

先驱体转化连续 SiC 纤维 研究进展

Research Progress of Polymer-Derived Continuous Silicon Carbide Fibers

国防科技大学航天科学工程学院 王浩 王军 宋永才 简科 邵长伟



王浩

博士, 研究员, 湖南省杰出青年。现任国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室副主任。主要从事陶瓷先驱体、高性能陶瓷纤维及有序纳米陶瓷材料等方面的研究工作, 发表学术论文 80 余篇, 授权国家发明专利 20 余项。

连续 SiC 纤维是一种具有高抗拉强度、耐高温、抗氧化及与陶瓷基体良好相容性的新型陶瓷纤维, 在航天航空、兵器、船舶和核工业等高新技术领域具有广泛的应用前景。连续 SiC 纤维增韧的陶瓷基复合材料 (SiC-CMC) 比强度高、比模量高、热

连续 SiC 纤维是一种具有高抗拉强度、耐高温、抗氧化及与陶瓷基体良好相容性的新型陶瓷纤维, 在航天、航空、兵器、船舶和核工业等高新技术领域具有广泛的应用前景。

稳定性好、抗热冲击能力强, 可应用于大型运载火箭扩张段、各类导弹发动机部件、航天飞机的头部和机翼前缘、航空发动机的燃烧室-喷管、整体导向器、整体涡轮、导向叶片、涡轮间过渡机匣、尾喷管等表面温度高、气动载荷大的区域 [1-3]。由于 SiC 纤维在航空、航天和原子能等高新技术领域应用前景广泛, 因此它的制备研究受到了世界各国的极大关注, 目前日、美等国已实现了工业化生产。

制备 SiC 纤维主要有 4 种方法: 先驱体转化法^[4-8]、化学气相沉积 (CVD) 法^[5,9-10]、活性碳纤维转化法^[4-5]和超微细粉高温烧结法^[6]。其中, 只有先驱体转化法和化学气相沉积法实现了商品化制备。活性碳纤维转化法

正处于探索性研究阶段, 所得纤维的强度和模量均不高; 超细微粉烧结法制备的纤维大量富碳、丝径较粗、强度较低, 抗氧化性较差, 该技术尚处于研究开发阶段。本文主要介绍先驱体转化连续 SiC 纤维研究进展。

技术路线

自 1975 年 Yajima 教授等^[11-13]开创先驱体转化法制备连续 SiC 纤维方法以来, 先驱体转化法一直是制备连续 SiC 纤维的最主要方法。

先驱体转化法制备连续 SiC 纤维的工艺路线如图 1 所示。包括先驱体聚碳硅烷 (PCS) 的合成^[14-16]、先驱体的熔融纺丝、原纤维的不熔化处理^[17-22]与不熔化纤维的高温烧成^[23-27]4 大工序。先驱体转化法不仅为连续 SiC 纤

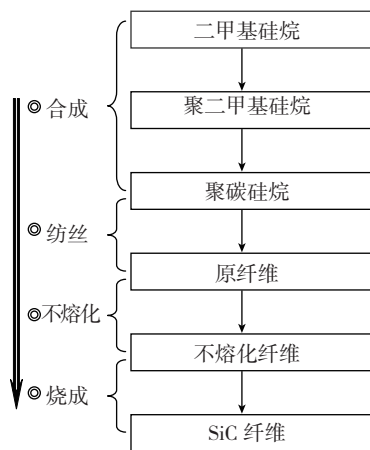


图1 先驱体转化法制备SiC纤维的工艺流程

纤维工业化生产奠定了坚实基础,更为重要的是对其他非氧化物陶瓷纤维的制备也具有重要的借鉴意义。

国外研究现状

国外先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究开发可以分为三代^[28-29]:第一代的典型代表是日本碳公司的 Nicalon NL202 纤维,在空气中 1000℃ 时仍然有良好的热稳定性,但由于纤维中含有较多的 SiO_xC_y 杂质相和游离碳,在空气中 1000℃ 或惰性气氛中 1400℃ 以上将发生分解反应并伴随着迅速的结晶生长,导致纤维强度急剧降低,限制了其在陶瓷基复合材料上的应用^[30-31]。针对这一问题,日、美等国采用不同的技术路线,研制了第二代低氧含量的 SiC 纤维,典型代表是日本碳公司(Nippon Carbon Co Ltd)的 Hi-Nicalon 纤维^[28-29,32-35]和日本宇部兴产公司的 Tyranno ZE 纤维^[36-39],此类纤维

在 1200~1300℃ 的空气中具有良好的热稳定性。在此基础上开发的第三代 SiC 纤维,在组成上杂质氧、游离碳含量进一步降低,接近碳化硅的化学计量比,结构上也由原来的 β-SiC 微晶状态或中等程度结晶变为高结晶状态。其典型代表是日本碳公司的 Hi-Nicalon S 纤维^[40-41]、日本宇部兴产公司的 Tyranno-SA^[42-43] 以及美国 Dow Corning 公司的 Sylramic 纤维^[28-29],该类纤维在 1300~1800℃ 的空气中具有良好的热稳定性。

日本碳公司率先取得了 Yajima 教授的专利,并进行了工业化开发,该公司针对 SiC 纤维的工业化开发过程大致经历了 3 个重要的发展阶段:(1) 前期开发阶段(1976~1981 年):由间断生产初步形成连续化生产线;(2) 逐步扩大生产规模阶段(1981~1992 年):推出了 Nicalon-200 系列的第一代商业化连续 SiC 纤维,现已成为许多 CMC 研究的标准陶瓷级纤维,1984 年底生产规模达到月产 1t,1992 年生产能力扩大到月产 4~5t,并为满足聚合物基、金属基、陶瓷基复合材料的不同需求,逐步完善形成了陶瓷级、高体积电阻率 HVR 级(NL-400)、低体积电阻率 LVR 级(NL-500)和碳涂层的 Nicalon(NL-607)系列纤维。(3) 适应需求,扩大品种,开发高性能纤维阶段(1992 年~至今):在 Nicalon 纤维制备工艺的基础上,1995 年公司又和日本高能研究所合作采用电子束辐照交联技术成功商品化了氧质量分数低

于 0.5% 的 Hi-Nicalon 连续 SiC 纤维,该纤维在空气和惰性气氛下分别可耐 1400℃ 和 1800℃ 以上的高温。此外,该公司通过在 1500℃ 时 H₂ 气氛中烧结除去富余碳又制得了近化学计量比的 Hi-Nicalon-S 纤维,纤维的 C/Si 约为 1.05,目前也已实现商品化,日本碳公司连续 SiC 纤维的性能见表 1^[32-35,41]。

宇部兴产公司(Ube Industries)1984 年获得 Yajima 教授的专利,1987 年由含 Ti 的聚钛碳硅烷(Polytitanocarborosilane, PTCS)制备了含钛 SiC 纤维,命名为 Tyranno Lox-M^[44-45],其中 M 是英文字母表的第 13 个字母,表示其氧的质量分数在 13% 左右。在短短 4 年间就形成了以 Tyranno Lox-M 为代表的月产 3~4t 规模的连续纤维生产线,并上市销售,这是宇部兴产公司的第一代连续 SiC 纤维产品。

为了降低纤维中的氧含量,宇部兴产公司同样采用电子束辐照法来降低氧含量,制备了连续 Tyranno Lox-E 纤维,纤维氧含量仍然偏高,约为 5%,其主要原因是 PTCS 由钛醇盐 Ti(OR)₄ 与 PCS 反应合成,在引入 Ti 元素的同时也引入了较多氧,并最终保留在 SiC 纤维中。鉴于电子束辐照成本昂贵,公司放弃了 Tyranno Lox-E 的商业化,采用元素 Zr 代替 Ti 加入到 PCS 先驱体中制备了氧含量稍低的 Tyranno ZMI 和 Tyranno ZE 纤维,其中采用聚锆碳硅烷(Polyzirconocarborosilane, PZCS)制备的 Tyranno ZMI 纤维的电阻率约为 10⁰~10³Ω·cm,且连续可调,具有较好的

表1 日本碳公司制备的连续SiC纤维的性能^[32-35,41]

牌号 / 主要性能		直径 / μm	拉伸强度 / GPa	弹性模量 / GPa	断裂应变 / %	密度 / (g·cm ⁻³)
Nicalon (日本碳公司)	NL-200	14/12	3.0	220	1.4	2.55
	NL-400	14	2.8	180	1.6	2.30
	NL-500	14	3.0	220	1.4	2.50
	NL-607	14	3.0	220	1.4	2.55
	Hi-Nicalon	14	2.8	270	1.3	2.74
	Hi-Nicalon S	14	2.5	400	0.6	3.10

表2 宇部兴产公司连续SiC纤维的典型特性

牌号 / 性能		直径 / μm	拉伸强度 / GPa	弹性模量 / GPa	断裂应变 / %	密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	电阻率 / $\Omega\cdot\text{cm}$
Tyranno (Ube Industries)	A	8.5	3.3	170	1.9	2.29	106
	C	11	3.3	170	1.9	2.35	104
	D	11	3.3	170	1.9	2.35	103
	F	11	3.0	170	1.8	2.40	101
	G	11	2.8	180	1.6	2.43	100
	H	11	2.8	180	1.6	2.43	10-1
	Lox M	11	3.3	187	1.8	2.48	/
	Lox E	11	3.4	206	/	/	/
	ZM	11	3.3	192	1.7	2.48	/
	ZE	13	3.5	233	/	/	/

吸波特性,对 8~12GHz 的雷达波反射衰减达 15dB 以上,最大可达 40dB,在吸波材料方面有广泛的应用前景^[36-39]。

为制备更高性能连续 SiC 纤维,宇部兴产公司通过 PCS 和乙酰丙酮铝(Aluminium Acetylacetonate, $\text{Al}(\text{AcAc})_3$) 反应,在先驱体 PCS 中引入 Al 元素,合成出聚铝碳硅烷(Polyaluminocarbosilane, PACS),制备出了近化学计量比的多晶 Si-Al-C 纤维,商品牌号为 Tyranno SA^[42-43],惰性气氛下可耐到 2200℃ 的高温。

宇部兴产的 Tyranno 纤维大致可分为两大类:一类为体积电阻率在 $10^{-1}\sim 10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 范围内可调的半导体级 SiC 纤维(A、C、D、F、G、H),另一类为具有低氧含量和含异质元素的耐热级 SiC 纤维(LoxM、LoxE、S、ZM、ZMI、ZE、SA),共十多个品牌产品^[46-49]。日本宇部兴产公司产品的性能如表 2 所示,Tyranno SA 纤维及其编织布的实物照片如图 2 所示^[50]。

面对日本企业在 SiC 纤维开发上

的强势地位,欧美发达国家一方面作为高性能纤维的主要用户,开展了大量应用 SiC 纤维制备高性能复合材料的研究与开发,另一方面也积极开展 SiC 纤维的研究工作,力图在高性能 SiC 纤维的制造与开发领域占有一席之地。其中,美国 Dow Corning 公司采用 PCS 为先驱体,通过引入烧结助剂的创新思路制备了多晶 SiC 纤维,如在 SiC 纤维的制备过程中引入 B,再在 1800℃ 高温下烧结制得了含硼的多晶 SiC 纤维,商品名 Sylramic。Sylramic 纤维具有高结晶度、高抗拉强度和高模量,纤维中含 Si (66.6%)、C (28.5%)、B (2.3%)、Ti (2.4%) 以及微量的 O 和 N。实际上,该纤维主要由等化学计量的 SiC (95%) 组成,还包括少量 TiB_2 (3%)、 B_4C (1%) 和 BN。纤维抗拉强度可达 3.2GPa,抗拉模量为 380GPa,直径为 $10\mu\text{m}$ 左右,1550℃ Ar 中处理 10h,抗拉强度仍可保持在 2.8GPa 以上^[51-53]。

德国 Bayer AG 公司则另辟蹊径,基于制备无定形纤维的思路,

在 1990 年合成了新型的聚硼硅氮烷(Polyborosilazane, PBSZ) 先驱体,并经热分解转化制得了在 1800℃ 仍能维持无定形态的 SiBN_3C 纤维,商品名为 Siboramic,如图 3 所示^[54-56]。Siboramic 纤维力学性能及耐热性俱佳,在空气中 1500℃ 处理后强度保留率在 80% 左右。纤维抗拉强度达 4.0GPa,模量达 290GPa,具有抗蠕变性能好,密度低($1.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和热膨胀系数小($3\times 10^{-6}/\text{K}$) 等优点。目前, Bayer AG 公司正积极投入纤维的工业化开发中。

除了上述几家公司在先驱体法连续 SiC 纤维的工业化开发上取得进展外,进行相关基础研究的机构也有许多,如日本东北大学、茨城特殊无机材料研究所和高崎原子能研究所以及美国 Florida 州立大学、Michigan 大学^[57]、法国 Domaine 大学^[58-59]、韩国忠南大学^[60] 等。日本的研究机构在聚合物先驱体的合成与改性、SiC 纤维的制备方法方面有较多成果,而美国与西欧的研究

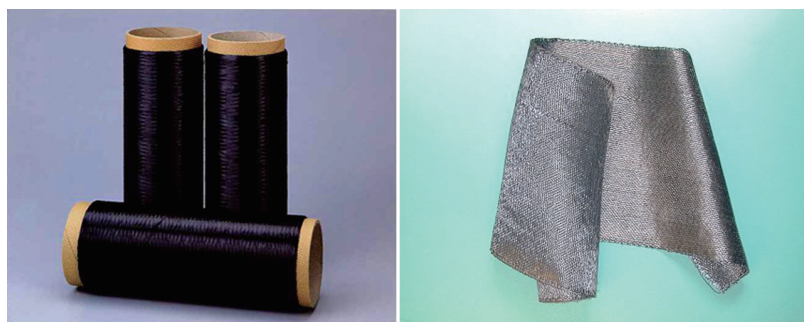


图2 Tyranno SA纤维和纤维布

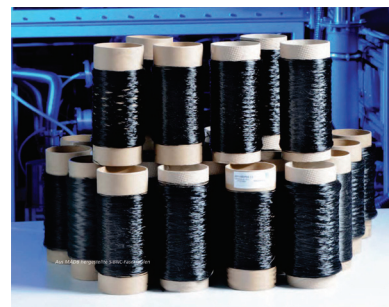


图3 Sibora纤维

机构则在先驱体的热分解转化、纤维的组成与结构等方面有更为详细的研究报道。

国内研究现状

国防科技大学是国内最早开展 SiC 纤维研制的单位,经过多年的技术攻关,突破了多项连续 SiC 纤维制备关键技术,制备出了不同耐温性和不同功能的系列连续 SiC 纤维^[61-81],建立了 SiC 纤维制备技术体系并初步形成了 SiC 纤维体系化发展格局,综合性能达到或接近国外同类产品水平。与国外三代 SiC 纤维相对应,国防科技大学研制的不同系列 SiC 纤维分别命名为 KD-I 型、KD-II 型和 KD-SA 型 SiC 纤维,同时针对不同功能需求成功研制了吸波 SiC 纤维和透波纤维,所制备的纤维如图 4 所示。

国防科技大学研制的 KD 系列 SiC

大的社会效益和经济效益的带动下,也加入了连续 SiC 纤维的开发之中。

主要问题与发展方向

国外三代 SiC 纤维都已经实现工业化与商品化,日本碳公司与宇部兴产公司在完成工业化开发后,产能基本趋于稳定,并已开始投入实际应用。如全球最大的民用飞机发动机制造商 CFM International 公司在中型客机用喷气发动机“LEAP”上采用了以日本碳公司 Nicalon 纤维为增强纤维制得的陶瓷基复合材料,可耐 1300℃ 以上的高温,机械强度约为镍(Ni)合金的 2 倍,零件重量减至原来的约 1/3。

国内 SiC 纤维经过几十年研制,虽然取得了可喜进展,但在生产能力与质量稳定性等方面与国际先进水平相比还有相当大的差距,具体表现在以下几个方面:

高,束丝强度离散系数和直径离散系数偏大,使得纤维性能的稳定性和均匀性不足。其主要原因在于可工程化设备平台的投入不够,使得纤维可工程化制备技术研究难以开展,制备过程中工艺点的优化控制难以实现。

(3) 纤维的编织等使用性能还需进一步完善。

纤维的编织性能直接影响构件的研制,目前国内研制的第二代连续 SiC 纤维的编织性能距离日本同类产品还有一定差距。除纤维的本征性能以外,纤维涂层和上胶剂的性质也对纤维的编织性能有重要影响,但国内针对不同涂层和上胶剂对第二代连续 SiC 纤维编织性能的影响研究还缺乏系统性。

针对上述问题,连续 SiC 纤维今后的主要发展方向是:(1)纤维体系化发展研究;(2)纤维制备工艺体系的优化;(3)纤维性能均匀性与稳定性控制研究;(4)可工程化平台体系的研究与建立,以及基于可工程化平台的工程化技术体系研究;(5)纤维的工艺适应性研究。

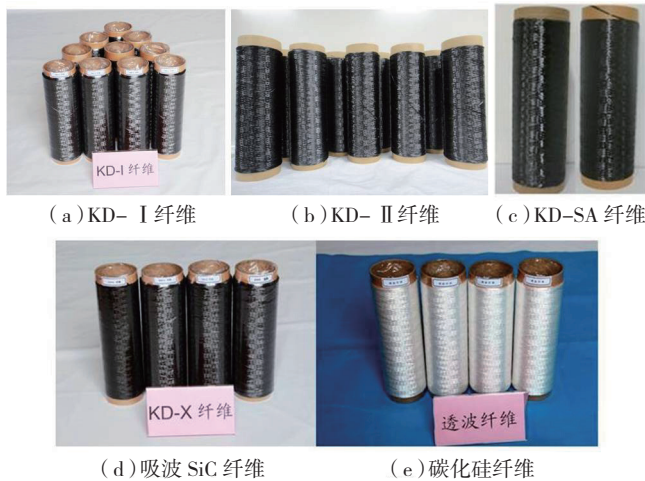


图4 国防科技大学研制的系列连续SiC纤维

纤维在技术路线上与日本三代 SiC 纤维基本相似,在部分工艺上进行了创新与改进,其中 KD-II 纤维采用了 CVC (Chemical Vapor Curing) 工艺,与电子束辐照交联工艺相比, CVC 工艺设备简单,且纤维的成本大大降低。

厦门大学特种先进材料实验室从 2002 年底开始了 SiC 纤维的研发^[82-85],目前已经制得了连续 SiC 纤维。随着国内科研思路的开放,产-学-研体系的完善,部分企业在连续 SiC 纤维巨

(1) 批量化制备能力距离应用需求还有很大差距。

目前,国内第二代连续 SiC 纤维的批量制备能力为 100~150kg/年,不能满足应用需求,距离日本 25000~40000kg/年的工程化能力存在相当大的差距。

(2) 纤维的力学性能均匀性和稳定性需进一步提高。

国内研制的第二代连续 SiC 纤维批次内和批次间单丝强度离散系数较

参考文献

[1] 王零森. 特种陶瓷. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
 [2] 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.
 [3] Russell J D. High-performance synthesis fibers for composites. Washington D C: National Academy Press, 1992.
 [4] 冯春祥, 薛金根, 宋永才. SiC 纤维研究进展. 高科技纤维与应用, 2003, 28(1): 15-19.
 [5] 薛金根, 龙剑峰, 宋永才, 等. 碳化硅纤维制备技术研究进展. 合成纤维工业, 2001, 24(3): 41-44.

本文共有参考文献 85 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 深蓝)