

组成和结构对连续 SiC 纤维电阻率的影响

王得印, 宋永才, 简 科

(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: 通过烧成制备了电阻率量级大小不同的三种连续 SiC 纤维, 对纤维的元素组成、结晶性能和表面结构进行了分析. 结果表明: 通过调整不熔化及烧成工艺参数可以获得电阻率量级不同的连续 SiC 纤维. 当纤维表层具有一定厚度的高富碳层结构时, 纤维的电阻率受整体自由碳含量与结晶性能的影响不再显著, 此时, 纤维将具有较低的电阻率. 富碳层的产生与不熔化纤维烧成时分解产生的烃类小分子的重新裂解沉积有关. 通过低温氧化除去纤维表面的富碳层可以使纤维电阻率增大. 表面结构对连续 SiC 纤维的电阻率大小有重要影响.

关 键 词: 聚碳硅烷; SiC 纤维; 富碳; 电阻率

中图分类号: TQ343

文献标识码: A

Effect of Composition and Structure on the Specific Resistivity of Continuous Silicon Carbide Fibers

WANG De-Yin, SONG Yong-Cai, JIAN Ke

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

Abstract: Three kinds of continuous SiC fibers with different specific resistivity were prepared by the pyrolysis of cured polycarbosilane fiber, and the structure and composition of the three fibers were characterized. Results show that SiC fibers with different specific resistivity can be obtained by changing the curing and pyrolysis conditions. And the total free carbon content and the ability to crystallize will no longer affect the specific resistivity notably when the fiber is covered with an excess carbon layer, as a result the fiber will have a low electrical resistivity. The excess carbon layer in the circular outer part is originated from the re-pyrolysis and deposition of hydrocarbon volatiles. Removal of the carbon by oxidative treatment may affect the surface property and also promote the magnitude of specific resistivity. The influence of the surface property on the specific resistivity is considerable which should not be neglected.

Key words: polycarbosilane; silicon carbide fiber; excess carbon; specific resistivity

先驱体转化法制备的连续 SiC 纤维以其高强度、高耐温性、高抗氧化性以及作为 PMC(Polymer Matrix Composites)、MMC(Metal Matrix Composites)、CMC(Ceramic Matrix Composites)的增强体而受到高度评价^[1-5]. 不仅如此, 其电性能也是目前研究热点之一. SiC 纤维是一种 n 型半导体, 电阻率在 $10^{-1} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ^[6]. 例如日本碳公司商业化的 NL-400

和 NL-500 型连续 SiC 纤维电阻率分别为 $10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $0.5 \sim 5.0 \Omega \cdot \text{cm}$, 前者主要用作雷达罩和飞行器透波材料, 后者主要用作微波吸收材料^[7]. 日本的宇部兴产公司更是实现了 SiC 纤维电阻率在 $10^{-1} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围内可调. 不同电阻率量级的 SiC 纤维有不同的用途, 因此制备电阻率量级不同的连续 SiC 纤维, 并研究结构组成对纤维电阻率的影响

收稿日期: 2011-02-14; 收到修改稿日期: 2011-04-19

基金项目: 国防科技重点实验室基金(9140C8202050903)

Foundation of National Defense Technology Key Lab (9140C8202050903)

作者简介: 王得印(1982-), 男, 博士研究生. 通讯作者: 宋永才, 教授. E-mail: songyongcai@yahoo.com.cn

具有十分重要的意义。

试验中通过控制不同的不熔化和烧成工艺参数,制备了电阻率大小不同的三种连续 SiC 纤维,对其组成和结构进行了表征,分析了整体自由碳含量、结晶性能及表面结构对纤维电阻率大小的影响。

1 实验方法

将聚碳硅烷(PCS)原料进行熔融纺丝,对熔纺后的纤维进行空气不熔化处理,然后直接在流动 N₂ 保护下连续通过温度 1400℃左右的高温烧成炉,得到的连续纤维记为 SiC-1;采用空气不熔化后的纤维以及环己烯化学气相交联^[8-9]的 PCS 纤维在流动 N₂ 保护下,控制最高烧成温度 1400℃,升温速率~100℃/h 进行烧成,得到的连续纤维分别记为 SiC-2 和 SiC-3。

采用化学法分析纤维中的 Si、C、O 元素含量。用 Bruker AV 300 型核磁共振仪测试纤维粉样的固态 ²⁹Si-NMR 核磁共振,分析纤维中 Si 原子化学环境,并比较纤维中各种结构的相对含量。用 X 射线衍射仪对纤维的结晶性能进行研究。用 CM200-FEG 型透射电子显微镜对离子减薄后的 SiC 粉样进行透射电镜观察。用日本工业标准 JIS 中 R7601-1680 纤维电阻率的测定方法(双针法)测量并计算体积电阻率(ρ_v),试样标距为 $L=25$ mm,计算公式为 $\rho_v = RS/L = R\pi d^2/4L = R\pi d^2 \times 10^{-9}$,其中 R 为电阻, d 为纤维直径,样本数~20 根,取平均值。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。热分析-质谱联用(TG-MS)采用德国 Netzsch 公司生产的 STA 449F1 热分析与列支登士敦 Balzer 公司生产的 Thermo StarTM 质谱仪进行分析,对 PCS 不熔化纤维热分解过程中尾气的组分和浓度变化情况进行实时监测,温度范围为室温~1000℃,升温速率为 10℃/min, N₂ 流速为 40 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 组成对电阻率的影响

三种烧成方法所得到的连续 SiC 纤维的组成及电阻率测试结果见表 1。由于 PCS 纤维的 C 与 Si 原子比在 1.8~2.0 之间,所以烧成后的 SiC 纤维富 C。SiC-1、SiC-2 以及 SiC-3 纤维的整体 C 含量分别为 27.4wt%、28.3wt%以及 32.6wt%, C 与 Si 原子比分

别为 1.23、1.31 和 1.45,电阻率分别为 3.6×10^{-1} 、 4.0×10^3 和 $2.2 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

一般来讲,纤维内部自由 C 含量对 SiC 纤维电阻率大小的影响比较显著^[10],自由 C 含量越高,纤维的电阻率越低。表 1 所给出的纤维整体 C 含量及 C 与 Si 原子比都不能真正代表纤维中的自由碳含量,主要原因是 C 存在多种结合形式。¹³C MAS NMR 中 $\delta=100\sim150$ 存在的宽的共振峰可以直接证明自由碳的存在,但碳谱数据不能进行定量计算,主要原因是因为碳谱中的 $\delta=0\sim50$ 的 C-Si 共振峰是由 SiC₄ 结构中 sp³ 杂化的 ¹³C 核($\sim\delta=25$)和 SiC_xO_y 结构中 ¹³C 核($\sim\delta=30$)的共振峰高度叠加的结果^[11],无法加以区分并进行计算。

通过纤维的 ²⁹Si MAS NMR 可以了解纤维中 Si 原子的结合形式,并间接计算出纤维内部的自由碳含量。图 1 给出了三种连续 SiC 纤维的 ²⁹Si MAS NMR。从图 1 中可以看出,三种连续 SiC 纤维中 Si 原子的化学环境相似,都存在以 $\delta \approx -15$ 为中心的 β -SiC 中 SiC₄ 单元环境的特征峰,以及在 $\delta \approx -30$ 、 -72 、 -107 处分别归属于 SiC₂O₂、SiCO₃ 和 SiO₄ 结构的共振峰^[12]。通过对各共振峰进行面积积分可知三种纤维内部各结构的相对含量,结果如表 2 所示,从表中可以看出, SiC-1 纤维中的 SiC_xO_y 结构以及 SiO₄ 结构的共振峰面积明显比 SiC-2、SiC-3 纤维要强。经积分计算,三种纤维中含氧的 SiC_xO_y 结构含量分别为 37.5%、27.7%、22.5%, SiO₄ 结构含量分别为 10.5%、7.7%、7.0%。上述结果说明 SiC-1 纤维中存在相对较多的 SiC_xO_y 结构和 SiO₄ 结构, SiC_xO_y 相和 SiO₄ 结构属于高电阻率相,因此 SiC-1 纤维低电阻率的原因与其内部较多 SiC_xO_y 结构以及 SiO₄ 结构无关。

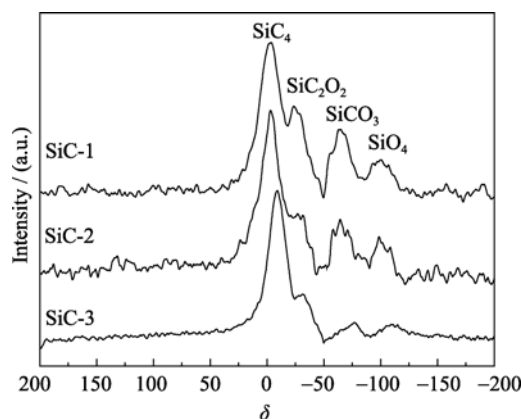


图 1 三种连续 SiC 纤维的固态 Si MAS NMR 图谱
Fig. 1 ²⁹Si MAS NMR spectra of the three continuous SiC fiber

表 1 三种连续 SiC 纤维的组成
Table 1 Chemical composition of three continuous SiC fibers

Fiber type	Composition/ wt%			$n(\text{C})/n(\text{Si})$	Specific resistance/ $(\Omega\cdot\text{cm})$
	Si	C	O		
SiC-1	51.9	27.4	18.1	1.23	$(3.6\pm 0.4)\times 10^{-1}$
SiC-2	50.5	28.3	13.9	1.31	$(4.0\pm 1.7)\times 10^3$
SiC-3	52.5	32.6	9.4	1.45	$(2.2\pm 1.6)\times 10^2$

表 2 三种纤维的 ^{29}Si MAS NMR 数据
Table 2 ^{29}Si MAS NMR data of the three continuous SiC fibers

δ		-15	-30	-72	-107	$\text{SiC}_x\text{O}_y / \text{at}\%$	$\text{SiO}_4 / \text{at}\%$
Assignment		SiC_4	SiC_2O_2	SiCO_3	SiO_4		
Peak area	SiC-1	1	0.39	0.33	0.20	37.5	10.5
	SiC-2	1	0.22	0.21	0.12	27.7	7.7
	SiC-3	1	0.18	0.14	0.10	22.5	7.0

SiC_xO_y 相($x+y=4$)为 Si 周围结合 x 个 C 原子和 y 个 O 原子的四面体结构, 由于 C 可同时与 4 个 Si 原子成键, 而 O 原子仅可能与两个 Si 原子成键, 所以 SiC_xO_y 结构对应的化学组成应该为 $\text{SiC}_{x/4}\text{O}_{y/2}$, 即 SiC_4 、 SiC_2O_2 、 SiCO_3 和 SiO_4 结构对应的化学组成应该分别为 SiC 、 $\text{SiC}_{1/2}\text{O}$ 、 $\text{SiC}_{1/4}\text{O}_{3/2}$ 以及 SiO_2 . SiC 纤维中存在 $\beta\text{-SiC}$ 、 SiC_xO_y 、 SiO_2 和游离 C 四种主要结构, 记 SiC 纤维的化学式为 $(\text{SiC})_a(\text{SiC}_{1/2}\text{O})_b(\text{SiC}_{1/4}\text{O}_{3/2})_c(\text{SiO}_2)_d\text{-C}_f$, 简化为 $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{-C}_f$, 则可以根据 ^{29}Si MAS NMR 数据结合元素分析结果来估算自由碳含量, 三种纤维的数据处理结果见表 3. 从表 3 中可以看出, ^{29}Si MAS NMR 数据与化学分析结果中的 O/Si 原子比差值在 0.1 以内, 在误差允许范围内可以认为比较吻合. 元素分析结果与 ^{29}Si MAS NMR 差减后, 得到三种纤维的自由碳含量分别为 19.7at%、20.1at%和 23.9at%. 一般来讲, 自由 C 含量对 SiC 纤维电阻率大小的影响比较显著, 自由碳含量较高的 SiC 纤维具有较低的电阻率. 然而对比三种纤维的自由碳含量和电阻率量级, 不难发现, 自由碳含量较高的 SiC-2 和 SiC-3 纤维, 其电阻率却比自由碳含量较低的 SiC-1 纤维高 3~4 个量级. 因此, 自由碳含量并不是导致 SiC-1 纤维低电阻率量级的主要原因.

除去自由碳含量, 纤维电阻率大小的影响因素还有结晶性能^[13], $\beta\text{-SiC}$ 纯材料的电阻率为 $7\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ^[14], 属于低电阻率相, 因此随着低电阻率相 $\beta\text{-SiC}$ 结晶的析出及晶粒增大, 纤维的电阻率一般呈下降趋势^[15]. 三种纤维的 XRD 图谱和 TEM 照片如图 2. 从图 2(a)中可以看出, SiC-1 纤维仅在 $2\theta\approx 35.6^\circ$ 附近存在一个(111)晶面的宽衍射峰; 而 SiC-2 及 SiC-3 纤维在 $2\theta\approx 35.6^\circ$ 、 61° 以及 72° 都有明显的、可归属于(111)、(220)、(311)晶面的 $\beta\text{-SiC}$ 微晶的衍射峰. 说明 SiC-1 纤维基本上为无定形态的非晶纤维, 而 SiC-2 及 SiC-3 纤维为 $\beta\text{-SiC}$ 微晶纤维. 从图 2(b, c, d)所示的纤维 TEM 照片可以得到同样结果. 连续 SiC-1 纤维的 HRTEM 照片中大多是如图 2(b)所示的无定形态, 而在 SiC-2、SiC-3 纤维的形貌(图 2(c,d))中可以观察到属于 $\beta\text{-SiC}$ 微晶区与无定形区共存的结构.

SiC-1 纤维非晶的主要原因是过多的杂质 O 原子引入 Si-C 体系后, SiC 的结晶温度严重滞后. 对于先驱体转化法制备的 Si-C 陶瓷体系来说, $n(\text{Si}):n(\text{C})\approx 1:1$ 的纯 SiC 陶瓷体系的结晶温度 $\sim 1000^\circ\text{C}$ ^[16-17], N、O 等杂质原子引入 Si-C 体系后, 将使体系自由 C 含量降低, 推迟自由 C 网络的形成, 继而使 SiC 的结晶温度滞后. 由于 SiC-1 纤维中含有 $\sim 18.1\text{wt}\%$ 左右的有害杂质 O, 严重推迟了 $\beta\text{-SiC}$

表 3 自由碳计算数据
Table 3 Free carbon content data of the three continuous SiC fibers

Fiber	Formula ^a	Formula ^b	ΔC_f	Free carbon content /at%
SiC-1	$\text{SiC}_{1.23}\text{O}_{0.61}$	$\text{SiC}_{0.67}\text{O}_{0.67}$	0.56	19.7
SiC-2	$\text{SiC}_{1.31}\text{O}_{0.48}$	$\text{SiC}_{0.75}\text{O}_{0.50}$	0.56	20.1
SiC-3	$\text{SiC}_{1.45}\text{O}_{0.31}$	$\text{SiC}_{0.79}\text{O}_{0.41}$	0.66	23.9

a-calculated by chemical analysis; *b*- calculated by ^{29}Si MAS NMR

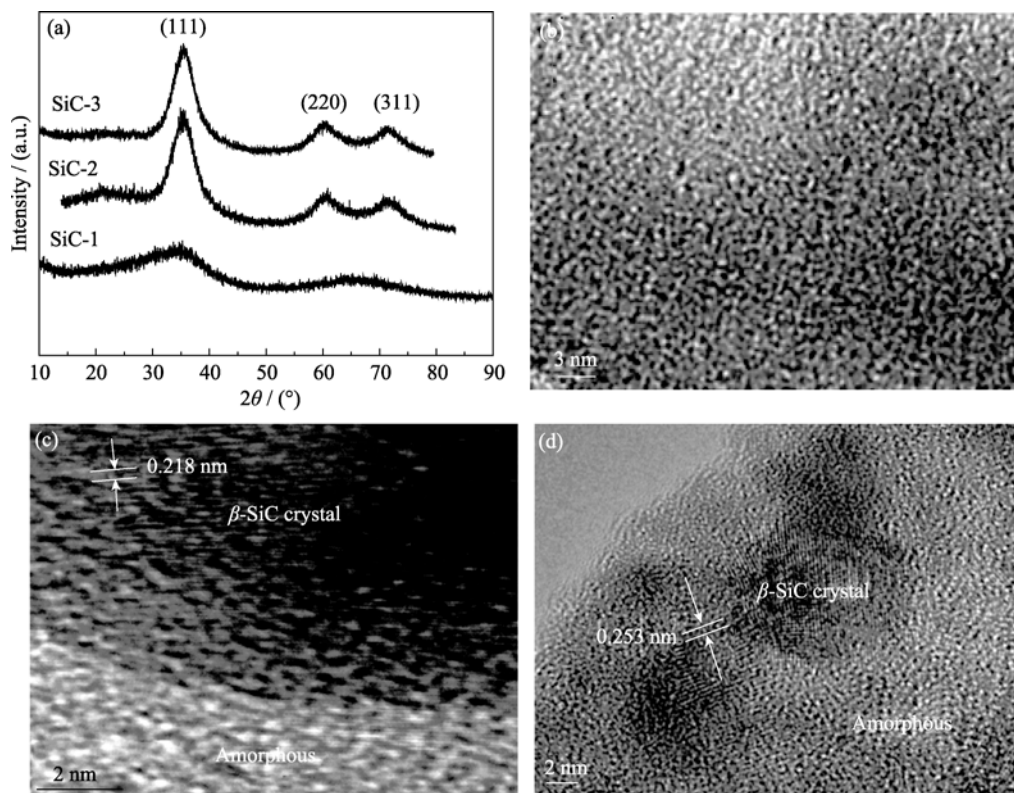


图2 三种连续 SiC 纤维的 XRD 图谱(a) HRTEM 照片(b, c, d)

Fig. 2 XRD patterns (a) and HRTEM images of the three continuous SiC fibers (b) SiC-1; (c) SiC-2; (d) SiC-3

的结晶温度,使纤维经过 1400℃烧成后仍呈无定形态.而 SiC-2 纤维和 SiC-3 纤维由于氧含量较低,分别为 13.9wt%和 9.4wt%,结晶温度虽然有所推迟,但在 1400℃左右仍然会出现 β -SiC 微晶.

对比非晶的 SiC-1 纤维和微晶的 SiC-2、SiC-3 纤维,由于 β -SiC 结晶的析出一般伴随纤维电阻率下降,而 SiC-1 的电阻率分别低于后两种纤维 3~4 个量级,因此 SiC-1 纤维具有较低电阻率的原因与其结晶性能关系也不大.

2.2 表面结构对电阻率的影响

既然整体结构及组成不是造成 SiC-1 纤维电阻率明显低于其它两种纤维的原因,那么纤维电阻率可能受表面结构的影响,对三种纤维的表面组成进行 AES 深度分析,结果见图 3. 通过对三种纤维进行 AES 深度分析发现: SiC-1 纤维表层比较特殊,存在着一层厚度约 50 nm 的富碳层结构,在该富碳层中碳原子浓度高达 97at%,在其表面全扫描谱中,仅可以观测到强的归属于 C 的信号峰; SiC-2 纤维的表层则同时富碳富氧, C、O 原子浓度分别为 83at%、16at%,全扫描谱中,可观测到归属于 C、O 的信号峰; SiC-3 纤维最表层的 Si、C、O 原子浓度分别为 9at%、52at%、39at%,全扫描谱中可同时观测到归属于 Si、C、O 的信号峰. 上述结果表明, SiC-1 纤维的表面是

严重富碳,而碳具有较低的电阻率^[18],当 SiC 纤维表层具有一定厚度的高碳原子浓度富碳层时,纤维将具有较低的电阻率.

SiC-1 纤维表层富碳结构占纤维总重的质量分数可以通过模型进行模拟和估算. 假设纤维由外部碳套筒与内部 SiC 柱体构成(图 4),则高富碳层所占的重量份数 w_c/w_f 可按式(1)进行计算.

$$\begin{aligned} w_c/w_f &= V_c \rho_c / V_f \rho_f \approx \pi D d \rho_c / \pi (D/2)^2 h \rho_f \\ &= 4d \rho_c / D \rho_f \end{aligned} \quad (1)$$

其中 d 为碳层厚度, D 为纤维直径, ρ_c 、 ρ_f 分别为碳层密度和纤维密度,分别取 $d=50$ nm, $D=14$ μ m, $\rho_c=2.0$ g/cm³, $\rho_f=2.4$ g/cm³,则表面碳层仅占整个纤维重量的 1.2wt%左右. SiC-1 纤维具有较低电阻率的主要原因是其表层存在的厚度约 50 nm、C 原子浓度高达 97 at%左右的富碳层结构. 虽然该高富碳层结构仅占纤维总重的 1.2wt%,但对纤维电阻率大小的影响却十分显著.

SiC_xO_y 相的抗氧化温度在 700℃以上^[19-20],普通碳结构抗氧化温度在 400℃以上,因此可以通过在 500~600℃之间对纤维进行低温氧化,剥蚀表面碳层,来验证表面富碳层对纤维电阻率大小的影响. 碳层的消失理应导致纤维电阻率量级大幅度上升. 在 600℃的马弗炉中氧化后的 SiC-1 表面的 AES 分

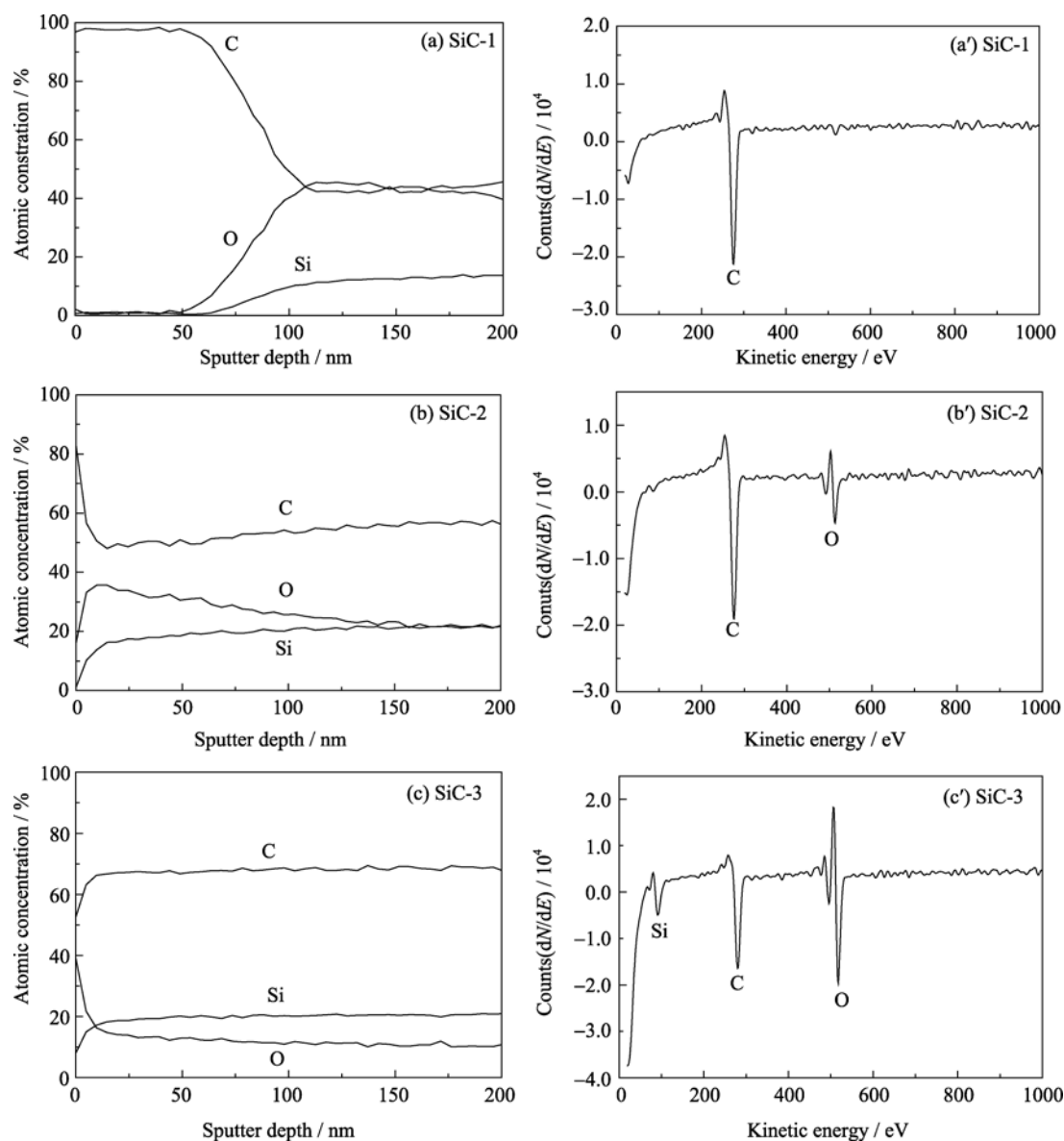


图3 三种纤维的表面 AES 图谱及全扫描图谱

Fig. 3 AES depth profiles and survey scans of three kinds of SiC fibers

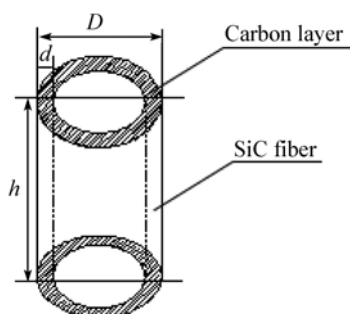


图4 具有富碳表层的 SiC-1 纤维的模型

Fig. 4 Model of the SiC-1 fiber with an excess carbon layer in the circular outer part

析结果见图 5。

AES 分析表明, 经过氧化处理后 SiC-1 纤维表

面的 C 原子浓度从原来的 97at% 左右降低至 38at%, 而 O 原子浓度从原来的 2at% 增加至 54at%; 全扫描图谱也从原来的单一的 C 峰变为 Si、C、O 三峰。低温氧化处理后的 SiC-1 纤维的电阻率测试结果一般较原来高 3~5 个量级。例如处理至 600℃ 时, 纤维从原来的 $3.6 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 激增至 $2.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, 跃迁约 5 个量级, 该结果也证实了表面富碳层结构确实对纤维电阻率量级有着十分显著的影响。

值得提出的是, SiC 纤维的整体自由碳含量、结晶性能仍是影响纤维电阻率大小的主要因素, 但当纤维表层具有一定厚度的高浓度富碳层时, 整体自由碳含量与结晶性能对电阻率的影响将不再显著, 此时纤维将具有较低的电阻率量级。表面的高富碳

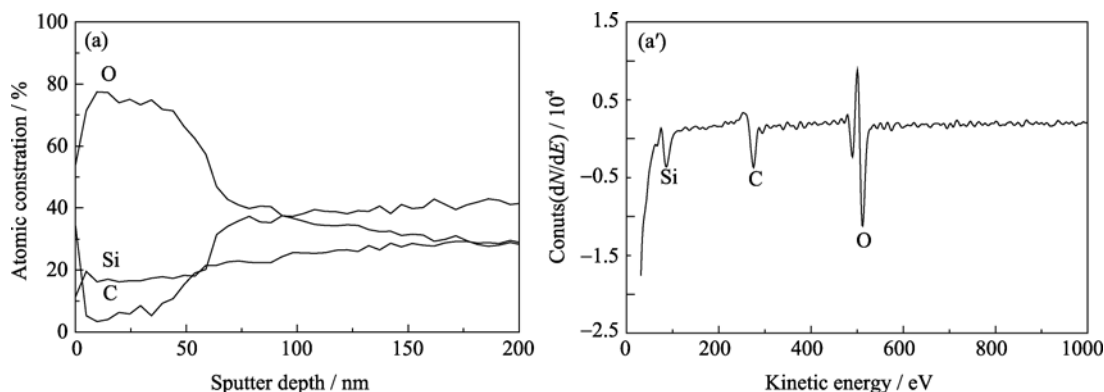


图5 600℃空气热处理后连续 SiC-1 纤维表面 AES 图谱及全扫描图谱

Fig. 5 AES depth profile and survey scan of the SiC-1 fiber after thermal exposure at 600℃ in air

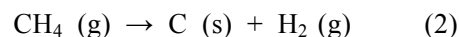
层结构本质上也是一种自由碳, 只不过其形式更为特殊, 这种自由碳相互连接并贯穿了整个纤维表面。

2.3 表面富碳层的产生

SiC 纤维表面富碳层的产生与其烧成工艺密切相关, 通过 TG-MS 对纤维在室温至 1000℃ 之间的热分解过程进行分析, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 有机的 PCS 不熔纤维在 600~800℃ 之间发生激烈的放热分解, 热失重达 10wt% 左右, -Si-CH₃ 及 -Si-CH₂-Si- 分解释放出 *m/z* 分别为 2、15、16 三种主要的气体小分子, 确认为 H₂、CH₃· 以及 CH₄, 除此之外, 文献中还有少量 C₂H₄ 等烃类小分子、CO 和 CO₂ 等小分子放出^[21]。

SiC-1 纤维的制备工艺是将 PCS 不熔纤维连续通过 1400℃ 左右的高温烧成炉, 此时, 有机的 PCS 不熔纤维瞬间承受巨大热冲击, 迅速释放出大量小分子, 完成有机-无机化转变, 形成 SiC 纤维。同时, 可作为碳源的 CH₄ 等烃类有机小分子在高达 1400℃ 左右的炉温下将迅速裂解形成无机碳, 显然富碳层的产生与这些无机碳沉积并包覆在纤维表面有关, 而且烧成过程中在炉子的出气端也往往可以

看到由极细的碳微粒形成的大量黑色浓烟冒出。该裂解沉积过程类似于以烃为碳源, 在 SiC 纤维表面进行化学气象沉积(CVD)。



以式(2)中 CH₄ 在高温裂解为石墨碳以及 H₂ 的反应为例, 不考虑动力学因素, 可通过热力学中经典物化方程求算 Gibbs 自由能函数 $\Delta_r G_m(T)$ 发生逆转时的温度, 即裂解反应发生的理论最低温度 *T*。

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m(T) &= \Delta_r G_m^\theta(T) + RT \ln Q_f \\ &= \Delta_r H_m^\theta(T_c) - T \Delta_r S_m^\theta(T_c) + \int_{T_c}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_c}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \\ &\quad + RT \ln \frac{(f_{\text{H}_2}/p^\theta)^2}{(f_{\text{CH}_4}/p^\theta)} \\ &= \Delta_r H_m^\theta(T_c) - T \Delta_r S_m^\theta(T_c) + \int_{T_c}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_c}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \\ &\quad + RT \ln \frac{(\gamma_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}/p^\theta)^2}{(\gamma_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4}/p^\theta)} \end{aligned} \quad (3)$$

其中, Q_f 、 f_{H_2} 、 f_{CH_4} 、 γ_{H_2} 、 γ_{CH_4} 分别为实际烧成过程中的逸度商、H₂ 和 CH₄ 的逸度及逸度参数。碳层

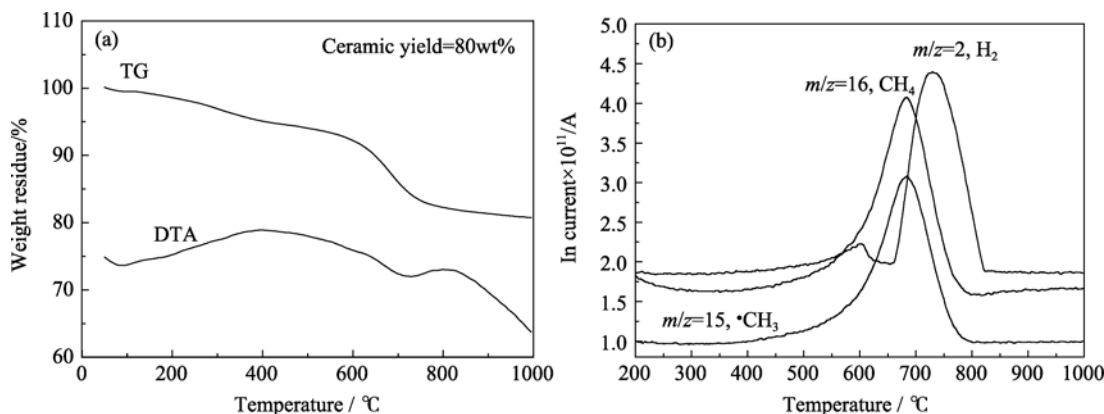


图6 烧成过程中 PCS 不熔纤维释放出的气体量随烧成温度的变化情况

Fig. 6 Gas evolution during heat treatment of the cured polycarbosilane fiber

形成的温度也就是 $\Delta_r G_m(T)=0$ 时的温度 T 。在 CH_4 和 H_2 均为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的标态时, $\Delta_r G_m^\circ(T)=0$ 的理论计算温度 $T \approx 830 \text{ K}$ (560°C), 而实际沉积温度显然要比该温度高, 主要原因是 PCS 不熔化纤维发生显著热裂解的温度为 $550 \sim 850^\circ\text{C}$ [22], 在理论计算沉积温度下 PCS 不熔化纤维仅刚开始分解。尽管如此, 实际沉积温度也要小于炉体温度 1400°C , 此时有机的不熔化纤维裂解产生的 CH_4 等烃类小分子重新裂解为碳的化学反应势很大, 获得的 SiC 纤维表层将严重富碳, 高富碳层的存在导致纤维电阻率较低, 测试结果稳定在 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 量级。

而 SiC-2 和 SiC-3 纤维是按照一定升温程序进行烧成, 过程中烃类小分子的释放要温和有序的多, 且烧成过程中流动的 N_2 气氛也会带走裂解产生的小分子气体, 因此纤维表面不会严重富碳, 获得的 SiC 纤维的电阻率量级也较高。

3 结论

1) 通过控制不熔化及烧成工艺参数可以获得电阻率量级大小不同的连续 SiC 纤维;

2) 当 SiC 纤维表层具有一定厚度的高富碳层结构时, 纤维的电阻率受结晶性能与整体自由碳含量的影响不再显著。此时, 纤维将具有较低的电阻率, 其量级一般在 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$;

3) 富碳层的产生与不熔化 PCS 纤维烧成时分解产生的大量 CH_4 等烃类小分子的重新裂解沉积有关。

参考文献:

- [1] ZHAO Da-Fang, WANG Hai-Zhe, LI Xiao-Dong. Development of polymer-derived SiC fiber. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1097–1104.
- [2] Liu H T, Cheng H F, Wang J, *et al.* Effects of the fiber surface characteristics on the interfacial microstructure and mechanical properties of the KD SiC fiber reinforced SiC matrix composites. *Mat. Sci. Eng. A*, 2009, **525**(1/2): 121–127.
- [3] Liu H T, Cheng H F, Wang J, *et al.* Microstructural investigations of the pyrocarbon interphase in sic fiber-reinforced SiC matrix composites. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(23): 2029–2031.
- [4] Wang H L, Zhou X G, Yu J S. Fabrication of SiC/SiC composites by chemical vapor infiltration and vapor silicon infiltration. *Mater. Lett.*, 2010, **64**(15): 1691–1693.
- [5] Yu H J, Zhou X G, Wang H L. 2D SiC/SiC composite for flow channel insert (FCI) application. *Fusion Eng. Des.*, 2010, **85**(7/8/9): 1693–1696.
- [6] Chauvet O, Stoto T, Zuppiroli L. Hopping conduction in a nanometer-size crystalline system: a SiC fiber. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(13): 8139–8146.
- [7] Ishikawa T. Recent development of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature. *Compos. Sci. Technol.*, 1994, **51**(2): 135–144.
- [8] Li W, Song Y C, Mao X H. Mechanism of cyclohexene vapor curing polycarbosilane fibers. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(21): 7011–7018.
- [9] Mao X H, Song Y C, Li W. Mechanism of curing process for polycarbosilane fiber with cyclohexene vapor. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **105**(3): 1651–1657.
- [10] Chollon G, Pailler R, Canet R, *et al.* Correlation between microstructure and electrical properties of SiC-based fibres derived from organosilicon precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, **18**(6): 725–733.
- [11] Ly H Q, Taylor R, Day R J, *et al.* Conversion of polycarbosilane(PCS) to SiC-based ceramic, Part II, pyrolysis and characterization. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(16): 4045–4057.
- [12] Li X D, Edirisinghe M J. Evolution of the ceramic structure during thermal degradation of a Si-Al-C-O precursor. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(6): 1111–1119.
- [13] Narisawa M, Itoi Y, Okamura K. Electrical resistivity of Si-Ti-C-O fibers after rapid heat treatment. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**(13): 3401–3406.
- [14] 罗 鲲, 石南林, 段亚丁, 等. 电化学处理后 CVD 法 SiC 纤维阻抗特性及电阻率测量. *宇航材料工艺*, 2001(3): 45–48.
- [15] Shimoo T, Katase Y, Okamura K, *et al.* Carbon elimination by heat-treatment in hydrogen and its effect on thermal stability of polycarbosilane-derived silicon carbide fibers. *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**(20): 6243–6251.
- [16] Kurtenbach D, Martin H P, Müller E, *et al.* Crystallization of polymer derived silicon carbide materials. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, **18**(13): 1885–1891.
- [17] Monthieux M, Delverdier O. Thermal behavior of (organosilicon) polymer-derived ceramics. Part V: Main facts and trends. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**(7): 721–731.
- [18] 靳武刚. 碳纤维在电磁屏蔽材料中的应用. *现代塑料加工应用*, 2003, **16**(1): 24–27.
- [19] Takeda M, Sakamoto J H, Imai Y, *et al.* Thermal stability of the low-oxygen-content silicon carbide fiber Hi-NicalonTM. *Compos. Sci. Technol.*, 1999, **59**(6): 813–819.
- [20] Shimoo T, Okamura K, Mutoh W. Oxidation behavior and mechanical properties of low-oxygen SiC fibers prepared by vacuum heat-treatment of electron-beam-cured poly(carbonsilane) precursor. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**(8): 1653–1660.
- [21] Schreck Ph, Vix-Guterl C, Ehrburger P, *et al.* Reactivity and molecular structure of silicon carbide fibres derived from polycarbosilanes, Part I, thermal behaviour and reactivity. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**(15): 4237–4242.
- [22] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre. III. Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products. *J. Mater. Sci.*, 1983, **18**(12): 3633–3648.