

液态聚碳硅烷先驱体制备陶瓷基复合材料的工艺适应性研究

张冰玉, 杨金华, 王 岭

(中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

[摘要] 陶瓷先驱体是先驱体浸渍裂解工艺(PIP)制备陶瓷基复合材料的关键, 先驱体工艺性能对复合材料制备工艺和材料性能有着决定性的影响。以一种新型液态聚碳硅烷先驱体(VHPCS)为研究对象, 利用红外光谱分析差示扫描量热分析、热重分析、X-射线衍射分析等分析手段对 VHPCS 及其裂解产物的热稳定性进行表征。从 PIP 工艺角度出发, 对 VHPCS 固化行为和裂解行为进行分析。结果表明, VHPCS 中含有活性的 Si-H 和 Si-CH=CH₂ 基团, 可在 165℃ 开始固化反应。VHPCS 在 1000℃ 的 N₂ 气氛下的陶瓷产率为 60%, 其裂解产物在 1000~1300℃ 内晶相稳定, 是比较理想的陶瓷先驱体。

关键词: 液态聚碳硅烷; 先驱体浸渍裂解; 陶瓷基复合材料

Processing Property of Liquid Polycarbosilane Precursor on Preparation of Ceramic Composites

ZHANG Bingyu, YANG Jinhua, WANG Ling

(AVIC Composite Corporation LTD., Beijing 101300, China)

[ABSTRACT] Ceramic precursor plays an important role in preparing ceramic matrix composites through PIP (Precursor Infiltration and Pyrolysis) method. The properties of precursors have decisive influence on manufacturing process and properties of the composites. A new liquid ceramic precursor VHPCS and its ceramic products were investigated by infrared spectrometry, differential scanning calorimetry, thermal gravimetric analysis and X-ray diffraction. Also, the curing and pyrolysis behavior of VHPCS had been discussed. Results showed that VHPCS contained both Si-H and Si-CH=CH₂ reactive groups, and it could be cured above 165℃. The ceramic yield of VHPCS at 1000℃ in nitrogen atmosphere was 60% and the pyrolysed products showed well crystal-structure stability in the temperature range of 1000-1300℃. Results showed that VHPCS could be a promising precursor for PIP method.

Keywords: Liquid polycarbosilane; Precursor infiltration and pyrolysis; Ceramic matrix composites

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2017.13.083

先驱体浸渍裂解(PIP)工艺是利用陶瓷先驱体浸渍纤维预制体, 交联固化成型后经高温转化为陶瓷基复合材料的工艺, 因其具备先驱体分子可设计、成型温度低、可低温陶瓷化、制备陶瓷基复合材料可加工等优点, 而成为制备形状复杂、尺寸精度高的陶瓷基复合材料构件的常用工艺方法^[1-3]。

先驱体是 PIP 工艺制备陶瓷基复合材料的关键, 其种类和性质决定了材料的制备工艺和性质^[4-6]。Seyferth^[7] 提出用于 PIP 工艺的先驱体应具备“三低”(低粘度、低温交联、低收缩), “二无”(无杂质、无发泡), “一高”(陶瓷产率高)的特点。Wynne 等^[8] 归纳

了用于 PIP 工艺理想的有机硅聚合物陶瓷先驱体应该具有的多种性质: 为了避免低分子量组分的挥发, 相对分子质量要足够高; 为了适合浸渍, 应具有合适的流变性; 为了能够热固化, 应具有潜在的反应活性; 为了降低由于骨架断裂所形成的碎片, 应具有笼形或环状结构等。

传统的 PIP 工艺主要使用固态先驱体浸渍裂解, 该先驱体需要溶剂溶解、裂解产率低, 致密化周期长, 一般 15~16 个浸渍-裂解循环才能实现较为理想的致密化, 致密化过程需要一个月至一个半月。针对 PIP 工艺, 除了工艺方法上的改变, 最有效地提高致密化效率的办法

就是采用一种高裂解产率、低粘度、低固化温度的液态碳化硅先驱体进行浸渍裂解,可使SiC基体快速致密化,缩短陶瓷基复合材料制造周期。

针对上述不足,美、日等国在开发可替代固态PCS的液态聚碳硅烷方面开展了大量工作,发展了针对PIP工艺的低粘度、高陶瓷产率、分子结构可设计性强的液态先驱体聚合物,即第二代液态聚碳硅烷,已形成系列化产品^[9]。液态PCS从根本上弥补了第一代SiC先驱体用于PIP工艺基体树脂的不足。目前比较成熟的产品是美国Starfire System公司开发出的牌号为SMP-10的含少量烯丙基的全氢聚碳硅烷,其粘度仅为40~100cP,陶瓷产率高于70%,其陶瓷化产物的C/Si比接近计量比¹^[10]。

在国内,国防科大通过PDMS重排反应制备了液态LPVCS先驱体,该先驱体中含有SiH和C=C活性基团,可在250~300℃固化,1000℃裂解产率达到60%^[11]。厦门大学也开展了类似工作,其先驱体裂解产率同样在60%水平。中国科学院化学研究所采用格氏偶联反应、还原反应制备液态PCS先驱体,制备了烯丙基改性的全氢聚碳硅烷(AHPCS)、乙烯基改性全氢聚碳硅烷(VHPCS)等液态聚碳硅烷^[12]。目前,国内已具备小批量制备液态聚碳硅烷的能力,大多数文献报道集中在液态聚碳硅烷先驱体的合成,鲜有关于液态聚碳硅烷作为PIP工艺适应性研究的报道。

本文以一种新型液态聚碳硅烷先驱体为研究对象,对其结构、固化行为、热性能以及结晶性能等进行全面分析,评价其用于PIP工艺制备陶瓷基复合材料的工艺适应性。

1 试验及方法

1.1 试验原料

VHPCS是一种乙烯基改性全氢聚碳硅烷,常温为淡黄色液体,25℃时粘度为20~40mPa·s,由中科院化学所提供。

1.2 测试与表征

红外光谱分析(IR):采用美国Nicolet仪器公司的Magna 750型Fourier变换红外光谱仪,扫描范围为4000~400cm⁻¹,试验方法为溴化钾压片法。

差示扫描量热分析(DSC):采用美国TA公司DSC Q10型差示扫描量热分析仪,测试气氛为流动氮气,气流为50ml/min,升温速率分别为5℃/min、10℃/min、15℃/min、20℃/min。

热重分析(TGA):采用德国NETZSCH公司生产的STA 449F3型分析仪进行测定,测试气氛为氮气,流速为200ml/min,升温速率为10℃/min。

X-射线衍射分析(XRD):液态聚碳硅烷分别在1000~1500℃裂解得到SiC陶瓷,粉末样品用于结晶性能分析。采用美国BRUKER公司生产的D8 Advance型X射线衍射仪,测试参数为:扫描速率3°/min,扫描角3°~80°。

2 结果与讨论

2.1 液态聚碳硅烷先驱体结构分析

聚碳硅烷结构中含有硅原子和碳原子相间成键的低分子、齐聚物或高分子聚合物,在陶瓷先驱体转化法中,一般将主链或支链主要含Si和C的化合物,或高分子热解后能得到含Si、C的陶瓷均称为聚碳硅烷。本文对VHPCS进行了化学结构表征,图1为VHPCS的红外光谱图,表1为VHPCS中各主要官能团的归属情况。可见,在VHPCS分子中含有活性Si-H键和Si-CH=CH₂基团,大量活性基团的存在为先驱体的交联固化奠定了基础。

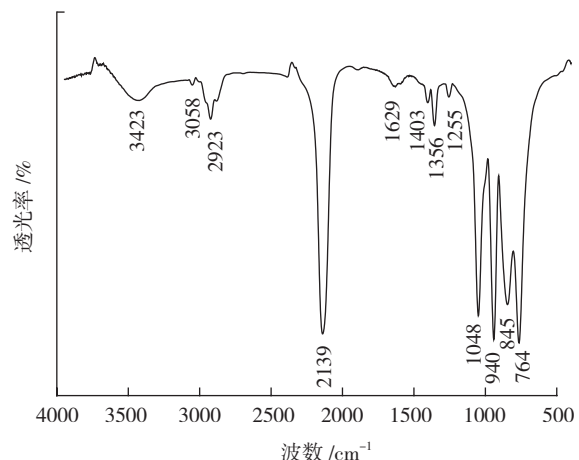


图1 VHPCS红外光谱
Fig.1 IR spectrums of VHPCS

表1 液态聚碳硅烷先驱体活性基团的红外吸收特征

吸收峰的位置 /cm ⁻¹	归属情况
3423	H ₂ O
3058	Si-CH=CH ₂ 伸缩振动
2923	Si-CH ₂ 上的C-H 伸缩振动
2139	Si-H 不对称伸缩振动
1629	C=C 伸缩振动
1403	Si-CH ₃ 上的C-H 变形振动
1356	Si-CH ₂ -Si 中的C-H 变形振动
1255	Si-CH ₃ 伸缩振动
1048, 940	Si-CH ₂ 骨架振动
845, 764	Si-CH ₃ 骨架变形振动

2.2 液态聚碳硅烷先驱体固化行为分析

液态聚碳硅烷在加热时,活性基团发生交联反应,形成大分子三维网络结构,减少有机小分子的挥发,获得较高的陶瓷产率,同时可避免纤维预制体在 PIP 工艺过程中发生塌陷变形。先驱体的固化对于纤维预制体定型和陶瓷基复合材料成型至关重要。研究液态聚碳硅烷先驱体的固化行为,优化固化工艺,对提高裂解陶瓷产率、缩短 PIP 工艺制备周期、提高材料致密化度起到了重要的作用。

2.2.1 固化反应动力学参数的确定

考虑到实际工艺过程中 VHPCS 先驱体是在变温的条件下固化,为了较好地反映先驱体实际固化过程中的固化特性,本文采用非等温 DSC 法对 VHPCS 的固化反应动力学特性进行研究。不同升温速率下 VHPCS 的 DSC 图谱见图 2。可见, VHPCS 的固化反应为放热反应,而且随着升温速率的提高,体系的初始固化温度、固化反应峰顶温度、固化反应终止温度依次向高温方向移动。

化学反应的难易程度主要由表观活化能的大小来衡量决定,可采用 Kissinger 法进行计算。假定固化反应的最大速率发生在固化反应放热峰的峰顶温度,反应级数 n 在固化过程中保持不变,且服从动力学方程:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, K/min ; T_p 为放热峰峰顶温度 K ; E_a 为表观活化能, J/mol ; R 为理想气体常数, $8.314J/(mol \cdot K)$; A 为频率因子。

根据不同升温速率下固化反应放热峰峰顶温度(见表 2),以对数作图(见图 3),进行线性拟合,得到线性回归系数为 0.99376,直线斜率为 -1.23×10^4 ,直线截距为 14.8,由拟合曲线斜率即可求得表观活化能为

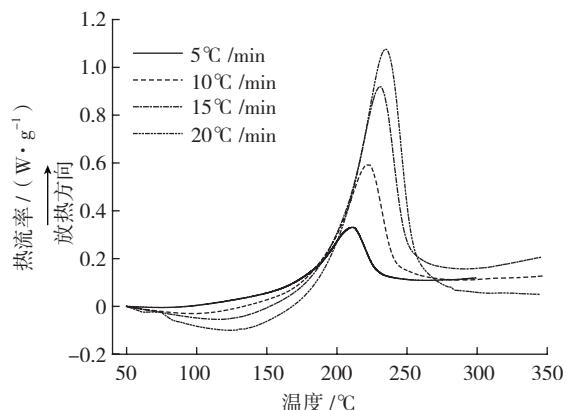


图2 不同升温速率下VHPCS在氮气中固化的DSC曲线
Fig.2 DSC curves of VHPCS in N_2 atmosphere at different heating rates

$1.02 \times 10^2 kJ/mol$,代入截距可求得频率因子 $\ln A=24.2$ 。

固化反应的反应级数 n 可由 Crane 方程求得:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{nR} \quad (2)$$

以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图(见图 4),进行线性拟合,得到线性回归系数为 0.99467,拟合曲线斜率为 -13304.7387 ,由拟合曲线斜率 $-E_a/nR$,即可求得反应级数 $n=0.93$ 。

2.2.2 固化反应动力学方程的确定

由于 VHPCS 的固化反应为一级反应,所以满足一级反应动力学方程^[13]:

表2 不同升温速率下VHPCS固化过程的特征温度值

升温速率 / ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	特征温度 / $^{\circ}C$		
	起始温度 T_i	峰顶温度 T_p	终止温度 T_f
0	166	202	232
5	166	209	239
10	169	221	245
15	180	230	251
20	187	234	258

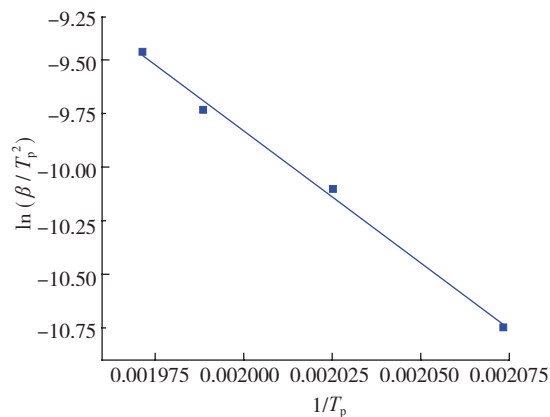


图3 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 拟合曲线
Fig.3 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ fitting curve

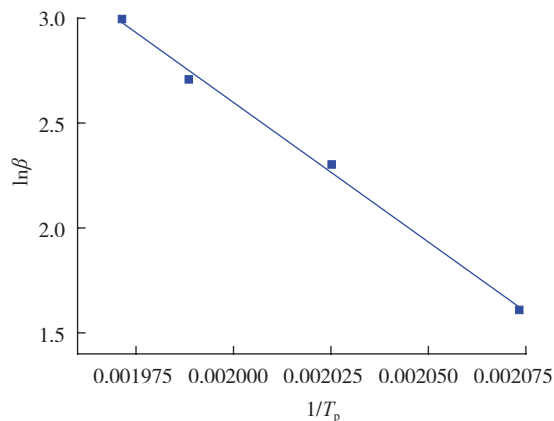


图4 $\ln\beta-1/T_p$ 拟合曲线
Fig.4 $\ln\beta-1/T_p$ fitting curve

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (3)$$

由 Arrhenius 公式^[14]:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4)$$

可得 VHPCS 固化反应动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.29 \times 10^{10} \exp\left(-1.23 \times \frac{10^4}{T}\right)(1 - \alpha) \quad (5)$$

VHPCS 固化反应动力学参数值分别为频率因子 $A=3.29 \times 10^{10} \text{min}^{-1}$, 表面活化能 $E_a=102.39544 \text{kJ/mol}$, 反应级数 $n=0.93$ 。

2.2.3 固化反应工艺参数的确定

陶瓷基复合材料成型加工过程中存在成型温度、成型压力与成型时间 3 要素, 其中又以温度因素最为重要。利用聚碳硅烷先驱体 DSC 固化反应放热峰特征温度, 可以确定先驱体的固化工艺参数。由于固化峰位置随升温速率的不同而变, 因此常用外推到升温速率为零的特征温度作为近似的固化工艺温度。图 5 为温度与升温速率的关系图。

由图 5 可以得出, 外推到升温速率 $\beta=0$ 时, 树脂的参考固化工艺温度为: 凝胶温度 $T_{\text{gel}}=166^\circ\text{C}$; 固化温度 $T_{\text{cure}}=202^\circ\text{C}$; 后处理温度 $T_{\text{treat}}=230^\circ\text{C}$ 。故可取 165°C 和 200°C 作为两阶段固化温度, 230°C 为后处理温度。

根据图 5 外推到升温速率 $\beta=0$ 时, 可得到在特征温度点升温速率与温度的线性表达式, 如表 3 所示。

根据 Arrhenius 方程:

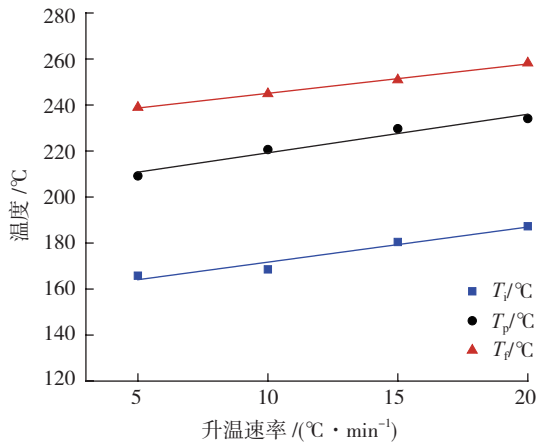


图5 VHPCS固化特征温度

Fig.5 Characteristics curing temperature of VHPCS

表3 VHPCS固化特征温度线性拟合

特征温度 / °C	线性拟合表达式	Pearson's <i>r</i>	Adj. <i>R</i> ²
T_i	$Y=1.29x+232.30$	1.00	1.00
T_p	$Y=1.68x+202.44$	0.98	0.95
T_f	$Y=1.53x+166.44$	0.98	0.93

$$d\alpha / dt = A(1 - \alpha) \exp(-\Delta E/RT) \quad (6)$$

可得树脂体系任一温度时的固化反应速率方程。

当 $T=165^\circ\text{C}$ 时, $d\alpha / dt = 0.0204(1 - \alpha)^{0.93}$;

当 $T=200^\circ\text{C}$ 时, $d\alpha / dt = 0.1634(1 - \alpha)^{0.93}$ 。

因此可得二阶段固化工艺为:

第一阶段, $165^\circ\text{C} / 1\text{h}$, $\alpha = 70.65\%$;

第二阶段, $200^\circ\text{C} / 1\text{h}$, $\alpha = 99.99\%$ 。

综上, 经 $165^\circ\text{C} / 1\text{h}$, $200^\circ\text{C} / 1\text{h}$ 工艺固化后, 理论上固化程度可达 99.99% 。但由于该固化反应动力学方程是在持续升温且不考虑扩散等因素而获得的, 并且在实际固化过程中, 先驱体凝胶后, 固化反应将由动力学控制转变为扩散控制; 随着固化反应的进行, 分子链段活动能力逐渐下降, 到固化反应后期, 反应速率将变得极为缓慢。因此, 在 200°C 下固化 1h , 固化反应程度不可能达到理论计算值 99.99% , 因此还需要做进一步的高温后处理。实际工艺中的后处理由固化后升温至裂解温度的过程完成。

2.3 液态聚碳硅烷先驱体热性能分析

液态聚碳硅烷先驱体通过 PIP 工艺到陶瓷基复合材料, 要经历交联固化、浸渍裂解的过程, 其中裂解过程中有小分子的释放、结构的重排和转变。对液态聚碳硅烷先驱体裂解过程的控制, 对于更好地利用先驱体, 提高相应材料的性能, 具有重要的意义^[15]。

液态聚碳硅烷先驱体的裂解升温曲线见图 6 (升温速率 $10^\circ\text{C} / \text{min}$)。可见, 从室温到 1000°C 过程中, 有区间内失重速率减缓, 为 10.3% (质量分数), 此温度段为适宜的固化阶段; $450\sim 550^\circ\text{C}$ 出现第二阶段, 两个温度段出现了明显的质量损失。 $50\sim 250^\circ\text{C}$ 为第一阶段, 质量损失 19.7% ; 在 $250\sim 450^\circ\text{C}$, 质量损失为 6.7% ; $550\sim 1000^\circ\text{C}$, 质量损失 3.3% 。VHPCS 在 1000°C 下的陶瓷产率为 60% 。由 DTG 曲线可以得出, 在 160°C 和 490°C 附近, 液态聚碳硅烷的分解速率达到峰值, 第一阶段质量损失是因为部分活性较低、不参与自聚合反应的小分子低聚物在升温过程中从体系中挥发逸出所致; 而第二阶段则是液态聚碳硅烷在由有机物向无机物转化过程中侧链或支链上的小分子断键逸出所致。

液态聚碳硅烷的交联反应是 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 $\text{Si}-\text{H}$ 的硅氢加成反应和 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 自身发生的双键加成反

应。随着交联反应的进行, Si-H 和 Si-CH=CH₂ 的数量都会逐渐减少; 随着裂解温度的升高, 没有形成三维网状结构被固定住的 Si-H 和 Si-CH=CH₂ 会发生一系列的重排反应, 一部分变成 H₂ 以及 CH₄/CH₃ 溢出, 另一部分转化为无机物。

在图 7 的 350~850℃ 液态聚碳硅烷先驱体裂解过程的红外光谱图中可以观察到, 在由 350~850℃ 裂解过程中, 归属于 Si-H 的红外峰随温度的升高逐渐向低波数方向移动, 强度随温度的升高逐渐降低, 直至 750℃ 裂解产物中已经观察不到 Si-H 的红外吸收峰。同样, 作为液态聚碳硅烷特征的 Si-CH=CH₂ 基团的红外吸收峰, 未在 750℃ 的裂解产物中检测到, 说明作为液态聚碳硅烷活性的 Si-H 和 Si-CH=CH₂ 直至 750℃ 才完全消失, 这也证明了无需对先驱体进行固化后处理。

2.4 液态聚碳硅烷先驱体结晶行为分析

图 8 为不同裂解温度下液态聚碳硅烷样品所得陶瓷的 XRD 谱图。热处理温度为 1000℃ 时, 观察不到明

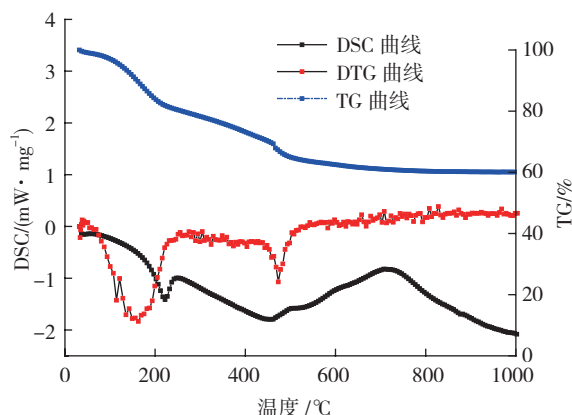


图6 惰性气氛保护下VHPCS的裂解升温曲线

Fig.6 Heating curve of pyrolysis in inert atmosphere

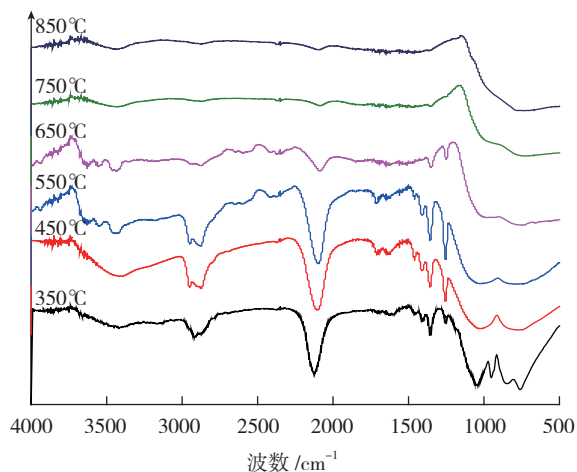


图7 VHPCS裂解过程(350~850℃)的红外光谱图

Fig.7 IR spectrums of VHPCS pyrolysis process (350~850℃)

显的衍射峰, 此时产物为无定形态; 当加热至 1100℃ 时, 液态聚碳硅烷裂解所得 SiC 在 $2\theta=35.7^\circ$ 处, 可观察到归属于 β -SiC (111) 衍射峰; 当加热到 1200℃ 时, 在 $2\theta=60.0^\circ$ 和 71.8° 处, 可观察到归属于 β -SiC 的 (220) 和 (311) 的衍射峰; 热处理温度在 1300℃ 以上时, 可观察到 SiC 中 β -SiC (111)、(220) 和 (311) 衍射峰。强度逐渐增加, 峰宽变窄, 说明裂解产物形成 β -SiC 晶态, 且晶粒随温度增加而长大。平均晶粒尺寸采用 Scherrer 公式计算:

$$L = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (7)$$

式中, L 为平均晶粒尺寸, θ 是散射角, λ 为 X-射线波长 (0.15406nm), β 是半峰宽, K 是 Scherrer 常数, 选定为 0.9。计算结果见表 4, 随着热处理温度的升高, β -SiC 晶粒开始出现并逐渐长大, 1100~1300℃ 时, 晶粒尺寸基本不发生变化, 此温度段裂解得到的 SiC 比较稳定, 从 1300℃ 开始, 晶粒尺寸明显变大。

通过裂解行为分析, 液态聚碳硅烷较适宜的裂解温度为 1100~1200℃, 裂解产物在 1000~1300℃ 内晶相稳定, 呈纳米多晶形态, 晶粒尺寸没有变化。1300℃ 以上, 其裂解产物 β -SiC 晶粒将开始长大, 伴随性能的下降。

3 结论

VHPCS 中含有活性的 Si-H 和 Si-CH=CH₂ 基团, 为 PIP 工艺中的交联固化奠定了基础。

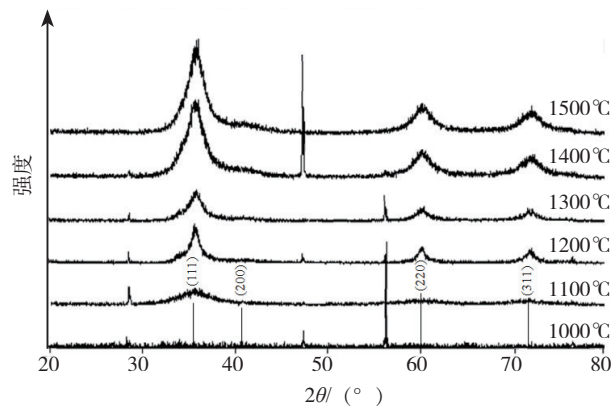


图8 VHPCS各热处理温度所得陶瓷产物XRD图谱

Fig.8 XRD curves of ceramic products at different heating temperatures

表4 VHPCS裂解产物的晶粒尺寸

温度 /℃	SiC 晶粒尺寸 /nm	温度 /℃	SiC 晶粒尺寸 /nm
1000	—	1300	3.6
1100	4.1	1400	5
1200	4.3	1500	7.2

VHPCS 可在较低的温度发生固化反应,具有良好的工艺适应性,利用非等温 DSC 法确定的固化工艺为 165℃ 1h+200℃ 1h。

VHPCS 裂解可分为两个阶段,在 160℃ 和 490℃ 附近分解速率达到峰值。VHPCS 在 1000℃ 下的陶瓷产率为 60%,较高的陶瓷产率有利于减少 PIP 工艺周期,提高生产效率。

不同裂解温度下(1000~1500℃)的 XRD 谱图显示液态聚碳硅烷裂解产物以 β -SiC 为主,裂解产物在 1000~1300℃ 内较稳定,呈纳米多晶形态,当裂解温度为 1300℃ 以上,裂解产物 β -SiC 晶粒开始长大。

参考文献

[1] 王飞. 以 LPVCS 为先驱体制备 SiC/SiC_f 复合材料工艺研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2011.

WANG Fei. Processing of SiC_f/SiC composites prepared with LPVCS as precursor polymer[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.

[2] 宋麦丽, 田蔚, 闫联生, 等. 聚碳硅烷制备 C/C-SiC 高温复合材料的应用[J]. 固体火箭技术, 2014, 37(1):128-133.

SONG Maili, TIAN Wei, YAN Liansheng, et al. Study of C/SiC high temperature composites by polycarbosilane[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2014, 37(1):128-133.

[3] 严春雷, 刘荣军, 曹英斌, 等. 超高温陶瓷基复合材料制备工艺研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2012(4): 7-11.

YAN Chunlei, LIU Rongjun, CAO Yingbin, et al. Research progress in preparation techniques of ultrahigh temperature ceramics based composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012(4):7-11.

[4] 余兆菊, 周聪, 李然, 等. 液态超支化聚碳硅烷的研究进展[J]. 功能材料, 2010, 41(7):1113-1116.

YU Zhaoju, ZHOU Cong, LI Ran, et al. Development of hyperbranched branched polycarbosilanes[J]. Functional Materials, 2010, 41(7):1113-1116.

[5] 李然, 詹俊英, 周聪, 等. 低氧含量液态超支化聚碳硅烷的合成与陶瓷化研究[J]. 功能材料, 2010, 41(4):2166-2168.

LI Ran, ZHAN Junying, ZHOU Cong, et al. Synthesis and pyrolytic conversion of a hyperbranched liquid polycarbosilane with low oxygen content[J]. Functional Materials, 2010, 41(4):2166-2168.

[6] 曹适意, 王军, 王浩. 含乙烯基超支化液态聚碳硅烷的合成、表征及陶瓷化[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(S1):380-382.

CAO Shiyi, WANG Jun, WANG Hao. Synthesis, characterization and ceramization of a liquid hyperbranched polycarbosilane with Vinyl groups[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(S1):380-382.

[7] SEYFERTH D. Organosilicon polymers as precursors for silicon-containing ceramics[M]. Washington: American Chemical Society, 1988:143-155.

[8] WYNNE K J, RICE R W. Ceramics via polymer pyrolysis[J]. Annual Review Materials Science, 1984, 14:297-334.

[9] BONGIO E V, LEWIS S L, WELSON D R, et al. Polymer derived ceramic matrix composites for friction applications[J]. Advances in

Ceramics, 2009, 108(8):483-487.

[10] YIN J, LEE S H, ZHU Y, et al. The effects of SiC precursors on the microstructures and mechanical properties of SiC_f/SiC composites prepared via polymer impregnation and pyrolysis process[J]. Ceramics International, 2015, 41(3):4145-4153.

[11] 王彦桥, 宋永才. 含乙烯基的液态聚碳硅烷的结构与性能表征[J]. 有机硅材料, 2010, 24(2):85-88.

WANG Yanqiao, SONG Yongcai. Synthesis and properties of a liquid polycarbosilane containing allyl groups[J]. Silicone Materials, 2010, 24(2):85-88.

[12] 胡继东, 陶孟, 李永明, 等. 不同分子量固态与液态聚碳硅烷的粘度特性[J]. 宇航材料工艺, 2012(2):81-83.

HU Jidong, TAO Meng, LI Yongming, et al. Viscosity of solid and liquid polycarbosilanes with different molecular weight[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012(2):81-83.

[13] 胡英. 物理化学[M]. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2007:237-238.

HU Ying. Physical Chemistry[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2007:237-238.

[14] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学(下册)[M]. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005:192-193.

FU Xiancai, SHEN Wenxia, YAO Tianyang, et al. Physical chemistry (Volume II)[M]. 5th ed. Beijing: Higher Education Press, 2005:192-193.

[15] 王秀军. 有机硅聚合物用于碳纤维增强陶瓷基复合材料的研究[D]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2013.

WANG Xiujun. Precursors applied for carbon fiber reinforced ceramic matrix composites[D]. Beijing: Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2013.

通讯作者: 张冰玉, 本科、助理工程师, 研究方向为陶瓷基复合材料, E-mail: yubingzzz@163.com。

(责编 逸飞)

(上接第82页)

of Ag/DLC nanocomposite films fabricated by unbalanced magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 165-170.

[40] CHEN S Y, OU K L, HUANG W C, et al. Phase transformation of diamond-like carbon/silver composite films by sputtering deposition[J]. Ceramics International, 2013, 39(3): 2575-2580.

[41] MEŠKINIS Š, VASILIAUSKAS A, ŠLAPIKAS K, et al. Structure of the silver containing diamond like carbon films: study by multiwavelength Raman spectroscopy and XRD[J]. Diamond and Related Materials, 2013, 40: 32-37.

[42] BATORY D, GORZEDOWSKI J, RAJCHEL B, et al. Silver implanted diamond-like carbon coatings[J]. Vacuum, 2014, 110: 78-86.

[43] BABA K, HATADA R, FLEGE S, et al. Preparation and properties of Ag-containing diamond-like carbon films by magnetron plasma source ion implantation[J]. Vacuum, 2013, 89(1): 179-184.

通讯作者: 吴艳霞, 博士、讲师, 研究方向为薄膜摩擦、磨损与润滑, E-mail: haifengwuy@126.com。

(责编 逸飞)