

先驱体浸渍裂解工艺制备 碳纤维增强氮化硼基复合材料

钟文丽^{1,2,3} Samuel BERNARD² 王思清³ 王应德³ Philippe MIELE²

(1.战略支援部队航天工程大学基础部,怀柔 101416;

2.欧洲薄膜研究所,蒙彼利埃第二大学,法国蒙彼利埃,34095;

3.陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室,国防科技大学,长沙 410073)

摘 要 以硼吡嗪作为单体,聚硼氮烷作为先驱体,利用先驱体浸渍裂解(PIP)工艺制得碳纤维(C)增强/氮化硼(BN)基复合材料(C/BN)。结果表明:将硼吡嗪在 50~60℃条件下聚合得到聚环硼氮烷,经过 10 个聚合物的浸渍-裂解(N₂ 条件下加热至 1450℃)周期,制得相对密度为 94.7%的 C/BN,BN 基体均匀地分布在 C 纤维的周围,其界面结合强度低,材料表现出良好的高温稳定性,在真空条件下耐至 1600℃,失重率为 2%;当温度从常温升至 600℃时,热导率达到 5.25 W/(m·℃)。

关键词 氮化硼,硼吡嗪,聚硼氮烷,碳纤维,先驱体浸渍裂解

Preparation of C fiber reinforced BN composite by polymer infiltration pyrolysis (PIP)

Zhong Wenli^{1,2,3} Samuel BERNARD² Wang Siqing³ Wang Yingde³ Philippe MIELE²

(1.Department of Basic Courses Education,Space Engineering University of Strategic Support
Force Beijing,Huairou 101416;2.Institut Européen des Membranes (UMR CNRS 5635)

IEM/Université Montpellier 2,Place E.Bataillon Montpellier Cedex 5,France,34095;

3.State Key Laboratory for Advanced Ceramic Fibers and Composites,College of Aerospace and
Materials Engineering,National University of Defense Technology,Changsha 410073)

Abstract By using borazine as precursor,polyborazylene as polymer,using polymer infiltration pyrolysis (PIP) process,carbon fiber reinforced boron nitride (C/BN) composites were prepared.The results showed that:by using polyborazylene obtained from thermolization of borazine at 50 ~ 60℃,after repeated 10 infiltration cycles of polyborazylene and the pyrolysis of green body at 1450℃ under nitrogen,dense C/BN composites with relative density of 94.7% can be successfully obtained.BN matrix appropriately filled the space between the fibers with a low fiber-matrix bonding.The composites had good high temperature stability;vacuum resistance was up to 1600℃ with weight loss rate as 2%.Increasing the temperature of exposure the thermal conductivity of C/BN increased as 5.25 W/(m·℃) at 600℃.

Key words boron nitride,borazine,polyborazylene,carbon fiber,polymer infiltration pyrolysis

在氮化物陶瓷中,有“白色石墨”之称的六方氮化硼(h-BN)具有类似石墨的层状结构,性能优异,在机械、冶金、电子、催化、储能和空间科学等高科技领域具有十分广泛的应用前景^[1-3]。氮化硼(BN)基复合材料是材料研究的热点之一^[4-5]。将 BN 作为基体相引入复合材料中,不仅可以充分发挥 BN 的性能优势,同时可以弥补单相 BN 材料机械性能偏低等不足之处,使得 BN 基复合材料在热防护、高性能摩擦和高温透波材料等领域拥有广泛的应用

前景^[6-8]。

先驱体转化法是制备 BN 陶瓷的有效方法,反应以含有硼和氮元素的单体小分子有机合成先驱体溶液,利用其可溶可熔特性成型后,经高温热分解后处理,使之从有机物转变为无机 h-BN 陶瓷^[9-10]。先驱体聚合物能够通过各种传统成型技术制备复杂形状的陶瓷纤维复合材料,如用先驱体浸渍裂解工艺(PIP)制备 C 纤维增强/BN 基复合材料(C/BN)^[11-13]。本研究详细论述了使用 PIP 工艺制备二

维致密的 C/BN 的过程,并对材料的微观形貌、高温稳定性、热导率等进行初步测试。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 、硼氯化钠 (NaBH_4) 、四乙二醇二甲醚 $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3]$,Sigma-Aldrich 公司。

热重-差热分析仪(TGA-DTG, TG8210 型),日本 Rigaku Thermo Plus 公司;差示扫描量热仪(DSC, TA8000 型),Mettler Toledo 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERITEX80/80v 型),布鲁克光谱仪器公司;扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-800 型),无锡卓海科技有限公司;X 射线衍射分析仪(XRD, Philips PW 3040/60X'Pert 型),荷兰 PANalytical 公司;热导率仪(LFA 427 型),上海兆茗电子科技有限公司。

1.2 C/BN 的制备

C/BN 的制备包括三个部分:(1)硼吡啶和聚硼氮烷的合成过程;(2)聚硼氮烷浸渍碳纤维的过程;(3)先驱体的高温裂解过程。其中硼吡啶和聚硼氮烷的合成过程具体的工艺流程见参考文献[14],此处不再详述。由于聚硼氮烷对空气和水分极为敏感,因此实验设计了一套真空装置来完成聚硼氮烷浸渍碳纤维的实验。当浸渍过程完成之后,在氩气保护气氛下将先驱体聚合物放于 BN 瓷舟中进行高温裂解。高温裂解程序为:在氮气保护气氛下以 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ 的升温速度升至 1000°C ,保温 2h,而后以 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升至 1450°C ,保温 2h,最终以 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度降至室温。在每次浸渍和裂解过程完成之后测量复合材料的密度和孔隙率。

通过测量发现,在每次浸渍和裂解过程完成之后都伴随有材料密度的提高和孔隙率的降低。实验发现在经历了 5 次浸渍裂解过程之后, 60°C 聚合得到的聚硼氮烷(PB60)对 C 纤维的致密化的效率逐渐降低,原因在于二维 C 纤维布的孔洞在逐渐变小。因此,采用 50°C 聚合得到的聚硼氮烷(记为 PB50)来完成最后 5 次浸渍裂解过程。

1.3 样品的测试

采用热重-差热分析仪(TGA-DTG, TG8210 型,日本 Rigaku Thermo Plus 公司)对样品进行热失重分析。采用差示扫描量热仪(DSC, TA8000 型, Mettler Toledo 公司)对样品进行测试,记录样品的放热曲线。采用傅里叶变换红外光谱仪

(FT-IR, VERITEX80/80v 型,布鲁克光谱仪器公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-800 型,无锡卓海科技有限公司)分析样品的微观形貌。采用 X 射线衍射分析仪(XRD, Philips PW 3040/60X'Pert 型,荷兰 PANalytical 公司)对样品的晶型结构进行测试。采用热导率仪(LFA 427 型,上海兆茗电子科技有限公司)对样品进行热导率测试,在氩气保护气氛下将材料从室温加热至 700°C 。

2 结果与讨论

2.1 C/BN 的密度变化分析

通过实验,记录了 C/BN 的质量和密度变化情况。C 纤维的密度为 $1.76\text{g}/\text{cm}^3$,每层纤维的质量为 0.264g ,层数为 12 层,C/BN 的尺寸为: $3.6\text{cm} \times 3.6\text{cm}$,厚度为 3.4mm ,根据式(1)的计算得纤维的体积分数为 40.88% 。

$$V_f = (N \times W_f) / (\rho_f \times t \times l^2) \quad (1)$$

式中, N 为纤维层数,层; W_f 为每层纤维的真实质量, g ; ρ_f 为纤维密度, g/cm^3 ; t 为复合材料的厚度, mm ; l 为复合材料的长、宽, cm 。

C/BN 的密度随着 PIP 浸渍裂解周期的变化曲线见图 1。从图可以看出,随着 PIP 浸渍裂解周期的增加,C/BN 的密度呈增长态势,样品 PB50 在 PIP 浸渍裂解周期为 10 次条件下密度最高达到 $1.77\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度达到 94.7% 。实验结果显示,通过不断的 PIP 浸渍裂解周期 C/BN 的密度有很大的提高,证明了真空浸渍先驱体溶液和高温裂解过程工艺参数选择的正确、合理。

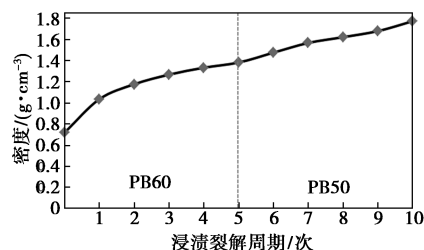


图 1 C/BN 的密度随着浸渍裂解周期的变化曲线

2.2 C/BN 的 SEM 分析

在纤维增强陶瓷基复合材料中,合适的纤维-基体拔出特性能够使材料的力学性能有所提高。插入的纤维能够承受基体裂开时产生的裂纹,需要有一定的拉伸率。要使基体能够在纤维周围滑动,要求纤维和基体之间的结合力要相对弱。C/BN 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,BN 基体充满了 C

纤维之间的空隙,界面之间没有化学反应的发生,C纤维被BN基体四周包围着,在两者之间的界面能够发现有少量孔洞的存在,材料界面有纤维的拔出和断裂的形貌,主要是由于它们之间弱的界面结合力。

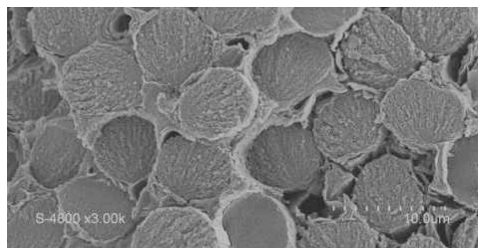


图2 C/BN的SEM图

2.3 C/BN的热失重分析

在空气气氛,5℃/min升温至1000℃,保温时间10min的条件下,C/BN的TGA曲线见图3。从图可以看出,C/BN保持良好的高温抗氧化性能,在室温升至250℃条件下,C/BN有约1%的失重率,可能是由于C/BN复合材料表面所吸收的物理/化学水分而导致的失重;在250~750℃之间,C/BN能够保持稳定没有明显失重,表明BN对C纤维有很好的高温抗氧化保护性。

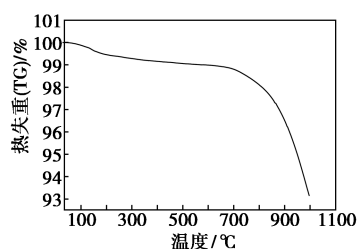


图3 C/BN的TGA曲线

在真空气氛,采用5℃/min从室温升至1600℃条件下,C/BN的TGA曲线见图4。从图可以看出,C/BN在真空条件下有良好的稳定性,从室温升至1600℃条件下,失重率仅2%;唯一的一个失重表现在1080~1240℃之间,失重率约2%,可能是由于实验过程中少量氧的存在而导致的硼氧化物的挥发。由此说明C/BN在高温真空领域有潜在应用价值。

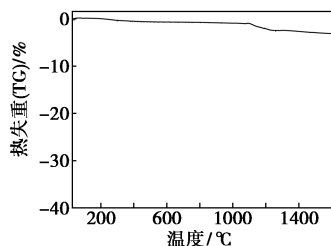


图4 C/BN的TGA曲线

2.4 C/BN的热导率分析

由于h-BN具有像石墨一样的层状结构,这种结构

特性使其在层内的热导率比较高,约300W/(m·℃),而在层与层之间的热导率比较低,仅3W/(m·℃),对C/BN而言,其热导率的大小不仅取决于BN基体的密度和结晶度,还取决于所用C纤维的体积分数、热流方向以及服役温度。在氩气气氛,采用5℃/min从室温升至600℃条件下,C/BN的热导率曲线见图5。从图可以看出,随着温度的升高,C/BN的热导率呈增长的态势,在室温条件下,C/BN的热导率为2.626W/(m·℃),当温度从室温升高至600℃条件下,C/BN的热导率升至5.25W/(m·℃);在从室温升至300℃的范围内,C/BN的热导率上升较快,而在300℃升至600℃的范围内,C/BN的热导率升高较慢,而后随着温度继续升高,C/BN的热导率趋于稳定。分析其原因可能有:(1)BN基体是主要的热传输渠道,热阻力主要存在于基体界面的裂纹、孔洞和缺陷中,在BN基体Z方向层与层之间声子的传播速率相对于层面X—Y方向的传播速率小;(2)C/BN中弱的纤维/基体界面结合力阻挡了垂直于纤维轴方向的热传导;(3)在Z方向上具有热传导主要原因是Z方向上没有纤维。基于以上的原因,声子的运动被阻止,C/BN的热导率较低。然而,提高其裂解温度可以使其热导率增加,再加上C/BN优异的热稳定性使其可以作为热交换器中的散热片应用在空间推进领域中。

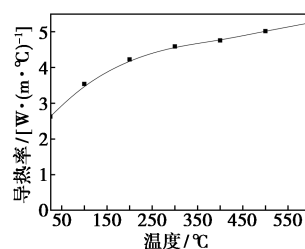


图5 C/BN的热导率曲线

3 结论

以硼吡嗪为单体,聚硼氮烷为先驱体,利用先驱体浸渍裂解工艺成功制得C/BN,并对其微观形貌、高温稳定性和热导率进行了分析。研究表明:制得的C/BN相对密度为94.7%,BN基体均匀地分布在C纤维的周围,在真空气氛条件下能耐至1600℃,失重率为2%;当温度从室温升至600℃条件下,C/BN的热导率从2.626W/(m·℃)升至5.25W/(m·℃)。可以通过提高裂解温度、材料致密化等措施使C/BN的热导率有所提高。

(下转第145页)