第10卷 第1期 复合材料学报 Vol.10 No.1
1993年 3月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA March 1993

# 涂层及热处理状态对碳纤维机械性能的影响

夏振海 毛志英 周尧和

(河北工学院铸造，天津300130) (西北工业大学)

**摘 要** 本文系统研究了热处理对具有Ni、SiC、SiC-Ni双涂层的碳纤维机械性能的影响。结果表明，碳纤维拉伸强度随SiC涂层厚度增加而提高，涂SiC碳纤维断裂方式为纤维拔出型。经热处理后涂SiC碳纤维性能不下降。涂SiC-Ni碳纤维随热处理时间延长而缓慢下降，涂Ni碳纤维性能下降最快。分析了碳纤维性能下降的原因及碳纤维在不同条件下的断裂机制。

**关键词** 碳纤维，涂层，热处理，机械性能

## 1 前 言

为提高结构材料的断裂抗力，用高强、耐热纤维强化金属、陶瓷制成金属基和陶瓷基复合材料，可获得满意的效果。然而在复合材料的高温制造和使用过程中，纤维和基体往往发生过量反应，使复合材料性能下降[1]。解决界面反应最有效的方法是对纤维进行涂覆处理，在纤维与基体之间建立扩散（反应）阻挡层。目前，作为阻挡层的材料有氧化物（$SiO_2$、$Al_2O_3$）、氮化物（BN）、硼化物（Ti-B）及碳化物（$B_4C$、TiC、TaC NbC、ZrC、SiC）等[2]。但大多数涂层或因性能不稳定、或因引起纤维性能下降而不适用。SiC强度高、密度低，抗氧化和热稳定性好，与碳纤维性能相近，极有发展前途。本文采用化学气相沉积法在碳纤维表面沉积SiC，研究涂层结构状态及其对碳纤维机械性能的影响。

## 2 实验方法

碳纤维为国产1K PAN Ⅰ型碳纤维。用化学气相沉积法（CVD）在碳纤维表面涂覆一层SiC涂层。以$SiCl_2$、$C_4H_{10}$和Ar气体为反应气相，沉积速度快，而且沉积温度有所下降[2]。碳化硅涂覆后再用化学镀法涂覆Ni涂层。

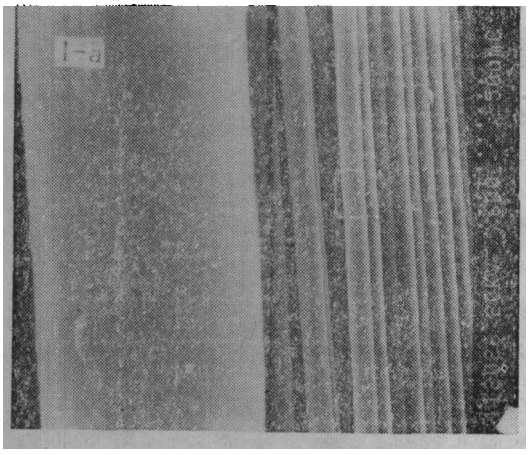
碳纤维涂覆后进行真空热处理，真空度为$10^{-4}$乇。然后用RAX-12型X射线衍射仪配合PHI600型俄歇电子探针测定涂层结构变化。用BL-1000B型电子拉伸试验机测定纤维拉伸强度。试样标距10cm，拉伸速度0.5mm/min。纤维断口用S-5704型扫描电镜观察。

本文1990年2月26日收到，1991年9月16日收到第二次修改稿

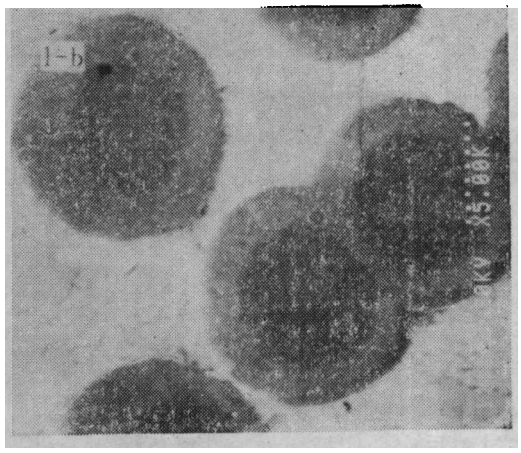
# 3 实验结果

## 3.1 涂层结构及其热处理后的变化

图1是SiC涂层表面及横截面的电镜照片。可见，涂层与纤维结合牢固，表面均匀，无裂纹或其它缺陷。经X射线衍射分析，涂层为非晶态（图2(a)）。热处理后的X射线衍射表明，SiC稳定，且与碳纤维无任何反应。俄歇探针分析进一步表明，涂层中主要是碳、硅两种元素，还有一定量的氧或硫。由此可以推测，涂层中除SiC和游离碳，还有少量$SiO_2$和极少量硫化物。

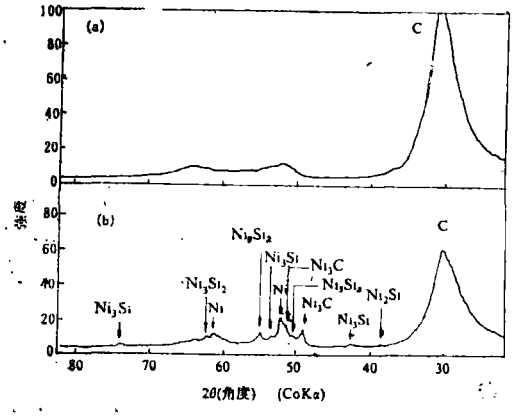



(a) 涂层表面




(b) 涂层横断面

图1 碳纤维SiC涂层SEM照片




(a) 涂SiC碳纤维

(b) 涂SiC-Ni碳纤维，600℃、30分钟热处理

图2 碳纤维涂层X射线衍射图谱

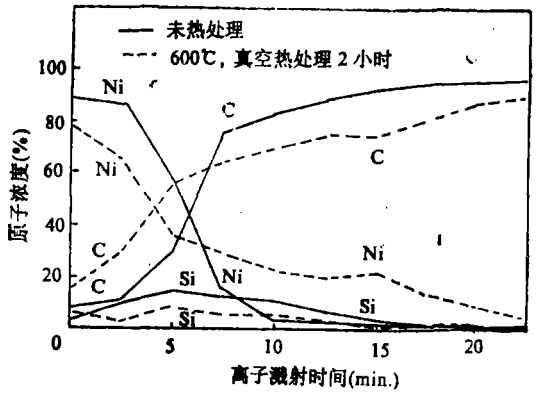



图3 碳纤维SiC-Ni双涂层热处理前后涂层中元素浓度变化

SiC表面再涂覆Ni形成SiC-Ni双涂层。经X射线分析，涂覆过程中，涂层间没有发生化学反应。但经高温热处理后，涂层间明显发生了化学反应（图2(b)）。反应产物为$Ni_3C$、$Ni_2Si$、$Ni_3Si$及$Ni_3Si_2$。俄歇探针分析表明，SiC与Ni不但发生了化学反应，而且Ni向SiC涂层中发生了扩散转移(图3)。

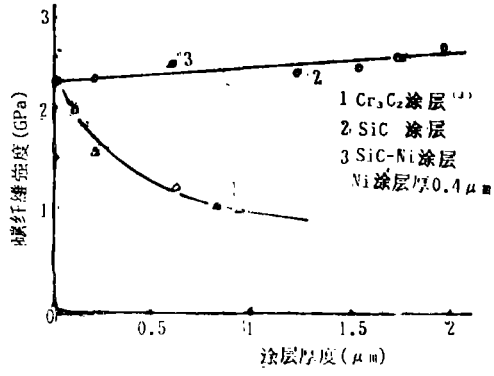
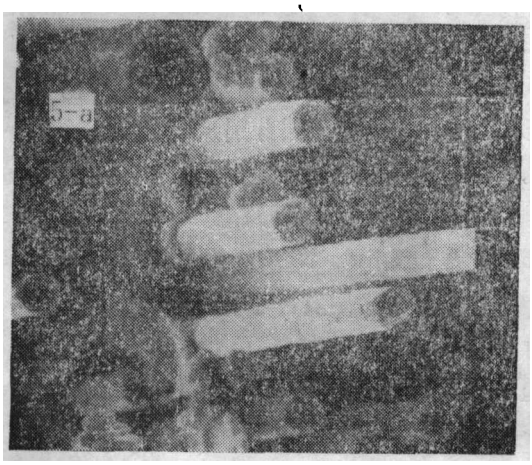


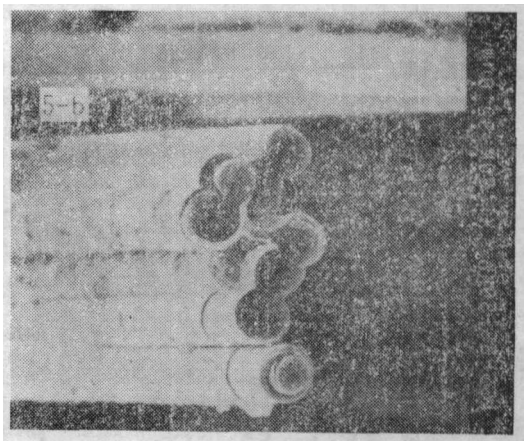

图 4　纤维强度与涂层厚度的关系

## 3.2　涂层对碳纤维机械性能的影响

图 4 是碳纤维拉伸强度与涂层厚度的关系。可见，SiC涂层与其它涂层显著不同。碳纤维强度随SiC涂层厚度提高而增加。而$Cr_3C_2$涂层导致碳纤维强度大幅度下降[3]。对涂SiC碳纤维拉伸断口观察发现，断口具有纤维从涂层中拔出的特征（见图5(a)）。而涂$Cr_3C_2$碳纤维断口为平齐型。




(a) 涂层为SiC，未处理




(b) 涂层为SiC-Ni，600°C.2hr热处理

图 5　碳纤维覆后的拉伸断口

**表1　带涂层碳纤维热处理后的拉伸强度（MPa）***

| 涂层 \ 处理时间(分) | 0 | 30 | 60 | 120 |
|---|---|---|---|---|
| Ni | 2360 | 880 | / | / |
| SiC | 2495 | 2490 | 2500 | 2500 |
| SiC-Ni | 2670 | 2540 | 2370 | 1480 |

*Ni涂层厚0.4μm，SiC涂层厚1.7μm，热处理温度600°C

表 1 是涂覆涂层的碳纤维经不同时间高温热处理后的拉伸强度。由表 1 可以看出，涂 Ni 碳纤维随热处理时间延长强度下降得最快，经30分钟热处理后，强度下降了近三分之二。涂

SiC-Ni涂层的碳纤维强度也随时间延长而下降，但强度变化幅度不大。只有当热处理时间足够地长，纤维强度才大幅度降低。对纤维拉伸断口观察发现，纤维强度大幅度下降后，其断口形貌由纤维拔出型转变为平切型（见图5(b)）。而涂SiC碳纤维拉伸强度不随热处理时间变化。

## 4 结果分析

一般认为 纤维表面涂覆脆性的陶瓷涂层后，纤维强度随涂层厚度增加而下降。然而，由图 4 可以看到，碳纤维涂覆SiC后强度随涂层厚度增加而提高。其拉伸断口也不同于其它涂层纤维，表现为拔出型断口。这说明涂SiC的碳纤维与涂其它涂层的纤维的断裂机制是不同的。

根据断裂力学理论，材料性能下降的一个主要原因是其本身存在Griffith裂纹。裂纹尺寸越大，材料强度就越低。对于$Cr_3C_2$涂层，由于涂覆工艺及涂层本身性能的原因，涂层中含有大量裂纹[2,3]。这些裂纹在纤维/涂层界面处形成很高的应力集中，在拉伸载荷作用下很容易向纤维内部扩展，结果导致纤维的低应力断裂。涂层中裂纹扩展穿过纤维，从而形成平齐型断口。而SiC涂层表面光滑，内部组织致密，并与纤维结合良好。因此，涂层本身也能发挥承载能力，结果使纤维强度提高。载荷达到极大值时，纤维和涂层分别从各自的弱点处断裂，纤维从涂层中拔出而形成拔出型断口，可见，涂层的质量对纤维的强度具有决定意义。

由表 1 可以看到，随着保温时间的延长，涂Ni碳纤维和涂SiC-Ni碳纤维拉伸强度都是下降的。但涂SiC-Ni碳纤维强度下降要缓慢得多。这说明SiC涂层发挥了作用。涂Ni碳纤维高温热处理后强度下降的原因，普遍认为是Ni向碳纤维中扩散并与碳互溶，改变了碳纤维的结构。在碳纤维表面涂覆SiC，SiC有效地阻止了Ni向碳纤维中的扩散，从而保证了碳纤维具有较高强度。

关于涂SiC-Ni碳纤维经高温热处理后强度下降的原因，显然与镍涂层和SiC涂层的相互作用有关。根据X射线及俄歇探针分析，高温下Ni与SiC反应生成化合物($Ni_3C$及$Ni_xSi_y$)，反应的同时还伴有Ni向SiC深处的扩散。这必然会导致SiC涂层结构的改变和性能的下降。在反应时间较短时，反应层很薄，反应层中的裂纹很小，因而对纤维性能影响不大。随着反应时间的延长，反应层增厚，反应层中的裂纹也相应增大，纤维性能下降。因此，高温热处理后，涂Ni碳纤维与涂SiC-Ni碳纤维性能下降的原因是不同的。前者是纤维结构发生了变化，而后者是涂层结构发生了变化。当反应时间足够长，Ni通过SiC涂层扩散到纤维中时，纤维性能才能大幅度下降。这时，反应层中的裂纹会很容易地穿过纤维而形成平切型断口。

## 5 结 论

1. 在碳纤维表面涂覆SiC涂层，可以改善碳纤维的机械性能，碳纤维强度随涂层厚度增加而提高。

2. SiC涂层可有效地防止镍与碳纤维的反应。经600℃高温热处理后，涂SiC碳纤维拉伸强度基本保持不变，涂Ni碳纤维强度速迅速下降，而涂SiC-Ni碳纤维强度下降缓慢。

## 参 考 文 献


1 Warren H, Hunt Jr. Interface in Metal-Matrix Composites. AIME, 1986, 3

2 李华伦. 西北工业大学科技资料. CL8928, 1989

3 Himbeault D. D, Varn R A, Piekarski K. Metall Trans A. 1989, 20 A: 165～170


# EFFECTS OF COATINGS AND HEAT TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF COATED CARBON FIBRE


Xia Zhenhai

(Hebei Institute of Technology)

Mao Zhiying　　Zhou Yaohe

(Northwestern Polytechnical University)



**Abstract**　Systematic study has been made on the effect of heat treatment on the mechanical properties of carbon fibre with Ni coating, SiC coating and SiC-Ni duplex coating. It is shown that tensile strength of the fibre increases with the increasing of thickness of SiC coating. The fracture way of the fibre coated with SiC is pull-out. The strength of SiC-coated fibre does not decrease after heat treatment. The strength of SiC-Ni-coated fibre decreases slowly during heat treatment. The strength of Ni-coated fibre decreases quickly. The reason that the strength of the fibre decreases and fracture mechanism of the coated fibre are analysed.



**Key words**　carbon fibre, coating, heat treatment, mechanical property


（上接第40页）

件。

一般讲演中听众最多的议题有四：①废弃物处理和再利用；②制品介绍；③挤拉成型；④RTM。其中废弃物处理和再利用专题报告包括：①FRP成型车间的废弃物实态调查；②欧美废物利用现状；③日本国内的废物再利用系统；④废物再利用技术。会场原来准备的椅子不足，不得不紧急追加，人们对此问题的关心可见一斑。

应征参加评奖的论文共23篇，经慎重审选，满足获奖要求“有独创性，在学术和技术方面有价值，对FRP的进步和普及有较大贡献”的论文有三篇，荣获“协会赏”。获奖论文题目、报告人（所属单位）及获奖理由如下：

1. 低温低压成型材料，福田宜弘〔武田药品工业（株）〕。现有的SMC成型需要高温高压，成型设备投资高，低温低压成型材料的开发，可期待大大降低成型设备投资。这次开