

基于聚碳硅烷裂解度场的 PIP 工艺控制方案

PIP Process Control Solutions Based on the Field of Polycarbosilane Pyrolysis

中航工业复合材料技术中心先进复合材料国防科技重点实验室 王宇 焦健 邱海鹏

[摘要] 以聚碳硅烷为前驱体采用 PIP 工艺制造陶瓷基复合材料构件,在裂解炉升温过程中,由于炉内温度场空间分布上存在的差异,以及炉内不同区域的实际升温过程相对于控温程序的滞后性,导致了裂解场分布不均匀。以聚碳硅烷热裂解动力学为基础,通过温度场与裂解度场的对应关系,阐述裂解度场的计算过程,并提出应用裂解度场的 PIP 工艺质量一致性控制方案。

关键词: 聚碳硅烷 热解动力学 裂解度场

[ABSTRACT] The use of polycarbosilane as precursor through PIP process to manufacture ceramic matrix composite component in pyrolysis furnace heating process, differences in the spatial distribution of temperature field as well as the furnace temperature program lag in different regions results in uneven distribution of the field of pyrolysis. Based on the polycarbosilane pyrolysis kinetics and correspondence between the temperature field and the field of pyrolysis, the calculation of the field of pyrolysis is described and the application of the field of pyrolysis to control the unity consistency in PIP process is proposed.

Keywords: Polycarbosilane Pyrolysis kinetics Field of pyrolysis

聚碳硅烷是 SiC 基陶瓷材料的关键原材料之一。目前,制备 SiC 陶瓷基复合材料最常用的方法有聚合物先驱体转化法(Polymer Impregnation Pyrolysis, PIP)和化学气相渗透法(Chemical Vapor Infiltrate, CVI),其中 PIP 法被认为是制造大尺寸和结构复杂部件的有效方法^[1]。因为有机硅类树脂中聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)的陶瓷产率高,所以普遍采用 PCS 作为 SiC 陶瓷的先驱体。用聚碳硅烷作为 SiC 先驱体的 PIP 工艺所制备的 SiC 陶瓷基复合材料能够胜任目前航空航天等高科技领域的应用。除了性能优势之外,PIP 工艺热结构件形状适应性好,且生产设备投资相对较低,工程化应用前景广阔^[2]。

采用 PIP 工艺制造陶瓷基复合材料构件,PCS 先驱体的热解过程对 SiC 陶瓷的化学成分、显微结构和性能有较大的影响。郑春满^[3]等采用动态 TGA 分析和 Coats-Redfern 模型研究了预氧化 PCS 纤维的热分解动

力学,并对其热分解过程与机理进行了研究,结果表明预氧化 PCS 纤维的热分解过程是一级反应,得到的动力学方程较好地模拟了预氧化 PCS 纤维的热分解过程。

真空裂解炉内温场分布均匀,烧结出的材料性能才有较好的一致性,材料性能才能达到使用要求。在大型裂解炉中采用 PIP 工艺制造陶瓷基复合材料构件烧结的过程中,炉体内放置了大量石墨模具,改变了原有炉体内部的热阻分布,造成实际升温过程中恒温区位置相对于设计发生变化。同时由于加热功率与负载差距增大,引发升温过程时间上的滞后性与空间上分布的不均匀,造成炉内放置在不同位置的构件裂解程度存在差异,进而影响工艺质量控制的一致性。综上所述,通过 PCS 先驱体在工艺温度曲线下的裂解动力学研究,达到控制炉内同一批次构件之间的裂解差异程度的目的,从而提高产品质量的一致性。

1 应用裂解度场的 PIP 工艺一致性控制方案

采用 PIP 工艺工程化生产陶瓷基复合材料构件时,将浸渍后的构件放置在高温真空裂解炉中进行烧结。采用电阻加热方式的裂解炉加热部件是沿圆周均匀分布的石墨加热棒,类似于一个放大的立式管式电阻炉。制造过程出于成本控制与质量稳定性的要求,将同一批次的模具或待烧结构件摆列整齐放入炉内抽真空等待烧结。一般的裂解炉热电偶位于炉体的中间部位,也就是炉体的恒温工作区范围内。当工艺放大后,升温过程时间上的滞后性与空间分布上的不均匀性,导致构件裂解程度存在差异,从而造成工艺质量的波动。

不同放置位置的构件中先驱体的裂解程度与加热区空间的温度场存在着对应关系,而温度场又是空间坐标的连续函数,故引入裂解度场的概念,通过裂解度场来描述不同位置处的构件或构件的不同区域之间先驱体在某一时刻的裂解程度。

PCS 热裂解过程中,随着温度升高,有机侧链急剧热解,有机结构逐渐向无机结构转变。这个过程可用一个裂解反应的动力学方程进行描述。由于裂解度场的变化与温度场的变化规律存在着强相关,故裂解度场是同一空间内温度场的函数。这样,裂解度场的计算取决于 2 个方面,裂解动力学方程的描述与温度场的计算。

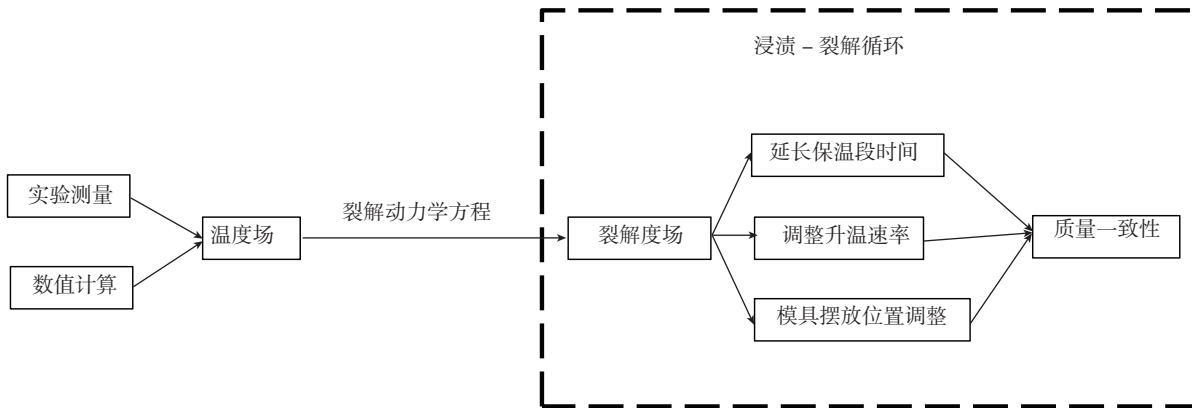
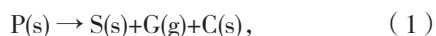


图1 应用裂解度场的PIP工艺控制方案
Fig.1 PIP process control solutions applying pyrolysis degree field

得到了裂解度场的分布后,则可根据分布情况采用相应的控制方式进行调节(见图1)。在达到最高温度后,通过保温延长裂解时间,使得炉内同一批次的构件全部裂解完全;同一批次内的构件由于炉内放置位置的不同存在的裂解度差异,通过打乱每次烧结时的放置位置,在一个完整的浸渍—裂解循环周期范围内使得每件构件的陶瓷化过程是平均的。

2 PCS 的热裂解动力学方程

PIP 法中聚合物先驱体(P)聚碳硅烷转化时会产生一系列复杂的物理和化学变化,如重排、交联、C—H 及 C—C 键断裂等,最终生成固态陶瓷(S)、游离碳(C)及气态反应产物(G)^[4]:



因气态组分的逸出,先驱体素坯质量减轻,陶瓷产物质量变为:

$$\Delta m=m_p-m_c, \quad (2)$$

式中: m_p 为聚合物的质量, m_c 为裂解气体的质量。陶瓷产率定义为:

$$y=\Delta m/m_p=1-(m_c/m_p), \quad (3)$$

设裂解反应速率为 $dm/d\tau=kf(\alpha)$ (α 为裂解度),并假设反应遵循 Arrhenius 定律,则有 $k=A \exp(-E \cdot RT^{-1})$ 。另设 $f(\alpha)$ 具有 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 形式,由于 $dm/d\tau=d\beta$ (β 为升温速率),于是有^[5]

$$dm/d\tau=A \cdot \beta^{-1} \exp(-E \cdot RT^{-1}) (1-\alpha)^n, \quad (4)$$

简化反应模型遵循一级反应^[3],积分并采用 Coats-Redfern 近似整理可得^[6]:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)]/T^2 = \ln[AR(\beta E)^{-1} (1-2RTE^{-1})] - E \cdot (RT)^{-1}. \quad (5)$$

PCS 热解过程中升温速率对热解质量损失和热解产物的显微结构也有较大的影响,低的升温速率有利于 PCS 彻底分解,导致较大的分解质量损失,高的热解升温速率会造成热解不充分,形成团聚结构。陈文怡等^[7]

在对 PCS 热裂解过程与化学反应机理研究的基础上,利用热重—导数热重分析和 Coats-Redfern 积分法研究了 PCS 的热裂解反应动力学,得到了 PCS 热解过程的动力学过程参数,选取接近于实际制造工艺的升温速率时的动力学数据,如表 1 所示(文献中 PCS 来自美国 Alpha 公司,PCS 软化点为 203~210℃,分子量为 1000~1500,试验气氛为高纯氮气)。

表1 PCS 热解过程的动力学数据

升温速率 / (°C · min ⁻¹)	Ea/(kJ · mol ⁻¹)	A × 10 ⁻⁴ / s ⁻¹	PCS 质量损失 / %	陶瓷产率 / %
10	13.921	14.4	22.9	77.1

3 裂解度场计算示例

只要具有了炉内某一时刻的温度场,那么根据工艺温度升温速率所确定的热裂解动力学方程即可计算出裂解度场分布的实时解,从而通过仿真跟踪炉内不同构件或较大构件不同位置的前驱体裂解过程,根据结果,在达到最终烧结温度后延长保温时间,并在下一个浸渍—裂解循环中调整构件在炉内的相对摆放位置,达到控制工艺质量一致性的目的。

裂解工艺条件取最终烧结温度为 1100℃,当控温程序刚刚到达 1100℃时,炉内的石墨模具堆放在炉内底部托盘上,接触的热传导在底部位置形成相对于上层模具位置的冷区。取炉内过中心轴的横截面一侧为研究对象,矩形区域上方和右方分别受到加热棒的热辐射,温度为 1100℃,矩形区域下方为模具与托盘的接触表面,根据假设的边界条件计算得到炉内恒温区的温度场分布如图 2 (a) 所示。选取表 1 中升温速率 10℃ /min 时的动力学参数作为实际升温曲线的近似,代入裂解动力学方程(5)可以得到裂解度 α 与温度 T 的关系式,则由温度场计算得到的裂解度场如图 2 (b) 所示。可以看出,裂解场数值分布与温度场数值分布呈正相关,

区域内位于裂解场右上方的裂解度最大值与位于左下方的裂解度最小值相差 1.9%。

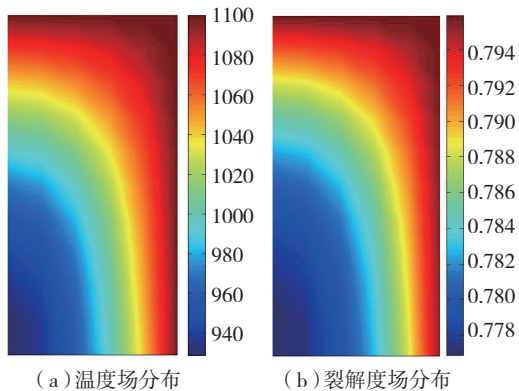


图2 炉内摆放模具区域的温度场和裂解度场分布情况

Fig.2 Distribution of temperature field and pyrolysis degree field in mold area of furnace

根据分析区域内裂解度场的分布情况,可以将区域中摆放在左下方的模具与位于右上方的模具在下次裂解前互换位置,这样在整个浸渍-裂解循环过程中不同位置的模具总的裂解效果较为均衡,避免出现同一批次个体间离散性较大的情况。另外,通过延长升到最高工艺温度后的保温段时间以及调整升温速率,也可以起到调整裂解度场,提高产品质量一致性的作用。

4 结论

以聚碳硅烷为先驱体采用 PIP 工艺制造陶瓷基复合材料构件时,温度场的空间差异以及实际温度场与控温程序之间的滞后导致了裂解度场的分布不均匀,可以通过聚碳硅烷在工艺温度曲线下的裂解动力学方程,由温度场计算得到某一时刻的裂解度场,从而控制炉内同一批次构件之间的裂解差异程度,从而提高产品的质量一致性。

参考文献

[1] 闫联生,王涛. 碳/碳化硅基复合材料快速成型工艺研究. 宇航材料工艺,1999(3): 38-41.
 [2] 宋麦丽,傅利坤. SiC 先驱体-聚碳硅烷的应用研究进展. 中国材料进展,2013,32(4):243-248.
 [3] 郑春满,李效东,余煜玺,等. 预氧化聚碳硅烷纤维热分解动力学及其机理. 新型碳材料,2007,22(2): 171-175.
 [4] 李厚补,张立同,成来飞. 先驱体转化法制备碳化硅陶瓷产率研究评述. 高分子材料科学与工程,2007,23(4): 20-23
 [5] 何宏舟,骆仲决,岑可法,不同热分析方法求解无烟煤燃烧反应动力学参数的研究. 动力工程,2005,25(4): 494-499.
 [6] 刘建忠,冯展管,张保生,煤燃烧反应活化能的两种研究方法的比较. 动力工程,2006,26(1):121-124.
 [7] 陈文怡,丁治珣,聚碳硅烷的热裂解动力学行为研究. 硅酸盐学报,2012,40(9):1278-1283.

(责编 亿霖)

(上转第 71 页)

[6] Maurice F C, Stuart H. Comparison of two processes for manufacturing ceramic matrix composites from organometallic precursors. Journal of European Ceramic Society, 1999, 19: 285-291.

[7] 李崇俊. 化学气相沉积/渗透技术综述. 固体火箭技术, 1999,1: 54-58.

[8] Byung J O, Young J L, Doo J C. Fabrication of carbon/silicon carbide composites by isothermal chemical vapor infiltration using the in situ whisker-growing and matrix-filling process. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(1): 245-247.

[9] 侯向辉,李贺军,刘应楼,等. 先进陶瓷基复合材料制备技术—CVI 法现状及进展. 硅酸盐通报,1999,2: 32-36.

[10] 肖鹏,徐永东,黄伯云. CSCVI 法制备 C 布增韧 SiC 基复合材料及其微观结构. 航空材料学报,2001,21(4):33-37.

[11] 肖鹏,徐永东,张立同,等. 旋转 CVI 制备 C/SiC 复合材料. 无机材料学报,2000,15(5):903-906.

[12] 乔生儒,杜双明,纪岗昌. 3D - C/SiC 复合材料的损伤机理. 机械强度,2004,6(3):307-312.

[13] 万玉慧,徐永东,潘文革. 反应熔体浸渍法制备 C/SiC 复合材料的结构与力学性能. 玻璃钢/复合材料,2005,5:20-24.

[14] Devilliers C. Cescic: a new technology for lightweight and cost effective space instrument structures and mirror. SPIE, 2005, 5868: 1-11.

[15] Krodel M, Kutter G S, Deyerler M. Short carbon-fiber reinforced ceramic Cescic for optomechanical applications. SPIE, 2003, 4837: 576-588.

[16] 周浩. 气相反应制备 SiC 基复合材料及其反射镜坯体的研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2006.

[17] Wang Y X, Tan S H, Jiang D L. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC. Carbon, 2004, 42: 1833-1839.

[18] Zhou Q, Dong S M, Ding Y S, et al. Three-dimensional carbon fiber-reinforced silicon carbide matrix composites by vapor silicon infiltration. Ceramics International, 2009, 35: 2161-2169.

[19] Zhu Y Z, Huang Z G, Dong S M, et al. Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and PIP process. Ceramics International, 2008, 34: 1201-1205.

[20] Ortona A, Donato A, Filacchioni G, et al. SiC-SiCf CMC manufacturing by hybrid CVI-PIP techniques: process optimization. Fusion Engineering and Design, 2000, 51-52:159-163.

[21] 于坤,张长瑞,曹英斌,等. 蜂窝型 C/SiC 椭圆反射镜坯体的优化设计. 光子学报,2008,37(10): 1978-1981.

[22] 于坤,张长瑞,曹英斌,等. Cf/SiC 复合材料磨削表面的残余应力分析. 中国有色金属学报,2009,19(10): 1809-1814.

[23] Yang H Y, Liu R J, Cao Y B, et al. Effect of PyC content in C/C greenbody on structure and properties of 3D-C/SiC composite fabricated by gas silicon infiltration. Applied Mechanics and Materials, 2011, 71-78: 4994-4998.

[24] Magnant J, Maillé L, Pailler R, et al. Carbon fiber/reaction-bonded carbide matrix for composite materials—manufacture and characterization. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32: 4497-4505.

[25] Weast R C. Handbook of chemistry and physics. 55th edition. 1974.

[26] 林瑞泰. 多孔介质传热传质引论. 北京:科学出版社,1995.

(责编 小城)