

低氧含量 SiC 纤维研究进展

郑春满 李效东 王亦菲 王应德 冯春祥

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

文 摘 为制备耐高温性能良好的 SiC 纤维,必须降低纤维中的氧含量,本文详细综述了国内外先驱体转化法制备 SiC 纤维中降低氧含量的方法,分析了各种方法的优缺点,比较可行有效的方法有电子束 / 射线辐射交联法、高温脱氧法和低度预氧化 + 热交联法,为制备高性能 SiC 纤维提供了一些参考。

关键词 SiC 纤维,氧含量,不熔化,先驱体

Research on Low Oxygen Content SiC Fibers

Zheng Chumman Li Xiaodong Wang Yifei Wang Yingde Feng Chunxiang

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract In order to promote the mechanical properties of SiC fibers at high temperatures, oxygen content must be decreased. In this paper, the main methods of making low oxygen content SiC fibers is presented, and their advantages and limitations are analyzed. Electron beam or irradiation curing, eliminating oxygen at high temperature and low-oxidation + thermal-curing are feasible and effective methods. It will provide a reference for making high performance SiC fibers.

Key words Silicon carbide fiber, Oxygen content, Curing, Precursor

1 前言

SiC 陶瓷纤维以其耐高温、抗氧化、耐腐蚀、防老化以及力学性能优良等特性而广泛地应用于导弹、航天、原子能等高新技术领域^[1]。有机聚合物先驱体转化法^[2]制备 SiC 陶瓷纤维,是陶瓷基复合材料研究领域的热点。SiC 纤维的生产已实现了工业化,但是 SiC 纤维实际应用温度与理论应用温度之间存在着很大的差距。目前的 Nicalon 型 SiC 纤维能够在 1 200 的高温下使用,但是各高新技术领域对于使用温度和环境的要求越来越苛刻,这一温度仍然不能达到要求。于是人们开始研究这种差距存在的原因,以便采取措施予以改善。

SiC 纤维制备中,先驱体聚碳硅烷 (PCS) 纤维在

烧成之前需经不熔化处理,否则将会出现熔融并丝,纤维无法烧成。PCS 纤维不熔化处理通常采用空气预氧化法,引入的氧使 PCS 纤维由表到里部分发生交联,可以顺利通过烧成,同时提高其陶瓷产率。

对 SiC 纤维的研究表明^[3~7],导致其高温力学性能下降的根本原因是氧的存在。氧在纤维内部与 Si 和 C 形成无定型的 Si—C—O 结构,高温下纤维发生逸出小分子的热分解反应,一方面打断了纤维的链结构,使得分子链变短,链与链间的连接被破坏;另一方面导致纤维发生明显失重,表面和内部产生了多孔的结构缺陷。

SiC 纤维在高温下热分解反应如下:



收稿日期:2004-02-18;修回日期:2004-10-10

基金项目:国家自然科学基金项目(59972042)

作者简介:郑春满,1976年出生,博士研究生,主要从事 SiC 陶瓷纤维研究工作

在更高温下反应方程式如下:



如果纤维处于有氧气氛中, SiC 纤维的以上反应将更加剧烈。此外, 在更高温下, 由于以上反应造成纤维结构疏松, 纤维中的 SiC 组份还会发生如下式所示的氧化作用, 导致纤维性能进一步下降:



表 1 列出了几种典型 SiC 纤维氧含量和使用温度的数据, 可以看出, Nicalon 和 Tyranno 的氧含量分别为 14.8% 和 10%, 其最高使用温度分别为 1250 和 1300; 而 Hi-Nicalon S 和 Tyranno SA 的氧含量只有 0.2% 和 0.3%, 其最高使用温度则分别达到了 1600 和 1800。

表 1 几种 SiC 纤维的比较

Tab 1 Comparison of several SiC fibers

纤维	/μm	/GPa	E/GPa	/%	氧质量分数/%	最高耐用温度 ¹⁾ /	不熔化处理方式
CVD - SiC	140	3.4~4.4	430			1550	
Nicalon	14	3.0	220	1.40	14.8	<1250	空气不熔化
Hi-Nicalon	14	2.8	270	1.04	0.5	1400	电子束辐照
Hi-Nicalon S	13	2.5	408	0.63	0.2	>1600	电子束辐照
Tyranno	11	3.3	210	1.70	10.0	1300	空气不熔化
Tyranno SA	10	2.84	303	0.94	0.3	1800	空气不熔化
UF - SiC	10	3.0			2.0	1400	干法纺丝
Sylranic	10.4	2.9	372	0.78	0.8	1550	空气不熔化

注: 1) 最高耐用温度指在氩气中处理 1 h 后没有强度损失所能达到的最高温度。

从先驱体转化法制备 SiC 纤维的整个过程来看, 先驱体 PCS 的合成与纺丝过程中, 是不可能氧的引入, 烧成过程中有惰性气氛的保护, 也不可能氧的引入。氧的引入主要是在 PCS 原纤维的空气不熔化处理阶段。

针对这一问题, 解决的途径有三条: 一是避开空气不熔化处理过程, 在不熔化的过程中避免氧的引入, 即非氧不熔法; 二是加入烧结助剂, 高温烧结除去纤维中的氧并使纤维致密化, 即高温脱氧法; 三是不经过不熔化处理过程直接制得 SiC 纤维, 即干法纺丝法。

本文详细综述了国内外先驱体法制备 SiC 纤维降低氧含量的各种有效方法, 并比较了各种方法的优缺点, 为制备高性能 SiC 纤维提供一些参考。

2 低氧含量 SiC 纤维制备法

2.1 非氧不熔化处理法

2.1.1 电子束 / 射线辐射交联法

所谓辐射交联, 是指在粒子辐射的作用下, 聚合物分子通过键桥 (包括氢键和离子键) 结合在一起的现象, 其特征是不引入氧, 也不需要加引发剂。

日本 Okamura^[8~10] 等人在惰性气氛中采用电子束辐照对 PCS 原纤维进行不熔化处理, 得到了氧含量少于 0.5% (质量分数, 下同) 的 SiC 纤维。该纤维在 1500 氩气中处理 10 h 仍能保持 2.0 GPa 的拉伸强度, 2000 氩气中处理 1 h 后仍能保持纤维形状^[11]。日本碳公司对这一技术进行了工业化开发, 于 1995 年制得了新型低氧含量的 SiC 纤维, 商品名为 Hi-NicalonTM。

法国的 Mocaer^[12] 等人利用 射线在氩气中照射 PCSZ 原纤维, 制得氧含量少于 2% 的 Si-N-C 纤维。该纤维在 1600 N₂ 气氛下处理后, 拉伸强度仍大于 2.0 GPa, 并且可因此降低比电阻, 使之具有吸波性。

我国宋永才、冯春祥和楚增勇等人也对电子束 / 射线辐射交联法进行了深入研究^[13~14]。

电子束 / 射线辐射交联法是非氧不熔化研究的热点。采用电子束辐照不熔法有效地降低了纤维中的氧含量, 成功地得到了性能更为优异的 SiC 纤维。然而, 该方法设备昂贵、成本较高 (例如: Hi-Nicalon 的售价为 Nicalon 的 10 倍), 极大地限制

了电子束辐照不熔化法的实际应用。

2.1.2 化学气相交联法

化学气相交联法就是 PCS 原纤维与卤代烃或不饱和烃的蒸气在特定温度下进行不熔化处理,其中不饱和烃以环己烯、正庚烯、辛炔为主。

日本的谷川良雄^[15]等人将数均分子量为 2 060 的 PCS 在 370 ℃ 时熔融纺成纤维,并在特定温度下通入含有不饱和烃类(如环己烯、正庚烯、辛炔等)的蒸气,对 PCS 原纤维进行不熔化处理,经 1 300 ℃ 在 N₂ 气氛中热处理后制得含氧量少于 2% 的 SiC 纤维。该纤维的拉伸强度可保持到 1 400 MPa,模量可保持至 1 550 GPa。国内的李伟等^[16]对此法进行了深入研究,制备出耐高温性能较好的 SiC 纤维。

化学交联法的缺点是气体环境污染严重,实验操作不方便。

2.1.3 催化交联法

催化交联也是制备低氧含量 SiC 纤维的一个发展方向。催化交联中常用的催化剂有金属络合物,如:二环戊二烯二甲基钛、Pt—二乙烯基—四甲基—二硅氧烷;第 IV 族金属元素衍生物;有机引发剂,如 AIBN、过氧化物等。在催化交联中所用的催化剂常温下多为固态,因此如何将催化剂均匀分散在 PCS 先驱体纤维中是能否有效地交联的关键。

2.2 高温脱氧法

SiC 纤维在高温下纤维内发生氧化反应,从而使纤维的氧含量大大降低。但是在此温度下,纤维中的 SiC 已达到最大结晶温度,晶粒迅速加大,出现析晶现象。SiC 晶体颗粒与无定型形成明显相界面,造成了纤维强度的降低。高温烧结除氧法就是利用 SiC 纤维的这种特性而使其在高于 1 500 ℃ 的高温下烧结而达到除氧的目的。

研究发现,如果在先驱体中加入少量的主族 III 族的化合物,如 B、Al 等,将能有效地抑制纤维的高温析晶。目前,采用这种方法已经成功地得到了性能优异的 SiC 纤维,其中美国 Dow Coming 公司的低含氧量的 Sylramic 和日本 Ube 产业公司的 Tyranno SA 就是成功的例子。

国内的曹峰、余煜玺、郑春满等人^[17~18]对含铝、含硼 SiC 纤维的制备进行了深入的研究,成功制得了耐高温在 1 600 ℃ 以上的连续 SiC 纤维。

此外,在不熔化处理时将少量的主族 III 族的化

合物引入同样可以起到脱氧的作用,例如:Lipowitz 等^[19]将 PCS 原纤维经 NO₂ 不熔化处理后再经 BCl₃ 处理,然后在氩气中处理到 1 600 ℃ 后可制得含硼的 SiC 纤维。该纤维的氧含量小于 0.1%,在 1 800 ℃ 氩气中处理 12 h 后的强度保持率为 87%,在空气中 1 370 ℃ 暴露 12 h 后强度仍能保持 66%。

高温脱氧法在脱氧的同时也降低了 SiC 纤维中碳元素的含量,使 Si/C 原子比为 1,成功的制备了近化学计量比的 SiC 纤维,这也是高温脱氧法所制得 SiC 纤维耐高温性能优于非氧不熔化法的原因。而且,高温脱氧法对先驱体和其它原料无特殊要求,不需要对制备 Nicalon 级纤维的工艺路线进行很大改动,是一种比较理想的方法。

2.3 干法纺丝法

所谓干法纺丝法,就是将 PCS 分级处理后的高分子量部分(数均分子量为 5 000 ~ 10 000)溶于适当溶剂中,同时添加纺丝助剂,应用干法纺丝技术纺成纤维,不经不熔化处理直接在 750 ~ 1 700 ℃ 进行热处理,制得氧含量少于 2% 的 UF-SiC 纤维。

日本科学家舟山澈等^[20]报道了将数均分子量为 1 300 的聚硅杂苯乙烯与全氢化聚硅杂苯乙烯合成的热固性共聚物先驱体在 50 ℃ 下干法纺丝,并以 5 ℃/min 升温至 1 500 ℃,可直接制得 SiC 纤维。美国 Florida 大学 William^[21]等人也对干法纺丝进行了细致的研究,干法纺丝法所得到的 SiC 纤维常温性能与 Nicalon 近似,但具有更为优良的高温性能,在 1 400 ℃ 氩气处理 1 h 后强度为 1.9 GPa,在 1 550 ℃ 氩气中处理 1 h 后纤维失重仅 3%。干法纺丝法虽然可以省去不熔化处理步骤,但由于其对先驱体的分子量有严格要求,在纺丝之前需进行沉淀分级分离,因而先驱体的利用率低,而且工艺复杂,应用受到限制。

2.4 低度预氧化 + 热交联法

PCS 纤维的低度预氧化 + 热交联法(LOTC 法)是我国首先提出并实施运用的,是指在高温的作用下使高聚物发生自交联,从而达到在没有或尽可能少地引入氧的情况下实现纤维的不熔化处理^[22~23]。

LOTC 法就是将交联过程分为两步:第一步是先将 PCS 原纤维在空气条件下进行低度的预氧化,使纤维表面形成交联保护层,保证轻度交联的 PCS 原纤维在进行热交联时,不至于因温度过高而熔化

并丝或分解;第二步是在惰性气氛中,在相对高的温度下热交联数小时,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。

LOTIC法实质上是对空气不熔化处理法的改良,所制得的SiC纤维氧含量可以降低约1/3。而且LOTIC法对设备等条件要求简单,是一种比较好的方法。

3 结束语

从目前的研究工作来看,电子束/射线辐射交联法、高温脱氧法和LOTIC法是三种行之有效的办法,都能够有效地降低氧含量,提高其耐高温性能。进一步降低纤维氧含量,控制杂质含量,使纤维中Si/C比接近化学计量比,促使亚稳态的SiC微晶的形成,在提高强度的基础上将SiC纤维的耐高温性能进一步提高是SiC纤维未来的发展方向。

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. National Academy Press, Washington: D C, Publication NMAB - 494, 1998: 1
- 2 Yajima S, Hayashi J, Imura M. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high young's modulus. *J. Mater. Sci.*, 1978; (13): 2 569
- 3 Le P, Monthieux M, Oberlin A. Understanding nicalon fiber. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993; 11 (2): 95
- 4 Laffon C, Flank A, Lagarde P. Study of nicalon-based ceramic fibers and powders by EXAFS spectrometry and some additional methods. *J. Mater. Sci.*, 1989; (24): 1 503
- 5 Bibbo S, Benson P, Pantano C. Effect of carbon monoxide partial pressure on the high-temperature decomposition of nicalon fiber. *J. Mater. Sci.*, 1991; (26): 5 075
- 6 Rachman C, Heuer H. Microstructural and microchemical characterization of silicon carbon and silicon carbonitride ceramic fibers produced from polymer precursors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988; 71 (3): 132
- 7 Bouillon E, Mocaer D, Villeneuve F et al. Composition-microstructure-property relationships in ceramic monofilaments resulting from the pyrolysis of a polycarbosilane precursor. *J. Mater. Sci.*, 1991; (26): 1 517
- 8 Okamura K, Sato M et al. A study on the electron irradiation curing mechanism of polycarbosilane by solid-state ²⁹Si high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1988; (7): 209

- 9 Okamura K, Seguchi T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane derived SiC fibers. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1992; 2 (1): 171

- 10 Sugimoto M, Shimoo T, Okamura K et al. Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995; 78 (4): 1 013

- 11 Ishikawa T. Recent development of the SiC fiber nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber nicalon for ultra-high temperature. *Compos. Sci. Technol.*, 1994; 51: 135

- 12 Mocaer D, Richard C et al. Si-C-N ceramics with high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilane precursors. *J. Mater. Sci.*, 1993; 28: 2 615

- 13 楚增勇,宋永才,许云书等.聚碳硅烷强化辐射交联的研究. *高分子材料科学与工程*, 2000; 16 (5): 116

- 14 Chu Z Y, Song Y C, Xu Y S. Enhanced irradiation cross-linking of polycarbosilane. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999; 18 (21): 1 793

- 15 Hasegawa Y. New curing method for polycarbosilane with unsaturated hydrocarbons and application to thermally stable SiC fibre. *Compos. Sci. Technol.*, 1994; 51: 161

- 16 李伟.化学气相交联法制备低氧含量碳化硅纤维.国防科技大学毕业论文,2001

- 17 Feng Cao, Li Xiao dong, Ping Peng et al. Structural evolution and associated properties on conversion from Si-C-O-Al ceramic fibers to Si-C-Al fibers by sintering. *J. Mater. Sci. Chem.*, 2002; 12: 1

- 18 Feng Cao, Dong pyo Kim, Jae ho Ryu, Li Xiao dong. Modification of polycarbosilane as a precursor with high ceramic yield for oxygen-free SiC fibers. *Korean J. Chem. Eng.*, 2001; 18 (5): 761

- 19 Lipowitz J, Bamard T et al. *J. US Patent*, 4, 743, 662, 1988, *Chem. Abstr.*, 1988; 109: 42 570

- 20 舟山澈 et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1995; 103 (5): 424

- 21 William T, Christopher D et al. Polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content and improved thermo-mechanical stability. *Compos. Sci. Technol.*, 1994; 51: 145

- 22 王亦菲,郑春满,李效东等.热交联法制备低氧含量碳化硅纤维初步研究. *国防科技大学学报*, 2002; 24 (3): 94

- 23 郑春满,朱冰,李效东.聚碳硅烷纤维的热交联研究. *高分子学报*, 2004; (2): 246 ~ 250

(编辑 任涛)

宇航材料工艺 2005年 第3期