

引文格式: 张曦挚, 崔红, 胡杨, 等. 低成本 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料研究进展 [J]. 航空制造技术, 2022, 65(13): 110–116.
ZHANG Xizhi, CUI Hong, HU Yang, et al. Research development on low-cost ceramic-matrix composites by polymer infiltration pyrolysis[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(13): 110–116.

低成本 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料研究进展*

张曦挚, 崔红, 胡杨, 邓红兵
(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

[摘要] 聚合物浸渍裂解(Polymer infiltration pyrolysis, PIP)工艺简单,可以净尺寸成型复杂构件,在陶瓷基复合材料制备中有着广泛的应用。但是其先驱体合成工艺复杂、陶瓷产率低、价格昂贵,且 PIP 工艺周期长,使得生产成本高昂,影响其发展和工程化应用。从陶瓷先驱体的低成本研发与高效率的致密化工艺两部分对陶瓷基复合材料的低成本制造进行了综述。

关键词: 陶瓷基复合材料; 低成本; 先驱体; 填料; PIP; 混合工艺

Research Development on Low-Cost Ceramic-Matrix Composites by Polymer Infiltration Pyrolysis

ZHANG Xizhi, CUI Hong, HU Yang, DENG Hongbing
(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

[ABSTRACT] Polymer infiltration pyrolysis (PIP) is widely used in the preparation of ceramic matrix composite because of its simple process, and being adopted to mold complex components in clear dimension. However, its precursor has complicated synthetic process, with low ceramic yield, high price, resulting in the long producing cycle and high cost of PIP, which handicaps the development and engineering application of PIP. This paper reviews the low-cost production of ceramic matrix composite from two perspectives: The low-cost research and development of ceramic precursor, and the efficient densification process.

Keywords: Ceramic matrix composite; Low-cost; Precursor; Filler; PIP; Hybrid process

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2022.13.110

陶瓷基复合材料具有耐高温、低密度、高比强、高比模、抗氧化和抗烧蚀等优异性能,在航空航天飞行器热防护系统有着广泛应用,如导弹鼻锥、火箭发动机喷管喉衬、出口锥等部位^[1-4]。目前陶瓷基复合材料成型方法主要有聚合物浸渍裂解法^[5](PIP)、化学气相渗透法^[6](Chemical vapor infiltration, CVI)、热压烧结法^[7](Hot pressing, HP)、反应熔体渗浸法^[8](Reactive melt infiltration, RMI),其中 PIP 工艺常用来制备大尺寸和复杂结构的陶瓷基复合材料。

1964 年, Chantrell 等^[9]通过有机金属聚合物转化为陶瓷,奠定了先驱体浸渍裂解工艺的基础。1975 年

Yajima 等^[10]通过聚碳硅烷(PCS),成功制备出了 SiC 纤维,自此 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料引起了材料界广泛关注。聚合物浸渍裂解法是通过有机先驱体对多孔预制体进行浸渍,然后在 150 °C 左右进行固化处理,后经过高温裂解得到陶瓷基复合材料的方法。PIP 工艺制备陶瓷基复合材料优势体现在以下几方面。(1)组成结构可设计。通过对先驱体有机聚合物的组成、结构进行设计优化,从而实现陶瓷基复合材料的可设计性。(2)成型工艺简单。以纤维预制体为骨架,通过反复的先驱体浸渍-裂解过程即可完成材料的致密化。(3)制备温度低。一般不超过 1500 °C,远低于相同成

* 基金项目: 国防科技创新特区项目(19H86303ZD102006)。

分陶瓷粉末的烧结温度,对纤维的损伤较小。但因为先驱体在裂解过程中产生小分子副产物较多,导致其孔隙率较大,而在致密过程中,伴随着失重,会产生较大的体积收缩,需要进行反复操作才能获得致密产品。并且先驱体的合成复杂,价格高昂。以上缺点导致 PIP 工艺总体成本仍然较高,使得其广泛应用受到了严重制约。本文从先驱体的低成本研发、低成本致密化工艺两部分讨论陶瓷基复合材料的低成本制造技术。

1 陶瓷先驱体聚合物的低成本研发

先驱体转化制备陶瓷基复合材料种类繁多,其中以聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)、聚硅氮烷(Polysilazane, PSZ)、聚硼氮烷(Polyborazine, PBZ)、聚硅硼氮烷(Polycarbosilazane, PBSZ)制备出的 SiC、SiCN、SiBCN、BN 陶瓷最具有代表性^[11-13]。

PCS 作为应用最广泛的先驱体,合成复杂、成型温度高、交联周期长、工程化应用中陶瓷产率较低。Wang 等^[14]研究了采用添加活性填料的 PIP 工艺制备的 SiC 基复合材料的微观结构演变,发现大多数填料先停留在纤维预制体束内的区域,而在束间几乎没有发现填料,认为开展新型先驱体的研究是提高 PIP 工艺效率的有效途径。Kotani 等^[15]通过先驱体聚乙烯基硅烷(PVS)制备了 SiC_f/SiC 复合材料,因 PVS 中含有大量功能性 Si-H 键,通过研究不同固化工艺条件对材料性能的影响,发现高性能 SiC_f/SiC 复合材料要通过有效的交联才能获得。Yin 等^[16]发现先驱体自身性质对复合材料致密化效率和机械性能有着重大影响。开展先驱体的改性或者研发低成本先驱体的替代物成为低成本、高效率 PIP 工艺的研究热点。

陶瓷复合材料在制备过程中,随着陶瓷产率的提高,挥发性小分子副产物会随之减少,材料的气孔和收缩率明显降低,可以较大地缩短致密化周期,降低生产成本。Zhuang 等^[17]制备的 PVG 先驱体陶瓷产率高达 94.94%,线性收缩率仅为 5.00%,是有报道以来的最高陶瓷产率,如图 1 所示, PVG 先驱体是通过偶联剂乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)接枝了高度交联的聚碳硅烷(PCS)和氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)构成。

聚碳硅烷分为液态和固态,其中液态聚碳硅烷(PCS-l)是近几年开发出的新型浸渍液,不含溶剂或仅含少量溶剂,黏度较低,浸渍效率高;固态聚碳硅烷(PCS-s)是将固态先驱体溶解于有机溶剂中再进行浸渍,黏度可根据配比溶剂进行调节,浸渍效率不如 PCS-l,但是却能有效浸渍到材料内部。Liu 等^[18]根据液态聚碳硅烷特点,通过引入丙酮来改善 PCS-l 与纤维之间的浸润性,有效地提高了浸渍效率,极大地提高了致

密性并且减少了生产时间和生产成本。张冰玉等^[19]分析比较了固态聚碳硅烷和液态聚碳硅烷制备 C/SiC 复合材料的特点,并对其浸渍机理进行了分析。两种不同 PCS 制备的复合材料中,由黏度较低的 PCS 制备的产品力学性能较好,达到 336 MPa;由黏度较高的 PCS 制备的复合材料性能略有降低,为 293 MPa。如图 2 所示,由两种 PCS 制备的产品力学性能不同,考虑是因为黏度低的 PCS 既可以穿越碳纤维束丝浸润到束丝内部,又可以“挂”在纤维交叉处形成连续的碳化硅基体,使裂解后的复合材料束内和束间均匀性较好、致密度较高、弯曲强度较高。而黏度较高的 PCS 不利于浸渗到纤维束丝内部,仅填充了孔隙,导致裂解后的复合材料束内缺乏碳化硅基体,纤维性能无法有效传递。

合成聚碳硅烷会产生大量含有 Si-H 活性基团的小分子副产物,相关研究学者发现副产物也可进行再次回收利用。Yuan 等^[20]回收合成 PCS 时产出的副产物 b-PCS,并用来替代 PCS,与含有双键的有机硅化合物(交联剂)组合成双组分先驱体,研究了不同交联剂的影响,

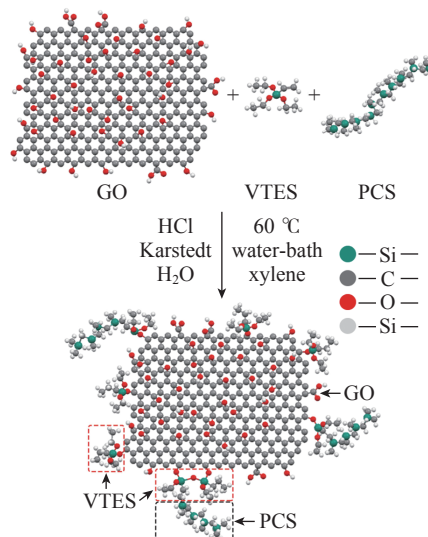


图 1 PVG 先驱体结构示意图^[17]

Fig.1 Schematic diagram of molecular structure of PVG precursors^[17]

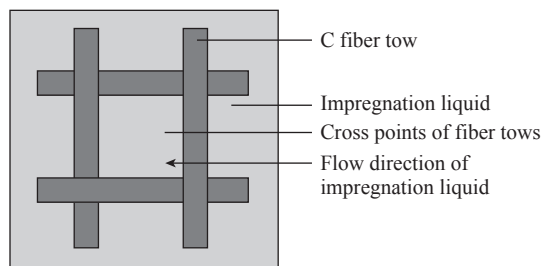


图 2 浸渍液填充碳纤维预制体示意图

Fig.2 Schematic diagram of impregnated liquid filled carbon fiber preform

发现交联剂 TVSN 黏度低 (19.7 MPa·s), 陶瓷产率最高 (54.1%), 并且因在室温下有着优异的储存性能被确定为 b-PCS 最佳交联剂; b-PCS 是含有 Si-H 活性基团的低分子量 PCS, 作为先驱体有利于大幅度降低成本和减小环境污染, 为先驱体的低成本技术提供新的方案。

聚硅氧烷 (PSO) 被认为是最有可能在中等温度下替代 PCS 的先驱体, 主要分为硅油、硅树脂、硅橡胶, 工程上作为陶瓷先驱体的主要是硅油和硅树脂。PSO 合成简单, 价格极为低廉 (表 1^[21]), 在惰性气氛中裂解产生的碳化硅 (SiOC) 陶瓷相较于 SiC、Si₃N₄ 等陶瓷基体容易获得^[22]。SiOC 陶瓷力学性能优异, 在不超过 1200 °C 下非常稳定, 可以在中等温度下 (1200 °C) 替代 SiC、Si₃N₄ 陶瓷基体, 大幅度降低生产成本。Xu 等^[23]通过 PIP 法制备了 C_f/SiOC 复合材料, 在低于 1400 °C 下, 力学性能几乎恒定, 但在高于 1500 °C 的温度下, 复合材料力学性能会随着温度的升高而迅速降低。

虽然 PSO 有着诸多优点, 但是在 1000 °C 下热解时会产生大量游离碳 (质量分数 26%~29%), 高温下容易与 SiO₂ 反应, 影响材料热稳定性。根据相关研究, MK 硅树脂 (聚甲基矽倍半氧硅烷) 可以有效降低碳含量, 其碳的质量分数约为 14%, 而游离碳的质量分数仅为 8%。吴青青等^[24]采用 MK 树脂作为 SiOC 陶瓷先驱体, 选择有机磺酸 (CLA) 作为交联剂降低其固化温度和缩短固化时间, 并进行了 PIP 工艺优化, 首先将带有 CLA 的 MK 树脂加热融化, 如图 3 所示, 借助特制弹性容器将其渗入预制体中, 反复浸渍-裂解 8 次制备出开孔率 6.2%、密度 1.81 g/cm³ 的 C/SiOC 复合材料。经 FTIR 和 TG 分析, MK 树脂的陶瓷产率高达 85% (质量分数), 其裂解得到的 SiOC 陶瓷自由碳的质量分数低于 3%, 很好地改善了高温下的热稳定性。

2 PIP 工艺的低成本化

PIP 工艺中小分子副产物的逸出和体积收缩导致的气孔是影响陶瓷基复合材料性能的关键因素, 工艺

表 1 不同先驱体的价格和制备的材料性能^[21]

Table 1 Price of different precursors and mechanical properties of materials fabricated by them^[21]

材料	先驱体	先驱体价格 / (kg/元)	先驱体来源	弯曲强度 /MPa	断裂韧性 / (MPa·m ^{1/2})
3D-C _f /SiOC	PSO	约 50	商品化可购买	321	9.38
3D-C _f /SiC	PCS	约 4000	自行合成	557	18.9
3D-C _f /Si ₃ N ₄	PSZ	>5000	自行合成	302	16.7

中降低孔隙率的常见方法就是反复进行浸渍-裂解提升其致密度, 弥补孔洞缺陷。但由此造成产品生产周期长, 生产成本偏高。优化 PIP 工艺、缩短致密化周期、降低生产成本、更好的工程化应用, 成为现阶段研究的热点。

2.1 工艺参数

先驱体在浸渍过程中, 其本体为高聚物, 具有一定黏度, 浸入纤维预制体过程较为缓慢, 常温常压下浸渍效率低, 工程上通常在浸渍过程中采用抽真空、加热加压的方式提高其浸渍效率。通过抽真空, 可以很好地排除预制体内的气体, 防止多余气体在材料内部形成封孔, 而压力可以很好地促进高聚物浆料流动, 克服黏滞阻力, 充分浸渍纤维预制体, 提升浸渍效率。姜凯等^[25]系统分析了制备 C_f/SiC-ZrB₂ 复合材料时, 在不同真空时间、压力下的增重效果, 发现当抽真空时间 1.5 h 效果最好, 随着抽真空时间延长, 增重不再明显增加; 浸渍压力在 3 MPa 时浸渍效果最差, 6 MPa 时密度提升最为明显。压力过小不足以打开预制体封孔, 并且难以克服先驱体的黏滞阻力; 过大则会抑制碳热还原反应, 抑制结晶。

裂解温度以及升温速率也会影响陶瓷产率, 如加热时速率过快、交联时间不足, 则会释放低聚物, 影响陶瓷产率。Wang 等^[26]研究了裂解温度在 1100~1500 °C 之间 SiC_f/SiC 复合材料的性能变化, 发现随着温度的升高, 陶瓷产率从 68%±5% 降低至 57%±6%, 高温下基体中少量的 SiO₂ 会与游离碳反应, 生成气态 SiO 和 CO 从基体中逸出, 导致陶瓷产率下降。张智等^[27]研究了升温速率对 C/C-SiC 复合材料的影响, 以 20 °C/h 升温速率制得的 C/C-SiC 复合材料的弯曲强度达 278 MPa, 密度最大, 开孔率最低, 弯曲强度明显好于 50 °C/h 和 80 °C/h。较低的升温速率可以减少先驱体裂解时的发泡提升陶瓷产率,

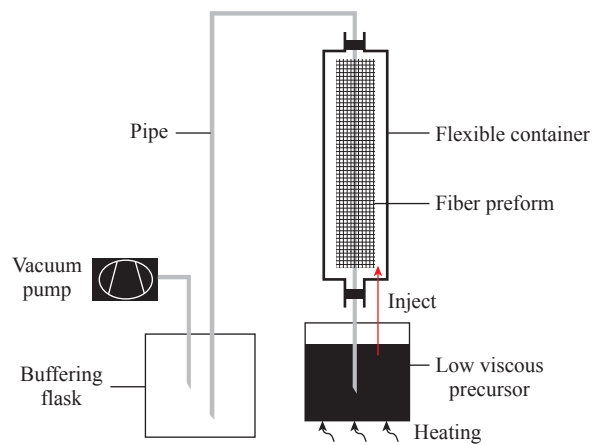


图 3 改进后的 PIP 流程示意图^[24]
Fig.3 Schematic diagram of modified PIP process^[24]

使材料密度增加,孔隙缺陷减少,提高材料的性能。

工艺参数如压力、温度、真空度、浸渍时间等对材料致密效率的影响研究已经颇为成熟,通过工艺参数优化可以获得性能最优的产品,但所能降低的成本有限。如今更多研究的是通过多种工艺混合使用来缩短制备周期,快速成型。

2.2 填料法

针对 PIP 工艺中先驱体在浸渍-裂解过程中基体孔隙率大、体积收缩等缺点导致需要反复致密,引起成本偏高的问题,相关学者提出在先驱体中加入填料的方式改善其致密化效率。

填料分为惰性填料(Inert filler, IF)和活性填料(Active filler, AF)。惰性填料与先驱体不发生反应,在纤维预制体浸渍-裂解过程起到填充纤维预制体孔隙和减小收缩率的作用,可以很好地缩短致密化周期,降低生产成本。但惰性填料存在分散性不好,并产生较大的孔隙率,影响材料性能。常见的惰性填料有 SiC、Si₃N₄、SiO₂、BN、AlN 等。Mu 等^[28]为了改善 SiC/SiC 复合材料的机械性能,在 PCS 中添加了惰性填料 Ti₃SiC₂,研究不同体积填料对复合材料性能的影响。Ti₃SiC₂ 质量分数从 0 增加到 15% 时,复合材料的弯曲强度先增加后减小;当填料质量分数为 9% 时,弯曲强度达到 273 MPa,相较于不含填料的复合材料(118 MPa)高 131%。

为了有效减少体积收缩,Greil^[29]通过添加活性填料显著增加材料密度,减少了致密化周期。活性填料是 IVB-VIII 族的过渡金属元素,自身稳定性较差,通过与先驱体裂解时的副产物、保护气氛反应,生成碳化物、氮化物和硅化物。新产生的陶瓷相可以产生有效的体积膨胀,抵挡裂解时的体积收缩,降低孔隙率^[30]。常见的活性填料有 Al、Fe、Ti、Si 等。

国防科技大学谢征芳等^[31]在早期系统研究了常见活性填料 W、Ta、Ti、P、Mo、Al、Cr、Zr、TiH₂ 等在先驱体转化陶瓷中的应用,分析比较了不同活性填料的最终收缩率、陶瓷产率、强度的影响。其中添加了 Al、Cr 填料的先驱体成型时能够有效减少线收缩,且填料含量越高,线收缩越少;而不同活性填料弯曲强度也有不同的

影响,如表 2 所示,随着 Al、Zr 含量的增加,材料强度也随之增加,但是 Cr、TiH₂ 并不能有效提高材料强度,反而会使材料强度下降。

二硅化钛(TiSi₂)是一种在氮气氛围 1000 °C 左右就可以开始氮化的填料,产生 TiN 和 Si₃N₄ 陶瓷。较低的裂解温度可以很好地保护纤维不受损伤。Maille 等^[32]在 PCS 中添加 TiSi₂ 粉末,3 次浸渍-裂解后,在 1100 °C 热处理下的孔隙率最低仅为 7.3%,力学性能最高,达到 215 MPa。

填料尺寸也是影响陶瓷产率以及材料性能的因素,一部分填料在预制体内未完全反应,停留在预制体中,或者团聚成球,可能会在产品使用时产生不利影响。郑文伟等^[33]研究了 SiC 微粉对 PIP 工艺的影响,发现 0.4 μm 的 SiC 微粉效果优于 1.0 μm 的 SiC 微粉,5 次浸渍裂解后复合材料密度 1.7 g/cm³,弯曲强度 310 MPa,断裂韧性达 16~17 MPa·m^{1/2}。这是因为填料粒径越小,在先驱体中分布越均匀,也越容易渗入预制体内部;当粒径较大时,容易形成团聚现象,难以充分浸渍。

2.3 混合工艺

单一 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料已不能完全满足工业化应用,近年来通过混合工艺制备短周期、低成本陶瓷基复合材料已成为主流。根据不同工艺的特点混合使用可以极大地缩短工艺成型周期,快速完成致密化。

化学气相渗透(CVI)是将气态先驱体送至预制体纤维表面,在其上发生化学反应,生成陶瓷基体的一种方法^[34]。以 CVI 工艺生成的陶瓷基体会沿着纤维表面生长,特别适合填充预制体小孔隙,但是对于较大的孔隙填充却极为缓慢,而 PIP 工艺是通过液态聚合物的裂解增密,适合于大孔隙填充,对预制体的小孔隙填充却较为困难,致密到后期,受到封孔等的影响,浸渍效果差,密度增加缓慢。通过 CVI+PIP 混合工艺可以很好弥补各自的不足,极大地改善致密化效率。Yan 等^[35]通过该混合工艺制备 C/SiC 复合材料,相较于单一 CVI 工艺和 PIP 工艺,时间缩短 60% 左右。

近年来,CVI+PIP 混合工艺制备的陶瓷基复合材料呈现多组元化,通过混合工艺得到多种陶瓷界面,提升复合材料的整体性能。Yao 等^[36]制备出不同 C-SiC 体

表 2 不同活性填料及体积分数对陶瓷烧成体三点弯曲强度的影响

Table 2 Influence of AF contents on three-point bending strength of pyrolysis products

MPa

活性填料	0	体积分数 10%	体积分数 20%	体积分数 30%	体积分数 40%	体积分数 50%	体积分数 60%
Al	63.8	74.7	104	104	—	—	212
Cr	63.8	38.1	33.6	33.9	36.7	33.3	—
TiH ₂	63.8	46.4	48.0	43.8	43.6	40.5	47.7
Zr	63.8	80.7	82.9	87.0	91.8	99.3	104

积比的 $C/(C-SiC)_{CVI}-(ZrC-SiC)_{PIP}$ 多元陶瓷复合材料,发现 $C-SiC$ 体积比为 0.91 时复合材料表现出较高的拉伸强度和弯曲强度,分别为 181.7 MPa 和 352.8 MPa。

反应溶剂浸渗(RMI)是在高温下,熔融的金属在毛细作用下渗入纤维预制体中,与相应含 C、B 的活性组分发生反应,完成碳化物、硼化物的引入。在液相冷却后,产生膨胀填充预制体孔隙,优点是可以一次引入多种基体,制成高致密、低孔隙率的产品,适合于制备大型复杂构件^[37-38]。RMI 工艺相较于 PIP、CVI、HP 等工艺效率更高,可以迅速达到较高的致密程度,但是反应过程难以控制,熔融的金属和碳纤维不可避免会发生反应,在预制体中会含有大量金属残留物,对预制体产生不可逆的损伤,影响材料性能。

杨金华等^[39]研究了 PIP+RMI 混合工艺对 SiC_f/SiC 复合材料的影响,发现采用复合工艺可以有效降低孔隙率,相较于单独 PIP 工艺制备的复合材料,熔融渗硅后孔隙率由 21% 降至 6%,RMI 工艺主要填充前期 PIP 工艺中的微裂纹和缺陷,对大的孔隙还是没有办法做到有效填充。Jiang 等^[40]通过 PIP+RMI 混合工艺制备 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料,前期 PIP 工艺增密,经 4 个周期后,得到密度 1.3 g/cm^3 、开孔率 21.26% 的 C_f/SiC 基体,后经 RMI 工艺将 ZrC 引入基体,填充基体孔隙形成复合涂层,一次就制得密度 2.94 g/cm^3 ,开孔率仅为 5.3% 的 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料,经氧乙炔烧蚀 30 s,所得复合材料线性烧蚀率 0.022 mm/s ,质量损失率 0.013 g/s ,优异的耐烧蚀性能主要是因为 ZrO_2 的生成(图 4),如表 3 所

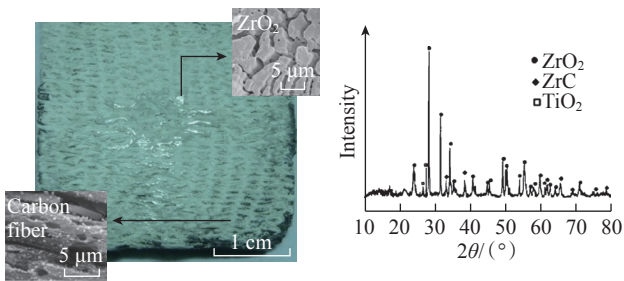


图 4 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料氧乙炔烧蚀 30 s 后的
 形态及 XRD 衍射图谱^[40]

Fig.4 Morphology and XRD pattern of $C_f/ZrC-SiC$ composite after oxyacetylene ablation for 30 s^[40]

表 3 C_f/SiC 和 $C_f/ZrC-SiC$ 复合材料的性能^[40]
 Table 3 Properties of C_f/SiC and $C_f/ZrC-SiC$ composites^[40]

复合材料	密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	开孔率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲模量 / GPa
C_f/SiC	1.30	21.26	—	—
$C_f/ZrC-SiC$	2.94	2.3	101.5 ± 8.16	35.18 ± 9.58

示,经 RMI 处理引入 ZrC 基体后,复合材料密度增加约 126%,孔隙率下降 75.1%,有效地提升了致密化效率。

热压烧结(HP)是在真空或惰性气体环境下,通过高温高压将陶瓷粉体烧结成型,短时间就可形成紧密制品,可以有效抑制晶粒的异常长大,提升产品性能;但是生产效率低,只适合单件和小规模生产,大尺寸和复杂构件由于设备的限制而难以制得。Stalin 等^[41]采用 HP+PIP 混合工艺制备 C_f/SiC 复合材料,初期进行 HP 处理,用 PCS 充当 SiC 粉烧结的黏合剂,温度 $1200\text{ }^\circ\text{C}$,压力 4 MPa ;后期进行 PIP 循环致密,先驱体为 PCS。通过前期热压时在 SiC 粉中添加 PCS 黏合剂充分与基体结合,可以在后期进行 PIP 工艺时与先驱体协同作用,产生致密的 C_f/SiC 复合材料,有效地减少 PIP 工艺周期,但是作为黏合剂的 PCS 在热压过程中含量不宜过多,这是因为质量分数超过 30% 时会让基体流动性增加,导致基体产生滑移,复合材料力学性能变差。

浆料浸渗(SI)结合 PIP 混合工艺一直被用来制备高性能陶瓷基复合材料。SI 工艺是将增强相的陶瓷粉末预先与水溶剂或有机溶剂均匀混合,后通过超声波、电泳沉积、真空浸渗和冷等静压(CIP)等过程,让陶瓷粉末充分渗透浸入纤维预制体中,经烘干固化可以得到高密度低孔隙率的坯料。冉丽萍等^[42]通过高固相浆料浸渍(HSLS)结合 PIP 法制备了 $C_f/C-ZrB_2-SiC$ 复合材料,将 PCS 作为先驱体,经过 PIP 处理(8 个循环),使复合材料的密度增加到 2.88 g/cm^3 ,开孔率降低到 7.10%,但是随着浸渍-裂解周期增加,在材料表面会形成致密层,影响浸渍效率,如图 5 所示,第 8 周期相较于前一周期密度增加不足 1%。Ivekovic 等^[43]提出利用电泳沉积(EPD)结合浸渍-裂解制备高效率、高密度的 SiC_f/SiC 复合材料,仅 6 个 PIP 周期制备出理论密度的 85.6%。与 Lee 等^[44]通过高压浸渍-裂解 12 周期制备

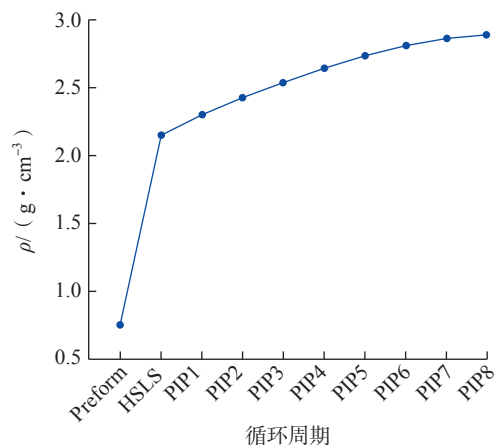


图 5 制备过程中复合材料密度变化^[42]

Fig.5 Density change of composite during preparation^[42]

的 SiC_f/SiC 复合材料密度达到相同水平,但工艺周期缩短一半以上。

3 结论

本文总结了近年来 PIP 工艺制备低成本陶瓷基复合材料的研究进展,通过降低先驱体成本和提高工艺的浸渍效率,有望将陶瓷基复合材料的应用领域拓宽至许多对成本相对敏感的工业生产中。但低成本、高效率制备出的陶瓷基复合材料其性能必定受到一定程度影响,应根据不同应用场景,所面临的复杂环境综合考虑材料综合性能,选择合适的先驱体和混合工艺制备低成本陶瓷基复合材料。

未来针对陶瓷基复合材料的低成本制备技术,研究方向主要应聚焦在以下 3 个方面。

(1) 陶瓷填料的分散工艺。如何通过机械或化学手段更好地提高填料在先驱体中的均匀度、离散程度,减少团聚现象,是今后制备低成本陶瓷基复合材料的重要方向。

(2) 复相低成本陶瓷基复合材料的制备技术。单一的陶瓷基体制受制于自身性能以及价格很难满足新一代航空航天飞行器的要求,更多的是引入新的陶瓷相,形成复相或多相陶瓷,通过几种陶瓷基体协同作用,综合降低原材料成本,提升性能。

(3) 功能性低成本陶瓷基复合材料的研发。功能性优异的陶瓷基复合材料成本仍然较高,而低成本化的陶瓷基复合材料自身性能必定会受到影响,如何开发性能与成本兼顾的陶瓷基复合材料也是当下研究热点。

参考文献

[1] LEE S H, LUN F, CHUNG K. Ultra-high temperature ceramics-ceramic matrix composites (UHTC-CMC)[J]. *Composites Research*, 2017, 30(2): 94-101.

[2] SANDHANSIV R D, PATEL D M. Carbon fibre reinforced composite material: Review of properties and processing for various metal matrix materials[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, 810(1): 012014.

[3] TANG S, HU C. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: A review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, 33(2): 117-130.

[4] 崔红, 王晓洁, 闫联生. 固体火箭发动机复合材料与工艺[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2016.

CUI Hong, WANG Xiaojie, YAN Liansheng. Solid rocket motor composite materials and technology[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2016.

[5] LI B, LIAO J, CHEN Z, et al. High-performance C_f/SiC composites with a novel needle-punched carbon fiber fabric fabricated by PIP process[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(11): 115622.

[6] LI X, TAN Z, ZHANG Y, et al. Shear behaviors and failure mechanisms of 2D C/SiC pins prepared by chemical vapor infiltration[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16693-16699.

[7] RAUNUJA T, SUPRIYA N. Thermo-electrical properties of randomly oriented carbon/carbon composite[J]. *Carbon Letters*, 2017, 22(1): 25-35.

[8] WANG P, YU Y, JIN X, et al. Microstructure and properties of C/SiC composites prepared by reactive melt infiltration[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(10): 3382-3387.

[9] CHANTRELL P G, PEARCE C A, TOYER C R, et al. Preparation of some novel diphosphorus compounds. I. 1,4-phenylene-diphosphorus compounds[J]. *Journal of Applied Chemistry*, 2010, 14(12): 563-564.

[10] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M. Continuous silicon-carbide fiber of high-tensile strength[J]. *Chemistry Letters*, 1975, 9(12): 1209-1212.

[11] MAINZER B, LIN C, JEMMALI R, et al. Characterization and application of a novel low viscosity polysilazane for the manufacture of C- and SiC-fiber reinforced SiCN ceramic matrix composites by PIP process[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(2/3): 212-221.

[12] LUAN X G, WANG L, ZOU Y, et al. Oxidation behavior of C/SiC-SiBCN composites at high temperature[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(10): 3003-3012.

[13] LU X, JIANG Z, ZHOU Y, et al. Effect of BN/SiC multilayered interphases on mechanical properties of SiC fibers and minicomposites by PIP[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(10): 1099-1104.

[14] WANG Z, GAO L, DING Y, et al. Microstructure observation and analysis of 3D carbon fiber reinforced SiC-based composites fabricated through filler enhanced polymer infiltration and pyrolysis[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 535-540.

[15] KOTANI M, INOUE T, KOHYAMA A, et al. Consolidation of polymer-derived SiC matrix composites: processing and microstructure[J]. *Composites Science and Technology*, 2002, 62(16): 2179-2188.

[16] YIN J, LEE S H, FENG L, et al. The effects of SiC precursors on the microstructures and mechanical properties of SiC_f/SiC composites prepared via polymer impregnation and pyrolysis process[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(3): 4145-4153.

[17] ZHUANG K, LIN S, HUANG W, et al. Realizing high ceramic yield and low shrinkage of in-situ formed lightweight 3D-SiC (rGO)_{px} polymer-derived ceramics with excellent fracture toughness[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(17): 27426-27436.

[18] LIU Y, LIU X, HU P. Effect of acetone content on the preparation period and curing/pyrolysis behavior of liquid polycarbosilane[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(21): 7607.

[19] 张冰玉, 王岭, 王晓猛, 等. 不同先驱体制备 C/SiC 复合材料及其浸渍行为[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(9): 1017-1022.

ZHANG Bingyu, WANG Ling, WANG Xiaomeng, et al. Effect of precursors on impregnation behaviors of C/SiC composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(9): 1017-1022.

[20] YUAN Q, YAO B, HUANG Z R, et al. Developing a liquid and curable two-component precursor system for fabrication of SiC(N)-based composites[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(18): 24007-24013.

- [21] 简科, 林红吉, 陈朝辉, 等. 先驱体转化法制备低成本碳纤维增强陶瓷基复合材料研究 [J]. 宇航材料工艺, 2004(5): 6–9.
- JIAN Ke, LIN Hongji, CHEN Zhaohui, et al. Study of low carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix composites by preceramic infiltration pyrolysis[J]. Aerospace Materials & Technology, 2004(5): 6–9.
- [22] YUAN Q, CHAI Z F, HUANG Z R, et al. A new precursor of liquid and curable polysiloxane for highly cost-efficient SiOC-based composites[J]. Ceramics International, 2019, 45(6): 7044–7048.
- [23] XU T, MA Q, CHEN Z. High-temperature behavior of C_f/SiOC composites in inert atmosphere[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 530: 266–270.
- [24] 吴青青, 王震, 丁奇, 等. 基于固体聚硅氧烷的前驱体浸渍裂解法(PIP)制备C/SiOC复合材料及其微结构与力学性能研究 [J]. 无机材料学报, 2019, 34(12): 1349–1356.
- WU Qingqing, WANG Zhen, DING Qi, et al. C/SiOC composites by a modified PIP using solid polysiloxane: Fabrication, microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(12): 1349–1356.
- [25] 姜凯, 王艳艳, 张庆利, 等. PIP工艺制备C_f/SiC–ZrB₂陶瓷基复合材料的研究 [J]. 现代技术陶瓷, 2015, 36(4): 15–19.
- JIANG Kai, WANG Yanyan, ZHANG Qingli, et al. Fabrication of C_f/SiC–ZrB₂ composites by PIP process[J]. Advanced Ceramics, 2015, 36(4): 15–19.
- [26] WANG L Y, LUO R Y, CUI G Y. Effect of pyrolysis temperature on the mechanical evolution of SiC_f/SiC composites fabricated by PIP[J]. Ceramics International, 2020, 46(2): 1297–1306.
- [27] 张智, 郝志彪, 闫联生. 裂解升温速率对C/C–SiC复合材料性能的影响研究 [J]. 炭素技术, 2008, 27(4): 35–38.
- ZHANG Zhi, HAO Zhibiao, YAN Liansheng. Fabrication of C/C–SiC composites by different pyrolysis heating rates[J]. Carbon Techniques, 2008, 27(4): 35–38.
- [28] MU Y, ZHOU W, HU Y, et al. Improvement of mechanical and dielectric properties of PIP–SiC_f/SiC composites by using Ti₃SiC₂ as inert filler[J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4199–4206.
- [29] GREIL P. Active-filler-controlled pyrolysis of preceramic polymers[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(4): 835–848.
- [30] DUAN S, ZHU D, DONG J, et al. Enhanced mechanical and microwave absorption properties of SiC_f/SiC composite using aluminum powder as active filler[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 58–69.
- [31] 谢征芳, 陈朝辉, 李永清, 等. 活性填料在聚碳硅烷先驱体转化陶瓷中的应用 [J]. 国防科技大学学报, 2000(4): 27–33.
- XIE Zhengfang, CHEN Zhaohui, LI Yongqing, et al. Application of active fillers in the preparation of polycarbosilane derived ceramics[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2000(4): 27–33.
- [32] MAILLE L, LE B S, DOUGES M A, et al. Manufacturing of ceramic matrix composite using a hybrid process combining TiSi₂ active filler infiltration and preceramic impregnation and pyrolysis[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(2): 189–195.
- [33] 郑文伟, 陈朝辉, 姚俊涛. 碳纤维编织物中真空浸渍引入SiC微粉的工艺研究 [J]. 航空材料学报, 2005(2): 55–58.
- ZHENG Wenwei, CHEN Zhaohui, YAO Juntao. Introduction process of SiC fillers into carbon fiber preform by vacuum infiltration[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2005(2): 55–58.
- [34] KIM K M, HAHN Y, LEE S M, et al. Mechanical properties of C_f/SiC composite using a combined process of chemical vapor infiltration and precursor infiltration pyrolysis[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2018, 55(4): 392–399.
- [35] YAN L S, LI K Z, LI H J. Preparation and property characterization of C/SiC composite thruster[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(4): 393–411.
- [36] YAO J, PANG S, HU C, et al. Mechanical, oxidation and ablation properties of C/(C–SiC) CVI–(ZrC–SiC) PIP composites[J]. Corrosion Science, 2020, 162: 108200.
- [37] CHEN B W, NI D W, WANG J X, et al. Ablation behavior of C_f/ZrC–SiC–based composites fabricated by an improved reactive melt infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(15): 4617–4624.
- [38] WANG D, DONG S, ZHOU H, et al. Fabrication and microstructure of 3D C_f/ZrC–SiC composites: through RMI method with ZrO₂ powders as pore-making agent[J]. Ceramics International, 2016, 42(6): 6720–6727.
- [39] 杨金华, 姜卓钰, 吕晓旭, 等. 熔融渗硅处理对PIP工艺制备的SiC_f/SiC复合材料性能影响 [J]. 陶瓷学报, 2019, 40(6): 833–839.
- YANG Jinhua, JIANG Zhuoyu, LÜ Xiaoxu, et al. Influence of melting-infiltration treatment on the property of SiC_f/SiC composites fabricated by using PIP method[J]. Journal of Ceramics, 2019, 40(6): 833–839.
- [40] JIANG J, WANG S, LI W, et al. Preparation of 3D C_f/ZrC–SiC composites by joint processes of PIP and RMI[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 607: 334–340.
- [41] STALIN M, RAJAGURU K, RANGARAJ L. Processing of C_f/SiC composites by hot pressing using polymer binders followed by polymer impregnation and pyrolysis[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(2): 290–297.
- [42] 冉丽萍, 饶菲, 彭可, 等. 高固相含量浆料浸渍结合PIP法制备C/C–ZrB₂–SiC复合材料及其性能 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(10): 2141–2150.
- RAN Liping, RAO Fei, PENG Ke, et al. Preparation and properties of C/C–ZrB₂–SiC Composites by high-solid-loading slurry impregnation and polymer infiltration and pyrolysis (PIP)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(10): 2141–2150.
- [43] IVEKOVIC A, DRAZIC G, NOVAK S. Densification of a SiC-matrix by electrophoretic deposition and polymer infiltration and pyrolysis process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(5): 833–840.
- [44] LEE S G, FOURCADE J, LATTA R, et al. Polymer impregnation and pyrolysis process development for improving thermal conductivity of SiC_f/SiC–PIP matrix fabrication[J]. Fusion Engineering and Design, 2008, 83(5/6): 713–719.

通讯作者: 崔红, 研究员, 博士, 研究方向为高温材料与制造。

(责编 七七)