

文章编号: 1001- 2486(2005) 01- 0008- 04

聚碳硅烷纤维无机化过程中弯曲的形成及对 SiC 纤维性能的影响*

郑春满, 李效东, 楚增勇, 冯春祥

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 先驱体转化法制备连续 SiC 纤维无机化过程中有明显的失重和收缩, 造成了纤维弯曲, 从而影响了纤维的单丝强度和束丝拉伸性能。根据聚碳硅烷(PCS) 纤维的无机化过程, 探讨了 SiC 纤维弯曲的种类和形成原因, 通过力学分析研究了弯曲对 SiC 纤维性能的影响; 根据弯曲形成原因, 提出利用加张热交联和加张烧成的方法解决纤维的弯曲问题, 从而提高 SiC 纤维的性能。

关键词: 聚碳硅烷; 无机化; 弯曲; 加张; 碳化硅纤维

中图分类号: TQ343 **文献标识码:** A

Analysis of the Bend Forming in Pyrolysis Process of Polycarbosilane (PCS) Fibers and Effect on the Properties of SiC Fibers

ZHENG Chun-man, LI Xiao-dong, CHU Zeng-yong, FENG Chun-xiang

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

Abstract: The preparation of the polymer-derived SiC fibers involves a pyrolysis process, in which great weight loss and shrinkage are usually recorded. It causes the bend, which reduces the tensile strength of SiC fibers. The reason of the bend forming is discussed on the basis of the pyrolysis process of PCS fibers; the effect of the bend on the properties of SiC fibers is studied through mechanical analysis. The way of thermal curing under tension or pyrolysis under tension is brought forward in order to solve the problem, then the properties of SiC fibers can be improved.

Key words: polycarbosilane; pyrolysis; bend; tension; SiC fibers

近年来, 陶瓷纤维增强基复合材料迅猛发展, 作为一种新型的无机纤维, SiC 纤维具有强度高、高温性能好以及与陶瓷基体的相容性好等优良特性, 在高性能复合材料中获得了越来越广泛的应用^[1]。目前, 连续 SiC 纤维制备主要应用日本东北大学的 Yajima 于 1975 年首先提出的先驱体转化法^[2,3]。此法以聚碳硅烷为先驱体, 通过熔融纺丝、预氧化处理和高温烧成过程, 制备出连续 SiC 纤维。

但是, 在 SiC 纤维中常常存在着一定数量的弯曲, 对纤维的性能尤其是力学性能造成了很大的影响。关于弯曲的形成原因、对 SiC 纤维性能的影响以及解决方法, 国内外报道很少, 本文根据聚碳硅烷(PCS) 纤维的无机化过程, 对 SiC 纤维的制备工艺进行了分析, 研究了纤维弯曲形成的原因以及对纤维性能的影响, 并提出了解决的方法。

1 PCS 纤维无机化过程分析

图 1 是 PCS 纤维在空气条件下热重分析(Thermogravimetric Analysis, TGA) 曲线, 升温速率为 10 °C/min, 可以看出, 由室温至 850 °C 的温区内的热处理过程表现为四个阶段: 一是室温至 160 °C, 此过程因失去少量的水分使纤维重量有所减少; 二是 160~ 340 °C, 此阶段纤维表现为增重过程; 三是 340~ 430 °C, 此阶段纤维重量趋于恒定; 四是 430~ 850 °C, 当温度升到 430 °C 时, 纤维开始失重。图 2 是 PCS 纤维在氮气条件下的 TGA 曲线, 升温速率为 10 °C/min, 由图 2 可以看出, 纤维在 240 °C 左右开始失重, 随着温度的升高, 失重增大, 在 800 °C 时, 失重达到 32% 左右。

* 收稿日期: 2004- 09- 29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59972042)

作者简介: 郑春满(1976-), 男, 博士生。

实际上, PCS 纤维在高温烧成前必须进行预氧化处理, 增加其交联度和分子量, 从而增加其陶瓷产率, 并避免纤维出现粘连并丝现象。结合图 1、图 2 中 PCS 纤维在空气与氮气中的 TGA 曲线, 以及文献 [4] 的报道, 预氧化 PCS 纤维的无机化过程大致可分为以下几个阶段: (1) 200~ 550 °C, 小分子 PCS 挥发逸出, Si-H 键进一步脱氢交联; (2) 550~ 800 °C, 侧基分解产生挥发气体, 如 H₂、CH₄, 等, 开始从有机向无机转化; (3) 800~ 1200 °C, 形成无定形态 β-SiC, 晶体开始形成; (4) 1200~ 1400 °C, 有 CO 气体放出, SiC 晶粒长大; (5) 1400 °C 以上, 继续放出 CO 气体, SiC 晶粒继续长大。

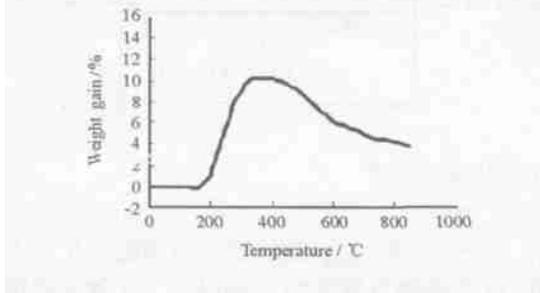


图 1 PCS 纤维在空气中的 TGA 曲线
Fig. 1 The TGA curve of PCS fibers in air

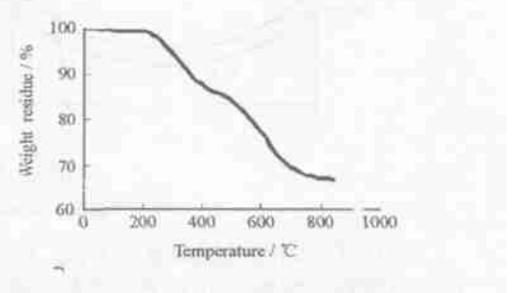


图 2 PCS 纤维杂在氮气中的 TGA 曲线
Fig. 2 The TGA curve of PCS fibers in nitrogen

实验发现 SiC 陶瓷纤维的弯曲主要是在预氧化(curing)阶段和烧成(pyrolysis)阶段形成的。

2 SiC 纤维弯曲形成原因分析

2.1 SiC 纤维弯曲的种类

SiC 纤维中存在的弯曲可分为两类, 第一类是 SiC 纤维整束为平行的直纤维, 但其中夹杂一根或几根弯曲的单纤维, 这主要是在 PCS 的纺丝过程中, 断头的出现, 而使某根纤维产生弯曲; 第二类是整束 SiC 纤维弯曲, 这是在预氧化过程或是烧成过程中产生的。

2.2 PCS 纤维预氧化过程中弯曲形成

PCS 纤维预氧化阶段发生在室温至 200 °C, 研究表明^[5], 此阶段主要反应为 PCS 分子中的 Si-H 键与氧发生的, 这是一个气-固反应, 有气态水生成。

预氧化过程中, 氧分子由纤维表层向里逐步渗透, 在内部与 PCS 纤维中的 Si-H 键发生反应, 生成 Si-O-Si 键, 产物水以气态形式由内向外溢出。由于 PCS 纤维预氧化过程, 实际上是纤维内部在氧的作用下发生交联而定型的过程, 盘丝预氧化纤维的放置方法使得其中存在着许多的弯曲, 而 PCS 纤维在这种情况下预氧化使弯曲定型并进一步加强, 从而导致最终制备的 SiC 纤维产生弯曲, 影响纤维的力学性能。

2.3 预氧化 PCS 纤维烧成过程中弯曲形成

预氧化 PCS 纤维烧成过程是一个剧烈反应的过程, 有大量的气体溢出, 同时在 600~ 800 °C 伴随着纤维的收缩, 因而极易形成弯曲。

假设单根预氧化 PCS 纤维, 无机化过程中纤维内部有小分子气体溢出, 在纤维中必然产生微小的通道, 以利于小分子的溢出, 同时纤维在横向与纵向上同时收缩。PCS 纤维属于高聚物, 其分子量以及结构在纤维当中并非均一分布, 因此, 小分子的溢出在纤维的各个部分也非均一, 在纤维内部产生一定的内应力, 若纤维处于自由状态下, 当局部内应力超过一定值时, 就会促使小分子通道变成微裂纹, 同时在不均衡的内应力作用下纤维产生弯曲。

3 弯曲对 SiC 纤维性能影响的力学分析

3.1 弯曲对于 SiC 纤维单丝性能的影响

假设有一段如图 3 所示的静置长度为 L , 直径为 $2r$ 的圆弧状 SiC 纤维, 弧的半径为 R , 夹角为 θ , 则纤维的内侧边长为 $L_i = R\theta$, 外侧边长为 $L_o = (R + 2r)\theta$ 。如果用 $\alpha = 2r/R$ 来表征纤维的相对弯曲程

度, 则外侧边长变为 $(1 + \alpha)L_i$ 。

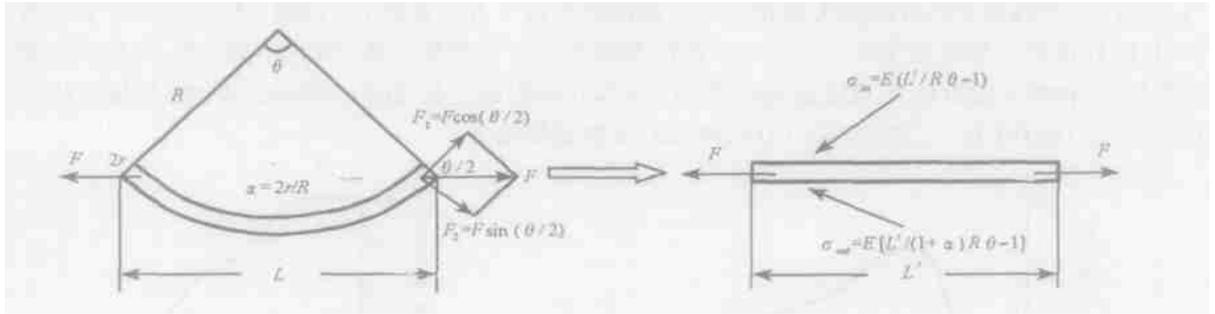


图3 圆弧状 SiC 纤维的受力分析示意图

Fig. 3 Stress condition of an arc SiC fiber under tension

当在纤维的两端施加水平方向、大小为 F 的拉力时, 在纤维未被拉直以前, 这种拉力会产生一个垂直于纤维轴向的剪切分力 F_2 , 其大小随弧的位置而变化, 在纤维端点最大为 $F \sin(\theta/2)$, 且随 θ 的增加而增加。由于 SiC 纤维的剪切强度远低于其拉伸强度, 所以纤维有可能在伸直前就因剪切分力而脆断。事实上带有弯曲的 SiC 纤维往往在伸直前就断裂, 因而强度很低。

当然 SiC 纤维在一定程度上也是一个弹性体, 某些直径较细 (α 较小)、缺陷尺寸较小的纤维也可能被拉伸到平直状态, 纤维长度变为 L' , 如图 3 所示。由于纤维弧内外两侧原始长度不一致, 当拉伸到 L' 时纤维内外两侧的拉伸应力也是不一致的, 内侧应力 σ_{in} 为

$$\sigma_{in} = E(L'/L_i - 1) \quad (1)$$

而外侧应力 σ_{out} 为

$$\sigma_{out} = E \cdot [L' / (1 + \alpha) \cdot L_i - 1] \quad (2)$$

内外两侧应力之比 $\sigma_{in} / \sigma_{out}$ 为

$$\sigma_{in} / \sigma_{out} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha(L'/L_i - 1)} \quad (3)$$

显然, 在 L' 给定的条件下, $\sigma_{in} / \sigma_{out}$ 的比值将是相对弯曲程度 α 和内侧边长 L_i 的函数, 且随 α 、 L_i 的增加而增加。

从上述分析可知弯曲在拉伸过程中带来的危害主要体现在以下两个方面: 一是在纤维未能被拉直以前, 弯曲使拉力产生一个垂直于纤维轴向的剪切分力, 会促使纤维因剪切而脆断, 影响程度与纤维受拉后的夹角有关; 二是在纤维被拉直后, 弯曲弧内外两侧的边长不等导致产生不同应力, 影响程度主要与纤维直径/弯曲半径的比值有关, 也与弯曲内侧边长有关。对于 SiC 纤维而言, 弯曲的严重危害主要还是在于第一种剪切破坏。

为了系统考察弯曲对于纤维性能的实际影响, 将预氧化 PCS 纤维束按一定半径绕成圈, 放置在容器中, 于 1250 °C 高温惰性条件下在管式炉中烧成, 图 4 是 SiC 纤维曲率半径与抗拉强度的关系。从图中可以看出, 随着纤维曲率半径的增大, 纤维的抗拉强度逐渐增大。

3.2 弯曲对于 SiC 纤维束丝性能的影响

弯曲对于 SiC 纤维束丝性能的影响分两种情况, 一是 SiC 陶瓷纤维一束中部分之间是部分交叉的, 松紧程度不一致, 这样在拉伸时, 较紧的纤维首先承载, 较松的纤维后承载, 且其拉应力肯定低于较紧的纤维, 所以当拉伸到一定程度后部分较紧的纤维发生断裂而使载荷出现一个小的峰值, 随后承载的纤维数目减少, 最终的断裂负荷也就明显降低; 二是整束的弯曲, 当纤维受到拉伸时, 相当于图 3 中所分析的单丝受力的一个加和, 单丝性能的下降低使得束丝性能下降。

4 解决 PCS 纤维无机化过程中形成弯曲的方法及思路

PCS 纤维无机化过程以及弯曲对纤维性能的影响分析表明, 在 SiC 纤维的制备中必须避免弯曲的

形成。实验表明, 加张热交联或加张烧成的方法可以避免 SiC 纤维弯曲的产生。所谓加张烧成是指预氧化 PCS 纤维在高温烧成过程中, 对其施加一定的张力; 所谓加张热交联就是将交联过程分为两步: 先将 PCS 纤维在空气中进行低度的预氧化, 使纤维表面形成交联保护层, 保证轻度交联的 PCS 纤维在进行热交联时, 不至于因温度过高而熔融并丝; 再在惰性气氛中, 相对高的温度下热交联数小时, 同时施加张力, 则可保证在不引入氧的条件下, 使聚碳硅烷纤维内部实现良好的交联。加张热交联和加张烧成, 虽然纤维同样会产生收缩, 但是由于张力的存在, 纤维处于伸直状态, 施加的外力抵消了由于气体溢出所引起的不均匀的内应力, 从而消除纤维的弯曲。

通过加张热交联或者加张烧成, 纤维的性能得到了提高, 单丝强度可从 1.5GPa 上升到 1.78GPa, 增加约 20%, 束丝强度的改善如图 5 所示^[6]。比较两种条件下的拉伸过程, 显然可以发现加张烧成的纤维束丝拉伸性能大大改善, 其断裂负荷增加了近一倍, 加张条件下烧成的纤维束在显微镜下呈相互平行状态, 所以当拉伸时所有的纤维就可能同时承载, 其束丝拉伸强度明显优于未加张力烧成的 SiC 纤维。

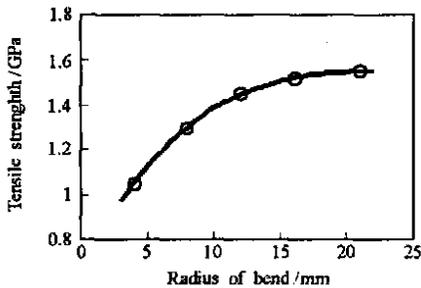
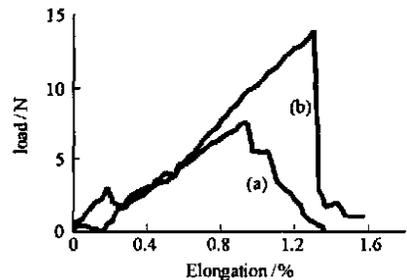


图 4 SiC 纤维曲率半径与抗拉强度的关系
Fig. 4 The relationship of radius of bend and tensile strength



(a) 无张力; (b) 有张力
图 5 SiC 纤维束的拉伸曲线
Fig. 5 Load-elongation curves of SiC fibers bundles
(a) Without tension; (b) With tension

5 结论

(1) 根据 PCS 纤维无机化过程分析, SiC 纤维中的弯曲, 主要产生于 PCS 纤维预氧化阶段和预氧化 PCS 纤维的烧成阶段, 弯曲的形态主要有两种。

(2) 弯曲对于 SiC 纤维性能的影响很大, 对于单丝性能的影响主要在于剪切破坏。

(3) 采用加张热交联或加张烧成的方法可以解决弯曲的问题, 从而提高 SiC 纤维单丝和束丝性能。

参考文献:

- [1] Johnson D W, Evans A G, Goettler R W. Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-first Century [M]. Publication NMAB ~ 494, Washington D. C., National Academy Press, 1998: 1- 49.
- [2] Yajima S, Hayashi J, Imura M. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength and High Young's Modulus [J]. J. Mater. Sci., 1978, (13): 2569- 2576.
- [3] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of a SiC Fibre with High Tensile Strength [J]. Nature, 1976, 261: 683- 685.
- [4] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre, Part 3: Pyrolysis of polycarbosilane and structure of the products [J]. J. Mater. Sci., 1983, (18): 3633- 3648.
- [5] Ly H Q, Taylor R, Day R J. Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-based Ceramic: Part I, Characterization of PCS and Curing Products [J]. J. Mater. Sci., 2001, 36: 4037- 4043
- [6] 楚增勇, 冯春祥, 宋永才, 等. 加张烧成改善连续 SiC 纤维的束丝拉伸性能[J]. 材料工程. 2003, (6): 36- 40.