

双涂层和梯度涂层改善 SiC_f/Al 界面性能的微观机制*

朱祖铭 郭延风 石南林 朱桂秋 冯纪伟

(中国科学院金属研究所材料疲劳与断裂国家重点实验室)

摘 要 研究了双涂层 (RD) 和梯度涂层 (RG) 处理改善 SiC_f/Al 界面和复合材料性能的微观机制。发现 RD 试样中纤维外涂层氮化硼 (BN) 阻挡了 Al 向界面内层 C 的扩散, 从而阻止 Al、C 脆性相的生成。同样 RG 试样中 C、Si 梯度分布阻碍 Al、C 脆性相的形成。故这二种涂层处理均较单 C 涂层较好地改善了界面和复合材料性能。

关键词 SiC_f/Al 复合材料 纤维涂层处理 界面性能

分类号 TB331

文章编号 1005-3093(2002)01-0067-07

MICROMECHANISM OF IMPROVING THE INTERFACE PROPERTIES OF SiC_f/Al COMPOSITE BY FIBER MODIFICATION WITH DOUBLE AND GRADIENT COATING

ZHU Zuming** GUO Yanfeng SHI Nanlin ZHU Guiqiu FENG Jiwei
(State Key Laboratory for Fatigue and Fracture of Materials, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

* Supported by national natural science foundation of China No.59781005. Manuscript received Nov 30, 2000; in revised form Jun 29, 2001.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23843531,
E-mail: zmzhu@imr.ac.cn

ABSTRACT The micromechanism of improving the interface properties of SiC_f/Al composite using fiber surface modification with double and gradient coating has been studied by cold field emission scanning electromicroscope and acoustic emission method. It was found that BN coating outside of fiber prevented Al from diffusion toward inner C in interface. As a result, the brittle phase of Al、C compound could not be formed in interface. Similarly, RG coating prevented the brittle phase of Al、C compound from producing in interface. Therefore, the properties of interface and SiC_f/Al composite could be improved with above fiber surface modification. Whereas the protection of BN coating was destroyed by over high temperature and pressure which made violent diffusion of Al across BN obstruction. As a result, protection of interface with double coating degenerated. Moreover, the property of interface with rich C was poor due to forming the brittle compound of Al、C.

KEY WORDS SiC_f/Al composite, fiber surface modification, interface properties

* 国家自然科学基金资助项目 59781005. 2000 年 11 月 30 日收到初稿; 2001 年 6 月 29 日收到修改稿.
本文联系人: 朱祖铭, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所材料疲劳与断裂国家重点实验室

金属基复合材料 (MMC) 的研究已开展了三十多年, 近年来才应用于工程构件^[1]. 连续纤维增强的金属基复合材料 (CFRMC) 在实际应用方面尚未取得重大突破^[2]. 界面性能对材料的力学性能和可靠性等有很大影响^[3]. 在热压制备 CFRMC 的过程中, 纤维和基体间产生化学反应, 在纤维周围形成反应层, 往往导致界面和复合材料性能的退化. 纤维表面涂层就能形成扩散位垒, 阻止上述反应的发生, 同时降低制备过程在纤维和基体间因热膨胀系数不同造成的内应力 — 残余热应力, 达到提高界面性能的目的. 作者以往的工作^[4,5]研究了富 C、富 SiO₂ 处理对改善 SiC_f/Al 模型复合材料界面性能的作用, 发现最常用的单涂层富 C 处理后的界面有 Al、C 脆性相生成, 导致界面和 SiC_f/Al 性能变坏. 本文用多涂层法克服单涂层法的缺陷, 进而改善界面和 SiC_f/Al 的性能.

1 实验方法

采用 CVD 化学气相沉积法制备 SiC 纤维, 直径为 100 μ m, 中心 W 丝的直径为 10 μ m. 纤维表面进行双涂层 (先富 C, 再涂一层氮化硼 BN) 和梯度涂层 (纤维表面的 C、Si 元素成梯度分布) 处理. 试样制备工艺列于表 1, 为了进行比较, 还制备了富 C 单涂层试样 RC.

表 1 试样的制备工艺
Table 1 Technology for preparing samples with double coating

No.	Technological parameters		
	Pressure/MPa	Temperature/ °C	Heat preservation time/min
RD1	35 \pm 1	520 \pm 2	60
RD2	40 \pm 1	570 \pm 2	60
RG	40 \pm 1	570 \pm 2	60
RCa	35 \pm 1	520 \pm 2	60

Note: a—single coating

力学试验在 Schenck Treble 型机械伺服试验机上进行, 应变速率为 0.5mm/min, X-Y 记录仪记录应力—应变曲线. 在力学试验的同时, 进行声发射 (AE) 实时监测. 所用 AE 系统为 LOCAN AT 型多功能声发射仪, 系统总增益为 90 dB, 带宽为 100~300 kHz, 换能器为低噪声微型换能器. 试验后, 用 JSM-6301F 型冷场发射扫描电镜进行试样断口和界面微观分析, 图象分辨率为 1.5 nm.

2 结果与讨论

由表 2^[6] 可见, 双涂层的梯度涂层的试样比富 C 处理单涂层的试样的 τ_i 和 σ_f 均有较大的改善, 尤其是 τ_i 成数量级的提高. 超过 500 °C 的材料中的 Al、C 元素会因扩散而产生反应, 生成 Al₄C₃ 脆性相, 反应速率随温度升高而变快^[7]. 由于试样制备过程的热压温度超过 500 °C, 界面中存在由 Al、C 反应生成的 Al、C 化合物脆性相. 且因为纤维和 Al、C 脆性相在基体中造成原子错配区, 以及它们之间的热膨胀系数不同而产生内应力, 试样受力后, 基体是软相, 先变形, 它通过界面把应力传递到承载元纤维上, 但在纤维和 Al、C 脆性相附近,

表 2 RD、RG 和 RC 试样的纤维和界面强度
Table 2 Strength of fiber and interface of RD, RG and RC

No.	σ_f /MPa	τ_i /MPa
RD1	408.30 \pm 20	9.38 \pm 2.0
RD2	337.54 \pm 18	5.06 \pm 1.0
RG	171.48 \pm 13	6.26 \pm 1.0
RC	89.59 \pm 7	0.37 \pm 0.1

外加应力和内应力的叠加, 造成局部应力集中. 随着外应力的增加, 达到局部屈服时, 可动位错开动或位错源增殖, 遇到纤维或 Al、C 脆性相等障碍物而受阻, 引起位错塞积, 使局部应力进一步增加. 随着外应力的继续增加, 在纤维薄弱处, 局部应力达到薄弱纤维的断裂强度时, 产生纤维断裂. 因纤维弹性模量大, 断裂时释放大能量, 高幅度和长持续时间的 AE 信号. 同样在 Al、C 脆性相处塞积的位错, 使局部应力升高, 随着外应力的增加, 局部应力达到界面断裂强度时, 引起界面开裂. 由于界面强度处于纤维和基体之间, 界面开裂时释放中等 AE 信号 [8].

由图 1 可见, RD1 试样的大信号 ($\dot{U} \geq 2000$, $A \geq 80\text{dB}$, $D \geq 4000$) 很多, 而中信号很少 ($500 < \dot{U} < 2000$, $40\text{dB} < A < 80\text{dB}$, $500 < D < 4000$), 对比图 2, RC 试样的大信号较少, 而中信号很多. 在刚出现大信号时, 中信号已开始存在 (图 2a 和 b). 显然经双涂层处理后, 界面开裂大为减少, 性能有很大改善, 能较好地传递到纤维上, 使纤维充分发挥受载元的作用, 所以纤维断裂次数也多. 但温度和压力过高的 RD2 试样, 其 AE 特征向 RC 靠近 (图 3 和图 2). 与 RD1 相比, 大信号减少, 整个拉伸过程都出现起伏的中信号, 意味着界面不断开裂, 界面性能较差, 传递载荷的能力也有较大下降 (图 3). 在图 4 中, 大信号较多, 而中信号一开始较多, 往后就变得很少 (图 4(a) 和 (b)), 说明 RG 试样的界面性能接近 RD1 但劣于 RD1. 显然上述 AE 数据与表 2 的结果吻合很好.

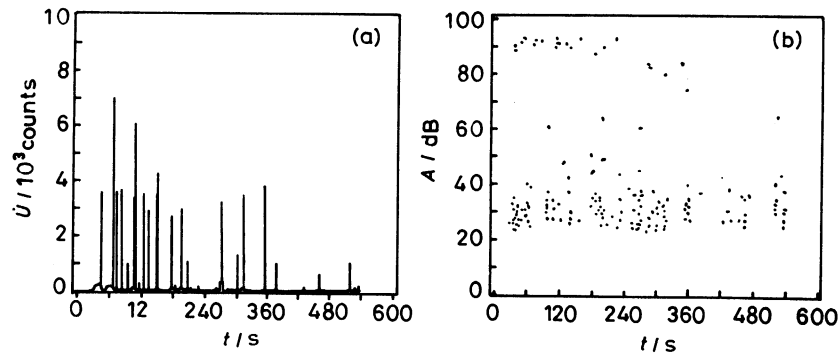


图 1 RD1 试样的典型 AE 特征

Fig.1 Typical AE characteristics of RD1, (a) energy rate (\dot{U}) time (t) relation, (b) amplitude (A)- t relation

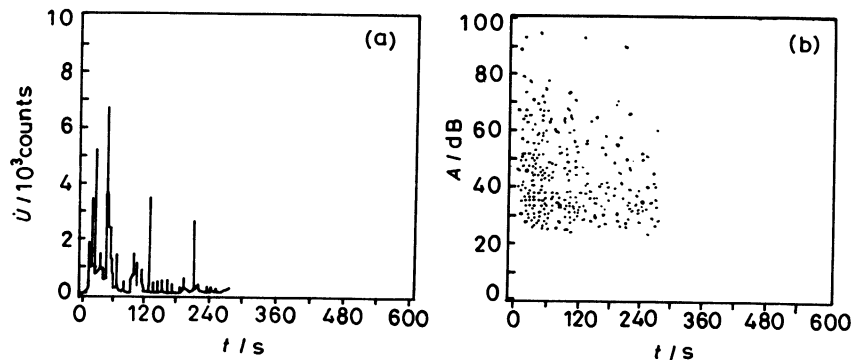


图 2 RC 试样的典型 AE 特征

Fig.2 Typical AE characteristics of RC, (a) \dot{U} - t relation, (b) A - t relation

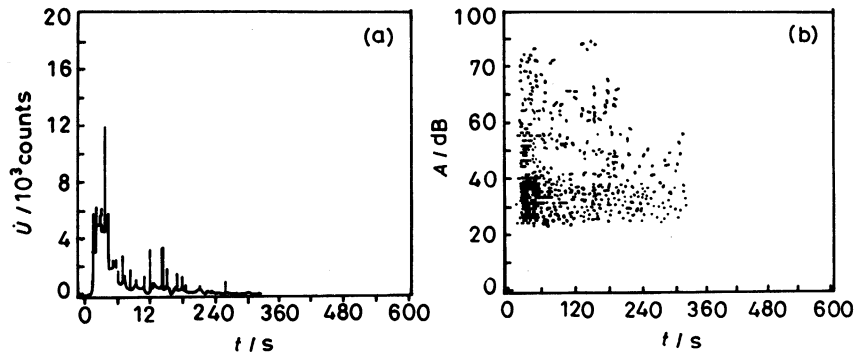


图 3 RD2 试样的典型 AE 特征

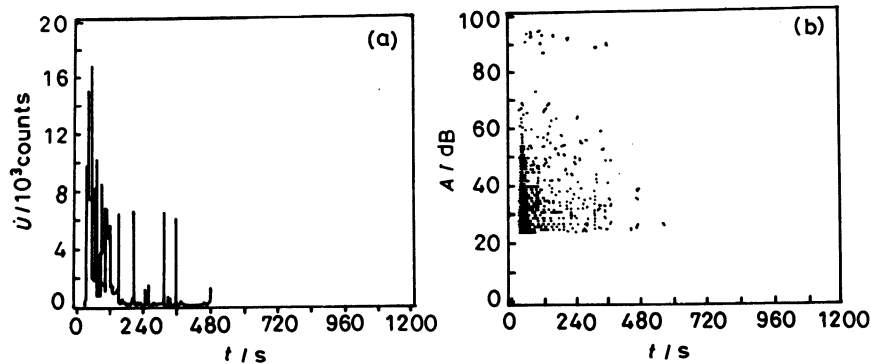
Fig.3 Typical AE characteristics of RD2 (a) \dot{U} - t relation, (b) A - t relation

图 4 RG 试样的典型 AE 特征

Fig.4 Typical AE characteristics of RG (a) \dot{U} - t relation, (b) A - t relation

由图 5 表明, 经双涂层处理后, BN 膜保护了原富 C 层, 故 (a) 中的界面比 (c) 好得多, 也比 RD2 的好, 更光滑, 很难发现微裂纹。由图 6 可见, RD1 的界面处有 C 峰, Al 元素在界面处不出现峰, 而发生陡降, 表明 Al、C 没有发生反应而生成脆性相。这是由于 BN 形成一位叠, 阻挡外围基体中 Al 向内部的 C 扩散, 因此界面的结合良好, 拉伸过程中不易开裂, 相应的中等 AE 信号就少 (图 1), 能较好的传递载荷, 使纤维承载作用发挥较充分, 纤维断裂次数就较多, 故 AE 大信号多^[4,8](图 1)。这进一步说明 RD1 的界面既较好的保护了纤维, 又在纤维和基体间起较好的缓冲作用, 降低了内应力。但对 RD2, 从图 6(b) 中可见, 界面处存在 C 峰, Al 不再陡降而有一小峰与 C 峰重合, 这表明 Al 元素已向界面内部扩散, 产生 Al、C 脆性相。这是由于该类试样在 570 °C 热压, 温度过高, 在足够的时间内, Al 元素突破 BN 位叠的阻挡, 向界面内部扩散, 与 C 反应生成脆性相, 降低了界面的性能。RD2 的热压压力也比 RD1 的高, 也促进了 Al 向 C 的扩散, 因此 RD2 与 RD1 相比, BN 层的保护作用受到破坏, 界面性能蜕化, 界面易开裂, 传递载荷的能力下降, 因而这类试样的纤维断裂次数少于 RD1, 这就是为什么 RD2 的 AE 特征接近 RC, 大信号少, 中信号多的原因所在。



图 5 界面形貌 (a)RD1 (b)RD2 (c)RC

Fig.5 Interface morphology of (a) RD1, (b) RD2 and (c) RC

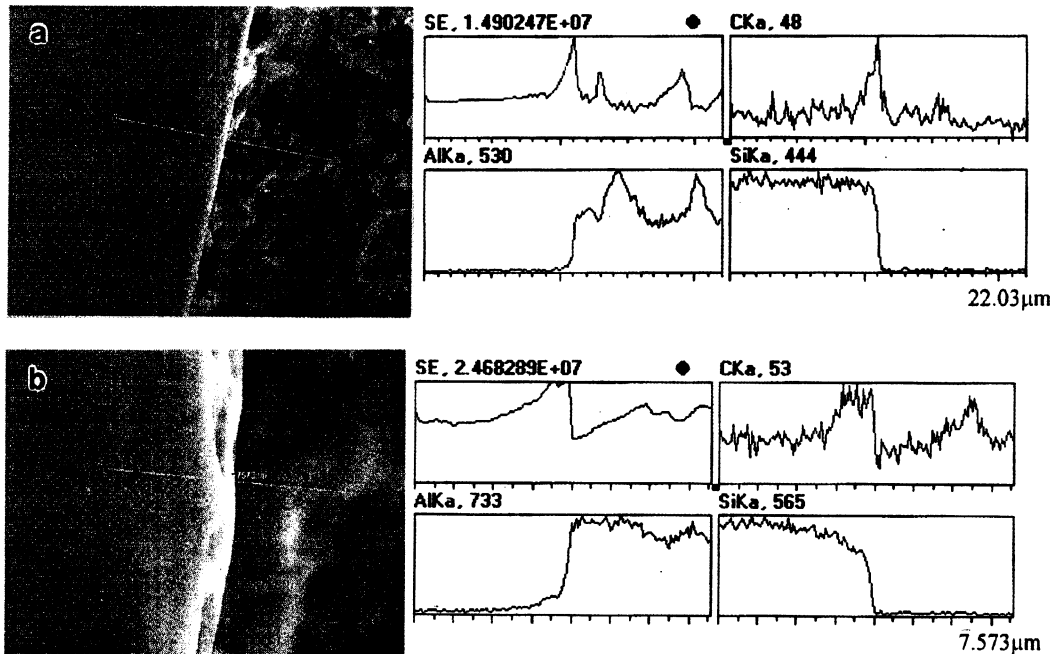


图 6 双涂层试样界面元素线扫描图 (a)RD1 (b)RD2

Fig.6 Interface of samples with double coating and its linescan of elements (a) RD1, (b) RD2

梯度涂层是 C、Si 元素在纤维表层呈梯度分布。梯度处理使纤维与基体的结合有明显的改善(图 7), 而 RC 试样的断口中纤维和基体间脱粘严重(图 8), 由图 9 可见, 界面处 Al 元素陡降, 不存在 Al 峰, 而在 Si 一侧, C 与 Si 呈一定的梯度分布, 它们阻碍了基体一侧的 Al 元素向界面内部 C 的扩散, 抑制了 Al、C 脆性相的生成, 从而改善了界面性能, 也保护了纤维, 阻止裂纹向纤维扩展, 把载荷较好地传递到纤维上, 较好地发挥纤维承载元的作用, 导致图 4 中的大信号较多, 中信号较少, 这就是梯度涂层改善界面和 SiC_f/Al 复合材料性能的原因。

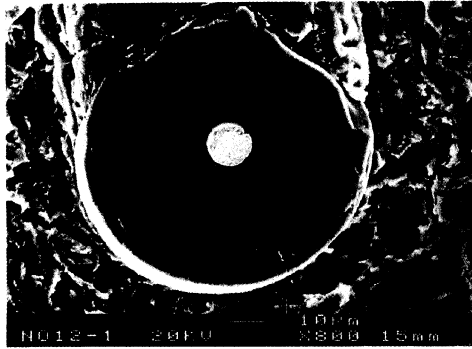


图 7 RG 试样的断口形貌
Fig.7 Fractograph of RG

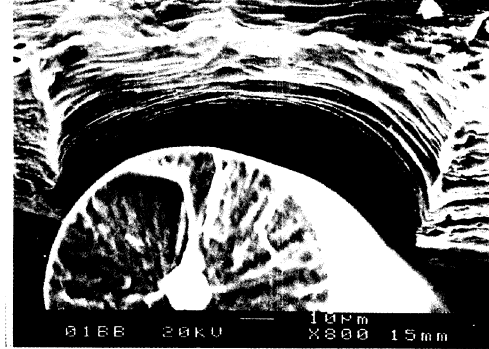


图 8 RC 试样的断口形貌
Fig.8 Fractograph of RC

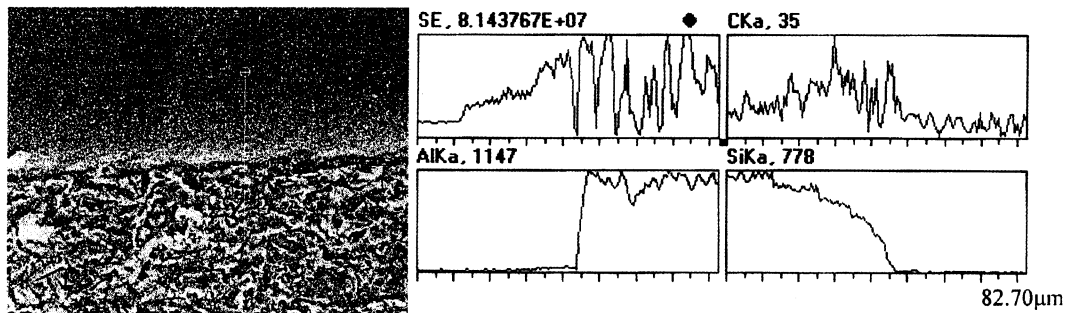


图 9 RG 试样界面元素线扫描图
Fig.9 Interface of RG and its linescan of elements

图 10 表明, C 和 Al 峰出现在界面处, 且两峰重叠较好, 表明 Al、C 脆性相生成较多, 使界面变脆, 造成表 2 中的 τ_1 值很低, 界面传递载荷能力较差, 使纤维承载元的作用不能充分发挥, 发生断裂的次数较少, 而界面开裂却多, 就造成图 2 中的大信号少, 中信号多的情况。

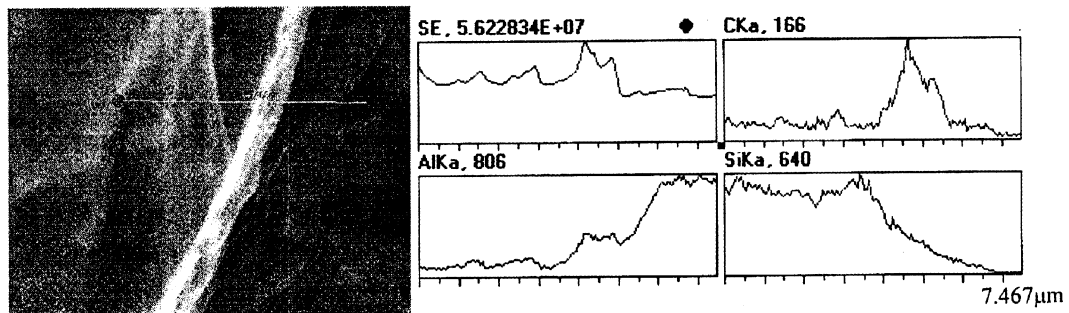


图 10 RC 试样界面元素线扫描图
Fig.10 Interface of RC and its linescan of elements

3 结 论

双涂层复合材料中界面外层的 BN 阻挡了 Al 向界面内层 C 的扩散, 阻止 Al、C 脆性相的形成, 使 C 内层充分发挥保护纤维的作用, 提高了材料的性能。但热压温度和压力过高, BN 层的保护作用会受到破坏, 导致材料的性能下降。梯度涂层能阻止 Al 向 C 的扩散, 防止 Al、C 脆性相的生成, 改善界面和复合材料的性能。C 涂层处理的 SiCf/Al, 在界面处形成 Al、C 脆性相, 使界面性能变差。

参 考 文 献

- 1 P.Prader, H.P.Degischer, ICCE/7. (Seventh Annual International Conference on Composites Engineering), Edited by David Hui (International Community for Composites Engineering and College of Engineering, University of New Orleans, 2000) p.709
- 2 R.S.Smith, C.G.Rhodes, A.H.Rosenberger, ib[1] B49(2000)
- 3 X.Guo, T.Suzuki, H.Umehera, ib[1] 837(2000)
- 4 ZHU Zuming(朱祖铭), SHI Nanlin(石南林), WANG Zhongguang(王中光), LIANG Yong(梁 勇), Acta Metallurgica Sinica(金属学报), **32**(9), 1003(1996)
- 5 GUO Yanfeng(郭延风), ZHU Zuming(朱祖铭), SHI Nanlin(石南林), DAI Bing(戴 兵), Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), **13**(1), 76(1999)
- 6 ZHU Zuming(朱祖铭), SHI Nanlin(石南林), WANG Zhongguang(王中光), LIANG Yong(梁 勇), Acta Metallurgica(金属学报), **32**(9), 998(1996)
- 7 I.H.Kham, Metall.Trans. A, **7A**, 1281(1976)
- 8 ZHU Zuming(朱祖铭), SHI Nanlin(石南林), GUO Yanfeng(郭延风), Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), **11**(1), 15(1997)