

热交联聚碳硅烷纤维分步烧成工艺*

王亦菲,范真祥,王 军,李效东,雷绍增

(国防科技大学 航天材料工程学院 湖南 长沙 410073)

摘要 :采用热交联工艺改进传统的空气不熔化工艺,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。热交联处理后聚碳硅烷纤维在惰性气氛下进行分步烧成。通过元素分析、SEM、EDX、XRD 等手段系统研究了分步烧成的工艺条件以及烧成后连续 SiC 纤维组成、微观结构及其性能。

关键词 :热交联;聚碳硅烷纤维;连续烧成

中图分类号 :TB324;O632 文献标识码 :A

Study of the Step-by-step Sintering Process of the Polycarbosilane Fibers Cured by Thermal Cross-linking

WANG Yi-fei, FAN Zhen-xiang, WANG Jun, LI Xiao-dong, 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 traditional air-process to reduce the oxygen content of the continuous silican carbide fibers by leading oxygen as less as possible to the fibers during the curing treatment. The polycarbosilane fibers cured by thermal curing are sintered step by step. The condition of sintering process and the element composition, microstructure and properties of the fibers are studied in details by element analysis, SEM, EDX, XRD.

Key words :thermal curing; polycarbosilane fibers; steps-sintering

碳化硅纤维是一种高强度、高模量、耐高温氧化的陶瓷纤维。它与碳纤维相比,具有更高的高温抗氧化性能,是先进复合材料常用的高性能增强纤维之一。在航天、航空、兵器等国防尖端领域具有重要的应用前景^[1-3]。为了使聚碳硅烷(PCS)纤维能连续烧成,要求空气不熔化工艺对 PCS 纤维进行不熔化处理,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^[4,5],从而导致纤维的耐高温性能下降。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。热交联工艺通过对 PCS 纤维进行低预氧化程度的空气不熔化处理,然后在惰性气氛下使 PCS 纤维发生分子间进一步热交联,实现纤维的不熔化。在尽可能少地引入氧的情况下实现聚碳硅烷纤维的不熔化处理,降低了连续 SiC 纤维中的氧含量^[6]。

对热交联处理后的 PCS 不熔化纤维进行分步烧成工艺,即在 1000℃ 以下先进行低温预烧,然后将已有一定力学性能的纤维在张力下进行终烧高温处理,可以降低快速升温造成的热冲击,有助于得到结构与力学性能良好的连续 SiC 纤维^[7]。采用立式预烧具有设备简单,操作方便,气封易于控制,对纤维损伤小等优点。在立式预烧炉上,通过对不熔化纤维的收丝卷绕速度、预烧温度、张力及气封条件的试验,建立较好的预烧工艺,可制得强度较好的预烧纤维。本文通过元素分析、SEM、XRD 等手段系统研究了分步烧成工艺条件以及烧成后的连续 SiC 纤维的组成、结构及性能。

1 实验与分析

1.1 不同预氧化程度 PCS 纤维的制备

PCS 原纤维(Raw-PCS)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、低预氧化程度

* 收稿日期 2004 - 10 - 27

基金项目 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY4045)

作者简介 王亦菲(1968—),女,副研究员,博士。

的 PCS 不熔化纤维 (HO-PCS、LO-PCS)。

1.2 低预氧化程度 PCS 纤维热交联处理

LO-PCS 纤维置于井式炉中,抽真空后在氮气保护下,按预定的升温程序进行热处理,得到热交联不熔化纤维 (TC-PCS 纤维)。

1.3 PCS 不熔化纤维的元素组成

经过不熔化处理的 PCS 纤维的元素组成如表 1 所示。

表 1 PCS 不熔化纤维的元素组成 (wt%)
Tab.1 Element composition of cured PCS fibers (wt%)

Sample/Element	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

1.4 PCS 不熔化纤维的分步烧成

将不熔化 PCS 纤维经过导丝轮,按一定的牵引速率在特定的温度(低于 1000℃)下通过立式烧成炉进行预烧,炉管底端采用高纯 N_2 气封,热交联与高预氧化预烧纤维 (Pre-TC-SiC、Pre-HO-SiC) 出炉后自动缠绕在收丝装置上,再在 1350℃、一定张力下进行终烧高温处理,制备出连续 SiC (TC-SiC、HO-SiC) 纤维。

1.5 分析测试

SEM 分析:采用日本日立公司的 X-650 扫描电镜,加速电压 20kV。XRD:采用德国 Siemens 的 D-500 型 X 衍射仪;CuK α 射线,管电压 35kV,管电流 35mA。XPS:采用 FRR 型电子能谱仪。元素组成分析:N 元素采用美国 LECO 公司的 TC-436 型 N/O 分析仪;C、H 元素采用美国的 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:采用国产的 YG-002 型单纤维电子强力仪。

2 结果与讨论

2.1 PCS 不熔化纤维二步烧成工艺

2.1.1 立式预烧温度的影响

图 1(a)、图 1(b)分别为立式预烧温度对 HO-PCS 和 TC-PCS 的预烧、终烧后纤维强度的影响。由图可知,随着立式预烧温度的升高,HO-PCS、TC-PCS 预烧纤维的强度都逐渐提高,在相同的条件下,Pre-TC-SiC 与 Pre-HO-SiC 强度基本接近。但在进行终烧处理后,TC-SiC 纤维的强度均高于其对应的 Pre-TC-SiC 纤维强度,且随着立式预烧温度的升高而升高,在 900℃ 左右强度最高,而 HO-SiC 纤维最终的强度当预烧温度在 900℃ 以下时高于其对应的 Pre-HO-SiC 纤维强度,在 900℃ 以上终烧纤维的强度基本不提高,甚至还降低。经过终烧处理后,HO-SiC 纤维的强度基本接近,不随预烧温度的变化而变化,比 TC-SiC 纤

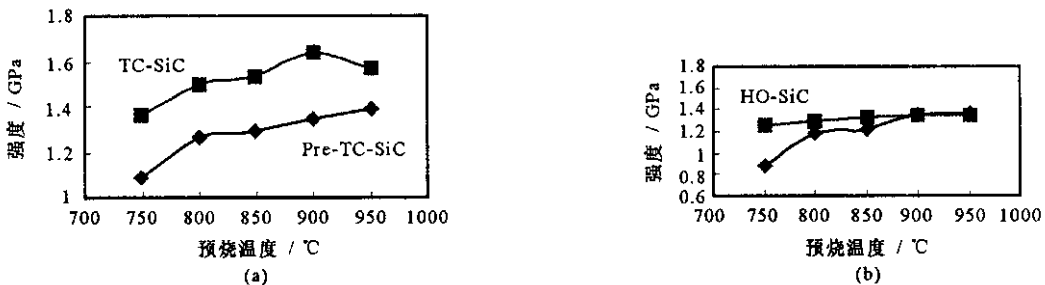


图 1 预烧温度与预烧、终烧后纤维强度关系

Fig.1 Relationship between pre-sintering temperature and tensile strength of pre-sintered and sintered fibers

维强度差一些。这是由于 HO-PCS 纤维中存在大量氧使得 Pre-HO-SiC 纤维存在大量 Si-C-O 无定型态, 进一步终烧, 无定型态分解, 释放大量的 SiO、CO、CO₂ 小分子, 在纤维中形成孔洞, 造成纤维强度下降。

2.1.2 立式预烧气氛的影响

图 2(a)、图 2(b) 分别为立式预烧气氛对 HO-PCS 和 TC-PCS 的预烧、终烧后纤维强度的影响。结果表明, 随着氮气流量的增加, HO-PCS、TC-PCS 预烧纤维的强度略有增高, 但增加的幅度都不大。在进行终烧处理后, TC-SiC 纤维的强度均高于其对应的 Pre-TC-SiC 纤维的强度, 且随着氮气流量的增加稍有升高, 流量为 450L/h 时强度最高。而 HO-SiC 纤维终烧后强度基本接近, 与氮气流量的变化无关。流量低于 450L/h 时, HO-SiC 纤维的强度稍高于对应的 Pre-HO-SiC 纤维; 高于 450L/h 时, HO-SiC 纤维的强度反而低于对应的 Pre-HO-SiC 纤维, 说明 HO-SiC 纤维中较高的氧含量不利于纤维的力学性能。

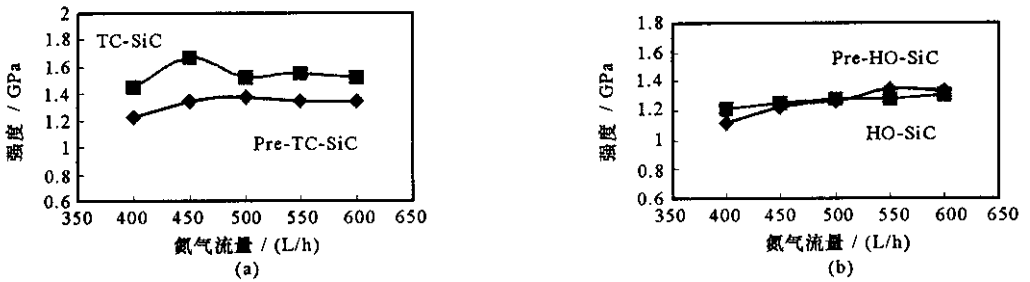


图 2 预烧气氛与 TC-PCS 预烧、终烧后纤维强度关系

Fig.2 Relationship between pre-sintering atmosphere and tensile strength of pre-sintered and sintered fibers

2.1.3 立式预烧收丝卷绕速度的影响

图 3(a)、图 3(b) 分别为立式预烧收丝卷绕速度对 HO-PCS 和 LO-PCS 的预烧、终烧后纤维强度的影响。由图分析可知, 随着收丝卷绕速度加快, HO-PCS、TC-PCS 预烧纤维的强度都逐渐提高, 收丝卷绕速度为 35m/h 时, HO-PCS、TC-PCS 预烧纤维的强度出现一个峰值。1350℃ 终烧后, TC-SiC 纤维的强度均高于其对应的 Pre-TC-SiC 纤维的强度, 且随着收丝卷绕速度加快, 纤维强度逐渐升高, 收丝卷绕速度为 35m/h 时, 强度最高。HO-SiC 纤维终烧后, 纤维强度随着收丝卷绕速度加快而增高, 收丝卷绕速度为 35m/h 时, 强度最高。但收丝卷绕速度低于 15m/h 时, 终烧纤维强度略高于其对应的 Pre-HO-SiC 纤维; 高于 15m/h 时, 终烧纤维强度反而低于其对应的 Pre-HO-SiC 纤维。造成这种现象的原因还是纤维中大量的氧的存在。

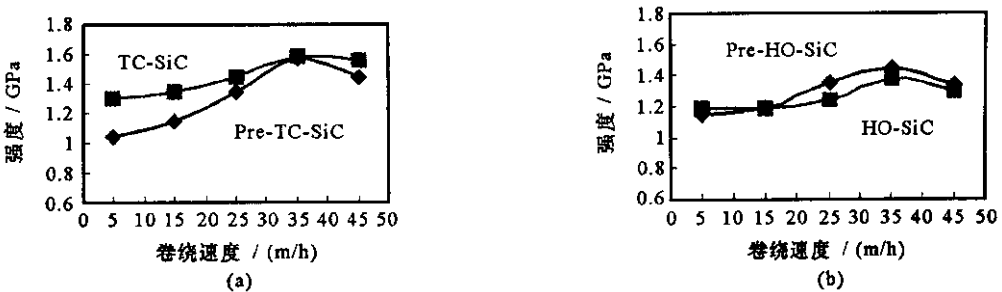


图 3 预烧卷绕速度与 TC-PCS 预烧、终烧后纤维强度关系

Fig.3 Relationship between pre-sintering winding speed and tensile strength of pre-sintered and sintered fibers

综上所述, 适宜的立式预烧工艺条件为: 预烧温度为 900℃, 氮气流量为 450L/h, 收丝卷绕速度为 35m/h。

2.2 分步烧成连续 SiC 纤维的组成、结构

表 2 为分步烧成纤维的元素组成。由表可知, Pre-TC-SiC 与 Pre-HO-SiC 相比, Si 含量很接近, C 含量略低, 但是 O 含量明显低很多。经过终烧处理后, TC-SiC 与 HO-SiC 终烧纤维的 Si 含量、C 含量比对应

的预烧纤维都有所降低, O 含量则增加。这是由于进一步终烧后, Si-C-O 无定型态分解, 放出大量的 SiO、CO、CO₂ 小分子, 使得 Si、C 元素减少。而烧成过程中引入的 O, 使得纤维中 O 含量增加(虽然放出小分子带出 O)。TC-SiC 与 HO-SiC 纤维相比, Si 含量、C 含量差不多, 但是 O 含量明显低很多。

表 2 分步烧成纤维的元素组成(wt%)

Tab.2 Element composition of the fibers sintered by steps(wt%)

Sample	Si	C	O
Pre-TC-SiC	56.29	27.2	10.56
TC-SiC	54.35	26.28	13.43
Pre-HO-SiC	56.74	29.70	17.42
HO-SiC	52.65	28.42	22.48

图 4、图 5 分别为连续烧成工艺和分步烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维的 SEM 谱图。由图可以看出, 分步烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维表面光滑, 仅有极少量的沉积物, 结构致密, 而连续烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维表面有很多沉积颗粒, 结构也密。

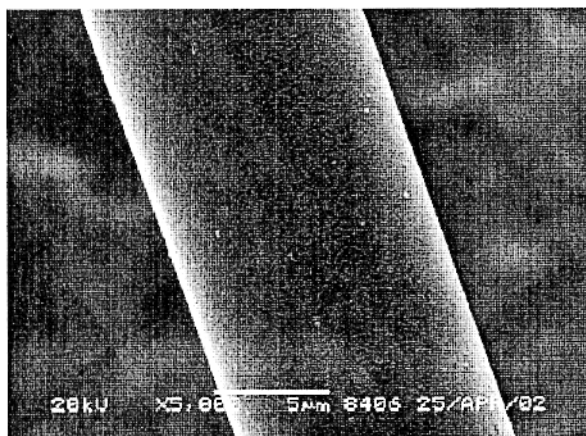


图 4 连续烧成 TC-SiC 纤维的 SEM 谱图

Fig.4 SEM of the continuously sintered TC-SiC fibers

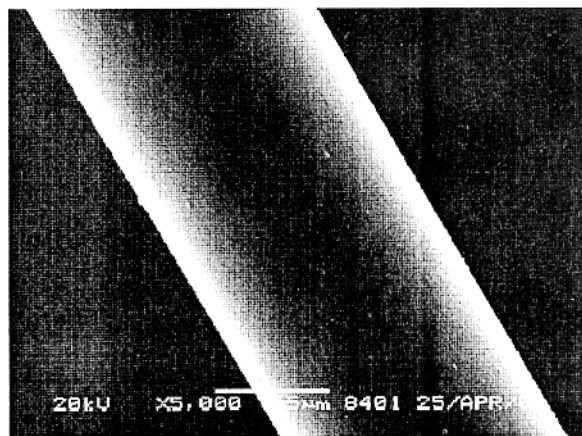
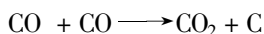


图 5 分步烧成 TC-SiC 纤维的 SEM 谱图

Fig.5 SEM of the sintered TC-SiC fibers sintered by steps

图 6 为连续烧成工艺和分步烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维的 XPS 谱图。结果表明, 分步烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维表面富氧, 还存在一定的 Si、C 元素, 通过 Si、C、O 三种元素的光电子结合能^[6]分析可知, 纤维表面主要是以 SiO₂、Si-C-O 无定型态存在。而连续烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维表面富碳, 存在少量的 Si、O 元素, 由三种元素的光电子结合能分析可知, 纤维表面主要是以 C、Si-C-O 无定型态存在。这说明在连续烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维表面存在一层碳沉积层。其形成原因是在 PCS 不熔化纤维直接连续烧成过程中, 不断产生大量的 CO 小分子, 在烧成炉中达到一定浓度后发生如下歧化反应^[6]:



在连续 SiC 纤维表面形成一层碳颗粒及碳沉积层。

而分步烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维由于采用立式预烧炉, 底部通 N₂ 进行气封的连续预烧方式, 产生的大量 CO 小分子不断被 N₂ 带出, 不能发生歧化反应, 预烧纤维表面没有碳沉积层。在进行终烧处理时, 由于预烧纤维已基本无机化, 只有极少量的小分子放出, 因此分步烧成的 TC-SiC 表面也没有碳沉积层形成。

图 7 为连续烧成工艺和分步烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维的 XRD 谱图。结果表明, 分步烧成工艺

制备的 TC-SiC 纤维有明显的 β -SiC 结晶峰,连续烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维出现 β -SiC 微晶结晶峰,但后者 β -SiC 结晶峰比前者弱。说明采用分步烧成工艺,延长热交联 SiC 纤维热经历时间,有利于 β -SiC 微晶的形成,使纤维具有更好的结构与性能。

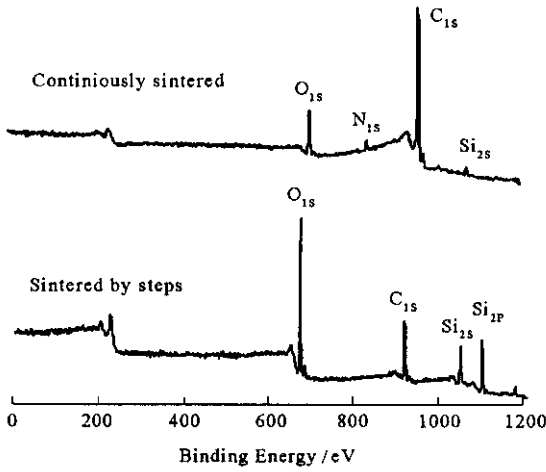


图6 连续 SiC 纤维的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectrum of continuous SiC fibers

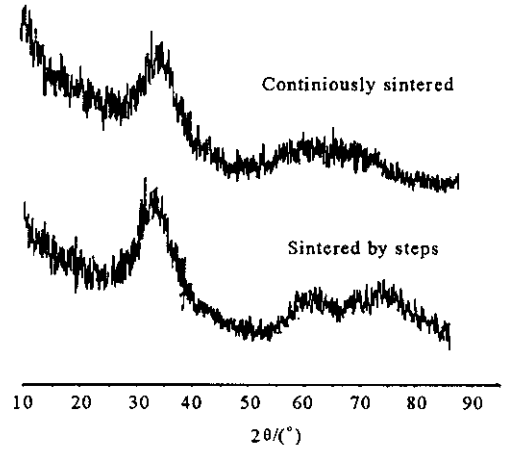


图7 连续 SiC 纤维的 XRD 谱图

Fig.7 XRD spectrum of continuous SiC fibers

3 结论

(1) 适宜的立式预烧工艺条件,预烧温度为 900°C ,氮气流量为 450L/h ,收丝卷绕速度为 35m/h 。

(2) 分步烧成的 TC-SiC 与 HO-SiC 纤维相比, Si 含量、C 含量差不多,但是 O 含量明显低很多,只有 HO-SiC 纤维 O 含量的 59.74% ,降低了 SiC 纤维的氧含量。

(3) 分步烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维表面光滑,仅有极少量的沉积物,表面富氧,且有明显的 β -SiC 微晶的形成,而连续烧成工艺制备的 TC-SiC 纤维表面有一层碳沉积层,表面富碳。

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,1999.
- [2] Takeda M, et al. Microstructure and Oxidation Behavior of Silicon Carbide Fibers Derived From Polycarbosilane[J]. J. Am. Ceram. Soc., 83(5): 1171 - 1176, 2001.
- [3] Hasegawa Y. New Curing Method for Polycarbosilane to Thermally Stable SiC Fibers[J]. Com. Sci. and Tech., 51:161 - 166, 1994.
- [4] 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.
- [5] Takeda M, Imai Y, Ishikawa T, et al. Properties of the Low Oxygen Content SiC Fiber on High Temperature Heat Treatment[J]. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1991, 12:1007 - 1018.
- [6] 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(6):94 - 98.
- [7] 李晓霞, 冯春祥, 王亦菲, 等. 快速烧成法制备 SiC 纤维研究[J]. 高技术通讯, 1998(1):94 - 97.

