

三级化学气相沉积法制备 SiC 纤维及拉伸性能测试

张荣军, 杨延清, 沈文涛

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 以甲基三氯硅烷为先驱体, 用直流电热三级化学气相沉积法制备了带有碳涂层的钨芯 SiC 纤维, 测定了纤维的室温拉伸强度, 并用 Weibull 分布对纤维的拉伸强度进行了评价. 利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)和透射电镜(TEM)分析了纤维的断口形貌、相结构组成和 W/SiC 界面反应层的微观结构. 结果显示, 三级化学气相沉积法制备 SiC 纤维拥有两层 β -SiC 和均匀的表面碳涂层, 钨芯和 SiC 之间存在厚度约为 $0.35\mu\text{m}$ 的界面反应层, 纤维的平均拉伸强度和 Weibull 模数分别达到 3266MPa 和 16.3, 并对纤维的断裂机理进行了分析和讨论.

关 键 词: SiC 纤维; 化学气相沉积; 拉伸强度; 断口形貌; Weibull 模数

中图分类号: TQ343

文献标识码: A

Preparation and Tensile Test of SiC Fiber Fabricated by Three-stage Chemical Vapor Deposition

ZHANG Rong-Jun, YANG Yan-Qing, SHEN Wen-Tao

(State Key Lab of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Continuous silicon carbide (SiC) fiber with carbon coating was fabricated by three-stage chemical vapor deposition (CVD) on W filament heated by direct current (DC), using CH_3SiCl_3 as gaseous reactant for SiC as well as C_2H_2 for the outmost carbon coating. Young's modulus and tensile strength of the fiber were tested at room temperature, while Weibull distribution was conducted for evaluation of the tensile properties of the fiber. Fracture morphology, phase structure and microstructure of the fiber were investigated by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). Results show that the SiC fiber, from W core to outside, exhibits a W/SiC interfacial reaction layer with a thickness of about $0.35\mu\text{m}$, two layers of SiC and an even carbon coating. XRD pattern indicates that the SiC layers are all composed of β -SiC, which corresponds to diffraction angle of 35.6° , 60.1° , 72.1° and 75.7° . The mean tensile strength and Weibull modulus of the fiber reach 3266 MPa and 16.3, respectively. Furthermore, fracture mechanism of the fiber is discussed.

Key words: SiC fiber; chemical vapor deposition; tensile strength; fracture morphology; Weibull modulus

化学气相沉积(CVD)法制备的连续 SiC 纤维具有高比强度、高比刚度, 高温抗氧化性好和线膨胀系数小等优点, 与金属、陶瓷和聚合物基体具有良好的复合相容性, 是制备高性能复合材料的理想增强体, 在航空、航天等高技术领域具有广泛的应用前景^[1-3]. 采用化学气相沉积法制备连续 SiC 纤维, 比较成熟的产品有美国制造的 SCS 系列 SiC 纤维^[4]

和英国制造的 Sigma 系列 SiC 纤维^[5]. 中国科学院金属材料研究所用射频法加热超细钨丝制得 SiC 纤维, 开创了国内自主研发 CVD-SiC 纤维的先河^[6], 并且小批量生产. 但是, 更深入的研究发现射频法制备的 SiC 纤维存在碳涂层厚度不均匀^[7]、平均拉伸强度分布在 2750~3150MPa 和 Weibull 模数较低^[8]等不足. 而国外普遍采用水冷汞电极直流电加热

收稿日期: 2009-11-25, 收到修改稿日期: 2010-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(50871086); 凝固技术国家重点实验室自主研究课题(KP200906)

作者简介: 张荣军(1971-), 男, 博士研究生, E-mail: zhrjxd@163.com

通讯联系人: 杨延清, 教授. E-mail: yqyang@nwpu.edu.cn

芯丝制备连续 SiC 纤维,国内研究还处于工艺探索阶段。

用直流电直接加热芯丝的优点在于可以利用直流电的可叠加原理将 SiC 沉积与表面涂层分开,有利于制备表面涂层均匀的 SiC 纤维。但是,在直流电热化学气相沉积工艺中,由于纤维直径的不断增大、沉积室入口处钨丝电阻小和反应气体的吹冷作用,导致沉积室前后存在较大温差^[9]。用分级沉积代替一次 SiC 沉积可以减小这种温差,以获得高性能的 SiC 纤维。本工作在两级 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ 管式沉积室中采用直流电加热芯丝制备了连续 SiC 纤维,用独立沉积室(第三级)对 SiC 纤维进行表面涂碳。测试了所得纤维的室温拉伸强度,并用 Weibull 分布对纤维的拉伸强度进行了评价。利用扫描电子显微镜分析和观察纤维的断口形貌,利用透射电子显微镜观察 W/SiC 界面反应层,并对纤维的断裂机理进行分析和讨论。

1 实验方法

1.1 SiC 纤维的制备

$\phi 17.8\mu\text{m}$ 超细钨丝依次穿过管式第一 SiC 沉积室、第二 SiC 沉积室和涂层室,各沉积室两端用双层水冷汞接头联结、密封。第一 SiC 沉积室通入 H_2 (0.5L/min)+Ar(1.0L/min)+ CH_3SiCl_3 (0.7L/min)的混合气,沉积温度(1100±30)°C;第二 SiC 沉积室通入 H_2 (1.2L/min)+Ar(1.0L/min)+ CH_3SiCl_3 (1.2L/min)的混合气,沉积温度(1250±50)°C;涂层室通入 Ar(1.0L/min)+ C_2H_2 (0.8L/min)的混合气,沉积温度(1000±30)°C,对 SiC 纤维表面涂碳。收丝轮以 2.5r/min 的速度旋转,芯丝在各沉积室定向直线运动。 CH_3SiCl_3 以 H_2 为载体用鼓泡方式带入沉积室,用转子流量计控制各气体流量,所有沉积室气氛压力保持在 0.1MPa。严格控制各沉积室的温度和气体流量,得到带有碳涂层的连续 SiC 纤维,标记为 SiC+C。

1.2 测量仪器

采用 WGG2 型光学高温计测量各反应室的温度;纤维运动速度用 R2236 两用型转速表测试;用 XLD-100C 型拉伸试验机测量 SiC+C 纤维的单丝强度和杨氏弹性模量,纤维单丝长度 25mm,试样夹头行走速度 1mm/min,测试试样 50 根,去除非正常拉伸断裂试样数,保证 30 个数据用作强度分析。收集断口,作断口分析使用。纤维直径用螺旋测微器测量,精度 1 μm ;用 SUPRA55 场发射扫描电镜对纤

维的表面和断口形貌进行观察;用 $\chi^{\text{'pert}}$ PRO 衍射仪(Cu 靶)测定纤维的相结构组成。

1.3 透射电镜试样的制备

将纤维植入 $\phi 3\text{mm}\times 20\text{mm}$ 的铜管内,并注入环氧树脂,固化后用金刚石切片机制取 $\phi 3\text{mm}\times 0.12\text{mm}$ 薄片,薄片经机械研磨和 Gatan656 凹坑机研磨,最后用 Gatan691 型精密离子减薄仪制成薄膜试样。采用 FEI Tecnai F30 场发射透射电镜对薄膜试样进行观察。

2 结果与讨论

2.1 SiC 纤维的形貌

图 1 为 SiC+C 纤维的各级断口扫描电镜照片。其中图 1(a)、(b)和(c)分别为第一级 SiC 沉积后、第二级 SiC 沉积后和涂碳后纤维的断口形貌;图 1(d)为 W/SiC 界面的透射电镜明场像。直流电热分级制备 SiC 纤维工艺中,在纤维最终直径一定的条件下,分级纤维的直径可以选择多种搭配。在这些搭配中,第一级沉积纤维的直径应予以特别关注,因为 W/SiC 界面反应层主要在此阶段形成。第一级沉积温度越高,此阶段纤维直径越大,有利于制备大直径 SiC 纤维,同时 W/SiC 界面反应也越剧烈。许多学者研究指出^[8,10],W/SiC 界面反应层为 SiC 纤维的薄弱环节,是断裂裂纹的主要发源地之一。经过大量试验发现,一级沉积的纤维直径小于 40 μm 为宜,见图 1(a)。从图 1(b)可以看出,二级沉积的 SiC 与第一级 SiC 结合良好,在扫描电镜图像中无明显衬度差异,为一级 SiC 外延生长的结果。图 1(c)显示 SiC+C 纤维最终直径为 104 μm ,最外层有厚度约为 2 μm 的均匀碳涂层。此碳涂层一方面可以缓解 SiC 纤维的表面损伤敏感性^[11];另一方面可以改善与基体材料复合的物理、化学相容性^[12]。在图 1(d)中,沿图像的左下方至右上方依次显示等轴的钨晶粒,厚度约为 0.35 μm 的 W/SiC 界面反应层和呈柱状的 SiC 晶粒。

2.2 SiC+C 纤维的相结构组成

化学气相沉积是一个复杂的过程,反应源气体在芯丝表面或表面附近经历着扩散、吸附、反应、解析、再扩散和排出等步骤,还包括 SiC 在芯丝上沉积、成核、长大的过程。这些步骤和过程均受到反应温度、气体组分和流量等参数的控制,沉积产物最终也是由这些工艺参数所决定。分级沉积 SiC 纤维的工艺参数繁多,必须严格地控制各沉积室的工艺参数。图 2 为 SiC+C 纤维的 XRD 图谱,显示纤

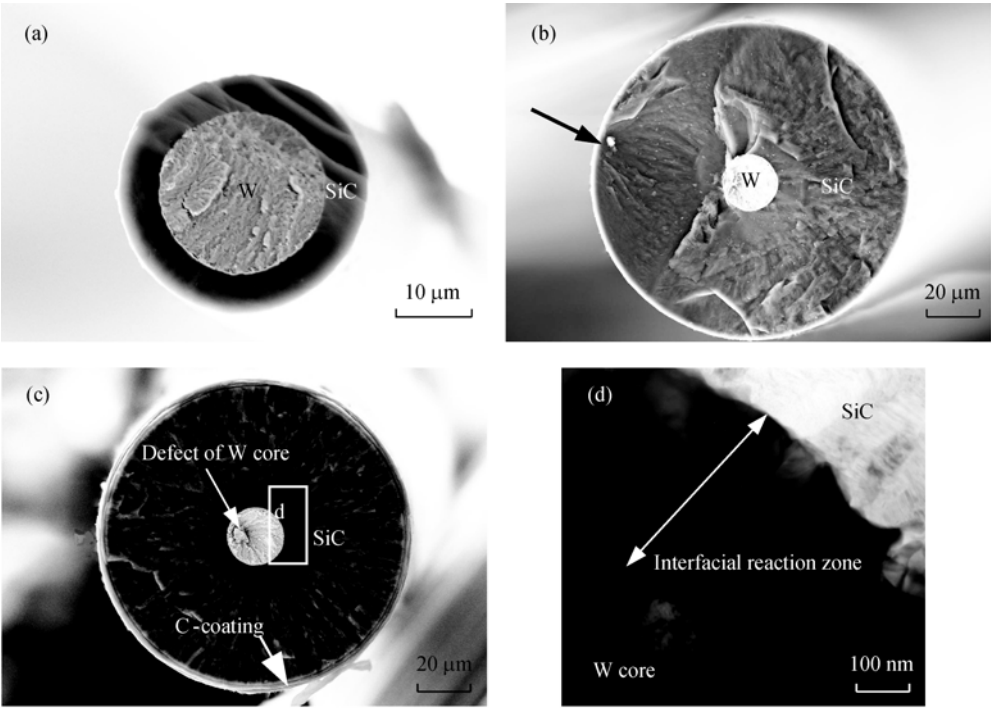


图 1 SiC+C 纤维的断口 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of fracture surface of the SiC+C fiber
After (a) the first stage, (b) the second stage, (c) C coated and (d) BF image of W/SiC interface by TEM

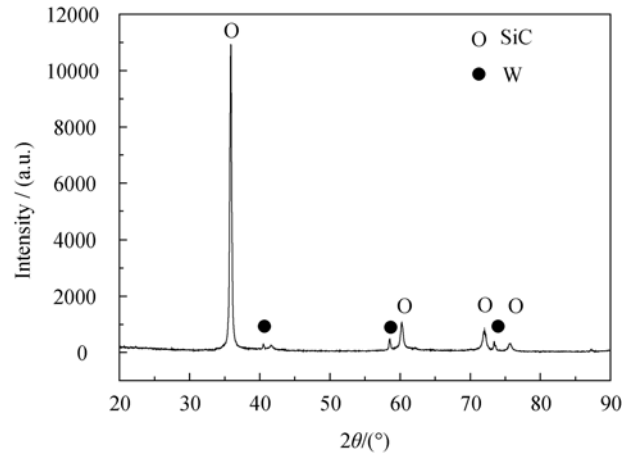


图 2 SiC+C 纤维的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of the SiC+C fiber

维的相结构由 β -SiC(对应于衍射角 35.6° 、 60.1° 、 72.1° 和 75.7°)组成. 除芯材 W 的衍射峰外, 未探测到 SiC 其它晶型的衍射峰. 尽管分级沉积中各沉积室的条件不同, 但 SiC+C 纤维的 XRD 图谱仍然显示为 β -SiC 晶体, 说明两级工艺参数控制恰当. 图 2 中 W 衍射峰出现的原因可能是 X 射线穿透 SiC 晶体到芯材的反映, 也可能是芯材钨在化学气相沉积过程中剧烈挥发、重新结晶所形成的, 具体原因尚需进一步分析研究.

2.3 SiC+C 纤维的拉伸强度与评价

SiC 纤维的拉伸强度具有统计性, 可以用 Weibull 分布较好地描述其分散性^[8]. 用 Weibull 分布对 SiC+C 纤维的拉伸强度进行分析, 函数表达式为:

$$F(\sigma) = 1 - \exp \left[-L \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \tag{1}$$

式(1)中, $F(\sigma)$ 为断裂概率; σ_0 是尺度参数; L 为纤维试样标定长度; m 是形状参数, 通常称之为 Weibull 模数; σ 是纤维室温拉伸强度.

将 SiC+C 纤维的拉伸强度以 $\ln \ln \left[\frac{1}{1-F(\sigma)} \right]$ 对 $\ln(\sigma)$ 作图, 用线性方程进行曲线拟合, 直线的斜率即为 Weibull 模数.

表 1 为 SiC+C 纤维和 Sigma1140⁺纤维的拉伸性能比较. 从表 1 可以看出, SiC+C 纤维的平均强度为 3266MPa, Weibull 模数为 16.3, 均高于射频加热芯丝制备的 SiC 纤维^[8]. 在直流电热制备 SiC 纤维时恒定不变的是加热电流, 稳定的工艺可以实现纤维任意一点都经过相同的沉积环境. 采用三级沉积 SiC 纤维, 减缓了由于纤维直径的增大、反应气的冷却作用引起的沉积温差, 而且独立的涂层室保证了纤维具有均匀的表面碳涂层. 因此 SiC+C 纤维的

表 1 SiC+C 纤维和 Sigma1140⁺纤维^[10]的拉伸性能比较
Table 1 Tensile properties of SiC+C and Sigma1140⁺ fibers^[10]

Fiber	Young's modulus/GPa	Mean tensile strength/MPa	Weibull modulus
SiC+C	402	3266	16.3
Sigma1140 ⁺	400	3368	19.0

性能稳定, 拉伸强度高且分散性小, 平均拉伸强度和 Weibull 模数都接近 Sigma1140⁺纤维的水平. 但是, 资料显示美国制造的 SCS-6 纤维的平均拉伸强度高达 3720 MPa, Weibull 模数为 17.2^[11], 英国的 Sigma2156 (Sigma1140⁺的升级产品)拉伸强度大于 4000MPa^[13]. 与这些产品相比, 本课题组制备的 SiC+C 纤维平均拉伸强度为 3266MPa, 还需进一步优化工艺, 提高纤维的整体性能.

2.4 SiC+C 纤维的断裂分析

SiC 纤维属于脆性材料, 对表面缺陷非常敏感. 化学气相沉积中柱状的 SiC 晶粒的异常生长、急冷急热产生的表面微裂纹等缺陷在外力作用下成为应力集中点, 是断裂裂纹的起源地. 采用化学气相沉积法在纤维表面涂覆碳或者其它表面涂层^[14], 可以缓解这种“缺口效应”, 提高纤维的拉伸强度. 对比图1(b)和图1(c)可以看出, 二级沉积后纤维的断裂起源于表面缺陷(图 1(b)箭头处), 表面缺陷是造成纤维低应力断裂的原因; 涂碳后纤维的断裂则起源于钨芯(见图1(c)白色箭头), 裂纹在钨芯缺陷处形成后呈辐射状向外传播, 导致纤维的断裂. SiC+C 纤维的裂纹源从表面转移到心部, 表明碳涂层有效地缓解了纤维的表面缺口敏感性, 是拉伸强度提高的主要原因; 而均匀的碳涂层则保证 SiC+C 纤维具有小的强度分散性和高的 Weibull 模数.

图 3 为钨芯附近的局部扫描电镜图像. 图 3(a)的二次电子图像和图 3(b)的背散射电子图像均显示靠近 W 芯的第一 SiC 区平坦光亮, 是裂纹快速通过

的结果; 而第二 SiC 区凹凸不平, 说明裂纹通过第二 SiC 区时消耗了更多的能量.

SiC+C 纤维属于复合材料, 其纵向拉伸强度符合混合定则^[15]. 用应力表示时, 有

$$\sigma_l=\sigma_{SiCl}V_{SiCl}+\sigma_{SiClII}V_{SiClII}+\sigma_WV_W+\sigma_{int}V_{int} \quad (2)$$

式(2)中, σ_{SiCl} 、 σ_{SiClI} 、 σ_{SiClII} 、 σ_W 和 σ_{int} 分别为纤维的拉伸强度、第一 SiC 区和第二 SiC 区的强度、钨芯的强度和 W/SiC 界面反应层的强度; V_{SiCl} 、 V_{SiClII} 、 V_W 和 V_{int} 分别为第一 SiC 区和第二 SiC 区、钨芯和 W/SiC 界面反应层的体积分数.

从式(2)可以得出, 降低 V_W 和控制 V_{SiCl} 对提高 SiC 纤维的拉伸性能有利. 比如, Guo 等^[16]报道用 $\phi 10\mu m$ 的超细钨丝制得 $\phi 100\mu m$, 拉伸强度达 3600MPa 的高强度 SiC 纤维. 由于断裂裂纹扩展时第一 SiC 区和第二 SiC 区中消耗的能量不同, 因此在分级化学气相沉积法制备 SiC 纤维中须控制 V_{SiCl} , 同时也实现对 V_{int} 的控制.

在钨芯 SiC 纤维中, W/SiC 界面反应层是纤维的另一个薄弱环节. 本文中制备的 SiC+C 纤维裂纹源于钨芯, 而 SM1140⁺纤维的裂纹则源于 W/SiC 界面反应层^[10]. 由此可见, 选择高质量的钨丝、控制 W/SiC 界面反应是提高 SiC+C 纤维拉伸性能的有效途径.

3 结论

- 1)三级化学气相沉积制备的 SiC 纤维由 W/SiC 界面反应层、两层 β -SiC 和均匀的碳涂层组成, 平均拉伸强度达 3266 MPa, Weibull 模数为 16.3;
- 2)对 SiC 纤维表面涂覆碳涂层可以弥补纤维的表面缺陷, 进而提高纤维的拉伸强度, 降低了纤维强度的分散性;
- 3)选择高质量的钨丝、控制 W/SiC 界面反应是提高 SiC 纤维拉伸强度的有效途径.

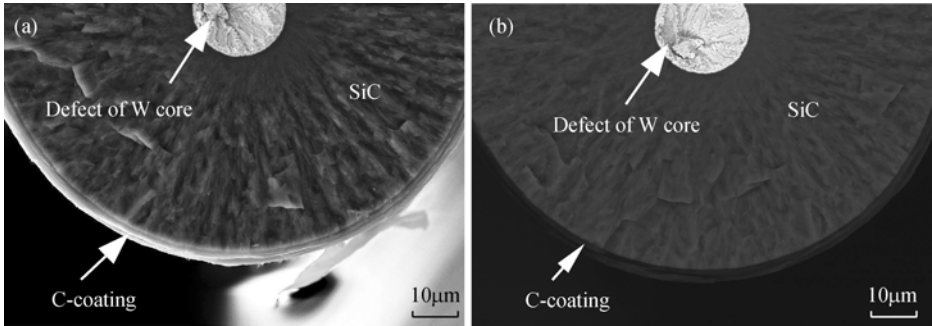


图 3 SiC+C 纤维的局部断口形貌 (a) 二次电子图像, (b)背散射电子图像
Fig. 3 SEM images of local fracture surface of the SiC+C fiber, (a) SE2 and (b) BSD

参考文献:

- [1] 杨延清, 朱 艳, 陈 彦, 等(YANG Yan-Qing, *et al.*). SiC 纤维增强 Ti 基复合材料的制备及性能. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat.Eng.), 2002, **31(3)**: 201–204.
- [2] Preuss M, Rauchs G, Withers P J, *et al.* Interfacial shear strength of Ti/SiC fibre composites measured by synchrotron strain measurement. *Composites A*, 2002, **33(10)**: 1381–1385.
- [3] Luo X, Yang Y Q, Liu C X, *et al.* The fabrication and property of SiC fiber reinforced copper matrix composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, **459(1/2)**: 244–250.
- [4] Ning X J, Pirous P. The microstructure of SCS-6 SiC fiber. *J. Mater. Res.*, 1991, **6(10)**: 2234–2248.
- [5] Cheng T T, Jones I P, Shatwell R A, *et al.* The microstructure of sigma 1140⁺ SiC fibres. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **260(1/2)**: 139–145.
- [6] 石南林, 刘清民, 常新春(SHI Nan-Lin, *et al.*). SiC 纤维的强度与表面微观形貌. 金属学报(Acta Metall. Sin.), 1990, **26(3)**: 225–228.
- [7] 杨延清, 文 琼, 马志军, 等. SiC/Ti-6Al-4V 复合材料界面反应的扫描电镜分析. 稀有金属快报, 2004, **23(7)**: 22–25.
- [8] 徐 婷, 杨延清, 刘翠霞, 等. CVD 法 SiC 纤维的强度测试及评价. 西北工业大学学报, 2006, **24(3)**: 342–345.
- [9] 蔡 杉, 李占一, 董 妍, 等. SiC 纤维直流电阻加热 CVD 工艺研究. 材料工程, 2005(10): 47–51.
- [10] García-Leiva M C, Ocaña I, Martín-Meizoso A, *et al.* Fracture mechanics of Sigma SM1140⁺ fibre. *Engineering Fracture Mechanics*, 2002, **69(9)**: 1007–1013.
- [11] Guo S Q, Kagawa Y, Tanaka Y, *et al.* Microstructure and role of outermost coating for tensile strength of SiC fiber. *Acta Mater.*, 1998, **46(14)**: 4941–4945.
- [12] 罗恒军, 杨延清, 黄 斌, 等. C 涂层对 SiC 纤维增强 Ti 基复合材料界面行为的影响. 材料工程, 2009(3): 13–17.
- [13] Chollon G, Naslain R, Rrentice C, *et al.* High temperature properties of SiC and diamond CVD-monofilaments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25(11)**: 1929–1942.
- [14] Nyutu K E, Suib L S. Experimental design in the deposition of BN interface coatings on SiC fibers by chemical vapor deposition. *Surface and Coating Technology*, 2006, **201(6)**: 2741–2748.
- [15] 乔生儒. 复合材料细观力学性能. 西安: 西北工业大学出版社, 1997: 22–24.
- [16] Guo C Y, Zhang C B, He L L, *et al.* Microstructure characterization of long W core SiC fiber. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2007, **23(5)**: 677–684.