



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92103127.0

[51] Int.Cl⁵

C04B 35 / 64

[43] 公开日 1993 年 2 月 17 日

[22] 申请日 92.4.3

[30] 优先权

[32] 91.4.5 [33] FR [31] 9104167

[71] 申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

共同申请人 马克斯普朗克金属研究院

[72] 发明人 R·里德尔 G·帕辛 R·J·布洛克
C·科隆比耶 M·戈农
G·范托齐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 于燕生

C04B 35 / 56 C04B 35 / 58
C30B 29 / 36 C30B 29 / 38

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 由有机金属前体制备非氧化物独石陶瓷的工艺方法

[57] 摘要

本发明涉及非氧化物独石陶瓷的制备。该工艺方法采用了一种源自难熔陶瓷前体的粉末, 将该粉末成型然后热解。

该工艺方法可以在低温下制成致密、非晶态或结晶的陶瓷。

1. 制备非氧化物独石陶瓷材料的工艺方法，其特征在于该方法包括以下阶段：

- 1—由难熔的陶瓷前体 (P i) 制备粉末 (P)；
- 2—将粉末 (P) 成型；
- 3—热解由 2 制成的制品，得到独石陶瓷材料。

2. 按照权利要求 1 的工艺方法，其特征在于在第二阶段将粉末以和一种易熔有机金属前体 (P o) 的混合物的形式成型，该易熔有机金属前体 (P o) 在该成型条件下为液体。

3. 按照权利要求 2 的工艺方法，其特征在于在热解前给成型得到的制品提供条件使前体 (P o) 交联。

4. 按照权利要求 1—3 之一的工艺方法，其特征在于在热解前用前体 (P o) 浸渍或再次浸渍按 2 成型的制品。

5. 按照权利要求 1—4 之一的工艺方法，其特征在于难熔前体 (P i) 通过前体 (P o) 的热，化学或物理交联而形成。

6. 按照权利要求 1—5 之一的工艺方法，其特征在于难熔前体 (P i) 选自那些在制造过程中以难熔形式直接获得的前体。

7. 按照权利要求 1—6 之一的工艺方法，其特征在于难熔前体 (P i) 或易熔前体 (P o) 选自在聚合物链上含有 A l、B 或 S i 以及 C 或 N 或其混合物的前体。

8. 按照权利要求 7 的工艺方法，其特征在于难熔前体 (P i) 或易熔前体 (P o) 选自聚硅氮烷、聚甲硅烷基肼，聚硅烷和聚碳硅烷。

9. 按照权利要求 5 的工艺方法，其特征在于前体 (P o) 的交

联可通过化学、物理或热途径进行的，其交联温度可以在室温至 750 °C 之间选择。

1 0. 按照权利要求 1—9 之一的工艺方法，其特征在于粉末 (P) 的颗粒尺寸在 0. 1 至 5 0 0 μ m。

1 1. 按照权利要求 2 的工艺方法，其特征在于前体 (P 0) 的量不大于 (P 1) + (P 0) 混合物重量的 2 5 %。

1 2. 按照权利要求 3 的工艺方法，其特征在于通过加热至约 3 0 0 °C 到约 7 5 0 °C 完成前体 (P 0) 的交联。

1 3. 按照权利要求 1—1 2 之一的工艺方法，其特征在于在 5 0 0—1 2 0 0 °C 进行热解。

1 4. 独石陶瓷制品，对 X—射线呈无定形，其特征在于其气孔率不超过 2 5 %，其中多数气孔的直径在 1 0 0—5 0 0 n m。

1 5. 按照权利要求 1 4 的制品，其特征在于它由 Si C 组成或由 Si, N₄ 组成。

1 6. 结晶的独石陶瓷制品，它是通过在 1 3 0 0 到 1 7 0 0 之间对权利要求 1 4 或 1 5 所述的制品进行处理而获得的。

由有机金属前体制备非氧化物 独石陶瓷的工艺方法

本发明涉及一种由有机金属前体制备非氧化物独石陶瓷的工艺方法。

一般来说，非氧化物陶瓷材料如 AlN 、 B_4C 、 SiC 或 Si_3N_4 是通过将适当的陶瓷粉末（其中含有改善致密过程所需的添加剂）加压烧结、热压或热等静压在高温（ 1700 至 2500°C ）下制成的。这种技术存在一些不足：

一难以实现添加剂在粉末基体中的均匀分散：有人建议采用复杂的磨制工艺或湿相化学方法去改进均匀性。然而，非均匀区域的存在是不能避免的，并且由于在烧结期间陶瓷的非均匀收缩而导致最终制品产生裂纹。正因为如此，这种技术的重复性和可靠性受到限制；

一陶瓷的致密化需要高温，这就意味着需要一个高能量消耗；

一在烧结后得到多晶材料；可是，颗粒的界面较大地限制了材料的物理和力学特性。特别是在高温条件下的物理和力学特性。

本发明的目的在于提供一种新工艺方法，该方法使我们有可能在低温制成无裂纹并且有良好力学特性的致密的陶瓷材料，所说的工艺方法包括有机金属前体的热转化。用该方法可以制成非晶质陶瓷和多晶陶瓷。

更准确地说本发明的目的在于提供一种制备非氧化物陶瓷的新方法，该方法可以在较低温度（如 800 至 1100°C ）下，用或不用烧结助剂制成非晶质或多晶的、致密独石陶瓷，所说的陶瓷只含有极

少量的杂质。

本发明还涉及这种陶瓷。

因此，本发明的主题首先是一种制备独石非氧化物陶瓷材料的工艺方法，其特征在于该方法包括以下阶段：

1—由难熔的陶瓷前体 (P i) 制备粉末 (P) ；

2—将粉末 (P) 成型；

3—热解由 2 制成的制品，并得到独石陶瓷材料。

按照第一种方案，在第二阶段将粉末 (P) 以和一种易熔有机金属前体 (P o) 的混合物的形式成型，该易熔有机金属前体 (P o) 在该成型条件下为液体。

按照由上述方案衍生出的一种方案，在热解前，给通过 2 成型制成的制品提供条件，使前体 (P o) 交联成难熔的前体 (P i) 。

按照另一种衍生的方案，含有交联的前体 (P i) (如上所示) 的制品再次被液态前体 (P o) 浸渍。

该工艺方法的第一阶段是由难熔陶瓷前体 (P i) 形成一种粉末。该前体本身可以用原来易熔的有机金属前体 (P o) 交联制成，也可以以交联的形式直接获得。

该易熔前体可以选自较宽范围的有机金属聚合物，该聚合物在聚合物链上含有 A l、B 或 S i，以及 C 或 N 或 O 或它们的混合物。为了说明这些有机金属前体 (P o)，特别提出以下聚合物：

—化学式为 $\{ R^1 SiNH \}_n$ 的聚硅氮烷

—化学式为 $\{ RR^1 SiNHNH \}_n$ 的聚甲硅烷基肼

—化学式为 $\{ RR^1 Si \}_n$ 的聚硅烷

—化学式为 $\{ CH_2 RR^1 Si \}_n$ 的聚碳硅烷

在这些化学式中 R 和 R^1 可以是氢原子或烷基、链烯基、炔基或含有 1 2 个碳原子以下的芳基。上式中的 R 和 R^1 最好是氢原子、乙烯基或甲基。

从前体 (P_0) 向难熔聚合物 (P_i) 的转化可以以多种方式进行, 特别是化学、热或物理交联, 交联温度取决于具体情况, 可以选在室温至约 750°C 。特别是化学交联可以借助于聚合物结构的反应取代基如金属—氢 (例如 SiH) 或— NH 或乙烯基或乙炔基而实现。

如上所述, 还可以从一形成就或多或少具有深度交联的前体开始, 对于这种情况, 例如可以从聚甲基乙烯基硅烷开始, 它是通过甲基乙烯基二氯硅烷与 Na/K 反应得到的, 它已经是交联的形式。

按照该第一阶段的一种可选方案, 当从易熔前体 (P_0) 开始时, 可以在所说的前体 (P_0) 转化之前将所说的前体与烧结助剂 (正如德国专利申请 3, 840, 773 中所述) 混合, 以便在高于热解温度的随后的热处理过程中得到完全致密的制品。

可任意地在含有 ZrO_2 介质的磨中, 通过磨制聚合物 (P_i) 制造粉末 (P)。一般粉末 (P) 的颗粒尺寸在 0.1 至 $500\mu\text{m}$, 平均颗粒尺寸可以在 2 至 $100\mu\text{m}$ 。

该工艺方法的第二阶段是用粉末 (P) 或用含有该粉末 (P) 和前体 (P_0) 的混合物形成制品。

例如, 该成型可以通过等静压或单轴压完成, 一般不需要加热, 或者也可以通过挤出成型或喷射模制成型完成。这样一般就能够得到制品生坯, 该生坯在热解前相对密度至少为完全无任何气孔的聚合物的密度的 65% , 优选至少 75% 。

还可以通过溶胶—凝胶法完成该成型, 此时可以采用溶解在有机

溶剂如四氢呋喃或甲苯中的聚合物 (P i)，然后进行热或化学胶凝，例如通过加入氨，或者物理胶凝，例如借助于紫外光辐射。

上述制品的气孔的平均直径一般小于 200 nm ，气孔体积分布表明多数气孔的直径小于 4 nm 。

正如上文所示，按照另一种方案，还可以用含有难熔聚合物粉末 (P i) 和前体 (P o) 的混合物开始进行成型。

该前体 (P o) 可选自上文所述的易熔前体。该前体在室温条件下可以是液体或固体。在后一种情况，要求该前体 (P o) 应该在中温如低于 300°C 变成液体以便有利于成型操作并且在成型温度 (该温度视情况而定，可在室温至 300°C 范围内选择) 其粘度最好应低于 10^6 泊。

加入难熔前体 (P i) 中的前体 (P o) 的数量可以在很宽范围内变化。可是，为了便于处理由 (P i) + (P o) 混合物形成的制品，要求 (P o) 的数量不应超过 (P i) + (P o) 混合物重量的 25% 。应该理解这个参数仅是举例而已，因为其它参数可能对其产生影响，例如颗粒尺寸和 / 或聚合物粉末 (P i) 的表面积。

可以直接对由粉末 P 或粉末 (P) + 前体 (P o) 的混合物成型得到的制品进行热解。

也可以按照上述第二方案通过例如将制品加热到约 300°C 至约 750°C 的方法，将前体 (P o) 交联。

还可以在再浸渍条件下将制品再浸渍在液态前体 (P o) 中。

对于上述各种情况，最后阶段都是制品热解。

一般热解在氢气或氮气下进行，如果希望去掉前体中的碳、同时用氮取代也可以在 NH_3 下进行，热解温度可以在 500 至 1200°C 。

最好是逐渐将制品从 100°C 加热到 950°C ，例如以每分钟 1°C 的速率，然后在大气压或真空下在 950°C 再加热 1 小时（这些数据仅供指导）。

这样，聚合物粉末颗粒被转化成致密的陶瓷颗粒，该颗粒为非多孔的、收缩率为 $20\sim 25\%$ ，最终制品致密、无裂纹并且对 X—射线呈无定形态。

勿用申请人解释，良好的机械强度可以归结于在热解过程中在形成的聚合物粉末颗粒之间形成的共价互连。没有发现显微裂纹，并且用扫描电镜也没有在该独石陶瓷中测出任何大于 $20\mu\text{m}$ 的孔。

最终独石陶瓷制品的气孔率一般不超过 25% 而且多数气孔（大于 50% ）的直径在 $100\sim 500\text{nm}$ 。

上述制品可以通过热处理（如在 $1300\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 温度下）结晶化。对于非晶态 SiC 独石来说，可以得到 $\alpha\text{—SiC}$ 或 $\beta\text{—SiC}$ 或这两种晶体形式的混合物。以同样的方式也可以由非晶态 Si_3N_4 得到 $\alpha\text{—Si}_3\text{N}_4$ 或 $\beta\text{—Si}_3\text{N}_4$ ，或者它们的混合物。

下面将用实施例对发明进行说明：

实施例 1

将 4 克聚硅氮烷 NCP 200（Nichimen Corporation, Japan）置于石英管中，在氢气气氛下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率加热到 400°C 。聚硅氮烷在 120°C 熔化并保持液体状态直到热聚合开始；也就是说在约 400°C 该材料转化成微溶于甲苯、四氢呋喃和正己烷的难熔的聚硅氮烷陶瓷前体。在 400°C 蒸煮 5 分钟后，将剩余物冷却至室温，失重为 3.5% 。

实施例 2

在氩气气氛下，以 $13^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率将石英管中的 4.2 克聚硅氮烷 NCP 200 加热到 400°C 。聚硅氮烷在 120°C 熔化并保持液态直到在 400°C 下发生热聚合。在氩气气氛中在 400°C 下蒸煮交联的聚硅氮烷 1 小时，然后在真空 (3×10^{-3} 毫巴) 中蒸煮 2 小时，使低分子量的物质蒸发并使聚硅氮烷转化成不溶于甲苯、THF 或正己烷的难熔材料。冷却到室温后发现失重为 8.3%。用比重瓶测得该交联聚硅氮烷的密度为 1.220 Kg m^{-3} 。

实施例 3

将按实施例 1 制成的交联难熔的聚硅氮烷在单轴压机上压成片。然后以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升温至 950°C 以热解模制的聚硅氮烷制品 (直径 6 mm, 高 10 mm)，并在 950°C 保温 1 小时。该处理过程造成的失重为 29%。得到的制品无裂纹，相对密度 85%。

微观结构测试表明起始的聚合物颗粒在热解时，借助于颗粒间形成的强烈互连作用形成连续的硅碳氮化物 (Silicon Carbide) 网络。在制成的大陶瓷颗粒内部未发现气孔。

实施例 4

将按实施例 2 制备的聚硅氮烷磨制，然后通过 $140 \mu\text{m}$ 筛。颗粒尺寸小于 $60 \mu\text{m}$ ，平均直径为 $8 \mu\text{m}$ 。接着用冷等静压在 640 MPa 压力下将该聚合物粉末模制成高 14 mm 直径 14 mm 的柱。生坯的密度为 1026 Kg m^{-3} ，即理论最大密度的 84%。该模制品具有极好的力学特性。在与实施例 3 条件相同的条件下对其进行热解，从而得到无可见裂纹的独石制品。在热解过程中线收缩为 25%，失重为 23%。

制成的制品的密度为 1992 Kg m^{-3} ，相当于最高理论密度

2.280 kg m^{-3} 的 87%, 该密度用比重瓶测定。其微观结构由非晶态硅碳氮化物相的连续网状结构构成, 开气孔率为 12% (汞气孔率)。在陶瓷颗粒中未发现其它相。

实施例 5

使用实施例 4 所述的方法, 通过冷等静压在 640 MPa 压力下制备尺寸为 $22 \times 14 \times 6.9 \text{ mm}$ 的聚硅氮烷坯体, 并在实施例 3 所述的条件下进行热解。热解后的独石试样无可见裂纹, 其密度为理论密度的 75%。将其切割成小条以便测试其机械强度。其 4 点抗弯强度约为 150 MPa。单个测试值的最大值为 370 MPa。

实施例 6

按照实施例 4 所述, 将交联的聚硅氮烷粉末经 640 MPa 冷等静压压制成为高 14 mm、直径 14 mm 的圆柱。然后在活性氮气氛下于 950°C 以下进行热解, 从而得到纯的、无裂纹的 Si₃N₄ 独石试样。制品的热解失重为 23%。

实施例 7—10

易熔前体是一种聚硅氮烷, 该聚合物由 ATOCHEM 销售, 注册商标为 Pyrofine PV^(R)。在室温其相对密度约为 1。其粘度在 50°C 约为 1.3 泊, 在 150°C 约为 0.2 泊。

以 5°C/小时的升温速率将该前体加热到 300°C 使之交联, 然后在 300°C 保温 1 小时。在冷却后, 在氮气氛中磨制该交联聚合物。制得的粉末的相对密度为 1.13, 此表面积为 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

通过将选定量的这两种产品混合并加入与上述混合物等量的甲苯从而制备得到粉末/液体前体混合物。在 80°C 下在渐进的真空条件将甲苯蒸发掉并将全部混合物在 80°C、5 毫巴条件下保温 1 小时。

30分钟。

实施例 7

如上所述，按照液体15%（重量）、粉末85%（重量）的比例制备粉末/液体混合物。

在150 MPa压力下压制该混合物，并制成模制品。

将该制品置于炉中，用氮清洗，按下列温度制度进行热解：

— 100°C/小时 升温至130°C

— 5°C/小时 从130至300°C

— 50°C/小时 从300至1000°C

— 在1000°C保温2小时

结果获得没有可见裂纹、尺寸基本与热解前的制品同位的黑色陶品制品。热处理产生的体积收缩约为60%。

该陶瓷制品总气孔率为25%。

实施例 8

其工艺过程如实施例7，其不同之处在于：

— 采用20%（重量）液体前体和80%（重量）交联粉末的混合物；

— 在制品热处理过程中；从225°C开始停止氮清洗，改为10巴氮气压，当温度达到300°C时在大气压下恢复氮清洗。

结果制成没有可见裂纹、尺寸与热解前的制品基本同位的黑色陶瓷制品。

该制品的总气孔率为21%。

实施例 9

按照上述方法用5%（重量）的液体前体和95%（重量）的交

联粉末制备一种混合物。

在按上述方法加压成型后，用下列温度制度，在大气压力下、在氮清洗条件下对制品进行热处理；

— 100°C / 小时 升温至 130°C

— 5°C / 小时 从 130 到 300°C

— 在 300°C 保温 1 小时

由此得到一种制品，该制品具有足够的稠度使其可被加工而不至在化学处理前“粘结”。

然后在 150°C 、 150 巴下用纯 PYROFINE PV^(R) 浸渍该制品 2 小时。

然后，按照下列温度制度在氮清洗条件下热解该浸渍的制品：

— 100°C / 小时 升温至 130°C

— 5°C / 小时 从 130 至 300°C

— 50°C / 小时 从 300°C 至 1000°C

— 在 1000°C 保温 2 小时

由此得到没有可见裂纹、尺寸与热解前的制品基本同位的黑色陶瓷制品。

该陶瓷制品的总气孔率为 15%

实施例 10 (对比)

将大约 2 cm^3 PYROFINE PV^(R) 注入 $\varnothing \approx 1\text{ cm}$ 的石英管中并按照下列温度制度进行热解：

— 100°C / 小时 升温至 130°C

— 5°C / 小时 从 130 至 300°C

— 50°C / 小时 从 300°C 至 1000°C

一在 1 0 0 0℃保温 2 小时

由此得到一种易碎的黑色陶瓷，其缺陷凭肉眼就能看见，总气孔率为 5 3 %。

该实施例清楚地表明由上述实施例说明的本发明的优点。