

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720061152074

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

聚碳硅烷纤维在含氧气氛下电子束辐射交
联和热氧化交联的研究

Study on Electron Beam Irradiation and Thermal Oxidation
Curing of Polycarbosilane Fiber under Oxygen Atmosphere

童林剑

指导教师姓名: 王周成 教 授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2009 年 5 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 6 月

**Study on Electron Beam Irradiation and
Thermal Oxidation Curing of
Polycarbosilance Fibers under Oxygen
Atmosphere**

A Thesis Submitted for the Degree of Master of
Engineering at Xiamen University

by

Tong Lin-Jian

Supervisors: Wang Zhou-Cheng

College of Materials

Xiamen University

June 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人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其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 先驱体法制备连续 SiC 纤维概述.....	1
1.1.1 先驱体转化法介绍.....	2
1.1.2 国内外 SiC 纤维的研究与开发现状.....	4
1.1.3 目前面临的主要问题.....	7
1.2 SiC 纤维的发展趋势和改进措施.....	8
1.2.1 降低 SiC 纤维氧含量.....	9
1.2.2 降低 SiC 纤维游离碳含量.....	11
1.2.3 引入异元素.....	12
1.3 论文的选题意义和研究内容.....	12
1.3.1 课题背景.....	12
1.3.2 论文主要工作.....	13
参考文献	15
第二章 实验	21
2.1 原料和仪器	21
2.2 各种纤维的制备	22
2.2.1 PP 与 PCS 的物理共混.....	22
2.2.2 纤维的氧化交联.....	22
2.2.3 交联丝退火处理.....	22
2.2.4 交联丝热解.....	23
2.2.5 SiC 纤维高温热处理.....	23
2.3 分析表征	23
2.3.1 元素及成分分析.....	23
2.3.2 物理化学性能分析.....	25
2.3.3 结构与形貌测试.....	27
参考文献	29
第三章 低氧气氛下电子束辐射交联制备 SiC 纤维.....	30

3.1 电子束辐射交联	30
3.1.1 辐射交联结果分析.....	30
3.1.2 辐射交联 PCS 的结构分析.....	32
3.2 交联丝的退火处理	37
3.2.1 凝胶含量测试.....	37
3.2.2 失重与元素分析.....	38
3.2.3 退火过程探讨.....	42
3.3 SiC 纤维结构	45
3.3.1 纤维力学性能.....	45
3.3.2 结构和形貌分析.....	46
3.3.3 纤维高温性能.....	48
3.4 小结	53
参考文献	54
第四章 空气中热氧化交联制备 SiC 纤维	56
4.1 PCS 纤维的热氧化交联	56
4.1.1 热氧化交联结果.....	56
4.1.2 NMR 分析	58
4.1.3 IR 分析.....	60
4.2 退火处理研究	61
4.2.1 纤维并丝情况.....	61
4.2.2 退火结果分析.....	62
4.3 SiC 纤维分析	67
4.3.1 陶瓷化过程分析.....	67
4.3.2 SiC 纤维性能测试.....	70
4.3.3 高温热处理.....	72
4.4 两种交联工艺对比	75
4.5 小结	76
参考文献	78
结 论	80
附录：硕士期间发表成果	82
致 谢	83

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of precursor-derived SiC fibers	1
1.1.1 Polymer precursor method.....	2
1.1.2 International research and development status of SiC fibers.....	4
1.1.3 Main problems	7
1.2 The prospects for improvement of SiC fibers	8
1.2.1 Reduce oxygen content.....	9
1.2.2 Reduce carbon content.....	11
1.2.3 Dope impure elements	12
1.3 Objectives and contents of the dissertation	12
1.3.1 Research background.....	12
1.3.2 Main works	13
References	15
Chapter 2 Experiment	21
2.1 Materials and apparatus	21
2.2 Synthesis of different fibers	22
2.2.1 Physical blends PCS with PP	22
2.2.2 Oxidation curing	22
2.2.3 Annealing of cured fibers.....	22
2.2.4 Pyrolysis of cured fibers	23
2.2.5 High temperature Heat-treatment of SiC fibers.....	23
2.3 Characterization	23
2.3.1 Elements and compoition analysis	23
2.3.2 physical and chemical performance.....	25
2.3.3 Structure and shape	27
References	29
Chapter 3 Sythesis of SiC fibers using electron beam irradiation under low oxygen partial pressure	30

3.1 Study on electron beam irradiation	30
3.1.1 Irradiation results analysis	30
3.1.2 Structural analysis of cured PCS.....	32
3.2 Annealing of cured fiber	37
3.2.1 Gel content test.....	37
3.2.2 Weight lost and elements analysis	38
3.2.3 Investigation of annealing process	42
3.3 Structure of SiC fibers	45
3.3.1 Mechanical properties of SiC fibers	45
3.3.2 Structure and morphology.....	46
3.3.3 High-temperature performance.....	48
3.4 Conclusions	53
References	54
Chapter 4 Synthesis of SiC fibers using thermal oxidation curing in air condition	56
4.1 Thermal oxidation curing	56
4.1.1 Oxidation curing results.....	56
4.1.2 NMR	58
4.1.3 IR.....	60
4.2 Study on annealing	61
4.2.1 Merging of fibers	61
4.2.2 Annealing results analysis.....	62
4.3 Investigation of SiC fibers	67
4.3.1 Ceramic conversion process	67
4.3.2 Characterization of SiC fiber	70
4.3.3 High temperature treatment	72
4.4 Comparison of two curing processes	75
4.5 Conclusions	76
References	78
Conclusions	80
Appendix	82
Acknowledgements	83

摘 要

碳化硅 (SiC) 纤维具有优异的力学性能和耐高温性能, 是理想的陶瓷基复合材料增韧补强材料。先驱体转化法是制备连续 SiC 纤维的重要方法, 该方法主要包括先驱体聚碳硅烷 (PCS) 的合成、熔融纺丝、不熔化处理及高温烧成四个步骤。其中, 不熔化处理是整个工艺中一个必不可少的关键步骤。PCS 的纺丝性能极差, 实验表明掺杂少量聚丙烯 (PP) 对 PCS 进行改性可明显改善其纺丝性能, 所以本文对 PCS 和共混 5%PP 的 PCS (PCS-5P) 进行了同步研究。

本论文主要应用了两种交联工艺 (低氧气氛下 (1%) 电子束辐射交联、空气中热氧化交联) 对两种 PCS 纤维 (PCS、PCS-5P) 进行处理, 然后将交联后的纤维在不同温度下进行退火以及在高温下烧成制备 SiC 纤维。两种工艺都以氧元素的变化规律和作用机制为主轴, 通过失重分析、凝胶含量测试、元素分析、红外 (IR)、核磁共振 (NMR)、热分析 (TG-DTA) 等手段探讨了纤维交联前后、退火前后的物理化学性能变化和结构变化, 并对可能的反应进行了预测; 通过拉伸测试、扫描电镜 (SEM)、X-射线粉末衍射 (XRD)、电子探针 (EPMA) 对热解得到的 SiC 纤维进行了表征。主要结论如下:

在低氧气氛 (1%) 下电子束辐射交联可以实现 PCS 纤维不熔化处理, 不过剂量应不低于 2GMy。交联丝在惰性气氛下退火 (200~500℃), 可以进一步发生交联。控制辐照剂量, 氧分压, 退火温度等工艺条件可以控制纤维的不熔化程度和氧含量。PCS 和 PCS-5P 热解后得到的 SiC 纤维拉伸强度分别为 2.40GPa, 1.81GPa; 弹性模量分别为 170.1 GPa 和 168.7 GPa。电镜和电子探针结果显示, 在含氧气氛中辐照交联制得的 SiC 纤维呈芯-壳结构: 表面的壳富氧, 芯部氧含量较低, 氧含量呈梯度分布。

PCS 纤维也可以在空气中通过热氧化交联实现不熔化处理, 不过热氧化交联温度应不低于 170℃, 退火处理也可以进一步发生交联。PCS-5P 则不能在空气中进行热氧化交联, 其在这一过程中会并丝。与电子束辐照氧化交联不同, 热氧化交联制得的 SiC 纤维表面也是富氧, 但并没有出现明显的分层; 得到的 SiC 纤维平均拉伸强度和模量分别为 2.27GPa 和 145.15GPa, 比辐照氧化交联略低, 但纤维的耐高温性能更好。

交联过程中，两种工艺都是通过 Si-H、Si-CH₃ 与 O₂ 发生自由基反应生成 Si-OH 和带 C=O 结构的化合物。惰性气氛下退火可以分成两个阶段，温度低于 400℃，主要是 Si-OH 发生脱水缩合，形成 Si-O-Si 的交联结构，同时含 C=O 结构的化合物也会分解，生成含碳小分子和其它交联结构；温度高于 400℃，则主要是 Si-H 与 Si-CH₃ 发生自由基聚合，形成 Si-CH₂-Si 等交联结构。

关键词：聚碳硅烷； 电子束辐射交联； 热氧化交联； SiC 纤维

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Silicon carbide (SiC) fibers which have high tensile strength, high elastic modulus, and good thermal stability are one of the candidate materials for the reinforcement fibers of ceramic matrix composites. In recent years, preparation of ceramic fibers by the pyrolysis of an organic polymer has attracted considerable attention and has become a steadily growing field. The method includes the synthesis of polycarbosilane (PCS) precursor, melt spinning, curing and pyrolysis at high temperature. Pure PCS is difficult to spin, but it can be obviously improved by blending with little polypropylene. This dissertation synchronously studied the crosslinking of PCS and PCS-5P, a blend that contains 5wt% polypropylene (PP).

The paper used two different curing processes, one is electron beam irradiation curing under low oxygen partial pressure, the other is thermal oxidation curing in air. Then, cured PCS fibers were annealed at different temperature under inert atmosphere, and pyrolyzed at 1250°C to give SiC fibers. Both two technologies took the variation of oxygen as main spindle. Physical, chemical and structural changes during curing were detected by IR, NMR, TG-DTA and so on. Properties of SiC fibers were characterized by XRD, SEM and EPMA. Following are the main conclusions indicated by this study:

The infusibilization of PCS and PCS-5P fibers were achieved using electron beam irradiation under low oxygen atmosphere, but irradiation dose must not be less than 2.0GMy. Cured fibers can be further crosslinked after annealing at 200~500°C under inert atmosphere. Crosslinking degree and oxygen content can be controlled by regulating processing parameters such as oxygen partial pressure, irradiation dose, annealing temperature, and so on. The average tensile strength of SiC prepared from PCS and PCS-5P is 2.40 and 1.81GPa, respectively. The average tensile modulus is 170.1GPa and 168.7GPa, respectively. SEM and EPMA results show that SiC fibers prolyzed at 1250°C have a shell-core structure. The shell is oxygen-rich and the core is oxygen-deficient. Oxygen presents a gradient distribution inside the fiber.

Thermal-oxidation curing in air can also obtain cured fibres, but one premise is

that curing temperature must be above 170°C. Because the fibers will merge during thermal-oxidation curing process, PCS-5P fibers can not use this method. Compared with irradiation oxidation curing, SiC fiber prepared using thermal-oxidation curing do not have obvious shell-core structure, although their surface are still oxygen rich. Besides, the tensile strength is 2.27GPa and tensile modulus is 145.15GPa, a little lower than fibers prepared with electron beam irradiation, but high-temperature resistance is better than it.

When irradiated or heated under oxygen atmosphere, Si-H bonds in the molecular structure of PCS will react with oxygen to give Si-OH group, and Si-CH₃ to give compounds which contain C=O group. During annealing, Si-OH undergo dehydration condensation reactions and compounds that contain C=O group decompose to give small molecular when the temperature is below 400°C, but above 400°C, Si-H and Si-CH₃ will decompose and polymerize to produce Si-CH₂-Si linkage, and so on.

Keywords: Polycarbosilane, Irradiation curing, Thermal-oxidation curing, SiC fibers

第一章 绪论

随着高科技的发展,国防、航空航天、能源等领域对材料的轻质、高强、高模、耐高温、耐腐蚀、抗氧化、抗磨损等性能提出了越来越高的要求。常规的单一材料已不能完全适应现代技术的需求,材料的复合化成为材料发展的必然趋势之一。先进复合材料将成为 21 世纪航空、航天及高技术领域中结构材料和功能材料的支柱材料。SiC 纤维由于其结构为类金刚石的四面体结构,C、Si 原子以共价键结合,所以其强度和模量都非常高而且密度较低,这就使得其比强度、比模量都很高。另外 SiC 材料兼有热膨胀系数小、导热性能好、抗氧化等优点,使其具有很强的抗热震性和良好的高温性能。同时 SiC 纤维与金属基体、聚合物基体、陶瓷基体都具有良好的相容性,是理想的复合材料增强材料^[1, 2]。基于以上这些优点, SiC 纤维在作为耐热材料及复合材料增强纤维等方面,表现出了广泛的应用前景。如作为耐热材料, Nicalon 纤维的织布已用作航天飞机外连续碳化硅纤维的超微结构、断裂模式及力学性能的环境因素分析壁瓦片上的耐高温密封材料(间隙填充料)。而 SiC 纤维增强树脂基复合材料,由于其优良的机械特性及碳纤维所没有的透波性与吸波性,正在被用作飞机机体结构材料。金属基复合材料如 SiC/Al,由于其轻质高强、高耐热性、耐疲劳性,因此在飞机及汽车用部件、一般机械部件、体育用品等方面以获取高性能产品为目的的开发也正在进行。在陶瓷基复合材料上,如 SiC 纤维增强玻璃基复合材料、增强 SiC 基复合材料都表现出显著的增韧效果。它们作为宇宙火箭及航空喷气发动机的耐热部件的实用化也正在进行中。而伴随着 Hi-Nicalon 等高性能纤维的商品化,它作为超耐热结构材料的增强纤维在宇航、高温气体透平、核熔融炉等方面的应用更为人们所期待^[3-12]。

1.1 先驱体法制备连续 SiC 纤维概述

目前,制备连续 SiC 纤维主要有两种方法:(1) 化学气相沉积法(CVD);(2) 先驱体转化法。CVD 法制备无机纤维起源于 20 世纪 50 年代,它主要是通过甲基硅烷类化合物(如三氯甲基硅烷)的热分解,在氢气流下在细钨(W)丝上沉积硅烷化合物,再经过在真空或惰性气氛中的热处理后而制得^[13, 14]。CVD 法制备的 SiC 纤维中 SiC 纯度高,因而表现出极好的抗拉伸性能、抗蠕变性能、抗氧化性

能以及与陶瓷基体的相容性能。所得到的纤维虽然性能比较可靠，但存在着直径粗(100 μm 左右)难以编织和造价昂贵的问题^[15]。先驱体法制备碳化硅纤维在众多的制备方法中以其具有良好的工艺性、可低温烧成，以及所制得的纤维直径细便于编制，容易实现工业化生产等一系列优点而占据了主导地位，并得到了迅速发展^[16-24]。

1.1.1 先驱体转化法介绍

先驱体转化法制备连续 SiC 纤维是 1975 年由日本东北大学 Yajima^[16-21]教授首先提出的。是目前最流行并已经成功进行商业化生产的制备方法。它首先由二氯二甲基硅烷 (Dimethyldichlorosilane, DMDCS) 先通过脱氯聚合反应，生成聚二甲基硅烷 (Polydimethylsilane, PDMS)。然后经过高温热分解 (450 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$)、重排、缩聚转化为 PCS, PCS 在多孔纺丝机上熔融纺丝成 500 根一束的连续 PCS 纤维，再经过空气中 200 $^{\circ}\text{C}$ 氧化或电子束辐照交联得到不熔化 PCS 纤维，然后在 1373~1423K 惰性气氛中烧结得到连续 SiC 纤维^[23]。其工艺流程如图 1.1 所示。

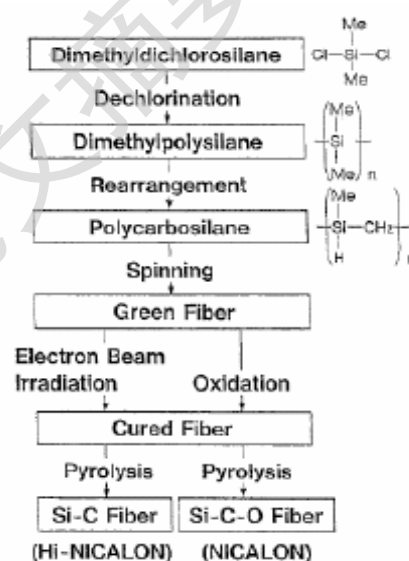


图 1.1 SiC 纤维制备工艺图

先驱体法制备 SiC 纤维可大致分为四大工序: PCS 先驱体的合成(Synthesis)、PCS 纤维的熔融纺丝(Melt spinning)、PCS 纤维不熔化处理(Curing)、不熔化纤维的高温烧成(Pyrolysis)。四大工序相辅相成，相互影响，是一个复杂的系统工程。其关键技术简介如下。

1.1.1.1 先驱体 PCS 的合成

先驱体的合成是先驱体法制备陶瓷材料的关键，先驱体的结构与组成直接关系到材料的制备工艺和产品性能。许多专家学者在先驱体的合成、改性、表征、结构和反应机理方面作了大量的工作并达成了普遍的共识，即一种理想的 SiC 纤维先驱体应具有以下特性^[25, 26]：

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.

厦门大学博硕士学位论文摘要库