

# 陶瓷基复合材料PIP工艺先驱液黏度的表征模型

何云璐<sup>1</sup>, 王岭<sup>2</sup>, 陈熹<sup>1,3</sup>, 戴瑛<sup>1</sup>, 贺鹏飞<sup>1</sup>, 邱海鹏<sup>2</sup>

- (1. 同济大学 航空航天与力学学院, 上海 200092;  
2. 中国航空制造技术研究院 复合材料技术中心, 北京 101300;  
3. 嘉兴大学 建筑工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

**摘要:** 在陶瓷基复合材料的先驱体浸渍裂解(Precursor Impregnation Pyrolysis, PIP)工艺中, 先驱液的黏度影响先驱液浸入纤维预制体内的效果和效率, 而黏度本身受浸渍剂中溶质质量分数的影响. 为提供优化浸渍工艺的理论依据, 本文建立了不同溶质含量下先驱液的表现黏度模型. 通过引入描述固、液相含量变化的序参量, 建立先驱液切应力、剪切速率及序参量之间的相互关系, 而后基于朗道相变理论及拉格朗日能量泛函变分原理, 构造并求解了序参量微分方程, 得到了表现黏度、质量分数和剪切速率在子域中的近似解析表达, 并采用Bernstein多项式一阶近似拓展到整个求解域, 获得了不同溶质质量分数的先驱液黏度模型. 最后, 选择了粉末和黏合剂两种添加物混入的先驱液, 通过计算不同质量分数添加物对先驱液黏度的影响, 验证了方法的有效性, 并基于黏度模型分析了溶质质量分数和剪切速率对先驱液表现黏度的影响.

**关键词:** 陶瓷基复合材料; PIP工艺; 表现黏度; 溶质质量分数

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0254-0053(2025)03-0674-10

## Characterization Model of Precursor Viscosity in PIP Process of Ceramic Matrix Composite Materials

HE Yunlu<sup>1</sup>, WANG Ling<sup>2</sup>, CHEN Xi<sup>1,3</sup>, DAI Ying<sup>1</sup>, HE Pengfei<sup>1</sup>, QIU Haipeng<sup>2</sup>

- (1. School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China;  
2. Composite Technology Center, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 101300, China;  
3. College of Civil Engineering and Architecture, Jiaxing University, Jiaxing 314001, Zhejiang, China)

**Abstract:** In the precursor impregnation pyrolysis (PIP) process of ceramic matrix composites, the viscosity of the precursor liquid significantly affects the effectiveness and efficiency of its infiltration into the fiber preform. The solute mass fraction influences the viscosity itself in the impregnation solution. To provide a theoretical basis for optimizing the impregnation process, this study establishes an apparent viscosity model for precursor liquids with different solute contents. Firstly, an order parameter describing the solid and liquid phase content is introduced, establishing the interrelationship between shear stress, shear rate, and the order parameter of the precursor liquid. Then, based on Landau phase transition theory and the variational principle of the Lagrangian energy functional, a differential equation for the order parameter is constructed and solved, yielding an approximate analytical expression for apparent viscosity, mass fraction, and shear rate in a subdomain. Furthermore, a first-order approximation of the Bernstein polynomial is employed to extend the model to the entire computational domain, resulting in a viscosity model applicable to precursor liquids with different solute mass fractions. Finally, precursor liquids incorporating two types of additives,

收稿日期: 2025-03-05

基金项目: 航空发动机和燃气轮机重大专项(Y2022-VI-0002-0033)

作者简介: 何云璐, 博士生. 研究方向: 计算力学. E-mail: 2311370@tongji.edu.cn

通信作者: 戴瑛, 博士, 教授. 研究方向: 固体力学. E-mail: ydai@tongji.edu.cn

powders and binders, are examined. By calculating the effect of different mass fractions of additives on precursor viscosity, the validity of the model is verified, and the influence of solute mass fraction and shear rate on the apparent viscosity of the precursor liquid is analyzed based on the viscosity model.

**Key words:** ceramic matrix composite material; PIP process; apparent viscosity; solute mass fraction

连续纤维增韧陶瓷基复合材料因其耐高温、轻质、高强度等优异的特点而被用于航空、航天结构中的热端部件<sup>[1-3]</sup>。陶瓷基复合材料目前主要的制备方法有化学气相渗透/沉积、反应熔渗、浆料浸渍热压法、先/前驱体浸渍裂解(Precursor Impregnation Pyrolysis, PIP)等<sup>[4-6]</sup>。PIP工艺的制备温度较低、先驱体分子可设计、工艺简单,对大型复杂形状部件的制造尤其优势<sup>[7-8]</sup>。

先驱体浸渍裂解法(PIP)是通过采用真空/加压使先驱液渗入纤维预制件后交联固化,经高温裂解使先驱体转化为陶瓷基体。由于裂解过程中的小分子逸出和体积收缩,在基体内会产生大量的孔隙,故需重复浸渍-固化-裂解过程,以获得致密的复合材料<sup>[7-8]</sup>。浸渍是PIP工艺的重要环节,需使先驱体充分填充预制体内的孔隙,以保证陶瓷产生率。先驱体一般要溶于浸渍剂中,形成先驱液,以便渗入预制件内部。先驱液的黏度影响到浸渍效果和效率。黏度过低,浸渍效果好,但陶瓷产生率低;黏度高,浸渍效果差,尤其是裂解后,孔隙尺度减小,提高了渗入难度,因此,先驱液的黏度是需要综合考虑的参数<sup>[9-11]</sup>。

先驱液的黏度受浸渍剂中先驱体溶质的质量含量影响<sup>[9-13]</sup>,溶质含量的选择通常根据黏度的实验测量值,结合黏度取值经验确定<sup>[14]</sup>;或者通过复合材料的制备,根据致密化次数和效果,确定溶质含量<sup>[15-16]</sup>等。在浸渍过程中也有辅助抽真空/加压的手段,浸渍时间和压力取值,基于经验或实验<sup>[17-18]</sup>。周期长,成本高。因此,提高浸渍效果和效率,需对先驱液的黏度进行精确的表征。

根据陶瓷基复合材料的使用需求,以及纤维的类型,先驱体的种类也呈现多样性,如聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚硼硅氮烷等<sup>[19]</sup>,甚至直接加入SiC微粉等<sup>[15,20]</sup>以提高陶瓷产率和缩短制备周期。另有一些耐超高温陶瓷先驱体,含钛、锆等难熔金属<sup>[21-22]</sup>,其先驱液的制备更加困难。因此,本文考虑先驱体溶质含量,以及浸渍过程的流动特性对黏度的影响,首先引入描述固(溶质)、液相含量变化的序参量,并建立先驱液剪切应力、剪切速率与序参量之间的关系。然后基于朗道相变理论<sup>[23]</sup>及拉格朗日能量泛函的变分原理,构建了序参量的微分方程。通过求解该微分方程,得到表观黏度、溶质质量分数和剪切速率在局部区域的近似解析表达。进一步地,为了描述全局范围的黏度分布,采用Bernstein多项式的一阶近似对局部解析解进行推广,从而建立了适用于不同溶质质量分数的先驱液黏度本构模型。该模型可定量描述多种先驱体溶液的表观黏度随剪切速率和溶质质量分数的变化规律。最后,选取了混入SiC粉末和甲基纤维素两种溶质的先驱液,获得了包含溶质不同质量分数和剪切速率的先驱体黏度模型,通过与文献实验结果比较,验证了模型的有效性,同时利用该黏度模型分析了溶质的质量分数和剪切速率对先驱液表观黏度的影响。

## 1 先驱液黏度表征模型

先驱液由固态先驱体溶解/分散在浸渍剂中形成,可视为固(溶质)-液(浸渍剂)两相混合物。考虑浸渍时其在预制体中的流动过程,采用与剪切速率相关的表观黏度表征先驱液的黏性<sup>[24]</sup>,即

$$\eta_a = \tau/\dot{\gamma} \quad (1)$$

其中, $\eta_a$ 为表观黏度, $\tau$ 为剪切应力, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率。描述溶液黏度的模型有Bingham模型、Ostwald-de Waele幂律模型、Cross模型、Herschel-Bulkley模型等<sup>[25-26]</sup>,这些模型的参数需要通过拟合实验数据来确定,因此对于不同溶质含量的先驱液需分别进行实验测试,以获得模型参数。

在此,基于朗道相变理论<sup>[23]</sup>,引入描述固-液相含量变化的函数 $C(\phi)$ , $\phi$ 为序参量

$$C(\phi) = 1 - \phi^2 \quad (2)$$

当 $\phi = 0$ 时,  $C(\phi) = 1$ , 溶质固相为主导; 当 $\phi = 1$ 时,  $C(\phi) = 0$ , 此时以浸渍液的液相为主导相.

结合式(1)和式(2), 考虑浸渍过程中先驱液在纤维间流动的壁面摩擦, 流变过程的剪应力和剪切速率可表示为<sup>[27]</sup>

$$\tau = \phi^2 \eta \left( \frac{\partial \dot{v}_l}{\partial y} \right) + \tau_0, \quad \dot{\gamma} = \frac{\partial \dot{v}_l}{\partial y} + \dot{\gamma}_0 \quad (3a, b)$$

其中,  $\eta$ 为黏度,  $\dot{v}_l$ 为 $l$ 方向的速度,  $y$ 为壁面法向.  $\tau_0$ 和 $\dot{\gamma}_0$ 为某已知时刻切应力及剪切速率, 在间隔 $[0, \tau_0]$ 内,  $\dot{\gamma} \in [0, \dot{\gamma}_0]$ , 有

$$\tau_0 \approx \phi^2 \eta (\dot{\gamma}_0) \quad (4)$$

上述式(3)即为基于相场方法的先驱液切应力、剪切速率及序参量的相互关系.

整个先驱液体系的拉格朗日能量泛函 $L_c$ <sup>[23]</sup>为

$$L_c = \int_{\Omega} f_{\text{stre}} \, dV \quad (5)$$

其中,  $f_{\text{stre}}$ 为固相能量密度, 若不计固相及化学反应的影响, 则 $f_{\text{stre}}$ 可表示为

$$f_{\text{stre}} = \phi^2 f_1 \quad (6)$$

$f_1$ 为液相能量密度, 且有

$$f_1 = - \int_{t_a}^t [\rho q + \nabla(k\nabla T) - p\dot{v}_{i,i} + \Phi] \, dt \quad (7)$$

其中,  $\rho$ 为液相的密度,  $q$ 为源项,  $t_a$ 为初始时间值, 能量耗散函数 $\Phi$ <sup>[28]</sup>可表示为

$$\Phi = \lambda (\dot{v}_{i,i})^2 + 2\eta \left[ (\dot{v}_{1,1})^2 + (\dot{v}_{2,2})^2 + (\dot{v}_{3,3})^2 \right] + \eta \left[ (\dot{v}_{1,2} + \dot{v}_{2,1})^2 + (\dot{v}_{1,3} + \dot{v}_{3,1})^2 + (\dot{v}_{2,3} + \dot{v}_{3,2})^2 \right] \quad (8)$$

由金兹堡-朗道理论<sup>[23]</sup>可知, 序参量值为先驱液中某一相偏离平衡态的程度, 由于偏离过程并不总是处于平衡状态, 采用松弛时间近似, 有

$$\frac{\delta L_c}{\delta \phi} = L \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (9)$$

其中,  $L$ 为偏离平衡态速率. 当温度和压强为已知常数, 且忽略源项, 则沿流动方向式(8)可化为

$$- \int_{t_a}^t \phi \eta \left( \frac{\partial \dot{v}_l}{\partial y} + \dot{\gamma}_0 \right)^2 \, dt = L \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (10)$$

在时间子域 $t \in [t_a, t_a + \Delta t]$ 内, 且 $\Delta t$ 趋近于零, 式(10)可近似表示为

$$-\phi \int_{t_a}^t \eta \left( \frac{\partial \dot{v}_l}{\partial y} + \dot{\gamma}_0 \right)^2 \, dt = L \frac{d\phi}{dt} \quad (11)$$

将 $\phi$ 移项后可得

$$- \int_{t_a}^t \eta \left( \frac{\partial \dot{v}_l}{\partial y} + \dot{\gamma}_0 \right)^2 \, dt = L \frac{1}{\phi} \frac{d\phi}{dt} \quad (12)$$

对式(12)积分可得序参量 $\phi$ 为

$$\phi = \exp \left( - \frac{1}{L} \int_{t_a}^t \int_{t_a}^t \eta \left( \frac{\partial \dot{v}_l}{\partial y} + \dot{\gamma}_0 \right)^2 \, dt \, dt + C \right) \quad (13)$$

其中常数 $C$ 是积分常数, 由式(1)及式(3)、式(4)可得表观黏度为

$$\eta_a = \phi^2 \eta \quad (14)$$

将式(13)代入式(14), 可得

$$\eta_a = \exp(f(\dot{\gamma})) \quad (15)$$

其中

$$f(\dot{\gamma}) = -\frac{2}{L} \int_{t_a}^t \int_{t_a}^t \eta \left( \frac{\partial \dot{\gamma}_l}{\partial y} + \dot{\gamma}_0 \right)^2 dt dt + 2C + \ln \eta \quad (16)$$

将 $f(\dot{\gamma})$ 展开,有

$$f(\dot{\gamma}) = \sum_{i=0}^n C_i \zeta^i \quad (17)$$

其中,  $C_i (i=0, 1, 2, \dots, n)$ 是计算参数,  $\zeta$ 为

$$\zeta = \dot{\gamma}^c \quad (18)$$

式中,当参数 $c=1$ 时,式(17)是剪切速率的泰勒展开式;当 $c=-1$ 时,为洛朗级数展开的主部,它可以描述非连通点 $\dot{\gamma}=0$ 附近的变化情况.式(17)的一阶近似为

$$f(\dot{\gamma}) \approx C_0 + C_1 \dot{\gamma}^c \quad (19)$$

将上式代入式(15),则表观黏度为

$$\eta_a \approx \exp(C_0 + C_1 \dot{\gamma}^c) \quad (20)$$

根据式(16)和式(19)有

$$\begin{cases} C_0 + C_1 \dot{\gamma}^c|_{\dot{\gamma}=0} = -\frac{2}{L} \int_{t_a}^t \int_{t_a}^t \eta \left( \frac{\partial \dot{\gamma}_l}{\partial y} + \dot{\gamma}_0 \right)^2 dt dt + 2C + \ln \eta|_{\dot{\gamma}=0} \\ \frac{d}{d\dot{\gamma}} (C_0 + C_1 \dot{\gamma}^c)|_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0} = \frac{d}{d\dot{\gamma}} \left( -\frac{2}{L} \int_{t_a}^t \int_{t_a}^t \eta(\dot{\gamma})^2 dt dt + 2C + \ln \eta \right)|_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0} \end{cases} \quad (21)$$

可解得

$$\begin{cases} C_0 = 2C + \ln \eta \\ C_1 = -\frac{2}{Lc\dot{\gamma}_0^{c-1}} \int_{t_a}^t \int_{t_a}^t 2\eta\dot{\gamma}_0 dt dt \end{cases} \quad (22)$$

式(20)为基于相场方法的表观黏度近似模型.

由文献[9-13, 15, 20-22]可知,先驱液的黏度受浸渍剂中先驱体溶质的质量分数影响,此处可设式(22)中的参数 $C_0$ 和 $C_1$ 为溶质质量分数 $w$ 的函数,即

$$C_0 = C_0(w), \quad C_1 = C_1(w) \quad (23)$$

先驱液的流动满足NS方程<sup>[28]</sup>

$$\frac{D(\rho u_i)}{Dt} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \nabla(\eta_a \nabla u_i) + \rho f_i \quad (24)$$

上式中 $\frac{D}{Dt}$ 是物质导数,  $u_i$ 是 $i (i=1, 2, 3)$ 方向的速度,  $f_i$ 是作用在单位体积上的力.在笛卡尔坐标系 $O-xyz$ 中,  $i (i=1, 2, 3)$ 分别对应于 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 轴.浸渍过程一般压强恒定,  $x$ 向表示流动方向,  $y$ 为法线方向,则有

$$u_x = u(y, t), \quad P = P_0 \quad (25)$$

其中,  $u_x$ 取决于空间变量 $y$ 和时间变量 $t$ ,  $P_0$ 为初始压力.将式(25)代入式(24),得

$$\frac{D(\rho u)}{Dt} = \frac{\partial}{\partial y}(\eta_a \dot{\gamma}) + \rho f_x \quad (26)$$

将式(11)及式(13)代入式(26),得

$$\frac{D(\rho u)}{Dt} = \frac{\partial}{\partial y} \left[ \exp(C_0(w) + C_1(w) \dot{\gamma}^c) \dot{\gamma} \right] + \rho f_x \quad (27)$$

在子域 $y \in [y_r, y_r + \Delta y]$ 中,其中 $y_r$ 为解域中任意给定的空间变量值,  $\Delta y$ 趋近于0,式(27)可近似为

$$\frac{D(\rho u)}{Dt} \approx \exp(C_0(w) + C_1(w)\dot{\gamma}^c) \left[ 1 + cC_1(w)\dot{\gamma}^c \right] \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial y} + \rho f_x \quad (28)$$

选择任意已知的质量分数  $w_r$ , 则式(28)可近似为

$$\frac{D(\rho u)}{Dt} \approx \exp(C_0(w) + C_1(w_r)\dot{\gamma}^c) \left[ 1 + cC_1(w_r)\dot{\gamma}^c \right] \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial y} + \rho f_x \quad (29)$$

其中,  $w \in [w_r, w_r + \Delta w]$ ,  $\Delta w$  趋近于0, 则  $C_0(w)$  可表示为

$$C_0(w) \approx \ln \left\{ \left( \frac{D(\rho u)}{Dt} - \rho f_x \right) \left( \left[ 1 + cC_1(w_r)\dot{\gamma}^c \right] \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial y} \right)^{-1} \right\} - C_1(w_r)\dot{\gamma}^c \quad (30)$$

对  $C_0(w)$  在  $w \in [w_s, w_s + \Delta w_1]$  范围应用中值定理, 有

$$\frac{C_0(w) - C_0(w_s)}{w - w_s} = \frac{dC_0(w)}{dw} \Big|_{w = w + \theta \Delta w_1} \quad (31)$$

其中  $\theta \in [0, 1]$ , 当  $\Delta w_1$  接近0时, 式(31)近似为

$$C_0(w) \approx w \frac{dC_0(w)}{dw} - w_s \frac{dC_0(w)}{dw} + C_0(w_s) \quad (32)$$

当  $w_s$  接近  $w_r$  时, 式(32)可近似为

$$C_0(w) \approx w_r \frac{dC_0(w_r)}{dw_r} - w_s \frac{dC_0(w)}{dw} + C_0(w_r) \quad (33)$$

此外, 将式(33)代入式(30), 得

$$(1 + w_s) \frac{dC_0(w)}{dw} \approx -A_0 \quad (34)$$

其中,  $A_0$  为

$$A_0 = \ln \left\{ \left( \frac{D(\rho u)}{Dt} - \rho f_x \right) \left( \left[ 1 + cC_1(w_r)\dot{\gamma}^c \right] \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial y} \right)^{-1} \right\} - C_1(w_r)\dot{\gamma}^c - (1 + w_r) \frac{dC_0(w_r)}{dw_r} - C_0(w_r) \quad (35)$$

解式(34), 且当  $\Delta w_1$  接近0时, 可得

$$C_0(w) = -A_0 \ln(1 + w) + d_1 \quad (36)$$

其中,  $d_1$  为积分常数.

将  $C_1(w)$  展开, 取一阶近似为

$$C_1(w) \approx \beta_0 + \beta_1 w^{c_1} \quad (37)$$

将式(36)、式(37)代入式(21), 可得表观黏度模型为

$$\eta_a \approx \exp \left[ d_0 \ln(1 + w) + d_1 + (\beta_0 + \beta_1 w^{c_1}) \dot{\gamma}^c \right] \quad (38)$$

此为子域内同时考虑溶质质量分数及剪切速率影响下的黏度模型. 为了在整个计算域内建立黏度模型, 需要引入 Bernstein 多项式进行全局逼近. 在全域范围, 利用 Bernstein 多项式<sup>[29]</sup>近似为

$$K_{i,0} = \sum_{i=0}^n K_{i,0} \binom{n}{i} \left[ \binom{n}{i} \zeta^i (1 - \zeta)^{n-i} \right] \quad (39)$$

其中,  $\binom{i}{n}$  是二项式,  $K_{i,0} \binom{i}{n}$  和  $\zeta$  分别为

$$\begin{cases} K_{i,0} \binom{i}{n} = \frac{\ln \left[ \eta_a \left( \frac{i}{n} \right) \right]}{\ln(\eta_{a \max})} \\ \zeta = \frac{\ln(\eta_a)}{\ln(\eta_{a \max})} \end{cases} \quad (40)$$

其中,  $\eta_a$  为全域表观黏度,  $\eta_{a, \max}$  和  $\eta_{a, \min}$  分别为  $\eta_a$  在全域和子域的最大黏度值. 根据 Bernstein 多项式的特性<sup>[29]</sup>, 可知其在整个域内始终均匀收敛于真实表观黏度值.

为了简化 Bernstein 逼近, 取式(39)一阶近似, 即

$$K_{r0} \approx K_{r0}(0) + [K_{r0}(1) - K_{r0}(0)]\zeta \quad (41)$$

那么  $\eta_a$  在全域内可近似表达为

$$\eta_a \approx \exp [D_0 \ln(1+w) + D_1 + (B_0 + B_1 w^{c_1}) \dot{\gamma}^c] \quad (42)$$

其中,  $D_0, D_1, B_0$  和  $B_1$  分别为

$$\begin{cases} D_0 = d_0 [K_{r0}(1) - K_{r0}(0)] \\ D_1 = K_{r0}(0) + d_1 \\ B_0 = \beta_0 [K_{r0}(1) - K_{r0}(0)] \\ B_1 = \beta_1 [K_{r0}(1) - K_{r0}(0)] \end{cases} \quad (43)$$

上述式(42)为求解域内先驱液在溶质质量分数及剪切速率共同作用下的表观黏度模型. 将式(42)代入式(1), 可得浸渍阶段先驱液流变本构模型为

$$\tau = \exp [D_0 \ln(1+w) + D_1 + (B_0 + B_1 w^{c_1}) \dot{\gamma}^c] \dot{\gamma} \quad (44)$$

式(44)给出陶瓷基复合材料先驱液切应力和剪切速率, 溶质质量分数的通用关系式, 若已知表观黏度模型中的  $D_0, D_1, B_0, B_1, c_1$  及  $c$ , 则可根据式(44)求解先驱液的切应力-剪切速率的相互关系.

式(44)中参数  $D_0$  是溶质对基础黏度的影响因子, 通常  $D_0 > 0$ , 代表溶质对流体的增稠效应,  $D_0$  的数值取决于溶质的性质.  $D_1$  是零剪切速率附近溶剂的黏度对数值;  $B_0$  衡量流体黏度随剪切速率变化的敏感程度,  $D_1$  和  $B_0$  取决于溶剂的流变特性. 参数  $B_1$  描述溶质浓度对剪切敏感性的影响, 对于高分子溶液,  $B_1 > 0$ , 增加溶质, 黏度对剪切的敏感性增强; 溶质质量分数的指数相  $c_1$  描述溶质影响剪切敏感性的非线性程度,  $c_1 > 0$ , 代表溶质效应随着溶质增多逐渐增强. 参数  $c$  决定了剪切速率对黏度的非线性影响, 当  $c \in (0, 1)$  时, 流体表现出剪切增稠行为, 即剪切速率增加时黏度升高;  $c \in (-1, 0)$  时, 流体表现出剪切变稀行为, 即剪切速率增加时黏度降低; 当  $c = 0$  时, 流体为牛顿流体, 黏度不受剪切速率影响.

由式(44)可知, 该解析模型中直接给出了黏度和溶质浓度、剪切速率的关系, 并包含了零剪切速率下的基准黏度, 与传统的幂律模型相比能够更精确描述低剪切速率区域的流变行为, 在剪切敏感项中引入了非线性项, 可以有效地描述高分子溶液中溶质浓度对黏度的非线性影响. 和传统模型相比, 上述改进使该黏度模型更适用于复杂非牛顿流体体系.

## 2 算例验证

在陶瓷基复合材料的 PIP 制备工艺中, 聚碳硅烷是一种常用的先驱体/液, 有固态和液态两类. 固态的聚碳硅烷(先驱体)需要溶于浸渍剂中, 形成先驱液后方可使用. 以下选用微颗粒和黏合剂两种溶质混入聚碳硅烷的先驱液, 通过计算不同质量分数添加物对先驱液黏性的影响, 对上节方法进行验证.

### 2.1 SiC 粉末含量对黏度的影响

由于存的纯先驱体在原始状态下通常较为脆弱, 容易在热解过程中因体积收缩而产生裂纹, 将陶瓷粉末(如 SiC 粉末)与聚合物先驱体复合可以显著减少这种体积收缩, 因此, Narisawa 等<sup>[20]</sup>制备了碳化硅(SiC)粉末、聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)和二甲苯溶剂混合的先驱液, 并在对 SiC 纳米粉末-聚碳硅烷先驱液的黏度研究时观察到, 在某些情况下出现了异常高的黏度以及强烈的剪切稀化效应.

文献[20]在制备先驱液时, 首先将PCS溶解在二甲苯溶剂中, 而后逐步向溶液中加入SiC粉末, 搅拌使充分混合. 图1为4种SiC粉末质量分数(20%, 30%, 40%和50%)先驱液的黏度和剪切速率的实验测量结果. 选取其中20%质量分数先驱液的曲线作为配点, 确定参数 $D_0 = 0$ ,  $D_1 = -1.2$ ,  $B_0 = 3.195$ ,  $B_1 = 44.984$ ,  $c_1 = 2.9987$ ,  $c = -0.03$ , 得到与SiC质量分数相关的表观黏度形式为

$$\eta_a = \exp\left[-1.2 + (3.195 + 44.984w^{2.9987})\dot{\gamma}^{-0.03}\right] \quad (45)$$

据式(45)计算其它质量分数的黏度和剪切速率曲线见图1, 其中SiC粉末质量分数30%、40%和50%的预测曲线与实验数据点的最大偏差分别为11.4%、19.5和18.7%, 预测结果与实验结果基本一致.

由图1可见, SiC粉末含量越高, 先驱液表观黏度越高, 而剪切速率减小, 流动性差, 浸渍效率降低. SiC粉末的含量对黏度的影响非常明显, SiC质量分数从20%增加到50%, 黏度约从8 mPa·s提高到2300 mPa·s; 对于相同SiC粉末含量的先驱液, 黏度随剪切速率的增加呈急剧下降后趋于平缓的变化趋势.

由式(45)可计算不同剪切速率对不同SiC质量分数先驱液表观黏度的影响. 图2为剪切速率取 $0.01 \text{ s}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ s}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ s}^{-1}$ 、 $10.0 \text{ s}^{-1}$ 和 $100 \text{ s}^{-1}$ 时, 先驱液的黏度随SiC质量分数的变化情况. 由图2可见, SiC质量分数在10%以内时, 先驱液的黏度变化不大, 质量分数在10%~20%以内, 黏度增长明显, 超过20%后呈急剧增长, 即黏度值对SiC的质量分数变化非常敏感.

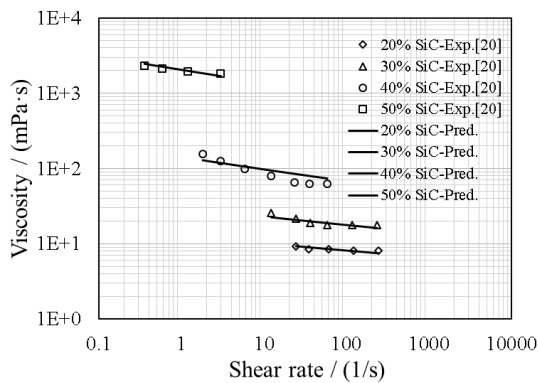


图1 4种SiC质量分数下先驱液表观黏度-剪切速率实验和预测结果的比较

Fig.1 Comparison of test and predicted results of apparent viscosity-shear rate of precursor under four different SiC mass fractions

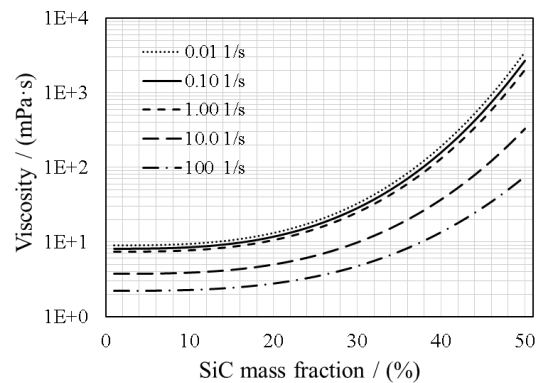


图2 不同剪切速率下先驱液表观黏度随SiC质量分数的变化情况

Fig.2 Variation of precursor apparent viscosity with SiC mass fraction at different shear rates

## 2.2 甲基纤维素含量对黏度的影响

Molero等<sup>[22]</sup>将 $\text{TiH}_2$ 颗粒混入聚碳硅烷(PCS), 以提高复合材料的硬度和耐磨性. 文献[22]在PCS中加入40vol%的 $\text{TiH}_2$ 后, 形成一种悬浊液, 然后通过加入不同质量分数的甲基纤维素(Methylcellulose, MC)黏合剂来调节先驱液的流变性. 图3为加入4种MC质量分数(0%, 0.1%, 0.5%, 1%)先驱液的黏度和剪切速率的实验测量结果. 选取无MC先驱液的曲线作为配点, 确定参数 $D_0 = 245.95$ ,  $D_1 = -3.983$ ,  $B_0 = -2.78$ ,  $B_1 = 6.459$ ,  $c_1 = 1.872 \times 10^{-4}$ ,  $c = -0.17$ , 得到与MC质量分数相关的表观黏度形式为

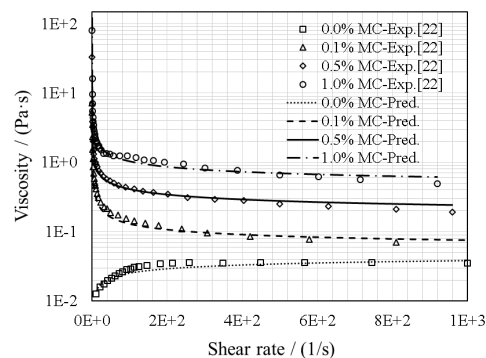


图3 4种MC质量分数下先驱液表观黏度-剪切速率实验和预测结果的比较

Fig.3 Comparison of test and predicted results of apparent viscosity-shear rate of precursor under four different MC mass fractions

$$\eta_a = \exp \left[ -3.983 + 245.95 \ln(1 + w) + (-2.78 + 6.459w^{1.872 \times 10^{-4}}) \dot{\gamma}^{-0.17} \right] \quad (46)$$

利用式(46)可计算其它质量分数的先驱液黏度和剪切速率曲线, 见图3, 其中MC质量分数0.1%, 0.5%和1%的预测曲线与实验数据点的最大偏差分别为24.4%、16%和20.7%, 预测结果与实验结果基本一致. 另外图3中, 未加入MC时, 先驱液的黏度随剪切速率而升高, 加入MC后则呈现剪切稀化, 且黏度随剪切速率的变化下降明显.

图4给出了不同剪切速率对不同MC质量分数先驱液表观黏度的影响. 由图4可见, 当MC含量从0增大到0.1%时, 表观黏度提升迅速, 从 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增大到超过 $1 \times 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ; 而MC含量大于0.1%后, 表观黏度呈现线性对数增长, 且在相同的MC含量下, 剪切速率越低, 黏度越大, 如图4所示, 剪切速率为 $0.01 \text{ s}^{-1}$ 时, 表观黏度相对最高. MC含量在 $[0, 0.1\%]$ 区间内, 约0.05%左右, 先驱液有剪切增稠到稀化的转变, 表观黏度对MC含量敏感.

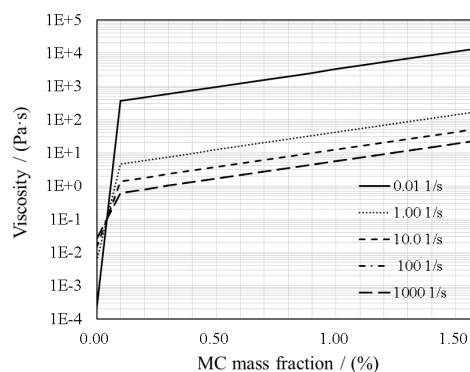


图4 不同剪切速率下先驱液表观黏度随MC质量分数的变化情况  
Fig.4 Variation of precursor apparent viscosity with MC mass fraction at different shear rates

### 3 结论

本文基于朗道相变理论和拉格朗日能量泛函变分法, 对先驱液黏度随溶质质量分数及剪切速率变化规律进行了理论推导, 获得先驱液流变阶段的通用表观黏度模型, 并据此建立在PCS中加入SiC粉末和MC黏合剂的前驱液的黏度模型, 通过与实验结果比较, 验证了模型的有效性, 同时也发现SiC粉末和MC黏合剂两种溶质混入PCS中后对先驱液黏度的影响, 结论如下

(1) 在PCS中加入SiC粉末后总体增加先驱液的黏度, 流动性差, 降低浸渍效率. 但SiC粉末的质量分数在10%以内时, 先驱液的黏度变化不大; 质量分数从10%增加到20%, 黏度增长约37%, 影响明显; 而超过20%后, 急剧增长, 黏度值对SiC的质量分数变化非常敏感.

(2) 在PCS中加入SiC粉末后, 黏度随剪切速率的增加呈现急剧下降后趋于平缓的变化趋势.

(3) 在PCS-TiH<sub>2</sub>悬浊液中加入MC黏合剂后, 当质量含量从0增大到0.1%时, 表观黏度从 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 增大到超过 $1 \times 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 表明在此区间内表观黏度对MC含量敏感, 且在约0.05%左右, 先驱液有剪切增稠到稀化的转变; 当MC含量大于0.1%后, 表观黏度呈现线性对数增长, 且在相同的MC含量下, 剪切速率越低, 黏度越大.

总体而言, 溶质含量增加会提高先驱液的黏度, 降低流动性; 而提高剪切速率, 可降低先驱液的黏度, 因此可以通过施加或提高外部压力, 加强先驱液在纤维预制体中的流动速度, 提高浸渍效率; 但过高的压力也会使滞留的先驱液减少, 因此需协调相关参数, 而本文给出的表观黏度模型提供了实现定量设计浸渍工艺参数的理论依据.

#### 参考文献:

- [1] 马宇, 张大海, 吴军, 等. 飞行器陶瓷基复合材料轻量化结构设计研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(4):1-15.  
Ma Y, Zhang D H, Wu J, et al. Research progress on aircraft lightweight design of ceramic matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(4):1-15(in Chinese).

- [2] 杜昆, 陈麒好, 孟宪龙, 等. 陶瓷基复合材料在航空发动机热端部件应用及热分析研究进展[J]. 推进技术, 2022, 43(2):210380-19  
Du K, Chen Q H, Meng X L, et al. Advancement in application and thermal analysis of ceramic matrix composites in aeroengine hot components[J]. Journal of Propulsion Technology, 2022, 43(2):210380-19(in Chinese).
- [3] Corman G S, Luthra K L. Composite material and applications, 5.13 development history of GE's prepreg melt infiltrated ceramic matrix[M]. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2018.
- [4] 张俊敏, 蔡飞燕, 靳喜海, 等. 连续纤维增强陶瓷基复合材料研究与应用进展[J]. 陶瓷学报, 2023, 44(2):195-207.  
Zhang J M, Cai F Y, Jin X H, et al. Progress in research and application of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites[J]. Journal of Ceramics, 2023, 44(2):195-207(in Chinese).
- [5] Narottam P B, Jacques L. Ceramic matrix composites: Materials, modeling and technology[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [6] 张立同, 成来飞, 梅辉, 等. 陶瓷基复合材料[M]. 北京: 中国铁道出版社, 2020.  
Zhang L T, Cheng L F, Mei H, et al. Ceramic matrix composites[M]. Beijing: China Railway Publishing House, 2020(in Chinese).
- [7] 周新贵. PIP工艺制备陶瓷基复合材料的研究现状[J]. 航空制造技术, 2014, 6:30-34.  
Zhou X G. Research status of ceramic matrix composites via PIP process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 6:30-34(in Chinese).
- [8] 张曦攀, 崔红, 胡杨, 等. 低成本PIP工艺制备陶瓷基复合材料研究进展[J]. 航空制造技术, 2022, 65(13):110-116.  
Zhang X Z, Cui H, Hu Y, et al. Research development on low-cost ceramic-matrix composites by polymer infiltration pyrolysis[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(13):110-116(in Chinese).
- [9] 张冰玉, 王岭, 王晓猛, 等. 不同先驱体制备C/SiC复合材料及其浸渍行为[J]. 无机材料学报, 2020, 35(9):1017-1022.  
Zhang B Y, Wang L, Wang X M, et al. Effect of precursors on impregnation behaviors of C/SiC composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(9):1017-1022(in Chinese).
- [10] Hu H, Chen Z, Xiao J, et al. Synthesis and characterization of polysilazane precursor[J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(16):1271-1272.
- [11] 王德英, 董洪晶, 庞彪, 等. 氯离子在混凝土梁非饱和渗流中的扩散过程分析[J]. 力学季刊, 2022, 43(4):863-875.  
Wang D Y, Dong H J, Pang B, et al. Analysis of chloride diffusion process in unsaturated seepage of concrete ground beam[J]. Chinese Quarterly of Mechanics, 2022, 43(4):863-875(in Chinese).
- [12] Su G, Ban Z, Li Y, et al. Preparation, characterization, and pyrolysis of polycarbosilane with high ceramic yield and high viscosity[J]. Polymer Science, Series B, 2022, 64(5):598-605.
- [13] Wang X, Chen Y, Li Y, et al. A new SiC precursor with high ceramic yield: Synthesis and characterization of CH<sub>x</sub>MeSiH<sub>2</sub>-containing poly (methylsilane-carbosilane)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(23):47618.
- [14] 王其坤. 先驱体浸渍裂解工艺制备C<sub>p</sub>/UHTC<sub>p</sub>/SiC复合材料及其性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.  
Wang Q K. Fabrication of C<sub>p</sub>/UHTC<sub>p</sub>/SiC composites via precursor infiltration pyrolysis method and properties investigation[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008(in Chinese).
- [15] 张守明, 王松, 陈朝辉. 浸渍浆料对先驱体转化C<sub>p</sub>/SiC复合材料结构及性能的影响[J]. 材料工程, 2008, 11:9-12.  
Zhang S M, Wang S, Chen Z H. Effect of slurries on the microstructure and mechanical properties of C<sub>p</sub>/SiC composites via precursor pyrolysis[J]. Journal of Materials Engineering, 2008, 11:9-12(in Chinese).

- [16] 徐天恒. 聚硅氧烷转化SiOC陶瓷微观结构的演变与改性[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2011.  
Xu T H. Structure evolutions and modifications of SiOC ceramics derived from polysiloxane[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011(in Chinese).
- [17] 徐天恒, 陈朝辉, 马青松. 浸渍方式对先驱体转化法制备3D-C<sub>f</sub>/Si-O-C的影响[J]. 人工晶体学报, 2009, 38:312-315.  
Xu T H, Chen Z H, Ma Q S. Effect of infiltration procedure on 3D-C<sub>f</sub>/Si-O-C composites[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2009, 38:312-315(in Chinese).
- [18] 姜凯, 王艳艳, 张庆利, 等. PIP工艺制备C<sub>f</sub>/SiC-ZrB<sub>2</sub>陶瓷基复合材料的研究[J]. 现代技术陶瓷, 2015, 36(4):15-19.  
Jiang K, Wang Y Y, Zhang Q L, et al. Fabrication of C<sub>f</sub>/SiC-ZrB<sub>2</sub> composites by PIP process[J]. Advanced Ceramics, 2015, 36(4):15-19(in Chinese).
- [19] 陈楚童, 罗永明, 徐彩虹. 硅基陶瓷先驱体用于耐高温连接材料研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(11):21060160-9  
Chen C T, Luo Y M, Xu C H. Research progress of silicon-based ceramic precursors for high-temperature connection materials[J]. Materials Reports, 2023, 37(11):21060160-9(in Chinese).
- [20] Narisawa M, Kado H, Mori R, et al. Influence of network structure on abnormally high viscosity of mixed slurries of silicon carbide nanopowder and polycarbosilane[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(1348):982-986.
- [21] 赵丹. 耐超高温陶瓷先驱体及其复合材料的制备和性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2011.  
Zhao D. Preparation and properties of ultra-high temperature ceramic precursors and composites[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011(in Chinese).
- [22] Molero E, Ferrari B, Sanchez-Herencia A J, et al. Ti/Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>(/TiC) bulk and foam composites by pyrolysis of polycarbosilane and TiH<sub>2</sub> mixtures[J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(6):1600700.
- [23] Landau L D, Lifshitz E M. Statistical physics: Volume 5[M]. Amsterdam: Elsevier Press, 2013.
- [24] 李勇, 钱蔚旻, 何录武. 膨胀性非牛顿流体多孔介质流动的模拟分析[J]. 力学季刊, 2022, 43(1):171-177.  
Li Y, Qian W M, He L W. Simulation analysis of expansive non-Newtonian fluid flow through porous media[J]. Chinese Quarterly of Mechanics, 2022, 43(1):171-177(in Chinese).
- [25] Sun H G, Jiang Y H, Zhang Y, et al. A review of constitutive models for non-Newtonian fluids[J]. Fractional Calculus and Applied Analysis, 2024, 27:1483-1526.
- [26] 庞彪, 董洪晶, 范文阳, 等. 变含水量泥流本构及泥流-桥墩冲刷的流固耦合分析[J]. 力学季刊, 2024, 45(1):110-118.  
Pang B, Dong H J, Fan W Y, et al. Mud flow constitutive law of variable water content and fluid structure interaction analysis of pier column under mud flow scouring[J]. Chinese Quarterly of Mechanics, 2024, 45(1):110-118(in Chinese).
- [27] Miehe C, Hofacker M, Welschinger F. A phase field model for rate-independent crack propagation: Robust algorithmic implementation based on operator splits[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2010, 199(45-48):2765-2778.
- [28] Kundu P K, Cohen I M, Dowling D R. Fluid mechanics[M]. Waltham: Academic Press, 2015.
- [29] Farouki R T. The Bernstein polynomial basis: A centennial retrospective[J]. Computer Aided Geometric Design, 2012, 29(6):379-419.