

CVI 工艺对 CVI—SiC 基体及 C/ SiC 复合材料性能的影响

宋麦丽 邹武 王涛 闫联生

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 通过 SEM 和 XRD 分析研究了在不同条件下反应生成的 SiC 基体的微观结构和组分。结果表明,反应温度对沉积 SiC 晶体的取向有很大的影响,温度在 1 100 °C 以下沉积 SiC 为单一取向(111) (2 35 °) 面,温度在 1 100 °C 以上,沉积 SiC 主要有两种取向(111)面和(220) (2 60 °) 面,还有少量的(311) (2 70 °) 面。不同条件下生成的 SiC 晶粒的堆积方式有所不同,这直接影响了 SiC 基体的性能,从而影响了其复合材料的性能。此外反应气体流量也对 SiC 基体和复合材料性能有很大影响。本文进行了沉积温度和气体流量对 SiC 基体性能影响的研究,优化了 CVI—SiC 工艺。

关键词 CVI, SiC 基体, SEM 分析, XRD 分析, 微观结构

Influence of Process Technology on the Properties of CVI-SiC Matrix and Its Composites

Song Maili Zou Wu Wang Tao Yan Liansheng

(Shaanxi Research Institute of Non-metal Material Technology Xi 'an 710025)

Abstract High mechanical properties and anti-oxidation stability of SiC matrix composites are dependent on high performance of CVI-SiC matrix materials. Microstructure and composition of the CVI-SiC matrix materials deposited under different CVI conditions are examined by SEM and XRD. Test results show that crystal orientation of the CVI SiC materials is much dependent on reaction temperature. When it is below 1 100 °C the CVI SiC materials have single crystal orientation plane (111) ,and double crystal orientation planes (111,220) with a small amount of orientation plane (311) when the reaction temperature is above 1 100 °C . The different stacking modes of SiC crystal grain directly influence the properties of the CVI SiC materials and its composites. Moreover , the properties of the CVI-SiC matrix and composites are influenced by reagent flow. In this work , the effects of the depositing temperature and reagent flow on the properties of the SiC matrix are investigated ,and the optimized process is introduced.

Key words CVI, SiC, SEM, XRD, Microstructure

1 前言

纤维增强 SiC 基复合材料以其轻质、高强度及优异的抗氧化性能在高温热结构方面有着广阔的应用前景,如空天飞机 Hto1 的头锥、舵面、进气道、机

身等都采用 C/ SiC 复合材料做防热结构,使整个空天飞机结构质量仅占总质量的 10 %^[1];用来做卫星远地点姿控轨控发动机推力室,不仅减轻了结构质量,而且提高了安全性和可靠性^[2]。

收稿日期:2000-03-13;修回日期:2000-10-26

宋麦丽,1968 年出生,本科,主要从事陶瓷基复合材料应用研究工作

化学气相渗透 SiC 基复合材料相比于其它 SiC 基复合材料,其强度高、硬度大,因此制作碳纤维增强 SiC 基复合材料大多采用渗透 SiC 基做基体。渗透 SiC 的常用反应体系有:(1) $C_3H_8 - SiCl_4 - H_2$ 或 $CCl_4 - SiCl_4 - H_2$; (2) $CH_3SiCl_3 - H_2$ 。体系(1)的反应温度较高(一般高于 1 200),常用于制备 C/C 材料的抗氧化涂层,体系(2)的反应温度较低(900 ~ 1 600),有利于低温成型,沉积的深度较高,常用于制备高性能的 SiC 基复合材料^[3]。渗透 SiC 基体的均匀性、沉积的深度及基体的微观结构直接影响到复合材料的性能,反应温度是决定基体性能的关键因素,而基体的微观结构分析能直观有效地提供优化工艺的依据,本文就这方面进行了研究。

2 实验部分

(1) 采用石墨块做骨架,在 950 ~ 1 250 范围内沉积 SiC,选择合适的反应温度,按不同的三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3 , MTS)用量做不同的试件,通过 XRD 和 SEM 做分析研究。

(2) 用碳纤维三维编织物做预制件,纤维体积分数约 45%,采用均热法进行渗透 SiC 基体致密化处理,依据(1)的实验结果,设计四种不同反应条件制作的三维编织实验件。

(3) 把各组试件加工去掉外壳后,分别测试其弯曲强度,试样高度 H 取 (4 ± 0.055) mm,宽度取 (6 ± 0.1) mm,跨高比 L/H 取 15,加载速率为 0.5 mm/min,每组试样有效数据不少于 7 个。

3 结果与讨论

3.1 沉积工艺参数的选择

3.1.1 反应温度的控制

沉积温度决定反应气体的扩散以及分解与沉积的速率。温度对动力学控制有利,温度降低,扩散系数增大,渗透能力提高,沉积的深度和均匀性提高。温度过高,扩散系数减小,渗透能力下降,容易发生表面过度沉积。温度对沉积物的影响如图 1。

由图 1 可看出反应温度对沉积 SiC 晶体的取向有很大的影响,温度在 1 100 以下时沉积 SiC 为单

取向(111) ($2 \times 35^\circ$ 面),温度在 1 100 以上,沉积 SiC 主要有两种取向(111)面和(220) ($2 \times 60^\circ$ 面),此外还有少量的(311) ($2 \times 70^\circ$ 面), β -SiC 是面心立方,(111)面是紧密堆砌面,(111)面取向的 SiC 晶体为层状小晶粒。(220)面取向晶体为柱状大晶粒,(111)面取向晶体比其它晶面取向的晶体的杨氏模量高 2 GPa ~ 4 GPa,沉积 SiC 的取向对最终复合材料性能影响很大,因此以(111)面取向为主的 SiC 基体复合材料的力学性能和抗氧化性能最好,控制反应温度以沉积取向为(111)面的 β -SiC 为准。用 SEM 观察不同温度下沉积的 SiC 基体的形貌如图 2。

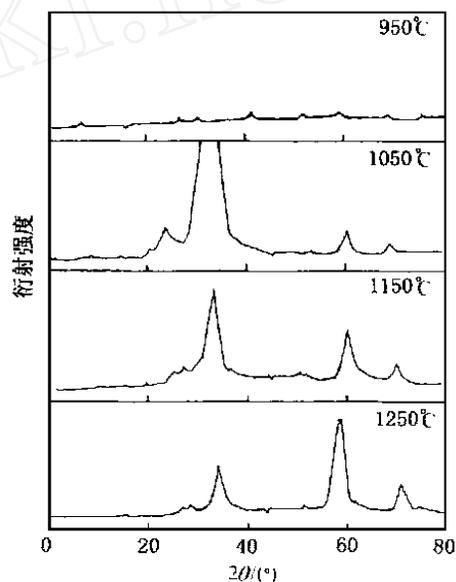
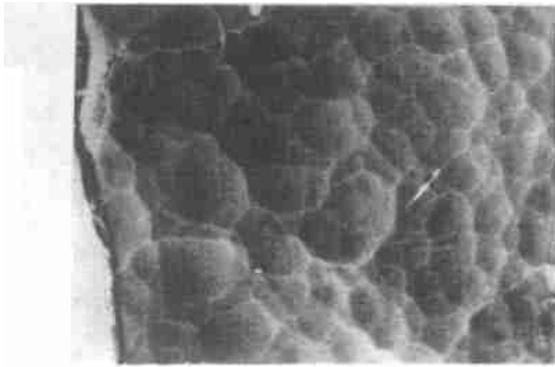


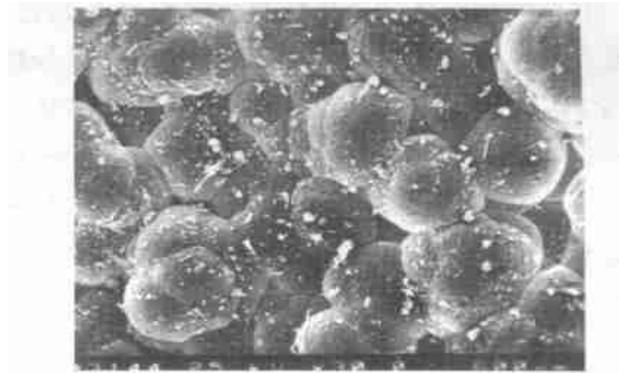
图 1 温度对沉积 SiC 晶体取向的影响

Fig. 1 Effects of temperature on crystal orientation of CVI-SiC

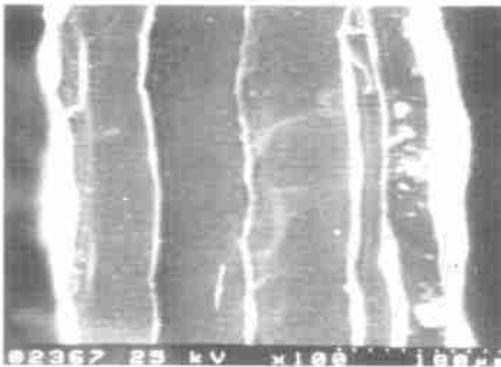
SiC 渗透基体的微观结构呈菜花状,但是不同条件下晶粒的堆积方式有所不同,表面形貌分析表明,低温下 SiC 晶体取向单一,晶粒细小,晶粒间结合紧密,排列均匀。而温度高, SiC 晶体有不同取向,晶粒不均匀,排列无序。断面形貌分析表明,低温下 SiC 基体致密,而反应温度高时晶粒间有空隙,因此在一定范围内降低温度是可取的,但是降低温度会使沉积速率减小,CVI 周期延长。



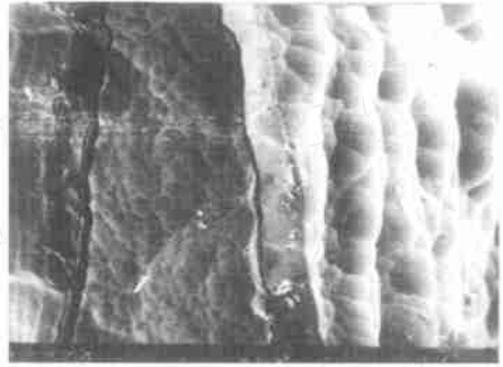
(a) 1 050 下表面形貌 200 ×



(b) 1 150 下表面形貌 30 ×



(c) 1 050 下断面形貌 100 ×



(d) 1 150 下断面形貌 200 ×

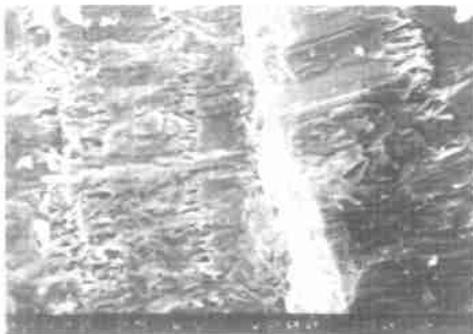
图2 - SiC基体的SEM形貌

Fig.2 SEM analysis of -SiC matrix

3.1.2 MTS 流量的确定

MTS 的用量对沉积 SiC 的深度和均匀性影响很大,MTS 用量过大,即反应物浓度过大,容易发生表面过度沉积,沉积的深度和均匀性降低。控制 MTS 消耗量较小,分解反应速率小于扩散速率,使沉积向深度扩展,沉积深度和均匀性好。

图3 是两种有代表性的条件下反应生成的 SiC 基体形貌。



(a) MTS 流量过大 200 ×



(b) MTS 流量适中 1 000 ×

图3 SiC基体(断面)SEM形貌

Fig.3 SEM analysis of SiC matrix(cross section)

通过 SEM 观察其断面,可以看出生成的 SiC 基体很容易分层,当 MTS 用量过大时 SiC 基体相对疏松,晶粒结合不紧密,层间有缝隙,而 MTS 用量适中的条件下生成的 SiC 基体相对致密,层间结合紧密,

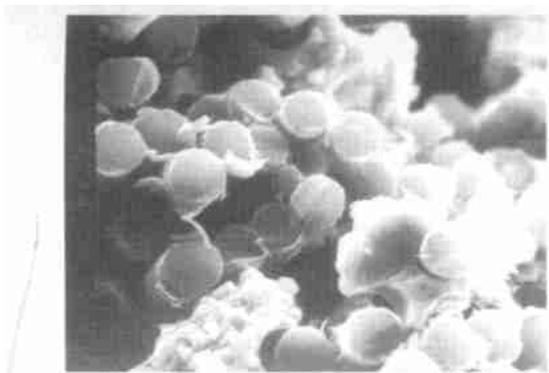
宇航材料工艺 2001 年 第 1 期

几乎没有发现缝隙。因此 MTS 用量不宜过大,反应速度应控制在一定的范围内。

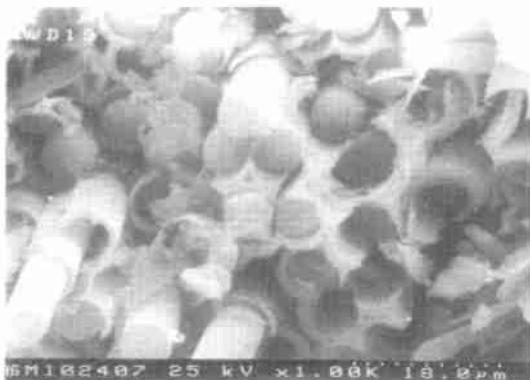
3.2 碳纤维三维编织体的致密化

3.2.1 CVI—SiC 工艺参数的优化

选取 1 050 和 1 150 为反应温度,记为 T_1 和 T_2 ,MTS 用量为 Q_1 、 Q_2 , $Q_1 > Q_2$,在相同的反应时间下,以碳纤维三维编织体为增强体进行化学气相渗透的 SiC 基体致密化处理,宏观上看, Q_1 条件下的两组试样都发生不同程度的过度沉积, Q_2 条件下的两组试样无明显外壳,用 SEM 观察各组试样断面,发现 T_1Q_2 组试样比其它各组试样沉积效果好,无外壳,试样内部被 SiC 基体较均匀地填充,其结果如图 4。



(a) T_2Q_1 试样 130 ×



(b) T_1Q_2 试样 400 ×

图 4 3D 编织件(断口)SEM 形貌

Fig. 4 SEM analysis of 3D braided samples

把各组试样加工去掉外壳,测试 T_1Q_1 、 T_2Q_1 、

T_1Q_2 、 T_2Q_2 各组试样的力学性能,如表 1 所示。密度对材料的性能影响很大,随着材料密度的增大,材料的机械性能和抗氧化能力大幅度上升,所以 T_1Q_2 反应条件最佳,在其它反应条件下材料要达到一定密度时,需要加长反应时间,中间过程还需加工去壳,制样周期显著加长,还因加工对材料造成损伤,从而影响材料机械性能,显然是不可取的。

表 1 试样加工后的力学性能

Tab. 1 Flexural strength of samples

试样	沉积效果	密度/ $g \cdot cm^{-3}$	强度/MPa
T_1Q_1	较差	1.56	320
T_2Q_1	表面沉积	1.42	265
T_1Q_2	基体致密	1.85	486
T_2Q_2	较好	1.61	368

3.2.2 致密化工艺对 C/ SiC 材料性能的影响

制备连续纤维增强 SiC 基复合材料最常用的方法有聚合物先驱体转化法(PIP)和化学气相渗透法(CVI)。两种方法特点都是在工艺前期密度增加较快,在工艺后期当密度超过一定值后,继续提高密度非常困难。而将二者结合起来,取长补短,利用气相、液相反应各自的“前期快速增密效应”,大幅度地缩短了工艺周期,而且较大程度地降低了研制生产成本。在“CVI + PIP”联合工艺过程中,先通过 CVI 工艺沉积出高强度、高密度、均匀性好、结构致密的 CVI—SiC 基体,沉积到一定密度后,加工去掉外壳,再进行浸渍—裂解致密化工艺。由于渗透基体优先于纤维束内的纤维间隙进行,纤维束间仍有均匀的空隙可供液相反应继续填充,再经过浸渍—裂解工艺后复合材料的均匀性好、密度和力学性能高。因此我们在制备 C/ SiC 复合材料的工艺过程中采用先气相渗透到一定密度,再液相浸渍—裂解的“CVI + PIP”联合基体致密化工艺制备 3D C/ SiC 复合材料,其弯曲强度最佳值高达 643 MPa,断裂韧性最佳值高达 $20.94 MPa \cdot m^{1/2}$ 。几种致密化工艺研制的 3D C/ SiC 复合材料的力学性能测试结果如表 2 所示。

表 2 3D C/ SiC 复合材料的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of 3D C/ SiC composites

制备工艺	密度 /g cm ⁻³	断裂韧性 /MPa m ^{1/2}	弯曲强度 /MPa	剪切强度 /MPa	开孔率 / %
联合工艺	2.16	17.0	561.0	67	<2
常压浸渍裂解	1.71	9.2	386	36	>11
中压浸渍裂解	1.95	15.8	468	51.5	<4

4 结论

温度决定 SiC 基体的物相组成和晶体取向,从而直接影响了沉积物的均匀性和沉积深度,最终影响复合材料的性能,因此反应温度是 CVI—SiC 工艺的关键参数。通过 XDR 和 SEM 分析了 SiC 基体的物相组成和微观结构,由此可知,控制反应温度应以

沉积出单一取向 SiC(111)面为准。

在确定了反应温度的基础上来决定 MTS 的用量,从表面涂层和材料的制作结果来看,MTS 的用量不宜过大,反应速度应控制在一定的范围内。

在联合工艺中,先通过 CVI 工艺沉积出高强度、高密度、均匀性好、结构致密的 CVI—SiC 基体,再经过浸渍—裂解致密化后 C/ SiC 复合材料的弯曲强度最佳值高达 643 MPa,断裂韧性最佳值高达 20.94 MPa m^{1/2}。

参考文献

- 1 Granam W. New materials for hotel. Flight Internation, 1998;(3):5~11
- 2 AIAA—90—5208,1990:115
- 3 Prewo K.M. Fiber reinforced ceramics: new opportunities for composite materials. Am. Ceram. Soc. Bull.,1989;68(2):395

精化普通精密机床亚微米级加工

本成果主要用于经精化的普通精密机床对有色金属零件进行亚微米级加工,其检测技术对其他材料的精密、超精密加工同样适用。

本成果基本特点是通过机床主轴、导轨精化,亚微米级微进给装置,金刚石刀具刃磨三大环节实现精密机床进行亚微米级加工,本技术经济实用,实施经费少(6万元),周期短(6个月),有推广应用价值。

微进给装置:分辨率 0.1 μm,静态精度 0.2 μm,动态精度 0.4 μm。

被加工有色金属零件精度:圆度 0.15 μm~0.19 μm,直线度 0.3 μm/100 mm,轴向尺寸控制精度 0.4 μm(20 μm 进给范围内),粗糙度 Ra 0.06 μm。

碳纤维/酚醛树脂喷管整体模压

本成果可用于小型固体火箭发动机喷管耐烧蚀及绝热件。

本成果在金属喷管壳体中直接将碳纤维/酚醛树脂压制成型,工艺简单。

烧蚀层扩散段与绝热层背衬用同一种材料,大大提高了复合材料与金属喷管体的结合力与可靠性。采用金属壁开槽和中间过渡层技术提高了制品的密封性和可靠性,并降低了模压件的内应力。

技术要求:碳纤维与酚醛树脂质量比为 60:40;处理剂为 KH—550。

本成果经济效益好,可推广应用。

· 李连清 ·