



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89108961.6

[51]Int.Cl⁵

C04B 35/76

[45]授权公告日 1995年1月18日

[24]颁证日 94.11.13

[21]申请号 89108961.6

[22]申请日 89.12.2

[30]优先权

[32]88.12.3 [33]DE[31]P3840781.7

[73]专利权人 赫彻斯特股份公司

地址 联邦德国法兰克福

[72]发明人 马塞路斯·皮克尔特 马丁·布鲁克

托马斯·格道 提洛·瓦斯

C04B 41/84

汉斯·乔治·科莱那 弗茨·奥丁格

C04B 35/64

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

标事

代理人 段承恩

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 陶瓷/纤维复合物及其生产方法

[57]摘要

本发明涉及一种陶瓷/纤维复合物及其生产方法,该方法包括在第一步骤中用熔融的聚硅氮烷浸渍纤维,在第二步骤中将纤维中的聚硅氮烷转变成不熔状态,以及在第三步骤中在氮气、稀有气体或氨气中将浸渍的纤维加热到800~2000℃。

权利要求书

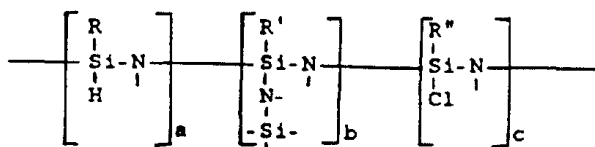
1.一种生产陶瓷/纤维复合物的方法,该方法包括在第一步骤中用熔融的聚硅氮烷浸渍纤维,在第二步骤中使用 NH_3 、乌洛托品、胺或通式为 $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_m$ (其中 $n+m=4, n=1, 2$ 或 3) 的氯硅烷使纤维中的聚硅氮烷氮转变成不熔状态,以及在第三步骤中,在氮气、稀有气体或氨气中将浸渍的纤维加热到 $800\sim 2000^\circ\text{C}$ 。

2.如权利要求 1 所述的方法,其中使用式 (I) 的熔融聚硅氮烷,



其中 x 和 y 代表两结构单元的摩尔数, $x+y=1$, x 为 $0.7\sim 0.95$ 。

3.如权利要求 1 所述的方法,其中使用式 (II) 的熔融聚硅氮烷,



其中氮原子的游离价由 H 原子或甲硅烷基 $\text{R}^*\text{SiXN}<$ ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{N}<\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}<$) 所饱和, $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ 和 R^* 代表具有高达 6 个碳原子的烷基或链烯基, a, b 和 c 代表各结构单元的摩尔数。

4.如权利要求 3 所述的方法,其中 $\text{R}, \text{R}', \text{R}''$ 和 R^* 为具有高达 3 个碳原子的烷基或链烯基。

5.如权利要求 3 所述的方法,其中 $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{R}^*=\text{CH}_3$ 。

6.如权利要求 1—4 中的任一项所述的方法,其中使用的纤维有 C, SiC, Si_3N_4 或 Al_2O_3 或碳增强的碳纤维。

7.如权利要求 1—3 中的任一项所述的方法,其中首先将熔融聚硅氮烷纺丝成纤维,然后将这种纤维通过在 $800\sim 1600^\circ\text{C}$ 下热处理转变成 Si_3N_4 纤维,再用 Si_3N_4 纤维生产出一种织造物,非织造

物、毛状物、单丝、线状物、纤维、绳状物或网状物,然后将这种结构同相同的或不同的熔融聚硅氮烷浸渍,将该聚硅氮烷转变成不熔状态,以及将该产物加热到 $800\sim 2000^\circ\text{C}$ 。

8.如权利要求 1—3 中的任一项所述的方法,其中对于同一纤维至少连续进行两次浸渍,转化,加热步骤。

9.如权利要求 1—3 中的任一项所述的方法,其中将镁、铝、钇或稀土金属的化合物,单独或混合物溶解于作为纤维填料的熔融聚硅氮烷中,并且将这种纤维用这种溶液浸渍而不是用纯的聚硅氮烷浸渍。

10.如权利要求 9 所述的方法,其中以单独或以混合物形式使用所述金属的硝酸盐、醇盐、乙酸盐、乙酰基丙酮化合物作为填料。

11.一种涂敷陶瓷/纤维复合物的方法,其中将用权利要求 1—10 中为所述的任一方法得到的陶瓷/纤维复合物进行机械加工(如研磨、钻孔、铣削、切削),然后在第一步骤中将其用熔融的聚硅氮烷涂敷,在第二步骤中使用 NH_3 、乌洛托品、胺或通式为 $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_m$ (其中 $n+m=4, n=1, 2$ 或 3) 的氯硅烷使纤维中的聚硅氮烷转变成不熔状态,以及在第三步骤中,在氮气、稀有气体或氨气中将涂敷的陶瓷/纤维复合物加热到 $800\sim 2000^\circ\text{C}$ 。

本发明涉及一种陶瓷/纤维复合物的生产方法。

由于陶瓷/纤维复合物具有高断裂强度、尺寸稳定性和耐高温和耐腐蚀性,其重要性日益增长。陶瓷/纤维复合物的良好性能是基于基质和嵌入的纤维的结合。

在 Ep-0, 125, 772A1 中叙述了一种陶瓷/纤维复合物,其中首先将纤维用聚硅氮烷浸渍,然后将该聚硅氮烷热分解成氮化硅。这种方法的缺点是为了浸渍纤维,必须将这种聚硅氮烷溶解于溶剂中。

浸渍之后,这种溶剂必须除去。由于从这种纤维复合物中除去溶剂而形成空穴,使陶瓷/纤维复合物的性能不能总是令人满意。现已发现,如果在

例如醚类，特别是 THF 中进行。

乙基三氯硅烷与二甲胺的摩尔比可以在 1:1 ~ 1:3 之间，优选的是约 1:2。

反应期间形成的铵盐从反应溶液中沉淀出来，而形成的氨基氯硅烷保留在溶液。

使每摩尔得到的通式为 $C_2H_5SiCl_2-N(CH_3)_2$ 的氨基氯硅烷与至少 3.35 摩尔（优选的是至少 3.5 摩尔氨）在非质子传递溶剂，优选的是极性溶剂，例如醚类，特别是 THF 中反应。该反应在 $-80^\circ C \sim +70^\circ C$ 之间进行，优选的是在 $-10^\circ C \sim 0^\circ C$ 之间进行。

得到的式 (I) 聚硅氮烷可完全溶解于所有的普通非质子传递溶剂中。

在式 (I) 中，Si 与 Si 从不直接键合，而经常通过 NH 桥连接。例如，如果 $X=0.9$ (所以 $y=0.1$)，在聚合物中仍含有 10% 的原始存在的二甲基氨基基团，并且 90% 的硅原子通过 NH 桥与硅原子交联三次。通过控制 x 与 y 的比来决定交联度，并由此决定陶瓷的粘度和加工性。

这样，如果每摩尔的氨基氯硅烷使用至少 3.35 摩尔的 NH_3 ，就得到了 $x=0.7 \sim 0.95$ ($y=0.3 \sim 0.05$) 的数值。优选的是 $x=0.85 \sim 0.95$ ($y=0.15 \sim 0.05$)，这是通过每摩尔氨基氯硅烷使用至少 3.5 摩尔的 NH_3 得到的。一般来说，对于每摩尔氨基氯硅烷来说 NH_3 的用量最大 8 摩尔，优选的是最大 6 摩尔。当然，也可使用比 8 摩尔更多的 NH_3 相对量，但这样高的耗费是没有必要的。

在 P3733727.0 号德国专利申请中已部分地叙述了式 (II) 化合物的制备方法，该式 (II) 化合物也适用于作本发明的陶瓷/纤维复合物的原料。在该申请中，将式 (II) 化合物称作聚氯化硅氮烷。为制备该化合物，使通式为 $(R'SiHnH)_n$ 的低聚氯化硅氮烷（其中 n 约为 3~12， R' 代表含有高达 6 个碳原子的烷基或链烯基）与通式为 R^2SiHCl_2 的二氯化硅氮烷（其中 R^2 代表具有高达 6 个碳原子的烷基或链烯基）在 $30 \sim 300^\circ C$ 反应。在该反应期间，形成高挥发性副产物。在反应期间除去这些副产物。

如 4, 482, 669 号美国专利（见第 4, 5, 7 和 8 栏）所述，通过使通式为 $R'SiHCl_2$ 的二氯化硅氮烷（其中 R' 具有与上述相同的含义）在

溶剂中与过量的 NH_3 反应，可以得到在上述反应中使用 n 约为 3~12 的通式为 $(R'SiHnH)_n$ 的低聚氯化硅氮烷。一般来说，在这种方法中形成具有不同链长 (n) 的链状和环状低聚物的混合物。

低聚氯化硅氮烷 $(R'SiHnH)_n$ （在下文中缩写成“低聚硅氮烷”）或二氯化硅氮烷 R^2SiHCl_2 （在下文中缩写成“二氯化硅氮烷”）中的基团 R^1 和 R^2 可以相同或不同，优选的是它们具有高达 3 个碳原子。

特别优选的是 $R^1=R^2=CM_3$ ，在上述反应中优选的反应剂的摩尔比，二氯化硅氮烷:低聚硅氮烷的 R^1SiHnH 单元约为 0.2:1~1.5:1，特别是 0.3:1~1:1。

对于反应剂之间的相互反应，最好先引入低聚硅氮烷，然后再加入二氯化硅氮烷。由于该反应是放热的，在将反应剂混合在一起时的最初温度最好保持在 $30 \sim 50^\circ C$ 。接着将混合物加热到 $100 \sim 300^\circ C$ ，优选的是 $120 \sim 250^\circ C$ 。

作为副产物形成的低沸点产物，如 $RSiHCl_2$ ， $RSiClH_2$ ， $RSiCl_3$ ， HCl ， H_2 ， NH_3 （其中 $R=R^1$ 或 R^2 ）在反应期间部分逸出。当反应完成时，一般通过抽真空使残余的低沸点产物从反应容器中除去。

在反应期间形成的 NH_4Cl 在反应过程中大部分从反应混合物中升华出去。任何 NH_4Cl 残余物可以通过用惰性有机溶剂如正己烷、甲苯或乙醚萃取从制备的聚氯化硅氮烷中分离出去。

反应时间取决于加热速率和反应温度。一般来说，5~7 小时的反应时间就足够了。

也可以在有机溶剂中进行该反应适当的溶剂为那些对于反应剂并惰性的并且具有足够高沸点的化合物，例如，饱和的脂族或芳族烃类，如正癸烷，癸烷，二甲苯或甲苯；氯化烃类，如氯苯；或醚类，如二苯基醚或二甘醇二乙基醚。当使用一种形成的 NH_4Cl 不溶的溶剂时， NH_4Cl 可以通过过滤分离出去。然后通过减压下蒸馏出溶剂得到聚氯化硅氮烷。

如果希望的话，该工艺过程也可以在减压下进行。也可以在 1~10 个大气压下进行。该工艺过程也可以设计成连续运行。

以这种方式制备的式 (II) 聚硅氮烷具有网状

结构。摩尔比 b 和 c 的值越高（相应的 a 值越低），二氯烷基硅烷/低聚硅氮烷的 R^1SiHNH 单元的比值就越大。在每种情况下， a 、 b 和 c 的具体值可以通过¹H-NMR 谱的积分和元素分析来决定。一般， a 、 b 和 c 的值为 0.1~0.8， $a+b+c=1$ 。优选的 a 和 b 的值为 0.1~0.5，最好的是 0.2~0.4。优选的 c 值为 0.1~0.6，最好的是 0.3~0.6。如上所述，这些值可以借助改变反应混合物中二氯烷基硅烷的相对量来调节，并且可以借助于上述分析方法监测。

出乎意料地发现，在根据本发明生产的陶瓷/纤维复合物中，用熔融的聚硅氮烷进行单次浸渍，接着使其转变为不熔状态以及加热（三步工序）已获得了完全令人满意的陶瓷/纤维复合物的断裂强度。但是，连续几次重复进行三步工序，可以进一步提高陶瓷/纤维复合物的断裂强度和耐腐蚀性。

本发明的方法同样适用于用下列材料制成的一维结构和二维结构，这些材料有，例如，织造物，非织造物，毛状物，单丝，线状物，纤维，绳状物或网状物。如上所述，“纤维”一词将用来代表所有这些结构。可以将纤维浸入熔融的聚硅氮烷中，或者将熔融的硅氮烷滴到纤维上或倾倒在纤维上。最好将分别浸渍过的较薄的材料层叠加在一起，形成较厚的成型体，并且在将聚硅氮烷转变成不熔状态后进一步加工这些较厚的成型体；在另一种情况下，更好的是将未浸渍材料层叠加在一起，并且用聚硅氮烷浸渍整个叠层。

如果（在将聚硅氮烷转变成不熔状态后）浸渍过的纤维的加热是在氮气或稀有气体的气氛下于 800~1200℃ 下进行，得到非结晶的硅基质，该基质约由 40~50%（重量）Si，20~30%（重量）N，15~25%（重量）C，以及其余 O 和 Cl 组成。

另一方面，如果浸渍后的纤维的加热在氮气或含氮气的惰性气体中于 800~1200℃ 下进行，也可得到非结晶的硅基质，该基质约由 50~60%（重量）Si，30~40%（重量）N，小于 5%（重量）O，小于 1%（重量）C 和小于 1%（重量）Cl 组成。

在 N_2 、稀有气体或 NH_3 中加热到 1200℃~约 1600℃，特别是约 1400℃~1600℃ 时，可得到部分结晶的由 $\alpha-Si_3N_4$ 组成的基质。

在加热到约 1600~2000℃ 时，可得到由 $\beta-Si_3N_4$ 组成的基质。高于约 1800℃ 的加热必须在约 10~50 巴的高氮气压力下进行，以防止 Si_3N_4 的分解。

本发明的另一主题是机械加工的陶瓷/纤维复合物的涂敷方法，该方法包括在第一步骤中用熔融的聚硅氮烷包封上述机械加工的陶瓷/纤维复合物，在第二步骤中，用 NH_3 、乌洛托品，胺或通式为 $(CH_3)_nSiCl_m$ （其中 $n+m=4$ ， $n=1, 2$ 或 3）的氯硅烷使聚硅氮烷转变成不熔状态，在第三步骤中，在 N_2 、稀有气体或 NH_3 中将包封的陶瓷/纤维复合物加热到 800~2000℃。对于该方法，式（I）和（II）的化合物是特别适宜的聚硅氮烷。

使用这种方法，可以用 Si_3N_4 层包封不能抗氧化的陶瓷，例如，碳纤维，由此使其免于在高温下受氧化或受腐蚀。为了在上述过程中使聚硅氮烷转变成不熔状态，最好使用 NH_3 。

在下列实施例中，根据 USA Standard Mil-STD 1942，使用 Instron 1326 万能试验机以 4 点抗弯强度测量了陶瓷/纤维复合物的抗弯强度。4 支承点之间的距离为 40mm/20mm，试验样品尺寸为 3.5mm×4.5mm×45mm，施加在样品上的力以 500N/S 的恒速增加。

下列实施例是用来说明本发明。本文中的百分数为重量百分数，除非另有说明。

实施例 1

将式（I）的聚硅氮烷（ $x=0.9$ ， $y=0.1$ ）和碳纤维（得自西德 Meitingenr 的 Sigril GmbH 的 Sigrafil c，每根直径为 7 微米的 40000 根丝束）放入一个容器中。使该容器在氮气气氛下加热到 100℃。已经事先在丙酮浴中将浆料从碳纤维中除去。将浸渍过的碳纤维从聚硅氮烷熔体中取出，并冷却到 25℃。将 20 根用这种方式浸渍的碳纤维以直角相互叠加形成一个块体，再将该块体在 50℃ 下于 50 巴的压力下压实。将以这种方式得到的成型体在 CH_3SiCl_3 气氛中和室温下保持 2 小时，以便使聚硅氮烷转变成不熔状态。接着在氮气气氛中用 15 小时将该成型体加热到 100℃，然后在该温度下保持 10 小时，然后使其冷却。在实施例后面的表中给出了所得到的陶瓷/纤维复合物的抗弯强度。

实施例 2

如实施例 1 那样生产一种陶瓷/纤维复合物。用实施例 1 中同样的聚硅氮烷使得到的复合物进行两次另外的三步工序(浸渍, 转变成不熔状态和加热)。得到的陶瓷/纤维复合物的抗弯强度也示于表中。

实施例 3

将式(II)的聚硅氮烷($R=R'=R''=CH_3$)和每根直径为 0.017mm 的 1000 根丝束的 $Al_2O_3-SiO_2$ 纤维(85% Al_2O_3 , 15% SiO_2) 在一个容器中于氮气气氛下加热到 180℃, 然后从熔体中取出该纤维, 冷却到 25℃。将浸渍的纤维交叉叠放, 并在 110℃ 下 40 巴的压力下将叠加体压实成一个成型体。将这种浸渍材料在一个压力容器于氮气气氛和室温下保持 2 小时, 然后在 10 巴的氮气压力下用 15 小时将其加热到 1400℃, 在该温度下保持 10 小时, 然后将其冷却。该基质中含有 44% (重量) 的 Si_3N_4 。所得到的陶瓷/纤维复合物的抗弯强度示于下表中。

实施例 4

使每根直径为 0.015mm 的 500 根 SiC 纤维束在氮气保护下从已加入 15% (重量) 乙酸钇的熔融式(I)聚硅氮烷($x=0.8, y=0.2$)浴中拉过。将用这种方式浸渍的 SiC 纤维相互交叉叠放, 然后在 50℃ 下于 40 巴的压力下压实, 并在氮气气氛中保持 2 小时。然后在氮气压力为 5 巴下在 15 小时内将该成型体加热到 1700℃, 使其在该温度下保持 10 小时, 然后冷却。

这种基质中含有 78% (重量) 的 $\beta-Si_3N_4$ 。得到的陶瓷/纤维复合物的抗弯强度也示于表中。

实施例 5

在氮气保护下, 将式(II)聚氯化硅氮烷($R=R'=R''=CH_3$)加到一个熔体纺丝装置中, 加热至 140℃, 用一个活塞迫使该熔体通过一个直径为 0.1mm 的喷丝板。将这种细纤维在其仍垂下展开成一种厚度为 20 微米的纤维。将得到的纤维在室温下用 NH_3 气处理, 并使其通过这种方法变成不熔状态, 然后再使其在一个氮气气氛的炉内进行热解。为此, 使其温度在 7 小时内从 25℃ 提高到 1200℃, 在 1200℃ 下保持 1 小时, 然后在 4 小时内将温度再次降到室温。当用 X-射线检验时, 得到的纤维为非结晶的, 该纤维除含主要组成 Si 和

N 之外, 还含有 0.1% (重量) 的 C, 0.6% (重量) 的 d 和 2.0% (重量) 的 O。热解的陶瓷产率为 64% (重量)。该纤维的抗拉强度为 2GP_a。

使用这种方法制备的纤维每米 500 根, 在氮气保护下拉过熔融的式(I)聚硅氮烷($x=0.8, y=0.2$)浴。将用这种方式浸渍的纤维相互交叉叠放, 并在 50℃ 下于 40 巴的压力下压实成一个成型体。使该成型体在 NH_3 气氛中保持 2 小时。在 1 巴氮气压力下用 20 小时将该成型体加热到 1200℃。在该温度下保持 10 小时, 然后使其冷却。测得的抗弯强度示于表中。

表		
实施例号	纤维种类	抗弯强度 MPa
1	C	110
2	C	262
3	$Al_2O_3-SiO_2$	186
4	SiC	392
5	Si_3N_4	463