国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维热处理后微观结构及性能演化

金恩泽　　孙文婷　　孙　新　　王　昊　　李军平

（航天材料及工艺研究所，先进功能复合材料技术重点实验室，北京　100076）

文　摘　为考察国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维在高温下的结构-性能演化规律，对国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维分别在空气和氩气环境下进行了不同温度热处理，并对纤维的微观结构及纤维束丝力学性能演化进行了表征与测试。结果表明，在空气环境下，当超过 1 100℃时，国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维束丝强度开始下降，伴随着纤维表面生成 SiO_2 氧化膜，当温度超过 1 200℃时，纤维表面会形成 SiO_2 氧化膜鼓泡。在氩气环境下 1 100~1 500℃时，纤维束丝强度开始发生缓慢劣化。当热处理温度超过 1 500℃时纤维束丝强度开始加速劣化，伴随着纤维开始发生 β-SiC 到 α-SiC 相变以及 SiC 晶粒尺寸增大。

关键词　SiC 纤维，热处理，束丝强度，微观结构

中图分类号：TQ343　　DOI：10.12044/j.issn.1007-2330.2019.02.007

Evolutions of Microstructures and Properties of SiC Fibers Annealed at Elevated Temperatures

JIN Enze　　SUN Wenting　　SUN Xin　　WANG Hao　　LI Junping

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing　100076)

Abstract　In order to investigate the relations between microstructures and properties of SiC fibers, SiC fibers are annealed in air and Ar respectively at elevated temperatures in this study. The strength of SiC fibers annealed in air decreases as the temperature increases above 1100℃. When the temperature reaches 1 200℃, bubbles are formed in the silica layer. The strength of SiC fibers annealed in Ar decreases gradually as the temperature increases above 1100℃, while decreases sharply as the temperature increases above 1500℃. accompanied by the transition of β-SiC to α-SiC and the enhancement of SiC grain size.

Key words　SiC fiber, Anneal, Tensile strength, Microstructure

0　引言

连续碳化硅纤维增强的碳化硅基复合材料（SiC/SiC）作为一种高性能耐高温材料，具有低密度、耐高温、耐辐照、本体长时抗氧化、抗冲刷、高强度等优异性能，在航天飞行器的热防护系统、航空发动机热端部件、核裂变反应堆核燃料包壳、核聚变反应堆第一壁材料等领域具有广泛的应用前景[1-3]。目前主要的连续 SiC 纤维制备工艺是聚碳硅烷（PCS）前驱体转化法，即首先合成 PCS，然后通过熔融纺丝、不熔化、热解，最后高温烧成 SiC 纤维[4-6]。上世纪 80 年代日本 Nippon Carbon 公司和 Ube Industries 公司率先完成了第一代 SiC 纤维的工业化，分别是 Nicalon 型 SiC 纤维和 Tyranno Lox-M 型 SiC 纤维，其由于含氧量高，导致纤维模量低，高温力学性能较低，最高使用温度不超过 1 100℃[7-8]。此后，上述两公司通过降低纤维中的氧含量推出了以 Hi-Nicalon 和 Tryanno ZMI 为代表的第二代 SiC 纤维[9-11]。

由于 SiC/SiC 复合材料的制备需要经历多轮次

收稿日期：2018-04-29

第一作者简介：金恩泽，1985 年出生，博士，主要从事陶瓷及复合材料研究。E-mail：jcl2412@163.com

通讯作者简介：李军平，1979 年出生，研究员，主要从事陶瓷基复合材料研究工作。E-mail：jpli@iccas.ac.cn

的高温工艺,且通常在高温下使用,因此 SiC 纤维在高温下结构和性能的演化对复合材料的性能有着非常重要的影响。SHIMOO 等人研究了第二代 SiC 纤维在不同氧分压下的结构和单丝强度演化问题,发现当氧分压下降到某一值后,纤维表面发生活性氧化(Active oxidation),表面不再形成氧化膜,从而导致纤维结构发生破坏,力学性能严重下降[12-13]。MO 等人研究了 Tryanno ZMI 纤维在惰性气体环境下经过高温处理后结构变化情况以及单丝强度演化行为,发现在 1 100℃以上时单丝强度会发生明显下降,其原因主要是高温处理时纤维内部分解出来的 SiO 和 CO 气体在纤维内部造成了大量纳米级孔隙[14]。BUNSELL 和 PIANT 研究了 Hi-Nicalon 纤维的高温力学性能,发现当纤维内部晶粒尺寸增大后,纤维的抗蠕变性能随之提高,蠕变主要由晶界滑移控制[15]。

本文将针对国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维在高温环境下的微观结构演化开展研究,并结合宏观力学性能改变分析了 SiC 纤维高温条件下力学性能演化的物理机制。

1 实验

1.1 主要原料

本文使用的是利用前驱体转化法制备的国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维(表 1)。目前国际上市售的第二代 SiC 纤维主要包括日本宇部兴产公司(Ube Industries)生产的 Tyranno-ZMI 纤维和日本碳公司(Nippon-Carbon)生产的 Hi-Nicalon 纤维。通过对比可以看到国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维与日本 Hi-Nicalon 纤维主要性能基本接近,氧含量略高。

表 1 国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维与进口第二代 SiC 纤维常规性能对比

Tab.1 Comparison of properties between domestic and importing 2nd generation SiC fiber

纤维类型	纤维直径/μm	束丝强度/GPa	模量/GPa	密度/g·cm^{-3}	SiC 晶粒尺寸/nm	氧含量/wt%
国产 Hi-Nicalon 型	14	2.7	270	2.79	5	0.8
Tyranno-ZMI	11	3.4	200	2.48	-	7.6
Hi-Nicalon	14	2.8	270	2.74	5.4	0.5

1.2 实验步骤

本研究分别考察了空气和氩气气体保护环境下高温热处理对纤维性能和结构的影响。高温空气氧化处理是将纤维缠绕在石英基合材料框架上,在马弗炉中以 10℃/min 的速率升温至特定温度,保持 1 h 后随炉冷却至室温。高温氩气环境处理是将纤维缠绕在石墨材料框架上,在气氛高温炉中以 10℃/min 的升温速率升温至特定温度,保持 2 h 后随炉冷却至室温,使用的氩气纯度为 99.999%。

1.3 测试与表征

采用岛津 AG-IS 型拉伸试验机进行纤维束丝拉伸,参照国家标准 GB/T 34520.4-2017,测量标距 200 mm,拉伸速率 20 mm/min,每个强度结果为 10 个有效测量平均值;纤维 X 射线衍射谱使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测量,扫描速率 4°/min,扫描范围 10°~ 80°;使用 Camscan Apollo 300 扫描电子显微镜观察纤维表面形貌。采用 FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜观察纤维原子图像。

2 结果与讨论

2.1 纤维束丝高温热处理后力学性能演化情况

国产 Hi-Nicalon 型纤维在空气环境和氩气环境下处理后的纤维束丝强度随温度的变化如图 1 所示,可以看到,国产 Hi-Nicalon 型纤维在高温热处理后的纤维力学强度总体高于日本 Hi-Nicalon 纤维,表现出较高的抗高温抗氧化能力。当热处理温度不高于 1 100℃时,国产 Hi-Nicalon 型纤维束丝的拉伸强度与未经过热处理的束丝强度基本一致,且空气环境处理与氩气环境处理结果相差不大。当温度高于 1 100℃时,空气环境热处理后的纤维束丝强度和氩气环境热处理国产 Hi-Nicalon 型纤维束强度均明显下降,且空气处理的纤维束丝强度劣化速率更高。

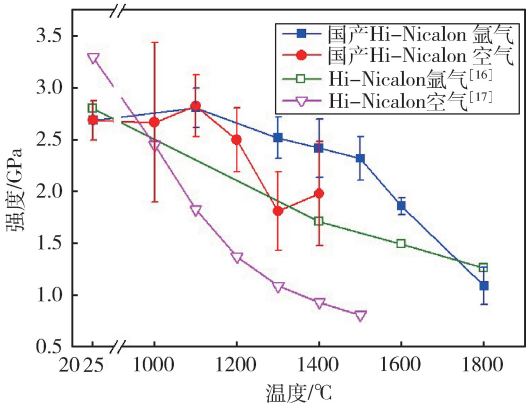


图 1 氩气环境下处理和空气环境下处理后 SiC 束丝强度变化

Fig.1 Variations of tensile strength of SiC fibers annealed in air and Ar

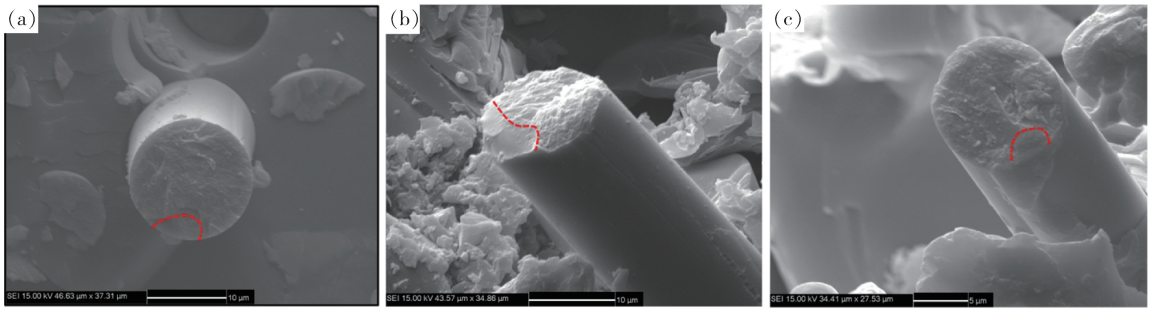
当国产 Hi-Nicalon 型在空气环境下进行热处理时,在 1 100℃以内纤维束丝的强度基本未发生变化。超过 1 100℃后,束丝强度开始明显下降,达到

1 300℃时,纤维束丝强度为 1.81 GPa,强度保留率为 67%。达到 1 400℃时,纤维束丝强度并没有继续下降,这是因为在 SiC 纤维表面形成了致密的氧化膜,抑制了纤维在高温处理过程中进一步氧化。

氩气环境下热处理的纤维束丝强度变化可以分为 3 个阶段,(1)不高于 1 100℃时,国产 Hi-Nicalon 型纤维束丝的拉伸强度不发生劣化,与未处理的束丝强度基本一致;(2)1 100~1 500℃时,纤维束丝强度开始出现劣化,但劣化速率较低,到 1 500℃时仍有 2.32GPa,强度保留率为 86%;(3)超过 1 500℃后,纤维束丝的拉伸强度的劣化速率加大,到1 800℃后纤维的强度降到 1.09 GPa,强度保留率为 41%。

已有研究表明,高温热处理时间与 SiC 纤维力学强度的劣化也有一定的关联性[18-19]。当热处理时间小于 1 h 时,SiC 纤维强度劣化速率很快;而当热处理时间超过1h后,SiC纤维强度劣化速率减弱[19]。因此,本文选取的热处理时间具有一定的代表性,特别对于 SiC 材料在航天飞行器的热防护系统上的应用具有参考价值。SiC 纤维强度在高温下随温度的劣化的机理较为复杂,仍缺乏统一的认识。目前普遍认为其劣化行为主要受晶粒增长、元素成分、Si—O—C 第二相含量及分布等因素共同影响[18]。国际上通常使用 Larsen-Miller 模型描述 SiC 纤维在高温下力学强度的劣化行为[19],我们将在今后的工作中重点关注国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维的这一问题。

纤维拉伸断口如图 2 所示。可以看到,纤维的拉伸断口可根据表面粗糙程度分为光滑区和粗糙区。其中,光滑区是纤维起裂的位置,而粗糙区的出现是由于裂纹在扩展过程中发生了偏转产生的,裂纹偏转的过程提高了加载过程中应变能的耗散[20]。从断面图像中可以看到,热处理前后纤维的断裂始终呈现出脆性断裂特征,纤维断裂特征基本不受热处理影响。



(a) 未处理　(b) 空气环境1 200℃　(c) 氩气环境1 100℃

图 2　SiC 纤维断口截面

Fig.2　Fracture surfaces of SiC fiber

2.2 纤维表面形貌变化

高温热处理前后的纤维微观形貌如图 3 所示。可以看到,国产 Hi-Nicalon 型纤维的纤维直径离散较大。这主要与 SiC 纤维使用聚碳硅烷(PCS)熔融纺丝工艺有关。聚碳硅烷纺出的原丝几乎没有强度,其直径主要通过压力、喷丝孔尺寸及纺丝速度来控制。从图 3(a)可以看到,未处理过的纤维表面平滑光洁。当纤维在 1 200℃空气环境下氧化后,纤维表面没有明显的变化[图 3(b)]。但当氧化温度提高到 1300℃后,可以看到纤维表面出现鼓泡,从图 3(c)的元素分析结果表明该鼓泡处的主要成分是 SiO_2。

文献[23]表明,Hi-Nicalon 纤维的活性氧化转化氧分压为 10~30 Pa,远低于本试验过程中环境氧分压,因此在本文的热处理过程中,SiC 纤维表面在高温空气环境下逐渐形成了 SiO_2 氧化膜。环境中的氧原子通过扩散作用迁移至纤维内部,在表面 SiO_2 氧化膜和内部 SiC 的界面处发生化学反应。大量研究表明,当温度超过 1 300℃时,SiC 在高温下跟氧气容易发生以下化学反应生成大量气体[21-22]:

$$SiC+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Si_{(g)}+CO_{(g)} \quad (1)$$

$$SiC+O_2 \longrightarrow Si_{(g)}+CO_{2(g)} \quad (2)$$

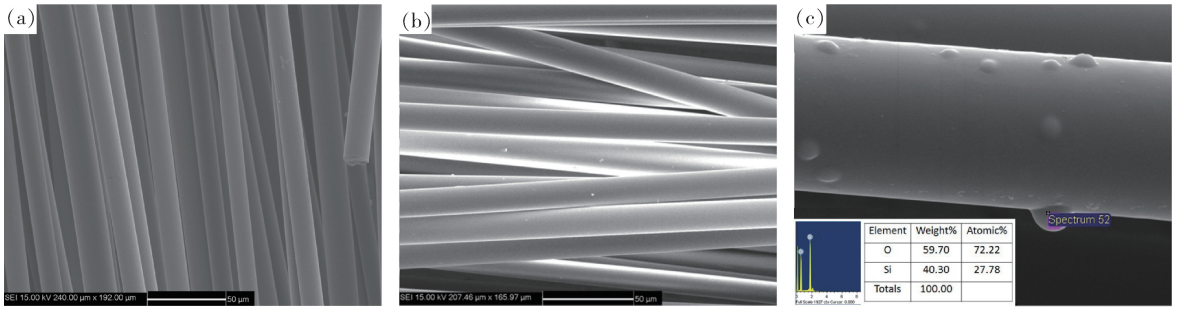
$$SiC+O_2 \longrightarrow SiO_{(g)}+CO_{2(g)} \quad (3)$$

$$SiC+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow SiO_{(g)}+CO_{2(g)} \quad (4)$$

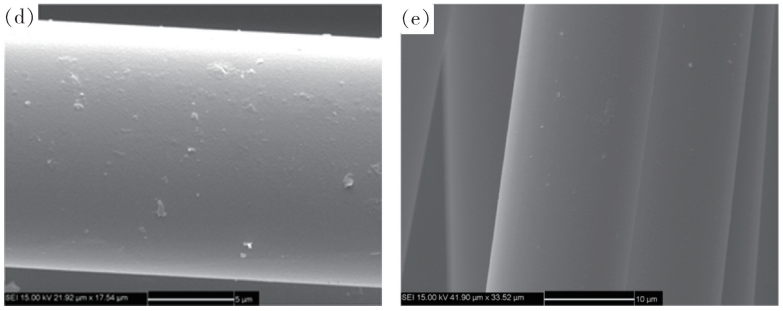
当纤维表面的 SiO_2 内部生成的气体压力大于外部环境气体压力后,就会在纤维表面形成鼓泡[23]。可以推测,鼓泡形成的机理是 SiC 与氧气在 SiC/SiO_2 界面上发生化学反应在局部释放大量气体导致的。

氩气环境处理后的表面形貌如图 3(d)~(e)所示,可见氩气环境下热处理的 SiC 纤维表面没有明显变化,依然保持较低的粗糙度。

为了进一步研究纤维氧化行为,我们对氧化后纤维中氧元素的分布情况进行了分析。1 300℃空气氧化后纤维断面中不同位置的氧原子含量如图 4 所示。从图 4(a)可以看到,在距离纤维表面 1 μm 左右的芯



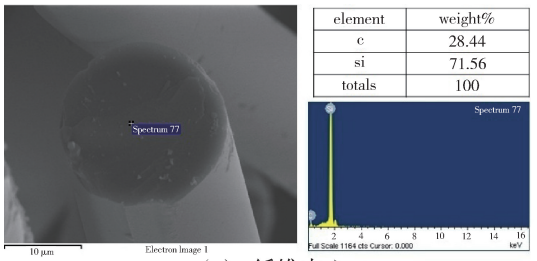
(a) 未处理　　(b) 空气环境1 200℃　　(c) 空气环境1 300℃



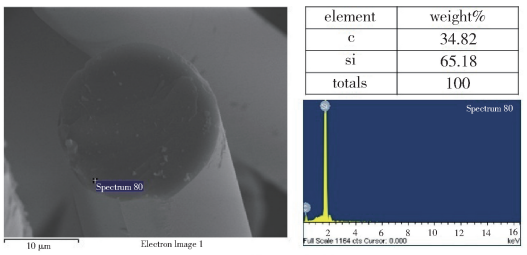
(d) 氩气环境1 100℃　　(e) 氩气环境1 600℃

图 3　国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维表面形貌

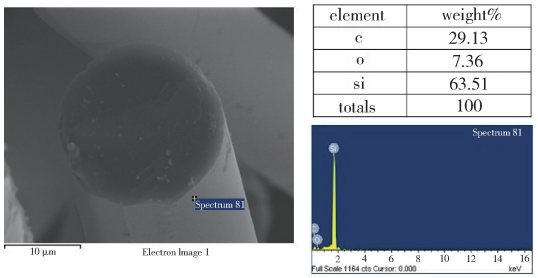
Fig.3　SEM images of SiC fibers



(a) 纤维中心



(b) 靠近边缘



(c) 纤维外表面

图 4　SiC 纤维 1 300℃空气环境下氧化后纤维断面不同位置含氧量变化情况

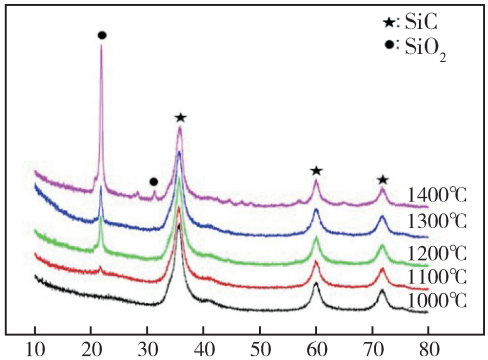
Fig.4　Oxygen content at different positions of SiC fracture surface annealed in air at 1 300℃

部基本没有氧元素存在。氧元素仅在纤维外表面存在。由此可以得到两个结论，一是纤维中的氧元素的主要来源是外界气氛，而不是由 SiC 纤维内部的 C—Si—O 分子高温下分解产生的。另一方面，SiC 纤维表面在空气中发生被动氧化，纤维表面形成了较致密的氧化膜，抑制了氧化进一步向纤维内部发展。

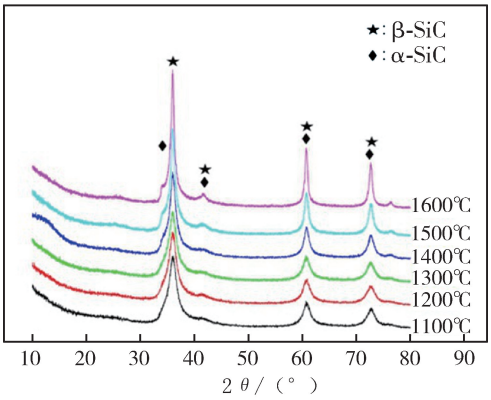
2.3　纤维微观结构演化

空气气氛下高温处理后的 XRD 谱线如图 5(a)所示，可以清楚看到超过 1 100℃时，谱线中出现了明显的 SiO_2 衍射峰，说明在空气环境处理 1 h 的条件下 SiC 纤维显著氧化是从 1 100℃开始发生的。这也是纤维束丝强度从 1 100℃时开始劣化的主要原因。

高温氩气处理后的 XRD 结果如图 5(b)所示。可以看到，随着处理温度的升高，SiC 的衍射峰变得更尖锐，说明高温处理后晶粒进一步长大，结晶程度更高。当加热温度超过 1 500℃时，会出现 α-SiC 的肩峰信号，这表明纤维内部发生了由 β-SiC 到 α-SiC 相变[24]。从图 6 的透射电镜图片中可以明显观察到由 β-SiC 到 α-SiC 相变过程中晶粒内部出现了大量层错。α-SiC 属于六方晶系，不具有各向同性的弹性常数，在变形过程中由于相邻的晶粒变形不协调会导致应力集中[25]，这也是氩气处理温度超过 1 500℃后纤维力学强度明显劣化对原因。此外，纤维中的 SiC 晶粒是以类似孤岛的形态分布在非晶 SiC 区域，而 SiC 晶粒之间分布有层状类石墨结构的自由碳，这主



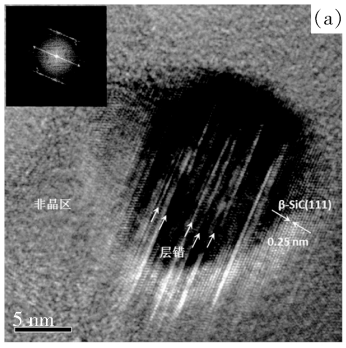
(a) 空气气氛



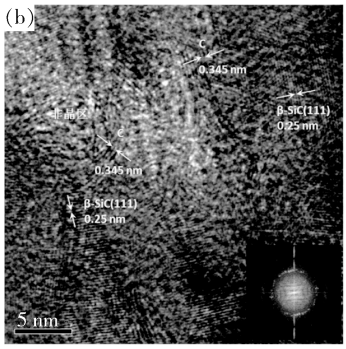
(b) 氩气气氛

图 5 国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维高温处理后 XRD 图谱

Fig.5 XRD spectra of SiC fibers annealed at different temperatures



(a) β-SiC晶粒



(b) β-SiC与层状类石墨结构

图 6 氩气环境下 1 500℃处理后 SiC 纤维透射电镜图片

Fig.6 TEM images of SiC fibers annealed in Ar at 1 500℃

要是由于国产 Hi-Nicalon 型纤维中富碳,其 C:Si 原子摩尔数之比约为 1.4。

3 结论

本文对国产 Hi-Nicalon 型 SiC 纤维在空气和氩气热处理下的结构和性能演化做了研究。研究结论如下:

(1)在空气中高温氧化后,SiC 纤维表面生成了 SiO_2 氧化膜。当氧化温度超过 1 100℃时,束丝力学强度开始明显下降。这主要是因为在 1 100℃以上纤维开始发生明显氧化。

(2)当氧化温度超过 1 200℃时,纤维表面出现 SiO_2 氧化膜鼓泡,这主要是由于在高温氧化环境中 SiC/SiO_2 界面发生化学反应,生成大量气体导致氧化膜内压增大所致。

(3)在氩气保护下,当热处理温度超过 1 100℃后,SiC 纤维束丝强度开始缓慢下降,当热处理温度超过 1 500℃时纤维束丝强度开始加速劣化,这主要是由于纤维开始发生由 β-SiC 到 α-SiC 相变以及 SiC 晶粒尺寸开始增大。

(4)在氩气保护下,当热处理温度达到 1 800℃时,纤维束丝强度保留率仅为 41%。

参考文献

[1] OHNABE H,MASAKI S,ONOZUKA M,et al. Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components [J]. Part A: Appl. Sci. Manuf.,1999,30:489-496.

[2] ROGER R N,RENE J F P,JACQUES L L. Single and multilayered interphase in SiC/SiC composites exposed to serve environmental conditions: an overview [J]. Int. J. Ceram. Technol,2010,7:263-275.

[3] WEBER W J,JIANG W,GAO F,et al. Ion-solid interactions and defects in silicon carbide[J]. Nucl.Instrum. Methods Phys. Res. B,2002,190:261-265 .

[4] TAKEDA M,SAKAMOTO J,IMAI Y,et al. Thermal stability of the low-oxygen-content silicon carbide fiber, Hi-Nicalon TM [J].Compos. Sci. Technol.,1999,59:813-819.

[5] TAKEDAM,IMAI Y,ICHIKAWA H,et al. Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation- curing process [J]. Compos. Sci. Technol.,1999,59:793-799.

[6] LIPOWITZ J,BARNARD T,BUJALSKI D,et al. Fine-diameter polycrystalline SiC fiber [J]. Compos. Sci. Technol.,1994,51:167-171.

[7] MAH T,HECHT N L,MCCULLUM D E,et al. Thermal stability of SiC fibres (Nicalon) [J]. J. Mater. Sci.,1984,19:3649-3657.

[8] CLARK T J,PRACK E R,HAIDER M I,et al. Oxidation of SiC ceramic fiber [J].Ceram. Eng. Sci. Proc.,1987(8):717-731.

(下转第 45 页)