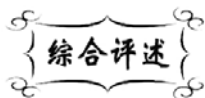


中图分类号: TN95
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 06-0394-11
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.06.003



氧化物/氧化物陶瓷基复合材料研究进展

向阳¹, 王义², 朱程鑫¹, 郑周¹, 罗萌¹, 刘荣军¹, 彭志航¹, 曹峰¹

¹国防科技大学空天科学学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073

²火箭军研究院, 北京 100096

摘要: 随着连续纤维增韧陶瓷基复合材料的快速发展, 氧化物/氧化物基复合材料已成为航空航天领域热端高温部件的新兴候选材料, 本文从纤维、基体及界面相的角度重点介绍了氧化物/氧化物基复合材料及其主要制备工艺, 并指出了这一领域未来的发展趋势。

关键词: 氧化物; 纤维; 复合材料; 制备工艺

Research Progress of Oxide/Oxide Ceramic Matrix Composites

XIANG Yang¹, WANG Yi², ZHU Cheng-Xin¹, ZHENG Zhou¹, LUO Meng¹,
LIU Rong-Jun¹, PENG Zhi-Hang¹, CAO Feng¹

¹ Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China

² Rocket Force Institute, Beijing 100096, China

Abstract: With the rapid development of continuous fiber-toughened ceramic-based composites, oxide/oxide-based composites have become emerging candidates for hot-end high-temperature components in the aerospace field. This paper introduces oxide/oxide-based composites from the perspective of fibers, matrix, interface phases and the main preparation process of oxide/oxide-based composites. The future development trend in this field was also analyzed.

Keywords: Oxide; Fiber; Composite; Preparation process

随着连续纤维增韧陶瓷基复合材料的快速发展, 其优异的性能逐渐引起了国内外学者的关注。相较于单体陶瓷, 连续纤维增韧陶瓷基复合材料克服了陶瓷脆性大、易破损的缺点, 同时保留了单体陶瓷高模量、高硬度、高强度、耐腐蚀、耐高温、耐磨损、低密度等优点^[1,2]。而且, 与传统金属、

收稿日期: 2020-05-24

通讯作者: 向阳 (1984-), 男, 湖南邵阳人, 副研究员。E-mail: shmily_0427@163.com。

合金材料相比, 复合材料具有更高的使用温度。另外, 由于其密度低 ($< 3.5 \text{ g/cm}^3$), 能够有效降低部件的重量。这些优异的性能拓展了连续纤维增韧陶瓷基复合材料在航空航天领域的应用前景^[3-6]。

作为连续纤维增韧陶瓷基复合材料的重要分支, 连续氧化物纤维增韧氧化物基复合材料具有高强度、高模量、抗氧化、抗热震、耐腐蚀等优异性能, 已作为航空航天领域热端高温部件的新兴候选材料^[7-20]。

在国外, 连续氧化物纤维增韧氧化物基复合材料无论是制备方法还是产品制备已有了成熟的发展, 特别是用于航空航天领域的耐高温异形热端部件已经得到了较为深入的研究。美国公司以莫来石为基体制备了陶瓷传送带, 用于高温炉的连续传送带结构件。由于具有优异的抗热震性能、抗氧化性能和耐高温性能, 莫来石基陶瓷传送带能够满足大多数高温炉的使用要求^[21]。日本 Hitachi 公司用莫来石基体制备了高性能的电子封装元器件, 用于电脑中央处理器 (Central Processing Unit, CPU) 的封装系统, 效果显著。由于陶瓷基体具有低介电常数 ($\epsilon = 6.7$)、低热膨胀系数 (在 $20^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 温度范围内为 $4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 等特性^[22]。同时, 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料在军事及航空航天方面都有较为成熟的应用。美国 Umicore Indium Products 公司^[23]制备了氧化铝-莫来石陶瓷防弹板, 具有优异的抗多重打击性能, 高强度、低密度的特性使其以后列装为军用设施的防弹装甲成为了可能。美国加利福尼亚大学 Carelli 等人采取浆料浸渍-缠绕工艺制备了复杂形状的氧化物/氧化物陶瓷基复合材料异形件, 用于航空发动机燃烧室的内外衬结构材料。德国航天中心采用铝硅酸盐纤维和莫来石基体制备了一系列异型结构产品, 用于航空航天领域的热端部件, 其制备的航空发动机燃烧室隔热瓦已初步通过了各种环境模拟测试^[24]。美国国家航空航天局制备了一个用于航空发动机的陶瓷排气喷嘴, 材料为 Nextel610 Al_2O_3 纤维增韧莫来石复合材料, 适用温度为 $1200^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$, 具有其他金属或者合金材料无法比拟的优异性能。但是陶瓷基复合材料制备的喷嘴仍然有一些缺陷, 例如制备工艺复杂、耐用度不高, 因此还具有很大的提升空间^[21]。

本文从纤维、基体及界面相的角度介绍了氧化物/氧化物基复合材料, 以及氧化物/氧化物基复合材料的主要制备工艺, 并指出了氧化物/氧化物陶瓷基复合材料未来的发展趋势。

1 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的组成体系

氧化物/氧化物复合材料主要由以下三部分组成: 纤维、基体及界面相。不同氧化物纤维、氧化物基体的选取都会对复合材料各方面性能产生巨大影响; 在制备过程中, 纤维与基体之间形成的界面结合也会对复合材料力学性能和断裂模式产生较大影响。

1.1 氧化物纤维

国内外的氧化物纤维主要成分通常为 SiO_2 与 Al_2O_3 。根据纤维内所含成分及比例不同, 氧化物纤维主要分为石英纤维、铝硅酸盐纤维和氧化铝纤维三类^[25-29]。

石英纤维: 石英纤维是指以 SiO_2 为主体成分的纤维。与其他氧化物纤维相比, 石英纤维耐高温性能差, 通常在 700°C 左右就会出现强度的大幅度下降。这主要是由于石英纤维在高温下容易析晶所引起的, 方石英析出所产生的体积效应会使纤维结构反生变化从而失效。但是, 石英纤维具有优异的介电性能, 仍然是目前适用于高温透波材料的最佳纤维。总体来说, 石英纤维的耐高温性能严重限制了其作为结构材料的应用, 发展空间过于局限, 以石英纤维作为增韧纤维与其他氧化物基体进行复合的时候往往要考虑到其能所能承受的温度极限, 导致了复合材料制备过程中的温度过低, 从而使得制备的复合材料力学性能过低, 因此不能满足作为高温结构件的要求^[30-33]。

铝硅酸盐纤维: 铝硅酸盐 (Aluminosilicate, AS) 纤维是指以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主体成分的纤维。铝

硅酸盐纤维模量高、强度高、耐高温性能优异, 是目前氧化物/氧化物复合材料中的常用纤维。铝硅酸盐纤维中通常含有多种组分, 例如 ALF-FB3 纤维中同时存在着 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 三种成分。ALF-FB3 纤维中无定型 SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 会在 1200°C 下发生相互反应生成新的物相莫来石, 继而发生晶粒粗化现象, 从而导致纤维力学性能发生大幅度下降。同时, 铝硅酸盐纤维通常都是多晶纤维, 多晶材料在高温下容易发生晶界扩散从而导致晶粒长大, 使得纤维的力学性能受到严重影响。另外, 由于铝硅酸盐纤维通常含有较多滑移面, 在高温环境下容易产生蠕变, 进一步导致纤维的力学性能下降^[34-39]。

氧化铝纤维: 氧化铝纤维是指以 Al_2O_3 为主体的纤维。氧化铝纤维具有优异的耐高温性能和抗蠕变性能, 高温力学性能保留率较高, 是目前氧化物/氧化物复合材料常用的增韧纤维。氧化铝纤维既弥补了石英纤维高温力学性能不足的缺点, 也不会如铝硅酸盐纤维那样在高温下发生莫来石化反应, 具有巨大的发展潜力^[40-42]。如今常用的氧化铝纤维主要以美国 3M 公司制备的 Nextel 系列纤维为主。在 Nextel 系列纤维中, Nextel 312 力学性能最差, 拉伸强度仅有 1.7 GPa, 这主要是因为其纤维中含有 13% 的 B_2O_3 , 在高温环境 ($> 1000^\circ\text{C}$) 下 B_2O_3 容易挥发, 在纤维表面及内部留下许多孔隙从而影响纤维的整体力学性能。Nextel 610 纤维是 Nextel 系列纤维中力学性能最优的纤维, 其成分为 99% Al_2O_3 、0.7% Fe_2O_3 和 0.3% SiO_2 , 但在高温 ($> 1200^\circ\text{C}$) 下纤维容易出现晶粒粗化和内部缺陷增多, 从而引起纤维力学性能的下降。Nextel 610 纤维隶属于单相多晶氧化铝纤维, 高纯度以及稳定的高温氧化铝物相 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 使其在高温环境下不会发生物相转变和其他物理化学反应。其中, Fe_2O_3 的加入是为了提高 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的成核速率, 同时降低 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变温度; SiO_2 的加入则是为了抑制 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温下的晶粒粗化现象^[43-46]。

Schmüchker 等人^[47]对美国 3M 公司生产的 Nextel 610 纤维、Nextel 650 纤维、Nextel 720 纤维在高温下的微观结构变化和力学性能演变进行了深入的研究。未处理的 Nextel 610 纤维内只含有单一晶相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 平均晶粒尺寸为 90 nm, 经过热处理后可以明显看到晶粒粗化的现象; 未处理的 Nextel 650 纤维内同样含有晶粒尺寸为 80 nm ~ 90 nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 氧化铝-氧化铝晶界处还夹杂有晶粒尺寸为 20 nm ~ 30 nm 的 ZrO_2 , 而且在氧化铝晶格内还存在高度弥散的、晶粒尺寸小于 10 nm 的 ZrO_2 ; 可以发现 ZrO_2 的加入有效地缓解了 Al_2O_3 晶粒在高温下的长大现象。另一方面, Nextel 720 纤维由莫来石镶嵌颗粒 (~ 300 nm) 组成, 每一粒由数个略微错位的莫来石晶体组成, 其中嵌入了拉长的 α -氧化铝颗粒 (~ 70 nm), 形成了针状莫来石颗粒环绕微晶 Al_2O_3 的结构, 有效地抑制了 Al_2O_3 晶粒在高温下的晶粒粗化现象。

1.2 氧化物基体

基体是陶瓷基复合材料的主体部分。当陶瓷基复合材料承受载荷的时候, 基体首先发生断裂, 继而将载荷传递至增韧纤维。目前国内外研究的重点还是石英基体、莫来石基体和氧化铝基体。因此下文将对这三种常用基体的优势及缺陷进行一个详细的介绍^[21,48-50]。

石英基体: 石英基体的主体成分为 SiO_2 , 是最早是由美国 Georgia 理工学院在 20 世纪 50 年代开发出的氧化物陶瓷基体。石英基体具有低的热膨胀系数以及较好的抗热震性能, 最为重要的是其介电性能十分优异, 其介电常数和损耗角正切不受频段以及温度变化的影响, 在 7 GHz ~ 18 GHz 频段和室温到 1300°C 温度范围内保持相对的稳定。石英基体的熔点相较于其他氧化物基体略低, 因此容易在高温下发生熔融, 但是由于石英融化后的黏度较大, 不容易被燃气气流冲刷流失。因此鉴于耐高温特性、耐烧蚀性能以及介电性能, 石英基体往往被用于飞行器或者导弹的天线罩材料, 如美国的“爱国者”导弹和“三叉戟”潜地导弹的天线罩采用的就是石英基体。但是, 石英基体也有比较明显的缺陷: 强度低、易吸潮、脆性大, 这些缺陷都限制了其应用于更高马赫数的导弹天线罩。

如何提高石英基体的力学性能以及改善其吸潮特性成为了全世界科学家研究的重点课题之一^[51-57]。

莫来石基体:莫来石基体的主体成分为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 是由氧化硅和氧化铝在 1300°C 高温下反应生成的物相。莫来石基体具有优异的高温稳定性和抗蠕变性能、低热膨胀系数、耐腐蚀、高强度等优点。但是, 由于莫来石基体的形成温度较高, 想要使莫来石颗粒在烧结过程中能够较好地结合, 就必须要在 1300°C 的高温环境下进行烧结; 然而 1300°C 已经超过了大多数氧化物纤维的最佳使用温度, 因此莫来石在使用上具有一定的局限性。Fujita 等人通过添加易烧结的纳米级氧化铝颗粒来连接相邻的微米级莫来石颗粒, 有助于实现在较低温度下制备多孔莫来石基复合材料。莫来石基体是目前最为常用的氧化物陶瓷基体, 被广泛应用于航空航天领域的高温结构部件, 具有广阔的发展前景^[58-62]。

氧化铝基体:氧化铝基体的主体成分为 Al_2O_3 , 具有较高的力学性能、耐高温、高熔点、较好的介电性能, 抗氧化等优异性能, 基体烧结温度适中, 是目前应用较为广泛的氧化物基体。氧化铝基体具有稳定的高温结构相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在高温下不会发生其他相变, 性能稳定。但是氧化铝基体在 1200°C 及其以上高温环境下容易发生蠕变现象, 从而影响其力学性能^[63-67]。

除了上述三种应用较多的氧化物基体以外, 还有几种其他的氧化物基体也引起了国内外学者的关注。主要成分为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 的堇青石基体^[68]是美国 Corning 公司于 1955 年左右研发成功的一种特殊的微晶玻璃透波材料。堇青石的热膨胀系数比较低, 在抗热冲击性能方面优于大多数氧化物基体, 但是材料对微裂纹过于敏感, 在材料制备加工过程需要增加许多预处理步骤来避免微裂纹的产生, 从而大幅度增加了制备成本。氧化锆基体主要成分为 ZrO_2 , 由于其具有较高的熔点和较为优异的力学性能, 被业内学者称之为“金属陶瓷”。但是将氧化锆基体用于陶瓷基复合材料的制备会存在许多问题, 归结于原因主要是由氧化锆在高温下的结构转变所引起。氧化锆基体在 1100°C 以下主要是以单斜相形式存在, 在 $1100^\circ\text{C} \sim 1900^\circ\text{C}$ 温度范围内会转化成为四方相, 而在 1900°C 以上时则会转化成立方相, 且整个相变过程是可逆的。在复合材料制备过程及服役过程中, 氧化锆基体发生相变并引发体积效应, 从而对纤维产生一定程度的损伤^[69]。

1.3 界面相

界面是纤维与基体的连接部分, 决定了陶瓷基复合材料的力学性能和断裂模式^[70,71]。导致陶瓷基复合材料出现两种截然不同断裂模式的主要原因是界面的强弱。当纤维与基体的界面结合过弱, 则载荷不能有效地传递至增韧纤维, 纤维的增韧机制不能有效发挥, 导致复合材料力学性能降低; 而当纤维与基体的界面结合过强, 则裂纹会更倾向于直接贯穿纤维, 导致复合材料呈现脆性断裂; 只有当纤维与基体的界面结合适中, 有利于裂纹的偏转传递, 纤维的增韧机制 (如纤维拔出、纤维桥接等) 才能有效发挥, 提高复合材料力学性能并使其呈现韧性断裂^[72]。

鉴于界面对于陶瓷基复合材料力学性能的重要作用, 国内外学者都通过界面调控技术来改善陶瓷基复合材料的界面效应。目前, 用于氧化物/氧化物复合材料的界面相也有系统的研究, 根据改善机理主要分为弱界面相、多孔界面相和间隙界面相等几类。

弱界面相:弱界面相是陶瓷基复合材料力学性能改性研究较多的界面相。常用的氧化物/氧化物复合材料弱界面相主要有稀土-磷酸盐类材料 (ABO_4)、PyC、BN 等。弱界面相通过在界面处对裂纹进行偏转, 使裂纹向其他方向传递, 诱导纤维拔出、纤维桥接等机制发挥, 从而达到增韧目的^[73-75]。

独居石 (LaPO_4) 是一种典型的稀土-磷酸盐类弱界面材料, 其耐高温性能优异, 与氧化物纤维的兼容性较好, 是一种常用的氧化物界面涂层。Kuo 等人^[76]通过浸渍-涂覆-烧结方法在 Al_2O_3 纤维表面制备了 LaPO_4 界面相, 改善了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的高温力学性能; Bao 等人^[77]使用 $\text{AlNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液合成了 AlPO_4 纳米溶胶, 通过浸渍-烧结的方法在 Nextel 720 纤维表面制备了界

面相, 具有界面相的 Al_2O_3 -莫来石/ Al_2O_3 材料的高温力学改善明显, 纤维拔出机制有效发挥; PyC、BN 界面相是 SiC/SiC、C/SiC 等复合材料中常用的界面材料, 在氧化物/氧化物复合材料同样适用。王义等人^[78]利用 CVD 工艺在铝硅酸盐纤维上制备了 PyC 界面相, 一定程度上提高了 AS/ Al_2O_3 - SiO_2 复合材料的力学性能和耐高温性能。

除了单一界面相, 纤维表面还可以制备复合界面相。复合界面相由于具有多种不同界面相, 具有很高的可设计性。Chawla 等人^[79]采用 CVD 技术在莫来石纤维表面制备了 SiC/BN 复合界面相, 具有界面相的复合材料耐高温性能提升明显, 经过高温处理后复合材料呈现明显的韧性断裂, 大量纤维拔出。但是 PyC、BN 涂层对于氧化物/氧化物复合材料具有很大的局限性, 其抗氧化性能太差, 氧化物/氧化物复合材料通常用于高温含氧环境, 因此此类界面涂层的改善作用有限。

多孔界面相: 多孔界面相是氧化物/氧化物复合材料常用的界面相。多孔界面相中的微小孔隙不仅有效地避免了纤维与基体之间过强的界面结合, 而且还能使基体传递过来的裂纹在界面相内发生偏转, 消耗掉一部分断裂能, 有利于复合材料呈现韧性断裂^[80]。

常用的多孔界面相有多孔稀土-磷酸盐类材料 (ABO_4)、多孔 ZrO_2 及 ZrO_2 - SiO_2 界面相、多孔 YAG 界面相等。Parthasarathy 等人^[81]使用连续立式涂料机在 Nextel 720 纤维表面制备了多孔 ZrO_2 - SiO_2 界面相, 并制备出了含有界面相的 Nextel 720/Blackglas 复合材料。具有界面相的试样经过热处理后呈现出典型的韧性断裂, 复合材料的高温力学性能有了很大提升。Cinibulk 等人^[82]也利用自制的连续立式涂料机在 Nextel 610 纤维表面制备了多孔 YAG 涂层, 具有涂层的 Nextel 610/氧化铝复合材料经过 1200°C 处理 2 h 后纤维拔出明显, 高温力学性能有了很大提高, 表明界面相对复合材料力学性能的增益效果显著。

间隙界面相: 间隙界面相是复合材料中的一种特殊界面相。间隙界面相主要是在基体与纤维之间制备具有一定厚度的间隙空间, 使基体与纤维之间存在一定空隙。当裂纹从基体向纤维传递时, 间隙相能够使裂纹发生偏转, 从而达到增韧效果^[83]。间隙界面相的增韧效果主要由间隙宽度、残余应力以及纤维表面粗糙度所决定。

间隙界面相的制备工艺相对简单易行。首先在纤维表面制备一层牺牲界面相, 常用于制备间隙界面相的材料有 C、Pt 等等, 这些界面相材料会通过一定工艺沉积在纤维表面, 随着纤维进行复合材料的制备, 最后将制备好的复合材料通过高温氧化除去纤维表面的牺牲相, 从而在基体与纤维之间引入间隙界面相。以裂解碳为例, Keller 等人^[84]利用气相沉积工艺在 AS 纤维表面沉积了厚度约为 $0.02\ \mu\text{m}$ 的 PyC 界面相。间隙界面相的制备主要是通过通过在 650°C 空气环境下将复合材料氧化 24 h 制备得到。AS/CAS ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ - 2SiO_2 , 铝硅酸钙) 复合材料在 1000°C 的空气环境下热处理了 50 h 后, 含有界面相的试样仍然呈现典型的韧性断裂, 而不含界面相的试样断口处相对平整。

2 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的制备方法

连续纤维增韧陶瓷基复合材料的制备主要是在纤维束、纤维布及纤维预制件中引入陶瓷基体, 使之成为复合材料。根据引入基体的方法不同, 氧化物/氧化物复合材料体系的制备方法主要有固相法和液相法两大类。不同的制备工艺不仅决定了纤维、基体的原始强度, 还决定了复合材料的孔隙率大小及界面结合强度, 进而影响复合材料的各个方面的性能。

2.1 固相法

固相法是目前制备复合材料的常用制备方法, 具体工艺过程如下: 使用陶瓷微粉来配置低粘度、高固相含量的陶瓷浆料, 随后用不同工艺使浆料中的陶瓷微粉进入到纤维束或者纤维布中, 然后将

纤维束或纤维布进行热压烧结,从而得到致密的复合材料。根据引入浆料的形式不同,可细分为以下几种。

浆料-浸渗工艺:浆料-浸渗工艺是复合材料制备的传统方式,根据成型工艺的不同又可分为浆料-浸渗-缠绕工艺和浆料-浸渗-热压工艺。

浆料-浸渗-缠绕工艺流程如下:用配置好的陶瓷浆料来浸润纤维束,然后通过缠绕工艺制备出需要的构件形状,待浸渍充分的纤维预制件干燥后进行高温烧结,最终得到致密的复合材料^[85]。

浆料-浸渗-热压工艺的具体流程如下:将配置好的陶瓷浆料通过浸渍或者刷涂的方式引入到纤维布或者纤维预制件中,最后放入模具中进行热压烧结(如果是纤维布,可以先将纤维布堆垛起来进行热压烧结),最终得到致密的氧化物/氧化物复合材料^[86]。

浆料-浸渗工艺制备方法简单,制备周期短,能够适用于一些形状结构较为简单的部件制备。但浆料-浸渍工艺也存在一些缺陷:(1) 烧结温度过高,通常要大于 1200°C,但很多氧化物纤维经过 1200°C 处理后强度都有一定程度的降低,高温处理对纤维的损伤过大;(2) 基体在干燥、烧结过程中会发生体积收缩,在复合材料内部留下大量孔隙及裂纹,从而影响复合材料的整体性能;(3) 不管最终的成型工艺是缠绕工艺还是热压工艺,都无法保证纤维束及纤维布在复合材料内的有序均匀分布,从而导致复合材料的各部分性能出现明显差异;(4) 复合材料的层间剪切强度较低,因为纤维束以及纤维布的层间结合强度过低。

电子沉积工艺:电子沉积工艺 (Electrophoretic Deposition, EPD) 是一种制备复合材料的新型方法,其工艺具有简单易行、无需复杂设备、制备周期短以及制备成本低等特性。该工艺通过使用纳米级陶瓷微粉配置溶胶或者悬浮液,然后利用电子沉积工艺将溶胶或者悬浮液中的陶瓷颗粒通过电荷吸引原理引入到纤维预制件中,最终将沉积完成的纤维预制件加压烧结,从而制备出致密的复合材料^[87,88]。

电子沉积工艺中所配置的溶胶或者悬浮液的粘度、浓度、pH 值以及颗粒尺寸都对复合材料的制备具有很大影响。此外,外加电场强度和电场持续时间也会影响制备出的复合材料的整体性能。这些影响因素都将通过改变陶瓷颗粒的迁移速率来决定复合材料的致密化速率,并最终对复合材料的各方面性能产生影响。电子沉积完成后,热压烧结过程中的烧结温度、烧结压力同样也会影响复合材料的性能。因此控制好上述参量才能最终制备出致密的复合材料,不然就有可能出现基体分布不均匀、基体中孔隙较多的问题。

2.2 液相法

液相法是制备复合材料较为成熟的制备方法,具体工艺过程如下:使用液相先驱体为浸渍料,通过不同工艺使得浸渍料进入到纤维束或者纤维布中,通过在高温下浸渍料反应转化得到相应的陶瓷基体,然后循环浸渍-烧结的过程,最终得到致密的复合材料。根据浸渍料转化的形式不同,可细分为以下几种。

先驱体浸渍裂解工艺:先驱体浸渍裂解工艺 (Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP) 是一种不常用的复合材料制备方法,其具体工艺流程如下:利用液相氧化物先驱体浸渍纤维预制件,通过固化、裂解等工艺制备得到基体,然后进行多次的浸渍-固化-裂解,最终得到致密的复合材料。液相氧化物先驱体通常是溶解在固定溶剂中的金属无机盐或者有机分子^[89]。

PIP 工艺的制备温度相对较低,能有效降低对氧化物纤维的热损伤,而且 PIP 工艺能实现近尺寸成型,适用于复杂构件的制备。但是 PIP 工艺对于制备氧化物/氧化物复合材料具有一定的局限性,因此没有得到广泛使用。其主要缺陷有:(1) 液相氧化物先驱体制备工艺不成熟,现有的先驱体陶瓷

产率过低, 增加了复合材料的制备周期; (2) 液相氧化物先驱体成本过高, 不利于大规模批量生产; (3) 利用 PIP 工艺制备出的氧化物基体存在大量裂纹和孔隙, 使得复合材料力学性能普遍偏低。

溶胶-凝胶工艺: 溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 是制备复合材料最常用、最便捷的方法, 其具体的工艺流程如下: 利用氧化物溶胶浸渍纤维预制件, 通过干燥、烧结等工艺制备得到基体, 然后进行多次的浸渍-干燥-烧结, 最终得到致密的复合材料^[90]。氧化物溶胶通常是某种金属有机醇盐或其混合物。

溶胶-凝胶法是复合材料最常用的工艺得益于氧化物溶胶的优良品质: (1) 氧化物溶胶常用作各种油漆涂料的添加剂, 因此来源十分广泛, 氧化物溶胶成本也相对较低; (2) 氧化物溶胶化学纯度高、可设计性强, 可用于制备各种氧化物基体; (3) 氧化物溶胶干燥温度低、烧结温度低, 对氧化物纤维的热损伤较小。同时, 溶胶-凝胶工艺可用于制备复杂形状的构件, 实现近尺寸成型^[92]。

3 下一步研究方向

氧化物/氧化物陶瓷基复合材料具有优异的抗氧化性能, 能在高温含氧环境下长时间工作, 这是其最为鲜明的特性。除此之外, 部分氧化物纤维或者基体介电性能优异, 如 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料是一种典型的耐高温透波陶瓷基复合材料, 早已成熟地被应用为飞行器天线罩部件。这些优异的性能使得氧化物/氧化物陶瓷基复合材料成为了高温含氧环境下理想的结构及功能材料。

氧化物/氧化物陶瓷基复合材料未来的发展趋势主要有以下几个方面:

(1) 开发新型高性能氧化物纤维。以往的研究主要集中于石英纤维和铝硅酸盐纤维, 这两种纤维的高温力学性能较差, 很难满足高温结构件的强度要求。目前以美国 3M 公司研发的高性能 Nextel 系列高性能氧化铝纤维为例, 大幅度地提高了氧化物纤维的力学性能, 成为了当今氧化物/氧化物陶瓷基复合材料的首选增韧纤维。纤维的更新换代在一定程度上推动了复合材料的发展。

(2) 研究新型高性能氧化物基体。氧化物基体主要有氧化硅基体、氧化铝基体、莫来石基体等。每种基体都有各自的优点和缺点, 所制备的复合材料性能也有较大差异。如氧化硅基体强度较低, 但烧结温度要求低, 对纤维损伤较小, 且具有优异的介电性能。研发烧结温度低、力学性能优异的氧化物基体先驱体具有重要意义。

(3) 探索新型复合材料制备工艺。传统的溶胶-凝胶工艺、浆料-浸渗-热压工艺等都需要高温烧结来使基体致密化, 高温烧结会增加对纤维的热损伤, 降低纤维的力学性能。除此之外, 高温烧结容易使基体和纤维之间产生较强的界面结合, 强的界面结合会使复合材料容易呈现出脆性断裂。而且传统工艺的制备周期过长, 工艺繁琐, 制备成本较高。因此, 探寻新的复合材料制备工艺, 实现低温制备, 有望进一步提高复合材料的力学性能, 同时降低制备周期和成本。

参考文献

- [1] 王洪磊. 反应浸渗制备连续纤维增强 SiC 基复合材料及其性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 2012.
- [2] 赵爽, 周新贵, 于海蛟. 聚变堆用 SiC_f/SiC 复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22 (6): 33-36.
- [3] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报, 2007, 24 (2): 1-6.
- [4] 胡海峰, 张玉娣, 邹世钦. SiC/SiC 复合材料及其在航空发动机上的应用[J]. 航空制造技术, 2010, (6): 90-91.
- [5] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview [J]. Composites Science & Technology, 2004, 64 (2): 155-170.

- [6] KOHYAMA A, KOTANI M, KATOH Y. High-performance SiC_f/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 283-287: 565-569.
- [7] XUEFENG L, PENG X. Oxidation behavior of C/C composites with the fibre/matrix interface modified by carbon nanotubes grown in situ at low temperature [J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 20-25.
- [8] DONG S, KATOH Y, KOHYAMA A. Microstructural evolution and mechanical performances of SiC_f/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process [J]. *Ceramics International*, 2002, 28: 899-905.
- [9] KATOH Y, KOHYAMA A, NOZAWA T. SiC_f/SiC composites through transient eutectic-phase route for fusion applications [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333: 587-591.
- [10] GAJIWALA H, VAVIDYA U, SODAH S, et al. Hybridized resin matrix approach applied for development of carbon/carbon composites [J]. *Carbon*, 1998, 36: 903-912.
- [11] JIAN K, CHEN ZH, MA QS, et al. Effects of pyrolysis processes on the microstructures and mechanical properties of Cf/SiC composites using polycarbosilane [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 390: 154-158.
- [12] XIONG X, WANG L, CHEN K, et al. Mechanical properties and fracture behaviors of C/C composites with PyC/TaC/PyC, PyC/SiC/TaC/PyC multi-interlayers [J]. *Solid State Science*, 2009, 11: 1386-1392.
- [13] CHRISTIN F. Design, fabrication and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC and SiC/SiC composites [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 4: 903-912.
- [14] FERRARIS M, MONTORSI M, SALVO M. Glass coating for SiC_f/SiC composites for high-temperature application [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 4721-4724.
- [15] FILSINGER D, MUNZ S, SCHULZ A, et al. Experimental assessment of fiber-reinforced ceramics for combustor walls [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2001, 123: 271-276.
- [16] XIANG Y, WANG Q, CAO F, et al. Sol-gel process and high-temperature property of SiO₂/ZrO₂-SiO₂ composites [J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 854-859.
- [17] 王康太, 冯坚, 姜勇刚, 等. 陶瓷纤维刚性隔热瓦研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 12 (25): 35-39.
- [18] 裴雨辰, 李文静, 张凡, 等. 刚性陶瓷隔热瓦研究状况及启示[J]. *飞航导弹*, 2012, (3): 93-96.
- [19] FLETCHER JC, GOLDSTEIN HE, SMITH HC, et al. Silica reusable surface insulation; 美国 US395083 B2 [P]. 1976-04-20.
- [20] 王衍飞, 张长瑞, 冯坚, 等. SiO₂气凝胶/短切石英纤维多孔骨架复合材料的制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2009, (2): 234-237.
- [21] SHNEIDER H, SCHREUER J. Structure and properties of mullite: a review [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28: 329-344.
- [22] AKSAY IA, DABBS DM, SARIKAYA M. Mullite for structural, electronic, and optical applications [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74 (10): 2343-2358.
- [23] MEDVEDOVSKI E. Alumina mullite ceramics for structural applications [J]. *Ceramic International*, 2006, 32: 369-375.
- [24] JURF RA, BUTNER SC. Advances in all-oxide CMC [J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 2000, 122 (2): 202-205.
- [25] 3M Nextel™ ceramic textiles technical notebook [Z]. 3M Center, 2004.
- [26] CHAWLA KK, COFFIN C, XU ZR. Interface engineering in oxide fiber/oxide matrix composites [J]. *International Materials Reviews*, 2000, 45 (5): 165-189.
- [27] 陈虹, 胡利明, 贾光耀, 等. 陶瓷天线罩材料的研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2002, 21 (4): 40-44.
- [28] SCHNEIDER H, KOMARNENI S. Mullite [M]. Weinheim: WILEY-VCH, 2005.
- [29] SCHAWALLER D, CLAUB B, BUCHMEISER MR. Ceramic filament fibers: a review [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012, 297 (6): 502-522.
- [30] 邢建申, 王树彬, 张跃. 石英纤维析晶行为[J]. *复合材料学报*, 2006, 23 (6): 75-79.
- [31] 邹春荣, 张长瑞, 肖永栋, 等. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 2: 274-279.
- [32] ZHENG Y, WANG SB. Effect of moderately high temperature heat treatment on surface morphology and

- structure of quartz fibers [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 4698-4701.
- [33] 艾涛, 王汝敏. 航天透波材料最新研究进展[J]. *材料导报*, 2004, 18 (11): 12-15.
- [34] MILEIKO ST. Single crystalline oxide fibres for heat-resistant composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65: 2500-2513.
- [35] YI W, HAIFENG C, HAITAO L, et al. Effects of sintering temperature on mechanical properties of 3D mullite fiber (ALF-FB3) reinforced mullite composites [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 9229-9235.
- [36] YI W, HAIFENG C, HAITAO L, et al. Microstructure and room temperature mechanical properties of mullite fibers after heat-treatment at elevated temperatures [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2013, 578: 287-293.
- [37] NAGHIZADEH R, GOLESTANI F, REZAIE HR. Stability and phase evolution of mullite in reducing atmosphere [J]. *Materials Characterization*, 2011, 62: 540-544.
- [38] LU HY, WANG WL, TUAN WH, et al. Acicular mullite crystals in vitrified kaolin [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87: 1843-1847.
- [39] RAHMAN S, FEUSTEL U, FREIMAN S. Structure description of the thermic phase transformation sillimanite–mullite [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21: 2471-2478.
- [40] WILSON DM, VISSER LR. High performance oxide fibres for metal and ceramic composites [J]. *Composites A*, 2001, 32: 1143-1153.
- [41] KURLOV VN, KIIKO VM, KOLCHIN AA, et al. Sapphire fibres grown by a modified internal crystallization method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 204: 499-504.
- [42] BUNSELL AR. Fibre reinforcements for composite materials [J]. *Microscopy, Microanalysis, Microstructures*, 1991, 2: 1-13.
- [43] JEONGGUK K, PETER K. Monitoring tensile damage evolution in Nextel 312/blackglas™ composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 409: 302-308.
- [44] JIANG R, YANG LW, LIU HT, et al. High-temperature mechanical properties of Nextel™ 610 fiber reinforced silica matrix composites [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (13): 15356-15361.
- [45] POULON A, BERGER MH, BUNSELL AR. Mechanical and microstructural characterization of Nextel 650 alumina–zirconia fibres [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24: 2769-2783.
- [46] RUGGLES-WRENN MB, WHITING. Cyclic creep and recovery behavior of Nextel™ 720/alumina ceramic composite at 1200°C [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528: 1848-1856.
- [47] SCHMUCKER M, FLUCHT F, MECHNICH P. Degradation of oxide fibers by thermal overload and environmental effects [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 557: 10-16.
- [48] HOLMQUIST MG, LANGE FF. Processing and properties of a porous oxide matrix composites reinforced with continuous oxide fibers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86: 1733-1740.
- [49] MATTONI MA, YANG JY, LEVI CG, et al. Effects of matrix porosity on the mechanical properties of a porous-matrix, all-oxide ceramic composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84: 2594-2602.
- [50] 赵三团. 高温吸波材料基体的研究[D]. 西安: 西北工业大学硕士学位论文, 2003.
- [51] BRAZEL J, FENTON R. ADL-4D6: a silica/silica composite for hardened antenna windows [R]. The 13th Symposium on Electromagnetic Windows. USA, Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1976.
- [52] FAVALOVO M, STARETT S. High temperature dielectric composites [C]. Proceedings of the 6th DoD Electronmagnetic Windows Symposium, Huntsville, AL, 1995.
- [53] YANG XJ, LI B, LI D, et al. High-temperature properties and interface evolution of silicon nitride fiber reinforced silica matrix wave-transparent composite materials [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39: 240-248.
- [54] MANOCHA LM, PANCHAL CN, MANOCHA S. Silica/silica composites through electrophoretic infiltration [J]. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2008, 23 (3): 655-661.
- [55] PRASAD NE, KUMARI S, KAMAT SV, et al. Fracture behaviour of 2D-weaved, silica-silica continuous fibre-reinforced ceramic-matrix composites (CFCCs) [J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2004, 71: 2589-2605.

- [56] ORLOVA LA, CHAINIKOVA AS, ALEKSEEVA LA, et al. Recent advances in radio transparent glass-ceramic materials based on high-temperature aluminosilicate systems [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 13: 1692-1707.
- [57] FUJITA H, LEVI CG, ZOK FW, et al. Controlling mechanical properties of porous mullite/alumina mixtures via precursor-derived alumina [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88: 367-375.
- [58] FISCHER RX, SCHNEIDER H, VOLL D. Formation of aluminum rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1996, 16: 109-113.
- [59] SCHNEIDER H, RYMON-LIPINSKI T. Occurrence of pseudotetragonal mullite [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, 71: 162-164.
- [60] HILDMANN B, SCHNEIDER H. Heat capacity of mullite: new data and evidence for a high-temperature phase transformation [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87: 227-234.
- [61] HILDMANN B, LEDBETTER H, KIM S, et al. Structural control of elastic constants of mullite in comparison to sillimanite [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84: 2409-2414.
- [62] PALKO JW, SAYIR A, SINOGEIKIN SV, et al. Complete elastic tensor for mullite to high temperatures measured from textured fibers [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85: 2005-2012.
- [63] JIANG WG, LI KW, XIAO JH, et al. Effect of silica fiber on the mechanical and chemical behavior of alumina-based ceramic core material [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2017, 5: 410-417.
- [64] ZOU WB, WANG XD, WU Y, et al. Opacifier embedded and fiber reinforced alumina-based aerogel composites for ultra-high temperature thermal insulation [J]. Ceramic International, 2019, 45: 644-650.
- [65] ZHANG WL, Gu MY, CHEN JY, et al. Tensile and fatigue response of alumina-fiber-reinforced aluminum matrix composite [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 341: 9-17.
- [66] MOSER B, ROSSOLL A, WEBER L, et al. Damage evolution of Nextel 610TM alumina fibre reinforced aluminium [J]. Acta Materialia, 2004, 52: 573-581.
- [67] PAWAR MJ, PATNAIK A, BISWAS SK, et al. Comparison of ballistic performances of Al₂O₃ and AlN ceramics [J]. International Journal of Impact Engineering, 2016, 98:42-51.
- [68] 张大海, 李仲平, 范锦鹏. 热透波材料技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2012, 31: 1-6.
- [69] LAKIZA S, FABRICHNAYA O, ZINKEVICH M, et al. On the phase relations in the ZrO₂-YO₁₅-AlO₁₅ system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420: 237-245.
- [70] MARTIN E, PETERS PW, LEGUILLON D, et al. Conditions for matrix crack deflection at an interface in ceramic matrix composites [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 250: 291-302.
- [71] NASLAIN R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites [J]. Composites A, 1998, 29: 1145-1155.
- [72] ZOK FW. Developments in oxide fiber composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89: 3309-3324.
- [73] KELLER KA, MAH T, PARTHASARATHY TA, et al. Effectiveness of monazite coatings in oxide/oxide composites after long-term exposure at high temperature [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86: 325-332.
- [74] SINGH JP. Isotropic complex oxides as fiber coating for oxide-oxide CFCC [J]. Ceramics Engineering Science Process, 1997, 18: 279-286.
- [75] LEWIS MH, TYE A, BUTLER E, et al. Development of interfaces in oxide matrix composites [J]. Key Engineering Materials, 1999, 164: 351-356.
- [76] KUO DH, KRIVEN WM, MACKIN TJ. Control of interfacial properties through fiber coatings: monazite coatings in oxide-oxide composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80: 2987-2996.
- [77] BAO YH, NICHOLSON PS. AlPO₄ coating on alumina/mullite fibers as a weak interface in fiber-reinforced oxide composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 89: 465-470.
- [78] 王义. 铝硅酸盐纤维增强氧化物陶瓷基复合材料的制备与性能[D]. 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 2015.
- [79] CHAWLA KK. Interface engineering in mullite fiber/mullite matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 447-453.

- [80] BOAKYE E, HAY RS, PETRY MD, et al. Sol-gel synthesis of zircon-carbon precursors and coating of Nextel 720 fiber tow [J]. *Ceramics Engineering and Science Proceedings*, 1999, 20: 165-172.
- [81] PARTHASARATHY TA, BOAKYE EE, KELLER KA, et al. Evaluation of porous ZrO_2-SiO_2 and monazite coatings using Nextel™ 720-fiber-reinforced Blackglas™ minicomposites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84: 1526-1532.
- [82] CINIBULK MK, PARTHASARATHY TA, KELLER KA, et al. Porous yttrium aluminum garnet fiber coating for oxide composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85: 2703-2710.
- [83] WEAVER JH, YANG J, ZOK FW. Control of interface properties in oxide composites via fugitive coating [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 4003-4008.
- [84] KELLER KA, MAH T, PARTHASARATHY TA, et al. Fugitive interfacial carbon coatings for oxide-oxide composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83: 329-336.
- [85] KANKA B, SCHNERDER H. Aluminosilicate fiber/mullite matrix composites with favorable high-temperature properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 619-623.
- [86] KAYA C, BOCCACCINI AR, TRUSTY PA. Processing and characterisation of 2-D woven metal fibre-reinforced multilayer silica matrix composites using electrophoretic deposition and pressure filtration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19: 2859-2866.
- [87] STOLL E, MAHR P, KRUGER HG, et al. Fabrication technologies for oxide-oxide ceramic matrix composites based on electrophoretic deposition [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 1567-1576.
- [88] BOCCACCINI AR, TRUSTY PA, TAPLIA DMR, et al. Colloidal processing of a mullite matrix material suitable for infiltrating woven fibre preforms using electrophoretic deposition [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, 16: 1319-1327.
- [89] 张福平, 陈照峰, 张立同. PIP 法制备 3D Nextel720/Mullite 复合材料[J]. *航空材料学报*, 2002, 22: 33-36.
- [90] GUGLIELMI M, KICKELBICH G. Sol-Gel nanocomposites [M]. New York: Springer, 2014.

※ ※



向阳, 男, 1984 年生, 博士学历, 现任国防科技大学空天科学学院陶瓷纤维及其复合材料重点实验室副研究员。主要从事 C/SiC 复合材料表面涂层制备以及整体式热防护系统 (TPS) 一体化材料设计制备研究。作为项目负责人承担国家自然科学基金青年科学基金项目 1 项、国家 863 计划军口项目 4 项、国家重大专项项目 4 项、航天支撑技术基金项目 1 项、横向配套项目 2 项; 作为主要科研骨干参研了军品配套项目 1 项, 军口横向项目 3 项, 重大工程项目 8 项。发表学术论文 56 篇 (其中第一作者 SCI 检索期刊 19 篇), 授权国家发明专利 2 项 (第一发明人)。