



SiC-SiO₂ 涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的制备及其抗氧化性能

朱贤敏^a, 汪进前^a, 盖燕芳^b, 吴明星^a

(浙江理工大学, a.纺织科学与工程学院(国际丝绸学院); b.建筑工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为获得具有抗氧化性能的三维碳/玻璃纤维编织体,以三维碳/玻璃纤维编织体为预制体,通过原位浸渍法-惰性气氛热处理在纤维表面形成 SiC-SiO₂ 涂层。利用 SEM、FTIR、XRD、氧化失重等对涂层试样的组成、形貌、抗氧化性能进行表征。结果表明:通过溶胶-凝胶法成功在三维碳/玻璃纤维编织体的纤维表面制备出 SiC-SiO₂ 涂层,当水、正硅酸乙酯(TEOS)、乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)和无水乙醇溶液比例为 7:7:0.5:11,溶胶粘度范围为 3.17~4.20 mPa·s,溶胶与编织体的浸渍时间大约为 35 min 时,试样(碳纤维与玻璃纤维涂层厚度分别约为 0.50、0.76 μm)的抗氧化性能较好;涂层/三维碳/玻璃纤维编织体相较于初始试样的氧化转变温度提高了 100 °C。涂层不仅可改善编织体的抗氧化性,其力学性能比初始试样提高约 65%,具备作为高温抗氧化材料的前景。

关键词: 溶胶-凝胶法;三维编织碳/玻璃纤维;涂层;抗氧化;反应机理

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2021)01-0040-08

Preparation of SiC-SiO₂ coating/three-dimensional carbon/glass fiber braid and its oxidation-resistance properties

ZHU Xianmin^a, WANG Jinqian^a, GE Yanfang^b, WU Mingxing^a

(a. College of Textile Science and Engineering (International Silk Institute); b. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to obtain a three-dimensional carbon/glass fiber braid with oxidation resistance, the three-dimensional carbon/glass fiber braid was used as a prefabricated body, and a SiC-SiO₂ coating was formed on the surface of the fiber by an in-situ immersion method-inert atmosphere heat treatment. The composition, morphology and oxidation resistance of the coating samples were characterized by SEM, FTIR, XRD, oxidation weight loss and other methods. The results showed that the SiC-SiO₂ coating was successfully prepared on the fiber surface of the three-dimensional carbon/glass fiber braid by the sol-gel method. The sample (thickness of carbon fiber and glass fiber coatings were about 0.50 and 0.76 μm respectively) had better oxidation resistance under the following conditions: the ratio of water, ethyl orthosilicate (TEOS), vinyl triethoxysilane (VTES) and absolute ethanol solution was 7:7:0.5:11; the viscosity of the sol was in the range of 3.17~4.20 mPa·s; the immersion time of the sol and the braid was about 35 min. The initial oxidation transition temperature of the coating/three-dimensional carbon/glass fiber braid increased by 100 °C compared with the initial temperature of the sample. The coating could not only improve the oxidation resistance of the braid, and its mechanical property was about 65% higher than that of the initial sample, which has a prospect of being used as a high temperature oxidation resistance material.

Key words: sol-gel method; three-dimensional braided carbon/glass fiber; coating; oxidation resistance; reaction mechanism

收稿日期: 2020-06-17 网络出版日期: 2020-11-30

作者简介: 朱贤敏(1995-), 女, 浙江台州人, 硕士研究生, 主要从事涂层防护复合材料方面的研究。

通信作者: 汪进前, E-mail: wjq5130@163.com

0 引 言

近年来,碳纤维具有高强、高模、低密度、低膨胀系数、耐高温等优点^[1],被广泛应用于航空、航天、化工等领域的机械及运动器材中。玻璃纤维是一种可代替金属且性能优异的无机金属材料,具有高强度、高模量、耐热性、耐压缩性、不易燃烧、耐腐蚀性等优良特性,价格较碳纤维低廉,性价比高,在众多领域已经得到广泛应用^[2]。随着三维编织技术的发展,三维编织增强材料也不再局限于碳纤维,碳/玻纤维的结合能够在力学性能上各取所长,使得该复合材料更具性价比。但是碳纤维存在抗氧化性能差的缺点,研究表明,这会直接导致含碳纤维的三维编织体的力学性能下降 30%~40%^[3],因此,有效提高碳纤维抗氧化性能非常重要。

碳纤维抗氧化涂层的种类有金属涂层、玻璃涂层、陶瓷涂层和复合涂层等^[4]。其中,陶瓷涂层是目前研究较广泛的类型。制备涂层的常用方法有气相沉积法^[5]、前驱体渗透法^[6]、热解法(PIP)^[7]以及溶胶-凝胶法^[8]。Gallyamova 等^[9]利用溶胶-凝胶法,以乙醇中和正硅酸乙酯(TEOS)作为前驱体,成功制备出 SiO₂ 溶胶,实验分析表明,在 600 °C 条件下,涂覆 SiO₂ 涂层的碳纤维抗氧化性能明显优于初始状态的碳纤维。Kang 等^[10]将石墨和硅粉按 1:1 比例研磨成粉末,并由球磨粉末、乙醇和异辛酸稀土组成的浆料,在碳纤维表面制备了纳米 SiC 涂层,纳米 SiC 涂层使碳纤维的氧化活化能提高约 25%,提高碳纤维的抗氧化性能。Wang 等^[11]提出了一种改进的溶胶-凝胶法制备二氧化硅涂层的方法,该方法通过优化溶胶配比,增加涂层厚度,将纤维的抗氧化初始温度大幅提升。但是单一的涂层易出现与纤维热膨胀系数不匹配、抗氧化性能较差等问题,复合涂层能综合多种涂层的优势,提高涂层与纤维的浸润性。溶胶-凝胶法因其操作简便,制备过程安全无毒,且可以获得各种几何形状的致密、均匀的涂层,应用广泛^[12]。

本文以乙烯基三乙氧基硅烷(VTES)和正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,并将前驱体溶于无水乙醇,先水解然后缩聚成先驱体溶胶;以碳/玻纤维制成编织试样,试样经硝酸处理后,将编织预制体浸渍于溶胶中,经过干燥凝胶化后再无机化,得到 SiC-SiO₂ 涂层/三维碳/玻纤维编织体。本文通过原位浸渍法在三维碳/玻纤维编织体表面制备 SiC-SiO₂ 涂层,研究其在单因素影响下的抗氧化性能和氧化机理,

同时探讨氧化后试样的力学性能,以期达到提升抗氧化性能的同时保留编织体一定的强度。

1 实 验

1.1 实验材料

三维碳/玻纤维编织体(自制,经密 50 根/10 cm,纬密 50 根/10 cm),碳纤维(12 K),玻璃纤维(E-玻璃,600 tex),购自江苏常州桦立柯新材料有限公司;正硅酸乙酯(TEOS,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司),乙烯基三乙氧基硅烷(VTES,≥97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),无水乙醇(C₂H₆O,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),盐酸(HCl,分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司),硝酸(HNO₃,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),去离子水(自制)。

1.2 实验方法

1.2.1 溶胶制备

利用溶胶-凝胶法制备先驱体溶胶。分别量取 28 mL 正硅酸乙酯、56 mL 无水乙醇和 4 mL 乙烯基三乙氧基硅烷,依次倒入三口烧瓶,先放置于冷水浴锅中并高速搅拌 10 min。再量取一定量的去离子水和盐酸配置成盐酸水溶液作为催化剂,逐滴地滴加到搅拌中的溶液里,直至将溶液 pH 值调至 2,随后将水浴锅升温至 50 °C 恒温。溶液在密闭搅拌条件下搅拌 8 h,而后倒入烧杯静置 4~7 d 陈化,最后制备出稳定透明的先驱体溶胶^[13]。

1.2.2 涂层试样的制备

配制浓硝酸与水的体积比为 1:1 的硝酸溶液,在 90 °C 下,将三维碳/玻纤维编织体浸入 2 h 后取出,依次使用蒸馏水和乙醇洗净,再放置真空干燥箱 80 °C 烘干备用。经过处理的编织体浸入上述制备的溶胶中,65 °C 条件下反应 30 min 后室温干燥,溶胶在纤维表面凝胶化,最后将编织体置于真空管式炉(JYG-MODEL,纪伊国国际贸易(上海)有限公司)1400 °C 氩气气氛中保温 1 h,氩气流量为 30 mL/min,升温速率 5 °C/min,溶胶在纤维表面无机化,随着管式炉自然冷却即可得到 SiC-SiO₂ 涂层/三维碳/玻纤维编织体^[14]。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱测试

取适量的溶胶,放置于鼓风干燥箱中 80 °C 充分干燥,1400 °C 氩气气氛中保温 1 h,再用玛瑙研钵研制成粉末状样品,利用傅立叶红外光谱仪(Nicolet 5700,美国赛默飞公司)测试涂层样品的分子结构。

测试条件为采用 ART 法,波数范围为 $0 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2 X射线衍射测试

用研钵研磨经管式炉 1400°C 处理后的涂层编织体样品,采用 X 射线衍射仪(ARL XTRA,瑞士 Thermo ARL 公司)对涂层编织体的结晶构型进行表征。X 射线的工作电压为 40 kV ,工作电流为 40 mA , 2θ 范围为 $15^\circ \sim 70^\circ$ 。

1.3.3 扫描电子显微镜表征

利用热场发射扫描电子显微镜(EDS/EBSD)(Ultra55,Carl Zeiss SMT Pte Ltd.)分别观察编织体上的初始碳/玻璃纤维、硝酸处理后碳/玻璃纤维、涂层碳/玻璃纤维、氧化后涂层碳/玻璃纤维、氧化后初始碳/玻璃纤维的微观表面形貌。其中碳纤维样品不镀金,玻璃纤维样品进行镀金处理,测试电压为 3 kV 。

1.3.4 粘度测试

采用旋转流变仪(Anton Paar MCR52,安东帕(上海)商贸有限公司)测试几种不同溶胶溶液的粘度,各样品 20 mL ,测试温度为 25°C ,剪切速率定为 300 s^{-1} 。

1.3.5 抗氧化测试

利用箱式电阻炉(4-10 型,上海东星建材试验设备有限公司)测试试样的失重率,逐步氧化测试条件为 $300 \sim 800^\circ\text{C}$,升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,空气气氛中烧煨,将试样间隔 50°C 取出,冷却至室温用电子天平称重,计算其剩余质量;将同一试样分别在 400 、 600 、 800°C 三组不同温度空气气氛中恒温烧煨,从电阻炉中间隔 30 min 取出试样,冷却至室温称重,计算其剩余质量。剩余质量 W 按式(1)计算^[15]:

$$W/\% = \frac{M_1}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: M_1 为抗氧化测试后纤维的质量, g ; M_0 为抗氧化测试前纤维的质量, g 。

1.3.6 力学性能及厚度测试

利用万能试验机(Instron 3367,ITW 集团应斯特朗公司)分别测试初始、涂层及氧化后三维碳/玻璃纤维编织体的断裂强度、断裂伸长率及厚度等物理性能。力学性能测试标准按照《增强材料 机织物试验方法 第 5 部分:玻璃纤维拉伸断裂强力 and 断裂伸长的测定》(GB/T 7689.5-2013)进行测试,力学性能测试参数:拉伸速率为 $10 \text{ mm}/\text{min}$,试样尺寸 $200 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$,隔距长度为 10 mm ,温度 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$,相对湿度 $50\% \pm 2\%$ 。厚度测试条件为:压脚面积 2000 mm^2 ,加压压力 100 g 。

2 结果与讨论

2.1 SiC-SiO₂ 涂层材料的化学组成分析

SiC-SiO₂ 溶胶的红外光谱图如图 1 所示。由图 1 可知,光谱图与文献描述一致,在 3389 cm^{-1} 处出现羟基($-\text{OH}$)对称伸缩震动吸收峰,在 1645 cm^{-1} 的为碳碳双键($\text{C}=\text{C}$)伸缩振动吸收峰,在 1015 cm^{-1} 及 960 cm^{-1} 出现硅氧键($\text{Si}-\text{O}$)伸缩振动吸收峰,在 821 cm^{-1} 处特征吸收峰表明 $\text{Si}-\text{C}$ 键的存在^[16-17]。以上特征吸收峰均能表明成功制备出 SiC-SiO₂ 涂层。

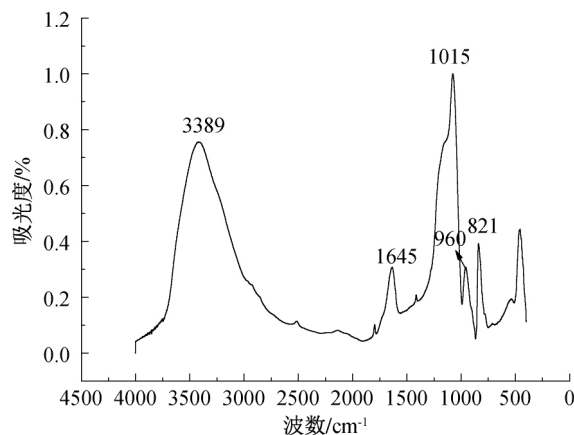


图 1 SiC-SiO₂ 溶胶的红外光谱

2.2 SiC-SiO₂ 涂层材料的物相组成分析

图 2 为 1400°C 氩气气氛热处理后涂层纤维的 XRD 图。图 2 中根据 JCPDS 卡片可知,在 $2\theta \approx 25.9^\circ$ 处出现 SiO₂ 衍射峰,在 $2\theta \approx 23.7^\circ$ 、 41.3° 存在 C 衍射峰,分别对应 C 的(002)、(100)类型晶面, SiC 的特征峰在 $2\theta \approx 34.6^\circ$ 、 59.4° 处发现,分别对应 SiC 的(111)、(220)类型晶面^[18],涂层材料的主要由 SiC 和 SiO₂ 组成。这表明在 1400°C 条件下 SiO₂ 在纤维表面沉积并结晶,部分 SiO₂ 转换为 SiC,原因是

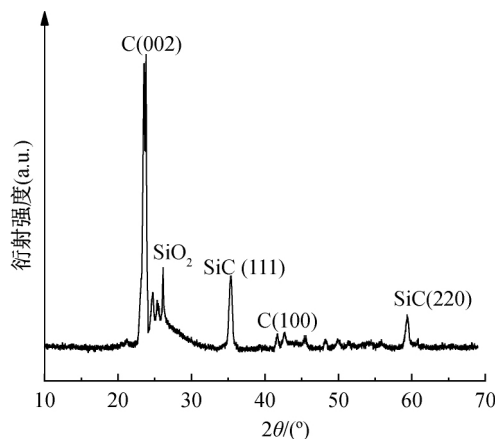
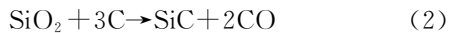


图 2 1400°C 热处理后涂层纤维的 XRD 图

涂层纤维在高温环境下发生碳热还原反应,使得 SiO₂ 转化为 SiC,碳热还原反应的反应过程如下:



2.3 试样的微观形貌表征

编织体上的初始纤维、硝酸处理后纤维、涂层纤维、氧化后涂层纤维及氧化后初始纤维的扫描电镜照片如图 3(a)–(j)所示。图 3(a)–(b)中可以看出初始碳纤维和玻璃纤维表面均有些许附属胶层杂质,碳纤维比玻璃纤维较为平滑,两者纤维均呈直线状态。图 3(c)–(d)为硝酸处理后碳纤维和玻璃纤维。对比图 3(a)–(b),玻璃纤维表面杂质减少,碳纤维表面出现均匀的纵向刻蚀条纹,这是因为硝酸去掉纤维表面有机胶层的同时引进大量羟基、羧基等活性基团,以此来增加其表面能和表面活性的碳原子浓度^[19],有利于涂层的填充粘附。图 3(e)–(f)是硝酸处理后 SiC-SiO₂ 涂层纤维,从图中可以发现一层比较均匀、完整的 SiC-SiO₂ 涂层紧密包覆

在碳纤维表面,玻璃纤维的涂层则是包覆于两侧,说明硝酸处理后的纤维表面有助于提高涂层与纤维的界面结合强度。涂层纤维在空气气氛中氧化后扫描电镜见图 3(g)–(h),碳纤维和玻璃纤维经氧化后直径略有减小(600 °C 恒温氧化),表面还残留些涂层,因为涂层在氧化烧结过程中有被气体分子破坏的可能,导致部分涂层开裂、剥落,纤维的抗氧化能力受到影响,但纤维表面未出现明显裂缝或气孔,表明涂层起到阻碍试样氧化的作用。图 3(i)–(j)为氧化后初始预制体上的纤维,对比图 3(g)–(h)和图 3(i)–(j)可以看出,初始碳纤维经氧化后则出现面积较大的坑洼状孔洞,原因是在烧结过程中,气体分子直接与纤维反应;玻璃纤维表面没有明显蚀刻孔洞,但表面附有裂纹。涂层纤维明显比初始纤维氧化程度较小。对比图 3(g)、图 3(i)和图 3(h)、图 3(j)可以看出,碳纤维因其易氧化的特性,涂层对于碳纤维的保护效果比玻璃纤维显著。

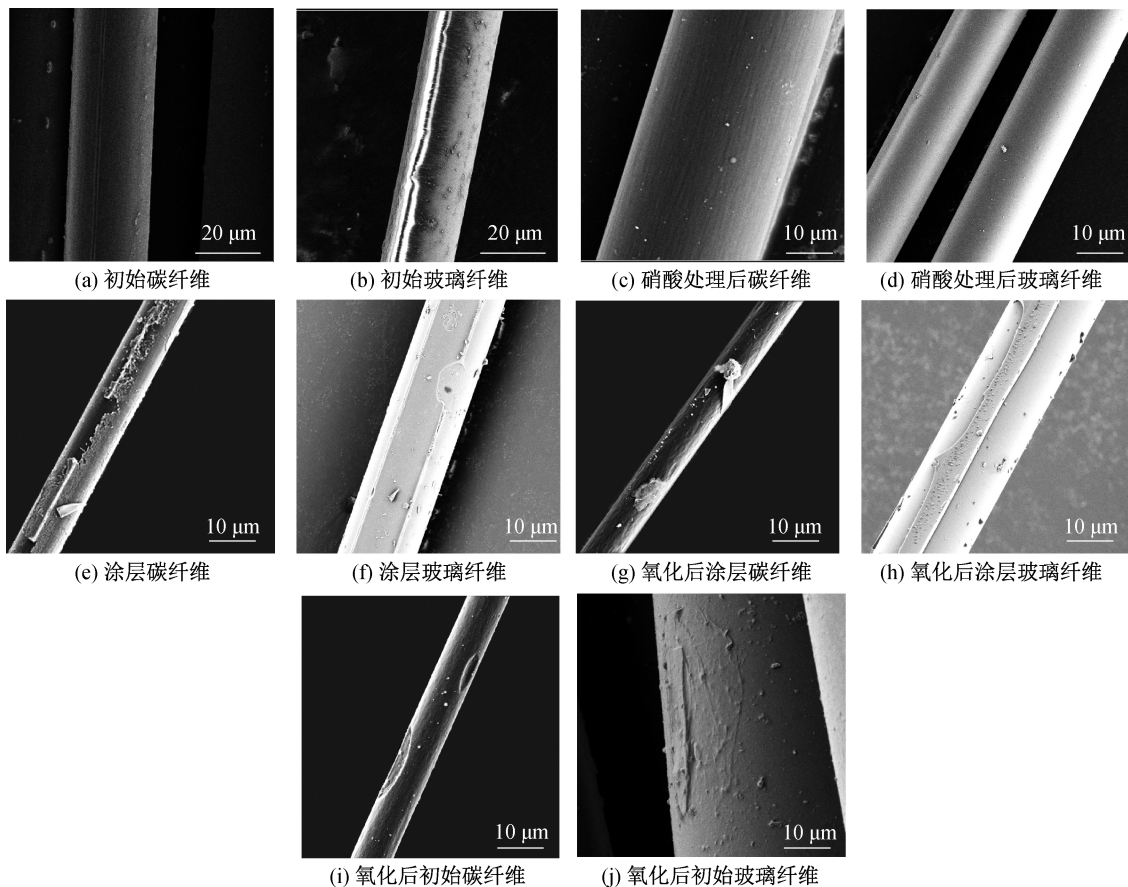


图 3 初始纤维、硝酸处理后纤维、涂层纤维、氧化后涂层纤维及氧化后初始纤维的扫描电镜图

2.4 涂层/三维碳/玻纤维编织体抗氧化性能的影响因素分析

2.4.1 溶液比例对涂层/三维碳/玻纤维编织体抗氧化性能的影响

在 600 °C 恒温氧化中,水、TEOS、VTES 和无

水乙醇的质量比对涂层/三维碳/玻纤维编织体抗氧化性能的影响如图 4 所示。由图 4 中可知:当水、TEOS、VTES 和无水乙醇的质量比为 7:7:0.5:11 时,涂层/三维碳/玻纤维编织体的热稳定性能最好,600 °C 空气气氛氧化 60 min 后失重 16%;比例为

7:9:0.5:11 和 7:13:0.5:11 时,恒温氧化后剩余质量分别为 66% 和 75%,两者氧化速率均比前者要快。原因是溶胶聚合的速率与水的比例有很大关系,当水的比例比 TEOS 过少时,聚合速率加快,溶胶可以很快形成(少于 40 min),但该溶胶稳定性较差,在几个小时内就会发生分层^[20]。因此比例为 7:9:0.5:11 和 7:13:0.5:11 制备的涂层热失重过程中相较于比例 7:7:0.5:11 制备的涂层易分层、开裂,致使涂层不够完整,纤维表面的氧化反应速率增加。

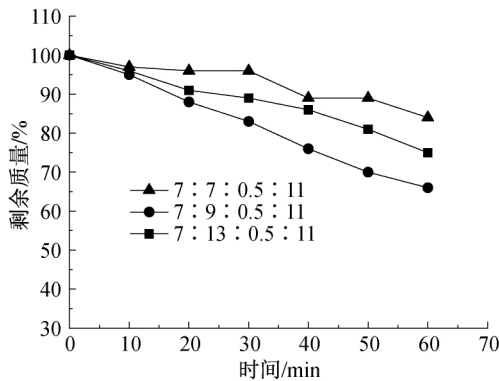


图4 溶液比例与抗氧化性能的关系

2.4.2 溶胶粘度对涂层/三维碳/玻璃纤维编织体抗氧化性能的影响

在溶胶比例为 7:7:0.5:11, 600 °C 恒温氧化中,溶胶粘度对涂层/三维碳/玻璃纤维编织体抗氧化性能的影响如图 5 所示。图 5 中显示一定范围内, SiC-SiO₂ 涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的抗氧化性能随溶胶粘度的增大反而降低。当溶胶粘度范围为 3.17~4.20 mPa·s 时,涂层试样氧化速率缓慢,热失重为 14%,且呈线性趋势,说明涂层在纤维表面包覆均匀,缺陷少,氧气不易在涂层中扩散。当溶胶粘度范围处于 4.70~5.22 mPa·s 和 6.20~6.70 mPa·s 时,涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的热失重斜率增大,氧化速率加快,氧化转变时间提前,剩余质量分别为 64% 和 54%。这一现象是因为当溶胶粘度过高时会导致流动性相对较差,预制体的纤维与溶胶浸渍过程中接触不充分导致涂层致密性差,气体分子向涂层内部扩散能力增强,影响涂层抗氧化性能。介于溶胶粘度过低时,将会影响涂层试样的效率,而溶胶粘度受溶胶陈化时间、pH 值、反应温度、反应时间等因素影响。因此,要想获得均匀涂层的试样,溶胶粘度是需要关键考虑的因素^[21]。

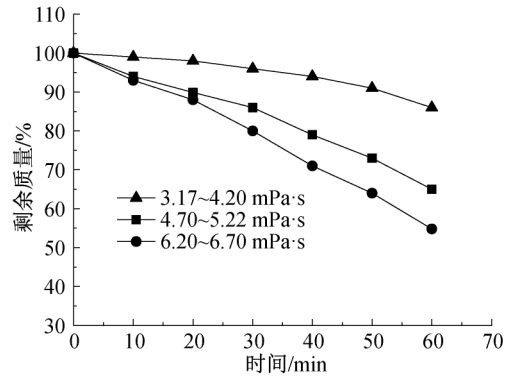


图5 溶胶粘度与抗氧化性能的关系

2.4.3 浸渍时间对涂层/三维碳/玻璃纤维编织体抗氧化性能的影响

在溶胶比例为 7:7:0.5:11, 粘度范围 3.17~4.20 mPa·s, 600 °C 恒温氧化中,编织体浸渍的时间梯度对涂层/三维碳/玻璃纤维编织体抗氧化性能的影响如图 6 所示。由图 6 中可知,一定时间内,随着试样浸渍时间的增加涂层/三维碳/玻璃纤维编织体抗氧化性能愈好,热失重出现先减小后增大的趋势。当浸渍时间为 15 min 时,失重率达到 34%,这是因为溶胶与三维编织纤维浸渍时间短,溶胶在纤维上附着量少,涂层稀薄,在高温环境下受热后易出现孔洞。当浸渍时间为 25 min 时,涂层/三维碳/玻璃纤维编织体抗氧化性能明显提高,在 40 min 处失重降低 7%,恒温氧化后剩余质量 76%。浸渍时间在 35 min 处,其抗氧化性能最佳,溶胶在纤维表面充分浸渍且形成较厚、均匀的涂层(碳纤维与玻璃纤维涂层厚度分别约为 0.50 μm 和 0.76 μm),应对重复加热、冷却的热应力。当浸渍时间为 45 min 时,涂层试样的抗氧化性能反而降低,可能由于溶胶在纤维上形成的附着量过多,涂层较厚,纤维柔韧性随之降低,涂层-纤维界面可能出现裂纹现象^[22]。由此可见,浸渍时间过短或过长都不利于形成均匀致密的涂层,浸渍时间以 35 min 左右为最佳。

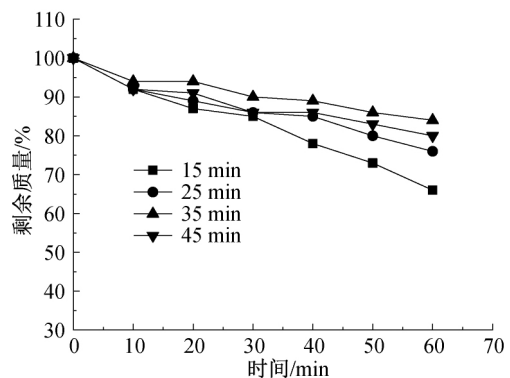


图6 溶胶浸渍时间与抗氧化性能的关系曲线

2.5 涂层/三维玻/碳纤维编织体的抗氧化性能分析

初始和涂层/三维玻/碳纤维编织体的抗氧化性能如图 7 所示。为简化起见,将初始三维玻/碳纤维编织体记为试样 a,涂层/三维玻/碳纤维编织体记为试样 b。抗氧化性能测试分为等温氧化实验和逐步氧化实验。

图 7(a)~(c)为试样等温氧化实验,显示试样质量随时间的变化。图 7(a)中试样 a、b 经 400 °C 氧化 180 min 后,试样 a 剩余质量为 50%,试样 b 仅损失了原来 19%的质量,说明即使在温度相对较低的条件下,随时间变化试样 a、b 仍然会轻微氧化,且试样 b 抗氧化性能相较于试样 a 好。

图 7(b)为试样在 600 °C 等温氧化 180 min,试样 a 于约 90 min 处出现质量急剧下降,氧化结束后仅剩 25%,试样 b 质量呈现线性方式降低的趋势,失重斜率相较 400 °C 有所增加,说明涂层对纤维起到延缓氧化的作用,但没有完全阻挡气体分子的进入^[11]。

图 7(c)表示 b 试样 a、在 800 °C 下等温氧化过

程,由图中可知试样 a 氧化至约 80 min 已燃烧完毕,氧化结束后,试样 b 还剩余 35%的质量。

对比图 7(a)~(c)可知,试样 a、b 随温度升高,质量损失也随之增加,试样 b 呈现出失重速率小于试样 a,说明 SiC-SiO₂ 涂层具有抗氧化性能且赋予纤维一定的热稳定性能。

试样 a、b 在 300~800 °C (间隔 50 °C,每个温度保温 30 min)热失重如图 7(d)所示,从图中可以看到,从 300~550 °C 试样 a、b 均表现出较慢的失重速率,仅失重 4%;550 °C 开始氧化失重曲线的斜率随氧化温度的升高而增大,试样 a 在 550~750 °C 失重至 46%,800 °C 下降 86%;试样 b 在 300~650 °C 缓慢失重,650 °C 质量开始加快减少,至 800 °C 氧化失重至 30%。结果表明,试样 a 的氧化转变温度为 550 °C,试样 b 氧化转变温度为 650 °C。试样 b 开始氧化温度相较于试样 a 提高了 100 °C,这是因为涂层能有效抑制氧气向纤维表面扩散。此外,在 800 °C 等温氧化中,涂层试样表现明显良好的抗氧化性,也体现出 SiC-SiO₂ 涂层的保护效应。

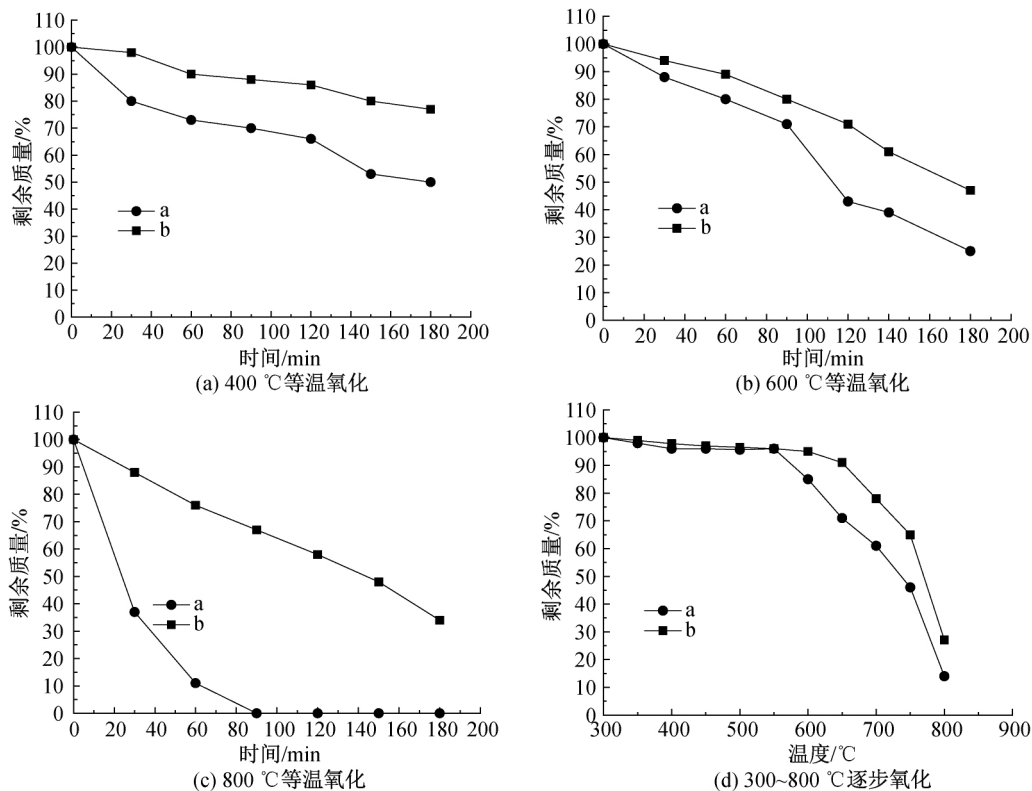


图 7 初始和涂层/三维碳/玻璃纤维编织体 400、600、800 °C 等温氧化和 300~800 °C 逐步氧化曲线

2.6 氧化反应机理分析

对图 7(d)数据进行处理,利用 Friedman 法根据公式(2),把 $\ln((M_0 - M_t)/M_0)$ 对 $1/T$ 作图得到初始和涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的 Arrhenius 曲线拟合图如图 8 所示^[23]。通过图 8 中的 Arrhenius

曲线图斜率可以计算出两组试样的活化能 E_a ,初始三维碳/玻璃纤维编织体的活化能 E_a 为 76.1 kJ/mol,涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的活化能 E_a 为 87.0 kJ/mol。显而易见,涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的氧化活化能比初始试样提高约 13%,以上活化

能数据可以看出,涂层对试样的活化能产生影响,表现为较高的活化能,而活化能与反应机理有关,活化能的大小可以反映出反应机理的难易程度,活化能越大表明氧化反应进行得越慢,因此抗氧化性能也越好。未得到涂层保护的初始试样氧化速率由纤维的氧化反应控制, SiC-SiO₂ 涂层试样的氧化机理由涂层的氧化反应及氧气通过涂层的扩散控制。Arrhenius 公式如式(3):

$$\ln \frac{M_0 - M_t}{M_0} = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + (\ln A + \ln t) \quad (3)$$

其中: M_t 为试样在温度 t 时的质量, g; E_a 为活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度, K; A 为指前因子。

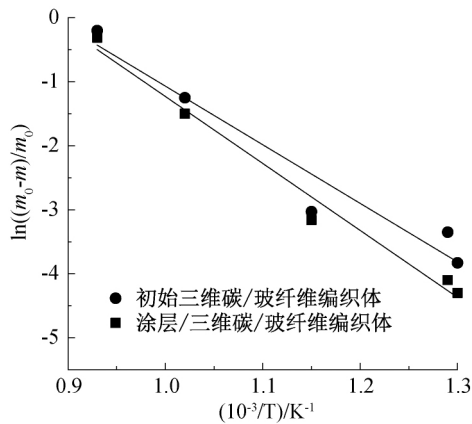


图8 涂层试样的 Arrhenius 曲线拟合图

2.7 氧化前后材料的力学性能及厚度变化

表1为初始、涂层、氧化后三维碳/玻璃纤维编织体(600℃恒温氧化)的力学性能及厚度测试数据结果。从表1中得知初始和涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的断裂强度没有发生明显的变化,涂层几乎没有影响试样的拉伸强度,但是涂层试样的断裂伸长率稍微降低。氧化后的初始试样拉伸强度仅剩2.3 MPa,直接导致试样力学性能下降90%以上,这是因为氧化热处理导致纤维出现氧化刻蚀坑洞、直径减小,拉伸过程中会逐渐扩大这些缺陷,应力集中在缺陷处导致断裂。而氧化后涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的断裂强度为26.4 MPa,仍然得到一定程度的保留。

表1 材料的力学性能及厚度测试数据

试样	断裂强度/MPa	断裂伸长率/%	厚度/mm
初始三维碳/玻璃纤维编织体	38.8	10.0	3.53
氧化后初始三维碳/玻璃纤维编织体	2.3	1.3	1.93
涂层/三维碳/玻璃纤维编织体	37.2	8.3	4.51
氧化后涂层三维碳/玻璃纤维编织体	26.4	3.6	3.03

4种状态三维碳/玻璃纤维编织体的厚度有明显的变化,涂层三维碳/玻璃纤维编织体的厚度比初始试样增加0.98 mm,因为涂层与纤维表面是物理的结合,涂层附着后会增加其材料的厚度。氧化后初始编织体的厚度大幅下降,而氧化后的涂层编织试样仅减少了表面的部分涂层,因此三维碳/玻璃纤维编织体厚度仅略微降低。

3 结论

本文利用溶胶-凝胶法制备出先驱体溶胶,通过浸渍法将三维碳/玻璃纤维编织体浸渍在溶胶溶液中,经室温干燥在纤维表面凝胶化,再置于充氩气管式炉中无机化,最后在纤维表面形成 SiC-SiO₂ 涂层,对涂层/三维碳/玻璃纤维编织体进行抗氧化实验,研究其抗氧化性能影响因素、氧化过程及氧化机理,得到以下结论:

a)通过原位浸渍法-惰性气氛热处理能够在纤维试样表面形成一层均匀、完整、致密的 SiC-SiO₂ 涂层,降低氧气在纤维表面的扩散速率,提高抗氧化性能。

b)当水、TEOS、VTES 和无水乙醇溶液比例为 7:7:0.5:11 时,溶胶粘度范围为 3.17~4.20 mPa·s,试样与溶胶的浸渍时间大约为 35 min 时,涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的抗氧化性能较好。在 400~800℃等温氧化条件下,涂层/三维碳/玻璃纤维编织体表现出比初始试样较慢的氧化速率;在 300~800℃逐步氧化条件下,涂层试样比初始试样氧化转变温度提高 100℃。

c)初始三维碳/玻璃纤维编织体的活化能 E_a 为 76.1 kJ/mol, SiC-SiO₂ 涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的活化能 E_a 为 87.0 kJ/mol,活化能提高约 13%,涂层试样抗氧化性能比初始试样显著提高。

d)涂层/三维碳/玻璃纤维编织体的力学性能对比初始试样没有发生明显变化,厚度增加;氧化后涂层试样的力学性能比初始试样提高 65%,初始试样的厚度减少至 1.93 mm,而涂层试样的厚度为 3.03 mm,表明涂层在编织体的纤维表面起到抗氧化的作用。

参考文献:

- [1] 储双杰,何贵玉. 碳纤维表面涂层的制造方法与功用[J]. 兵器材料科学与工程,1993,16(6): 59-64.
- [2] 马明明,张彦. 玻璃纤维及其复合材料的应用进展[J]. 化工新型材料,2016,44(2): 38-40.

- [3] 余海鹏,王勇,胡永琪. 碳纤维表面涂层提高抗氧化性能的研究进展[J]. 化工新型材料,2014, 42(1): 21-23.
- [4] 董志军,李轩科,袁观明,等. 碳纤维表面陶瓷涂层的制备与应用研究[J]. 材料导报,2008, 22(5): 115-118.
- [5] 王兰英,李贺军,卢锦花,等. 以甲苯为前驱体化学液气相沉积法制备碳/碳复合材料[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(6): 1002-1005.
- [6] 张永辉,王继平,乔冠军,等. 化学液相气相化渗透法制备炭/炭复合材料研究的进展[J]. 硅酸盐学报,2007, 35(3): 389-394.
- [7] 张福平,陈照峰,张立同,等. PIP 法制备 3D Nextel™ 720/Mullite 复合材料[J]. 航空材料学报,2002, 22(2): 33-36.
- [8] Kim B H, Kim C H, Seung Y K, et al. SiC/SiO₂ coating for improving the oxidation resistive property of carbon nanofiber[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(5): 1607-1611.
- [9] Gallyamova R, Galyshev S, Musin F. Preparation of barrier SiO₂ coating on carbon fibers by the Sol-Gel method[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 11: 286-289.
- [10] Kang P C, Chen G Q, Zhang B, et al. Oxidation protection of carbon fibers by a reaction sintered nanostructured SiC coating [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(2/3): 305-311.
- [11] Wang X, Huang Z X, Yang G Y, et al. Preparation of the anti-oxidation SiO₂ coating on carbon fibers by modified Sol-Gel method[C]// Proceedings of 2018 4th International Conference on Applied Materials and Manufacturing Technology (ICAMMT 2018). AEIC Academic Exchange Information Centre (China); International Conference on Humanities and Social Science Research, 2018: 1262-1267.
- [12] 黄剑锋,张玉涛,李贺军,等. 国内碳/碳复合材料高温抗氧化涂层研究新进展[J]. 航空材料学报,2007, 27(2): 74-78.
- [13] 刘志雷,周建萍,姚明,等. 碳纤维接技-涂覆 SiO₂ 溶胶及其抗氧化性能[J]. 材料保护,2013, 46(12): 10-12.
- [14] Kwon O S, Hong S H, Kim H. The improvement in oxidation resistance of carbon by a graded SiC/SiO₂ coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(16): 3119-3124.
- [15] 刘锦涛. 碳/碳复合材料碳化硅复合涂层的制备及抗氧化性能研究[D]. 西安:陕西科技大学,2018: 17-76.
- [16] 夏克东,吕春祥,杨禹. 碳纤维表面制 SiC-SiO₂ 双组分抗氧化涂层的制备[C]// 第十届全国新型炭材料学术研讨会. 深圳:中国科学院山西煤炭化学研究所, 2011: 65-68.
- [17] 张天云,陈奎,宏永峰,等. 乙烯基三乙氧基硅烷水解研究[J]. 化工新型材料,2014, 42(4): 101-102.
- [18] Kang P C, Zhang B, Chen G Q, et al. Synthesis of nanostructured SiC coatings on carbon fibres by in situ reaction sintering with milled powders[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(2): 294-298.
- [19] 盛恩宏,凌小燕. 碳纤维的硝酸氧化及表面化学分析[J]. 化学世界,2001(2): 65-67.
- [20] Yang G, Huang Z, Wang X, et al. Fabrication and anti-oxidation ability of SiC-SiO₂ coated carbon fibers using Sol-Gel method[J]. Materials, 2018, 11(3):350.
- [21] 刘羽,吴东兵,张永涛. Sol-Gel 法二氧化硅溶胶的制备及稳定性研究[J]. 延安大学学报(自然科学版),2009, 28(3): 70-73.
- [22] 夏克东,吕春祥,杨禹. 碳纤维表面 SiC/SiO₂ 抗氧化涂层的溶胶凝胶法制备[J]. 新型炭材料,2013, 28(3): 208-214.
- [23] 高朋召,王红洁,金志浩. SiO₂, SiC 涂层/三维编织碳纤维的制备及其氧化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(10): 1096-1099.

(责任编辑:唐志荣)