

碳化硅纤维的结构调控与产业化路径

叶进发

福建建立亚新材有限公司，福建泉州，362000；

摘要：在当今高端制造业迅猛发展的背景下，航空航天、核电、国防军工等领域对高性能陶瓷纤维材料需求激增。碳化硅纤维因具备高强度、高模量、耐高温、抗氧化等特性备受关注，但结构调控与产业化难题制约其广泛应用，亟待突破，本文聚焦碳化硅纤维的结构调控与产业化路径展开研究。阐述了碳化硅纤维结构调控的重要性及主要方法，分析了其不同应用领域因结构差异而产生的性能变化，提出了从原料制备、生产工艺优化到市场拓展等一系列产业化路径策略，旨在为推动碳化硅纤维的高质量发展和广泛应用提供理论与实践参考。

关键词：碳化硅纤维；结构调控；产业化路径

DOI：10.69979/3041-0673.26.04.029

碳化硅纤维是一种高性能的无机非金属纤维，具备高强度、高模量、耐高温、抗氧化等卓越的性能，因此在航空航天、核电、国防军工、电子信息等多个领域展示了巨大的应用潜力，所具有的特殊性能主要是由纤维微观结构所决定，所以对于碳化硅纤维的结构调控就成了增强纤维性能的重点，而对于碳化硅纤维结构调控的方法也进行了深入的研究，并且探索出了一条切实可行的产业化之路，对推动这一材料的规模化应用及产业发展有一定现实意义。

PCS 是一种分子量低而且多分散的聚合物，分子排列紧密，数均分子量一般在 1000-2000 之间。纺丝过程中除了沿扁球状 PCS 分子的长轴排列外，没有像 PAN 纤维那样的大分子取向，纺出的纤维基本上是 PCS 分子的堆积，因此 PCS 原丝强度极低，稍触即断或粉化，是一种易断、易熔的脆性纤维。

聚碳硅烷熔体的粘流活化能非常大，温度对熔体的粘度高度敏感。因此掌握纺丝温度对纺丝的变化规律有着重要的指导意义。在这方面，国内、外的研究成果中，也得出一个经验性公式：

$$T_f = T_s + K \times 80 \tag{1-1}$$

其中：Tf 为最佳纺丝温度，Ts 为开始软化温度；K=0.7~1.3，软化点较大时候，K 取大值，反之取小值；软化点温宽大时取 K 取大值，反之取小值。

本项目根据这个经验公式，做了相关试验，结果如下表 1 所示：

表 1 PCS 不同软化温度的最佳纺丝温度

Ts/°C	Tf/°C	Tf-Ts/°C
205	310	110
202	300	105
196	298	104
195	290	95
185	250	90

本项目的研究数据与文献的经验公式略有差别，根据本项目的试验数据，经验公式可以做如下修正：

$$T_f = T_s + K \times 100 \tag{1-2}$$

其中：Tf 为最佳纺丝温度，Ts 为开始软化温度；K=0.7-1.3，软化点较大时候，K 取大值，反之取小值；软化点温宽大时，K 取大值，反之取小值。

之所以出现公式（1-1）和公式（1-2）的差别，可能在聚碳硅烷以及纺丝设备上不同而产生的差异。

综上所述，经验公式和经验判断依据（软化点+熔融指数）仅是个近似判断。由于粘度与温度的高关联性，同一类型的聚碳硅烷，使用不同的设备进行纺丝，最佳的纺丝温度也可能发生波动。

1 电子束辐照交联工艺

电子束辐照交联是纤维生产过程中的关键技术之一，也可以称作不熔化处理，是将纤维原丝（热塑性结构）置于一定温度的介质中，使纤维分子经交联结合得更加紧密而成为不熔纤维（热固性结构）的过程。它是先驱体转化工艺的关键技术之一，对陶瓷产率、氧含量、热解特性和最终烧成纤维的机械性能有着重要的影响。主要不熔化处理工艺包括空气交联、辐射交联及化

学气相交联等。

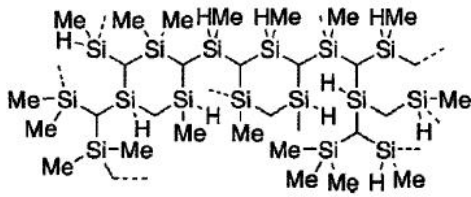


图 1 PCS 分子结构示意图

PCS 纤维的辐射交联过程为：将 PCS 纤维置于惰性气体气下，用 γ 射线和电子加速器产生的电子束辐照交联。由于辐照产生不同的自由基，大部分自由基之间会相互反应使得 PCS 发生交联逸出小分子气体。剩余未参与反应的自由基在真空或者惰性气体下能稳定存在，在经过退火处理后自由基减少便可得到 O 含量低的碳化硅纤维。而自由基如果暴露在空气中就会被氧化交联得到的便是 O 含量较高的碳化硅纤维。

在惰性气氛中，经过不熔化处理（电子束辐照交联），先驱体原丝中 Si-H 及部分 Si-CH₃ 辐照产生自由基交联，形成了 Si-CH₂-Si 的桥联结构。不熔化处理（无氧电子束交联）示意图如图 2 所示。

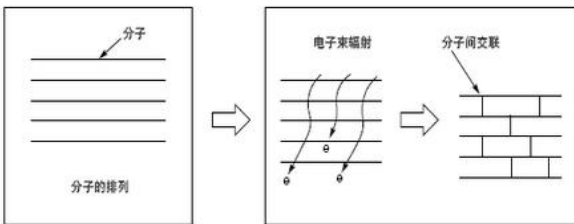


图 2 不熔化处理（电子束辐照交联）示意图

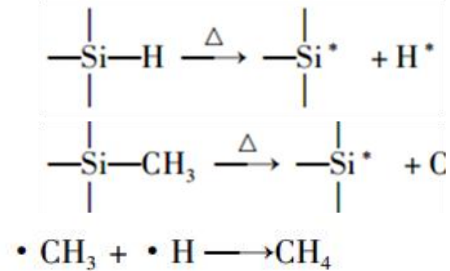
当先驱体原丝辐射一定时间、剂量后，还需立即在惰性气氛下进行热处理，热处理温度一般为 200~350℃，保温 3~8h。热处理可以使交联进一步完成，但是热处理温度不能太高，会使先驱体原丝产生部分分解。

2 热解脱碳工艺

碳化硅纤维的惰性气氛下烧结，也称为“热解”，是实现纤维从有机到无机转化的过程。在此过程中，有效降低纤维中的氧含量对于增强其高温稳定性至关重要。当聚碳硅烷原丝经电子束辐照交联处理后，其后续的热解过程就是一个降低氧含量的无机化过程。为了确保热解过程的高效与可控，需要精确控制热解温度、热解时间和气氛组成等参数。热解工艺的优化，分析热解丝的稳定性，确立热解工艺标准及质量稳定性控制技术，进一步提升热解丝的质量稳定性，最终获得低氧含量、近

化学计量比的热解丝。

聚碳硅烷先驱体中 C/Si 原子比约为 2，在通常的惰性气氛条件下（如 N₂、Ar），热解过程中产生 H₂ 以及 CH₄，主链中的 C 原子与 Si 原子形成 Si-C 原子键，并以链状形式结合，其余的碳则以自由碳的形式残留于纤维中，所以整体上纤维中 C/Si 原子比通常在 1.2-1.8 范围内，具体的反应式如下：



热解脱碳是纤维制备的关键环节，是实现近化学计量比的纤维的关键技术，热解脱碳过程中主要控制热处理温度、热处理时间和气氛组成，它们都会影响到热解丝的陶瓷化程度，而陶瓷化程度会影响到最终纤维的力学性能，如拉伸强度和强度离散系数等。不合适的工艺参数会使纤维的强度离散系数大，在热解过程中出现局部断裂，导致纤维产生缺陷。

纤维在不同热解温度下，其生成产物中的氧与碳硅元素原子个数比例会发生变化。随着温度的提升，反应愈发剧烈，导致裂解产物 CH₄ 逐渐逸出，进而使得碳含量持续下降。同时，聚碳硅烷中的氧元素在高温下会与 C 和 H 发生反应并被带走，氧含量也将不断下降，最终获得符合项目要求的纤维。

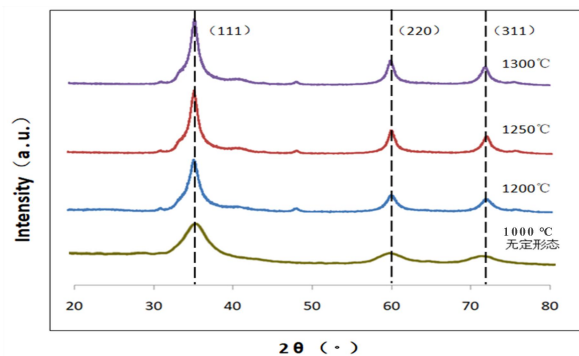


图 3 不同热解温度下纤维 XRD 图

图 3 为不同热解温度下纤维的 XRD 图，其中 20 为 35°、60°和 72°处的衍射峰分别对应β-碳化硅的（111）、（220）和（311）晶面，热解产物的三个β-碳化硅的衍射峰较为尖锐，证明了纤维主要由β-碳化硅晶相组成。当热解温度高于 1100℃时，热解产物中的无定形 Si-C-O

相发生分解反应,生成了较为纯净的 β -THG相,促进了热解产物结晶度的提高,这一过程显著提升了热解产物的结晶度。

3 终烧工艺

在纤维生产的工艺流程中,终烧作为最后一道关键工序,对纤维质量的提升起着至关重要的作用,其主要目的在于有效消除纤维于热解过程中所产生的弯曲张力,以此确保束丝强度的一致性。

终烧系统完成纤维烧成、上浆、烘干、卷绕等一系列过程。相较于热解阶段,终烧是在更高的温度条件以及特定拉力环境下开展的。在此过程中,纤维能够得到进一步的优化,其平整度亦会显著提升,从而为获得高品质的纤维产品提供有力保障。

终烧工艺优化,包括终烧速度、终烧温度、终烧张力和上浆量等,并分析决定纤维终烧质量的关键控制要素,实现纤维终烧质量和最终性能的优化和稳定控制,确立终烧工艺标准及纤维质量控制技术。

纤维因其卓越的高温性能和优异的机械特性,在高性能复合材料领域中扮演着重要角色。然而,纤维在生产 and 加工过程中存在一些挑战,如脆性、低断裂伸长率和柔韧性差,这些特性使得纤维在机械摩擦下容易产生毛丝和断裂,影响其强度和复合材料的性能。此外,纤维的显微结构缺陷,如颗粒吸附和表面不平整,也会增加纤维在后续加工过程中的损伤机率。

纤维表面上浆技术可以缓解这些问题,通过在纤维表面施加上浆剂来形成保护膜,减少摩擦和磨损,防止毛丝产生,还能改善纤维与树脂基体的界面结合,从而提高复合材料的整体性能。上浆剂的选择和应用对纤维的性能有显著影响。尤其是在改善纤维束丝集束性和柔韧性方面有显著影响。

如图4所示,可以清晰地看到上浆前纤维束较为松散,上浆后THG纤维的集束性和条干均匀性均得到了显著提升。这主要归结于上浆剂在上浆过程中渗透到纤维束内部并包覆在其表面,使纤维束表面的毛丝紧密地贴合在纤维上,进而增强了纤维单丝间的相互黏结性。原本抱合力较小的单纤维丝束因此紧密地黏结在一起,使得纤维的集束性显著改善,并提高了其拉伸性能。同时,上浆剂在纤维表面形成了一层浆膜,显著增强了纤维的柔韧性,使其编织适宜性极大提升。

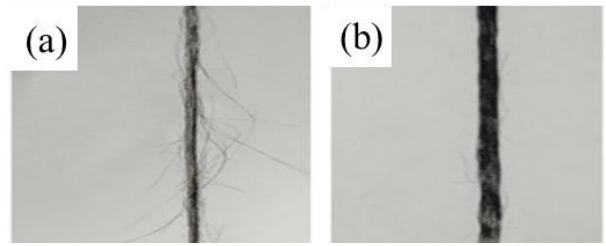


图4 上浆前后纤维表现:(a)上浆前;(b)上浆后

上浆剂的配方和含固量的优化是实现纤维性能提升的关键。常用的纤维上浆剂种类有:环氧树脂、聚乙烯醇和聚丙烯酸型上浆剂。这三种上浆剂因其不同的化学结构和性质,对纤维集束性的影响各有特点。环氧树脂具有良好的粘接性能和耐热性,能够形成坚固的表面膜,有效减少纤维毛丝和断裂,从而提高纤维束的集束性。聚乙烯醇由于其水溶性和成膜性,提供了良好的集束效果,但可能在高温加工过程中存在局限性。聚丙烯酸则因其优异的耐化学性和可塑性,有助于提升纤维束的集束性和柔韧性。

不同种类的上浆剂,上浆后的纤维硬挺度、毛丝量、浸润性、耐磨性等性能也不同。为了深入探究这些影响,本项目研究了这三种上浆剂对纤维柔韧性的影响,以确定适合纤维的最佳上浆剂类型,同时得到该类型上浆剂的最适宜含固量、烘干温度和上浆速度,确保上浆后的纤维性能满足要求。

4 结束语

对碳化硅纤维进行结构调整是增强其功能的关键步骤,而选择合适的产业化途径则是确保其广泛应用和产业持续增长的核心所在。通过对结构调控方法进行深入研究,破解产业化进程中遇到的难题,并采取切实可行的产业化路径战略,可望促进碳化硅纤维产业高质量发展,为发展中国高端制造业提供了强大材料支撑。今后,仍需要进一步加强产学研合作并不断探索和创新,才能使碳化硅纤维得到更加广泛的应用。

参考文献

- [1] 杨舒婷,周妞妞.碳化硅材料对混凝土力学性能及高温性能的影响[J].硅酸盐通报,2024,43(12):4370-4377.
- [2] 王宇槐,李朋,黄庆.碳化硅纤维表面热解碳涂层转化TiC-Ti₂AlC的行为研究[J].宁波大学学报(理工版),2025,38(02):102-108.
- [3] 高少青,周文龙,王敏涓,付雪松,黄浩,陈国清.真空热压制备SiCf/TC17/TB8复合材料板材的界面特性[J].航天制造技术,2025(02):41-49.