

# 连续碳化硅长丝纤维生产技术现状

辛世煊

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 中国石油天然气集团公司合成树脂重点实验室, 北京 100195)



辛世煊

**摘要:** 连续碳化硅长丝纤维是目前具有最高比强度和最高比模量, 以及高热稳定性的人造纤维。其生产技术发展经历了从高含氧量到超低含氧量, 从微量元素掺杂到多种元素掺杂复合连续碳化硅长丝纤维几个关键技术阶段。连续碳化硅长丝纤维生产的4个关键技术工艺过程包括: 有机硅烷小分子单体经化学或催化聚合形成有机聚硅烷(Polysilanes, PS)的聚合过程; PS的粘溶液或熔浆在惰性气氛中机械纺丝制造PS原丝的工艺过程; PS原丝经过在惰性化学气氛中控温化学转化形成聚碳硅烷(Polycarbosilanes, PCS)纤维及同时发生交联的热化学转化过程; PCS纤维在惰性以及/或者反应性气氛中高温热交联结晶化形成终烧碳化硅纤维的高温热化学转化过程。熟悉并完全掌握每一个工艺过程的技术关键, 才能有效选择合适的工艺及生产装备, 生产出高强度高模量连续碳化硅长丝纤维, 为我国航空航天以及高端制造业提供高品质连续碳化硅长丝纤维材料。

**关键词:**  $\beta$ -碳化硅( $\beta$ -SiC); 连续碳化硅长丝纤维(SiCF); 聚硅烷(PS); 聚碳硅烷(PCS); 高温热解

中图分类号: TQ343.6 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2014)05-0312-09

## Current Technologic State of Continuous Silicon Carbide Filament

XIN Shixuan

(PetroChina Petrochemical Research Institute, PetroChina Synthetic Resin Key Laboratory, Beijing 100195, China)

**Abstract:** Continuous silicon carbide filament is, up to date, an artificial fiber that has the highest tensile strength and the highest tensile modulus, as well as very high thermostability. Its production technology experienced several key stages, from high oxygen content to ultra-low oxygen content, and from trace element composites to multiple elements composites. There are four key processes of continuous silicon carbide (SiC) filament production technology mainly. These are: the chemical or catalytic process that converts organosilane monomer into organo-polysilane (PS); the process of converting a viscous PS solution or molten PS into long and dry fibers, i. e. filament fabrication; the process that converts the original PS filament into polycarbosilane (PCS) in an inert and/or chemical vapor environment under controlled temperatures; and finally the high temperature thermochemical cross-linking process of converting the PCS filament into highly crystalline SiC filament in an inert and/or chemical vapor environment under high temperature conditions. It is obvious that only if one is completely familiar with and rigorously grasp these key processes, one would be able to effectively select a suitable technical process, to choose or create suitable manufacturing facilities, and therefore to be able to produce high strength and high modulus continuous silicon carbide filament. And then one would be able to provide high quality source of continuous silicon carbide filaments for the nation's aero and space, as well as high performance manufacturing industries.

**Key words:**  $\beta$ -silicon carbide( $\beta$ -SiC); silicon carbide fiber(SiCF); polysilanes (PS); polycarbosilanes (PCS); high temperature pyrolysis

### 1 前言

碳化硅(SiC), 又称为莫桑石(Moissanite), 在外空间富含C的红外星球上是非常普通的物种, 其天然产物在地球上却非常罕见, 目前纯天然的SiC只在少数陨石中被发现。自人类在19世纪初认识其特殊的工程技术

收稿日期: 2013-11-28

基金项目: 中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目  
(2011B-2703-0104)

作者简介: 辛世煊, 男, 1954年生, 教授, Email: xinshixuan@petrochina.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.05.07

价值后，经历了 200 多年的发展，SiC 已经成为航空航天、核能工业、半导体、特种化工、特殊光学材料、抛光和切削工具等行业不可或缺的战略工程陶瓷材料。连续碳化硅长丝纤维是近年来备受材料界关注的新型高性能非金属陶瓷纤维，它不但密度小(大约 $3.2\text{ g/cm}^3$ )、比强度大( $1.5\sim4\text{ GPa}$ )、比模量高( $100\sim450\text{ GPa}$ )、线膨胀系数小( $\leq 10^{-5}$ )，而且具有耐高温、耐腐蚀、高强度的特点。连续碳化硅长丝纤维与其他陶瓷、金属、以及聚合物树脂等有很好的复合相容性，是高性能复合材料的理想增强纤维。连续碳化硅长丝纤维的增强材料和碳化硅复合材料已被成功地用于航天(航天飞机、载人和载物宇宙仓)，航空(涡轮发动机高热部件)，国防(军用飞机发动机高热部件、导弹高热部件)，核能工业(耐高温耐高剂量辐射部件)，以及化学工业的高温腐蚀环境(低压高温腐蚀性液体和气体输送泵关键部件)。表 1 中列出部分非金属和金属合金材料与连续碳化硅长丝纤维材料的物理和机械性能比较数据。

目前制备连续碳化硅长丝纤维主要包括以下关键工艺路线：从小分子有机硅化合物合成有机硅聚合物(化学转化，聚合化学)；有机硅聚合物的溶液或熔浆纺丝

(物理形态转化)；初纺丝的不溶不熔化处理(交联，化学转化)；有机硅聚合物到无机 SiC 的高温转化(高温热解，化学转化)。其中有机硅聚合物的组成(Si/C 比)和支化与交联程度直接影响 SiC 产物的组成、收率和微结构，而不溶不熔处理(交联)工艺的选择将在很大程度上影响产物 SiC 材料的纯度、组成和微结构，从而影响连续碳化硅长丝纤维的物理机械性能。

连续碳化硅长丝纤维的生产可概括为以下 4 个关键技术：①前驱体有机硅聚合物的合成，即将适当的有机硅单体化学转化为高分子量的聚硅烷(PS)，使其溶液或熔融态有足够高的粘度，可进行湿法或干法纺丝。②前驱体有机聚硅烷的成型——纺丝。根据有机聚硅烷的性质选择湿法(可溶性粘溶液)或干法(不溶性聚硅烷在一定温度下熔融形成高粘度熔浆)纺丝工艺。基于有机聚硅烷的高度亲氧和亲水性，纺丝是在惰性气体环境(氮气或氩气)中进行。根据聚硅烷的分子量和交联程度，以及溶液或熔融态的粘度特性等，初纺丝的直径一般在  $150\text{ }\mu\text{m}$  以下，好的可以小于  $10\text{ }\mu\text{m}$  左右。③前驱体成型丝的不溶不熔化处理——PS 侧链取代基重排与化学交联。不溶不熔化处理是将初纺纤维原丝(热塑性

表 1 部分非金属和金属合金材料与连续碳化硅长丝纤维材料的物理和机械性能比较

Table 1 Comparison of physical and mechanical properties of selected non-metal and metal alloys with continuous SiC filament

Materials	Density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Tensile strength /MPa	Tensile modulus /GPa	Melt point/ $^{\circ}\text{C}$	Thermo-conductivity / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Upper work temp/ $^{\circ}\text{C}$
HDPE	0.96	31	1.86	130	0.48	120
PP	0.91	37	1.36	163	0.16	150
PVC	1.44	47	3.32	$87(T_g)$	0.18	80
PTFE	2.17	24	0.49	$27(T_g)$	0.25	260
PC	1.20	68	2.30	$150(T_g)$	0.20	120
Nylon-6	1.13	600	2.95	$50(T_g)$	0.25	110
Natural rubber	0.93	20	—	$-70(T_g)$	—	80
Silicon rubber	0.98	10	—	$-50(T_g)$	—	300
EPDM	0.86	20	—	$-75(T_g)$	—	100
Carbon steel SAE-1547	7.872	650	200		51.2	800
Carbon steel SAE-1006	7.872	295	200		64.9	800
Titanium	4.51	331	103	1 670	20.8	890
Ti-alloy G7	4.51	434	103	1 660	20.8	913
SiC fiber						
Sylramic <sup>①</sup>	3.05	2 800	420	$\geq 2\ 650$	42	$\leq 1\ 250$
Sylramic-iBN <sup>①</sup>	3.10	3 100	450	$\geq 2\ 650$	—	$\geq 1\ 450$
Hi-Nicalon <sup>②</sup>	2.74	2 170	270	$\geq 2\ 650$	4	$\geq 1\ 250$
Hi-nicalon S <sup>②</sup>	3.04	2 800	420	$\geq 2\ 650$	18	$\geq 1\ 250$
Tyranno <sup>③</sup>	2.48	3 300	200	$\geq 2\ 650$	2.52	$\geq 1\ 250$
Tyranno-SA <sup>③</sup>	3.1	2 800	380	$\geq 2\ 650$	64.6	$\geq 1\ 250$

Note: Upp-mark<sup>①</sup>representing products of American Dow-Corning company, <sup>②</sup>and<sup>③</sup>representing products of Nippon Carbon and Ube Industries company of Japan

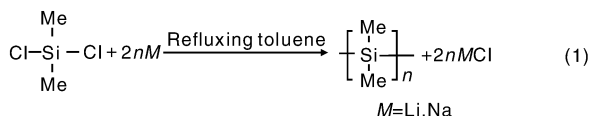
结构)置于一定温度的介质中使纤维分子经过桥联结合得更加紧密而成为不溶不熔、且具有一定韧性和可操作性纤维(热固性结构)的过程。干燥的初纺丝无韧性,容易脆裂,形态无法保持,必须经过不溶不熔处理(交联)才能保持长丝的形态,以保证高温热解时长丝不易熔结并丝。经过不熔化处理的纤维的脆性明显减弱,具备一定的抗拉性和挠曲性,细丝连续纤维合股后可承受较大的拉伸负荷而不发生断裂。成熟的交联工艺有空气氧化交联、热交联、化学气相交联和辐射交联。④从交联有机硅聚合物到无机高聚物的转化——高温热解。高温热解是纤维从交联的有机硅聚合物到无机  $\beta$ -SiC 微晶结构的转化过程。它包括两个基本的化学反应:①从以硅为主链的交联聚硅烷向以硅碳交替主链结构的交联聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)的转化(也有文献认为这一转化在交联过程中已经开始进行),这一转化的温度一般在 200~380℃;②在 400~800℃使小分子烷烃和氢分子脱离生成无定形 SiC;从 1 000~1 600℃,无定形 SiC 逐渐发生结晶化反应生成微晶结构的  $\beta$ -SiC,纤维密度增加,纤维的强度和韧性大幅度提高,最终成为连续碳化硅长丝纤维材料。

## 2 连续碳化硅长丝纤维前驱体有机硅聚合物的合成

前驱体有机硅聚合物的合成是从有机硅小分子单体经缩合反应得到具有一定分子量和一定交联程度的有机硅聚合物。所得有机硅聚合物是 Si-Si 单键为主链的聚硅烷,含碳有机基团键合在硅主链上。根据出发有机硅单体的类型,有机聚硅烷的合成可分为下述 5 种基本类型。

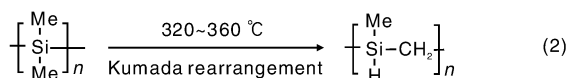
### 2.1 脱卤素偶合法合成有机硅聚合物

脱卤素偶合法是合成有机硅聚合物研究最早和使用最多的方法之一。类似于有机化学中碳卤键与碱金属之间的伍兹反应(Wurtz Reaction)形成 C-C 单键,消除碱金属卤化物的反应,多卤有机硅烷单体在碱金属作用下在一定温度范围内可同样生成 Si-Si 单键,消除碱金属卤化物。反应式(1)是典型的这类反应,最早被用于合成连续 SiC 长丝纤维前驱体聚合物——聚二甲基硅烷(PDMS),得到数均分子量  $M_n = 1\,500$  g/mol 的低分子量聚合物<sup>[1-2]</sup>。



上述得到的聚二甲基硅烷可以熔融纺丝,或用苯的高粘度溶液纺丝。PDMS 的初纺丝必须经过所谓的 Ku-

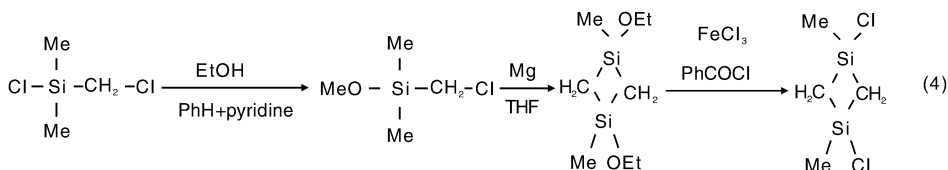
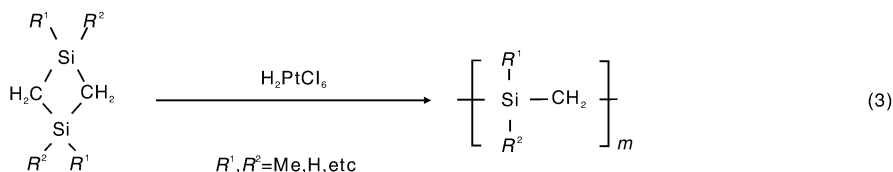
mada 重排反应<sup>[3-5]</sup>,生成具有如式(2)所示的 Si-C 交替键合主链的聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)结构后,其丝才具有适当的机械强度,从而在后续的一系列操作中保持原丝的形态不变。虽然经过 Kumada 重排之后 Si-C 交替的 PCS 主链的柔韧性增加,PCS 原丝依然是一种低分子量的聚合物,纺丝过程中除了沿 PCS 分子的长轴排列外,原丝纤维基本上是 PCS 分子的无序堆积,其强度依然很低,是易溶、易熔的脆性纤维。



以二氯二甲基硅烷为原料脱卤素偶合制备 PDMS 作为连续碳化硅长丝纤维的前驱体聚合物,具有原料来源广、价格便宜、制备工艺简单的特点。其最大的缺陷在于聚合物中 C/Si 的比例大,因此理论上 SiC 陶瓷的收率低于 69%,而且终烧 SiC 纤维中, C/Si 的比例远大于 1(以日本碳素的 Nicalon 纤维为例, C/Si 接近 1.4)。过量 C 的存在使连续碳化硅长丝纤维的高温物理机械性能受到相当的损害。因此,合成 C/Si 比 1:1 的聚硅烷前驱体来降低终烧纤维中 C/Si 比例曾经吸引了相当的注意力。美国联合碳化物公司(Union Carbide)<sup>[6-9]</sup>和麻省理工大学 D. Seyferth<sup>[10-11]</sup>领导的研究组分别从二氯甲基硅烷( $\text{MeSiHCl}_2$ )单体出发,用脱卤素偶合法合成了 C/Si 比为 1 的聚甲基硅烷( $\text{MeSiH}$ )<sub>n</sub>(Polymethylsilane, PMS)。但 PMS 高温热解的 SiC 陶瓷收率却非常低,而且陶瓷中存在过量的硅。由此可见,由反应式(2)所代表的 Kumada 重排反应,实际上进行的很不彻底,残留在侧链的甲基在高温热解时容易以自由基的形式脱离而导致陶瓷中过量的 Si 存在。这一点同样可以从 PDMS 热解制备 PCS 的反应中得到答案,因为终烧 SiC 纤维中 C/Si 比为 1.4,而 PDMS 中的 C/Si 比为 2,在 Kumada 重排反应生成 PCS 的过程中,或者更准确的说,在高温热解过程中有 60% 侧链甲基以自由基或其他方式被消除。

### 2.2 开环聚合法(ROP)合成有机硅聚合物

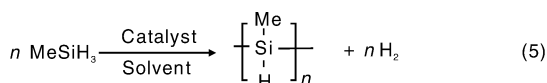
开环聚合(Ring Opening Polymerization, ROP)的前提是原料有机硅单体必须具有张力的小环结构。利用小分子硅碳环(如 1,3-二硅代环丁烷)的张力,在适当的催化剂作用下,可以直接合成 PCS 链状聚合物,而无需经过效率甚低的 Kumada 重排反应式(2)。ROP 合成有机硅 PCS 的一般反应可用反应式(3)代表<sup>[12]</sup>。ROP 法的优点是根据催化剂的用量和反应温度可合成相对高分子量的 PCS ( $M_w > 40$  kDa),从而得到高粘度的 PCS 聚合物,易于纺丝。但其单体需要经过如反应式(4)所示的多步合成,耗时、费力、也不经济。



ROP 的另外一个缺陷是, 当使用多步合成的含卤素的环硅烷单体时, 所得聚碳硅烷含有与硅等摩尔比的氯需要后续化学处理消除, 最有效的反应是使用能提供活性氢的碱金属氢化物等。

### 2.3 催化脱氢偶合法 (Catalytic Dehydro-Coupling) 合成有机硅聚合物

催化脱氢偶合 (CDhC) 反应制备有机聚硅烷的前提是单体中必须含有两个以上的活性 Si-H 键。CDhC 法合成有机硅聚合物, 特别是合成 C/Si 比为 1.0 的聚甲基硅烷 (PMS) 是此类反应中最典型的反应选择, 如反应式 (5) 所示。

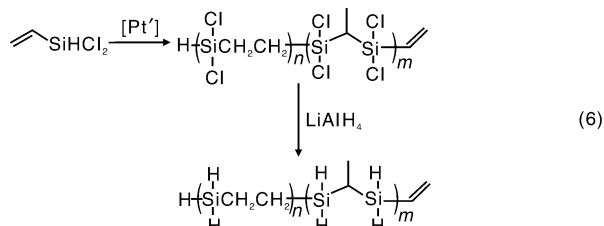


CDhC 法合成的 PMS 纯度高, 聚合物中 C/Si 比严格等于 1.0。特别值得推荐的是加拿大 John Harrod 实验室发明的 CDhC 聚合体系<sup>[13]</sup>。当使用二甲基金属茂 ( $\text{Cp}'_2\text{M Me}_2$ ,  $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ,  $\text{Cp}' = \text{环戊二烯及其衍生物}$ ) 作为催化剂前体, 添加环烯烃为混合溶剂时, 体系中的金属茂络合物同时又是催化加氢的有效催化剂, 将反应式 (5) 生成的分子氢催化加成到环烯烃的双键上。因此, 简单检测体系的压力可监测反应的进行程度。典型反应在甲苯和过量的环烯烃中, 使用钛茂或锆茂催化剂和压力为 1 MPa 的甲基硅烷气体 ( $\text{MeSiH}_3$ ), 在 60 °C 下进行。副产物分子氢同时被催化加成到环烯烃而消耗。因甲基硅烷气体在甲苯中的溶解度以及反应本身是分步增长聚合反应, 因此一般要达到 90% 以上的单体转化需要超过 100 h 的反应时间, 得到甲苯/烷烃可溶的 PMS 溶液。当甲基硅烷单体完全消耗后, 活性金属茂催化剂开始催化聚甲基硅烷 (PMS) 高分子链间的脱氢偶合交联反应。明显的特征是溶液的粘度逐渐增大, 最终达到胶体状态。在高聚物溶液到达凝胶状态之前, 高度交联的高粘度 PMS 溶液具有足够好的流动性, 允许有效加工以得到较好的陶瓷收率 ( $\geq 75\%$ , 900 °C) 和高纯度连续碳化硅长丝纤维<sup>[13-14]</sup>。

CDhC 合成聚甲基硅烷的单体, 可以从三氯甲基硅烷 ( $\text{MeSiCl}_3$ ) 或二氯甲基硅烷 ( $\text{MeSiHCl}_2$ ) 与氢化锂铝 ( $\text{LiAlH}_4$ ) 反应制备, 得到的甲基硅烷气体需要纯化和冷却液化在钢瓶内存储。甲基硅烷也可以从二甲基硅氧烷 ( $\text{H}_2\text{MeSiOSiMeH}_2$ ) 或聚甲基硅氧烷 ( $\text{MeHSiO}$ )<sub>n</sub> 催化 Si-H 和 Si-O 键复分解歧化反应生成聚甲基硅氧烷和甲基硅烷气体 ( $\text{MeSiH}_3$ )。后一种方法制备的甲基硅烷气体纯度高无需纯化, 可直接使用<sup>[15-16]</sup>。

### 2.4 硅氢化反应合成有机硅聚合物

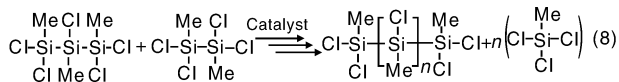
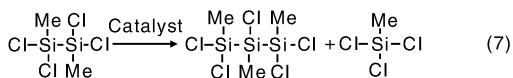
硅氢化反应 (Hydrosilation) 制备有机硅聚合物是利用催化 Si-H 键加成到不饱和有机基团 (如 C=C 双键) 上的专一反应合成主链含 Si-C-Si 或 Si-C-C-Si 交替结构的 PCS 聚合物的一类反应<sup>[17-19]</sup>。以反应 (6) 所示的典型反应为例, 有机硅单体必须含有 Si-H 键和有机不饱和官能团 (乙烯基)。反应中 Si-H 键主要加成到  $\beta$ -位生成以 Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si 为主的聚碳硅烷线型链, 而加成到  $\alpha$ -位生成支化链的几率不大。



硅氢化反应制备有机硅聚合物时, 分子量的大小和聚合物收率与反应介质有密切关系。在非极性溶剂中反应所得聚合物的分子量和收率相对较低, 而在高极性介质 (如氯苯) 中反应所得聚合物的分子量和收率都较高。由硅氢化反应合成的这些 PCS, 高温热解所得陶瓷产率也相对高 (50% ~ 70%)。其缺陷是聚碳硅烷中 C/Si 的比例大, 终烧 SiC 陶瓷中含有过量的 C, 有的终烧陶瓷中 C/Si 比竟高达 3.2:1。再因催化硅氢化反应和后续的复分解脱卤素反应涉及含 O 溶剂, 加上比较长的合成操作过程, 终烧碳化硅陶瓷中不可避免地含有一定量的 O。过量的 C 和 O 无疑极大地影响陶瓷纤维的高温物理机械性能。

## 2.5 岐化和取代反应合成有机硅聚合物

Dow-Corning 公司研究人员发现 Rochow 法合成有机硅化合物的副产物硅烷二聚体的混合物  $\text{MeCl}_2\text{Si} - \text{SiCl}_2\text{Me}$ 、 $\text{Me}_2\text{ClSi} - \text{SiCl}_2\text{Me}$ 、 $\text{Me}_2\text{ClSi} - \text{SiClMe}_2$ ，可以在适当条件下进行催化岐化反应，生成高度交联的有机硅聚合物，如反应(7)和反应(8)<sup>[20-22]</sup>所示。



岐化反应式(7)、式(8)的催化剂使用简单的季铵盐或季磷盐的卤化物(如  $n - \text{Bu}_4\text{PCl}$ )。上述有机硅二聚体混合物，主要是  $\text{MeCl}_2\text{Si} - \text{SiCl}_2\text{Me}$  和  $\text{Me}_2\text{ClSi} - \text{SiCl}_2\text{Me}$ ，与  $n - \text{Bu}_4\text{PCl}$ (1%，质量分数)共同缓慢地从 90℃ 升温到 250℃，数小时后可得到大于 20% 的聚甲基氯硅烷。副产物三氯甲基硅烷和未反应的四甲基二氯二硅烷( $\text{Me}_2\text{ClSi} - \text{SiClMe}_2$ )蒸馏除去，得到的聚硅烷可在甲苯中溶解。通过化学分析所得聚硅烷，得到其基本组成如经验式  $(\text{MeSi})_{5.7}(\text{Me}_2\text{Si})_1\text{Cl}_{1.9}$ 。从经验式可知上述聚甲基氯硅烷实际上是高度支化或二维网状结构的聚合物。聚合物中残留的 Cl 可与格氏试剂、 $\text{LiAlH}_4$ 、醇类、胺类、硅氧烷等有机试剂反应，从而被烷基(芳基)、氢、烷氧基、有机胺基、有机硅氧基等取代。

上述岐化和取代合成有机硅聚合物的有利之处，是使用廉价的有机硅副产物硅二聚体，工艺简单。其缺陷是聚合物收率低，聚合物中残留 Cl 的取代反应费时，且有时不完全，高温热解陶瓷收率不高(40%~50%)。

## 3 前驱体有机硅高聚物的成形——纺丝

成形纺丝是将高浓度粘溶液或高温熔浆从模具压出，粘溶液丝经溶剂挥发，高温熔浆丝经冷却，成为形态固定的初纺丝(原丝)的过程。根据成形丝的长度，可分为长丝纤维和短丝纤维。本文仅讨论长丝连续纤维的加工工艺。

基于有机聚硅烷的高度亲氧亲水特性(聚甲基硅烷甚至可以在空气中自发起火燃烧)，纺丝成形必须在干燥的惰性气氛(氩气、氮气、氢气等)中进行。

初纺丝(原丝)的质量(丝的直径和均匀度)与纺丝溶液(熔浆)的粘度、进而与有机硅聚合物的分子量、分子量分布、聚硅烷的支化程度有直接的关系。一般来讲，分子量大、分子量分布稍宽、和具有一定支化度的聚合物溶液(或熔浆)具有较好的加工操作性能，容易得到细而均匀的原丝。这是因为高分子量的溶液(熔

浆)，大分子之间容易缠结(Entanglement)，分子量分布稍宽的体系中，小分子可作为增塑剂，支化度适当的体系更容易形成分子链之间的缠结。但分子量分布过宽时，体系中小分子组分含量增高，可挥发成分增加，影响后续高温热解时 SiC 的收率和纤维的质量(小分子挥发时形成孔隙)。而支化度过高的体系容易胶化，降低或丧失溶液(熔浆)的纺丝可操作性。因此有机硅烷聚合物的合成工艺选择(单体类型，催化剂，聚合体系温度，溶剂极性，反应时间)是得到理想纺丝体系的关键。此外，有机硅聚合物从 PS 到 PCS 的转化、PCS 的组成(Si/C 比)、结构(支化度，交联度)，都会在很大程度上影响终烧连续碳化硅长丝纤维的力学性能。

还需指出的是，除了上述开环聚合(ROP)和硅氢化反应法直接合成聚碳硅烷(PCS)之外，其余方法合成的均为聚硅烷。聚硅烷的成形纤维原丝韧性很低，脆而易断裂，易溶解熔，在高温热解时形态难以保持。因此纤维原丝必须经不溶不熔化处理后才具有一定的拉伸强度，具有一定的可操作性，高温热解时才不会熔结并丝。在实践上，纺丝工艺是和下一步交联工艺连续进行的，即在惰性气氛下压出的纤维原丝在相同的惰性气氛下进入交联工艺区进行交联处理。经过交联处理的原丝具备相当的拉伸强度和挠曲性，可直接卷绕到同心轴上待用，或直接进入高温热解工艺过程。

## 4 前驱体成型丝的不溶不熔化处理——交联

上文中指出，原丝纤维必须经过交联处理后才具有可操作性。原丝纤维的脆性是 PS 和 PCS 这类热塑性材料的固有特性。

聚硅烷中一般聚合物的分子量较小(1~10 kDa)，特别是由脱卤素偶合法和岐化取代法合成的聚硅烷，其分子量均在 1~5 kDa。从流变学的角度讲，低分子量的聚硅烷链很短，分子间缠结的几率很低，在应力下分子链之间的滑移很容易。其次从分子动态力学的角度讲，聚硅烷分子的刚性较大。尽管 Si 的共价半径(0.114 nm)比 C(0.07 nm)大 40%，但因聚硅烷中 Si 原子上取代基多，沿 Si-Si 键的自由旋转受阻。因此聚硅烷要达到有效的聚合物链之间缠结的缠结分子量(Entanglement Molecular Weight)要比以 C 为主链的聚合物(如聚烯烃)更高。聚硅烷分子链的高刚性可由聚硅烷在核磁共振中的弛豫时间来原因。一般 C 主链聚合物(如聚丙烯)的核磁共振弛豫时间为数秒到数十秒，而有机聚硅烷的核磁共振弛豫时间可高达数万秒。除了 Si 原子磁旋比的主要因素外，还有一部分是

由 Si-Si 键之间的有效旋转受阻,分子内的运动自由度小造成的。

基于上述原因,初纺丝纤维基本上是 PS 或 PCS 分子沿纤维拉伸轴向的无序堆积。交联过程中,有机 PS 首先在温度 200~380 °C 区间内发生 Kumada 重排反应,侧链的甲基插入到主链中,形成 Si-C-Si-C 交替的 PCS 聚合物。这一重排反应分子量不发生变化,但分子主链的长度在理论上却增加 60%,侧链取代基减少,主链 Si-CH<sub>2</sub>-Si 间的自由旋转阻力被大部分消除,分子刚性大幅降低。由于 PCS 的分子链长和分子柔性的双重增加,PCS 分子间的缠结几率上升,纤维的脆性明显降低。此外,由于 PCS 中 Si-H 键的反应性,PCS 在这一温度区间可以和含不饱和化学键(如丁二烯,对二乙烯苯等)的化合物进行加成反应(热交联),或与反应性气体(氧,三氯化硼,胺等)进行氧化交联或化学气氛交联,以及在电磁辐射条件下 Si-H 键之间的脱氢偶合反应(辐射交联)。为了使先驱体 PCS 纤维在转化为陶瓷纤维的后续过程中具有一定的可操作强度,避免在高温处理时的熔融,熔结并丝,提高终烧 SiC 陶瓷的收率,并在烧成过程中能始终保持纤维的初始形状,最终获得具有良好力学性能的陶瓷纤维,交联-不溶不熔化处理的工艺选择是生产连续碳化硅长丝纤维至关重要的一环。

以下就现行商用交联方法的利弊加以分析比较。

#### 4.1 氧化交联

空气氧化交联(Air Oxidation Curing)是最早制备连续碳化硅长丝纤维使用的交联方法。日本碳素公司首先使用空气氧化交联法生产了第一代商业名为 Nicalon 的连续碳化硅长丝纤维<sup>[23-25]</sup>。其方法是在干燥的空气中将 PCS 原丝纤维按一定的不熔化处理温度程序升温,使 PCS 分子与空气中的氧发生交联和支化反应,由热塑性材料转变为热固性材料。PCS 纤维与空气的氧反应主要是 PCS 中的 Si-H 键与空气中氧的氧化生成 Si-O-Si 键的反应,因而是放热和增重的反应。而且 Si-O-Si 键是在相邻的 PCS 高分子链间形成的,因此使纤维表面 PCS 分子间形成高度交联的三维网状结构,使纤维的形状得以保持。

空气氧化交联法的特点是经济、工艺简单、可操作性好,一般实验条件下就可实现有效的交联,适合于制备比表面积高的连续碳化硅长丝纤维。其最大的缺陷是因大量氧的引入(Nicalon 的氧含量约 12%),导致纤维的抗拉强度在高温下( $\geq 1\,250\text{ }^{\circ}\text{C}$ )迅速丧失。原因是在温度大于 1 200 °C 时纤维中的 O 生成气体 CO 和 SiO,气体从高密度纤维内部生成并向外逃逸时产生巨大的压

力,造成纤维的大量缺陷和空隙。

#### 4.2 热交联

聚甲基硅烷本身含有 Si-H 键,而聚二甲基硅烷经过 Kumada 重排之后也产生 Si-H 键,见反应式(2)。利用 Si-H 键相对高的化学反应活性,在先驱体 PMS 或经过重排的 PDMS 聚合物中引入乙烯基等活性基团(如丁二烯,对二乙烯苯,二乙烯基硅烷,三乙烯基硅烷,以及四乙烯基硅烷等),可以进行热交联<sup>[26]</sup>。对 PDMS 而言,引入含乙烯基的交联剂会进一步导致纤维中的 C 含量增加,不利于纤维的耐高温性能的提高。二乙烯苯(DVB)虽然也参与与 PCS 链上的 Si-H 键的加成反应,但研究发现,大部分 DVB 在高热时发生由自由基引发的自聚反应,即 PCS 并未被有效交联,因此不熔化效果并不理想。用过氧化物引发体系的交联反应,其效率不高,且交联产物在热解过程中容易发泡。金属烷氧基化合物(如第 IV 族金属的烷氧基化合物 Ti(OR)<sub>3</sub>、Zr(OR)<sub>4</sub>,等)与 Si-H 键的反应相对容易,反应进行的温度比较低,交联程度高。但无论使用有机过氧化物或第 IV 族金属烷氧基化合物,都会对体系引入过量的氧,因而影响纤维的高温工作性能,因此这些交联方法对生产低氧含量或高品质连续碳化硅长丝纤维没有多大实用价值。

在此基础上随后发展起来的催化热化学交联技术,综合使用了热交联和化学交联的技术。交联过程中通过对催化剂和交联剂的选择和交联温度的控制,在惰性气氛中使 PCS 纤维在催化剂的作用下发生整体的有效交联,从而获得不溶不熔的热固性结构的 PCS 纤维。

催化热化学交联常用的催化剂有金属络合物,金属有机化合物(如第 IV 族金属的茂络合物衍生物),有机引发剂(如有机过氧化物)等。催化热化学交联技术的优点是通过对催化剂的热化学反应使 PCS 生成三维空间的网络结构,即反应是均匀的,而不是局部的(如空气氧化交联反应集中在纤维的表面),对设备的要求并不高,且交联后的纤维含氧量低。但由于催化热化学交联反应需要在无水无氧条件下进行,所以对反应介质或环境的要求比较苛刻,而且对不同的 PS(或 PCS)聚合物,催化剂的选择至关重要,目前只有很少几个实验室有能力使用这一技术。值得推荐的是 John Harrod 研究室发明的催化脱氢偶合制备聚甲基硅烷的工艺,其催化剂的热稳定性和化学稳定性都很高。在甲基硅烷单体转化完之后,催化剂开始催化 PMS 链之间的脱氢偶合反应,得到高度交联的 PMS 溶液,有利于直接抽丝成形。在更高的温度下,催化剂还可以继续催化纤维的脱氢偶合反应生成三维网络结构,使纤维达到不熔

化,大大简化了不熔化处理的工艺。

4.3 化学气氛交联

化学气氛交联 (Chemical Vapor Curing) 是将 PCS 原丝在反应性气氛中,并在控制的温度范围内进行交联反应。美国的 Dow-Corning 公司使用化学气氛交联法首先生产出低氧含量的 Sylramic<sup>[27-29]</sup> 商品连续 SiC 长丝纤维。其工艺是将 PDMS 纺丝并经 Kumada 重排转化为 PCS,将 PCS 原丝通过含 NO<sub>2</sub> 气体的反应区域,使 PCS 原丝发生交联而成为不熔的交联纤维,但此纤维的含氧

量很高。交联的纤维再经 BCl<sub>3</sub> 气体处理后,在氩气气氛下于 1 600 ℃ 热解生成 SiC 陶瓷。通过对 NO<sub>2</sub> 氧化程度的控制,和对 BCl<sub>3</sub> 侵入量的控制,Dow-Corning 公司首次得到含氧量低于 0.1% 的高密度含硼的连续 SiC 长丝纤维商品 Sylramic,其中 C/Si 的比例接近化学计量比,其高温物理机械性能均远远超过日本碳素公司 (Nippon Carbon) 和宇部兴产公司 (Ube Industries) 的产品 Nicalon 和 Tyranno。Sylramic 含硼连续碳化硅长丝纤维的基本性能见表 2。

表 2 Dow-Corning 公司 NO<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> 处理的连续碳化硅长丝纤维的基本性能

Table 2 Basic properties of NO<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> treated SiC continuous filament of Dow – Corning Company

Fiber diameter/ $\mu\text{m}$	Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Tensile strength/GPa	Tensile modulus/GPa	Toughness/ $\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$	Oxygen content, $w/\%$
8 ~ 9	3.1	2.6	450	3	$\leq 0.1$

仅在 NO<sub>2</sub> 气氛下交联的 PCS 纤维因含氧量高而耐高温性能差。而引入硼或含硼化合物作为烧结助剂,高温脱氧所制备的连续碳化硅长丝纤维不仅强度和模量高,含氧量大大降低,还可耐 1 800 ℃ 以上高温,并对先驱体和其他原料也无特殊的要求。

除了 Dow-Corning 公司的 NO<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub> 反应性化学气氛交联工艺之外,还可以采用不饱和烃 (如环己烯、庚烯、或炔烃气体等) 的蒸气对 PCS 纤维进行不熔化处理<sup>[30-31]</sup>。将数均分子量为 2 kDa 左右的 PCS 在 370 ℃ 熔融纺丝,然后在特定温度下通入含有不饱和烃类的蒸气,在 N<sub>2</sub> 气氛下进行不熔化处理。交联后的纤维再于 N<sub>2</sub> 气氛中经 1 300 ℃ 热解制得含 O 量低于 2% 的连续碳化硅长丝纤维。此方法制得的 SiC 纤维,其抗拉强度在 1 400 ℃ 时会迅速下降,而其弹性模量直到 1 550 ℃ 仍然变化不大。而且此法制得的 SiC 纤维随热处理温度的升高,其  $\beta$ -SiC 微晶的晶粒增长的速度大大减缓。再一次说明化学气氛交联法可以抑制  $\beta$ -SiC 晶粒的增长速度,从而有效地提高 SiC 纤维的高温力学性能。

4.4 辐射交联

高能辐射交联法 (Irradiation Curing) 根据使用的辐射源可分为高能粒子辐射 (包括电子束辐射、离子束辐射、中子辐射、 $\gamma$ -射线辐射) 和电磁波辐射 (包括紫外光辐射、激光辐射、微波辐射等),其特征是在无水无氧无交联剂的条件下进行交联。辐射交联法可制备含氧量很低的 SiC 陶瓷纤维。

电子束辐射交联 (Electron Beam Irradiation Curing) 是用在高压电场加速下产生的电子束能量对 PCS 纤维原丝进行照射而使其发生交联反应。由于 PCS 在电子束辐射下发生交联反应的过程比较缓慢,要达到必要的交联程度 (例如凝胶含量在 80% 以上),必须以高剂量辐射率在真空无氧工作状态下辐照至少 10 MGy 以上,是普通

超高分子量聚乙烯辐射交联剂量的 300 ~ 400 倍,不但给辐照设备和工艺带来非常苛刻的要求,而且使材料的制造成本大幅度上升。电子束辐射交联时电子的贯穿能力高,辐照均匀,交联程度高而且可控。但因电子束辐射交联法设备昂贵,工艺复杂,而且制造成本高,目前只有日本碳素 (Nippon Carbon) 公司采用电子束辐射交联法生产新一代 Nicalon 连续碳化硅长丝纤维产品 Hi-Nicalon,并于 1995 年投入工业化生产。与该公司的初代 Nicalon 长丝纤维相比,Hi-Nicalon 纤维的含氧量低于 0.2%,其高温力学性能大幅度提高。

离子束辐射交联 (Ion Beam Irradiation Curing) 是将小分子气体 (如氢气、氩气、甲烷气、乙烯气等) 通过离子化源产生气体离子,气体离子经聚焦形成离子束后对 PCS 原丝纤维进行辐照交联。因离子化设备更为复杂和昂贵,实现高剂量辐照更为困难,目前尚未实际应用在连续碳化硅长丝纤维的生产。此外还有报道,在单晶硅表面用甲烷或乙烯粒子束辐照加工,产生高纯度 3C-SiC,而用于高性能电子器件<sup>[32-33]</sup> (高纯度 3C-SiC 具有比单晶硅更优越的比电子迁移速率),但只处于研究阶段。

中子辐射交联 (Neutron Irradiation Curing) 和  $\gamma$ -射线辐射交联 ( $\gamma$ -Ray Irradiation Curing) 需要高度浓缩的天然放射性元素或高能粒子加速器作为辐射源。辐射源本身非常昂贵,且对工作环境的要求 (辐射源的管理、射线防护设备、劳动保护措施) 和特殊设备等费用也非同小可。目前只有为数极少的几个特殊研究机构具有长期从事天然放射性元素分离、富集和化学转化的经验,以及相关的特殊设备,有能力从事中子辐射交联有关的研究。而美国国家宇航局 (NASA) 则有特殊授权和充足的资金使用高能粒子加速器的  $\gamma$ -射线辐射源窗口。

与高能粒子束辐射交联相比,电磁波辐射交联所涉

及的关键设备相对价格要低得多,但也存在相应的缺陷。紫外辐射交联(UV-Irradiation Curing)由于纤维表层对光波的吸收和屏蔽作用,交联反应仅限于纤维表层,很难形成交联度足够高的空间网络结构,且由于纤维中通常富C,表层交联的纤维在高温热解时难以形成近化学计量比、高陶瓷产率的SiC纤维材料。与紫外辐射交联相反,微波辐射交联(Microwave Irradiation Curing)则有可能在纤维内部形成温度梯度,从而使纤维内部达到较高的交联度。表面交联不完全的纤维在高温热解时易互相熔结并丝,达不到不熔化处理的主要目的。激光辐射交联(Laser Irradiation Curing)可以有效地交联多种聚碳硅烷(PCS)先驱体纤维,但因辐射面积小,生产效率很低。而大功率激光装置的制造成本又太高,难以实用。因此就电磁波辐射交联而言,目前尚无成熟的交联处理工艺应用于连续碳化硅长丝纤维的实际生产。

## 5 从有机硅聚合物到无机碳化硅的转化——高温热解

经过不溶不熔处理的PCS原丝纤维虽然形成了初步的三维空间网状结构,具有一定的机械强度和可操作性,但PCS链基本上是沿着纤维轴向方向的无序堆积。虽然目前没有确切的测定值,但可以预见此时的PCS纤维的比强度和比模量与其他典型有机纤维大致相同。PCS转化为高强度高模量的SiC纤维必须经过关键的热化学和热物理转化过程。

高温热解过程是在400~800℃之间脱除交联有机PCS分子中的超过化学计量的氢和有机基团,有机PCS转化为Si/C复合物的热化学过程。之所以说Si/C复合物,是因为此时绝大部分Si和C在纤维内部还是以杂乱无章的无序结构存在,此时的纤维同样不具有SiC纤维的高强度和高模量特征,从测量纤维的真密度和结晶结构可以得到直接的证明。此时纤维的真密度一般在2 g/cm<sup>3</sup>左右,X射线衍射谱基本上是Si和C的衍射叠加。热化学转化过程的温度和气氛控制是保证高SiC收率和Si/C比的重要环节。深入研究热化学转化过程的热力学和动力学机制,采取程序控温的方法,可以最大限度保证氢和超过化学计量的含C基团的脱除反应,得到化学计量C/Si比最接近1的Si/C复合物纤维。

热物理转化过程是将Si/C复合物纤维在800~1600℃的温度范围内,在惰性气氛(或特殊情况下化学反应性气氛)下进行高温焙烧。在此温度范围内,Si/C复合物的无序结构逐渐向具有金刚石结构的 $\beta$ -SiC微晶结构转化,同时化学转化气体逃逸时形成的微孔和缺陷逐渐消失,是纤维致密化的关键过程。热物理转化

温度的选择与交联PCS的组成和结构有关,因此,必然与PCS的前驱体PS的组成、结构、分子量以及分子量分布和支化度等分子参数有关。一般热物理转化过程的温度控制在900~1500℃之间,用程序升温等控制手段使得终烧SiC纤维的收率、结晶化程度和致密化程度达到最大和有效平衡。通常经过热物理转化后的低含O量连续SiC长丝纤维的真密度2.6~3.2 g/cm<sup>3</sup>,抗拉强度2.6~3.0 GPa,弹性模量200~450 GPa之间。

最新研究发现,在热物理转化过程中引入高温反应性气氛,可以戏剧性地改变终烧SiC纤维的最终性能。Dow-Corning公司的研究人员发现,将含O量高的连续碳化硅长丝纤维,如纤维Nicalon和Tyranno,在含B(氧化硼B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的气氛中进行高温(大于1600℃)处理后,原纤维的含O量都大大降低,且C/Si比接近化学计量比,而密度和强度,特别是高温下工作性能得到大幅度提高<sup>[34]</sup>。TEM和X射线分析表明,纤维中因气体逃逸形成的空隙和缺陷在硼试剂的作用下,不但消失或明显减小,而且引入B元素后SiC晶体的尺度被限制在微米或更小的范围内,纤维内部结构更为致密均匀。因此,B元素不但是高温烧结时有有效的SiC陶瓷的致密化试剂,而且可以在高温下有效地抑制 $\beta$ -SiC晶体的过分增长而导致纤维脆化。

## 6 结 语

经过近40年,连续碳化硅长丝纤维经历了从高含O量( $\geq 12\%$ )到超低含O量( $\leq 0.2\%$ ),从微量元素掺杂到多种元素掺杂复合材料的发展历史。纤维的极限工作温度突破了1400℃,纤维的直径 $\phi \leq 10 \mu\text{m}$ ,真密度从初期的2.4 g/cm<sup>3</sup>到今天逼近理论值,纤维的抗拉强度超过3.3 GPa,弹性模量超过450 GPa。连续碳化硅长丝纤维真正成为现代航空航天、国防以及高端制造业必备的战略材料。40年来,不断发展了连续碳化硅长丝纤维制造技术和工艺,形成了数量可观的知识产权,同时也对高品质纤维材料的结构与性能关系进行了大量的研究总结,形成了化学、聚合物化学与物理、催化体系、热化学和热物理等方面系统的普适科学认识和理论。

我国连续碳化硅长丝纤维的发展,经历了从无到有,取得长足进步。国防科技重点实验室研制的新型陶瓷纤维及其复合材料KD-1连续碳化硅纤维,基本上达到了日本碳素公司早期产品Nicalon的水平,虽然抗拉强度和弹性模量略低于后者,但含O量低于Nicalon。因此,要突破连续长丝纤维纺丝技术和高温结晶化致密化的技术关键,我们还有比较艰巨的任务,我国连续碳



化硅长丝纤维生产技术真正迈入产业化道路, 依然任重道远。 $\beta$ -SiC 连续长丝纤维的市场前景、技术发展空间以及新型应用领域异常广阔。

## 参考文献 References

- [1] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous Silicon Carbide Fiber of Tensile Strength[J]. *Chem Lett*, 1975, 9: 931-934.
- [2] Yajima S, Okamura K, Hayashi. Structural Analysis in Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength[J]. *Chem Lett*, 1975, 4: 1 029-1 212.
- [3] Shina K, Kumada M. Notes-Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl Silane [J]. *J Org Chem*, 1958, 23: 139.
- [4] Sakurai H, Hosomi A, Kumada M. Thermolysis of Hexamethyldisilane[J]. *Chem Commun*, 1968, 930.
- [5] Sakurai H, Koh R, Hosomi A, *et al.* The Pyrolysis of Organodisilanes[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1966, 39: 2 050-2 051.
- [6] Schilling Jr C L, Williams T C. Polymetric Routes to Silicon Carbide: Polycarbosilanes, Polysilahydrocarbons and Vinylic Polysilanes[J]. *Am Chem Soc Polym Prepr*, 1984, 25: 1.
- [7] Schilling Jr C L. Polymeric Routes to Silicon-Carbide[J]. *Brit Polym J*, 1986, 18(6): 355-358.
- [8] Schilling Jr C L, Wesson J P, Williams T C. Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1983, 62: 912-915.
- [9] Schilling Jr C L. *Hydrosilyl-Modified Polycarbosilane Precursors for Silicon Carbide*; USA, US4472591[P], 1988.
- [10] Seyferth D, Sobon C A, Borm J. A New Procedure for 'Up-Grading' the Nicalon Polycarbosilane and Related Si-H Containing Organosilicon Polymers[J]. *New J Chem*, 1989, 14: 545-547.
- [11] Seyferth D, Yu Y F. *Method for Forming New Preceramic Polymers Containing Silicon*; USA, US4639501[P]. 1987.
- [12] Smith T L. *Process for the Production of Silicon Carbide by the Pyrolysis of a Polycarbosilane Polymer*; USA, US4631179[P]. 1986.
- [13] Mu Y, Harrod J F. Synthesis of Poly(methylsilylene) by Catalytic Dehydrocoupling with  $Cp_2MMe_2$  ( $M = Ti, Zr$ ) Catalysts. *Inorganic and Organometallic Oligomers and Polymers*, 1991: 23-35.
- [14] Zhang Z F, Babonneau F, Laine R M, *et al.* Poly(Methylsilane)-A High Ceramic Yield Precursor to Silicon Carbide[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74: 670-673.
- [15] Xin S X, Aitken C, Harrod J F, *et al.* Redistribution Reactions of Alkoxy-and Siloxysilanes, Catalyzed by Dimethyltitano-cene[J]. *Can J Chem*, 1990, 68: 471-476.
- [16] Zhang Z F, Laine R M. Processing Stoichiometric Silicon Carbide Fibers from Polymethylsilane[J]. *J Mat Chem*, 1998, 8: 2 715-2 723.
- [17] Boury B, Carpetier L, Corriu R J P. A New Way to Sic Ceramic Precursors by Catalytic Preparation of Preparation Polymers[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, 29, 785-787.
- [18] Boury B, Corriu R J P, Leclercq D, *et al.* Poly(Vinylsilane): A Precursor to Silicon Carbide Preparation and Characterization[J]. *Organometallics*, 1991, 10: 1 457-1 461.
- [19] Boury B, Corriu R J P, Douglas W E. Poly(carbosilane) Precursors of Silicon[J]. *Chem Mater*, 1991, 3: 487-489.
- [20] Beney R H, Gaul J H, Hilty T K. Two Bioactive Pentacyclic Triterpene Esters[J]. *Organometallics*, 1983, 2: 859-862.
- [21] Beney R H, Gaul J H. *Process and Apparatus for Heat Laminating Film to a Substrate*; USA, US4289559[P], 1981.
- [22] Beney R H, Gaul J H. *High Yield Silicon Carbide Pre-Ceramic Polymers*; USA, US4298558[P], 1981.
- [23] Yajima S, Okamura K, Hayashi J, *et al.* Synthesis of Continuous SiC Fiber with High Tensile Strength[J]. *J Am Ceram Soc*, 1976, 59: 324-328.
- [24] Yajima S, Hayashi J, Omori M, *et al.* Development of SiC Fibre with High Tensile Strength[J]. *Nature*, 1976, 261: 683-685.
- [25] Yajima S, Shishido T, Kayano H. Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fibre Using an Organosilicon Polymer[J]. *Nature*, 1978, 273: 525.
- [26] Schmidt W R. Novel Precursor Approaches for CMC Derived by Polymer Pyrolysis[J]. *Chem Mater*. 1991, 3, 257-267.
- [27] Rabe J A, Lipowitz J, Lu P P. *Curing Preceramic Polymers by Exposure to Nitrogen Dioxide*; USA, US5051215[P]. 1991.
- [28] Deleeuw D C, Lipowitz J, Lu P P. *Preparation of Substantially Crystalline Silicon Carbide Fibers from Polycarbosilane*; USA, US5071600[P], 1990.
- [29] Lipowitz J, Rabe J A, Zank G A. Polycrystalline SiC Fibers from Organosilicon Polymers[J]. *Ceram Eng Sic Proc*, 1991, 12: 1 819-1 831.
- [30] Hasegawa Y. New Curing Method for Polycarbosilane with Unsaturated Hydrocarbons and Application to Thermally Stable Sic Fibre[J]. *Comp Sci Techn*, 1994, 51: 161.
- [31] Tadao N. Ultra-High-Strength Refractory Silicon Carbide Fiber and Process for Producing Same; USA, US5322822[P], 1994.
- [32] Tsubouchi N, Chayahara A, Mokuno Y, *et al.* 3C-SiC Thin Epilayer Formation at Low Temperature Using Ion Beams[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 212: 920-925.
- [33] Daini M, Simon L, Kubler L, *et al.* Crystal Growth of 3C-SiC Polytype on 6h-SiC (0001) Substrate[J]. *Crystal Growth*, 2002, 235: 95-102.
- [34] Lipowitz J, Rabe J A. *Polycrystalline Silicon Carbide Fibers*; USA, US5366943[P]. 1993.