

耐高温连续碳化硅纤维的性能研究及应用

Study on the Properties of High Temperature Resistant Continuous SiC Fiber and Its Application

高性能陶瓷纤维国家地方联合工程研究中心

苏州赛菲集团有限公司 马小民 冯春祥 何立军 陈虎 陆仁 张春苏

江苏省高性能陶瓷纤维工程中心

[摘要] 通过比较碳纤维与 SiC 纤维的性能特点,介绍了连续 SiC 纤维的制备路径和国内外连续 SiC 纤维的发展进程,通过跟踪国外 SiC 纤维的应用,指出国产 SiC 纤维的应用牵引是发展的源动力。

关键词:连续 SiC 纤维 性能研究 产品应用

[ABSTRACT] By Comparing the performance characteristics of carbon fiber and SiC fiber, this paper introduces the continuous SiC fiber preparation route and the development of continuous SiC fiber at home and abroad. Through the application of tracking SiC fiber in foreign countries, the paper points out that the application of domestic SiC fiber is the motive power of development.

Keywords: Continuous SiC fiber Performance study Product application

连续 SiC 纤维是一种具有高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀并具有优异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 世纪航天、航空以及高技术领域应用的新材料。因此,也成为近年来发展较快的高温陶瓷基复合材料的增强纤维,在国内外材料界受到广泛关注^[1]。

1 连续 SiC 纤维的制备

目前,制备连续 SiC 纤维的主要方法有化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposited, CVD 法)、微粉烧结法(Powder Sintering, PS)、化学气相反应法(Chemical Vapor Reaction, CVR 法)和先驱体转化法(Preceramic Polymer Pyrolysis, 3P 法)等。

1.1 化学气相法(CVD 法)

化学气相沉积法是 20 世纪 60 年代,以细钨丝(W)或碳纤维(C)为芯材,以甲基硅烷类化合物(如 CH₃SiCl₃ 等)为原料,在氢气流下于灼热的芯丝表面上反应,裂解为 SiC 并沉积在芯丝上而制得。由于 CVD 法制备 SiC 纤维时所采用的 C 丝和 W 丝的直径已有 10~30 μm,而成品 SiC 纤维的直径更是达到了 140 μm,直径太粗,柔韧性差,难以编织,不利于复杂复合材料构件的制备。同时又由于其生产效率低、成本高、难以实现大批量规

表1 连续SiC纤维制备方法及主要单位

制备方法	国家	主要单位	技术特色	主要牌号
化学气相沉积法	法国	火炸药(SNPE)公司	钨芯	SM1040、SM1140、SM1240 系列
	英国	英国石油(BP)公司	钨芯	—
	美国	AVCO-Texton 公司	碳芯	SCS-2、SCS-6 SC-8、SCS-9A、SCS-ULTRA
	中国	中科院金属所	钨芯	—
先驱体转化法	日本	碳公司	辐照	Nicalon、Hi-Nicalon、Hi-Nicalon S
		宇部公司	含 Ti/Zr/Al	Tyranno Lox M、Tyranno ZM、Tyranno SA
	美国	道康宁	含 B/N/Ti	Sylramic、Sylramic iBN
	德国	拜耳	含 N/B	Siboramic
	中国	国防科大		KD-1、KD-A、KD-SA
		厦门大学		—
微粉烧结法	美国	金刚砂(Carborundum)公司		SLF、Cerafil、SF
化学气相反应法				因技术问题停产,后合并为美国奇耐联合纤维公司(Unifrax I LLC)
				未见产业化

模化生产,极大地限制了 CVD 法 SiC 纤维的应用^[2]。

1.2 先驱体转化法(3P法)

先驱体转化法制备 SiC 纤维自 1975 年日本 Yajima 教授发明以来,是目前比较成熟且已实现工业化生产的

不适宜用作高性能陶瓷基复合材料的增强纤维。

1.4 化学气相反应法(CVR法)

化学气相反应法是以活性碳纤维为芯材,以气态 SiO 为硅源,在高温下通过气相反应或气相渗透使得碳

表2 SiC纤维与碳纤维的性能比较^[3-7]

对比项目		碳纤维 (PAN基)	碳化硅纤维 (先驱体法)	应用说明
物理性能	外观颜色	黑色	黑色或银黑色	两者外观上不宜分清。
	纤维直径/ μm	4~11	7~14	SiC 纤维直径略粗,对纤维机织不利,需特殊对待
	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.75~2.0	2.5~3.2	SiC 略重,但作为烧蚀材料,碳纤维需要加厚, SiC 纤维可减薄,轻量化上相当;高温下, SiC 材料作为可反复使用
	纤度/Tex	33~1600	250~300	为后续加工、应用方便,碳纤维总体丝束偏大
	丝束/K	0.5~12	0.8~1	
	筒重/g	1000~2000	150~350	碳纤维大筒包装, SiC 纤维受工艺影响,一般小包装
	定装长度/m	5000~15000	500~1000	碳纤维产业连续化能力较 SiC 纤维强, SiC 受制备方法影响定长偏小
力学性能	强度/GPa	3.5~7.0	2.6~4.5	总体上,受制造工艺影响,碳纤维在力学性能上略优于 SiC 纤维
	模量/GPa	230~650	180~450	
	伸长率/%	0.7~2.4	0.6~2.0	
电热磁及化学性能	空气中使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	< 350	1250~1800	碳纤维 350 $^{\circ}\text{C}$ 强度急剧下降,687 $^{\circ}\text{C}$ 时燃烧,宜在低温或惰性气氛保护下使用。
	电阻率/ $(\Omega\cdot\text{cm})$	$0.5\times 10^{-3}\sim 2.5\times 10^{-3}$	$10^{-1}\sim 10^7$	碳纤维是导体, SiC 纤维电阻率可调
	电磁波特性	反射、屏蔽特性	吸收/透波可调	SiC 纤维可用作吸波隐身材料
	热导率/ $(\text{卡}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$	0.02~0.4	0.01~0.2	25 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下测量,在某种意义上,碳纤维略高
	比热容/ $(\text{卡}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$	0.1~0.2	0.1~0.35	25 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 条件下测量, SiC 纤维的比热容略大
	热膨胀系数/ (10^{-6}K^{-1})	-0.4~-1.5	1~5	500 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 摄氏度条件下轴向测量,碳纤维为负值
	耐酸碱性	有限条件	很好	在有氧条件下,碳纤维在酸或碱环境中的使用温度不宜超过 300 $^{\circ}\text{C}$
	受湿热性影响	大	极小	湿热条件会加速碳纤维力学性能下降
	耐摩擦性	不好	极好	SiC 颗粒自身硬度可达 9.3 以上
	吸收中子特性	无	吸收	SiC 纤维可用于耐辐射以及核防护装备
复合材料界面特性	弱界面材料	强界面材料	SiC 纤维与金属、陶瓷、聚合物具有很好的复合相容性	

方法,是工业化制备 SiC 纤维的主流方法。该方法是将有机硅聚合物——聚甲基硅烷转化成聚碳硅烷,经纺丝成先驱丝,再经交联,然后再高温烧成碳化硅纤维,该纤维主要由 SiC 微晶、自由 C、非晶型相 Si_xCO_y 组成。

1.3 微粉烧结法(PS法)

微粉烧结法是采用亚微米的 α -SiC 微粉、助烧剂(如 B 或 C)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(>1900 $^{\circ}\text{C}$)等步骤最后制得 α -SiC 纤维。由于其晶粒粗大(高达 1.7 μm),且纤维内部有较大的孔洞,因此采用该方法制得的 SiC 纤维因其强度太低且直径偏粗(强度 1.0~1.2GPa,直径 25 μm),

纤维全部转化为 SiC 纤维。该方法工艺简单,成本较低,但受活性碳纤维多孔脆性的影响,所得 SiC 纤维的强度和模量均不高,因此目前还没有商品化纤维出现。

当前,国际上连续 SiC 研制的主要单位见表 1。

2 连续 SiC 纤维与碳纤维的性能比较

连续 SiC 纤维相对碳纤维应用状况起步较晚,且由于长期得不到实用的 SiC 纤维,应用领域相对研究的机构和碳纤维来说较少。

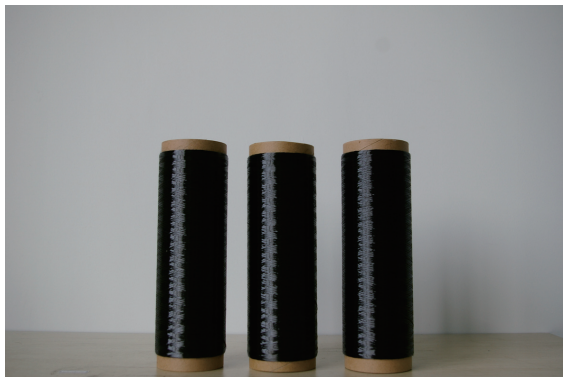
SiC 纤维与碳纤维同属目前比较重要的无机纤维材料,与金属材料相比都具有比重轻、比强度大、耐腐蚀等

表3 国产连续SiC纤维(SLF-I)与国外SiC纤维(通用型)性能对比

产 品 指 标	Nicalon NL-200	Tyranno Lox M	赛力菲 SLF-I
制 造 商	日本·碳公司	日本·宇部	中国·苏州赛力菲
抗拉强度 /GPa	3.0	3.3	2.6~2.9
初始模量 /GPa	200	185	185
纤 度 /Tex	190~210	190~210	170~185
断裂伸长率 /%	1.4	1.8	1.4
氧含量 /%	12	12	10
密度 / (g·cm ⁻³)	2.55	2.48	2.47
直 径 /μm	14	11	12
单纺位孔数 /f	250	200	500



(a) 碳纤维



(b) 连续 SiC 纤维

图1 碳纤维和连续SiC纤维照片

Fig.1 Carbon fiber and continuous SiC fiber photos

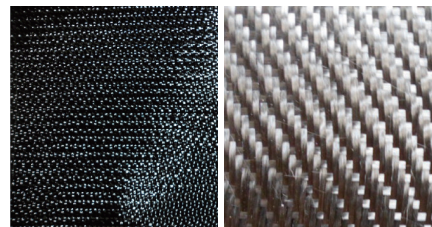
特点。又由于两者都能够解决特殊场合、极端条件、恶劣环境等出现的瓶颈问题,发挥各自的特性,因此又都受到额外的关注。单从外表上看,两者很难分清(图1),现将二者的特性进行粗略比较(见表2 SiC纤维与碳纤维的性能比较)。

3 先驱体法制备连续 SiC 纤维国内外研究进展

1975年日本东北大学 Yajima 教授发明此方法,很

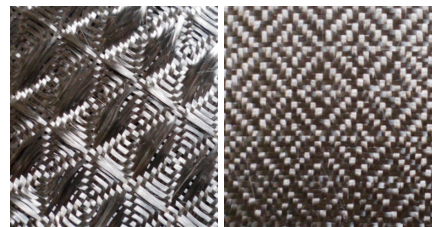
快受到国际材料界的关注。1981年日本碳公司取得 Yajima 教授的 SiC 纤维专利实施权后,在日本新技术开发事业团的支持下,组织国内 30 多名顶级材料专家,经近 10 年的努力,耗资约 11 亿日元,于 1989 年完全实现了纤维的工业化生产,产品以 Nicalon 商品名进入市场销售。日本宇部兴产公司则于 1988 年获得 Yajima 教授含钛 SiC 纤维专利实施权后,另制成一种连续纤维——Si-Ti-C-O 纤维,并以 Tyranno 商品名销售。美国也于 1988 年制备了含 B、N、Ti 的多晶 SiC 纤维,并以 Sylramic 商品名销售。1980 年我国国防科技大学开始对先驱体转化法进行跟踪研究,1986 年成功开发出连续 SiC 纤维,奠定了我国先驱体法制备连续 SiC 纤维工业化的基础。2010 年由苏州赛力菲陶纤有限公司成功实现产业化技术攻关,并以“赛力菲—SLF”(Cerafil)商品名销售。

SiC 纤维因其特殊性,一直以来国外对我国实行严



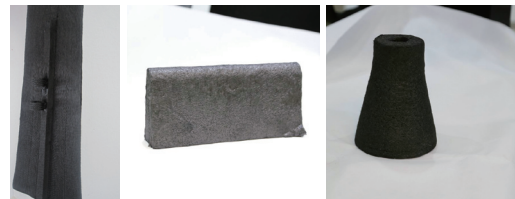
(a) 平纹织物

(b) 斜纹织物



(c) 菱形织物 -1

(d) 菱形织物 -2



(e) 发动机调节片

(f) 燃气舵

(g) 发动机扩散段



(h) 耐热喷管

(i) 锥型天线罩

图2 连续SiC纤维制品

Fig.2 Continuous SiC fiber products

密的技术封锁和产品禁运政策。2010年苏州赛力菲陶纤有限公司成功实现连续SiC纤维的产业化,使我国成为继日本、美国后又一个能实现连续SiC纤维产业化的国家,从而解决了国内耐超高温复合材料领域所需高性能陶瓷纤维“无米之炊”的状况,为进一步拓展研究创造了条件。

3.1 连续SiC纤维产业化情况

目前世界上已实现产业化产量达百吨级报道的仅有日本碳公司和日本宇部兴产株式会社,产品牌号分别为Nicalon NL-200及Tyranno Lox M,其余牌号未见量产

报道。苏州赛力菲陶纤有限公司自2010年实现产业化后,又将单纺位250孔扩大至500孔,有利于可批量提供性能稳定的产品,目前纤维性能与国外通用型工业化产品性能对比见表3。

3.2 国产连续SiC纤维制品

国产连续SiC纤维具有较好的可编性,可以制成各种平面及立体织物,可见图2。

赛力菲SLF-I纤维的力学性能与编制性能接近或达到国外产品,但与国外产品相比,性能、品种和产量上仍需尽快缩短差距。目前苏州赛力菲陶纤有限公司已

表4 连续SiC纤维产品应用

分类	应用领域	具体用途	应用状态	备注	
热防护材料	航天飞机、超音速运输机	高温区和盖板	纤维及织物的复合材料	法国“海尔梅斯” 德国“桑格”美国NASA航天飞机系列	
	空间飞机或探测器	平面翼板及前沿曲面翼板	纤维及织物的复合材料	日本的HOPE-X 美国Solar turlinces	
	发动机	燃烧室		纤维及织物的复合材料	美国GE公司参研IHPTET计划
					日本IHI公司参研HYPR计划制造消声器
					日本IHI公司参研HYPR计划制造尾椎
					日本AMG公司制造AMG的燃烧室
					法国SNECMA公司制备军用飞机火焰稳定器
					美国GE公司参研IHPTET计划
	燃气涡轮发动机	静翼面、叶片、翼盘、支架、进料管		纤维及织物的复合材料	美国Allid-Signal公司参研HYPR计划
					法国斯内科玛和美国GE公司合资的CFM国际公司,Weat Line涡轮叶片,飞机发动机“LEAP-X”
日本宇部公司用于AMG					
法国SNECMA公司用于军用飞机					
飞机以及高超飞行器	发动机喷口挡板、调节片、衬里、叶盘		纤维及织物的复合材料	英国RR公司用于军机	
				日本AMG燃料室 法国Rafale战斗机的M88发动机部分构件	
隐身材料	飞机、巡航弹	尾翼、头锥、鱼鳞板、尾喷管	SiC增强铝或SiC纤维与PEEK混编织物	美国洛克希德公司,隐身战机F-22的四个直角尾翼	
				法国“幻影2000”战斗机的M53发动机	
				法国Alcore公司无人驾驶遥控隐身飞机“豺狼” 日本IHI公司制备军用飞机	
纤维增强金属	飞机、战术导弹、汽车	尾翼、炮管、调节杆	SiC纤维增强铝	英国海军“马岛”战争所用的战术导弹尾翼和炮管 日本马自达汽车拉杆	
防辐射	核电站耐辐射材料及核聚变装置	第一堆壁、燃料包覆、偏滤器以及控制棒材料	纤维毡及织物复合材料	美国、法国、日本、德国、中国、英国、俄罗斯等国际合作	
民用	汽车、飞机	刹车盘	纤维毡及织物复合材料	韩国、美国、德国方程式赛车	
	探测器探头	探测基元	纤维	日本防盗和防火探测器	

实现年产吨级连续 SiC 纤维,年产 10t 的产业化基地正在建设中。

4 连续 SiC 纤维应用

SiC 纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化、抗蠕变、耐化学腐蚀、耐盐雾和优良电磁波吸收等特性,与金属、树脂、陶瓷基体具有良好的兼容性,可在多领域中用作高耐热、抗氧化材料以及高性能复合材料的增强材料,尤其在高温抗氧化特性上更显突出,特别适宜作航空发动机、临近空间飞行器及可重复使用航天器等热结构材料的主选材料^[1]。国外连续 SiC 纤维产品的应用见表 4^[8]。

连续 SiC 纤维产品的潜在应用表现为以下几个方面^[9-10]:

(1) 作为耐热材料: 可用作连续热处理炉的网状带, 输送高温物质用的传送带, 金属精练、压延、铸接、焊接等作业的耐热带, 金属熔体过滤器以及隔热材料, 环境保护(排烟中的脱尘, 脱硫, 脱 NO_x 装置) 中的衬垫、过滤器、袋式除尘器, 化学工业、原子能的过滤器, 汽车工业排气处理中的催化剂载体, 燃烧器械的喷灯嘴, 检测元件的红外敏感元件等;

(2) 作为耐腐蚀材料: 可用于航海领域的涂层, 机体结构材料以及海防工程等;

(3) 作为纤维增强金属材料: 在航天、航空、汽车工业等领域, 可用于机体结构材料、结构零件, 发动机部件及周围零件、风扇叶片等;

(4) 作为装甲陶瓷材料: 用于轻型装甲车辆挂片、舰船装甲、舰船夹板、飞机驾驶座椅、防弹背心插板等防护领域;

(5) 用于环保、低辐射泄漏领域: 如制造领域中计量设备的仪器、仪表等, 使其具有电磁兼容、吸收电磁干扰的作用;

(6) 用于反电磁干扰领域: 如军事、宇航、航空领域的雷达或通讯设备的天线, 导弹、飞机、卫星的特性耦合和散射测量等;

(7) 用于电子信息安全保密: 如计算机系统和数据处理设备、高屏蔽电缆、计算机、通讯终端、保密会议室、作战指挥室等, 可以防止数据泄露;

(8) 用作增强材料: 如耐火砖、陶瓷、玻璃、碳素等材料的强化和增韧材料等;

(9) 其他领域: 如高档扬声器锥体、除静电刷子、屏蔽材料、高尔夫球棒、滑雪板、人体红外检测器等。

5 展望

新型航空航天器和尖端武器用热结构件, 要求材

料具有优异的比强比模、抗冲击能力、环境耐受性以及有氧环境下的耐高温能力。SiC 纤维作为一种新型陶瓷纤维, 具有耐高温、抗氧化、高的抗拉强度、良好的抗蠕变性能以及与陶瓷基体良好相容性等一系列优异性能, 同时 SiC 纤维集结构—隔热—吸波等功能于一身, 是一种非常理想的高性能复合材料增强纤维, 在航空航天、兵器、船舶和核工业等一些高技术领域具有广泛的应用前景, 是发展高技术武器装备以及航空、航天事业的关键战略材料之一, 也是当前国际上金属基复合材料(MMC)及陶瓷基复合材料(CMC)应用的重点增强纤维之一。

随着我国 SiC 纤维的产业化, 缓解了国内 SiC—CMC “无米之炊” 的局面。第一代 SiC 纤维的应用与发展仍是 SiC 纤维产业化的基础和技术进步的源动力, 随着 SiC 纤维性能的不断改进、下游应用技术的不断提高以及应用需求范围的不断扩大, SiC 将成为本世纪最引人注目的高科技材料之一, 并具有广阔的发展空间和市场前景。

参考文献

- [1] 冯春祥, 范小林, 宋永才. 21 世纪高性能纤维的发展应用前景及其挑战 (I) 硅化物陶瓷纤维. 高科技纤维与应用, 1999, 24(4): 1-8.
- [2] Ceramic Fibers and Coatings: Advanced Materials for the Twenty-First Century. National Academy Press Washington, D.C. 1998.
- [3] 余继红, 江东亮. 碳化硅陶瓷的发展与应用. 陶瓷工程, 1998, 32(3): 3-11.
- [4] 贺福. 碳纤维及石墨纤维. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [5] 贺福. 碳纤维及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] Michio I, Kang F. Carbon Materials Science and Engineering—From Fundamentals to Applications. Tsinghua University Press, 2006.
- [7] Emolenko I N, Lyubliner I P, Gulko N V. Chemically Modified Carbon Fibers and Their Applications. Translated by E.P. Titovets, 1990.
- [8] シーエムシー. 炭化けい素纖維の生産及び市場. 機能材料 (Function & Materials), 1997, 17(7): 59-62.
- [9] 张卫中, 陆佳佳, 马小民, 等. 连续 SiC 纤维制备技术进展及其应用. 航空制造技术, 2012(4): 105-107.
- [10] 田秀梅, 马小民, 张博, 等. 连续 SiC 纤维工程化制备技术研究. 军民两用技术与产品, 2012, 7: 39-42.

(责编 亿霖)

(上接第 103 页)

进一步的优化设计和应用研究, 在飞机、高档轿车、重型汽车、重型机械和高速列车等领域将会得到更加广泛的应用, 可形成年产值数亿元的产业规模, 推动交通运输等相关行业的技术进步和产业升级。

本文共有参考文献 46 篇, 因篇章有限, 未能一一列出, 如有需要, 请向本刊编辑部索取。

(责编 亦非)