

烧结温度对 SiC 纤维结构及性能的影响

吴芸紫, 简 科, 谢征芳

(国防科学技术大学, 长沙 410073)

摘 要: 以聚碳硅烷(PCS)为先驱体, 采用先驱体转化技术制备出耐高温的连续 SiC 纤维。研究了烧成过程中温度对纤维结构及性能的影响。结果表明, 当纤维的烧成温度低于 1 400 °C 时, 纤维的拉伸强度随着温度升高缓慢上升; 烧成温度为 1 400 °C 时, 氧的质量分数为 1.96%, 硅碳原子个数比为 0.757 6, 拉伸强度为 2.7 GPa, 晶粒尺寸为 5.4 nm, 惰性气氛下 1 800 °C 处理 1 h 后, 强度保留率为 49.63%, 空气气氛中 1 250 °C 处理后, 拉伸强度仍保留 2.24 GPa。烧成温度在 1 400 °C 之后, 拉伸强度明显下降。当烧成温度为 1 800 °C 时, 拉伸强度为 1.32 GPa。这主要是纤维中 SiC_xO_y 相分解和晶粒长大两方面的综合因素起作用。烧成温度较高的纤维, 惰性气氛中的耐高温性能较好。这是因为其氧含量较低, 且纤维的晶粒尺寸增加幅度较小。烧成温度为 1 800 °C 的纤维惰性气氛下 1 800 °C 处理 1 h 后, 强度保留率为 72.73%。

关键词: 耐高温连续碳化硅纤维; 烧结温度; 性能; 晶粒尺寸

中图分类号: TQ343⁺.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0397-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Effect of Sintering Temperature on SiC Fiber Structure and Properties

WU Yunzi, JIAN Ke, XIE Zhengfang

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: High-temperature resistant continuous SiC fibers were prepared by a polymer-derived method with polycarbosilane (PCS) as a precursor. The effect of the sintering temperature on the structure and properties of the fibers was investigated. The results show that the tensile strength of the fibers increases modestly with the increasing the temperature when the sintering temperature is below 1 400 °C. At the sintering temperature of 1 400 °C, the fibers have the oxygen mass fraction of 1.96%, atomic ratio of Si and C of 0.757 6, tensile strength of 2.7 GPa and grain size of 5.4 nm. The strength retention rate of fibers processed in inert atmosphere at 1 800 °C for one hour is 49.63%. The tensile strength of fibers prepared in air at 1 250 °C for half an hour is 2.24 GPa. When the sintering temperature exceeds 1 400 °C, the tensile strength of fiber decreases dramatically. It is found that the tensile strength decreases sharply to 1.32 GPa at 1 800 °C. The main reason for all these phenomena is due to decomposition of SiC_xO_y phase and the grain growth in the fibres. The fibers with high sintering temperature have a better high-temperature-resistance in inert atmosphere due to their low oxygen content and less degrees of grain growth. The strength retention rate of fibers processed in inert atmosphere at 1 800 °C for one hour is 72.73%.

Keywords: high-temperature resistant continuous silicon carbide fibers; sintering temperature; performance; grain size

近年来, 国内外对于陶瓷纤维的关注日益增加。SiC 纤维作为一种新型无机陶瓷纤维, 具有密度低、强度高、线膨胀系数小、耐高温性能优良以及与陶瓷、金属、树脂基体的相容性优良等^[1-2]。拥有高性

能的 SiC 纤维是先进复合材料最重要的物质基础, 连续 SiC 纤维高温化学稳定性好、抗氧化性能优异, 且强度模量高、直径细、编织性能好, 是国防军事科技武器装备用复合材料的关键增强相材料, 在航

收稿日期: 2015-10-16。 修订日期: 2015-12-09。

基金项目: 装备预研基金(XXXX 碳化硅纤维及其复合材料组成控制技术)资助。

第一作者: 吴芸紫(1992—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 简 科(1979—), 男, 副研究员。

Received date: 2015-10-16. Revised date: 2015-12-09.

First author: WU Yunzi (1992-), female, Master candidate.

E-mail: 1845118056@qq.com

Correspondent author: JIAN Ke (1979-), male, associate Researcher.

E-mail: jianke_nudt@163.com

空航天领域有不可替代的重要作用^[3-4]。

SiC 陶瓷纤维以其耐高温、抗氧化、耐腐蚀、防老化以及力学性能优良等特性而广泛地应用于高技术领域。SiC 纤维集结构、防热等功能于一身，是发展高技术武器装备及航空、航天事业的关键战略材料之一。

SiC 纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料所需的第二代碳化硅纤维还不能稳定生产和提供使用，这成为影响高推重比航空发动机研制的关键因素^[5-7]。

先驱体转化法是指以有机聚合物为先驱体，利用其可溶、可熔等特性成型后，经过高温热分解处理，使之从有机物转化为无机陶瓷材料的方法与工艺^[8]。该法分为聚碳硅烷合成、熔融纺丝、不熔化处理及高温烧成 4 个步骤^[9]。其中，高温烧成对纤维的结构演化和性能具有重要影响。烧成温度是 SiC 纤维烧成工序的关键参数，不同温度下 PCS 先驱体裂解产物的结构、组成及性能存在很大差别^[10-11]。

采用 X 射线衍射(XRD)、元素组成分析、扫描电子显微镜(SEM)、拉伸强度测试等分析测试手段对不同烧成温度下制得的纤维进行研究，得到烧成温度对纤维结构演化和性能的影响^[12-13]。

1 实验

1.1 样品制备

将管式高温烧成炉升温至一定温度，在高纯氩气(质量分数为 99.999%)保护下，原始纤维在加有张力的情况下连续烧成制备得到 SiC 纤维。烧成温度分别为 1250、1300、1350、1400、1450、1500、1550、1600、1700 和 1800 °C，得到不同温度下烧成的样品。将烧成温度为 1250、1400、1550 和 1800 °C 制备得到的 SiC 纤维以及 Nicalon 纤维置于高温烧结炉中，分别进行惰性气氛和空气中的高温处理，冷却至室温后，测量纤维的拉伸强度，计算拉伸强度保留率，观察纤维表面形貌，测量纤维的晶粒尺寸，并将不同纤维的测量结果相互比较。

1.2 样品表征

采用 D-500 型 X 射线衍射仪对纤维进行 X 射线衍射分析(以 Cu K_α 射线为光源，2θ=10°~90°)。采用 EMGA-820 型 HORIBA 氧分析仪测量纤维的氧含量。采用 JEOLJSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察纤维的表面及端口微观形貌(加速电压为 20 kV)。采用 M350-5CT 型 Testometric 单纤维电子强力仪测量纤维的拉伸强度^[14](标距为 25 mm，样本数为 10)。

2 结果与讨论

2.1 烧成温度对纤维组成及结构的影响

图 1 是纤维在不同烧成温度下得到产物的氧含量和硅碳元素的原子个数比。从图 1 可以看出，随着烧成温度的上升，氧元素的含量逐渐下降。烧成温度为 1400 °C 以下时，氧含量超过 1.90% (质量分数)，硅和碳的原子个数比低于 0.76；烧成温度从 1400 °C 提升至 1600 °C 后，氧含量急剧下降，硅碳原子个数比显著提高；1600 °C 以后，氧含量下降幅度减缓，基本趋于稳定，硅碳比持续增大。研究表明：烧成温度高于 1400 °C 时，纤维的分解反应剧烈，SiC_xO_y 相分解生成 CO 和 SiO 气体逸出^[14]；烧成温度越高，热分解反应越剧烈，氧含量越低，硅碳比越趋近于 1。

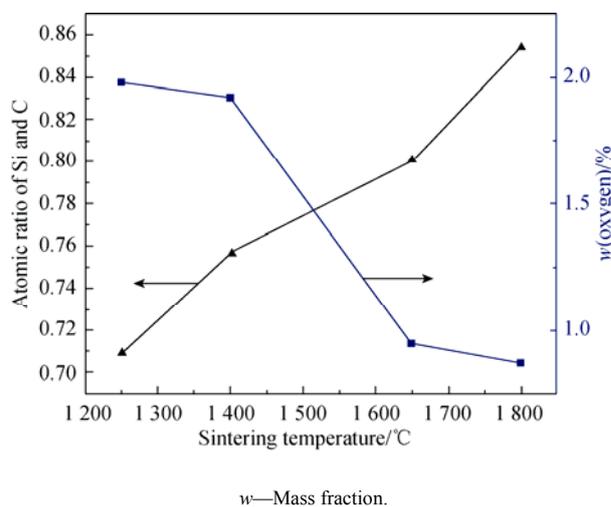


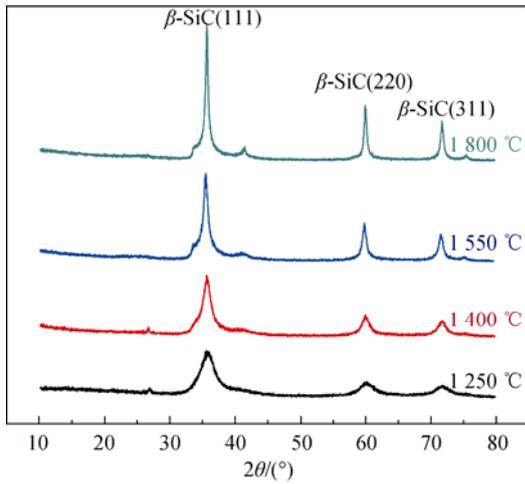
图 1 不同烧成温度下纤维的氧含量和硅碳原子个数比
Fig. 1 Oxygen content and atomic ratio of Si and C of fibers with different sintering temperatures

图 2 是不同烧成温度下预烧纤维烧结产物的 X 射线衍射(XRD)谱和晶粒尺寸。从图 2 可以看出，随着烧结温度的升高，β-SiC 微晶的衍射峰逐渐变得尖锐，表明纤维的结晶程度更高。以(111)晶面衍射峰的半峰宽 D、根据 Scherrer 方程 $L = K\lambda / D \cos \theta$ 计算出晶粒尺寸 L，式中：K 为 Scherrer 常数；γ 为 X 射线波长；θ 为衍射角。烧成温度越高，纤维晶粒尺寸越大。1600 °C 以前，随着烧成温度升高，SiC 纤维开始结晶；烧成温度超过 1600 °C 以后，纤维的晶粒急剧长大。

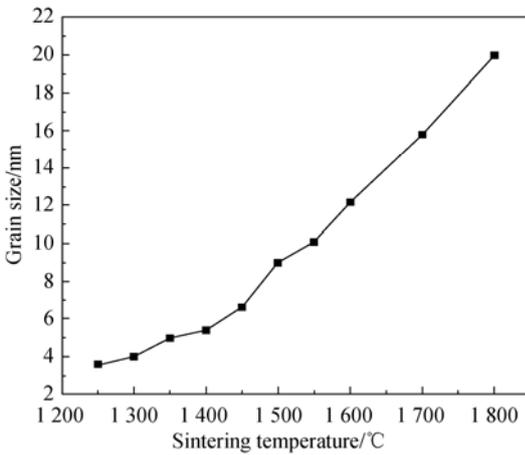
图 3 为不同烧成温度下纤维的扫描电子显微镜(SEM)照片。由图 3 可以看出，1600 °C 烧成得到的纤维表面光滑致密，而 1800 °C 烧成得到的纤维表面

非常粗糙，附着大量颗粒物。这是因为少量的杂质氧气与相分解产生的 SiO 反应，生成 SiO₂ 沉积在纤维表面，形成了细小的晶粒^[14]。

随着烧成温度的上升，氧元素的含量逐渐下降。烧成温度高于 1 400 °C 时，纤维的分解反应剧烈，SiC_xO_y 相分解生成 CO 和 SiO 气体逸出。烧成温度越高，热分解反应越剧烈，氧含量越低。1 400 °C 以前，随着烧成温度升高，SiC 纤维开始结晶，对纤



(a) XRD patterns of fibers with different sintering temperatures



(b) Fiber's grain size with different sintering temperatures

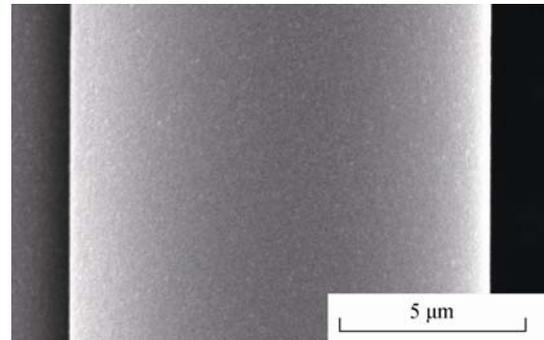
图 2 不同烧成温度下纤维 XRD 谱图和晶粒尺寸

Fig. 2 XRD patterns and grain size of fibers with different sintering temperatures

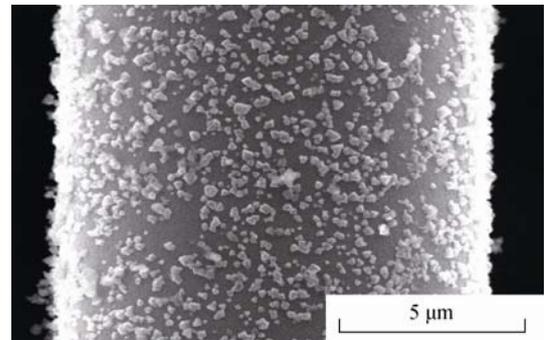
2.2 烧成温度对纤维性能的影响

图 4 为不同烧成温度下制备的 SiC 纤维的拉伸强度。从图 4 可以看出，随着烧成温度的提高，纤维的拉伸强度总体呈下降趋势，但大致可以分为 4 个阶段。第 1 阶段：温度区间为 1 250~1 400 °C，此时烧成纤维强度随着温度升高，存在一定的上升趋势；第 2 阶段：温度区间为 1 400~1 550 °C，此时烧成纤维强度明显呈现下降趋势；第 3 阶段：温度区间为 1 550~1 600 °C，此时烧成纤维强度趋于稳定；第 4 阶段为 1 600~1 800 °C，纤维强度明显下降。

纤维拉伸强度的变化是由于纤维微观组成和结构发生了变化。由对组成结构的分析可以看出，随



(a) SEM micrograph of SiC fibers sintered at 1 600 °C



(b) SEM micrograph of SiC fibers sintered at 1 800 °C

图 3 不同烧成温度下 SiC 纤维的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of SiC fibers at different sintering temperatures

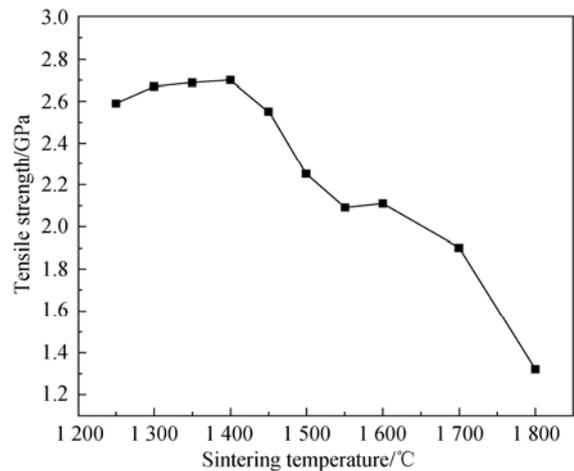


图 4 纤维的拉伸强度随烧成温度变化曲线

Fig. 4 Curves of fiber's tensile strength along with change of sintering temperature

维强度性能有利。此时纤维 SiC_xO_y 相还未急剧分解、晶粒尺寸又稍有增加,故纤维的单丝强度略有上升。烧成温度超过 1400 °C 以后,纤维的晶粒急剧长大,纤维强度明显下降。

为了探究烧成温度对纤维在惰性气氛中耐温性的影响,选取烧成温度分别为 1250、1400、1550

和 1800 °C 工艺下烧成的纤维及 Nicalon 纤维,在 1200、1400、1550 和 1800 °C, Ar 气气氛中处理 1h 后,纤维强度如表 1 所示。为方便阐述,将 Nicalon 纤维及烧成温度分别为 1250、1400、1550 和 1800 °C 的纤维分别编号为样品 A0、样品 A1、样品 A2、样品 A3、样品 A4。

表 1 惰性气氛中不同纤维在不同温度处理后的强度
Table 1 Fiber's tensile strength after high-temperature processing in inert atmosphere

Sample No.	Sintering temperature	Tensile strength/GPa				Strength retention rate/%	
		Unprocessed fibers	1200 °C	1400 °C	1550 °C		1800 °C
A0	Nicalon202	2.66	2.64	2.02		0.00	
A1	1250 °C	2.59	2.45	2.56	1.90	1.26	48.65
A2	1400 °C	2.70	2.55	2.62	1.94	1.34	49.63
A3	1550 °C	2.09	2.14	2.15	2.01	1.32	63.16
A4	1800 °C	1.32	1.17	1.22	1.05	0.96	72.73

从表 1 可以看出,与 Nicalon 202 纤维相比, SiC 纤维在惰性气氛中的耐高温性能明显提高。Nicalon 202 纤维在 Ar 气气氛下,1550 °C 保温 1h 后无法进行强度测试,而 SiC 纤维在 Ar 气气氛下 1800 °C 保温 1h 后,还能保留一定的强度。

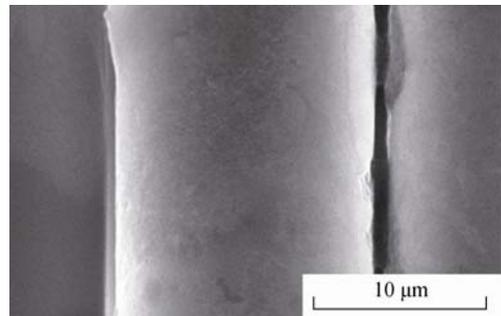
惰性气氛条件下,各种纤维的性能变化规律较为明显。这主要受 2 方面的影响。一方面是氧含量的影响,各组纤维的氧含量,与 Nicalon 纤维 12.2% 的氧含量对比,可以得出,随着氧含量的下降,纤维的耐高温性能提升。

由表 1 可知,烧成温度较高的纤维,惰性气氛下的耐高温性能较好。除了氧含量降低的影响外,纤维晶粒尺寸对纤维的耐高温性能也存在影响。各组纤维高温处理后纤维的晶粒尺寸如表 2 所示。从表 2 可以看出,高温处理后纤维的晶粒尺寸增加,晶粒长大到一定程度后,继续长大将导致纤维性能下降。烧成温度较高的纤维,本身晶粒尺寸较大,经历高温处理后,晶粒变化较小,这也是有着较高烧成温度的 A4 纤维在惰性气氛、高温处理后强度保留率较高的原因。

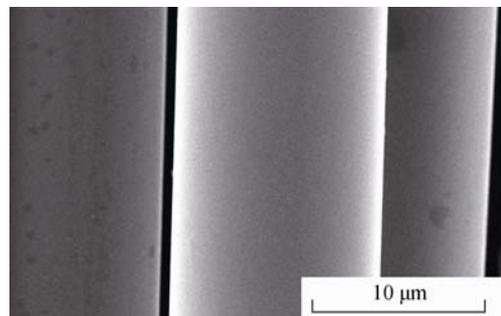
表 2 惰性气氛中高温处理后纤维的晶粒尺寸
Table 2 The grain size of fibers after high-temperature processing in inert atmosphere

Sample No.	Sintering temperature	Grain size/nm	
		Unprocessed fibers	Processed at 1800 °C, 1 h
A1	1250 °C	3.6	14.2
A2	1400 °C	5.5	15.9
A3	1550 °C	12.3	17.5
A4	1800 °C	20.2	21.4

图 5 为不同纤维在氩气中经 1800 °C 高温处理 1h 后的 SEM 照片。由图 5 可以看出,在惰性气氛条件下经过高温处理,纤维表面略显粗糙,开始出现细小的孔洞。这一方面是纤维晶粒进一步长大;另一方面是在高温条件下纤维中继续生成少量的气体逸出,这也是纤维强度下降的主要原因。对比 Nicalon 纤维,烧成温度为 1400 °C 的 SiC 纤维,经历惰性气氛下的高温处理后,表面孔洞较少,即耐温性较好。



(a) SEM micrographs of Nicalon fibers processed at 1800 °C in argon



(b) SEM micrographs of fibers with sintering temperature of 1400 °C processed at 1800 °C in argon

图 5 纤维在氩气中 1800 °C 高温处理 1h 后的 SEM 照片
Fig. 5 SEM micrographs of SiC fibers processed at 1800 °C in argon

为了研究了不同烧成温度的纤维空气环境中的耐高温性能, 将不同纤维在空气中不同温度处理 0.5 h, 强度如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 随着处理温度的升高, 纤维的强度呈现明显下降趋势。SiC 纤维在空气环境的耐高温性能明显优于 Nicalon 202 纤维, 这主要是氧含量降低的缘故。烧成温度为 1400 °C 的纤维抗氧化性能优于烧成温度为 1250 °C 的, 也是由于氧含量降低、晶粒尺寸增加。烧成温度为 1800 °C 的纤维抗氧化性能反而出现了较为明显的下降。当烧成温度为 1800 °C 时, 烧成过程中纤维表面发生气相沉积反应, 存在较多的缺陷和孔洞, 在空气中高温处理时, 空气更容易从缺陷孔洞中进入纤维内部, 与纤维发生氧化

反应, 对纤维的破坏作用更加明显。

从表 3 还可以看出, 与 1150 °C 相比, 经历 1250 °C 空气氧化后, 纤维的强度反而有所回升。图 6 为纤维空气中经 1150 和 1250 °C 的高温热处理后纤维表面及截面 SEM 照片。从图 6 可以看出, 经过 1150 和 1250 °C 长时间处理, SiC 纤维的表面没有明显的裂纹孔洞, 仍然致密光滑, 而 1250 °C 长时间处理得到的纤维表面更为光滑。由表 3 可以看出, 在经历 1250 °C 空气氧化后, 纤维的拉伸强度有所回升。研究表明: 经历了高温的空气氧化后, 纤维表面会形成一层致密的 SiO₂ 氧化层, 该 SiO₂ 氧化层在纤维表面形成一层保护层, 有利于提高纤维的拉伸强度, 即提高了抗氧化性能^[14]。

表 3 不同纤维在空气中不同温度处理后的强度
Table 3 Fiber's tensile strength after high-temperature processing in air

Sample No.	Sintering temperature	Tensile strength/GPa			
		Unprocessed fiber	1050 °C	1150 °C	1250 °C
A0	Nicalon202	2.66	1.86	1.58	1.44
A1	1250 °C	2.76	2.21	1.88	1.97
A2	1400 °C	2.70	2.07	1.93	2.24
A3	1550 °C	2.09	1.77	1.85	1.89
A4	1800 °C	1.32	1.08	0.00	0.00

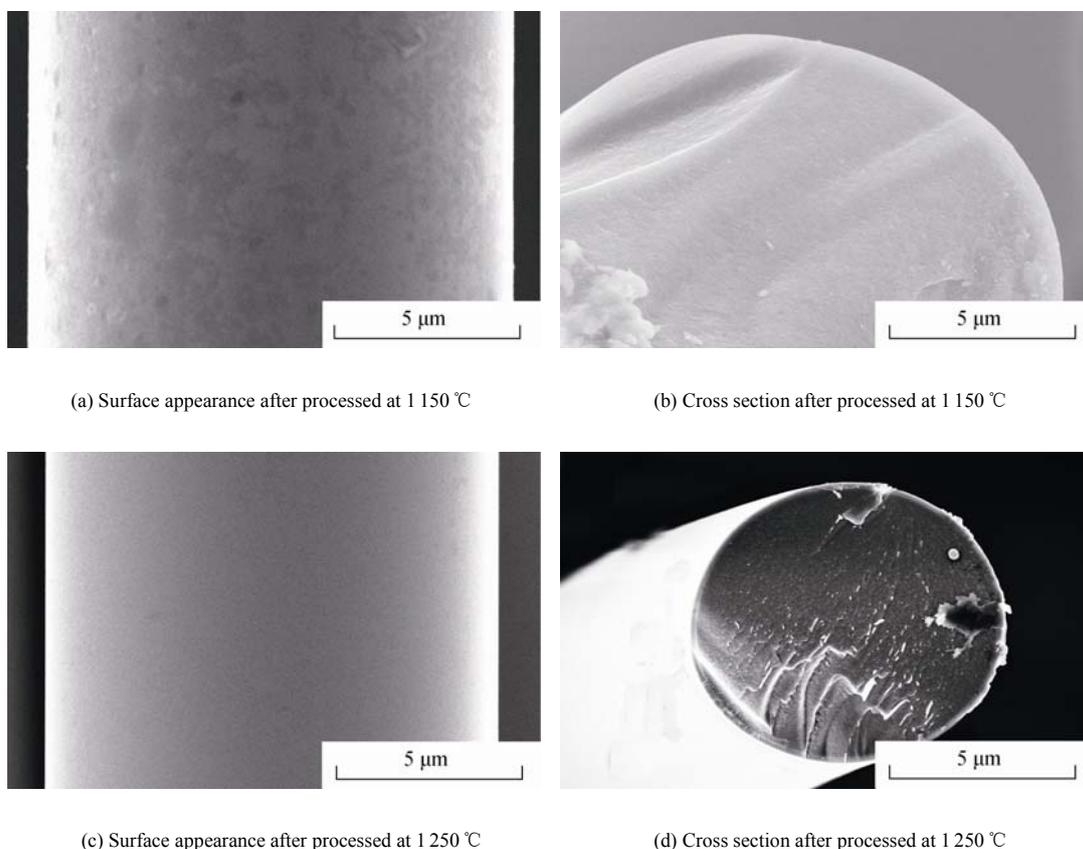


图 6 纤维经历不同温度氧化处理后 SiC 纤维表面及截面 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of SiC fiber's surface and cross section processed at different temperatures

3 结论

烧成温度对纤维拉伸强度的影响大致分为 4 个阶段: 1 250~1 400 °C, 纤维拉伸强度随着温度升高存在缓慢的上升趋势; 烧成温度为 1 400 °C 时, 纤维氧的质量分数为 1.96%, 硅碳元素原子个数比为 0.7576, 晶粒尺寸为 5.4 nm, 拉伸强度为 2.7 GPa; 1 400~1 550 °C, 纤维强度明显下降; 1 550~1 600 °C, 纤维强度基本稳定; 1 600~1 800 °C, 纤维强度明显下降。当烧成温度为 1 800 °C 时, 拉伸强度仅为 1.32 GPa。这主要是纤维中 SiC_xO_y 相分解和晶粒长大两方面的综合因素起作用。

随着惰性气氛中处理温度的提高, 纤维强度下降, 这是因为少量的 SiC_xO_y 相继分解生成气体逸出, 同时纤维晶粒进一步长大。烧成温度较高的纤维经历惰性气氛的高温处理后, 晶粒增长幅度小, 强度保留率高。

随着空气气氛中处理温度的提高, 纤维强度呈明显下降趋势, 部分温度区间内, 随处理温度升高, 纤维强度有所回升, 这是因为经历了高温的空气氧化后, 纤维表面会形成一层致密的 SiO_2 氧化保护层, 有利于提高纤维的拉伸强度。烧成温度为 1 400 °C 的纤维在空气气氛中 1 250 °C 高温处理后, 仍保留 2.24 GPa 的拉伸强度。烧成温度较高的纤维环境中的耐高温性能也较好。然而, 烧成温度为 1 800 °C 的纤维由于存在较多缺陷, 高温抗氧化性反而下降。

参考文献:

- [1] 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[J]. 航空制造技术, 2012, 18: 105–107.
ZHANG Weizhong, LU Jiajia, MA Xiaomin, et al. J Aeronaut Manufact Technol (in Chinese), 2012, 18: 105–107.
- [2] 范小林. 耐高温 SiC 纤维的研究动态[J]. 宇航材料工艺, 1998, 28(1): 13–17.
FAN Xiaolin. J Aerosp Mater Technol (in Chinese), 1998, 28(1): 13–17.
- [3] 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, 2005, 35(6): 679–682.
CHEN Jiangxi, HE Guomei, HE Xumin. J Funct Mater (in Chinese), 2005, 35(6): 679–682.
- [4] KORBL J. The shuttle orbiter thermal protection system[J]. Bull Am Ceram Soc, 1981, 60(11): 1188–1193.
- [5] 余继红, 江东亮. 碳化硅陶瓷的发展与应用[J]. 陶瓷工程, 1998, 32(3): 3–11.
YU Jihong, JIANG Dongliang. J Ceram Eng (in Chinese), 1998, 32(3): 3–11.
- [6] YAJIMA S, OKAMURA K, JOSABURO H, et al. Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength[J]. Am Ceram Soc, 1976, 59(7/8): 324–427.
- [7] YAJIMA S, HAYASHI J, OKAMURA K. Pyrolysis of a polyborodiphenylsiloxane[J]. Nature, 1977, 266: 521–522.
- [8] YAJIMA S, HASEGAWA Y, HAYASHI J, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fiber with high tensile strength and high Young's modulus[J]. Mater Sci, 1978, 13(12): 2569–2576.
- [9] GALASSO F, BASCHE M, KUEHL K. Preparation structure and properties of continuous silicon carbide filaments[J]. Appl Phys Lett, 1966, 9(1): 37–39.
- [10] 石南林. 高性能 CVD 法 SiC 纤维的研制[J]. 材料导报, 2000, 14(7): 53–54.
SHI Nanlin. J Mater Rev (in Chinese), 2000, 14(7): 53–54.
- [11] DONG S, CHOLLON G, LABRUGE C, et al. Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibers[J]. Mater Sci, 2001, 36: 2371–2381.
- [12] DICARLO J A. Creep limitation of current polycrystalline ceramic fibers[J]. Compos Sci Technol, 1994, 51(2): 213–217.
- [13] OKADA K, KATO H, KUBO R. Preparation of silicon carbide fiber from activated carbon fiber and gaseous silicon monoxide[J]. Ceram Eng Sci Proc, 1995, 16(4): 45–54.
- [14] 郑春满. 连续耐超高温碳化硅纤维的制备[D]. 长沙: 国防科技大学, 2006.
ZHENG Chunman. The preparation of continuous SiC fibers of super high-temperature resistance (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2006.