

特约专栏

超高温陶瓷前驱体合成研究进展

邱文丰, 叶 丽, 韩伟健, 赵 彤

(中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘 要: 耐超高温陶瓷基复合材料是一类可经受超高音速长时间、跨大气层飞行和再入等极端环境的新型热防护材料, 超高温陶瓷前驱体是其关键基础原材料。目前, 超高温陶瓷前驱体已经从溶胶凝胶路线发展到聚合物路线, 从单独氧化物陶瓷发展到碳化物、硼化物和氮化物等多种陶瓷种类, 从纯相陶瓷发展到多元复相陶瓷, 这些研究结果有力支撑了应用部门的研制工作。综述了近年来国内外在超高温陶瓷前驱体制备及陶瓷化过程表征领域的研究进展。面向未来, 超高温陶瓷前驱体研究将向无氧前驱体路线和多元复相前驱体方向发展, 并逐步完善前驱体和陶瓷产物的评价表征体系。

关键词: 超高温; 陶瓷基复合材料; 前驱体; 合成; 表征

中图分类号: TB321; TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)10-0751-11

Review on the Preparation of Ultra-High Temperature Ceramic Precursors

QIU Wenfeng, YE Li, HAN Weijian, ZHAO Tong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Fiber reinforced ultra-high temperature ceramics matrix composites (CMCs) are potential candidates for thermal protection system in hypersonic vehicles because of their excellent and unique combination of high melting points, good thermal-shock resistance and superior ablation/oxidation resistance. Ceramic precursors, determining manufacture cycles and performance of CMCs, are key raw materials. Preparation and characterization of ultra-high temperature ceramic precursors were reviewed in this article. So far, the development of ultra-high temperature ceramics has extended from sol-gel to polymer precursor method, from refractory metal oxides to carbides, borides and nitrides, from single phase to composite ceramics. In future, oxygen-free ceramic precursors and composite ceramic precursors will be the main direction, in addition, the characterization of the precursors and their derived ceramics should also be emphasized.

Key words: ultra-high temperature; ceramics matrix composite; precursor; preparation; characterization

1 前 言

超 高 温 陶 瓷 (Ultra-High Temperature Ceramics, UHTCs)是指在高温环境 ($>1650\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和反应气氛中(如原子氧)能够保持物理和化学稳定性的特种陶瓷, 通常是一些过渡金属的硼化物、碳化物和氮化物, 如 ZrB_2 、 TaB_2 、 HfB_2 、 TiC 、 TaC 、 HfC 、 NbC 、 ZrC 、 TaN 、 HfN 等。此类材料具有高熔点、高热导率、高强度等特性,

能够在高温下保持良好的力学性能和抗氧化烧蚀性能。

超高温陶瓷能够经受超高音速长时飞行、大气层再入、跨大气层飞行和火箭推进系统等极端环境, 可应用于飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机热端等高温热防护部位或部件。20世纪60年代, 在美国空军材料实验室(AFML)的资助下, Man-Lab实验室开始了超高温陶瓷材料的研究, 研究对象主要为 ZrB_2 、 HfB_2 及其复合材料, 从此超高温陶瓷材料以其高比强度、高熔点、优异的高温抗氧化和抗烧蚀性能, 逐渐走入了人们的视野。尽管具有众多优异的性能, 但超高温陶瓷固有的脆性导致其断裂韧性低、断裂应变小、抗热震性差及抗冲击性能差, 限制了其在航空航天领域的应用。采用连续纤维(如C, SiC纤维)为增强体, 超高温陶瓷为基体, 制备出的复合材料可以很好地克服这些缺点。超高温陶瓷基复合材料有着突出的耐超高温性能, 同时具有高比强度

收稿日期: 2015-04-10

基金项目: 科技部973计划项目(2010CB934705, 2012CB933201)

第一作者: 邱文丰, 男, 1971年生, 副研究员

通讯作者: 赵 彤, 男, 1968年生, 研究员, 博士生导师,

Email: tzhao@iccas.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.10.02

和高比模量,且化学稳定性好、具有性能可设计等优点,是制备高超音速飞行器结构件最有前途的候选材料之一^[1]。

目前,制备纤维增强陶瓷基复合材料的方法主要有:前驱体浸渍裂解法(PIP)、反应熔体浸渗法(RMI)、化学气相渗透法(CVI)和泥浆法(SI)等。其中,采用 PIP 法制备的陶瓷基复合材料具有以下优点:①前驱体分子可设计,可实现对复合材料陶瓷基体组成、结构与性能的控制;②工艺简单、成型温度低、裂解温度低;③对纤维的机械损伤和热损伤小、基体组成调节范围广;④能获得成分均匀、纯度高的单组元或多组元的陶瓷基体;⑤可制备形状复杂的近尺寸的复合材料零部件^[2]。

前驱体是 PIP 法制备陶瓷基复合材料的关键原材料,对 PIP 工艺的致密化效率、制得的复合材料结构和性能都具有极大的影响。因此,能否获得合适的陶瓷前驱体,直接决定了能否成功制备陶瓷基复合材料。本文主要介绍近年来超高温陶瓷前驱体合成制备方面的研究进展,展望了该学科未来的发展方向。

2 超高温陶瓷前驱体的制备

自然界中的锆元素主要以锆英沙(ZrSiO_4)形式存在,其中伴生 2% 的铪以及少量 Si_2O_3 和 Fe_2O_3 等杂质,为了获得高纯度金属锆,需先将锆英沙转化成 ZrCl_4 或 ZrOCl_2 ,提纯之后再经 Mg 热还原获得高纯度海绵锆。在 ZrCl_4 和 ZrOCl_2 基础上,相继又出现了锆酸酯、醋酸锆、乙酰丙酮锆等多种含锆小分子化合物。

这些含锆小分子化合物都可以作为锆前驱体使用,但存在陶瓷化过程中易气化、升华的问题,陶瓷产率偏低。解决方案是先将其初步交联制成溶胶,然后在使用过程中进一步交联成为凝胶,以提高陶瓷产率,即为溶胶-凝胶路线。此方法存在溶胶溶解度低的问题,为此设计合成含锆聚合物,大幅提高溶解性和浸渍效率,即为聚合物前驱体路线。

2.1 溶胶-凝胶路线

溶胶-凝胶路线是制备氧化锆、氧化钪纳米粉体的主要技术路线。Viadimer 等^[3]采用锆酸酯水解法制备了高活性的 ZrO_2 纳米粉体,赵青等^[4]采用低成本 ZrOCl_2 为原料也制备出了 ZrO_2 纳米粉体。

在氧化锆溶胶中添加碳源和硼源,高温下裂解形成的 ZrO_2 和 C、B 之间发生碳热/硼热还原反应,可获得 ZrC , ZrB_2 纳米粉体。碳热/硼热还原反应的引入大幅拓展了陶瓷产物的种类,可制备出难熔金属碳化物、硼化物和氮化物。

Dollé 等^[5]以锆酸丙酯为锆源,醋酸为改性剂,蔗糖为碳源,通过溶胶-凝胶法制备出了纳米级的 ZrC 粒子。该凝胶经 900 °C 处理之后,转化为无定型碳和四方相氧化锆($t\text{-ZrO}_2$),1 200 °C 热解后得到的晶格中含有溶解氧的 ZrC ,高温处理有利于氧含量的降低,1 600 °C 处理后得到氧含量低晶粒尺寸小的纳米 ZrC 粒子(O 含量-3%,晶粒尺寸-150 nm)。Preiss 等^[6]以 MCl_5 或 $\text{M}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (M 是 Ta 或 Nb)为原料制备金属溶胶,然后加入蔗糖或含碳溶胶制备了双相水凝胶,高温处理即可得到 TaC 或 NbC 陶瓷。Ang 等^[7]以锆酸丙酯作为锆源,糠醇作为碳源,以 P123 作为表面活性剂,通过溶胶-凝胶法也制备了纳米 ZrC 粒子。研究表明, ZrC 粒子在 1 250 °C 处理后开始形成,经 1 450 °C 热处理后即可得到的 ZrC 粉体(<100 nm)。Matovic 等^[8]以四氯化钪为钪源,柠檬酸为碳源,通过氨水调节体系 pH=2~3 之间,经 300 °C 除水处理后形成凝胶。该凝胶经 1 600 °C 高温热解之后转变为 HfC 粉体,其粒径为 100~200 nm 之间。闫永杰等^[9]以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、硼酸、酚醛分别为锆源、硼源和碳源制备了双相凝胶,再经球磨、过筛及 1 500 °C 裂解制备了 ZrB_2 超细陶瓷粉体(晶粒尺寸 100~200 nm)。

理论上溶胶-凝胶法制备的前驱体也可以用于制备耐超高温陶瓷薄膜、纤维,并可作为超高温陶瓷基复合材料基体,但是溶胶-凝胶法制备的前驱体有效浓度低、稳定性差、易沉降和析出、不易储存,而且高温碳/硼热还原又产生大的失重,导致该前驱体浸渍基体总体陶瓷产率较低,这使得复合材料制备工艺流程过长、成本过高,不适合制备大尺寸陶瓷基复合材料构件。

2.2 聚合物前驱体路线

聚合物前驱体路线按聚合物的类型可分为金属有机聚合物法和金属杂化聚合物法。前者是利用化学反应合成分子中含有 M-C、M-B(M=Zr, Hf, Ti 等)化学键的金属有机聚合物,该聚合物裂解可以直接转化为 MC 或 MB_2 陶瓷;后者是利用化学反应合成以 M-O 为主链的聚合物,然后再与含 C(酚醛)、B(硼酸)等元素的化合物复配制备超高温陶瓷前驱体。

2.2.1 金属有机聚合物法

Inzenhofer^[10]采用二氯二茂钪为 Hf 单体,与炔锂盐反应制备了主链含有 Hf 和不饱和三键的聚合物,如图 1。聚合物经 1 800 °C 高温热解,能够转化为微米级的 HfC 陶瓷粉体,该粉体可以用作陶瓷基复合材料的涂层材料或者基体材料。但是文献报道 Hf 基聚合物主链刚性过大、溶解性很差。

Sahoo 等^[11]以五甲基环戊二烯为配体与四氯化锆单

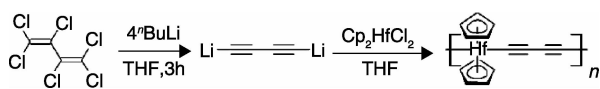


图 1 含 Hf 聚合物的合成线路图

Fig. 1 Route diagram of synthesis of Hf-containing polymer

体通过低温反应制备了二官能度的 Zr 中间体。随后, 利用该单体与炔锂盐通过缩聚反应制备了含 Zr 聚合物, 如图 2。该聚合物的热稳定性较好, 但溶解性较差, 氮气下 900 °C 时的残重只占 34%。

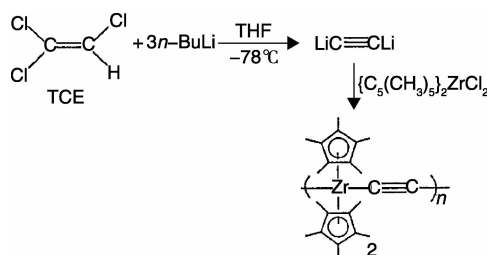


图 2 含 Zr 聚合物的合成线路图

Fig. 2 Route diagram of synthesis of Zr-containing polymer

赵彤等^[12]以二氯二茂锆、甲基苯基二氯硅烷为锆源和硅源, 与炔锂盐缩聚合成了主链含锆硅碳的 ZrC/SiC 聚合物先驱体, 如图 3。该先驱体在甲苯中溶解性好, 1 400 °C 裂解后可得到 ZrC/SiC 复相陶瓷, 陶瓷产物颗粒尺寸为 50 ~ 100 nm, 各元素均匀分布, 陶瓷产率高达 57.8%。

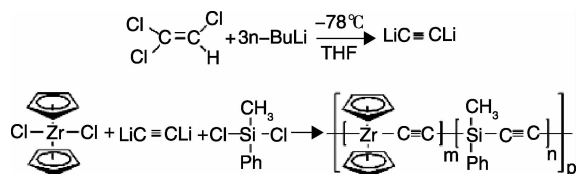


图 3 含 Zr, Si 的炔基聚合物的合成路线图

Fig. 3 Route diagram of synthesis of poly-yne polymer containing Zr and Si

Wang 等^[13]用二氯二茂锆和乙烯基氯化镁 ($\text{CH}_2 = \text{CHMgCl}$) 反应制备了 $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH} = \text{CH}_2)_2$, 随后与 BH_3 通过 B-H 加成反应制备了主链含有 Zr-C 及 B-C 键的前驱体 PZCB (如图 4)。1 600 °C 热解可得到 ZrC/ZrB₂ 复相陶瓷, 该陶瓷的高温热稳定性非常优异, 1 600 ~ 2 200 °C 之间仅失重 2.5%; 陶瓷产物中各元素均匀分布, 陶瓷产率达 50%。

Paul 等^[14]以过渡金属 Zr, Ta, Hf 等的卤化物和过量的有机金属化合物 ($\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{-Mg-Cl}$), 在低温下反应, 随后与烯烃类单体、硼烷或碳硼烷共聚, 制备出了含有过渡金属的有机先驱体。据报道, 该先驱体可用于制备长纤维、短切纤维、纤维编织件、叠层布增强的过

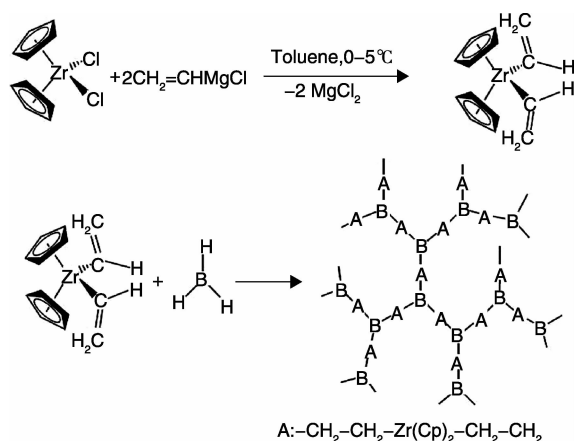


图 4 PZCB 先驱体的合成线路图

Fig. 4 Route diagram of synthesis of precursor PZCB

渡金属碳化物或硼化物复合材料, 但该先驱体陶瓷产率极低, 仅为 25% ~ 40%。

Schwab 等^[15]用硼氢烷和硼氢化锆反应制备出了 ZrB_2 先驱体, 1 150 °C 裂解得到不含氧的 ZrB_2 陶瓷, 该先驱体为粘稠的液体, 1 750 °C 的陶瓷产率高达 75%, 可以用作粉末处理工艺中的陶瓷粘接剂。当用硼氢化锆取代硼氢化铝进行反应时, 可得到高陶瓷产率的固体 HfB_2 先驱体, 但是该先驱体的溶解性较差。

花永盛等^[16]采用电化学合成法, 以三氯甲基硅烷、氯丙烯、环戊二烯和四氯化锆为单体合成出了含锆聚硅烷, 如图 5。该先驱体的陶瓷产率高 (50.4%), 裂解产物主要为 $\beta\text{-SiC}$ 和 ZrC; 但是该先驱体的锆含量不到 5%。

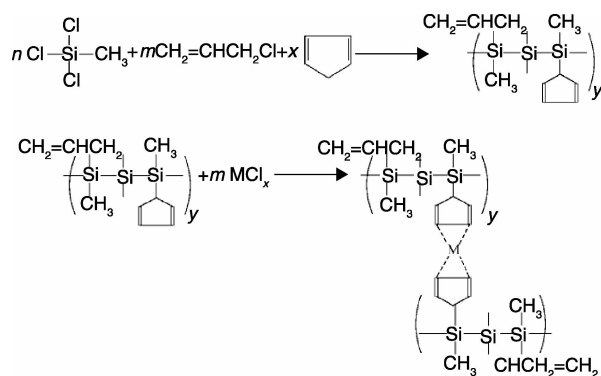


图 5 聚锆硅烷的合成路线

Fig. 5 Route diagram of synthesis of polysilane with Zr

Amorós 等^[17]以聚二甲硅烷 (PDMS) 和聚碳硅烷 (PCS) 为硅源与 Cp_2MCl_2 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 在氩气氛围中 900 °C 反应 1 h, 脱去 HCl, 制备出了含 M 的陶瓷, 1 350 °C 陶瓷化即可得到 MC-SiC 陶瓷, 但其中自由碳含量偏高。

由于 M-C、M-B 键多为离子键, 稳定性差, 因而有

机金属聚合物法制备超高温陶瓷的方法近几十年来一直处于探索阶段。但是该方法可以实现对聚合物分子结构的多样化设计、具有不需要碳热或硼热还原就能得到无氧难熔金属陶瓷的优越性、以及容易实现对无氧陶瓷组成的精准控制等,未来仍具有很好的发展前景。

2.2.2 金属杂化聚合物法

Abe 等^[18-19]以锆酸正丙酯为锆源,乙酰乙酸乙酯为络合剂,盐酸为催化剂,可控水解制备出了聚锆氧烷,该聚合物的浓溶液具有良好的可纺性和储存稳定性,放置 6 个月不发生凝胶,是一种适于制备 ZrO_2 纤维的前驱体。Abe 等^[20-21]采用“一釜”法合成路线,用氧氯化锆为原料,乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮或乳酸为络合剂,在三乙胺存在的条件下,反应合成聚锆氧烷,其中以乙酰乙酸乙酯或乙酰丙酮为络合剂时,聚合物纺丝性能优异,可作为 ZrO_2 纤维前驱体。刘和义等^[22]采用类似的方法也合成了聚锆氧烷。Abe 等^[23]还将氧氯化锆与乙二醇在三乙胺的催化下进行反应,制备出了一种新型的 ZrO_2 前驱体——聚锆氧烷(PZO-EG),该聚合物具有较好的可纺性,且稳定不发生自聚合。

Panapoy 等^[24]采用“一锅”合成法,将氢氧化锆、三乙醇胺、氢氧化钠、乙二醇混合,在氮气中 200 °C 加热,然后向溶液中加入甲醇和乙腈作为沉淀剂,制得氢氧化锆与三乙醇胺的缩合物,该缩合物可电纺制备 ZrO_2 纳米纤维。

Preiss 等^[25]通过对金属醇盐进行螯合制备了 $L_2M(OR)_2$ ($M = Ti, Zr$),随后将其与双官能度的羟基化合物(如蔗糖、己二酸乙二醇、酒石酸、二羟基苯等)进行酯交换或缩聚反应,制备了可纺的粘性溶液或弹性凝胶。利用该前驱体制备的纤维/薄膜经 1 500 °C 高温裂解,得到 TiC, ZrC 等碳化物陶瓷纤维或涂层。Sacks 等^[26]利用乙酰丙酮对金属醇盐进行螯合,然后加水进行水解及缩合反应,之后加入碳源(甘油或酚醛树脂)制备了 ZrC 和 HfC 前驱体。

Speyer 等^[27]以金属醇盐(锆酸丙酯、钽酸乙酯)为原料,加入乙酰丙酮螯合后水解,然后加入硼酸及酚醛树脂溶液,旋蒸后得到泥浆状前驱体,高温裂解可得 ZrB_2 或 ZrB_2-TaB_2 陶瓷。

赵彤团队在金属杂化聚合物法制备超高温陶瓷前驱体方面做了大量的研究工作。他们采用氧氯化锆、乙酰丙酮及三乙胺为原料,合成了可溶的配位聚合物 PZO,然后与水杨醇进行配体交换,制备了具有良好溶解性的 ZrC 前驱体 PZS,该前驱体在 1 300 °C 裂解即可形成纯度较高的 ZrC 粉末(O 含量 4.79%),陶瓷产率大于 50%。PZO 与羟甲基炔丙基酚醛也可反应制备 ZrC 前驱体,但

所得前驱体的溶解性较差,不适合作为复合材料浸渍基体使用^[28]。为了简化制备工艺,直接用水杨醇代替部分乙酰丙酮,与氧氯化锆及三乙胺反应制备了 ZrC 前驱体 PCZ,结构如图 6 所示。该前驱体可溶于多种有机溶剂,在 1 300 °C 就可以转化为面心立方 ZrC 陶瓷,陶瓷产率 45%^[29]。

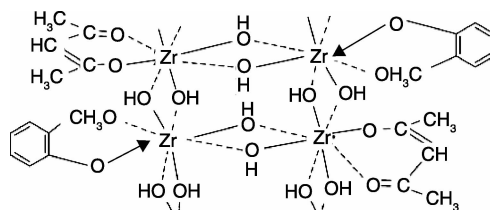


图 6 前驱体 PCZ 结构示意图

Fig. 6 Possible structure of precursor PCZ

以 PZO 或 PCZ 作为锆源,引入 B、C 及 Si 等元素可以很方便地制备复相陶瓷前驱体,且前驱体都具有良好的溶解性及稳定性。以 PZO、硼酸、高酚醛和聚甲基氢硅乙炔为原料可制备 ZrB_2-SiC 陶瓷前驱体 BZHP,该前驱体在相对低温(1 400 °C)下热解,得到超细的纳米 ZrB_2-SiC 复相陶瓷,引入 SiC 后, ZrB_2 晶粒的生长受到明显抑制,陶瓷产物的晶粒尺寸约为 30 nm^[30]。PCZ 与硼酸混合,1 500 °C 裂解可制备 ZrB_2 陶瓷,陶瓷产率 36%。以 PCZ、硼酸和聚甲基氢硅乙炔为原料可制备 $ZrB_2-ZrC-SiC$ 陶瓷前驱体 BZHPC,该前驱体在 1 400 °C 下热解 2 h 得到平均粒子尺寸约为 100 nm 的 $ZrB_2-ZrC-SiC$ 复相陶瓷,如图 7^[31]。

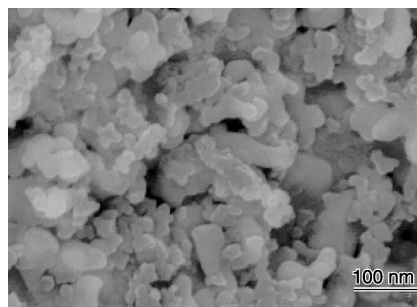


图 7 $ZrB_2-ZrC-SiC$ 复相陶瓷的 SEM 照片^[31]

Fig. 7 SEM image of $ZrB_2-ZrC-SiC$ composite ceramics^[31]

类似的方法也可用于合成含 Hf 的陶瓷前驱体。首先以氧氯化锆为原料合成可溶的配位聚合物聚乙酰丙酮锆(PhO),然后,PhO 与聚甲基氢硅乙炔、线型酚醛及硼酸复配制备可得 $HfB_2-HfC-SiC$ 复相陶瓷前驱体^[32]。

由于以氧氯化锆为原料所制备的锆源中都有少量的 Cl 残留,而 Cl 的存在对设备及复合材料都极为不利,因

此, 近几年, 赵彤团队开始研究以锆醇盐作为锆源制备超高温陶瓷前驱体。以锆酸丙酯为反应单体, 通过可控水解反应合成了新的锆源——PNZ, 合成路线如图 8。PNZ 能够溶解于甲苯、二甲苯、二乙烯基苯等非极性溶剂。以 PNZ 为锆源, 炔丙基酚醛为碳源可制备 ZrC 液相陶瓷前驱体^[33]; 以 PNZ 为锆源, 聚硼硅氮烷 PBSZ 兼作硼源、硅源和碳源, 可制备 ZrB₂-SiC 液相前驱体^[34]; 以 PNZ 为锆源、聚碳硅烷 PCS 作为硅源、DVB 作为碳源, 通过复配可制备锆硅碳一体化液相前驱体, 前驱体的锆硅比可根据需要进行调节。当锆硅质量比为 1:1 时(代号 ZS11), 前驱体的粘度 120 mPa·s, 水热釜固化后 1 500 °C 裂解可得到 ZrC/SiC 复相陶瓷, 陶瓷产率 46%,

所得陶瓷的经验式为 ZrSi_{3.11}C_{4.42}O_{0.41}, 陶瓷产物的粒子尺寸为 100 ~ 400 nm, 各元素分布均匀, 如图 9^[35]。赵彤团队还用类似的方法制备了聚钪氧烷 PNH 和聚钽氧烷 PNT。以 PNH, PNT 作为钪源、钽源, 可制备 HfC, TaC, HfC-SiC 及 TaC-SiC 液相前驱体^[36]。前驱体裂解后均可得到元素分布均匀且晶粒尺寸小的陶瓷, 如图 10。

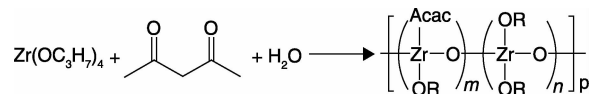


图 8 PNZ 的合成路线图

Fig. 8 Route diagram of synthetic route of the PNZ

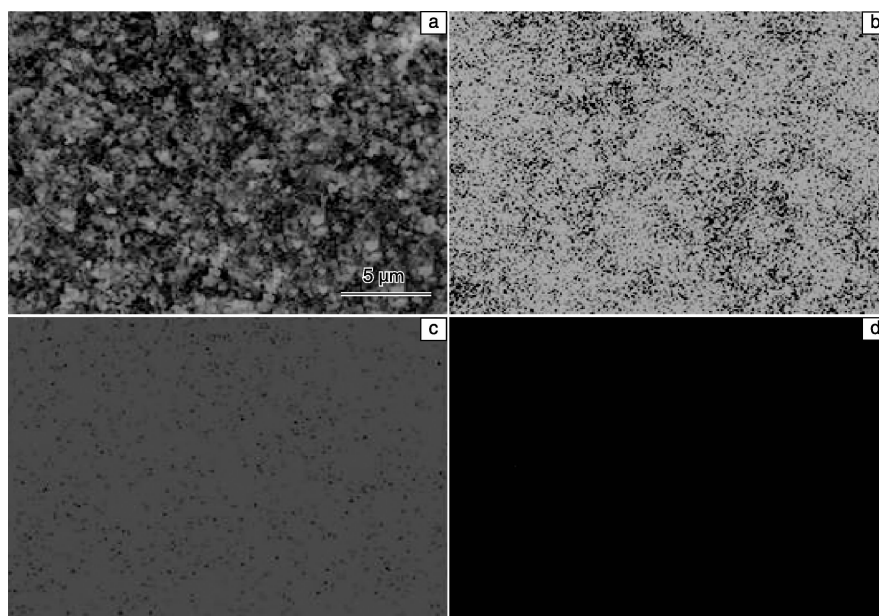


图 9 1 500 °C ZS11 陶瓷试样的 SEM 图及其相应面扫描能谱图: (a) 扫描区域, (b) Zr 谱, (c) Si 谱和 (d) C 谱

Fig. 9 SEM image and elemental distribution maps corresponding to it for ZS11 ceramic sample at 1 500 °C: (a) scanning, (b) Zr, (c) Si, and (d) C

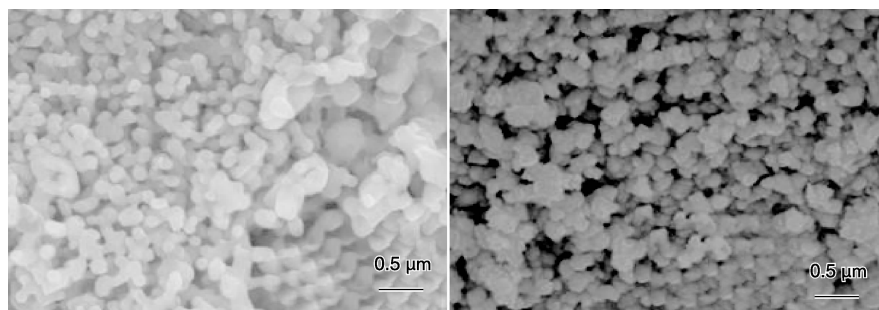


图 10 HS11 及 TS11 陶瓷 SEM 图

Fig. 10 SEM images of HS11- and TS11-derived ceramics

试验表明, 金属杂化聚合物法制备的前驱体稳定性好、陶瓷产率高, 是制备超高温陶瓷基复合材料的首选方法。

2.3 有机-无机杂化法

有机-无机杂化法制备前驱体, 主要是将金属或其氧化物粉体、含金属的化合物分散于溶液之中, 经后处理、

热解即可制备出超高温陶瓷。

Corriu 等将超细的金属氧化物粉体 (TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 等) 与富 C 的聚二甲基硅丁二炔杂化, 在氩气下高温热解可制备 SiC-MC 复相陶瓷^[37]; 氮气下裂解可得到 SiC-MN 复相陶瓷^[38]; 将裂解气换成氢气则可制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MN}$ 复相陶瓷^[39]。

Snedden 等^[40]将金属 Zr, Hf 细粉分散于聚甲基碳硅烷和聚降冰片烯基十硼烷, 结构如图 11 所示。溶液中, 1 600 °C 热解制备了 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ 和 $\text{HfB}_2\text{-HfC-SiC}$ 复相陶瓷粉体。

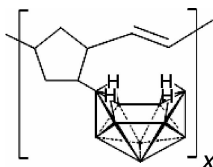


图 11 聚降冰片烯十硼烷的结构图

Fig. 11 Structure of poly(norbornenyldodecaborane)

Pizon 等^[41-42]以二氯甲基乙烯基硅烷作 Si 单体, 制备了一种含乙烯基的聚碳硅烷 (PMVS), 随后将其与 ZrC 粉体进行混合制备了 PMVS-ZrC 前驱体, 经 1 400 °C 的高温热解, 前驱体能够完全转化为 ZrC/SiC 复相陶瓷, 乙烯基的引入有利于其与 ZrC 粉体发生配位反应, 实现元素在陶瓷中的均匀分布, 如图 12 所示。

由于有机-无机杂化法制备的前驱体为非均相体系, 稳定性差, 所得陶瓷元素分布不均匀, 不适合作为陶瓷基复合材料浸渍基体使用。

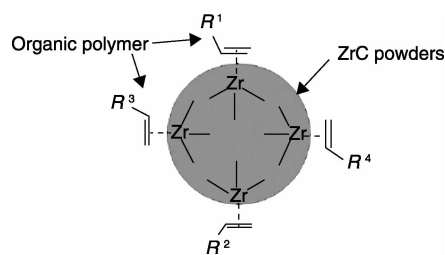


图 12 ZrC 粉体与聚合物之间的相互作用^[41-42]

Fig. 12 Interactions diagram between ZrC powdered solid and the polymer^[41-42]

2.4 其它方法

赵丹^[43]等用钛酸丁酯或锆酸丁酯和二乙烯基苯混合制备了 TiC 或 ZrC 陶瓷前驱体。但前驱体的陶瓷产率只有 18% 左右, 作为复合材料基体, 使用时浸渍 16 个轮次后, 材料的孔隙率仍然高达 34.3%。赵丹等^[44]还用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和蔗糖混合制备了 ZrC 陶瓷前驱体, 但该前驱体裂解产物粘接性差且疏松易碎, 不适合作为复合材料浸渍基体使用。

3 前驱体裂解过程及陶瓷产物微结构表征

目前硅基陶瓷前驱体在前驱体结构表征和陶瓷化过程研究方面已经建立了成套方法, 相关研究结果深入全面。但超高温陶瓷前驱体结构表征方面的研究工作还很充分, 是下一步需要重点突破的关键技术问题。表 1 是采用传统方法研究超高温陶瓷前驱体裂解过程取得的一些有意义的研究结果。

表 1 超高温陶瓷前驱体及前驱体转化陶瓷的常用表征方法 (仅列出部分文献)

Table 1 Summary of the structural characteristics of precursor-derived UHTCs (Only selected references are listed)

Technique	Information	References
FTIR	Structure evolution process	[45, 47-49]
MAS NMR	Structure evolution process	[45]
TG-MS	Fragments released during pyrolysis process	[13, 45]
Raman	Carbon evolution process	[7, 35, 47]
XRD	Phase evolution process (crystallization behavior)	[7-8, 45, 47-49]
Surface area analysis	Pore structure evolution process	[7, 50]
SEM (-EDX)	Morphology and composition of ceramics	[8, 35, 51]
TEM	Phase composition and microstructure	[7, 45]

3.1 FTIR, MAS NMR 及 TG-MS

FTIR 和 MAS NMR 可直观的给出裂解产物的化学键结构信息, TG-MS 能给出裂解释放出的小分子产物信息, 这 3 种表征手段对于推测裂解机理是比较有效的。值得一提的是, 几乎没有文献直接给出金属的固体核磁图 (M MAS NMR, $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ta}$ 等), 已有的报

道均是通过前驱体的²⁹Si MAS NMR 或¹³C MAS NMR 谱图中 Si 或 C 的化学位移变化来反应前驱体裂解过程中的结构变化。Yu 等^[45]采用²⁹Si MAS NMR 谱对 SiHfCN 陶瓷前驱体的裂解过程进行了研究, 结果表明, 裂解产物中的 Hf-N-Si 及 Hf-C-Si 键使得 Si 原子的电子云密度降低, 因此, 在²⁹Si MAS NMR 中 SiC_2N_2 及 SiC_4 结构的化

颗粒尺寸变小, 如图 15。

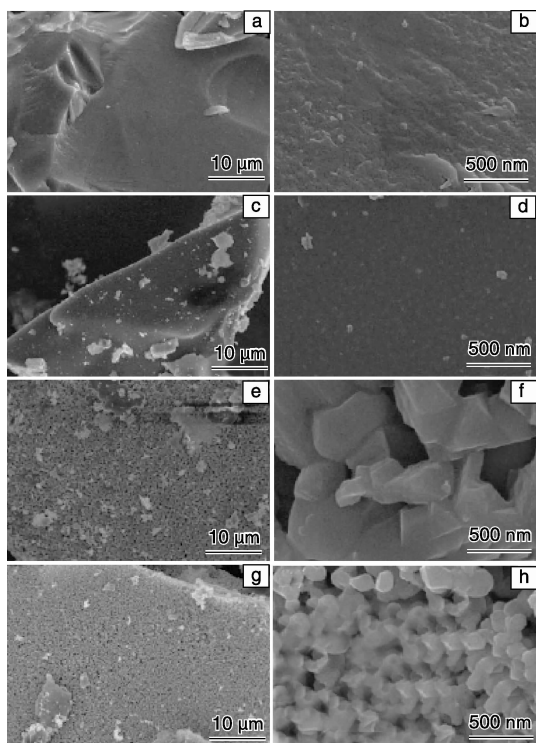


图 15 ZS-3 在不同温度裂解后的 SEM 照片: (a, b) 900 °C, (c, d) 1 400 °C, (e, f) 1 600 °C, (g, h) 1 700 °C

Fig. 15 SEM micrographs of ZS-3 heat treated at various temperatures: (a, b) 900 °C, (c, d) 1 400 °C, (e, f) 1 600 °C, and (g, h) 1 700 °C

比表面分析通常用于研究裂解产物的孔道结构(主要是纳米孔), 包括孔的类型、孔径分布、孔容及比表面积等。Ang 等^[7]研究发现, 1 250 °C 以下, $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 凝胶发生碳热还原使得裂解产物的比表面积逐渐增加; 1 250 °C 以后由于碳化物结晶发生聚集使得颗粒尺寸增大, 比表面积下降, 如图 16。

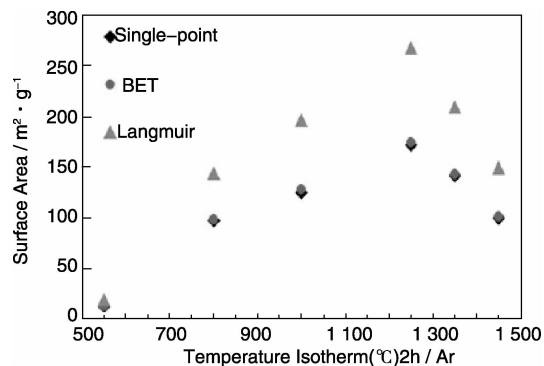


图 16 $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 凝胶在不同温度下裂解后的比表面积变化图

Fig. 16 Change in surface areas from gas sorption of $\text{ZrO}_2\text{-C}$ gel after heat treatment

3.5 TEM

TEM 是表征前驱体裂解陶瓷微观结构的重要手段, 可用于分析无定型碳及石墨碳在陶瓷中的分布, 对于复相陶瓷, 可直接看出各个结晶相的晶区分布。Yu 等^[45]采用 TEM 对 SiHfCN 陶瓷前驱体 1 100 ~ 1 700 °C 的陶瓷产物进行了分析。如图 17a 所示, 1 100 °C 陶瓷样品的选

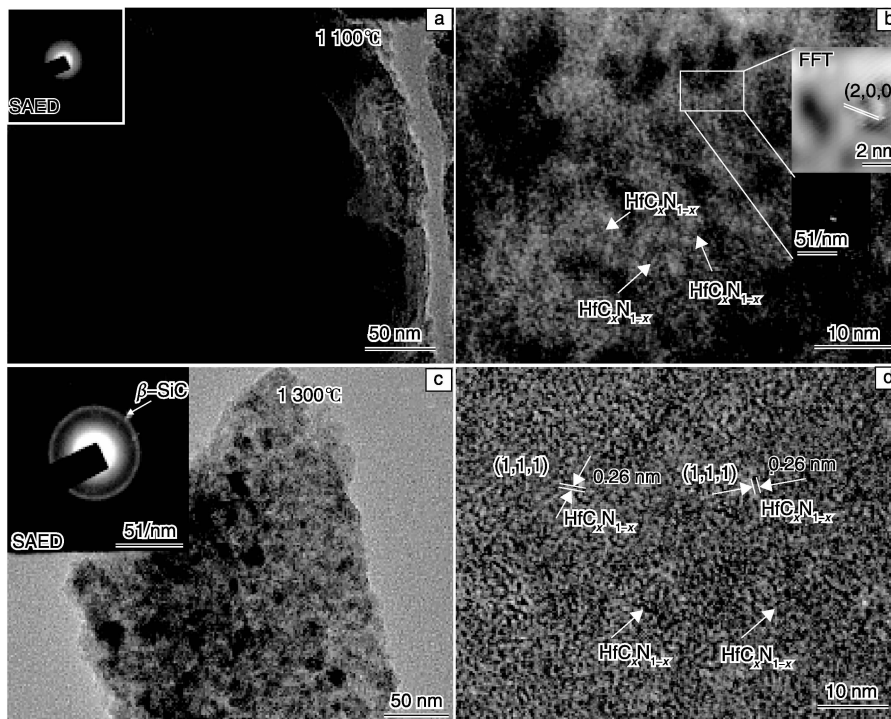


图 17 SiHfCN 的 TEM 照片: (a, b) 100 °C, (c, d) 1 300 °C

Fig. 17 TEM images of SiHfCN : (a, b) 100 °C and (c, d) 1 300 °C

区电子衍射(SAED)表明样品为无定型态,但在高分辨透射电镜(HRTEM,图17b)中可看出,样品内开始出现 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 析出,形成了直径 $< 2\text{ nm}$ 的晶核。1300℃陶瓷化样品中(图17c)可清楚地看到平均尺寸 $\sim 2.5\text{ nm}$ 的 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 均匀地分布在 $\beta\text{-SiC}$ 基体中,尽管HRTEM图中未发现SiC

晶区,但是SAED图中清晰地出现了SiC的衍射环。图18是1400℃及1700℃所得陶瓷样品的HRTEM图。由图18可见, $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 纳米晶粒外包裹了 $\sim 4\text{ nm}$ 厚的碳层,碳层的存在可以有效阻止 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 晶粒粗化,1800℃裂解所得陶瓷中 $\text{HfC}_x\text{N}_{1-x}$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 的平均晶粒尺寸均小于55 nm。

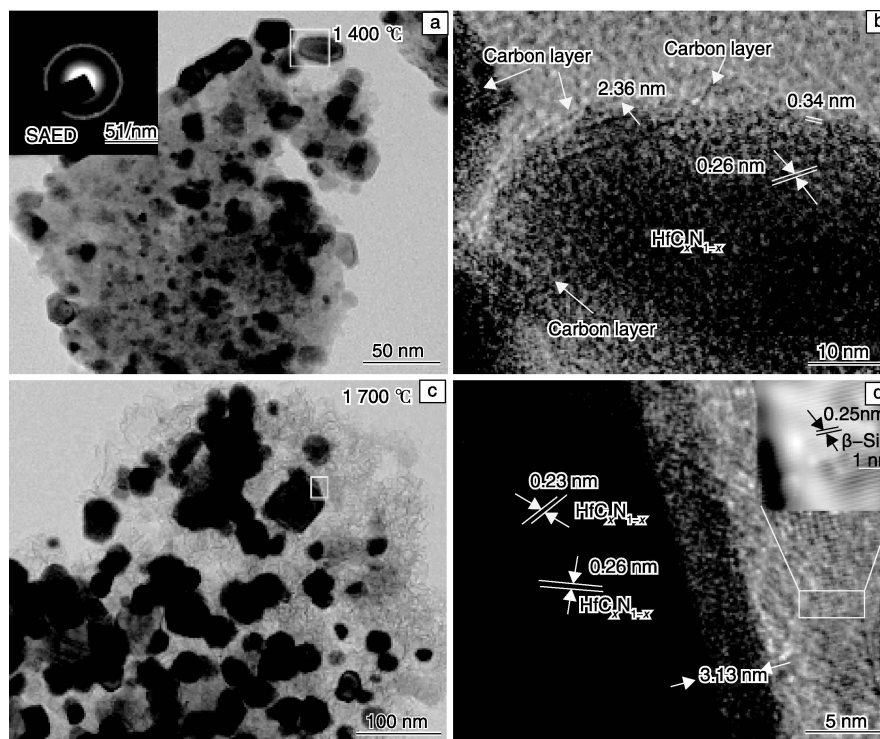


图 18 SiHfCN 的 TEM 照片: (a, b)1400℃和(c, d)1700℃

Fig. 18 TEM images of SiHfCN: (a, b)1400℃ and (c, d)1700℃

4 结 语

超高温陶瓷先驱体是制备超高温陶瓷基复合材料的关键基础原材料,经过多年发展,其制备工艺日趋成熟,综合性能表现出明显优势,已在航空航天领域得到应用。面向未来需求,此类材料将向更长时间、更高服役温度、更高力学强度方向发展,为此亟需开展无氧陶瓷先驱体、多元复相陶瓷先驱体等新型超高温陶瓷先驱体的开发。其中可获得纳米尺度均匀分散的多元复相陶瓷是先驱体法制备超高温陶瓷基复合材料的一个优势;SiC、HfC、TaC、 Y_2O_3 等第二组元的加入对提高ZrC、HfC陶瓷抗氧化性能、减小晶粒尺寸、抑制高温晶粒尺寸快速增长有着重要作用,因此多元复相陶瓷将是未来超高温陶瓷基复合材料重要发展方向。

作为一个新兴学科,超高温陶瓷先驱体的知识体系建设尚未完成,在超高温陶瓷先驱体组成和结构表征、陶瓷晶相和组成表征方面缺少系统研究方法。

超高温聚合物先驱体除了可用作陶瓷基复合材料

基体外,还可用于制备陶瓷涂层、陶瓷纤维、陶瓷胶粘剂和陶瓷粉体等新应用领域,未来将有广泛的应用前景。

参考文献 References

- [1] Yan Chunlei (严春雷), Liu Rongjun (刘荣军), Cao Yingbin (曹英斌), *et al.* 超高温陶瓷基复合材料制备工艺研究进展[J]. *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料与工艺), 2012 (4): 7-11.
- [2] Colombo P, Mera G, Riedel R, *et al.* Polymer-Derived Ceramics; 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93 (7): 1805-1837.
- [3] Viadimir V S, Radovan P O. Electrical Conductivity of Sol-Gel Derived Yttrium-Stabilized Zirconia [J]. *Ceramics International*, 2001, 27 (8): 89-101.
- [4] Zhao Qing (赵青), Chang Aiming (常爱民). 改性溶胶-凝胶法制备 ZrO_2 纳米粉及其团聚控制[J]. *Journal of Materials Sciences and Engineering* (材料科学与工程学报), 2003, 21(5):

- 683 – 686.
- [5] Dollé M, Gosset D, Bogicevic C, *et al.* Synthesis of Nanosized Zirconium Carbide by a Sol-Gel Route[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27 (4): 2 061 – 2 067.
- [6] Preiss H, Schultze D, Klobes P. Formation of NbC and TaC from Gel-Derived Precursors[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17 (12): 1 423 – 1 435.
- [7] Ang C, Williams T, Seeber A, *et al.* Synthesis and Evolution of Zirconium Carbide via Sol-Gel Route; Features of Nanoparticle Oxide-Carbon Reactions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96 (4): 1 099 – 1 106.
- [8] Matović B, Babić B, Bučevac D, *et al.* Synthesis and Characterization of Hafnium Carbide Fine Powders[J]. *Ceramics International*, 2013, 39 (1): 719 – 723.
- [9] Yan Y, Huang Z, Dong S, *et al.* New Route to Synthesize Ultra-Fine Zirconium Diboride Powders Using Inorganic – Organic Hybrid Precursors[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (11): 3 585 – 3 588.
- [10] Inzenhofer K, Schmalz T, Wrackmeyer B, *et al.* The Preparation of HfC/C Ceramics Via Molecular Design[J]. *Dalton Transaction*, 2011, 40: 4 741 – 4 745.
- [11] Sahoo P K, Swain S K. Synthesis of Zirconocene-Acetylene and Zirconocene-Diacetylene Polymer[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37 (21): 3 899 – 3 902.
- [12] Cai T, Qiu W F, Liu D, *et al.* Synthesis of Soluble Poly-Yne Polymers Containing Zirconium and Silicon and Corresponding Conversion to Nanosized ZrC/SiC Composite Ceramics[J]. *Dalton Transaction*, 2013, 42 (12): 4 285 – 4 290.
- [13] Wang H, Chen X, Gao B, *et al.* Synthesis and Characterization of a Novel Precursor-Derived ZrC/ZrB₂ Ultra-High-Temperature Ceramic Composite[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2013, 27 (2): 79 – 84.
- [14] Paul P P, Schwab S T. Method for Making Ceramic Matrix Composites Using Precursor Polymers to Refractory Metal Carbides and Metal Borides; US, 6120840[P]. 2000 – 09 – 19.
- [15] Schwab S T, Stewart C A, Dudeck K W, *et al.* Polymeric Precursors to Refractory Metal Borides[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39 (19): 6 051 – 6 055.
- [16] Hua Yongsheng (花永盛), Chen Lai (陈来), Li Xianfu (李现府), *et al.* 陶瓷先驱体含铅聚硅烷的电化学合成与表征[J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011 (6): 596 – 601.
- [17] Amorós P, Beltrán D, Guillem C, *et al.* Synthesis and Characterization of SiC/MC/C Ceramics (*M* = Ti, Zr, Hf) Starting from Totally Non-Oxidic Precursors[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14 (4): 1 585 – 1 590.
- [18] Gunji T, Goto H, Kimata Y, *et al.* Studies on the Syntheses of Polymetalloxanes and their Properties as a Precursor for Amorphous Oxide. VII. Preparation and Properties of Polyzirconoxanes as a Precursor for Zirconia Fibers by the Hydrolysis of Bis (Ethyl Acetoacetato) Zirconium Dialkoxide[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1992, 30 (11): 2 295 – 2 301.
- [19] Abe Y, Kimata Y, Gunji T, *et al.* Preparation of Polymetalloxanes as a Precursor for Oxide Fibers from Metal Chelate Complex[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1989, 97 (1 125): 596 – 597.
- [20] Abe Y, Kudo T, Tomioka H, *et al.* Preparation of Continuous Zirconia Fibres from Polyzirconoxane Synthesized by the Facile One-Pot Reaction[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33 (7): 1 863 – 1 870.
- [21] Abe Y, Tomioka H, Gunji T, *et al.* A One-Pot Synthesis of Polyzirconoxane as a Precursor for Continuous Zirconia Fibres[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1994, 13 (13): 960 – 962.
- [22] Liu Heyi (刘和义), Liu Guishuang (刘贵双), Pei Shiguang (裴石光), *et al.* 聚乙烯丙酮合铅用丝法制备氧化锆纤维棉[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报), 2011, 30 (6): 1 410 – 1 424.
- [23] Gunji T, Yamamoto H, Hanaoka T, *et al.* Preparation of Polyzirconoxane from Zirconium Oxychloride Octahydrate and Ethylene Glycol as a Precursor for Zirconia Ceramics[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2000, 14 (2): 119 – 126.
- [24] Panapoy M, Ksapabutr B. Fabrication of Zirconia Nanofibers Using Zirconatane Synthesized by Oxide One-Pot Process as Precursor[J]. *Advanced Materials Research*, 2008, 55: 605 – 608.
- [25] Preiss H, Schierhorn E, Brzezinka K W. Synthesis of Polymeric Titanium and Zirconium Precursors and Preparation of Carbide Fibres and Films[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33 (19): 4 697 – 4 706.
- [26] Sacks M D, Wang C A, Yang Z, *et al.* Carbothermal Reduction Synthesis of Nanocrystalline Zirconium Carbide and Hafnium Carbide Powders Using Solution-Derived Precursors[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39 (19): 6 057 – 6 066.
- [27] Xie Y, Sanders T H, Speyer R F. Solution-Based Synthesis of Submicrometer ZrB₂ and ZrB₂-TaB₂[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (5): 1 469 – 1 474.
- [28] Tao Xueyu (陶雪钰). *Synthesis and Related Studies of Ultra-High Temperature Ceramic Precursors* (超高温陶瓷先驱体的制备及相关研究)[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2010.
- [29] Tao X, Qiu W, Li H, *et al.* Synthesis of Nanosized Zirconium Carbide from Preceramic Polymers by the Facile One-Pot Reaction[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21 (4): 300 – 304.
- [30] Li Yuntao (李运涛). *Nano-Size ZrB₂-Based Ceramics and Properties* (纳米锆基陶瓷制备及其性能研究)[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [31] Li Y, Han W, Li H, *et al.* Synthesis of Nano-Crystalline ZrB₂/ZrC/SiC Ceramics by Liquid Precursors[J]. *Materials Letters*, 2012, 68 (0): 101 – 103.

- [32] Ionescu E, Papendorf B, Kleebe H J, *et al.* Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites. Part I: Phase and Microstructure Evolution During the Ceramization Process[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93 (6): 1 774 – 1 776.
- [33] Liu Dan (刘 丹), Qiu Wenfeng (邱文丰), Cai Tao (蔡涛), *et al.* 碳化锆液相陶瓷先驱体的制备及陶瓷化[J]. *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料工艺), 2014, (01): 79.
- [34] Ge Kaikai (葛凯凯), Qiu Wenfeng (邱文丰), Han Weijian (韩伟健), *et al.* ZrB₂/SiC 先驱体的制备、表征及裂解行为[J]. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 2014, (09): 2 050 – 2 054.
- [35] Liu D, Qiu W F, Cai T, *et al.* Synthesis, Characterization, and Microstructure of ZrC/SiC Composite Ceramics Via Liquid Precursor Conversion Method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97 (4): 1 242 – 1 247.
- [36] Cai Tao (蔡 涛). *Preparation and Related Studies of Ultra-High Temperature Composite Ceramic Precursors* (超高温复相陶瓷先驱体的制备及相关研究) [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [37] Corriu R J P, Gerbier P, Guerin C, *et al.* The Thermal Conversion of Poly [(Silylene)-Diacetylene] Metal Oxide Composites: A New Approach to β -SiC-MC Ceramics[J]. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1992, 31 (9): 1 195 – 1 197.
- [38] Corriu R, Gerbier P, Guerin C, *et al.* Poly[(Silylene) Diacetylene] Metal-oxide Composites—A New Approach to SiC Metal Nitride Ceramics[J]. *Advanced Materials*, 1993, 5 (5): 380 – 383.
- [39] Corriu R J P, Gerbier P, Guerin C, *et al.* Poly[(Silylene) Diacetylene]/Fine Metal Oxide Powder Dispersions: Use as Precursors to Silicon-Based Composite Ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10 (9): 2 173 – 2 182.
- [40] Guron M M, Kim M J, Sneddon L G. A Simple Polymeric Precursor Strategy for the Syntheses of Complex Zirconium and Hafnium-Based Ultra High-Temperature Silicon-Carbide Composite Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91 (5): 1 412 – 1 415.
- [41] Pizon D, Lucas R, Foucaud S, *et al.* ZrC-SiC Materials from the Polymer-Derived Ceramics Route[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2011, 13 (7): 599 – 603.
- [42] Pizon D, Lucas R, Chehaidi S, *et al.* From Trimethylvinylsilane to ZrC-SiC Hybrid Materials[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (14): 2 687 – 2 690.
- [43] Zhao D, Zhang C, Hu H, *et al.* Preparation and Characterization of Three-Dimensional Carbon Fiber Reinforced Zirconium Carbide Composite by Precursor Infiltration and Pyrolysis Process[J]. *Ceramics International*, 2011, 37 (7): 2 089 – 2 093.
- [44] Zhao Dan (赵 丹). *Preparation and Properties of Ultra High Temperature Ceramic Precursors and Composites* (耐超高温陶瓷先驱体及其复合材料的制备和性能研究) [D]. Changsha: Graduate School of National University of Defense Technology, 2011.
- [45] Wen Q, Xu Y, Xu B, *et al.* Single-Source-Precursor Synthesis of Dense SiC/HfC(x)N(1 - x)-Based Ultrahigh-Temperature Ceramic Nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2014, 6 (22): 13 678 – 13 689.
- [46] Bahloul D, Pereira M, Gerardin C. Pyrolysis Chemistry of Polysilazane Precursors to Silicon Carbonitride Part 1-Thermal Degradation of the Polymers[J]. *Journal of Material Chemistry*, 1997, 7 (1): 109 – 116.
- [47] Yu Z, Zhan J, Zhou C, *et al.* Synthesis and Characterization of SiC(Ti) Ceramics Derived from a Hybrid Precursor of Titanium-Containing Polycarbosilane[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2011, 21 (3): 412 – 420.
- [48] Zhao D, Hu H, Zhang C, *et al.* A Simple Way to Prepare Precursors for Zirconium Carbide[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45 (23): 6 401 – 6 405.
- [49] Cai T, Qiu W F, Liu D, *et al.* Synthesis, Characterization, and Microstructure of Hafnium Boride-Based Composite Ceramics Via Pre ceramic Method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96 (6): 1 999 – 2 004.
- [50] Preiss H, Schudtze D, Klobes P. Formation of NbC and TaC from Gel-Derived Precursors[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17: 1 423 – 1 435.
- [51] Ma M, Shen W, Zhang P, *et al.* Synthesis of TaC Nanopowders by Liquid Precursor Route[J]. *Materials Letters*, 2011, 65 (1): 96 – 99.

(编辑 王 方)