

文章编号: 1001- 2486(2009) 04- 0122- 04

添加 SiC 微粉对硅树脂先驱体转化 3D C_f/Si-O-C 材料性能的影响*刘静宇^{1,2}, 陈朝辉¹, 简科¹, 方志薇², 彭霞辉²

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073;

2. 长沙学院 生物工程与环境科学系, 湖南 长沙 410003)

摘要: 以三维碳纤维织物和廉价的硅树脂为原料, 采用先驱体转化工艺制备 3D C_f/Si-O-C 材料, 考察了浸渍液中添加 SiC 填料对材料微观结构、力学性能和抗氧化性能影响。结果表明: 添加适量的 SiC 填料有助于减少基体孔隙, 改善界面结合, 从而提高材料的力学性能; 而 SiC 含量过高时, 容易在材料内部形成闭孔, 从而导致材料力学性能下降。当 SiC 微粉含量为 18.2% 时, 材料具有最好的力学性能, 弯曲强度和断裂韧度分别为 421.3MPa 和 13.0MPa·m^{1/2}; 而材料的抗氧化性能随着 SiC 微粉含量的增加而增加, 当 SiC 微粉含量为 25.0% 时, 材料的弯曲强度保留率最高, 达到了 89.5%。

关键词: SiC 微粉; 硅树脂; 3D C_f/Si-O-C 材料; 力学性能; 抗氧化性能

中图分类号: TB323 文献标识码: A

Effect of Adding SiC Powder on the Properties of Carbon Fiber Reinforced Si-O-C Composites Fabricated Via Precursor Pyrolysis

LIU Jing yu^{1,2}, CHEN Zhao hui¹, JIAN Ke¹, FANG Zhi wei², PENG Xia hui²

(1. College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Department of Biengineering and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003, China)

Abstract: A study is presented on a three Dimensional carbon fiber cloth reinforced silicon oxycarbide (3D C_f/Si-O-C) composites with low cost silicon resin as precursors and 3D C_f as reinforcement. Effects of adding SiC powder (SiCp) on the structure, mechanical properties and anti oxidation properties of 3D C_f/Si-O-C composites were investigated. The results showed that adding SiCp filler could reduce the porosity and improve the interface bonding, therefore increase the properties of composites. But when the content was excessive, it was difficult to dense the matrix of composites at the further cycles and pores existed in the matrix. As a result, the mechanical properties of the composites decreased. It was found that when fabricated with 18.2 weight percent SiCp, the composites exhibited the highest mechanical properties, and the flexural strength and fracture toughness reached 421.3MPa and 13.0 MPa·m^{1/2}, respectively. Meanwhile, the anti oxidation properties were improved with the increase of the SiCp content. When fabricated with 25.0 weight percent SiCp, the composites exhibited best oxidation resistance properties, and the composites retained 89.5% of original flexural strength.

Key words: SiC powder; silicon resin; 3D C_f/Si-O-C composites; mechanical properties

先驱体转化法 (PIP) 是近些年发展起来的制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的新工艺, 由于成型工艺简单、制备温度较低等特点而受到关注^[1]。在 PIP 工艺常用的先驱体中, 聚硅氧烷 (Polysiloxane, PSO) 由于成本低廉、来源广泛, 近年来引起广泛关注^[2-5]。在各类 PSO 中, 硅树脂由于具备很高的陶瓷产率 (~ 80%), 同时在惰性气氛中裂解可得到性能优秀的 Si-O-C 陶瓷, 是制备低成本连续纤维增强陶瓷基复合材料的理想先驱体^[6]。

以硅树脂为先驱体制备的 3D C_f/Si-O-C 材料存在孔隙率较高和抗氧化性能较差的缺点, 添加填料是解决这些问题的有效方法。本文以硅树脂、乙醇 (ethanol) 和 SiC 微粉为原料制备了 3D C_f/Si-O-C 复合

* 收稿日期: 2008- 11- 10

基金项目: 国家部委基金资助项目 (51488030105ZS9504); 长沙学院科研基金资助项目 (CDJJ- 07010206)

作者简介: 刘静宇 (1965-), 女, 副教授, 硕士。

材料,考察了添加 SiC 微粉对材料结构与性能的影响。

1 实验

1.1 原料

碳纤维三维编织物(3D-B C_f):使用吉林碳素厂生产的 2[#] 表面胶 3K 碳纤维,密度为 $1.76\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,强度约 3000~3300 MPa,模量约 210GPa。由南京玻璃纤维研究设计院采用二步法编织成三维碳纤维编织物,织构为 8:1:1,纤维体积分数为 41.3% (实测)。

硅树脂(SR):分子量 2000~4000,熔点 45℃,密度 $1.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,美国杜邦公司生产,作为 Si-O-C 陶瓷的先驱体。

乙醇(ethanol):化学纯,用作硅树脂的溶剂。

α -SiC(标称粒度 0.4 μm):郑州第二砂轮厂生产,密度 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$,作为惰性填料。

1.2 试样制备

将先驱体 SR、ethanol 按一定比例配制成溶液,在溶液加入一定量的 SiC 微粉,球磨配制成浆料,真空浸渍碳纤维三维编织物,250℃下交联固化一段时间,在惰性气氛保护下升至高温裂解,制得 3D C_f/Si-O-C 复合材料。然后经过多次真空浸渍-交联-高温裂解周期,直至编织物周期增重低于 1%。

1.3 性能测试

采用体积法测试材料的密度。采用 CSS 1101 系列电子万能试验机测试试样的常温力学性能。采用三点弯曲法测定复合材料的弯曲强度。跨距 45mm,跨高比为 15,加载速率 0.5mm/min,试样的尺寸约为 50mm×4mm×3mm(长×宽×高)。采用单边切口梁法测试材料的断裂韧度,切口深度约为试样宽度的 45%,跨距 30mm,加载速率为 0.05mm/min,试样尺寸约为 35mm×3.5mm×7mm(长×宽×高)。弯曲强度和断裂韧度分别取三根试样的平均值。

将马弗炉加热到 1300℃,然后将复合材料放入马弗炉中氧化 10min。取出空冷至室温,测试其力学性能,以力学性能保留率来表征材料的抗氧化性能。

采用日本电子公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察材料的断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 添加 SiC 微粉对 3D C_f/Si-O-C 复合材料力学性能的影响

分别采用 4 种添加不同 SiC 微粉含量的 SR/ethanol 溶液作为先驱体浸渍液,制备了 3D C_f/Si-O-C 复合材料,所制备试样的密度、孔隙率和常温力学性能如表 1 所示。

从表 1 中可以发现,材料密度随着材料中 SiC 微粉含量的增加而增加,孔隙率下降。添加 SiC 微粉后,材料的弯曲强度和断裂韧度增加,当 SiC_p 含量为 18.2% 时,材料的力学性能达到最大值,弯曲强度和断裂韧度分别达到 421.3MPa 和 $13.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,随着 SiC 微粉含量的进一步增加,材料的力学性能下降,当 SiC_p 含量增加到 25.0% 时,材料的弯曲强度和断裂韧度分别下降到 377.1MPa 和 $11.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

表 1 SiC 微粉含量对材料力学性能和密度的影响

Tab. 1 Influence of SiC powder content on the mechanical properties and density of the composites

Sample	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Porosity/%	W _{SR} :W _{ethanol} :	SiC _p	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
			W _{SiCp}	content(wt%)		
3D-SiC1	1.52	27.6	4:5:0	0.0	316.4	11.6
3D-SiC2	1.58	21.4	4:5:1	10.0	391.0	12.9
3D-SiC3	1.64	19.2	4:5:2	18.2	421.3	13.0
3D-SiC4	1.67	17.7	4:5:3	25.0	377.1	11.0

分析原因,主要是由于 SiC 微粉在先驱体裂解过程中质量和体积都不发生变化,在一定程度上弥补

了裂解产物的收缩,降低了材料中的气孔率^[7],而减少材料孔隙可以提高材料的力学性能。图1分别是3D-SiC1和3D-SiC3的断口形貌照片,从照片中可以看出,试样3D-SiC1和试样3D-SiC3断口上的都有较多的纤维拔出,纤维拔出长度也较长,达到数十微米。对比之下还可看出,试样3D-SiC3中的纤维拔出量更多,纤维拔出长度更长。另外,相对试样3D-SiC1而言,试样3D-SiC3中的纤维脱粘现象更加明显。电镜照片的结果表明,加入SiC微粉对3D C_f/Si-O-C复合材料中纤维与基体的界面有一定的影响。文献[8]表明,硅树脂高温裂解成的Si-O-C基体高温下可以通过O元素向纤维的扩散形成化学结合,加入SiC微粉浸渍三维编织物,高温裂解后可以减少Si-O-C基体与纤维的接触面积,使纤维与基体间可以形成较为合适的界面结合,从而在材料断裂时可以产生纤维与基体的界面脱粘、纤维拔出等现象,提高材料的力学性能。

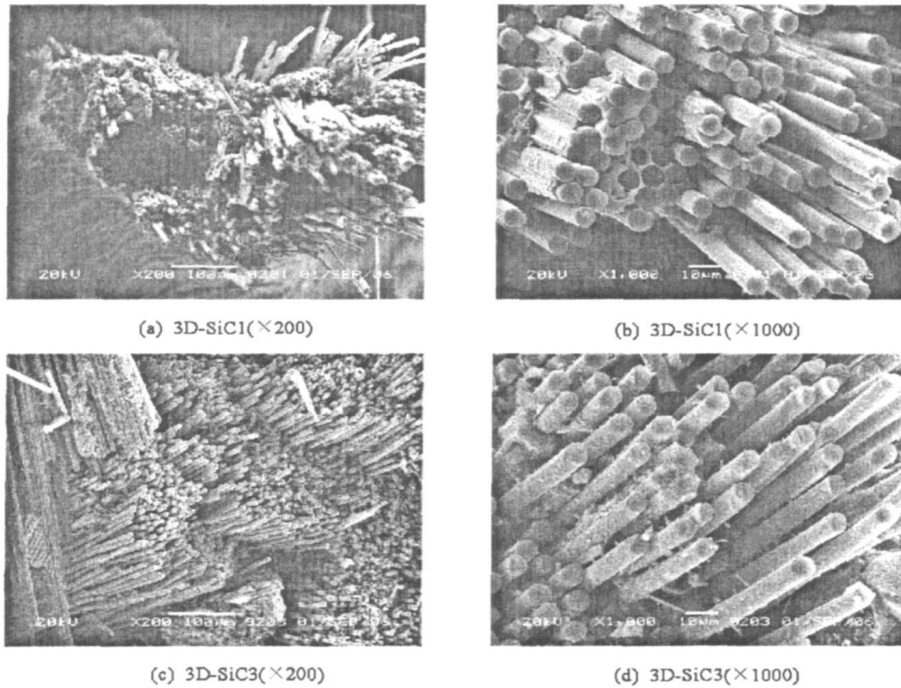


图1 不同SiC微粉含量制备的3D C_f/Si-O-C复合材料材料断口形貌的SEM照片

Fig. 1 SEM photos of the fracture surfaces of the 3D C_f/Si-O-C composites at different SiC powder content

而随着SiC含量的进一步增加,材料的力学性能反而下降,这主要是由于当添加的SiC微粉含量过高时,浆料的浓度很大,在浸渍时SiC微粉容易在材料表面形成一层致密的硬壳,在后续的浸渍周期中,浆料很难进入材料内部,从而在材料内部形成闭孔,这些闭孔对材料的力学性能具有很不利的影响。

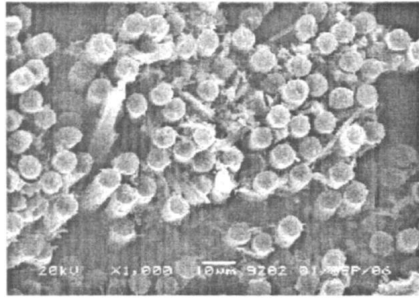
2.2 添加SiC微粉对3D C_f/Si-O-C复合材料抗氧化性能的影响

添加不同含量SiC微粉制备的3D C_f/Si-O-C复合材料的抗氧化性能如表2所示。从表2可以看出,随着SiC微粉含量的增加,材料的抗氧化性能明显提高,未添加SiC微粉所制备的材料在1300℃氧化10min后的弯曲强度保留率仅为75.7%,失重率达到7.64%;随着SiC微粉含量的增加,材料的失重率下降,弯曲强度保留率提高。相比较而言,3D-SiC3材料氧化后的弯曲强度最高,达到366.7MPa,而3D-SiC4材料氧化后的弯曲强度保留率最高,达到89.5%。

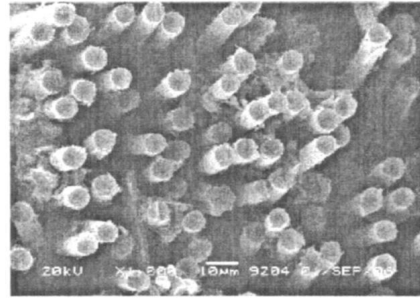
图2是3D-SiC1和3D-SiC3两组材料氧化实验后的断口形貌,从图2中可以看到,未添加SiC微粉的3D-SiC1材料在氧化后的基体和纤维间的孔隙较大,而3D-SiC3材料在氧化后的基体和纤维间的孔隙较小,这主要是由于SiC微粉在先驱体裂解过程中质量和体积都不发生变化,在一定程度上弥补了裂解产物的收缩,减少了氧化过程中氧气的扩散通道,因此可较大幅度地提高材料的抗氧化性能^[9]。

表 2 不同 SiC 微粉含量制备的 3D C_f/SiO₂-C 材料的抗氧化性能Tab. 2 Antir oxidation properties of the 3D C_f/SiO₂-C composites at different SiC powder content

Sample	Ratio of weight loss/ %	Flexural Strength after oxidation/MPa	Reservation of Flexural Strength/ %
3D-SiC1	7.64	239.5	75.7
3D-SiC2	5.97	318.6	81.5
3D-SiC3	3.12	366.7	87.0
3D-SiC4	2.88	337.5	89.5



(a) 3D-SiC1(×1000)



(b) 3D-SiC3(×1000)

图 2 3D C_f/SiO₂-C 复合材料氧化后断面形貌的 SEM 照片Fig. 2 SEM photos of the fracture surfaces of the 3D C_f/SiO₂-C Composites after oxidation

3 结论

硅树脂先驱体浸渍液中加入 SiC 微粉对 3D C_f/SiO₂-C 复合材料的常温力学性能和高温抗氧化性能均有较大影响。SiC 微粉在先驱体裂解过程中质量和体积都不发生变化,在一定程度上弥补了裂解产物的收缩,降低了材料中的气孔率,因此,在浸渍液中添加适量的 SiC 微粉有助于提高材料的力学性能,以 $m_{\text{SiC}}: m_{\text{Xylene}}: m_{\text{SiCp}} = 4: 5: 2$ 的浆料浸渍所制备的 3D C_f/SiO₂-C 复合材料的室温弯曲强度达到 421.3 MPa。随着浸渍液中 SiC 微粉含量的进一步提高,材料内部容易形成闭孔,力学性能反而下降,而抗氧化性能随着 SiC 微粉含量的增加而提高,以 $m_{\text{SiC}}: m_{\text{Xylene}}: m_{\text{SiCp}} = 4: 5: 3$ 的浆料浸渍所制备的 3D C_f/SiO₂-C 复合材料的在 1300℃氧化 10min 后的弯曲强度保留率达到 89.5%,比采用未加 SiC 微粉的硅树脂溶液浸渍所制备材料高 15% 左右。

参考文献:

- [1] Ma Q S, Chen Z H, Zheng W W, et al. Research and Development of Continuous fiber reinforced Ceramic Matrix Composites Fabricated by Precursor infiltration pyrolysis[J]. Material Science and Engineering A, 2001, 19(4): 110.
- [2] 简科,胡海峰,陈朝辉,等. 聚硅氧烷先驱体转化制备低成本陶瓷基复合材料[J]. 材料科学与工程, 2003, 21(1): 13- 16.
- [3] 马青松,陈朝辉,郑文伟,等. 聚硅氧烷先驱体转化制备三维 C_f/SiO₂-C 复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 1- 5.
- [4] Soraru G D, Pederiva L, Latoumerie J, et al. Pyrolysis Kinetics for the Conversion of a Polymer Into an Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramic[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85(9): 2181- 2187.
- [5] Antonio S M, Eduardo R, Pagotto Y I. Microstructural Characterization of Monolithic Ceramic Matrix Composites from Polysiloxane and SiC Powder[J]. Powder Technology, 2002, 123(2- 3): 232- 241.
- [6] 马青松,陈朝辉,郑文伟,等. 用作陶瓷先驱体的聚硅氧烷的交联与裂解[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 198- 200.
- [7] 马青松,陈朝辉,郑文伟,等. 先驱体转化法制备连续纤维增强陶瓷基复合材料的研究[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 110- 115.
- [8] 所俊. SiC 陶瓷及其复合材料的先驱体高温连接及陶瓷金属梯度材料的制备与连接研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2005.
- [9] Jian K, Chen Z H, Ma Q S, et al. Processing and Properties of 2D C/SiC Composites Incorporating Fillers[J]. Material Science and Engineering A, 2005, 408(1- 2): 330- 335.