

粉末涂层法制备 SiC_f/Ti 先驱丝 *

李艳华 石南林 张德志 杨锐

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 采用粉末涂层法制备了 SiC_f/Ti 复合材料先驱丝. 胶粘剂为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA), 溶剂为丙酮. 用粘度计测定不同质量浓度溶液的粘度, 确定了胶粘剂的临界浓度为 0.03 g/mL. 用化学分析方法测定胶粘剂在不同温度及不同压力下分解残余物的含量, 研究了胶粘剂分解和逸出的动力学. 胶粘剂的分解温度约为 230 °C, 在 350 °C 左右分解速率最大, 低于 400 °C 时分解完全. 在分解温度范围内, 同一压力下, 随温度升高, 分解速率和逸出速率增大; 在同一温度下, 随压力增加, 胶粘剂的逸出速率减慢. 确定了制备先驱丝的最佳工艺条件: 烘干温度为 110 °C, 电机走速电压为 6.5 V, 钛粉和胶的质量比为 15 : 1.

关键词 SiC_f/Ti , 粉末涂层法, 胶粘剂

中图法分类号 TG146, V257, TG113.12 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2004)05-0551-04

POWDER COATED ROUTE FOR PRODUCTION OF SiC_f/Ti PRECURSOR FIBER

LI Yanhua, SHI Nanlin, ZHANG Dezhi, YANG Rui

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: YANG Rui, professor, Tel: (024)23971512, E-mail: ryang@imr.ac.cn

Supported by The Hundred Talent Project of CAS

Manuscript received 2003-05-22, in revised form 2003-07-21

ABSTRACT In making SiC precursor fiber using a powder coated route, the binder, poly (methyl methacrylate) was used, and the solvent is acetone. The viscosity of the binder was tested by viscometer, and the critical concentration of the binder is 0.03 g/mL. The content of residual substance of the binder at different temperatures and pressures was test by chemical analysis. The volatility kinetics of the binder was also studied. The temperature for the binder decomposition is about 230 °C, the velocity reaches its maximum at about 350 °C, and the decomposition completed under 400 °C. The decomposition and transgression velocities increase when temperature is increased under the same pressure. The transgression velocity reduces when pressure is increased at the same temperature. The process of making uniform precursor was found by a uniformity design method.

KEY WORDS SiC_f/Ti precursor fiber, powder coated route, binder

SiC 纤维 (SiC_f) 增强的钛基复合材料具有高的比强度及比刚度、低的比重及比钛合金更耐高温等特点, 它和传统的钛材及高温合金相比具有明显的优势, 被认为是非常有潜力的结构材料 [1-5].

SiC_f 增强的钛基复合材料的难点在制备技术上. 传统的制备方法是箔 / 纤维 / 箔法, 这种方法的箔材制备成本较高, 后来又发展了物理气相沉积法, 包括等离子喷涂和磁控溅射法等, 采用这些方法的设备昂贵, 且制备时间较长, 因而制备成本也比较高 [6].

相对于以上几种方法, 粉末涂层预处理方法是一种实际可行且成本低的方法. 该方法是将粉体与胶粘剂混合制成浆料, 然后在纤维表面涂层烘干, 制备成先驱丝, 再将先驱丝制成预制体, 进行除胶热压. 这种方法的关键是选择合适的胶粘剂, 要求胶粘剂有较低的分解温度, 分解完全, 分解产物为气体且易除去, 对钛合金粉和纤维有较好的粘附性. Beely 等 [7] 采用聚碳酸丙烯酯 (PPC) 作为胶粘剂, 并做了流变性研究, 确立了 PPC 的临界浓度. PPC 的优点是分解的残余物的含量 (质量分数, %) 低, 缺点是较难制备, 室温稳定性较差, 温度稍升高就会分解, 不便于保存且价格较贵. 因此, 选择一种更合适的替代胶粘剂对于提高复合材料的性能非常重要. 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 比 PPC 稳定, 在高于 230 °C 即可分解, 分解残余物的含量 (质量分数, %) 在 0.02% 以下, 不

* 中国科学院百人计划资助项目

收到初稿日期: 2003-05-22, 收到修改稿日期: 2003-07-21

作者简介: 李艳华, 女, 1971 年生, 工程师, 博士生

影响复合材料的性能,且 PMMA 对钛合金粉和纤维的粘附性较好,另外 PMMA 比较容易得到.因此本工作采用 PMMA 作为胶粘剂.

本工作进行了不同胶粘剂的选择,确定该胶粘剂的临界浓度,对胶粘剂进行热重分析,研究了在不同温度及不同压力下,胶粘剂分解和逸出的动力学,并确定了制备先驱丝的工艺.

1 实验方法

表 1 给出了粉末涂层工艺备选的胶粘剂及溶剂,将甲基纤维素 (MC)、聚乙烯醇 (PVA) 及聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 分别溶于常温的水、80 °C 左右的水及丙酮制成不同浓度的溶液,然后与 45 μm 的钛粉混合.对聚甲基丙烯酸甲酯进行热重分析.

表 1 粉末涂层工艺备选的胶粘剂和溶剂种类

Table 1 Polymer-solvent systems investigated for powder coated fiber process

Polymer	Abbreviation	Typical solvent
Methyl cellulose	MC	Water
Poly (vinyl alcohol)	PVA	Water
Poly (methyl methacrylate)	PMMA	Chloroform or acetone

将分子量为 80×10^4 的 PMMA 溶于丙酮溶剂中,加少量增塑剂,用搅拌机搅拌提高溶解速度.用上海精科仪器仪表厂制造的 NDJ-1 旋转粘度计测胶粘剂溶液的粘度,并确定临界浓度.

实验用 SiC 丝是由射频加热 CVD 法制备,纤维表面涂一层厚度约为 1 μm 的富碳层 [8],先驱丝制备装置用浆料器、加热器、绕线机等组成,用均匀设计方法设计实验方案.以先驱丝的均匀性作为标准,由于影响先驱丝均匀性的因素有加热温度、走丝速度及钛粉和胶的比例,故加热温度、走丝速度以及钛粉和胶的比例均选择 7 个点.温度分别选 50, 60, 70, 80, 90, 100 和 110 °C;走丝速度用电机的电压表示,电压越大,走丝速度越快,电机电压分别为 2.5, 4.5, 6.5, 7.5, 8.5, 9.5 和 10.5 V;钛粉和胶的质量比分别为 11 : 1, 12 : 1, 13 : 1, 14 : 1, 15 : 1, 16 : 1 和 17 : 1.用图像分析对制备的先驱丝进行均匀性分析,根据一定距离内先驱丝的根数,计算出先驱丝的平均直径,并计算出标准偏差,优化先驱丝的制备工艺.

将粒度为 45 μm 的钛粉和质量浓度为 0.03 g/mL 的 PMMA 溶液混合后晾干,将钛粉和胶粘剂的混合物在不加压的情况下分别在 250, 300, 350, 400 和 450 °C 加热除气 2 h,在 250, 300 和 350 °C 又分别在 10, 16 和 23 MPa 压力下除气,用 CS 分析仪测定混合产物中的残余

物含量.

2 实验结果与讨论

2.1 胶粘剂

选择胶粘剂的标准是:胶粘剂能使钛粉均匀分散,分解温度较低及分解完全,且所用溶剂的毒性低.从表 1 可以看出,备选的胶粘剂及溶剂都是无毒或低毒的,但其中 MC 溶于水成凝胶状团聚,因此钛粉混于其中亦为团聚状态且不均匀,不宜在纤维表面涂层;PVA 和钛粉混合也不能使钛粉呈均匀的悬浊液状态,在纤维表面也不能形成均匀的涂层;只有 PMMA 的丙酮溶液可以使钛粉呈均匀的悬浊液状态.从图 1 PMMA 的热重分析曲线可以看出,PMMA 的热分解温度较低,在 230 °C 左右开始快速分解,在 350 °C 时分解速率达到最大,在接近 400 °C 分解残余物的质量分数低于 0.02%.因此,选用 PMMA 作为粉末涂层法制备先驱丝的胶粘剂是较为理想的.

2.2 PMMA 的临界浓度

从图 2 可以看出,PMMA 质量浓度低于 0.03 g/mL 时,粘度和浓度呈线性关系,此时溶液属于 Newton 流

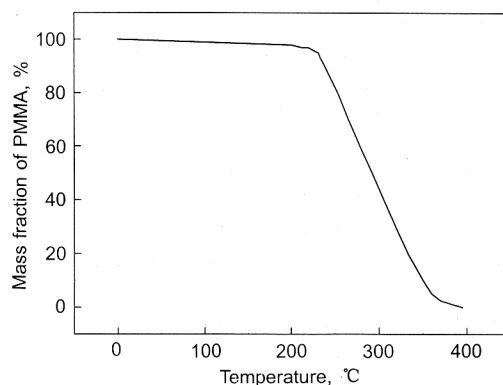


图 1 PMMA 的热重分析图

Fig.1 Thermogravimetric analysis curve of PMMA (heating rate: 10 °C /min, argon atmosphere)

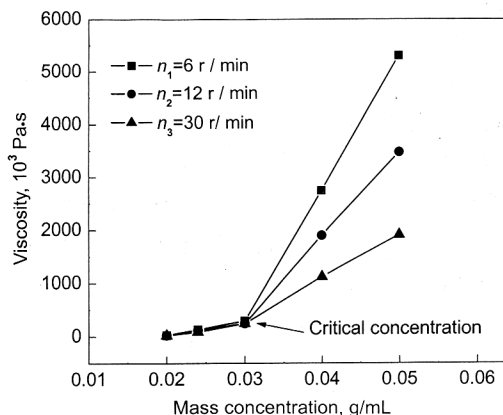


图 2 PMMA 在丙酮中粘度 - 浓度的变化曲线

Fig.2 Variation curves of viscosity with mass concentration of PMMA binder at different shear rates

体^[9]. 这个区间胶粘剂高分子之间的作用很弱, 溶液的流动性比较好, 尽管胶粘剂高分子在此浓度区间的分散较均匀, 但是钛粉在这样的溶液中易沉降. 在浓度高于 0.03 g/mL 时, 粘度和浓度已不成线性关系, 且粘度随浓度的增加迅速增加, 此时溶液属于非 Newton 流体^[9]. 这主要是由于浓度增加, 增加了流动抗力和干扰, 并且有可能达到过饱和, 使胶粘剂一部分呈类似于固态状. 在低浓度区 (即浓度低于 0.03 g/mL 时), 剪切速率增加, 粘度基本保持不变, 这证明低浓度的流体属于 Newton 流体^[9]; 在高浓度区 (即浓度高于 0.03 g/mL 时), 随剪切速率增加, 粘度降低, 这是非 Newton 流体的特点; 而在浓度为 0.03 g/mL 时, 胶粘剂高分子在溶剂中结成空间网状结构, 可以使钛粉均匀分布, 呈悬浊液状态, 且较长时间不沉降. 因此选定胶粘剂 PMMA 的临界浓度为 0.03 g/mL.

2.3 制备先驱丝最佳工艺条件

纤维涂层的均匀性与颗粒的大小、走丝速度、烘干温度及钛粉和胶的比例有关. 对于给定的钛粉, 其粒度是固定的. 烘干温度不是影响均匀性的主要因素, 由于丙酮的沸点是 54 °C 左右, PMMA 的分解温度在 230 °C 以上, 在此区间温度越高烘干越快, 选择烘干温度为 110 °C; 走丝速度过快会使涂层不连续, 走丝速度过慢会在加热器口处涂层会呈突出的小球状, 使丝不均匀, 故电机的电压在 6.5 V 左右比较合适; 为使钛粉在胶中分布均匀的情况下, 尽量选择大的钛胶质量比, 以免引入过多的杂质, 本实验选择钛胶比在 15 : 1. 经过图像分析测量在该条件下制备的先驱丝的平均直径, 算出标准偏差为最小. 在该工艺条件下制备的先驱丝的表面和横截面形貌见图 3. 从图可见, 先驱丝表面均匀, 横截面呈圆形.

2.4 胶粘剂分解和逸出动力学

PMMA 在分解温度分解成相应的单体甲基丙烯酸甲酯, 从图 4 可以看出, 温度明显影响胶的分解和逸出过程. 在 250—350 °C 之间, 随温度的升高, 残余物的含量减少, 说明温度越高单体分解和逸出得越快; 但当温度进一步提高, 温度对分解残余物的量影响较小; 温度超过 400 °C 会使胶粘剂碳化, 因而使含碳量增加. 温度对分解和逸出过程的影响有两个因素起作用: 温度升高, 分解速率增加, 见图 1; 温度升高, 扩散速率增加. 分解速率常数和扩散系数强烈地受温度的影响, 温度与分解速率常数及扩散系数之间的关系遵循 Arrhenius 方程^[10,11]. 温度升高, 高分子的分解速率增加, 单体的扩散速率也增加, 从而缩短了气体逸出时间. 然而, 超过临界温度并非是有意义的. 从图 4 可以看出, 选择 350 °C 作为除胶温度是比较合适的, 在此温度下保温 2 h, 残余物的含量很低, 而且除胶时间比较短.

在有压力的情况下单体是靠扩散控制从基体中逸出

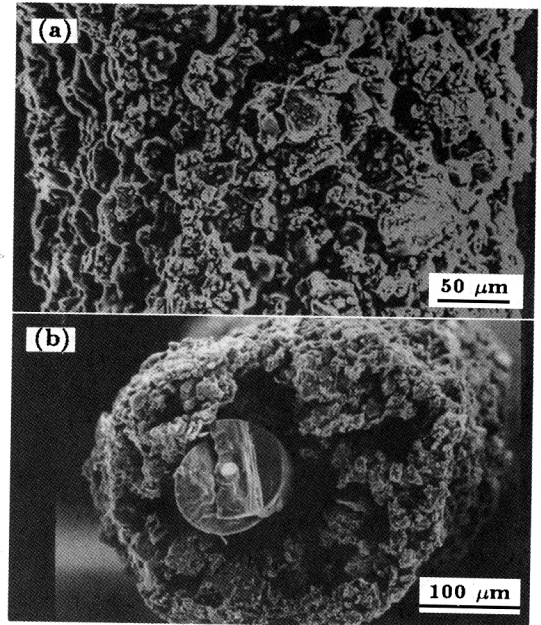


图 3 纯钛粉与临界浓度为 0.03 g/mL 的 PMMA 混合的浆料制备的先驱丝 SEM 照片

Fig.3 SEM morphologies of the surface (a) and cross section (b) of SiC precursor fiber prepared by powder coating process with PMMA as binder having the critical concentration of 0.03 g/mL

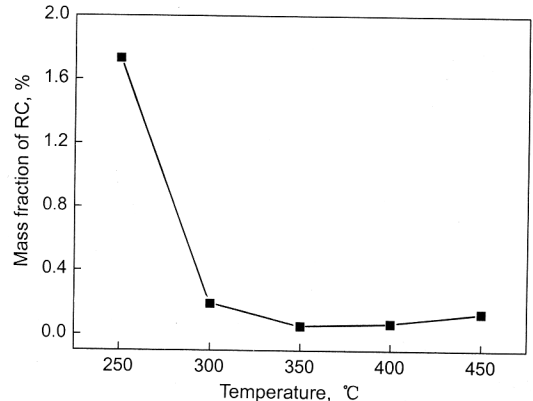


图 4 未加压时不同温度下除气 2 h 的残余碳含量分析曲线

Fig.4 Curve of the content of remaining carbon (RC) at different temperatures without pressure after removing gas for 2 h

的, 单体气体的流动是环形的^[12,13]. 影响单体扩散的因素有温度、压力、时间及粒度. 其中对于给定的钛粉粒度是一定的, 本实验用 45 μm 的钛粉. 从图 5 可以看出, 随压力的增加, 在同一时间除胶, 残余碳的含量增加, 即随压力增加, 单体逸出的路径不畅通, 因而使气体在粉末之间停留时间较长. 在同一压力及同一温度下, 除气时间越长残余物的含量越少. 在同一时间内, 温度升高, 残余物的含量减少.

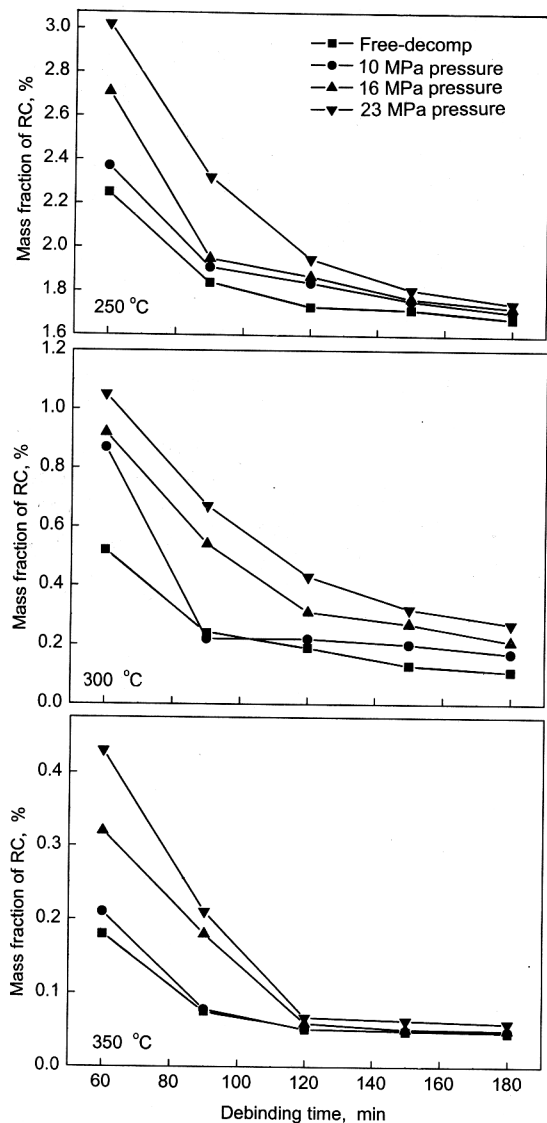


图5 250, 300 和 350 °C 在不同压力及不同加热时间下的残余碳含量

Fig.5 Content of remaining carbon vs debinding time under different pressures at 250 °C, 300 °C and 350 °C

3 结论

(1) PMMA 的分解温度较低, 分解残余物的质量分数低于 0.02%。钛粉在 PMMA 的丙酮溶液中呈均匀的悬浊液状且不易沉降, 是较为理想的胶粘剂。350 °C 作为除胶温度, 在此温度下保温 2 h。

(2) 确定了 PMMA 的临界质量浓度为 0.03 g/mL, 制备先驱丝的最佳工艺条件是: 烘干温度为 110 °C, 电机电压为 6.5 V, 钛粉和胶的质量比为 15 : 1。

(3) 压力增加, 则除气的时间延长。因此, 在除气过程中加压要适当。

参考文献

- [1] Kotchick D M, Hink R C, Trisler R E. *J Compos Mater*, 1975; 9: 327
- [2] Brindley P K, Draper S L, Eldridge J I, Nathal M V, Arnold S M. *Metall Mater Trans*, 1992; 23A: 2527
- [3] Doychak J. *J Met*, 1992; 44: 46
- [4] Soboyejo W O, Rabeeh B M. *Mater Sci Eng*, 1995; A200: 89
- [5] Lerch B, Halford G. *Mater Sci Eng*, 1995; A200: 47
- [6] Guo Z X, Derby B. *Prog Mater Sci*, 1995; 39: 411
- [7] Beeley N R F, Guo Z X. *Mater Sci Technol*, 2000; 16: 862
- [8] Liu Y Y, Shi N L, Wang Q J, Zhang G X, Kang Q, Li D. *Acta Metall Sin*, 1999; 35 (Suppl.1): 380
(刘羽寅, 石南林, 王青江, 张国兴, 康强, 李东. 金属学报, 1999; 35 (增刊 1): 380)
- [9] Han S F. *Non-Newtonian Fluid Constitutive Equations and Analytic Theory*. Beijing: Science Press, 2000: 3
(韩式方. 非牛顿流体本构方程和计算解析理论. 北京: 科学出版社, 2000: 3)
- [10] Evans J R G, Edirisinghe M J, Wright J K, Crank J. *Proc R Soc London*, 1991; 432A: 321
- [11] Mater S A, Edirisighe M J, Evans J R G, Twizell E H. *J Mater Res*, 1993; 8: 617
- [12] Shi Z, Guo Z X, Song J H. *Acta Mater*, 2002; 50: 1937
- [13] Song J H, Edirisinghe M J, Evans J R G, Twizell E H. *J Mater Res*, 1996; 11: 830