

先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究进展

赵大方^{1,2}, 王海哲², 李效东²

(1. 装备指挥技术学院 航天装备系, 北京 101416; 2. 国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 先驱体法制备的 SiC 纤维是高性能陶瓷基复合材料(CMC)的关键增强材料. 在过去三十年里, 已发展了三代 SiC 纤维. 本文综述了三代 SiC 纤维制备工艺、组成结构和性能的发展变化情况, 分析了 SiC 纤维的耐高温、抗氧化、模量和高温抗蠕变性能与其组成和结构的相互关系, 总结了提高纤维性能的主要方法.

关键词: SiC 纤维; 先驱体转化法; 耐超高温陶瓷纤维

中图分类号: TQ343

文献标识码: A

Development of Polymer-derived SiC Fiber

ZHAO Da-Fang^{1,2}, WANG Hai-Zhe², LI Xiao-Dong²

(1. Department of Space Equipment, the Academy of Equipment Command & Technology, Beijing 101416, China; 2. State Key Lab of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The polymer-derived SiC fiber is one of the most important reinforcing materials for high performance ceramic matrix composites (CMC). Three generations of SiC fibers have been developed over the past thirty years. In this article, the preparing methods, compositions, microstructures and performances of three-generation fibers are reviewed. Furthermore, the relationships are discussed between microstructure and the main properties of the fibers, such as high-temperature-resistance, modulus and creep resistance. And, as a summary, some improving methods for the properties of SiC fibers derived from precursor are summarized.

Key words: SiC fibers; polymer-derived method; high-temperature-resistant ceramic fibers

SiC 纤维具有优异的抗氧化和抗蠕变性能, 并与陶瓷基体有良好的兼容性, 是制备高性能陶瓷基复合材料(Ceramic Matrix Composites, CMC)的重要增强体. 它广泛应用于航空航天和核工业等领域^[1], 是我国发展航空航天事业必备的关键材料之一. 先驱体转化法是制备细直径($<15\mu\text{m}$) SiC 纤维主要方法, 通常分为先驱体的合成、先驱体的熔融纺丝、将可溶可熔的原纤维不熔化以及不熔化纤维的高温烧成等四大工序. 上世纪 70 年代, 日本的 Yajima 教授的研究小组采用聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)作为先驱体制备细直径连续 SiC 纤维^[2-3]. 目前为止, PCS 仍是最成功和最有代表性的 SiC 纤维先驱体. 它由二氯二甲基硅烷缩聚成聚二甲基硅烷, 然后将 PDMS 进一步裂解重排得到的^[4]. 由于其分子量只有 1000 ~ 10000, PCS 经过纺丝得到的原丝是非常脆弱并且可

溶可熔. 它需要在空气中氧化或者通过其它方式交联成为不溶不熔的纤维, 以在高温烧成时保持纤维形状. 不熔化的纤维一般在 1200 ~ 1400℃ 惰性气氛中烧成, 使纤维无机化为 SiC 纤维^[5]. 由此得到的 SiC 纤维具有较低的密度, 可在 1000℃ 左右高温下使用, 但温度高于 1250℃ 时纤维性能会急剧下降^[6], 其组成结构需要进一步改善.

通过 30 多年的努力, 各国科学家对先驱体法制备的 SiC 纤维的组成、结构和性能及其相互关系有了深入的研究和认识. 同时, 利用这些研究和认识对先驱体和纤维制备工艺的不断改进, SiC 纤维的性能得到了极大的提高. 根据纤维组成、结构和性能的发展变化过程, 可将先驱体法制备的 SiC 纤维分为三代^[6-9]. 先驱体法制备的 SiC 纤维由第一代非化学计量的无定形纤维发展成为第三代的近化

学计量的多晶纤维, 纤维的密度、模量、热导率和耐高温性能都大大提高. 本文在综述三代 SiC 纤维制备工艺、组成结构和性能发展的基础上, 分析 SiC 纤维的耐高温、抗氧化、模量和高温抗蠕变性能与其组成和结构的相互关系, 从而总结了提高纤维性能的主要方法.

1 第一代 SiC 纤维

表 1 和表 2 列出了目前商业化的三代 SiC 纤维的制备、结构和组成的主要信息. 由表可知, 第一代 SiC 纤维有日本碳(Nippon Carbon)公司生产的 Nicalon 系列纤维和日本宇部兴产公司(Ube Industries)生产的 Tyranno Lox-M 纤维.

日本碳公司率先取得了 Yajima 教授的专利权, 并于 1982 年生产了第一种工业化的碳化硅纤维: Nicalon 100 系列^[6]. 继而在四年后推出了 Nicalon 200 系列纤维^[10], 它成为了随后许多 CMC 研究的标准级陶瓷纤维.

在 PCS 的基础上, Yajima 教授用钛醇盐Ti(OR)₄ (其中的 R = C_nH_{2n+1}) 与 PCS 反应, 制备了含钛的聚钛碳硅烷(PTCS)^[5,11], 提高了分子量和可纺性. 1987 年, 日本宇部兴产公司由 PTCS 制备了含钛 SiC 纤维, 它的直径较细, 可细至 Nicalon 纤维的一半. 这种纤维被命名为 Tyranno Lox-M, 其中 M 是英文的第十三个字母, 表示其氧含量在 13wt% 左右^[6].

1.1 第一代 SiC 纤维的性能

第一代纤维的主要性能如表 2 所示, 可以发现第一代纤维的室温抗拉强度较高, 但模量较低. Nicalon 纤维的断口形貌如图 1(a) 所示, 可以发现它是非晶结构^[16]. Nicalon 202 的临界应力强度因子 K_{IC} 为 2 MPa · m^{1/2}, 类似于玻璃的特征值, 与 SiC 块体相比还有一定的差距^[17].

Nicalon 200^[18] 系列纤维在惰性气氛中 800℃ 以下强度基本保持不变; 随着温度从 1000℃ 升高到 1200℃, 纤维的强度大约下降 30%. 当温度从 1300℃ 升至 1400℃ 时, 纤维强度出现显著下降, 纤维表面观察到大的孔洞.

表 1 三代 SiC 纤维的组成、性质和价格^[6-7,10,12-15]
Table 1 Compositions, costs and properties of three generations of SiC fibers

	Trade mark	Manufacturer	Production temperature/℃	Curing method	Elemental composition/wt%								Density, /(g · cm ⁻³)	Diameters /μm	Cost, US \$ /kg
					Si	C	O	Ti	Zr	Al	B	N			
1st Gen.	Nicalon	Nippon Carbon	1200	Air curing	58.3	30.4	11.1	-	-	-	-	-	2.55	14.0	2000
	Tyranno Lox-M	Ube Ind.	1200	Air curing	55.0	32.0	10.0	2.0	-	-	-	-	2.48	11.0	1250
2nd Gen.	Hi-Nicalon	Nippon Carbon	1300	EB curing	63.5	37.0	0.5	-	-	-	-	-	2.74	14.0	8000
	Tyranno Lox-E	Ube Ind.	1300	EB curing	56.0	37.0	5.0	2.0	-	-	-	-	2.55	11.0	-
	Tyranno ZMI	Ube Ind.	1300	Air curing	57.0	35.0	7.6	-	1.0	-	-	-	2.48	11.0	1500
	Tyranno ZE	Ube Ind.	1300	EB curing	61.0	35.0	2.0	-	1.0	-	-	-	2.55	11.0	-
3rd Gen.	Tyranno SA1	Ube Ind.	>1700	Air curing	68.0	32.0	0.3	-	-	0.6	-	-	3.02	11.0	-
	Tyranno SA3	Ube Ind.	>1700	Air curing	68.0	32.0	0.3	-	-	0.6	-	-	3.10	7.5	5000
	Sylramic	COI ceramics	>1700	-	67.0	29.0	0.8	2.1	-	-	2.3	0.1	3.05	10.0	10000
	Sylramic iBN	COI ceramics	>1700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.05	10.0	>10000
	Hi-Nicalon S	Nippon Carbon	>1500	EB curing	69.0	31.0	0.2	-	-	-	-	-	3.05	12.0	13000

表 2 三代 SiC 纤维的主要结构和性能^[6-7,10,12-15]
Table 2 Typical structures and properties of three generations of SiC fibers

	Trade mark	Tensile strength/GPa	Young's modulus/GPa	Thermal conductivity, /(W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	Elongation /%	Crystal state	Crystalline size /nm	Thermal expansion coefficient /(×10 ⁻⁶ , K ⁻¹)
1st Gen.	Nicalon	3.0	200	3.0	1.4	Amorphous	2.2	3.2
	Tyranno Lox-M	3.3	185	1.5	-	Amorphous	-	-
2nd Gen.	Hi-Nicalon	2.8	270	8.0	1.0	Microcrystalline	5.4	3.5
	Tyranno Lox-E	3.4	206	-	1.8	Amorphous	-	-
	Tyranno ZMI	3.4	200	2.5	1.7	Amorphous	-	4.0
	Tyranno ZE	3.5	233	-	-	Amorphous	-	-
3rd Gen.	Tyranno SA1	2.8	375	65.0	0.7	Polycrystalline	38.0	4.5
	Tyranno SA3	2.9	375	65.0	-	Polycrystalline	-	-
	Sylramic	3.2	400	46.0	0.7	Polycrystalline	40.0 ~ 60.0	5.4
	Sylramic iBN	3.5	400	>46.0	-	Polycrystalline	-	-
	Hi-Nicalon S	2.5	400 ~ 420	18.0	0.6	Polycrystalline	10.9	-

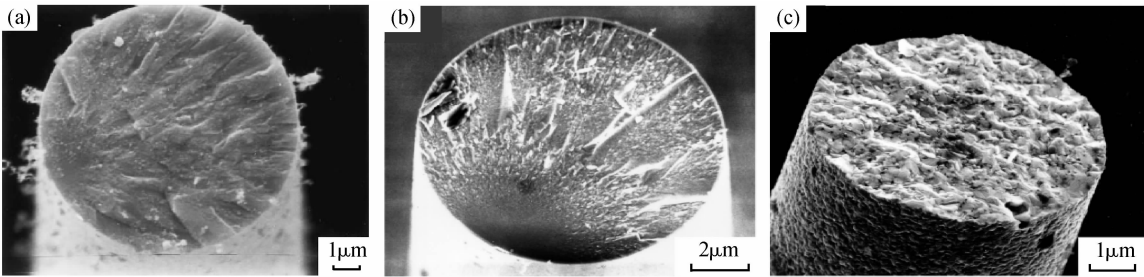


图 1 三代 SiC 纤维的典型断口形貌^[19-20]

Fig. 1 Typical fracture morphologies of three generations of SiC fibers^[19-20]

在空气中,温度高于 800℃时,第一代纤维发生氧化,其强度显著降低^[18]. 当 Nicalon 200 和 Tyranno Lox-M 在空气中加热到 1200℃以上时,两种纤维都观察到了 SiO₂ 层的增加. 由于纤维中 CO 气体逸出,在 SiO₂/SiC 界面上形成孔洞,当温度达到 1450℃时,形成的孔洞引起 SiO₂ 层从纤维表面剥离^[6].

SiC 纤维增强的 CMC 通常会在不同氧分压的环境中使用. 对于 SiC 块体材料而言,氧化性气氛中的氧分压是控制 SiC 抗氧化性的重要因素. 在氧分压中等或者比较高的时候, SiC 表现为被动氧化;但在氧分压很低的时候, SiC 表现出主动氧化行为,表面不会形成 SiO₂ 膜,而是氧化生成气体,从而导致纤维结构破坏. 因此在氧化性测试中,主动氧化和被动氧化之间的转变是影响 SiC 纤维氧化后结构、形貌和力学性能的关键因素^[21]. 对于第一代 SiC 纤维而言,其氧化行为与 SiC 块体材料存在较大差距,两种纤维在 1500℃不同氧分压的 Ar-O₂ 混合气体气氛加热 72h 后的增重变化情况如图 2 所示.

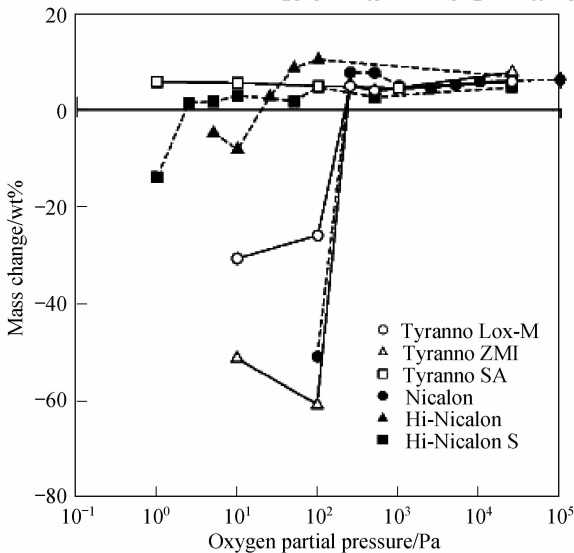


图 2 在 1500℃的 Ar-O₂ 混合气体中加热 72h 后三代 SiC 纤维的增重与氧分压的关系^[21-22]
Fig. 2 Relationship between mass change and oxygen partial pressure when SiC fibers were heated at 1500℃ in Ar-O₂ gas mixtures for 72h^[21-22]

从图 2 可知, Nicalon 纤维和 Tyranno Lox-M 纤维的被动氧化与主动氧化转变分压均在 100 ~ 250Pa^[21-22] 范围内. 氧分压低于此范围时,第一代纤维出现主动氧化,纤维大量失重, SiC 晶粒粗化,产生孔洞,纤维强度大幅度降低,几乎无法测量. 而在氧分压高于这个范围时,纤维发生被动氧化,其强度保留率为 30% ~ 40%.

同时,工程上对纤维的高温抗蠕变性能也有较高要求,用于长寿命结构件的连续纤维要求在 10000h 内持久强度 $\sigma_{SR} > 1\text{GPa}$,在 0.5GPa 应力作用下蠕变量 $\varepsilon_c < 1\%$ ^[1].

陶瓷纤维的抗蠕变性能表征通常采用 Dicarlo^[23] 的弯曲应力松弛 (BSR) 法. 将纤维缠绕并固定在半径 R_0 为 8mm 的石墨棒上,然后将试样在氩气中保温 1h. 待试样冷却到室温后使固定在石墨棒上的纤维自然松开,测量纤维所形成圆的半径 R ,然后由 (1) 式计算 m 值:

$$m = 1 - \frac{R_0}{R} \tag{1}$$

m 是介于 0 ~ 1 之间的值,其值越大表明纤维的高温抗蠕变性能越好. 第一代纤维的高温抗蠕变性能如图 3 所示. 可以看出,第一代纤维在 1000℃左右开始发生蠕变,温度高于 1300℃时, m 值接近于 0,其抗蠕变性能变得非常差.

1.2 第一代 SiC 纤维的结构

第一代纤维的组成和密度如表 1 所示,可以发现两种纤维的组成是非化学计量比的,含有多余的氧和碳. 这是因为其先驱体 PCS 和 PTCS 的 C/Si 比接近 2,远高于 SiC 本身的 C/Si 比,导致在最终获得的 SiC 纤维中存在富余碳. 此外,由于 PCS 和 PTCS 纤维均在空气中采用氧交联的方式实现不熔化,而热分解过程中大部分氧保存了下来,导致目标陶瓷纤维中存在较多的氧.

β -SiC 是第一代纤维结构中唯一晶相,其晶粒大小在 1.7 ~ 2.0nm 左右. Nicalon 202 结构中存在游离碳^[25],其堆叠厚度为 0.7nm,由 2 ~ 3 层的芳香环螺旋状堆叠,这种碳结构被称为基本结构单元 (BSU)^[26].

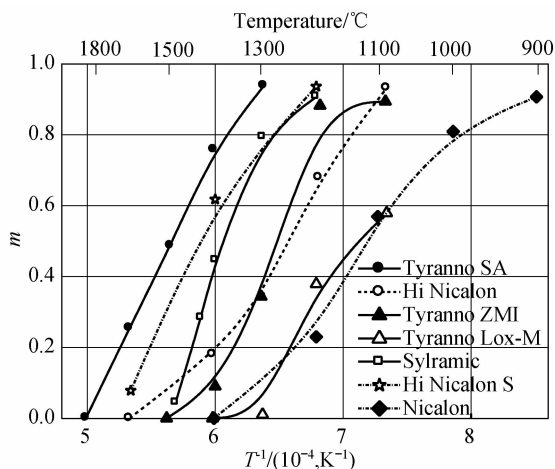
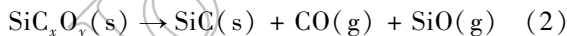


图3 三代SiC纤维的高温抗蠕变性能^[1,12,24]

Fig. 3 High-temperature creep resistance of the SiC fibers^[1,12,24]

而纤维中的氧与相邻的硅和碳键合^[26-27],存在于三元的 SiC_xO_y 结构中^[27].因此,第一代纤维也被看作由连续的 SiC_xO_y ($1 < x < 2$, $0 < y < 1$,当下 $x=1$, $y=0$ 时是SiC)相组成.其中Nicalon 200可以看成由55wt%的 β -SiC晶粒、40wt%的晶间相(平均组成是 $\text{SiC}_{0.85}\text{O}_{1.15}$)和5wt%的1nm左右随机取向的游离碳组成,并由此可以计算出纤维存在大约2%的孔隙^[25].

第一代纤维的非化学计量比组成限制了其物理性能.多余的氧形成了无定形的Si—C—O晶间相, β -SiC晶粒相的比例小,从而导致纤维的杨氏模量低,仅为SiC块体的一半左右.同时,大量Si—C—O无定形相的存在导致纤维在1000~1100℃左右强度开始降低或者发生蠕变.当热处理温度超过1300℃时, SiC_xO_y 无定形相发生分解产生CO和SiO气体,反应如式(2)^[28-30]:



分解产生的小分子气体逸出,导致纤维出现显著失重,同时引起 β -SiC晶粒粗化,在纤维内部产生缺陷,形成大量孔洞和裂纹.随着温度升高,孔洞增加,裂纹进一步扩大,SiC纤维力学性能急剧下降.

第一代纤维在氧化性气氛中的强度降低速率比其在惰性气氛中慢^[31].这是因为在高温氧化性气氛中,Nicalon纤维表面形成了固态 SiO_2 层,而在Tyranno Lox-M纤维表面同时还有少量的 TiO_2 形成, SiO_2 膜阻止了 SiC_xO_y 相分解产生的气体逸出,减缓了由于 SiC_xO_y 相分解造成的强度下降.

总之,一般的SiC块体材料是具有很高硬度的固态材料,它的杨氏模量可达400GPa左右,密度为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$,可以在空气中使用至1600℃.温度低于1600℃时,SiC表面发生被动氧化,生成的 SiO_2 层保护它免受进一步的氧化^[32].而第一代SiC纤维的这

些性能比SiC块体材料要差得多.

2 第二代SiC纤维

由于第一代SiC纤维的非化学计量比组成,纤维中存在无定形的 SiC_xO_y 晶间相,造成纤维的模量低和高温抗蠕变性能差;并且 SiC_xO_y 相的高温分解导致第一代SiC纤维的高温力学性能急剧下降,其最高使用温度不超过1300℃.因此,通过降低纤维的氧含量或者提高晶间相的稳定性,其高温力学性能有望进一步提高^[33].

第二代纤维提高性能的一个主要方法是通过避免采取空气预氧化来降低氧含量.在各种辐照条件下,先驱体分子的Si—CH₃、Si—H和C—H之间可发生交联反应,产生自由基和气体,同时形成Si—Si和Si—C键,可使先驱体分子发生交联而避免引入氧^[34].而对比各种辐照对先驱体的影响后,最终采用在氦气中电子束辐照的方式实现纤维不熔化.Okamura等^[34]在无氧气氛中用电子辐照对PCS纤维进行了不熔化处理,制备纤维的氧含量低于0.5wt%.

利用这项技术,日本碳公司生产了低氧含量的SiC纤维,命名为Hi-Nicalon纤维^[10].宇部兴产公司也对PTCS纤维实行电子辐照交联,生产了Tyranno Lox-E纤维^[1],其氧含量比Tyranno Lox-M有所下降,但仍在5wt%左右,因为PTCS由钛醇盐 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 与PCS反应合成,在引入钛元素的同时也引入了较多氧,这部分氧最终仍保留在SiC纤维中.

由于辐照工艺昂贵,而Tyranno Lox-E纤维性能提高不足.宇部兴产公司没有商业化生产Tyranno Lox-E纤维.而采用另外一种元素锆代替钛加入到PCS先驱体中.由于采用的含锆化合物(乙酰丙酮锆, $\text{Zr}(\text{AcAc})_3$)氧含量比钛醇盐的氧含量低,宇部公司制备了氧含量更低的先驱体聚锆碳硅烷(PZCS)^[14].由PZCS为先驱体制备了两种SiC纤维:Tyranno ZMI和Tyranno ZE.其中,Tyranno ZMI采用空气交联并实现了工业化,氧含量低于10wt%,而Tyranno ZE采用电子辐照工艺,但是没有工业化.

此外,日本特殊无机材料研究所的Hasegawa等将数均分子量(\overline{M}_n)为2060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(即化学气相交联,CVC),在1300℃下 N_2 气氛中裂解制备了氧含量低于2wt%的SiC纤维.该纤维的抗拉强度可保持到1400℃,模量可保持至1550℃.但目前尚未见到商业化产品^[35-36].

美国Florida大学的Toreki等^[37]将PCS分级,将高分子量部分的PCS($\overline{M}_n = 5000 \sim 10000$)溶于适当

溶剂中,同时添加纺丝助剂,应用干法纺丝技术实现纤维成形后,不经不熔化处理直接高温裂解制得氧含量低于 2wt% 的 UF-SiC 纤维. 这种方法制备的纤维晶粒较小,强度较高,在 1400℃ 氩气中有较高的强度保留率. 但仍有少量来自于先驱体本身的氧保留在最终的陶瓷纤维中,使这类纤维在高温下强度仍有所下降. 并且由于干法纺丝溶液不易调配,且溶剂易挥发,造成环境污染,目前尚未商业化.

2.1 第二代 SiC 纤维的组成和结构

第二代 SiC 纤维的组成列于表 1. 由于在交联过程避免引入氧,Hi-Nicalon 的氧含量很低. 但没有氧去除富余的碳,所以 Hi-Nicalon 依然富碳且 C/Si 比更高. Hi-Nicalon 纤维的 β -SiC 晶粒尺寸大约为 5 ~ 10nm. Hi-Nicalon 纤维的微观结构主要是 β -SiC 晶粒及其周围没有结晶的碳化硅,同时存在着由 4 ~ 10 层的旋涡状层叠在一起大约 5nm 左右的游离碳^[33]. 少量的氧被认为存在于 SiC/SiC 晶界处^[6,33]. 经过计算 Hi-Nicalon 纤维含有 85wt% 的 SiC, 11wt% 的游离碳, 4wt% 的 $\text{SiC}_{0.86}\text{O}_{0.29}$ 相, 非晶态的 SiC 占纤维重量的 26wt%^[6]. 由于氧含量低,与第一代纤维相比,无定形组分减少. 并且由于制备温度较高,形成的 β -SiC 晶粒较大.

第二代 SiC 纤维的断面形貌与第一代类似. Tyranno ZMI 的断口形貌如图 1 (b) 所示,从中看不到任何有序微结构,说明 Tyranno ZMI 依然处于无定形态.

2.2 第二代 SiC 纤维的性能

从表 2 可以发现,第二代 SiC 纤维的杨氏模量比第一代有所提高,其热导率也有所提高. 这是由于相对于第一代 SiC 纤维,第二代 SiC 纤维中 β -SiC 晶比例增加.

与 Nicalon 纤维相比,Hi-Nicalon 纤维在高温下的强度保留率有所提高,其强度在空气和氩气气氛下可以保持到 1200℃^[33]. 与第一代含钛系列的 Tyranno 纤维相比,含锆的 Tyranno ZMI 和 Tyranno ZE 在高温下的强度保留率更高. 这是因为锆可以与更多的氧结合,从而含锆的晶间相可以稳定到 1500℃ 以上^[38]. 在 1400℃ 惰性气氛下, Tyranno ZE 与 Hi-Nicalon 强度保留率相近^[39].

空气中 Hi-Nicalon 在温度高于 800℃ 时开始发生氧化^[40]. 这可能是纤维中游离碳对氧化性气氛较为敏感所致. 但在温度低于 1400℃ 时, Hi-Nicalon 依然发生被动氧化; 温度更高时,氧化层破坏,不能保护其内部不受氧化,并产生气泡. 产生气泡是因为 Hi-Nicalon 中富余碳在高温氧化性气氛中会生成 CO 所致.

从图 3 可以看出,与第一代 SiC 纤维相比,Hi-Nicalon 纤维的钝性与主动氧化转变氧分压降低了一个数量级,在 10 ~ 25Pa 范围内^[21-22]. 而 Tyranno ZMI 的转变氧分压依然为 100 ~ 250Pa, 因为转变氧分压与纤维中的 SiC_xO_y 相和富余碳含量有关,而 Tyranno ZMI 氧含量依然较高,故其结构中 SiC_xO_y 相的比例依然较高,导致其转变氧分压与第一代 SiC 纤维相比变化不明显^[21-22].

如图 3 所示,相对于第一代 SiC 纤维,第二代 SiC 纤维的抗蠕变性能也有所提高. Hi-Nicalon 和 Tyranno ZMI 开始蠕变的温度提高到了 1100℃, 这是因为第二代纤维的晶粒比第一代大. Hi-Nicalon 的蠕变活化能为 360kJ/mol, 在 1000 ~ 1450℃ 的应力指数在 2 ~ 3 之间, 其主要的蠕变机理是晶界滑移和界面控制的扩散机制, 同时晶间存在的无定形碳层亦会导致晶界滑移^[6].

3 第三代 SiC 纤维

第二代 SiC 纤维的耐高温性能、模量和抗蠕变性能有所提高,但是抗氧化性依然不够理想. 并且应用于航空航天等诸多领域的 CMC 要求其增强纤维在不低于 1300℃ 空气中和不低于 1600℃ 的惰性气氛中能够稳定使用^[1]. 第一代和第二代的 SiC 纤维难以满足这些要求, 因此需要研制高温性能更好的近化学计量比多晶 SiC 纤维.

为制备更高性能的 SiC 纤维, 宇部兴产公司在先驱体中引入另外一种金属元素铝作为烧结助剂, 生产了近化学计量比的多晶 SiC 纤维, 商品牌号为 Tyranno SA. 其制备过程如下, 首先由 PCS 和乙酰丙酮铝 ($\text{Al}(\text{AcAc})_3$) 反应^[24] 合成先驱体聚铝碳硅烷 (PACS), 然后将 PACS 熔融纺丝后在空气中预氧化, 在 1300℃ 烧成得到 Si-Al-C-O 纤维, 其在 1500 ~ 1700℃ 放出 CO, 最终在高于 1800℃ 的惰性气氛下烧结. Tyranno SA 纤维有两个版本可供选择, Tyranno SA1 和 Tyranno SA3.

在美国政府的赞助下, 在细直径陶瓷纤维研究方面有着悠久历史的 Dow Corning 公司发展了宇部兴产公司制备 Tyranno Lox-M 的方法, 将 B 元素引入到纤维中作烧结助剂. 先驱体纤维在 1400℃ 以上放出 CO, 除去多余的碳和氧, 在高温下进一步烧结, 制备了多晶的近化学计量比纤维, 命名为 Sylramic 纤维^[41].

目前 Sylramic 纤维由 ATK COI 陶瓷公司生产. 他们与 NASA Glenn 研究中心合作, 将 Sylramic 纤维在含氮气氛中进一步热处理, 使纤维中的硼与氮反应, 从而将硼从晶界上去除, 纯化晶界的同时晶粒尺

寸也有所增大,获得的纤维抗蠕变性能和电导率有所提高,这种纤维被命名为 Sylramic-iBN^[15].同时,纤维表面生成了BN膜,其抗氧化性也提高.

日本碳公司在 Hi-Nicalon 纤维的基础上,进一步去除了纤维中富余的碳,制备了近化学计量比的 SiC 纤维,命名为 Hi-Nicalon S. 其主要制备工艺为:PCS 纤维电子束辐照交联后于 1500℃ 时在 H₂ 气氛中烧结去除富余碳,获得纤维的 C/Si 比为 1.05^[42].

目前商业化的近化学计量比多晶 SiC 纤维主要有上述三种.此外,采用高分子量 PCS 浓溶液进行干法纺丝,加入 1wt% 的 B 元素作为烧结助剂,先驱体纤维烘干后在 1400~1600℃ 下进行碳热还原去除富余碳,并于 1750℃ 的惰性气氛中烧结,也制备了近化学计量比的 SiC 纤维^[43],其性质与商业化的第三代 SiC 纤维类似.国防科技大学选择聚硅碳硅烷(PSCS)为原料,通过将 Al(AcAc)₃ 与 PSCS 反应引入铝,合成了含铝的 SiC 纤维先驱体 PACS^[44-45],先驱体纤维在 1800℃ 下一次连续烧结也得到了近化学计量比的含铝 SiC 纤维.

3.1 第三代 SiC 纤维的组成和结构

第三代 SiC 纤维的组成都是近化学计量比的(见表1),由于第三代 SiC 纤维都需进行高温烧结,所以除 Hi-Nicalon S 以外,其它纤维中均引入了少量的烧结助剂.第三代纤维的主要晶相和晶粒尺寸列于表2,表中列出的晶粒尺寸是采用 XRD 图谱中(111)面衍射峰的半高宽带入 Scherrer 公式计算所得.而 TEM 观察的晶粒尺寸一般均大于此种方法的计算结果,TEM 观察发现第三代 SiC 纤维的晶粒大小均在 50~200nm^[15].Sylramic 纤维的晶粒尺寸在 100nm 左右,晶界处存在 TiB₂ 小晶粒^[46].同时从表1和2可以发现 Hi-Nicalon S 纤维的晶粒尺寸最小,因为其制备温度比其它的第三代 SiC 纤维低.

所有的第三代 SiC 纤维内部均存在少量的游离碳^[47].Hi-Nicalon S 的游离碳分布比较均匀,而 Tyranno SA 和 Sylramic 纤维的游离碳含量则沿径向从表面到芯部递增.因为 Tyranno SA 和 Sylramic 都利用碳热还原反应去除多余的碳和氧,它与 CO 和 SiO 的扩散有关,一般从表面往芯部逐渐进行.

Tyranno SA1 的 SiC_xO_y 无定形相尚未完全分解^[47].因此,其最新的版本 Tyranno SA3 减小了纤维直径,以利于纤维的完全裂解和 SiC_xO_y 相完全分解,从而其耐高温和抗蠕变性能得到提高,同时其常温力学性能亦有所增加^[8,20].图1(c)为 Tyranno SA3 的断口形貌,可以看出新一代 SiC 纤维断口形貌发生了很大的变化,与早期纤维不同,Tyranno SA3 表现出穿晶断裂特征^[20].

3.2 第三代 SiC 纤维的性能

第三代纤维的性能也列于表2.与前两代 SiC 纤维相比,第三代纤维的杨氏模量和热导率大大提高,其整体性能更接近 SiC 块体材料,在惰性气氛和空气中的耐高温性能也大大提高.

第三代纤维与早期的纤维相比,抗拉强度稍低.因为由 Griffith 的弹性断裂力学分析可知,当晶粒尺寸较小时,纤维的强度由工艺过程中形成的缺陷控制;当晶粒尺寸较大时,陶瓷纤维的应变失效由晶粒大小控制,与晶粒尺寸的平方根成正比^[1].而第三代纤维的晶粒尺寸较大.另一方面,纤维表面的富碳层存在减少了其表面缺陷,如果表面富碳层去除,纤维抗拉强度会进一步降低 20%^[48].与早期的 SiC 纤维相比,第三代 SiC 纤维的抗蠕变性能也大大改善,在 1200℃ 以上才开始发生蠕变,这是因为纤维的晶间相含量更低.图4是第三代纤维在 1400℃ 空气中的断裂强度变化^[49],其中 Sylramic-iBN 由于纤维表面原位生成 BN,去除了在晶界上的硼,其蠕变性能进一步提高.图中 Sylramic-iBN 纤维的蠕变速率比 Hi-Nicalon S 低,证明了纤维晶粒更大时其抗蠕变性能更好.

由于第三代纤维中的非 SiC 相已基本去除,其抗氧化性能接近 SiC 块体材料,抗拉强度在空气中可以保持到 1400℃^[49].Hi-Nicalon S 纤维的被动氧化和主动氧化转变氧分压降到了 1.0~2.5Pa^[21],比第二代纤维又降低了一个数量级.而 Tyranno SA 甚至在 P_{O₂} = 1Pa 时依然发生被动氧化.

图5给出三代 SiC 纤维的制备工艺和性能变化.对比几种第三代 SiC 纤维可以发现,由于 Hi-Nicalon S 的制备工艺中采用电子束辐照交联和高温 H₂ 还原方法,因此成本非常高,达 13000US\$/kg. Sylramic 纤维的制备路线还没有完全透露,但是存在通过在含硼气氛中交联引入 B 的过程或者将无机纤维在 B₂O₃ 气氛中加热引入 B 的过程^[47],因此其成本

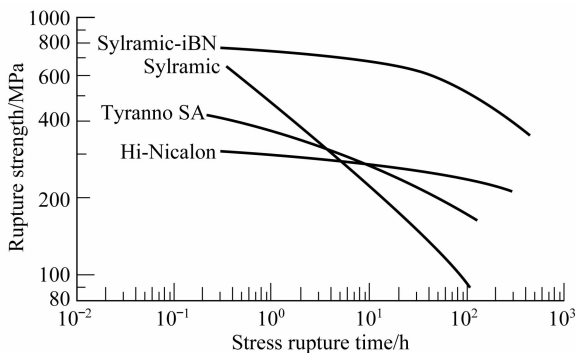


图4 1400℃空气中第三代 SiC 纤维的断裂强度变化^[49]

Fig. 4 Rupture strength behaviors of the third generation SiC fibers at 1400℃ in air

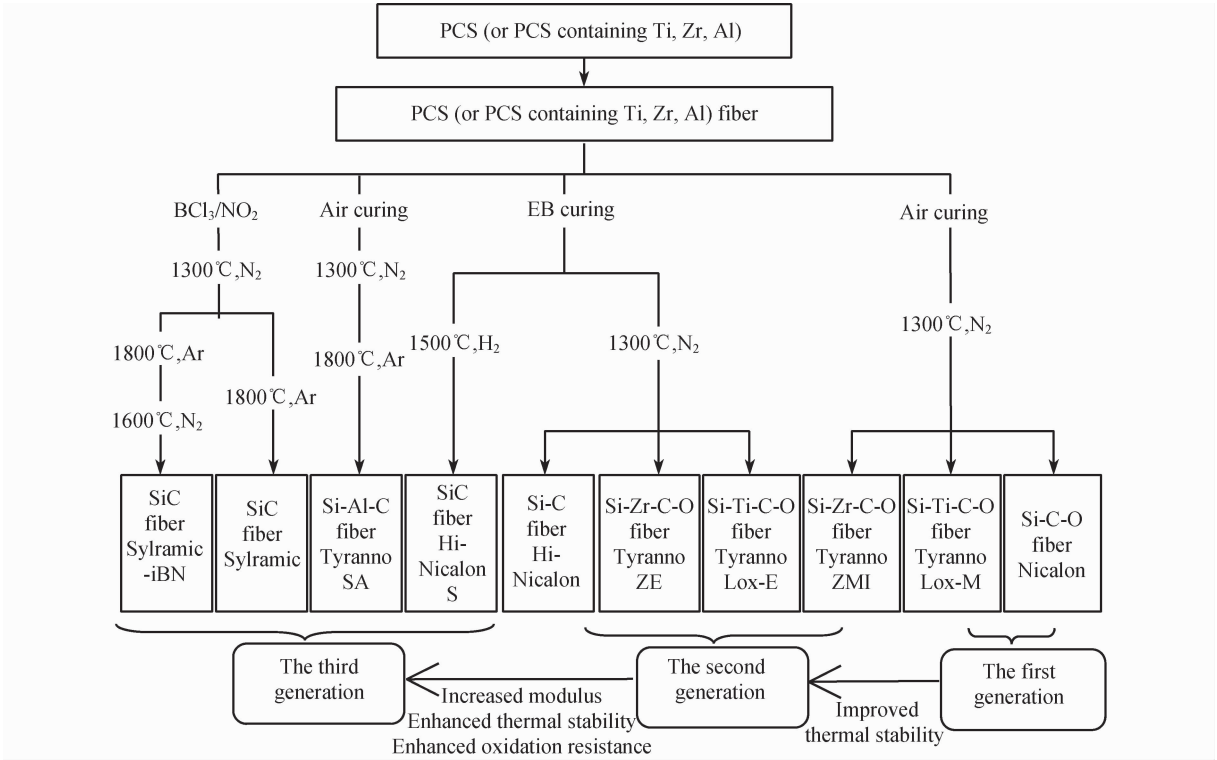


图5 三代 SiC 纤维的发展
Fig. 5 The development of three generations of SiC fibers

也比较高,达 10000US \$ /kg. 而 Tyranno SA 纤维只需在先驱体合成过程中引入铝,并利用与第一代纤维相同的空气预氧化方法,成本较低(5000US \$ /kg),且高温性能均非常优异,所以它的制备路线是最具实用性的耐超高温 SiC 纤维的制备路线.

4 总结与展望

制备 SiC 纤维的先驱体转化法发明 30 多年以来, SiC 纤维的性能,尤其是耐高温性能,得到了很大的提高. 新一代的 SiC 纤维的杨氏模量、高温抗蠕变性能和抗氧化性已经接近 SiC 块体材料,对 SiC 纤维结构与性能关系的研究也日渐深入. 可以发现,先驱体对 SiC 纤维组成结构和性能有决定性的影响,目前主流 SiC 纤维的先驱体均是在 PCS 先驱体的基础上发展起来的. 同时,先驱体的组成结构也限制了其制备工艺,而制备工艺又会影响纤维的性能. 因此,通过改变制备工艺,也可以改变目标陶瓷纤维的组成结构,提高纤维性能. 最典型的例子是日本碳公司的 Nicalon、Hi-Nicalon 和 Hi-Nicalon S 系列纤维的发展过程. 由于先驱体 PCS 富碳导致 Nicalon 纤维富碳;由于需要在无机化过程中保持纤维形状,需要进行空气不熔化,从而导致制备的 Nicalon 纤维含有多余的氧,造成高温性能不足. 通过改变交联工艺来避

免引入氧,制备的低氧含量的 Hi-Nicalon 纤维,提高了耐高温性. 在此基础上进一步改进烧结工艺,在 H₂ 气氛中烧结去除富余碳,制备了近化学计量比的 Hi-Nicalon S 纤维.

目前,第三代 SiC 纤维的性能已基本满足实际应用的需要. 以第三代 SiC 纤维作为增强体的 CMC 研究已经广泛展开^[50-55],它不仅应用于航空航天发动机的耐热部件、可重复使用运载器的热防护材料系统和高超音速运输推进系统等^[1,7,56-59],而且在核能、高速刹车、燃气轮机热端部件、高温气体过滤和热交换器等领域有广泛的应用潜力^[60].

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, Washington D. C.; National Academy Press, 1998.

[2] Yajima S, hayashi J, Okamura K. *Nature*, 1977, **266**: 521-522.

[3] Yajima S, Okamura K, Josaburo H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1976, **59**(7/8): 324-427.

[4] Yajima S, Hasegawa Y, Hayashi J, et al. *J. Mater. Sci.*, 1978, **13**(12): 2569-2576.

[5] Okamura K. *Composites*, 1987, **18**(2): 107-120.

[6] Bunsell A, Piant A. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(3): 823-839.

[7] Okamura K, Toshio S. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2006, **114**(6): 445-454.

[8] Havel M, Colombari P. *Composites Part B: Engineering*, 2004, **35**

- (2): 139-147.
- [9] Havel M, Colomban P. *Compos. Sci. Technol.*, 2005, **65**(3/4): 353-358.
- [10] Ishikawa T. *Compos. Sci. Technol.*, 1994, **51**(2): 135-144.
- [11] Yamamura T, Ishikawa T, Shibuya M, et al. *J. Mater. Sci.*, 1988, **23**(7): 2589-2594.
- [12] Kumagawa K, Yamaoka H, Shibuya M, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1998, **19**(3): 65-72.
- [13] Gouadec G, Colomban P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**(9): 1249-1259.
- [14] Suzuki K, Kumagawa K, Kamiyama T, et al. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(5): 949-953.
- [15] Yun H M, Dicarolo J A. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1999, **20**(3): 259-272.
- [16] Simon G, Bunsell A R. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**(11): 3649-3657.
- [17] Sawyer L C, Jamieson M, Brikowski D. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70**(10): 798-810.
- [18] Mah T, Hecht N L, McCullum D E, et al. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**(4): 1191-1201.
- [19] 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. 长沙: 国防科技大学, 2003.
- [20] Morishitaw K, Ochiai S, Okuda H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(8): 2571-2576.
- [21] Shimoo T, Okamura K, Morisada Y. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(9): 1793-1800.
- [22] Shimoo T, Morsada Y, Okamura K. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(20): 4361-4368.
- [23] Dicarolo J A. *Compos. Sci. Technol.*, 1994, **51**(2): 213-217.
- [24] Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, et al. *Nature*, 1998, **391**: 773-775.
- [25] Le Coustumer P, Monthieux M, Oberlin A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **11**(2): 95-103.
- [26] Laffon C, Flank A M, Lagarde P, et al. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**(4): 1503-1512.
- [27] Porte L, Sartre A. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**(1): 271-275.
- [28] Sugimoto M, Toshio S, Okamura K, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(4): 1013-1017.
- [29] Shimoo T, Okamura K, Tsukada I, et al. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(22): 5623-5631.
- [30] Shimoo T, Okamura K, Takeuchi H. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**(24): 4973-4979.
- [31] Clark T J, Prack E R, Haider M I, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1987, **8**: 717-731.
- [32] 肖汉宁, 高朋召. 高性能结构陶瓷及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [33] Hochet N, Berger M H, Bunsell A R. *J. Microsc.-oxford.*, 1997, **185**: 243-258.
- [34] Okamura K, Seguchi T. *J. Inorg. Organomet. Poly.*, 1992, **2**(1): 171-179.
- [35] Hasegawa Y. *Compos. Sci. Technol.*, 1994, **51**(2): 161-166.
- [36] Hasegawa Y. *J. Inorg. Organometal. Poly.*, 1992, **2**(1): 161-169.
- [37] Toreki W, Batich C D, Sacks M D, et al. *Compos. Sci. Technol.*, 1994, **51**(2): 145-159.
- [38] Yamaoka H, Ishikawa T, Kumagawa K. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(6): 1333-1339.
- [39] Berger M H, Hochet N, Bunsell A R. *Ceramic. Eng. Sci. Proc.*, 1998, **19**(3): 39-46.
- [40] Chollon G, Pailler R, Naslain R, et al. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**(2): 327-347.
- [41] Lipowitz J, Rabe J A, Zangvil A, et al. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1997, **18**(3): 147-157.
- [42] Ichikawa H. *Annales de Chimie Science des Matiaux*, 2000, **25**(7): 523-528.
- [43] Sacks M D. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(13/14): 2305-2315.
- [44] Cao F, Kim D P, Li X D, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**(13): 2787-2792.
- [45] Cao F, Li X D, Peng P, et al. *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**: 606-610.
- [46] Lipowitz J, Barnard T, Bujalski D, et al. *Compos. Sci. Technol.*, 1994, **51**(2): 167-171.
- [47] Dong S M, Chollon G, Labrugère C, et al. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(10): 2371-2381.
- [48] Dicarolo J A, Yun H M. *Handbook of Ceramic Composites*. Boston: Kluwer, 2005.
- [49] Dicarolo J A, Yun H M. *SiC/SiC material development under the NASA UEET program*, 2001.
- [50] Tanaka T, Tamari N, Kondo I, et al. *Ceram. Int.*, 1998, **24**(5): 365-370.
- [51] Dong S, Katoh Y, Kohyama A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, **23**(8): 1223-1231.
- [52] Araki H, Yang W, Suzuki H, et al. *J. Nucl. Mater.*, 2004, **329-333**(Part 1): 567-571.
- [53] Yan J Y, Chen C W, Fang P C, et al. *J. Nucl. Mater.*, 2004, **329-333**(Part 1): 513-517.
- [54] Yang W, Araki H, Kohyama A, et al. *Ceram. Int.*, 2007, **33**(2): 141-146.
- [55] Jones R E, Petrak D, Rabe J, et al. *J. Nucl. Mater.*, 2000, **283-287**(Part 1): 556-559.
- [56] Russell J D. *High-Performance Synthesis Fibers for Composites*. Washington DC: National Academy Press, 1992.
- [57] Shigeto N. *Ceramic Japan*, 1999, **34**(4): 58-62.
- [58] Katoh Y, Kohyama A, Hinoki T. *Fusion Sci. Technol.*, 2003, **44**(1): 155-162.
- [59] Cooke T F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(12): 2959-2978.
- [60] Lewinsohn C A, Jones R H, Colombo P, et al. *J. Nucl. Mater.*, 2002, **307-311**(Part 2): 1232-1236.