

PIP工艺制备陶瓷基复合材料的研 究现状

Research Status of Ceramic Matrix Composites via PIP Process

国防科技大学航天科学与工程学院 周新贵



周新贵

教授, 博士生导师, 现任国防科技大学航天科学与工程学院副总工程师, 全国专业标准化技术委员会委员、功能陶瓷标准化技术委员会委员、中国材料研究学会青年委员会理事、中国仪表功能材料学会常务理事、中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事、中国航空学会复合材料专业分会非聚合物基复合材料委员会委员、中国材料研究学会会员。主要专业方向为陶瓷基复合材料, 作为第一和第二负责人主持科研项目 13 项。在 SiC_f/SiC 复合材料制备与应用方向有较为深入的研究, 获国家科技进步二等奖 1 项, 部委级二等奖 1 项, 获国家发明专利 11 项。在国内外学术期刊和学术会议上发表论文 80 余篇, 其中 50 多篇被 SCI 和 EI 收录。

陶瓷基复合材料具有高熔点、低密度、耐腐蚀、抗氧化和抗烧蚀等优异性能, 在航空航天及核裂变、核聚变领域具有广泛的应用潜力, 连续纤维增韧的陶瓷基复合材料是目前的研究热点。

陶瓷基复合材料具有高熔点、低密度、耐腐蚀、抗氧化和抗烧蚀等优异性能, 在航空航天及核裂变、核聚变领域具有广泛的应用潜力, 连续纤维增韧的陶瓷基复合材料是目前的研究热点。其制备方法主要有: 聚合物浸渍裂解工艺 (Polymer Infiltration and Pyrolysis, PIP)、化学气相渗透工艺 (Chemical Vapor Infiltration, CVI)、纳米浸渍与瞬时共晶相工艺 (Nano-Infiltrated Transient Eutectoid, NITE) 和反应浸渗工艺 (Reaction Infiltration, RI) 等。这几种工艺方法各有千秋, 但 PIP 工艺在制备陶瓷基复合材料构件方面具有独特优势, 本文主要针对其起源、特点以及应用现状进行简单

介绍。

PIP 工艺简介

1 PIP 工艺的起源

20 世纪 60 年代, 继 Ainger 等^[1]通过热解一种含氮有机物制备出氮化物陶瓷后, Chantrell 等^[2]提出了先驱体热解的概念。Verbeek 在 1973~1974 年间, 将三氯甲基硅烷与甲胺反应生成的 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHCH}_3)_3$, 经热缩合得到一种脆性的固态硅氮烷树脂, 该树脂可在 220°C 下熔融纺丝, 经不熔化处理后可在 1100°C 下烧成氮化硅陶瓷纤维^[3-5]。1975 年 Yajima 则用二氯二甲硅烷与金属钠反应生成聚硅烷, 并将随后将聚硅烷经裂解重排生成聚碳硅

烷,然后经熔融纺丝、不熔化处理、裂解制备 SiC 纤维^[6-7]。很快在 1983 年由日本碳公司实现了该工艺制备 SiC 纤维的连续化生产^[8]。Verbeek 和 Yajima 在先驱体法制备陶瓷材料方面的成功引起了材料界极大的兴趣,并且迅速掀起了先驱体转化 (Polymer Derived) 制备陶瓷材料的研究热潮^[9],以先驱体制备陶瓷材料为对象的研究迅速从法国、日本发展到德国、美国、英国等西方国家。

美国能源部在 1993 年开始支持道康宁公司等实施了为期 10 年的 CFCC (Continuous Fiber Ceramic Composites) 研究计划,开展了 PIP 工艺制备可工业化应用的陶瓷基复合材料技术研究。随后 NASA 的一系列项目,如 HPTET (High Performance Turbine Engine Technology)、HSR/EPM (High-Speed Research/Enabling Propulsion Materials) 和 UEET (Ultra-Efficient Engine Technology) 等计划针对陶瓷基复合材料在航空领域的应用进行了大量研究。此外,针对陶瓷基复合材料在发动机高温结构部件的研发项目还有日本的 AMG (Advanced Materials Gas-Generator) 计划等。经过多年研究,美国、日本、欧盟等发达国家在陶瓷基复合材料的制备工艺方面取得了一些重要成果,部分产品已经达到实用化水平,如 C/SiC, SiC/SiC 等陶瓷基复合材料已成功地用于火箭发动机、喷气发动机、火箭的天线罩、端头帽、发动机喷管等部件^[10]。

2 PIP 工艺的流程

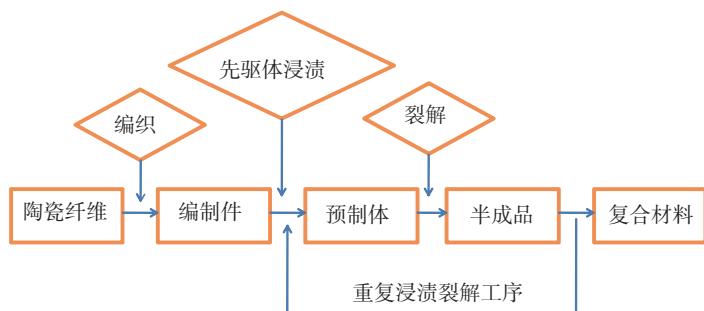


图1 PIP工艺复合材料制备流程图

PIP 工艺的基本过程(见图 1)为:利用液态陶瓷先驱体浸渍纤维预制件,液态先驱体在交联固化后再经过高温裂解转化为陶瓷基体,随后重复浸渍—裂解过程数个周期以最终制得致密 CFRMCs。

3 PIP 工艺特点

PIP 工艺的主要优点是:

(1) 分子的可设计性。

利用有机合成的丰富手段,通过分子设计可以合成出所需组成与结构的先驱体,进而实现对最终陶瓷材料的组成、结构与性能的设计。

(2) 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,PIP 法可以制备大型复杂形状的 CMCs 构件,能够实现净成型 (Near Net Shape)^[11-12]。

(3) 可低温陶瓷化。

先驱体在 800℃ 就基本陶瓷化,因此先驱体转化法制备陶瓷材料的温度一般在 800~1200℃ 之间。

(4) 高温性能好。

先驱体转化制备陶瓷材料过程中无需引入烧结助剂,避免了烧结助剂对材料高温性能的不利影响。

PIP 工艺虽具有众多优点,但并非十全十美。其主要表现在:

(1) 致密化需要多个周期的浸渍裂解过程,而且先驱体裂解过程中有许多小分子逸出,从而导致制品孔隙率较高。

(2) 裂解过程基体体积收缩大,

易产生微裂纹、气孔和损伤纤维,影响制品性能^[13-15]。

PIP 工艺制备陶瓷基复合材料体系

聚合物先驱体是整个 PIP 工艺的关键,目前用于 PIP 工艺的聚合物先驱体已由聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS)、聚氮硅烷 (Polysilazane, PSZ) 扩展到聚硼硅烷、聚硼硅氮烷、聚钛硅烷、聚铝硅烷、聚甲基硅烷 (PMS)、硼吡啶、聚硅氧烷 (Polysiloxane, PSO) 等。其适合制备的陶瓷基体也由传统的 SiC, 扩展到了 BN、ZrC、SiBN 陶瓷等。在这里重点讨论 PIP 工艺制备的碳化硅基复合材料,简单介绍一下 ZrC 和 BN 基复合材料的研究现状。

1 PIP 工艺制备 SiC 基复合材料

A. Kohyama 等^[16]报道,按一定比例混合的聚甲基硅烷 (PMS) 和 PCS 作为先驱体能够得到近化学计量比的 SiC 基体,当引入 ZrSiO₄ 等填料后复合材料呈现较好的高温力学性能,1673K 下拉伸强度为 380 MPa。

M. Kotani 等^[17-18]采用聚乙烯基硅烷 (PVS) 作为先驱体,并在 PIP 工艺制备过程中引入了 SiC 微粉,制备出了弯曲强度达到 602 MPa 的 SiC/SiC 复合材料。

C. Nannetti 等^[19]首先采用 I-CVI 工艺在 Tyranno SA SiC 纤维编织件上沉积了 PyC 和 SiC 涂层,随后通过低压浸渍向编织件内引入 α-SiC 微粉水基浆料,干燥后通过 PIP 工艺实现致密化制备了 SiC/SiC 复合材料,所用先驱体为 AHPCS^[20],复合材料经 1700℃ 热处理后显示良好的结晶性和热导率 (30 W/mK)。

Y. Zhu 等^[21]通过 PIP 工艺制备了 2.5D SiC/SiC 复合材料。增强体纤维为 KD-I SiC 纤维,基体致密过程中引入了 Al 和 SiC 微粒作为填料。结果表明,Al 在高温下发生碳化以及氮化,其体积膨胀能够部分填补先

驱体体积缩小带来的孔隙;复合材料弯曲强度达 441MPa,比例极限应力达 380MPa,相对未引入填料的复合材料有明显提高。

2 PIP 工艺制备 ZrC 基复合材料

Zhao 等^[22]分别采用锆醇盐和二乙烯基苯作为锆源和碳源制备了 ZrC 先驱体,使用 PIP 工艺制备了 C_f/ZrC 陶瓷基复合材料,材料弯曲强度达 107.6MPa,弹性模量为 28.8 GPa,质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.012g/s 和 -0.002mm/s。Yan Chunlei 等^[23-24]采用乙酰丙酮络合 ZrOCl₂·8H₂O 作为锆源,利用外加酚醛树脂作为碳源制备了 ZrC 先驱体,并随后采用 PIP 工艺制备了 C_f/ZrC 复合材料,材料的弯曲强度、弹性模量及断裂韧性分别为 52.1MPa、7.1GPa、2.2MPa·m^{1/2},材料在氧乙炔焰中烧蚀 80s 后的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 0.0024g/s 和 0.0126mm/s。

3 PIP 工艺制备 BN 基复合材料

Economy 等从 20 世纪 80 年代就开展了以硼吡嗪为先驱体制备 BN 基复合材料的相关研究^[25],采用了 PIP 工艺分别制备了 SiC (Nicalon) 纤维、Al₂O₃ (FP) 纤维、Al₂O₃-SiO₂ (Sumica 和 Nextel 440) 纤维增强的 BN 基复合材料,并对其力学性能进行了研究^[26-27]。SiC/BN 和 Al₂O₃-SiO₂ (Sumica)/BN 复合材料弯曲强度分别高达 420MPa 和 380MPa,具有较好的韧性,而 Al₂O₃/BN、Al₂O₃-SiO₂ (Nextel 440)/BN 复合材料弯曲强度仅有 70MPa 和 190MPa,复合材料呈现出脆性断裂。

国防科学技术大学自 2003 年来积极开展纤维增强氮化物基复合材料的制备及性能研究^[28-30]。Cao 等^[31]以硼吡嗪为先驱体,采用 PIP 工艺制备了 SiNO₇/BN 复合材料,材料 1200℃ 弯曲强度达到 138MPa,介电常数和损耗角正切值分别为 3.38 和 0.0017。Li 等^[32]采用相同方法制备了 SiBN₇/BN 基复合材料(密度 1.75g/

cm³),并对复合材料的力学性能进行了研究,材料的弯曲强度、杨氏模量和断裂韧性分别为 120.1MPa、46.6GPa 和 4.86MPa·m^{1/2}。Li 等^[33]利用硼吡嗪为原料在碳纤维表面制备了 BN 涂层,并随后采用 PIP 法制备了 C/BN 复合材料,复合材料的弯曲强度达到 218.6MPa。

PIP 工艺改进探索

虽然 PIP 工艺在制备陶瓷复合材料方面具有一定的优势,但是其工艺自身的一些固有缺陷。如制品孔隙率较高、基体制备过程中容易产生微裂纹、基体结晶程度低等,会对复合材料性能产生不良影响,针对这些缺陷,作者尝试改进现有 PIP 工艺,并取得了一些的进展。

1 热模压辅助 PIP 工艺

对于连续纤维增强复合材料而言,纤维是复合材料中载荷主要承载单元,对复合材料的力学性能产生重要影响,提高复合材料中纤维的体积分数是提高其力学性能的一个重要途径。采用热模压辅助成型工艺能够显著提高复合材料中纤维的体积分数,同时还减少复合材料制备过程中裂纹和孔隙的形成。

王飞^[34]使用低分子液态聚碳硅烷(LPVCS)作为原料,采用热模压辅助成型工艺制备了低孔隙率 SiC/SiC 复合材料,复合材料的弯曲强度和断裂韧性分别达到 636.1MPa 和 29.7MPa·m^{1/2}。Zhao 等^[35]研究了热模压辅助工艺对 PCS 转化 SiC/SiC



(a) F100 发动机调节片



(b) CFM56 发动机混合器

图2 陶瓷基复合材料在航空发动机上的应用

复合材料的力学性能影响,发现热模压辅助工艺的使用能够显著提高复合材料力学性能(弯曲强度提高 126%)。

2 微波烧结辅助 PIP 裂解工艺

微波是一种频率为 0.3~300GHz 的电磁波,当材料的基本细微结构与特定频率的电磁波耦合时,内部微观粒子响应电磁振荡,热运动加剧,材料发生介质损耗,吸收微波能转化为热能。将微波加热原理应用于传统烧结工艺,就是微波烧结。

Gene 等使用 6 种不同 SiC 先驱体,采用微波烧结技术对其进行裂解,结果表明,与常规裂解工艺相比,微波烧结裂解产物中 β-SiC 晶粒更小,生成的物质在 1500℃ 的高

温下可以稳定存在;另外游离态碳、碳化硅颗粒等物质可以吸收微波,促进烧结过程,有利于 β -SiC的生成^[36]。S.Dong等^[37]以Tyranno SA型SiC纤维为增强体,AHPCS为先驱体,使用微波烧结工艺在1100℃下保温5min,制备出了弯曲强度为402MPa,模量为102GPa的SiC/SiC基复合材料^[38]。

PIP 法制备碳化硅基复合材料应用现状

1 碳化硅基复合材料在航空航天领域的应用

连续纤维增韧陶瓷基复合材料已在多种军用和民用型号发动机的中等载荷静止件上演示验证成功,被验证的材料部件有燃烧室、涡轮外环、火焰稳定器、矢量喷管的调节片、密封片卫星用姿控、轨控液体火箭发动机的燃烧室-喷管等^[39]。

20世纪90年代法国研发了CERASEP系列的SiC基复合材料,该系列复合材料制备的调节片已经成功的应用在了F100型发动机上,如图2(a)所示。CERASEP系列通过采用新型SiC纤维,引入自愈组分等方法,提高了复合材料高温力学性能和抗氧化性能,材料的工作温度达到1200℃。CERASEP-A410火焰稳定器经过了1180℃,143h的考核后无缺陷产生,CERASEP-A415燃烧室衬套通过了180h的台架试车。图2(b)所示的SiC/SiC复合材料混合器在CFM56发动机上替代了镍基合金,实现了35%的减重^[40]。国防科技大学研制的C/SiC复合材料收敛密封片、扩散密封片和SiC/SiC复合材料调节片已通过相关试车考核。

NASA设计研制了C/SiC复合材料双壁结构推力室并通过了热试车考核。国防科技大学研制的C/SiC复合材料推力室于2004年成功通过室压3MPa、燃气温度达3000K的液体火箭发动机热试车考核,产

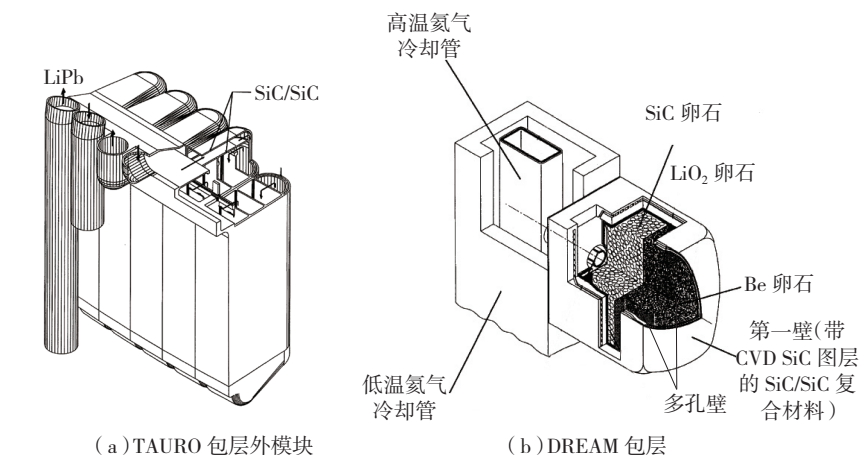


图3 SiC/SiC复合材料在第一壁/包层结构材料中的应用

品稳态工作时间达到520s,取得国内复合材料高室压推力室研制工作的历史性突破^[41]。

2 碳化硅基复合材料在核聚变堆领域的应用

SiC陶瓷具有优异的高温性能、低化学活性和低比重等优点, SiC/SiC复合材料同时还具有伪塑性断裂行为、低的氦渗透率和好的辐照稳定性,被认为是很有前景的聚变堆候选材料^[42-44]。SiC/SiC复合材料在聚变堆中的应用主要是在包层的第一壁、流道插件以及偏滤器等部件上^[45-48]。

SiC/SiC复合材料作为第一壁/包层结构材料,必须有良好的抗辐照损伤性能,良好的室温和高温力学性能,能承受高表面热负荷^[49]。选用SiC/SiC复合材料作为结构材料的包层概念设计有自冷锂铅包层(SCLL)和氦冷陶瓷包层(HCCB),前者包括欧盟的PPCS-D、TAURO(图3(a)),美国的ARIES-I和ARIES-AT,后者包括日本的DREAM(图3(b))和A-SSTR2^[50-54]。

用SiC/SiC复合材料制造FCI的包层概念设计主要有

双冷锂铅包层(DCLL),包括中国的FDS-II(图4),欧盟的PPCS-C,美国的ARIES-ST、ARIES-AT等^[55-58]。

偏滤器是聚变堆中的一个高热流部件,其主要作用是使等离子体与产生杂质的源分开以及排除聚变反应产生的氦灰^[59-60]。欧盟的PPCS-D、TAURO,日本的DREAM(图5)以及美国的ARIES-AT的偏滤器设计中都采用了SiC/SiC复合材料作为结构材料^[61-63]。

展望

近年来,PIP工艺制备陶瓷基复合材料的研究已取得了长足的发展,部分构件也已经通过航空航天等领域相关考核。但是PIP工艺的一些固有缺陷还未得到完全解决,如制品的孔隙率、微裂纹的形成和陶瓷基体的结晶不完全等,复合材料的性能还

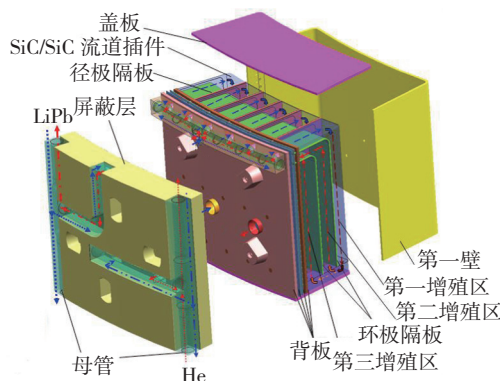


图4 SiC/SiC复合材料在FDS-II流道插件中的应用

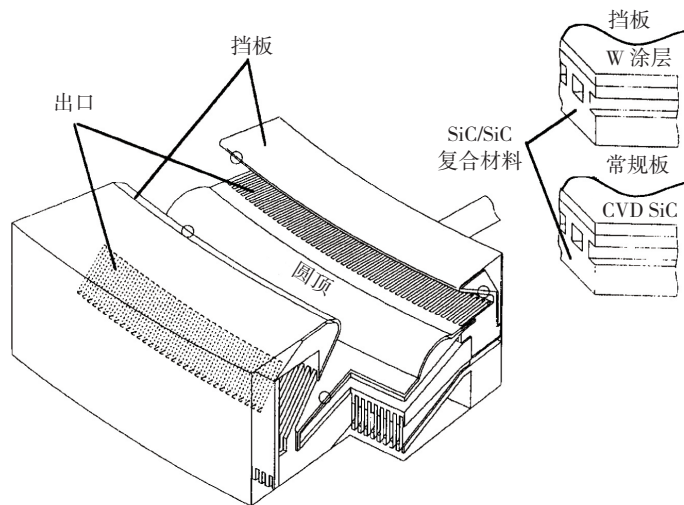


图5 SiC/SiC复合材料在DREAM偏滤器中的应用

有进一步提升空间。因此,今后的研究应重点解决以下几个方面的问题:

- (1) 现有制备工艺的改进和优化以及新型制备工艺的开发;
- (2) 针对新型 PIP 工艺的陶瓷先驱体的设计与合成;
- (3) 推动陶瓷基复合材料向结构、功能一体化方向发展,最大程度发挥其应用潜力。

参考文献

[1] Ainger F W, Herbert J M. The preparation of phosphorus-nitrogen compounds as non-porous solids. New York: Academic press, 1960: 168-182.

[2] Chantrell P G, Popper P. Inorganic polymers and ceramics. New York: Academic Press, 1965: 87-103.

[3] Verbeek W. Production of shaped of homogenous mixtures of silicon carbide and nitride: USA, 3853567 [P]. 1974.

[4] Verbeek W. Silicon carbide -shaped articles and process for the manufacture thereof: Ger, 2236078[P].1974.

[5] Verbeek W, Winter G. Materials derived from homogenous mixtures of silicon carbide and silicon nitride and methods of their production: Ger, 2218960 [P]. 1973.

[6] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of tensile strength Silicon carbide fiber using organosilicon precursor. Nature, 1976, 261: 525-528.

[7] Yajima S, Okamura K, Hayashi J.

Structure analysis in continous silicon carbide fiber of high tensile strength. Chem Lett, 1975: 1209-1212.

[8] Yajima S. Special heat-resisting materials from organometallic polymers. Am Ceram Soc Bull, 1983, 62: 893-898.

[9] Yajima S, Iwai T, Yamamura T J. Mater Sci, 1981, 16: 1349-1355.

[10] 梁春华. 纤维增强陶瓷基复合材料在国外航空发动机上的应用. 航空制造技术, 2006(3): 40-45.

[11] Herwood W J, Whitmarsh C K, Jacobs J M, et al. Low cost, near-net shape ceramic composites using resin transfer molding and pyrolysis (RTMP). Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1996, 17(4):174-183.

[12] 马江, 张长瑞, 周新贵, 等. 先驱体转化法制备陶瓷基复合材料异型构件研究 // 湖南宇航材料学会年会, 1998: 34-36.

[13] 谢征芳, 陈朝辉, 肖加余, 等. 先驱体陶瓷. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 7-12.

[14] 马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 110-115.

[15] 王建房. 碳纤维在 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料过程中的损伤机理研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2003.

[16] Kohyama A, Kotani M, Katoh Y, et al. High-performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers. Journal of Nuclear Materials, 2000 (283-287): 565-569.

[17] Kotani M, Inoue T, Kohyama A,

et al. Effect of SiC particle dispersion on microstructure and mechanical properties of polymer-derived SiC/SiC composite. Materials Science and Engineering: A, 2003(357): 376-385.

[18] Kotani M, Inoue T, Kohyama A, et al. Consolidation of polymer-derived SiC matrix composites: processing and microstructure. Composites Science and Technology, 2002 (62): 2179-2188.

[19] Nannetti C A, Ortona A, Pinto D A, et al. Manufacturing SiC-fiber-reinforced SiC matrix composites by improved CVI/slurry infiltration/polymer impregnation and pyrolysis. Journal of the American Ceramic Society, 2004 (87): 1205-1209.

[20] Kotani M, Katoh Y, Kohyama A, et al. Fabrication and oxidation-resistance property of allylhydridopolycarbosilane-derived SiC/SiC composites. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003(111): 300-307.

[21] Zhu Y, Huang Z, Dong S, et al. Fabricating 2.5D SiCf/SiC composite using Polycarbosilane/SiC/Al mixture for matrix derivation. Journal of the American Ceramic Society, 2007(90): 969-972.

[22] Zhao D, Zhang C R, Hu H F, et al. Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced zirconium carbide composite by precursor infiltration and pyrolysis process. Ceram. Int, 2011, 37: 2089-2093.

[23] Yan C L, Liu R J, Cao Y B, et al. Carbothermal synthesis of submicrometer zirconium carbide from polyzirconoxane and phenolic resin by the facile one-pot reaction. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(11): 3366-3369.

[24] Yan C L, Liu R J, Cao Y B, et al. Synthesis of submicrometer zirconium carbide formed from inorganic-organic hybrid precursor pyrolysis. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 64: 251-256.

[25] Kim D P, Economy J. Fabrication of oxidation-resistant carbon fiber/boron nitride matrix composites. Chem Mater, 1993, 5(9): 1216-1220.

本文共有参考文献63篇, 因篇幅有限, 未能一一列出, 如有需要, 请向本刊编辑部索取。

(责编 深蓝)