

## 交联固化对碳化硅纤维耐热性能的影响

张文礼<sup>1,2</sup> 李 诚<sup>1</sup> 刘伟华<sup>1</sup> 王谋华<sup>1</sup> 吴国忠<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

<sup>2</sup>(中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 以聚碳硅烷纤维作为先驱丝,分别通过纯氧化交联、氧化-热交联、电子束辐射交联进行固化处理,制备出了3种型号的碳化硅纤维。采用元素分析仪分析了3种碳化硅纤维的化学组成,使用万能拉力试验机、X射线衍射、扫描电镜等分析方法研究了它们的耐热性能。结果显示:采用纯氧化交联和氧化-热交联固化方法制备得到的纤维样品氧含量较高,初始力学强度达到2.8 GPa,但是耐热性约1 200~1 300 °C;采用辐射交联固化方法制备得到的纤维氧含量仅有1%左右,能够在1 500 °C左右的高温中保持稳定结构。本研究说明,不改变原丝配方,仅通过改变固化方式可以大幅度提高碳化硅纤维的耐热性能。

**关键词** 先驱体法,碳化硅纤维,热处理,辐射交联

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.040203

## Effect of crosslinking curing methods on the heat resistance of SiC Fibers

ZHANG Wenli<sup>1,2</sup> LI Cheng<sup>1</sup> LIU Weihua<sup>1</sup> WANG Mouhua<sup>1</sup> WU Guozhong<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

<sup>2</sup>(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT** Three types of SiC fibers were prepared by polycarbosilane fibers using either pure solely oxidation curing method, an oxidation-thermal curing method, or electron beam radiation curing method. The chemical compositions of the three types of SiC fibers were analyzed using an element analyzer, and their heat resistance was studied using universal tensile testing machine; X-ray diffraction and scanning electron microscope were also employed for characterization. The results showed that the samples prepared by the solely oxidation and oxidation-thermal curing methods had higher oxygen contents, and the initial mechanical strength of the samples reached 2.8 GPa; however, the heat resistance temperature was approximately 1 200~1 300 °C; the oxygen content of SiC fibers prepared by the radiation crosslinking method was only approximately 1%, meaning that it was able to maintain a stable structure at a high temperature of 1 500 °C. This work showed that the heat resistance temperature of SiC fibers can be greatly improved by changing the curing mode, without changing the composition of the original preceramic polymers fiber.

**KEYWORDS** Polymer-derived method, Silicon carbide fiber, Heat treatment, Radiation crosslinking

**CLC** TL13

基金资助: 科学挑战专题(TZ2018004)和国家自然科学基金(11079048)资助

第一作者: 张文礼,男,1986年3月出生,2011年毕业于东华大学,现为中国科学院大学博士研究生,研究领域:无机化学

通信作者: 王谋华, E-mail: wangmouhua@sinap.ac.cn; 吴国忠, E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2020-03-25; 修回 2020-04-27

Supported by the Science Challenge Project (TZ2018004) and National Natural Science Foundation of China (11079048)

First author: ZHANG Wenli (male) was born in March 1986, and graduated from Donghua University in 2011. Now he is a graduate student at University of Chinese Academy of Sciences, majoring in inorganic chemistry

Corresponding author: WANG Mouhua, E-mail: wangmouhua@sinap.ac.cn; WU Guozhong, E-mail: wuguozechong@sinap.ac.cn

Received 25 March 2020; accepted 27 April 2020

碳化硅 (SiC) 纤维具有高强高模、耐高温、抗氧化、耐腐蚀等优异性能<sup>[1]</sup>, 可应用于火箭、导弹和飞机的发动机等表面温度高、气动载荷大的区域。SiC 纤维最突出的优点是耐高温性, 是目前使用的增强材料中工作温度最高的复合材料增强剂<sup>[2-3]</sup>。

先驱体转化法是制备 SiC 纤维的主要方法, 由日本东北大学 Yajima 教授<sup>[4]</sup> 在 1975 年开创。近年来先驱体转化法制造连续 SiC 纤维的技术快速发展, 国内外研究人员开发出多种 SiC 纤维产品。如日本碳公司先后开发了 Nicalon 和 Hi-Nicalon 系列 SiC 纤维<sup>[5]</sup>; 日本宇部兴产公司在聚碳硅烷 (PCS) 先驱体中引入 Ti 制备一些列含钛的 SiC 纤维, 商品名为 Tyranno<sup>[6-7]</sup>; 美国 Dow Corning 公司在 SiC 纤维的制备过程中引入 B, 于 1 800 °C 高温下烧结得到多晶 SiC 纤维, 商品名为 Sylramic<sup>[8]</sup>; 国防科技大学和厦门大学先后进行了先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究, 取得了很大进展, 制备出多种型号的 SiC 纤维<sup>[9-13]</sup>。SiC 纤维性能的影响因素很多, 如 PCS 分子量分布, 原丝结构, 烧结温度等, 其中交联固化的方法是最重要的因素之一<sup>[9-12]</sup>。不同交联固化方法制备碳化硅纤维的研究已有广泛报道, 近年来国内碳化硅纤维进展也很快。

本文使用 PCS 原丝作为先驱体, 通过 3 种交联固化方法制备 3 种不同样品, 期望进一步明确不同固化方法对 SiC 纤维的性能影响。以耐热性能作为考察 SiC 纤维性能的重要指标<sup>[14]</sup>, 对不同方法制备的 SiC 纤维进行比较。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要原料

PCS (纺丝级, 数均分子量为 1 300, 软化点 207~219 °C), 由苏州赛力菲陶纤维有限公司提供。

### 1.2 纤维的制备

以纺丝级 PCS 为原料, 经熔融纺丝制得连续 PCS 纤维。分别采用纯氧化交联、氧化-热交联和辐射交联等 3 种方法对 PCS 原丝进行固化处理, 流程如图 1 所示<sup>[12-15]</sup>。经过烧结制得 3 种型号的 SiC 纤维分别命名为 SLF-1、SLF-2 和 SLF-3。以 PCS 为原料, 采用熔融纺丝法在 300 °C 左右纺成连续的 PCS 纤维。其中 SLF-1 的制作流程是在 200 °C 的空气中热处理 1 h, 使 PCS 纤维发生氧化交联, 纤维

分子由线型分子转变为不熔不溶的网状结构; 最后在 1 400 °C 的惰性气氛保护下进行高温烧结得到连续 SiC 纤维<sup>[11]</sup>。SLF-2 的制作流程是先在 200 °C 的空气中热处理 20~40 min, 使 PCS 纤维发生初步的氧化交联; 然后在 300~400 °C 的惰性气氛中热处理 20~40 min, 使得 PAN 纤维分子转变为不熔不溶的网状结构; 最后进行高温烧结得到连续 SiC 纤维。SLF-3 的制作流程是先在惰性气氛保护下, 对 PCS 纤维进行电子束辐照处理, 当 PCS 纤维的吸收剂量达到 10 MGy 以上时, PCS 分子能够充分交联, 最后再进行高温烧结制备出成连续低氧的 SiC 纤维。

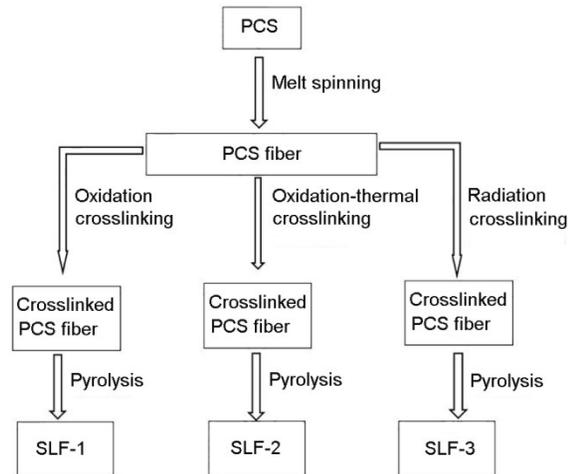


图 1 3 种 SiC 纤维样品的制备流程  
Fig.1 Preparation process of three kinds of SiC fiber samples

### 1.3 测试仪器和测试方法

氧元素测试仪, 美国力可公司 ON-836; 元素分析仪, 德国艾力蒙塔公司元素分析仪 Vario EL III; 万能拉力机, 英斯特朗 5943; X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司 D/Max-2550 PC; 扫描电镜 (SEM), 日本电子公司 JSM 6390LV。

力学性能依照国标 GB/T 3362-2005<sup>[16]</sup> 碳纤维复丝拉伸性能试验方法进行测试。密度使用二碘甲烷和四氯化碳作为溶剂, 采用悬浮法测量密度。耐热性能测试: SiC 纤维样品在氮气气氛下于 1 200~1 600 °C 分别处理一定时间, 测量纤维的拉伸强度保留率。通过 XRD 测试并根据谢乐公式计算纤维中晶粒尺寸, 通过 TEM 观察纤维表面形貌。元素分析: 分别使用氧元素分析仪和碳元素分析仪测量纤维中的氧含量和碳含量, 用差减法计算出纤维中的硅含量。

## 2 结果与讨论

PCS 纤维的交联固化处理也称为不熔化处理，其实质是通过各种方法引发分子间的交联，最终形成网状结构，使 PCS 纤维升温裂解过程中不再熔融，从而保持纤维的形貌。纯氧化交联固化法是将 PCS 分子缓慢氧化，通过引入氧原子将 PCS 分子链联结起来，达到不熔化目的。氧化-热交联法是将 PCS 纤维适度氧化交联，然后通过隔绝氧气热处理使分子之间进一步热交联。辐射交联法对 PCS 纤维进行辐照处理，使其分子发生交联反应，因为 PCS 完成交联所需要的剂量非常高（10~20 MGy），一般使用电子束辐照处理 PCS 原丝<sup>[9]</sup>。

### 2.1 SiC 纤维的元素分析

图 2 是 3 种 SiC 纤维样品的元素组成。其中氧含量是纤维的主要考察参数，SLF-1、SLF-2 和 SLF-3 样品的氧含量分别约为 20%、10% 和 1%。由图 2 可以看出，3 种交联固化方法对 SiC 纤维氧含量的影响非常显著，采用纯氧化法制出的 SiC 纤维氧含量最高。氧化-热交联法通过氧化和热交联的协同作用可以部分降低氧含量至 10%，但无法进一步降低氧含量。采用辐射交联固化法可以大幅度降低氧含量至 1% 左右，因为辐射工艺本身可以避免引入氧，如需进一步降低氧含量，需要严格控制先驱丝中的氧含量。

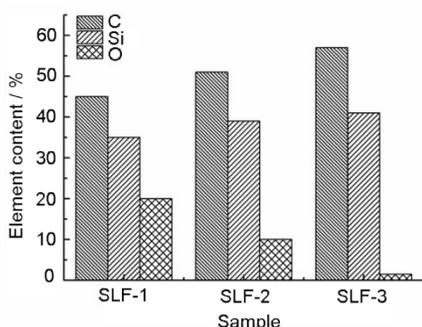


图 2 3 种 SiC 纤维样品的元素组成  
Fig.2 Element compositions of the three SiC fiber samples

### 2.2 SiC 纤维的力学性能随热处理温度的变化

将 3 种 SiC 纤维在氮气气氛中经过高温处理 1 h，测得纤维的力学性能变化见图 3。初始纤维中 SLF-1 样品的拉伸强度最高，达 2.8 GPa，SLF-2 和 SLF-3 的强度稍低，均约 2.5 GPa。经 1 200 °C 热处理 1 h 后，3 种纤维拉伸强度均有所下降，但是仍保持在 2.0 GPa 以上，SLF-1、SLF-2、SLF-3 下降

幅度依次增加。继续提高处理温度，SLF-1、SLF-2 的拉伸强度急速降低，且差别不大，SLF-3 的强度缓慢降低。当热处理温度达到 1 600 °C 时，SLF-1、SLF-2 已经严重粉化，无法进行强度测试，SLF-3 的强度下降到 1.3 GPa 左右。说明 SLF-3 样品的耐热性最好。

图 4 是 3 种纤维在 1 500 °C 的氮气中分别处理 1 h 和 10 h 后测得的杨氏模量的变化。初始纤维中 SLF-1、SLF-2、SLF-3 样品的杨氏模量依次增大，经过高温处理 1 h，3 种纤维杨氏模量均有所增加，当处理时间达到 10 h，SLF-1 和 SLF-2 样品的杨氏模量无法测量，SLF-3 样品的杨氏模量继续增加。

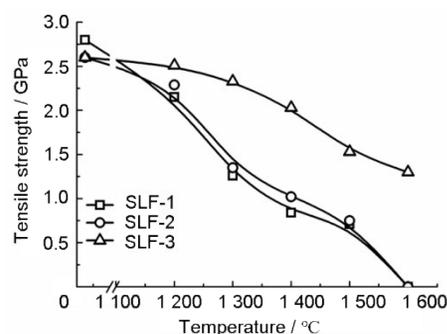


图 3 热处理温度对 SiC 纤维样品拉伸强度的影响  
Fig.3 Effect of heat treatment temperature on the tensile strength of SiC fiber samples

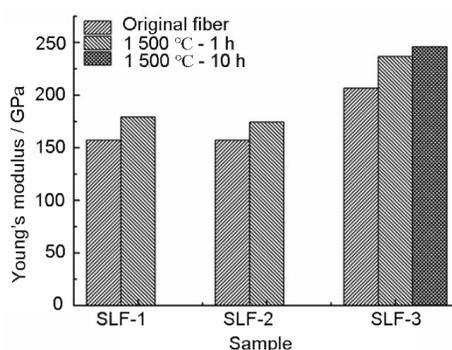


图 4 热处理时间对 SiC 纤维样品杨氏模量的影响  
Fig.4 Effect of heat treatment time on Young's modulus of SiC fiber samples

### 2.3 高温处理对纤维形貌和结构的影响

图 5 是 3 种 SiC 纤维样品在 1 500 °C 的氮气气氛中热处理 10 h 前后的 SEM 图。由图 5 可见，未进行热处理的 3 种纤维表面光滑；经过热处理后，SLF-1 样品纤维骨干虽然依稀可见，但表面有粉化迹象，产生大量的结晶状物质；SLF-2 样品表面产生大量孔洞缺陷，但是与 SLF-1 相比，SLF-2 的纤

维的完整性也有显著提高; SLF-3表面一直保持光滑, 没有明显变化。

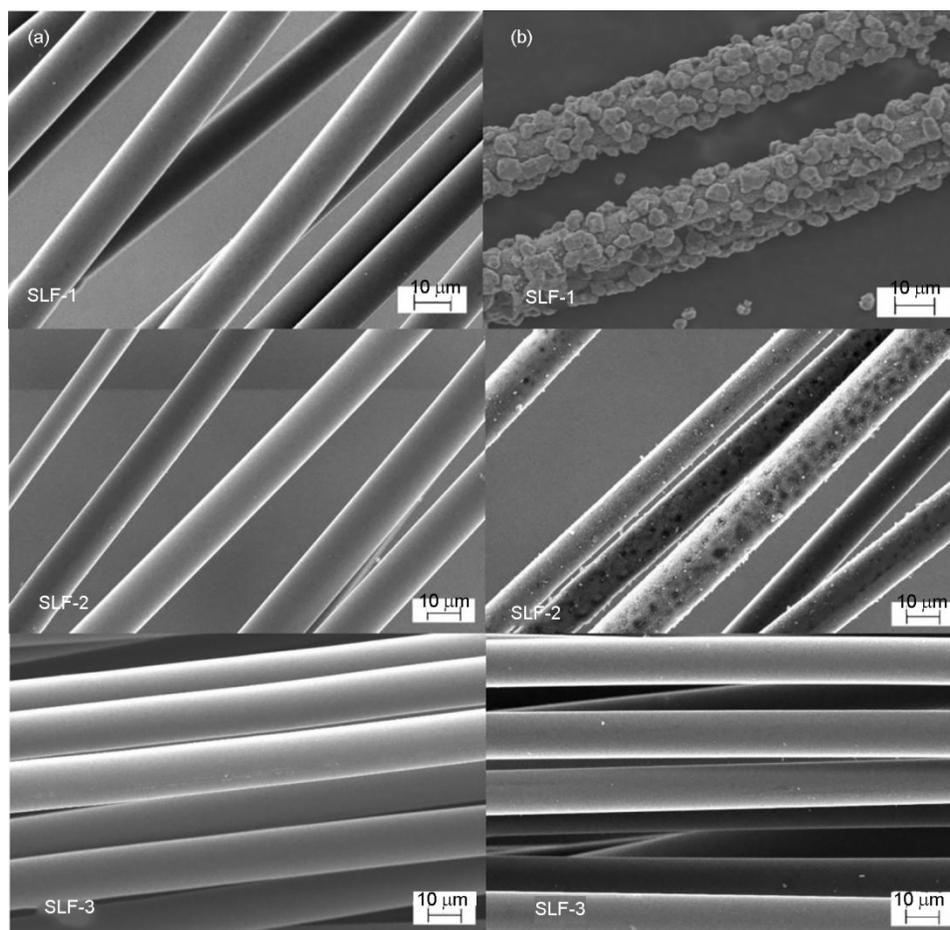


图5 3种SiC纤维样品在1500 °C的氮气气氛中热处理10 h前(a)后(b)的SEM图  
Fig.5 SEM micrographs of three SiC fiber samples before (a) and after (b) heat-treatment at 1500 °C for 10 h in nitrogen atmosphere

## 2.4 XRD分析

在高纯氮气中对SLF-1、SLF-2和SLF-3纤维样品进行高温处理1 h, 然后进行XRD分析。图6是3种纤维样品在高温处理过程中结晶度和晶粒尺寸的变化。可以看出, 在未处理时, SLF-1样品的结晶度和晶粒尺寸最小, SLF-3样品的结晶度和晶粒尺寸最大。这是因为SLF-1中的氧含量较高, 形成了Si-C-O结构<sup>[16]</sup>, 抑制了纤维中的 $\beta$ -SiC的形成, 所以SLF-1、SLF-2和SLF-3样品的拉伸强度依次减小, 模量依次增大。随着处理温度的提高, SLF-1和SLF-2样品的结晶度和晶粒尺寸急剧增加, SLF-3增加较缓慢, 这是因为在高温处理过程中, SiC纤维中发生了一系列化学反应。

研究表明: SiC纤维中包含 $\beta$ -SiC微晶、SiC无定形相、SiCO无定形相、自由C等多种微观结构,

这些结构随着热处理温度的升高发生多种化学反应和物理变化, 从而影响纤维的宏观性能<sup>[17]</sup>, 尤其在氧含量较高时, 温度升高到1200 °C以上, 会发生化学分解反应<sup>[18]</sup>。

SLF-1样品的氧含量最高, 约为20%, 因此存在大量的Si-C-O非晶相结构, 高温中分解产生SiO、CO等气相产物并生成 $\beta$ -SiC, 从而导致纤维结构破坏, 长出较大晶粒的 $\beta$ -SiC。宏观上则是纤维的强度明显降低, 模量有所增加。SLF-2样品的氧含量虽然降低到10%, 但是仍然有较多的Si-C-O结构, 热处理温度较高时, 仍然导致纤维的微观结构急剧变化, 纤维强度降低。SLF-3样品的氧含量较低, 热处理基本不会造成纤维分解, 完好地保留了纤维的形貌和力学性能。但是随着热处理温度提高, 纤维中的 $\beta$ -SiC微晶仍然缓慢长大。

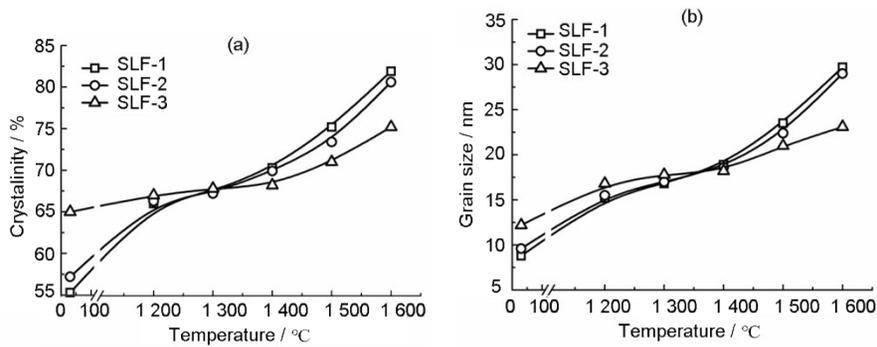


图6 热处理温度对SiC纤维结晶度(a)和晶粒尺寸(b)的影响  
Fig. 6 Effect of heat treatment temperature on the crystallinity (a) and the grain size (b) of SiC fiber samples

### 3 结论

在使用同一种PCS原丝制备SiC纤维时，不同交联固化工艺能够显著影响SiC纤维的氧含量，从而影响SiC纤维的耐热性能。使用纯氧化交联固化方法制备得到的SiC纤维氧含量在20%左右，能在1200℃以下温度保持稳定的结构和较高的力学性能；使用氧化-热交联固化方法得到的SiC纤维氧含量为10%左右，耐高温性能略高于前一种纤维，但是提高不明显；使用辐射交联固化方法得到的SiC纤维氧含量仅有1%左右，耐热性能显著提高，能够在1500℃保持稳定的结构和较高的力学性能，即使不改变原料先驱丝，使用辐射交联固化方法可以提高SiC纤维耐热性能，提高幅度约300℃。

### 参考文献

- Johnson D W, Evans A G, Goettler R W, *et al.* Ceramic fibers and coatings: advanced materials for the Twenty-First Century[M]. Washington DC: National Academy Press, 1998: 20.
- Luthra K L. Chemical interactions in high-temperature ceramic composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1988, **71**(12): 1114-1120. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05801.x.
- Herzog A, Thünemann M, Vogt U, *et al.* Novel application of ceramic precursors for the fabrication of composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, **25**(2/3): 187-192. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.015.
- Yajima S, Okamura K, Hayashi J. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength[J]. Chemistry Letters, 1975, **9**(12): 1209-1212. DOI: 10.1246/cl.1975.1209.
- Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. Composites Science and Technology, 2004, **64**(2): 155-170. DOI: 10.1016/S0266-3538(03)00230-6.
- Fischbach D B, Lemoine P M, Yen G V. Mechanical properties and structure of a new commercial SiC-type fibre (Tyranno)[J]. Journal of Materials Science, 1988, **23**(3): 987-993. DOI: 10.1007/bf01153999.
- Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, *et al.* High-strength alkali-resistance sintered SiC fiber stable to 2200 °C [J]. nature, 1998, **391**(6669): 773-775. DOI: 10.1038/35820.
- Riedel R, Kienzle A, Dressler W, *et al.* A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 °C[J]. Nature, 1996, **382**(6594): 796-798. DOI: 10.1038/382796a0.
- 杨大祥, 宋永才. 先驱体法制备连续碳化硅纤维工业化生产的现状与展望[J]. 机械工程材料, 2007, **31**(1): 1-4. YANG Daxiang, SONG Yongcai. Current situation of the industrialized production of polymer-derived continuous SiC fibers[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, **31**(1): 1-4.
- Yu Y X, Li X D, Cao F, *et al.* Preparation and properties of continuous Al-containing silicon carbide fibers[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, **15**(3): 510-514.
- 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]. Journal of Materials Chemistry, 2002, **12**(3): 606-610. DOI: 10.1039/b106868g.
- 陈江溪, 何国梅, 何旭敏, 等. SiC陶瓷纤维高聚物先驱体的研究进展[J]. 功能材料, 2004, **35**(6): 679-682. DOI:

- 10.3321/j.issn:1001-9731.2004.06.005.  
 CHEN Jiangxi, HE Guomei, HE Xumin, *et al.* Development of polymer precursors to SiC ceramic fiber [J]. Journal of Functional Materials, 2004, **35**(6): 679-682. DOI: 10.3321/j.issn:1001-9731.2004.06.005.
- 13 许然, 季涛, 张博, 等. 碳化硅纤维毡增强陶瓷基复合材料的制备与性能[J]. 航空制造技术, 2015, **58**(增刊 S2): 57-59. DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2015.S2.057.  
 XU Ran, JI Tao, ZHANG Bo, *et al.* Preparation and property of silicon carbide fiber felt reinforced ceramic matrix composite[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2015, (Supplement S2): 57-59. DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2015.S2.057.
- 14 Dong S M. Characterization of nearly stoichiometric SiC Ceramic fibres[J]. Journal of Materials Science, 2001, **6** (36): 2371-2381. DOI: 10.1023/A:1017988827616.
- 15 刘振灏, 周知明, 葛宝全, 等. 电子束辐照交联电线中束下工艺的研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1995, **13** (1): 16-24. DOI: 10.1007/BF02943514.  
 LIU Zhenhao, ZHOU Zhiming, GE Baoquan, *et al.* Under beam technology in EB irradiation carrosslinking wire and cable[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 1995, **13**(1): 16-24. DOI: 10.1007/BF02943514.
- 16 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 碳纤维复丝拉伸性能试方法: GB/T 3362-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 2-3.  
 National Technical Committee on Fiber Reinforced Plastic of Standardization Administration of China. Test methods for tensile properties of carbon fiber multifilament. GB / T 3362-2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017: 2-3.
- 17 刘伟华, 吴永龙, 张文发, 等. 辐射氧化法制备低含氧量碳化硅纤维及耐温性能的研究[J]. 化工新型材料, 2018, **46**(10): 119-122.  
 LIU Weihua, WU Yonglong, ZHANG Wenfa, *et al.* SiC fiber obtained by radiation oxidation and study on the thermal stability[J]. New Chemical Materials, 2018, **46** (10): 119-122.
- 18 Sasaki Y, Nishina Y, Sato M, *et al.* Raman study of SiC fibers made from polycarbosilane[J]. Journal of Materials Science, 1987, **22**(2): 443-448.