

日本纺丝法碳化硅纤维的性能分析及评述

龚家聪 赵广文 何爱高 戴永耀

1975年日本东北大学矢岛圣使教授等人用聚碳硅烷作原料通过纺丝法研制出成束的连续细SiC纤维。据报导,这种SiC纤维在强度、模量、耐腐蚀性、抗氧化、高温性能等方面与CVD法(化学气相沉积法)制备的SiC纤维差不多。同Al、Ti、Ni等金属以及陶瓷复合有明显的增强效果。

为了确认日本这种SiC纤维性能的高低,质量的优劣,我们对该纤维的某些性能进行了试验、检测。

试验与结果

1. 纤维室温性能分析

该纤维商品名称为Nicalon。纤维束浸过胶。经红外分析表明此胶为聚醋酸乙烯酯($C_4H_6O_2$)_x,含胶量约为2%,可用适当的溶剂除去。去胶后的纤维呈松散状态,柔曲性好,色黑而有光泽。纤维表面及断口形貌如图1、2所示。纤维截面为圆形,直径大小不均,从7~20微米不等(见图3);经X光分析确定该纤维为 β -SiC。

用静水力学称重法测定纤维比重为 259 ± 0.0067 克/厘米³。

经气体容量法确定,纤维含游离碳1.86%(重量)。

单丝强度的测定 采用Y161型单纤维强力机测定纤维单丝拉伸强度。试样标距为25毫米,用杠杆千分尺测量纤维直径。随机取样共测305个试样,纤维平均直径13.4微米,室温平均拉伸强度 302 ± 44.6 公斤/毫米²。纤维直径小于10微米和大于14微米的分别占9.8%,11~14微米的占80.4%。纤维强度分布如表1所示。

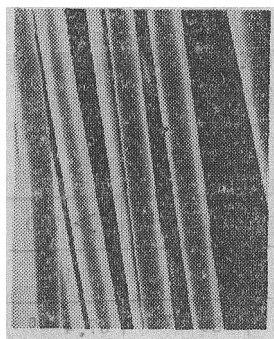
束丝强度及弹性模量的测定 参照六二一所用浸胶法测定碳纤维束丝拉伸强度的测试方法,将去胶后的束丝浸渍树脂溶液,固化后在TOW-500型电子拉力机上进行拉伸试验。试样标距200毫米,拉伸速度3毫米/分。

采用静态法测定束丝的弹性模量。

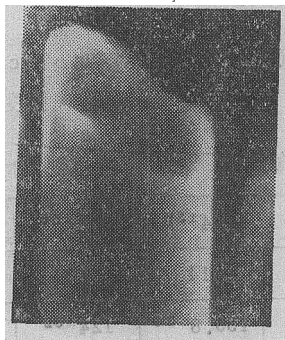
束丝强度及弹性模量的测定结果列于表2。

2. 纤维热暴露后的性能

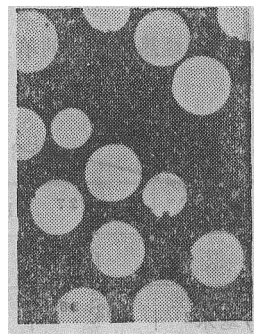
将纤维置于空气、氩气、真空气氛中在预定的温度下保温1小时后,用上述方法测定单丝及束丝强度。试验结果如图4~5所示。为了比较,图5中还示出了CVD法粗SiC纤维的性能。



500×



3300×



500×

图1 Nicalon SiC纤维表面形貌(扫描电镜照片)

图2 Nicalon SiC纤维单丝拉伸断口(扫描电镜照片)

图3 Nicalon SiC纤维束丝横截面

表1 单丝强度分布

强度 公斤/毫米 ²	<200	200~ 249	250~ 299	300~ 349	350~ 399	400~ 449	450~ 499	>500
试样根数	30	47	72	72	38	21	16	9
百分比, %	9.8	15.4	23.6	23.6	12.5	6.9	5.2	3

表2 原丝束丝强度及弹性模量

试样序号	1	2	3	4	5	6	平均	标准误差
拉伸强度 公斤/毫米 ²	227	239	250	219	219	217	229	13.3
弹性模量 公斤/毫米 ²	18514	17753	18197	17626	18070	18070	18038	317

3. 纤维的高温瞬时强度

以液态金属导电、CVD法制得的粗SiC纤维作加热体,用特制夹具在Y161型单纤维

强力机上测量单丝高温瞬时强度。测定结果列于表3。

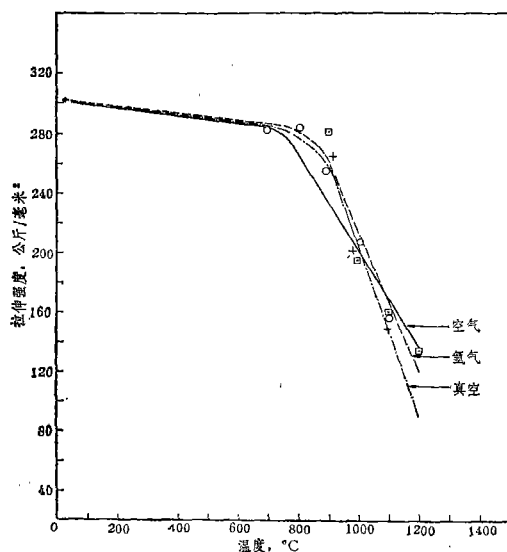


图4 Nicalon纤维热暴露后的单丝强度同温度的关系

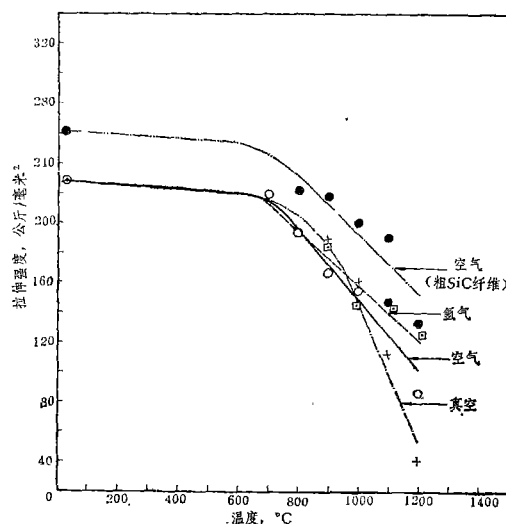


图5 Nicalon纤维束和粗SiC纤维热暴露后的强度同温度的关系

表3 单丝高温瞬时强度

温度 °C	972±27	1172±18	1244±35	1326±50	1450±39	1628±31	>1700
试样根数	10	10	14	10	20	10	10
平均拉伸强度 公斤/毫米 ²	152±58	137±47	133.8±34	124±32	98±53	89±27	67.4±28
同原丝相比 强度下降, %	49.7	54.6	55.7	58.9	67.5	70.5	77.7

讨论和评述

从上述试验结果可以看出, 纺丝法制备的碳化硅纤维的室温拉伸强度、弹性模量与日本报导的数据基本相符, 单丝平均拉伸强度为 302 ± 44.6 公斤/毫米², 束丝平均拉伸强度为 229 ± 13.3 公斤/毫米², 弹性模量为 18038 ± 317 公斤/毫米²。束丝强度比单丝强度低得多, 这是由于束丝中有相当一部份纤维呈弯曲状态, 拉伸时不能同时受载所致。应用时一般以束丝形态使用, 因此, 束丝性能具有实际意义。与CVD法SiC纤维相比, 束丝室温拉伸强度低于CVD法SiC纤维的室温强度(260公斤/毫米²)。

从图4、图5中可以看出, 无论单丝或束丝, 其强度随热暴露温度的升高而降低, 900℃以下变化不明显, 900℃以上则陡然下降。这与日本报导的数据出入较大。报导称, 该纤维在空气中加热到1000℃后其室温强度不变; 在氩气中加热到1200℃保温1小时后其强度保持原来的70%。我们的试验结果表明, 纤维在空气、氩气、真空中加热到1000℃、保温1小时后, 其室温拉伸强度已下降29.7~36.7%, 即使经700℃、800℃(空气), 900℃(空气、氩气、真空)热暴露1小时后, 其室温拉伸强度也分别下降4.8~6.3%, 6.6~15.2%, 7~27.1%。而经1100℃热暴露1小时后, 其室温拉伸强度下降更多, 约38~51.5%。经1200℃热暴露1小时后纤维很脆弱, 无法测定强度。

该纤维在1100℃以下经1小时热暴露后的室温强度同环境气氛关系不大, 说明抗氧化性比较好。而在真空中经1200℃热暴露1小时后, 比在空气、氩气介质中同样温度下热暴露后的更脆弱。X光结构分析证明, 经1200℃真空热暴露1小时后晶粒明显长大, 这可能是导致强度明显下降的原因。

与CVD法的粗SiC纤维相比, 在空气中于900℃以下热暴露后强度变化幅度相近; 超过900℃, 强度下降幅度大。该纤维的高温瞬时强度也不如粗SiC纤维, 超过1000℃的高温瞬

时强度, 前者已下降50%, 而后者只下降10%。

这表明Nicalon纤维的耐高温性能不如CVD法制备的粗SiC纤维。

我们认为, 该纤维的室温性能尚可, 抗氧化性较好, 高温性能较差。可作为900℃以下的增强纤维使用。

☆ ☆ ☆ ☆

(上接第36页)

2. 本方法之终点指示灵敏、准确, 远远优于淀粉指示剂法。在指示剂法中, 淀粉指示剂容易失效, 要经常更换。失效时, 含碘的溶液变成淡紫色, 失去了应有的纯兰色。在判断指示剂由兰色变为无色的滴定终点时, 也易于产生人为误差。

3. 在美国ASTMD1149-64、国际标准化组织ISO1431-72(E)和日本JISK6301-75中的臭氧喷雾吸收方法, 以及苏联ГОСТ9.026-74中的电位滴定方法和淀粉指示剂法, 都是将臭氧通入碘化钾溶液中, 使之析出碘, 再将溶液转移到烧杯中, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定碘。由于碘容易挥发, 因此存在着碘的损失问题, 要在臭氧浓度的计算公式中引入修正值。而本方法是将臭氧通入含有硫代硫酸钠的碘化钾溶液中, 所析出的碘便立即同硫代硫酸钠起反应。因此不存在碘的损失问题, 减少了试验误差。

4. 本方法在测定过程中, 臭氧不断通入测试瓶中, 被测溶液为气泡充分搅拌, 从而省去了专用的搅拌装置。所用之电位滴定线路, 也比“死停”终点法简便, 不需干电池。

5. 本方法之测试装置还适用于淀粉指示剂法来测定臭氧浓度。淀粉指示剂可通过旋塞K, 由H处加入到测试瓶中。

(参考文献从略)