



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

先驱体转化 陶瓷基复合材料

陈朝辉 等著



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

先驱体转化陶瓷基 复合材料

陈朝辉 等 著

国防科学技术大学学术著作出版资助专项经费资助

科学出版社

北京

内 容 简 介

先驱体转化制备陶瓷基复合材料技术,是近30年快速发展起来的制备先进陶瓷材料的新技术,它涉及有机高分子和先进复合材料两大领域,跨越了传统的思维模式,开辟了陶瓷工艺的新领域。本书在系统地收集和整理世界各国先驱体陶瓷研究进展的基础上,深入地总结了作者二十多年来在先驱体转化制备陶瓷基复合材料领域的研究成果,系统地介绍了陶瓷先驱体的设计与合成、先驱体法陶瓷基复合材料的工艺与原理、复合材料的本征结构和性能、C_f/SiC复合材料的应用等。

本书可供高温陶瓷材料领域的大专院校师生、科研与生产人员及先进陶瓷基复合材料构件应用单位人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

先驱体转化陶瓷基复合材料/陈朝辉等著. —北京:科学出版社,2011

(材料科学技术著作丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-032751-2

I. ①先… II. ①陈… III. ①陶瓷复合材料 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第230575号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:鲁素

责任印制:赵博 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2012年1月第一次印刷 印张:16 1/4

字数:318 000

定价:60.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

陶瓷材料是人类最早利用自然界所提供原料制造而成的材料。恩格斯曾经说过，“人类由野蛮的低级阶段向文明阶段的发展是从学会制陶开始的”。在漫长的历史长河中，陶瓷是人类文明发展的一个重要里程碑。随着现代科学技术的发展和需求，传统陶瓷已发展为新型陶瓷（也称高性能陶瓷、高技术陶瓷或先进陶瓷）。陶瓷材料具有高强度、高硬度、耐磨损、耐高温和抗腐蚀等优异性能，能应用于高温和一些苛刻环境中，被认为是 21 世纪高温结构部件最有希望的候选材料和“最终材料的梦想”。目前，世界上主要发达国家几乎无一例外都把新型陶瓷列为发展本国高技术的重点研究领域之一。

然而，作为结构材料，单相陶瓷的韧性很低，可能瞬间即发生灾难性破坏，因此必须改善单相陶瓷的韧性。20 世纪 70 年代初，Aveston 首次提出了纤维增强陶瓷基复合材料（FRCMCs）的概念。纤维增韧是解决陶瓷脆性的主要途径之一，因此纤维增强陶瓷基复合材料的研究备受关注。要获得性能满足要求的陶瓷基复合材料，一是要有适合的耐高温纤维，二是要有可行的制备工艺。然而传统陶瓷工艺难以制得高性能陶瓷基复合材料，人们期待着陶瓷工艺新的突破。先驱体裂解转化陶瓷工艺正是根据陶瓷基复合材料发展的需要而产生和发展的。该工艺充分发挥了有机高分子先驱体成型性优异的特点，进而热处理获得传统陶瓷工艺难以获得的先进陶瓷材料，跨越了传统的思维模式，开辟了陶瓷工艺的新领域。

国防科学技术大学于 20 世纪 80 年代初在国内率先开展了先驱体转化技术制备 SiC 陶瓷纤维的研究，随后又开展了先驱体法陶瓷基复合材料和纳米陶瓷微粉的研究。在国家自然科学基金项目、国防预研项目和 863 计划项目的长期支持下，先驱体转化陶瓷基复合材料已从实验室的基础研究和工艺探索阶段进入航天航空高温热结构部件的工程应用阶段，获得多个国家和省部级的科技奖项。先驱体陶瓷纤维和陶瓷基复合材料已成为国防科学技术大学材料研究的特色和优势。

本书在系统地收集和整理世界各国先驱体陶瓷研究进展的基础上，深入地总结了作者二十多年来在先驱体转化制备陶瓷基复合材料领域的研究成果，系统地介绍了先驱体转化陶瓷基复合材料的原理和工艺、复合材料的本征结构和性能、碳纤维增强碳化硅（C_f/SiC）复合材料的应用等。衷心希望本书的出版能使更多的读者增加对这一重要领域的熟悉和了解，推动先驱体法陶瓷基复合材料更广泛的应用及更快的发展。

本书共 8 章。第 1 章先驱体陶瓷技术由陈朝辉执笔，主要介绍先驱体陶瓷的

定义、发展历史、技术特点、应用和发展趋势。第2章陶瓷先驱体的分子设计与合成由胡海峰执笔，主要介绍陶瓷先驱体分子设计的原则和合成方法。第3章先驱体转化陶瓷基复合材料的工艺与原理由李伟和陈朝辉执笔，主要介绍先驱体转化陶瓷基复合材料的基本制备工艺和复合材料形成的机理。第4章先驱体转化陶瓷基复合材料的本征结构由李伟执笔，主要介绍先驱体法陶瓷基复合材料的基本结构单元及结构特征，包括纤维增强体结构、基体结构、复合材料界面与孔隙。第5章先驱体转化 C_f/SiC 陶瓷基复合材料本征性能由王松执笔，主要介绍先驱体转化 C_f/SiC 复合材料在常温和高温下的力学性能及热物理性能。第6章先驱体转化 C_f/SiC 陶瓷基复合材料服役性能由王松执笔，主要介绍 C_f/SiC 复合材料的氧化性能、烧蚀性能和在空间环境中高温高真空、超低温及冷热交变的服役性能。第7章先驱体陶瓷基复合材料构件的制备技术由马青松、胡海峰执笔，主要介绍先驱体陶瓷基复合材料构件的成型工艺、构件的加工技术、连接技术和无损检测技术。第8章连续纤维增强陶瓷基复合材料应用研究进展由陈朝辉和马青松执笔，主要介绍陶瓷基复合材料在航天航空和石油化工等领域中的应用。全书由陈朝辉教授统编。

国防科学技术大学冯春祥教授、张长瑞教授、肖加余教授、宋永才教授、李效东教授、王军教授、周新贵教授等在陶瓷先驱体的合成和先驱体转化制备陶瓷基复合材料领域的研究成果为本书编写提供了宝贵的数据。本书的内容还涵盖了谢征芳、曹英斌、王建方、郑文伟、所俊、陈曼华、简科、王其坤、李义和、郑晓惠、马彦等博士和徐天恒、张守明、索相波、李钊、刘静宇、曹淑伟、牛加新等硕士学位论文的部分研究内容。同时，上海空间推进技术研究所刘彦杰研究员、林庆国研究员、潘宏辉研究员等为先驱体转化 C_f/SiC 陶瓷基复合材料应用构件服役性能的试验提供了条件保障和珍贵的照片。在此一并表示感谢。

本书是国内第一部关于先驱体转化陶瓷基复合材料方面的学术专著，内容跨越了有机高分子和先进的陶瓷基复合材料，对深入认识有机转化无机材料有较好的指导作用，可供相关领域的高校师生、科研与生产人员及先进陶瓷基复合材料构件应用单位人员参考。

鉴于作者本人的学识和水平有限，书中难免存在疏漏和不足之处，敬请读者谅解和不吝赐正，是为至幸。

作者

2011年10月25日

目 录

前言

第 1 章 先驱体陶瓷技术	1
1.1 先驱体陶瓷的定义	2
1.2 先驱体陶瓷的发展历史	2
1.3 先驱体法制备陶瓷材料技术的特点	4
1.4 先驱体陶瓷技术的应用	5
1.5 先驱体陶瓷技术的发展趋势.....	10
参考文献	18
第 2 章 陶瓷先驱体的分子设计与合成	21
2.1 陶瓷先驱体分子的设计.....	22
2.2 硅-碳主链结构陶瓷先驱体的合成	27
2.3 硅-氮主链结构陶瓷先驱体的合成	47
2.4 硼-氮主链结构陶瓷先驱体的合成	59
2.5 硅-氧主链结构陶瓷先驱体的合成	62
参考文献	65
第 3 章 先驱体转化陶瓷基复合材料的工艺与原理	71
3.1 纤维预制件成型工艺.....	72
3.2 先驱体溶液浸渍及交联固化工艺与原理.....	77
3.3 先驱体高温陶瓷化过程及机理.....	87
3.4 先驱体陶瓷化过程的体积效应与控制.....	92
3.5 先驱体转化陶瓷基复合材料致密化过程.....	96
参考文献.....	102
第 4 章 先驱体转化陶瓷基复合材料的本征结构	104
4.1 增强纤维的结构特征	104
4.2 先驱体转化陶瓷基体的结构特征	108
4.3 先驱体转化陶瓷基复合材料界面结构特征	122
4.4 先驱体转化陶瓷基复合材料的孔隙结构特征	136
参考文献.....	145
第 5 章 先驱体转化 C_f/SiC 陶瓷基复合材料本征性能	147
5.1 陶瓷基复合材料细观力学分析	147
5.2 C _f /SiC 陶瓷基复合材料力学性能	148

5.3	C_f/SiC 陶瓷基复合材料热物理性能	158
	参考文献	162
第 6 章	先驱体转化 C_f/SiC 陶瓷基复合材料服役性能	163
6.1	C_f/SiC 复合材料氧化特性研究	163
6.2	C_f/SiC 复合材料发动机燃气烧蚀特性	176
6.3	C_f/SiC 复合材料空间环境服役性能	183
	参考文献	187
第 7 章	先驱体陶瓷基复合材料构件的制备技术	188
7.1	先驱体陶瓷基复合材料构件的成型工艺	188
7.2	陶瓷基复合材料构件的加工技术	195
7.3	陶瓷基复合材料的连接技术	198
7.4	陶瓷基复合材料构件的无损检测技术	215
	参考文献	221
第 8 章	连续纤维增强陶瓷基复合材料应用研究进展	223
8.1	在飞行器热防护系统上的应用	224
8.2	在火箭发动机上的应用	227
8.3	在航空发动机上的应用	239
8.4	在超燃冲压发动机上的应用	241
8.5	在石油化工上的应用	247
8.6	在光学和光机械结构部件中的应用	248
8.7	在制动刹车系统中的应用	249
	参考文献	250

第 1 章 先驱体陶瓷技术

随着科学技术的不断进步，人类对大自然的探索和挑战越来越向高、精、尖的方向发展。现代战争、空间技术、能源工业等高科技领域对材料的耐磨性、耐腐蚀性和高温性能等提出了越来越高的要求。目前高分子材料的最高使用温度不超过 450°C ，过去几十年中用于航空航天发动机的高温合金单晶叶片材料最高也不超过 1300°C ，由于其密度大 ($7.0\sim 9.0\text{g}/\text{cm}^3$) 及庞大的冷却系统大大增加了发动机的质量，导致发动机的最大推重比难以超过 $10:1$ 。而当发动机推重比达到 $20:1$ 时，其涡轮前燃气进口温度将高达 2200°C ，传统的高分子材料和金属材料已经很难满足这些应用需求。在世界能源危机、环境污染等问题日益突出的今天，传统的发动机由于热效率低，造成了能源的极大浪费；同时又由于使用温度低 ($900\sim 1000^{\circ}\text{C}$) 导致燃料不完全燃烧，而造成全球新的空气污染，也迫切要求有耐高温、高强度、低密度等优良特性的高温结构材料出现。

陶瓷材料作为一种结构材料，因其具有高强度、高硬度、耐磨损、耐高温和抗腐蚀等优异性能，能应用于高温和某些苛刻环境中，被认为是 21 世纪高温结构部件最有希望的候选材料和“最终材料的梦想”。其作为热结构材料主要应用在航空航天发动机涡轮的热端部件、大功率内燃机的增压涡轮、固体火箭发动机燃烧室和喷管以及完全代替金属的车辆发动机。目前，碳化物、硼化物和氮化物等陶瓷材料因其优良的高温性能，成为高温结构材料领域中的重要部分，在航空、航天、国防、石化、冶金、能源、机械和汽车等众多领域内有着巨大的应用前景，因此，对它们的研究与开发十分活跃。

然而，作为结构材料，单相陶瓷的韧性很低，可能瞬间即发生灾难性破坏，因此必须改善单相陶瓷的韧性。从材料的断裂机理分析，提高陶瓷韧性的主要途径是：在陶瓷材料中设置其他耗能机制或形成能阻碍裂纹扩展的机制。引入增强相是改善陶瓷韧性的有效途径，为此，材料研究者提出了陶瓷基复合材料 (ceramic matrix composites, CMCs) 的概念。CMCs 是在陶瓷基体中通过引入第二相来提高强度和韧性的多相材料，又称多相复合陶瓷 (multiphase composite ceramic) 或复相陶瓷。

结构陶瓷材料实用化的主要问题是陶瓷的脆性，纤维 (晶须) 增韧是解决陶瓷脆性的主要途径之一，因此 CMCs 的研究备受瞩目。要获得性能满足要求的 CMCs，一是要有适合 CMCs 的耐高温纤维 (晶须)，二是要有可行的制备工艺。

先驱体陶瓷技术正是根据 CMCs 发展的需要而产生和发展的。

1.1 先驱体陶瓷的定义

所谓先驱体（又称先驱体）转化陶瓷（ceramic products via preceramic polymer pyrolysis）是先通过化学合成方法制得可经热处理转化为陶瓷材料的聚合物，充分利用聚合物具有良好可加工性的特点，对聚合物加工成型，进而热处理获得传统陶瓷工艺难以获得的先进陶瓷材料。该聚合物则为陶瓷先驱体（preceramic polymer or precursors）。有关先驱体转化陶瓷材料可用图 1.1 表示。

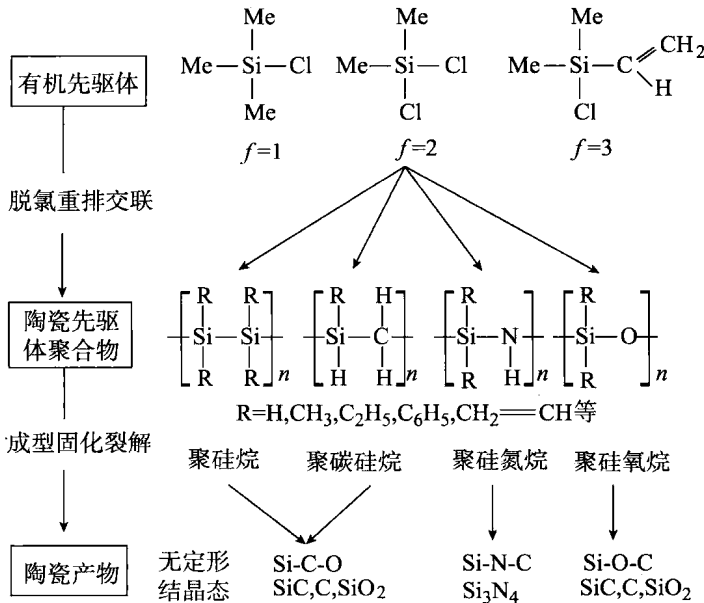


图 1.1 先驱体转化陶瓷材料示意图

1.2 先驱体陶瓷的发展历史

早在 1964 年，Aylett 和 Chantrell 就提出了无机聚合物可作为陶瓷的先驱体。然而直到 20 世纪 70 年代初，由于宇航工业对轻质高强、耐高温、抗氧化、耐磨蚀等新材料的迫切需求，无机和有机金属聚合物裂解制备非氧化物陶瓷的研究才开始活跃起来。先驱体陶瓷早期的开拓性研究主要由法国的 Verbeek^[1] 和日本的 Yajima 等^[2] 完成。Verbeek 首先采用三氯甲基硅烷与甲胺反应生成 CH₃Si(NHCH₃)₃，然后经缩合反应获得一种脆性的固态含硅碳氮树脂。该树

脂可溶于有机溶剂,也可在 220℃下熔纺成丝。原丝经不熔化处理在 N₂ 气氛中加热到 1500℃,可获得无定形结构的陶瓷纤维,产率在 45%左右。为此,1973年、1974年,Verbeek 申请了采用先驱体制备陶瓷纤维的专利。日本 Yajima 则采用二甲基二氯硅烷经金属钠脱氯后,形成聚二甲基硅烷[(CH₃)₂Si]_n,聚二甲基硅烷在 450℃左右长时间热解和重排,其原有 Si—Si 键转化为 Si—CH₂ 键,从而获得一种玻璃状树脂(数均相对分子质量 M_n 为 1250~1750),称为聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)。该树脂可熔化,可溶于有机溶剂中,在 250~350℃下可熔纺成原丝,原丝经不熔化处理在惰性气氛中加热到 1200℃可获得直径为 10~20μm 的 Si-C-O 陶瓷纤维,经元素分析表明,纤维组成结构为 1SiC:0.78C:0.22SiO₂。Yajima 的研究成果迅速在日本碳公司实现产业化,纤维的商品名为 Nicalon。该纤维具有优异的性能,拉伸强度为 2.5~3.2GPa,拉伸模量为 180~200GPa,耐温达 1200℃,抗酸碱腐蚀和抗高温氧化。

先驱体陶瓷技术在陶瓷纤维制备中的成功极大地推动了该技术的发展,以先驱体制备陶瓷材料为对象的研究迅速地从法国、日本发展到德国、美国、英国、瑞典等西方先进国家,研究的范围也从制备陶瓷纤维发展到制备陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、超细陶瓷微粉、陶瓷成型黏结剂及泡沫陶瓷等。合成的陶瓷先驱体也由聚碳硅烷、聚氮硅烷扩展到聚硼氮烷、聚硼硅氮烷、聚钛碳硅烷、聚铝硅氮烷和含不饱和双键的硅碳氮聚合物等。有关先驱体制备陶瓷的文献覆盖于无机化学、金属有机化学、高分子化学、材料、陶瓷科学与工程等领域的期刊杂志中。陶瓷先驱体成为高分子化学中的一个重要分支,先驱体陶瓷技术成了高温热结构材料研究的热点。

1992年美国 Seyferth^[3]对陶瓷先驱体的过去、现在和将来进行系统深入的评述,总结了陶瓷先驱体化学研究的七个方向,归纳设计了合适先驱体的基本原则。1992年起,以道康宁公司为牵头单位在美国能源部支持下实施了为期 10年的 Continuous Fiber Ceramic Composites (CFCC) 研究计划,开展用聚合物浸渍/裂解(PIP)工艺制备可工业化应用的 CMCs 的技术研究。研究表明,陶瓷先驱体聚合物浸渍/裂解工艺是制备大型复杂 CMCs 构件的最有效方法。美国 Starfire 公司的 Interrante 等^[4]自主开发了烯丙基氢化聚碳硅烷(AHPCS)新型陶瓷先驱体,在美国 Army Phase II 计划的资助下发展了树脂传递模塑加裂解(RTMP)新工艺,并为美国国家航空航天局(NASA)提供新型陶瓷先驱体和技术,先驱体陶瓷技术迅速发展成熟。其中,美国的道康宁和德国的 Wacker Chemic AG 两大公司是当前生产陶瓷先驱体并使其得到工程应用的主要公司。

针对先驱体陶瓷技术中存在的裂解过程体积收缩等问题,法国的 Greil^[5]最早提出在先驱体中引入活性填料的思想,对活性填料控制的先驱体裂解过程进行了详细的研究,并且建立了裂解过程体积收缩的物理模型,导出了体积收缩的数

学方程式。当先驱体中引入活性填料 AF 时, AF 在裂解过程中将发生一系列复杂的化学反应。如果裂解在反应性气氛(如 N_2 、 NH_3 、 BH_3)中进行时,活性填料还将与 N_2 、 NH_3 、 BH_3 等发生反应,导致质量增加和体积膨胀,从而达到控制先驱体裂解过程收缩和降低气孔的目的。

从 20 世纪末到 21 世纪初先驱体陶瓷迅速在航天领域得到应用,德国的 EADS-Astrium 公司采用先驱体 PIP 工艺制备了 1:5 的 C_f/SiC 喷管扩张段应用于 Ariane 5 号火箭的推进系统,其使用的温度高达 2300K。美国的 Fiber Materials 公司采用 PIP 工艺制备出固体导弹姿轨控火箭发动机用 C_f/SiC 复合材料推力室,材料密度 $2.0g/cm^3$,点火试车时固体推进剂火焰温度达到 $2038^\circ C$,最大工作压力达到 17MPa。德国戴姆勒·克莱斯勒宇航(DASA)公司利用缠绕成型和 PIP 技术制备 C_f/SiC 复合材料防热构件,复合材料密度 $1.8g/cm^3$,拉伸、压缩和弯曲强度分别达到 270MPa、370MPa 和 530MPa, $1500^\circ C$ 时强度皆高于室温下的强度,已用作可重复使用飞行器的防热构件。日本国家航天实验室利用 Ube 公司的含钛聚碳硅烷和 Si-Ti-C-O 纤维为原料,采用 PIP 技术制备了箱形防热面板,取代日本 HOPE-X 验证机部分原用的刚性陶瓷瓦,在模拟再入大气层环境中进行了考核。考核中复合材料表面温度达到 $1310\sim 1590^\circ C$,表面催化效应并不明显。考核后,样品表面没有明显的退化现象,质量损失很少。

在国内,国防科学技术大学是最先开展先驱体陶瓷技术研究的单位。20 世纪 80 年代初,国防科学技术大学就开始了先驱体法制备 SiC 纤维的研究,自主开发了常压合成聚碳硅烷的技术和连续 SiC 纤维的制备技术。80 年代后期,作者采用聚碳硅烷开展了有机硅聚合物为先驱体 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料的研究^[6,7],在国防预先研究项目和 863 计划项目的长期支持下,经过近二十多年的探索和攻关,已在陶瓷先驱体的分子设计与合成、PIP 工艺陶瓷基复合材料与构件的制备技术和应用等领域取得一系列的突破,并在 21 世纪初将 PIP 工艺陶瓷基复合材料推向航天、航空等领域的工程应用。

1.3 先驱体法制备陶瓷材料技术的特点

先驱体转化陶瓷工艺具有传统陶瓷工艺无法比拟的众多优点,因此它的出现立即引起材料研究工作者的青睐并迅速发展。先驱体陶瓷技术涉及采用化学方法合成先驱体低聚物或聚合物,然后成型、热解得到陶瓷,因而该技术可集有机高分子和陶瓷两大材料的优点,从而对传统陶瓷工艺作出革命性的创新。

(1) 分子的可设计性。可通过分子设计对先驱体组成、结构进行设计和优化,进而实现对陶瓷纤维及其复合材料组成与结构的设计。

(2) 良好的工艺性。陶瓷先驱体属于有机高分子,具有高分子工艺性较好的

优点,可纺成丝,可模塑成型,也可移植树脂基复合材料成熟的制备工艺和设备用于陶瓷基复合材料的制备,从而使传统的陶瓷工艺实现革命性的变革。

(3) 可低温陶瓷化。陶瓷材料的烧结一般均需高温和引入烧结助剂,而陶瓷先驱体可在不加烧结助剂下低温(800~1200℃)实现陶瓷化。低温烧结有利于降低能耗和成本,无须引入烧结助剂就可提高陶瓷材料的高温抗蠕变性能。

(4) 陶瓷材料的可加工性。传统陶瓷工艺的烧结过程收缩率大,难以制得尺寸精度要求高、形状复杂的应用构件,且陶瓷材料一经烧结,硬度较高,很难实施精加工。陶瓷先驱体可作为各类增强剂的黏结剂,经成型热解后,可获得强度较好、密度较低的中间产品,可实施精加工,然后通过多次浸渍和热解先驱体达到陶瓷构件的致密化。因而,先驱体陶瓷工艺为形状复杂、尺寸精度要求高的陶瓷应用构件制备技术提供了一条新的途径。

先驱体陶瓷工艺具有众多优点,但并非十全十美,该工艺仍有一些不足,主要表现在先驱体裂解过程中有小分子逸出,且先驱体(密度一般为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 左右)转化为陶瓷(密度一般为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 左右)有明显密度变化,从而产生较大体积收缩。小分子逸出和体积收缩致使一次烧成的陶瓷材料密度较低,强度不高,需经反复浸渍和裂解先驱体以提高材料密度与强度。

1.4 先驱体陶瓷技术的应用

传统的陶瓷制备方法,即从微粉制备、成型(干压、等静压、浇注、压延、挤塑、注射等)、烧结(热压烧结、反应烧结、常压烧结、液相烧结、热等静压烧结、化学沉积等)到加工等过程,经过多年研究,在各个环节上都有突破,新技术层出不穷,但同时也暴露出传统方法难以超越的局限性。

第一,制备温度高。由于陶瓷材料的熔点都非常高(大部分在 2000°C 以上),烧结必须在很高的温度下进行。添加烧结助剂可以降低烧结温度,但烧结助剂会影响陶瓷的高温性能。

第二,成型上存在困难。目前,陶瓷的成型技术尚不能满足高精度、复杂形状部件的制造要求,这已成为陶瓷材料进一步发展,走向大规模应用的瓶颈。尤其是在制备连续纤维增强陶瓷基复合材料方面,传统陶瓷制备工艺仅适用于层压复合材料,对纤维三维编织物增强复合材料和复杂形状构件的制备无能为力。

第三,加工性差。由于陶瓷粉末成型所得坯体强度低,难以进行精细加工,且烧结过程会产生体积收缩,所以一般都是在烧结后进行加工。而烧结后陶瓷材料的强度很高,又很硬,造成加工困难,加工成本非常高。

第四,传统工艺制备多相材料时,往往采用多相粉末机械混合方法得到原料,它在化学成分和微观结构上存在较大程度的不均匀性,从而造成材料在性能

上的缺陷。随着超细粉技术的发展以及湿化学方法的出现,这种不均匀性有了很大程度的改善,但还未能达到分子级水平上的均匀分布。

20世纪70年代中期发展起来的先驱体陶瓷技术,开创了从有机物制备无机陶瓷的新领域,实现了陶瓷制备科学革命性的创新。陶瓷先驱体属于有机高分子,具有高分子工艺性好的优点,可纺成丝,可模塑成型,也可移植树脂基复合材料的制备工艺用于陶瓷基复合材料的制备,大大扩展了陶瓷材料制备的范围,先驱体陶瓷技术可用于制备陶瓷微粉、陶瓷纤维、陶瓷薄膜、陶瓷基复合材料和多孔陶瓷等。

1.4.1 陶瓷微粉

用先驱体制备陶瓷微粉主要有两种途径:

一是将先驱体在低温下交联为脆性固体,它容易被磨细成微粉,然后在高温下裂解可得陶瓷微粉。由于机械研磨方法本身的局限性,该法一般只能得到微米级陶瓷粉末。

二是以低相对分子质量陶瓷先驱体为原料,它们可在低温下($<400^{\circ}\text{C}$)气化,经气相裂解可制得纳米级陶瓷粉末。谢凯等^[8]分别以低相对分子质量的液态聚碳硅烷和液态聚硅氮烷为原料,在 300°C 将其气化,分别在 N_2 和 NH_3 中裂解,得到纳米级球形 SiC 和 Si-C-N 粉。在制备微粉过程中,反应温度、反应气体流量及比例、载气流量、真空度等是影响粉体组成、粒径大小及分布的主要工艺参数。这种方法制备温度低,对设备无腐蚀,简便可行,适合大规模生产,而且为许多过去被认为无用的低相对分子质量陶瓷先驱体找到了用武之地,是一种很有前途的制备超细陶瓷粉末的工艺。

1.4.2 陶瓷纤维

先驱体转化法最早在制备 SiC 纤维上获得成功应用。经过多年研究, SiC 纤维已经商品化,品种逐渐系列化,性能也不断提高。除此之外,也研制出 Si-C-N 、 Si_3N_4 、 BN 、 Si-B-C-N 、 Si-B-N-O 、 Si-B-N 、 Si-Al-O-N 等纤维,有的也已达到实用水平。表1.1列出了部分纤维的性能^[9,10]。尽管纤维种类繁多,但先驱体转化法制备陶瓷纤维基本上分为四步工序,即先驱体合成、纺丝、不熔化处理、高温烧成。

用于制备纤维的陶瓷先驱体除了要满足一般要求外,还需具备可纺性。目前用于制备 SiC 纤维的聚碳硅烷(PCS)的合成路线为:由二甲基二氯硅烷脱氯聚合为聚二甲基硅烷,再经过高压釜高温热解、重排、缩聚转化为PCS。对PCS进行化学改性引入Ti、Zr、Al、B等元素^[11],可得到耐高温含Ti、Zr、Al、B的 SiC 纤维,同时这些元素的引入还能调节 SiC 纤维的电阻率。对PCS进行物理改性,如在PCS中掺混过渡金属纳米粉,能制得吸波型 SiC 纤维,可用作隐

身材料。采用其他先驱体如聚硅氮烷、聚硼氮烷、聚硼硅氮烷可得到 Si-C-N、 Si_3N_4 、BN、Si-B-C-N 等纤维。

表 1.1 部分先驱体转化法制备的纤维的性能

纤维	直径 / μm	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	密度 /(g/cm^3)	能耐的温度 / $^{\circ}\text{C}$
Nicalon	14	3000	220	2.55	1000~1200
Hi-Nicalon	14	2800	270	2.74	1600
Hi-Nicalon-S	12	2600	420	3.10	≥ 1800
Tyranno	11	3400	206	2.55	1300
Si-Zr-C-O	11	3500	233	2.55	1400
Si-Al-C-O	11	2500	300	3.10	≥ 1900
Sylramic	10	2800~3400	386	> 3.10	≥ 1800
Siboramic	12~14	4000	290	1.85	> 1900
Si-N	10~15	3100	260	—	1200~1300
Si-B-N-O	8~12	2500	180	—	1600
BN	10	980	78	2.05	> 1400

纺丝工艺是先驱体转化法制备陶瓷纤维的一项关键技术，适度的相对分子量及其分布是良好可纺性的前提条件。纺丝过程中应尽量避免对原纤维造成损伤。另外，改变喷丝板形状可纺出具有异形截面的纤维，这种纤维具有一定的电磁波吸收特性。

为保证原纤维在高温烧成时不会因熔化而变形，须先进行不熔化处理。空气氧化是最简单易行的方法，但同时也在纤维中引入较多氧。氧在高温下会分解而影响纤维的高温性能。为降低氧含量，可采用电子束辐照方法进行不熔化处理。另外，通过化学气相固化、干法纺丝等方法也可降低氧含量，提高纤维耐温性能。

在高温烧成阶段，有机原纤维逐渐演变成无机陶瓷纤维，其中升温速率、气氛种类及纯度是影响纤维组成与性能的重要因素。

相比其他制备陶瓷纤维的方法，先驱体转化法适合工业化生产，成本低，所得纤维直径小，易于编织，可通过改变工艺条件获得不同品种的纤维。再加上以 SiC 纤维为代表的陶瓷纤维在高温结构和军事领域的广阔应用前景，先驱体转化法制备陶瓷纤维成为当今连续陶瓷纤维的研究热点。目前，先驱体转化法制备陶瓷纤维总体上向着高性能化（主要是指力学和耐温性能）、多功能化、低成本化方向发展，其中占绝对主流的还是高性能陶瓷纤维的研制。在这个领域，日本一直处于领先地位。日本碳公司在月产 4~5t Nicalon（空气不熔化处理）纤维的

基础上,采用电子束辐照方法制得低氧含量、耐高温性能明显提高的 Hi-Nicalon 纤维,现已达到月产 1t 的生产规模。另外,接近化学计量比的 Hi-Nicalon-S 耐高温纤维正在进行工业化开发。日本宇部兴产公司从先驱体合成出发在 SiC 纤维中引入 Ti、Zr、Al,从而提高纤维的耐高温性能,同时还可调节 SiC 纤维的电阻率,其中含 Ti 的 Tyranno 纤维也已达到月产吨级规模。

美国道康宁公司在 SiC 纤维的制备过程中引入硼作为烧结助剂,在 1800℃ 下烧结得到多晶 SiC 纤维,其强度和模量都较高,耐高温性能优异,现已制得连续长纤维(商标为 Sylramic)。德国 Bayer 公司合成出新型 SiBCN 陶瓷先驱体,开发出在 2000℃ 仍能维持无定形态的 SiBCN 连续长纤维(商标为 Siboramic),其常温力学性能和耐高温性能都非常好。

在国内,国防科学技术大学从 1980 年开始先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究,现已达到年产 500kg 的中试水平,性能指标也接近日本同类产品(Nicalon)水平。在实验室里制备出含 Ti、B、Al 的耐高温 SiC 纤维^[12,13],利用电子束辐照方法研制出低氧含量 SiC 纤维。通过与聚氯乙烯共聚^[14]、掺混过渡金属纳米粉^[15]、异形纺丝^[16]、涂层处理已获得具有不同电磁性能的功能性 SiC 纤维。

1.4.3 陶瓷薄膜

陶瓷薄膜耐高温、耐腐蚀、耐磨损,可广泛应用于材料表面领域。先驱体转化法制备陶瓷薄膜属于液相法范畴,相比气相法如物理气相沉积和化学气相沉积等,液相法无需复杂的设备,操作简单,成本较低,而且能实现大面积成膜。相比同属液相法的溶胶-凝胶法,先驱体转化法可通过分子设计制备出多种成分可控的陶瓷薄膜。因此,先驱体转化法是一种很有前途的制备陶瓷薄膜的方法。

先驱体转化法制备陶瓷薄膜的工艺过程比较简单,主要为:①合成先驱体,它必须为液态,或者可熔融,或者可溶于有机溶剂;②通过喷涂、旋转、浸蘸等方法在基板上制成先驱体薄膜;③在一定条件下(热裂解、离子束辐照)将先驱体薄膜转化成陶瓷薄膜,必要时重复上述过程以获得致密、厚度满足要求的薄膜。

目前,通过先驱体转化法已制备出 SiC^[17]、Si-N-O、SiO₂^[18]、Ti-Si-C-N 和 BN^[19]等薄膜,主要用于碳纤维复合材料界面的控制和抗氧化保护、半导体器件如互连器、发光二极管等用的具有光电效应的薄膜以及提高基板材料的硬度和抗磨损、抗腐蚀性能。其未来的发展方向,一方面应当利用先驱体可设计的特点,开发出不同成分和不同性能的陶瓷薄膜,拓宽应用范围;另一方面要优化薄膜制备工艺,提高薄膜的质量与性能。

1.4.4 多孔陶瓷

先驱体转化法制备陶瓷材料有两个显著特点：①先驱体在裂解过程中有大量气体逸出，在产物内部留下许多气孔；②先驱体在裂解过程中伴有失重和密度增大（有机聚合物的密度约为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，而裂解产物中 C 的密度为 $1.8\sim 2.1\text{g}/\text{cm}^3$ ， SiO_2 的密度为 $2.2\sim 2.6\text{g}/\text{cm}^3$ ， SiC 和 Si_3N_4 的密度为 $3.2\sim 3.3\text{g}/\text{cm}^3$ ，BN 的密度约为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ ）两个变化，从而导致生坯较大的体积收缩或在陶瓷烧成体中留下大量的孔隙。

利用上述两个特点，可通过先驱体裂解制备多孔陶瓷。多孔陶瓷具有低密度、低热导率以及高比面积、比强度和比刚度，同时还具有优秀的抗化学腐蚀和抗热震性能，可以在冶金、高温绝缘、汽车、石化、化工、燃烧技术、生物医学等领域广泛应用。

先驱体裂解法是近些年发展起来的一种制备多孔陶瓷新方法，分为两种途径：一是用液态先驱体浸渍预先制备的多孔骨架，交联固化后除去多孔骨架，再经裂解可得多孔陶瓷；二是在先驱体中加入发泡剂，利用发泡剂发泡形成泡沫先驱体，然后交联裂解得到多孔陶瓷。相比传统的制备方法，该法工艺简单，能容易控制所得陶瓷的形状与形态以及成分与结构。此外，利用该工艺还可通过在先驱体中添加填料以调节多孔陶瓷的性能，如电磁性能等。目前已有利用不同先驱体裂解制备出 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ^[20]、 SiC 、 Si_3N_4 和 Si-O-C 多孔陶瓷的研究报道。其中，Colombo 等^[21]详细研究了 PSO 转化制备 Si-O-C 多孔陶瓷的工艺、结构与性能。

1.4.5 陶瓷基复合材料

先驱体转化法在陶瓷纤维的制备中获得成功后，法国、美国、德国、日本、英国等国积极开展先驱体制备高温热结构材料的研究。例如，美国 Delaware 大学复合材料研究中心、道康宁公司等政府在军方的支持下开展先驱体法陶瓷基复合材料的研究；法国 SEP 公司也把先驱体转化法制备陶瓷基复合材料的研究列为重点发展方向；日本碳公司则利用拥有聚碳硅烷的优势，开展先驱体 Nicalon 增韧 SiC 的研究。迄今为止，研究的最多的是 C_f/SiC 和 SiC_f/SiC 等体系的陶瓷基复合材料。

先驱体转化制备连续纤维增强陶瓷基复合材料 (CFRCMCs) 的基本过程是利用液态陶瓷先驱体浸渍纤维预制件，交联固化成型后经高温裂解转化为陶瓷基体，然后重复浸渍—固化—裂解过程数个周期以最终制得相对致密的 CFRCMCs。所以，该工艺又被称为先驱体浸渍/裂解法 (precursor infiltration and pyrolysis, PIP)。PIP 工艺制备陶瓷基复合材料的工艺如图 1.2 所示。

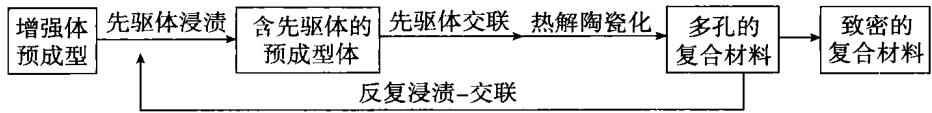


图 1.2 PIP 工艺陶瓷基复合材料的制备工艺流程

同传统制备方法相比, PIP 法具有以下优点^[22]: ①制备温度低(裂解温度一般低于 1200℃), 纤维所受热损伤程度小; ②裂解时无须加压, 制备过程中可以不用基体粉末, 因而纤维所受机械损伤也较小; ③制备过程中无须引入烧结助剂, 材料高温性能好; ④对先驱体进行分子设计可制备出所需组成与结构的陶瓷基体; ⑤由于先驱体特性与聚合物树脂相似, 可以充分利用聚合物基复合材料的成型技术来制备各种复杂形状的大型构件, 实现近净成型(near net shape)^[23]。除此之外, PIP 法对设备要求不高, 操作过程简单。若在先驱体中添加惰性或活性增强相, 还可以缩短制备周期, 但其缺点为: ①由于高温裂解过程中小分子逸出, 材料的孔隙率高(10%~20%), 很难制备出完全致密的材料; ②材料致密化需要若干个浸渍/裂解周期; ③先驱体与纤维在裂解过程中可能发生某种形式的化学反应或者是先驱体中的元素在高温裂解过程中向纤维内部扩散, 一方面使纤维严重受损, 另一方面形成强结合的界面层, 导致材料强度不高^[24]。

先驱体陶瓷技术开创了从有机高分子制备无机陶瓷的新领域, 实现了陶瓷制备工艺革命性的创新, 其应用已经扩展到制备陶瓷微粉、陶瓷纤维、陶瓷薄膜、陶瓷基复合材料和多孔陶瓷等领域。目前, 先驱体陶瓷技术研究最深入、应用最成功的是制备陶瓷纤维和陶瓷基复合材料方面。关于先驱体转化制备陶瓷纤维技术将有专门的著作出版, 本书主要介绍先驱体技术制备陶瓷基复合材料。

1.5 先驱体陶瓷技术的发展趋势

先驱体转化陶瓷工艺最初在陶瓷纤维的制备上获得成功。由于陶瓷先驱体独特的工艺性能, 使先驱体转化陶瓷工艺迅速地扩展到制备陶瓷基复合材料、陶瓷涂层和陶瓷超细粉等领域。在新一代飞行器高超声速长时间飞行、再入、跨大气层飞行和火箭推进系统等极端环境服役的飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机热端部件等对高性能材料强烈的需求背景下, 开发低密度、高强度、高模量、耐高温和抗冲击, 在长时间气动热力载荷加剧、抗氧化问题严峻等苛刻环境中使用, 或在超高温燃气及氧化气氛中能够长时间保持物理和化学稳定性, 服役时间 2000s 以上, 服役环境温度 2000~3500℃, 服役过程中材料是低、微烧蚀或不烧蚀的复合材料成为国内外材料领域研究的热点。先驱体陶瓷技术将根据航空航天领域和高性能武器系统的这一需求深入发展, 其发展的主要趋势如下。