

文章编号:0253-9950(2007)03-0166-05

空气中 γ 射线辐照聚碳硅烷陶瓷 先驱丝热解合成 SiC 纤维

黎 阳^{1, 2}, 许云书², 徐光亮¹, 熊亮萍², 夏修龙²

1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;
2. 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:将聚碳硅烷(PCS)陶瓷先驱丝在开放空气中用 γ 射线辐照,然后在惰性气氛中高温热解制备出 SiC 纤维。研究了吸收剂量对先驱丝的结构、热分解特性以及热解产物微观形貌的影响。结果表明,在辐射作用下,空气中的氧与 PCS 中的部分 Si—H 发生氧化反应生成 Si—OH,同时辐照产物中还形成了 Si—C—Si, Si—O—Si 等桥联结构。吸收剂量为 0.5 MGy 时,PCS 先驱丝在热解过程中没有并丝;吸收剂量为 3.0 MGy 时,PCS 先驱丝的凝胶含量和陶瓷产率分别达到 75% 和 85.17%。这说明开放的空气气氛能够有效降低 PCS 先驱丝的不熔化处理剂量。

关键词: γ 射线辐照; 聚碳硅烷陶瓷先驱丝; 不熔化处理; SiC 纤维

中图分类号: O613.34 文献标识码: A

Fabrication of SiC Fibers by Pyrolysis of Polycarbosilane Precursor Fibers by γ -Ray Irradiation Under the Open Air Atmosphere

LI Yang^{1,2}, XU Yun-shu², XU Guang-liang¹, XIONG Liang-ping², XIA Xiu-long²

1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010, China;

2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: Polycarbosilane (PCS) precursor fibers were irradiated by γ -ray under the open air atmosphere, and then the fibers were converted to SiC ceramics fibers in inert atmosphere at high temperature. The chemical structure, microstructure and pyrolysis characteristic were studied. The results show that the oxygen in air reacts with some Si—H bonds in the PCS, bridge structures of Si—C—Si and Si—O—Si are formed in the irradiated products. The PCS fibers at the dose of 0.5 MGy are infusible in the process of sintering, at the dose of 3.0 MGy the gel content and ceramic yield are 75% and 85.17%, respectively. The open air atmosphere can effectively reduce the curing dose.

Key words: γ -ray irradiation; polycarbosilane precursor fibers; curing; SiC fibers

SiC 陶瓷纤维具有高比强度、高比模量、抗腐蚀、耐磨损、热稳定性好等优点,并与金属、陶瓷及聚合物基体有良好的相容性,在航空航天、兵器、能源、船舶等领域中拥有广泛的应用前景^[1-3]。先

驱体转化法是制备 SiC 纤维的主要方法之一,1975 年由日本学者失岛圣使等^[4]开创,包括先驱体的合成、熔融纺丝、不熔化处理及高温热解等工序。不熔化处理是非常重要的环节,常用的不熔

收稿日期:2006-12-14; 修订日期:2007-05-08

基金项目:中国工程物理研究院科学技术基金重大资助项目(2004Z0502)

作者简介:黎 阳(1982—),男,四川安岳人,硕士研究生,材料学专业。

化处理方式包括热氧化和辐照处理,其中辐照不熔化可以制得高温性能更为优异的 SiC 陶瓷纤维^[5]。但辐照气氛对不熔化处理有着相当重要的影响,它直接关系着 PCS 先驱丝的不熔化吸收剂量和最终烧成陶瓷纤维的物理化学性能。文献^[6]已开展了在惰性气氛和限量空气中聚碳硅烷先驱丝的 γ 射线辐照不熔化的研究,得到 PCS 的凝胶点剂量非常高,在 He 和 N₂ 中约为 7.0 MGy,而在限量空气条件下则降低至 5.0 MGy,说明限量空气中的氧气能使 PCS 先驱丝的凝胶点剂量明显降低。本工作拟采用 γ 射线在开放的空气气氛中辐照 PCS 先驱丝,研究空气气氛对 PCS 先驱丝不熔化反应的作用规律。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

PCS 先驱丝为自制,数均分子量为 896,重均分子量为 2 250,分布系数为 2.51;四氢呋喃(THF),分析纯,纯度 $\geq 99.0\%$,天津市科密欧化学试剂开发中心。

⁶⁰Co γ 辐照源, 7.12×10^6 GBq,四川省科学城辐照公司;索氏提取器为自制;710 型 Furiour 变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;STA449C 型综合热分析仪,德国耐驰公司;SK2-2-12 型管式电阻炉,重庆实验电炉厂;S440 型扫描电子显微镜,德国莱卡公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PCS 陶瓷先驱丝的辐照 将 PCS 先驱丝样品放在开口试管中,用纱布将试管裹好,在空气气氛中用 ⁶⁰Co γ 源辐照至一定剂量,立即把样品置于 Ar 气中,于 130 °C 保温 1 h 进行退火处理。

1.2.2 先驱丝的热解 将退火处理后的 PCS 先驱丝放入石英玻璃管中,置于管式电阻炉中,抽真空,换 Ar 气,反复 3 次。然后在流动 Ar 气气氛保护下,按一定的程序升温至 1 000 °C,恒温 1 h,在 Ar 气保护下自然冷却至室温,得到黑色 SiC 纤维。

1.2.3 分析测试 红外光谱(IR)分析:采用 KBr 压片法,在红外光谱仪上测定辐照前后的 PCS 先驱丝的红外谱图($\sigma = 400 \sim 4\,000$ cm⁻¹)。

热重分析(TG):将辐照前后的 PCS 先驱丝研磨后,用综合热分析仪测试其 TG 曲线,并依此计算陶瓷产率。升温速率 20 °C/min, N₂ 气流速为 40 mL/min,最终温度 1 000 °C。

凝胶含量测定:以四氢呋喃(THF)为溶剂,将辐照后的 PCS 先驱丝在索氏提取器中抽提 15 次,计算抽提前后的质量变化率求得凝胶含量。

热解产物微观形貌分析:由扫描电子显微镜观察所得 SiC 陶瓷纤维的微观形貌。

2 结果和讨论

2.1 辐照产物的化学结构

PCS 先驱丝主要由 2 种结构单元组成: CH₃HSiCH₂ 和 (CH₃)₂Si(CH₂)₂。 γ 射线辐照前后样品的红外光谱示于图 1。由图 1 可知, 3 432, 1 634 cm⁻¹ 的微弱吸收峰为 H₂O 中 O—H 的伸缩振动峰,可能是由先驱丝吸潮所引起; 2 951, 2 896 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 上的 C—H 伸缩振动峰; 2 100 cm⁻¹ 的吸收峰为 Si—H 的特征伸缩振动峰; 1 408, 1 251 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 的 Si—C 键变形振动峰; 1 357 cm⁻¹ 为 Si—CH₂—Si 上的 C—H 伸缩振动峰; 1 021 cm⁻¹ 为 Si—CH₂—Si 上的 Si—C—Si 的伸缩振动峰; 828 cm⁻¹ 的宽峰为 Si—H 的变形振动峰; 734 cm⁻¹ 的吸收峰为 Si—CH₂ 上的 Si—C 伸缩振动峰。

PCS 先驱丝在空气中经 γ 射线辐照后,随着吸收剂量(*D*)的增加, 2 100 cm⁻¹ 处的 Si—H 吸收峰强度逐渐减弱,同时 3 432 cm⁻¹ 处的 Si—OH 吸收峰逐渐增强,这是由于 Si—H 的键能相对较低,辐照使部分 Si—H 键与空气中的氧发生了辐射氧化反应,生成了 Si—OH 结构,其反应过程示于图 2。在 1 710 cm⁻¹ 处出现逐渐增强的吸收峰,该峰由 Si—CH₃ 基团与空气中的氧发生反应生成 C=O 双键所致; 1 021 cm⁻¹ 的 Si—C—Si 吸收峰随着辐照吸收剂量的增加有增强和向高波数加宽的趋势,加宽是由于 1 080 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 结构的吸收峰叠加在其上所致,说明辐照后生成了 Si—C—Si 及 Si—O—Si 型桥联结构,反应过程示于图 3, 4。图 3, 4 中所生成的桥联结构将

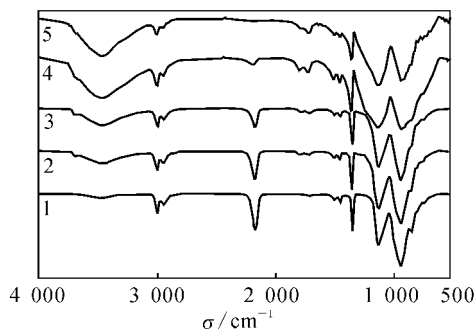


图 1 γ 射线辐照前后 PCS 先驱丝的红外谱图
Fig. 1 IR spectrogram of PCS precursor fibers by γ -ray irradiation
D, MGy: 1—0, 2—0.5, 3—1.0, 4—3.0, 5—5.0

在后续的热解过程中转变为 SiC 陶瓷纤维的骨架结构。

2.2 不熔化效果分析

对 PCS 先驱体进行不熔化处理的实质是使

其交联,分子量增大,熔点升高,凝胶产生,从而使先驱丝在后续的烧结过程中保持纤维形状,避免发生熔融并丝^[7]。为了对开放空气气氛中 γ 射线辐照聚碳硅烷先驱丝的不熔化程度进行表征,测

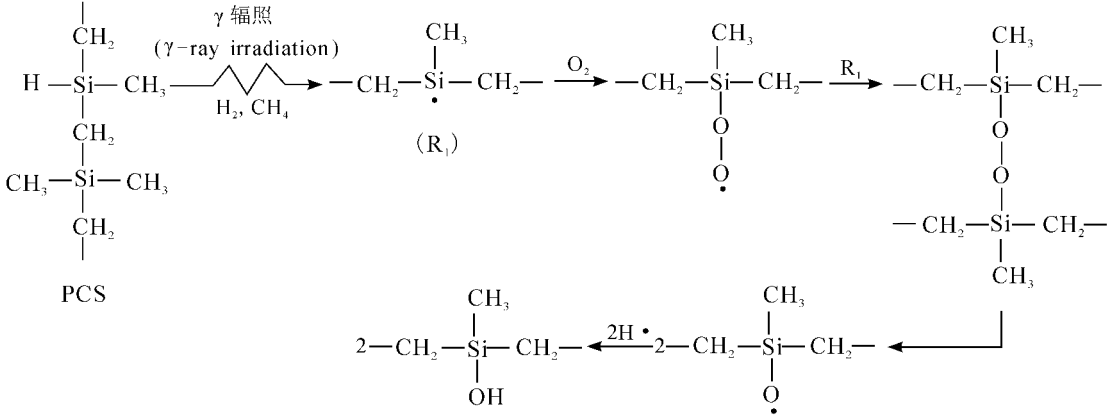


图 2 Si—OH 的生成
Fig. 2 Process of Si—OH production

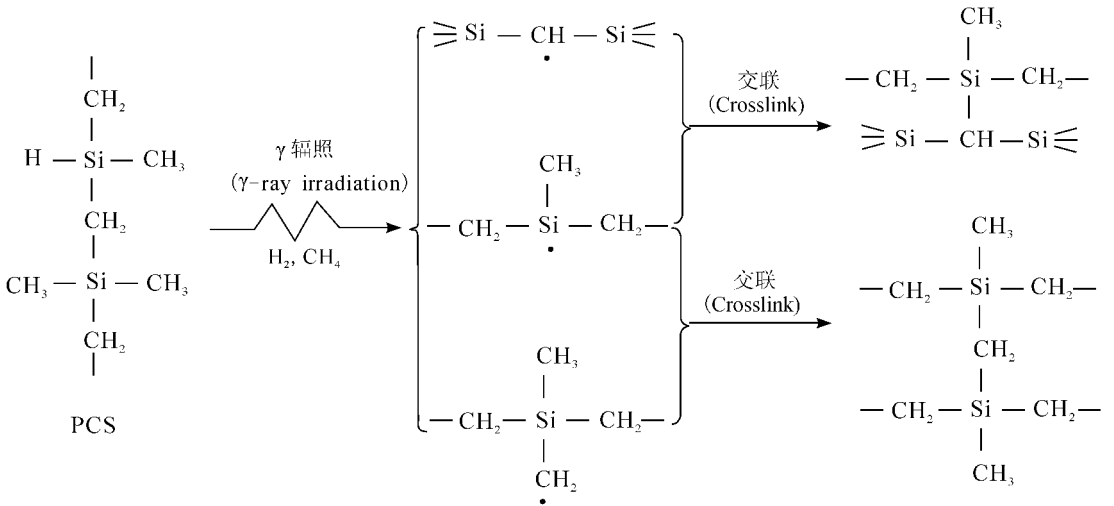


图 3 Si—CH₂—Si 桥联结构的生成
Fig. 3 Process of Si—CH₂—Si production

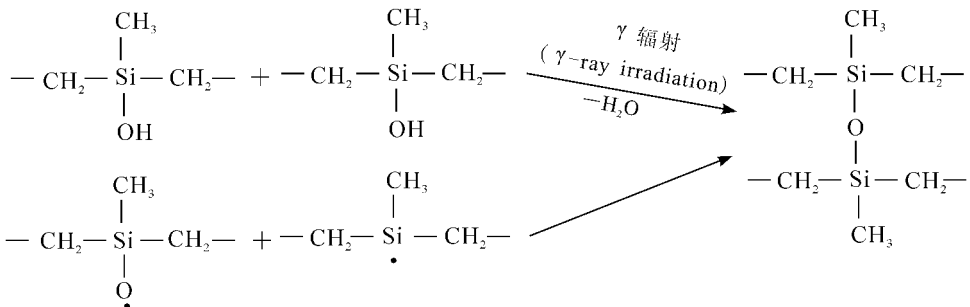


图 4 Si—O—Si 桥联结构的生成
Fig. 4 Process of Si—O—Si production

定了凝胶含量和 TG 曲线,观察了热解产物的微观形貌。

2.2.1 凝胶含量 对于聚碳硅烷这类有机聚合物,在未交联或交联程度较低的情况下是可溶解和可熔融的,其陶瓷产率也较低。当交联程度较高时,就不再熔融和溶解,未溶解的部分常称为凝胶。因此,聚碳硅烷的交联程度可以通过凝胶含量来间接表征。PCS 先驱丝的凝胶含量(d)与吸收剂量(D)的关系示于图 5。由图 5 可知,在开放空气气氛中,吸收剂量为 1.0 MGy 时 PCS 先驱丝开始产生凝胶,在 1.5 MGy 时凝胶含量迅速上升至 61%,当吸收剂量为 3.0 MGy 时,PCS 先驱丝的凝胶含量已达 75%。已有研究表明,PCS 先驱丝的凝胶含量达到 75%时,已经实现不熔化,能够满足后续烧结的需要^[7]。因此根据凝胶含量所代表的交联程度,可以判定 PCS 先驱丝在开放气氛中的吸收剂量为 3.0 MGy 时,已达到不熔化所需要的最低交联程度。而当吸收剂量为 5.0 MGy 时,凝胶含量高达 83%。这说明在开放空气气氛中辐照,由于大量氧的存在,导致了凝胶的加速形成,从而有效地降低了 PCS 先驱丝不熔化处理的剂量。空气中的氧通过图 2 的反应参与交联反应,最终通过图 4 的反应形成 Si—O—Si 桥联结构。而在无氧气氛中辐照时,PCS 先驱丝只能通过图 3 反应形成交联结构,这就导致了无氧气氛中需有较大吸收剂量才能使 PCS 先驱丝形成足够多的交联结构。

2.2.2 热重分析 为考察辐照前后先驱丝的热分解特性,对辐照前后的 PCS 先驱丝进行 TG 测试,曲线示于图 6。由图 6 可知,未辐照的 PCS 先驱丝热解行为可分为 3 个阶段:第一阶段,250~310 °C 失重 1.29%;第二阶段,310~620 °C 失重 33.65%;第三阶段,620~1 000 °C 失重 8.65%;

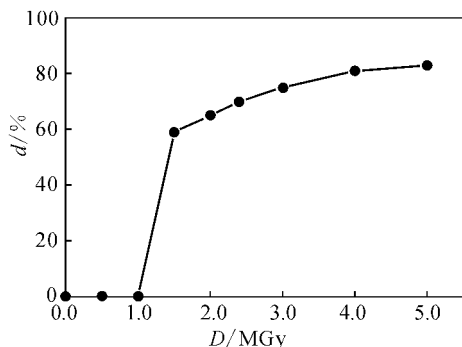


图 5 凝胶含量与吸收剂量的关系

Fig. 5 Relationship between gel content and absorbed dose

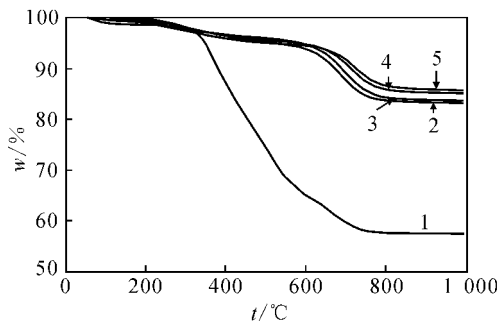


图 6 γ 射线辐照前后的 PCS 先驱丝 TG 曲线
Fig. 6 Thermal gravity analysis (TGA) curves of PCS precursor fibers under different doses of γ -ray irradiation

D , MGy: 1—0, 2—0.5, 3—1.0, 4—3.0, 5—5.0

其最终陶瓷产率为 55.50%。参照文献^[6],可以认为第一阶段主要析出部分低分子量的聚碳硅烷(LPCS),随着温度的升高第二阶段继续析出LPCS,同时还有低分子量的硅碳类化合物(LCS)和 CH_4 析出,第三阶段则只析出 CH_4 。PCS 先驱丝经 γ 射线辐照后,当吸收剂量为 0.5 MGy 时,其陶瓷产率迅速上升至 83.24%,远高于未辐照的 PCS 陶瓷产率,且随着吸收剂量的增加,陶瓷产率也逐渐增加。当吸收剂量为 3.0, 5.0 MGy 的先驱丝,其陶瓷产率分别达 85.17%, 85.72%。这是因为 PCS 的分子链通过交联键相互结合,不再析出 LPCS 或 LCS,只在较高温度下发生裂解反应而析出小分子气体,从而大大地提高了陶瓷产率。

当温度小于 300 °C 时,PCS 先驱丝失重为 2%~3%,且吸收剂量越大,失重越多。这些失重可认为是随着吸收剂量的增加,所形成的 Si—OH 也逐渐增多,在升温过程中,Si—OH 之间通过缩合反应^[8]析出水分子发生进一步交联,反应示于图 7。

2.2.3 热解产物的微观形貌分析 当吸收剂量为 0.5 MGy 时,PCS 先驱丝已实现了不熔化但仍可溶解,在后续的热解中没有并丝现象发生;未进行辐照处理的 PCS 先驱丝在热解过程中已熔融变形,只能得到易碎的块状产物。 γ 辐照后 PCS 先驱丝热解产物的 SEM 照片示于图 8。由图 8 可知,2 种吸收剂量下的热解产物都具有致密光洁的表面,但吸收剂量为 0.5 MGy 的先驱丝烧制的纤维力学性能较差,弯曲时容易断裂,这可能是由于在较低的吸收剂量下,先驱丝中形成了一定程度的交联结构。此结构依然可溶解但不熔融,

凝胶含量测定也证实了这一点,此结构的验证将在以后的工作中进一步研究。吸收剂量为 5.0

MGy 的先驱丝所热解制备的 SiC 纤维力学性能较好,具有一定的模量和抗拉强度。

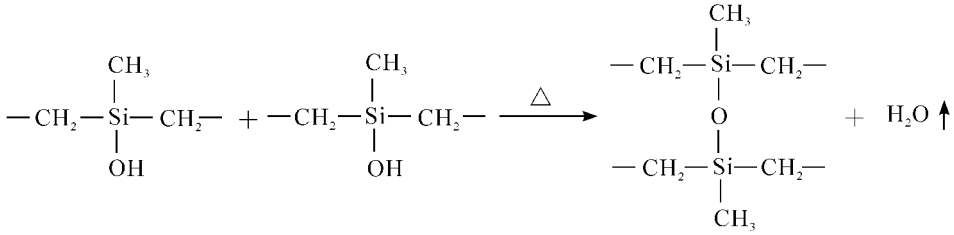


图 7 Si—OH 间的缩合反应

Fig. 7 Reaction between Si—OH and Si—OH

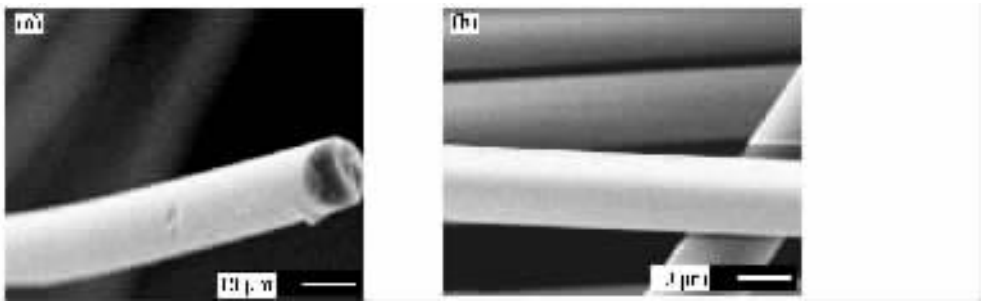


图 8 γ 辐照后 PCS 先驱丝灼烧产物的 SEM 照片

Fig. 8 SEM photos of sintered products obtained from PCS precursor fibers by γ -ray irradiation

D, MGy: 1—0.5, 2—5.0

3 结 论

(1) 在开放的空气气氛中,用 γ 射线辐照 PCS 陶瓷先驱丝,生成了 Si—C—Si, Si—O—Si 的桥联结构。

(2) 大量氧的存在能够有效降低 PCS 的凝胶化剂量,当吸收剂量为 1.0 MGy 时,PCS 先驱丝开始产生凝胶,当吸收剂量提高到 3.0 MGy 时,凝胶含量已达 75%,满足了不融化处理的要求。

(3) 当吸收剂量为 0.5 MGy 时,先驱丝已经不熔融,高温灼烧得到纤维状产物,且其陶瓷产率达 83.24%,远远高于未辐照先驱丝的陶瓷产率。

参考文献:

[1] Takeda M, Urano A, Sakamoto J I, et al. Microstructure and Oxidation Behavior of Silicon Carbide Fibers Derived From Polycarbosilane[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(5): 1 171-1 176.
 [2] 郝元恺,肖加余. 高性能复合材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 39-48.

[3] 冯春祥,王应得,邹制春,等. 连续 SiC 纤维应用概况[J]. 材料导报, 1997, 11(6): 59, 64-66.
 [4] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of a Silicon Carbide Fiber With High Tensile Strength[J]. Nature, 1976, 261: 683-685.
 [5] Takeda M, Imai Y, Ichikawa H, et al. Thermal Stability of SiC Fiber Prepared by an Irradiation-Curing Process[J]. Compos Sci Technol, 1999, 59: 793-799.
 [6] 许云书,傅依备,宋永才,等. 气氛对 γ 射线辐照聚碳硅烷陶瓷先驱丝的化学结构和热解特性的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1997, 17(3): 145-150.
 [7] 楚增勇,宋永才,许云书,等. 聚碳硅烷纤维 γ -ray 辐射交联的研究[J]. 宇航材料工艺, 1999, 29(6): 34-37.
 [8] 许云书,宋永才,傅依备,等. 电子束辐照聚碳硅烷热解合成 SiC 陶瓷材料 I. 空气中辐照产物的热解特性研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, 16(1): 1-4.