

# 先驱体法制备 SiC 陶瓷纤维过程中聚碳硅烷纤维的交联方式

余煜玺 李效东 曹峰 邢欣 冯春祥

( 国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室 长沙 410073 )

**摘 要** 先驱体交联处理是 SiC 陶瓷纤维制备过程中的主要步骤。为了更好地促进交联技术的发展,本文详细综述了先驱体法制备 SiC 陶瓷纤维过程中聚碳硅烷纤维的交联方式,比较了各种交联方式的优缺点,指出了各种交联方式的适用范围,为交联方式的选择提供一些参考。

**关键词** 先驱体,聚碳硅烷,纤维,碳化硅,交联

## PCS Fiber Curing Method of Precursor to SiC Ceramic Fibers

Yu Yuxi Li Xiaodong Cao Feng Xing Xin Feng Chunxiang

( Key Laboratory of National Defense Technology, College of Aerospace & Material Engineering, National University of Defense Technology Changsha 410073 )

**Abstract** Curing treatment is the main procedure in the course of precursor to SiC ceramic fibers. In order to promote development of curing technique, a review of PCS fiber curing methods of precursor to SiC ceramic fibers is presented, including drawbacks, advantages and limitations of the curing methods. It will provide reference for selecting the curing methods of precursor to SiC ceramic fibers.

**Key words** Precursor, Polycarbosilane, Fiber, Silicon carbide, Curing

### 1 前言

为满足航空航天等尖端技术所需要的高性能复合材料,人们研制和生产了多种高性能纤维增强材料。高性能纤维当中, SiC 陶瓷纤维不但强度高、耐热性能优良,与金属有良好的相容性,而且对 50 GHz 的高频段雷达波具有高约 30 dB 的吸收能力<sup>[1]</sup>,因此是一种极有前途的高性能纤维。

有机聚合物先驱体转化法制备陶瓷纤维<sup>[2~4]</sup>,特别是用聚碳硅烷(PCS)制备 SiC 陶瓷纤维,是陶瓷基复合材料研究领域的热点。由于 PCS 制备 SiC 陶瓷纤维时, PCS 原纤维是脆性纤维,在很小的外力作用下就能使纤维断裂和破损,为了使其能够承受

住最终的强烈热冲击作用,不发生熔融并丝,保持纤维形状并获得较高的陶瓷收率就必须采取交联处理:使有机高分子纤维的内部发生交联,形成三维网络的大分子结构,纤维形状固定,保证能够顺利进行后期的烧成处理,因此交联处理是一个极其重要的环节。为了更好地推动先驱体法制备 SiC 陶瓷纤维过程中 PCS 纤维的交联技术的发展,本文详细综述了 PCS 纤维的几种交联方式,比较了各种交联方式的优缺点,为交联方式的选择提供一些参考。

### 2 PCS 纤维的交联方式

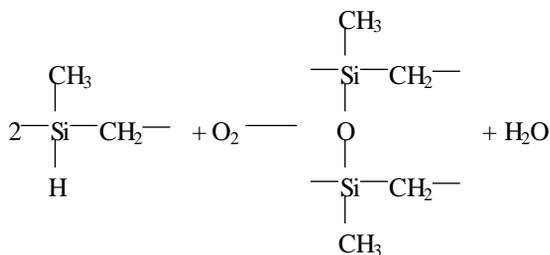
#### 2.1 空气氧化交联法

20 世纪 70 年代国外即采用空气氧化交联法研

收稿日期:2002-04-01

余煜玺,1974 年出生,博士,主要从事耐高温 SiC 陶瓷纤维的研究工作

制 SiC 纤维,它是传统的交联方式,该方法是在加热的空气中使 PCS 发生氧化交联<sup>[2~7]</sup>。日本 Nippon Carbon 公司生产的 Nicalon 纤维,就是使用空气氧化交联法。空气氧化交联法的基本反应原理如下:



空气氧化交联法特点是工艺简便,比较适合于制备比表面积高的纤维,不需要任何特殊设备,在一般的实验条件下就可进行。但此法存在一个致命的缺点,就是空气交联过程中,纤维中的氧含量增高,氧的引入使纤维抗拉强度在温度高于 1 300 时就迅速下降。Nicalon 纤维中的氧含量高 15%,并且存在 SiO<sub>2</sub> 和 SiC<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 等结构,从而严重影响了纤维的高温性能。这个缺点极大地限制了空气氧化交联法的应用,随着对纤维性能需求的不断升级,研究者们寻求了许多降低氧含量的交联方法。

## 2.2 乙烯基单体热交联法

用二乙烯基苯(DVB)交联 PCS 时<sup>[8]</sup>,虽然有部分 PCS 上的 Si—H 键参与 DVB 的双键加成反应,但大部分的聚合反应是 DVB 的双键之间的自聚,整个 PCS/DVB 体系更多地类似于互贯网络(Interpenetrating Network, IPN)结构即 PCS 未真正形成交联结构,不熔化效果并不十分理想。如果用过氧化物引发体系的交联反应,其效率不高且交联产物发泡;另外,与空气氧化交联法中的情形类似,氧的引入将影响到纤维的性能,因此乙烯基单体热交联法没有多大的实用价值。

## 2.3 NO<sub>2</sub> + BCl<sub>3</sub> 处理法

将 PCS 原纤维经 NO<sub>2</sub> 不熔化处理后再经 BCl<sub>3</sub> 处理<sup>[9,10]</sup>,然后在 Ar 气中处理到 1 600 后可制得含硼的 SiC 纤维。该纤维的氧含量小于 0.1%(质量分数),在 1 800 Ar 气中处理 12 h 后强度保持率为 87%,并且没有微观结构的变化,在空气中 1 370 暴露 12 h 后强度仍能保持 66%。

## 2.4 低预氧化 + 热交联法(LOTIC)

PCS 的 LOTIC 法首先是国防科技大学陶瓷基复合材料重点实验室提出并实施应用的,是指在高温的作用下使高聚物发生自交联,从而达到在尽可能少引入氧的情况下实现纤维的不熔化处理<sup>[11]</sup>,其原理如下图 1 所示:

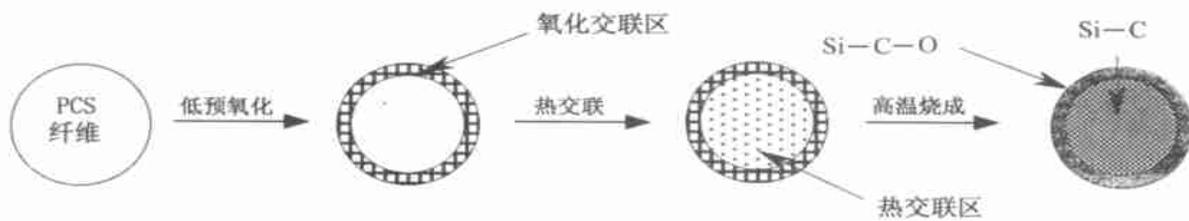


图 1 LOTIC 原理图

Fig. 1 LOTIC schematic diagram

LOTIC 法实质上是交联过程分为两步:第一步是先将 PCS 原纤维在空气条件下进行低度的预氧化,使纤维表面形成交联保护层,保证轻度交联的 PCS 原纤维在进行热交联时,不至于因温度过高而熔化并丝或分解;第二步是在惰性气氛中,在相对高的温度下热交联数小时,则可保证在不引入氧的条件下,使 PCS 纤维内部实现良好的交联。LOTIC 法优点是可以降低最终烧成纤维中的缺陷。高预氧化纤维在通过高温烧成时,表面首先迅速无机化,形成硬

质的致密表皮,当纤维内部未交联的低分子量部分和无机化过程中放出的裂解气体在逸出纤维表面的时候,将严重地破坏纤维表面的连续相,产生孔洞缺陷,从而降低纤维性能;而虽然低预氧化纤维在经历高温的热交联处理时也有小分子物质的放出,可此时纤维表面仍为有机的软质结构,这种有机软质结构即使被破坏,也可以在高温烧成时通过高温产生的二次交联作用而重新实现连续相的生成。LOTIC 工艺缓解了纤维最终烧成过程中表面所承受的小分

子物质逸出时产生的压力,减少了纤维中缺陷的生成。LOTG法方便实用,在一般实验条件下就可进行。

## 2.5 辐射交联法

辐射交联法是利用高能电子束或射线的能量引发PCS交联<sup>[12,13]</sup>,其特征是不引入氧,也不需加入引发剂,用这种方法可以研制高性能优良的陶瓷纤维。PCS的辐射交联最早见于20世纪80年代中期以来的文献报道,而且多数为外国人做的工作。日本开展此项研究的单位为日本原子力研究所高崎研究所、大阪府立大学工学部等。

日本Okamura<sup>[13-15]</sup>等人在惰性气氛中采用电子束辐照对PCS原纤维进行不熔化处理,得到了氧含量少于0.5%(质量分数)的SiC纤维,该纤维在1500 Ar气中处理10h仍能保持2.0GPa的抗拉强度,2000 Ar气中处理1h后仍能保持纤维形状。日本Nippon Carbon公司对这一技术进行了工业化开发,制得了新型低氧含量的SiC纤维,商品名为Hi-Nicalon<sup>TM</sup>;法国的Mocaer<sup>[16,17]</sup>等人利用射线在Ar气中照射PCSZ原纤维,制得氧含量少于2%(质量分数)的Si-N-C纤维,该纤维在1600 N<sub>2</sub>气氛下处理后,抗拉强度仍大于2.0GPa,并且可因此降低比电阻,使之具有吸波性。

辐射交联法是非氧化交联研究的热点。采用辐射交联法可有效地降低纤维中的氧含量,得到性能更为优异的SiC纤维。然而,现有报道结果表明,PCS较难发生辐射交联反应,文献[18]认为要达到必要的交联程度(凝胶含量80%)必须以高剂量率在真空或无氧气氛下辐照10MGy(通常的辐射加工剂量在10MGy数量级以上),这不但使材料的制造成本大幅度上升,而且将给辐照工艺带来苛刻要求,因此辐射交联方法设备昂贵、成本较高,极大地限制了其在高性能SiC纤维中的实际应用。

## 2.6 化学气相交联法

化学气相交联法<sup>[19,20]</sup>就是PCS原丝与卤代烃或不饱和烃的蒸气在特定温度下进行不熔化处理。其中不饱和烃以环己烯、正庚烯、辛炔为主。日本的特殊无机材料研究所所长谷川良雄<sup>[19,21]</sup>等人将 $Mn=2.060$ 的PCS在370℃时熔融纺成纤维,并在特定温度下通入含有不饱和烃类的蒸气,对PCS原纤维进行不熔化处理,经1300℃在N<sub>2</sub>气氛中热处理后

制得含氧量少于2%(质量分数)的SiC纤维,该纤维的室温抗拉强度可保持到1400℃,杨氏模量可保持至1550℃。

化学气相交联法与空气氧化交联法相比,所得的SiC陶瓷纤维具有更低的含氧量和更好的高温稳定性以及极好的机械性能。与辐射交联法相比,经济实用,更适用于一般的实验室应用。

## 3 结束语

先驱体转换法制备SiC陶瓷纤维从其诞生至今已有二十多年的历史,在此期间,产生了多种交联方式,以上只是几种主要的交联方式。这几种方式各有特点,研究者可根据自己的实际情况选择合理的交联方式对SiC陶瓷纤维进行制备。

### 参考文献

- 1 王军.含过渡金属的碳化硅纤维的制备及其电磁性能.国防科技大学博士学位论文,长沙,1997
- 2 Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon carbide fiber of tensile strength. Chem. Lett., 1975; (9): 931 ~ 934
- 3 Yajima S, Okamura K, Hayashi J. Structure analysis in continuous silicon carbide fiber of high strength. Chem. Lett., 1975; (12): 1209 ~ 1212
- 4 Yajima S, Hayashi J, Omori M et al. Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength. Nature, 1976; 261: 683 ~ 685
- 5 Yamamura T, Ishikawa T, Shibuya M. Development of a new continuous Si-Ti-C-O fiber using an organometallic polymer precursor. J. Mater. Sci., 1988; 23(7): 2589
- 6 Toreki W, Batch C D, Sacks M D et al. Polymer-derived silicon carbide fibers with improved thermo-mechanical stability. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1992; 271: 761 ~ 769
- 7 Tran H K, Salko M. Thermal degradation study of silicon carbide threads developed for advanced flexible thermal protection systems. NASA Technical Memorandum 103 952, 1992
- 8 苏波, 吴小进. 低分子聚硅氮烷/二乙烯基苯的交联及其对裂解产物的影响. 材料研究学报, 1994; 8(2): 163 ~ 171
- 9 Lipowitz J, Barnard T, Bujalski D et al. In extended abstracts of international workshop on advances in inorganic fiber technology. In: Yin Ming ed. Proceeding of the 5<sup>th</sup> international conference on ultrastructure processing. Center for Advanced Materials Technology University of Sydney, 1992: 5 ~ 10
- 10 Deleeuw D, Dipowitz J, Rabe J A, James A et al. Manufacture of Polycrystalline Silicon Carbide Fibers. JP Patent 08 113 830, 1996

11 朱冰. 低预氧化聚碳硅烷纤维热交联技术的研究. 国防科技大学硕士学位论文, 长沙, 2000

12 Takeda M, Imai Y, Ishikawa T et al. Properties of the low oxygen content SiC fiber on high temperature heat treatment. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1991; 12(7~8): 1 007 ~ 1 018

13 Sugimoto M, Shimoo T, Okamura K. Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by reaction (I): evolved gas analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995; 78(4): 1 013 ~ 1 017

14 Okamura K, Sato M et al. High-temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen content. In: *Proceedings of the 1<sup>th</sup> Japanese international SAMPE symposium*, 1989: 929 ~ 934

15 Okamura K, Seguchi T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibers. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1992; 2(1): 171 ~ 179

16 Mocaer D, Richard C et al. Si-C-N Ceramics with high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycar-

bosilane precursors part I: The organic/inorganic transition. *J. Mater. Sci.*, 1993; 28(11): 3 049 ~ 3 058

17 Mocaer D, Richard C et al. Si-C-N ceramics with high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilane precursors part IV: oxygen-free model monofilaments. *J. Mater. Sci.*, 1993; 28(10): 2 615 ~ 2 631

18 Mazdiyasi. *Fiber-reinforced ceramic composites: materials, processing, and technology*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1990

19 Hasegawa Y. New curing method for polycarbosilane with unsaturated hydrocarbons and application to thermally stable SiC fiber. *Compos. Sci. Technol.*, 1994; 51(2): 161 ~ 166

20 Kasai S K, Okamura K. Manufacture of ultrahigh-strength heat-resistant silicon carbide fibers. *JP Patent 05 71 017*, 1993

21 Hasegawa Y. Si-C fiber prepared from polycarbosilane cured without oxygen. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1992; 2(1): 161 ~ 169

(编辑 李洪泉)

---

(上接第 5 页)

18 Suganama K, Miyamoto Y, Koizumi M. Joining of ceramics and metals. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1988; (18): 47

19 李子东. *实用粘结手册*. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 1

20 刘联宝, 杨钰平等. *陶瓷—金属封接技术指南*. 北京: 国防工业出版社, 1990: 2

21 严光, 殷维丽, 周明惠. 电真空器件的热熔钎封接技术. *红外技术*, 1989; 11(5): 213

22 董亚强. 钎封中钨与玻璃表面结合状态的研究. *真空电子技术*, 1994; (5): 15

23 Lenzen M, Collins R E. Hermetic indium metal-to-glass-tube seal. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000; 18(2): 552

24 张永清, 赵彭生, 任家烈. 化学镀镍  $Si_3N_4$ -Q235 钎焊接头的强度研究. *中国机械工程*, 1999; 10(7): 825

(编辑 任涛)