

文章编号: 1000-324X(2002)02-0193-09

# 先驱体转化法连续 SiC 纤维国内外研究与开发现状

楚增勇, 冯春祥, 宋永才, 李效东, 肖加余, 王应德

(国防科技大学新型陶瓷纤维及复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

**摘 要:** 比较了连续 SiC 纤维的四种主要制备方法, 着重介绍了先驱体转化法制备工艺, 并就先驱体转化法生产连续 SiC 纤维国内外研究历程、开发现状、发展前景及对策作了初步的分析与探讨。

**关 键 词:** 先驱体转化法; 连续 SiC 纤维; 发展; 现状

**中图分类号:** TQ 343 **文献标识码:** A

## 1 连续 SiC 纤维的制备方法比较

连续 SiC 纤维是一种具有高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀并具有电磁波吸收特性的多晶陶瓷纤维, 可用作高耐热、抗氧化材料和聚合物基、金属基及陶瓷基复合材料的高性能增强纤维。由 SiC 纤维增强制备的高性能陶瓷基复合材料, 可应用于航天飞机、高性能发动机等尖端领域。故被称为 21 世纪航空、航天以及高技术领域应用的新材料<sup>[1,2]</sup>。

连续 SiC 纤维的制备方法主要有四种, 即化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposited, CVD)<sup>[3,4]</sup>、超微细粉烧结法 (Powder Sintering)<sup>[5,6]</sup>、碳纤维转化法 (即化学气相反应法, Chemical Vapor Reaction, CVR)<sup>[7,8]</sup> 和先驱体转化法 (Preceramic Polymer Pyrolysis)<sup>[9~45]</sup>, 如表 1 所示。

表 1 四种制备方法所得 SiC 纤维的主要性能<sup>[3~45]</sup>

Table 1 Properties of SiC fibers prepared by different methods

Methods	Trade name	Tensile strength $\sigma/\text{GPa}$	Yong's modulus $E/\text{GPa}$	Density $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Diameter $D/\mu\text{m}$
CVD	SCS-6	4.48	430	3.0	142
Polymer pyrolysis	Nicalon	3.0	220	2.5	14
Powder sintering		1.2	380	2.0	25
CVR		1.0	180	2.1	20

化学气相沉积法是以钨丝 (W) 或碳纤维 (CF) 为芯材, 在其纤维上以有机硅为原料沉积生成包覆形的 SiC 涂层, 所制备的连续 SiC 纤维早已商品化并已应用, 其耐热性高、机械性能好, 但该方法的最大缺陷是成本高、价格贵, 所得纤维热匹配性差、直径粗、难以编

收稿日期: 2001-03-22, 收到修改稿日期: 2001-06-08

基金项目: 九五国防预研 (12.1.10.1); 国家 863 计划资助项目 (715-011-016)

作者简介: 楚增勇 (1974-), 男, 博士。

织. 超细微粉烧结法主要是采用  $\alpha$ -SiC、 $\beta$ -SiC 微粉与聚合物的溶液混合纺丝, 经挤出、溶剂蒸发、煅烧、预烧结及烧结等步骤制得, 所得纤维大量富碳、丝径较粗、强度较低, 虽然耐温性较好, 但抗氧化性较差. 碳纤维转化法尚处于探索性研究阶段, 该方法是以碳纤维为碳源, 以二氧化硅等为硅源, 在高温下通过气相反应或气相渗透使得碳纤维全部转化为 SiC 纤维, 该方法工艺简单, 成本较低, 但所得纤维的强度和模量均不高, 没有商品化纤维出现 [20].

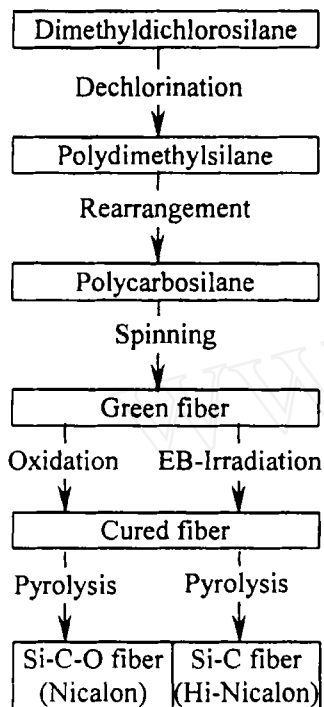


图 1 先驱体转化法连续 SiC 纤维工艺流程

Fig. 1 Fabrication diagram of continuous SiC fibers

再经过高温 (450~500°C) 热分解、重排、缩聚转化为 PCS, PCS 在多孔纺丝机上熔纺成 500 根一束的连续 PCS 纤维, 再经过空气中 200°C 氧化或电子束照射得到不熔化 PCS 纤维, 然后在高纯氮气保护下 1000°C 以上高温处理便得到 Nicalon 纤维和低氧含量的 Hi-Nicalon 纤维 [21].

先驱体的合成是先驱体转化法可设计性的具体体现. 为制备所需陶瓷材料, 通常要求先驱体聚合物尽可能同时满足以下几个条件: 1) 组成中非目标元素少, 产物纯, 陶瓷转化率高; 2) 聚合物具有稳定结构或可在热分解前转化为稳定结构; 3) 聚合物分子结构中有活性基团, 可进行反应得到稳定结构或交联结构; 4) 聚合物结构不影响其可加工性 (成膜、成丝等) [22]. 在早期的研究中, 曾采用不同合成方法制得了三种 PCS 即 Mark I、Mark II、Mark III 型 PCS, 经过 PCS 结构与最终 SiC 纤维性能关系的研究, 最终确定了 Mark I 型 PCS 的合成路线即由 DMDCS 制备 PDMS, 再由 PDMS 经高压釜高温热解转化为 PCS [12]. 如果对

先驱体转化法是陶瓷材料制备领域具有哲学意义的一次变革, 也是近年来占据统治地位的一种制备方法, 它以有机金属聚合物为先驱体, 利用其可溶可熔等特性成型后, 经高温热分解处理使之从有机物变为无机陶瓷材料. 先驱体转化法具有适于工业化生产、生产效率高、成本低 (只有 CVD 法 SiC 纤维价格的 1/10) 的优点, 且所制得的 SiC 纤维直径细, 具有可编织性、可成型复杂构件、可改变制备条件获得适合不同用途的纤维品种 (不同的成分、结构、相态、晶态等) [11,19]. 所以, 自 1975 年日本东北大学的矢岛圣使 (Yajima) 教授等人开创先驱体转化法制备连续 SiC 纤维技术以来 [9,10], 该技术以其优异的实用性和可设计性而成为当今连续 SiC 纤维制备领域的研究热点, 尤其是进入九十年代后, 先驱体转化法连续 SiC 纤维的制造技术不断改进, 一系列新型 SiC 纤维也相继出现, 纤维品种趋向系列化, 性能不断提高, 应用领域不断扩大.

## 2 先驱体转化法连续 SiC 纤维制备工艺

先驱体转化法连续 SiC 纤维的制备路线如图 1 所示 [12~17,21], 大致可分为聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 的合成、熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成四大工序. 即首先由二甲基二氯硅烷 (Dimethyldichlorosilane, DMDCS) 脱氯聚合为聚二甲基硅烷 (Polydimethylsilane, PDMS),

再经过高温 (450~500°C) 热分解、重排、缩聚转化为 PCS, PCS 在多孔纺丝机上熔纺成 500 根一束的连续 PCS 纤维, 再经过空气中 200°C 氧化或电子束照射得到不熔化 PCS 纤维, 然后在高纯氮气保护下 1000°C 以上高温处理便得到 Nicalon 纤维和低氧含量的 Hi-Nicalon 纤维 [21].

先驱体的合成是先驱体转化法可设计性的具体体现. 为制备所需陶瓷材料, 通常要求先驱体聚合物尽可能同时满足以下几个条件: 1) 组成中非目标元素少, 产物纯, 陶瓷转化率高; 2) 聚合物具有稳定结构或可在热分解前转化为稳定结构; 3) 聚合物分子结构中有活性基团, 可进行反应得到稳定结构或交联结构; 4) 聚合物结构不影响其可加工性 (成膜、成丝等) [22]. 在早期的研究中, 曾采用不同合成方法制得了三种 PCS 即 Mark I、Mark II、Mark III 型 PCS, 经过 PCS 结构与最终 SiC 纤维性能关系的研究, 最终确定了 Mark I 型 PCS 的合成路线即由 DMDCS 制备 PDMS, 再由 PDMS 经高压釜高温热解转化为 PCS [12]. 如果对

先驱体 PCS 进行物理与化学改性, 可以制备出含 Ti<sup>[23,24]</sup>、Zr<sup>[23,25]</sup>、Al<sup>[23,26]</sup>、B<sup>[27,28]</sup> 的耐温型 SiC 纤维, 以及含 Ti 和含过渡金属的吸波型 SiC 纤维<sup>[29]</sup>. 采用其他先驱体如聚碳硅氮烷、聚硅氮烷、聚硼氮烷等, 还可制备出 Si-C-N、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、BN 纤维等<sup>[30]</sup>.

表 2 国内外连续 SiC 纤维工业化开发过程

Table 2 Universal industrialization of the continuous SiC fibers

Date	Events
1975	Prof. Yajima successfully prepared experimental SiC fiber via polymer pyrolysis
1975.6	Nippon Carbon Co. Ltd., Japan, obtained the licence of Yajima's patent
1976.4	Nippon Carbon established an experimental plant of 1kg/month
1978.12	Nippon Carbon reached the scale of 25kg/month
1980	Prof. Yajima prepared Si-Ti-C fiber. China started to prepare polymer-derived SiC fiber
1981.2	Nippon Carbon built a pilot plant of 100Kg/month
1984	Ube Industries Ltd, Japan, began to industrialize the Si-Ti-C fiber according to Yajima's patent
1984.12	Nippon Carbon set up an industrial plant of 1Ton/month (Nicalon <sup>TM</sup> )
1988	Ube Inc. industrialized Si-Ti-C fiber with a scale of 1~2Ton/month in trade mark Tyranno
1992	Nippon Carbon amplified its yield to 4~5Ton/month
1993	Nippon Carbon began to produce high-performance SiC fiber
1995	Nippon Carbon could offer Hi-Nicalon <sup>TM</sup> with 1Ton/month. China built a production-line of 10kg/month
1986-1988	Dow corning Co. Ltd, USA, prepared polycrystalline SiC fiber and began industrialization (Sylramic <sup>TM</sup> )
1996-1998	Ube Industries Ltd produced high-performance fibers including LoxM, LoxE, ZM and SA
1998-1999	Hi-Nicalon entered the international market. China began to establish a pilot plant of 500kg/year
1996-1999	Bayer firm in Germany prepared Si-B-N-C fiber and began industrialization (Siboramic <sup>TM</sup> )

脆性物料纺丝工艺是先驱体转化法的关键技术之一. 熔融纺丝所得的原纤维强度极低, 只有 5MPa 左右, 一吹即断, 这给纺丝、收丝及转移工艺提出了极大挑战. 研究表明适度的分子量及其分布是良好可纺性的前提条件, 纺丝工艺对原纤维的损伤程度是决定最终 SiC 纤维性能的重要因素. 通过改变喷丝板形状纺出的异形纤维具有一定的电磁波吸收特性<sup>[31]</sup>.

空气氧化是 PCS 原纤维不熔化最简单易行的方法, 但同时也在纤维中引入了大量的氧杂质<sup>[32]</sup>. 日本碳公司于 1995 年又推出了新牌号的纤维 Hi-Nicalon(如图 1 所示)<sup>[33,34]</sup>. 由于采用电子束照射不熔化, 避免了不熔化阶段氧的引入, 该纤维具有氧含量极低、耐高温性能优异的特点<sup>[21]</sup>. 此外, 化学气相固化<sup>[35]</sup>、干法纺丝<sup>[36,37]</sup>、引入其他元素(如 B、Al、Zr)<sup>[23~28]</sup> 等均可以不同程度的提高纤维的耐温性能.

高温烧成过程是先驱体转化思想的真正实施, 在这一过程中, 有机的 PCS 纤维逐渐演变成了无机的 SiC 纤维. 温和的升温速率、高纯的惰性气氛是制备高性能 SiC 纤维的保障.

氢气条件下裂解可降低所得 SiC 纤维的游离碳含量<sup>[38]</sup>；氨气条件下裂解 PCS 纤维可以获得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纤维<sup>[39]</sup>。

### 3 先驱体转化法连续 SiC 纤维国内外工业化开发历程

日本碳公司经数年开发,于 1984 年具备了工业化生产能力,产品以 Nicalon 商品名进入市场销售。此后不久,日本宇部兴产公司也研制成功另一种连续 SiC 纤维 Si-Ti-C-O 纤维,以 Tyranno 商品名销售。美国随后也制备了多晶 Sylramic 纤维<sup>[28]</sup>；西德最近研制成功牌号为 Siboramic 的 SiBN<sub>3</sub>C 纤维<sup>[40]</sup>。国内于 1980 年开始研制,现已成功实现了连续 SiC 纤维的小批量生产。如表 2 所示。

日本碳公司尽管已有碳纤维生产的成熟技术,在取得了 SiC 纤维的专利实施权后,仍经过近十年的努力,耗资约 11 亿元,才完全实现了 SiC 纤维的工业化生产。从日本碳公司进行 SiC 纤维的工业化开发过程,还可以看出大致经历了三个重要的发展阶段:即 (1) 初期开展阶段,由间断生产初步形成连续化生产线(1976~1981);(2) 逐步扩大生产规模阶段(1981~1992);(3) 适应需求,扩大品种,开发高性能纤维阶段(1992~至今)。经过不断开发与改进,Nicalon SiC 纤维的制备工艺、产品性能及品牌都逐渐完善起来。

### 4 先驱体转化法连续 SiC 纤维的研究现状

近十年来,先驱体转化法 SiC 纤维制备技术总体上正向高性能化<sup>[33,34,23~28,40]</sup>、多功能化<sup>[31,44,45]</sup>、低成本化<sup>[36,37]</sup>的方向发展,但占绝对主流的是高性能 SiC 纤维,即超耐热(>1500°C)SiC 纤维的研制。

日本碳公司在月产 4~5 吨 Nicalon 纤维的生产基础上,正适应不同应用开发多品种、高性能碳化硅纤维,其中采用电子束辐照制得的低氧含量的 Hi-Nicalon 纤维已达到月产 1 吨的生产规模并上市销售<sup>[33]</sup>。接近化学配比的 Hi-Nicalon-S 纤维正在工业化开发中<sup>[34]</sup>。日本宇部兴产公司的含 Ti 的 Tyranno 纤维的生产也达到月产吨级规模,并开发出耐热级与半导体级共 12 个品牌产品,在纤维中不仅引进 Ti、还引进 Zr、Al,纤维的电阻率在 10<sup>6</sup>~10<sup>-1</sup>Ωcm 可调,其耐热性也显著提高到 1500~2000°C<sup>[23~26]</sup>。

美国 Dow Corning 公司依据引入烧结助剂制备多晶纤维的创新思维,在 SiC 纤维的制备过程中引入 B,再在 1800°C 高温下烧结制得多晶 SiC 纤维。纤维的强度、模量高,耐热性好,并已制得连续长纤维(商品名为 Sylramic)<sup>[27,28]</sup>。德国 Bayer 公司另辟蹊径,基于制备无定型纤维的思路,从含 Si-N-B 键的聚合物出发制得了在 2000°C 仍能维持无定型态的 SiBN<sub>3</sub>C 纤维,其力学性能及耐热性俱佳,并已制得连续长纤维,正进行工业化开发中(商品名为 Siboramic)<sup>[40]</sup>。如表 3 所示。

由于先驱体转化法 SiC 纤维具有潜在的市场前景,除了日本继续处于领先地位以外,其他各国研究机构在连续 SiC 纤维的本土化与新型 SiC 纤维的探索上也不甘落后。如美国的 Florida 州立大学<sup>[36,37]</sup>、Michigan 大学<sup>[41]</sup>、我国的国防科技大学<sup>[1,29~31]</sup>、法国的 Domaine 大学<sup>[38]</sup>等都在进行这方面的研究工作。我国先后在实验室制备了含 Ti、B、Al 的低氧含量的 SiC 纤维<sup>[42]</sup>,并利用电子束成功地制备了耐高温 SiC 纤维<sup>[43]</sup>,而且通过与 PVC 共聚合<sup>[44]</sup>、掺混过渡金属微粉<sup>[29]</sup>、异形纺丝<sup>[31]</sup>、铁氧体涂层<sup>[45]</sup>等工艺制备出了具有吸波功能的 SiC 纤维,部分工艺处于国际先进水平。

表 3 先驱体转化法 SiC 纤维的典型特性<sup>[33,34,23~28,40]</sup>

Table 3 Properties of commercial available SiC fibers prepared by polymer pyrolysis

Company	Nippon Carbon Co. Ltd.			Ube Industries Ltd.				Dow Corning	Bayer
	Nicalon			Tyranno					
Trade name	NL-200	Hi-Nicalon	Hi-Nicalon-S	LoxM	LoxE	ZE	SA	Sylramic	Siboramic
Composition									
Si	56.4	63.7	68.9	55.4	~56	~61	67.8	66.6	~34
C	31.3	35.8	30.9	32.4	~37	~35	31.3	28.5	~12
O	12.3	0.5	0.2	10.2	5.0	2.0	0.3	0.80	1.0
N	—	—	—	—	—	—	—	0.40	~40
B	—	—	—	—	—	—	—	2.30	11.6
Al	—	—	—	—	—	—	0.6	—	—
Ti	—	—	—	2.0	2.0	—	—	2.10	—
Zr	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—
Tensile strength									
At RT/GPa	3.0	2.8	2.6	3.3	3.4	3.5	2.5	2.8~3.4	4.0
At 1400°C in air/% RT	0	70	95	—	—	—	95	95	95
Yong's modulus									
At RT/GPa	220	270	420	187	206	2.33	300	386	290
At 1400°C in air/% RT	0	70	—	—	—	—	—	—	90
Strain to failure/% RT	1.4	1.3	0.6	1.8	1.7	1.5	0.7	0.8	1.0
Density/g·cm <sup>-3</sup>	2.55	2.74	3.10	2.48	2.55	2.55	3.1	>3.1	1.85
Diameter/μm	14	14	12	11	11	11	11	10	12~14
State of matter*	PC	PC	C	PC	PC	PC	C	C	A
HHR/°C**	1200	1600	>1800	1200	1300	1400	>1900	>1800	>1800
			60					66	80
Strength/% RT***	0	23	(1400	0	0	—	55	(1370	(1500
			°C/10h)					°C/12h)	°C/50h)

\* In which, A means amorphous, C, crystalline, PC, partial crystalline.

\*\* Highest heat-resistance (under iner atmosphere).

\*\*\* Strength retainant percent of RT after exposure to air at 1300°C for 100h.

## 5 先驱体转化法连续 SiC 纤维的发展前景

先驱体法制得的 SiC 纤维, 由于它具有碳纤维所不具备的许多优异特性, 在作为耐热材料及复合材料增强纤维两方面, 正表现出广泛的应用前景<sup>[1,46]</sup>. 连续 SiC 纤维成功实现

表 4 SiC 纤维增强复合材料在航空发动机部件的试验开发实例<sup>[47]</sup>  
Table 4 Application of SiC fiber reinforced composites to aero-engines

Components	Materials		Development				Aircraft or Project names	Manu- facturer	Nation
	Fiber/Matrix	Shape up method	Trial- produce	Factor test	Engineer- ing test	Commeri- cal use			
Flap	Nicalon/SiC	CVI			✓		M53	SNECMA	Fr
Flap	C/SiC	CVI				✓	M53,M88	SNECMA	Fr
Flap	SiC/C	CVI			✓		Millitary	/	USA
Exhaust nozzle	LoxM/SiC	Hybrid			✓		Millitary	IHI	Japan
jet-type burner	SiC/SiC	?	✓				EPM	/	USA
Flame- stabilizer	Nicalon/SiC	CVI		✓			/	SNECMA	Fr
Sound- absorber material	LoxM/SiC	Hybrid			✓		HYPR	IHI	Japan
Tail cone	ZMI/SiC	Hybrid			✓		HYPR	IHI	Japan
Scaleboard	Nicalon/SiC	CVI		✓			/	SNECMA	France
Burner Scaleboard	Hi-Nicalon/SiC	MI			✓		IHPTET	GE	USA
Scaleboard	LoxM/SiC	PIP		✓			AMG	AMG	Japan
Static wing	Hi-Nicalon/SiC	MI			✓		IHPTET	GE	USA
Static wing	Nicalon/SiC	/	✓				/	RR	UK
Static wing	SiCw/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Sintering		✓			AMG	AMG	Japan
Static wing	LoxM/SiO <sub>2</sub>	Hot press		✓			AMG	Ube industries	Japan
Turbine Static wing	LoxM/SiC	Hybrid		✓			AMG	AMG	Japan
Wing disc	Nicalon/SiC	CVI		✓			/	SNECMA	France
Wing disc	LoxM/SiC	Hybrid		✓			AMG	AMG	Japan
Supporting frame	Hi-Nicalon/SiC	MI	✓				IHPTET	GE	USA
Feeding pipe	Nicalon/SiC	CVI	✓				IHPTET	Allid-Signal	USA

工业化并进入市场销售之后,十余年来,国际上对 SiC 纤维在上述两方面开展了广泛深入的基础研究,已在许多方面取得了令人满意的研究结果.以这些研究为基础,目前 SiC 纤维的应用开发正在进展中.如作为耐热密封材料, Nicalon 纤维的织布已使用在美国航天飞机上,而 SiC 纤维增强树脂基复合材料,由于其优良的机械特性及碳纤维所没有的透波性与吸波性,正在被用作飞机机体结构材料.金属基复合材料如 SiC/Al,由于其轻质高强、高耐热性、耐疲劳性,因此在飞机及汽车用部件、一般机械部件、体育用品等方面,以获取高性能产品为目的的开发也正在进行.在陶瓷基复合材料上,如 SiC 纤维增强玻璃基复合材料、增强 SiC 基复合材料都表现出显著的增韧效果.它们作为宇宙火箭及航空喷气发动机的耐热部件的实用化也正在进行中(试验开发实例见表 4)<sup>[47]</sup>,而伴随着 Hi-Nicalon 等高性能纤维的商品化,它作为超耐热结构材料的增强纤维在宇航、高温气体透平、核熔融炉等方

面的应用更为人们所期待。

由于保密的限制, SiC 连续纤维在军事上以及某些敏感领域的应用情况难以为人所了解。但从上述应用实例以及日本对我国进行产品禁运却将 70% 的产量销往美国并应用于军事及高技术领域的事实足以看出先驱体转化法生产连续 SiC 纤维的巨大军事意义及其发展前景。

## 6 我国发展连续 SiC 纤维的现状与对策

国内由国防科技大学率先于 1980 年开始进行连续 SiC 纤维的研制, 经过 20 余年的努力, 已成功建成月产 10 公斤级中试生产线, 制得连续长度大于 300 米的碳化硅纤维, 所得 KD-I 型 SiC 纤维的主要性能 (抗张强度 1.8~2.4GPa; 抗张模量 160~180GPa; 纤维直径 14~16 $\mu\text{m}$ ; 丝束根数 400-800 根/束) 已接近日本同类产品的指标<sup>[30]</sup>。与此同时, 已建起月产 500 公斤连续 SiC 纤维中试生产线。尽管如此, 我国在放大工艺的研究步伐上还远远落后于日本和美国。国内对于连续 SiC 纤维量与质需求日益强烈, 从复合材料和国防事业的大局出发, 批量化生产连续 SiC 纤维越早越具有战略意义。

总体而言, 连续 SiC 纤维主要有三大关键技术: (1)PCS 的质量控制与制备条件的优化; (2)脆性原丝的纺丝与处理技术; (3)脆性原丝的不熔化与连续烧成技术。这种纤维的脆性本质决定了它大大不同于 PAN 基碳纤维的制备工艺, 但同碳纤维一样, 一直困扰国内科研工作者的也是纤维的力学性能难以提高。客观考虑到国内的实际情况, 要加速放大工艺的研制步伐, 就必须加强基础性研究工作, 对影响 SiC 纤维力学性能的工艺参数进行定性、乃至定量的研究, 探索出放大工艺所遵循的具体规律, 为放大工艺的稳定化及其工业化提供技术参考。具体而言, 为制备高强度 SiC 纤维, 无缺陷高质量的原丝是首要前提 (要求高度纯化的纺丝级 PCS 物料和高度清洁的纺丝环境); 脆性原丝的无损化和均一化不熔化处理是另一有力保障 (避免产生缺陷); 烧成保护气氛的高度纯化 (过滤、除氧、脱水) 与有效加张亦有重要影响。工艺控制精度在一定程度上决定了纤维品质与可重复性, 因此, 各工序工艺条件及设备尚需进一步优化与改进。此外, 鉴于低成本、高耐热 SiC 纤维已成发展主流, 我国也应当立足于创新的基础上开发高耐热 SiC 纤维, 力争做到高起点、高前瞻地发展新型 SiC 纤维, 建立拥有自主知识产权的制备工艺。

## 参考文献

- [1] 冯春祥, 等 (FENG Chun-Xiang, et al). 材料导报 (Materials Review), 1997, **11** (6): 64-66.
- [2] Andersson C H, et al. *Composites*, 1984, **15** (1): 16-24.
- [3] DeBolt H E, et al. *Silicon Carbide - 1973*, Carolina:University of South Carolina Press, 1974. 168-174.
- [4] 郑敏, 等 (ZHENG Min, et al). 宇航材料工艺 (Aerospace Materials & Technology), 1996, **26** (5): 27-30.
- [5] Srinivasan G V, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1993, **14** (7-8): 563-572.
- [6] Srinivasan G V, et al. *Fractographic of glass and ceramics III*. Westervill:American Ceramic Society, 1995. 317-337.
- [7] Kowbel W, et al. *J. Nucl. Mater.*, 1995, **219**: 15-25.
- [8] Okada K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (6): 1691-1693.

- [9] Yajima S, et al. *Chem. Lett.*, 1975, **931**: 34.
- [10] Yajima S, et al. *Nature (London)*, 1976, **261**: 683-685.
- [11] Rice R W. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1983, **62** (8): 889-892.
- [12] Yajima S, et al. *J. Mater. Sci.*, 1978, **13**: 2569-2576.
- [13] Hasegawa Y, et al. *J. Mater. Sci.*, 1980, **15**: 720-728.
- [14] Hasegawa Y, et al. *J. Mater. Sci.*, 1983, **18**: 3633-3648.
- [15] Hasegawa Y, et al. *J. Mater. Sci.*, 1986, **21**: 321-328.
- [16] Ichikawa H, et al. *J. Mater. Sci.*, 1986, **21**: 4352-4358.
- [17] Hasegawa Y. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**: 1177-1190.
- [18] Yajima S, et al. *U. S. Pat.*, 4 100 233, July 11, 1978.
- [19] Lipowitz J, et al. *Adv. Ceram. Mater.*, 1987, **2** (2): 121-128.
- [20] Takeda M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (5): 1063-1069.
- [21] Ishikawa T. *Composites Sci. Technol.*, 1994, **51** (2): 135-144.
- [22] 冯春祥, 宋永才 (FENG Chun-Xiang, et al). 材料导报 (Materials Review), 1994, **8** (3): 67-70.
- [23] Kumagawa K, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1998, **19** (1): 65-72.
- [24] Yamamura T, et al. *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**: 2589-2594.
- [25] Kumagawa K, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1997, **18** (3): 113-118.
- [26] Ishikawa T, et al. *Nature*, 1998, **391** (19): 773-775.
- [27] Lipowitz J, et al. *Composites Sci. Technol.*, 1994, **51** (2): 167-171.
- [28] lipowitz J, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1997, **18** (3): 147-157.
- [29] 王 军 (WANG Jun). [博士学位论文], 国防科技大学, 长沙, 1997.
- [30] 冯春祥, 宋永才, 等 (FENG Chun-Xiang, et al). 高性能陶瓷纤维的研究进展. 见: 材料设计与加工 (II-2), 北京: 化学工业出版社, 1997. 395-400.
- [31] 王 军, 王应德, 等 (WANG Jun, et al). 功能材料 (Function Materials), 2000, **31** (6): 628-629.
- [32] Mah T, et al. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19** (4): 1191-1201.
- [33] Takeda M, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1995, **16** (4): 37-44.
- [34] Takeda M, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1996, **17** (4): 35-42.
- [35] Hasegawa Y, et al. *Composites Sci. Technol.*, 1994, **51** (2): 161-166.
- [36] Toreki W, et al. *Composites Sci. Technol.*, 1994, **51**: 145-159.
- [37] Sacks M D, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1995, **16** (4): 25-35.
- [38] Hemida A T, et al. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**: 2359-2366.
- [39] Burns G T, et al. *Commun. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **2**: 333-340.
- [40] Baldus P, et al. *Science*, 1999, **285**: 699-703.
- [41] Zhang Z F, Ph. D. Thesis. *The University of Michigan*, 1994.
- [42] Fan X L, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, **18** (8): 629-630.
- [43] Chu Z Y, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, **20** (7): 585-587.
- [44] 宋永才, 冯春祥, 等 (SONG Yong-Cai, et al). 低电阻率 SiC 纤维的制备方法, 国防专利 01100917.9.
- [45] 黄小忠, 冯春祥 (HUANG Xiao-Zhong, et al). 一种制取磁性纤维的新方法. 国家发明专利 99116795-3.
- [46] 谢征芳, 陈朝辉, 等 (XIE Zheng-Fang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (2): 200-208.
- [47] Shigeto N. *Ceramic (Japanese)*, 1999, **34** (4): 58-62.



## Advances in the Polymer-derived Continuous SiC Fibers

CHU Zeng-Yong, FENG Chun-Xiang, SONG Yong-Cai, LI Xiao-Dong,

XIAO Jia-Yu, WANG Ying-De

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

**Abstract:** To prepare continuous silicon carbide fibers, four methods were reviewed, of which polymer route is taking its predominance these days. The polymer route to ceramic fibers, usually containing steps of polymer synthesis, melt spinning, curing and pyrolysis, was thoroughly studied. The development of the fibers was discussed and new generation fibers for ultrahigh-temperature applications, which is the main advance in this field, were remarked by Hi-Nicalon, Hi-Nicalon type S, Sylramic, Tyranno SA and Siboramic. Current situation of the polymer-derived continuous SiC fibers at home and abroad, as well as their prospects and countermeasures, were also discussed in the paper.

**Key words** polymer pyrolysis; continuous silicon carbide fibers; development; current situation