

文章编号: 1000-324X(2006)06-1378-07

## 强制脉冲 CVI 沉积 C 纤维表面涂层的工艺研究

周 清<sup>1,2</sup>, 董绍明<sup>1</sup>, 张翔宇<sup>1</sup>, 丁玉生<sup>1,2</sup>, 黄政仁<sup>1</sup>, 江东亮<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 以 MTS/H<sub>2</sub> 为前驱物, 采用强制脉冲 CVI(FP-CVI) 方法, 进行了在 C 纤维表面沉积 SiC 涂层的研究, 并探讨了其工艺过程. 结果表明, 在 1000~1100°C 和 (5~25)kPa, 沉积得到的  $\beta$ -SiC 具有明显的 (111) 面取向, 涂层均匀一致, 厚度可控. 在实验过程中, 随着单次驻留时间和脉冲次数的增加, 涂层厚度也随之增加, 涂层厚度与脉冲次数成非线性关系. 当脉冲次数为 300 时, C 纤维表面沉积 SiC 层后其质量增加达到 36.18%.

**关 键 词:** C 纤维; SiC 涂层; FP-CVI

**中图分类号:** TB332      **文献标识码:** A

### 1 引言

C<sub>f</sub>/SiC 复合材料比强度高、比刚度大、韧性好、具有优异的高温稳定性等优良性能, 可应用于飞机襟翼、挡板, 航空发动机燃烧室等热结构件<sup>[1]</sup>, 被认为是航空航天<sup>[1,2]</sup>等领域极具前景的材料之一. 但由于 C 纤维的氧化以及 C 纤维与 SiC 基体的热膨胀系数相差较大, 很大程度上制约了 C<sub>f</sub>/SiC 复合材料的广泛应用. 为克服这些弱点, 通常采用在 C 纤维表面涂层作为复合材料界面<sup>[3]</sup>, 改善复合材料的抗氧化性能, 缓解纤维与基体间的热应力. 最普遍方法是 CVI 法, 在 C 纤维表面沉积均匀的 C, SiC, BN 等界面.

CVI<sup>[4]</sup> 类似于 CVD, 利用气体前驱物在孔隙内沉积基体, 逐渐填充孔隙以达到致密化的目的. 目前, CVI 已经发展为多种形式, 包括 ICVI、TGCVI、FCVI、PCVI 等, 它们各具优点<sup>[5]</sup>. 其中 FCVI<sup>[6]</sup> 利用样品本身的温度梯度, 强制气体通过样品时在高温区快速沉积, 而在低温区以较慢速度沉积, 从而在避免快速堵塞气体通道的基础上显著提高沉积的效率. 而 PCVI<sup>[6,7]</sup> 利用脉冲特点, 改变传统 CVI 中气体以扩散为主的传输方式, 通过循环反复的抽真空然后快速通入气体, 显著降低多孔体内气体前驱物的浓度梯度, 明显改善了沉积的均匀性, 并提高了沉积的效率.

本研究结合强制流动 CVI 和脉冲 CVI 的特点, 开发了 FP-CVI 工艺, 并对 FP-CVI 沉积 C 纤维表面涂层工艺进行了探讨, 通过该工艺改善表面涂层的均匀性, 提高沉积效率.

### 2 实验

#### 2.1 试样制备

收稿日期: 2005-12-23, 收到修改稿日期: 2006-03-02

基金项目: 国家 863 项目 (2002AA334040); 上海市重大基础研究项目 (04DZ14002)

作者简介: 周 清 (1981-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 董绍明. E-mail: smdong@mail.sic.ac.cn

表 1 M40JB 纤维的性能参数<sup>[8]</sup>  
Table 1 Properties of M40JB fiber

Fiber type	Tensile strength /MPa	Tensile modulus /GPa	Elongation /%	Mass per unit length tex /g·km <sup>-1</sup>	Density /g·cm <sup>-3</sup>
M40JB	4400	377	1.2	225	1.75

实验中采用了 M40JB(Toray, Japan)C 纤维, 其性能参数如表 1 所示. 利用三氯甲基硅烷 (Methyltrichlorosilane, MTS)/ 氢气 (H<sub>2</sub>) 作为气体前驱物在 C 纤维表面沉积 SiC 涂层. 其总的反应方程式如下:



在 900~1100°C, MTS 进入反应腔后很快分解为 CH<sub>3</sub> 和 SiCl<sub>3</sub>•, 然后反应生成 CH<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiCl<sub>2</sub> 和 SiHCl<sub>3</sub>•:



其中, \* 和 • 分别代表活化分子和自由基. 因此, CH<sub>3</sub>•、SiCl<sub>3</sub>• 和 SiCl<sub>2</sub> 为 SiC 沉积过程中的 C 源与 Si 源. 整个过程中, 化学反应与质量输运相互竞争, 在不同温度、压强等条件下, 分别由化学反应或质量输运控制 SiC 的沉积.

实验中采用向 MTS 中通入 H<sub>2</sub>, 通过鼓泡的方式, 将 MTS 蒸汽带入反应腔. 通过调节 H<sub>2</sub> 流量, 控制 MTS 浓度, 以得到近化学计量比的 SiC. 在高温反应腔内 MTS 发生分解及均质、非均质化学反应, 在纤维表面沉积得到 SiC 层. 在 FP-CVI 过程中, 周期性向真空炉管内通入气体, 并强制流动使之通过纤维束, 然后在 1000~1100°C, 一定 MTS 浓度和一定压力下 (几千帕到几十千帕) 反应, 经过一定的时间, 抽真空, 排出 HCl 等气体产物, 然后不断重复循环.

## 2.2 成分分析与显微结构观察

利用 XRD(D/max 2550V, Cu Kα, Rigaku, Japan) 对气相沉积产物进行物相分析; 通过场发射 SEM(JSM-6700F, JEOL, Japan) 观察纤维断面及 SiC 涂层的厚度.

## 3 结果和讨论

### 3.1 成分分析

通过纤维表面涂层前后的 XRD 图谱 (如图 1), 可以看出沉积得到产物为纯的 SiC, 无 C 或 Si 单质出现. 从曲线 1 可知, 原始 C 纤维具有强的石墨相衍射峰. 曲线 2 表明, 表面涂层后石墨相衍射峰强度显著降低, 在 36°、60°、72°、76° 出现新的衍射峰, 分别对应 β-SiC 的 (111)、(220)、(311)、(222) 晶面. 从图中发现 SiC 衍射峰非常尖锐, 说明其结晶程度良好. 从各晶面的相对强度可以判断, SiC 在生长过程中具有明显的 (111) 取向. 宋麦丽等

人<sup>[9]</sup>指出以(111)面取向为主的SiC具有最好的力学性能和抗氧化性能。

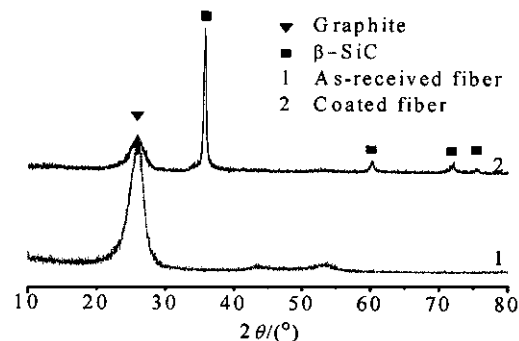


图1 界面沉积前后纤维的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-received and coated fibers

### 3.2 温度的影响

实验中选取在稀释气体( $H_2$ )与载气( $H_2$ )比例为3:1时考察温度变化对C纤维表面SiC界面沉积的影响。在1000、1100°C时表面涂层后如图2所示,从图中可以看出,在1000°C时得到的SiC涂层表面光滑,厚度均匀,约为50nm(图2(b)).而在1100°C沉积后,纤维表面较为粗糙,且SiC涂层的厚度不均,在50nm(如图2(d)单箭头所示)到135nm(如图2(d)双箭头所示)间变化。整个CVI过程是化学反应与气相传质相互竞争的结果<sup>[10]</sup>,若化学反应速度过快,气相传质速度过慢,气体前驱物在气孔入口处不断

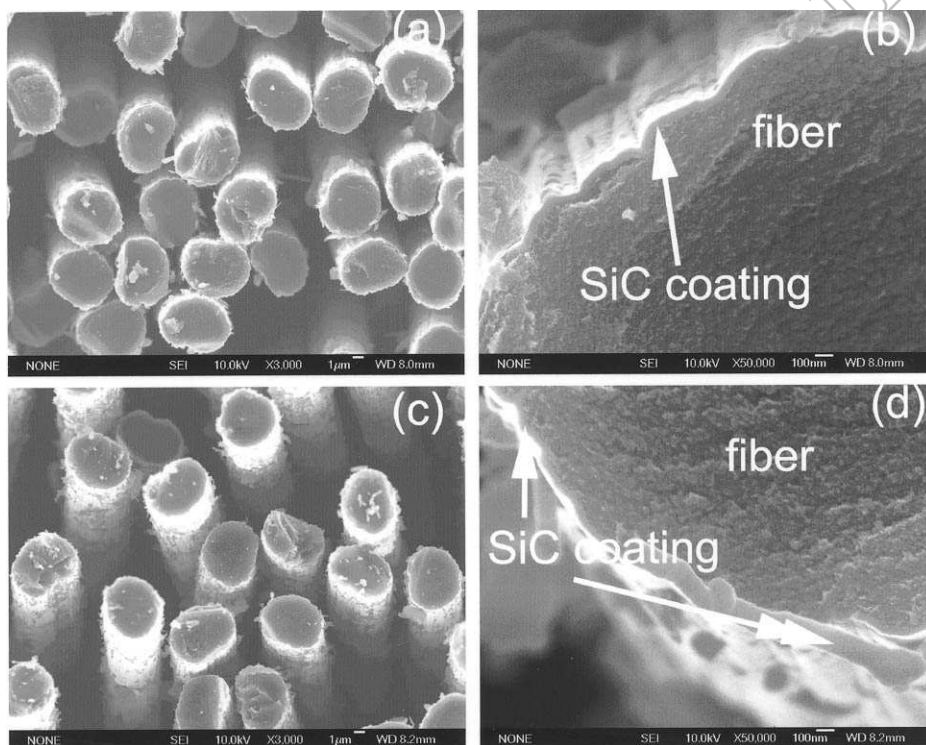


图2 不同温度下沉积得到的SiC涂层

Fig. 2 SiC coating deposited at different temperatures

(a), (b): 1000°C; (c), (d): 1100°C

沉积,而孔隙内部则因前驱物太少,逐渐造成孔口与孔隙深处的密度差异变大。若气相传质速度较快,能使得孔隙内均匀的充满气体前驱物,在整个孔隙内壁上发生均匀的沉积,将更有利于CVI的进行,得到厚度一致的SiC界面。从1000与1100°C沉积的结果相比较而言,造成上述现象的原因是由于温度较高时,反应的速度相对较快,在气相传质还未达到平衡时就发生了沉积反应,造成了沉积时出现较大的局部差异。Loumagne等人<sup>[11]</sup>在研究CVI

沉积 SiC 的动力学过程中发现, 800~1000°C 范围为反应控制速率过程. 为了达到均匀沉积目的, 应将反应温度控制在 800~1000°C 为宜, 但同时会造成沉积速率降低. 相较而言, 采用强制脉冲方式, 改变气体传输方式, 促使气体强制流动, 并快速充入气体, 加快气体传输, 使得多孔体内快速均匀布满气相前驱物, 发生反应, 从而形成均匀沉积. 因而, 强制脉冲 CVI 可以采用在相对较高的温度沉积 SiC, 提高沉积的效率, 同时保证沉积的均匀性.

### 3.3 压强的影响

在相同条件下, 压强变化对 FP-CVI 工艺沉积 SiC 涂层产生一定的影响. 图 3(a)~(f) 为不同压强下沉积 SiC 涂层后的扫描电镜照片. 从中发现, 在 5~25kPa 时得到的 SiC 层厚度都比较均匀, 在 40~60nm 范围. 但从低倍照片 (图 3(a)、(c)、(e)) 中发现 5kPa 时纤维表面附着物最少, 因此更有利于长时间沉积 SiC. 对比之下, 25kPa 时, 表面附着物比 5kPa 时明显要多, 而且 25kPa 时已观察到纤维表面不均匀. 造成这种变化趋势的原因主要是由于低压下, 气体分子自由程大, 很快扩散至整个反应腔内, 在纤维束内均匀沉积; 在较高压力下其扩散速度要慢很多, 致使出现了反应速度相对传质速度较快, 从而导致了 SiC 层厚度的明显差异. 但压力太低时, 气体前驱物的量太少, 会造成沉积效率太低. 通常为了避免堵塞, 普通 CVI 采用低温低压的方式, 从而造成沉积速率非常缓慢. 徐永东等<sup>[12]</sup>选取了在 1100°C 时 (2~3)kPa 的低压条件沉积 SiC, 以降低沉积速率. 为兼顾沉积的均匀性与 SiC 沉积的效率, 后面实验中均选取在 15kPa 时沉积 SiC 层.

### 3.4 沉积次数的影响

图 3(c)、(d) 和图 3(g)、(h) 分别是脉冲次数为 50 和 300 时得到的 SiC 层. 当脉冲次数由 50 次增加至 300 次时, 其 SiC 层的厚度从 60 增加至 250nm, 质量增加由 3.26% 增加至 36.18%. 可见 SiC 界面的沉积并非与脉冲次数一样成倍数关系增加, 而是一非线性行为. 这说明, 随着 CVI 过程的进行, 纤维表面状态发生了变化, 所以其沉积速率也随之发生改变. Itoh 等<sup>[13]</sup>利用 P-CVI 沉积 SiC 时, 当脉冲次数为两万次时, 其增重在 20%~40%; Sugiyama 等<sup>[14]</sup>在 1100°C 沉积 SiC, 其增重为 30% 时, 脉冲次数为 3000~4000 次. 可以发现, 由于气体强制流动的作用, 使得强制脉冲 CVI 具有更高的沉积效率.

当 SiC 界面达到一定厚度时, SiC 层与纤维之间产生了裂纹 (如图 3(h) 中箭头所示). 造成这种现象的原因是由于 SiC 与 C 纤维本身热膨胀系数相差较大, 当 SiC 层具有一定厚度后, 降温过程中 SiC 层与 C 纤维之间产生较大的热应力, 引起纤维与 SiC 层的脱粘. 因而, 若是要沉积较厚的 SiC 涂层, 还需要调节其热匹配程度. 通常做法<sup>[15]</sup>就是采用先在 C 纤维表面沉积一定厚度的热解 C 层, 然后再在 C 界面层表面沉积较厚的 SiC 层, 这样可以避免热失配而造成开裂. 实验中采用在 C 纤维表面沉积 C/SiC 复合层后未发现纤维界面间开裂, 如图 4 所示.

### 3.5 单次驻留时间的影响

Naslain 等<sup>[7]</sup>指出脉冲 CVI 与传统 CVI 相比, 其显著特点之一就是脉冲 CVI 更易于控制气体在多孔基体中的驻留时间, 而该参数的控制对化学气相渗透过程中的沉积具有很重要的作用. 在实验中我们发现, 单次驻留时间从 30s (图 5(a)、(b)) 增加至 300s (图 5(c)、(d)) 时, 涂层厚度略有增加, 从 60 增加至 100nm. 一般来说, 对 PCVI 而言, 当单次驻留时间达到几秒后, 其沉积速率 (单位长度纤维单位表面积上沉积的量) 基本保持不变<sup>[16]</sup>. 但本实验中单次驻留时间在 300s 范围内, 沉积速度却一直增加. 这一现象还有待下一步实验中作进一步探讨.

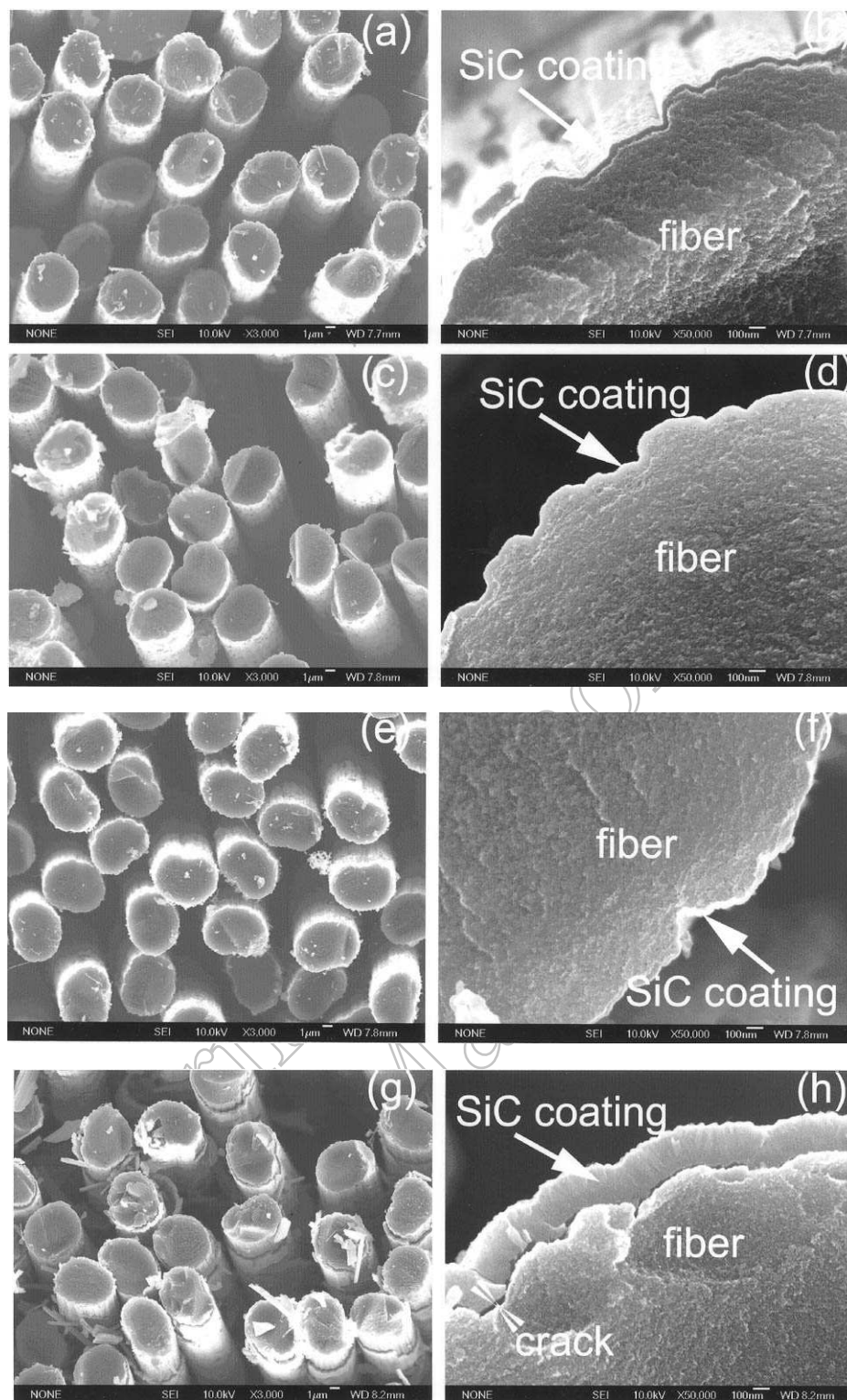


图3 不同压力或沉积次数不同时得到的 SiC 涂层

Fig. 3 SiC coating deposited at different pressure and different pulse number

(a), (b): 5kPa, 50 pulse; (c), (d): 15kPa, 50 pulse; (e), (f): 25kPa, 50 pulse; (g), (h): 15kPa, 300 pulse

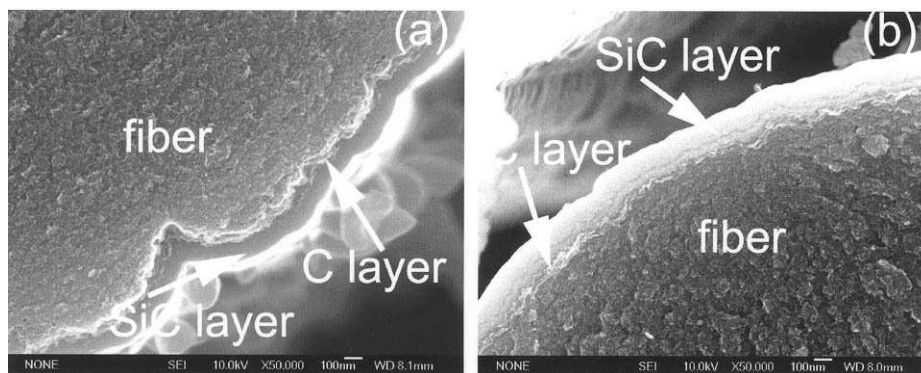


图 4 沉积有 C/SiC 复合层的纤维

Fig. 4 Fibers with C/SiC double-layer coatings

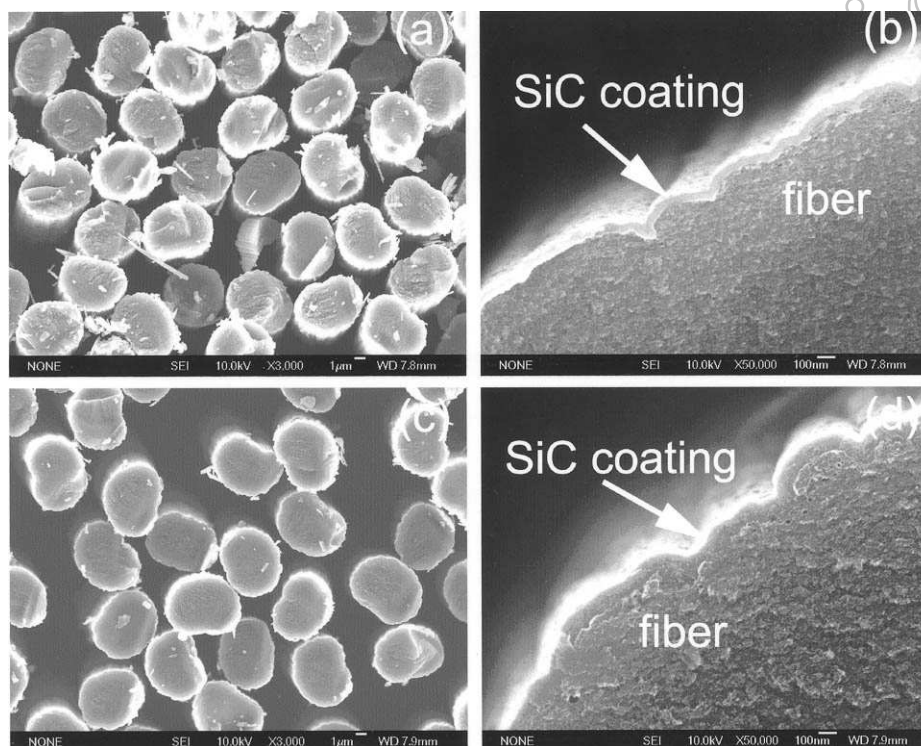


图 5 不同驻留时间下沉积得到的 SiC 涂层

Fig. 5 SiC coating deposited at various holding time per pulse

(a), (b): 30s; (c), (d): 300s

#### 4 结论

实验中通过考察温度, 压力等条件, 利用 FP-CVI 在碳纤维表面得到一致均匀的  $\beta$ -SiC 涂层, 且厚度可控. 实验发现在  $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$  和  $(5\sim 25)\text{kPa}$  范围内, 较低的温度、压强有利于避免纤维表面聚集物生成, 形成均匀的表面涂层, 但在其他条件相同, 压强在  $(5\sim 25)\text{kPa}$  范围内沉积得到 SiC 层厚度基本相当, 约为  $40\sim 60\text{nm}$ ; 随单次驻留时间增加, SiC 层的厚度也随之增加, 在 30s 时为  $60\text{nm}$ , 而在 300s 时增加至  $100\text{nm}$ ; 由于沉积过程中纤维表面状态发

生变化, 表面 SiC 层的沉积速度并不一致; 随 FP-CVI 中沉积次数的增加, 涂层厚度的增加表现为非线性增长的关系。

## 参考文献

- [1] Christin F. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, **2** (2): 97–104.
- [2] Naslain R. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, **2** (2): 75–84.
- [3] 高朋召, 王红洁, 金志浩 (Gao Peng-Zhao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 323–331.
- [4] Warren R. *Ceramic-matrix composites*, 1st edition. New York: Chapman and Hall, 1992. 202–208.
- [5] Naslain R, Langlais F, Pailler R, *et al.* *Ceram. Trans.*, 2002, **144**: 19–37.
- [6] Naslain R. *Key. Eng. Mater.*, 1999, **164-165**: 3–8.
- [7] Naslain R, Pailler R, Bourrat X, *et al.* *Key. Eng. Mater.*, 1999, **159-160**: 359–366.
- [8] [http://www.torayca.com/properties/jp/images/report01\\_2.html](http://www.torayca.com/properties/jp/images/report01_2.html).
- [9] 宋麦丽, 邹武, 王涛, 等. 宇航材料工艺, 2001, **1**: 24–28.
- [10] Loumagne F, Langlais F, Naslain R, *et al.* *J. Crystal Growth*, 1995, **155** (3-4): 205–213.
- [11] Loumagne F, Langlais F, Naslain R, *et al.* *Thin Solid Films*, 1995, **254** (1-2): 75–82.
- [12] Xu Y, Cheng L, Zhang L, *et al.* *Ceram. Int.*, 2001, **27** (5): 565–570.
- [13] Itoh K, Imuta M, Sakai A, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**: 6022–6028.
- [14] Sugiyama K, Ohzawa Y. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 4511–4517.
- [15] Xu Y, Cheng L, Zhang L. *Carbon*, 1999, **37** (8): 1179–1187.
- [16] Féron O, Langlais F, Naslain R, *et al.* *Carbon*, 1999, **37** (9): 1343–1353.

## Carbon Fiber Surface Coating by Forced Pressure-pulsed CVI

ZHOU Qing<sup>1,2</sup>, DONG Shao-Ming<sup>1</sup>, ZHANG Xiang-Yu<sup>1</sup>, DING Yu-Sheng<sup>1,2</sup>,  
HUANG Zheng-Ren<sup>1</sup>, JIANG Dong-Liang<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** A SiC coating was derived from a gaseous methyltrichlorosilane (MTS)/H<sub>2</sub> precursor by forced pressure-pulsed CVI (FP-CVI) process at low temperatures and reduced pressure. In the present experiment, the FP-CVI process was studied, and the correlation between the coating thickness and the depositing conditions, i.e. the deposition temperature, the pressure, the deposition time per pulse and the pulse number was investigated. In 1000–1100°C and (5–25)kPa, the homogeneous  $\beta$ -SiC coating synthesized has (111) orientation. The coating thickness increases as the holding time per pulse and the pulse number increase. It shows a nonlinear behavior between the coating thickness and the pulse number. When the pulse number reaches 300 in all, the mass increment is 36.18% after coating on the carbon fiber.

**Key words** carbon fiber; SiC coating; FP-CVI