱体裂解过程的总反应式可表示如下:



其中 X 代表 C(聚碳硅烷)、N(聚硅氮烷)、O(聚硅氧烷)。R 代表含碳取代基,如甲基、乙基等。

下面以聚硅氧烷为例,从热力学角度来考察活性填料反应产物的稳定性及相对含量。

当裂解温度超过 1 000 时,先驱体的主要固相产物为 C、SiC 和 SiO₂^[15],根据总化学反应式可知,填料的可能反应为:



活性填料反应的结果,是生成了二元碳化物、氧化物,还是硅化物或者它们的混合物,可以用式(15)~式(17)的吉布斯自由焓(G)值来判断,G 越小(负值越大),反应越容易进行,产物越容易生成,由此可推测反应结果。通过 G 还可以计算在不同的温度下,填料反应产物稳定相的相对含量^[16]。以活性填料 Cr 为例,考察聚硅氧烷 + 20%(体积分数)Cr 体系的裂解行为,计算结果如图 1 所示(图中相组成及 Cr 含量均为质量分数)。

图 1(a)表明了固态稳定相在不同温度下的含量,在 200 ~ 1 400 温度范围内,以 Cr 的碳化物为主要产物。同时有少量的硅化物产生,温度超过 1 000 时,硅化物含量逐渐增加。图中未见 SiC 生成。这是因为 SiO₂ 和 C 到 1 400 以上才发生如下反应。

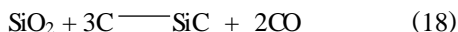


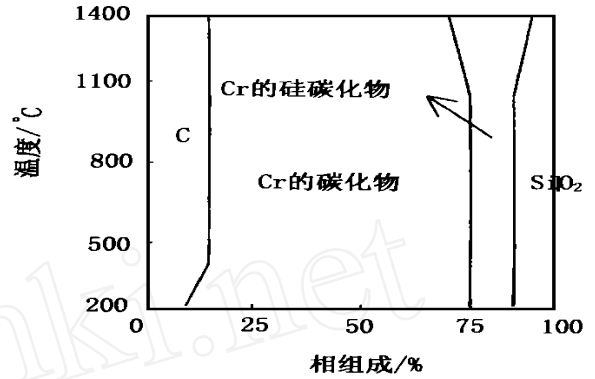
图 1(b)表明了气态产物的生成情况。在 200 ~ 800 温度范围内有 CH₄ 气体逸出,整个温度区间均有 H₂ 产生,超过 1 200 时,才有 CO 气体生成,生

宇航材料工艺 2000 年 第 4 期

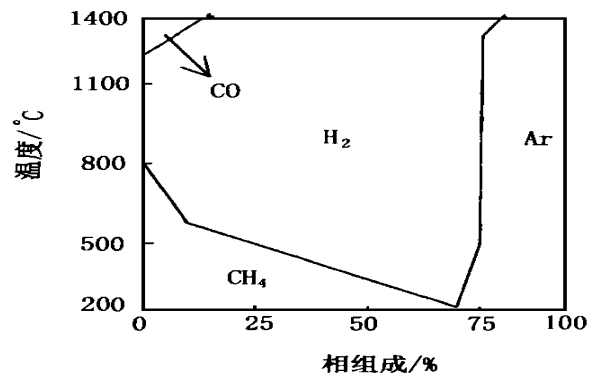
成 CO 反应如下:



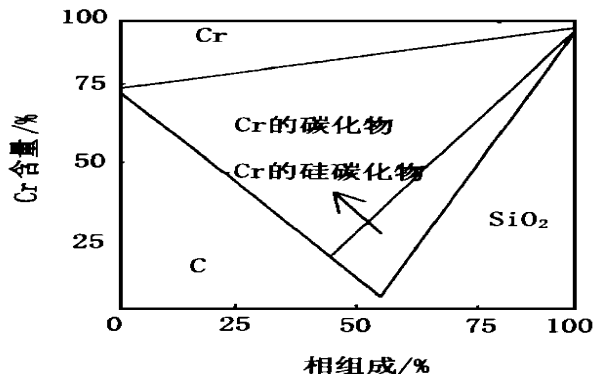
在给定温度下,为了降低游离碳含量,可以通过控制 Cr 的体积分数来实现,如图 1(c)所示,当 Cr 含量(质量分数)增加到 75%(相当于体积分数 33%)时,陶瓷产物中游离 C 不复存在。



(a) 固态稳定相



(b) 气态稳定相



(c) 温度为 1 200 时固态稳定相

图 1 单质及化合物的稳定相图

Fig. 1 Phase stability diagrams of simple substance and its composition

4.2 反应动力学

活性填料粒子发生化学反应的动力学可以用固、液反应的 shrinking-core 模型来描述^[17]。加热先驱体时,在 400 ~ 600 范围内气态分解产物的浓度最大。气体的逸出,导致了基体中开口气孔的出现(如图 2 所示)。开口气孔对气态小分子裂解产物逸出及活性气氛(N₂, NH₃)向内扩散起着重要的作用。开口气孔率的大小与裂解温度及保持气氛的压力有关。实验表明,增加氧气压力时,开口气孔的形成和封闭温度也随之提高。

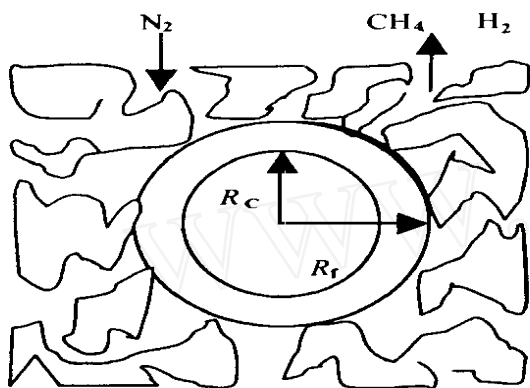


图 2 填料反应的 Shrinking-core 模型

Fig. 2 Shrinking core model of filler particle reaction

假设填料粒子与气态反应物反应,那么填料粒子反应完全时所需要的总时间为:

$$t_{\text{tot}} = t_{\text{por}} + t_{\text{diff}} + t_{\text{reac}} \quad (20)$$

其中 t_{por} 为气态反应物(N₂ 和 CH₄) 通过开口孔道运动到填料粒子表面所需要的时间。 t_{diff} 为反应物通过反应产物层渗透或扩散到未反应的填料粒子表面所需时间, t_{reac} 为填料与 C 或 N 反应的时间。

结合其它的动力学参数,(20) 式可以表示为

$$-\frac{1}{S_{\text{ex}}} \cdot \frac{dN_f}{dt} = \frac{bC_{\text{gas}}}{\frac{1}{K_g} + \frac{R_f(R_f - R_c)}{R_c D} + \frac{R_f^2}{R_c^2 K_s}} \quad (21)$$

或者

$$-\frac{dR_c}{dt} = \frac{\frac{bC_{\text{gas}}}{f}}{\frac{R_c^2}{R_f^2 K_g} + \frac{R_c(R_f - R_c)}{R_f D} + \frac{1}{K_s}} \quad (22)$$

其中 S_{ex} 是半径为 R_f 的活性填料粒子的表面积, N_f 为所加填料粒子的摩尔数, f 为活性填料密

度, R_c 为填料未反应层半径, b 为填料已反应的摩尔数, C_{gas} 为气态反应物的浓度(其大小正比于气体压力), D 为气体扩散系数, K_g 和 K_s 分别为液固传质系数及一级反应常数。当反应完全时, $R_c = 0$,此时总反应时间为

$$t = \frac{f R_f}{b C_{\text{gas}}} \left(\frac{1}{3 K_g} + \frac{R_f}{6 D} + \frac{1}{K_s} \right) \quad (23)$$

由于系统参数易随着反应环境的改变而变化,因此很难由上式直接计算出反应的总时间。但是通过上式,我们可以找到反应变化的某种趋势或规律。如根据(23) 式可知,增加气态反应物的浓度(如提高 N₂ 的压力),降低活性填料的粒径,反应时间缩短。因此,在给定的时间内,气态反应物的浓度越大,颗粒粒径越小,活性填料的转化率越高,从而使得在降低线性收缩率和气孔率等方面的作用更大。

由以上讨论可知,通过热力学函数值和有关计算,可以推测活性填料的反应产物及其相对含量,由此可以为活性填料的选择提供参考。从反应动力学的讨论中看出,在其他参数一定时,可以通过气态反应物的浓度(压力)和活性填料的粒径来调节填料的转化率或反应进度,从而实现陶瓷材料线性收缩率和气孔率的控制。

5 结束语

先驱体转化法是近年来发展起来的制备陶瓷基复合材料(CNC)的新工艺。该工艺除了具备许多优点之外,尚存在收缩和气孔率大等问题。通过引入活性填料,能有效地控制收缩和气孔率,实现工艺中的净成型(near net-shape),为由先驱体转化法直接制备复杂形状的陶瓷构件提供了可能。但是,由于活性填料控制的先驱体裂解法刚开始研究,工艺还有待进一步完善和改进,关于活性填料的反应机理,对陶瓷基体收缩率和气孔率的控制机制,界面结构等都有待系统深入的研究。随着对上述问题的研究和解决,将会极大地推动先驱体法制备 CMC 工艺的发展。

参考文献

- Lipowitz H, Rabe J A, Frevel L K, Miller R L. Characterization of nanoporosity in polymer-derived ceramic fibres by X-ray scattering techniques. J. Mater. Sci., 1990;25:2 118
- Greil P, Erlangen. Near net shape forming of ceramic components by pyrolysis of polymer-filler mixtures. Ci/ Ber DKG, 1994; 宇航材料工艺 2000 年 第 4 期

(6) :306

3 Emy T. Michael Seibold, Ottojarchow, Greil P. Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993; (1) :207

4 Michael Seibold, Peter Greil. Thermodynamics and microstructural development of ceramic composite formation by active filler controlled pyrolysis (AFCOP). *J. Europ Ceram. Soc.*, 1993; (11) :105

5 Peter Greil. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995; (4) :835

6 Sung Hun Yu, Richard E. Riman, Stephen C. Danforth. Pyrolysis of titanium-metal-filled poly(siloxane) preceramic polymers: effect of atmosphere on pyrolysis product chemistry. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995; (7) :1 818

7 周长江, 陈朝辉, 李永清, 张长瑞, 扬孚标. 先驱体转化法制备 SiC+Ti-C-N 复相陶瓷: 制备条件对陶瓷产物显微结构的影响. 见: 97 金属和陶瓷基复合材料学术研讨会, 张家界, 1997:118

8 周长江, 陈朝辉, 李永清, 程海峰, 周新贵, 周安柳. 先驱体转化法制备 SiC+Ti-C-N 复相陶瓷: 不同的活性填料对陶瓷产物显微结构的影响. 见: 97 金属和陶瓷基复合材料学术研讨会, 张家界, 1997:122

9 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

10 Greil P, Seibold M. Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication. *J. Mater. Sci.*, 1992; 27:1 053

11 Rice R W. Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1983; 62:889

12 Yajima S, Iwai T, Yamamura T, Oamura K, Hasegawa Y. Special heat-resisting materials from organometallic polymers. *J. Mater. Sci.*, 1981; 16:1 349

13 Renlund H M. PhD Thesis, Rensselaer polytechnic institute, New York, 1989:126

14 Schwartz K B, Rowcliffe D J, Blum Y D. Microstructural development in Si₃N₄ polysilazane bodies during heating. *Adv. Ceram. Mater.*, 1988; (3) :320

15 Renlund G R, Brochazka S, Doremus R H. Silicon oxycarbide glasses: part I preparation and chemistry; part II structure and properties. *J. Mater. Res.*, 1991; (6) :2 716, 2 723

16 Seibold M, Greil P. *Adv. Mater. Processing*. H E Exner, 1990:641

17 Levenspiel. *Chemical reaction engineering*. Wiley, New York, 1972:228

电子塑封模

塑料封装是生产塑封晶体管的关键工艺装备。各技术先进国家已普遍使用。

本成果研制的电子塑料封装模是一种多型腔,高精度的大型模具。生产效率高、工艺简便,可大量连续生产、成本低,器件质量高、刚度大,模具承载部位在空腔处有刚度较大的支柱,且分布密度较大,模具型腔均设有跑气孔,主流道有闸流装置,上下模有加热线和隔热板;同时带有金属件夹板两付及易损件六件。精度高,基体件、型腔件均经精加工或超精加工,型腔粗糙度为 0.05,模盒组件不等高,误差小于 0.002,定模板工作面的平面度小于 0.003,上下模型腔位错小于 0.015。全模型结构紧凑可靠,承载 50 t 合模压力不变形,塑封的产品无宏观错位,金属件无损伤、无漏胶、无跑胶、毛刺厚度小于 0.01 mm,外形整齐、光亮、美观、尺寸准确;由于定位准确,精度高,并备有金属夹板,装卸模省事,操作简便,生产可连续进行,效率较高;结构简单,并备有易损件,保养维修方便。

300 腔塑封模各项技术指标先进,达到国外同类产品水平。采用本成果国产塑封模可大量节省外汇。本设备经晶体管厂生产使用,生产的各种型号塑封晶体三极管,产品外观光亮、无沙眼、凹坑、水迹等常见封装毛病,外形质量符合 IEC 国际标准,曾获国家银质奖。研制的 400 腔塑封模,将使晶体管塑封效率进一步提高。

· 李连清 ·