

文章编号: 1000-324X(2007)04-0681-04

干法纺丝法制备低氧含量 SiC 纤维

薛金根, 王应德, 宋永才

(国防科技大学 CFC 国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 通过粘度、凝胶含量和 XRD 等手段研究了聚碳硅烷 (PCS) 纺丝原液的干法纺丝性能和干纺 PCS 纤维的自交联过程, 并对所制得的低氧含量 SiC 纤维的组成、结构和性能进行了表征. 结果表明, PCS/二甲苯纺丝原液的最佳纺丝粘度范围在 18.0~22.0Pa·s; 干纺 PCS 纤维在烧成温度超过 250°C 后开始发生自交联反应, 在烧成温度超过 550°C 后, 干纺 PCS 纤维完全交联形成了“不熔不溶”的网状结构; 干法纺丝法制备得到的 SiC 纤维与空气不熔法法制得的 SiC 纤维相比, 氧含量大幅降低, 仅在 3.6wt% 左右, 结晶度较高, 其耐高温抗氧化性也有明显的改善.

关 键 词: 干法纺丝; 聚碳硅烷; SiC; 纤维

中图分类号: TQ343 **文献标识码:** A

Preparation of Low Oxygen SiC Fiber by Dry Spinning

XUE Jin-Gen, WANG Ying-De, SONG Yong-Cai

(Key Lab of New Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Dry spinning performance of PCS solution and self crosslinking process of the PCS fiber as-spun were studied by viscosity, gel content and XRD techniques. The composition, structure and mechanical properties of SiC fibers were also characterized. Results show that the optimum spinning viscosity of PCS/xylene solution is 18.0–22.0Pa·s, self crosslinking process of the PCS fiber by dry-spun begins at 250°C during pyrolysis process, and finishes at 550°C to form a network structure which does not melt or dissolve. The oxygen content of the final SiC fibers is decreased to about 3.6wt%. SiC fibers prepared by dry spinning have a better β -SiC microcrystalline structure and show better oxidation resistance than those prepared by the oxidation curing.

Key words dry spinning; polycarbosilane; SiC; fiber

1 引言

碳化硅 (SiC) 纤维是陶瓷纤维制品的一种, 是用于金属基、陶瓷基复合材料的一种重要的高性能增强陶瓷纤维, 由于它在航空、航天和原子能等高性能领域具有良好的应用前景, 因此它的制备研究受到了世界各国的极大关注^[1].

1975 年, S.Yajima 用聚碳硅烷为先驱体, 通过在 250~350°C 下熔融纺丝成型, 并经空气不熔化 (在 160~250°C 下) 处理、高温裂解而制得 SiC 纤维,

日本碳公司以此为基础实现了工业化生成, 并以“Nicalon”为商品名销售. 但是, 这种方法制备的 SiC 纤维工作温度一般在 1000°C 以下, 远未达到人们的期望使用温度 1800 °C. 研究认为^[2-4]: 这是 SiC 纤维中存在的氧和游离碳等杂质造成的, 高温下发生热分解, 生成 SiO 和 CO 等小分子气体, 这些气体逸出形成空洞等缺陷, 造成纤维的高温性能下降. 因而, 降低 SiC 纤维中氧含量, 对提高其耐高温性能具有重要意义. 先驱体转化法制备低含

收稿日期: 2006-07-12, 收到修改稿日期: 2006-09-03

基金项目: 国家 863 计划 (2002AA305101); 国家自然科学基金 (50532010); 国防科技大学预研 (JC-06-01-05)

作者简介: 薛金根 (1970-), 男, 博士, 助理研究员. E-mail: xjg502@163.com

氧量连续 SiC 纤维, 目前主要有三种途径^[5]: (1) 改进不熔化方法, 采用非氧不熔化方法减少不熔化过程中氧的引入; (2) 在 SiC 纤维中加入烧结助剂, 高温烧结脱氧; (3) 采用干法纺丝工艺, 初生纤维直接烧成, 避开空气不熔化处理过程^[6].

干法纺丝法制备 SiC 纤维, 可以不经过不熔化处理过程而直接进行高温烧成, 从而降低纤维中的含氧量. 本工作从高分子量高软化点 PCS 先驱体出发, 以二甲苯为溶剂, 采用干法纺丝的方法纺制 PCS 纤维, 在惰性气体保护下直接高温烧成制备得到了低氧含量的 SiC 纤维; 对 PCS 纺丝原液粘度与干法纺丝性能的关系、干纺 PCS 纤维的自交联过程和最终烧成得到的低氧含量 SiC 纤维的组成、结构和性能进行了探讨.

2 实验方法

2.1 实验原料

聚碳硅烷, 化学纯, $M_w > 7000$, 软化点 $> 360^\circ\text{C}$, 自制^[7].

2.2 干法纺丝与 SiC 纤维烧成

将 30g 高分子量 PCS 溶于二甲苯溶剂中, 配成浓度为 60wt%~70wt% 的浓溶液, 纺丝温度在 $20\sim 50^\circ\text{C}$, 用高压氮气加压至 $0.2\sim 0.5\text{MPa}$, 在单孔干法纺丝机纺制得到 PCS 纤维 (DS-PCS fiber). 将干纺 PCS 纤维置于管式炉中, 反复抽真空置换 N_2 , 在 N_2 气氛保护下, 按一定升温程序升温至 1250°C , 保温 30min, 冷却至室温后, 得到 SiC 纤维.

2.3 分析与测试

采用 NDJ-1 型旋转式粘度计测试 PCS/ 二甲苯纺丝原液的粘度. 将干纺 PCS 纤维用索氏提取器, 以二甲苯为提取剂提取 20 次, 准确称量烧成前后纤维的质量, 计算干纺 PCS 纤维中的凝胶含量. XRD 采用 ADVANCED 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线为光源进行测定, $2\theta = 5^\circ \sim 60^\circ$. 元素组成分析中, 碳元素采用 CS-444 型碳硫分析仪红外吸收法测定; 硅元素利用灼烧重量法测定; 氧元素采用日本 HORIBA 公司 EMGA-620W 型 O-N 联测仪测定. 纤维力学性能测试采用 YG-001 型单纤维电子强力仪, 试样标距为 25mm, 拉伸速率为 $5\text{mm}/\text{min}$.

3 结果和讨论

3.1 PCS 纺丝原液粘度对干法纺丝性能的影响

PCS/ 二甲苯纺丝原液可纺性的好坏主要取决于 PCS 溶液的粘度. 可以说, 只有控制好溶液的粘

度, 才能比较好地控制溶液的纺丝性能. 在喷丝板孔直径为 0.20mm 、纺丝压力为 0.4MPa 、收丝速度为 $36\text{m}/\text{s}$ 等其他纺丝工艺条件不变的情况下, 进行干法纺丝所得到的 PCS/ 二甲苯纺丝原液的粘度和纤维连续可纺性能的关系如图 1 所示.

由图 1 可以看出, 在 PCS/ 二甲苯纺丝原液的粘度低于 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 时, 由于粘度偏低, 纤维的连续可纺性能不好; 当 PCS 溶液的粘度超过 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以后, 随着 PCS 溶液粘度的升高, 纤维的连续可纺性能迅速提高; 在 PCS 溶液的粘度超过 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以后, 纤维的连续可纺性能随着 PCS 溶液粘度的继续升高而有所下降. 这说明 PCS 溶液的粘度过低和过高都不利于干法纺丝过程中的纤维成形, 只有在合适的粘度范围内, PCS/ 二甲苯纺丝原液才具有较好的可纺性. 从图 1 中还可以发现, PCS/ 二甲苯纺丝原液的可纺粘度范围在 $10.0\sim 25.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之间, 最佳纺丝粘度范围在 $18.0\sim 22.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 之间. 因此, 在先驱体 PCS/ 二甲苯溶液的干法纺丝过程中, 通过调节 PCS/ 二甲苯溶液的浓度、温度和先驱体 PCS 的分子量, 使得纺丝原液的粘度在 $18.0\sim 22.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的范围内进行干法纺丝.

图 2 是先驱体 PCS/ 二甲苯溶液的粘度 - 温度曲线. 由图 2 可以看出, PCS/ 二甲苯溶液的粘度是随着温度的降低而升高, 而且高浓度溶液受温度变化的影响更明显. 这是因为在溶液温度较高时, 溶液中的 PCS 分子热运动比较剧烈, PCS 分子的活动能力大, 大分子的缠绕和解缠速度相当, 溶液粘度较小, 随着温度的降低, 粘度有较小幅度的增大; 而在温度降低的过程中, 分子热运动能力下降, 大分子的解缠速度明显小于缠结速度, 粘度增大.

从图 2 可以看出, PCS/ 二甲苯溶液的粘度随

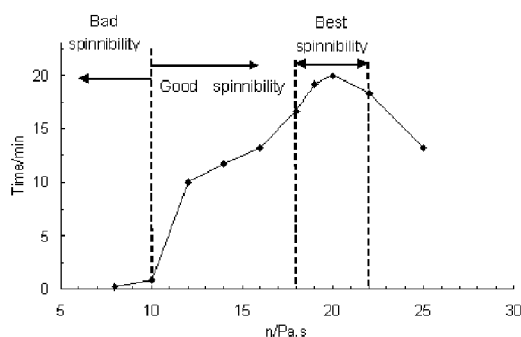


图 1 PCS 溶液的粘度与纤维连续可纺性的关系
Fig. 1 Relation between viscosity of PCS solution and the spinnability

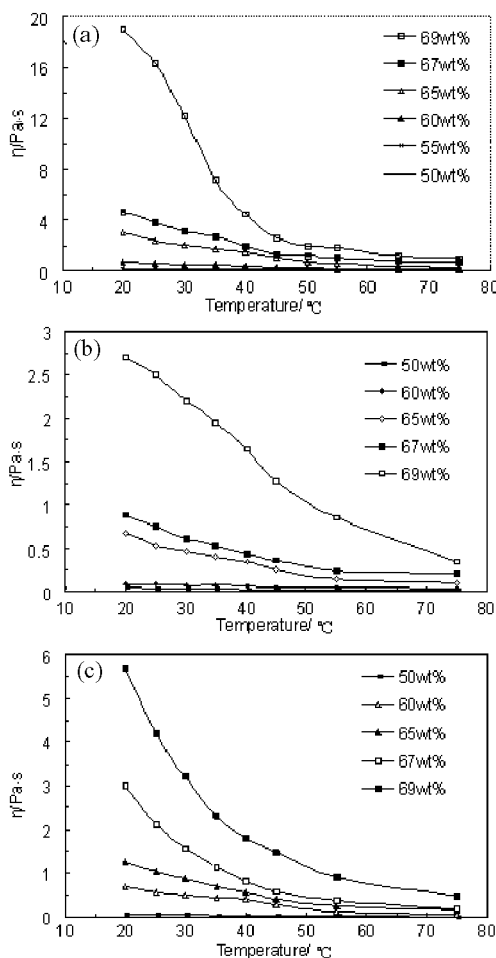


图2 PPCS 溶液的温度 - 粘度关系曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curves of PCS solutions

(a) PCS-HM ($M_w=8400$); (b) PCD-LM ($M_w=3400$);

(c) PCS-SM ($M_w=14000$)

着先驱体 PCS 浓度的升高而增加; PCS 的浓度对溶液粘度的影响可分成三个区段: 在 PCS 浓度低于 60wt% 时, 溶液中 PCS 分子数量相对较少, 溶液较稀, 溶液的粘度较小, 溶液浓度对粘度的影响也较小, 溶液粘度随浓度的增大而略有增加; 当溶液浓度在 60~65wt% 之间时, 溶液的粘度开始随 PCS 浓度的增大有明显的上升, 但升幅不是很大; 随着溶液浓度的继续升高, 当浓度超过 65wt% 后, 溶液逐渐接近饱和, 溶液粘度随 PCS 浓度的升高而急剧增加, 当溶液温度较低时这现象更突出。

此外, 从图 2 还可看出, 常温下不同分子量 PCS 的浓度对溶液粘度的影响是不同的, 只有分子量适中的 PCS 的浓度对 PCS/二甲苯溶液粘度影响程度较大, 分子量过低或过高的 PCS 浓度的变化对溶液粘度的影响较小。在常温下, 分子量过低的先驱体 PCS-LM 由于分子链较短、分子链柔性好、链段的滑移也容易, 因而其粘度较小、溶液浓度对粘度

的影响也小一些; 而分子量过高的 PCS-SM 虽然分子链较长, 但是由于其支化度高、空间位阻很大, PCS 大分子链卷绕成团以圆球状形态存在, 在溶液中的移动也容易, 因而其粘度较小、溶液浓度对粘度的影响也小; 分子量适中的 PCS-HM 由于分子链较长、支化度较高、分子链柔性较差, 链段的滑移较困难, 因而其粘度就较大、溶液浓度的改变对粘度的影响也就大的多。因此, 在采用高分子量先驱体 PCS-HM 进行溶液纺丝时, 浓度可以作为调节干法纺丝原液粘度的有效手段。

3.2 干纺 PCS 纤维的自交联过程

在干纺 PCS 纤维的高温烧成过程中, 高分子量 PCS 分子内部或分子之间就能够发生热交联反应。图 3 是干纺 PCS 纤维在不同烧成温度下的凝胶含量的变化情况。

由图 3 可以看出, 在干纺 PCS 纤维的无机化过程中, 随着烧成温度的升高, 纤维中的凝胶含量逐步升高。在烧成温度超过 250°C 后, 干纺 PCS 纤维开始发生自交联反应, 开始形成凝胶; 在 350~450°C 的烧成温度区间内, 干纺 PCS 纤维中的凝胶含量迅速增加, 从 20% 增加到 90% 左右; 在烧成温度超过 550°C 后, 干纺 PCS 纤维完全交联, 形成了“不熔不溶”的网状结构, 凝胶含量达到了 100%。因此, 在 250~550 °C 的烧成阶段, 升温速度应适当放慢一些; 在烧成温度超过 550°C 后, 由于 PCS 纤维已经完全交联、形成“不熔不溶”的网状结构, 则可加快高温烧成的升温速度。

3.3 SiC 纤维的组成、结构与性能

干纺 PCS 纤维在氮气气氛的保护下进行直接高温烧成, 制备得到低氧含量 LO-SiC 陶瓷纤维; 把干纺 PCS 纤维在经过空气不熔化处理后进行高温烧成得到高氧含量的 Air-cured SiC 纤维。这两种 SiC 纤维的元素组成与性能如表 1 所示, 图 4 是它们的 XRD 谱图。

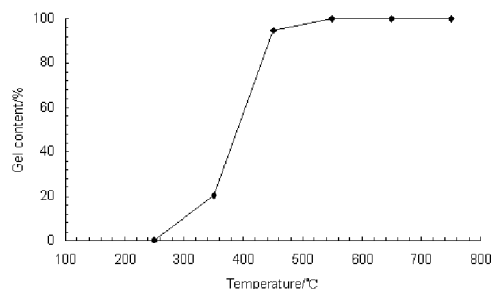


图3 不同烧成温度下的 DS-PCS 纤维的凝胶含量

Fig. 3 Gel content of DS-PCS fibers pyrolyzed at different temperatures

表 1 SiC 纤维的化学组成与性能

Table 1 Chemical analysis results of SiC fibers pyrolyzed at 1250°C

Sample	Si/wt%	C/wt%	O/wt%	Diameter/ μm	σ/GPa	σ^*/GPa
LO-SiC	54.47	41.91	3.62	18.5	1.8	1.6
Air-cured SiC	55.75	31.84	12.41	18.6	2.3	0.9

σ^* : The tensile strength of the fiber pyrolyzed at 1000°C for 1h in air

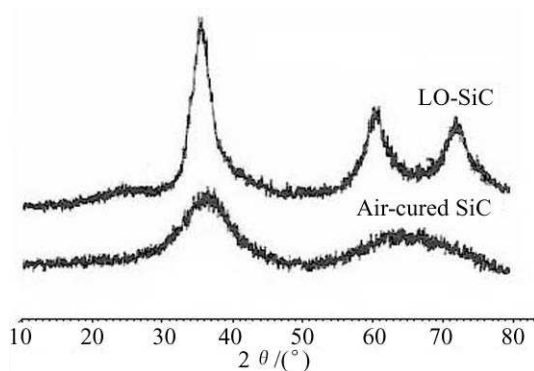


图 4 1250°C 烧成的不同 SiC 纤维的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of SiC fibers pyrolyzed at 1250°C

由表 1 和图 4 可以看出, 干纺 PCS 纤维进行直接高温烧成制备得到的低氧含量 SiC 纤维比经过空气不熔化处理后进行高温烧成得到的 SiC 纤维氧含量大为降低, 从 12.4wt% 下降到了 3.6wt%; 因此, LO-SiC 纤维的 Si-C-O 复合相较少, 比较容易形成 β -SiC 微晶, 结晶性能较好, 在 (111) 面 ($2\theta = 36.5^\circ$)、(220) 面 ($2\theta = 61^\circ$)、(311) 面 ($2\theta = 72^\circ$) 都有明显的 β -SiC 微晶的衍射峰. 而经过空气不熔化处理的 SiC 纤维在 (111) 面有一个较宽的衍射峰, 在 (220) 面和 (311) 面没有明显的 β -SiC 微晶的衍射峰, 说明结晶程度较低^[8]. 因此, LO-SiC 纤维的耐高温抗氧化性能得到了显著的提高. 从表 1 可以明显看出, 干纺 PCS 纤维经过直接高温烧成制备得到的低氧含量 LO-SiC 纤维在 1000°C 的空气气氛中烧灼 1h 后, 其力学性能变化不大, 强度保持率高达 89%, 明显高于经过空气不熔化处理后

进行高温烧成得到的 Air-cured SiC 纤维.

4 结论

PCS/二甲苯纺丝原液的最佳纺丝粘度范围在 18.0~22.0Pa·s; 干纺 PCS 纤维在烧成温度超过 250°C 后开始发生自交联反应, 在烧成温度超过 550°C 后, 干纺 PCS 纤维完全交联、形成了“不熔不溶”的网状结构; 干法纺丝法制备得到的 SiC 纤维直径约 18.5 μm , 抗拉强度为 1.8GPa; 与空气不熔化法制得的 SiC 纤维相比, 其氧含量大幅降低, 为 3.6wt% 左右, 结晶度较高, 耐高温抗氧化性也有明显的改善.

参考文献

- [1] Laine R M, Babonneau F. *Chemical Materials*, 1993, **5**: 260-279.
- [2] Ichikawa H, Machino F, Mitsuno S. *Journal of Materials Science*, 1986, **21**: 4352-4358.
- [3] Shimoo T, Morita T, Okamura K. *Journal of the American Ceramic Societ.*, 2001, **84** (12): 2975-2980.
- [4] Takeda M, Urano A, Sakamoto J, et al. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **258-263**: 1594-1599.
- [5] 楚增勇, 冯春祥, 宋永才, 等 (CHU Zeng-Yong, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (2): 193-201.
- [6] William Toreki. *Composites Science and Technology*, 1994, **51**: 145-159.
- [7] 薛金根, 王应德, 宋永才, 等 (Xue Jin-Gen, et al). 现代化工 (Modern Chemical Industry), 2006, **26** (6): 48-50.
- [8] Ly H Q, Taylor R, Day R J, et al. *Journal of Materials Science*, 2001, **36**: 4045-4057.