第9卷 第1期 复合材料学报 Vol.9 No.1
1992年 1月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA January 1992

碳纤维涂覆碳化硅的研究

王玉庆 王作明 刘 敏 周本濂 师昌绪

(中科院金属研究所，沈阳110015)

摘要：为了改善碳纤维的抗氧化性能和阻止碳纤维与金属在高温下的化学反应，在碳纤维表面涂覆碳化硅是一种较好的办法。本研究采用化学气相沉积法，在碳纤维表面连续涂覆碳化硅，研究其工艺参数对涂层厚度及涂层成分与结构的影响，得到了该反应体系的表观活化能约为165KJ/mol及碳化硅的结构主要是β型。还着重分析了碳纤维涂覆后强度下降的主要原因，并提出了改进措施。

关键词：碳纤维，碳化硅涂层，化学气相沉积，强度，残余应力，表观活化能

一、前 言

碳纤维具有优良的力学性能如高比强、高比模和较好的热、电性能，并且其价格相对低廉，是最有前途的复合材料增强剂之一。然而由于碳纤维与金属的润湿性和相容性差，并在高温下与大多数金属反应，限制了它在金属基复合材料中的广泛应用。为了克服这些缺点，人们已做了大量的工作[1—3]，如用化学或物理气相沉积、电镀或化学镀、等离子溅射等方法在碳纤维表面直接涂金属，或在碳纤维表面涂陶瓷化合物后再和金属复合等方法。在以上各种方法中，以Ti-B涂层方法在CF/Al体系中的应用最成功[1]，但事实上，Ti-B涂层也不能完全阻止金属铝在高温下扩散到碳纤维表面所引起的化学反应[4]。最近，把碳化硅涂层作为反应阻挡层及提高其抗氧化性能的方法又引起了人们的关注[5]。

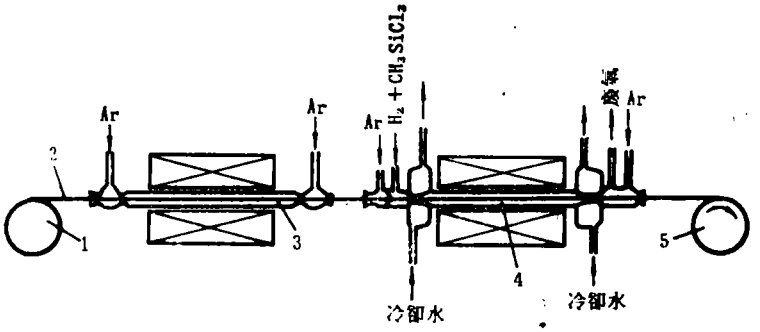
目前主要用两种涂覆碳化硅(SiC)涂层的方法，即化学气相沉积法[6]和溶胶分解法[7]，前者主要用三氯甲基硅烷，后者主要用聚碳硅烷作为SiC源。

本文初步考察了化学气相沉积工艺参数对涂层性能以及对碳纤维强度的影响。

二、试验方法

用化学气相沉积法在碳纤维表面连续沉积SiC涂层的装置如图1所示。碳纤维（吉林碳素厂生产的PAN系列)经过预处理炉(3)除去有机保护层后，连续通过反应器(4)沉积SiC。所用碳纤维的性能为密度1.77g/cm³，抗张强度3.2GPa，直径6.0～6.5μm。

本文1990年10月11日收到，系国家自然科学基金和中科院腐蚀科学开放研究实验室资助项目



1.送丝轮，2.碳纤维，3.预处理炉，4.沉积反应炉，5.收丝轮

图1 沉积碳化硅的装置示意图

本实验采用三氯甲基硅烷（CH_3SiCl_3）作为SiC源，高纯氢气（H_2）作为载气和稀释气。H_2的一部分通过贮有液态CH_3SiCl_3的蒸发器，将CH_3SiCl_3蒸气带进反应器。蒸发器的温度一般保持在293K左右，氩气用作为封闭气体。本研究所采用的工艺参数如下：

温度：1273～1523K　　Ar的流量：$2\times0.1m^3/hr$

H_2的流量：2～200ml/hr　　H_2/CH_3SiCl_3的摩尔比（α）：<20

用扫描电镜估测涂层的厚度，用x-射线衍射仪测定涂层的结构，碳纤维涂覆后的强度用电子纤维拉伸仪（YG—003型）测出，并用Weibull统计理论分析。

三、实验结果和讨论

1. 工艺参数对涂层厚度的影响

所有工艺参数选定后，收丝速度控制着涂层的厚度，图2给出了在温度为1423°K，α为9时涂层厚度与收丝速度的关系。图3给出了涂层厚度与沉积温度及沉积时间的关系。由图可以得到，沉积速率（单位时间内的沉积厚度）在某一温度下基本上是常数，与时间无关。

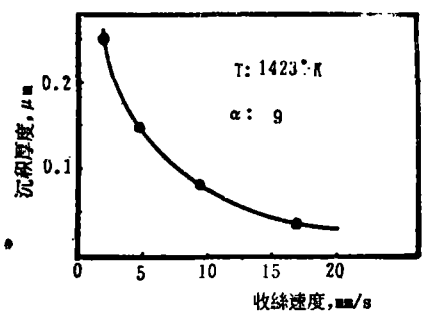


图2 沉积厚度与收丝速度的关系

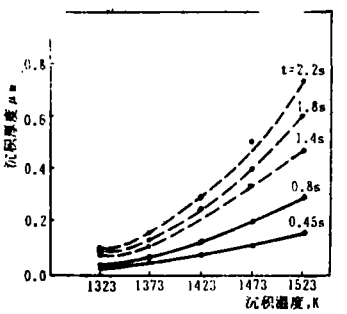


图3 沉积厚度与沉积温度及沉积时间的关系

视反应体系为恒温流动体系。假定沉积速率（v）与速率常数（k）之间存在某种线性关系，即：

$$v=\lambda\cdot k$$

λ是常数，引入Arrhenius经验方程

$$k=A\exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}$$

以沉积速率来估算反应体系的表观活化能；即：

$$\ln v=\ln A\cdot\lambda-\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T}$$

A是常量，E是表观活化能，R是气体常数。由沉积速率的自然对数与温度的倒数作图4，可得到表观活化能约为165KJ/mol。要指出的是该气相生成SiC的反应是复杂反应，这里推算出的活化能是整个体系的表观活化能，它会随实验条件的变化有很大的不同[8]。

2. SiC涂层的形貌和结构

本实验得到了均匀连续的SiC涂层，其表观形貌如图5所示。所见条纹是碳纤维表面固有条纹引起的。涂层的厚度可连续调节，但厚度超过0.5μm，单丝之间因沉积SiC相搭接而出现所谓的"架桥"现象。

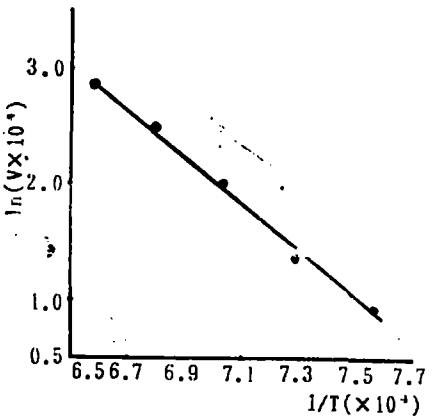


图4　沉积速率的对数与温度倒数的关系

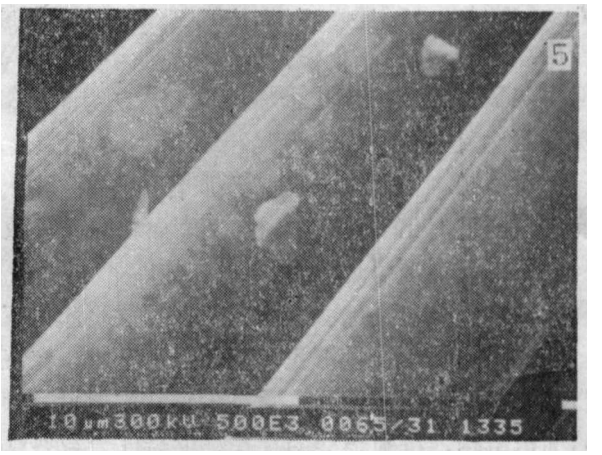


图5　涂SiC后的扫描像，×5000

碳纤维涂覆SiC后的外观随涂层厚度的增加而出现不同的颜色，依次是：褐色、深蓝、蓝、浅蓝、金黄、深红和红绿蓝相间。实验中可根据颜色估计涂层的厚度。

图6给出了不同条件下SiC涂层的x-射线衍射谱。由图可见除温度之外，H_2/CH_3SiCl_3比（α）明显地影响着涂层的化学成分。当α值较大时，即H_2较多时，甲基（$CH_3\cdot$）的分解受到抑制，脱HCl的反应受到促进，从而使Si的量相对增多，得到富硅的SiC涂层；当α值很小，即H_2量较少时，上述反应逆转，造成碳量的增多，得到了富碳的SiC涂层。只有当α取值合适时，才能得到纯的SiC涂层。但不论在何种条件下，涂层的主要结晶形态都是β-SiC。

3. 碳纤维涂覆SiC后的强度

涂覆SiC后，碳纤维的强度随涂层厚度的增加而迅速下降，其测定结果如图7所示（图中σ_{f_0}为碳纤维的断裂强度，σ_c为涂覆后碳纤维的强度）。

在碳纤维的制造以及应用的各步处理过程中不可避免地会产生表面缺陷。一般来讲这些缺陷可通过表面均匀涂层予以弥补。但从实验结果来看，SiC涂层不仅没有消除这些缺陷，而且大大降低了碳纤维的原强度，这表明SiC涂层本身形成了新的裂纹源。根据表面脆性壳层模型[9]，只有当脆

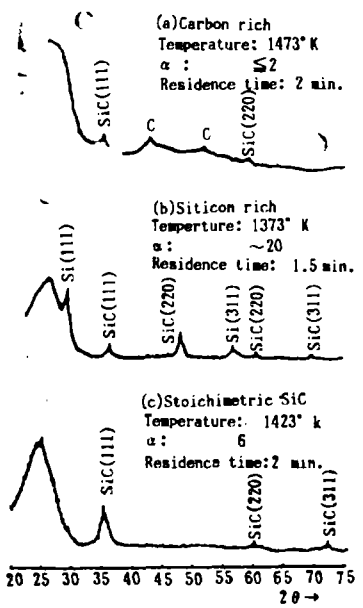


图6 各种条件下沉积SiC的x射线衍射谱

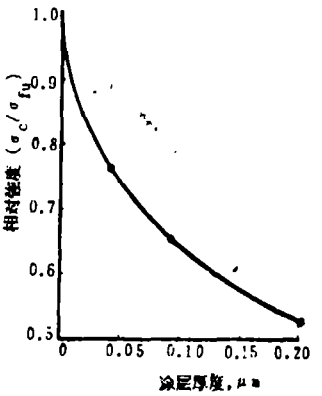


图7 涂覆SiC后的强度与涂层厚度的关系

性层超过一个临界值（对碳纤维大约为0.17μm)时，涂层厚度才会严重影响碳纤维的强度，但本实验并没有出现这个临界现象，表明涂覆SiC后碳纤维的断裂机理比脆性壳层理论所预见的更为复杂，我们认为碳纤维涂覆SiC后强度下降如此严重的原因有如下三个方面：

(a) 在气相沉积过程中形成各种各样的气相C-H集团、氢（H^+）及其它离子对碳纤维有比较严重的化学侵蚀，增加了表面缺陷，导致纤维本身的强度降低。这种影响可以用在沉积条件下（不送CH_3SiCl_3）或在纯H_2气氛中保持一段时间的实验来证实，碳纤维的强度下降大约10%（包括除去表面有机保护层引起的下降）。这种现象是CVD工艺难以避免的。

(b) 非化学计量沉积引起的强度下降。在沉积过程中，要求沉积的SiC以化学计量式进行。但实际上很难做到，总有少量（或微量）的游离碳或硅沉积下来，从而破坏了SiC沉积的堆积结构，特别是硅的存在，就会成为新裂纹源，使涂层强度下降。实验结果表明，碳纤维涂覆富硅的SiC涂层后变得很脆、强度较低。因此在涂覆过程中，应尽量避免富硅情况的出现。

(c) 残余应力对强度的影响，碳纤维的热膨胀系数(轴向$-1\times10^{-6}/℃$，径向$8\times10^{-6}/℃$)和SiC的（$4\times10^{-6}/℃$）不同。当沉积后降到室温时，就在二者之间的界面上产生很大的切向压缩应力。另外沉积过程的沉积应力也会导致涂层径向裂纹[10]。根据热处理可以消除材料内部残余应力的思想，在高温下热处理涂覆SiC的碳纤维来考查残余应力对其强度的影响，实验结果如图8所示，在热处理后，强度有很大的改善，甚至超过了碳纤维原有的强度；而且使强度分散性大大缩小，使涂层SiC具有补强效果。这是因为在沉积状态下，涂层与碳纤维的结合最紧密，加上由于热膨胀差异所引起的切向压缩应力，使界面结合很强。在断裂过程中，裂纹在涂层中形成，并扩展到界面处，由于界面结合牢固，裂纹直接扩展到纤维中，好像在纤维表面开了一个小裂纹，使强度降低。热处理后，消除了部分热应力，界面结合变弱而应力得到松驰。当裂纹扩展到界面时，裂纹沿界面扩展，而不是直接通过纤维，

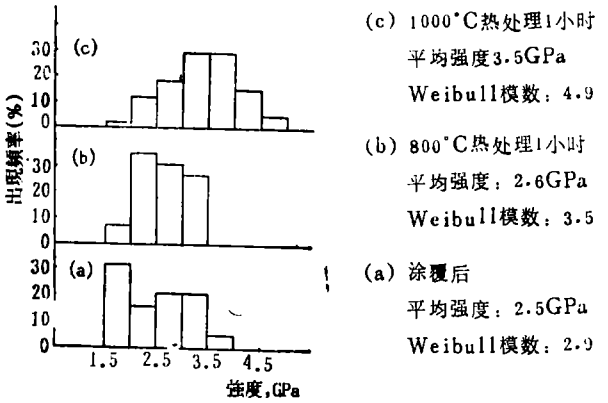


图8　热处理对涂覆SiC后碳纤维强度及其分布的影响

这样涂层对纤维强度的影响就不明显。

四、结　　论

利用化学气相沉积技术，在碳纤维表面可得到均匀、连续、厚度在一定范围内可调的SiC涂层，该反应体系在1323～1523K范围内的表观活化能约为165KJ/mol，涂层的主要结构是β-SiC，碳纤维涂覆SiC后强度下降的原因被归结为三个方面：涂覆过程中H^+及其它离子对碳纤维表面的侵蚀、游离硅的存在和残余应力的影响，其中以第三因素的影响程度最严重。

参 考 文 献

〔1〕 M.F.Amateau, J.Comp. Mater., Vol. 10, (1976), p279.
〔2〕 A.A. Baker, A. Matin and R.J.Bache, Composites, Vol.9(1971), p154.
〔3〕 R.J. Imprescia, L.S. Levinson and R.D. Reiswig, et al, NASA-CR-280, 1974.
〔4〕 李贤淦等，第四届全国复合材料会议论文集，上册，1986, p494.
〔5〕 K. Hoojo and A. Shindo, Yogyo Kyokai-Shi, Vol.99, No.1, (1986), p172.
〔6〕 J. Schbichting, Powder Metall.Int'l, Vol.12, No.3, (1980), p141.
〔7〕 G. Simon and A.R. Bunsell, J. Mater. Sci. Vol.19, (1984), p3649.
〔8〕 J.Schlichting, Powder Metall. Int'l, Vol.12, No.4, (1980), p196.
〔9〕 S.Ochiai and Y.Mirakami, J. Mater. Sci., Vol.14, (1979), p831.
〔10〕 K.K.Chawla, Composite Materials, Springer-verlag, New York Inc. 1987, pp12.

COATING SILICON CARBIDE ON CARBON FIBERS

Wang Yuqing Wang Zuoming Liu Min Zhou Benlian and Shi Changxu

Institute of Metal Research, Academia Sinica, Shenyang 110015, P.R.China

Abstract　Coating silicon carbide(SiC) on the surface of carbon fibers (CFs) is a good way to improve the oxidation-resistance of CFs and resist

interaction between CFs and metals at high temperature. In this paper chemical vapor deposition(CVD) have been used for coating SiC continuously. The investigation of dependency of caoting thickness, deposition and crystal structure on deposition parameters have been conducted to obtain the mean activation energy of 165 KJ/mol in the system and main structure of β-SiC. And we emphatically analysed the strength of coating CFs and identified that the decrease in strength of SiC-coated CFs was caused by the chemical attack of H^+ and other ions during CVD, existence of free silicon as well as residual stress.

Key words CFs, SiC coating, CVD, strength, mean activation energy, residual stress

（上接22页）

七、几 点 启 示

通过这次学术交流给我一个较深的印象是当前世界新材料和新技术研究两者的发展是互相促进的，而且新型复合材料又成为当今技术的极其重要的组成部分。从这次会议中，交流论文的统计结果可看出我国复合材料研究领域与世界先进国家相比，从“技术科学”特征来说还有很大差距，尤其是复合材料力学研究范围、方式和方法与新材料、新技术的发展要求还很不相适应。尽管金属基复合材料研究在这次大会论文集中已有所反映，但是极大部分论文还是集中在常用树脂基复合材料的研究上，特别是在结构分析和层间应力的研究较密集，而在新材料力学性能研究（包括热塑性材料，高温热固性材料、陶瓷复合材料），近代工艺（包括注射、模压、拉拔、迁移模、缠绕和编织成型），近代技术（人工智能技术及CAM、工业机器人技术），以及近代试验方法（NDE技术），近代材料宏观和微观设计方法，新概念还无研究报告报导，可以说还是空白。会议给我的启示是：

（1）在加强基础研究同时必须特别注意技术研究。

（2）学科研究选择，要突出重点，瞄准一些世界前沿课题，要组织联合攻关，尤其要加强工业界、学术界、生产部门与科研单位和大学之间的合作。

（3）加强多学科合作及交叉。复合材料是一门跨多种学科的大学科，研究攻关时必须是材料、结构，设计结合，要加强三者科学工作者的合作。

（4）注意试验技术的发展。

（5）除注意高科技追踪目标攻关外，特别要注意民用新材料的开发，并注意新科技成果向民用技术的转化。

（6）加强国内学术交流基础上发展国际间的学术交流。

（7）鼓励研究工作者摆脱熟悉的研究领域和习惯的工作方式。