

SiC_xO_y 相分解方式对 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维烧结致密化的影响

袁 钦, 宋永才

(国防科学技术大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 研究了 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维向 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维的高温转化过程, 并研究了纤维中 SiC_xO_y 相的分解特征及不同高温处理方式对纤维结构和烧结致密化的影响。结果表明: 纤维中 SiC_xO_y 相分解的温度范围为 $1430\sim 1850^\circ\text{C}$, 当采用连续处理方式处理, 即使在 1800°C 下, 纤维芯部 SiC_xO_y 相未能彻底分解, 且快速分解速率导致纤维中形成粗大结晶颗粒和气孔, 无法得到致密的高结晶结构。而在静态条件下处理, 可以提高 SiC_xO_y 相分解程度。 1650°C 下保温处理 1 h 后可以完全脱除 SiC_xO_y 相, 同时保持晶粒均匀。再经过 1900°C 烧结, 即可制得呈致密高结晶结构 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维。

关 键 词: $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维; $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维; SiC_xO_y 相; β - SiC ; 致密化

中图分类号: TQ343 文献标识码: A

Effect of SiC_xO_y Decomposition on Densification of $\text{SiCO}(\text{Al})$ Fibers during Sintering Process

YUAN Qin, SONG Yong-Cai

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

Abstract: The transformation from $\text{SiCO}(\text{Al})$ fiber to $\text{SiC}(\text{Al})$ fiber by high temperature heat-treatment was studied. The characteristics of SiC_xO_y decomposition and effects of different heating approaches on microstructure and densification processing of $\text{SiCO}(\text{Al})$ fibers were investigated. It was found that SiC_xO_y phase typically decomposed at temperature ranged from 1430°C to 1850°C . The SiC_xO_y phase in the core area of fiber could not be eliminated completely by continuous heat-treatment, even at the temperature as high as 1800°C . Furthermore, large pore faults and grain coarsening tended to generate in the fibers due to over-high decomposition rate, which led to loose structure of fibers. By contrast, static heat-treatment could increase the degree of SiC_xO_y decomposition. The SiC_xO_y phase could be completely removed when the fibers were heat-treated at 1650°C for 1 h, and big pores and heterogenous grains were suppressed. Finally, densified $\text{SiC}(\text{Al})$ fibers with large β - SiC grains could be achieved after sintering at 1900°C .

Key words: $\text{SiCO}(\text{Al})$ fibers; $\text{SiC}(\text{Al})$ fibers; SiC_xO_y phase; β - SiC ; densification

针对新一代发动机的高温部件需满足空气中 1400°C 和惰性气氛中 1600°C 长时间使用的要求, GE 等公司以 SiC_f/SiC 为优选材料, 通过多年的努力已在发动机制造方面取得实质性进展^[1-3]。同时, 近年来新开发的高性能 SiC_f/SiC 材料制备方法, 例如:

NITE(Nano-powder Infiltration and Transient Eutectoid), SITE(Slip Infiltration and Transient Eutectoid) 等均采用具有近化学计量比($\text{C}/\text{Si}\approx 1$ 、 $\text{O}<0.5\text{wt}\%$ 、 $\text{Al}\approx 0.6\text{wt}\%$)、高结晶(平均 β - SiC 晶粒尺寸 $D_{\beta\text{-SiC}}>50\text{nm}$)和良好编织性的 Tyranno SA 纤维作为 SiC_f

收稿日期: 2016-01-28; 收到修改稿日期: 2016-03-25

基金项目: 湖南省高校科技创新团队支持计划; 国防科技大学创新群体资助(CJ 12-01-01)

Science and Technology Innovation Research Team in Higher Education Institutions of Hunan Province; Innovation Group of National University of Defense Technology, China(CJ 12-01-01)

作者简介: 袁 钦(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: yinzi863@163.com

通讯作者: 宋永才, 教授. E-mail: songyongcai_gy@163.com

SiC 的增强纤维^[4-7]。

Tyranno SA 纤维由先驱体热解转化法制备, 以含铝聚碳硅烷 (polyaluminocarbosilane, PACS) 为先驱体, 经过熔融纺丝、空气不熔化、热解无机化首先得到 SiCO(Al)纤维, 再经高温处理得到 SiC(Al)纤维^[8]。对 PACS 合成机理和 SiC(Al)纤维性能及其应用的研究报道较多^[9-12], 但对高温下从 SiCO(Al)转化为 SiC(Al)纤维的过程研究报道较少。Ishikawa 等^[13]将该过程分为两部分进行了简单的描述, SiCO(Al)纤维先在 1300℃ 以上发生 SiC_xO_y相分解, 脱除杂质 O 和部分 C, 结构由致密变得疏松; 然后, 纤维经高于 1700℃ 的处理, 疏松结构烧结致密化。在整个高温处理过程中, 伴随 SiC 结晶长大, 纤维从无定型态变为高结晶态。郑春满等^[14]将 SiCO(Al)纤维快速通过 1800℃ 的高温炉, 所得纤维结构中出现较大孔隙和晶粒粗化现象, 氧含量为 1wt%~2wt%, $D_{\beta\text{-SiC}}$ 仅 20 nm 左右。赵大方等^[15]将 SiCO(Al)纤维先后快速通过 1550 和 1800℃ 高温炉, 虽然晶粒粗化现象得以减少, 但纤维氧含量仍有约 1wt%, $D_{\beta\text{-SiC}}\approx 25$ nm, 所得纤维在 1800℃ 保温时晶粒继续长大, 纤维性能快速下降。

上述研究表明, SiCO(Al)纤维在 1300℃ 以上快速处理时, 不能转化得到致密的高结晶的 SiC(Al)纤维。高温下 SiC_xO_y相分解过程影响纤维组成结构和后续致密化过程, 而高温处理方式显然会影响 SiC_xO_y的分解过程。本工作采用连续高温处理和静态高温处理两种方式, 研究了 SiCO(Al)纤维中 SiC_xO_y相分解过程, 并研究了其对高温烧成得到 SiC(Al)纤维结晶与致密化的影响。

1 实验方法

1.1 SiCO(Al)纤维的制备

SiCO(Al)纤维的制备过程分为四个步骤: (1)采用热聚合方法合成 PACS^[16], 并进行熔融纺丝, 得到连续 PACS 纤维; (2) 在空气不熔化炉中, PACS 纤维以 20℃/h 速度升温至 190℃, 并保温 4 h 完成不熔化处理; (3) 将 PACS 不熔化纤维在箱式炉中 N₂ 保护下, 以 400℃/h 的升温速率升至 1000℃, 并保温 1 h 得到 SiCO(Al)纤维。

1.2 SiCO(Al)纤维的高温处理

1.2.1 SiCO(Al)纤维的连续高温处理

在 Ar 气氛下, SiCO(Al)纤维由辊筒牵引, 以

0.2 m/min 的走丝速度, 连续通过 1400~1800℃ 的高温炉, Ar 流量为 0.3 L/min。

1.2.2 SiCO(Al)纤维的静态高温处理

将 SiCO(Al)纤维置于箱式炉中, Ar 保护下, 以 200℃/h 的升温速率升至 1450~1800℃, 并保温一定时间。

1.2.3 SiC(Al)纤维的烧成

在 Ar 气氛下, 将经过 1.2.2 处理后所得 SiC(Al)纤维由辊筒牵引, 以 0.5 m/min 的走丝速度, 连续通过 1900℃ 的高温炉, Ar 流量为 0.5 L/min。

1.3 样品表征

采用 NETZSCH STA 449F3 型热对 SiCO(Al)纤维进行 TG-DTA 分析, 测试条件为: 样品 8~10 mg, 升温速率 10℃/min, Ar 流量 60 mL/min, 记录温度范围为 1000~1950℃。

采用 HORIBA EMGA-620W O/N 分析仪和 HORIBA EMIA-320V C/S 分析仪测定纤维中 O、C 元素含量。将样品溶于熔融强碱中, 分别采用比色法和电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)定量分析 Si 和 Al 含量。采用 Siemens D-500 型 X 射线衍射仪分析样品物相组成, β -SiC 的平均晶粒尺寸 L , 以(220)晶面衍射峰的半高宽 D , 由 Scherrer 公式计算:

$$L = K\lambda / D\cos\theta$$

其中, K 为常数 1; λ 为 CuK α 的波长(0.154 nm); θ 为 Bragg 衍射角(30.5°)。

采用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜观察不同温度处理后 SiCO(Al)纤维的形貌。

2 结果与讨论

2.1 SiCO(Al)纤维的组成结构

对制备的 SiCO(Al)纤维进行元素分析, 结果如表 1 所示。

本课题组前期对 Al、O 含量对 SiCO(Al)纤维高温转化过程影响进行了研究^[17], 本工作将同样组成的 SiCO(Al)纤维作为研究对象。

图 1(a)、(b)分别为 SiCO(Al)纤维的 ²⁹Si-NMR 和 XRD 测试结果。图 1(a)中 $\delta=1.5$ 、 -15 、 -37 、 -76 和 -107 处特征峰分别归属于 SiC₃O、SiC₄、SiC₂O₂、

表 1 SiCO(Al)纤维的元素组成

Table1 Chemical compositions of SiCO(Al) fibers

Sample	Si/wt%	C/wt%	Al/wt%	O/wt%
SiCO(Al)	54.69	35.03	0.57	9.71

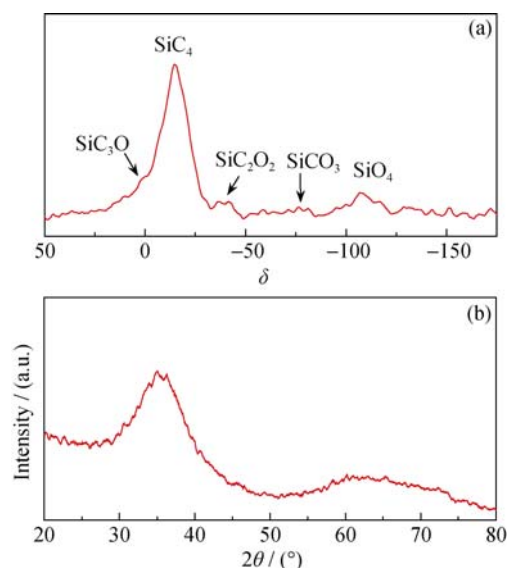
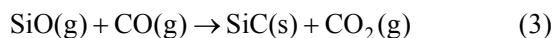
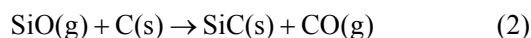
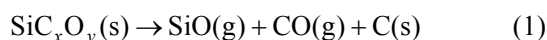


图 1 SiCO(Al)纤维的 ^{29}Si -NMR(a)和 XRD(b)图谱
Fig. 1 ^{29}Si -NMR spectrum (a) and XRD pattern (b) of SiCO(Al) fibers

SiCO_3 和 SiO_4 ^[18-20], 表明 SiCO(Al)纤维中除了 SiC 的 SiC_4 结构外, 还存在由于引入 O 元素所形成的 SiC_xO_y 相。图 1(b)显示, SiCO(Al)纤维只在 $2\theta=35.6^\circ$ 处存在归属于 $\beta\text{-SiC}(111)$ 晶面的十分宽的衍射峰, 表明此时纤维处于无定型态。

2.2 SiCO(Al)纤维的连续高温处理

以上结果表明, 制备的 SiCO(Al)纤维为包含 SiC_xO_y 杂质相的无定型态纤维。已有文献表明^[21-22], 纤维中 SiC_xO_y 相在高温处理时会发生如下分解反应。



这些反应将产生大量气体逸出, 同时脱除杂质氧与富余碳, 并伴随 SiC 结晶生长。按实验方法, 对 SiCO(Al)纤维进行连续高温热处理。图 2 为不同温度热处理产物的氧含量和 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒尺寸, 从图中可以看出, 在快速热处理的条件下, 随着热处理温度的升高, 纤维中氧含量显著降低, $\beta\text{-SiC}$ 晶粒尺寸随之增大。尤其当热处理温度高于 1550°C 时, 氧含量降低速率和结晶生长速率均加快。由于纤维中氧元素只存在于 SiC_xO_y 相中, 说明热处理温度越高, SiC_xO_y 相分解越快, SiC_xO_y 相的分解主要发生在 $1300\sim 1800^\circ\text{C}$ 的温度区间。但是, 即使炉温达到 1800°C , 纤维中杂质氧仍有 2.8wt%, 不能完全消除。并且 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒尺寸仅为 20.3 nm, 与高结晶型 SiC 纤维存在较大差距。另外, 纤维宏观颜色由

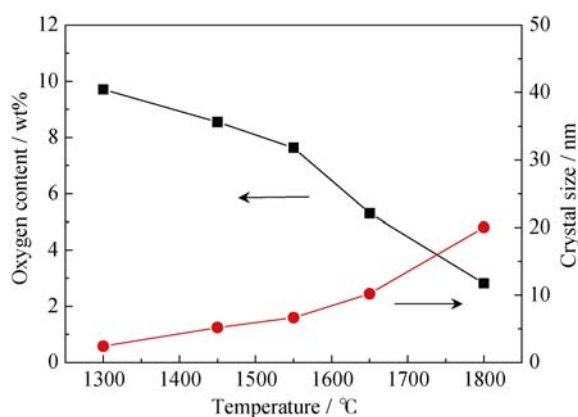


图 2 SiCO(Al)纤维中氧含量和 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒尺寸随温度的变化曲线
Fig. 2 Oxygen content and $\beta\text{-SiC}$ crystallite size of SiCO(Al) fibers vs. heated temperature

亮黑色变为墨绿色, 丝条也由柔顺变得僵硬, 十分脆弱。对 1800°C 连续处理后纤维进行 SEM 观察, 如图 3 所示。

从图 3(a)看出, 纤维表面布满明显的孔洞, 并存在少量粗大结晶颗粒, 整体虽然保持纤维形状, 但呈十分疏松状态, 手感僵硬, 易脆断。由图 4(c)表面高倍图像可见孔洞尺寸达到 $200\sim 700\text{ nm}$ 。图(d)中表面粗大的结晶颗粒尺寸约 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$, 并对其进行 EDS 测试, 结果显示其元素组成为 $\text{C}:\text{Si}\approx 1$, 说明该粗大颗粒为 SiC 晶粒。纤维横截面整体变粗糙, 纤维中心仍呈较致密结构, 沿径向逐渐变疏松, 纤维边缘多分布着气体逸出产生的孔洞(图 3(b))。

结合前述对 SiC_xO_y 相分解的分析, 可以认为: 纤维快速经过 1800°C 高温处理时, 纤维外层所含 SiC_xO_y 相首先快速分解如式(1), 产生的气体产物

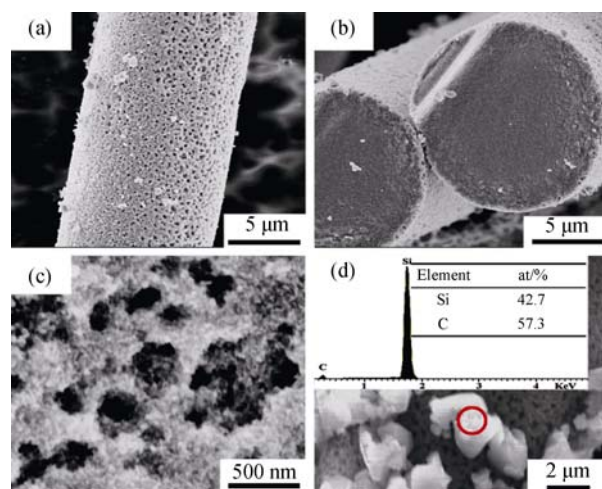


图 3 经 1800°C 连续热处理后 SiCO(Al)纤维的 SEM 照片
Fig. 3 SEM micrographs of SiCO(Al) fibers after continuously heat-treatment at 1800°C
(a) Surface ($\times 8000$); (b) Cross-section; (c) Surface ($\times 30000$); (d) EDS pattern of coarse grains on fibers

SiO 和 CO 在高温下迅速膨胀, 并冲出纤维, 在纤维上留下大尺寸孔洞。此外, 高温下 SiO 与 C 或 CO 发生还原反应(如式(2)~(3)), 产生的 SiC 沉积在纤维表面, 快速长大形成粗大颗粒。由于纤维在炉中连续快速通过, 较大的 Ar 气气流会将部分 SiO 和 CO 气体吹离炉腔, 所以形成的 SiC 粗大结晶颗粒较少, 并且彼此孤立。纤维在连续热处理条件下, 样品在高温区停留时间较短, 造成芯部的 SiC_xO_y 相没能充分分解, 所以处理后纤维横截面芯部仍较致密。Jacobson 等^[23]在 Si-Ti-O-C 纤维的高温稳定性研究中, 同样发现随 SiC_xO_y 相分解程度提高, 疏松结构逐渐向芯部扩展的现象, 芯部 SiC_xO_y 相的分解温度比外层约高 200°C 。元素分析结果中, 1800°C 处理后样品仍有 $2.8\text{wt}\%$ 的 O 未脱除, 也说明了这一点。

$\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维快速高温处理的特征是 SiC_xO_y 相分解不彻底, 剧烈的分解反应对纤维产生严重的损伤。并且由于处理时间极为短暂, 纤维难以形成规整的结晶结构, 生成的 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒平均尺寸仅为 20.3 nm , 同样也难以实现致密化。显然, 在快速处理条件下, 不能完成由 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维向 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维的转化。

2.3 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维的静态高温处理

为了更好地研究 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维在高温处理中的热过程, 对样品进行了 TG-DTA 测试, 结果如图 4 所示。从 TG-DTA 曲线看出, $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维在 1000°C 升温至 1950°C 的过程中, 质量变化分为三个阶段: (1) $1000\sim 1430^\circ\text{C}$ 产生缓慢的失重, 质量减少约 $2\text{wt}\%$ 。此阶段主要是由于纤维经 1000°C 烧成时, 热解无机化不彻底, 仍有少量 Si-CH-Si 结构, 在升温过程中继续脱除残余 H 完成无机化转变造成的^[24]。

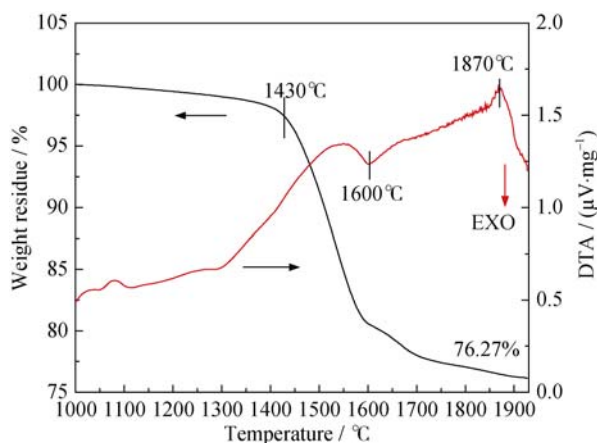


图 4 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA curves of $\text{SiCO}(\text{Al})$ fibers

(2) $1430\sim 1850^\circ\text{C}$ 之间, 纤维发生了显著失重, 质量减少约 $23.8\text{wt}\%$, 并且在 DTA 曲线中 1600°C 附近存在明显的放热峰。结合图 2 中氧含量变化, 说明此阶段主要是 SiC_xO_y 相分解放出 CO 、 SiO 气体过程。并且 DTA 的峰值温度与图 2 中氧含量减少的加速温度相对应, 说明 1600°C 附近是 SiC_xO_y 相分解最激烈的区域。(3) $1850\sim 1950^\circ\text{C}$ 之间, 样品质量基本稳定, 说明 SiC_xO_y 相分解已基本完成。而 DTA 曲线中在 1870°C 附近存在较强烈的吸热峰, 可能与致密化和晶粒长大过程有关。

为了探讨热处理时间对 SiC_xO_y 相分解的影响, 纤维在 $1450\sim 1700^\circ\text{C}$ 下进行静态高温处理不同时间。以所得样品中氧含量变化表征 SiC_xO_y 相分解程度, 结果如图 5 所示。从图 5 看出, 静态处理条件下, 热处理温度越高, 纤维中氧含量减少速率越快。相同热处理温度下, 纤维中氧含量随保温时间的延长而减少。在不同热处理温度下, 纤维中氧含量开始减少较快, 逐渐变缓。当处理温度低于 1650°C 时, 纤维中氧元素经过很长时间保温($t>3\text{ h}$)仍不能完全脱除。 1650°C 以上热处理, 氧元素可以在 1 h 内完全脱除, 即 SiC_xO_y 相彻底分解。此结果与文献中关于 SiCO 、 SiTiCO 纤维的等温热失重结果相类似^[23, 25]。该结果说明 SiC_xO_y 相分解不但与热处理温度有关, 还与热处理时间有关, 所以将纤维连续通过高温炉处理, 纤维在高温下停留较短, 无法满足分解反应的时间要求。同时, 为使 SiC_xO_y 相彻底分解, 即使热处理温度为 1700°C , 也需要至少 2 h , 这也就是 1800°C 快速烧成不能完成 SiC_xO_y 相分解的原因。

为研究 SiC_xO_y 相在不同温度下分解对纤维形貌

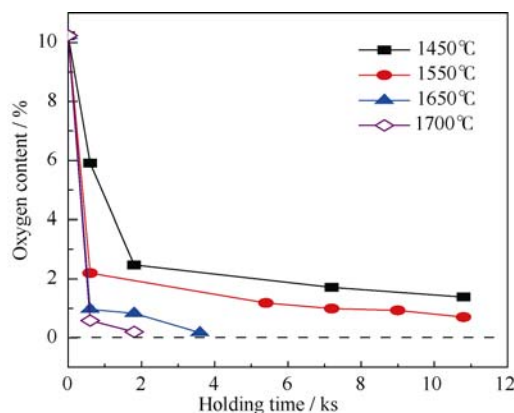


图 5 不同温度热处理 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维中氧含量随热处理时间的变化

Fig. 5 Oxygen content of $\text{SiCO}(\text{Al})$ fibers vs. holding time at various temperatures

产生的影响, 分别对 1450~1700℃ 下保温 1 h 的样品进行 SEM 观察, 如图 6 所示。从图 6 看出, 纤维经不同温度热处理 1 h 后微观形貌存在明显区别。1450℃ 热处理后, 纤维表面显微形貌变化不大, 仍十分光滑、致密; 1550℃ 热处理后, 纤维表面开始变粗糙。放大图像中显示其表面呈现出明显结晶特征, 颗粒间出现较浅的凹坑; 1650℃ 热处理后, 纤维表面进一步变粗糙。图(f)显示其结晶程度进一步提高, 结晶颗粒更加明显, 颗粒大小均匀, 彼此之间较为紧密地相互连接。同时, 颗粒之间存在<50 nm 的孔隙, 是 SiC_xO_y 相分解产生气体逸出的通道; 1700℃ 热处理后, 纤维表面变得十分粗糙。图 6(h)显示结晶颗粒继续长大, 但颗粒大小不均匀, 并且存在明显挤出纤维表面的颗粒。纤维表面的孔隙也增大到 50~150 nm, 大于结晶颗粒尺寸。研究结果显示, 在 1600℃ 以下热处理, 样品虽然能够保持较平滑的微观形貌, 但 SiC_xO_y 相分解程度较低。纤维需在 1600℃ 以上处理才能完成脱碳脱氧过程, 进而进行烧结致密化。

对 1650℃ 热处理 1 h 后样品进行 ^{29}Si -NMR 测试, 结果如图 7 所示。当纤维经过 1650℃ 热处理 1 h

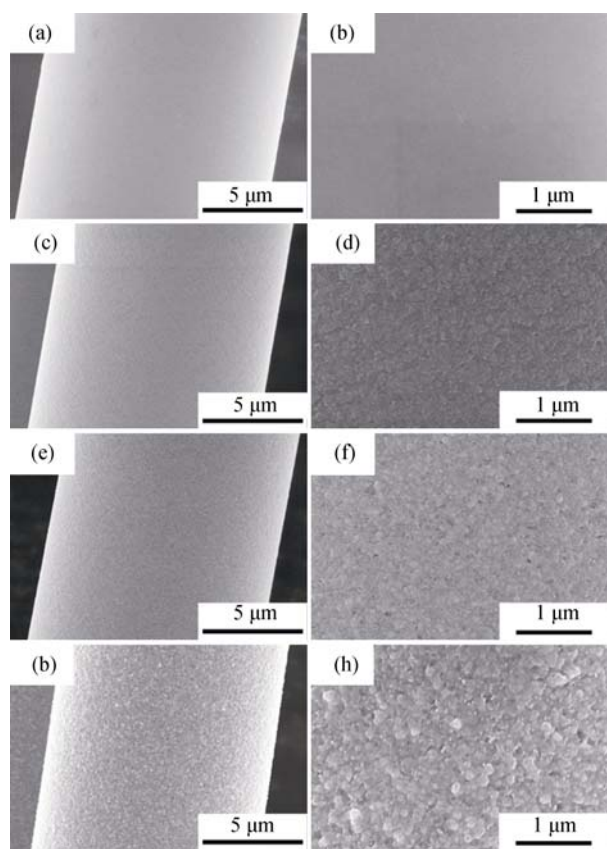


图 6 在不同温度热处理 1 h 后 SiCO(Al)纤维表面形貌
Fig. 6 Surface morphologies of SiCO(Al) fibers after heat-treatment at different temperatures for 1 h
(a,b) 1450℃; (c,d) 1550℃; (e,f) 1650℃; (g,h) 1700℃

后, 代表 SiC_xO_y 相的各特征峰消失, 仅 $\delta = -15.5$ 处存在 SiC_4 峰, 而且该峰变窄。说明热处理后 SiC_xO_y 相分解完成, β -SiC 的结晶程度提高。

对 SiCO(Al)纤维经 1800℃ 连续处理和 1650℃、1700℃ 静态处理 1 h 后样品进行 XRD 分析, 结果如图 8 所示。从图 8 可以看出, 样品均呈现不同程度的结晶状态, 在 $2\theta = 35.6^\circ$ 、 41.4° 、 61° 、 72° 、 75.5° 出现归属于 β -SiC(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面的衍射峰。在 $2\theta = 33.7^\circ$ 出现肩峰, 可以认为是 SiC 结晶生长过程中产生的堆垛层错^[26]。以 $2\theta = 61^\circ$ 处(220)晶面衍射峰的半高宽 D , 通过 Scherrer 公式计算可得, 1650℃-1h、1700℃-1h 和 1800℃-快速处理样品的 β -SiC 晶粒尺寸分别为 25.1、33.2、20.3 nm。虽然静态热处理的温度较低, 但是其处理样品的结晶尺寸仍然高于 1800℃ 连续快速处理样品, 说明静态处理不但能使纤维中 SiC_xO_y 相彻底分解, 而且

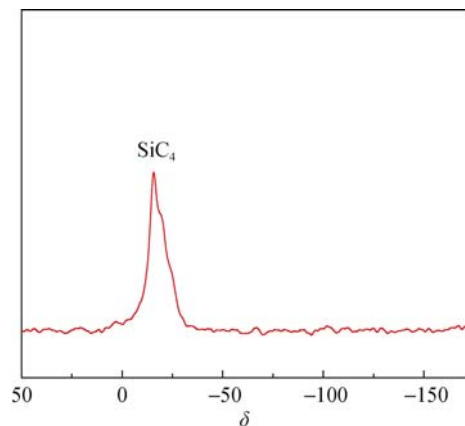


图 7 SiCO(Al)纤维经 1650℃ 处理 1 h 后 ^{29}Si -NMR 曲线
Fig. 7 ^{29}Si -NMR spectra of SiCO(Al) fibers after heat-treated at 1650℃ for 1 h

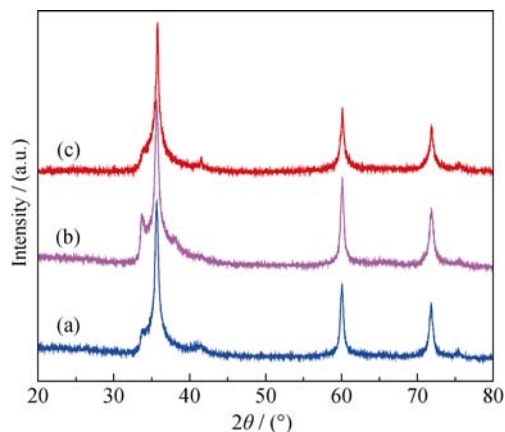


图 8 SiCO(Al)纤维经不同条件处理后的 XRD 图谱
Fig. 8 XRD patterns of SiCO(Al) fibers after heat-treatment under different conditions
(a) 1650℃-1h; (b) 1700℃-1h; (c) 1800℃-continuously heat-treatment

β - SiC 结晶可以得到充分的增长时间。

2.4 SiC_xO_y 相分解对高温烧结致密化的影响

当纤维中 SiC_xO_y 相在连续高温处理条件下快速分解, 分解反应将对纤维造成破坏性损伤, 此时纤维将无法烧结致密化。所以, 仅对 1650°C 、 1700°C 静态处理后纤维进行 1900°C 烧结实验, 所得纤维微观形貌如图 9 所示。图 9(a)、(b)显示, 将 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维在 1650°C 下处理完成 SiC_xO_y 相分解, 再在 1900°C 烧结, 能够得到具有致密化、高结晶形貌特征的 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维。纤维表面呈现更大的结晶颗粒, 并且彼此紧密连接。但是, 当完成 SiC_xO_y 相分解温度为 1700°C , 继续在 1900°C 下烧结时, 虽然结晶颗粒继续长大, 但颗粒之间彼此分离, 整个纤维结构变得更为疏松。这是由于 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维在两个温度下完成 SiC_xO_y 相分解后, 纤维的微观形貌、结晶颗粒大小和气孔尺寸不同所致。 1700°C 下热处理, 所得纤维呈现表面结晶颗粒较大, 且大小不均, 部分晶粒呈现挤出表面的特征; 并且所产生的气孔尺寸与结晶颗粒尺寸相当, 甚至更大。在高温烧结过程中, 以上特征均会引起孔隙扩大、晶粒粗化, 从而得到与致密化相反的结果^[27]。纤维在 1650°C 下完成分解, 所得结构特征有利于烧结致密化。

综上所述, 能否实现 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维向 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维的转化, 同时受高温处理过程中热力学和动力学过程的影响。热力学方面, 纤维中 SiC_xO_y 相分解主要发生在 $1400\sim 1850^\circ\text{C}$, 且处理温度高于 1600°C 时, SiC_xO_y 相才能彻底完成分解; 动力学方面, 在一

定温度下, SiC_xO_y 相分解和 SiC 结晶的生长都需要一定的保温时间才能充分进行。所以即使在 1800°C 的高温下, 如果纤维以快速连续加热处理方式或静态处理方式但保温时间不足, 都不能实现 SiC_xO_y 相的彻底分解和 SiC 结晶尺寸的充分长大。并且过高的处理温度($>1650^\circ\text{C}$)会导致 SiC_xO_y 相分解速度过于剧烈, 纤维中产生较大的气孔, 仍然不能通过后续烧结得到致密化的纤维结构。兼顾热力学和动力学两方面的要求, 由 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维到 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维的最佳处理条件为: 先在 1650°C 下静态处理 2 h, 再连续经过 1900°C 高温进行烧结。

3 结论

本工作研究了 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维向 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维的高温转化过程, 包括 SiC_xO_y 相的高温分解反应特征, 及其分解方式对纤维结晶和致密化的影响。 SiC_xO_y 相分解和 SiC 结晶生长过程与热处理温度和时间有关。 SiC_xO_y 相在 $1430\sim 1850^\circ\text{C}$ 发生分解, 分解速率随温度升高而加快, 并在 1600°C 以上才能彻底完成分解。相同热处理温度下, SiC_xO_y 相分解程度随保温时间延长而提高。当 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维采取连续快速高温处理方式时, 由于保温时间极短, 即使 1800°C 下, 分解反应和结晶生长均不能充分进行。并且, 较高的处理温度导致 SiC_xO_y 相分解速率过快, 所放出的气体产物在纤维上留下过大孔洞和粗大结晶颗粒, 使其无法烧结致密化。采用静态处理方法, 即在 1650°C 保温 1 h, 既能使 SiC_xO_y 相彻底分解, 纤维又能保持均匀结晶颗粒和细小气孔($<50\text{ nm}$)的微观形貌, 再经过 1900°C 烧结可以得到致密的高结晶 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维。

参考文献:

- [1] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. *Compos. Sci. Technol.*, 2004, **64**(2): 155–170.
- [2] GAO TIE, HONG Zh-LIANG, YANG JUAN. Application and prospect of ceramic matrix composite components for commercial aircraft engine. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014(6): 14–21.
- [3] HU HAI-FENG, ZHANG YU-DI, ZOU Shi-QIN, et al. SiC/SiC composites and its application on aero-engine. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2010(6): 90–91.
- [4] ZHAO SHUANG, YANG ZI-CHUN, ZHOU XIN-GUI. Fracture behavior of SiC/SiC composites with different interfaces. *Journal*

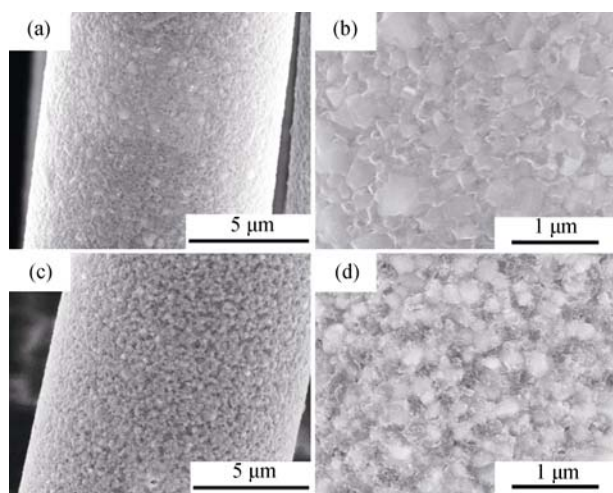


图 9 $\text{SiCO}(\text{Al})$ 纤维经不同温度处理后再经 1900°C 烧结所得 $\text{SiC}(\text{Al})$ 纤维表面形貌

Fig. 9 Surface morphologies of $\text{SiC}(\text{Al})$ fibers prepared from $\text{SiCO}(\text{Al})$ fibers preheated at different temperature and then sintered at 1900°C

(a,b) Preheated at 1650°C ; (c,d) Preheated at 1700°C

- of Inorganic Materials*, 2016, **31**(1), 58–62.
- [5] YU H W, FITRIANI P, LEE S, *et al.* Fabrication of the tube-shaped SiCf/SiC by hot pressing. *Ceram. Int.*, 2015, **41**(6): 7890–7896.
- [6] NOVAK S, IVEKOVIC A. Fabrication of SiC_f/SiC composites by SITE-P process. *J. Nucl. Mater.*, 2012, **427**(1/2/3): 110–115.
- [7] KOHYAMA A, PARK J S, JUNG H C. Advanced SiC fibers and SiC/SiC composites toward industrialization. *J. Nucl. Mater.*, 2011, **417**(1/2/3): 340–343.
- [8] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, *et al.* High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200°C. *Nature*, 1998, **391**(6669): 773–775.
- [9] CAO F, KIM D P, LI X D, *et al.* Synthesis of polyaluminocarbosilane and reaction mechanism study. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**(13): 2787–2792.
- [10] YU Y, TAI J, TANG X, *et al.* Continuous Si-C-O-Al fiber derived from aluminum-containing polycarbosilane precursor. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2008, **39**(7): 1101–1105.
- [11] DONG S M, CHOLLON G, LABRUGERE C, *et al.* Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(10): 2371–2381.
- [12] MORISHITA K, OCHIAI S, OKUDA H, *et al.* Fracture toughness of a crystalline silicon carbide fiber Tyranno-SA3. *J. Am Ceram. Soc.*, 2006, **89**(8): 2571–2576.
- [13] ISHIKAWA T. Advances in inorganic fibers. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **178**: 109–144.
- [14] ZHENG C M, LI X D, WANG H, *et al.* Evolution of crystallization and its effects on properties during pyrolysis of Si-Al-C(O) precursor fibers. *J. Mater. Sci.*, 2008 **43**(9): 3314–3319.
- [15] 赵大方. SA 型碳化硅纤维的连续化技术研究. 长沙: 国防科学技术大学博士学位论文, 2008.
- [16] YUAN QIN, SONG YONG-CAI, WANG GUO-DONG. Adjusting the oxygen content of the cured polyaluminocarbosilane fibers. *Chem. J. Chinese Universities*, 2015, **36**(6): 1213–1220.
- [17] YUAN QIN, SONG YONG-CAI. Effects of Al and O content on the transformation from SiAlCO to Si(Al)C fibers after high temperature treatment. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(4): 393–400.
- [18] PORTE L, SARTRE A. Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fibre. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24**(1): 271–275.
- [19] SORARU G D, BABONNEAU F, MACHENZIE J D. Structural evolutions from polycarbosilane to SiC ceramic. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**(9): 3886–3893.
- [20] BABONNEAU F, SORARU G D, MACHENZIE J D. ²⁹Si MAS-NMR investigation of the conversion process of a polytitanocarbosilane into SiC-TiC ceramics. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**(9): 3664–3670.
- [21] COUSTUMER L P, MONTHIOUX M, OBERLIN A. Understanding Nicalon fiber. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **11**(2): 95–103.
- [22] SHIMOO T, CHEN H, OKAMURA K. High-temperature stability of Nicalon under Ar or O₂ atmosphere. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**(2): 456–463.
- [23] JACOBSON N S, KLINE S E. A thermoanalytical study of the conversion of amorphous Si-Ti-C-O fibers to SiC. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2012, **9**(4): 816–822.
- [24] SUGIMOTO M, SHIMOO T, OKAMURA K, *et al.* Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation: I, evolved gas analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(4): 1013–1017.
- [25] OKAMURA K, SHIMOO T, SUZUYA K, *et al.* SiC-based ceramic fibers prepared via organic-to-inorganic conversion Process-A Review. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2006, **114**(6): 445–454.
- [26] ORTIZ A L, SANCHEZ B F, CUMBRERA F L, *et al.* X-ray powder diffraction analysis of a silicon carbide-based ceramic. *Mater. Lett.*, 2001, **49**(2): 137–145.
- [27] RAHAMAN M N. Ceramic Processing and Sintering, 2nd edition. New York: Marcel Dekker Inc, 2003: 591–592.