

# TiC 涂层碳纤维的熔盐反应制备及其氧化性能

董志军<sup>1,2</sup> 李轩科<sup>1,2</sup> 李楠<sup>1</sup> 姜召阳<sup>3</sup> 胡子君<sup>3</sup>

(1 武汉科技大学湖北省耐火材料与高温陶瓷重点实验室, 武汉 430081)

(2 武汉科技大学湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081)

(3 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室, 北京 100076)

**文摘** 采用熔盐反应法在碳纤维表面合成了 TiC 涂层,研究了涂层制备工艺对涂层厚度、形貌以及碳纤维抗氧化性能的影响。结果表明,碳纤维表面涂覆 TiC 涂层可以改善其抗氧化性能,使碳纤维的起始氧化失重温度从 450℃ 上升至 700℃ 左右。在 850℃ 下保温 1~5 h 合成的 TiC 涂层与碳纤维基体结合较好,碳纤维抗氧化性能随保温时间的增加而增加;在 950℃ 下保温 0.5~5 h 合成的 TiC 涂层碳纤维其抗氧化性能随保温时间的增加先增加后下降。

**关键词** 熔盐反应,碳纤维,TiC 涂层,抗氧化性

## Preparation and Oxidation Behaviour of TiC Coating on Carbon Fibers by Molten Salts Reaction Method

Dong Zhijun<sup>1,2</sup> Li Xuanke<sup>1,2</sup> Li Nan<sup>1</sup> Jiang Zhaoyang<sup>3</sup> Hu Zijun<sup>3</sup>

(1 Key laboratory of Hubei Province for Ceramics and Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

(2 Key laboratory of Hubei Province for Coal Conversion and New Carbon Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

(3 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The TiC coating was synthesized on the carbon fibers by molten salts reaction method. The influence of coating synthesis process on the thickness, morphology and the oxidation resistance of the carbon fibers was studied. The results show that the oxidation resistance of the carbon fibers can be improved by coating. After coating with a thin TiC film, the initial weight loss temperature of the carbon fibers increased from 450℃ to 700℃. The TiC coating synthesized at 850℃ for 1~5 h adhered well to the carbon fiber matrix, and the oxidation resistance of the carbon fibers increased with the rise of holding time. But for TiC coated carbon fibers prepared at 950℃ for 0.5~5 h, the oxidation resistance of the carbon fibers increased firstly and then decreased with the increase of holding time.

**Key words** Molten salts reaction, Carbon fiber, TiC coating, Oxidation resistance

### 1 引言

以碳纤维作为增强相和增韧相的金属基和陶瓷基复合材料具有高比强度、高比模量及优异的耐热性能,在航空、航天、生物材料以及民用工业等许多高技

术领域有着广泛的应用前景。然而,由于碳纤维与金属或陶瓷基体间所存在的明显性能差异,给复合材料的制备和使用带来了许多困难,如:碳纤维与基体的界面相容性差<sup>[1]</sup>、碳纤维高温抗氧化性能比较差<sup>[2]</sup>

收稿日期:2008-09-20

基金项目:国家自然科学基金(50672070);武器装备预研基金(9140C5601020702);湖北省教育厅优秀中青年人才项目基金(Q20081112)

作者简介:董志军,1972年出生,博士研究生,主要从事新型碳材料方面的研究

等。为此,各国材料科学工作者进行了大量的研究。结果表明,在碳纤维表面涂覆耐高温陶瓷涂层是一种行之有效的办法。

TiC 具有高熔点、高硬度、高弹性模量以及较好的导热导电性能和化学稳定性,可以作为碳纤维与金属或陶瓷基体的扩散阻挡层,有效地防止或抑制界面化学反应的发生,同时提高碳纤维自身的高温抗氧化能力。目前,TiC 涂层的制备主要采用化学气相沉积法<sup>[3]</sup>,该方法对设备要求较苛刻,沉积温度也较高。熔盐合成法工艺简单,对设备要求不高,它以熔融盐作为热介质和化学反应介质,利用熔盐体系中离子迁移和扩散速度快、反应物混合均匀等特点,可以显著降低反应温度、缩短反应时间<sup>[4]</sup>。本文采用熔盐反应法在碳纤维表面合成 TiC 涂层,主要研究了钛粉和碳纤维的摩尔比(Ti/C)、反应温度和保温时间对涂层厚度和形貌的影响,并对涂层前后碳纤维的抗氧化性能进行了分析。

## 2 实验

### 2.1 原料及化学试剂

所用 LiCl、KCl 和 KF 均为分析纯,用前在烘箱中于 250℃ 下烘干脱水 24 h;钛粉粒度为 50 μm,纯度高于 95% (质量分数)。碳纤维为吉林炭素厂生产的 PAN 基高强度型碳纤维,丝束 3 K,纤维平均直径约 6 μm,密度 1.76 g/cm<sup>3</sup>,使用前将其短切,长度在 20 mm 左右。将短碳纤维在丙酮中浸泡数小时以脱胶,然后用蒸馏水反复洗涤,最后将脱胶后的短碳纤维放入干燥箱中,在 120℃ 下干燥数小时后取出备用。

### 2.2 TiC 涂层碳纤维的制备

按一定配比称取 LiCl、KCl 和 KF,置于玛瑙研磨中混合、研磨 0.5 h,然后加入适量钛粉,将其混匀后装于平铺有短碳纤维的刚玉坩埚内,盖上盖后放入自制的熔盐反应炉中,在高纯氩气(99.999%)保护下在 700~950℃ 保温 1~5 h,待炉温降至室温时取出坩埚,用蒸馏水反复煮洗分离出碳纤维试样,最后将碳纤维放入干燥箱,120℃ 下干燥数小时后取出备用。

### 2.3 分析与表征

TGA 采用德国产 NETZSCH STA 449C 型综合热分析仪,升温速率为 10℃/min,最高温度为 1 000℃,空气气氛,其流量为 30 mL/min;XRD 采用荷兰产 PHILIPS X'PERT MPD PRO 型转靶 X 射线衍射仪,阳极 Cu 靶(CuKα),工作电压为 40 kV,电流为 30 mA。采用 NOVA400 NANOSEM 型场发射扫描电子显微镜测量涂层厚度并观察其形貌特征,工作电压为 20

kV。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 C/Ti 摩尔比的影响

图 1 是采用不同 C/Ti 摩尔比在 950℃ 下保温 1 h 制备的试样的 XRD 图谱。图中衍射角  $2\theta = 26.4^\circ$  处的衍射宽峰对应碳的(002)晶面,而  $2\theta = 36^\circ, 42^\circ, 61^\circ, 73^\circ$  和  $76^\circ$  附近的衍射峰则分别对应立方相碳化钛的(111), (200), (220), (311) 和 (222) 晶面。产物中除了碳和碳化钛相外,没有其他物相出现,这表明熔盐没有参与反应,而仅仅只起了传输介质的作用。可以看出,随 C/Ti 摩尔比的增加,碳化钛和碳的衍射峰的相对强度逐渐减弱,这可能与碳纤维表面碳化钛涂层厚度减小有关。

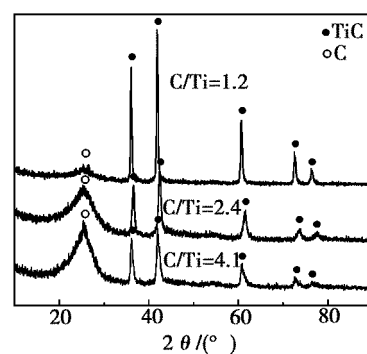
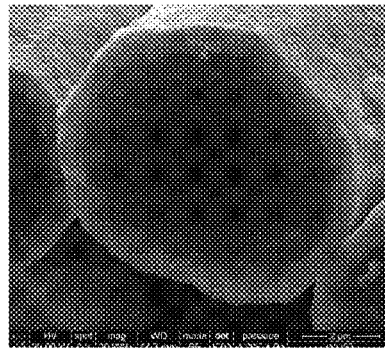


图 1 不同 C/Ti 摩尔比在 950℃ 下保温 1 h 制备的试样的 XRD 图

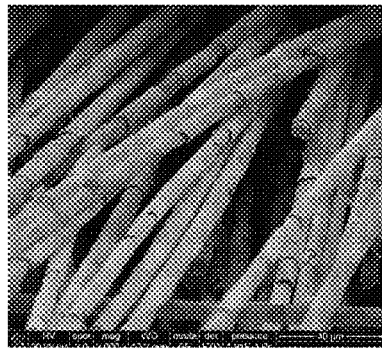
Fig. 1 XRD spectra of samples prepared at 950°C for 1 h with different C/Ti molar ratio

图 2 是采用不同 C/Ti 摩尔比在 950℃ 下保温 1 h 制备的 TiC 涂层碳纤维的 SEM 照片。可见,C/Ti = 1.2 时,碳纤维表面形成了环状的 TiC 涂层,涂层厚度比较均匀,估计在 660 nm 左右[图 2(a)]。涂层与碳纤维基体结合较差,涂层脱落比较严重,涂层表面有很多径向裂纹[图 2(b)],可能是在涂层生长过程中形成的<sup>[5]</sup>。C/Ti = 2.4 时,TiC 涂层厚度明显减小,估计在 110 nm 左右[图 2(c)]。涂层与碳纤维基体结合较好,碳纤维表面的 TiC 涂层分布连续、均匀,没有发现涂层开裂和剥离碳纤维基体的现象[图 2(d)]。C/Ti = 4.1 时,TiC 涂层厚度降至 50 nm 左右[图 2(e)],其表面比较粗糙[图 2(f)],但涂层后碳纤维的强度和柔韧性和原碳纤维比较接近。TiC 涂层厚度随 C/Ti 摩尔比的变化规律与 X 射线衍射图谱的分析完全一致。

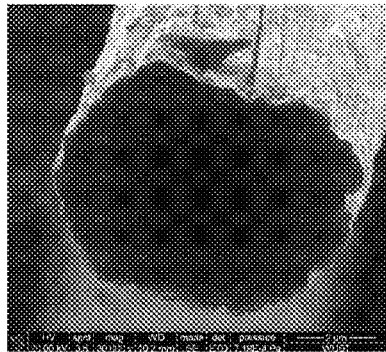
由此可见,通过调节熔盐体系中的 C/Ti 摩尔比,可以控制碳纤维的反应程度,从而在其表面形成具有适当厚度的、连续的 TiC 涂层。



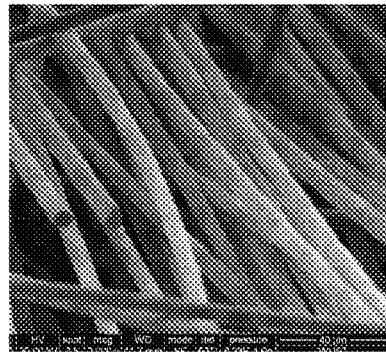
(a) C/Ti=1.2 (放大)



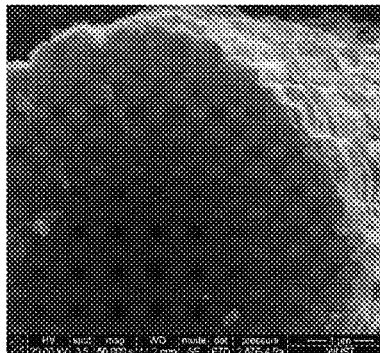
(b) C/Ti=1.2



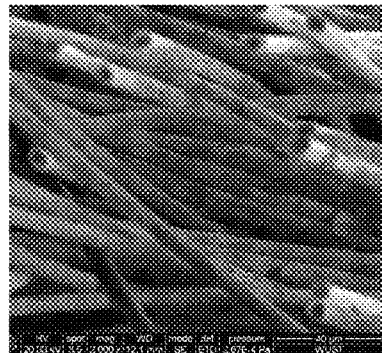
(c) C/Ti=2.4 (放大)



(d) C/Ti=2.4



(e) C/Ti=4.1 (放大)



(f) C/Ti=4.1

图2 不同 C/Ti 摩尔比在 950℃ 下保温 1 h 制备的 TiC 涂层碳纤维的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of TiC coated carbon fibers prepared at 950℃ for 1 h with different C/Ti molar ratio

### 3.2 反应温度的影响

图3是在不同反应温度下保温3h(C/Ti=4.1)制备的试样的XRD图谱。可以看出,反应温度为650℃时,产物的XRD图谱中除了碳的衍射峰外没有出现其他物相的衍射峰,表明在此温度下钛与碳没有发生反应。反应温度升至700℃时,产物中除了碳的衍射峰外,在衍射角 $2\theta = 36^\circ, 42^\circ$ 和 $61^\circ$ 处出现了立方TiC相的三个衍射宽峰,表明在此温度下钛与碳发生反应形成了新的TiC相。张二林<sup>[6]</sup>曾报道铝液中钛粉和碳粉反应形成TiC相的温度在770℃左右,与本文的研究结果不太一致,这可能是由于不同液相介质中Ti-C反应机理不同所致。继续升高反应温度至800℃时,产物中TiC相的衍射峰的强度和峰形没有太大变化。800℃以后,随着反应温度的升高,TiC

相衍射峰的强度逐渐增加,半高宽逐渐减小,峰形逐渐尖锐化,而产物中碳的衍射峰强则逐渐减弱。

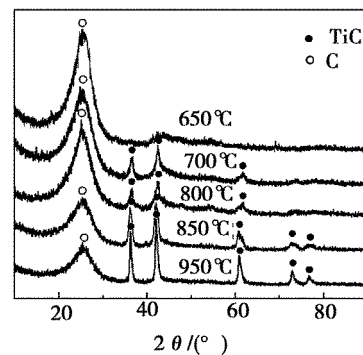


图3 不同反应温度下保温3h制备的试样的XRD图谱

Fig.3 XRD spectra of samples prepared at different temperature for 3 h

图4是碳纤维表面TiC涂层厚度随反应温度(C/Ti=4.1,保温时间固定在2、3和4h)变化的关系曲线。从总体上讲,涂层厚度随反应温度的增加而增加。反应温度在800℃以前,涂层厚度随温度上升增幅较小;800℃以后,保温时间为3~4h时,TiC涂层厚度随反应温度的上升增幅较大。LiCl+KCl+KF熔盐的熔点在400℃左右,在高于熔点的反应温度下,熔盐由固相变为液相。随着反应温度的提高,体系的流动性和活性提高,同时钛粉在熔盐中的溶解度增大,增加了反应物在熔盐中的浓度,使液-固反应速率加快,因而TiC涂层厚度随反应温度的升高而增加。800℃以前涂层厚度随温度上升增幅较小,这可能是由于低温范围内钛在熔盐中的溶解度较小,熔盐体系中钛原子浓度较低。值得注意的是,保温时间为2h时,即便反应温度在800℃以上,涂层厚度随反应温度升高而增加的幅度并不大,这主要是由于钛粉在熔盐中溶解并达到饱和需要一段时间<sup>[7]</sup>。保温时间过短,熔盐中钛原子的浓度低于饱和浓度,因而涂层厚度随反应温度的升高增加的幅度不大。

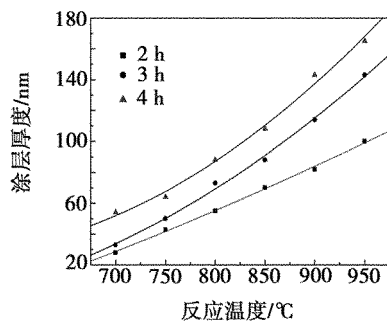


图4 TiC涂层厚度随反应温度变化的关系曲线  
Fig.4 TiC coating thickness as function of reaction temperature

### 3.3 保温时间的影响

图5是一定温度下TiC涂层厚度随保温时间(C/Ti=4.1)变化的关系曲线。可以看出,随保温时间的延长,TiC涂层的厚度逐渐增加,但增幅趋缓,这主要是由于随着碳纤维表面TiC涂层厚度的增加,反应物的扩散距离增加,阻力增大,从而导致TiC涂层生长速率降低。此外,扫描电镜下对试样的观察结果表明:在750~850℃保温1~4h合成的TiC涂层与碳纤维基体结合较好,涂层均匀完整,表面没有裂纹;而在900~950℃保温3~4h合成的TiC涂层与碳纤维基体结合较差,涂层表面有裂纹出现,部分涂层剥离碳纤维基体。由此可见,通过适当调节反应温度和保温时间可以在碳纤维表面合成具有较高质量的宇航材料工艺 2009年 第1期

TiC涂层,从而提高碳纤维的抗氧化性能。

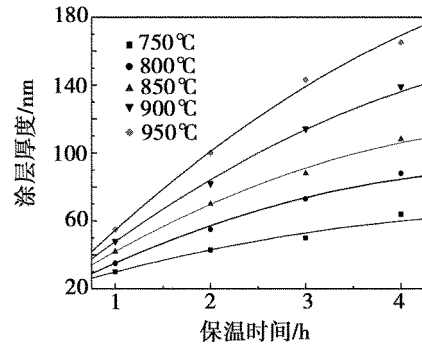
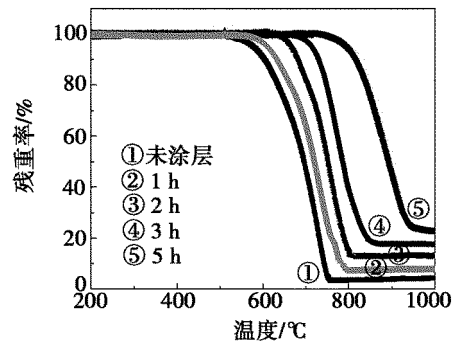


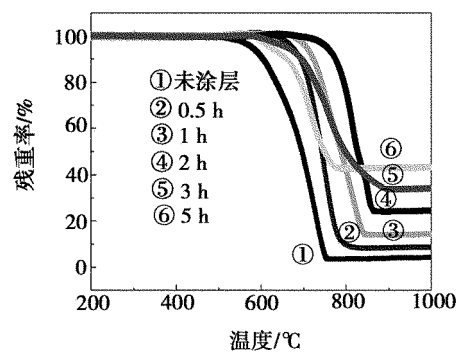
图5 TiC涂层厚度随保温时间变化的关系曲线  
Fig.5 TiC coating thickness as a function of holding time

### 3.4 TiC涂层碳纤维抗氧化性能

图6是在850℃和950℃下反应合成的TiC涂层碳纤维及未涂层碳纤维的热失重曲线。不同碳纤维的热失重曲线形状非常相似,但其抗氧化性能随反应温度和保温时间的变化而变化。



(a) 850 °C



(b) 950 °C

图6 未涂层碳纤维和在850、950℃保温不同时间合成的TiC涂层碳纤维的热失重曲线  
Fig.6 TGA curves of uncoated and TiC coated carbon fibers prepared at 850 °C and 950 °C for different time

未涂层碳纤维的起始氧化失重温度在450℃左右,与G. Hackl<sup>[8]</sup>等人的报道一致。碳纤维表面形

成 TiC 涂层后其起始氧化失重温度升高,部分碳纤维起始氧化失重温度达到 700℃左右,这表明碳纤维的抗氧化性能可以通过在其表面施加 TiC 涂层得到改善,但改善程度与反应温度和保温时间有关。在 850℃下保温 1~5 h 合成的涂层碳纤维其起始氧化失重温度随保温时间的增加而增加[图 6(a)],而在 950℃下保温 0.5~5 h 合成的涂层碳纤维其起始氧化失重温度随保温时间的增加先增后降[图 6(b)]。这是由于在低温(850℃)环境中,TiC 涂层生长过程和冷却过程中温差变化相对较小,因而涂层内部残余应力较低,涂层与纤维基体结合较好,可以在一定程度上抑制空气中的氧通过涂层中的缺陷向碳纤维表面扩散,并且这种抑制作用随涂层厚度的增加而增加,表现为碳纤维的抗氧化性随保温时间的增加而增强,Ouyang<sup>[9]</sup>等人在研究 SiC 涂层碳纤维的抗氧化性能时也有类似发现。高温(950℃)环境中合成的 TiC 涂层,在其厚度达到某个临界值以前,涂层与纤维基体结合尚好,碳纤维的抗氧化性能随保温时间的变化规律与低温下合成的 TiC 涂层碳纤维相同。涂层厚度超过临界值以后,涂层中的裂纹和缺陷随涂层厚度的增加而明显增加,这些裂纹和缺陷形成了氧扩散到达碳纤维表面的通道,裂纹发展到一定程度会导致涂层从基体剥落,碳纤维失去保护,表现为碳纤维的抗氧化性随保温时间的增加而下降<sup>[10]</sup>。

由此可见,高温合成 TiC 涂层的过程中,保温时间不宜过短或过长,防止形成的涂层太薄或太厚,不利于碳纤维抗氧化性能的提高,适宜的保温时间为 1~2 h。低温合成 TiC 涂层的过程中,可以适当延长保温时间,以提高涂层厚度,增强碳纤维的抗氧化性,但保温时间过长,涂层厚度超过 100 nm 时,碳纤维的力学性能会显著降低<sup>[11]</sup>,适宜的保温时间为 3~4 h。

#### 4 结论

采用熔盐反应法在碳纤维表面合成了 TiC 涂层,研究了涂层制备工艺对涂层厚度、涂层形貌以及碳纤维抗氧化性能的影响,得到以下主要结论。

(1)TiC 涂层厚度随 C/Ti 摩尔比的增加而减小,随反应温度和保温时间的增加而增加。

(2)C/Ti 摩尔比、反应温度和保温时间对涂层与碳纤维基体的结合状态影响较大。C/Ti 摩尔比为

4.1 时,在 750~850℃保温 1~4 h 合成的 TiC 涂层均匀完整,与碳纤维基体结合较好,而在 900~950℃保温 3~4 h 合成的 TiC 涂层裂纹和缺陷较多,与碳纤维基体结合较差。

(3)碳纤维表面施加 TiC 涂层以后其抗氧化性能得到改善,但改善程度与涂层厚度有关。高温反应形成的涂层过薄或过厚均不利于碳纤维抗氧化性能的提高。

#### 参考文献

- 1 Nakata E, Kagawa Y. Damage of carbon fibre by high temperature atmospheric exposure and liquid aluminium. *Journal of Materials Science Letters*, 1985; 4 (1): 61~62
- 2 Baklanova N I, Zima T M, Boronin A I et al. Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibers. *Surface & Coatings Technology*, 2006; 201(6): 2 313~2 320
- 3 Shane Noel M, Kovar D. Laser chemical vapor deposition of TiC on tantalum. *Journal of Materials Science*, 2002; 37(4): 689~697
- 4 谢刚. 熔融盐理论与应用. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 1~11
- 5 王玉庆, 王作明, 周本濂等. 碳纤维涂覆碳化硅的研究. *复合材料学报*, 1992; 9(1): 13~18
- 6 张二林, 杨波, 曾松岩等. Al-Ti-C 系中反应生成 TiC 机理研究. *材料工程*, 1998; (2): 3~5
- 7 姜东梅, 吴化, 王立新. 钢表面氨基熔盐被覆碳化钛工艺. *吉林工学院学报*, 2001; 22(1): 15~17
- 8 Hackl G, Gerhard H, Popovska N. Coating of carbon short fibers with thin ceramic layers by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2006; 513 (1~2): 217~222.
- 9 Ouyang Haibo, Li Hejun, Qi Lehua et al. Synthesis of a silicon carbide coating on carbon fibers by deposition of a layer of pyrolytic carbon and reacting it with silicon monoxide. *Carbon*, 2008; 46(10): 1 339~1 344
- 10 高朋召, 王红洁, 金志浩. SiO<sub>2</sub> 涂层制备工艺对三维碳纤维编织体抗氧化性能的影响. *无机材料学报*, 2003; 18(4): 849~854
- 11 Piquero T, Vincent H, Vincent C et al. Influence of carbide coatings on the oxidation behavior of carbon fibers. *Carbon*, 1995; 33(1): 455~467

(编辑 任涛)