

含钇铝碳化硅陶瓷纤维的制备及性能

张 潇, 陈建军, 李晓鸿, 张梦娜, 陆俊冲

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: SiC 纤维中无定形的 SiC_xO_y 相在高温下发生分解, 会导致 SiC 微晶的生长和性能下降, 在 SiC 纤维中掺入异质元素可以在高温下起到烧结助剂的作用, 从而提高 SiC 纤维的性能。采用实验室自制的聚硅碳硅烷(PSCS)与乙酰丙酮钇、乙酰丙酮铝反应制备得到含钇铝聚碳硅烷(PYACS), 经过熔融纺丝、碘不熔化、高温烧成等工艺, 制得含钇铝 SiC 陶瓷纤维。结果表明, PYACS 先驱体中有效的引入了 Y 和 Al 元素, 并以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Y}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 的形式存在。采用碘不熔化实现了纤维的交联, 并通过 1 000 °C 高温裂解获得非晶 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-(\text{Y}/\text{Al})$ 纤维, 陶瓷产率为 73.96%。研究了不同热处理温度(1 400, 1 600, 1 900 °C)对纤维形貌和结构的影响, 1 900 °C 高温热处理的 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}-(\text{Y}/\text{Al})$ 纤维中 Al 和 Y 以 $\text{Al}-\text{O}-\text{Y}$ 的形式存在, SiC 结晶程度更高, SiC 晶粒尺寸增大, 纤维直径进一步变小, 结构逐渐致密, 说明高温下 Al 和 Y 的掺杂起到了烧结致密化作用。

关键词: 碳化硅纤维; 含钇铝聚碳硅烷; 碘不熔化; 高温烧结

中图分类号: TQ343 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2789-11

网络出版时间: 2024-09-02



SiC 陶瓷基复合材料具有抗蠕变, 耐腐蚀, 高强度以及抗氧化等诸多优异性能, 是航空航天、燃气轮机、导弹烧蚀及核能工业等领域的关键热结构材料^[1-2]。高性能连续 SiC 陶瓷纤维作为增强 SiC 陶瓷基复合材料的增强体, 对提高陶瓷基复合材料的强度和韧性起关键作用^[3-5]。目前主流的先驱体转化法制备 SiC 陶瓷纤维是以聚碳硅烷(PCS)作为陶瓷先驱体, 经熔融纺丝得到细直径的原丝, 通过不熔化处理使其形成不溶不熔的交联结构, 再经过高温烧成完成有机—无机转化^[6]。该方法最早由 Yajima 等^[7-10]开发并用于制备第一代 SiC 陶瓷纤维, 但高温下高氧含量第一代 SiC 陶瓷纤维中的 SiC_xO_y 相在高温下会发生热分解, 形成 β -SiC 微晶, 导致纤维的结构疏松, 力学性能急剧下降, 严重影响了纤维的耐高温性能^[11-13]。

为了提高纤维的耐高温抗氧化性能, 日本 Ishikawa 等^[14-16]采用 PCS 与乙酰丙酮铝反应合成聚铝碳硅烷, 经纺丝、空气不熔化处理和烧成后得到 $\text{Si}-\text{Al}-\text{C}-\text{O}$ 纤维, 进一步在高温下通过碳热还原

反应脱去氧和富余碳, 最后在烧结助剂 Al 的作用下进行烧结致密化, 制备出了近化学计量的第三代含铝 SiC 纤维, 其抗拉强度和模量分别为 2.5 GPa 和 300 GPa, 在 1 900 °C 处理后强度保持不变。日本宇部兴产公司在此基础上生产了含异质元素铝的 Tyranno SA 纤维, 惰性气氛下可耐 2 200 °C 高温。中国国防科技大学^[17-19]突破国外技术封锁, 在完全独立自主的情况下成功制备得到连续含铝 SiC 纤维, 纤维表现出优异的耐高温性能和抗蠕变性能。Gou 等^[20]制备近化学计量比的多晶含铝 SiC 纤维, 在惰性气氛下高达 1 900 °C 时仍具有优异的高温稳定性, 纤维的抗蠕变性能与商业 Tyranno SA 纤维相当。Usukaw 等^[21]通过控制非晶 $\text{Si}-\text{Al}-\text{C}-\text{O}$ 纤维的氧含量及反应器系统有效地控制多晶含铝 SiC 纤维表面的晶粒尺寸, 减少纤维内部缺陷, 提高纤维的强度。Wang 等^[22]通严格控制原纤维中的氧含量为 10%, 制备得到的纤维表现出穿晶断裂行为和优异的耐高温性, 在 1 800 °C 暴露 1 h 和 10 h 后, 其抗拉强度的保留率分别可达 91%和 61%。杨大祥

收稿日期: 2024-04-10。 修订日期: 2024-04-26。

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

第一作者: 张 潇(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈建军(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-04-10. Revised date: 2024-04-26.

First author: ZHANG Xiao (1999—), female, Master candidate.

E-mail: 2715289873@qq.com

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

E-mail: chen@zstu.edu.cn

等^[23–25]采用 LPCS 热聚合法, 在先驱体中引入了致密化元素 Y、Al 及 Y/Al, 并探索了 SiC(Y)、SiC(Al) 及 SiC(Y/Al) 3 种高耐温性 SiC 纤维的制备。

Al 和 Y 作为常用的 SiC 结构陶瓷烧结助剂在高温下可以形成钇铝石榴石(YAG)液相体系, 有利于降低 SiC 陶瓷的烧结温度^[26], 实现 SiC 陶瓷致密化, 如果纤维在高温中能形成 YAG 相, 可以提高 SiC 纤维的性能。但有关掺 Y/Al 碳化硅陶瓷纤维制备的文献报道较少^[27–28]。合成纺丝性能优异的含 Y/Al 陶瓷先驱体是制备含钇铝 SiC 陶瓷纤维的关键之一, 由于 LPCS 的分子量较高, 目前文献^[25]报道的采用 LPCS 制备陶瓷先驱体的方法, 聚合时容易导致交联, 影响纺丝和纤维的性能。针对这个问题, 文章采用液态聚硅碳硅烷(PSCS)与乙酰丙酮钇、乙酰丙酮铝合成得到了分子量分布均匀、纺丝性能良好、低软化点的先驱体——含钇铝聚碳硅烷(PYACS), 并经过熔融纺丝、碘不熔化、高温烧成等工艺制得含钇铝 SiC 纤维, 对 PYACS 先驱体及各阶段纤维的组成、结构、形貌和性能进行表征, 并研究了 Si—C—O—(Y/Al)纤维在不同热处理温度下的组成结构及形貌演变。

1 实验

1.1 原料

PSCS 和乙酰丙酮钇为实验室自制; 乙酰丙酮铝(分析纯, 98%)购于上海麦克林生化科技有限公司; PCS 购买于苏州赛力菲陶纤有限公司; 正己烷(分析纯 AR, 99.0%)购买于杭州高景精细化工有限公司; 高纯氮气(99.999%)购买于杭州今工特种气体有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 乙酰丙酮钇的合成 将适量的六水合氯化钇放置在小烧杯中, 加入少量蒸馏水搅拌至白色粉末溶解完全, 加入乙酰丙酮后形成油水两相, 再加入适量的甲醛, 使反应液呈均相分散, 向上述溶液中滴加氨水, 反应液中逐渐产生白色沉淀物, 滴至混合溶液 pH 值为 6~7, 此时反应液为比较黏稠的固液混和物。通过抽滤得到的滤饼, 并用蒸馏水充分洗涤, 置于 45 °C 真空干燥, 制得的白色固体为乙酰丙酮钇。

1.2.2 PSCS 及 PYACS 的合成 将一定量的聚二甲基硅烷(PDMS)置于三口烧瓶中, 在 N₂ 的保护下升至 470 °C, 反应 42 h, 冷却后过滤得到淡黄色黏稠状的 PSCS 产品。取 0.4 g 乙酰丙酮钇、0.6 g 乙酰

丙酮铝置于三口烧瓶中, 与 20 g PSCS 均匀混合后, 在氮气的保护下聚合, 冷却后经溶解、过滤、减压蒸馏, 即得到橙黄色半透明的 PYACS 固态先驱体。

1.2.3 PYACS 的熔融纺丝及不熔化处理 将一定量的 PYACS 加入纺丝筒中, 在高纯氮气的保护下加热至 300 °C, 静置脱泡, 然后降至 240 °C, 用高纯氮气加压, 氮气流速为 0.1 L/min, 纺丝滚筒转速为 350 r/min, 经单孔熔融纺丝成纤, 缠绕至纺丝筒, 得到 PYACS 原纤维。将 PYACS 原纤维与碘按 3:5 的质量比置于玻璃容器中, 缓慢升温至 80 °C, 保温 3 h, 自然冷却到室温, 得到 PYACS 交联丝。

1.2.4 PYACS 交联丝的高温裂解及高温热处理 将 PYACS 交联丝放入 TL1200–12001 型电阻管式炉中, 通入 30 min 氮气, 在氮气的保护下 20 °C 到 400 °C 的升温速率为 150 °C/h, 400 °C 到 800 °C 的升温速率为 100 °C/h, 800 °C 到 1000 °C 的升温速率为 150 °C/h, 1000 °C 保温 1 h 烧成 Si—C—O—(Y/Al) 纤维。将热解后的 Si—C—O—(Y/Al) 纤维装入坩埚中, 放入 ZT–40–21Y 高温真空热压烧结炉中, 在氩气的保护下, 按一定的程序升至 1400、1600 °C 及 1900 °C 进行高温热处理。

1.3 样品表征

用 Nicolet iS50 型 Fourier 红外光谱仪测试样品的化学结构, 样品采用 KBr 压片制样法, 扫描范围为 400~4000 cm⁻¹。用 ESCALAB Xi + X 射线光电子能谱仪对样品的组成结构进行分析。用 PL-50plus (英国 PL 公司)型凝胶渗透色谱仪测定样品的分子量及分子量分布, 测试条件: 色谱柱型为 WAT045885 和 WAT045900 串联, 流动相为四氢呋喃, 测量流速为 1.0 mL/min, 标准工作曲线为聚苯乙烯。用瑞士 METTLER TOLEDO 公司 SDTA851 型热重分析仪在氮气气氛下研究样品的热质量损失过程, 升温速率为 10 °C/min。用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 分析产物物相组成, 测试条件 Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA。用 ZEISS Ultra 55 型热场发射扫描电子显微镜观察样品的表面及截面形貌。用宁波舜宇仪器有限公司的 CX40P 型金相显微镜对样品的直径进行观察。用 YG004 型电子拉伸强度仪对样品的抗拉强度进行测试表征。用 JEOL 公司的 120 kV 透射电子显微镜对样品的微观结构进行分析, 测试条件: 晶格分辨率 0.14 nm(HR), 0.20 nm(HC), 加速电压 40~120 kV, 冷束电子枪, LaB6 灯丝。

2 结果与讨论

2.1 PYACS 纤维的组成结构分析

图 1 为乙酰丙酮铝、乙酰丙酮钇、PSCS 及 PYACS 的红外光谱。由图 1 可见, PYACS 与 PSCS 的红外光谱相似, 未见明显的乙酰丙酮基的峰, 其特征峰主要有 C—H (2950 、 2900 cm^{-1})、Si—H (2100 cm^{-1})、Si—CH₃ (1250 、 1410 cm^{-1})、Si—CH₂—Si (1020 cm^{-1})、Si—C (830 cm^{-1})。计算红外谱中 Si—H 与 Si—CH₃ 的特征吸收峰吸光度的比值即 $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$, 可以相对表征 PYACS 的 Si—H 键含量, $A_{\text{Si-H}}/A_{\text{Si-CH}_3}$ 比值 PYACS (0.730) 比 PSCS (0.836) 有所减少, 该反应是以消耗 Si—H 为主, 在 Si—O—Si (1080 cm^{-1}) 处的峰加宽, 有 Si—O—Y、Si—O—Al 键生成^[29]。

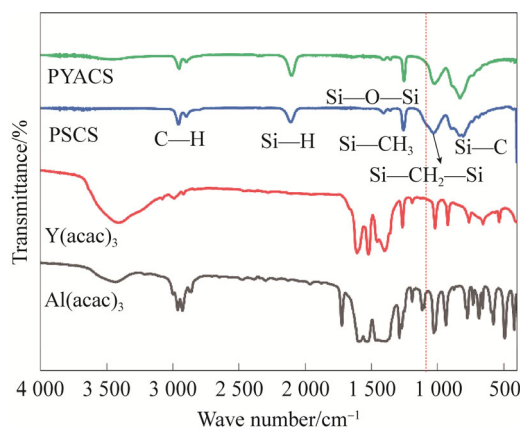


图 1 乙酰丙酮铝、乙酰丙酮钇、PSCS 及 PYACS 的红外光谱
Fig. 1 FT-IR spectra of Al(AcAc)₃, Y(AcAc)₃, PSCS and PYACS

通过元素特征光电子峰和结合能对 PYACS 进行了 XPS 分析, 如图 2 所示。由图 2 可见, XPS 的全扫描图谱上除了 Si 2p(100.7 eV)、Si 2s(151.79 eV)、C 1s(283.81 eV)和 O 1s(531.35 eV)的峰外, 还出现 Y 3d(155.00 eV)、Y 3p(299.75 eV)、Al 2s(117.72 eV)、Al 2s(74.11 eV)的能谱峰, 可见 Y 和 Al 有效引入到 PYACS 先驱体中。

对 Si 2p、C 1s、O 1s、Y 3d 和 Al 2p 进行了窄谱扫描分析如图 3 所示。由图 3 可见, Si 2p 的峰拟合为 Si—O(101.65 eV)、Si—C(100.81 eV)及 Si—H(100.81 eV); C 1s 的峰拟合主要为 C—Si(284.80 eV)、C—O(285.51 eV)及 C—H(284.08 eV); O 1s 的峰拟合主要为 O—C(531.50 eV)、O—Si 和 O—H(532.25 eV)、O—Al(534.03 eV)及 O—Y(530.54 eV)^[23, 30]; Y 3d 的峰拟合主要为 Y—O(153.18 eV)及(151.87 eV)^[31]; 由

于 Al 含量较低噪声较大, 没有拟合出 Al 2p 的峰。由文献[32]可以推断出反应具体的反应方程式如补充材料中的图 S1 所示, 乙酰丙酮铝和乙酰丙酮钇分子中的 =CH—O—键与 Si—H 键反应, =CH—O—键中的 C—O 键断裂的同时形成 Si—O 键, 从而形成 Si—O—Y、Si—O—Al, 由此可以推断出 Y 和 Al 是以 Si—O—Y、Si—O—Al 的形式存在, 这与红外光谱结果描述一致。

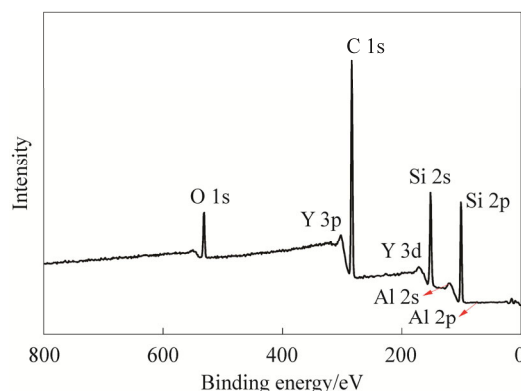


图 2 PYACS 的 XPS 全谱
Fig. 2 XPS full spectra of PYACS

PYACS 先驱体凝胶液相色谱曲线如补充材料中的图 S2 所示, 使用凝胶渗透色谱仪测得 PYACS 先驱体的数均分子量($\overline{M}_n$)、重均分子量($\overline{M}_w$)及分子量分布系数(PDI)分别为 1535、2549 和 1.66, 分子量分布均匀, 分子量分布系数较小, 有良好的纺丝性能, 连续纺丝时间可达 30 min, 连续纤维长度可达 1.98 km。

2.2 PYACS 交联纤维的组成结构分析

图 4 为 PYACS 纤维碘不熔化前后的红外光谱。由图 4 可见, 碘不熔化处理后, C—H (2950 、 2900 cm^{-1})键的强度明显下降, Si—H(2100 cm^{-1})键基本消失, Si—CH₃ (1250 、 1410 cm^{-1})、Si—CH₂—Si (1020 cm^{-1})、Si—C (830 cm^{-1})、Si—O—Si (1080 cm^{-1}) 键相对应的峰变得更宽, 并且形成了新的 C=C (1633 cm^{-1})键, 在交联过程中, 碘蒸汽促进了 Si—H、C—H 键和 Si—Si 键的断裂及纤维的氧化, Si—H 键基本消失, 形成了 Si—O—Si 交联结构^[33-35]。

采用差热分析仪(DTA)对不熔化前后 PYACS 纤维的 TG 曲线及 DSC 曲线进行了测量, 如图 5 所示。由图 5 可见, PYACS 纤维交联后, 先驱体的陶瓷产率从 39.61% 增加到 73.96%, 将质量损失过程分为 2 个阶段: 第 1 阶段为 $200\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 主要为较低分子量部分受热挥发, 会造成原纤维较大质量损失, 不熔化处理可以让分子间充分交联,

使交联纤维这一阶段质量损失显著降低；第 2 阶段为 550~800 °C，此阶段是有机物向无机物转

变的热分解转变过程，主要由有机基团的分解导致的。

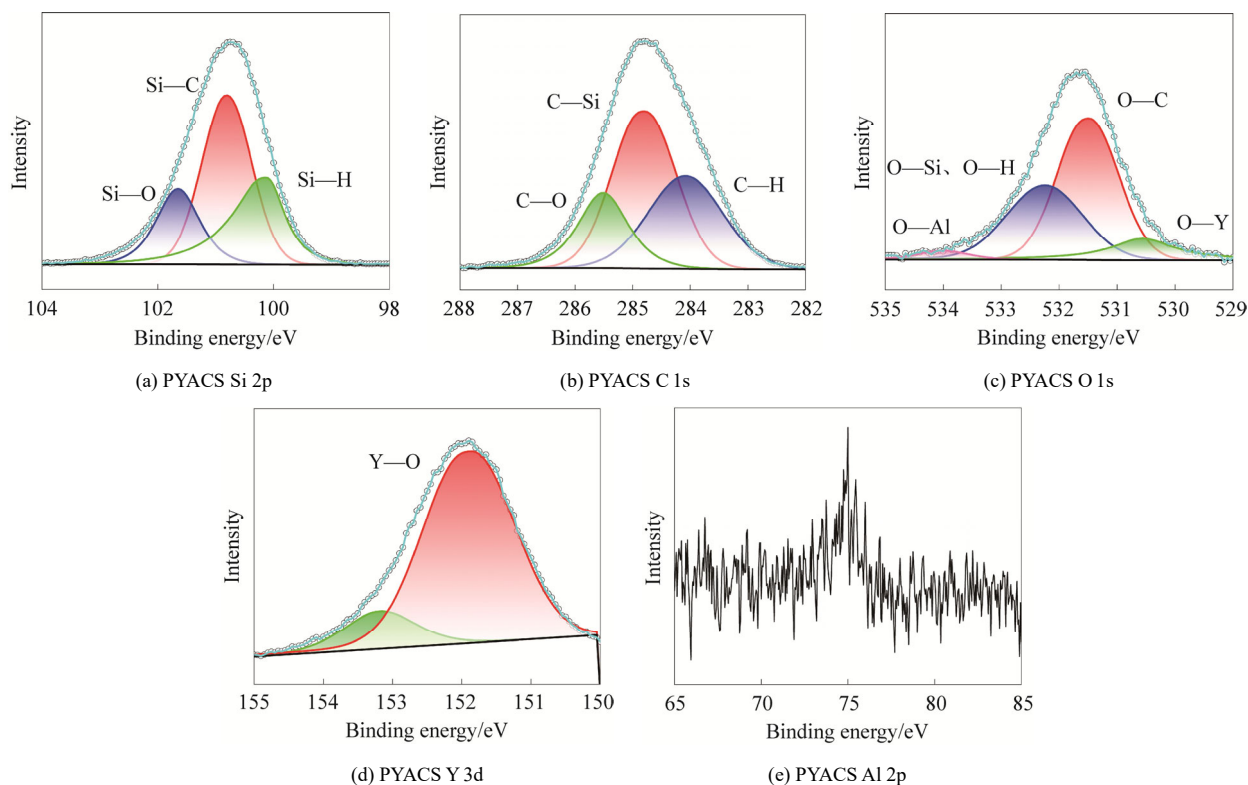


图 3 PYACS 先驱体的 XPS 窄扫描谱

Fig. 3 XPS narrow scan spectra of PYACS precursor

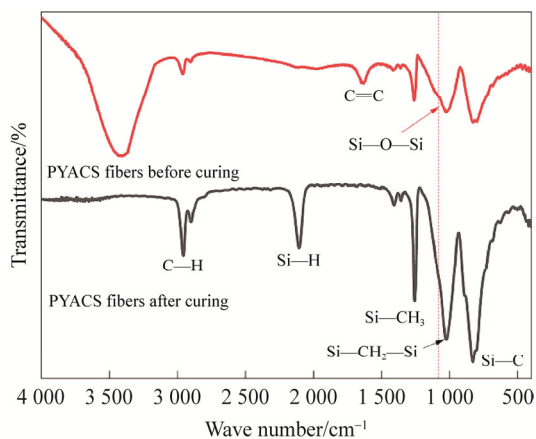


图 4 PYACS 纤维不熔化前后红外谱

Fig. 4 FT-IR spectra of PYACS fibers before and after iodine curing

图 6 为 PYACS 纤维在碘不熔化前后的 SEM 照片。由图 6a 和图 6b 可以看出，PYACS 纤维表面光滑平坦，截面致密均匀，测得直径为 $(10.3 \pm 1.5) \mu\text{m}$ 。由图 6c 和图 6e 可见，不熔化后的纤维截面致密，存在裂纹的原因是因为碘不熔化导致纤维中的氧化程度不一致，芯部氧化交联程度比表面低，导

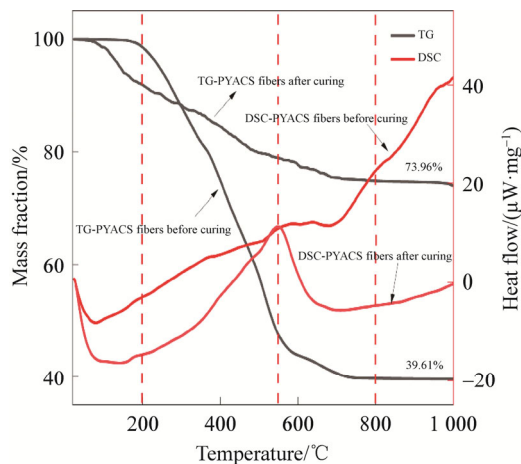


图 5 PYACS 纤维不熔化前后热裂解过程 TG—DSC 曲线
Fig. 5 TG—DSC curves of PYACS fibers pyrolysis process before and after iodine curing

致纤维中的应力不均匀所致^[34]。

2.3 Si—C—O—(Y/Al)纤维高温下的组成结构及形貌结构分析

在氩气保护下将烧成的纤维分别在 1 400、1 600 °C 及 1 900 °C 热处理 1 h 制得了样品 Si—

C—O—(Y/Al)—1 400 纤维、Si—C—O—(Y/Al)—1 600 纤维和 Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维, 研究热处理对纤维的影响。图 7 为 Si—C—O—(Y/Al) 纤维及其在不同温度下热处理的纤维的 XRD 谱。由图 7 可以看出, Si—C—O—(Y/Al) 纤维及 Si—C—O—(Y/Al)—1 400 纤维处于无定形态, 在 $15^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 有 1 个宽的 SiO₂ 相的特征峰^[35]。在 Si—C—O—(Y/Al)—1 600

纤维中可以看到明显 β -SiC 的衍射峰, Si—C—O—(Y/Al)—1900 纤维中 SiC 的结晶程度更高, β -SiC 的 3 个衍射峰更加尖锐, 并且可以观察到归属于 α -SiC 的衍射峰^[36]。根据 Scherrer 公式计算 Si—C—O—(Y/Al)—1 600 纤维和 Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维 β -SiC 晶粒的(111)、(220)和(311)晶面的平均尺寸分别为 15.2 nm 和 37.4 nm。

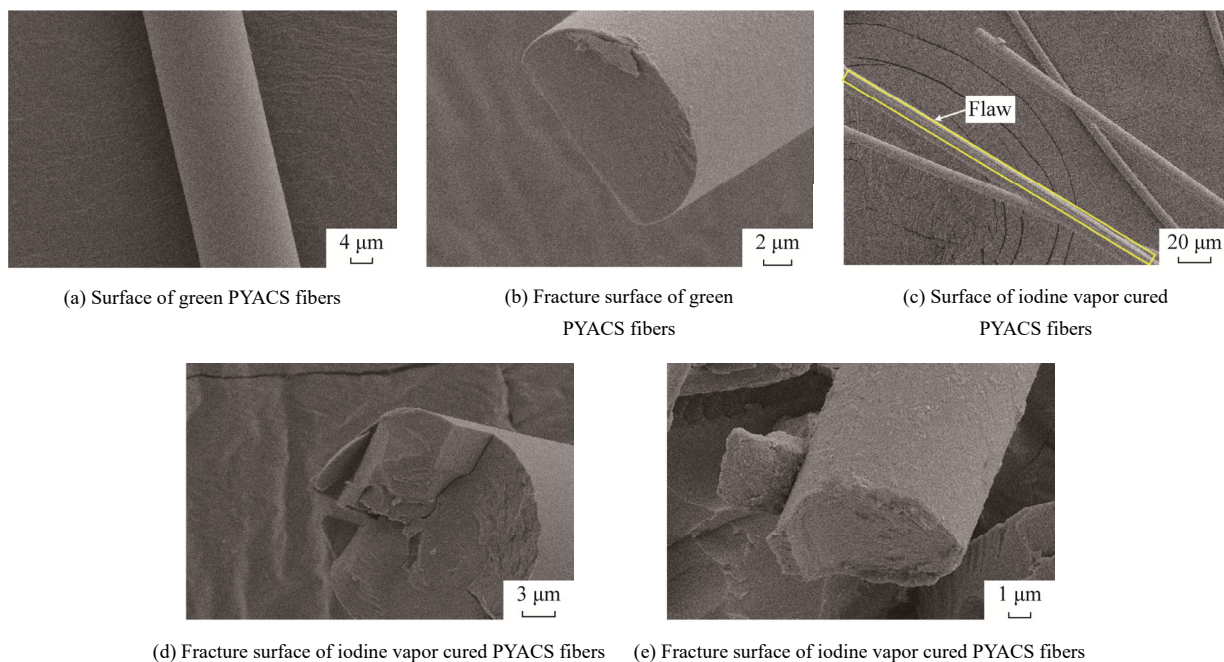


图 6 PYACS 原纤维和交联纤维的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of green PYACS fibers and iodine vapor cured PYACS fibers

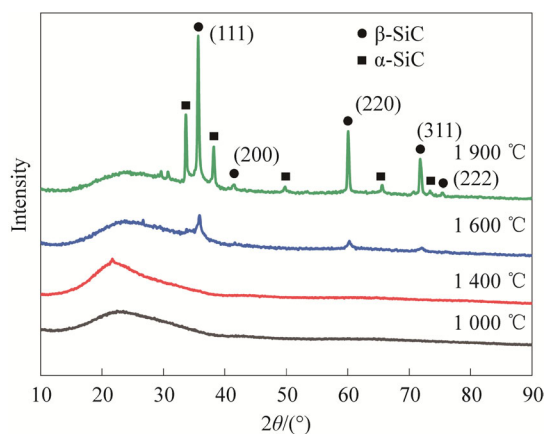


图 7 Si—C—O—(Y/Al) 纤维及其在不同热处理温度下的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of Si—C—O—(Y/Al) fibers fabricated at various heat treatment temperatures

采用金相显微镜测量 Si—C—O—(Y/Al) 纤维及其在不同热处理温度下的纤维直径, 如图 8 所示。由图 8 可以看出, 随着热处理温度的升高, 纤维直

径呈下降趋势。

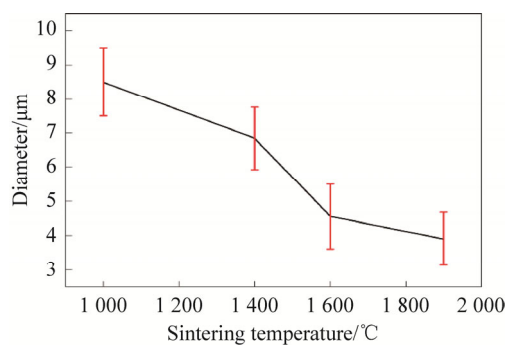


图 8 Si—C—O—(Y/Al) 纤维及其在不同热处理温度下的直径变化

Fig. 8 Diameter variation of Si—C—O—(Y/Al) fibers fabricated at various heat treatment temperatures

图 9 为 Si—C—O—(Y/Al) 纤维及其在氩气条件下不同温度下热处理 1 h 的表面和截面形貌照片。采用未掺杂异质元素 PCS 先驱体制备的 SiC 纤维在

氩气条件下 1 900 °C 温度进行热处理, 测得其 SEM 照片如图 10 所示。图 11 为 Si—C—O—(Y/Al) 纤维及其在不同温度下热处理的微结构演变示意图。由图 9a 和图 9b 可以看出, 纤维表面光滑, 截面致密, 无明显缺陷, 纤维直径为 9.5 μm , 力学强度为 0.95 GPa。根据图 11 的微结构演变示意图可以

将 Si—C—O—(Y/Al) 纤维高温热处理过程分为 3 个阶段:

1) 1 000~1 400 °C 阶段, 此时纤维中由无定形 SiC_xO_y 相组成、自由碳及 SiC 组成, 如图 9c 和图 9d 所示, 纤维表面光滑, 截面致密, 纤维直径为 6.8 μm 。

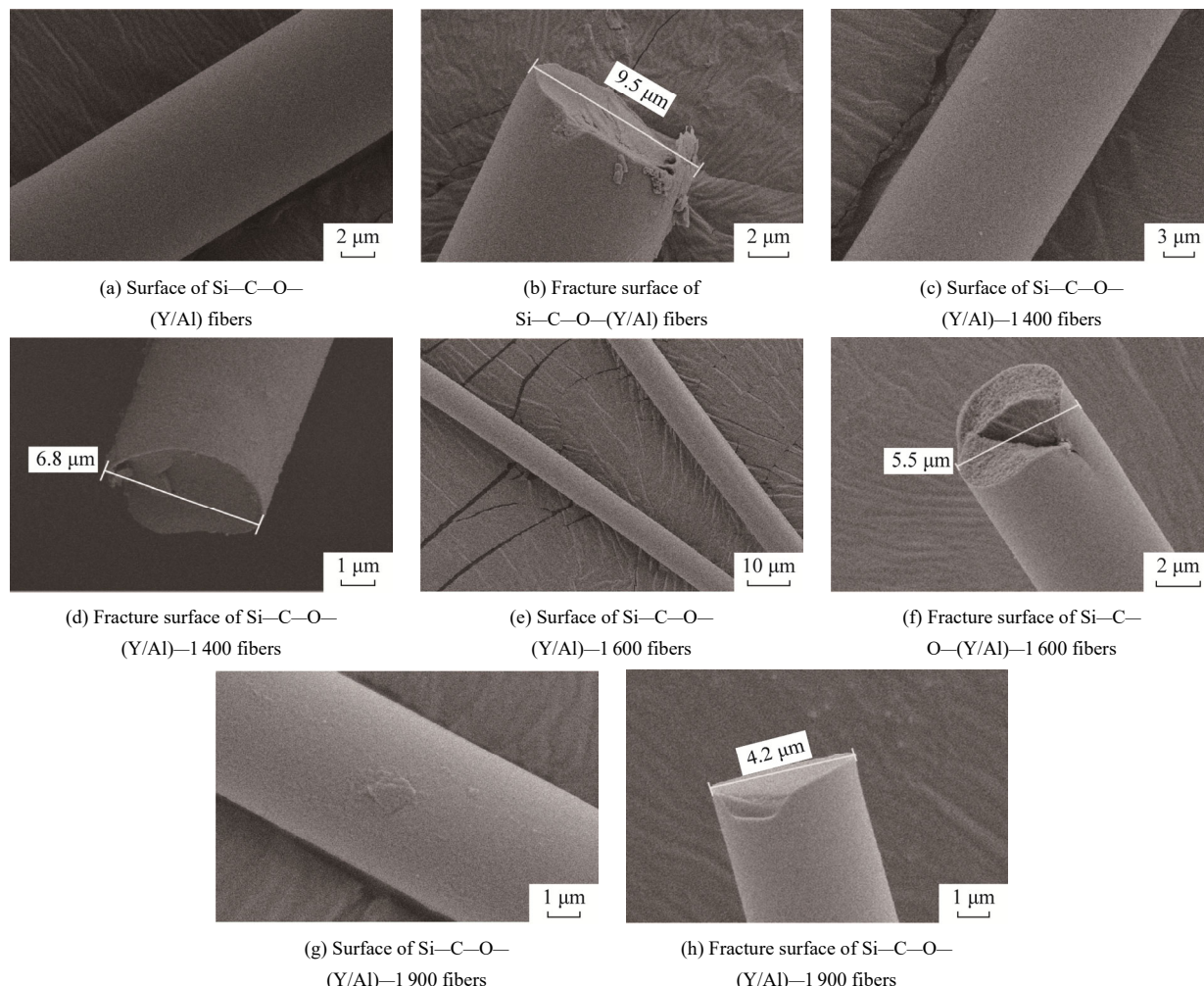


图 9 Si—C—O—(Y/Al) 纤维及其在不同温度下的 SEM 照片

Fig. 9 SEM photographs of Si—C—O—(Y/Al) fibers fabricated at various temperatures

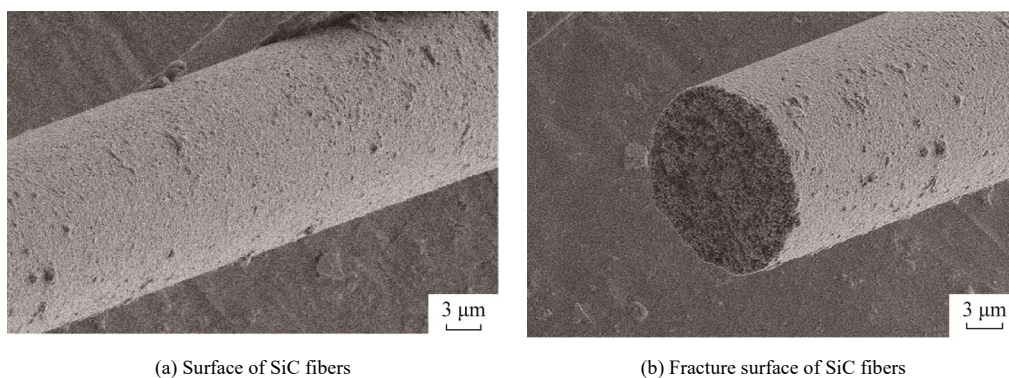


图 10 未掺杂异质元素 PCS 先驱体制备的 SiC 纤维 1 900 °C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 10 SEM photographs of SiC fibers prepared by undoped heterogeneous PCS precursor after heat treatment at 1 900 °C

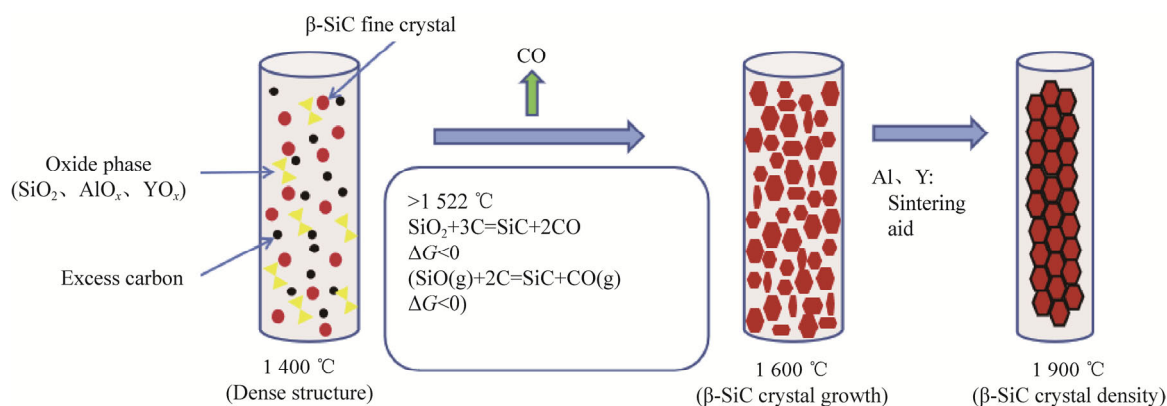


图 11 Si—C—O—(Y/Al)纤维在不同温度下的微结构演变示意图

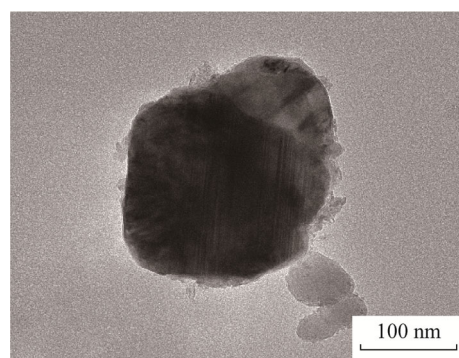
Fig. 11 Evolutions of Structure diagram of Si—C—O—(Y/Al) fibers at various temperatures

2) 1 400~1 600 °C阶段, 图 9e 和图 9f 为 Si—C—O—(Y/Al)纤维在 1 600 °C 热处理后的表面和截面形貌图, 与 Si—C—O—(Y/Al)纤维相比, Si—C—O—(Y/Al)—1 600 纤维的表面及截面都为疏松多孔结构, 主要由于在 1 522 °C 以上, 纤维中发生碳热还原反应, 生成 SiC 晶粒, 释放 CO 气体, 如图 11 所示^[37-39], 由于气体释放, 纤维收缩严重, 纤维直径为 5.5 μm。

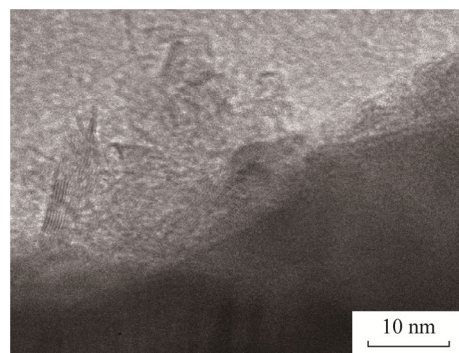
3) 1 600~1 900 °C阶段, 图 9g 和图 9h 为 Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维的表面与截面形貌图, 可以看出其表面与截面无明显缺陷, 与 Si—C—O—(Y/Al)—1 600 纤维相比, Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维中 β-SiC 晶粒尺寸增加, 纤维直径变细, 为 4.2 μm。图 10a 和图 10b 为未掺杂异质元素的 SiC 纤维经 1 900 °C 热处理后的表面与截面形貌 SEM 照片。由图 10a 和图 10b 可以看出, 由于 SiC_xO_y 相的分解, 纤维表面存在纳米孔隙及生成的 SiC 晶粒, 纤维内部疏松多孔。Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维的表面与截面相对于未掺杂异质元素的 SiC 纤维较为光滑, Al 和 Y 的存在有效抑制了 SiC 晶粒长大, 可减少在高温下纤维表面形成的 SiC 结晶颗粒和纳米孔隙。随着热处理温度的升高, Al 和 Y 起到烧结致密化作用。

图 12 为 Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维的 TEM 照片与其电子衍射图案。由图 12a 和图 12b 可以看出, Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维为纳米多晶结构, 有明显的晶格条纹, 部分晶粒包含有典型的堆垛层错结构。由图 12c 可以看出, Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维选区电子衍射图案斑点分别对应于 β-SiC 的 ($\bar{1}11$)、(111)和(200)晶面。

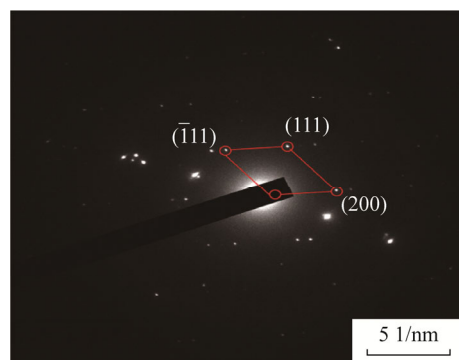
通过元素特征光电子峰和结合能对 Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维进行了 XPS 分析, 如图 13



(a) TEM photographs of Si—C—O—(Y/Al)—1 900 fibers



(b) TEM photographs of Si—C—O—(Y/Al)—1 900 fibers



(c) Si—C—O—(Y/Al)—1900 fibers electron diffraction pattern

图 12 Si—C—O—(Y/Al)—1 900 纤维的 TEM 照片与电子衍射图案

Fig. 12 TEM photographs and electron diffraction pattern of Si—C—O—(Y/Al)—1 900 fibers

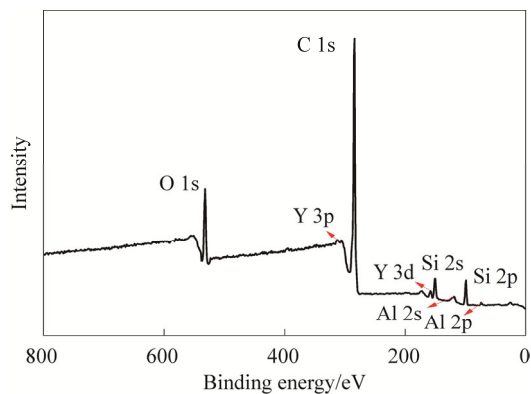


图 13 Si-C-O-(Y/Al)-1900 纤维的 XPS 全谱
Fig. 13 XPS full spectra of Si-C-O-(Y/Al)-1900 fibers

所示。XPS 的全扫描图谱上除了 Si 2p (99.27 eV)、

Si 2s (150.40 eV)、C 1s (284.29 eV) 和 O 1s (531.84 eV) 的峰外, 还有 Y 3d (154.70 eV)、Y 3p (312.68 eV)、Al 2s (118.73 eV)、Al 2p (73.74 eV) 的能谱峰, 可见 Y 和 Al 有效的引入 Si-C-O-(Y/Al)-1900 纤维中。

对 Si 2p、C 1s、Y 3d 和 Al 2p 进行了窄谱扫描分析如图 14 所示。由图 14 可见, Si 在纤维中主要以 Si-C(99.39 eV)的形式存在^[40], C 在纤维中主要以 C=C(284.76 eV)、C-C(285.40 eV)及 C-Si(281.91 eV)的形式存在^[26, 41]。对 Y 3d 进行峰拟合, 可以得到归属于 Y-O-Al(157.77 eV 及 159.89 eV)的 2 个峰, 对 Al 2p 进行峰拟合, 可以得到归属于 Al-O-Y(73.50 eV 及 74.15 eV)的 2 个峰^[42]。

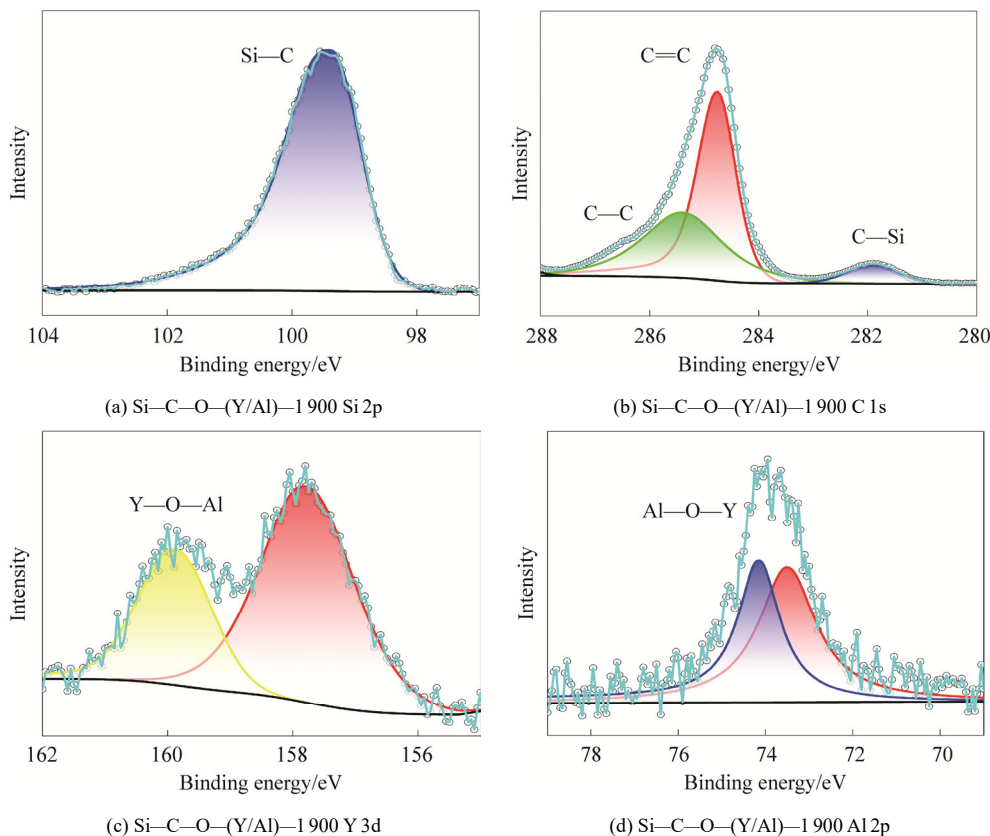


图 14 Si-C-O-(Y/Al)-1900 纤维的 XPS 窄扫描图谱
Fig. 14 XPS narrow scan spectra of Si-C-O-(Y/Al)-1900 fibers

3 结论

采用 PSCS 与乙酰丙酮钇、乙酰丙酮铝聚合得到 PYACS 先驱体, 经过熔融纺丝、碘不熔化、高温烧成等工艺, 制得含钇铝 SiC 陶瓷纤维, 结论如下:

1) 采用液态 PSCS 与乙酰丙酮钇、乙酰丙酮铝合成得到了分子量分布均匀、纺丝性能良好、低软

化点的 PYACS 先驱体, PYACS 先驱体中 Y 和 Al 以 Si-O-Y, Si-O-Al 的形式存在。

2) 采用熔融纺丝制备了 PYACS 纤维, 并通过碘不熔化有效实现纤维的交联, 在 1 000 °C 高温裂解获得非晶 Si-C-O-(Y/Al)纤维, 陶瓷产率为 73.96%。

3) 将 Si-C-O-(Y/Al)纤维在不同温度下热处理 1 h, 随温度升高, 纤维直径变细。其中, 1 400 °C

热处理后纤维仍为非晶态, 纤维表面光滑, 截面致密; 1 600 °C 热处理后可以观察到明显 β -SiC 的衍射峰, 高温下纤维发生碳热还原反应, 生成 SiC 晶粒, 释放 CO 气体, 纤维表面及截面都为疏松多孔结构, 纤维收缩, 直径变小; 1 900 °C 热处理后的纤维中 Al 和 Y 以 Al—O—Y 的形式存在, SiC 的结晶程度更高, β -SiC 晶粒尺寸增加, 纤维直径进一步变小, 结构逐渐致密, 高温下 Al 和 Y 的掺杂起到了烧结致密化作用。

参考文献:

- [1] 杨会永, 徐彬, 陈典, 等. SiC/SiC 复合材料抗氧化界面相的研究现状及展望[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1446–1456.
YANG Huiyong, XU Bin, CHEN Dian, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1446–1456.
- [2] ISHIKAWA H. Advances in SiC fibers for high temperature applications[M]//Advanced Inorganic Fibrous Composites V. Stafa: Trans Tech Publications Ltd., 2006: 17–23.
- [3] 李晓鸿, 张潇, 张梦娜, 等. 先驱体转化含铝碳化硅陶瓷纤维的制备研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(6): 1595–1610.
LI Xiaohong, ZHANG Xiao, ZHANG Mengna, et al. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(6): 1595–1610.
- [4] 余煜玺, 李效东, 曹峰, 等. 先驱体法制备含异质元素 SiC 陶瓷纤维的现状与进展[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(4): 371–375.
YU Yuxi, LI Xiaodong, CAO Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2003, 31(4): 371–375.
- [5] 杨大祥, 宋永才. 先驱体法制备连续碳化硅纤维工业化生产的现状与展望[J]. 机械工程材料, 2007, 31(1): 1–4.
YANG Daxiang, SONG Yongcai. Mater Mech Eng, 2007, 31(1): 1–4.
- [6] 沈杰. 含铝碳化硅纤维的制备及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
SHEN Jie. Preparation and properties of silicon carbide fiber containing aluminum[D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [7] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength[J]. Chem Lett, 1975, 4(9): 931–934.
- [8] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Development of a silicon carbide fibre with high tensile strength[J]. Nature, 1976, 261: 683–685.
- [9] YAJIMA S, OKAMURA K, HAYASHI J, et al. Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength[J]. J Am Ceram Soc, 1976, 59(7–8): 324–327.
- [10] YAJIMA S, OKAMURA K, HAYASHI J, et al. Synthesis of continuous SiC fibers with high tensile strength[J]. J Am Ceram Soc, 1976, 59(7/8): 324–327.
- [11] ZHENG C M, LI X D, WANG H, et al. Evolution of crystallization and its effects on properties during pyrolysis of Si—Al—C—(O) precursor fibers[J]. J Mater Sci, 2008, 43(9): 3314–3319.
- [12] 王珊人, 苟燕子, 王浩. 第三代 SiC 纤维及其在核能领域的应用现状[J]. 无机材料学报, 2020, 35(5): 525–531.
WANG Pengren, GOU Yanzi, WANG Hao. J Inorg Mater, 2020, 35(5): 525–531.
- [13] 吴爽, 苟燕子, 王永寿, 等. 高温热处理对国产 KD—SA 型 SiC 纤维组成结构与力学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2023, 38(5): 569–576.
WU Shuang, GOU Yanzi, WANG Yongshou, et al. J Inorg Mater, 2023, 38(5): 569–576.
- [14] ISHIKAWA T, ODA H. Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane[J]. J Eur Ceram Soc, 2016, 36(15): 3657–3662.
- [15] ISHIKAWA T, ODA H. Structural control aiming for high-performance SiC polycrystalline fiber[J]. J Korean Ceram Soc, 2016, 53(6): 615–621.
- [16] 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.
- [17] 曹峰. 耐超高温碳化硅纤维新型先驱体研究及纤维制备[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2002.
CAO Feng. Study on novel precursors to prepare super-high temperature resistant SiC fibers[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2002.
- [18] 余煜玺. 含铝碳化硅纤维的连续化制备与研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2005.
YU Yuxi. Preparation and investigation of continuous aluminum-containing silicon carbide fibers[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005.
- [19] 赵大方. SA 型碳化硅纤维的连续化技术研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.
ZHAO Dafang. Research on continuous preparation of SA type SiC fiber[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008.
- [20] GOU Y Z, JIAN K, WANG H, 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): 2050–2059.
- [21] USUKAWA R, ISHIKAWA T. High-performance SiC—polycrystalline fiber with smooth surface[J]. Ceramics, 2018, 1(1): 165–174.
- [22] WANG P R, GOU Y Z, 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.
- [23] 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.
- [24] 杨大祥, 宋永才. 控制含钇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, 2008, 37(S 1): 619–622.
- [25] 杨大祥. PCS 和 PMCS 的新合成方法及高耐温性 SiC 纤维的制备研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2008.
YANG Daxiang. Novel methods for the synthesis of PCS and PMCS and production of high temperature resistant SiC fibers[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008.
- [26] NEHER R, HERRMANN M, BRANDT K, et al. Liquid phase formation in the system SiC, Al₂O₃, Y₂O₃[J]. J Eur Ceram Soc, 2011, 31(1/2): 175–181.
- [27] 王珊人. 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. Research on sintering densification mechanism and high temperature properties of SA type SiC fiber[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2020.
- [28] YANG D X, SONG Y C. Preparation and properties of SiC fibers containing yttrium and aluminum[J]. Key Eng Mater, 2008, 368–372: 827–830.
- [29] 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, 2004, 32(12): 25–28.
- [30] 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[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [31] COETSEE E, TERBLANS J J, SWART H C. XPS analysis for degraded Y_2SiO_5 : Ce phosphor thin films[J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(22): 6641–6648.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] HONG J, CHO K Y, SHIN D G, et al. Room temperature reaction of polycarbosilane with iodine under different atmospheres for polymer-derived silicon carbide fibres[J]. RSC Adv, 2015, 5(102): 83847–83856.
- [36] 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.
- [37] CHEN Y H, CHEN Z K, ZHANG R Q, et al. Structural evolution and mechanical properties of Cansas–III SiC fibers after thermal treatment up to 1700 °C[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(10): 5036–5045.
- [38] WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R. The fate and role of *in situ* formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2020, 109: 100623.
- [39] USUKAWA R, ODA H, ISHIKAWA T. Conversion process of amorphous Si–Al–C–O fiber into nearly stoichiometric SiC polycrystalline fiber[J]. J Korean Ceram Soc, 2016, 53(6): 610–614.
- [40] BUET E, SAUDER C, POISSONNET S, et al. Influence of chemical and physical properties of the last generation of silicon carbide fibres on the mechanical behaviour of SiC/SiC composite[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(3): 547–557.
- [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: 国防科学技术大学, 2017.
- CAO Shiyi. Relationship between composition, microstructure and properties of KD series continuous silicon carbide fibers[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2017.
- [42] PAWLAK D A, WOŹNIAK K, FRUKACZ Z, et al. ESCA studies of yttrium aluminum garnets[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(9): 1454–1461.

Fabrication and Performance of SiC Ceramic Fibers Containing Yttrium and Aluminum

ZHANG Xiao, CHEN Jianjun, LI Xiaohong, ZHANG Mengna, LU Junchong

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Extended Abstract

Introduction The SiC_xO_y phase in SiC fibers will decompose at high temperature, which results in the loose structure, declining mechanical performance, and lowering the high temperature resistance of the fibers. Introduction of some elements can play the role of sintering assistant at high temperature. Nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers can improve the oxidation resistance of fibers at high temperature. Al and Y are commonly used as sintering additives for SiC ceramics. Al and Y can form yttrium aluminum garnet (YAG) liquid phase at high temperature. The YAG liquid phase is conducive to reduce the sintering temperature and improve the densification of SiC ceramics. If the SiC fibers can form YAG phase at high temperature, the performance of SiC fibers can be improved. In this work, the both Y and Al are introduced for the fabrication of high performance SiC fibers.

Methods A certain amount of polydimethylsilane (PDMS) was placed in a flask, raised to 470 °C and hold for 42 h in N_2 , then cooled to room temperature, filtered to obtain yellowish viscous polysilacarbosilane (PSCS). 0.4 g yttrium acetylacetonate ($Y(AcAc)_3$) and 0.6 g aluminum acetylacetonate ($Al(AcAc)_3$) were uniformly mixed with 20 g PSCS in a flask, polymerized in N_2 , and then dissolved, filtered, and distilled under vacuum to obtain polyyttrio-aluminocarbosilane (PYACS) precursor.

A certain amount of PYACS precursor was added to a spinning cylinder, heated to 300 °C in N_2 , for defoaming, then reduced to 240 °C. Using a pressurized N_2 (flow rate of 0.1 L/min), the melt was extruded through a single hole spinneret and the fiber was stretched and wound on a spool by a drafting device at a winding speed of 350 r/min. Curing of the fibers was carried out by exposing fibers in iodine with mass ratio of 3:5, covered with glass and placed in oven. The system was heated up to 80 °C for 3 h, then cooling to room temperature.

PYACS fibers were pyrolysed in N_2 and converted into ceramic fibers at different temperature schedule, such as 20 °C to 400 °C with a heating rate of 150 °C/h, 400 °C to 800 °C with a heating rate of 100 °C/h, 800 °C to 1 000 °C with heating rate of 150 °C/h. Si-C-O-(Y/Al) fibers are fired at 1 000 °C for 1 h. The Si-C-O-(Y/Al) fibers were heated to 1 400, 1 600 and 1 900 °C in argon according to certain procedures.

Results and discussion Due to the higher molecular weight of polycarbosilane (LPCS), it tends to crosslink during polymerization, which is notably affecting the spinning properties and fiber characteristics. To solve this problem, PYACS fibers were synthesized by addition of $Y(AcAc)_3$ and $Al(AcAc)_3$ into liquid PSCS, providing uniform molecular weight with excellent spinnability. The Y and Al elements are effectively introduced into the PYACS precursor as the form of Si-O-Y and Si-O-Al. PYACS fibers were obtained successfully by melt-spinning and iodine vapor curing. The cross-linking of fibers can be achieved with the iodine vapor curing, where iodine plays the critical role of accelerating the cleavage of Si-H, Si-Si, and C-H bonds, and recombination to form cross-linked networks of Si-O-Si. The amorphous Si-C-O-(Y/Al) fibers were obtained by pyrolysis at 1 000 °C, and the ceramic yield was 73.96%. The effects of different heat treatment temperatures (1 400, 1 600, 1 900 °C) on the morphology and structure of the Si-C-O-(Y/Al) fibers were investigated. After heat treatment at 1 400 °C, the fibers remained amorphous, with smooth surface and dense cross section. After heat treatment at 1 600 °C, the fibers have obvious β -SiC diffraction peak. And the fibers surface and the cross sections are loose porous structure, the diameter becomes smaller. The degradation reaction occurs in the fibers may be the main reason for the formation of porous degraded fibers, SiC grains are formed in Si-C-O-(Y/Al) fibers, and the release of CO gas. After heat treatment at 1 900 °C, the crystalline degree of SiC fibers doped with Al and Y is higher, the grain size increases, and the fibers diameter decreases further. Al and Y in Si-C-O-(Y/Al) fibers exist as Al-O-Y at 1 900 °C. The doping of Al and Y plays a role of sintering additives at high temperature.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as following. The Y and Al elements are effectively introduced into the PYACS precursor as the form of Si-O-Y and Si-O-Al. The crosslinking of fibers can be achieved with the iodine vapor curing. The amorphous Si-C-O-(Y/Al) fibers were obtained by pyrolysis at 1 000 °C, and the ceramic yield was 73.96%. The effects of different heat treatment temperatures (1 400, 1 600, 1 900 °C) on the morphology and structure of the fibers were investigated. After heat treatment at 1 400 °C, the fibers remained amorphous, with smooth surface and dense cross section. After heat treatment at 1 600 °C, the fibers have obvious β -SiC diffraction peak. The surface and cross section of the fibers are loose and porous structures. After heat treatment at 1 900 °C, the crystalline degree of SiC fibers is higher, the grain size of SiC is increased, the diameter of the fibers is further reduced, and the structure is gradually densified. Al and Y in Si-C-O-(Y/Al) fibers exist as Al-O-Y at 1 900 °C. This study demonstrates that the presence of Al and Y can reduce the formation of SiC crystal particles and nano-pores on the fiber surface at high temperature. The doping of Al and Y plays a role in the sintering densification of SiC fibers. This work has practical significance for the fabrication of SiC fibers containing heterogeneous element.

Keywords silicon carbide ceramic fiber; polyyttrio-aluminocarbosilane; iodine vapor curing; sintering