

连续聚铝碳硅烷纤维的预氧化

赵大方¹ 邢军^{1,2} 李效东³

(1 中航复合材料有限责任公司,北京 100095)

(2 中航工业复合材料技术中心,北京航空材料研究院,先进复合材料重点实验室,北京 100095)

(3 国防科技大学,长沙 410073)

文 摘 聚铝碳硅烷(PACS)纤维预氧化过程是制备近化学计量比 SiC(Al)纤维的关键步骤。而连续 PACS 纤维预氧化的氧含量控制是关键问题。采用实时测量设备对连续 PACS 纤维预氧化过程进行跟踪,用分段积分方法对 PACS 纤维进行非等温动力学模拟;利用实时测量数据用非线性优化方法求解,可以预测 PACS 纤维预氧化增重。本文在实验过程中,采用聚碳硅烷(PCS)纤维和 PACS 纤维进行对比研究。结果表明:在相同的预氧化条件下,两种纤维均在 Si—H 键反应程度为 40% 时出现凝胶点,反应后凝胶含量均达到 100%,其氧含量分别为 9.9wt% 和 14.7wt%;PACS 纤维的 Si—H 键反应程度和增重均比 PCS 纤维低。利用实时增重数据,用 Matlab 的 lsqnonlin 函数进行求解预氧化动力学方程,得到 PACS 的预氧化活化能为 62.2 kJ/mol,模型可准确的预测其预氧化过程中的增重率变化。

关键词 SiC 纤维,PACS 纤维,预氧化动力学,氧含量控制

中图分类号:TQ343

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.003

Curing of Continuous Polyaluminocarbosilane Fibers

ZHAO Dafang¹ XING Jun^{1,2} LI Xiaodong³

(1 AVIC Composites company LTD., Beijing 100095)

(2 National Key Laboratory of Advanced Composites, Beijing Institute of Aeronautical Materials, AVIC Composites Centre, Beijing 100095)

(3 National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Curing of polyaluminocarbosilane(PACS) is the key process to prepare near-stoichiometric SiC(Al) fibers. It is crucial to control the oxygen content of continuous PACS fibers during curing. In this work, a new method has been used to predict the oxygen content of PACS fibers during curing exactly and easily. The curing process of PACS fibers are traced by in-situ measurements. And a non-isothermal curing dynamics model has been established with section integration. The dynamics model is solved with non-linear function using in-situ data. As a result, the weight gains during the curing can be predicted. Polycarbosilane(PCS) fiber was cured at the same condition as comparison. It is found that; at the same condition, PACS and PCS fiber both got gel point at the Si—H reaction content of 40%, their gel content both reached 100% after curing, when their oxygen content is 9.7wt% and 14.7wt%, respectively. The weight gains and Si—H reaction content of PACS fiber are both lower than that of PCS fibers. The curing dynamic equation is solved by lsqnonlin function in matlab using the in-situ data. It is calculated that activation energy of PACS is 62.2 kJ/mol. The model can predict the weight gains during curing.

Key words SiC fibers, Polyaluminocarbosilane fibers, Curing dynamics, Oxygen content control

0 引言

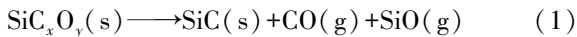
SiC 纤维具有优异的抗氧化和抗蠕变性能,并与

收稿日期:2015-10-09;修回日期:2016-02-14

作者简介:赵大方,1981 年出生,博士,主要从事复合材料研究。E-mail:dafang503@hotmail.com

陶瓷基体有良好的兼容性,是制备高性能陶瓷基复合材料(CMC)的重要增强体。SiC-CMC热稳定性好,耐热冲击能力强,被广泛应用于航空航天发动机、可重复使用运载器和高超声速运输推进系统等^[1-6],是我国发展航空航天及国防高科技必备的关键材料^[7-8]。

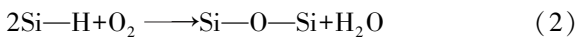
自Yajima提出采用聚碳硅烷(PCS)纤维为先驱体,采用先驱体转化法制备SiC纤维以来,人们对其开展了广泛研究^[9-13]。最早的Nicalon型SiC纤维^[14]就是由先驱体PCS经熔融纺丝、空气预氧化后高温无机化得到的。但得到的SiC纤维是非化学计量的,含有 SiC_xO_y 和游离碳,当处理温度超过 $1300^{\circ}C$ 时, SiC_xO_y 无定形相发生分解产生CO和SiO气体^[15],反应如下:



这导致SiC纤维力学性能急剧下降。制备近化学计量的SiC纤维是提高SiC纤维的必由之路。其中,在先驱体中引入少量铝得到聚铝碳硅烷(PACS),按照类似以上制备方式无机化后,利用(1)式反应在 $1800^{\circ}C$ 脱氧脱碳烧结可以制备耐超高温SiC(Al)纤维^[16-17]。

先驱体预氧化是制备Si—C—O纤维和SiC(Al)纤维的关键步骤。目前,对PACS纤维和PCS纤维预氧化的机理和动力学都有研究^[18-20]。然而,制备SiC(Al)纤维,既要求PACS纤维能够完全不熔化又要防止不熔化纤维引入过多氧,在高温处理时放出大量气体而造成纤维最终难以烧结,需要对纤维预氧化进行精确控制。目前,PACS纤维和PCS纤维预氧化动力学模型的求解,需要外推纤维在不同保温温度下的最大增重,这需要进行大量的预氧化试验才能确定^[21]。而且,模型中一些参数随着原料批次和反应条件变化有一定的差异。这些预氧化模型难以在实际连续PACS纤维生产过程中预测预氧化行为。

采用反应实时测量和计算模拟相结合的方法可以有效预测PACS纤维的预氧化行为。PACS纤维的预氧化反应如下:



由于反应(2)是一个增重反应,故采用实时测量预氧化增重的预氧化设备对连续PACS纤维的预氧化过程进行追踪,获得了其PACS连续纤维预氧化过程中的实时数据,在此基础上采用分段积分方法建立PACS纤维预氧化的非等温动力学模型,采用非线性优化方法进行求解,模拟纤维预氧化过程增重,以对实际预氧化过程进行预测。

1 实验

1.1 试剂与仪器

先驱体PACS和PCS由国防科技大学提供。

PACS的铝含量为0.4wt%,PACS和PCS软化点 $190\sim 210^{\circ}C$,数均分子量为 $1600\sim 1800$,高纯氮气由长沙京湘气体厂提供,纯度为99.999%。

采用Nicolet-360型红外光谱仪对样品进行分析,KBr压片法,扫描32次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.2 实验过程

将先驱体(PACS或者PCS)加入到纺丝筒内,在高纯氮气保护下加热到一定温度,PACS(或PCS)熔体经喷丝板流出,集束后上筒收丝,退丝得到含有200根纤维、长度 $>500\text{ m}$ 的连续纤维束。

连续PACS和PCS纤维采用空气交联实现不熔化。采用带有实时称重装置的空气预氧化炉跟踪预氧化过程(图1)。将连续PACS或PCS纤维均匀地排放在丝盘上,再将丝盘平放在配有电光天平的预氧化炉中,按图2的升温程序在空气中缓慢加热至预定的温度,并保温一段时间,在升温过程中每隔一段时间,对纤维进行称重,通过测量纤维的质量变化,了解其预氧化程度。为了保证纤维预氧化处理的均匀性,预氧化过程中通过抽风机不断向炉中补充空气。

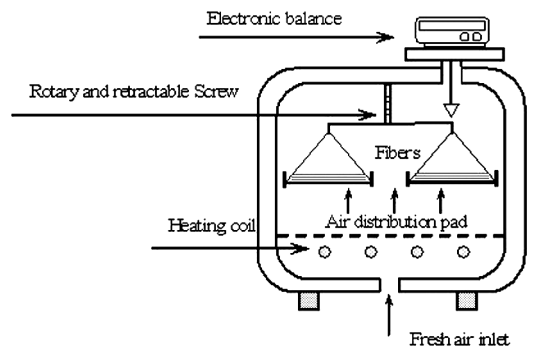


图1 带电子称的空气不熔化装置

Fig.1 Equipment for air curing with electronic balance

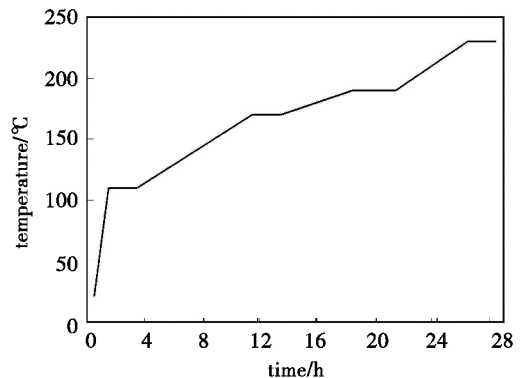


图2 PACS纤维空气不熔化的升温制度

Fig.2 Temperature program of air curing for PACS fiber

凝胶含量用索氏提取器,以二甲苯为萃取剂,先将空白滤纸包提取12h,烘干至恒重,称重,记录质量为 W_1 ,再取一定量待测样品,用提取过的滤纸包包好,称重,记录质量为 W_2 ,然后在索氏提取器中提取24h,取出烘干至恒重,称重,记录质量为 W_3 ,则凝胶宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016年 第3期

含量为:

$$\text{Gel} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 PACS 和 PCS 纤维预氧化对比

预氧化的主要反应如(2)式所示,此反应是增重反应,氧的引入量和纤维增重率呈线性关系,郑春满等对 PACS 纤维预氧化的研究也证明了这一点^[21]。可用纤维质量的增加来表征预氧化,以纤维开始增重前的起始质量为 W_0 , 并以此时为纤维开始反应的时间, W_t 是 t 时刻的纤维质量, 则 t 时刻的纤维预氧化增重率 W 为:

$$W = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (4)$$

将 PACS 和 PCS 纤维放在同一个预氧化炉中同时进行预氧化。采用高精度的电子天平跟踪预氧化过程中纤维的质量变化, 得到整个预氧化过程中的纤维增重率变化(图 3)。从中可以发现, 开始阶段 PACS 纤维的增重略快, 反应 10 h 以后, PCS 纤维的增重速率超过 PACS 纤维; 最终 PACS 纤维的增重率比 PCS 纤维低 2wt%。

此外, 由(2)式可知, 预氧化反应中 Si—H 键含量减少, 它的变化也可以表征预氧化的反应程度。用 FTIR 光谱中 Si—H 吸收峰(2100 cm^{-1})与 Si—CH₃ 吸收峰(1250 cm^{-1})的比值来表示 Si—H 键的相对含量, 并定义 Si—H 键反应程度^[21]为:

$$P_{\text{Si-H}} = \frac{(A_{2100}/A_{1250})_{\text{greenfiber}} - (A_{2100}/A_{1250})_{\text{curedfiber}}}{(A_{2100}/A_{1250})_{\text{greenfiber}}} \times 100\% \quad (5)$$

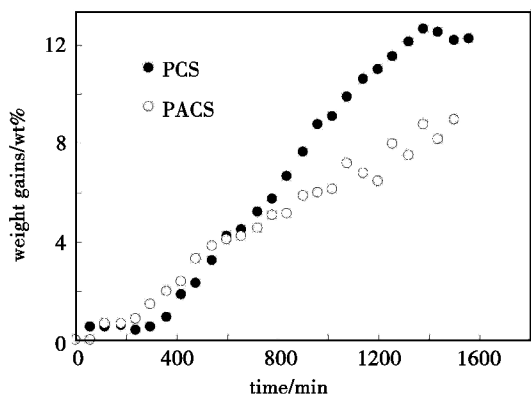


图3 PACS 和 PCS 纤维的不熔化增重

Fig.3 Weight gains of PACS fibers and PCS fibers during the curing process

从图 4 可以发现, 开始阶段 PACS 纤维的 Si—H 键反应程度增加比 PCS 纤维快。随着反应时间的增加, PACS 纤维的 Si—H 键反应程度增长速度逐渐变慢。最终 PACS 纤维的 Si—H 键反应程度比 PCS 纤维低。这是因为 PCS 原纤维的 Si—H 键含量 (A_{2100}

$\text{cm}^{-1}/A_{1250} \text{ cm}^{-1}$) 比 PACS 原纤维高, 分别为 0.94 和 0.71, 即 PACS 的 Si—H 键含量比 PCS 小^[22], 因而随着反应的进行, 其反应活性较低较快, 最终的 Si—H 键反应程度较低。

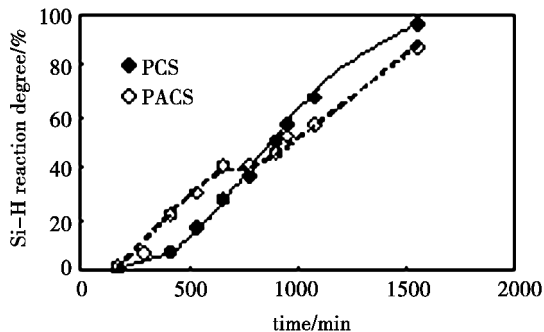


图4 不熔化过程中 PACS 和 PCS 纤维的 Si—H 键反应程度变化

Fig.4 Si—H reaction degree of PACS fibers and PCS fibers varied during the curing process

从图 5 可以发现两者基本呈线性关系, PCS 纤维比 PACS 纤维的斜率 k 小, 分别是 6.95 和 8.83, 说明 PCS 纤维的反应活性比 PACS 纤维高, 这与理论预测的斜率 k 值吻合^[21]。

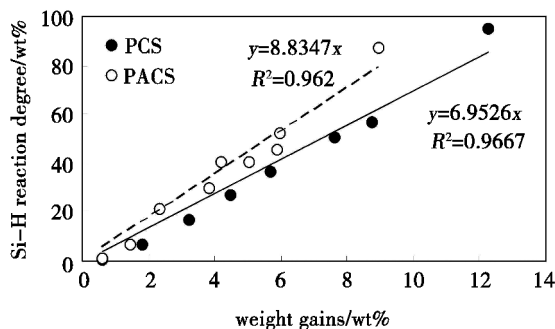


图5 PACS 和 PCS 纤维的 Si—H 键反应程度和增重的关系

Fig.5 Relationship between Si—H reaction degree and weight gains of PACS fibers and PCS fibers

在预氧化过程中, 纤维中 PACS 和 PCS 大分子与氧反应交联, 数均分子量逐渐增大, 纤维中形成网络以至体型结构, 并出现凝胶, 纤维变得不溶不熔^[21]。从图 6 可以发现, PACS 纤维先出现凝胶, 但是 PCS 纤维的凝胶含量增长更快, 最终二者的凝胶含量都达到了 100%。综合图 6 和图 7 可以发现, PACS 纤维在增重率较低、较短时间下即出现凝胶, 说明 PACS 的支化结构有利于其在预氧化过程中交联^[22]。并且, PACS 的交联结构也使得 PACS 纤维在增重比 PCS 低的情况下凝胶含量也达到 100%。从表 1 可以发现, PCS 和 PACS 纤维的凝胶含量均达到 100% 时, PACS 纤维的 Si—H 反应程度、增重率和氧含量均比 PCS 纤维低。

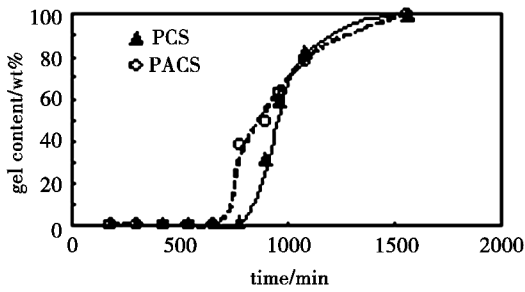


图6 PACS 和 PCS 纤维不融化过程中凝胶含量变化
Fig.6 Gel content of PACS fibers and PCS fibers during the curing process

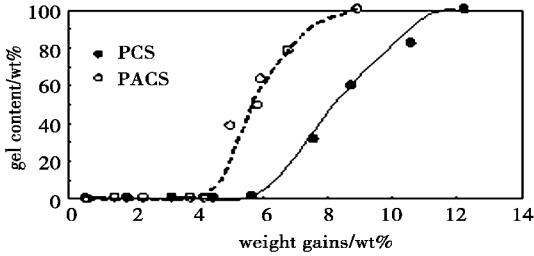


图7 PACS 和 PCS 纤维的增重和凝胶含量的关系
Fig.7 Relationship between gel content and weight gains of PACS and PCS fibers

表1 PACS 和 PCS 纤维预氧化后的性质对比

Tab.1 Properties of PACS and PCS fibers cured at the same conditions

samples	Si—H reaction degree/%	gel content /wt%	weight gains /wt%	oxygen content /wt%
PCS	95.05	100	11.80	14.72
PACS	86.94	100	8.94	9.90

综上分析发现,由于 PACS 的支化结构比 PCS 多,利于交联反应,使 PACS 纤维在预氧化初期反应较快,增重率和 Si—H 反应程度增加较快,达到凝胶点的时间也较早,并且最终凝胶含量达到 100% 的增重也较少。同时由于 PACS 的 Si—H 键含量较低,其反应活性不如 PCS,特别是反应进行了一段时间后,其 Si—H 键含量下降较多,其 Si—H 键反应程度、增重和凝胶含量增加趋缓,低于 PCS 的增加速度,而最终的 Si—H 键反应程度和增重也较低。

2.2 连续 PACS 纤维预氧化动力学模拟

PACS 纤维预氧化过程中的反应如 (3) 式所示^[21]。预氧化反应的动力学方程定义如(6)式所示:

$$\frac{dW}{dt} = k(W_m - W) \quad (6)$$

式中, k 是反应速率常数, t 是时间, W_m 是预氧化时间足够长的条件下所得的连续 PACS 纤维最大增重率, W 是预氧化时间为 t 时纤维氧化的增重率。

根据 Arrhenius 方程,反应速率常数 k 可表示为:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

式中, A 是指前因子, E 为表观活化能, R 是气体常

数, T 是温度。 E 取决于预氧化的化学反应本身,而 A 还取决于具体的反应条件。

当对连续 PACS 纤维进行恒温预氧化处理时,反应温度 T 和活化能 E 均为定值,并且在确定的实验条件下指前因子 A 也为定值,因此反应速率常数 k 同样为定值,将式(7)代入(6)中则有:

$$\int \frac{dW}{W_m - W} = \int A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} dt \quad (8)$$

实际预氧化过程往往是非等温的。此时,温度 T 是时间 t 的函数,应采用分段积分的方式计算:

$$\int_0^W \frac{dW}{W_m - W} = A \left[\int_0^{t_1} \exp\left(-\frac{E}{RT_1(t)}\right) dt + \int_{t_1}^{t_2} \exp\left(-\frac{E}{RT_2(t)}\right) dt + \dots + \int_{t_{n-1}}^{t_n} \exp\left(-\frac{E}{RT_n(t)}\right) dt \right] \quad (9)$$

根据本文的升温制度,温度与时间的函数可表示为:

$$T(t) = \begin{cases} 383.15 & 0 \leq t \leq 1 \text{ h} \\ 383.15 + 7.5t & 1 \leq t \leq 9 \text{ h} \\ 443.15 & 9 \leq t \leq 11 \text{ h} \\ 443.15 + 4(t - 10) & 11 \leq t \leq 16 \text{ h} \\ 463.15 & 16 \leq t \leq 19 \text{ h} \\ 463.15 + 8(t - 18) & 19 \leq t \leq 24 \text{ h} \\ 503.15 & 24 \leq t \leq 26 \text{ h} \end{cases} \quad (10)$$

采用图 3 中数据和式(10)可求解 A 、 E 和 W_m 。用 Matlab 的非线性优化函数 `lsqnonlin` 求解,求得使理论和实际的均方误差最小值。计算出两种纤维的 A 和 E (表 2)。

表2 PACS 和 PCS 纤维预氧化反应的 A 和 E

Tab.2 A and E of PACS and PCS fibers in oxidation curing reactions

samples	A	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A_{optimal}	$E_{\text{optimal}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
PCS	2.7×10^6 ^[23]	79.3 ^[23]	2.6×10^6	78.2
PACS	7.66×10^4 ^[21]	63.2 ^[21]	3.1×10^5	62.2

可以看出计算值与文献接近。将 A 、 E 和 W_m 计算结果代入(10)式,可求得预氧化过程中两种纤维增重率变化曲线(图 8)。

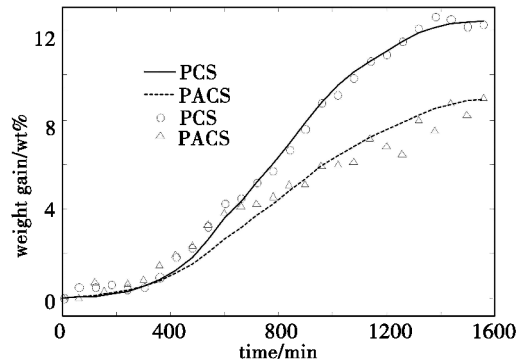


图8 两种纤维预氧化过程中的增重结果比较

Fig.8 Comparison of data acquired from experiment and theory of two fibers during air curing process

图中点为实验数据,线是拟合数据。可看出实验和拟合数据吻合很好,说明用这种方法可以预测纤维的预氧化增重率。利用上述方法,对 PACS 纤维的升温制度进行改进,对同批次 PACS 纤维进行预氧化,得到 PACS 纤维的氧含量为 9.8wt%。

3 结论

采用实时测量预氧化设备对 PACS 和 PCS 纤维的预氧化进行对比研究。结果表明:两种纤维均在 Si—H 键反应程度为 40% 时出现凝胶点,增重分别为 4% 和 5.6%,且最终凝胶含量均达到 100%,氧含量分别为 9.9wt% 和 14.7wt%。PACS 纤维的增重和 Si—H 键反应程度均低于 PCS 纤维。采用分段积分方法对 PACS 纤维预氧化的进行非等温动力学模拟,利用增重数据,用 Matlab 的非线性优化函数 lsqnonlin 进行求解,不需获得相应温度下最大增重数据,即可求解处在预氧化条件下的指前因子和活化能,PACS 纤维的预氧化活化能为 62.2 kJ/mol。模型可以较为准确的预测连续 PACS 纤维在相应预氧化过程中的增重率变化。利用实时测量预氧化设备获得的数据,采用非等温动力学模型和非线性优化函数 lsqnonlin 求解,可以快速确定 PACS 纤维的预氧化条件,实现其精确控制。

参考文献

[1] JOHNSON D W, EVANS A G, GOETTLER R W. Ceramic fibers and coatings: advanced materials for the twenty-first century [M]. Washington D C: National Academy Press, 1998: 187.

[2] RUSSELL J D. High-performance synthesis fibers for composites [M]. Washington D C: National Academy Press, 1992: 1.

[3] SHIGETO N. The application of SiC fiber reinforced composites to aero-engines [J]. Ceram. Jpn., 1999, 34(4): 58.

[4] KORB L J. The shuttle orbiter thermal protection system [J]. Am., Ceram., Soc., Bull., 1981, 60(11): 1188.

[5] KATOH Y, KOHYAMA A, HINOKI T. Progress in SiC-based ceramic composites for fusion applications [J]. Fusion Sci., Technol., 2003, 44: 155.

[6] OKAMURA K, SHIMOO T. SiC-based fibers prepared via organic-to-inorganic conversion process—a review [J]. J. Ceram., Soc., Jpn., 2006, 114(6): 445.

[7] ARAKI H, YANG W, SUZUKI H, et al. Fabrication and flexural properties of tyranno-SA/SiC composites with carbon interlayer by CVI [J]. J. Nucl. Mater., 2004, 567: 329.

[8] AKIRA K, SOO P J, CHEA J H. Advanced SiC fibers

and SiC/SiC composites toward industrialization [J]. J. Nucl., Mater., 2011, 417: 340.

[9] YAJIMA S, HAYASHI J, OKAMURA K. Pyrolysis of a polyborodiphenylsiloxane [J]. Nature, 1977, 266: 521.

[10] BUNSELL A, PIANT A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres [J]. J. Mater., Sci., 2006, 41(3): 823.

[11] OKAMURA K. Ceramic fibres from polymer precursors [J]. Composites, 1987, 18(2): 107.

[12] KUMAGAWA K, YAMAOKA H, Shibuya M, et al. Fabrication and mechanical properties of new improved Si—M—C—(O) Tyranno fiber [J]. Ceram. Eng., Sci., Proc., 1998, 19: 65.

[13] LIPOWITZ J, BARNARD T, BUJALSKI D, et al. Fine-diameter polycrystalline SiC fibers [J]. Compos. Sci. Technol., 1994, 51(2): 167.

[14] Ishikawa T. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature [J]. Compos. Sci., Technol., 1994, 51(2): 135.

[15] SHIMOO T, CHEN H, OKAMURA K. Pyrolysis of Si—C—O fibers (Nicalon) at temperature from 1 473 K to 1 673 K [J]. J. Ceram., Soc., Jpn., 1992, 100(1): 48.

[16] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200°C [J]. Nature, 1998, 391: 773.

[17] CAO F, LI X D, PENG P, et al. Structural evolution and associated properties on conversion from Si—C—O—Al ceramic fibers to Si—C—Al fibers by sintering [J]. J. Mater., Chem., 2002, 12: 606.

[18] WANG H, LI X D, LI X X, et al. The kinetics of oxidation curing of polycarbosilane fibers [J]. Korean J. Chem., Eng., 2004, 21(4): 901.

[19] ZHENG C, LI X, WANG H, et al. Thermal stability and curing kinetics of polycarbosilane fibers [J]. T. Nonferr. Metal Soc., 2006, 16(1): 44.

[20] 郑春满, 李效东, 余煜玺, 等. 预氧化聚铝碳硅烷纤维的热分解动力学及其机理 [J]. 化学学报, 2006, 64(15): 1581.

[21] 郑春满. 聚铝碳硅烷纤维的无机化及生成碳化硅纤维的连续化过程研究 [D]. 国防科技大学, 2006.

[22] 赵大方, 李效东, 郑春满, 等. 采用聚硅碳硅烷与乙酰丙酮铝合成聚铝碳硅烷的机理 [J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(2): 130.

[23] 郑春满, 朱冰, 李效东, 等. 聚碳硅烷纤维的热交联研究 [J]. 高分子学报, 2004(2): 246.