

# 用含硅芳炔树脂制备 C/C-SiC 复合材料

鲁加荣 黄发荣 袁荞龙 杜磊

(华东理工大学,特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

**文 摘** 以含硅芳炔树脂为先驱体,采用先驱体浸渍法(PIP)制备了 C/C-SiC 复合材料。首先通过炭化 T300/含硅芳炔树脂(CFRP)制备了多孔 C/C-SiC 预制体,并探究了炭化工艺对所得多孔 C/C-SiC 预制体性能的影响,制得的多孔 C/C-SiC 预制体弯曲强度为 98 MPa;然后以含硅芳炔树脂溶液为浸渍剂,浸渍多孔 C/C-SiC 预制体,经过 4 次浸渍、固化、炭化后,得到致密的 C/C-SiC 复合材料,其弯曲强度提升到 203 MPa,同时用 XRD、SEM、TEM 等手段表征了复合材料的微观结构,所得 C/C-SiC 复合材料主要成分为  $\beta$ -SiC 及无定型碳。

**关键词** C/C-SiC 复合材料,先驱体浸渍法,含硅芳炔树脂,含硅芳炔树脂复合材料

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.012

## Preparation of C/C-SiC Composites by Using Silicon-Containing Aryacetylene Resin as a Precursor

LU Jiarong HUANG Farong YUAN Qiaolong DU Lei

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology, East China University of Science and Technology, Ministry of Education, Shanghai 200237)

**Abstract** C/C-SiC composites are gaining increasing attention because of their excellent high temperature resistance. In this work, C/C-SiC composites were prepared from silicon-containing aryacetylene (PSA) resin and carbon fibers by precursor infiltration and pyrolysis (PIP). A porous C/C-SiC composite was prepared by pyrolysing a T300 fabric carbon fiber reinforced PSA resin composite (T300/PSA composite) in argon and the pyrolysis process was studied. The flexural strength of the porous C/C-SiC composite is 98 MPa. The process of PIP was investigated for the porous C/C-SiC composite. After the porous C/C-SiC prefabricate is infiltrated, cured and pyrolysed for 4 times, the flexural strength of the obtained dense C/C-SiC composite reaches 202 MPa. Microstructure of C/C-SiC composites is characterized by XRD, SEM, Raman spectra and TEM, main component of C/C-SiC composite are amorphous carbon and  $\beta$ -SiC.

**Key words** C/C-SiC composites, Precursor infiltration and pyrolysis (PIP), Silicon-containing aryacetylene resin, Carbon fiber reinforced PSA resin composite

### 0 引言

C/C-SiC 复合材料具有高比强度、抗腐蚀、抗热冲击、耐磨损、化学稳定性好等诸多特性,在航空航天等领域有着重要应用<sup>[1]</sup>。先驱体浸渍法(PIP)是制备 C/C-SiC 复合材料的主要方法之一,其主要过程是以先驱体树脂或溶液浸渍多孔 C/C 预制体,后经高温裂解,形成 C/C-SiC 复合材料,再经多次浸渍-裂解过程得到致密的 C/C-SiC 复合材料<sup>[2]</sup>。常见

SiC 先驱体有聚碳硅烷(PCS)、聚甲基硅烷(PMS)、聚硅氧烷(POS)<sup>[3]</sup>。但先驱体在裂解过程中,往往伴随材料中形成孔洞、失重、收缩等,陶瓷化产率不高,从而影响材料性能。为提高陶瓷化产率,国内外研究主要集中在 PCS 改性及添加活性填料等,改性 PCS 陶瓷化产率可以达到 80%~85%<sup>[4]</sup>,通过添加活性填料方法,可以将 PCS 陶瓷化产率提升至 73%~93%<sup>[5]</sup>。

收稿日期:2016-02-03

作者简介:鲁加荣,1990 年出生,硕士研究生,主要研究方向为特种聚合物及复合材料。E-mail:garrone@163.com

通讯作者:黄发荣,1962 出生,博士,教授,主要研究方向为特种聚合物及复合材料。E-mail:hfluanglab@ecust.edu.cn

1994年,日本 Itoh 等人<sup>[6]</sup>合成了 MSP 树脂, MSP 在氩气中  $T_d^5$  为  $860^{\circ}\text{C}$ ,  $1\ 000^{\circ}\text{C}$  时残留率为 94%; MSP 树脂通过熔融纺丝和裂解可以制得陶瓷纤维<sup>[7]</sup>。2000 年法国 Buvat<sup>[8]</sup>合成 BLJ 树脂,树脂具有良好的加工性能。自 2002 年以来,华东理工大学黄发荣课题组致力于合成不同结构的含硅芳炔树脂<sup>[9-11]</sup>,所开发的含硅芳炔树脂(PSA)具有优良的加工性能,  $T_d^5$  高达  $631^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  残留率达 90%,在高温下易形成陶瓷化结构。Wang 等人将含硅芳炔树脂固化物在  $1\ 450^{\circ}\text{C}$  下炭化 6 h,形成含  $\beta$ -SiC 晶粒的陶瓷基纳米复合材料,密度为  $1.40\ \text{g}/\text{cm}^3$ ,陶瓷化产率高达 83%<sup>[12]</sup>。

本文用含硅芳炔树脂制备碳纤维增强复合材料,通过直接裂解炭化碳纤维增强复合材料制备多孔 C/C-SiC 预制体,再经含硅芳炔树脂浸渍-干燥固化-裂解炭化致密化过程制得 C/C-SiC 复合材料;同时探讨了制备工艺并表征了复合材料的结构和性能。

## 1 实验

### 1.1 原料及设备

含硅芳炔树脂(PSA),自制<sup>[13]</sup>; T300 碳布,江苏天鸟高新技术股份有限公司;四氢呋喃,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;平板硫化机, XLB-D350×350×1 上海齐才液压器械有限公司,高温管式炉, YFK60×400/16Q-YC,上海意丰电炉有限公司;万能试验机, DDL-100 型电子拉力机,长春机械科学研究院有限公司;密度测试天平,日本 MatsuHaku MH-124S;真空扫描式电子显微镜, S-4800 日本日立有限公司; X 衍射分析仪, VB/PC 型,日本 Rigaku/max2550;激光显微拉曼光谱仪, inVia Reflex, 英国 Renishaw 公司;高分辨透射电镜, JSM-2100 日本 JEOL 公司。

### 1.2 复合材料的制备

以 PSA 树脂为先驱体制备 C/C-SiC 复合材料流程工艺如图 1 所示。

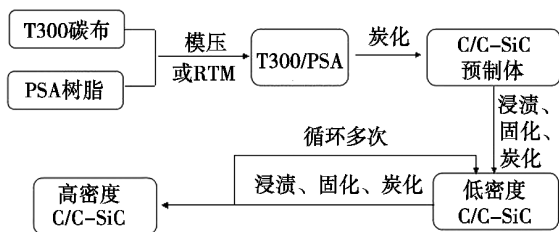


图 1 含硅芳炔树脂为先驱体制备 C/C-SiC 复合材料流程示意图

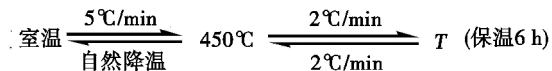
Fig.1 Schematic processing of C/C-SiC composites by using silicon-containing arylacetylene resin as a precursor  
具体实验过程如下:

#### (1) T300/PSA 复合材料制备

取  $150\ \text{mm}\times 250\ \text{mm}$ , T300 碳布 12 层,平铺叠放,取 PSA 树脂 50 g,溶于 93 g 四氢呋喃中。将纤维浸没于溶液中,待溶剂挥发后,置于  $60^{\circ}\text{C}$  真空烘箱中,抽真空 2 h,去除溶剂后,将得到的预浸料置于平板硫化机加压固化成型,经  $170^{\circ}\text{C}/2\ \text{h}+210^{\circ}\text{C}/2\ \text{h}+250^{\circ}\text{C}/4\ \text{h}$  固化程序后,得到 T300/PSA 层板,含胶量约为 30wt%,板厚度为 2 mm。

#### (2) 多孔 C/C-SiC 预制体的制备

将 T300/PSA 层板按  $140\ \text{mm}\times 45\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$  裁制,然后置于高温管式炉中,通有高纯氩气,气体流量为  $100\ \text{mL}/\text{min}$ ,按以下程序进行裂解炭化,制得多孔 C/C-SiC 预制体。



式中,  $T$  为  $800$ 、 $900$ 、 $1\ 000$ 、 $1\ 100$ 、 $1\ 200$ 、 $1\ 300$ 、 $1\ 400$ 、 $1\ 450^{\circ}\text{C}$ 。

#### (3) 多孔 C/C-SiC 预制体致密化

配制 45wt% 的含硅芳炔树脂的四氢呋喃溶液,将制备的 C/C-SiC 预制体置于含硅芳炔树脂溶液中,超声振荡辅助浸渍 2 h 后取出,放置在真空烘箱中  $60^{\circ}\text{C}$  下烘 2 h,除去溶剂;然后置于烘箱中固化,固化工艺条件为:  $170^{\circ}\text{C}/2\ \text{h}+210^{\circ}\text{C}/2\ \text{h}+250^{\circ}\text{C}/4\ \text{h}$ ;最后按上述程序,  $1\ 450^{\circ}\text{C}$  下炭化 6 h。重复该致密化过程 1~6 次,制得 C/C-SiC 复合材料。

### 1.3 测试及表征

密度及孔隙率测试采用阿基米德排水法;力学性能测试采用三点弯曲法,弯曲试样尺寸为  $45\ \text{mm}\times 15\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$ ,层剪试样尺寸为  $10\ \text{mm}\times 6\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$ ,弯曲和层剪强度跨高比分别为 16 和 5,加载速率为  $2\ \text{mm}/\text{min}$ ;SEM、XRD、Raman、TEM 表征了材料的微观结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 炭化工艺对多孔 C/C-SiC 预制体的影响

#### 2.1.1 炭化温度

将所制备的 T300/PSA 层板置于高纯氩气中,分别在  $800$ 、 $900$ 、 $1\ 000$ 、 $1\ 100$ 、 $1\ 200$ 、 $1\ 300$ 、 $1\ 400$ 、 $1\ 450^{\circ}\text{C}$  下炭化 6 h,制得多孔 C/C-SiC 预制体。

从图 2 可以看出,随着炭化温度的升高, T300/PSA 层板的失重逐渐增加。当炭化温度为  $800^{\circ}\text{C}$  时,层板的失重为 2.0%;当炭化温度达到  $1\ 450^{\circ}\text{C}$  时,层板的失重为 8.5%。

图 3 是 T300/PSA 复合材料在不同炭化温度下所得 C/C-SiC 预制体的密度和孔隙率。所得 C/C-SiC 预制体的密度随炭化温度升高呈现下降趋势,同时伴随着孔隙率上升。 $800^{\circ}\text{C}$  炭化所得 C/C-SiC 预制体密度和孔隙率分别为  $1.53\ \text{g}/\text{cm}^3$  和 11.2%, 1 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 3 期

450℃炭化所得 C/C-SiC 预制体密度为 1.46 g/cm<sup>3</sup> 和 18.3%, C/C-SiC 预制体密度随温度变化的幅度不大,这使得炭化所得 C/C-SiC 预制体具有较高的密度,可以使所制备的 C/C-SiC 预制体具有较好的性能。不同炭化温度下所得 C/C-SiC 预制体力学性能数据见表 1。

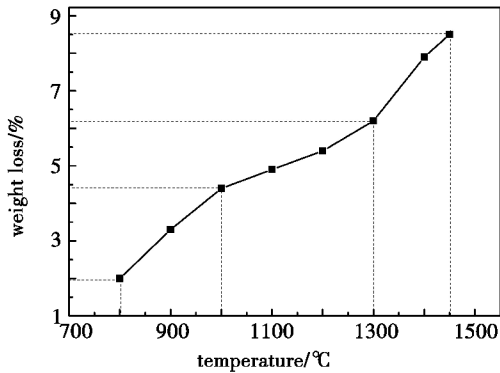


图2 不同炭化温度下 T300/PSA 层板失重  
Fig.2 Weight loss of T300/PSA with different pyrolysis temperature

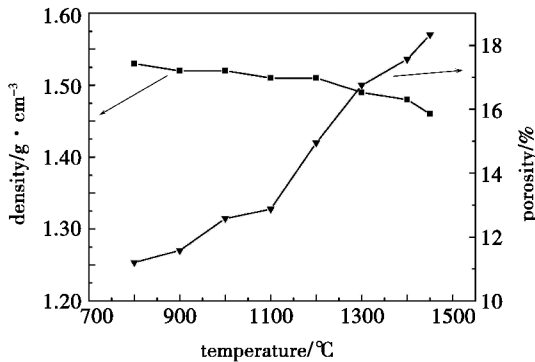


图3 不同炭化温度所得 C/C-SiC 预制体的密度及孔隙率

Fig.3 Density and porosity of C/C-SiC prefabricate with different pyrolysis temperature

表 1 炭化温度对所得 C/C-SiC 预制体力学性能影响

Tab.1 Properties of C/C-SiC prefabricate with different pyrolysis temperature

temperature/°C	flexural strength/MPa	flexural modulus/GPa	ILSS/MPa
800	53.8	17.3	5.58
900	49.3	18.4	5.07
1000	48.2	19.5	5.04
1100	47.6	19.2	5.13
1200	57.8	23.8	5.31
1300	62.4	21.3	5.85
1400	68.6	18.7	6.38
1450	98.6	19.6	6.41

随着炭化温度上升,所得 C/C-SiC 预制体的弯曲强度呈现先下降后上升的趋势,拐点出现在 1 000 ~ 1 100℃。当温度低于 1 100℃时,T300/PSA 复合材料中,树脂裂解不完全,新的纳米相晶粒尚未形成,升高温度使树脂基复合材料的树脂炭化程度增加,材料宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 3 期

料失重和孔隙率增加,材料密度亦下降,从而导致所得 C/C 复合材料的力学性能下降。当温度高于 1 100℃时,材料的力学性能随温度升高而逐渐上升,高温下含硅芳炔树脂炭化后发生结构变化,逐渐形成  $\beta$ -SiC 晶相, $\beta$ -SiC 晶粒分散在 C/C-SiC 复合材料中,使复合材料性能提升。由表 1 中数据可以发现,1 450℃炭化所得 C/C-SiC 预制体的弯曲强度最大,为 98.6 MPa。所得 C/C-SiC 预制体层剪强度(ILSS)的变化规律与弯曲强度的变化规律基本一致,1 450℃炭化所得 C/C-SiC 复合材料的 ILSS 达到 6.41 MPa。

### 2.1.2 炭化时间

将 T300/PSA 复合材料在氩气气氛中,1 450℃,保温 2、4、6、8 h 制备多孔 C/C-SiC 预制体,所得材料性能见表 2。炭化 2 h 所得 C/C-SiC 预制体的力学性能较差;炭化时间达到 4~6 h 时,材料的力学性能明显增强。这是由于有机先驱体形成陶瓷过程需要经过裂解陶瓷晶粒生成,炭化 2 h,并不能使含硅芳炔树脂完全裂解并进一步形成较多的 SiC 晶粒。炭化 4~6 h 后,所得的 C/C-SiC 预制体的性能较为理想。炭化时间大于 4~6 h 后,延长炭化时间使得 C/C-SiC 预制体弯曲模量略有升高,而强度略有降低,这说明含硅芳炔树脂 1 450℃裂解并形成 SiC 晶粒需要 4~6 h。表 3 为不同保温时间所得 C/C-SiC 预制体的密度及孔隙率数据。

表 2 不同保温时间所得多孔 C/C-SiC 预制体力学性能

Tab.2 Properties of C/C-SiC prefabricate with different pyrolysis time

time/h	flexural strength/MPa	flexural modulus/GPa	ILSS/MPa
2	85.6	19.5	5.4
4	96.2	21.1	6.2
6	97.4	22.3	6.1
8	94.2	25.3	6.0

表 3 不同保温时间所得 C/C-SiC 预制体密度及孔隙率

Tab.3 Density and porosity of C/C-SiC prefabricate with different pyrolysis time

time/h	density/g·cm <sup>-3</sup>	porosity/%
2	1.49	15.1
4	1.48	17.2
6	1.46	17.8
8	1.46	17.5

炭化时间为 2 h 时,所得材料的密度最大,孔隙率最小。这说明炭化 2 h,含硅芳炔树脂固化物没有炭化完全。延长炭化时间,可以降低材料的密度,提高孔隙率。4~6 h 后,延长炭化时间对材料密度及孔隙率影响不大。

以上分析表明,通过炭化 T300/PSA 复合材料的

方式可以制备多孔 C/C-SiC 预制体,工艺简单。所选择的炭化温度 1 450℃,炭化时间为 6 h。

## 2.2 多孔 C/C-SiC 预制体致密化

表 4 是以含硅芳炔树脂为先驱体制备 C/C-SiC 复合材料过程中,不同浸渍次数所得到的 C/C-SiC 复合材料的部分性能。

表 4 不同致密化程度 C/C-SiC 复合材料性能

Tab.4 Properties of C/C-SiC composites infiltrated with PSA solution for various times

infiltration times	flexural strength /MPa	flexural modulus /GPa	ILSS /MPa	porosity /%	density /g·cm <sup>-3</sup>
CFRP	254.6	41.5	14.7	-	-
0	98.6	32.7	6.5	16.54	1.45
1	126.2	41.8	10.7	11.88	1.52
2	159.2	54.0	12.2	9.09	1.54
3	182.4	61.5	15.2	8.83	1.56
4	203.3	64.1	18.4	8.76	1.57
5	209.3	62.7	19.2	8.25	1.58
6	216.6	65.2	20.8	7.94	1.60

由表 4 中数据可以看出,随着浸渍次数的增加,C/C-SiC 复合材料的弯曲强度和层间剪切强度逐渐增强,前 4 次浸渍效果明显,浸渍次数达到 4 次时,C/C-SiC 复合材料的弯曲强度达到 203.3 MPa,较未浸渍的多孔 C/C-SiC 预制体提升了 106%;ILSS 达到 18.4 MPa,较未浸渍的多孔 C/C-SiC 预制体提升了 18%。前三次浸渍过程中,材料孔隙率下降明显,密度也有较大增加,随着孔隙率逐渐降低,浸渍效率也呈下降趋势。浸渍次数达到 3 次后,材料的孔隙率和密度变化程度明显放缓。

图 4 是不同浸渍次数所得 C/C-SiC 复合材料剖面的 SEM 图。可以看出,随着浸渍次数的增加碳纤维之间空隙逐渐被含硅芳炔树脂炭化形成的陶瓷基体填充。浸渍 3 次后,所制备的 C/C-SiC 复合材料的空隙已经较小,碳纤维表面逐渐被陶瓷基体包覆。说明以含硅芳炔为浸渍剂来浸渍多孔 C/C-SiC 预制体时,含硅芳炔树脂能够较好的渗入到 C/C-SiC 复合材料内部,有效提升材料的密度,降低材料孔隙率,从而达到增强 C/C-SiC 复合材料性能的目的。

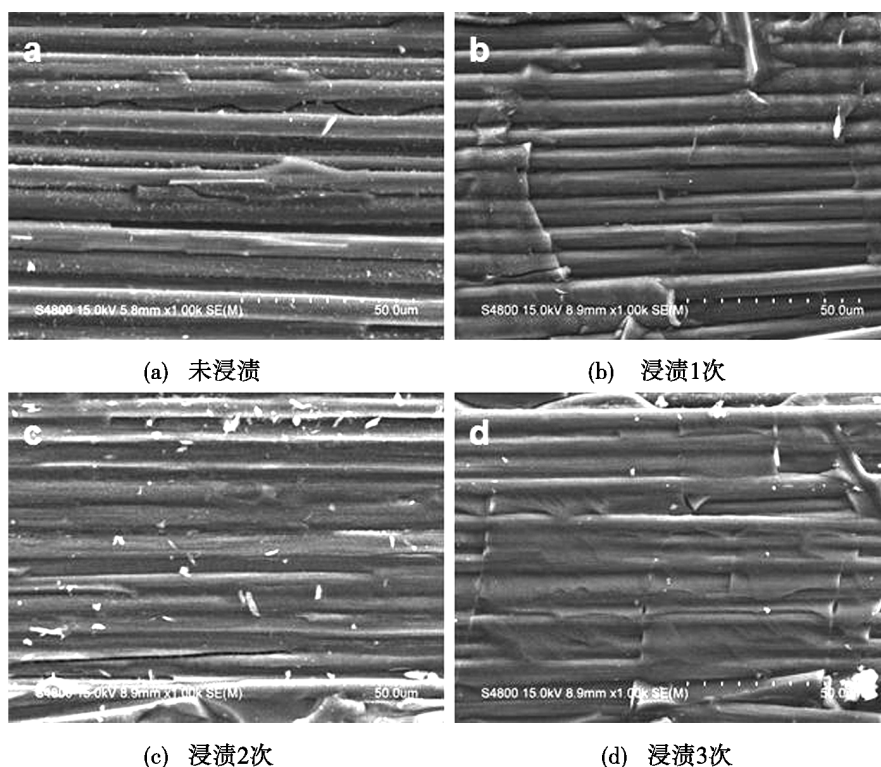


图 4 不同浸渍次数制备的 C/C-SiC 复合材料

Fig.4 SEM micrographs of C/C-SiC composites infiltrated with PSA solution for various times

以上分析表明,含硅芳炔可以作为多孔 C/C-SiC 预制体的浸渍剂。通过浸渍含硅芳炔树脂溶液的方式,可以有效降低材料的孔隙率,提高材料密度及力学性能。

## 2.3 C/C-SiC 复合材料的微观结构

### 2.3.1 XRD 分析

含硅芳炔树脂固化物经过 1 450℃ 炭化后可以得到富碳纳米陶瓷复合材料,纳米相主要为  $\beta$ -SiC 及部分石墨晶粒<sup>[12]</sup>。以含硅芳炔树脂为先驱体制备的 C/C-SiC 复合材料中同样形成了  $\beta$ -SiC,无定型 C 及部分石墨晶粒。

图 5 为经过 4 次浸渍工艺后所得 C/C-SiC 复合材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 3 期

材料的 XRD 谱图, 所得材料出现了未完全石墨化的衍射峰 ( $2\theta = 25.8^\circ$  和  $43.5^\circ$ , PDF 标准卡片, JCPDS 25-0284) 和  $\beta$ -SiC 的特征衍射峰 ( $2\theta = 35.7^\circ$ 、 $60.0^\circ$  和  $71.9^\circ$ , PDF 标准卡片, JCPDS 29-1129)。通过 Bragg 公式(1)可以计算晶粒的晶面距。

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

式中,  $d$  为晶面距,  $\lambda$  为 X-ray 的波长,  $\theta$  为对应晶面出峰的角度, 计算所得晶面距离见表 5。

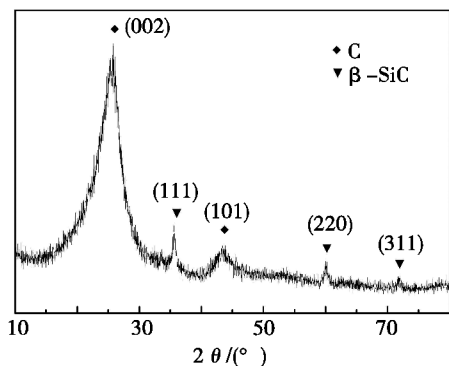


图 5 C/C-SiC 复合材料 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of C/C-SiC composite

表 5 所得 C/C-SiC 复合材料中的晶粒及晶面距

Tab.5  $d$ -Spacings of C and SiC calculated by Bragg's Law

crystal	$2\theta/(\circ)$	crystal plane	interplanar spacing/nm
C	25.8	(002)	0.345
	43.5	(101)	0.208
$\beta$ -SiC	35.7	(111)	0.251
	60.0	(220)	0.154
	71.9	(311)	0.131

当晶粒尺寸小于 100 nm 时, 可以利用 Scherrer 公式(2)来估算晶粒尺寸。

$$L = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

式中,  $L$  为晶粒尺寸大小,  $K$  为与晶粒形状有关的常数(一般为 0.89 或 0.9),  $\lambda$  为 X-ray 的波长,  $\beta$  为主峰半峰宽,  $\theta$  为对应晶面出峰的角度。由于炭化形成的碳主要为未石墨化的无定型碳, Scherrer 公式并不适用, 因此只选择  $\beta$ -SiC(111) 晶面估算  $\beta$ -SiC 晶粒尺寸。计算所得 C/C-SiC 复合材料中  $\beta$ -SiC 晶粒大小约为 24.6 nm。

### 2.3.2 Raman 光谱分析

激光拉曼光谱可以表征碳材料的石墨化程度。碳材料在拉曼光谱上一般存在两个峰: 一个峰约在  $1580\text{ cm}^{-1}$  处, 称为 G 峰, 对应石墨结构的出峰; 另一个峰约在  $1360\text{ cm}^{-1}$  处, 称为 D 峰, 对应缺陷的出峰, 其相对强度表征非石墨化程度的多少, 即无序化度。两

峰的半高宽度反映材料中碳结构的完整性, 碳结构的无序化度将使得两峰的半高宽度都增大。两峰的积分强度比率 ( $I_D/I_G$ ) 被认为是评价材料石墨化度的参数。

图 6 为经过 4 次浸渍工艺后所得 C/C-SiC 复合材料的拉曼光谱图, 可以看出所得 C/C-SiC 复合材料的结构中, 均存在 D 峰 ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) 和 G 峰 ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), 说明在 C/C-SiC 复合材料中, 既存在无定型碳也存在石墨化结构。在 C/C-SiC 复合材料的二级拉曼光谱中同样存在两个峰 D' ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) 和 G' ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ) 分别对应的是 D 峰的倍频峰 ( $2 \times 1350\text{ cm}^{-1}$ ) 和 D+G 两峰的合频峰 ( $1350+1600\text{ cm}^{-1}$ )。所得 C/C-SiC 复合材料的拉曼图谱中, D 和 G 峰的积分强度比 ( $I_D/I_G$ ) 为 1.43。可以通过经验公式(3)来计算石墨化碳的晶粒大小 ( $L_a$ )。

$$L_a = \frac{4.35}{I_D/I_G} \quad (3)$$

经计算, 所得 C/C-SiC 复合材料石墨碳的晶粒大小为 3.04 nm。

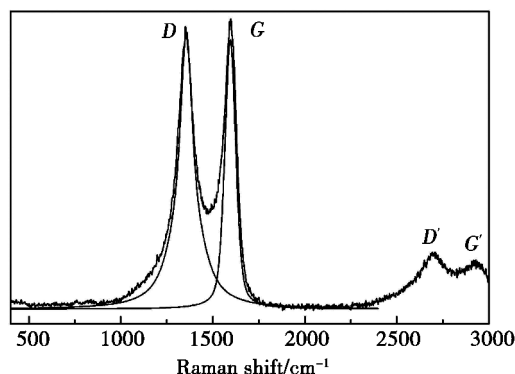


图 6 所得 C/C-SiC 复合材料的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of C/C-SiC composite

### 2.3.3 TEM 观察

含硅芳炔树脂固化物经过  $1450^\circ\text{C}$  炭化后, 在制备的 C/C-SiC 复合材料中逐渐形成纳米  $\beta$ -SiC 晶粒以及部分石墨晶粒。图 7 为以含硅芳炔树脂为先驱体制备的 C/C-SiC 复合材料的高分辨透射电镜谱图, 图 7(a) 中块状物为碳基体, 黑点为  $\beta$ -SiC。可以发现, 炭化形成的  $\beta$ -SiC 均匀分布在碳基体内。图 7(b) 为局部放大图, 可以看出, 炭化形成的碳基体主要为无定型微观结构, 但部分区域出现石墨晶粒, 石墨晶格缺陷较多, 石墨晶粒较小, 并且分散并不均匀, 尺寸约为  $2\sim5\text{ nm}$ 。而  $\beta$ -SiC 晶粒生长较好, 晶格规则有序,  $\beta$ -SiC 的晶粒大小约为  $15\sim20\text{ nm}$ 。以上分析表明, 以含硅芳炔为先驱体制备的 C/C-SiC 复合材料, 其陶瓷基体主要为无定型碳,  $\beta$ -SiC 晶粒及部分石墨晶粒。

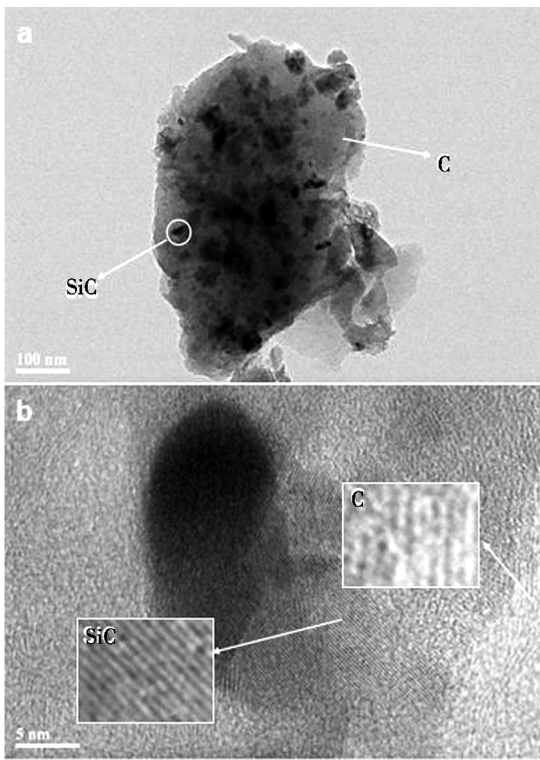


图7 所得 C/C-SiC 复合材料高分辨透射电镜谱图

Fig.7 HRTEM micrographs of C/C-SiC composite

### 3 结论

以含硅芳炔树脂为先驱体可以制备 C/C-SiC 复合材料,且制备工艺较为简单。通过直接炭化 T300/PSA 复合材料的方法可以制备性能优良的多孔 C/C-SiC 预制体,较佳炭化温度为 1 450℃,炭化时间为 6 h。含硅芳炔树脂是一种优良的前驱体浸渍剂,经过 4 次致密化之后,所制备的 C/C-SiC 复合材料密度达 1.57 g/cm<sup>3</sup>,弯曲强度达到 203.3 MPa,ILSS 达到 18.4 MPa。以含硅芳炔树脂为先驱体制备的复合材料经过炭化后,可以得到含有 β-SiC 晶粒、无定型 C 及部分石墨化晶粒的陶瓷化 C/C-SiC 复合材料,其中 β-SiC 晶粒约为 15~20 nm,β-SiC 晶粒均匀分布在 C/C-SiC 复合材料中。

### 参考文献

[1] 付前刚,李贺军,沈学涛,等.国内 C/C 复合材料基体

改性研究进展[J].中国材料进展,2011,30(11):6-12.

[2] 安娜,李崇俊,嵇阿琳. PIP 法制备 C/C-SiC 复合材料研究进展[J].炭素,2005(1):15-20.

[3] BERBON M, CALABRESE M. Effect of 1 600℃ 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.

[4] INTERRANTE L V, MORAES K, LIU Q, et al. Silicon-based ceramics from polymer precursors [J]. Pure and Applied Chemistry, 2002, 74(11): 2111-2117.

[5] SEYFERTH D, LANG H, SOBON C A, et al. Chemical modification of preceramic polymers: Their reactions with transition metal complexes and transition metal powders [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 1992, 2(1): 59-77.

[6] ITOH M, MITSUZUKA M, IWATA K, et al. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly [(phenylsilylene)-ethynylene-1,3-phenyleneethynylene] [J]. Macromolecules, 1994, 27: 7917-7919.

[7] NARISAWARA M, HOSHINO J, OKAMURA K, et al. Synthesis of amorphous carbon fiber from a new organosilicon precursor [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 1535-1540.

[8] BUVAT P, JOUSSE F, DELNAUD L, et al. Synthesis and properties of new processable type polyarylacetylenes [J]. International SAMPE Symposium and Exhibition, 2000, 46: 134-144.

[9] WANG F, ZHANG J, HUANG J, et al. Synthesis and characterization of poly (dimethylsilyleneethynylene-phenyleneethynylene) erminated with phenylacetylene [J]. Polymer Bulletin, 2005, 56(1): 19-26.

[10] 严浩,齐会民,黄发荣,等.新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J].石油化工,2004,33(9):880-886.

[11] 高飞,王帆,黄发荣,等.含硅氧烷芳炔树脂的合成与表征[J].武汉理工大学学报,2009,31:9-12.

[12] WANG C F, HUANG F R, JIANG Y, et al. A novel oxidation resistant SiC/B<sub>4</sub>C/C nanocomposite derived from a carbon-containing conjugated polycarbosilane [J]. Am. Ceram. Soc., 2012, 95(1): 71-74.

[13] ZHANG J, HUANG F R, DU L, et al. Fiber reinforced silicon-containing arylacetylene resin composites [J]. Express Polymer Letters, 2007, 12(1): 831-836.