

电化学表面处理对 SiC 纤维的强化作用 *

罗 鲲 石南林 祖亚培 段亚丁 文钟晟

(中国科学院金属研究所)

摘 要 采用 SEM 分析了用电化学表面处理方法得到的高强度 SiC 纤维表面形貌和断口的结构. 讨论了表面氧化膜的形成为用 CVD 法制备的 SiC 纤维力学性能的影响.

关键词 SiC 纤维 表面氧化膜 强化作用

分类号 O613

文章编号 1005-3093(2001)01-0105-05

REINFORCEMENT MECHANISM OF CVD SiC FIBER BY SiO₂ SURFACE FILM

LUO Kun SHI Nanlin ZU Yapei DUAN Yading WEN Zhongsheng

(*Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

ABSTRACT Morphology of the surface and fracture of the high-tensile-strength SiC fiber after electrochemical treatment was analyzed in this paper. During the process of anodic oxidation, SiO₂ particles formed in some active regions on the SiC fiber surface at first, then connected together becoming a compact surface layer. Formation of the SiO₂ layer smoothed the surface morphology, and lessened the number of surface defects, and also alleviated the locally concentrating of tension. On the other hand, the surface took on compression instead of the inherent slight tension after electrochemical treatment by the differential on Mole volume between SiO₂ and SiC, and the occurring and enlarging of the micro-cracks on the surface were seriously restrained. According to the comparison between the measuring values and the calculating results, it is greatly possible that compression is the main reason for the reinforcement of SiC fibers.

KEY WORDS SiC fiber, SiO₂ surface film, reinforcement mechanism

用 CVD 法制备的 SiC 纤维是一种具有高强度、高模量和高温稳定性的复合材料增强组元, 在航空、航天等高新技术领域具有广泛的应用前景^[1]. SiC 纤维是一种脆性纤维, 各种表面缺陷(如微裂纹、晶粒异常生长等)的大小和密度对其力学性能影响极大^[2]; 用 CVD 法制备的 SiC 纤维呈现轻微的表面张应力状态^[3], 纤维表面的微裂纹极易扩展导致断裂. 因此, 缓解表

* 八六三计划新材料领域资助项目 863-715-011-0130.

2000年5月23日收到初稿; 2000年10月10日收到修改稿.

本文联系人: 罗 鲲, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所

** To whom correspondence should be addressed

面应力是提高 SiC 纤维力学性能的有效途径. 采用电化学表面处理可以大幅度提高 SiC 纤维的力学性能^[4,5]. 本文研究了表面氧化膜增强 SiC 纤维的机理.

1 实 验 方 法

实验用 SiC 纤维用射频加热 CVD 工艺制备^[6], 再经过电化学处理^[7]. SiC 纤维经过电化学表面处理, 表面形成一层致密的 SiO₂ 薄膜. 使用 SEM 观察了电化学处理后 SiC 纤维的元素分布以及不同阳极氧化时间的表面形貌.

2 结 果 与 讨 论

2.1 表面 SiO₂ 膜的形成

氧化前的 SiC 原丝, 表面呈气相沉积生长特征的粒状结构 (图 1a). 反应初期, SiO₂ 首先在部分活性较大的 SiC 晶粒上优先形核生长 (图 1b). 经过一段时间后, 在表面形成的 SiO₂ 最终互相连接起来, 形成一个比较完整的表面膜 (图 1c), 这一过程使纤维表面变得光滑. 将电化学处理时间继续延长, 并未使 SiO₂ 薄膜继续变厚, 反而导致表面层脱落 (图 1d); 在新暴露出来的表面又重新开始 SiO₂ 萌生长大的过程.

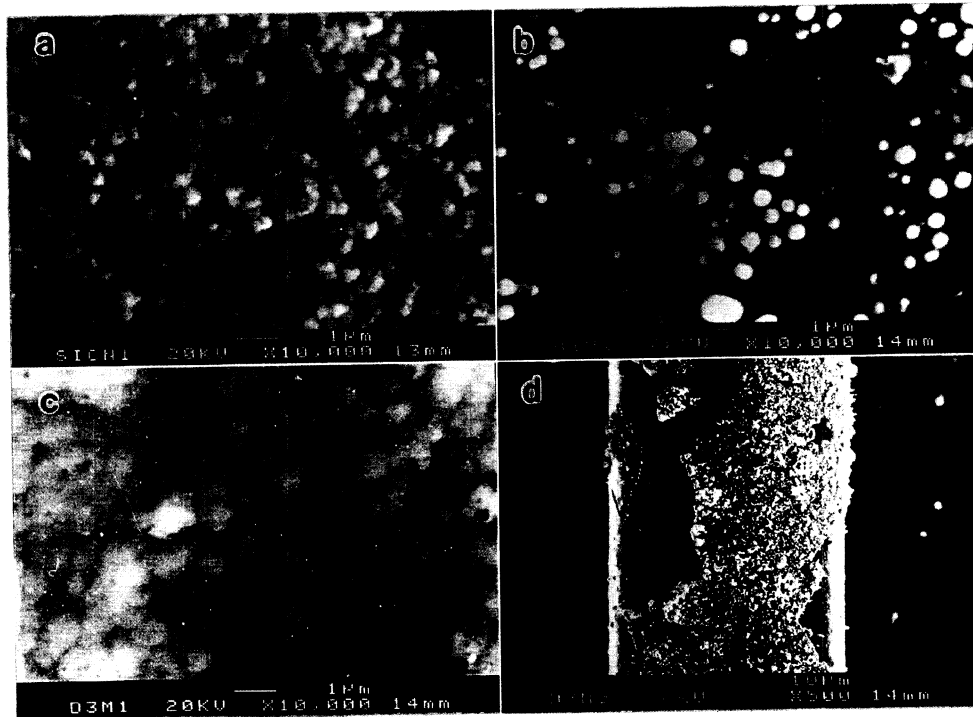


图 1 阳极氧化过程中 SiC 纤维表面形貌的 SEM 照片

Fig.1 SEM photograph of the surface morphology of SiC fibers during anodic oxidation. (a) before anodic oxidation; (b) anodic oxidation for 1min; (c) anodic oxidation for 3min; (d) anodic oxidation for 3h

2.2 电化学处理后的元素分布

图 2 表明, 氧化后的 SiC 纤维出现了厚度约 $0.5\mu\text{m}$ 的致密的表面层, 氧元素主要分布于表面层中, 在纤维内部氧含量较低. 这说明阳极氧化反应主要影响纤维的表面.

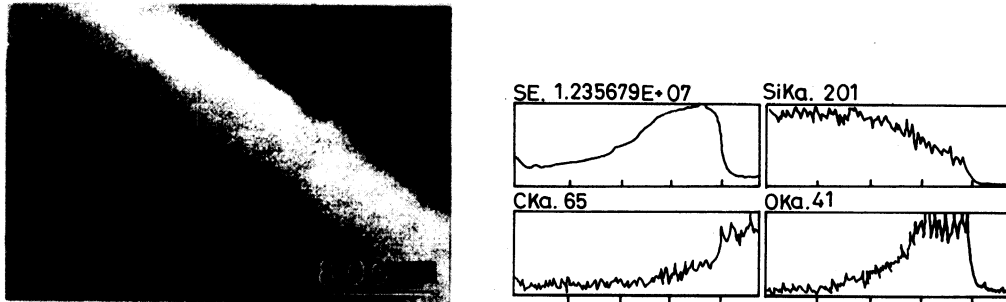


图 2 电化学处理后 SiC 纤维断口形貌及元素分布

Fig.2 Morphology of the fracture of the SiC fiber after electrochemical treatment and the distribution of elements

2.3 电化学处理强化 SiC 纤维的机理

用 CVD 法制备的 SiC 纤维表面呈粒状结构, 这种粒状表面结构使纤维本身具有“缺口效应” (notch effect), 在承受拉伸载荷时容易出现局部应力集中. 图 3a 显示了表面粒状结构与晶间夹角之间的对应关系. 晶间夹角越小, 局部应力集中越大, 也就越容易出现低载荷断裂. 电化学处理使 SiC 纤维表面形成了一层完整、致密的 SiO_2 薄膜 (图 3b): 表面氧化膜使表面晶粒之间的凹陷处被填平, 晶间夹角明显增大, 纤维表面变得平整. 这不仅弥补了纤维表面原有的各种缺陷, 减少了表面缺陷密度, 产生所谓的“伤口愈合”作用, 而且也减少了局部应力集中, 缓解了“缺口效应”作用, 大大提高了纤维的承载能力.

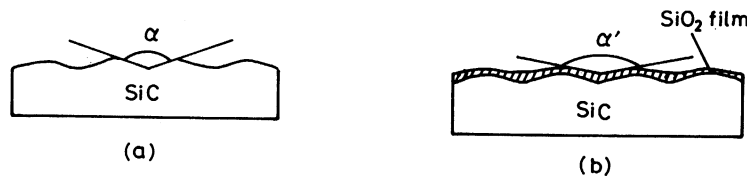


图 3 电化学处理前后 SiC 纤维的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of SiC fibers before and after electrochemical treatment

电化学处理使 SiC 纤维表面形成了 SiO_2 氧化膜, 由于 SiO_2 的摩尔体积比 SiC 的大, 表面氧化膜膨胀时受到 SiC 基体的限制, 从而产生表面压应力, 消除了 SiC 纤维原有轻微表面张力状态带来的表面损伤敏感性, 并限制了纤维承载时表面微裂纹的形成与扩展, 进而使纤维的性能提高.

这种表面压力和体积变化的关系近似服从虎克定律^[8]

$$\sigma = k \times \frac{\Delta V}{V} = \frac{E}{3(1-2\mu)} \times \frac{\Delta V}{V}$$

根据此式估算了 SiO₂ 表面层所产生的压应力 (表 1).

表 1 SiO₂ 膜产生的表面压应力
Table 1 Surface compression stress of SiO₂ film

| Mole volume of SiC /m ³ ·mol ⁻¹ | Mole volume of SiO ₂ /m ³ ·mol ⁻¹ | Surface compression stress /GPa | Increment of tensile strength /MPa |
|--|---|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1.25×10 ⁻⁵ | 2.727×10 ⁻⁵ | 55.07 | 1100 |

可以看出, SiO₂ 表面膜能够产生高达 55GPa 的表面压应力. SiC 纤维表面由于外界 (物理或化学) 作用所产生的微裂纹源必须克服 SiO₂ 薄膜的表面压应力才能扩展. 这相当于在 SiC 纤维的室温抗张强度上产生了一个约 1100MPa 的增量. 如果原料 SiC 纤维的室温抗张强度为 2500MPa, 经过电化学处理后其强度便可高达 3500MPa 以上. 由表 2 可见, SiC 纤维样品计算值与测量值吻合较好.

表 2 SiC 纤维抗张强度增量计算结果与实测值的对比
Table 2 Comparison the calculating results with the measuring values on the increments of tensile strengths of SiC fibers

| Item | Tensile strength of the samples as received /MPa | Tensile strength of the treated samples /MPa | Increment of tensile strength /MPa | Error /% |
|--------------------|--|--|--|-------------|
| Measuring value | 2202 | 3519 | 1317 | -6.17 |
| Calculating result | 2202 | 3302 | 1100 | |

3 结 论

经过电化学处理的 SiC 纤维表面形成了一层完整、致密的氧化膜, 这改善了纤维表面形貌, 弥补了表面缺陷, 并使晶间夹角变大缓解了纤维受拉载荷时的应力集中状态; 氧化膜的形成使纤维表面呈较大的压应力状态, 抑制了表面裂纹源的形成与扩展, 可能是纤维抗张强度大幅度提高的主要原因.

参 考 文 献

- 1 石南林, 空间科学学报, 16(Supp), 68(1996)
(Shi Nanlin, Journal of Space Science, 16(Supp), 68(1996))
- 2 Shi Nanlin, Chang Xinchun, Du Yijun, IRC 92, Processing Properties and Applications of Metallic and Ceramic Materials, Sept.1992
- 3 S.R.Nutt, F.E.Wawner, J of Materials Science, 19, 2731(1984)
- 4 UK Patent, 1269540(1972)
- 5 龚家聪, 戴水耀, 何爱高, 吴爱菊, in 《第一届全国复合材料学术会议论文选编》, 航空材料编辑部编辑 (北京, 复合材料研究, 1981)p.348
(Gong Jiacong, Dai Yongyao, He Aigao, Wu Aiju, Anthology of the First National Conference on Composite Materials Science, edited by Editorial Office of Aviation Materials (Beijing, Composites Research, 1981)p.348)

- 6 Shi Nanlin, Luo Kun, Zu Yapei, J of Met.Sci.Techno., 2000(accepted)
- 7 罗 鲲, 电化学表面处理制备高强度 SiC 纤维, 硕士学位论文, 中国科学院金属研究所 (2000)
(Luo Kun, Preparation of High Tensile Strength SiC Fiber by Electrolytic Surface Treatment, Master's Degree Dissertation, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences (2000))
- 8 关振铎, 张中太, 焦金生编著, 无机材料物理性能 (北京, 清华大学出版社, 1992) p.92
(Guan Zhenduo, Zhang Zhongtai, Jiao Jinsheng, Physical Performances of Inorganic Materials (Beijing, Qinghua University Publishing Company, 1992), p.92)