

文章编号: 1000-6893(2001) 02-0125-05

连续同步复合法快速制备 C/SiC 复合材料

肖 鹏, 徐永东, 张立同, 成来飞

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

RAPID FABRICATION OF C/SiC COMPOSITES USING CONTINUOUS SYNCHRONOUS COMPOSITE PROCESSING

XIAO Peng, XU Yong-dong, ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei

(State Key Laboratory of Solidification Processing,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘 要: 连续同步复合法是一种建立在传统 CVI 原理基础上的制备碳布增韧陶瓷基复合材料的新工艺, 在制备过程中碳布通过连续缠绕在旋转的石墨衬底上, 使纤维预制体的制备与基体的热解沉积同步进行, 从而实现增韧相与基体在宏观和微观尺度上同步复合。通过控制反应物气体浓度、沉积温度与碳布缠绕线速度, 达到控制微观孔隙网络与宏观孔隙的协调致密化。采用连续同步复合法制备碳布增韧 SiC 基复合材料, 实际密度可达其理论密度的 93%, 制备周期显著缩短。

关键词: 连续同步复合法; 陶瓷基; 复合材料; CVI; 制备工艺

中图分类号: V 257 文献标识码: A

Abstract: Continuous Synchronous Composite (CSC) is a novel process to fabricate ceramic matrix composites reinforced with carbon cloths, and is based on conventional chemical vapor infiltration (CVI) principles. In the CSC processing, carbon cloths continuously wind around the graphite substrate, so the continuous synchronous composite between reinforced phase and matrix is achieved, on a micro- and macro-scale, by means of synchronous conducting between pyrolysis deposition of matrix and preparation of preform. By means of controlling concentration of reactant gas CH_3SiCl_3 (MTS), deposition temperature and carbon cloth rotational linear velocity, the filling of matrix into micro-holes and macro-holes is achieved correspondingly. The density of C/SiC composites fabricated using CSC processes can achieve 93% of the theoretical density.

Key words: continuous synchronous composite; ceramic matrix; composites; CVI; the manufacturing processing

连续 C 纤维增韧的 SiC 基复合材料(C/SiC)因其超高强度、高断裂韧性和耐磨性而在高温结构材料中倍受关注^[1]。和 C/C 复合材料相比, C/SiC 复合材料表现出更高的力学性能和抗氧化性。目前, 主要发展了叠层热压法、先驱体转化法、反应熔体浸渗法和化学气相浸渗法(CVI) 4 种工艺技术制备 C/SiC 复合材料^[2~4]。其中化学气相浸渗法是在 CVD 原理的基础上发展起来的制备陶瓷基复合材料最有希望的新方法, 并且已商业化^[5]。其显著特点是: ① 能在低压低温下进行基体的制备, 材料内部残余应力小, 纤维几乎不受损伤; ② 能实现微观尺度上的成分设计; ③ 能制备形状复杂、近尺寸和纤维体积分数高的部件; ④ 在同一 CVI 反应室中, 可依次进行纤维/基体界面、中

间相、基体以及部件外表涂层的沉积。但是 CVI 只能沉积简单的薄壁件, 如单层纤维薄片或薄壳型材料。对于粗厚型件内部往往出现孔洞, 材料的致密度低(一般只能达到理想密度的 85%~90%), 并存在密度梯度。同时, 制备周期长(2 周以上), 成本高。为了充分利用 CVI 工艺的优点与突破其“瓶颈”效应, 提高部件最终致密度, 缩短工艺周期, 在 CVI 原理的基础上, 受自生复合材料和材料仿生学^[6~8]的启示, 提出了连续同步复合法(Continuous Synchronous Composite 即 CSC)制备 C/SiC 复合材料的新工艺, 并进行了初步的理论实验探讨。

1 CSC 工艺

连续同步复合法(CSC)以 CVI 原理为基础, 在复合材料的制备过程中纤维预制体的制备(通过连续旋转将碳布缠绕在石墨衬底上)与 SiC 基

体的热解沉积同步进行,从而实现增韧相与基体在宏观和微观尺度上同步复合。在同步复合过程中,反应物气体渗入的深度仅为一层(或几层)碳布,因此能突破沉积过程中出现的“瓶颈”现象,制备密度均匀的高致密度厚壁部件。

1.1 设备系统

连续同步复合法的设备系统如图1所示,采用侧向进气和底部加热的方式,在沉积过程中二维碳布可以 $0 \sim 220 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的线速度连续缠绕在圆柱形石墨衬底上(步进电机拖动)。

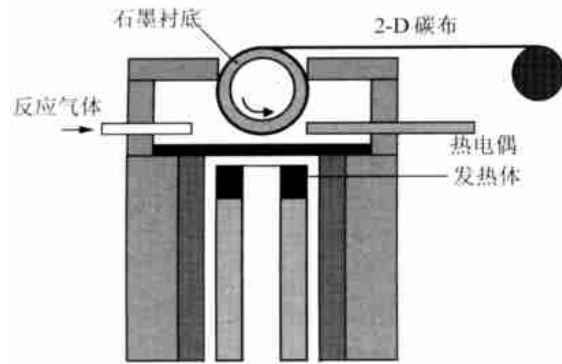


图1 设备系统简图

Fig.1 Schematic of the experimental system

1.2 温度场分布

采用底部加热使石墨衬底及其上的碳布获得了较理想的温度场(如图2所示),可分为高()

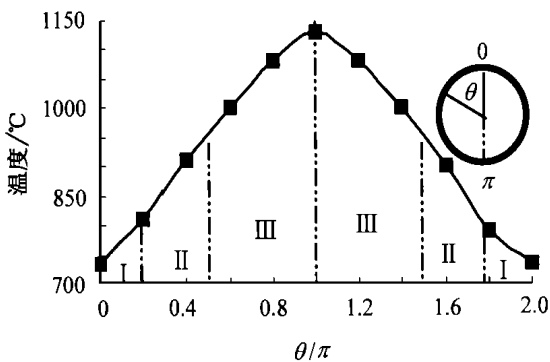


图2 衬底温度场分布

Fig.2 Temperature field of substrate

中()低()3个温度区域。在低温区,反应物气体渗入新缠绕碳布的微观孔隙网络,并通过宏观孔隙渗入到内部几层的孔隙中,使它们充满新的反应物气体。在右面的低温区,刚沉积了SiC基体的碳布旋转到此随温度的降低孔隙开始释放反应产生的废气(如HCl)。在中温区,由于温度较低,基体沉积反应十分缓慢,可使微观孔隙得到充分

的渗透沉积。随衬底的旋转,微观孔隙已充分填充的预制体进入高温区,温度的升高使沉积反应加速促进了宏观孔隙的有效沉积,碳布层间也随宏观孔隙的填充逐渐粘合。在这种自控方式下,各种尺寸的孔隙逐渐填充,最终完成致密化。并且,在衬底旋转过程中,由于缠绕的碳布通过加热区以及与反应物气体接触的几率与时间相等,从而消除了一般CVI过程因存在反应物气体浓度梯度与温度梯度而产生的基体致密度梯度。

1.3 反应物流量与浓度的控制

载气 H_2 通过盛 MTS 鼓泡瓶后携带 MTS 蒸汽,根据 MTS 饱和蒸气压随温度变化的曲线,可以定量地估计 H_2 在单位时间内带出的 MTS 蒸汽量 $Q (\text{ml} \cdot \text{min}^{-1})$

$$Q = \frac{2.24 \times 10^{-2} P_T F}{RT} \quad (1)$$

式中: P_T 为 MTS 液体在温度 T 时的饱和蒸气压 (Pa); F 为 H_2 流速 ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$); T 为 MTS 绝对温度 (K); R 为气体常数。

当载气 H_2 流量分别为 200, 400 和 400 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, MTS 温度分别为 298, 303 和 313K 时,计算可得 MTS 流量分别约为 40, 100 和 144 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。可见,通过调节 H_2 流量与 MTS 温度(水浴加热)可定量控制 MTS 流量,且浓度可通过 Ar 流量来调节。

1.4 碳布缠绕线速度

碳布缠绕线速度是 CSC 工艺中一个决定部件最终致密度与碳布层间基体厚度的重要参数,受微观孔隙内基体沉积速度与宏观孔隙(特别是碳布层间的孔隙)内基体沉积速度的双重制约。因此,碳布缠绕线速度应该满足2个基本条件:①新缠绕的碳布在通过中温区后微观孔隙能达到最理想的致密度;②通过高温区后宏观孔隙能基本填充,以保证碳布层间的粘合。当然这需调节温度场来协调完成。

1.5 碳布层间的粘合

如图3中所示,缠绕的碳布层间主要有3种接触方式,其中第3种方式的接触面积最大,形成的孔隙最小,因而较易致密化;第1种与第2种的孔隙明显较大,较难致密化。在实际工艺过程中碳布绝大多数是介于三者之间的接触方式,碳布层间存在较大的宏观孔隙,与纤维束间的孔隙处于

同一数量级。因此,用 CSC 工艺制备碳布增韧 SiC 基复合材料的关键是微观孔隙与宏观孔隙同时致密化,并保证碳布层间很好的粘合。

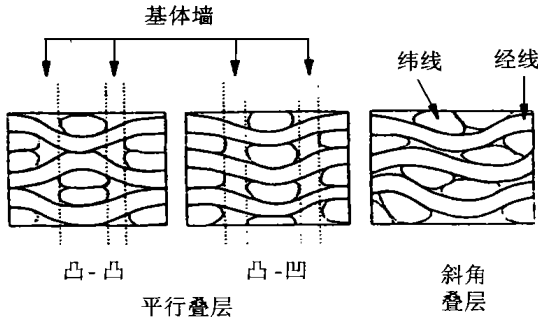


图3 碳布层间接触方式二维简图

Fig. 3 Simplified two-dimensions of stacking for carbon cloth

2 实验方法

采用 CSC 工艺制备二维碳布增韧 SiC 基复合材料。碳布是吉林碳素厂生产的,由低模量的 PAN 基纤维束编织而成,纤维束间的宏观孔隙大都在 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ 之间,单丝纤维间的微观孔隙大都在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间。 CH_3SiCl_3 (MTS) 因含有相同的 Si 和 C 原子量能生成化学当量的 SiC 而用来作为先驱体,MTS 蒸汽通过 H_2 鼓泡携带,再用 Ar 稀释。根据采用工艺与实验设备的特点,本实验在减压 (5kPa) 条件下研究沉积温度 (指 $\theta = 0$ 处的温度), MTS 流量和浓度以及碳布旋转线速度对 SiC 基体沉积速度和沉积效果的影响。试样形貌采用 Model Jeol 840 型 SEM 观察。

3 结果与讨论

3.1 SiC 基体的沉积速度与沉积效果

SiC 基体的沉积速度是化学反应动力学和气体扩散的作用与共同制约的结果。在 $1000 \sim 1600$ 时 MTS 分解生成 SiC 的沉积速率 V 为

$$V = K C e^T \quad (2)$$

式中: K 为反应常数; C 为反应物浓度; T 为沉积温度。

在孔隙的不同深度 z ($0 \leq z \leq L$), MTS 的浓度 $C(z)$ 不同,可由方程(2)表示如下^[9]

$$C(z)/C(0) = \cosh[(1 - 2z/L)\theta] / \cosh\theta \quad (3)$$

式中: $C(0)$ 为孔隙入口处的 MTS 浓度; L 为孔隙总深度; θ 为 Thiele 模数。

式表达^[9]

$$\theta = [K L^2 / (D a)]^{0.5} \quad (4)$$

式中: K_s 为孔隙表面一级分解反应速率常数; D 为反应物气体扩散常数; a 为孔隙直径。

由式(2)可知, SiC 沉积速度随 MTS 浓度的增大而增大。为了使孔隙内外基体沉积速度大致相等以避免孔隙入口处过早封闭 (即“瓶颈”效应), 应使 $C(z)/C(0)$ 的比值尽量趋近于 1, 由式(3)可知有 2 条途径可采用: ①减小孔隙深度, 在 CSC 方法, 由于基体的沉积是一层碳布一层碳布地缠绕进行的, 微观孔隙中反应物气体渗入的深度也仅为了一层碳布的厚度 (约 $560 \mu\text{m}$), 宏观孔隙中渗入的深度仅为为一层 (或几层) 碳布的厚度。与一般 CVI 工艺相比, L 值得以大大减小; ②减小 Thiele 模数 θ 的值, 由式(4)可知可通过减小 L/a 和 K_s/D 的值来达到。对于宏观孔隙, $L/a = 1 \sim 10$, 因此即使在较高的温度沉积也能获得较均匀的 SiC 基体。对于微观孔隙, 则可通过采用较低温度与低压沉积来减小 K_s/D 的值, 以获得均匀的基体。因此对于新缠绕的最外层碳布, 在图 2 所示的衬底温度场和适合的反应物气体浓度及缠绕线速度相结合下, 能在进入高温区前就实现微观孔隙网络的完全致密化。在 H_2 和 Ar 分别为 400 和 $200 \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, MTS 30 , $1.1 \sim 3.5 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的变速碳布旋转线速度, 以及 1100 与 5kPa 的反应器工作气氛条件下, C 布连续缠绕沉积 500min 后停炉所得试样的微观照片如图 4, 从中可以清楚地看到纤维束内单丝纤维间, 以及纤维束之间都沉积了较致密的均匀 SiC 基体。部件致密度达到理论密度的 93%。

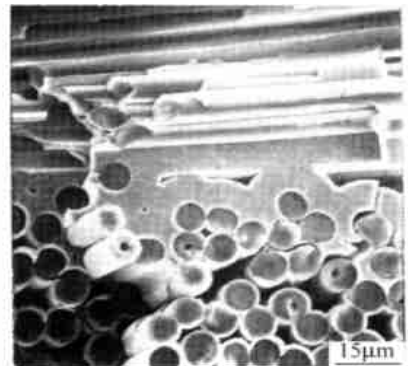


图4 C/SiC 试样微观照片

Fig. 4 Microstructure of RCVI C/SiC composite

实验也发现 SiC 基体沉积速度并非总是随 MTS 浓度增大而增快, 当体积百分比浓度超过 15% 而沉积温度低于 1000 时易形成大量的非

理想产物。因此,在增大 MTS 流量的同时,应增大稀释气体 A_r 的流量以保持 MTS 的体积百分比浓度在 15% 以下,加速反应气体的对流,使大量的副产物(如 HCl)能及时排除。并且,为了获得均匀、纯净的 SiC 晶体,应使 H_2/MTS 的流量比为 3 左右。

由式(2)可知:沉积速度随沉积温度的提高呈指数级增长,传统 CVI 由于受反应气体运输的限制,沉积温度一般控制在 1000 左右,本工艺由于突破了“瓶颈”效应,高温区沉积温度在 1100 左右,沉积速度得以提高。实验发现:当高温区沉积温度达到 1150 时,低浓度高流量的 MTS 渗入纤维束间宏观孔隙后在纤维束表面快速沉积,形成菜花状的 SiC 基体,并且,产生较高的热应力,使基体冷却时产生较大的收缩而易形成裂纹(如图 5(a))。当高温区沉积温度高于 1200 后,即使在中温区,MTS 的分解反应速度也显著加快, SiC 基体的沉积发生在纤维束的表面,纤维束内没有沉积 SiC,如图 5(b)所示。因此,根据实验结果,沉积温度以 1100 为宜。

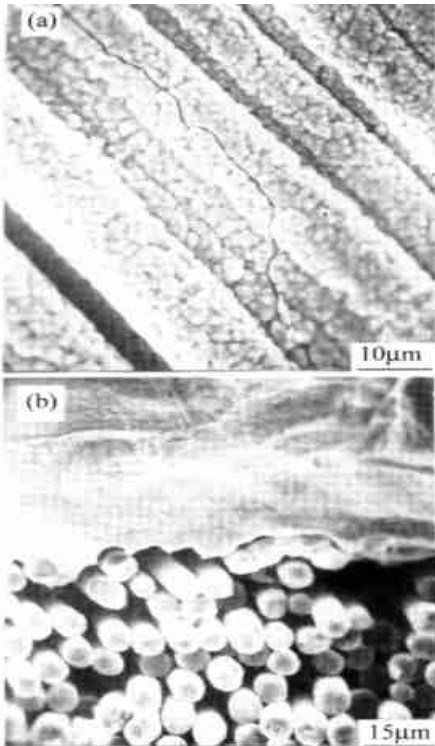


图 5 沉积温度对 SiC 基体沉积的影响

Fig. 5 The effect of deposition temperature on deposition of SiC matrix

3.2 碳布缠绕线速度的影响

碳布缠绕线速度的影响主要表现在对衬底温

度场与基体致密度两个方面。由于采用底部加热,衬底与碳布主要依靠辐射加热升温,衬底低温部分旋转进入较高温区,温度的升高具有一定的滞后性,如果旋转速度过快,衬底温度将极不稳定。温度场的测定结果表明,当碳布缠绕线速度小于等于 $4.0 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,衬底各相对位置的温度能基本保持稳定($\Delta t = 0 \sim 15$)。同时,过快的缠绕速度,将使碳布在微观孔隙完全填充前就进入高温区快速沉积,封闭微观孔隙网络的气体入口,并且将快速转过高温区,使部分宏观孔隙未填满,导致低的致密度。缠绕速度过慢则碳布层间沉积的基体过厚,基体体积分数增大,延长制备周期。由于碳布不能在通过高温区一次后就使宏观孔隙填充致密,随着缠绕碳布层的增加,逐层减慢缠绕速度能使宏观孔隙得到充分的沉积致密。

4 结论

连续同步复合法是一种建立在传统 CVI 原理基础上的制备碳布增韧陶瓷基复合材料的新工艺,改变了传统 CVI 工艺过程中纤维预制体的制备与基体的沉积分步进行的方式。通过碳布缠绕使纤维预制体的制备与基体的沉积同步进行,有效减小了孔隙的深度,使 CVI 工艺过程中存在的“瓶颈”效应得以消除。衬底温度梯度的存在,使微观孔隙与宏观孔隙的致密化在不同的温度区域先后完成,密度达到理论密度的 93%。制备周期短(一天左右)。目前,该工艺能应用于圆形和棱形等管状部件的制备。

参 考 文 献

- [1] Jamet J F, Lamicq P J. High-temperature ceramic matrix composites[M]. London: Woodhead Publications, 1993. 735 ~ 741.
- [2] Papanoulitis G D, Sotirchos S V. Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methytrichlorosilane[J]. J Mater Res, 1999, 14(8): 3397 ~ 3409.
- [3] Galasso F S. Advanced fibers and composites[M]. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1989. 98 ~ 117.
- [4] Shappard L M. Progress in composites processing[J]. Am Ceram Soc Bull, 1990, 69(4): 666 ~ 673.
- [5] Naslain R. CVI composites[A]. In: Warren R ed. Ceramic Matrix Composites[C]. London: Champan and Hall, 1992. 199 ~ 205.
- [6] Xu Yongdong, Zhang Litong. Mechanical properties and microstructure of tortoise shell[J]. Composites, 1995, 26(3): 315 ~ 318.

- [7] 曾其蕴,李春红,周本濂.生物复合材料的特征及仿生的探讨[J].复合材料学报,1993,10(1):1~7.
- [8] Viney C. Processing and microstructural control: lessons from natural material[J]. Material Science and Engineering, 1993, R10: 187~236.
- [9] Golecki I. Rapid vapour-phase densification of refractory composites[J]. Material Science and Engineering, 1997, R20(2): 45~54.

作者简介:



肖 鹏 男,1971年生,现于西北工业大学凝固技术国家重点实验室复合材料专业攻读博士学位,主要从事金属材料、碳基与陶瓷基复合材料的研究与应用工作。联系电话:029-8491427, E-mail: p_xiao@263.net



徐永东 男,1965年生,博士,副教授。主要从事陶瓷材料、耐火材料、碳基与陶瓷基复合材料的研究、应用与开发工作。曾获航空工业总公司科技进步二等奖2项和国家教委科技进步3等奖1项。在国内外发表学术论文60余篇。联系电话:029-8491427, E-mail: ydxu@nwpu.edu.cn



张立同 女,1938年生,博士生导师,中国科学院院士,国家自然科学基金委员会学科评议组成员。1961年毕业于西北工业大学热加工工艺系。1989~1991年在美国 NASA Louis 研究中心从事客座教授研究工作。在高温合金和铝合金无余量熔模铸造工艺理论和制造技术、特种高温陶瓷、航空航天结构陶瓷及其复合材料等方面进行了开创性研究。先后获国家科技进步一、二、三等奖4项,省部级二等奖9项。发表论文140余篇。联系电话:029-8491427



成来飞 男,1962年生,博士,教授。主要从事新一代武器装备用超高温复合材料制备、防护与应用研究,并在国内率先开展燃气下碳基和陶瓷基复合材料的氧化与失效机制研究。获国家科技进步三等奖1项,省部级奖3项。发表论文37篇。联系电话:029-8491427

飞行器控制与操纵专业委员会召开第九次学术交流会 征 文 通 知

中国航空学会飞行器控制与操纵专业委员会将于2001年8月召开“第九次学术交流会”。会议将围绕科研、生产中的重大课题和新概念、新理论、新技术在飞行器控制与操纵系统中的应用进行学术讨论和交流。现将征文的有关事项通知如下:

1 征文内容

涉及自动控制技术领域内的下述军、民品范围

- (1) 交流“九五”、“十五”科研成果。
- (2) 切磋新概念、新理论、新方法、新技术的应用。
- (3) 研讨21世纪控制与操纵专业的科技发展方向和重大科研课题。

2 征文要求

- (1) 要求文字简练,数据准确,突出重点,观点明确,一般不超过5000字,前面附有150字左右的摘要。凡已在全国性学术会议或全国性公开刊物上发表过的论文不再征稿。
 - (2) 论文请于2001年4月10日前寄往(100083)北京航空航天大学303教研室冯亚昌收。请作者自留底稿,概不退稿。
 - (3) 应征论文经评审组审查后,发出录取和打印论文的通知。
 - (4) 本届年会继续编辑印刷论文集,颁发中国航空学会论文证书。会议对优秀论文设立奖金,并将它们推荐到有关核心期刊发表。
 - (5) 本届年会由中航一集团第六三研究所承办,会议具体时间和地点另行通知。
- 请有关单位大力支持,尤其专业委员会委员,除本人外请积极组织有关人员撰文投稿。

中国航空学会 飞行器控制与操纵专业委员会