

学 术 著 作 丛 书

*Structural Ceramics
From Precursor Polymers*

先驱体结构陶瓷

陈朝辉 著

国防科技大学出版社

2003 年全军重点图书选题

国防科技大学学术
专著专项经费资助出版

先驱体结构陶瓷

陈朝辉 张长瑞 周新贵 著
胡海峰 郑文伟

国防科技大学出版社
·长沙·

图书在版编目(CIP)数据

先驱体结构陶瓷/陈朝辉著. —长沙: 国防科技大学出版社,
2003.9

ISBN 7-81024-947-9

I. 先… II. 陈… III. 陶瓷-结构 IV. TQ174.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 033314 号

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4572640 邮政编码:410073

E-mail: gfkdcbs@public.cs.hn.cn

责任编辑:罗青 责任校对:肖滨

新华书店总店北京发行所经销

国防科技大学印刷厂印装

*

开本:850×1168 1/32 印张:8 字数:201 千
2003 年 9 月第 1 版第 1 次印刷 印数:1-1000 册

ISBN 7-81024-947-9/TQ·7

定价:25.00 元

序

陶瓷是人类最早利用自然界所提供的原料制造而成的材料。随着现代科学技术的发展和需求,在传统陶瓷的基础上,发展了新一代的陶瓷,即新型陶瓷(亦称高性能陶瓷、高技术陶瓷或是先进陶瓷)。新型陶瓷除了具有高强度、高硬度、轻质、耐高温和耐腐蚀等优点外,还具有其他材料体系所不能比拟的物理性能。因此,新型陶瓷在高技术领域受到愈来愈广泛的重视和应用。当今世界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一个重点基础领域。

高性能的结构陶瓷在航天、航空、兵器等军事领域具有重要的应用前景,对提高武器装备的性能具有重要作用。结构陶瓷材料实用化的主要问题是陶瓷的脆性高,采用各种增韧方法制备成陶瓷基复合材料是降低其脆性的重要途径,因此陶瓷基复合材料受到人们的高度重视。专家们预测在高温至 2000℃ 条件下使用的材料惟有陶瓷基复合材料是最有希望的,但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(Ceramic Products via Preceramic Polymer Pyrolysis)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,通过热处理获得的传统陶瓷工艺难以获得的先进陶瓷材料,这种新的工艺突破了传统的思维模式,开辟了陶瓷工艺的新领域。

国防科技大学于 20 世纪 80 年代初在国内率先开展了先驱体转化法制备 SiC 陶瓷纤维的研究,随后又开展了先驱体转化法制备陶瓷基复合材料、陶瓷涂层和纳米陶瓷微粉和纳米陶瓷的研究。先驱体转化法制备陶瓷材料已成为国防科技大学材料研究的特色

和重点。该书在系统地收集和整理世界各国研究先驱体陶瓷进展的基础上,较深入地总结了作者十多年来在先驱体转化法制备结构陶瓷上的研究成果,力图从理论和工艺上进行系统阐述。鉴于先驱体转化法制备陶瓷的研究面广,涉及到陶瓷纤维、陶瓷基复合材料(结构陶瓷)、陶瓷涂层、陶瓷微粉等各种陶瓷材料,该书主要介绍陶瓷先驱体的分子设计、合成方法和评价体系,先驱体转化法制备陶瓷基复合材料的工艺、性能及应用以及存在的问题和改进的方向。衷心希望通过这本书的出版能有更多的读者增加对这一重要领域的熟悉和了解,推动先驱体转化法制备陶瓷及其复合材料更广泛地应用及更快地发展。

才鸿年 院士

2003. 1. 8

目 录

第一章 概述

1.1 先驱体陶瓷的定义	(1)
1.2 先驱体陶瓷的发展历史	(3)
1.3 先驱体转化法制备陶瓷材料技术的特点	(5)
1.4 当前先驱体陶瓷研究的发展方向	(6)
主要参考文献	(8)

第二章 陶瓷先驱体的合成与评价

2.1 陶瓷先驱体的合成方法	(11)
2.1.1 聚碳硅烷	(12)
2.1.2 聚硅氮烷	(25)
2.1.3 聚硼氮烷	(31)
2.1.4 其他先驱体	(34)
2.2 结构陶瓷先驱体分子的设计	(37)
2.2.1 陶瓷制备工艺对先驱体的要求	(37)
2.2.2 陶瓷先驱体分子的设计	(39)
2.2.3 含活性基团的先驱体的合成与性能	(41)
2.3 陶瓷先驱体的评价体系及其发展趋势	(51)
2.3.1 结构陶瓷先驱体的评价体系	(51)
2.3.2 先驱体分子结构的设计原则	(52)
2.3.3 陶瓷先驱体的最新进展和展望	(56)
主要参考文献	(59)

第三章 非连续相增强陶瓷基复合材料的工艺与性能

3.1	工艺过程	(66)
3.2	影响复合材料性能的关键技术	(67)
3.2.1	增强相分散状态对材料性能的影响	(67)
3.2.2	不同配比的 PCS 对材料性能的影响	(67)
3.2.3	不同颗粒的 SiC 粉料对材料性能的影响	(69)
3.2.4	烧成温度和时间对材料强度的影响	(71)
3.2.5	采用多次液相浸渍 PCS 法改善 SiC/SiC 材料的性能	(71)
3.3	先驱体转化法制备 SiC/SiC 复合材料的力学 和热物理性能	(74)
3.3.1	常温下的力学性能	(74)
3.3.2	高温弯曲强度	(76)
3.3.3	抗高温氧化性能	(76)
3.3.4	抗热震性能	(79)
3.3.5	导热系数	(80)
3.3.6	热膨胀系数	(81)
3.4	多孔轻质 SiC/SiC 材料研究	(81)
3.4.1	多孔轻质 SiC/SiC 材料的基本性能	(81)
3.4.2	多孔轻质 SiC/SiC 材料的抗氧化性能	(82)
3.4.3	抗热震性能	(83)
	主要参考文献	(84)

第四章 连续纤维增韧陶瓷基复合材料的工艺与性能

4.1	概述	(86)
4.1.1	连续纤维增韧陶瓷基复合材料的增韧机制 ..	(87)

4.1.2	增强纤维	(91)
4.1.3	陶瓷基体	(94)
4.1.4	纤维增韧陶瓷基复合材料的制备方法	(97)
4.1.5	纤维增韧陶瓷基复合材料的界面特性	(100)
4.2	单向连续纤维增强陶瓷基复合材料	(103)
4.2.1	工艺过程	(103)
4.2.2	影响单向纤维增强 CMC 性能的主要因素	(106)
4.2.3	单向纤维增强 CMC 的性能	(129)
4.3	编织纤维增强陶瓷基复合材料	(143)
4.3.1	纤维编织工艺	(144)
4.3.2	三维编织纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺 过程	(156)
4.3.3	影响三维编织 SiC 基复合材料性能的主要因素	(159)
4.3.4	编织纤维增强陶瓷基复合材料的性能	(170)
主要参考文献		(173)

第五章 先驱体陶瓷构件的成型加工技术与应用

5.1	陶瓷生坯冷等静压 - 精加工 - 裂解工艺	(180)
5.2	注射成型 - 裂解加致密化工艺	(182)
5.3	模压成型 - 裂解工艺	(185)
5.4	缠绕成型 - 裂解工艺	(187)
5.5	树脂传递模塑 - 裂解工艺	(188)
5.5.1	RTM 工艺简介	(189)
5.5.2	RTMP 技术在 CMC 应用构件制备中的应用	(192)
5.6	先驱体法陶瓷基复合材料的应用	(195)

主要参考文献	(197)
--------------	-------

第六章 活性填料在先驱体转化陶瓷中的应用

6.1 先驱体裂解过程的体积变化与活性填料的特点	(200)
6.1.1 先驱体裂解过程的体积收缩与气孔率	(200)
6.1.2 克服先驱体裂解过程体积收缩的主要方法 ...	(202)
6.1.3 活性填料在先驱体裂解过程中的作用	(203)
6.2 活性填料控制先驱体裂解研究的进展	(207)
6.3 活性填料控制的聚碳硅烷先驱体的裂解过程	(214)
6.3.1 活性填料的选择原则	(215)
6.3.2 聚碳硅烷中加入活性填料的实验研究与评价 ...	(219)
6.4 聚碳硅烷先驱体裂解陶瓷的尺寸变化	(227)
6.4.1 单一聚碳硅烷先驱体裂解过程中的尺寸变化 ...	(227)
6.4.2 在聚碳硅烷先驱体中加入惰性填料 IF 时裂解过程中的尺寸变化	(228)
6.4.3 在聚碳硅烷先驱体中加有活性填料 AF 时裂解过程中的尺寸变化	(229)
6.4.4 在聚碳硅烷先驱体中同时加有惰性填料 IF 和活性填料 AF 时裂解过程中的尺寸变化	(234)
6.4.5 小结	(235)
6.5 活性填料 AI 在先驱体陶瓷构件中的应用	(236)
6.5.1 陶瓷喷管的制备工艺	(237)
6.5.2 陶瓷喷管性能评价	(240)
主要参考文献	(244)

第一章 概 述

陶瓷是人类最早利用自然界所提供的原料制造的材料,经历了漫长的发展和演变,陶瓷材料的范围已扩展到几乎整个无机非金属材料,性能也不断提高。现在,随着组成结构、制备技术和应用性能等的不断进步,在传统陶瓷的基础上发展了新一代陶瓷,即先进陶瓷。先进陶瓷具有高强度、高硬度、耐磨、耐热、抗腐蚀以及包括热学、声学、光学、电学、磁学等方面的特殊性能,在空间、能源、机械、电子、医学、国防等高新技术领域中有着极为广阔的应用前景。

结构陶瓷材料实用化的主要问题是陶瓷的脆性,用纤维(包括晶须)增韧是解决陶瓷脆性的主要途径之一,因此陶瓷基复合材料(CMC)的研究备受关注。要获得性能满足要求的 CMC,一是要有适合 CMC 的耐高温纤维(晶须);二是要有可行的制备工艺。先驱体转化法制备陶瓷工艺正是根据 CMC 发展的需要而产生和发展的。

1.1 先驱体陶瓷的定义

所谓先驱体转化陶瓷(Ceramic Products via Preceramic Polymer Pyrolysis)是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流动性或可加工性的特点,对

聚合物进行成型加工,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)。陶瓷先驱体的品种很多,可以是无机聚合物,亦可以是有机聚合物;从形态上看,陶瓷先驱体可以是气态、液态或固态;从适用的陶瓷工艺上看,陶瓷先驱体可用于化学气相沉积(CVD)或化学气相渗透(CVI)工艺、溶胶-凝胶技术和聚合物浸渍-裂解法(polymer infiltration and pyrolysis, PIP)。

CVD法是将气态或加热后可汽化的先驱体与载气混合形成反应气,反应气通过高温裂解炉,将分解的陶瓷产物沉积到基材表面的工艺。CVI是利用CVD的原理,采用气相渗透的方法来制备纤维增强的陶瓷基复合材料(FRCMCs),它可将反应气体渗入纤维预制体中,发生反应并沉积在纤维之间形成陶瓷基体,最终使预制体中空隙全部或大部被基体陶瓷充满,从而形成陶瓷基复合材料。CVD或CVI工艺采用的先驱体应是低沸点的低聚物或单体,如氢化聚碳硅烷(HPCS)等。

溶胶-凝胶法采用的是无机聚合物,一般是醇盐水解后得到 $(-M-O-)_n$ 的溶胶无机聚合物,溶胶经凝胶-加热裂解后形成陶瓷粉体或基体,该工艺特别适用于制备氧化物玻璃和陶瓷。

聚合物浸渍-裂解法(PIP)采用的是液态或固态的有机聚合物,又称元素有机聚合物先驱体。该先驱体裂解最适合制备非氧化物陶瓷,在近25年来,已开发了多种有机聚合物,在陶瓷纤维、陶瓷基复合材料等制备中发挥了重要的作用,为陶瓷工艺开辟了一片崭新的天地。本书重点介绍有机聚合物先驱体的合成及其在制备陶瓷基复合材料中的应用。

有关先驱体转化陶瓷材料可用图1.1表示。

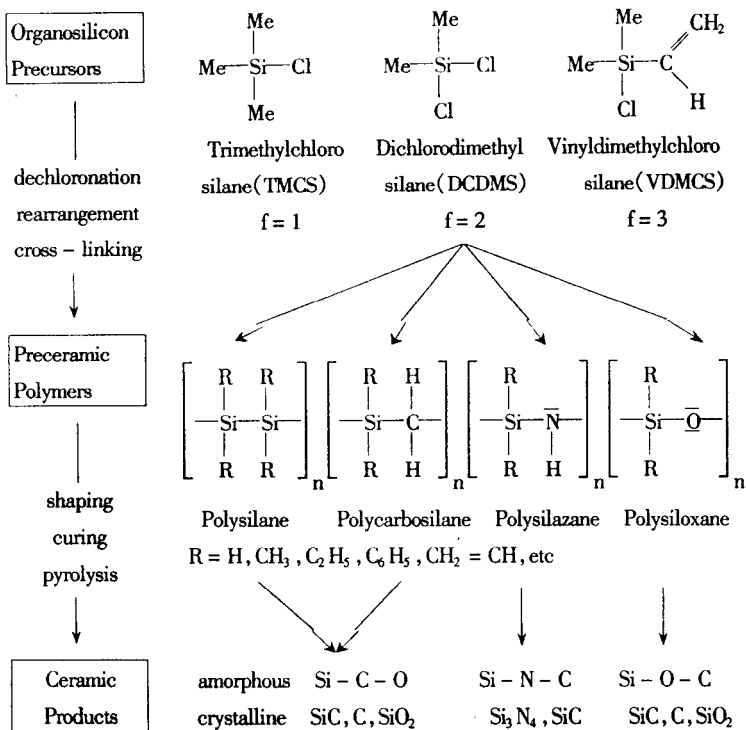


图 1.1 Processing scheme of ceramic products via preceramic polymer pyrolysis

1.2 先驱体陶瓷的发展历史

早在 1964 年, Aylett, Chantrell^[2] 和 Popper^[3] 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, 由无机和有机金属聚合物裂解制备陶瓷的研究才开始活跃起来^[1]。先

先驱陶瓷早期的开拓性研究主要由法国的 Verbeek^[4-7] 和日本的 Yajima^[8-13] 完成。Verbeek 首先采用三氯甲基硅烷与甲胺反应生成 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHCH}_3)_3$, 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, 亦可在 220°C 下熔纺成丝。原丝经不熔化处理后在 N_2 气氛中加热到 1500°C , 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。日本的 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 $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$, 聚二甲基硅烷在 450°C 左右热解和重排, 其原有 $\text{Si}-\text{Si}$ 键转化为 $\text{Si}-\text{CH}_2$ 键, 从而获得一种玻璃状树脂(分子量 M_n 约为 $1250 \sim 1750$), 称之为聚碳硅烷(Polycarbosilane)。该树脂可熔化, 可溶于有机溶剂中, 在 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 下可熔纺成丝, 经不熔化处理后在惰性气氛中加热到 1200°C 可获得直径约为 $10 \sim 20\mu\text{m}$ 的 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}$ 陶瓷纤维。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。该纤维拉伸强度为 $2.5 \sim 3.2\text{GPa}$, 拉伸模量为 $180 \sim 200\text{GPa}$, 耐温达 1200°C , 具有抗酸碱腐蚀和抗高温氧化的优异性能。

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的研究迅速从法国、日本发展到德国、美国、英国、瑞典等西方发达国家, 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、陶瓷成型粘接剂及泡沫陶瓷等。有关先驱体制备陶瓷的文献遍及了无机化学、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。陶瓷先驱体(Preceramic Polymer)成为了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高技术。

1.3 先驱体转化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获得了迅速发展。先驱体陶瓷技术涉及到采用化学方法合成先驱体低聚物或聚合物,然后成型、热解转化为陶瓷,因而该技术集合了有机高分子和陶瓷两类材料的优点,是对传统陶瓷工艺的革命性创新。

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

(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,也可参考与借鉴树脂基复合材料成熟的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。一般的陶瓷材料的烧结均需高温和加入烧结助剂,而陶瓷先驱体可在不加烧结助剂和低温($1200 \sim 1400^{\circ}\text{C}$)下实现陶瓷化。低温烧结有利于降低能耗和成本,不含烧结助剂则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和形状复杂的实用构件,它们经过烧结后的硬度均很高,难以实施精密机械加工。如果用陶瓷先驱体作为陶瓷粉体的粘接剂,经成型热解后,可获得强度较好、密度较低的中间产品,对其较易实施精加工,然后通过多次浸渍和热解先驱体达到陶瓷构件的致密化,获得形状和尺寸准确的陶瓷材料构件。因而,先驱体转化法制备陶瓷工艺为形状复杂、尺寸精度要求高的陶瓷构件制备技术提供了一条新的途径。

先驱体转化法制备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,主要表现为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,因而制备周期较长。

1.4 当前先驱体陶瓷研究的发展方向

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。其研究内容主要包括:

(1)陶瓷先驱体的分子设计与合成技术。根据不同陶瓷材料的工艺特点,设计相应的先驱体分子结构。如按目标陶瓷材料的组成设计和合成出近似其化学计量的先驱体分子,按成型工艺要求设计和合成出不同分子量或含有活性基团的先驱体等。目前已合成出的先驱体包括聚碳硅烷、聚钛碳硅烷、聚氮硅烷、聚硼氮烷、聚硼硅氮烷、聚铝硅氮烷等,这一领域的成员正在日益增多。

(2)成型工艺。先驱体属于有机高分子材料,具有优异的加工性能,因此先驱体为陶瓷材料的成型技术开辟了崭新的领域。关于先驱体转化法制备陶瓷的成型工艺研究最为活跃,例如先驱体的纺丝工艺、模压成型、陶瓷材料净成型工艺以及采用树脂基复合材料的成熟技术和设备(如缠绕成型、树脂传递模塑成型等技术)用于陶瓷基复合材料成型工艺的研究均普遍受到重视并不断取得新的进展和成果。

(3)热解转化工艺。先驱体通过热解转化为陶瓷材料的热解温度大大低于传统陶瓷的烧结温度,各种可用于先驱体热解转化的工艺手段已经和正在被广泛研究与采用,例如无压烧成、热压烧成、气压烧成,微波加热和激光加热裂解技术也有报道。

(4)致密化工艺。在先驱体转化过程中产生的气体挥发和体积收缩导致材料气孔多、密度低,通常需反复浸渍-裂解先驱体。采用活性填料可望提高先驱体的陶瓷产率和减少气孔率,在成型工艺中加入活性填料成为先驱体陶瓷工艺的研究热点之一。

(5)应用研究。需求牵引是推进先驱体陶瓷发展的动力,开展应用研究是满足需求的关键。先驱体陶瓷主要应用于宇航、航空、兵器等高技术武器装备上。在民用上也有广阔背景,如汽轮机静子和热交换器等部件、化工用泵的部件、陶瓷轴承等,随着先驱体的品种增加、性能提高和工艺改进,适应各种不同用途的先驱体转化陶瓷必将不断涌现。

主要参考文献

- [1] D. Seyferth. Preceramic polymers: past, present, and future, AD - A 258, 327, 1992
- [2] B. J. Aylett. In Special Ceramics 1964; P. Popper Ed., Academic: London. 1965: 105 ~ 113
- [3] P. G. Chantrell, P. Popper. In Special Ceramics 1964; P. Popper ed., Academic Press: London. 1965: 87 ~ 103
- [4] W. Verbeek. Production of shaped of homogenous mixtures of silicon carbide and nitride. USA Patent 3853567, 1974
- [5] W. Verbeek. Silicon carbide - shaped articles and process for the manufacture thereof. Ger. Patent 2236078, 1974
- [6] G. Winter, W. Verbeek, M. Mansmann. Production of shaped articles of silicon carbide and silicon nitride. Ger. Patent 2243527, 1974
- [7] W. Verbeek, G. Winter. Materials derived from homogenous mixtures of silicon carbide and silicon nitride and methods of their production. Ger. Patent 2218960, 1973
- [8] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura. Development of tensile strength Silicon carbide fiber using organosilicon precursor. Nature (London), 1976, 261: 525 ~ 528
- [9] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori. Continuous silicon carbide fiber of tensile strength. Chem. Lett., 1975: 931 ~ 934
- [10] S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi. Structure analysis in continuous silicon carbide fiber of high tensile strength. Chem. Lett., 1975, 1209 ~ 1212
- [11] S. Yajima, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fibers with high tensile strength. J. Am. Ceram. Soc., 1976, 59: 324