

氧化硅涂层和硅对碳化硅纤维 与铝相容性的影响

郝元恺 黄大曦 赵 恂

摘 要 本文采用真空蒸镀和离子镀法,在日本NICALON碳化硅纤维上进行纯铝、铝—1%硅合金单层镀和氧化硅—纯铝双层镀,制成SiC/Al、SiC/Al—Si和SiC/SiO₂/Al复合体,将这些复合体分别在真空中进行热处理,然后用浸蚀剂除去镀层,把萃取出的纤维试样放在室温下进行拉伸试验,根据纤维强度的变化,评价硅和氧化硅涂层对碳化硅纤维与铝相容性的影响。实验证明,当用SiO₂或Al—1%Si合金作纤维涂层时,在680℃或720℃真空热处理后,纤维拉伸强度的下降均有所减缓。

一、引 言

近年来,很多研究者开展了用日本有机硅高分子聚合物熔融纺丝、烧结制成的连续SiC纤维,作为轻金属及其合金的强化纤维制造复合材料的研究(见文献[1-3])。由于SiC纤维具有很高的拉伸强度和弹性模量,比重小、抗氧化性能好、化学稳定性好,在高温下强度不显著下降^[4]等特点,因此具备作金属基增强纤维所期望的各种性质。作为轻质高强复合材料的基体金属,其代表就是铝。然而,为了制造出优质的复合材料,应该注意改善强化纤维与基体金属之间的相容性。

据文献[5]报导, SiC纤维与液态铝相容性不好,特别在高温下,由于SiC纤维与铝基体反应生成碳铝化合物(Al₄C₃),导致SiC纤维强度显著下降;在铝中添加硅可以改善SiC纤维与铝基体的相容性。

NICALON碳化硅纤维不是均质的。对该纤维表面的光电子能谱(XPS)研究表明^[6],该纤维表面主要是SiO₂,在这层SiO₂下面,存在着两种不同价态的硅原子和至少处于两种不同化学环境中的氧原子。此外,在纤维表面层中还有单质碳存在。SiC纤维中的氧和碳是影响纤维与铝相容性的关键物质。

在SiC/Al试样的差热分析(D.T.A)图谱中,670℃(943K)左右出现明显放热峰,它是由



的快速反应(铝热反应)造成的。因此,在制造 SiC/Al 复合材料时,抑制 SiC 纤维与基体铝之间的反应是必须解决的问题。

在本研究中,对 SiC 纤维涂复 SiO₂ 之后再蒸镀铝作成 SiC/SiO₂/Al 单纤维复合体试件,再在常用制造温度(680°C、720°C)下加热并保温不同时间,研究其纤维拉伸强度的变化,并与同样试验条件的 SiC/Al 单纤维复合体试件的拉伸强度进行比较,讨论用 SiO₂ 作为反应消耗层的效果。其次,用 Al—1%Si 合金涂复 SiC 纤维,分别在 700—760°C 范围内加热保温不同时间,然后用纤维测强法评定加硅对 SiC 纤维与铝基体之间界面反应的作用。

二、实验方法

1. SiC 纤维

实验所使用的纤维是日本碳公司(Nippon Carbon Co. Ltd)制造的连续束丝 SiC 纤维(商品名 NICALON[®])。这种纤维单丝平均直径为 13~15μm(从 7μm~20μm 变化),每束均 500 根,拉伸强度 200~245kg/mm²,拉伸模量 17600~19600kg/mm²,密度为 2.55g/cm³,横截面为圆形。在真空(2.5×10⁻² 毫米汞柱)中 500°C 加热 30 分钟,除去纤维出厂时表面上涂复的有机物胶层。

2. SiC/Al、SiC/SiO₂/Al 和 SiC/Al—Si 试件的制作

在本实验中,用纯铝(99.99%)、铝硅合金(98.37%Al 1.28%Si 0.35%Fe)单层和氧化硅—铝双层涂复 SiC 纤维,作成三种单纤维复合体试样。蒸镀原料纯铝和铝硅合金预先在酒精中清洗、烘干,连同除去有机胶复盖层的 SiC 纤维(将纤维尽可能地铺开,固定在铝合金框架上,纤维长度取 70mm)一起放入镀膜机中,在 10⁻⁴~10⁻⁵ 毫米汞柱真空度下利用电子束加热使金属熔化并蒸镀在 SiC 纤维上。为了使镀层均匀,将固定 SiC 纤维的框架翻转重镀一次。镀层厚度为 0.5μm。另外,在离子镀膜机中通过一氧化硅氧化的方法使 SiC 纤维上形成 SiO₂ 镀层,再用上述方法形成铝镀层。氧化硅镀层厚度为 0.5μm。

3. 试样的加热和评价

将以上三种经过涂层处理的 SiC 纤维分别装入内径为 7mm 的石英波动管中,再插入内径为 18mm 的与真空系统连接的石英管中。在 10⁻⁴ 毫米汞柱的真空度下将试样加热至不同温度,在每种温度下分别保温 2、4、12、20 分钟。加热装置如图 1 所示。

加热后的镀层纤维采用不同腐蚀剂除去镀层, SiC 纤维表面的铝和铝硅合金镀层用 30% NaOH 溶液加热至 70°C 除去,而氧化硅—铝的双镀层用浓 HF 酸浸蚀约 7 小时后再用 30% NaOH 溶液中和除去,将去掉镀层的 SiC 纤维用蒸馏水冲净、烘干,置于无水乙醇中。

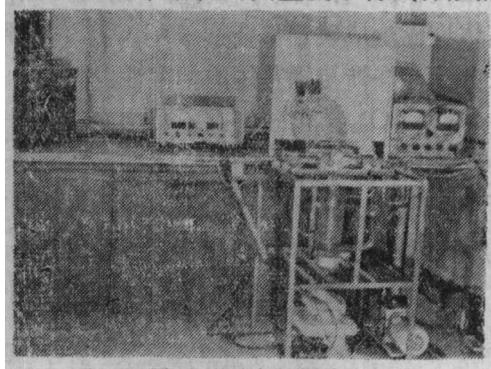


图 1 真空加热装置

用槓杆千分尺测量 SiC 纤维单丝直径,由于纤维强度分散性较大,并与纤维直径和

纤维长度有关^[7]，因此，本实验中尽量选取直径为 $10\sim 15\mu\text{m}$ 和长度大于 20mm 的纤维，用胶粘接在特制的纸框中制成拉伸试样，如图2所示。用单纤维电子强力仪测量每根单纤维的拉伸强度，试样标距为 20mm ，拉伸速率为 $10\text{mm}/\text{分}$ 。每种热处理规范测量50根纤维试样，然后对测量值进行统计处理。

碳纤维和碳化硅纤维的拉伸强度一般是服从威布尔 (Weibull) 分布的随机变量，可以用概率纸法计算单纤维平均强度 σ_f ，经证明，用算术平均值方法，当测量试样数目很大时，其结果与概率纸法计算值很接近。本文对纤维强度测量值的处理采用了后一种方法。

将用真空蒸镀方法得到的 SiC/Al 单纤维复合体试样剪断，用研钵研成粉末，装入 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 坩锅内，用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末作标准试样，在差热分析仪 (国产CRY-2型) 上研究 SiC 纤维与铝之间的界面反应，测量气氛是氮气。此外，还用扫描电镜观察了试样和纤维表面。

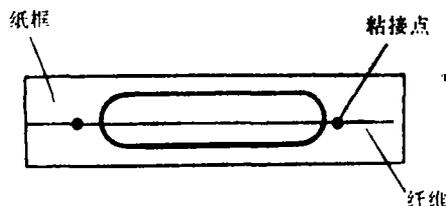
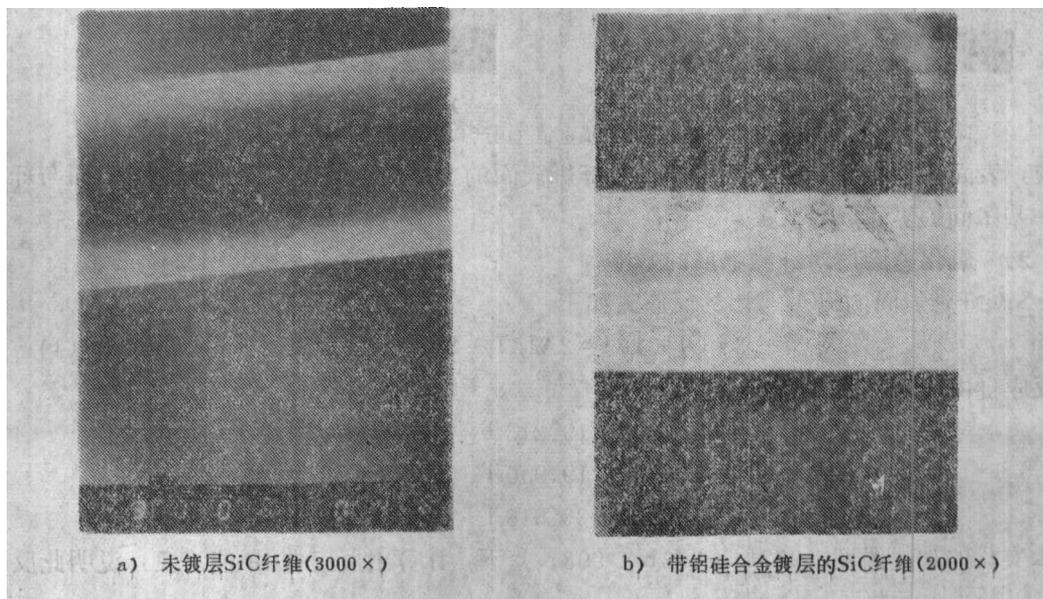


图2 单纤维强度拉伸试样

三、结果及讨论

1. 纤维表面状态的扫描电镜观察

图3a是未镀层SiC纤维的扫描电镜照片。可见纤维的表面状态是相当平滑的。图3b是经铝硅合金涂复的SiC/Al-Si单纤维，可看到涂层厚度相当均匀，其表面也很平滑。图3c是SiC/Al-Si经 740°C 加热40分钟后又除去镀层的单纤维。图3d是从SiC/Al (720°C 加热20分钟) 中萃取的SiC纤维。图3e是从SiC/SiO₂/Al (700°C 加热20分钟) 中萃取的SiC纤维。由图3c、3d、3e可见，三种镀层纤维在熔点以上加热后，单纤维表面都产生大量缺陷。图3f是经HF酸浸蚀7小时后的未镀层的SiC纤维的表面形貌。与图3a相



a) 未镀层SiC纤维(3000×)

b) 带铝硅合金镀层的SiC纤维(2000×)

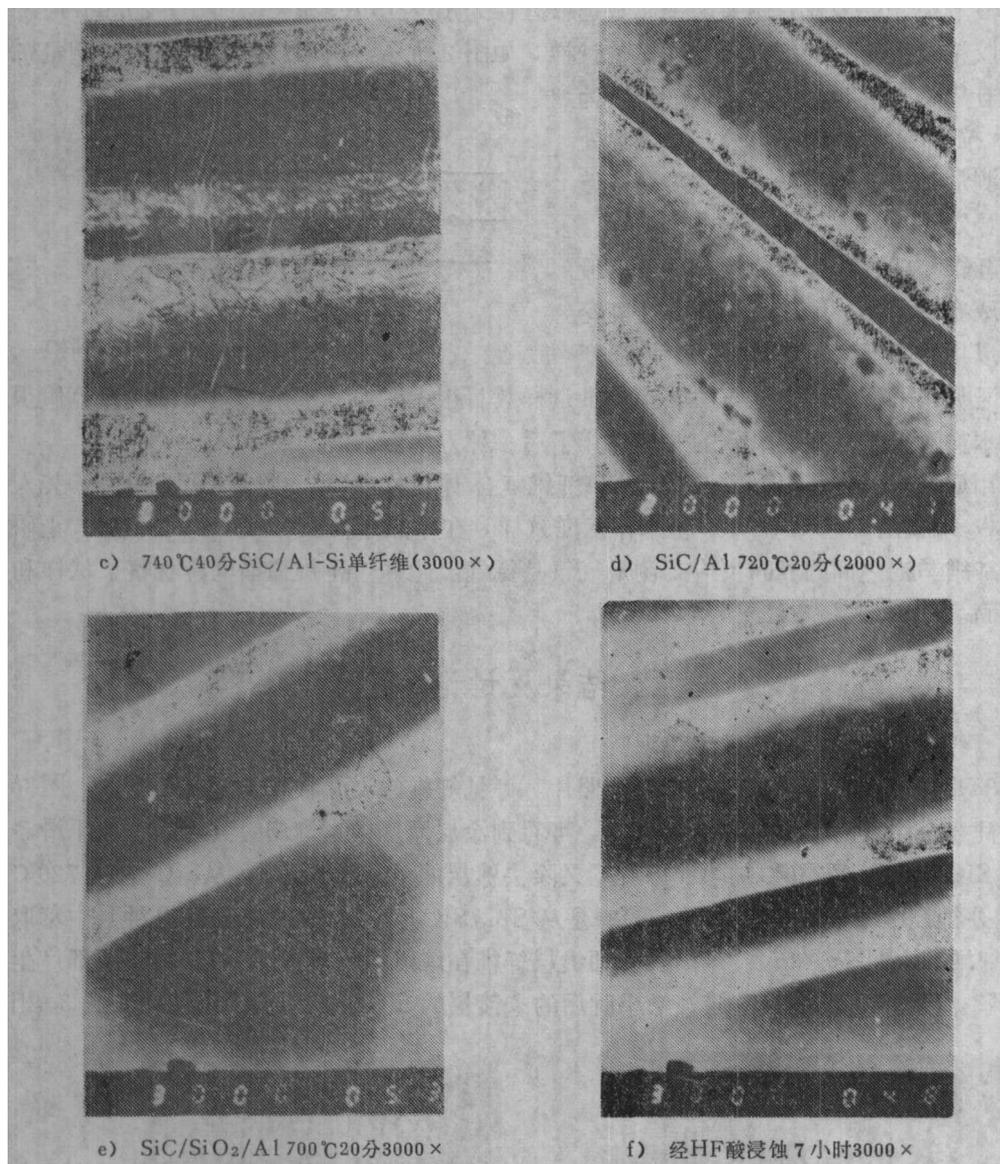
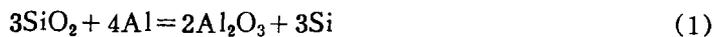


图3 纤维表面的扫描电镜(国产TSM-2型)照片

比较,表面略显粗糙,但无凹坑。可见纤维表面的上述缺陷不是由浸蚀引起的,而与纤维-基体间的界面反应有关。

2. 氧化硅涂层对纤维强度的影响

SiC纤维表面的SiO₂与铝的反应式如下



其反应自由能为

$$\Delta G_T^0 = -146900 + 19.213 T \quad (298 \sim 847 \text{K})$$

$$\Delta G_T^0 = -146900 + 19.940 T \quad (847 \sim 932 \text{K})$$

$$\Delta G_T^0 = -146900 + 33.616 T \quad (932 \sim 1273 \text{K})$$

在本实验的加热温度(953K, 973K, 993K)下,计算出反应自由能为负,说明此反

应可以进行。文献[6]研究结果表明,此反应在673K左右即可开始进行。如果用石英(SiO₂)和纯铝粉混合作差热分析,在慢速升温(10K/分)和快速升温(40K/分)两种情况下,所得到的差热曲线在933K左右皆出现吸热峰。但是,前者的差热曲线上不出现放热峰,而后者的差热曲线上943K在左右出现明显的放热峰,见图4。在933K左右出现吸热峰,认为是由纯铝的溶解造成的。快速升温曲线上出现放热峰,证明是在快速升温条件下反应式(1)能够快速进行并放出大量的热,我们称之为“铝热反应”。这种“铝热反应如果是发生在SiC纤维表面的SiO₂与铝之间,其结果必然严重损伤纤维,导致SiC纤维

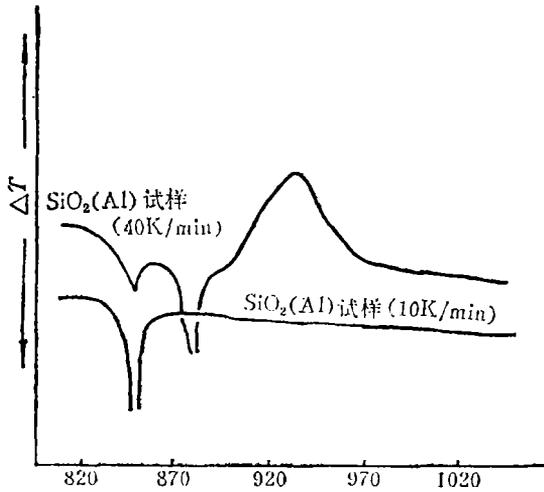


图4 SiO₂(Al)试样慢速升温 and 快速升温的D.T.A曲线
差热曲线不出现放热峰,说明慢速升温将使反应式(1)以缓慢速度进行。反应产物Al₂O₃抑制了“铝热反应”的出现。

如果纤维强度下降是由于943K时的“铝热反应”造成的,那么,在低于943K的温度下保温,使上述反应缓慢进行完了,再升至943K以上,纤维强度是否不会下降?本实验把SiC/Al单纤维复合体试样加热到500℃保温20分钟,再自由升温到720℃或以慢速(10℃/分)升温到500℃,再自由升温到680℃。然后再与自由升温到720℃的SiC/Al单纤维复合体的强度作比较。表1示出SiC/Al复合体以上述不同规范热处理后萃取的SiC纤维强度数据,相应的曲线示于图5a、5b。可见在680℃加热时,控制升温的比自由升温的纤维强度普遍高些。但在720℃加热时,500℃停留的比自由升温的效果更差。

表1 SiC/Al复合体以不同规范热处理后SiC纤维强度的变化

加热规范		保温时间	纤维平均强度kg/mm ²	均方差
680℃	以10℃/分升温至500℃再升温至680℃	2分	219±19	67
		4	120±19	51
		12	100±11	30
		20	88±14	41
	直接升温至680℃	2分	203±16	54
		4	117±13	37
		12	94±11	33
		20	—	—
720℃	在500℃保温20分再升温至720℃	2分	173±17	50
		4	131±17	51
		12	104±12	30
		20	87±9	25
	直接升温至720℃	2分	191±18	55
		4	138±21	61
		12	111±14	40
		20	104±17	44

并且,由图5a、b曲线可见,纤维强度随着加热保温时间的增长而下降,其中两种控制

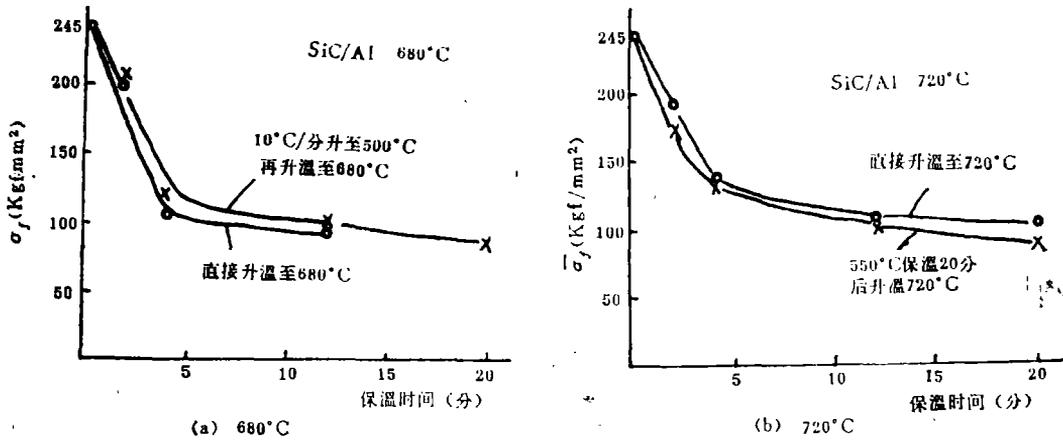


图 5 SiC/Al 复合体热处理后纤维平均强度与保温时间的关系

升温热处理都没能阻止 SiC 纤维强度下降的趋势。分析其原因有二：一是 SiC 纤维表面的 SiO_2 与铝在 500°C 反应后，表层以下 Si-O 键化合物中的氧在 720°C 继续与铝反应；二是除反应式(1)外，还存在另外的有害界面反应，如 SiC 纤维表面的单质碳与铝的反应。

如果故意在 SiC 纤维表面涂复上一层 SiO_2 作为反应消耗层，会不会起到保护纤维的作用呢？

表 2 示出 SiC/SiO₂/Al 双镀层试样在 640°C 、 680°C 、 700°C 分别保温 2、4、12、20 分钟后 SiC 纤维强度的变化，图 6a、6b、6c 是与其对应的曲线。作为比较，将 SiC/Al 和 SiC/SiO₂/Al 试样 680°C 加热后纤维强度随保温时间变化的曲线示于图 7。

表 2 SiO/SiO₂/Al 复合体不同规范处理后 SiC 纤维强度的变化

加热温度($^\circ\text{C}$)	保温时间(分)	纤维平均强度 $\bar{\sigma}_f$ kg/mm^2	均方差
640	2	230 ± 21	67
	4	—	—
	12	233 ± 23	75
	20	154 ± 32	74
680	2	215 ± 21	62
	4	160 ± 16	46
	12	170 ± 10	32
	20	125 ± 14	41
700	2	237 ± 18	58
	4	174 ± 12	33
	12	116 ± 11	32
	20	114 ± 9	27

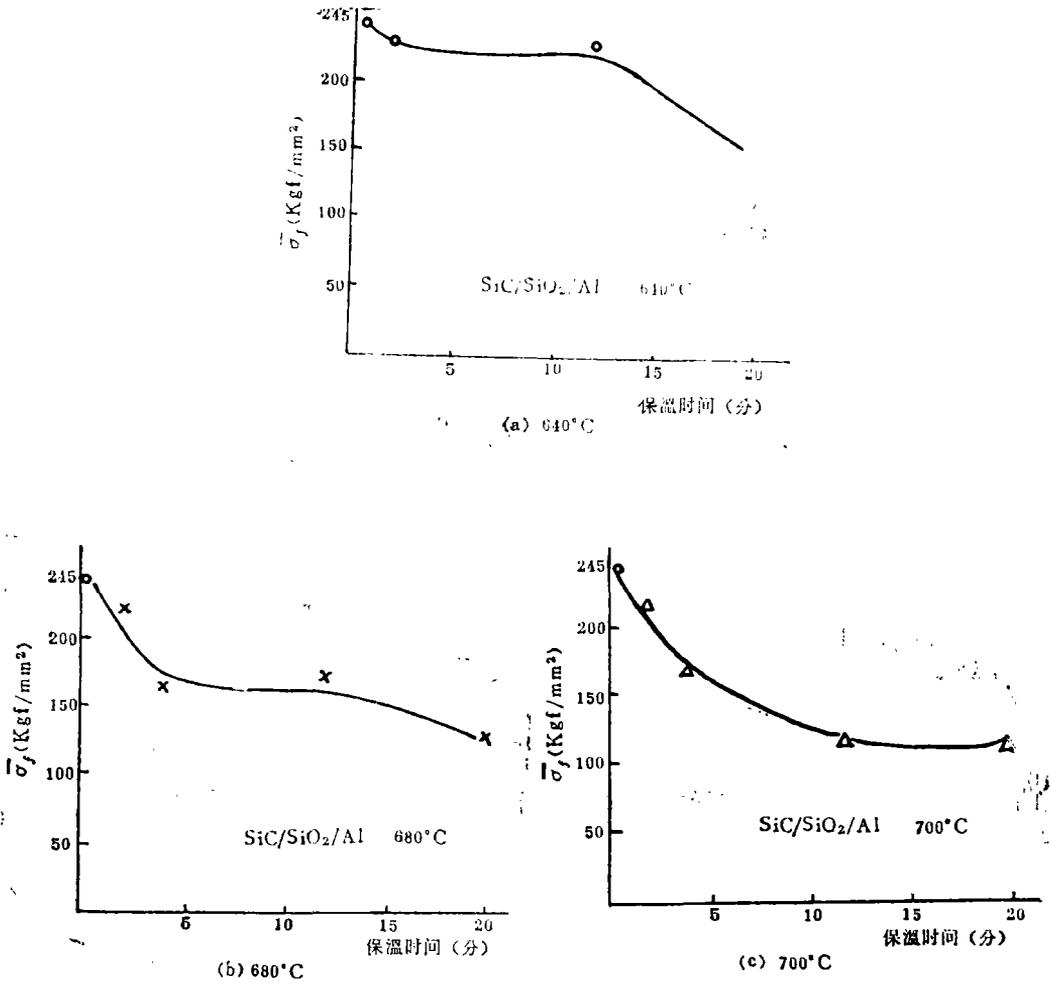


图 6 SiC/SiO₂/Al复合体热处理后纤维平均拉伸强度与保温时间的关系

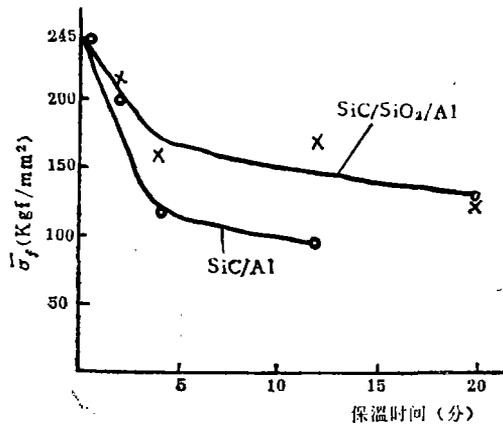


图 7 SiO₂涂层对SiC与Al相容性的影响

结果表明,在实验的所有温度下, SiO₂ 涂层并未阻止SiC纤维拉伸强度随保温时间而下降的趋势。在图 7 的比较曲线中发现, 在680°C 加热的所有保温时间下, 涂复 SiO₂ 的

比未涂复的SiC纤维拉伸强度均高40—70kg/mm²。看来, SiO₂涂层对纤维起了一定的保护作用, 改善了SiC纤维与铝基体的相容性, 使纤维拉伸强度的下降略为减缓。

3. 差热分析结果

图8是本实验用SiC/Al试样粉末进行差热分析的图谱。SiC/Al以10°C/分速率升温, 在630°C保温一小时, 再继续升温至750°C, 然后冷却。差热分析曲线表明, 在630°C保温一小时后到660°C没有出现铝溶解的吸热峰, 这可能是由于在630°C保温后, SiO₂与

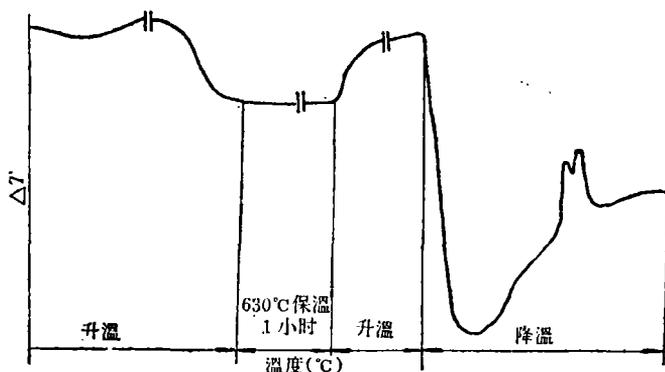


图8 SiC/Al试样D.T.A曲线

铝的反应产物Si溶解到铝中降低了铝的熔点。再升温到750°C的过程中没有出现放热峰, 说明在670°C左右的“铝热反应”未出现。可能是由于SiO₂与铝在630°C缓慢反应后, 所生成的反应产物Al₂O₃抑制了“铝热反应”。差热分析曲线的降温部分出现铝双峰, 认为是在降温过程析出Al(Si)固溶体和发生(Al+Si)共晶反应的结果。差热分析曲线证明了在SiC/Al加热过程中由于界面反应有Si向Al中的溶解, 尚不能指明其中的Si是由SiO₂与Al反应生成的还是其它原因(如在液Al存在下引起SiC分解)产生的。

4. Al-1%Si涂层对纤维强度的影响

表3示出SiC/Al-Si试样在不同温度保温不同时间后SiC纤维强度的变化。图9a、9b是与其对应的曲线, 表4对比了SiC/Al与SiC/Al-Si在720°C加热时的SiC纤维强度。

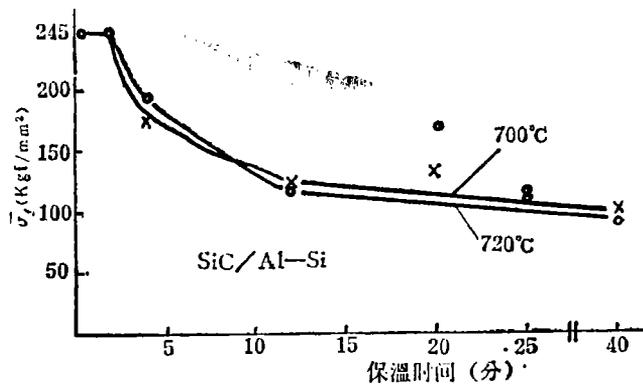
结果表明, 在700°C、720°C加热2分钟后, 纤维强度开始下降。在740°C、760°C加热不到2分钟纤维强度就明显下降。加热温度愈高, 保温时间愈长, 纤维强度下降就愈快。但加热12分钟以后, 纤维强度基本不变, 见图9, σ_f 稳定在100kg/mm²左右。其原因考虑有二: 一可能是Al-Si镀层太薄, 反应时间增长使镀层全部消耗殆尽; 二可能是界面反应产物增至一定厚度时, 阻止反应进一步进行, 因而保护纤维不继续损伤。

文献[6]的x射线衍射分析证明, 在差热分析后的SiC/Al试样中有Al₂O₃反应产物存在。文献[8]报导, 在650°C左右加热的SiC/Al试样中发现Si衍射峰, 并指出这个衍射峰在SiC纤维单独加热时不会出现。在液铝存在条件下, SiC可能作如下分解:

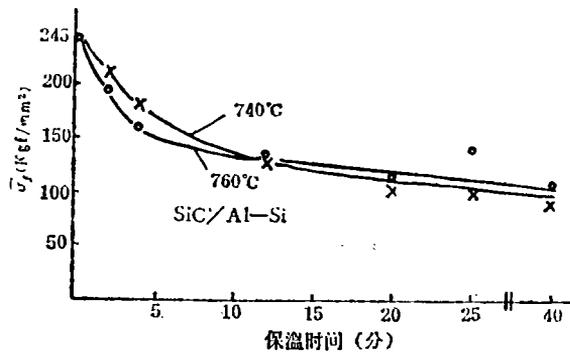


表 3 SiC/Al-Si 复合体热处理后 SiC 纤维强度的变化

加热温度 ℃	保温时间 分	纤维平均强度 $\bar{\sigma}_f$ kg/mm ²	均方差
700	2	241 ± 21	75
	4	177 ± 14	50
	12	121 ± 11	38
	20	130 ± 10	33
720	2	245 ± 18	64
	4	191 ± 17	60
	12	122 ± 27	95
	20	169 ± 19	64
740	2	212 ± 17	57
	4	180 ± 12	42
	12	132 ± 15	52
	20	104 ± 14	38
760	2	192 ± 17	59
	4	161 ± 15	50
	12	107 ± 9	30
	20	109 ± 9	30



(a) 700℃与720℃



(b) 740℃与76℃

图 9 SiC/Al-Si 复合体热处理后纤维拉伸强度随保温时间的变化

文献[8]比较了SiC和 Al_4C_3 的生成自由能,认为向 Al_4C_3 方向要比向SiC方向小得多。因此,为了热力学稳定,在铝存在的条件下, SiC分解产物中的C与Al反应生成 Al_4C_3 是非常可能的,事实上,由衍射峰看到Si的存在已暗示了生成 Al_4C_3 的可能性。而SiC分解产物单体Si将溶解到Al中。因此,使我们联想到,在铝中添加硅是否可以抑制SiC的分解或者抑制前面提到的反应(1)呢?

由表4的实验结果表明,在720°C所有保温时间下,涂Al-Si合金的SiC纤维强度均比涂纯铝的SiC纤维强度高约50kg/mm²。这说明Al中加Si对界面反应起了一定的抑制作用,使纤维拉伸强度下降减缓,使纤维与基体间相容性得到一定的改善。但是,随着加热温度升高,由于Si在液铝中的溶解度增大,而使Al中加Si的抑制作用减小;又由于SiC分解量极少,所以加Si的作用可能不仅在于抑制SiC分解,还在于抑制反应式(1)的进行。这可由对比表2和表4的数据中发现。

表4 720°C加热的SiC/Al和SiC/Al-Si萃取纤维拉伸强度比较

保温时间	纤维平均拉伸强度kg/mm ²	
	SiC/Al	SiC/Al-Si
2分	191±18	245±18
4	138±21	190±17
12	111±14	122±27
20	104±17	169±19

四、结 论

根据本实验对SiC/Al、SiC/SiO₂/Al、SiC/Al-Si三种单纤维复合体加热处理后萃取出的SiC纤维拉伸强度的评定及纤维表面形貌的扫描电镜观察结果,得到如下结论:

1. 有SiO₂涂层比没有涂层的SiC纤维与铝的相容性稍有改善,但对于阻止纤维拉伸强度随保温时间增长而下降的效果不明显。

2. 基体铝中加1%左右硅对于SiC纤维与铝基体之间的界面反应起一定抑制作用。并且SiC/Al-Si复合体加热后的纤维拉伸强度下降比SiC/Al的略有减缓。随着加热温度升高,加Si的作用减小。

3. 将SiC/Al单纤维复合体在铝熔点附近加热,界面反应将导致SiC纤维强度明显下降。随着加热温度增高和保温时间增长,纤维强度下降愈剧烈,纤维表面损伤愈严重。其原因是由于SiC纤维表面的氧化硅、单质碳和内层的氧与铝发生化学反应综合作用的结果。

致 谢

谨向协助离子镀膜的408研究室表示感谢。

参 考 文 献

- [1] S.Yajima, J.Hayashi, M.Omoir, T.Kayano, Light Metal Matrix Composite Materials Reinforced With Silicon Carbide Fibers, 日本东北大学无机材料研究所, United States Patent 750,102, Dec.13,1976

- [2] 萨姆柯诺夫等. SiC纤维增强铝合金的展望, 苏联乌克兰·科学院材料研究所〔苏〕粉末冶金学杂志, 1975 No 5 149.
- [3] 黄大嗽、郝元恺、姜冀湘, NICALON 碳化硅纤维增强铝复合材料板制造工艺探讨, 国防科技大学学报, 1984 No 3 105.
- [4] 葛面靖正、斋藤诚、浅田千秋, SiC 连壳纤维の金属母地复合材料への适用, 第1报纤维强度特性, 日本复合材料学会志 5 I (1979) 25—30.
- [5] 小原嗣朗、武藤范雄, SiC 纤维のアルシニウマコトリツケスに对な面适合性, 日本金属学会志, 第46卷, 第3号(1981).
- [6] 黄大嗽, 谭军, NICALON(SiC)纤维表面的XPS研究, 全国第三届复合材料学术会议论文集, 第2册.
- [7] C.H. Andersson and R. Warren, The strength and Elastic Modulus of Multifilament SiC Fibers Department of Engineering Metals Chalmers University of Technology—Gothenburty Sweden.
- [8] 金锡胤, 李智焕, 山本襄, 梅川庄吉, SiC 纤维 (NICALON) 与 Al 的界面反应和 ZrC 复盖层的复盖效果, 日本复合材料学会志, 9.I (1983) 22—28.

The Effect of the SiO₂ Plating and Silicon on the Compatibility between Silicon Carbide Fiber and Aluminum

Hao Yuankai Huang Datun
Zhao Xun

Abstract

This paper introduces the research of the compatibility between NICALON fiber and aluminum alloy, pure aluminum, Al-1%Si alloy. The SiO₂+Al layer is plated on the NICALON fiber surface by physical vapor plating and ion plating. After heated in vacuum, the SiC fiber is extrated. The tensile strength of the fiber is tested.

The SiO₂ plating and the Al-1%Si alloy proves to have a little benefit for preventing the SiC fiber from degradation.