

先驱体转化法含硼连续 SiC 纤维研究进展

李文华¹ 王军¹ 王浩¹ 唐云¹ 商遥²

(1 国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

(2 防化指挥工程学院,北京 102205)

文 摘 含硼连续 SiC 纤维是很有前景的耐高温陶瓷纤维,室温拉伸强度达到 3.0 GPa,耐温 1400 以上。本文综述了国内外先驱体转化法含硼连续 SiC 纤维的基本性能和制备方法,并分析比较了各国含硼连续 SiC 纤维的性能以及制备方法的特点,进而提出制备含硼连续 SiC 纤维的新思路。

关键词 Si - C - B 纤维,先驱体转化法

Advances in Polymer-Derived Boron-Containing Continuous Silicon Carbide Fibers

Li Wenhua¹ Wang Jun¹ Wang Hao¹ Tang Yun¹ Shang Yao²

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

(2 Institute of Chemical Defense, Beijing 102205)

Abstract Boron-containing continuous silicon carbide fiber is a promising heat resistant ceramic fiber. The room strength of this fiber is over 3.0 GPa and the heat resistant temperature is over 1400. In this article, the basic properties and different preparing methods of polymer-derived boron-containing continuous silicon carbide fibers are reviewed. A new method of preparing polymer-derived boron-containing continuous silicon carbide fibers is mentioned.

Key words Si - C - B fibers, Polymer pyrolysis

1 前言

20 世纪 70 年代,采用先驱体转化法制备连续 SiC 纤维取得了较大进展,并因其优异的综合性能而被逐渐应用于航天飞机、高性能发动机等尖端领域^[1],但由于先驱体转化法所制得的 SiC 纤维使用温度低于 1400,高于 1400 时纤维强度会大大降低^[2],因此需要开发新型 SiC 纤维以提高其耐热温度。

先驱体转化法制得的 SiC 纤维高温强度降低的原因可归结为:(1)在 1400 以上时,纤维中 SiC 微晶急剧生长,晶粒尺寸增大;(2) SiC 纤维内部骨架结构被破坏,CO₂、SiO 等小分子逸出,并在纤维中形成孔洞,使纤维结构变得松散。因此,抑制高温下晶粒长大和晶相转变,降低 SiC 纤维中氧的含量可以提高 SiC 纤维高温力学性能^[2]。

在 SiC 纤维中引入硼元素是解决 SiC 纤维上述

问题的有效途径之一。硼的引入不仅可使 SiC 纤维致密化,并且能抑制 SiC 微晶在高温下的增长^[3],提高连续 SiC 纤维的高温性能,是研制耐高温 SiC 纤维的发展方向之一。

2 先驱体转化含硼连续 SiC 纤维的性能

目前采用先驱体转化法制备连续 SiC 纤维的国家有日本、美国、法国和中国等,但在开发耐高温连续 SiC 纤维思路各国侧重点不同。日本侧重于制备低氧含量的连续 SiC 纤维的研制和引入异元素 Ti、Al、Zr 的连续 SiC 纤维,分别开发出商品名是 Hi-Ni-cabn-S 和 Tyranno LoxE、SA、ZE 等一系列纤维;美国侧重于制备引入异元素 B、Ti 的连续 SiC 纤维,开发出商品名为 Sylramic 的连续 SiC 纤维;中国和法国在研制耐高温连续 SiC 纤维方面尚处于实验室阶段。此外,美国和中国还先后开展了含硼连续 SiC 纤维的研制,其中美国的 Dow Corning 公司(DC)、Florida 州

收稿日期:2006-11-30;修回日期:2007-06-12

作者简介:李文华,1983 年出生,硕士研究生,主要从事陶瓷纤维的研究工作

宇航材料工艺 2007 年 第 4 期

— 5 —

立大学 (UF)、Michigan大学 (UM)、Pennsylvania大学 (UP)等都在进行研究并且 Dow Coming公司成功发出商品化的含硼连续 SiC纤维 Sylramic;中国国防

科技大学 (NUDT)也在实验室制备出含硼连续 SiC纤维。它们的产品性能如表 1所示。

表 1 含硼连续 SiC纤维的性能

Tab 1 Properties of boron-containing continuous silicon carbide fibers

生产单位	质量分数 / %						密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	粒径 / μm	拉伸强度 / GPa	耐热温度 /
	Si	C	B	O	N	Ti				
UF ^[4]	59 ~ 62	38 ~ 41	0 ~ 1	0.5 ~ 1.5	-	-	2.5 ~ 2.7	10 ~ 15	3.23	-
UF - HM ^[5]	67 ~ 70	30 ~ 33	0.1 ~ 3	<0.2	<0.2	-	3.1 ~ 3.2	10 ~ 15	3.0	1500
UM ^[6]	~70	~30	0.1 ~ 0.4	0.3	-	-	3.1	-	3.1	1800
UP ^[7]	~38.5	~35.4	~0.2	~26	-	-	-	7 ~ 15	1.38 ~ 2.76	>1800
NUDT ^[8]	~68	~30	<1	~1	<1	-	-	13	1.8	1800
DC ^[9]	66.6	28.5	2.3	0.8	0.4	2.1	3.0	10	3.4	1400

从表 1中可以看出,DC公司商品化的含硼连续 SiC纤维的力学性能较好,拉伸强度达到 3.0 GPa以上,并且耐温在 1400 以上,满足未来纤维用于耐高温领域的需要;UF州立大学和 Michigan大学研制的含硼连续 SiC纤维室温拉伸强度达到 3.0 GPa以上,耐温 1500 以上;而 UP大学制备的纤维由于氧含量过高导致纤维性能较差,但耐温达 1800 ;NUDT研究含硼连续 SiC纤维起步较晚,但纤维拉伸强度也达到了 1.8 GPa左右,耐温达 1800 。可见将硼引入 SiC纤维中可以明显改善 SiC纤维的力学性能和耐高温性能。

3 先驱体转化含硼连续 SiC纤维的制备

先驱体转化法制备含硼连续 SiC纤维的关键是硼元素的引入,根据引入硼的方式将含硼连续 SiC纤维的制备分为三种:(1)利用硼烷或硼氮烷改性 SiC纤维先驱体,然后采用合适的纺丝方法制备含硼连续 SiC纤维;(2)将含硼的先驱体聚合物和 SiC纤维先驱体聚合物共混纺丝制备含硼连续 SiC纤维;(3)将连续 SiC纤维原丝经含硼气体不熔化处理制备含硼连续 SiC纤维。

3.1 硼烷或硼氮烷改性 SiC纤维先驱体

Florida^[10-11]州立大学的 Guang Jin Choi等将十硼烷 ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}$)溶于甲苯中,之后和聚碳硅烷 (PCS)的溶液混和反应改性 PCS,将反应产物蒸发过滤调节黏度以适合纺丝,然后通过熔融纺丝制得含硼连续 SiC纤维原丝,进而高温烧成制得含硼连续 SiC纤维。

Michigan^[12-16]大学的 Laine等在油状聚甲基硅烷 (PMS)中加入四乙烯基硅烷 [$\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_4$]和硼烷络合物 [$\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$]制备可溶的 PMS,然后经干法纺丝,并采用热交联和化学交联等方法使纤维固化,最后在 1400 烧成制得含硼连续 SiC纤维。

Pennsylvania^[17]大学的 Alexis R. Brunner等将二

乙基环硼氮烷 (DEB)和噻那硼烷 (PN)分别与聚乙烯基硅氧烷 (PVS)反应,将产物熔融纺丝,电子辐照交联,并在 1200 下烧成制得 Si-C-O-B纤维,最后将 Si-C-O-B纤维在 Ar气中 1800 热处理以制备 Si-C-B纤维。

3.2 含硼先驱体聚合物与 SiC纤维先驱体聚合物共混

曹峰^[18]等利用环硼氮烷和 PMS和 PCS反应分别制备含硼先驱体聚合物 BN-PMS和 BN-PCS,再将 BN-PMS和 BN-PCS按一定比例物理混合,然后采用干法纺丝及缓慢加热交联,在 1400 烧成制备出含硼连续 SiC纤维。

楚增勇等将二甲基二氯硅烷氨解,并在反应装置中通入 BCl_3 制得聚硼硅氮烷 (PBSN),将 PBSN和 PCS先驱体物理共混纺丝,空气不熔化,1250 烧成含硼连续 SiC纤维^[19-20]。

3.3 连续 SiC纤维原丝经含硼气体不熔化处理

Dow Coming公司的 Sylramic纤维^[21]是将 PCS纤维经 BCl_3/NO_x 不熔化处理,再在 1600 以上的 Ar中烧成或直接将 SiC纤维在 B_2O_3 气氛中处理,制备出耐 1800 以上高温的连续 SiC纤维。王培^[22]、范小林^[23]等在实验室也进行过类似的研究,他们把 PCS纤维经 BCl_3/NH_3 不熔化处理再高温烧成制备出含硼连续 SiC纤维。

在上述制备含硼连续 SiC纤维的方法中,硼在先驱体和纤维的分布状态是不相同的。在采用含硼的先驱体聚合物和 SiC纤维先驱体聚合物共混的方法制得的含硼 SiC纤维先驱体中,由于先驱体的物理共混是分子级的混合,硼在含硼 SiC纤维先驱体中分布的均匀性是分子水平的,相应裂解得到的含硼连续 SiC纤维中硼的分布均匀性也是有限的^[19-20];制备含硼连续 SiC纤维采用含硼气体不熔化处理的方法,

实质上是表面渗硼的方法,改变纤维的表面性能,以获得性能优异的纤维,硼在纤维中的分布是不均匀的,由纤维表面到中心硼的浓度逐渐降低,要获得性能优异的纤维对工艺的要求比较高;硼烷或硼氮烷改性 SiC 纤维先驱体方法制备的含硼连续 SiC 纤维先驱体中,硼的分布能达到原子级,但由于所用的硼烷或硼氮烷的都不是很多,硼在含硼 SiC 纤维中分布的均匀性未必能达到真正的原子级。

4 展望

含硼连续 SiC 纤维耐温一般在 1 800 以上,在 1 400 保护气氛下强度保留率 90% 以上,能满足未来高温使用的要求。但目前真正商品化并投入使用的含硼连续 SiC 纤维只有 Dow Coming 公司的 Sylramic 纤维,而其他含硼连续 SiC 纤维尚处在研究阶段。含硼连续 SiC 纤维的制备未来可向下列方向发展:

(1) 制备新型含硼连续 SiC 纤维先驱体,将硼引入到含硼连续 SiC 纤维先驱体聚合物的主链中,使硼在含硼连续 SiC 纤维先驱体中达到原子级的分布;

(2) 制备含硼连续 SiC 纤维的过程中尽量避免或减少氧的引入,进一步提高含硼连续 SiC 纤维的耐高温性能。

参考文献

- 1 楚增勇,冯春祥,宋永才等. 先驱体转化法连续纤维国内外研究与开发现状. 无机材料学报, 2002; 17(2): 193 ~ 201
- 2 范小林,宋永才,李效东等. 耐高温 SiC 纤维的研究动态. 宇航材料工艺, 1998; 28(1): 13 ~ 17
- 3 曹峰. 耐超高温碳化硅纤维新型先驱体研究及纤维制备. 国防科技大学博士学位论文, 2002
- 4 Toreki W, Choi G J, Batich C D et al. Polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1992; 13: 198
- 5 Toreki W, Batich C D, Choi G J. High molecular weight polycarbosilane as a precursor to oxygen-free SiC fibers. Polym. Prepr., 1991; 32: 584
- 6 Laine R M, Sellinger A. Highly processable hyperbranched polymer precursors to controlled chemical and phase purity fully dense SiC. US Pat, 6 133 396, 2000
- 7 Bujalski et al. Method for producing ceramic fibers from blends of siloxane resins and carborane siloxane oligomers. US Pat, 6 103 178, 2000
- 8 Chu Zengyong, Feng Chunxiang, Song Yongcai. Develop-

ment of a new Si - C - O - N - B ceramic fiber using a hybrid precursor of polycarbosilane and polyborosilazine. Journal of Materials Science Letters, 2003; 20(10): 725 ~ 728

9 Lipowitz et al. Preparation of polycrystalline ceramic fibers. US Pat, 5 279 780, 1994

10 Choi G J, Toreki W, Batich C D. Improved the mechanical stability of polymer-derived silicon carbide fibers by decaborane incorporation. J. Mater. Sci., 2000; 35: 2 421

11 Choi G J. Chemical modifications of polymer-derived silicon carbide fibers to enhance the mechanical stability. Ph. D. Thesis, University of Florida, 1993

12 Laine R M, Babonneau F. Pre-ceramic polymer routes to silicon carbide. Chem. Mater., 1993; (5): 26

13 Laine R M, Sellinger A. Si-containing ceramic precursors. The Chemistry of Organic Silicon Compounds, 1998; (2): 2 245

14 Zhang Z F, Scott S, Laine R M. Pure silicon carbide fibers from polymethylsilane. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1994; 15: 1 529

15 Mu Y, Laine R M, Harrod J F. Some further observations on polymethylsilane as a precursor for silicon carbide. Appl. Organomet. Chem., 1994; (8): 95

16 Zhang Z F. Processing silicon carbide fibers from organosilicon precursors. Ph. D. Thesis, University of Michigan, 1994

17 Brunner A R, Bujalski D R, Moyer E S. Synthesis and ceramic conversion reactions of pinacolborane- and diethylborazine-modified poly(vinylsiloxane)s. The development of a processable single-source polymeric precursor to boron-modified silicon carbide. Chem. Mater., 2000; 12: 2 770 ~ 2 780

18 Cao Feng, Li Xiaodong, Kim D P et al. Polycarbosilane post-treated with polyborazine as precursor for oxygen-free SiC fibers with low crystallinity. Chemistry of Materials, 2003; (12): 606 ~ 610

19 楚增勇,王军,宋永才等. 连续陶瓷纤维制备技术的研究进展. 高性能纤维与应用, 2004; (2): 39 ~ 45

20 楚增勇. 先驱体法碳化硅纤维缺陷形成机理与性能提高研究. 国防科技大学博士学位论文, 2003

21 Deleeuw D C, Lipowitz. Preparation of substantially crystalline silicon carbide fibers from polycarbosilane. US Pat, 5071600, 1991

22 王培. 含硼碳化硅纤维研究. 国防科技大学硕士学位论文, 1996

23 范小林. 低含氧量碳化硅纤维的研制. 国防科技大学博士学位论文, 1999

(编辑 李洪泉)