

# CSCVI 法制备 C 布增韧 SiC 基复合材料及其微观结构

肖 鹏<sup>1</sup>, 徐永东<sup>2</sup>, 黄伯云<sup>1</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 为了提高 CVI 法制备 C/SiC 复合材料的致密化速度, 提出了连续同步 CVI (CSCVI) 法制备 C 布增韧 SiC 基复合材料的技术路线, 制备了 C/SiC 复合材料, 并观察了其微观结构。实验结果表明, 在 CSCVI 工艺中, SiC 基体沉积速度越快, 材料的致密化程度越大且致密效果越好。同时, SiC 基体沉积速度只由沉积温度与 MTS ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) 流量控制, 使工艺的可操作性增强, 工艺参数可在较大范围内变动。

关键词: CSCVI; CVI; C/SiC; 微观结构; 致密度

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2001)04-0033-05

CVI (Chemical Vapor Infiltration) 是制备连续纤维增韧陶瓷基复合材料最实用最有前途的方法, 任何一种 CVI 工艺都涉及到如何提高气态先驱体的传输速度、增大沉积速度与减少复合材料密度梯度这三个问题<sup>[1]</sup>。CVI 过程中存在沉积化学反应与气体输运之间的内在竞争<sup>[2, 3]</sup>。因此, 各种 CVI 工艺都试图在提高先驱体沉积化学反应速度的同时, 加快气体在预制体孔隙网络中的传质。气体传质主要有两种方式: 流动传质与扩散传质。在以扩散为主的 ICVI 工艺中, 气态先驱体的渗入与废气的排出都十分缓慢, 严重制约了 CVI 过程的致密化速度<sup>[1, 2]</sup>。为了提高致密化速度, 有效降低复合材料的制备成本, 必须在制备方法上进行突破。本文提出了连续同步 CVI 法 (Continuous Synchronous CVI, 简称 CSCVI) 制备 C 布增韧 SiC 基复合材料的技术路线, 制备了 C/SiC 复合材料, 并观察了其微观结构。

## 1 CSCVI 工艺

### 1.1 设备系统

CSCVI 法的设备系统如图 1 所示。主要由气体输送系统、炉腔、反应室、步进电机、废气处理系统和真空泵等组成。

### 1.2 工艺过程

用 CSCVI 工艺制备碳布增韧 SiC 基复合材料, 包括单丝纤维间微观孔隙、纤维束间宏观孔隙和碳布层间宏观孔隙三种孔隙的致密化。宏观孔隙除因形状因素填充后将留下少量微观孔隙外, 一般都能得到较理想的快速填充。但微观孔隙因受到气相传质速率的制约, 如果同时与宏观孔隙快速填充。往往造成孔隙网络入口处的堵塞, 难以得到较理想的填充效果<sup>[4-7]</sup>。CSCVI 法为快速制备理想的致密化部件提出如图 2 的孔隙填充模式, 使不同尺寸孔隙在不同温度区域以不

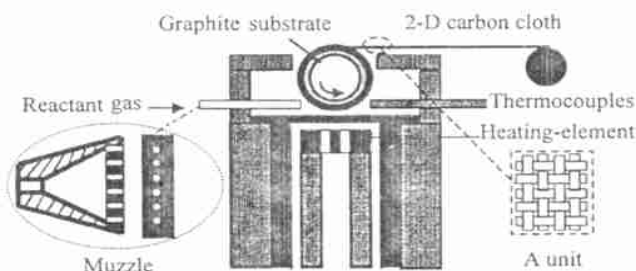


图 1 CSCVI 工艺实验系统

Fig. 1 Schematic of CSCVI experimental system

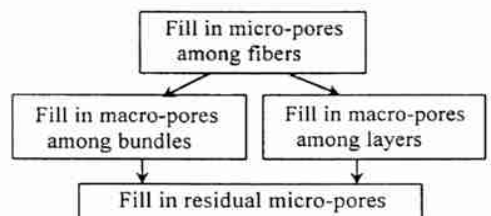


图 2 碳布叠层致密化模式

Fig. 2 Densification mode of stacking carbon cloth layer

同气相传质模式分步填充。在 CSCVI 工艺过程中, 反应器内采用底部加热方式, 石墨转轴形成了高、中、低三个温区。碳布上的任一小单元在沉积

过程中随转轴旋转一圈,将依次通过不同的温度区域(先逐渐升温,然后逐渐降温),在不同气相传质模式配合下进行孔隙的填充(图 3)。制备 C/SiC 复合材料时,中温区温度较低,先驱体 MTS 的热解反应速度缓慢,可使微观孔隙得到充分的渗透沉积。随转轴的旋转,微观孔隙已被充分填

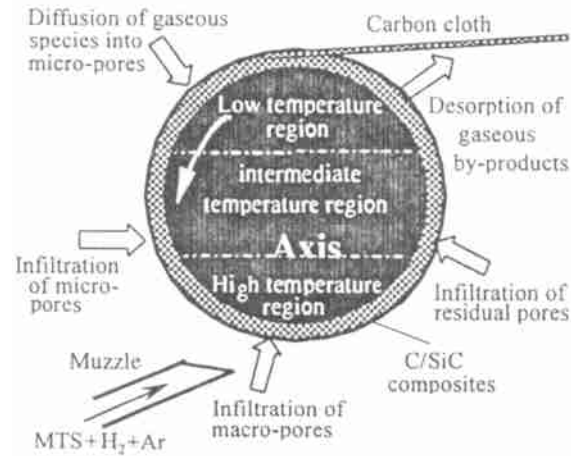


图 3 CSCVI 工艺过程示意图

Fig. 3 Schematic of the course of CSCVI processing

充的碳布进入高温区,MTS 热解反应加速,宏观孔隙快速填充,碳布层间也随宏观孔隙的填充逐渐粘合。在转轴旋转过程中,由于缠绕的碳布通过各个不同的温区以及与反应物气体接触的几率与时间相同,从而有利于减少材料密度梯度。CSCVI 过程在提高沉积速度的作用方面与脉冲加热法<sup>[8,9]</sup>相似,易于削弱 ICVI 工艺过程中存在的“瓶颈效应”,改善孔隙网络中反应气体的输运。

## 2 实验

采用吉林碳素厂生产的 1K 平纹碳布为增韧相,CSCVI 法进行 C/SiC 复合材料的制备。以 MTS( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) 为反应气, $\text{H}_2$  为载气,通过冒泡的方式将反应气带入反应器内,选用 Ar 为稀释气体。4 炉典型的实验工艺参数示于表 1,反应器内气氛压力为常压(101.3kPa)。C 界面层是用  $\text{C}_3\text{H}_6$  为反应气,制备温度为  $850^\circ\text{C}$ 。采用扫描电子显微镜(SEM, Model Jeol 840 型)观察材料的组织特征。

表 1 4 炉典型实验工艺参数

Table 1 Process parameters of typical experiment

Runs	$\text{H}_2$ $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	MTS $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Ar $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Temperatures on axis $^\circ\text{C}$		Deposition time/h	RLV* $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$
				$\theta = \pi$	$\theta = 0$		
CSCVF-1	400	80	200	1100	785	2	0
CSCVF-5	600	200	300	1100	785	4	2.2
CSCVF-10	600	200	300	1100	785	4	3.5
CSCVF-12	400	140	200	1000	700	4	2.2

\* Rotational linear velocity.

## 3 C/SiC 复合材料微观结构

对于碳布增韧的 C/SiC 复合材料来说,材料中的孔隙主要有两类:单丝纤维之间的微米级微观孔隙与纤维束之间或碳布层之间的毫米级宏观孔隙。图 4 的 SEM 照片显示了三个不同的温度区域中 SiC 基体在孔隙中的填充效果具有很大的差别。图 4a 是在转轴静止(CSCVF-1)时低温区域制备的试样,表明当转轴温度低于  $900^\circ\text{C}$  时,MTS 不能热解反应产生 SiC;图 4b 是在转轴静止(CSCVF-1)时中温区制备的试样,表明在转轴温度为  $900 \sim 1000^\circ\text{C}$  时碳布中的微观孔隙能得到较理想的沉积填充,但是由于较低的沉积温度导致

SiC 基体的沉积速度较慢,使宏观孔隙在短时间内得不到完全的填充。然而从图 4c 可以看到,在转轴连续旋转沉积 4h 的情况下(CSCVF-5),微观孔隙与宏观孔隙都得到了较理想的填充。对于碳布层间较大的宏观孔隙,在 MTS 浓度与沉积温度较高的条件下,能得到较好的填充。图 5a 是在  $\text{H}_2 600\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{Ar} 300\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{MTS} 200\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  与碳布旋转线速度为  $3.5 \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$  的沉积条件下(CSCVF-10)制备的试样 SEM 照片。但是,当沉积温度和反应物气体流量都降低时(如 CSCVF-12 炉),SiC 基体的沉积速度下降,碳布层间较大的三角孔隙得不到快速的填充而留下了较大的空隙(图 5b)。

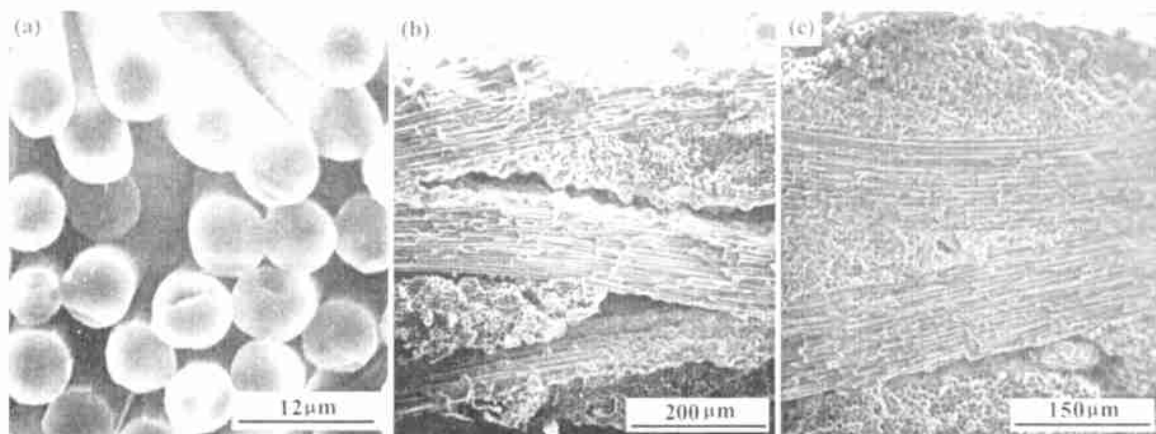


图4 不同沉积条件下制备的C/SiC微观结构

(a) 低温区; (b) 中温区; (c) 高温区

Fig. 4 Microstructures of C/SiC fabricated at different deposition conditions

(a) low temperature region; (b) moderate temperature region; (c) high temperature region

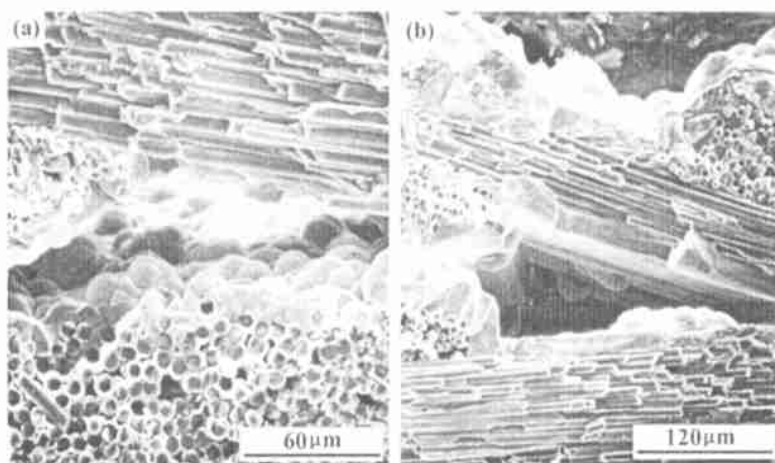


图5 碳布层间宏观孔隙的填充

Fig. 5 Filling of macro-pores between layers of carbon cloth

CVI制备陶瓷基复合材料时,增韧相被预先编织成预制体,或一次性叠层压制为预制体<sup>[10,11]</sup>。用CSCVI工艺制备碳布增韧的C/SiC复合材料时,增韧相没有编织成预制体,碳布是一层一层地通过转轴的旋转在基体沉积的同时缠绕叠加而成。因此,特别注意了碳布层间的粘合情况与SiC墙的厚度。

碳布层间的接触主要表现为纤维束的接触,即相邻两层碳布中经线与经线、经线与纬线以及纬线与纬线的接触。CSCVI-5炉所得试样的SEM照片(图6)表明,相邻两层碳布的经线与经线(图6a)、纬线与纬线(图6b)和经线与纬线(图6c)之间的狭长宏观孔隙内填充了致密的SiC基

体墙,碳布层间得到了理想的粘合。并且,经线与纬线间的SiC基体墙最薄,要不是经线与纬线的明显区分,几乎看不出它们是由两层叠加的。其他两种接触方式的SiC基体墙较厚,变化范围较大。这主要是由碳布层间叠加过程中纤维束之间的接触方式不可控造成的。

通过大量实验研究还发现,复合材料的微观结构对碳布的缠绕线速度也有重要的影响,它决定了制备部件总的沉积时间,从而决定了复合材料的致密度与最终密度。

从以上的微观结构分析可知,在CSCVI工艺中,复合材料的致密度与致密化速度主要由基体沉积速度控制,沉积速度越快,致密化程度越大且

致密效果越好。同时,沉积过程中反应气体在碳布孔隙网络中的扩散传质距离减少到一层碳布的厚度,对突破传统 CVI(如 ICVI)工艺过程中气体

运输“瓶颈效应”有明显的效果。沉积速度由沉积温度与 MTS 流量控制,使工艺的可操作性增强,工艺参数可在较大范围内变动。

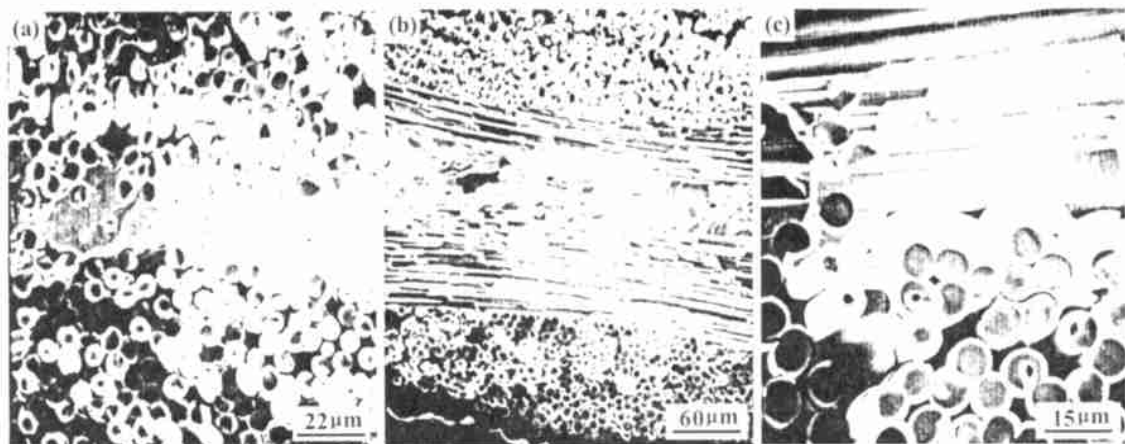


图 6 碳布层间的粘合

(a) 经线-经线; (b) 纬线-纬线; (c) 经线-纬线

Fig. 6 Adhere between layers of carbon cloth

(a) longitude-longitude; (b) latitude-latitude; (c) longitude-latitude

## 4 结 论

(1) 在不同尺寸的孔隙采用不同致密化模式的基础上,设计了 CSCVI 法的工艺过程,使不同尺寸的孔隙同时快速致密化,削弱了普遍存在于 CVI 工艺过程中的“瓶颈效应”的影响。

(2) 采用 CSCVI 法制备了碳布增韧 SiC 基复合材料,并对 C/SiC 复合材料进行了微观结构分析,从工艺上验证了 CSCVI 法的设计思想和工艺路线的可行性。

### 参考文献

- [1] BESMANN T M, LOWDEN R A, SHELDON B W, et al. Chemical vapor infiltration [A]. In: Proceeds of the 11th International Conference on Chemical Vapor Deposition 1990 [C]. Pennington NJ: Electrochemical Society, 1990, 482-489.
- [2] BESMANN T M, LOWDEN R A, STINTON D P. High temperature ceramic matrix composites [A]. 6th European Conference on Composites Materials [C]. Bordeaux, 1993. 215.
- [3] LACKEY W J, VAIDYARAMAN S, BECKLOFF B N, et al. Mass transfer and kinetics of the chemical vapor deposition of SiC onto fibers [J]. J Mater Res, 1998, 13 (8): 2251-2261.
- [4] NASLAIN R. CVI composites [A]. In: WARREN R

ed. Ceramic Matrix Composites [M]. London: Chapman and Hall, 1992.

- [5] XU Y D, ZHANG L T. Microstructure and mechanical properties of three-dimensional C/SiC composites fabricated by chemical vapor infiltration [J]. Carbon, 1998, 36(7-8): 1051-1056.
- [6] BESMANN T M, LOWDEN R A, STINTON D P. Overview of chemical vapor infiltration [A]. In: NASLAIN R ed. High Temperature Ceramic Matrix Composites [M]. Bordeaux: Woodhead, 1993. 215-229.
- [7] BESMANN T M, SHELDON B W, LOWDEN R A, et al. Vapor-phase fabrication and properties of continuous filament ceramic composites [J]. Science, 1991, 155: 1104-1109.
- [8] 肖鹏, 徐永东, 张立同, 等. 高温陶瓷基复合材料制备工艺的研究 [J]. 材料工程, 2000(2): 41-44.
- [9] NASLAIN R. Processing of ceramic matrix composites [A]. In: High Temperature Ceramic Matrix Composites III [C]. CSJ Series Publications of the Ceramic Society of Japan, 1998.
- [10] 徐永东. 三维 C/SiC 复合材料的制备与性能 [D]. 西安: 西北工业大学, 1996.
- [11] RICCITIELLO S, MARSHALL M K. 3-D ceramic matrix composite development [J]. J Adv Mater, 1994 (1): 22-28.

# Fabrication of SiC matrix composites reinforced by carbon cloth using CSCVI method and microstructure

XIAO Peng<sup>1</sup>, XU Yong-dong<sup>2</sup>, HUANG Bai-yun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** In order to increase the densification rate of C/SiC composites fabricated by CVI process, a continuous synchronous chemical vapor infiltration (CSCVI) technologic route for fabrication of C/SiC composites reinforced by carbon cloth was brought forward. C/SiC composites were fabricated, and their microstructure were observed and analyzed. The results indicate that, in CSCVI process, deposition rate of SiC matrix is faster, therefore the densification degree is greater and SiC solid is more uniform. At the same time, that deposition rate of SiC is controlled only by the deposition temperature and the MTS ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) flux enhances the maneuverability of CSCVI process, and enlarges the variety range of processing parameters.

**Key words:** CSCVI; CVI; C/SiC; microstructure; densification

\* \* \* \* \*

(上接第 32 页)

and prevent aluminium nitrate saturation sol from entering into the specimen. After another four cycles like above, the specimen was heated to 1150°C and 1300°C in Ar to transfer the amorphous alumina to  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The pore size and distribution in the specimens heat-treated in different temperature was determined. The specimen, which was heat-treated at 1150°C, was dipped in silica sol in vacuum condition, then drying in 100°C. Then the specimen containing silica was heated to 1400°C for 2h in Ar to impel the reaction between  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and silica to create mullite. The stick-like mullite was observed which make for the strength of the composite. At the same time, the micro-cracks were observed on the unpolished cross-section matrix of composite, which was defected around the C fiber and doesn't damage the C fiber. It indicated the C interface was a weak interphase between the C fiber and alumina matrix. The three-point flexural strength and the strain of the as-fabricated composite were 180MPa and 2.2%.

**Key words:** aluminium nitrate; silica sol; C fiber; alumina-mullite; composite