

文章编号: 1001- 2486(2008) 02- 0033- 04

SiC 纤维表面 CVD SiC 涂层对其单丝强度的影响*

于海蛟¹, 周新贵¹, 黄伯云², 羊建高³, 黄泽兰³

(1. 国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083; 3. 章源钨业, 江西 崇义 341300)

摘要: 采用化学气相沉积(CVD, Chemical Vapor Deposition)工艺在 KB-1 型 SiC 纤维表面制备了 SiC 涂层, 选择 2h、4h、6h 和 8h 四个时间点研究了沉积时间对纤维性能的影响。结果表明: 具有 CVD SiC 涂层的 SiC 纤维较无涂层的纤维来说强度有所下降; 在所研究的沉积时间范围内, 随着沉积时间的增加, 涂层的厚度有所增加, 涂层由不连续的岛状转变为连续层状, 纤维的单丝强度出现了先升后降的趋势。

关键词: 化学气相沉积; 碳化硅纤维; 纤维涂层

中图分类号: TB322 文献标识码: A

Effect of CVD SiC Surface-coating on the Single Fiber Strength of SiC Fibers

YU Hai-jiao¹, ZHOU Xin-gui¹, HUANG Bo-yun², YANG Jian-gao³, HUANG Ze-lan³

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

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Zhangyuan Tungsten Co. Ltd., Chongyi 341300, China)

Abstract: The SiC coating was deposited on the SiC fiber through CVD routine, and the effect of deposition time on the fiber performances was investigated at initializations such as 2h, 4h, 6h and 8h. The results indicate that the fiber without coating showed better mechanical properties than those with coatings. The coating, of which the thickness increased with the lengthening of deposition time, altered from island appearance to continuous layer appearance at the same time. Furthermore, the single fiber strength displayed a raise-and-down tendency.

Key words: chemical vapor deposition (CVD); silicon carbide (SiC) fiber; fiber coating

SiC 纤维是近年来受材料界关注的高性能陶瓷纤维, 它不仅比强度大、比模量高、线膨胀系数小, 还具有抗氧化、抗腐蚀、抗蠕变、易编织等特性, 是广泛应用于尖端科技领域的高性能复合材料的理想增强纤维^[1-3]。其中, SiC 纤维增强陶瓷基复合材料广泛应用在宇航、船舶、导弹、原子能、微电子以及高温应用等众多领域尤其是核反应堆系统里, 是目前材料科学领域研究的热点之一^[4-6]。

但是这种材料在制备过程中也存在着一些问题, 由于纤维和基体之间结合过强且热膨胀系数不匹配导致二者间界面相容性差, 材料的韧性下降。为保证复合材料的性能, 常采取涂层的方法, 使其形成一层过渡层, 达到使纤维和基体彼此适应的目的^[7-8]。涂层制备方法很多, 包括: PVD(物理气相沉积法)、CVD(化学气相沉积法)^[9-10]、电镀、化学镀、PIP(先驱体浸渍裂解法)^[11-12]和 Sol-Gel 法等^[13]。涂层的目的是为了改变纤维的表面性质以获得纤维与基体之间的弱界面, 使复合材料在断裂过程中能够产生裂纹偏转、纤维剥离及拔出, 以提高材料的强度和断裂韧性等^[14-15]。采用 CVD 工艺制备纤维涂层可以避免 PIP 工艺中挥发物的排除、有机材料的收缩等问题, 完整性和均匀性均较好, 故明显优于 PIP 涂层工艺。张洪刚等通过对增强体 SiC 纤维进行 1h、2h、3h、4h、5h 的涂层后采用 PIP 方法制备 SiC_f/SiC 单向复合材料, 研究了涂层时间对复合材料力学性能的影响^[9], 其实验结果表明, 当涂层时间为 2h 时 SiC_f/

* 收稿日期: 2007- 11- 20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672128)

作者简介: 于海蛟(1982-), 女, 博士生。

SiC 复合材料的力学性能最好, 强度达到了 70MPa。一般认为, 对纤维涂层的作用主要表现在两个方面: 涂层对纤维表面状态的改善和涂层对纤维与基体间界面的调节。本文主要研究涂层对纤维强度的影响, 以此来判断以上两个作用哪个是主要的。据此, 本文采用 CVD 工艺^[16] 在纤维表面制备了 SiC 涂层, 分析了涂层前后纤维单丝强度和微观组织的变化。

CVD SiC 涂层过程中的重要工艺参数有: 沉积时间、沉积温度、放样位置、稀释气体种类及流量以及沉积压力等。由于 CVD 过程是由气相析出固相沉积物的过程, 中间既涉及化学反应又涉及晶体生长, 受动力学的因素影响很大, 因此本实验在后四个工艺参数不变的情况下只改变沉积时间, 研究了沉积时间对增强纤维强度的影响。

1 实验部分

1.1 原料

所用纤维为国防科技大学产的 KD-I 型 SiC 纤维, 纤维性能如表 1 所示。所用沉积先驱体为 CH_3SiCl_3 , 载气 H_2 , 稀释气体 Ar。

表 1 SiC 纤维基本性能

Tab. 1 Basic properties of SiC fiber used

产地	纤维型号	拉伸强度/MPa	模量/GPa	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	直径/ μm
国防科技大学	KD-1	2000-2300	170-180	2.5-2.8	10

1.2 实验过程

1.2.1 纤维 CVD SiC 涂层制备

将 SiC 纤维束放入 CVD 沉积炉中适当位置分别沉积 2h、4h、6h 和 8h。沉积温度、放样位置、稀释气体种类和流量以及沉积压力等参数见文献[16]。

1.2.2 纤维单丝强度试样制备

由于对 SiC 纤维单丝强度的测试方法还不存在国家标准, 参考 GB3362-81 碳纤维单丝拉伸性能检测方法, 制样时首先将所制得的束丝剪成约 45mm 长的束丝段, 分离出单丝。以环氧树脂加入固化剂聚胺脂作粘结剂, 将单丝两端粘结于坐标纸框上。纸框外尺寸为 25mm × 35mm, 内尺寸为 15mm × 25mm。固化一定时间后就制成了待测试样。

1.3 性能测试及显微结构分析

1.3.1 纤维单丝强度性能测试

纤维单丝性能测试采用国产 YG001 型单纤维电子强力仪。纤维单丝断裂之后, 用千分尺测量单丝纤维直径。

测量长度: 25mm; 夹头下降的平均速率: 2mm/min; 每组纤维的测试样本个数: 30。

纤维单丝强度计算公式:

$$\sigma = \frac{P_{\max}}{D^2} \times \frac{4}{\pi}$$

式中, σ : 单丝强度(GPa); P_{\max} : 最大负载(cN); D : 纤维直径(μm)。

1.3.2 纤维涂层显微结构分析

在 JSM-820 (JEOL) 型扫描电镜下观察纤维单丝断口形貌及其表面涂层。

2 结果与讨论

2.1 涂层时间对单丝强度的影响

如表 2 所示为经过不同时间进行涂层的 SiC 纤维单丝性能。从表中可知, CVD SiC 涂层处理显著地增大了 SiC 纤维单丝的直径, 且随着涂层时间的增加涂层厚度有所增加, 但是经过涂层的纤维其单丝强

度下降了;随着涂层厚度的增加,纤维的单丝强度却出现了先升后降的趋势,由表中可知单丝断裂拉应力的变化趋势与此相同,可以认为纤维单丝强度的变化与纤维直径的增加没有绝对直接的关系。

表2 纤维单丝性能随涂层时间的变化

Tab. 2 Single fiber properties of different coating time

CVD 时间/h	纤维强度/GPa	断裂拉应力/cN	涂层厚度/ μm	强度保留率/%
0	2.05	28.0	0	100
2	1.58	26.2	0.67	58.0
4	1.73	177.6	11.62	84.9
6	1.78	201.1	12.77	83.1
8	0.87	158.68	17.6	36.2

2.2 涂层的显微形貌

图1为不同沉积时间的纤维断口扫描照片。可见,以 CH_3SiCl_3 为先驱体通过化学气相沉积工艺,本实验成功制备了较为均匀的SiC纤维表面涂层。随着沉积时间的增加,涂层的厚度逐渐增大;但是2h的涂层尤其薄,仅为约 $0.67\mu\text{m}$,此时制备得到的涂层较易剥落,因此可在陶瓷基复合材料中发挥界面解离的增韧机制,起到很好的调节界面作用。

随着沉积时间增加至4h和6h时,涂层的厚度有所增加且涂层较为致密,断口处比较平坦;但当沉积时间增加至8h时,涂层表面变得凹凸不平,涂层内部有大量的裂纹和孔洞产生,断口处不整齐,留下大量碎屑。4h、6h和8h涂层明显比2h涂层厚很多,这可能是由于沉积一定时间之后沉积速率变快造成的,所得

到的CVD SiC微观结构不均匀、堆积不紧密,导致内部产生裂纹和孔洞。从照片上可以看出,沉积8h使这种现象最明显,这就是沉积了8h涂层的纤维单丝强度比较低的原因。

图2为不同沉积时间的纤维表面涂层形貌。从扫描照片上可以看到,在涂层时间较短(2h)时,得到的涂层在纤维表面呈小岛状分布,这种分布形式不可避免地在纤维表面产生了表面应力。在纤维受到拉应力时,应力集中的小岛边界区域首先开裂,随后裂纹会沿着与纤维垂直的方向向其内部扩展,造成纤维单丝的断裂。这样,涂层改善纤维表面状态、消除纤维表面缺陷的作用表现得并不明显,反而使纤维表面产生了大量的应力集中,加速了应力下纤维表面的裂纹产生。随着纤维涂层时间的延长,小岛之间逐渐连接起来成为致密的连续涂层,涂层的作用得到了体现,到沉积时间为6h的时候,纤维的单丝强度为 1.78GPa ,但仍低于涂层前的纤维强度,这是因为在沉积涂层过程中纤维会不可避免地受到损伤,并且沉积的涂层是脆性相所致。

随着涂层时间的继续延长,纤维涂层逐渐变厚,一根单丝试样实际上也就成为一块只有一根SiC纤维增强相的CVD SiC复合材料。当涂层越来越厚,意味着复合材料中的纤维含量越来越少,脆性相越来越多,根据复合材料强度的混合法可以知道,其单丝强度会进一步下降,这种情况在沉积时间为8h的时候最为明显。

由以上分析可以看出,纤维经过2h涂层后的单丝强度最差,而此时的涂层较薄,容易剥离。所以,CVD SiC涂层对SiC纤维增强的复合材料性能的提高主要是通过改善陶瓷颗粒与纤维的结合性能、得到

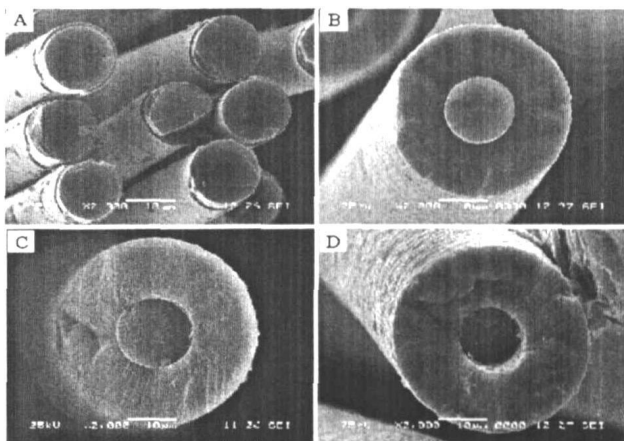


图1 不同沉积时间的纤维断口形貌对比
Fig. 1 SEM images of fracture interface of SiC fibers with different deposition-time
A- 2h; B- 4h; C- 6h; D- 8h

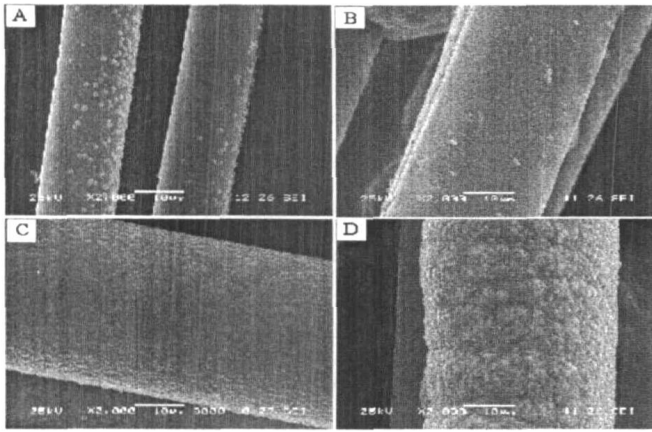


图2 不同沉积时间的表面涂层形貌对比

Fig. 2 SEM images of interface SiC coating with different deposition-time

A- 2h; B- 4h; C- 6h; D- 8h

一个比较适中的界面来实现的。

3 结论

以 CH_3SiCl_3 为先驱体,采用CVD工艺制备得到较均匀的SiC纤维表面涂层,沉积时间分别为2h、4h、6h和8h。有涂层的纤维较无涂层的纤维来说强度有所下降。在所研究的沉积时间范围内,随着沉积时间的增加,涂层的厚度有所增加,涂层由不连续的岛状转变为连续层状,涂层由较为致密、平坦变为凹凸不平,纤维的单丝强度出现了先升后降的趋势。CVD SiC界面涂层对复合材料性能的改善主要通过界面调节来实现。

参考文献:

- [1] Guo S, Kagawa T. Tensile Fracture Behavior of Continuous SiC Fiber-reinforced SiC Matrix Composites at Elevated Temperatures and Correlation to in Situ Constituent Properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(13): 2349- 2356.
- [2] 李东风, 王浩静, 王心葵. 高性能无机连续纤维[J]. 合成纤维工业, 2005, 28(2): 40- 43.
- [3] Riccardi B, Trentini E, Labanti M, et al. Characterization of Commercial Grade Tyranno SA/CVI-SiC Composites [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367- 370: 672- 676.
- [4] Kelkar A D, Tate J S, Chaphalkar P. Performance Evaluation of VARIM Manufactured Textile Composites for the Aerospace and Defense Applications [J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 132: 126- 128.
- [5] 毕鸿章. 浅谈碳化硅纤维及其复合材料[J]. 建材工业信息, 1997(2): 19.
- [6] Ortona A, Donato A, Filacchini G. SiC-SiC_f CMC Manufacturing by Hybrid CVI-PIP Techniques: Process Optimization [J]. Fusion Engineering and Design, 2000, 51- 52: 159- 163.
- [7] 高朋召, 王红洁, 金志浩, 等. 涂层对三维碳纤维编织体/Al₂O₃陶瓷复合材料性能的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2006, 33(1): 86- 90.
- [8] 盛文彦, 曾令可, 王慧, 等. 陶瓷纤维涂层改性技术[J]. 陶瓷, 2004(4): 22- 24.
- [9] 周新贵, 张长瑞, 张洪刚. CVD SiC涂层SiC纤维增强SiC复合材料的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(6): 815- 820.
- [10] Rapaud O, Jacques S, Di-mumo H, et al. SiC/SiC Minicomposites with (PyC/TiC)_n Interphases Processed by Pressure-pulsed Reactive CVI [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 173- 180.
- [11] Naslain R R. SiC-matrix Composites: Non-brittle Ceramics for Thermo-structure Application [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2005, 2(2): 75- 84.
- [12] 付志强, 唐春和, 梁彤祥. PCS先驱体转化法制备SiC涂层的浸渍工艺[J]. 材料工程, 2003(3): 28- 30.
- [13] 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.
- [14] Kim J H, Lee H K, Kim D K. Strength Measurement of a Brittle Coating with a Trilayer Structure Using Instrumented Indentation and in Situ Observation [J]. Philosophical Magazine, 2006, 86(33- 35): 5383- 5396.
- [15] Ogbuji L U J T, Evaluation of a Porous Fiber Coating in SiC-Si₃N₄ Minicomposite [J]. Journal of Materials Research, 1997, 12(5): 1287- 1293.
- [16] 刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 等. CVD SiC致密表面涂层制备及表征[J]. 材料工程, 2005(4): 3- 6.