

材料科学与技术丛书

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

(第17B卷)

陶瓷工艺

(第II部分)

(英) 理查德 J. 布鲁克 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第 17B 卷)

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

陶瓷工艺
(第 II 部分)

[英] 理查德 J. 布鲁克 主编

清华大学新型陶瓷与精细
工艺国家重点实验室 译

黄 勇 等 审校

科学出版社

1999

图字：01-97-1630 号

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷工艺 [英] 理查德 J. 布鲁克主编；清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室译. -北京：科学出版社，1999. 6

(材料科学与技术丛书：第17B卷)

书名原文：Processing of Ceramics Part II

ISBN 7-03-007137-9

I. 陶… II. ①布… ②清… III. 陶瓷-生产工艺
IV. TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 35065 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100717

中国科学院印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999年6月第 一 版 开本：787×1092 1/16

1999年6月第一次印刷 印张：23¼

印数：1—2 500 字数：522 000

定价：52.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈新欣〉)

71.2
6.17.13

《材料科学与技术》丛书 中文版编委会

主编

师昌绪 国家自然科学基金委员会
柯俊 北京科技大学
R. W. 卡恩 英国剑桥大学

成员 (以姓氏笔画为序)

丁道云 中南工业大学
干福熹 中国科学院上海光机研究所
叶恒强 中国科学院金属研究所
刘嘉禾 北京钢铁研究总院
朱逢吾 北京科技大学
朱鹤孙 北京理工大学
吴人洁 上海交通大学
闵乃本 南京大学
周邦新 中国核动力研究设计院
柯伟 中国科学院金属腐蚀与防护研究所
施良和 中国科学院化学研究所
郭景坤 中国科学院上海硅酸盐研究所
徐僖 四川大学
徐元森 中国科学院上海冶金研究所
黄勇 清华大学
屠海令 北京有色金属研究总院
雷廷权 哈尔滨工业大学
詹文山 中国科学院物理研究所
颜鸣皋 北京航空材料研究院

总 译 序

20 世纪 80 年代末,英国剑桥大学的 R. W. 卡恩教授、德国哥丁根大学的 P. 哈森教授和美国康乃尔大学的 E. J. 克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology)丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于 80 年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering)问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果,既深刻阐述了有关的基础理论,具有很高的学术水平,又密切结合生产实际,实用价值较强。

该丛书共 19 卷(23 分册),分三大部分:第 1~6 卷主要阐述材料科学的基础理论;第 7~14 卷重点介绍材料的基本性能及实际应用;第 15~19 卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域,系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述,并附以大量图表加以说明,使其内容更加全面、翔实,论述也比较严谨、简洁。

有 400 余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作,从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献,从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展,我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的 1/3,国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此,把该丛书译成中文出版,不但适应我国国情,可以满足广大科技人员的需要,而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此,几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国 VCH 出版社经过谈判,于 1996 年 10 月达成协议,该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面,我们成立了以师昌绪、柯俊、R. W. 卡恩为主编,各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量,各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的,他作为长期从事材料科学研究的学者,十分理解出版本丛书的重大意义,购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的感谢。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R. W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯俊

1998年3月于北京

译 者 序

本书为《材料科学与技术》丛书之一。本书全面、系统地介绍了先进陶瓷的各种制造工艺及过程和这一领域的最新发展,包括陶瓷的显微结构特征,陶瓷制造过程中的加工工艺控制,粉体的化学制备,颗粒与粉体表征,模压和等静压,注浆成型和压滤成型,流延成型,注射成型,单晶、坯体显微结构及其表征等。本书不但是陶瓷材料科学工作者及工程师的重要参考资料,也是高校教师及研究生的优秀读物。

本书由清华大学材料系、新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室黄勇教授组织翻译。清华大学材料系的谢志鹏、杨金龙、汪长安、潘伟、关振铎、司文捷、齐龙浩、蔡胜友、陈健、赵喆、唐建新、许许等参与了翻译与校对工作。湖南大学唐绍裘、山东工业陶瓷设计研究院王树海对某些章节进行了翻译与校对。国家建材研究院攀启晟、李懋强,清华大学桂治轮、崔福斋、刘元鹤、鹿安理和曾照强参加了校对工作。此外,清华大学翁端对前言部分提出了修改意见。周龙捷、向军辉、代建清、刘晓林等参加了部分整理工作。最后,全书由黄勇进行校对、统稿。

本书的翻译工作得到湖南电力电瓷电器厂特种陶瓷厂杨昌桂厂长的热情支持与赞助,也得到许多同行专家的关心与支持,在此一并致以衷心谢意。

由于翻译工作量大,涉及知识面宽,加之时间仓促,书中不妥之处在所难免,敬请读者批评指正。

1998年9月 于清华园

丛 书 序

材料是多种多样的,如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料,它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念,不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为,而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学,现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状,定义它的性质和范围,以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充,主要论及材料的工艺。目前,它已变成一门极复杂的技艺,特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷(事实上对古老的材料)也是如此。于是读者会发现,现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然,其它的书籍中也会论及这些题目,它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家(或想成为专家的人)阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料,而是想创立自己的丛书,以便放在手边经常参考或系统阅读;同时我们尽力加快出版,以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细,而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者,不仅包括材料科学工作者和工程师,而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式,有些卷着眼于应用(核材料、生物材料),有些卷则偏重于性能(相变、表征、塑性变形和断裂)。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中,而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中,有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者特别注意卷内与卷间的相互引证。作为一个整体,本丛书完成时将刊出一卷累积的索引,以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员,他们为收集资料并最后出

书,对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)

P. 哈森 (Göttingen)

E. J. 克雷默 (Ithaca)

我们的朋友和主编 P. 哈森教授,在今年五月份生病,并于 10 月 18 日在哥丁根 (Göttingen) 逝世,时年 66 岁。直到临终的最后一段时间,由于意志的驱使和对科学的热爱,他一直从事与我们合作的事业和参与有关的编辑工作。他的逝世对他的深为他热爱的家庭,他的同事们,他的教会,以及对全世界与他有密切联系的、从事金属物理和物理冶金方面研究的同行们是巨大的损失。

哈森博士为哥丁根大学的金属物理教授逾 30 年,直到近来退休,他的名字传遍了大西洋两岸。在他的祖国,他智慧的箴言,在公众界和学生间将会留下巨大的影响。他是《金属材料杂志》(Zeitschrift für Metallkunde) 的编辑,曾是哥丁根艺术与科学院 (Göttingen Academy of Arts and Sciences) 主席,Deutsche Gesellschaft für Metallkunde 理事会的中心人物,欧洲科学院院士,美国工程院院士。

1986 年,他首先倡议而最终导致出版《材料科学与技术》丛书前 18 卷,他亲自编著的关于相变方面的第 5 卷《材料的相变》,于 1991 年出版,并获赞誉。我们感谢他对这一伟大事业的贡献,并以成功地完成这一事业作为对他的纪念。

R. W. 卡恩 (Cambridge)

E. J. 克雷默 (Ithaca)

1993 年 10 月

前 言

陶瓷工艺这一主题似乎常常构成材料科学与工程中一个颇为突出的矛盾体。一方面,它被认为是陶瓷学赖以进一步发展的基础,正如机械强度与制造过程中留在材料内部的缺陷形态及尺寸之间的格里菲斯(Griffith)关系一样,性能对工艺过程有着明显的依赖性,这表明工艺是确定陶瓷材料是否能够推向预期市场的决定因素。另一方面,与工艺的重要性这一普遍认识相反,要找到有关这一主题的系统文献确实存在困难。目前,有一些论述关于陶瓷物理学及诸如磁学、压电学或力学矢量等专门性能的优秀教科书,然而除少数之外,几乎没有向希望了解陶瓷工艺方法全貌的读者提供有用知识和科学的指导。

这一困难可能有几种原因,首先是陶瓷工艺常常仅仅根据实用准则来评价。一个制品的成功更多的是由最后质量来衡量,而很少通过其形成过程构思的精巧或论证的严谨来体现。假如这种材料的力学性能不够优异,那么原来的构思就会轻易的被否定。这种主题目标的定位很难发展并实现像描述材料结构与性能关系那样获得一种共性的系统工艺过程的学科。

工艺过程的第二个困难是出于专利制度的因素,那些在追求最终目标方面不甚成功的人总是愿意谈及自己的经验,而那些达到目标的人已转向专利或者一直保持沉默。在该研究主题中这种倾向可能会使人们感到自己是在读一部空洞的文献,其中关键的信息已被删除殆尽。

第三个困难在于工艺过程造成结果的离散性质。我们面临的多变量问题导致的结果常常取决于局部因素甚至非可控的因素。一种材料的性能可能会被报道成具有很好的预期性,重复的实验可以产生重复的结果,但与工艺过程有关的某些文章却给人相反的感觉,即所报道的结果可能是特指某日某种气候条件下在某一实验室获得的结果(因而制造商便不轻易改变其稳定的生产工艺)。试图通过减少变量数来消除离散性从而能够很快减少与实验工艺条件的关联。

最后一个困难在于工艺技能通常是由技术诀窍来表示的,而不是用建立成熟的系统学科理论来表示。读者除了理解之外还在征求如何去做的意见。对结晶学或热力学,编写出优秀的教科书是可能的,并且许多人已经做了,但是关于工艺过程的教科书却要求作者本身拥有大量的经验。技术诀窍是无价的,但是在一本正规的教科书中描述它有时却惊人的简单。

针对这些困难,我们在本卷第一部分及第二部分中做了很大的努力,充分地、符合逻辑地展示陶瓷工艺过程的最新知识。本卷编著者均为其相关领域的

专家,但是,他们仍充分地警觉到有关工艺过程及其描述的困难。毫无疑问,最后一点使得他们成功地将他们从经验中得来的技术诀窍与基本科学理论联系起来,从而使读者综合地了解真实情况,并同时给读者予以指导。

本卷章节的组织是按陶瓷工艺过程从开始到结束的顺序编排的。我们希望这样的编排形式会有利于读者。陶瓷工艺过程本身很容易分成两个大部分,第一大部分为高温热处理前或烧成前各步骤,第二部分为各个步骤与陶瓷粉体的预成型体转化为固化产品的烧成相关过程。本卷这两部分的总体安排就是按这一划分编排的。烧成前各工序在本卷第一部分讨论,烧成过程在本卷第二部分讨论。

本卷第二部分介绍了采用第一部分所述的方法所制备的坯体,并将其移向烧成环节,此时的目的是获得固化的、通常是无缺陷的产品。本部分章节编排顺序与第一部分相似,即根据一个部件在工艺流程中所经过各步骤的先后顺序排列。然后在这一主线外还进行了一些分支讨论。此外,还有两种材料,其工艺方法与常规陶瓷工艺方法截然不同,因而进行了个别讨论。

上述第一个分支在第11章中讨论,该章叙述的重点是聚合物先驱体的应用,它可能主要被用于非氧化物的制备。人们对其的最终期望是均匀的液态先驱体可以转化成最终产品而不引入较大缺陷。正如该章中所述,转化过程本身伴有显著的密度变化,因而要使相应的收缩不导致引入缺陷则需极高的工艺。

第二个分支与陶瓷工艺过程的仿天然方法相关,即在实验室中重现自然中结构共生体模式。很多自然组元中显微结构与宏观结构的精致与复杂确实令人赞叹,人们的期望是通过探索它们来利用生物模型的优点以发展合成材料。

在传统制备工艺顺序中,坯体的热处理过程根据固化过程中的主要机理的不同分四章来讨论。在第13章中,主要讨论固相烧结过程,在此过程中由粉末到致密固体的传质全部是通过固相扩散来实现的。这一主题的文献很多,且令人鼓舞。这是一个特别富于创建理论和模型的领域。正如该章中所述,目前对其中的各种过程已有一很好的了解,然而必需承认在大多数实际的陶瓷产品烧结中这些过程极少出现。

第二类烧结过程在第14章中讨论。该章的重点是讨论在烧结温度下有少量液相存在的多组分体系。其液相为颗粒重排过程提供一快速扩散途径从而促进致密化,并允许收缩。这种液相烧结过程和粉末冶金工艺方法间有很多相似之处。

第16章主要介绍热等静压。这一方法作为其它烧结方法的补充已取得了很大发展,其是在热处理过程中施以压力作用来增加致密化驱动力。可以看出,这一方法可能是最容易消除部件中缺陷的一种方法。

• x •

当烧结过程结束时,由粉末到部件的工艺过程便告完成。因此,第17章综述了表征烧结后显微结构的方法。它同时讨论了可能出现的很多结构。

要获得应用,通常烧结后的部件必须置于一大的工艺系统中,这就要求其表面加工至一定程度。第18章中讨论了这些精加工过程的方法和机理。如陶瓷要用作工艺装置的部件,则需要与其它材料接合起来,因而在第19章中便讨论了陶瓷的接合方法。

本卷第二部分最后两章(第20章和第21章)论述了两种特殊的工艺方法,它们分别属于两种不同的陶瓷材料。在第20章中综述了功能梯度材料的制备方法及其体系的性能;在第21章中讨论了金刚石体系的制备,并且也叙述了其可能达到的奇异性能。

我想感谢参加编写本卷的作者们,由于这一章主题的特殊性,他们所面临的任务是艰巨的,我感激他们在工作中所表现出的精力和才能,使读者可以顺利地了解这一主题,而同时获得知识,受到激励。同仁们愿意接受这一任务并同意按照整卷内容一致性的要求准备其各自章节,表现了其风度和理解,我对此深表感激。我还要感谢VCH的编委Deborah Hollis及Peter Gregory有效地协调了Weinheim的编辑和出版工作。

最后,我还想感谢R. W. 卡恩教授在编辑第17卷(A, B)所起的重要作用。他与他的同事共同负责指导《材料科学与技术》整套丛书的编辑工作。但是在本卷中他所做的工作远远超出指导的范围。在本卷中我自己的工作是建立编写的框架,以及从三个方面来认识和发现作者群,即识别专家,真诚、形象、实际的介绍专家的能力,确立承担任务的意愿。随着编辑工作的进行,原来的写作班子发生了一些变化。这些变化也给R. W. 卡恩教授带来许多麻烦,因为由他负责对这些作者们进行训练、指导、建议、鼓励,甚至有时进行慰问。他的编辑经验在修改论文时得到了充分体现,而且编辑加工诀窍也是促进本卷顺利完成的关键因素。

理查德J. 布鲁克

Oxford, 1995年8月

目 录

11	由无机聚合物制备先进陶瓷	(1)
12	仿生工艺	(45)
13	烧结与热压烧结	(73)
14	液相烧结	(88)
15	玻璃化	(107)
16	热等静压	(129)
17	陶瓷烧结体的显微结构及其表征	(154)
18	精加工	(187)
19	陶瓷的连接	(227)
20	梯度功能材料	(253)
21	金刚石: 气相合成及其应用	(296)
索 引		(315)

11 由无机聚合物制备先进陶瓷

Ralf Riedel

Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Hochschule

Darmstadt, Darmstadt, Federal Republic of Germany

(王树海 译 桂治轮 杨金龙 校)

目 录

11.1 引言	4
11.2 聚合物热解 工艺过程	5
11.2.1 过程简述	5
11.2.2 有机元素聚合物的性质	9
11.3 由聚(有机基团)硅烷制备 SiC 陶瓷	9
11.3.1 聚(二有机基团)硅烷 性质与合成	10
11.3.2 由二氯二甲基和二氯甲基苯基硅烷合成聚硅烷和聚碳硅烷	11
11.3.2.1 热重分析	13
11.3.2.2 聚(甲基苯基)硅烷和碳硅烷的红外和 NMR 谱研究	15
11.3.2.3 聚(甲基苯基)硅烷的分子量分布分析	17
11.3.3 含硼聚(有机基团)硅烷的合成	18
11.3.3.1 聚(甲基乙烯基)硅烷的硼化	18
11.3.3.2 三[(二氯甲基硅)乙基]硼烷缩聚形成含硼硅聚合物	19
11.3.4 由聚(甲基苯基)硅烷制备的陶瓷材料的 X 射线研究	20
11.3.5 在 Si_3N_4 和 B_4C 复合材料中原位形成 SiC 弥散相	22
11.4 由聚(有机基团)硅氮烷制备 Si-N 陶瓷	22
11.4.1 聚(有机基团)硅氮烷 合成与性能	23
11.4.2 由聚硅氮烷制备的 Si-C-N 陶瓷的合成和表征	24
11.4.2.1 所采用的聚(有机基团)硅氮烷	24
11.4.2.2 聚(氢化甲基)硅氮烷的表征和热解	25
11.4.2.3 碳氮化硅的表征	26
11.5 硅基非氧化物陶瓷部件的生产	30
11.5.1 SiC 和 Si_3N_4 部件的传统生产方法	30
11.5.2 由聚合物坯体生产硅基陶瓷部件	30
11.5.2.1 由有机元素聚合物生产无裂纹致密陶瓷材料	31
11.5.2.2 由聚(有机基团)硅氮烷制备硅基陶瓷部件	32
11.5.2.3 由聚碳硅烷制备硅基陶瓷部件	37
11.5.2.4 致密化	38

11.6 总结与展望	40
11.7 致谢	41
11.8 参考文献	42

符号与缩语表

c	晶格常数
d	颗粒直径
D_c	陶瓷的密度
D_p	聚合物的密度
D_{x-y}	x 和 y 间的(结合)键能
e	一个离子的电荷
h	微晶尺寸
m	一个离子的质量
M_c	所获得的陶瓷热解产物的质量
M_p	初始聚合物的质量
P	烧结压力,气孔率
r	颗粒半径
T	温度
T_g	玻璃转化温度
V	体积
α	陶瓷(转化率)
β	X 射线反射积分宽度
γ	界面能
δ	化学位移
η	粘度
θ	衍射角度
ϑ	相对密度
λ	波长
ρ	密度
σ_h	静态应力
σ_r	径向应力
σ_f	周向应力
AFCOP	活性填充物控制热解
CVD	化学气相沉积
DEPT	极化变换无畸变增量
DTA	差热分析
EI-MS	电子离子化质谱分析

ESCA	电子光谱化学分析
ESR	电子自旋共振
FI-IR	傅里叶变换红外分析
GPC	凝胶渗透色谱分析
HPZ	氢化聚硅氮烷
HV	Vickers 硬度
IR	红外分析
MOCVD	金属-有机物化学气相沉积
MS	质谱分析
NMR	核磁共振分析
PAN	聚丙烯腈
PCS	聚碳硅烷
PDSC	聚合物转化的碳化硅
PDSCN	聚合物转化的碳氮化硅
PMPS	聚(甲基苯基)硅烷
PVS	聚乙烯基硅烷
RBSN	反应结合氮化硅
SiAlONs	Si-Al-O-N 基陶瓷
TEM	透射电子显微镜
TGA	热重分析
THF	四氢呋喃
TMS	四甲基硅烷
WDX	波长色散 X 射线分析
XPS	X 射线光电子谱分析

11.1 引言

近年来,伴随着经典的粉末冶金工艺方法,化学气相沉积(CVD)、溶胶-凝胶技术及聚合物热解等方法被用于高纯陶瓷初始材料的生产。这些方法的采用又为这些材料提供了新的应用。这三种方法的共同点是均采用低分子量无机或有机元素前驱体制备陶瓷。这些前驱体是指在元素 E 和碳间含有直接极性 $E^{\delta+}-C^{\delta-}$ 键的分子形式。E 可以是金属也可以是非金属,因此使得这些方法在陶瓷生产和加工中有很大的潜力。在本章中将讨论从无机聚合物制备陶瓷材料的聚合物热解。

溶胶-凝胶工艺特别适应于制备氧化物玻璃和陶瓷,而与此相反,无机聚合物的固态热解最适合于合成非氧化物非金属材料。在近 25 年来,已开发了多种无机聚合物。下列硅基聚合物是大家熟知的:

- (a) 聚硅氧烷: $[-R_2Si-O-]_n$
- (b) 聚硅烷: $[-R_2Si-]_n$
- (c) 聚碳硅烷: $[-R_2Si-CH_2-]_n$
- (d) 聚硅氮烷: $[-R_2Si-NH-]_n$

一些带有混合聚合物单元的共聚物也是熟知的,聚合物的化学行为既取决于聚合物的类型,又取决于硅原子上的 R 基团的性质,它可以是氢或烷基也可以是芳基基团。(a)~(d) 几类聚合物的生产始于丰富的氯硅烷。含有机取代基的氯硅烷是通过 Rochow 合成(Rochow, 1952)方法大规模生产(700 000t/年)的,它们被用作硅树脂的原料。聚合物,如聚硅氧烷的热分解生成 Si/C/O 系陶瓷材料,即所谓的氧碳化硅;聚硅烷和聚碳硅烷生成含碳化硅材料 SiC_{1+x} ,通常其碳含量较纯 SiC 高;而聚硅氮烷生成 Si/C/N 基材料,它们可以表示为碳氮化硅。

在 1000℃ 左右热解高分子量材料所获得的陶瓷材料具有与传统工艺生产的材料很不同的组成、纯度和结晶性。理论上,聚合物结构的多样性可以允许在分子水平上控制组成制备新的材料(如 B-C-N 或 Si-C-N 体系中的亚稳相)。由聚合物热解制备的陶瓷材料的性能不仅取决于固相陶瓷材料中的化学组成和键性,也取决于其前驱体聚合物的结构和键性。

本章将重点讨论无机聚合物的合成以及利用这些材料制备非金属、无机硅-碳-和硅-氮-基材料的工艺过程。将对聚合物进行化学和结构研究,讨论其热解行为,进行陶瓷产品的表征,并对这些亚稳材料的显微结构进行分析(能谱和电子显微镜分析)。也将讨论这类陶瓷的结晶化和烧结行为,特别是在聚合物向无机固相转化过程中以及在高温(1200℃ 以上)下的相变行为。

• p. 5 •

研究工作已经证明可以用这种方法制备至少在一维方向上尺寸很小的薄膜及纤维(Schulenburg, 1991),现在这种热解的方法还可以制备块体材料(而不是粉末)。与传统方

1) 为原著页码,仅供参考。——译者注