

含氧气氛下电子束辐照聚碳硅烷制备碳化硅纤维

童林剑¹, 苏智明¹, 龚朝阳¹, 甘念渝¹, 王周成², 陈立富¹

(1. 厦门大学材料学院, 福建省特种先进材料重点实验室, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 以聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)为原料, 在含氧气(1%)的气氛下用电子束低剂量辐照 PCS 原丝, 然后在惰性气氛下退火实现不熔化处理并烧成制得碳化硅(SiC)纤维。分析了退火温度对辐照后 PCS 的氧含量、凝胶含量及化学结构的影响, 研究了 PCS 在含氧气氛下辐照及在惰性气氛下退火所发生的化学反应。结果表明: 在辐照过程中, 主要是 Si—H 与 O₂ 反应生成 Si—OH; 在退火过程中, 主要是 Si—OH 缩合脱水生成 Si—O—Si 交联结构。在 1 250 °C 烧成制得的 SiC 纤维呈芯-壳结构, 表壳富氧, 而芯部氧含量较低。纤维的平均拉伸强度为 2.4 GPa, 平均弹性模量为 170.1 GPa。

关键词: 聚碳硅烷; 电子束辐照; 碳化硅纤维; 交联

中图分类号: TQ343 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2009)07-1160-05

SYNTHESIS OF SILICON CARBIDE FIBER FROM POLYCARBOSILANE USING ELECTRON BEAM IRRADIATION UNDER LOW OXYGEN PARTIAL PRESSURE

TONG Linjian¹, SU Zhiming¹, GONG Chaoyang¹, GAN Nianyu¹, WANG Zhoucheng², CHEN Lifu¹

(1. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Polycarbosilane (PCS) precursor fibers were irradiated using electron beam at low dose and under low oxygen partial pressure. They were then annealed at inert atmosphere, and pyrolyzed at high temperature under nitrogen to give silicon carbide fibers. The chemical reactions occurring during irradiation and annealing were studied. The results show that Si—H bonds in the molecular structure of PCS react with oxygen under electron beam bombarding to get Si—OH groups. During annealing, Si—OH groups undergo dehydration condensation reactions to produce Si—O—Si linkage, resulting in cross-linking. Silicon carbon fibers prepared at 1 250 °C have a shell-core structure. The shell is oxygen-rich, and the core is oxygen-deficient. The average tensile strength and tensile modulus are 2.4 GPa and 170.1 GPa, respectively.

Key words: polycarbosilane; electron beam irradiation; silicon carbide fibers; curing

目前小直径碳化硅(SiC)纤维主要通过有机先驱体转化法制得,^[1] 制备过程包括先驱体聚碳硅烷(polycarbosilane, PCS)的合成、熔融纺丝、不熔化处理和高温烧成 4 个步骤。不熔化处理(即交联)主要有 2 种方式, 即: 空气气氛下热氧化交联、惰性气氛下电子束或 γ 射线辐照交联。热氧化交联所得 SiC 纤维氧含量较高(约 10%), 所制备的纤维最高长期使用温度约为 1 100 °C。氧化交联是一个放热过程, 为了保证交联过程中不并丝, 要求 PCS 的分子

量尽量高, 但这又显著提高了合成的难度并严重影响 PCS 的可纺性; 此外还要求比较慢的升温速率, 使得整个交联过程比较长, 一般需要 5~10h, 严重影响了生产效率。惰性气氛下辐照交联的特点是引进的氧比较少(<1%), 所制备的纤维最高长期使用温度提高约 1 250 °C; 同时由于交联过程中的放热比氧化交联小, 因此, 并丝倾向较低。但是电子束辐照交联所需剂量在 12 MGy 以上, 也存在辐照时间长(约 5 h)的缺点, 且成本高。上世纪 80 年代,

收稿日期: 2008-08-12。 修改稿收到日期: 2008-11-03。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50532010); 福建省科技平台建设基金项目(2006L2003)资助。

第一作者: 童林剑(1982—), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 王周成(1963—), 男, 教授。

Received date: 2008-08-12. Approved date: 2008-11-03.

First author: TONG Linjian (1982—), male, graduate student for master degree.

E-mail: tonglinjian@yahoo.com.cn

Correspondent author: WANG Zhoucheng (1963—), male, professor.

E-mail: zcwang@xmu.edu.cn

Okamura 等^[2-4]开始在含氧气氛中对 PCS 原丝进行辐照处理, 然后烧成制得 SiC 纤维, 研究认为: 在含氧气氛下辐照是一个氧化反应和交联反应的竞争过程, 而该竞争过程主要受氧扩散的影响, 即在有氧的地方发生 PCS 的氧化反应; 在无氧的地方发生 PCS 的交联反应。剂量率相同时, 氧含量随着辐照总剂量的增加而增加; 总剂量相同时, 氧含量随着剂量率的增加而下降。通过调节总剂量、剂量率、氧气浓度可以控制交联效果以及氧在纤维中的分布情况。文献[5-6]报道了在空气中辐照时剂量与不溶化效果的关系。在含氧气氛中辐照能降低所需剂量, 但不可避免会引入大量氧。如何在剂量率可调范围内, 在尽可能少引入氧的前提下快速实现不溶化处理仍有待研究解决。实验在低氧浓度气氛中, 以固定剂量率和固定剂量对 PCS 原丝进行辐照, 然后在惰性气氛中于不同温度下进行退火。主要研究了退火温度对辐照后 PCS 纤维氧含量、凝胶含量、化学结构等的影响; 着重分析了氧在电子束辐照、退火过程以及 SiC 纤维高温热处理过程中的作用与变化规律。

1 实 验

1.1 原 料

先驱体 PCS 为实验室合成, 数均分子量为 1215, 分子量分布为 1.94, 软化点为 210 °C。

1.2 PCS 电子束辐照和退火处理

将一定质量经熔融纺丝后得到的 PCS 原纤维放在玻璃盘上, 然后连同纤维和玻璃盘一起置于交联仪内, 密封并对交联仪抽真空, 然后充入含 1% O₂ 和 99% N₂ 的混合气体(林德气体有限公司制备), 接着再抽真空, 反复 3 次达到换气目的。继续通入混合气体, 并通过流量计控制气体流量为 400 mL/min (保证辐射过程中氧气含量不变)。开启电子加速器, 调节电子束束流为 1 mA (相对应剂量率为 0.42 kGy/s), 连续辐照 80 min, 剂量恰为 2 MGy。辐照后取出 PCS 纤维, 称量并计算质量损失率。

1.3 辐照丝的退火处理

将辐照后的 PCS 纤维置于管式炉中, 抽换气 3 次, 在惰性气氛保护下以 2 °C/min 的速率升到退火温度 200~500 °C (500 °C 以上 PCS 纤维就开始发生裂解,^[9] 不再单纯只是交联反应), 保温退火 0.5 h。

1.4 高温烧成 SiC 纤维

将辐照后的 PCS 纤维不经退火直接置于高温管式炉中, 抽换气 3 次, 在惰性气氛保护下, 以 5 °C/min

的升温速率升到 1 250 °C 后随炉冷却, 制得 SiC 纤维。

1.5 分析测试

采用分析天平准确称量退火前后纤维的质量, 计算其质量变化率。用 Nicolet Avatar360 Fourier 变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscope, FTIR)仪进行 FTIR 分析(KBr 压片)。以二甲苯为溶剂, 在索氏提取器中提取 24 h, 计算抽提前后的质量变化率得到凝胶含量。用日本 Horiba 公司 EMGA-620W 型氧/氮联测仪测定样品氧含量, 用 Horiba 公司 EMIA-320V 型碳/硫联测仪测量样品碳含量。用 G(B)003A 型电子单纤维强力机对 SiC 纤维进行室温力学性能测试, 纤维原长标距为 25 mm, 拉伸速率为 1 mm/min。运用 PANalytical X'Pert PRO X 射线粉末衍射仪(X-ray diffractometer)对 SiC 纤维作物相分析; 用环境扫描电镜(scanning electron microscope, SEM, XL30)观察纤维表面和断面形貌并测量其直径。

2 结果与讨论

2.1 辐照过程分析

PCS 原丝辐照前后, 辐照丝退火前后的 FTIR 谱见图 1。

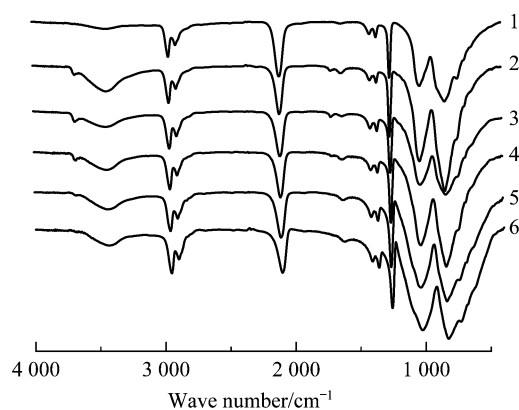
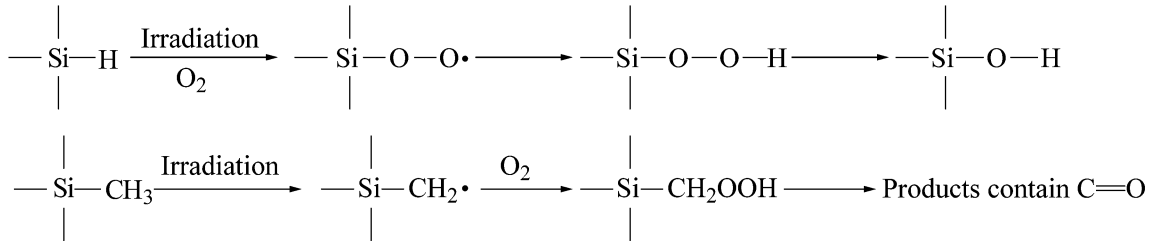


图 1 不同处理条件下 PCS 纤维的 FTIR 谱
Fig.1 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of different polycarbosilane (PCS) fibers treated at different conditions
1—As-spun PCS fibers; 2—Irradiated PCS fibers; 3—Annealed at 200 °C; 4—Annealed at 300 °C; 5—Annealed at 400 °C; 6—Annealed at 500 °C

图 1 中 3 450 cm⁻¹ 与 1 650 cm⁻¹ 处的吸收峰为 H₂O (压片用的 KBr 易吸潮, 少量 H₂O 无法除去) 中 O—H 的振动峰, 2 950, 2 900 cm⁻¹ 处吸收峰为甲基 (—CH₃)、亚甲基 (—CH₂—) 的 C—H 伸缩振动峰,

2 100 cm⁻¹ 处为 Si—H 伸缩振动峰, 1 410 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 的 C—H 变形振动峰, 1 360 cm⁻¹ 为—CH₂—的 C—H 面外振动峰, 1 250 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 变形振动峰, 1 020 cm⁻¹ 为 Si—CH₂—Si 的 Si—C—Si 伸缩振动峰, 820 cm⁻¹ 为 Si—CH₃ 的摆动峰及 Si—C 伸缩振动峰。

从图 1 可以看到, PCS 在含氧气氛下经电子束辐射后, 在 3 680 cm⁻¹ 处出现了 PCS 原丝没有的 Si—OH 特征振动峰; 同时在 1 710 cm⁻¹ 处也出现了 PCS 没有的 C=O 伸缩振动峰。^[7] 据此可以推测, 在含氧气氛中辐照, PCS 可能发生如下反应:



2.2 退火过程分析

将辐照丝置于管式炉中, 在惰性气氛保护下于设定温度下进行退火, 测其质量损失、碳含量、氧

含量、凝胶含量及 Si—H 键变化情况, 结果如表 1 所示。

2.2.1 凝胶含量 凝胶含量是表征 PCS 交联程度

表 1 退火温度对辐照后 PCS 纤维的影响
Table 1 Influence of annealed temperatures on irradiated PCS fibers

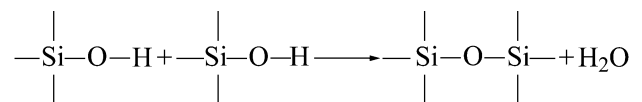
Irridation and annealing conditions	Mass loss/%	Oxygen content/%	Carbon content/%	Gel content/%	A ₂₁₀₀ /A ₁₂₅₀	A ₂₁₀₀ /A ₂₉₅₀
PCS fibers		0.59	32.12	0	0.97	2.01
2.0 MGy	0	7.29	38.41	19.4	0.64	1.36
200 °C	0.59	5.29	39.05	27.2	0.67	1.38
300 °C	1.36	5.13	39.37	76.1	0.63	1.35
400 °C	2.25	3.73	39.17	95.1	0.59	1.31
500 °C	3.92	3.33	39.98	100	0.54	1.26

Notes: A₂₁₀₀/A₁₂₅₀ and A₂₁₀₀/A₂₉₅₀ represents the absorbance ratios of the peak at 2 100 cm⁻¹ (Si—H) to 1 250 cm⁻¹ (Si—CH₃) and the peak at 2 100 cm⁻¹ (Si—H) to 2 950 cm⁻¹ (C—H) respectively. Ratios of optical densities at 2 100 cm⁻¹ for Si—H peak and 1 250 cm⁻¹ for Si—CH₃ peak; 2 100 cm⁻¹ for Si—H peak and 2 950 cm⁻¹ for C—H peak.

的一个重要指标。从表 1 可以看出, 辐照丝在退火前凝胶含量为 19.4%, 随着退火温度的升高, 凝胶含量逐渐升高, 500 °C 时其凝胶含量达到 100%, 实现完全不熔化。这说明在含氧气氛下经电子束低剂量辐照后, 再进行退火处理可以使 PCS 纤维进一步交联, 实现不熔化处理。

2.2.2 质量损失及元素分析 从表 1 可以看到, 随着退火温度的升高, 质量损失逐渐增加, 氧含量则有明显的下降趋势。另外, 把 1 250 cm⁻¹ 处的 Si—CH₃ 峰和 2 950 cm⁻¹ 处的 C—H 峰作为内标, 以 2 100 cm⁻¹ Si—H 峰的吸光度与它们的吸光度的比值 A₂₁₀₀/A₁₂₅₀ 和 A₂₁₀₀/A₂₉₅₀ 来表征 Si—H 键相对浓度的变化。经计算发现(见表 1), 在不同温度下, A₂₁₀₀/A₁₂₅₀ 和 A₂₁₀₀/A₂₉₅₀ 的值基本稳定不变, 只有微弱减小, 说明在退火过程中主要不是通过消耗 Si—H 键来形成交联结构。又根据图 1, 随着退火温度的升高,

3 680 cm⁻¹ 的 Si—OH 峰和 1 720 cm⁻¹ 处 C=O 伸缩振动峰逐渐减弱, 并于 500 °C 时基本消失, 可以推测, 退火过程中主要是 Si—OH 脱水缩合生成 Si—O—Si 的交联结构,^[8-9] 反应方程如下:



H₂O 的生成解释了表 1 中退火后 PCS 纤维质量损失与氧含量降低的实验事实。但从图 2 可以看出, 氧损失(退火前后氧含量之差)和质量损失并不呈线性关系, 说明在退火过程中, 质量损失不仅仅单纯由脱水造成, 还伴随着其它小分子的逸出。由表 1 还可看出, 碳含量随着退火温度的升高, 呈现微弱的下降趋势。结合 FTIR 谱中 C=O 伸缩振动峰随退火温度升高而逐渐消失的现象, 这些小分子可能是含碳元素或氧元素的小分子, 具体还有待进一步研究。

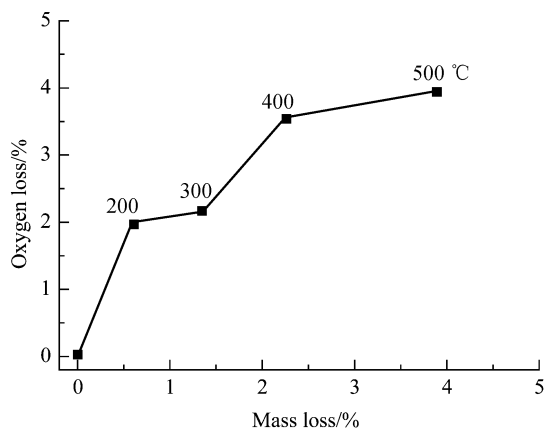


图 2 不同退火温度下质量损失与氧损失的关系曲线
Fig.2 Relationship between mass lost and oxygen lost at different annealing temperatures

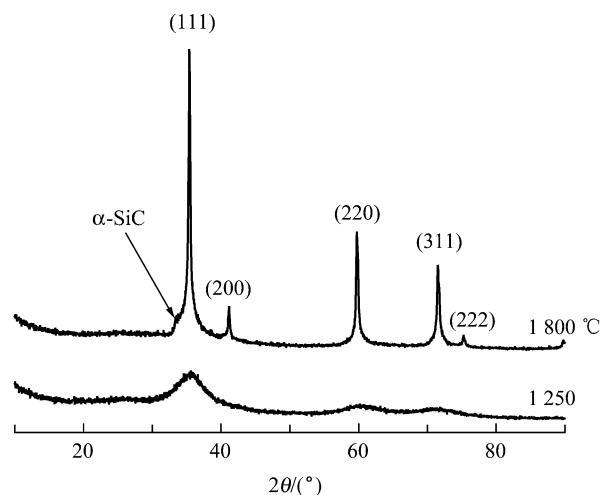


图 3 不同温度处理后 SiC 纤维的 XRD 谱
Fig.3 X-ray diffraction (XRD) patterns of SiC fibers pyrolysed treated at different temperatures

2.3 生成 SiC 纤维的性能和结构

氧气浓度为 1%，辐照剂量为 2 MGy 时 PCS 的凝胶含量虽只有 19.4%。但这时 PCS 纤维不经退火处理而直接在 1 250 °C 烧成已经不发生熔融并丝现象，生成的 SiC 纤维呈亮黑色，陶瓷产率为 81.4%。在惰性气氛保护下将 SiC 纤维以 40 °C/min 的速率升温到 1 800 °C，不保温，然后随炉冷却。高温处理后 SiC 纤维由亮黑色变成浅绿色，质量损失率为 10.0%。

热氧化交联或电子束交联制得的 SiC 纤维主要由 β -SiC 晶体、 SiC_xO_y 无定型相、游离碳 3 部分组成。^[11] 图 3 为 2 种样品的粉末 XRD 谱，可以 1 250 °C 烧成的纤维的 XRD 谱上已经出现明显的 β -SiC 特征峰，经 Scherrer 公式计算，其(111)面所对应的晶粒大小为 2.5 nm。1 800 °C 处理后，其特征峰尖化，晶粒长大，平均晶粒大小变为 52 nm，同时，出现了微弱的 α -SiC 特征峰，表明在这一温度下，已经开始发生 β -SiC 向 α -SiC 的晶型转变。

图 4 为 2 种样品的 SEM 照片，可见在 1 250 °C 烧成的纤维，其表面和断面都很光滑、致密，没有明显孔洞和缺陷，也看不出内外结构差异。但经 1 800 °C 处理后，从图 4b 上可以明显看出纤维分成 2 个部分，表面的壳存在大量孔洞，晶粒异常长大；芯部相对于壳层，孔洞和晶粒尺寸都小很多。出现这种结构主要是因为氧受扩散影响，在 SiC 纤维中的分布是不均匀的，表层氧含量比芯部大。在高温下，纤维中的无定型相 SiC_xO_y 会分解生成 $\text{SiC(s)} + \text{SiO(g)} + \text{CO(g)}$ 。^[9-11] 由于表层富氧，热解比较严重，气体逸出的同时也形成了大量的孔洞和缺陷，同时温度升高， β -SiC 晶粒长大。而纤维芯部

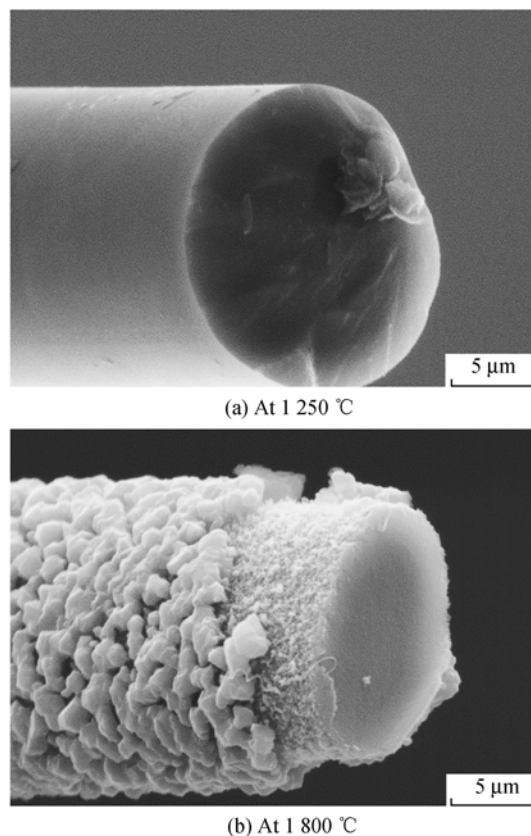


图 4 1 250 °C 和 1 800 °C 处理后 SiC 纤维的 SEM 照片
Fig.4 Scanning electron microscope (SEM) photographs of SiC fibers pyrolyzed at 1 250 °C and 1 800 °C

由于氧含量较少，热解程度相对比较轻，致密度要好一点。此外，经 1 800 °C 处理后，SiC 纤维的平均氧含量从 9.45% 降低至 2.77%，这也反映出纤维确实发生了热解，氧以 SiO 或 CO 的形式逸出。SiC 纤维的 SEM 照片说明，生成的 SiC 纤维呈芯-壳结

构, 表壳富氧, 芯部氧含量较低。这与 Okamura 等提出来的理论模型是吻合的。^[3-4]

对 1 250 °C 下制得的 SiC 纤维进行单纤维拉伸实验, 测得其平均抗拉强度为 2.4 GPa, 平均弹性模量为 170.1 GPa。经 1 800 °C 的高温处理后, 虽然 SiC 还保持着良好的纤维形状, 但受晶粒尺寸和孔洞影响, 其强度已无法用单纤维拉伸实验测得。

3 结 论

(1) 在低氧(1%)气氛中, 用电子束低剂量辐照外, 加惰性气氛下的退火处理(200~500 °C)就可以实现 PCS 原丝的不熔化处理。该方法具有快速、工艺易控制等特点。

(2) 在含氧气氛下辐照主要是 Si—H 和 O₂ 反应生成 Si—OH 以及 Si—CH₃ 和 O₂ 反应生成带 C=O 结构的小分子; 在惰性气氛下退火则主要是 Si—OH 脱水缩合生成 Si—O—Si 的交联结构, 且退火温度越高, 凝胶含量越高。

(3) 辐照剂量为 2 GMy 时, PCS 纤维在高温烧成过程中已不并丝。制得的 SiC 纤维呈现芯-壳结构, 表面的壳富氧, 芯部的氧含量较低。在 1 250 °C 烧成制得的 SiC 纤维的平均抗拉强度为 2.4 GPa, 平均弹性模量为 170.1 GPa。

参考文献:

- [1] YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M. Continuous silicon carbide fibres of high tensile strength [J]. *Chem Lett*, 1975, 4: 931-934.
- [2] OKAMURA K, MATSUZAWA T, HASEGAWA Y. γ -ray irradiation curing on polycarbosilane fibres as the precursor of SiC fibres [J]. *J Mater Sci Lett*, 1985, 4(1): 55-57.
- [3] OKAMURA K, SEGUCHI T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibres [J]. *J Inorg Organomet Polym*, 1992, 2(1): 171-179.
- [4] SEGUCHI T, OKAMURA K, NISHI T. Production of high-strength silicon carbide-based ceramic yarn by radiation oxidation [P]. *JP Patent*, 03220318. 1991-09-27.
- [5] 黎 阳, 许云书, 徐光亮, 等. 空气中 γ 射线辐照聚碳硅烷陶瓷先驱丝热解合成 SiC 纤维[J]. *核化学与放射化学*, 2007, 29(3): 166-170. LI Yang, XU Yunshu, XU Guangliang, et al. *J Nucl Radiochem (in Chinese)*, 2007, 29(3): 166-170.
- [6] 许云书, 宋永才, 傅依备, 等. 电子束辐照聚碳硅烷热解合成 SiC 陶瓷材料空气中辐照产物的热解特性研究[J]. *辐照研究与辐照工艺学报*, 1998, 16(1): 1-4. XU Yunshu, SONG Yongcai, FU Yibei, et al. *J Radiat Res Radiat Process (in Chinese)*, 1998, 16(1): 1-4.
- [7] HASEGAWA Y, IIMURA K, YAJIMA S. Synthesis of continuous silicon carbide fibre: Part 2. Conversion of polycarbosilane fibre into silicon carbide fibres [J]. *J Mater Sci*, 1980, 18: 720-728.
- [8] SUGIMOTO M, SHIMOO T. Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation: 1. Evolved gas analysis [J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 1013-1017.
- [9] HASEGAWA Y, IIMURA K. Synthesis of continuous silicon carbide fibre: Part 6. Pyrolysis process of cured polycarbosilane fibre and structure of SiC fibre [J]. *J Mater Sci*, 1989, 24: 1177-1190.
- [10] HIROSHI I. Development of high performance SiC fibers derived from polycarbosilane using electron beam irradiation curing—A review [J]. *J Ceram Soc Jpn*, 2006, 114(6): 455-460.
- [11] CHOLLON G, PAILLER R. Correlation between microstructure and mechanical behaviour at high temperatures of a SiC fibre with a low oxygen content (Hi-Nicalon)[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 1133-1147.