

耐超高温连续 Si-Al-C 纤维的一步法制备与表征

郑春满*, 李效东**, 王浩, 赵大方, 胡天娇

国防科技大学航天与材料工程学院, 长沙 410073

* E-mail: zhengchunman@sohu.com

** E-mail: xdli0153@sina.com

收稿日期: 2007-01-22; 接受日期: 2007-07-27

国家自然科学基金项目(批准号: 59972042)资助

摘要 采用先驱体转化技术, 以聚铝碳硅烷(PACS)为先驱体, 经过熔融纺丝、空气预氧化处理和超高温烧结处理, 制备了近化学计量比的连续SiC纤维. 研究表明: 一步法所制备的连续Si-Al-C纤维的平均直径为 11~12 μm , 平均抗拉强度为 1.8~2.0 GPa; 纤维的化学式为 $\text{SiC}_{1.01}\text{O}_{0.040}\text{Al}_{0.024}$, 主要由规整的 β -SiC构成, 此外含有少量的 α -SiC和无定型的SiC; 连续Si-Al-C纤维具有优良的耐超高温性能, 在 1500℃氩气中处理 1 h后, 纤维的抗拉强度基本保持不变, 在 1800℃氩气中处理 1 h后, 纤维的强度保留率为 80%左右.

关键词

耐超高温
连续 Si-Al-C 纤维
一步法
先驱体转化技术

连续SiC纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化以及与陶瓷基体的相容性好等优良特性, 是先进复合材料常用的高性能增强纤维, 在航天、航空和兵器等国防尖端领域具有广泛地应用前景^[1]. 先驱体转化法^[2,3]是制备连续SiC纤维的主要方法之一, 以聚碳硅烷(PCS)为先驱体, 经过熔融纺丝、空气预氧化和高温烧成制备出连续SiC纤维. 但是, 商业化的Nicalon型SiC纤维, 由于含有较多的 SiC_xO_y 复合相和游离碳, 当工作温度超过 1200℃时, 纤维发生分解而显著失重, 形成大量孔洞, 晶粒迅速长大, 力学性能急剧下降^[4,5].

为了提高SiC纤维的高温稳定性, 人们进行了多方面的努力. 其中, 添加异质元素是行之有效的方法之一. 日本宇部公司^[6,7]在先驱体中添加Ti或Zr元素, 所制备的SiC纤维使用温度达到 1500℃左右. 美国的Lipowitz等^[8]在先驱体PCS中引入硼来抑制SiC纤维在高温下的析晶, 使纤维的使用温度提高到 1500℃左右. 1998 年, 日本的Ishikawa等^[9]报道了采用PCS与乙酰丙酮铝($\text{Al}(\text{AcAc})_3$)反应制备含铝的先驱体聚铝碳硅烷(PACS), 经熔融纺丝、预氧化处理得到预氧化

纤维, 然后经高温烧成和超高温烧结两步工艺制备出耐超高温的含铝SiC纤维——Tyranno SA 纤维, 其使用温度可达到 1800℃左右, 是目前最好的连续SiC纤维之一. 国内, 本课题组采用与Ishikawa不同的合成方法, 以聚硅碳硅烷(PSCS)与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 为原料制备出含铝先驱体PACS, 并对含铝SiC纤维的制备进行了一定的研究^[10, 11].

本论文以 PACS 为先驱体, 经过熔融纺丝、预氧化处理得到连续 PACS 预氧化纤维, 连续 PACS 预氧化纤维不经过高温烧成步骤, 直接在氩气保护下通过超高温烧结炉制备出耐超高温的连续 Si-Al-C 纤维. 这种方法与 Ishikawa 等报道的方法相比, 减少了高温烧成的工艺步骤, 因而称之为一步法. 一步法制备工艺减少了纤维的操作过程, 从而减少了纤维中的断丝和毛丝现象, 同时降低了纤维的制备成本, 提高了生产效率.

1 实验方法

1.1 连续 Si-Al-C 纤维的制备

先驱体PACS由本教研室提供, 软化点为 190~200℃, 数均分子量为 1600~1700^[11]; 将 PACS 加入到纺丝筒, 在高纯氮气保护下加热并保温, 加压后经喷丝板挤出成丝、集束得到连续PACS纤维^[12]; 将连续PACS纤维置于预氧化炉中, 按一定升温程序在空气中缓慢加热进行预氧化处理, 得到连续PACS预氧化纤维.

在高纯氩气(99.999%)保护下, 连续 PACS 预氧化纤维按恒定的速率通过 1800℃的高温烧结炉, 然后通过收丝机缠绕上筒, 即得到连续 Si-Al-C 纤维(长度大于 500 m, 800 根/束). 连续 Si-Al-C 纤维平均直径为 11~12 μm , 平均抗拉强度为 1.8~2.0 GPa.

1.2 分析表征

采用熔融强碱溶解样品, 以比色法测定硅含量和铝含量, 采用高温氧气灼烧法测定碳含量, 采用氧分析仪测定氧含量; 采用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB MK II型多功能电子能谱仪, 单色 AlK_{α} 射线)测定纤维表面和径向的元素分布; 采用X-射线衍射(XRD, Siemens D500 型X射线衍射仪, Cu-K_{α})、 ^{29}Si 交叉极化魔角自旋核磁共振(^{29}Si CP/MAS NMR, Bruker AC-80MHz傅立叶变换核磁共振波谱仪, TMS为化学位移标准, 磁场强度 59.6 MHz, 样品转速 4 kHz)、 ^{13}C 交叉极化魔角自旋核磁共振(^{13}C CP/MAS NMR, Bruker AC-80MHz傅立叶变换核磁共振波谱仪, 金刚烷为化学位移标准, 磁场强度 75.5 MHz, 样品转速 4 kHz)和 ^{27}Al 魔角自旋核磁共振(^{27}Al MAS NMR, Bruker AV 300 核磁共振谱仪, Al_2O_3 为化学位移标准, 磁场强度 104.3 MHz, 样品转速 5 kHz)检测纤维的组成和结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-5600LV, 表面镀金, 加速电压 20 kV)对纤维的表面形貌进行观察; 采用超高分辨场发射透射电子显微镜(HRTEM, JEOL JEM-2010FE, 将样品研细, 在丙酮中超声分散, 然后制样于碳膜微栅上, 待丙酮挥发后测试, 工作电压 200 kV, 最高点分辨率 0.19 nm, 最小束斑 0.5 nm)对纤维进行观察; 采用强力仪(YG-002, 跨距 25 mm, 样本数 25)测量纤维的单丝抗拉强度.

2 结果与讨论

2.1 连续 Si-Al-C 纤维的组成与元素分布

表 1 是连续 Si-Al-C 纤维的元素分析, 并与 Hi-Nicalon 和 Tyranno SA 纤维相比较. 从表 1 中可以看出, Hi-Nicalon 纤维中含有 Si、C、O 三种元素, 连续 Si-Al-C 纤维和 Tyranno SA 纤维除含有上述三种元素外, 还含有微量的 Al 元素; 连续 Si-Al-C 纤维的化学组成与 Tyranno SA 纤维相似, C 和 Si 原子比接近 1, 为近化学计量比的连续 SiC 纤维.

表 1 连续 Si-Al-C 纤维的元素分析, 并与 Hi-Nicalon 和 Tyranno SA 相比较

样品	化学组成/wt%					化学式
	Si	C	O	Al	C/Si (原子比)	
Hi-Nicalon ^[13]	62.4	37.1	0.5	—	1.39	SiC _{1.39} O _{0.01}
Tyranno SA ^[14]	67.8	31.3	0.3	<2	1.08	SiC _{1.08} O _{0.007} Al _{0.009}
Si-Al-C 纤维	67.28	29.10	1.55	1.58	1.01	SiC _{1.01} O _{0.040} Al _{0.024}

采用化学分析方法测定陶瓷纤维的元素组成反映出纤维的平均组成, 为了客观反映化学组成与元素分布, 采用XPS分析对陶瓷纤维的表面和内部的元素组成进行分析. 图 1 是连续 Si-Al-C纤维的表面XPS全扫描图谱. 从图中可以看出, 连续Si-Al-C纤维的表面观察到Si_{2s}、Si_{2p}、C_{1s}、O_{1s}、Al_{2s}和Al_{2p}的能谱峰, 表明连续Si-Al-C纤维的表面含有Si、C、O和Al四种元素, 这与元素分析的结果相一致.

图 2 是连续 Si-Al-C 纤维的 Si、C、O、Al 四种元素的浓度随纤维的径向深度的变化图(刻蚀速度 1 nm/min, 刻蚀角度 45°). 从图中可以看出, 连续 Si-Al-C 纤维表面含有较多的碳, 存在着一个富碳层; 随着刻蚀时间的增加, 纤维中碳的原子百分比下降, 硅的原子百分比增加, 在刻蚀时间为 20 min 时, 即距离纤维表层大约 20 nm 之后, 纤维中碳元素和硅元素趋于恒定, 碳、硅原子比接近 1; 纤维中铝元素的原子百分比比较低, 在纤维表面和内部的分布基本保持不变; 纤维表面氧元素含量略高于内部.

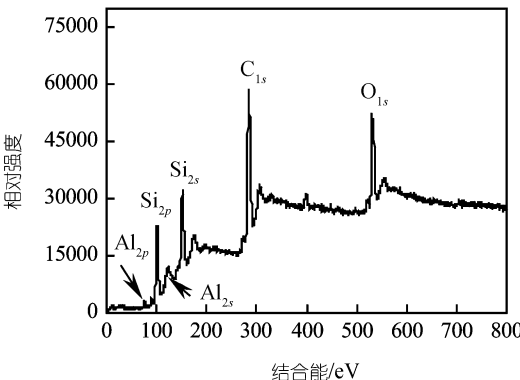


图 1 连续 Si-Al-C 纤维表面的 XPS 图谱

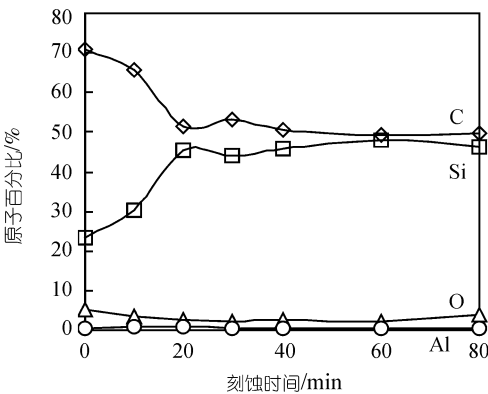


图 2 连续 Si-Al-C 纤维 XPS 分析的原子浓度径向分布图 (刻蚀速度: 1 nm/min)

综合以上分析, 连续Si-Al-C纤维化学组成为 $\text{SiC}_{1.01}\text{O}_{0.040}\text{Al}_{0.024}$, 与Tyranno SA纤维的化学组成十分接近; 纤维表面存在约 20 nm厚的富碳层, 氧元素含量略高于内部; 纤维内部Si、C、O和Al四种元素的原子百分比基本保持不变.

2.2 连续 Si-Al-C 纤维的结构分析

陶瓷纤维的结构包括原子之间的结合形式、晶粒尺寸大小以及晶体的规整性等. 图 3 是连续Si-Al-C纤维和Nicalon纤维的XRD谱图. 从图中可以看出, Nicalon纤维中可以观察到归属于 β -SiC的三个衍射峰, 即 2θ 角分别为 36.5° , 60.1° 和 71.9° 的(111), (220)和(311)衍射峰. 与之相比, 连续Si-Al-C纤维中归属于 β -SiC(36.5° , 41.5° , 60.1° , 71.9°)的衍射峰的强度明显增强, 同时出现了归属于 α -SiC(34.2° , 41.4° , 75.7°)的微弱衍射峰. 根据(111)峰的半高宽利用Scherrer公式^[15]求得Nicalon纤维平均晶粒尺寸约为 2.1 nm, 连续Si-Al-C纤维的晶粒平均尺寸为 17.8 nm. 连续Si-Al-C纤维的结晶程度明显高于Nicalon纤维.

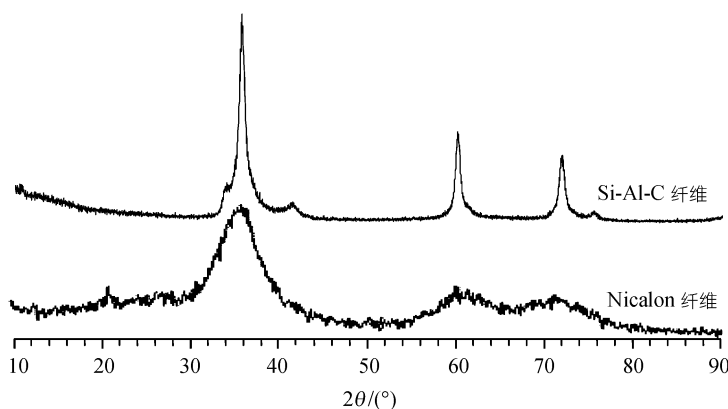


图 3 连续 Si-Al-C 纤维和 Nicalon 纤维的 XRD 谱图

图 4(a)是连续Si-Al-C纤维的 ^{29}Si CP/MAS NMR图. 图 4 中化学位移-14.7 ppm的主峰以及-18.7 ppm和-25.1 ppm处的小峰分别归属于规整 β -SiC、无定型SiC和 α -SiC的 ^{29}Si 核的共振^[16,17], 这表明连续Si-Al-C纤维中含有规整 β -SiC, 此外含有少量的无定型SiC和 α -SiC.

图 4(b)是连续Si-Al-C纤维的 ^{13}C CP/MAS NMR图. 连续Si-Al-C纤维仅在化学位移 0~50 ppm之间存在共振峰, 此处的共振峰是由于 β -SiC中 sp^3 杂化的 ^{13}C 核(中心峰位在+25 ppm左右). 此外, 文献^[16]表明, 化学位移+15 ppm和+10.3 ppm处的小峰为 α -SiC的共振峰, 说明纤维中含有少量的 α -SiC, 这与 ^{29}Si CP/MAS NMR和XRD分析结果相一致.

图 4(c)是连续Si-Al-C纤维的 ^{27}Al MAS核磁共振谱. 从图 4 中可以看出: 连续Si-Al-C纤维中在化学位移 0、+50 和+140 ppm处存在着三个共振峰, 其中, 0 ppm和+50 ppm处分别为六配位铝和四配位铝的谱峰, 归属于Al-O键, 与 Al_2O_3 中铝在此处形成的共振峰一致^[18]; 化学位移+140 ppm处的峰为Al-C键的共振峰. 表明连续Si-Al-C纤维中的铝主要以Al-O键和Al-C键的形式存在^[19].

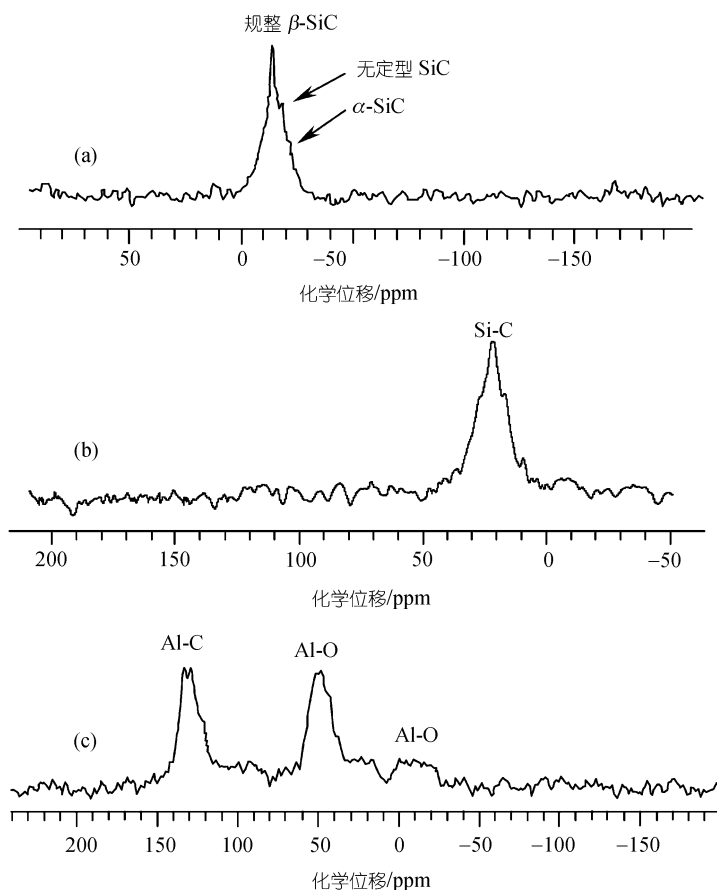


图4 连续 Si-Al-C 纤维的 NMR 谱图
 (a) ^{29}Si CP/MAS NMR; (b) ^{13}C CP/MAS NMR; (c) ^{27}Al MAS NMR

图5是连续 Si-Al-C 纤维的 SEM 图。从图中可以看出,纤维的表面光滑、均匀,无明显的缺陷;在高倍电镜照片中,纤维表面为许多小颗粒的均匀密集排布。从纤维截面的 SEM 图可以看出,纤维内部的颗粒并非为孤立状态,而是无数的颗粒联结在一起形成一个整体,且非常致密,从而保证了纤维的力学性能。

图6是连续 Si-Al-C 纤维的 HRTEM 图。从图中可以看出,连续 Si-Al-C 纤维不同选区均为晶体的结构,选区的衍射出现了明显的衍射环,根据计算可知其晶格间距在 0.1~0.3 nm 之间大小不等,主要有 0.25、0.21 和 0.13 nm 三种,分别为归属于(111)面、(200)面和(311)面的 β -SiC^[20],说明纤维主要由 β -SiC 晶体组成。这与连续 Si-Al-C 纤维的 XRD 分析以及 NMR 分析的结果相一致。

综合以上的分析,连续 Si-Al-C 纤维主要由规整的 β -SiC 构成,平均晶粒尺寸 18 nm 左右,此外含有少量的 α -SiC 和无定型的 SiC;铝元素在纤维中以 Al-O 键和 Al-C 键两种形式存在;纤维中的晶粒形成微小颗粒并联结成为整体,保证纤维具有较好的力学性能。

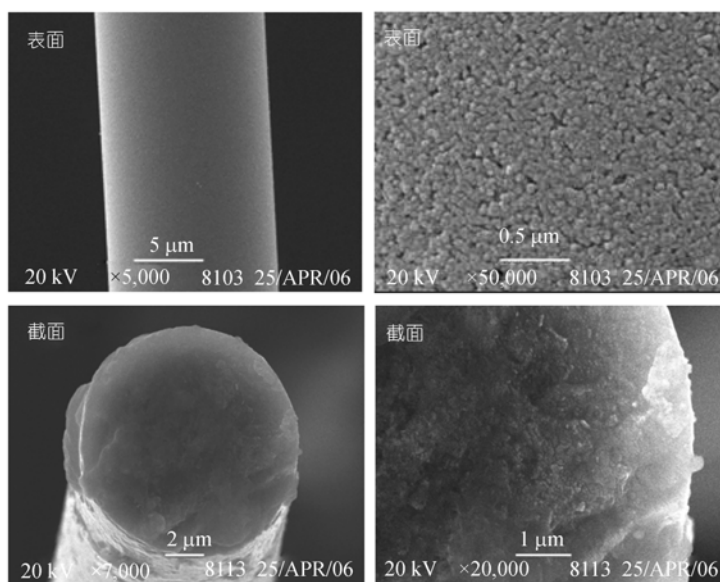


图 5 连续 Si-Al-C 纤维表面和截面的 SEM 形貌

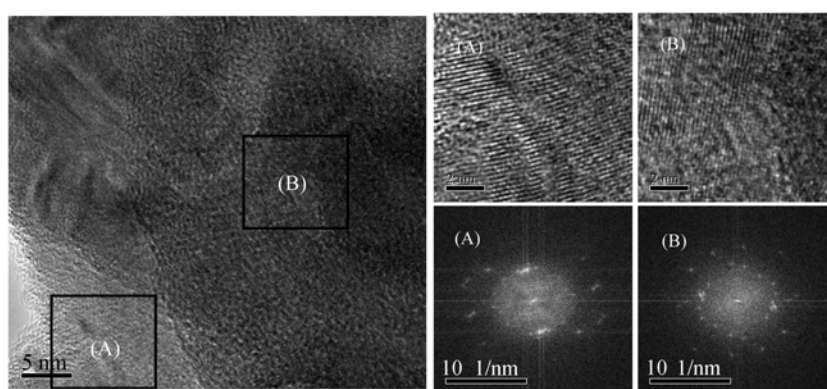


图 6 连续 Si-Al-C 纤维的 HRTEM 图

2.3 连续 Si-Al-C 纤维的耐高温性能

陶瓷纤维抗拉强度的高温稳定性是耐高温陶瓷纤维最重要的性能指标之一。图 7 是连续 Si-Al-C 纤维在氩气中 1800℃ 处理 1 h 后抗拉强度的变化, 并与其它商业化的纤维相比较。从图中可以看出, Nicalon^[14]从 800℃ 开始下降; 随着温度的升高, 纤维的强度急剧的降低, 在 1600℃ 时, 纤维已经完全丧失了强度。Hi-Nicalon 纤维^[4]在 1400℃ 以前, 强度下降缓慢; 1400℃ 以后, 纤维的强度急剧下降; 1800℃ 时, 纤维的强度保留率仅有 48%。连续 Si-Al-C 纤维经 1500℃ 氩气中处理 1 小时后, 几乎没有降低; 超过 1500℃ 时, 纤维强度开始下降, 但其保留率明显高于 Nicalon 纤维和 Hi-Nicalon 纤维; 1800℃ 时, 纤维的强度保留率为 80% 左右。这说明连续 Si-Al-C 纤维的高温稳定性优于 Nicalon 纤维和 Hi-Nicalon 纤维, 略低于 Tyranno SA 纤维^[14]

(1800℃时的强度保留率为 95%左右).

SiC 陶瓷纤维高温下力学性能的改变一般伴有表面形貌的改变. 图 8 是连续 Si-Al-C 纤维在氩气中高温处理后的 SEM 图, 并与 Nicalon 纤维相比较. 由图可以看出, Nicalon 纤维经 1800℃氩气中处理后, 表面布满大颗粒的 SiC 晶粒. 与之相比, 经过高温处理后, 连续 Si-Al-C 的表面略有变化, 这是因为在高温条件下纤维含有的少量氧, 继续生成气体逸出纤维, 同时晶粒略有长大, 这也是纤维强度下降的主要原因. 但是, 纤维表面仍旧平整、光滑. 连续 Si-Al-C 纤维的高温稳定性明显高于 Nicalon 纤维, 具有较好的高温稳定性.

连续 Si-Al-C 纤维之所以具有较好的耐高温性能, 这与纤维的组成和结构有紧密的关系. 连续 Si-Al-C 纤维中的 C、Si 原子比接近 1, 且含有以 Al-O 键和 Al-C 键的形式存在第二相元素铝. 纤维在高温条件下使用时, 两种不同形态存在的铝均能够抑制晶粒的长大, 同时使纤维在高温下依旧保持致密, 因而具有较好的耐超高温性能. 对于纤维耐超高温机理的详细研究, 我们将在以后的研究中作进一步的报道.

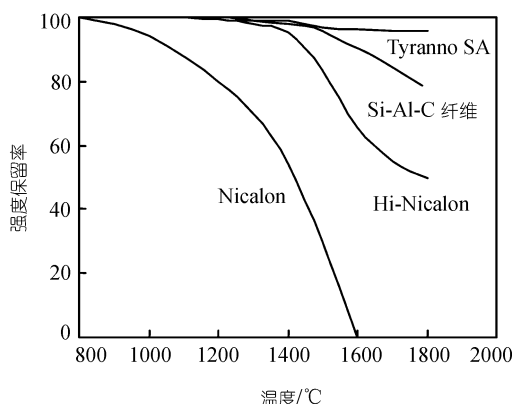


图 7 连续 Si-Al-C 纤维高温处理后强度的变化, 并与 Nicalon、Hi-Nicalon 和 Tyranno SA 纤维比较

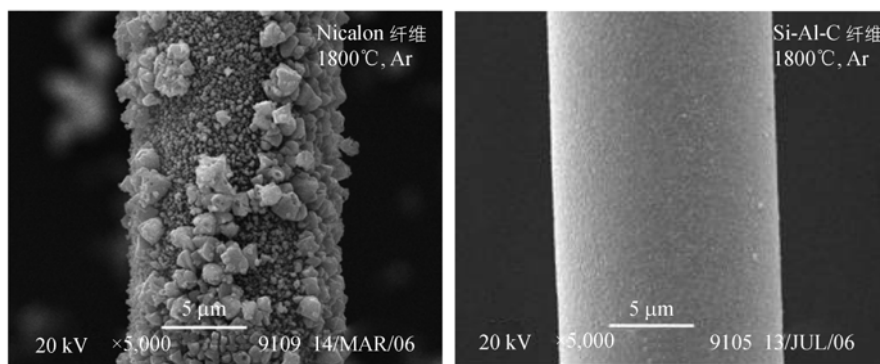


图 8 Nicalon 纤维和连续 Si-Al-C 纤维 Ar 中高温处理 1 h 后的 SEM 形貌

3 结论

论文采用先驱体转化技术, 以一步法制备出了连续 Si-Al-C 纤维. 连续 Si-Al-C 纤维主要由规整的 β -SiC 构成, 含有少量的 α -SiC 和无定型 SiC; 其化学组成为 $\text{SiC}_{1.01}\text{O}_{0.040}\text{Al}_{0.024}$, 具有近化学计量比组成. 纤维的平均直径为 11~12 μm , 平均抗拉强度为 1.8~2.0 GPa; 连续 Si-Al-C 纤维具有优良的耐超高温性能, 在 1500℃氩气中处理 1 h 后, 纤维的抗拉强度基本保持不变; 在 1800℃氩气中处理 1 h 后, 纤维的强度保留率为 80%左右, 明显高于 Nicalon 纤维和 Hi-Nicalon 纤维. 与 Ishikawa 的两步法相比, 一步法减少了预氧化纤维的高温烧成的步骤, 降低了制备成

本, 减少了制备的不稳定因素.

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. 1—49
- 2 Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of a SiC fiber with high tensile strength. *Nature*, 1976, 262: 683—685[DOI]
- 3 Laine R M, Babonneau F. Preceramic polymer routes to silicon carbide. *Chem Mater*, 1993, 5: 260—279[DOI]
- 4 Sacks M D. Effect of composition and heat treatment conditions on the tensile strength and creep resistance of SiC-based fibers. *J Eur Ceram Soc*, 1999, 19(10): 2305—2315[DOI]
- 5 Toreki W, Batich C D, Sacks M D, et al. Polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content and improved thermomechanical stability. *Compos Sci Technol*, 1994, 51(2): 145—159[DOI]
- 6 Kakimoto K I, Shimoo T, Okamura K. Oxidation-induced microstructural change of Si-Ti-C-O fibers. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(2): 409—412
- 7 Kumagawa K, Yamaoka H, Shibuya M, et al. Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si-Zr-C-O Tyranno fiber. *Ceram Eng Sci Proc*, 1997, 18(3): 113—118[DOI]
- 8 Lipowitz J, Barnard T, Bujalski D, et al. Fine-diameter polycrystalline SiC fibers. *Compos Sci Technol*, 1994, 51(2): 167—171[DOI]
- 9 Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200°C. *Nature*, 1998, 391: 773—774[DOI]
- 10 Cao F, Li X D, Peng P, et al. Structural evolution and associated properties on conversion from Si-C-O-Al ceramic fibers to Si-C-Al fibers by sintering. *J Mater Chem*, 2002, 12(3): 606—610[DOI]
- 11 郑春满, 李效东, 余煜玺, 等. 先驱体转化法制备耐高温 Si-Al-C-O 纤维. *材料工程*, 2004, 259(12): 25—28
- 12 王应德, 冯春祥, 宋永才, 等. 碳化硅纤维连续化工艺研究. *宇航材料工艺*, 1997, 27(2): 21—25
- 13 Vahlas C. Thermodynamic approach to the oxidation of Hi-Nicalon™ fiber. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(9): 2514—2516
- 14 Suzuki K, Kumagawa K, Kamiyama T, et al. Characterization of the medium-range structure of Si-Al-C-O, Si-Zr-C-O, and Si-Al-C Tyranno fibers by small angle X-ray scattering. *J Mater Sci*, 2002, 37(5): 949—953[DOI]
- 15 杜廷发. 现代仪器分析. 长沙: 国防科技大学出版社, 1994. 250—273
- 16 Hartman J S, Richardson M F, Sherriff B L, et al. Magic angle spinning NMR studies of silicon carbide polytypes, impurities, and highly inefficient spin-lattice relaxation. *J Am Chem Soc*, 1987, 109(20): 6059—6067[DOI]
- 17 Wagner G W, Na B K, Vannice M A. High-resolution solid-state NMR of ²⁹Si and ¹³C in β-silicon carbides. *J Phys Chem*, 1989, 93(13): 5061—5064[DOI]
- 18 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000. 608—609
- 19 Babonneau F, Soraru G D, Thorne K J, et al. Chemical characterization of Si-Al-C-O precursor and its pyrolysis. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(7): 1725—1728[DOI]
- 20 Li X D, Edirisinghe M J. Evolution of the ceramic structure during thermal degradation of a Si-Al-C-O precursor. *Chem Mater*, 2004, 16(6): 1111—1119[DOI]