

金属钽掺杂聚碳硅烷制备 TaC-SiC 纤维研究

程 军, 王小宙, 王 军

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 以纳米级金属钽粉和聚碳硅烷为原料, 通过超声和球磨混合得到了钽掺杂的 SiC 陶瓷先驱体, 经熔融纺丝、电子束不熔化和高温烧成制备了连续 TaC-SiC 纤维。采用 FT-IR、TG、XRD、SEM 和 EDS 等表征了先驱体纤维的结构和热失重、陶瓷纤维的结构组成和微观形貌。结果表明, 金属钽的引入促进了 PCS 的交联, 将先驱体的陶瓷产率提高到 69.3%; 金属钽通过与纤维中的富余碳反应生成 TaC; 所得 TaC-SiC 陶瓷纤维表面光滑、结构致密, 具有优异的耐高温性能。该方法在制备 TaC-SiC 复相陶瓷纤维上有很好的应用前景。

关键词: 先驱体; 纤维; Ta; SiC; TaC

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-118-04

连续碳化硅(SiC)纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗腐蚀、抗氧化以及轻质等优异的性能, 是陶瓷基和部分金属基复合材料的重要增强(韧)体^[1,2], 在航空、航天、核能领域有广阔的应用前景^[3-5]。随着科学技术的发展, 航空、航天及核能领域对材料的性能提出了更高的要求, 迫切需要耐高温性能优异的连续 SiC 纤维。

先驱体转化法是制备细直径连续 SiC 纤维最成功的方法, 它通过合成以 Si-C 键为主链的有机聚合物, 经熔融纺丝、不熔化和高温烧成得到连续 SiC 纤维^[2,6]。为了提高 SiC 纤维的高温稳定性, 研究者在有机硅聚合物中引入异质元素(如 Ti、Zr、Al、B、Al 等)^[7-10], 即采用金属醇盐 $M(OR)_4$ 与 PCS 反应制备先驱体。但该过程在引入金属的同时也引入了氧^[11,12], 使得热处理后部分氧依然留在了 SiC 纤维中, 最终影响纤维的高温稳定性。此外, SiC 纤维含有大量的富余碳, 不利于其抗氧化性能^[13]。

碳化钽(TaC)是一种耐高温、高模量、高强度和化学稳定性好的超高温陶瓷材料, 其熔点高达(3985 °C), 是目前人们重点研究的超高温陶瓷材料之一^[14]。D. Seyfert 等^[15]将 Ta 与 Nicalon PCS 按照物质的量 Ta:Si=1:1 比例混合制备了 TaC-SiC 陶瓷, 由此可见, 钽可以与 PCS 裂解产生的富余碳发生反应形成 TaC。此外, 目前制备的 TaC-SiC 纤维中 TaC 含量低(<1%, 质量分数), 难以体现 TaC 的耐高温性能。

本研究采用物理掺杂的方法, 即通过在聚碳硅烷先驱体中直接引入较高含量的纳米 Ta 粉, 再经超声和球磨混合、熔融纺丝、电子束不熔化和裂解, 制备连续 TaC-SiC 纤维, 研究先驱体的组成结构、裂解过程以及陶瓷纤维的表观形貌。

1 实 验

聚碳硅烷(PCS): 淡黄色固体, 软化点为 210~230 °C, 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室。纳米钽粉: 黑色粉末, 粒径约 50 nm, 北京德科岛金科技有限公司。二甲苯, 分析纯, 中国化工集团有限公司生产。高纯氮气和高纯氩气由湘钢梅塞尔气体公司提供。

掺杂先驱体的制备: 将金属钽(Ta)与聚碳硅烷(PCS)按质量比 10% 搅拌混合, 并加入一定量的二甲苯。经超声分散后, 以 300 r/min 的速率球磨 10~15 h。在 150 °C 下减压蒸馏, 去除溶剂得到掺杂先驱体, 记为 PCST。

TaC-SiC 纤维的制备: 将 PCST 装入纺丝料桶中, 通入 N₂, 在软化点以上 80~100 °C 进行脱泡处理 1 h。将温度降至软化点以上 60~80 °C, 压力 0.4~0.5 MPa, 寿司辊筒转速 200~400 r/min, 进行连续纺丝, 得到 PCST 原纤维(图 1a)。采用一定剂量的电子束进行不熔化处理后, 在 N₂ 保护下, 以 5 °C/min 升温速率升至 1000 °C, 并保温 1 h, 得到 TaC-SiC 纤维(图 1b)。将

收稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(51403233); 国防科技重点实验室基金(61429070102162907002); 湖南省高校科技创新团队支持计划; 国防科技大学创新群体资助

作者简介: 程 军, 男, 1990 年生, 博士生, 国防科技大学航天科学与工程学院 CFC 重点实验室, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-84573167, E-mail: chengj13@163.com

所得 TaC-SiC 纤维置于高温烧结炉中,在 N₂ 或 Ar 下,控制升温速率在 10 °C/min 范围内,分别升温至 1300~1700 °C,并在设定温度下保温 1 h。

采用 Nicolet-360 型红外光谱仪,采用 KBr 压片制样法进行测定。热重分析采用 Netzsch STA 449C 型热重分析仪。测试在 N₂ 气氛保护下进行,温度范围为 25~1500 °C,升温速率为 10 °C/min。采用德国 Bruker ADVANCED 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 分析,光源为 Cu K α 射线 ($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)。采用日立公司的 S-4800 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 观察纤维表面及横截面形貌,并通过 EDS 附件对部分纤维的元素含量进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PCST 的 IR 分析

对 PCST 和 PCS 进行 IR 测试,结果如图 2 所示。PCST 的 FTIR 谱图中主要特征峰如下: 830 cm⁻¹ 为 Si-C 的伸缩振动峰; 1020 cm⁻¹ 为 Si-CH₂-Si 中 Si-C-Si 的伸缩振动峰; 1250 cm⁻¹ 为 Si-CH₃ 中 CH₃ 的变形振动峰; 1356 cm⁻¹ 为 Si-CH₂ 中 C-H 面外振动峰; 2098 cm⁻¹ 为 Si-H 的伸缩振动峰; 2951 cm⁻¹ 为 C-H 的伸缩振

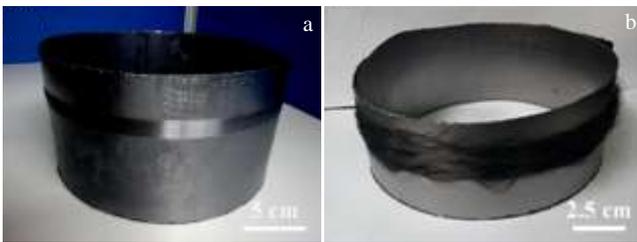


图 1 PCST 原纤维和 1000 °C 处理的 TaC-SiC 纤维的光学照片
Fig.1 OM images of PCST green fibers (a) and TaC-SiC fibers heat-treated at 1000 °C (b)

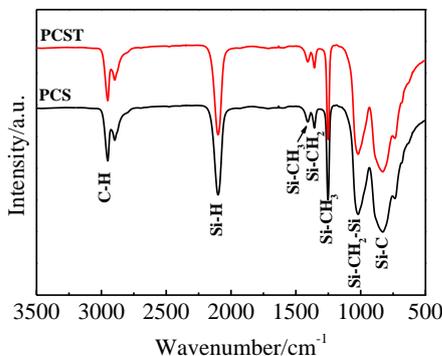


图 2 PCST 和 PCS 的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of the PCST and PCS

动峰。PCST 所含红外特征峰与 PCS 的相似,均含有 Si-C 主链、活性基团 Si-H 以及 Si-CH₃ 等基团,结构上无明显的差别。说明 Ta 的引入没有改变 PCS 的结构。与金属醇盐 M(OR)₄ 与 PCS 反应制备的先驱体相比较^[7-10],PCST 结构中没有引入含氧基团,为采用该先驱体制备无氧纤维奠定了基础。

2.2 PCST 的 TG 分析

对 PCST 和 PCS 先驱体进行 TG-DSC 分析,结果如图 3 所示。由图可知,由室温至 1500 °C 的温区内的热处理过程中,PCST 和 PCS 先驱体的热解无机化过程类似,都呈现一定量的失重,直到 800 °C 左右趋于稳定。失重主要分为 3 部分:(1) 400 °C 以下主要为低分子量 PCS 受热挥发逸出;(2) 400~550 °C 低分子量 PCS 继续受热逸出,同时发生 Si-H、Si-CH₃ 之间脱氢交联;(3) 550~800 °C 主要为侧基分解,由有机向无机转化。PCS 的陶瓷产率为 56.8% (质量分数,下同),而 PCST 的陶瓷产率为 69.3%。假若 PCST 中的 Ta 不参与 PCS 的反应,则 PCST 的理论陶瓷产率应为 60.7%,而 PCST 的实际陶瓷产率远高于这个值,说明 PCST 中的金属钽促进了 PCS 的交联,进而提高了其陶瓷产率。

2.3 TaC-SiC 纤维的 XRD 分析

对 N₂ 或 Ar 保护气氛下 1000~1700 °C PCST 处理 1 h 所得纤维的 XRD 分析,所得衍射谱图如图 4 所示。从图中可以看出,1000 °C 时钽仍以单质形式存在,PCS 裂解产物主要是无定形态的 SiC。随着温度升高到 1300 °C 时,在 $2\theta=35.0^\circ$ (111)、 40.6° (200)、 58.7° (220) 和 70.2° (311) 出现归属于 TaC 的衍射峰,但还存在少量 Ta 的衍射峰,说明大部分 Ta 转变为 TaC; 观察到归属于 β -SiC 的 3 个衍射峰,即 2θ 分别为 36.5° (111)、 60.1° (220) 和 72° (311)^[16],但均为较宽的鼓包,说明 SiC 从无定型态转变为 β -SiC 微晶,但结晶度低。1500 °C 时,Ta 全部转化为 TaC。随着热处理温度的进

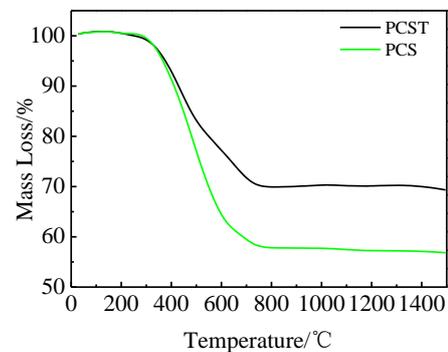


图 3 PCST 和 PCS 先驱体的 TG 曲线

Fig.3 TG curves of the PCST and PCS

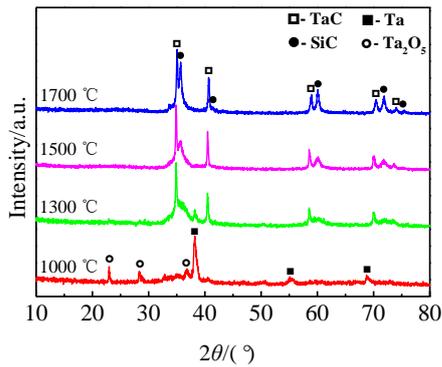


图 4 TaC-SiC 纤维在不同温度下裂解产物的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of the TaC-SiC fibers after heated at different temperatures

提高, TaC 和 β -SiC 的衍射峰更加尖锐, 说明纤维的结晶程度增加。由此可见, 金属钽可以与 PCS 裂解产生的富裕碳反应制备 TaC, 进而制备 TaC-SiC 复相陶瓷纤维。

2.4 TaC-SiC 纤维的 SEM 分析

图 5a、5b 是 PCST 原纤维的照片。PCST 原纤维比较柔顺, 与 PCS 原纤维相比, 略带黑色(图 1a)。单孔纺

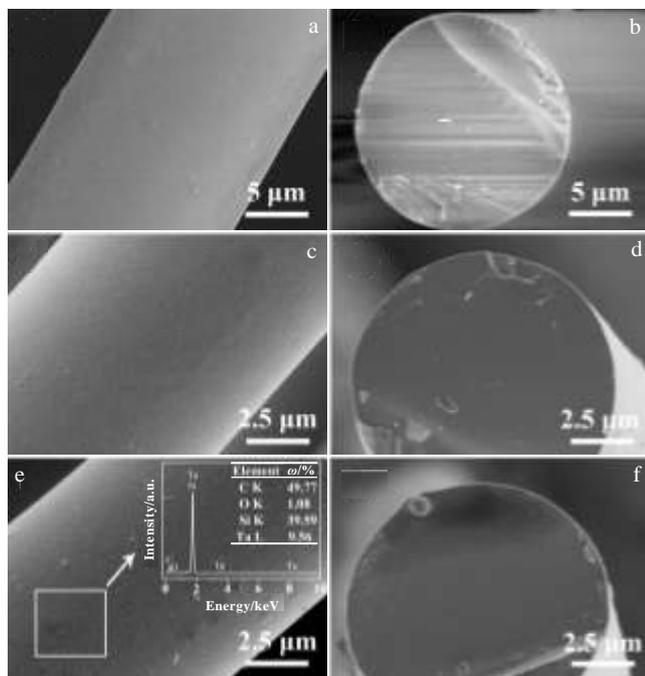


图 5 在不同温度下处理的纤维的 SEM 照片和 EDS 分析

Fig.5 SEM images and EDS analysis of fiber treated at different temperatures: (a, b) green fibers, (c, d) 1000 °C, and

(e, f) 1300 °C

丝的成功, 表明 PCST 具有良好的可纺性, 能够制备连续的含钽的碳化硅纤维。经电子束不熔化后, 分别在 1000 和 1300 °C 裂解, 均得到黑色纤维。在高倍显微镜发现, 陶瓷化纤维表面致密、光滑和截面致密。通过 EDS 分析了 1300 °C 纤维表面部分区域的元素含量(图 5e)。纤维中主要由 Si、C、O 和 Ta 4 种元素组成, 含量分别为 39.59%、49.77%、1.08%和 9.56% (质量分数)。由此可见, 由 PCST 制备的含钽纤维表面光滑、结构致密。

2.5 TaC-SiC 纤维的耐温性能分析

图 6 是 TaC-SiC 纤维在 Ar 气氛下 1500 和 1700 °C 处理后 SEM 照片。1500 °C 处理后的纤维的表面和截面仍保持致密的形貌。但纤维表面颗粒区域形成少量纳米线, 结合 EDS 结果可知, 该纳米线为 TaC。当升温至 1700 °C 时, 在纤维表面呈现疏松多孔结构, 但内部仍比较致密。

采用 (220) 峰的半高宽, 通过 Scherrer 公式计算了 TaC-SiC 和 SiC 纤维 1700 °C 热处理后的晶粒尺寸 L220, 分别为 21.0 和 23.6 nm。对比二者晶粒尺寸可知, TaC 的存在能抑制 SiC 晶粒的生长, 说明 TaC 的引入有助于 SiC 的耐高温性能。

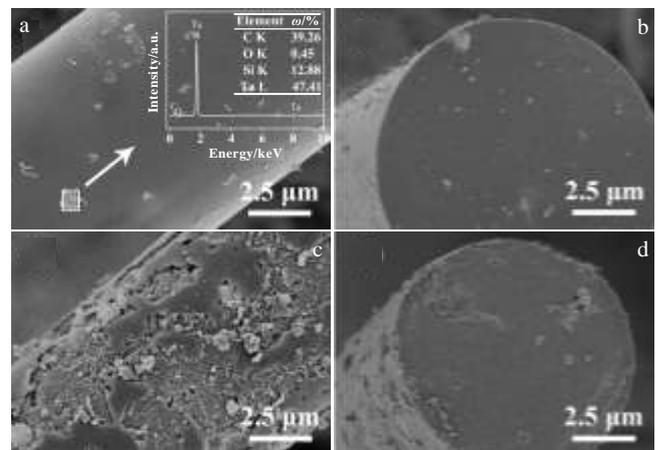


图 6 高温热处理 TaC-SiC 纤维的 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.6 SEM images and EDS analysis of TaC-SiC fibers treated at different high temperatures: (a, b) 1500 °C and (c, d) 1700 °C

3 结 论

1) 以纳米级金属钽粉掺杂的聚碳硅烷为先驱体, 经熔融纺丝、电子束不熔化和高温热处理制备了连续的 TaC-SiC 纤维。

2) PCST 是由 Si-C 主链、活性基团 Si-H 以及 Si-CH₃ 等结构组成; PCST 陶瓷产率为 69.32% (质量分

数); 在 1300 °C 时, 钽可以与纤维中的富裕碳反应生成 TaC, 陶瓷化纤维致密光滑; 1700 °C 时, 在纤维内部仍比较致密; TaC 的引入有助于 SiC 的耐高温性能。

3) 可以通过金属钽掺杂聚碳硅烷的先驱体制备 TaC-SiC 复相陶瓷纤维。

参考文献 References

- [1] Birot M, Pillot J P, Dunogues J. *Chemical Reviews*[J], 1995, 95(5): 1443
- [2] Cao S, Wang J, Wang H. *Journal of Materials Science*[J], 2016, 51(9): 4650
- [3] Wen Shengqiong(文生琼), He Aijie(何爱杰). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2009(S1): 4
- [4] Cao Shiyi(曹适意), Wang Jun(王 军), Wang Hao(王 浩) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2016, 31(5): 529
- [5] Shen Juan(沈 娟), Li Jian(李 舰). *Aerodynamic Missile Journal* (飞航导弹)[J], 2016, 12: 4
- [6] Ji Xiaoyu, Shao Changwei, Wang Hao *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(14): 11 218
- [7] Kumagawa K, Yamaoka H, Shibuya M *et al. Ceramic Engineering and Science Proceedings*[J], 1998, 19(3): 65
- [8] Yamaoka H, Ishikawa T, Kumagawa K. *Journal of Materials Science*[J], 1999, 34(6): 1333
- [9] Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K *et al. Nature*[J], 1998, 391(6669): 773
- [10] Sacks M D, Lin Y J, Scheiffele G W *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1995, 78(11): 2897
- [11] Cheng J, Wang X, Wang H *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2017, 100(11): 5044
- [12] Cheng J, Wang J, Wang X *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(9): 7159
- [13] Ishikawa T, Oda H. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2016, 36(15): 3657
- [14] Jiang J, Wang S, Li W *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37 (3): 939
- [15] Seyferth D, Bryson N, Workman D P *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 1991,74(10): 2687
- [16] Ji X, Shao C, Wang H *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(10): 7469

Preparation of TaC-SiC Fibers Derived from Ta-Doped Polycarbosilane Precursor

Cheng Jun, Wang Xiaozhou, Wang Jun

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory,
National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Preparation of TaC-SiC fibers derived from Ta-doped polycarbosilane precursor were reported. Ta-doped precursor was prepared using nanometer tantalum powders (nano-Ta) and polycarbosilane (PCS), according to the quality of tantalum powders and PCS at 10 wt%, via a ultrasonic and ball mill mixing method. TaC-SiC fibers were prepared by melt-spinning, electron beam irradiation and heat-treatment. The composition, structure and pyrolysis process of the obtained green fibers were investigated by IR, TG, XRD, SEM and so on. The results show that the evolution of volatile gases is inhibited via introduction of nano-Ta in the precursor and the yield of precursor is increased to 69.32 wt%. TaC ceramics can be prepared via reaction of tantalum powders with free carbon in the fibers. The ceramic fibers are compact and smooth. Thus, TaC-SiC fibers can be prepared using the doping method.

Key words: precursor; fibre; Ta; SiC; TaC

Corresponding author: Wang Xiaozhou, Ph. D., Lecturer, Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-84573167, E-mail: wangler2002@163.com