

# 连续 SiC 纤维制备技术 进展及其应用

## Development and Application of Preparation Technology of Continuous SiC Fiber

苏州赛菲集团有限公司 张卫中 陆佳佳  
苏州赛力菲陶纤有限公司 马小民 吴永龙  
江苏省高性能陶瓷纤维工程中心 陈秀娟 张春苏



张卫中  
苏州赛菲集团有限公司董事长。

复合材料的性能及其应用范围,是一个国家材料科学发展水平的标志。一般来讲,新型复合材料的力学性能与增强纤维的物理性能及其界面性能存在依赖关系。因此,研究开发并稳定批量化供应高性能纤维尤其是高性能陶瓷纤维,已成为当前国际材料学界关注的重点之一,高性能陶瓷纤维的应用情况更是近年来各种高性能装备最为神秘、敏感的话题之一<sup>[1]</sup>。

SiC 纤维是近年来最受广大材料

SiC 纤维因其具有优异的特性,在各个领域都有广泛的应用。尽管如此,已生产的 SiC 纤维不是纯的 SiC,其组成中含有不同组分的 Si、C、O 等元素,在 1300℃ 以上, $\beta$ -SiC 微晶会长大,同时氧的存在会使纤维释放 CO 和 SiO 等气体,从而限制了纤维在更高端领域的应用。如何解决这一问题未来研究方向和热点之一。

工作者关注的一种高性能陶瓷纤维,它不仅密度低、线性膨胀系数小,而且还具有高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化、抗蠕变、抗热震、耐化学腐蚀、耐盐雾等一系列优异性能,是一种具有优良电磁波吸收特性的多晶陶瓷纤维。该种纤维可在 1200℃ 有氧环境下长期使用,且具有半导体特性,其电阻率可以通过控制生产条件、添加异元素等手段实现,与陶瓷、金属、树脂基体具有良好的兼容性,是高耐热、抗氧化材料和高性能增强纤维最为理想的材料。碳化硅纤维与其前躯体——聚碳硅烷 (Polycarbosilane) 制成的复合材料已在航天、航空、深海、核电、兵器、电子、石油等领域大显身手,并日益受到人们的重视<sup>[2]</sup>。

### 国内外 SiC 纤维的发展状况

目前,制备连续 SiC 纤维的方法主要有:先驱体转化法(Precursor Polymer Pyrolysis, 3P 法),典型代表有日本碳公司和 UBE 公司、中国苏州赛力菲等;化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposited, CVD 法),典型代表有美国 AVCO 特殊材料公司,现更名为:Textron Systems 等;化学气相反应法(Chemical Vapor Reaction, CVR 法);超细 SiC 粉体挤压烧结法,代表公司英国 ICI 公司等;化学气相沉积法逐渐被淘汰,先驱体转化法是目前研究比较成熟且已实现工业化生产的方法,是 SiC 纤维制备的主流方向<sup>[3-4]</sup>。

国内主要研究 SiC 纤维的单位

有国防科技大学、厦门大学等,并取得了卓有成效的成果,苏州赛力菲陶纤有限公司是国内首家成功实现连续 SiC 纤维产业化的企业,其次还有苏州赛菲集团控股下的宿迁澳鑫斯新材料有限公司。

### 先驱体转换法制备连续 SiC 纤维技术进展

采用有机聚合物制备陶瓷纤维的概念最早见于 20 世纪 60 年代中期,20 世纪 70 年代初由德国 Bayer 首先使之实用化,1975 年日本东北大学 Yajima 教授以及 1980 年我国国防科技大学冯春祥教授等,先后用该法成功开发出连续 SiC 纤维,奠定了先驱体法制备碳化硅纤维工业化基础。

#### 1 先驱体法制备连续 SiC 纤维生产工艺流程

以有机硅化合物——二甲基二氯硅烷(Dimethyldichlorosilan, MTS)为原料,采用钠沙进行脱氯反应,得到聚二甲基硅烷(Polydimethylsilane, PDMS),再在 500℃ 以上的反应釜中发生裂解重排,生成聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS),然后经 300℃

熔融纺丝,后经 200℃ 不熔化处理,再经 1100~1300℃ 惰性气氛中烧成,便得到连续 SiC 纤维,其工艺流程见图 1 所示。

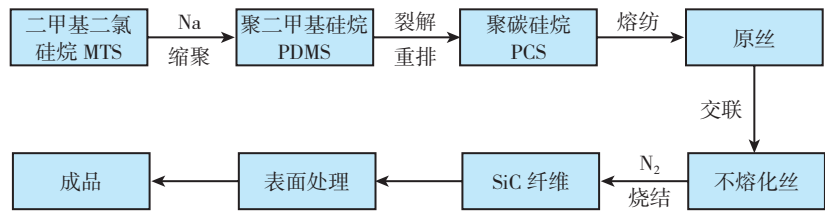


图1 先驱体法制备连续SiC纤维生产工艺流程

#### 2 先驱体法制备 SiC 纤维技术进展

根据纤维组成、结构及性能的发展变化过程,将先驱体法制备的 SiC 纤维分为三代:第一代高氧碳 SiC 纤维,第二代低氧高碳含量 SiC 纤维,第三代近化学比 SiC 纤维,其中第一、二代 SiC 纤维基本是低密度、高碳含量、无定形纤维,其耐高温性能一般不超过 1300℃;第三代高密度、近化学计量比、多晶 SiC 纤维,其耐高温性能大于 1700℃,能够满足许多尖端装备需要,见表 1、表 2。

#### 3 国内 SiC 纤维的制备水平

总体讲,我国生产 SiC 纤维的水平已接近国际水平,多个牌号的产品

分散系数控制在 1.5~3.0,软化点在 140~220℃(可调),熔程小于 20℃,氧含量控制在 1.2%~1.8% 之间,产品呈淡黄色透亮玻璃体。企业通过设备改造和技术优化,目前单线设备年产能可达 4t。公司通过几年努力,完成了两代 SiC 纤维的工程化制备开发,第一代 SiC 纤维(SLF-I)含氧量在 15~20% 之间,第二代 SiC 纤维(SLF-II)含氧量在 7%~12% 之间,连续 SiC 纤维的长度为 500m,束丝根数 1k,纤维强度达到 2.3GPa,直径 13μm,模量 160GPa 以上,各指标分散系数小于 10%。目前单线年产能已达到 1t 连续 SiC 纤维的生产规模。

表1 3代SiC纤维制造、组成与价格比较<sup>[5-8]</sup>

阶段	牌 号	制造商	交联方法	AMPT <sup>a</sup> /℃	元素组成 /wt%	C/Si 比值	密度 / (g·cm <sup>-3</sup> )	直径 / μm	估价 / (\$·kg <sup>-1</sup> )
第 1 代	Nicalon 200	日本碳公司	氧化交联	1200	56Si+32C+12O	1.33	2.55	14	2000
	Tyranno Lox-M	日本宇部兴产	氧化交联	1200	54Si+32C+12O+2Ti	1.38	2.48	11	1250
第 2 代	Hi-Nicalon	日本碳公司	电子束交联	1300	62.5Si+37C+0.5O	1.38	2.74	12	8000
	Tyranno Lox-E	日本宇部兴产	电子束交联	1300	55Si+37.5C+5.5O+2Ti	1.59	2.39	11	—
	Tyranno ZM		氧化交联	1300	57Si+34.5C+7.5O+1Zr	1.41	2.48	11	1500
	Tyranno ZE		电子束交联	1300	58.5Si+38.5C+2O+1Zr	1.54	2.55	11	—
第 3 代	Tyranno SA1	日本宇部兴产	氧化交联	>1700	68Si+32C+0.6Al	1.10	3.02	11	—
	Tyranno SA3		氧化交联	>1700	68Si+32C+0.6Al	1.10	3.10	7.5	5000
	Sylramic	美国道康宁	氧化交联	>1700	67Si+29C+0.8O+2.3B+0.4N+2.1Ti	1.01	3.05	10	10000
	Sylramic iBN		氧化交联	>1700	—	—	3.05	10	>10000
	Siboramic	德国拜耳	化学交联	>1500	34Si+12C+1.0O+40N+11.6B	1.21	1.85	12~14	—
	Hi-Nicalon Type-S	日本碳公司	电子束交联	>1500	69Si+31C+0.2O	1.05	3.05	12	13000

注: AMPT: 大概最高生产温度。

表2 3代SiC纤维性能与结构形态比较<sup>[5-8]</sup>

阶段	牌号	制造商	断裂强度 /GPa	杨氏模量 /GPa	热膨胀系数 $\gamma$ / ( $10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ )	轴向导热系数 / ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	断裂伸长 /%	晶态	晶粒尺寸 /nm	HHR <sup>*</sup> / $^\circ\text{C}$	剩余强度 $\gamma$ / %RT
第1代	Nicalon 200	日本碳公司	3.0	200	3.2	3.0	1.4	无定形	2.2	1200	0
	Tyranno Lox-M	日本宇部兴产	3.3	185	3.1	1.5	—	无定形	—	1200	0
第2代	Hi-Nicalon	日本碳公司	2.8	270	3.5	8	1	微晶	5.4	1600	23
	Tyranno Lox-E	日本宇部兴产	2.9	200	—	—	1.8	无定形	—	1300	0
	Tyranno ZM		3.4	200	4.0	2.5	1.7	无定形	—	1300	—
	Tyranno ZE		3.5	233	—	—	—	无定形	—	1400	—
第3代	Tyranno SA1	日本宇部兴产	2.8	375	4.5	65	0.7	多晶	38	>1900	55
	Tyranno SA3		2.9	375	5.4	65	—	多晶	—	>1900	55
	Sylramic	美国道康宁	3.2	400	5.4	46	0.7	多晶	40-60	>1800	66(1370 $^\circ\text{C}$ /12h)
	Sylramic iBN		3.5	400	5.4	>46	—	多晶	—	>1800	—
	Siboramic	德国拜耳	4.0	290	3.5	73	1.0	无定形	—	>1800	80(1500 $^\circ\text{C}$ /50h)
	Hi-Nicalon Type-S	日本碳公司	2.5	400	—	18	0.6	多晶	10.9	>1800	60 (1400 $^\circ\text{C}$ /10h)

注：热膨胀系数，1000 $^\circ\text{C}$ 下热膨胀系数；HHR/ $^\circ\text{C}$ ，惰性气氛条件下，最高耐热温度；剩余强度  $\gamma$  /%RT，1300 $^\circ\text{C}$ 空气条件停留 100h，剩余强度百分比。

### 连续 SiC 纤维的应用

用先驱体法制得的 SiC 纤维直径细，韧性好，易于编织成平纹、斜纹、菱形、透孔等平面织物，也可以通过 2.5D、三维编织成各种规格平板、工字梁、T 型梁、管材、棒材、纤维绳以及其他变截面立体织物等，还可以制成各种规格的 SiC 纤维毡。另外，还可以通过与树脂、金属、陶瓷进行复合，制成复合材料。目前主要应用领域有：

(1) 用于增强金属基复合材料。

SiC 纤维增强金属基复合材料可以代替金属材料达到轻质高强的效果，在航空航天等军工领域颇受欢迎。比如，纤维体积含量为 30% 的 Al 基复合材料，其弯曲强度为超硬铝的 1.8 倍，拉伸强度为 1.3 倍，同时减重 40%，可用于制造导弹的尾翼、炮管等。

(2) 用于增强树脂基复合材料。

SiC 纤维与环氧树脂、聚酰亚胺树脂组成的复合材料与碳纤维相比具有较高的压缩强度和冲击强度，以及优异的耐磨损性。同时，碳化硅/环氧树脂复合材料还具有优异的电性能。这一系列的优异性能，使其广泛应用于雷达天线罩和飞行器的

结构材料以及各种结构吸波材料。

(3) 用于增强陶瓷基复合材料。

主要应用于宇宙火箭和飞机喷气发动机的耐热部件、航天飞机的隔热瓦以及陶/陶刹车盘等，也可用于汽车尾气处理中的脱尘、脱硫、脱 NO<sub>x</sub> 装置以及其他耐盐雾、海水腐蚀、红外敏感元件、高温输送带、喷灯嘴、航天飞机柔性防热材料、过滤器、催化剂载体等。

(4) 用作隐身材料。

SiC 纤维以其优异的吸波性与高温抗氧化性而被用于制造隐身巡航导弹的头锥和火箭发动机壳体。

(5) 用作核防护材料。

SiC 是一种固有的低中子活化材料，具有低衰变热性能和氙的渗透性低的特性，呈现出很好的耐辐射性和安全功能。可以作为核聚变反应堆第一壁结构材料、燃料包覆材料、偏滤器结构材料以及各种形状控制棒材料等应用部件，是核工厂重要的潜在候选材料<sup>[9]</sup>。

(6) 其他方面。

把连续 SiC 纤维短切，来代替晶须、微粉添加在橡胶、塑料、玻璃以及其他无机材料等基体中，可以制成各种耐摩擦、耐气候、耐环境、高模量、高强度等高性能产品，另外也可添加

在油漆、浆料中，使用在不同用途的领域，取得了令人满意的效果。

SiC 纤维的应用技术在国外资料报导甚少。随着 SiC 纤维力学性能和耐温性能的不断提高，在尖端领域的应用范围必将逐步扩大。

### 展 望

SiC 纤维因其具有优异的特性，在各个领域都有广泛的应用。尽管如此，已生产的 SiC 纤维不是纯的 SiC，其组成中含有不同组分的 Si、C、O 等元素，在 1300 $^\circ\text{C}$  以上， $\beta$ -SiC 微晶会长大，同时氧的存在会使纤维释放 CO 和 SiO 等气体，从而限制了纤维在更高端领域的应用。如何解决这一问题未来研究方向和热点之一。目前已有相关科研人员通过抑制  $\beta$ -SiC 微晶长大和原位自稳定吸附等方法使 SiC 纤维性能得到改善和提高。笔者相信，在不久的将来，经过科研工作者的不懈努力，一大批高性能、低成本的 SiC 纤维将会逐步推出。

本文共有参考文献 9 篇，因篇幅有限，未能一一列出，如有需要，请向本刊编辑部索取。

(责编 小城)