

光固化巯基-乙烯基硅氮烷陶瓷前驱体制备 氮化硅陶瓷

宋家乐, 陈立新, 王亚洲, 郁成岩, 王汝敏

(西北工业大学 理学院 空间物理与化学教育部重点实验室, 西安 710072)

摘要: 以不同用量的多官能巯基化合物与乙烯基硅氮烷预聚物组成液态光固化体系, 经紫外光辐照后固化成聚合物陶瓷前驱体, 后经 1400°C 无压热裂解制备氮化硅。采用热失重 (TGA) 分析陶瓷前驱体的热解特性, X 射线衍射 (XRD) 分析热解后材料的相组成及晶态结构, 场发射枪扫描电子显微镜 (SEM) 观察和表征材料的微观形貌。陶瓷前驱体在热解过程中分别在 325~350°C 和 475~505°C 出现两个失重峰, 随着体系中巯基化合物含量的增加, 前驱体的热解失重率增加, 陶瓷收率降低, 最终陶瓷的相对密度下降, 结晶度增高, 晶粒尺寸增大。经 1400°C 热解 15h, 得到部分 α - Si_3N_4 晶体; 热解 24h 得到大量 α - Si_3N_4 和少量 β - Si_3N_4 的材料, 在空洞中发现富氮的细长纤状和片状晶体。

关键词: 巯基-乙烯基体系; 紫外光固化; 氮化硅; 聚合物陶瓷前驱体

中图分类号: TQ127

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)06-0088-05

氮化硅作为一种性能优良的高温结构陶瓷, 在航空燃气发动机部件、化工耐腐蚀耐摩擦零件、高温陶瓷轴承、切削刀具、雷达天线罩等方面具有广泛的应用。氮化硅陶瓷有多种制备方法, 常见的有直接氮化法、碳热还原法、气相法、自蔓延法等^[1]。采用聚合物陶瓷前驱体热解转化法制备陶瓷材料是一种较为先进的方法。与其他方法相比, 该方法制备的陶瓷材料结构均一, 形式多样, 成型方法简便^[2]。前驱体自身组成和分子结构决定其成型时的方式和效率。目前开展的研究采用的成型方式主要是热交联和等静压交联, 而采用高效率、节能环保、易于制备大表面比 (如涂层结构等形式) 的光固化工艺较为鲜见^[3]。本工作基于巯基-乙烯基快速光引发固化机理, 采用三元巯基化合物与含有活性乙烯基的硅氮烷预聚物组成光固化体系, 经紫外光辐照交联得到聚合物陶瓷前驱体, 后在无压氮气保护下, 经热解得到氮化硅陶瓷。初步研究了巯基化合物用量对聚合物陶瓷前驱体的热解特性、陶瓷收率和结构的影响。

收稿日期: 2008-01-05; 修订日期: 2008-03-24

基金项目: 国家自然科学基金 (20574056); 装备预研基金 (9140A12070106HK0338); 西北工业大学博士论文创新基金 (CX200614)。

作者简介: 宋家乐 (1982-), 男, 博士研究生, (E-mail) sunnywpu@mail.nwpu.edu.cn

1 材料与试验方法

1.1 光固化巯基-乙烯基硅氮烷陶瓷前驱体的制备

在暗室内将一种商品化的乙烯基硅氮烷树脂 (平均分子量 570g/mol, 乙烯基官能度 1.7) 与三元巯基化合物 (三 (3-巯基丙酸) 三羟基丙烷酯) 按不同质量比进行称取, 加入 0.2w% 的光引发剂安息香二甲醚, 振荡使其混合均匀, 真空脱泡后, 倾入石英玻璃模具, 水平放置在紫外灯下进行光固化, 采用北京师范大学教学仪器厂生产的 UV-A 型辐照强度测试仪对被固化树脂处的紫外光强度进行测试, 为 2.77mW/cm², 照射 5min, 脱模后得到无色透明的聚合物陶瓷前驱体, 尺寸为 20mm × 10mm × 2mm。

1.2 氮化硅材料的制备

热解试验在高温管式烧结炉内进行, 在氮气保护下, 以 3°C/min 的升温速率由室温升温至 1400°C, 保温 15~24h, 再以 5°C/min 的速率降温至室温。

1.3 分析与表征

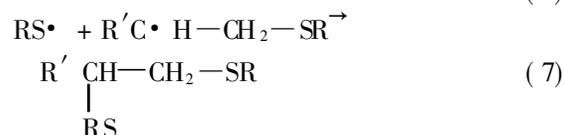
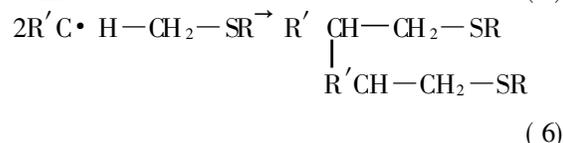
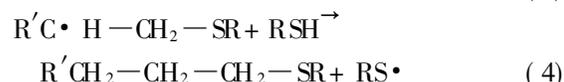
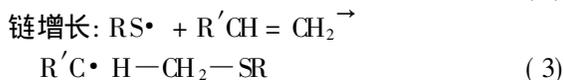
用热失重 (TGA) (Q50 TA instrument) 分析前驱体的热解特性; 采用 X 射线衍射 (XRD) (PANalytical X'Pert Netherlands) 分析材料的相组成及晶态结构; 采用场发射枪扫描电子显微镜 (SEM) (S-4700) 观察和表征材料的微观形貌; 用阿基米德排

水法测量材料的相对密度。

2 结果与讨论

2.1 光固化反应机理

含有碳-碳双键的烯类化合物与巯基化合物可以在紫外光照射下快速的进行反应,其反应机理如下所示^[4-5]:



光引发剂吸收光子后被激发,裂解形成自由基(第一步)。产生的自由基夺取巯基上的一个氢原子(第二步),产生巯基自由基,该巯基自由基可引发链增长(第三步)也可以发生双基终止(第五步)。链增长反应是巯基自由基进攻碳-碳双键,活性中心转移,产生烷基自由基。链转移反应是第三步产生的烷基自由基夺取巯基化合物中的巯基上的氢原子,产生巯基自由基,活性中心被转移。第三步和第四步反应交替进行,最终形成大分子。在本实验中,

采用的巯基化合物一个分子上具有三个巯基官能团,可与乙烯基硅氮烷反应形成交联网络结构,这样可得到比线型结构前驱体更高的陶瓷收率。

2.2 巯基化合物用量对体系热解行为的影响

巯基化合物用量越多,单位体积内的巯基官能团的浓度越高,与乙烯基硅氮烷的反应速率越快,易于固化使材料成型,但这会导致聚合物陶瓷前驱体的分子组成和结构发生变化,从而影响热解行为和最终陶瓷产率等。根据化合物中的元素百分比计算乙烯基硅氮烷与巯基化合物不同配比组分的元素组成为:Thiol:VL20=1:5.04(Si 41.5%, N 22.8%, C 22.2%, H 7.5%, O 3.0%, S 3.0%);Thiol:VL20=1:2.52(Si 36.3%, N 19.9%, C 25.7%, H 7.5%, O 5.3%, S 5.3%);Thiol:VL20=1:1.26(Si 31.0%, N 15.7%, C 28.4%, H 7.5%, O 8.7%, S 8.7%)。理论上热解后氮化硅最终的产率应分别为 64.3% (Thiol:VL20=1:5.04)、56.2% (Thiol:VL20=1:2.52)和 46.7% (Thiol:VL20=1:1.26)。图 1 为不同巯基化合物用量光固化聚合物陶瓷前驱体的热失重曲线(氮气气氛,室温至 800°C,升温速率 20°C/min)。从图可以看出,聚合物陶瓷前驱体在无机化的整个温度区内,自 250°C 开始出现失重,在 DTA 曲线上,在 325°C - 350°C 和 475°C - 505°C 出现两个明显的失重速率峰,且在 325 - 350°C 的失重速率最快,800°C 其质量保持率分别为 72.4% (Thiol:VL20=1:5.04)、62.2% (Thiol:VL20=1:2.52)和 56.0% (Thiol:VL20=1:1.26),1400°C 其质量保持率(采用管式烧结炉试验测得)分别为 63.4% (Thiol:VL20=1:5.04)、54.8% (Thiol:VL20=1:2.52)和 46.9% (Thiol:VL20=1:1.26),实测结果与理论上的计算结果基本相符。

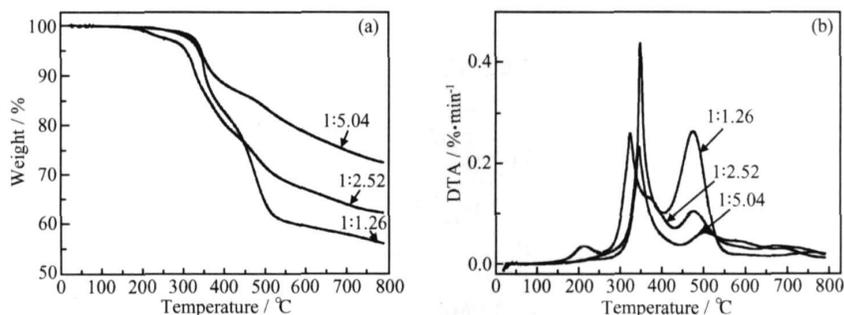


图 1 不同巯基化合物用量聚合物前驱体的热失重曲线 (a) TGA 曲线; (b) DTA 曲线

Fig. 1 TGA curves (a) and DTA curves (b) of UV-cured thio-ene films with different molar ratio of thiol to VL20

结合不同热解温度下(管式烧结炉,升温速率 3°C/min, N₂ 气氛)样品的红外谱图(见图 2),在 300°C 以下,红外谱图中 C=O, N-H, Si-H 键所对应的谱峰明显降低,这可能是由于前驱体分子中的巯基化合物引入的酯键的脱羧反应和硅氮烷分子中 Si-H, N-H 的脱氢偶合转胺基反应所致。450°C 以上,硅氮烷中的键能相对较强的 Si-C, C-C, C-H 键开始断裂,以气体的形式释放出去,有机物开始向无机物转化。随着温度的进一步升高,在 1050cm⁻¹ 处出现宽峰,说明有机物已转化为无机物。随着巯基化合物用量的减少,前驱体中的氧、碳、氢、硫等元素的含量降低,所以发生脱羧反应和 C-C, C-H 断裂反应生成气体逸出的程度减小,在 DTA 曲线上,失重峰的峰值逐渐下降,且最终的陶瓷收率也相应提高。

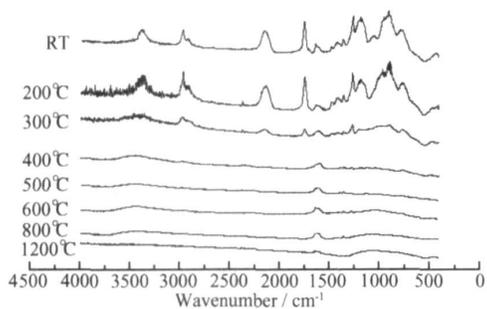


图 2 不同烧结温度前驱体红外谱图

Fig 2 Stacked IR spectra of thio-ene preceramic at definite temperatures

2.3 陶瓷材料结构表征

将光固化得到的 20mm × 10mm × 2mm 的透明聚合物陶瓷前驱体片材,在热解炉中进行烧结后得到了外形与烧结前外形相同的陶瓷材料,精确测量尺寸,计算平均尺寸收缩率,结果见表 1。热解后陶

瓷材料采用 X 射线衍射进行分析(见图 3),谱图中各峰与 Si₃N₄ 的特征谱峰一一对应,说明生成了 Si₃N₄ 陶瓷,但还有一定量的非晶结构。1400°C 处理 15h,谱图上只有 α-Si₃N₄ 结晶的特征峰出现,无 β-Si₃N₄。随着保温时间延长至 24h,谱图上出现了 β-Si₃N₄ 的特征峰,样品是部分 α 相和 β 相的混合。采用 Sherrer 方程估算了样品中 Si₃N₄ 晶粒尺寸,

$$L_c = K \lambda / (B \cos \theta_b)$$

式中, K 为常数, B 为劳厄积分宽度, θ_b 为布拉格角, λ 为 X 射线波长,实验中 Cu Kα 靶的 X 射线波长为 0.1541nm,计算发现所生成的 Si₃N₄ 晶粒细小,为 11~21nm。

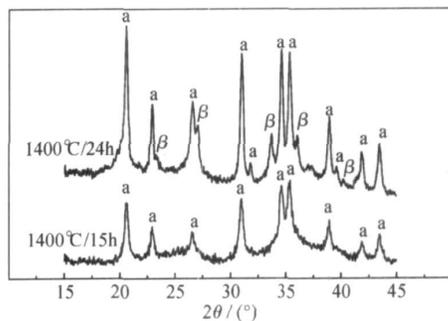


图 3 不同处理时间下的 XRD 图谱

Fig 3 XRD graphs for Si₃N₄ made from thio-ene preceramic at different treatment time

将 X 射线谱图的结晶峰和非晶峰解离后分别进行积分,通过峰面积的比值计算样品的结晶度 x_c。

结晶部分面积

$$x_c = \frac{\text{结晶部分面积}}{\text{结晶部分面积} + \text{非晶部分面积}}$$

将测试和计算结果整理于表 1,从结果可以看出,随巯基化合物用量的增加,结晶度和平均粒径尺寸逐渐增大,而相对密度则逐渐下降。

表 1 试样主要指标参数和处理条件的关系

Table 1 Relationship between the main parameters and treatment conditions

Samples	1400°C /15h			1400°C /24h		
	Thiol VL20= 1:5.04	Thiol VL20= 1:2.52	Thiol VL20= 1:1.26	Thiol VL20= 1:5.04	Thiol VL20= 1:2.52	Thiol VL20= 1:1.26
Crystallinity/%	32.8	45.8	60.8	42.1	58.8	73.4
Grain size/nm	11.1	13.8	19.2	14.8	16.8	21.5
Relative density/g·cm ⁻³	2.25	2.09	1.97	2.23	2.07	1.96
Linear shrinkage/%	26.7	28.0	29.8	27.0	28.8	30.0

图 4 是 1400°C 热解 24h 后试样的扫描电镜照片。从图 4a 和图 4b 可以看出,在大小均匀的 α-

Si₃N₄ 纳米晶粒中分散着少数 β-Si₃N₄ 棒状晶粒。

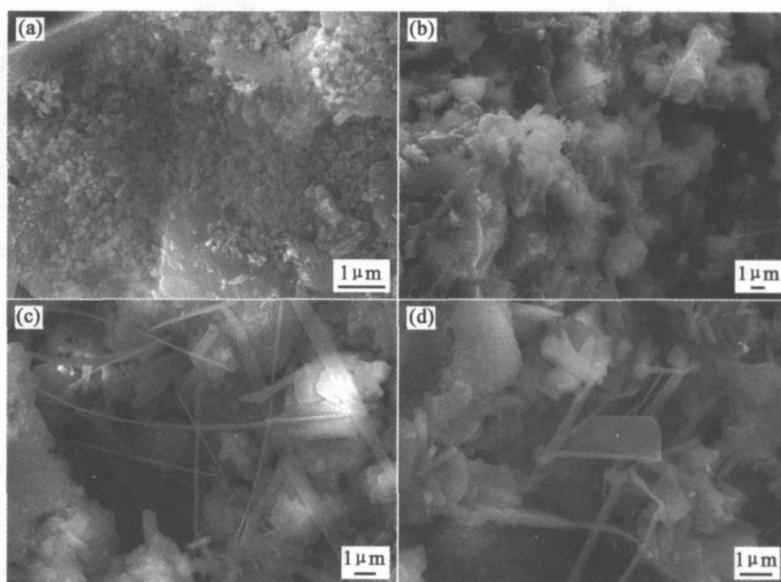


图 4 Thiol/VL20= 1.26前驱体试样 1400C /24h烧结后扫描电镜照片

(a) 粒状晶体; (b) 柱状晶体; (c) 纤状晶体; (d) 片状晶体

Fig. 4 SEM photos of the sample with Thiol/VL20= 1.26 at 1400°C for 24h

(a) granular crystals (b) columnar crystals (c) fibrous crystals (d) sheet crystals

由 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转变过程由三部分组成, 重排、溶解-再沉淀、颗粒生长。溶解-再沉淀过程实际上是 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 溶解和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的析出, 伴随着颗粒由 α 相向 β 相的转变。晶核形成后, 通过溶解-再沉淀过程生长, 即晶核周围的小颗粒溶解在玻璃相中, 而使物质传输到晶核上。其生长速率受生长驱动力的影响, 氮化硅陶瓷烧结时的颗粒生长驱动力就是不同颗粒在玻璃相中的溶解度差异^[6], 即晶核与周围颗粒在液相中的溶解度差。根据已有的实验证实, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末在玻璃相中的溶解度和溶解速率要大于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。因此当晶核周围的氮化硅颗粒 α 相含量高时, 将使晶核周围液相的过饱和度增大, 给晶核生长带来大的驱动力, 当晶粒的生长驱动力大于某一临界值时, 颗粒异常生长, 促进了颗粒向高长径比发展。在烧结过程中产生的未闭合的空洞中, 由于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒在长大过程中遇到其它晶粒对它的阻碍作用小, 因此晶粒较孔洞周边的晶粒粗大。

在空洞中的棒状晶粒周围还发现有粗细不一的纤状结构或片状结构(见图 4c、d), 这些晶体与常规的氮化硅晶体并不相同, 通过能谱分析对其组成进行了确认(见图 5 和表 2), N/Si 比为 2.09, 大于普通 Si_3N_4 的 1.33, 其形成机理还有待进一步研究。

对烧结后试样的剖面进行观察, 呈现“皮芯”结构(见图 6)。对该剖面进行线扫描, 结果发现, 在块体材料的表面, 存在一定的 C 和少量 O 元素, 这些

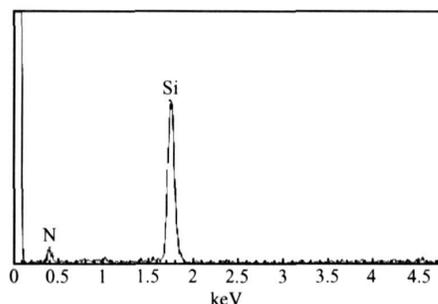


图 5 片状晶体的 XRD 能谱分析

Fig. 5 XRD energy dispersive pattern of the silicon nitride sheet

表 2 片状晶体 XRD 能谱分析结果

Table 2 Results of XRD energy dispersive of the silicon nitride sheet

Element	Weight/w %	Atom %
N	51.05	67.65
Si	48.95	32.35
Sum	100.00	100.00

富余的 C 可能是由于前驱体中的 C 元素含量较高而导致的, 而 O 元素的存在可能是由于烧结时的保护气氛不纯造成的, 但由于烧结温度未能达到 SiC 晶体的生成温度^[7]以及 SO_2 含量很低, 所以在图 3 中未出现 SiC 晶体以及 SO_2 晶体的衍射。

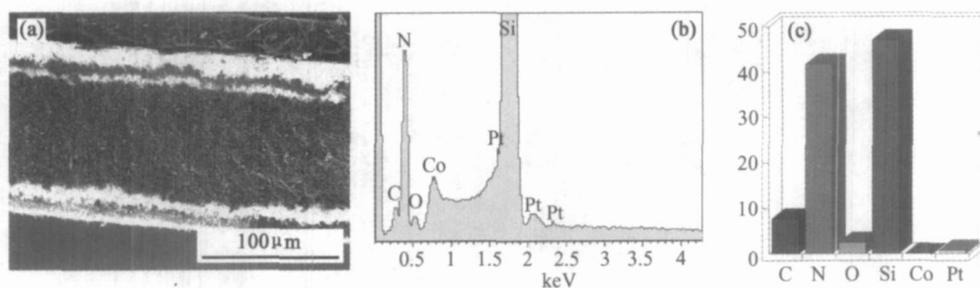


图 6 Thiol/VL20=1: 1.26 先驱体试样 1400°C /24h 烧后剖面 SEM 照片 (a) 和 XRD 线扫描能谱分析 (b 和 c)

Fig. 6 SEM profile photo (a) and XRD energy dispersive pattern (b and c) of pyrolyzate

3 结论

(1) 当乙烯基硅氮烷的用量一定时, 巯基化合物用量增加, 导致制备的聚合物陶瓷先驱体的热解失重率增加, 陶瓷收率降低。

(2) 经 1400°C 热解后, 巯基化合物用量多的先驱体制备的陶瓷材料的结晶度和晶粒尺寸增大, 而相对密度降低。

(3) 延长高温热解时间, 结晶度和晶粒尺寸进一步增大, 且出现 β - Si_3N_4 。在空洞中发现富氮的细长管状或片状结构。

参考文献:

[1] 张煜东, 苏勋家, 候根良, 等. 氮化硅反应烧结的研究

进展 [J]. 无机盐工业, 2007, 39(2): 10-11.

[2] 郑知敏, 徐彩虹, 刘春娟, 等. 先驱体制备 SiC-N-M 高性能陶瓷的研究 [J]. 有机硅材料, 2002, 16(2): 18-24.

[3] 楚增勇, 冯春祥, 宋永才, 等. 先驱体转化法连续 SiC 纤维国内外研究与开发现状 [J]. 无机材料学报, 2002, 17(3): 193-201.

[4] HOLY C E, LEE T Y, ROPER T J. Thiol-Ene Chemistry of the Past with Promise for the Future [J]. Journal of Polymer Science (A), Polymer Chemistry, 2004, 42: 5301-5338.

[5] 宋家乐, 陈立新, 陈伟伟, 等. 巯基烯类单体光引发聚合研究进展 [J]. 化学通报, 2006, 69(9): w087.

[6] 刘学建, 黄莉萍, 符锡仁, 等. 无压烧结氮化硅陶瓷的力学性能和显微结构 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1282-1286.

Preparation of Silicon Nitride Ceramics by Pyrolyzing Thiol-Vinyl Silazane Polymer Derived Precursor Cured by UV

SONG Ji-a-le, CHEN Li-xin, WANG Ya-zhou, YU Cheng-yan, WANG Ru-m in

(School of Science, Key Laboratory of Applied Physics and Chemistry in Space of Ministry of Education, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract Silicon nitride ceramics were prepared by pyrolyzing the thiol-vinyl silazane polymer derived precursors cured by UV. The pyrolysis behaviors of precursors with different weight ratio of thiol to vinyl silazane were studied by TGA, and the ceramic phase compositions and the microscopic structures of samples were characterized by XRD and SEM, respectively. The results showed that there were two peaks of rate of mass loss at 325~350°C and 475~505°C in DTA pattern and the value of the peaks enhanced with increasing the amount of thiol compound. Moreover, the crystallinity, the size of grain increased and the relative density, the yield rate of the ceramic decreased with incorporating more thiol compound. α - Si_3N_4 crystals were formed after pyrolysis under 1400°C for 15h. α - Si_3N_4 could partially be converted into β - Si_3N_4 by prolonging pyrolysis time. The fiber-like and sheet crystals of nitrogen-rich Si_3N_x were found in the holes of the microstructure.

Key words thiol-ene; UV curing; silicon nitride; polymer derived precursor