

先驱体法连续碳化硅纤维及其氧化行为研究进展

王永寿, 王小宙, 王应德

(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: 先驱体法连续碳化硅(SiC)纤维在航空、航天和核能领域具有广泛的应用前景。SiC 纤维在高温氧化环境中的氧化行为对于复合材料的研究极为重要, 本文概述了国内外先驱体法连续 SiC 纤维的研究现状, 综述了 SiC 纤维的氧化类型、氧化过程、氧化动力学与性能退化机制的研究现状, 提出了 SiC 纤维及其氧化行为研究的发展方向。

关键词: 先驱体法; 碳化硅纤维; 氧化行为

中图分类号: TQ343.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-3081-10

网络出版时间: 2022-09-30



Research Progress on Precursor Continuous Silicon Carbide Fiber and Its Oxidation Behaviors

WANG Yongshou, WANG Xiaozhou, WANG Yingde

(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: Precursor continuous silicon carbide (SiC) fiber has a wide application prospect in the fields of aviation, aerospace and nuclear energy. The oxidation behavior and kinetics data of SiC fiber in a high-temperature oxidation environment are rather important for the research of composites. This review summarized the research work on continuous SiC fiber by a precursor method, oxidation type, performance degradation mechanism, oxidation process and oxidation kinetics of SiC fiber, and put forward the future research directions on oxidation behavior of SiC fiber.

Keywords: precursor conversion; silicon carbide fibers; oxidation behavior

先驱体法连续碳化硅(SiC)纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化、抗蠕变以及陶瓷基体相容性好的优点^[1-3], 主要用于增强陶瓷和金属, 是发展先进航空航天与核能必不可少的一种关键原材料^[4]。目前, SiC 纤维已在航天发动机的耐热部件(如液体火箭发动机和冲压发动机热结构件^[5]、跨大气层飞行器的高温和中温隔热部件^[6]、抗烧蚀表面隔热板^[7])以及航空发动机的耐热部件(如: 推重比 10 以上航空发动机的陶瓷基复合材料热端及测温保护部件^[8]、内锥体和涡轮转子^[9])等领域获得成功应用。SiC 纤维的高温氧化类型、氧化过程与性能退化机

理是复合材料的结构设计、制备与服役寿命预测的重要参考^[10]。本工作梳理了国内外 SiC 纤维氧化行为的研究工作, 汇总了 SiC 纤维的氧化动力学数据和氧化机理, 分析了 SiC 纤维及其氧化行为的未来发展方向。

1 先驱体法连续 SiC 纤维研究进展

1.1 先驱体法连续 SiC 纤维的制备工艺及其特点

20 世纪 70 年代, Yajima S 教授^[11]以聚二甲基硅烷为原料, 在高温(450~500 °C)下利用重排缩聚反应合成了聚碳硅烷(PCS)先驱体; 将先驱体加热至

收稿日期: 2022-04-06。 修订日期: 2022-04-25。

基金项目: 国家自然科学基金(51872329); 基础加强计划重点基础研究项目(2019-JCJQ-ZD-XX)。

第一作者: 王永寿(1986—), 男, 博士研究生。

通信作者: 王应德(1964—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-04-06. Revised date: 2022-04-25.

First author: WANG Yongshou (1986—), male, Doctoral candidate.

E-mail: wangyongshou08@nudt.edu.cn

Correspondent author: WANG Yingde (1964—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangyingde@nudt.edu.cn

熔融状态后在多孔纺丝机熔纺成 PCS 纤维；然后在 200 °C 左右的空气中氧化使其分子结构交联，得到不熔化 PCS 纤维；最后在 1 000 °C 以上的惰性气氛下使不熔化 PCS 纤维裂解烧成，从而制备出高强度、高模量、高抗氧化性和可编织性能优异的连续 SiC 纤维^[12–14]。先驱体法制备连续 SiC 纤维具有产量大

和利于编织的优点，使其成为细直径(小于 15 μm)连续 SiC 纤维的主流制备方法。

1.2 国外先驱体法连续 SiC 纤维的研究进展

根据组成结构和性能将先驱体法制备的连续 SiC 纤维划分为三代^[15–16]。表 1 列出了国外典型 SiC 纤维的组成、结构、性能和价格^[17–22]。

表 1 国外商用 SiC 纤维的组成、结构、性能和价格^[17–22]

Table 1 Details of composition, structure, properties, and cost of three generations foreign commercial SiC fibers^[17–22]

Trade mark	First Generation		Second Generation		Third Generation			
	Nicalon	Tyranno Lox-M	Hi-Nicalon	UF-127	Hi-Nicalon S	Tyranno SA3	Sylramic	Sylramic iBN
Cross-linking method	Oxygen		Electron irradiation	Non	Electron irradiation	Oxygen		
Production temperature/°C	1 200		1 300		>1 500		>1 700	
Element composition (mass fraction)/%	56Si+32C+ 12O	54Si+32C+ 12O+2Ti	63Si+37C +0.5O	60Si+39C+ 1.0O	69Si+31C+ 0.2O	68Si+32C+ 0.6Al	67Si+29C+0.8O+ 2.3B+0.4N+2.1Ti	
Crystal state	Amorphous		Microcrystalline		Polycrystalline			
Crystalline size/nm	2	2	5.4	5	10–20	50–200	100	>100
Density/(g·cm ⁻³)	2.55	2.48	2.74	2.50–2.70	3.05	3.10	3.05	
Diameter/μm	14	11	14	10–15	12	7.5	10	
Tensile strength at RT/GPa	3.0	3.3	2.8	2.8–3.5	2.6	2.9	3.2	3.5
Young's modulus at RT/GPa	200	185	270	220	400	375	400	
Thermal conductivity/ (W·m·K ⁻¹)	3	1.5	8	>46	18	65	46	>46
Creepage/%			>1.0		0.2	>0.5	>0.5	0.1
Strength retention/% RT	0		23		30	55	66	
Manufacturer	Nippon carbon	Ube Ltd	Nippon carbon	University of florida	Nippon carbon	Ube Ltd	COI	NASA
Cost (US \$/kg)	2 000	1 250	8 000	N/A	13 000	5 000	10 000	

Creepage/%: Creep value of SiC fiber treated at 1 400 °C in Ar with the stress of 250 MPa; Strength retention/% RT: Percentage of residual strength of fiber after oxidation in air at 1 300 °C for 100 h or 1 400 °C for 10 h.

第 1 代连续 SiC 纤维的典型代表是 Nicalon 和 Tyranno Lox-M，主要采用氧化交联工艺，引入的氧的质量分数大于 10%。在高温烧成过程会形成 SiC_xO_y 无定形相并抑制纤维中 β-SiC 晶粒的长大，因此第 1 代 SiC 纤维的 β-SiC 晶粒尺寸为 2~5 nm。由于 SiC_xO_y 无定形相的存在，第 1 代连续 SiC 纤维在 1 100 °C 即开始分解释放 CO、SiO 与其他小分子，破坏纤维结构^[23]，使得第 1 代 SiC 纤维最高使用温度为 1 100 °C。

第 2 代连续 SiC 纤维采用电子束辐照交联^[24–25]、非氧活性气氛交联^[26]和干法纺丝^[27]等工艺方法以避免不熔化处理阶段氧的引入，成功得到含氧量低于 1% 的纤维，典型代表为 Hi-Nicalon 和 UF-127。纤维中 SiC_xO_y 无定形相含量减少，β-SiC 微晶含量提高，晶粒尺寸为 5~10 nm，碳硅含量摩尔比为 1.40 左右，纤维的密度、拉伸强度、弹性模量和抗高温氧化性能都得到了显著提升^[28]。

研究发现，纤维中游离碳的存在对抗氧化性能和高温蠕变性能不利^[29–31]。为了进一步提高纤维性能，第 3 代连续 SiC 纤维采用了以下 2 种生产工艺：一种是在制备过程中通过工艺方法控制氧含量和碳含量。比如，在制备低氧含量的 Hi-Nicalon 纤维基础上，将不熔化 PCS 纤维在 H₂ 气氛高温烧成^[32]以去除富余碳，从而制得低氧含量、近化学计量比和高结晶的 Hi-Nicalon S 纤维，其氧含量为 0.2% 左右，碳硅比为 1.05，晶粒尺寸为 10~20 nm；另一种是通过在制备过程中引入氧，使其与多余的碳反应从而达到脱氧脱碳的目的。比如 Tyranno SA 和 Sylramic 纤维则是在合成或不熔化阶段引入硼铝等烧结致密化元素，采用空气交联或 NO₂ 交联引入一定量的氧经过 1 300 °C 氩气气氛烧成和 1 500~1 700 °C 的高温处理，利用 SiC_xO_y 相分解和碳还原反应释放 CO 去除纤维中富余的碳氧^[33]，最后在 1 800 °C 以上氩气气体中连续烧结制得，纤维氧含量低于 1%，碳

硅比为 1.00~1.10, 晶粒尺寸大于 50 nm^[34]。第 3 代纤维的晶粒尺寸比前两代纤维要大一个数量级, 纤维中游离碳和无定形 SiC_xO_y 相的含量极少, 同时, 有 Al、B、Zr 等元素作为烧结助剂, 纤维的致密性

显著提高, 这使得第 3 代纤维具有近化学计量比、大晶粒尺寸、高密度和高模量的特点, 可以更好地满足耐高温材料的需求^[16, 31]。3 代纤维的结构特点可以用图 1 简要描述^[16]。

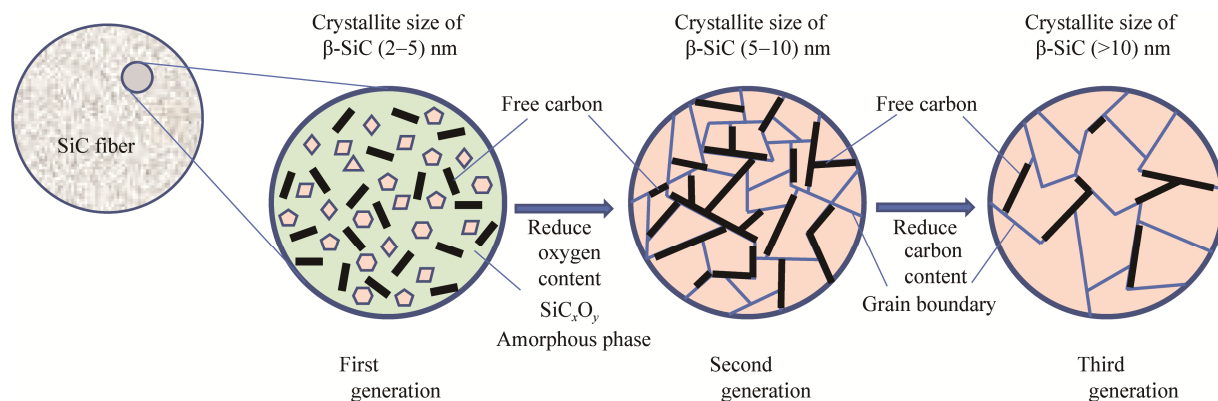


图 1 3 代 SiC 纤维的微观结构示意图与特点

Fig. 1 Microstructure and characteristics of three generations of SiC fibers

表 2 国产连续 SiC 纤维的组成、结构与性能^[40-44]

Table 2 Details of composition, structure and properties of three generations domestic commercial SiC fibers^[40-44]

Trade mark	First Generation		Second Generation			Third Generation		
	SLF-I	KD-I	KD-II	Cansas 3200	Shincolon-II	Cansas 3300	KD-S	KD-SA
Cross-linking method	Oxygen			Electron irradiation		Electron irradiation		Oxygen
Production temperature/°C	1 200			1 300		1 500		1 900
Element composition (mass fraction)/%	100	60Si+25C+	62Si+37C+	62.4Si+37.1C+	62Si+37C+	68.9Si+30.9C+	67Si+31C+	67.8Si+30.5C+
Crystalline size/nm		2-5	5-10	<8	5-10	>15	10-20	>200
Density/(g·cm ⁻³)	2.47	2.43	~2.80	2.70±0.10	>2.80	3.10±0.15	>2.90	>3.10
Diameter/μm	12	12	11	13±1	11	12±1	11	10.5
Tensile strength at RT/GPa	2.6-2.9	>2.5	~2.6	<2.8	~2.6	<2.8	~3.0	2.5
Young's modulus at RT/GPa	185	>170	270	<270	270	<350	300-320	350
Creepage/%		N/A	0.3		0.3		0.5	<0.5
Strength retention/% RT				≥80		≥80	>80	>97
Manufacturer	Suzhou sailifei Co., Ltd	National university of defense technology	National university of defense technology	Fujian Liya new material Co., Ltd	Ningbo zhongxing new material Co., Ltd	Fujian Liya new material Co., Ltd	National university of defense technology	National university of defense technology

1.3 国产先驱体法连续 SiC 纤维的研究进展

国内先驱体法 SiC 纤维的研发起步较早, 国防科技大学在 20 世纪 80 年代率先研发了第 1 代国产 SiC 纤维^[35], 并逐步突破了第 2 代和第 3 代连续 SiC 纤维的制备技术。随后, 厦门大学^[36]、中南大学^[37]、贵州师范大学^[38-39]、中国科学院宁波材料技术与工程研究所、过程研究所和东南大学等高校与研究机构也开展了 SiC 纤维的研究。近十年在国家大力支

持下, 连续 SiC 纤维取得长足进步。

当前国内 SiC 纤维的组成、结构和性能数据如表 2 所示^[40-45], 国产 SiC 纤维的组成结构与性能水平与国外 SiC 纤维基本相当, 甚至个别性能优于国外同代次 SiC。比如: KD-II 纤维的蠕变性能要优于 Hi-Nicalon; Cansas 3300 纤维的密度和拉伸强度要优于 Hi-Nicalon-S; KD-S 纤维的拉伸强度要优于 Hi-Nicalon-S 等。2011 年, 苏州赛力菲陶纤有限公

司实现了第 1 代连续 SiC 纤维的产业化, 年产量 1 t^[40]。2017 年, 宁波众兴新材料科技有限公司建成了 10 t 级第 2 代连续碳化硅纤维生产线, 并实现了纤维的稳定量产。福建立亚新材有限公司推出了 Cansas 3200 和 Cansas 3300 系列 SiC 纤维, 分别与国内外的第 2 代和第 3 代纤维性能相当^[44], 年产量 10 t。

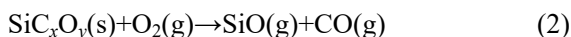
2 先驱体法连续 SiC 纤维氧化行为研究

SiC 纤维增强的复合材料主要应用于高温有氧环境, SiC 纤维的氧化行为对于复合材料的研制与应用具有重要意义。为此, 归纳了先驱体法连续 SiC 纤维不同使用环境下的氧化类型、氧化过程、氧化动力学和强度退化机理。

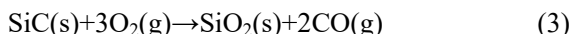
2.1 氧化类型

SiC 材料在有氧环境下的氧化类型分为主动氧化和被动氧化 2 种类型^[44]。

主动氧化又称为活性氧化, 常发生在高温低氧分压的环境中, 氧化产物以气态 SiO 和 CO 为主[式(1), 式(2)所示], 纤维失重明显^[46–47]。



被动氧化又称惰性氧化, 常发生在高温高氧分压环境中, 纤维氧化后生成固态的 SiO₂ 包覆层[式(3)所示], 纤维增重明显^[48]。



此外, SiC 纤维还存在过渡氧化模式, 系统处于中等氧分压, 此时纤维生成气态 SiO 的同时还在表层产生少量 SiO₂ 结晶, 纤维质量变化不明显^[49]。这一氧化模式同时包含了主动氧化和被动氧化的特征。

SiC 纤维的主动氧化和被动氧化会发生转换, 转换条件与纤维的组成结构、环境温度和氧分压相关^[48–50]。SiC 纤维的纯度越高, 发生主动氧化的条件越苛刻, Nicalon、Hi-Nicalon 和 Hi-Nicalon S 3 种纤维 1 500 °C 的主动–被动氧化的转换氧分压分别为 100~250 Pa、10~25 Pa 和 1.0~2.5 Pa^[48]; 环境温度越高, 氧分压越低, 纤维越易发生主动氧化, 反之, 纤维发生被动氧化。图 2 为不同 SiC 纤维主动氧化–被动氧化转换时的氧分压^[48–49, 51–53]。环境温度越高, SiC 发生主动氧化所需的氧分压越低。类似如 Schneider 等^[49]的研究结果表明, SiC 纤维在温度超过 1 600 °C 且氧含量低于 1×10⁻⁶ 时才能发生主动氧化反应。

对于 SiC 基复合材料制备的燃烧室构件在实际应用时还会表现出层流冲刷和湍流冲刷行为^[54], 其构件失效来自于温度和流场的耦合作用, 失效机理更为复杂。对纤维而言, 主动氧化发生的所需的高温低氧环境较为极端, 实际应用中以发生被动氧化为主。研究者们重点关注了纤维被动氧化的氧化过程、氧化动力学与强度退化机理。

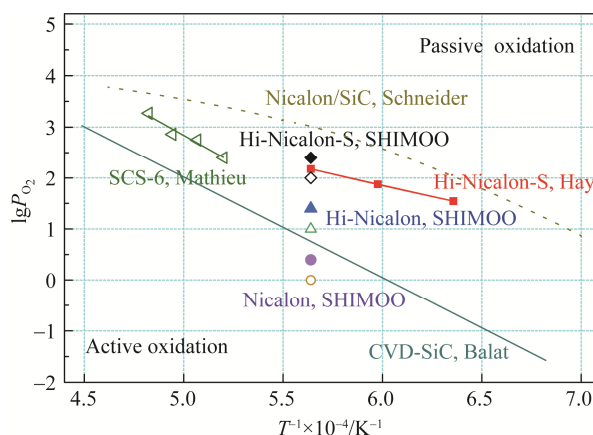


图2 不同研究者报道的SiC材料主动氧化–被动氧化转换条件
Fig. 2 Transition conditions of the active to passive oxidation regime of SiC reported by various researchers

2.2 氧化过程

SiC 纤维的被动氧化分 5 个步骤进行^[55–58]: 1) 氧分子向 SiO₂ 表面扩散; 2) 氧分子或原子通过 SiO₂ 膜向内扩散; 3) SiO₂/SiC 界面处发生氧化反应; 4) 气相氧化产物通过 SiO₂ 膜向外扩散; 5) 气体产物从 SiO₂ 表面向外扩散进入到外侧环境。在氧化初期, 纤维的氧化主要受氧化反应控制; 当纤维表面形成致密的氧化层时, 由于氧在 SiO₂ 中的扩散系数较小, 氧扩散受到抑制, 氧化过程受到氧扩散的控制, 氧化速率减慢; 当纤维表面的氧化层开裂, 氧气通过裂纹扩散, 这时氧化过程受氧扩散影响的程度就减小, 主要由氧化反应控制。

Liu 等^[59]通过分子模拟计算将 SiC 氧化步骤描述为: 1) O₂ 接近 SiC 表面; 2) O₂ 分子吸附在 SiC 上, 在第 1 层(最顶层)与 Si 原子形成 Si—O—O—Si 桥; 3) Si—O—O—Si 桥分解为 2 个独立的 Si—O—Si 桥; 4) 从表面到底层, O—Si—C—Si 层的初始序列转换为 Si—O—Si—C。O 与 C 结合并形成 CO 和 CO₂ 分子, 其中一些分子通过氧化层扩散到气相。

2.3 氧化动力学

氧化动力学主要研究氧化反应的速率及其影响因素, 包括氧化速率和活化能, 掌握 SiC 纤维的氧

化动力学数据对于分析和预测材料服役性能和安全寿命具有重要意义。最经典的是 Deal 和 Grove 建立的 SiO_2 生长的线性-抛物线动力学模型^[60]，即当速率控制步骤是氧气与硅的表面反应时，会发生线性氧化动力学，适用于氧化层很薄或时间很短时；当速率控制步骤是氧气通过二氧化硅氧化层的扩散传输时，便会发生抛物线氧化动力学，适用于一般的氧化过程。

2.3.1 氧化速率常数 氧化速率常数反映了 SiC 纤维氧化速率的快慢，是判断纤维抗氧化性能的重要参考。Wagner^[61]建立了有关氧化膜(厚度在 10 nm 以上的厚膜)抛物线生长动力学规律理论，而 SiC 纤维的被动氧化则一般遵循抛物线氧化模式。可以用式(4)所示的抛物线方程来描述：

$$L^2 = kt + A \quad (4)$$

式中： L 为氧化层厚度(nm)； k 为氧化速率常数(nm^2/min)； t 为氧化时间(min)。

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (5)$$

由 Arrhenius 公式，可得氧化速率常数与温度有式(5)所示的关系，其中 A 为指前因子； T 为氧化温度(K)； R 为气常数[$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]； E 为活化能(kJ/mol)。

影响 SiC 纤维氧化速率常数的因素有：纤维组成、氧化气氛、炉体与坩埚材料等。结晶性能较好的纤维在 900~1 200 °C 有着较低的氧化速率；纤维在空气中的氧化速率比纯氧中低 1/5；由于水分子在 SiO_2 中溶解度是氧分子在 SiO_2 中溶解度的 500 倍^[62-64]，所以水蒸汽环境也会增加氧化速率^[65]；由氧化铝制成的炉管与坩埚在高温下会污染 SiO_2 ，这也会增加氧化速率^[62, 65]。

2.3.2 氧化活化能 氧化活化能主要指 SiC 纤维发生氧化反应时克服任何机制的动力学障碍所需的能量，反映了纤维发生氧化的难易程度。

SiC 纤维的氧化活化能一般通过氧化实验后按照 Deal 和 Grove 建立的 SiO_2 生长的线性-抛物线动力学模型进行数据拟合计算得到。计算方法主要有 3 种：氧化层厚度法、热重法和残余直径法。其中氧化层厚度法采用 SEM 或 TEM 观察并测量 SiC 氧化层厚度，通过氧化层厚度变化结合 Arrhenius 方程计算氧化活化能；热重法则是采用热重仪器记录纤维氧化过程中的重量变化曲线后结合 Arrhenius 方程计算氧化活化能；残余直径法是采用千分尺测量氧化后的纤维直径的基础上，将纤维洗脱氧化层后，再测量残余纤维的直径，利用前后的直径变化量结合 Arrhenius 方程计算氧化活化能。

表 3 为国内外研究人员采用这 3 种方法计算几类典型 SiC 纤维在受扩散控制时(抛物线型氧化模式)的氧化活化能。综合而言，氧化层厚度法是计算氧化活化能最常用的方法，这是因为纤维直径具有分散性，采用残余直径法误差较大，而且还需要技术手段将氧化层完全刻蚀，工序较为复杂；而先驱体法 SiC 纤维中的游离碳在氧化过程中易生成气态产物，使得热重法测得的质量变化不能真实反映纤维的氧化行为。

关于 SiC 纤维在受反应控制(线性氧化模式)时的氧化活化能，目前仅收集到如表 4 所示的少许数据^[72]。这是因为 SiC 纤维的线性氧化模式一般在 800 °C 左右发生^[72]，对使用温度超过 1 100 °C 的高温 SiC_f/SiC 复合材料缺乏指导意义，因此，SiC 纤维在线性氧化模式下的氧化活化能较少有人去研

表 3 典型 SiC 纤维的受扩散控制时的氧化活化能
Table 3 Oxidation activation energy of typical SiC fibers under diffusion control

Sample No.	Atomo-sphere	Measurement methods	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	References
Nicalon	Pure O_2	Oxide thickness	69–77	[66]
Nicalon	Pure O_2	Oxide thickness	137	[67]
Nicalon	Pure O_2	Oxide thickness	107	[68]
Nicalon	Ar– O_2	Oxide thickness	102	[69]
Nicalon	Air	Oxide thickness	77	[66]
Nicalon	Air	Oxide thickness	158	[44]
Hi-Nicalon	Pure O_2	Oxide thickness	162	[66]
Hi-Nicalon	Pure O_2	Oxide thickness	107	[67]
Hi-Nicalon	Pure O_2	Oxide thickness	144	[70]
Hi-Nicalon	Pure O_2	Oxide thickness	96	[71]
Hi-Nicalon	Pure O_2	Oxide thickness	108±15.0	[72]
Hi-Nicalon	Ar– O_2	Oxide thickness	109	[73]
Hi-Nicalon	Air	Oxide thickness	111	[32]
Hi-Nicalon S	Air	Oxide thickness	245±5.0	[74]
Hi-Nicalon S	Air	Oxide thickness	248	[75]
Hi-Nicalon S	Ar– O_2	TGA wt.change	79	[76]
Sylamic	Air	TGA wt.change	122±77.8	[77]
Sylamic	Air	Oxide thickness	156±87.7	[77]
Sylamic	Air	Fiber recession	113±115	[77]
CVD-SiC	Oxygen ion	Oxide thickness	389	[78]
CNTD-SiC	Air	Oxide thickness	142–239	[79]
KD-I	Air	Oxide thickness	131	[44]
KD-II	Air	Oxide thickness	163	[41]
KD-II	Air	Oxide thickness	103–108	[44]
Cansas-II	Air	Oxide thickness	148	[80]
KD-S	Air	Oxide thickness	235±24.9	
KD-SA	Air	Oxide thickness	204.3	[43]

表 4 典型 SiC 材料的受反应控制时的氧化活化能^[72]Table 4 Oxidation activation energy of typical SiC fibers under reaction control^[72]

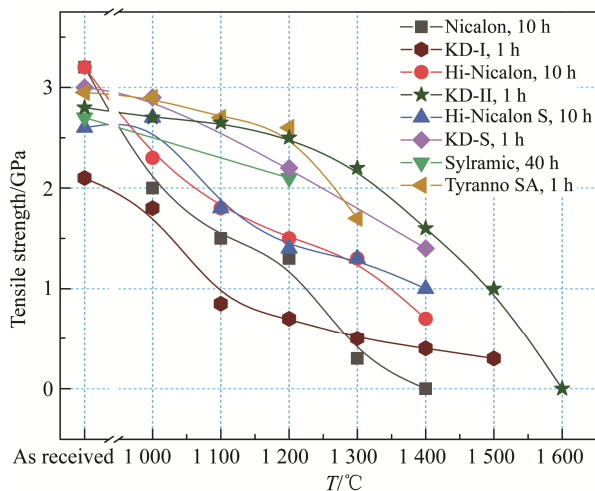
Specimen	Atmosphere	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	References
Hi-Nicalon S	Air	138	[75]
Hi-Nicalon S	1% H ₂ O/Air	141	[81]
Hi-Nicalon S	Air	112±5	[74]
Hi-Nicalon	Pure O ₂ gas	83±150	[72]

究。而且线性氧化模式下, 氧化很少, 氧化层很薄, 对纤维性能影响不大, 实际应用关注很少。

此外, 对同一种纤维而言, 不同的测试方法和氧化气氛得到的氧化活化能存在一定区别。第 3 代纤维的氧化活化能要普遍高于前两代, 这可能与第 3 代纤维中较低的游离碳含量相关, 因为碳-碳键的键能比硅-碳键的键能更低。这也进一步说明第 3 代纤维具有更优异的抗氧化性能。

2.4 氧化对纤维性能的影响

图 3 为 SiC 纤维空气中氧化后的强度变化^[14,41-42,44,82], 可以看出, 第 1 代先驱体法连续 SiC 纤维在超过 1 100 °C 后, 拉伸强度保留率仅有 50% 左右; 第 2 代和第 3 代 SiC 纤维在 1 200 °C 氧化后都能保持 50% 以上的强度; KD-II 和 KD-S 纤维在 1 400 °C 氧化 1 h 后依旧能维持 1.6 GPa 和 1.4 GPa 的拉伸强度。

图 3 SiC 纤维空气中氧化后的强度变化^[14,41-42,44,82]Fig. 3 Strength degradation trend of typical SiC fibers after oxidation in air^[14,41-42,44,82]

第 1 代 SiC 纤维氧含量较高。纤维中大量的 SiC_xO_y 相在超过 1 050 °C 后开始分解与氧化, 产生了较多逸出气体, 破坏了纤维表面氧化膜的完整性, 降低了氧化膜对纤维的保护效果, 并产生多孔结构^[44]。而多孔结构会使氧更容易扩散, 促进氧化的

发生, 从而加剧力学性能的退化。

第 2 代 SiC 纤维氧含量低, SiC_xO_y 相含量少, 有效避免了在 1 050 °C 时发生氧化分解的可能。第 2 代纤维中游离碳含量较多。氧化时, 纤维中的游离碳会优先氧化从而抑制 SiC 的氧化^[83], 这进一步改善纤维的抗氧化性能。Hi-Nicalon 纤维在 1 300 °C 氧气气氛中氧化 10 h 后, 依然能维持 1.3 GPa 左右的拉伸强度。但是当氧化温度超过 1 400 °C 时, 纤维晶粒尺寸剧烈长大、游离碳的生长和有序化、少量非晶 SiC_xO_y 相的分解导致表面缺陷和应力集中效应的增加以及 SiO_2 层和 SiO_2/SiC 界面的孔隙、裂纹中的残余应力会导致表面缺陷的扩展, 使纤维强度的降低和抗蠕变性能显著降低, 致使其还不能很好地满足航空发动机等高温材料应用领域的使用需求^[68,80]。

第 3 代 SiC 纤维的高温抗氧化性能优于第 1 代和第 2 代纤维。Tyranno SA 纤维在 1 000 °C 的空气中氧化 100 h 后, 强度保留率为 100%; 在 1 300 °C 的空气中氧化 100 h 后, 纤维强度保留率依然可达 55%^[84]。荀燕子^[85]研制的 KD-SA 纤维在 1 300 °C 的空气下氧化 1 h 后, 强度保留率高达 97%。

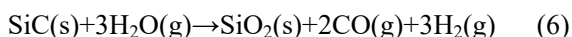
一般来说, 氧化后纤维强度随氧化层增加而降低, 断裂面存在于氧化层-纤维界面附近^[14]。Nicalon 纤维的断裂面有许多 CO 气泡形成的孔隙; Hi-Nicalon 由于纤维中存在富余碳, 在高温氧化性气氛下生成的 CO 也会导致在 SiO_2 和 SiC 界面处产生气泡; 而 Hi-Nicalon S 纤维没有这种孔隙。这也说明 Hi-Nicalon S 纤维具有更好的高温抗氧化性能。在空气气氛中, 纤维表面会形成 SiO_2 层, 能保护纤维内部并抑制纤维内部 SiC_xO_y 的分解, 但随着氧化层厚度的增加, 纤维会变脆, 强度降低^[86]。

纤维强度降低的原因是多方面的^[44]。首先是残余应力的增加, 残余应力是氧化后体积膨胀产生的生长应力、 SiO_2 -SiC 热膨胀失配产生的热应力和结晶氧化层内相变产生的应力之和^[87]。由于 SiO_2 的密度低于 SiC, 纤维氧化时会在 SiO_2 层中形成生长应力, 氧化层越厚, 体积膨胀程度越大, 生长应力就越大; 氧化层中的非晶 SiO_2 , 方石英与 SiC 热膨胀系数不匹配, 会在氧化层中形成严重的热应力, 从而造成纤维强度退化; 纤维在冷却过程中温度降低到 200~270 °C 时, 氧化层中的方石英会发生晶型转变, 并伴随体积收缩, 产生相变应力并导致氧化层开裂, 使纤维强度丧失。第 2 是纤维有效承载截面减小。 SiO_2 脆性大、强度低, 具有氧化层的纤维承

载主要靠 SiC 来承担, 氧化层越厚, 纤维的有效承载面积越小, 强度越低。第 3 是亚临界裂纹扩展加剧。纤维在氧化过程中会形成 CO、CO₂ 和 SiO 等气态产物, 其在突破氧化层逸出时与残余应力的共同作用下会使氧化层产生孔洞和裂纹。在承受载荷时, 这些裂纹会沿纤维径向生长, 破坏纤维本体, 降低纤维强度。

对 SiC 纤维而言, 氧化层越厚, 氧化层中的残余应力越大, 氧化层越容易开裂, 氧化层中以及氧化层与纤维的界面处存在大尺寸缺陷的概率就越大, 纤维的强度越低。

考虑到碳化硅基复合材料在应用于航空发动机领域时, 需承受 5%~10% 水蒸气的侵蚀^[58]。因此, 对于纤维在含水气氛下的性能研究十分必要。纤维在含水蒸气与氧气的气氛下氧化时, 机理更为复杂, 出来发生反应式(3)以外, 还会发生式(6)~式(8)的反应。早在 20 世纪 60 年代, Deal 和 Grove 的研究便表明^[88], SiC 在水氧环境条件下的氧化速率要比干燥条件中的高 1 个数量级, 李亮等^[89]和 Yao 等^[90]通过对 SiC 纤维在含水和氧的混合气氛中氧化后进一步证实含水气氛的氧化速率比空气气氛中高, 一致认为水蒸气加速氧化层的结晶, 形成的内应力更大, 对纤维强度的影响也更明显。



3 先驱体法连续 SiC 纤维及氧化行为研究发展趋势

1) 优化纤维组成结构, 提高 SiC 纤维性能。SiC 单晶纤维(晶须)的平均抗拉强度可达 8.4 GPa, 弹性模量可达 581 GPa^[91]。而目前 SiC 纤维的拉伸强度基本停留在 3.0 GPa 左右, 弹性模量最大为 400 GPa, 虽然文献报道^[92]日本 NGS 公司生产的 SiC 纤维拉伸强度已达 4.5 GPa, 但距离理论值还有很大差距。因此, 进一步改善 SiC 纤维的综合性能, 使其接近其理论性能参数依然是值得深入研究的课题。

2) 提高工程化能力, 降低纤维成本。以第 3 代 SiC 纤维为例, 其价格高达 60 000~80 000 元/kg, 国内年产量 20t 左右。反观碳纤维, 2020 年国内产量为 3.62 万 t, T800 级别的碳纤维单价已控制到 350 元/kg。SiC 纤维高昂的价格极大地限制了其应用, 而昂贵的先驱体和复杂的电子辐射交联工艺等是导致生产成本居高不下的根本原因。因此, 开发新型低成本

先驱体和高效交联技术极为重要。此外, 提高产业化规模, 深入挖掘纤维的潜在功能(如疏水角大于 130° 的 SiC 纤维毡可应用于高温极端环境^[93]、掺铁氧体和 SiC 纤维水泥基复合材料可用于吸波建筑材料^[94]以及短切或连续纤维可应用于防盗和防火探测器探头等^[95]), 降低制造成本才能更好地推动 SiC 纤维在航空航天领域的规模应用以及在民用与核能领域的应用。

3) 研究纤维在服役环境下的失效机理, 为其应用奠定理论基础。继续深入研究纤维在包含空气、H₂O(g)、等离子态氧和 Si(OH)₄(g)^[96-97]等环境气氛下的氧化动力学及组成结构与性能演变规律。

4) 研发界面性能优异且抗氧化性能突出的纤维的涂层。近年来国内外先后开展了 Y₂Si₂O₇^[98]、Y₃Si₂C₂^[99]、HfSiCNO^[100]、白钨矿涂层^[101]等抗氧化涂层的探索, 具有一定的研究价值和发展潜力。

5) 亟需开发高温原位表征技术与设备。现有研究大多通过将纤维在高温环境处理后在室温环境进行测试与表征, 无法真实体现纤维在高温环境下的结构性能变化与服役情况。因此, 必须通过精密可靠的高温原位检测手段才能开展更科学有效的深入研究。

先驱体法连续 SiC 纤维发展至今已有半个世纪, 国产纤维的性能水平已经与国外纤维相当。尽管在国产第 2 代和第 3 代纤维的高温氧化类型、氧化过程与性能退化机理研究还不够深入。但随着十四五规划的推进, 许多省市都将航空发动机、航空复合材料与先进复合材料纳入实施规划, 这也意味着 SiC 纤维及其应用即将迎来一个崭新的发展机遇期。相信通过广大科研工作人员的团结协作和共同发力, 一定能把握这一机遇期, 创造更大的辉煌。

参考文献:

- [1] 王应德, 王军, 宋永才, 等. 连续碳化硅纤维及陶瓷基复合材料[C]//中国空间科学学会第七次学术年会会议手册及文集. 2009: 45.
WANG Yingde, WANG Jun, SONG Yongcai, et al. Continuous silicon carbide fiber and ceramic matrix composites[C]// Conference Manual and Anthology of the Seventh Annual Academic Conference of Chinese society of space sciences (in Chinese), 2009: 45.
- [2] 冯春祥, 谭自烈. 碳化硅纤维研究近况和发展动向[J]. 新型炭材料, 1991(3): 78-84.
FENG Chunxiang, TAN Zilie. New Carbon Mater (in Chinese), 1991(3): 78-84.
- [3] 陈建军, 彭志勤, 董文钧, 等. 先驱体制备 SiC 纤维的发展历程与研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2010, 35(1): 35-42.
CHEN Jianjun, PENG Zhiqin, DONG Wenjun, et al. High Technol Fiber Appli (in Chinese), 2010, 35(1): 35-42.

- [4] 张国庆, 阮士峰. 航空用连续 SiC 纤维增强 Ti 基复合材料制备的实验方法[J]. 信息记录材料, 2019, 20(9): 39–40.
ZHANG Guoqing, RUAN Shifeng. Information Record Mater (in Chinese), 2019, 20(9): 39–40.
- [5] 石南林. 新型空间结构材料-CVD 法 SiC_f/Ti 基复合材料[J]. 空间科学学报, 1996, S1: 66–70.
SHI Nanlin. J Space Sci (in Chinese), 1996, S1: 66–70
- [6] KATO A Y, SNEAD L, HENAGAR C H, et al. Current status and recent research achievements in SiC/SiC composites[J]. J Nuclear Mater, 2014, 455(1/3): 387–397.
- [7] MURTHY P L, NEMETH N, BREWER D N. et al. Probabilistic analysis of a SiC/SiC ceramic matrix composite turbine vane[J]. Compos Part B-English, 2008, 39(4): 694–703.
- [8] VERRILLI M J, MARTIN L C, BREWER D N. RQL Sector rig testing of SiC/SiC combustor liners[R]. NASA/TM-2002-211509, 2002: 78–91.
- [9] ELAM S, EFFMGER M, HOLMES R, et al. Lightweight chambers for thrust cell applications[C]// 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Alabama, 2000: 1–10.
- [10] 冯祖德, 何立志, 王艳艳, 等. 聚碳硅烷 SiC 纤维的高温氧化行为研究进展[J]. 理化检验物理分册, 2005, 32(8): 59–62.
FENG Zude, HE Lizhi, WANG Yanyan, et al. Phys Chem Exam Phys Volume (in Chinese), 2005, 32(8): 59–62.
- [11] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M. Continuous SiC fiber of high tensile strength[J]. Chem Lett, 1975, 4(9): 931–934.
- [12] YAJIMA S, HAYASHI J, OKAMURA K. Pyrolysis of a poly-borodiphenyl-siloxane[J]. Nature, 1977, 266(5602): 521–522.
- [13] YAJIMA S, OKAMURA K, MATSUZAWA T, et al. Anomalous characteristics of the microcrystalline state of SiC fibers[J]. Nature, 1979, 279(5715): 706–707.
- [14] TAKEDA M, URANO A, SAKAMOTO J I. Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S[J]. J Nuclear Mater, 1998, (258/263): 1594–1599.
- [15] BUNSELL A R, PLANTA. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibers[J]. J Mater Sci, 2006, 41(3): 823–839.
- [16] CLAUSSE B, SCHAWALLER D. Modern aspects of ceramic fiber development[J]. Adv Sci Technol, 2006, 50(1): 1–8.
- [17] 赵大方, 王海哲, 李效东. 先驱体转化法制 SiC 纤维的研究进展[J]. 无机材料学报, 2009, 24(6): 1097–1107.
ZHAO Dafang, WANG Haizhe, LI Xiaodong. J Inorg Mater (in Chinese), 2009, 24(6): 1097–1107
- [18] 张卫中, 陆佳佳. 连续 SiC 纤维制备技术进展及其应用[J]. 航空制造技术, 2012(18): 105–108.
ZHANG Weizhong, LU Jiajia. Aviat Manuf Technol (in Chinese), 2012(18): 105–108.
- [19] 田秀梅, 马小民, 张博. 连续 SiC 纤维工程化制备技术研究[J]. 军民两用技术与产品, 2012(7): 39–43.
TIAN Xiumei, MA Xiaomin, ZHANG Bo. Dual Use Technol Prod (in Chinese), 2012(7): 39–43.
- [20] WANG P R, LIU F Q, WANG H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiC_f/SiC composites[J]. J Mater Sci Technol, 2019(35): 2743–2750.
- [21] ISHIKAWA T. Recent developments of the SiC fiber Nicalon and its composites, including properties of the SiC fiber Hi-Nicalon for ultra-high temperature[J]. Compos Sci Technol, 1994, 51(2): 135–144.
- [22] ICHIKAWA H. Polymer-derived ceramic fibers[J]. Ann Rev Mater Res, 2016(46): 335–56.
- [23] SHIMOO T, OKAMURA K, TSUKASA I, et al. Thermal stability of low-oxygen SiC fibers fired under different conditions[J]. J Mater Sci, 1999, 34(22): 5623–5631.
- [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]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(8): 1013–1017.
- [25] TAKI T, OKAMURA K, SATO M, et al. A study on the electron irradiation curing mechanism of polycarbosilane fibers by solid-state ²⁹Si high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. J Mater Sci, 1988, 7(3): 209–211.
- [26] MAO X H, SONG Y C, LI W, et al. Mechanism of curing process for polycarbosilane fiber with cyclohexene vapor[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 105(3): 1651–1657.
- [27] XUE J G, WANG Y D, SONG Y C. Preparation of low oxygen SiC fiber by dry spinning[J]. J Inorg Mater, 2007, 22(4): 681–684.
- [28] TAKEDA M, IMAI Y, ICHIKAWA H, et al. Thermal stability of SiC fiber prepared by an irradiation-curing process[J]. Compos Sci Technol, 1999, 59(6): 793–799.
- [29] 王亦菲. 连续碳化硅纤维高温性能及基于热交联的改进工艺研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2004.
WANG Yifei. Study on high temperature properties of continuous silicon carbide fiber and improved process based on thermal crosslinking (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2004.
- [30] GUO C, SHEN Y. Effects of free carbon on microstructure of CVD SiC fiber[J]. Acta Metall Sin, 2007, 43(2): 165–170.
- [31] 曹适意, 王军, 王浩, 等. 自由碳的脱除对 SiC 纤维微观结构和性能的影响[J]. 无机材料学报, 2016, 5(31): 529–534.
CAO Shiyi, WANG Jun, WANG Hao, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2016, 5(31): 529–534
- [32] TAKEDA M, SASKIA A, SAKAMOTO J, et al. Effect of hydrogen atmosphere on pyrolysis of cured polycarbosilane fibers[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(5): 1063–1069.
- [33] LOOWIT Z J, RABE J A, Zang Vila, et al. Structure and properties of Sylramic silicon carbide fiber—a polycrystalline, stoichiometric β-SiC composition[M]. John Wiley Sons, Inc, US, 2008: 132
- [34] DICARLO J A, YUN H M. Methods for producing silicon carbide architectural preforms[P], US Patent, 7687016. 2010–03–30.
- [35] CHU Z Y, FENG C X, SONG Y C, et al. Tensile strength evaluation of a polymer-derived multifilament continuous SiC fiber[C]// Mechanics and Material Engineering for Science and Experiments. Key Lab. of Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, China, 2001: 76.
- [36] YUAN M, ZHOU T, HE J, et al. Formation of boron nitride coatings on silicon carbide fibers using trimethyl borate vapor[J]. Appl Surf Sci, 2016, 382(30): 27–33.
- [37] XU X F, XIAO P, XIONG X, et al. Effects of Ni catalyzer on growth velocity and morphology of SiC nano-fibers[J]. J China Nonferrous Met Soc, 2009, 19(5): 1146–1150.
- [38] 徐兆芳, 陈元兰, 李晓鸿, 等. 皮芯结构碳化硅陶瓷纤维的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(3): 358–364.
XU Zhaofang, CHEN Yuanlan, LI Xiaohong, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(3): 358–364
- [39] 黎阳, 许云书. γ射线辐照不熔法制备碳化硅纤维及其性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1719–1723.

- LI Yang, XU Yunshu. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39 (11): 1719–1723
- [40] 马小民, 冯春祥, 田秀梅, 等. 国产连续碳化硅纤维的进展及应用[J]. *高科技纤维与应用*, 2013, 38(5): 47–50.
- MA Xiaomin, FENG Chunxiang, TIAN Xiumei, et al. *High Technol Fiber Appl (in Chinese)*, 2013, 38(5): 47–50
- [41] 曹适意. KD 系列连续碳化硅纤维组成、结构与性能关系研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2017.
- CAO Shiyi. Study on the relationship between composition, structure and properties of KD series continuous silicon carbide fibers (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2017.
- [42] 甘沅丰. KD-S 纤维的微观组成结构调控及其高温蠕变性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2018.
- GAN Yuanfeng. Study on microstructure regulation and high temperature creep properties of KD-S fiber (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2018.
- [43] 王棚人. SA 型 SiC 纤维烧结致密化机理及高温性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2020.
- WANG Pengren. Study on Sintering Densification Mechanism and high temperature properties of SA SiC fiber (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2020.
- [44] 李亮. 碳化硅纤维高温氧化行为研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2016.
- LI Liang. Study on high temperature oxidation behavior of silicon carbide fiber (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2016.
- [45] Q/LY 20001-2019, Cansas 3000 系列连续碳化硅纤维[S].
- [46] SHA J J, HIROKI T, KOYAMA A, et al. Microstructure and mechanical properties of Hi-Nicalon™ Type S fibers annealed and crept in various oxygen partial pressures[J]. *Mater Charact*, 2009, 60(8): 796–802.
- [47] SHA J J, HIROKI T, KOYAMA A, et al. Thermal and mechanical stabilities of Hi-Nicalon SiC fiber under annealing and creep in various oxygen partial pressures[J]. *Corros Sci*, 2008(50): 3132–3138.
- [48] SHIMOO T, OKAMURA K, MORINAGA Y. Active-to-passive oxidation transition for polycarbosilane-derived silicon carbide fibers heated in Ar-O₂ gas mixtures[J]. *J Mater Sci*, 2002, 37(9): 1793–1800.
- [49] MATHIEU Q, BISEMOUS G, FRANCIS R, et al. Oxidation of β -SiC at high temperature in Ar/O₂, Ar/CO₂, Ar/H₂O gas mixtures: Active/passive transition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(13): 4320–4328.
- [50] SHIMOO T, TAKEUCHI H, OKAMURA K. Thermal stability of polycarbosilane-derived silicon carbide fibers under reduced pressures[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 3(84): 566–570.
- [51] HENLE A. Formation and structure of reaction layers in SiC/glass and SiC/SiC composites[J]. *Compos Part A: Appl Sci Manuf*, 1996, 27(9): 685–690.
- [52] HAY R S. SiC fiber strength after low p_{O2} oxidation[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(2): 831–844.
- [53] CHARPENTIER L, BALAT-P M, ADALBERT F. High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen Part1: sintered-SiC[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(12): 2653–2660.
- [54] 成溯, 段刘阳, 耿莉, 等. C/SiC 复合材料在超高温燃烧室环境下的烧蚀行为[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(12): 1685–1693
- CHENG Shuo, DUAN Liuyang, GENG Li, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(12): 1685–1693
- [55] 赵光辉. ZrB₂ 和 SiC 在高温和低氧压下氧化的原位研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- ZHAO Guanghui. In situ study on the oxidation of ZrB₂ and SiC under high temperature and low oxygen pressure (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [56] ROY J, CHANDRA S, DAS S. Oxidation behaviors of silicon carbide a review[J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2014, 38(3): 29–39.
- [57] WANG J, ZHANG L, ZENG Q, et al. The rate-limiting step in the thermal oxidation of silicon carbide[J]. *Scripta Mater*, 2010, 62(9): 654–657.
- [58] NATHAN, S, JACOBSON. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(1): 3–28.
- [59] LIU C, XI J Q, IZABELA S. Sensitivity of SiC grain boundaries to oxidation[J]. *J Appl Phys Chem C*, 2019, 123(18): 11546–11554.
- [60] DEAL B E, GROVE A, SNOW E H, et al. Observation of impurity redistribution during thermal oxidation of silicon using the MOS structure[J]. *J Electrochem Soc*, 1965, 112(3): 308.
- [61] HIMMEL L, MEHUL R F, BIRCHEN C E. Self-diffusion of iron in iron oxides and the wagner theory of oxidation[J]. *J Materiomics*, 1953, 5(6): 827–843.
- [62] OPILA E J. Oxidation kinetics of chemically vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(3): 730–736.
- [63] NARASIMHA T, GOTO T, IGUCHI Y, et al. High-temperature oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide in wet oxygen at 1 823 to 1 923K[J]. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73(12): 3580–3584.
- [64] OPILA E J. Variation of the oxidation rate of silicon carbide with water-vapor pressure[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(3): 625–636.
- [65] RAMBERG C E, WORRELL W L. Oxygen transport in silica at high temperature: Implications of oxidation kinetics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(11): 2607–2616.
- [66] FILIPPOS L, NASRANI R. In Proceedings of 7th CIMTEC, Satellite Symposium 2(S2.1-L03)[C]// Montecatini, Terme-Italy, June 1990: 35–51.
- [67] SHIMOO T, HAYATOU T, TAKEDA M, et al. Mechanism of oxidation of low-oxygen SiC fiber prepared by electron radiation curing method[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 1994, 102(1187): 617–622.
- [68] CHALON G, PAILLARD R, NASRANI R, et al. Thermal stability of a PCS-derived SiC fiber with a low oxygen content (Hi-Nicalon)[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(2): 327–347
- [69] SHIMOO T, TOYODA F, OKAMURA K. Effect of oxygen partial pressure on oxidation rate of Si-C-O fiber[J]. *J Ceram Soc Jpn*, 1998, 106(1233): 447.
- [70] NASRANI R, GUETTA A, REBILLED F, et al. Oxidation mechanisms and kinetics of SiC- matrix composites and their constituents[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(24): 7303–7316.
- [71] CHALON G, CSIERNIK M, PAILLARD R, et al. A model SiC-based fiber with a low oxygen content prepared from a polycarbosilane precursor[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(4): 893–911.
- [72] WILSON M, OPILA E. A review of SiC fiber oxidation with a new study of Hi-Nicalon SiC fiber oxidation[J]. *Adv Eng Mater*, 2016, 10(18): 1698–1709.
- [73] SHIMOO T, TOYODA F, OKAMURA K. Oxidation kinetics of low-oxygen silicon carbide fiber[J]. *J Mater Sci*, 2000, 35(13): 3301–3306.
- [74] HAY R S, CHATER R J. Oxidation kinetics strength of Hi-Nicalon™-S SiC fiber after oxidation in dry and wet air[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(9): 4110–4130.
- [75] HAY R S, FAIR G E, BUFFEX R, et al. Hi-nicalon™-S SiC fiber oxidation and scale crystallization kinetics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011,

- 11(94): 3983–3991.
- [76] SHIMOO T, TAKEUCHI H, TAKEDA M, et al. Oxidation kinetics and mechanical property of stoichiometric SiC fibers (Hi-Nicalon-S)[J]. J Ceram Soc Jpn, 2010, 108(1264): 1096–1102.
- [77] MCFARLAND B, OPILA E J. Silicon carbide fiber oxidation behavior in the presence of boron nitride[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(12): 5534–5551.
- [78] NARASIMHA T, GOTO T, HIRAI T. High- temperature passive oxidation of chemically vapor deposited silicon carbide[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(8): 1386–1390.
- [79] COSTELLO J A, TESSLER R E. Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen[J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(9): 674–681.
- [80] CHEN X H, SUN Z G, HAN X, et al. Evolution of microstructure and tensile strength of Cansas-II SiC fibers under air oxidizing atmosphere[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(15): 7585–7600.
- [81] HAY R S, FAIR G E, HART A, et al. Kinetics of passive oxidation of Hi-nicalon-S SiC fibers in wet air: Relationships between SiO₂ scale thickness, crystallization, and fiber strength[M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [82] TAKEDA M, URANUS A, SAKAMOTO J, et al. Microstructure and oxidation behavior of silicon carbide fibers derived from polycarbosilane[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 5(83): 1171–1176.
- [83] WEN Q, YU Z, RIEDEL R. The fate and role of *in situ* formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2020, 109: 10063.
- [84] ISHIKAWA T, KOTUKU Y, KOMAGATA K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fiber stable to 2 200 °C[J]. Nature, 1998, 391(6669): 773–775.
- [85] GOU Y Z, JIAN K, et al. Fabrication of nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers with excellent high-temperature stability up to 1 900 °C[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(5): 15366.
- [86] HUGER M, SOUTHARD S, GAULT C. Oxidation of Nicalon SiC fibers[J]. J Mater Sci Lett, 1993, 12(6): 414–16.
- [87] HAY R S, MOGILEVSKY P. Model for SiC fiber strength after oxidation in dry and wet air[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(1): 397–415.
- [88] DEAL B E, GROVE A S. General relationship for the thermal of silicon[J]. J Appl Phys, 1965, 36(12): 3770–2911.
- [89] 李亮, 毛仙鹤, 简科, 等. 低氧含量 SiC 纤维在模拟航空发动机环境中结构和性能[J]. 航空材料学报, 2018, 38(3): 26–30.
- LI L, MAO X H, JIAN K, et al. J Aeronaut Mater (in Chinese), 2018, 38(3): 26–30.
- [90] YAO R Q, FENG Z D, CHEN L, et al. Oxidation behavior of Hi-Nicalon SiC monofilament fibres in air and O₂–H₂O–Ar atmospheres[J]. Corros Sci, 2012, 57(4): 182–191.
- [91] MAZDAYASNA S. Fiber Reinforced Ceramic Composites: Materials, Processing, and Technology[M]. Noyes Publications, US, 1990.
- [92] ZACHARY T, PETER K, NATHANIEL N, et al. Hi- NicalonTM-type S fiber tow surface desizing and decarburization *via* heat treatment[J]. Ceram Int, 2021, 47(23): 33709–33717.
- [93] 余煜玺, 陈勇, 吴晓云, 等. 用聚碳硅烷制备柔性疏水型碳化硅纤维毡[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(5): 661–666.
- YU Yuxi, CHEN Yong, WU Xiaoyun, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(5): 661–666.
- [94] 午丽娟, 沈国柱, 徐政, 等. 掺铁氧化物和 SiC 纤维水泥基复合材料的吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(7): 904–908.
- WU Lijuan, SHEN Guozhu, XU Zheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(7): 904–908.
- [95] 韦鑫, 杨明杰, 赵领航, 等. 高性能碳化硅纤维研究进展[J]. 棉纺织技术, 2018, 46(10): 74–77.
- WEI Xin, YANG Mingjie, ZHAO Linghang, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(10): 74–77.
- [96] Robertson S J, RUGGLES-WRENN M B, HAY R S, et al. Static fatigue of Hi-NicalonTM-S fiber at elevated temperature in air, steam, and silicic acid-saturated steam[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(2): 1358–1371.
- [97] HAY R S, CORNS R. Passive oxidation kinetics for glass and cristobalite formation on Hi-Nicalon-S SiC fibers in steam[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(11): 5241–5256.
- [98] BOAKYE E E, MOGILEVSKY P, KEY T S, et al. *In situ* Y₂Si₂O₇ coatings on Hi-Nicalon-S SiC fibers: Phase formation and fiber strength[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 5725–5737.
- [99] LI Y, CHEN M N, ZHANG Q Z, et al. Microstructure and corrosion behavior of *in-situ* grown Y₃Si₂C₂ coated SiC fibers exposed to air and wet-oxygen at 1 400 °C[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(3): 3427–3436.
- [100] AZARNOUSH S, RAJ R. Thin coatings of hafnium abate oxidative recession of SiC fibers[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(3): 1210–1215.
- [101] WU B, NI N, FAN X, et al. Scheelite coatings on SiC fiber: Effect of coating temperature and atmosphere[J]. Ceram Int, 2021, 47(2): 1693–1703.