

Al、O 含量对 SiAlCO 纤维高温转化为 Si(Al)C 纤维过程的影响

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: 采用不同 Al 含量的聚铝碳硅烷(PACS)为先驱体, 通过不同的 PACS 纤维不熔化方法调节 O 引入量, 制备了具有不同 Al 和 O 含量的连续 SiAlCO 纤维。研究了 SiAlCO 纤维经高温处理转变为 Si(Al)C 纤维过程中, Al、O 含量对 SiC_xO_y 相分解、 β -SiC 结晶生长和微观形貌的影响。结果表明: 纤维中 SiC_xO_y 相的分解温度区间为 1300~1700℃, 与 Al、O 含量基本无关; 提高 Al 含量可减少纤维在高温下表面形成粗大 SiC 结晶颗粒和相互连通的气孔, 并且对 1700℃ 以上 β -SiC 结晶生长的抑制作用增强, 有利于烧结致密化; 利用纤维中 O 元素, 以放出 CO 或 CO_2 方式脱除富余 C, 但 O 含量过高导致气体逸出时产生较大孔洞, 不利于烧结致密化。当 Al 和 O 含量分别约为 0.6wt% 和 9wt% 时, SiAlCO 纤维经高温处理后能得到具有较大 β -SiC 晶粒尺寸的致密化 Si(Al)C 纤维。

关 键 词: SiAlCO 纤维; SiC_xO_y 相分解; β -SiC; 致密化; Si(Al)C 纤维

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effects of Al and O Content on Transformation from SiAlCO to Si(Al)C Fibers after High Temperature Treatment

YUAN Qin, SONG Yong-Cai

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

Abstract: Continuous SiAlCO fibers were prepared by polymer-derived method using polyaluminocarbosilane (PACS) with various Al contents as precursor. The O content of the fibers was controlled by different curing methods. The effects of the Al and O content on SiC_xO_y decomposition, β -SiC grain growth, and fiber morphological evolution in the heat-treatment process were investigated. The results reveal that SiC_xO_y decomposition initiates at 1300℃ and completes at 1700℃ for all kinds of fibers, which is irrelevant to Al and O contents. Al in the fibers is beneficial to reduction of both coarse SiC crystallites and interconnected pores on the surface, and increases suppressing effects on the growth of β -SiC under the temperature above 1700℃, resulting in densification. Excessive carbon is eliminated as CO and CO_2 by oxygen from SiAlCO fibers during annealing process. However, excessive oxygen creates big pores in fibers, harmful to densification. A densified Si(Al)C fiber with a decently large crystallite size of β -SiC can be achieved with an optimal Al and O content of 0.6wt% and 9wt%, respectively.

Key words: SiAlCO fibers; SiC_xO_y decomposition; β -SiC; densification; Si(Al)C fibers

收稿日期: 2015-08-27; 收到修改稿日期: 2015-11-16

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

Aid Program for Science and Technology Innovative Research Team in Higher Educational Institutions of Hunan Province;
Aid Program for Innovative Group of National University of Defense Technology, China(CJ12-01-01)

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

先驱体转化法制备的连续 SiC 纤维以优异的耐高温、抗氧化和耐腐蚀性,以及高的比强度和比模量,广泛用于纤维增强陶瓷基复合材料^[1-6]。目前,已发展到惰性气氛下耐 1800℃ 以上高温的第三代连续 SiC 纤维^[7-9]。其中一条制备路线是在聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)中引入致密化元素 Al, 得到聚铝碳硅烷(polyaluminocarbosilane, PACS)^[10-11], 对 PACS 进行熔融纺丝, 空气不熔化, 热解无机化得到中间产物 SiAlCO 纤维。SiAlCO 纤维再经高温转化及烧结, 最终得到具有近化学计量比组成、大尺寸 β -SiC 晶粒(50~100 nm)和致密微观结构等特征的 Si(Al)C 纤维^[12]。目前, 对 PACS 合成机理和 Si(Al)C 纤维性能及其应用的研究报道较多^[13-15], 但对于 SiAlCO 纤维经高温转化为 Si(Al)C 纤维过程的研究报道较少。SiAlCO 纤维的高温转变包括 SiC_xO_y 相分解, β -SiC 结晶生长以及烧结致密化等复杂过程, 是制备高性能 Si(Al)C 纤维的关键环节。各个变化过程彼此相互影响, 并均与 SiAlCO 纤维的元素组成有关, 尤其是 Al、O 含量。Chen 等^[16]对纤维高温处理后实现 C/Si=1 和致密化结构的元素组成条件进行研究, 发现除 Al 元素外, 必须添加一定量的 B 元素, 最终才能得到致密化结构。但在 PACS 中加入 B 粉难以满足多孔熔融纺丝的工艺要求, 不利于制备连续纤维。

本工作通过调节合成 PACS 的原料配比和 PACS 纤维不熔化条件, 调节 SiAlCO 纤维中 Al 和 O 含量。在此基础上研究在 SiAlCO 纤维高温转化过程中, Al、O 含量与 SiC_xO_y 相分解、结晶生长和微观形貌变化之间关系, 以确定得到致密 Si(Al)C 纤维的含量范围。

1 实验方法

1.1 原料和试剂

乙酰丙酮铝 $[\text{Al}(\text{AcAc})_3]$, 纯度 99%, Alfa Aesar; 低分子量聚碳硅烷(L-PCS), 软化点 150~165℃, 数均分子量 $\overline{M}_n=1.18 \times 10^3$, 为实验室通过聚二甲基硅烷热解转化法自制; 二甲苯, 分析纯, 天津恒兴化学品有限公司生产。

1.2 不同 Al、O 含量 SiAlCO 纤维的制备

SiAlCO 纤维的制备过程分为四个步骤:

(1) 采用典型的热聚合方法合成先驱体 PACS^[13], 将 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 和低分子量聚碳硅烷(L-PCS)分别按不同配比($\text{Al}(\text{AcAc})_3$:L-PCS=4, 6, 8wt%)装入反应釜内, N_2 气氛下在 300~350℃ 保温 10h, 将产物溶解过滤, 并在 300℃ 下减压蒸馏去除溶剂, 即得具有不同 Al

含量的先驱体 PACS;

(2) 将制备的三组 PACS 分别装入纺丝装置, 升温至 300℃ 以上, 进行熔融纺丝, 得到连续 PACS 纤维;

(3) 采取不同条件对 PACS 纤维进行不熔化处理: 直接进行电子束辐照(Electron irradiation, EB)不熔化^[17]; 或在空气中以 20℃/h 分别升温至 160℃、190℃ 并保温 2 h, 进行预氧化, 再通过 EB 实现充分交联。通过三种不同的不熔化条件, 得到不同氧含量的不熔化 PACS 纤维;

(4) 将 PACS 不熔化纤维置于管式炉中, 在 N_2 中以 400℃/h 的升温速率升至 1300℃ 并保温 1 h, 得到 SiAlCO 纤维。

1.3 SiAlCO 纤维到 Si(Al)C 纤维的高温转化

在氩气气氛下, SiAlCO 纤维样品以 500℃/h 的升温速率分别升温至 1400~1900℃, 并保温 30 min。

1.4 样品表征

分别采用 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 , 用 Scherrer 公式计算 L :

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

其中, K 为常数 1; λ 为 $\text{CuK}\alpha$ 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 SiAlCO 纤维的形貌。

2 结果与讨论

2.1 SiAlCO 纤维的表征

实验制备了具有不同 Al、O 含量的 9 种 SiAlCO 纤维, 各纤维的元素组成及对应的不熔化方法见表 1。样品编号为 SiAlCOX-Y, 其中“X”代表纤维中 Al 含量水平, “Y”代表纤维中 O 含量水平。

由表 1 数据可知, SiAlCO 纤维中 Al 含量随 PACS 合成过程中 $[\text{Al}(\text{AcAc})_3]$ 投料比增加而增大。提高辐照前 PACS 纤维的预氧化温度, 可以增加氧的引入量, SiAlCO 纤维中氧含量也随之增加。由于 PACS 的 C/Si 在 2.0 左右, 所以烧成后所得 SiAlCO 纤维富 C。相同 Al 含量 SiAlCO 纤维的 C/Si 随预氧化温度升高而略有下降, 这是因为高温氧化反应消耗了 PACS 中的 Si-H, 形成 Si-O-Si 结构。从而减

表 1 SiAlCO 纤维的元素组成
Table1 Chemical compositions of SiAlCO fibers

Sample	Oxidation temperature before EB/℃	Si/wt%	C/wt%	Al/wt%	O/wt%	C/Si
SiAlCO2-6	—	57.27	36.71	0.24	5.78	1.496
SiAlCO2-9	160	55.88	35.08	0.20	8.84	1.465
SiAlCO2-13	190	54.16	32.21	0.22	13.41	1.388
SiAlCO3-6	—	55.20	36.93	0.33	7.54	1.561
SiAlCO3-9	160	54.77	35.42	0.33	9.48	1.509
SiAlCO3-13	190	53.63	33.02	0.36	12.94	1.437
SiAlCO6-6	—	55.77	36.27	0.62	7.36	1.517
SiAlCO6-9	160	54.69	35.03	0.57	9.71	1.495
SiAlCO6-13	190	54.10	32.69	0.53	12.68	1.410

少了后续辐照过程中 Si—CH₂—Si 结构的形成, 热解过程中侧基中的 C 较多地以 CH₄ 形式放出, 相应产物中 C/Si 下降。该结果与 Hi-Nicalon 纤维的碳硅比 (C/Si=1.41) 高于 Nicalon 纤维 (C/Si=1.23) 相一致, 前者采用辐照不熔化, 而后者采用高温氧化不熔化方法^[18-19]。

通过 SEM 观察 1300℃ 烧成后所得不同 Al、O 含量的 SiAlCO 纤维, 各纤维样品均具有与 SiAlCO2-9 相似的微观形貌特征, 如图 1 所示。纤维表面光滑、致密, 横截面呈无定形态断裂特征。

图 2 为 SiAlCO6-6、SiAlCO6-9 和 SiAlCO6-13 纤维的 ²⁹Si-NMR 谱图, 图中三种不同氧含量纤维中均存在 δ=-14 的 SiC₄ 特征峰, 归属于 β-SiC 相, 但该峰较宽, 所以 β-SiC 结晶度较小。δ=-35、-72、-105、+10 处的峰分别归属于不同的 SiC_xO_y 相 (SiC₂O₂、SiCO₃、SiO₄、SiC₃O)^[20-22]。各 SiC_xO_y 相特征峰随 O 含量减少而减弱, 当 O 含量约为 7wt% 时, SiCO₃ 和 SiC₃O 峰基本消失。

从元素分析和 ²⁹Si-NMR 结果看出, SiAlCO 纤维由 β-SiC 微晶、SiC_xO_y 相和自由碳组成, 与 Nicalon 纤维具有相似的结构组成特点。

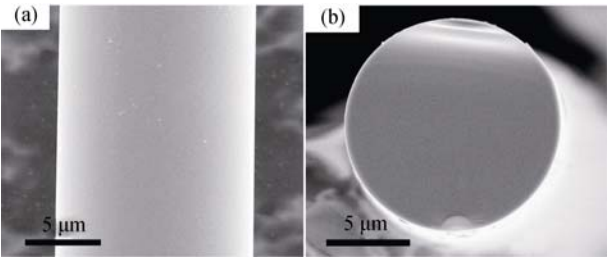
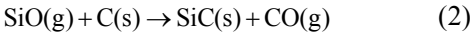


图 1 SiAlCO2-9 纤维表面(a)和断面(b)的 SEM 照片
Fig. 1 Surface (a) and cross section (b) SEM images of SiAlCO2-9

2.2 Al、O 含量对 SiC_xO_y 分解和元素组成的影响

已有文献报道^[23-24], 纤维中 SiC_xO_y 相在高温热处理时, 会发生反应(1)~(2), 脱除 O 元素。如前所述, 纤维中氧元素以 SiC_xO_y 形式存在, 则可以用 O 含量的变化来表示 SiC_xO_y 分解程度。各 SiAlCO 纤维中氧含量随温度变化曲线如图 3 所示。



从图 3 可见, SiC_xO_y 相均在 1300℃ 以上开始分解, 随温度升高, 分解程度提高, 1700℃ 时完全分解。但是, 氧含量越高的纤维, 其 SiC_xO_y 相初始分解速率越快, 即氧含量越多, 形成的 SiC_xO_y 相越不稳定。Al 含量多少对 SiC_xO_y 相分解过程影响不明显。

表 2 为经 1700℃ 热处理所得纤维的元素组成, 其中 Tyranno SA 的数据用以比较。从表中看出, 1700℃ 热处理后, 随 SiC_xO_y 相的彻底分解, 纤维中的 C/Si 降低, 并且 C/Si 随氧含量的提高而减小。根

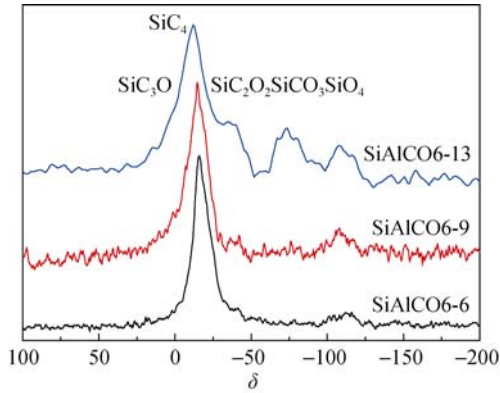


图 2 SiAlCO 纤维的 ²⁹Si-NMR 图谱
Fig. 2 ²⁹Si-NMR spectra of SiAlCO fibers

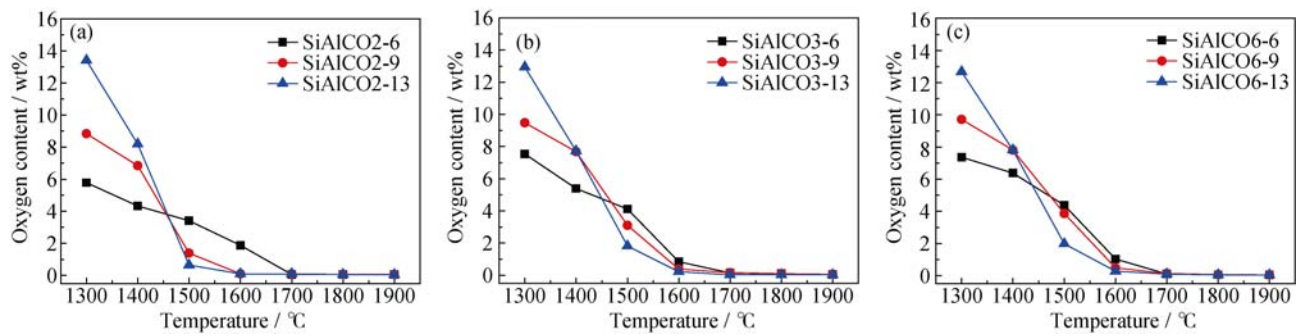


图 3 不同 Al 含量 SiAlCO 纤维中氧含量随热处理温度的变化
Fig. 3 Oxygen content of SiAlCO fibers with different Al contents vs heat-treatment temperature

表 2 1700℃处理后 SiAlCO 纤维的元素组成
Table2 Chemical compositions of SiAlCO fibers after heat-treatment at 1700℃

Sample	Si/wt%	C/wt%	O/wt%	Al/wt%	C/Si
SiAlCO2-6	62.53	37.27	0.06	0.39	1.396
SiAlCO2-9	65.72	33.80	0.04	0.44	1.200
SiAlCO2-13	68.73	31.07	0.02	0.48	1.060
SiAlCO3-6	62.31	37.36	0.15	0.47	1.406
SiAlCO3-9	63.33	36.34	0.04	0.57	1.345
SiAlCO3-13	66.97	32.70	0.03	0.64	1.145
SiAlCO6-6	62.03	37.11	0.11	0.75	1.396
SiAlCO6-9	63.02	36.06	0.08	0.84	1.335
SiAlCO6-13	65.55	33.50	0.04	0.91	1.222
Tyranno SA(edge) ^[12]	68.00	31.30	—	0.50	1.080
Tyranno SA(core) ^[12]	62.90	36.10	0.40	0.60	1.340

据反应式(1)~(2), 分解反应不但脱除了 SiC_xO_y 相中的 C 元素, 而且可以通过反应(2)脱除部分自由碳。当氧含量为 9wt%左右时, 处理后纤维组成与 Tyranno SA 相近。经高温热处理后, 由于纤维总质量的降低, Al 含量相对升高。

2.3 Al、O 含量对结晶生长和微观形貌的影响

在高温热处理过程中, 除了纤维元素组成发生变化, 还发生了结晶生长。各纤维样品经不同温度热处理后的 XRD 谱图变化规律相似, 以 SiAlCO6-9 为例, 图 4 为不同温度热处理后该纤维的 XRD 图谱。从图 4 中看出, 不同温度处理后所得样品在 $2\theta=35.6^\circ$ 、 61° 、 72° 处都有归属于 $\beta\text{-SiC}(111)$ 、 (220) 、 (311) 晶面的衍射峰。三个衍射峰随热处理温度升高, 从宽的包状峰逐渐变强、变尖锐。当热处理温度高于 1600°C 时, 在 $2\theta=41.4^\circ$ 和 75.5° 处出现分别归属于 $\beta\text{-SiC}(200)$ 和 (222) 晶面的较弱衍射峰。说明随着热处理温度升高, $\beta\text{-SiC}$ 结晶尺寸增大, 纤维结构从无定形态转变为微晶态, 最终形成高结晶结构。 1500°C 以上, 在 $2\theta=33.7^\circ$ 出现肩峰, 这是由于 SiC 晶体中的堆垛层错产生的^[25], 并且其强度也随温度升高而稍有加强。

为了更好地研究各纤维在高温热处理过程中结

晶生长的特点, 本实验计算了各样品的 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒尺寸, 并对温度作图, 如图 5 所示。从图 5(a)~(c)看出, 各 SiAlCO 纤维的晶粒尺寸均在 3 nm 左右。所有样品中 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒随热处理温度升高而长大的过程均明显分为两个阶段: (1) $1300\sim1500^\circ\text{C}$, 晶粒随温度升高而缓慢长大, 并且相同温度下不同组成的纤维中晶粒尺寸基本一致; (2) $1500\sim1900^\circ\text{C}$, $\beta\text{-SiC}$ 晶粒尺寸加速增长, 并且相同热处理温度下晶粒大小因纤维中初始 O、Al 含量不同而发生歧化。

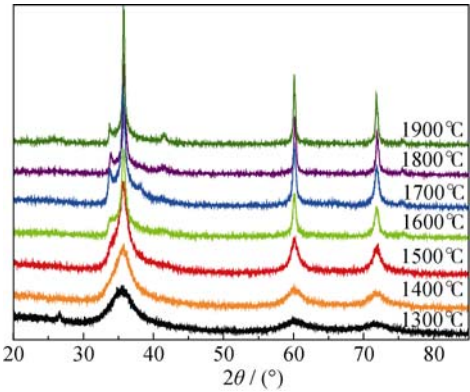
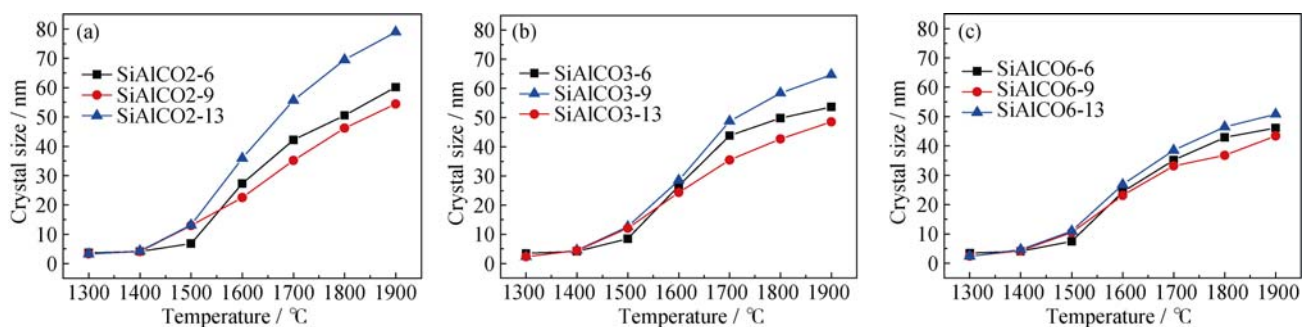


图 4 经不同温度热处理后 SiAlCO6-9 纤维的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of the SiAlCO6-9 fiber after heat-treatment at different temperatures

图5 不同 Al 含量 SiAlCO 纤维中 β -SiC 晶粒尺寸随热处理温度的变化Fig. 5 β -SiC crystallite size of SiAlCO fibers with different Al content vs heat-treatment temperature

联系图 3 发现, 晶粒生长在 1500°C 以上开始加速, 相应 O 含量在该温度下已大幅减小, 即 SiC_xO_y 相已大量分解。该 β -SiC 晶粒生长过程类似于 Nicalon 纤维, 这是由于它们具有相似的组成结构, 其中 β -SiC 微晶被晶界相 SiC_xO_y 和自由碳所包围^[23]。在 1500°C 以下, 由于晶界相的存在, 阻碍了晶粒通过元素扩散的长大过程, 并且纤维主要由 Si-C、Si-O 共价键结构构成, Si 和 C 的自扩散系数低, 所以晶粒尺寸增长缓慢。 1500°C 以上, SiC_xO_y 相分解程度提高, 从分解反应式(1)和(2)看出, 两种晶界相均随分解反应而瓦解。晶界相的瓦解不但促进了元素的扩散, 而且使晶粒间可以通过合并的方式实现长大, 所以晶粒尺寸加速增长。

在 Al 含量相同的 SiAlCO 纤维中, 氧含量为 13wt% 左右时, 晶粒尺寸增长最大, 说明 SiC_xO_y 相分解反应对晶界相的破坏和生成的 SiC 是促进晶粒生长的主要原因。但是, 氧含量为 6wt% 的纤维反而比氧含量为 9wt% 的纤维晶粒尺寸稍大, 这是由于氧含量较少, 分解反应中脱除的自由碳量有限, 而自由碳的存在不利于 Al 元素对晶粒生长的抑制作用。另外, 在 Al 含量水平较高的样品组中, 由于不同氧含量造成的晶粒尺寸之间的差距缩小。

不同温度热处理后, 氧含量均为 9wt% 左右的纤维, 其 β -SiC 晶粒尺寸随 Al 含量的变化曲线如图 6 所示。从图中看出, 1700°C 以下, 不同 Al 含量纤维样品的 β -SiC 晶粒尺寸基本一致。在 1700°C 以上, Al 元素才体现出对晶粒长大的抑制作用, 并且随 Al 含量的增多, 抑制作用增强。热处理后各样品的 O 含量已基本为 0, 说明 Al 元素在 SiC_xO_y 相完全分解后, 即两种晶界相基本瓦解后才开始发挥作用。

2.4 Al、O 含量对高温转变过程中纤维微观形貌的影响

SiC_xO_y 相在分解过程中会放出气体, 并伴随晶粒长大, 这必然会导致 SiAlCO 纤维形貌的变化, 图

7 为各样品经 1700°C 处理后的表面形貌。由图可知, 1700°C 处理后, Al、O 含量不同的 SiAlCO 纤维的微观形貌差异极大。(a)~(f)样品 Al 含量为 0.2wt%~0.3wt% 纤维表面出现了粗大结晶颗粒, 经 EDS 分析, 这些彼此独立的粗大颗粒为 SiC。该现象体现了气相反应沉积过程的特点, SiC 大颗粒是高温下 SiC_xO_y 相分解产生 SiO 与纤维表面的 C 按反应式(2)形成的, 并在高温下继续长大, 类似现象在文献[26-27]中也有报道。由于有 SiO 和 CO 气体产生, 气体逸出时在纤维中形成孔隙。样品(a)~(f)中均形成 200~500nm 左右的孔洞, 并且其尺寸随氧含量的增加而增大, 甚至相互连通, 呈现十分疏松的状态。此时, 这些纤维宏观呈僵硬状态, 容易脆断。

当 Al 含量达到 0.6wt% 时, 有效抑制了纤维表面粗大颗粒的形成, 并且气体逸出产生的孔洞减小到 100 nm 以下。(g)~(i)三个样品比初始 SiAlCO 纤维表面粗糙, 呈现出结晶特征, 气孔大小随氧含量增加略有增大。实验结果说明, SiC_xO_y 相分解产生孔洞的大小以及是否在纤维表面形成粗大 SiC 颗粒与 Al、O 含量多少密切相关。

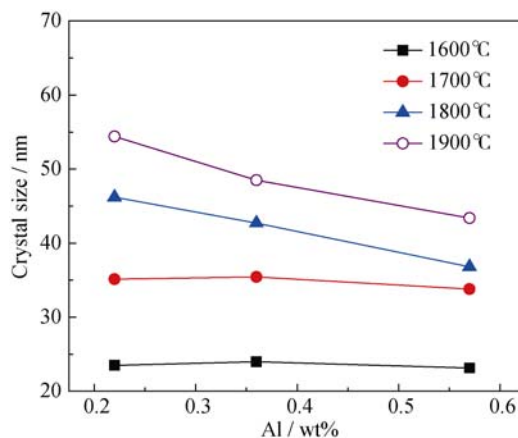


图6 不同温度热处理后 β -SiC 晶粒尺寸随 Al 含量的变化
Fig. 6 β -SiC crystallite size varied with Al content for the SiAlCO fibers after heat-treatment at different temperatures

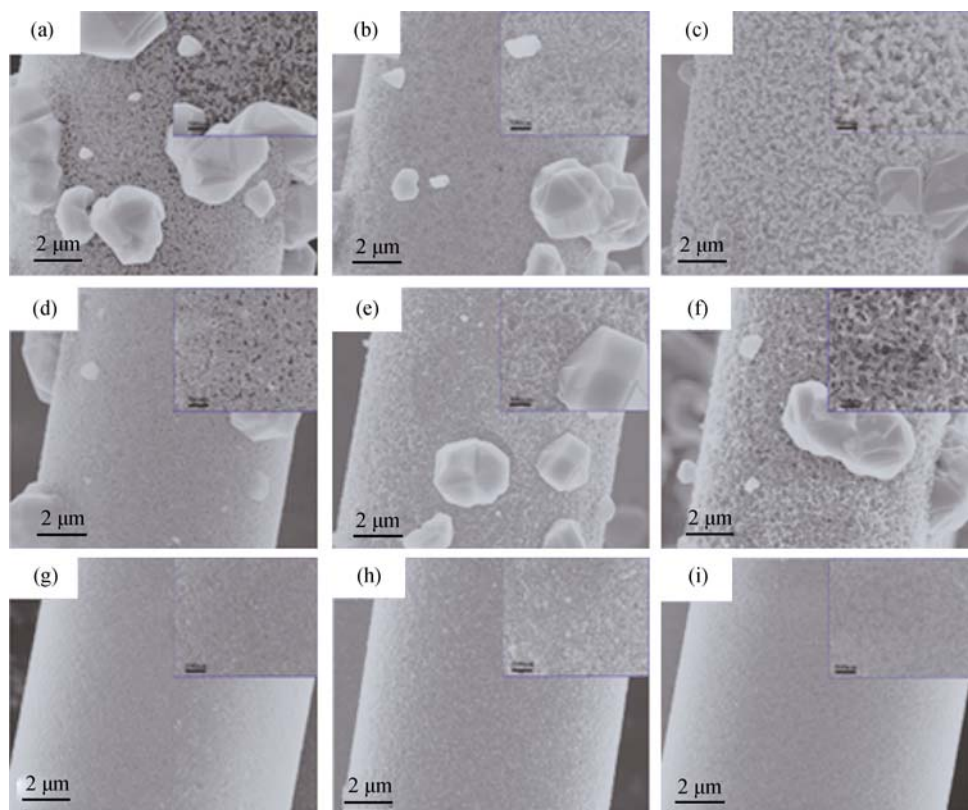


图 7 1700℃处理后 SiAlCO 纤维表面 SEM 照片

Fig. 7 Surface morphologies of SiAlCO fibers after heat-treatment at 1700℃
(a)-(c) SiAlCO2-6~SiAlCO2-13, (d)-(f) SiAlCO3-6~SiAlCO3-13, (g)-(i) SiAlCO6-6~SiAlCO6-13

将经过 1700℃处理的 SiAlCO 纤维继续在 1900℃进行高温烧结, 样品 SiAlCO2-6~SiAlCO3-13 具有相似的微观形貌, 以 SiAlCO3-13 为例, 如图 8 所示。从图中看出, 纤维遗传了 1700℃处理后的特征, 并且表面 SiC 颗粒继续增多、变大, 其芯部仍然疏松多孔。说明当 SiC_xO_y 相分解导致纤维产生过大孔洞和粗大 SiC 颗粒时, Al 的烧结致密化作用丧失。

图 9(a)~(c)分别为 SiAlCO6-6、SiAlCO6-9 和 SiAlCO6-13 经 1900℃烧结所得样品表面形貌。SiAlCO6-6 纤维表面明显地呈现出黑白两相相间的特征, 经 EDS 分析亮白色相为 SiC, 暗黑色相为碳。SiC 结晶颗粒尺寸大而不规则, 达到 500 nm~2 μm,

纤维表面不均匀地分布着 500 nm 左右的孔洞, 体现出不均匀收缩特征。SiAlCO6-6 的氧含量较少, 高温处理后 C/Si 仍近 1.4, 大量富余 C 夹杂在 SiC 晶粒间, 从而形成上述微观形貌。SiAlCO6-13 纤维表面均匀分布有较多的孔隙, 孔隙尺寸反而大于烧结前。烧结过程中, 孔隙大小应小于一定临界值, 晶粒长大时才沿其表面向曲率中心移动, 孔收缩而实现致密化。反之, 孔倾向于长大^[28]。由于 SiAlCO6-13 氧含量较高, 所以经 1700℃处理, 其在三个样品中孔隙较大(如图 7(g)~(i))。SiAlCO6-9 纤维表面较为致密, 体现出结晶特征, 结晶颗粒尺寸均匀 (300~500 nm), 彼此紧密连接。纤维表面原有孔隙大量减少, 尺寸缩小, 呈现出烧结致密化特征。综上所述, 要避免 SiAlCO 纤维在高温处理时产生粗大结晶颗粒和大尺寸孔洞而造成纤维结构彻底破坏, 并实现烧结致密化, Al 和 O 元素含量应分别在 0.6wt% 和 9wt% 左右。

3 结论

以具有不同 Al、O 含量水平的 SiAlCO 纤维为对象, 研究了元素组成对纤维高温转变过程的影响,

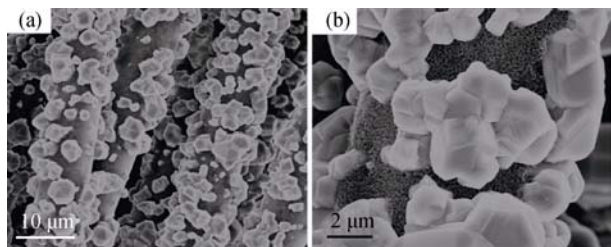


图 8 1900℃烧结后 SiAlCO3-13 纤维的表面形貌

Fig. 8 Surface morphologies of SiAlCO3-13 fiber after sinterment at 1900℃

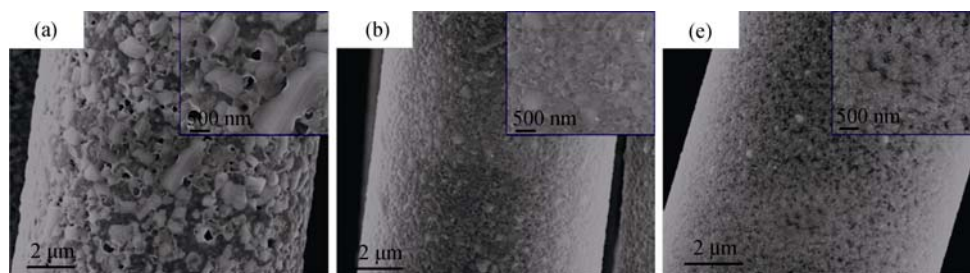


图9 1900℃处理后 SiAlCO 纤维的表面形貌

Fig. 9 Surface morphologies of SiAlCO fibers after heat-treatment at 1900℃

(a) SiAlCO6-6, (b) SiAlCO6-9, (c) SiAlCO6-13

得出如下结论:

1) SiC_xO_y 相分解起止温度分别为 1300℃ 和 1700℃, 与 Al、O 元素含量无关, O 含量越高起始分解速率越快;

2) 1500℃ 时, SiC_xO_y 和自由碳两种晶界相基本瓦解, $\beta\text{-SiC}$ 晶粒开始加速增长, 氧含量越高, 晶粒生长越快, 1700℃ 以上, Al 对 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒生长产生明显抑制作用;

3) 高温处理过程中, Al 元素对纤维表面产生粗大 $\beta\text{-SiC}$ 颗粒和较大气孔有抑制作用, 当 Al 含量为 0.6wt% 时, 完全避免了粗大颗粒的形成, 气孔从 500 nm 减小到约 100 nm。同时, O 含量在 9wt% 左右才能既脱除足够的自由碳, 又能避免产生较大气孔, 从而保证在 1900℃ 处理后得到具有烧结致密化特征的 Si(Al)C 纤维。

参考文献:

- [1] DONG S, KATOH Y, KOHYAMA A. Preparation of SiC/SiC composites by hot-pressing, using Tyranno-SA fiber as reinforcement. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86**(1): 26–32.
- [2] WANG DE-YIN, MAO XIAN-HE, SONG YONG-CAI, *et al.* Preparation and properties of SiC fiber with a stable excess carbon layer on the surface. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1209–1213.
- [3] KATOH Y, OZAWA K, SHIH C, *et al.* Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: properties and irradiation effects. *J. Nucl. Mater.*, 2014, **448**(1/2/3): 448–476.
- [4] ABE T, KISHIMOTO H, NAKAZATO N, *et al.* SiC/SiC composite heater for IFMIF. *Fusion. Eng. Des.*, 2012, **87**(7/8): 1258–1260.
- [5] WANG DE-YIN, MAO XIAN-HE, SONG YONG-CAI, *et al.* Preparation and properties of SiC fiber with a stable excess carbon layer on the surface. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1209–1213.
- [6] WANG DE-YIN, SONG YONG-CAI, JIAN KE. Effect of structure and composition on the specific resistivity of continuous silicon carbide fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(2): 162–168.
- [7] BUNSELL A, PIANT A. A review of the development of the three generations of small diameter silicon carbide fibers. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(3): 823–839.
- [8] ISHIKAWA T. Advances in inorganic fibers. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **178**: 109–144.
- [9] ZHAO DA-FANG, WANG HAI-ZHE, LI XIAO-DONG. Development of polymer-derived SiC fiber. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(6): 1097–1104.
- [10] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, *et al.* High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200℃. *Nature*, 1998, **391**(6669): 773–775.
- [11] ISHIKAWA T, KAJII S, MATSUNAGA K, *et al.* A tough, thermally conductive silicon carbide composite with high strength up to 1600℃ in air. *Science*, 1998, **282**(5392): 1295–1297.
- [12] DONG S M, CHOLLON G, LABRUGERE C, *et al.* Characterization of nearly stoichiometric SiC ceramic fibres. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(10): 2371–2381.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] CHEN L, ZHANG L, CAI Z, *et al.* Effects of oxidation curing and sintering additives on the formation of polymer-derived near-stoichiometric silicon carbide fibers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **9**(2): 428–436.
- [17] TAKEDA M, IMAI Y, ICHIKAWA H, *et al.* Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation-curing process. *Compos. Sci. Technol.*, 1999, **59**(6): 793–799.
- [18] 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(8)**: 1013–1017.
- [19] CHOLLON G, PAILLER R, NASLAIN R, *et al.* Thermal stability of a PCS-derived SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon). *J. Mater. Sci.*, 1997, **32(2)**: 327–347.
- [20] LY H Q, TAYLOR R, DAY J, *et al.* Conversion of polycarbosilane (PCS) to SiC-based ceramic Part II pyrolysis and characterisation. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36(16)**: 4045–4057.
- [21] PORTE L, SARTRE A. Evidence for a silicon oxycarbide phase in the Nicalon silicon carbide fibre. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24(1)**: 271–275.
- [22] LAFFON C, FLANK A M, LAGARDE P, *et al.* Study of Nicalon-based ceramic fibres and powders by EXAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods. *J. Mater. Sci.*, 1989, **24(4)**: 1503–1512.
- [23] COUSTUMER L P, MONTHIOUX M, OBERLIN A. Understanding Nicalon fiber. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1993, **11(2)**: 95–103.
- [24] SHIMOO T, CHEN H, OKAMURA K. High-temperature stability of Nicalon under Ar or O₂ atmosphere. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29(2)**: 456–463.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] SHIMOO T, OKAMURA K, TSUKADA I, *et al.* Thermal stability of low-oxygen SiC fibers fired under different conditions. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34(22)**: 5623–5631.
- [28] RAHAMAN M N. *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd edition. New York: Marcel Dekker Inc, 2003: 591–592.