

文章序号: 1001-2486 (2000) 02-0033-04

用 B₄C 陶瓷先驱体涂复碳纤维研究*

李银奎, 龙永福, 李石保, 张长瑞

国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙, 410073)

摘要: 用溴苯和 BF₃ 乙醚为起始原料, 合成出聚对亚苯基硼 (PPB), 高温裂解后得到含 B₄C 54.4%、B₂O₃ 13.6%、自由碳 32% 的陶瓷。用溶液浸涂碳纤维 (CF) 并高温裂解后得到 B₄C 涂层 CF, 与未涂层 CF 相比, B₄C 涂层 CF 抗热氧化性提高 200 ℃。1800 ℃热压时 B₄C 涂层 CF 较未涂层 CF 制得的 CF/SiC 复合材料的 σ_b 值提高 10.5%, KIC 值提高 19.4%, 1850 ℃热压时相应的 σ_b 值提高 31.6%, KIC 提高 5.8%。

关键词: 碳纤维; 碳化硼; 复合材料

中图分类号: TB323 **文献标识码:** A

The Study of the Carbon Fiber Coated by Boron Carbide Ceramic Precursors

LI Yin-kui, LONG Yong-fu, LI Shi-bao, ZHANG Chang-rui

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

Abstract: Using PhBr and BF₃·OEt₂ as the raw materials, the poly (p-phenylene borane) (PPB) is synthesized. After PPB is pyrolyzed in high temperature, the product containing 54.4% B₄C, 32% free carbon and 13.6% B₂O₃ is obtained. If the carbon fiber (Cf) is dipped in the solution of PPB and pyrolyzed in high temperature, the Cf coated by B₄C (B₄C-Cf) is obtained. Comparing with raw Cf in same treat conditions, the temperature of thermal oxidation resistance of B₄C-Cf has increased by 200 ℃. The δ_b of Cf/SiC matrix composites made by using B₄C-Cf 1800 ℃ is improved 10.5% and the KIC is improved 19.4%. At 1850 ℃, the δ_b is improved 31.6% and the KIC is improved 5.8%.

Key words: Carbon fibre; boron carbide; matrix composites

碳纤维 (CF) 是陶瓷基、树脂基等复合材料的优良增韧材料, 但由于 CF 主要是由碳元素组成, 在高温下使用时极易被氧化。为了克服 CF 的这一不足, 目前主要采用的办法是在 CF 表面进行包复涂层。涂层后 CF 的抗热氧化性, 不但有明显提高, 而且与基体的物理相容性得到改善, 抗拉强度也有不同程度的提高。

涂复 CF 的物质很多, 例如单质有碳、硼等元素, 氧化物有 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂ 等, 碳化物有 SiC、B₄C 等^[1,2]; 涂复方法有化学气相沉积 (CVD) 法、溶胶—凝胶法 (Sol-gel 法)、先驱体 (Precursor) 法等^[3]。

在这些涂复材料中, B₄C 具有其它材料无可比拟的优势, 高温下遇到氧气后 B₄C 形成玻璃态 B₂O₃, 是原体积的 2.5 倍, 将 CF 包复起来, 防止 CF 进一步氧化, 即所谓的自密封 (Self-sealing) 性能。从已发表的文章来看, B₄C 都是采用 CH₄、BCl₃ 和 H₂ 通过 CVD 法合成。本文用改进的有机金属路线合成出含硼的有机聚合物先驱体, 通过溶液浸涂和高温裂解, 得到涂复有 B₄C 的 CF, 并对涂层 CF 进行了抗热氧化和抗拉强度等性能测定。

1 实验部分

1.1 药品及规格

溴苯、三氟化硼乙醚、甲苯等为分析纯试剂, 镁粉、溴等为化学纯试剂。

* 收稿日期: 1999-08-05

作者简介: 李银奎 (1936-), 男, 副教授。

1.2 主要仪器

采用日本产 Rigaku-Themoflex 系列热分析仪进行样品热分析, 升温速率 10 ℃/min, 最高温度 1000 ℃, 走纸速度 5mm/min, 气氛: 空气或氮气, TG 量程为 20mg, DTA 量程为 ±100μV。

采用德国产 SIEMENS D500 型 X-粉末衍射仪测定烧结后的陶瓷产物。X-粉末衍射仪阳极极 Cu 靶 (CuKa= 1.5478Å)。

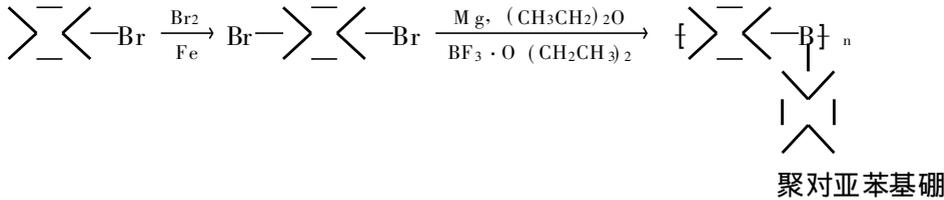
采用容量滴定法测定烧结后陶瓷产物中 B 的含量, 用 101 型钢铁定碳仪测定 C 的含量, 用美国力可公司 TC-436 氮/氧分析仪测定氧的含量。

采用 CSS-1101 型电子万能试验机测定 CF 增强 SiC 基复合材料断裂韧性。

采用 YG-001 单丝电子强力仪进行 CF 单丝强度测定。

1.3 单体及聚合物的合成

反应方程式为:



具体步骤见参考文献 [4]。

2 结果讨论

2.1 聚对亚苯基硼 (poly (p-phenylene boron), 简称 PPB) 裂解产物的 XRD 分析

作者已系统进行了 PPB 的合成研究, 并发表了有关文章^[4]。本文对 PPB 高温裂解后产物进行了 XRD 分析, 见图 1, B₄C 的衍射峰出现的 d 值为 3.78 左右和 2.37 左右 (与文献相符), 样品中同时含有 B₂O₃ 和 C, 并且烧结温度越低, 样品结晶性能越差。

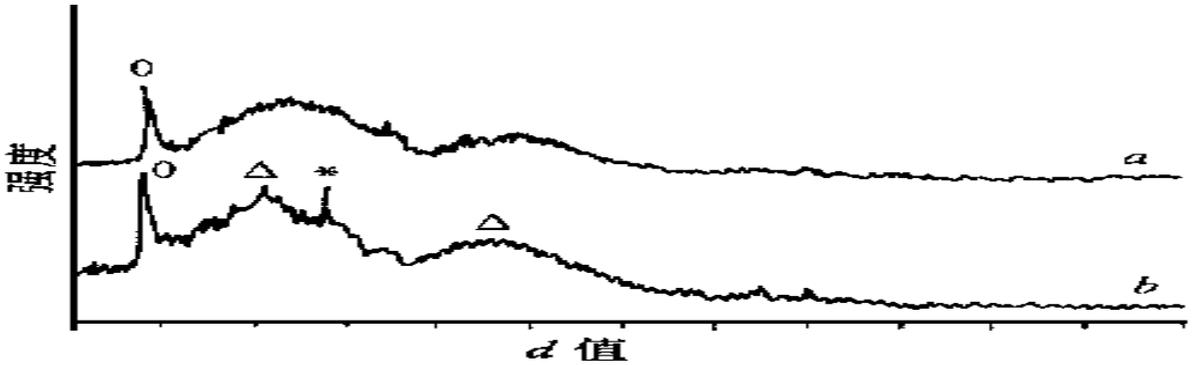


图 1 PPB 在不同温度下裂解产物的 XRD 谱图 (a 曲线: 800 ℃时裂解, b 曲线: 1100 ℃时裂解, 图中 Δ 表示 B₄C 衍射峰, * 表示 C 的衍射峰, O 表示 B₂O₃ 的衍射峰)。

Fig.1 The XRD of PPB pyrolysis product in different temperature (curve a: at 800 ℃ pyrolysised, curve b: at 1100 ℃ pyrolysised : B₄C band * : C band O B₂O₃ band)

2.2 PPB 裂解产物的元素分析

元素分析结果见表 1。

碳化硼以 B₄C 计, 氧化硼以 B₂O₃ 计, 最终结果为:

B₄C 含 54.4%, 裂解自由碳 32%, B₂O₃ 含 13.6%。

表 1 PPB 裂解产物中各元素百分含量

Tab.1 The Plement's contains of the PPB pyrolysis product

元素	C	B	O
含量 (%)	43.46	47.24	9.30

元素分析结果与 XRD 分析结果一致，都说明在 PPB 裂解陶瓷中，除主要是 B_4C 外，还有少量自由碳和 B_2O_3 。因此在下面的涂层 CF 中，涂复并裂解后在 CF 表面的包复涂层是以 B_4C 为主的混合物。

2.3 浸涂浓度、次数对拉伸强度的影响

将 PPB 溶于甲苯中配成不同浓度的溶液，在超声波振荡下将 CF 置于溶液浸泡 5min，然后在 800 ℃ 下裂解，测单丝强度，结果见图 2，图 3 和图 4。由图看出，当 PPB 浓度较高时，浸涂一次即可达到最大拉伸强度，较低时则要浸涂多次才能达到最大拉伸强度。

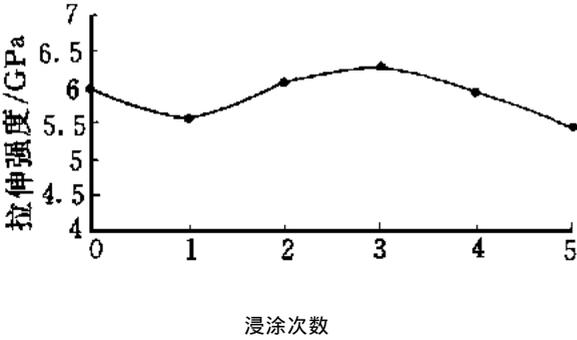


图 2 0.5% PPB 浸涂 CF 次数对拉伸强度的影响

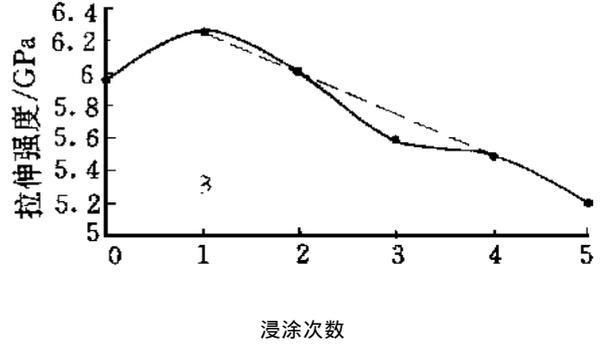


图 3 3% PPB 浸涂 CF 次数对拉伸强度的影响

Fig. 2 The effect of 0.5% PPB coating times on tensile strength Fig. 3 The effect of 3% PPB coating times on tensile strength.

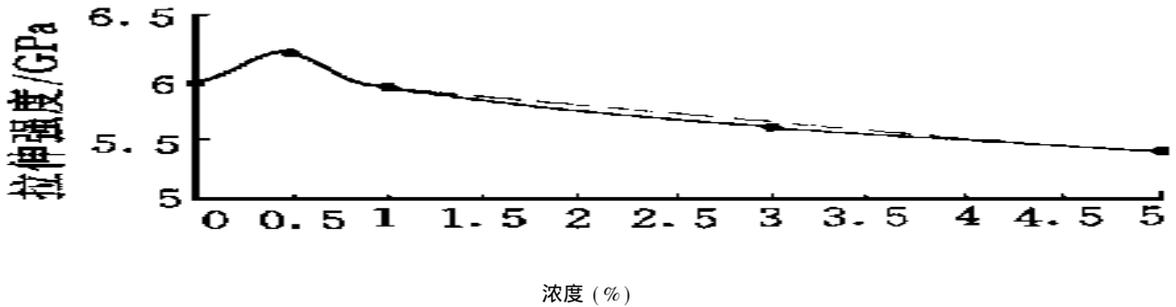


图 4 浸涂三次 PPB 浓度对拉伸强度的影响

Fig. 4 The effect of PPB concentration on tensile strength (coating 3 time)

2.4 B_4C 涂层 CF 的抗热氧化性能

图 5 和图 6 给出了涂层和未涂层 CF 的抗热氧化性能，未涂层 CF 在空气中 300 ℃ 时已被氧化，强度丧失，而 B_4C 涂层 CF 到 500 ℃ 时开始被氧化和丧失强度，说明 B_4C 涂复 CF 后使 CF 抗热氧化性能提高 200 ℃。

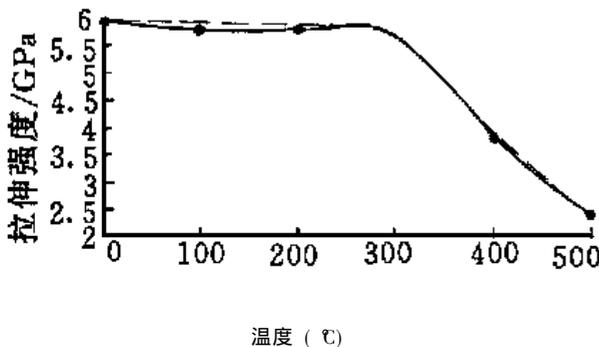


图 5 未涂层 CF 在空气中加热 1hr 不同温度对强度的影响

Fig. 5 The effect of different temperature of uncoated cf heated 1 hr in air on tensile strength

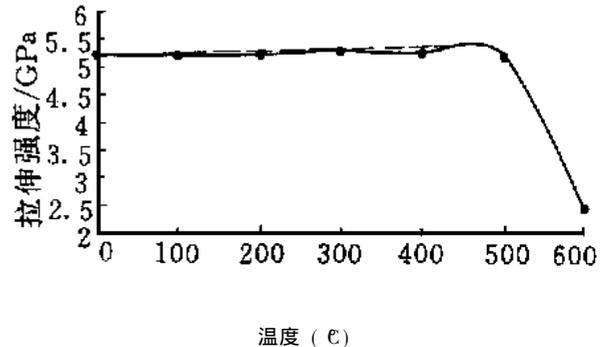


图 6 0.6% PPB 涂复三次 CF 在空气中加热 1hr 温度对强度的影响

Fig. 6 The effect of different temperature of 0.6% PPB coating cf (coating 3times) heated 1hr in air on tensile strength

2.5 涂层CF增强SiC基复合材料研究

使用涂层和未涂层CF在不同温度一定压力下用热压法制备了CF/SiC复合材料,测试了复合材料的三点抗弯强度(σ_b)和SENB法断裂韧性(KIC),结果列于表2。

表2 涂层与未涂层CF制得的CF/SiC复合材料性能比较(热压压力: 25MPa)

Tab. 2 The properties of B₄C-Cf/sic and M axt ix composites (thermal pressure: 25 MPa)

纤维处理情况		热压温度		
		1800 ℃	1850 ℃	1900 ℃
未涂层CF	δ_b (MPa)	273	148	/
	KIC (MPa m ^{1/2})	11.51	16.45	/
B ₄ C 涂层CF	δ_b (MPa)	301.7	194.7	18563
	KIC (MPa m ^{1/2})	13.74	17.41	/

由上表看出,在1800℃热压时,涂层较未涂层CF制得的CF/SiC复合材料的 σ_b 值提高10.5%,KIC值提高19.4%;在1850℃热压时,相应 σ_b 值提高31.6%,KIC值提高了5.8%。因此B₄C涂层CF制得的CF/SiC复合材料的机械性能明显优于未涂层CF制得的CF/SiC复合材料。

3 结论

本文用溴苯和BF₃乙醚为起始原料,通过聚合物先驱体法并高温裂解制得了B₄C陶瓷,XRD和元素分析表明,裂解产物中含54.45%B₄C,32%自由碳和13.6%B₂O₃。

PPB浓度为0.5%时CF需涂复3次才能达到最高强度,3%时CF涂复一次即达到最高强度。B₄C涂复CF比未涂层CF抗氧化性能提高200℃,涂层CF拉伸强度高于未涂层CF。

1800℃热压时,B₄C涂层CF较未涂层CF制得的CF/SiC复合材料的 σ_b 值提高10.5%,KIC值提高19.4%;1850℃热压时,相应的 σ_b 值提高31.6%,KIC值提高5.8%,说明B₄C涂层CF制得的CF/SiC复合材料性能优于未涂层CF制得的CF/SiC复合材料。

参考文献:

- [1] Wang Yu-qing, Carbon, 1995, 33, (4): 427.
- [2] Weddel J. K. J. Text. Inst. 1992, 81, (4): 333.
- [3] 凌志达, 复合材料学报, 1994, 11, (3): 33.
- [4] 李银奎, 张长瑞, 李石保, 龙永福. 聚亚苯基醚的合成研究 [J]. 国防科技大学学报, 1998, 20 (6): 109.