

# $\gamma$ 辐照联合热交联聚碳硅烷先驱丝热解制备 高强度氮化硅陶瓷纤维

黎 阳<sup>1</sup>, 高家诚<sup>2</sup>, 许云书<sup>3</sup>

1. 贵州师范大学 材料与建筑工程学院, 贵州 贵阳 550014; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045;  
3. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

**摘要:**在空气气氛中采用  $\gamma$  射线辐照处理聚碳硅烷(PCS)先驱丝, 辐照先驱丝经 Ar 中热交联、 $\text{NH}_3$  中热解氮化、 $\text{N}_2$  中高温氮化处理制备了氮化硅陶瓷纤维。研究了热交联处理对辐照先驱丝化学结构、凝胶含量、氮化陶瓷产率、抗拉强度、微观形貌及氧含量的影响。结果表明:热交联处理生成了  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  和  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  桥连结构, 桥连结构使 PCS 先驱丝实现凝胶化;热交联处理不仅大幅提高了辐照 PCS 先驱丝的氮化陶瓷产率, 还提高了热解所得氮化硅陶瓷纤维的抗拉强度, 而且还降低了陶瓷纤维的氧含量;吸收剂量为 1.0 MGy 的辐照丝经热交联处理后, 其热解所得氮化硅陶瓷纤维抗拉强度达 2.05 GPa, 氧质量分数仅为 9.5%。

**关键词:**聚碳硅烷;  $\gamma$  射线; 辐照; 热交联处理; 氮化硅陶瓷纤维

中图分类号: O631.34 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2014)05-0272-05

doi: 10.7538/hhx. YX. 2014. 2014017

## Preparation of High Strength Silicon Nitride Ceramic Fibers From Polycarbosilane Fibers by $\gamma$ -Ray Irradiation and Thermal Cross-Linking

LI Yang<sup>1</sup>, GAO Jia-cheng<sup>2</sup>, XU Yun-shu<sup>3</sup>

1. School of Materials and Architecture Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550014, China;  
2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China;  
3. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

**Abstract:** Polycarbosilane (PCS) precursor fibers were irradiated by  $\gamma$ -ray in air. Silicon nitride ceramic fibers were obtained from the irradiated PCS fibers by process of thermal cross-linking treatment in Ar, ammoniation pyrolysis in  $\text{NH}_3$  and high temperature nitriding treatment in  $\text{N}_2$ . The effects of thermal cross-linking treatment on chemical structure, gel content, ammoniation ceramic yield, tensile strength, microstructure and oxygen content were studied. The results show that bridge structures of  $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$  and  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  are formed in the PCS fibers by thermal cross-linking treatment and make the PCS fibers become gelling. The ammoniation ceramic yield of the irradiated PCS fibers increases sharply after thermal cross-linking treatment. The tensile strength of the silicon nitride ceramic fibers

收稿日期: 2014-02-25; 修订日期: 2014-04-28

基金项目: 贵州省教育厅重点实验室资助项目(黔教合 KY 字[2012]004)

作者简介: 黎 阳(1982—), 男, 四川安岳人, 博士, 副教授, 材料科学与工程专业

increases sharply, while the oxygen content decreases. After thermal cross-linking treatment, the tensile strength of the silicon nitride ceramic fibers derived from the PCS fibers with absorbed dose of 1.0 MGy reaches 2.05 GPa and the oxygen mass fraction is 9.5%.

**Key words:** polycarbosilane;  $\gamma$ -ray; irradiation; thermal cross-linking treatment; silicon nitride ceramic fibers

氮化硅陶瓷纤维具有高强度、高模量、耐磨损、耐热冲击、电阻率高、介电常数低等优点,在复合材料增强体材料、高温绝缘材料、雷达透波材料等领域中具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。目前,制备氮化硅陶瓷纤维主要通过先驱体转换法来实现,聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)作为含硅陶瓷先驱体,在碳化硅、氮化硅陶瓷材料的研制工作中应用广泛<sup>[4-6]</sup>。

利用 PCS 先驱体制备氮化硅陶瓷纤维主要包括 PCS 的熔融纺丝、不熔化处理、 $\text{NH}_3$  气氛中高温热解氮化、 $\text{N}_2$  气氛中高温氮化处理等工序。常用的不熔化处理方式主要有热氧化法和辐照不熔化法两种,热氧化法工艺简单,但引入的氧含量太高,导致氮化硅纤维的高温耐受性不理想<sup>[7-8]</sup>。利用射线的强穿透力在无氧气氛中辐照处理 PCS 先驱丝可制备出低氧含量陶瓷纤维,然而无氧辐照不熔化处理所需剂量太高,常规辐照加工难以实现<sup>[9]</sup>。在含氧气氛中辐照处理 PCS 先驱丝时,氧的存在可有效降低不熔化处理剂量,但在最终的陶瓷纤维中引入了较高的氧含量<sup>[10-12]</sup>。文献<sup>[13-14]</sup>报道了辐照联合热交联处理 PCS 先驱丝,并在惰性气氛中热解制备出了高强度、低氧含量的氮化硅陶瓷纤维。考虑到 PCS 先驱丝法制备含硅陶瓷纤维工艺的类型性,若在氨气中进行热解,可望制备出高强度、低氧含量的氮化硅陶瓷纤维。为此,拟在空气气氛中以较低剂量辐照 PCS 先驱丝并在惰性气氛中进行热交联处理,研究热交联处理对辐照 PCS 先驱丝化学结构、凝胶含量及氮化陶瓷产率的影响,并对陶瓷纤维的抗拉强度及氧含量进行表征。

## 1 实验方法

### 1.1 材料与仪器

PCS 先驱丝购于国防科技大学,数均分子量 1500,熔点  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 。Ar 气,贵阳申建气体公司。四氢呋喃,天津科密欧化学试剂有限公司。

$^{60}\text{Co}$  辐照源,源强 11.1 PBq,四川科学城钴源辐照技术有限公司。SK<sub>2</sub>-2-12 型管式炉,重庆

鑫邦电炉有限公司。KSS-1600 型管式炉,洛阳永泰电炉公司。Burker Tensor27 型红外光谱仪,德国 Burker 公司。LLY-06B 型电子单纤维强力仪,莱州电子仪器有限公司。JSM-6490LV 型扫描电镜(scanning electron microscope, SEM),日本 JEOL 公司。Horiba EMGA-620W 型氧氮联测仪,日本 Horiba 公司。

### 1.2 PCS 先驱丝的辐照与热交联处理

将 PCS 先驱丝置于开口玻璃管内,利用<sup>60</sup>Co 辐照源产生的  $\gamma$  射线辐照至特定剂量(分别为 0.6、0.8、1.0、1.2 MGy),将辐照后的样品立即置于 Ar 气氛中于  $130\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理 1 h。将辐照先驱丝置于管式炉内,抽真空换 Ar 气,反复 5 次,在流动 Ar 气氛保护下,按照一定的升温程序升温至  $400\text{ }^\circ\text{C}$  并保温 4 h 进行热交联处理。

### 1.3 样品制备

将辐照先驱丝与热交联处理后的先驱丝置于 KSS-1600 型管式炉内,抽真空换氨气,反复 5 次,在流动氨气气氛下以  $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$  的升温速率加热至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 2 h,进行氮化处理。氮化处理所得的氮化纤维在流动  $\text{N}_2$  气氛下加热至  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温 2 h,继续在流动  $\text{N}_2$  气氛保护下自然冷却至室温,得到乳白色氮化硅陶瓷纤维。

### 1.4 表征

采用 Burker Tensor27 型红外光谱仪测试辐照先驱丝与热交联先驱丝的红外光谱, KBr 压片法,波数范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。以四氢呋喃为溶剂,将辐照先驱丝及热交联丝在索氏提取器抽提 15 次,由抽提前后的质量变化计算凝胶含量。将辐照丝及热交联丝进行称重,由氮化前后质量的变化计算氮化陶瓷产率。利用 LLY-06B 型电子单纤维强力仪测定氮化硅陶瓷纤维单丝的抗拉强度,测量跨距 25 mm,夹头下降速率为  $2\text{ mm}/\text{min}$ 。采用 JSM-6490LV 型扫描电镜观察高温处理纤维微观形貌,样品表面喷碳处理。利用 Horiba EMGA-620W 型氧氮联测仪测定陶瓷纤维中的氧含量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 热交联处理对辐照先驱丝化学结构的影响

辐照 PCS 先驱丝经热交联处理前后其红外光谱示于图 1。从图 1 可见,吸收剂量为 0.6 MGy 和 1.2 MGy 的辐照先驱丝经热交联处理后(TC-0.6 MGy 和 TC-1.2 MGy),其在  $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$  处的 Si—OH 吸收峰消失, $2\ 100\ \text{cm}^{-1}$  处的 Si—H 吸收峰减弱, $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  处的 Si—CH<sub>3</sub> 吸收峰减弱,而在  $1\ 020\ \text{cm}^{-1}$  处的 Si—CH<sub>2</sub>—Si 吸收峰有所增强和向高波数方向加宽。根据文献[13-14]研究可知,热交联消耗了 Si—OH、Si—H 和 Si—CH<sub>3</sub>,生成了 Si—CH<sub>2</sub>—Si 和 Si—O—Si 桥连结构,从而出现了 Si—OH、Si—H 和 Si—CH<sub>3</sub> 对应的吸收峰消失或减弱,Si—CH<sub>2</sub>—Si 对应吸收峰增强,Si—CH<sub>2</sub>—Si 吸收峰向高波数方向加宽是由  $1\ 080\ \text{cm}^{-1}$  处的 Si—O—Si 吸收峰叠加其上所引起。从图 1 还可知,PCS 先驱丝经  $\gamma$  射线辐照处理后,在  $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$  处形成了 C=O 吸收峰,根据文献[15-16]研究,可认为 C=O 主要由 Si—CH<sub>3</sub> 和 Si—CH<sub>2</sub> 与空气中的氧发生辐射氧化反应而形成。辐照丝经热交联处理后,C=O 对应的吸收峰消失,说明热交联使 C=O 基团发生断链。

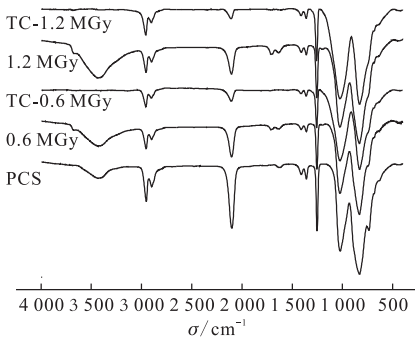


图 1 热交联处理(TC)前后辐照 PCS 先驱丝的 IR 谱

Fig. 1 IR spectra of irradiated PCS fibers before and after thermal cross-linking treatment(TC)

### 2.2 热交联处理对凝胶含量的影响

热交联处理前后辐照 PCS 先驱丝的凝胶含量列于表 1。从表 1 可见,PCS 原丝热交联处理前后其凝胶含量均为 0。吸收剂量为 0.6~1.2 MGy 的辐照 PCS 先驱丝,在热交联前也均无

凝胶产生。PCS 先驱丝要实现不熔化处理并满足后续烧成需要,其凝胶含量需在 75% 以上。文献[12]研究表明,直接辐照不熔化处理 PCS 先驱丝时,其凝胶化剂量高达 4.0 MGy,如此高的吸收剂量给辐照加工带来了极大的困难。辐照 PCS 先驱丝经热交联处理后,其凝胶含量均在 98% 以上,即使吸收剂量为 0.6 MGy 的先驱丝凝胶含量也达 98.3%,说明辐照联合热交联处理可使 PCS 先驱丝实现凝胶化,进而可有效降低辐照不熔化处理剂量。结合图 1 化学结构分析可认为,热交联处理时,辐照形成的 Si—OH 间发生缩合反应形成了 Si—O—Si 桥连结构,并引发了 Si—H 与 Si—CH<sub>3</sub> 间的反应形成了 Si—CH<sub>2</sub>—Si 桥连结构,桥连结构使得 PCS 分子间交联,最终使得 PCS 先驱丝实现凝胶化。

表 1 热交联处理前后辐照 PCS 先驱丝的凝胶含量  
Table 1 Gel content of irradiated PCS fibers before and after thermal cross-linking treatment

D/MGy	凝胶含量(Gel content)/%	
	热交联前(Before thermal cross-linking treatment)	热交联后(After thermal cross-linking treatment)
0	0	0
0.6	0	98.3
0.8	0	99.1
1.0	0	100
1.2	0	100

### 2.3 热交联处理对氮化陶瓷产率(Y)的影响

辐照 PCS 先驱丝经热交联处理前后氮化陶瓷产率(Y)示于图 2。从图 2 可见,辐照 PCS 先驱丝的氮化陶瓷产率随吸收剂量的增加而增加,从 0.6 MGy 的 80.5% 上升至 1.2 MGy 的 84.5%。辐照 PCS 先驱丝经热交联处理后,其氮化陶瓷产率大幅提高,即使吸收剂量为 0.6 MGy 的辐照丝陶瓷产率也达 84.9%,随吸收剂量的增加陶瓷产率缓慢增加,在 1.2 MGy 时陶瓷产率达 86.3%,说明热交联处理可有效提高辐照 PCS 先驱丝的氮化陶瓷产率,这主要是因为 PCS 分子间在热交联作用下交联,形成了三维的网络结构而实现凝胶化,凝胶化的先驱丝在热解过程中只析出少量气相产物,进而有较高的陶瓷产率。一般来说,高的陶瓷产率有利于提高最终陶瓷纤维的力学性能。

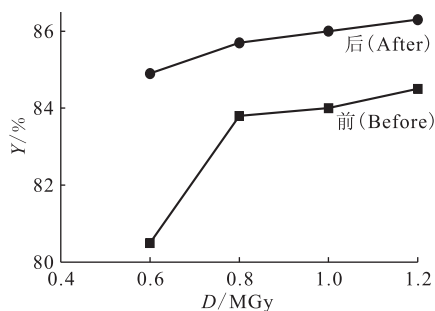


图2 热交联前后辐照 PCS 先驱丝的氮化陶瓷产率

Fig. 2 Ceramic yield of irradiated PCS fibers

before and after thermal cross-linking treatment

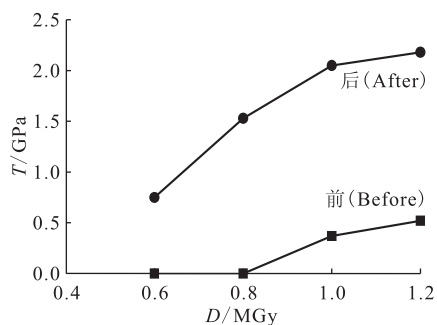


图3 热交联处理对氮化硅

陶瓷纤维抗拉强度( $T$ )的影响

Fig. 3 Effect of thermal cross-linking treatment

on tensile strength( $T$ ) of silicon nitride ceramic fibers

## 2.4 烧成氮化硅陶瓷纤维的力学性能

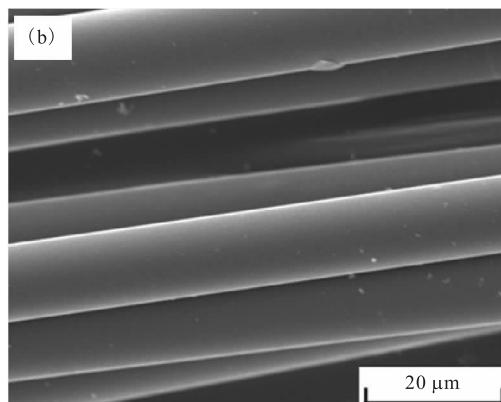
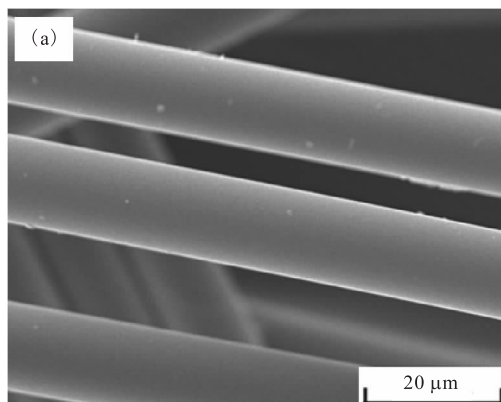
热交联处理对氮化硅陶瓷纤维抗拉强度( $T$ )的影响示于图3。从图3可见,辐照丝热解所得氮化硅纤维的力学性能较差,在吸收剂量为1.2 MGy时,仅有0.52 GPa的抗拉强度。辐照丝经热交联处理后,热解所得氮化硅陶瓷纤维力学性能大幅提高,即使吸收剂量为0.6 MGy的先驱丝,其热解制备的氮化硅陶瓷纤维抗拉强度也达0.75 GPa,随吸收剂量的增加氮化硅纤维的抗拉强度也增加,在吸收剂量为1.0 MGy时,氮化硅纤维的抗拉强度便可达2.05 GPa,在最大吸收剂量1.2 MGy时,抗拉强度达2.18 GPa。文献[12]利用直接辐照法不熔化处理PCS先驱丝,在吸收剂量为4.0 MGy时,制备的氮化硅纤维抗拉强度仅为1.57 GPa,低于本工作低剂量辐照联合热交联处理法。说明辐照联合热交联处理PCS先驱丝,不仅可有效降低PCS的辐照不熔化处理剂量,还可显著提高热解所得氮化硅陶瓷纤维的力学性能。

## 2.5 烧成氮化硅陶瓷纤维的微观形貌

吸收剂量为0.6 MGy和1.2 MGy辐照丝经热交联处理后,氮化热解所制备的氮化硅纤维SEM照片示于图4。从图4可见,两种吸收剂量的辐照丝经热交联处理后,烧成得到的氮化硅纤维均具有致密光滑的表面,纤维直径介于13~15  $\mu\text{m}$ 。

## 2.6 热交联处理对烧成氮化硅纤维氧含量的影响

烧成氮化硅陶瓷纤维氧含量列于表2。从表2可见,辐照PCS先驱丝热解所得氮化硅纤维氧质量分数随吸收剂量的增加而增加,从0.6 MGy的8.7%上升至1.2 MGy的12.1%。辐照PCS先驱丝经热交联处理后,经热解所制备的氮化硅纤维氧质量分数有所降低,在1.2 MGy时,氧质量分数仅为10.8%。而文献[12]采用直接辐照不熔化法制备的氮化硅纤维氧质量分数高达17.9%,且其吸收剂量高达4.0 MGy,如此高的



(a)——TC-0.6 MGy, (b)——TC-1.2 MGy

图4 氮化硅纤维的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of silicon nitride ceramic fibers

吸收剂量给辐照加工带来了困难。热交联处理后,氮化硅陶瓷纤维氧含量降低,可归因于辐照形成的含氧基团在热交联时以气相产物析出而脱出所致。氮化硅陶瓷纤维的氧含量对其高温热稳定性、力学性能、电磁参数等性能有较大影响,过高的氧含量将限制氮化硅陶瓷纤维的应用范围。结合抗拉强度与氧含量分析可认为,吸收剂量为 1.0 MGy 的先驱丝制备的氮化硅陶瓷纤维综合性能优异。

表 2 氮化硅陶瓷纤维的氧含量

Table 2 Oxygen content of silicon nitride ceramic fibers

D/MGy	$w(O)/\%$	
	热交联前(Before thermal cross-linking treatment)	热交联后(After thermal cross-linking treatment)
0.6	8.7	7.9
0.8	9.6	8.8
1.0	10.7	9.5
1.2	12.1	10.8

### 3 结 论

(1) 热交联处理消耗了 Si—OH、Si—H 和 Si—CH<sub>3</sub>, 生成了 Si—CH<sub>2</sub>—Si 和 Si—O—Si 桥连结构, 桥连结构使得 PCS 分子间交联而实现 PCS 先驱丝的凝胶化。

(2) 辐照联合热交联处理 PCS 先驱丝, 在降低不熔化处理剂量的同时, 不仅大幅提高了热解氮化硅陶瓷纤维的抗拉强度, 还有效降低了陶瓷纤维的氧含量。

(3) 吸收剂量为 1.0 MGy 的辐照丝经热交联处理后, 其热解所得氮化硅陶瓷纤维综合性能优异, 其抗拉强度达 2.05 GPa, 而氧质量分数仅为 9.5%。

#### 参考文献:

[1] 宋永才, 冯春祥, 薛金根. 氮化硅纤维研究进展[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(2): 6-11.  
 [2] 李端, 张长瑞, 李斌, 等. 氮化硅高温透波材料的研究现状和展望[J]. 宇航材料工艺, 2011, 6: 4-9.  
 [3] Chollon G. Oxidation behavior of ceramic fibers from

the Si—C—N—O system and related sub-systems[J]. J Eur Cer Soc, 2000, 20: 1959-1974.  
 [4] Kamimura S, Seguchi T, Okamura K. Development of silicon nitride fiber from Si-containing polymer by radiation curing and its application[J]. Radiat Phys Chem, 1999, 54: 575-581.  
 [5] Penn B G, Daniels J G, Ledbetter F E, et al. Preparation of silicon carbide-silicon nitride fibers by the pyrolysis of polycarbosilane precursor[J]. Polym Eng Sci, 1986, 26(17): 1191-1194.  
 [6] 熊亮萍, 许云书. 陶瓷先驱体聚合物的应用[J]. 化学进展, 2007, 19(4): 567-574.  
 [7] Fan X L, Liu W, Lu X G, et al. Preparation of Si—C—O—N ceramic fibers from polycarbosilane[J]. J Mater Sci, 2005, 40: 6033-6036.  
 [8] Okamura K, Sato M, Hasegawa Y. Silicon nitride fibers and silicon oxynitride fibers obtained by the nitridation of polycarbosilane[J]. Ceram Int, 1987, 13: 55-61.  
 [9] 周伟. 聚碳硅烷先驱体法制备氮化硅纤维的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006.  
 [10] Li Y, Gao J C. Preparation of silicon nitride ceramic fibers from polycarbosilane fibers by  $\gamma$ -ray irradiation curing[J]. Mater Lett, 2013, 110: 102-104.  
 [11] 黎阳, 许云书. 空气中电子束辐照对聚碳硅烷先驱丝化学结构与热解特性的影响[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(2): 104-108.  
 [12] 黎阳, 高家诚.  $\gamma$  辐照聚碳硅烷先驱丝热解制备氮化硅陶瓷纤维及性能[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1318-1322.  
 [13] 戚英娜, 王谋华, 宋永才, 等. 聚碳硅烷纤维的辐照氧化联合热处理研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(10): 85-87.  
 [14] 黎阳, 许云书.  $\gamma$  射线辐照聚碳硅烷先驱丝协调热交联制备高强度碳化硅纤维[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(7): 965-968.  
 [15] Ly H Q, Taylor R, Day R J, et al. Conversion of polycarbosilane(PCS) to SiC-based ceramic Part I: characterisation of PCS and curing products[J]. J Mater Sci, 2001, 36: 4037-4043.  
 [16] Ly H Q, Taylor R, Day R J, et al. Conversion of polycarbosilane(PCS) to SiC-based ceramic Part II: pyrolysis and characterisation[J]. J Mater Sci, 2001, 36: 4045-4057.