

C形、中空截面碳化硅纤维的成形工艺研究*

姜勇刚 王应德 蓝新艳 薛金根 谭惠平
(国防科学技术大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室,长沙 410073)

文 摘 以聚碳硅烷(PCS)为原料,经C形喷丝板熔融纺丝制备C形、中空截面PCS原丝后,再经不熔化和高温烧成后得到C形、中空截面SiC纤维。文中讨论了纺丝温度、N₂压力和收丝速度对两种PCS纤维当量直径和异形度的影响,以及不熔化和烧成工艺对SiC纤维截面形状的影响。结果表明,纺丝温度对C形、中空PCS纤维当量直径和异形度影响较大;合适的纺丝工艺和不熔化及烧成条件下可以得到高异形度低当量直径的C形、中空截面SiC纤维。

关键词 C形喷丝板,聚碳硅烷,碳化硅纤维,异形纤维

Study on Formation of C-shaped and Hollow Silicon Carbide Fibers

Jiang Yonggang Wang Yingde Lan Xinyan Xue Jingen Tan Huiping
(Key Lab. of Advanced Ceramic Fiber and Composites, College of Aerospace and Materials Engineering,
National University of Defence Technology, Changsha 410073)

Abstract Polycarbosilane (PCS) was melt-spun through C-shaped spinneret in N₂ pressure; the C-shaped and hollow PCS fibers were thus obtained. The precursor fibers were cured in air, heated to high temperature in N₂ atmosphere under tension; then the C-shaped and hollow SiC fibers were prepared. And the effects of spinning temperature, N₂ pressure, take-up rate, curing and heating process on effective filament diameters and degree of profile were mainly analyzed. The results showed that the effective filament diameter and degree of profile were significantly affected by spinning temperature; C-shaped and hollow cross-section SiC fibers with high degree of profile and small effective filament diameter could be prepared under appropriate spinning, curing and heating conditions.

Key words C-shaped spinneret, Polycarbosilane, Silicon carbide fibers, Non-circular fibers

1 前言

1975年,日本东北大学的矢岛圣使教授等人以聚碳硅烷(PCS)为先驱体,通过熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成的方法,制备出了高强度、高模量的SiC纤维^[1]。SiC系列纤维具有高强度、高模量、低线膨胀系数、电阻率可调节等特性,还具有耐高温氧化、直径细、易于编织等特点,是高性能复合材料的理想增强剂,在航空、航天、核工业等领域有广泛应用前景^[2,3]。国防科技大学以先驱体法成功制备了连续SiC纤维,并已小批量生产。

异形纤维是指截面为非圆形的纤维,如三叶形、三角形等异形纤维。B. S. Rhee等人^[4]率先利用C形喷丝板和中间相沥青,通过熔融纺丝、不熔化和石墨化后制备了C形碳纤维,其拉伸强度和模量较圆形的碳纤维有了很大的提高,C形碳纤维由于具有较大的表面积,与基体的复合性能有了较大改善^[5]。

我们已经以先驱体转化法制备了三叶形截面SiC纤维^[6]。与相同当量直径的圆形纤维相比较,三叶形SiC纤维的拉伸强度提高约30%,而且在X波段有较好的雷达吸波性能^[7],可成为结构吸波材

收稿日期:2003-09-02;修回日期:2003-12-18

*国家自然科学基金(50082007)、国家863项目(2002AA305101)、湖南省自然科学基金(02JJY2083)资助

姜勇刚,1979年出生,硕士研究生,主要从事特种陶瓷纤维的研究工作

料理想的吸收剂和增强剂。

C形和中空截面 SiC 纤维由于具有特殊的截面形状,其表面积较圆形截面纤维有较大提高,与基体的复合性能可望有较大的改善。如果在其内部填充异形元素,可望制备得到具有某些特殊功能的陶瓷纤维。纤维的 C 形和中空截面主要在熔融纺丝过程中形成,通常以异形度表示纤维截面非圆形的程度。不熔化和烧成工艺对纤维的形状也有一定的影响。本文主要就纺丝工艺对 C 形和中空 SiC 纤维的当量直径和异形度影响进行了研究,同时也对不熔化和烧成工艺对纤维截面形状变化的影响进行了讨论。

2 实验

2.1 C形、中空截面 SiC 纤维的制备

原料:脆性块状 PCS,软化点为 193 ~ 203。

以小型熔融纺丝系统进行熔融纺丝。具体过程是:将一定量的 PCS 装入特定的料筒中,在 N₂ 保护下经高温脱泡,在一定 N₂ 压力作用下,经由所设计的 C 形喷丝板熔融挤出,在一定的纺丝温度下分别得到 C 形或中空截面的 PCS 原丝。纺出的原丝在一定温度下进行空气不熔化处理,再在高纯 N₂ 保护下高温烧成得到 C 形或中空截面 SiC 纤维。

2.2 纤维当量直径和异形度的测定

异形截面纤维的当量直径 E_d 和异形度 D_p 的定义^[8,9]目前尚无完全统一标准。作者根据 C 形截面纤维(图 1)的特点对其异形度作了简单定义,如下所示:

$$D_{pc} = \frac{A_1}{A_0} = \left(1 - \frac{b}{360}\right) \cdot \left(\frac{d}{D}\right)^2 \quad (1)$$

$$E_{dc} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = \sqrt{\left(D^2 - d^2\right) \cdot \left(1 - \frac{b}{360}\right)} \quad (2)$$

式中, A_1 为图 1 所示 C 形截面 SiC 纤维横截阴影部分面积; D 为 C 形纤维的外接圆直径; A 为 C 形截面 SiC 纤维的横截面积, d 为 C 形纤维的内接圆直径; A_0 为纤维的外接圆面积; b 为 C 形纤维的未闭合部分的张角。当 $b = 0^\circ$ 时,即为中空纤维的当量直径。由于纤维的内外径较小,一般用纤维截面内外径的比值表征中空纤维的异形度(中空度, Hollow proportion)。

在光学显微镜(XSP-8C)下观察得到 C 形、中空截面 PCS 纤维的电子照片,经打印测量其截面张

角及纤维外接圆和内接圆直径,利用公式(1)、(2)即可求得纤维的当量直径和异形度。样本数为 20。

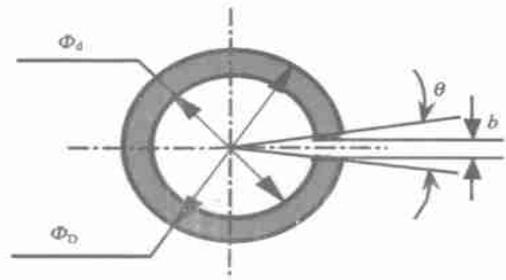


图 1 C 形截面 PCS 纤维示意图

Fig. 1 Schematic diagram of cross section of C-shaped PCS fiber

3 结果与讨论

3.1 C形、中空 PCS 纤维熔融纺丝的特点

C 形 SiC 纤维异形度愈大,表面积愈大,与基体的复合性能愈好;直径愈小,纤维的拉伸强度愈高。所以要求制备的 SiC 纤维具有尽量大的异形度和小的当量直径。PCS 是一种分子量低而且多分散性的聚合物,分子排列紧密,含有较多的支链。数均分子量一般在 1 000 ~ 2 000 之间,纺出的纤维基本是 PCS 分子的堆积,因此原丝强度极低,稍触即断,纺丝难度较一般化纤大得多^[6]。纺制异形 PCS 原丝时,由于纤维的表面积大,在相同的纺程下,所受到的空气阻力大,丝条更易扰动,较圆形纤维纺丝难度更大。

此外,PCS 熔体粘度对温度有着强烈的依赖性,可纺范围小^[10]。在熔融纺制异形纤维的过程中,熔体细流在离开喷丝板后在表面张力的作用下,易趋向于圆形而形成实心 PCS 纤维。

在 C 形和中空 PCS 纤维成形中,喷丝板的结构是影响纤维异形度和当量直径的关键。如图 1 所示,喷丝板的结构尺寸主要有外径 D_0 、内径 d 和开口 b 。C 形喷丝板的开口 b 愈小,熔体挤出后愈容易粘合成中空纤维,但是若开口太小,空气不能进入,会形成实心纤维,而且在大的 N₂ 压力下,机械强度不够,易折断。一般开口介于 0.10 mm ~ 0.05 mm 之间。喷丝板的外径 D_0 、内径 d 对纤维的异形度的控制也有较大影响。内外径差要大于 0.30 mm,太小,熔体不易被挤出;太大,熔体易粘合成圆形实心丝。

图 2 是实验得到的 C 形、中空 SiC 纤维截面的扫描电镜(SEM)照片。

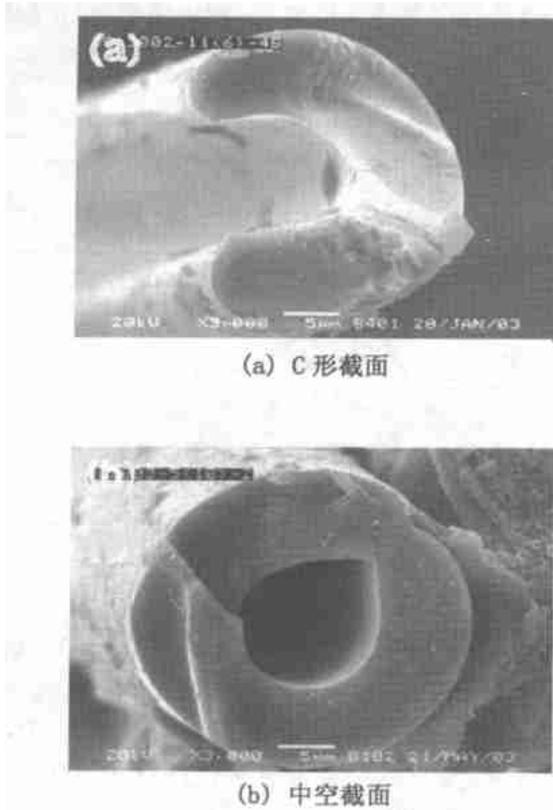


图2 C形和中空截面 SiC 纤维的电镜照片 200 ×
Fig. 2 SEM photos of C-shaped hollow SiC fibers

3.2 纺丝工艺对 C 形、中空 PCS 纤维异形度和当量直径的影响

3.2.1 纺丝温度

温度较低时,熔体被挤出 C 形喷丝孔后来不及粘合即固化,只能得到 C 形纤维;当温度继续升高,熔体出孔后在胀大效应下粘合形成中空纤维;在一定的温度范围内会出现两种截面纤维共存的情况。

图 3(a) 所示为 N_2 压力 0.2 MPa,收丝速度 375 r/min,经熔融纺丝得到的 C 形 PCS 纤维的当量直径和异形度随纺丝温度变化的曲线图。由图可见,随着纺丝温度的提高,C 形 PCS 纤维当量直径迅速增加,异形度逐渐降低。

纺丝温度升高,熔体粘度降低,相同的 N_2 压力下,熔体流出即出丝速度加快,PCS 原丝未经充分拉伸即已固化,当量直径增大。纺丝温度对纤维的异形度影响较大。在较低的纺丝温度下,熔体流量较小,在牵伸的作用下纤维的内外径之比 d/D 基本不变,纤维截面张角迅速变大,纤维的异形度降低。随着温度继续升高, d/D 迅速减小,而张角也不断减小,当纺丝温度为 274 时,得到了中空纤维;纺丝

温度在 266 ~ 269 范围内可以得到低当量直径、高异形度的 C 形 PCS 纤维。

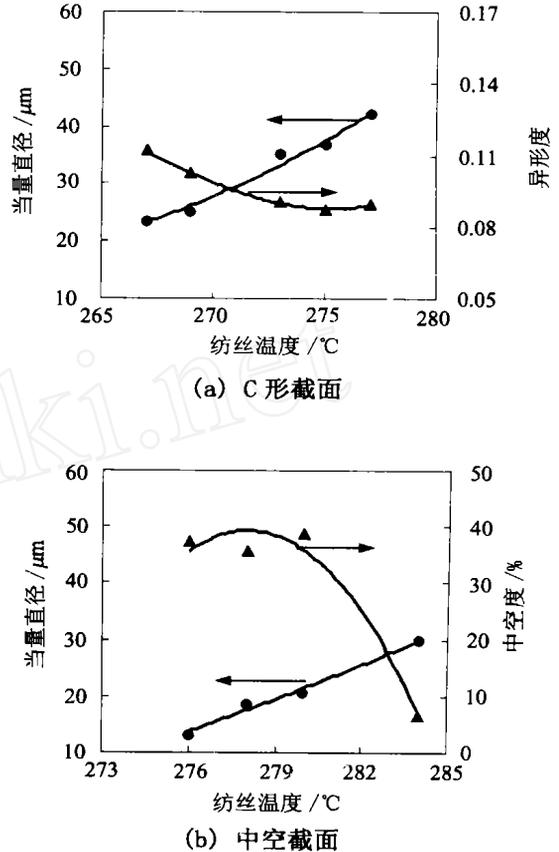


图3 纺丝温度对 C 形和中空 PCS 纤维的当量直径和异形度的影响

Fig. 3 Relationships between spinning temperature and effective filament diameter, degree of C-shaped hollow PCS fibers

图 3(b) 是 N_2 压力为 0.3 MPa,收丝速度为 360 r/min 下熔融纺丝,得到的中空 PCS 纤维的当量直径和中空度随纺丝温度变化的曲线图。结果表明,随着纺丝温度的提高,中空纤维的当量直径不断增加,而中空度在保持一个平台之后会大幅下降。这是由于纺丝温度处于某一临界温度时,熔体的胀大效应已经很小,挤出后开口处粘合较快,空气不容易进入。实验表明,当温度 > 284 时,只能纺制得到实心 PCS 纤维,其可纺温度范围较 C 形和圆形纤维小。这主要是由于 PCS 的粘度对温度的变化十分明显造成的。

3.2.2 N_2 压力

图 4 所示为分别在定温 (267、280),定收丝速度 (265 r/min、425 r/min) 下进行熔融纺丝,得到的宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

C形、中空截面 PCS 纤维的当量直径和异形度随 N_2 压力变化的曲线图。由图可知,随着 N_2 压力提高,C形、中空截面纤维的当量直径迅速增加,而纤维的异形度(中空度)变化不大。

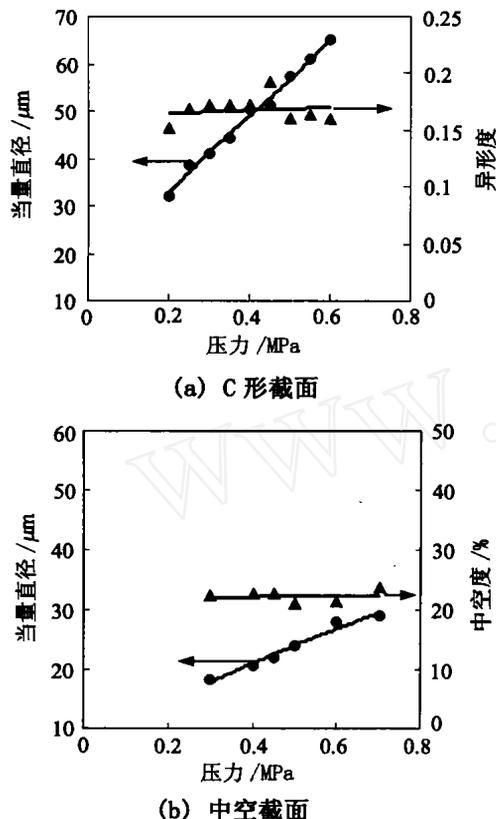


图4 N_2 压力对 C形和中空 PCS 纤维的当量直径和异形度的影响

Fig. 4 Relationships between N_2 pressure, effective filament diameter, and degree of profile of C-shaped hollow PCS fibers

N_2 压力的提高,使得熔体流量也变大,在纺丝速度不变的情况下,相当于牵伸倍数减小,则当量直径迅速增加。压力的增加使熔体在流经小的喷丝孔道中积蓄了较大的弹性能,熔体出口膨大效应显著,增大了 C 形两端靠近的能力,纤维的张角不断减小,当纺丝温度为 276 时,如图 4(b) 所示,可得到中空纤维。两种纤维异形度随 N_2 压力变化均不明显。研究表明,低当量直径、高异形度的 C 形、中空 PCS 纤维可以在纺丝压力为 0.3 MPa 左右时得到。

3.2.3 收丝速度

图 5 所示为分别在定温(267、280),定 N_2 压力(0.2 MPa、0.6 MPa)下熔融纺丝,得到的 C 形、中空截面 PCS 纤维的当量直径和异形度随收丝速度

度变化的曲线图。结果表明,随着收丝速度的提高,两者的当量直径不断降低,C形纤维的异形度[图 5(a)]基本不变,中空纤维的异形度[图 5(b)]先增大后减小。收丝速度的提高,使得牵伸倍数增加,纤维的当量直径不断减小。C 形纤维内外径之比 d/D 和张角随收丝速度的变化不大,使得其异形度变化不大。中空纤维在牵伸过程中,收丝速度较低时,有足够的时间粘合,则中空度小;随着收丝速度的增加,中空度逐渐变大。当速度进一步提高后,纤维内径比外径减小得快,中空度又逐渐降低。收丝速度为 225 r/min ~ 360 r/min 时,可得到具有高异形度和较小当量直径的 C 形、中空 PCS 纤维。

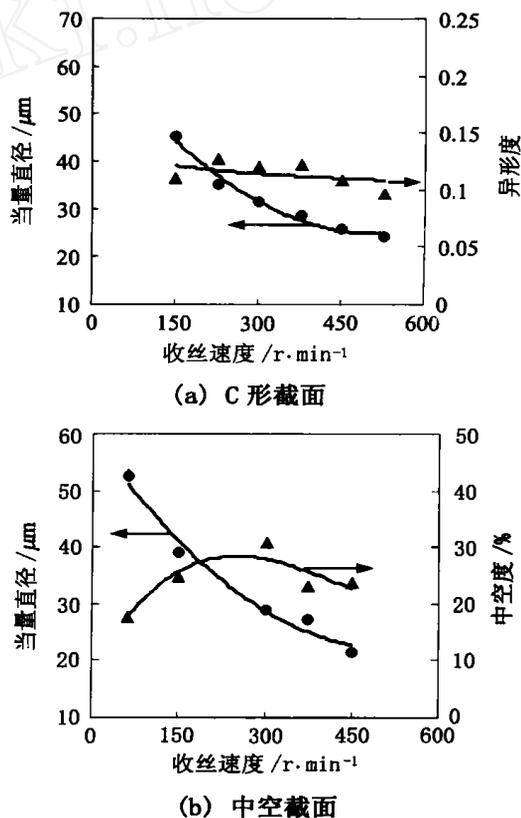


图5 收丝速度对 C形和中空 PCS 纤维的当量直径和异形度的影响

Fig. 5 Relationships between take-up rate, effective filament diameter, and degree of profile of C-shaped hollow PCS fibers

3.3 不熔化和烧成工艺对纤维截面形状的影响

纺制得到 C 形和中空截面 PCS 原丝,要经过不熔化和烧成才能得到 SiC 纤维。纤维在空气中进行不熔化处理的实质是使 PCS 与空气中的氧气发生反应,形成 Si—O—Si 交联结构,其作用是使纤维在

后续高温烧成时保持原有形状^[11];烧成是使 PCS 纤维由有机逐渐转变成无机 SiC 的过程^[12]。按照不同的升温制度对纤维进行空气不熔化处理,在 N₂ 保护下高温烧成,得到 C 形、中空截面的 SiC 纤维,然后观察纤维的形状变化。一般以 PCS 中 Si—H 键反应程度来表征纤维的不熔化程度。图 6(a) 是中空纤维原丝,图 6(b) 是经正常不熔化处理后再经烧成得到的纤维。可以看出,纤维的形状没有发生变化。

如果不熔化反应程度过低,纤维在烧成过程中会扭曲变形,且熔并。图 6(c) 所示为反应程度为 0.24 的中空 PCS 纤维烧成后的纤维截面,可见纤维已完全熔并成网格形状。这是由于 PCS 纤维不熔化时没有充分交联,烧成时,随着温度升高,纤维熔融变形,纤维与纤维之间互相熔并,从而形成图 6(c) 所示的网状结构。研究表明,当纤维的不熔化反应程度 > 0.5 时进行烧成,纤维截面形状基本不变化。

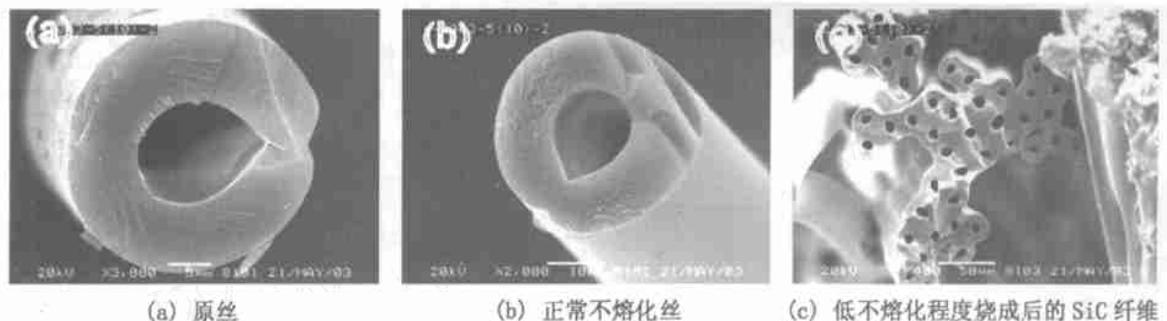


图 6 不熔化和烧成对中空纤维异形度的影响

Fig. 6 Relationship between curing, sintering process, and degree of profile of hollow SiC fibers

4 结论

(1) 中空截面 PCS 纤维的纺丝温度范围较 C 形和圆形实心丝窄。通过合适尺寸的 C 形喷丝板在不同的工艺条件下可以熔纺得到 C 形和中空截面的 PCS 纤维。

(2) 纺丝温度对 C 形、中空 PCS 纤维当量直径和异形度影响较大。当纺丝温度为 266 ~ 269 °C、N₂ 压力在 0.2 MPa ~ 0.6 MPa、收丝速度在 225 r/min ~ 360 r/min 时可以得到高异形度、低当量直径的 C 形 PCS 纤维;当纺丝温度为 276 ~ 282 °C、N₂ 压力为 0.3 MPa ~ 0.7 MPa、收丝速度为 275 r/min ~ 475 r/min 时可以得到高中空度、低当量直径的中空截面 PCS 纤维。

(3) 当纤维的不熔化反应程度 > 0.5 时进行烧成,纤维截面形状能够保持。不熔化过程中纤维的反应程度过低时,其在烧成时会熔融并丝,形成网状结构。

参考文献

- 1 Yajima S, Hayashi J, Omori M et al. Development of silicon carbide fibers with high tensile strength. *Natural*, 1976; (261): 683 ~ 685
- 2 冯春祥,王应德,宋永才.连续碳化硅纤维应用概况. *材料导报*, 1997; 11(6): 64 ~ 67

- 3 Youngblood G E, Jones R H et al. Radiation response of SiC based fibers. *Journal of Nuclear Materials*, 1998; 258: 1 551 ~ 1 556
- 4 Rhee B S, Ryu S K, In SJ et al. Mechanical property of round and C-shaped mesophase carbon fibers. *Carbon 90*, Paris, 1990: 178 ~ 179
- 5 Choi YJ, Lee J I, Shim H B et al. On C/C composite reinforced with round and G-shaped carbon fibers. In: 21st Biennial Conf. on Carbon, Buffalo, 1993: 74 ~ 75
- 6 王应德,王娟,冯春祥等.异形(三叶形)截面碳化硅纤维制备工艺研究. *高技术通讯*, 2000; 10(8): 91 ~ 93
- 7 王应德,冯春祥,王娟等.具备雷达吸波特性的三叶形碳化硅纤维的研制. *复合材料学报*, 2001; 18(1): 42 ~ 45
- 8 Wang C Y, Li M W, Wu YL et al. Preparation and microstructure of hollow mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon*, 1998; 36(12): 1 749 ~ 1 754
- 9 王府梅,赵林,裴豫明等.纤维截面异形度的研究. *纺织学报*, 1991; 12(7): 300 ~ 303
- 10 刘辉,王应德,冯春祥等.聚碳硅烷流变性能研究. *合成纤维工业*, 2001; (5): 23 ~ 25
- 11 Ichikawa H, Teranishi H, Ishikawa T. Effect of curing condition on mechanical properties of SiC fiber (Nicalon). *Journal of Materials Science Letters*, 1987; 6(4): 420 ~ 422
- 12 Hasegawa Y, Limuro M, Yajima S. Synthesis of continuous silicon carbide fiber Part 2: conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide. *Journal of Materials Science*, 1980; (15): 720 ~ 728

(编辑 李洪泉)

宇航材料工艺 2004 年 第 3 期