

## 自由碳的脱除对 SiC 纤维微观结构和性能的影响

曹适意, 王 军, 王 浩, 王小宙

(国防科技大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

**摘 要:** 采用加氢烧成法脱碳, 制备了不同自由碳含量的连续 SiC 纤维。通过元素分析、红外、X 射线衍射和拉伸试验等手段对纤维的脱碳过程、元素组成、微观结构和性能进行了分析。结果表明: 加氢烧成通过抑制脱  $H_2$  反应、促进脱  $CH_4$  反应而实现有效脱碳, 且氢气浓度越高, 纤维中的碳含量越低。纤维芯部元素分布均匀, 表明该方法可以实现均匀脱碳, 但表面出现很薄的富碳层, 这是纤维经氢气处理后表面吸附氧形成的富氧层在高温烧成时分解所致。自由碳的脱除引起纤维晶粒长大, 密度增加, 孔隙率降低, 电阻率升高, 拉伸强度与拉伸模量提高。近化学计量 SiC 纤维具有优异的综合性能。

**关 键 词:** 自由碳; SiC 纤维; 结构与性能; 氢气

中图分类号: TQ343 文献标识码: A

## Influence of Free Carbon Elimination on Microstructure and Property of SiC Fibers

CAO Shi-Yi, WANG Jun, WANG Hao, WANG Xiao-Zhou

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** To prepare SiC fibers with different free carbon contents, polycarbosilane (PCS) fibers cured with unsaturated hydrocarbons were pyrolyzed at  $1000^\circ\text{C}$  under controlled hydrogen/nitrogen atmosphere and subsequently heat treated at  $1500^\circ\text{C}$  under nitrogen atmosphere. The process of carbon removal during pyrolysis was investigated using chemical elemental analysis, FTIR, and AES analysis. The microstructure and properties were examined by SEM, TEM, XRD, density measurements, tensile tests and resistivity measurements. The results show that the carbon content in SiC fibers decreases with  $H_2$  concentration increasing. The hydrogen atmosphere suppresses  $H_2$  evolution and helps to remove excess carbon as  $CH_4$  during pyrolysis. Although thin carbon-enriched films are present on the fiber surfaces, the distribution of silicon and carbon is uniform in the fiber cores. The microstructure and properties of the resulting SiC fibers are very dependent on their C/Si chemical compositions. The  $\beta$ -SiC grain size increases with a decrease in the carbon content because the excess carbon aggregates at the grain boundary and impedes the grain growth. Moreover, the removal of free carbon also results in fiber densification, decrease of porosity and improvement of fiber specific resistivity, tensile strength and tensile modulus. Therefore, the nearly stoichiometric SiC fiber has good comprehensive performance.

**Key words:** free carbon; SiC fiber; structure and property; hydrogen

收稿日期: 2015-10-19; 收到修改稿日期: 2015-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(51172280, 51403233) National Natural Science Foundation of China (51172280, 51403233)

作者简介: 曹适意(1987-), 男, 博士研究生. E-mail: nudt2010@sina.com

通讯作者: 王 军, 教授. E-mail: csg14519783@hotmail.com

SiC 纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化、抗蠕变性能,并与陶瓷基体有良好的相容性,常做为高性能陶瓷基复合材料的增强体,在航空航天、国防军事以及核工业等领域有着广泛的应用前景,已成为我国发展航空航天事业必备的关键材料之一<sup>[1-2]</sup>。先驱体转化法是制备连续 SiC 纤维的主要方法,它包括聚碳硅烷(PCS)的合成、熔融纺丝、不熔化处理以及高温烧成四大工序。先驱体聚碳硅烷中 C/Si 原子比约为 2,造成制备的 SiC 纤维富含自由碳,如 Nicalon 纤维 C/Si 原子比为 1.31,Hi-Nicalon 纤维 C/Si 原子比为 1.39<sup>[3]</sup>。在高温氧化气氛下,自由碳与氧发生反应生成 CO,会降低 SiC 纤维的高温抗氧化性能<sup>[4]</sup>;在辐照条件下,自由碳还会引起纤维发生体积收缩,不利于 SiC 纤维在核工业领域的应用<sup>[5]</sup>。因此,许多学者开展了大量研究,力争获得近化学计量比 SiC 纤维。

氢气气氛下烧成是制备近化学计量比 SiC 纤维的常用方法,采用该方法制备的 Hi-Nicalon type S 纤维具有优异的性能<sup>[6]</sup>。但是研究多集中在 Hi-Nicalon type S 纤维的性能表征及应用上,对其制备工艺的公开报道很少,特别是关于自由碳的脱除对 SiC 纤维结构和性能的影响还不是十分清楚。鉴于此,本研究拟采用 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气氛下烧成制备不同自由碳含量的 SiC 纤维,并分析其脱碳机理,在此基础上研究自由碳的脱除对 SiC 纤维结构和性能的影响。

## 1 实验方法

将本实验室自产的 PCS 原丝置于环己烯(Cyclohexene)气氛中,控制升温速率为 10℃/h,在温度 130~400℃之间进行不熔化处理。将经不熔化处理的 PCS 纤维在不同氢气浓度的 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气氛下按一定升温速率升温至 1000℃并保温 1 h 进行预烧;然后在纯 N<sub>2</sub> 保护下快速升温至 1500℃高温烧成,从而制备不同自由碳含量的 SiC 纤维。在下文中将此烧成工艺称为加氢烧成法。

用 EMIA-320V2 碳硫分析仪测定 SiC 纤维中碳元素含量;利用熔融强碱溶解样品,以比色法定量分析硅元素;用 AVATAR 370 型红外光谱仪测定纤维的 FT-IR 图谱,以 KBr 压片;用 PHI-700 型俄歇谱仪分析纤维的表面组成,采用 Ar<sup>+</sup>枪剥离;用 HITACHI FEG S4800 型扫描电子显微镜观察纤维表面与断口形貌;用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析纤维的结晶性能;用 Tecnai F20 型透射电子

显微镜对 SiC 纤维粉末样品进行透射电镜观察;采用 Mettler Toledo XPE205 分析天平测试纤维密度;用日本工业标准 JIS 中 R760121680 纤维电阻率的测定方法计算体积电阻率,试样标距为 25 mm,样本数 30;用 Testometrix Micro 350 型拉伸强度试验机测试纤维的拉伸强度与模量,试样标距为 25 mm,拉伸速率为 5 mm/min,样本数 25。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加氢烧成法除自由碳

SiC 纤维元素含量与氢气浓度的关系如表 1 所示。随着 H<sub>2</sub> 浓度的增加, C/Si 原子比逐渐降低,从 1.44 降至 0.96。当在 H<sub>2</sub> 浓度为 75%时, C/Si 原子比接近化学计量比,这说明加氢烧成可以有效除去纤维中的自由碳,且通过改变预烧气氛中的氢气浓度可以有效调节纤维中自由碳含量。并且在纯氢气中处理时,还可以少量脱除纤维中的结合碳,使纤维富硅。

图 1 为近化学计量比纤维(C/Si=1.05)的表面与断面微观形貌。纤维表面光滑致密,断口呈典型的脆性断裂特征,有类似于 Hi-Nicalon 纤维的玻璃质断面形貌,无明显孔隙。说明加氢烧成没有影响纤维形貌与致密化程度,是实现纤维脱碳与制备近化学计量比纤维的有效方法。

为了掌握加氢烧成过程的脱碳机理,对不熔化纤维及 1000℃预烧纤维进行了红外分析,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,纯 N<sub>2</sub> 中预烧纤维, Si-H 振动峰完全消失,但还存在较弱的 C-H 及 Si-CH<sub>3</sub>

表 1 纤维元素含量与氢气浓度的关系

Table1 Relationship between element content and H<sub>2</sub> concentration

H <sub>2</sub> /vol%	C content/wt%	Si content/wt%	C/Si atomic ratio
0	37.32	60.47	1.44
25	33.97	63.49	1.25
50	31.90	65.27	1.14
75	30.46	67.59	1.05
100	28.24	68.56	0.96

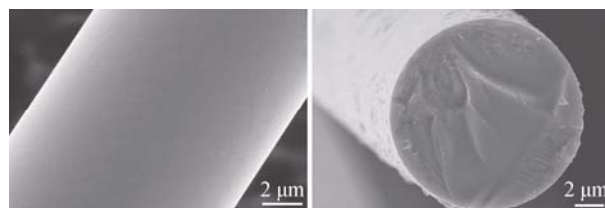


图 1 SiC 纤维的 SEM 形貌照片

Fig. 1 SEM images of SiC fibers (C/Si= 1.05)

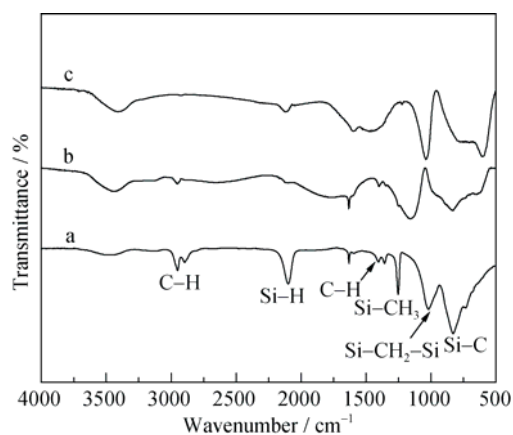
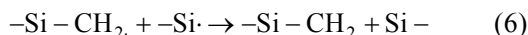
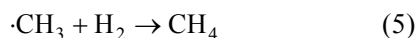
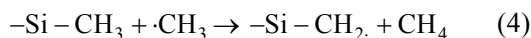
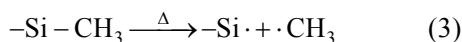
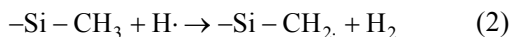
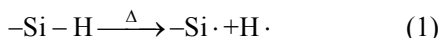


图2 不熔化纤维(a)与预烧纤维(b,c)红外图谱

Fig. 2 FTIR spectra of cured PCS fibers (a), SiC fibers heat-treated at 1000°C in pure N<sub>2</sub> (b) and 75% H<sub>2</sub>/25%N<sub>2</sub> (c)

振动峰;而 75% H<sub>2</sub>/25%N<sub>2</sub> 中预烧纤维,存在较弱的 Si-H 振动峰,但 C-H 及 Si-CH<sub>3</sub> 峰完全消失。据报道,PCS 纤维在烧成过程中发生了如式(1)~(6)所示的自由基反应<sup>[7-9]</sup>。当在氢气气氛下烧成时,氢气的存在会抑制脱 H<sub>2</sub> 反应(1)、(2),并促进脱 CH<sub>4</sub> 反应(3)、(4)、(5),从而达到脱碳的目的,这与红外分析结果相吻合。此外,氢气浓度越高,氢气的作用效果越明显,脱碳程度越高,从而可以通过改变氢气浓度来调节纤维中的自由碳含量。



加氢烧成法脱碳受氢气扩散控制,碳含量往往从纤维表面沿径向逐渐增加,呈梯度分布,纤维芯部富碳<sup>[4,8]</sup>,因此元素沿纤维径向分布的均匀性是需要考虑的问题。图3为纯 N<sub>2</sub> 和 75% H<sub>2</sub>/25%N<sub>2</sub> 气氛下烧成 SiC 纤维的 AES 深度分析结果。对于 75% H<sub>2</sub>/25%N<sub>2</sub> 下烧成纤维,C 与 Si 元素在纤维芯部均匀分布,C/Si 原子比为 1.07,与元素分析结果十分接近,说明本实验条件可以实现纤维均匀脱碳。这是因为本实验在 1000°C 高温下脱碳,氢气扩散速度快,同时由于炉内气体流场合理设计以及氢气浓度高等原因,有足够的氢气扩散至纤维内部参与反应,从而实现纤维均匀脱碳。但值得注意的是,纤维表层反而存在厚度约为 150 nm 的富碳层,而在纯 N<sub>2</sub> 气氛下烧成纤维只有约 30 nm 厚的富碳层。富碳层的形成主要是因为纤维表面的 SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 相在高温烧成过

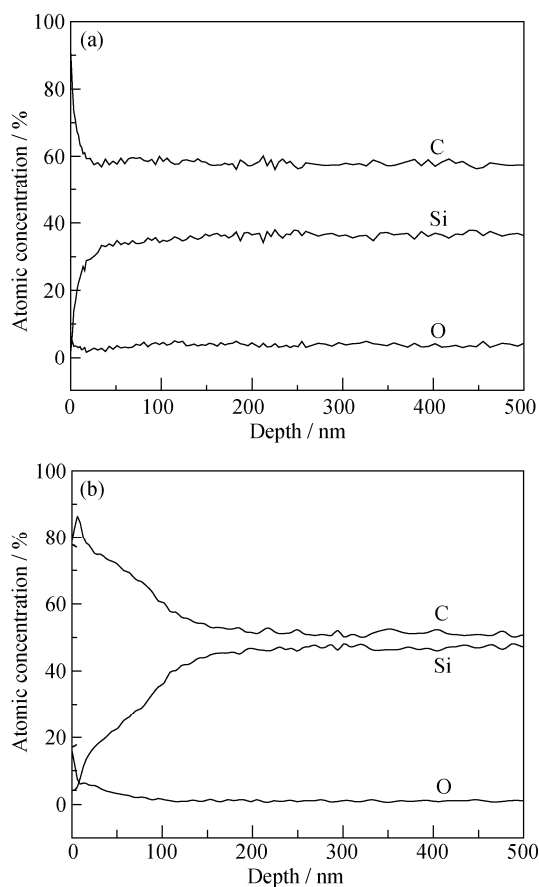
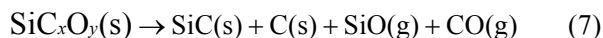


图3 纯 N<sub>2</sub>(a)和 75% H<sub>2</sub>/25%N<sub>2</sub>(b)气氛下烧成 SiC 纤维的表层俄歇深度分析

Fig. 3 AES depth profile recorded from the surface of SiC fiber pyrolyzed in pure N<sub>2</sub> (a) and 75% H<sub>2</sub>/25%N<sub>2</sub> (b)

程中发生如式(7)所示分解反应而形成的<sup>[10]</sup>。在纯 N<sub>2</sub> 气氛下,不熔化过程中纤维表面吸附的少量氧导致烧成纤维表面出现很薄的富碳层;而在 75% H<sub>2</sub>/25%N<sub>2</sub> 气氛下,纤维预烧后表面残留许多硅自由基,纤维取出后会与空气中的氧反应,形成 SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 相<sup>[3]</sup>,并在随后的高温烧成过程中大量分解,从而在纤维表面形成更厚的富碳层。



## 2.2 自由碳的脱除对纤维结构和性能的影响

图4为不同 C/Si 原子比 SiC 纤维的 XRD 图谱,C/Si 原子比代表纤维的脱碳程度。由图4可以看出,所有纤维在 2θ = 35.7°、60.1°、71.8° 处均存在归属于 β-SiC (111)、(220)以及(311)晶面的衍射峰。采用 Scherrer 公式计算出 SiC 纤维中 β-SiC (111)峰晶粒尺寸。结果显示,随着 C/Si 原子比的减小,晶粒尺寸逐渐增大。这可能是因为自由碳分布在 β-SiC 晶界处,阻碍了晶粒间元素的扩散和晶粒的合并,从而抑制晶粒的生长,随着自由碳的逐渐脱除,这种抑制作用减弱,因而晶粒尺寸增大。

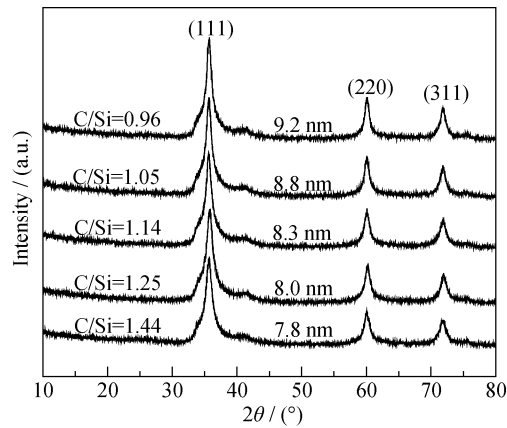


图 4 不同 C/Si 原子比纤维的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of SiC fibers with different C/Si atomic ratios

图 5 为富碳纤维(C/Si=1.44)与近化学计量比纤维(C/Si=1.05)的 HRTEM 照片,从图中可以看出,近化学计量比纤维中  $\beta$ -SiC 晶粒尺寸明显大于富碳纤维,这与 XRD 结果相吻合。同时,近化学计量比纤维中  $\beta$ -SiC 晶粒直接接触,晶界处没有发现明显的碳结构,而在富碳纤维中大量乱层石墨结构分布在  $\beta$ -SiC 晶粒晶界处,将晶粒包裹,从而阻碍了  $\beta$ -SiC 晶粒的生长。

组成与结构将决定材料性能,加氢烧成引起了纤维组成和结构变化,这必然会对材料性能带来影响。图 6 显示了不同 C/Si 比纤维的密度,可以看出,随着自由碳的脱除,密度逐渐增加,在近化学计量比(C/Si=1.05)时达到最大,而当纤维富硅时,密度又开始降低。由于 C 与 Si 的密度分别为 2.26、2.33 g/cm<sup>3</sup>,均低于 SiC 的密度(3.21 g/cm<sup>3</sup>)<sup>[11]</sup>,因此,化学计量比 SiC 纤维密度最大。但近化学计量比纤维的密度(2.95 g/cm<sup>3</sup>)仍低于 SiC 的理论密度,这可能与纤维中存在微孔以及纤维结晶程度较低有关。如果不考虑结晶程度的影响,根据式(8)可以计算不同自由碳含量纤维的理论密度  $\rho_t$ ,其中  $\rho_i$  为各组成的密度,  $V_i$  为各组成的体积分数。然后由实测密度  $\rho$  与理论计

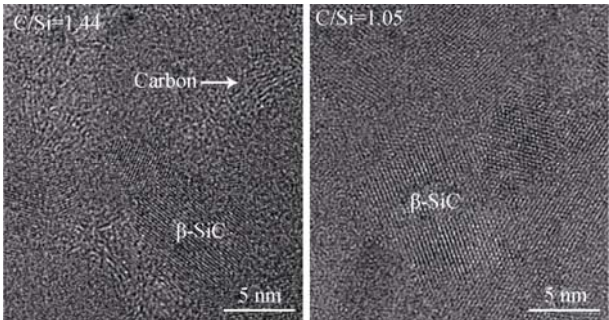


图 5 SiC 纤维的 HRTEM 照片  
Fig. 5 HRTEM images of SiC fibers

算密度  $\rho_t$  根据式(9)可计算纤维的孔隙率,结果如表 2 所示。随着自由碳的不断脱除,孔隙率逐渐降低,在近化学计量比(C/Si=1.05)时仅为 7.5%,这再次说明加氢烧成法去除自由碳不会引入多余孔隙,反而提高了纤维的致密化程度。但当少量结合碳被脱除时,纤维中孔隙率反而增加。

$$\rho_t = \sum \rho_i V_i \tag{8}$$

$$P = 1 - (\rho / \rho_t) \tag{9}$$

力学性能是 SiC 纤维的一个非常重要的性能,图 7 给出了自由碳的脱除对纤维拉伸强度和拉伸模量的影响,可以看出,随着自由碳的脱除,拉伸强度逐渐增加。文献[12]认为晶粒粗化会引起 SiC 纤维强度降低,本研究中随着自由碳的脱除晶粒尺寸增大,但强度反而提高。这是由于随着自由碳的减少,自由碳与  $\beta$ -SiC 晶粒因热膨胀系数不匹配引起的热残余应力显著降低,其程度远大于小幅的晶粒粗化造成的影响,因此拉伸强度得到提高。此外,孔隙率的降低又减少了纤维中的内部缺陷,较厚的表面富碳层的形成弥合了纤维的表面缺陷,这都有利于拉伸强度的提高。从图 7 还可看出,随着自由碳的脱除,拉伸模量逐渐增大,在近化学计量比(C/Si=1.05)时达到最大(330 GPa);而当纤维富硅时,

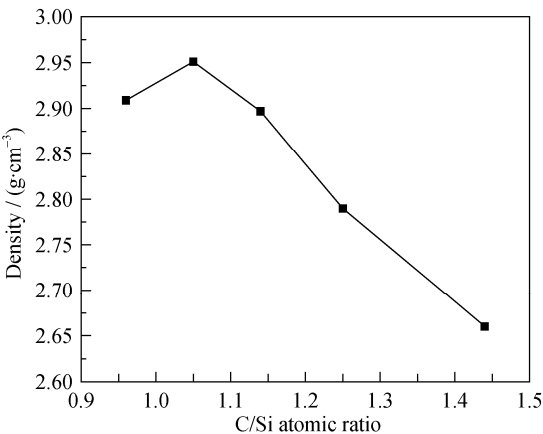


图 6 纤维密度与 C/Si 原子比的关系  
Fig. 6 Relationship between density and C/Si atomic ratio of SiC fibers

表 2 纤维孔隙含量与 C/Si 原子比的关系  
Table 2 Relationship between porosity and C/Si atomic ratio of SiC fibers

C/Si atomic ratio	Mole composition	Calculated density, $\rho_t$ /%	Pore fraction, P/%
1.44	SiC+0.44C	3.06	13.1
1.25	SiC+0.25C	3.12	10.6
1.14	SiC+0.14C	3.16	8.2
1.05	SiC+0.05C	3.19	7.5
0.96	0.96SiC+0.04Si	3.18	8.5



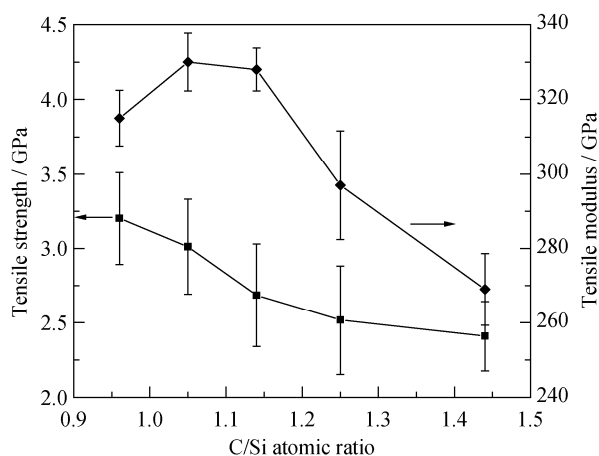


图7 纤维拉伸强度、拉伸模量与 C/Si 原子比的关系

Fig. 7 Relationship between tensile strength, tensile modulus and C/Si atomic ratio of SiC fibers

拉伸模量又开始降低。拉伸模量的变化趋势与密度一致, 可见纤维的拉伸模量与其密度密切相关。

SiC 纤维为脆性材料, 断口呈典型的脆性断裂特征(如图 1 所示), 其断裂伸长率较小。图 8 显示了不同 C/Si 比纤维的断裂伸长率, 可以看出, 随着自由碳的脱除, 断裂伸长率稍有变化。纤维的断裂伸长率可能与自由碳含量、内部微孔<sup>[13]</sup>及晶粒尺寸特别是其沿纤维轴向取向度<sup>[14]</sup>有关。当 C/Si 从 1.44 降至 1.25 时, 纤维断裂伸长率略有降低, 这是因为晶界处自由碳减少, 不利于 SiC 晶粒的滑移。随着自由碳进一步减少, 纤维断裂伸长率缓慢提高, 这可能是因为纤维中微孔减少所导致的断裂伸长率增加大于晶粒粗化所引起的断裂伸长率降低。文献[14]报道晶粒尺寸特别是其沿纤维轴向取向度的增加会明显降低碳纤维的断裂伸长率, 但本研究中 SiC 纤维的晶粒并没有沿纤维轴方向取向, 因而小幅度的晶粒粗化对 SiC 纤维断裂伸长率的影响很小。

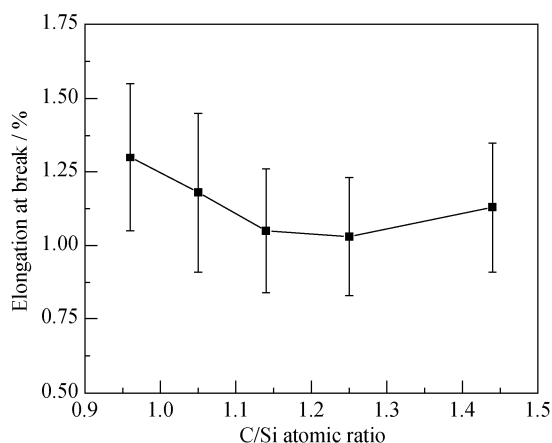


图8 纤维断裂伸长率与 C/Si 原子比的关系

Fig. 8 Relationship between elongation at break and C/Si atomic ratio of SiC fibers

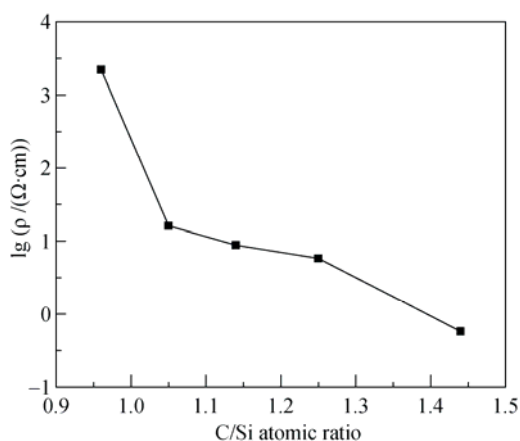


图9 纤维电阻率与 C/Si 原子比的关系

Fig. 9 Relationship between resistivity and C/Si atomic ratio of SiC fibers

电阻率也是 SiC 纤维的一个重要性能, 不同电阻率量级的 SiC 纤维有不同的用途, 如 NL-400 型 SiC 纤维电阻率为  $10^6 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ , 主要用作雷达罩和飞行器透波材料; 而 NL-500 型 SiC 纤维电阻率为  $0.5 \sim 5.0 \Omega \cdot \text{cm}$ , 主要用作微波吸收材料<sup>[15]</sup>。此外, 电阻率对纤维的组成与结构十分敏感, 通过电阻率的测试, 可以准确反映纤维的组成与结构变化。图 9 为纤维电阻率与 C/Si 原子比的关系曲线。随着自由碳的逐渐脱除, 纤维的电阻率不断增加, 当 C/Si 从 1.44 降至 1.25 时, 纤维电阻率明显提高, 这是由于自由碳的减少破坏了碳网络结构造成的; 随着自由碳进一步减少, 电阻率缓慢升高; 而当 C/Si 从 1.05 降至 0.96 时, 易导电的自由碳彻底脱除, 导致电阻率迅速提高。

### 3 结论

- 1) 通过改变预烧气氛中氢气浓度可以获得不同自由碳含量的连续 SiC 纤维;
- 2) 脱碳机理是氢气抑制了不熔化纤维裂解过程中的脱  $\text{H}_2$  反应, 并促进了脱  $\text{CH}_4$  反应;
- 3) 纤维表面富碳层的产生与预烧纤维吸附氧形成的富氧层在高温终烧时分解有关;
- 4) 自由碳的脱除引起纤维晶粒长大, 密度增加, 孔隙率减少, 电阻率升高, 拉伸强度与拉伸模量提高;
- 5) 近化学计量比 SiC 纤维具有优异的综合性能。

### 参考文献:

- [1] BUNSELL A R, PIANT A. A review of the development of three

- generations of small diameter silicon carbide fibres. *Journal of Materials Science*, 2006, **41**(3): 823–839.
- [2] ZHAO D F, WANG H Z, LI X D. Development of polymer derived SiC fiber. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1097–1104.
- [3] 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. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(20): 6243–6251.
- [4] ZHANG G J, WU Y B, LIU C J, *et al.* Preparation of nearly stoichiometric SiC fibers derived from PCS by the control of atmosphere. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*. 2006, **45**(5): 683–687.
- [5] 赵 爽. PIP 工艺制备 SiC/SiC 复合材料的结构、性能与辐照行为研究. 长沙: 国防科技大学博士学位论文, 2013.
- [6] SHA J J, HINOKI T, KOHYAM A. Microstructure and mechanical properties of Hi-Nicalon™ Type S fibers annealed and crept in various oxygen partial pressures. *Materials Characterization*, 2009, **60**(8): 796–802.
- [7] HASEGAWA Y, OKAMURA K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre: Part 3 Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products. *Journal of Materials Science*, 1983, **18**(12): 3633–3648.
- [8] TANG X Y, ZHANG L, TU H B, *et al.* Decarbonization mechanisms of polycarbosilane during pyrolysis in hydrogen for preparation of silicon carbide fibers. *Journal of Materials Science*, 2010, **45**(21): 5749–5755.
- [9] TAZI HEMIDA A, PAILLER R, NASLAIN R. Continuous SiC-based model monofilaments with a low free carbon content part I: from the pyrolysis of a polycarbosilane precursor under an atmosphere of hydrogen. *Journal of Materials Science*, 1997, **32**(9): 2359–2366.
- [10] SHIMOO T, OKAMURA K, ITO M, *et al.* High-temperature stability of low-oxygen silicon carbide fiber heat-treated under different atmosphere. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**(15): 3733–3739.
- [11] TAKEDA M, SAEKI A, SAKAMOTO J I, *et al.* Effect of hydrogen atmosphere on pyrolysis of cured polycarbosilane fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(5): 1063–1069.
- [12] YAO R Q, WANG Y Y, FENG Z D. The effect of high temperature annealing on tensile strength and its mechanism of Hi-Nicalon SiC fibres under inert atmosphere. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2008, **31**(9): 777–787.
- [13] JING M, TAN T T, WANG C G, *et al.* Comparison on the micro-structure of Toray T800H and T800S carbon fiber. *Materials Science and Technology*, 2015, **23**(2): 45–52.
- [14] TAN T T, WANG C G, JING M, *et al.* Study on relationship between microstructure and mechanical property of PAN-based carbon fiber. *Journal of Functional Materials*, 2012, **43**(16): 2226–2230.
- [15] WANG D Y, SONG Y C, JIAN K. Effect of composition and structure on the specific resistivity of continuous silicon carbide fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(2): 162–168.