

# 由聚钛碳硅烷制备高结晶近化学计量比 SiC(Ti)纤维

苟燕子, 康伟峰, 张庆雨

(国防科技大学 空天科学学院, 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

**摘要:** SiC 纤维具有高强度、耐高温、抗氧化等优良性能, 可应用于航空航天及高技术装备等重要领域。然而, 当前国产含钛 SiC 纤维的制备温度较低, 纤维中仍富含多余的杂质氧和游离碳, 这严重影响了其耐高温性能。本工作以低软化点聚碳硅烷(LPCS)和钛酸四丁酯(Ti(Obu)<sub>4</sub>)为原料合成了聚钛碳硅烷(PTCS)先驱体, 所得 PTCS 的钛质量分数为 0.36%~1.81%。然后经过 PTCS 熔融纺丝、空气不熔化、热解无机化和高温烧结, 制备了高结晶近化学计量比的 SiC(Ti)纤维, 该纤维的 C、O 元素的质量分数分别为 30.45%和<1.0%, C/Si 比约为 1.05,  $\beta$ -SiC 晶粒尺寸为 100~200 nm。纤维中的 Ti 元素主要以 TiC 相的形式存在, 从而有助于纤维的高温烧结致密化。SiC(Ti)纤维表面光滑致密, 纤维芯部呈现明显的穿晶断裂特征, 平均单丝拉伸强度为 2.04 GPa, 杨氏模量为 308 GPa。本研究为研制高性能连续 SiC 纤维提供了重要的参考价值。

**关键词:** 聚钛碳硅烷; 熔融纺丝; SiC 纤维; 先驱体陶瓷; 高温烧结

中图分类号: TQ343 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)12-1377-07

## Preparation of Nearly Stoichiometric SiC(Ti) Fibers with Highly Crystalline Microstructure from Polytitanocarbosilane

GOU Yanzi, KANG Weifeng, ZHANG Qingyu

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

**Abstract:** Due to high tensile strength, excellent high-temperature and oxidation resistance, SiC fibers could be applied in many important fields such as aerospace and high-tech equipment. However, the current preparation temperature of domestically produced titanium-containing SiC fibers is relatively low, while the fibers are still full of excess oxygen and free carbon, which seriously affects their high-temperature resistance. In this work, the polytitanocarbosilane (PTCS) precursor was synthesized by using low-softening-point polycarbosilane (LPCS) and tetrabutyl titanate (Ti(Obu)<sub>4</sub>). Mass fraction of titanium in the precursor was in the range of 0.36%–1.81%. The nearly stoichiometric polycrystalline SiC(Ti) fibers were successfully prepared through PTCS melt spinning, air curing, pyrolysis, and high-temperature sintering. Mass fractions of carbon and oxygen in SiC(Ti) fibers were 30.45% and <1.0%, respectively, with a C/Si ratio of approximately 1.05 and  $\beta$ -SiC grain size of 100–200 nm. The titanium element in SiC(Ti) fibers mainly existed in the form of TiC phase, which was beneficial to densification of the fibers

收稿日期: 2024-05-14; 收到修改稿日期: 2024-06-26; 网络出版日期: 2024-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(52272100); 湖南省自然科学基金(2022JJ30662); 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室基金(WDZC20215250507)

National Natural Science Foundation of China (52272100); Natural Science Foundation of Hunan Province (2022JJ30662); Fund of Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory (WDZC20215250507)

作者简介: 苟燕子(1984–), 副研究员. E-mail: y.gou2012@hotmail.com

GOU Yanzi (1984–), associate professor. E-mail: y.gou2012@hotmail.com

during the sintering process. The SiC(Ti) fibers showed smooth and dense surface, exhibiting obvious transgranular fracture. Average tensile strength of the SiC(Ti) fibers was 2.04 GPa, and elastic modulus was 308 GPa. All results of this work provide important reference for the development of high-performance continuous SiC fibers.

**Key words:** polytitanocarbosilane; melt spinning; SiC fiber; precursor-derived ceramic; high-temperature sintering

1975 年日本 Yajima 教授以聚碳硅烷(PCS)为先驱体制备得到细直径 SiC 纤维, 开创了先驱体转化法制备连续 SiC 纤维的先河。此后, 研究者不断改进 SiC 纤维的制备过程, 并在纤维中引入 Al、Ti、B、Zr 等烧结助剂元素, 来提高连续 SiC 纤维的性能, 从而使连续 SiC 纤维由第一代、第二代逐渐发展到第三代<sup>[1-8]</sup>。第一代 SiC 纤维的典型代表是日本碳公司(Nippon Carbon)的 Nicalon NL202 纤维和日本宇部兴产公司(Ube Industries)的 Tyranno LoxM 纤维, 但由于纤维中含有较多的 O 和游离 C, 其在 1200 °C 以上惰性气氛中会发生显著的碳热还原反应并伴随 SiC 迅速结晶, 造成纤维强度急剧降低。而高结晶近化学计量比的第三代连续 SiC 纤维<sup>[9-11]</sup>, 如日本宇部兴产公司的 Tyranno SA 纤维以及美国 COI Ceramics 公司的 Sylramic 纤维, 则在 1800 °C 惰性气氛中保温 1 h 后仍然能够保持稳定。

国际上, 通过掺杂异质元素 Ti 来提高 SiC 纤维的性能。1987 年, 日本宇部兴产公司开始商业化生产含 Ti 的第一代 SiC 纤维(命名为 Tyranno LOX-M), 它由聚钛碳硅烷(PTCS)制成, 使用空气进行不熔化处理, 因此 Tyranno LOX-M 纤维中的氧含量较高, 这将严重降低 Tyranno LOX-M 纤维的高温力学性能。为了降低氧含量, 使用电子束辐照交联进行不熔化处理, 推出了含 Ti 的第二代 SiC 纤维 Tyranno LOX-E, 这种纤维具有良好的吸波特性<sup>[12]</sup>。美国道康宁公司对 PTCS 纺成的纤维进行 NO<sub>2</sub> 不熔化处理, 在高温烧成过程中掺入含硼化合物, 然后在氩气气氛中加热至 1600 °C 以上, 纤维中逸出大量 CO, 最后高温烧结制备得到具有高模量、高强度、低蠕变等优异性能的高结晶近化学计量比的第三代 SiC 纤维 Sylramic<sup>[13-14]</sup>。

国内, 宋永才等<sup>[15-16]</sup>使用二苯基硅二醇与钛酸四丁酯(Ti(Obu)<sub>4</sub>)反应制备了一种有机硅钛氧烷, 并将其与 PCS 反应制备了钛硅比为 0.10 的 PTCS 先驱体。然后对该先驱体进行熔融纺丝, 并经过预氧化和高温烧成, 成功制备了含钛的 SiC 纤维。杨一明等<sup>[17]</sup>利用小分子硅烷、Ti(Obu)<sub>4</sub> 和聚硼二苯基硅氧烷合成的 PTCS, 制备了强度为 0.91 GPa 的含钛 SiC 纤维。王亦菲等<sup>[18]</sup>通过使用不同含量的聚氯乙

烯(PVC)制备了电阻率可调的富碳的含钛 SiC 纤维, 通过调节纤维中的碳含量, 降低含钛 SiC 纤维的电阻率, 进而满足吸波材料电阻率的要求。

一般来说, SiC 纤维的使用温度低于其制备温度, 国内前期报道的含钛 SiC 纤维的制备温度都在 1600 °C 以下, 因此其使用温度通常低于 1600 °C<sup>[19-20]</sup>。而且, 目前 SiC 纤维中富含多余的杂质, 如氧和碳元素, 促使纤维制备过程中 SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 无定形相的形成, 并在 1400 °C 以上的服役温度下剧烈分解, 产生大量的 CO、SiO 等气体逸出纤维, 导致纤维形成孔洞缺陷而失去力学性能<sup>[21]</sup>。因此, 含钛 SiC 纤维在耐温性能方面与国外第三代连续 SiC 纤维产品 Sylramic 有很大的差异<sup>[11]</sup>。

针对以上问题, 本工作首先合成了含钛先驱体 PTCS。先驱体中的钛含量不仅影响先驱体自身的纺丝性能, 而且影响最终纤维的力学性能, 因此本工作通过优化合成条件及钛含量选择了适宜的先驱体制备出 Si-C-Ti-O 中间纤维。然后通过特定的脱氧脱碳及高温烧结工艺, 使纤维所含 SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 无定形相在 1600 °C 左右缓慢分解后再在 1800 °C 促进 β-SiC 晶粒长大, 愈合孔隙缺陷, 最终成功制备出高结晶、C/Si 近化学计量比的含钛 SiC 纤维。本工作突破了当前国产含钛 SiC 纤维制备温度较低的技术瓶颈, 制备的高结晶 SiC(Ti)纤维在航空航天、高技术装备和核能等领域具有重要的应用前景。

## 1 实验方法

### 1.1 PTCS 的合成

将 Ti(Obu)<sub>4</sub> 和 500 g 低软化点聚碳硅烷(LPCS)分别按质量比 2 : 100、6 : 100、10 : 100 溶解于 1 L 二甲苯中, 然后转移到反应器中。随后以一定的升温速率加热到 200 °C 以上, 在目标温度保温 4 h, 冷却后得到漆黑的液体。使用真空抽滤除去液体中不溶的杂质。然后进行减压蒸馏去除二甲苯溶剂和部分小分子产物, 冷却后得到黑色有光泽的 PTCS。

### 1.2 PTCS 的熔融纺丝

称取 15 g 左右的 PTCS, 将其转移到单孔的纺

丝桶中。在氮气气氛保护下以一定的升温速率将其加热至脱泡温度, 充分除去 PTCS 熔体中的气泡, 随后在适宜的纺丝温度、压力和滚筒转速下进行纺丝得到 PTCS 原纤维。可以通过调节熔融纺丝的温度、压力和滚筒转速来改变纤维的直径。

### 1.3 Si-C-Ti-O 纤维的制备

将得到的 PTCS 原纤维置于空气预氧化炉中, 并在 180~200 °C 进行预氧化, 降温后得到预氧化纤维。将得到的预氧化纤维转移到高温石墨炉中, 在氩气气氛保护下, 以 5~10 °C/min 的加热速率升温至 1000 °C 以上并保温 1 h, 热解后得到 Si-C-Ti-O 纤维。

### 1.4 高结晶 SiC(Ti)纤维的制备

将得到的 Si-C-Ti-O 纤维转移到高温石墨炉中, 在氩气气氛保护下, 以 5~10 °C/min 的加热速率升温至 1800 °C, 保温 0.5~1 h 后随炉降温得到 SiC(Ti) 纤维。为了便于分析中间产物, 在高温烧结过程中将升温至 1600 °C 得到的中间产物命名为 Si-C-Ti 中间纤维, 此时 Si-C-Ti-O 纤维内部的  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  相已发生分解, 脱去了纤维中多余的 C 和 O 元素。

### 1.5 样品分析表征

实验样品的 O、C、Si、Ti 元素含量分别通过 Horiba EMIA-820 型氧氮分析仪、Horiba EMIA-320 型碳硫分析仪、比色法和 Agilent 720ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测得。

使用 Thermofisher Is-50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行测试, 以 KBr 为标样, 通过粉末压片法进行测试, 扫描范围为 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ 。使用 Bruker Advanced 型 X 射线衍射仪(XRD)进行分析, 靶材为 Cu 靶, X 射线的波长为 0.1542 nm, 测量范围  $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$ , 扫描步长 0.02°。使用 Netzsch TGA 209 F1 型热重分析仪进行热重分析(TG), 测试范围为室温到 850 °C, 升温速率为 10 °C/min, 通入气氛为氮气。使用 Agilent PL-GPC50 型常温凝胶渗透色谱仪测试凝胶渗透色谱(GPC), 流动相为四氢呋喃。

使用玛瑙研钵将实验所得的先驱体磨成粉末, 并装入玻璃毛细管中, 使用酒精灯将玻璃毛细管封口, 然后使用 Model 9200 型熔点测试仪测试先驱体的软化点, 测试温度范围为室温至 300 °C, 升温速率为 1 °C/min, 每次放置 3 个样品, 重复操作 3 次, 取平均值。使用 Testometric M350-5CT 型万能强力机测试纤维单丝拉伸强度, 将纤维固定在含有中空网格的测量纸上, 测试样品标距为 25 mm, 拉伸速

度为 3 mm/min, 每种纤维至少测试 20 次, 取平均值。另外, 使用 Tescan Mira3 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析实验中所纤维表面和截面的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 从合成 PTCS 到原纤维的不熔化处理

本研究使用低软化点聚碳硅烷(软化点 170 °C, 标记为 LPCS\*)来合成 PTCS, 并将  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  和 LPCS\*按质量比 2:100、6:100、10:100 反应得到的 PTCS 分别标记为 PTCS-2\*、PTCS-6\*和 PTCS-10\*先驱体。对 LPCS\*原料及三种先驱体进行 FT-IR 测试, 结果如图 1(a)所示。图中 C-H、Si-H、Si-O、Si-C、Ti-O-R 的伸缩振动峰分别位于 2950、2100、1100、820、400~950  $\text{cm}^{-1}$ , Si-CH<sub>3</sub>、Si-CH<sub>2</sub>-Si 的变形振动峰分别位于 1250、1030  $\text{cm}^{-1}$ [15,22-23]。随着原料  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  的使用量增大, 先驱体 PTCS 的结构发生了变化, Si-H 键的伸缩振动峰减弱, Si-CH<sub>3</sub> 键的伸缩振动峰在反应过程中不发生反应, 吸收峰比较稳定。可以用  $A_{2100}/A_{1250}$  表征基团的反应程度。如表 1 所示, 随着原料  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  使用量增大,  $A_{2100}/A_{1250}$  值减小, 从 1.01 减小到 0.85, 说明 LPCS\*与  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  发生反应减少了 Si-H 键。同样可以看出, 先驱体 PTCS-10\*中还残留 Si-H 键, 意味着先驱体 PTCS 中还能够引入更多 Ti 元素, 但如果 Ti 元素引入过多, 会增加 PTCS 分子的交联程度, 使先驱体的可纺性变差。

LPCS\*、PTCS-2\*、PTCS-6\*和 PTCS-10\*的元素分析结果如表 1 所示。随着原料  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  的增加, PTCS 中的 Ti 元素含量也逐步增加。结合 FT-IR 谱图结果, 进一步证实  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  和 LPCS\*发生了反应, 成功将 Ti 元素引入到先驱体的分子结构中。另外, 可以看出, LPCS\*、PTCS-2\*、PTCS-6\*和 PTCS-10\*中的 C 和 Si 元素含量基本不变, 而 O 元素质量分数从 1.32%增大到 3.11%。为研究 LPCS\*、PTCS-2\*、PTCS-6\*和 PTCS-10\*的相对分子质量( $M_n$ )及其分布情况(用聚合物分散性指数 PDI 表示), 先后对 LPCS\*、PTCS-2\*、PTCS-6\*和 PTCS-10\*进行 GPC 分析, 可以看出  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  与 LPCS\*的反应对先驱体的相对分子质量影响不大, 且先驱体 PTCS 的相对分子质量分布较宽, 与 LPCS\*原料接近。

对先驱体 PTCS-2\*、PTCS-6\*和 PTCS-10\*进行熔融纺丝得到原纤维后, 再进行空气不熔化, 得到

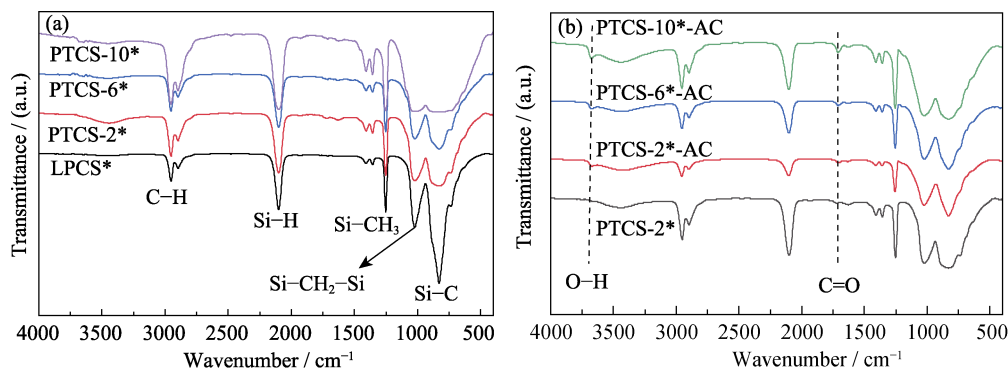


图 1 LPCS\*、PTCS\*先驱体(a)和 PTCS\*-AC 纤维(b)的 FT-IR 谱图<sup>[4]</sup>  
Fig. 1 FT-IR spectra of LPCS\*, PTCS\* precursors (a) and PTCS\*-AC fibers (b)<sup>[4]</sup>

表 1 LPCS\*、PTCS-2\*、PTCS-6\*和  
PTCS-10\*的分析结果

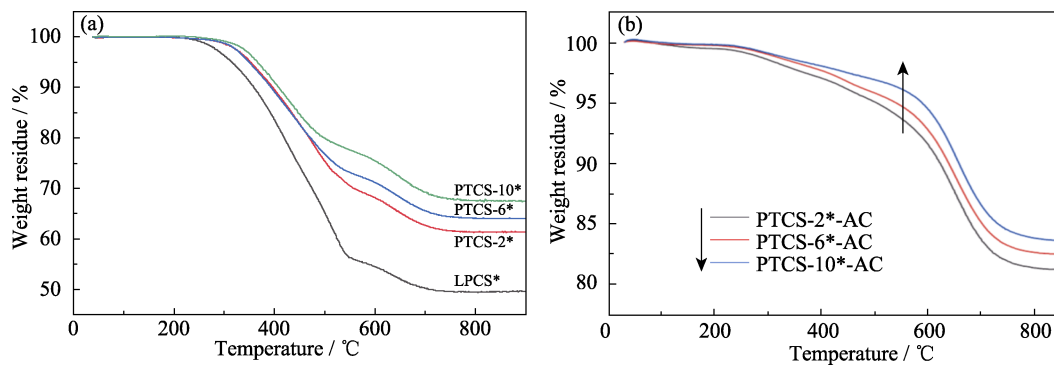
Table 1 Analytic results of LPCS\*, PTCS-2\*,  
PTCS-6\*, and PTCS-10\*

Polymer	LPCS*	PTCS-2*	PTCS-6*	PTCS-10*
$A_{2100}/A_{1250}$	1.01	0.98	0.95	0.85
Silicon content/ (%, in mass)	43.34	43.78	43.48	42.07
Carbon content/ (%, in mass)	40.44	40.71	41.28	40.87
Oxygen content/ (%, in mass)	1.32	1.58	2.52	3.11
Titanium content/ (%, in mass)	—	0.36	1.00	1.81
$M_n$	1126	1152	1249	1140
PDI	2.32	2.33	2.25	2.21
Ceramic yield/ (%, in mass)	49.9	61.6	64.2	67.5

预氧化过的纤维, 分别命名为 PTCS-2\*-AC、PTCS-6\*-AC 和 PTCS-10\*-AC。为了研究空气不熔化对原纤维中分子结构造成的影响, 对 PTCS-2\*、PTCS-2\*-AC、PTCS-6\*-AC 和 PTCS-10\*-AC 纤维进行了 FT-IR 表征, 结果如图 1(b)所示。从图中可以看出与 PTCS-2\*原纤维相比, PTCS-2\*-AC、PTCS-6\*-AC 和 PTCS-10\*-AC 纤维的峰发生了变化, 其中在 2100 cm<sup>-1</sup> 处 Si-H 键的伸缩振动峰强度明显降低, 在 1710 和 3680 cm<sup>-1</sup> 处出现了新的特征峰, 分别对应于 C=O 和 O-H 键的伸缩振动, 这表明经过预氧化处理后, 纤维分子结构中的 Si-H、Si-CH<sub>3</sub> 键与空气中的氧气发生反应形成了 Si-OH 和 Si-CH<sub>2</sub>OOH<sup>[21]</sup>。空气不熔化的目的在于通过 PTCS 中的 Si-H 键和空气中氧气相互反应, 形成 Si-O-Si 键桥联 PTCS 分子, 使热塑性的原纤维转变为热固

性的不熔化纤维, 避免在后续的热处理中发生并丝现象。

图 2(a)是 LPCS 和 PTCS 先驱体在氮气气氛中以 10 °C/min 的速率从室温加热至 850 °C 的 TG 曲线。可以看出, LPCS\*、PTCS-2\*、PTCS-6\* 和 PTCS-10\* 分别在 255、290、292、306 °C 开始明显失重(质量损失 1%), 在 350~550 °C 都迅速失重, 在 550~750 °C 失重变缓, 在 850 °C 失重基本结束, 此时先驱体陶瓷化已基本完成, 测得 LPCS\*、PTCS-2\*、PTCS-6\* 和 PTCS-10\* 的陶瓷产率分别为 49.9%、61.6%、64.2%、67.5%<sup>[4]</sup>。随着原料 Ti(OBu)<sub>4</sub> 用量的增加, 发生明显失重的温度从 255 °C 提高到 306 °C, 陶瓷产率从 49.9% 提高到 67.5%, 表明先驱体 PTCS-2\*、PTCS-6\* 和 PTCS-10\* 都具有较高的陶瓷产率, 均可用作 SiC 陶瓷纤维的先驱体。将得到的预氧化纤维在氮气气氛中以 10 °C/min 的速率从室温加热到 850 °C 进行热重分析, 结果如图 2(b)所示。PTCS-2\*-AC、PTCS-6\*-AC 和 PTCS-10\*-AC 纤维的热解失重过程主要有三个阶段: 300 °C 以下的失重主要归因于先驱体中的小分子受热变为气态逸出; 300~600 °C 的失重归因于低相对分子质量的 PTCS 继续受热变为气态逸出, 以及 PTCS 中剩余的 Si-H 和 Si-CH<sub>3</sub> 键进一步脱氢交联, 伴随着氢气释放; 600~750 °C 的失重主要归因于 PTCS 的 Si-H、Si-CH<sub>3</sub> 等侧基受热分解, 纤维迅速失重, 释放出大量小分子碳氢化合物如 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>, 预氧化纤维在这个阶段由有机转变为无机。在 850 °C 预氧化纤维的陶瓷化基本完成, PTCS-2\*-AC、PTCS-6\*-AC 和 PTCS-10\*-AC 陶瓷产率分别为 81.1%、82.4% 和 83.5%。由此可以看出, 熔融纺丝得到原纤维后, 通过对原纤维进行空气不熔化处理, 提高了纤维内部的交联程度, 从而提高了纤维的陶瓷产率。

图 2 LPCS\*、PTCS\*先驱体(a)和 PTCS\*-AC 纤维(b)的 TG 曲线<sup>[4]</sup>Fig. 2 TG curves of LPCS\*, PTCS\* precursors (a) and PTCS\*-AC fibers (b)<sup>[4]</sup>

## 2.2 从无定形 Si-C-Ti-O 纤维到高结晶 SiC(Ti)纤维

选择不熔化处理后的 PTCS-6\*-AC 有机纤维为原料, 经过 1000 °C 以上热解处理后得到无机纤维, 记为 Si-C-Ti-O 纤维。Si-C-Ti-O 纤维的氧元素质量分数为 10.45%, 纤维平均直径为 11.3 μm, 单丝拉伸强度为 1.87 GPa, 杨氏模量为 201 GPa。图 3 为 Si-C-Ti-O 纤维表面和截面的微观形貌。经无机化处理后, 得到的 Si-C-Ti-O 纤维表面光滑致密, 从 Si-C-Ti-O 纤维截面形貌可以发现 Si-C-Ti-O 纤维内部也是致密的。对 Si-C-Ti-O 纤维进行 XRD 表征, 如图 4(a)所示, 在  $2\theta=27.0^\circ$  处可以观察到一个较大的馒头峰, 表明 Si-C-Ti-O 纤维中  $\beta$ -SiC 的结晶度非常低, Si-C-Ti-O 纤维呈无定形态。

在 1600 °C 左右 Si-C-Ti-O 纤维中的  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  相发生分解, 脱除多余的氧和碳元素后得到中间产物, 记为 Si-C-Ti 中间纤维。通过元素分析可知, Si-C-Ti 中间纤维中氧元素质量分数 < 1.0%, 碳元素质量分数为 31.9%, C/Si 比约为 1.07, 此时 Si-C-Ti 中间纤维的 C/Si 比已经接近 SiC 的化学计量比。图 5 给出了 Si-C-Ti 中间纤维表面和截面的微观形貌。从图 5(a)中可以看出 Si-C-Ti 中间纤维表面较为光滑致密, 进一步放大发现纤维表面分布着大量几十纳

米的微孔, 这是  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  相发生分解, 大量 CO 和 SiO 气体逸出, 从而在 Si-C-Ti 中间纤维的表面留下孔洞。观察 Si-C-Ti 中间纤维的截面可以发现, 纤维内部存在大量几十纳米到几百纳米的结晶颗粒, 晶界处存在多余的碳和孔洞。因此, Si-C-Ti 中间纤维比

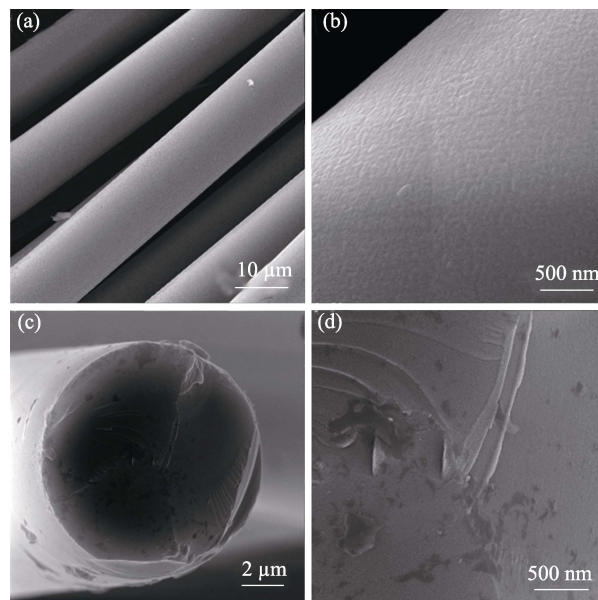


图 3 Si-C-Ti-O 纤维表面(a, b)和截面(c, d)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of surface (a, b) and cross section (c, d) of Si-C-Ti-O fibers

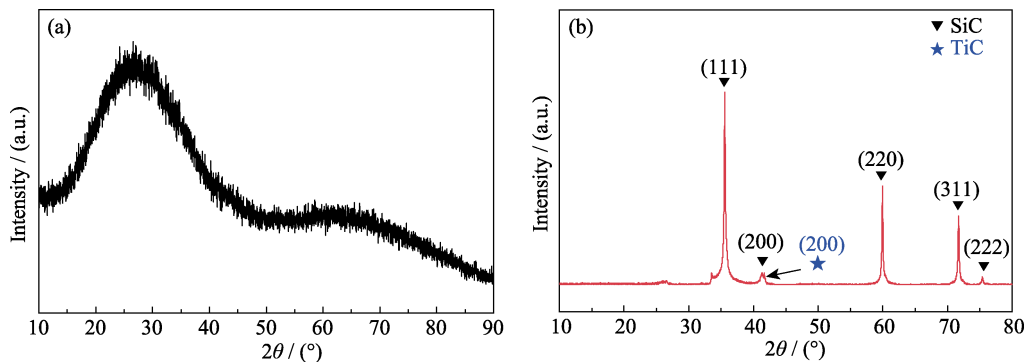


图 4 Si-C-Ti-O 纤维(a)和 SiC(Ti)纤维(b)的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of Si-C-Ti-O fibers (a) and SiC(Ti) fibers (b)

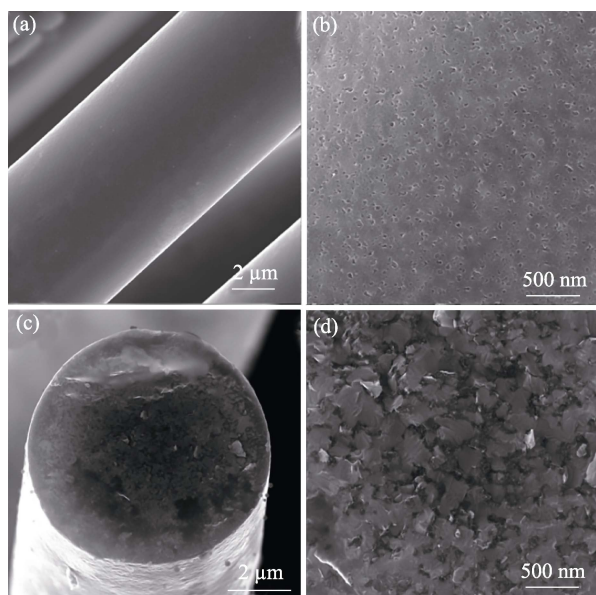


图 5 Si-C-Ti 中间纤维表面(a, b)和截面(c, d)的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM images of surface (a, b) and cross section (c, d) of Si-C-Ti intermediate fibers

较黏, 难以分丝, 无法测量其单丝强度及杨氏模量。

Si-C-Ti 中间纤维经过 1800 °C 高温烧结后得到最终的纤维, 记为 SiC(Ti)纤维。图 4(b)为 SiC(Ti)纤维的 XRD 谱图, 在  $2\theta=36.0^\circ$ 、 $41.2^\circ$ 、 $59.9^\circ$ 、 $71.7^\circ$  和  $75.4^\circ$  处衍射峰分别对应于  $\beta$ -SiC 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面的特征衍射峰, 峰形十分尖锐, 说明  $\beta$ -SiC 的结晶度高<sup>[24-26]</sup>。此外在  $2\theta=41.7^\circ$  处还出现了 TiC 相的特征衍射峰, 证明存在 TiC 相。

在高温烧结过程中形成的 TiC 相有助于抑制  $\beta$ -SiC 晶粒生长, 防止晶粒粗化。SiC 纤维的烧结过程主要经历两个阶段: 在 1600 °C 保温处理过程中, SiC 纤维内部的  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  相大量分解, 伴随孔洞的产生和  $\beta$ -SiC 晶粒的长大; 在 1800 °C 烧结过程中,  $\beta$ -SiC 晶粒持续长大, 这可以减少纤维内部的孔洞缺陷, 促进纤维致密化。除了温度的影响, 烧结时间也至关重要。若烧结时间过短, 得到的纤维仍会存在一定的孔隙缺陷而无法完全致密化; 若烧结时间过长, 纤维则会产生晶粒粗化, 因此需要精细控制烧结过程。

实验测得最终 SiC(Ti)纤维的平均单丝拉伸强度为 2.04 GPa, 杨氏模量为 308 GPa。SiC(Ti)纤维中碳的质量分数为 30.45%, 氧的质量分数  $<0.1\%$ , 此时 C/Si 比更加接近 SiC 的化学计量比。图 6 显示了 SiC(Ti)纤维表面和截面的微观形貌, 可以看出, 经过 1800 °C 高温烧结后纤维表面变得更加光滑致密, 对比图 5(b)可以发现, 高温烧结后纤维表面虽然还存在气体逸出留下的纳米孔, 但是尺寸和数量比

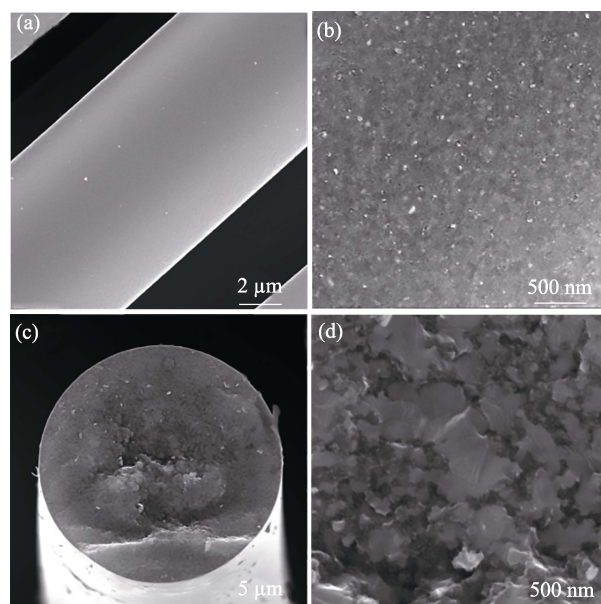


图 6 SiC(Ti)纤维表面(a, b)和截面(c, d)的 SEM 照片  
Fig. 6 SEM images of surface (a, b) and cross section (c, d) of SiC(Ti) fibers

Si-C-Ti 中间纤维要小得多。SiC(Ti)纤维的截面存在一些尺寸为 100~200 nm 的较大晶粒, 呈穿晶断裂的形貌, 说明晶界较强, 而且 SiC(Ti)纤维致密度得到了提高, 因此其拉伸强度较大。综上所述, 从非晶态 Si-C-Ti-O 纤维出发成功制得高结晶近化学计量的 SiC(Ti)纤维, 其 C/Si 比约为 1.05, 主要由  $\beta$ -SiC 晶粒组成, 晶粒尺寸可达 100~200 nm。

### 3 结论

本工作合成了不同钛元素含量的 PTCS 先驱体, 并以其为原料先后通过熔融纺丝、不熔化处理、热解无机化和高温烧结工艺, 制备得到高结晶近化学计量比 SiC(Ti)纤维。主要结论如下:

(1)通过 LPCS 中 Si-H 键与  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  的缩合反应, 成功合成了不同钛含量的 PTCS 先驱体。PTCS-2\*、PTCS-6\*和 PTCS-10\*中 Ti 元素的质量分数分别为 0.36%、1.00%和 1.81%, 陶瓷产率分别为 61.6%、64.2%和 67.5%。

(2)预氧化过的 PTCS-6\*-AC 纤维经过 1000 °C 以上无机化处理, 制备得到 Si-C-Ti-O 纤维, 纤维单丝拉伸强度为 1.87 GPa, 杨氏模量为 201 GPa。Si-C-Ti-O 纤维表面光滑, 截面芯部致密, 纤维整体呈无定形态。Si-C-Ti-O 纤维经过 1600 °C 保温后可以获得多孔的 Si-C-Ti 中间纤维, 其氧的质量分数  $<1.0\%$ , C/Si 比约为 1.07。

(3)Si-C-Ti 中间纤维经过 1800 °C 高温烧结后最终得到 SiC(Ti)纤维。在高温烧结过程中, 纤维中存

在的孔隙缺陷得到修复, 纤维表面变得更加光滑致密。SiC(Ti)纤维的晶粒尺寸达到 100~200 nm, C/Si 比约为 1.05, 更加接近 SiC 的化学计量比。SiC(Ti)纤维的平均单丝拉伸强度为 2.04 GPa, 杨氏模量为 308 GPa。

## 参考文献:

- [1] BUNSELL A R, PIANT A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres. *Journal of Materials Science*, 2006, **41**(3): 823.
- [2] WANG P, LIU F, WANG H, *et al.* A review of third generation SiC fibers and SiC<sub>x</sub>/SiC composites. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, **35**(12): 2743.
- [3] SCHAWALLER D, CLAUS B, BUCHMEISER M R. Ceramic filament fibers — a review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012, **297**(6): 502.
- [4] ZHANG Q, CHEN T, KANG W, *et al.* Synthesis of polytitanocarbosilane and preparation of Si-C-Ti-B fibers. *Processes*, 2023, **11**: 1189.
- [5] KANG W, ZHANG Q, GOU Y. Fabrication of highly crystalline titanium-containing SiC fibers with different boron contents exhibiting excellent electromagnetic wave absorption. *Journal of Materials Science*, 2024, **59**(7): 2739.
- [6] WU S, GOU Y, WANG Y, *et al.* Effect of heat treatment on composition, microstructure and mechanical property of domestic KD-SA SiC fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(5): 569.
- [7] XIANG Y, WU S, YU J, *et al.* Long-time oxidation behavior of the nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers under air atmosphere at different temperatures. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(6): 3569.
- [8] KANG W, CHEN J, ZHANG Y, *et al.* SiC fibers with different diameters exhibiting excellent high-temperature resistance and oxidation resistance. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, **23**: 1559.
- [9] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, *et al.* High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200 °C. *Nature*, 1998, **391**(6669): 773.
- [10] TAKEDA M, SAEKI A, SAKAMOTO J I, *et al.* Effect of hydrogen atmosphere on pyrolysis of cured polycarbosilane fibers. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(5): 1063.
- [11] BHATT R, SOLA F, EVANS L, *et al.* Microstructural, strength, and creep characterization of Sylramic<sup>TM</sup>, Sylramic<sup>TM</sup>-iBN and super Sylramic<sup>TM</sup>-iBN SiC fibers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(9): 4697.
- [12] CHOLLON G, ALDACOURROU B, CAPES L, *et al.* Thermal behaviour of a polytitanocarbosilane-derived fibre with a low oxygen content: the Tyranno Lox-E fibre. *Journal of Materials Science*, 1998, **33**(4): 901.
- [13] LIPOWITZ J, RABE J A, ZANGVIL A, *et al.* Structure and properties of Sylramic<sup>TM</sup> silicon carbide fiber — a polycarbosilane, stoichiometric  $\beta$ -SiC composition. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1997, **18**(3): 147.
- [14] JONES R E, PETRAK D, RABE J, *et al.* Sylramic<sup>TM</sup> SiC fibers for CMC reinforcement. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, **283**: 556.
- [15] 宋永才, 冯春祥, 陆逸, 等. 聚钛碳硅烷的新合成法及其研究. 国防科技大学学报, 1991, **(1)**: 31.
- [16] 宋永才. 高含钛量碳化硅纤维的研制. 国防科技大学学报, 1989(2): 101.
- [17] 杨一明, 冯春祥, 陆逸, 等. 聚钛碳硅烷及含钛碳化硅纤维的制备. 宇航材料工艺, 1991(3): 20.
- [18] 王亦菲, 赵鹏, 宋永才, 等. 富碳的含钛碳化硅纤维先驱体的合成. 宇航材料工艺, 2001(2): 24.
- [19] WANG P, GOU Y, WANG H. Third generation SiC fibers for nuclear applications. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(5): 525.
- [20] SONG L, FAN B, CHEN Y, *et al.* Ultralight and hyperelastic SiC nanofiber aerogel spring for personal thermal energy regulation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**(8): 1235.
- [21] WANG P, GOU Y, WANG H, *et al.* Revealing the formation mechanism of the skin-core structure in nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(6): 2295.
- [22] CHEN J, ZHANG Y, YAN D, *et al.* Flexible ultrafine nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers with excellent oxidation resistance and superior thermal stability up to 1900 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(5): 1938.
- [23] YAN D, CHEN J, ZHANG Y, *et al.* B<sub>4</sub>C/SiC ceramic hollow microspheres prepared by slurry-coating and precursor conversion method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42**(2): 392.
- [24] ZHANG Y, CHEN J, YAN D, *et al.* Conversion of silicon carbide fibers to continuous graphene fibers by vacuum annealing. *Carbon*, 2021, **182**: 435.
- [25] ZHANG Y, WANG Y, CHEN J, *et al.* Effects of PyC coating on SiC fibers after ultra-high temperature annealing. *Ceramics International*, 2022, **48**(5): 6826.
- [26] ZHANG Y, CHEN T, CHEN J, *et al.* The effects of annealing atmosphere and intrinsic component on high temperature evolution behaviors of SiC fibers. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, **848**: 143363.