

碳化硼涂覆的碳纤维的抗热氧化性研究*

李石保 李银奎 龙永福 张长瑞

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

唐立辉 赵信义

(第四军医大学口腔医学院 西安 710032)

摘要 用自己合成的裂解能得到碳化硼的聚碳硼烷,对碳纤维进行涂层,并详细测试了涂层碳纤维的抗热氧化性能。

关键词 碳化硼,碳纤维,涂层,抗热氧化性

分类号 TQ342.74

The Study of the Properties of Thermal Oxidation Resistance of the Carbon Fiber Coated by Boron Carbide

Li Shibao Li Yinkui Long Yongfu Zhang Changrui

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Tang Lihui Zhao Xinyi

(College of Stomatology Fourth Military Medical University, Xian, 710032)

Abstract The boron carbide ceramic precursors—poly carborane(PCB) are synthesized by using p-dibromobenzene(PDBB), boron trifluoride ether solution and magnesium(Mg) as the raw materials. Carbon fiber(CF) is dipped in the solution of PCB and methyl benzene and is pyrolysed at high temperature, and the CF coated by boron carbide is obtained. The properties of the thermal oxidation resistance of the coated CF are studied.

Key words boron carbide, carbon fiber, coating, properties of thermal oxidation resistance

碳纤维(CF)具有良好的力学性能,如高比强、高比模和较好的电、热性能,作为增强纤维被广泛应用于树脂基和碳基复合材料^[1]。但碳纤维与金属浸润性差,在高温下与大多数金属反应,从而限制了其在陶瓷基和金属基复合材料中的广泛应用。碳纤维在空气中,当温度超过350℃时,因受氧化,强度迅速降低,且由于碳纤维在高温下易与陶瓷基体中金属元素反应,使界面结合强度增大,导致复合材料性能降低。在碳纤维表面施加碳化硼涂层,能改善CF/SiC复合材料的结合界面,且能提高碳纤维的抗氧化性能^[2]。所以在碳纤维表面施加碳化硼涂层是改善碳纤维用于CMC的性能的有效途径之一。

碳纤维表面施加涂层的方法有化学和物理气相沉积,溶胶-凝胶,先驱体聚合物裂解等方法^[3]。目前用于涂覆B₄C的方法主要是化学气相沉积法,以BCl₃, CH₄, H₂为原料气,以一定摩尔比配合,发生化学反应,得B₄C颗粒沉积在碳纤维上^[4]。本文用自己合成的裂解能得到B₄C的聚碳硼烷(PCB),配制成甲苯溶液,浸渍碳纤维,把CF高温裂解,能得到致密的,较原碳纤维抗氧化性能明显提高的涂层碳纤维。

* 国防预研基金资助项目
1998年4月8日收稿
第一作者:李石保,男,1974年生,硕士

1 实验部分

1.1 药品及原材料

对二溴苯(PDBB, 由溴苯与溴反应合成), 无水乙醚(分析纯, 新蒸), 三氟化硼乙醚溶液(分析纯, 用 CaH_2 新蒸), 镁粉(工业纯), 碳纤维为 M40JB, 日本东丽公司生产, 6000 束/根, 直径 $5.0\mu\text{m}$, 密度 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$, 拉伸强度 4212MPa 。

1.2 仪器与测试

(1) 对 PCB 烧结产物做了元素分析, 用容量滴定法测定烧结后陶瓷产物中 B 的含量, 用 101 型钢铁定碳仪测定 C 的含量, 用美国力可公司 TC-436 氧/氮分析仪测定氧的含量。

(2) 差热-热重分析, 是在日本产的 Rigaku-Themoflex 系列热分析仪上做, 仪器条件: 升温速度为 $10^\circ/\text{min}$, 最高温度为 1000°C , 走纸速度为 $5\text{mm}/\text{min}$, 采用空气或氮气做载气, TG 量程为 20mg , DT A 量程为 $\pm 100\mu\text{V}$ 。

(3) 对涂层 CF 进行了单丝强度测试, 用 YG-001 单丝电子强力仪(太仓纺织厂)测试拉件最大载荷, 用千分尺测量单丝纤维直径。单丝强度由下式计算:

$$\sigma = 4 \times P_{\max} / \pi \times D \times D$$

式中 P_{\max} 为拉伸最大载荷, D 为单丝直径。实验中夹头下降速度为 $5\text{mm}/\text{min}$, 每组试样不少于 30 个。测试结果用 Weibull 分布进行处理, 得纤维的平均拉伸强度, 单丝直径用正态分布进行处理。

1.3 PCB 的合成和裂解

PCB 由本实验室合成。把先驱体 PCB 装在瓷舟中, 在氮气保护下裂解, 到指定温度保温 15min , 然后停止加热, 自然冷却, 取先驱体在 1100°C 的裂解产物做元素分析。

1.4 CF 的浸涂

把一定量的 PCB 或 PCS 溶于甲苯中, 将原 CF 浸于其中(淹没为度), 超声振荡 30min 后取出。

将浸涂过的 CF 立即置于高温炉中, 在氮气保护下加热到指定温度, 保温 $10\sim 20\text{min}$ 后自然冷却至室温, 取出做分析。

1.5 涂层 CF 的耐高温、抗热氧化性能表征

(1) 将涂层前后的 CF 在不同温度空气中煅烧 1h 后, 测定其单丝强度;

(2) 将涂层前后的 CF 在一定温度空气中煅烧不同时间, 测定其单丝强度。

2 实验结果与讨论

2.1 PCB 的合成及裂解

本文以 PDBB, Mg, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为原料, 通过修正的有机金属路线直接合成出 PCB, 所得聚合物为淡黄色脆性树脂。把聚合物放在瓷舟中, 在高纯氮气保护下, 在 1100°C 裂解, 对所得裂解产物做元素分析, 所得结果见表 1。

表 1 裂解产物中各元素百分含量

元素	C	B	O
含量%	43.46	47.24	9.32

由表 1 可知, 氧只与硼结合成氧化硼, 硼与碳结合成碳化硼, 剩下的碳为裂解自由碳。

碳化硼以分子式 B_4C 进行计算, 氧化硼以分子式 B_2O_3 进行计算, 最终结果为:

裂解自由碳= 31.50%

B_4C = 55.00%

B_2O_3 = 13.52%

2.2 涂层 CF 的抗热氧化性能研究

2.2.1 涂层碳纤维的热重-差热分析

为了研究 CF 在空气中热失重情况, 对其做热重-差热分析, 图 1~图 4 分别为未涂层 CF, 碳化硼

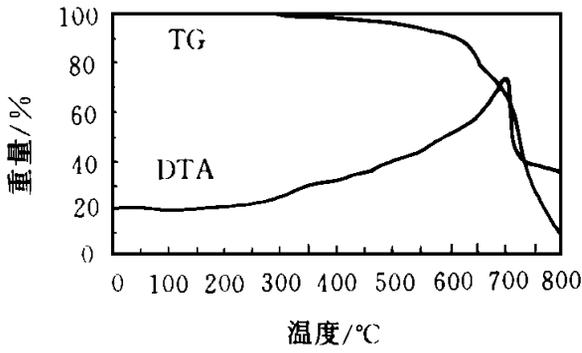


图1 未涂层CF的DTA-TG曲线

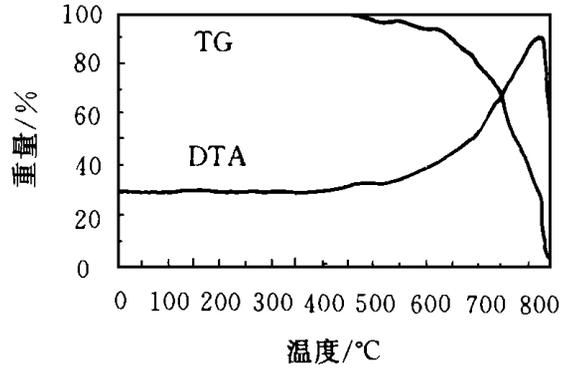
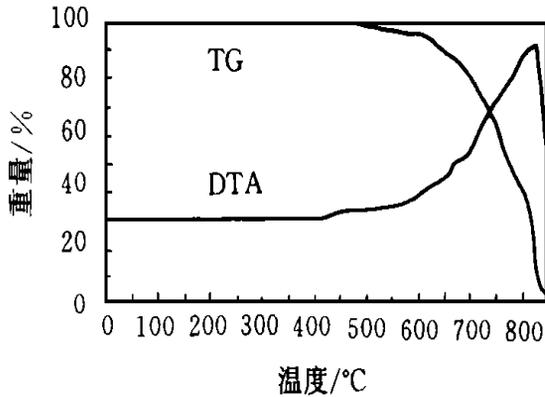
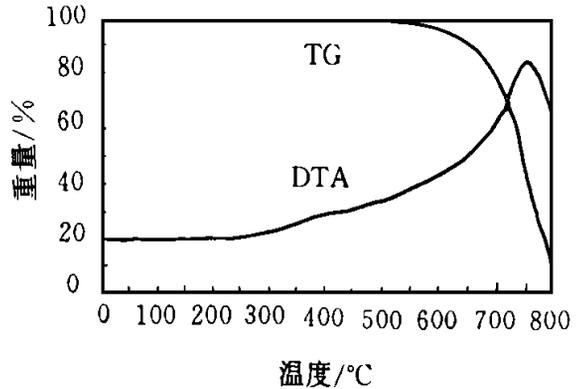
图2 B₄C-CF的DTA-TG曲线图3 B₄C-SiC-CF的DTA-TG曲线

图4 SiC-CF的DTA-TG曲线

涂层CF, B₄C-SiC 复合涂层CF, SiC 涂层CF的TG-DTA 曲线。从图1看, 未涂层CF 在350 以后即开始氧化放热, 到700 左右出现一个最大放热峰, 是CF 剧烈氧化乃至燃烧的标志。而在图2中, 涂碳化硼涂层的CF 在550 开始氧化放热失重, 到830 左右出现一个最大放热峰, 到850 左右即全部烧失。这是因为B₄C 层在350~550 能有效阻挡氧气对CF 的扩散氧化, 当温度再升高时, 致密B₄C 层被破坏, 氧气开始进入, 于是氧化加剧, 乃至烧失。在图3中, 在B₄C 涂层外再涂SiC 后, 能有效地提高CF 的抗氧化能力, 虽然CF 在530 即开始氧化失重, 但最大放热峰推移到850 , 这是因为SiC 的抗氧化性超过B₄C, 且当B₄C 氧化成B₂O₃ 时, B₂O₃ 能流动以填补空隙, 故能进一步提高CF 的抗热氧化性。但纯用PCB 浸涂CF, 得SiC 涂层的CF, 因为没有形成致密的涂层, 故抗氧化效果不佳, 如图4。

2.2.2 碳纤维在空气中加热1h, 不同温度对强度的影响

为了研究涂层CF 在不同温度中空气气氛下受热对拉伸强度的影响, 把未涂层CF, 0.6% 聚碳硼烷浸涂3次的CF, B₄C-SiC 复合涂层的CF 在空气中加热1h, 测不同温度下拉伸强度, 测试结果分别见图5~图7。

从图5可看出, 原CF 在300 以后, 400 时强度已明显下降, 这与热重中原CF 在350 开始失重是相吻合的。500 时强度已下降得很厉害, 600 时, 强度已基本丧失。而从图6看涂碳化硼层的CF, 在500 时强度基本保持不变。到600 强度明显下降, 这与热重中碳化硼涂层的CF 在550 开始失重相吻合。从图7可以看出, B₄C-SiC 复合涂层的CF 在500 时强度开始缓慢下降, 600 以后, 下降趋势加剧, 但到700 , 800 时仍有一定的强度。由上可见, 碳化硼涂层对于提高CF 的抗热氧化性作用很明显, SiC 层的存在能进一步提高CF 的抗热氧化性能。这是因为形成的致密连续涂层, 能有效地阻止氧的入侵, 所以能提高抗氧化性。但B₄C 在600 以后开始氧化, 外面有一层SiC 层能阻挡这种氧化。故B₄C-SiC 复合涂层能进一步提高CF 的抗氧化性。

3 结论

(1) 由对二溴苯合成的聚碳硼烷在1100 裂解时元素分析表明, 裂解产物中有31.50%的自由碳,

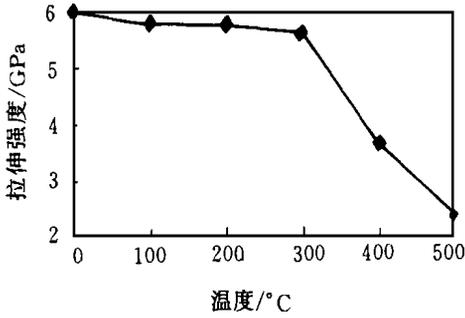


图5 未涂层碳纤维在空气中加热 1h 不同温度对强度的影响

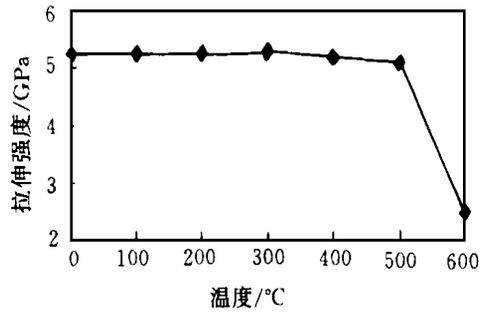


图6 聚碳硼烷涂覆三次 CF 在空气中加热 1h 温度对强度的影响

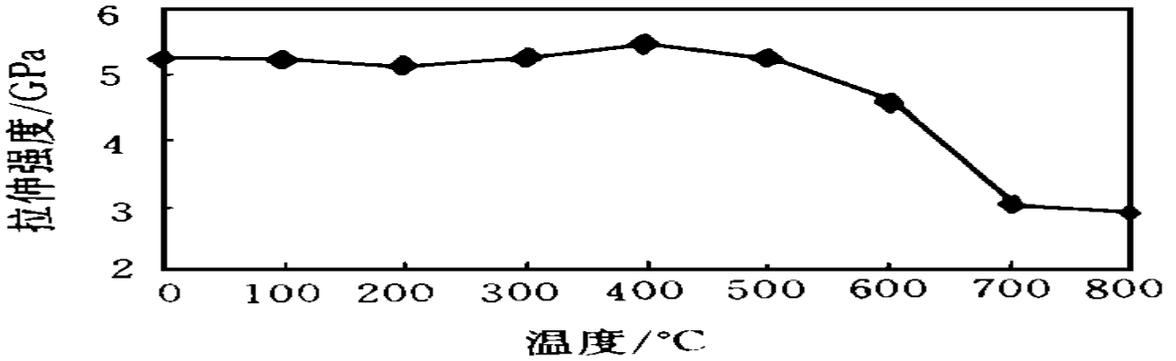


图7 B₄C-SiC 复合涂层的 CF 在空气中加热 1h 温度对强度的影响

55.00% 的 B₄C, 13.52% 的 B₂O₃。

(2) 把聚碳硼烷溶于甲苯配成的溶液,用先驱体溶液法对 CF 进行涂层,涂层碳纤维较未涂层碳纤维的抗热氧化性有明显提高。热重分析表明,涂层碳纤维较未涂层 CF 的失重开始温度推迟了 200 。在空气中到 600 时加热 1h,原 CF 的强度已完全丧失,而涂层 CF 的强度仍能很好地保留。

(3) B₄C-SiC 复合涂层 CF 与 B₄C 单层涂覆的 CF 相比,具有更好的抗热氧化性能。

参考文献

- 1 Chawla K K. Composite Materials. New York: Springer-Verlag. 1987: 28
- 2 三田幸助. JP 06 116, 034(Apr. 1994)
- 3 Cranmer D C. Fiber coating and characterization. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1989, 68(2): 415
- 4 Goujards et al. Thin Solid Film, 1994, 25(2): 120 ~ 130