

文章编号: 1001-2486(2003)02-0034-04

热处理炉的结构对聚碳硅烷纤维不熔化均匀性的影响*

薛金根, 宋永才, 蓝新艳, 王应德

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 讨论了陶瓷纤维不熔化处理中常用的两种热处理炉(垂直式不熔化炉和隧道窑式不熔化炉)对聚碳硅烷(PCS)纤维不熔化均匀性的影响。结果表明,采用不同结构的不熔化炉对 PCS 纤维进行不熔化处理,纤维的不熔化均匀性大为不同,用隧道炉处理的均匀性明显优于垂直炉。

关键词: 不熔化炉; 聚碳硅烷; 纤维; 均匀性

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A

Influence of Furnace Structures on the Curing Uniformity of Polycarbosilane Fibers

XUE Jin-gen, SONG Yong-cai, LAN Xin-yan, WANG Ying-de

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In the paper, two common types of heat-treatment furnaces (vertical curing furnace and tunnel curing furnace) were studied as influence factors on the uniformity of polycarbosilane fibers. Results show that, the furnace structures have a great influence on the curing uniformity of PCS fibers, with a remarkably better uniformity of the tunnel furnace than that of the vertical furnace.

Key words: curing furnace; polycarbosilane; fiber; uniformity

采用先驱体方法制备陶瓷连续纤维的工艺过程中,先将高聚物先驱体纺成连续纤维(先驱丝),为使后续的先驱体转化为陶瓷的过程中,纤维具有一定的可操作强度,并且不致熔并,必须有一个不熔化处理的中间工序。先驱丝的不熔化处理在不熔化热处理炉中实施。由于在不熔化热处理炉中不同位置存在温度分布与气流速度的差异,因此在对纤维进行不熔化处理时必然会带来同一盘纤维中不熔化程度的差异。不同的不熔化热处理炉就更加会带来不熔化程度的差异。考察这种差异,对于完善工艺条件、找出不熔化炉存在的问题和对批量工业化不熔化设备的设计方案的选择具有指导意义。垂直气流不熔化炉(简称垂直炉)和隧道窑式不熔化炉(简称隧道炉)是陶瓷纤维不熔化处理中常用的两种热处理炉,本文考察了这两种不同结构的不熔化炉对 PCS 纤维不熔化均匀性的影响。

1 实验与分析

1.1 均匀性实验

均匀性试验包括整体均匀性和平面均匀性试验。前者是对整盘纤维随机取样来确定其不熔化程度的均匀性,后者则考察丝盘平面上不同位置对不熔化程度的影响。这两种实验均采用同一种 PCS 纤维在隧道炉和垂直炉上进行对比实验。

(1) 整体均匀性试验:同一种聚碳硅烷原丝在垂直炉与隧道炉上按预定的升温制度进行氧化处理。然后,每隔一定长度取样,每盘丝共取样 18 个,测定不熔化处理后的反应程度。

(2) 平面均匀性试验:同一种聚碳硅烷原丝在垂直炉与隧道炉中以预定升温制度下进行热处理,处

* 收稿日期:2002-11-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50082007)

作者简介:薛金根(1970—),男,助理研究员,硕士。

理后再在丝盘表面上均匀取样 12 个,测定每个样品的反应程度。

1.2 红外光谱分析

红外光谱分析采用日立 Hitachi 27030 型红外分光光度计。测试条件为:扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,扫描速率 $3\text{cm}^{-1}/\text{s}$ 。固体样品采用 KBr 压片法。为了表征聚碳硅烷纤维在不熔化过程中的反应状况以及不熔化反应程度,根据不熔化反应主要是聚碳硅烷结构中的活泼的 Si-H 键的反应, Si-CH₃ 键在不熔化中反应较小的特点,选取红外光谱中 2100cm^{-1} Si-H 键特征吸收峰测定其吸光度 A_{2100} ,并以 1260cm^{-1} 处 Si-CH₃ 键吸收峰作为内标峰,测出其吸光度 A_{1260} ,按下式计算聚碳硅烷纤维不熔化后 Si-H 键的反应程度,用于表征不熔化反应程度:

$$P_{\text{Si-H}} = \frac{(A_{2100}/A_{1260})_{\text{PC原丝}} - (A_{2100}/A_{1260})_{\text{不熔化丝}}}{(A_{2100}/A_{1260})_{\text{PC原丝}}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 不熔化炉的结构

不熔化处理是影响最终纤维力学性能的关键工序^[1,2]。由于聚碳硅烷纤维的不熔化处理中 Si-H 键的氧化反应常伴随着放热,当纤维分布紧密时常因反应热难排出而使局部温度急升,产生并丝使不熔化处理失败^[3]。在不熔化处理设备的结构设计上,如何不断在纤维间供给新鲜空气以促进氧化并带走反应热是进行批量不熔化处理的关键。

垂直式不熔化炉与隧道窑式不熔化炉的炉体结构的差别如图 1、图 2 所示。

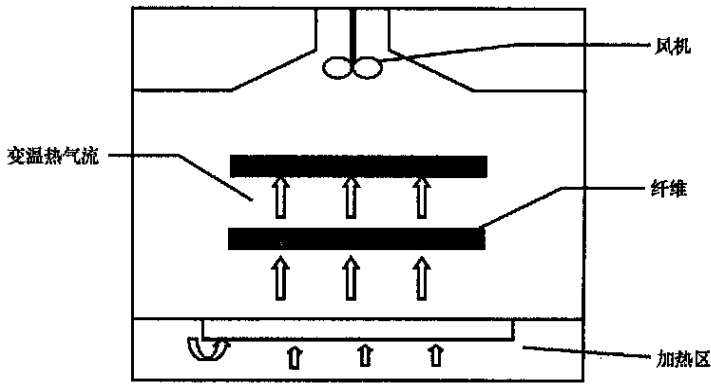


图 1 垂直气流不熔化炉的炉体结构

Fig.1 The structure of vertical curing furnace

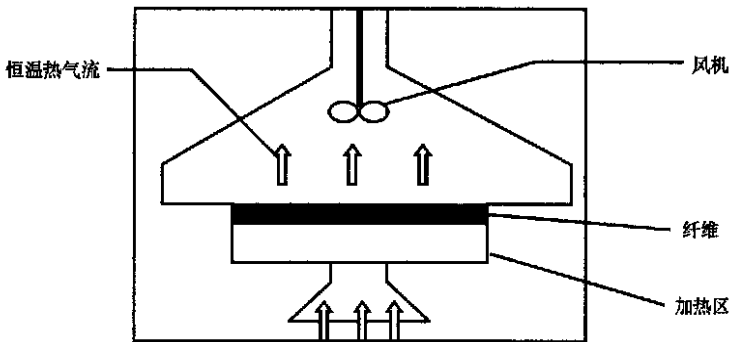


图 2 隧道窑式不熔化炉任一段的炉体结构

Fig.2 The structure of one section of tunnel curing furnace

这两种不熔化炉结构的主要区别在于:在垂直气流不熔化炉热处理过程中,纤维处在一个不断变化

的温度场中,但纤维的位置是不动的;隧道窑式不熔化炉是由好几段结构相似的炉体组成的,每一段的温度都是恒定的,而纤维通过一定速度的传动系统穿过不同的恒温段而完成其不熔化处理过程。垂直气流不熔化炉结构简单,占地少,成本也较低;隧道窑式不熔化炉成本较高,占地空间大,结构也较复杂,除了含有几段结构相似的炉体外,还需含有传输链、上下料机构和控制系统,但是隧道窑式不熔化炉的处理量大。

2.2 不熔化炉的结构对 PCS 纤维不熔化均匀性的影响

2.2.1 对 PCS 不熔化纤整体均匀性的影响

隧道炉与垂直炉处理后纤维的不熔化程度的整体均匀性状况如图 3 所示。

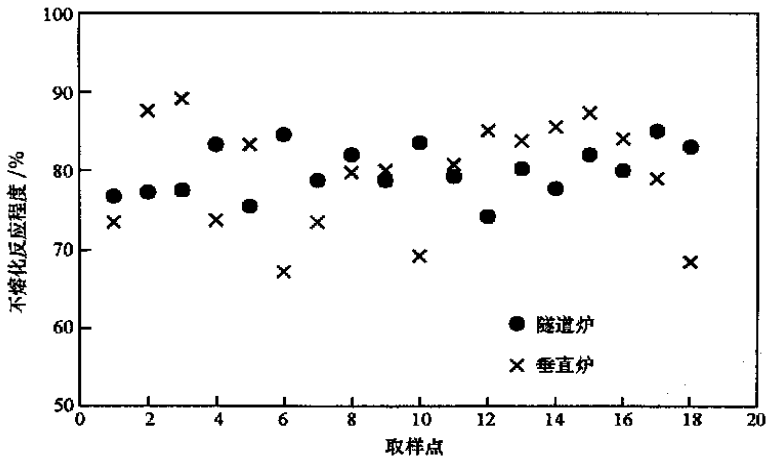


图 3 隧道炉与垂直炉处理后的纤维不熔化程度的整体均匀性

Fig. 3 The integer curing uniformity of the fibers cured by the tunnel curing furnace and the vertical curing furnace

从图 3 中可以看出,两种结构的不熔化炉在不熔化纤的不熔化反应程度的整体均匀性上有明显的差别,隧道炉的均匀性明显好于垂直炉。

2.2.2 对 PCS 不熔化纤平面均匀性的影响

隧道炉和垂直炉处理后纤维不熔化程度的平面均匀性状况如图 4、图 5 所示。

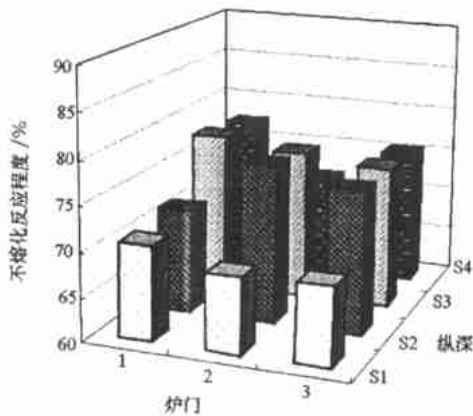


图 4 隧道炉不熔化纤反应程度的平面均匀性

Fig. 4 The plane curing uniformity of the fibers cured by the tunnel curing furnace

从图 4 和图 5 中看出,两种不熔化炉的不熔化纤的反应程度的平面分布状况与前述整体分布状况是相同的,隧道炉的均匀性要优于垂直炉。比较图 4 和图 5 可以清楚地看出,在垂直炉的炉门及后壁存在明显的反应程度过低的位置,这可能与炉中这些位置处的保温不严有直接的关系;而在隧道炉的情况下,温度分布较为均匀些,而且在隧道窑式不熔化炉中,由于分成许多不同温区,炉门处的影响更会小

得多。

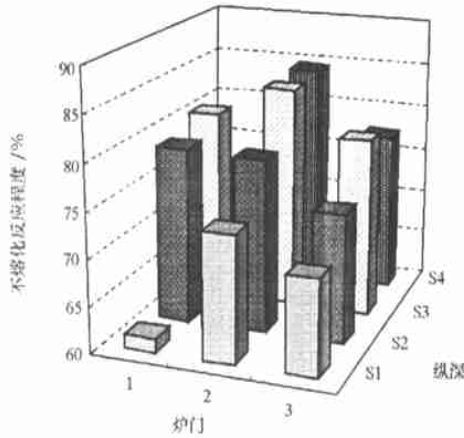


图5 垂直炉不熔化纤维反应程度的平面均匀性

Fig.5 The plane curing uniformity of the fibers cured by the vertical curing furnace

2.2.3 两种不熔化炉均匀性的差别

表1为两种不熔化炉均匀性的差别的分析比较。

表1 两种不熔化炉均匀性的差别

Tab.1 The uniformity contrast between the two kinds of curing furnace

设 备		隧道炉	垂直炉
整体均匀性	反应程度平均值(%)	80.0	79.5
	分散区间(%)	10.8	22
	CV(%)	4.0	8.8
平面均匀性	反应程度平均值(%)	74.1	76.3
	分散区间(%)	9.3	22.9
	CV(%)	4.8	8.4

从表1中可以看出,无论从整体均匀性还是平面均匀性来看,两种不熔化炉处理后的纤维的平均反应程度很接近(均约80%),但隧道炉处理纤维的反应程度在80%上下偏离的幅度较小,较为均匀,而垂直炉的情况下偏离幅度较大。相应地,反应程度的分散区间(指所测样本的最大反应程度与最小反应程度的差值)及数据分布的CV值也是前者低于后者,且仅为后者的一半。这主要是由于隧道炉的各个炉温段都是温度恒定的,炉温均匀性较垂直炉好。因此,隧道炉可较好地满足PCS纤维不熔化均匀性的要求。

3 结论

不熔化炉的结构对PCS纤维的不熔化均匀性有较大的影响。用隧道炉处理的PCS纤维不熔化的均匀性明显优于垂直炉。在选择批量生产SiC纤维的不熔化炉的结构方案时,可优先考虑隧道炉。

参考文献:

- [1] 李晓霞,宋永才,冯春祥. 耐高温、抗氧化碳化硅纤维的制备[J]. 材料导报,1997(4): 67.
- [2] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon carbide fiber of tensile strength[J]. Chem. Lett., 1975(9): 931.
- [3] 冯春祥,刘心慰,杨一明. 连续碳化硅纤维的研制[J]. 国防科技大学学报,1993,15: 66.