



含铝 SiC 陶瓷纤维的结构演化机制与力学性能研究

孙 鑫, 陈建军, 胡德枫

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为研究先驱体结构、氧引入机制与碳化硅纤维结构演化及力学性能之间的内在联系, 采用聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS) 和乙酰丙酮铝 (Aluminium (III) acetylacetonate, $Al(acac)_3$) 反应合成聚铝碳硅烷 (Polyaluminocarbosilane, PACS) 先驱体, 经熔融纺丝制备出不同直径的原纤维, 并通过空气不融化、高温热解和高温烧结等工艺获得不同直径的 SiC(Al) 陶瓷纤维。通过 FTIR、XRD 和 SEM 等表征手段, 结合拉伸试验系统研究先驱体结构、氧含量与纤维结构演化及力学性能的关系。结果表明: 直径为 10.46 μm 的 SiC(Al) 陶瓷纤维综合力学性能最佳, 其拉伸强度、完成不融化后的增重率和凝胶含量以及 Weibull 模数分别为 1.62 GPa、11.5%、94.1% 和 19.03。纤维内部的杂质颗粒、孔洞及微裂纹等缺陷, 是导致其强度降低的根本原因; 缺陷尺寸越大、缺陷越密集, 其应力集中效应越强。该研究揭示了先驱体结构、氧引入机制与纤维缺陷形成之间的联系, 为高性能含铝 SiC 纤维的制备及力学性能提升提供了参考价值。

关键词: 先驱体转化法; 含铝 SiC 陶瓷纤维; 直径; 缺陷; 拉伸强度

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2026)07-0456-09

引文格式: 孙鑫, 陈建军, 胡德枫. 含铝 SiC 陶瓷纤维的结构演化机制与力学性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(4): 456-464.

Reference Format: SUN Xin, CHEN Jianjun, HU Defeng. A study on the structural evolution mechanism and mechanical properties of aluminium-containing SiC ceramic fibers[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(4): 456-464.

A study on the structural evolution mechanism and mechanical properties of aluminium-containing SiC ceramic fibers

SUN Xin, CHEN Jianjun, HU Defeng

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

Abstract: To investigate the intrinsic relationship between precursor structure, oxygen introduction mechanisms, and the structural evolution and mechanical properties of silicon carbide fibers, polyaluminocarbosilane (PACS) precursors were synthesized by reacting polycarbosilane (PCS) with aluminium (III) acetylacetonate ($Al(acac)_3$). The precursors were processed into fibrils with varying diameters via melt spinning. Subsequently, these fibrils were air cured, pyrolyzed and high-temperature sintered to prepare SiC(Al) ceramic fibers with varying diameters. The relationship between precursor structure, oxygen content, fiber structural evolution, and mechanical properties was investigated using characterization techniques such as FTIR, XRD and SEM, in conjunction with tensile testing systems. The results showed that the SiC(Al) ceramic fiber with a diameter of 10.46 μm exhibited the best overall mechanical properties, specifically a tensile strength of 1.62 GPa and a Weibull modulus of 19.03. This fiber also achieved an optimal air-curing performance, with a weight gain of 11.5% and a gel content as high as 94.1%. Impurities, voids, and microcracks within the fiber structure are the fundamental causes

收稿日期: 2025-11-07 网络出版日期: 2026-03-05

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

作者简介: 孙 鑫(1999—), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事陶瓷纤维方面的研究。

通信作者: 陈建军, E-mail: chen@zstu.edu.cn

of its reduced strength; the larger the defect size and defect counts, the stronger the stress concentration effect. This study elucidates the relationship between the chemical structure of precursors, oxygen introduction mechanisms, and fiber defect formation, providing valuable insights for the preparation and mechanical properties improvement of high-performance aluminium-containing SiC fibers.

Key words: precursor derived method; aluminium-containing SiC ceramic fibers; diameter; defects; tensile strength

0 引言

碳化硅(SiC)纤维兼具高强度、高模量、优异的耐热性、抗氧化性以及辐照条件下低活性和良好的电磁吸收性等优异的性能^[1],在航空航天、核能和武器装备等领域展现出广阔的应用前景^[2]。自 Yajima 等^[3-4]1975 年首次以聚碳硅烷(PCS)为前驱体制备连续 SiC 纤维以来, SiC 纤维已由第一代富氧富碳型快速发展至第三代近化学计量比型。

第一代 SiC 纤维采用空气不熔化工艺,其氧含量偏高且内部存在大量自由碳,导致纤维强度在 1200 °C 以上的高温环境下急剧下降,严重制约了 SiC 纤维在高温领域的应用^[5]。第二代 SiC 纤维采用电子束辐照交联工艺,纤维中的氧含量得到有效降低^[6]。相较于第一代,第二代 SiC 纤维的耐高温性和抗蠕变性能均有一定程度的提升,但由于先驱体本身富碳(碳硅比为 2),制备的 SiC 纤维碳含量偏高(碳硅比为 1.4),高温抗氧化性能仍不够理想^[7]。为进一步提高 SiC 纤维的性能,日本碳公司、宇部兴产公司和美国 Dow Corning 公司分别采用不同的技术路线研制出了第三代近化学计量比的 SiC 纤维,商品牌号分别为 Hi-Nicalon S、Tyranno SA 和 Sylramic。Hi-Nicalon S 纤维在室温下的拉伸强度为 2.6 GPa,弹性模量为 340 GPa;经氩气气氛升温至 1600 °C 保温 10 h 或在空气条件下升温至 1400 °C 保温 10 h 处理后,其拉伸强度仍能保持在 1.8 GPa^[8-9]。Tyranno SA 纤维在室温下的拉伸强度为 2.8 GPa,弹性模量为 375 GPa;在氩气气氛中升温至 2000 °C 保温 1 h 后,纤维拉伸强度为 2.24 GPa;在空气气氛中升温至 1000 °C 和 1300 °C 各保温 100 h 后,纤维拉伸强度分别达到 2.8 GPa 和 1.5 GPa^[10-11]。Sylramic 纤维在室温下的拉伸强度为 3.2 GPa,弹性模量为 400 GPa;在氩气气氛中升温到 1550 °C 保温 10 h 后拉伸强度仍可保持 2.8 GPa 以上;在空气气氛中升温至 1370 °C 保温 12 h 后强度达到 2.1 GPa^[12]。三代 SiC 纤维的拉伸强度均在 3.0 GPa 左右,耐高温性、高温抗氧化性和抗蠕变性能等方面显著提高^[13]。

铝(Al)元素在 SiC 粉末烧结过程中常作为高效烧结助剂,研究人员据此将 Al 元素引入 SiC 纤维体系中,以期实现纤维在高温烧结过程中的致密化调控^[14]。为制备高性能第三代含铝 SiC 纤维,研究人员围绕纤维组成、结构调控及缺陷控制等关键方向开展了系统研究。在组成结构方面,Usukawa 等^[15]研究了非晶 Si-C-Al-O 纤维向近化学计量比多晶 SiC 纤维的转化过程。Gou 等^[16]以聚铝碳硅烷(PACS)为前驱体成功制备了近化学计量比 SiC 纤维,其室温下拉伸强度为 2.6 GPa,耐高温性达 1900 °C。Wang 等^[17]探究了 SiC 纤维“皮芯”结构的形成机理,指出表面富碳层与内部 SiC_xO_y 相分解产生的 SiO 气体反应是形成该结构的关键。在缺陷控制方面,楚增勇等^[18]研究发现 SiC 纤维中的缺陷主要包括多种表面缺陷(如孔洞、黏附物等)和各种尺寸的内部缺陷(如孔簇、颗粒和单孔等)。Taylor 等^[19]通过对 Nicalon 纤维断口形貌分析后发现,纤维强度与缺陷类型之间并没有本质的对应关系,即同等尺寸的缺陷,不管其类型差异如何,对纤维的脆性断裂都起着同等级别的作用,但纤维强度与裂纹半径的平方根成反比。以上研究表明, SiC 纤维的缺陷主要源于制备过程中 SiC_xO_y 非晶相的分解,且该分解与纤维直径密切相关。然而,目前关于不同直径对 PACS 结构、氧含量引入控制以及缺陷结构与拉伸性能耦合的研究仍较少。

本文通过乙酰丙酮铝(Al(acac)₃)和聚碳硅烷在一定温度下聚合制备出可纺性良好的聚铝碳硅烷(PACS)。采用单孔纺丝,在收丝速度一定的条件下,通过不同纺丝孔径制备不同直径的原纤维,经空气不熔化、高温热解和高温烧结工艺制备出 SiC(Al)纤维。系统研究原纤维直径对含铝 SiC 纤维结构演化、氧含量控制、缺陷形成及拉伸性能的影响。本文为含铝 SiC 纤维的制备与力学性能调控提供参考。

1 实验与表征

1.1 实验原料

聚碳硅烷,实验室自制;乙酰丙酮铝(分析纯

AR, 99.0%), 杭州米克化工仪器有限公司; 氮气(99.99%)和氩气(99.999%), 杭州今工特种气体有限公司; 正己烷(分析纯 AR, 99.0%), 杭州高景精细化工有限公司。

1.2 不同直径含铝 SiC 纤维的制备

图 1 为含铝 SiC 纤维的制备流程示意图。首先称取 10 g 由聚碳硅烷(200 g)和乙酰丙酮铝(14.52 g)聚合所得的 PACS 置于纺丝筒中, 加热至 340~360 °C 并保温 1~2 h 以脱除气泡; 温度降至适宜纺丝的要求(300~310 °C), 在氮气流速 0.1 mL/min、

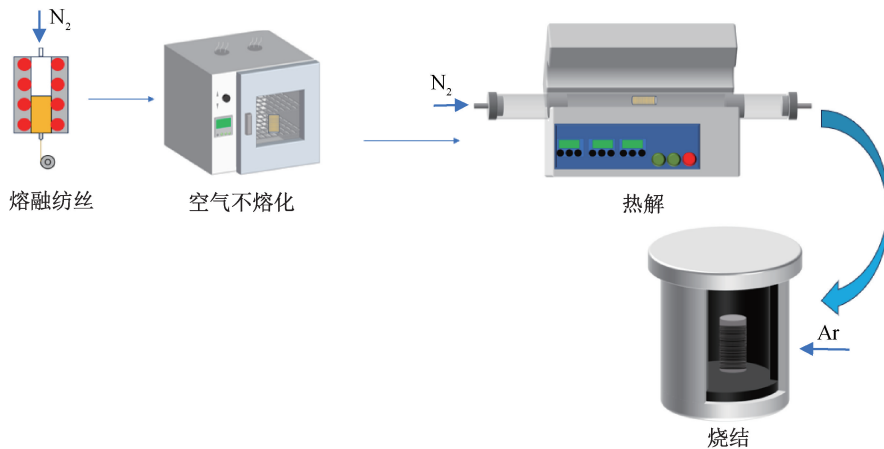


图 1 不同直径含铝 SiC 纤维的制备流程图

1.3 分析与表征方法

1.3.1 形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU3500型, 日立高新技术公司)对纤维的表面与截面形貌进行观察分析; 测试前对样品进行喷金处理。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS GeminiSEM 500, 卡尔蔡司股份公司)配备的 EDS 能谱仪定性分析纤维截面元素组成。

1.3.2 相组成表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型, 德国布鲁克公司)对纤维的相组成进行测试。扫描角度为 10°~80°, 扫描速度为 10 (°)/min。

1.3.3 化学结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, Tensor27 型, 德国布鲁克公司)对原纤维空气不熔化前后的化学结构进行测试。固体样品与 KBr 混合压片制样, 液体样品采用涂膜法, 在 KBr 压片上进行涂膜制样, 扫描范围 400~4000 cm⁻¹。

1.3.4 凝胶含量测试

采用索氏提取器进行纤维凝胶含量测试, 将滤纸在索氏提取器中循环提取 12 h 后, 烘干裁剪成均匀

收丝速度 450 r/min 的条件下, 通过不同孔径制备出直径分别为 35.39、24.79、16.42 μm 和 13.38 μm 的原纤维(分别标记为 A、B、C、D); 将 4 种原纤维在 170~190 °C 空气气氛中进行不熔化处理, 再将不熔化后的纤维置于管式炉中, 在氮气气氛下, 于 1100 °C 热解 1 h, 得到 Si-C-Al-O 纤维(分别标记为 A₁、B₁、C₁、D₁); 将 Si-C-Al-O 纤维在氩气气氛中依次于 1600 °C 保温 1 h 和 1800 °C 保温 30 min, 获得 SiC(Al) 纤维(分别标记为 A₂、B₂、C₂、D₂)。

大小后称重, 滤纸重量记为 W₁。取不熔化纤维用滤纸包好后称重, 滤纸和纤维的重量记为 W₂。将包有纤维的滤纸置于索氏提取器中循环提取 12 h 后, 烘干称重, 剩余部分记为 W₃。凝胶含量 G 按式(1)计算:

$$G/\% = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100 \quad (1)$$

1.3.5 力学性能测试

采用电子拉伸强度仪(YG004 型, 常州新纺检测仪器设备有限公司)对不同直径单根纤维的抗拉强度进行测试表征。采用金相显微镜(CX40P, 宁波舜宇仪器有限公司)对纤维的直径进行测量。拉伸强度测试根据《连续碳化硅纤维测试方法 第 5 部分: 单纤维拉伸性能》(GB/T 34520.5—2017)进行, 拉伸强度由拉伸载荷除以试样纤维的截面积计算。拉伸强度 σ 可按式(2)计算:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2)$$

其中: σ 表示拉伸强度, MPa; F 表示最大拉伸载荷(破坏载荷)的数值, N; A 表示单纤维的截面面积的数值, 此处视单纤维截面为圆形, 数值根据测得的直径由圆的面积公式直接给出, mm²。

2 结果与讨论

2.1 PACS 原纤维结构演化分析

表 1 为不同工艺阶段纤维直径的变化情况。从表 1 可知:SiC(Al)纤维的直径主要经历 3 次变化,在熔融纺丝阶段,通过控制纺丝孔径(在收丝速率恒定的条件下)可获得不同直径的原纤维,纤维经空气不熔化处理后仍为有机结构;当在氮气保护下于 1100 °C 进行热解时,纤维发生从有机到无机转化的裂解反应,并释放氢气、甲烷等小分子气体^[20],纤维体积显著收缩,直径明显减小,且由于采用石墨纸筒进行收丝,石墨纸筒张力也会促使纤维径向收缩;在烧结阶段,SiC_xO_y 相分解与 Al 促进的致密化进一步减小纤维直径。综上,通过纺丝、热解和烧结三个阶段的调控, SiC(Al)纤维的直径显著减小。

表 1 不同工艺处理后纤维直径的变化

样品编号	直径/ μm		
	原纤维	热解	烧结
1	35.39	28.31	25.48
2	24.79	20.59	18.53
3	17.42	14.79	13.31
4	13.38	11.37	10.46

图 2 为 Si-C-Al-O 纤维的 XRD 谱图。由图 2 可知: 2θ 为 35.68°、60.14°、71.90° 处分别出现了 β -SiC 的(111)、(220)和(311)晶面衍射峰,但衍射峰较为模糊,且(220)与(311)衍射峰未能有效分离。因此, Si-C-Al-O 纤维虽然生成 β -SiC 微晶,但结晶程度较低,仍以无定形结构为主。

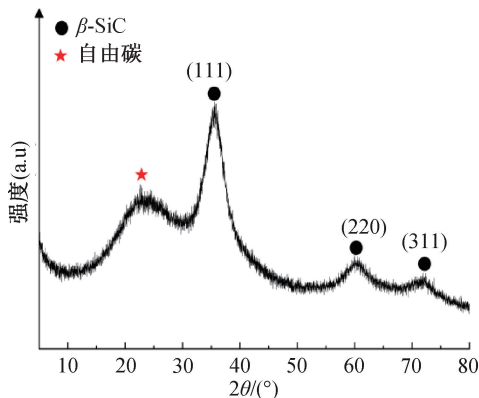


图 2 Si-C-Al-O 纤维的 XRD 谱图

图 3 为不同直径 Si-C-Al-O 纤维的截面 SEM 图,4 种纤维均呈现致密截面,表面未见明显 SiC 晶粒,进一步说明此阶段 SiC_xO_y 相尚未发生明显分解。综上,不同直径的纤维在热解后均形成了结构致密的无定形 SiC_xO_y 相,需要进一步通过高温烧结来改变其晶体结构。

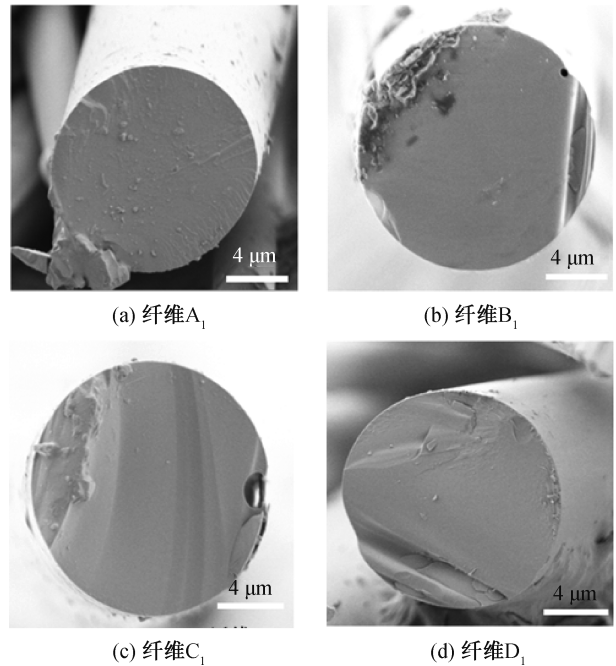


图 3 不同直径 Si-C-Al-O 纤维的截面 SEM 图

2.2 氧含量的控制与富碳层形成研究

2.2.1 空气不熔化处理的影响

图 4 为纤维 D 在空气不熔化处理前后的红外光谱图。图 4 表明:3680 cm^{-1} 处为 Si-OH 键的吸收峰,2950 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处为 C-H 伸缩振动峰,2100 cm^{-1} 处为 Si-H 键的伸缩振动峰,1251 cm^{-1} 和 1410 cm^{-1} 为 Si-CH₃ 变形振动峰,1020 cm^{-1} 为 Si-CH₂-Si 的伸缩振动峰,820 cm^{-1} 为 Si-C 骨架的伸缩振动峰^[21-22];与原纤维相比,经空气不熔化处理后, Si-OH 键吸收峰明显增强,而 Si-H 键的吸收峰明显减弱,1020 cm^{-1} 处的吸收峰加宽和增强。这是因为 Si-OH 脱水缩合形成 Si-O-Si 桥联结构(1080 cm^{-1}),并与 Si-CH₂-Si 峰(1020 cm^{-1})发生重叠所致。综上所述,含氧结

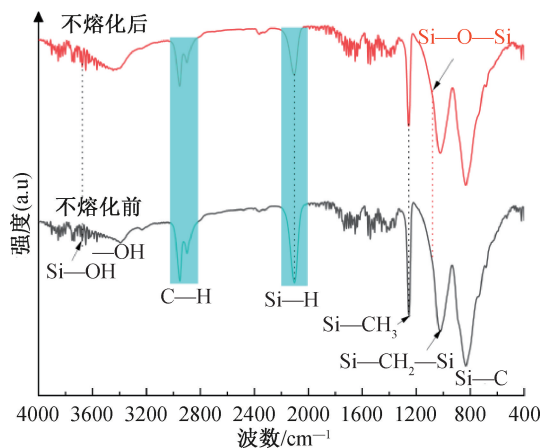


图 4 纤维 D 经空气不熔化处理前后的红外光谱图

构(Si-OH、Si-O-Si 基团)会导致 PACS 纤维质量增加。

进一步通过红外光谱分析可知,空气不熔化处理显著促进含氧结构(Si-OH 和 Si-O-Si)的形成,这些结构对纤维热稳定性具有重要影响。然而,FTIR 对官能团演化的表征仍是定性的,仅凭此尚不足以判定不熔化处理是否彻底完成。因此,需进一步结合不同不熔化处理条件下纤维的形貌保持情况,并通过增重率与凝胶含量等定量指标,对不熔化处理程度进行宏观验证。

在不熔化处理阶段,纤维的直径对处理所需时间及效果具有显著影响,实验表明:当纤维 A、B 分别在 170、180 °C 和 190 °C 各处理 1.0 h 后都发生了并丝。而纤维分别在 170 和 180 °C 处理 1.0 h 后,再经 190 °C 处理 2.0 h 和 1.5 h,纤维 A、B 才能维持纤维状。相对而言,纤维 C、D 具有相对较小的直径,仅需在 170、180 °C 和 190 °C 处理 1.0 h 便可在高温烧成过程中维持纤维状,未发生熔融并丝。

各纤维完成不熔化处理所需时间,以及不熔化完成后所达到的增重率和凝胶含量如表 2 所示,从表 2 可知:随着原纤维直径的增大,不熔化处理所需时间也在增加。这是由于该过程实质是纤维与空气中 O₂ 发生的气-固反应,涉及 O 向纤维内部的扩散,直径越大,扩散路径越长,反应时间也随之增加。不熔化处理的目的是在纤维中形成不溶于有机溶剂的三维网络交联结构。凝胶含量是样品中不溶物的百分含量,可以表征纤维不熔化的程度^[23]。有研究表明^[20],为使纤维在烧成过程中不发生熔融并丝,不熔化处理后样品的凝胶含量需达到 90.0 % 以上。同时,增重率也可以表征不熔化程度^[24],一般当增重率达到 10.0 ~ 12.0 % 时纤维才能完成不熔化。从表 2 可知:在 190 °C 时所有纤维的增重率均在 10.0 % 以上,凝胶含量均能达到 90.0 %。综上,4 种纤维均完成不熔化处理。

表 2 不同直径原纤维不熔化处理所需时间及不熔化完成后的增重率与凝胶含量

样品	不同温度处理时长/h			总时长/h	增重率/%	凝胶含量/%
	170 °C	180 °C	190 °C			
A	1.0	1.0	2.0	4.0	15.0	90.4
B	1.0	1.0	1.5	3.5	13.5	92.7
C	1.0	1.0	1.0	3.0	10.5	92.5
D	1.0	1.0	1.0	3.0	11.5	94.1

2.2.2 富碳层形成机理研究

图 5 为不同直径 SiC(Al)纤维的表面形貌 SEM

图。从图 5 可知:纤维 A₂ 表面存在大量杂质和结构缺陷,包括明显附着的颗粒和微裂纹,纤维 B₂ 表面杂质明显减少,无大颗粒,但仍存在小尺寸缺陷;随着纤维直径的减小,纤维 C₂ 表面几乎没有杂质和缺陷,纤维 D₂ 表面光滑致密,无缺陷和杂质。因此,随着纤维直径的减小,SiC(Al)纤维表面缺陷与杂质明显减少。

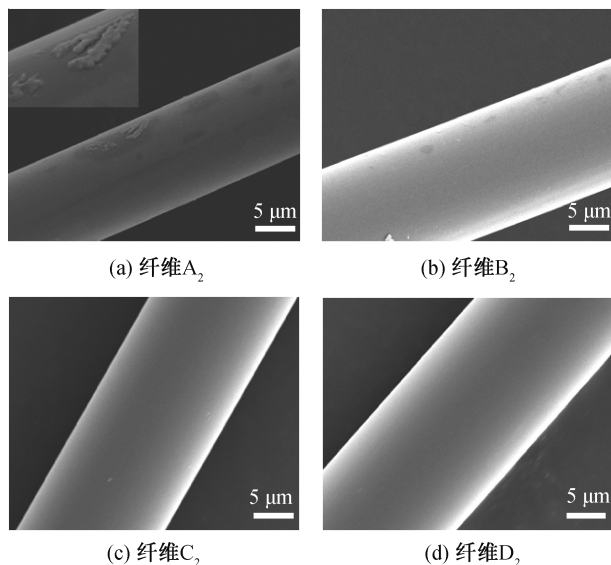


图 5 不同直径的 SiC(Al)纤维表面形貌 SEM 图

在烧结过程中,SiC_xO_y 相的分解及转化主要涉及以下 3 个反应过程^[25-26]: a) SiC_xO_y 相发生快速分解,释放出大量 SiO 和 CO 气体,并在纤维表面和内部形成孔洞;b) 在更高温度下,残余碳与 SiO 气体发生反应生成 SiC;c) SiO 和 CO 气体生成 SiC 沉积在纤维表面。

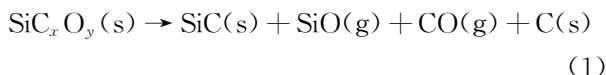


图 6 为不同直径 SiC(Al)纤维的截面 SEM 图。从图 6 可知:纤维 A₂、B₂ 表面形成一层明显的富碳层,呈现出典型的“皮芯”结构,纤维 C₂、D₂ 截面更致密、晶粒均匀。这是因为 SiC_xO_y 相的分解是从纤维表面向内进行,在相同烧结工艺条件下,粗直径纤维的热传导与气体扩散受限,导致 SiC_xO_y 相分解不完全。同时,粗直径纤维的杂质相和氧含量更高,在烧结过程中形成的孔洞缺陷更多,这些缺陷会阻碍烧结助剂 Al 的致密化效果^[27],最终在表层及芯部形成大量结构缺陷;相比之下,细直径纤维因传质路径短、氧含量相对较低,更容易实现均匀且充分的烧结致密化。

纤维表面的富碳层会显著降低其抗氧化能力^[28]。在空气气氛中,该富碳层优先发生氧化反应,迅速生成 CO/CO₂ 气体并逸出,导致纤维表面形成疏松多孔结构。这些结构不仅破坏纤维表层的完整性,还为氧气向纤维内部扩散提供了快速路径,同时也阻碍了 SiO₂ 保护膜的形成。随着氧化持续进行,表层及界面处积累的孔洞、微裂纹和结构失配逐渐加剧,引发局部应力集中,促使裂纹迅速萌生和扩展。这一过程致使纤维有效承载面积不断减小,最终呈现典型的缺陷控制型脆性断裂特征。因此,富碳层越厚、越连续,纤维的抗氧化性能与力学性能下降越显著。

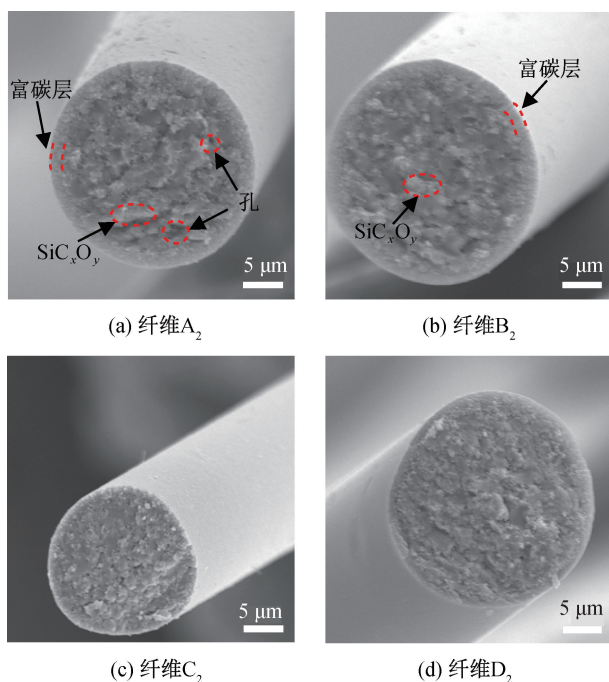


图 6 不同直径 SiC(Al) 纤维截面形貌 SEM 图

为了进一步证明富碳层的形成,对纤维 A₂ 进行 EDS 分析,研究纤维截面的元素分布,结果如图 7 所示。从图 7 可知:Si、O、Al 元素在纤维内部均匀分布,C 元素分布在纤维外层,可以看出纤维具有明显的富碳层。

根据以上分析,构建了碳化硅纤维富碳层形成机理模型,如图 8 所示。从图 8 可知,富碳层的形成机理为:在烧结过程中,位于纤维表层的 SiC_xO_y 相发生分解,产生的 SiO 气体会迅速逸出,无法和游离碳反应生成 SiC,导致游离碳在纤维表面富集并最终形成连续的富碳层。研究表明^[29],SiC_xO_y 相的分解速率与原纤维中引入的氧含量相关,氧含量越高,其分解速度越快。从表 2 可知:粗直径纤维在空气不熔化处理时所需时间较长,引入的氧含量较高,导致纤维表面形成较厚的富碳层。

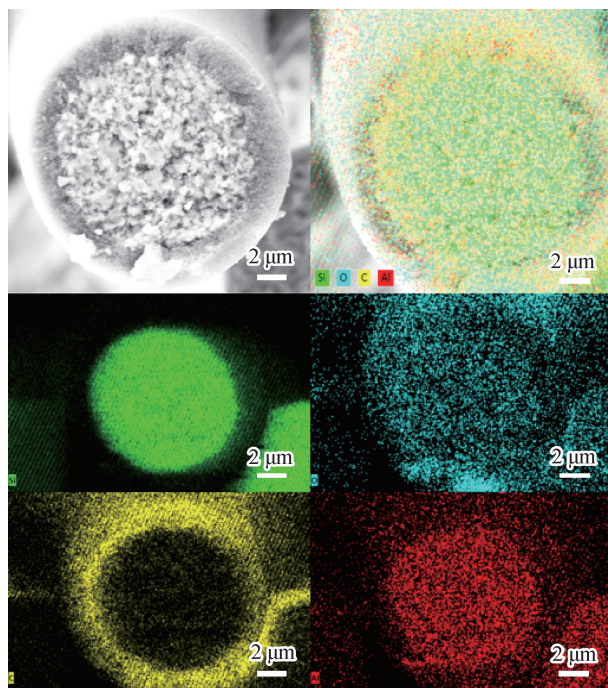


图 7 纤维 A₂ 的 EDS 图

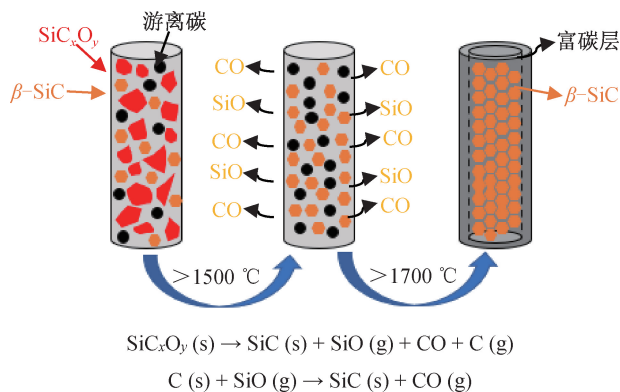


图 8 SiC 纤维富碳层形成机理模型

图 9 为不同直径 SiC(Al) 纤维的 XRD 谱图。从图 9 可知:纤维 A₂、B₂、C₂ 和 D₂ 均在 2θ 为 35.68°、41.40°、60.14°、71.90° 和 75.50° 处出现衍射峰,分别对应 β-SiC 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 的晶面衍射峰,表明纤维中形成了 β-SiC 相;在 2θ 为 26.10° 处,纤维 A₂、B₂ 均存在碳的 (002) 衍射峰,进一步证实纤维表层富碳;相比之下,纤维 C₂、D₂ 的结晶峰更加尖锐,这是因为细直径纤维不熔化过程中引入的氧含量较少,内部缺陷和杂质相少,所以纤维结晶程度更好,内部结构更加有序。

2.3 缺陷结构与力学性能耦合分析

图 10 为纤维 A₂、B₂、C₂ 和 D₂ 的单丝拉伸强度。从图 10 可知:随着纤维直径减小,拉伸强度显著提升。纤维 A₂ 的拉伸强度仅为 0.47 GPa 左右,力学性能较差。纤维 B₂ 拉伸强度提升至 0.85

GPa。纤维 C₂ 和 D₂ 的拉伸强度分别达到 1.03 GPa 和 1.62 GPa,表现出更优的力学性能。由此可见,纤维直径的减小显著提升了单丝拉伸强度,这主要归因于细直径纤维具有更少的表面缺陷、更高的结晶度及更均匀致密的微观结构。

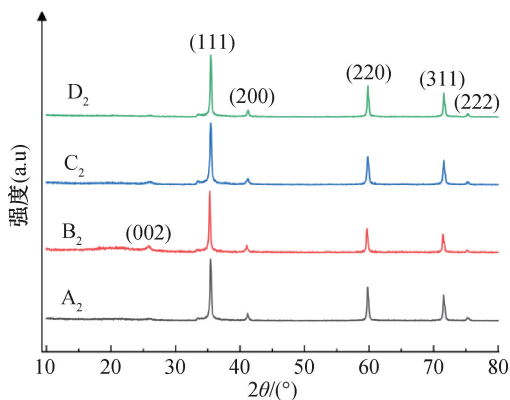


图9 不同直径 SiC(Al)纤维的 XRD 谱图

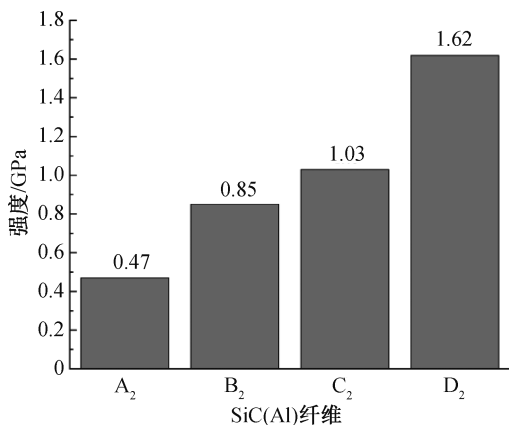


图10 不同直径 SiC(Al)纤维的拉伸强度

图 11 为不同直径 SiC(Al)纤维的 Weibull 分布。从图 11 可知:纤维 A₂、B₂、C₂ 和 D₂ 的 Weibull 模数分别为 $m_1 = 8.71$, $m_2 = 10.15$, $m_3 = 12.54$, $m_4 = 19.03$, Weibull 模数越大,表示纤维强度的离散型越小,断裂行为越集中^[30];纤维 A₂ 和 B₂ 由于

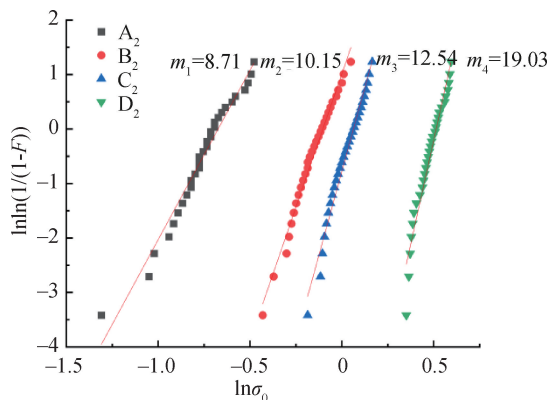


图11 不同直径 SiC(Al)纤维的 Weibull 分布

直径较粗,在制备过程中易形成较多种类的缺陷,导致其模数较低、强度分布不均匀、力学性能整体较差。

综合不同直径 SiC(Al)纤维的微观结构与力学性能可知,原纤维直径的增大显著提高了表面缺陷(如杂质、孔洞和微裂纹)的产生概率,导致烧结后纤维的力学性能明显下降。表面缺陷中,微裂纹是主要应力集中源,易引发裂纹萌生与快速扩展;杂质与基体结合力较差,成为裂纹的萌发点。杂质与微裂纹之间存在协同破坏效应:杂质引起的局部应力会促使裂纹形成,而微裂纹扩展又进一步削弱杂质界面黏结^[18]。因此,表面缺陷的存在严重削弱了 SiC 纤维的结构完整性、抗拉性能及其在高性能陶瓷基复合材料中的服役可靠性。

3 结论

本文通过先驱体转化法制备了 4 种不同直径的含铝 SiC 陶瓷纤维,系统探讨了纤维直径对结构演化与力学性能的影响,主要结论如下:

a) 不同直径的原纤维在空气不熔化过程中所需时间存在差异,分别为 4.0、3.5 h 和 3.0 h。原纤维直径越大,所需不熔化时间越长,导致纤维引入的氧含量越高。高氧含量促进 SiC_xO_y 相快速分解,生成的 SiO 气体会迅速逸出,难以和游离碳充分反应转化成 SiC,从而在纤维表面形成富碳层,降低其抗氧化性能。

b) 粗直径纤维 A₂ (25.48 μm) 和 B₂ (18.53 μm) 表面附着较多杂质颗粒,存在明显微裂纹,且表面富碳、内部孔隙较多;相比之下,细直径纤维 C₂ (13.31 μm) 和 D₂ (10.46 μm) 表面更光滑,缺陷较少,内部结构更加致密。其中,纤维 D₂ (10.46 μm) 综合性能最好,表现晶粒均匀、致密化程度高以及良好的结晶性等优异结构特征。

c) 纤维直径与拉伸强度呈负相关,纤维 D₂ (10.46 μm) 强度最高达 1.62 GPa,纤维 A₂ (25.48 μm) 强度仅为 0.47 GPa。

d) 纤维 A₂、B₂、C₂ 和 D₂ 的 Weibull 模数分别为 $m_1 = 8.71$, $m_2 = 10.15$, $m_3 = 12.54$, $m_4 = 19.03$, Weibull 模数越大,断裂行为越集中,力学性能越好。

通过本文可知,细直径 SiC 陶瓷纤维可以有效减少结构缺陷,促进烧结致密化,从而进一步提高其拉伸强度、耐高温性和抗氧化性能。

参考文献:

- [1] Gietl H, Karakoc O, Koyanagi T, et al. Emerging continuous SiC fibers for high-temperature applications [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(18): 32893-32904.
- [2] Wang X L, Gao X D, Zhang Z H, et al. Advances in modifications and high-temperature applications of silicon carbide ceramic matrix composites in aerospace: a focused review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(9): 4671-4688.
- [3] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength[J]. *Chemistry Letters*, 1975, 4(9): 931-934.
- [4] Wang P R, Liu F Q, Wang H, et al. A review of third generation SiC fibers and SiC_f/SiC composites[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(12): 2743-2750.
- [5] 阳海棠, 付建超, 黄鑫, 等. SiC 纤维及其增强 SiC_f/SiC 复合材料的研究进展[J]. *中国陶瓷*, 2023, 59(6): 1-16.
- [6] Ichikawa H. Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing-a review[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, 114(1330): 455-460.
- [7] Bunsell A R, Piant A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres[J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41(3): 823-839.
- [8] Takeda M, Urano A, Sakamoto J I, et al. Microstructure and oxidative degradation behavior of silicon carbide fiber Hi-Nicalon type S[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, 258/259/260/261/262/263: 1594-1599.
- [9] Barbosa L C M, Lorrette C, Le Bras S, et al. Tensile strength analysis and fractography on single nuclear grade SiC fibers at room temperature[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2023, 576: 154256.
- [10] Oda H, Ishikawa T. Microstructure and mechanical properties of SiC-polycrystalline fiber and new defect-controlling process [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14(6): 1031-1040.
- [11] Huguet-Garcia J, Jankowiak A, Miro S, et al. In situ characterization of ion-irradiation enhanced creep of third generation Tyranno SA3 SiC fibers[J]. *Journal of Materials Research*, 2015, 30(9): 1572-1582.
- [12] Bhatt R T, Sola F, Evans L J, et al. Microstructural, strength, and creep characterization of SylramicTM, SylramicTM-iBN and super SylramicTM-iBN SiC fibers [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(9): 4697-4709.
- [13] 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.
- [14] 李文凤, 黄庆飞, 侯永改, 等. Al 粉粒度及其添加量对 SiC 陶瓷材料结构和性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(10): 1955-1958, 1983.
- [15] Usukawa R, Oda H, Ishikawa T. Conversion process of amorphous Si-Al-C-O fiber into nearly stoichiometric SiC polycrystalline fiber [J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2016, 53(6): 610-614.
- [16] Gou Y Z, Jian K, Wang H, et al. Fabrication of nearly stoichiometric polycrystalline SiC fibers with excellent high-temperature stability up to 1900 °C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(5): 2050-2059.
- [17] 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]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(6): 2295-2305.
- [18] 楚增勇, 王应德, 程海峰, 等. 缺陷类型对 SiC 纤维抗拉强度与直径关系的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(S1): 807-809.
- [19] Taylor S T, Zhu Y T, Blumenthal W R, et al. Characterization of Nicalon fibres with varying diameters: part I Strength and fracture studies [J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(6): 1465-1473.
- [20] 王浩, 李效东, 彭平, 等. 预氧化聚碳硅烷(PCS)纤维的无机化过程[J]. *国防科技大学学报*, 2002, 24(1): 34-38.
- [21] 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]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(17): 8240-8249.
- [22] Li X H, Xu Z F, Chen L, et al. Thermal oxidation curing polycarbosilane fibers by alternating air and vacuum process [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(44): 26052-26058.
- [23] 袁钦, 宋永才, 王国栋. 不同 Al 含量聚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, 47(2): 155-163.
- [24] Ichikawa H, Teranishi H, Ishikawa T. Effect of curing conditions on mechanical properties of SiC fibre (Nicalon)[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, 6(4): 420-422.
- [25] 袁钦, 宋永才. SiC_xO_y 相分解方式对 SiCO(Al)纤维烧结致密化的影响[J]. *无机材料学报*, 2016, 31(12): 1320.
- [26] Jacobson N S, Kline S E. A thermoanalytical study of the conversion of amorphous Si-Ti-C-O fibers to SiC [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2012, 9(4): 816-822.
- [27] 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.
- [28] Wang Y S, Wang X Z, Wu S, et al. Effect and mechanism analysis of free carbon on the oxidation behaviour of SiC fibres [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 35488-35495.
- [29] Yuan Q, Song Y C. Effects of Al and O content on transformation from SiAlCO to Si(Al)C fibers after high temperature treatment [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, 31(4): 393.
- [30] Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1951, 18(3): 293-297.

团队介绍

陈建军学术团队致力于 SiC 纳米纤维、连续 SiC 陶瓷纤维及陶瓷基复合材料方面的研究。陈建军,博士,教授,博导,是浙江理工大学材料科学与工程学院先进陶瓷材料与纤维研究所所长、中国机械工程学会工程陶瓷专业委员会常务理事、中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事、浙江省材料研究学会理事、杭州市硅酸盐学会理事和《硅酸盐通报》编委。2010 年入选浙江省省级领军人才。浙江大学材料系博士毕业,先后于美国佐治亚理工学院、澳大利亚卧龙岗大学和日本京都工艺纤维大学访学。团队承担国家自然科学基金项目 3 项、浙江省自然科学基金项目 3 项、浙江省科技厅项目 2 项、浙江省人事厅项目 1 项、企业合作项目 10 余项;在国内外期刊发表论文 100 余篇,获授权国家发明专利 50 余件。

(责任编辑:张会巍)