

学校编码: 10384

分类号_____ 密级 _____

学 号: 200236014

UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

连续碳化硅纤维的超微结构、断裂模式
及力学性能的环境因素分析

The Effect Analysis of Environment on Microstructure,
Fracture Model and Mechanical Properties of
Continuous Silicon Carbide Fibers

王 艳 艳

指导教师姓名: 冯祖德 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2005 年 7 月

论文答辩日期: 2005 年 7 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2005 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，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的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT	III
第一章 绪 言	1
1.1 连续 SiC 纤维的研究进展.....	1
1.1.1 SiC 纤维的优点及应用	1
1.1.2 SiC 纤维的制备.....	2
1.1.3 先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究现状.....	4
1.2 SiC 纤维的结构与性能.....	5
1.2.1 SiC 纤维的物理性能、微观结构及力学性能	5
1.2.2 SiC 纤维微观结构演变的影响因素	9
1.2.2.1 温度对 SiC 纤维微观结构的影响	9
1.2.2.2 中子辐射对 SiC 纤维微观结构的影响.....	10
1.2.2.3 气氛对 SiC 纤维微观结构的影响	11
1.2.3 SiC 纤维力学性能的影响因素.....	12
1.2.3.1 纤维尺寸对 SiC 纤维断裂强度的影响.....	13
1.2.3.2 微观结构对 SiC 纤维断裂强度的影响.....	13
1.2.3.3 缺陷对 SiC 纤维断裂强度的影响	13
1.3 SiC 纤维的氧化行为研究.....	15
1.3.1 氧分压对 SiC 纤维氧化行为的影响	16
1.3.2 温度对 SiC 纤维氧化行为的影响	17
1.3.3 化学成份对 SiC 纤维氧化行为的影响.....	17
1.3.4 温度和氧分压综合因素对 SiC 纤维氧化行为的影响.....	18
1.3.5 其他因素对 SiC 纤维氧化行为的影响.....	18
1.4 电子显微分析.....	19
1.4.1 高分辨透射电子显微分析	19
1.4.1.1 高分辨透射电子显微镜成像原理	19
1.4.1.2 电子衍射	20
1.4.2 透射电镜在分析 SiC 纤维的微观结构上的应用	20
1.5 本文的主要工作及意义.....	21
1.5.1 本文的主要工作内容	21
1.5.2 本文的研究意义.....	22

参考文献	24
第二章 实验仪器与实验方法	32
2.1 主要实验仪器	32
2.2 实验原材料与试剂	33
2.3 实验方法	33
2.3.1 退火处理	33
2.3.1.1 氩气中长时间高温退火处理	33
2.3.1.2 有氧气氛中短时间中温退火处理	33
2.3.2 力学性能测试	34
2.3.3 透射电子显微分析 (TEM)	34
2.3.3.1 TEM 制样方法	35
2.3.3.1.1 纵向样品制备方法	35
2.3.3.1.2 横向样品制备方法	36
2.3.3.1.3 离子减薄方法	37
2.3.4 扫描电子显微分析 (SEM)	39
2.3.4.1 SEM 制样方法	39
2.3.4.2 纤维直径的测量方法	40
2.3.5 XRD 分析方法	40
2.3.5.1 XRD 制样方法	40
2.3.5.2 XRD 测试方法	41
2.3.6 元素含量测定	41
参考文献	42
第三章 HI-NICALON 纤维的微观结构、断裂模式及力学性能研究	43
3.1 物理性能	43
3.1.1 元素分析	43
3.1.2 尺寸分析	44
3.2 微观结构	45
3.2.1 TEM 分析	45
3.2.2 SEM 分析	47
3.3 断裂模式	49
3.3 力学性能	54

3.3.1 拉伸断裂强度	54
3.3.2 尺寸对强度的影响	55
3.3.3 微观结构对断裂强度的影响	56
3.3.4 断裂模式对断裂强度的影响	57
3.4 本章小结	58
参考文献	58
第四章 氩气中长时间高温退火处理后的 HI-NICALON 纤维的微观结构、 断裂模式及力学性能	61
4.1 化学元素分析	61
4.2 微观结构	62
4.2.1 XRD 分析	62
4.2.2 TEM 分析	63
4.2.3 SEM 分析	67
4.2.4 微观结构（包括表面）演变的温度效应机理分析	72
4.2.4.1 表面结构演变机理	72
4.2.4.2 微观结构演变机理	73
4.3 断裂模式	74
4.4 力学性能	75
4.4.1 拉伸断裂强度	75
4.4.2 微观结构对断裂强度的影响	75
4.4.3 断裂模式对断裂强度的影响	77
4.5 本章小结	77
参考文献	78
第五章 有氧气氛中短时间中温退火后 HI-NICALON 纤维的微观结构、 断裂模式及力学性能	79
5.1 微观结构	79
5.1.1 XRD 分析	79
5.1.2 TEM 分析	81
5.1.3 SEM 分析	84
5.1.4 微观结构演变的氧化效应机理分析	90

5.2 断裂模式	91
5.3 力学性能	92
5.3.1 拉伸断裂强度	92
5.3.2 微观结构对断裂强度的影响	93
5.3.3 断裂模式对断裂强度的影响	93
5.4 断裂强度影响因素分析	94
5.5 本章小结	95
参考文献	96
结 论	97
展 望	98
攻读硕士学位期间所发表的学术论文	99
致 谢	100

摘要

耐高温、高性能连续 SiC 纤维在航空航天和先进武器装备中具有特殊重要地位。SiC 纤维作为陶瓷基复合材料的增强相（即复合材料的骨架），要求在高温服役环境下具有优良的热物理化学与力学性能的稳定性和性能，这些性能显然与纤维的组成和微结构有关。因此，研究高温和有氧气氛处理对纤维的力学性能与微结构的影响，对于认识 SiC 纤维在服役环境下的失效机理，正确评价纤维的高温环境性能，指导纤维组分与微结构设计具有重要指导作用。

国外从上世纪 90 年代末已经开始在这方面进行了一些研究。但将高温下 SiC 纤维的微观结构和力学性能结合起来进行分析的还不够全面，对 SiC 纤维的活性氧化以及断裂模式的研究报道也很少。而国内在这方面的研究则更加缺乏。

本文分别将 Hi-Nicalon 纤维在高纯氩气中进行高温（1400℃，1600℃ 和 1800℃）长时间（10 小时）退火处理和在有氧气氛中进行短时间（1 小时）中温（1200℃，1250℃，1300℃ 和 1350℃）退火处理。然后利用透射电子显微镜和 X 射线衍射分析方法对退火处理前后的纤维的微观结构进行表征，用扫描电镜对纤维的断口形貌和表面形貌进行观察，并用电子单纤维强力机对其拉伸强度进行测定。

结果发现：经过 10 小时高温退火处理后的 Hi-Nicalon 纤维随着退火温度的升高， β -SiC 晶粒不断长大；堆垛层错不断形成；游离碳堆垛层数和长度都随之增加，排列趋于规整。由于退火处理的温度较高，纤维的表面可能发生了活性氧化，断口表面处产生了缺陷。拉伸强度也随着退火温度的升高而降低。而经过 1 小时中温退火处理后的 Hi-Nicalon 纤维的微观结构几乎没有发生什么变化，断口表面处也产生了活性氧化后的缺陷。而拉伸强度则急速下降，下降到了原有强度的 30%。从微观结构对纤维的断裂强

度的影响角度看, β -SiC 晶粒的长大, 非晶态 SiO_xC_y 相的减少, 游离碳相的增多等均会引起断裂强度的下降。

本文还从断口形貌上对纤维的 Hi-Nicalon 纤维的断裂模式进行了初探, 发现裂纹从缺陷处开始稳态扩展, 形成镜面区, 当外加应力场强度 K_I 在数值上达到或超过了材料的动态断裂韧性 K_{IC} 时, 裂纹将发生失稳扩展形成羽状区。从断裂模式对断裂强度的影响上看, 活性氧化的越严重, 缺陷越大, 形成的镜面区尺寸越大 (也即羽状区越小), 断裂强度就越小。

关键词: Hi-Nicalon 纤维; 微观结构; 断裂强度

ABSTRACT

As one of important reinforcement of the advanced composite materials, continuous silicon carbide fibers must have good thermal stability and mechanical stability under high-temperature service conditions. The effect of high-temperature annealing treatment under simulating service conditions on microstructure, fracture model and mechanical properties of Hi-Nicalon fibers were investigated in this thesis which were all vital to understand the failure mechanism of SiC fibers, evaluate their high-temperature properties and design their microstructure and constitution.

There have been some investigations about this respect since the later 1990's in abroad. However, there were few reports about the microstructure, mechanical properties, active-oxidation and fracture model of SiC fibers. And there were less study of SiC fibers in China to the knowledge of the author.

In this study, Hi-Nicalon fibers were annealed under high temperature (1400°C, 1600°C and 1800°C) for long time (10 h) in high pure argon and middle temperature (1200°C, 1250°C, 1300°C and 1350°C) for short time (1 h) in argon environment with some residual oxygen, respectively. Their microstructure was characterized by TEM and XRD, fractographs and surface photographs were observed by SEM, and tensile strength was determined by a monofilament tensile testing machine.

The results indicated that Hi-Nicalon fibers after annealed in high temperature for 10 hr were subject to moderate SiC grain growth, formation of the stacking faults and organization of the free carbon phase with increasing annealing temperature. Because annealing temperature was high, Hi-Nicalon fibers were actively oxidized and defects formed on their surface. In addition, the tensile strength decreased upon increasing annealing temperature. However, the microstructure of Hi-Nicalon fibers had ignorable changes after annealed in middle temperature for 1 hr, defects due to active-oxidization formed on the

surface of fibers, and the tensile strength deteriorated markedly and decreased to 30 percent of the tensile strength of Hi-Nicalon fibers.

From the effect of microstructure on tensile strength, amorphous SiO_xC_y reduction, moderate SiC grain growth, and free carbon increase could result in the decrease of tensile strength.

Crack starts from defects, and then stably extends to form a mirror zone. When stress intensity factor K_I increases greater than fracture toughness K_{IC} , crack will unstably extends to form a hackle zone. From the effect of fracture model on tensile strength, the defects and the mirror zone size increased when fibers were actively oxidized seriously, which might lead to less tensile strength.

Keywords: Hi-Nicalon fibers; microstructure; tensile strength

第一章 绪言

1.1 连续 SiC 纤维的研究进展

连续 SiC 纤维是一种具有低密度、高比强度、高比模量、耐高温、抗氧化、耐化学腐蚀并具有电磁波吸收特性的陶瓷纤维，是先进复合材料的重要增强体之一。其形貌照片见图 1-1。SiC 纤维增强的高性能复合材料，可应用于航天飞机、高性能发动机、核聚变炉等尖端领域，今后期待往民用方向应用，诸如汽车废烟气收尘、高效率燃气发电机耐热部件等扩展使用。



图 1-1 SiC 纤维照片
Fig.1-1 Photo of SiC fiber^[1]

1.1.1 SiC 纤维的优点及应用

SiC 纤维由于其结构为类金刚石的四面体结构，C、Si 原子之间是共价键合，所以其强度和模量都非常高而且密度较低，这就使得其比强度、比模量都很高。另外 SiC 材料兼有热膨胀系数小、导热性能好等优点，使其具有很强的抗热震性。同时 SiC 纤维还兼有碳纤维所不具备的抗氧化性。碳纤维放置在高于 400℃的氧化性气氛中就会被迅速氧化，而 Nicalon 纤维放置于空气中在 1000℃加热 100 小时，强度仍能保持在 2GPa 以上。另外 SiC 纤维与金属基体、聚合物基体、陶瓷基体具有良好的相容性。基于以上这些优点，SiC 纤维在作为耐热材料及复合材料增强纤维等方面，表现出了广泛的应用前景。如作为耐热材料，Nicalon 纤维的织布已用作航天飞机外

壁瓦片上的耐高温密封材料（间隙填充料）。而 SiC 纤维增强树脂基复合材料，由于其优良的机械特性及碳纤维所没有的透波性与吸波性，正在被用作飞机机体结构材料。金属基复合材料如 SiC/Al，由于其轻质高强、高耐热性、耐疲劳性，因此在飞机及汽车用部件、一般机械部件、体育用品等方面以获取高性能产品为目的的开发也正在进行。在陶瓷基复合材料上，如 SiC 纤维增强玻璃基复合材料、增强 SiC 基复合材料都表现出显著的增韧效果。它们作为宇宙火箭及航空喷气发动机的耐热部件的实用化也正在进行中。而伴随着 Hi-Nicalon 等高性能纤维的商品化，它作为超耐热结构材料的增强纤维在宇航、高温气体透平、核熔融炉等方面的应用更为人们所期待^[2]。

1.1.2 SiC 纤维的制备

目前制备连续 SiC 纤维的方法主要有 4 种：化学气相沉积法(Cheical Vapor Deposited, CVD)^[3~5]、超微粉掺混纺丝法(Powder Sintering)^[6, 7]、活性碳纤维转化法(Cheical Vapor Reaction, CVR)^[8, 9]、先驱体转化法(Preceramic Polymer Pyrolysis)^[10~13]。制备的 SiC 纤维的性能如表 1-1 所示。

表 1-1 四种方法制备的碳化硅纤维的性能比较
Tab. 1-1 The properties of SiC fibers prepared by four methods

Methods	Trade name	Diameter (mm)	Density (g/cm ³)	Strength (GPa)	Young's modulus (GPa)
CVD	SCS-6	142	3.0	4.48	430
PCS-derived	Nicalon	14	2.5	3.0	220
CVR		20	2.1	1.0	180
Powder Sintering		25	2.0	1.2	380

其中 CVD 法生产的 SiC 纤维，其耐热性很高，机械性能也较好，SiC 纯度高，表现出极好的抗拉强度和抗蠕变性能，但不适合进行弯曲加工或用于编织物，不利于陶瓷基复合材料（CMC）的成型；而且设备及生产效率低下、成本太高，无法实现大批量工业化的生产，已经被逐渐淘汰。超细微粉烧结法目前应用较少，所制备的纤维富含大量的碳，纤维直径较粗，强度较低，抗氧化性较差。活性碳纤维转化法虽然使 SiC 纤维生产的成本大大降低，但制得的 SiC 纤维的性能与 CVD 法、先驱体转化法制得的 SiC 纤维相比尚有一定的差距。而先驱体转化法制备的连续 SiC 纤维的制备成本低（仅是 CVD 法制备的 SiC 纤维价格的十分之一）、生产效率高，更适用于工业化生产，且所制得的碳化硅纤维具有直径细，可编织性，可成型复杂构件等优点，成为 SiC 纤维制备研究的主流方向。也成为目前国内外争相研究的热点。

先驱体转化法制备连续 SiC 纤维是 1975 年日本东北大学矢岛圣使（Yajima）教授^[10~13]首先提出的，然后由日本碳公司取得专利实施权于 20 世纪 80 年代初实现了工业化生产，开发成功月产 100 kg 的连续 SiC 纤维工业生产线，以“Nicalon”商品名销售^[14]。整个生产工艺过程如图 1-2 所示。大致可分为聚碳硅烷（Polycarbosilane, PCS）的合

成、熔融纺丝、不熔化处理、高温烧成四大工序。即首先由二甲基二氯硅烷（Dimethyldichlorosilane, DMDCS）脱氯聚合为聚二甲基硅烷

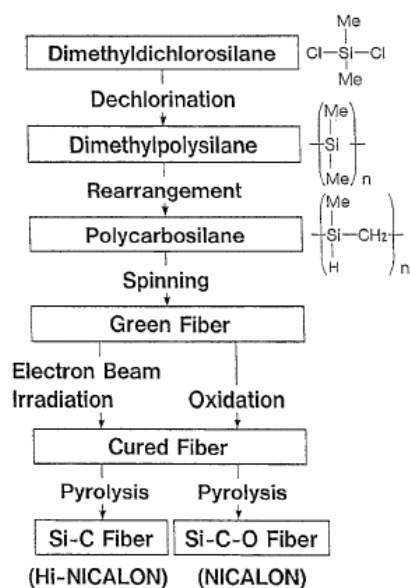


图 1-2 碳化硅纤维制造工艺流程图^[15, 16]
Fig.1-2 Fabrication process of the SiC fibers

(Polydimethylsilane, PDMS)。再经过高温 (450℃~500℃) 热分解、重排、缩聚转化为 PCS, PCS 在多孔纺丝机上熔融纺丝成 500 根一束的连续 PCS 纤维, 再经过空气中 200℃氧化或电子束辐照得到不熔化 PCS 纤维, 然后在 1373~1423K 惰性气氛中烧结, 聚碳硅烷分解, 支链上的甲基、氢脱除, 而只残存 Si-C 键骨架, 得到 β -SiC 结构的连续 SiC 纤维^[15]。

1.1.3 先驱体转化法制备 SiC 纤维的研究现状

由于先驱体转化法制备 SiC 纤维具有潜在的市场前景, 近 20 多年来, 世界各国竞相展开了这方面的研究。日本碳公司在月产 4~5 万吨的 Nicalon 纤维的生产基础上, 不断改进生产工艺, 采用电子束辐照法制得了抗蠕变性和抗氧化性更好的 Hi-Nicalon 纤维和 Hi-Nicalon type S 纤维。

表 1-2 先驱体转化法制得的 SiC 纤维的典型特性
Table 1-2 Properties and compositions of polymer-derived SiC fibers

Trade mark	Composition (wt.%)	Diameter (μm)	Density (g/cm^3)	Strength (GPa)	Young's modulus (GPa)
Nicalon NLM 202	56.6Si; 31.7C; 11.7O	14	2.55	2.0	190
Hi-Nicalon	62.4Si; 37.1C; 0.5O	14	2.74	2.7	280
Hi-Nicalon S	68.9Si; 30.9C; 0.2O	13	3.0	2.5	420
Tyranno Lox-E	54.8Si; 37.5C; 5.8O; 1.9Ti	11	2.39	2.9	199
Sylramic	SiC: 95, TiB ₂ : 3 B ₄ C: 1.3	10	3.1	3.0	390
KD- I	53.7Si; 29.1C; 17.2O	15	2.51	2.16	280

目前, Hi-Nicalon 纤维已于 1995 年实现工业化生产。1984 年日本宇部兴产公司以低分子硅烷化合物制成性能更好的含钛碳化硅纤维, 称为 Tyranno^[17]。90 年代初, 美国 Dow Corning 公司在 SiC 纤维的制备过程中引入 B, 再在 1800℃ 高温下烧结制得多晶 Sylramic 纤维^[18, 19]。国内由国防科技大学于 1980 年开始进行先驱体转换法生产 SiC 纤维的研制, 制得的 KD-I 型 SiC 纤维的主要性能已接近日本同类产品的指标^[20], 现已实现月产 500 公斤连续 SiC 纤维的中试生产。各种先驱体法制备的 SiC 纤维的性能列于表 1-2。

1.2 SiC 纤维的结构与性能

1.2.1 SiC 纤维的物理性能、微观结构及力学性能

Nicalon 纤维由 2nm 的纳米 SiC 晶体, 游离碳相和非晶态的 Si-O-C 相组成^[21]。由于 Si-O-C 相的存在, 而使 Nicalon 纤维在高温下热力学上是不稳定的^[22-25]。当温度高于 1100℃—1200℃时, 非晶态的 Si-O-C 相会发生如 1.1 式分解^[26-28]:



生成了 SiO 和 CO 气体, 从纤维内部扩散逸出, 使得纤维内部形成微孔洞, 结构的完整性遭到破坏, 内部产生缺陷, 致使纤维力学性能急剧降低^[29-33], 见图 1-3。Nicalon 纤维在高温下的这种不稳定性使它在高温条件下的使用受到限制。要提高其耐高温性能, 必须抑制引起性能恶化的高温热分解反应的发生, 这就要求必须降低纤维中的氧含量。而纤维中氧的引入主要是不熔化处理时氧化交联的结果, 从改进不熔化方式入手降低氧含量是提高 SiC 纤维耐高温性能的主要途径。Okamura^[35]等研制了一种电子束辐射交联的方法代替氧化交联, 大大减少了氧化交联阶段氧的引入。1995 年, 日本碳公司将用该法制得的 SiC 纤维商业化, 命名为 Hi-Nicalon^[14]。其氧含量减小到了 0.5wt%, 拉伸强度 (2.7 GPa) 和弹性模量 (280 GPa) 均高于 Nicalon 纤维,

使用温度提高到了1400℃，具有较强的耐高温性^[36~38]。Hi-Nicalon纤维的微观结构主要由 β -SiC纳米晶、过量游离碳和非晶态 SiO_xC_y 相组成^[39]，见图1-4。由于Hi-Nicalon纤维中有过量的游离碳，在氧化性气氛中易于氧化，使陶瓷纤维产生缺陷，导致强度的降低。基于此，日本碳公司又推出了第三代产品，近化学计量的Hi-Nicalon S纤维^[41]。在该纤维制造过程中，采用氢气处理经电子束辐照的碳化硅不溶化纤维，这样使纤维中过剩的碳与氢气反应而除去过量的碳，Hi-Nicalon S纤维的C/Si原子比减小到了1.05，氧含量为0.2wt%。由表1-2知，该纤维的弹性模量（420GPa）和密度（3.0g/cm³）均高于Nicalon和Hi-Nicalon纤维，而且它具有超耐热性，在1600℃氩气气氛下暴露10小时，拉伸断裂强度仍高达1.8GPa^[34]，热稳定性远优于Nicalon纤维，如图1-3所示。从图1-5的Hi-Nicalon S纤维的TEM照片上看到，Hi-Nicalon S纤维的结晶度较高，基本上为 β -SiC晶体，晶粒尺寸达到50~100nm。

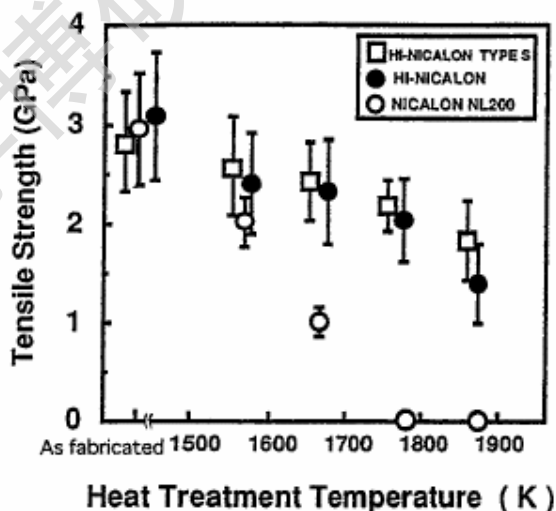


图 1-3 暴露在高温的氩气中 10 小时后的 SiC 纤维的拉伸强度
Fig.1-3 Tensile strength of SiC fibers after 10h exposure at elevated temperature in argon^[34]

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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 for delivery details.