

文章编号: CN31-1363(2000)02-0200-09

活性填料在先驱体转化制备陶瓷材料中的应用

谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 周长江

(国防科技大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘 要: 综述了用先驱体法制备陶瓷材料的特点, 针对先驱体法气孔率高及收缩率大的不足, 提出了三个解决办法, 其中着重讨论了活性填料的选择原则及其在先驱体裂解制备陶瓷中的特点、应用及国内外研究现状。

关 键 词: 有机先驱体; 活性填料; 陶瓷

中图分类号: TB 323 **文献标识码:** A

1 先驱体转化法制备陶瓷的特点

1975 年日本矢岛教授发明的从聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 制造 SiC 纤维技术^[1], 成功地开辟了从有机聚合物先驱体 (Precursor or Preceramic Polymer) 制备无机陶瓷的新领域. 以聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 和聚硅氮烷 (Polysilazane, PSZ) 为代表的有机聚合物先驱体具有高温裂解可转化为 SiC、Si₃N₄ 陶瓷的特性. 通过对先驱体的组成与结构的分子设计与合成, 可获得具有良好工艺性的有机聚合物, 进而可制备陶瓷涂层、陶瓷纳米微粉特别是陶瓷纤维和陶瓷基复合材料等常规方法难以制备的从零到三维的材料. 由于大多数的先驱体具有可溶、可熔性, 易于加工成型、先驱体热解转化温度低、杂质少、陶瓷产物高温性能好、能较好地解决陶瓷基复合材料制备中基体与增强体 (陶瓷纤维及其预制件) 不易均匀分散的技术难题、无须加烧结助剂等优点, 因此很适合于制备陶瓷基复合材料, 已成为陶瓷基复合材料中一个重要的研究方向^[2,3].

先驱体转化法制备陶瓷基复合材料的主要工艺过程是以纤维预制件为骨架, 真空排除预制件中的空气, 采用溶液或熔融的有机聚合物先驱体浸渍, 在惰性气体保护下进行交联固化 (或晾干), 然后在一定气氛中进行高温裂解, 重复浸渍 (交联) 裂解过程, 使材料致密化. 其突出特点是^[2,4]: (1) 可通过有机先驱体分子设计和工艺来控制陶瓷的组成和结构; (2) 可沿用纤维增强聚合物基复合材料 (FRPMC) 和碳 / 碳 (C/C) 复合材料的成型方法制备复合材料的坯体或预成型体; 容易实现基体与纤维的复合和分散, 制备形状比较复杂的构件. 传统方法难于实现纤维特别是其编织物与陶瓷基体的复合, 先驱体法能有效地实现这一过程; (3) 可在常压和较低的温度下烧成. 如 PCS 转化为 SiC 时, 在 850°C 左右即基本完成陶瓷化; (4) 陶瓷化过程中不需添加烧结助剂, 避免因内部成分显微结构不均匀而导致强度数据分散和可靠性不高.

收稿日期: 1999-04-19, 收到修改稿日期: 1999-06-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59682009)

作者简介: 谢征芳, 男, 1972 年生, 博士研究生

此外, 还有所需设备简单、工艺简便、制造成本低等优点. 迄今已有用有机先驱体法制备 SiC/SiC、C/SiC、C/Si₃N₄ 等材料的报导^[2~4].

2 先驱体转化法制备陶瓷的不足及解决办法

除了上述优点之外, 先驱体转化法也存在内在的不足, 主要表现在两个方面^[2~6]: (1) 先驱体裂解过程中有大量的气体逸出, 在产物内部留下大量的气孔. 例如, 裂解聚碳硅烷时, 在不同的温度区间有不同的裂解气体, 主要有 H₂、CH₄ 及少量的 C₂H₆、(CH₃)₄Si、(CH₃)₃SiH、CO 等. 这些气体通过扩散作用从基体中逸出, 从而在烧成产物中形成气孔, 特别是不规则气孔降低陶瓷的密度, 影响材料的力学性能以及抗蠕变性能; (2) 先驱体在裂解过程中由于伴有失重和密度增大 (有机聚合物密度 ~1.0g/cm³, 而裂解产物中的碳密度 1.8~2.1g/cm³, SiO₂ 密度 2.2~2.6g/cm³, Si₃N₄、SiC 密度 3.2~3.3g/cm³, BN 密度 ~2.2g/cm³) 两个变化, 从而导致较大的体积收缩, 且裂解产物中富含碳, 易引起烧成产物的变形和开裂, 难以制备形状复杂的陶瓷构件.

聚合物先驱体 (P) 裂解后最终生成固态陶瓷 (C)、游离碳 (K) 和气态反应产物 (G), 可简单表示为:



因气态组分逸出, 先驱体素坯质量减轻, 陶瓷产物质量变为:

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

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 α 定义为:

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

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 β 来描述:

$$\beta = \rho_P / \rho_s \quad (4)$$

其中 ρ_P 为聚合物的密度, ρ_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 α 和 β 值变化而变化. 当陶瓷产物完全致密时, 最大的体积收缩 (Ψ) 为

$$\Psi = \alpha\beta - 1 \quad (5)$$

当体积不变 ($\Psi=0$) 时, 体系的气孔率 (π) 最大为

$$\pi = 1 - \alpha\beta \quad (6)$$

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. 如果体积收缩是各向均一的, 那么, 实际过程中的线收缩率 (ϵ^P) 可表示如下^[7]:

$$\epsilon^P = 1 - [\alpha\beta / (1 - V_V)]^{1/3} \quad (7)$$

其中 V_V 为陶瓷产物的气孔率. 对于所有的陶瓷先驱体, α 和 β 的乘积都 <1 , 因此, 直接通过先驱体裂解制备无收缩、且完全致密的陶瓷材料是不可能的.

鉴于上述存在的问题, 目前采用的解决办法大体有如下几种^[5~7]:

(1) 对先驱体改性或者直接合成高陶瓷产率的前驱体. 在先驱体裂解过程中, 随着陶瓷产率的提高, 固态残留相的增加, 挥发份减少, 可以减低烧成产物的气孔率和收缩率. 目前已经合成了多种成型性能较好、陶瓷产率较高的陶瓷先驱体, 如表 1 所示^[7].

(2) 在先驱体中加入惰性填料 (inert filler). 常见的惰性填料有 SiC、Si₃N₄、BN、AlN、Al₂O₃ 等. 由于惰性填料在先驱体裂解过程中质量和体积都不发生变化, 在一定程度上可以抑制烧成产物的收缩. 当填料含量增大到一定量时, 先驱体在裂解过程中将不发生收缩. 采用惰性填料可以抑制先驱体裂解过程的收缩, 但它并不能减少气孔率, 因此添加惰性填料的办法只能解决先驱体法的不足之一.

(3) 在先驱体中加入活性填料 (active filler). 活性填料与惰性填料不同, 在先驱体裂解过程中将发生一系列的化学变化, 被认为是解决先驱体裂解过程中气孔率高和收缩率大的有效办法.

表 1 陶瓷先驱体及其裂解产物和产率

Table 1 Ceramic products and yields of some preceramic precursors for ceramic production

Polymer precursor	T(°C)/atmosphere	Products	Ceramic yield/%
Poly(methylsilane)	950/Ar	SiC	85
Poly(methylvinylsilane)	1000/Ar	SiC	83
Poly(carbosilane)-Ti-butoxide	1400/N ₂	SiC/TiC	72
Poly(titanocarbosilane)	1300/N ₂	SiC _x O _y Ti _z	75
Poly(siaethylene)	1000/N ₂	SiC	87
Poly(hydridosilazane)	1200/N ₂	Si ₃ N ₄	74
Poly(methylsilane)	800/NH ₃	Si ₃ N ₄	85
Poly(vinylphenylsilazane)	1000/N ₂	SiC _x N _y /C	85
Poly(vinylphenylsilazane)	1000/N ₂	Si ₃ N ₄	85
Poly(cyclomehtysilazane)	1000/Ar	Si ₃ N ₄ /SiC	88
Poly(borosilazane)	1000/Ar	BN/Si ₃ N ₄	90
Poly(borobosiliconimide)	1250/NH ₃	SiB _x N _y	72
Poly(methylsiloxane)	1000/He	SiO _x C _y	85
Poly(phenylsilsequioxane)	1400/Ar	SiC _x O _y	78

3 活性填料控制先驱体裂解的特点

在先驱体中引入活性填料具有如下特点 (以 Ti 为例)^[5~7]:

①活性填料与先驱体裂解产生的碳氢气体如 CH₄ 反应, 减少了挥发份, 从而提高先驱体的陶瓷产率, 减少气孔率. 另外, 活性填料还可与保护气氛如 N₂ 或 NH₃ 反应. 反应过程可表示如下:

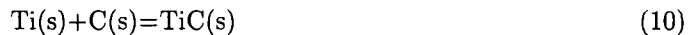




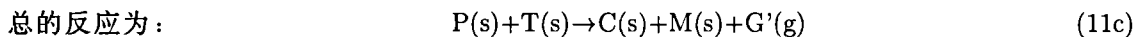
根据方程式可以计算出反应前后体积变化量。当发生体积膨胀时, 增加的体积一方面填补基体的孔隙, 另一方面减少陶瓷素坯在裂解过程中的收缩, 从而达到降低收缩率和气孔率的目的。

②原位生成 TiC、TiN 等纳米粒子或微米级粒子, 与基体构成复相陶瓷。利用裂纹钉扎和颗粒弥散强化作用, 提高基体的强度和断裂韧性。同时由于 TiC、TiN 等晶界相的生成, 有望改善增强相与基体的界面结合, 提高材料的性能。郭景坤提出对陶瓷晶界应力进行设计, 通过陶瓷体内的作用, 形成一个可以转移、消耗和吸收外来能量的机制, 以达到改善陶瓷材料的脆性^[8]。董绍明等人在 SiC 基体中加入 TiC 等第二相粒子能显著改善其力学性能。如当 TiC 的体积分数达 25% 时, 体系的断裂韧性 (K_{IC}) 达 $5.13\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 强度达 674MPa , 分别比相同方法制备的纯 SiC 提高 37.5% 和 16%^[9]。

③ TiC 等新相的生成, 能消耗先驱体转化过程中所生成的游离碳, 因此可以提高材料的抗氧化性能。同时新生成的 TiC、TiN 能抑制先驱体转化所形成的 SiC、 Si_3N_4 微晶的晶粒增长, 提高材料的高温性能。其反应式可表示为:



当在先驱体中加入活性填料后, 气孔率及收缩情况将发生根本性的变化。在裂解过程中, 活性填料 (T) 能与先驱体的分解产物, 如固态的游离碳 (K) 或气态的碳氢化合物 (G) 反应, 生成新的碳化物相 (M):



此时, 体系总的线收缩率 (ϵ^{paf}) 可表示为^[7]:

$$\epsilon^{\text{paf}} = (V_{\text{T}}^* - V_{\text{T}})\epsilon^{\text{P}}/V_{\text{T}}^* + V_{\text{T}}[1 - (\alpha^{\text{TM}}\beta^{\text{TM}})^{1/3}] \quad (12)$$

V_{T}^* 为最初混合体系中填料的临界体积分数:

$$V_{\text{T}}^* = V_{\text{T}}^{\text{max}}(3 - \alpha\beta - \alpha^{\text{TM}}\beta^{\text{TM}}) - (1 - \alpha\beta) \quad (13)$$

$V_{\text{T}}^{\text{max}}$ 为活性填料最紧密堆积时的体积分数, α^{TM} 和 β^{TM} 分别表示活性填料的质量和密度变化:

$$\alpha^{\text{TM}} = m_{\text{M}}/[m_{\text{T}} + m_{\text{K}}] \quad (14)$$

$$\beta^{\text{TM}} = \rho_{\text{T+K}}/\rho_{\text{M}} \quad (15)$$

当活性填料反应 (方程式 11b) 发生体积膨胀时, 即 $\alpha^{\text{TM}}\beta^{\text{TM}} > 1$, 这种膨胀将弥补单一聚合物分解 (方程式 11a) 时所产生的收缩。表达式 (13) 可改写为^[7]:

$$\epsilon^{\text{paf}}/\epsilon^{\text{P}} = 1 - V_{\text{T}}\{1 - V_{\text{T}}^*[1 - (\alpha^{\text{TM}}\beta^{\text{TM}})^{1/3}/\epsilon^{\text{P}}]\}/V_{\text{T}}^* \quad (16)$$

由公式 (16) 可以看出, 线性收缩率 (活性填料体积分数一定时), 和活性填料体积分数值 (线收缩率一定时) 都随 $\alpha^{\text{TM}}\beta^{\text{TM}}$ 的增大而降低。

4 活性填料的选择原则

部分主族元素单质 (如 Al、B 等)、元素周期表中 d 区特别是 IV B~VIII 族过渡金属

单质, 如 Ti、Cr、Zr、V、Y、W、Mo 等及其热稳定性较差的硅化物 (如 CrSi_2 、 MoSi_2 、 TiSi_2 等)、硼化物 (如 TiB_2 等) 或氢化物 (如 TiH_2 、 ZrH_2 等) 都可作为活性填料的候选材料. 由于活性填料在先驱体裂解过程中将发生化学反应, 其结果是, 一方面有新物质生成, 另一方面体积将发生变化 (式 16). 很显然, 不同的活性填料对裂解陶瓷有不同的影响. 所选择的活性填料是否合适, 将直接影响陶瓷材料的物理性质及力学性能. 为此, 我们认为, 可以从以下几个方面来对活性填料作出选择.

表 2 活性填料完全碳化和氮化后的体积变化

Table 2 Specific volume changes upon reaction pyrolysis of potential active filler systems

Filler	$\alpha^{\text{TM}}\beta^{\text{TM}}$		
	Carburization (solid)	Carburization(gaseous)	Nitridation(gaseous)
Ti	0.76(TiC)	1.14(TiC)	1.08(TiN)
V	0.79(VC)	1.28(VC)	1.27(VN)
Cr	0.83(Cr_3C_2)	1.25(Cr_3C_2)	1.50(CrN)
Zr	0.79(ZrC)	1.09(ZrC)	1.03(ZrN)
Nb	0.85(NbC)	1.27(NbC)	1.35(NbN)
Ta	0.86(TaC)	1.27(TaC)	1.25(TaN)
Mo	0.95(Mo_2C)	1.22(Mo_2C)	...
W	0.84(WC)	1.32(WC)	...
Al	1.09(Al_4C_3)	1.53(Al_4C_3)	1.26(AlN)
B	0.93(B_4C)	1.20(B_4C)	2.42(BN)
Si	0.70(SiC)	1.07(SiC)	1.13(Si_3N_4)
MoSi_2	0.96($\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiC}$)	1.48($\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiC}$)	...
CrSi_2	0.93($\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{SiC}$)	1.54($\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{SiC}$)	1.23(CrN/ Si_3N_4)
TiSi_2	0.90(TiC/SiC)	1.47(TiC/SiC)	1.53(TiN/ Si_3N_4)

(1) 活性填料的反应活性. 在先驱体裂解温度区间内, 活性填料应能与先驱体裂解产生的气态小分子 (如 CH_4 等)、游离碳及保护气氛 (如 N_2 、 NH_3) 反应, 能有效提高陶瓷产率, 减少挥发份, 降低气孔率. 例如, 对于聚碳硅烷先驱体, 在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 之间有大量的气态碳氢化合物生成, 直到 1300°C , 无定型 SiC 开始结晶化. 因此, 针对聚碳硅烷体系, 活性填料的碳化温度应在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 之间, 氮化温度应低于 1300°C .

(2) 活性填料的有效体积膨胀. 希望通过活性填料控制先驱体裂解, 能使裂解产物发生一定的体积膨胀, 以减少气孔率和基体收缩. 例如, 当 Cr 发生氮化时, 将发生 50% 体积膨胀, 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, 从而达到降低收缩率和气孔率的目的. 表 2 是部分活性填料分别在完全碳化和氮化后的体积变化 [7].

表 3 部分活性填料的碳化物和氮化物的一些物理性能
Table 3 Physical properties of some carbide and nitride ceramics

	Density /g·cm ⁻³	Melting point /°C	Tensile modulus /GPa	Vickers microhardness /GPa	Coefficient of thermal expansion /10 ⁻⁶ K ⁻¹
SiC	3.2	~2800	350~700	32.7	4.8
TiC	4.8	~3100	460	29.4	7.74
Cr ₃ C ₂	6.7	1895	380	13.2	11.8
ZrC	6.73	3500	348	28.7	6.73
NbC	7.60	2490	338	24.9	6.5
WC	15.8	~2700	690	17.5	3.84
TaC	14.5	~3900	286	15.7	8.30
B ₄ C	2.52	2450	114~142	32.7	4.5
Al ₄ C ₃	2.36	1400
VC	5.36	2810	421	2.5	4.2
Mo ₂ C	8.90	2410	533	13.5	7.8
Si ₃ N ₄	3.44	1900	284~460	α16~10, β32.7~24.5	2~3
TiN	5.43	2950	251	19.5	9.35
ZrN	7.32	2980	...	15.2	7.9
NbN	7.30	2300	...	13.7	10.1
VN	6.04	2360	...	14.9	8.1
CrN	6.1	1500
TaN	14.1	3100	...	14	3.60
BN	2.27	3000	343~833	69~98(cubic)	0.7(⊥), 7.5(∥)
AlN	3.26	2450	343	12.1	4.03

(3) 产物的高温性能好. 同时还要求生成的碳化物、氮化物与基体之间的热匹配性良好 (防止相互之间因热失配而产生裂纹)、热稳定性高、抗氧化性好, 同时还可抑制基体的结晶度增大, 提高材料的耐高温性能.

(4) 陶瓷材料的力学性能. 希望原位生成碳化物、氮化物等纳米粒子或微米级粒子, 与基体构成复相陶瓷, 利用裂纹钉扎和颗粒强化作用, 改善增强相与基体的界面结合, 提高基体的强度和断裂韧性^[10,11]. 表 3 列出了部分活性填料的碳化物和氮化物的物理性能.

从表 2 和表 3 可以看出, 比较有效的金属单质填料有 Al、B、V、Cr、Ti、Nb、Zr、Ta 等, 较好的金属化合物填料有 CrSi₂、TiSi₂ 等. 由以上讨论可知, 为了降低先驱体裂解过程中的气孔率和收缩率, 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.

5 活性填料控制先驱体裂解研究现状

在先驱体中加入活性填料控制先驱体裂解的设想,首先是由美国 MIT 的 Seyferth 和德国 Greil 人提出来的,并在实验中研究了 Ti、Cr、CrSi₂、MoSi₂ 等活性填料控制的聚硅氧烷、聚碳硅烷、聚硅氮烷等先驱体的裂解,取得了一定的成果^[5~7,12~14]. Tobias 等人研究了 Ar 中活性填料 Ti 在聚硅氧烷裂解至 1400℃ 过程中的结构变化以及裂解温度、Ti 体积含量对复相陶瓷的力学性能的影响^[15]. Sung 等研究了含活性填料 Ti 的聚硅氧烷在 N₂、Ar 及 NH₃ 气氛中 1350℃ 的裂解^[16]. Seyferth 等人还以 (C₂H₅)₂M(C₃)₂(M=Ti, Zr, Hf) 的方式引入活性金属,热解制得 SiC/MC 复相陶瓷.此外,还较系统地研究了在氩气条件下部分活性填料与 PCS、PSZ 共裂解至 1500℃ 时的陶瓷产物及产率,如表 4 所示^[17,18].

表 4 PCS(PSZ) 与活性填料共裂解至 1500℃ 时的陶瓷产物及产率 (Ar 中)

Table 4 Ceramic products and yields of active filler controlled PCS (or PSZ) pyrolysis in Ar

Metal	M:Si		Ceramic yield/%		XRD results	
	PCS	PSZ	PCS	PSZ	PCS	PSZ
Ti	1:1	1.2:1	80	72	TiC+SiC	TiN+SiC
Zr	1:1	1.3:1	87	82	ZrC+SiC	ZrC+SiC
V	1:1	1:1	79	54	V ₈ C ₇ +SiC	V ₅ Si ₃ +SiC
Nb	1:1	1:1	85	80	NbC+SiC	NbC+NbSi ₂
Ni		1:1		83		Ni ₃ Si ₂ +C ...
Cr		1:2		67		Cr _{5-x} Si _{3+z} C _{x+z} +SiC
Cr		1:1		73		Cr _{5-x} Si _{3+z} C _{x+z} +SiC
Cr		1:1		82		Cr _{5-x} Si _{3+z} C _{x+z} +SiC
Mo	1:2	1:2	81	73	α-Mo ₂ C+Mo ₅ Si ₃ +SiC	MoSi ₂ +Mo ₅ Si ₃
Mo	1:1	1:1	84	80	α-Mo ₂ C+?	Mo ₅ Si ₃
Mo	1:1	5:3	91	86	α-Mo ₂ C+Mo ₅ Si ₃ +SiC	Mo ₅ Si ₃
W	1:2	1:2	85	82	WC+WSi ₂ +SiC	WC+WSi ₂ +W ₅ Si ₃ +SiC
W	5:3	1:1	92	87	WC+WSi ₂ +SiC	WC+WSi ₂ +W ₅ Si ₃ +SiC
W		5:3		93		WC+W ₅ Si ₃
Al	1:1		73		Al ₄ C ₃ +SiC	
Hf	1:1		91		HfC	
Ta	1:1		83		TaC+SiC	

从表中可以看出,当 W:Si=5:3 的 PCS 体系,产率最高可达 92%,而当 W:Si=5:3 的 PSZ 体系,产率最高可达 93%,说明活性填料的加入可以使先驱体 PCS、PSZ 的陶瓷产率有较大的提高.

Daniel 等人研究了活性填料硼 (B) 控制的聚硅氧烷 (B: 聚硅氧烷 =40:60vol%) 裂解制备

碳纤维增强 Si-B-C-O-N 陶瓷基复合材料^[19]。Illinois 大学的 Merve Redal 等人的近期研究表明, 陶瓷烧结后, 其线收缩为 18%, 无填料的先驱体法制备的陶瓷的线收缩约为 25%, 而含活性填料 Ti 的先驱体法制备的陶瓷的线收缩降低至 10% 左右, 含活性填料 CrSi_2 的先驱体法制备的陶瓷的线收缩仅为 4% 左右, 而含活性填料 B 的先驱体裂解陶瓷的线膨胀则约为 2%。

在活性填料反应的热力学与动力学研究方面, Greil 从化学热力学角度来考察 Ti、Cr、 CrSi_2 、 MoSi_2 等活性填料的反应产物及相对含量, 认为在给定温度下, 可以通过控制活性填料的体积分数来降低碳含量。同时还研究了先驱体裂解过程中活性填料粒子发生化学反应的动力学, 提出了活性填料反应的 Shrinking-Core 动力学模型及反应速率方程^[7,12]。

国内也有一些单位从事这一方面的研究。周游等人以含活性填料 Ti 的聚硅氧烷体系为研究对象, 考察了活性填料 Ti 对陶瓷烧成体的气孔率和气孔尺寸的影响^[20,21]。Hu 等人研究了 Ti、Cr、 TiB_2 等活性填料在 PCS/二乙烯基苯 (DVB) 先驱体中的应用^[22]。同时还研究了活性填料的种类、裂解温度对裂解产物中游离碳含量的影响, 结果如表 5 所示。

表 5 活性填料对裂解产物中游离碳的含量的影响

Table 5 Influence of active fillers upon free carbon content (%wt) of the pyrolysis ceramics

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Filler-free system	Ti system	Cr system
1000	38.8	26.9	24.6
1400	12.2	4.5	3.2

周长江等人以 Ti、 TiH_2 、 TiB_2 、 CrSi_2 、Cr 等为活性填料控制聚碳硅烷 (PCS)/SiC 裂解, 材料制备周期大为缩短^[23,24]。以 Ti 为活性填料时, 浸渍-裂解一次, 材料的三点弯曲强度达 218MPa, 并可通过控制活性填料的含量控制陶瓷产物的收缩率, 当 PCS:SiC:Ti=20:68:12(vol)、PCS:SiC:Cr=20:76:4(vol)、CS:SiC:CrSi₂=20:77:3(vol) 陶瓷素坯在 N_2 气氛中裂解至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 后, 其线收缩为 0。同时认为 Ti、Cr、 CrSi_2 是较好的活性填料, 它们能提高材料的强度和高温抗氧化性能。

6 结束语

活性填料的应用对于克服先驱体转化工艺的缺点 (收缩率高、气孔率大) 是十分有效的, 通过深入细致的研究, 将可大大扩大先驱体工艺的应用范围, 在净成型工艺、纳米复相陶瓷和梯度功能材料制备中将发挥积极作用。

参考文献:

- [1] Yajima S, et al. *Nature*, 1976, **261**: 525-528.
- [2] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余等. 高分子材料科学与工程 (录用待刊).
- [3] Dietmar S. AD-A 258, 327.
- [4] Haug T, Knable H, Ehrmann U. Processing, Properties and Structural Development of Polymer-derived Fiber-reinforced SiC. In: *Organosilicon Chemistry: from molecular to materials*. VCH. Verlagsgesellschaft mbH, D-69451, Weinheim, 1994: 303-317, edited by Auner N.
- [5] Dietmar S, Nathan B, David P, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (10): 2687-89.
- [6] Peter G, Seibold M. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**: 1053-60.

- [7] Peter G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (4): 835-48.
- [8] 郭景坤 (GUO Jing-Kun). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1995, **10** (1): 27-31.
- [9] 董绍明, 江东亮, 谭寿洪等 (DONG Shao-Ming, *et al*). 无机材料学报 (*Journal of Inorganic Materials*), 1999, **14** (1): 61-65.
- [10] Robert C W. 69th Handbook of Chemistry and Physics. Florida: CRC Press Inc., 1988-1989.
- [11] 李世普. 特种陶瓷工艺学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1993.
- [12] Peter G, Michael S, Tobias E. *Mater. Research Soc. Symposium Proceedings*, 1992, **274**: 155-166.
- [13] Michael S, Peter G. *J. European Ceram. Soc.*, 1993, **11**: 105-113.
- [14] Peter G. *cfi/Ber DKG*, 1994, **71** (6): 304-309.
- [15] Tobias E, Michael S, Otto J, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76** (1): 207-213.
- [16] Sung H Y, Richard E R, Stephen C D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (7): 1818-1824.
- [17] Dietmar S, Heinrich L, Christine A S, *et al. J. Inorganic and Organometallic Polymers*, 1992, **2** (1): 59-77.
- [18] Dietmar S. Applications of Transition Metal Compounds in the Preparation of useful Silicon-Containing Ceramics. In: *Organosilicon Chemistry: from Molecular to Materials*. VCH. Verlagsgesellschaft mbH, D-69451, Weinheim, 1994. 269-274, edited by Auner N.
- [19] Daniel S, Tobias E, Peter G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (7): 1831-1840.
- [20] 周 游, 江东亮, 谭寿洪等. 中国有色金属学报, 1995, **5** (2): 709-711.
- [21] Zhou Y, Jiang D L, Guo J K. In: *Proceedings of the 5th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engineering*. 1994, Shanghai, China.
- [22] Hu H F, Su B, Chen Z H. *Proceedings of ICAM'96*.
- [23] 周长江. 活性填料在聚碳硅烷裂解制备陶瓷基复合材料中的应用研究. 硕士学位论文. 国防科技大学, 1998.
- [24] 陈朝辉, 谢征芳, 周长江. 材料研究学报 (录用待刊).

Applications of Active Filler in the Preparation of Preceramic Polymer Derived Ceramics

XIE Zheng-Fang, CHEN Zhao-Hui, LI Yong-Qing, ZHOU Chang-Jiang

(College of Aerospace & Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The characteristics and development of ceramics prepared by preceramic polymer pyrolysis were reviewed. The disadvantages of such method, high porosity and large shrinkage of ceramics obtained, and the means to overcome these disadvantages were included. Adding active fillers as one of the means was described in detail, and to select the fillers four principles were proposed. The development at home and abroad of the active fillers controlled polymer pyrolysis was also reviewed.

Key words preceramic polymer; active filler; ceramics