

化学气相渗透工艺(CVI)制备陶瓷基复合材料的进展研究

Progress in Ceramic Matrix Composites Fabricated by Chemical Vapor Infiltration (CVI) Process

中航工业复合材料技术中心先进复合材料国防科技重点实验室 焦健 刘善华



焦健

毕业于德国斯图加特大学,获得化学博士学位,之后在美国能源部橡树岭国家实验室从事博士后研究工作。现任中航工业复合材料技术中心技术发展部副部长,负责公司陶瓷基及碳基复合材料专业相关工作,承担、参与了多项基础研究、预先研究及型号攻关项目,发表学术论文 50 余篇。

航空航天装备的研制是一个复杂的系统工程,涉及多学科的科学、技术及现代化工程方法等一系列问题。其中,新材料是装备研制的物质基础,两者之间相互制约、相互促进。陶瓷基复合材料通常指以陶瓷为基体与纤维复合的一类材料,具有密度

通过 5 种 CVI 方法,即通过不同工艺参数控制方法,可获得制备周期短、密度高、致密化速率高和密度梯度小的复合材料,可用于不同结构形式的预制体基体(SiC)致密化。此外, CVI 工艺是制备界面层(PyC 和 BN)的最佳工艺,若与 PIP、MI 等工艺配合使用,可达到最优效果,是未来该领域发展的主要方向。

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.14.101

低、耐高温、耐磨损等优异特性,是航空航天等装备高温结构件的首选材料。目前,常见的陶瓷基复合材料主要包括碳纤维增强碳化硅(C_f/SiC)复合材料和碳化硅纤维增强碳化硅(SiC_f/SiC)复合材料两大类。

陶瓷基复合材料的制备方法主要包括化学气相渗透法(Chemical Vapor Infiltration, CVI)、先驱体浸渍裂解法(PIP)、热压法(HP)、反应熔体渗透法(RMI)等。其中,采用 CVI 法制备的复合材料性能高,是最早实现发动机构件工程化应用的方法。Snecma 公司是该领域的先行者,该公司研发的 SEPCARBINOX[®] A262 型 C_f/SiC 复合材料,其使用温度

<700℃,采用该材料制造的 M88-2 发动机外调节片已于 1996 年完成了试车工作,并进入生产阶段;随后,该公司研制出的 SEPCARBINOX[®] A500 型自愈合 C_f/SiC 复合材料耐温能力有了大幅提升,达到了 900℃ 以上;最近,该公司又研发出以 CERASEP[®] A373 为代表的一系列 SiC_f/SiC 复合材料,其高温抗氧化性能得到进一步提升。

化学气相渗透(CVI)基本概念

CVI 法是化学气相沉积(CVD)法的一种延伸。1962 年, Bickerdike 首次提出利用 CVI 法增加多孔碳材料的密度^[1]。1964 年, Jenkins 利用 CVI 法

制备了碳化铬增强多孔氧化铝复合材料,并申请专利^[2]。此后,CVI法获得广泛关注。Kotlensky^[3]在1973利用CVI法制备了C/C复合材料。德国卡尔斯鲁厄大学的Fitzer教授^[4]在20世纪70年代采用CVI法研究纤维增强SiC基复合材料。同时,法国波尔多大学的Naslain教授开始发展等温-等压化学气相渗透技术(I-CVI)制备碳纤维增韧SiC基复合材料,以提高C/C复合材料的抗氧化性能^[5]。1984年,美国橡树岭国家实验室的Lackey教授发展了强制对流化学气相渗透法(F-CVI)^[6]。美国杜邦和法国SEP公司最先实现I-CVI技术应用的产业化。

CVI法是将先驱体通入反应炉内在多孔预制体内部连续、多次沉积某种物质而形成致密的复合材料。Fitzer等^[7]提出了CVI过程模型步骤:(1)反应气体扩散到纤维预制体孔隙表面;(2)反应气体扩散进入纤维预制体内部;(3)反应气体吸附在孔隙的内表面;(4)在纤维表面发生化学反应并形成涂层;(5)反应副产物脱离纤维表面而挥发;(6)反应副产物向外扩散;(7)反应副产物进入到混合气体中。该工艺的优点是制备过程中反应温度不高,对纤维损伤较小,制备的陶瓷基体纯度高,晶型完整,复合材料的力学性能较高;但其缺点同样明显,制造周期长,成本高,制备的复合材料孔隙率高。

化学气相渗透(CVI)工艺分类

根据在制备过程中主要控制参数的不同,可将CVI技术分为5大类^[8]:(1)等温-等压CVI(I-CVI);(2)强制对流CVI(F-CVI);(3)热梯度等压CVI(TG-CVI);(4)脉冲CVI(P-CVI);(5)液相渗入CVI(LI-CVI)。此外,还有利用等离子、微波、催化等方法改进的CVI工艺技术^[9]。

1 等温-等压CVI(I-CVI)

I-CVI采用的是相对简单的热-

壁炉体,广泛应用于研究和生产领域,其特点是温度和压力在渗透过程中保持恒定。因此,反应产物的一致性较好,可同时放入多个不同结构或形状的纤维预制体制备复合材料,其模型如图1所示。

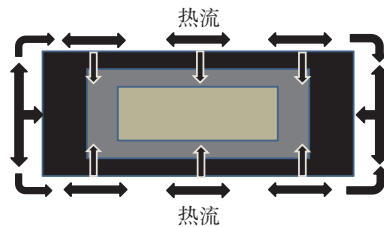


图1 I-CVI模型

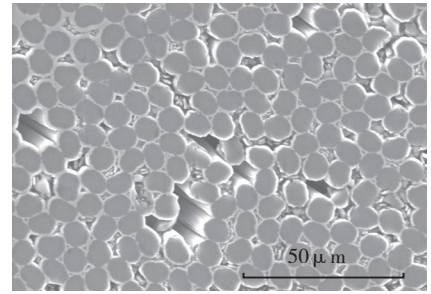
I-CVI过程的驱动力是先驱体的浓度梯度。先驱体在低压下渗透、扩散到多孔预制体内部,越往纤维预制体内部反应,气体的浓度越低。因此,优先在纤维预制体的近表面形成致密基体。I-CVI的主要目标是最大限度地增加致密速度并减少密度梯度,使整个复合材料的性能和结构保持稳定。但是,由于反应气体的沉积速率和质量传输两个竞争机制的存在,高的沉积速率将导致预制体从外到内的密度梯度,而降低沉积速率可减小密度梯度,但会延长制备周期。

为得到高致密度的复合材料,需要在沉积若干次基体后,对复合材料表面进行打磨,以打开沉积通道。经过若干次的沉积-打磨-再沉积后,即可得到致密度较高的复合材料。以C_f/SiC为例,在经历多个沉积过程后,其微结构如图2所示,表明复合材料内部包括纤维束内和纤维束间两种孔隙。

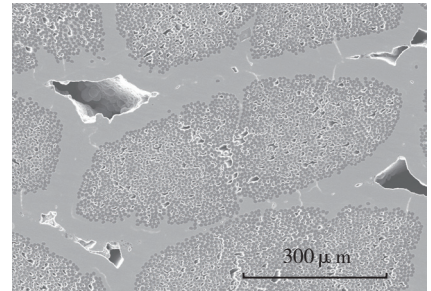
目前,工业上应用的大尺寸I-CVI设备(直径>2500mm)已用来制备C/C、C_f/SiC、SiC_f/SiC或者其他难熔复合材料^[10]。

2 热梯度、强制对流CVI(F-CVI)

与I-CVI不同,F-CVI工艺的先驱体可强制对流到纤维预制体内部,而不像I-CVI一样靠扩散进入纤维预制体内部。实现方法为:将纤维预



(a) 纤维束内孔隙



(b) 纤维束间孔隙

图2 I-CVI法制备的C_f/SiC复合材料的两种残余孔隙

制体放置在一个含水冷装置的固定平台,预制体的底部和侧面被冷却,以防止沉积发生,仅加热纤维预制体顶部,在纤维预制体内部就存在一个温度梯度。先驱体被强制从纤维预制体的冷端对流到纤维预制体的热端,先驱体压力在0.1~0.2MPa之间。此时,压力梯度与温度梯度是相反的,化学气相渗透将从纤维预制体顶部开始,并逐渐过渡到底部,F-CVI模型如图3所示。其优点是缩短工艺时间、提高渗透效率和降低制备成本,尤其适用于制备较厚的构件。除较厚的纤维预制体外,F-CVI法也常用来制备管状的纤维预制体复合材料。

如前文所述,I-CVI法制备的复

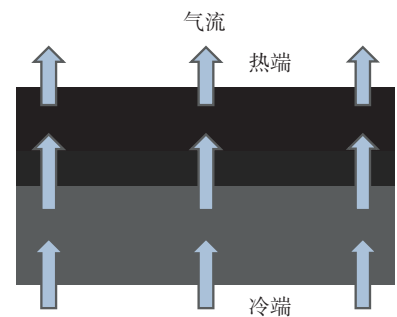


图3 F-CVI模型

合材料要经过多次打磨-沉积的反复过程才能达到致密,而F-CVI则可实现一次制备致密的复合材料。F-CVI法制备的基体通过生长最后形成一个晶粒生长边界,而I-CVI法制备的SiC基体可看出多层结构,F-CVI的沉积速度可达到1mm/h,而I-CVI仅为1mm/24h^[11]。采用F-CVI时,C₃H₆、C₃H₈和CH₄的沉积效率分别为5%~24%、3%~14%和10%~15%,而I-CVI的沉积效率仅为0.8%~1.5%。因此,F-CVI法可提高制备材料效率。

3 热梯度等压 CVI (TG-CVI)

试验结果和理论计算表明,即使5%的温度梯度也可增加CVI的渗透效率^[12],因此,在I-CVI法基础上改进,提出了TG-CVI法。图4为TG-CVI和I-CVI的工作原理对比图。可以看出,I-CVI是热壁设备,热量和先驱体由外向内传输,导致了严重

的密度梯度并形成闭气孔,阻碍基体的致密化。TG-CVI是冷壁设备,尽管复合材料的致密化仍然依靠先驱体的扩散机制,但是在纤维预制体的内部存在温度梯度,预制体内部有一个由温度梯度造成的移动的沉积面,如图4所示。质量传输的方向与热量传输的方向相反,化学反应发生在温度相对高的位置,致密沉积面从纤维预制体的内部向外部移动^[13]。如果温度梯度较大,TG-CVI的渗透速率比I-CVI的渗透速率大1~2个数量级。该方法尤其适合制备环形和圆柱形复合材料。一些典型的TG-CVI设备包括感应加热TG-CVI、电阻加热TG-CVI、电流加热TG-CVI等^[14-18]。

沈阳金属研究所邓景屹等^[18]通过TG-CVI法制备了C_f/SiC复合材料。由纤维间的基体厚度和沉积时间计算得到SiC基体的沉积速率可

达到0.33 μm/h。

4 脉冲 CVI (P-CVI)

Sugiyama等^[19-20]于1987年提出了脉冲P-CVI方法,其目的也是提高沉积效率,减少密度梯度,确保先驱体气体组成的均匀性。以沉积SiC为例,其工艺分3步:(1)氢气与氩气通过鼓泡法与MTS混合进入一个混气罐,为P-CVI提供气体;(2)通过电磁阀控制进气(1~10kPa),然后关闭进气阀,让反应气体在炉内反应,沉积一定时间(0.2~120s);(3)排气阀打开,让反应过的气体排出;如此循环,如图5所示。该方法存在的问题主要是第三步排气阶段的排气问题。为保证沉积温度和真空度(0.05~0.1kPa),排气阶段需要的时间可能会较长,因此,其反应腔体较小,有利于缩短排气时间。

由于气体种类和反应时间是可控的,通过混合不同的先驱体,该方法常用来制备多层界面或基体复合材料,例如:多层(PyC-SiC)*n*就是采用(C₃H₄)和(MTS-H₂)交替沉积得到的,且每一层厚度均可通过沉积温度、时间或脉冲次数控制^[21-22]。Naslain等^[21]利用P-CVI法在C纤维上沉积了4层不同基体,其沉积顺序为C(B)/B₁₃C₂/C(B)/SiC,其中第一、二层,即C(B)、B₁₃C₂层的厚度较小(≤1 μm),第三、四层,即C(B)、SiC层的厚度分别为4 μm和6 μm。不同的层有不同的作用,B掺杂C层是为了确保裂纹的偏转和纤维的拔出,B₁₃C₂和SiC在氧化后形成玻璃封填相,可阻碍氧气的进一步扩散,提高复合材料的抗氧化性能^[23]。

5 液相渗透 CVI (LI-CVI)

1984年Houdayer等^[24]通过将纤维预制体浸入到高温液相先驱体中来制备C/C复合材料,称之为液相浸入CVI(LI-CVI)。其方法是,纤维预制体被放置在一个石墨棒上,周围是液相先驱体。石墨棒在反应容器底部,通过连接装置可

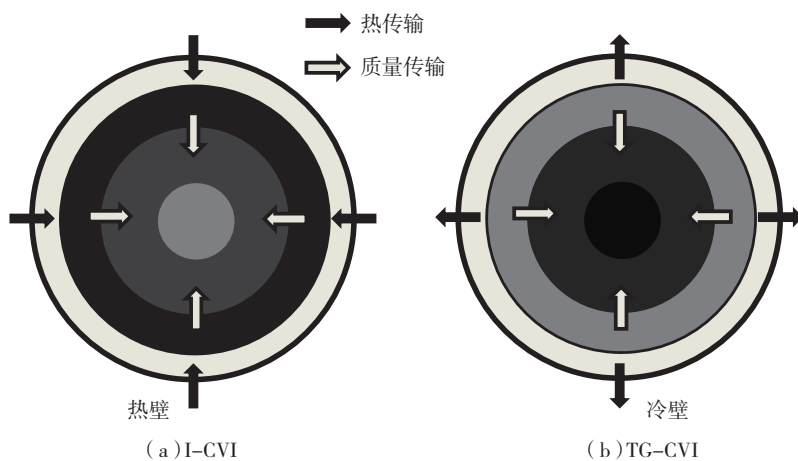


图4 I-CVI和TG-CVI原理对比图

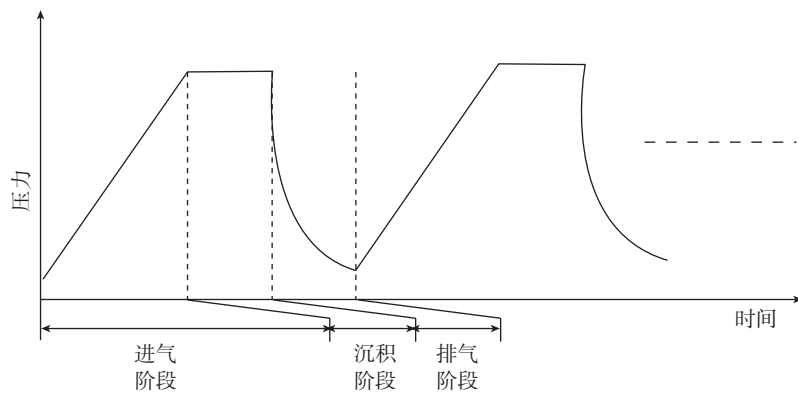


图5 P-CVI循环过程

表1 几种适用于LI-CVI的先驱体及其沉积产物

沉积产物	可选的先驱体类型
C	C ₅ H ₁₀ 、C ₆ H ₁₂ 、C ₆ H ₆ 、C ₆ H ₅ CH ₃ 、C ₆ H ₅ Cl、汽油等
BN	三氯甲基硼氮烷(B ₃ N ₃ Cl ₃ H ₃)、环硼氮烷(B ₃ NH ₆)
SiC	三氯甲基硅烷(CH ₃ SiCl ₃)、二甲基二氯硅烷(CH ₃) ₂ SiCl ₂ 、甲基二氯硅烷CH ₃ SiHCl ₂
SiC-Si ₃ N ₄	三氮-甲氨基-硅烷、硅烷
SiO ₂	Si(OC ₂ H ₅) ₄

实现旋转。通过感应线圈建立电磁场,石墨棒也是发热体,反应温度为1000~1300℃,通过液相先驱体(C₆H₁₂)的气化、裂解,在纤维表面生成C基体。表1列举了适合该方法的液相先驱体^[9]。

该方法可在纤维预制体的内部建立400~500℃的温度梯度。沉积温度由900℃上升到1200℃时,致密化速率从0.02g/min增加到1.25g/min。进一步增加沉积温度则会产生密度梯度。

结束语

连续纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料具有类似金属的断裂行为,且对裂纹不敏感、不会发生灾难性破坏,加之其耐高温和低密度特性,使其成为发展先进航空发动机、火箭发动机和空天飞行器耐热结构的关键材料。CVI法是制造大型、薄壁、复杂陶瓷基复合材料构件的主要方法之一。理论研究结果表明,温度、总压、分压或稀释比等是影响沉积效果的主要因素。本文介绍了通过5种CVI方法,即通过不同工艺参数控制方法,可获得制备周期短、密度高、致密化速率高和密度梯度小的复合材料,可用于不同结构形式的预制体基体(SiC)致密化。此外,CVI工艺是制备界面层(PyC和BN)的最佳工艺,若与PIP、MI等工艺配合使用,可达到最优效果,是未来该领域发展的主要方向。

参考文献

[1] Bickerdike R L, Brown A R G, Hughes G, et al. Proceedings of 5th conference on carbon.

New York: Pergamon,1962.

[2] Jenkins W C. Method of depositing metals and metallic compounds throughout the pores of a porous body : US, 3160 517[P]. 1964-12-08.

[3] Kotlensky W V. Deposition of pyrolytic carbon in porous solid. Chemistry and physics of carbon. New York:Dekker, 1973.

[4] Fitzer E, Hegen D, Strohmeier H. Chemical vapor deposition of silicon carbide and silicon nitride and its application for preparation of improved silicon ceramics//Sedgwick T O, Lydtin H . Proceedings of the 7th International Conference on Chemical Vapour Deposition. Pennington : Electrochemical Society,1979: 525-535.

[5] Christin F, Naslain R, Bernard C. A thermodynamic and experimental approach of silicon carbide CVD application to the CVD-infiltration of porous carbon composites// Sedgwick T O, Lyd tin H. Proceedings of the 7th International Conference on Chemical Vapour Deposition. Pennington: Electrochemical Society, 1979:499-514.

[6] Caputo A J, Lackey W J. Fabrication of fibre reinforced ceramic composites by chemical vapor infiltration. Ceram. Eng. Sci. Proc., 1984(5): 654-667.

[7] Fitzer E, Fritz W, Schoch G. The chemical vapor impregnation of porous solids. modeling of the CVI process. J. de. Physique IV, 1991(2): C-2-143-150.

[8] Besmann T M, Sheldon B W, Lowden R A, et al. Vapor-phase fabrication and properties of continuous -filament ceramic composites. Science, 1991,253:1104-1109.

[9] Golecki I. Rapid vapor-phase densification of refractory composites. Mater. Sci. Eng., 1997,20(2):37-124.

[10] Morgen P. Carbon fibres and their composites. London: Taylor & Francis, 2005:565.

[11] Snead L L, Jones R H, Kohyama A, et al. Statue of silicon carbide composites for fusion. J. Nucl. Mater., 1996,233-237: 26-36.

[12] Gupte S M, Tsamopoulos J A.

Densification of porous materials by chemical vapor infiltration. J. Electrochem Soc., 1989,136(2):555-561.

[13] Rovillain D, Trinquescoste M, Bruneton E, et al. Film boiling chemical vapor in filtration: an experimental study on carbon/carbon composites materials. Carbon, 2001,39(9):1355-1365.

[14] Golecki I, Morris R C, Narasimhan D. Method of rapid densifying a porous structure: US , 5348774 [P]. 1994-9-20.

[15] Golecki I. Industrial carbon chemical vapor infiltration (CVI) processes//Delhaes P. Fibre and composites. London: Taylor & Francis, 2003:112-138.

[16] Tang Z H, Qu D N, Xiong J, et al. Effect of infiltration conditions on the densification behavior of carbon/carbon composites prepared by a directional-flow thermal gradient CVI process. Carbon,2003,41(14): 2703-2710.

[17] Tang S F, Deng J Y, Wang S J, et al. Fabrication and characterization of C/SiC composites with large thickness, high density and near-stoichiometric matrix by heaterless chemical vapor infiltration. Mater. Sci. Eng. A, 2007,465(1-2):290-294.

[18] Tang S F, Deng J J, Du H F, et al. Fabrication and microstructure of C/SiC composites using a novel heaterless chemical vapor infiltration technique. J. Am. Ceram. Soc., 2005,88(11):3253-3255.

[19] Sugiyama K, Nakamura T. Pulse CVI of porous carbon . J. Mater. Sci. Lett., 1987,6(3):331-333.

[20] Sugiyama K, Yamamoto E. Reinforcement and antioxidizing of porous carbon by pulse CVI of SiC. J. Mater. Sci., 1989,24(10):3756-3762.

[21] Naslain R, Pailler R, Bourrat X, et al. Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure-pulsed CVI. Solid State Ion, 2001,(141-142):541-548.

[22] Lamouroux F, Bertrand S, Pailler R, et al. Oxidation resistant carbon fibre reinforced ceramic matrix composites . Composites Sci. Technol., 1999,59(7):1073-1085.

[23] Christin F A. A global approach to fibre nD architectures and self-sealing matrices: from research to production . Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2005,2(2):97-104.

[24] Houdayer M, Spitz J, Tran-Van. Process for the densification of a porous structure: US , 4 472 454[P]. 1984.09-18.

(责编 玲犀)