

一种具有稳定富碳表层的 SiC 纤维的制备与性能

王得印, 毛仙鹤, 宋永才, 王应德

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘要: 采用不饱和烃不熔化处理后的聚碳硅烷(PCS)纤维经高温烧成可制得一种新型的 SiC 纤维, 纤维的抗张强度达 2.5~2.8 GPa, 氧含量 4wt%~6wt%, 电阻率仅为 $0.5\Omega\cdot\text{cm}$ 左右, 大大低于采用传统空气不熔化方法得到的 SiC 纤维。研究表明: 该纤维表面存在厚度约 50nm 的富碳层, 并且在 Ar 气中进行高温热处理后, 表面富碳层结构无明显变化。与日本通用级 SiC 纤维 Nicalon NL202 相比, 纤维的耐热性提高 200~300℃。纤维具有低电阻率稳定性, 从室温到 1600℃, 其电阻率始终保持在 $0.4\sim0.8\Omega\cdot\text{cm}$ 。

关键词: SiC 纤维; 富碳; 电阻率

中图分类号: TQ343

文献标识码: A

Preparation and Properties of SiC Fiber with a Stable Excess Carbon Layer on the Surface

WANG De-Yin, MAO Xian-He, SONG Yong-Cai, WANG Ying-De

(State Key Lab of Novel Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: A new SiC fiber was prepared by the pyrolysis of polycarbosilane (PCS) fiber cured with unsaturated hydrocarbons. The fiber with oxygen content of 4wt%~6wt%, has high tensile strength of 2.5~2.8 GPa. The specific resistance of the fiber is only about $0.5\Omega\cdot\text{cm}$, which is much lower than general SiC fiber obtained from traditional air curing process. Results show that the fiber has an excess carbon layer with a thickness of about 50nm in the circular outer part, and the layer changes little after thermal exposure in argon. Compared with the ceramic grade fiber Nicalon NL202, thermal resistance to degradation of the fiber's mechanical property is improved by 200~300℃. The low specific resistance of the fiber also exhibits excellent thermal stability, which almost remains at $0.4\sim0.8\Omega\cdot\text{cm}$ after thermal exposure test from the room temperature to 1600℃ in argon.

Key words: silicon carbide fiber; excess carbon; specific resistance

SiC 纤维以其高强度、高模量、耐高温、耐氧化等优异性能在航空、航天等高技术领域有着重要的应用前景。先驱体转化法是制备连续 SiC 纤维的主要方法, 它包括先驱体聚碳硅烷(PCS)的合成、熔融纺丝、不熔化处理以及高温烧成四大工序。改变先驱体组成、纤维制备方法以及工艺条件都可以改变 SiC 纤维的组成、结构和性能, 其中纤维表面结构也对纤维性能产生显著影响。日本碳公司已经实现了 SiC 纤维的工业化生产, 其产品中既有采用空气不熔化方法制得的表面富氧的 Nicalon NL202 纤维; 也有用于增加与基体相容性的具有表面碳涂层的 NL607 纤维; 还有采

用电子束辐射不熔化处理得到的具有更高耐温性能的 Hi-Nicalon 纤维, 其表面存在富碳结构^[1]。

为了降低杂质氧对纤维性能的不利影响, 利用不饱和烃对 PCS 纤维进行化学气相不熔化处理(Chemical Vapour Curing, CVC), 并经高温烧成制得了低氧含量的 SiC 纤维(以下记为 CVC-SiC 纤维), 这种纤维表现出优良的力学性能^[2-5]。在进一步研究中发现, 该类纤维的电阻率比普通 SiC 纤维低几个数量级, 该现象目前为止未见报道。本文分析了 CVC-SiC 纤维的表面结构, 研究了其稳定性及其对纤维性能的影响, 并对这种结构的产生机制进行了初步探讨。

1 实验方法

将软化点 200℃ 左右的 PCS 纤维置于环己烯 (Cyclohexene) 或者 1-己炔 (1-Hexyne) 气氛中,控制升温速率 10℃/h,在温度 130 ~ 400℃ 之间进行不熔化处理. 然后在 N₂ 保护下升温至 1200℃ 进行高温焙烧,冷却后即得到两种 CVC-SiC 纤维,分别标记为 C-SiC 和 H-SiC.

用 CS-444 碳硫分析仪红外吸收法测定 SiC 纤维中碳元素含量,用灼烧质量法测定硅元素含量,用北京钢铁研究总院生产的 IRO-I 型氧测定仪测定氧元素含量;用 YG-002 型纤维电子强力仪测试纤维的拉伸强度,试样标距为 25mm,拉伸速率为 5mm/min,样本数 25;用日本 JEOLJSM-6300 型扫描电子显微镜观察纤维表面形貌,加速电压 20kV;用日本工业标准 JIS 中 R7601-1680 纤维电阻率的测定方法计算体积电阻率 (ρ),试样标距为 25mm,计算公式为 $\rho = RS/L = R\pi d^2/4L = R\pi d^2 \times 10^{-9}$,样本数 30;用 PHI-610 型俄歇谱仪分析纤维的表面组成,分析前采用 Ar⁺ 枪剥离.

2 结果与讨论

2.1 CVC-SiC 纤维的组成与表面结构

在环己烯与 1-己炔气氛中对 PCS 纤维进行不熔化处理,再经高温焙烧制得的 CVC-SiC 纤维典型性能与组成见表 1,为比较起见,将采用传统空气不熔化处理的日本碳公司产品 Nicalon NL202 纤维^[6]以及采用电子束辐照得到的 Hi-Nicalon 纤维^[1]的相应数据也列于表中. 可以看出,采用化学气相不熔化方法制得的 C-SiC 和 H-SiC 纤维其平均抗张强度达 2.5 ~ 2.8GPa,与 Nicalon NL202 和 Hi-Nicalon 纤维相当. 纤维氧含量则显著降低到 4wt% ~ 6wt%,约为 Nicalon NL202 的 1/2,但仍然高于 Hi-Nicalon 纤维. 纤维的重要特点是电阻率仅为 0.5Ω · cm 左右,低于

Hi-Nicalon 纤维的 1.4Ω · cm,比 Nicalon NL202 纤维降低了约四个数量级.

CVC-SiC 纤维的低电阻率特性应该是由其特定的组成与结构所决定. 对 C-SiC 和 H-SiC 纤维的 XRD 分析表明,其结构中主要含有 β-SiC 微晶,晶粒尺寸约为 2.0nm,与 Nicalon NL202 纤维基本相当^[3, 5, 7]. 采用活性不饱和烃不熔化处理在降低纤维氧含量的同时部分提高了纤维中的 C 含量,如表 1 中所示,纤维的 C/Si 比值较 Nicalon NL202 纤维有所提高,但是在纤维的 XRD 图谱上并没有出现归属于自由碳的衍射峰. 通过调节不熔化条件可以得到具有不同 C/Si 比的 CVC-SiC 纤维,测定其电阻率后得到 C/Si 比与纤维电阻率之间的关系如图 1. 可以看出,随着 C/Si 原子比从 1.2 增大到 1.8, CVC-SiC 纤维的电阻率变化很小,降低值只有 0.3Ω · cm 左右,可以认为 CVC-SiC 纤维的电阻率不随 C/Si 原子比或纤维的总 C 含量的提高而改变.

因此,相比通常的 SiC 纤维, CVC-SiC 纤维电阻率的显著降低并不是由于其结构中 β-SiC 微晶的结晶性差异所引起,也不是由于其组成中 C 含量的升高使 C/Si 比提高所致. CVC-SiC 纤维所表现出的低电阻率特性应该与其表面结构有关,对 H-SiC 纤维进行表面组成的 AES 深度分析,结果见图 2. 可以看出,纤维表层结构可明显分为三个部分:距表面大约 50nm 处存在一明显的富碳层,该层 C 原子浓度达到 95at% 以上;距表面 50 ~ 100nm 处为过渡层,该层 C 原子浓度逐渐降低至约 64at%, Si 原子浓度升高至约 27at%, O 原子浓度先增加至 12at% 左右,然后降低至约 8at%;剥离 100nm 后, Si、C、O 元素分布趋于稳定,其浓度分别为 28at%、65at%、7at%. 由于碳的电阻率非常低,通常为 10⁻⁶Ω · cm,因此,在纤维表面存在的这一富碳层,即使厚度只有数十纳米,也必然会导致纤维整体电阻率发生显著降低. 即极表层 50nm 的富碳层是 CVC-SiC 纤维具有低电阻率的主要原因. 正是由于起决定作用的是表层 C,所以总 C 含量或 C/Si 比的变化对纤维电阻率的影响不大.

表 1 SiC 纤维的组成与性能
Table 1 Mechanical properties and chemical composition of SiC fibers

Properties	C-SiC	H-SiC	NL202 ^[6]	Hi-Nicalon ^[1]
Diameter/ μm	12.8	12.7	14.0	14.0
Tensile strength/GPa	2.58	2.79	2.76	2.8
Chemical composition/wt%	Si	53.4	56.6 ^[6]	63.7
	C	35.1	31.7	35.8
	O	5.8	11.7	0.5
Empirical formula	SiC _{1.40} O _{0.14}	SiC _{1.54} O _{0.19}	SiC _{1.31} O _{0.36}	SiC _{1.31} O _{0.14}
Specific resistance/(Ω · cm)	0.46	0.52	6.30 × 10 ³	1.40

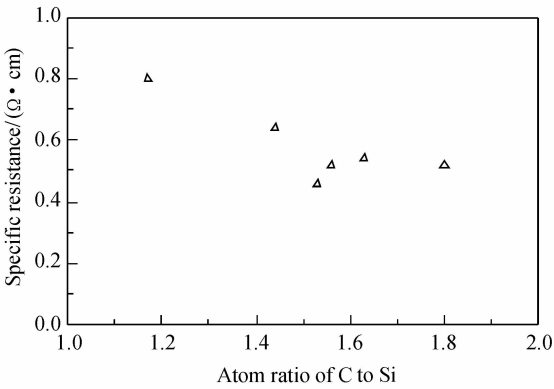


图 1 C/Si 原子比对 CVC-SiC 纤维电阻率的影响
Fig. 1 Influence of C/Si value on the specific resistance of CVC-SiC fiber

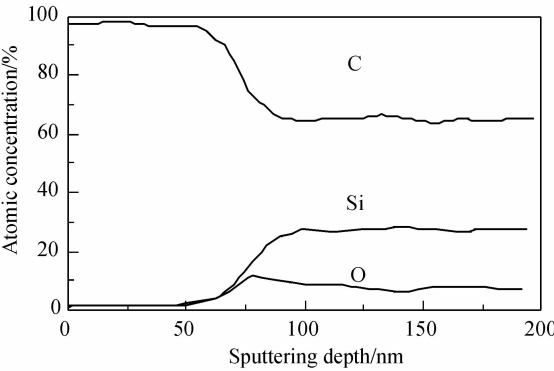


图 2 H-SiC 纤维的表层俄歇深度分析
Fig. 2 AES depth profile recorded from the surface of H-SiC fiber

由于 NL202 纤维在不熔化处理工序中对 PCS 纤维采用的是空气氧化处理,因此其表层 O 原子浓度高达 88at%,存在约 10nm 的富氧层,在距表面剥离 10nm 后形成稳定层, Si、C、O 元素分布趋于稳定,其浓度分别约为 20at%、40at%、40at%^[8]. 由于这种纤维的极表层为极薄的 SiO₂,次表层为较多的 SiC_xO_y相,因此表现出较高的电阻率.

2.2 表面富碳层的热稳定性

采用化学气相不熔化方法制得的 CVC-SiC 纤维表面结构与普通 SiC 纤维不同,这种结构的高温稳定性是一个十分重要的问题. 将 H-SiC 纤维在惰性气氛进行热处理后,同样进行表面深度分析,结果见图 3.

从图 3 与图 2 的比较中可以看出,H-SiC 纤维在 Ar 气中热处理到 1400℃后,纤维的极表层、过渡层和稳定层的 Si、C、O 原子浓度与处理以前相比几乎没有明显变化. 这表明 CVC-SiC 纤维的这种富碳表层结构具有优良的高温稳定性. 而通常方法制备的 SiC 纤维,由于空气不熔化处理引入了较多的杂质氧(如 Nicalon 纤维,氧含量高达 12wt%~14wt%^[6]),这些氧在不熔化处理后以 Si—O—Si 交联结构形式进入纤维

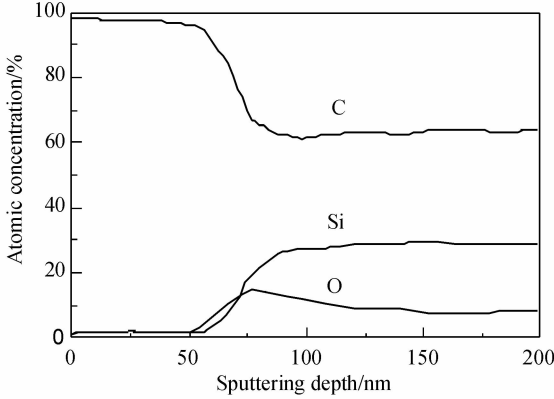
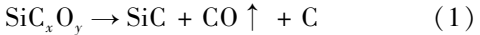


图 3 Ar 气中 1400℃ 高温处理 1h 后 H-SiC 纤维的表层俄歇深度分析
Fig. 3 AES depth profile recorded from the surface of H-SiC fiber after exposure in argon at 1400℃ for 1h

中,在高温热分解无机化后则转变为无定形 SiC_xO_y相保留在纤维中. 而高温下, SiC_xO_y 是一种亚稳结构,发生如下分解反应^[7-11]:



即在惰性气氛中分解形成稳定的 SiC 及 C 颗粒,该反应同时会促进 β-SiC 微晶的迅速生长,结晶生长以及大量分解气体的逸出,都将在纤维中产生缺陷,导致纤维力学性能的劣化^[7].

纤维结构中的这种变化,也会反映到纤维表面结构上来,以 Nicalon NL202 纤维为例,当这种纤维在 1400℃ 处理后,与处理前相比其表面元素组成发生了巨大变化(如图 4 所示),O 原子浓度由热处理前的 88at% 迅速降低至 5at% 以下,且表面结构转变为稳定结构,而这种结构与图 2 所示 H-SiC 纤维的表面结构极为相似,也是由富碳层、过渡层、稳定次内层组成,只不过其富碳层厚为 20nm,且其 C 含量仅为 85at% 左右,在经过约 10nm 的过渡层后的稳定层中 Si、C、O 原子浓度分别约为 40at%、56at% 和 4at%. 这说明通常由空气氧化方法不熔化处理得到的 SiC 纤维,由于其中 SiC_xO_y 杂质相的存在和高温下的分解反应,其结构(包括表面结构)是不稳定的,但经过如式(1)的分解反应后,可以形成较为稳定的表面结构. 由于这种稳定结构与 CVC-SiC 纤维的表面结构具有相似性,也反映了后者的表面结构为稳定结构.

CVC-SiC 纤维表面结构的稳定性也可以从高温热处理后纤维的表面形貌中得到佐证. CVC-SiC 及 Nicalon NL202 纤维在 Ar 气氛中 1600℃ 高温热处理后的形貌照片见图 5. 从图中可以看出,在 1600℃ 的 Ar 气中处理 1h 后,CVC-SiC 纤维表面仍然光滑致密(图 5(a)),而 Nicalon NL202 表面存在一些结晶颗粒(图 5(b)).

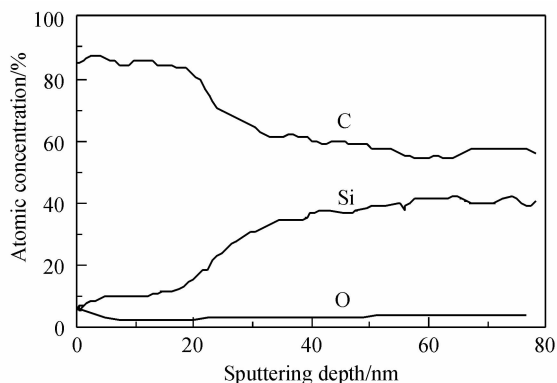


图4 Nicalon NL202 纤维 Ar 气中 1400℃ 处理后的俄歇深度分析结果

Fig. 4 AES depth profile recorded from the surface of NL202 fiber after exposure in argon at 1400℃

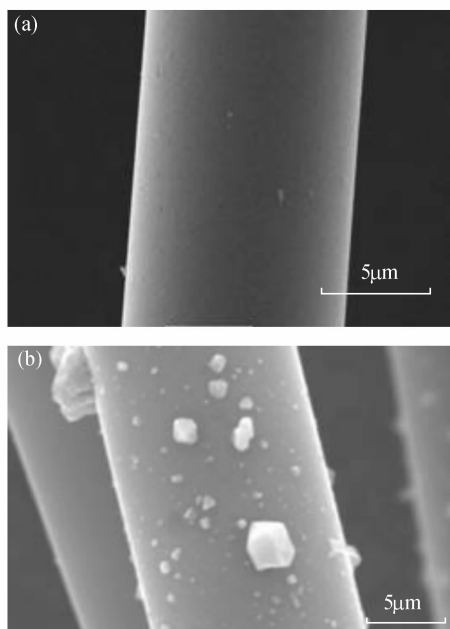


图5 Ar 气中 1600℃ 高温处理 1h 后纤维的表面形貌

Fig. 5 Morphologies of SiC fibers after thermal exposure in argon at 1600℃ for 1h

(a) CVC-SiC ; (b) Nicalon NL202

2.3 表面富碳层的稳定性对纤维抗张强度与电阻率的影响

采用化学气相不熔化法制得的 CVC-SiC 纤维, 由于其中杂质 SiC_xO_y 相显著降低, 在高温下整体结构及表面结构都具有良好的稳定性, 从而具有优良的耐高温性能, 将这两种纤维与传统空气不熔化法制得的 Nicalon NL202 纤维在同样条件下进行高温处理. 在氩气中处理后这三种纤维的抗张强度随温度的变化情况见图 6. 可以看出, Nicalon NL202 纤维在 1000℃ 左右强度开始下降, 而 CVC-SiC 纤维强度明

显下降的温度为 1200~1300℃, CVC-SiC 纤维在 1300℃ 处理后强度保留率为 75%~90%; 1400℃ 处理后纤维的强度保留率为 60%~70%, 1600℃ 处理后强度仍达到 1.0GPa 左右. 而 Nicalon NL202 纤维在 1300℃ 处理后强度保留率为 45%, 1400℃ 处理后纤维的强度保留仅有 30%; 经过 1600℃ 处理后强度完全丧失. CVC-SiC 纤维表现出比 Nicalon NL202 纤维更加优异的高温稳定性.

CVC-SiC 纤维稳定的表面富碳层结构直接地决定了纤维电阻率的稳定性. 图 7 为 Ar 气中高温处理后 H-SiC 与 Nicalon NL202 两种纤维电阻率的变化情况. 可以看出, 在 Ar 气中热处理后, 两种纤维的电阻率呈现出截然不同的变化趋势. Nicalon NL202 纤维电阻率随处理温度的升高先升高后降低, 在 800℃ 以上, 随着处理温度的升高, 电阻率从约 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下, 这显然与纤维中存在 SiC_xO_y 相, 并且 SiC_xO_y 相按式 (1) 逐渐分解后生成游离碳, 并形成如图 4 所示的富碳层结构有关. 而 CVC-SiC 纤维在从室温升至 1600℃ 的热处理过程中, 电阻率始终

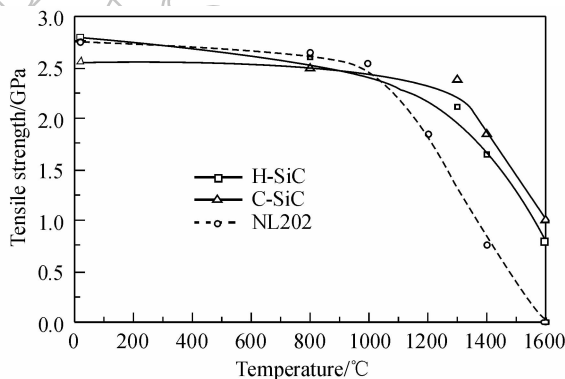


图6 Ar 气中处理 1h 后 SiC 纤维强度的变化情况

Fig. 6 Tensile strength of different SiC fibers after thermal exposure in argon for 1h

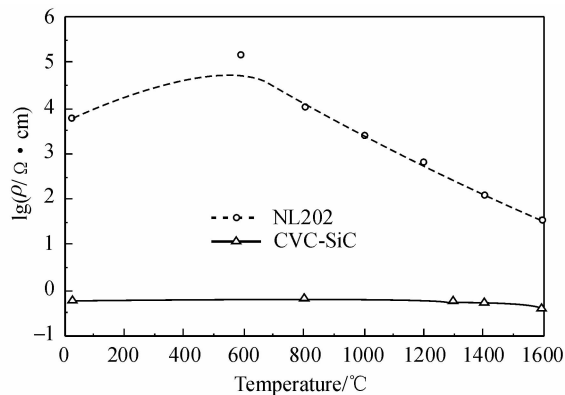


图7 Ar 气中高温热处理后纤维电阻率随处理温度的关系

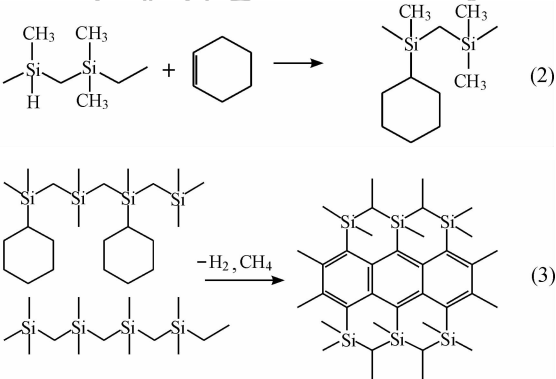
Fig. 7 Relationship between specific resistance and temperature of SiC fibers in argon

保持在 $0.4 \sim 0.8 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间,变化很小,这表明 CVC-SiC 纤维的电阻率具有优异的高温稳定性,而这显然来源于其表面富碳层的稳定性. 由于分解后的 Nicalon NL202 纤维富碳层的厚度仅有 20nm 左右,且其 C 含量仅约为 85at%,远不能与 H-SiC 的 50nm 富碳层、C 含量 95% 以上相比,因此尽管高温下 Nicalon NL202 的电阻率逐渐下降,但电阻率仍明显大于 H-SiC 纤维.

2.4 稳定富碳层的产生机制探讨

CVC-SiC 纤维表面富碳层的稳定性与其结构有关. 从图 2 中可以看出,纤维约 50nm 的富碳极表层通过过渡层与内层形成了紧密的结合,在该过渡层中, Si、C、O 含量发生均匀连续变化,使单纯的 C 层逐渐转变为由 $\beta\text{-SiC}$ 、C 及少量 SiC_xO_y 相所组成的内层结构. 这种通过原子浓度连续渐变的过渡层将不同组成的两部分结合起来的结构,相比单纯地在基底材料上通过气相沉积形成的简单物理结合结构,具有更好的高温稳定性,因此也就维持了纤维电阻率性能的稳定性.

纤维表面的这种独特结构是在对 PCS 纤维进行活性不饱和烃气相反应不熔化处理以及随后的高温无机化中自然形成的. 在前期研究^[2-4]中,发现 PCS 纤维与环己烯或 1-己炔的化学气相交联遵从自由基反应历程,这些活性气氛促进了 PCS 分子中活泼的 Si-H 键和 C-H 断裂形成 Si 自由基和 Si-CH₂ 自由基,这两种自由基再结合形成 Si-CH₂-Si 结构,从而在分子间形成交联而实现不熔化. 但同时,作为副反应,部分环己基或己基作为侧基引入到 PCS 分子链上,这些拥有含碳侧基的分子链经过高温热分解将转化为含富碳结构的 Si-C 网络结构,其转化过程如式 (2)、(3) 所示:



由于 PCS 纤维在环己烯或 1-己炔气氛中的化学气相交联是一种受扩散控制、由表及里的气-固反应,纤维表层的交联反应将会更加彻底,也因此将引入更多的环己基或己基到表层的 PCS 分子链上,经过上述过程将形成更多的富碳结构,而在 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ 高温处理中,在已有富碳结构的基础上经过某种还不清楚的原子迁移过程便在表面形成了较薄的富碳层以及相邻的过渡层结构.

3 结论

将 PCS 纤维在环己烯或 1-己炔气氛中进行不熔化处理后经高温烧成制备了抗张强度达到 $2.5 \sim 2.8 \text{ GPa}$ 、氧含量 4wt%~6wt%、电阻率 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右的 CVC-SiC 纤维. 纤维表层有约 50nm 厚的富碳层,其后是 $40 \sim 50 \text{ nm}$ 的过渡层,在距表面 100nm 左右,纤维的组成趋于稳定,这种表面结构具有优良的高温稳定性. 这种 CVC-SiC 纤维在比常规空气不熔化方法制得的 SiC 纤维具有更好的高温力学性能,而且其低电阻率特性在室温到 1600°C 之间都可得到保持.

参考文献:

[1] Ishikawa T. *Comp. Sci. Tech.*, 1994, **51**(2): 135-144.
[2] Li W, Song Y C, Mao X H. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(21): 7011-7018.
[3] 毛仙鹤, 宋永才, 李伟, 等. *材料研究学报*, 2007, **21**(2): 177-182.
[4] 毛仙鹤, 宋永才. *复合材料学报*, 2007, **24**(6): 68-76.
[5] Yang D X, Song Y C, Mao X H, et al. *Key Eng. Mat.*, 2007, **336-338**: 1297-1300.
[6] Papakonstantinou C G, Balaguru P, Lyon R E. *Composites*, 2001, **32**(8): 637-649.
[7] Takeda M, Sakamoto J I, Imai Y, et al. *Comp. Sci. Tech.*, 1999, **59**(6): 813-819.
[8] Bodet R, Jia N, Tressler R E. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1996, **16**(6): 653-665.
[9] Shimoo T, Okamura K, Mutoh W. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**(8): 1653-1660.
[10] Chollon G. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(12): 1959-1974.
[11] Shimoo T, Okamura K, Tsukada I, et al. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(22): 5623-5631.