

新型结构陶瓷的制造工艺

—— 先驱体转化法 及其应用

刘洪丽 等编著

XINXING JIEGOU TAOCI DE ZHIZAO GONGYI
XIANQUTIZHUANHUAFAJIQIYINGYONG



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS





刘洪丽，女，1971年生，博士，佳木斯大学教授，硕士生导师。主要从事先驱体转化法制备陶瓷基复合材料以及特种连接技术等方面的研究。主持中国博士后基金、黑龙江省新世纪优秀人才项目、黑龙江省自然科学基金、黑龙江省骨干教师项目等多项科研课题。获黑龙江省高校科技进步二等奖（项目主持人），发表论文30余篇，其中15篇被SCI/EI收录，获得国家发明专利3项。

新型结构陶瓷的制造工艺——先驱体转化法及其应用

刘洪丽 田春英 编著



机械工业出版社

本书系统地阐述了陶瓷先驱体转化法的发展及应用,论述了先驱体转化法制备先进结构陶瓷的制备工艺过程及其相应产物的性能。本书共七章,主要内容包括:先驱体法的发展概述;先驱体的合成与裂解;先驱体法制备多孔陶瓷;先驱体法制备陶瓷涂层;先驱体法制备纳米陶瓷微粉及复相陶瓷;先驱体法制备纤维增强陶瓷基复合材料;采用陶瓷先驱体连接陶瓷及陶瓷基复合材料。此外,还介绍了先驱体法制备其他陶瓷材料及器件。

本书涉及多学科领域,内容丰富,构思新颖,知识面广,既可作为高等院校无机非金属材料、高分子材料、化学工程、材料加工、机械制造等专业的本科生和研究生的教材,又可作为从事无机非金属材料、有机硅材料等相关领域研究的科研、工程技术人员参考书。

图书在版编目(CIP)数据

新型结构陶瓷的制造工艺:先驱体转化法及其应用/刘洪丽等编著. —北京:机械工业出版社,2011.1

ISBN 978-7-111-32173-6

I. ①新… II. ①刘… III. ①特种陶瓷—生产工艺 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第196466号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)
策划编辑:何月秋 责任编辑:何月秋 版式设计:霍永明
责任校对:李秋荣 封面设计:马精明 责任印制:乔宇
北京机工印刷厂印刷(三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2010年11月第1版第1次印刷

148mm×210mm·6.125印张·180千字

0 001—2 000册

标准书号:ISBN 978-7-111-32173-6

定价:32.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010)88361066

门户网:<http://www.cmpbook.com>

销售一部:(010)68326294

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售二部:(010)88379649

读者服务部:(010)68993821

封面防伪标均为盗版

前 言

陶瓷材料对现代航天、航空、能源及高温工程等高新技术领域的发展起着十分重要的作用。陶瓷是非金属和金属元素的固体化合物，通常自由电子含量较少，以共价键相结合，因而具有相当高的热稳定性，其熔点和硬度比金属更高。大部分陶瓷是通过粉体成型、烧结（1000~2500℃）、扩散、消除孔隙等工序制成，但上述工艺难以制取纤维、薄膜及异形陶瓷构件。

先驱体裂解转化制备陶瓷工艺是利用有机先驱体聚合物裂解制备陶瓷材料的新方法，首先通过化学方法制取可经热裂解处理转化为陶瓷材料的聚合物，然后利用有机高分子先驱体成型性优异的特点，对聚合物进行成型加工，再通过热裂解处理获得传统陶瓷工艺难以制得的先进陶瓷材料。先驱体法制备陶瓷技术涉及到化学合成先驱体聚合物，然后成型，再经热裂解转化为陶瓷的过程，因而该技术集合了分子的可设计性、良好的工艺性、可低温陶瓷化以及可加工性等优点，所以先驱体转化法已成为先进结构陶瓷及其复合材料的重要制备技术之一。

本书是在编著者多年的科学研究实践基础上，参阅了大量相关书籍和文献资料撰写而成的。本书以基础理论为指导，以技术应用为目标，在内容上力求做到系统性、实用性和先进性。本书在简要阐述陶瓷先驱体转化法的发展概况及先驱体聚合物的合成与裂解的基础上，重点介绍了先驱体转化法制备陶瓷纤维、复杂形状陶瓷构件、陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、多孔陶瓷以及陶瓷连接剂等工艺条件、性能影响因素以及目前已有的研究成果，并进一步展望了先驱体法制备先进陶瓷材料的未来应用前景。本书可作为高等院校无机非金属材料、高分子材料、化学工程、材料加工、机械制造等专业的本科生和研究生的教材，也可作为从事无机非金属材料、有机硅材料等相关领域研究的科研、工程技术人员的参考书。

全书共七章，其中第一章、第二章、第四章第一节、第六章、第七章由佳木斯大学刘洪丽编写；第三章、第四章第二节、第五章由佳木斯大学田春英编写。

本书在编写过程中参考了许多书籍和文献资料，在此，对本书中被引用文献资料的作者们表示衷心的感谢。本书的编写工作还得到了黑龙江省自然科学基金项目（E200723）、黑龙江省新世纪优秀人才项目（1154-NCET-013）的资助。

由于陶瓷先驱体转化法制备新型结构陶瓷属于新型制备技术，还处于不断发展中，限于本书的篇幅，在内容上难免有遗漏之处；再加上作者水平有限，书中不可避免地存在谬误和不妥之处，敬请各位专家和读者批评指正。

编著者

目 录

前言

| | |
|--|-----|
| 第一章 先驱体转化法概述 | 1 |
| 第一节 先驱体转化法及其发展与应用 | 1 |
| 第二节 先驱体聚合物的合成与裂解 | 4 |
| 第二章 先驱体转化法制备多孔陶瓷 | 22 |
| 第一节 多孔陶瓷及其制备工艺 | 22 |
| 第二节 先驱体法结合有机泡沫浸渍工艺制备泡沫陶瓷 | 27 |
| 第三节 先驱体法结合造孔剂工艺制备多孔陶瓷 | 37 |
| 第四节 陶瓷先驱体作粘结剂制备多孔陶瓷 | 42 |
| 第五节 先驱体法结合发泡工艺制备多孔陶瓷 | 47 |
| 第三章 先驱体转化法制备陶瓷涂层 | 51 |
| 第一节 陶瓷涂层及其制备工艺 | 51 |
| 第二节 先驱体转化法制备单层体系抗氧化陶瓷涂层 | 55 |
| 第三节 先驱体转化法制备多层体系抗氧化陶瓷涂层 | 68 |
| 第四节 先驱体转化法制备其他陶瓷涂层 | 78 |
| 第四章 先驱体法制备纳米陶瓷微粉和纳米复相陶瓷 | 80 |
| 第一节 先驱体转化法制备纳米陶瓷粉 | 80 |
| 第二节 先驱体转化法制备纳米复相陶瓷及其性能 | 85 |
| 第五章 先驱体法制备纤维增强陶瓷基复合材料 | 95 |
| 第一节 纤维增强陶瓷基复合材料简介 | 95 |
| 第二节 先驱体转化法制备陶瓷纤维工艺及性能 | 106 |
| 第三节 先驱体法制备陶瓷基复合材料工艺及性能 | 118 |
| 第六章 先驱体法连接陶瓷及陶瓷基复合材料 | 135 |
| 第一节 陶瓷及其复合材料的连接技术简介 | 135 |
| 第二节 先驱体法连接陶瓷及其复合材料发展现状 | 140 |
| 第三节 采用陶瓷先驱体连接 SiC 陶瓷 | 145 |
| 第四节 采用先驱体连接 C_f/SiC 、 C_f/C 复合材料 | 159 |
| 第七章 先驱体法制备其他陶瓷材料及器件 | 169 |

| | | |
|------|------------------------|-----|
| 第一节 | 先驱体法制备连续 SiC 自由膜 | 169 |
| 第二节 | 先驱体法制备 MEMS 器件 | 173 |
| 参考文献 | | 178 |

第一章 先驱体转化法概述

第一节 先驱体转化法及其发展与应用

一、先驱体转化法的定义

陶瓷材料对现代航天、航空、能源及高温工程等高技术领域的发展起着十分重要的作用。陶瓷的制造工艺随其应用领域的拓宽而得到不断发展。近 30 年来,随着新技术(如电子技术、空间技术、激光技术和计算机技术等)的兴起、基础理论和测试技术的不断完善,具有高强度、轻质、抗蠕变、成型性好且可低温制备等特性的先进陶瓷材料的研究得到迅速发展。

先驱体裂解转化制备陶瓷(Ceramic Products via Pre-ceramic Polymer Pyrolysis)工艺,以下简称为先驱体转化法或先驱体法,是利用有机先驱体聚合物裂解制备陶瓷材料的新方法,首先通过化学方法制取可经热裂解处理转化为陶瓷材料的聚合物,然后利用有机高分子先驱体成型性优异的特点,对聚合物进行成型加工,再通过热裂解处理获得传统陶瓷工艺难以制得的先进陶瓷材料,该聚合物则为陶瓷先驱体聚合物(Preceramic Polymer)。先驱体法制备陶瓷技术涉及到化学合成先驱体聚合物,然后成型,再经热裂解转化为陶瓷的过程,因而该技术集合了分子的可设计性、良好的工艺性、可低温陶瓷化以及可加工性等优点,是对传统陶瓷工艺的革命性创新^[1]。

二、先驱体转化法的基本工艺过程

先驱体转化法制备陶瓷材料的基本过程如图 1-1 所示,主要步骤为:

(1) 先驱体聚合物的合成 由各类单体为原料合成先驱体聚合物。

(2) 成型-交联固化 通过拉丝、浇铸、注射模塑、压制等方法使之成型,并在 150 ~ 250℃ 完成交联固化处理,得到具有一定形状

的热固性聚合物。

(3) 裂解陶瓷化 将交联后的产物在 $800 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 真空或惰性气氛中进行热解, 使之发生有机-无机转变, 最终形成目标陶瓷。

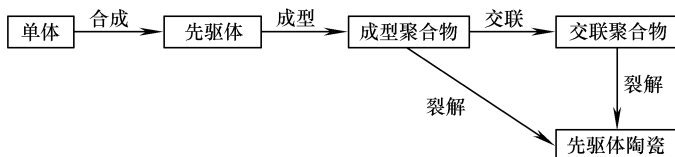


图 1-1 先驱体转化法制备陶瓷的工艺流程

三、先驱体转化法的特点

传统的陶瓷及其复合材料的制备工艺为：粉末制备—成型—烧结—加工。存在难以克服的局限性，主要为：①制备温度高，由于陶瓷材料的熔点高（大部分在 2000°C 以上），因此烧结必须在很高的温度下进行；②成型困难，不能满足高精度、复杂形状部件的制造要求；③加工性差，烧结后陶瓷材料的强度和硬度高，难以加工，加工成本非常高；④制备多相材料时在化学成分和微观结构上存在较大的不均匀性。

与传统的制备工艺相比较，先驱体转化制备陶瓷工艺可以充分利用有机高分子的良好成型性，将聚合物纺成纤维或模塑成型为各种复杂形状，再经交联固化、裂解转化为陶瓷材料。因此，可以制备用传统陶瓷工艺难以获得的新型陶瓷材料制品，如陶瓷纤维、陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、超细陶瓷粉末等。先驱体转化法具有以下特点^[2]：

(1) 分子的可设计性 利用有机合成方法，通过分子设计合成出所需组成与结构的先驱体，进而实现对最终陶瓷产物的组成、结构与性能的设计。

(2) 良好的工艺性 先驱体属于有机高分子，具有高分子工艺性能好的优点。可纺丝、成膜，还可移植聚合物基复合材料的成型工艺制备复杂形状的应用构件。尤其是在连续纤维增强陶瓷基复合材料方面，具有传统制备工艺无法比拟的优越性。

(3) 良好的加工性 先驱体转化法制备陶瓷可获得密度低、强

度可满足加工需要的中间产品，可以很容易对其实施精细加工，然后再经致密化得到最终产品。因此，先驱体转化法可以制备形状复杂、尺寸精度高的陶瓷材料。

(4) 制备温度低 先驱体裂解转化为陶瓷材料所需的裂解温度一般在 $800 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之间，低于传统陶瓷制备工艺的烧结温度 (1500°C 以上)。

(5) 产物高温性能好 先驱体烧结不需要添加烧结助剂，所获陶瓷材料高温性能优良。

(6) 成分均匀性好 通过分子设计可使多相材料中各组分达到分子水平上的均匀分布，从而避免因化学成分和微观结构上的不均匀性而造成材料性能上的缺陷。

先驱体转化法除具有上述优点外，仍存在一些不足之处，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，从而产生较大的体积收缩。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—裂解先驱体以及加入填料等方法来提高材料密度与强度，因而制备周期较长。

四、先驱体转化法的发展与应用

先驱体转化法的概念首先是由 Dantrell 和 Popper^[3] 于 1964 年提出，但当时未能引起重视。直到 1976 年 Yajima^[4] 用聚碳硅烷在实验室里制备出 SiC 纤维，并于 1983 年实现工业化后，先驱体转化法制备陶瓷材料工艺的巨大潜能才被人们所认识，并得到迅速发展。先驱体转化法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、陶瓷连接层材料以及泡沫陶瓷等。如美国 Delaware 大学、DowCorning 公司、Seyfer 公司，法国的 SEP 公司、日本的碳公司在陶瓷基复合材料研究领域颇具实力^[5,6]。

先驱体转化法工艺无论是在原料的选取和制备，还是在裂解转

化的过程与条件以及陶瓷产物的力学性能等方面都具有自身优势,因此,先驱体转化法成为先进结构陶瓷及其复合材料的重要制备技术之一。目前,由含硅先驱体聚合物制备的工程陶瓷在新型陶瓷体系中占有重要的地位,耐高温的 SiC 和 Si_3N_4 陶瓷纤维增强陶瓷基复合材料等部件已在航空、航天结构件中获得应用,而先驱体转化法制备的新型涂层、泡沫陶瓷和复杂形状的构件,未来将在能源、环境、运输和通信领域占有重要的地位。

我国国防科技大学在 20 世纪 80 年代开始了 SiC 先驱体及陶瓷纤维的研制工作,从 1988 年又开展了先驱体转化法制备陶瓷基复合材料的研究,已先后开发出聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚硅氧烷等陶瓷先驱体,在先驱体法制备陶瓷纤维及陶瓷基复合材料方面取得了丰硕的研究成果。目前国防科技大学生产的陶瓷基复合材料构件性能优良,可在 $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ 高温下安全使用^[7,8]。

第二节 先驱体聚合物的合成与裂解

陶瓷先驱体聚合物(简称陶瓷先驱体或先驱体)是通过化学方法合成的一类有机聚合物,一般含有硅,它在一定温度范围内发生裂解,转化为无机陶瓷。陶瓷先驱体研究主要包括先驱体合成和先驱体裂解转化陶瓷两个部分。

先驱体的合成是先驱体转化法制备陶瓷的基础,人们根据所需目标陶瓷材料的工艺及性能特点,设计相应的先驱体分子结构。Sey-erth 等^[9]提出,可用作陶瓷先驱体的有机聚合物必须具备下列条件:①先驱体的相对分子质量要足够高,以避免或减少裂解过程中小分子的挥发;②先驱体中应有潜在的活性基团(如 $\text{Si}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ 等),以利于在热解过程中实现交联、固化;③可溶解于有机溶剂或可熔融,且易在裂解前形成所需的形状;④单体容易获得且价格低廉,聚合物的合成工艺简单,产率高;⑤聚合物在室温下能稳定存在,且裂解产物和副产物均无毒或其他危险性。

陶瓷先驱体的裂解条件在很大程度上决定了所得陶瓷的组成、结构与性能,因此,阐明先驱体裂解过程可以指导制备工艺的优化。

先驱体裂解的研究主要集中在裂解机理、裂解产物的成分、结构与晶化行为等方面。

常用的几类陶瓷先驱体是聚硅烷（Polysilane, PS）、聚碳硅烷（Polycarbosilane, PCS）、聚硅氮烷（Polysilazane, PSZ）、聚硅氧烷（Polysiloxane, PSO）等。先驱体的相对分子质量一般为 700 ~ 10000，陶瓷产率为 40% ~ 80%。目前它们都已经商品化。它们裂解后可得到 Si—C, Si—N, Si—C—N, Si—O, Si—C—O, Si—N—O 等陶瓷。常见的先驱体种类及其裂解后转化的目标陶瓷及转化率见表 1-1^[10]。

表 1-1 陶瓷先驱体裂解后转化目标陶瓷及转化率^[10]

| 先驱体种类 | 目标陶瓷 | 陶瓷转化率（%） |
|-------|----------|----------|
| 聚碳硅烷 | Si—C | 70 ~ 80 |
| 聚硅氮烷 | Si—N—C | 70 ~ 80 |
| 聚硅氧烷 | Si—O—C | 80 ~ 90 |
| 聚硅烷 | Si—C | 60 ~ 70 |
| 聚硼硅氮烷 | Si—B—N—C | 90 |
| 聚硼氮烷 | B—N | 50 ~ 65 |

另外，上述每一类陶瓷先驱体会因为主链结构不同或者侧链基团组成与结构的差别而衍生出不同结构与性质的先驱体，它们的裂解产物在组分含量和结构上存在差异。下面将对以上常见的几种先驱体聚合物的合成与裂解情况进行介绍。

一、聚碳硅烷的合成与裂解

聚碳硅烷是最早采用裂解转化法成功制备出陶瓷材料的先驱体，也是目前对其合成方法及不熔化处理研究最为活跃、应用最为广泛的先驱体之一。聚碳硅烷是一种在主链上硅原子和碳原子相间成键的聚合物，其结构单元为



式中 n ——聚合度， n 的数量可以根据相对分子质量来计算。

聚碳硅烷一般软化点为 210℃，密度为 1.0g/cm³，是一种带支化结构单元的线性固态高分子，通过交联后形成有机三维网络，在高温下转化为 SiC 陶瓷。

1. 聚碳硅烷的合成

聚碳硅烷的合成方法有多种，最常见的是 Yajima 法，又称矢岛法，该法是将聚二甲基硅烷热解重排成聚碳硅烷。此外，还有开环聚合法、硅氢化法、脱氢偶合、再分配和取代反应等方法，主要反应式见表 1-2。

表 1-2 合成聚碳硅烷的典型反应式^[1,10]

| 合成方法 | 典型反应式 |
|---------|--|
| 脱氯和热解重排 | $x \text{ Me}_2\text{SiCl}_2 + 2x \text{ M} \rightarrow \text{[-Me}_2\text{Si-}]_x + 2x \text{ MCl} \quad (\text{M} = \text{Li}, \text{Na})$ $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3 \rightarrow \text{Me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{H}$ |
| 开环聚合 | $\text{cyolo[-SiH}_2\text{-CH}_2\text{-]}_2 \xrightarrow[\text{甲苯或庚烷, 348~373K}]{\text{H}_2\text{PtCl}_6} \text{[-H}_2\text{SiCH}_2\text{-}]_x$ |
| 硅氢化反应加成 | $\text{CH}_2 = \text{CHSiHCl}_2 \xrightarrow{\text{H}_3\text{PtCl}_6/\text{PhCl}} \text{[-SiCl}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}]_x$ $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}} \text{[-SiH}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}]_x$ |
| 脱氢偶合 | $x \text{ RSiH}_3 \rightarrow \text{[-RSiH-]}_n + x \text{H}_2$ |

由于聚碳硅烷分子中 Si:C = 1:2，使最终陶瓷产品含有过多的游离碳，影响产品性能。因此目前聚碳硅烷的开发研制目标是向减少分子中碳含量的聚碳硅烷方向发展，使其中 Si:C = 1:1，使聚碳硅烷的裂解产物中 SiC 的含量更高。

另外，为提高先驱体转化裂解产物的性能或者赋予它新的性能，可通过特定反应在上述几类先驱体中引入特定元素，即合成含异质元素的 SiC 陶瓷先驱体。常见的异质元素有 Al、Fe、Ti 和 Zr 等，另外，引入 Sb、Co 和 Nb 等异质元素的研究也有相关报道^[11-13]。

余煜玺等^[11]利用聚二甲基硅氧烷（PDMS）裂解的液相产物聚硅碳硅烷（PSCS）覆盖乙酰丙酮铝以防止其升华，在高纯 N₂ 保护下得到淡黄色树脂状聚铝碳硅烷（PACS），其化学式为 SiC_{2.01}H_{7.66}O_{0.13}Al_{0.018}，相对分子质量为 2265。

Tsirlin 等^[12]由聚碳硅烷和钛酸酯或乙酰丙酮锆在 N_2 保护下合成了以 Ti、Zr 等多种金属氯化物为链接的聚碳硅烷, Al、Ti 和 Zr 等的加入能有效抑制陶瓷中 β -SiC 的高温析晶; 该陶瓷中无氧化物相, 与传统陶瓷相比具有较高的热稳定性; 其中 Ti 和 Zr 的引入还可以使材料具有吸波特性, 在飞机上使用时可以提高飞机的隐身性能。

作为吸波材料的一种, 引入异质元素 Fe 的聚碳硅烷还可以使陶瓷具有一定的磁性。陈志彦等^[13]采用相对低分子质量 LPS 与二茂铁反应合成聚铁碳硅烷 (PFCS), 将其直接进行高温裂解后制得具有一定磁性的吸波陶瓷。

2. 聚碳硅烷的裂解

Yajima 等^[4]研究了聚碳硅烷从室温到 1600°C 所经历和发生的各种变化。结果表明, 聚碳硅烷转变为无机物主要经历了以下几个阶段:

(1) $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 低相对分子质量物质蒸发, 聚合物的结构变化不明显, 侧链的有机官能团未显著断裂, 但网络程度上升, 渐次成为不熔固体。

(2) $300 \sim 550^\circ\text{C}$ 发生去氢或去氢缩合反应, 网络程度上升。

(3) $550 \sim 800^\circ\text{C}$ 主链部分向无机物的转化较显著, 大多数 Si—H、C—H 链断裂, 形成无定形三维网络结构, 由侧链基团断裂逸出的气体主要为碳氢化合物及甲基硅烷等。

(4) $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 形成无定形网状结构的反应结束, 无定形产物结构主要由氢化无定形 SiC、氢化无定形 Si—O—C 和无定形 SiO_2 组成。

(5) $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 出现平均晶粒尺寸为 2nm 的 β -SiC 结晶, 残存的无定形相为 SiO_2 (Si—O—C), 在晶核从无定形相生长时, 游离碳含量缓慢上升。

(6) $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ 氢全部消失, 形成连续的 SiC 结晶相, 同时 SiO_2 (Si—O—C) 含量下降, 游离碳含量略上升。

(7) $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ SiC 微结构出现明显晶粒粗化现象, 平均晶粒尺寸大于 50nm , 同时无定形 SiO_2 的含量急剧下降, SiO 和 CO 逸出。

图 1-2 所示为聚碳硅烷的热失重 (TG) 曲线。由图中可以看出, 聚碳硅烷的失重的质量分数约为 38%, 失重主要发生在 800℃ 以前。

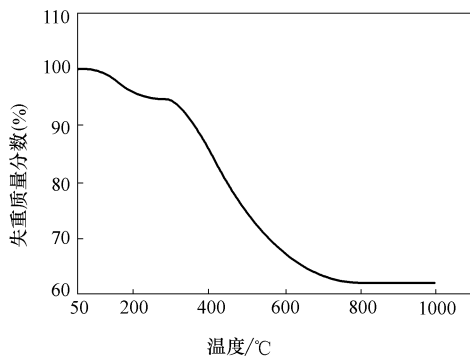


图 1-2 聚碳硅烷的 TG 曲线

图 1-3 为聚碳硅烷在室温时的红外光 (IR) 谱图, 可见聚碳硅烷在室温时分子中主要存在 Si—C—Si、Si—H、C—H、Si—CH₂ 和 Si—O 等结构单元。图 1-4 为聚碳硅烷的不同温度时的 IR 谱图。由图中可以看出, 随着温度的升高, 聚碳硅烷分子中有机基团不断变化和消失, 最终实现无机化。

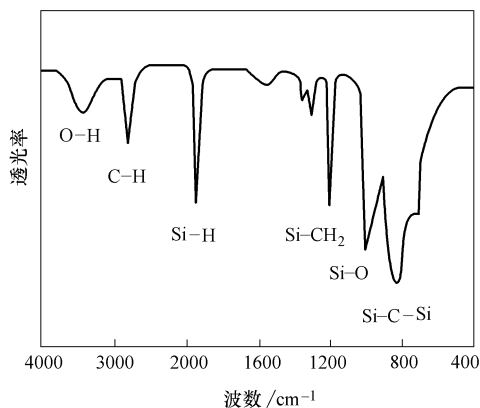


图 1-3 聚碳硅烷在室温时的 IR 谱图

注: 该图取自参考文献 [10]

图 1-5 为聚碳硅烷在 1100 ~ 1400℃ 范围内裂解产物的 X 射线衍射 (XRD) 谱图。由图中可以看出, 聚碳硅烷经历了由非晶向晶态

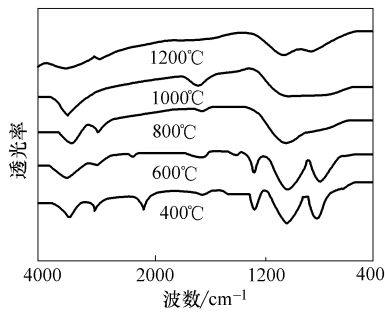


图 1-4 聚碳硅烷的 IR 谱与温度的关系
注：该图取自参考文献 [10]

物质转化的过程。

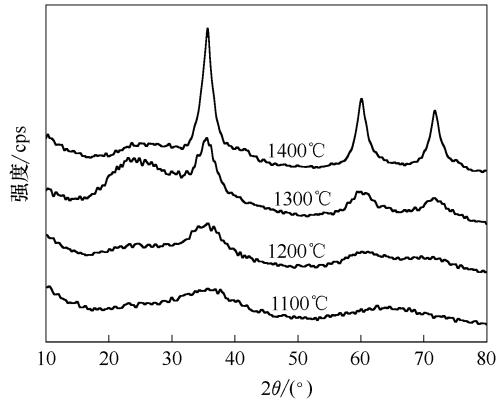


图 1-5 不同温度下聚碳硅烷裂解产物的 XRD 谱图

聚碳硅烷在 1800℃ 温度下经 60min 裂解后产物的化学成分见表 1-3，裂解产物主要为 SiC，同时含有质量分数为 4.87% 的 SiO₂ 和质量分数为 13.23% 的游离碳。

表 1-3 聚碳硅烷裂解产物的化学成分^[10]

| 化学成分 | Si | C | O | SiC | SiO ₂ | 游离 C |
|----------|------|------|-----|------|------------------|-------|
| 质量分数 (%) | 59.6 | 37.8 | 2.6 | 81.9 | 4.87 | 12.23 |

二、聚硅氮烷的合成与裂解

1. 聚硅氮烷的合成

聚硅氮烷是指分子结构中含有 Si—N 为主链的一类有机聚合物。

该聚合物裂解后可生成 Si_3N_4 或 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 陶瓷。由于 Si_3N_4 或 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 陶瓷均为高技术陶瓷, 所以近年来人们对聚硅氮烷也进行了深入的研究。硅氮烷和聚硅氮烷的合成方法一般为氯化硅烷和胺类的反应, 通过控制氯化硅烷和胺类的结构能够得到链状或环状的聚硅氮烷, 其中形成环状聚硅氮烷结构的反应比较常见。具体来讲其主要的合成方法有氨解或氨解聚合、开环聚合、脱氨/缩合聚合、 $\text{Si}-\text{C}$ 与 $\text{Si}-\text{N}$ 键重分配、催化脱氢偶合/偶合环化等, 其典型反应式、产物相对分子质量及陶瓷转化率见表 1-4^[1,10]。

表 1-4 聚硅氮烷的典型反应式和产物性质^[1,10]

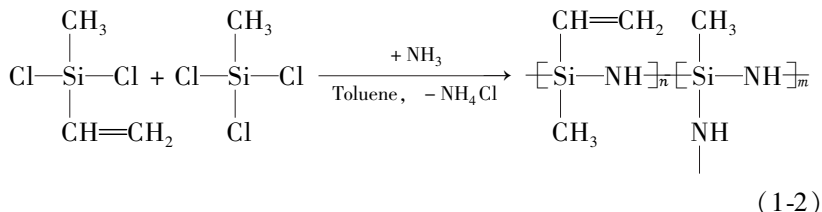
| 合成方法 | 反应式 | 产物性质 | |
|--|--|--------|-----------|
| | | 相对分子质量 | 陶瓷转化率 (%) |
| 氨解或氨解聚合 | $\text{xRR}_1\text{SiCl}_2 + 3\text{xNH}_3 \rightarrow [\text{RR}'\text{SiNH}]_{\text{x}} + 2\text{xNH}_4\text{Cl}$ $\text{xRR}_1\text{SiCl}_2 + 3\text{xR}_2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{RR}'\text{SiNHR}_2]_{\text{x}} + 2\text{xR}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ | 1300 | 80 |
| 开环聚合 | $\text{Cyclo-} [\text{Me}_2\text{SiNH}]_4 \rightarrow [\text{Me}_2\text{SiNH}]_{4\text{x}}$ | 10000 | |
| 脱氨/缩合聚合 | $(\text{x} + 3) \text{R}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2 \rightarrow (\text{x} + 3) \text{MeNH}_2$ $+ \text{Cyclo-} [\text{R}_2\text{SiNMe}]_3 + [\text{R}_2\text{SiNMe}]_{\text{x}}$ $\text{xRSi}[\text{NHMe}]_3 \rightarrow 3/2\text{xMeNH}_2 + [\text{RSi}(\text{NMe})_{3/2}]_{\text{x}}$ | | |
| $\text{Si}-\text{C}$ 与 $\text{Si}-\text{N}$ 键重分配 | $\text{xMeSiCl}_3 + 3/2\text{x} [\text{Me}_3\text{Si}] \text{NH} \rightarrow$ $3\text{xMe}_3\text{SiCl} + \text{MeSi}(\text{NH})_{3\text{x}/2}$ | 3500 | 50 |
| 催化脱氢偶合/偶合环化 | $\text{xH}_2\text{NRNH}_2 + 2\text{xR}_2\text{SiH} \rightarrow 4\text{xH}_2 + [\text{RN}-(\text{R}_2\text{Si})_2\text{N}]_{\text{x}}$ | | |

聚硅氮烷可以再与小分子的硼烷或硼氮烷反应, 最后生成聚硼硅氮烷, 形成 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}-\text{B}$ 复相陶瓷先驱体。Lee 等^[14] 利用三甲基氯硅烷、 BCl_3 和六甲基二硅烷, 制备出含支化结构的 $\text{Si}-\text{B}-\text{C}-\text{N}$ 的陶瓷先驱体, 与其他制备方法相比, 此方法更加经济、简单和快速, 反应过程中不需要去除副产物也不需要交联剂, 并能控制其化学组成和陶瓷化产物的结构。哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所^[15] 近年来利用分别含有硅和硼的单体反应生成含有硅、硼的单体, 然后

再聚合成先驱体, 经过裂解后制备出具有优异性能的 Si—B—C—N 复合陶瓷。另外, 聚硅氮烷还可以与三乙基铝等含金属元素的有机物进行反应, 得到含金属元素的聚铝硅氮烷^[16]。

2. 聚硅氮烷的裂解

以由甲基乙烯基二氯硅烷和甲基三氯硅烷共氨解制得的聚硅氮烷 (相对分子质量为 2500 ~ 3000), 其反应式及结构单元为



式中 n, m ——聚合度。

以该产物为例, 分析聚硅氮烷的裂解过程如下:

图 1-6 所示为聚硅氮烷的差热-热重 (TG-DTA) 曲线。从图中可以看出, 聚硅氮烷的裂解产率约为 66%。图 1-7 为聚硅氮烷不同温度段裂解产物的 IR 谱图。聚硅氮烷的裂解过程大致可以分为 250℃ 以下、250 ~ 400℃ 段、400 ~ 800℃ 段, 高于 800℃ 段四个阶段。

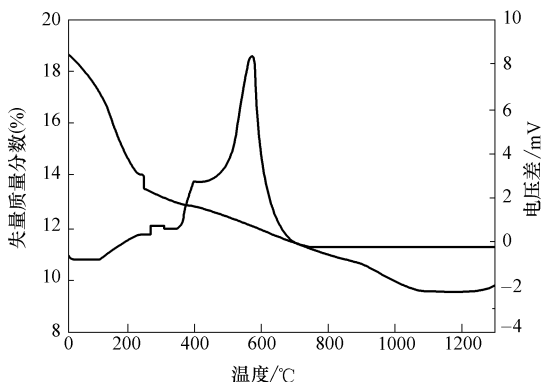


图 1-6 聚硅氮烷的 TG-DTA 曲线

(1) 低于 250℃ 段 由图 1-6 中 TG 曲线可以计算出, 该温度段失重的质量分数约为 21%, 本段失重主要是由于溶剂挥发造成的。对比图 1-7 中的曲线 1、2 可以看出, 聚硅氮烷经 250℃ 处理后的产

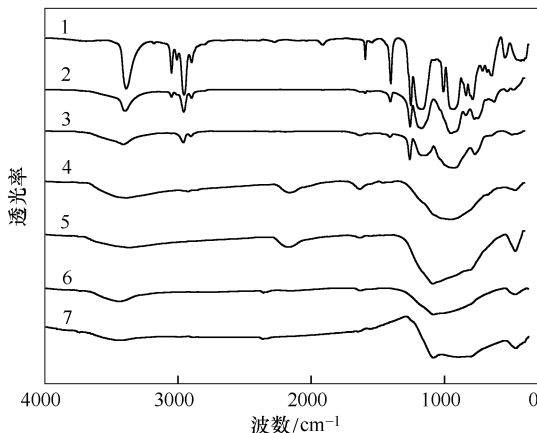
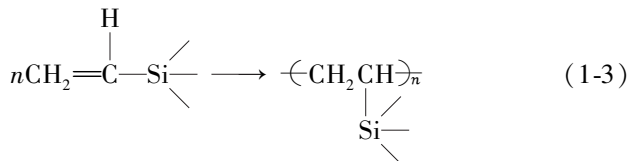


图 1-7 聚硅氮烷裂解产物的 IR 谱图

1—室温 2—250℃ 3—400℃ 4—800℃ 5—1000℃ 6—1300℃ 7—1400℃

物与未经处理的样品相比, 乙烯基的吸收峰 (3047cm^{-1} , 3007cm^{-1} , 1594cm^{-1} , 1406cm^{-1}) 强度显著下降, 说明在 250°C 时聚硅氮烷中的乙烯基开始发生了交联反应, 其反应式为

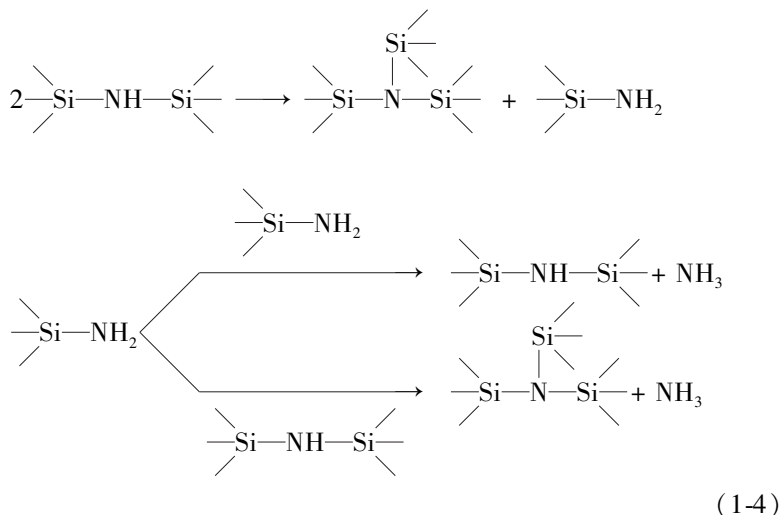


(2) $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 段 这一阶段失重的质量分数约为 5%。对比图 1-7 中曲线 2 和 3 可以看出, 400°C 处理后产物的 IR 谱图中发生如下变化:

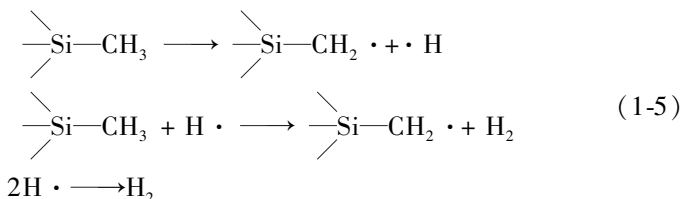
1) 乙烯基对应的 3047cm^{-1} 、 3007cm^{-1} 、 1594cm^{-1} 处的吸收峰几乎消失, 表示乙烯基发生的交联反应基本完成。

2) N—H (1170cm^{-1}) 吸收峰强度减弱较大, $\text{Si}_3\text{—N}$ (1040cm^{-1}) 吸收以肩峰的形式出现, 表明在这个温度段发生了转氨基化反应 (方程 1-4)。转氨基化反应是 Si—N 键与 N—H 键之间发生的反应, 其结果是形成新的 Si—N 键, 同时放出 NH_3 。在转氨基化反应过程中, 生成 $\text{Si}_3\text{—N}$ 交联结构, 减少了可挥发组分的逸出, 有利于陶瓷产率的提高; 但与此同时, 由于可挥发性小分子硅氮烷

及氨的逸出又会引起少量失重。



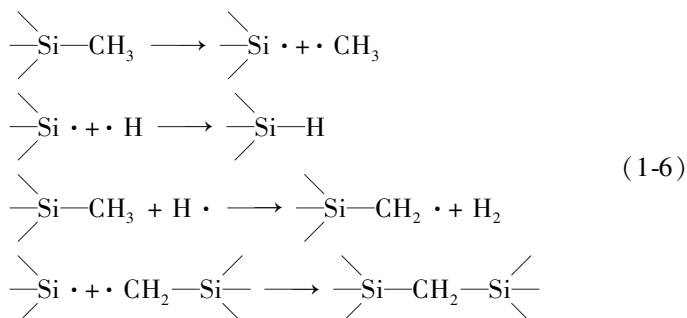
3) C—H (2960cm^{-1} , 2902cm^{-1}) 吸收峰强度减弱, 表明 C—H 键发生了断裂 (方程 1-5)。



(3) $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 段 这一阶段失重约 7%。对比图 1-7 中曲线 3、4 可以看出, 800°C 处理后产物的 IR 谱图中发生的变化如下: N—H (1170cm^{-1}) 吸收峰消失, 表明在这个温度段转氨基化反应完成。C—H (2960cm^{-1} , 2902cm^{-1}) 吸收峰以及 Si—CH₃ 的 Si—C 吸收峰 (1253cm^{-1}) 消失, 表明先驱体在本段由有机向无机转变; Si—C (830cm^{-1}) 和 Si—N—Si (940cm^{-1}) 处的吸收峰相互叠加, 从而使此处峰形明显加宽, 形成 $800 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 范围内的大宽峰。

在这一阶段主要发生 C—H、Si—C 键的断裂反应, 生成 Si—C—N 无机无定形产物。由于 C—H、Si—C 键的断裂为放热反应, 所以在此段的 DTA 曲线上 579°C 附近出现了一个大的放热峰。以上

这些反应的方程式为



(4) 温度高于 800℃ 段 这一阶段失重约 1%。从图 1-7 中曲线 5 可以看出, 经 1000℃ 处理后的产物在 1054cm^{-1} 处出现一个肩峰, 这个峰的出现可能是由于 Si—N 和 Si—C 键共同作用的结果; 同时在 461cm^{-1} 处也出现了比较明显的峰。1300℃ 处理产物的 IR 图谱上 Si—H (2152cm^{-1}) 吸收峰消失。仅在 $1080 \sim 407\text{cm}^{-1}$ 处有 Si—C、Si—N—Si 等叠加的宽强吸收峰。1400℃ 处理产物的吸收峰与标准的 β -SiC 和 α -Si₃N₄ 的 IR 谱图较接近, 表明此时产物主要成分为 β -SiC、 α -Si₃N₄。

综上所述, 聚硅氮烷的裂解过程可分为四个阶段: 低于 250℃ 时, 主要是残留溶剂的挥发; 在 250 ~ 400℃ 之间发生并完成交联反应, 同时发生转氨基化反应, 并伴有 H₂、NH₃ 等小分子逸出; 在 400 ~ 800℃ 之间 C—H, Si—C 键的断裂, 发生无机化转变, 生成 Si—C—N 无定形产物; 在 800℃ 以上无机化反应进一步完成。因此, 聚硅氮烷的裂解反应主要发生在 250 ~ 400℃、400 ~ 800℃ 两个阶段。硅氢化反应或亚甲基插入反应是高温裂解产物中残留富余碳的主要原因。

图 1-8 为真空条件下聚硅氮烷在 1100 ~ 1400℃ (保温时间为 2h) 的裂解产物的 XRD 谱图。由图中可以看出, 当裂解温度在 1100℃、1300℃ 时, 其 XRD 谱图表现为宽坦的衍射峰, 表明聚硅氮烷在此温度的裂解产物为非晶态; 当裂解温度升高到 1400℃ 时, 裂解产物的 XRD 图谱上可观察到相对较宽的 β -SiC、 α -Si₃N₄ 衍射峰, 表明聚硅氮烷的裂解产物在 1400℃ 时已发生结晶, 生成 SiC 及 Si₃N₄ 微晶粒。由此可见, 在 1100 ~ 1400℃ 范围内, 随着温度的升高, 聚

硅氮烷的裂解产物发生了由非晶态向晶态的转变。

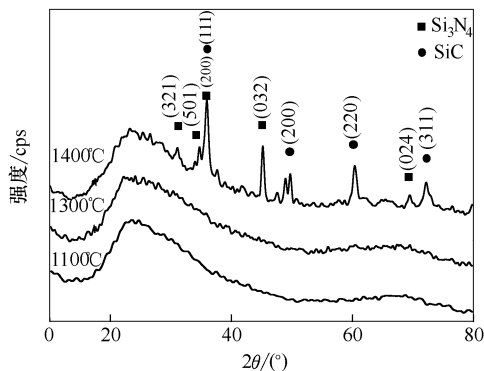
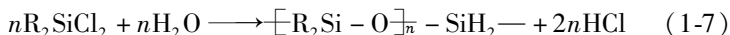


图 1-8 不同温度下聚硅氮烷裂解产物的 XRD 谱图

三、聚硅氧烷的合成与裂解

1. 聚硅氧烷的合成

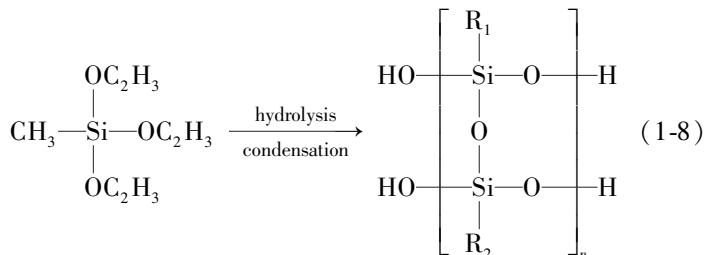
聚硅氧烷是分子结构中含有 Si—O—C 结构一类有机聚合物，其通过交联后形成有机三维网络，在高温下转化为 Si—O—C 结构的陶瓷。一般来说，聚硅氧烷是由烷基氯硅烷经水解和脱水缩聚而成，其反应式^[10]为



由于聚硅氧烷合成方法简单，原料易得，产率高，市场上有相对价廉的工业化产品，如硅树脂和有机硅油等，故采用聚硅氧烷为先驱体制备 Si—O—C 陶瓷的研究十分活跃。

2. 聚硅氧烷的裂解

甲基倍半硅氧烷是由甲基三氧基硅烷经水解和缩合后制成甲基硅树脂，其反应式及结构单元为



式中 R_1, R_2 —— CH_3 或 H 。

以甲基倍半硅氧烷为例研究聚硅氧烷的裂解过程。图 1-9 所示为甲基倍半硅氧烷的 TG 曲线。从图中可以看出，甲基倍半硅氧烷的裂解产率的质量分数约为 85%。根据图中失重曲线的变化，将甲基倍半硅氧烷的裂解过程大致分为四个阶段：200℃ 以下、200 ~ 400℃ 段、400 ~ 800℃ 段和高于 800℃ 段。图 1-10 为甲基倍半硅氧烷较高温度段裂解产物的 IR 谱图。

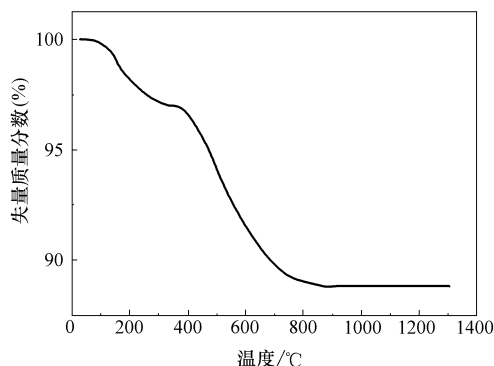


图 1-9 甲基倍半硅氧烷的 TG 曲线

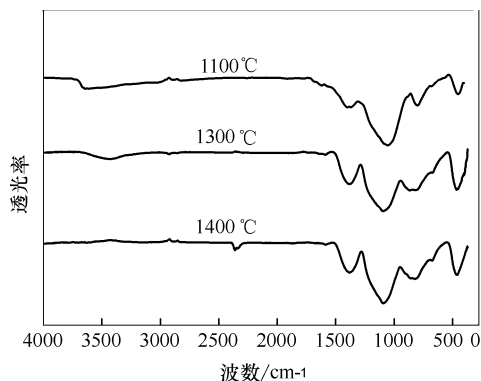
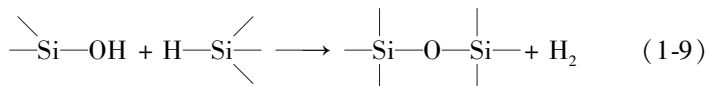


图 1-10 甲基倍半硅氧烷高温裂解产物的 IR 谱图

1) 200℃ 以下，甲基倍半硅氧烷失重的质量分数约为 3%，此阶段的失重主要来自于残余溶剂的逸出；200 ~ 400℃ 段；失重的质量分数约为 2%，该段是体系发生缩合交联反应的主要阶段，其主要发

生如下反应:



2) 400 ~ 800℃ 段失重的质量分数约为 9%，这一阶段是甲基倍半硅氧烷由有机开始向无机转变的阶段。

3) 800℃ 以上段失重的质量分数约为 1%。按游离碳含量的变化，该段又可分为 800 ~ 1100℃、1100 ~ 1300℃ 及 1300 ~ 1400℃ 段。

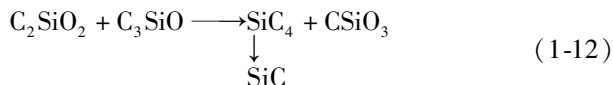
① 800 ~ 1100℃ 段产物颜色为黑色，经 1100℃ 处理后的产物，其 IR 谱图中在 800cm^{-1} 出现新的 Si—C—Si 的吸收峰；在 2925cm^{-1} 和 2850cm^{-1} 处出现了 —CH₂— 的峰，另外，Si—Me (1276cm^{-1} 和 780cm^{-1}) 消失。说明此温度段无机化转变已完成，且发生了式 (1-10) 的反应，生成了较多的游离碳，并伴随甲烷生成。



② 1000 ~ 1300℃ 段产物颜色为灰绿色，说明产物中游离碳含量减少，可能是由于在 1300℃ 下发生了高温碳还原反应，也就是 SiO₂ 能与体系中的游离碳发生反应，其反应式为



③ 在 1300℃ 处理后产物的 IR 谱图中在 820cm^{-1} 出现一个 SiC 的宽峰，这一方面是由于产物发生式 (1-12) 反应生成 SiC，另一方面也可能是 Si—O 与 Si—C 发生重排反应，生成 SiC₄ 结构，这种 SiC₄ 结构在高温下可进一步生成 SiC，其反应式为



由图 1-10 可以看出，经 1400℃ 处理后产物的 IR 谱图变化很小，只是在 820cm^{-1} 的 SiC 的吸收峰有所加宽、增强。

图 1-11 为甲基倍半硅氧烷在不同裂解温度下 (1200℃、1300℃、1400℃) 裂解产物的 XRD 谱图。由图中可以看出，当裂解温度在 1200℃ 时裂解产物为非晶态，当裂解温度升高到 1300℃ 时，裂解产物发生结晶，当温度进一步升高到 1400℃ 时，β-SiC 衍射峰有所加强，同时出现 SiO₂ 衍射峰。上述过程说明，在 1200 ~ 1400℃

范围内,随着温度的升高,甲基倍半硅氧烷的裂解产物发生了由非晶态向晶态的转变,最终生成 SiC 和 SiO₂,同时产物中游离碳量逐渐降低。

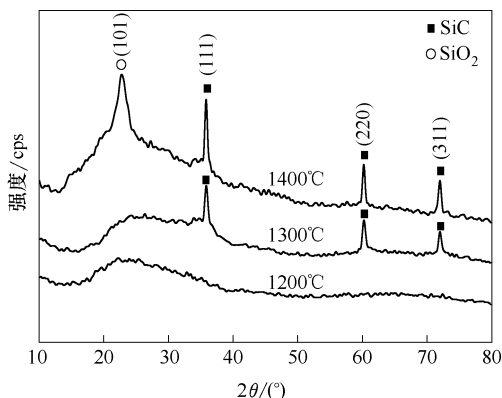


图 1-11 甲基倍半硅氧烷在不同裂解温度下裂解产物的 XRD 谱图

四、其他陶瓷先驱有机聚合物的合成与裂解

除了硅系陶瓷先驱体外,通过分子设计还可以合成不含碳的先驱体,如聚硼氮烷、聚铝氮烷等。BN 和 AlN 陶瓷具有许多独特的性质,如密度小,高温抗氧化性能好,高温稳定性强等特点,可作为理想的复合材料纤维涂层或制备纤维及块体陶瓷,是很重要的工程材料。但采用常规方法制备 BN 和 AlN 陶瓷是十分困难的,通过聚硼氮烷和聚铝氮烷裂解制备 BN 和 AlN 陶瓷则是较为方便的一种制备方法,因此,聚硼氮烷、聚铝氮烷先驱体的研究具有重要意义。

1. 聚硼氮烷的合成与裂解

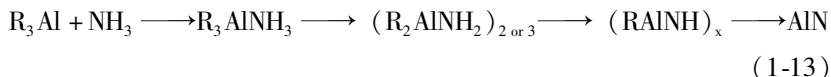
大部分 BN 的有机先驱体是建立在硼吡嗪基础上的,它是六方 BN 的基本单元。三氯硼吡嗪在 2、4、6 位由氯取代,具有较高的反应活性,可进一步与硅胺烷反应直接得到聚合物;其与甲胺反应生成高交联聚合物可经高温裂解,得到高度晶化的 BN 颗粒。

除了硼吡嗪外,成环结构的硼氮烷,甚至硼酸^[17]都可以成为向体系中引入硼原子的物质,常用作均聚或共聚单体以及固化剂等。Miele 等^[18]以四种硼基环硼氮烷单体聚合,得到分子链几乎全部为 BN 键的高产率 BN 陶瓷先驱体,经 1800℃ 裂解后制得 BN 纤维;结

果表明该聚合物结构对纤维的力学性能影响显著。郭秀生等^[19]以 BCl_3 和三乙胺为原料, 经过合成反应, 获得了具有 B、N 六元环结构的 BN 先驱体。合成的 BN 先驱体在 N_2 保护下热解至 1500°C , 制得了含有少量 Si_3N_4 、 SiC 的 BN 粉体, 其陶瓷转化率为 38%。由于硼氮六元环化合物中 B、N 元素的含量高, 易于转化为 h-BN, 故该陶瓷先驱体可用于制备比强度和比模量高、耐高温、耐腐蚀的陶瓷纤维材料。

2. 聚铝氮烷的合成与裂解

聚铝氮烷是指含有 $\text{Al}-\text{N}$ 键的聚合物, 它们在高温裂解后可转化为具有良好的导热性和电绝缘性的氮化铝陶瓷。一般采用烷基铝和氨/胺反应, 可得到聚铝氮烷^[20], 其反应式为



由聚铝氮烷高温裂解获得的氮化铝具有纯度高的优点, 而且可以得到从无定型态到结晶态等多种晶态。

这里指出, 先驱体的相对分子质量大小与其陶瓷产率高低并无对应关系。不含活性基团的链状先驱体尽管其相对分子质量可能很高, 但陶瓷产率很低; 若先驱体分子结构中含有环状结构或含有 $\text{Si}-\text{H}$, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 等活性基团时, 裂解前经热交联可获得高的陶瓷产率。

五、先驱体制备陶瓷存在的问题及解决办法

1. 先驱体转化法存在的问题

由先驱体裂解过程分析可知, 先驱体裂解过程中有大量的小分子气体逸出, 在陶瓷产物内部留下大量的气孔。这些气体大部分通过扩散作用从基体中逸出, 从而在烧成产物中形成孔隙; 还有一部分以气泡的形式留存在材料中, 成为材料中封闭的孔洞 (二者统称为气孔), 它们降低了材料的密度, 影响了材料的力学性能。

2. 克服先驱体裂解过程体积收缩的主要方法

1) 对先驱体改性或者直接合成高陶瓷产率的前驱体。通过对先驱体进行交联、引入活性基团等方法, 提高先驱体裂解陶瓷产率。

目前已经合成了多种成型性能较好、陶瓷产率较高的陶瓷先驱体。

2) 在先驱体中加入惰性填料。加入惰性填料可减少生坯中先驱体的体积分数, 常见的惰性填料有 SiC 、 Si_3N_4 、 BN 、 AlN 、 Al_2O_3 等。由于惰性填料在先驱体裂解过程中质量和体积都不发生变化, 在一定程度上可以抑制烧成产物的体积收缩。当填料含量增大到一定值时, 先驱体在裂解过程中有可能使产品的体积不发生收缩, 但仍然有气孔存在。

3) 在先驱体中加入活性填料。活性填料与惰性填料不同, 在先驱体裂解过程中它将参与一系列的化学变化, 如果裂解在反应性气氛 (如 N_2 、 NH_3) 中进行时, 活性填料还将与气氛反应, 导致裂解产物的质量增加和体积膨胀, 从而达到控制收缩和降低气孔的目的。部分活性填料在完全碳化和氮化后的理论体积变化率见表 1-5^[21]。

表 1-5 部分活性填料在完全碳化和氮化后的理论体积变化率 (%)^[21]

| 活性填料 | 碳化 (s) | 碳化 (g) | 氮化 (g) |
|-----------------|---|---|---|
| Ti | 0.76 (TiC) | 1.14 (TiC) | 1.08 (TiN) |
| V | 0.79 (VC) | 1.28 (VC) | 1.27 (VN) |
| Cr | 0.83 (Cr_2C_2) | 1.25 (Cr_2C_2) | 1.50 (CrN) |
| Zr | 0.79 (ZrC) | 1.09 (ZrC) | 1.03 (ZrN) |
| Nb | 0.85 (NbC) | 1.27 (NbC) | 1.35 (NbN) |
| Ta | 0.85 (TaC) | 1.27 (TaC) | 1.25 (TaN) |
| Mo | 0.95 (Mo_2C) | 1.22 (Mo_2C) | — |
| W | 0.84 (WC) | 1.32 (WC) | — |
| Al | 1.09 (Al_4C_3) | 1.53 (Al_4C_3) | 1.26 (AlN) |
| B | 0.93 (B_4C) | 1.20 (B_4C) | 2.42 (BN) |
| Si | 0.70 (SiC) | 1.07 (SiC) | 1.13 (Si_3N_4) |
| Fe | 0.88 (FeMo) | 1.10 (FeC_3) | 1.39 (FeN) |
| Hf | 0.83 (HfC) | 1.17 (HfC) | 1.04 (HfN) |
| MoSi_2 | 0.96 ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiC}$) | 1.48 ($\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiC}$) | — |
| CrSi_2 | 0.93 ($\text{Cr}_2\text{C}_2/\text{SiC}$) | 1.54 ($\text{Cr}_2\text{C}_2/\text{SiC}$) | 1.23 ($\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$) |
| TiSi_2 | 0.90 (TiC/SiC) | 1.47 (TiC/SiC) | 1.53 ($\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$) |

活性填料应选择元素周期表中的 IVB ~ VIB 族, 电负性数值在 1.4 ~ 1.8 之间的金属或非金属用作活性填料是比较合适的; 对于化合物填料, 则应在先驱体裂解过程中可分解, 并能与裂解产物发生有效的化学反应, 而在低于先驱体裂解温度时具有稳定性。在选择活性填料时, 应同时考虑活性填料的物理性质 (如粒度、密度、熔点等)。

活性填料参加的先驱体裂解生成的碳化物、氮化物在高温下的稳定性应良好, 不发生分解、氧化等反应, 防止因挥发而引起材料内部结构和体积变化; 生成的碳化物等应能抑制基体的晶粒增长, 提高材料的耐高温性能; 原位生成的碳化物、氮化物等微米或纳米级粒子, 与基体构成复相陶瓷, 能发挥裂纹钉扎和颗粒强化作用, 改善增强相与基体的界面结合, 提高材料的强度与断裂韧度; 生成的碳化物、氮化物与基体之间的热匹配性能良好, 避免因热失配产生裂纹而降低材料的性能。

第二章 先驱体转化法制备多孔陶瓷

第一节 多孔陶瓷及其制备工艺

一、多孔陶瓷的定义及分类

多孔陶瓷是一种经高温烧成，体内具有大量彼此相通或闭合气孔的陶瓷材料^[22]。由于它具有均匀的透过性，较大的比表面积，低密度以及耐高温、抗腐蚀、耐热冲击、机械强度高优良特性而越来越受到人们的重视，目前是一个非常活跃的研究领域。多孔陶瓷作为过滤、分离、布气、吸声、催化剂载体及生物陶瓷等材料被广泛应用于化工、能源、环保、冶金、电子及生物等各个领域。

多孔陶瓷可从孔径、结构、材质等加以分类^[23]。根据多孔陶瓷材料的孔径尺寸大小可分为：微孔陶瓷（孔径 $< 2\text{nm}$ ）、介孔陶瓷（ $2\text{nm} < \text{孔径} < 50\text{nm}$ ）和宏孔陶瓷（孔径 $> 50\text{nm}$ ）；根据孔的结构特征可分为：网孔型和泡沫型两大类；根据其多面体在空间排列方式可分为：蜂窝状陶瓷和泡沫陶瓷；根据孔之间关系分为：闭孔和开孔等。此外，根据材质不同，又可分为硅质硅酸盐材料、粘土质材料、硅藻土质材料、纯碳质材料、刚玉和金刚砂材料等多孔陶瓷。

二、多孔陶瓷的研究发展概况

1963 年，Schwartzwalder 等^[24]提出了有机泡沫浸渍法制备多孔材料，并用作过滤器。1973 年 Sunderman 等^[25]发明了发泡工艺。1988 年 O. Lyckfeldt 等^[26]发明了一种简单而又经济的造孔剂法来制备多孔陶瓷。此后，英、俄、德、日等国竞相开展了对多孔陶瓷的研究，目前已研制出多种材质、不同用途的多孔陶瓷材料，技术装备和生产工艺日益先进，产品已系列化和标准化，形成一个新兴产业。

与其相比，我国在这方面起步较晚，从 20 世纪 80 年代初我国开始研制多孔陶瓷，随着现代化工业发展的需求，近些年来我国越来越重视这方面的研究。目前，已在有色金属合金、黑色金属合金

以及气体净化催化剂载体等方面获得了大量的应用。如我国用于有色金属熔体过滤的多孔陶瓷过滤板,生产稳定,已具有一定规模,产品性能可与国外同类产品相媲美。王连星等^[27]以刚玉为骨料制得气孔率在50%~56%、抗弯强度大于20MPa的多孔陶瓷过滤材料。陆平^[28]研究了以氧化铝为原料,用碳化硅和活化剂混合物作粘合剂,用碳酸氢铵作发泡剂制得过滤器,最终得到的多孔陶瓷气孔率为35%~40%,抗弯强度约为30MPa。

三、多孔陶瓷的特点及应用

多孔陶瓷由于其特殊的材质及结构,一般具有比表面积大,高透过性、低密度以及耐高温、抗腐蚀、耐热冲击、机械强度高等特点。所以多孔陶瓷可以通过材质的选择和工艺控制,制成适用于各种腐蚀环境和高温环境的多孔陶瓷器件。多孔陶瓷主要应用于下列方面:

1. 隔热材料

多孔陶瓷是目前世界上最好的隔热材料,并被称之为“超级隔热材料”^[29],这主要是因为多孔陶瓷具有高的气孔率和低的热导率。多孔陶瓷的传热系数比硬质聚甲酸乙酯泡沫低上千倍。多孔陶瓷隔热材料除用于高级保温,如保冷集装箱等外,还由于其质轻的优点,而用于航天飞机外壳隔热等。

2. 催化剂载体

由于多孔陶瓷比表面积大,将其作为催化载体,可以增加有效接触面积,提高催化效果^[30]。多孔陶瓷基体材料本身可以具有催化功能,也可以将目标反应匹配的催化剂沉积在其表面。因而多孔陶瓷在石油、食品卫生、环保等化工工艺中得到广泛的应用。

3. 过滤和分离

由多孔陶瓷材料制成的过滤装置过滤面积大、效率高,再加上耐高温、耐磨损、耐化学腐蚀、机械强度高以及再生容易等优点,已被广泛应用于水的净化处理、油类的分离过滤以及有机溶液、酸碱溶液、一些粘性液体和焦炉煤气、甲烷等气体的分离。特别是在腐蚀性流体、高温流体、熔融金属及过滤流体中的放射性物质等应用领域有其自身独特的优势。

4. 吸声材料

多孔陶瓷可作为吸声材料, 主要是因为多孔陶瓷可通过多孔结构对声波引起的空气压力进行分散, 从而达到吸声的目的。但作为吸声材料, 就要求多孔陶瓷要有较小的孔径 ($20 \sim 150\mu\text{m}$), 高的孔隙率 ($>60\%$) 以及较高的机械强度^[31]。由于陶瓷具有优良的耐火性和耐气候性, 因而多孔陶瓷可望用在地铁、隧道等防火要求极高的场合及电视发射中心、影院等对隔声要求较高的场合使用, 将会取得较好的效果。

5. 生物工程材料

多孔陶瓷由于具有生物相容性好, 理化性能稳定, 无毒副作用的优点, 因而被用于制作生物材料, 如制备牙齿、骨关节等^[32]。随着科学技术的不断发展, 多孔陶瓷材料在生物工程方面的应用研究将不断扩展。

四、多孔陶瓷的制备工艺

目前多孔陶瓷的制备工艺主要有: 有机泡沫浸渍工艺、添加造孔剂工艺、发泡工艺、颗粒堆积工艺、溶胶-凝胶工艺、挤压成型工艺、木质陶瓷工艺和包混工艺等^[33-36]。

1. 有机泡沫浸渍工艺

有机泡沫浸渍工艺也称模板法^[33], 是用有机泡沫浸渍陶瓷浆料, 干燥后烧掉有机泡沫获得孔径范围为 $50\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 之间、孔隙率为 $70\% \sim 90\%$ 的开孔三维网状多孔陶瓷的方法。该工艺是目前制备多孔陶瓷应用最广泛的方法之一。该工艺具有工艺简单、操作方便、对设备要求不高、成本低廉等优点。

2. 添加造孔剂工艺

该工艺通过在陶瓷配料中添加造孔剂, 如碳粉、淀粉等, 利用这些造孔剂在坯体中占据一定的空间, 经过高温烧结后, 造孔剂离开基体而形成气孔来制备多孔陶瓷^[34]。此方法适于制备孔径分布在 $10\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 之间、孔隙率为 $0 \sim 50\%$ 的多孔陶瓷, 它们多用于催化剂载体、过滤器、生物材料等多孔材料的制备。该工艺中造孔剂种类和用量的选择, 它在很大程度上决定了最终制成品的孔隙率。

3. 发泡工艺

发泡工艺是向陶瓷组分中添加有机或无机化学物质,即发泡剂,在处理期间形成挥发性气体,产生泡沫,经干燥和烧结制得多孔陶瓷^[35]。发泡工艺与传统陶瓷工艺相比,多了一个干燥前发泡过程;该工艺可制备出各种孔径和不同性质的多孔陶瓷,特别适合于闭孔陶瓷制品的生产,但存在工艺条件难以控制等缺点。

4. 颗粒堆积工艺

颗粒堆积工艺是利用骨料颗粒的堆积、粘结形成多孔陶瓷。骨料间的粘结可以依靠添加与其组分相同的微细颗粒,利用其易于烧结的特点,在一定的温度下将大颗粒粘结起来,或者利用一些添加剂,使它们在高温下生成与骨料相浸润的液相将颗粒连接起来,形成多孔结构。颗粒堆积工艺中,孔径则随骨料粒径的增大而增大。

5. 溶胶-凝胶工艺

溶胶-凝胶工艺是一种制备多孔陶瓷,特别是微孔多孔陶瓷膜的通用方法^[36]。这种方法主要以无机盐或醇盐为先驱体,通过先驱体水解得到溶胶,再通过凝胶和热处理获得多孔陶瓷。该工艺能够制备纳米级孔径、孔径分布均匀的多孔陶瓷材料。但是该方法生产效率低、工艺条件不易控制,因此要将该技术产业化仍需要不断深入的研究。

6. 挤压成型工艺

本工艺的特点是利用已设计并制备好的多孔金属模具来成孔^[37]。将制备好的陶瓷泥浆通过一种具有蜂窝网格结构的模具挤压成型后,经烧结得到的多孔陶瓷。目前该技术已用于制备汽车尾气净化器用的蜂窝陶瓷材料。该工艺的特点是可以对孔的形状和大小进行精确设计。该工艺的不足之处在于不能形成复杂的孔道结构和孔尺寸较小的材料。

除上述所讲六种工艺之外,还有注浆成型法、包混工艺、冷冻干燥工艺、化学气相渗透或沉积(CVI/CVD)工艺以及自蔓延高温合成工艺等诸多制备多孔陶瓷的工艺方法。

上述工艺虽然各有优点,但在多孔陶瓷结构的控制、力学性能的提高、工艺过程的简化、生产成本的降低及规模化生产等方面还存在许多问题,有待进一步研究和解决。

五、先驱体转化法制备多孔陶瓷工艺简介

在多孔陶瓷研究领域,不断优化已有工艺以及开发新工艺一直是科研工作者努力的方向。20 世纪后期,出现了一种新的多孔陶瓷制备工艺——陶瓷先驱体转化法。由于先驱体聚合物转化为陶瓷的过程有两个显著特点: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两个变化,从而导致较大的体积收缩。利用上述两个特点,可通过先驱体裂解制备多孔陶瓷。目前,陶瓷先驱体转化法制备多孔陶瓷已引起广泛关注,具有非常好的发展前景。

1. 先驱体转化法制备多孔陶瓷的特点

先驱体转化法制备多孔陶瓷与常用的几种制备方法如有机泡沫浸渍法、添加造孔剂和发泡法相比,它具有以下特点:

1) 制备温度低。陶瓷先驱体一般在 1000°C 以下就完全陶瓷化,所以此种方法的烧结温度比较低,而通常情况下陶瓷的烧结温度多在 1200°C 以上。

2) 成型工艺简单。可通过塑性成型制作复杂的形状(如管状、T 状等)。

3) 孔结构可控。此方法通过原料组成、成型压力、升温速度、裂解温度等工艺条件可制备多种尺寸孔的多孔陶瓷,且可控制不同尺寸孔的比例,如可制得的介孔陶瓷及孔梯度陶瓷。

4) 无需烧结助剂,高温性能好。陶瓷先驱体裂解产物为陶瓷材料,可以起到连接骨料的作用,减少多孔材料中较大的缺陷,从而提高材料的抗热震性能和高温力学性能。

2. 先驱体转化法制备多孔陶瓷的途径

先驱体转化法制备多孔陶瓷的成孔途径主要有以下几种:

1) 用先驱体溶液浸渍有机泡沫多孔骨架,交联固化后,除去多孔骨架,再经裂解可得多孔陶瓷。

2) 在先驱体中加入造孔剂,在交联和裂解过程中造孔剂挥发除掉后,形成多孔陶瓷。

3) 以先驱体作为粘结剂将颗粒粘结,经烧结后生成多孔陶瓷。

4) 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。

下面分别论述通过以上四种途径制备多孔陶瓷材料的工艺与性能。

第二节 先驱体法结合有机泡沫浸渍工艺制备泡沫陶瓷

陶瓷先驱体聚合物为高分子材料,一般具有流动性好、成型方便以及结构、组分可设计等特点。有机泡沫具有三维网状结构、一定的回弹性、较好的吸附性。采用先驱体转化法结合有机泡沫浸渍工艺制备的多孔陶瓷保持了有机泡沫体所具有的三维网状骨架结构,气孔率高达 50% ~ 90%, 因此可称为泡沫陶瓷。泡沫陶瓷作为一种新型的陶瓷材料,因其具有透过性好、比表面积大、密度低、热导率小等诸多优良性能,已经被广泛应用于航空、航天、冶金、化工、环保、医学等多个科学领域。另外,先驱体法结合有机泡沫浸渍工艺制备泡沫陶瓷具有操作简单、易于实施等优点,因而具有广泛的应用前景。

一、工艺过程

以先驱体为原料采用有机泡沫浸渍法制备泡沫陶瓷的工艺流程如图 2-1 所示。

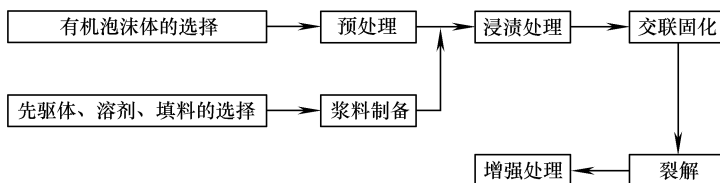


图 2-1 先驱体法结合有机泡沫浸渍工艺制备泡沫陶瓷的工艺流程图

1. 原材料的选择

(1) 陶瓷先驱体聚合物的选择 先驱体应具有高的陶瓷产率,这样得到的泡沫陶瓷梁壁具有较高的强度。常用于制备多孔陶瓷的先驱体主要为交联性能好、陶瓷产率较高的聚硅氧烷和聚硅氮烷。

(2) 有机泡沫的选择 适应这种要求的有机泡沫材料必须是开孔网状材料,以保证陶瓷浆料能自由渗透,相互粘连,使得烧结后

能形成多孔骨架；另外，有机泡沫材料应有足够的回弹性，以保证挤出多余浆料后能迅速地恢复形状。其材质常为聚氨酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、胶乳、纤维素等。

图 2-2 所示为平均孔径为 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 的聚氨酯泡沫的微观形貌，呈网眼结构，且孔隙贯通。

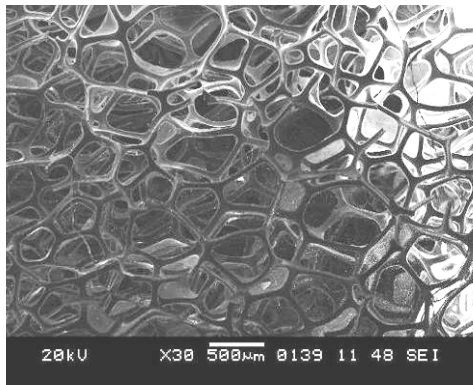


图 2-2 氨酯泡沫的微观形貌 (SEM)

(3) 填料 常选用与先驱体裂解产物相近的 SiC 粉、 Si_3N_4 粉、 SiO_2 粉等；或者能增强多孔陶瓷其他性能的填料。

2. 制备过程

(1) 有机泡沫预处理 将聚氨酯泡沫加工成所需要的尺寸和形状，经清洗、干燥处理。

(2) 浆料的制备 将先驱体溶解于甲苯或二甲苯中，形成一定浓度的先驱体溶液；或者在先驱体溶液中加入一定比例的填料，于球磨机中混合 5h 以上，使之成为均匀的浆料。

(3) 浸渍过程 将聚氨酯泡沫挤压，浸入先驱体浆料中，待泡沫完全浸润后取出，将多余浆料压出，反复操作，直至聚氨酯梁壁内部完全浸润先驱体浆料，且气孔仍彼此相通。

(4) 加热过程 将浸渍体放入气氛炉或真空炉中按一定的温度曲线进行加热。升温制度应根据有机泡沫体及先驱体的热重分析曲线来制定。一般在低温阶段应缓慢升温，一方面完成先驱体的交联固化，另一方面使有机泡沫体缓慢而充分地挥发排除。另外，在高

温裂解时要保温一段时间。

(5) 增强处理 将制得的泡沫陶瓷进行浸渍—裂解增强处理。方法是先将试样用先驱体浆料再次浸润后，重新放入炉中进行加热处理。这种二次浸渍法提高了泡沫陶瓷的力学性能。

3. 温度曲线的制定方法

以聚硅氧烷（YR3370 硅树脂）为原料，采用聚氨酯泡沫为模版制备泡沫陶瓷的温度曲线确定过程如下：

首先测定聚氨酯泡沫及先驱体的热重分析曲线。图 2-3 所示为聚氨酯泡沫的差热-热重（TG-DSC）曲线。从图中可以看出，聚氨酯泡沫在 200 ~ 400℃ 之间热失重程度严重，而且存在较明显的热分解反应，因此在该段如果采用较快的升温速度必然会因有机泡沫快速燃烧，导致多孔样品失去骨架支撑而塌陷，所以该段应采用 1 ~ 2℃/min 的速度缓慢升温。另外，从图中还可以看出，聚氨酯泡沫在 600℃ 前基本完全排除，所以可在 600℃ 保温 30 ~ 60min，以将聚氨酯泡沫彻底排除。

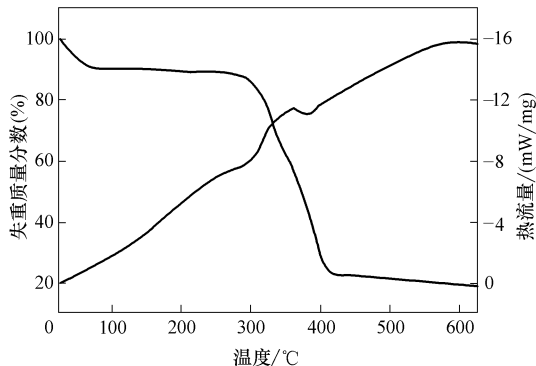


图 2-3 聚氨酯有机泡沫 TG-DSC 曲线

图 2-4 所示为 YR3370 硅树脂的 TG-DSC 曲线。从图中可以看出，聚硅氧烷的裂解过程主要分三个阶段：①200 ~ 500℃ 段，DSC 曲线有明显的放热现象，TG 曲线上失重较缓，该段主要是聚硅氧烷发生交联反应的过程，交联固化程度直接影响其陶瓷产率，所以该段应保温 60min，以使聚硅氮烷很好地完成交联固化；②500 ~ 800℃ 段，

TG 曲线上有较明显的失重现象，这一段主要是聚硅氧烷的热分解阶段，聚硅氧烷从有机物向无机物转化；③高于 800℃ 段，体系失重很小，1000℃ 以上体系失重基本消失，无机化反应基本完成，所以应在 1000 ~ 1400℃ 的裂解温度范围内选择保温点，以确定聚硅氧烷转化为高性能陶瓷的最佳温度。

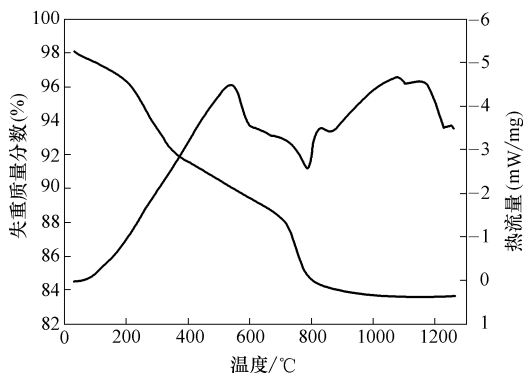


图 2-4 聚硅氧烷的 TG-DSC 曲线

根据上述聚氨酯泡沫及聚硅氧烷的热分析，制定时间-温度曲线如图 2-5 所示。以 1 ~ 2℃/min 的速率升至 200℃，保温 1 ~ 2h，完成交联反应；然后以 1 ~ 2℃/min 的速率升温至 600℃ 保温 0.5 ~ 1h，使聚氨酯泡沫完全排除；再以 3 ~ 5℃/min 升温至 1000 ~ 1400℃，保温 1 ~ 2h，完成裂解反应。

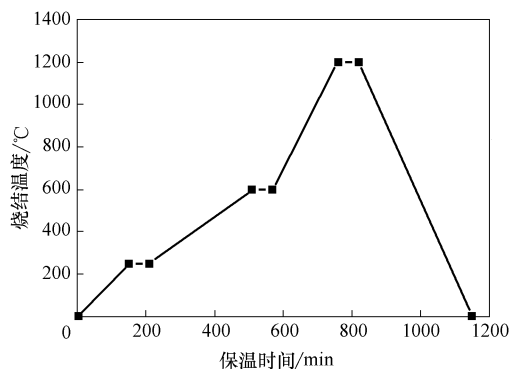


图 2-5 先驱体法结合有机泡沫浸渍工艺制备泡沫陶瓷的温度制度

二、工艺参数对泡沫陶瓷性能的影响

在多孔陶瓷制备过程中, 先驱体溶液的浓度、升温速率、裂解温度、保温时间以及增强处理次数、填料的种类及含量等各种工艺参数对泡沫陶瓷性能均有一定的影响。

1. 先驱体溶液浓度对泡沫陶瓷强度的影响

采用先驱体制备泡沫陶瓷时如果先驱体溶液浓度过低, 在加热过程中溶剂大量蒸发, 泡沫陶瓷梁壁上先驱体的裂解产物相对较少, 会导致泡沫陶瓷的强度较低; 如果溶液浓度过高, 先驱体溶液的流动性变差, 难以完全浸渍聚氨酯泡沫, 会导致泡沫陶瓷梁壁中出现较多空洞或不连续等缺陷, 从而导致其强度下降。因此, 选择适当的先驱体溶液浓度有助于提高泡沫陶瓷的力学性能。

图 2-6 所示为由 YR3370 硅树脂制备 Si—O—C 泡沫陶瓷时先驱体浓度与试样抗压强度的关系曲线 (裂解温度为 1200℃, 保温 1h)。由图中可以看出, 试样抗压强度随着聚硅氧烷溶液浓度的增加先升高后降低, 当聚硅氧烷溶液浓度为 0.8g/mL 时试样的抗压强度达最大值 9.1MPa; 而后随着聚硅氧烷溶液浓度的增加, 抗压强度逐渐降低。

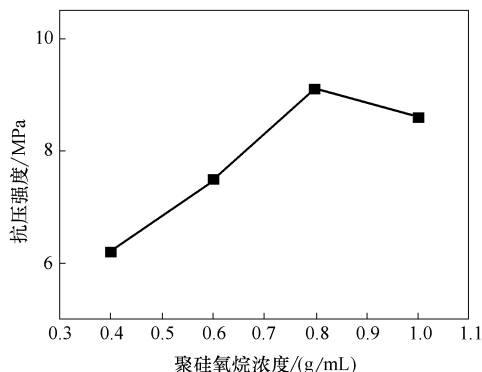


图 2-6 泡沫陶瓷抗压强度与先驱体溶液浓度关系

2. 裂解温度对泡沫陶瓷强度的影响

采用陶瓷先驱体聚合物制备泡沫陶瓷时, 裂解温度对试样的强度有重要影响, 这与不同温度下先驱体裂解产物的物相及成分有密

切关系。图 2-7 所示为 Si—O—C 泡沫陶瓷抗压强度与裂解温度的关系曲线。该图显示，当裂解温度为 1000℃ 时，试样抗压强度较低；随着裂解温度的逐渐升高，抗压强度不断增大；当裂解温度达到 1250℃ 时，泡沫陶瓷抗压强度达最大值 10.8 MPa，而后随着温度的继续升高，抗压强度逐渐下降。

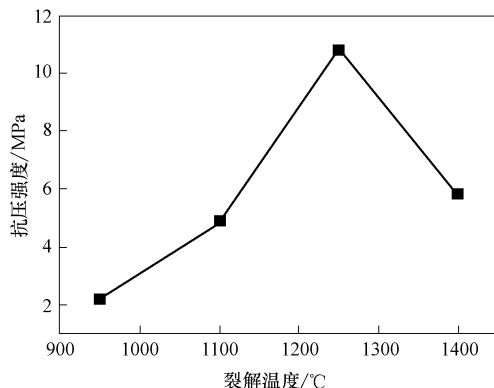


图 2-7 泡沫陶瓷抗压强度与裂解温度的关系

由第一章第二节中图 1-11 聚硅氧烷裂解产物的 XRD 图谱中分析可知，当温度为 1100℃ 时，裂解产物呈非晶态，此时产物中含有大量游离碳，裂解产物自身强度较低；当温度达到 1250℃ 时，裂解产物中游离碳含量减少，产物中出现 SiC 微晶，SiC 微晶弥散分布在 Si—O—C 非晶陶瓷层内部，使裂解产物自身强度得到提高；当温度达到 1400℃ 时，Si—O—C 陶瓷分解生成 SiO 和 CO 气体逸出，使连接层变得疏松，缺陷增多，性能变差。因而泡沫陶瓷强度下降。

3. 保温时间对泡沫陶瓷强度的影响

保温时间指的是在裂解温度的维持时间。在裂解温度下，裂解产物形成了均匀的陶瓷连续体，而且随着保温时间的延长，裂解产物中的游离碳含量逐渐减少。但如果保温时间过长，也会使裂解产物发生分解等现象。因此，应选择适当的保温时间。图 2-8 所示为氮气条件下采用聚硅氧烷为先驱体制备 Si—O—C 泡沫陶瓷材料时保温时间对抗压强度的影响。

4. 浸渍—裂解增强处理对 Si—O—C 泡沫陶瓷强度的影响

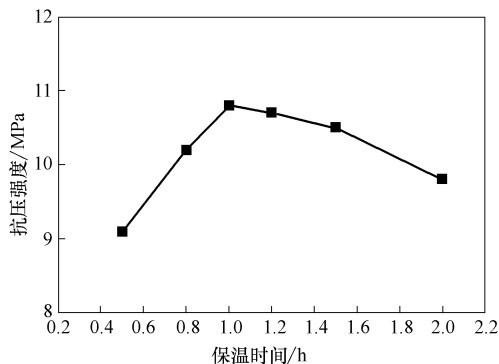


图 2-8 抗压强度与保温时间的关系

由于先驱体在裂解过程中有小分子气体的逸出,因而在泡沫陶瓷梁壁上有可能出现微孔等缺陷。采用再次浸渗先驱体溶液并裂解使材料内的缺陷由于第二次涂覆会急剧减少,因此所得材料的力学性能有较高的可靠性。此种方法所得泡沫陶瓷为开口结构。图 2-9 表示泡沫陶瓷抗压强度与增强处理次数的关系。由该图可以看出,试样经增强处理后,其强度大幅度提高,经二次增强处理的试样抗压强度值达 15.2MPa。

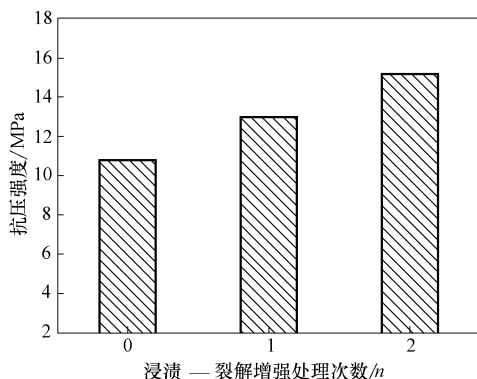


图 2-9 浸渍—裂解增强处理对抗压强度的影响

5. 填料含量对泡沫陶瓷强度的影响

先驱体在裂解过程中会因小分子气体的逸出而发生一定的质量损失,填料的加入在一定程度上提高了陶瓷产率,抑制了烧结产物

的体积收缩。图 2-10 所示为 Si—O—C 泡沫陶瓷的抗压强度与纳米 SiC 填料含量的关系曲线。该图显示，随着 SiC 填料含量的增加，试样抗压强度不断增大，当 w (SiC) 填料含量达到 5% 时，试样抗压强度达最大值 17.8 MPa；随着 SiC 含量的继续增加，试样抗压强度开始下降。这是由于过量的 SiC 填料会造成聚硅氧烷浆料的粘度过大，在制备过程中使聚氨酯泡沫得不到完全浸渍，导致 Si—O—C 泡沫陶瓷孔筋处的连续性差，使泡沫陶瓷强度下降。

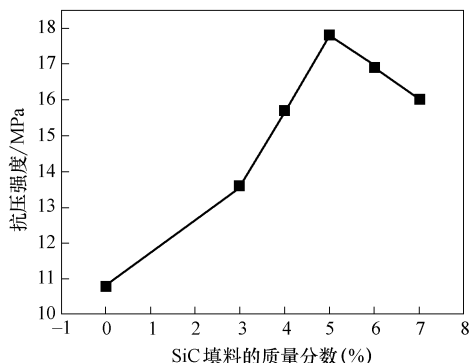


图 2-10 试样抗压强度与纳米 SiC 含量的关系

采用纯的硅树脂制备 Si—O—C 泡沫陶瓷时，经裂解过程后泡沫陶瓷烧结体出现一定的体积收缩，导致泡沫陶瓷孔径有所减小。但加入 SiC 填料后，泡沫陶瓷烧结体的体积收缩减小，泡沫陶瓷的孔径收缩也减小，从而提高了 Si—O—C 泡沫陶瓷的孔隙率。图 2-11 所示为 Si—O—C 泡沫陶瓷的孔隙率与纳米 SiC 填料含量的关系曲线。从图中可以看出，当不添加纳米 SiC 时，其孔隙率为 82%；随着 SiC 含量的增加，试样的孔隙率不断增加，当纳米 w (SiC) 含量到达 5% 时，试样的孔隙率达最大值 88%；随着 SiC 含量的继续增加，孔隙率逐渐降低。

三、泡沫陶瓷的微观形貌分析

图 2-12 所示为添加纳米 SiC 填料的 Si—O—C 泡沫陶瓷的微观形貌^[12]。由该图可以看出，通过先驱体法与有机浸渍法相结合制备的泡沫陶瓷，其空间骨架结构沿袭了聚氨酯泡沫的三维网状结构，具有良好的贯通性。实验测得该泡沫陶瓷的孔径分布范围为 100 ~

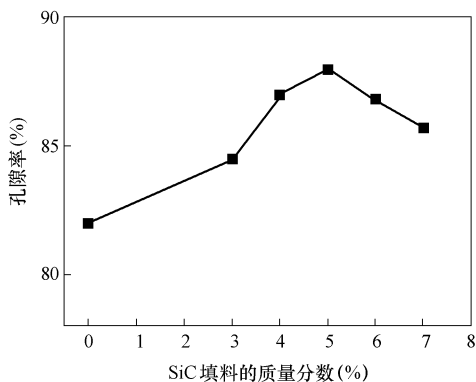


图 2-11 泡沫陶瓷的孔隙率与纳米 SiC 含量的关系

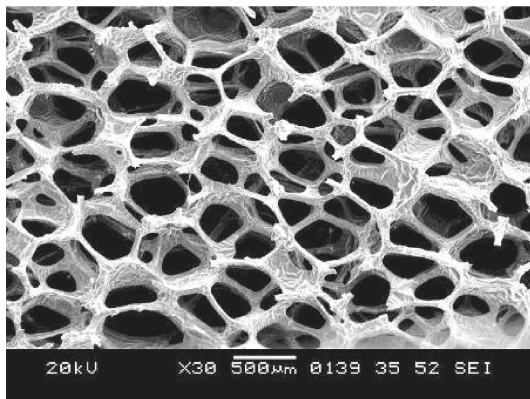


图 2-12 Si—O—C 泡沫陶瓷的微观形貌 (SEM)

500 μm 。图 2-13 所示为添加纳米 SiC 填料的 Si—O—C 泡沫陶瓷孔筋处的微观形貌^[12]。由图中可以看出,泡沫陶瓷孔筋结构均匀致密,没有明显的孔洞、裂纹等缺陷。

另外,采用聚硅氮烷为原料结合有机浸渍工艺也可以获得性能优良的泡沫陶瓷。当裂解温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$,经二次增强处理的试样抗压强度值达 17.3MPa。添加纳米 Al 粉可以降低 PSZ 的裂解温度,提高泡沫陶瓷的抗压强度,当 $w(\text{Al})$ 含量达到 30% 时,试样抗压强度达最大值 25.6MPa。图 2-14 所示为添加纳米 Al 粉采用 PSZ 制备的 Si—C—N 泡沫陶瓷的微观形貌(裂解温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$)。由该图可以

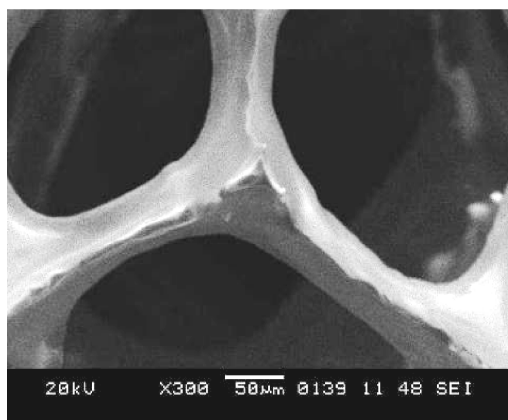


图 2-13 Si—O—C 泡沫陶瓷孔筋的微观形貌 (SEM)

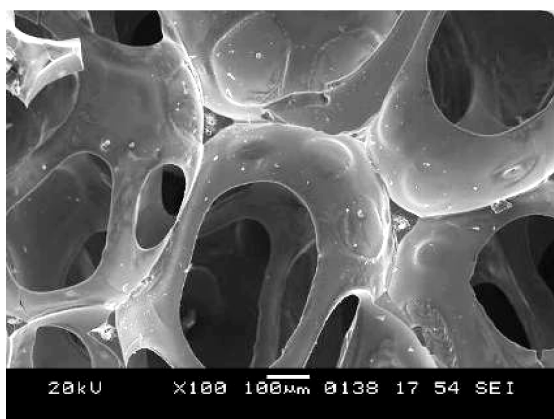


图 2-14 Si—C—N 泡沫陶瓷的微观形貌 (SEM)

看出, SiCN 泡沫陶瓷具有三维网状结构, 且具有良好的贯通性。图 2-15 所示为泡沫陶瓷孔筋处微观形貌。从图中可以看出, 孔筋结构较为均匀致密, 没有明显的孔洞、裂纹等缺陷。对孔筋进行能谱分析, 得出孔筋主要是由 Si、C、N、Al 四种元素组成, 且元素分布非常均匀, 其原子百分含量为: Si: 35.26%, N: 14.21%, C: 21.23%, Al: 29.30%。

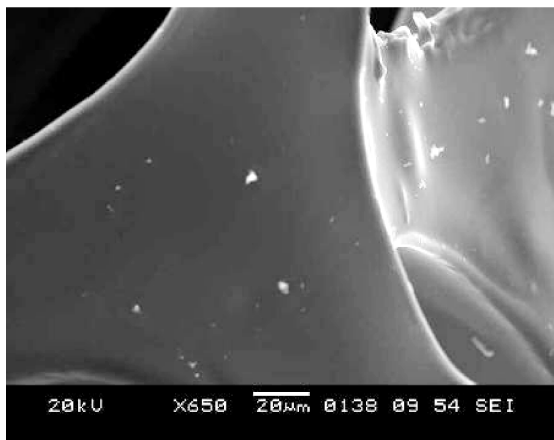


图 2-15 Si—C—N 泡沫陶瓷孔筋的微观形貌 (SEM)

第三节 先驱体法结合造孔剂工艺制备多孔陶瓷

在先驱体中加入造孔剂（如聚甲基丙烯酸甲酯微球、碳粉等），利用这些造孔剂在坯体中占据一定的空间，经过后续的加热过程后造孔剂离开，而先驱体裂解转化为陶瓷，最终制得多孔陶瓷。此方法适于制备孔径分布在 $1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 之间、气孔率为 $0 \sim 50\%$ 的多孔陶瓷。这种多孔陶瓷材料的孔隙均匀地分布在整个体系中，使其结构与性能之间具有较好的对应关系，造孔剂的粒径决定了多孔陶瓷的孔径，从而使这种工艺具有很好的重复制备性，该法具有很大的优势和发展空间。

一、工艺过程

添加造孔剂工艺制备多孔陶瓷的工艺流程如图 2-16 所示。

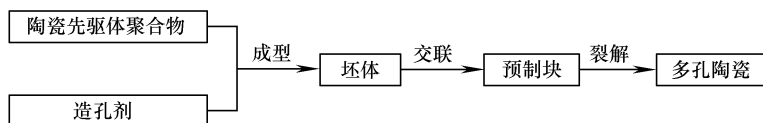


图 2-16 先驱体法结合添加造孔剂工艺制备多孔陶瓷的工艺流程图

1. 原材料的选择和预处理

(1) 陶瓷先驱体的选择和预处理 常用于造孔剂法制备多孔陶瓷的先驱体主要为固态聚硅氧烷等, 且具有高的陶瓷产率。首先将先驱体球磨 3 ~ 5h, 经过筛后, 留待使用。

(2) 造孔剂的选择 造孔剂的种类有无机和有机两类, 无机造孔剂有碳酸氨、碳酸氢铵、氯化铵等高温可分解的盐类, 以及煤粉、碳粉等。有机造孔剂主要是天然纤维、高分子聚合物和有机酸等。造孔剂的选择必须满足下列要求: ①不与先驱体聚合物反应; ②在加热过程中易于排除, 且排除后在基体中无有害残留物。

2. 制备过程

(1) 原料的混合 在添加造孔剂制备多孔陶瓷的工艺中, 一个重要因素就是混料问题。造孔剂与先驱体必须混合均匀, 否则最终产品的孔径分布将会极不均匀, 甚至会出现重大缺陷。因此应将先驱体和造孔剂按一定质量配比后在球磨机上混合均匀。

(2) 成型 将混合粉在一定压力下冷压成型。一般采用单向模压成型法。模压成型的最大优点是简单方便, 如果制品的质量要求不高, 较小的片状、块状或管状多孔陶瓷都可用模压成型的方法。

(3) 烧结过程 将试样放入气氛炉或真空炉中按一定的温度制度进行烧结。升温制度应根据有机泡沫体及先驱体的热重曲线来制定。在添加造孔剂制备多孔陶瓷的工艺中, 一定要明确烧结过程中造孔剂本身分解产生的气体的排除温度范围, 在此温度范围内, 缓慢升温或保温, 使造孔剂缓慢而充分地挥发排除, 以确保不会出现闭合气孔或裂纹等缺陷。另外, 采用陶瓷先驱体为原料时, 在低温阶段要考虑到先驱体的交联固化过程充分地完成, 而且为使先驱体得到较高的陶瓷产率, 需要保持较慢的升温速率。

烧结温度首先以 1 ~ 2℃/min 的速率升至 200℃, 保温 1 ~ 2h, 完成交联反应; 然后以 1 ~ 2℃/min 的速率升温至 600℃, 保温 0.5 ~ 1h, 使 PVB 完全排除; 再以 3 ~ 5℃/min 升温至 1000 ~ 1400℃, 保温 1 ~ 2h, 完成裂解反应。

二、工艺参数对多孔陶瓷性能的影响

1. 造孔剂含量对多孔陶瓷抗压强度及孔隙率的影响

造孔剂的用量会对多孔陶瓷的气孔率、孔径及强度有较大影响,

所以必须权衡各方面因素, 确定一个平衡点, 从而确定最佳掺入量。

图 2-17 所示为以 PVB 为造孔剂以聚硅氧烷为原料制备 SiOC 多孔陶瓷的抗压强度、孔隙率与造孔剂含量的关系曲线 (裂解温度为 1250℃)。该图显示, 在造孔剂质量分数为 30% ~ 70% 的范围内, 随着造孔剂含量的增加, 试样的抗压强度不断减小, 而孔隙率不断增加。当 PVB 的质量分数为 50% 时, 试样的抗压强度为 52.3 MPa, 孔隙率为 72%。

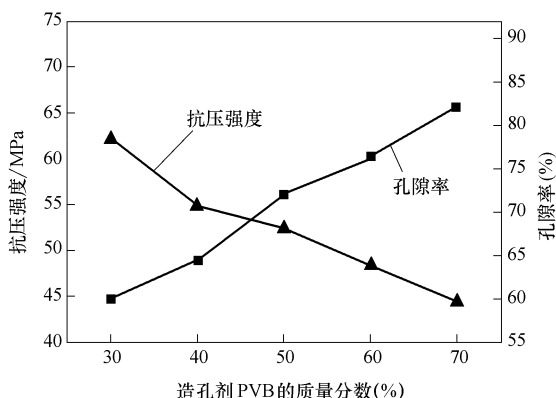


图 2-17 多孔陶瓷的抗压强度和孔隙率与造孔剂含量的关系

图 2-18 所示为不同含量的 PVB 在 1250℃、保温 1h 时制得的多孔陶瓷断口形貌。图 2-18a、b、c、d、e 中, PVB 的质量分数分别为 30%、40%、50%、60%、70%。从图中也可以看出, 随着 PVB 的增加, 孔隙率逐渐增加。当 PVB 的质量分数为 50% 时, 其孔分布较均匀、致密。

2. 成型压力对多孔陶瓷抗压强度和孔隙率的影响

素坯致密度与成型压力成正比关系。压力太小则不能有效地排除空气, 压力太大则容易分层及脱模困难等。图 2-19 所示为 PVB 的质量分数为 50% 时所制备的 SiOC 多孔陶瓷的抗压强度、孔隙率与成型压力的关系曲线。该图显示, 当成型压力为 40MPa 时, 试样的孔隙率和抗压强度分别为 59% 和 35MPa; 随着成型压力的增大, 孔隙率随之减小, 而抗压强度则随之增大; 当成型压力为 120MPa 时, 试样的孔隙率和抗压强度分别为 42% 和 51MPa。这是因为成型压力的

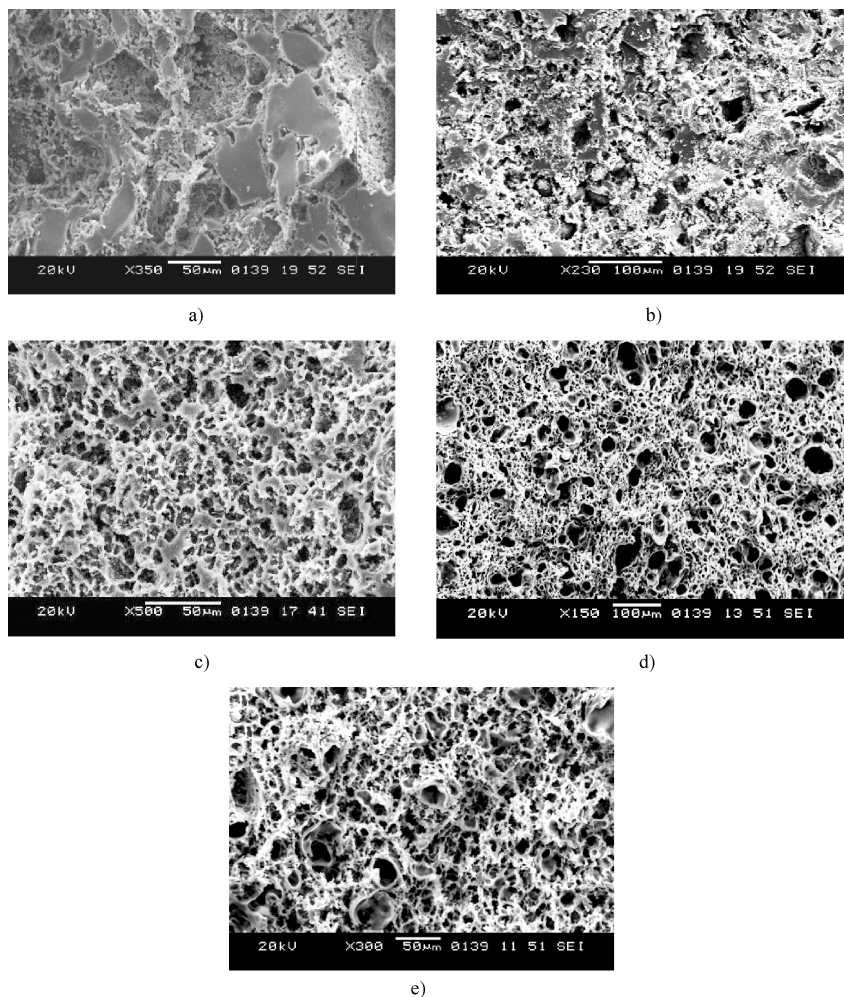


图 2-18 不同 PVB 的质量分数的多孔陶瓷形貌 (SEM)

a) 30% b) 40% c) 50% d) 60% e) 70%

增大使生坯颗粒间接触面积增大, 孔隙减少, 可促进烧结, 有利于材料致密化, 从而提高材料的强度。

综合上述影响因素分析, 为获得抗压强度和孔隙率同时较高的多孔陶瓷, 应选择 PVB 的质量分数的范围为 40% ~ 60%、成型压力范围为 60 ~ 100MPa。

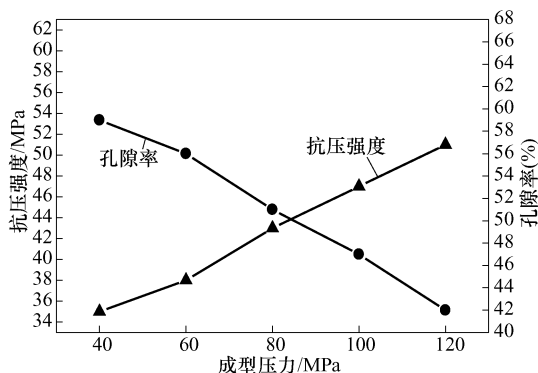


图 2-19 多孔陶瓷的抗压强度、孔隙率与成型压力的关系

3. 裂解温度对抗压强度及孔隙率的影响

图 2-20 所示为 SiOC 泡沫陶瓷抗压强度和孔隙率与裂解温度的关系曲线（造孔剂的质量分数为 50%）。该图显示，当裂解温度为 1000℃ 时，试样抗压强度较低；随着温度逐渐升高，抗压强度不断增大；当温度达到 1250℃ 时，抗压强度达最大值 52.3 MPa；而后随着温度的继续升高，抗压强度逐渐下降。同时，从图 2-20 中还可以看出，随着裂解温度的升高，试样的孔隙率不断降低。当裂解温度为 1250℃，泡沫陶瓷的孔隙率为 72%。

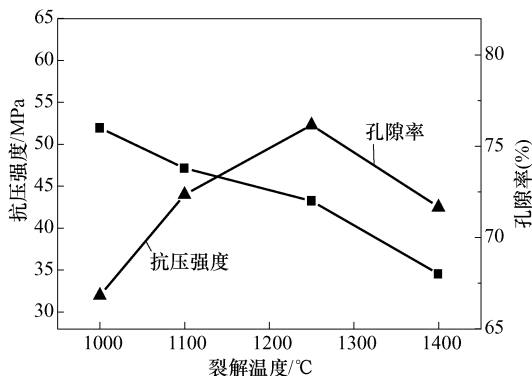


图 2-20 多孔陶瓷的抗压强度和孔隙率与裂解温度的关系

采用陶瓷先驱体聚合物制备多孔陶瓷时，裂解温度对试样的强度影响与先驱体裂解产物成分、结构有密切关系。由第一章第二节

中图 1-11 聚硅氧烷裂解产物的 XRD 图谱中分析可知, 当温度达到 1250℃ 时, 裂解产物自身强度最大, 因而此时制得的多孔陶瓷抗压强度达最大值 10.8 MPa; 当温度达到 1400℃ 时, Si—O—C 陶瓷分解生成 SiO 和 CO 气体逸出, 使连接层变得疏松, 因而多孔陶瓷强度下降。另外, 随着裂解温度的升高, 试样的孔隙率不断降低, 这主要是由于在 1100 ~ 1400℃ 的温度范围内, 先驱体随着温度的升高, 裂解残留物发生增强稠化, 导致多孔陶瓷整体收缩率增加, 孔隙率下降。

第四节 陶瓷先驱体作粘结剂制备多孔陶瓷^[38]

陶瓷先驱体作粘结剂制备多孔陶瓷工艺是将少量先驱体与陶瓷粉(骨料)均匀混合后, 通过一定工艺成型(如模压)后, 进行加热处理, 获得多孔陶瓷。与传统颗粒堆积工艺中所使用的粘结剂如硅硼酸盐玻璃、淀粉、石蜡等相比, 先驱体作粘结剂具有如下特点:

1) 先驱体具有一定的陶瓷产率(60% ~ 70%), 不需要完全排除, 其产物可以起到粘结骨料的作用, 对最终所得多孔陶瓷的强度是有利的。

2) 在裂解过程中, 先驱体因已交联, 不会发生流动, 所以不会堵塞已有孔隙, 而且其放出气体更容易制备开口气孔。

3) 通过改变先驱体的成分可以制备单一组分和多种组分的多孔陶瓷。

国防科技大学马彦等在采用陶瓷先驱体作粘结剂制备多孔陶瓷方面进行了相关研究。主要研究了聚碳硅烷(PCS)和硅树脂(SR)分别作粘结剂, SiC 微粉作填料所制得的 SiC 多孔陶瓷的工艺、结构和性能。

一、工艺过程

陶瓷先驱体作粘结剂制备多孔陶瓷的工艺流程如图 2-21 所示。

1. 原材料的选择

先驱体一般选聚碳硅烷或聚硅氧烷; 骨料可以选用 SiC 粉、Si₃N₄ 粉、Al₂O₃ 粉、ZrO₂ 粉等。

2. 制备过程

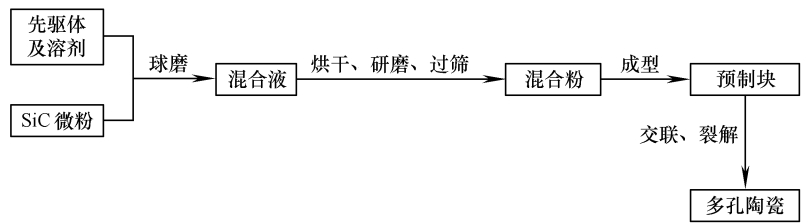


图 2-21 SiC 多孔陶瓷的制备工艺流程图

(1) 混粉制备 将先驱体与骨料粉按一定比例加入二甲苯等溶剂中，球磨混合 3 ~ 5h。除去上述混浊液中的溶剂，研磨并过筛，得到包覆先驱体的骨料微粉。

(2) 模压成型 将此粉料放入模具中在一定压力下成型。

(3) 加热过程 在真空或惰性气氛中以 2 ~ 5℃/min 升至 200 ~ 250℃交联 1 ~ 3h，然后再升到裂解温度（1000 ~ 1400℃），保温 1 ~ 2h。

二、工艺参数对多孔陶瓷性能的影响

1. 先驱体含量的影响

表 2-1 给出了以聚碳硅烷为先驱体，SiC 微粉为骨料，其粒径为 0.4μm，在成型压力为 5MPa 时，不同聚碳硅烷含量对多孔陶瓷性能的影响。

表 2-1 不同聚碳硅烷含量所制 SiC 多孔陶瓷的性能^[38]

| 聚碳硅烷的质量分数 (%) | 表观密度 / (g/cm ³) | 显气孔率 (%) | 抗弯强度 /MPa |
|------------------|--------------------------------|-------------|--------------|
| 5 | 1.407 | 55.19 | 8.01 ± 0.15 |
| 10 | 1.496 | 48.03 | 10.82 ± 2.30 |
| 15 | 1.647 | 43.16 | 13.38 ± 2.44 |

从表中可以看出，随着聚碳硅烷含量的增加，多孔陶瓷的表观密度增大，显气孔率下降，抗弯强度增大。这是由于当聚碳硅烷含量提高后，SiC 颗粒之间的粘结面积增大，同时样品中较多的孔隙被聚碳硅烷裂解产物占据，从而导致显气孔率减小，表观密度增大，抗弯强度升高。图 2-22 所示为样品的断口形貌。从图中可见，SiC 颗粒被 PCS 的裂解产物粘结在一起。

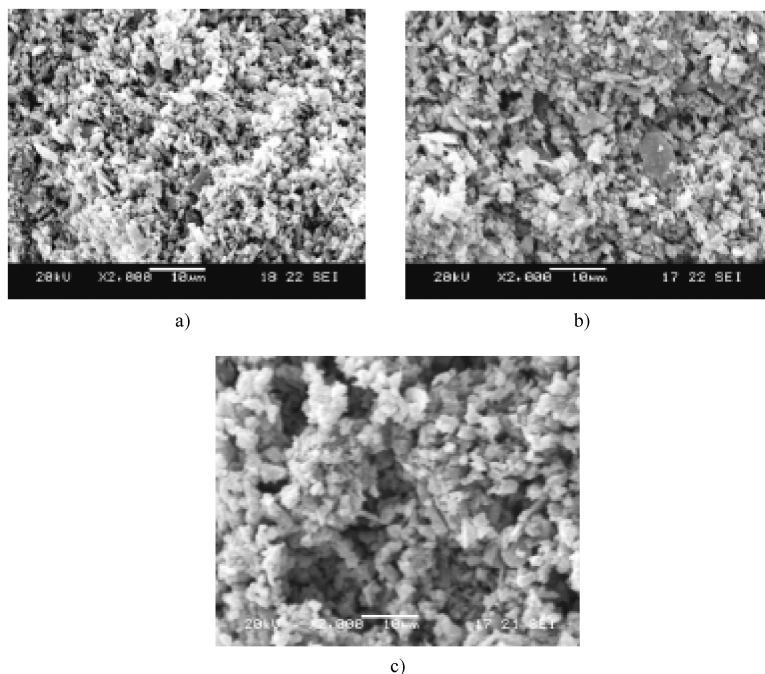


图 2-22 不同聚碳硅烷的质量分数所制 SiC 多孔陶瓷的断口形貌 (SEM)

a) 5% 聚碳硅烷 b) 10% 聚碳硅烷 c) 15% 聚碳硅烷

注：该图取自参考文献 [38]

2. 成型压力的影响

在坯体制备过程中，成型压力发挥着重要作用。成型压力增大，将使坯体更致密，最终使所制多孔陶瓷的结构和性能也发生相应的变化。表 2-2 所示聚碳硅烷的质量分数为 5%、SiC 微粉粒径为 $0.4\mu\text{m}$ 时，由不同成型压力所制多孔陶瓷的性能。由表可知，随着成型压力的增大，表观密度增大，显气孔率减小，抗弯强度增大。

3. 骨料粒径的影响

骨料粒径对所制多孔陶瓷的结构和性能也有影响。表 2-3 所示聚碳硅烷的质量分数为 5%、成型压力为 15MPa 时，不同粒径 SiC 微粉所制多孔陶瓷的性能。

表 2-2 不同成型压力所制多孔陶瓷的性能^[38]

| 成型压力 /MPa | 表观密度 / (g/cm ³) | 显气孔率 (%) | 抗弯强度 /MPa |
|--------------|--------------------------------|-------------|--------------|
| 5 | 1.407 | 55.19 | 8.01 ± 0.15 |
| 10 | 1.469 | 53.09 | 9.67 ± 0.97 |
| 15 | 1.513 | 51.81 | 10.97 ± 1.03 |
| 20 | 1.534 | 51.01 | 12.27 ± 1.09 |
| 25 | 1.571 | 49.28 | — |
| 30 | 1.606 | 47.21 | 12.83 ± 0.97 |

表 2-3 不同粒径 SiC 微粉所制 SiC 多孔陶瓷的性能^[38]

| SiC 颗粒尺寸 /μm | 表观密度 / (g/cm ³) | 显气孔率 (%) | 抗弯强度 /MPa |
|-----------------|--------------------------------|-------------|--------------|
| 0.4 | 1.513 | 51.81 | 10.97 ± 1.03 |
| 10 | 1.517 | 51.41 | 13.06 ± 1.92 |
| 28 | 1.653 | 45.51 | 11.87 ± 1.30 |

由表可知,随着 SiC 微粉粒径的增加,所制多孔陶瓷的表观密度增大,显气孔率减小,抗弯强度先增加后减小,但变化不大。原因是 SiC 微粉平均粒径增大,颗粒离散性变大,相同压力下堆积密度增大,所以所制多孔陶瓷的表观密度增大,显气孔率减小。图 2-23 所示为不同粒径 SiC 微粉所制多孔陶瓷的断口形貌。从图中可知,10μmSiC 微粉所制多孔陶瓷中 PCS 裂解产物均匀地涂覆在 SiC 颗粒表面上,因此粘结强度最大,抗弯强度最高;与 0.4μmSiC 微粉相比,28μmSiC 微粉所制多孔陶瓷的表观密度较大,显气孔率较低,所以其抗弯强度较高。

此外,马彦还开展了以硅树脂作粘结剂制备 SiC 多孔陶瓷的研究。表 2-4 是成型压力为 15MPa 时,不同先驱体作粘结剂所得 SiC 多孔陶瓷的性能。结果表明,由聚碳硅烷和硅树脂两种粘结剂所制 SiC 多孔陶瓷的结构和性能随粘结剂含量的增加呈现出较相似的变化规律,即表观密度增大,显气孔率减小,平均孔径和抗弯强度增大。

当粘结剂的质量分数为 5% 时,由聚碳硅烷作粘结剂所制多孔陶瓷的抗弯强度较高,而当粘结剂的质量分数增加到 10% 时,由硅树

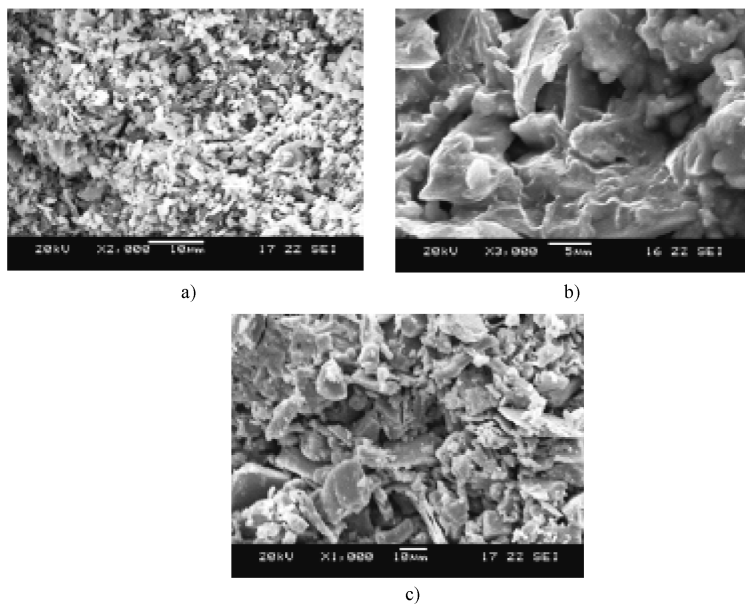


图 2-23 不同粒径 SiC 微粉所制 SiC 多孔陶瓷的断口形貌 (SEM)

a) 0.4 μm b) 10 μm c) 28 μm

注：该图取自参考文献 [38]

表 2-4 不同先驱体作粘结剂所得 SiC 多孔陶瓷的性能^[38]

| SiC 颗粒尺寸 / μm | 先驱体的质量 分数 (%) | 先驱体种类 | 抗弯强度 /MPa | 显气孔率 (%) | 平均孔径 / μm |
|-----------------------------|------------------|-------|------------------|-------------|-------------------------|
| 0.4 | 5 | PCS | 10.97 ± 1.03 | 51.81 | — |
| | | SR | 6.07 ± 0.19 | 45.71 | — |
| | 10 | PCS | 14.37 ± 1.90 | 47.31 | — |
| | | SR | 18.59 ± 2.47 | 43.10 | — |
| 10 | 5 | PCS | 13.06 ± 1.92 | 51.41 | 0.59 |
| | | SR | 3.33 ± 0.18 | 49.76 | 0.52 |
| 28 | 5 | PCS | 11.87 ± 1.30 | 45.51 | 1.01 |
| | | SR | 3.90 ± 0.54 | 46.24 | 0.65 |

脂作粘结剂所制多孔陶瓷的抗弯强度较高。这是由于在粘结剂的质量分数为 5% 时, 粘结剂裂解产物与 SiC 微粉间的热应力起主导作用。虽然聚碳硅烷的陶瓷产率比硅树脂低, 其质量分数只有 65% 左右, 但其裂解产物为 SiC, 与填料 SiC 微粉间的热应力很小, 所以样品的抗弯强度较高; 相反, 硅树脂的裂解产物 Si—O—C 与填料 SiC 微粉间的热失配程度较大, 从而存在较大的热应力, 导致所制多孔陶瓷的抗弯强度较低。当粘结剂的质量分数提高到 10% 时, 影响样品抗弯强度的主要因素变为先驱体的陶瓷产率。硅树脂的陶瓷产率较高, 致使所制多孔陶瓷中裂解产物含量较高, SiC 微粉颗粒间的粘结面积较大, 因此其所制多孔陶瓷的抗弯强度较高。即粘结剂含量低时, 所制多孔陶瓷中成分间的热应力是主要影响因素, 而粘结剂含量增加后颗粒间的粘结面积即陶瓷产率是决定因素。

第五节 先驱体法结合发泡工艺制备多孔陶瓷

先驱体法结合发泡法制备多孔陶瓷工艺是以先驱体为原料, 向其中添加有机或无机化学物质, 即发泡剂, 在加热期间形成挥发性气体, 产生泡沫, 经干燥、烧成制得多孔陶瓷。与传统的一些制备方法相比较, 该工艺制备多孔陶瓷具有明显的优势。首先, 它通过一步简单的模压过程, 很容易就制备出复杂网状结构的多孔陶瓷。其次, 在密度相近的情况下, 它制备的多孔陶瓷具有更好的力学性能, 这是由于此方法所得制品中的孔支柱和孔隙壁没有肉眼可见的缺陷。

Paolo Colombo 等^[39]对先驱体法结合发泡工艺制备泡沫陶瓷工艺进行了一系列的研究, 主要有直接发泡法和牺牲微球模板发泡法制备多孔陶瓷。

一、直接发泡法

1. 工艺过程

Paolo Colombo 等^[39]将硅树脂和聚氨酯在二氯甲烷溶液中混合, 并充分搅拌, 然后进行加热, 在加热过程中利用聚氨酯反应放出的热使二氯甲烷溶剂蒸发产生气泡, 在形成泡沫的早期阶段, 聚氨酯以岛状物均匀镶嵌在陶瓷先驱体中, 加热至一定温度后, 聚氨酯发

生分解的同时辅助二氯甲烷发泡，再经过高温裂解，硅树脂转变成 Si—O—C 无定形陶瓷，从而形成了泡沫陶瓷结构。

2. 主要性能

采用直接发泡法制备多孔陶瓷时，聚氨酯的选择、溶剂和表面活性剂的含量对最终得到的泡沫陶瓷的结构（开孔或闭孔）以及性能（体积、密度等）有较大影响。此法制得的 Si—O—C 泡沫陶瓷孔径范围约为 $100 \sim 600 \mu\text{m}$ 、表观密度约为 $0.25 \sim 0.58 \text{g/cm}^3$ 。此种陶瓷材料的弹性模量、抗弯强度、抗压强度分别为 7.1GPa 、 13MPa 、 11MPa 。该泡沫陶瓷的微观形貌如图 2-24 所示，由图中可以看出，这些泡沫是球形开孔的，孔径的尺寸存在一定的分散度。泡沫陶瓷的支架结构较为致密，没有明显的缺陷。

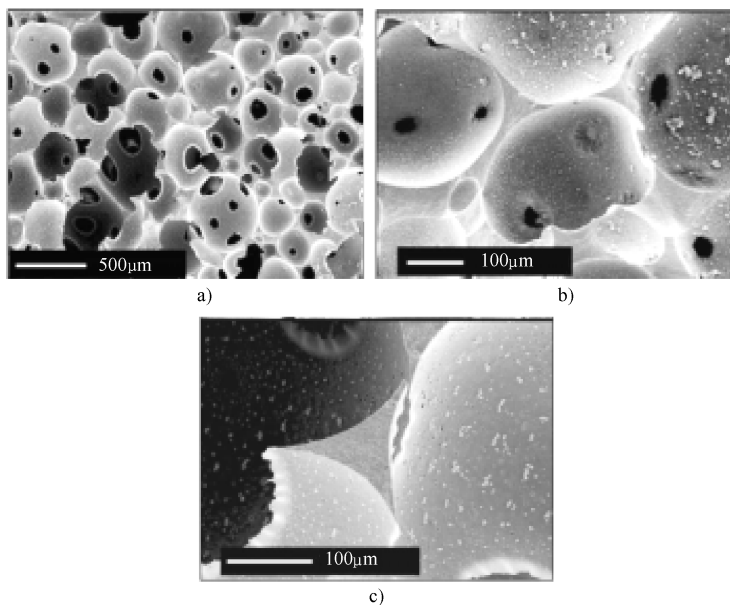


图 2-24 Si—O—C 的泡沫陶瓷的形貌（SEM）

a) 断口形貌 b) 断口局部放大形貌 c) 泡沫梁壁的形貌

注：该图取自参考文献 [39]

此外，Young-Wook Kim 等^[40-41]以 CO_2 作发泡剂，当压力快速减小时，坯体中气态 CO_2 发生体积膨胀形成气泡，得到孔径小于

10 μm 、孔密度大于 109 个/ cm^3 的泡沫陶瓷，其断口形貌如图 2-25 所示。研究发现， CO_2 的渗透压对所得多孔陶瓷的气孔率、孔状态（开口或闭口）、孔径大小及分布有显著得影响。

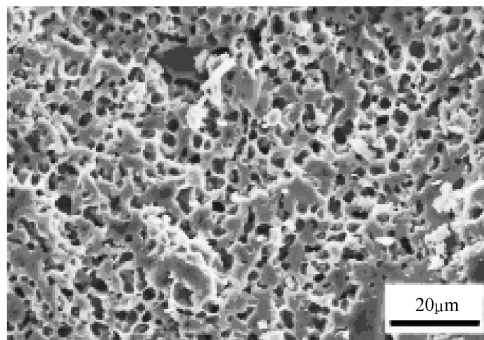


图 2-25 微孔陶瓷的断口形貌（SEM）（在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 热解 1h）

注：该图取自参考文献 [40]

二、牺牲模板发泡制备微孔泡沫

1. 工艺过程

Paolo Colombo 等^[42-44]将先驱体与作为牺牲模板的聚甲基丙烯酸甲酯微球（PMMA，粒径分布为 8 ~ 12 μm ）按一定比例于球磨机上混和后制备成一定形状，然后先在 150 $^{\circ}\text{C}$ 处理 2 ~ 4h 完成先驱体的交联，然后通过以 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率将试样加热到 300 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 1h，PMMA 微珠就被除去了，留下了相互连接的孔洞。随后，在惰性气氛炉中以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升温至 1200 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 2h，制得多孔陶瓷。

2. 性能特点

用直径为 8 ~ 12 μm 聚甲基丙烯酸甲酯微球作牺牲模板所制备的 Si—O—C 泡沫陶瓷强度比直接发泡法制备的相同密度的泡沫陶瓷大 2 ~ 5 倍，因为在这种工艺中，泡沫陶瓷孔径尺寸较小，且均匀性明显提高，从而降低了大尺寸缺陷产生的几率。微孔陶瓷泡沫的典型形态如图 2-26 所示，由图中可以看出，泡沫陶瓷有很好的开孔分布，同时支架较为密集。

此外，通过用不同尺寸的 PMMA 微珠为牺牲模版，可制造出不

同孔径尺寸的微孔陶瓷泡沫。

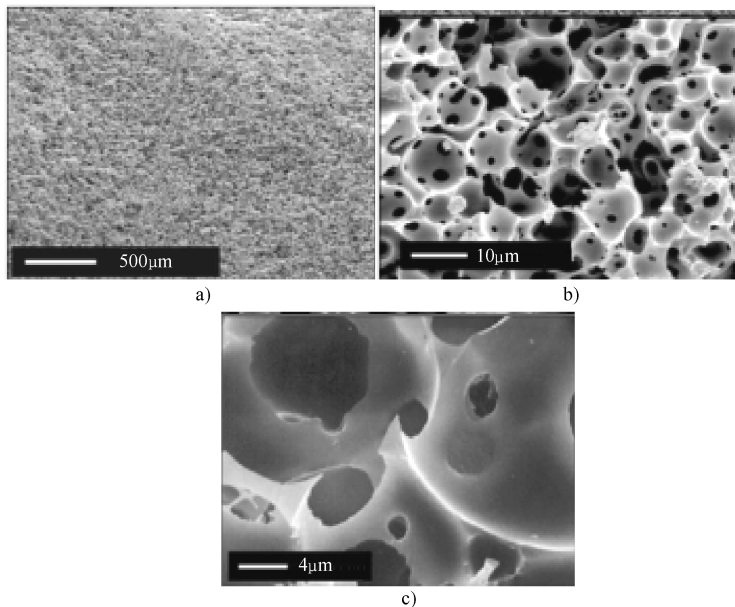


图 2-26 Si—O—C 的泡沫陶瓷的形貌 (SEM)

a) 断口形貌 b) 断口局部放大形貌 c) 泡沫梁壁的形貌

注：该图取自参考文献 [42]

第三章 先驱体转化法制备陶瓷涂层

第一节 陶瓷涂层及其制备工艺

一、陶瓷涂层的定义及分类

近年来,采用特种合金元素、陶瓷与高分子材料以及各种新技术使材料表面层成分、结构和性能发生改变,形成物美价廉的新型复合材料,正在成为当代复合材料及其制品领域的一个重要组成部分,归属于表面工程。陶瓷材料以其耐高温、抗氧化、耐腐蚀、耐磨损等优良特性,作为结构材料已广泛地应用于航天、航空、军事、核能、机电等各个领域。随着表面工程技术的发展,陶瓷涂层已经成为众多学者关注与研究的热点。陶瓷涂层是指涂在材料表面的无机保护层或表面膜,能改变材料外表面的形貌、结构及化学组成,并赋予材料新的性能。陶瓷涂层的开发与应用大幅度地拓宽了基体材料应用范围,为节材、节能开辟了一条新的途径^[45]。

陶瓷涂层的种类很多,分类方法也很多,常见的分类方法有以下几种。

(1) 按化学组成分类

- 1) 硅酸盐系涂层。
- 2) 氧化物涂层。
- 3) 非氧化物涂层。
- 4) 复合涂层。

(2) 按性能和用途分类

- 1) 温控涂层。包括温控涂层、隔热涂层、红外辐射涂层等。
- 2) 耐热涂层。包括抗高温氧化涂层、热处理保护涂层等。
- 3) 摩擦涂层。包括减摩涂层、耐磨涂层等。
- 4) 耐腐蚀涂层。
- 5) 电性能涂层。包括导电涂层、绝缘涂层等。
- 6) 特种性能涂层。包括电磁波吸收涂层、防原子辐射涂层等。

陶瓷涂层使材料表面不仅可实现上述的其中一种性能,而且可以几种性能并存。所涉及的基体材料范围也非常广,如金属、陶瓷、半导体材料、高分子材料以及各类复合材料等。陶瓷涂层表面改性技术具有功能广,物耗少,物流小,附加值高,经济效益突出等特点,所以应用广泛,发展迅速。

二、陶瓷涂层的应用

(1) 航空航天领域 航空发动机的关键部件是高温合金涡轮叶片和涡轮盘。高温合金的一个重要发展趋势就是高温隔热涂层即在合金表面涂覆隔热性能良好的高熔点陶瓷涂层。这些涂层可用于小型火箭发动机喷管、返回地面人造卫星回收天线、非水冷汽车发动机等^[46]。

(2) 高温超导体器件 等离子喷涂钇钡铜氧(YBaCuO)、铋锶钙铜氧(BiSrCaCuO)超导陶瓷涂层都已应用成功。该种涂层在磁屏蔽、微波元件、传感器量子电子器件等方面显示出良好的应用前景^[46]。

(3) 在微电子及电子工业中的应用 在金属板上热喷涂绝缘陶瓷涂层所形成的金属-陶瓷复合材料是微电子工业中理想的基板材料。高热导率的金属将强电流所产生的热量迅速散发,而陶瓷层则提供优良的介电绝缘性能。所制备的涂层已广泛用于固定电容器、可变电容器、混合集成电路的电容器和电容器网络的基片上^[46]。

(4) 在机械工业中的应用 一些机械的高温炉辊多在 800 ~ 1200℃ 的高温下运行,钢铁软化并在表面生成氧化铁鳞,硬度显著降低,使钢件表面产生缺陷。在高温炉辊表面喷涂陶瓷涂层,既可提高炉辊的使用寿命,又可以生产出质量高的钢材。现代纺织机械特别是化纤机械,在由铝合金制造的纺丝、导丝部件的表面,喷涂 Al_2O_3 基复合陶瓷涂层,经处理获得桔皮状外观形貌,使其寿命提高 5 倍^[47]。

(5) 医用生物材料 在金属(主要是钛合金)基体上涂覆厚度为 50 μm 或 75 μm 的羟基磷灰石(HA)等生物活性陶瓷,不仅涂层与钛基底结合强度高,而且 HA 与骨的键合好。多孔、粗糙的涂层表面有利于骨组织长入既无纤维组织层形成,又能刺激双向成骨,

与周围的骨组织形成化学性结合和生物性结合。即使经过长时间它也不会发生明显的降解, HA 涂层具有良好的生物相容性。目前, 它已在人体股骨、髋关节、肘关节、骨盆、牙齿等方面临床试验成功^[46]。

(6) 碳材料的高温氧化防护 碳材料具有优异的高温性能, 如汽化温度高, 高温线胀系数低, 导热性好, 强度随温度升高而增加等。石墨及碳纤维增强复合材料广泛用于宇航、冶金、化工和机械行业中, 但 C_f/C 复合材料在超过 370℃ (石墨 400℃) 的氧化气氛下开始发生氧化反应, 在 500℃ 时反应速度迅速增大, 氧化失重使得碳材料的力学性能明显下降, 从而限制了其在高温领域的广泛应用。各国对热防护系统都给以足够重视, 碳材料的抗氧化陶瓷涂层是目前研究得最深入的抗氧化涂层体系^[48]。

(7) 其他领域的应用 在节能材料中, 喷涂在电热元件表面, 可使电热元件的辐射系数提高, 提高了电热元件的能量利用率; 陶瓷粉末喷涂在内燃机燃烧室的内壁, 可提高内燃机的工作温度, 提高热效率, 节省燃料, 并简化结构^[49]; 在纤维增强陶瓷基复合材料中, 对纤维涂覆陶瓷涂层改善界面结合, 提高复合材料的断裂韧性, 同时具有抗氧化功能^[49]; 陶瓷涂层用于石油化工设备可以防腐蚀; 利用陶瓷涂层的耐磨性制造陶瓷涂层刀具, 切削效果是硬质合金刀具的几倍^[50], 等等。

三、陶瓷涂层的制备工艺

(1) 热喷涂法 热喷涂法是在高温下将涂层材料熔化和雾化, 形成熔融或半熔融状态的粒子流, 以极高的速度喷镀于底材表面上的涂覆方法。热喷涂法包括火焰喷涂、爆炸喷涂、等离子喷涂、超声速喷涂、电弧喷涂和激光喷涂等^[51]。

(2) 化学气相沉积法 (CVD) CVD 法^[52]是指在相当高的温度下, 混合气体与基体的表面相互作用, 使混合气某些成分分解, 在基体表面形成一层陶瓷固态薄膜。其主要优点是可以较精确地控制涂层的化学组成和结构, 涂层均匀, 组织细微致密, 纯度高, 涂层与基体结合牢固, 所沉积涂层物质的范围广, 可以形成单一或复合陶瓷涂层等; 也存在一定缺点, 如涂层制备速度慢, 涂层薄等。

(3) 物理气相沉积法 (PVD) PVD 法^[53]有离子镀膜法、溅射法和蒸镀法等。离子镀膜法是用电子束使蒸发源的材料蒸发成原子,并被在基体周围的等离子体离子化后,在电场作用下以更大动能飞向基体而形成涂层。这种涂层均匀致密,与基体材料结合良好。溅射法既以动量传递的方法将材料激发为气体原子,并飞出溅射到对面的基片上沉积而形成涂层。蒸镀法即蒸发镀膜,是用电子束使蒸发源的材料蒸发成粒子(原子或离子)而沉积在工件上形成涂层。

(4) 溶胶—凝胶法 (Sol—Gel 法) Sol—Gel 法^[54]制备陶瓷涂层技术是用易于水解的金属醇盐或无机盐在某种溶剂中与水发生反应,经水解缩聚形成溶胶,将溶胶涂覆在基体表面,再经干燥、热处理后形成涂层。溶胶—凝胶法制备陶瓷涂层有以下特点:①反应可以在较低温度下进行;②能制备高纯度、高均质涂层;③所需设备简单,操作方便;④Sol—Gel 法制备的涂层相对比较薄,要得到较厚的涂层还需进行多次涂覆;⑤经过溶胶、均化、凝胶过程,需较长的时间,影响涂层制备速度,且涂层在干燥时易产生开裂等缺点。

(5) 自蔓延高温合成法又叫原位反应法 (SHS 法) SHS 法^[55]是指涂覆在基体表面的物质在一定条件下通过自身反应生成一种或几种涂层材料,并牢固地结合在基体表面,形成一层较致密的保护层,多适用于金属基体。SHS 法制备陶瓷涂层有一些独特的特点:工艺简单,只需普通加热炉设备,成本低廉,涂层性能优良等。

(6) 高温熔烧法 高温熔烧法^[56]是在常温下把涂层原料制成料浆,然后把料浆均匀涂覆于基体表面,经过高温熔烧制备陶瓷涂层的一种方法。这种方法的特点:设备简单,容易操作,并且涂层的成分可调范围大,有利于大生产的进行;适应性强,对硅酸盐系涂层、氧化物涂层、非氧化物涂层、梯度陶瓷涂层等都能适应。另外,对产品在使用中涂层破损,修补也十分的方便,既可以利用高温处理使之自补偿,又可以通过料浆填补再经过适当的高温处理来实现,高温熔烧法制备陶瓷涂层由于具有诸多优点,正在被国内外的材料工作者所重视。

除以上提到的方法外,还有复合镀层法、原位反应法、先驱体

转化法^[57~59]，等等。

近年来，随着陶瓷技术的发展，陶瓷先驱体裂解转化法在陶瓷材料制备中崭露头角，而且也取得一定的成果，本章重点介绍陶瓷先驱体转化法在制备陶瓷涂层方面的应用。它与传统的制备工艺相比较，具有工艺温度较低，产品的成分及结构可控，纯度高，性能好，操作简便和设备简单等优点。

第二节 先驱体转化法制备单层体系抗氧化陶瓷涂层^[60]

石墨材料具有密度小，高强度，高模量，良好的导电、导热性及抗热震性，以及高温下持续的高强度等许多优异性能，是一种重要的导电材料和结构材料，因而被广泛应用于机械、电子、冶金、核工业等领域，尤其在高温应用领域中已日益显示出其重要性。碳/碳（C_f/C）复合材料是目前高新技术领域中重点研究和开发的一种新型材料，由于其具有密度小，比强度大，热导率高，抗热震，抗蠕变，耐磨性能好等性能而被广泛地应用于航空航天及军事等领域。然而两者的共同缺点是高温时就会与氧化性气体发生反应而使性能降低，严重影响碳材料优异性能的发挥。研究和开发提高碳材料的抗氧化能力的技术成为近年来人们关注的一个重要课题，目前，制备碳材料的抗氧化陶瓷涂层则是较为成功的一种有效防护途径^[61~63]。

采用先驱体转化法制备碳材料的抗氧化陶瓷涂层不仅具有制备温度低，操作方便和设备简单等优点，而且可以将先驱体溶液渗透到碳材料基体内部，在涂层与基体界面上形成梯度涂层，缓解界面应力和提高涂层与基体间的结合强度，避免涂层的易脱落性，延长使用寿命，是一种比较理想的制备抗氧化陶瓷涂层的方法。

一、工艺过程

以先驱体为原料采用先驱体转化法制备抗氧化陶瓷涂层的工艺流程如图 3-1 所示。

基体石墨和 C_f/C 复合材料经打磨、抛光后，用酒精超声清洗并在烘干箱中烘干待用；将陶瓷先驱体聚硅氮烷和填料 B₄C 粉（粒径 1~5 μm）按一定比例混合，并超声振荡均匀化处理，制成浆料。采

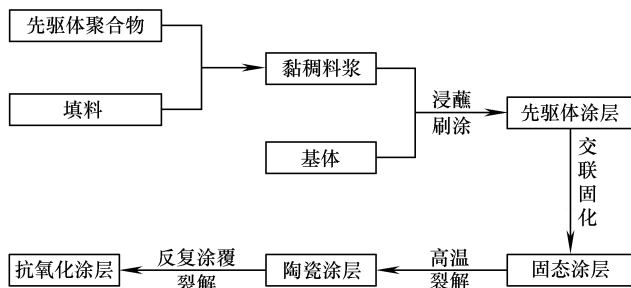


图 3-1 抗氧化陶瓷涂层制备工艺流程图

用刷涂法将浆料涂刷到基体上，制成先驱体涂层，再将先驱体涂层放入真空烧结炉中，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 200°C 并保温 30min ，涂层交联固化，得到固态涂层；然后以同样的速度升温到 1200°C 并保温 1h ，先驱体裂解得到抗氧化陶瓷涂层，经过三次涂覆-裂解，获得致密的抗氧化陶瓷涂层。

二、抗氧化陶瓷涂层的微观结构

图 3-2 所示为先驱体聚硅氮烷加入不同含量 B_4C 填料石墨的抗氧化涂层的微观形貌。从图 3-2a、b、c 可以看出，当 B_4C 的质量分数为 5% 时，涂层表面有很多裂纹，随着填料 B_4C 含量的增加，涂层裂纹逐渐减少，当 B_4C 的质量分数为 45% 时涂层表面均匀、致密，当 B_4C 的质量分数增至 55% 时，如图 3-2d 所示有微裂纹产生。由以上分析得出， B_4C 填料的含量对抗氧化涂层表面状态有显著的影响，填料 B_4C 的加入可以提高涂层烧结产率，减少挥发组分的产生，有效抑制涂层的体积收缩，从而减少裂纹等缺陷的产生。但如果填料加入过量会使浆料黏度过大，涂层成形工艺不易控制，涂层增厚，受基体和涂层材料热膨胀系数不匹配因素影响效果增强，使裂纹又有增大的趋势。因此填料的含量要适当，过多和过少对涂层的成形不利。

图 3-3 所示为抗氧化陶瓷涂层的微观形貌及 EDS 分析结果。从图 3-3a 中可以看出，涂层表面较均匀、致密。图 3-3b EDS 分析表明，涂层主要由其原子百分含量为：Si: 23.08%、B: 49.62%、C: 19.56%、O: 6.89% 四种元素组成。从图 3-3c 中可以看出，涂层比较均匀、致密，且与基体结合紧密，没有贯穿的裂纹和孔洞等缺陷，

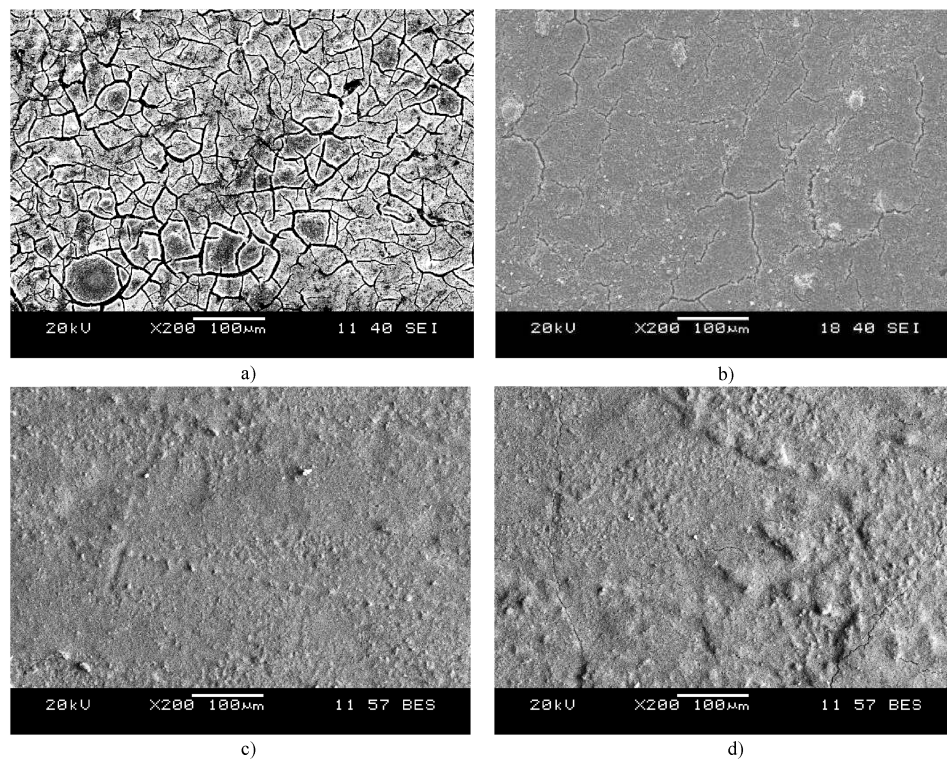


图 3-2 不同 B_4C 的质量分数对石墨涂层表面形貌的影响(SEM)

a)5% b)25% c)45% d)55%

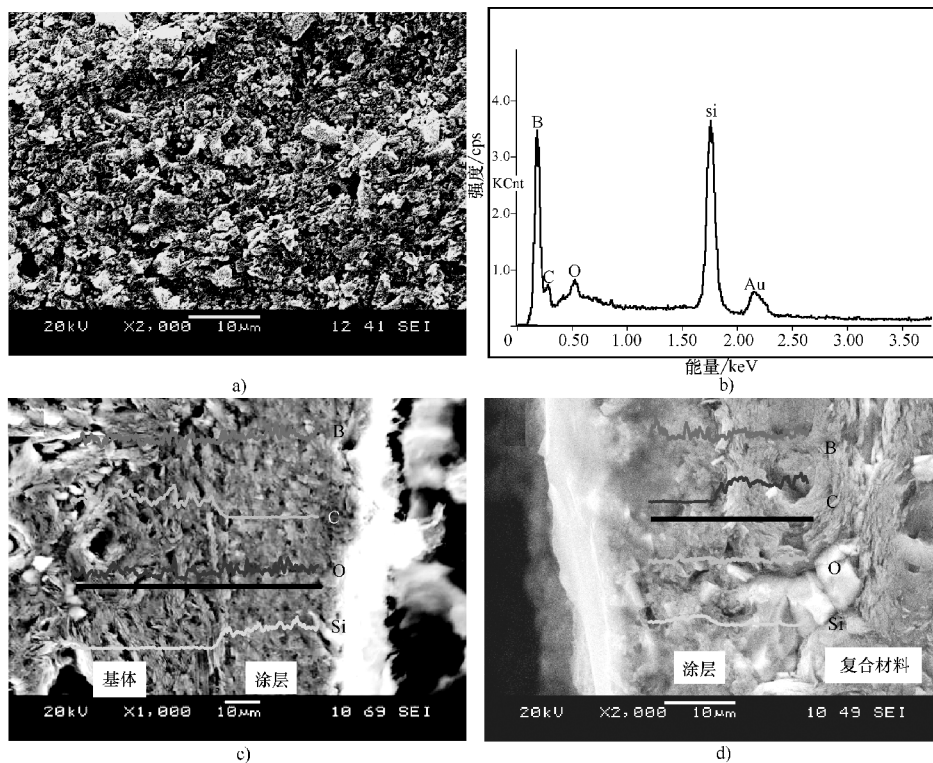


图 3-3 抗氧化陶瓷涂层微观形貌(SEM)及能谱分析
 a) 表面 b) 表面能谱 c) 石墨截面 d) C_f/C 复合材料截面

涂层涂覆两次厚度约为 $30 \sim 40 \mu\text{m}$ 。由能谱线扫描分析结果可以看出,在涂层与基体的界面处 B、Si、C、O 等元素均为缓慢过渡,没有元素陡升陡降的现象发生,说明涂层与基体之间存在元素扩散的现象。元素扩散可以缓解基体与涂层界面处由于材料热膨胀系数不匹配而产生的应力,提高基体与涂层之间的结合力,减少涂层热裂纹的产生,从而提高陶瓷涂层的抗氧化效果。图 3-3d 所示为基体为 C_f/C 复合材料截面的微观形貌,也具有同样的现象和结果。

三、抗氧化陶瓷涂层的抗氧化性能及抗氧化机理分析

1. 涂层的抗氧化性能

图 3-4 所示为带有抗氧化涂层的石墨和 C_f/C 复合材料氧化失重曲线。从图中可以看出,涂层试样的氧化失重与氧化时间表现出非

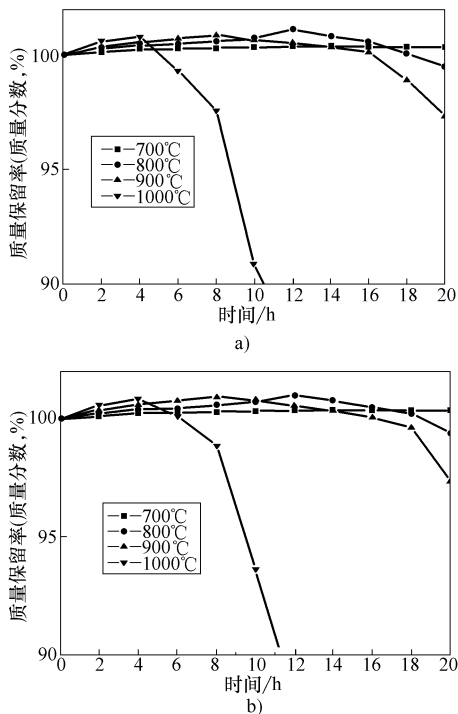


图 3-4 涂层抗氧化曲线

a) 石墨基体 b) C_f/C 复合材料基体

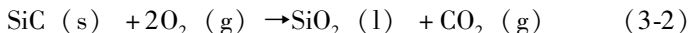
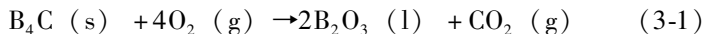
线性关系。氧化初期,试样均表现为增重,并且氧化温度越高,氧化增重现象越明显。随着氧化时间的延长,试样逐渐表现为失重,氧化温度越高,试样表现为失重的时间越短。

2. 涂层的抗氧化机理分析

带抗氧化陶瓷涂层的碳材料处于高温和氧化气氛中时,碳基体由于涂层裂纹等缺陷的存在首先被氧化,并引起失重;而试样表面的陶瓷涂层也将氧化转变成相应的陶瓷氧化物,并引起增重。当碳基体引起的氧化失重高于陶瓷粒子氧化引起的增重时,试样表现为失重;反之则表现为增重。陶瓷涂层的自愈合抗氧化性则取决于涂层表面生成的陶瓷氧化物的量及其物性(黏性、对基体材料的润湿性、挥发性和对氧的扩散系数)。如果在氧化环境下,涂层表面能够快速生成一种黏性适中,对基体材料润湿性好,对氧扩散系数小且均匀,连续分布并与基体材料粘结牢固的陶瓷氧化物玻璃相薄膜,则试样就获得了良好的自愈合抗氧化性能。表现在试样恒温氧化过程质量变化曲线上,即试样在较短的氧化时间段出现较小的增重或失重(取决于试样的组成、氧化温度及氧化气氛等)后,进入自愈合抗氧化阶段,在随后的氧化过程中试样质量变化幅度很小^[64]。

图 3-5 所示为抗氧化陶瓷涂层材料氧化前和氧化后(空气中 1000℃氧化 4h)的 XRD 检测结果,由图中的谱线可以看出,氧化后与氧化前相比较,氧化后 SiC 和 B₄C 峰均明显减弱,同时出现 B₂O₃ 和 SiO₂ 两个新相,并且整个谱线非晶态的倾向增大,可以推断出,涂层材料经氧化后产生了 B₂O₃ 和 SiO₂ 两个新物相。

这是由于在 500℃以上涂层中的 B₄C 与 O₂ 发生式 (3-1) 反应,生成 B₂O₃ 玻璃态物质,同时伴有 250% 的体积膨胀,能有效地愈合裂纹^[65];在 900℃以上涂层中部分 SiC 与 O₂ 将发生式 (3-2) 反应,生成 SiO₂,但是该反应只有当温度高于 1200℃时反应速率才较快^[66]。



从以上两个反应方程可知, B₄C、SiC 氧化后均表现为增重。

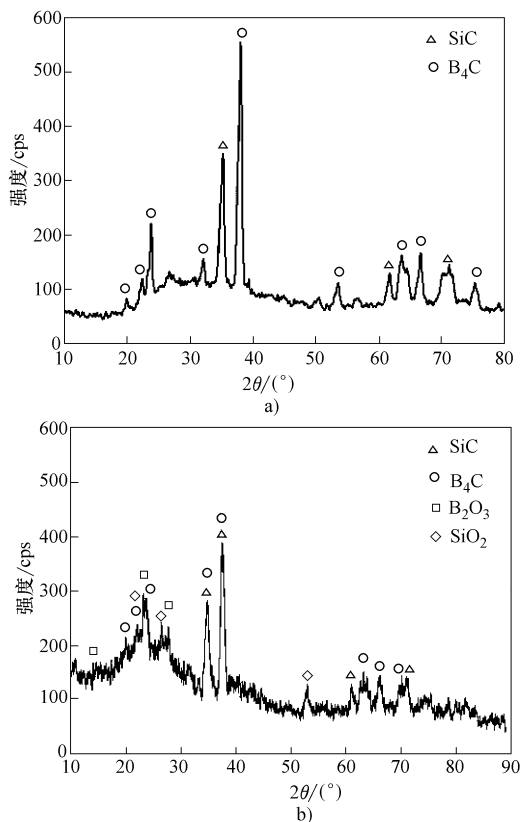


图 3-5 抗氧化陶瓷涂层氧化前后的 XRD 谱

a) 氧化前 b) 氧化后

图 3-6 所示为抗氧化陶瓷涂层 1000℃ 氧化 4h 横截面的微观形貌及 EDS 分析。由图 3-6a、b 可以看出，氧化后涂层与基体仍然结合紧密，没有脱壳的现象，且涂层材料与氧化前相比更加致密。对涂层作区域能谱分析，结果如图 3-6c 所示，由图谱可以看出氧化后涂层中氧元素的原子百分含量明显增加，由氧化前的 6.89% 增至 26.33%，且 B 元素的原子百分含量由于 B_2O_3 的挥发而减少，由氧化前的 49.62% 降至 32.43%，涂层中氧元素含量的增加与 XRD 的检测结果涂层氧化后生成氧化物的结论相符。

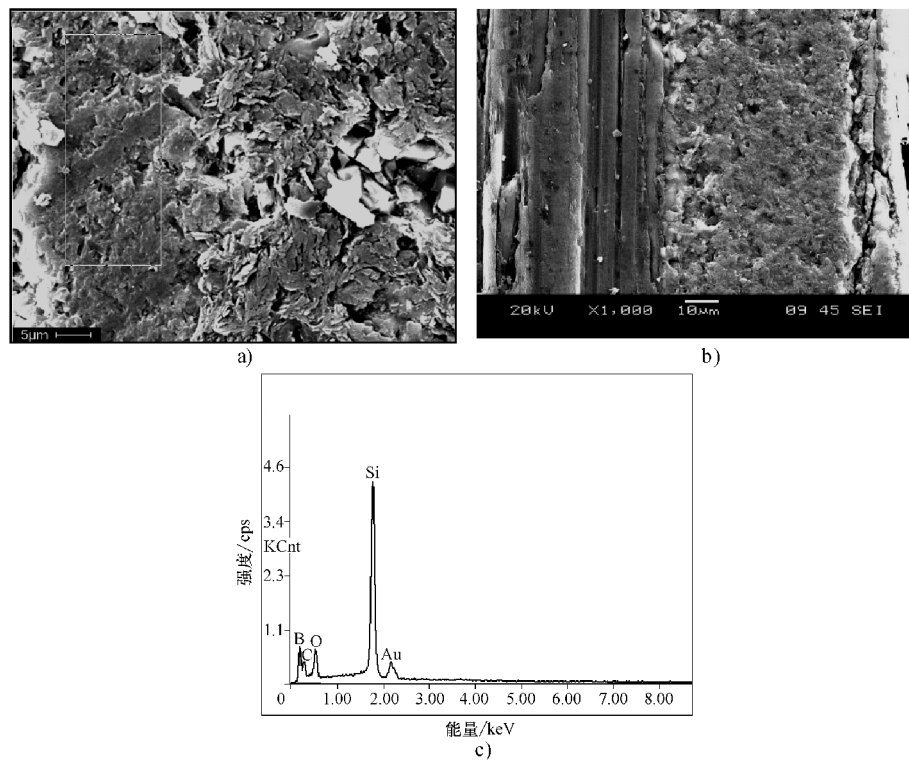


图 3-6 抗氧化陶瓷涂层截面微观形貌(SEM)及能谱分析

a) 石墨 b) C_f/C 复合材料 c) 能谱分析

图 3-7 所示为制有抗氧化涂层的石墨试样在高温（700℃、800℃、900℃和 1000℃）下氧化 4h 后的微观形貌。由图中可以看出，随着氧化温度的升高，涂层表面的形貌由低温向高温逐渐趋于平滑，并有明显的液体流动的痕迹，当氧化温度为 1000℃ 时，涂层表面由于气体的逸出而产生了少量的气孔。

当氧化温度为 700℃ 时，涂层表面 B_4C 粒子能够较快氧化成 B_2O_3 ， B_2O_3 熔点为 450℃，故 700℃ 时 B_2O_3 呈熔融玻璃态，具有适中的粘度，且对基体材料有良好的润湿性^[67]；而 SiC 粒子的起始氧化温度在 900℃ 左右，所以在 700℃ 氧化时试样的表面主要由 B_2O_3 、SiC 微晶粒和 Si—C—N 陶瓷所覆盖。涂层组成中 B_4C 的含量较高，氧化生成的 B_2O_3 能够充满涂层的空隙并成为一连续相，抑制了氧气向材料基体的快速扩散，从而获得自愈合抗氧化功能。但是在 700℃ 氧化时，相对 800℃、900℃、1000℃ 的氧化温度较低， B_4C 粒子的氧化速率较小，所以在氧化初期 2h 时增重最小，同时由于温度低，所以 B_4C 的氧化消耗量也小，氧化生成的 B_2O_3 挥发速度小，能够实现较长时间的抗氧化功能。

当氧化温度为 800℃ 时，试样表面的 B_4C 粒子快速氧化生成 B_2O_3 ，SiC 微晶粒仍没有被氧化，所以在 800℃ 氧化时涂层的表面同样主要由熔融 B_2O_3 、SiC 微晶粒和 Si—C—N 陶瓷所覆盖，从而涂层获得自愈合抗氧化功能。但是在 800℃ 氧化时，在氧化初期 2h 时增重比 700℃ 时大些，同时由于温度较高，所以 B_2O_3 的挥发速度大，试样在氧化 20h 时开始表现为失重。

当氧化温度为 900℃ 时，涂层表面的 B_4C 粒子更加快速氧化生成 B_2O_3 ，SiC 微晶粒处于被氧化的临界状态，即使被氧化也是生成微量的 SiO_2 ，并且流动性差，对涂层的自愈合抗氧化功能几乎起不到作用。因此在 900℃ 氧化时，相对 700℃、800℃ 的氧化温度更高， B_4C 粒子的氧化速率更大，所以在氧化初期 2h 时增重比 800℃ 时大些，同时由于温度较高， B_4C 粒子的氧化消耗量较大，加之 B_2O_3 的挥发速度大，尽管试样获得了自愈合抗氧化功能，但在氧化 18h 时开始表现为失重。

当氧化温度为 1000℃ 时，试样表面的 B_4C 粒子进一步快速氧化

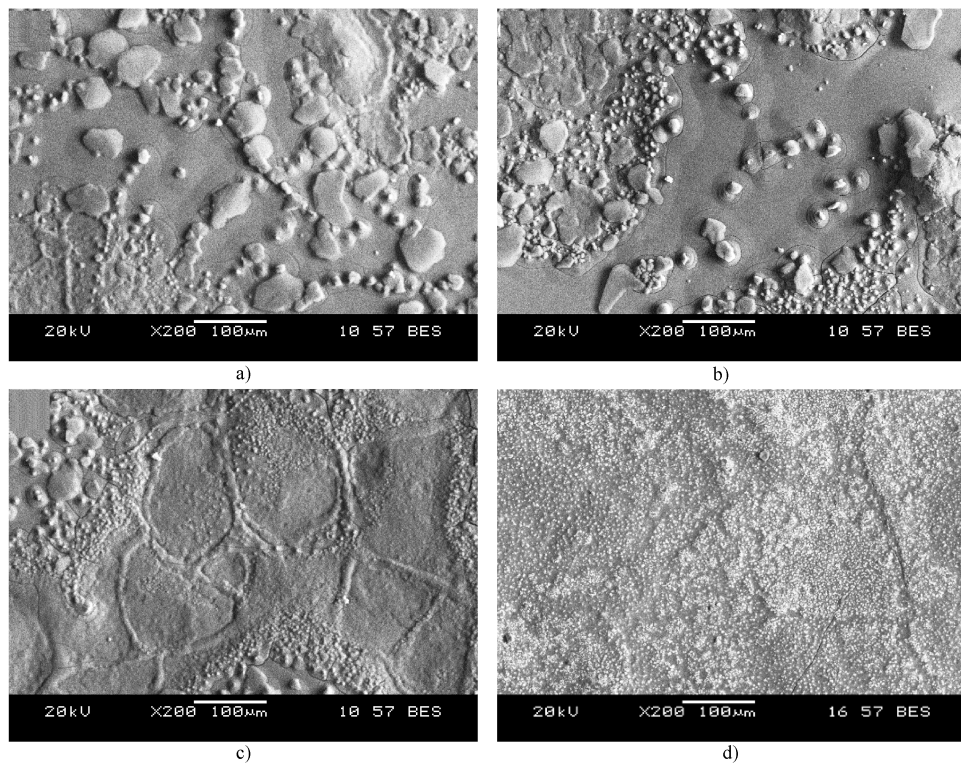


图 3-7 石墨抗氧化涂层在不同温度下氧化 4h 后的表面微观形貌 (SEM)

a) 700℃ b) 800℃ c) 900℃ d) 1000℃

生成 B_2O_3 , SiC 微晶粒部分被氧化生成 SiO_2 , 如图 3-5 的 XRD 检测结果所示, 但是 SiO_2 的转化率低且流动性仍然较差, 对涂层的自愈合抗氧化功能作用仍然不大, 涂层以 B_2O_3 抗氧化作用为主。因此在氧化初期 2h 时增重最大, 但是由于温度较高, B_4C 粒子被氧化消耗量加大, B_2O_3 挥发速度和氧扩散系数均加大, 如图 3-7d 所示, 涂层表面因有大量的气体挥发而产生少量气孔, 使试样在氧化 6h 时表现为明显失重, 涂层的抗氧化作用一旦失效, 试样碳基体即非常迅速被氧化, 此时失重与时间呈线性关系, 如图 3-4 所示, 直至基体消失。

四、涂层的抗热振性能研究

由于陶瓷涂层与碳基体材料的热膨胀系数的差异, 在涂层试样的升降温过程中, 因热应力的作用, 涂层不可避免会出现微裂纹, 氧气通过裂纹渗过涂层, 与基材发生反应而导致基体材料被氧化。因此对于要求多次使用的碳基体材料, 必须尽量弥合其涂层裂纹, 这就要求涂层具有好的抗热振性能。

图 3-8 所示为石墨和 C_f/C 复合材料在高温 (驻留 3min) 和室温 (驻留 2min) 之间循环 50 次试样的氧化失重曲线。从图中可以看出, 涂层试样的氧化失重随热振循环次数的积累而增大, 但并非线性关系, 氧化失重率也随热振温度升高而增大, 700°C 、 800°C 热振循环 50 次时, 涂层试样仍然均表现为增重; 900°C 抗热振循环 30 次时, 涂层试样出现失重, 经 50 次热振循环后, 石墨总的氧化失重的质量分数为 0.19%, C_f/C 复合材料氧化失重的质量分数为 0.28%; 1000°C 抗热振循环 20 次时, 涂层试样出现失重, 涂层试样经过 50 次热振循环后, 石墨总的氧化失重的质量分数为 5.43%, C_f/C 复合材料氧化失重的质量分数为 7.14%。

图 3-9 所示为 C_f/C 复合材料抗热振试验后涂层试样表面的微观形貌。从图中看出涂层在 700°C 、 800°C 、 900°C 和 1000°C 抗热振时, 均产生由高温到低温过程中因涂层与基体材料热膨胀系数不同而产生的热裂纹, 热振温度越高, 涂层产生的裂纹越多, 但整体涂层并没有产生剥落现象, 说明涂层具有良好的抗热振性能。良好的抗热振性能是由于涂层中硼化物等组分与 C_f/C 复合材料的热膨胀系数虽

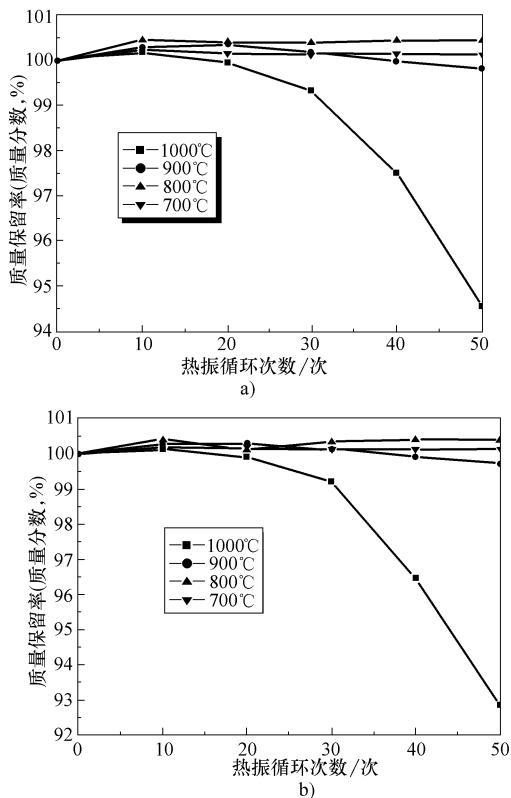


图 3-8 涂层抗热振氧化曲线

a) 石墨基体 b) C_f/C 复合材料基体

然存在差异,但是差异较小,经过高低温的循环热冲击,不会由于热膨胀系数差异而造成涂层与 C_f/C 复合材料结合的界面破坏而脱落;同时,涂层在高温形成的熔融态 B₂O₃ 缓和了由于瞬间温差造成的热应力,并能快速愈合涂层与 C_f/C 复合材料间由于热膨胀系数微小差异而产生的热裂纹^[20]。因此涂层的裂纹在整个热震试验过程中由玻璃相陶瓷快速熔融流动填封而愈合,防止基体被氧化。但当抗热振试验温度较高如达到 900℃ 时,因愈合物挥发和热应力积累而使涂层出现边角效应、裂纹和孔洞等缺陷,从而导致多次热振循环后

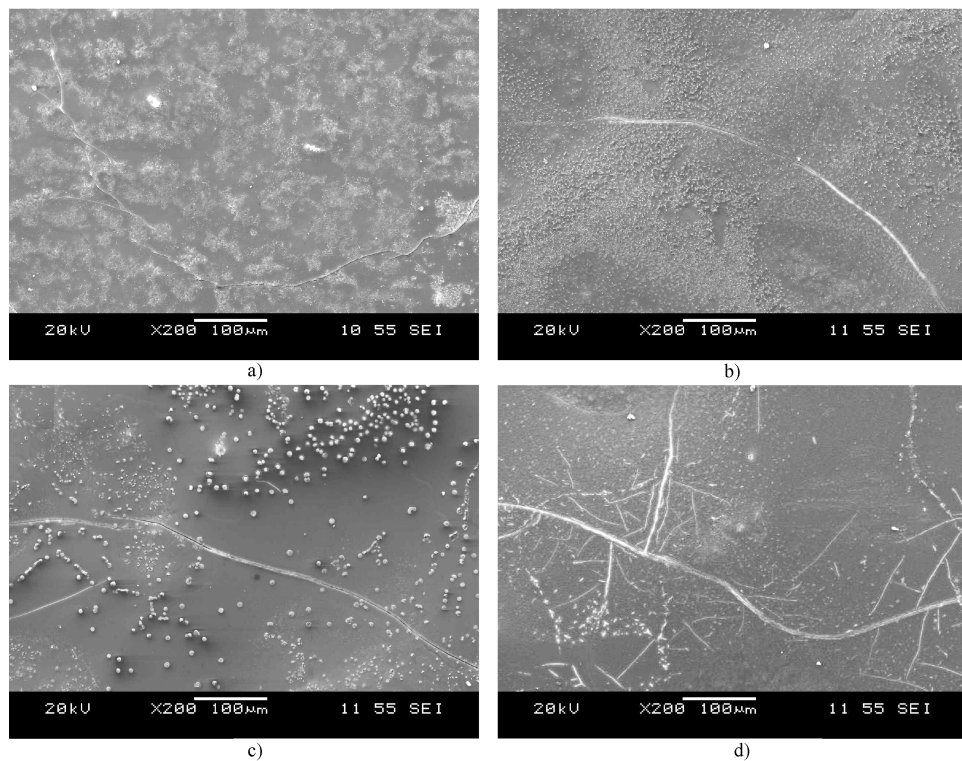


图 3-9 C_f/C 复合材料涂层在不同温度下抗热振后表面形貌(SEM)

a)700℃ b)800℃ c)900℃ d)1000℃

涂层抗氧化保护性能降低。

第三节 先驱体转化法制备多层体系抗氧化陶瓷涂层

在碳材料表面涂覆陶瓷涂层是解决碳材料高温（尤其是 1200℃ 以上）氧化防护的一种主要方法。许多陶瓷材料是制备高温抗氧化涂层的首选材料，但是，由于陶瓷材料与碳基体之间的热膨胀系数相差较大，而不能直接涂覆在碳材料的表面。经研究表明多层涂层体系是解决这一问题的有效途径。在多层涂层体系中，由于 SiC 和 Si_3N_4 等硅类陶瓷是较好的高温抗氧化陶瓷，高温下它们与碳材料的热膨胀系数相差很小，与碳材料相容性好，因而 SiC 常作为过渡层来缓和外涂层和碳基体之间热膨胀系数的差异，因此，研究者研究开发出 SiC/mullite、SiC— Al_2O_3 —mullite 和 SiC/Si— MoSi_2 / MoSi_2 等多层抗氧化涂层体系，使碳材料的抗氧化温度得到很大提高^[68~70]。与其他陶瓷材料相比， MoSi_2 具有高的热稳定性和抗氧化性能。在 1800℃ 氧化环境下具有高温稳定性且有自愈合功能，同时 MoSi_2 在高温下具有一定的塑性变形能力，所以具有很好的抗氧化效果，已广泛应用于高温合金、难熔金属的防氧化涂层。但是，由于 MoSi_2 与碳材料的热膨胀系数（ MoSi_2 为 $8.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、石墨为 $3.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 和 C_f/C 复合材料为 $1.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ）差异较大，会导致涂层开裂、剥落，使涂层失去抗氧化作用^[71,72]。为了解决上述问题，设计并制备了以石墨为基体含过渡层和氧阻挡层的双层体系抗氧化涂层；在此基础上，还设计并制备了以 C_f/C 复合材料为基体含过渡层、氧阻挡层和封填层三层体系抗氧化涂层，而且分别对两种涂层体系的抗氧化性能及抗氧化机理进行研究和探讨。

一、工艺过程

采用先驱体转化法制备多层抗氧化陶瓷涂层中的每层工艺流程与图 3-1 的工艺流程相同。多层抗氧化陶瓷涂层的结构体系设计如图 3-10 所示。具体的工艺操作过程如下：基体石墨和 C_f/C 复合材料经打磨、抛光后，用酒精超声清洗并在烘干箱中烘干待用；将陶瓷先驱体聚硅氮烷分别与填料 Si 粉（粒径 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ ）、 MoSi_2 粉（粒径 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ ）和 B_4C 粉（粒径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ）按一定比例混合，充分搅拌，

得到三种均匀的黏性混合浆料。按照图 3-10 涂层结构设计的顺序, 首先将含有 Si 粉的黏性浆料均匀地涂刷到材料的表面, 然后将其放入真空烧结炉中, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 200°C 交联固化, 保温 30min, 然后以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1500°C , 保温 30min 后以同样的速率缓慢冷却, 得到涂层的过渡层。在此基础上, 再将材料的表面涂覆含有 MoSi_2 的浆料, 然后将其放入真空炉中, 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1200°C , 保温 30min 后以同样的速率缓慢冷却, 得到氧阻挡层。再将含有 MoSi_2 粉的浆料重复涂覆-裂解一次, 使涂层达到所需要的厚度。 C_f/C 复合材料在以上工艺操作的基础上, 又涂覆了一层含有 B_4C 的浆料, 涂覆-裂解工艺与氧阻挡层相同, 得到封填层。

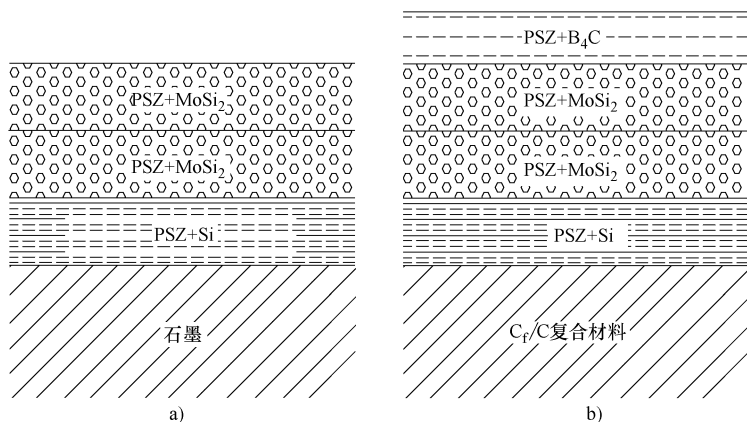


图 3-10 涂层结构体系设计示意图

a) 两层体系涂层 b) 三层体系涂层

二、石墨为基体的双层体系抗氧化陶瓷涂层微观结构与性能

1. 涂层的微观结构

石墨为基体的双层体系抗氧化陶瓷涂层包括过渡层和氧阻挡层, 与基体相接的过渡层是聚硅氮烷加 Si 粉的裂解产物, 即主要由 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 和 SiC 微晶及单质 Si 组成; 氧阻挡层是聚硅氮烷加 MoSi_2 粉的裂解产物, 即主要由 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 和 SiC 微晶及 MoSi_2 颗粒组成。图 3-11 所示为抗氧化涂层的截面微观形貌及能谱分析。从图 3-11a 中可以看出, 内层为致密的过渡层, 外层为氧阻挡层, 与过渡层结合紧密。图中涂层与基体界面的能谱线扫描分析结果显示, Si、C、Mo

元素分布均为缓慢过渡，存在元素扩散的现象，对缓解基体与涂层由于材料热膨胀系数不匹配而产生的热应力有利。图 3-11b 为过渡层与基体结合的放大形貌，从图中可以看出，过渡层致密且与基体结合紧密。图中能谱线扫描分析结果显示，界面上 Si、C 元素分布均为缓慢过渡。虽然致密的过渡层厚度只有 $10\mu\text{m}$ 左右，但对整个涂层有着重要的作用。一方面对基体石墨与氧阻挡层的热膨胀系数起到了过渡的作用，缓和了热应力，减小了涂层裂纹的产生；另一方面，由于氧阻挡层的相界面和缺陷有可能成为氧向基体扩散的通道，而过渡层将对氧的扩散起到进一步阻挡的作用。

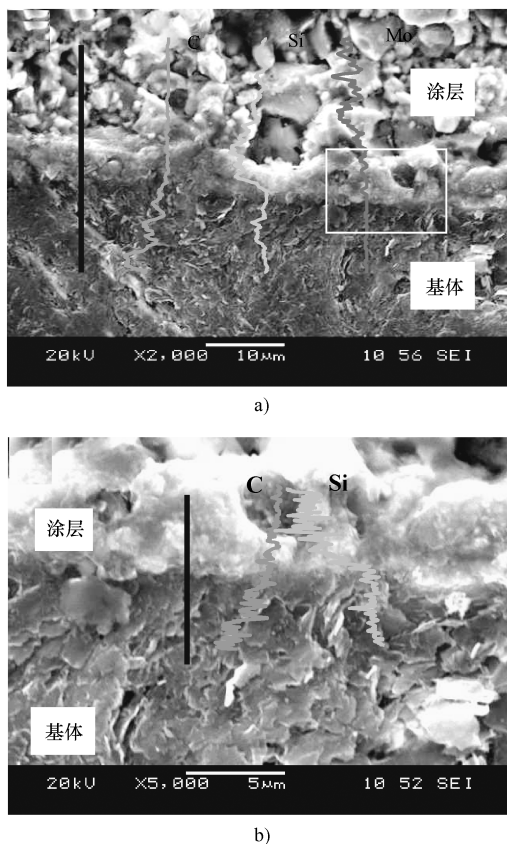
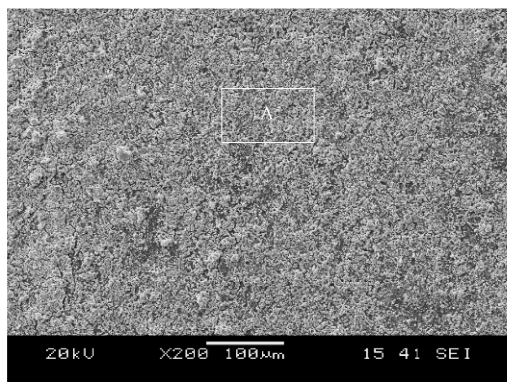
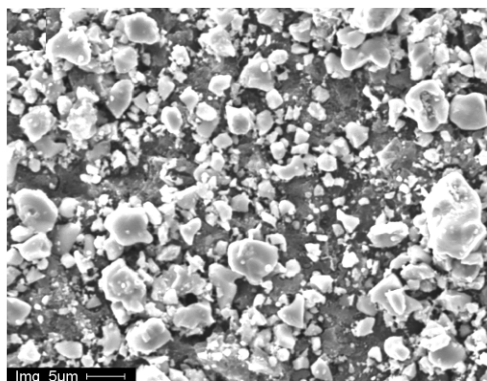


图 3-11 石墨抗氧化复合涂层形貌 (SEM) 及能谱
a) 复合涂层截面 b) 过渡层与基体界面

图 3-12 所示为石墨抗氧化复合涂层表面及能谱分析。从图 3-12a 中可以看出,涂层表面致密,无裂纹和翘起等缺陷现象,与过渡层结合紧密,涂层表面比较平整、均匀。图 3-12b 中白亮色颗粒的能谱分析元素的原子百分含量 Mo 为 32.94%、Si 为 63.24%,可以确定白亮色颗粒为 MoSi_2 ;涂层中灰色的连续相能谱分析元素的原子百分含量 Si 为 60.14%、C 为 37.58%,为先驱体转化而生成的 Si—C—N 陶瓷。从以上分析看出,氧阻挡层材料为 MoSi_2 颗粒镶嵌在先驱体转化而来的 Si—C—N 陶瓷连续相中。



a)



b)

图 3-12 石墨抗氧化复合涂层表面

a) 表面 b) A 区放大

2. 涂层的抗氧化性能

图 3-13 所示为制有抗氧化涂层的石墨试样在 1200℃、1300℃、1400℃ 和 1500℃ 温度下干燥静态空气中氧化 2h 的氧化失重曲线。从图中可以看出,涂层试样的抗氧化效果与氧化温度有关,1200℃ 时氧化失重率最大,达到 10.98%,当氧化温度高于 1300℃ 时,抗氧化性能有显著的提高。

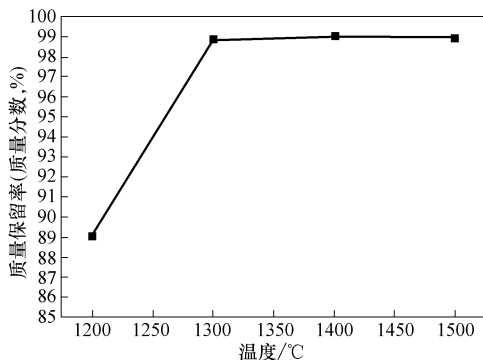
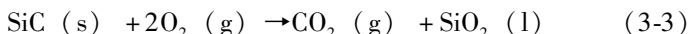


图 3-13 石墨复合涂层抗氧化曲线

3. 涂层的抗氧化机理分析

图 3-14 所示为抗氧化涂层材料氧化前和氧化后（空气中 1300℃ 氧化 2h）的 XRD 分析结果，由图 3-14a、b 的谱线可以看出，经氧化后 MoSi_2 峰明显减弱， SiC 峰基本消失，同时出现 SiO_2 新相。

研究表明在高温有氧环境中，硅化物的保护作用并不是它们的化学惰性，而是由于它们在表面上能形成致密、连续、稳定的玻璃质氧化物。由于 SiC 发生明显氧化的温度为 820℃，而 MoSi_2 在空气中的氧化温度在 1030℃ 以上，当含有 MoSi_2 、 SiC 和 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 的陶瓷涂层处于 1200℃ 以上高温静态空气中时，将发生以下氧化反应^[71,73]，见式 (3-3) 和式 (3-4)。



涂层中的 SiC 发生氧化反应生成 SiO_2 ，按反应式 (3-3) 进行；涂层中 MoSi_2 发生氧化反应也生成 SiO_2 ，按反应式 (3-4) 进行。

上述反应的不断进行，将在材料表面形成完整的 SiO_2 玻璃层，

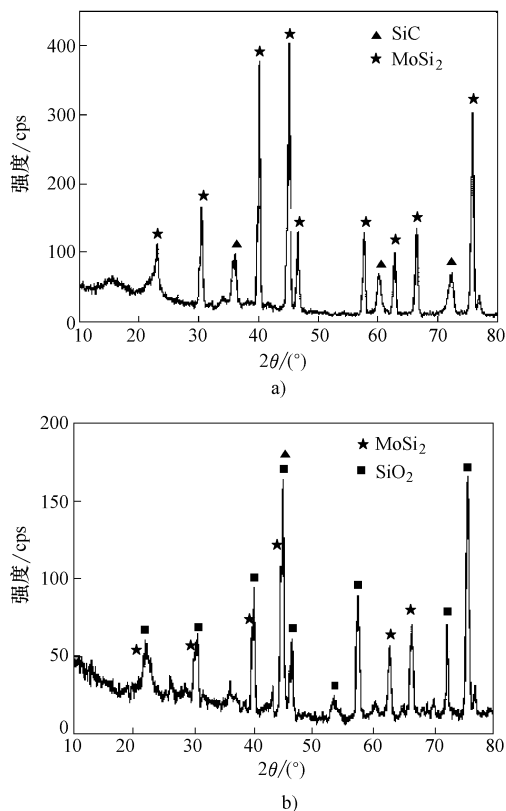


图 3-14 涂层氧化前后的 XRD 谱图

a) 氧化前 b) 氧化后

由于 SiO_2 在高温下具有极低的氧渗透率，能起到氧阻挡作用，使涂层具有抗氧化功能^[73,74]。所以当氧化温度低于 1300°C 时 MoSi_2 和 SiC 还来不及在涂层表面生成连续的 SiO_2 保护膜，阻挡氧向基体内部扩散渗透，所以抗氧化效果主要取决于过渡层。但是由于涂层本身不可避免的存在微裂纹，为氧侵入基体提供了通道，引起氧化失重。而当氧化温度高于 1300°C 后， MoSi_2 和 SiC 都快速生成 SiO_2 ，起到阻挡层和裂纹封填剂的作用，有效减少了氧进入基体的通道，从而防止了基体的氧化，提高了涂层的抗氧化性能。

图 3-15 所示为石墨抗氧化复合涂层经 1300°C 氧化 2h 后涂层表

面和横截面的微观形貌。由图 3-15a 可以看出，氧化后 MoSi_2 颗粒的形状不规则，有明显的 SiO_2 液体流动痕迹，涂层表面还产生少量的气孔，气孔是涂层氧化后生成的 MoO_3 和 CO_2 等气体逸出而产生的。从图 3-15b 可以看出，涂层氧化后由于流动性液体的填充而更加致密，且与基体仍然结合紧密，没有脱壳的现象。

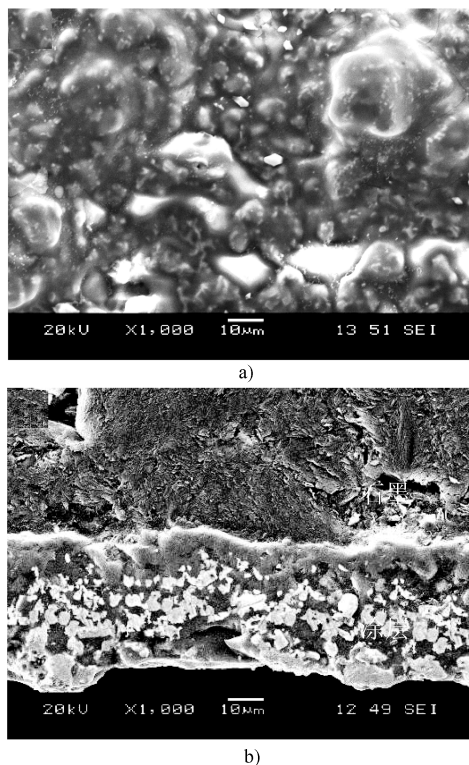


图 3-15 石墨双层复合抗氧化涂层氧化后微观形貌 (SEM)

a) 表面 b) 截面

三、 C_f/C 复合材料为基体三层体系抗氧化陶瓷涂层微观结构与性能

1. 三层体系抗氧化复合陶瓷涂层微观结构

C_f/C 复合材料为基体的三层体系抗氧化陶瓷涂层包括过渡层、氧阻挡层和封填层，与基体相接的过渡层是聚硅氮烷加 Si 粉的裂解

产物,即主要由 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 和 SiC 微晶及单质 Si 组成;氧阻挡层是聚硅氮烷加 MoSi_2 粉的裂解产物,即主要由 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 和 SiC 微晶及 MoSi_2 颗粒组成;封填层是聚硅氮烷加 B_4C 粉的裂解产物,即主要由 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 和 SiC 微晶及 B_4C 颗粒组成。图 3-16 所示为 C_f/C 复合材料三层体系复合陶瓷涂层微观形貌。从图 3-16a 中可以看出,涂层的各层之间结合紧密,且封填层较为致密。从图 3-16b 中可以看出,涂层表面均匀,无裂纹和翘起等缺陷。

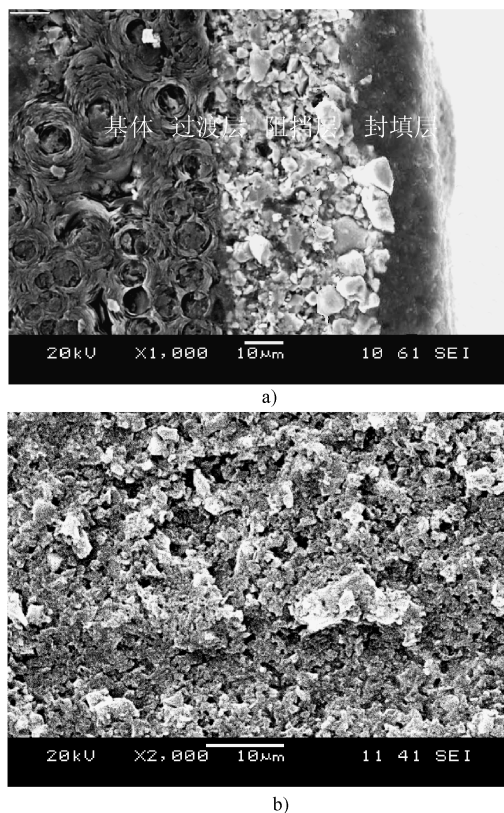


图 3-16 C_f/C 复合材料三层体系复合陶瓷涂层微观形貌 (SEM)

a) 截面 b) 表面

2. 三层体系抗氧化复合陶瓷涂层的抗氧化性能

图 3-17 所示为制有三层复合抗氧化涂层的 C_f/C 复合材料试样在高

温（1200℃、1300℃、1400℃和 1500℃）空气中氧化 2 h 的氧化失重曲线。从图中可以看出，涂层的抗氧化效果较为理想，1200℃氧化失重率仅有 1.81%，当氧化温度达 1300℃以上时，氧化失重率小于 1%。

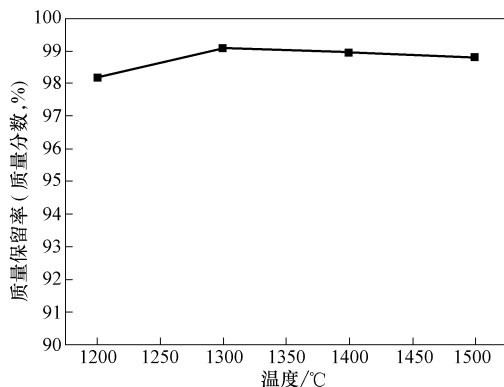


图 3-17 C_t/C 复合材料三层体系陶瓷涂层抗氧化曲线

3. 三层体系抗氧化复合陶瓷涂层抗氧化机理分析

三层体系抗氧化复合陶瓷涂层是在氧阻挡层外面增加了封填层，封填层是由聚硅氮烷裂解生成的 $Si-C-N$ 和 SiC 微晶与 B_4C 颗粒组成，由于 B_4C 颗粒在 550℃ 就可以被氧化生成具有流动性的 B_2O_3 ，对涂层进行有效的封填，因此，在 1200℃ 氧化时， B_4C 颗粒在短时瞬间即可生成 B_2O_3 ，形成自愈合的保护层，克服了 $MoSi_2$ 和 SiC 不能在涂层表面生成连续的有效 SiO_2 保护膜的问题，所以使涂层在 1200℃ 时抗氧化较为理想。高于 1300℃ 氧化时， B_4C 颗粒在短时瞬间生成 B_2O_3 ，相对 $MoSi_2$ 和 SiC 生成 SiO_2 保护膜的时间要短得多，所以在短时间内具有抗氧化作用。当然，随着氧化时间的延长 B_2O_3 会逐渐挥发失去抗氧化功能，但这时 $MoSi_2$ 和 SiC 已生成完整、连续的 SiO_2 保护膜，开始充分发挥抗氧化的作用。所以 C_t/C 复合材料三层体系抗氧化复合陶瓷涂层结构的设计，一方面，通过 B_4C 颗粒在短时瞬间生成 B_2O_3 ，能缩短高温氧化初期自愈合保护膜的形成时间，因此提高了高温氧化时的抗氧化性能；另一方面，抗氧化涂层在实际高温环境工作时，势必要经历低温到高温的升温过程，通过 B_4C 颗粒在 550℃ 就可以被氧化生成具有流动性的 B_2O_3 ，形成自愈

合保护层，避免了低温段的氧化失效，因此拓宽了涂层抗氧化的温度范围，即保证了涂层在整个工作温度区间的抗氧化性能。

图 3-18 所示为 C_f/C 复合材料抗氧化复合涂层经 1300°C 氧化 2h 后的微观形貌。由图 3-18a 可以看出，氧化后涂层表面与氧化前的相比，因有流动性液体的产生，使涂层表面变得光滑、平整、致密，涂层表面还有由气体 (B_2O_3 、 CO_2 、 MoO_3 等) 逸出而产生的少量气孔，以及少量的由于热应力引起的微裂纹。由图 3-18b 可以看出，氧化后的涂层由于流动性液体的填充而更加致密，且与基体仍然结合紧密，没有脱壳的现象。

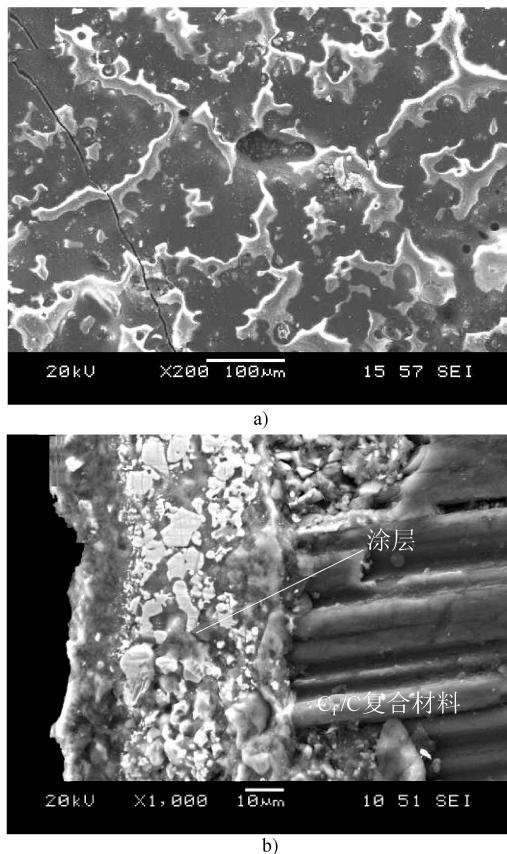


图 3-18 C_f/C 复合材料抗氧化复合涂层氧化后微观形貌 (SEM)

a) 表面 b) 截面

第四节 先驱体转化法制备其他陶瓷涂层

先驱体转化法除制备抗氧化涂层外,部分文献还报道了先驱体转化法制备的其他陶瓷涂层。

南京航空航天大学陶杰等^[75]提出在飞行器表面涂敷经过固化的聚碳硅烷复合涂层。以铝合金为基板,以聚碳硅烷和二乙烯基苯混合溶液为涂料,并添加了 ZrO_2 、 V_2O_5 等陶瓷粉料,铝合金基板涂覆后,在 150°C 大气环境下保温 6h 固化,形成黏附性好、有一定硬度的抗激光涂层。然后通过连续激光进行烧蚀,通过研究铝合金基板是否变形来评价涂层的抗激光能力,通过研究烧蚀面积的大小来评价不同类型涂层的抗激光效果。研究表明,激光烧蚀后的涂层宏观表面形貌与激光烧蚀功率、激光照射时间以及添加剂的种类均有关。

激光烧蚀功率越高,激光照射时间越长,热输入量越大,对材料的破坏情况越严重。加入添加剂的试样烧蚀区的面积比不加添加剂的试样要小,表明添加剂对抵抗激光烧蚀起到了一定的作用,即激光烧蚀时,温度升高,添加剂发生相变,从而消耗了激光的一部分能量。在所有激光烧蚀试验中,铝合金基板都没有发生变形,表明聚碳硅烷涂层对激光烧蚀具有良好的防护作用。

国防科技大学陈曼华等^[76]采用紫外光固化法在 C_f/SiC 复合材料表面制备聚硅氮烷涂层。首先对比了几种无机填料对涂层光固化性能的影响,见表 3-1。研究表明,虽然 SiC 微粉、 Si 粉热膨胀系数与基体相近,但有色固体透光性差,先驱体涂层因仅发生表面固化而起皱。 Al_2O_3 微粉吸水性强,所含水分在快速光固化时被包裹在固化膜内,生成不同大小的气泡。不加无机填料时,先驱体粘度为 14.5cP ($1\text{cP} = 10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$),先驱体粘度过低,涂层不易涂均匀。 SiO_2 微粉不仅透光性好,而且在先驱体溶液中分散均匀,填料与先驱体相容性好。

采用先驱体和 SiO_2 混合溶液制得的先驱体涂层,放入紫外光灯下光照 20min,即可得到光固化涂层。再将光固化涂层样品置于高温裂解炉中,在氮气气氛保护下 1100°C 裂解 9h,先驱体转化为陶瓷,此时 SiO_2 颗粒之间的结合致密,有类似烧结作用,得到致密性很好

的陶瓷涂层，试样在 400 ~ 1000℃ 之间失重率小于 10%。

表 3-1 几种无机填料对涂层光固化膜性能影响的比较^[76]

| 无机填料 | 先驱体 | 温度 | 光照时间/min | 光固化膜外观 |
|--------------------------------|------|----|----------|---------|
| 无 | 聚硅氮烷 | 室温 | 20 | 不平整 |
| SiC | 聚硅氮烷 | 室温 | 20 | 表面固化、起皱 |
| Si | 聚硅氮烷 | 室温 | 20 | 表面固化、起皱 |
| Al ₂ O ₃ | 聚硅氮烷 | 室温 | 20 | 多气泡 |
| SiO ₂ | 聚硅氮烷 | 室温 | 20 | 光滑平整 |

胡海峰等^[77]以聚碳硅烷为先驱体在不锈钢（18-8 钢）基板上制得 SiC 陶瓷涂层，研究了 PCS 浓度、预氧化处理、裂解温度和升温速率对涂层的影响。结果表明，在较低的聚碳硅烷浓度、适当的预氧化处理、较慢的升温速率等条件下能得到致密的陶瓷涂层，涂层显微硬度较基板提高 60% 以上。不同条件下不锈钢板的显微硬度见表 3-2。

表 3-2 不同条件下不锈钢板的显微硬度（HV）^[77]

| 加热温度 /℃ | 先驱体浓度 (体积分数,%) | 载荷 /g | | |
|------------|-------------------|-------|------|------|
| | | 1.0 | 2.0 | 5.0 |
| 800 | 20 | 4.41 | 4.40 | 3.95 |
| | 30 | 4.24 | 4.16 | 3.60 |
| | 40 | 4.22 | 4.04 | 3.60 |
| | 50 | 3.35 | NA | NA |
| | 未涂 | 2.67 | 2.46 | 2.37 |
| 1000 | 20 | 4.66 | 4.71 | 4.25 |
| | 30 | 4.62 | 4.59 | 4.40 |
| | 40 | 4.55 | 4.46 | NA |
| | 未涂 | 2.74 | 2.74 | 2.56 |
| 1200 | 20 | >4.8 | >4.8 | NA |
| | 30 | >4.8 | 4.74 | 4.22 |
| | 40 | >4.8 | NA | NA |
| | 未涂 | 2.92 | 2.95 | 2.84 |

注：1. 升温速率 5℃/min。
2. 所有试样反复浸渍—裂解三次。
3. NA：不采用。

第四章 先驱体法制备纳米陶瓷微粉 和纳米复相陶瓷

第一节 先驱体转化法制备纳米陶瓷粉

一、纳米粉体及其制备方法

纳米科技是 20 世纪 80 年代末诞生并迅速发展和渗透到各个学科领域的一门崭新的高技术。由于它在 21 世纪产业革命中具有战略地位，因而受到普遍关注。纳米技术的飞速发展极大地推动了材料科学的研究和发展，而纳米材料研究的一个重要方面是纳米粉体的制备。纳米粉体泛指微粒尺寸在 $1 \sim 100\text{nm}$ 范围内的粉末^[78]。由于纳米粉体的晶粒小、表面积大，所以它在磁性、催化性、光吸收、热阻和熔点等方面与常规材料相比显示出奇特的性能，因此得到人们的极大关注，目前已取得了一些丰硕的研究成果，并逐渐形成高新技术产业。

要使纳米材料具有良好的性能，纳米粉末的制备是关键。纳米粉末的制备方法很多，按照制备原理可分为物理法和化学法；按照操作方式可分为干法和湿法；根据物质的聚集状态不同又可分为固相法，液相法和气相法。目前世界上对纳米陶瓷粉体的制备方法多种多样，但应用较广且方法较成熟的主要有气相合成和液相法中的凝聚相合成两种^[79]。

(1) 气相合成 主要有气相高温裂解法、喷雾转化法和化学气相合成法，这些方法较具实用性。化学气相合成法可以认为是惰性气体凝聚法的一种变型，它既可制备纳米非氧化物粉体，也可制备纳米氧化物粉体。这种合成法增强了低温下的可烧结性，并且有相对高的纯净性和高的表面及晶粒边界纯度。原料的坩埚中经加热直接蒸发成气态，以产生悬浮微粒或烟雾状原子团。原子团的平均粒径可通过改变蒸发速率以及蒸发室内的惰性气体的压强来控制，粒径可小至 $3 \sim 4\text{nm}$ ，是制备纳米陶瓷最有希望的途径之一。

(2) 凝聚相合成(溶胶—凝胶法) 凝聚相合成是指在水溶液中加入有机配体与金属离子形成配合物,通过控制 pH 值、反应温度等条件让其水解、聚合,经溶胶、凝胶而形成一种空间骨架结构,再脱水焙烧得到目的产物的一种方法。此法在制备复合氧化物纳米陶瓷材料时具有很大的优越性。凝聚相合成已被用于生产小于 10nm 的 SiO_2 、 Al_2O_3 和 TiO_2 纳米团。

作为制备结构或功能材料的微粉应具有以下特点:粒径小、形状规则、组成纯净、不易团聚等。近年来随着先驱体转化法制备陶瓷材料的广泛应用,材料学者将此工艺引入制备纳米陶瓷粉的领域。用先驱体制备纳米微粉,很大程度上降低了工艺条件,并获得了较理想的纳米粉。

二、先驱体法制备纳米级陶瓷微粉

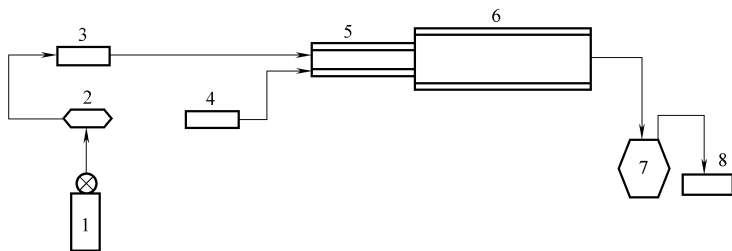
用先驱体制备陶瓷粉主要有两种途径:一是以低相对分子质量陶瓷先驱体为原料,它们可在低温下($<400^\circ\text{C}$)汽化,经气相裂解可制得纳米级陶瓷粉末。二是将先驱体在低温下交联为脆性固体,它容易被磨细成微粉,然后在高温下裂解可得陶瓷微粉。由于机械研磨方法本身的局限,该法一般只能得到微米级陶瓷粉末。先驱体法制备纳米陶瓷粉的工艺制备温度低,对设备无腐蚀,简便可行,适合大规模生产,而且为许多过去被认为无用的低相对分子质量陶瓷先驱体找到了好的用处,是一种很有前途的制备超细陶瓷粉末的工艺。

1. 制备工艺

国防科技大学雍成纲等^[80]以先驱体法制备纳米级陶瓷粉主要采用低分子先驱体经注射泵注入预热段汽化并和载气混合形成气溶胶。在载气的带动下,先驱体进入反应段裂解,生成纳米陶瓷微粉并被粉体收集器水冷收集。整个反应过程是在一定的真空度的条件下进行的,如图 4-1 所示。

2. 微观形貌及性能分析

采用先驱体热解的方法制备高纯度陶瓷微粉过程中,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,为了得到性能优异的微粉必须严格控

图 4-1 Si—C—N 复合微粉气相反应合成装置示意图^[10]1—N₂ 2—流量控制器 3—气体净化 4—先驱体注射器 5—预热管

6—反应器 7—粉末收集器 8—真空泵

注：该图取自参考文献 [80]

制各个反应参数。

国防科技大学雍成纲等^[80]以聚氮硅烷为原料高温热解制得 Si—C—N 纳米微粉。研究表明，增加反应体系的真空度可以降低微粉的粒径，同时可降低碳的含量，并增大硅和氮的含量。图 4-2 所示为真空度对微粉的粒径的影响关系曲线。图 4-3 所示为真空度为零时由气相裂解方法制备的 Si—C—N 纳米微粉的微观形貌。

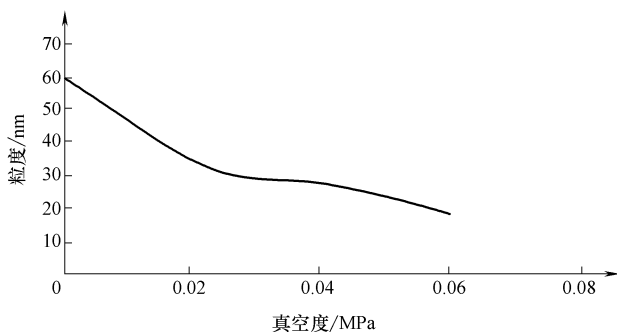


图 4-2 真空度对粒径的影响

注：该图取自参考文献 [80]

哈尔滨工业大学温广武教授课题组^[81]于 2003 年利用溶胶—凝胶法合成了无碳型 Si—B—O—N 先驱体，通过先驱体热分解制备了 Si—B—O—N 陶瓷粉末。研究表明：先驱体凝胶的热分解主要发生在 250 ~ 400℃，通过脱氨基原位聚合和无机化转变完成；Si—B—O—N 陶瓷粉体呈非晶态，由均匀分布的 B—N 环、Si—O 和 Si—N—

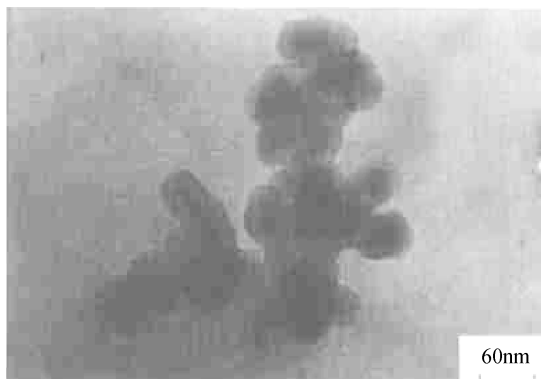


图 4-3 纳米微粉的微观形貌 (TEM)

注: 该图取自参考文献 [80]

O 等结构组成。图 4-4 所示为 Si—B—O—N 陶瓷粉体的微观形貌, 可以看出粉末的形貌呈单一形态的球形颗粒, 颗粒的平均粒径约为 20nm, 且颗粒粒径比较均匀。用更高倍的 TEM 观察发现, 单一的颗粒仍是疏松的颗粒, 颗粒内部仍有许多孔隙。由此可以说明, 此纳米颗粒具有非常高的比表面积, 也将具有非常高的化学活性。

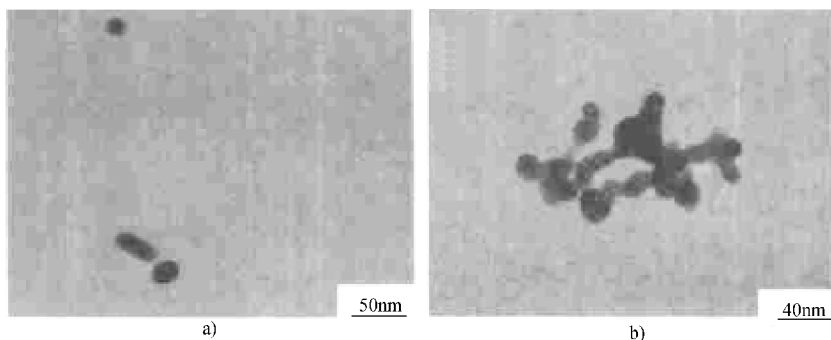


图 4-4 Si—B—O—N 陶瓷纳米粉体的微观形貌 (TEM)

a) 单一颗粒 b) 团聚体

注: 该图取自参考文献 [81]

2008 年哈尔滨工业大学温广武教授课题组^[82]在上述 Si—B—O—N 陶瓷纳米微粉的研制基础上, 在该体系中进一步引入 C 元素, 通过有机先驱体转化法合成了复相硅基陶瓷材料 Si—B—O—N—C

陶瓷粉体。能谱分析(见图 4-5)可知该陶瓷粉体包含 Si、B、O、N、C 五种元素。图 4-6 所示为该陶瓷粉体在 1000 ~ 1400℃ 温度区域内的高温失重情况。由图中可以看出,在 1200℃ 之前其质量损失仅为 0.2% (质量分数),在 1300℃ 之前基

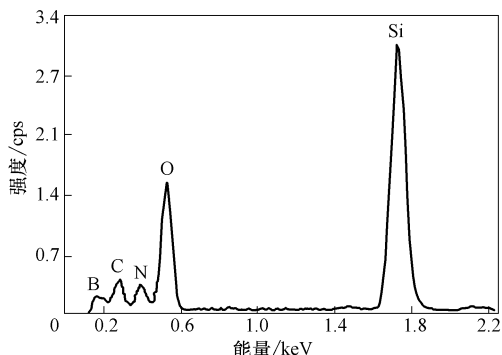


图 4-5 1000℃ 裂解陶瓷粉体的 EDX 分析

注:该图取自参考文献 [82]

本没有质量变化,在 1400℃ 陶瓷的质量损失不超过 8% (质量分数),该温度下材料的质量损失可能是发生碳热还原反应造成的。说明该陶瓷粉体的高温性能优越。这表明利用该陶瓷粉体制备的陶瓷材料将会具有优异的高温稳定性。

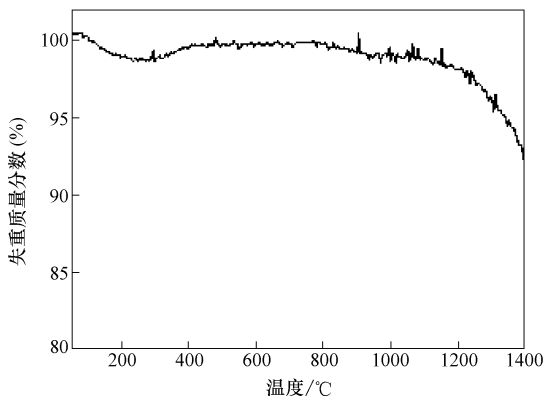


图 4-6 1000℃ 裂解陶瓷粉体的 TG 分析 (保护气氛为 Ar)

注:该图取自参考文献 [82]

此外,先驱体法可以制备微米级陶瓷粉。这种方法的工艺过程主要是将先驱体在低温下交联为脆性固体,磨细成微粉,然后在高温下裂解可得陶瓷微粉。西北工业大学的李厚补等^[83]采用液态聚碳硅烷为原料。首先将先驱体于 900℃ 下裂解制备 Si—C—O 陶瓷。研

磨至一定粒径后,将粉体于 1100℃、高纯 Ar 气条件下加热 2h。最终所得的 Si—C—O 陶瓷粉体平均粒径为 7 μm , 该法裂解处理后所得的 Si—C—O 陶瓷粉体的微观形貌如图 4-7 所示。

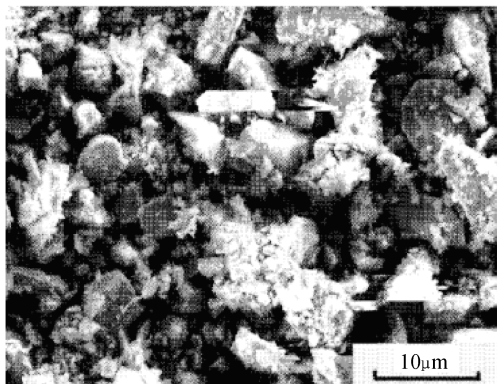


图 4-7 HBPCS 裂解处理后的 Si—C—O 陶瓷粉体的微观形貌 (SEM)

注:该图取自参考文献 [83]

第二节 先驱体转化法制备纳米复相陶瓷及其性能

陶瓷材料具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀和质量轻等一系列优良的特点,但其也具有脆性大、不耐热冲击、可靠性低、加工困难等缺点,大大限制了陶瓷的实际应用。20 世纪 90 年代随着纳米技术的兴起,纳米材料以其独特的性能而日益受到关注,人们希望以纳米技术来克服陶瓷材料自身固有的缺点。1987 年德国 Karch 等^[84]首次报道了纳米陶瓷的高韧性和超塑性行为,此后,世界各国对利用纳米颗粒来改善陶瓷材料的性能寄予厚望。但 20 多年来对单组分纳米陶瓷的研究未有突破性进展。究其原因,一方面是陶瓷粒子本身不具有塑性变形能力,另一方面是由于纳米颗粒的活性较高,烧结过程中易出现晶粒的异常长大且难以致密等缺点。但若使纳米颗粒均匀地分散在异质基体中,烧结过程中能使其保留在基体内,则可以获得致密的陶瓷。为此研究纳米复合陶瓷材料比研究单相纳米陶瓷材料更具有实际意义^[85]。纳米复合陶瓷材料即指纳米增强相以某种方式弥散于陶瓷基体中形成的一种纳米复合材料,简称为纳米复相

陶瓷^[86]。由于陶瓷基体中引入了纳米分散相进行复合,可使陶瓷材料的强度、韧性等较大提高,同时,还可能对材料的电、光、磁等性能产生较大影响。因此,纳米复相陶瓷材料的研究成为目前国际上陶瓷材料研究的热点。

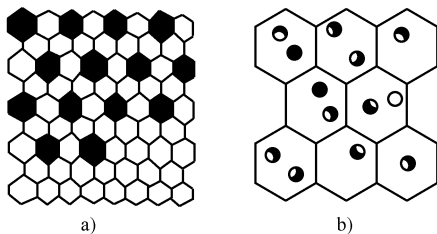
一、纳米复相陶瓷的分类及制备方法

1. 纳米复相陶瓷的分类

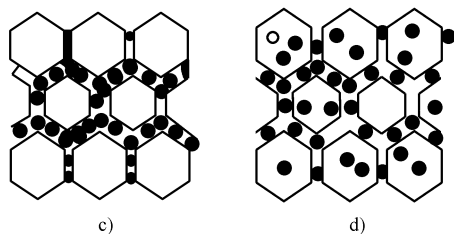
纳米复相陶瓷中的纳米相可以指纳米颗粒、纳米晶须、纳米纤维或纳米片晶。根据基体晶粒尺寸和纳米增强相在基体中分布状态的不同,纳米复相陶瓷可以大致分为纳米-纳米型、晶内型、晶间型和晶内-晶间混合型四种^[87]。

(1) 纳米-纳米复相陶瓷 纳米增强相分布于纳米基体晶界,纳米增强相和基体晶粒尺寸均在纳米级,如图4-8a所示。

(2) 晶内型纳米复相陶瓷 纳米增强相分布于基体晶粒内部,纳米增强相尺寸在纳米级,基体相的晶粒尺寸在微米或亚微米级,如图4-8b所示。



(3) 晶间型纳米复相陶瓷 纳米增强相分布在基体晶界上,纳米增强相尺寸在纳米级,基体相的晶粒尺寸在微米或亚微米级,如图4-8c所示。



(4) 晶内/晶间混合型纳米复相陶瓷 纳米增强相同时分布在晶界和基体晶粒内部,基体相的晶粒尺寸在微米或亚微米级,如图4-8d所示。

图4-8 陶瓷纳米复合材料分类

a) 纳米-纳米型 b) 晶内型
c) 晶间型 d) 晶内/晶间混合型

注:该图取自参考文献[87]

由于某些体系的纳米-纳米复相陶瓷材料具有特殊的纳米结构而表现出良好的可加工性或超塑性^[84],这对于复杂形状部件制作的实

现有重要的意义。但是纳米-纳米复相陶瓷的制备对粉体性能以及烧结等工艺过程要求严格,通常状况下难以实现。目前主要对非纳米-纳米型纳米复相陶瓷进行研究。

2. 纳米复相陶瓷的设计原则

在纳米复相陶瓷材料设计时通常遵循如下几条原则^[85,88,89]:

(1) 化学相容性原则 与基体间不能发生化学反应,否则会使降低甚至完全失去纳米增强粒子对基体的增强增韧效果。

(2) 物理性能匹配原则 适当提高纳米增强颗粒与基体热膨胀系数的差异有利于提高增强和增韧效果,但当材料中纳米增强颗粒含量较高时,两者间的热失配却有可能导致材料在烧结后发生开裂,从而影响材料性能。

(3) 晶粒生长速率差异最大原则 对于晶内型和晶界型纳米复相陶瓷而言,在烧结温度下,纳米增强颗粒相对比基体晶粒生长速率慢有利于纳米复合结构的形成。因此,最好选用比基体材料更为难烧结的材料作为纳米增强颗粒。

(4) 原料粉体最细原则 在晶内型纳米复相陶瓷制作中所用的原料要尽可能细,最好都小于 200nm,并且确保第二相纳米颗粒在基体中的均匀分散。

3. 纳米复相陶瓷的制备方法^[86]

(1) 机械混合分散—成型—烧结法 主要过程是将基质粉末与纳米粉体进行混合、球磨,成型,然后烧结。该法的不足之处在于增强相在基体中的分散性差。

(2) 液相分散—成型—烧结法 主要过程为将已取得的纳米粉体分散于含有基体组分的溶液中,通过调整工艺参数,在没有析晶、团聚、沉降的情况下使体系冻结、凝胶,经热处理而得到复合粉末。用这种方法制备的纳米复相陶瓷,其显微结构更为精密,力学性能比机械球磨分散制得的材料有所提高。

(3) 原位生成—成型—烧结法 原位生成技术作为一种突破性的复合技术而受到国内外学者的普遍重视。原位生成的原理是:根据材料设计的要求选择适当的反应剂在适当的温度下借助与基材之间的物理化学反应,原位生成分布均匀的增强相。此技术基本上能

克服其他工艺通常出现的一系列问题,如克服基体与增强体浸润不良,界面反应产生脆性层,增强相分布不均匀等,已在开发新型金属基纳米复合材料方面显示巨大的潜力。

(4) 复合粉末—成型—烧结法 复合粉末法是经化学、物理过程直接制取基体和弥散相均匀分散的复合粉体,然后成型烧结。其制备方法有 CVD 法、激光合成法等。采用这种方法,复合粉体中已经包含所需的所有纳米相,纳米相在复合粉体中已经均匀分散,不存在纳米相分散和团聚等问题。使用此方法制备纳米复合材料可获得高的强度。

(5) 直接成型—烧结法 直接成型法是制成均匀分散的高固相料浆后,直接注模成型,在引发剂的作用下使体系快速凝胶化制得坯体,避免了颗粒烘干时发生再团聚,可以实现烧结时的等比例收缩且可以制成形状复杂的部件。

(6) 表面改性—成型—烧结法 该方法是将微米或纳米粉体表面通过化学或物理方法包裹一层氧化物或接枝小分子链或高分子链,从而改变胶粒表面的酸度、等电点及电动电位等,阻止纳米粒子的团聚,改善分散效果。

随着先驱体转化法制备陶瓷材料的广泛应用,材料学者将此工艺引入制备纳米复相陶瓷领域。共有三种方式,一种是采用先驱体转化法制备单纯的纳米粉(如第一节所述),然后通过上述制备工艺成型、烧结,得到纳米复相陶瓷;第二种方式是将亚微米或微米级基体粉末与适量的先驱有机聚合物(或加入烧结助剂)通过湿法工艺均匀混合,制成浆料,浆料干燥后直接热压烧结,制得纳米复相陶瓷;第三种方式是先用先驱体聚合物与基体粉料(或加入烧结助剂)混合后制得纳米复合粉,然后再成型、烧结,使先驱体原位转化生成纳米陶瓷粉,最终得到纳米复相陶瓷。为了获得均匀致密的复相陶瓷,一般采用最后一种方式,本节也主要讨论这种方式。

先驱体转化法制备纳米复相陶瓷是近年来发展起来的新工艺,还处于初级研究阶段,但是已显示出一定的优势。采用先驱体转化法制备纳米复相陶瓷主要具有以下优点:①提高了复合材料的化学均匀性,原始材料的均匀程度可达分子或原子水平;②纳米相分散

均匀，烧结过程中纳米相不团聚等优点；③可在相对低的温度下制备纳米复相陶瓷材料；④成型简便，可采用模压、注射、热压等工艺。因此，采用先驱体转化法制备高性能的纳米复相陶瓷，是一种很有前途的工艺方法。

二、先驱体转化法制备纳米复相陶瓷的工艺

采用先驱体转化法制备纳米复相陶瓷的工艺流程如图 4-9 所示。首先将先驱体溶解，然后将先驱体溶液与基体粉料及烧结助剂等均匀混合、干燥，制得混合粉；将混合粉于 $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 裂解制得纳米复合粉；为了获得致密的复相陶瓷，再将复合粉球磨细化以打破无机网络结构，再经模压成型后，通过热压烧结得到纳米复相陶瓷。

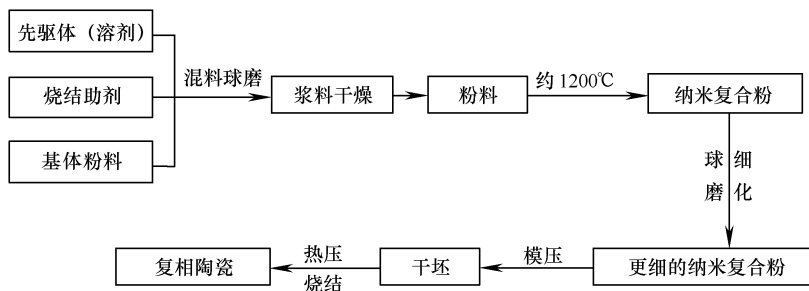


图 4-9 纳米复相陶瓷制备工艺流程图

三、先驱体法制备纳米复相陶瓷的性能与微观结构

国防科技大学钟仁志等^[90]采用聚碳硅烷为先驱体，加入 Si_3N_4 基体粉和烧结助剂（ Y_2O_3 和 La_2O_3 ），在热压工艺为 1800°C 、 28MPa 条件下恒温恒压 1h，制备 $\text{SiCnp}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷。经检测抗弯强度为 637MPa ，断裂韧性为 $8.1\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

图 4-10 所示为 $\text{SiCnp}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 纳米复相陶瓷的微观形貌，显微结构形成过程中，先驱体裂解产生的 SiC 纳米微晶起着成核剂的作用，溶解在液相中的 Si_3N_4 形成大量以 SiC 纳米微晶为晶核的 Si_3N_4 柱状晶，如图 4-10a 所示；而较大的 SiC 微晶（粒径介于 $100 \sim 300\text{nm}$ 之间）则滞留在液相里，如图 4-10b 所示，形成了晶内/晶间型复合结构。

弥散于晶界处的 SiC 纳米粒子有抑制 Si_3N_4 晶粒长大的作用，因

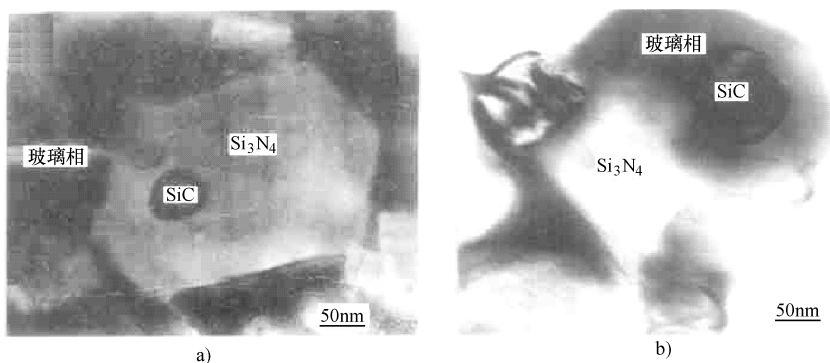


图 4-10 SiCnp/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷的微观形貌 (TEM)

a) 晶内型 b) 晶间型

注：该图取自参考文献 [90]

为其阻碍高温下晶界迁移，这种钉扎效应，使晶粒细化，但促进了 β -Si₃N₄ 长柱状晶的生长，使其长径比增大，如图 4-11 所示有一较完整的柱状晶，其长径比为 8，这有利于拔出效应的增加，也有利于裂纹的桥联和偏转^[91]。在 Si₃N₄ 晶粒内的 SiC 粒子能够钉扎亚晶界和位错群，阻碍裂纹扩展或在亚晶界处产生裂纹分叉。两者的共同作用改善了材料的强度和韧性。另一方面，材料在冷却过程中，由于基体和增强相的热膨胀系数的不匹配，柱状晶中产生了大量的微裂纹，这些微裂纹的存在，增加了对外界能量的吸收，减少了应力集中，并延长了断裂路径，使发生穿晶断裂的可能性大大增加，从而起到了增韧补强的作用。

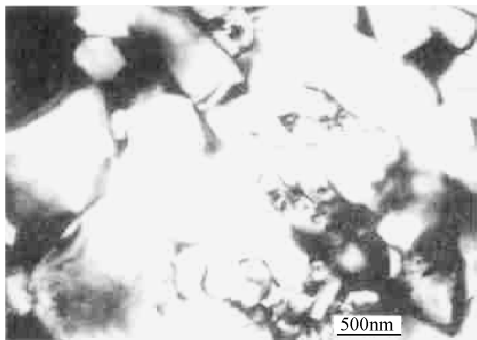


图 4-11 材料微观结构形貌

注：该图取自参考文献 [90]

图 4-12 所示为材料断口形貌，由图可看到穿晶断裂所导致的 Si₃N₄ 穿晶断口表面是凹凸不平的，存在 β -Si₃N₄ 柱状晶拔出后留下

的空洞。由此可见,在制备材料的工艺过程中,控制 SiC 微晶的生成和 β -Si₃N₄ 柱状晶的生长是关键。

国防科学技术大学唐耿平^[92]采用聚氮硅烷先驱体裂解制得 Si—C—N 纳米微粉,加入 Si₃N₄ 基体粉及少量 Y₂O₃ 与 La₂O₃ 烧结助剂,经球磨混合、干燥、热压烧结后制得 SiCNnp/Si₃N₄ 纳米复合陶瓷。系统地研究了 Si—C—N 纳米微粉的成分与加入量对 SiC-

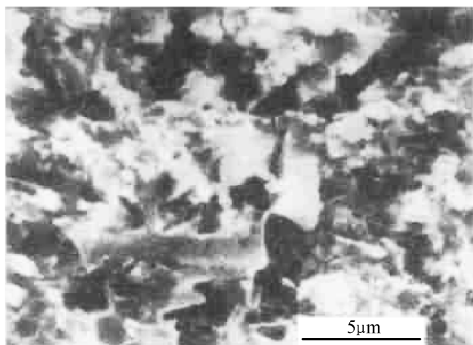


图 4-12 材料断面形貌

注:该图取自参考文献 [90]

Nnp/Si₃N₄ 复合材料力学性能的影响规律。复合材料随纳米微粉含量的增加室温强度和韧性先升高后下降,在纳米微粉的质量分数为 20% 时出现一“峰”值,复合材料的强度和韧性值达到 878.5MPa 和 11.96MPa·m^{1/2},高温强度和断裂韧度分别达到 701MPa 和 11.5MPa·m^{1/2}。

唐耿平深入研究了 SiCNnp/Si₃N₄ 复相陶瓷中 β -Si₃N₄ 柱状晶、SiC 颗粒以及玻璃相的位相关系。认为 β -Si₃N₄ 柱状晶在形成和长大的过程中并不以 SiC 纳米颗粒为晶核,而是在长大的过程中逐渐“吞并”纳米弥散相中粒径较小的 SiC 颗粒,形成“晶内型”结构。而粒径较大的颗粒则不易进入基体晶粒内部,一般停留在晶界,形成“晶间型”结构。SiC 纳米颗粒对 SiCNnp/Si₃N₄ 复相陶瓷的强度尤其是高温强度具有明显的增强作用,增韧效果与 β -Si₃N₄ 柱状晶的粒径、体积分数、晶粒的断裂强度有关,还与晶粒和周围玻璃相的结合强度有关。

此外,哈尔滨工业大学温广武教授等^[93]采用聚碳硅烷、B₄C 粉为原料并加入烧结助剂 Al₂O₃ 粉末制得 SiCnp/Al₂O₃/B₄C 复合材料。材料抗弯强度为 374.4MPa,断裂韧度为 5.08MPa·m^{1/2},维氏硬度 34.4GPa,具有较好的综合力学性能。

图 4-13 为聚碳硅烷体系 1000℃ 裂解产物和最终 1900℃ 烧结陶瓷的 XRD 谱图。表明 1000℃ 时聚碳硅烷裂解转化的 SiC 主要是无定形态, 1900℃ 时 SiC 全部结晶化, 生成 β -SiC。

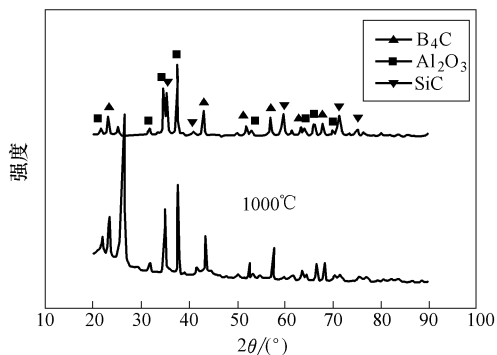


图 4-13 聚碳硅烷体系裂解产物及烧结陶瓷 XRD 谱

注：该图取自参考文献 [93]

图 4-14 所示为 $\text{SiCnp}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_4\text{C}$ 复合材料的表面微观形貌。黑色基体为 B_4C , 分散在基体晶粒之间的白色相为 β -SiC, 分布均匀, 平均粒径约为 $2\mu\text{m}$ 。并且在 B_4C 晶粒内部, 分散着白色 SiC 小晶粒。

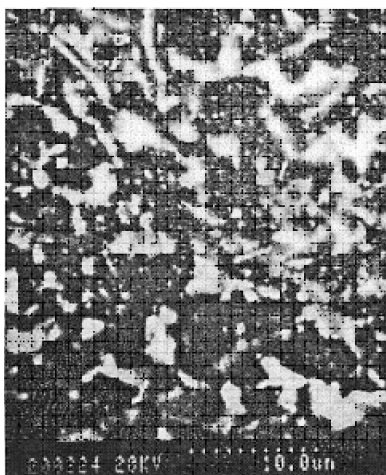


图 4-14 $\text{SiCnp}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_4\text{C}$ 复合材料表面微观形貌 (SEM)

注：该图取自参考文献 [93]

图 4-15 所示为复合材料显微结构的微观形貌，图 4-15a 中灰色相为基体 B_4C 晶粒。晶粒内部均匀分布的小颗粒经 EDAX 证实为 SiC ，其直径在 30nm 左右。图 4-15b 中黑色颗粒为纳米 SiC 形貌，分布均匀，最小的纳米颗粒尺寸在 5 ~ 10nm 左右，形成了晶内型纳米复合材料。图 4-15c 中黑色层片为微米级 SiC ，分布于 B_4C 晶粒间，粒径 1 μm 左右。

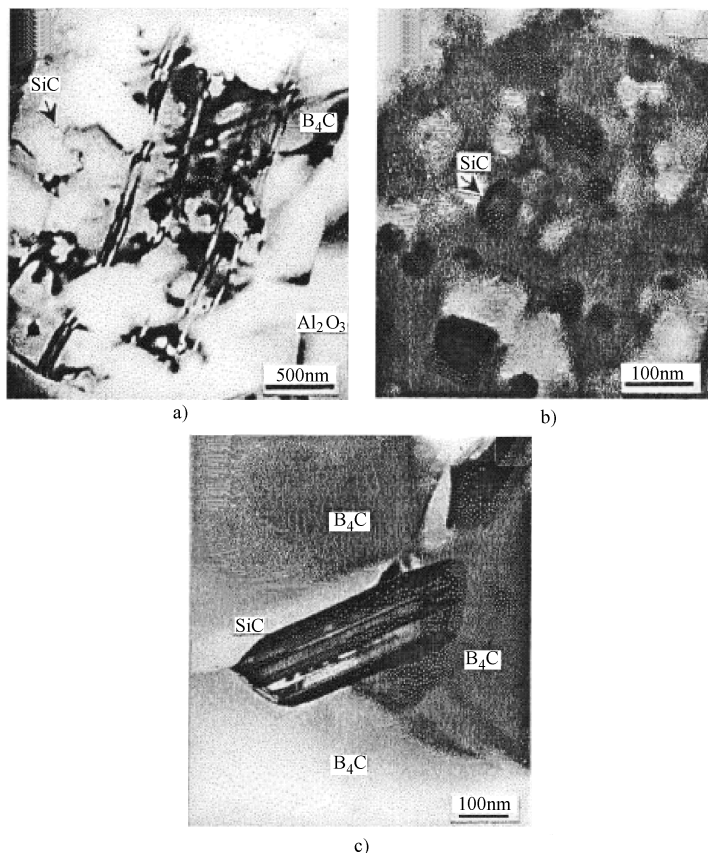


图 4-15 $SiCnp/Al_2O_3/B_4C$ 复合材料的 TEM 明场像

a) 基体 B_4C 颗粒 b) 纳米 SiC 颗粒 c) 微米级 SiC 颗粒

注：该图取自参考文献 [93]

纳米 $SiCnp/Al_2O_3/B_4C$ 复相材料主要韧化机理为：①组织的微

细化作用，纳米颗粒与基质形成共格关系，结合牢固，抑制晶粒成长和异常晶粒的长大；②晶粒内产生亚晶界，使基体再细化而产生增强作用；③纳米粒子周围基质形成拉应力导致穿晶断裂并使穿晶裂纹二次偏转，残余应力的产生使晶粒内破坏成为主要形式；④晶内纳米粒子使基体颗粒内部形成次界面，并同晶界纳米相一样具有钉扎位错的作用。

自从发现纳米颗粒显著的增韧效果之后，多种纳米颗粒被尝试用来增强陶瓷材料的断裂韧度，BN 纳米晶也是其中的一种。利用传统方法很难得到 BN 的纳米颗粒，F. Thevenot 等^[94]利用聚合物胶凝、热解过程得到了 BN 纳米晶，用热压法制备出了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ 纳米复合陶瓷材料，可大大提高材料的断裂韧度；由于不加传统的烧结助剂，还使密度增大，有效改善了材料的高温性能^[95]。

第五章 先驱体法制备纤维 增强陶瓷基复合材料

第一节 纤维增强陶瓷基复合材料简介

一、陶瓷基复合材料的定义及分类

先进陶瓷材料具有高硬度、高强度、高模量、密度小、耐高温、抗腐蚀、耐辐射、热膨胀系数小等优异性能以及特殊的光、电、热、磁、声等功能效应，广泛地应用于电子、信息、宇航、核能等高新技术领域，特别是用作许多高技术的关键材料^[96]。然而，陶瓷材料的致命弱点——脆性，极大地限制了其在实际工程中的应用。因此，陶瓷材料的强韧化问题成为材料学者研究的一个重要课题，陶瓷基复合材料（Ceramic Matrix Composite, CMC）便随着这个课题的解决应运而生。陶瓷基复合材料是在陶瓷基体中引入第二相，使之增强、增韧的多相材料，又称为多相复合陶瓷（Multi Phase Composite Ceramic）或复相陶瓷^[10]。陶瓷基复合材料是目前倍受重视的新型耐高温结构材料，被认为是 21 世纪航空、航天、汽车等领域高温部件最有希望的候选材料和“最终材料的梦想”^[97]。

陶瓷基复合材料的品种繁多，分类方法也很多，常见的分类方法有以下几种^[98]：

1. 按材料的功能和作用分类

- 1) 功能陶瓷复合材料。具有各种特殊性能（如光、电、磁、热、生物、阻尼、屏蔽等）。
- 2) 结构陶瓷复合材料。用于制造各种受力构件。
- 3) 生物陶瓷复合材料。用于生物医学领域。

2. 按增强材料形态分类

- 1) 颗粒增强陶瓷基复合材料。
- 2) 短切纤维和晶须增强陶瓷基复合材料。
- 3) 连续纤维及其编织体增强陶瓷基复合材料。

在以上陶瓷基复合材料中,采用短切纤维或晶须增强的陶瓷基复合材料,尽管具有工艺简单、烧成温度低和增强相易于分散等优点,但是对材料断裂韧度的改善始终不够理想^[99],而连续纤维增强陶瓷基复合材料(Continuous-Fibre-Reinforced CMCs, CFRCMCs)因其在很大程度上克服了单相陶瓷材料韧性低的缺点,同时又保持了陶瓷基体耐高温、低密度、热稳定性好等优点而受到极大关注,近年来许多材料学者均致力于通过纤维及其编织物来增强增韧陶瓷材料的研究^[100]。本章主要讨论连续纤维及其编织体增强陶瓷基复合材料的制备原理、工艺及其性能。

二、纤维增强陶瓷基复合材料的研究发展概况

纤维增强陶瓷基复合材料的概念由 J. Aveston^[101] 在 20 世纪 70 年代初首次提出,经过约 10 年的发展,20 世纪 80 年代初, K. M. Prewo 制得了强度高、韧性好的 SiC 纤维增强玻璃基复合材料,使纤维增强陶瓷基复合材料在世界范围内引起了广泛的关注。20 世纪 80 年代中期, E. Fitzer 等^[102] 和 P. J. Lamicq 等^[103] 将化学气相沉积工艺引入纤维增强陶瓷基复合材料的制备中,制得了高性能的 Nicalon 纤维增强 SiC 复合材料,从而全面推动了纤维增强陶瓷基复合材料的研究工作。近年来发展起来的先驱体转化法制备纤维增强陶瓷基复合材料工艺,进一步促进了纤维增强陶瓷基复合材料的研究工作。二十多年来,世界各国特别是美国、日本和欧共体等对纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺和增强理论进行了大量的研究,取得了许多重要的成果,有的已经达到实用化水平。正是由于纤维增强陶瓷基复合材料具有比单相陶瓷高得多的断裂韧度,有效克服了对裂纹和热震的敏感性^[104],同时,它还具有高比强度、高比模量和耐磨损以及热稳定性好等优点,已在重复使用的热防护领域显示出巨大的优势^[105],因此,在航空、航天和国防等领域将有着巨大的应用市场。纤维增强陶瓷基复合材料的研究与开发已经成为高技术现代陶瓷研究与开发的一个前沿领域,受到世界各国的高度重视^[106]。

我国对纤维增强陶瓷基复合材料的研究与国际上几乎是同时起步,从 20 世纪 70 代初期开始对碳纤维增强陶瓷基复合材料的研究。成功地制得了增强增韧效果较好的碳纤维增强石英复合材料,并且

在我国的空间技术上得到应用^[10]。

三、纤维增强陶瓷基复合材料的特点及应用

1. 纤维增强陶瓷复合材料的特点^[1]

(1) 高比强度和高比模量 因纤维的比强度和比模量要比基体材料的高得多,在复合材料中纤维承担了一部分载荷,同时,有效地引入了不同的吸能机制,因而提高了复合材料的断裂韧度,基体陶瓷则使复合材料保持了陶瓷材料的耐高温、低膨胀、热稳定性好、强度高等优点。

(2) 性能的可设计性 可以通过对物相组成的选择(化学相容性)、物理性能的匹配(物理相容性)以及制备工艺对复合材料的性能进行设计,得到能够适应不同使用部位和使用环境要求的性能相差很大的各种复合材料。

(3) 性能的各向异性 可以通过性能设计和一定的成型工艺,制备出符合实际需要的性能各向异性的材料,以满足复合材料制件在不同方向上的性能要求。

(4) 破坏的非灾难性 当复合材料受载产生裂纹扩展时,高强、高模的纤维通过多种耗能机制,如纤维的脱粘、桥接和拔出等,来提高材料的韧性。防止复合材料出现灾难性的脆性断裂。

2. 纤维增强陶瓷基复合材料的应用^[100]

(1) 在发动机领域的应用 要提高航空发动机的效率,必须提高其工作温度,纤维增强陶瓷基复合材料非常适合作高温结构材料。如应用于整体燃烧室、叶片、排气喷管、尾喷管等^[107]。目前,纤维增强陶瓷基复合材料在液体火箭发动机上已获得成功应用,在固体火箭发动机上的应用研究正在进行^[108]。

(2) 在摩擦领域中的应用 $C_f/C-SiC$ 复合材料在 20 世纪 90 年代中期开始应用于摩擦领域。具有成本低、环境适应性强(如湿态下摩擦因数不衰退)等优势,因此成为最新一代高性能制动材料而引起研究者的广泛关注和重视。美、德、日等工业发达国家正逐步展开其理论和应用研究。如德国斯图加等单位的研究人员已研制出 $C_f/C-SiC$ 刹车片并应用于 Por-sche(保时捷)轿车中^[109]。国内对此研究起步较晚,直到 21 世纪初中南大学才开始 $C_f/C-SiC$ 摩擦材

料的制备和摩擦磨损机理的研究^[110]，几年来，取得了长足的进展，正准备将其应用于某型号直升机旋翼用刹车片、某型号坦克用刹车盘和闸片以及高速列车刹车闸片等。

(3) 在轻型光学反射镜中的应用 未来空间光学系统要求在较宽（从紫外、可见光、红外、甚至延伸到 X-射线、 γ -射线）的电磁波段范围内有很好的成像质量，只有采用全反射光学系统才能满足应用要求。在反射式光学系统中反射镜是关键部件，除了满足光学应用要求外，还要求其质量轻。SiC 基复合材料是一种十分理想的卫星反射镜材料，对 SiC 光学反射镜的研究大约始于 20 世纪 70 年代，到目前为止，SiC 基复合材料已经用于制造超轻反射镜、微波屏蔽反射镜等光学结构部件^[111]。

(4) 在高温连接件中的应用 近年来，连续纤维增强陶瓷基复合材料用于热结构材料的机械连接已取得相当程度的进展。主要应用于连接温度固定的热外表面和航空框架结构中的冷衬垫。这种高温复合材料适合制造应用于温差特别大的航空航天结构件，诸如宇宙镜组合件，它的一边有冷却部件暴露于非常高的热通量和温度下，而另一边温度偏低。C_f/SiC 复合材料高温连接件能够满足上述严酷环境中的性能要求，目前可生产的连接件尺寸在 8 ~ 12mm 范围内^[112]。

(5) 在热保护系统中的应用 在航空航天领域，当飞行器进入大气层后，由于摩擦产生的大量热量，导致飞行器受到严重的烧蚀，为了减小烧蚀，需要一个有效的防热体系。如航天飞机和导弹的鼻锥、导翼、机翼和盖板等^[108]。而纤维增强陶瓷基复合材料是制作抗烧蚀表面隔热板的较佳候选材料之一。此外，还应用在原子能聚变反应堆第一壁作为核燃料的包封材料，在先进发电装置中作超高温热交换器和燃烧器内衬，或作飞机驾驶员的防弹用品及环保中的高温过滤器等。

四、纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺^[1,106]

纤维增强陶瓷基复合材料的制备工艺方法从最初用热压烧结法制备碳纤维增强玻璃基复合材料以来，随着科学技术的发展和材料应用领域需求的扩展，研究者们迅速开发出了多种纤维增强陶瓷基

复合材料的制备技术。

1. 浆料浸渍—热压法^[1,113]

浆料浸渍—热压法又称为热压烧结法,是制备纤维增强玻璃和低熔点陶瓷基复合材料的传统方法(一般温度在1300℃以下),也是最早用于制备纤维增强陶瓷基复合材料的方法。其主要工艺过程如下:将纤维浸渍在含有基体粉料的浆料中,然后通过缠绕将浸有浆料的纤维制成无纬布,经切片、叠加、热模压成型和热压烧结后制得复合材料。浆料一般由基体粉料、有机粘结剂、有机溶剂和烧结助剂组成。由于基体软化温度较低,可使热压温度接近或低于陶瓷软化温度,利用某些陶瓷(如玻璃)的粘性流动来获得致密的复合材料。对于以难熔化合物为基体的复合材料体系,因为基体缺乏流动性,需通过液相烧结机制加以改善,防止高温高压下会使纤维受到严重损伤。对于形状复杂或由三维纤维预制体增强的复合材料,采用此工艺难以实现。

2. 化学反应法^[101,114]

化学反应法主要包括化学气相沉积(CVD)、化学气相渗透(CVI)、反应烧结(RB)和直接氧化法(DMO)等。其中CVI法是最常用的纤维增强陶瓷基复合材料制备方法。

CVI是利用CVD的原理,采用气相渗透的方法来制备纤维增强陶瓷基复合材料,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被基体陶瓷充满,从而形成致密的复合材料。此方法的主要优点是:①可以在远低于基体材料熔点的温度下合成陶瓷基体,避免了纤维与基体间的高温化学反应;②基体沉积过程对纤维基本上无损伤,从而保证了复合材料结构的完整性;③通过改变工艺条件,可制备出单基、多基、变组分或变密度的纤维增强陶瓷基复合材料,有利于材料的优化设计与多功能化。该工艺的不足之处主要在于:①设备较复杂,制备周期长;②不适合制备厚壁部件;③复合材料残余孔隙率较高(15%~20%),从而影响复合材料性能。

3. 熔体渗透(浸渍)法^[106,115]

该方法主要在金属基复合材料中得到应用。它是在外加载荷作

用下,通过熔融的陶瓷基体渗透纤维预制体并与之复合,从而得到复合材料制品。该方法的优点是:①工艺简单,只需一步渗透处理即可获得致密和无裂纹的陶瓷基复合材料;②从预制件到成品的加工过程中,其尺寸基本不变;③可以制备形状复杂的制品,并能够在一定程度上保持纤维骨架的形状和纤维的强度。然而,对于陶瓷系统来说,目前还很少采用此工艺。原因在于:①陶瓷熔点较高,在浸透过程中容易损伤纤维和导致纤维与基体间发生界面反应;②陶瓷熔体的粘度远大于金属的粘度,因此陶瓷熔体很难浸透。

4. 溶胶—凝胶法^[106,116]

该工艺是利用溶胶浸渍增强骨架,然后再经热解而制得纤维增强陶瓷基复合材料。同浆料浸渍—热压法相比,溶胶中没有颗粒,因此在制备复合材料时易渗透增强骨架,从而减少了复合材料制备时对纤维的机械损伤。由于热解温度不高(低于1400℃)且溶胶易浸润增强纤维,所制得的复合材料较完整且结构较均匀。其主要缺点在于:①由于醇盐的转化率较低且收缩较大,因而复合材料的致密性较差,不经过多次浸渍很难达到致密化;②由于它是利用醇盐水解而制得陶瓷基体,因此此工艺仅限于氧化物陶瓷基体。

5. 先驱体转化法^[106,117]

先驱体转化法又称先驱体裂解法,是近年来发展迅速的一种纤维增强陶瓷基复合材料制备工艺。先驱体转化法是利用先驱体在高温下裂解而转化为无机陶瓷基体的一种方法。先驱体转化法主要用于非氧化物陶瓷,目前主要以碳化物和氮化物为主。在此方面的研究国内以国防科技大学为代表,并且取得可喜的研究成果。

五、连续纤维增强陶瓷基复合材料的增韧机制

1. 陶瓷基复合材料的增韧机制

陶瓷结构中原子排列的性状决定其在受载断裂过程中,除了产生新的断裂表面所需要的表面能外,几乎没有其他吸收能量的机制,这就是陶瓷脆性的本质所在。所以材料学者们改善陶瓷材料脆性的基本思想是:首先是在材料内部设置能够引起能量消耗的机构,使外载荷的能量不至于集中到裂纹尖端使裂纹迅速扩展;同时设法阻滞裂纹扩展,使裂纹转向、分叉来延缓或阻止裂纹继续扩展。为了

增加陶瓷材料的韧性和强度,近年来,各国学者研究了多种增韧机制,如弥撒增韧、微裂纹增韧、裂纹偏转增韧、纤维拔出增韧、纤维桥联增韧、基体预受压应力和应力诱导相变增韧等,它们可单独或联合发生作用^[1,10]。目前已有的增韧机制和增韧效果见表 5-1。

表 5-1 陶瓷基复合材料的增韧机制^[1]

| 增韧机制 | 必要条件 | 材料举例 | 增韧效果 ^① |
|----------|--|---|-------------------|
| 基体预受压应力 | $\alpha_f > \alpha_m$, 在材料制备后纤维收缩对陶瓷基体产生压应力 | 纤维增韧 | |
| 裂纹受到阻滞 | 韧性大于基体的纤维使裂纹尖端受阻或转向 | Al/Al ₂ O ₃ 、Zr/ZrB ₂ 、 Ni/Al ₂ O ₃ 、Co/WC | = 25 |
| 裂纹偏转纤维拔出 | 纤维-基体界面结合适中时,基体裂纹遇到纤维可改变扩展方向,纤维受载断裂并可以从基体中拔出 | SiC _f /LAS、SiC _f /SiC、 SiC _f /Al ₂ O ₃ 、C _f /SiC | > 25 |
| 微裂纹 | 控制裂纹尺寸小于允许的临界裂纹尺寸,适合弹性模量较低基体 | Si ₃ N ₄ /SiC、SiC/Ti B ₂ | = 10 |
| 相变 | ZrO ₂ 相变体积膨胀使裂纹闭合,但不适合高温工作的材料 | ZrO ₂ (MgO) | ≈ 20 |

① 理论上最高增韧效果,即增韧后的最高断裂韧度与未增韧材料断裂韧度的比值。

2. 纤维增强陶瓷基复合材料的断裂模式

欲讨论纤维增强陶瓷基复合材料的增韧机理,首先要了解纤维增强陶瓷基复合材料断裂模式。在陶瓷基复合材料中,由于基体在外力作用下首先开裂,图 5-1 为纤维增强陶瓷基复合材料的断裂模式图。当纤维-基体界面结合强时,会发生如图 5-1b 所示的断裂模式,即纤维与基体同时在基体的断裂应变下发生断裂(脆性断裂)。但当纤维与基体界面结合适中时,基体出现裂纹后,界面局部解离,纤维可以在断裂面之间将碎裂的基体桥联起来,如图 5-1c 所示,使复合材料继续承担载荷^[10]。

图 5-2 所示为典型的纤维增强陶瓷基复合材料和单相陶瓷的应力-应变曲线。由图可知,复合材料的断裂功远大于单相陶瓷的断裂功(由应力-应变曲线与横坐标所包围的面积大小衡量)。下面就此

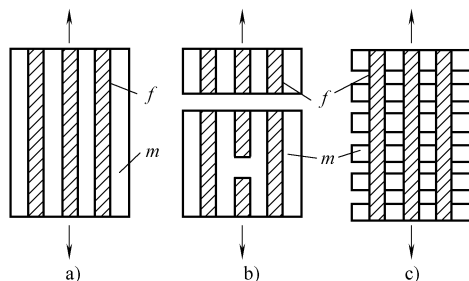


图 5-1 纤维增强陶瓷基复合材料的断裂模式图

a) 原始材料 b) 脆性断裂 c) 纤维桥联

注：该图取自参考文献 [10]

曲线讨论纤维增强陶瓷基复合材料的增韧机理^[1,106]。

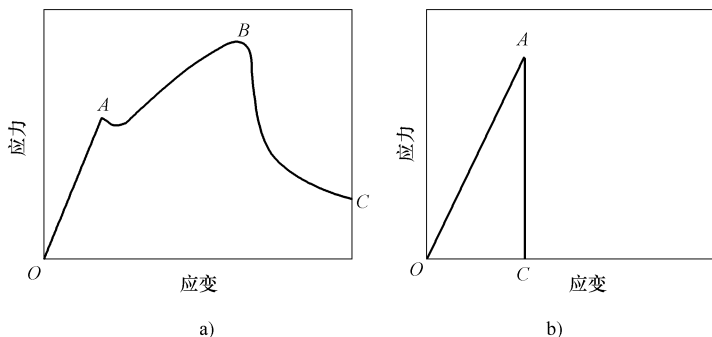


图 5-2 应力-应变曲线

a) 纤维增强陶瓷基复合材料 b) 单相陶瓷

注：该图取自参考文献 [106]

纤维增强陶瓷基复合材料的破坏过程大致可分为三个阶段^[1,106,118]：

第一个阶段为 OA 段。在此阶段，应力较低，复合材料处于线弹性状态。当应力达到 A 点时，由于基体所受应力超过基体极限强度，基体出现裂纹，使复合材料的应力-应变曲线开始与线性偏离。

第二个阶段为 AB 段。随着应力的提高，基体裂纹越来越大。当应力达到 B 点后，复合材料内纤维开始断裂，因此， B 点应力即为

复合材料的极限强度，与单相陶瓷材料（见图 5-2b）相比，复合材料的极限强度有时可能低于单相陶瓷材料的极限强度，但应力为极限强度时，复合材料的应变值却远大于单相陶瓷材料的应变值，即复合材料的断裂功远大于单相陶瓷材料的断裂功。

第三个阶段为 *BC* 段。此阶段对应于纤维与基体界面的解离导致裂纹偏转、纤维断裂和纤维拔出等过程。这些过程都将吸收能量，使得材料的韧性及断裂功增加。

3. 连续纤维增强陶瓷基复合材料的增韧机制^[1,106]

图 5-3 为纤维增强陶瓷基复合材料增韧过程示意图。由图可见，在轴向应力作用下，纤维增强陶瓷基复合材料的断裂包含基体开裂、基体裂纹逐渐向纤维与基体间界面扩展、纤维脱粘、纤维桥联、纤维断裂和纤维拔出等复杂过程。下面简要叙述纤维增韧的几种主要机制：

(1) 纤维脱粘 基体裂纹尖端扩展到界面处时被纤维阻止。当纤维与基体间界面结合较弱时，裂纹会发生偏转，偏离原来扩展方向而沿着与纤维轴平行的方向继续扩展，使裂纹扩展路径增长，或者裂纹仍按原来的方向扩展，但在越过纤维时产生了沿界面方向的分叉，均导致纤维与基体脱粘，此时基体裂纹往往会被横跨裂纹面两侧的纤维桥联，桥联的纤维对基体产生使裂纹闭合的力，这些纤维对裂纹的扩展起阻碍作用，从而增大了材料的韧性。

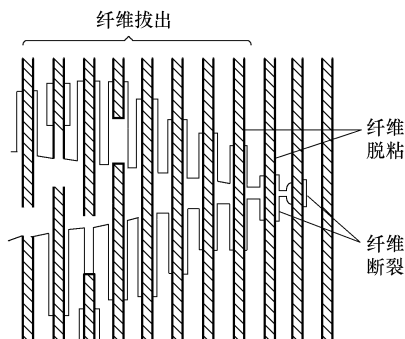


图 5-3 纤维增强陶瓷基
复合材料断裂过程示意图

注：该图取自参考文献 [106]

(2) 纤维的断裂 当纤维所受应力大于纤维的极限应力时，纤维将在其较弱处发生断裂，释放出弹性应变能。

(3) 纤维的拔出 当纤维在其较弱处断裂时，其断裂处不一定正好位于复合材料的断裂面，因此，纤维断裂后它原先承受的载荷

转嫁于邻近的基体，已断裂的纤维从基体中拔出。纤维拔出是纤维增强复合材料断裂时的最主要吸能机制。因此，为了提高复合材料的韧性，应尽可能增加材料断裂时的纤维拔出功，即通过纤维的拔出效应来提高纤维的增韧效果。

六、纤维增韧陶瓷基复合材料的界面特性

1. 纤维增强陶瓷基复合材料的基体和增强体

(1) 陶瓷基体 用于纤维增强陶瓷基复合材料的陶瓷基体种类很多，大致可分为三大类：

1) 玻璃及玻璃陶瓷基体，主要包括钙铝硅酸盐玻璃、锂铝硅酸盐玻璃、镁铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐及石英玻璃。玻璃陶瓷基体耐高温性能较差，尽管性能最好的纤维增强玻璃陶瓷基复合材料的室温抗弯强度达 100MPa，室温断裂韧性达 $30\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[119]，但其较低的高温性能仍限制着它在高温环境中的应用。

2) 氧化物陶瓷基体，主要包括氧化铝陶瓷和氧化锆陶瓷。目前主要用的增强纤维为碳纤维，在高温氧化环境下纤维（碳纤维）容易发生热退化和化学退化以及易与氧化物基体发生反应，因此，氧化物陶瓷基复合材料的应用也受到很大的限制。

3) 非氧化物陶瓷基体，主要包括碳化物陶瓷和氮化物陶瓷，分别以 SiC 和 Si₃N₄ 为代表。非氧化物陶瓷有着更高的强度、硬度、耐磨和耐高温性能等，特别是有着更高的高温强度，再加上高性能纤维的出现。因此它们一般是陶瓷基复合材料的研究重点，也是研究得较为成功的一类纤维增强陶瓷基复合材料。

(2) 纤维增强体 用于纤维增强陶瓷基复合材料的增强纤维种类很多，如碳纤维、SiC 纤维、Si₃N₄ 纤维、BN 纤维和 Al₂O₃ 纤维等，其制备、结构及性能将在本章第二节中详细介绍。

2. 复合材料纤维与基体界面的作用^[1,10]

纤维增强陶瓷基复合材料界面是指陶瓷基体与纤维间构成彼此结合的能起载荷传递作用的局部微小区域。界面区域虽然很小（约几个纳米到几个微米之间），但它包含基体与纤维在接触区的原始表面、基体和纤维相互作用生成的反应产物或固溶产物、产物与基体和纤维的接触面、纤维表面上的涂层等。在界面区域内各部分的化

学成分和相结构非常复杂。众所周知,陶瓷基体和陶瓷纤维都是脆性材料,但是通过对界面进行合理的设计后,陶瓷基复合材料却表现出一定程度的“韧性”,所以说界面是复合材料的重要组成部分,对复合材料性能起着举足轻重的作用,主要作用如下:

(1) 传递载荷的作用 由于纤维是复合材料中主要的载荷承担者,因此界面必须有足够的结合强度来由基体向纤维传递载荷。

(2) 阻断裂纹的作用 当复合材料因承受外载荷而产生裂纹时,裂纹从基体扩展到纤维与基体间的界面,如果界面结合适当,它就能够阻止裂纹继续扩展或通过界面解离作用使裂纹发生偏转。

(3) 缓解热残余应力的作用 陶瓷基复合材料是在高温下制备的,由于纤维与基体的热膨胀系数存在差异,当冷却到室温时会产生内应力,因此,界面区应具备缓解热残余应力的作用。

(4) 阻止元素扩散的作用 在陶瓷基复合材料制备所经历的高温下,纤维和基体的元素会相互扩散、溶解甚至发生化学反应,导致纤维与基体界面结合过强。因此要求界面区应具有阻止元素扩散和防止发生有害化学反应的作用。

根据复合材料中纤维与基体之间界面应起的作用,对界面区域的要求有:①界面区与纤维和基体之间具有化学和物理相容性;②界面区有高温稳定性;③界面区与纤维和基体要润湿;④界面区必须具有低的抗剪强度;⑤界面区必须有一定的厚度。

3. 纤维增强陶瓷基复合材料的界面结合方式^[1]

纤维与基体解离、纤维拔出等耗能机制与纤维和基体结合强弱密切相关。纤维增强陶瓷基复合材料的界面结合方式,可以分为以下几种:

1) 机械结合,即摩擦结合。它决定于纤维的比表面和粗糙度。同时,复合材料中的内应力,如纤维与基体间热膨胀系数不同而产生的残余热应力,也是形成这种结合的重要原因。

2) 化学结合。一般情况下,化学结合导致界面结合很强,并且对纤维造成很大的损伤,因此应尽量避免这种结合。

3) 相互扩散结合。纤维与基体间的相互扩散程度主要取决于两者的化学性质,这种相互扩散不仅导致纤维与基体间的较强结合,

而且还大幅度降低纤维原有的性能。

4) 物理结合。物理结合主要是指范德华力和氢键,这两种结合的结合力较弱。

对纤维增强陶瓷基复合材料而言,强结合界面虽然能在基体与纤维之间有效传递载荷,但会导致材料脆性断裂,过弱结合的界面则不能有效传递载荷。只有适度结合的界面既能有效传递载荷,起到补强作用,又能因界面脱粘或纤维拔出等机制而使复合材料呈韧性断裂模式,起到提高韧性的作用。实验证明,以机械结合和物理结合为主的界面结合的复合材料具有较好的力学性能,因此这两种结合方式是陶瓷基复合材料较为理想的界面结合方式。由于纤维与基体之间的界面结合方式对复合材料力学性能有非常大的影响,所以要人为控制界面获得理想的界面结合方式,主要通过改变纤维表面的性质、向基体添加特定的元素、纤维的表面涂层等措施来控制界面。

第二节 先驱体转化法制备陶瓷纤维工艺及性能

随着现代科技的飞速发展,国防、航空航天、能源等领域对材料的轻质、高强、高模、耐高温、耐腐蚀、抗氧化、抗磨损等性能提出了越来越高的要求。即使是金属材料,目前最好的高温合金单晶叶片材料也远远不能满足上述需要;尽管单相陶瓷具有极佳的耐高温潜力,但毫无预兆的灾难性破坏是其致命缺陷。这表明常规的单一材料已不能完全适应现代技术的需求,材料的复合化成为材料发展的必然趋势之一。因此,发展先进的陶瓷基复合材料成为21世纪航空、航天及高技术领域中结构材料 and 功能材料的支柱材料,而先进陶瓷基复合材料的开发与应用,必然要以高性能纤维的研究与开发作为前提与基础。因此,发达国家无不从战略高度投入巨资研究与开发高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化的高性能纤维^[120-121]。

连续陶瓷纤维作为先进复合材料的主要增强体,应用非常广泛,可作为高温耐热材料、聚合物、金属和陶瓷基复合材料的增强体。纤维作为复合材料的增强体应具有以下基本特征^[98]:

1) 增强体应具有能明显提高基体某种所需特性的性能,如高的

比强度、比模量、高热导率、耐热性、耐磨性、低热膨胀性等,以便赋予基体某种所需特性和综合性能。

2) 增强体应具有良好的化学稳定性。在复合材料制备和使用过程中其组织结构和性能不发生明显的变化和退化,与基体有良好的化学相容性,不发生严重的界面化学反应。

3) 与基体有良好的润湿性,或通过表面处理后能与基体良好地润湿,以保证增强体与基体良好地复合和分布均匀。

纤维常用作陶瓷基复合材料的增强增韧体。除对纤维的上述要求外,还应具备直径小,在氧化性或其他有害气氛中还应具有较高的化学稳定性和强度保留率等特点。目前可作为陶瓷基复合材料的增强纤维主要有碳纤维、SiC 纤维、Si₃N₄ 纤维、BN 纤维、Al₂O₃ 纤维等。

高性能陶瓷纤维日益引起材料研究人员的广泛关注,所以探索研究开发了多种制备方法。具体方法有:①水热法;②碳纤维灌浆置换法;③连续陶瓷纤维的物理成型技术(超细微粉挤出纺丝法和基体纤维溶液浸渍法);④连续陶瓷纤维的气相合成技术(化学气相沉积法和化学气相反应法等);⑤连续陶瓷纤维的先驱体转化技术(有机聚合物先驱体转化法和溶胶—凝胶法等)。在以上方法中,溶胶—凝胶法和先驱体转化法显示出一定的优越性^[124]。

溶胶—凝胶法通常是将金属盐类与羧酸混合,配制成一定粘度的溶胶,将溶胶纺丝后进行热处理而制备无机纤维的方法。该工艺尤其适合高附加值功能陶瓷纤维的生产。Al₂O₃ 陶瓷纤维是应用溶胶—凝胶法最成功的例子之一^[123],主要是制备氧化物陶瓷纤维。溶胶—凝胶法的优点,如较高的纯度和均匀度,较低的反应温度,可以控制材料的超细微结构,易于加工成型等。但也存在原材料价格比较昂贵、材料内部易因收缩应力而形成微裂纹等问题。

先驱体转化法是利用陶瓷先驱体聚合物的可溶和可熔性而纺丝,经不熔化处理后再高温裂解制得陶瓷纤维的方法。最早工作始于 20 世纪 60 年代,Popper^[124]首先用其制得了碳纤维;1974 年 Verbeek 和 Winter^[125]用聚硅氮烷制得氮化硅纤维。1976 年 Yajima^[4]用聚硅碳烷制得碳化硅纤维并用于生产,在近二十多年中成功开发出一系列新

型有机硅/金属聚合物先驱体，先驱体转化法制备的纤维品种也由碳纤维发展为以碳化硅、氮化硅为代表的二元体系，以 Si-B-N 、 Si-C-N 为代表的三元体系，以及以 Si-B-C-N 为代表的四元体系。这些纤维大多具有较高的强度和较好的高温性能，其中多数已进入实用阶段^[126]。

先驱体转化法制备陶瓷纤维的领域里，日本一直处于领先地位。日本碳公司在月产 4 ~ 5t NicalonTM（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-NicalonTM 纤维，现已达到月产 1t 的生产规模。在国内，国防科技大学航天与材料工程学院是最早开展先驱体转化法制备连续 SiC 纤维研究与开发的单位。从 1980 年开始进行 SiC 纤维的研究，经过近 30 年的努力，现已建成年产 500kg 的中试生产线，所制 KD-I 型纤维连续长度 > 500m，单纤维抗张强度 2.0 ~ 2.5GPa，杨氏模量 160 ~ 180GPa，纤维直径 13 ~ 15 μm ，丝束根数 800 ~ 1200 根/束。厦门大学也开展先驱体法制备纤维的研究。但是，与国外产品相比，国产连续纤维目前仍存在着纤维的力学性能偏低、稳定性也不甚理想、耐高温性能差等差异^[2,127]。

一、先驱体转化法制备陶瓷纤维的工艺流程

先驱体转化法制备陶瓷纤维是利用有机先驱体可溶解和可熔融等特性，将先驱体纺丝成形，经高温裂解处理使之从有机物转变为无机陶瓷纤维。制备陶瓷纤维的工艺流程：①将聚合物熔融纺丝或溶解纺丝；②低温交联固化处理；③高温（约 1200℃）裂解。工艺流程如图 5-4 所示。

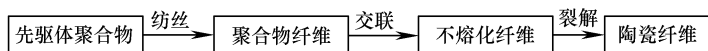


图 5-4 先驱体转化法制备陶瓷纤维的工艺流程图

相比于其他制备陶瓷纤维的方法，先驱体转化法制备的陶瓷纤维具有如下显著特点：①可控制纤维的纯度；②可控制纤维的形态（无定型、结晶态，并可控制晶粒尺寸）；③可制备连续、直径较小

的纤维（小于 $30\mu\text{m}$ ），且制得的纤维的可编性好；④可在较低的温度下（低于 1250°C ）制备；⑤可制备用其他方法难于得到的亚稳态组分；⑥可对先驱体进行分子设计，制备具有不同元素组成的功能陶瓷纤维；⑦适合工业化生产，成本低。

二、先驱体转化法制备典型陶瓷纤维的性能

陶瓷先驱体本身结构、纺丝工艺、交联方式、热解条件等对纤维性能都有影响。下面分别以具体的纤维为例介绍先驱体转化法制备各种典型陶瓷纤维的性能。

1. SiC 纤维

SiC 纤维具有耐高温、抗氧化、抗蠕变、高比强度、高比模量和耐腐蚀性好等特点，并与陶瓷基体有良好的兼容性，是制备高性能陶瓷基复合材料的重要增强体，广泛地应用于航空、航天及军事等领域。由于连续 SiC 纤维的战略重要地位，国内外都呈现出研究和开发连续 SiC 纤维的热潮。目前先驱体转化法是制备 SiC 纤维的主要方法，此法最早在制备 SiC 纤维上获得成功应用并商业化生产，各国科学家经过 30 多年研究，对 SiC 纤维的转变过程、组成、结构和性能及其相互关系有了深入的研究和认识，对先驱体成分、结构和纤维制备工艺过程进行不断改进，使 SiC 纤维新品种不断出现，性能不断提升。赵大方等^[128]根据纤维组成、结构和性能的发展变化过程，将先驱体法制备的 SiC 纤维分为三代：第一代非化学计量的无定形纤维；第二代低含氧量的非化学计量的无定形纤维；第三代近化学计量的多晶纤维。目前国际上比较有代表性的先驱体法工业化生产 SiC 纤维的制备、结构、组成和性能等特点，见表 5-2。

第一代 SiC 纤维主要以日本碳公司（Nippon Carbon）生产的 Nicalon 系列纤维和日本宇部兴产公司（Ube Industries）生产的 Tyranno Lox-M 纤维为代表。日本碳公司率先取得了 Yajima 教授的专利实施权，并于 1982 年生产了第一种工业化的碳化硅纤维：Nicalon100 系列^[129]，四年后又推出了 Nicalon200 系列纤维^[130]。1987 年，日本宇部兴产公司由 Yajima 教授制备的聚钛碳硅烷^[131]生产了含钛纤维，被命名为 Tyranno Lox-M，它的直径较细，约为 Nicalon 纤维直径的一半。

表 5-2 三代 SiC 纤维的组成和性质^[128]

| 性能 | | 第一代 | | 第二代 | | 第三代 | |
|---------------------------------|----|---------|------------------|------------|------------|-------------|------------|
| 商品名 | | Nicalon | Tyranno Lox-M | Hi-Nicalon | TyrannoZMI | Hi-NicalonS | TyrannoSA3 |
| 生产商 | | 日本碳公司 | 日本宇部 | 日本碳公司 | 日本宇部 | 日本碳公司 | 日本宇部 |
| 制造温度 /℃ | | 1200 | 1200 | 1300 | 1300 | >1500 | >1700 |
| 交联方式 | | 空气 | 空气 | 电子辅照 | 空气 | 电子辅照 | 空气 |
| 化学 成分 (质量 分数, %) | Si | 58.3 | 55.0 | 63.5 | 57.0 | 69.0 | 68.0 |
| | C | 30.4 | 32.0 | 37.0 | 35.0 | 31.0 | 32.0 |
| | O | 11.1 | 10.0 | 0.5 | 7.6 | 0.2 | 0.3 |
| | Ti | — | 2.0 | — | — | — | — |
| | Zr | — | — | — | 1.0 | — | — |
| | Al | — | — | — | — | — | 0.6 |
| 密度 /(g/cm ³) | | 2.55 | 2.48 | 2.74 | 2.48 | 3.05 | 3.10 |
| 直径/μm | | 14.0 | 11.0 | 14.0 | 11.0 | 12.0 | 7.5 |
| 抗拉强度 /GPa | | 3.0 | 3.3 | 2.8 | 3.4 | 2.5 | 2.9 |
| 杨氏模量 /GPa | | 200 | 185 | 270 | 200 | 400~420 | 375 |
| 热导率 /[W/(m·K)] | | 3.0 | 1.5 | 8.0 | 2.5 | 18.0 | 65.0 |
| 伸长率 (%) | | 1.4 | — | 1.0 | 1.7 | 0.6 | — |
| 晶态 | | 非晶 | 非晶 | 微晶 | 非晶 | 多晶 | 多晶 |
| 晶粒尺寸 /nm | | 2.2 | — | 5.4 | — | 10.9 | — |
| 线胀系数 /(×10 ⁻⁶ /K) | | 3.2 | — | 3.5 | 4.0 | — | — |

从纤维的组成可以发现两种纤维的组成是非化学计量比的,含有多余的氧和碳。这是因为其先驱体聚碳硅烷和聚钛碳硅烷的 C: Si 接近 2, 远高于 SiC 本身的 C: Si, 导致在最终获得的 SiC 纤维中存在富余碳。此外, 由于聚碳硅烷和聚钛碳硅烷纤维均在空气中采用氧化交联的方式实现不熔化, 热分解后大部分氧保存了下来, 导致目标陶瓷纤维中存在较多的氧。 β -SiC 是第一代纤维结构中唯一晶相, 其晶粒大小在 1.7 ~ 2.0nm 左右。这种非化学计量比组成限制了其物理性能。多余的氧形成了无定形的 Si—C—O 晶间相, β -SiC 晶粒相的比例小, 从而导致纤维的杨氏模量低仅为 SiC 块体的一半左右。Nicalon 纤维的断口形貌如图 5-5a 所示, 可以发现它是非晶结构^[132]。同时, 大量 Si—C—O 无定形相的存在导致纤维在 1000 ~ 1100℃ 左右强度开始降低或者发生蠕变。当热处理温度超过 1300℃ 时 SiC_xO_y 无定形相发生分解产生 CO 和 SiO 气体。分解产生的小分子气体逸出, 导致纤维出现显著失重, 同时引起 β -SiC 晶粒粗化, 在纤维内部产生缺陷, 形成大量孔洞和裂纹。随着温度升高, 缺陷进一步扩大, SiC 纤维力学性能急剧下降。所以尽管纤维的室温抗拉强度较高, 但是在温度高于 1000℃ 时性能降级很明显, 1200℃ 时已基本不能使用。

第二代纤维提高性能的主要途径是降低纤维的氧含量或者提高晶间相的稳定性。在各种辐照条件下, 先驱体分子的 Si—CH₃、Si—H 和 C—H 之间可发生交联反应, 产生自由基和气体, 同时形成 Si—Si 和 Si—C 键, 可使先驱体分子发生交联而避免引入氧^[133]。日本碳公司利用在无氧气氛中用电子辐照对聚碳硅烷纤维进行不熔化处理技术, 生产了低氧含量的 SiC 纤维, 命名为 Hi-Nicalon 纤维。纤维的氧的质量分数低于 0.5%^[130]。宇部兴产公司采用另外一种元素锆代替钛加入到聚碳硅烷先驱体中, 制备了氧含量低的先驱体聚锆碳硅烷^[134], 来降低纤维的氧含量。由聚锆碳硅烷为先驱体制备了 SiC 纤维, 命名为 TyrannoZMI, 氧的质量分数低于 10%。

从第二代 SiC 纤维的组成看出 Hi-Nicalon 的氧含量很低, 但没有氧去除富余的碳, 所以纤维依然富碳且 C: Si 更高, 纤维的 β -SiC 晶粒尺寸大约为 5 ~ 10nm。经过计算 Hi-Nicalon 纤维含有质量分数为 85% 的 SiC, 11% 的游离碳, 4% 的 $\text{SiC}_{0.86}\text{O}_{0.29}$ 相, 非晶态的 SiC 占纤

维质量分数的 26%^[129]。由于氧含量低,与第一代纤维相比,无定形组分减少。并且由于制备温度较高,形成的 β -SiC 晶粒较大。第二代 SiC 纤维的断面形貌与第一代类似, TyrannoZMI 的断口形貌如图 5-5b 所示,从中看不到任何有序微结构,说明 TyrannoZMI 依然处于无定形态。

第二代 SiC 纤维的杨氏模量比第一代有所提高,其热导率也有所提高,这是由于第二代 SiC 纤维中 β -SiC 晶相比例增加。Hi-Nicalon 纤维在高温下的强度保留率有所提高,可以保持到 1200℃^[135]。而含锆的 TyrannoZMI 在高温下的强度保留率更高。因为锆可以与更多的氧结合,从而含锆的晶间相可以稳定到 1500℃ 以上^[136]。空气中 Hi-Nicalon 在温度高于 800℃ 时开始发氧化^[137],这可能是纤维中游离碳对氧化性气氛较敏感所致。但与第一代 SiC 纤维相比,Hi-Nicalon 纤维的钝性与主动氧化转变氧分压降低了一个数量级,在 10 ~ 25 Pa 范围内^[138,139]。而 TyrannoZMI 的抗氧化性与第一代 SiC 纤维相比变化不明显。第二代 SiC 纤维的抗蠕变性能均有所提高。Hi-Nicalon 和 TyrannoZMI 开始蠕变的温度提高到了 1100℃,这是因为第二代纤维的晶粒比第一代大。

为了满足航空航天等诸多领域对复合材料耐高温性能的要求,应使增强纤维在 1300℃ 空气中和不低于 1600℃ 的惰性气氛中能够稳定使用的,需要研制高温性能更好的第三代近化学计量比多晶 SiC 纤维。主要途径是提高烧结温度或对先驱体聚碳硅烷掺杂改性,抑制高温下 SiC 晶粒的长大,提高纤维的耐高温性能。日本碳公司将聚碳硅烷纤维电子束辐照交联后于 1500℃ 在 H₂ 气氛中烧结去除富余碳,制备了近化学计量比 (C: Si 为 1.05) 的 SiC 纤维,命名为 Hi-NicalonS^[140]。宇部兴产公司在先驱体中引入另外一种金属元素铝作为烧结助剂,合成先驱体聚铝碳硅烷,然后将聚铝碳硅烷熔融纺丝后在空气中预氧化,在 1300℃ 烧成得到 Si—Al—C—O 纤维,其在 1500 ~ 1700℃ 放出 CO,最终在高于 1800℃ 的惰性气氛下烧结。生产了近化学计量比的多晶 SiC 纤维,商品牌号为 TyrannoSA。

美国 DowCorning 公司将 B 元素引入到纤维中作烧结助剂。先驱体纤维在 1400℃ 以上放出 CO,除去多余的碳和氧,在高温下进一步

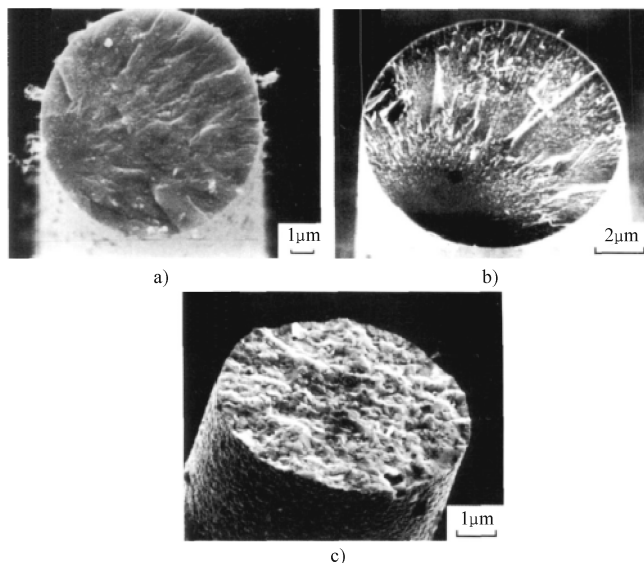


图 5-5 三代 SiC 纤维的典型断口形貌

a) 第一代 b) 第二代 c) 第三代

注：该图取自参考文献 [128]

烧结，制备了多晶的近化学计量比纤维，并工业化生产，命名为 Sylramic 纤维^[141]，其在 Ar 气氛下使用温度达到 1500℃。国防科技大学选择聚硅碳硅烷为原料，通过将 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 与聚硅碳硅烷反应引入铝，合成了含铝的 SiC 纤维先驱体 PACS^[142,143]，先驱体纤维在 1800℃ 下一次连续烧结也得到了近化学计量比的含铝 SiC 纤维。

第三代 SiC 纤维的组成都是近化学计量比的，由于第三代 SiC 纤维都需进行高温烧结，所以除 Hi-NicalonS 以外，其他纤维中均引入了少量的烧结助剂。从表 5-2 中可以发现所有的第三代 SiC 纤维内部均存在少量游离碳^[144]。Hi-Nicalon147S 游离碳分布比较均匀，而 TyrannoSA 和 Sylramic 纤维的游离碳含量则沿径向从表面到芯部递增。因为 TyrannoSA 和 Sylramic 都利用碳热还原反应去除多余的碳和氧，它与 CO 和 SiO 的扩散有关，一般从表面往芯部逐渐进行。TyrannoSA1 的 SiC_xO_y 无定形相尚未完全分解^[144]，因此，其最新研制的 TyrannoSA3 减小了纤维直径，以利于纤维的完全裂解和 SiC_xO_y 相完

全分解，从而其耐高温和抗蠕变性能得到提高，同时其常温力学性能亦有所增加^[145,146]。图 5-5c 所示为 TyrannoSA3 的断口形貌，可以看出新一代 SiC 纤维断口形貌发生了很大的变化，与早期纤维不同，TyrannoSA3 表现出穿晶断裂特征^[146]。

第三代纤维的弹性模量和热导率大大提高，其整体性能更接近 SiC 块体材料，在惰性气氛和空气中的耐高温性能也大大提高。但是与早期的纤维相比，抗拉强度稍低，因为纤维的晶粒尺寸较大。抗蠕变性能也大大改善，在 1200℃ 以上才开始发生蠕变，因为纤维的晶间相含量更低。由于第三代纤维中的非 SiC 相已基本去除，其抗氧化性能接近 SiC 块体材料，抗拉强度在空气中可以保持到 1400℃^[147]。

2. 先驱体体转法制备的其他类型陶瓷纤维

(1) 碳纤维 用有机聚合物制备陶瓷材料，最早用于制造碳纤维，经过近半个世纪的发展，碳纤维是目前开发得最成功、性能最好的纤维之一，已被广泛用作复合材料的增强材料。碳纤维的高温性能非常好，在惰性气氛中，在 2000℃ 高温下其强度基本不下降，是目前增强纤维中高温性能最佳的一类纤维。与其他纤维相比，碳纤维具有最低的密度、很高的抗拉强度和很高的弹性模量，但抗氧化性能较差，当温度达到 400℃ 时就开始氧化。碳纤维按先驱体类型可分为粘胶基、PAN 基及沥青基三大类。根据碳纤维的结构和结晶取向度，它又可分为三类：Ⅰ型碳纤维（热处理温度 > 2000℃），这是一种高度石墨化碳纤维，以高模量为其特点；Ⅱ型碳纤维（热处理温度为 1500℃），这是经较低温度处理的碳纤维，具有低模量但有很高的强度；Ⅲ型碳纤维（热处理温度 < 1000℃）具有无序取向的结晶，既不显示Ⅰ型碳纤维的高模量，也不展示Ⅱ型碳纤维的高强度，其主要优点是低成本。几种高性能碳纤维的商品名及特性见表 5-3^[97,121]。

表 5-3 碳纤维的性能^[97,121]

| 性能 | Torayca Co. | | | Amoco Co. | | DuPont Co. | | Jilincarbon Co. |
|-------------------|-------------|------|------|-----------|------|------------|------|-------------------|
| | T-800 | M50 | M46J | P100 | P120 | E120 | E150 | Hi-strength fiber |
| 直径/ μm | 5.2 | 6.4 | 5.2 | — | — | — | — | 7 |
| 抗拉强度/GPa | 5.59 | 2.45 | 4.21 | 2.46 | 2.24 | 3.44 | 3.93 | 4.2 |

(续)

| 性能 | Torayca Co. | | | Amoco Co. | | DuPont Co. | | Jilincarbon Co. Hi-strength fiber |
|----------|-------------|-----|------|-----------|------|------------|------|--------------------------------------|
| | T-800 | M50 | M46J | P100 | P120 | E120 | E150 | |
| 抗拉模量/GPa | 294 | 490 | 436 | 766 | 830 | 823 | 891 | 200 |
| 伸长率 (%) | 1.9 | 0.5 | 1.0 | 0.32 | 0.27 | 0.55 | 0.55 | — |

(2) Si_3N_4 纤维 Si_3N_4 陶瓷具有十分优异的耐高温性能, 并且作为非含氧陶瓷又具有良好的抗氧化性能, 因此, 倍受各国材料研究者的青睐, 有关该方面的研究也十分活跃。利用先驱体裂解制备 Si_3N_4 陶瓷的方法最先在制备 Si_3N_4 纤维的研究中被采用。这类纤维是由 Si、N、C、O 组成的复相陶瓷纤维, 通过先驱体聚硅氮烷裂解转化制备而得。东燃公司采用全氢聚硅氮烷为先驱体进行纺丝, 然后在氨气气氛炉中加热至 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$, 再在惰性气氛炉中 1400°C 烧成 Si_3N_4 纤维。DOW Corning 公司则以氢化聚硅氮烷为先驱体, 制得 $\text{Si}-\text{N}-\text{C}-\text{O}$ 纤维。而 Legrow 等制备的氮化物纤维, 其直径为 $10 \sim 15\mu\text{m}$ 、抗拉强度为 3.1GPa 、抗拉模量为 260GPa 且碳的质量分数小于 3% , 是一种非晶质的氮化物纤维。国防科技大学宋永才等采用二甲基二氯硅烷与甲基二氯硅烷按一定比例混合进行氨解, 再提高其相对分子质量, 获得具有纺丝性能的聚硅氮烷; 经熔融纺丝、不熔化处理, 并在 1200°C 的 N_2 中烧成 $\text{Si}-\text{N}-\text{C}$ 纤维, 其纤维直径为 $10 \sim 15\mu\text{m}$ 、抗拉强度为 1.3GPa , 且抗拉模量为 100GPa 左右。这类纤维也存在着与聚碳硅烷转化的 SiC 纤维相类似的缺点。表 5-4 列出了部分 Si_3N_4 纤维的典型特性^[96,97]。

表 5-4 先驱体转化 Si_3N_4 纤维的性能^[96,97]

| 性能 | Toa Nenryo Co. Tonen | DOW Corning Co. | | Ronna Prane FDBE-RAMIC | P. R. China UNDT |
|--------------------------------|-------------------------|-----------------|---------|---------------------------|---------------------|
| | | HP-2 | MI | | |
| 密度/ (g/cm^3) | 2.50 | 2.0 ~ 3.2 | 2.4 | 2.40 | — |
| 直径/ μm | 10 | 8 ~ 15 | 10 ~ 12 | 15 | 15 |
| 抗拉强度/GPa | 2.5 | 1.75 ~ 1.85 | 2.8 | 1.8 | 1.5 ~ 1.8 |
| 抗拉模量/GPa | 300 | 140 ~ 175 | 180 | 220 | 140 ~ 160 |

(3) BN 纤维 氮化硼纤维具有强度高、密度低、耐腐蚀及透波

性能强等特性，是继碳纤维和碳化硅纤维之后备受关注的高性能无机纤维，以氮化硼纤维为编织体或增强剂的陶瓷基复合材料在航空航天器的天线罩等关键部件上显示出优异的透波承载性能，因而氮化硼纤维的研究已成为当前的热点。目前，对于高性能的 BN 纤维的制备，主要采用有机聚合物先驱体转化法。该法制备 BN 陶瓷纤维的一般过程是利用小分子的含硼或含氮的物质为原料，经过逐步合成和聚合，得到可纺性的先驱体聚合物，再以熔融法或湿法纺丝得到先驱体纤维，不熔化处理后，在 NH_3 或 N 中一步或分步于 $20 \sim 1800^\circ\text{C}$ 烧成，即得到 BN 陶瓷纤维。部分 BN 纤维的性能见表 5-5^[97,148]。

表 5-5 BN 纤维的性能^[97,148]

| 性能 | 研究者 | | | | |
|-------------------|-----------------|---------------|----------------|---------------------|---------------------------|
| | Pacorek (美国) | Pieer (法国) | Kimura (日本) | Xiang Y. C. (中国) | Carborundum (美国) |
| 工艺途径 | 无氧先驱体 | 无氧先驱体 | 无氧先驱体 | 无氧先驱体 | B_2O_3 方法 |
| 直径/ μm | 10 ~ 20 | 18 ~ 25 | 15 | 30 | 6 |
| 抗拉强度/MPa | 250 | 200 | 250 | 150 | 830 |
| 抗拉模量/GPa | 5.5 | 1.7 | — | — | 210 |

(4) Si—B—N 纤维 Si—B—N 纤维兼具有 Si_3N_4 纤维和 BN 纤维的优点，同时具有较高的力学性能、耐温性能和透波性能，因此有望成为新一代高温透波复合材料的候选增强材料。国防科技大学唐云等^[149]首次采用先驱体转化法制备了 Si—B—N 陶瓷纤维，纤维形貌如图 5-6 所示。Si—B—N 纤维的组成为 $\text{Si}_{1.13}\text{BN}_{2.47}$ ，室温下纤维的抗拉强度为 1.8GPa，弹性模量为 196GPa；该纤维具有很好的高温稳定性，在惰性气氛中可以保持非晶状态至 1700°C ，加热至 1850°C 结晶，形成 Si_3N_4 和 BN 等相。同时，纤维表现出优良的介电性能，室温下，在测试频率为 $2 \sim 18\text{GHz}$ 时，其平均介电常数和介电损耗角正切值分别为 3.68 和 0.0042。

(5) 氧化物纤维^[150] 氧化物纤维的制备方法中，溶胶—凝胶法应用较广泛，而先驱体转化法制备氧化物纤维则刚刚起步。厦门

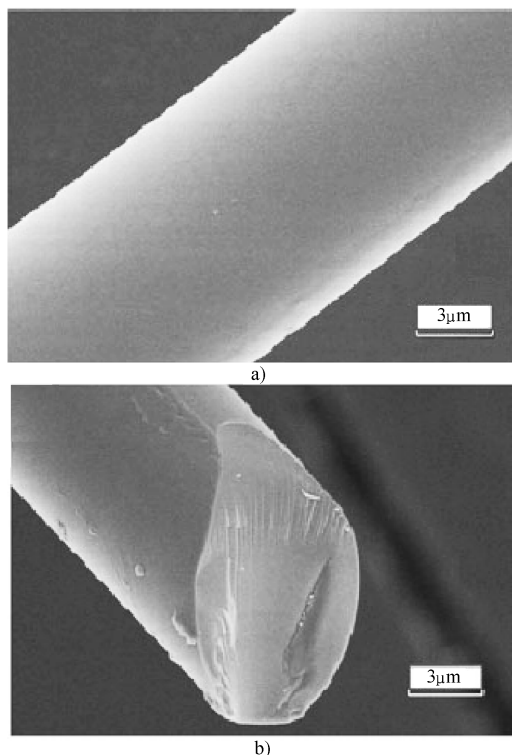


图 5-6 Si—B—N 陶瓷纤维形貌 (SEM)

a) 表面 b) 截面

注：该图取自参考文献 [149]

大学郭亚涤等^[150]采用聚碳硅烷与钛酸正丁酯或钛酸异丁酯合成先驱体聚钛碳硅烷，对先驱体熔融纺丝、交联处理，锻烧制得 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纤维，纤维形貌如图 5-7 所示。纤维锻烧至 1200°C 时，经过熟化处理的纤维体系由 anatase- TiO_2 与 amorphous- SiO_2 组成，而未经过熟化处理的纤维由 rutile- TiO_2 与晶化的 SiO_2 的组成。纤维的抗拉强度随着锻烧温度 ($400 \sim 1200^\circ\text{C}$) 的增加而增大。最近，日本的 Ishikawa 研究表明^[151]，以聚钛碳硅烷先驱体转化法制备得到的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纤维，其中的 TiO_2 以 anatase 的形式均匀分布在纤维内部，起到了一定致密化作用，使其力学性能达到了 2.5GPa ，远远优于溶胶—凝胶法制备得到的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纤维（其力学性能通常为 1GPa 以下）。Ishika-

wa 对纤维进行熟化处理,使 Ti 化合物“迁移”至纤维表面形成膜层,于 1200℃ 锻烧得到无机纤维。最后纤维芯部由无定形非晶 SiO_2 组成,anatase- TiO_2 以纳米尺度由纤维内部至纤维表面逐渐增多,形成具有功能梯度的复合纤维结构,使其不但具有高强度,且具有优异的杀菌、光催化等功能。

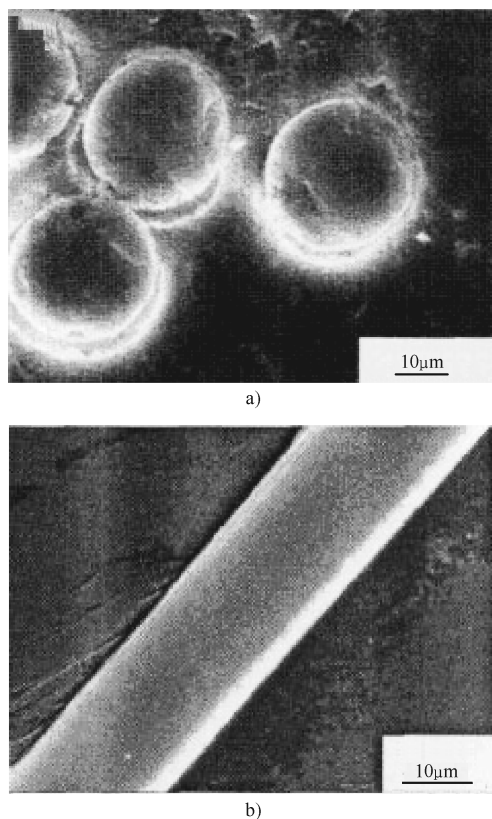


图 5-7 纤维形貌 (SEM)

a) 截面 b) 表面

注: 该图取自参考文献 [150]

第三节 先驱体法制备陶瓷基复合材料工艺及性能

近年来发展起来的先驱体转化法在纤维增强陶瓷基复合材料的

制备上得到了应用和较快地发展,由于该方法与其他方法相比具有独特的优点,成为纤维增强陶瓷基复合材料具有前途的制备方法。先驱体转化法除具备制备陶瓷材料的一般特点外,还具有以下特点^[1,106]:

1) 先驱有机聚合物具有可设计性。能够对先驱有机聚合物的组成、结构进行设计与优化,从而实现对陶瓷基体材料的可设计性。

2) 可对复合材料的增强体与基体实现理想的复合。在先驱有机聚合物转化成陶瓷的过程中,其结构经历了从有机线型结构到三维有机网络结构,再到三维无机网络结构,进而到陶瓷纳米微晶结构的转变,因而通过改变工艺条件对不同的转化阶段实施检测与控制,有可能获得陶瓷基体与增强体间的理想复合。

3) 良好的工艺性。先驱有机聚合物具有树脂材料的一般共性,如可溶解、可熔融、可交联、固化等。利用这些特性,可以在陶瓷基复合材料制备的初始工序中借鉴与引用某些塑料和树脂基复合材料的成型工艺技术,再通过烧结制成陶瓷基复合材料的各种构件。它便于制备增强体为单向、二维或三维配置与分布的纤维增强复合材料。浸渍先驱有机聚合物的增强体预制件,在未烧结之前具有可加工性,通过车、削、磨、钻孔等机械加工技术能够方便地修整其形状和尺寸。

4) 高的陶瓷转化率。在单一的聚合物或多相的聚合物中浸渍,能得到组成均匀的单向或多相陶瓷基体,具有比 CVI 法更高的陶瓷转化率。

5) 烧结温度低。先驱有机聚合物转化为陶瓷的烧结温度远远低于相同成分的陶瓷粉末烧结的温度。低温烧结有诸多优点,如:减小了对增强体的高温损伤(即减小了纤维的高温性能降级)和制件中的热应力,降低能耗,减小烧结中构件的变形从而提高成品合格率等。它们都将有利于提高制品性能和降低成本,甚至可望实现构件的净成型而不需后续加工。

该法的主要缺点在于:①致密周期较长,制品的孔隙率较高;②基体密度在裂解前后相差很大,致使基体的体积收缩很大(可达 50%~70%)。由于增强材料的骨架牵制着基体的体积收缩,因而在基体内部容易产生裂纹和气孔,破坏了复合材料的整体性,并最终

影响复合材料的性能。针对以上不足可以采取反复浸渍—裂解的方法，提高其致密性；也可以采取向先驱体中加入填料的方式，第二相物质不仅可以减少先驱体裂解时的收缩或者减少气体逸出而降低气孔含量，同时第二相物质也可起到增强增韧的作用。

一、先驱体法制备纤维增韧陶瓷基复合材料工艺

先驱体转化法制备纤维增强增韧陶瓷基复合材料的制备工艺不尽相同，根据增强纤维是单向还是编织体以及先驱体的种类均有区别，下面介绍三种常用的制备工艺。

1. 单向连续纤维增韧陶瓷基复合材料

先驱体法制备单向纤维增强陶瓷基复合材料工艺可分为先驱体浸渍—裂解法（PIP）和先驱体转化—热压法（PP—HP）两种。

（1）先驱体浸渍—裂解法 先驱体浸渍—裂解法制备纤维增强陶瓷基复合材料的工艺过程大致可分为三个阶段，工艺流程如图 5-8 所示。

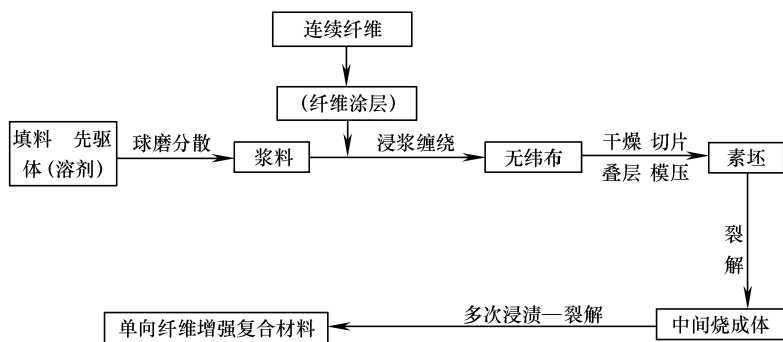


图 5-8 先驱体浸渍—裂解法制备纤维增强陶瓷基复合材料工艺流程图

1) 无纬布的制备^[1]：无纬布的制备工艺有很多种，其中一种制备工艺如图 5-9 所示。将先驱体和填料微粉及溶剂按一定比例置入球磨罐中，进行球磨，制得浆料。通过缠绕将纤维和浆料制成无纬布，浆料的浸渍可以采用超声振动来加速浆料向纤维束的浸渗，对纤维的处理包括脱胶、超声辅助浸渗和收丝等。主要工艺参数为：脱胶温度为 400 ~ 500℃；收丝速度为 300r/min（纤维无涂层）或 150r/min（纤维有涂层）。

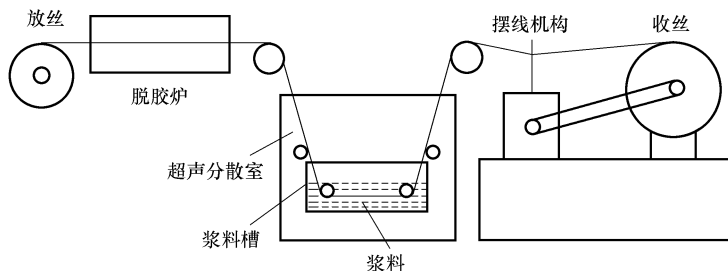


图 5-9 缠绕法制备无纬布的工艺流程

注：该图取自参考文献 [1]

2) 素坯的制备^[1]：将晾干后的无纬布按要求裁剪成一定尺寸的小块，然后将若干层小块置入模具模腔中，在一定的温度与压力下，压成复合材料素坯。热模压温度略低于先驱体的软化点，压力为 10 ~ 15 MPa，保温时间约为 1 min。这样既可以保证先驱体具有便于模压成型的流动性，又可以避免模压时对纤维造成机械损伤。热模压示意图如图 5-10 所示。

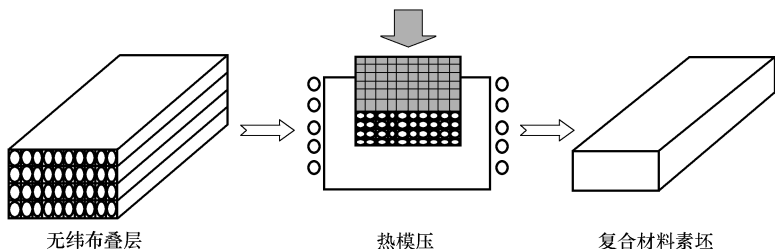


图 5-10 热模压示意图

注：该图取自参考文献 [1]

3) 先驱体裂解与材料致密化：PIP 法是将复合材料素坯在常压和保护气氛下，使其中的先驱体裂解，然后再重复先驱体的浸渍—裂解过程多次，使其致密化，最终获得复合材料成品。

(2) 先驱体转化—热压法（先驱体裂解—热压法） 先驱体转化—热压法是将制备好的复合材料素坯装入涂有 BN 的石墨模具中，然后将模具置于热压炉内进行加温加压裂解和热压烧结，可一次获得基本致密的复合材料，制备工艺流程如图 5-11 所示。为了实现热压烧结，则必须在浆料里引入相应的烧结助剂。在先驱体转化—热

压法工艺中，由于工艺参数对材料的显微结构和性能有很大的影响，因此合理选择工艺参数至关重要。这些参数主要有：烧结温度、热压压力、升温速度和热压时间等。

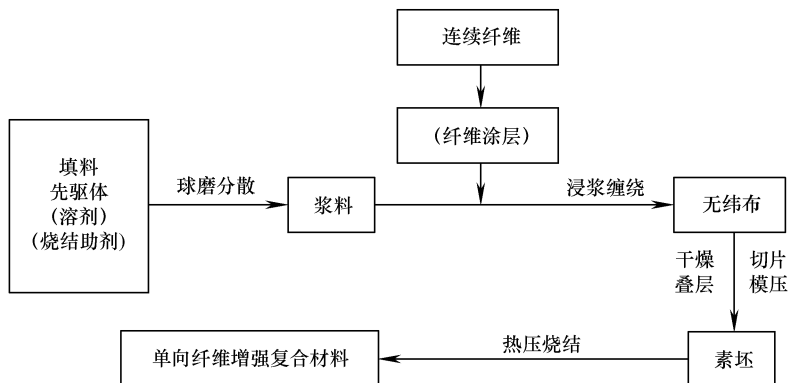


图 5-11 先驱体转化—热压法制备纤维增强陶瓷基复合材料工艺流程图

2. 纤维编织体增强陶瓷基复合材料制备工艺过程^[1,10]

纤维编织体增强陶瓷基复合材料的制备工艺路线如图 5-12 所示。

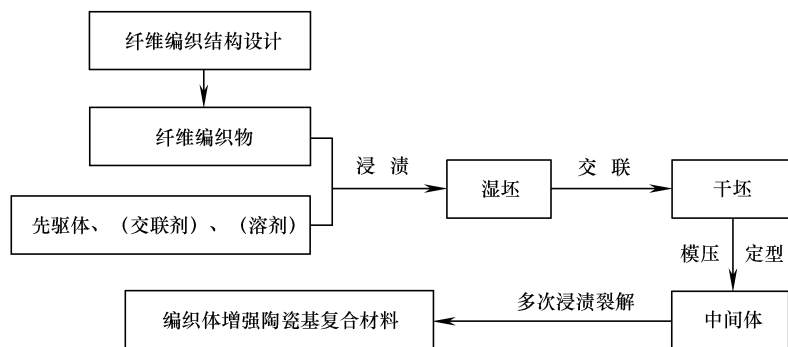


图 5-12 编织物增强陶瓷基复合材料制备工艺流程图

(1) 编织物的制备 根据复合材料性能和实际情况的需要，可对纤维的织物进行设计，编织后的纤维在空间是多向分布的，可使复合材料性能在空间上趋于均匀化，或将纤维编织成所要求的异形整体织物，甚至具有符合复合材料成品要求的形状和尺寸。

复合材料增强纤维的编织，借鉴了历史悠久的纺织工艺技术与

科研成果并加以发展,增添了特有的二维、三维(立体、多向)编织技术。纺织包括纺纱和织造两个过程:纺纱是将纤维纺成可供织造的纱线;织造则是将纱线交织成为织物。织造分为二维和三维两大类。通常所说的编织都是专指织造而言。在二维织造中,纱线基本处于同一平面(或曲面)内,形成扁平状的、垂直于平面(或曲面)方向尺寸相对较小的织物,如布、带、管等;三维织造则在空间三维中均有纤维布置,形成块状编织体。前者基本上是沿用传统的织造技术;后者则是适应复合材料要求而开发的特殊的织造技术。在这两类织造中,按照纱线织成织物的过程,从工艺上可以分为编织(又称为机织,weave),针织(knit),辫织(braid)和穿刺(又称缝纫,puncture、stitch)四类。

(2) 干坯的制备 将编织物放入含有陶瓷先驱体、交联剂和溶剂等的溶液中真空浸渍,若先驱体本身含有可自聚的活性基团,溶液中可不加交联剂。待完全浸透后取出,在一定温度下使陶瓷先驱体溶液交联固化。试样的交联固化可在平板或模具中施加一定的压力下进行,可获得平整、尺寸与形状合乎要求的定型坯体。

(3) 热模压裂解 对大块的二维织物定型坯体,可将其装入涂有氮化硼粉的模具中进行高温热模压裂解。热模压工艺无需引入烧结助剂,裂解温度只需1000℃左右,因此在先驱体的裂解过程中尚未发生裂解产物之间的烧结。采用热模压裂解工艺可提高复合材料中纤维的体积分数,并保证试样的尺寸稳定性。三维织物的干坯亦可不加压,在惰性气氛中进行常压高温裂解。

(4) 复合材料的致密化过程 由于先驱体在裂解过程中未发生烧结,因此一次烧成的材料孔隙率大,需多此浸渍并裂解先驱体以实现材料的致密化。根据经验,经过5~7次即可获得较高的密度,同时浸渍的周期也不至太长,如果继续增加循环次数,则密度增高的效果变得愈来愈不明显,而且延长了制备时间,增加了成本,因此反复循环的次数不宜过多。

二、先驱体法制备纤维增强陶瓷基复合材料的性能及其影响因素

纤维增强陶瓷基复合材料性能受很多因素影响,如纤维种类、纤维的体积分数、先驱体的种类及裂解温度等等。同时又与具体的

制备工艺有关，如制备单相纤维增强的复合材料时，采用先驱体浸渍—裂解工艺还是先驱体转化—热压工艺，其材料的显微结构和性能均有差异。根据影响因素讨论纤维增强陶瓷基复合材料性能。

1. 纤维类型对复合材料力学性能的影响

对纤维增强复合材料而言，纤维自身性能的优劣对复合材料性能起着关键的作用，因此纤维类型对复合材料力学性能的影响较大。虽然复合材料的性能在很大程度上取决于纤维与基体间的界面特性，而界面特性又与纤维表面特性、基体结构和制备工艺有关。

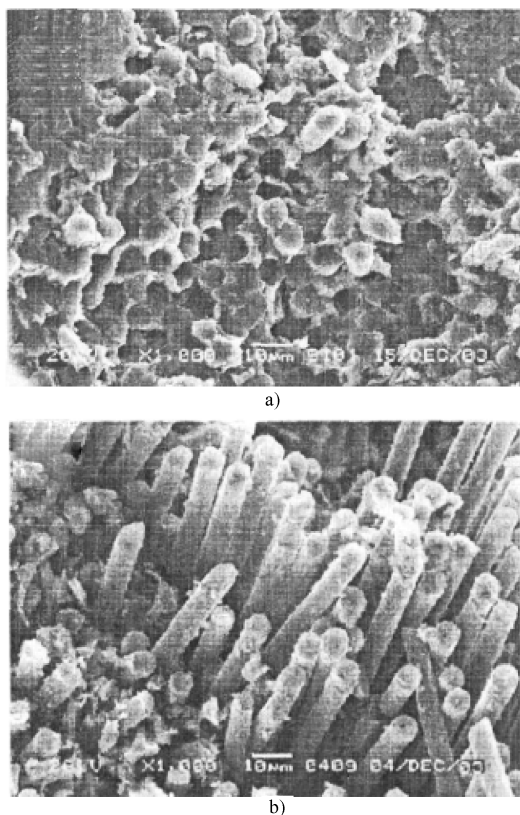


图 5-13 先驱体浸渍裂解工艺制备 C_r/SiC 复合材料断口形貌 (SEM)

a) T300 b) JC2[#]

注：该图取自参考文献 [152]

国防科技大学王松等^[152]采用 T300 碳纤维（日本东丽）和 JC2[#]碳纤维（吉林炭素厂）分别制得 C_f/SiC 复合材料，而 T300 碳纤维和 JC2[#]碳纤维是两种常见的 PAN 基高强型碳纤维，不存在明显的强度和模量差异。制得复合材料密度与力学性能见表 5-6。从表中可看出采用相同先驱体浸渍裂解制备工艺和经过相同的浸渍裂解周期，两组材料密度基本相当，但力学性能表现出巨大的差异。采用 JC2[#]碳纤维的复合材料具有十分优异的强度和韧性，采用 T300 纤维的复合材料表现出低强度、高脆性。图 5-13 所示为两种复合材料的断口形貌特征，JC2[#]碳纤维的复合材料出现了大量纤维拔出现象。

表 5-6 碳纤维的类型对复合材料性能的影响^[152]

| 复合材料 | 纤维类型 | 密度/ (g/cm ³) | 抗拉强度/MPa | 断裂韧度/MPa · m ^{1/2} |
|---------------------|------------------|--------------------------|----------|-----------------------------|
| C _f /SiC | T300 | 1.81 | 154 | 4.8 |
| C _f /SiC | JC2 [#] | 1.79 | 662 | 19.5 |

何新波等^[153]采用先驱体转化—热压烧结法以 AlN 和 Y₂O₃ 为烧结助剂，并分别以 T300 纤维和 M40JB 纤维为增强纤维制备出了 C_f/SiC 复合材料。制得复合材料密度与力学性能见表 5-7。从表中可看出，M40JB 纤维为增强纤维的 C_f/SiC 复合材料表现出优良的综合性能。图 5-14 所示为复合材料断口的形貌。M40JB 纤维为增强纤维 C_f/SiC 复合材料的有大量纤维拔出，而 T300 纤维为增强纤维 C_f/SiC 复合材料表面平整。

表 5-7 碳纤维类型对复合材料性能的影响^[153]

| 复合材料 | 纤维类型 | 纤维体积分数 (%) | 相对密度 (%) | 层间抗剪强度/MPa | 抗弯强度 /MPa | 断裂韧度 /MPa · m ^{1/2} |
|---------------------|-------|------------|----------|------------|--------------|------------------------------|
| C _f /SiC | M40JB | 50 | 95.6 | 31.5 ± 3.4 | 421.6 ± 30.8 | 14.9 ± 1.7 |
| C _f /SiC | T300 | 50 | 92.8 | 38.9 ± 4.1 | 285.7 ± 28.3 | 8.4 ± 2.3 |

2. 复合材料中纤维的体积分数与性能的关系

从力学分析可知，在纤维增强陶瓷基复合材料中，只有当纤维体积分数高于某一数值后，纤维才能发挥增强增韧效果，也就是说当复合材料在外载荷作用下产生的应变大于基体的断裂应变时，基体发生断裂，全部载荷转移给纤维，如果此时纤维的体积分数低于

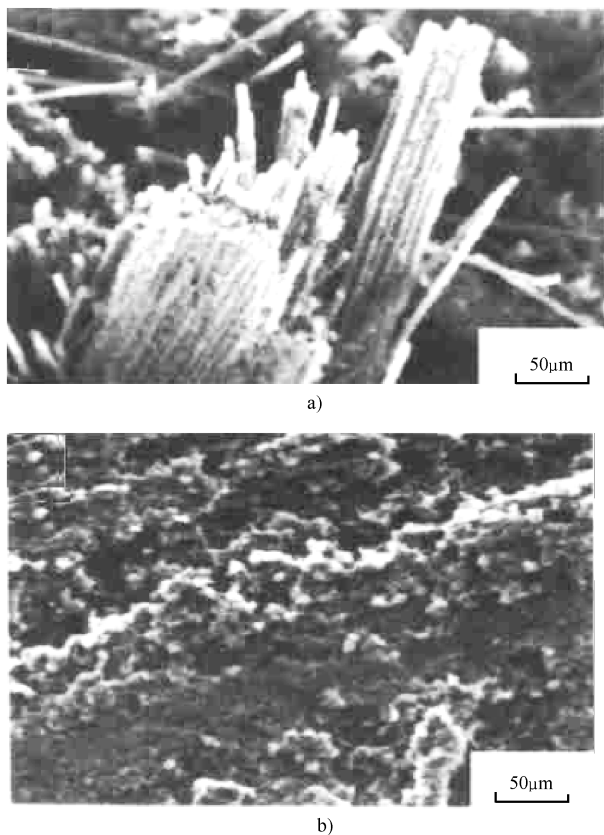


图 5-14 先驱体转化—热压烧结法制备 C_f/SiC 复合材料断口形貌 (SEM)

a) M40JB b) T300

注：该图取自参考文献 [153]

某一值，则纤维无法承受全部载荷，使复合材料立即断裂。同时，在一定的纤维体积分数范围内，纤维的增强增韧效果与其体积分数成正比。陈朝辉^[1]推导出计算纤维增强陶瓷基复合材料中纤维的临界体积分数公式，它是纤维在复合材料中发挥承载作用应具有的最小体积分数，如式 (5-1) 所示：

$$v_f = \frac{\sigma_m}{\sigma_f - (\sigma_f)_e + \sigma_m} \quad (5-1)$$

式中 v_f ——纤维体积分数；

σ_m ——基体的断裂强度；

σ_f ——纤维的断裂强度；

$(\sigma_f)_e$ ——在基体断裂应变 ε_m 时，纤维承受的应力。

此时的 v_f 为复合材料中纤维的临界体积分数 v_{cri} ，它是纤维在复合材料中发挥承载作用应具有的最小体积分数。

根据所选用的纤维和基体材料，可计算出复合材料中临界纤维体积分数。选基体为 SiC 时，临界纤维体积分数见表 5-8。

表 5-8 纤维增强碳化硅复合材料的纤维临界体积分数^[1]

| 材料 | 抗拉强度 /MPa | 拉伸模量 /GPa | 断裂应变 (%) | 最小体积分数 (%) |
|------------|--------------|--------------|-------------|---------------|
| SiC | 707 | — | 0.09 | — |
| M40JB | 4410 | 800 | 1.17 | 16 |
| T300 | 3530 | 800 | 1.35 | 20 |
| Hi-Nicalon | 3020 | 800 | 1.11 | 23.4 |

在理论上，由表 5-8 可知，纤维的体积分数在 30% ~ 70% 较为适宜。陈朝辉对其所制备的纤维增强 SiC 基复合材料的纤维体积分数作了详细的分析，纤维体积分数对复合材料力学性能的影响如图 5-15 所示。结果表明，在一定的纤维体积分数范围内，复合材料的强度随纤维体积分数的增加而提高；但超过 55% 后，复合材料的强度随纤维体积分数的增加反而降低。这是因为过高的纤维体积分数不仅不利于纤维的分散，而且由于基体过少不足以包围所有的纤维，

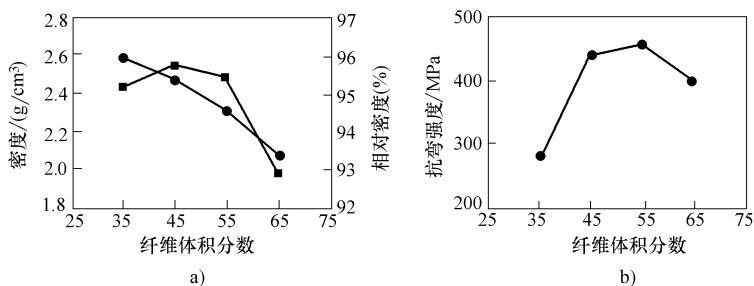


图 5-15 纤维体积分数与复合材料密度和抗弯强度的关系

a) 密度 b) 抗弯强度

注：该图取自参考文献 [1]

从而导致复合材料气孔率增加，相对密度和力学性能降低。从实验结果来看，复合材料中纤维的体积分数控制在 50% 左右较好。

3. 制备工艺方法对复合材料性能的影响

先驱体转化法制备单向纤维增强陶瓷基复合材料有两种基本工艺，即先驱体裂解—热压法（PP—HP）和先驱体浸渍—裂解法（PIP）。由于两种工艺的制备温度有较大的区别，所以复合材料的力学性能也有显著的不同。

叶斌等^[154]分别采用先驱体裂解—热压和先驱体浸渍—裂解方法制备出了 C_f/SiC 复合材料。探讨了不同制备工艺对复合材料纤维/基体间界面和力学性能的影响。先驱体裂解—热压工艺制备复合材料时，由于制备温度较高（1800℃），复合材料中纤维与基体间的界面结合强，同时纤维本身性能的退化严重，因此复合材料表现为脆性断裂，具有较低的力学性能。而先驱体浸渍—裂解法制备复合材料时，由于致密化温度较低（1200℃），复合材料中纤维与基体的界面结合较弱，而且纤维的性能保留率较高。因此，纤维能够较好地发挥补强增韧作用，复合材料具有较好的力学性能。表 5-9 列出了两种工艺制备的复合材料的密度和力学性能^[154]，可见先驱体浸渍—裂解制备的复合材料的密度小于先驱体裂解—热压制备的复合材料的密度，但其抗弯强度和断裂韧度均明显高于后者。断口形貌见图 5-16，说明先驱体浸渍—裂解法制备的复合材料较多的纤维拔出有利于提高材料的断裂韧度。

表 5-9 C_f/SiC 复合材料的密度与性能^[154]

| 复合材料 | 裂解工艺 | 密度 / (g/cm^3) | 层间抗剪强度 /MPa | 抗弯强度 /MPa | 断裂韧度 /MPa · m ^{1/2} |
|-----------|-------|----------------------|----------------|--------------|---------------------------------|
| C_f/SiC | PP—HP | 2.38 | 46.6 | 392.6 | 7.9 |
| C_f/SiC | PIP | 1.99 | 35.1 | 573.4 | 17.2 |

4. 具体工艺参数对复合材料性能的影响

先驱体浸渍—裂解法和先驱体裂解—热压法两种工艺的参数对复合材料性能的影响是非常复杂的，因为工艺参数包括很多项内容，如制备温度、升温速率、保温时间、循环裂解次数（PIP）、烧结助

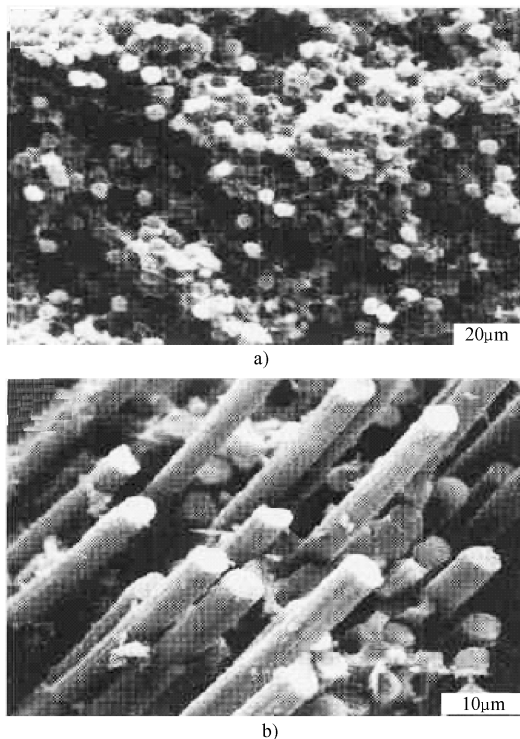


图 5-16 采用先驱体裂解—热压和先驱体浸渍—裂解方法制备 C_f/SiC 复合材料断口形貌 (SEM)

a) 先驱体裂解—热压方法 b) 先驱体浸渍—裂解方法

注：该图取自参考文献 [154]

剂 (PP—HP) 等等。其中加热温度制度是影响复合材料性能的主要因素，因为先驱体的一切物理、化学变化均与温度相关，另外加热温度的高低对增强纤维是否造成损伤及损伤程度有影响，还直接影响到纤维与基体的界面结合情况。

范真祥等^[155]以聚硅氧烷为先驱体，采用先驱体浸渍—裂解工艺进行六次浸渍—裂解制得 $SiC_f/Si-O-C$ 复合材料。系统的研究了裂解时升温制度、裂解温度、保温时间对材料的力学性能的影响。

升温速度对 $SiC_f/Si-O-C$ 复合材料的抗弯强度有显著的影响，结果见表 5-10。从表中可以看到，在其他条件相同的情况下，升温

速度不同,抗弯强度也不同。在三种不同升温速度中,当升温速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,材料的抗弯强度最大,为 309.0MPa ,当升温速度为 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,材料抗弯强度为 189.5MPa ,由于升温速度慢,纤维在高温所经历时间太长,较严重地损伤 SiC 纤维原始强度;当升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,先驱体裂解快速产生大量低分子气体,形成大量的空隙,使材料的结构松弛,因而使 $\text{SiC}_f/\text{Si—O—C}$ 材料的抗弯强度为 121.1MPa 。所以合适的升温速度可以提高复合材料的抗弯强度。

表 5-10 升温速度对 $\text{SiC}_f/\text{Si—O—C}$ 材料抗弯强度的影响^[155]

| 样品编号 | 升温速度/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (300 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 范围) | 裂解温度 / $^{\circ}\text{C}$ | 保温时间 / min | 抗弯强度 / MPa |
|------|--|------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 2.5 | 800 | 60 | 189.5 |
| 2 | 5 | 800 | 60 | 309.0 |
| 3 | 10 | 800 | 60 | 121.1 |

裂解温度对 $\text{SiC}_f/\text{Si—O—C}$ 复合材料抗弯强度有非常大的影响,见表 5-11。从表中看出,当裂解温度为 700 、 800°C 时, SiC 纤维在高温所经历的时间相对要短,且温度也较低,所能充分发挥 SiC 纤维的增强作用,材料的抗弯强度值分别为 255.2MPa 和 309.0MPa 。但当裂解温度在 1000°C 时,材料的抗弯强度值仅为 45.3MPa 。一方面, SiC 纤维在高温条件下所处时间较长,致使 SiC 纤维的热损伤加重,另一方面促使纤维与基体产生扩散反应,易于形成强结合界面而脆化。

表 5-11 裂解温度对 $\text{SiC}_f/\text{Si—O—C}$ 复合材料抗弯强度的影响^[155]

| 样品编号 | 升温速度/ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (300 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 范围) | 裂解温度 / $^{\circ}\text{C}$ | 保温时间 / min | 抗弯强度 / MPa |
|------|--|------------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 | 5 | 700 | 60 | 255.2 |
| 2 | 5 | 800 | 60 | 309.0 |
| 3 | 5 | 1000 | 60 | 45.3 |

保温时间对 $\text{SiC}_f/\text{Si—O—C}$ 复合材料的抗弯强度也有较大的影响,见表 5-12。从表中可以看出,当保温时间为 60min 时,复合材料

的抗弯强度要比保温 30min 和 120min 时均要高。当保温时间为 30min 时, 先驱体没有足够的时间完全转化为陶瓷基体 Si—O—C , 降低了陶瓷转化率, 不利于提高材料的抗弯强度; 若保温时间为 120min, 这样会使 SiC 纤维在高温所经历时间太长, 损伤 SiC 纤维原始强度, 并且造成 SiC 纤维与基体 Si—O—C 的界面结合太强或产生扩散反应, 从而降低了 $\text{SiC}_f/\text{Si—O—C}$ 复合材料抗弯强度。所以综上所述, 合适的保温时间对提高材料的抗弯强度有利。

表 5-12 保温时间对 $\text{SiC}_f/\text{Si—O—C}$ 材料的抗弯强度的影响^[155]

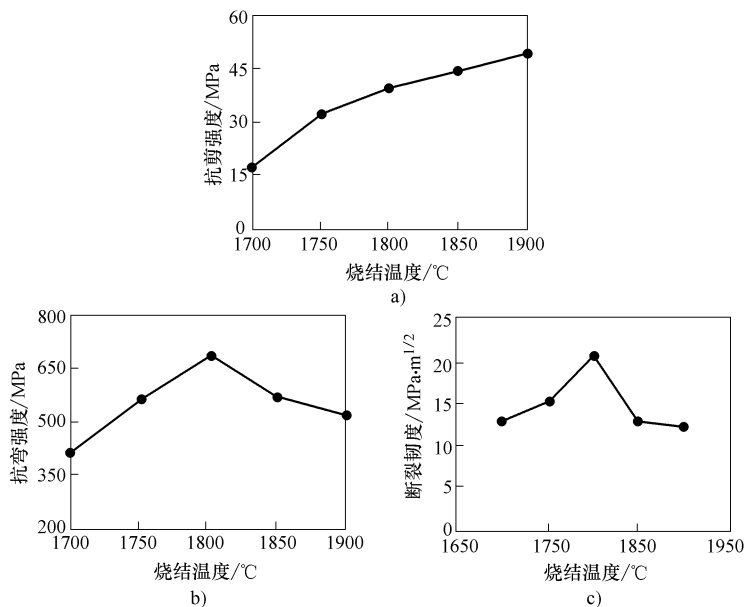
| 样品编号 | 升温速度/ (°C/min) (300 ~ 800°C 范围) | 裂解温度 /°C | 保温时间 /min | 抗弯强度 /MPa |
|------|------------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| 1 | 5 | 800 | 30 | 133.8 |
| 2 | 5 | 800 | 60 | 309.0 |
| 3 | 5 | 800 | 120 | 155.5 |

图 5-17 所示为采用先驱体转化—热压工艺制备复合材料力学性能与烧结温度之间的关系。可以看出, 随着烧结温度的提高, 复合材料的抗剪强度、抗弯强度和断裂韧度均提高, 在烧结温度为 1800°C 时具有最佳的综合力学性能, 进一步提高烧结温度, 复合材料除抗剪强度继续增高外, 其他力学性能反而下降^[1]。

5. 纤维织构对复合材料性能的影响

对于增强相为编织体的复合材料, 除受上述因素影响外, 编织体的编制方式和方法对复合材料影响颇大。复合材料中纤维织构决定了编织物中纤维的体积分数及纤维在各方向的分量, 从而会对复合材料的力学性能有一定的影响。近年来, 随着纺织工业的发展, 纤维编织技术也有了大幅度的提升, 纤维织构类型越来越多, 研究纤维织构对复合材料的影响对于获得高性能的复合材料尤为重要。

国防科技大学周长城等^[156]以四种纤维织构 (2.5D、三维四向、三维五向、三维六向) 作为增强体, 并采用先驱体浸渍裂解工艺以聚碳硅烷为先驱体制备了 C_f/SiC 复合材料, 在相同工艺条件下, 较全面深入地研究了纤维织构对复合材料结构和性能的影响。结果见表 5-13, 2.5D 纤维织构的复合材料, 其力学性能优于其他三种织构的复合材料。

图 5-17 C_f/SiC 复合材料力学性能与烧结温度之间的关系

a) 抗剪强度 b) 抗弯强度 c) 断裂韧度

注：该图取自参考文献 [1]

表 5-13 不同织构 C_f/SiC 复合材料的力学性能^[156]

| 纤维织构 | 2.5D | 3D-4d | 3D-5d | 3D-6d |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| 抗拉强度/MPa | 406.25 | 128.80 | 159.74 | 150.42 |
| 抗剪强度/MPa | 39.81 | 15.24 | 11.21 | 10.83 |
| 断裂韧度/MPa·m ^{1/2} | 14.13 | 3.24 | 3.99 | 3.60 |

纤维脱粘和纤维拔出是纤维增强陶瓷基复合材料的主要增韧机制，而纤维拔出的长短与多少，可以直接反映纤维拔出功的大小，并可相对确定复合材料性能的高低。图 5-18 所示为不同编织结构纤维增强复合材料的断口形貌。可以看出，对于 2.5D 纤维编织结构见图 5-18a，复合材料断口纤维拔出较多，且较长，复合材料的断裂功较大，呈现一定的韧性断裂；对于其他三种 3D 纤维编织结构增强的复合材料见图 5-18b、c、d，材料断口平整，几乎没有纤维拔出，复合材料的断裂功明显小得多，呈现脆性断裂。这就从材料的微观结构印证了 2.5D 纤维织物增强的复合材料力学性能优于 3D 纤维织物

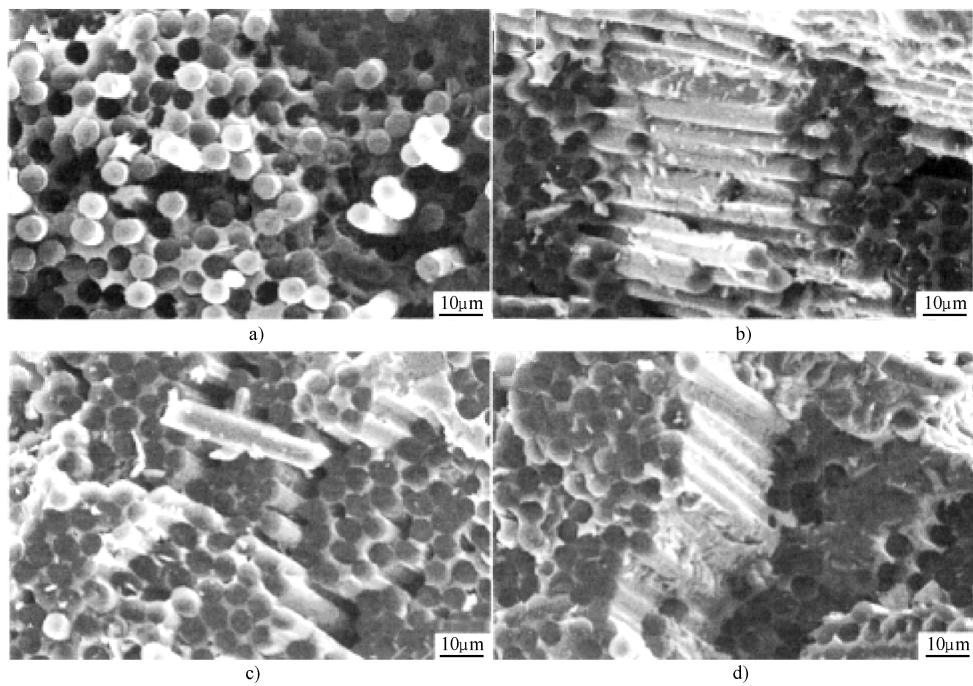


图 5-18 不同编织结构纤维增强复合材料的断口形貌

a) 2.5D b) 三维四向 c) 三维五向 d) 三维六向

注:该图取自参考文献[156]

增强的复合材料。

张庆明等^[157]采用三维四向和三维正交两种碳纤维织物结构作为增强体，先驱体转化法得到两种 3D C_f/SiC 复合材料，并对其压缩失效规律进行研究。图 5-19 所示为不同纤维织物结构的纤维增强复合材料的载荷位移曲线。三维四向 C_f/SiC 试件当载荷达到一定值后，基体沿纤维方向开裂，纤维发生屈曲，而后载荷增加不大，位移却增加很大，说明纤维结构在起作用，当载荷达到某一极限值时，结构失稳散开、坍落。从图 5-19a 中的载荷位移曲线可以看出，存在两个极限压缩载荷，第一个极限载荷对应于刚开始屈曲时的情形，而第二个极限载荷对应于完全屈曲时结构失稳的情形。而三维正交 C_f/SiC 的压缩载荷位移曲线与三维四向 C_f/SiC 明显不同。从图 5-19b 中可知，随着载荷增大，位移不断增大，而当载荷增加到某一极限值时，载荷达到极大值。而后便开始卸载，实验观察到，当载荷达到极限载荷时，试件端部开始破碎，并出现粉末，但未出现两个极限载荷，表明这种织物结构不存在纤维束失稳的过程。因此，织物结构形式对 3D C_f/SiC 复合材料的压缩性能有较大影响。

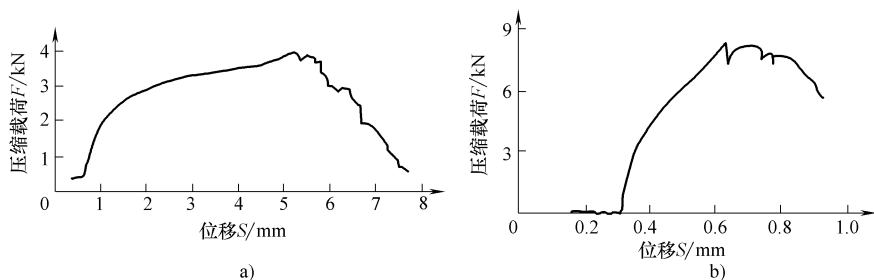


图 5-19 不同纤维织物结构的 C_f/SiC 复合材料的载荷位移曲线

a) 三维四向 b) 三维正交

注：该图取自参考文献 [157]

除以上论述影响因素外，如先驱体的种类、先驱体相对分子质量、先驱体的含量、纤维与基体热物理性能及纤维表面涂层等因素对材料的力学性能均有影响，都是不可忽视的因素。

第六章 先驱体法连接陶瓷 及陶瓷基复合材料

第一节 陶瓷及其复合材料的连接技术简介

陶瓷材料具有高温强度高、抗氧化性强、密度低、耐磨损、耐腐蚀等一系列优良性能，在航空航天、机械、化工、能源等领域具有广阔的应用前景。但由于陶瓷材料具有脆性大、低韧性、塑性差、强度数据稳定性差等缺点，近年来人们研究并开发了纤维增强陶瓷基复合材料（CMC）。陶瓷基复合材料的出现在一定程度上克服了陶瓷材料脆性大、低韧性等缺点，但在一般使用温度下的塑性差、加工性能差等缺点仍未能有效克服。因此，对于那些需要用陶瓷及其复合材料制备的形状复杂、体积较大的零部件，当采用一次成型工艺难以完成制备时，有效的连接技术就成为制备这些零部件所必需的关键技术。同时，连接技术还可以用于这些零部件的修复，以延长其使用寿命，降低成本。因此，连接技术是陶瓷及陶瓷基复合材料能付诸工程应用的关键。

一、陶瓷及其复合材料连接的难点

陶瓷材料主要含共价键和离子键，表现出非常稳定的电子配位，加上陶瓷本身特殊的物理化学性能（高的熔点、硬度、强度，低的热导率、热膨胀系数），因此，陶瓷及其复合材料的连接存在如下难点^[158]：

- 1) 陶瓷的热膨胀系数比较小，通常作为焊料的金属材料的热膨胀系数比较大，所以，通过加热连接时，接头中会产生残余热应力，削弱接头的力学性能，严重时导致连接后的接头破坏开裂。
- 2) 由于陶瓷的熔点高、热导率低、耐热冲击能力弱，集中加热时尤其是在用高能密度热源进行熔焊时很容易产生裂纹。
- 3) 由于大部分陶瓷的导电性很差或基本不导电，因此，很难采用电弧或电阻焊方法进行连接。

4) 另外, 对于陶瓷基复合材料的连接, 在选择连接方法及焊料时要同时考虑二者对基体相和加强相的适应性, 避免加强相与基体之间的不利反应, 而且还要防止造成加强相(如纤维)的氧化与性能的降低等。

二、陶瓷及其复合材料连接技术的研究发展现状

针对陶瓷及其复合材料连接方面的特点和难点, 研究工作者相继开发了多种连接方法, 主要分为机械连接、熔焊、粘接、微波连接、超声波连接、钎焊、过渡液相(TLP)连接等^[159-162], 其特点见表6-1。此外, 近几年人们还开发和研究了自蔓延高温合成(SHS)焊接、热压反应烧结连接、在线液相渗透连接、反应成形连接等新型连接方法。这些方法各具特色, 下面对目前陶瓷及其复合材料的主要连接方法分别加以介绍。

表 6-1 常见的陶瓷连接方法^[159-162]

| 连接方法 | 连接强度 /MPa | 接头耐热 温度/°C | 真空密 封性 | 生产率 | 成本 | 存在的主要问题 |
|---------|--------------|---------------|-----------|-----|----|----------------------|
| 机械连接 | 10 ~ 50 | 700 | 无 | 高 | 低 | 应力集中大, 陶瓷易破坏 |
| 熔焊 | 50 ~ 200 | > 1300 | 好 | 高 | 低 | 仅适合部分陶瓷—陶瓷连接, 晶粒易于长大 |
| 有机粘接 | 10 ~ 80 | 450 | 差 | 高 | 低 | 耐热性差 |
| 无机粘接 | < 10 | > 450 | 无 | 高 | 低 | 强度太低 |
| 微波连接 | 100 ~ 500 | 800 | 好 | 高 | 低 | 仅适于陶瓷—陶瓷连接 |
| 超声波连接 | 100 ~ 200 | 450 | 好 | 中 | 中 | 耐热性能差, 仅适合于小工件 |
| 氧化物玻璃连接 | 50 ~ 600 | > 1300 | 好 | 中 | 中 | 仅适于陶瓷—陶瓷连接 |
| 固态连接 | 100 ~ 500 | 1300 | 好 | 低 | 高 | 仅适合于形状简单的接头, 成本高 |
| 间接钎焊 | 100 ~ 300 | 800 | 好 | 中 | 中 | 要先对陶瓷表面金属化处理 |
| 直接钎焊 | 100 ~ 500 | 800 | 好 | 中 | 中 | 高温性能有待提高 |
| 过渡液相连接 | 100 ~ 500 | > 800 | 好 | 中 | 中 | 连接时间较长 |

1. 钎焊法

钎焊法^[163]分为间接钎焊法和直接钎焊法,直接钎焊法是利用对陶瓷具有较大亲和力的活性元素如 Ti、Zr、Al、Cr、V、Be 等,与其他金属,如 Ag、Cu 等组成活性钎料,在母材不熔化的情况下,钎料熔化并润湿、填充母材连接处的间隙形成钎焊缝。在钎焊缝中母材和钎料相互扩散溶解和反应,从而得到牢固结合。间接焊接法是先对陶瓷进行金属化,然后再进行钎焊连接,最常见的对陶瓷进行金属化的方法有烧结金属粉末法、气相沉积法等。这种方法工艺简单,适合于不同厚度或大面积构件的连接,且接头强度较高,相对成本较低,适于成批生产,是目前研究的最全面的方法。活性金属钎焊法由于接头部位活性金属的加入,可能会造成接头的耐蚀性能下降。另外,因钎焊接头的热膨胀系数与母材不同,从而导致接头部位产生应力集中,使钎焊接头的使用温度受到限制,通常在 700℃ 以下应用。

2. 固相扩散连接

固相扩散连接是在真空或特定的气氛下,在一定压力和较高温度下,借助原子的扩散运动,使两种母材相结合的方法。它分为直接扩散连接(即受焊母材直接接触扩散连接)和间接扩散连接(即受焊母材之间放置其他薄层材料的扩散连接)。固相扩散连接法的优点是连接强度高,接头气密性较好、收缩变形小、尺寸容易控制,主要缺点是连接需要的温度高、时间长,由于通常在真空中连接,因此设备昂贵、成本高,试样尺寸受到限制。另外,对于连接陶瓷基复合材料时,由于其耐压性能差,一般要施加一定的压力,才能获得高的连接强度。M. Salvo 等^[164]为获得用于热核反应的耐高温接头,用高熔点活性金属 Ti 和 Zr 无压固相反应连接陶瓷基复合材料,反应虽然可以形成致密的接头,但力学性能很差,基本不能承受载荷。

3. 局部过渡液相连接

钎焊和固相扩散连接的接头较难适应高温和高应力状态下使用。要使接头适合于高温应用,则需要中间层的液、固相线温度提高,而且连接温度也要提高,这样条件下的连接不仅会使热应力加大,

而且还会使某些母材的性能受损。为了解决这个矛盾,提出了局部过渡液相连接法(PTLPB)。这种连接方法的机理是通过选用适当的中间层,在较低的连接温度下局部形成液相,通过液相扩散被高熔点的基体材料消耗,随着连接时间的延长,液相逐渐消失,导致等温凝固。这样在较低温度下连接的接头就可以在较高的温度下服役,从而解决了上述矛盾。但在连接陶瓷时由于陶瓷中的扩散比较困难,因此低熔点物质的消耗很难靠陶瓷来进行,一般都用多层复合中间层来实现,因而需要合理地选择和设计中间层的材料和结构。已报道的焊接 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_3\text{N}_4$ 所采用的复合中间层有 Ti-Ni-Ti、Ni-Nb-Ni、Nb-Ni-Nb、Al-Ti 或 Ni-Al 合金等。焊接 SiC_f/SiC 的复合中间层有 Cu-Au-Ti/Ni/Cu-Au-Ti 等^[165]。该方法仍存在连接材料与陶瓷母材热膨胀系数不匹配等缺点。

4. 自蔓延高温合成焊接

自蔓延高温合成(SHS)是近年来发展起来的一种新技术。它利用反应物在瞬间发生剧烈化学反应,放出大量热,产生高温来制备普通方法难以制取的某些工程陶瓷、金属陶瓷及其他难熔材料。参考文献[166]报道了用含 Ti 粉、Ni 粉和 C 粉的梯度焊料,采用 SHS 焊接法连接再结晶 SiC 陶瓷。SEM 分析显示,焊料热爆反应中生成的液相与 SiC 陶瓷的润湿性很好,冷却以后与 SiC 陶瓷形成机械咬合,同时在焊料产物与 SiC 陶瓷界面处有一明显的界面反应层。自蔓延高温合成以节约能源、高的生产效率、工艺简单等优越性正吸引着广大科研工作者的注意,但目前用于连接主要存在的问题是反应速度太快,不利于控制接头部位的组织和性能。

5. 热压反应烧结连接

热压反应烧结连接工艺是利用粉末材料作为焊料,通过热压使焊料与母材在界面处发生互扩散和界面反应,实现界面的冶金结合,同时焊料本身也实现致密化,或兼发生化学反应,从而达到连接母材的目的。参考文献[167]报道了以混合的 Fe 粉和 Ni 粉压制的生坯为焊料,采用热压反应烧结连接法连接再结晶 SiC 和 GH128 镍基高温合金,在压力为 12.5 MPa,于 1125℃保温 15min,升温速率和冷却速率均为 3℃/s 的条件下,制得的连接件的抗剪强度超过

34.3 MPa。SEM 分析显示, 焊料与陶瓷之间发生了界面反应, 且该反应层的形成主要由 Fe、Ni 原子向陶瓷中的扩散引起。参考文献 [168] 也报道了采用同样方法, 用 Ti-Ni-Al 金属粉末组成的焊料连接再结晶 SiC 与 GH128 镍基高温合金, 获得的接头的四点抗弯强度为 SiC 母材强度的 80%, 微观结构分析表明, 焊料可以渗透到陶瓷的开孔中, 冷却以后与陶瓷形成机械咬合, 同时焊料与陶瓷发生界面反应而形成冶金结合。

热压反应烧结连接与热压扩散焊的工艺过程类似, 主要区别在于所用焊料不同, 另外二者连接机理稍有差异, 在热压反应烧结连接中, 焊料本身有一个烧结致密化过程, 有时还会发生化学反应。

6. 在线液相渗透连接

在线液相渗透连接法是在 C_f /SiC 复合材料制备过程中控制其孔隙率, 采用一种能满足高温使用要求并具有一定耐蚀性的合金作为钎焊料, 在一定的温度及压力下使钎焊料熔化并渗入复合材料的孔隙中, 与复合材料形成咬合结构而实现连接, 然后再继续 C_f /SiC 复合材料的化学气相浸渗 (CVI) 致密化过程直至完成。用这种方法获得的 C_f /SiC 复合材料与金属的接头强度高于 100 MPa, 接头抗氧化性能好^[169]。这种方法比较适合于陶瓷基复合材料与金属的连接, 然而它仍然面临母材与焊料之间的物理、化学性质的不相容问题。

7. 反应成形连接

反应成形连接法是从 SiC 反应成形中发展起来的, 主要是为了克服采用金属焊料连接陶瓷时, 接头的使用温度低于母材的使用温度, 以及因金属焊料与陶瓷母材线胀系数的不匹配而产生应力。目前主要用于连接 SiC 陶瓷及纤维增强的 SiC 基复合材料。反应成形连接法的连接工艺如下^[170-171]: 先将含碳的化合物置于接头区域, 将试件装在卡具中, 在 110 ~ 120℃ 之间烘干 10 ~ 20 min, 使被焊件粘接在一起。将 Si 或含 Si 合金做成片状、膏状或悬浮液状放到接头区域, 然后根据浸润类型加热到 1250 ~ 1425℃, 保温 5 ~ 10 min 进行连接反应烧结 SiC, 其接头在室温至 1350℃ 的四点抗弯强度与母材相当, 断裂部位位于陶瓷母材内部。

上述几种连接方法中, 所采用的连接材料多以金属材料为主,

但由于陶瓷与金属两种材料的物理、化学性能差异很大,通常二者的线胀系数也相差很大。陶瓷材料的线胀系数一般来说比金属材料的低,差别约在 10^{-5} K^{-1} 。这个数值初看起来不大,但是假设二者接合温度约为 1000°C ,那么冷却下来在界面处就将产生约 1% 的畸变^[172],这一畸变若在塑性较好的金属连接层中不能完全释放,则将导致在陶瓷中产生较大的损伤。因此,采用金属焊料连接陶瓷材料时,热残余应力是影响连接强度最根本的原因。选择与母材成分及热膨胀系数相近的连接材料,使二者的化学性质和物理性质达到相容和匹配,是目前陶瓷及其复合材料连接研究的热点。

第二节 先驱体法连接陶瓷及其复合材料发展现状

以先驱体为连接剂,通过高温裂解实现陶瓷及其复合材料的连接是一种新型的连接工艺。其过程主要为:将先驱体聚合物作为中间层材料,使其在一定温度下发生裂解转化为无定形陶瓷,得到组成和显微结构与被连母材相近的连接层;同时,连接层与母材直接形成键合。这种连接方法与先驱体制造陶瓷方法相似,所获得连接层的热力学性质与母材相近,因而接头热应力较小,连接件耐高温性能好。

一般来说,用于陶瓷连接的先驱体聚合物要求具有较高的陶瓷产率(一般为 70% 以上),以减少连接过程中发生的体积收缩。另外,先驱体聚合物应为液体,或可溶,或易熔,便于连接时在母材表面进行涂覆等操作。

先驱体连接法的连接温度相对较低,不需加压,不要求在真空下进行,适用范围广,操作方便。因此该法工艺简单、成本低、能耗小。而且,该方法对被连接件的宏观形状没有特别要求,可对异型件进行连接,用途广泛。因此采用先驱体聚合物连接陶瓷及其复合材料是具有前途的连接方法之一。

一、陶瓷先驱体转化法连接陶瓷材料研究发展现状

自从 1981 年 Seishi Yajima 等^[173]用聚硼硅氧烷 (polyborosiloxane, PB) 连接 SiC 陶瓷报道以来,人们逐渐开始关注采用陶瓷先驱体聚合物连接陶瓷及陶瓷基复合材料技术。1998 年, P. Colombo

等^[174]用 GE SR350 硅树脂作为连接材料连接反应烧结 SiC, 在 1200℃ 连接时抗弯强度达 220MPa, 抗剪强度为 39MPa。另外 Anderson 及 Ünal 等^[175]采用硅-乙炔聚合物, 加入活性填料, 在氩气中连接 SiC_f/SiC 复合材料, 测得其室温抗弯强度平均值为 95MPa。表 6-2 列出了部分文献报道的用先驱体连接 SiC 基陶瓷材料的强度数

表 6-2 用陶瓷先驱体连接 SiC 基陶瓷材料的强度数据^[176]

| 先驱体 (及填料) | SiC 基陶瓷材料 | 连接温度 /℃ | 连接强度 /MPa | 气氛条件 |
|---|-----------------------------|-------------|--------------------------------------|----------------|
| 聚硼硅氧烷 (PB) | α -SiC | 1500 | <3 (抗弯) | N ₂ |
| 聚硼硅氧烷 (PB) + μm -SiC | α -SiC | 1500 | 38 (抗弯) | N ₂ |
| 聚硅氧烷 (SR350) | α -SiC | 1200 | 220 (抗弯) 39 (抗剪) | Ar |
| 聚碳硅烷 (PCS) | α -SiC | 1100 | <0.5 (抗剪) | Ar |
| 氢化聚碳硅烷 (HPCS) + μm -Si | α -SiC | 1460 | 28 ~ 80 (抗弯) | Ar |
| 硅-乙炔聚合物 + μm -Al-Si + nm-B | SiC _f /SiC (CVI) | 1000 ~ 1400 | 95 \pm 15 (抗弯) 50 \pm 10 (抗剪) | Ar |
| 聚硅氧烷 (SR350) | SiC _f /SiC (CVI) | 1200 | 6.3 \pm 1.4 (抗剪) | Ar |
| 聚硅氧烷 (SR350) + 轴压 200g/cm ² | SiC _f /SiC (CVI) | 1200 | 18 \pm 3.2 (抗剪) | Ar |
| 聚硅氧烷 (SR350) + 轴压 400g/cm ² | SiC _f /SiC (CVI) | 1200 | 21.6 \pm 6.5 (抗剪) | Ar |
| 聚硅氧烷 (SR350) + nm-SiC | SiC _f /SiC (CVI) | 1400 | 8 \pm 4 (抗剪) | Ar |
| 聚硅氧烷 (SR350) + C 毡 | SiC _f /SiC (CVI) | 1200 | 3.4 (抗剪) | Ar |
| 聚硅氧烷 (SR350) + μm -88Al-12Si | SiC _f /SiC (CVI) | 1200 | 31.6 \pm 3 (抗剪) | Ar |

注: CVI: 化学气相浸渗。

LPI: 液态聚合物浸渗。

据^[176]。此外, P. Colombo 等人还初步尝试了用先驱体连接氧、氮、碳基陶瓷, 结果表明, 选用 SR350 硅树脂可以实现以上种类的陶瓷的连接, 其中在连接 Al_2O_3 试样时得到的接头强度最高, 其抗剪强度最大值为 24.4 MPa, 连接 C_f/C 所得的强度值最低, 具体实验数据见表 6-3^[176]。

表 6-3 用陶瓷先驱体连接不同试样的抗剪强度值^[176]

| 所连陶瓷 | 连接温度/℃ | 连接材料 | 平均抗剪强度/MPa |
|-------------------------|--------|-------|---------------------------------------|
| C_f/C | 1200 | PCS | 0 |
| | 1200 | SR350 | 0.9 ± 0.3 , 最大值 = 1.4, 成功率 = 33% |
| Al_2O_3 | 1200 | SR350 | 7.9 ± 4.5 , 最大值 = 24.4, 成功率 = 57% |
| Si_3N_4 | 1200 | PCS | 0 |
| | 1200 | SR350 | 7.5 ± 3.7 , 最大值 = 14.7, 成功率 = 50% |

随着陶瓷先驱体的研制和开发, 先驱体转化法连接陶瓷材料技术不断发展, 近年来本书作者刘洪丽^[177]及国防科技大学的所俊等^[178]在采用先驱体法连接 SiC 陶瓷及其复合材料方面做了较多的工作。

二、采用陶瓷先驱体连接陶瓷及其复合材料存在的问题和解决途径

采用先驱体聚合物连接陶瓷及其复合材料, 所获接头热残余应力小, 连接件稳定性能好。但从表 6-2 和表 6-3 中可以看出, 采用先驱体连接 SiC 基陶瓷材料, 所获连接强度并不是很高。这一方面与所采用的先驱体的种类和性能有关, 另一方面是由于在实际连接过程中, 当先驱体向陶瓷转化时, 发生明显的密度增加和体积收缩, 这不但会使连接层内产生空隙等缺陷, 而且还会减小连接层与基体间的有效连接面积, 导致接头强度下降。因此, 应采取如下措施来提高连接强度。

1. 选择合理的先驱体聚合物

为提高连接强度, 首先应选择高陶瓷产率的前驱体来减少挥发组分, 增加固态相, 从而减小连接层的体积收缩。另外, 应选择

目标元素与被连母材成分相近的先驱体,使生成的连接层与母材的化学性质和物理性质达到相容和匹配。从分子结构角度讲,聚合物的构型及与聚合物骨架相连的有机基团决定了陶瓷产率及所得陶瓷的化学组成。线性低相对分子质量聚合物陶瓷产率很低,而有链环状或支化结构的交联结构聚合物则可获得高的陶瓷产率。有机先驱体可以通过分子组成设计、合成条件控制等措施来满足这些要求。

2. 在先驱体聚合物中加入适当填料

理论分析表明:不可能直接通过先驱体裂解制备无收缩陶瓷材料,所以采用添加填料的方法可以有效地减小体积收缩率。填料分为惰性填料和活性填料两种。惰性填料在先驱体裂解过程中体积不发生变化,在一定程度上可以抑制产物的体积收缩,但对降低气孔率作用不太明显。活性填料在先驱体裂解过程中能发生一系列化学反应,是降低气孔率和收缩率的有效办法。添加的活性填料不仅能和先驱体裂解产生的碳氢气体(如 CH_4) 反应,减少挥发成分,而且还可与母材中的元素发生适当的界面反应,促进界面结合。另外,活性填料反应前后产生的体积膨胀,还可以减少连接层的孔隙,增加有效连接面积,有利于陶瓷及其复合材料的连接。

3. 改进和完善连接工艺

采用陶瓷先驱体连接陶瓷材料是一种新颖的连接技术,工艺条件的研究还很不成熟,因此,在连接过程中还需要考虑借鉴许多基础的连接工艺方法,如采用选择合适的连接温度及升温速率、在连接过程中施加适当的轴向压力、适当控制连接层厚度等措施来改进和完善连接工艺。

(1) 连接温度 温度是陶瓷连接工艺中最重要的参数之一。采用先驱体聚合物连接陶瓷材料温度控制主要包括三方面内容:交联温度、连接温度和升降温速率。

交联温度是指聚合物发生交联固化反应时的温度值,一般在 $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 温度范围内。交联温度对连接效果有较大影响,在连接过程中当温度升至聚合物的交联温度时,应保持恒温 $1 \sim 2\text{h}$,使聚合物很好地完成交联固化反应。

连接温度是指连接过程中的所使用的最高温度,它对连接层最终物相的形成及界面的结合起到关键的控制作用。对于陶瓷先驱体聚合物来讲,一般当温度高于 800°C 时才会发生由有机物向无机陶瓷的转变,所以连接温度一般高于 800°C 。具体的连接温度应根据所用先驱体的裂解产物情况以及被连接母材的耐温情况而定。

此外,温度参数中的升降温速率也十分关键,一般来说采用先驱体连接陶瓷材料的升降温速率控制在 $1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,这样一方面保证先驱体聚合物充分地完成交联和裂解反应,另一方面也将接头的热残余应力减小至最小。

(2) 连接压力 采用先驱体连接陶瓷材料,在连接过程中,轴向压力虽然不是连接的必要条件,尤其在气氛压力存在的条件下。但如果在真空等条件下,施加一定的轴向压力对控制连接层厚度、促进连接层与母材界面紧密结合是有利的。所以应根据所采用的先驱体的性质及连接气氛条件适当地选择连接压力。

(3) 浸渍—裂解增强处理 由于采用先驱体所获得的连接层在连接过程中不可避免地会发生体积收缩,因而在连接层内部,尤其是焊缝外围会存在很多孔隙等缺陷。为此,需要在已连好的试样焊缝部位补充先驱体,然后将其再次放入炉中,以同样的升降温速率和连接温度进行再次高温处理。这样不断重复,使连接层更加致密,同时促进了连接层与母材之间的界面结合。

(4) 陶瓷材料表面状态 被连接陶瓷材料表面状态对获得理想的连接强度有着重要意义。采用陶瓷先驱体聚合物连接陶瓷材料,一般要求陶瓷表面经过较严格的抛光处理,使其表面粗糙度小于 $1\mu\text{m}$,对纤维增强陶瓷基复合材料来说表面粗糙度小于 $10\mu\text{m}$ ^[176]。所以在连接前试样表面应经过严格处理,包括磨平、抛光、清洗等,以获得较小的表面粗糙度的母材。

此外,影响连接强度的因素还有气氛条件等。一般来说,连接过程要求在流动的氩气、氮气或真空中进行,这样可以减少氧的过量引入,保证接头高温性能良好。

通过先驱体法连接陶瓷及陶瓷基复合材料,可以得到与被连接材料成分、结构一致或基本一致的连接层,能有效地缓解连接区域

由于材料的热膨胀系数、模量等参数差异而造成的热失配。不仅如此,该法还有无需对接头施加机械压力、不需在真空环境中操作等特点。这样,该工艺可有效地对外观结构复杂的构件进行连接,且对工艺处理设备没有高真空度等特殊要求。另外,先驱体法连接陶瓷在先驱体转化法制备陶瓷基复合材料构件过程中有十分重要的用途。在用先驱体转化法制备复杂构件时,可以预先分别制备复杂构件的各个部分,然后在进行整体构件的多次浸渍—裂解制备过程中,通过先驱体转化陶瓷连接的方法使各部分预制件结合成为整体,实现复杂构件的制备—连接一体化,为制备复杂构件提供了一条有效的途径。另外,通过开发不同的先驱体,还可以满足对不同材料进行连接的要求,使得此法具有普适性。

第三节 采用陶瓷先驱体连接 SiC 陶瓷

在现代高温结构材料中,碳化硅陶瓷由于具有高温强度高、抗氧化性强、密度低、耐磨损、耐腐蚀等一系列优良性能,因而在航空航天、汽车、化工及核能等领域有着广阔的应用前景。但由于碳化硅是以共价键结合为主的化合物,其固有的脆性限制了体积大而形状复杂零件的制备,因此通常需要通过陶瓷之间的连接技术来制取这些零部件。

目前用于陶瓷连接的先驱体主要有聚硅氮烷(PSZ)、聚硅氧烷等(PSO)等,它们经高温裂解后转化为SiC、 Si_3N_4 、 $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 及 SiO_2 陶瓷。以上述先驱体聚合物作为粘接材料,使其在一定温度下发生裂解转化为无机陶瓷,可得到组成和显微结构与被连SiC母材相近的连接层,且连接件耐高温性能好。

一、工艺过程

用先驱体聚合物连接陶瓷材料的工艺过程如图6-1所示。

该工艺流程主要包括以下几个步骤:

(1) 陶瓷的表面处理 首先采用不同型号的金金刚石磨盘对SiC陶瓷的表面依次进行研磨、抛光,然后在酒精溶液中经超声波清洗20min,烘干后放入干燥器中备用。

(2) 连接材料的制备 采用单纯先驱体为连接剂时,当先驱体

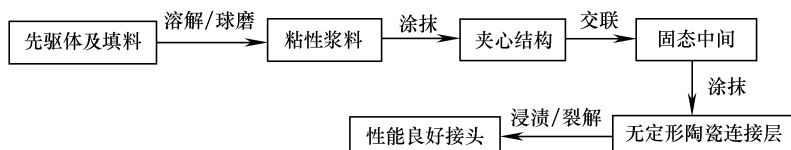


图 6-1 用先驱体连接陶瓷材料的工艺流程图

为液体时可直接用作连接材料；如果先驱体为固体材料，则需要先溶解于甲苯中，得到一定浓度的溶液。当先驱体中含有填料时应先将先驱体溶于甲苯中，然后加入一定质量的填料，于球磨机上球磨 2 ~ 5h 后得到均匀的黏稠浆料。

(3) 连接操作 将先驱体溶液均匀地涂沫到经表面处理的母材连接面，叠加后形成夹心结构，置于石墨阴模中，也可施加较小的轴向压力，如图 6-2 所示。

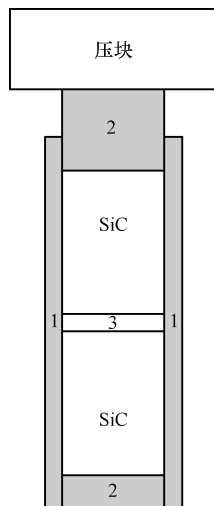
(4) 温度控制 首先以 3 ~ 5℃/min 的升温速率升温至先驱体的交联温度（150 ~ 300℃），恒温处理 30 ~ 60min；再以 3 ~ 5℃/min 的升温速率升温至连接温度（一般为 1000 ~ 1400℃），保温 30 ~ 120min；然后以同样速率冷却到室温。连接实验的控温曲线如图 6-3 所示。

(5) 浸渍—裂解增强处理 将连好的试样的焊缝部位用先驱体溶液浸渍，然后放入真空炉中，采用与连接实验同样的升降温速率和裂解温度及时间进行再次高温处理，重复此操作 1 ~ 3 次。

为评价 SiC 试样连接件接头室温的力学性能，选用三点抗弯强度作为接头的性能指标。

二、工艺参数对连接强度的影响

采用陶瓷先驱体连接陶瓷材料，影响连接强度的因素很多，不仅包括先驱体的自身特性，如粘度、发泡性、陶瓷产率、裂解产物

图 6-2 连接试样
装配示意图

1—石墨阴模 2—石墨
阳模 3—连接材料

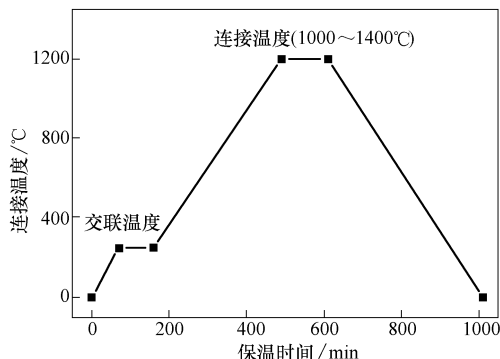


图 6-3 实验中所采用的温度控制曲线示意图

的组成及物相等，而且还包括各种连接工艺参数，如连接温度、连接压力、浸渍—裂解增强次数以及陶瓷母材表面粗糙度等因素。连接工艺参数对连接强度的影响是通过对连接层的形成、连接层与母材间的界面结合的影响实现的。

1. 先驱体的种类对连接强度的影响

图 6-4 所示为分别采用三种陶瓷先驱体聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚碳硅烷连接 SiC 陶瓷所得试样的接头抗弯强度与连接温度的关系曲线。由该图可以看出，在 1200 ~ 1400℃ 温度范围内，采用聚硅氮烷和聚硅氧烷为粘接剂时均能获得较好的连接强度。当连接温度为 1200℃ 时，采用聚硅氧烷为粘结剂所获得试样抗弯强度达最大值 89MPa；当连接温度为 1300℃ 时，采用聚硅氮烷为粘结剂所获得试样抗弯强度达最大值 107.3MPa；而采用聚碳硅烷为粘接剂不能获得有效的连接强度。这一方面是由于聚碳硅烷交联性能差，经裂解后陶瓷产率较低，质量分数仅为 62%（见图 1-2），使连接层中存在较多孔洞等缺陷，因而直接影响连接强度；另一方面由于聚碳硅烷分子式中 Si:C 为 1:2，即聚碳硅烷裂解后产生大量的游离碳，这些游离碳分布于微晶 SiC 周围，阻碍了连接层结构的致密化，导致连接效果差。

2. 连接温度对连接强度的影响

图 6-5 所示为采用聚硅氮烷连接反应烧结 SiC 陶瓷试样接头三点抗弯强度与连接温度的关系曲线。从该图可以看出，当连接温度为

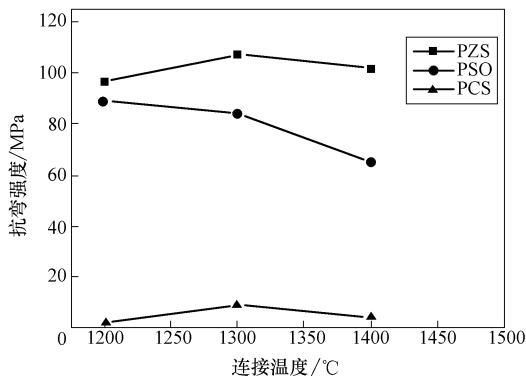


图 6-4 不同先驱体连接强度与连接温度的关系

1100℃时，平均连接强度为 69.2MPa；随着温度逐渐升高，连接强度不断增大，当温度升高到 1300℃时，强度达 107.3MPa；而后温度继续升高，强度逐渐下降。

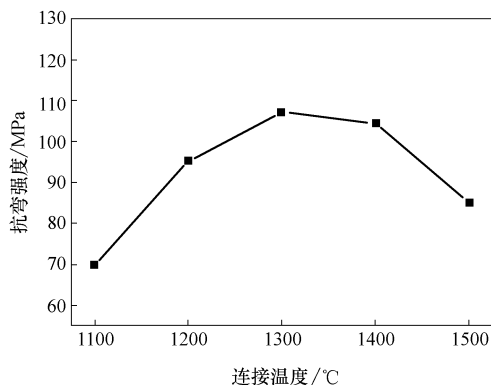


图 6-5 接头抗弯强度与连接温度的关系

采用陶瓷先驱体做连接材料时，连接温度对连接强度的影响与该温度下先驱体裂解情况有密切关系。由图 1-8 显示的聚硅氮烷裂解产物的 XRD 图谱可知，当温度为 1100℃时，聚硅氮烷无机化已完成，且尚未发生晶化，但此时裂解产物中游离碳含量相对较高^[179]，导致连接层自身强度较低，因而此时连接强度相对较低；当连接温度达到 1300℃时，聚硅氮烷的裂解产物中游离碳含量已很少，且尚未发生结晶，裂解产物形成了均匀的无定型陶瓷连续体，且与母材

紧密结合，因而此时连接效果最好；当连接温度超过 1400°C 时，连接层完全晶化，接头强度下降。

3. 连接压力对连接强度的影响

一般来讲，在连接中施加轴向压力的主要作用是增加界面间的真实接触面积，促进陶瓷与连接层的紧密结合。采用先驱体连接陶瓷的过程中，先驱体由有机物向无机陶瓷转化，有部分气体逸出，导致在连接过程中连接层内部及连接界面处产生孔隙等缺陷，引起连接强度下降。因此在连接过程中施加一定的轴向压力不但可以增强连接层与母材之间的界面结合，而且还可以减少连接层内部的孔隙，使连接层内部结构变得更加均匀致密，从而得到较理想的连接层。

表 6-4 所示真空条件下采用聚硅氮烷连接反应烧结 SiC 陶瓷材料时连接压力对连接强度的影响。如表中所示，在一定的连接温度 (1300°C) 下，当不施加轴向压力时，接头抗弯强度很低或为零；当轴向压力在 $10 \sim 20\text{kPa}$ 范围内时，接头抗弯强度较高，为 $80 \sim 120\text{MPa}$ ；但当压力超过 30kPa 时，接头强度反而降低。这主要是因为真空条件下适当的轴向压力可使连接层内部结构更加致密均匀，同时促进了连接层与母材间的界面结合，但如果所施加的压力过大，则会使连接层在固化前以液态形式被挤出，最终因连接物质过少而导致有效连接面积过小，使连接强度下降。

表 6-4 连接压力对连接强度的影响

| 连接压力/kPa | 连接强度/MPa |
|--------------|---------------|
| 0 | 0 或 <10 |
| $10 \sim 20$ | $80 \sim 120$ |
| >30 | <60 |

4. 浸渍—裂解增强处理对连接强度的影响

由于采用先驱体所获得的连接层在连接过程中不可避免地会发生体积收缩，因而在连接层内部，尤其是焊缝外围会存在很多孔隙缺陷。为此，需要将已连好的试样焊缝部位重新浸渍先驱体溶液，来填充焊缝部位的孔隙缺陷，然后将其再次放入真空炉中，以同样的升降温速率和连接温度进行再次高温处理，这样反复处理三次。

随着浸渍周期的增加,陶瓷连接抗剪强度的增加,强度的分散性越来越小。这对进一步提高连接的工程稳定性、安全性提供了保障。

图 6-6 所示为采用聚硅氮烷连接反应烧结 SiC 陶瓷接头室温强度与浸渍—裂解增强处理次数的关系。由图中可以看出,试样经浸渍—裂解增强处理后,其强度大幅度提高;经三次增强处理的试样强度值达 169.1MPa。这一方面是由于试样焊缝通过浸渗先驱体聚合物,大量填补了连接层中的孔洞缺陷,尤其是焊缝外围的缺陷,提高了连接层自身的强度,有效地增大了连接面积,促进了界面结合。

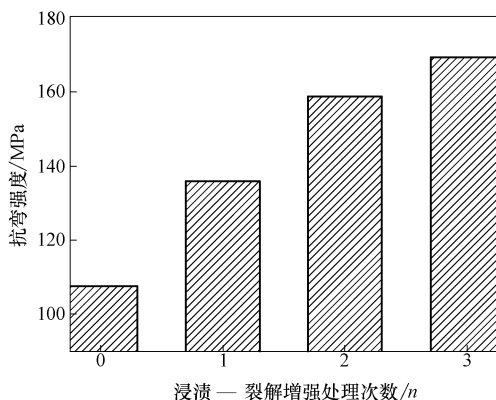


图 6-6 浸渍—裂解增强处理对连接强度的影响

5. 表面状态对连接强度的影响

在采用先驱体聚合物连接陶瓷过程中,表面状态对连接质量至关重要。如果陶瓷的表面较为粗糙,虽然先驱体在固化前通过流动能够填充到表面上不平的区域内,但裂解后由于发生了体积收缩而容易在粗糙表面的凹陷处产生空隙、裂纹等缺陷,这些缺陷很有可能成为连接件断裂时的裂纹源,因而严重降低连接强度。实验表明,陶瓷表面粗糙度越小,连接效果就越好。

图 6-7 所示为采用 1200 号、800 号、320 号、180 号的金刚石磨盘磨抛 SiC 陶瓷表面,并采用聚硅氮烷在最佳工艺条件下连接 SiC 陶瓷所获连接试样的平均抗弯强度值。由图中可以看出,经不同型号磨盘研磨处理的试样连接强度值相差很大,采用 1200 号磨盘磨抛的试样连接强度最高,平均强度可达 160MPa;采用低于 320 号磨盘研

磨的试样获得连接强度较低。因此,在采用先驱体连接陶瓷材料时,试样的连接端面应经过严格研磨抛、清洗等处理,以免影响连接效果。

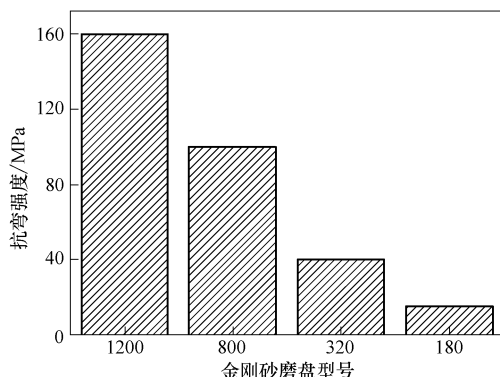


图 6-7 表面粗糙度对连接强度的影响

此外,升温速率以及保温时间对连接强度均有一定的影响。温度参数中的升降温速率也十分关键,一般来说采用先驱体连接陶瓷材料的升降温速率控制在小于 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 这样一方面保证先驱体聚合物充分地交联和裂解反应;另一方面也将接头的热残余应力减小至最小。保温时间也是影响先驱体连接强度的重要因素之一,保温时间一般为 $2 \sim 5\text{h}$ 。

采用聚硅氮烷连接 SiC 陶瓷试样的断裂方式主要分两类:第一类断裂部位位于连接层内部或界面;第二类断裂部位部分位于邻近连接界面的 SiC 母材内部,部分位于连接层或界面,称为混合断口。实验中发现,造成第一类断口的主要原因是连接层自身强度或界面结合强度偏低。一般当连接温度较低或未经浸渍—裂解增强处理的试样断口属第一类断口;当连接温度在 $1200 \sim 1300^{\circ}\text{C}$, 连接压力为 $10 \sim 20\text{kPa}$, 经两次以上浸渍—裂解增强处理的试样的断口一般属第二类断口,属这类断口的试样的连接强度一般较高。

三、断口和连接区域微观结构

图 6-8 所示为采用聚硅氮烷连接的反应烧结 SiC 断口形貌(连接温度为 1300°C , 压力为 15kPa)。图 6-8b 所示为图 6-8a 中矩形区域

放大的断口形貌，其中 A 点处为 SiC 母材，B 点处为连接层与母材之间的界面，C 点处为连接层内部。由图中可以看出，试样断口表面粘有大量被剥离的 SiC 母体材料，断裂部位大部分位于邻近连接界面的 SiC 母材内部，即陶瓷近缝区，另一部分位于连接层内及连接界面处，为混合断口。这种断口表明连接层与母材之间有较高的结合强度。

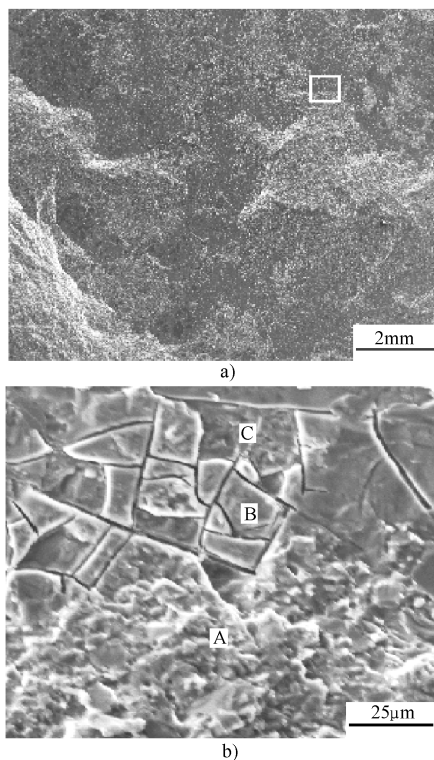


图 6-8 反应烧结 SiC 断口形貌 (SEM)

a) 试样断口形貌 b) 6-8a 中矩形区域放大扫描照片

图 6-9 所示为用聚硅氮烷连接反应烧结 SiC 陶瓷的连接层形貌 (连接温度为 1300°C ，压力为 15kPa)。从图中可以看出，SiC 母材间的连接层厚度为 $2\mu\text{m}$ 左右，这一厚度有利于获得较高的结合强度。连接层结构较为均匀致密；连接层与母材之间结合紧密，界面较平

整,在连接界面处没有明显的裂纹、孔洞等缺陷,而且没有发现明显反应区和扩散区, SiNC 无定形陶瓷作为无机粘结剂,与反应烧结 SiC 母材直接形成化学键相连。对连接层进行能谱分析,结果表明连接层是由 Si、C、N 三种元素组成,且元素分布非常均匀,其原子百分含量为: Si: 47.78%, N: 17.08%, C: 35.14%。

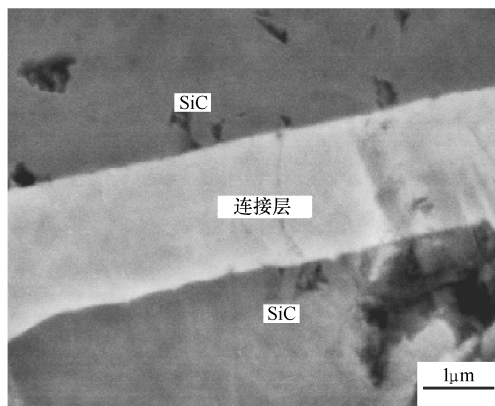


图 6-9 连接试样界面区域形貌 (SEM)

由参考文献 [19] 可知,聚硅氮烷在裂解过程中, 400℃ 以上时主要经历了自由基反应历程: Si—C、Si—N 及 C—C 键断裂, 生成 Si·、C· 及 N· 自由基。结合微观结构及力学性能研究可以推断, 连接过程中聚硅氮烷裂解生成的 C· 和 N· 自由基与反应烧结 SiC 母材中的游离 Si 反应, 形成新的 Si—C、Si—N 键, 获得了牢固的界面结合。用同样方法连接无压烧结 SiC 陶瓷所得连接件强度较低也是这种观点的证据之一。

四、纳米填料对连接强度的影响

采用单纯的陶瓷先驱体聚合物作为连接材料时的主要问题是: 先驱体由有机聚合物向无机陶瓷转化时, 会有大量气体逸出, 同时伴有明显的密度增大和体积收缩, 因而在连接层内部会产生裂纹、孔洞等缺陷, 导致接头强度下降。为了降低先驱体在裂解过程中的体积收缩率, 采用在先驱体聚合物中加入填料的方法来减少连接层的体积收缩, 提高连接层的致密度, 从而提高连接强度。填料从种类上分为惰性填料和活性填料; 从颗粒大小可以分为纳米填料和微

米填料。连接材料中所加填料的种类、粒度、含量等对连接强度均有较大的影响。

陶瓷先驱体作为连接材料，接头的连接主要是靠先驱体裂解生成的陶瓷与被连接件表面的键合和连接界面处细微的机械咬合。通过添加填料的方法，一方面可以使填料占据因先驱体裂解而收缩出的空间，另一方面可以通过与先驱体裂解产物发生反应，来抑制先驱体裂解时的收缩。下面主要讨论纳米填料对连接陶瓷性能的影响。

1. 纳米 SiC 粉对聚硅氮烷连接 SiC 陶瓷性能的影响

图 6-10 中曲线 1、2、3 分别为聚硅氮烷中加入纳米 SiC 粉（粒径为 100nm）、不加任何填料、加入微米 SiC 粉（10 ~ 20 μm ）填料后所获连接强度与连接温度的关系曲线。对比图 6-10 中三条曲线可以看出，在连接温度范围内，加入纳米 SiC 粉后试样连接强度有所提高，当连接温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$ 时，连接强度达到最高值 191.8MPa；微米 SiC 粉的加入不但没有改善连接强度，而且使连接强度有所降低。

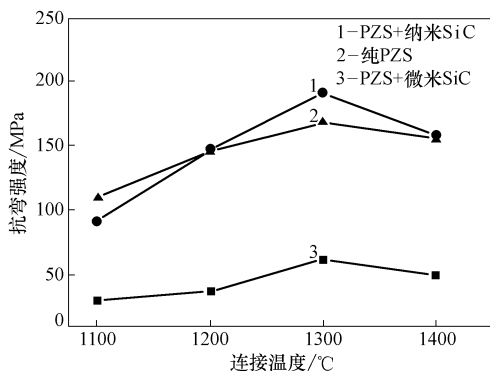


图 6-10 SiC 粉填料粒度对接头抗弯强度的影响

图 6-11a、图 6-11b 所示分别为纳米 SiC 粉和微米 SiC 粉与聚硅氮烷的混合物经 1300 $^{\circ}\text{C}$ 高温处理后产物的微观形貌（填料的质量分数为 5% ~ 8%）。从图中可以看出，加入纳米 SiC 粉后反应产物表面较为均匀；而加入微米 SiC 粉后反应产物表面不均匀，有较大的颗粒出现。这表明，纳米 SiC 粉可与聚硅氮烷裂解产物形成均匀的连接层，同时连接界面结合紧密；而微米 SiC 粉与聚硅氮烷裂解产物

不能形成均匀的连接层，在连接层内部及连接界面处会出现孔隙和裂纹，导致连接强度下降。

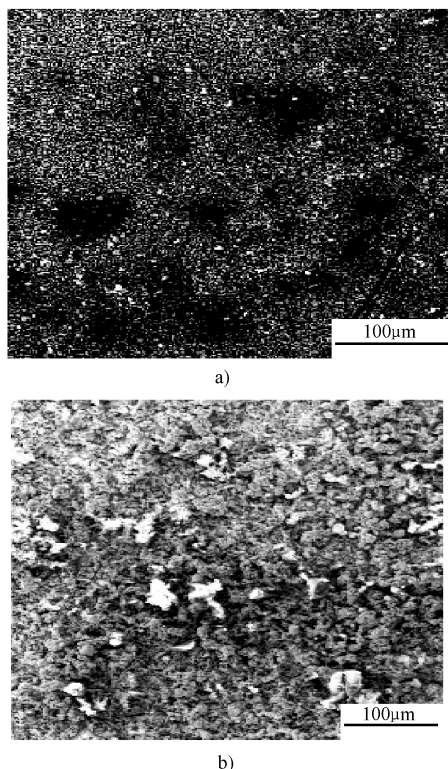


图 6-11 聚硅氮烷与 SiC 填料的反应产物微观形貌 (SEM)

a) 填料为纳米 SiC 粉 b) 填料为微米 SiC 粉

2. 纳米 Ni 粉对聚硅氮烷连接 SiC 陶瓷性能的影响

图 6-12 中曲线 1、2、3 分别为聚硅氮烷中加入纳米 Ni 粉 (粒度为 20 ~ 80nm) 填料、不加任何填料、加入微米 Ni 粉 (粒度为 5 ~ 10 μ m) 填料后所获连接强度与连接温度的关系曲线。对比图 6-12 中三条曲线可以看出，在 1100 ~ 1400 $^{\circ}$ C 范围内，加入纳米 Ni 粉后试样连接强度有较大提高，在 1200 $^{\circ}$ C 时平均连接强度达 251.6MPa。微米 Ni 粉的加入不但没有改善连接强度，而且使连接强度有所降低。

纳米 Ni 粉及微米 Ni 粉对连接强度的不同影响与二者粒度大小

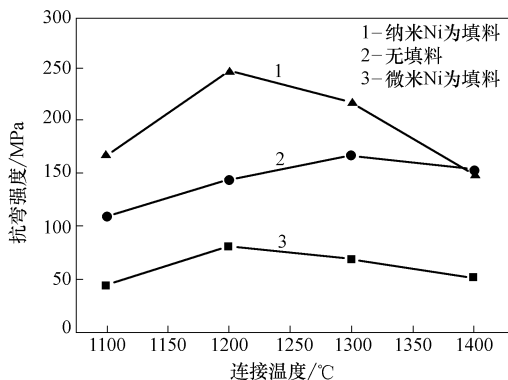


图 6-12 Ni 粉填料粒度对接头抗弯强度的影响

有关。图 6-13a、图 6-13b 所示分别为纳米 Ni 粉和微米 Ni 粉与聚硅氮烷的混合物经 1200℃ 处理后产物的微观形貌（填料的质量分数均为 5% ~ 8%）。由图中可以看出，纳米 Ni 粉与聚硅氮烷的反应产物表面形貌较为均匀；而微米 Ni 粉与聚硅氮烷的反应产物表面分布着较多的颗粒及裂纹。这表明，纳米 Ni 粉与聚硅氮烷可以形成均匀的连接层，而微米 Ni 粉与聚硅氮烷不能形成均匀的连接层，易在连接层及界面处形成孔隙、裂纹等缺陷，使连接强度降低。另外，从界面结合角度来讲，活性填料的粒度越小，其表面活性就越强，就越易与被连母材界面发生反应，有利于界面结合。

图 6-14 为加入纳米 Ni 粉后聚硅氮烷经 1200℃ 反应产物的 XRD 谱图。由图中可以看出，该反应产物的 XRD 谱图中出现了 Ni_2Si 、 Si_3N_4 及 SiC 衍射峰。这些微晶粒生成后，弥散镶嵌在聚硅氮烷裂解转化的 Si-N-C 非晶陶瓷中，起到增强连接层强度的作用，因此得到较高的连接强度。同时 Ni 粉还可以与反应烧结 SiC 母材发生反应，促进界面结合，有利于提高连接强度。

由上述分析可知，填料的粒度对聚硅氮烷连接陶瓷的接头性能均有较大影响。当采用纳米级粉末为填料时，在连接过程中，当先驱体发生体积收缩时，纳米粉仍然会均匀地分布在连接层内或与先驱体的裂解产物反应形成均匀的连接层，同时与界面形成很好地结合，如图 6-15a 所示。而当采用微米级粉末为填料时，在聚硅氮烷发

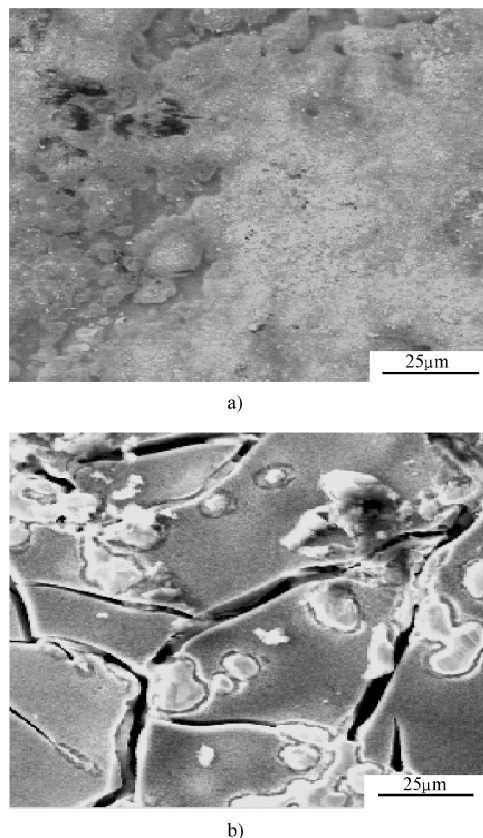


图 6-13 聚硅氮烷与 Ni 粉填料的反应产物的微观形貌 (SEM)

a) 填料为纳米 Ni 粉 b) 填料为微米 Ni 粉

生体积收缩时, 微米级粉即使为活性填料, 由于自身颗粒较大, 可以与先驱体裂解产物发生反应, 但部分颗粒会在连接层及界面处形成孔隙或裂纹等缺陷, 影响连接层自身及其与界面的结合, 因而使连接强度降低, 如图 6-15b 所示。

图 6-16 所示为聚硅氮烷加入纳米 Ni 粉后所获连接件断口形貌 (连接温度为 1200°C)。由图中可以看出, 断口表面粘有大量被剥离的 SiC 母体材料, 断裂部位大部分位于邻近连接界面的 SiC 母材内部 (称为陶瓷近缝区), 少部分位于连接层内, 为混合断口。这种断口

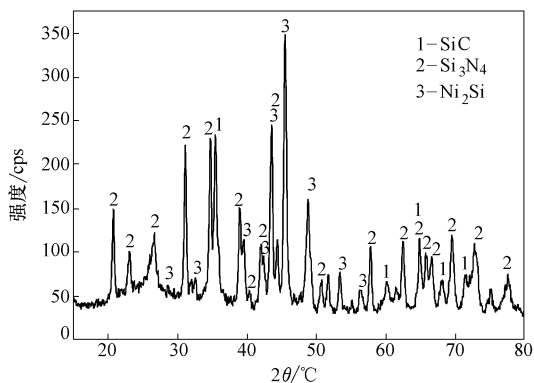


图 6-14 纳米 Ni 粉与聚硅氮烷混合物经 1200℃ 处理后反应产物的 XRD 谱图

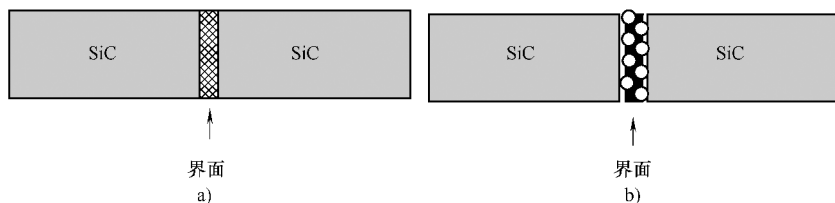


图 6-15 先驱体与不同粒度填料作连接层的界面模型图

a) 填料为纳米粉 b) 填料为微米粉

表明连接层与母材之间有较高的结合强度。

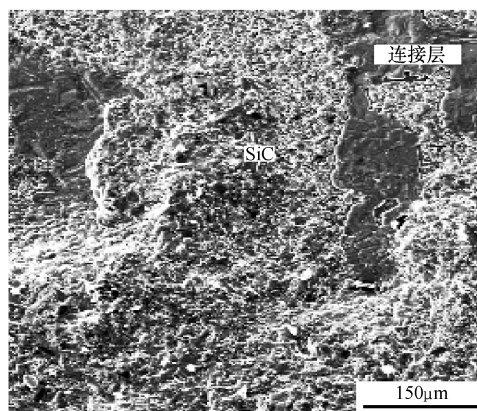


图 6-16 连接件断口形貌 (SEM)

图 6-17 所示为聚硅氮烷加入纳米 Ni 粉后所获连接件的接头区域形貌（连接温度为 1200°C ）。从该图可以看出，连接层厚度为 $4\mu\text{m}$ 左右，结构较为均匀致密；连接层与母材之间界面较平整，结合紧密。对连接层进行能谱分析，得出连接层由 Si、N、C、Ni 四种元素组成，且元素分布较为均匀，其原子百分含量为 Si: 48.23%，N: 17.52%，C: 30.69%，Ni: 4.46%。

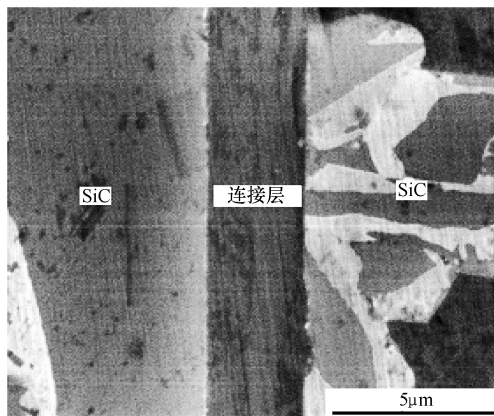


图 6-17 连接件界面区域形貌（SEM）

第四节 采用先驱体连接 C_f/SiC 、 C_f/C 复合材料

复合材料的广泛应用离不开连接技术。一方面，陶瓷基复合材料仍具有脆性较大、加工性较差等特点，限制了体积大及形状复杂构件的制备；另外连接技术可实现低成本制造精密构件，从而节约生产成本。目前用于陶瓷基复合材料的连接方法主要有钎焊、扩散连接、过渡液相连接等^[180]，但由于金属焊料与陶瓷基复合材料的热膨胀系数相差较大，在连接界面附近易产生较大的残余热应力，使连接强度降低。另外，连接过程中使用过高温度和过大压力又会造成复合材料中纤维性能的降低以及纤维/基体结合程度的变化，导致复合材料性能下降。目前采用先驱体转化法连接陶瓷基复合材料的研究逐渐被人们重视。

一、采用单一先驱体连接表面致密 C_f/SiC 复合材料

由化学气相渗透 (CVI) 法制得的 C_f/SiC 复合材料, 连接端面存在一定厚度的 SiC 层。这种端面需要连接的情况在实际应用中也较为常见, 因而有一定的实用意义。

连接实验的过程与先驱体法连接单一陶瓷材料基本相同。首先将化学气相渗透法制备的三维四向 C_f/SiC 复合材料带有 SiC 层的端面进行连接前预处理: 抛光—清洗—烘干。然后将聚硅氮烷均匀地涂抹到试样的连接端面, 叠加后放入真空炉中, 施加一定的轴向压力。首先于 $250^{\circ}C$ 保温 60min, 使聚硅氮烷完成交联固化, 再以 $3^{\circ}C/min$ 的速率升温至 $1100 \sim 1400^{\circ}C$, 保温 120min, 然后以同样的速率缓慢冷却。连接完成后再将连好的试样进行 1~3 次浸渍—裂解增强处理。

实验结果表明, 在 $1100 \sim 1400^{\circ}C$ 范围内, 随着连接温度的升高, 连接强度先升高后降低; 连接过程中施加适当的轴向压力能增加连接层的均匀性和致密度; 另外浸渍—裂解增强处理可使连接强度大幅度提高, 在连接温度为 $1250^{\circ}C$ 、连接压力为 10kPa 的条件下, 经三次浸渍—裂解增强处理的连接件抗剪强度达 27.8MPa。

图 6-18a 所示为试样连接区域的微观形貌 (连接温度为 $1250^{\circ}C$)。从图中可以看出, C_f/SiC 复合材料的外表面经抛光后仍留有一层厚度约为 $50 \sim 100\mu m$ 的 SiC 陶瓷层, 使 C_f/SiC 的连接面仍呈现其基体 SiC 相的特征。连接层厚度为 $2 \sim 3\mu m$ 左右, 位于 C_f/SiC 复合材料的表面层 SiC 基体相之间。图 6-18b 所示为试样连接界面区域的放大的微观结构形貌。由图中可以看出, 连接层结构较为均匀致密, 且与母材的界面结合良好。

二、采用先驱体并加入活性填料连接 C_f/SiC

陶瓷基复合材料的表面形态一般较为复杂, 在大多数情况下, 复合材料的表面为纤维的暴露面, 不但含有多个相, 而且还分布着许多孔隙, 即使经过严格的机械抛光, 在纤维嵌入的地方会有孔洞或深谷等缺陷, 如图 6-19 所示。如果采用单纯的先驱体聚合物为连接材料, 虽然聚合物固化前能够填充复合材料表面部分的孔隙, 但经裂解后, 由于先驱体发生较大的体积收缩而会在这些孔隙处产生裂纹等缺陷, 这些裂纹很可能成为连接件断裂的源头。为此对于复

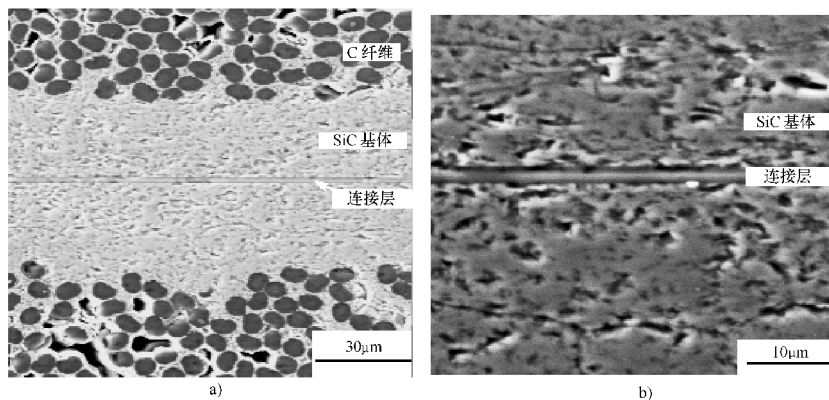
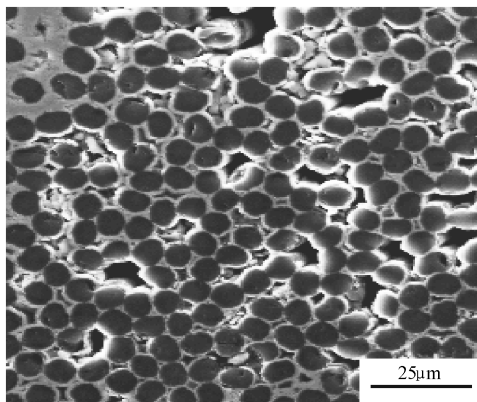


图 6-18 连接试样界面区域微观形貌 (SEM)

a) 连接区域 b) 连接界面

合材料的连接应采用在先驱体中加入填料的方法来减少连接层的体积收缩,从而增强连接材料与复合材料母材间的结合力。

连接实验的过程与先驱体法连接陶瓷材料基本相同。图 6-20 所示采用聚硅氧烷 (YR3370 硅树脂) 与 Al-Si 粉混合连接 C_f/SiC 试样抗剪强度与连接温度的关系曲线。由图中可以看出,采用

图 6-19 三维 C_f/SiC 陶瓷基复合材料的微观形貌 (SEM)

YR3370 硅树脂与 Al-Si 粉混合连接 C_f/SiC , 连接温度为 1000°C 时试样抗剪强度较低, 当连接温度为 1150°C 时, C_f/SiC 连接试样抗剪强度为 28.1MPa 。随着温度的升高, 连接强度逐渐下降。

连接温度对连接强度的影响与该温度下先驱体裂解情况有密切关系。图 6-21 所示为 YR3370 与 Al-Si 粉混合物 (Al-Si 粉的质量分数为 30%) 从室温到 1300°C 的 TG-DSC 曲线。从图中可以看出,

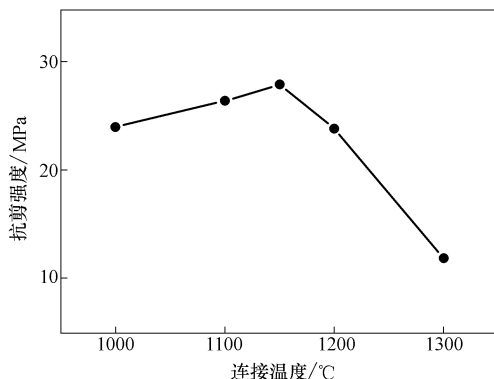


图 6-20 抗剪强度与连接温度的关系

YR3370 与 Al-Si 粉的混合物总失重的质量分数约为 9.2%。由图中可以看出, 在 250℃ 之前体系失重较少, 此段失重主要是溶剂挥发引起的。250 ~ 500℃ 之间出现一个失重缓台, 这是由于 YR3370 发生交联反应造成的。随着温度的继续升高, 在 657.1℃ 处有一个的吸热峰, 这是金属 Al-Si 粉发生溶解所吸收的热。随着温度的升高, 在 777.8℃ 有一个明显的放热峰, 这是由于该阶段为 YR3370 由有机物向无机物转化的阶段, 该放热峰应为 YR3370 发生裂解反应放热而产生的。另外, 894.9℃、1018.6℃ 和 1169.5℃ 处出现三个较小的放热峰, 表明该段还有其他反应发生。

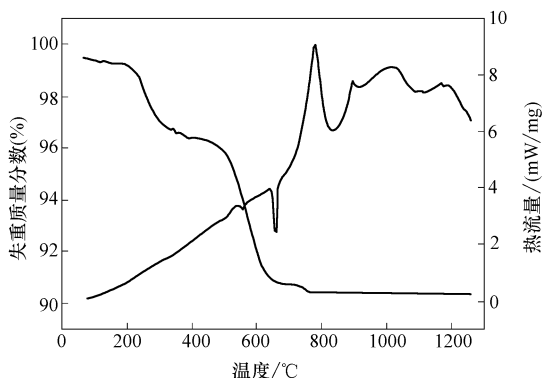


图 6-21 YR3370 与 Al-Si 粉混合物的 TG-DSC 曲线

图 6-22、图 6-23 分别为 YR3370 与 Al-Si 粉混合物经 1000℃、1150℃ 裂解后反应产物的 XRD 谱图。由图中可以看出, 当处理温度为 1000℃ 时, 反应产物中 Al 和 Si 含量仍较高, 同时含有 SiC、Al₂O₃ 晶粒; 当处理温度为 1150℃ 时, 单质 Al 基本消失, 反应产物中 SiC、Al₂O₃ 晶粒长大, 并且出现了 SiO₂ 的衍射峰, 且有残余的 Si。由此可以推断, 首先活性填料 Al 充当还原剂, 与 YR3370 裂解产生的 SiO₂ (或 Si—O—C) 发生反应生成 Al₂O₃ 和 Si:

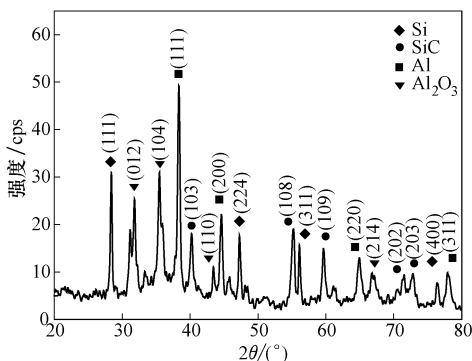
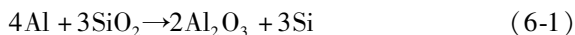


图 6-22 YR3370 与 Al-Si 粉混合物
1000℃ 烧结产物的 XRD 谱图

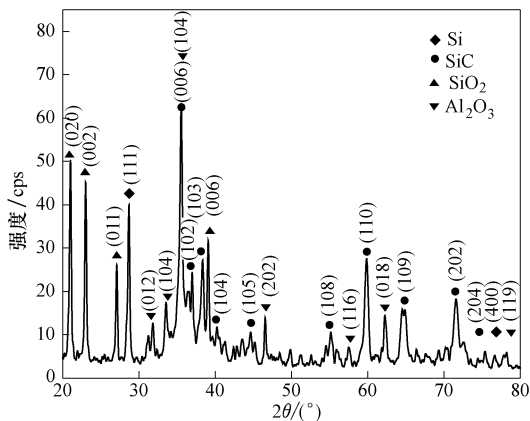


图 6-23 YR3370 与 Al-Si 粉混合物 1150℃ 烧结产物的 XRD 谱图

该反应生成的 Si 与填料中所含的 Si 与 YR3370 裂解产生的 C 发生反应生成 SiC:



当连接温度为 1000℃ 时, 连接材料中的 Al-Si 尚未反应完全, 过量残留的 Al 对接头强度不利, 所以连接件的抗剪强度较低。当连接温度升高到 1150℃ 时, Al-Si 与 YR3370 的裂解产物反应生成 Al_2O_3 和 SiC, 并形成微小晶粒分布在连接层中, 起到增强连接层的作用, 从而提高连接件的抗剪强度。但当连接温度继续升高时, 连接层反应产物的结晶程度过高, 导致该层的脆性增加, 使连接强度显著降低。

图 6-24 所示为用 YR3370 硅树脂与 Al-Si 粉混合物连接 3D C_f/SiC 界面区域的微观形貌及元素线扫描分析结果。从图中可以看出, 连接层厚度约为 90 μm , 其结构较均匀, 连接层内存在一些大小不同的孔洞等缺陷, 这可能是由于先驱体在裂解过程中发生体积收缩并释放气体造成的。另外, 图中连接层与母材间界面结合良好, 在界

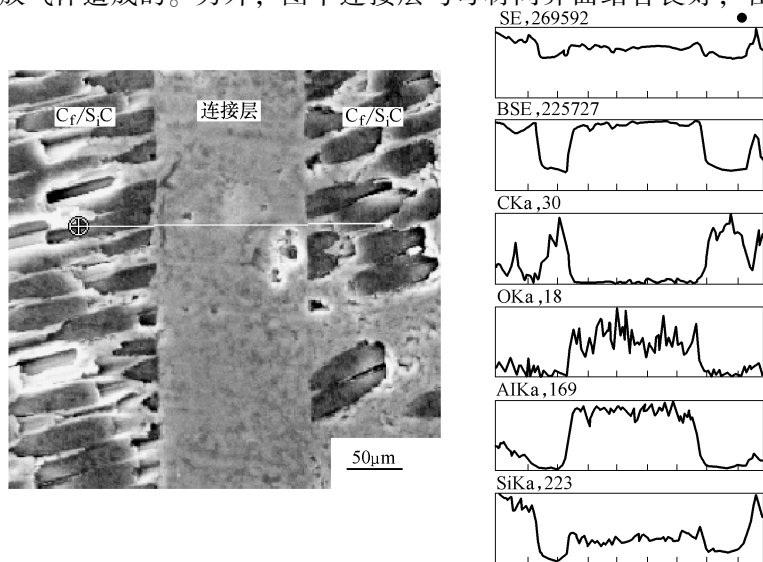


图 6-24 C_f/SiC 连接试样界面区域的微观结构
形貌 (SEM) 和元素分布曲线 (1150℃)

面处没有明显的裂纹、孔洞等缺陷。对连接层进行能谱分析,得出连接层是由 Si、Al、O、C 四种元素组成的,其平均原子百分含量为: Si: 35.53%; Al: 28.93%; O: 17.89%; C: 18.65%。由图中线扫描分析结果可以看出,在连接层中四种元素的分布较为均匀,在连接层与母材的界面处,四种元素的分布曲线均呈倾斜状,表明连接层与母材之间发生了一定的元素互扩散,从而促进了界面结合。

综上所述,聚硅氧烷与活性填料 Al-Si 粉混合连接 C_f/SiC 复合材料, Al 和 Si 粉主要起以下作用: ① Al、Si 粉及其反应产物的体积效应部分抵消了甲基倍半硅氧烷裂解引起的体积收缩,减少了连接层的裂纹和孔隙; ② Al、Si 粉与甲基倍半硅氧烷裂解产物发生反应生成 Al_2O_3 、 SiC 微粒,可以阻碍裂纹扩展或者使裂纹偏转,并起到增强连接层的作用; ③ Al-Si 粉于 $629^{\circ}C$ 时开始熔化,并能渗透到复合材料母材的孔隙,并与母材间发生界面反应,从而提高了界面的结合强度。因此说,对于采用聚硅氧烷连接 C_f/SiC 复合材料时, Al-Si 粉是一种有效的活性填料。

三、采用先驱体及 B_4C 填料连接 C_f/C 复合材料

C_f/C 复合材料的表面形态与 C_f/SiC 复合材料表面形态相近,表面分布着碳纤维的暴露面和许多孔隙。另外 C_f/C 复合材料的化学成分不同于 C_f/SiC 复合材料,因此在选择先驱体和填料时与连接陶瓷及其复合材料不同。选用硅树脂为先驱体, B_4C 为填料。

连接实验的过程与先驱体法连接陶瓷材料基本相同。

1. B_4C 填料含量对试样的连接强度的影响

图 6-25 所示为 B_4C 填料含量与试样的抗剪强度的关系曲线。该图显示,当 $w(B_4C)$ 填料含量为 10% 时,试样抗剪强度相对较低,为母材强度的 39.8%; 随着 B_4C 填料含量的增加,试样抗剪强度不断增加,当 $w(B_4C)$ 填料含量为 30%

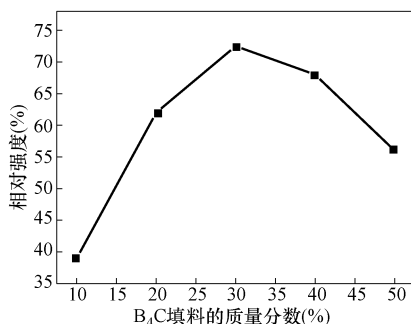


图 6-25 B_4C 填料含量对连接强度的影响

时, 试样抗剪强度达母材强度的 72.5%; 随着 B_4C 含量的继续增加, 试样抗剪强度又开始下降。这是由于纯 YR3370 在裂解过程中会因小分子气体的逸出而发生一定的质量损失, B_4C 填料的加入明显减少了连接层的质量损失和孔洞等缺陷, 因而提高了连接强度; 但过量的 B_4C 填料会造成连接浆料的粘度过大, 使连接层过厚, 导致连接强度下降。

2. 连接温度对连接强度的影响

图 6-26 所示为连接试样的抗剪强度与连接温度的关系曲线。该图显示, 在 1100℃ 连接时, 抗剪强度值较小, 随着温度逐渐升高, 抗剪强度逐渐增大, 当连接温度达到 1250℃ 时, 抗剪强度达母材强度的 72.5%; 而后随着温度的继续升高, 抗剪强度不断下降。

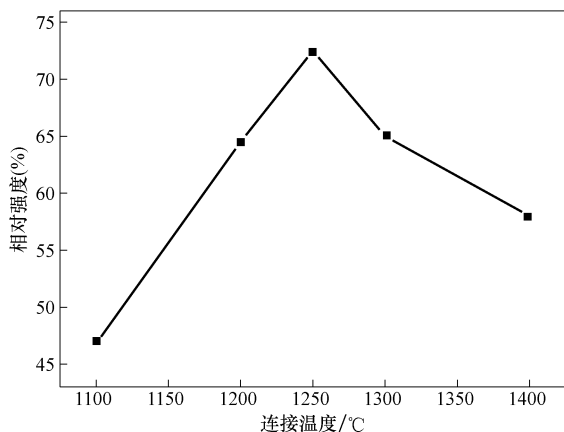


图 6-26 连接试样抗剪强度与连接温度的关系曲线

图 6-27 为 YR3370 与 B_4C 混合物在 1250℃ 裂解产物的 XRD 谱图。由图中可以看出, YR3370 和 B_4C 填料混合物的裂解产物中含有 B_4C 、 SiC 、 B_2O_3 和 SiO_2 相, 其中 SiC 和 SiO_2 相的生成是由 YR3370 高温裂解产生的; 而 B_2O_3 的形成是由部分 B_4C 与环境中的氧反应生成的。当温度为 1100℃ 时, YR3370 的裂解产物中游离碳含量较高, 而连接强度较低。当温度达到 1250℃ 以上时, 裂解产物中游离碳含量已降低, 且 YR3370 裂解产物大部分为非晶态, 裂解产物中含有

B_4C 、 SiC 、 B_2O_3 和 SiO_2 相弥散分布在 $Si-O-C$ 非晶陶瓷层内部, 且对 C_f/C 母材起到很好的连接作用, 因而获得较高的裂解产物发生分解, 连接强度下降。

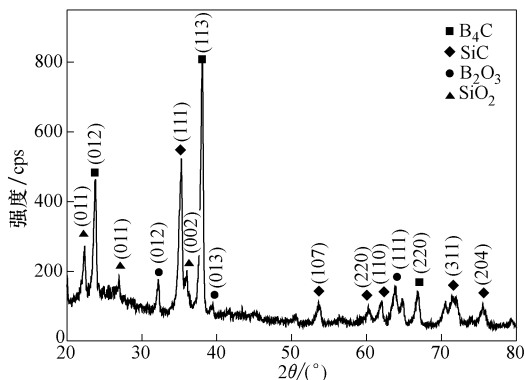


图 6-27 YR3370 与 B_4C 混合物经 $1250^{\circ}C$ 处理后产物的 XRD 谱图

3. 断口形貌分析

采用 YR3370 与 B_4C 填料在 $1250^{\circ}C$ 连接 C_f/C 复合材料, 试样的断口形貌如图 6-28 所示。可以看出断口表面粘有不少 C_f/C 母材, 断

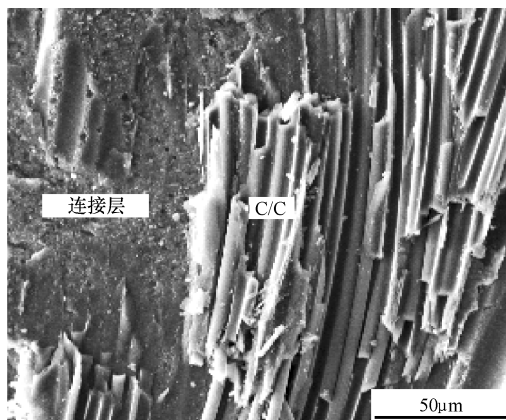


图 6-28 采用聚硅氮烷与 B_4C 填料连接 C_f/C 试样的断口形貌 (SEM)

裂部位部分位于连接层内部，部分位于邻近连接界面的 C_f/C 母材内部，为混合断口。这种断口表明连接材料与母材有很好的润湿性和较强的界面结合力。

4. 连接区域的微观结构及元素分布分析

图 6-29 所示为采用 YR3370 与 B_4C 填料连接 C_f/C 复合材料界面区域的微观形貌（连接温度为 1250°C ）。由该图可以看出，连接层厚度约为 $30 \sim 40\mu\text{m}$ ，结构较为均匀致密。另外，连接层与母材之间的界面均结合良好，在界面处没有明显的裂纹、孔洞等缺陷。

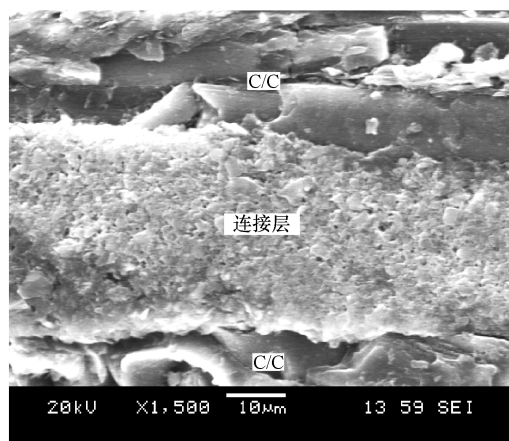


图 6-29 连接试样界面区域微观形貌（SEM）

由参考文献 [181] 可知，高温处理后， B_4C 中的部分 B 原子可以与被连母材中的 C 原子形成 B-C 固溶体，在连接界面形成过渡结构，将连接层与母材连接成整体，因而获得了良好的连接强度。另外，连接层中生成的 B_2O_3 颗粒在高温熔融，是一种粘性适中的液体，对连接母材的润湿性良好，并会与母材表面的碳原子发生强烈的键合作用^[182]，有助于提高连接强度。

第七章 先驱体法制备其他陶瓷材料及器件

第一节 先驱体法制备连续 SiC 自由膜

由于陶瓷薄膜具有良好的热稳定性、抗氧化性以及其它优良性能而受到人们的重视。有机硅聚合物制备的陶瓷薄膜一般致密、无裂纹存在,高温性能良好,且工艺简单、对设备要求较低。已进入实用阶段的有 SiO_2 膜、SiC 膜、 Si_3N_4 膜等, $\text{Si}-\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{B}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{B}-\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{B}-\text{N}-\text{O}$ 等薄膜以及一些具有特殊光电性质的陶瓷薄膜材料也正在研制之中。下面以连续 SiC 自由膜为例,介绍先驱体法制备陶瓷薄膜的工艺。

SiC 材料具有禁带宽度大、击穿电压高、电子迁移率高、热导率高、介电常数小、抗辐射能力强、化学稳定性好等优良的物理化学特性,成为制造短波长光电子器件、抗辐照器件和大功率高频电子器件最重要的半导体材料^[183,184]。此外, SiC 薄膜被认为是一种很优异的高温结构材料和耐火材料,除用作耐磨镀层及涂装材料外,还可广泛应用于地面核反应堆的监控、石油勘探、环境监测及航空、航天、雷达等领域中。

厦门大学的姚荣迁等^[184]采用聚碳硅烷先驱体法制备连续 SiC 自由膜,得到缺陷较少的高质量连续 SiC 自由薄膜,并且具有工艺温度较低、产品的成分和结构可控、成本低、质量高、性能好、厚度可调节及连续自由等特点。这一工艺的开发,为进一步发展 SiC 在高温、强辐射光敏器件领域中的应用奠定基础。

一、工艺过程^[185]

采用聚碳硅烷制备连续 SiC 自由膜分为自由原膜拉制、原膜不熔化预处理和烧结三个主要步骤。

1. 聚碳硅烷自由原膜拉制

称取少量的聚碳硅烷固体放入喷膜装置中后放入脱泡炉内,按一定的温度制度进行升温:以 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升到 270°C ,

再以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升到 290°C ，保温 3h。取出喷膜装置，立即放入小型熔融纺丝机，设置纺膜温度 265°C ，然后进行纺聚碳硅烷薄膜。把熔融的连续聚碳硅烷自由原膜拉制出来，缠绕在卷丝筒上。图 7-1 所示为经过脱泡、熔融纺膜成型的连续聚碳硅烷自由原膜。薄膜可均匀地缠绕在卷丝筒上，其长度大于 500m，具有连续性。膜厚度可通过调节喷丝板尺寸大小和纺膜速度进行控制。

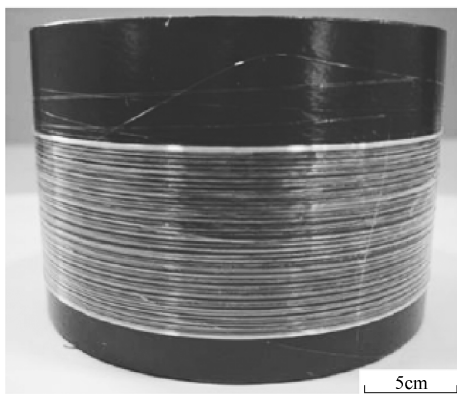


图 7-1 连续 PCS 自由原膜

注：该图取自参考文献 [185]

2. 原膜不熔化预处理（氧化交联）

把样品放入高温管式炉中，通入空气，流量为 $200\text{mL}/\text{min}$ ，设置升温程序：以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从室温升到 100°C ，以 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 100°C 升到 190°C ，在 190°C 保温 3h，自然炉冷后取出。

3. 烧结

把经过预处理过的一部分样品放在石墨纸载样台上，放入高温管式炉内，通入高纯氮气，流量为 $200\text{mL}/\text{min}$ ，设置升温程序：以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从室温升到 200°C ， $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 600°C ， $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 850°C ， $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 1000°C ，再以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 1200°C ，在 1200°C 保温 2h，自然炉冷后取出，即可制得连续 SiC 自由薄膜。

二、自由膜的微观结构及物相表征^[184]

1. 薄膜 SEM 分析

图 7-2 比较了连续 SiC 自由薄膜与连续聚碳硅烷自由原膜的微观形貌。图 7-2a 所示为聚碳硅烷原膜；图 7-2b 所示为聚碳硅烷原膜横断面；图 7-2c 所示为 SiC 自由薄膜；图 7-2d 所示为 SiC 自由薄膜横断面；图 7-2e 所示为 SiC 自由薄膜横放大断面；图 7-2f 所示为 SiC 自由膜表面。从表面形貌分析图可以看出，连续聚碳硅烷原膜表面光滑、横断面放大均匀致密，无缺陷，其厚度大约为 $20\mu\text{m}$ ，说明聚

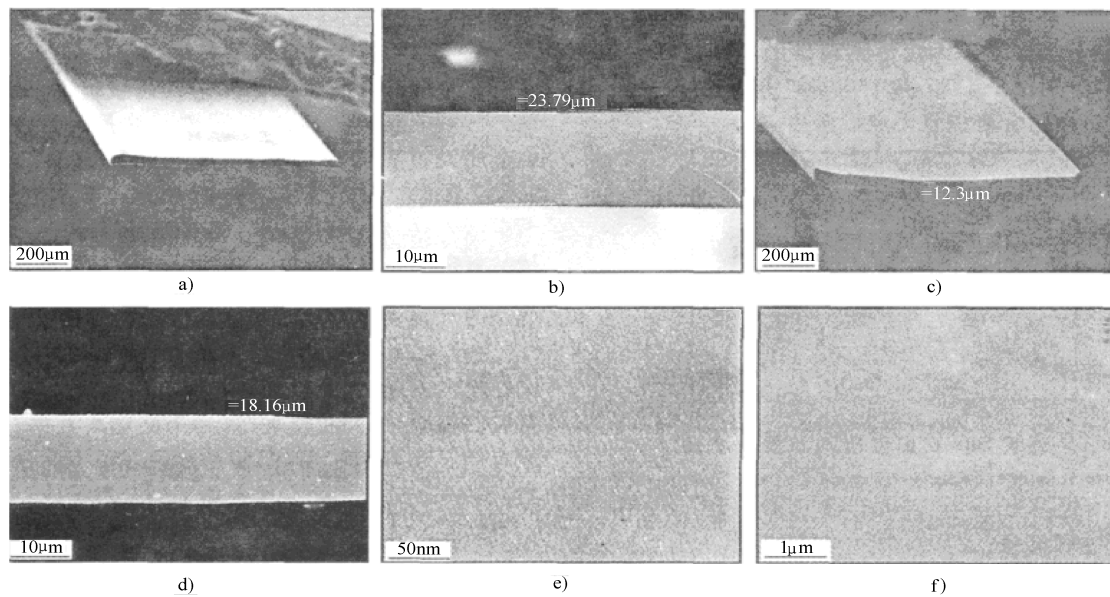


图 7-2 连续 PCS 原膜和连续 SiC 自由薄膜高温裂解的微观形貌 (SEM)

注: 该图取自参考文献[185]

碳硅烷在脱泡过程中无残留气泡。而经过氧化交联与高温裂解烧成的连续 SiC 自由薄膜表面同样光滑、均匀致密、无裂纹，其厚度大约为 $18\mu\text{m}$ ，体积有所收缩。但通过放大表面与横断面局部可发现有少数微小孔洞，孔洞是聚碳硅烷在高温裂解过程中由气体产生造成的，但少数显微孔洞可起到松弛应力的作用，可增大薄膜强度，对发挥薄膜优异性能有利。

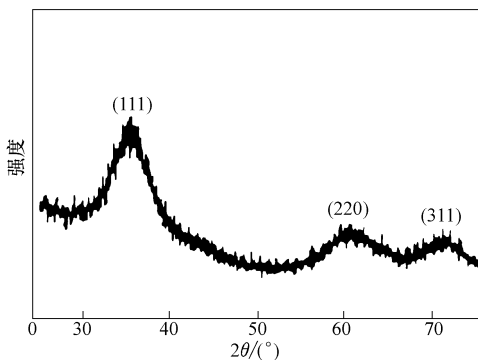


图 7-3 连续 SiC 自由薄膜的 XRD 谱图

注：该图取自参考文献 [185]

2. XRD 分析
图 7-3 为连续 SiC 自由膜的 XRD 谱图。从图中可以看出，连续 SiC 自由膜主要是 β -SiC 结晶，用 Scherrer 公式计算所得的 β -SiC 的表观平均晶粒尺寸为 3.2nm 。

3. TEM 分析

从连续 SiC 自由薄膜的高分辨电子显微照片（见图 7-4）中可以

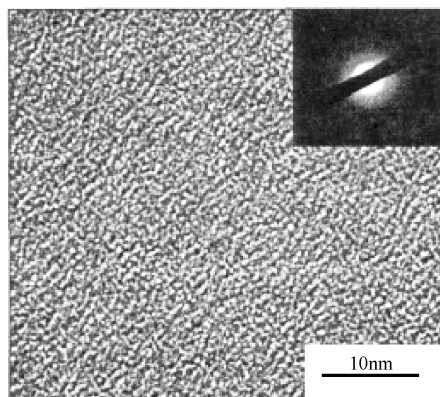


图 7-4 连续 SiC 自由薄膜的微观结构形貌和 HRTEM 电子衍射图

注：该图取自参考文献 [185]

清楚地看出,基体应为无序点状衬度的非晶态 SiO_xC_y 和层状堆垛排列游离碳, $\beta\text{-SiC}$ 纳米晶体颗粒弥散地镶嵌在非晶态相里,由此可以推测连续 SiC 自由薄膜在室温下具有很高的力学性能。图 7-4 所示同样证明连续 SiC 自由薄膜结构主要为无定形态。

第二节 先驱体法制备 MEMS 器件

一、先驱体转化法制备异型件工艺

用传统工艺制备陶瓷材料构件,由于在烧结过程中坯体收缩率大,且烧结后材料的硬度较高,因此难以制得尺寸精度要求高和形状复杂的构件。陶瓷先驱体属于有机高分子,具有高分子易成型等优点,因此先驱体法可以借鉴树脂基复合材料成型的成熟工艺与设备来制备精度要求高和形状复杂的构件。另外,采用先驱体转化法较好地解决了增强相与基体不易分散均匀的困难,实现了低温烧成。

与其他陶瓷复合材料制备方法相比,先驱体转化法对制备异型件具有更多的优点:

1) 先驱体替代了其他陶瓷成型中使用的石蜡等有机粘接剂,不存在这些工艺中脱脂(脱蜡)时间长、过程难控制、成品率低等问题,从而简化了工艺,缩短了制备周期。

2) 先驱体与增强相具有很好的分散性,可通过先驱体的原位陶瓷化得到陶瓷复合材料,并可通过控制先驱体转化的陶瓷来调节成品的微观尺寸和性能。

3) 可通过分子设计合成不同结构和相对分子质量的前驱体,既可与增强相制成可塑性的泥料用于注射模塑,或可制成流动性好的泥浆用于浇注成型,亦可挥发掉溶剂制成干粉用于模压成形。

4) 先驱体转化法可获得具有较好力学性能且密度较低的半成品,在致密化过程的中间对工件进行精密机械加工而制备形状复杂的成品。

对于先驱体法制备块体陶瓷材料,常用的成型工艺有:模压成型工艺、注射成型工艺、浆料注模成型、树脂传递模塑工艺等。下面主要介绍对于颗粒、晶须等非连续纤维增强陶瓷基复合材料主要有模压成型、注射成型和浆料注模成型工艺^[1,10]。

1. 模压成型

模压成型是树脂基复合材料成熟的工艺，它是将一定量的模压料放入金属对模中，在一定的温度和压力作用下，模压料中的树脂发生固化反应而成型制品的一种工艺方法。采用先驱体法结合模压工艺制备陶瓷的工艺流程为：

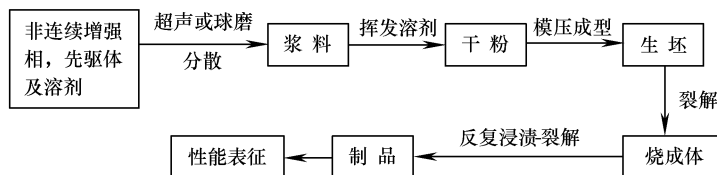


图 7-5 先驱体法模压成型—裂解加致密化工艺流程图

注：该图取自参考文献 [10]

首先将先驱体溶解，然后与陶瓷粉经超声或球磨均匀混合，挥发去除溶剂二甲苯，研磨成粉状，在常温下模压成型，然后在一定温度下交联裂解，使先驱体转化为陶瓷相，经多次聚碳硅烷浸渍—裂解后，使材料的力学性能不断提高。

2. 注射成型

注射成型最先用于塑料的成型和金属的压力浇铸，陶瓷坯件的注射成型技术便是在该类技术的基础上发展而成的。采用先驱体法的注射成型工艺，利用常温下可溶解和可熔融、高温下可转化为陶瓷的先驱有机聚合物，替代传统注射成型中使用的有机粘接剂，可免去脱脂过程，从而简化了制备工艺，缩短了制备周期。

具体包括以下步骤：

(1) 配料与混炼 将可烧结的陶瓷粉料与先驱体粘接剂在一定温度下混炼，使混合料具有注射成型所必需的流动性及生坯强度。

(2) 注射 混炼后经陈腐、造粒的混合料在一定的温度与压力下高速注入模具内，要求能完全充满模腔并使成型的生坯能顺利从模具中脱出。

(3) 烧结 坯件在高温下烧结致密化，得到陶瓷制品。

具体制备工艺过程如图 7-6 所示。

3. 浆料注模成型

浆料注模成型是用陶瓷先驱体、陶瓷粉末、交联剂、引发剂等组成的具有流动性的浆料，压注或灌注到模具中成型坯件的技术。在传统的注浆成型工艺中，采用粘稠的水系浆料注入石膏模具，与石膏接触的外层浆料由于石膏模的吸水作用而脱水硬化，所形成的坯体强度低，生产自动化程度也不高；先驱体转化法中所采用的浆料不含水，而代之以流动性好的先驱有机聚合物，注入模具后不需脱水，因此可不采用石膏模，经交联后坯体的强度高，具有可加工性，产率也大为提高。

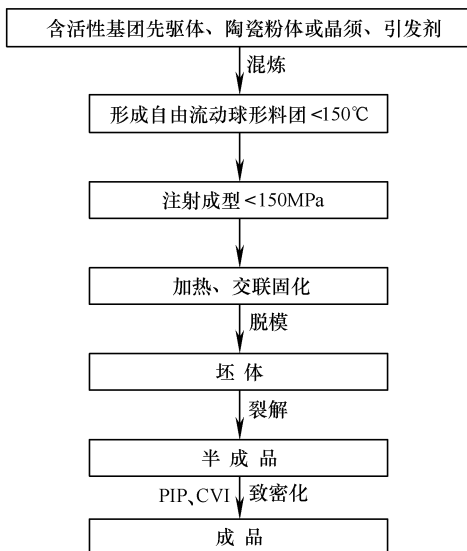


图 7-6 先驱体法注射成型—裂解加致密化工艺流程图

注：该图取自参考文献 [10]

二、采用先驱体法制备陶瓷 MEMS 器件的典型实例

微机电系统 (Microelectronic Mechanical System, MEMS)^[186] 是指适用于批量制作的、能完成特定功能的集微型机构、微型传感器、微型执行器、信号处理和控制及通讯接口电路、能源等于一体的微系统，是微电子技术在机械领域的拓展和延伸。MEMS 具有体积小、精度高、质量轻、性能稳定、可靠性高、能耗低、灵敏度和工作效率高、多功能和智能化、耐高温且能在腐蚀环境下工作等诸多优点，因此在航天、航空、汽车和生物医药等领域中有着十分广阔的应用前景。

耐高温 MEMS 的发展面临着两大挑战：高温材料的选择和发展合适的微加工技术。目前国外利用先驱体法制备陶瓷 MEMS 技术已成功研制出微构件、微传感器和微执行器等产品^[187]，但该项技术在国外仍处于研究开发阶段；而国内则处于起步阶段。由于高聚物先

驱体结构的可设计性、烧结陶瓷的温度可降低至 1000°C 以下且可利用高分子材料的加工工艺等特点, 因此, 先驱体法制备陶瓷 MEMS 技术在耐高温 MEMS 研究领域中将具有良好的应用前景。

1. 微传感器类

Liew 等^[188] 已经采用光交联液体聚硅烷先驱体成功制备出一种耐高温的 Si—C—N 微压力传感器。这种微型传感器是利用电容变化来检测薄膜的机械形变, 从而达到测量外部压力的目的。图 7-7 为压力传感器的结构示意图, Si—C—N 转化器是由一层 Si—C—N 膜和一层 Si—C—N 支撑层组成。

首先将 $50\mu\text{m}$ 厚的高聚物旋转涂覆于 NaCl 基底上, 然后通过光交联液体聚硅烷先驱体得到 Si—C—N 膜, 该 Si—C—N 膜比传统的硅压力传感器 (通常 $<10\mu\text{m}$) 厚; 采用同样的方法可在硅基底上得到 Si—C—N 支撑层, 然后采用高聚物键合技术将 Si—C—N 膜和 Si—C—N 支撑层粘接于一体; 最后经过交联和裂解反应得到 Si—C—N 转化器。图 7-8 所示为 Si—C—N 压力转换器背面的形貌, 其中 Si—C—N 膜的直径为 0.8 mm 左右, Si—C—N 支撑层总高度为 2 mm 左右, 裂解后的 Si—C—N 膜厚为 $35\mu\text{m}$ 左右, 最终测得杨氏模量为 150 GPa 。

2. 微执行器类

2002 年, Liew 等^[188] 采用光交联液体聚合物先驱体制备垂直

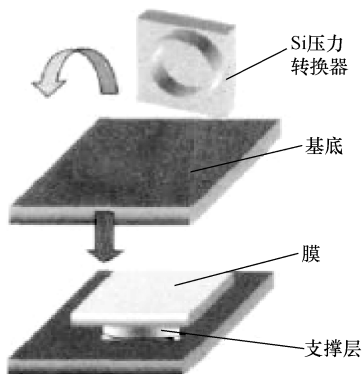


图 7-7 压力传感器的
制作方法示意图

注: 该图取自参考文献 [188]

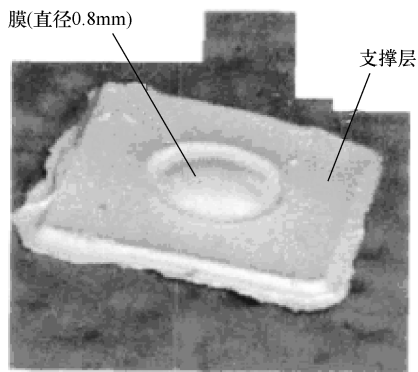


图 7-8 压力转换器背面的形貌 (SEM)

注: 该图取自参考文献 [188]

活塞静电微执行器，这也是第一个采用 PDC 法制备的陶瓷 MEMS 静电微执行器。如图 7-9 所示，首先采用光交联液体先驱体转化陶瓷法制备出带四个弯曲直臂的 Si—C—N 陶瓷构件，然后将该 Si—C—N 构件镶嵌在基底上；其中基底上还安装有金属垫块和线路。

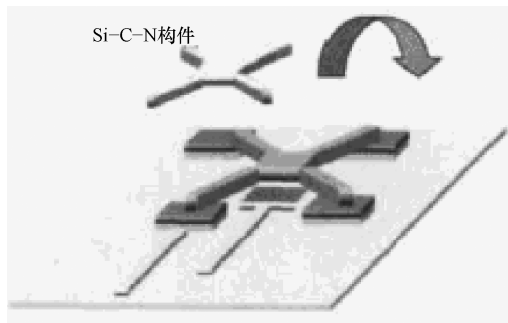


图 7-9 Si—C—N 静电微执行器示意图

注：该图取自参考文献 [188]

3. 微齿轮类

Chung^[189] 采用聚二乙基硅氧烷在 SU-8 感光材料上紫外光刻蚀成模具，然后将聚硅氧烷注射至已事先制成的模具中，热压成型，并在 1400℃ 时裂解为直径约 2 mm 的微执行器用的齿轮。该齿轮强度为 15.2 N，电阻率为 $2.163 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ ，击穿电压为 1.2 kV。

参考文献

- [1] 陈朝辉. 先驱体结构陶瓷[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003.
- [2] 马青松. 聚硅氧烷先驱体转化制备陶瓷基复合材料研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2005.
- [3] Chantrell P G, Popper P. *Special Ceramics*, London: Academic Press, 1965: 87-103.
- [4] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, et al. Development of tensile strength silicon carbide fiber using organosilicon precursor[J]. *Nature*, 1976, 261: 525-528.
- [5] Ziegler G, Kleebe H J. Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics Prepared from tailored polymers[J]. *Materials chemistry and physics*, 1999, 61: 55-63.
- [6] Takahashi T, Munstedt H, Colombo P. Thermal evolution of a silicon resin/polyurethane blend from preceramic to ceramic foam[J]. *Journal of materials science*, 2001, 36: 1627-1639.
- [7] 邢欣, 刘琳, 苟燕子, 等. 碳化硅陶瓷先驱体聚甲基硅烷的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(5): 898-904.
- [8] 李斌, 张长瑞, 曹峰, 等. 混杂聚硼硅氮烷的陶瓷化过程研究[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(2): 229-232.
- [9] M. Birot, J. Pillot, J. Dunogues. Comprehensive chemistry of polysilanes, polysilazanes, and polycarbosilanes as precursors of ceramics[J]. *Chem. Rev.*, 1995, 95(5): 1443-1477.
- [10] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计[M], 长沙: 国防科技大学出版社, 2001.
- [11] 余煜玺, 李效东, 曹峰, 等. SiC 陶瓷先驱体聚铝碳硅烷的合成及其陶瓷化[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(4): 494-496.
- [12] 曹淑伟, 谢征芳, 王军, 等. 含异质元素 SiC 陶瓷先驱体的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(3): 1-5.
- [13] 陈志彦, 李效东, 王军, 等. 磁性碳化硅陶瓷先驱体聚铁碳硅烷的研究

- [J]. 高分子学报, 2005(4): 535-539.
- [14] Lee Jong-sang, Butt D P, Baney R H, et al. Synthesis and pyrolysis of novel polysilazane to SiBCN ceramic [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351(37-39): 2995-3005.
- [15] 杨治华, 贾德昌, 周玉. 新型 SiBCN 先驱体的合成及其陶瓷性能的研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(3): 300-304.
- [16] Kroke E, Li Ya-li, Konetschny C, et al. Silazane erived ceramics and related materials[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 26(4-6): 97-199.
- [17] Barros P M, Yoshidai V P, Achiavon M A. Boron-containing poly(vinyl alcohol) as a ceramic precursor[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(22-35): 3444-3450.
- [18] Miele P, Touryb, Cornu D, et al. Boryborazines as new precursors for boron nitride fibres[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2005, 690(11): 2809-2814.
- [19] 郭秀生, 陈朝辉, 向阳春. 氮化硼先驱体的合成与研究[J]. 西安交通大学学报, 2003, 37(2): 201-204.
- [20] Liao B, Li Y, Lu Y. Preparation of aluminium nitride from organometallic/polymeric precursors[J]. J. Mater. Chem, 1993, 3(2): 117-127.
- [21] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 等. 活性填料在先驱体转化制备陶瓷材料中的应用[J]. 2000, 15(2): 200-208.
- [22] Jeannine Saggio-Woyansky, Curtis E. Scott. W. P. Minnear. Processing of Porous Ceramics[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1992, 71(II): 1674.
- [23] 刘国玺. 氮化硅基多孔陶瓷材料的制备[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.
- [24] Schwartzwalder K, Arthur H, Somers V, et al. Method of Making porous ceramic articles[P]. US Pat, No. 3090094, 1963-05-21.
- [25] Sunderman, Viedt J, United States Patent, Us3, 1973, 754, 201.
- [26] Lyckfeldt O and Ferreira J M F. Processing of Porous Ceramics by Starch Consolidation[J]., Journal of the European Ceramic Society, 1998(18): 131-140.
- [27] 王连星, 党桂彬. 系列孔径多孔陶瓷的研制[J]. 功能材料, 1997, 28(2): 186-191.
- [28] 陆平. 过滤器用氧化铝多孔陶瓷[J]. 河北陶瓷, 2001, 29(1): 16-18.
- [29] Nettleship L. Application of Porous Ceramics [M]. Engineering Materials,

- 1996: 122 -130.
- [30] 李青. 汽车尾气净化用催化剂的结构与特性[J]. 环境保护, 1998, (4): 76 -77.
- [31] 王耀明译. 多孔陶瓷在防止噪声中的应用研究[J]. 工业陶瓷, 1989, (3): 41-44.
- [32] 文忠和. 多孔陶瓷的结构、性能及应用[J]. 萍乡高等专科学校学报, 2003, (4): 71-74.
- [33] 朱新文, 江东亮. 有机泡沫浸渍工艺——一种经济实用的多孔陶瓷制备工艺[J]. 硅酸盐通报, 2000, (3): 45-51.
- [34] 姚秀敏, 等. 孔径可控的多孔羟基磷灰石的制备工艺研究[J]. 功能材料与器件学报, 2001, 7(2): 152-156.
- [35] Verdenelli M, Paarola S, Chassagneux F, et al. Sol-gel preparation and thermo-mechanical properties of porous $x\text{Al}_2\text{O}_3$ - $y\text{SiO}_2$ coatings on SiC Hi Nicalon fibres[J]. J. Eur. Ceram. Soc, 2003, 23: 1207-1213.
- [36] Zu L J, Luo S J. Study on the powder mixing and semi-solid extrusion forming process of $\text{SiC}_p/2024\text{Al}$ composites [J]. J Mater Proc Tech, 2001, 114(3): 189-193.
- [37] 朱时珍, 赵振波, 等. 多孔陶瓷材料的制备技术[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(3): 3338.
- [38] 马彦. 先驱体法制备多孔陶瓷研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2006.
- [39] Paolo Colombo. Mechanical properties of silicon oxycarbide ceramic foams [J]. J. Am. Ceram. Soc, 2001, 84(10): 2245-2251.
- [40] Kim YW, Kim SH, Xu X, et al. Fabrication of porous preceramic polymers using carbon dioxide[J]. J Mater Sci Lett, 2002, 21: 1667-1669.
- [41] Kim YW, and Kim SH. Fabrication of Microcellular Ceramics Using Gaseous Carbon Dioxide[J]. J. AM. Ceram. Soc, 2003, 86(12): 2231-2233.
- [42] Colombo P, Griffoni M, Modesti M. Ceramic foams from a preceramic polymer and polyurethanes: preparation and morphological investigations [J]. J Sol-Gel Sci Tech, 1998, 13: 195-199.
- [43] Colombo P, Modesti M. Silicon oxycarbide ceramic foams from a preceramic polymer[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(3): 573-578.
- [44] Colombo P, Griffoni M, Modesti M. Ceramic foams from a preceramic polymer and polyurethanes: preparation and morphological investigations [J]. J Sol-Gel Sci Tech, 1998, 13: 195-199.

- [45] 谭昌瑶, 潘国顺. 实用表面工程技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [46] 张景德, 尹衍升, 李静, 等. 陶瓷涂层材料的应用与发展[J]. 机械工程材料, 2002, 26(11): 5-6.
- [47] 王慧, 曾令可, 吴建青, 等. 表面改性技术在陶瓷材料中的应用[J]. 中国陶瓷工业, 2001, 8(1): 36-39.
- [48] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 等. 碳/碳复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 新型碳材料, 2005, 8(4): 373-377.
- [49] 刘海韬, 程海峰, 王军, 等. 纤维表面 PIP-SiC 涂层对 2D-SiC_f/SiC 复合材料力学性能影响[J]. 航空材料学报, 2009, 29(3): 78-82.
- [50] 周健儿, 李家科, 江伟辉. 金属基陶瓷涂层的制备、应用及发展[J]. 陶瓷学报, 2004, 25(3): 179-185.
- [51] 邓世均. 热喷涂高性能陶瓷涂层[J]. 材料保护, 1999, 32(1): 31-34.
- [52] Lee Y. More K L, et al. Characterization of Si₃N₄ Coated with Chemically-Vapor-Deposited Mullite after Na₂SO₄-Induced Corrosion[J]. J. Am. Ceram. Soc, 1996, (79): 2489-2492.
- [53] 曾爱香, 唐绍裘. 金属基陶瓷涂层的制备和应用及发展[J]. 表面技术, 1999, 28(1): 1-3.
- [54] 余润洲, 曾爱香, 唐绍裘. 溶胶-凝胶法制备金属基铝硅酸盐陶瓷涂层[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(2): 70-72.
- [55] 许伯藩, 张细菊, 蒙鹏博, 等. 静态自蔓延高温合成陶瓷涂层试验研究[J]. 武汉冶金科技大学学报, 1998, 21(2): 166-169.
- [56] 朱建新, 刘素兰. 不锈钢的高温抗氧化涂层材料保护[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 38-40.
- [57] 卢屹东, 亢世江, 丁敏, 等. 金属表面陶瓷涂层的技术特点及应用[J]. 焊接技术, 2005, 34(2): 7-9.
- [58] Odawara O, Ikeuchi J. Alumina and Zirconia Cermic Lined Pipes Produced by Centrifugal Thermite Process[J]. J Trans Jpn Inst Met, 1986, 27(9): 702.
- [59] 李春华, 黄可龙, 李效东, 等. 聚碳硅烷先驱体转化法制备 SiC 涂层研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(2): 222-224.
- [60] 田春英. 先驱体转化法制备碳材料的抗氧化陶瓷涂层[D]. 佳木斯: 佳木斯大学, 2009.
- [61] 陆学东, 唐铁滨, 周冬梅. 浅谈碳石墨材料抗氧化性能的研究[J]. 炭素, 2001(2): 26-28.
- [62] 王海军, 王齐华, 顾绣娟. 碳/碳复合材料抗氧化行为的研究进展[J]. 材

- 料科学与工程学报, 2003, 21(1): 117-121.
- [63] 方海涛, 朱景川, 尹中大. 碳/碳复合材料抗氧化陶瓷涂层研究进展[J]. 高技术通讯, 1999(8): 54-58.
- [64] 郭全贵, 宋进仁, 刘朗, 等. B_4C-SiC/C 复合材料高温自愈合抗氧化性能研究[J]. 新型碳材料, 1998, 13(1): 2-6.
- [65] 曾毅, 张叶方, 丁传贤. 碳化硼粉末和涂层氧化特性研究[J]. 陶瓷学报, 1998, 19(4): 183-187.
- [66] Bill J. Polymer-Derived Ceramic Coatings on C/C-SiC Composites[J]. Journal of the European ceramic society, 1996, 16: 1115-1120.
- [67] Sheehan J E. Oxidation Protection for Carbon Fiber Composites[J]. Carbon, 1989, 27(5): 709-714.
- [68] Fritze H, Jolie J, Witke T. Mullite Based Oxidation Protection for SiC-C/C Composites in Air at Temperature up to 1900K [J]. Journal of the European Ceramic Societ, 1998, 18(16): 2351-2364.
- [69] Huang J F, Zeng X R, Li H J. Mullite- Al_2O_3 -SiC Oxidation Pretective Coating for C/C Composites [J]. Carbon, 2003, 41(14): 2825-2829.
- [70] 赵娟, 王贵, 刘朗. SiC/Si— $MoSi_2/MoSi_2$ 涂层的抗氧化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(3): 161-165.
- [71] 曾燮榕, 李贺军, 杨峥. 碳/碳复合材料表面 $MoSi_2$ -SiC 复相陶瓷涂层及其抗氧化机制[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 8-14.
- [72] 辛伟, 张红波, 尹健. 预制体中添加碳化硼对 C/C 复合材料氧化特性的影响[J]. 材料导报, 2007, 21(7): 150-153.
- [73] 蒋建献, 易茂中, 葛毅成. 碳/碳复合材料 $MoSi_2/SiC$ 抗氧化涂层的研究[J]. 湖南冶金, 2004, 32(1): 14-18.
- [74] 邹世钦, 张长瑞, 周新贵. C_f/SiC 复合材料抗氧化涂层的制备性能与保护机理[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(7): 811-816.
- [75] 陶杰, 承涵, 陈照峰, 等. 聚碳硅烷复合涂层抗激光烧蚀研究[J]. 宇航材料工艺, 2008, (2): 39-42.
- [76] 陈曼华, 陈朝辉, 肖安. 含 SiO_2 填料的聚硅氮烷光固化涂层的制备[J]. 化工新型材料, 2004, 32(6): 21-23.
- [77] 胡海峰, 李彦武, 陈朝辉. 先驱体转化法制备陶瓷涂层[J]. 材料工程, 1997(3): 7-9.
- [78] 白桂丽, 甘国友, 严继康, 等. 纳米粉体的制备技术及应用前景[J]. 云南冶金, 2004, 33(4): 23-27.

- [79] 解迎芳,李晓东,王兴庆,等. 几种主要的纳米粉末制备技术[J]. 上海金属,2004,26(1):45-49.
- [80] 雍成纲,谢凯,盘毅,等. 以聚氮硅烷为原料高温热解制备 Si/C/N 纳米微粉[J]. 硅酸盐学报,2000,28(5):491-493.
- [81] 张俊宝,雷廷权,温广武,等. 纳米 Si—B—O—N 陶瓷粉末的合成与表征[J]. 材料科学与工艺,2003,11(3):230-232.
- [82] 韩兆祥,白宏伟,李峰,等. 先驱体法制备非晶态 SiBONC 纳米陶瓷粉体[J]. 材料热处理学报,2009 30(2):14-17.
- [83] 李厚补,张立同,成来飞,等. 先驱体转化法制备 SiCO 陶瓷粉体的氧化性能[J]. 复合材料学报,2009 26(5):127-131.
- [84] Karch J, birrinaer R, Gleiter H. Ceramics Ductile at Low Temperature[J]. Nature, 1987, 330(10):556.
- [85] 杨琳琳,刘文化,陈波. 纳米复相陶瓷[J]. 现代技术陶瓷,2005,(2):37-40.
- [86] 喇培清,张秀萍,卢学峰,等. 纳米复相陶瓷制备技术的研究现状[J]. 材料导报,2009,23(4):25-27.
- [87] 蔡苇,贾碧,陈刚,等. 纳米复相陶瓷的制备方法综述[J]. 科技学院学报:自然科学版,2006,8(3):29-32.
- [88] 靳喜海,高濂. 纳米复相陶瓷[J]. 化工进展,2003,22(6):553-558.
- [89] 高濂,靳喜海,郑珊. 纳米复相陶瓷[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [90] 钟仁志,张长瑞,周新贵,等. 用聚碳硅烷为先驱体制备 SiC/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷[J]. 复合材料学报,1999,16(4):13-16.
- [91] 罗学涛. 自切 Si₃N₄ 的显微结构控制结构及其性能研究[D]. 西安:西北工业大学,1996.
- [92] 唐耿平. 自增切与 Si—C—N 纳米微粉增强 Si₃N₄ 复合材料工艺、结构与性能研究[D]. 长沙:国防科技大学,2002.
- [93] 丁硕,温广武,雷廷权,等. 由聚碳硅烷生成纳米 SiC 颗粒增强 B₄C 基复相陶瓷的结构与性能[J]. 无机材料学报,2002,17(5):31-34.
- [94] Thevenot F, Doche C, et al. Boron Nitride Obtained from Molecular Precursors: Aminoboranes Used as a BN Source for Coatings, Matrix and Si₃N-BN Composite Ceramic Preparation[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 133(1)164-168.
- [95] 张雯,王红洁,金志浩. 先驱体热解制备 BN 复合陶瓷材料研究进展[J]. 兵器材料科学与工程,2004,27(5):58-63.

- [96] 熊亮萍, 许云书. 陶瓷先驱体聚合物的应用[J]. 化学进展, 2007, 19(4): 567-574.
- [97] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余, 等. 先驱体陶瓷[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 7-12.
- [98] 周曦亚. 复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [99] 周长城, 周新贵, 于海蛟, 等. 短碳纤维增强碳化硅基复合材料的制备[J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(4): 35-37.
- [100] 袁起立, 尹建平, 姜勇刚, 等. 连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2007, 32(1): 23-27.
- [101] Aveston J, Cooper GA, Kelly A. The properties of fiber composites[J]. Conference Proceedings, 1971, 15.
- [102] Fitzer E, Gadow R. Fiber-Reinforced SiC[J]. Am. Ceram. Soc. Bull, 1986, 65(2): 326-335.
- [103] Lamicq P, Berhart G, Daucher M, et al. SiC-SiC Composites[J]. Am. Ceram. Soc. Bull, 1986, 65(2).
- [104] Ichikawa H, Okamura K, Seguchi T. Oxygen-free ceramic fibers from organo-silicon precursors and E-beam curing[J]. Manufacturing and Materials Development, 1995, 58(2): 65-69.
- [105] Carter R, Case S, Reifsnider K, et al. Mechanical Properties of Alumina Fiber/SiC Matrix Composite Tubes[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc, 2000, 21(3): 575-580.
- [106] 何新波, 杨辉, 张长瑞, 等. 连续纤维增强陶瓷基复合材料概述[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(2): 273-278.
- [107] Naslain R. Design, preparation and properties of nonoxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. Composites Sci Technology, 2004, 64(2): 155-170.
- [108] Imuta M, Gotoh J. Development of high temperature materials including CMCs for space application[J]. Key Engineering Mater, 1999, 164/165: 439-444.
- [109] Hilling WB. Making ceramic composites by melt infiltration[J]. Amer Ceram Soc Bull, 1994, 73(4): 56-62.
- [110] 肖鹏, 熊翔, 张红波, 等. C/C-SiC 陶瓷制动材料的研究现状与应用[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 667-673.
- [111] 张长瑞, 周新贵, 曹英斌, 等. SiC 及其复合材料轻型反射镜的研究进展

- [J]. 航天返回与遥感, 2003, 24(2): 14-19.
- [112] 张玉娣, 周新贵, 张长瑞. C_p/SiC 陶瓷基复合材料的发展与应用现状 [J]. 材料工程, 2005(4): 60-63.
- [113] Prewo K M. [P]. U. S. Pat. No:4399231m, 1983.
- [114] Kowbel W, Bruce C, Withers J C. Low-cost C-SiC composites for Propulsion [J]. International Sampe Symposium and Exhibition, 1998, 43(2): 1859-1869.
- [115] Hillig WB. Ceramic composites by infiltration [J]. Ceram. Eng. Sci. Proc, 1985, 6(7): 674-683.
- [116] Statham MJ, Hammett F, Harris, B. Net-shape manufacture of low-cost ceramic shapes by freeze-gelation [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13(1): 171-175.
- [117] Tanaka T, Tamayi N, Kondoh I. Effect of spark plasma sintering on densification and mechanical properties of silicon carbide [J]. J. Ceram. Soc. Jpn, 1995, 103(7): 740-742.
- [118] 张清泉. 陶瓷材料的力学性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [119] Chamberlain A, Pharaoh MW. Novel silicate matrices for fibre reinforced ceramics [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1993, 14(9-10): 939.
- [120] 杨大祥, 宋永才. 先驱体法制备连续 SiC 纤维的特性及其应用 [J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(6): 64-69.
- [121] 楚增勇, 王军, 宋永才, 等. 连续陶瓷纤维制备技术的研究进展 [J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(2): 39-45.
- [122] 翟学良, 胡亚伟, 刘伟华. 合成陶瓷纤维材料的制备工艺及发展趋势 [J]. 无机盐工业, 2006, 38(5): 7-10.
- [123] 丁子上, 翁文剑. 溶胶-凝胶技术制备材料的进展 [J]. 硅酸盐学报, 1993, 21(5): 443-449.
- [124] Popper P. New Electrical Ceramics and Inorganic Polymers [J]. Brit. Ceram. Res. Assn. Special Publ, 1967, 57: 1.
- [125] Verbeek W, Winter G. German Patent 2236078, 1974.
- [126] 彭志坚, 司文捷, 林仕伟, 等. 用有机硅聚合物制备高温结构陶瓷材料研究进展 [J]. 无机材料学报, 2001, 16(5): 779-790.
- [127] 蓝新艳. 聚碳硅烷纤维成形过程研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2004.
- [128] 赵大方, 王海哲, 李效东. 先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究进展 [J].

- 无机材料学报, 2009, 24(6): 1097-1104.
- [129] Bunsell A, Piant A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres[J]. J. Mater. Sci, 2006, 41(3): 823-839.
- [130] Ishikawa T. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature[J]. Compos. Sci. Technol, 1994, 51(2): 135-144.
- [131] Yamamura T, Ishikawa T, Shibuya M, et al. Development of a new continuous Si—Ti—CO fibre using an organometallic polymer precursor[J]. J. Mater. Sci, 1988, 23(7): 2589-2594.
- [132] Simon G, Bunsell A R. Mechanical and structural characterization of the Nicalon silicon carbide fibre [J]. J. Mater. Sci, 1984, 19(11): 3649-3657.
- [133] Okamura K, Seguchi T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibers [J]. J. Inorg. Organomet. Poly, 1992, 2(1): 171-175.
- [134] Sacks MD. Effect of composition and heat treatment conditions on the tensile strength and creep resistance of SiC-based fibers[J]. J. Eur. Ceram. Soc, 1999, 19(13/14): 2305-2315.
- [135] Hochet N, Berger MH, Bunsell AR. Microstructural evolution of the latest generation of small-diameter SiC-based fibres tested at high temperatures[J]. J. Microsc.-oxford, 1997, 185: 243-258.
- [136] Yamaoka H, Ishikawa T, Kumagawa K. Excellent heat resistance of Si—Zr—CO fibre[J]. J. Mater. Sci, 1999, 34(6): 1333-1339.
- [137] Chollon G, Pailler R, Naslain R, et al. Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon) [J]. J. Mater. Sci, 1997, 32(2): 327-34.
- [138] Shimoo T, Okamura K, Morisada Y. Active-to-passive oxidation transition for polycarbosilane-derived silicon carbide fibers heated in Ar-O₂ gas mixtures [J]. J. Mater. Sci, 2002, 37(9): 1793-1800.
- [139] Shimoo T, Morsada Y, Okamura K. Oxidation behavior of Si—MCO fibers under wide range of oxygen partial pressures[J]. J. Mater. Sci, 2002, 37(20): 4361-4368.
- [140] Ichikawa H. Recent advances in Nicalon ceramic fibres including Hi-Nicalon type S[J]. Annales de Chimie Science des Matiaux, 2000, 25(7): 523-52.
- [141] Lipowitz J, Rabe JA, Zangvil A, et al. Structure and properties of Sylramic

- silicon carbide fiber—a polycrystalline, stoichiometric beta-SiC composition [J]. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1997, 18(3): 147-157.
- [142] Cao F, Kim D P, LiX D, et al. Synthesis of polyaluminocarbosilane and reaction mechanism study [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 85(13): 2787-2792.
- [143] Cao F, Li X, Peng P, et al. Structural evolution and associated properties on conversion from Si—CO—Al ceramic fibers to Si—C—Al fibers by sintering [J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12(3): 606-610.
- [144] Dong SM, Chollon G, Labrugère C, et al. Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres [J]. *J. Mater. Sci.*, 2001, 36(10): 2371-2381.
- [145] Havel M, Colomban P. Rayleigh and Raman images of the bulk/surface nanostructure of SiC based fibres [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2004, 35(2): 139-147.
- [146] Morishitaw K, Ochiai S, Okuda H, et al. Inshikawa T, Sato M, Inoue T [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89(8): 2571-2576.
- [147] Dicarlo J A, Yun H M. SiC/SiC material development under the NASA UEET program, 2001.
- [148] 李志顺, 沈春英, 丘泰. 先驱体法制备氮化硼纤维的研究 [J]. *合成纤维工业*, 2006, 29(2): 24-26.
- [149] 唐云, 王军, 李效东, 等. 先驱体转化法制备高性能 Si—B—N 陶瓷纤维 [J]. *化学学报*, 2009, 67(23): 2750-2754.
- [150] 郭亚涤. 先驱体法制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合纤维 [D]. 厦门: 厦门大学, 2009.
- [151] Ishikawa T, Yamaoka H, Harada Y, et al. A general process for in situ formation of functional surface layers on ceramics [J]. *Nature*, 2002, 416(6876): 64-67.
- [152] 王松, 陈朝辉, 李钊, 等. T300 和 JC2# 纤维增强 C/SiC 复合材料力学性能对比 [J]. *国防科技大学学报*, 2006, 28(1): 23-27.
- [153] 何新波, 张长瑞. 纤维类型对 C_f/SiC 复合材料力学性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2001, 29(4): 365-369.
- [154] 叶斌, 何新波, 曲选辉. 制备工艺对 C_f/SiC 复合材料力学性能的影响 [J]. *材料工程*, 2004(8): 47-50.
- [155] 范真祥, 程海峰, 张长瑞, 等. 制备工艺对 $\text{SiC}_f/\text{Si—O—C}$ 复合材料弯曲强度的影响 [J]. *功能材料*, 2005, 36(7): 1090-1092.

- [156] 周长城, 张长瑞, 周新贵, 等. 纤维织构对 C_f/SiC 复合材料结构和性能的影响[J]. 材料工程, 2007(10): 45-48.
- [157] 张庆明, 黄风雷, 王汉军. 3DC/ SiC 复合材料压缩失效规律研究[J]. 北京理工大学学报, 1999, 19(s1): 29-32.
- [158] 任家烈, 吴萍, 先进材料的连接[M], 北京: 机械工业出版社, 2000, 178, 258-261.
- [159] Locatelli M R, Tomsia A P, Nakashma K. New Strategies for joining ceramics for high-temperature applications[J]. Key Engineering Materials, 1995, 111-112: 157-190.
- [160] Rak Z S. A process for C_f/SiC composites using liquid polymer infiltration[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(10): 156-160.
- [161] 邹贵生. 耐高温陶瓷-金属连接研究的现状及发展[J]. 中国机械工程, 1990, 10(3): 1.
- [162] 张建军, 李树杰. 非氧化物陶瓷连接技术的发展现状[J], 硅酸盐学报, 2002, 2(30): 102-107.
- [163] 顾钰熹. 特种工程材料焊接[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1998.
- [164] Salvo M. Joining of CMCs for Thermonuclear Fusion Applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 233-237: 947-953.
- [165] Shalz M L, Dagleish B J, Tomsia A P. Ceramic Joining II. Partial Liquid-Phase Bonding of Alumina Via Cu/Ni/Cu Multilayer Interlayers[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(12): 3200-3208.
- [166] 李树杰, 刘深, 段辉平, 等. SiC 陶瓷和 Ni 基高温合金 SHS 焊接中的焊料反应特性研究[J]. 现代技术陶瓷, 1998, 19(3): 334-340.
- [167] 段辉平, 李树杰, 刘登科, 等. SiC 陶瓷与 GH128 镍基高温合金反应连接研究[J]. 航空学报, 2000(21) 72-75.
- [168] 段辉平, 李树杰, 张永刚, 等. SiC 陶瓷与镍基高温合金的热压反应烧结连接[J]. 稀有金属, 1999, 23(5): 326-330.
- [169] 童巧英, 成来飞, 张立同. 三维 C/ SiC 复合材料在线液相渗透连接[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(1): 101-104.
- [170] Singh M. Microstructure and mechanical properties of reaction-formed joints in reaction-bonded silicon carbide ceramic[J]. J Mater Sci, 1998(33): 5781-5787.
- [171] Singh M. A Reaction Forming Method for Joining of Silicon Carbide-Ceramic [J] S. Scripta Marerialia, 1997, 37(8): 1151-1154.

- [172] 严宗达,王洪礼. 热应力[M]. 北京:高等教育出版社,1993:79.
- [173] Seishi Yajima, Kiyohito Okamura, Toetsu Shishido. Joining of SiC to SiC using polyborosiloxane[J], Am. Ceram. Soc. Bull,1981,60:253-257.
- [174] Colombo, P. Joining ceramics using preceramic polymers[J]. Interfacial Science in Ceramic Joining, 1998, 65:405-413.
- [175] Ünal Ö, Anderson I E, Nostrati M, et al. Mechanical Properties and Microstructure of a Novel SiC/SiC joint [C]. in: I. E. Remains, C. H. Henager, A. P. Tomsia (Eds.), Ceramic Joining, Ceramic Transactions, vol. 77, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1997:185.
- [176] Colombo P, Riccardi B, Donato A, et al. Joining of SiC/SiC_f ceramic matrix composites for fusion reactor blanket applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 278:127-135.
- [177] 刘洪丽. 采用陶瓷先驱体聚合物连接 SiC 陶瓷、C_f/SiC 复合材料[D],北京:北京航空航天大学,2005.
- [178] 所俊. SiC 陶瓷及其复合材料的先驱体高温连接及陶瓷金属梯度材料的制备与连接研究[D]. 长沙:国防科技大学,2005.
- [179] 李彦武,胡海峰,陈朝辉. 含乙烯基聚硅氮烷的裂解过程分析[J]. 有机硅材料,2002,16(2):14-17.
- [180] 刘洪丽,李树杰. 用有机聚合物连接碳化硅陶瓷及其复合材料[J]. 硅酸盐学报,2004,32(10):1246-1251.
- [181] 王继刚,郭全贵,刘朗,等. B₄C 在石墨高温粘接过程中的组成和结构变化及改性机理[J]. 新型碳材料,2000,15(2):16-19.
- [182] Mekee D. W, Spiro C L, Lamby E J. The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons[J]. Carbon, 1984, 22(6):507-511.
- [183] Menutt T, Hefner A, Mantooth A, et al. Compact models for silicon carbide power devices[J]. Solid State Electron, 2004, 48(10-11):1757-1762.
- [184] 姚荣迁,冯祖德,张冰洁,等. 先驱体法制备连续 SiC 自由薄膜及其发光性能[J]. 硅酸盐学报,2009,37(2):187-192.
- [185] 姚荣迁,冯祖德,余煜玺,等. 聚碳硅烷先驱体法制备连续 SiC 自由膜研究[J]. 功能材料,2008,39(9):1446-1449.
- [186] 王立鼎,罗怡. 中国 MEMS 的研究与开发进程[J]. 仪表技术与传感器,2003(1):1-3.
- [187] 吕红映,陈立新,王亚洲,等. 聚合物先驱体转化法制备陶瓷 MEMS 器件[J]. 中国胶粘剂,2008,17(11):56-60.

- [188] Liew Li-anne, Liu Yi-Ping, Luo Rui-Ling, et al. Fabrication of SiCN MEMS by photo polymerization of preceramic polymer[J]. Sensors and Actuators A: Physi—cal, 2002, 95(2-3): 120-134.
- [189] Chung Gwi-Sang. Characteristics of SiCN micro-structures for harsh environment and high-power MEMS applications [J]. Microelectronics Journal, 2007, 38(8-9): 888-893.



本书特色

本书在介绍陶瓷先驱体转化法的发展概况基础上,重点阐述了先驱体转化法制备陶瓷纤维、复杂形状陶瓷构件、陶瓷基复合材料、陶瓷涂层、多孔陶瓷材料、陶瓷连接剂等工艺条件、性能影响因素以及目前已有的研究成果等,并进一步展望了先驱体法制备先进陶瓷材料的未来应用前景。

本书是一本专业性较强的科技书籍,可供从事有机硅、高性能陶瓷及其复合材料研究的高等院校及相关领域科研技术人员参考。

○ ISBN 978-7-111-32173-6

○ 策划编辑:何月秋

○ 封面设计:马精明

定价:32.00元

上架指导: 工业技术/机械工程
非金属材料/陶瓷应用

地址:北京市百万庄大街22号
电话服务
社服务中心:(010)88361066
销售一部:(010)68326294
销售二部:(010)88379649
读者服务部:(010)68993821

邮政编码:100037
网络服务
门户网:<http://www.cmpbook.com>
教材网:<http://www.cmpedu.com>
封面无防伪标均为盗版

ISBN 978-7-111-32173-6



9 787111 321736 >