

文章编号:0253-9950(2009)02-0104-05

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

黎 阳^{1, 2, 3}, 许云书^{1, *}

1. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900;
2. 贵州师范大学 材料与建筑工程学院, 贵州 贵阳 550014;
3. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010

摘要:采用 10 MeV 电子加速器产生的电子束在空气中辐照聚碳硅烷(PCS)先驱丝,研究了吸收剂量对先驱丝的化学结构、凝胶含量、热解特性及烧成 SiC 纤维抗拉强度的影响。结果表明,在电子束作用下,辐照产物形成了 Si—C—Si, Si—O—Si 等桥联结构;辐照产物的凝胶含量与陶瓷产率及烧成 SiC 纤维的抗拉强度都随吸收剂量的增加而增加,先驱丝在吸收剂量为 4.0 MGy 时,开始产生凝胶,吸收剂量为 7.0 MGy 和 10.0 MGy 时,其凝胶含量分别达 81%和 85%,陶瓷产率分别达 80.5%和 83.8%,所烧成的 SiC 纤维抗拉强度分别达 1.7 GPa 和 1.9 GPa。

关键词:电子束;辐照;聚碳硅烷先驱丝;SiC 纤维

中图分类号:O631.34 文献标志码:A

Effect of Electron Beam Irradiation in Air on Chemical Structure and Pyrolysis Properties of Polycarbosilane Precursor Fibers

LI Yang^{1, 2, 3}, XU Yun-shu^{1, *}

1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
2. School of Material and Architecture Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550014, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

Abstract: Polycarbosilane(PCS) precursor fibers were irradiated by 10 MeV electron beam in air atmosphere. Chemical structure, gel content, pyrolysis properties, and tensile strength were studied. Results show that bridge structures of Si—O—Si, Si—C—Si are formed in the irradiated products. Gel content, ceramic yield, and tensile strength are increased with the absorbed dose increasing. The fibers begin to form gel at a dose of 4.0 MGy. At the absorbed dose of 7.0 and 10.0 MGy, the gel content are 81% and 85%. The ceramic yield are 80.5% and 83.8%. The tensile strength are 1.7 GPa and 1.9 GPa, respectively.

Key words: electron beam; irradiation; polycarbosilane precursor fibers; SiC fibers

收稿日期:2007-12-18;修订日期:2008-07-11

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

* 通讯联系人

碳化硅(SiC)陶瓷纤维不仅具有强度高、耐热性能优良的特点,而且与金属基陶瓷基复合材料具有良好的相容性^[1-3]。近年来,通过对纤维电阻率的调节,纤维形貌的改进,其对高频雷达波还表现出较强的吸收能力,在航空、航天、核能等国防尖端科技领域具有令人瞩目的应用前景^[4-7]。Yajima 等^[8]建立的聚碳硅烷先驱丝热解转化法是合成该纤维的一种可行方法,但是受限于空气不熔化处理方法的原理,在先驱丝中引入了大量的氧元素,其高温耐受性不理想。近年来人们采用射线在惰性气氛中辐照 PCS 先驱丝,使其不熔化,从而有效降低了氧含量,高温耐受性明显提高,但所需剂量太高(12~15 MGy),常规辐射加工条件难以实现。研究^[9-11]发现在有氧气氛中辐照 PCS 先驱丝时,引入适量的氧可有效降低 PCS 先驱丝的辐射不熔化处理剂量。文献^[11]采用⁶⁰Co产生的 γ 射线研究了空气中 PCS 先驱丝的不熔化作用规律,得出 PCS 先驱丝的凝胶点剂量约为 1.2 MGy,能满足不熔化处理要求的吸收剂量(3.0 MGy 左右)。本工作拟采用剂量率较 γ 射线高得多的电子束在空气中辐照 PCS 先驱丝,进一步研究空气气氛对 PCS 先驱丝的电子束辐照不熔化作用规律的影响。

1 实验方法

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,纯度不小于 99.0%,天津市科密欧化学试剂开发中心。

10 MeV 电子直线加速器,俄罗斯制造;索氏提取器为自制;7100 型 Fourier 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;LLY-06B 型单纤维强力仪,山东莱州电子仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PCS 先驱丝的辐照 将 PCS 先驱丝置于特制的玻璃管中,采用 10 MeV 电子加速器定点辐照(电子束能量 8.3 MeV,平均工作束流 $I=500 \mu\text{A}$,剂量率 12.5 kGy/s),流动水作为冷却剂,外加鼓风冷却。辐照后的样品立即置于 Ar 气中,130 °C 恒温 1 h 进行退火处理。

1.2.2 先驱丝的热解 将退火处理后的先驱丝放入石英玻璃管,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

(1) 红外光谱分析:采用 KBr 压片法,在红外光谱仪上测定化学结构的变化,波数范围 400~4 000 cm^{-1} 。

(2) 凝胶含量测定:以四氢呋喃为溶剂,将辐照后的聚碳硅烷先驱丝在索氏提取器中抽提 15 次,由抽提前后的质量变化率计算凝胶含量。

(3) 热解特性:采用热分析仪测定辐照前后 PCS 先驱丝的热分解特性,并依此计算陶瓷产率。升温速率 20 °C/min,最终温度 1 000 °C,He 气氛,He 气流速 60 mL/min。

(4) 微观形貌分析:采用扫描电子显微镜观察所得 SiC 纤维的微观形貌。

(5) 力学性能测定:采用单纤维强力仪测试 SiC 纤维的拉伸强度,试样标距为 20 mm,拉伸速率 10 mm/min。

2 结果和讨论

2.1 辐照前后 PCS 先驱丝的化学结构

辐照前后 PCS 先驱丝的红外谱图示于图 1。从图 1 可以看出,未经辐照的 PCS 先驱丝,在波数为 3 454, 1 634 cm^{-1} 处的微弱吸收峰为 H_2O 中 O—H 的伸缩振动峰,可能是由先驱丝吸潮所引起;2 960, 2 908 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的 C—H 伸缩振动峰;2 108 cm^{-1} 处为 Si—H 的特征伸缩振动峰;1 417, 1 257 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的 Si—C 键变形振动峰;1 026 cm^{-1} 处为 Si—CH₂—Si 上的 Si—C—Si 的伸缩振动;835 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—H 的变形振动峰;740 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—CH₂ 上的 Si—C 伸缩振动峰。

PCS 先驱丝经电子束辐照后,随着吸收剂量(D)的增加,2 108 cm^{-1} 处的 Si—H 吸收峰逐渐减弱,同时 3 690 cm^{-1} 处出现逐渐增强的 Si—OH 吸收峰,这是因为 Si—H 键能较弱,空气中的氧在电子束的作用下被激活成具有活性的臭氧,臭氧与 Si—H 发生反应生成了 Si—O—O—H,并进一步转化为 Si—OH^[9, 12],从而出现对应的吸收峰增强和减弱的现象;由于 Si—OH 的生成导致 3 454, 1 634 cm^{-1} 处的 O—H 吸收峰增强;1 711

cm^{-1} 处出现了逐渐增强的吸收峰,主要由 C—H 侧链与空气中的氧发生反应生成 C=O 双键所引起^[13]; $1\,026\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si—C—Si 吸收峰随着吸收剂量的增加,出现增强和加宽的趋势,根据文献^[11]研究,可认为 PCS 中的 Si—CH₃ 与 Si—H 在辐射作用下发生反应生成了 Si—CH₂—Si 桥联结构,从而出现 $1\,026\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si—C—Si 吸收峰增强的现象; $1\,026\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰加宽是由 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 的 Si—O—Si 吸收峰叠加其上而引起,此种结构主要由 Si—OH 间缩合而形成。以上分析表明,在电子束的作用下 PCS 先驱丝中形成了 Si—C—Si, Si—O—Si 等桥联结构,桥联结构使得 PCS 分子间交联而实现凝胶化。为评定 PCS 先驱丝的电子束辐射不熔化处理效果,本工作测定了辐照产物的凝胶含量。

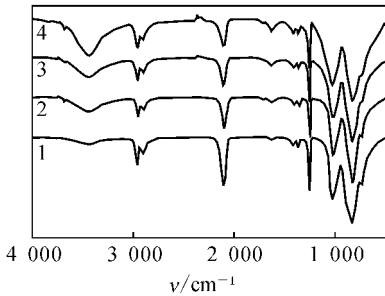


图 1 电子束辐照前后 PCS 先驱丝的红外谱图

Fig. 1 IR spectra of PCS fibers irradiated by EB
D, MGy; 1—0.0, 2—1.5, 3—5.0, 4—10.0

2.2 辐照产物的凝胶含量

对 PCS 进行不熔化处理的实质是使其交联,形成三维网状不熔融不溶解的凝胶结构,从而使先驱丝在高温烧成过程中保持纤维形貌,并提高陶瓷产率。通常用凝胶含量来表征其不熔化反应程度^[14]。PCS 先驱丝的凝胶含量 d 与吸收剂量 D 的关系示于图 2。由图 2 可知,PCS 先驱丝在吸收剂量为 4.0 MGy 时开始出现凝胶,说明其凝胶点剂量在 4.0 MGy 左右;同时随着吸收剂量的增加,先驱丝的凝胶含量也逐渐增加;吸收剂量为 7.0 MGy 时,先驱丝的凝胶含量已达 81% ,根据文献^[7-11]可知,此时的先驱丝已经实现良好的不熔化,能够完全满足后续烧结需要。结合红外分析结果,可认为 PCS 先驱丝在电子束的辐照作用下,PCS 分子间主要通过 Si—O—Si, Si—C—Si 等桥联结构交联而形成不溶解不熔化的三维网状凝胶结构。

本实验说明,在空气中辐照 PCS 先驱丝时,大量氧的存在可以有效降低辐射不熔化处理剂量,吸收剂量为 7.0 MGy 的先驱丝已能满足不熔化处理的要求,而在惰性气氛中辐照 PCS 先驱丝时,其满足不熔化处理要求的剂量高达 $12\sim 15\text{ MGy}$ 。这主要是因为空气中辐照时,PCS 先驱丝中除形成 Si—C—Si 桥联结构外,还形成了额外的 Si—O—Si 桥联结构;而在惰性气氛辐照时,PCS 中只能形成 Si—C—Si 桥联结构,导致需要较大的吸收剂量才能形成足够多的桥联结构^[11]。

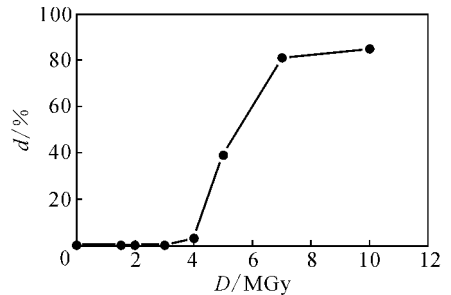


图 2 吸收剂量与凝胶含量的关系

Fig. 2 Relationship between gel content and absorbed dose

2.3 辐照产物的热解特性与陶瓷产率

辐照前后 PCS 先驱丝的 TG 曲线示于图 3。从图 3 可看出,未经辐照处理的先驱丝在 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解, $320\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间失重较大,导致热分解残留物的量也较低,即陶瓷产率较低,约为 51% 。文献^[9-11]研究表明,PCS 原丝在热解过程中析出了大量低分子量的聚碳硅烷(LPCS)和低分子量的硅烷类化合物(LCS),导致其陶瓷产率大大降低。当 PCS 先驱丝经电子束辐照后,其热解温度较未辐照的先驱丝有大幅提高。这是因为先驱丝经电子束辐照后,PCS 分子间形成了一定程度的交联结构使分子量有所增加,使得先驱丝在热解过程中不再析出大量的 LPCS 和 LCS,只发生裂解反应析出少量的小分子气体,从而保证了辐照后的先驱丝热分解温度的提高,同时也提高了陶瓷产率。

陶瓷产率 C 与吸收剂量的关系示于图 4。从图 4 可知,随着吸收剂量的增加,PCS 先驱丝的陶瓷产率也逐渐增加,吸收剂量为 7.0 MGy 的先驱丝陶瓷产率达 80.5% ,略低于吸收剂量为 5.0 MGy 的先驱丝,可能是由实验仪器误差所造成。吸收剂量为 10.0 MGy 的先驱丝,其陶瓷产率达

83.8%, 远远高于未辐照先驱丝的陶瓷产率, 说明此种吸收剂量下所制备 SiC 纤维的缺陷少于其他较低剂量的 SiC 纤维。

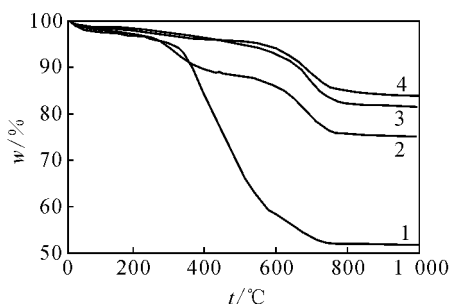


图 3 辐照前后 PCS 先驱丝的 TG 曲线

Fig. 3 Thermal gravity analysis curves of PCS precursor fibers under different doses of electron beam irradiation

D , MGy: 1—0.0, 2—2.0, 3—5.0, 4—10.0

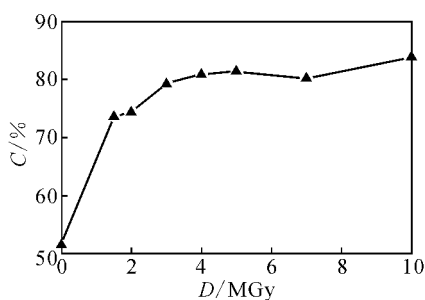


图 4 陶瓷产率与吸收剂量的关系

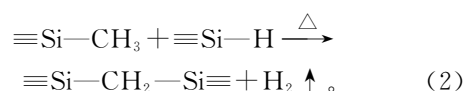
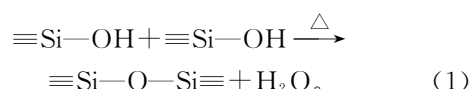
Fig. 4 Relationship between absorbed dose and ceramic yield

2.4 SiC 纤维的微观结构与力学性能

将不同吸收剂量的 PCS 丝分别按照 1.2.2 节的方法热解, 得到具有黑色金属光泽的 SiC 陶瓷纤维。

当 PCS 先驱丝的吸收剂量为 2.0, 10.0

MGy 时, 烧成 SiC 纤维的微观形貌示于图 5。从图 5 可知, 吸收剂量为 2.0 MGy 和 10.0 MGy 的先驱丝所烧成的 SiC 纤维表面都有致密的表面结构。对于 2.0 MGy 的先驱丝, 虽然其凝胶含量为 0, 但其烧成产物仍能保持纤维形貌, 这与前期 γ 辐照的研究结果^[11]一致。这可能是由于氧的引入使先驱丝在热解过程中进一步热交联而实现不溶解不熔化, 热交联主要通过消耗 Si—CH₃, Si—H 和 Si—OH 进行, 其过程如式(1), (2)所示。



SiC 纤维的抗拉强度 (T) 与吸收剂量的关系示于图 6。由图 6 可知, 吸收剂量为 1.5 MGy 的先驱丝烧成的 SiC 纤维模量较低, 不具备抗拉强度。随着吸收剂量的增加, SiC 纤维的抗拉强度也逐渐增加, 吸收剂量为 7.0, 10.0 MGy 的先驱丝所制得的 SiC 纤维抗拉强度分别达 1.7, 1.9 GPa, 明显高于热氧化法制备的 SiC 纤维(约 1.4 GPa)。

结合凝胶含量与热解特性测定结果可知, 先驱丝的吸收剂量达到不熔化处理要求的剂量 (7 MGy) 后, 所制备的 SiC 纤维具有良好的抗拉强度。其原因为: 在电子束辐照的作用下, PCS 先驱丝的凝胶含量与陶瓷产率都随吸收剂量的增加而增加, 吸收剂量为 7.0, 10.0 MGy 的先驱丝的凝胶含量已满足不熔化处理要求, 其陶瓷产率也高于其他吸收剂量的先驱丝, 进而说明热解制得的 SiC 纤维内部缺陷也较少, 故其力学性能高于其他吸收剂量的纤维。

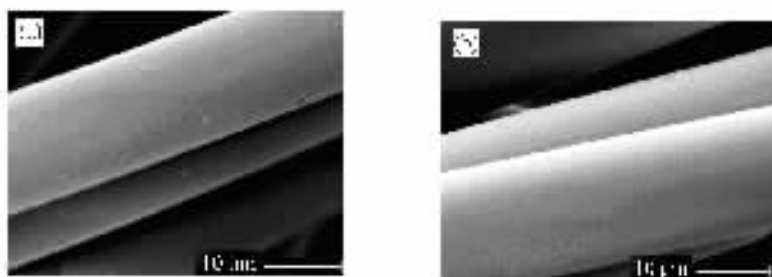


图 5 电子束辐照后 PCS 先驱丝灼烧产物的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of sintered products obtained from PCS precursor fibers pretreated by electron beam irradiation

D , MGy: (a)—2.0, (b)—10.0

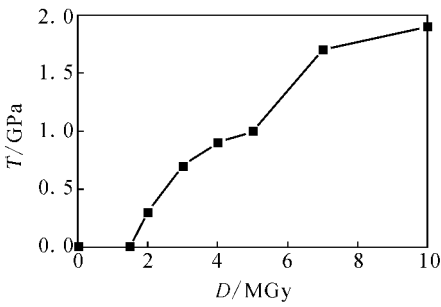


图 6 SiC 纤维的抗拉强度

Fig. 6 Tensile strength of SiC fibers

3 结 论

(1) 电子束辐照作用下, 空气中的氧通过与 PSC 中的 Si—H, Si—CH₃ 反应生成 Si—OH, C=O 而被引入到先驱丝中, 并进一步生成 Si—O—Si 桥联结构。

(2) 氧的引入能够有效降低 PCS 的电子束辐射不融化处理剂量, 使其从惰性气氛中的 12~15 MGy 降低至 7.0 MGy。

(3) 吸收剂量为 7.0 MGy 和 10.0 MGy 的先驱丝, 所烧成的 SiC 纤维抗拉强度分别达 1.7 GPa 和 1.9 GPa。

参考文献:

[1] Chollon G, Czerniak M, Paillre R, et al. A Model SiC-Based Fiber With a Low Oxygen Content Prepared From a Polycarbosilane Precursor[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 893-911.

[2] Tazihemida A, Pailler R, Naslain R, et al. Continuous SiC-Based Model Monofilaments With a Low Free Carbon Content[J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 2 359-2 366.

[3] 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.

[4] Idesaki A, Narisawa M, Okamura K, et al. Appli-

cation of Electron Beam Curing for Silicon Carbide Fiber Synthesis From Blend Polymer of Polycarbosilane and Polyvinylsilane [J]. *Radiat Phys Chem*, 2001, 60: 483-487.

- [5] Sha J J, Nozawa T, Park J S, et al. Effect of Heat Treatment on the Tensile Strength and Creep Resistance of Advanced SiC Fibers[J]. *J Nucl Mater*, 2004, 329-333: 592-596.
- [6] Takeda M, Saeki A, Sakamoto J, et al. Properties of Polycarbosilane-Derived Silicon Carbide Fibers With Various C/Si Compositions[J]. *Compos Sci Technol*, 1999, 59: 787-792.
- [7] 熊亮萍, 许云书, 夏修龙, 等. 反应堆辐照聚碳硅烷陶瓷先驱丝的结构与热解[J]. *核技术*, 2006, 12 (12): 932-935.
- [8] Yajima S, Hayashi J, Omori M, et al. Development of High Tensile Strength Silicon Carbide Fiber Using an Organosilicon Polymer Precursor[J]. *Nature*, 1976, 261: 683-685.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Takeda M, Imai Y, Ichikawa H, et al. Thermal Stability of SiC Fiber Prepared by an Irradiation Curing Process[J]. *Compos Sci Tech*, 1999, 59: 793-799.
- [13] Ly H Q, Taylor R, Day R J, et al. Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-Based Ceramic[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36: 4 037-4 043.
- [14] Seguchi T. New Trend of Radiation to Polymer Modification-Irradiation in Oxygen Free Atmosphere and at Elevated Temperature [J]. *Radiat Phys Chem*, 2000, 57: 367-371.