

文章编号: 1001-2486 (2002) 03-0094-04

## 热交联法制备低含氧量碳化硅纤维初步研究\*

王亦菲, 郑春满, 李效东, 范真祥, 王 军, 陈 革

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘 要:**通过对低预氧化程度的聚碳硅烷(PCS)纤维进行热交联处理,降低SiC纤维中的氧含量,经过二步烧成法制备出机械性能及高温抗氧化性能优良的连续SiC纤维。通过IR、XRD、SEM、元素分析仪等分析手段系统研究了热交联碳化硅纤维的热交联处理的工艺条件、烧成工艺,研究了热交联碳化硅纤维的组成、微观结构及其与纤维的力学性能、高温抗氧化性能的关系。

**关键词:**热交联;低含氧量;碳化硅纤维

**中图分类号:**TQ174 **文献标识码:**A

## Study of SiC Fibers with Low Oxygen Content Prepared by Thermal Cross-linking

WANG Yi-fei, ZHENG Chun-man, Li Xiao-dong, FAN Zhen-xiang, WANG Jun, CHEN Ge

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

**Abstract:** SiC fibers with good high-temperature resistance are prepared by PCS fibers with low oxygen content (LO-PCS) through thermal cross-linking (TC) reaction. The sintering of the LO-PCS with two steps and the condition of the reaction is studied by element analysis, IR, XRD, SEM. And the relation between the structure and the properties of the fibers are systematically studied.

**Key words:** thermal cross-linking; low oxygen content; SiC fibers

尽管SiC纤维早已实现工业化并走向市场,但用其增强的复合材料正常使用温度一般控制在1000℃以下,通过对SiC纤维进行分析<sup>[1~5]</sup>,发现其强度下降主要由于:(1)SiC纤维在制备过程中采用了空气不熔化处理,因而在纤维中引进了大量的氧;(2)高温下纤维内部高度结晶,不仅结晶速度加快,而且晶粒迅速粗化。这一方面使得晶粒间界面增大,另一方面晶粒的粗化也必将导致纤维内部孔洞增大。因此为扩展SiC纤维的应用领域,满足高温CMC的需要,必须提高SiC纤维的高温力学性能,而其关键在于降低纤维中的氧含量,同时防止纤维中晶粒的粗化。

本文通过对低预氧化程度的聚碳硅烷(PCS)纤维进行热交联处理,降低SiC纤维中的氧含量,经过二步烧成法制备出机械性能及高温抗氧化性能优良的连续SiC纤维。通过IR等分析手段研究了低预氧化程度PCS纤维热交联处理的工艺条件,初步讨论了热交联的反应机理,找出最佳工艺条件。研究了热交联SiC纤维两步烧成的工艺条件,制备出性能优良的连续SiC纤维。

### 1 实验方法

#### 1.1 低预氧化程度PCS纤维(LO-PCS)的热交联处理

LO-PCS纤维置于管式炉的石英槽中,抽真空后在流动氮气保护下,按预定的升温程序进行热处理,得到热交联纤维(TC-PCS纤维)。

#### 1.2 热交联纤维(TC-PCS)的二步烧成

将单股热交联纤维经过导丝轮,按一定的牵引速率在特定的温度下通过竖式预烧炉,炉管两端采

\* 收稿日期:2001-12-25

基金项目:国家部委项目(12011088803);国家部委基金项目(51412020201KG0136)

作者简介:王亦菲(1968—),女,副研究员,在职博士生。

用高纯  $N_2$  气封，纤维出炉后自动缠绕在收丝装置上；然后再将预烧纤维在  $1250^\circ\text{C}$  在管式炉进行烧成。

### 1.3 SiC 纤维的耐高温性能测试

取不同的 SiC 纤维各一段，置于高温箱式电炉中，在特定的温度下恒温一小时，观察 SiC 的变化，然后测量其抗拉强度。

### 1.4 分析测试

IR 分析——仪器：Nicolet Avater 360 E.S.P 傅立叶变换红外光谱仪 USA；波谱范围为  $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ，扫描速率  $3\text{cm}^{-1}/\text{sec}$ ，固体样品采 KBr 压片法。SEM 分析——仪器：日本日立公司 X-650 扫描电镜；加速电压 20kV。XRD——仪器：德国 SiemensD-500 型 X 衍射仪； $\text{CuK}\alpha$  射线，管电压 35kV，管电流 35mA。元素组成分析——仪器：N 元素采用美国 LECO 公司 TC-436 型 N/O 分析仪；C、H 元素采用美国 PE-2400 II 型 C、H、N 元素分析仪测定；硅元素含量测定采用氟硅酸钾滴定法，氧元素采用差减法。力学性能测试——仪器：江苏省太仓纺织仪器厂生产的 YG-002 型单纤维电子强力仪。

## 2 结果与讨论

PCS 纤维是一种强度极低、容易熔融的纤维，需要对其进行预氧化处理才能进行高温烧成<sup>[1-3,5]</sup>。PCS 纤维经过预氧化处理后，由于氧化交联作用，分子间形成网状结构，使得纤维不熔，实现高温烧成。但是低预氧化程度 PCS 纤维 (LO-PCS) 抗张强度和熔点都很低，分子间交联程度不够，高温烧成中容易出现熔融并丝和断丝的现象。热交联处理的作用，是利用 LO-PCS 纤维分子间的活性基团在高温下进一步发生交联反应，提高其交联程度，从而达到高温烧成的要求。由于预氧化程度低，引入纤维中的氧含量大大降低，从而降低最终纤维中氧的含量，制备出低含氧量的 SiC 纤维。

### 2.1 热交联工艺研究

#### 2.1.1 热交联温度对预烧纤维性能的影响

研究表明<sup>[1,2,5-7]</sup>，在  $600^\circ\text{C}$  以下，预氧化 PCS 纤维随着温度的升高，伴随着脱  $\text{H}_2$ 、脱  $\text{CH}_4$  及残留 Si-OH 的缩合，Si-H 键进一步反应，分子间的交联结构进一步发展完善，而 PCS 的合成温度为  $450^\circ\text{C}$ 。因此热交联温度在  $450 \sim 600^\circ\text{C}$  左右。

图 1 为热交联纤维在  $1000^\circ\text{C}$  下预烧得到的强度与交联温度的关系。结果表明：随着热交联温度的升高，预烧纤维的抗拉强度随之下降。 $450^\circ\text{C}$  时，纤维的柔顺性好、强度高； $500^\circ\text{C}$ 、 $550^\circ\text{C}$  时，LO-PCS 纤维的热交联程度过大，纤维比较僵直，柔顺性差，强度比较低。采用  $450^\circ\text{C}$  作为最佳的热交联反应温度。

#### 2.1.2 热交联升温速率对预烧纤维性能的影响

采用不同升温速率进行 LO-PCS 纤维的热交联处理，图 2 是热交联纤维在  $1000^\circ\text{C}$  下预烧得到的 SiC 纤维的抗拉强度与升温速率的关系图。由图可知：随着热交联升温速率的增大，预烧纤维的抗拉强度在  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  存在一个极大值。在  $150^\circ\text{C}/\text{h}$  时，预烧纤维强度又略有回升，但 LO-PCS 纤维已经出现了局部并丝。因为升温速率过快，对纤维的热冲击太大，不利于制备高性能 SiC 纤维。综上所述，采用  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  作为最佳的热交联升温速率。

#### 2.1.3 热交联恒温时间对预烧纤维性能的影响

图 3 是热交联纤维在  $1000^\circ\text{C}$  下预烧得到的 SiC 纤维的抗拉强度与热交联恒温时间的关系。从图中可以看出：随着恒温时间的增加，预烧纤维的抗拉强度逐渐增加，然后又有一定的降低，当恒温时间为 6h 时，纤维的抗拉强度最高。因此，采用 6h 作为最佳的热交联恒温时间。

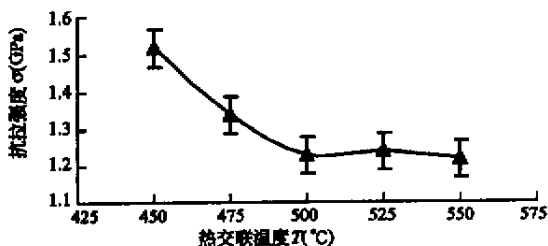


图 1 预烧纤维抗拉强度与热交联温度的关系

Fig.1 Relationship between tensile strength and TC temperature

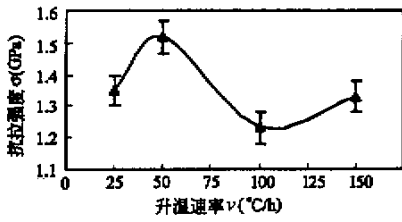


图2 预烧纤维的抗拉强度与升温速率的关系

Fig.2 Relationship between tensile strength and speed of heating

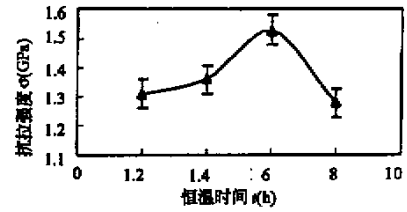


图3 预烧纤维抗拉强度与热交联恒温时间关系

Fig.3 Relationship between TC time and tensile strength of pre-sintered fibers

## 2.2 热交联纤维第二步烧成研究

### 2.2.1 热交联纤维第二步烧成制备 SiC 纤维

图4是热交联纤维预烧温度与预烧纤维、终烧纤维的抗拉强度关系图。从图4中可以看出：随着温度的升高，预烧纤维抗拉强度逐渐增大，到1000℃时达到1.52GPa。终烧纤维的抗拉强度同样随着温度的升高而升高，在900℃之后，终烧纤维的抗拉强度反而较预烧纤维稍低。这是由于900℃之后纤维已经无机化完全，再进行高温烧成，其烧成机理与纤维无机化不完全纤维不同，有关第二步烧成的机理与工艺还有待进一步研究。预烧温度为1000℃的预烧纤维终烧后强度最好，采用1000℃作为最佳的预烧温度。

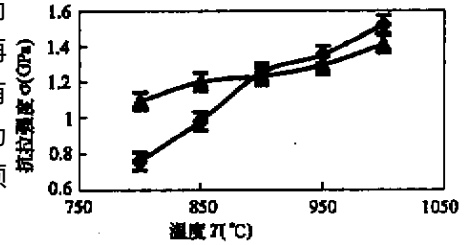


图4 不同预烧温度的预烧纤维及相应终烧纤维的抗拉强度 (◆预烧纤维；▲终烧纤维)

Fig.4 Tensile strength of pre-sintered and sintered fibers

表1列出了热交联纤维在管式炉中进行一步烧成和第二步烧成制得SiC纤维的强度。表中结果表明，对于同一批热交联纤维，一步烧成SiC纤维的强度基本在0.8~1.0GPa之间，第二步烧成SiC纤维的强度在1.2~1.4GPa之间。第二步烧成SiC纤维的强度高于一步烧成SiC纤维。特别是热交联温度为450℃和500℃的交联纤维，第二步烧成SiC纤维的强度比一步烧成高40%~50%左右。

### 2.2.2 热交联法制备 SiC 纤维组成与微观结构研究

将热交联纤维第二步烧成制备的SiC纤维(TC-SiC)常规工艺生产的SiC纤维(KD-1型)、KD-1型SiC纤维经第二步烧成制得SiC纤维(自制SiC)和Nicalon四种纤维进行比较，研究其纤维组成与微观结构的变化。上述四种纤维的元素组成如表2所示。由表2可知，KD-1型SiC纤维和自制SiC纤维的元素组成相差不大，与TC-SiC纤维相比，三种纤维的硅、氢、氮的含量基本相当，但TC-SiC纤维碳含量要比KD-1型SiC纤维和自制SiC纤维高约7%~8%，氧含量降低约9%~11%，这说明热交联处理有利于降低SiC纤维的氧含量。

表1 热交联纤维烧成 SiC 纤维的强度

Tab.1 Tensile strength of SiC fibers sintered by TC fibers

LO-PCS 纤维		热交联温度 (°C)				
		450	475	500	525	550
强度 (Gpa)	一步烧成	0.99	1.00	0.82	1.19	0.80
	两步烧成	1.41	1.28	1.25	1.20	1.12

表 2 不同 SiC 纤维的元素组成

Tab.2 Element composition of different SiC fibers

纤维类型 \ 元素含量 (wt%)	Si	C	H	O	N
KD-1 型 SiC	51.94	24.73	0.28	23.03	0.02
TC-SiC	53.66	31.83	0.03	14.36	0.12
自制 SiC	51.69	23.05	0.22	25.0	0.03
Nicalon	58.3	30.4		11.2	

根据上述四种纤维的 XRD 图对 SiC 纤维中  $\beta$ -SiC 的表观平均晶粒大小进行计算, 结果列于表 3。由表中数据可以发现, Nicalon 纤维的微晶尺寸最大, TC-SiC 纤维, KD-1 型 SiC 纤维、自制 SiC 纤维则要小许多, 说明这三种纤维的结晶不完善。但 TC-SiC 纤维的微晶尺寸大于 KD-1 型 SiC 纤维。

表 3 四种 SiC 纤维的  $\beta$ -SiC 微晶尺寸Tab.3 Size of  $\beta$ -SiC crystallite of different SiC fibers

纤维	KD-1 型 SiC	自制 SiC	TC-SiC	Nicalon
$l_{(111)}$ (nm)	0.1	0.24	0.33	1.5-2.0

### 2.3 热交联法制备 SiC 纤维高温抗氧化性能研究

图 5 是 TC-SiC 纤维和 KD-1 型 SiC 纤维在空气中加热温度与加热后拉伸强度保留率的关系。由图可以看出, 在 800℃ 以前, TC-SiC 纤维的强度保留率为 90% 左右, KD-1 型 SiC 纤维的强度保留率为 80% 左右, 但 TC-SiC 纤维高于 KD-1 型 SiC 纤维; 800℃ 以后, KD-1 型 SiC 纤维的强度急剧地下降, 而 TC-SiC 纤维强度下降比较缓慢, 到 1100℃ 时强度保留率仍有 75% 左右。可见, 低氧含量的 SiC 纤维的耐高温性能要优于高氧含量的 SiC 纤维, LO-PCS 纤维热交联处理有利于提高纤维的耐高温性能。

## 3 结论

(1) 热交联温度、升温速率和恒温时间是影响 LO-PCS 纤维热交联反应的主要因素。最佳的热交联工艺条件为: 热交联温度为 450℃, 升温速率为 50℃/h, 恒温时间为 6h。

(2) 二步烧成法制备的 SiC 纤维性能优于一步烧成, 热交联纤维经过 1000℃ 预烧、1250℃ 终烧制备的 SiC 纤维, 平均直径为 13.8 $\mu$ m, 抗拉强度可达 1.41GPa。

(3) LO-PCS 纤维经热交联处理, 二步烧成制备的 SiC 纤维氧含量比普通预氧化纤维一步烧成和二步烧成制备的 SiC 纤维低 10% 左右, 耐高温性能有了一定的提高。表明 LO-PCS 纤维经热交联处理, 有利于降低 SiC 纤维中氧含量, 提高其耐高温性能。

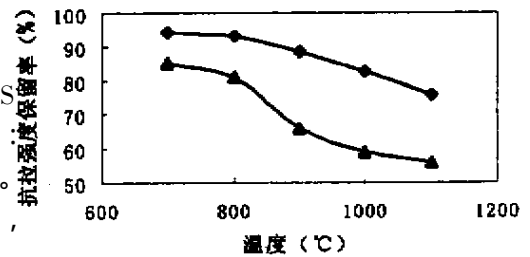


图 5 SiC 纤维加热温度与强度保留率的关系 (◆TC-SiC 纤维; ▲KD-1 型纤维)

Fig.5 Relationship between heat temperature and residue of tensile strength

## 参考文献:

- [1] 冯春祥, 李晓霞, 宋永才. 连续 SiC 纤维制备工艺的基础研究 [J]. 国防科技参考, 1997 (4), 51-56.
- [2] 范小琳. 低含氧量碳化硅纤维的研制 [D]. 长沙: 国防科学技术大学学位论文, 1999.
- [3] 李晓霞. 连续 SiC 纤维制备工艺的基础研究 [D]. 长沙: 国防科学技术大学学位论文, 1998.
- [4] Sacks M D, et al. Characterization of Polymer-derived SiC Fibers with Low Oxygen Content [J]. Near Stoichiometric Composition and Improved Thermal Mechanical Stability. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1995, 16(4): 25-35.
- [5] Toreki William. Compos. Sci, Tech. 1994, 51: 145.
- [6] Man T, Hecht N L, Mccullum D E, Hoeningman J R, Kim H M, Katz A P, Lipsitt H A. Thermal Stability of SiC Fibers (Nicalon) [J]. J. Mater. Sci., 1984, 19: 1191-1201.
- [7] 冯春祥, 宋永才. 超耐热 SiC 纤维的研究 [J]. 材料导报, 1994 (3), 67-70.



