

B-C 掺杂 SiC 纤维的制备及其性能研究

余汉青^{1,2}, 董志军^{1,2}, 袁观明^{1,2}, 丛野^{1,2}, 李轩科³, 罗永明⁴

(1. 武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081; 2. 武汉科技大学 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081; 3. 湖南大学 先进炭材料及应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082; 4. 中国科学院 化学研究所, 北京 100190)

摘要: 以聚碳硅烷、聚硼硅氮烷和二甲苯可溶沥青为原料通过低温共混得到了一种 B-C 掺杂 SiC 先驱体, 再经熔融纺丝、预氧化以及高温热处理制得 B-C 掺杂 SiC 纤维。采用红外光谱(IR)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等手段对 B-C 掺杂 SiC 先驱体及其纤维的组成和微观结构进行了分析和表征, 主要研究了热处理温度对纤维组成、结构、力学性能和抗氧化性能的影响。结果表明: 硼的引入有效地抑制了高温热处理过程中 SiC 晶粒的长大, 提高了 C 掺杂 SiC 纤维的稳定性; B-C 掺杂碳化硅纤维经 1600 °C 处理后主要由 β -SiC 组成, 并含有少量的 O、B 和 N。B-C 掺杂 SiC 纤维抗氧化性能优于 C 掺杂 SiC 纤维, 这主要归因于掺杂纤维在高温氧化过程中形成的硼硅酸盐玻璃膜对其内部的沥青炭起到了很好的氧化防护作用。

关键词: 聚碳硅烷; 聚硼硅氮烷; 掺杂; SiC 纤维; 抗氧化

中图分类号: TQ343 文献标识码: A

Boron-carbon doped Silicon Carbide Fibers: Preparation and Property

YU Han-Qing^{1,2}, DONG Zhi-Jun^{1,2}, YUAN Guan-Ming^{1,2}, CONG Ye^{1,2}, LI Xuan-Ke³, LUO Yong-Ming⁴

(1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. The Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion & New Carbon Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. Hunan Province Key Laboratory for Advanced Carbon Materials and Applied Technology, Hunan University, Changsha 410082, China; 4. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The B-C doped SiC precursor was obtained by blending of polycarbosilane, polyborosilicate and xylene soluble pitch at low temperature. The resulted precursor was melt-spun into precursor fibers. The B-C doped silicon carbide fibers were finally obtained by pre-oxidation and high temperature heat-treatment of the precursor fibers successively. The composition and microstructure of B-C doped SiC precursor and its fibers were characterized by IR, XRD and SEM. Effect of the heat-treatment temperature on the composition, structure, mechanic property and oxidation resistance was studied. The results show that the introduction of boron in SiC fibers restrains the growth of SiC grains at high temperature treatment effectively, and simultaneously improves the thermal stability of the C-doped SiC fibers. B-C doped silicon carbide fibers obtained by heating the pre-oxidized fibers at 1600 °C were mainly composed of β -SiC and a small amount of O, B and N. B-C doped SiC fibers ownse better oxidation resistance than the C-doped SiC fibers, which can be attributed to the formation of borosilicate film during the high-temperature oxidation of the B-C doped SiC fibers. This film plays a role effectively in preventing the pith carbon in the doped fibers from oxidation.

收稿日期: 2018-05-04; 收到修改稿日期: 2018-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(51352001, 91016003) National Natural Science Foundation of China (51352001, 91016003)

作者简介: 余汉青(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: HQYusmile1207@163.com

通讯作者: 董志军, 教授, E-mail: dongzj72@sohu.com; 李轩科, 教授. E-mail: xkli@21cn.com

Key words: polycarbosilance; polyborosilazane; doping; SiC fiber; anti-oxidation

SiC 纤维作为一种低密度结构材料,具有高强度、高模量、热稳定性好、耐化学腐蚀、抗氧化等特性,是高性能复合材料的理想增强体,广泛应用于航空、航天和军事领域^[1]。通用型 SiC 纤维电阻率较高,具有良好的透波性能。通过对 SiC 纤维进行改性可以降低其电阻率,使其具有良好的吸波性能。研究表明, SiC 纤维的电阻率降低至 $10^{-2} \sim 10 \Omega \cdot \text{m}$ 范围时,表现出最佳的吸波性能^[2]。目前,商业化制备连续 SiC 纤维主要采用化学气相沉积法(CVD)和前驱体转化法(PD)。采用 CVD 法制备的 SiC 纤维中含有 W 或 C 芯,对电磁波具有强反射作用,因此不能直接作为吸波材料使用。PD 法制备 SiC 纤维的工序包括前驱体合成、熔融纺丝、不熔化处理、高温热处理等,可以通过对前驱体进行掺杂或调节过程工艺参数,改变纤维组分和结构,从而对 SiC 纤维介电性能进行调控。国防科技大学宋永才等^[3]将聚二甲基硅烷(PDMS)与聚氯乙烯(PVC)共热解聚合,得到 C 掺杂 SiC 前驱体(PCS-P),再经纺丝、不熔化和高温热处理,制备 C 掺杂 SiC 纤维。这种复合纤维具有高比强度和高比模量的特点,其电阻率可以通过改变 PCS-P 共混比例进行调节,是一种应用前景诱人的高温结构吸波材料。然而,在 SiC 纤维中掺杂沥青炭会降低纤维的抗氧化性能,主要原因在于碳材料在高于 450 °C 的有氧环境中就开始氧化,氧化会导致纤维力学性能的显著降低^[4]。此外,在 C 掺杂 SiC 纤维制备或使用过程中,当其所处环境温度在 1400 °C 以上时, SiC 会发生晶化,导致纤维力学性能急剧降低。

为了抑制高温下 SiC 晶粒的长大,同时提高纤维的致密化程度,有人尝试在 SiC 纤维制备过程中引入少量诸如 B、Al、Ti 的异质元素对其进行改性,在不同程度上抑制了 SiC 在高温下的结晶长大,其中以 B 掺杂的抑制生长效果最为显著^[5-6]。美国 Dow Corning 公司利用 PCS 纤维在不熔化过程中与 BCl_3/NH_3 的反应将 B 引入 SiC 纤维原丝。由于 B 沿纤维径向扩散阻力较大,很难从纤维表面到达纤维内部,造成 B 在纤维截面上的分布不均。厦门大学徐晓慧等^[7]在 SiC 纤维的熔融纺丝前驱体中添加少量硼粉制备 B 掺杂 SiC 纤维,由于纳米硼粉较易团聚,很难使其在前驱体中均匀分散,这直接导致 B 在 SiC 纤维表面和内部的分布不均,在很大程度上影响了 B 对 SiC 纤维的掺杂改性效果。

为了有效解决 B 在 SiC 纤维中的分散均匀性问题,本工作首先通过 PCS、PSNB 和 DSP 的低温共

混得到一种 B-C 掺杂 SiC 前驱体,前驱体经熔融纺丝、原丝预氧化和预氧丝高温热处理制备 B-C 掺杂 SiC 纤维。主要研究了 C 掺杂和 B-C 掺杂 SiC 纤维组成和微观结构与热处理温度的相关性,对两种纤维的力学性能和抗氧化性能进行了分析,初步探讨了 B-C 掺杂 SiC 纤维的抗氧化机理以及 B 抑制 SiC 晶粒长大的内在机制。

1 实验方法

1.1 实验原料

实验所用聚碳硅烷(PCS, 数均分子量 $M_n=1374$, 软化点 263 °C),苏州赛力菲陶纤有限公司生产;聚硼硅氮烷(PSNB, 数均分子量 $M_n=370$)由中科院化学所提供;煤沥青(软化点 84 °C)由济宁碳素集团有限公司提供。

1.2 C 掺杂和 B-C 掺杂 SiC 纤维的制备

将煤沥青研磨成粉末后溶解在二甲苯(C_8H_{10} , 分析纯)中,通过过滤除去不溶物,然后将滤液在 130 °C 减压蒸馏 6 h,冷却至室温后得到二甲苯可溶沥青(DSP)。再将聚碳硅烷(PCS)以及二甲苯可溶沥青(DSP)按照 4:1 的比例(质量比,下同)溶于 C_8H_{10} 中,然后在氩气气氛(纯度 99.99%)中 245 °C 混合搅拌 3 h,冷却至室温后得到 C 掺杂 SiC 前驱体。将聚碳硅烷、二甲苯可溶沥青以及聚硼硅氮烷按照 15:4:1 的比例溶于 C_8H_{10} 中,然后在 Ar (纯度 99.99%)气保护下 245 °C 混合搅拌 3 h,冷却至室温后得到 B-C 掺杂 SiC 前驱体,记为 PCS-DSP20-PSNB5。

取适量 C 掺杂和 B-C 掺杂 SiC 前驱体,置于单孔纺丝机的纺丝罐中,在氩气气氛保护下升温至 320~340 °C,保温 3 h。调节纺丝罐内的压力至 0.25~0.60 MPa,使熔融态前驱体从喷丝板(孔径为 200 μm)挤出,挤出的熔体纤维在空气中冷却固化后卷绕在收丝鼓上。取一定量的 C 掺杂和 B-C 掺杂 SiC 纤维原丝,将其置于预氧化炉中,在空气气氛中升温至 180~200 °C 保温 10 h 进行不熔化处理。纤维的不熔化处理完成后,将其装入带盖的石墨坩埚中,置于碳化炉内,在氩气气氛保护下升温至 900~1600 °C,保温 1 h,得到不同温度热处理的 C 掺杂和 B-C 掺杂 SiC 纤维。

1.3 试样的分析、表征及性能测试

采用 VERTEX 70 型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)对试样进行官能团分析,扫描范围为 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。

^{11}B NMR 采用 AVANCE III HD500 型固体核磁共振

波谱仪,以 TMS 为化学位移标准进行测定,样品转速为 4 kHz。采用荷兰产 Philips χ' Pert MPD Pro 型转靶 X 射线衍射仪(以 Cu K_α 为辐射源,波长为 0.15406 nm, $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$)分析试样物相组成,根据 Scherrer 公式 $L=K\lambda/D\cos\theta$ 可以计算出晶粒尺寸 L , 式中: K 为 Scherrer 常数, λ 为 X 射线波长, D 为半峰宽, θ 为衍射角。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Electron corporation, ESCALAB 250Xi)分析试样的元素组成及其存在形态。采用德国 Elementar 公司生产的 Vario EL 型元素分析仪测定试样中 C 元素的含量;试样中 O 元素的含量采用 IRO-I 型氧测定仪测定;试样中 B、Si 元素的含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定。采用搭载能谱仪(EDS)的 NOVA400 NANOSEM 型场发射扫描电子显微镜观察试样的微观形貌。采用 XQ-1C 型纤维电子强力仪测试试样的拉伸强度,试样标距为 25 mm,拉伸速率为 5 mm/min,样本数 25。

将 900 °C 热处理得到的 C 掺杂和 B-C 掺杂 SiC 纤维置于管式炉在空气气氛中进行等温氧化实验。氧化温度分别为 1000、1200 和 1400 °C;氧化时间为 1 h。氧化实验结束后,收集冷却至室温的纤维样品,对其进行分析和表征。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 和 NMR 分析

图 1(a)为 DSP、PSNB、PCS 及由这三种原料通过低温共混得到的 B-C 掺杂 SiC 前驱体的红外光谱图。从 DSP 的红外光谱可以看出,波数在 1600 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C=C 的伸缩振动,波数在 $870\sim750\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由芳环上 C-H 面外弯曲振动引起。在 PCS 的红外光谱图中,饱和 C-H 的伸缩振动吸收峰出现在 2950 和 2900 cm^{-1} 处, Si-H 的伸缩振动吸收峰出现在 2100 cm^{-1} 处, Si-CH₃ 的变形振动吸收峰出现在 1250 和 830 cm^{-1} 处, 1020 cm^{-1} 处的吸收峰则由 Si-CH₂-Si 键的骨架振动引起。对 PSNB 而言,在 3210 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 N-H 键的伸缩振动、 1510 cm^{-1} 处的吸收峰由 B-N 键的伸缩振动引起。对比 DSP、PSNB、PCS 与 B-C 掺杂 SiC 前驱体的红外谱可以看出,掺杂前驱体的红外谱图基本上由 DSP、PSNB 和 PCS 的红外谱图叠加而成,前驱体中没有形成新的特征峰,这表明 DSP、PSNB 和 PCS 三种原料在低温共混过程中没有发生化学反应,是一个简单的物理过程。由于 B-C 掺杂 SiC 前驱体中聚硼硅氮烷的含量较低,在其红外谱图中没有发现明显的与 N-H 和 B-N 伸缩振动有关的吸收

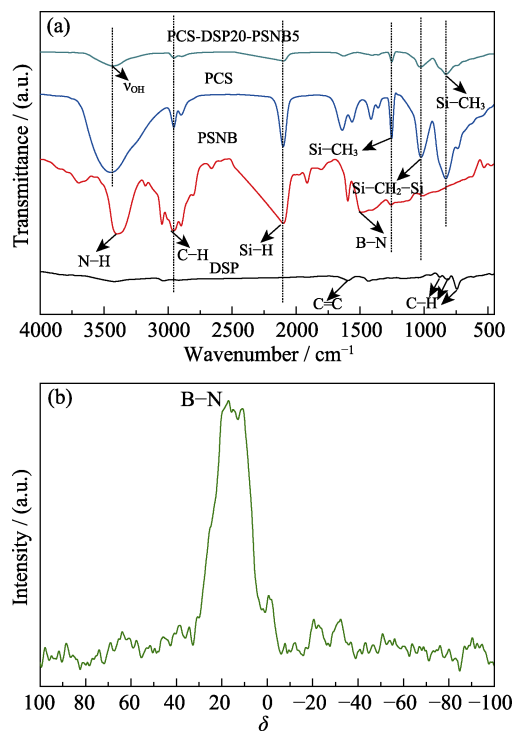


图 1 原料及 B-C 掺杂 SiC 前驱体的 FT-IR 谱图(a)及 B-C 掺杂 SiC 前驱体的 ^{11}B NMR 谱图(b)

Fig. 1 FT-IR spectra of raw materials and B-C-doped SiC precursor (a) and ^{11}B NMR spectra of B-C-doped SiC precursor (b)

峰。为了进一步证实 B-C 掺杂 SiC 前驱体中 B 的存在,对其进行了 ^{11}B 核磁共振分析,如图 1(b)所示。图中化学位移 $\delta=0\sim30$ 之间的峰可以归属于 B-N 键^[8],表明 B-C 掺杂 SiC 前驱体中的 B 主要以 B-N 键形式存在。

2.2 XRD 分析

图 2(a)为不同温度热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维的 XRD 谱图,由图可见,900 和 1300 °C 热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维呈无定形结构,在衍射角 $2\theta=22^\circ$ 附近出现的强度较弱且宽化的衍射峰可以归属于无定形 SiC_xO_y 相^[9]。1400 °C 热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维在 $2\theta=36.5^\circ$ 、 60° 和 72° 处存在三个强度较低的衍射峰,与 β -SiC 的(111)、(220)和(311)晶面的衍射峰位置基本吻合,这表明预氧丝经 1400 °C 热处理后转变成了含有 SiC 微晶的纤维, SiC 微晶的形成与高温下无定形 SiC_xO_y 的相分离有密切关系。当热处理温度由 1400 °C 升高至 1500 °C 时, C 掺杂 SiC 纤维在 $2\theta=36.5^\circ$ 、 60° 和 72° 处的衍射峰强度明显增强,并在 $2\theta=42^\circ$ 和 75.5° 处出现了两个微弱的衍射峰,分别对应 β -SiC 的(200)和(222)晶面,这可能是由 SiC 晶粒在高温下的结晶长大所致。进一步升高热处理温度至 1600 °C 时, C 掺杂 SiC 纤维的衍射峰基本无变化。

与 C 掺杂 SiC 纤维类似,当热处理温度为 900

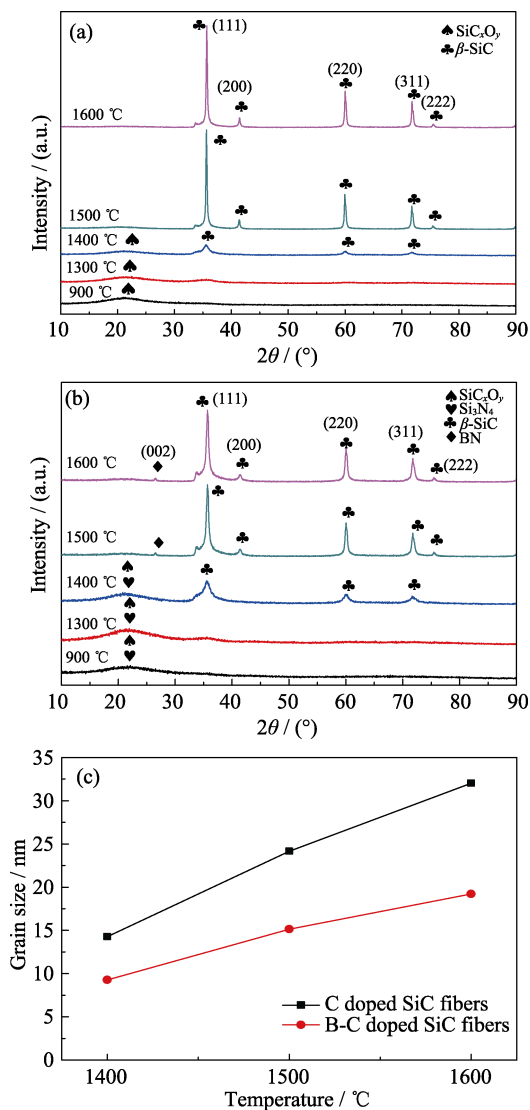


图 2 不同温度热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维(a)、B-C 掺杂 SiC 纤维(b)的 XRD 谱图及热处理温度对掺杂 SiC 纤维晶粒尺寸的影响(c)

Fig. 2 XRD patterns of C doped SiC fibers (a) and B-C doped SiC fibers (b), dependence of grain size on the heat-treatment temperature for the doped SiC fibers (c)

和 1300 °C 时, 得到的 B-C 掺杂 SiC 纤维也具有无定形结构, 在衍射角 $2\theta=22^\circ$ 附近存在一个宽化的衍射峰, 可以归属于无定形 SiC_xO_y 和 Si_3N_4 (见图 2(b))。当热处理温度由 1300 °C 升高至 1400 °C 时, B-C 掺杂 SiC 纤维在 $2\theta=36.5^\circ$ 、 60° 和 72° 处出现了 β -SiC 的衍射峰。当热处理温度升高至 1500 和 1600 °C 时, 除了 β -SiC 的衍射峰外, 在 $2\theta=26.5^\circ$ 处还出现了一个微弱的衍射峰, 对应 BN 的 (002) 晶面。预氧丝在高温热处理过程中, 其中的 PSNB 会发生分解反应, 在 B-C 掺杂 SiC 纤维中形成 Si_3N_4 和 BN 相^[10]。

图 2(c) 是 C 掺杂及 B-C 掺杂 SiC 纤维的晶粒尺寸随热处理温度变化的关系曲线, 从图中可以看出, C 掺杂及 B-C 掺杂 SiC 纤维的晶粒尺寸均随热处理

温度升高而增大。前者的增幅明显高于后者, 并且在相同的热处理温度下, B-C 掺杂 SiC 纤维的晶粒尺寸明显小于 C 掺杂 SiC 纤维, 这表明高温下 B 对 SiC 晶粒的生长确实具有抑制作用。

2.3 SEM/EDS 分析

图 3 为不同温度热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维的 SEM 照片及 EDS 图谱。从图 3(a) 可以看出, 1300 °C 热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维表面光滑, 粗细均匀, 直径在 20 μm 左右, 纤维之间没有发生并丝现象。图 3(b) 是 C 掺杂 SiC 纤维表面的 EDS 图谱, 由图可见, 纤维表面主要含有 Si、C、O 三种元素, 且沿纤维轴向分布较为均匀。1400 °C 热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维局部区域可以观察到大量白色晶须状物质 (图 3(c))。EDS 分析表明, 这些晶须状物质主要由 Si 和 C 两种元素组成, 初步推断为 SiC 晶须^[11]。当热处理温度升高到 1500 °C 时, 纤维直径略有减小, 其表面有大量白色颗粒形成。这些颗粒主要由 Si、C 元素组成 (图 3(d)), 结合前面 XRD 分析可知, 这些白色颗粒为 SiC。SEM 观察和 EDS 分析表明, C 掺杂 SiC 纤维在 1500 °C 发生了明显的晶化。进一步升高热处理温度至 1600 °C 时, C 掺杂 SiC 纤维表面白色颗粒的尺寸明显增大, 纤维表面变得更加粗糙, 这表明 SiC 的晶化程度随热处理温度的升高而增大。

图 4 为不同温度热处理得到的 B-C 掺杂 SiC 纤维的 SEM 照片、EDS 图谱及 EDS 面扫描元素分布图。比较图 3(a) 和图 4(a) 不难发现, 在相同温度 (1300 °C) 下热处理得到的 B-C 掺杂 SiC 纤维的直径比 C 掺杂 SiC 纤维大, 大约在 22 μm 左右; B-C 掺杂 SiC 纤维表面比 C 掺杂 SiC 纤维略显粗糙, 主要由 Si、C、O 及少量的 B、N 元素组成, 这些元素沿纤维轴向均匀分布 (图 4(b))。升高热处理温度至 1400 °C 时, B-C 掺杂 SiC 纤维的直径略有降低, 在纤维束内部同样可以观察到大量白色的 SiC 晶须 (图 4(c))。进一步升高热处理温度至 1500 °C 时, 纤维表面出现了大量的颗粒状物质, 颗粒的平均尺寸明显小于 1500 °C 热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维表面的颗粒尺寸 (图 4(d))。当热处理温度升高至 1600 °C 时, B-C 掺杂 SiC 纤维表面的颗粒尺寸不再有明显变化 (图 4(e))。图 4(f) 是 B-C 掺杂 SiC 纤维截面的 SEM 照片, 从图中可以看出, 纤维内部颗粒尺寸较小, 结构较为致密。图 4(g-k) 是 Si、C、B、O 和 N 在纤维截面上的分布图, 由图可见, 上述五种元素在纤维截面上的分布较为均匀。SEM 观察结合 XRD 分析表明, 掺杂 SiC 纤维内部均匀分散的 B 对高温下 SiC 的结晶长大具有良好的抑制作用。B-C 掺杂 SiC 纤维中 B 的主要存在形式为 BN, BN 在高温下对晶

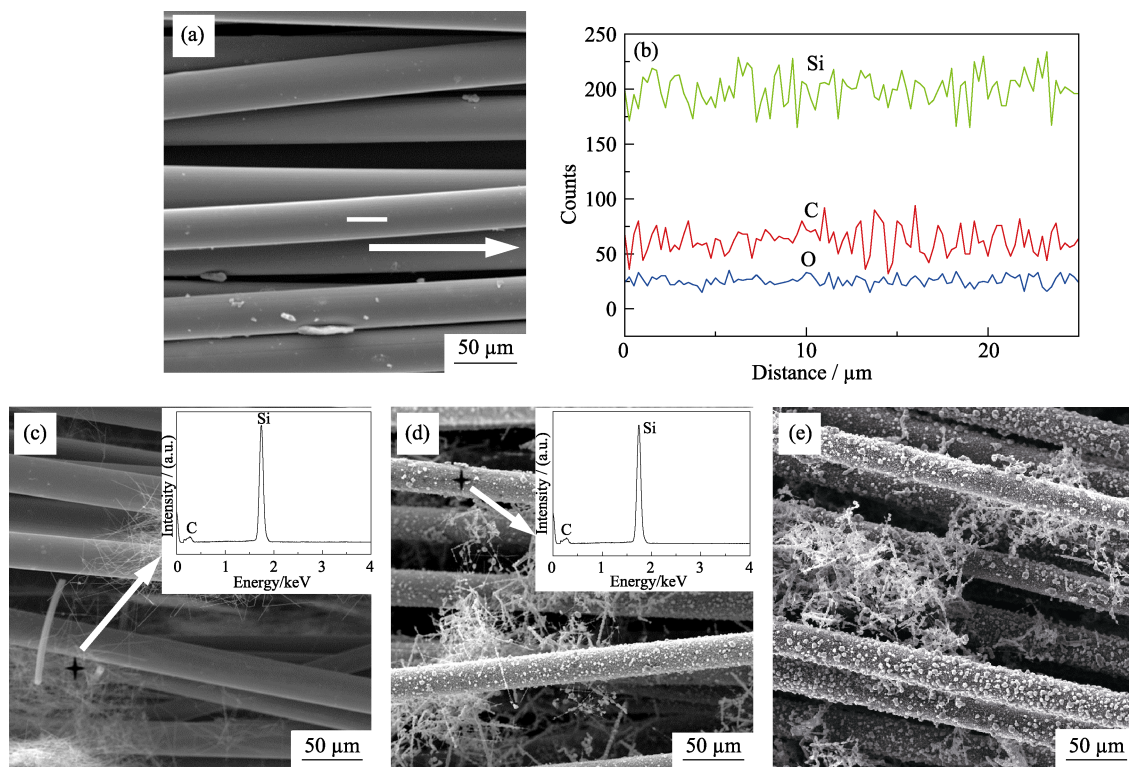


图3 不同温度热处理得到的C掺杂SiC纤维的SEM照片及EDS图谱
Fig. 3 SEM images and EDS patterns of C doped SiC fibers after heat treatment at (a, b) 1300, (c) 1400, (d) 1500, and (e) 1600 °C
(b) is line scanning for sample in (a), and insets in (c, d) are the corresponding EDS patterns

界的移动起到了阻碍作用,降低了晶界的迁移速率,抑制了SiC晶粒的长大,从而使B-C掺杂SiC纤维在高温下能够保持稳定的组成和结构^[12-13]。

2.4 掺杂SiC纤维拉伸强度分析

图5为C掺杂及B-C掺杂SiC纤维的拉伸强度随热处理温度变化的关系曲线,由图可见,当热处理温度为900~1300 °C时,C掺杂及B-C掺杂SiC纤维的拉伸强度随着热处理温度的升高而上升,相同温度热处理得到的B-C掺杂SiC纤维的拉伸强度略低于C掺杂SiC纤维。当热处理温度升至1400 °C时,C掺杂及B-C掺杂SiC纤维拉伸强度略有下降,C掺杂SiC纤维略高于B-C掺杂SiC纤维。当热处理温度超过1400 °C时,C掺杂及B-C掺杂SiC纤维的拉伸强度均急剧下降,C掺杂SiC纤维的拉伸强度的降幅较B-C掺杂SiC纤维更大。

纤维拉伸强度与纤维的组成和微观结构有密切关系。表1和表2分别为不同温度热处理得到的C掺杂SiC纤维和B-C掺杂SiC纤维的组成。

由表1可见,随着热处理温度的升高,C掺杂SiC纤维Si含量逐渐升高,C和O含量逐渐降低。在热处理温度低于1400 °C时,C掺杂SiC纤维内部 SiC_xO_y 相还未发生剧烈分解^[14],主要以无定形形式存在,纤维致密化程度随热处理温度的升高而增大,表现

为纤维的拉伸强度随热处理温度的升高而上升。当热处理温度超过1400 °C时, SiC_xO_y 相发生剧烈的分解反应,产生大量的CO和SiO气体,同时SiC晶粒在高温下迅速长大^[15],在纤维内部形成微裂纹和孔洞等缺陷,导致C掺杂SiC纤维的拉伸强度迅速降低。B-C掺杂SiC纤维中Si、O和C含量随热处理温度的变化趋势与C掺杂SiC纤维相同,B和N含量随热处理温度的变化不大(见表2)。在热处理温度低于1400 °C时,B-C掺杂纤维的拉伸强度随热处理温度的升高而增大,其原因与C掺杂SiC纤维相同,但由于B-C掺杂SiC纤维表面相对粗糙,内部结构相对疏松,因此相同热处理温度下B-C掺杂SiC纤维的拉伸强度略低于C掺杂SiC纤维。当热处理温度高于1400 °C时,B-C掺杂SiC纤维中B对SiC晶粒的生长起到了抑制作用,避免了SiC晶粒的迅速长大以及由此在纤维内部形成的缺陷,因此,B-C掺杂SiC纤维拉伸强度随热处理温度升高而下降的幅度明显低于C掺杂SiC纤维。

2.5 抗氧化性分析

图6(a)为900 °C热处理得到的C掺杂SiC纤维在1000、1200、1400 °C等温氧化1 h所得产物的XRD图谱,从图中可以看出,C掺杂SiC纤维在1000和1200 °C空气气氛中氧化1 h后,在 $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$ 之间产

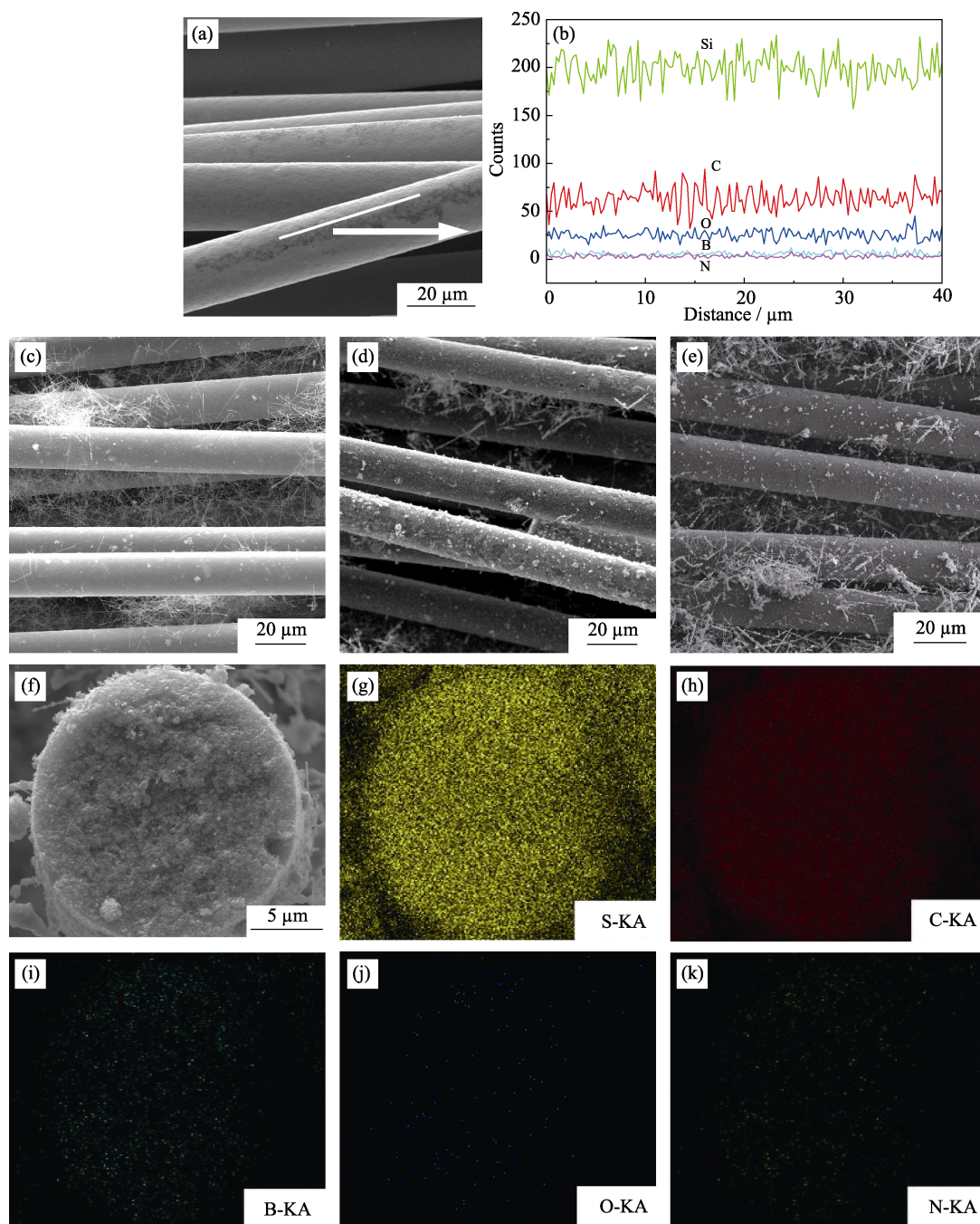


图 4 不同温度热处理得到的 B-C 掺杂 SiC 纤维的 SEM 照片(a,c~f)、EDS 图谱(b)及 EDS 面扫描元素分布图(g~k)

Fig. 4 SEM image s(a, c~f), EDS patterns (b) and EDS mapping (g~k) of B-C doped SiC fibers after heat-treatment at different temperatures (a, b) 1300 °C; (c) 1400 °C; (d) 1500 °C; (e-k) 1600 °C

生了一个微弱的衍射宽峰,可以归属于无定型 SiO_2 。当氧化温度升高至 1400 °C 时, C 掺杂 SiC 纤维的氧化产物在 $2\theta=22.5^\circ$ 和 36.5° 处产生了两个明显的衍射峰,前者可以归属于 $\alpha\text{-SiO}_2$, 后者可以归属为 $\beta\text{-SiC}$ 。XRD 分析表明,在高温空气气氛中, C 掺杂 SiC 纤维处一方面会发生氧化生成 SiO_2 , 另一方面 SiO_2 和 SiC 晶粒随氧化温度的升高会不断长大。

图 6(b)为 900 °C 热处理得到的 B-C 掺杂 SiC 纤维在 1000、1200、1400 °C 等温氧化 1 h 所得产物的

XRD 图谱,由图可见, B-C 掺杂 SiC 纤维在 1000 °C 氧化 1 h 后,在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 之间产生了一个强度较低、可以归属为无定型 SiC_xO_y 、 SiO_2 及 Si_3N_4 的宽化衍射峰^[16]。氧化温度升高至 1200 °C 时, B-C 掺杂 SiC 纤维在 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 之间的衍射峰强度明显增强。进一步升高氧化温度至 1400 °C 时, B-C 掺杂 SiC 纤维的氧化产物在 $2\theta=22.5^\circ$ 处出现了一个可以归属于 $\alpha\text{-SiO}_2$ 微晶的衍射峰。此外,在氧化产物中还出现了微弱的 Si_3N_4 、SiC 和 BN 的衍射峰^[17]。

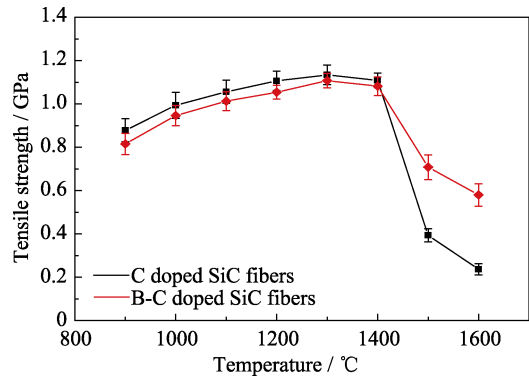


图 5 C 掺杂及 B-C 掺杂 SiC 纤维的拉伸强度随热处理温度变化的关系曲线

Fig. 5 Dependence of tensile strength on the heat-treatment temperature for C doped and B-C doped SiC fibers

表 1 不同温度热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维的组成

Table 1 Chemical composition of C doped SiC fibers after heat-treatment at different temperatures

| Composition/wt% | 900 °C | 1300 °C | 1400 °C | 1500 °C |
|-----------------|--------|---------|---------|---------|
| Si | 42.68 | 51.82 | 54.98 | 64.54 |
| C | 36.46 | 31.76 | 30.87 | 25.75 |
| O | 20.68 | 16.42 | 14.15 | 9.71 |

表 2 不同温度热处理得到的 B-C 掺杂 SiC 纤维的组成

Table 2 Chemical composition of B-C doped SiC fibers after heat-treatment at different temperatures

| Composition/wt% | 900 °C | 1300 °C | 1400 °C | 1500 °C |
|-----------------|--------|---------|---------|---------|
| Si | 47.94 | 58.73 | 61.90 | 71.43 |
| C | 34.75 | 30.32 | 28.36 | 23.48 |
| O | 16.95 | 12.58 | 9.34 | 4.80 |
| B | 0.21 | 0.22 | 0.22 | 0.23 |
| N | 0.15 | 0.15 | 0.16 | 0.16 |

900 °C 热处理得到的 C 掺杂 SiC 纤维在空气气氛中等温氧化 1 h 后试样表面的表面形貌和元素组成如图 7 所示, 1000 °C 下的氧化产物表面主要含有 Si、C、O 三种元素。结合 XRD 分析可知, 氧化后的纤维表面含有 SiO_2 , 它由 SiC_xO_y 与 O_2 反应生成

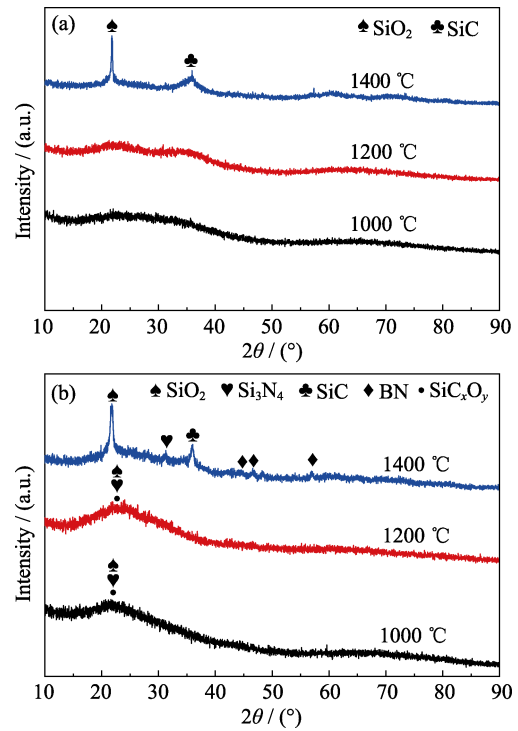


图 6 C 掺杂(a)、B-C 掺杂(b)SiC 纤维在空气中 1000、1200、1400 °C 等温氧化 1 h 后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of C doped (a) and B-C doped (b) SiC fibers after isothermal oxidation at 1000, 1200 and 1400 °C in air for 1 h

(反应式(1))。由于 SiO_2 在 1000 °C 下的流动性较差, 不能封填纤维表面自由碳氧化后形成的缺陷, 氧气迅速扩散到达纤维内部, 导致碳的氧化烧蚀, 因而在纤维表面留下了很多的孔洞(图 7(a))。氧化温度升高至 1200 °C 时, SiO_2 的流动性变好, 非晶态纤维表面能降低^[18], 可以愈合因自由碳烧蚀形成的裂纹和孔洞, 在纤维表面形成一层连续致密的保护膜(图 7(b))。EDS 分析表明, 这层保护膜主要由 Si、O 元素组成, 不含 C 元素。进一步升高氧化温度至 1400 °C 时, 保护膜中产生了很多的微裂纹, 局部区域保护膜剥落较严重(图 7(c)), 这主要是由于纤维表面的 SiO_2 保

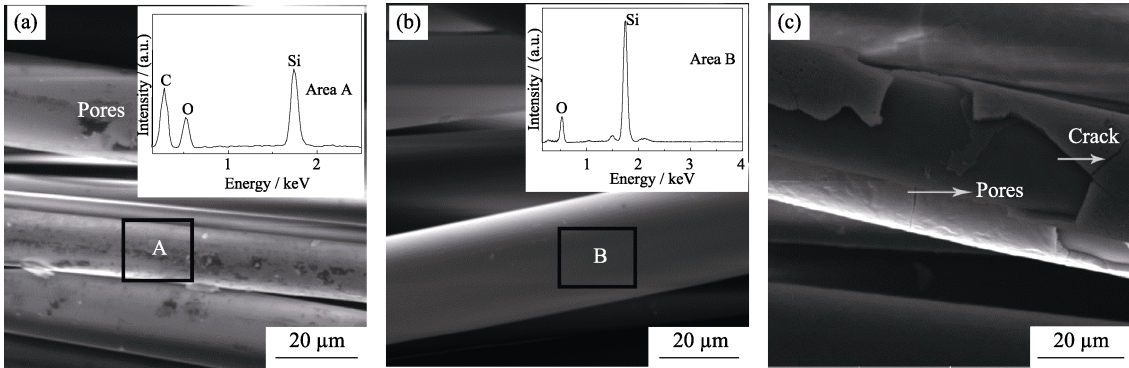


图 7 C 掺杂 SiC 纤维在空气中 1000 (a)、1200 (b)、1400 °C (c) 等温氧化 1 h 后的 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig. 7 SEM images, EDS patterns of C doped SiC fibers after isothermal oxidation at 1000 °C (a), 1200 °C (b), and 1400 °C (c) in air for 1 h

护膜与纤维基体热膨胀系数不匹配,在高温下膜内形成了较大的热应力所致。



图 8 为 900 °C 热处理得到的 B-C 掺杂 SiC 纤维在 1000、1200、1400 °C 等温氧化 1 h 所得产物的 SEM 照片。比较图 7(a)和 8(a)可见, B-C 掺杂 SiC 纤维经 1000 °C 氧化后,纤维表面较相同温度下氧化后的 C 掺杂 SiC 纤维致密,没有形成孔洞等缺陷。图 8(b)是在 1200 °C 氧化 1 h 后的 B-C 掺杂 SiC 纤维表面的 SEM 照片,从图中可以看出,氧化后的纤维表面变得比较光滑,结构较为致密,没有形成裂纹。进一步升高氧化温度至 1400 °C 时,纤维表面氧化形成了一层厚度约为 2.5 μm 的玻璃层,沿纤维长度方向可以观察到少量的微裂纹(图 8(c~d)),玻璃层与纤维基体结合较好,没有发生剥落现象(图 8(d))。

为了进一步研究 B-C 掺杂 SiC 纤维的抗氧化机理,对其氧化产物进行了 XPS 分析。图 9(a)是 B-C 掺杂 SiC 纤维在 1200 °C 氧化 1 h 所得产物的 XPS 宽扫描谱图。图中出现了 O1s、N1s、C1s、B1s 和 Si2p 五个特征峰,表明氧化后的 B-C 掺杂 SiC 纤维中含有 O、N、C、B 和 Si 元素。图 9(b)是 Si 2p 高分辨率谱图的分峰拟合曲线,图中结合能为 100.4 eV 处的特征峰对应 SiC, 102 eV 处的特征峰对应 Si₃N₄, 103.7 eV 处的特征峰对应 SiO₂, 而 106 eV 处的特征峰则对应硼硅酸盐(B₂O₃·xSiO₂)^[19]。图 9(c)是 B1s 高分辨率谱图的分峰拟合曲线,图中结合能为 190.8 eV

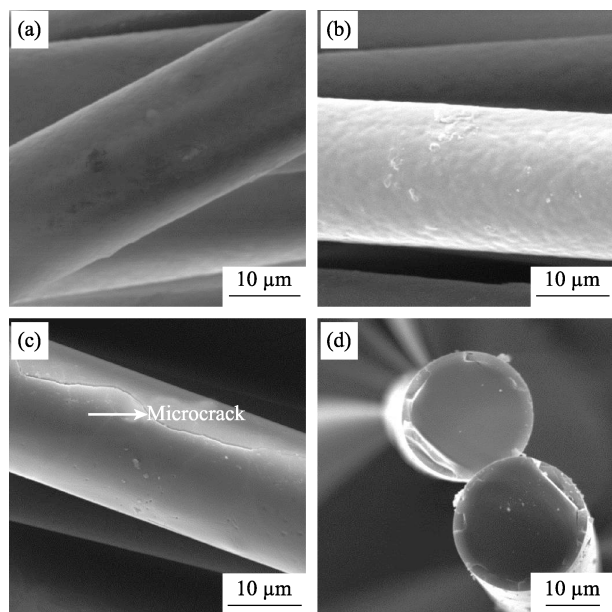


图 8 B-C 掺杂 SiC 纤维在 1000 (a)、1200 (b)、1400 °C (c, d) 等温氧化 1 h 后的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of B-C doped SiC fibers after isothermal oxidation at 1000 (a), 1200 (b), 1400 °C (c, d) in air for 1 h

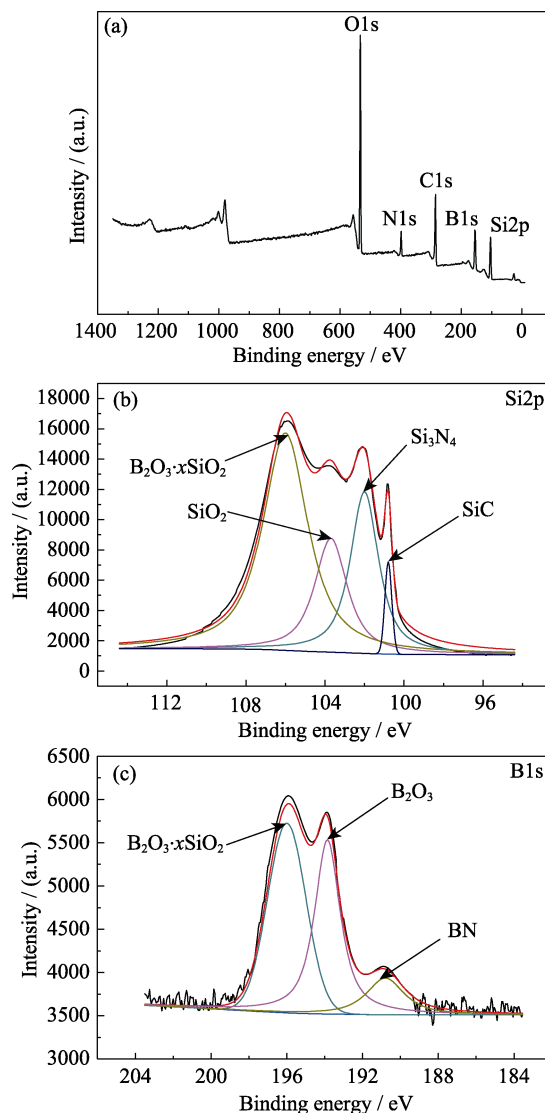
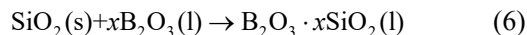
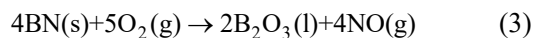
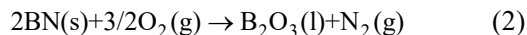


图 9 1200 °C 氧化 1 h 后的 B-C 掺杂 SiC 纤维 XPS 宽扫描谱图(a)及 Si2p(b)和 B1s(c)的高分辨率谱图

Fig. 9 XPS wide scan spectra (a) and high resolution XPS spectra for B1s (b) and Si2p (c) region of the B-C doped SiC fibers after oxidation at 1200 °C for 1 h

处的特征峰对应 BN, 194 eV 处的特征峰对应 B₂O₃, 而 196 eV 处的特征峰则对应硼硅酸盐(B₂O₃·xSiO₂)^[19]。XPS 分析表明, B-C 掺杂 SiC 纤维在 1200 °C 氧化形成了 B₂O₃、SiO₂ 和 B₂O₃·xSiO₂。B₂O₃ 由 BN 氧化产生, 其可能发生的反应见式(2)和(3)。SiO₂ 由 SiC_xO_y 和 Si₃N₄ 氧化形成, 其可能发生的反应见式(1)、(4)和(5)。B₂O₃·xSiO₂ 则由 B₂O₃ 和 SiO₂ 反应形成, 其可能发生的反应见式(6)^[20]。B₂O₃ 在 600~1100 °C 以液相形式存在, 流动性较好, 对纤维表面氧化形成的裂纹和孔洞具有自愈合作用, 增大了氧气的扩散阻力, 降低了纤维的氧化速率。因而, B-C 掺杂 SiC 纤维在 1000 °C 表现出了良好的抗氧化性。在 1100~1500 °C 之间, B₂O₃ 会大量挥发, 但当 B₂O₃ 和 SiO₂ 共存时,

它们发生反应形成了稳定的硼硅酸盐玻璃膜。该玻璃膜具有较低的氧扩散系数和较好的流动性^[19-20], 可以实现纤维表面的自由碳与氧气的有效隔离, 避免了碳的氧化烧蚀。



3 结论

1) 通过 PCS、PSNB 与 DSP 的低温共混得到了 B-C 掺杂 SiC 前驱体, 前驱体经熔融纺丝、预氧化及高温热处理后制得了 B-C 掺杂 SiC 纤维, B 元素和 C 元素在纤维表面和内部分布较为均匀。

2) C 掺杂和 B-C 掺杂 SiC 纤维的拉伸强度随热处理温度升高呈现先增大后减小的趋势, 1300 °C 热处理得到的掺杂纤维拉伸强度最大。B-C 掺杂 SiC 纤维中 B 的引入对高温下 SiC 晶粒的生长具有明显的抑制作用, 避免了由于 SiC 晶粒粗化导致的纤维拉伸强度的下降。

3) B-C 掺杂 SiC 纤维的抗氧化性能明显优于 C 掺杂 SiC 纤维。B-C 掺杂 SiC 纤维在氧化过程中同时生成 B_2O_3 和 SiO_2 玻璃相, 它们能够相互反应生成硼硅酸盐保护层, 避免了掺杂 SiC 纤维中的沥青炭的氧化。

参考文献:

- [1] 杨连, 黎阳, 洪流, 等. 功能化碳化硅纤维研究进展. 人工晶体学报, 2016, **45**(5): 1397–1403.
- [2] 班国东, 刘朝辉, 叶圣天, 等. 新型涂覆型雷达吸波材料的研究进展. 表面技术, 2016, **45**(6): 140–146.
- [3] 宋永才, 王娟, 冯春祥. 由 PDMS 与 PVC 共热解聚碳硅烷制备 SiC-C 纤维. 材料研究学报, 2004, **18**(3): 295–300.
- [4] ZUO X, DONG Z, LI W, *et al.* Oxidation behavior of carbon-silicon and carbon-boron-silicon alloys derived from solvent-soluble silicon and boron-silicon-doped coal-tar pitches. *Materials and Technology*, 2014, **48**(1): 59–66.
- [5] BERNARD S, MAJOULET O, SANDRA F, *et al.* Direct synthesis of periodic mesoporous silicoboron carbonitride frameworks via the nanocasting from ordered mesoporous silica with boron-modified

- polycarbosilazane. *Advanced Engineering Materials*, 2013, **15**(3): 134–140.
- [6] HANG S X, HAO S C, ZHU Y. Preparation and properties of pinacolborane modified polycarbosilane as SiC fiber precursor. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, 2015, **25**(6): 1–5.
- [7] XU X H, MAO Y, CHEN F, *et al.* Effects of oxidation cross-linking and sintering additives (TiN, B) on the formation and heat-resistant performance of polymer-derived SiC (Ti, B) films. *Ceramics International*, 2016, **42**(7): 8636–8644.
- [8] LEE J, BUTT D P, BANEY R H, *et al.* Synthesis and pyrolysis of novel polysilazane to SiBCN ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**(37): 2995–3005.
- [9] GUO A, ROSO M, MODESTI M, *et al.* Characterization of porosity, structure, and mechanical properties of electrospun SiOC fiber mats. *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(12): 4221–4231.
- [10] TANG Y, WANG J, LI X D, *et al.* Preceramic polymer for SiBNC fiber via one-step condensation of silane, BCl_3 , and silazane. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **110**(2): 921–928.
- [11] FU Q, LI H, S HI X, *et al.* Microstructure and growth mechanism of SiC_w whiskers on carbon/carbon composites prepared by CVD. *Materials Letters*, 2005, **59**(19/20): 2593–2597.
- [12] HEMIDA A T, TENAILLEAU H, BARDEAU L, *et al.* A quasi-stoichiometric SiC-based experimental fibre obtained from a boron-doped polycarbosilane precursor. *Journal of Materials Science*, 1997, **32**(21): 5791–5796.
- [13] CAO F, LI X D, KIM D P. Efficient curing of polymethylsilane by borazine and reaction mechanism study. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, **688**(1): 125–131.
- [14] YUAN QIN, SONG YONG-CAI. Effect of SiC_2O_3 decomposition on densification of $\text{SiCO}(\text{Al})$ fibers during sintering process. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(12): 1320–1326.
- [15] CHOLLON G, CZERNIAK M, PAILLER R, *et al.* A model SiC-based fibre with a low oxygen content prepared from a polycarbosilane precursor. *Journal of Materials Science*, 1997, **32**(4): 893–911.
- [16] CINIBULK M K, PART HASARAT HY T A. Characterization of oxidized polymer-derived SiBCN fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(10): 2197–2202.
- [17] MULLER A, ZERN A, GERSTEL P, *et al.* Boron-modified poly(propenylsilazane)-derived Si-B-C-N ceramics: preparation and high temperature properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**(9/10): 1631–1643.
- [18] LIPOWITZ J. Structure and properties of ceramic fibers prepared from organosilicon polymers. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers*, 1991, **1**(3): 277–297.
- [19] KOBAYAS HI K, MAEDA K, SANO H, *et al.* Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B_4C -SiC powders. *Carbon*, 1995, **33**(4): 397–403.
- [20] WU H, ZHANG W. Fabrication and properties of ZrB_2 -SiC-BN machinable ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30**(4): 1035–1042.