



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

高性能陶瓷纤维

High Performance Ceramic Fibers

张颖 余煜玺 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划项目

高性能纤维技术丛书

高性能陶瓷纤维

张颖 余煜玺 编著



国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书系统介绍了碳化硅基纤维的现状与发展、制备工艺、结构和性能等。全书共分7章,包括:绪论,高性能碳化硅基纤维的先驱体,高性能碳化硅基纤维先驱体的流变性能,碳化硅基纤维制备的关键工艺,碳化硅基纤维的微结构与性能演变,吸波型碳化硅基纤维,聚碳硅烷转化制备连续氮化硅基纤维。

本书适合从事高性能陶瓷纤维技术的科技人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

高性能陶瓷纤维/张颖,余煜玺编著. —北京:
国防工业出版社,2018.6

(高性能纤维技术丛书)

ISBN 978-7-118-11579-6

I. ①高… II. ①张… ②余… III. ①碳
化硅陶瓷—研究 IV. ①TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 071506 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710 × 1000 1/16 印张 17 $\frac{3}{4}$ 字数 338 千字
2018 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 88.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777
发行传真:(010)88540755

发行邮购:(010)88540776
发行业务:(010)88540717

高性能纤维技术丛书

编审委员会

指导委员会

名誉主任 师昌绪

副主任 杜善义 季国标

委员 孙晋良 郁铭芳 蒋士成

姚 穆 俞建勇

编辑委员会

主任 俞建勇

副主任 徐 坚 岳清瑞 端小平 王玉萍

委员 (按姓氏笔画排序)

马千里 冯志海 李书乡 杨永岗

肖永栋 周 宏(执行委员) 徐樾华

谈昆仑 蒋志君 谢富原 廖寄乔

秘 书 黄献聪 李常胜

序

Foreword

从 2000 年起,我开始关注和推动碳纤维国产化研究工作。究其原因,高性能碳纤维对于国防和经济建设必不可缺,且其基础研究、工程建设、工艺控制和质量管理等过程所涉及的科学技术、工程研究与应用开发难度非常大。当时,我国高性能碳纤维久攻不破,令人担忧,碳纤维国产化研究工作迫在眉睫。作为材料工作者,我认为我有责任来抓一下。

国家从 20 世纪 70 年代中期就开始支持碳纤维国产化技术研发,投入了大量的资源,但效果并不明显,以至于科技界对能否实现碳纤维国产化形成了一些悲观情绪。我意识到,要发展好中国的碳纤维技术,必须首先克服这些悲观情绪。于是,我请老三委(原国家科学技术委员会、原国家计划委员会、原国家国防科学技术工业委员会)的同志们共同研讨碳纤维国产化工作的经验教训和发展设想,并以此为基础,请中国科学院化学所徐坚副所长、北京化工大学徐樾华教授和国家新材料产业战略咨询委员会李克建副秘书长等同志,提出了重启碳纤维国产化技术研究的具体设想。2000 年,我向当时的国家领导人建议要加强碳纤维国产化工作,中央前后两任总书记均对此予以高度重视。由此,开启了碳纤维国产化技术研究的一个新阶段。

此后,国家发改委、科技部、国防科工局和解放军总装备部等相关部门相继立项支持国产碳纤维研发。伴随着改革开放后我国经济腾飞带来的科技实力的积累,到“十一五”初期,我国碳纤维技术和产业取得突破性进展。一批有情怀、有闯劲儿的企业家加入到这支队伍中来,他们不断投入巨资开展碳纤维工程技术的产业化研究,成为国产碳纤维产业建设的主力军;来自大专院校、科研院所的众多科研人员,不仅在实验室中专心研究相关基础科学问题,更乐于将所获得的研究成果转化为工程技术应用。正是在国家、企业和科技人员的共同努力下,历经近十五年的奋斗,碳纤维国产化技术研究取得了令人瞩目的成就。其标志:一是我国先进武器用 T300 碳纤维已经实现了国产化;二是我国碳纤维技术研究已经向最高端产品技术方向迈进并取得关键性突破;三是国产碳纤维的产业化制备与应用基础已初具规模;四是形成了多个知识基础坚实、视野开阔、分工协作、拼搏进取的“产学研用”一体化科研团队。因此,可以说,我国的碳纤维工程

技术和产业化建设已经取得了决定性的突破!

同一时期,由于有着与碳纤维国产化取得突破相同的背景与缘由,芳纶、芳杂环纤维、高强高模聚乙烯纤维、聚酰亚胺纤维和聚对苯撑苯并二噁唑(PBO)纤维等高性能纤维的国产化工程技术研究和产业化建设均取得了突破,不仅满足了国防军工急需,而且在民用市场上开始占有一席之地,令人十分欣慰。

在国产高性能纤维基础科学研究、工程技术开发、产业化建设和推广应用等实践活动取得阶段性成就的时候,学者专家们总结他们所积累的研究成果、著书立说、共享知识、教诲后人,这是对我国高性能纤维国产化工作做出的又一项贡献,对此,我非常支持!

感谢国防工业出版社的领导和本套丛书的编辑,正是他们对国产高性能纤维技术的高度关心和对总结我国该领域发展历程中经验教训的执着热忱,才使得丛书的编著能够得到国内本领域最知名学者专家们的支持,才使得他们能从百忙之中静下心来总结著述,才使得全体参与人员和出版社有信心去争取国家出版基金的资助。

最后,我期望我国高性能纤维领域的全体同志们,能够更加努力地去攻克科学技术、工程建设和实际应用中的一个一个难关,不断地总结经验、汲取教训,不断地取得突破、积累知识,不断地提高性能、扩大应用,使国产高性能纤维达到世界先进水平。我坚信中国的高性能纤维技术一定能在世界强手的行列中占有一席之地。



2014年6月8日于北京

师昌绪先生因病于2014年11月10日逝世。师先生生前对本丛书的立项给予了极大支持,并欣然做此序。时隔三年,丛书的陆续出版也是对先生的最好纪念和感谢。——编者注

前言

Preface

随着现代高科技的发展,传统材料越来越难以满足社会各个领域对材料性能提出的越来越苛刻的要求。尤其是先进航空航天器结构部件、高温发动机、涡轮机、高性能武器装备、原子能反应堆壁、催化剂热交换器、高温传感器等领域,迫切需要轻质、高强、高模、耐高温、耐腐蚀、抗氧化、抗磨损、长寿命的新型材料。例如,在航空发动机领域,为提高发动机的推重比,除优化发动机的设计外,提高发动机的使用温度,减轻发动机的重量是提高发动机推重比的重要手段。如果发动机推重比达到 20:1,其涡轮前燃气进口温度将达到 2200℃,即使目前最好的高温合金单晶叶片材料也远远不能满足要求。虽然单相陶瓷有极佳的耐温潜力,但其脆性大、可加工性较差、毫无预兆的灾难性破坏是其致命缺陷。因此,耐高温、低密度的陶瓷基复合材料已成为耐高温材料的发展趋势。发达国家投入巨资研究耐高温陶瓷基复合材料,其中连续纤维增强的陶瓷基复合材料,因其优异的综合性能而成为研究与开发的重点。

发展连续纤维增强的陶瓷基复合材料,必然以耐高温高性能陶瓷纤维的研究和开发为前提与基础。高性能陶瓷纤维主要包括氧化物陶瓷纤维与非氧化物陶瓷纤维两大类。氧化物陶瓷纤维以氧化铝、氧化硅纤维为代表;非氧化物陶瓷纤维以碳纤维、碳化硅(SiC)纤维为代表。碳化硅纤维作为一种高性能陶瓷纤维,与碳纤维相比,在耐高温、抗氧化、抗蠕变以及与陶瓷基体良好相容性方面都表现出一系列优异的性能。碳化硅纤维集结构-隔热等功能于一体,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、航空航天事业的关键战略材料之一。

目前,高性能连续碳化硅纤维是指以有机硅高分子为先驱体,以碳化硅为主要相组成,耐热高于 1200℃的高强度陶瓷纤维,主要用作陶瓷的增强体。用其增韧补强的碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC)是高推重比航空发动机不可缺少的耐高温、低密度热结构材料。我国已打破国际封锁,自主攻克了碳化硅陶瓷基复合材料构件批量制造技术,但是由于缺少高性能碳化硅纤维,目前只能用碳纤维代替,因此,严重限制了 SiC/SiC 陶瓷基复合材料的发展。由于碳化硅基纤维的军事敏感性和重要的战略意义,发达国家从战略高度投入巨资研究与开发

耐高温性碳化硅基纤维及其复合材料,同时,美国、日本等国对此纤维实行垄断,对我国实行严密的技术封锁。为了打破外国封锁,满足国内先进复合材料研制的需要,国内必须独立自主地开发和研究碳化硅基纤维,尤其是耐高温的碳化硅基纤维,才能促进国内先进复合材料的发展和武器装备的研制,提高我国军事实力和综合国力。

本书综述了厦门大学十多年来在高性能连续碳化硅基纤维领域的研究成果,系统介绍了碳化硅基纤维的现状与发展、制备工艺、结构和性能等。本书共7章。第1章绪论,简要介绍碳化硅基纤维的应用需求、制备方法、发展概况以及耐高温性碳化硅基纤维的发展;第2章高性能碳化硅基纤维的先驱体,主要介绍先驱体高分子的设计准则,碳化硅基陶瓷先驱体、表征方法、化学组成、基本性质以及结构;第3章高性能碳化硅基纤维先驱体的流变性能,主要介绍聚合物的流变性能分析、流变性能测量方法、聚碳硅烷先驱体的流变性能;第4章碳化硅基纤维制备的关键工艺,主要介绍聚碳硅烷先驱体的熔融纺丝、碳化硅基原纤维的不熔化处理方法、无氧电子束交联技术、碳化硅基纤维在还原性气氛中的热解;第5章碳化硅基纤维的微结构与性能演变,主要介绍 Hi-Nicalon 纤维在水氧环境下的力学性能和微结构变化、含铝碳化硅基纤维的微结构研究;第6章吸波型碳化硅基纤维,主要介绍吸波型碳化硅基纤维的发展概况、含铁与含钴碳化硅基纤维;第7章聚碳硅烷转化制备连续氮化硅基纤维,主要介绍连续氮化硅基纤维的制备方法和氧化行为。本书由张颖、余煜玺统稿并审校,厦门大学张志昊老师,以及硕士生夏范森、刘熠新、韩滨、窦文皓、彭坤煌对本书的完成工作给予了很大帮助。希望本书能对高性能陶瓷纤维技术在国内学术界和工业界的发展起到抛砖引玉的作用。

本书的内容涵盖了杨景明、陈惠贞、龚朝阳、唐学原、李思维的博士论文和李永财、陈剑铭硕士论文的部分研究内容,在此感谢他们为本书编写提供宝贵的资料。

作者力求奉献给读者一本完美的高性能碳化硅陶瓷纤维技术参考书,但限于作者的水平,且碳化硅陶瓷纤维技术发展速度很快,本书存在一些不足之处,恳请专家和读者指正。

作者

2017年10月

目录

Contents

第1章 绪论	001
1.1 碳化硅基纤维的应用需求	002
1.1.1 航空航天飞机的热结构材料及热防护材料	002
1.1.2 高性能发动机的热端结构部件	002
1.1.3 原子核反应堆第一壁材料	002
1.1.4 民用方面的应用	002
1.2 碳化硅基纤维的制备方法	003
1.2.1 化学气相沉积法	003
1.2.2 活性碳纤维转化法	003
1.2.3 超细微粉烧结法	004
1.2.4 有机先驱体转化法	004
1.3 先驱体法制备碳化硅基纤维的发展概况	005
1.3.1 国外碳化硅基纤维的发展概况	005
1.3.2 国内碳化硅基纤维的发展概况	008
1.4 先驱体法制备耐高温性碳化硅基纤维的发展	009
1.4.1 降低高纯碳化硅基纤维的氧含量	009
1.4.2 提高高纯碳化硅基纤维的致密性	011
1.4.3 提高无定型碳化硅的分解温度	011
参考文献	012
第2章 高性能碳化硅基纤维的先驱体	015
2.1 先驱体高分子的设计准则	016
2.2 碳化硅基陶瓷先驱体	017
2.2.1 聚硅烷	017
2.2.2 聚碳硅烷	018
2.2.3 聚铝碳硅烷	022

2.2.4	聚硅丙烯	023
2.3	碳化硅基陶瓷先驱体的化学组成与基本性质	024
2.3.1	先驱体的合成	024
2.3.2	先驱体的化学组成	026
2.3.3	先驱体的基本性质	027
2.4	碳化硅基陶瓷先驱体的结构分析	034
2.4.1	先驱体的分子结构表征	034
2.4.2	先驱体的分子链结构	056
2.5	碳化硅基陶瓷先驱体的聚集态结构	068
2.5.1	先驱体聚集态结构的研究方法	070
2.5.2	先驱体的理想结构模型	076
2.5.3	先驱体理想结构的 X 射线散射曲线	079
2.5.4	先驱体理想结构的径向分布函数	081
2.5.5	先驱体聚集态结构中的中程有序结构	087
	参考文献	093
第 3 章	高性能碳化硅基纤维先驱体的流变性能	095
3.1	聚合物的流变性能分析	095
3.1.1	基本流变性质	095
3.1.2	剪切流动与拉伸流动	096
3.1.3	常用流动模型	098
3.2	流变性能测量方法	099
3.2.1	动态模式测量方法	100
3.2.2	稳态模式测量方法	101
3.2.3	瞬态模式测量方法	101
3.3	聚碳硅烷先驱体的流变性能	102
3.3.1	聚碳硅烷溶液流变性质	102
3.3.2	聚碳硅烷熔体流变性质	107
	参考文献	122
第 4 章	碳化硅基纤维制备的关键工艺	123
4.1	聚碳硅烷先驱体的熔融纺丝	123
4.2	碳化硅基原纤维的不熔化处理方法	125
4.3	无氧电子束交联技术	129
4.3.1	无氧电子束交联装置	130

4.3.2	无氧电子束交联装置的功能	131
4.3.3	无氧电子束交联工艺的质量控制	138
4.4	碳化硅基纤维在还原性气氛中的热解	139
4.4.1	碳化硅基纤维在纯氢气中的热解	139
4.4.2	碳化硅基纤维在氮气/氢气混合气氛中的热解	146
	参考文献	150
第5章	碳化硅基纤维的微结构与性能演变	152
5.1	Hi-Nicalon 纤维高温力学性能和微结构变化	153
5.1.1	Hi-Nicalon 纤维的高温水氧环境试验	153
5.1.2	Hi-Nicalon 纤维惰性气氛高温处理后的纤维性能	155
5.1.3	Hi-Nicalon 纤维水氧耦合环境高温处理后的纤维性能	158
5.2	含铝碳化硅基纤维的微结构研究	169
5.2.1	含铝碳化硅基纤维的物相组成	169
5.2.2	含铝碳化硅基纤维的晶粒尺寸、形态及其内部的典型缺陷	170
5.2.3	晶体结构像的模拟	173
5.2.4	铝在纤维中的作用	176
5.2.5	铝元素的存在状态及存在位置	182
5.2.6	含铝碳化硅基纤维的结构模型	184
	参考文献	185
第6章	吸波型碳化硅基纤维	187
6.1	吸波型碳化硅基纤维的发展概况	188
6.1.1	表面处理法	188
6.1.2	物理法	188
6.1.3	化学法	189
6.1.4	高温处理法	190
6.1.5	其他方法	190
6.2	含铁碳化硅基纤维	191
6.2.1	含铁碳化硅基纤维的工艺流程	191
6.2.2	含铁聚碳硅烷先驱体的合成	192
6.2.3	含铁碳化硅基纤维的制备	197
6.2.4	含铁碳化硅基纤维的微观结构及组成分析	198
		XI

6.2.5	含铁碳化硅基纤维的力学性能·····	207
6.3	含钴碳化硅基纤维·····	207
6.3.1	含钴碳化硅基纤维的工艺流程·····	208
6.3.2	含钴聚碳硅烷先驱体的合成·····	208
6.3.3	含钴碳化硅基纤维的制备·····	211
6.3.4	含钴碳化硅基纤维的组成、结构与性能·····	213
	参考文献·····	216
第7章	聚碳硅烷转化制备连续氮化硅基纤维·····	219
7.1	连续氮化硅基纤维的制备方法·····	220
7.1.1	无机烧结法·····	220
7.1.2	有机先驱体转化法·····	220
7.2	连续氮化物体系纤维的氧化行为·····	225
7.2.1	Si-C-(O)体系纤维的氧化·····	226
7.2.2	Si-C-N-(O)体系纤维的氧化·····	227
7.2.3	Si-B-N-C体系纤维的氧化·····	228
7.2.4	氮化硅体系纤维的氧化·····	229
7.3	聚碳硅烷转化制备的连续氮化硅基纤维的氧化行为·····	230
7.3.1	连续氮化硅基纤维的制备与表征·····	230
7.3.2	连续氮化硅基纤维在湿、干空气环境中的氧化行为·····	231
7.3.3	表面氧化对于氮化硅基纤维高温稳定性的影响·····	242
	参考文献·····	246

第 1 章

绪 论

陶瓷材料具有耐高温、低密度、高强度、高模量、耐磨损、抗腐蚀等优异性能,在结构材料(尤其是高温结构材料)领域具有广泛的应用前景。然而,其脆性和可靠性差等弱点阻碍了该材料的实际应用。连续纤维增韧的陶瓷基复合材料(Ceramic Matrix Composite, CMC)具有类似金属的断裂行为,对裂纹不敏感,不会出现灾难性损毁,已成为改善陶瓷脆性和可靠性的有效途径。美国在其高温发动机材料计划(HITEMP)中明确提出了发展连续纤维增韧陶瓷基复合材料的国家战略需求,世界各发达国家均在积极开发高性能陶瓷基复合材料。

发展高性能陶瓷基复合材料对增韧材料提出较高要求,如小直径、抗氧化、耐高温、抗蠕变和耐腐蚀等。在众多的连续纤维中,连续碳化硅(SiC)基纤维的综合性能满足高性能陶瓷基复合材料的制造要求。碳化硅基纤维是一种由等量的碳和硅两种元素按金刚石结构周期排列而成的陶瓷纤维,实际的碳化硅基纤维中可能含有富余碳和部分氧等。碳化硅基纤维的强度和模量均很高,其最大的特点是能够在空气中长时间耐受 1000℃ 以上的高温而不发生任何变化,主要用于耐高温复合材料或在制备过程中需要经受高温处理的复合材料。目前,日本等发达国家已经实现了碳化硅基纤维的工业化生产,这大大促进了其在高性能陶瓷基复合材料研究和应用上的发展。

碳化硅基纤维是航空航天和兵器等领域高新技术装备发展的战略性材料,西方发达国家对我国实行严密的技术封锁。我国要发展高性能陶瓷基复合材料,耐高温的连续碳化硅基纤维的研究与开发是必要的前提和基础。为实现国家军事和经济安全,必须打破垄断,突破碳化硅基纤维的制造瓶颈,加快推进我国高性能陶瓷基复合材料先进复合材料的发展,快速提升我国军事实力和综合国力。

1.1 碳化硅基纤维的应用需求

连续纤维增韧陶瓷基复合材料不仅具有陶瓷材料耐高温、耐腐蚀、耐摩擦和磨损的性能,还兼具高强度、高断裂韧性和高断裂功等优势,是改善陶瓷材料脆性的主要途径,因此,其研究与发展已成为国际材料研究的前沿和热点。在众多增韧材料中,连续碳化硅基纤维在高温领域性能优异,特别适于制备碳化硅基纤维增韧的陶瓷基复合材料,如碳化硅基纤维增强碳化硅基复合材料(SiC_f/SiC)。以碳化硅基纤维增强碳化硅基复合材料为例,从四个方面说明碳化硅基纤维在其上的应用。

1.1.1 航空航天飞机的热结构材料及热防护材料

碳化硅基纤维增强碳化硅基复合材料在航天飞机热结构材料及热防护材料上的应用情况可详见法国著名科学家 Naslain 和 Christin^[1]的评述。日本也有将碳化硅基复合材料应用于实验空间飞机(HOPE-X)平面翼板及前沿曲面翼板等热保护系统的报道,并且指出其具有良好的力学性能和热保护性能,这表明碳化硅基复合材料在耐热结构材料方面具有广阔的应用前景。

1.1.2 高性能发动机的热端结构部件

下一代航天飞机、具有战略意义的超高声速飞机以及高性能赛车均需要高性能发动机,特别是高推重比发动机。提高发动机推重比的主要途径是提高涡轮进口温度和降低结构重量。当发动机的推重比为10时,涡轮进口温度为1650℃;当推重比为15~20时,涡轮进口温度将达到1980~2080℃。对于传统发动机用高温金属合金材料,超过1100℃已经难以稳定工作;而对于碳化硅基复合材料,其有效使用温度可以突破1600℃以上,且兼具高强度、高模量、小质量等特性,碳化硅基复合材料部件已经在高推重比发动机的喷嘴挡板、叶盘等采用,如在法国 Rafale 战斗机的 M88 发动机中列装。

1.1.3 原子核反应堆第一壁材料

碳化硅基复合材料具有良好的高温力学性能、低温化学溅蚀性能、高氧吸收能力和低活性,非常适合应用于核聚变装置。从安全性、建造费用和可维护性等方面来看,碳化硅基复合材料能满足热核反应装置对第一壁材料的使用要求。

1.1.4 民用方面的应用

碳化硅具有优秀的综合性能,因此其有望作为氟化氢分馏塔的填料、高温烧结炉用的加热棒和高温过滤装置的滤件。此外,碳化硅基复合材料也可作为

C_f/C 及改进的 C_f/C - SiC 高性能刹车盘的取代材料。

1.2 碳化硅基纤维的制备方法

对于连续碳化硅基纤维而言,其制备方法主要有化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)、活性碳纤维转化法、超细微粉烧结法和有机先驱体转化法等,各种方法有不同的制备原理和特点。

1.2.1 化学气相沉积法

通过下式所示甲基硅烷类化合物(如三氯甲基硅烷, CH₃SiCl₃)的热分解,在细钨丝上沉积碳化硅后得到复合纤维。



化学气相沉积法成功制备碳化硅基纤维始于 20 世纪 60 年代^[2]。目前,采用化学气相沉积法生产钨芯连续碳化硅基纤维主要有英国 BP 公司、法国 SVPE 公司等,其商品牌号有 SM1040、SM1140 和 SM1240 等。中国科学院金属研究所石南林等用射频加热的方法同样制得钨芯连续碳化硅基纤维。随着碳纤维技术的日益成熟与发展,人们开始采用碳(C)丝代替钨丝。如美国 Textron 特种纤维公司采用碳丝生产出品牌为 SCS 系列连续碳化硅基纤维。

化学气相沉积法制备的碳化硅基纤维,其纯度高,具有极好的抗拉伸性能、抗蠕变性能、抗氧化性能以及与陶瓷基体的相容性能。但是,化学气相沉积法制备碳化硅基纤维时所采用的碳丝和钨丝的直径为 10 ~ 33 μm,其成品碳化硅纤维的直径更是达到 140 μm,纤维直径过大导致柔韧性差,难以编织,从而不利于复杂复合材料预制件的制备。若采用钨丝为芯材,在高温下钨容易与碳化硅发生反应并生成中间相,并且纤维在惰性气氛中进行退火处理后抗拉强度大大降低。此外,由于生产效率低且成本较高,化学气相沉积法制备的碳化硅基纤维难以实现大批量规模化生产,极大地限制了该方法制备的碳化硅基纤维的实际应用。

1.2.2 活性碳纤维转化法

活性碳纤维转化法是利用活性碳纤维与氧化硅气体在一定真空度及 1200 ~ 1300℃ 的温度下发生下式所示反应生成碳化硅,然后在氮气下进行热处理(1600℃),得到全部由 β - SiC 微晶构成的碳化硅基纤维。



由于活性碳纤维转化法所得碳化硅基纤维中的氧含量仅为 1.3%,具有良

好的耐高温性能,而且制备过程简单、成本较低,是目前降低碳化硅基纤维制造成本、拓宽其应用领域的最佳途径之一。但是,由于活性碳纤维多孔脆性的影响,目前所得碳化硅基纤维的抗拉强度只有 1.0GPa 左右,弹性模量约 180GPa,性能还需进一步提高。

1.2.3 超细微粉烧结法

超细微粉烧结法是采用亚微米的 α -SiC 微粉、烧结助剂(如硼、碳等)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($>1900^{\circ}\text{C}$)等步骤最后得到 α -SiC 纤维的制备方法。由于 α -SiC 相是高温稳定相,结晶性能好,其制得的纤维是目前多晶碳化硅基纤维中高温抗蠕变特性最佳的纤维。不过,超细微粉烧结法制备的碳化硅基纤维晶粒尺寸高达 $1.7\mu\text{m}$,纤维内部经常有较大的孔洞,导致其强度仅为 $1.0\sim 1.2\text{GPa}$ 。美国 Carborundum 公司已用此法获得了 α -SiC 相含量在 99% 以上的碳化硅基纤维,其直径约 $25\mu\text{m}$,密度和模量较高,但由于其强度太低且直径偏大,并不适宜用作高性能陶瓷基复合材料的增强纤维。

1.2.4 有机先驱体转化法

先驱体转化法是陶瓷材料制备领域具有哲学意义的一次变革,也是近年来占据统治地位的一种制备方法,最早用于制造碳纤维。由于各种新型有机硅聚合物先驱体的开发成功,纤维品种才由碳纤维发展到碳化硅基纤维。先驱体转化法是以有机聚合物为先驱体,利用其可溶、可熔等特性成型后,经高温热分解处理使之从有机物变为无机陶瓷材料。先驱体转化法具有适于工业化生产、生产效率高、成本低(只有化学气相沉积法碳化硅基纤维价格的 $1/10$)的优点,且所制得的碳化硅基纤维直径小,具有可编织性,可成型复杂构件,可改变制备条件获得适合不同用途的纤维品种(不同的成分、结构、相态、晶态等)。所以,自 1975 年日本东北大学金属研究所的矢岛圣使(S. Yajima)教授等开创先驱体转化法制备连续碳化硅基纤维技术以来,一直是占据统治地位的制备连续碳化硅基纤维的方法。

先驱体转化法制备碳化硅连续陶瓷纤维的基本过程如图 1-1 所示,大致分为:合成含有目标陶瓷元素组成的高聚物,即先驱体合成;先驱体制备成有机纤维,即纺丝;有机纤维的不熔化处理,即交联;高温下使交联后的纤维无机化成陶瓷纤维,即热解等工序。自先驱体转化法制备连续碳化硅基纤维技术开发成功以来,该技术以其优异的实用性和可设计性而成为当今连续碳化硅基纤维制备领域的热点,并在世界上掀起了用先驱体转化法制备碳化硅基纤维的高潮。利用不同的先驱体,人们开发了一系列新型碳化硅基纤维,至今,碳化硅基纤维形

成了一个多品种的家族,并且大部分已商业化。

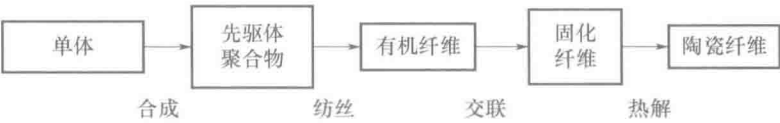


图 1-1 先驱体转化法制备碳化硅基连续陶瓷纤维的基本过程

1.3 先驱体法制备碳化硅基纤维的发展概况

1.3.1 国外碳化硅基纤维的发展概况

先驱体转化法是陶瓷材料制备领域具有重大科学意义的一次变革,它不仅找到了一种新的制备工艺方法,更重要的是提出了一种全新的制造理念。这种方法在有机先驱体聚合物与陶瓷这两种完全不同的材料之间搭建了一座桥梁,即经过先驱体的热分解转化将有机聚合物转变成陶瓷材料。碳纤维和碳化硅基纤维均采用聚合物先驱体转化法进行制备。日本东北大学金属研究所的矢岛圣使教授创造性地使用该方法,于 20 世纪 70 年代报道了采用聚碳硅烷经热分解转化制备碳化硅基纤维^[3]。该方法是目前制备碳化硅基纤维最有效和最有潜力的方法。日本在此领域处于领先地位,其多种产品已经实现商品化;美国和德国也在独立发展该产品。国外先驱体方法碳化硅基纤维的发展历程如表 1-1 所列。

表 1-1 国外先驱体方法碳化硅基纤维的发展历程^[4]

时间	研发现状
1975 年	矢岛圣使教授通过聚合物热解成功制备了实验室级别碳化硅基纤维
1976 年	日本碳业(Nippon Carbon)有限公司成立了生产 1kg/月的碳化硅基纤维实验厂
1978 年	日本碳业有限公司达到 25kg/月的规模
1980 年	矢岛圣使教授成功制备了实验室级别碳化硅-碳化钛基纤维
1981 年	日本碳业有限公司建成了一个 100kg/月的试点工厂
1984 年	日本宇部工业株式会社根据矢岛圣使教授的专利开始对碳化硅-碳化钛基纤维进行工业化生产
1984 年	日本碳业有限公司成立了 1t/月的 Nicalon 工厂
1988 年	日本宇部实业公司(Ube Industries)生产了商标为 Tyranno 的工业碳化硅-碳化钛基纤维,规模为 1~2t/月
1992 年	日本碳业有限公司将其产量扩大至 4~5t/月
1995 年	日本碳业有限公司可以提供 1t/月的 Hi-Nicalon