

学校编码: 10384  
学号: 20720141150122

分类号\_密级\_  
UDC\_

厦门大学

硕士学位论文

细直径碳化硅基陶瓷纤维的制备与性能

Preparation and performance of fine-diameter  
SiC-based ceramic fiber

王波伟

指导教师姓名: 何国梅 副教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2017年 月

论文答辩时间: 2017年 月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评阅人: \_\_\_\_\_

2017年 月

细直径碳化硅基陶瓷纤维的制备与性能

王波伟

指导教师

何国梅

副教授

厦门大学

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于     年   月   日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年   月   日

# 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	III
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 碳化硅纤维的研究背景 .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 碳化硅纤维的研究现状 .....</b>	<b>2</b>
1.2.1 碳化硅纤维的制备方法 .....	2
1.2.2 耐高温碳化硅的纤维研究概况 .....	3
1.2.3 吸波碳化硅纤维的研究概况 .....	8
<b>1.3 碳化硅纤维的发展趋势 .....</b>	<b>10</b>
<b>1.4 本论文的设计思路与研究内容 .....</b>	<b>11</b>
1.4.1 本论文的设计思路 .....	11
1.4.2 本论文的研究内容 .....	12
本章参考文献 .....	13
<b>第二章 实验 .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 实验材料及仪器设备 .....</b>	<b>21</b>
2.1.1 实验原材料和试剂 .....	21
2.1.2 实验设备和仪器 .....	22
<b>2.2 高分子先驱体的制备 .....</b>	<b>23</b>
2.2.1 含钛硼高分子的合成 .....	23
2.2.2 硼改性聚钛碳硅烷的制备 .....	23
<b>2.3 高分子纤维的制备 .....</b>	<b>24</b>
2.3.1 熔融脱泡试验 .....	24
2.3.2 熔融纺丝 .....	25
<b>2.4 高分子纤维的不熔化处理 .....</b>	<b>26</b>
<b>2.5 高分子交联纤维的热解与烧结 .....</b>	<b>26</b>
2.5.1 热解 .....	26
2.5.2 烧结 .....	27

<b>2.6 分析与表征</b> .....	<b>27</b>
2.6.1 红外光谱 (IR) 测试.....	27
2.6.2 软化点测试.....	27
2.6.3 分子量及其分布测试.....	28
2.6.4 粉末 X 射线衍射 (XRD) 测试.....	28
2.6.5 陶瓷产率测试.....	28
2.6.6 力学性能测试.....	28
2.6.7 电阻率测试.....	31
2.6.8 扫描电镜 (SEM) 测试.....	32
2.6.9 透射电镜 (TEM) 测试.....	33
2.6.10 复介电常数测试.....	33
2.6.11 元素组成测试.....	34
<b>本章参考文献</b> .....	<b>36</b>
<b>第三章 含钛硼碳化硅纤维的制备</b> .....	<b>37</b>
<b>3.1 前言</b> .....	<b>37</b>
<b>3.2 硼改性聚钛碳硅烷的表征</b> .....	<b>42</b>
3.2.1 红外光谱 (IR) 分析.....	42
3.2.2 核磁共振谱 (NMR) 分析.....	44
3.2.3 化学组成分析.....	45
3.2.4 分子量及其分布.....	47
3.2.5 本节小结.....	48
<b>3.3 硼改性聚钛碳硅烷的熔融纺丝</b> .....	<b>48</b>
3.3.1 熔融脱泡.....	48
3.3.2 纺丝性能.....	49
3.3.3 高分子纤维扫描电镜 (SEM) 分析.....	50
3.3.4 高分子纤维分子量变化.....	51
3.3.5 高分子纤维红外光谱 (IR) 分析.....	52
3.3.6 本节小结.....	53
<b>3.4 硼改性聚钛碳硅烷高分子纤维的交联</b> .....	<b>54</b>

3.4.1 温度对高分子纤维氧化交联的影响.....	54
3.4.2 钛硼含量对高分子纤维氧化交联的影响.....	55
3.4.3 本节小结.....	57
<b>3.5 热解与烧结.....</b>	<b>57</b>
3.5.1 红外光谱（IR）分析.....	57
3.5.2 粉末 X 射线衍射（XRD）分析.....	58
3.5.3 扫描电镜（SEM）分析.....	59
3.5.4 化学组成分析.....	60
3.5.5 本节小结.....	60
<b>3.6 本章小结.....</b>	<b>61</b>
<b>本章参考文献.....</b>	<b>62</b>
<b>第四章 含钛硼碳化硅纤维的力学性能.....</b>	<b>66</b>
4.1 前言.....	66
4.2 交联温度对含钛硼碳化硅纤维力学性能的影响.....	69
4.2.1 陶瓷产率分析.....	69
4.2.2 力学性能分析.....	70
4.2.3 扫描电镜（SEM）分析.....	71
4.2.4 粉末 X 射线衍射（XRD）分析.....	72
4.2.5 化学组成分析.....	73
4.2.6 本节小结.....	74
4.3 热解温度对含钛硼碳化硅纤维力学性能的影响.....	74
4.3.1 力学性能分析.....	75
4.3.2 陶瓷产率分析.....	75
4.3.3 扫描电镜（SEM）分析.....	76
4.3.4 粉末 X 射线衍射（XRD）分析.....	78
4.3.5 透射电镜（TEM）分析.....	78
4.3.6 化学组成分析.....	79
4.3.7 本节小结.....	80
4.4 钛硼含量对含钛硼碳化硅纤维力学性能的影响.....	80

4.4.1 陶瓷产率分析.....	81
4.4.2 力学性能分析.....	81
4.4.3 扫描电镜 (SEM) 分析.....	82
4.4.4 粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析.....	83
4.4.5 化学组成分析.....	84
4.4.6 本节小结.....	85
<b>4.5 烧结温度对含钛硼碳化硅纤维力学性能的影响.....</b>	<b>85</b>
4.5.1 红外光谱 (IR) 分析.....	85
4.5.2 力学性能分析.....	86
4.5.3 扫描电镜 (SEM) 分析.....	87
4.5.4 粉末 X 射线衍射 (XRD) 分析.....	88
4.5.5 透射电镜 (TEM) 分析.....	89
4.5.6 化学组成分析.....	91
4.5.7 本节小结.....	91
<b>4.6 本章小结.....</b>	<b>92</b>
<b>本章参考文献.....</b>	<b>93</b>
<b>第五章 含钛硼碳化硅纤维的介电性能与吸波性能.....</b>	<b>95</b>
5.1 前言.....	95
5.2 交联温度对含钛硼碳化硅纤维介电性能与吸波性能的影响.....	101
5.2.1 介电性能与吸波性能.....	101
5.2.2 本节小结.....	105
5.3 热解温度对含钛硼碳化硅纤维介电性能与吸波性能的影响.....	106
5.3.1 介电性能与吸波性能.....	106
5.3.2 本节小结.....	111
5.4 钛硼含量对含钛硼碳化硅纤维介电性能与吸波性能的影响.....	111
5.4.1 介电性能与吸波性能.....	111
5.4.2 本节小结.....	116
5.5 本章小结.....	116
<b>本章参考文献.....</b>	<b>117</b>

第六章 结果与展望 .....	122
6.1 总结 .....	122
6.2 展望 .....	123
附录：硕士期间发表科研成果 .....	124
致 谢 .....	125

厦门大学博硕士论文摘要库



## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Research background of SiC fiber</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Research status of SiC fiber</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Methods for producing continuous SiC fiber.....	2
1.2.2 Research on SiC fiber with high temperature properties.....	3
1.2.3 Research on SiC fiber with microwave absorption properties .....	8
<b>1.3 Development trend of SiC fiber</b> .....	<b>10</b>
<b>1.4 Rationale and scope of this work</b> .....	<b>11</b>
1.4.1 Rationale.....	11
1.4.2 Scope .....	12
<b>Reference</b> .....	<b>13</b>
<b>Chapter 2 Experiment</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 Materials and apparatus</b> .....	<b>21</b>
2.1.1 Experimental raw materials and reagents .....	21
2.1.2 Experimental apparatus and equipments .....	22
<b>2.2 Preparation of polymer precursor</b> .....	<b>23</b>
2.2.1 Synthesis of titanium and boron-containing polymer.....	23
2.2.2 Preparation of boron-modified polytitanocarbosilane .....	23
<b>2.3 Preparation of polymer fiber</b> .....	<b>24</b>
2.3.1 Melt test .....	24
2.3.2 Melt spinning.....	25
<b>2.4 Crosslinking of polymer fiber</b> .....	<b>26</b>
<b>2.5 Pyrolysis and sintering of curing fiber</b> .....	<b>26</b>
2.5.1 Pyrolysis .....	26
2.5.2 Sintering.....	27

<b>2.6 Analysis and characterization</b> .....	<b>27</b>
2.6.1 Fourier transform infrared spectroscopy.....	27
2.6.2 Soft point.....	27
2.6.3 Molecular weight and its distribution.....	28
2.6.4 Powder X-ray diffraction (XRD).....	28
2.6.5 Ceramic yield.....	28
2.6.6 Mechanical properties.....	28
2.6.7 Resistivity.....	31
2.6.8 Scanning electron microscopy (SEM).....	32
2.6.9 Transmission electron microscopy (TEM).....	33
2.6.10 Complex permittivity.....	33
2.6.11 Chemical composition.....	34
<b>Reference</b> .....	<b>36</b>

## **Chapter 3 Preparation of titanium and boron-containing silicon carbide fiber**..... **37**

<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>37</b>
<b>3.2 Characterization of boron-modified polytitanocarbosilane</b> .....	<b>42</b>
3.2.1 Fourier transform infrared spectroscopy analysis.....	42
3.2.2 Nuclear magnetic resonance (NMR) analysis.....	44
3.2.3 Chemical composition analysis.....	45
3.2.4 Molecular weight and its distribution.....	47
3.2.5 Summary.....	48
<b>3.3 Melt-spinning of boron-modified polytitanocarbosilane</b> .....	<b>48</b>
3.3.1 Melt test.....	48
3.3.2 Melt performance.....	49
3.3.3 Scanning electron microscopy (SEM) of polymer fiber.....	50
3.3.4 Molecular weight and its distribution of polymer fiber.....	51
3.3.5 Fourier transform infrared spectroscopy analysis of polymer fiber.....	52
3.3.6 Summary.....	53

<b>3.4 Crosslinking of boron-modified polytitanocarbosilane polymer fiber</b>	<b>54</b>
3.4.1 Effects of temperature on the curing fiber	54
3.4.2 Effects of titanium and boron contents on the curing fiber	55
3.4.3 Summary	57
<b>3.5 Pyrolysis and sintering of curing fiber</b>	<b>57</b>
3.5.1 Fourier transform infrared spectroscopy analysis	57
3.5.2 Powder X-ray diffraction (XRD) analysis	58
3.5.3 Scanning electron microscopy (SEM) analysis	59
3.5.4 Chemical composition analysis	60
3.5.5 Summary	60
<b>3.6 Conclusion</b>	<b>61</b>
<b>Reference</b>	<b>62</b>
<b>Chapter 4 Mechanical properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber</b>	<b>66</b>
<b>4.1 Introduction</b>	<b>66</b>
<b>4.2 Effects of curing temperature on the mechanical properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber</b>	<b>69</b>
4.2.1 Ceramic yield analysis	69
4.2.2 Mechanical properties analysis	70
4.2.3 Scanning electron microscopy (SEM) analysis	71
4.2.4 Powder X-ray diffraction (XRD) analysis	72
4.2.5 Chemical composition analysis	73
4.2.6 Summary	74
<b>4.3 Effects of pyrolysis temperature on the mechanical properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber</b>	<b>74</b>
4.3.1 Mechanical properties analysis	75
4.3.2 Ceramic yield analysis	75
4.3.3 Scanning electron microscopy (SEM) analysis	76
4.3.4 Powder X-ray diffraction (XRD) analysis	78

4.3.5 Transmission electron microscopy (TEM) analysis .....	78
4.3.6 Chemical composition analysis .....	79
4.3.7 Summary.....	80
<b>4.4 Effects of titanium and boron contents on the mechanical properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber .....</b>	<b>80</b>
4.4.1 Ceramic yield analysis.....	81
4.4.2 Mechanical properties analysis .....	81
4.4.3 Scanning electron microscopy (SEM) analysis.....	82
4.4.4 Powder X-ray diffraction (XRD) analysis.....	83
4.4.5 Chemical composition analysis .....	84
4.4.6 Summary.....	85
<b>4.5 Effects of sintering temperature on the mechanical properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber .....</b>	<b>85</b>
4.5.1 Fourier transform infrared spectroscopy analysis.....	85
4.5.2 Mechanical properties analysis .....	86
4.5.3 Scanning electron microscopy (SEM) analysis.....	87
4.5.4 Powder X-ray diffraction (XRD) analysis.....	88
4.5.5 Transmission electron microscopy (TEM) analysis .....	89
4.5.6 Chemical composition analysis .....	91
4.5.7 Summary.....	91
<b>4.6 Conclusion.....</b>	<b>92</b>
<b>Reference .....</b>	<b>93</b>
<b>Chapter 5 Dielectric and wave-absorbing properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber .....</b>	<b>95</b>
<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>95</b>
<b>5.2 Effects of curing temperature on the dielectric and wave-absorbing properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber .....</b>	<b>101</b>
5.2.1 Dielectric and wave-absorbing properties .....	101
5.2.2 Summary.....	105

<b>5.3 Effects of pyrolysis temperature on the dielectric and wave-absorbing properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber .....</b>	<b>106</b>
5.3.1 Dielectric and wave-absorbing properties .....	106
5.3.2 Summary.....	111
<b>5.4 Effects of titanium and boron contents on the dielectric and wave-absorbing properties of titanium and boron-containing silicon carbide fiber .....</b>	<b>111</b>
5.4.1 Dielectric and wave-absorbing properties .....	111
5.4.2 Summary.....	116
<b>5.5 Conclusion.....</b>	<b>116</b>
<b>Reference .....</b>	<b>117</b>
<b>Chapter 6 Conclusion and outlook .....</b>	<b>122</b>
<b>6.1 Conclusion.....</b>	<b>122</b>
<b>6.2 Outlook.....</b>	<b>123</b>
<b>Appendix.....</b>	<b>124</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>125</b>

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘 要

连续细直径的碳化硅 (SiC) 纤维由于其高强度、耐高温、抗氧化等性能被用来做陶瓷基复合材料增强纤维。为了提高先驱体转化法制备的碳化硅纤维的性能, 本文采用硼改性的聚钛碳硅烷, 经过熔融纺丝, 氧化交联, 热解与烧结, 制备含钛硼的碳化硅纤维。系统地研究了硼改性的聚钛碳硅烷高分子先驱体的结构及其纺丝性能, 高分子纤维的氧化交联以及碳化硅纤维力学性能与吸波性能。

首先, 采用液态聚硅烷、钛酸丁酯、硼酸丁酯反应合成含钛硼的高分子, 然后将其与聚碳硅烷 (PCS) 混合制备了不同钛硼含量的硼改性聚钛碳硅烷。以纯聚碳硅烷作对比进行熔融纺丝, 并探索碳化硅纤维的制备工艺。结果表明, 所制备的硼改性聚钛碳硅烷与聚钛碳硅烷具有相似的结构, 随钛硼含量的增加, 聚合物的分子量增加, 纺丝性能降低。高分子纤维的氧化交联是通过 Si-H 与 O<sub>2</sub> 反应进行的。在本论文研究的交联温度范围内 (156~210 °C), 所得交联纤维的氧含量随交联温度升高而增加, 而钛硼含量的增加, 会使高分子中的 Si-H 含量下降, 导致相同温度交联后高分子纤维氧含量增加量减少。交联纤维热解和烧结的结果表明, 钛硼元素已经引入到碳化硅纤维中。

其次, 对不同制备工艺和钛硼含量的碳化硅纤维的力学性能进行了研究。结果表明, 在所研究的交联温度范围内 (156~210 °C), 钛硼含量分别为 1.64% 和 1.01% 的高分子纤维, 热解后所得到的含钛硼碳化硅纤维的力学性能随交联温度升高而增强。交联温度低, 热解所得到的含钛硼碳化硅纤维更容易出现结晶的趋势。该高分子纤维在 210 °C 交联, 900~1300 °C 热解之后均为无定形结构。含钛硼碳化硅纤维强度随热解温度的升高而增大, 在 1200 °C 热解得到的含钛硼碳化硅纤维强度最高; 1300 °C 热解得到的含钛硼碳化硅纤维, 由于 Si-O-C 相的分解, 在该纤维内部产生孔洞缺陷, 导致其强度下降。对于不同钛硼含量的高分子交联纤维在 1200 °C 热解之后, 均为无定形结构。在钛硼含量较低时, 会出现 Si-O-C 相的分解, 钛硼含量增加, 会阻止其分解, 并抑制  $\beta$ -SiC 的结晶, 因此纤维的强度会随钛硼含量的增加而增加。钛硼含量分别为 1.64% 和 1.01% 的高分子纤维在 210 °C 交联, 在 1400~1800 °C 烧结所得的碳化硅纤维, 结晶度随烧结温度的升高而逐渐升高。此外, 由于 Si-O-C 相的分解, 纤维的强度随烧结温度的升高逐

渐降低，而元素分析表明，在 1800 °C 烧结之后硼元素几乎消失，没有起到烧结助剂的作用。

最后，对不同制备工艺和钛硼含量的碳化硅纤维的介电性能与吸波性能进行了研究。结果表明，电阻率是影响含钛硼碳化硅纤维介电性能与吸波性能的主要因素。在不同温度交联，1200 °C 热解后所得的含钛硼碳化硅纤维的电阻率相差不大，介电损耗与吸波性能基本相同。在 210 °C 交联，900 ~ 1300 °C 热解的纤维中，1100 °C 和 1200 °C 热解的纤维具相对较低的电阻率和良好的介电性能与吸波性能。而对于 210 °C 交联，1200 °C 热解所得的不同钛硼含量的碳化硅纤维来说，在所研究的钛硼含量范围内（钛含量为 0.83 ~ 3.05，硼含量为 0.38 ~ 1.60 的高分子纤维）其电阻率随钛硼含量增加一直降低。当碳化硅纤维电阻率太低时，会对电磁波起到反射作用。因此，在所研究的钛硼含量范围内，介电损耗与吸波性能随钛硼含量的增加呈先增强后减弱的趋势。

**关键词：**碳化硅纤维；钛；硼；力学性能；吸波性能



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库