

## 连续碳化硅纤维热交联工艺研究\*

王亦菲,范真祥,李效东,王军,雷绍增

(国防科技大学航天与材料工程学院,湖南长沙 410073)

**摘要** 采用热交联工艺改进传统的空气不熔工艺,在尽可能少引入氧的情况下实现聚碳硅烷纤维的不熔化处理,降低连续 SiC 纤维中的氧含量。通过 IR、元素分析、SEM、XRD 等手段系统研究了热交联工艺条件对纤维氧含量、结构、性能的影响。

**关键词** 连续 SiC 纤维,热交联,氧含量

**中图分类号** :TB324 ;O632 **文献标识码** :A

## Study of Thermal Curing Process of Continuous Silican Carbide Fibers

WANG Yi-fei, FAN Zhen-xiang, LI Xiao-dong, WANG Jun, LEI Shao-zeng

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

**Abstract** Thermal Curing process was adopted to improve the traditional air-process to lower the oxygen content of continuous silican carbide fibers by leading oxygen as little as possible to the fibers during their curing treatment. The influence of the thermal curing process on the oxygen content of the fibers, the structure and properties of fibers were systematically studied by means of IR, EA (Element Analyse), SEM and XRD.

**Key words** continuous silican carbide fibers, thermal curing, oxygen content

SiC 纤维作为一种高性能的复合材料增强剂,在航空、航天等高新技术领域,尤其在军事领域具有广阔的应用前景。有关连续 SiC 纤维制备工艺及其性能与组成结构之间的关系研究一直是陶瓷纤维领域研究的热点。如何降低连续 SiC 纤维的氧含量及游离碳含量,提高其高温性能,一直是国产 SiC 纤维走向实用化的关键<sup>[1~3]</sup>。为了使聚碳硅烷(PCS)纤维能够进行连续烧成,要求空气不熔工艺对 PCS 纤维进行不熔化处理后,PCS 纤维具有较高的高预氧化程度,这样就在纤维中引入了大量的氧<sup>[4]</sup>。

## 1 实验与分析

## 1.1 高预氧化程度 PCS 纤维(HO-PCS)的制备

在空气循环的烘箱中,按预定的升温程序进行热处理,得到高预氧化程度 PCS 纤维(HO-PCS)。

## 1.2 低预氧化程度 PCS 纤维(LO-PCS)的热交联处理

LO-PCS 纤维置于井式炉中,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)。

## 1.3 SiC 纤维的连续烧成

将合股不熔化纤维经过导丝轮,按一定的牵引速率在特定的温度下通过卧式烧成炉,炉管两端采用高纯 N<sub>2</sub> 气封,纤维出炉后自动缠绕在收丝装置上,制备出高预氧 SiC 纤维(HO-SiC)和热交联 SiC 纤维(TC-SiC)。

## 1.4 SiC 纤维的耐高温性能测试

取不同的 SiC 纤维各一段,将其置于高温箱式电炉中,在特定的温度下恒温 1h,观察 SiC 的变化,然

\* 收稿日期:2003-08-11

基金项目:国家部委资助项目(12011088803);国家部委基金资助项目(51412020201KG0136)

作者简介:王亦菲(1968-),女,副研究员,博士生。

后测量其抗拉强度。

## 1.5 分析测试

IR 分析 :仪器采用 Nicolet Avater 360 E. S. P 傅立叶变换红外光谱仪( USA );波谱范围为  $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$  ,扫描速率  $3\text{cm}^{-1}/\text{s}$  ,固体样品采用 KBr 压片法。

SEM 分析 :仪器采用日本日立公司 X - 650 扫描电镜 ,加速电压 20kV。

XRD :仪器采用德国 Siemens D - 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 :N 元素采用美国 LECO 公司 TC - 436 型 N/O 分析仪测定 ;C、H 元素采用美国 PE - 2400 II 型 C、H、N 元素分析仪测定 ;Si 元素含量测定采用氟硅酸钾滴定法 ,O 元素采用差减法。

力学性能测试 :采用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

### 2.1 热交联工艺条件

#### 2.1.1 热交联温度对纤维的影响

图 1 是热交联处理温度对 PCS 不熔化纤维凝胶含量的影响。从图中可看出 ,随着热交联温度的升高 ,PCS 不熔化纤维的凝胶含量增加。保温时间短 ,凝胶含量随热交联温度的升高而增加的幅度大 ;保温时间长 ,随热交联温度的升高增加幅度小 ;保温时间为 10h 时 ,凝胶含量不随热交联温度的变化而变化 ,基本都达到 100%。

图 2 为热交联处理温度对 PCS 不熔化纤维 Si-H 键反应程度的影响。从图中可看出 ,同样的保温时间 ,随着热交联温度的升高 ,PCS 不熔化纤维的 Si-H 键反应程度增加。热交联处理温度相同时 ,保温时间越长 ,PCS 不熔化纤维的 Si-H 键反应程度越高。

图 3 为热交联处理温度对连续 SiC 纤维强度的影响。从图中可看出 ,保温时间相同时 ,连续 SiC 纤维强度随热交联处理温度升高而提高 ,在  $450^\circ\text{C}$  时强度最高 ,在  $500^\circ\text{C}$  时强度反而下降。

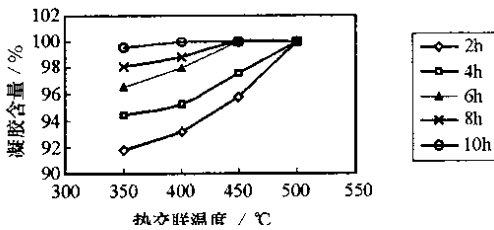


图 1 凝胶含量与热交联温度的关系

Fig.1 Relationship between glue content and thermal curing

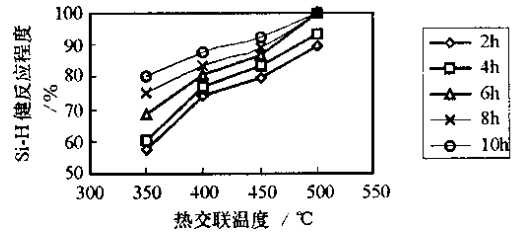


图 2 Si-H 键反应程度与热交联温度的关系

Fig.2 Relationship between Si-H reaction degree and thermal curing temperature

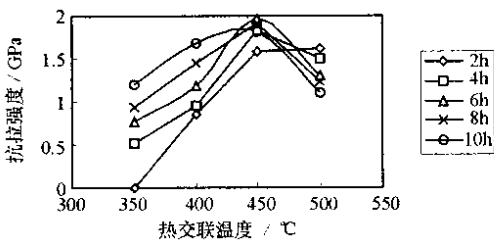


图 3 SiC 纤维强度与热交温度的关系

Fig.3 Relationship between tensile strength of SiC fibers and thermal curing temperature

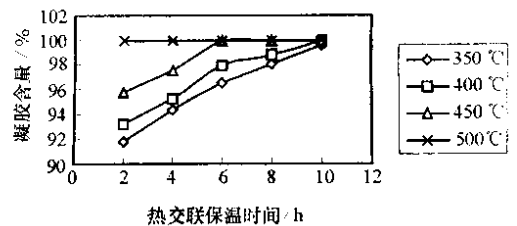


图 4 凝胶含量与热交联保温时间的关系

Fig.4 Relationship between glue content and thermal curing time

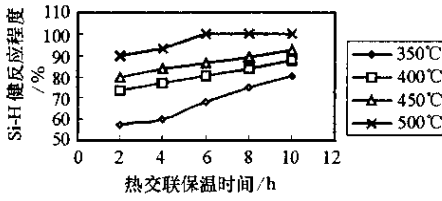


图5 Si-H键反应程度与热交联保温时间的关系

Fig.5 Relationship between Si-H reaction degree and thermal curing time

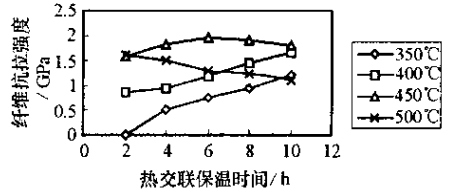


图6 纤维强度与热交联保温时间的关系

Fig.6 Relationship between tensile strength of SiC fibers and thermal curing time

2.1.2 热交联保温时间对纤维的影响

图4为热交联保温时间对PCS不熔化纤维凝胶含量的影响。从图中可看出,随着热交联保温时间延长,PCS不熔化纤维凝胶含量增加。但热交联处理温度为500℃时,PCS不熔化纤维凝胶含量不随热交联保温时间变化,基本都达到100%。图5为热交联保温时间对PCS不熔化纤维Si-H键反应程度的影响。从图中可看出,随着热交联保温时间延长,PCS不熔化纤维Si-H键反应程度增加。图6为热交联保温时间对连续SiC纤维强度的影响。从图中可看出,随着热交联保温时间延长,连续SiC纤维强度增加。450℃时,强度最高。但热交联处理温度为500℃时,连续SiC纤维强度随保温时间延长反而下降。

2.1.3 热交联升温速率对纤维的影响

图7为热交联升温速率对连续SiC纤维强度的影响。从图中可看出,升温速率为50℃/h时,连续SiC纤维强度最高。

综上所述,热交联处理最佳工艺条件为:热交联温度为450℃,保温时间为6h,升温速率为50℃/h。

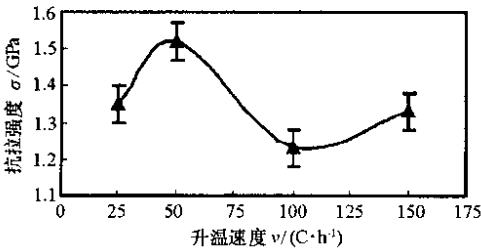


图7 连续SiC纤维的抗拉强度与升温速率的关系

Fig.7 Relationship between tensile strength and speed of heating

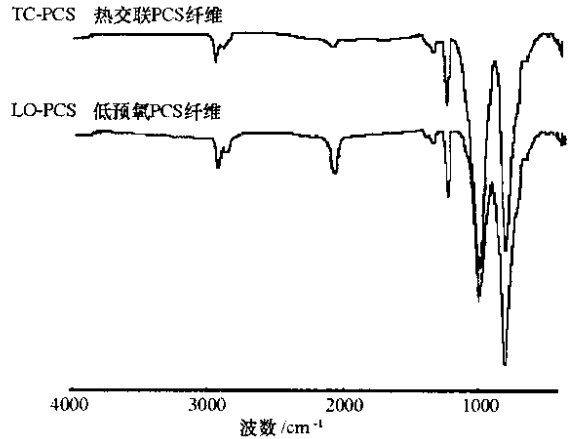


图8 热交联PCS纤维的IR谱图

Fig.8 IR spectrum of thermal cross-linking PCS fibers

2.2 TC-PCS组成、结构

图8为TC-PCS的IR谱图。由文献可知,波长2100cm⁻¹处为Si-H键的吸收峰。从图中可看出,与LO-PCS相比,TC-PCS的Si-H键吸收峰进一步减少。说明在热交联过程中,活泼的Si-H键减少,在惰性气氛下发生分子间交联,可使得纤维变成体型结构,从而不熔。

表1为TC-PCS的Si-H键反应程度。从表中数据得知,通过适宜的热交联工艺处理,可达到传统高程度不熔化处理同样的Si-H键反应程度。

表1 TC-PCS纤维Si-H键反应程度

Tab.1 Si-H reaction degree of TC-PCS fibers

Sample	LO-PCS	TC-PCS	HO-PCS
Si-H reaction degree(%)	57.20	85.10	86.70

表 2 为 TC-PCS 的元素组成。从表中可以看出,各种 PCS 纤维的 Si 含量变化不大,只有 HO-PCS 的 Si 含量相对低一些。PCS 原丝 C 含量相对较高,其他 PCS 纤维 C 含量基本接近。PCS 原丝氧含量较低,HO-PCS 纤维最高。TC-PCS 的氧含量比 LO-PCS 的还低。原因是 LO-PCS 在惰性气氛下进行热交联处理,除了发生分子间进一步裂解重排反应,还发生如下反应:  $-Si-OH + -Si-OH \rightarrow -Si-O-Si- + H_2O$ ,使得 TC-PCS 的氧含量反而比低预氧 PCS 纤维低。

表 2 TC-PCS 纤维的元素组成

Tab.2 Element composition of TC-PCS fibers

Sample/Element (wt %)	Si	C	O
Raw-PCS	52.89	42.56	0.06
LO-PCS	51.13	34.59	13.32
TC-PCS	52.45	33.70	11.40
HO-PCS	48.64	33.8	15.23

因此,热交联工艺可以代替传统的空气不熔工艺,在尽可能少引入氧的情况下实现 PCS 的不熔化处理。

### 2.3 TC-SiC 纤维的组成与性能

表 3 为连续 SiC 纤维的元素组成及其强度。从表中可以看出,TC-SiC 的 Si 含量与 HO-SiC 接近,C 含量则略低。氧含量则明显降低很多,基本接近日本 Nicalon 纤维的氧含量(12wt%左右)<sup>[5]</sup>。化学式也与 Nicalon 纤维的接近,说明通过热交联处理后达到了降低连续 SiC 纤维的氧含量的目的。TC-SiC 强度略高于 HO-SiC。

表 3 连续 SiC 纤维的元素组成

Tab.3 Element composition of continuous SiC fibers

Element (%)	Si	C	O	Chemical Formula	Tensile Strength (GPa)
TC-SiC	52.23	25.06	14.39	$Si_{C_{1.12}O_{0.48}}$	1.89
HO-SiC	52.63	27.66	20.06	$Si_{C_{1.28}O_{0.67}}$	1.75

图 9 为连续烧成 SiC 纤维的 XRD 谱图。由图中可以看出,TC-SiC 已出现  $\beta$ -SiC 微晶结晶峰,但比 Nicalon 纤维弱,而 HO-SiC 基本上没有  $\beta$ -SiC 结晶峰。这是由于 HO-SiC 中存在大量的氧,抑制了  $\beta$ -SiC 微晶的生长。

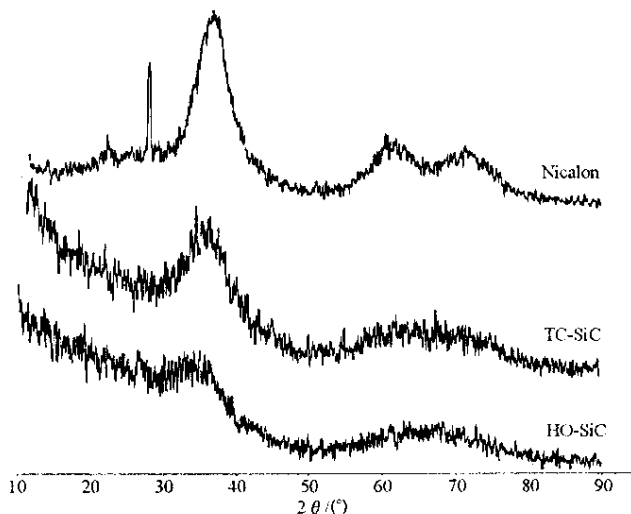


图 9 连续 SiC 纤维的 XRD 谱图

Fig.9 XRD spectrum of continuous SiC fibers

图 10 为连续烧成 SiC 纤维的 SEM 图。由图可看出,TC-SiC 纤维的表面很光滑,粗细均匀,无明显的缺陷。而 HO-SiC 纤维的表面除有一些沉积的颗粒,也无明显的缺陷。



图 10 连续 SiC 纤维的 SEM 图

Fig. 10 SEM of continuous SiC fibers

图 11 为连续 SiC 纤维 Ar 中热处理后强度随处理温度的变化。由图可知,随着处理温度升高,TC-SiC 和 HO-SiC 纤维强度都降低,但 TC-SiC 纤维强度降低的幅度小一些,这说明 TC-SiC 纤维的耐高温性能好于 HO-SiC 纤维。

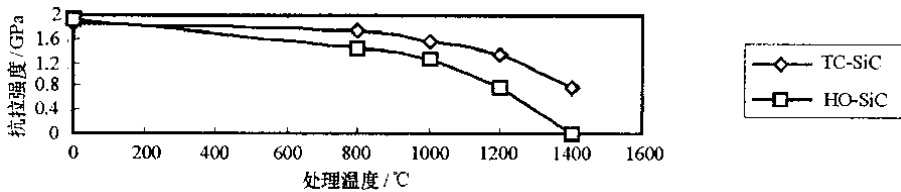


图 11 Ar 中连续 SiC 纤维强度随热处理温度的变化

Fig. 11 The change of tensile strength of continuous fibers with heat temperature in Ar

### 3 结论

(1) 随着热交联温度的升高,PCS 不熔化纤维的凝胶含量增加, Si-H 键反应程度增加。强度随处理温度升高而提高,在 450°C 时强度最高,在 500°C 时强度反而下降。随着热交联保温时间延长,凝胶含量增加, Si-H 键反应程度增加,强度也增加。但热交联处理温度为 500°C 时,连续 SiC 纤维强度随保温时间延长反而下降。热交联最佳工艺条件为:热交联温度为 450°C,保温时间为 6h,升温速率为 50°C/h。

(2) TC-PCS 的氧含量比 LO-PCS 的还低,热交联工艺可以代替传统的空气不熔化工艺,在尽可能少引入氧的情况下实现 PCS 的不熔化处理。与 HO-SiC 纤维相比,TC-SiC 纤维氧含量明显降低,强度略高,有明显  $\beta$ -SiC 微晶结晶,耐高温性能明显改善。

### 参考文献:

- [1] 范小琳. 低含氧量碳化硅纤维的研制[D]. 国防科技大学材料工程与应用化学系, 1999.
- [2] Takeda M et al. Microstructure and Oxidation Behavior of Silicon Carbide Fibers Derived from Polycarbosilan[J]. J. Am. Ceram. Soc. 2001, 83(5): 1171 - 1176.
- [3] Hasegawa Y. New Curing Method for Polycarbosilane to Thermally Stable SiC Fibers[J]. Com. Sci. and Tech. 1994, 51: 161 - 166.
- [4] 王亦菲, 郑春满, 李效东, 等. 热交联法制备低含氧量碳化硅纤维初步研究[J]. 国防科技大学学报, 2002, 24(6): 94 - 98.
- [5] Sacks M D et al. Characterization of Polymer-derived SiC Fibers with Low Oxygen Content, near Stoichiometric Composition and Improved Thermal Mechanical Stability[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1995, 16(4): 25 - 35.

