

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

许云书 傅依备 宋永才¹黄瑞良
(中国工程物理研究院核物理与化学所 成都 610003)
¹(国防科技大学五系 长沙 410073)

摘要 将聚碳硅烷先驱丝分别在 N_2 、He、 NH_3 和限量空气条件下封装于石英管中,用 γ 射线辐照至特定剂量后,在高温条件下热解转化为 SiC 陶瓷纤维。结果表明:除在大气条件下因 Si-H 的氧化,在波数为 3400cm^{-1} 处产生强吸收峰以外,其它气氛中辐照产物的红外吸收光谱并无明显差异。用热重-红外光谱(TGA-FTIR)联用技术和气相色谱法检测到热解过程中有 CH_4 和大量的 H_2 析出。当吸收剂量达到 13.8MGy 时,辐照产物已具有良好的不熔化特性,在 N_2 气流中升温至 1200°C 热解烧成后得到有金属光泽的黑色 SiC 纤维,其氧含量($1.1\text{wt}\%$)远低于现有的热氧化不熔化法产物($\sim 15\text{wt}\%$)。用扫描电镜观察发现该纤维具有光洁完整的致密形貌结构。

关键词 聚碳硅烷, γ 射线, 热解, 碳化硅纤维

用 SiC 陶瓷纤维强化的金属基以及陶瓷基复合材料在航空航天、聚变堆内壁构件以及新型发动机汽缸制造等高新技术领域具有重要的应用前景^[1,2]。近期还发现该纤维对高频段雷达波表现出较强的吸收能力^[3]。由 Yajima 等^[4]建立的聚碳硅烷(PCS)先驱丝热解转化法是合成该纤维的一种可行方法;但是,由于在先驱丝的不熔化处理工序中引入了大量的氧,导致了最终的产物中含有较多的 SiO_2 , 严重地影响其高温性能。近年来,国外已开始探索其它不熔化方法^[5,6],以改善纤维的性能。前文^[7]研究结果表明用电子束在空气中辐照 PCS 能够达到不熔化的目的。本工作选用低剂量率的 γ 射线源辐照 PCS 先驱丝,考察气氛对辐射不熔化反应的作用规律,进一步探讨通过辐射法降低 SiC 纤维中氧元素含量的可行性。

1 实验材料和方法

1.1 PCS 丝的制备与辐照方法

以 $Si(CH_3)_2Cl_2$ 为原料合成 PCS,然后经熔融纺丝成型为先驱丝^[8]。将该先驱丝装于 $\phi 12\text{mm}$ 石英管中,分别在高纯 N_2 、He 以及空气条件下封口(封装后管长 230mm ,纤维样长 180mm),用 ^{60}Co 源辐照(源活度为 $10.1 \times 10^{15}\text{Bq}$,剂量率为 4.4kGy/h)。

1.2 辐照产物结构及其热解产物的分析与测试

将辐照后的各种试样与 KBr 混合,压制成片后用 Nicolet IR 710 型 Furiour 变换红外光谱

国家自然科学基金资助项目(批准号:19875043)

中国工程物理研究院行业科学预研基金项目

收稿日期:初稿 1998-09-03,修回 1999-03-22

仪测试其红外吸收光谱图。用 DuPont TG951 型热重分析仪测定试样的热解产率。将热解产物通过一特制接口引入红外谱仪的光路中,通过分析产物的红外光谱图,跟踪试样的热解过程。将辐照后的 PCS 丝在管式高温炉中于 N_2 流条件下升温至 $1200^{\circ}C$,用 Perkin Elmer AGP9000 型气相色谱仪以分子筛作载体分析气相热解产物组成,用日立 S-400 型扫描电镜放大 1020 倍后观察所得 SiC 纤维的微观形貌结构。

2 结果与讨论

2.1 各种气氛中辐照产物的化学结构

在有氧气气氛中通过程序升温使 PCS 丝表面氧化而达到不熔化,研究结果表明^[8],PCS 通过 Si-H 基团的氧化形成交联结构。在空气中用电子束辐照 PCS 时也发现 Si-H 所对应的红外光谱吸收峰(2100cm^{-1})的强度随辐射吸收剂量增加而明显减弱^[7],这些 Si-H 经辐射氧化成为 Si-OH 基团,在后续的热处理或热解过程初期,通过缩合反应以 Si-O-Si 的方式形成。无论是加热氧化或者是辐射氧化,这些不熔化技术都不可避免地最终陶瓷产物中引入了含量可观的氧元素。

通过测定 IR 谱图对各种气氛中 γ 射线辐照 PCS 丝的化学结构进行了分析(见图 1)。显然,在大气条件下的辐照产物中与波数 2100cm^{-1} 对应的 Si-H 基团迅速氧化成为 Si-OH (3400cm^{-1}),并在 1710cm^{-1} 处出现了弱吸收峰,该峰由 Si-CH₃ 基团氧化产生的 C=O 所致。

在 1100cm^{-1} 区域出现的双峰吸收峰,形成了 Si-O-Si 或者 Si-O-C 的结构。在其它气氛中辐照的 PCS 丝,波数 2100cm^{-1} 处的吸收峰则不象在大气中辐照时那样明显减弱, 3400cm^{-1} 处的吸收峰强度也无明显变化,而只有 $600\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度在改变(见图 2)。

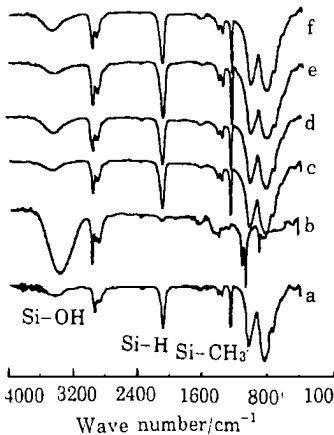


Fig.1 Effect of irradiation condition on the IR spectrogram of PCS fibers
Absorbed dose: 5.0 MGy (a) Controlled, (b) Atmosphere air, (c) Limited air, (d) He, (e) NH₃, (f) N₂

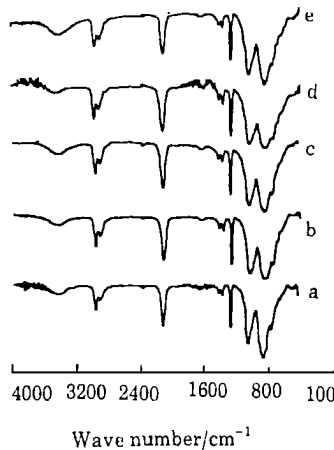


Fig.2 IR spectrogram of PCS fibers irradiated in He by γ -ray
(a) Controlled, (b) 3.0 MGy, (c) 5.0 MGy, (d) 7.0 MGy, (e) 13.8 MGy

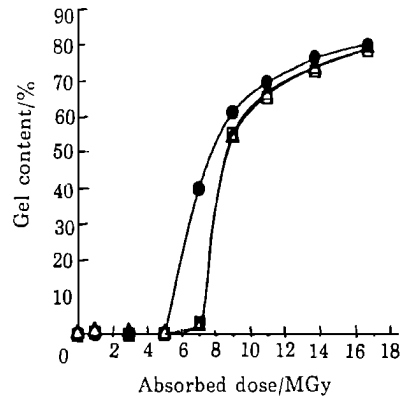


Fig.3 Gel content of PCS fibers irradiated in various protecting gas
• Limited air, $\triangle$ He, $\square$ N₂

Si-C-Si 型结构的吸收峰(1020cm^{-1})叠加在 810cm^{-1} 的强峰上,该峰强度随吸收剂量增加有增强的趋势,并向高波数位移,说明生成了 Si-C-Si 型的交联结构。Si-Si 键的吸收峰叠加在 $400\sim 800\text{cm}^{-1}$ 之间的峰上,通过 IR 谱图分析很难检测到;另一方面,由于 Si-Si 键的键能较小,其形成几率不高。

辐照形成的交联结构的数量达一定程度时,在 PCS 中即产生不熔化的交联网状结构,形成凝胶。当凝胶含量足够高时,即能使 PCS 成为不熔化纤,使之在热解烧结过程中保持纤维的形貌结构。PCS 的凝胶点异乎寻常地高,在 He 和 N_2 中约为 7MGy ,而在限量空气条件下则提前为约 5MGy (见图 3)。由此可知,空气中的氧对凝胶的形成具有加速作用,可能通过 Si-H 的辐射氧化形成了额外的 Si-O-Si 型交联结构。

2.2 辐照产物的热解特性

辐照后的 PCS 丝在高纯 N_2 气流中的热失重分析谱图见图 4。未辐照的 PCS 在 310°C 时即开始分解,辐照后其分解温度随吸收剂量增加而逐渐提高。在辐射吸收剂量逐步提高以后,PCS 的热分解残留物的量也逐渐增加,即陶瓷产率随剂量增加而提高。

将热重分析仪中的逸出气体通过特制的接口导入 IR 谱仪的光路中,并基于各温度时逸出产物的 IR 谱图分析其组成。将各温度相应的总吸光度对时间或温度作图即得 Gram-Schmidt 重建色谱图(见图 5)。可见,未辐照的 PCS 丝以及低剂量辐照的 PCS 丝在接近 300°C 时首先析出低分子量的聚碳硅烷(LPCS);在继续升高温度后,析出低分子量的硅碳类化合物(LCS);最后则析出甲烷(CH_4)。当辐射吸收剂量提高后,由于形成了交联结构,使 PCS 的分子链通过交联键相互结合,不易析出 LPCS 或 LCS,故只能在较高温度下通过析出 CH_4 而发生裂解反应。

用气相色谱仪(流动相为 He,采用热导池检测器)对吸收剂量为 13.8MGy 的 PCS 丝在管式高温炉内的裂解气相产物进行跟踪分析的结果见表 1。由表 1 可见,裂解气相产物中除 CH_4 外还有大量的 H_2 ;在 410°C 开始析出 H_2 ,并持续到 900°C 以上。由于 H-H 键能太低,其拉伸振动的吸收峰没有进入红外光谱仪的检测范围,故在图 5 所示结果中未能检测到 H_2 。

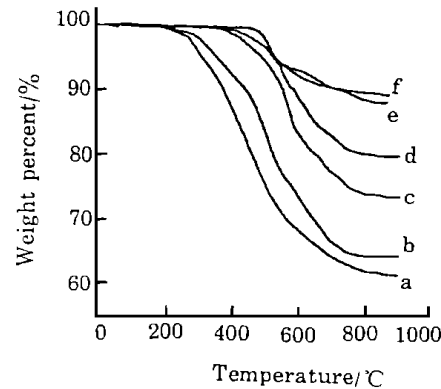


Fig.4 Thermal gravity analysis (TGA) curves of PCS fibers irradiated in He
(a)Controlled, (b) 1.0MGy , (c) 5.0MGy , (d) 7.0MGy ,
(e) 13.8MGy , (f) 15.0MGy

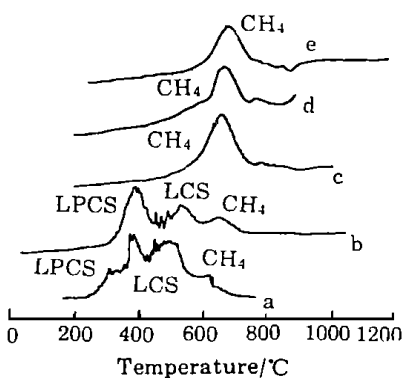
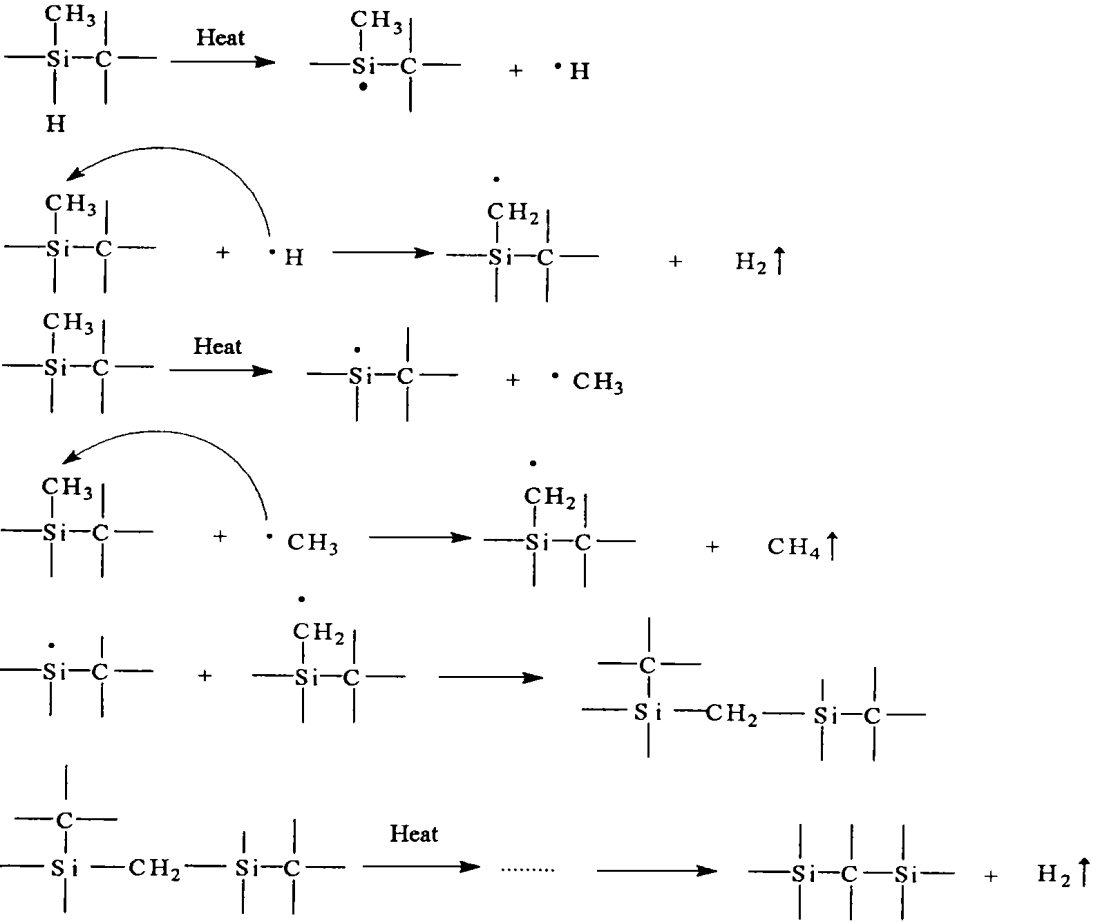


Fig.5 Gram-Schmidt reconstruction chromatogram of decomposed gaseous products of PCS fiber irradiated in He
(a)Controlled, (b) 1.0MGy , (c) 5.0MGy , (d) 7.0MGy ,
(e) 13.8MGy

Tab.1 Evolved major gaseous products analyzed by gas chromatograph

Temperature/℃	410	490	640	700	730	790	830	860	900
H ₂ /vol%	1.8	4.38	16.1	32	51.1	63.9	47.2	11.3	3.1
CH ₄ /vol%	0	2	12.6	11.4	8.2	4.3	0.6	0	0

根据析出产物的组成分析结果,可推断 PCS 按照以下方式裂解成为-Si-C-Si-结构的产物:



未进行辐照处理以及在辐射吸收剂量较低时,PCS 丝在升温热解过程中即已熔融变形,并且由于裂解产生大量的气体物质,只能得到发泡的凝集结块状烧成产物。而当吸收剂量达到 7.0MGy 后,在 PCS 丝中已经形成了足够数量的交联结构,使之在升温至 1200℃ 时也能保持先驱丝的纤维状外观形貌结构,即达到了不熔化的目的。

由吸收剂量为 13.8MGy 和 15MGy 的 PCS 丝所烧成的 SiC 纤维具有完整光洁的形貌结构(见图 6),由吸收剂量为 7.0MGy 的 PCS 丝所烧成的 SiC 纤维由于不熔化程度不够,在纤维的表面可观察到少量的气泡结构。从传统的热氧化法 SiC 纤维的电镜图^[5]可观察到疏松的颗粒状微观结构,在 1200℃ 烧成的纤维的抗张强度^[8]只有 1.5GPa 左右。

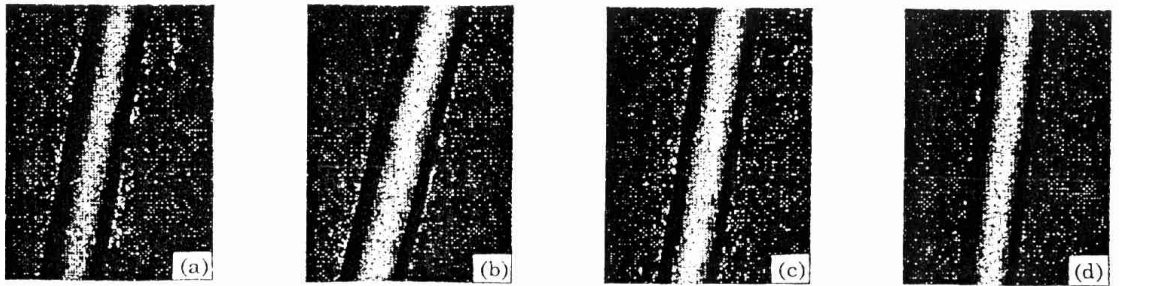


Fig.6 SEM photos of SiC fibers obtained by heating γ ray irradiated PCS precursor fibers to1200℃ in N₂ gas

(a) 9.0 MGy, He (b) 13.8 MGy, He (c) 13.8 MGy, limited air (d) 15.0 MGy, He

在限量空气中辐照的 PCS 丝的烧成产物也具有光洁的表面(见图 6),大气中辐照的 PCS 丝虽然在很低的剂量下即能具有不熔化的特性,但是由于引入了氧元素,从而不可避免地导致最终烧成产物的氧含量明显高于其它气氛中的辐照丝的烧成产物(见表 3)。另一方面,经由在大气中辐照的 PCS 丝烧成的纤维,由于氧含量太高,基本不具备陶瓷纤维的力学强度。决定 SiC 纤维力学性能的因素比较多,例如纤维直径、结晶度以及纯度等都能显著影响其抗张强度。关于辐射法 SiC 纤维的力学性能将作进一步研究。

Tab.3 Properties of SiC fibers by heating γ ray cured PCS fibers to 1200℃

Curing condition	5.0MGy(atmosphere air)	15.0MGy(Limited air)	15.0MGy(He)	15.0MGy(N ₂)
Oxygen content/wt %	23	4.1	1.0	1.1
Tensile strength/GPa	~0.1	1.8	2.1	2.0

3 结 论

(1) 在 N₂ 和 He 这类“惰性”气氛中作不熔化处理的 PCS 丝的化学结构无明显差异。在限量空气中辐照时,虽然氧对不熔化反应有加速作用,但最终烧成产物的氧含量略有升高。在大气中辐照时,由于在烧成产物中引入了过多的氧致使其强度严重劣化。因此,必须采用无氧气氛才能获得性能良好的 SiC 纤维。在实际应用中,可以选用价格较低的 N₂ 作为辐照气氛以降低 SiC 纤维的制造成本。(2)低剂量辐照的 PCS 丝与未辐照者相似,在约 250℃ 时即开始热解析出低分子量的聚碳硅烷以及其它硅碳类化合物。当剂量提高到 5.0MGy 后,则只在约 490℃ 析出 CH₄ 和 H₂ 而裂解成为 SiC。(3)辐射法所得 SiC 纤维的含氧量显著低于热氧化不熔化法产物,并具有致密光洁的微观形貌结构,其力学强度优于热氧化不熔化法 SiC 纤维。由

于国内现有 SiC 纤维的氧含量太高,在高温下由于析出 CO 而使力学强度迅速下降。本工作在我国开创了研制用于高温陶瓷基复合材料的 SiC 纤维的新途径。

参 考 文 献

- 1 吴人洁·复合材料学报, 1987, **4**(3):1~5
- 2 冯春祥,王应得,邹制春等·材料导报, 1997, **11**(6):64~66,59
- 3 王永寿编译·飞航导弹, 1994, (11):51~52,43
- 4 Yajima S, Okamura K·Nature, 1976, **261**:683~685
- 5 濑口忠男,岗村清人·高分子加工, 1993, **42**(4):7~12
- 6 许云书,傅依备·兵器材料科学与工艺, 1998, **21**(1):59~63,70
- 7 许云书,宋永才,傅依备等·辐射研究与辐射工艺学报, 1998, **16**(1):1~4
- 8 五零五材料研究室·国防科技大学学报, 1985, (1):71~78

EFFECT OF IRRADIATION ATMOSPHERE ON CHEMICAL STRUCTURE AND PYROLYSIS PROPERTIES OF POLYCARBOSILANE CERAMICS PRECURSOR FIBERS CURED BY γ -RAY

XU Yunshu FU Yibei SONG Yongcai¹ HUANG Ruiliang

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003)

¹(The 5th Department, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

ABSTRACT Polycarbosilane (PCS) ceramics precursor fibers were sealed in quartz tubes filled with N₂, He, NH₃ and air, irradiated to 1~15MGy by γ -ray, then converted to SiC ceramics fibers at 1200°C. Results showed that these filling gases have no significant effect on the FTIR spectra of the irradiated PCS fibers. But serious oxidation of Si-H group was observed in the samples which were irradiated in open air. By using TGA-FTIR coupled analyzing technique and gas chromatography, CH₄ and a lot of H₂ were detected in the evolved pyrolysis gaseous product. When absorbed dose reached to 13.8MGy the irradiated PCS fibers become infusible fibers, and metal like black SiC fibers were obtained by heating the irradiated fibers to 1200°C in N₂ gas. The oxygen content (1.1wt%) is much lower than conventional SiC fibers by oxidation curing method. No defects were observed in the SEM photos of these SiC fibers.

KEYWORDS Polycarbosilane, Gamma ray, Pyrolysis, Silicon carbide fiber