

文章编号: 1004-0609(2004)07-1133-06

以聚硅氧烷为先驱体制备 Al-SiC_p/Si-O-C陶瓷复合材料^①

马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 胡海峰

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 以聚硅氧烷为先驱体, SiC 为惰性填料, Al 为活性填料, 考察了活性填料 Al 在聚硅氧烷转化制备 Si-O-C 复合材料中的应用。研究发现: 600 °C 时, 活性填料 Al 能与聚硅氧烷裂解产生的含碳小分子气体反应生成 Al₄C₃, 800 °C 时能与 N₂ 反应生成 AlN; 这 2 个反应同时伴有体积膨胀, 能有效弥补聚硅氧烷裂解时的线收缩。活性填料 Al 的引入能起到增强作用; 含 20% Al(体积分数)的 SiC/Si-O-C 复合材料的弯曲强度是不含 Al 的 1.36 倍; 活性填料 Al 的引入能显著改善 SiC/Si-O-C 复合材料的耐高温和抗氧化性能, 但不能提高其抗热震性能。

关键词: 活性填料; 铝; Si-O-C 陶瓷; 先驱体裂解

中图分类号: TB 323

文献标识码: A

Fabrication and characterization of Al-filled polysiloxane derived silicon oxycarbide composites

MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, HU Hai-feng

(Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers and Composites,

College of Aerospace and Materials Engineering,

National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Polysiloxane loaded with SiC as inert filler and Al as active filler, was pyrolyzed in N₂ to fabricate Si-O-C composites, and the processing and properties of the filled Si-O-C composites were investigated. Al fillers can react with hydrocarbon generated during polysiloxane pyrolysis at 600 °C and N₂ at 800 °C to create Al₄C₃ and AlN, respectively. The volume expansions resulting from the two reactions are in favor of the reduction in linear shrinkage and the improvement in flexural strength of SiC/Si-O-C composites. The flexural strength of Al-containing SiC/Si-O-C composites is 1.36 times of that of SiC/Si-O-C composites without Al at an Al filler content of 20%. The addition of Al fillers can remarkably improve the high temperature resistance and the oxidation resistance of SiC/Si-O-C composites, but not the thermal shock resistance.

Key words: active filler; aluminum; silicon oxycarbide ceramics; preceramic polymer pyrolysis

1976 年, 日本 Yajima 教授利用聚碳硅烷转化制备出 SiC 纤维^[1], 开辟了先驱体转化制备陶瓷材料的新领域。相比于传统制备工艺, 先驱体转化制备陶瓷材料具有制备温度低、可利用各种塑性成型技术制备复杂形状构件、所得陶瓷材料的纯度高、

通过分子设计可获得传统工艺无法制备的亚稳相等优点。自从 Yajiam 等的原创性工作以来^[1], 已发展出多种陶瓷先驱体。其中, 聚硅氧烷(Polysiloxane, PSO)近年来引起广泛关注。PSO 廉价易得, 在惰性气氛和 NH₃ 中裂解可分别得到性能优秀的 Si-O-C

① 基金项目: 国防预先研究项目

收稿日期: 2003-11-12; 修订日期: 2004-03-02

作者简介: 马青松(1975-), 男, 博士, 讲师。

通讯作者: 马青松, 博士, 讲师; 电话: 0731-4576441; 传真: 0731-4573165; E-mail: nudtmqs@tom.com

和 Si-N-O 陶瓷^[2, 3], 被认为是低成本制备高性能陶瓷材料的理想先驱体。

利用先驱体转化已成功制备出陶瓷涂层、陶瓷纤维和纤维增强陶瓷基复合材料^[4], 但在制备致密单体陶瓷方面还未能获得广泛应用。这主要是因为陶瓷先驱体在裂解时伴有大量小分子气体逸出和很大的体积收缩, 导致裂解产物中含有很多裂纹和孔隙。所以, 直接通过陶瓷先驱体裂解很难制备出致密单体陶瓷。

为减少先驱体裂解时产生的体积收缩和孔隙, 可在先驱体中加入填料。一种是惰性填料, 它在先驱体裂解过程中不参与任何化学反应, 只是依靠自身的体积弥补先驱体裂解时的体积收缩, SiC, B₄C, Si₃N₄, BN 等是常用的惰性填料^[5]; 另一种是活性填料, 它在先驱体裂解时可与裂解产物或者保护气氛反应生成碳化物或氮化物, 同时伴有体积膨胀效应, 从而能比惰性填料更有效地弥补先驱体裂解时的体积收缩^[6], Ti, Al, B, Cr, Zr, Si, CrSi₂, TiB₂ 等是比较有效的活性填料^[7, 8]。

本文选用 Al 作为活性填料, SiC 为惰性填料, PSO 为先驱体, 考察了含 Al PSO 裂解制备陶瓷材料的工艺及材料的性能。

1 实验

1.1 原料

聚硅氧烷(PSO): 无色透明液体, 室温粘度 24 mPa·s, 含氢 1.4%, 用作 Si-O-C 陶瓷先驱体。二乙烯基苯(DVB): 淡黄色透明液体, 室温粘度小于 10 mPa·s, 工业纯, 用作 PSO 的交联剂。氯铂酸(H₂PtCl₆·6H₂O): 分析纯, 溶于无水乙醇, 用作 PSO 与 DVB 交联反应的催化剂。文献[9, 10]详细报道了 PSO/DVB 的交联与裂解行为。实验所用 SiC 粉的平均粒径为 0.4 μm, Al 粉的平均粒径为 5 μm。

1.2 样品制备过程

将 PSO 与 DVB 于烧杯中搅拌混合, 搅拌过程中加入催化剂。然后将烧杯置于超声槽中进行超声, 在不断搅拌的情况下先加入 SiC 粉, 再加入 Al 粉。所得浆料浇注到长方形不锈钢模具中, 然后在 120 °C 下交联固化 6 h, 得到素坯。素坯在高纯 N₂ 保护下进行裂解, 温度制度为: 以 2 °C/min 升至 300 °C, 保温 1 h; 接着以 0.5 °C/min 升至 1 100 °C, 保温 1 h; 最后以 1 °C/min 降至室温。第 1 次裂解后的样品再经 3 次真空浸渍 PSO/DVB 溶液—

交联固化—裂解过程得到最终样品。

1.3 测试方法

样品的密度采用阿基米德排水法测试, 取 8 个点的平均值作为样品的密度。线收缩 η 定义为 $\eta = \frac{l_0 - l}{l_0}$, 其中 l_0 为素坯尺寸, l 为第 1 次裂解后样品的尺寸。采用 XRD 表征样品中的相组成。采用 NETZSCH STA 449C 热分析仪测试 Al 粉和含 Al PSO/DVB 在 N₂ 中的热重曲线, 升温速度 10 °C/min, 高纯 N₂ 保护, N₂ 流量 20 cm³/min。采用三点弯曲法测试样品的弯曲强度, 试样尺寸为 3 mm × 4 mm × 35 mm, 跨距 30 mm, 加载速率 0.2 mm/min, 取 5 根试样的平均值作为材料的弯曲强度。以样品经 1 100 °C 静态空气中氧化处理 10 h, 5 次从 1100 °C 静态空气到室温液体石蜡的热震处理、1 500 °C 高纯 N₂ 中高温处理 2 h 后的弯曲强度保留率来表征材料的抗氧化、抗热震和耐高温性能, 采用日本电子公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观测材料的断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 SiC/Si-O-C 复合材料的性能

为防止 Al 粉在 PSO/DVB 溶液中过快沉降, 先在溶液中加入直径较细的 SiC 粉以增加先驱体溶液的粘度, 使 Al 粉沉降速度变慢, 从而有利于 Al 粉在 PSO/DVB 溶液均匀分散。添加 SiC 粉的 PSO/DVB 裂解得到的 SiC/Si-O-C 复合材料的性能如表 1 所示。

从表 1 中可以看到, 在 PSO/DVB 溶液中添加 40% 的 SiC 粉后, 所得 SiC/Si-O-C 复合材料的密度达到 2.1 g/cm³, 为理论密度的 89.4%, 线收缩为 13.0%, 弯曲强度达到 142.9 MPa。但这种材料的抗氧化、抗热震和耐高温性能较差, 经氧化、热震、高温处理后的强度保留率分别只有 42.5%, 27.1% 和 16.9%。

PSO/DVB 在 1 100 °C 以下的裂解产物由 SiO_xC_{4-x} (0 ≤ x ≤ 4) 相和自由碳组成, 其中自由碳含量达到 26% (质量分数) 左右^[9-11]。当 SiC/Si-O-C 复合材料在空气中氧化时, 材料表面的自由碳首先被氧化而产生孔隙, O₂ 通过这些孔隙扩散到材料内部, 继续氧化材料内部的自由碳, 这样就在复合材料中留下许多孔隙, 导致材料的致密度和弯曲强

表 1 SiC/Si-O-C 复合材料的密度与性能

Table 1 Density and properties of SiC/Si-O-C composites

<i>w</i> (SiC) / %	Density/ (g·cm ⁻³)	Theoretical density/ (g·cm ⁻³)	Linear shrinkage/ %	Flexural strength/ MPa			
				At room temperature	After oxidation	After thermal shock	After heat treatment
40	2.10	2.35	13.0%	142.9	60.7	38.7	24.1

The content of SiC powders is referred to as the mass ratio of SiC powders to (PSO+ DVB+ SiC).

度明显下降。SiC/Si-O-C 复合材料经热震实验后的强度保留率低于氧化后的强度保留率, 这一方面是由于材料中自由碳被氧化而造成的材料致密度下降, 另一方面归结于 SiC 颗粒($4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)与 Si-O-C 基体($1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)之间热膨胀系数的差异^[12]。

前期研究表明^[9-13], Si-O-C 基体在 N₂ 中能稳定到 1 200, 1 400 °C 时才会发生明显的重排和碳热还原反应, 生成 SiO₂, SiC, SiO 和 CO。由于有 SiO 和 CO 气体的逸出, 所以当 SiC/Si-O-C 复合材料在 1 500 °C N₂ 中热处理 2 h 后, 材料中留下许多气孔。从图 1 中可以看到, 热处理后, 材料中存在大量互相连通的微气孔, 从而导致材料强度明显降低。

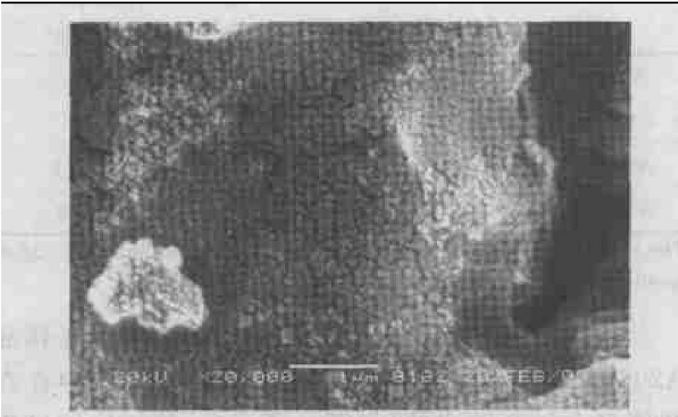


图 1 SiC/Si-O-C 复合材料在 1 500 °C N₂ 中热处理 2 h 后的断面形貌

Fig. 1 SEM morphology of fractural surface of SiC/Si-O-C composites after heated under N₂ at 1 500 °C for 2 h

2.2 含 Al PSO/DVB 的裂解

图 2 给出了 Al 粉和含 Al PSO/DVB 在 N₂ 中的热重曲线。图 3 给出了含 Al PSO/DVB 在不同温度下裂解产物的 X 射线衍射谱。从图 2(a) 中可以发现, Al 粉质量在 800 °C 之前没有变化, 从 800 °C 开始增加, 说明 Al 的氮化反应从 800 °C 开始。在图 2(b) 中可以看到, 含 Al PSO/DVB 在 600 °C 以前质量损失明显, 这与不含 Al 的 PSO/DVB 是一样的^[12]。在 600~ 800 °C 范围内, 不含 Al 的 PSO/

DVB 的质量损失率达到了 5.5%^[12], 而图 2(b) 表明含 Al PSO/DVB 体系只有 0.3% 的质量损失。XRD 结果表明, 600 °C 时含 Al PSO/DVB 裂解产物中有 Al₄C₃ 相生成。由于 Al 的氮化从 800 °C 才开始, 而且 600 °C 正是 PSO/DVB 裂解生成大量含碳小分子气体(以 CH₄ 作为代表)的时候, 所以 Al₄C₃ 的生成要归结于 Al 与 PSO/DVB 裂解生成的 CH₄ 或者自由碳之间的反应:

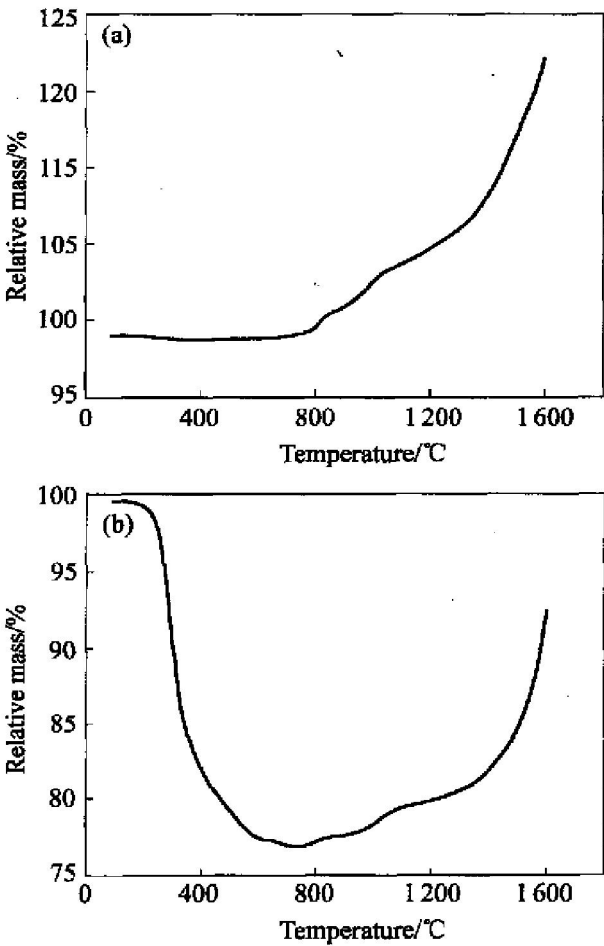
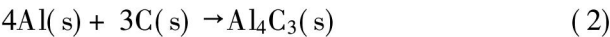


图 2 Al 粉(a) 和含 Al PSO/DVB(b) 在 N₂ 中的热重曲线

Fig. 2 Thermogravimetric analysis of Al powders (a) and Al-filled PSO/DVB (b) heated from room temperature to 1 600 °C under flowing nitrogen

热力学计算表明,这 2 个反应在 600 ℃时是完全可以进行的。其中,反应(2)是固态反应,对体系的质量没有影响。反应(1)保留了原本要逸出的 CH₄ 中的 C,从而能减少体系的质量损失。因此,在含 Al PSO/DVB 的裂解过程中,肯定发生了反应(1)。

800 ℃时,含 Al PSO/DVB 的裂解产物中出现了 AlN 衍射峰,表明此时 Al 粉与 N₂ 反应生成了 AlN,这与图 2(a)的结果是一致的。

另外,在图 3 中出现了 Si 的衍射峰。这可能是由于 Al 与 Si-O-C 基体之间发生了还原反应。这个结果还有待于进一步深入研究。

2.3 含 Al SiC/ Si-O-C 复合材料的性能

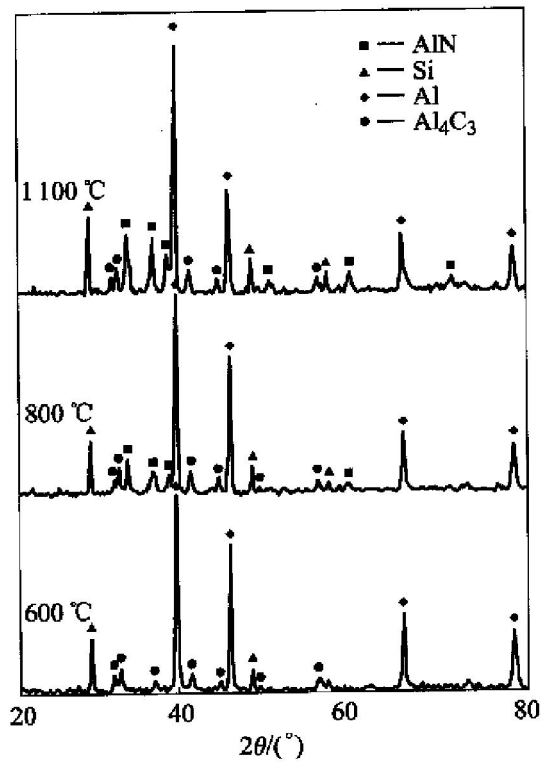


图 3 含 Al PSO/DVB 体系
在不同温度下裂解产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of pyrolysates of Al-filled
PSO/DVB at different temperature

表 2 列出了含 Al SiC/ Si-O-C 复合材料的密度和性能。可以看到,活性填料 Al 的引入可以弥补 SiC/ Si-O-C 复合材料的线收缩。这一方面是由于 Al 粉自身的体积效应,更主要地是由于 Al 粉与 CH₄、自由碳和 N₂ 之间的反应分别有 53%, 9% 和 26% 的体积膨胀^[14],它可以有效弥补 PSO/DVB 裂解时的线收缩。当 Al 粉体积分数为 20% 时,材料的弯曲强度是不含 Al SiC/ Si-O-C 复合材料的 1.36 倍。这三方面的原因: 1) Al 粉反应时的体积膨胀弥补 PSO/DVB 裂解时的线收缩,也就减少了材料中的裂纹和孔隙,材料的致密度得以提高; 2) 未反应掉的 Al 以及反应生成的 Al₄C₃, AlN 可以阻碍裂纹扩展或者使裂纹偏转,从而起到增强作用; 3) Al 在 660 ℃时开始熔化,它能渗透到颗粒之间的孔隙处,从而提高了颗粒之间的结合力。

表 2 含 Al SiC/ Si-O-C 复合材料的密度与性能

Table 2 Densities and properties of
Al-containing SiC/ Si-O-C composites

Sample	Φ(Al) / %	Density/ (g·cm ⁻³)	Linear shrinkage/ %	Flexural strength at room temperature/ MPa
A0	0	2.10	13.0%	142.9
A10	10		7.9%	
A20	20	2.26	5.7%	193.9
A30	30	2.36	5.0%	94.3

The content of Al powders was referred to as the volume ratio of Al powders to (PSO+ DVB)

从表 2 中可以发现,样品 A30 的强度低于样品 A20,未能起到增强作用。这可能是该样品中存在的较多大气孔造成的(如图 4 所示),具体原因还需进一步研究。表 3 给出了样品 A20 和 A30 经氧化、热震、高温热处理后的强度。与表 1 中的数据相比较可以发现,添加活性填料 Al 可以显著提高 SiC/ Si-O-C 复合材料的抗氧化和耐高温性能。

表 3 含 Al SiC/ Si-O-C 复合材料的抗氧化、抗热震和耐高温性能

Table 3 Oxidation, thermal shock and high temperature resistances of
Al-containing SiC/ Si-O-C composites

Sample	Flexural strength/ MPa					
	Oxidation resistance		Thermal shock resistance		High temperature resistance	
	Before	After	Before	After	Before	After
A20	193.9	167.1	193.9	49.3	193.9	157.3
A30	94.3	125.7	94.3		94.3	91.7

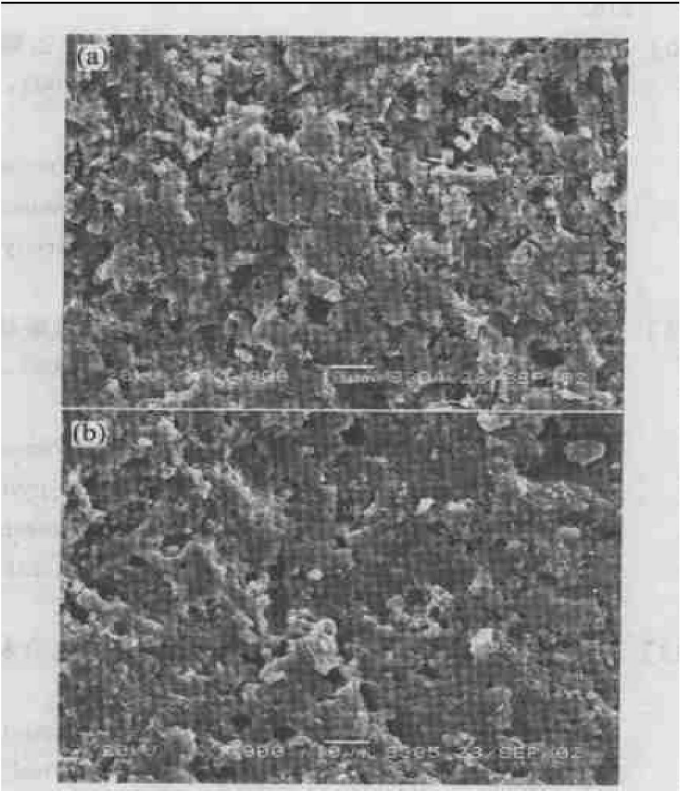


图 4 样品 A20 和 A30 的 SEM 断口形貌

Fig. 4 SEM morphology of fracture surface of sample A20 (a) and A30 (b)

如前所述, Si-O-C 基体在 1 500 ℃ N₂ 中热处理时会发生重排和碳热还原反应, 在材料中留下气孔。与此同时, 材料中的 Al 会与 N₂ 继续反应生成 AlN, 同时伴有体积膨胀, 它可以填充基体分解留下的气孔, 从而避免材料致密度下降。图 5 所示为样品 A20 和 A30 经高温热处理后的 SEM 像。和图 4 相比较可以看到, 两个样品经 1 500 ℃ N₂ 中热处理 2 h 后, 断口形貌几乎没有变化, 表明高温热处理并没有改变材料的微观结构。因此, 样品 A20 和 A30 表现出很好的耐高温性能, 高温热处理后的强度保留率分别达到 81.1% 和 97.3%。

当样品 A20 和 A30 在空气中氧化处理时, 自由碳会被氧化而在材料中留下气孔。同时, Al 粉也会与 O₂ 反应生成 Al₂O₃, 这个反应同时伴有 28% 的体积膨胀^[15], 它能弥补材料中因自由碳被氧化而留下的孔隙, 避免材料致密度下降。另外, 生成的 Al₂O₃ 也能起到增强作用。所以, 样品 A20 和 A30 表现出很好的抗氧化性能, 氧化处理后的强度保留率分别达到 86.2% 和 133.3%。

至于样品 A30 比 A20 表现出较好的耐高温和抗氧化性能, 可能是由于样品 A30 中的 Al 含量较高, 有较多的 Al 与 N₂ 或 O₂ 反应生成较多的 AlN 和 Al₂O₃ 以及较大的体积膨胀。

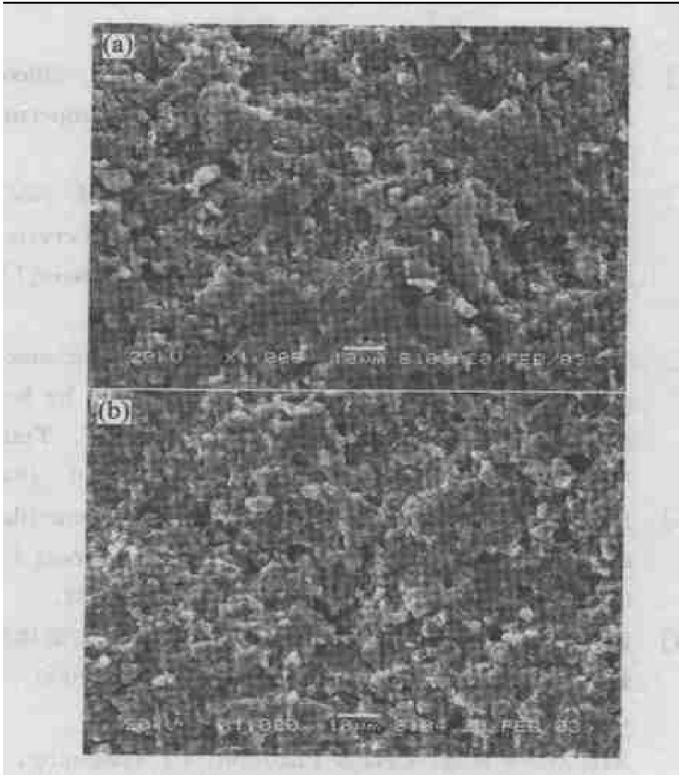


图 5 样品 A20 和 A30 在 1 500 ℃ N₂ 中热处理 2 h 后的 SEM 断口形貌

Fig. 5 SEM morphology of fracture surface of sample A20 (a) and A30 (b) after being heated under N₂ at 1 500 ℃ for 2 h

然而, 表 3 中数据表明 Al 的引入并不能提高 SiC/Si-O-C 复合材料的抗热震性能, 经热震实验后材料的强度保留率仅为 25.4%。这主要是由 Al, SiC 和 Si-O-C 基体之间热膨胀系数的差异造成的。

3 结论

- 1) 600 ℃时, 活性填料 Al 能与聚硅氧烷裂解产生的含碳小分子气体反应生成 Al₄C₃, 800 ℃时能与 N₂ 反应生成 AlN。这两个反应同时伴有体积膨胀, 能有效弥补聚硅氧烷裂解时的线收缩。
- 2) 活性填料 Al 的引入能起到增强作用。含 20% Al 的 SiC/Si-O-C 复合材料的强度是不含 Al 的 1.36 倍。
- 3) 活性填料 Al 的引入能显著改善 SiC/Si-O-C 复合材料的耐高温和抗氧化性能, 但不能提高其抗热震性能。

REFERENCES

[1] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of tensile strength silicon carbide fiber using organosilicon

- precursor[J]. *Nature*, 1976, 261: 525 - 528.
- [2] Renlund G M, Prochazka S, Doremus R H. Silicon oxy-carbide glasses(part II): Structure and properties[J]. *J Mater Res*, 1991, 6(12): 2723 - 2734.
- [3] Mucalo M R, Milestone N B, Brown I W M. NMR and X-ray diffraction studies of amorphous and crystallized pyrolysis residues from pre-ceramic polymers[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(9): 2433 - 2444.
- [4] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W, et al. Mechanical properties of C_f/Si-O-C composites prepared by hot pressing assisted pyrolysis of polysiloxane[J]. *Trans Nonferrous Metals Soc China*, 2004, 14(3): 480 - 484.
- [5] Jamet J, Spann J R, Rice R W, et al. Ceramic-fiber composite processing via polymer-filler matrices[J]. *Ceram Eng Sci Proc*, 1984, 5(7-8): 677 - 682.
- [6] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 等. 活性填料在先驱体裂解制备陶瓷中的应用[J]. *无机材料学报*, 2000, 15(2): 200 - 208.
- XIE Zheng-fang, CHEN Zhao-hui, LI Yong-qing, et al. Application of active filler in preparation of precursor derived ceramics[J]. *J Inorganic Mater*, 2000, 15(2): 200 - 208.
- [7] Greil P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 835 - 848.
- [8] Xie Z F, Chen Z H, Li Y Q, et al. Application of zirconium in preparation of polycarbosilane derived ceramics[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10(6): 783 - 787.
- [9] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W, et al. Processing and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced Si-O-C composites via precursor pyrolysis[J]. *Mater Sci & Eng A*, 2003, 352A(1-2): 212 - 216.
- [10] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 聚硅氧烷/二乙烯基苯的交联与裂解[J]. *国防科技大学学报*, 2001, 23(5): 40 - 44.
- MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, et al. Cross-linking and pyrolysis of polysiloxane/di-vinylbenzene[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2001, 23(5): 40 - 44.
- [11] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 不同交联剂对聚硅氧烷裂解产物的影响[J]. *航空材料学报*, 2002, 22(4): 36 - 39.
- MA Qing-song, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, et al. Influence of cross-linking reagent on the pyrolysis of polysiloxane as precursor to Si-O-C ceramics[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2002, 22(4): 36 - 39.
- [12] 马青松. 聚硅氧烷先驱体转化制备陶瓷基复合材料研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2003.
- MA Qing-song. Processing and Characterization of Polysiloxane-derived Ceramic Matrix Composites[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2003.
- [13] Fox J R, White D A, Oleoff S M, et al. Pyrolysis of organosilicon gels to silicon carbide[J]. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1986, 73: 395 - 400.
- [14] Greil P, Seibold M. Modeling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication[J]. *J Mater Sci*, 1991, 27(4): 1053 - 1060.
- [15] Suttor D, Kleebe H J, Ziegler G. Formation of mullite from filled siloxanes[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(10): 2541 - 2548.

(编辑 陈爱华)