

聚碳硅烷/纳米钛粉的热裂解*

刘静宇

(长沙大学理化系 长沙 410003)

王 军

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

文 摘 运用 IR、XRD 和 TG 等分析手段研究了掺混纳米钛粉的聚碳硅烷的热裂解过程。发现热解过程可分为有机硅聚合物转化为无机无定形态和无定形态生长为微晶态。裂解产物中钛的存在形态随保护气氛不同而不同,保护气氛为氮气或氨气时钛的裂解产物为 TiN,氩气时为 TiC。

关键词 聚碳硅烷,钛,碳化硅,纳米材料

Pyrolysis of Polycarbosilane/ Nano Titanium Powder

Liu Jingyu

(The Department of Physics and Chemistry of Changsha University Changsha 410003)

Wang Jun

(Fifth Department of National University of Defense Technology Changsha 410073)

Abstract The pyrolytic process of polycarbosilane mixed with nano titanium powder was studied by IR, XRD and TG. It was discovered that the process involved pyrolysis of the organosilicon polymer to inorganic amorphous SiC, and growing of the amorphous SiC to - SiC crystallite. The composition state of Ti was dependent on the protected atmosphere and it was TiN in N₂ or NH₃ and TiC in Ar.

Key words Polycarbosilane, Titanium, Silicon carbide, Nano material

1 前言

聚碳硅烷(PCS)是一种广泛应用于制备特种陶瓷纤维(如 SiC 纤维)和复相陶瓷的有机陶瓷先驱体^[1,2]。近年来,人们通过合成出含金属元素 Ti 的 PCS 制备出含 Ti 的 SiC 纤维,这种纤维由于内部含有纳米相的 TiC 而使其具有雷达吸波特性^[3,4]。我们以超细金属 Ti 粉为活性填料,通过功率超声将其均匀分散到 PCS 体系中,经熔融纺丝制得掺混纳米 Ti 粉的 PCS 纤维。本文运用红外(IR)、X 射线衍射

(XRD)、热重(TG)等分析手段研究了这种复合纤维的热裂解过程,分析了不同保护气氛下 Ti 在裂解产物内的存在状态。

2 实验与原料

2.1 原料

聚碳硅烷(PCS),由国防科学技术大学 502 教研室制备,软化点 210 ~ 220 ;纳米钛粉(Ti),青岛化工学院提供,平均粒径 80 nm,经保护处理。

2.2 掺混纳米 Ti 粉的 PCS 纤维的制备

收稿日期:1999 - 08 - 09

*国家自然科学基金,项目号 59 802 012

刘静宇,1965 年出生,主要从事电化学材料的研究工作

运用超声波将一定比例的纳米 Ti 粉,均匀分散到 PCS 体系中,经熔融纺丝、不熔化处理制得掺混纳米 Ti 粉的 PCS 复合纤维。这种纤维不熔不溶。

2.3 仪器设备

Hitachi 270-30 型红外分光光度计; Siemens D-500 型 X 射线衍射仪; Rigaku Thermoflex 热重分析仪; YG-001 型电子强力仪。

3 结果与讨论

3.1 保护气氛对裂解产物的影响

在不同保护气氛下 PCS/Ti 裂解产物 XRD 分析(图 1)表明,保护气氛对裂解产物中 Ti 的存在形式有很大影响。1 250 的裂解产物中,保护气氛为 N₂ 或 NH₃ 时 Ti 的最终产物为 TiN,保护气氛为 Ar 时产物是 TiC。进一步的研究表明,裂解温度 600 左右,保护气氛为 N₂ 或 NH₃ 时 Ti 就已经转化为 TiN。因此,要使裂解产物中 Ti 转化为 TiC,则保护气氛必须为 Ar。

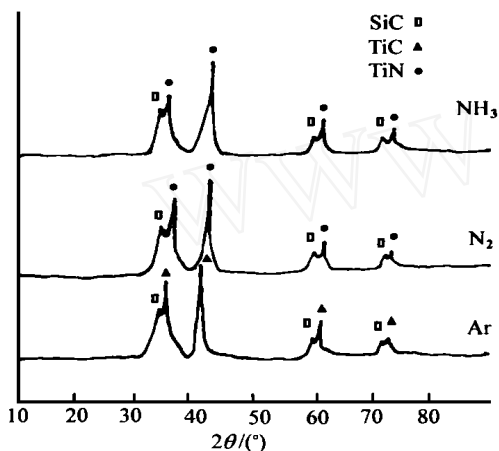


图 1 不同保护气氛下 1 250 的裂解产物的 XRD 分析

Fig. 1 XRD analysis of pyrolysis products with different atmosphere at 1 250

3.2 裂解过程的红外分析

图 2 是保护气氛为 Ar 时不同裂解温度下 PCS/Ti 的红外分析。从图中看出,500 热处理后 PCS 红外分析谱中 Si—CH₃ (1 260 cm⁻¹)、Si—H (2 100 cm⁻¹)、C—H (2 950 cm⁻¹, 2 900 cm⁻¹) 等吸收峰明显减弱,表明在此温度以前就已经开始了 PCS 分子内的裂解过程。实际上,PCS 的合成过程也证明了这一点^[5]。但在 500 时 PCS 内 Si—CH₃、Si—H、C—H 等难以裂解转化完全。继续升温至 700,红外谱图上 Si—CH₃、Si—H、C—H 等吸收峰完全消失,这表

宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

明 700 时 PCS 从有机高分子到无机物的裂解转化基本完全。此时裂解产物已是无机物,但红外谱图上 Si—C 吸收峰 (830 cm⁻¹) 还很弱,这是由于产物 Si—C—O 主要是无定形态,因而此温度下由 PCS/Ti 纤维烧成的无机纤维的强度也很低(见表 1)。随着裂解温度进一步提高,红外谱图上 830 cm⁻¹ 处吸收峰逐渐增强,这是由于裂解产物逐渐从无定形态转变为 - SiC 微晶,此时烧成的陶瓷纤维强度也大大提高(表 1)。

表 1 不同烧成温度下 SiC/Ti 纤维的抗张强度*

Tab. 1 Tensile strength of SiC/Ti fibers by different sintering temperatures

裂解温度/	抗张强度/ GPa
700	0.41
900	0.78
1 000	1.02
1 100	1.26
1 250	1.35

*PCS/Ti 纤维内 Ti 含量为 5% (质量分数)。

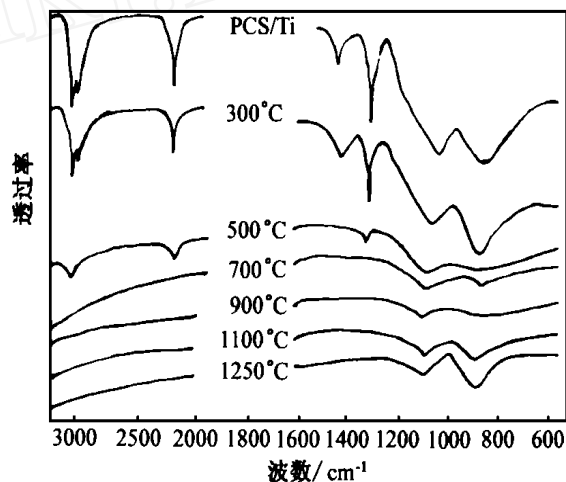


图 2 不同裂解温度下裂解产物的红外分析

Fig. 2 IR analysis of products pyrolyzed at different temperatures

3.3 热解过程的热重分析

热重分析(图 3)表明,在 Ar 保护下,300 时 PCS/Ti 开始发生失重,500 以下失重较小,500 以上失重加快,700 后失重很小。这表明 500 ~ 700 之间 PCS 裂解较快,到 700 时已基本转化为无机物。700 以后裂解产物逐步从无定形态转变为微晶态,只有极少数残余有机物分解,因而失重很

小。这一结果与裂解过程的红外分析是一致的。热重分析还表明,热裂解过程中升温速率对 PCS/ Ti 的陶瓷转化率有一定影响。升温速率从 17.5 /min 下降至 1.0 /min 时,其陶瓷转化率从 82.9 % 提高到 85.5 %,因而同一条件下制备的陶瓷纤维的强度也大大提高(表 2)。随着 PCS 内 Ti 含量的提高,陶瓷产率也逐步上升(表 3),但由此制备的陶瓷纤维强度却逐渐下降,这主要是因为 Ti 的引入导致 PCS 熔融纺丝困难,纺出的原纤维直径粗且有一定损伤,导致烧成的陶瓷纤维强度下降。进一步的研究表明,裂解温度超过 800 时升温速率对陶瓷转化率和陶瓷纤维的强度都没有明显的影响。这证明升温速率主要是影响 PCS 从有机硅高分子转变为无定形态 SiC 的裂解过程,对 SiC 从无定形态生长为微晶态没有影响,而影响 SiC 晶态的主要是热解的最终温度。

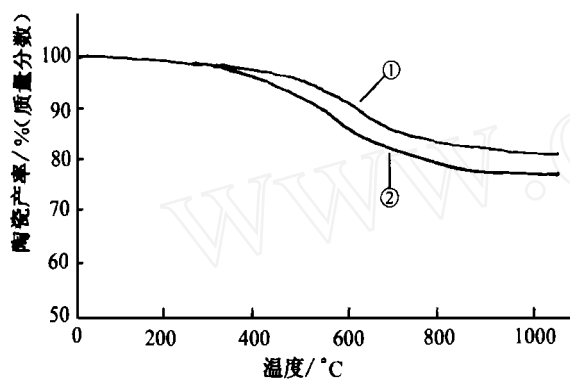


图 3 Ar 气氛下 PCS/ Ti 的 TG 曲线

Fig. 3 TG curve of PCS/ Ti in Ar atmosphere

升温速率: 1 /min ; 17.5 /min.

表 2 升温速率对陶瓷产率和陶瓷纤维强度的影响 *

Tab. 2 Effects of temperature ramp to ceramic yield and strength of its fibers

升温速率 / min ⁻¹	陶瓷产率 / % (质量分数)	抗张强度 / GPa
1.0	85.5	1.25
3.2	85.1	1.12
5.0	84.7	1.02
8.5	84.0	0.91
11.5	83.4	0.85
17.5	82.9	0.80

* PCS/ Ti 纤维内 Ti 含量为 5 % (质量分数)。

表 3 Ti 含量对陶瓷产率和陶瓷纤维强度的影响 *

Tab. 3 Effects of content to ceramic yield and strength of its fibers

Ti 含量 / % (质量分数)	陶瓷纤维直径 / μm	陶瓷产率 / % (质量分数)	抗张强度 / GPa
0	15.5	84.2	1.75
1	20.8	84.4	1.62
3	22.1	84.8	1.48
5	24.7	85.5	1.25
10	26.2	85.7	0.85
15	28.6	86.7	0.61
20	31.8	87.4	0.45

* 升温速率为 1 /min。

3.4 裂解过程的 XRD 分析

红外分析难以判断掺混的纳米金属 Ti 粉在裂解过程中发生的化学变化。不同裂解温度下保护气氛为 Ar 时裂解产物的 XRD 分析(图 4)表明,裂解温度 500 时 Ti 粉仍以单质形式存在,700 时 Ti 开始发生反应,1 000 以后全部转变为 TiC,这是一种导电性能优良的金属碳化物。XRD 分析还表明 900 以下 PCS 的裂解产物主要是无定形态 SiC,随着裂解温度的进一步提高, SiC 从无定形态生长为 SiC 微晶。

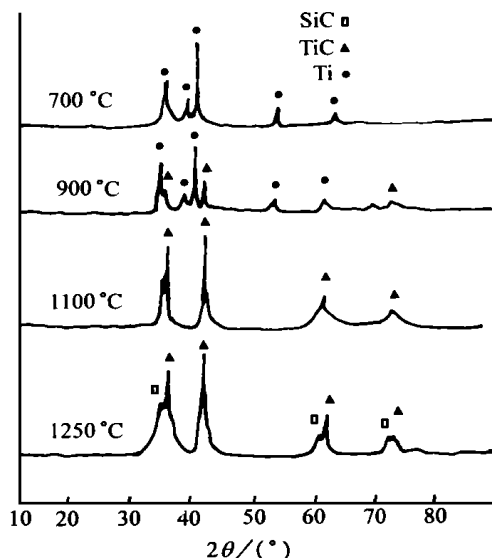


图 4 不同裂解温度下热解产物的 XRD 分析

Fig. 4 XRD analysis of products pyrolyzed at different temperatures

上述结果表明,由掺混纳米 Ti 的 PCS 可以制备出含 TiC 的陶瓷纤维。我们从掺混纳米 Ti 的 PCS

出发,通过熔融纺丝、不熔化处理、烧成,制备出了强度 1.2 GPa ~ 1.6 GPa、电阻率为 10^{-2} cm ~ 10^5 cm 且连续可调的掺混型 SiC 陶瓷纤维。将所制备的掺混型 SiC 纤维正交铺排在 180 mm × 180 mm 的铝板上,与一定比例的环氧树脂复合,制得厚度为 4 mm 的结构吸波材料,采用空间样板移动法对其雷达吸波特性进行测试,结果见图 5。可以看出,这种掺混型 SiC 纤维具有良好的雷达吸波性能。

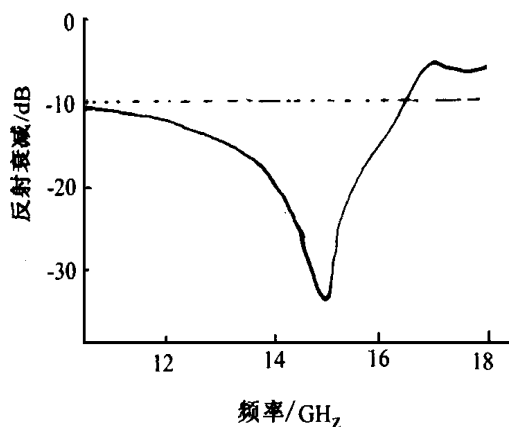


图 5 结构吸波材料的雷达吸波特性
Fig. 5 Characteristics of radar absorption for structural materials

4 结论

(上接第 29 页)

(4) 该技术能快速致密的原因,一是化学反应在液气相介质中进行,二是碳源的高速短程扩散使致密过程受控于化学反应动力学。

(5) 该技术是一条新的 C/C 制备技术途径,其成功应用将使 C/C 材料成本急剧下降。

致谢 此项 C/C 制备新技术的研究课题,得到了陕西非金属材料工艺研究所王抗利高工、崔红博士、苏君明高工、闫桂沈高工、刘红林工程师等同志的有力支持和多方指点,在此表示感谢。

参考文献

1 Savage G. Carbon-carbon Composites, England: Chapman & Hall, 1993

(1) PCS/ 纳米 Ti 的热裂解过程分为有机高分子转变为无机无定形态和无定形态生长为微晶态两步。500 ~ 700 是 PCS 裂解最迅速的阶段,到 700 时已基本完成有机高分子向无机无定形态的转变。

(2) 低的升温速率有利于得到高的陶瓷产率,升温速率主要影响 PCS 的热解失重过程中有机高分子向无机无定形态的转变。

(3) 保护气氛对纳米 Ti 在热解产物内的主要存在形式有很大影响。保护气氛为氮气或氩气时 Ti 的裂解产物为 TiN,氩气时为 TiC。

(4) 从掺混纳米 Ti 的 PCS 出发,通过熔融纺丝、不熔化处理、烧成,制备的掺混型 SiC 纤维具有良好的雷达吸波特性。

参考文献

- 1 Yajima S, Okamura K, Omori M. J. Am. Ceram. Soc., 1976;59(7~8): 324
- 2 Yamamura T, Ishikawa T, Shibuya M. US 5 094 907, 1992
- 3 Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J. J. Mater. Sci., 1978;13(12): 2 569
- 4 冯春祥,杨一明,陆逸,宋永才.国防科技大学学报,1993;(1):66
- 5 王军.国防科技大学博士学位论文,1997

2 Goleck I, Morris R C. Rapid densification of porous carbon-carbon composites by thermal-gradient CVI. App. Phys. Letter, 1995; 66(18): 2 334 ~ 2 336

3 Lewis J S, Jackey W J, Vaidyaraman S. Model for prediction of matrix microstructure for C/C composites prepared by forced flow-thermal gradient CVI. Carbon, 1997;35(1): 103 ~ 112

4 US patent 4 472 454, 1984

5 Bruneton E, Nancy B, Oberlin A. Carbon-carbon composites prepared by a rapid densification process I: Synthesis and physico-chemical data. Carbon, 1997;35(10): 1 593

6 Stan Aribike D, Alfred A Susu. Kinetics of the pyrolysis of cyclohexane using the pulse technique. Ind. Eng. Chem. Res., 1988; 27: 915 ~ 920