

# 低剂量 $\gamma$ 射线辐射氧化法制备 SiC 纤维研究

叶泽文<sup>1,2</sup> 王谋华<sup>1</sup> 吴国忠<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要** 空气气氛下采用  $\gamma$  射线辐射氧化联合热交联对聚碳硅烷(PCS)纤维进行了不熔化处理, 并热解制备出 SiC 纤维。研究了辐射氧化、热交联及热解过程中 PCS 纤维的质量及形貌变化, 对 SiC 纤维进行了分析测试。结果表明, 吸收剂量为 0.3MGy 时可以制备出 SiC 纤维, 吸收剂量为 0.5MGy 时获得的 SiC 纤维断裂强度达 2.0GPa。利用该法制备的 SiC 纤维表面光滑, 缺陷较少, 结晶度较低, 电阻率在  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  级。研究中 PCS 纤维的吸收剂量范围接近常规辐射加工剂量, 具有实际应用价值。

**关键词** 聚碳硅烷纤维, 碳化硅纤维, 辐射氧化-热交联, 氧含量, 电阻率

## Preparation of SiC fibers by $\gamma$ -ray radiation oxidation technique at a low dose

Ye Zewen<sup>1,2</sup> Wang Mouhua<sup>1</sup> Wu Guozhong<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800;  
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract** Polycarbosilane(PCS) fibers were irradiated by  $\gamma$ -ray under the air atmosphere, followed by thermal curing. SiC fibers were produced by pyrolyzing of the cured PCS fibers, the weight change of PCS fibers and the properties of SiC fibers were investigated. It has been found that SiC fibers could be prepared at a dose of 0.3MGy. The tensile strength of SiC fibers was 2.0GPa for the PCS fiber irradiated at a dose of 0.5MGy. The scanning electron microscopic(SEM) analysis showed that the SiC fibers prepared by radiation oxidation had a smooth surface morphology. The crystallinity of the as-prepared SiC fibers was very low and the specific resistance of SiC fibers was about  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Since the absorption dose range was close to that in traditional radiation processing, this method was useful for the preparation of SiC fibers from PCS fibers.

**Key words** polycarbosilane fiber, SiC fiber, radiation oxidation-thermal curing, oxygen content, electrical resistivity

碳化硅(SiC)纤维具有高强度、低密度、耐高温、抗氧化性、耐化学腐蚀性、良好的抗蠕变性能以及与陶瓷基体良好的相容性等一系列优异性能, 在航空、航天、兵器等国防尖端领域具有重要应用<sup>[1-3]</sup>。先驱体法是制备 SiC 纤维的主要方法, 其工艺流程包括聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)合成、熔融纺丝、不熔化处理和烧结。其中不熔化处理是使 PCS 分子发生交联, 形成三维网状分子结构。只有经过不熔化处理的 PCS 纤维才能烧结制备 SiC 纤维。常用的不熔化处理方式有热氧化法和辐照处理法, 热氧化处理会导致 SiC 纤维中引入大量氧, 使 SiC 纤维的耐温性能降低; 辐照处理法可减少或避免使用氧气, 有利于制备高耐温等级的 SiC 纤维<sup>[4]</sup>。

日本东北大学 Okamura 等<sup>[5]</sup>在 20 世纪 80 年代中期提出了 PCS 纤维经  $\gamma$  射线辐射氧化后可实现不熔化, 随后 Okamura 和 Seguchi 的研究<sup>[6]</sup>证明 PCS 纤维在空气中辐射氧化后产生硅自由基, 硅自由基被氧气氧化形成过氧自由基, 过氧自由基复合导致 PCS 交联。国内中国工程物理研究院许云书等<sup>[7-9]</sup>也开展了空气和限量空气下 PCS 的  $\gamma$  射线辐射氧化研究, 结果显示 PCS 纤维不熔化所需吸收剂量非常高(约几

MGy, 用<sup>60</sup>Co 源辐照需要几十到几百天)。此后, 许云书、黎阳等<sup>[10]</sup>发现运用辐射氧化联合热交联可以降低 PCS 纤维吸收剂量。作者所在的研究所戚英娜等<sup>[11]</sup>研究发现, PCS 纤维在空气气氛下先经  $\gamma$  射线辐射氧化然后适当热处理, 可以实现 PCS 纤维不熔化, 实现 PCS 纤维不熔化的吸收剂量最低仅为 0.2MGy。在此基础上, 本研究经上述低剂量  $\gamma$  射线辐射氧化-热处理不熔化 PCS 纤维的烧结性能, 考察了通过该法制备 SiC 纤维的力学性能、含氧量、导电性能等特性。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PCS 原纤维(软化点为 203~210 $^{\circ}\text{C}$ ),  $M_n$  在 1000~1500 之间, 由国防科学技术大学新型陶瓷纤维及其复合材料国家重点实验室提供。

### 1.2 PCS 纤维的 $\gamma$ 射线辐射氧化-热交联处理

开放空气下采用<sup>60</sup>Co 源(中国科学院上海应用物理研究所)辐照 PCS 纤维, 剂量率为 0.1MGy/d, 吸收剂量分别为 0.1MGy、0.2MGy、0.3MGy、0.4MGy、0.5MGy。将辐射氧化后

基金项目: 上海市科委重点项目(09JC1417000); 中科院知识创新工程重要项目(KJ CX2-YW-N33)

作者简介: 叶泽文(1988—), 男, 在读硕士, 研究方向为高分子材料合成与改性。

联系人: 吴国忠。

的 PCS 纤维置于真空烘箱中,反复抽空、充氮气 3 次后充入高纯氮气,按照一定的升温程序升到 300℃ 保持一定时间,得到辐射氧化-热交联不熔化 PCS 纤维。

### 1.3 不熔化 PCS 纤维的烧结

将经辐射氧化-热交联过的 PCS 不熔化纤维放入石墨舟中,并加盖。置于高温管式炉中,反复抽、换气 3 次后,充入高纯氮气,并保持氮气流速为 1L/min,以 5℃/min 的升温速率升到 1200℃ 并保持 1 h,之后降至室温,取出石墨舟,得到 SiC 纤维。

### 1.4 分析测试

用分析天平精确称量处理前后纤维的质量,以 PCS 原纤维为基准,计算质量变化率。用莱州市电子仪器有限公司的 LLY-06E 型电子单纤维强力仪测定 SiC 纤维单丝的断裂强度,夹距设为 20mm,夹头的下降速率设为 10mm/min,取 50 根测试结果的平均值作为实验结果。运用 D/max 2550V 型 X 射线衍射仪对 SiC 纤维进行物相分析(扫描  $2\theta$  角为  $10^\circ\sim 90^\circ$ ,铜靶),根据 Scherrer 方程计算  $\beta$ -SiC 平均晶粒尺寸  $L$ 。用 JEOL JSM 6390LV 型扫描电镜观察 SiC 纤维的表面形貌并测量其直径。采用美国 LECO 公司的 TC600 型氧氮分析仪分析 SiC 纤维的氧含量,以 He 为分析气体。用香港希玛 AR3123 型高压兆欧表测定 SiC 纤维的电阻率,根据日本工业标准 JIS 中 R7601-1680 纤维电阻率的测定方法(双针法)测量并计算体积电阻率( $\rho_v$ ),计算公式为  $\rho_v = RS/L = R\pi d^2/4L$ ,其中  $R$  为电阻, $d$  为纤维直径, $L$  为纤维长度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PCS 纤维的热解性能

实验发现,PCS 纤维在空气中经过  $\gamma$  射线辐照后,质量增加(见表 1),吸收剂量越高,增重越大,经过 0.4MGy 的辐射氧化,纤维增重达到 10%。由表 1 得,辐射氧化后的 PCS 纤维经过热交联,质量减少。质量减少来源于两方面:一是辐射氧化 PCS 纤维中的活性基团(如 Si-H, Si-OH 等)在热交联时发生反应,生成了  $H_2O$  等小分子产物逸出;二是低分子量 PCS 的逸出。本实验中 PCS 纤维的辐射增重和热交联后的减重与本课题组成英娜的研究结果<sup>[11]</sup>一致。

表 1 辐射氧化及热交联后 PCS 纤维质量、热解后形貌

辐照剂量 /MGy	辐射氧化后 /wt%	热交联后 /wt%	热解后形貌
0	—	—	熔并
0.1	103.1	99.6	熔并
0.2	105.4	99.1	部分纤维状
0.3	108.0	104.8	金属状纤维
0.4	110.3	106.2	金属状纤维
0.5	111.0	106.6	金属状纤维

注:质量以 PCS 原纤维为基准(100%)。

将吸收剂量不同的 PCS 不熔化纤维进行烧结,发现未经过任何处理的 PCS 原纤维直接烧结会发生熔并,吸收剂量为

0.1MGy 的样品在热交联时发生熔并,吸收剂量为 0.2MGy 的样品能够烧出 SiC 纤维,但没有强度。当辐射氧化剂量达到 0.3MGy 后,不熔化 PCS 纤维能烧制得一定强度的 SiC 纤维。表 1 的结果显示,辐射氧化(0.2MGy)的样品热交联后质量较原纤维略有减少,而经过 0.3MGy 辐射氧化-热交联后的 PCS 纤维较原纤维则增重达到 5%,说明增重量可能是判断不熔化 PCS 纤维的重要参数,只有增重 5% 以上的 PCS 不熔化纤维才能用于制备 SiC 纤维。

许云书等<sup>[7,9]</sup>报道,采用  $\gamma$  射线辐照 PCS 纤维,在惰性气氛下产生凝胶需要 7MGy;在限量空气中也需要 5MGy;即使在开放空气中,PCS 纤维产生凝胶也需要 1MGy。鉴于常规辐射加工高分子仅需约 0.1MGy 的剂量,所以直接通过  $\gamma$  射线辐射氧化达到 PCS 纤维不熔化处理所需剂量已经非常高。因此,降低辐照剂量实现 PCS 纤维的不熔化处理具有重要意义。郑春满等<sup>[12]</sup>发现热氧化联合热处理 PCS 纤维可以降低纤维的预氧化程度,从而降低 SiC 纤维 1/3 的氧含量。本实验中,将辐射氧化后的 PCS 纤维经过热交联,在低剂量下实现了 PCS 纤维的不熔化处理。结果表明,经 0.3MGy 辐射氧化-热交联后的 PCS 纤维达到了不熔化处理要求,可以烧出 SiC 纤维,其断裂强度为 1.5GPa。随着吸收剂量增大, SiC 纤维断裂强度有所提升,吸收剂量为 0.4MGy 时为 1.8GPa,0.5MGy 时为 2.0GPa。SiC 纤维断裂强度与吸收剂量的关系见图 1。

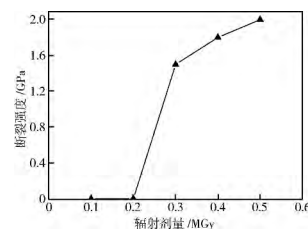


图 1 SiC 纤维断裂强度与吸收剂量的关系

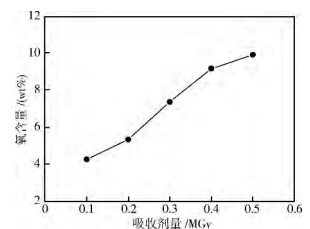


图 2 SiC 纤维氧含量与吸收剂量的关系

### 2.2 辐射氧化剂量与 SiC 纤维氧含量及电阻率的关系

由先驱体法制备的 SiC 纤维不仅含有 Si 和 C 两种元素,往往还含有氧元素。氧对 SiC 纤维的耐温性能起着非常重要的影响,氧通常以  $SiC_xO_y$  形式存在,高温  $SiC_xO_y$  相分解<sup>[13]</sup>,造成 SiC 纤维在高温下的力学性能下降。不同吸收剂量下辐射氧化 PCS 纤维热交联后热解产物氧含量见图 2,在实验范围内,随着吸收剂量的增大,氧含量增加,0.1MGy 为 4.27%、0.2MGy 为 5.34%、0.3MGy 为 7.37%、0.4MGy 为 9.17%、0.5MGy 为 9.92%。因此,通过控制总吸收剂量可以控制 SiC 纤维的氧含量,本研究中制备的 SiC 纤维氧含量介于 7.37% 到 9.92% 之间,远小于热氧化法制备的 SiC 纤维( $\geq 12\%$ )。

按照日本工业标准,测量了 SiC 纤维样品的电阻率,见表 2。SiC 纤维的电阻率随着氧含量的增加而增大,与 Narisawa<sup>[14]</sup>的结论一致(高氧含量和低碳含量会增加纤维的电导率一致)。这可能是由于氧主要以  $SiC_xO_y$  存在,氧含量增加会导致自由碳减少,减弱纤维导电性。本实验得到的 SiC 纤维电

阻率在  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  级,与 Nicalon 纤维的电阻率相当( $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ )。

表 2 SiC 纤维电阻率与氧含量及吸收剂量的关系

吸收剂量/MGy	氧含量/wt%	电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
0.3	7.37	$1.15 \times 10^3$
0.4	9.17	$2.23 \times 10^3$
0.5	9.92	$3.68 \times 10^3$

### 2.3 SiC 纤维的 XRD 分析

由辐射氧化-热交联不融化法制备的具有一定强度的 SiC 纤维粉末 XRD 谱图见图 3。每条谱线均包括 3 个衍射峰,其中  $2\theta$  为  $35.6^\circ$  的衍射峰归属为  $\beta\text{-SiC}(111)$  面, $2\theta$  为  $60.0^\circ$  的衍射峰归属为  $\beta\text{-SiC}(220)$  面, $2\theta$  为  $72.0^\circ$  的衍射峰归属为  $\beta\text{-SiC}(311)$  面,说明纤维中存在  $\beta\text{-SiC}$  微晶。XRD 图中 3 种吸收剂量条件制备出的 SiC 纤维峰型差异很小,推测 SiC 纤维结构比较接近,这可能与氧含量比较接近有关。根据 Scherrer 方程计算  $\beta\text{-SiC}$  平均晶粒尺寸,0.3MGy 辐射氧化-热交联制备的 SiC 纤维(111)面平均晶粒大小为  $1.34\text{nm}$ 。

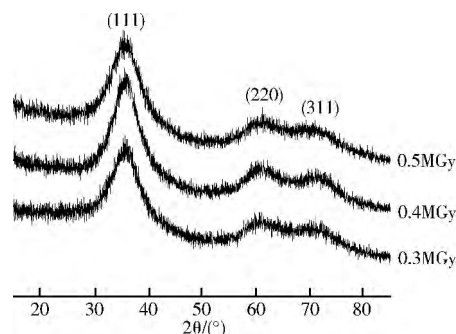


图 3 烧成 SiC 纤维 XRD 谱图

### 2.4 SiC 纤维的表面形貌

本研究,吸收剂量为 0.1MGy 的 PCS 纤维在热交联后出现了熔并,热解后只得到易碎的块状产物,0.2MGy 的 PCS 纤维经热交联后虽然保持部分纤维形貌,但在烧结时出现了并丝现象。吸收剂量达 0.3MGy 及以上的 PCS 纤维可以制备出 SiC 纤维。图 4 为利用扫描电镜观察的 SiC 纤维形貌。不同吸收剂量条件下制备的 SiC 纤维直径比较均匀,用 Image-Pro Plus 软件测量纤维的直径,平均值为  $13\mu\text{m}$ 。辐射氧化-热交

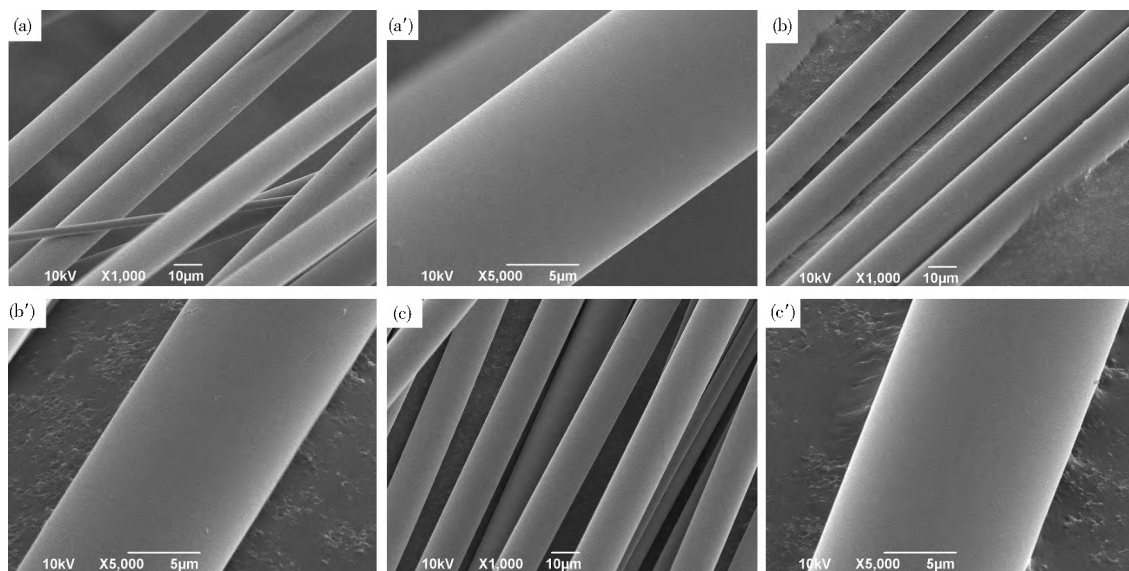


图 4 烧成 SiC 纤维的 SEM 照片

[辐射氧化剂量:a 和 a' 为 0.3MGy;b 和 b' 为 0.4MGy;c 和 c' 为 0.5MGy]

联得到的 SiC 纤维表面非常光滑,即使放大 5000 倍也没有观测到明显的缺陷,说明达到一定吸收剂量经辐射氧化-热交联后的 PCS 纤维能够烧结出具有致密表面结构的 SiC 纤维。

### 3 结论

(1)在较低的剂量下,通过辐射氧化-热交联实现了 PCS 纤维的不融化处理,吸收剂量为 0.5MGy 时制备的 SiC 纤维断裂强度达  $2.0\text{GPa}$ ,氧含量低于 10%;XRD 分析表明此条件下制备的 SiC 纤维结晶度不高;SEM 分析表明吸收剂量 0.3MGy 以上时辐射氧化得到的 SiC 纤维具有致密表面结构,基本上没有缺陷。

(2)辐射氧化联合热交联能明显降低辐射氧化带入 PCS

纤维中的氧含量,从而降低最终 SiC 纤维的氧含量,通过控制总吸收剂量可以调节制备的 SiC 纤维氧含量;氧含量与 SiC 纤维的电阻率成正比,本实验制备的 SiC 纤维电阻率在  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  级。

(3)本实验中,吸收剂量范围接近常规辐射加工剂量,具有潜在的应用价值。

### 参考文献

- [1] 钱世淮. 碳化硅纤维[J]. 建材工业信息,1998,(2):40-41.
- [2] 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.

(下转第 65 页)

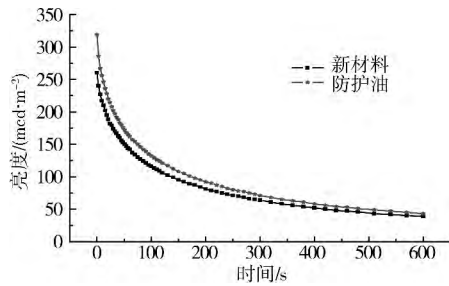


图 6 防护油测试

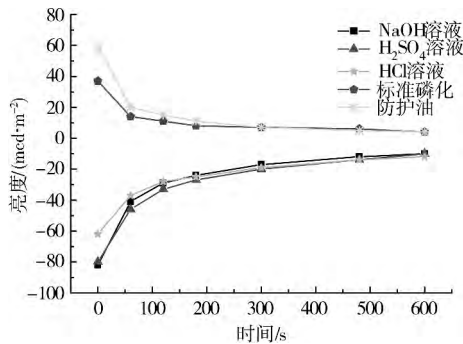


图 7 亮度差值曲线

从图 6 可知,防护油浸泡提高了新型夜瞄复合荧光材料的发光性能,使材料的发光亮度从最初的  $260\text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$  提高到  $319\text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ ,图 7 更进一步说明防护油对材料发光性能的影响要大于标准磷化过程的综合影响,这一结果不仅验证了我们前面的预测,而且说明日常的轻武器防护油保养不会降低新型夜瞄复合荧光材料的发光性能。

### 5 结论

研究了磷化预处理、标准磷化和浸油对步兵轻武器新型

夜瞄复合荧光材料的影响。结果表明经磷化预处理、标准磷化和浸油后,材料无起泡、脱落、裂纹和粉化等现象,黑暗环境中发光时间长达 10h,与未处理样品发光时间基本相同;磷化预处理环节的碱液除油以及酸液除锈及除氧化皮会一定程度上降低夜瞄复合荧光材料的发光强度;标准磷化处理会使夜瞄复合荧光材料的发光亮度略有提高;防护油浸泡能够提高夜瞄复合荧光材料的发光性能。测试结果证明该材料具有良好的耐磷化特性,解决了轻武器夜瞄装置现有发光材料存在的问题。

### 参考文献

[ 1 ] 刘应亮,雷炳富,邝金勇,等.长余辉发光材料研究进展 [J].无机化学学报,2009,25(8):1323-1329.  
 [ 2 ] Clabau F,Rocquefelte X,Jobic S,et al. Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors  $\text{Eu}^{2+}$  doped  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  with codopants  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{B}^{3+}$  [J]. Chemistry of Materials,2005,17(15):3904-3912.  
 [ 3 ] Tang Wanjun, Chen Donghua, Yang Haijian. Luminescence characteristics of energy transfer between  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{NaMgPO}_4$  phosphor [J]. Appl Phys A,2011,103:263-266.  
 [ 4 ] 洪广言,稀土发光材料[M].北京:科学出版社,2011:180-182.  
 [ 5 ] Zhang Ping,Xia Ming,Liu Lan,et al. Luminescent properties of  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu},\text{Pr}$  prepared by sol-gel method [J]. J Sol-Gel Sci Technol,2009,50:267-270.  
 [ 6 ] Yao S S,Xue L H,Yan Y W. Synthesis and luminescent properties of hexagonal  $\text{BaZnSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  phosphor [J]. Appl Phys B,2011,102:705-709.  
 [ 7 ] 董薇,王澍,李雪峰,等.金属表面漆前磷化处理工艺研究[J].吉林化工学院学报,2011,28(9):14-17.  
 [ 8 ] 谭胜,付洪瑞,陈学军,等.一种武器装备通用防护油的研制 [J].军械工程学院学报,2004,16(2):20-24.  
 [ 9 ] 陈红生.磷化处理技术[J].河北化工,2011,34(10):50-53.

收稿日期:2012-12-26

(上接第 62 页)

[ 3 ] 冯春祥,王应德,邹治春,等.连续 SiC 纤维应用概况[J].材料导报,1997,11(6):64-66+59.  
 [ 4 ] 冯春祥,宋永才.超耐热 SiC 纤维的研究[J].材料导报,1994,8(3):67-70.  
 [ 5 ] Okamura K,Matsuzawa T,Hasegawa Y. [J]. Journal of Materials Science Letters,1985,4(1):55-57.  
 [ 6 ] Okamura K,Seguchi T. [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers,1992,2(1):171-179.  
 [ 7 ] 许云书,傅依备,黄瑞良,等.γ射线辐照聚碳硅烷先驱丝热解合成 SiC 陶瓷纤维[J].兵器材料科学与工程,1999,22(2):3-8.  
 [ 8 ] 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,1999,17(3):145-150.  
 [ 9 ] 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.  
 [10] 黎阳,许云书.γ射线辐照聚碳硅烷先驱丝协同热交联制备高强度碳化硅纤维[J].硅酸盐学报,2008,36(7):965-968.  
 [11] 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.  
 [12] 郑春满,朱冰,李效东,等.聚碳硅烷纤维的热交联研究[J].高分子学报,2004,1(2):246-250.  
 [13] 刘军,冯春祥,宋永才,等.先驱体转化法制备碳化硅纤维[J].现代化工,2000,20(10):59-60+62.  
 [14] Narisawa M,Shimoda K,Nishioka M,et al. [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan,2006,114(1330):511-516.

收稿日期:2012-12-31

修稿日期:2013-04-25