复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0127-05

先驱体转化法制备 SiCO 陶瓷粉体的氧化性能

李厚补*，张立同，成来飞，王一光
（西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室，西安 710072）

摘 要： 以先驱体转化法制备的 SiCO 陶瓷粉体为原材料，采用热重法研究了粉体在干燥空气中的氧化性能。采用液态聚碳硅烷裂解制备的 SiCO 陶瓷粉体平均粒径为 7 μm，氧化处理温度分别为：900℃、950℃、1000℃、1050℃，氧化时间均为 4 h。结果表明：液态聚碳硅烷裂解制备的 $SiC_{1.12}O_{0.12}$ 陶瓷粉体在 1173～1373 K、干燥空气中，氧化增重表现为典型的 2 阶段变化规律：900℃下的前 80 min 至 1050℃下的前 20 min 时间内，材料氧化表现为快速增重趋势；随后较长的氧化时间里，材料内部气孔的氧化由于封孔而停止，氧化反应主要由扩散控制，样品增重不太明显。经计算 SiCO 陶瓷粉体的氧化活化能为 121 kJ/mol，并在此基础上推导了热重法与厚度测量法获得的 2 种氧化速率常数的转变公式。

关键词： 先驱体转化法；氧化；陶瓷粉体；热重法
中图分类号： TB332；TQ174 **文献标志码：** A

Oxidation behavior of polymer derived SiCO ceramic powders

LI Houbu*, ZHANG Litong, CHENG Laifei, WANG Yiguang
(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $SiC_{1.12}O_{0.12}$ ceramic powders were obtained by pyrolyzing the high-branched polycarbosilane (HBPCS). The oxidation behavior of the powders in the dried air was investigated by the thermal gravimetric method. The mean particle size of the HBPCS derived SiCO ceramic powders was about 7 μm. The samples were oxidized at temperatures of 900℃, 950℃, 1000℃ and 1050℃ for 4 h. The results show that the mass change during the oxidation process exhibits two distinguished stages. At the first stage (from 80 min at 900℃ to 20 min at 1050℃), the mass is rapidly increased with the oxidation time. However, the mass of the powders changes little at the second stage due to the pore sealing. The molecular oxygen diffusion is the controlling process for oxidation at this stage. The activation energy of this material oxidized at 1173～1373 K is about 121 kJ/mol. The relationship between parabolic rate constants obtained by the thermal gravimetric method and oxide thickness change is deduced.

Keywords: polymer derived ceramic; oxidation; ceramic powders; thermal gravimetric method

硅基非氧化物陶瓷(如 SiC 和 Si_3N_4)具有优良的热物理性能，被广泛用作高温结构材料[1]。这些材料传统上大多采用粉末烧结法来制备。在烧结过程中，通常会加入 Y_2O_3、Al_2O_3 等氧化物助烧剂，以形成液相促进致密化。然而，烧结助剂的加入使材料高温氧化性能降低，限制了其应用[2]。先驱体转化法通过聚合物先驱体的热解来制备陶瓷材料。与传统粉末烧结法相比，这种直接的聚合物-陶瓷转变工艺简单、成本低，可用于纤维、涂层、复合材料以及纳米结构材料的制备[3-7]。同时该工艺可低温陶瓷化(裂解温度为 800～1000℃)，制备的陶瓷具有优异的高温性能[8-9]，在高温环境下的应用前景广泛。

非氧化物陶瓷材料在高温氧化气氛中往往存在氧化问题。这不仅使其使用寿命受到限制，而且对其性能也有重要影响。因此，先驱体转化法制备陶瓷的氧化行为成为最新的研究热点[10-11]。目前研究手段主要有 2 种：热重法和厚度测量法。采用直接测定致密陶瓷样品氧化层厚度的方法比较直观，由此得到的氧化速率常数相对准确。但该方法对氧

收稿日期： 2008-09-27；**收修改稿日期：** 2009-01-14
基金项目： 国家自然科学基金(90716023)
通讯作者： 李厚补，博士，主要从事陶瓷基复合材料研究 E-mail: houbuli@gmail.com

化样品要求苛刻(必须是完全致密的较大样品)[12]，而且氧化层厚度的测量过程繁琐，实验量大[11, 13]。热重法常采用热重分析仪，在程序控温下，测量动态和静态条件下材料的质量与温度、时间的关系。这种方法简便易行，并且在实验过程中，可根据材料实际使用条件调整氧化气氛，使研究结果更符合实际情况。因此，热重法成为研究陶瓷材料氧化性能最常用的方法[14]。本文中利用先驱体转化法制备了 SiCO 陶瓷粉体，并采用热重法对其氧化性能进行了研究。

1　实　验

实验用聚合物先驱体采用厦门大学提供的液态聚碳硅烷(High - branched polycarbosilane，HBPCS)。首先将先驱体于 900℃下裂解制备 SiCO 陶瓷[15]。研磨至一定粒径后，将粉体于 1100℃、高纯 Ar 气条件下热处理 2 h。利用 S4 Pioneer 型 X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence spectrometer，XRF)测试热处理后的陶瓷粉体成分。通过 BET 法(Quantachrome，USA)测定该粉体的比表面积。氧化实验采用 Netzsch STA 409C 型热重-差热分析仪(TG - DSC)记录粉体氧化增重曲线。将 40～60 mg 粉体置于热重分析仪中，在流动 Ar 气保护下，以 10℃/min 的升温速率升温至所需氧化处理温度。保温 10 min 后，通入干燥空气(流速为 50 mL/min)开始氧化实验。氧化处理温度分别为：900℃、950℃、1000℃、1050℃，氧化时间均为 4 h。用 Rigaku - D/max - 2400 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction，XRD)分析粉体氧化前后的物相。采用的 X 射线源为 CuK_α 射线，波长 λ = 0.15406 nm，扫描步长为 0.02°。用扫描电镜(SEM，JEOL - 6700F，Tokyo，Japan)观察分析陶瓷粉体粒径大小。

2　结果与讨论

2.1　粉体的制备

先驱体转化法制备陶瓷材料的过程中，将伴随着聚合物的交联固化、有机向无机的转变及其高温陶瓷化等一系列复杂的物理化学反应。制备得到的陶瓷一般会含有少量未完全分解的产物。在更高温度下这些未分解产物的消耗会影响氧化产物质量变化，进而影响材料的氧化行为。因此，对先驱体裂解制备的原材料在氧化实验前需进一步高温处理，其目的是稳定材料的结构，避免材料在氧化时因为结构的变化或自身的分解而失重或增重。故本实验高温处理的温度 1100℃高于最高氧化温度 50℃。由图 1 中曲线 a 可知，HBPCS 在 1100℃下处理后的产物主要为非晶态的 SiC 和少量的自由碳。

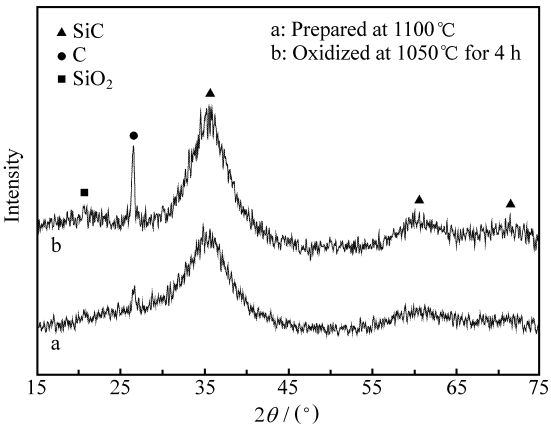

图 1　HBPCS 转化制备的陶瓷粉体及其氧化产物 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of HBPCS derived ceramic powders and its oxidized product

先驱体转化法制备的陶瓷粉体的氧化性能，还较大程度地受到其颗粒大小及粒径分布的影响[16-17]。假设粉体颗粒形状为球形(不考虑气孔影响)，直径为 r_0。氧化后其直径变化至 r_1，变化值为 Δx(图 2 所示)。同时假设氧化前后可以接受的粉体比表面积变化值为 5%，即

$$4\pi r_1^2 - 4\pi r_0^2 = 4\pi r_0^2 \times 5\%$$
$$\Delta x = r_1 - r_0 = (1 - \sqrt{0.95})r_0 \approx 0.025 r_0 \quad (1)$$

根据氧化动力学：

$$x^2 = k_p t \quad (2)$$

式中：k_p为粉体氧化速率常数；t 为氧化时间。则粉体氧化需满足：

$$\sqrt{k_p t} < \Delta x = 0.025 r_0 \quad (3)$$

假设 $k_p = 1.3 \times 10^{-18}$ (m^2/s)[17]，氧化时间为 4 h。则计算 r_0值为

$$\sqrt{1.3 \times 10^{-18} \times 4 \times 3600} < 0.025 r_0$$
$$r_0 > 1.14 \times 10^{-9} \times 2 \times 60 \times 40 = 5.47\ \mu m$$

由图 3 可以看出，本实验裂解制备处理后的 SiCO 粉体平均粒径约为 7 μm。需要说明的是，实际氧化实验中，在未知氧化速率常数 k_p的前提下制备的粉体，如果氧化前后比表面积变化值小于 5%，则说明粉体粒径合适；如果大于 5%，则需重新制备粉体，使其颗粒大小满足氧化前后比表面积的变

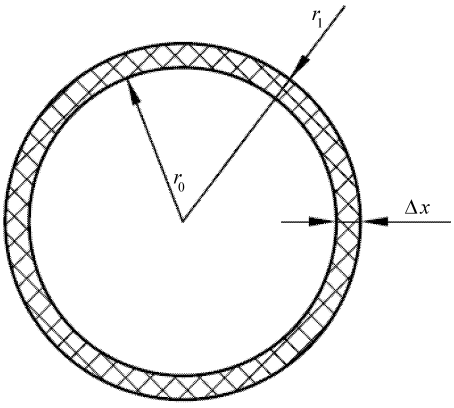

图 2 粉体颗粒氧化前后尺寸变化

Fig. 2 Particle size change before and after oxidation

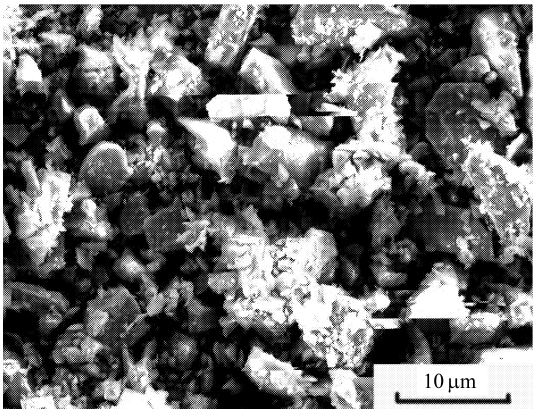

图 3 HBPCS 裂解处理后的 SiCO 陶瓷粉体 SEM 照片

Fig. 3 SEM photograph of polymer derived SiCO ceramic powders

化值在 5%以内。

2.2 氧化结果分析

实验中不同温度下氧化增重曲线如图 4 所示。

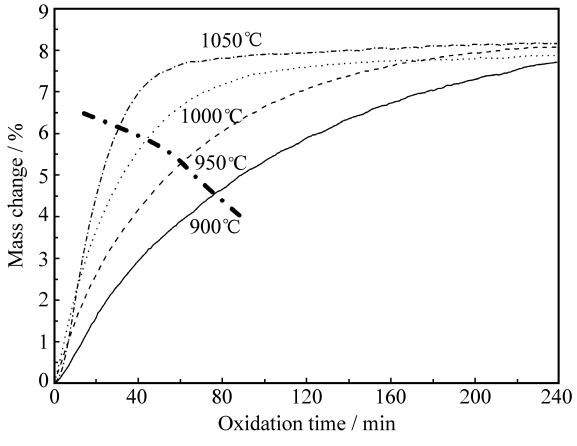

图 4 不同温度下 SiCO 陶瓷粉体氧化增重随时间变化曲线

Fig. 4 Relationship between mass change and oxidation time of SiCO powders at different temperatures

可以看出，在不同氧化条件下，材料的氧化增重主要分为 2 个阶段：900℃下的前 80 min 至 1050℃下的前 20 min 时间内，材料氧化表现为快速增重趋势；随后较长的氧化时间里，样品增重不太明显。先驱体转化法制备的陶瓷大多是多孔网络结构[18-19]，大量气孔及微观通道的存在使得材料氧化过程复杂。多孔材料氧化前期，氧气流动进入气孔并不断被材料氧化消耗，粉体外部表面和内部气孔同时发生氧化生成非晶态的 SiO_2（图 1(b)），氧化反应主要为[20]

$$SiC(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + CO(g) \quad (4)$$

$$SiC(s) + 2O_2(g) \rightarrow SiO_2(s) + CO_2(g) \quad (5)$$

此时，氧化速率主要受界面反应的控制，表层 SiO_2 膜厚与时间关系呈线性关系，从而导致粉体质量迅速增加。

随着氧化的进行，材料内部气孔表面逐渐被氧化生成的 SiO_2 层所覆盖，氧气分子扩散进入样品内部气孔的通道逐渐被封填(图 5 所示)。氧化至一定程度后，材料内部气孔的氧化由于封孔而停止。此时材料氧化进入第 2 阶段：氧的扩散过程占主导地位，氧化反应主要由扩散控制。氧气分子通过表面 SiO_2 层扩散到达内部 SiCO 表面，继续发生氧化反应生成 SiO_2 产物，导致氧化层厚度不断增加。氧化层厚度的不断增加也使氧分子扩散进入粉体内部变得更加困难，从而阻止了氧进一步与 SiCO 的接触，实现了材料的抗氧化保护，也使因氧化造成的粉体增重趋势变缓。实验中 1000℃下的氧化增重(7.87%)小于 950℃下的氧化增重(8.08%)，表明多孔材料氧化的第 1 阶段对氧化增重起到决定性作用[18]。较高的氧化温度使多孔材料的封孔更加快

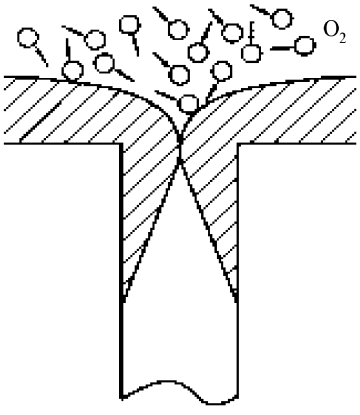

图 5 材料开气孔氧化封孔示意图[19]

Fig. 5 Morphology of pore clogging near surface due to oxide overgrowth[19]

速，第 1 阶段的氧化时间减小，故在相同的氧化时间内总的氧化增重反而降低。

以粉体(比表面积为 3.5 m^2/g)在 1000℃下氧化为例分析计算其氧化速率常数。由图 4 获得 1000℃时粉体质量变化与时间的关系，可以得到该温度下粉体单位比表面积质量变化的平方与氧化时间关系图(见图 6)。由于粉体比表面积是在材料氧化前测量得到的，研究多孔材料完全封孔前的氧化动力学常数才有意义。由此对于氧化数据的选取也应集中在材料氧化的第 1 阶段，如图 6 中的 AB 区域。对所选数据进行拟合，得到线性方程：

$$(\Delta w/S)^2 = 0.48t - 0.456 \quad (6)$$

方程的斜率值 0.48×10^{-6} $g^2/(m^4\cdot s)$即为该条件下的氧化动力学常数 k_p。

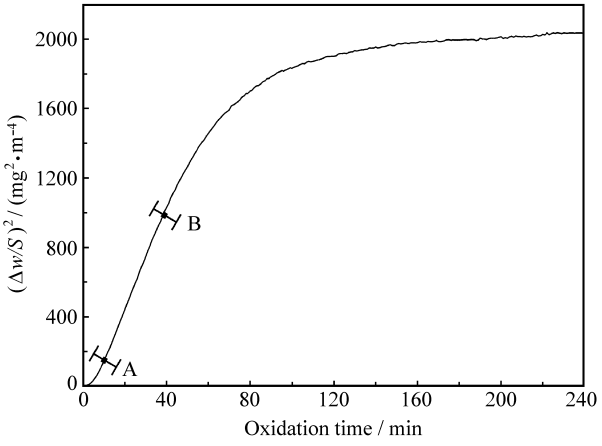

图 6　1000℃下 SiCO 陶瓷氧化速率常数的计算

Fig. 6　Calculation of parabolic rate constant of SiCO powders at 1000 ℃

利用类似方法对不同温度下的氧化数据进行选取拟合(图 7)，可以得到各自的氧化动力学常数(表 1)。通过对 $\ln k_p - 1/T$ 作图(图 8)就可求得 HBPCS 裂解制备的 SiCO 陶瓷在 1173～1373 K 的干燥空气中氧化活化能为 121 kJ/mol。

表 1　不同温度下 SiCO 粉体的氧化速率常数

Table 1　Parabolic rate constants of SiCO powders at different temperatures

Parabolic rate constants	T/℃			
	900	950	1000	1050
$k_p/(\times10^{-6}\ g^2\cdot m^{-4}\cdot s^{-1})$	0.167	0.265	0.480	0.656
$k_p^1/(\times10^{-18}\ m^2\cdot s^{-1})$	0.376	0.600	1.085	1.483

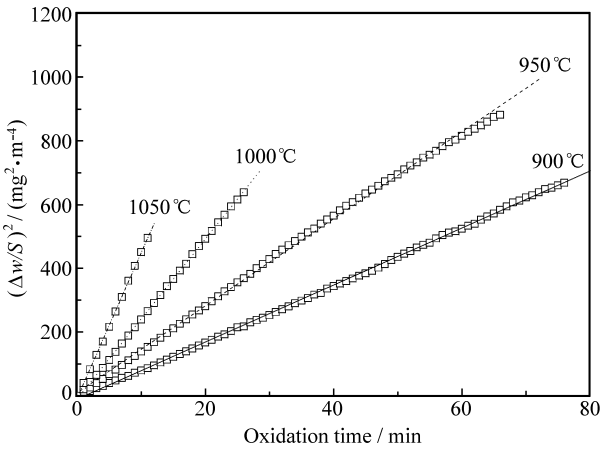

图 7　不同温度下 SiCO 粉体的氧化

Fig. 7　Oxidation of SiCO powders at different temperatures

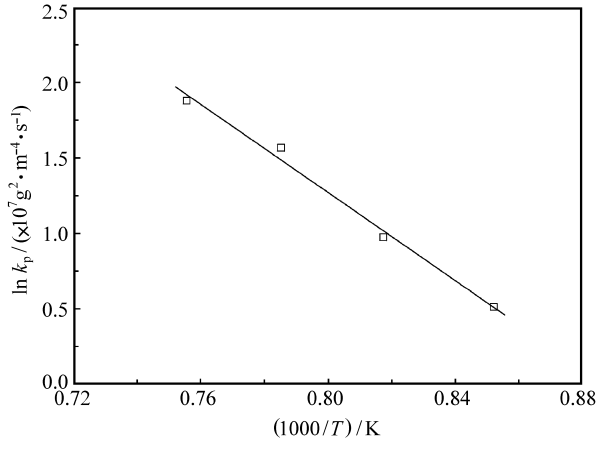

图 8　SiCO 陶瓷氧化速率常数与温度关系曲线

Fig. 8　Parabolic rate constants for SiCO as a function of temperature

2.3　氧化速率常数的转化

HBPCS 裂解制备的 SiC_xO_y 陶瓷氧化反应如下：

$$SiC_xO_y + (x-y+2)/2O_2 \rightarrow SiO_2 + xCO\uparrow \quad (7)$$

实验中制备的陶瓷粉体成分为 $SiC_{1.12}O_{0.12}$。由于 $SiC_{1.12}O_{0.12}$陶瓷密度和 SiO_2密度相近(约为 2.4 g/cm^3)，故氧化过程中由于密度差引起的厚度变化可以忽略。假设氧化过程中 Si 的摩尔数不变，即 1 mol 的 $SiC_{1.12}O_{0.12}$陶瓷氧化后转化为 1 mol 的 SiO_2。因此，43.36 g 的 $SiC_{1.12}O_{0.12}$陶瓷将转化为 60 g 的 SiO_2，摩尔质量增加 16.64 g。假设参加氧化反应的 $SiC_{1.12}O_{0.12}$陶瓷粉体重为 1 g，则氧化增重为 0.3838 g，而生成的 SiO_2重量为 1.3838 g，同时有如下关系式：

$$1.3838\ \mathrm{g} = \rho_{SiO_2} \times S \times \Delta x = 2.4\ \mathrm{g/cm^3} \times 3.5\ \mathrm{m^2} \times \Delta x \quad (8)$$

式中：ρ_{SiO_2} 为 SiO_2 的密度；S 为粉体比表面积；Δx 为氧化层厚度变化，$\Delta x = 0.1647 \times 10^{-6}$ m。

由式(2)，推算出厚度测量法中 1 g 陶瓷粉体氧化时的氧化速率常数为

$$k_p^1 = (\Delta x)^2/t = 0.0271 \times 10^{-12}\ (\mathrm{m^2/s})$$

而由热重法获得的氧化速率常数为

$$k_p = (\Delta w/S)^2/t = 0.012\ (\mathrm{g^2/(m^4 \cdot s)})$$

由此推出如下转换关系式：

$$1(\mathrm{g^2/(m^4 \cdot s)}) = 2.26 \times 10^{-12}\ (\mathrm{m^2/s}) \quad (9)$$

热重法所计算出来的各个温度点下的 k_p 值通过关系式(9)转化为相应的厚度测量法中的抛物线速率常数(表 1)，可实现 HBPCS 裂解制备的 $SiC_{1.12}O_{0.12}$ 陶瓷同各类陶瓷材料氧化性能好坏的统一对比。

3 结 论

(1) HBPCS 裂解制备的 $SiC_{1.12}O_{0.12}$ 陶瓷粉体平均粒径为 7 μm。材料氧化增重表现为典型的 2 阶段变化规律。900℃下的前 80 min 至 1050℃下的前 20 min 时间内，材料氧化表现为快速增重趋势；随后较长的氧化时间里，样品氧化增重不明显。

(2) $SiC_{1.12}O_{0.12}$ 陶瓷粉体在 1173～1373 K 的干燥空气中氧化活化能为 121 kJ/mol。

(3) 对于 HBPCS 裂解制备的 $SiC_{1.12}O_{0.12}$ 陶瓷粉体，利用公式 $1(\mathrm{g^2/(m^4 \cdot s)}) = 2.26 \times 10^{-12}\ (\mathrm{m^2/s})$ 可实现热重法与厚度测量法获得的 2 种氧化速率常数的转换。

参考文献：

[1] Jack K H. Sialons and related nitrogen ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1976, 11(6): 1135-1158.

[2] Ding S Q, Zhu S M, Zeng Y P, et al. Effect of Y_2O_3 addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics [J]. Ceramic International, 2006, 32(4): 461-466.

[3] Yajima S, Hasegawa Y, Okamura K, et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor [J]. Nature, 1978, 273(5): 525-527.

[4] Clade J, Seider E, Sporn D. A new type of precursor for fibers in the system Si-C [J]. Journal of European Ceramic Society, 2005, 25(2/3): 123-127.

[5] Bill J, Heimann D. Polymer-derived ceramic coatings on C/C-SiC composites [J]. Journal of European Ceramic Society, 1996, 16(10): 1115-1120.

[6] Zbigniew S R. A process for C_f/SiC composites using liquid polymer infiltration [J]. Journal of American Ceramic Society, 2001, 84(10): 2235-2239.

[7] Sun Q H, Xu K T, Jacky W Y, et al. Nanostructured magnetoceramics from hyperbranched polymer precursors [J]. Materials Science and Engineering C, 2001, 16(1/2): 107-112.

[8] Linan A, Ralf R, Christoph K, et al. Newtonian viscosity of amorphous silicon carbonitride at high temperature [J]. Journal of American Ceramic Society, 1998, 81(5): 1349-1352.

[9] Ralf R, Lutz M R, Linan A, et al. Amorphous silicoboron carbonitride ceramic with very high viscosity at temperatures above 1500℃ [J]. Journal of American Ceramic Society, 1998, 81(12): 3341-3344.

[10] Wang Y G, Fan Y, Zhang L G, et al. Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400℃ [J]. Scripta Materialia, 2006, 55(4): 295-297.

[11] Wang Y G, Linan A, Fan Y, et al. Oxidation of polymer-derived SiAlCN ceramics [J]. Journal of American Ceramic Society, 2005, 88(11): 3075-3080.

[12] Sandeep R S, Rishi R. Mechanical properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process [J]. Acta Materialia, 2002, 50(16): 4093-4103.

[13] Lavanya B, Fan Y, Zhang L G, et al. Oxidation behavior of a fully dense polymer-derived amorphous silicon carbonitride ceramic [J]. Journal of American Ceramic Society, 2004, 87(3): 483-486.

[14] Thorley M, Banks R. Kinetics and mechanism of oxidation of silicon nitride bonded silicon carbide ceramic [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1994, 42(4): 811-822.

[15] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. Polymer-ceramic conversion of a highly branched liquid polycarbosilane for SiC-based ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(8): 2806-2811.

[16] Sandeep R S, Atanu S, Rishi R. Influence of distributed particle size on the determination of the parabolic rate constant for oxidation by the powder method [J]. Journal of American Ceramic Society, 2003, 86(2): 351-353.

[17] Jia Q L, Zhang H J, Li S P, et al. Effect of particle size on oxidation of silicon carbide powders [J]. Ceramic International, 2007, 33(2): 309-313.

[18] Porz F, Thümmler F. Oxidation mechanism of porous silicon nitride [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(4): 1283-1295.

[19] Rishi R, Linan A, Sandeep S, et al. Oxidation kinetics of an amorphous silicon carbonitride ceramic [J]. Journal of American Ceramic Society, 2001, 84(8): 1803-1810.

[20] 武七德，童元丰. 碳化硅材料的氧化及抗氧化研究 [J]. 陶瓷科学与艺术，2002，36(1)：7-13.
Wu Qide, Tong Yuanfeng. Study on the oxidation mechanism and the resistance to oxidation of SiC materials [J]. Ceramic Science & Art, 2002, 36(1): 7-13.