

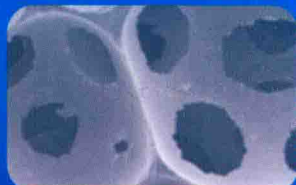


先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书

聚硅氧烷 衍生陶瓷材料技术

Polysiloxane Derived Ceramic Materials

马青松 著



科学出版社

与复合材料丛书

聚硅氧烷衍生陶瓷材料技术

Polysiloxane Derived Ceramic Materials

马青松 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

先驱体聚合物衍生陶瓷及陶瓷基复合材料的研究已有 40 余年的历史,先驱体转化技术已经成为陶瓷及陶瓷基复合材料的主流制备技术之一。在开发的众多先驱体聚合物中,聚硅氧烷因廉价易得、品种丰富、操作性好、安全性高而受到重视,其衍生陶瓷及陶瓷基复合材料也得到高度关注和广泛研究。

本书简要阐述先驱体衍生陶瓷材料技术的工艺原理、发展历史与趋势,概述聚硅氧烷衍生陶瓷技术的研究现状。在此基础上,总结作者十多年来在聚硅氧烷转化制备陶瓷及陶瓷基复合材料技术领域研究成果,主要介绍聚硅氧烷的交联与无机化、聚硅氧烷转化制备陶瓷基复合材料、聚硅氧烷转化制备多孔陶瓷及纳米多孔碳材料等研究内容。

本书可作为从事先进陶瓷及陶瓷基复合材料教学和科研工作的高校师生、从事相关产品开发和生产的技术人员、从事相关设计和应用的总体部门人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

聚硅氧烷衍生陶瓷材料技术 / 马青松著. —北京:
科学出版社, 2018.11

(先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书)

ISBN 978-7-03-059167-8

I. ①聚… II. ①马… III. ①聚硅氧烷—衍生物—陶瓷
复合材料—研究 IV. ①TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 242126 号

责任编辑:徐杨峰 / 责任校对:谭宏宇
责任印制:黄晓鸣 / 封面设计:殷 靓

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>

南京展望文化发展有限公司排版

江苏凤凰数码印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 11 月第 一 版 开本: B5(720)

2018 年 11 月第一次印刷 印张: 28 1/2

字数: 558 000

定价: 160.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



《先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书》

编辑委员会

主 编 王 军

副主编 程海峰 王 浩

编 委	陈朝辉	张长瑞	肖加余	宋永才
	王应德	周新贵	冯 坚	刘荣军
	简 科	李 斌	余金山	刘海韬
	邵长伟	马青松		

丛 书 序

在陶瓷基体中引入第二相复合形成陶瓷基复合材料,可以在保留单体陶瓷低密度、高强度、高模量、高硬度、耐高温、耐腐蚀等优点的基础上,明显改善单体陶瓷的本征脆性,提高其损伤容限,从而增强抗力、热冲击的能力,还可以赋予单体陶瓷新的功能特性,呈现出“1+1>2”的效应。以碳化硅(SiC)纤维为代表的陶瓷纤维在保留单体陶瓷固有特性的基础上,还具有大长径比的典型特征,从而呈现出比块体陶瓷更高的力学性能以及一些块体陶瓷不具备的特殊功能,是一种非常适用于对单体陶瓷进行补强增韧的第二相增强体。因此,陶瓷纤维和陶瓷基复合材料已经成为航空航天、武器装备、能源、化工、交通、机械、冶金等领域的共性战略性原材料。

制备技术的研究一直是陶瓷纤维与陶瓷基复合材料研究领域的重要内容。1976年,日本东北大学 Yajima 教授通过聚碳硅烷转化制备出 SiC 纤维,并于 1983 年实现产业化,从而开创了从有机聚合物制备无机陶瓷材料的新技术领域,实现了陶瓷材料制备技术的革命性变革。多年来,由于具有成分可调且纯度高、可塑性成型、易加工、制备温度低等优势,陶瓷先驱体转化技术已经成为陶瓷纤维、陶瓷涂层、多孔陶瓷、陶瓷基复合材料的主流制备技术之一,受到世界各国的高度重视和深入研究。

20 世纪 80 年代初,国防科技大学在国内率先开展陶瓷先驱体转化制备陶瓷纤维与陶瓷基复合材料的研究,并于 1998 年获批设立新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory,简称 CFC 重点实验室)。三十多年来,CFC 重点实验室在陶瓷先驱体设计与合成、连续 SiC 纤维、氮化物透波陶瓷纤维及复合材料、纤维增强 SiC 基复合材料、纳米多孔隔热复合材料、高温隐身复合材料等方向上

取得一系列重大突破和创新成果,建立了以先驱体转化技术为核心的陶瓷纤维和陶瓷基复合材料制备技术体系。这些成果原创性强,丰富和拓展了先驱体转化技术领域的内涵,为我国新一代航空航天飞行器、高性能武器系统的发展提供了强有力的支撑。

CFC 重点实验室与科学出版社合作出版《先驱体转化陶瓷纤维与复合材料丛书》,既是对实验室过去成绩的总结、凝练,也是对该技术领域未来发展的一次深入思考。相信通过这套丛书的出版,能够很好地普及和推广先驱体转化技术,吸引更多科技工作者以及应用部门的关注和支持,从而促进和推动该技术领域长远、深入、可持续地发展。

中国工程院院士
北京理工大学教授



2016 年 9 月 28 日

前 言

自 1976 年日本东北大学 Yajima 教授通过聚碳硅烷转化制备出 SiC 纤维,开创先驱体转化技术领域以来,经过四十余年的发展,先驱体转化技术已经成为陶瓷纤维、陶瓷涂层、多孔陶瓷、陶瓷基复合材料的主流制备技术之一。

先驱体聚合物是先驱体转化技术的源头。多年来,针对先驱体转化技术的要求,筛选和合成了多种先驱体聚合物。其中,聚硅氧烷因廉价易得、品种丰富、操作性好、安全性高而受到重视,其衍生陶瓷及陶瓷基复合材料具有高性价比的优势,得到了广泛深入的研究。

中国人民解放军国防科技大学(简称为国防科技大学)于 20 世纪 80 年代初在国内最早开展先驱体转化技术研究,于 1999 年在国内率先开展聚硅氧烷衍生陶瓷及陶瓷基复合材料技术研究。本书总结作者十多年来在聚硅氧烷衍生陶瓷及陶瓷基复合材料技术领域的研究成果,主要介绍聚硅氧烷交联与无机化、目标陶瓷组成与结构,以及聚硅氧烷转化制备陶瓷基复合材料、多孔陶瓷和纳米多孔碳材料等方面的内容。

本书共 5 章,参与撰写的主要人员包括国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室的马青松研究员、简科副研究员和曾宽宏科研助理以及中国人民解放军陆军工程大学爆炸冲击防灾减灾国家重点实验室的段力群讲师等。第 1 章“先驱体衍生陶瓷技术简介”由马青松和曾宽宏执笔,主要介绍先驱体衍生陶瓷技术的工艺原理和特点、发展历史和趋势,以及聚硅氧烷衍生陶瓷概况;第 2 章“聚硅氧烷的交联、无机化及其目标陶瓷”由马青松、简科和曾宽宏执笔,主要介绍两类聚硅氧烷的交联和裂解行为,以及目标陶瓷组成、结构的高温演变行为;第 3 章“聚硅氧烷转化制备陶瓷基复合材料”由简科和马青松执笔,主要介绍以聚硅氧烷为原料制备颗粒和纤维增强陶瓷基复合材料的工艺、结

构与力学性能;第4章“聚硅氧烷转化制备多孔陶瓷”由马青松、段力群和曾宽宏执笔,主要介绍 SiC、SiOC 和莫来石多孔陶瓷的制备工艺、孔结构与性能;第5章“聚硅氧烷衍生陶瓷氯化刻蚀制备纳米多孔碳”由段力群和马青松执笔,主要介绍聚硅氧烷衍生陶瓷的氯气刻蚀工艺、纳米多孔碳的孔结构优化以及电化学和吸附性能等。全书由马青松统稿并审校。

本书的内容覆盖马青松、徐天恒、段力群等博士学位论文以及刘静宇、马彦、徐天恒、段力群、田浩等硕士学位论文的全部或部分工作。这些工作是在导师陈朝辉教授的悉心指导和大力支持下完成的,并得到了装备预研基金、湖南省自然科学基金、上海航天科技创新基金等项目的支持。在此一并表示感谢。

本书可供从事先进陶瓷及陶瓷基复合材料教学和科研工作的高校师生、从事相关产品开发和生产的技术人员、从事相关设计和应用的总体部门人员参考。由于研究时间及研究水平有限,本书内容的系统性还不够完备,研究深度还有欠缺,但希望通过本书的出版,能够及时总结凝练已有研究成果,推动聚硅氧烷衍生陶瓷及陶瓷基复合材料技术的普及和推广,吸引更多科技工作者和应用部门的关注与支持,共同促进该技术领域的持续进步和长远发展。作者也将通过本书的出版,进一步梳理研究思路和凝练所发现的问题,在后续工作中,持续深化该技术领域的研究,不断丰富和完善本书的内容。

鉴于作者的学识和水平有限,书中难免存在不妥之处,敬请读者谅解和批评指正。

马青松

2018年5月

目 录

丛书序

前言

第 1 章 先驱体衍生陶瓷技术简介	1
1.1 先驱体衍生陶瓷的工艺原理和特点	1
1.1.1 工艺原理	1
1.1.2 特点与优势	4
1.2 先驱体衍生陶瓷的发展现状和趋势	9
1.2.1 研究现状	9
1.2.2 发展趋势	12
1.3 聚硅氧烷衍生陶瓷概述	14
1.3.1 PSO 先驱体及其目标陶瓷的成分和结构	15
1.3.2 SiOC 陶瓷的性能与应用	19
参考文献	35
第 2 章 聚硅氧烷的交联、无机化及其目标陶瓷	62
2.1 高含氢 PSO 先驱体的交联与裂解	62
2.1.1 HPSO/DVB 体系	64
2.1.2 HPSO/VPSO 体系	78
2.1.3 HPSO/DVB 与 HPSO/VPSO 体系的比较	86
2.2 固态硅树脂先驱体的交联与裂解	88
2.2.1 SR249 硅树脂及其交联和裂解行为	88
2.2.2 SR249 硅树脂目标陶瓷的高温演化行为	91
2.3 SR249 硅树脂的改性及其目标陶瓷	123
2.3.1 SR249 硅树脂的改性	123

2.3.2 SiAlOC 陶瓷的高温演化行为	130
参考文献	147
第 3 章 聚硅氧烷转化制备陶瓷基复合材料	152
3.1 颗粒增强 SiOC 复合材料	152
3.1.1 单体 SiOC 陶瓷的性能	152
3.1.2 SiC 颗粒增强 SiOC 陶瓷复合材料	154
3.1.3 Al+SiC 颗粒增强 SiOC 陶瓷复合材料	157
3.2 HPSO/DVB 转化制备碳纤维增强 SiOC 复合材料	164
3.2.1 裂解升温速度对 3D C/SiOC 复合材料结构与力学性能的影响	165
3.2.2 裂解温度对 3D C/SiOC 复合材料结构与力学性能的影响	168
3.2.3 热压辅助裂解对 3D C/SiOC 复合材料结构与性能的影响	169
3.2.4 后续周期高温裂解对 3D C/SiOC 复合材料结构与力学性能的影响	175
3.2.5 RTMP 技术制备 C/SiOC 复合材料复杂形状构件	177
3.3 SR249 转化制备 C/SiOC 复合材料	186
3.3.1 2D C/SiOC 复合材料的制备与性能	186
3.3.2 3D C/SiOC 复合材料的制备与性能演化行为	192
3.3.3 3D C/SiAlOC 复合材料的制备与性能演化行为	213
3.4 SR249 转化制备 C/SiC 复合材料初步研究	219
3.4.1 裂解工艺对 SR249 转化生成 SiC 的影响	220
3.4.2 SR249 硅树脂转化制备 C/SiC 复合材料	228
参考文献	231
第 4 章 聚硅氧烷转化制备多孔陶瓷	235
4.1 陶瓷先驱体作为粘接剂制备 SiC 多孔陶瓷	235
4.1.1 PCS 作为粘接剂制备 SiC 多孔陶瓷	236
4.1.2 SR249 作为粘接剂制备 SiC 多孔陶瓷	241
4.1.3 两种粘接剂的比较	247

4.2	硅树脂转化制备多孔氧化硅和莫来石陶瓷	248
4.2.1	SR249 空气中裂解制备多孔 SiO_2 陶瓷	249
4.2.2	SR249 与 Al_2O_3 共裂解制备莫来石多孔陶瓷	252
4.3	硅树脂转化制备 SiOC 多孔陶瓷	266
4.3.1	SR249 转化制备大孔 SiOC 陶瓷	266
4.3.2	SR217 转化制备高孔隙率 SiOC 泡沫陶瓷	269
4.4	硅树脂转化制备微/介孔 SiOC 粉体陶瓷	299
4.4.1	高温裂解制备微/介孔 SiOC 粉体陶瓷	300
4.4.2	HF 腐蚀制备富碳的微/介孔 SiOC 粉体陶瓷	306
4.4.3	腐蚀后除碳制备微/介孔 SiOC 粉体陶瓷	312
4.4.4	微/介孔 SiOC 粉体陶瓷的热稳定性	315
	参考文献	321
第 5 章	聚硅氧烷衍生陶瓷氯化刻蚀制备纳米多孔碳	326
5.1	CDC 法工艺原理及制备 NPC 的研究现状	327
5.1.1	CDC 法工艺原理	327
5.1.2	CDC 法制备 NPC 的研究现状	329
5.2	PSO 衍生 SiC 陶瓷经 CDC 法制备 NPC	330
5.2.1	PSO 衍生 SiC 陶瓷的组成和结构	330
5.2.2	PSO 衍生 SiC 陶瓷组成及结构随刻蚀温度的演变行为	335
5.2.3	PSO 衍生 SiC 陶瓷组成及结构随刻蚀时间的演变行为	345
5.2.4	PSO 衍生 SiC 陶瓷氯化刻蚀反应机理分析	348
5.2.5	NH_3 处理对 P-SiC-NPC 组成及结构的影响	351
5.3	PSO 衍生 SiOC 陶瓷经 CDC 法制备 NPC	357
5.3.1	PSO 衍生 SiOC 陶瓷的组成和结构	357
5.3.2	PSO 衍生 SiOC 陶瓷的组成和结构随刻蚀温度的演变行为	360
5.3.3	PSO 衍生 SiOC 陶瓷的组成和结构随刻蚀时间的演变行为	369
5.3.4	PSO 衍生 SiOC 陶瓷氯化刻蚀反应机理	373
5.3.5	NH_3 处理对 P-SiOC-NPC 组成及结构的影响	375
5.4	PSO 衍生 SiOCH 陶瓷经 CDC 法制备 NPC	381

5.4.1	PSO 衍生 SiOCH 陶瓷的组成和结构	381
5.4.2	PSO 衍生 SiOCH 陶瓷组成及结构随刻蚀温度的演变行为	386
5.4.3	PSO 衍生 SiOCH 陶瓷组成及结构随刻蚀时间的演变行为	391
5.4.4	PSO 衍生 SiOCH 陶瓷氯化刻蚀反应机理分析	395
5.4.5	NH ₃ 处理对 P - SiOH - NPC 组成和结构的影响	396
5.5	CDC 法 NPC 的结构优化研究	403
5.5.1	CO ₂ 活化处理对 NPC 结构的影响	403
5.5.2	Ar 中高温热处理对 NPC 结构的影响	411
5.6	CDC 法 NPC 的应用探索研究	416
5.6.1	电极应用探索研究	417
5.6.2	CO ₂ 吸附存储应用探索研究	428
	参考文献	438

第1章 先驱体衍生陶瓷技术简介

1.1 先驱体衍生陶瓷的工艺原理和特点

先驱体衍生陶瓷 (preceramic polymer derived ceramics, PDCs) 技术, 首先通过分子设计方法和化学合成手段, 合成出满足一定要求的聚合物即陶瓷先驱体 (preceramic polymer 或 precursor), 然后将陶瓷先驱体加工成型并固化, 最后通过裂解制备出目标陶瓷材料。

1.1.1 工艺原理

1. 陶瓷先驱体

陶瓷先驱体是 PDCs 技术的源头, 它可以来源于已有的有机或无机聚合物, 也可以按照目标陶瓷的功能要求, 设计聚合物的组成与分子结构, 然后通过化学方法合成出来。其分子结构可以是多样的 (如线型、环型、支化型等), 但目标陶瓷的主要组成元素一般都在主链上, 侧链上则是 H 原子、小分子有机基团等。无论化学组成和分子结构如何, 陶瓷先驱体都必须满足一定的要求:

① 先驱体若是液态, 则需要有合适的流变特性; 若是固态, 则要可溶解于某些溶剂, 或者可熔融, 以满足成型要求。

② 可通过加成或缩聚等反应实现交联固化, 形成不溶、不熔的分子结构, 这样既能在裂解时维持形状, 又有助于提高陶瓷产率。这一点对于液态先驱体特别关键。液态先驱体的相对分子质量不高, 沸点低, 若不能交联固化, 则会在升温裂解过程中汽化挥发而得不到陶瓷产物。

③ 裂解后的陶瓷产率要足够高, 这样可减少裂解时的体积收缩, 在制备复合材料时可以缩短致密化周期。

④ 在满足前三条要求的前提下, 还要充分考虑安全性、环保性、稳定性、经济性等因素, 尽量做到价格低廉、储存方便、操作简单、环境友好。

2. 交联固化

陶瓷先驱体可以充分借鉴有机高分子聚合物成熟的成型技术,通过纺丝、挤出、涂覆、发泡、注射、压制、缠绕、模塑、浸渍等手段,成型得到所需形状。为了在通过裂解转化成目标陶瓷的过程中维持所成型的形状,必须先进行交联固化。以硅系陶瓷先驱体为例,常见的交联反应包括 Si—H 与 O_2 的反应、Si—H 的自聚或者 Si—H 和 N—H 的耦合脱氢反应、Si—H 与不饱和键的加成反应、不饱和键的自聚反应、Si—OH 的缩合反应等。

交联固化的先驱体呈现不溶、不熔的状态,除了能够维持形状,还能阻碍一些小分子基团的挥发,有助于提高陶瓷产率。交联反应一般通过加热进行,温度一般不超过 300°C ,有时需要引入催化剂。在一些特殊场合下,也可以通过光敏反应、电子束或离子束辐照等方式进行交联固化。交联反应温度、时间、催化剂种类和用量等是影响交联程度,进而影响无机化过程、目标陶瓷产率和结构的重要参数。

3. 裂解无机化

受陶瓷先驱体组成和结构的影响,每种先驱体具体的裂解行为和机理不尽相同。但总体来说,在裂解无机化过程中,陶瓷先驱体都在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 开始发生断键、重排等反应,释放出一些小分子气体, $800\sim 1\,000^\circ\text{C}$ 时基本完成无机化,得到目标陶瓷。此时的目标陶瓷大多为无定形态,对其进行高温热处理可以发生分相、结晶,有的还会伴有碳热还原等化学反应。

大部分情况下,陶瓷先驱体的侧链上都有较多的含 C 基团(如甲基、乙基、苯基、乙烯基、丙烯基等),部分 C 原子会进入目标陶瓷的结构中,有的与 Si 等原子成键,有的则以自由 C 形式存在。C 元素已经成为 PDCs 陶瓷中非常重要的组成部分,对其结构和性能有着明显影响。调节侧链基团种类和含量,能够调控目标陶瓷中的 C 含量。如果希望 C(特别是自由 C)含量低,一是可以在裂解气氛中引入活性气氛(如 H_2 、 NH_3 、 H_2O 、 O_2 等),在裂解过程中及时脱碳,二是合成 C 含量低的先驱体。虽然也合成了侧链全是 H 元素的全氢化聚碳硅烷,其裂解后可得到化学计量比的 SiC 陶瓷,但这类先驱体的价格昂贵,活性太高,操作安全性差,仅适用于核聚变反应堆这种对化学组成有特殊要求的相关场合。裂解所需的能量主要也是通过加热方式提供,但也可以通过激光、微波、离子辐照等方式实现裂解。裂解气氛可以是真空、惰性气氛(如 Ar、 N_2)、活性气氛(如 NH_3 、

O_2 、 H_2 、 H_2O)等。调节活性气氛的浓度可以调控目标陶瓷的元素组成。另外,升温速率、气氛压力对裂解行为和裂解产物也有一定影响。

4. 填料控制裂解

陶瓷先驱体的裂解无机化是从有机物到无机物的转变过程,除释放一些小分子气体外,由于两者密度差异较大,裂解过程会伴随明显的体积收缩,从而在目标陶瓷中产生裂纹和孔隙。对于纤维、涂层/粘接层、微纳器件等微小尺寸或低维度的样品,通过严格控制裂解时的升温 and 降温速率等参数,可以有效减少裂纹和孔隙的生成,从而获得致密陶瓷。对于三维宏观体、大尺寸复杂形状构件,由于体积效应大、热应力水平高,通过严格控制裂解工艺制备致密陶瓷是基本不可能的。

解决方法之一是采用热压、热等静压、放电等离子烧结等粉末冶金陶瓷常用的致密化方法,但这样体现不出 PDCs 与粉末冶金陶瓷的区别和优势,所以一般仅用于制备表征 PDCs 本征性能的样品。另一个解决方法是在陶瓷先驱体中添加填料。填料分为惰性填料和活性填料两种。惰性填料在裂解过程中不参与任何反应,但可以抑制先驱体裂解时的体积收缩,减少裂纹。除此之外,活性填料还可以与裂解过程释放的小分子气体、裂解产物中的自由 C、裂解保护气氛(如 N_2 、 NH_3 、 H_2)等反应:一是吸收气体副产物,从而提高陶瓷产率;二是反应时会产生体积膨胀,从而进一步弥补体积收缩;三是反应生成新相物质,能够强化目标陶瓷的某项性能或者赋予新功能。所以,添加活性填料的陶瓷先驱体能够在保持 PDCs 技术特点的基础上,通过近净成型制备出致密陶瓷,同时还具有调控目标陶瓷组成和功能的作用。

5. 应用技术

按照样品形态区分,通过 PDCs 技术可以制备陶瓷微粉、陶瓷纤维、陶瓷涂层(薄膜、粘接层)、多孔陶瓷、块体陶瓷及非连续相增强陶瓷基复合材料、连续纤维增强陶瓷基复合材料等。

① 将固态先驱体破碎成粉末,裂解后可得到微米级陶瓷粉。若以小分子液态先驱体为原料,通过化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)方法则可以制备出纳米陶瓷粉。

② 将陶瓷先驱体纺丝成纤维状,通过交联反应进行固化,以免在裂解过程中熔融变形,最后通过裂解可制备出陶瓷纤维。若采用静电纺丝等新技术,可以

制备出纳米线形态的陶瓷纤维。

③ 通过旋涂、浸涂、刮涂、涂刷、喷涂、丝网印刷等方法将陶瓷先驱体铺展成膜,经交联裂解可得到陶瓷涂层。为了提高涂层的致密度,可以重复浸渍裂解或者在先驱体中添加填料。另外,以小分子液态先驱体为原料,通过 CVD 方法也可以制备出陶瓷涂层。

④ 基于多孔陶瓷丰富多样的造孔方法和陶瓷先驱体的特性,再结合填料引入方法,利用 PDCs 技术可以制备出不同成分、不同形态、不同孔结构的多孔陶瓷。

⑤ 在先驱体中添加填料,经混合、成型、交联固化、裂解,可制备得到不同形状的块体陶瓷。若需要进一步提高致密度,一是可以进行热压、热等静压、放电等离子烧结等处理,二是可以反复浸渍裂解。填料可以是先驱体自身裂解得到的微粉,也可以是第二相(包括短切纤维),此时得到的是非连续相增强陶瓷基复合材料。

⑥ PDCs 技术制备纤维增强陶瓷基复合材料(fiber reinforced ceramic matrix composites, FRCMCs)可分为三种情况:一是将连续纤维通过陶瓷先驱体泥浆(先驱体+填料+溶剂)并缠绕成无纬布,干燥后,将无纬布层层叠加,交联后进行热压裂解,或者进行无压裂解后,通过反复浸渍裂解提高致密度,称为 1D 复合材料;二是将连续纤维布浸涂或涂刷陶瓷先驱体泥浆,干燥后,将纤维布层层叠加,交联后进行热压裂解,或者进行无压裂解后,通过反复浸渍裂解提高致密度,称为 2D 复合材料;三是将事先制作好的纤维三维立体预制件(包括短切纤维制作成的预制件)在真空下(有时压力辅助)浸渍先驱体溶液或泥浆,干燥或交联固化后进行裂解,重复该过程数次,直到增重不再明显,获得复合材料,称为 3D 复合材料。此技术路线称为先驱体浸渍裂解(precursor impregnation and pyrolysis, PIP)工艺。

1.1.2 特点与优势

从工艺原理可以看出,PDCs 技术具有以下特点和优势。

(1) 设计调控灵活

基于分子设计方法,充分利用有机化学合成的丰富手段,能够合成所需组成与分子结构的陶瓷先驱体,可在纳米尺度上对目标陶瓷的组成、结构与性能进行裁剪和调控。在制备三元及三元以上组分的陶瓷时,PDCs 技术不仅可以获得其他方法难以制备的亚稳相陶瓷,还可以实现各组元在分子级甚至原子级水平上

的均匀混合,从而避免因化学成分和微观结构上的不均匀性而造成陶瓷性能上的缺陷。

(2) 制备温度低下

陶瓷先驱体可在 $800 \sim 1\,000^{\circ}\text{C}$ 实现无机化,可通过添加填料或反复浸渍裂解实现目标陶瓷的致密化,因而先驱体衍生陶瓷及陶瓷基复合材料的制备温度基本都为 $1\,000 \sim 1\,400^{\circ}\text{C}$,明显低于传统粉末冶金法制备陶瓷时的烧结温度($1\,500^{\circ}\text{C}$ 以上)。

(3) 高温性能优良

如前所述,可通过严格控制裂解时的升温 and 降温速率等参数获得致密的小尺寸、低维度目标陶瓷,可通过添加填料或反复浸渍裂解实现三维宏观体、大尺寸复杂形状目标陶瓷的致密化。因此,采用 PDCs 技术制备陶瓷及陶瓷基复合材料时,无须引入传统粉末冶金法所需的低熔点烧结助剂,这样不会降低陶瓷的高温蠕变性能。而且,还可以在陶瓷先驱体中引入少量异质元素,抑制目标陶瓷的分相和结晶,进一步提高其高温稳定性。

(4) 成型加工容易

陶瓷先驱体属于有机高分子聚合物,具有高分子工艺性能好的优点,可以移植聚合物基复合材料成熟多样的成型技术来制备复杂形状构件。在制备陶瓷纤维、微小器件、大尺寸复杂形状纤维增强陶瓷基复合材料构件等方面,具有传统粉末冶金法无法比拟的优势。

采用 PDCs 技术制备陶瓷及陶瓷基复合材料时,可在交联固化后进行机械加工,也可在反复浸渍裂解、逐渐致密化的过程中择机进行机械加工,从而避免完全致密化后因硬度太高而难以加工的问题,使用常规的加工技术即可获得高精度。

下面通过几个实例具体说明 PDCs 技术的优势。

例①: 先驱体衍生 SiBCN 陶瓷

在常压条件下,当温度超过 $1\,400^{\circ}\text{C}$ 后,先驱体衍生 SiCN 陶瓷会发生 Si_3N_4 的结晶以及 Si_3N_4 和自由 C 之间的碳热还原反应,导致失稳^[1]。通过分子设计,在先驱体分子结构中引入 B 元素,衍生的 SiBCN 陶瓷则表现出非常优异的高温稳定性。在惰性气氛中, SiBCN 陶瓷在 $2\,000^{\circ}\text{C}$ 以下不会发生分解,在 $1\,600 \sim 1\,800^{\circ}\text{C}$ 以下仍维持无定形态^[2,3]。通过 PDCs 技术, B 元素进入陶瓷结构网络中并在原子级水平上均匀分布,为高温下原子迁移增加了更多的动力学限制,从而阻碍了 SiBCN 陶瓷的分相、结晶和碳热还原反应^[4,5]。德国 Baldus 等^[6]