

厦门大学硕士学位论文

聚碳硅烷先驱体法制备氮化硅纤维的研究

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200336029

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

聚碳硅烷先驱体法制备氮化硅纤维的研究

Preparation and Characterization of Silicon Nitride Fibers
Derived from Polycarbosilane

周 伟

指导教师姓名: 陈立富教授

专业名称: 材 料 学

论文提交日期: 2006年9月

论文答辩日期: 2006年12月

学位授予日期: 2006年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006年9月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密 (√), 在 2 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 ()

作者(签名): 日期: 年 月 日

导师(签名): 日期: 年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	1
ABSTRACT.....	3
第一章 综 述	5
1.1 Si ₃ N ₄ 纤维的应用背景	5
1.2 硅化物系列纤维概述	5
1.2.1 碳化硅 (SiC) 系列纤维.....	6
1.2.2 氮化硅 (Si ₃ N ₄) 纤维.....	7
1.2.3 改进和提高硅化物纤维性能的措施.....	7
1.3 Si ₃ N ₄ 纤维的研究进展	8
1.3.1 Dow Corning 公司.....	8
1.3.2 日本东亚燃料公司.....	10
1.3.3 法国 Domaine 大学	13
1.4 聚碳硅烷先驱体法制备氮化硅纤维的工艺流程	16
1.4.1 聚碳硅烷 (PCS) 先驱体的合成.....	16
1.4.2 PCS 的熔融纺丝.....	17
1.4.3 PCS 纤维的不熔化处理.....	17
1.4.3.1 空气氧化交联法.....	17
1.4.3.2 无氧电子束交联法.....	18
1.4.4 电子束交联后纤维的热解.....	19
1.5 本课题研究的意义及内容	19

1.5.1 本课题的研究意义.....	19
1.5.2 本课题的主要工作内容.....	20
参考文献.....	21
第二章 实验与研究方法.....	24
2.1 实验原料.....	24
2.2 实验主要仪器及设备.....	24
2.3 Si_3N_4 纤维的制备.....	27
2.3.1 熔融纺丝.....	27
2.3.2 无氧电子束交联.....	27
2.3.3 电子束交联丝在 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 的氮化反应.....	27
2.3.4 纤维在 $1000^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ 的热解.....	27
2.4 力学性能的测试及表征.....	28
2.4.1 氮化硅纤维单丝试样的制备.....	28
2.4.2 力学性能测试.....	29
2.4.2.1 负荷测试.....	29
2.4.2.2 长度测量.....	29
2.4.2.3 测试步骤.....	29
2.5 元素分析.....	30
2.5.1 氧含量.....	30
2.5.2 碳含量.....	31
2.5.3 硅含量.....	31
2.5.4 俄歇电子能谱(AES)分析.....	31

2.6 Si₃N₄ 纤维的微观结构及物相分析	31
2.6.1 扫描电镜形貌分析 (SEM)	31
2.6.1.1 SEM 制样方法.....	32
2.6.1.2 纤维直径的测量方法.....	32
2.6.2 X 射线衍射分析.....	32
2.6.2.1 XRD 制样方法	32
2.6.2.2 XRD 测试方法	33
2.6.3 红外吸收光谱分析 (FTIR)	34
参考文献	35
第三章 结果与讨论	36
3.1 Si₃N₄ 与 SiO₂ 粉体的表征	36
3.1.1 α -Si ₃ N ₄	36
3.1.2 SiO ₂	37
3.2 PCS 原丝与电子束交联丝的表征	38
3.2.1 氧含量.....	38
3.2.2 红外谱图.....	38
3.2.3 表面及断口 SEM 分析	40
3.3 热解温度对纤维性能的影响	44
3.3.1 氮化反应温度的确定.....	44
3.3.2 SEM 观察纤维表面及断口形貌	45
3.3.3 温度对纤维物相组成及微观结构的影响.....	54
3.3.3.1 XRD 射线衍射分析	54

3.3.3.2 红外吸收光谱分析.....	55
3.3.4 不同温度下热解纤维的力学性能.....	60
3.4 热解气氛对纤维性能的影响.....	62
3.5 NH ₃ 与 N ₂ 气体流量对纤维性能的影响.....	62
3.6 升温速率对纤维性能的影响.....	62
3.7 保温时间对纤维性能的影响.....	63
3.8 在 1300℃氮化的陶瓷纤维与 SINBER 纤维的比较.....	65
参考文献.....	66
第四章 结 论.....	67
第五章 未来工作展望.....	68
攻读硕士学位期间发表的学术论文.....	69
致 谢.....	70

CONTENTS

ABSTRACT(CHINESE)	1
ABSTRACT	3
CHAPTER 1	
INTRODUCTION	5
1.1 Background of Si₃N₄ Fibers	5
1.2 Reviews of Si-containing Ceramic Fibers	5
1.2.1 SiC Fibers.....	6
1.2.2 Si ₃ N ₄ Fibers.....	7
1.2.3 Methods to improve the properties of Si-containing ceramic fibers	7
1.3 Research Progress in Si₃N₄ Fibers	8
1.3.1 Dow Corning.....	8
1.3.2 Eastern Asia Fuel Corporation.....	10
1.3.3 Domaine.....	13
1.4 Procedures for the preparation of silicon nitride fibers from polycarbosilane	16
1.4.1 Synthesis of polycarbosilane (PCS).....	16
1.4.2 Melt-spinning of PCS.....	17
1.4.3 Curing of precursor fibers.....	17

1.4.3.1 Thermal Oxidation in Air	17
1.4.3.2 Electron Beam Irradiation in inert environment	18
1.4.4 Pyrolysis of Cured Fibers	19
1.5 Rationale and scope of this work	19
1.5.1 Rationale	19
1.5.2 Scope	20
References	21
CHAPTER 2	
EXPERIMENTAL	24
2.1 Materials	24
2.2 Equipment and Apparatus	24
2.3 Preparation of Si ₃ N ₄ Fibers	27
2.3.1 Melt-spinning of PCS	27
2.3.2 Electron Beam Irradiation in inert environment	27
2.3.3 Nitridation Reaction in NH ₃ at 700°C ~ 1000°C	27
2.3.4 Further Heat Treatment in N ₂ at 1000°C ~ 1300°C	27
2.4 Measurement of Mechanical Properties	28
2.4.1 Preparation of testing tabs	28
2.4.2 Mechanical Testing	29
2.4.2.1 Measurement of Load	29
2.4.2.2 Measurement of elongation	29
2.4.2.3 Testing Procedures	29

2.5 Chemical Analysis	30
2.5.1 Oxygen	30
2.5.2 Carbon	31
2.5.3 Silicon	31
2.5.4 AES Analysis.....	31
2.6 SEM、XRD and FTIR	31
2.6.1 SEM Analysis.....	31
2.6.1.1 Preparation of Samples.....	32
2.6.1.2 Measurement of Fiber Diameter	32
2.6.2 XRD Analysis.....	32
2.6.2.1 Preparation of Samples.....	32
2.6.2.2 Samples analysis.....	33
2.6.3 FTIR Analysis	34
References	35
CHAPTER 3	
Results and Discussions	36
3.1 Characterization of Si₃N₄ and SiO₂ Powders	36
3.1.1 Si ₃ N ₄	36
3.1.2 SiO ₂	37
3.2 Characterization of PCS and EB-PCS Fibers	38
3.2.1 Oxygen.....	38
3.2.2 FTIR Analysis	38

3.2.3 SEM Analysis	40
3.3 Pyrolysis Temperature	44
3.3.1 Determination of pyrolysis temperature	44
3.3.2 SEM examination of Fibers' Surface and cross-section	45
3.3.3 Structural evolution	54
3.3.3.1 XRD Analysis	54
3.3.3.2 FT-IR Analysis	55
3.3.4 Development of Mechanical Properties as a function of pyrolysis temperature	60
3.4 Pyrolysis Atmosphere	62
3.5 NH₃ and N₂ Gas Flow	62
3.6 Heating Rate	62
3.7 Soaking Time	63
3.8 Comparison of the Fibers pyrolysed at 1300°C with Sinber Fibers	65
References	66
CHAPTER 4	
CONCLUSIONS	67
CHAPTER 5	
PERSPECTIVES OF THE FUTURE WORK	68
PUBLISHED PAPERS	69
ACKNOWLEDGEMENTS	70

摘 要

本研究采用聚碳硅烷作为先驱体，经熔融纺丝得到原丝，然后采用无氧电子束交联进行不熔化处理，将交联后的纤维先在 NH_3 气氛中于 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 进行氮化反应，接着在 N_2 气氛中于 $1000^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ 进行氮化反应，这样便可制备无色透明的氮化硅纤维。本文针对热解工艺对纤维的影响进行了一系列研究，并利用 XRD 和 FTIR 对热解纤维的相组成和结构进行了表征；采用 AES 对热解纤维进行化学元素分析；通过 SEM 对纤维的断口及表面形貌进行观察；利用电子单纤维强力机对其拉伸强度进行测定。

研究发现，氮化硅纤维的强度和模量均随着热解温度的升高而逐渐增大；与仅仅在 NH_3 中氮化热解的纤维相比，进一步在 N_2 中热处理的纤维性能会有显著地提高；在 1300°C 热处理的 Si_3N_4 纤维的强度达到 769.2MPa ，模量为 93.4GPa ，而且此纤维仍属于非晶态。

从纤维表面形貌可以看到，四个温度下热解的纤维均比较致密，表面都很光滑，基本没有缺陷。但从纤维的断口形貌则可以发现 700°C 和 900°C 热解的纤维断面相对光滑，纤维的断裂源是表面缺陷造成的；而在 1100°C 和 1300°C 热解的纤维断面则呈现出河流状裂纹，仔细观察发现这是由纤维内部气孔所致。

与文献报道的 Sinber 纤维比较，本研究氮化的陶瓷纤维的力学性能尚有较大差距，具体原因仍有待于下一步详细的研究。此外，需要对整个反应过程及机理进行深入研究。

关键词：氮化硅纤维；聚碳硅烷；电子束；辐射交联；热解

厦门大学博硕士学位论文摘要库

ABSTRACT

In this study, silicon nitride fibers were prepared by ammolyis of electron beam cured polycarbosilane (PCS) fibers. The cured PCS fibers were converted to silicon nitride ceramic fibers by nitridation in high pure ammonia gas at $700^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$, followed by heat treatment in high purity nitrogen gas at $1000^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$. The development of phase and structure was characterized by XRD and FT-IR; chemical analysis of fibers were performed by AES; fiber cross-section and surface were observed by SEM; tensile strength was determined by tensile testing of single fibers.

The results indicate that the tensile strength and tensile modulus of the Si_3N_4 fibers increase with increasing pyrolysis temperature. In comparison with the fibers heat-treated only in NH_3 gas, the mechanical properties of fiber heated in N_2 after the pyrolysis in ammonia were significantly improved. The Si_3N_4 fiber heated at 1300°C showed a high tensile strength of 769.2MPa and a tensile modulus of 93.4GPa. The fibers were still amorphous.

The surface of all the Si_3N_4 fibers was very smooth. The fracture of fibers processed at 700°C and 900°C was mainly caused by surface defects, but at 1100°C and 1300°C by internal defects such as voids.

The mechanical properties of fibers prepared in this work were much lower than the Sinber fibers. So it is very necessary to optimize the pyrolysis technique and investigate the nitridation mechanism, in order to further improve the mechanical properties of the Si_3N_4 fibers.

Key words: Si_3N_4 fibers; Polycarbosilane; Electron beam; Irradiation curing; Pyrolysis

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库