

# SiBAION 陶瓷前驱体的制备与裂解

叶 丽<sup>1</sup> 李远超<sup>1</sup> 孙妮娟<sup>2</sup> 王立敏<sup>2</sup> 赵 彤<sup>1</sup>

(1 中国科学院化学研究所高技术材料实验室, 北京 100190)

(2 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

**文 摘** 以聚铝氧烷为铝源, 聚硼硅氮烷兼作硼源和硅源, 共混得到 SiBAION 陶瓷前驱体, 经高温裂解得到 SiBAION 陶瓷。采用 TGA 和 XRD 对 SiBAION 前驱体的裂解行为及陶瓷产物晶相结构进行表征。结果表明, Al 的引入降低了陶瓷的结晶温度, 当陶瓷中的 Al 含量为 10wt% 时, 1 300℃ 处理后析出  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶体, 1 500℃ 时, 陶瓷中的 Al 和 O 与无定型的 Si-N 结合生成出现 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 和 Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub> 结晶, 1 700℃ 时 Al 和 O 与结晶的  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 固溶生成  $\beta'$ -SiAlON 结晶, 最终陶瓷产物晶相组成为 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O/Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub>/ $\beta'$ -SiAlON。对陶瓷的介电性能进行研究表明, 温度 < 1 000℃ 时, 其介电常数和介电损耗较为稳定, 分别约为 3 和 < 0.004。

**关键词** 前驱体, 裂解, SiBAION, 透波

中图分类号: TB3

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.007

## Preparation and Characterization of SiBAION Ceramic Precursors

YE Li<sup>1</sup> LI Yuanchao<sup>1</sup> SUN Nijuan<sup>2</sup> WANG Limin<sup>2</sup> ZHAO Tong<sup>1</sup>

(1 Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** SiBAION ceramic precursors were prepared by blending polyaluminumoxane and polyborosilazane, which were used as aluminum, silicon and boron source, respectively. The precursor could be transformed into SiBAION ceramic during the pyrolysis process and its pyrolytic behavior and phase composition were studied by TGA and XRD. Results indicated that the phase composition of the ceramic sample is strongly affected by the Al content of the ceramic. The ceramic with a Al content of 10wt% remained amorphous until  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> initially generated at 1 300℃. Heating to 1 500℃ led to the formation of Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O and Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub> via reaction of Al and O with amorphous Si-N. Further heating to 1 700℃ led to the formation of  $\beta'$ -SiAlON via reaction of Al and O with  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The obtained SiBAION ceramic has excellent dielectric property at room and high temperature.

**Key words** Precursor, Pyrolysis, SiBAION, Wave-transparent

## 0 引言

氮化物陶瓷透波材料是下一代高马赫数导弹天线罩的重要候选材料<sup>[1]</sup>。其中 SiBN 陶瓷兼具 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BN 陶瓷的优点, 已成为耐高温透波材料领域的研究热点<sup>[2]</sup>。研究表明 SiBN 陶瓷的分解温度比 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷高 100℃ 左右<sup>[3]</sup>。然而, 在低于 1 500℃ 时, B 氧化导致质量增加, 当高于 1 500℃ 时, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发导致体系质量损失并产生气孔<sup>[4]</sup>。Müller 等<sup>[5]</sup>通过

氢化铝与 SiBCN 前驱体间的脱氢耦合反应制备了 SiBCNAl 前驱体, 并对其高温稳定性和抗氧化性进行了研究。结果表明, 在 SiBCN 前驱体中引入 Al 后, 其高温稳定性略有降低, 但是 Al 的引入有效抑制了裂解所得陶瓷在氧化气氛中出现开裂或鼓泡现象, 陶瓷的抗氧化性大大提高, 其氧化速度与 CVD-SiC 或 CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相当。该法制备的 SiBCNAl 陶瓷在高温氧化环境下具有潜在的应用前景。

本文采用聚铝氧烷为铝源, 与聚硼硅氮烷共混制

收稿日期: 2015-11-05; 修回日期: 2016-02-18

基金项目: 自然科学基金 (No. 21104090); 化学所培育项目 (CMS-PY-201233); 总装备部国防科技重点实验室基金项目

作者简介: 叶丽, 1982 年出生, 博士, 副研究员, 主要从事功能陶瓷前驱体的制备及相关研究。E-mail: yeli@iccas.ac.cn

通讯作者: 赵彤, 博士, 研究员, 博士生导师。E-mail: zthao@iccas.ac.cn

备了含铝前驱体,氨气下裂解可得到 SiBAION 陶瓷。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

甲苯,分析纯,北京化学试剂公司;氨气,纯度 99.9%,大连安瑞森气体有限公司。

TGA:采用 Netzsch STA409PC 型热重分析仪(德国)测试,测试温度为室温~1 000℃,升温速率为 10℃/min,氮气气氛,流速为 200 mL/min;

X 射线衍射(XRD):采用 RigakuD/Max 2400 型 X 射线衍射仪(日本)测试,Cu 靶,测试范围为 3°~80°;

元素分析:Si 和 B 元素含量采用 Arl 3580B 型电感耦合等离子光谱发生仪(瑞士)测定;N 和 O 元素含量采用 LECO ON836 型氧氮分析仪(美国)测定;C 元素含量采用 LECO CS-444LS 型碳硫分析仪(美国)测定;

介电性能采用谐振腔法测试,样品尺寸  $\Phi$  50 mm  $\times$  3 mm,测试频率 7.3 GHz。

### 1.2 陶瓷前驱体的制备及裂解

聚铝氧烷(PAO)参照文献[6]合成,Al 含量为 19wt%。通过异丙醇铝水解缩聚反应合成出以 Al-O-Al 为主链的含铝聚合物,该聚合物为淡黄色固体,可溶于甲苯、二甲苯等弱极性溶剂。

聚硼硅氮烷(PBSZ)参照文献[7]合成, $M_w = 7$  142,  $M_w/M_n = 3.66$ ,可溶于甲苯、二甲苯、四氢呋喃及正己烷等常见有机溶剂。

以甲苯为溶剂,PAO/PBSZ 按一定的质量比混合形成均一溶液,干燥得到淡黄色 SiBAION 陶瓷前驱体(PBSAZ)。其中 PAO:PBSZ 的质量比为 4:96,12:88,25:75 及 33:67 时的前驱体分别命名为 PBSAZ-1, PBSAZ-2, PBSAZ-3 和 PBSAZ-4。

将 PBSAZ 置于管式炉中,于氨气气氛保护下 3℃/min 升至预定温度(600,800 或 900℃),保温 2 h 去除前驱体中的碳,自然降温。然后将除碳后的产物置于石墨炉内以 5℃/min 升至设定温度(1 200~1 700℃),保温处理 2 h,所得陶瓷命名为 SiBAION- $T$ ,其中  $T$  表示陶瓷化温度。

### 1.3 陶瓷块体的制备及裂解

首先将 PBSAZ 前驱体在氨气气氛下以 3℃/min 升温至 500℃,保温 1 h 得到半陶瓷化样品,再按 2:1 比例混入 PBSAZ 前驱体,共同球磨成平均粒径为 1.2  $\mu$ m 的粉体,经热压成圆柱形前驱体块体,尺寸为  $\Phi$  65 mm  $\times$  3 mm。将所得圆柱形前驱体块体置于管式炉中,氨气气氛下,以 3℃/min 升温至 900℃,保温 2 h,自然降温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAO 用量对陶瓷元素组成的影响

所合成的 PBSAZ 前驱体可溶于甲苯、四氢呋喃及正己烷等常见有机溶剂,具有良好的加工工艺性。表 1 列出了部分前驱体在氨气中 900℃ 除碳后的元素组成,由表 1 可看出,通过调整 PAO 和 PBSZ 的质量比可方便的调节陶瓷产物的 Al 含量。

表 1 PBSAZ 前驱体在 900℃ 中裂解后的元素组成

样品	pyrolyzed at 900℃				wt%
	Al	B	Si	C	
PBSZ	0	9.9	40.2	0.28	
PBSAZ-1	1.09	9.4	37.0	0.23	
PBSAZ-4	10.6	7.3	30.9	0.25	

### 2.2 前驱体裂解行为

为了研究 PBSAZ 的裂解过程,对 PBSAZ-4 进行了热失重分析,结果如图 1 所示。

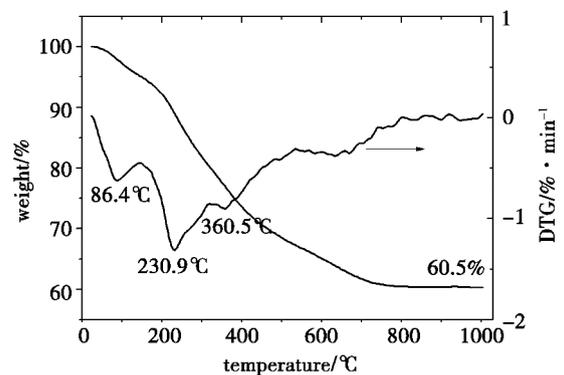


图 1 PBSAZ-4 前驱体的 TGA 曲线

Fig.1 TGA curve of PBSAZ-4 precursor

由图 1 可看出,PBSAZ 样品失重区间发生在 50~700℃,1 000℃ 残重率为 60.6wt%。从 DTG 曲线上可以看出,700℃ 以前呈现三个重叠峰。低温段两个肩峰是由气体产物逸出产生,气体产物包括前驱体中残留的甲苯溶剂,PBSZ 交联生成的小分子硅氮烷和 PAO 分解生成的乙酰丙酮;较高温度的峰归因于前驱体从有机到无机转变。700~1 000℃ 基本不失重,表明无机化转变完成。

为了进一步研究氨气中 PBSAZ 的裂解行为,将 PBSAZ-4 置于管式炉中在氨气气氛下进行裂解,研究裂解温度对产物元素组成的影响。如表 2 所示,随着在氨气中温度升高,前驱体裂解所得陶瓷中残余的碳含量和氧含量逐渐降低,氮含量增加。根据文献[8]可知,在氨气中裂解时,PBSZ 中的端甲基及侧链甲基会发生转氨基及氮化反应,使得所得陶瓷碳含量很低,且裂解温度升高,残碳率降低。PAO 侧链上乙酰丙酮配体及残余的异丙氧基团在升高温度时也会发生离去使得陶瓷产物的碳含量降低。同时,前驱体与氨气之间转氨基及氮化反应使得陶瓷产物中的氮含量增加。在氨气中 900℃ 裂解后,所得 SiBAION 陶瓷宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 3 期

瓷的碳含量仅为 0.25wt%。

表 2 PBSAZ-4 在氨气中处理所得的元素组成

Tab.2 Ceramic compositions of PBSAZ-4

pyrolysed in NH<sub>3</sub>

wt%

温度/℃	陶瓷产率/%	Si	B	N	Al	C	O
600	55.75	25.3	6.1	15.5	8.6	3.32	35.3
800	56.02	27.6	6.7	21.6	9.4	2.64	27.9
900	52.33	30.9	7.3	24.4	10.6	0.25	24.2
1500 <sup>1)</sup>	48.50	32.7	8.3	26.2	11.7	0.15	24.4
1700 <sup>1)</sup>	46.57	32.5	8.3	35.8	11.8	0.09	12.1

注:1)氨气 900℃处理 2 h 后再于氨气中高温处理样品。

图 2 为 PBSAZ-4 在 900℃除碳产物在不同温度下处理所得陶瓷的 XRD 谱图。

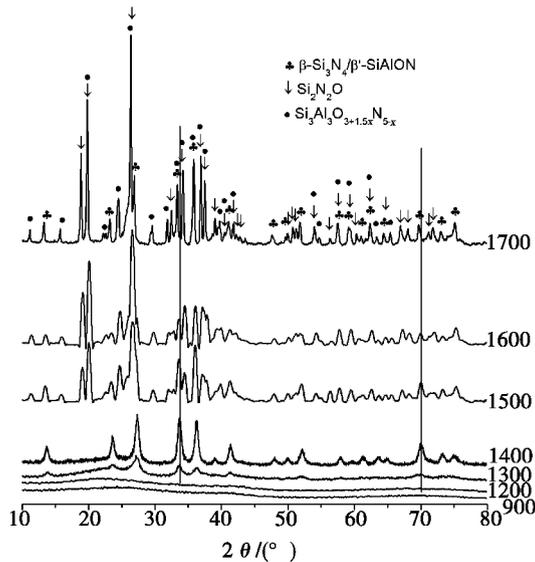


图 2 PBSAZ-4 除碳产物在不同温度下陶瓷化后的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of PBSAZ-4 pyrolysed under various temperatures

可见,当温度低于 1 200℃时,裂解产物为无定型态;1 300℃处理后,开始有衍射峰,与标准卡片对比可知,其为  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(PDF NO. 33-1160)的衍射峰;升温至 1 400℃,衍射峰变强,表明陶瓷的晶粒尺寸变大;升至 1 500℃,开始出现 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (PDF NO. 47-1627)和 Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub>(PDF NO. 36-832)衍射峰,且随着温度升高, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 衍射峰强度明显增强;1 700℃后, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 的衍射峰成为主峰,同时  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的衍射峰在  $2\theta = 33.66^\circ$ 和  $70.0^\circ$ 处的峰向左移至  $33.28^\circ$ 和  $69.71^\circ$ ,即  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的晶胞尺寸变大,这表明有部分 Al 及 O 原子与  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>发生固溶形成了  $\beta'$ -SiAlON(PDF NO. 36-1333)结构。前期研究表明, SiBN 前驱体在 1 700℃才出现  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结晶,而引入 Al 后,前驱体在 1 300℃即开始有  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>晶体析出,这表明含 Al 前驱体的引入降低  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的结晶温度。在 1 400℃以下, Al 和 O 不与  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>发生固溶,升温至 1 500℃,体系内的 Al、O 和体系内未结晶 Si 及 N 结合形成 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 及 Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub>结晶;由于体系内 O

含量较高,因此,升高温度 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 的结晶峰增长较为明显;升温至 1 700℃,部分 Al 及 O 与已结晶的  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>发生固溶形成  $\beta'$ -SiAlON,由于  $\beta'$ -SiAlON 的晶胞参数较大。XRD 图中没有出现与 B 元素相关的结晶峰,表明 B 元素主要以无定型态存在。

为了研究 Al 含量对所得陶瓷高温结晶行为的影响,还通过 XRD 研究了不同 PAO 用量的前驱体在 1 500~1 700℃高温热解后产物的晶相结构(图 3、图 4)。

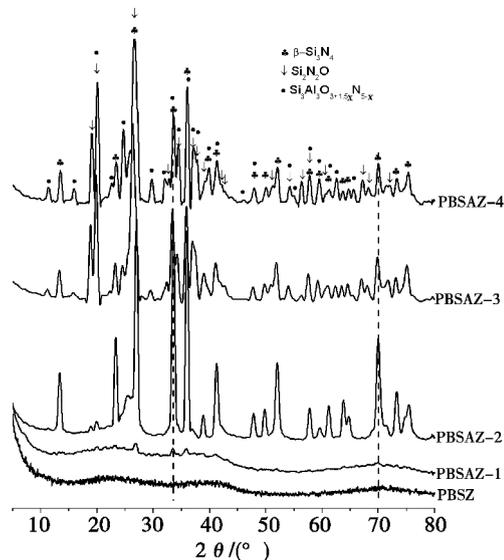


图 3 不同 Al 含量的前驱体在 1 500℃的 XRD 图  
Fig.3 XRD patterns 1 500℃ pyrolysed samples of PBSAZ precursors with different Al content

可看到,1 500℃裂解后,不含 Al 的 SiBN 陶瓷(PBSZ)保持无定型态;PAO 用量较少时(PBSAZ-1),陶瓷中出现少量的  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结晶;增加 PAO 的用量(PBSAZ-2),陶瓷中  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结晶峰增强,且出现了少量的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 结晶峰;进一步增加 PAO 的含量(PBSAZ-3, PBSAZ-4),1 500℃处理所得陶瓷化样品中出现了 Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub>的结晶峰。与标准谱图对比可知,  $2\theta = 33.50^\circ$ 和  $70.04^\circ$ 未发生偏移,因此可认为在 1 500℃时 Al 和 O 可与无定型的 Si 及 N 结合形成 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 及 Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub>结晶,但不能与  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>固溶形成  $\beta'$ -SiAlON。

图 4 表明:1 700℃处理后,未加 PAO 的 SiBN 陶瓷中出现了少量的  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结晶;引入少量的 PAO 后(PAO-4%),同等温度处理所得陶瓷的结晶峰变得明显,但并未出现峰位置偏移,表明仍然是  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>结晶;增加 PAO 的用量(PAO-12%),所得陶瓷的结晶峰强度增加,且  $2\theta = 33.68^\circ$ 和  $70.12^\circ$ 处的峰略微向左偏移,表明有部分 Al 及 O 原子取代  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的 Si 和 N 形成  $\beta'$ -SiAlON;进一步增加 PAO 的含量(PAO-25%, PAO-33%),1 700℃处理所得样品中

Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 结晶峰增强, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/β'-SiAlON 结晶峰强度减弱,同时 2θ = 33.68° 和 70.12° 处的峰分别偏移至 2θ = 33.31° 和 69.72°, 表明固溶进入 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶格的 Al 及 O 的量增多。

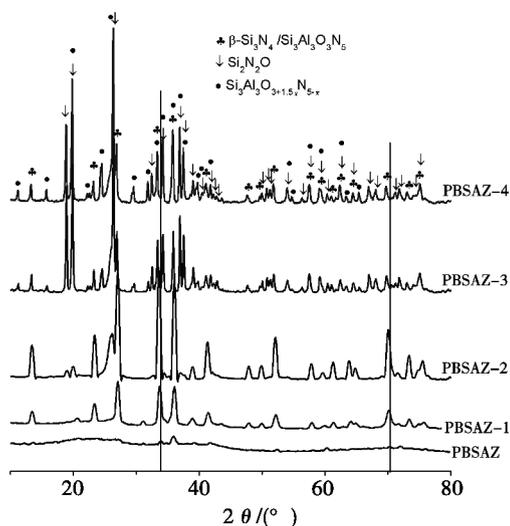


图 4 不同 Al 含量的前驱体在 1700°C 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns 1700°C pyrolysed samples of PBSAZ precursors with different Al content

### 2.3 陶瓷的介电性能

对氨气中 900°C 裂解所得的 SiBAION 陶瓷块体材料进行了介电性能测试(图 5)。从图中可以看出,由于含氮陶瓷的吸湿性较强,陶瓷在室温~200°C 的介电常数和介电损耗较高,在 1000°C 以下较为稳定,其中,介电常数稳定在 3 左右,介电损耗 < 0.004,与 SiBN 陶瓷相当;1000°C 以上,陶瓷的介电常数和介电损耗都略有升高。

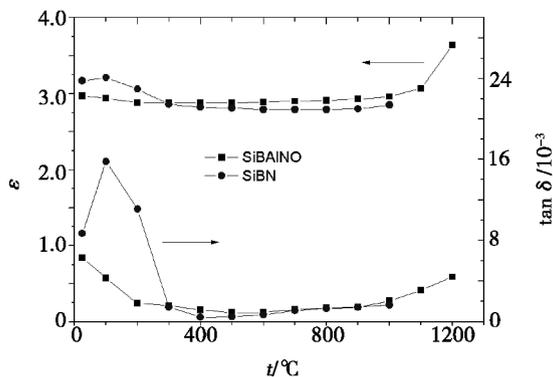


图 5 SiBN 及 SiBAION 的介电性能与温度的关系

Fig.5 Dielectric properties of SiBN and SiBAION ceramics

### 3 结论

采用聚硼硅氮烷与聚铝氧烷共混制备了 SiBAION 前驱体,该前驱体 Al 含量可调,溶于常见有机溶剂。通过对该前驱体的裂解过程研究发现,产物的晶相组成与陶瓷的 Al 含量有关,Al 含量越高,陶瓷越容易结晶,当陶瓷中的 Al 含量为 10wt% 时,1300°C 处理后析出 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶体,1500°C 时陶瓷中的 Al 和 O 与无定型的 Si-N 结合生成出现 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 和 Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub> 结晶,1700°C 时 Al 和 O 与结晶的 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 发生固溶形成 β'-SiAlON,最终陶瓷产物晶相组成为 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O/Si<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>3+1.5x</sub>N<sub>5-x</sub>/β'-SiAlON。介电性能测试结果证明,Al 的引入对前驱体所得陶瓷的介电性能影响不大,陶瓷在 1000°C 以下温度范围内的介电常数和介电损耗较为稳定。鉴于 SiBAION 前驱体优异的可加工性能及所得陶瓷具有良好的耐高温性能和介电性能,该前驱体可作为耐高温透波陶瓷基复合材料基体树脂使用。该前驱体的合成为耐高温透波陶瓷基复合材料基体树脂的选择提供了新的途径。

### 参考文献

- [1] 孙银宝,张宇民,韩杰才.耐高温透波材料及其性能研究进展[J].宇航材料工艺,2008,38(3):11-14.
- [2] 李斌.氮化物陶瓷基耐烧蚀、透波复合材料及其天线罩的制备与性能研究[D].长沙:国防科学技术大学,2007.
- [3] Baldus H P, Wagner O, Jansen M. Synthesis of Advanced Ceramics. In The Systems Si-B-N And Si-B-N-C Employing Novel Precursor Compounds [D]. HAMPDENSMITH M J, KLEMPERER W G, BRINKER C J, eds. Better Ceramics through Chemistry V. Pittsburgh: Materials Research Soc., 1992:821-826.
- [4] BUTCHEREIT E, NICKEL K G, Müller A. Precursor-derived Si-B-C-N ceramics; oxidation kinetics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(10):2184-2188.
- [5] Müller A, GERSTEL P, BUTCHEREIT E, et al. Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: synthesis, high temperature behaviour and oxidation resistance [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(12):3409-3417.
- [6] ABE Y, KIMATA Y, GUNJI T, et al. Preparation of poly-metalloxanes as a precursor for oxide fibers from metal chelate complex [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1989, 97(1125):596-597.
- [7] 唐云,王军,李效东,等.聚硼硅氮烷的合成及其热解产物的组成及结构[J].无机材料学报,2008,23(3):525-530.
- [8] GE K K, YE L, HAN W J, et al. Pyrolysis of polyborosilazane and its conversion into SiBN ceramic [J]. Advances in Applied Ceramics, 2014, 113(6):367-371.