

Anita Olszówka-Myłska*, Lucjan Swadźba, Agnieszka Botor-Probierz, Tomasz Janus

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, ul. Krasińskiego 8b, 40-160 Katowice, Poland

* Corresponding author. E-mail: anita.olszowka-myłska@polsl.pl

Otrzymano (Received) 16.02.2009

ZASTOSOWANIE REAKTYWNEGO CHEMICZNEGO OSADZANIA Z FAZY GAZOWEJ (RCVD) DO MODYFIKACJI POWIERZCHNI WŁÓKIEŃ WĘGLOWYCH

Zastosowano metodę reaktywnego osadzania z fazy gazowej RCVD do modyfikacji powierzchni włókien węglowych FT 300B w postaci rowingu. Dwa typy powłoki TiC oraz HfC wytworzono w reaktorach z kontrolowaną atmosferą reaktywną. Węglík tytanu powstał w wyniku reakcji węgla z powierzchni włókien z $TiCl_4$, a węglík hafnu odpowiednio w wyniku reakcji z HfF_4 . Obserwacje metodami skaningowej mikroskopii elektronowej SEM wykazały powstanie powłok równomiernych, dobrze przylegających do podłoża o grubości 100÷300 nm. Dzięki dyfuzyjnemu mechanizmowi tworzenia powłok nie wystąpił efekt mostkowania włókien. Skład fazowy włókien z powłokami scharakteryzowano metodą rentgenowskiej analizy fazowej XRD, która wykazała krystaliczną budowę powłok i obecność odpowiednio TiC oraz HfC. Uzyskanie powłok o wymaganej z punktu widzenia technologii kompozytów grubości i budowie wskazuje na celowość podjęcia prób ich aplikacji w kształtowaniu struktury połączenia w kompozytach umacnianych materiałami węglowymi.

Słowa kluczowe: włókna węglowe, nanopowłoki, węglík tytanu, węglík hafnu, RCVD, kompozyty metalowe

APPLICATION OF REACTIVE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (RCVD) FOR SURFACE MODIFICATION OF CARBON FIBERS

The method of reactive chemical vapour deposition (RCVD) was used for surface modification of carbon fibers FT 300B roving. Titanium carbide TiC and hafnium carbide HfC coatings were obtained in reactors with controlled reactive atmosphere. The TiC carbide was formed by the reaction between carbon and $TiCl_4$. The parameters applied during the deposition in hydrogen atmosphere were as follows: temperature of 1020°C, time range of 5÷30 min. The titanium carbide coatings with thickness 100÷300 nm were uniform and good adherent to the fibers. The bridging effect was not observed and XRD patterns showed the presence of crystalline TiC. During formation of hafnium carbide layer the HfF_4 reacted with carbon fibers in argon atmosphere at the temperature of 1050°C. Similarly to TiC coatings SEM investigations showed that HfC coating was uniform and good adherent to the fibers. The thickness on the level of 100 nm was estimated and bridging effect was not observed also. Two crystalline phases were identified by XRD method. The hafnium carbide HfC as the main one and hafnium oxide HfO_2 additionally. Results of presented experiments revealed that the reactive diffusion can be useable during surface modification of carbon fibers by carbides. The effect of bridging (typical for coating deposition by such method as CVD and electrochemical and chemical electroless deposition) is excluded. Coatings obtained by RCVD are uniform, good adherent and their thickness can be controlled on the nanometric level. The experiments of coated carbon fibers with different liquid alloys are necessary for verification their potential application in metal matrix composites.

Keywords: carbon fibers, nanocoatings, titanium carbide, hafnium carbide, RCVD, metal matrix composite

WPROWADZENIE

Wytwarzanie powłok na zbrojeniu stosowanym do otrzymywania materiałów kompozytowych jest jednym z zabiegów ułatwiających ukształtowanie prawidłowego połączenia zbrojenia z osnową metaliczną. Dobór parametrów technologicznych podczas konstytuowania tych powłok na włóknach uwarunkowany jest spełnieniem kilku wymogów, do których m.in. należą:

– zapewnienie ciągłości i stabilnej grubości powłoki na obwodzie i długości włókien;

- uzyskanie zwartej budowy powłoki;
- wyeliminowanie porów na granicy włókno-powłoka;
- zapewnienie dobrej przyczepności powłoki w szerokim zakresie temperatury;
- możliwość pokrycia powłoką rowingu lub preform włóknistych o gabarytach wymaganych w aplikacjach;
- uzasadniony ekonomicznie koszt i wydajność procesu.

Do metod umożliwiających wytworzenie powłok na włóknach węglowych [1, 2] zalicza się m.in.:

- chemiczne i elektrochemiczne osadzanie,
- metoda zol-żel,
- fizyczne osadzanie z fazy gazowej (*Physical Vapour Deposition PVD*),
- chemiczne osadzanie z fazy gazowej (*Chemical Vapour Deposition CVD*).

Z każdą z tych metod osadzania powłok wiążą się określone problemy, dotyczące spełnienia wymienionych wymagań, które dla zbrojenia w postaci włókien węglowych szczegółowo omówiono m.in. w pracy [2]. Na szczególne podkreślenie zasługuje konieczność wyeliminowania lub zminimalizowania efektu szepiania włókien powłoką, zwanego też mostkowaniem (*bridging*), który ogranicza efektywność ich infiltracji osnową. Istotne jest również uzyskanie powłoki o grubości podkrytycznej (0,5 μm i mniejszej) [3], gdyż przekroczenie grubości krytycznej znacząco obniża wytrzymałość włókien przed konsolidacją ich z metalem (są łamliwe), a w gotowym kompozycie powłoka jest miejscem inicjującym jego dekohezję.

W prezentowanej pracy przedmiotem modyfikacji była powierzchnia włókien węglowych FT 300B w postaci rowingu, które pokryto dwoma typami warstw węglików - TiC oraz HfC. Zainteresowanie tego typu powłokami wyniknęło z ich właściwości. Węgiel tytanu TiC ma gęstość 4,91 g/cm³, charakteryzuje go wysoka temperatura topnienia (3067°C), trwałość w podwyższonej temperaturze, duża twardość (HV = 28÷35 GPa), a także bardzo dobra odporność na zużycie, niski współczynnik tarcia oraz wysoka przewodność cieplna i elektryczna [4]. Podobnie węgiel hafnu HfC, który ma gęstość 12,67 g/cm³, charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia (3928°C), wysoką twardością (HV = 26,1 GPa) oraz wysoką przewodnością cieplną i elektryczną [4].

Próby wytwarzania powłok TiC na włóknach węglowych różnymi metodami zostały opisane w literaturze. Wykorzystano do tego celu głównie zmodyfikowaną wersję procesu CVD, tj. reaktywne chemiczne osadzanie z fazy gazowej (*Reactive Chemical Vapour Deposition - RCVD*), w którym nośniki tytanu mogą być różne, a węgiel pochodzi bezpośrednio z materiału, na którym tworzy się węgiel. Na włóknach węglowych TiC otrzymywano w wyniku reakcji z TiO₂ [5], przy użyciu metalicznego tytanu i fluorków [6], metalicznego tytanu i stopionych soli LiCl-KCl-KF [7]. Znana jest również metoda tworzenia powłoki TiC w wyniku kąpieli w ciekłym stopie. W każdej z cytowanych prac zasadniczym problemem było uzyskanie bardzo cienkiej i równocześnie jednorodnej warstwy, a wyniki zostały podane dla różnych typów włókien.

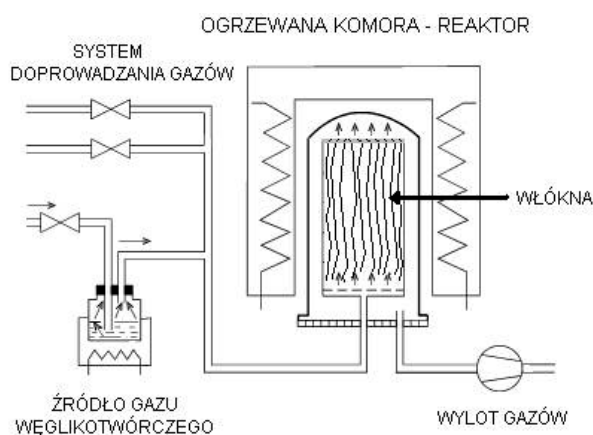
W przypadku węglika HfC doniesienia literaturowe dotyczące pokrywania włókien są skromne. W pracy [8] zaproponowano syntezę HfC metodą CVD, w wyniku reakcji HfCl₄ z H₂ i CH₄, a efektem są warstwy o grubości 2,5 μm . Natomiast w pracy [9] wytworzono na włók-

nach węglowych HfC metodą RCVD, z użyciem metalicznego hafnu. Cienkie warstwy tego węglika na innych podłożach (szkło, krzem, metal) otrzymano również metodami odparowywania HfC z krążków, inicjowanego pulsującą wiązką laserową (*Pulse Laser Ablation PLAD*) [10] oraz z prekursorów organometalicznych (np. Cp₂Hf₉(CH₃)₂) [11].

Celem niniejszej pracy jest charakterystyka struktury powłok TiC i HfC otrzymanych w eksperymencie własnym metodą RCVD na włóknach węglowych FT 300B. Została ona przeprowadzona metodami skaningowej mikroskopii elektronowej SEM, z użyciem mikroskopu skaningowego SEM-FE Hitachi S-4200, oraz rentgenowskiej analizy fazowej XRD z użyciem dyfraktometru JEOL JDX-7S z anodą miedzianą ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$, prąd 20 mA, napięcie 40 kV) i monochromatorem grafitowym.

CHARAKTERYSTYKA PROCESU RCVD

Proces RCVD dla obu typów powłok przebiegał w podwyższonej temperaturze i atmosferze o kontrolowanym składzie. Warstwy tworzyły się w wyniku chemicznego oddziaływania reagentów zawierających pierwiastek węglilotwórczy z węglowym podłożem. Ich wzrost zależał m.in. od: stężenia reaktywnego składnika gazowego, temperatury i czasu. Układ urządzeń zastosowanych do pokrywania składał się z reaktora z systemem grzania, w którym umieszczano rowing z włókien węglowych, systemu doprowadzania gazów ochronnych i reagentów oraz systemu odprowadzania gazów, wyposażonych w odpowiednie pompy (rys. 1).



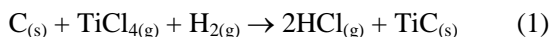
Rys. 1. Schemat stanowiska do wytwarzania powłok węglowych na włóknach węglowych metodą RCVD

Fig. 1. Scheme of equipment used for coating of carbon fibers with carbides layer by RCVD method

POWŁOKA Z WĘGLIKA TYTANU TiC

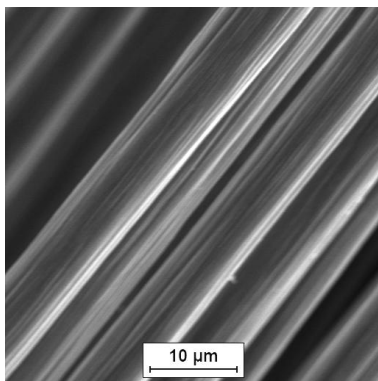
Do modyfikacji metodą RCVD powierzchni włókien węglowych cienką warstwą TiC zastosowano jako nośnik tytanu czterochlorek tytanu TiCl₄ w postaci gazowej. Atmosferę zabezpieczającą włókna przed utlenia-

niem podczas nagrzewania stanowiła mieszanina wodoru i argonu, a w trakcie tworzenia powłoki i chłodzenia tylko wodór. Właściwe parametry procesu zostały ustalone na podstawie prób przy zmiennych warunkach nagrzewania i chłodzenia włókien, przepływie gazów, składzie mieszaniny gazów, temperaturze i czasie osadzania powłoki. Ukonstytuowanie powłoki następowało zgodnie z reakcją

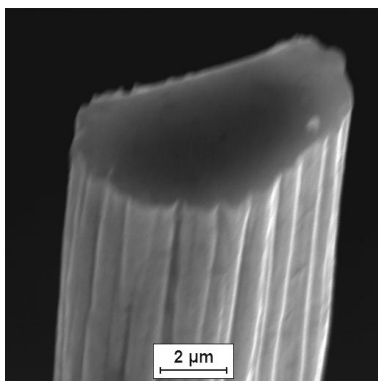


Roving włókien węglowych po procesie osadzania w temperaturze 1020°C dla czasu w przedziale 5 do 30 minut charakteryzował się szaroszarym kolorem i nie zmienił swoich cech makroskopowych w porównaniu ze stanem wyjściowym. Nie obserwowano istotnego zwiększenia jego sztywności ani zespolenia włókien.

Badania SEM potwierdziły brak efektu szepiania włókien powłoką (rys. 2) i wykazały, że powstałe powłoki (rys. rys. 2-4) są zwarte, równomierne, dobrze przylegające do podłoża i odwzorowujące topografię powierzchni włókien. Nie obserwowano odspajania i fragmentacji powłoki po wpływie cięcia włókien. Przy zastosowanych parametrach grubość powłoki mieściła się w przedziale 100÷300 nanometrów. Nie stwierdzono szybkiego, trudnego do precyzyjnej w wymaganym zakresie kontroli, wzrostu TiC, typowego dla metody CVD, co jest korzystne i wynika z dyfuzyjnego charakteru powstawania powłoki w procesie RCVD.

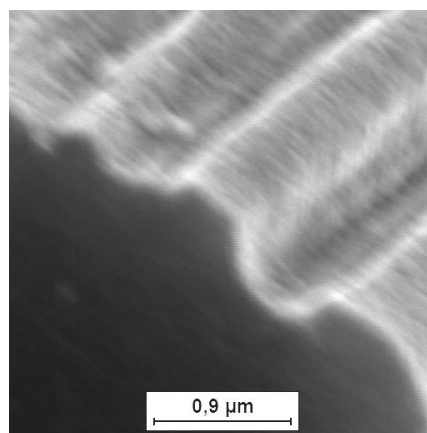


Rys. 2. Wiązka włókien węglowych pokryta warstwą TiC, SEM
Fig. 2. Bundle of carbon fibers coated with TiC, SEM



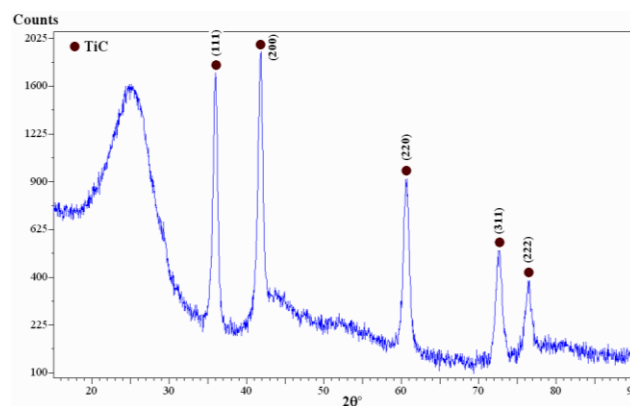
Rys. 3. Pojedyncze włókno węglowe pokryte warstwą TiC, SEM
Fig. 3. Single carbon fiber coated with TiC, SEM

Identyfikacja fazowa powłoki przeprowadzona została na preparacie proszkowym otrzymanym z włókien pokrytych powłoką. Na zarejestrowanym dyfraktogramie (rys. 5) stwierdzono obecność poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych położonych przy kącie $2\theta \approx 24^\circ$ i 44° , które są charakterystyczne dla użytego do badań włókna węglowego o strukturze amorficznej oraz wyraźne linie dyfrakcyjne od fazy krystalicznej, które przyporządkowano węglukowi tytanu krystalizującemu w układzie regularnym ściennie centrowanym o parametrze sieci $a_0 = 0,433$ nm (na podstawie karty ICDD No. 73-0472). Zatem można przyjąć, że powstała cienka warstwa ma strukturę nanokrystaliczną.



Rys. 4. Powierzchnia i przekrój poprzeczny powłoki TiC powstałej na włóknie węglowym, SEM

Fig. 4. Surface and cross-section of TiC coating formed on carbon fiber, SEM



Rys. 5. Dyfraktogram rentgenowski włókien węglowych po procesie pokrywania TiC (próbka w postaci proszku)

Fig. 5. XRD patterns of carbon fibers coated with TiC (powder sample)

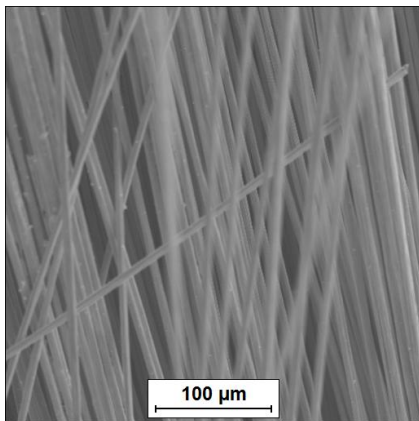
POWŁOKA Z WĘGLIKA HAFNU HfC

Modyfikację powierzchni włókien węglowych polegającą na wytworzeniu cienkiej warstwy HfC przeprowadzono metodą RCVD, w której nośnikiem hafnu był HfF_4 w postaci gazowej, a atmosferę zabezpieczającą włókna przed utlenianiem stanowił argon. Tworzenie powłoki następowało zgodnie z reakcją



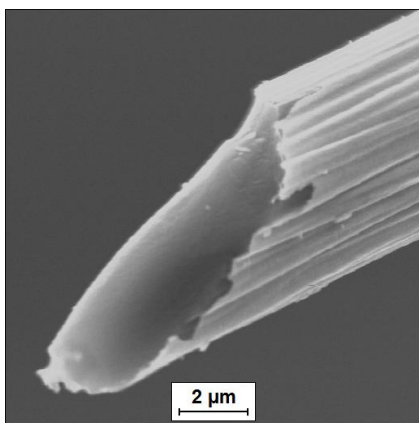
Otrzymanie powłoki o zadanych parametrach poprzedziły próby wstępne, na podstawie których ustalono temperaturę procesu na 1050°C. Rowing włókien węglowych po procesie osadzania charakteryzował się żółtym kolorem i nie zmienił znacząco swoich cech makroskopowych w porównaniu ze stanem wyjściowym. Nie obserwowano istotnego zwiększenia jego sztywności ani zespolenia włókien.

Badania SEM potwierdziły brak efektu szepiania włókien powłoką (rys. 6). Powstała powłoka (rys. 6-8) była zwarta, równomierna, dobrze przylegała do podłoża i odwzorowywała topografię powierzchni włókien. Nie obserwowano odspajania powłoki ani jej łamliwości pod wpływem cięcia włókien. Uzyskano powłoki o grubości rzędu 100 nanometrów.



Rys. 6. Wiązka włókien węglowych pokrytych warstwą HfC, SEM

Fig. 6. Bundle of carbon fibers coated with HfC, SEM

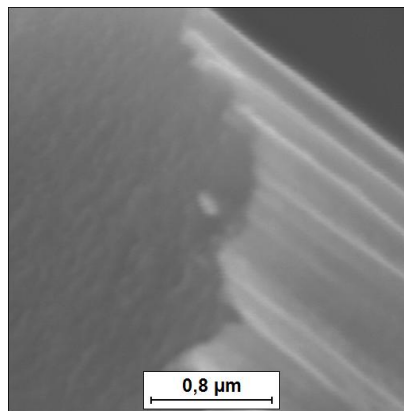


Rys. 7. Pojedyncze włókno węglowe pokryte warstwą HfC, SEM

Fig. 7. Single carbon fiber coated with HfC, SEM

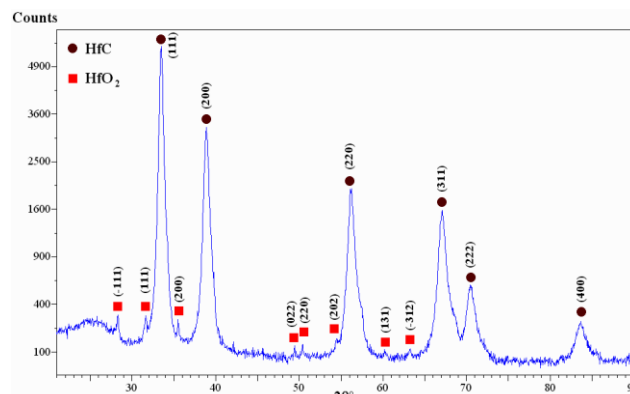
Identyfikacja fazowa powłoki przeprowadzona została na preparacie w postaci ciasno, równolegle ułożonych włókien ciągłych pokrytych powłoką. Na zarejestrowanym dyfraktogramie (rys. 9) stwierdzono wyraźne linie dyfrakcyjne pochodzące od dwóch faz. Silne linie przyporządkowano kubicznemu węglukowi hafnu HfC o parametrze sieci $a_0 = 0,464$ nm (na podstawie karty

ICDD No. 39-1491), słabe - jednoskośnemu tlenkowi hafnu o parametrach $a = 0,529$, $b = 0,518$, $c = 0,512$ nm i $\beta = 99,53^\circ$ (na podstawie karty ICDD No. 39-1491). Taki wynik dla uzyskanej grubości warstwy wskazuje na jej nanokrystaliczną budowę.



Rys. 8. Powierzchnia i przekrój poprzeczny powłoki HfC powstałej na włóknie węglowym, SEM

Fig. 8. Surface and cross-section of HfC coating formed on carbon fiber, SEM



Rys. 9. Dyfraktogram rentgenowski włókien węglowych po procesie pokrywania HfC (próbka w postaci zwartej wiązki)

Fig. 9. XRD patterns of carbon fibers coated with HfC (sample - compacted bundle)

PODSUMOWANIE

Zastosowanie procesu *RCVD* umożliwiło uzyskanie nanopowłok węglukowych TiC i HfC na rowingu włókien węglowych. Zaletami zastosowanych technik, w których warstwy tworzą się w wyniku dyfuzji reaktywnej, są:

- ciągłość warstwy i jej zwarta budowa,
- równomierna grubość warstwy zarówno na obwodzie, jak i wzdłuż osi włókien,
- bardzo dobra przyczepność warstwy do podłoża węglowego,
- brak efektu szepiania włókien w trakcie wzrostu warstwy, charakterystycznego dla innych typów technologii, np. *CVD*.

Otrzymane powłoki charakteryzuje nanokrystaliczna budowa, co wykazały badania metodą rentgenowskiej analizy fazowej.

Weryfikacji eksperymentalnej wymaga charakterystyka właściwości mechanicznych włókien z powłokami i porównanie ich z właściwościami włókien bez powłoki. Różnice mogą być spowodowane kilkoma przyczynami. Sama obecność na włóknach zarówno warstw TiC, jak i HfC o otrzymanych grubościach, uważanych w literaturze za podkrytyczne [3], nie powinna zmniejszyć ich wytrzymałości. Może natomiast wystąpić zmiana struktury materiału węglowego podczas wytwarzania powłok w relatywnie wysokiej temperaturze, której wpływ nie jest na tym etapie badań jednoznaczny, a także mogą być generowane niekorzystne naprężenia wewnętrzne wynikające z różnicy pomiędzy współczynnikami rozszerzalności cieplnej materiału węglowego i węglików. Innym czynnikiem zwiększającym wytrzymałość pojedynczych włókien, znanym z literatury i eksperymentów własnych na włóknach KBW-13 pokrywanych dyfuzyjnymi powłokami TiC [4], może być zmniejszenie ilości i wielkości defektów powierzchniowych samych włókien. Efekt ten następuje podczas dyfuzyjnego oddziaływania pierwiastka węglilotwórczego z powierzchnią materiału węglowego.

O potencjalnej aplikacji zastosowanej modyfikacji fizykochemicznej powierzchni włókien decydować będzie wybór rodzaju osnowy kompozytu. Badania własne [12-14] odnośnie do powłoki TiC wykazały znaczący jej wpływ na poprawę zwilżalności aluminium i jego stopów. Znane są także z literatury koncepcje zastosowania TiC w kompozytach z osnową ze stopów aluminium [15]. Natomiast powłoka HfC na włóknach węglowych proponowana jest w literaturze dla kompozytów z osnowami węglowymi i ceramicznymi [9, 16]. Istnieją również przesłanki dla zastosowania jej w kompozytach z osnową ze stopów metali.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach projektu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr 4689/B/T02/2007/33.

LITERATURA

- [1] Rickerby D.S., Coating techniques for Metal Matrix Composites, Br. Ceram. Trans. J. 1988, 87, 176-180.
- [2] Olszówka-Myalska A., Botor-Probierz A., Swadźba L., Krzak-Roś J., Możliwości wytwarzania powłok technologicznych na włóknach węglowych, Inżynieria Materiałowa 2009, 169, 3 (w druku).
- [3] Metcalfe A.G., Composite Materials, Vol. 1, Interfaces in Metal Matrix Composites, Academic Press, New York 1974.
- [4] Pierson H.O., Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology, and Applications, Published by William Andrew Inc., 1999.
- [5] Gadiou R., Serverin S., Gibot P., Vix-Guterl C., The synthesis of SiC and TiC protective coatings for carbon fibers by the reactive replica process, Journal of the European Ceramic Societe 2008, 28, 2265-2274.
- [6] Baklanova N.I., Zima T.M., Titov A.T., Naimushina T.M., Berveno V.P., Microstructure and Strength of Carbon Fibers Surface-Modified with Titanium Carbide, Inorganic Materials 2008, 44, 2, 121-128.
- [7] Lia X., Dong Z., Westwood A., Brown A., Zhanga S., Brydson R., Rand B., Li N., Preparation of a titanium carbide coating on carbon fibre using a molten salt method, Carbon 2008, 46, 305-309.
- [8] Emig G., Schoch G., Wormer O., Chemical vapor deposition of hafnium carbide and hafnium nitride, Journal de Physic IV, Colloque C3, supplement au Journal de Physique 1993, 11, 3.
- [9] Baklanova N.I., Zima T.M., Boronin A.I., Kosheev S.V., Titov A.T., Isaeva N.V., Graschenkov D.V., Solntsev S.S., Protective ceramic multilayer coatings for carbon fibres, Surface & Coatings Technology 2006, 201, 2313-2319.
- [10] Barinov S.M., Ferro D., Bertuli C., Dallesio L., Hardness of hafnium carbide films deposited on silicon by pulsed laser ablation, Journal of Materials Science Letters 2001, 20, 1485-1487.
- [11] Spatenka P., Suhr H., Erker G., Rump M., Formation of hafnium carbide thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition from bis(t/-cyclopentadienyl)dimethylhafnium as precursor, Appl. Phys. 1995, A 60, 285-288.
- [12] Olszówka-Myalska A., Rola węglika tytanu i azotku tytanu jako międzywarstw w kompozycie włókna węglowe-stop aluminium, praca doktorska, Politechnika Śląska, Katowice 1988.
- [13] Olszówka-Myalska A., Study of interface of aluminium-carbon fibre composite produced by the infiltration method, International Conference Cast Composites'95, Zakopane 1995, 205-212.
- [14] Olszówka-Myalska A., Criteria for the selection of interlayers in metal matrix fiber composites produced by the infiltration methods, Proceedings of Topical Symposium III on Advanced Structural Fiber Composites of 8th Cimtec-World Ceramics Congress, and Forum of New Materials, TECHNIA, Faenza 1995, 201-208.
- [15] Kashin O.A., Ovcharenko V.E., Salibecov S.E., Zabolotskii A.A., Reaction of carbon filaments coated with titanium carbide and molten aluminium, Materials Science and Heat Treatment 1980, 11, 22.
- [16] Sayir A., Carbon fiber reinforced hafnium carbide composite, Journal of Materials Science 2004, 39, 5995-6003.