

先驱体转化含铝碳化硅陶瓷纤维的制备研究进展

李晓鸿, 张 潇, 张梦娜, 陆俊冲, 罗小雨, 李金霞, 陈建军

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 先驱体转化含铝碳化硅陶瓷纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化等特性, 是高温陶瓷基复合材料理想的增强体之一。基于含铝 SiC 陶瓷纤维的制备工艺路线, 从聚铝碳硅烷(PACS)的合成方法及其机理、PACS 纤维不熔化处理方法和控制 Si(Al)C 陶瓷纤维缺陷的研究现状方面综述了先驱体转化含铝 SiC 陶瓷纤维制备的最新研究进展。讨论了现有 PACS 合成路线和不熔化处理工艺的优缺点。此外, 围绕含铝 SiC 陶瓷纤维的制备路线, 认为后续可持续关注的主要有探索新的 PACS 合成路线、高效不熔化处理方法和提高 Si(Al)C 陶瓷纤维力学性能的方法等方面。

关键词: 聚铝碳硅烷; 碳化硅陶瓷纤维; 先驱体转化法

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1595-16

网络出版时间: 2023-05-18



Advanced in Preparation of Polymer Derived Al-Containing Silicon Carbide Ceramic Fibers

LI Xiaohong, ZHANG Xiao, ZHANG Mengna, LU Junchong, LUO Xiaoyu, LI Jinxia, CHEN Jianjun
(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Polymer derived Al-containing silicon carbide (SiC) ceramic fibers as one of the ideal reinforcements for high-temperature ceramic matrix composites have superior properties such as high tensile strength, high modulus, high temperature and oxidation resistance. This review represented development on the preparation of polymer derived Al-containing SiC ceramic fibers (*i.e.*, synthesis and mechanism of polyaluminocarsilane (PACS), curing method of PACS fibers and controlling defects of Si(Al)C fibers). The advantages and disadvantages of existing PACS synthesis routes and curing processes of PACS fibers were discussed. In addition, this review also prospected the future sustainable aspects to develop new PACS synthesis route and efficient curing method for improving the mechanical properties of Si(Al)C ceramic fibers.

Keywords: polyaluminocarsilane; silicon carbide ceramic fibers; polymer derived method

1 引言

碳化硅(SiC)陶瓷纤维具有低密度、高强度、高模量、耐高温、抗氧化等优越的性能, 用作陶瓷基复合材料的增强体, 可赋予陶瓷基复合材料一定的韧性, 使其不会因其脆性而发生灾难性的断裂, 是航空航天热端部件、耐高温耐磨陶瓷部件关键增强体之一^[1-3]。目前, SiC 陶瓷纤维的制备方法主要有:

碳热还原法、超微粉烧结法、碳纤维转化法和先驱体转化法(PDM)^[4-5]。其中 PDM 具有操作简单、形状易设计、产物纯度高、易于商业化等优点, 是目前制备连续 SiC 陶瓷纤维占主导地位的方法。

20 世纪 60 年代, 有研究者提出有机金属化合物作为陶瓷先驱体的设想。直到 20 世纪 70 年代, Yajima^[6-7]及其同事发明 PDM(即以二甲基二氯硅烷为单体, 经脱氯、高温高压裂解等步骤制得以 Si—C

收稿日期: 2023-02-01。 修订日期: 2023-02-23。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872262); 浙江省自然科学基金(LZ23E020003)。

第一作者: 李晓鸿(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 陈建军(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-02-01. Revised date: 2023-02-23.

First author: LI Xiaohong (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 2825321520@qq.com

Correspondent author: CHEN Jianjun (1974—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chen@zstu.edu.cn

键为主链的有机高分子聚合物——聚碳硅烷(PCS), 将得到的 PCS 经熔融纺丝、空气热氧化不熔化处理 and 高温烧成等步骤成功制备了具有高强度、高模量的无机 SiC 陶瓷纤维(后, 有机金属化合物作为陶瓷先驱体的设想才得以实现, 并为制备连续 SiC 陶瓷纤维开辟了新途径, 掀起了采用 PDM 制备陶瓷及陶瓷纤维的研究热潮。

国外从事 PDM 制备连续 SiC 纤维研究和生产的单位主要有: 日本碳公司(NipponCarbon Co. Ltd., Nicalon 及 Hi-Nicalon 系列)^[8]、宇部兴产株式会社(Ube Industries Co. Ltd., Tyranno 系列)^[9]、先进纤维有限公司(NGS Advanced Fibers Co. Ltd.)^[10]、美国道康宁公司(Dow Coming Co. Ltd., Sylramic 纤维)^[11]、NASA 格林研究中心^[12–14]、德国 Bayer 公司(Bayer AG Co. Ltd., Siboramic 纤维)^[15]、意大利的 CNR-ISTEC 陶瓷科学技术研究所^[16]、韩国 TBM Tech 公司(TBM Tech Co. Ltd.)、首尔科技大学^[17–22]等。国内从事 PDM 连续 SiC 纤维研究与开发的科研单位主要有国防科技大学(KD 系列)^[23–25]、厦门大学^[26–27]、中南大学^[28–30]、中国科学院宁波材料技术与工程研究所^[3]、中国科学院过程工程研究所^[2, 31–33]等机构, 产业化企业: 苏州赛力菲公司^[34–35]、福建立亚化学有限公司^[36–38]、宁波众兴新材料科技有限公司、江西信达航科新材料科技有限公司、湖南泽睿新材料有限公司^[39]。目前, SiC 陶瓷纤维在国内已具有一定的生产规模。

1.1 SiC 陶瓷纤维

自 PDM 提出半个多世纪以来, 使用 PDM 制备的 SiC 陶瓷纤维已更新换代多次(见表 1)^[40–45]。其中, 一代富 C 富 O 含量[约为 12% (质量分数)]的 SiC 陶瓷纤维(日本的 Nicalon 和中国的 KD-I 系列 SiC 陶瓷纤维)在高于 1 250 °C 环境中 SiC_xO_y 相的分解和 SiC 晶粒的粗化, 导致其力学性能急剧下降, 使用范围严重受限^[46–47]。研究发现, 高 O 含量是一代 SiC 陶瓷纤维高温力学性能急剧下降的主要原因, 而纤维中的 O 主要来源于不熔化处理步骤。为了提

高 SiC 陶瓷纤维的耐温性能, 国内外专家学者采用电子束辐照不熔化处理^[48–49]、化学气相(不饱和烯烃和炔烃)不熔化处理^[50–53]和干法纺丝^[54–55]等方法成功制备出低 O 含量 SiC 陶瓷纤维(国外主要为 Hi-Nicalon, 国内主要为 KD-II 型 SiC 陶瓷纤维), 为二代 SiC 陶瓷纤维。二代 SiC 陶瓷纤维是一种低 O 含量(0.5%~2.0%)富 C 含量(36%~38%)的 SiC 陶瓷纤维, 在惰性气氛中的耐温性能可达 1 500 °C。通过这些方法制得的 SiC 陶瓷纤维的耐温性能得到明显提升, 但电子束辐照不熔化处理成本相对较高、防护条件苛刻, 使其大规模生产受限; 使用不饱和炔(烯烃或炔烃)对 PCS 纤维进行不熔化处理, 得到的 SiC 陶瓷纤维具有约 2% 的 O 含量^[56]; 使用干法纺丝制备 SiC 陶瓷纤维不需要经历不熔化处理步骤, 制备得到的 SiC 陶瓷纤维中 O 含量低于 2%, 但需用高分子量的 PCS 为原料, 而高分子量 PCS 较难合成^[43]。此外, 由于在 1 500 °C 以上时, 纤维中的游离 C 和少量的 O 发生碳热还原反应, 导致纤维内部出现孔洞和 SiC 晶粒的粗化, 进而影响其力学性能。因此, 高游离 C 含量和少量的 O 含量成为二代 SiC 陶瓷纤维耐更高温的阻碍。为克服高 C 含量和高 O 含量对 SiC 陶瓷纤维耐温性能的影响。有研究者在二代 SiC 陶瓷纤维的工艺基础上进行改进, 制备了近化学计量比的三代 SiC 陶瓷纤维。三代 SiC 陶瓷纤维可使用通过硅碳比 1:1 的 PCS 先驱体制备, 也可采用还原气氛(氢气)对电子束不熔化处理后的 PCS 纤维进行裂解制备, 其耐温性能高达 1 700 °C(如日本碳素公司的 Hi-Nicalon Type S 和我国的 KD-S 系列 SiC 陶瓷纤维)^[41, 44–45]。三代 SiC 陶瓷纤维的耐温性能得到提高, 但与 SiC 的理论耐温(2 400 °C)还相差较大, 且工艺较为复杂, 生产成本也较高。通常高 C 含量和高 O 含量对于 SiC 陶瓷纤维的耐温性能是不利的, 但与上述三代 SiC 陶瓷纤维制备过程不同的是三代含异质元素 SiC 陶瓷纤维可以通过高 O 含量和高 C 含量的陶瓷纤维在高温下

表 1 SiC 陶瓷纤维^[40–45]
Table 1 SiC ceramic fibers^[40–45]

Generation	Trade name	w(Si)/%	w(C)/%	w(O)/%	Tensile strength/GPa	Young's modulus/ GPa	Density/ (g·cm ⁻³)	Diameter/ μm	Strength retention temperature/°C
First generation	Nicalon	56.6	31.7	11.7	3	220	2.55	14	1 100
First generation	KD-I	60	25.3	14.7	2.1	170	2.43	12	1 100
Second generation	Hi-Nicalon	62.4	37.1	0.5	2.8	270	2.74	14	1 500
Second generation	KD-II	63.8	36.3	0.9	3	300	2.76	11	1 500
Third generation	Hi-Nicalon Type S	69	31	0.5	2.3	380	3.1	12	>1 600
Third generation	KD-S	65.5	30.3	1.6	3		2.91	11	>1 600

*“—” —No data; w—Mass fraction.

转化得到, 且最终获得的三代含异质元素 SiC 陶瓷纤维具有优异的耐高温性能^[57]。因此, 三代含异质元素 SiC 陶瓷纤维可使用成本相对最低的空气热氧化不熔化处理实现。

1.2 含异质元素 SiC 陶瓷纤维

为了降低 SiC 陶瓷纤维生产成本, 同时提高其耐温性能, 在先驱体 PCS 中掺杂异质元素引起了国内外学者的关注。据报道, 1978 年 Utah 大学和 Newcastle-upon-Tyne 大学同时发现了 SiC 和氮化铝 (AlN) 之间具有 2H 纤锌矿型结构的连续系列固溶体, 这表明 Si—C—Al—O—N 及其相关体系具有工程陶瓷的科学和技术价值^[58]。在同一时期, Yajima 等在 SiC 陶瓷纤维先驱体 PCS 中掺杂 Ti 元素成功制备了含 Ti 的 SiC 陶瓷纤维, 其在惰性气氛中可耐 1 300 ℃。此后, 日本宇部兴产株式会社将含 Ti 的

PCS 经纺丝后再空气气氛中高温烧成制备了具有催化功能的 SiO₂—TiO₂ 的功能纤维。受上述工作启发, 研究者在 PCS 中掺杂或共混引入异质元素可赋予 SiC 陶瓷纤维特殊的功能。如在 PCS 中引入 Fe^[59]、Co^[60]、Ti^[61] 等元素可以赋予 SiC 陶瓷纤维优越的电磁性能, 这些 SiC 陶瓷纤维可用于高温吸波材料的增强体和吸波体; 引入 Zr^[62-63]、Hf^[64]、Ta^[65-66]、Be^[67]、Nb、Re、Mo^[68]、Y^[69-71]、B^[72-73]、Al^[23, 57, 74-76] 等元素可以有效提高纤维的耐高温性能(如表 2 和表 3)。在众多含异质元素 SiC 陶瓷纤维中, Al 元素的引入使 SiC 陶瓷纤维的耐温性能提升至 2 200 ℃, 是目前已知 SiC 陶瓷纤维中耐温最高、1 000 ℃盐碱环境下基本不被腐蚀的 SiC 陶瓷纤维, 强度高于 2.5 GPa, 且采用成本最低的空气热氧化不熔化处理^[57]。

表 2 含异质元素 SiC 陶瓷纤维

Table 2 SiC ceramic fibers with heterogeneous elements

Heterogeneous elements	Diameter/ μm	w(Si)%	w(C)%	w(O)%	w(Heterogeneous elements)/%
Al	11	68	32	0.6	<2
Al	7.5	68	32	0.6	<2
Ti	8.7, 11	55	37.5, 34	5.5, 11	2
Ti	11	56	32	9	1
Zr	11.8	62	33.7	2.1	2.5
N	8.4, 14	59	10	3	28
B, N	8–14	29	13	0.8–3.4	N(44), B(11)
Be	12–15				
Nb, Re, Mo	11–12				
Ta	20	48.8	28.08	15.06	
Hf					
Y	10–12	55.63	36.45	6.93	0.91
Y	8–10	63.17	33.31	1.77	1.04

表 3 含异质元素 SiC 陶瓷纤维性能

Table 3 Properties of SiC ceramic fibers with heterogeneous elements

Heterogeneous elements	Tensile strength/GPa	Young's Modulus/GPa	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Strength retention temperature/℃	Reference
Al	2.8	375	3.02	>1 700	[26, 42]
Al	2.9	375	3.1	>1 700	[26, 42]
Ti	3, 3.3	170, 180	2.29, 2.48	1 100	[42]
Ti	3.4	195	2.48	1 300	[42]
Zr	2.68	266		>1 700	[33]
N	2.8	180	2.4	NA	[42]
B, N	2.0–4.0	180–350	1.8	1 400	[42]
Be	1.69–1.81	145–179		1 100	[29]
Nb, Re, Mo	1.8–2.1			1 200	[68]
Ta	1.9			1 200	[66]
Hf	2.28	294			[64]
Y	2.25			1300	[70]
	1.61			1500	

正因含铝 SiC 陶瓷纤维这些优越的特性, 经历了 20 年的发展, 仍受到国内外学者的广泛关注。为了更好地理解含铝 SiC 陶瓷纤维, 本文综述了含铝 SiC 陶瓷纤维先驱体的合成、纺丝、不熔化处理、高温烧成和烧结, 并对进一步提升含铝 SiC 陶瓷纤维的力学性能进行展望。

2 含铝 SiC 陶瓷纤维先驱体的制备研究现状

PDM 制备含铝 SiC 陶瓷纤维主要包括先驱体聚铝碳硅烷(PACS)的合成、纺丝、不熔化处理、高温烧成和烧结 5 个步骤, 5 个步骤相辅相成, 是制备高性能含铝 SiC 陶瓷纤维的不可或缺的关键步骤。

2.1 PACS 的合成及机理

PACS 是制备含铝 SiC 陶瓷纤维的基础, 可通过 PCS^[57,77]、聚硅碳硅烷(PSCS)^[78–82]、低分子量的液态聚碳硅烷(LPCS)^[83–84]、聚硅烷(Polysilane, PS)或聚二甲基硅烷(PDMS)^[85–87]等(PCS, PSCS, LPCS 和 PDMS 的关系见图 1)与少量有机金属铝试剂(如烷氧基铝、乙酰丙酮铝、8-羟基喹啉铝^[88–89]、二甲基氯化铝^[90]等)反应得到, 其反应机制不尽相同。

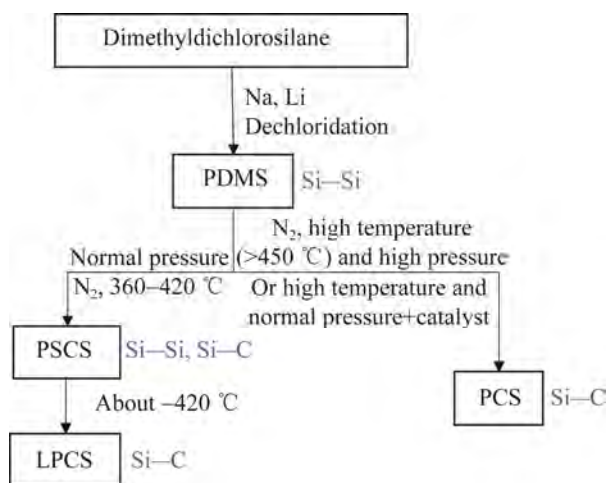


图 1 PCS、PSCS、LPCS 和 PDMS 之间的相互关系
Fig. 1 Relationship between PCS, PSCS, LPCS and PDMS

PCS 是 SiC 陶瓷及陶瓷纤维的重要先驱体, 可通过 PDMS 经高温高压或高温常压催化剂裂解重排得到, 具有 Si—C 键交替的骨架结构, 经典的 PCS 的化学结构如图 2^[91]。以 PCS 与有机铝试剂合成 PACS 可追溯到 1991 年。Soraru 等^[92–95]受 Yajima 合成含钛 PCS 的启发, 以 PCS 与仲丁醇铝合成了 PACS, 但该 PACS 在环境中不稳定, 易发生水解形成白色粉末。为了解决 PACS 水解的问题, 以乙酰

乙酸乙酯改性的仲丁醇铝与 PCS 反应, 成功制得了环境稳定的 PACS(即使暴露在空气中几个月也不会发生水解), 使用该 PACS 成功制备出抗拉强度高达 1.54 GPa(1 000 °C)的 SiAlON 陶瓷纤维, 以及硬度(Hv)和弹性模量分别为 11±1.4 GPa 和 198±28 GPa 陶瓷。1997 年, Choi 等^[96]使用 PCS 与三乙醇铝反应制备了 PACS。

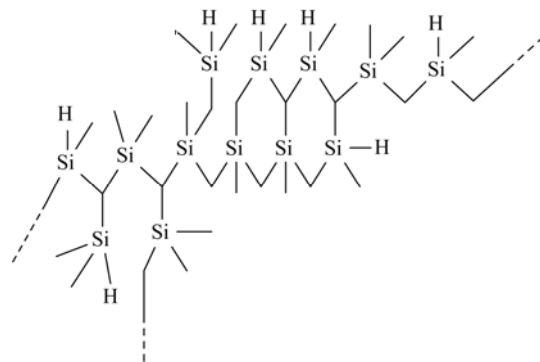


图 2 PCS 的化学结构^[91]
Fig. 2 Chemical structure of PCS^[91]

1998 年, 日本宇部兴产株式会社的 Ishikawa 等^[57]利用纺丝级 PCS 与 Al(AcAc)₃ 反应制备了 PACS, 并使用该 PACS 经熔融纺丝、空气热氧化不熔化处理、高温烧成和烧结等工艺成功制备出了含铝 SiC 陶瓷纤维, 该含铝 SiC 陶瓷纤维在 1 900 °C 的氩气(Ar)中其抗拉强度保持不变, 在 2 000 °C 的 Ar 中 1 h, 其抗拉强度为原始强度的 80%(其商品名为“Tyranno SA”)。同年, 以高温烧成获得的 Si—Al—C—O 陶瓷纤维为原料, 利用 Si—Al—C—O 纤维中 SiC_xO_y 相的高温分解反应和热压技术, 成功制备出了高度有序、由紧密填充细六边形柱状纤维组成、纤维之间有薄的界面碳层、纵向上具有超过 600 MPa 的高强度、优异的高温性能(在空气中高达 1 600 °C)、高温高导热性能(1 000 °C)、与纤维断裂行为相同的近化学计量比 SiC 纤维粘结陶瓷, 其商品名为“SA Tyranno hex”(Tyranno SA 及 SA Tyranno hex 的制备路线如图 3)^[76,97]。

Soraru 等^[92]和 Ishikawa 等^[57]采用的 PCS 是通过 PDMS 高温高压裂解重排获得, 合成对使用装置要求较高。由于 SiC 陶瓷纤维涉及国防领域, 国外关于 PACS 合成的机制并不详尽。进入 21 世纪, 国内研究者开展了大量关于 PACS 合成工艺及机理的研究, 并取得了一定成果。

国防科技大学的 Cao 等^[77]首先采用高温常压的方式合成得到 PCS, 然后以该 PCS 和 Al(AcAc)₃ 为原料, 在 310 °C 氮气中合成了 PACS。当 Al(AcAc)₃

与 PCS 质量比为 1:2.33 时, 获得的 PACS 分子量达 2 400, 当 PCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应时, $\text{Si}-\text{H}$ 键进攻 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 中的 2—C 和 3—C 形成 $\text{Si}-\text{Al}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 结构, 并有乙酰丙酮等副产物生成, 其反应机理见图 4。使用合成得到的 PACS 经纺丝、预氧化+热交联、高温烧成和烧结制备了 $\text{Si}(\text{Al})\text{C}$ 陶瓷纤维。该 $\text{Si}(\text{Al})\text{C}$ 陶瓷纤维密度为 3.07 g/cm^3 , 在氩气中 $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 处理 1 h 抗拉强度保持不变, 在 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 处理 1 h 抗拉强度仍能保持 90%, 在氩气中 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$

才开始发生蠕变^[78-79]。吴永龙等^[34]以不同分子量的固态 PCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应得到 PACS, 发现随着 PCS 分子量的增加, 合成得到的 PACS 的分子量也增加, 对合成的 PACS 进行热交联可进一步提高其分子量, 但其纺丝性能则随分子量的增加而降低。当 PACS 的数均分子量在 1 288~1 393 时, PACS 具有较好的纺丝性能。固态 PCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应制备 PACS 时, $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 在温度高于 $150\ ^\circ\text{C}$ 时大量升华, 导致反应不均匀, 反应物利用率低, 分子量分布宽。

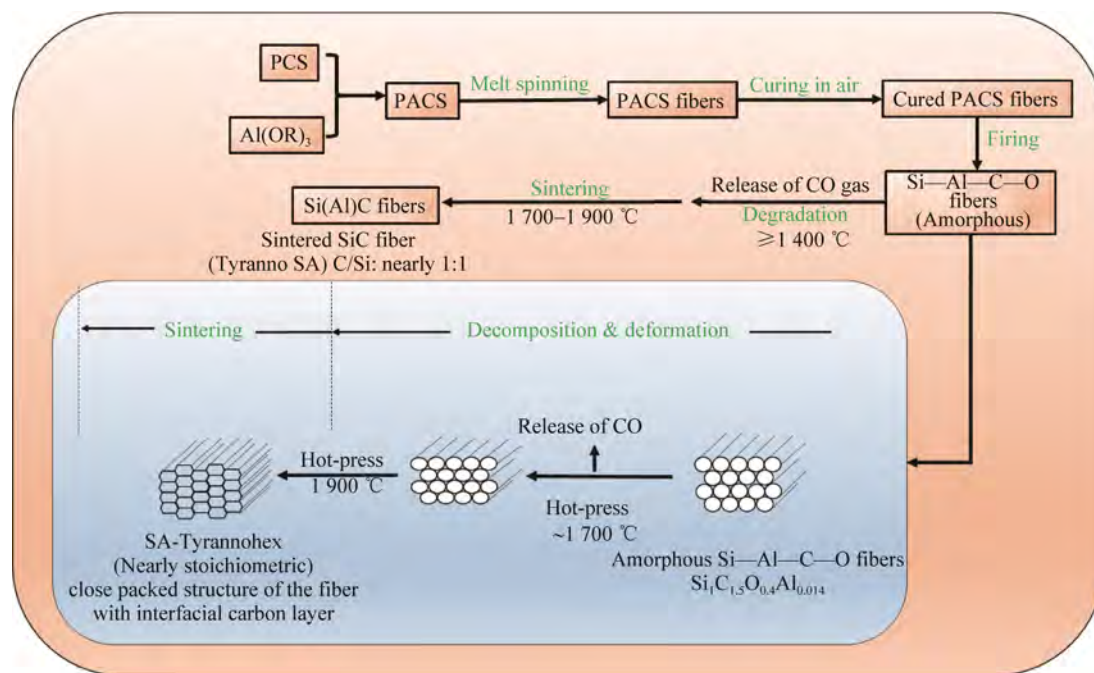


图 3 Tyranno SA 及 SA Tyrannohehex 的制备路线^[76, 97]

Fig. 3 Preparative route of the Tyranno SA and SA Tyrannohehex^[76, 97]

PSCS 是 PDMS 经高温常压热解获得的液态低聚物的混合物, 其分子结构中主要存在 $\text{Si}-\text{Si}$ 、 $\text{Si}-\text{C}$ 键, 与以 $\text{Si}-\text{C}$ 键为主链的 PCS 有明显不同。 $\text{Si}-\text{Si}$ 键的存在, 可以进一步发生 Kumada 重排^[81]。为了减少 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 升华, 提高反应物的利用率。余煜玺等^[82, 98-99]以液态的 PSCS 和 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 为原料, 在自制高温常压反应装置中缓慢升温至 $420\ ^\circ\text{C}$ 制备了化学式为 $\text{SiC}_{2.01}\text{H}_{7.66}\text{O}_{0.13}\text{Al}_{0.018}$ 、数均分子量为 2 265 的 PACS, 其合成机理见图 5。通过该工艺获得的 PACS 经熔融纺丝、不熔化处理、烧成和烧结后获得了直径 $11\ \mu\text{m}$ 、抗拉强度 2.3 GPa、弹性模量为 390 GPa 的 $\text{SiC}(\text{Al})$ ^[100]。之后, 通过使用 PSCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 在高温高压下合成了 PACS, 该 PACS 经熔融纺丝、 $180\ ^\circ\text{C}$ 空气处理 5 h、氩气中 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 高温烧成和 $1\ 800\ ^\circ\text{C}$ 烧结, 分别获得了抗拉强度为 2.6 GPa、弹性模量为 210 GPa、直径为 $12\ \mu\text{m}$ 、密度为 2.5 g/cm^3 的无定型 $\text{SiC}(\text{OAl})$ 陶瓷纤维

和抗拉强度为 2.1 GPa、弹性模量为 405 GPa、直径为 $10\ \mu\text{m}$ 、密度为 2.95 g/cm^3 的多晶 $\text{SiC}(\text{Al})$ 陶瓷纤维^[101-103]。郑春满等^[104-105]也采用 PSCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 为原料, 在氮气保护下 $500\ ^\circ\text{C}$ 保温 4~6 h 合成了数均分子量为 1 700、氮气气氛下陶瓷产率为 52% 的 PACS。根据 XPS、NMR 等结果得出 PACS 中主要存在 SiC_3H 和 SiC_4 结构, 同时存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 结构。其中 Al 元素主要以 AlO_4 、 AlO_5 和 AlO_6 形式存在于 PACS 结构中(如图 6)。PSCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应过程中, PACS 的结构与反应时间有关。当反应时间不足时, PACS 结构中还存在 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 键, 随着反应时间的延长, $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 键逐渐消失^[81]。使用 PSCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 制备 PACS, 当反应时间较长, 反应过程中主要经历 3 个阶段: 第 1 阶段($330\ ^\circ\text{C}$, 660 min 内)主要为 PSCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 的反应, 脱去 1 个或 2 个六元环, 部分保留了乙酰丙酮铝的六元环结构, 导致 PACS 相

对分子质量和支化度大大增加；第 2 阶段(330~400 °C, 660~2 400 min)为 PSCS 中 Si—Si 键发生重排反应形成 Si—CH₂—Si 结构，PACS 的分子量缓慢增加；第 3 阶段(400 °C, 2 400 min 后)中间结构进一步反应，相对分子量快速增加，得到支化度更高的 PACS^[81, 106]。以 PSCS 与 Al(AcAc)为

原料高温常压合成的 PACS 支化度相对较高，不利于 PACS 的纺丝。段杨鹏^[107]受陈江溪^[86]工作的启发以 PSCS 与 Al(AcAc)为原料，采用高温高压法合成了支化度更低、纺丝性能更好的 PACS。采用 PSCS 为原料与 Al(AcAc)₃ 反应所需时间较长(约为 40 h)，反应温度较高。

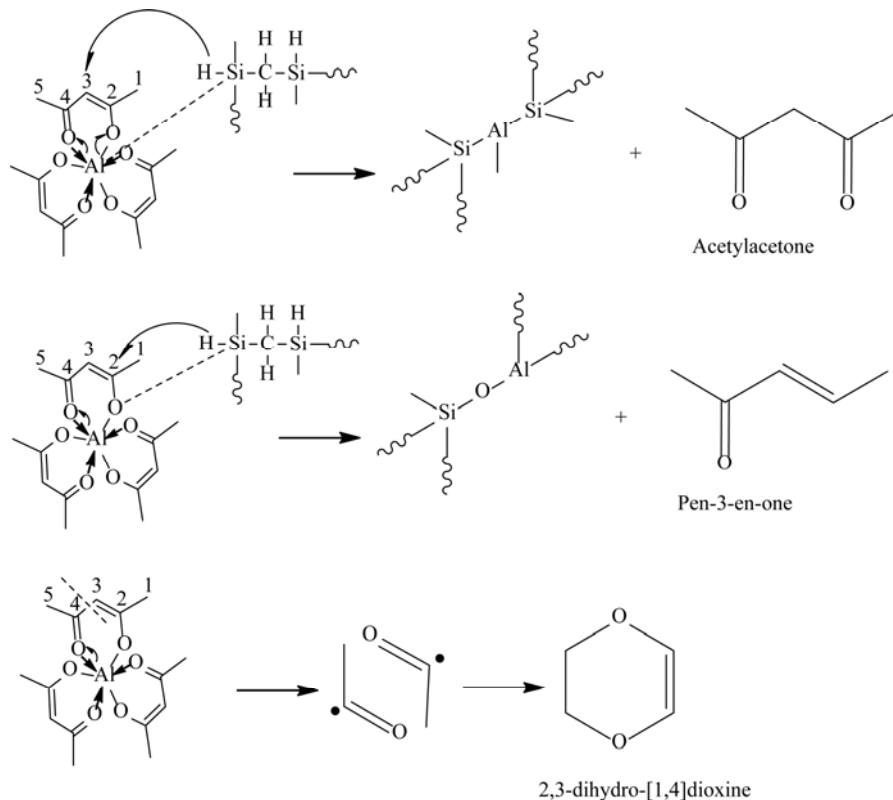


图 4 PACS 的形成机理^[77]

Fig. 4 Formation mechanism of PACS^[77]

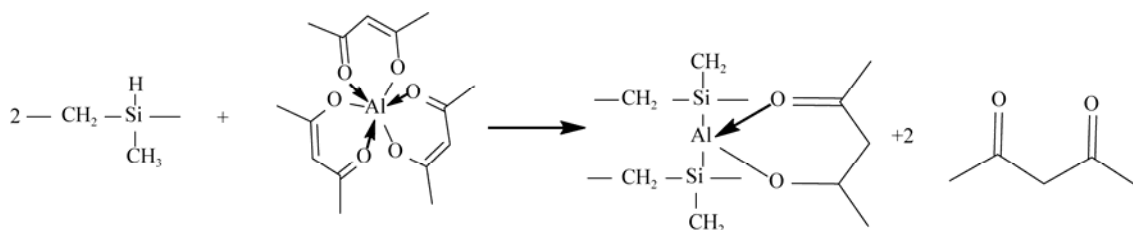


图 5 PSCS 与 Al(AcAc)₃ 反应合成 PACS 的机理^[82]

Fig. 5 Synthesis mechanism of PACS from PSCS reaction with Al(AcAc)₃^[82]

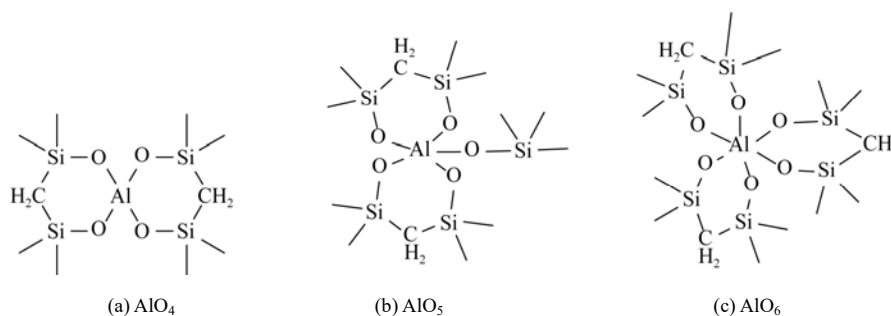


图 6 PACS 中 Al 的 3 种主要存在形式

Fig. 6 Three main forms of Al in PACS

LPCS 是 PSCS 经高温重排后获得的液态低分子量 PCS, 其主链结构与 PCS 相同。杨大祥等^[80]使用 PDMS 高温常压裂解得到的 PSCS 进一步高温裂解获得了不同分子量的 LPCS, 并使用 LPCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应获得了 PACS。研究发现, 只有分子量适中的 LPCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应才可以获得纺丝性能优越的 PACS。杨景明等^[83-84, 108-109]同样以 LPCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应合成 PACS, 考察了温度和 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 用量对 PACS 结构的影响, 结果表明, 反应与温度和 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 的用量有关, 主要通过 Si—H 键与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应, 反应后得到的 PACS 中含有线性结构、六元 Si—C 环、双六元 Si—C 环以及 O—Si—H 结构, 其中的 Al 主要以 AlO_4 , AlO_5 , AlO_6 结构存在。袁钦等^[110]研究表明 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 投料比为 8% 时, 在 370 °C 保温 4~6 h, 可制备出纺丝性能优越的 PACS。Gou 等^[111]采用以 LPCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 经高温高压合成了 PACS, 并以该 PACS 经纺丝、固化、烧成等步骤获得了直径 11.6 μm 、抗拉强度 2.1 GPa、弹性模量 220 GPa 的 Si—Al—C—O 陶瓷纤维, 根据其合成 PACS 的路线(如图 7)看出, 其操作相对复杂。使用 LPCS 或 PSCS 和 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应制备 PACS 都可以有效防止 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 在反应过程中的损失, 并能有效将其引入到 PACS 中。该方法无需循环回流过程, 直接将反应物充分均匀混合, 在一定温度下保温即可获得具有理论 Al 含量的 PACS。与使用 PSCS 合成 PACS 相比, 使用 LPCS 为原料与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应可缩短反应时间。但无论是使用 PSCS 或 LPCS 在开放环境下, 低分子量的物质释放于生产是不利的。

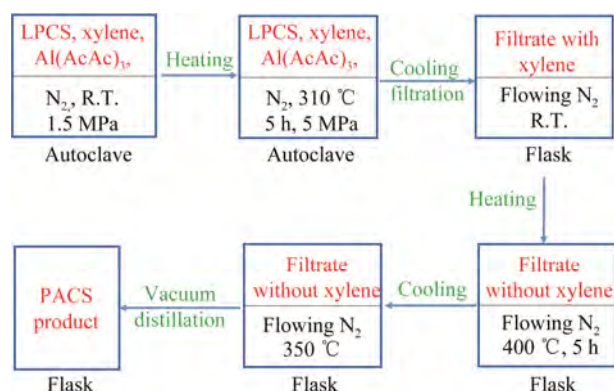


图 7 LPCS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 高温高压合成 PACS 的路线^[111]

Fig. 7 Synthesis route of PACS from LPCS and $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ at high temperature and high pressure^[111]

PS 是主链为 Si—Si 键的一类有机硅聚合物的总称。Li 等^[85]以甲基苯基二氯硅烷、甲基乙烯基二

氯硅烷和苯基三氯硅烷与 Na 反应合成了 PS, 并以该 PS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应制备了 Si—Al—C—O 陶瓷先驱体, 但仅看到使用该先驱体制备陶瓷, 并没有用于制备陶瓷纤维。PDMS 是 PS 中的 1 种, 是甲基二氯硅烷与金属 Na 反应获得的产物, 其化学结构中主要包含 Si—Si、Si—C 和 C—H 键, 主链为 Si—Si 键, 侧基为 CH_3 官能团, 通常为不溶不熔的白色固体粉末, 是制备 PCS 的主要原料之一。为了减少 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 在高温下的升华导致 Al 含量不易控和小分子产物的损失等问题, 陈江溪^[86]采用 PDMS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 在密闭反应釜中一步直接合成 PACS, 并研究了其合成 PACS 机理(如图 8)。由于 PDMS 本身不含 Si—H 键, 其与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 反应的机理与使用 PCS、PSCS 或 LPCS 有本质上的区别。在合成 PACS 时, 主要为 Si 自由基进攻 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 中的 C—O 或 C=O 键并使其断裂形成 Si—O—Al—O—Si 结构和小分子自由基碎片, 加之在密闭环境中进行, 这些小分子自由基碎片进一步与 Si 自由基反应形成 Si—C 键或更稳定的含氧小分子, 不存在 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 在合成过程中升华而使 Al 含量损失的问题, 可以实现 Al 含量的可控。此外, PACS 的主链存在 Si—O—Al—O—Si 结构, 使获得的 PACS 具有比 PCS 更好的纺丝性能。韩国的 Shin 等^[112-113]以沸石($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)为催化剂, 以 PDMS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 为原料, 在高温高压下反应合成了 PACS, 并使用该 PACS 获得了致密多晶含铝 SiC 陶瓷纤维。此外, 通过控制不熔化时间, 制备了含铝的中空 SiC 陶瓷纤维。使用 PDMS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 高温高压一步合成 PACS, 能更好控制 PACS 中的 Al 含量, 减少反应物的挥发, 提高 PACS 的纺丝性能, 但高温高压对设备要求相对较高, 存在一定的安全隐患。

由于 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 的易升华特性导致 PACS 中 Al 含量的不可控, 而高温高压合成虽然能够实现 Al 含量的可控, 但其操作条件较为苛刻。沈杰^[89]为了寻找合适的铝源制备 PACS, 分别以硬脂酸铝和 8-羟基喹啉铝为铝源与 LPCS 在高温常压下反应尝试合成 PACS。结果表明, 无论是硬脂酸铝还是 8-羟基喹啉铝都可与 LPCS 反应制备出 PACS。利用该 PACS 制备出的 Al 含量为 0.28% 的 SiC 陶瓷纤维表现出优异的抗氧化性能, 经 1 000 °C 空气处理 50 h 后, 几乎没有 SiO_2 衍射峰出现。储昭杰^[88]在沈杰的基础上继续使用 8-羟基喹啉铝与 LPCS 在高温高压下反应制备了理论 Al 含量 0.37% 的 PACS。研究表明该 PACS 中的 Al 主要以 AlO_xN_3 结构存在, 这与使用

$\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 相比有明显的区别。尽管硬脂酸铝和 8-羟基喹啉铝作为合成 PACS 的铝源是可行的,但是

两者都与使用 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 相似地引入氧元素,且在高温常压合成得到的 PACS 不均一。

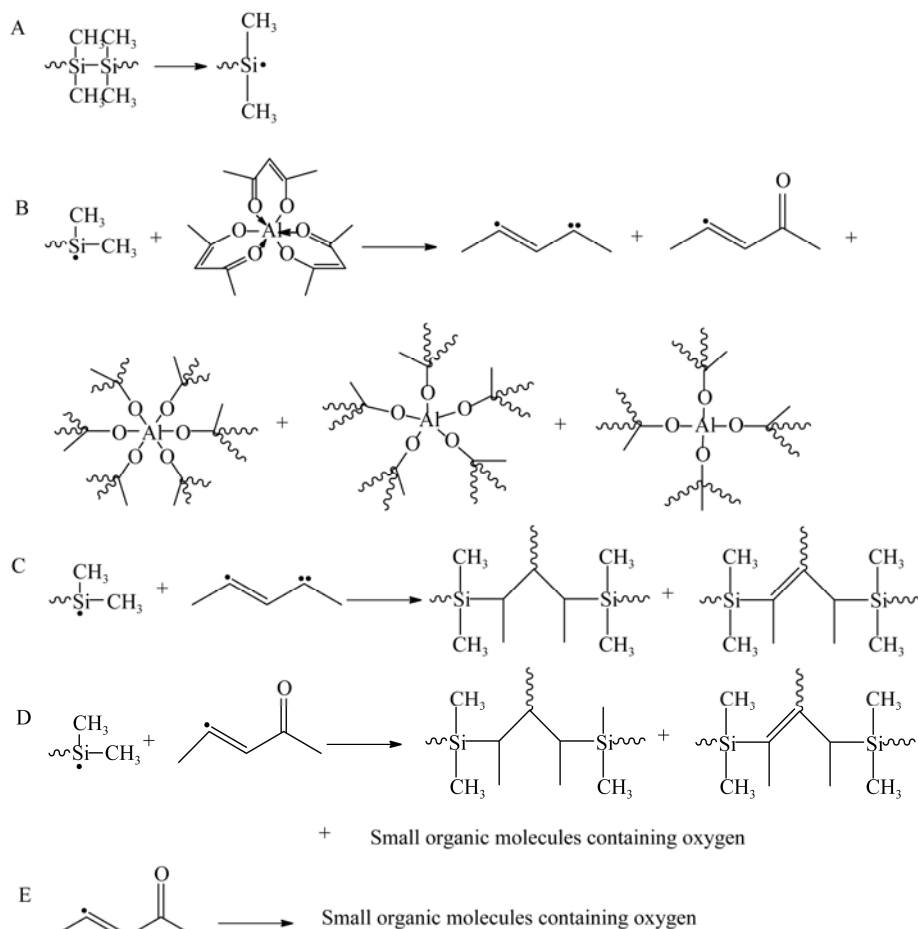


图 8 PDMS 与 $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 在密闭体系中的反应机理^[86]

Fig. 8 Mechanism of PDMS reaction with $\text{Al}(\text{AcAc})_3$ in a closed system^[86]

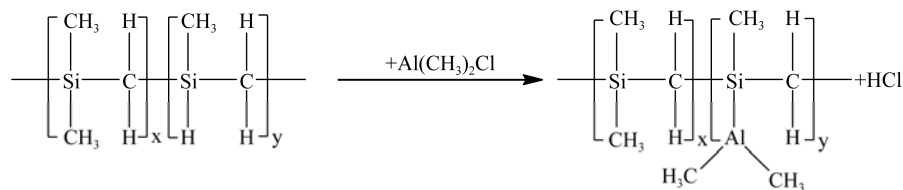
为了改善 Al 在 SiC 先驱体中的分散性,甄霞丽等^[114]以仲丁醇铝作为铝源与 PSCS 反应制备出了 PACS。该 PACS 的重均分子量(M_w)为 2 600,软化点为 190~200 °C,其结构与 PCS 类似,存在 Si—O、O—Al 键,使用该 PACS 获得了耐热性能良好的含铝 SiC 陶瓷纤维。在低于 1 500 °C 时,纤维中的不稳定相结构基本不分解,纤维表面光滑没有缺陷;当温度高于 1 500 °C 时,不稳定相结构开始分解,产生 SiO、CO 等气体,使得纤维表面出现孔洞,沉积出 SiC 晶粒。尽管仲丁醇铝能改善 Al 在先驱体中的分散性,但根据 Sorarú 等^[95]的研究可知仲丁醇铝环境不稳定。

$\text{Al}(\text{AcAc})_3$ 室温为有刺激性气味的白色晶体,其熔点和沸点分别为约 190 °C 和 315 °C,在温度高于 150 °C 时会大量升华,含有多个活性官能团。在合成 PACS 过程中具有类似固化剂的效果,这会导致得到的 PACS 分子量分布较宽,同时氧的存在会导致 PACS 高温性能受到影响。而无论是硬脂酸铝、

8-羟基喹啉铝,还是仲丁醇铝都会在 PACS 结构中引入氧。为了避免这些缺点, Xie 等^[90]使用 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ 作为铝源与 PCS 反应合成了数均分子量、重均分子量和分散指数分别为 1 859, 4 895 和 2.63 2 的 PACS,其反应如图 9。该 PACS 具有相对较低 O 含量(1.36%)和更多的活性 Si—H 键,使用该 PACS 在纺丝温度为 302 °C、纺丝压力为 0.5 MPa、纺丝速度为 350 m/min 时,获得了表面光滑、无明显缺陷、直径 12.6 μm 的 PACS 纤维。相较含氧的有机铝试剂, $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ 为制备 PACS 提供了选取合适铝源的新思路。

2.2 PACS 的纺丝及不熔化处理

PACS 的纺丝是 PACS 粉体或块体变成纤维的重要步骤。PACS 纤维通常采用熔融纺丝获得,当 PACS 的黏度在 100 Pa·s 左右时可纺性好^[80, 115],也有采用电纺获得 PACS 纤维的研究^[116–117],但电纺获得的并不是连续纤维,而是纤维毡,故不是本文重点考虑的范围。

图 9 $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ 与 PCS 反应的机理^[90]Fig. 9 Mechanism of $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ reaction with PCS^[90]

PACS 纤维的不熔化处理, 又称预氧化或交联, 是先驱体聚合物原纤维从可溶可熔的热塑性转化为三维网状不溶不熔结构不可或缺的步骤。合适的熔化处理有利于提高陶瓷产率、防止纤维在高温下的熔融和变形^[118]。在 PDM 制备含铝 SiC 陶瓷纤维中, 主要采用空气热氧化^[119]、预氧化+热交联和化学气相不熔化处理^[120-122]。

郑春满等^[119]研究表明, 采用空气热氧化不熔化处理对 PACS 进行交联的最佳条件为 200 °C 保温 4~8 h。预氧化过程中, Si—CH₃ 和 Si—H 键与氧反应生成 Si—O—Si 和少量的 Si—O—C 结构, 随着不熔化处理温度的升高, O 含量逐渐增加。当 O 增重为 6%~8% 时, 凝胶含量急剧增加。热氧化不熔化处理后的 PACS 纤维烧成得到的 Si—Al—C—O 陶瓷纤维在 1 000 °C 空气中处理 100 h 后, 其抗拉强度仍能保持 60%^[123]。但空气热氧化不熔化处理会引入了过量的 O, 影响最终陶瓷纤维的性能。袁钦等^[124]采用预氧化+热交联的不熔化处理对 PACS 进行不熔化处理, 结果表明, 在 PACS 预氧化阶段, Si—H 与空气中的 O 反应形成 Si—OH, Si—OH 进一步脱水缩合形成 Si—O—Si 交联结构; 而在热交联过程中, 300 °C 以下主要是残留 Si—OH 之间脱水缩合形成 Si—O—Si 交联结构, 300~450 °C 主要发生 Si—CH₃ 和 Si—H 键之间的脱氢反应形成 Si—CH₂—Si 交联结构。该工艺不仅需在 190 °C 空气中处理至少 4 h, 还需在 450 °C 保温 2 h 才能实现 PACS 纤维的不熔化处理。通过控制不熔化处理条件可实现 Si—Al—C—O 陶瓷纤维中 O 含量的调节 (10%~13%)。

采用这 2 种方法(空气热氧化法和预氧化+热交联法)对 PACS 纤维进行不熔化处理, 生产成本较低, 但所需时间都较长, 且温度相对较高, 这将导致生产含铝 SiC 陶瓷纤维的效率降低, 而且温度高对于低分子量 PACS 纤维的不熔化处理是不利的。为了

克服这些问题, Hong 等^[125-126]采用化学气相(碘蒸气)不熔化法对 PACS 进行不熔化处理。结果表明: PACS 在约 100 °C 碘蒸气环境中处理 1 h 左右就可实现 PACS 纤维的不熔化处理。碘蒸气不熔化处理过程中, 碘加速 Si—H、Si—Si 和 C—H 键的断裂形成 Si—O—Si、Si—C 和 C=C 键^[17]。甄霞丽等^[120-121]采用氧化性较强的臭氧对 PACS 纤维进行不熔化处理。结果表明, 当臭氧与 PCS 发生反应时, 主要为臭氧分解产生的新生态氧(具有强氧化性)与 PCS 分子中的 Si—H 发生氧化反应形成 Si—OH 和 Si—O—Si 结构, 从而实现 PACS 纤维的不熔化处理。由于臭氧具有较高的氧化活性, PACS 纤维可在 80 °C 臭氧环境下处理 40 min, 然后 200 °C 保温 2 h 实现了 PACS 纤维的不熔化处理, 而当处理时间较短时, PACS 纤维仅表层实现了交联, 高温裂解后可获得含铝中空 SiC 陶瓷纤维。

碘蒸气和臭氧都能实现 PACS 纤维在低温下的短时间不熔化处理。但碘蒸气不熔化处理需要添加额外的碘单质, 这将提升含铝 SiC 陶瓷纤维的生产成本; 而臭氧的氧化性较强, 这对操作人员和设备都有一定的威胁, 且会在 PACS 纤维中引入过量的 O, 导致最终获得的含铝 SiC 陶瓷纤维具有梯度多孔结构^[127], 这种梯度多孔结构对于含铝 SiC 陶瓷纤维的力学性能是不利的。

2.3 Si—Al—C—O 陶瓷纤维及 Si(Al)C 陶瓷纤维

Si—Al—C—O 陶瓷纤维是不熔化后的 PACS 纤维在惰性气氛中经高温烧成获得的陶瓷纤维, 主要含有 Si、C、O 和少量的 Al 元素, 含有较多的游离 C 和 O, 以及少量的 β-SiC 微晶, 是非晶 SiC 陶瓷纤维。而 Si(Al)C 陶瓷纤维是由 Si—Al—C—O 陶瓷纤维经高温烧结获得(其转化过程如图 10)^[128], 主要包含 Si、C、O 和少量的 Al 元素, 是近化学计量比 SiC 的多晶 SiC 陶瓷纤维, 其中的 C 与 O 含量低于 Si—Al—C—O 陶瓷纤维^[129]。由图 9 可知,

Si—Al—C—O 陶瓷纤维在高温下 SiC_xO_y 相发生降解, 消耗 C 和 O 释放出 CO 气体的同时, 在纤维内部形成孔洞, 而当温度高于 1 700 °C 后, 含 Si—Al—C—O 陶瓷纤维的力学性能开始回升, 这主要归咎于纤维中烧结助剂铝的作用。这表明纤维中的 Al 含量和 O 含量对 Si—Al—C—O 或 Si(Al)C 陶瓷纤维有直接的影响。Zheng 等^[130]研究表明, 当 Si—Al—C—O 陶瓷纤维中 O 含量为 8%~10% 时, 具有最高的抗拉强度, 高于或低于 8%~10% 其抗拉强度都较低, 这表明, Si—Al—C—O 陶瓷纤维中的

O 含量存在理想值, 同时还需要适当的烧结助剂辅助致密化。理想的 O 含量是刚好能与 Si—Al—C—O 陶瓷纤维中的游离 C 含量反应。然而, O 含量控制在理想含量是相对较难的。由于 SiC_xO_y 相高温的分解反应发生在每一根 Si—Al—C—O 陶瓷纤维中, 为了达到更高的强度, 需要严格控制工艺条件, 以减少每根纤维表面和内部的缺陷^[131]。因此, 当 Si—Al—C—O 陶瓷纤维中的 O 含量过高时, 如何获得更致密的、更高力学强度的 Si(Al)C 陶瓷纤维成了研究的热点。

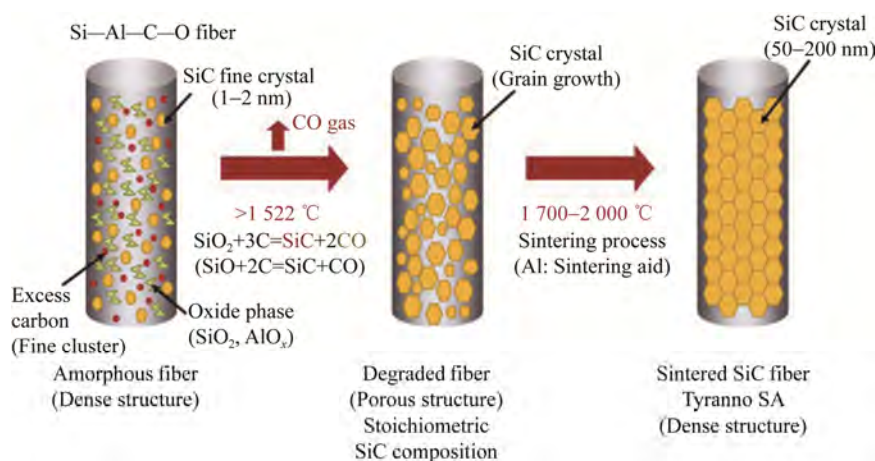
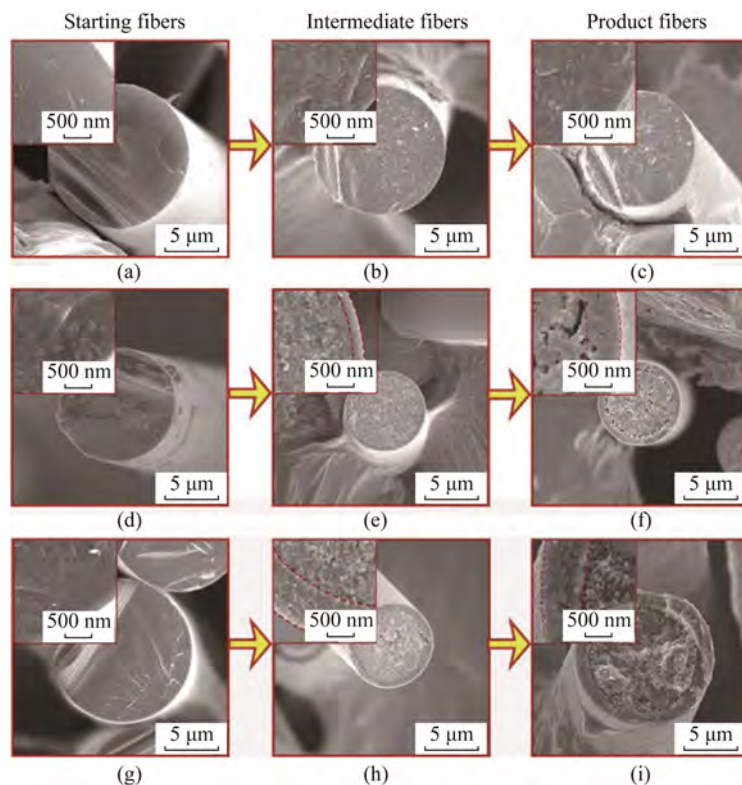


图 10 Si—Al—C—O 陶瓷纤维转化为 Si(Al)C 陶瓷纤维的过程^[128]

Fig. 10 Process of Si—Al—C—O ceramic fibers converted into Si(Al)C ceramic fiber^[128]

Chen 等^[132]通过控制不熔化处理时间, 经 900 °C 烧成制备了不同 O 含量的 Si—Al—C—O 陶瓷纤维, 将 Si—Al—C—O 陶瓷纤维高温处理后得到了近化学计量比的 Si(Al)C 陶瓷纤维。结果表明, 随 O 含量的升高(大于 10%), Si—Al—C—O 陶瓷纤维高温分解产生孔洞导致获得的 Si(Al)C 陶瓷纤维不致密, 除 Al 元素作为烧结助剂外, 还必须添加一定量的 B, 才能得到致密化结构。但加入 B 粉对 PACS 的纺丝是不利的。在不影响纺丝性能的条件下, 袁钦等^[133-134]研究了不同 Al、O 含量对 Si—Al—C—O 陶瓷纤维高温转化为 Si(Al)C 陶瓷纤维过程的影响, 结果表明, 增加 Al 含量能增强抑制 β -SiC 结晶生长, 有利于烧结致密化, 而 O 含量过高(约 13%), 不利于烧结致密化。Wang 等^[23]也表明 Si—Al—C—O 纤维的抗拉强度和弹性模量随 O 含量的升高而降低, 当 O 含量为 10% 时, Si—Al—C—O 在 1 800 °C 烧结后具有较为

光滑的表面和截面, 而 O 含量为 15%~25% 的 Si—Al—C—O 陶瓷纤维烧结后形成了皮芯结构(如图 11), 其形成机理见图 12。为了使高氧含量的 Si—Al—C—O 陶瓷纤维致密化, 他们将烧成得到的高 O 含量 Si—Al—C—O 陶瓷纤维在 600 °C 空气中处理 1 h 后, 在 Ar 中高温烧结可获得致密的 Si(Al)C 陶瓷纤维。低温氧化在烧结的方法虽然能使纤维更加密实, 但纤维内部的 SiO 气体向外释放, 使得纤维的芯部存在孔洞, 纤维的仍不够致密, 芯部存在缺陷可能导致力学性能受到影响。研究表明, Si(Al)C 纤维中的缺陷主要包括孔洞、位错和晶粒的异常生长。其中的缺陷尺寸越小, 强度越高。为了提高 Si(Al)C 陶瓷纤维的力学性能, 需要严格调控 SiO、CO 气体的分压、Ar 的流速、升温速率、分解温度以及体系的开闭以实现 Si—Al—C—O 陶瓷纤维中 SiC_xO_y 相分解反应的调控和实现高性能的 Si(Al)C 陶瓷纤维的制备^[9, 129, 135-138]。



(a),(d) and (g) were Si—Al—C—O ceramic fibers with oxygen content of 9.8%, 15.2% and 24.7%, respectively, (b) and (c), (e) and (f), (h) and (i) were SiC ceramic fibers by (a), (d) and (g) sintering at 1 500 and 1 800 °C.

图 11 含铝 SiC 陶瓷纤维的截面 SEM 照片^[23]

Fig. 11 Cross section of Al-content SiC ceramic fibers^[23]

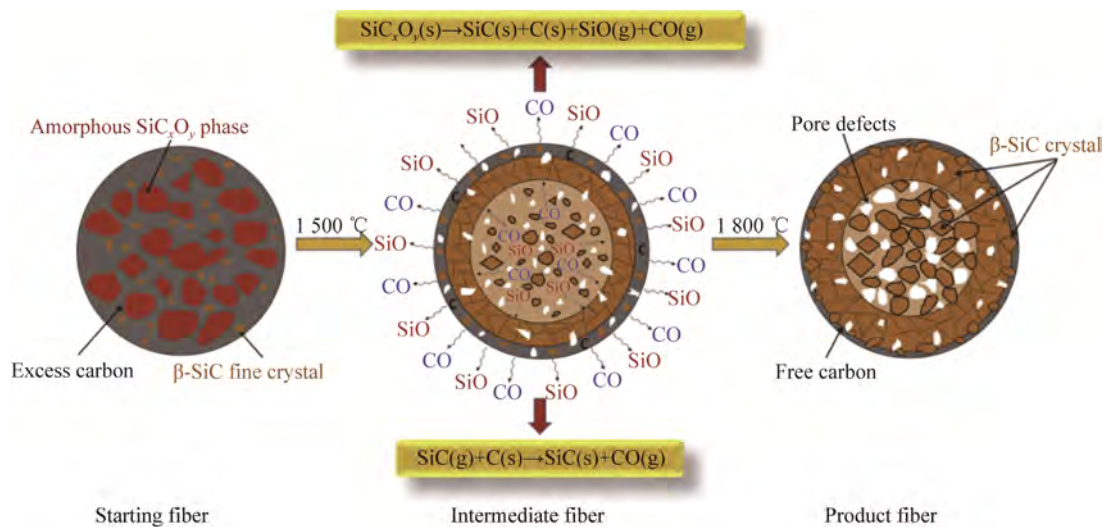


图 12 高氧含量 Si—Al—C—O 陶瓷纤维皮芯结构形成机理^[23]

Fig. 12 Schematic diagram of the formation process of skin-core structure in Al-content Si—Al—C—O ceramic fiber with high oxygen content^[23]

3 结论与展望

先驱体转化含铝 SiC 陶瓷纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化、耐碱等优异的性能，是航空航天、军事国防等领域的重要增强体材料之一。

目前，国内外都已实现含铝 SiC 陶瓷纤维的商业化，技术相对成熟。围绕目前含铝 SiC 陶瓷纤维的制备路线，后续可持续关注的有：

1) PACS 的合成方面

目前，PACS 的合成主要以 PDMS、PSCS、LPCS

和 PCS 与有机铝试剂为原料, 其中 PSCS、LPCS 和 PCS 实质上都是 PDMS 经高温常压、高温高压或高温常压催化剂裂解重排获得, 其合成路线相对单一, 能耗较高。开发在低温常压下, 不经 PDMS 的高温重排反应直接获得 LPCS、PCS 或 PACS 的方法合成或可进一步降低含铝 SiC 陶瓷纤维的生产成本。

2) 不熔化处理方面

目前的不熔化处理(主要包括空气热氧化法、预氧化+热交联法和化学气相法)可实现 PACS 纤维的不熔化处理, 但不熔化处理温度高、时间长或需额外的化学试剂增加了生产成本。因此, 开发经济、高效的不熔化处理可进一步提高含铝 SiC 陶瓷纤维的生产效率: 采用活性官能团气相反应的方法或开发含有活性官能团的先驱体, 先驱体纤维以热交联或自由基引发实现不熔化处理。

3) 探索获得低氧含量含铝 Si(Al)C 陶瓷纤维的制备方法与工艺

高氧含量不利于陶瓷纤维的高温性能, 如何低成本、简便工艺获得低氧含量陶瓷纤维值得研究者关注。Si(Al)C 陶瓷纤维的生产成本主要与工艺过程相关, 即与 PACS 先驱体的合成、纺丝、不熔化处理、烧成和烧结工艺的能耗和效率等相关。降低聚合能耗, 采用氧化或化学交联不熔化处理等可在一定程度上节省生产时间和降低生产成本, 提高生产效率。

4) 提高 Si(Al)C 陶瓷纤维力学性能的方法

当 Si—Al—C—O 陶瓷纤维中 O 含量高于 10% 时, 制备的 Si(Al)C 陶瓷纤维存在孔洞等缺陷, 导致其不致密, 纤维性能下降。为提高 Si(Al)C 陶瓷纤维的力学性能、减少纤维中的缺陷, 可对 Si—Al—C—O 纤维进一步处理; 在先驱体聚合物 PACS 中引入其它的烧结助剂(如 B 等)以使纤维更加致密; 严格控制高温下 CO 分压、SiO 分压、烧结气氛中的保护气的流速、热解温度、升温速率、以及体系(开放体系或封闭体系)使纤维内部缺陷尽可能少和小。

参考文献:

- [1] LI Y, XU Z, LI X H, et al. Preparation and high-temperature properties of skin-core structure SiC ceramic fibers[J]. J Mater Sci, 2022, 57(28): 13287–13299.
- [2] ZHANG H, GE M, ZHANG H F, et al. Oxidation resistance and thermal stability of the SiC-ZrB₂ composite ceramic fibers[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 104(4): 1633–1640.
- [3] OUYANG Q, WANG Y F, HUANG J, et al. TG-MS analysis on the

degradation behavior and mechanism of amorphous SiC_xO_y phase in polyaluminocarbosilane-derived Si-Al-C-O fiber[J]. J Therm Anal Calorim, 2022, 147(21): 11759–11767.

- [4] 张浩. 高性能含铝碳化硅陶瓷纤维的制备与性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
ZHANG Hao. Investigation on the preparation and properties of high performance zirconium-containing silicon carbide ceramic fibers (in Chinese, dissertation). Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [5] 李晓鸿. 中空碳化硅纤维的热氧化法制备及其性能[D]. 贵阳: 贵州师范大学, 2021.
LI Xiaohong. Preparation and properties of hollow silicon carbide fibers by thermal oxidation method (in Chinese, dissertation). Guiyang: Guizhou Normal University, 2021.
- [6] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength[J]. Nature, 1976, 261(5562): 683–685.
- [7] YAJIMA S, HASEGAWA Y, OKAMURA K, et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor[J]. Nature, 1978, 273(5663): 525–527.
- [8] ROBERTSON S J, RUGGLES-WRENN M B, HAY R S, et al. Static fatigue of Hi-Nicalon™-S fiber at elevated temperature in air, steam, and silicic acid-saturated steam[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(2): 1358–1371.
- [9] ODA H, ISHIKAWA T. Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2017, 14(6): 1031–1040.
- [10] TOBIN Z, KERNS P, NISLY N, et al. Hi-NICALON™ Type S fiber tow surface desizing and decarburization via heat treatment[J]. Ceram Int, 2021, 47(23): 33709–33717.
- [11] SMITH C, MORSCHER G. Determination of silicon carbide fiber electrical resistivity at elevated temperature[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2017, 14(2): 228–235.
- [12] BHATT R T, SOLA' F, EVANS L J, et al. Microstructural, strength, and creep characterization of Sylramic™, Sylramic™-iBN and super Sylramic™-iBN SiC fibers[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(9): 4697–4709.
- [13] SOLA' F, BHATT R. Mapping the local modulus of sylramic silicon carbide fibers by nanoindentation[J]. Mater Lett, 2015, 159: 395–398.
- [14] BHATT R T, HALBIG M C. Creep properties of melt infiltrated SiC/SiC composites with Sylramic™-iBN and Hi-Nicalon™-S fibers[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2022, 19(2): 1074–1091.
- [15] WEISBARTH R, JANSEN M. Investigations on reactive coatings applied to Saboramic (SiBN₃C) fibers[J]. J Mater Chem, 2003, 13(8): 1926–1929.
- [16] SILVESTRONI L, SCITI D, MELANDRI C, et al. Tyranno SA3 fiber-ZrB₂ composites. part II: mechanical properties[J]. Mater Des 1980-2015, 2015, 65: 1264–1273.
- [17] HONG J, CHO K-Y, SHIN D-G, et al. Structural evolution of silicon carbide phase from the polycarbosilane cured with iodine: NMR study[J]. J Inorg Organomet Polym, 2018, 28(6): 2221–2230.
- [18] HONG J, KO Y, CHO K-Y, et al. In-situ generation of graphene network in silicon carbide fibers: role of iodine and carbon monoxide[J]. Carbon, 2020, 158: 110–120.
- [19] KHISHIGBAYAR K E, JOO Y J, CHO K Y. Microwave-assisted heating of electrospun SiC fiber mats[J]. J Korean Ceram Soc, 2017, 54(6): 499–505.

- [20] KIM T-E, KHISHIGBAYAR K-E, CHO K Y. Effect of heating rate on the properties of silicon carbide fiber with chemical-vapor-cured polycarbosilane fiber[J]. *J Adv Ceram*, 2017, 6(1): 59–66.
- [21] JOO Y J, KHISHIGBAYAR K-E, KIM C J, et al. Fabrication and morphological study of converged SiC-TiC fiber mats by electrospinning[J]. *Adv Compos Mater*, 2019, 28(4): 397–408.
- [22] JOO Y J, JOO S H, LEE H J, et al. Effect of impurities control on the crystallization and densification of polymer-derived SiC fibers[J]. *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 11(11): 2933.
- [23] WANG P, GOU Y, WANG H, et al. Revealing the formation mechanism of the skin-core structure in nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(6): 2295–2305.
- [24] JI X Y, GAO H F, ZHANG S, et al. Fine-diameter Si-B-C-N ceramic fibers enabled by polyborosilazanes with N-methyl pendant group[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(10): 5016–5025.
- [25] LONG X, WU Z Y, SHAO C W, et al. High-temperature oxidation behavior of SiBN fibers in air[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(4): 768–777.
- [26] DONG J, BAI W, HUANG G, et al. Development of polymer-derived SiC fiber[J]. *IOP Conf Ser: Earth Environ Sci*, 2020, 571(1): 012147.
- [27] MO R, YIN X W, LI M X, et al. Relationship between microstructure and electromagnetic properties of SiC fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(8): 4352–4362.
- [28] 施昞谷, 黄小忠, 杜作娟, 等. 含铍碳化硅纤维的力学性能及其表面形貌研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(7): 40–44, 67.
SHI Yanggu, HUANG Xiaozhong, DU Zuojuan, et al. *Surf Technol (in Chinese)*, 2015, 44(7): 40–44, 67.
- [29] 朱文华, 岳建岭, 黄小忠, 等. 电子束辐照含铍聚碳硅烷制备含铍碳化硅纤维[J]. *材料工程*, 2018, 46(12): 54–60.
ZHU Wenhua, YUE Jianling, HUANG Xiaozhong, et al. *J Mater Eng (in Chinese)*, 2018, 46(12): 54–60.
- [30] 廖子剑, 邹杨君, 黄小忠, 等. 含铍碳化硅纤维的耐高温抗氧化性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2021, 42(4): 658–667.
LIAO Zijian, ZOU Yangjun, HUANG Xiaozhong, et al. *J Ceram (in Chinese)*, 2021, 42(4): 658–667.
- [31] LV X X, YU S Q, GE M, et al. Synthesis and microstructure of continuous composite ceramic fibres of ZrC/ZrB₂-SiC derived from polymeric precursors[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(7): 9299–9303.
- [32] GE M, LV X X, ZHANG H, et al. Microstructures of a SiC-ZrC ceramic fiber derived from a polymeric precursor[J]. *Materials (Basel)*, 2020, 13(9): 2142.
- [33] ZHANG H, GE M, SHUI H T, et al. Investigations on the thermal behaviours of SiC-ZrC continuous ceramic fibres[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(9): 4689–4696.
- [34] 吴永龙, 马小民, 陈秀娟, 等. 用不同分子量聚碳硅烷制备含铝聚碳硅烷[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(6): 732–737.
WU Yonglong, MA Xiaomin, CHEN Xiujuan, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2013, 41(6): 732–737.
- [35] 黄小忠, 唐云, 王春齐, 等. 一种铍梯度分布的连续碳化硅纤维及其制备方法[P]. CN 109704775B, 2021–09–07.
HUANG Xiaozhong, TANG Yun, WANG Chunqi, et al. Continuous silicon carbide fibers with beryllium gradient distribution and preparation method of continuous silicon carbide fibers(in Chinese). CN patent, 109704775A, 2021–09–07.
- [36] 郑桦, 陈柏林, 吴晓东, 等. 一种高分子量聚碳硅烷及其制备方法[P]. CN 113201140A, 2021–08–03.
ZHENG Hua, CHEN Bolin, WU Xiaodong, et al. High-molecular-weight polycarbosilane and preparation method thereof(in Chinese). CN patent, 113201140B, 2022–11–08.
- [37] 郑桦, 胡建清, 吴晓东, 等. 一种聚碳硅烷的制备方法[P]. CN 113214488B[P]. 2022–05–24.
ZHENG Hua, HU Jianqing, WU Xiaodong, et al. Preparation method of polycarbosilane(in Chinese). CN patent, 113214488B, 2022–05–24.
- [38] 郑桦, 吴晓东, 王丽珍, 等. 一种可纺性聚碳硅烷及其制备方法[P]. CN Patent, 113248720A, 2021–08–13.
ZHENG Hua, WU Xiaodong, WANG Lizhen, et al. A spinnable polycarbosilane and a preparation method thereof (in Chinese). CN Patent, 113248720A, 2021–08–13.
- [39] 唐云, 黄小忠, 王春齐, 等. 一种含铍碳化硅陶瓷纤维的制备方法[P]. CN 107473748B, 2020–10–27.
TANG Yun, HUANG Xiaozhong, WANG Chunqi, et al. Preparation method of beryllium-containing silicon carbide ceramic fiber(in Chinese). CN patent, 07473748B, 2020–10–27.
- [40] MAZERAT S, PAILLER R. Dataset on fractographic analysis of various SiC-based fibers[J]. *Data Brief*, 2021, 34: 106676.
- [41] 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.
- [42] ICHIKAWA H. Polymer-derived ceramic fibers[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2016, 46(1): 335–356.
- [43] 薛金根, 王应德, 宋永才, 等. 超高分子量聚碳硅烷的合成及其表征[J]. *国防科技大学学报*, 2006, 28(6): 28–31.
XUE Jingen, WANG Yingde, SONG Yongcai, et al. *J Natl Univ Def Technol (in Chinese)*, 2006, 28(6): 28–31.
- [44] 张国建, 吴义伯, 刘春佳, 等. 聚碳硅烷制备近化学计量 SiC 纤维的研究进展[J]. *材料导报*, 2006, 20(增刊 1): 243–247.
ZHANG Guojian, WU Yibo, LIU Chunjia, et al. *Mater Rep (in Chinese)*, 2006, 20(Suppl 1): 243–247.
- [45] SHIMOO T, KATASE Y, OKAMURA K, et al. Carbon elimination by heat-treatment in hydrogen and its effect on thermal stability of polycarbosilane-derived silicon carbide fibers[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(20): 6243–6251.
- [46] DING D H, LUO F, SHI Y M, et al. Influence of thermal oxidation on complex permittivity and microwave absorbing potential of KD-I SiC fiber fabrics[J]. *J Eng Fiber Fabr*, 2014, 9(2): 99–104.
- [47] KIM H E, MOORHEAD A J. Strength of Nicalon silicon carbide fibers exposed to high-temperature gaseous environments[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(3): 666–669.
- [48] 肖建建, 李婧, 付真金, 等. 电子束辐照对聚碳硅烷结构与热解性能的影响[J]. *强激光与粒子束*, 2014, 26(12): 115–120.
XIAO Jianjian, LI Jing, FU Zhenjin, et al. *High Power Laser Part Beams (in Chinese)*, 2014, 26(12): 115–120.
- [49] YAO R Q, FENG Z D, CHEN L F, et al. Oxidation behavior of Hi-Nicalon SiC monofilament fibres in air and O₂-H₂O-Ar atmospheres[J]. *Corros Sci*, 2012, 57: 182–191.
- [50] 毛仙鹤, 宋永才, 李伟. 由聚碳硅烷纤维通过化学气相交联法制备低氧含量碳化硅纤维[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(1): 16–20.
MAO Xianhe, SONG Yongcai, LI Wei. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(1): 16–20.
- [51] 毛仙鹤, 宋永才. 聚碳硅烷纤维在 1-己炔气氛中不熔化处理制备低氧含量 SiC 纤维[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(6): 68–76.
MAO Xianhe, SONG Yongcai. *Acta Mater Compos Sin (in Chinese)*, 2007, 24(6): 68–76.
- [52] 毛仙鹤, 宋永才, 李伟, 等. 聚碳硅烷纤维在环己烯气氛中的不熔

- 化处理[J]. 材料研究学报, 2007, 21(2): 177–182.
- MAO Xianhe, SONG Yongcai, LI Wei. Chin J Mater Res (in Chinese), 2007, 21(2): 177–182.
- [53] 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 Liang, MAO Xianhe, JIAN Ke, et al. J Aeronaut Mater (in Chinese), 2018, 38(3): 26–30.
- [54] 薛金根, 王应德, 宋永才. 干法纺丝法制备低氧含量 SiC 纤维[J]. 无机材料学报, 2007, 22(4): 681–684.
- XUE Jingen, WANG Yingde, SONG Yongcai. J Inorg Mater (in Chinese), 2007, 22(4): 681–684.
- [55] 王应德, 薛金根, 赵征, 等. 干法纺丝法制备低氧含量 SiC 纤维[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 1): 24–27.
- WANG Yingde, XUE Jingen, ZHAO Zheng, et al. Rare Met Eng (in Chinese), 2008, 37(Suppl 1): 24–27.
- [56] YUAN Q, LI Y Q, SONG Y C. Microstructure and thermal stability of low-oxygen SiC fibers prepared by an economical chemical vapor curing method[J]. Ceram Int, 2017, 43(12): 9128–9132.
- [57] ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2,200°C[J]. Nature, 1998, 391(6669): 773–775.
- [58] CUTLER I B, MILLER P D, RAFANIELLO W, et al. New materials in the Si-C-Al-O-N and related systems[J]. Nature, 1978, 275(5679): 434–435.
- [59] TANG X, CHEN L, CHENG X, et al. Temperature-dependent microstructure and phase evolution of iron-containing SiC fibers[J]. Ceram Int, 2014, 40(9): 14223–14227.
- [60] LIU A H, CHEN J M, DING S N, et al. Processing and characterization of cobalt silicide nanoparticle-containing silicon carbide fibers through a colloidal method and their underlying mechanism[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(25): 4980–4988.
- [61] JACOBSON N S, KLINE S E. A thermoanalytical study of the conversion of amorphous Si-Ti-C-O fibers to SiC[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2012, 9(4): 816–822.
- [62] ZHANG P, ZHENG Z B, ZHUANG K W, et al. Polymer derived ZrO₂ reinforced SiC-ZrB₂ polycrystalline fiber[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(9): 3730–3737.
- [63] JOO Y J, KIM C J, CHO K Y. Facile synthesis and morphological study of Si-Zr-C-O fiber felts with high-thermal resistance[J]. Ceram Int, 2019, 45(13): 16008–16014.
- [64] BAE S G, OH M, LEE Y, et al. Fabrication and high-temperature performance evaluation of silicon carbide-Hafnium carbide nanocomposite fiber[J]. Ceram Int, 2022, 48(9): 13295–13303.
- [65] 曹淑伟. 含锆、钽、钪 SiC 陶瓷先驱体的合成及纤维制备研究[D]. 长沙. 国防科学技术大学, 2007.
- CAO Shuwei. Synthesis of SiC precursors containing zirconium, tantalum and hafnium to prepare the SiC fibers (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2007.
- [66] XIE Z F, CAO S W, WANG J, et al. Engineering of silicon-based ceramic fibers: Novel SiTaC(O) ceramic fibers prepared from polytantalosilane[J]. Mater Sci Eng A, 2010, 527(26): 7086–7091.
- [67] 王亚玲, 黄小忠. 高性能连续含铍碳化硅纤维的研究进展及应用前景[C]//第二届中国国际复合材料科技大会论文集. 镇江, 2015: 14–17.
- WANG Yaling, HUANG Xiaozhong. Research progress and prospect of highperformance SiC fibers containing Beryllium[C] // The 2nd China International Composite Technology Conference, Zhenjiang, Jiangsu province, China, 2015: 14–17.
- [68] 牛加新. Si-C-M (Nb, Mo, Re)陶瓷先驱体的合成与陶瓷纤维制备研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.
- NIU Jiaxin. Synthesis of niobium, molybdenum, or rhenium-containing SiC precursors and fibers (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2008.
- [69] 杨大祥, 宋永才. 控制含铈碳化硅纤维直径及纤维性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 1): 619–622.
- YANG Daxiang, SONG Yongcai. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2008, 37(Suppl 1): 619–622.
- [70] YANG D X, SONG Y C, YU Y X, et al. Fabrication of SiC fibres from yttrium-containing polycarbosilane[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2012, 22(4): 879–886.
- [71] YANG D X, YU Y X, SAN H S, et al. Synthesis of polyyttriocarbosilane and its conversion to yttrium-containing ceramic[J]. J Inorg Organomet Polym Mater, 2012, 22(4): 731–736.
- [72] JI X Y, SHAO C W, WANG H, et al. Curing green fibres infusible by electron beam irradiation for the preparation of SiBNC ceramic fibres[J]. Ceram Int, 2017, 43(14): 11218–11224.
- [73] ZHANG C Y, HAN K Q, LIU Y, et al. A novel high yield polyborosilazane precursor for SiBNC ceramic fibers[J]. Ceram Int, 2017, 43(13): 10576–10580.
- [74] 武婧书, 李媛, 许艺芬, 等. 含 Al 的 SiC(N)陶瓷先驱体的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(1): 1–10.
- WU Jingshu, LI Yuan, XU Yifen, et al. Aerosp Mater Technol (in Chinese), 2022, 52(01): 1–10.
- [75] ISHIKAWA T. Advances in inorganic fibers[M]//Polymeric and Inorganic Fibers. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005: 109–144.
- [76] ISHIKAWA T, KAJII S, MATSUNAGA K, et al. A tough, thermally conductive silicon carbide composite with high strength up to 1600 degreesC in air[J]. Science, 1998, 282(5392): 1295–1297.
- [77] CAO F, KIM D P, LI X D, et al. Synthesis of polyaluminocarbosilane and reaction mechanism study[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 85(13): 2787–2792.
- [78] CAO F, LI X D, PENG P, et al. Structural evolution and associated properties on conversion from Si-C-O-Al ceramic fibers to Si-C-Al fibers by sintering[J]. J Mater Chem, 2002, 12(3): 606–610.
- [79] CAO F, LI X D, WANG W, et al. Preparation of high-temperature resistant SiC fibre with low content of oxygen and free carbon[J]. Adv Compos Lett, 2002, 11(2): 61–65.
- [80] 杨大祥, 宋永才. 具有优异纺丝性的陶瓷先驱体含铝聚碳硅烷的合成及表征[J]. 高技术通讯, 2007, 17(9): 943–947.
- YANG Daxiang, SONG Yongcai. Chin High Technol Lett (in Chinese), 2007, 17(9): 943–947.
- [81] 赵大方, 李效东, 郑春满, 等. 采用聚硅碳硅烷与乙酰丙酮铝合成聚铝碳硅烷的机理[J]. 北京科技大学学报, 2007(2): 130–134.
- ZHAO Dafang, LI Xiaodong, ZHENG Chunman, et al. J Univ Sci Technol Beijing (in Chinese), 2007, 29(2): 130–134.
- [82] YU Y X, LI X D, CAO F. Synthesis and characterization of polyaluminocarbosilane[J]. J Mater Sci, 2005, 40(8): 2093–2095.
- [83] 杨景明, 杨露姣, 余煜玺, 等. 不同温度下聚铝碳硅烷的合成与表征[J]. 化学学报, 2009, 67(17): 2047–2051.
- YANG Jingming, YANG Lujiao, YU Yuxi, et al. Acta Chim Sin (in Chinese), 2009, 67(17): 2047–2051.
- [84] 杨景明, 杨露姣, 余煜玺, 等. 基于液态聚碳硅烷的聚铝碳硅烷的

- 合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(12): 2525–2529.
- YANG Jingming, YANG Lujiao, YU Yuxi, et al. Chem J Chin Univ (in Chinese), 2009, 30(12): 2525–2529.
- [85] LI X D, EDIRISINGHE M J. Structural investigation of Si-Al-C-O precursors and their pyrolysis products in nitrogen[J]. Proc R Soc Lond A: Math Phys Eng Sci, 2003, 459(2039): 2731–2747.
- [86] 陈江溪. 碳化硅基陶瓷纤维用有机硅高分子的合成与表征[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- CHEN Jiangxi. Synthesis and characterization of organosilicon polymers for SiC-based ceramic fibers (in Chinese, dissertation). Xiamen: Xiamen University, 2007.
- [87] HE G M, CHEN J X, CHEN L F, et al. Method for preparing polyaluminocarbosilane[J]. J Appl Polym Sci, 2009, 113(6): 3725–3731.
- [88] 储昭杰. 含铝碳化硅纤维的制备及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
- CHU Zhaojie. Preparation and properties of silicon carbide fiber containing aluminum (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2019.
- [89] 沈杰. 含铝碳化硅纤维的制备及性能研究[D]. 东南大学, 2017.
- SHEN Jie. Preparation and properties of silicon carbide fiber containing aluminum (in Chinese, dissertation). Nanjing: Southeast University, 2017.
- [90] XIE Z F, GOU Y Z. Polyaluminocarbosilane as precursor for aluminum-containing SiC fiber from oxygen-free sources[J]. Ceram Int, 2016, 42(8): 10439–10443.
- [91] SCHAWALLER D, CLAUB B, BUCHMEISER M R. Ceramic filament fibers-A review[J]. Macromol Mater Eng, 2012, 297(6): 502–522.
- [92] SORARÙ G D, MERCADINI M, MASCHIO R D, et al. Si-Al-O-N fibers from polymeric precursor: synthesis, structural, and mechanical characterization[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(10): 2595–2600.
- [93] SORARÙ G D, SGLAVO V M, VULCAN F, et al. Fabrication and characterization of β -SiAlON components from polymeric precursors[J]. MRS Online Proc Libr, 1992, 287(1): 245–250.
- [94] SORARÙ G D, RAVAGNI A, CAMPOSTRINI R, et al. Synthesis and characterization of β '-SiAlON ceramics from organosilicon polymers[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(9): 2220–2223.
- [95] BABONNEAU F, SORARÙ G D, THORNE K J, et al. Chemical characterization of Si-Al-C-O precursor and its pyrolysis[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(7): 1725–1728.
- [96] CHOI J K, KANG P H, YANG H S. Synthesis of polyaluminocarbosilane with high functionality using aluminum alkoxide and polycarbosilane[J]. 한국공업화학회 연구논문 초록집, 1997, 1997: 227–227.
- [97] ISHIKAWA T. SiC polycrystalline fibre and its fibre-bonded ceramic[J]. Ann De Chimie Sci Des Matériaux, 2000, 25(7): 517–522.
- [98] 余煜玺, 李效东, 曹峰, 等. SiC 陶瓷先驱体聚铝碳硅烷的合成及其陶瓷化[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(4): 494–496, 501.
- YU Yuxi, LI Xiaodong, CAO Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(4): 494–496, 501
- [99] YU Y X, LI X D, CAO F, et al. Synthesis and characterization of polyaluminocarbosilane as SiC ceramic precursor[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(4): 641–644.
- [100] YU Y X, LI X D, CAO F. A near-stoichiometric SiC-based fibre obtained from a polyaluminocarbosilane precursor[J]. Adv Compos Lett, 2004, 13(5): 245–249.
- [101] YU Y X. Fabrication and properties of aluminum-containing silicon carbide fibres[J]. Adv Compos Lett, 2007, 16(2): 65–70.
- [102] YU Y X, TAI J H, TANG X Y, et al. Continuous Si-C-O-Al fiber derived from aluminum-containing polycarbosilane precursor[J]. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2008, 39(7): 1101–1105.
- [103] YU Y X, TANG X Y, LI X D. Characterization and microstructural evolution of SiC(OAl) fibers to SiC(Al) fibers derived from aluminum-containing polycarbosilane[J]. Compos Sci Technol, 2008, 68(7/8): 1697–1703.
- [104] 郑春满, 李效东, 余煜玺, 等. 耐超高温 SiC(Al)纤维先驱体: 聚铝碳硅烷纤维的研究[J]. 高分子学报, 2006(6): 768–773.
- ZHENG Chunman, LI Xiaodong, YU Yuxi, et al. Acta Polym Sin (in Chinese), 2006(6): 768–773.
- [105] ZHENG C M, LI X D, YU Y X, et al. Conversion of polyaluminocarbosilane(PACS) to Si-Al-C-(O) fibers: evolutions and effect of oxygen[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(2): 254–258.
- [106] 赵大方, 李效东, 王浩, 等. 合成聚铝碳硅烷研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 1): 729–732.
- ZHAO Dafang, LI Xiaodong, WANG Hao, et al. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2008, 37(Suppl 1): 729–732.
- [107] 段杨鹏. 高压法合成聚铝碳硅烷及其纺丝流变行为与陶瓷化研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- DUAN Yangpeng. The rheological behavior and ceramization process of polyaluminocarbosilane prepared by high-pressure method (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [108] 杨露姣, 杨景明, 余煜玺, 等. 液态聚铝碳硅烷制备含铝碳化硅陶瓷先驱体: 聚铝碳硅烷[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 1970–1974.
- YANG Lujiao, YANG Jingming, YU Yuxi, et al. J. Chin. Ceram. Soc., 2009, 37(12): 1970–1974.
- [109] YANG J M, CHENG X, YU Y X, et al. Quantitative determinations in the molecular structures of polyaluminocarbosilane[J]. Polymer, 2011, 52(17): 3811–3818.
- [110] 袁钦, 宋永才. Si(Al)C 纤维先驱体聚铝碳硅烷的合成[J]. 国防科技大学学报, 2017, 39(1): 182–188.
- YUAN Qin, SONG Yongcai. J Natl Univ Def Technol (in Chinese), 2017, 39(1): 182–188.
- [111] GOU Y Z, WANG H, JIAN K, et al. Facile synthesis of melt-spinnable polyaluminocarbosilane using low-softening-point polycarbosilane for Si-C-Al-O fibers[J]. J Mater Sci, 2016, 51(17): 8240–8249.
- [112] SHIN D G, KONG E B, RIU D H, et al. Dense polycrystalline SiC fiber derived from aluminum-doped polycarbosilane by one-pot synthesis[J]. J Korean Ceram Soc, 2007, 44(7): 393–402.
- [113] SHIN D G, KONG E B, CHO K Y, et al. Nano-structure control of SiC hollow fiber prepared from polycarbosilane[J]. J Korean Ceram Soc, 2013, 50(4): 301–307.
- [114] 甄霞丽, 裴学良, 钟希强, 等. 基于聚硅碳硅烷与仲丁醇铝制备含铝碳化硅纤维[J]. 合成纤维, 2018, 47(9): 25–31.
- ZHEN Xiali, PEI Xueliang, ZHONG Xiqiang, et al. Synth Fiber China (in Chinese), 2018, 47(9): 25–31.
- [115] 赵大方, 王海哲, 胡天娇, 等. 聚铝碳硅烷的流变性和纺丝性研究[J]. 国防科技大学学报, 2009, 31(6): 144–148.
- ZHAO Dafang, WANG Haizhe, HU Tianjiao, et al. J Natl Univ Def Technol (in Chinese), 2009, 31(6): 144–148.
- [116] CHEN Y, YU Y X, SAN H S, et al. Fabrication of aluminum-containing silicon carbide fibers from electrospinning[J]. Adv Mater Res, 2012, 562–564: 427–430.

- [117] YU Y X, CHEN Y, AN L N. Flexible hydrophobic and lipophilic aluminum-doped silicon carbide fibrous mats synthesized by electrospinning polyaluminocarbosilane[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2014, 11(4): 699–705.
- [118] LUO Y G, ZHEN X L, PEI X L, et al. Preparation of hollow SiC ceramic fibre from polycarbosilane fibre by diffusion-controlled cross-linking method[J]. *Adv Appl Ceram*, 2020, 119(3): 166–173.
- [119] 郑春满, 李效东, 余煜玺, 等. 聚铝碳硅烷纤维预氧化过程组成结构演变的研究[J]. *化学学报*, 2006, 64(15): 1581–1586.
- ZHENG Chunman, LI Xiaodong, YU Yuxi, et al. *Acta Chim Sin* (in Chinese), 2006, 64(15): 1581–1586.
- [120] 甄霞丽. 聚铝碳硅烷纤维在臭氧气氛中的交联动力学及中空 SiC 纤维形成机理[D]. 上海: 上海大学, 2019.
- ZHEN Xiali. Crosslinking kinetics of polyalumi-nocarbosilane fiber in ozone atmosphere and the formation mechanism of hollow SiC fiber (in Chinese, dissertation). Shanghai: Shanghai University, 2019.
- [121] ZHEN X L, PEI X L, WANG Y F, et al. Crosslinking kinetics of polycarbosilane precursor in ozone atmosphere and the formation mechanism of continuous hollow SiC fiber[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(6): 2028–2035.
- [122] JOO Y J, KHISHIGBAYAR K E, CHO K Y, et al. Reduced pressure curing on polycarbosilane precursor for synthesis of silicon carbide fiber[J]. *Fiber Polym* (in Chinese), 2018, 19(9): 1806–1812.
- [123] 郑春满, 李效东, 余煜玺, 等. 先驱体转化法制备耐高温 Si—Al—C—O 纤维[J]. *材料工程*, 2004, 32(12): 25–28.
- ZHENG Chunman, LI Xiaodong, YU Yuxi, et al. *J Mater Eng* (in Chinese), 2004, 32(12): 25–28.
- [124] 袁钦, 宋永才, 王国栋. 聚铝碳硅烷不熔化纤维中氧含量的调节[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(6): 1213–1220.
- YUAN Qin, SONG Yongcai, WANG Guodong. *Chem J Chin Univ* (in Chinese), 2015, 36(6): 1213–1220.
- [125] HONG J, CHO K Y, SHIN D G, et al. Low-temperature chemical vapour curing using iodine for fabrication of continuous silicon carbide fibres from low-molecular-weight polycarbosilane[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(8): 2781–2793.
- [126] HONG J, CHO K Y, SHIN D G, et al. Iodine diffusion during iodine-vapor curing and its effects on the morphology of polycarbosilane/silicon carbide fibers[J]. *J Appl Polym Sci*, 2015, 132(47): 42687.
- [127] 甄霞丽, 裴学良, 王艳菲, 等. 基于先驱体转化制备孔隙梯度分布的碳化硅纤维[J]. *合成纤维*, 2021, 50(1): 26–31.
- ZHEN Xiali, PEI Xuiliang, WANG Yanfei, et al. *Synth Fiber China* (in Chinese), 2021, 50(1): 26–31.
- [128] ISHIKAWA T, ODA H. Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(15): 3657–3662.
- [129] 余煜玺, 李效东, 曹峰, 等. 先驱体法制备的含铝 SiC 纤维的组成和结构研究[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(1): 94–102.
- YU Yuxi, LI Xiaodong, CAO Feng, et al. *J Inorg Mater* (in Chinese), 2006, 21(1): 94–102.
- [130] ZHENG C M, LI X D, YU Y X, et al. Effect of oxygen on the mechanical properties of polymer-derived Si—Al—C—O Fibers[J]. *Key Eng Mater*, 2007, 336–338: 1287–1290.
- [131] ISHIKAWA T, ODA H. Structural control aiming for high-performance SiC polycrystalline Fiber[J]. *J Korean Ceram Soc*, 2016, 53(6): 615–621.
- [132] CHEN L F, ZHANG L, CAI Z H, et al. Effects of oxidation curing and sintering additives on the formation of polymer-derived near-stoichiometric silicon carbide fibers[J]. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(2): 428–436.
- [133] 袁钦, 宋永才. Al、O 含量对 SiAlCO 纤维高温转化为 Si(Al)C 纤维过程的影响[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(4): 393–400.
- YUAN Qing, SONG Yongcai. *J Inorg Mater* (in Chinese), 2016, 31(4): 393–400.
- [134] 袁钦, 宋永才, 王国栋. 不同 Al 含量聚铝碳硅烷纤维空气不熔化及氧含量控制研究[J]. *高分子学报*, 2016(2): 155–163.
- YUAN Qin, SONG Yongcai, WANG Guodong. *Acta Polym Sin* (in Chinese), 2016(2): 155–163.
- [135] ISHIKAWA T, SUWA K, USUKAWA R. Progress in polymer-derived SiC-based fibers: Improvement of surface roughness[C] // *Proceedings of the 42nd International Conference on Advanced Ceramics and Composites: Ceramic Engineering and Science Proceedings Volume 39, Issue 3*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2019: 1–13.
- [136] ISHIKAWA T, ODA H. Defect control of SiC polycrystalline fiber aiming for higher strength[J]. *Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Nanostructured and Multifunctional Materials III: Ceramic Engineering and Science Proceedings V*, 2017, 37: 37–47.
- [137] USUKAWA R, ISHIKAWA T. High-performance SiC-polycrystalline fiber with smooth surface[J]. *Ceramics*, 2018, 1(1): 165–174.
- [138] USUKAWA R, ISHIKAWA T. Controlling factors for creating dense SiC-polycrystalline fiber[C] // *Proceedings of the 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology: Ceramic Transactions*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018, 264: 9–21.