

聚碳硅烷裂解中的氧影响分析

陈曼华 陈朝辉 肖安

(国防科技大学航天与材料工程学院 CFC重点实验室,长沙 410073)

文 摘 以不同纯度的氮气为保护性气氛,采用差热法和红外光谱法研究微量氧对聚碳硅烷裂解的影响,并讨论了在有微量氧的气氛下,不同裂解条件对陶瓷产率的影响。结果表明,氧可以与聚碳硅烷起氧化反应,形成含氧基团,使裂解产物增重。合理地控制气氛流量、升温速率、试样量等裂解工艺条件,可有效地抑制氧对聚碳硅烷裂解的影响。当升温速率为 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 、氮气流量为 $80\text{ mL}/\text{min}$ 时,气氛中微量氧的氧化程度降至最低,试样的陶瓷产率接近于实际值。

关键词 先驱体,聚碳硅烷,裂解

Analysis of Effect of Trace Slight Oxygen on Pyrolysis of Polycarbosilane

Chen Manhua Chen Zhaohui Xiao An

(Key Laboratory of College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073)

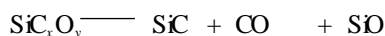
Abstract Effects of trace oxygen on pyrolysis of polycarbosilane with different purity of nitrogen used as protective atmosphere are studied by TG and IR and effect of processing conditions in pyrolysis on ceramic yield is discussed under trace oxygen atmosphere. It is found that polycarbosilane can be oxidized and weight of product pyrolyzed is increased because oxygenous bases are formed. The influence of oxidation on ceramic conversion can be effectively restrained by reasonable processing conditions in pyrolysis, such as sample weight, heating rates and N_2 flow. It is shown that oxidation effect of trace oxygen atmosphere on pyrolysis of polycarbosilane is low and ceramic yield of sample approaches actual one at $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ heat rate and $80\text{ mL}/\text{min}$ in N_2 flow.

Key words Pre-Ceramic, Polycarbosilane, Pyrolysis

1 前言

非氧型的碳化硅、氮化硅陶瓷基复合材料高温性能优异,可望成为替代金属的新型高温材料。先驱体转化法制备 C_f/SiC 复合材料的研究在陶瓷材料领域异常活跃;该法工艺简单,成本低,易于制备大型复杂构件,应用前景广阔^[1~4]。先驱体在陶瓷转化工艺中可能引入氧、游离碳等杂质,影响材料的高温使用性能^[5]。氧以共价键的形式与硅、碳元素结合在一起,形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 等结构,这些硅氧键在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上会发生断裂,产生 CO 、 SiO 等小分子气体而逸出陶瓷基体。

气体生成的反应式为:



该裂解反应的发生,一方面打断了基体的链结构,使得分子链变短,链与链间的连接被破坏,同时,小分子气体的产生和逸出,在基体中留下气孔,降低材料的致密度。另一方面,氧在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上还可以与碳纤维增强体中活化的碳反应,降低纤维强度,进一步降低 C_f/SiC 复合材料的性能。本文以聚碳硅烷为先驱体,对先驱体在高温裂解中受微量氧的影响进行分析。

2 实验

2.1 先驱体转化

聚碳硅烷 (PCS),黄褐色固体,熔点为 $210\text{ }^\circ\text{C}$,分子量约 1500 ,国防科技大学 CFC 重点实验室自行研制。实验前将固体 PCS 研磨成粉末,经 70 目

收稿日期:2004 - 03 - 08; 修回日期:2004 - 10 - 18

作者简介:陈曼华,1964年出生,博士研究生,主要从事陶瓷基复合材料的研究工作

过筛后,与工业纯的二乙烯基苯(DVB)按质量比为PCS/DVB=1.0/4均匀混合,试样置于烘箱中,80℃加热1h,使其溶解,在120℃下交联6h。再将交联产物置于管式炉中,1100℃裂解9h得到陶瓷产物。裂解过程中分别以普通氮气(纯度99.9%)、高纯氮气(纯度99.999%)为保护性气体,比较不同气氛对先驱体裂解产物的影响。

2.2 陶瓷表征

用日本Rigaku Themoflex热分析仪测定交联产物的TG曲线,其中保护性气氛为氮气,氮气流量为60 mL/min,升温速率为10℃/min。用美国Nicolet Avater 360 E S P傅里叶变换红外光谱仪测定交联产物结构变化,KB r片,扫描范围400~4000 cm⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 裂解中的氧影响分析

将PCS的交联产物在普通氮气中高温裂解,得到的TG曲线如图1所示。

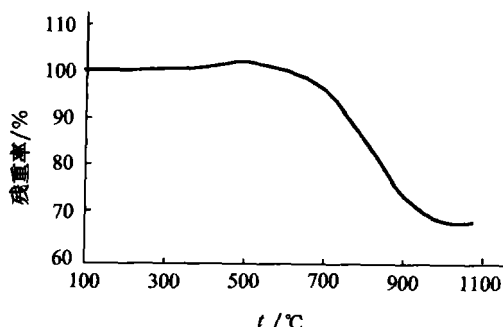


图1 PCS交联产物的热重曲线

Fig 1 TG curve of PCS cross product

该试样的裂解过程大致分为四个阶段:第一阶段为250℃以下,试样没有明显质量变化;第二阶段为250~520℃,试样在升温的过程中存在部分小分子的挥发,为失重变化过程,同时可能存在部分分子被气氛中微量氧氧化的反应,为增重变化过程;第三阶段为520~1000℃,该阶段PCS分子发生裂解,从有机物向无机陶瓷转化,试样的失重率在30%左右;第四阶段为1000~1600℃,陶瓷结构从无定形向微晶转化。与高纯氮气气氛中的TG曲线不同之处为裂解的第二阶段出现了明显的增重现象,这是裂解气氛中的氧气所致,即PCS中的Si—H易与O₂发生化学反应,生成Si—O—H和Si—O—Si结构,其结果表现为试样的增重。同时在图2中,试样的红外光谱图(空气中)的变化趋势亦反映出该现象。与200℃时的特征吸收峰相比,400℃时,在1010

cm⁻¹处Si—O键的特征吸收峰变宽,并且向高波数方向移动。

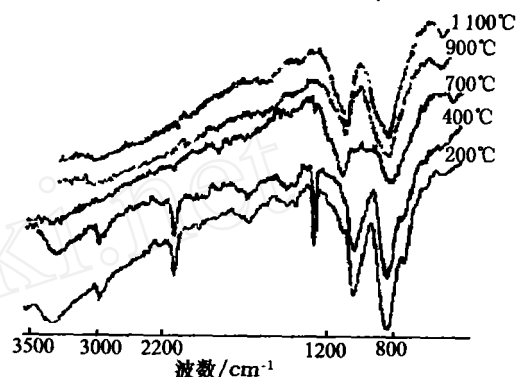


图2 不同温度下PCS裂解产物的红外光谱

Fig 2 FTIR spectra for PCS pyrolyzed at various temperatures

3.2 裂解工艺参数对氧影响的抑制

PCS交联产物在高纯氮气气氛中高温裂解,陶瓷产率为67%~68%,为考察裂解工艺参数与氧含量的关系,采用相同的交联产物在普通氮气气氛中进行裂解,结果见表1。

表1 不同裂解条件的PCS陶瓷产率

Tab 1 Ceramic yield of PCS under different pyrolyzing conditions

<i>m</i> /mg	升温速率 / °C·min ⁻¹	氮气流量 /mL·min ⁻¹	陶瓷产率 /% (质量分数)
19.0	10	80	75.8
19.0	30	80	66.3
19.0	10	40	80.3
19.0	30	40	78.4
38.4	10	80	77.0
38.4	30	80	71.7

由表1可见,固定试样量和升温速率,增大气氛流量,PCS的陶瓷产率下降。固定试样量和气氛流量,降低升温速率,PCS的陶瓷产率增加。增大交联产物试样量,PCS的陶瓷产率增加。

交联产物为较硬的块状固体,增大气氛流量,试样不会被气体携带而流失。同时在单位时间内,减少微量氧与试样表面的接触量,亦减少了试样与氧反应的机会,故PCS的陶瓷产率受氧影响相对减小。降低升温速率,可减少低分子量组分的挥发,使PCS交联产物在裂解前得到充分交联,进一步提高陶瓷产率,但是降低升温速率亦相对延长了微量氧与试样反应时间,氧化增重的效果明显,并且研究已表明^[6],快速升温裂解PCS的工艺有利于提高陶瓷的高温性能,说明降低升温速率,以氧化负效应为

主。再者,微量氧与先驱体的氧化反应为气固反应,反应程度与PCS试样表面积有关。质量小的试样,其表面积较大,容易受微量氧影响,被氧化而增重的效应明显。结果表明,当升温速率为30 /min,氮气流量为80 mL/min时,气氛中微量氧的氧化程度降至最低,试样的陶瓷产率接近于实际值。

4 结论

PCS先驱体在陶瓷转化过程中,裂解气氛中的微量氧与交联产物反应,形成含氧基团,增重效果明显。微量氧对PCS裂解产物影响程度与气氛流量、升温速率、试样量等工艺条件有关,合理地控制裂解工艺条件,可有效地抑制气氛中微量氧对陶瓷转化的影响。

参考文献

- 1 Yajima S Special heat-resisting materials from organo-metallic Am. ceram. soc. bull, 1983; 62 (8): 893 ~ 898
- 2 Biot M, Pilot J P, Dunogues J. Comprehensive chemistry of polysilanes, polysilazanes, and polycarbosilanes as precursors of ceramics Chem. Rev., 1995; 95 (5): 1 443 ~ 1 477
- 3 Deng ingyi Carbon-fiber reinforced composites with graded carbon-silicon carbide matrix composites J. Am. ceramic society, 1999; 829 (6): 1 629
- 4 Hernan swardie Thermal behavior and curing kinetics of polycarbosilane J. Applied polymer sci., 1991; 42 (4): 1 087 ~ 1 095
- 5 谢征芳. 驱体陶瓷. 料科学与工程, 2000; 16 (6): 6 ~ 8
- 6 陈曼华. 聚碳硅烷先驱体交联后热处理对陶瓷转化的影响. 国防科技大学学报, 2002; 24 (2): 38 ~ 40

(编辑 任涛)

(上接第 20 页)

由于这些材料的不可焊接性,因此,钎焊就成为这些有潜在应用前景材料连接的优势方法。

虽然以上两类材料采用 Ti - Cu - Ni 和 Ti - Zr - Cu - Ni 系列钎料可以成功地进行连接,但要使连接强度达到要求,其搭接长度和材料的厚度比必须在 10 以上,而这样的接头形式会造成应力集中,影响使用。因此,在研究这些特殊材料的钎焊时,应考虑改变传统的连接方法来满足接头的性能^[1]。

6 结束语

(1) 钛基高温钎焊接头性能主要取决于钎焊接头区域的组织,尤其取决于钎缝中心是否形成脆性金属间化合物相。

(2) 避免形成脆性金属间化合物相的方法有两种:减小接头间隙和增加钎焊时间。

(3) CPTi 和 TC4 钎焊接头的拉伸性能,可以达到母材的水平; TC4 接头的疲劳性能也相当优越;当钎焊接头暴露在 100 以上的环境中时,钎缝区对氧化很敏感,接头的性能急剧降低。

(4) 钛及其合金在真空钎焊和感应钎焊时所要求的最大接头间隙不同; TC4 和 CPTi 钎焊时所要求的最大接头间隙相差很大。

研究开发熔点低、强度高的钎料及工艺,满足钛基复合材料和 TiAl 等特殊材料连接性能的要求,是钛基材料连接的新课题。

参考文献

- 1 Alexander Shapiro and Anatol Rabinkin State of the art of titanium-based brazing filler metal. Welding Journal, 2003; (10): 36 ~ 43
- 2 蒋成禹,吴铭方,余春,梁超. 72Ag - 28Cu 钎焊 TC4 的接头组织及强度. 稀有金属材料与工程, 2003; 32 (4): 295 ~ 297
- 3 常辉,罗国珍. 钛合金用钎料的发展评述. 稀有金属材料与工程, 1995; 24 (1): 15 ~ 19
- 4 Lugscheider E, Broich U. Mechanical properties of high-temperature brazed titanium materials Welding Journal, 1995; (5): 169s ~ 176s
- 5 Onzawa T, Suzumura A, KO M W. Brazing of titanium using low-melting-point Ti-based filler metals 1990; (12) 462s ~ 467s
- 6 吴铭方,蒋成禹,于治水,梁超. Ti - 6Al - 4V 真空钎焊研究. 机械工程学报, 2002; 38 (4): 71 ~ 73
- 7 刘效方,卢寿平,孙计生. 箔材钛合金液相界面扩散焊研究. 材料工程, 1991; (6): 23 ~ 26
- 8 Botstein O, Schwarzman A, Rabinkin A. Induction brazing of Ti - 6Al - 4V alloy with amorphous 25Ti - Zr - 50Cu brazing filler metal Materials Science and Engineering, 1995; A206: 14 ~ 23
- 9 Botstein O, Rabinkin A. Brazing of titanium-based alloys with amorphous 25wt% Ti - 25wt% Zr - 50wt% Cu filler metal. Materials Science and Engineering, 1994; A188: 305 ~ 315
- 10 张启运,庄鸿寿. 钎焊手册. 北京:机械工业出版社, 1999: 265 ~ 270

(编辑 吴坚)