

电化学处理后 CVD 法 SiC 纤维阻抗特性及电阻率测量^{*}

罗 鯤 石南林 段亚丁 祖亚培 史志明

(中国科学院金属研究所 沈阳 110015)

摘 要 采用交流阻抗法在 50 Hz ~ 50 000 Hz 范围内测量了电化学处理前后的 CVD 法 SiC 纤维样品, 确定其具有电阻阻抗特征。通过模拟电路分析推导出计算纤维平均体电阻率及表面层电阻率的方法, 并计算出 SiC 纤维表面氧化层的电阻率为 $5 \times 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ 左右。讨论了电阻率的影响因素。

关键词 CVD, SiC 纤维, 电阻抗特性, 电阻率

Impedance Characteristics and Specific Resistance of Electrochemically Treated CVD SiC Fibers

Luo Kun Shi Nanlin Duan Yading Zu Yapei Shi Zhiming

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences Shenyang 110015)

Abstract The impedance characteristics of CVD SiC fibers before and after electrochemical treatment are detected by alternating current impedance method in frequency range of 50 Hz ~ 50 kHz, and are confirmed to be resistive. Analyzed by simulative circuit, a method to calculate the bulk specific resistance of the SiC fiber and the specific resistance of the oxide surface layer is employed, and specific resistance of the oxide surface layer is about $5 \times 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ as a result. Various factors of effect on the specific resistance are also discussed in this paper.

Key words CVD, SiC fiber, Impedance characteristic, Specific resistance

CVD 法 SiC 纤维具有高比强度、比刚度和较好的高温稳定性, 不仅是 Ti、TiAl 金属基以及陶瓷基复合材料的理想增强剂^[1], 而且还具有良好的电磁波吸收性能。这一性能与纤维的电阻率有关, 有关研究表明, SiC 纤维的电阻率取 $10^0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 之间吸波性能较好, 如取 $10^1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 之间更好^[2]。采用电化学表面处理不但可使 SiC 纤维的力学性能显著提高, 而且也可使其阻抗发生改变^[3]。因此电阻抗特性分析以及电阻率测量对于研究 CVD 法 SiC 纤维的电磁波吸收性能具有十分

重要的意义。目前尚未见相应的研究报道。本文目的在于采用双电极交流阻抗法测量 SiC 纤维的电阻抗, 在此基础上采用模拟电路分析方法, 同时计算 SiC 纤维综合体电阻率以及表面层电阻率, 讨论对电阻率的影响因素, 从而指导 SiC 纤维吸波复合材料的设计。

1 实验过程

实验中的 SiC 纤维均是使用 CVD 法在直径为 0.01 mm 左右的钨丝上沉积制备的, SiC 纤维的直径为 0.1 mm 左右^[4]。选择了无涂层 CVD 法 SiC 纤

收稿日期: 2000 - 05 - 29

* 国家 863 课题资助项目: 863 - 715 - 011 - 0130

罗鯤, 1966 年出生, 博士研究生, 主要从事碳化硅纤维和碳纤维表面改性处理及其对纤维力学性能和电磁性能影响的研究工作

维和电化学处理后带有表面 SiO₂ 涂层的 SiC 纤维两种样品。使用 M398 EIS SOFTWARE 系统进行电阻抗测量。

2 SiC 纤维的电阻抗特性

实际测量 SiC 纤维的电阻抗与测量频率之间的关系如图 1、图 2 所示。观察发现,无涂层的 SiC 纤维在频率低于 10 kHz 时,阻抗波动较小,当频率继续增加时阻抗明显增大;表面有氧化硅涂层的 SiC 纤维阻抗变化规律基本相同,只是变化幅度较大。至于频率大于 10 kHz 时纤维的阻抗出现了一个突变的原因尚不清楚,有待于进一步研究。但是两种 SiC 纤维样品的交流阻抗曲线在一个相当宽的频率范围内(50 Hz ~ 50 kHz)相角变化很小($-2^\circ < \alpha < 2^\circ$),呈现典型的电阻特性。由于仪器性能所限无法对更高频率下 SiC 纤维阻抗变化规律进行研究,但是可以预计阻抗有随频率增高而进一步加大的趋势。

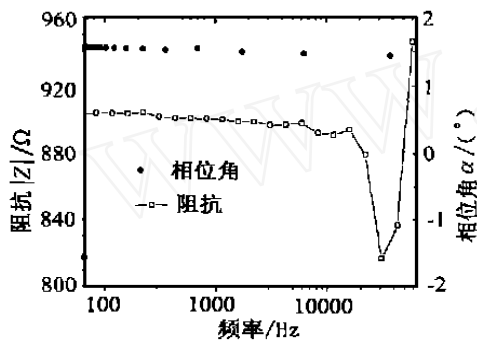


图 1 无涂层 SiC 纤维阻抗与频率关系

Fig. 1 Impedance vs frequency for SiC fiber with no coating

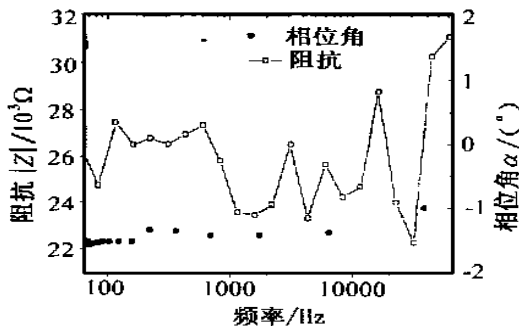


图 2 SiO₂ 涂层 SiC 纤维阻抗与频率关系

Fig. 2 Impedance vs frequency for SiC fiber with SiO₂ coating

3 SiC 纤维的模拟电路分析

SiC 纤维从断口的径向上看是一种以钨芯为中心,环状分布的复合结构,由内到外依次是钨芯、SiC 沉积层和表面层,如图 3 所示。

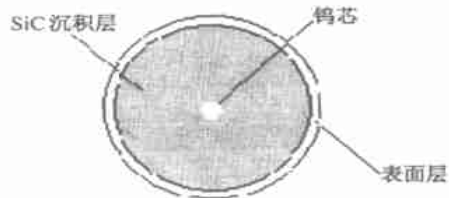


图 3 SiC 纤维复合结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of composite structure of SiC fibers

SiC 纤维电阻值与测量标距的关系。如表 1 所示,测量标距对无表面涂层与有 SiO₂ 涂层的 SiC 纤维电阻值影响不大,说明两种 SiC 纤维测量电流回路与均质材料明显不同。

表 1 测量标距对不同 SiC 纤维样品电阻的影响

Tab. 1 Effect of measuring scale on resistance of SiC fiber samples

样品	5cm	10cm	15cm	20cm	25cm
无涂层	573	500	507	504	517
有涂层	8.9×10^4	8.93×10^4	9.4×10^4	9.5×10^4	2.5×10^6 *

*测量奇异点。

结合 SiC 纤维的复合结构特点,可以通过等效模拟电路对 SiC 纤维的电阻构成进行分析计算。模拟电路如图 4 所示。

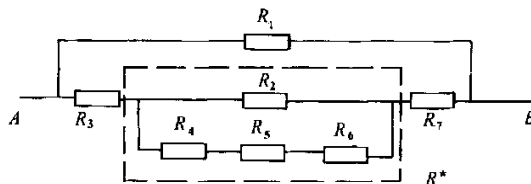


图 4 SiC 纤维的等效模拟电路

Fig. 4 Equivalent simulative circuit of SiC fiber

R₁—表面层轴向电阻; R₂—SiC 沉积层轴向电阻;
R₃, R₇—表面层径向电阻; R₄, R₆—SiC 沉积层径向电阻;
R₅—钨丝轴向电阻。

图4中 R_2 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及其组合与纤维表面层的组成与结构无关,在测量电流很小时可以认为是一个不变量,用 R^* 表示。实际测量时可以认为 R^* 等于无表面涂层的原料 SiC 纤维的电阻,并以此作为基准电阻,而把 SiC 纤维的整体电阻看作是基准电阻与表面电阻的串、并联的组合。为了将电路进一步简化,需要比较表面层的径向电阻与轴向电阻阻值的大小关系,计算过程如下:

$$R_d = \frac{s h}{S_d} = \frac{s h}{d H} \quad (1)$$

式中: R_d 为表面层径向电阻; s 为表面层电阻率; S_d 为径向电流通路截面积; h 为表面层厚度; H 为铜导电带宽度; d 为纤维直径。

$$R_a = \frac{s L}{S_a} = \frac{s L}{(\pi r^2 - \pi r_0^2)} = \frac{s L}{\pi d h} \quad (2)$$

式中: R_a 为表面层轴向电阻; S_a 为轴向电流通路截面积; r 为纤维半径; r_0 为除去表面层后纤维半径; L 为测量标距。

故
$$\frac{R_d}{R_a} = \frac{\frac{s h}{d H}}{\frac{s L}{\pi d h}} = \frac{h^2}{H L} \quad (3)$$

根据扫描电镜 SEM 测量结果,表面氧化层厚度 h 一般为 $0.5 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$,取平均值 $0.75 \mu\text{m}$ 。实验中的测量标距 L 为 24 cm ,导电带宽度 H 为 10 mm 。这样,对 SiO_2 表面层 SiC 纤维就有

$$R_d = 2.34 \times 10^{-10} R_a \quad (4)$$

计算结果表明,纤维的表面轴向电阻与径向电阻之间存在着巨大的差异。因此当表面层电阻率较大时(表面氧化层),测量电流将串联通过表面层径向电阻 R_d 和电阻 R^* 后回到另一测试端。模拟电路如图5所示:

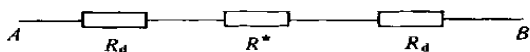


图5 SiC 纤维样品简化模拟电路

Fig. 5 Simplified simulative circuit of SiC fiber

根据模拟电路, SiC 纤维 SiO_2 表面层电阻计算如下:

$$R_d = \frac{1}{2} (R - R^*) \quad (5)$$

4 SiC 纤维电阻率的计算

SiC 纤维电阻率实际测量是通过两步完成的。第一步是分别测量无表面涂层以及电化学处理后 SiC 纤维的总电阻,第二步是对测量结果进行计算,得到纤维的综合电阻率和表面层电阻率。

4.1 SiC 纤维综合体电阻率的计算方法

按照电阻率的定义式

$$R = \frac{L}{A} \quad (6)$$

设在测量标距 L 下测得 SiC 纤维电阻为 R ,纤维直径为 d ,如果将 SiC 纤维视为均质纤维,则其电阻率为

$$= \frac{1}{4L} d^2 R \quad (7)$$

这样得到的电阻率便是 SiC 纤维的综合体电阻率(或平均体电阻率)。应当说明,这里并未象均质纤维那样将直径测量转换为称重来减小直径测量所带来的误差,原因是 SiC 是一种复合纤维,密度不好确定,搞不好误差会更大。

4.2 表面层电阻率的计算方法

计算 SiC 纤维表面氧化层电阻率需要找到相应的截面积和长度,由测量电流径向通过表面层的实际测量情况可知

$$L = h; \quad A = d H \quad (8)$$

相应地得到

$$\rho_{\text{SiO}_2} = \frac{d H}{h} R_d \quad (9)$$

式中: h 为表面氧化层厚度; A 为截面积; d 为纤维直径; H 为导电带宽度。

SiC 纤维的综合体电阻率和表面层电阻率如表2表示。

表 2 SiC 纤维的综合体电阻率和表面层电阻率*

Tab. 2 Bulk specific resistance of SiC fibers and specific resistance of surface layer

SiC 纤维	平均直径 / μm	电阻 /	综合体电阻率 / m	电阻率 / m	纯材料电阻率 ^[5] / m
无涂层	102	895	3.05×10^{-5}	-	7×10^{-5} (-SiC)
SiO ₂ 涂层	104	25 000	8.85×10^{-4}	5.15×10^4	$10^{13} \sim 10^{15}$

* $L = 0.24 \text{ m}$.

5 讨论

计算结果表明,表面 SiO₂ 涂层是导致 SiC 纤维电阻率升高的主要原因。由于电阻率的差别,表面 SiO₂ 层与基体 SiC 之间的阻抗匹配关系能够影响 SiC 纤维的电磁波吸收性能^[3]。进一步研究表 2 发现,无表面涂层的 SiC 纤维综合平均体电阻率小于相应纯物质(-SiC),主要原因可能是 SiC 纤维复合结构中钨芯导电的影响。而表面 SiO₂ 薄膜电阻率与参照物(Si 表面电化学氧化形成的 SiO₂ 膜)相比,两者相差高达 $10^9 \sim 10^{11}$ 倍,从数值来看,表面膜已经是半导体而非绝缘体。目前推测表面膜电阻率产生如此巨大差异的原因可能有两个方面:

(1) 电化学处理过程中不断产生单质碳,可能在纤维表面氧化层内掺杂,引起电阻率降低;

(2) 表面膜中可能含有未脱去的结晶水从而形成多种硅酸,以 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 表示,其中包括偏硅酸、正硅酸等。测量时,在电场的作用下发生电离和电迁移,起到类似固体电解质的作用,从而使电阻率大幅降低;并有可能使纤维阻抗出现如图 2 所示的大幅波动。

尽管如此,以上推测仍需进行系统的实验研究加以证实。

纤维的电阻率直接影响着纤维及复合材料的电磁波吸收性能。以上研究结果表明 SiC 纤维,特别是经过表面处理后的 SiC 纤维的电阻率主要由纤维的表面层决定。不同程度的表面处理可得到不同电阻率的 SiC 纤维,这对于利用 SiC 纤维设计宽频带电磁波吸收材料十分有利。

6 结论

交流阻抗测量证实无涂层和电化学处理后的 SiC 纤维在 50 Hz ~ 50 kHz 范围内均呈现电阻阻抗特征。表面 SiO₂ 涂层是导致 SiC 纤维电阻率升高的主要原因。通过模拟电路分析得到无涂层 SiC 纤维的平均体电阻率为 $3 \times 10^{-5} \text{ m}$ 左右, SiO₂ 涂层电阻率为 $5 \times 10^4 \text{ m}$ 左右。平均体电阻率低于参照值的原因主要是 SiC 纤维复合结构中钨芯导电的影响;而表面氧化层电阻率低于参照值并且阻抗测量曲线大幅波动的原因,可能是碳掺杂和表面层中未脱去的结晶水所形成的多种硅酸电离或电迁移所致。

研究结果表明 SiC 纤维,特别是经过表面处理后的 SiC 纤维的电阻率主要由纤维的表面层决定。不同程度的表面处理可得到不同电阻率的 SiC 纤维,这对于利用 SiC 纤维设计宽频带电磁波吸收材料十分有利。

参考文献

- 1 石南林. 空间科学学报, 1996 年第 16 卷增刊, 1996; 16:68
- 2 吴晓光, 车晔秋编译. 国外微波吸收材料. 国防科技大学出版社, 1992:153
- 3 罗鲲. 电化学表面处理制备高强度 SiC 纤维. 硕士学位论文, 2000:43
- 4 Nanlin Shi, Xinchun Chang, Fei Xia. SiC filament made by radio frequency heating CVD. In: Tsai Stephen W, Springer Georges. Proceedings of the Eighth International Conference on Composite Materials (ICCM/8), Published by Society for the Advancement of Material and Process Engineering (SAMPE), 1991:23 - I
- 5 周惠久主编, 顾澄海副主编. 新材料词典. 上海科学技术文献出版社, 1996:115 ~ 477