

多功能梯度涂层对碳纤维强度的影响^①

储双杰 王浩伟

(上海交通大学复合材料研究所, 上海 200030)

摘 要

运用化学气相沉积法在碳纤维表面获得 C—Si 梯度功能涂层的基础上, 比较了 C—Si 梯度涂层与单 Si 涂层对碳纤维强度影响的差异。实验结果表明: 由于 C—Si 梯度功能涂层减少了涂层与纤维间的各种不匹配因素, 使其纤维束强度明显高于单 Si 涂层碳纤维。同时, 适度空气氧化可使 C—Si 梯度功能涂层碳纤维与单 Si 涂层碳纤维强度均得到提高; 当氧化时间相同, 氧化温度为 600℃ 时, 上述涂层碳纤维的强度均高于氧化温度为 650℃ 时的强度。另外, 当涂层碳纤维在 600℃ 与 650℃ 氧化, C—Si 梯度功能涂层碳纤维强度均大于单 Si 涂层碳纤维。

关键词: 多功能梯度涂层 碳纤维 强度

在纤维增强金属基复合材料的制造过程中, 由于纤维和基体热膨胀系数不同将产生很大的残余热应力, 例如, P55Gr—Al6061 的残余应力就达 35.2~124.8 MPa^[1]。最新研究成果表明^[2]: 将梯度功能材料引入纤维/基体界面, 将会有效地减缓残余热应力, 例如 C—Si 多功能梯度涂层碳纤维增强铝基复合材料, 试样抗拉强度达 1225 MPa, 远高于国内外现有水平。众所周知, 复合材料的强度主要取决于增强纤维强度的高低, 因此进一步研究多功能梯度涂层对碳纤维强度的影响, 无疑具有十分重要的理论和实际意义。本文采用化学气相沉积法, 在碳纤维表面获得了 C—Si 梯度功能涂层, 并分析其形貌, 成分以及对强度的影响。

1 实验方法

采用化学气相沉积法, 并适当地控制沉积温度和气相成分比, 便可在吉林碳素厂生产的

PAN(Ⅱ)系列碳纤维表面制造 C—Si 多功能梯度涂层。其端面形貌如图 1 所示, 径向成分分布如图 2 所示, 由图可见涂层中的 C、Si 分布符合梯度分布。

C—Si 梯度涂层碳纤维的氧化处理在箱式电阻炉中进行。纤维束的强度在 YG—001 型电子拉伸机上测得, 为保证精度, 取 20 束以上的平均值为各种条件下的纤维束强度。

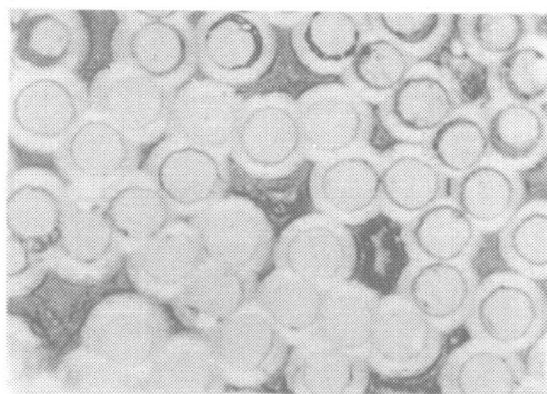


图 1 C—Si 多功能梯度涂层纤维的端面形貌(涂层厚度 1.1μm)×1000

① 本课题属国家自然科学基金与航空科学基金资助项目; 本文于 1993 年 3 月 4 日收到

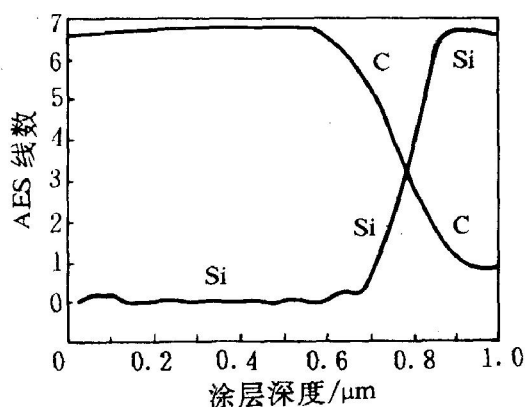


图2 C-Si多功能梯度涂层的纵向成分分布(由俄歇谱仪获得)

2 实验结果与讨论

首先考察不同处理条件对碳纤维强度的影响,实验数据见表1。

表1 不同处理条件下碳纤维强度值

处理条件	σ_f /MPa
原 丝	1 460
丙酮处理	2 350
单硅涂层	2 000
梯度硅涂层	2 300
硅涂层, 600 °C 氧化 10 min	2 260
梯度硅涂层, 400 °C氧化 6 h	2 570

碳纤维原丝经丙酮处理后,由于表面脆性粘胶层被除去和部分缺陷被侵蚀^[3],强度有所提高。碳纤维表面涂覆C-Si梯度涂层后,由于涂层中不可避免地存在少量显微气孔,化学气相沉积过程中形成的各种气相C-H₂O、H⁺及其它离子又对碳纤维产生化学刻蚀^[4],致使纤维强度有所降低,但其降低程度远低于单Si涂层纤维,这主要归功于多功能梯度涂层中涂层与纤维界面处的软质碳层阻碍裂纹扩展和梯度涂层缓解热应力的作用。因为纤

维表面涂覆涂层后,在受力拉伸过程中,涂层中产生的裂纹扩展至纤维/涂层界面时的走向取决于裂纹尖端的应力场分布和纤维、涂层的力学性能^[5]。如果纤维/涂层界面结合较好,涂层塑性很差(例如,单Si涂层),则尖端应力场在未开裂相纤维中有急剧增大的垂直于裂纹的拉应力,造成未开裂相的低应力开裂(图3(a))。假如在纤维与脆性涂层之间增加一个软质碳层(即C-Si梯度功能涂层),裂纹向软质相中扩展时,界面正应力增加,造成界面软质层撕裂(图3(b)),因此,软质层的存在,将有助于裂纹走向的改变,从而钝化裂纹尖端应力

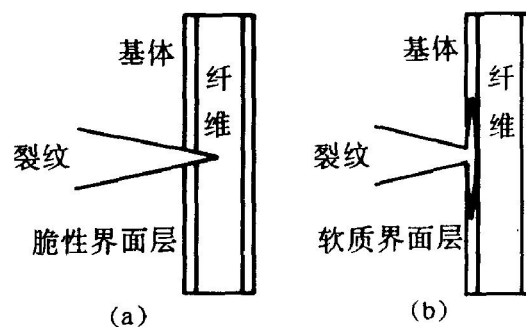


图3 涂层/纤维界面处的裂纹扩展
(a)—脆性界面层;(b)—软质界面层

场,达到保护纤维的目的。再者,由纤维与涂层间热膨胀系数的失配所产生的热应力可由下式计算^[6]:

$$\sigma = (\alpha_f - \alpha_c) \cdot \Delta T \left(\frac{1}{E_c} + \frac{A_c}{A_f E_f} \right) \quad (1)$$

式中 E_c 和 E_f 分别为涂层及纤维的杨氏模量, α_c 和 α_f 分别为涂层与纤维的热膨胀系数, A_c 和 A_f 为涂层及纤维的截面积。由(1)式可知,由于C-Si梯度功能涂层中成分逐渐从C过渡到Si(图2),所以碳纤维与涂层之间及涂层与纤维之间的热膨胀系数均相差较小,几乎可以忽略不计,因而梯度涂层中及涂层与纤维间的热应力近似为0。

另外,C-Si多功能梯度涂层碳纤维400 °C、6 h氧化处理后,其强度升高并且超过丙酮处理后的碳纤维强度值,造成这种结果的原因不仅是因为涂层碳纤维经过轻度氧化后刻

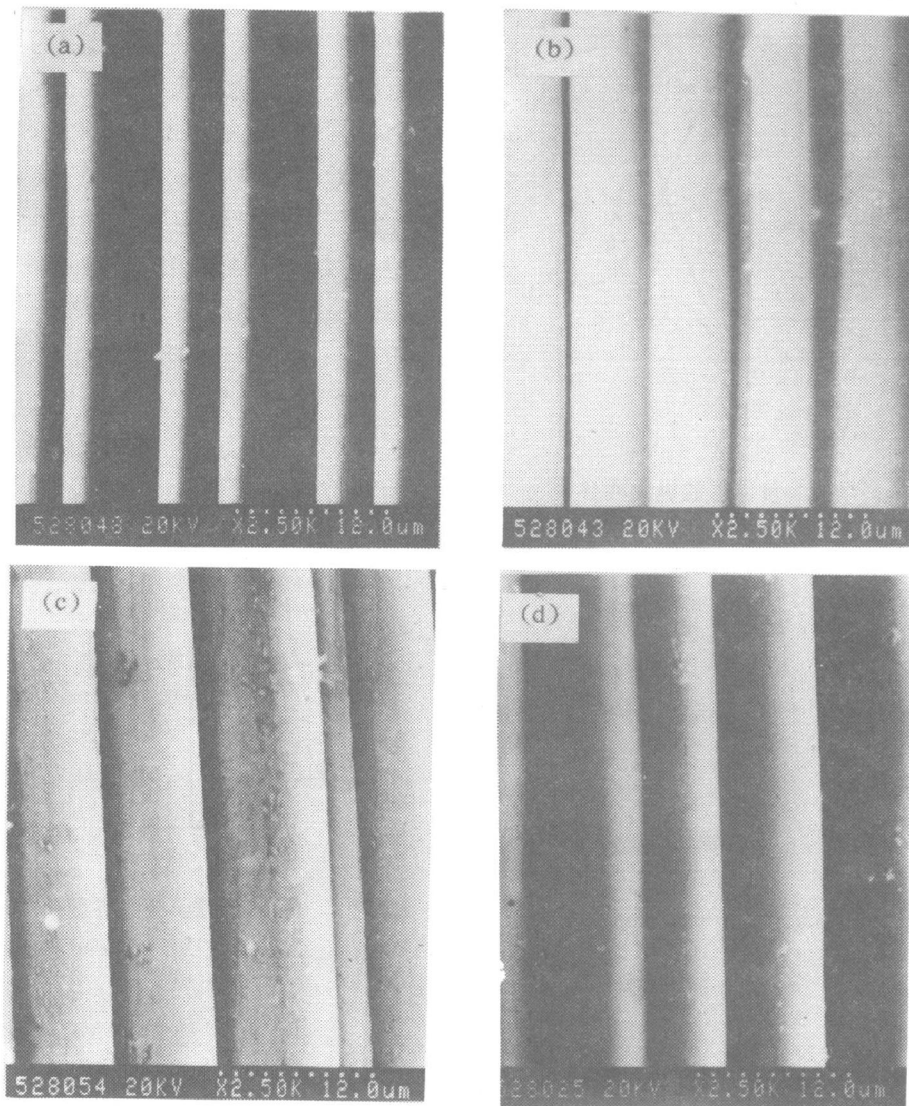


图 4 涂层碳纤维氧化前后的表面形貌

(a) — 未氧化的 C—Si 多功能梯度涂层碳纤维；(b) — C—Si 多功能梯度涂层碳纤维在 400 °C 氧化 6 h 后；
(c) — 未氧化的单 Si 涂层碳纤维；(d) — 在 600 °C 氧化 10 min 后的单 Si 涂层碳纤维

蚀了纤维表面的一些无序损伤，或者使纤维及涂层表面裂纹尖端因氧化而发生钝化，如图 4 所示，氧化处理后的涂层表面缺陷及微裂纹明显低于未氧化的涂层，因而，适度氧化处理降低了纤维表面的应力集中程度，使纤维强度得以提高。同时，由于碳纤维表面氧化改变了涂层纤维表面的微结构，使纤维表皮的微晶尺寸变小^[7]，由 Griffith 关系式^[8]

$$\sigma_f = \frac{1}{F_f} \sqrt{\frac{G_f \cdot E_f}{\pi c}}$$

式中 σ_f — 纤维束强度；
 F_f — 纤维微晶的几何参数；
 G_f — 纤维临界能量释放速率；
 E_f — 碳纤维弹性模量；
 c — 碳纤维涂层厚度

可知纤维微晶尺寸的减小，必将导致纤维强度的提高。

由(图 5)可知，涂层碳纤维的强度随其氧化时间而变化，无论是单 Si 涂层纤维，还是多功能梯度涂层纤维，在 650 °C 氧化后的强度均

低于 600℃ 氧化后的强度。这是因为随着氧化温度的升高、氧化反应活化能增大,反应气体扩散速率增高,氧化反应速度随之加快,碳纤维的氧化失重增加。但如果碳纤维重量损失增加 1%,其拉伸强度将降低 10%^[9]。

图 3 还表明,多功能梯度涂层纤维氧化后,强度明显高于经相同温度和时间氧化的单硅涂层纤维的强度。这是由于碳纤维与单硅涂层的热膨胀系数以及由温变产生的热应力场不同所致。此外,在涂层表面及内部产生的裂纹均为氧化气体提供了扩散通道,并进一步促进碳纤维的氧化和降低纤维强度。同时,由于单硅涂层自身与碳纤维基体不匹配所萌生的裂纹(见图 4(c))大大地降低了涂层本身的强度,又导致涂层纤维束整体强度降低。而多功能梯度涂层则如前所述,由于它降低了涂层与纤维基体间的不匹配程度,减缓甚至消除了涂层与纤维间的热应力场;同时,梯度功能涂层表面及内部的微裂纹较少,如图 4(a)所示,而裂纹的减少又限制了氧化反应气体的扩散,从而限制了碳纤维的氧化。所有这些都使 C-Si 梯度涂层在相同的氧化条件下氧化后的强度明显高于单硅涂层纤维。

在铝基复合材料制备过程中,600~650℃ 的金属液浸渗碳纤维的时间一般不超过 10

min,由图 5 可知,在此条件下,梯度涂层纤维强度不会受到影响。可见,C-Si 多功能梯度涂层纤维不仅能够满足液相浸渗法制备金属基复合材料中纤维强度不降低的要求,而且极大地改善了复合材料中纤维与基体间的界面,从而为提高复合材料的力学性能奠定了基础。

3 结论

1 利用化学气相沉积法在碳纤维表面获得了均匀的 C-Si 梯度功能涂层,该涂层中的 C、Si 元素符合梯度分布。

2 C-Si 梯度功能涂层由于减少了涂层与纤维间的各种不匹配因素,使其纤维束的强度明显高于单 Si 涂层碳纤维的强度。

3 适度空气氧化可使 C-Si 梯度功能涂层碳纤维与单 Si 涂层碳纤维强度均得到提高。同时,当氧化时间相同,氧化温度为 600℃ 时上述涂层碳纤维的强度均高于氧化温度为 650℃ 的强度。另外,当涂层碳纤维在 600℃ 氧化不同时间时,C-Si 梯度功能涂层碳纤维强度均大于单 Si 涂层碳纤维的强度。

参考文献

- 1 Armstrong J H. Materials Science and Engineering, 1990, 126A: 119-124.
- 2 王浩伟. 博士论文,西北工业大学,西安,1992.
- 3 Hoffman W P, Hurley W C *et al.* J Mater Sci, 1991, 26: 4545-4553.
- 4 王玉庆,王作明,师昌绪. 复合材料学报,1992, 9: 13-17.
- 5 Swenson D O. Int J Fracture Mechanics, 1970, 6: 13-18.
- 6 西田典秀. 金属表面技术,1986, 37: 346-350.
- 7 Kowbel W, Hippo E and Murdie N. Carbon, 1989, 27: 219-226.
- 8 叶大仑. 实用无机物热力学数据手册. 北京:冶金工业出版社,1981.
- 9 Chen H. Carbon, 1985, 23: 3-9.

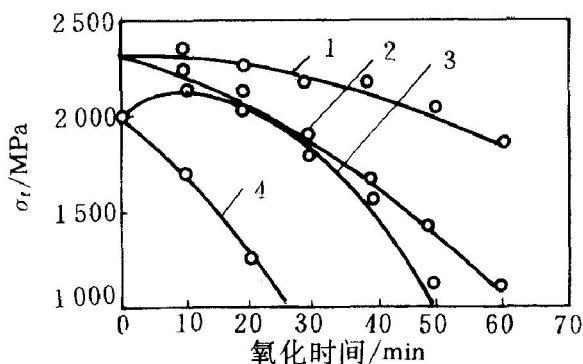


图 5 涂层碳纤维强度随氧化时间的变化(涂层厚度 1.0 μm)

1—梯度硅涂层,600℃氧化; 2—梯度硅涂层,650℃氧化;
3—单硅涂层,600℃氧化; 4—单硅涂层,650℃氧化