

热固性 SiC 液体前驱体及其快速成型碳纤维/SiC 复合材料

赫丽娜^{1, 2}, 张旭^{1, 2}, 王明存^{*1}

(1. 北京航空航天大学 化学学院, 北京 100191; 2. 北航(四川)西部国际创新港科技有限公司, 成都 610000)

摘要: 本文制备了一种液体热固性 SiC 前驱体(超支化聚碳硅烷, Tri-ImPCS, 25℃ 黏度约为 3 000 mPa·s), 并进行了高压模塑快速净成型碳纤维/SiC 复合材料的工艺探索。液体环氧树脂 RE1820(25℃ 黏度约为 500 mPa·s)可以作为 Tri-ImPCS 的有效固化剂, 在室温或较低加热温度(<100℃)固化定型; 热固化后的 Tri-ImPCS 在进行无压烧结时没有发泡现象, 能较好的维持形状。在 N₂ 气氛中陶瓷化产率较高(以固化前驱体为基准, 900℃ 陶瓷产率为 74.8%); Tri-ImPCS 的 C/Si 原子比约为 1.26, 在微米尺度上 C、Si 等元素分布均匀。结合预浸料模压和高压注塑工艺, 可以实现碳纤维/SiC 复合材料坯体的快速致密。Tri-ImPCS 是 SiC 陶瓷基复合材料理想的液态前驱体。

关键词: 热固性; 碳化硅前驱体; 热固化; 陶瓷化; 快速成型

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3854(2020)03-0626-09

Thermosetting liquid precursor of SiC and fast-manufacturing of carbon fiber/SiC composites

HE Li'na^{1, 2}, ZHANG Xu^{1, 2}, WANG Mingcun^{*1}

(1. School of Chemistry, Beihang University, Beijing 100191, China; 2. The Beihang University International Center for Innovation in Western China, Chengdu 610000, China)

Abstract: In this paper, one novel thermosetting liquid precursor for SiC was prepared (hyperbranched polycarbosilane, Tri-ImPCS, with viscosity about 3 000 mPa·s at 25℃), and fast net shaping of carbon fiber/SiC composites (CF/SiC) by high pressure injection was primarily investigated. Liquid epoxy RE1820 (viscosity about 500 mPa·s at 25℃) acts as effective curing agent of Tri-ImPCS, and thermal cure could proceed at room temperature or comparably low heated conditions (<100℃); thermal pyrolysis of thermally cured precursor under atmospheric pressure results into a non-foamed and shape-changeless ceramic monolith. The ceramic yield of Tri-ImPCS under N₂ atmosphere is as high as 74.8% at 900℃ (based on the cured precursor). C and Si elements are uniformly distributed at micro-scale with the atomic ratio of 1.26. Using a joint process of prepreg molding and high-pressure injection, the fast manufacturing and rapid densification was successfully realized in CF/SiC's processing. The liquid precursor of Tri-ImPCS is an ideal candidate of SiC precursor of SiC matrixed composites.

Keywords: thermal curability; SiC precursor; thermal cure; ceramization; fast-manufacturing

碳纤维/SiC(CF/SiC)复合材料是高超声速飞行器尖锐前缘、翼/舵及超燃发动机进气道、燃烧室、尾喷管等热结构件的主要选材之一。通过高温裂解可转化为高纯度 SiC 陶瓷的可浸渍聚合物前驱

体是制备 CF/SiC 复合材料的关键原材料^[1-2]。国内外最成熟的 SiC 前驱体是聚碳硅烷(PCS)^[3], 已经在 SiC 陶瓷基体和 SiC 陶瓷纤维上获得研究和应用达 30 多年, 且已经在美国和日本等国实现工业

收稿日期: 2019-03-21; 录用日期: 2019-06-21; 网络出版时间: 2019-07-16 16:19

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190715.001>

基金项目: 航空科学基金(20175451025)

通信作者: 王明存, 博士, 副教授, 研究方向为陶瓷前驱体的合成与陶瓷基复合材料制备 E-mail: mcwang@buaa.edu.cn

引用格式: 赫丽娜, 张旭, 王明存. 热固性 SiC 液体前驱体及其快速成型碳纤维/SiC 复合材料[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 626-634.

HE Li'na, ZHANG Xu, WANG Mingcun. Thermosetting liquid precursor of SiC and fast-manufacturing of carbon fiber/SiC composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(3): 626-634 (in Chinese).

化生产, 在我国也已由国防科技大学和苏州赛菲集团实现中试化和批量制备。但目前 PCS 是针对 SiC 纤维研制的, 当用于制备 CF/SiC 复合材料的基体前驱体时, 存在价格高、浸渍效率低、所得 SiC 陶瓷的 C 和 O 含量偏高等问题^[4]。事实上对于 SiC 陶瓷来说, 一直缺少理想的前驱体树脂来满足陶瓷基复合材料基体对于成本、工艺性、热固化性、陶瓷组成和性能各方面的综合要求。发展低成本、高陶瓷产率和良好浸润性的新型液体碳化硅前驱体是军工陶瓷基复合材料研制单位的迫切需求^[5]。

为满足陶瓷基复合材料浸渍基体需求, 国内多家单位开展了 SiC 基复合材料用液态 SiC 前驱体的研究。国内最早开展 PCS 研究的是国防科技大学, 并在 2000 年左右形成了年产吨级制备能力, 苏州赛菲集团也达到了年产 2 吨制备能力^[6]。这些单位主要生产 SiC 陶瓷纤维用前驱体, 也将其用于陶瓷基复合材料基体。以上 PCS 前驱体的制备基于 Yajima 路线, 制备固体前驱体过程中的液体馏分作为液态前驱体, 存在陶瓷产率偏低的问题^[7]。厦门大学研究的 SiC 前驱体是烯丙基氢化聚碳硅烷 (AHPCS), 该研究在美国、日本和印度等国家也有开展, 是目前国内外发展较快的技术, 制约其进一步批量化和工程应用的瓶颈是制备成本高和加工工艺性偏差(硅氢活泼性太高, 热固化较难控制)^[8]。中科院宁波材料所也通过格氏试剂法制备了含烯丙基聚碳硅烷, 并采用聚合物前驱体浸渍-烧结 (PIP) 工艺将其应用为核级碳化硅复合材料的 SiC 基体前驱体^[9]。

中科院化学所开展了高陶瓷产率的液态 SiC 陶瓷前驱体的研究, 目前已突破批量制备的关键技术, 前驱体的性能与美国星火公司相当, 但前驱体稳定性有待提高。中科院化学所也进行了共聚全氢聚硅烷和聚硅烷硅烷作为 SiC 陶瓷前驱体的研究, 通过聚硅烷和聚硅烷共聚的方法, 可以烧结得到 Si/C 比例相当接近的 SiC 陶瓷; 该前驱体可以作为 ZrC-SiC 前驱体的硅源前驱体, 应用为超高温陶瓷基复合材料的基体^[10]。北京航空航天大学采用一步法制备了粘胶态封端聚硅烷, 包括三甲基封端、烷氧基封端和炔基封端聚硅烷, 该类前驱体室温储存期长达 1 年, 适合于陶瓷基复合材料的 PIP 工艺^[11]; 该液态前驱体合成简便且成本较低, 具有工程应用前景。上海大学采用电化学合成法, 以甲基

三氯硅烷、氯丙烯和四氯化锆为原料, 合成含锆约 4.11% 的可交联含锆聚硅烷; 烧结后得到 SiC 为主、含有少量 ZrC 的陶瓷^[12]。

将含碳硅凝胶作为 SiC 基体前驱体也有相关报道, 如 Corriu 等^[13] 和 Berbon 等^[14] 的研究工作。Corriu 等^[13] 将氯硅烷与炔基二锂盐缩合为端硅基小分子后, 以硅氧烷封端, 得到一系列黏度可调的粘胶, 水解完全后得到凝胶; 可以加热进行炔基热聚合固化, 得到脆硬块体材料; 经过高温碳热还原反应, 得到 SiC 材料。与非氧前驱体相比, 热解温度偏高; 复合材料致密工艺的可控性较差。

美国 Starfire 公司提供多个牌号 SiC 液态前驱体^[15], 如: SMP-10 在室温下黏度仅为 40~100 mPa·s, 陶瓷化产率为 72%~78%; SMP-500 在室温下黏度为 3 000~10 000 mPa·s, 陶瓷化产率为 65%~70%; SMP-750 在室温下为固体, 软化点接近 100℃, 陶瓷化产率为 65%~67%; SMP-800 在室温下黏度为 1 000~8 000 mPa·s, 陶瓷化产率为 60%~65%。以上前驱体已用来作为 SiC 基体前驱体制备航空航天用陶瓷基复合材料、陶瓷刹车片和其他高科技材料部件。

瑞士 Clariant 公司生产的可固化聚硅氮烷也可以用作 SiC 液态前驱体, 但热解需要在 Ar 气氛、1 600℃ 下进行^[16], 如: Ceraset PSZ-20, 室温黏度为 180~750 mPa·s; Ceraset PURS, 室温黏度为 10~150 mPa·s, 陶瓷产率约为 75%。目前欧洲和美国的很多研究机构采用该类液态前驱体制备陶瓷基复合材料、陶瓷纤维、陶瓷涂层和有机树脂杂化材料。

理想的陶瓷前驱体应具备以下特点: “三低”(低黏度、低温交联、低收缩)、“二无”(无杂质、无发泡)、“一高”(高陶瓷产率)。综上所述, 理想的 SiC 液态前驱体的国产化仍有很多工作待开展, 在性能上应达到 SMP-10 SiC 液态前驱体的性能, 在成本和工艺性上应满足低成本、稳定和适宜批量的要求。本文制备了一种低黏度可固化的 SiC 前驱体(超支化咪唑封端聚碳硅烷, Tri-ImPCS), 并对其通过树脂注塑快速成型 CF/SiC 复合材料进行了初步工艺探索。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

SiC 前驱体(超支化咪唑封端聚碳硅烷, Tri-ImPCS)其分子结构如图 1 所示, 采用格氏试剂路

线合成(甲基三氯硅烷、甲基氢二氯硅烷、二溴甲烷、咪唑、镁粉,四氢呋喃为溶剂,在无水无氧条件下操作),本实验室自制。双官能度液体环氧树脂 RE1820(四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯),黏度为 500 mPa·s,市场采购。碳布,聚丙烯腈(PAN)基,3 K(3 000 根/束),平纹,密度为 220 g/m²。

1.2 液体前驱体的固化与无压烧结

液体前驱体 Tri-ImPCS 以环氧树脂 RE1820 为固化剂,在 90℃固化 1 h,得到黄色透明固体,150℃后处理 1 h 变为棕黄色浇注体。在 Ar 气氛下常压烧结时得到黑色陶瓷块体,维持了固化物的形状和尺寸,没有常见聚碳硅烷前驱体烧结过程中的发泡现象。

1.3 碳纤维(CF)/SiC 复合材料的制备

取 3 K 平纹 T300 碳布为增强体,先制备预浸料。前驱体与碳布等质量,前驱体中含有 20wt% (质量分数)环氧固化剂,采用 50wt% (质量分数)四氢呋喃溶液浸胶。待胶液干燥后,将预浸布裁剪铺层,在 100℃/4 MPa 条件下热压成型。将热压成型粗坯在 Ar 气氛下于 1 000℃常压烧结,得到多孔坯料并进行后续的前驱体高压浸渍致密。

将注塑机模具预热到 90℃,并将多孔坯体加热到 90℃后固定在模具中,将适量含固化剂的前驱体液体加入料筒,采用 4 MPa 注射压力注入模具并保压 30 min;卸压后开模取出已硬化的材料;在 Ar 气氛下于 1 000℃常压烧结,没有基体溢出并得到外形不变的烧结材料。计算孔隙率后,重复以上注塑和常压烧结过程,直至复合材料密度达到 1.90 g/cm³ 以上。

1.5 性能测试与表征

差示扫描量热(DSC)分析采用瑞士 Mettler-Toledo Q2000 型差示扫描量热仪进行测试,N₂(50 mL/min)为保护气氛,升温速率为 10℃/min。凝胶渗透色谱(GPC)采用 Waters 1525 凝胶渗透色谱仪进行测试,四氢呋喃为洗脱液(1 mL/min),聚苯乙烯为标准样品。¹HNMR 采用德国 Bruker minispec 300 核磁共振仪(CDCl₃ 溶剂,四甲基硅烷(TMS)内标)在室温下进行测定。热重分析(TGA)采用德国 NETZSCH TG209 热分析仪进行测试,以 N₂(50 mL/min)为保护气氛,升温速率为 10℃/min。陶瓷前驱体树脂的元素分析(C、N)采用 Euro Vector EA3000 元素分析仪进行测试,元素 Si 的定量分析采用 Agilent 7500a ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪进行测试。陶瓷材料的元素分析采用 Agi-

lent 7500a ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪进行测试。采用日本理学 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,扫描范围为 3°~80°,扫描速度为 8°/min。微观结构采用 JSM-7500F 型 SEM 进行测试,在 20 kV Mapping 模式下进行 EDS 和元素分布测试,扫描时间为 7 min。体积密度采用阿基米德法测量。摩擦系数和磨损率采用 MM21000 高速摩擦磨损实验机进行测试。弯曲强度按照 GB/T 1449—2005 标准^[17],采用 Instron 电子万能材料试验机(Instron5565,5kN)进行测试,跨厚比为 16,试验速度为 2 mm/min。

2 结果与讨论

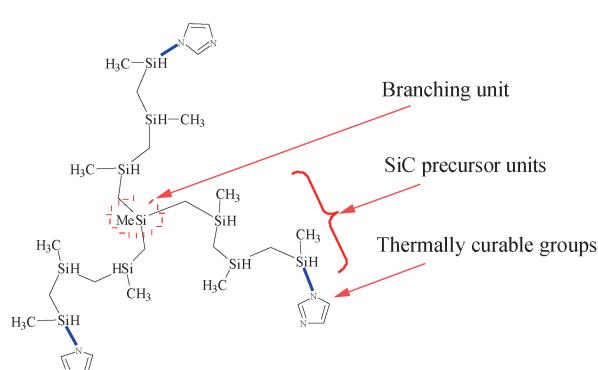
2.1 热固性液体陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 的性能

SiC 热固性液体前驱体 Tri-ImPCS 在室温(25℃)黏度约为 3 000 mPa·s,不同批次会有所差异(固液相缩聚反应的波动性较大,产物具有较大的分散性);凝胶渗透色谱(GPC)测试表明其数均分子量约为 900,分子量分布指数约为 2.1,如图 1 所示;加入低黏度环氧树脂作为固化剂后,其黏度没有太大变化(固化剂用量不超过 20wt%)。陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 的有机元素分析表明,其 C 含量为 44.5wt% (理论值为 43.9wt%)、N 含量为 10.3wt% (理论值为 11.0wt%)、Si 含量为 35.8wt% (理论值为 36.7wt%),与图 1 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 的分子结构吻合。

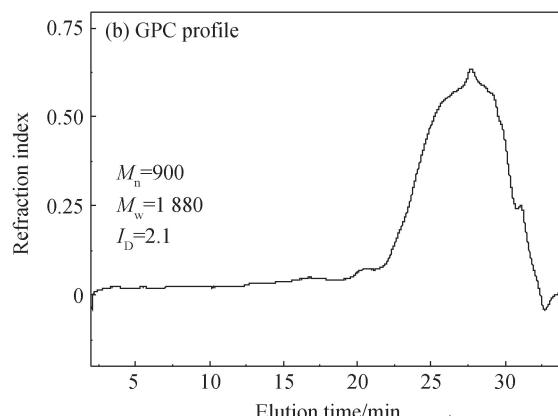
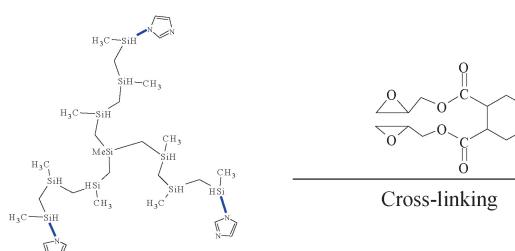
图 2 为 Tri-ImPCS 前驱体的¹HNMR 图谱。可知,6.7~7.5 处对应咪唑环上芳香氢;4.3~4.5 处对应硅氢;而 0~0.6 处对应于甲基和亚甲基的脂肪氢。

由图 1 可知,热固性液体前驱体 Tri-ImPCS 自身不含热固性基团,在加热条件下不会凝胶化;但其分子结构中含有咪唑环,可以与环氧发生加成反应。在室温(25℃)凝胶时间控制在大约 24 h 为工艺目标(凝胶化后树脂体系失去流动性,加热变软但不会成为液体;过长的凝胶时间增加了材料成型工艺成本,而过短的凝胶时间来不及成型或固化材料均匀性差),环氧树脂 RE1820 作为固化剂的加入量宜在 10wt%~20wt%(过少则凝胶化时间太长,过多则增大 C/Si 原子比和自由碳含量)。

在以上凝胶化条件下,有充分的成型操作时间保证材料成型,室温凝胶化则有利于材料保持内外均匀。但当需要快速凝胶化时(比如在 10 min 以



(a)



(c)

M_n —Number-average molecular weight; M_w —Weight-average molecular weight; I_p —Index of dispersion.

图 1 热固性前驱体超支化聚碳硅烷(Tri-ImPCS)的分子结构、凝胶渗透色谱(GPC)及其热固化机制(20wt%环氧树脂 RE1820 为固化剂)

Fig. 1 Molecular structure, gel permeation chromatography(GPC) and thermal curing mechanism of thermosetting precursor hyperbranched polycarbosilane(Tri-ImPCS) (using 20wt% epoxy RE1820 as curing agent)

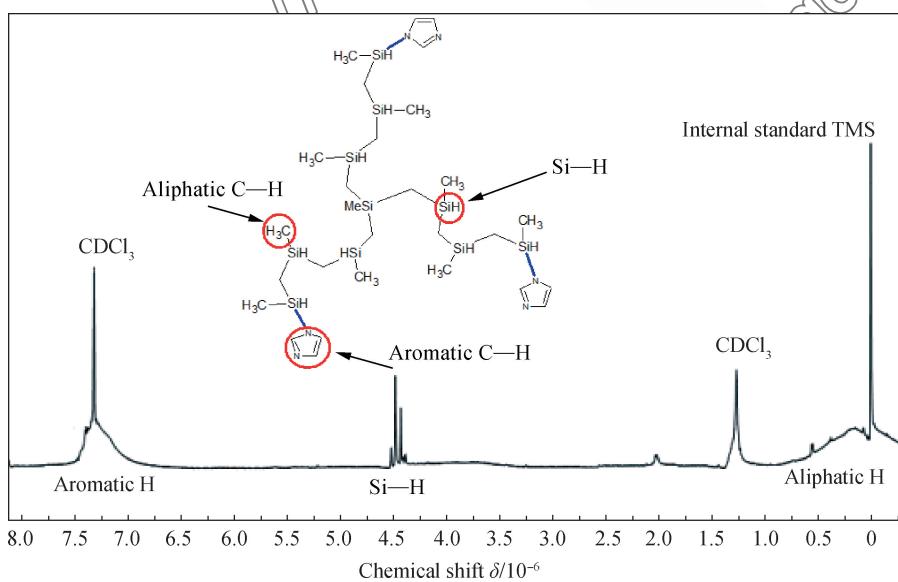


图 2 热固性前驱体 Tri-ImPCS 的¹HNMR 图谱($CDCl_3$ 为溶剂, 四甲基硅烷(TMS)为内标)

Fig. 2 ¹HNMR spectrum of thermosetting precursor Tri-ImPCS using $CDCl_3$ as dissolving solvent and tetramethylsilane (TMS) as internal standard

内), 可以先在浸渍前驱体胶液之前将多孔坯体加热到 90℃, 然后再快速浸胶(需要在短时间比如

1 min 内将所需胶液量快速注入多孔坯体中)。

Tri-ImPCS 前驱体树脂中含有碱性咪唑基团和

硅氢，因此前驱体的存放和热固化均应在惰性气氛下。若长时间暴露在空气中，Tri-ImPCS 前驱体吸收水汽后会慢慢水解，形成硅氧键(Si—H 被水解为 Si—O—Si)^[18]；在热固化时硅氢也会被空气中的 O₂ 氧化为硅氧键^[19]。

图 3 是碳化硅前驱体 Tri-ImPCS 热固化反应的 DSC 曲线。可知，在没有环氧固化剂情况下，前驱体 Tri-ImPCS 在 200℃ 左右有较为明显的挥发份损失；在 220~320℃ 的反应放热峰是脱氢反应所致。在有固化剂的情况下，咪唑与环氧基进行取代开环反应，使前驱体 Tri-ImPCS 交联固化^[20]，放热峰在 123℃，远远低于不含固化剂时的固化峰值温度(277℃)；因此在室温下或稍微加热条件下前驱体 Tri-ImPCS 就会凝胶固化。

图 4 为 SiC 前驱体 Tri-ImPCS 在固化前后的 FTIR 谱。可知，固化前，前驱体 Tri-ImPCS 的 3 050~3 100 cm⁻¹ 处为咪唑环 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 960 cm⁻¹ 处为脂肪 C—H 的伸缩振动吸收峰，2 100 cm⁻¹ 处为 Si—H 键的伸缩振动吸收峰，1 650 cm⁻¹ 处为环氧树脂中双键的特征峰，1 570 cm⁻¹ 处为咪唑环的特征峰，1 250 cm⁻¹ 处为 Si—C 的振动吸收峰，1 150 cm⁻¹ 处为 Si—N 键的弯曲振动吸收峰，1 160 cm⁻¹ 处为 Si—N 的吸收峰，915 cm⁻¹ 处为环氧的特征吸收峰。固化后，前驱体 Tri-ImPCS 在 915 cm⁻¹ 处的环氧吸收峰、1 650 cm⁻¹ 处的环氧树脂中双键吸收峰 1 150 cm⁻¹ 处的 Si—N 吸收峰基本消失；但其他不参与固化反应的基团吸收峰并没有变化。

图 5 为陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 热固化前后的

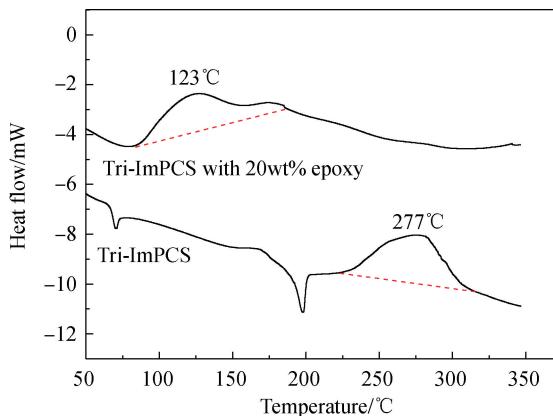


图 3 热固性前驱体 Tri-ImPCS 热固化过程的 DSC 曲线
(20wt% 环氧 RE1820 为固化剂)

Fig. 3 DSC curves of thermal cure of thermosetting precursor Tri-ImPCS (using 205 RE1820 epoxy as curing agent)

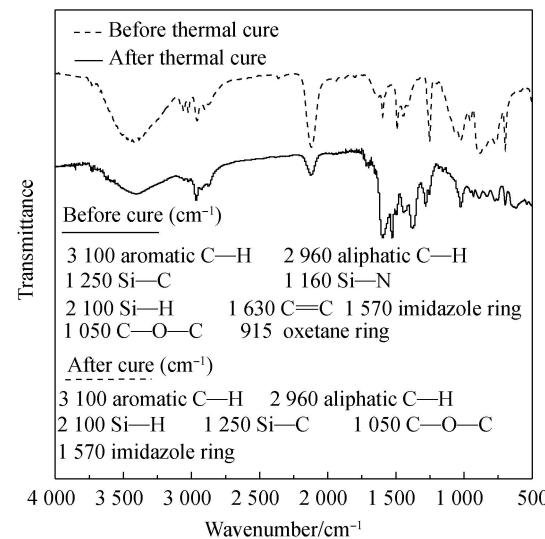


图 4 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 热固化前后的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectra of preceramic Tri-ImPCS before and after thermal cure

TG 曲线^[21]可知，热固性陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 经固化后其陶瓷化产率提高了 34.5% (从 40.3% 提高到 74.8%)，表明热固性对于陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 的最终陶瓷产率具有巨大影响。实际上陶瓷产率的提高主要归因于固化交联后前驱体 Tri-ImPCS 在 200~350℃ 不再热失重，而未固化交联的前驱体 Tri-ImPCS 在此温度区间有接近 45% 的热失重；在 400~800℃ 固化和未固化前驱体 Tri-ImPCS 的热失重曲线相似。热固性陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 有助于提高陶瓷转化率，同时也便于材料定型，这也是继聚碳硅烷前驱体后的新型陶瓷前驱体均含有可固化基团的原因^[8-9, 11, 14-15]。

图 6 为陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 分别在 1 000℃

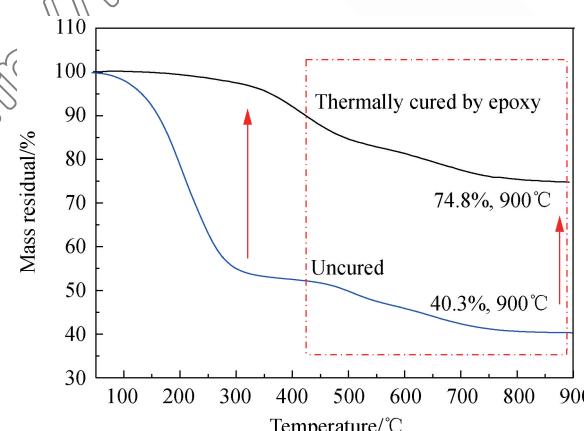


图 5 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 热固化前后的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of preceramic Tri-ImPCS before and after thermal cure

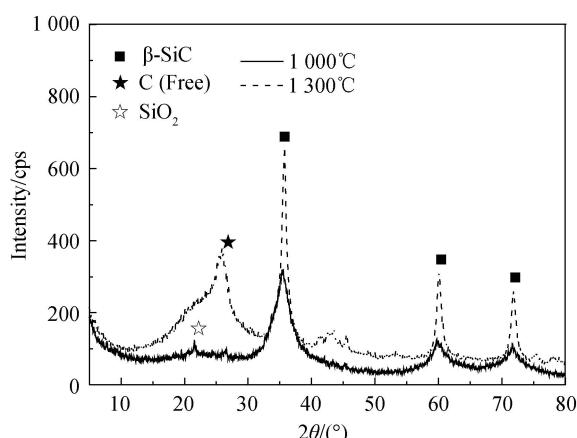


图 6 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 分别在 1 000℃ 和 1 300℃ 热解的 XRD 曲线

Fig. 6 XRD curves of preceramic Tri-ImPCS pyrolyzed at 1 000 and 1 300 °C

和 1 300℃ 热解所得陶瓷的 XRD 图谱。可知, 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 在 1 000℃ 的较低热解温度下即可得到结晶性的碳化硅 (β -SiC), 还含有少量的 SiO_2 和无定形自由碳; 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 经过 1 300℃ 热处理后, β -SiC 的衍射峰更尖锐, 半峰宽更小, 即 SiC 的结晶程度更强; 同时自由碳的石墨化程度也增强。这种由热固性树脂经较低高温转

化为陶瓷的聚合物转化陶瓷 (Polymer-To-Ceramic, PTC) 技术可以制备大尺寸、异型件和连续的陶瓷材料, 是陶瓷粉体高温高压烧结技术所不具备的技术优势。

图 7 为陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 在 1 000℃ 热解的 SEM 图像和 EDS 元素分析。可知, SiC 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 的化学组成约为 $\text{SiC}_{1.26}\text{O}_{0.05}$, 存在一定量的自由碳, 同时有稍许氧含量(硅氢键在固化过程中易于氧化及环氧树脂中的氧)。前驱体 Tri-ImPCS 热解所得陶瓷在微米级别且 Si、C 和 O 元素分布均匀, 其 C/Si 原子比约为 1.26。

2.2 CF/SiC 复合材料的快速成型工艺及性能

陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 具有与普通热固性树脂(如环氧树脂)相似的流变性和热固性, 使陶瓷基复合材料坯材可以通过碳布预浸料模压工艺成型, 如图 8 所示。将陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 按照一定比例浸渍碳布, 制备碳布预浸料后, 经高温模压可以低成本并快速制备基于陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 的树脂基复合材料。将树脂基复合材料在 Ar 气氛下于 1 000℃ 常压烧结, 得到多孔陶瓷基复合材料坯料(密度已达 1.30 g/cm^3), 其在烧结过程中的尺寸收缩率较小, 材料基本不变形(长宽方向收缩

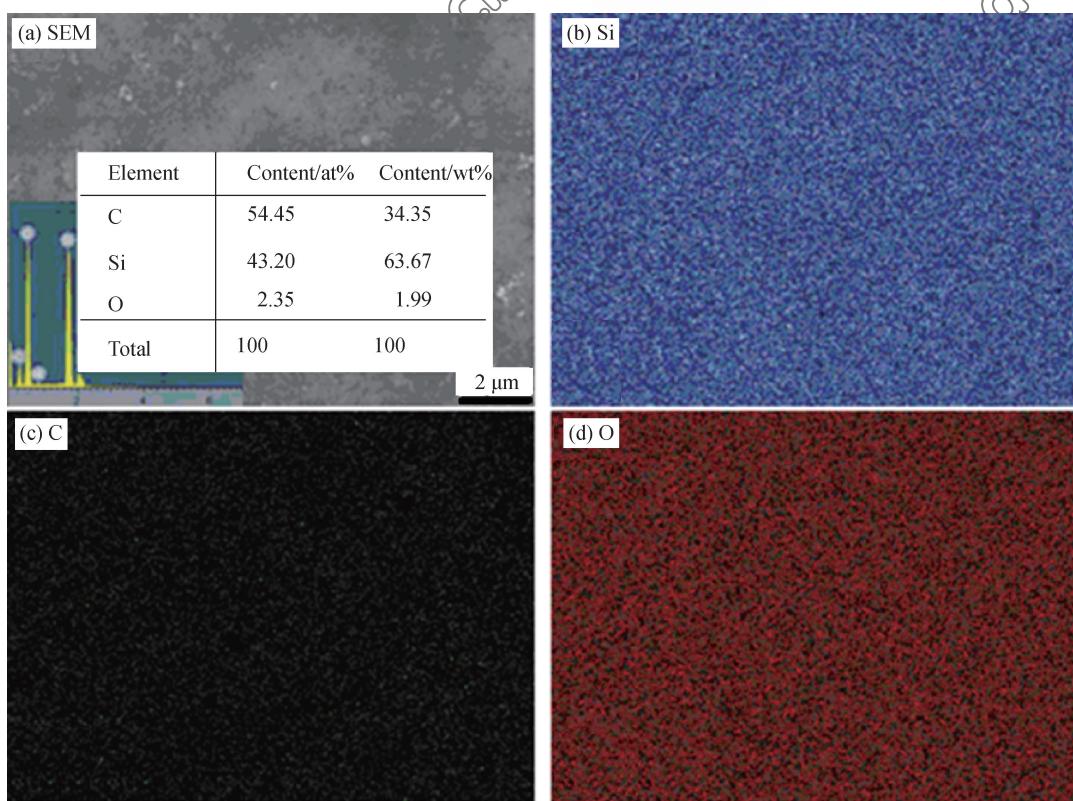


图 7 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 在 1 000℃ 热解的 SEM 图像和 EDS 元素面扫描结果

Fig. 7 SEM image and EDS mapping of preceramic Tri-ImPCS pyrolyzed at 1 000 °C

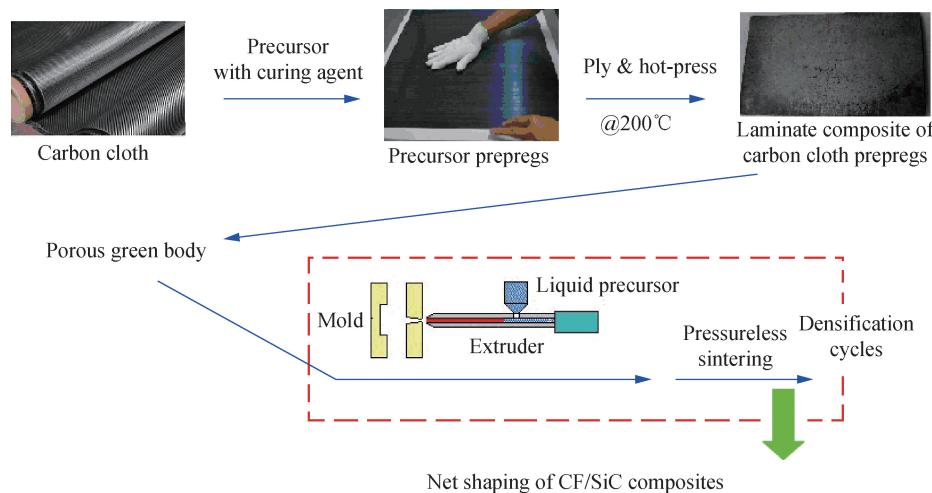


图 8 快速制备 CF/SiC 复合材料技术流程示意图(预浸料模压-快速浸渍-原位固化-无压烧结)

Fig. 8 Flow chart of fast-manufacturing of CF/SiC composites (prepreg molding-fast infiltration-in situ curing-pressureless pyrolysis)

率<5%，厚度方向收缩率(15%)，将其作为多孔坯料进行快速致密化以制备 CF/SiC 复合材料。

本文快速致密化过程包括高压注塑和无压烧结两步：(1)将适量含固化剂的前驱体 Tri-ImPCS 液体高压注射入模具，短时间即可在预热模具中凝胶硬化；开模后即可进行常压热解陶瓷化；(2)在 Ar 气氛下于 1 000℃ 常压烧结，没有液体溢出(陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 已经固化)，得到外形基本不变的陶瓷材料。计算孔隙率和体积密度后，重复以上注塑和常压烧结过程，直至 CF/SiC 复合材料密度达到 1.90 g/cm³ 以上。

致密化过程可以在尽可能短的时间内完成(高压注塑在极短时间内完成，陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 固化后在热解过程中不会外溢损失)，致密化循环次数应尽可能少，才可以实现陶瓷基复合材料的快速成型。在一定程度上解决了现有聚合物前驱体浸渍-烧结(PIP)工艺致密化循环次数过多、致密化过程时间较长的问题。

表 1 为 CF/SiC 复合材料的浸渍周期和致密化效果。可知，经由碳布预浸料模压工艺制备的多孔 CF/SiC 复合材料密度可达 1.30 g/cm³，是用于后续致密化理想的多孔坯体；而传统基于编织体的化

学气相渗透工艺(CVI)和液体浸渍碳化工艺(LIC)制备的多孔坯体，需要多个周期和冗长的工艺时间，且需要经过数次机械加工去除表面致密层(在气相沉积或液相浸渍烧结工艺中，通常表层比内部更为致密，封锁了前驱体进入内部的通道，机械加工去除表层后以便进一步液相浸渍或气相沉积)，浪费了材料。而高压注塑工艺不存在外层和内层致密度不一致的问题，因此不需要机械加工，且致密度的提高较快。经第一次致密化后，密度即增大为 1.64 g/cm³，与理论预测值(1.66 g/cm³)基本一致，同时弯曲强度快速提高到 145 MPa；到第三次致密化后，密度达到 1.95 g/cm³、弯曲强度接近 200 MPa。致密次数增加时，密度的增大程度逐渐减弱，可能是复合材料内部存在闭孔，即使高压注塑也无法填充封闭的孔隙。但在前三次致密化过程中，CF/SiC 复合材料的实际体积密度均较接近理论密度。说明高压注塑热固性前驱体，有利于快速制备陶瓷基复合材料。

快速致密化制备的 CF/SiC 复合材料断面的 SEM 图像如图 9 所示。可知，SiC 基体在 CF 表面有良好的覆盖和结合；SiC 基体形成连续的、但存在微裂纹的整体，没有微米级的大空洞。在高温热

表 1 CF/SiC 复合材料浸渍周期和致密化效果

Table 1 Densification effects and densification times of CF/SiC composites

Porous green body	Cycles				
	1st	2nd	3rd	4th	
Density/(g·cm ⁻³)	1.30	1.64(1.66)	1.86(1.90)	1.95(2.02)	2.01(2.10)
Flexual strength/MPa	90	145	178	197	205

Notes: The data in brackets are the theoretical density.

解陶瓷化之前, 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 热交联形成不熔不流的固化基体, 保证了陶瓷基体的连续性和均匀性; 而陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 在热解过程中由于体积收缩(陶瓷前驱体密度约为 1.2 g/cm^3 , 而其热解陶瓷密度约为 3.2 g/cm^3), 形成了微裂纹; 但微裂纹在后续致密化过程中逐渐被充填, 使 CF/SiC 复合材料体积密度增加和弯曲强度提高。

陶瓷基复合材料裁切成 $\Phi 25 \text{ mm}$ 圆片后, 其与钢制摩擦片对磨的摩擦系数(见表 2)在 $100\sim400^\circ\text{C}$ 温度范围内随着温度升高缓慢下降, 处于 $0.26\sim0.40$ 。CF/SiC 复合材料的摩擦系数随着温度上升而减小, 说明其具有与 C/C 刹车复合材料相类似的自润滑特性。同时磨损率较小, 且随着温度升高而减小, 适合应用于高温摩擦材料。

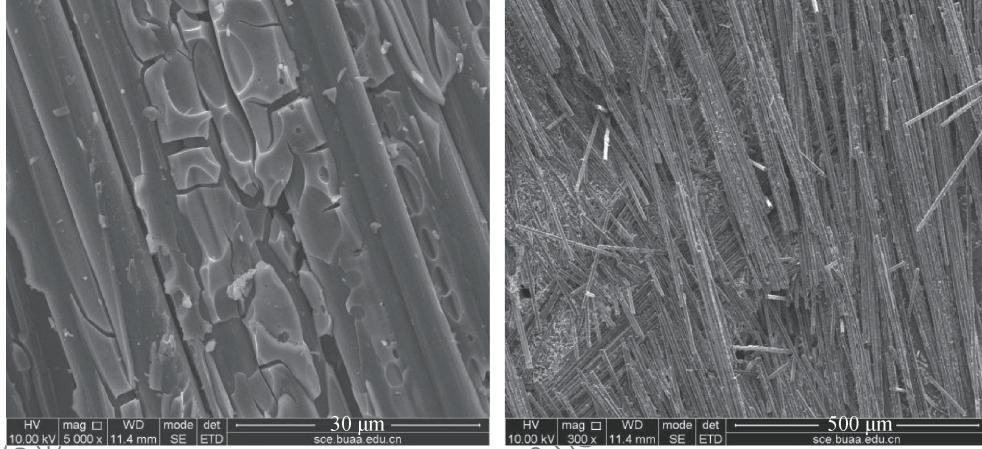


图 9 Tri-ImPCS 为基体前驱体的 CF/SiC 复合材料断面的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of fracture surfaces of Tri-ImPCS derived CF/SiC composites

表 2 不同温度下 CF/SiC 复合材料的摩擦性能

Table 2 Friction properties of CF/SiC composites at different temperatures

	30 °C	100 °C	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	400 °C
Friction coefficient μ	0.42	0.40	0.36	0.32	0.29	0.26	0.26
Wear rate/ $(10^{-7} \text{ cm}^3(\text{N} \cdot \text{m})^{-1})$	0.22	0.21	0.17	0.13	0.11	0.11	0.10

3 结 论

(1) 通过格氏试剂路线制备热固性超文化咪唑封端聚碳硅烷(Tri-ImPCS), 25°C 黏度约为 $3\,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; 液体环氧树脂 RE1820 作为 SiC 前驱体 Tri-ImPCS 的有效固化剂, 用量约为 $10\text{wt\%}\sim20\text{wt\%}$, 在室温或较低加热温度($<100^\circ\text{C}$)下固化定型。

(2) 陶瓷前驱体 Tri-ImPCS 固化后, 在进行无压烧结时维持固化物的形状; 在氮气中 900°C 陶瓷产率约为 74.8% (以固化物为基准); 所得陶瓷材料的 C/Si 原子比约为 1.26 , 元素分布均匀。

(3) 通过高压注塑和原位热固化定型, 实现了陶瓷基复合材料坯体的快速浸渍固化; 经过不超过 3 个浸渍-裂解循环, 碳纤维/SiC 复合材料密度即可大于 1.90 g/cm^3 , 实现了陶瓷基复合材料的快速净成型。

参 考 文 献:

- [1] LEVINE S R, OPILA E J, HALBIG M C, et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(14-15): 2757-2767.
- [2] 王玲玲, 嵇阿琳, 崔红, 等. ZrC 改性 C/C-SiC 复合材料的力学和抗烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(2): 373-378.
- [3] WANG L L, JI A L, CUI H, et al. Mechanical and anti-ablative performance of C/C-SiC composite modified by ZrC[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(2): 373-378 (in Chinese).
- [4] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength[J]. Nature, 1976, 261(5562): 683-685.
- [5] 邹世钦, 张长瑞, 周新贵, 等. 低分子量聚碳硅烷制备 3D-

- C_f/SiC 复合材料[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 120-124.
- ZOU S Q, ZHANG C R, ZHOU X G, et al. Preparation of 3D-C_f/SiC composite with low-molecular polycarbosilane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 120-124 (in Chinese).
- [5] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰. 两种先驱体低温裂解制备石英纤维增强氮化硅复合材料[J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 107-110.
- QI G J, ZHANG C R, HU H F. Preparation of silica fiber reinforced silicon nitride composite using two precursors pyrolyzed at low temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(5): 107-110 (in Chinese).
- [6] CHU Z Y, FENG C X, SONG Y C, et al. Initiation and propagation behaviors of interior microflaws in the pyrolysis of an air-cured polycarbosilane precursor fiber[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(8): 2827-2833.
- [7] Suzhou Saifei Group Co., Ltd. New ceramic precursor[EB]. [2019-3-5]. http://www.sfgroup.cc/html/cpzs/list_1531.html.
- [8] YU Z, YANG L, ZHAN J, et al. Preparation, cross-linking and ceramization of AHPCS/Cp₂ZrCl₂ hybrid precursors for SiC/ZrC/C composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(6): 1291-1298.
- [9] ZHONG X, PEI X, MIAO Y, et al. Accelerating the crosslinking process of hyperbranched polycarbosilane by UV irradiation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(10): 3263-3270.
- [10] CAI T, QIU W F, LIU D, et al. Synthesis of ZrC-SiC powders by a preceramic solution route[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(10): 3023-3026.
- [11] WANG M, YANG L, YU C, et al. Liquid poly(silylacetylene)siloxane resin as a novel precursor of silicon carbide and silicon oxycarbide ceramics [J]. Ceramics International, 2012, 38(3): 2449-2454.
- [12] 花永盛, 陈来, 李现府, 等. 陶瓷先驱体含锆聚硅烷的电化
学合成与表征[J]. 高分子学报, 2011(6): 596-601.
- HUA Y S, CHEN L, LI X F, et al. Electrochemical synthesis and characterization of polysilane with zirconium[J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(6): 596-601 (in Chinese).
- [13] CORRIU R J P, GERBIER P, GUE'RIN C, et al. From pre-ceramic polymers with interpenetrating networks to SiC/MC nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(3): 805-811.
- [14] BERBON M, CALABRESE M. Effect of 1600°C heat treatment on C/SiC composites fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with allylhydridopolycarbosilane[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(7): 1891-1893.
- [15] Starfire Systems Inc. Starfire systems[EB]. [2019-3-5]. <http://www.starfiresystems.com>.
- [16] STANTSCHEV G, FRIEß M, KOCHENDÖRFER R, et al. Long fibre reinforced ceramics with active fillers and a modified intra-matrix bond based on the LPI process [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 25(2-3): 205-209.
- [17] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料弯曲性能试验方法: GB/T 1449—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005. Standardization Administration of the People's Republic of China. Fiber-reinforced plastic composites: Determination of flexural properties: GB/T 1449—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005 (in Chinese).
- [18] GUALANDRIS V, BABONNEAU F, JANICKE M T, et al. NMR studies on hydrolysis and condensation reactions of alkoxy silanes containing Si—H bonds[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13(1-3): 75-80.
- [19] LIAO W, LEE S C. Water-induced room-temperature oxidation of Si—H and —Si—Si— bonds in silicon oxide[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80(2): 1171-1176.
- [20] HEISE M S, MARTIN G C. Curing mechanism and thermal properties of epoxy-imidazole systems[J]. Macromolecules, 1989, 22(1): 99-104.