

辐射氧化法制备低含氧量碳化硅纤维 及耐温性能的研究

刘伟华 吴永龙 张文发 张文礼 李 诚 吴国忠 王谋华*

(中国科学院上海应用物理研究所,上海 201800)

摘 要 采用辐射氧化联合热交联技术制备碳化硅(SiC)纤维,利用红外光谱研究辐照及热处理前后纤维的化学结构变化,并对它们及 SiC 纤维中的氧含量进行测定;采用强度变化评估 SiC 纤维的热稳定性,通过 X 射线衍射和扫描电镜等手段研究其微观结构变化。结果表明:辐射氧化主要引入了 Si—OH 活性基团,该基团在热交联过程中参与反应。SiC 纤维中的氧含量可通过调节剂量得到控制,最低仅为 6%,吸收剂量仅为 200kGy;热稳定性与氧含量密切相关,氧含量降低,耐温性能得到提升,1400℃ 热处理后强度保留率为 75%,1500℃ 处理后强度损失与晶粒增大及氧化物高温分解相关。

关键词 辐射氧化,热交联,SiC 纤维,氧含量,耐温性能

SiC fiber obtained by radiation oxidation and study on the thermal stability

Liu Weihua Wu Yonglong Zhang Wenfa Zhang Wenli Li Cheng
Wu Guozhong Wang Mouhua

(Shanghai Institute of Applied Physics,Shanghai 201800)

Abstract Silicon carbide fibers were prepared from polycarbosilane (PCS) fibers by radiation oxidation & thermal curing technique. The chemical structure of PCS fibers after radiation oxidation and thermal curing process was studied using FT-IR, and the oxygen content of all the fibers was determined. The thermal stability of SiC fiber was evaluated via the loss of strength and the microstructure changes was shown using XRD and SEM. It was found that Si—OH was introduced onto PCS fibers molecular chains by radiation oxidation and then consumed in thermal curing reaction. The oxygen content of SiC fibers with a minimum of 6% at 200kGy could be controlled by adjusting dose. Thermal stability of SiC fiber was closely related to oxygen content and the retention rate of strength at 1400℃ was 75% for SiC fibers with lower oxygen content. The strength loss at 1500℃ was found to be related to crystal growth and decomposition of oxidation product.

Key words radiation oxidation, thermal crosslinking, SiC fiber, oxygen content, thermal stability

碳化硅(SiC)纤维因具备高强度、高模量和耐高温等优异性能,作为纤维增强体在国防、航空航天领域拥有良好的应用前景^[1]。目前,Yajima 等^[2]率先提出的聚碳硅烷(PCS)先驱体转化法已经成为制备 SiC 纤维的主流方法,过程涉及到 PCS 纺丝、不熔化和高温裂解。目前不熔化处理方法主要包括热氧化^[3]、电子束辐射固化^[4]及辐射氧化联合热交联^[5-6],热氧化法获得的 SiC 纤维中因氧含量高(>10%,wt,质量分数,下同),导致耐温性能较差,电子束辐射固化法可大大降低 SiC 纤维中的氧含量,但剂量高达 15MGy,远超出辐射加工常规剂量;

而辐射氧化联合热交联法既可将剂量降至几百 kGy 即常规辐射加工剂量范围,又可在一定程度上控制 SiC 纤维的氧含量。辐射氧化联合热交联法是将 PCS 纤维在有氧条件下进行辐照处理,将氧引入到 PCS 分子链上,然后再在惰性气体保护下进行热处理引发 PCS 分子链的交联,形成三维网络结构,实现不熔化^[7-8]。

氧含量是影响 SiC 纤维性能尤其是耐高温性能的关键因素,如采用热氧化法获得的 SiC 纤维(如 Nicalon,氧含量>10%)可耐受 1200℃,而采用辐射固化法获得的 SiC 纤维(如 Hi-Nicalon,氧含量

基金项目:国家自然科学基金(11505268 和 11575279);上海市自然科学基金(15ZR1448600)

作者简介:刘伟华(1986-),女,博士,助理研究员,主要从事高分子材料的辐照改性研究。

联系人:王谋华。

$<1\%$)则可耐受 1500°C 高温。因此,在 SiC 纤维的制备过程中,氧含量的控制至关重要。本研究首先采用辐射氧化联合热交联法实现 PCS 纤维的不熔化,再经过高温热解制备 SiC 纤维,研究 SiC 纤维制备过程中氧含量的变化规律以及所制 SiC 纤维的高温性能,为制备低氧含量 SiC 纤维提供指导。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚碳硅烷原丝(PCS,分子量为 $1500\sim 3000$),苏州赛力菲公司;石蜡、四氢呋喃,均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;钴源(强度为 $1.0\times 10^5\text{Ci}$),上海应用物理研究所。

1.2 SiC 纤维的制备及热处理

辐射氧化是采用 ^{60}Co γ 射线在开放空气中以 2.17kGy/h 的剂量率对 PCS 纤维进行辐照,最高剂量为 500kGy ,获得的样品记为 O-PCS;热交联是将 O-PCS 纤维放置于箱式炉后抽真空后充入 N_2 ,反复 3 次,以 5°C/min 的升温速率升至 200°C ,再以 0.5°C/min 的升温速率升至 400°C 并保温 2h,获得的纤维样品记为 X-PCS;将 X-PCS 纤维置于管式炉中,抽真空换 N_2 ,反复 5 次,按照设定的程序升至 1200°C 并保温 1h,即可获得实验所需 SiC 纤维,记做 SiC-1200。

将 SiC-1200 放于氧化铝坩埚中,再置于管式炉中,抽真空换 N_2 ,反复 5 次,其后以 5°C/min 的升温速率分别升至目标温度(1300 、 1400 、 1500°C)并保温 1h,获得的 SiC 纤维分别记做 SiC-1300、SiC-1400 和 SiC-1500。

1.3 测试与表征

采用石蜡法制样,将 PCS、O-PCS 和 X-PCS 纤维研磨成粉后与液体石蜡充分混合后涂抹在 KBr 单晶片之间,采用红外分析仪(FT-IR, AVATAR-560 型,美国 Thermo Nicolet 公司)进行测试,扫描范围 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} ,扫描次数 32 次。通过 FT-IR 谱图按式 1 计算不同剂量 PCS 纤维经过热交联处理后 X-PCS 纤维的硅氢反应程度($P_{\text{Si-H}}$)。

$$P_{\text{Si-H}} = \frac{(A_{2100}/A_{1250})_{\text{O-PCS}} - (A_{2100}/A_{1250})_{\text{X-PCS}}}{(A_{2100}/A_{1250})_{\text{O-PCS}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, A_{2100} 为 PCS 纤维的红外谱图上位于 2100cm^{-1} 处的 Si—H 键吸收峰面积; A_{1250} 为 PCS 纤维的红外谱图上位于 1250cm^{-1} 处 Si—CH₃ 的吸

收峰面积。

采用氧-氮联测仪(ON836 型,美国 Leco 公司)分别对 O-PCS、X-PCS 纤维及 SiC 纤维的氧含量进行分析,用锡囊包裹样品助熔,每个样品至少测 2 次,取平均值;通过分析 SiC 纤维高温处理后的强度变化,评价其热稳定性;采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max 2200 型,美国 Rigaku 公司)对 SiC 纤维进行测试, 2θ 范围 $10\sim 90^{\circ}$,管电压 40kV ,管电流 30mA ,根据谢乐公式(Scherrer)计算 β -SiC 的平均晶粒尺寸;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM 6390LV 型,日本 JEOL 公司)对 SiC 纤维表面及截面形貌进行观测。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

不同吸收剂量下 PCS 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可知, 2100cm^{-1} 处为 Si—H 键的伸缩振动峰, 1250cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的 C—H 键变形振动峰, 1020cm^{-1} 处为 Si—CH₂—Si 的骨架振动峰^[9]。另外, 2900cm^{-1} 处 C—H 伸缩振动峰、 1450 和 1380cm^{-1} 处 CH₂、CH₃ 弯曲振动峰及 720cm^{-1} 处 C—C 骨架振动峰为长链烷烃石蜡的特征吸收峰。对比辐照前后 PCS 纤维的 FT-IR 谱图发现,位于 2100cm^{-1} 处的吸收峰强度随吸收剂量的增加而逐渐减弱,同时在 3500 和 1730cm^{-1} 处产生新的吸收峰,其强度随吸收剂量的增加而明显增强,它们归属为 Si—OH 吸收峰^[7],表明辐照过程中生成了大量 Si—OH 基。这是由于 Si—H 的键能较低,辐照使 PCS 中部分 Si—H 键断裂形成硅自由基,硅自由基与空气中的氧发生辐射氧化反应,生成了 Si—OH 结构^[8],导致 Si—H 吸收峰随剂量增加逐渐减弱而新生成的 Si—OH 基吸收峰逐渐增强的现象。由于在辐照过程中 Si—C 键的含量基本不发生变化,可作为内标对谱图进行归一化,计算 Si—OH 相对含

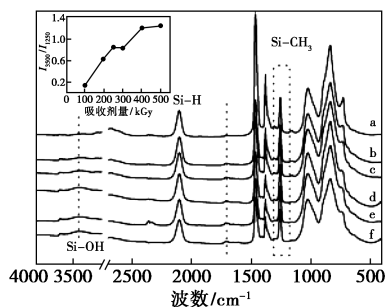


图 1 不同吸收剂量下 PCS 的 FT-IR 谱图
(插图为吸收剂量对 Si—OH 吸收峰强度的影响)

(a:0kGy;b:100kGy;c:200kGy;d:250kGy;e:300kGy;f:400kGy)

量随吸收剂量的变化情况(图 1 插图),可以发现 Si—OH 的含量随吸收剂量的增加呈现先线性增加后增加趋势逐渐变得平缓。

O-PCS 的 FT-IR 谱图见图 2。由图可知,由辐射氧化形成的 Si—OH 在热处理后消失,2100 cm^{-1} 处 Si—H 以及 1250 cm^{-1} 处 Si—CH₃ 吸收峰的强度也显著减弱,剂量越高,减弱越明显。因此,PCS 纤维在热处理过程主要消耗 Si—H、Si—CH₃ 及辐射氧化形成的 Si—OH。同时,1020 cm^{-1} 处吸收峰变宽,这是由于与 1080 cm^{-1} 处 Si—O—Si 吸收峰重叠引起的^[10]。热处理过程中辐射氧化反应形成的活性基团 Si—OH 键发生分子间缩合反应形成 Si—O—Si 交联结构。另外,辐照氧化后残余 Si—H 键也被逐渐消耗参与引发分子链的交联。

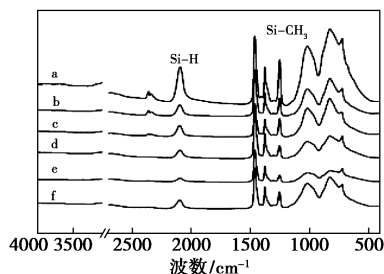


图 2 O-PCS 的 FT-IR 谱图

(a:0kGy;b:100kGy;c:200kGy;d:250kGy;e:300kGy;f:400kGy)

热处理后 PCS 纤维中 Si—H 键的反应程度见图 3。由图可知,Si—H 键的反应程度随吸收剂量的增加而逐渐增加,表明 Si—H 键反应程度与吸收剂量密切相关,即吸收剂量越高,Si—H 键反应程度越高。这是因为相同吸收剂量下辐射氧化程度主要由剂量决定。因此,辐射氧化程度越高,Si—H 键反应程度越高。

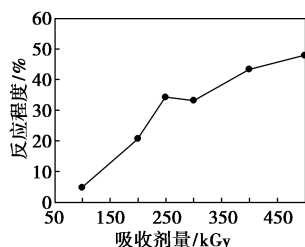


图 3 吸收剂量对硅氢键反应程度($P_{\text{Si-H}}$)的影响

2.2 吸收剂量对 O-PCS、X-PCS 及 SiC-1200 中氧含量的影响

氧含量是影响 SiC 纤维性能尤其是耐温性能的重要因素,SiC 纤维中氧除了与原料相关外,与 SiC 纤维的制备过程密切相关。辐射氧化法制备 SiC 纤维过程涉及辐射氧化、热处理及高温烧结,研究制备过程中氧含量的变化对制备低氧 SiC 纤维、优化

SiC 纤维制备工艺有重要意义。

吸收剂量对 O-PCS、X-PCS 及 SiC-1200 中氧含量的影响见图 4。由图可知,O-PCS 纤维中氧含量随吸收剂量的增加而增高,这是因为吸收剂量越高,产生的自由基越多,氧与自由基反应而被引入到 PCS 分子链中,结合 FT-IR 结果可知辐射氧化引入的氧主要以 Si—OH 形式存在。辐射氧化产物中的 Si—OH 键在热处理过程中发生缩合反应形成交联结构,而部分氧以 H₂O 的形式脱除导致 X-PCS 纤维中的氧含量均明显降低。而 SiC-1200 的氧含量又呈现不同程度的升高,这是由于 X-PCS 纤维在高温热解过程中,主要释放了大量的 H₂、CH₄ 等气体,纤维发生明显失重^[11]。SiC-1200 中氧的相对含量增加,其氧含量与吸收剂量紧密相关,随吸收剂量的增加而升高,当吸收剂量为 200kGy 时,氧含量仅为 6%。因此,可通过降低吸收剂量获得低氧含量 SiC 纤维。

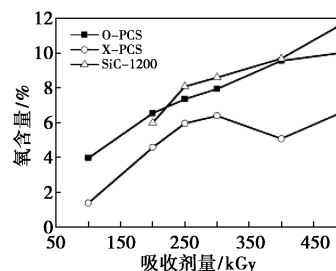


图 4 吸收剂量对 O-PCS、X-PCS 及 SiC-1200 中氧含量的影响

2.3 吸收剂量对 SiC 纤维耐温性能的影响

耐温性能评价一般采用高温热处理后纤维强度的变化来表征。吸收剂量对 SiC 纤维耐温性能的影响见图 5。由图可知,在不同辐射氧化剂量下,SiC-1200 强度相近,未见明显变化;SiC-1300 强度差异较小,强度保留率均大于 60%;而 SiC-1400 随吸收剂量的增加强度出现明显差别,低剂量下其纤维强度随温度的变化较小,在 200kGy 时,其强度保留率为 75%,但随吸收剂量进一步增加(>300kGy),其强度急剧下降,这可能是因为随着氧含量的增加,

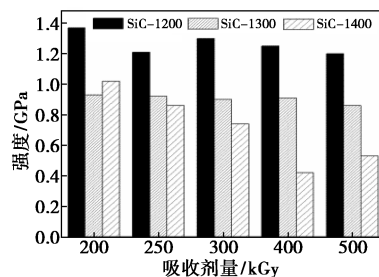


图 5 吸收剂量对 SiC 纤维耐温性能的影响

SiC-1400 中的氧开始分解明显,此时氧含量越高,强度降低越明显。实验对 SiC-1500 也进行了测试,但是其纤维强度已难以测出,这可能是由晶粒增大及氧化物高温分解造成的。

2.4 XRD 分析

SiC 纤维的 XRD 谱图见图 6。由图可知, $2\theta=35^\circ$ 、 60° 、 72° 分别归属为 β -SiC 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面, $2\theta=21^\circ$ 处为 SiO_2 的特征峰。SiC 纤维经过不同温度处理,衍射峰宽度逐渐变窄,晶粒尺寸逐渐增加,当温度至 1500°C ,其晶粒尺寸(L_{111})快速长大,由原来的 2.1 nm 增至 3.5 nm,这也是造成 SiC 纤维在 1500°C 处理后强度急剧下降的主要原因之一。

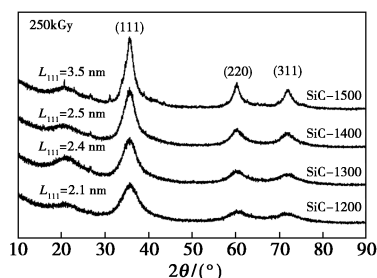


图 6 SiC 纤维的 XRD 谱图(250kGy)

2.5 SEM 分析

SiC-1300、SiC-1400 和 SiC-1500 的 SEM 图见图 7。由图可知, SiC-1300 和 SiC-1400 的表面仍然光滑致密,均呈现脆性断裂,没有观测到明显的缺陷。而 SiC-1500 表面疏松,有明显的孔洞和沉积物,应该是 $\text{Si}-\text{C}-\text{O}$ 分解形成小分子逸出表面,并在表面沉积导致的^[12]。从纤维截面 SEM 图可知,其结构类似于皮芯结构,皮层结构较芯部更加疏松,

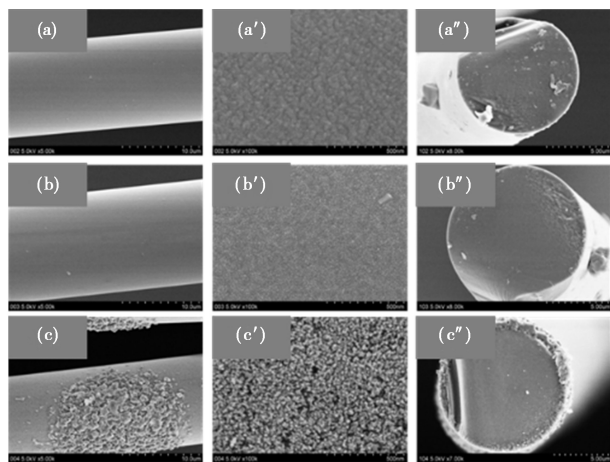


图 7 SiC-1300(a)、SiC-1400(b)和 SiC-1500(c)纤维的 SEM 图(250kGy)

[(a'), (b') 和 (c')] 为表面放大 10000 倍的图;

图中(a''), (b'') 和 (c'') 为截面图]

孔洞更加明显,这可能是由于辐射氧化引入的氧主要存在于表面,经过高温处理,表面的氧化层发生分解。

3 结论

采用辐射氧化技术制备 SiC 纤维,可有效地降低吸收剂量,使得 SiC 纤维中的氧含量得到控制,耐温性能得到提升。SiC 纤维中氧含量可通过控制辐射剂量实现,当剂量降至 200kGy,氧含量可降至 6%;SiC 中氧含量与纤维的耐温性能密切相关,经 1300 和 1400 $^\circ\text{C}$ 处理后,高含氧量 SiC 纤维强度下降明显;1500 $^\circ\text{C}$ 处理后 SiC 纤维失去强度是晶粒增大及氧化物高温分解造成的。

参考文献

- [1] 林智群,雷永鹏.碳化硅陶瓷纤维的性能及其在航空航天领域的应用[J].飞航导弹,2008(2):55-57,64.
- [2] Yajima S, Hayashi J, Omori M. Continuous silicon-carbide fiber of high tensile strength[J]. Chemistry Letters, 1975, 4: 931-934.
- [3] Shin D G. Thermal oxidation curing of polycarbosilane for SiC fiber process[J]. Asian Journal of Chemistry, 2014, 26: 4121-4124.
- [4] Ichikawa H. Development of high performance SiC fibers derived from polyborsilane using electron beam irradiation curing-a review[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, 114(1330): 455-460.
- [5] 叶泽文,王谋华,吴国忠.低剂量 γ 射线辐射氧化法制备 SiC 纤维研究[J].化工新型材料,2014,42(3):60-62,65.
- [6] 黎阳,许云书,徐光亮,等.空气中 γ 射线辐照聚碳硅烷先驱丝热解合成 SiC 纤维[J].核化学与放射化学,2007,29(3): 166-170.
- [7] 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.
- [8] 童林剑,苏智明,龚朝阳,等.含氧气氛下电子束辐照聚碳硅烷制备碳化硅纤维[J].硅酸盐学报,2009,37(7):1160-1164.
- [9] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. Effect of the polycarbosilane structure on its final ceramic yield[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(4): 887-891.
- [10] Schmidt W R, Interrante L V, Doremus R H, et al. Pyrolysis chemistry of an organometallic precursor to silicon-carbide[J]. Chemistry of Materials, 1991, 3(2): 257-267.
- [11] Shimoo T, Okamura K, Mutoh W. Oxidation behavior and mechanical properties of low-oxygen SiC fibers prepared by vacuum heat-treatment of electron-beam-cured poly(carbosilane) precursor[J]. Journal of Material Science, 2003, 38: 1653-1660.
- [12] Shimoo T, Okamura K, Tsukada I, et al. Thermal stability of low-oxygen SiC fibers fired under different conditions[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(22): 5623-5631.

收稿日期:2017-05-07