

旋转 CVI 制备陶瓷基复合材料碳界面层

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, 西安 710072)

摘要: 用旋转 CVI 工艺, 通过优化工艺参数, 在低压(5kPa)、高温(1100)、高 C₃H₆ 浓度(62.5 vol%) 以及 3.5mm · min⁻¹ 碳布旋转线速度条件下, 在二维碳布上快速制备了厚度均匀(0.25 μm)、表面规整的致密热解碳界面层。实验结果表明: 沉积温度对界面层表面状况有较大的影响; 采用减压法与优化沉积炉结构与几何尺寸, 能有效防止高温高 C₃H₆ 浓度下炭黑的形成。

关键词: 旋转 CVI; 陶瓷基复合材料; 热解碳; 界面层; 炭黑

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-5053(1999)04-0027-05

高温陶瓷基复合材料克服了单相陶瓷低韧性的弱点, 以其在高温下低密度、高强度及优异的抗氧化性能, 被作为高温结构材料广泛应用于各个领域, 如航空航天发动机和再入飞行器的热防护层, 以及完全代替金属制成车辆用发动机^[1,2]。在颗粒、晶须、短纤维与连续纤维增韧陶瓷基复合材料中, 加入连续纤维被认为是大幅度提高陶瓷基材料断裂韧性最有效的方法^[3]。然而, 连续纤维在增韧陶瓷基体的同时, 也带来了纤维与基体的热膨胀失配等界面问题。近年来通过引入界面层缓解纤维与基体的热膨胀失配, 改变陶瓷基复合材料的断裂行为取得了较大的进展。CVI (chemical vapor infiltration) 工艺制备连续 C 纤维上的碳界面层明显优于液相浸渗工艺, 因为 CVI 是直接将热解碳沉积于纤维表面, 从而避免了液相浸渗工艺中挥发物的排除、有机材料的收缩等问题, 其完整性和均匀性较好, 赋予了碳界面层较高的综合性能。但是, CVI 工艺存在制备周期长、涂层厚度不均匀等问题。本文的目的是在 CVI 原理的基础上, 采用旋转 CVI(RCVI) 工艺在二维碳布上进行热解碳界面层的快速沉积研究, 以期快速制备厚度均匀、表面规整的致密热解碳界面层, 为连续同步复合 CVI 法制备碳布增韧 SiC 基复合材料引入合适的 C 界面层。

1 试验方法

原料为碳布(吉林碳素厂 1K 高强度型 PAN 基平纹碳布)、丙烯(C₃H₆)和氩气(Ar)。采用自行研制的 RCVI 设备进行热解碳界面层的沉积, 工艺简图如图 1 所示。设备能同时进行

收稿日期: 1999-06-29; 修订日期: 1999-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助课题(59772031)

作者简介: 肖鹏(1971-), 男, 博士研究生

中低温区碳布预处理(去除碳纤维表面有机保护层,释放编织内应力,改善碳布高温稳定性)与高温区热解碳的沉积。影响 CVI 工艺沉积效果的因素主要有沉积温度、气氛压力、气体总流量、气相先驱体浓度、沉积炉结构与大小、气体停留时间等。根据试验设备与采用工艺的特点,本试验在减压(5kPa)与总气流量为 $500\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下选取沉积温度、 C_3H_6 浓度与碳布旋转线速度作为研究对象。试样断口形貌采用 Model Jeol 840 型 SEM 观察。

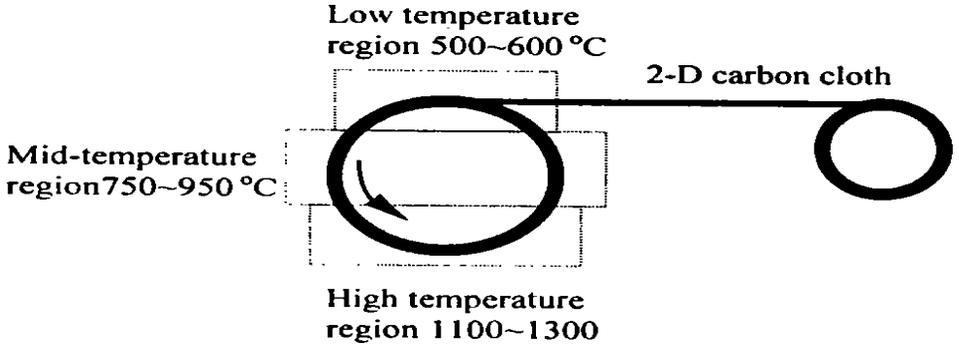


图1 RCVI 制备热解碳界面涂层工艺简图

Fig. 1 Sketch of RCVI process used to fabricate interface coating

2 试验结果与分析

2.1 沉积工艺参数对沉积速度的影响

由表1中试样4,5可见,在 $62.5\text{vol}\% \text{C}_3\text{H}_6$ 与 $3.5\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 碳布旋转线速度的条件下,温度从1000 升到1100 ,沉积速度也增加,界面层厚度从0.15 m 增加到0.25 m。但从试样2看到:当沉积温度进一步升高到1300 时,由于 C_3H_6 的热解速度很快,而反应物气体的传输相对较慢,从而热解碳在碳布的表面快速沉积,封闭纤维间的孔隙入口(如图2所示),使反应物气体的输送受阻,降低了纤维束微孔中热解碳的沉积速度。因此,其涂层厚度反而小于其它条件相同时1200 沉积的试样3的涂层厚度。另外,碳布表面孔隙入口被封填或纤维表面的涂层过厚时,在随后的 CVI-SiC 基体复合时,将不利于反应物气体的渗透,最终影响复合材料的致密度。从表1还可看到:当沉积温度相等时, C_3H_6 浓度的增大有利于热解碳沉积速度的提高。但当 C_3H_6 的浓度与流量过高,而沉积温度相对较低时,产物中将形成炭黑,试样4与6在制备过程都形成了少量的炭黑。

2.2 沉积温度对界面层表面状况的影响

碳纤维的表面从微观上看凹凸不平,可以发现纤维的表面有许多缺陷,如麻坑、沟槽、劈叉等^[4]。对纤维表面进行界面涂层处理,可以弥补这些缺陷,使纤维的表面活性得以改善,物理性能得到提高;同时,还能保护碳纤维在沉积 SiC 基体工艺过程中减轻热侵蚀与化学侵蚀^[5]。

表1 沉积工艺参数对沉积速度的影响(气氛压力 5kPa)

Table1 Effect of process parameters on deposition velocity (at atmosphere pressure 5kPa)

Sample	Deposition temperature /	C ₃ H ₆ concentration / vol%	Rotational linear velocity of carbon cloth/ mm · min ⁻¹	Thickness of fiber coating / m	Note
1	1200	50.0	2.2	0.30	
2	1300	55.6	2.2	0.35	
3	1200	55.6	2.2	0.40	
4	1000	62.5	3.5	0.15	form a little soot
5	1100	62.5	3.5	0.25	
6	1100	71.4	3.5	0.25	form a little soot

在 CVI 制备碳纤维界面层过程中, 沉积温度不仅对沉积速度影响很大, 还对热解碳涂层的表面状况有很大的影响。试验发现: 当沉积温度达到 1200 时, 由于高的 C₃H₆ 浓度下热解碳在碳纤维表面的沉积速度很快, 吸附在纤维表面的反应废气来不及解析排出而被封闭在热解碳界面层下形成许多大小不一的气泡与疙瘩。同时, 由于高温沉积产生较高的热应力, 使界面层冷却时产生较大的长裂纹(如图 3a)。降低沉积温度, 能有效消除界面层中气泡与疙瘩的形成及裂纹的产生, 获得表面平整与厚度均匀的热解碳界面层(如图 3b)。因此, 提高热解碳沉积速度与获得理想界面层的关键是 C₃H₆ 的浓度与沉积温度的优化搭配, 试样 5 在低压(5kPa)、高温(1100)、高 C₃H₆ 浓度(62.5vol%) 以及 3.5mm · min⁻¹ 碳布旋转线速度条件下, 快速制备了厚度均匀(0.25 m)、表面规整的致密热解碳界面层。

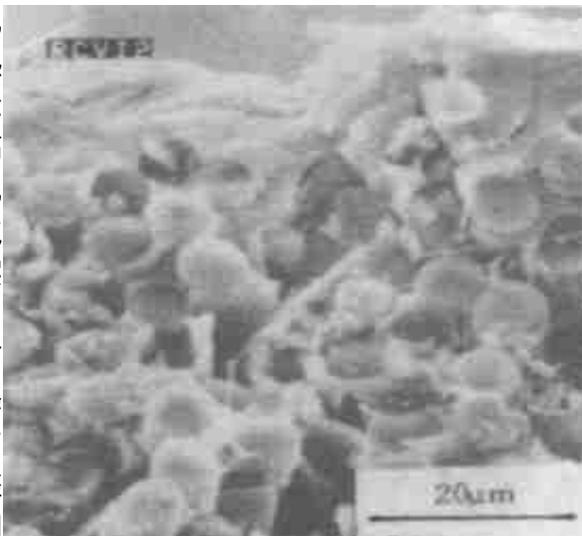


图2 试样 2 的 SEM 照片

Fig.2 SEM microphotograph of sample 2

2.3 高温高 C₃H₆ 浓度下炭黑形成与消除

试验发现: 在高温高 C₃H₆ 浓度下沉积热解碳, 很容易生成碳焦油(Tar)、炭黑(Soot)以及白色粉状碳(Flake)等非理想产物, 其中以炭黑的出现最为常见。根据 Bokros 等的液滴理论的基本假设可解释为: 高温高 C₃H₆ 浓度的反应物气体在沉积过程中形成了大量的尺寸很小但是沉积速度很快的粘流液核? 液滴。当它们在反应区域停留时间过长时, 因高温导致

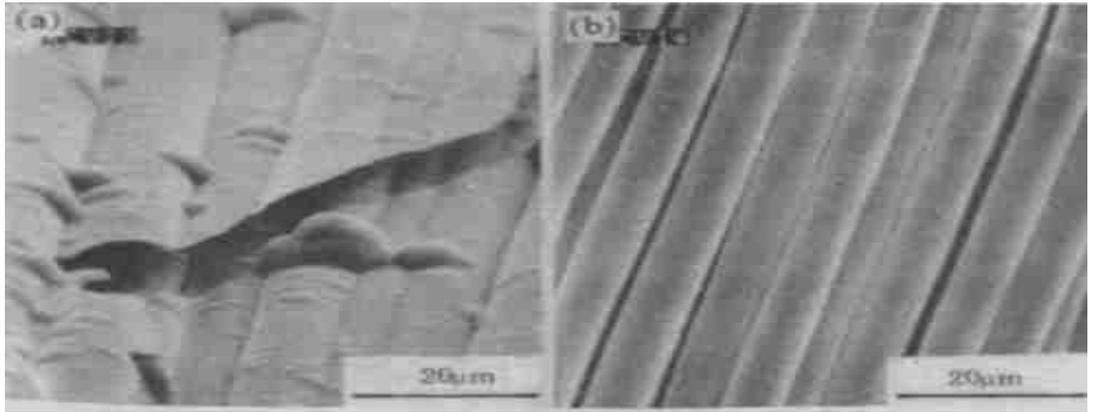


图3 沉积温度对热解碳涂层的影响

Fig. 3 Effect of deposition temperature on coating

(a) C_3H_6 vol% = 55.6, $2.2 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, 1200 ;

(b) C_3H_6 vol% = 62.5, $3.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 1100

碳化速度过快从而发生过多的碳化而粘度变得很大,反应性变得很小。当它们沉积在固体表面时,如果固体表面不能提供足够的能量使它们发生表面过程(即进一步脱氢、缩聚、碳化、重排),则简单地堆集、链接在一起,形成轻质、松散的小颗粒($\sim 1 \text{ m}$),然后聚集成 $50 \sim 100 \text{ m}$ 的菜花状的大颗粒——炭黑^[6]。从炭黑的形成过程来看,可从三个方面来防止非理想物炭黑的形成:(1)采用减压沉积,以及优化沉积炉结构与几何尺寸,改善沉积区气体流场状况,发展层流,减少回流等以减小反应物气体在反应区域的停留时间;(2)进行碳纤维预处理增强其表面活性,降低表面过程能垒;(3)降低反应物气体中 C_3H_6 的浓度。本试验采用减压法(工作气氛 5 kPa),模拟沉积区气体流场以优化沉积炉结构与几何尺寸,和相对降低 C_3H_6 浓度的方法,获得了表面光亮、完全无炭黑形成物的试样,且热解碳沉积速度较快。

3 结论

(1)采用RCVI工艺,在二维碳布上快速制备了厚度均匀、表面规整的热解碳界面层。优化沉积工艺参数后采用高温高 C_3H_6 浓度能有效提高热解碳沉积速度。

(2)降低沉积温度能有效消除高温沉积过程中界面层中形成气泡与疙瘩及产生裂纹,获得表面平整厚度均匀的热解碳界面层。

(3)采用减压法、优化沉积炉结构与几何尺寸、相对降低 C_3H_6 的浓度相结合的方法,有效防止了高温高 C_3H_6 浓度沉积热解碳时炭黑的形成。

参考文献:

[1] 刘文川. 热结构复合材料的制备及应用. 材料导报, 1994(2): 62~66

- [2] 李顺林. 复合材料进展. 北京: 航空工业出版社, 1994: 11 ~ 16
- [3] EVANS A G. Prospective on the development of high toughness ceramics. *J Am Ceram Soc*, 1990, 73 (2): 187
- [4] J. B. 唐纳特, R. C. 班萨尔, 等. 碳纤维. 李仍元, 过梅丽, 等译. 北京: 科学出版社, 1989. 163 ~ 178
- [5] YAN L, SONG M, WAN T-Zou W. The pretreatment on carbon fibers for C/SiC composites. *CSJ Series-Publications of the Ceramic Society of Japan*(vol. 3). 229 ~ 232
- [6] BLEKKAN E A, MYRSTAD R, OLSVIK O, et al. Characterization of tars and coke formed during the pyrolysis of methane in a tubular reactor. *Carbon*, 1992, 30(4): 665 ~ 673

Fabrication of interface coating for ceramic matrix composites using rotating-CVI

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

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

Abstract: Dense pyrolytic carbon interface coating with uniform thickness and regular surface was fabricated using rotating chemical vapor infiltration (RCVI) process on 2-D carbon cloth within optimal parameters, that is, low pressure (5kPa), high temperature (1100 °C), high propylene concentration (62.5 vol%) and $3.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ rotational linear velocity. The results in this paper show that there are more important effect of deposition temperature on the properties of coating surface, and low pressure, optimization of geometric construct of deposition furnace are valid for preventing forming-soot from pyrolytic carbon deposition process on conditions of high temperature and high propylene concentration.

Key words: rotating-CVI; ceramic matrix composites; pyrolytic carbon; interface coating; soot