

# FCVI 工艺制备 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料结构与性能研究

A Study on Microstructure and Properties of  
SiC<sub>f</sub>/SiC Composite Fabricated by FCVI

朱时珍 (北京理工大学机械工程与自动化学院, 北京 100081)

ZHU Shi-zhen (School of Mechanical Engineering & Automation,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

汪树军 (石油大学(北京)化工学院, 北京 102200)

WANG Shu-jun (Institute of Chemical Engineering,  
University of Petroleum Beijing, Beijing 102200, China)

**摘要:** 采用热梯度强制流动化学气相渗积 (FCVI) 工艺制备 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料, 测试了复合材料的性能。制备的复合材料密度达到  $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ , 强度为 291 MPa, 断裂韧性为  $11.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。运用 SEM, TEM, X 射线衍射等分析手段对复合材料的微观结构进行了表征。结果表明: 渗积的基体材料为  $\beta\text{-SiC}$ , 晶粒尺寸为亚微米级, 结晶度良好。通过对断口形貌的观察, 分析了增韧机制。

**关键词:** SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料; FCVI; 显微结构; 增韧机制

**中图分类号:** TB323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 04-0037-03

**Abstract:** SiC<sub>f</sub>/SiC composite was fabricated by forced flow thermal-gradient chemical vapor infiltration (FCVI). The density of composite is  $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ . The flexural strength and fracture toughness of SiC<sub>f</sub>/SiC composites were tested: the flexural strength is 291 MPa, the fracture toughness is  $11.4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . The microscopy structure was characterized by SEM, TEM and X-ray diffraction. The results show that SiC matrix fabricated by FCVI is  $\beta\text{-SiC}$ , which has sub-micron grain size and good crystallinity. And the toughening mechanism was also investigated by morphology of the fracture surface.

**Key words:** SiC<sub>f</sub>/SiC composite; FCVI; microstructure; toughening mechanism

连续纤维增强陶瓷基复合材料(CFCC)具有很好的力学性能<sup>[1~4]</sup>, 特别是具有良好的高温性能的 SiC 陶瓷连续纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料(SiC<sub>f</sub>/SiC)已成为高温结构材料中最引人注目的材料, 在航空、航天、兵器领域有着十分广阔的应用前景。

目前制备 CFCC 的方法主要有化学气相渗积法<sup>[5, 6]</sup>和先驱体浸渍分解法<sup>[7, 8]</sup>。这些方法制备周期长、成本高, 阻碍了 CFCC 的发展应用。如何缩短制备周期, 降低制备成本是这种材料能否得到广泛应用的关键。

化学气相渗积 (CVI) 是在化学气相沉积 (CVD) 的基础上发展起来的专门用于 CFCC 制造的工艺。CVI 工艺自 80 年代中期发明以来取得了蓬勃发展。CVI 工艺与其它制备陶瓷工艺相比, 具有制备温度低, 无应力, 对纤维骨架几乎无损坏, 工艺灵活, 无凝固时的收缩现象等优点。主要缺点是制备周期

长, 材料的致密度低, 并存在密度梯度。实用的 CVI 工艺主要有两种: 等温 CVI (ICVI) 和热梯度强制流动 CVI (FCVI)。由于 ICVI 传质过程主要是通过扩散来进行的, 因而沉积时间很长。与 ICVI 相比, FCVI 的传质过程是通过强制流动来实现的, 因而大大缩短了致密化时间<sup>[9, 10]</sup>。

本工作采用 FCVI 工艺制备 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料, 对复合材料的结构和性能进行了表征, 观察了断口形貌, 分析了复合材料的增韧机制。为 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料在高温结构材料上的应用奠定基础。

## 1 实验过程

### 1.1 制备工艺

#### 1.1.1 纤维及预制体

本研究工作所用的 SiC 纤维由国防科技大学提

供。纤维成分为 Si56%，C27%，O16%，纤维中氧含量较高，高温热稳定性较差，使用温度不能超过 1200℃。纤维密度为 2.42~2.47g/cm<sup>3</sup>，拉伸强度为 1.6~1.7GPa，纤维单丝直径为 16~18 μm，每束 300 根单纤维。

纤维编成平纹布后，再叠层穿刺，加插第三方向的纤维，制得纤维含量约为 40% 的准三维纤维预制体。纤维预制体尺寸为 60mm × 60mm × 6mm。

先对预制体进行纤维表面涂层处理。采用 CVD 工艺，以乙炔为原料，以氩气为稀释气，1050℃ 等温沉积热解碳涂层。通过调整沉积时间可以控制涂层厚度。经过 6h 的沉积获得了厚度约为 0.5 μm 的热解碳涂层。

1.1.2 FCVI 工艺

以甲基三氯硅烷 (MTS) 作原料，氩气为载气，氢气为稀释气，采用热梯度强制流动化学气相渗积 (FCVI) 工艺制备 SiC 陶瓷基体。FCVI 工艺是在纤维预制体内施加一个温度梯度，同时施加一个反向的气体压力梯度，迫使反应气体强行通过纤维预制体，并在温度较高处发生沉积。在此过程中，沉积界面不断地由一侧向另一侧推移。

本研究渗积是在 50kW 的石墨电阻炉中进行，渗积工艺参数为：氢气流量 0.7L/h，氩气流量 0.05L/h，甲基三氯硅烷流量 30g/h，试样上表面温度 1150℃，出口压力 0.05MPa，渗积时间 50h。

本研究共渗积了两块试样：试样 1 和试样 2。

1.2 测试方法

采用排水法测定复合材料密度。用三点弯曲法测定复合材料的强度，试样尺寸为 3mm × 4mm × 40mm，跨距为 30mm，加载速度为 0.5mm/min，载荷方向垂直纤维布方向。

用单边切口梁法测定复合材料的断裂韧性，试样尺寸为 5mm × 2.5mm × 30mm。跨距 20mm，切口深度 2.5mm，加载速度为 0.5mm/min。

利用 X 射线衍射分析测定渗积 SiC 的晶体结构，透射电镜观察显微形貌，扫描电镜观察显微和断口形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 力学性能

SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的密度、强度和断裂韧性测定结果如表 1，从表 1 中可以看出：采用 FCVI 工艺，6mm 厚试样经 50h 渗积，复合材料密度可达到 2.3g/cm<sup>3</sup> 以上。而采用 ICVI 工艺获得到同样的材料，需要渗积 500h 左右。FCVI 工艺与 ICVI 工艺相比能大

大提高渗积速度，在较短的时间内即能渗积出较为致密的复合材料。

表 1 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料性能  
Table 1 The properties of SiC<sub>f</sub>/SiC composite

试样	密度/ (g · cm <sup>-3</sup> )	强度/ MPa	断裂韧性/ MPa · m <sup>1/2</sup>
1	2.32	276	10.9
2	2.38	307	11.9
平均	2.35	291	11.4

从表 1 中可知：两块试样的强度分别为 276MPa 和 307MPa，断裂韧性分别为 10.9 MPa · m<sup>1/2</sup> 和 11.9 MPa · m<sup>1/2</sup>。复合材料的强度比纯 SiC 材料的强度要低一些，但它们的断裂韧性要比纯 SiC 材料的断裂韧性要高许多。这充分说明了 SiC 纤维的增韧效果。本研究制备的 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的力学性能与文献报道中的最好力学性能相比还有一定的差距，主要是由于本研究所用的国产 SiC 纤维与 Nicalon 纤维相比性能较差，以及本研究所制备的复合材料致密度较低。

因此如何提高试样的致密度，是获得高性能复合材料的前提。试样温度梯度的大小及温度分布是影响复合材料致密度的关键因素。渗积过程中通过连续缓慢地改变试样在炉内的位置，控制渗积过程中试样的温度分布；或随着渗积的进行而改变试样上表面温度，优化试样的温度梯度，可以提高试样的致密度，进而提高材料的力学性能。

2.2 显微结构

图 1 为复合材料显微形貌的扫描电镜照片。从照片中可以看出：SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料由纤维、基体及孔隙三相组成，纤维呈束状分布，在纤维束之间以及纤维束中纤维之间分布着基体。纤维束内较为致密，纤

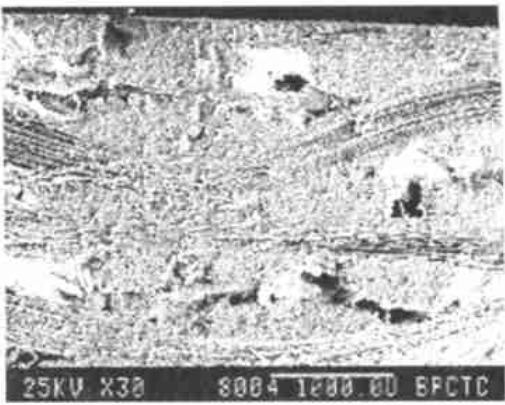


图 1 SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的扫描电镜照片  
Fig. 1 The microstructure of SiC<sub>f</sub>/SiC composite (SEM)

纤维束之间较大的孔洞, 孔洞大小在几十微米到几百微米之间。孔道多分布于纤维束之间是因为基体首先在纤维的表面沉积, 然后沿着纤维的径向向外沉积。当沉积的基体之间接触后反应气体不能扩散进去, 因此形成了孔洞。复合材料中大量孔洞的存在是复合材料力学性能不高的主要原因之一。

图 2 是渗积基体材料的 X 射线衍射图。衍射分析结果表明, 沉积产物是立方系  $\beta$ -SiC, 晶格常数为 0.4360 nm。衍射峰较尖锐表明结晶度较好。

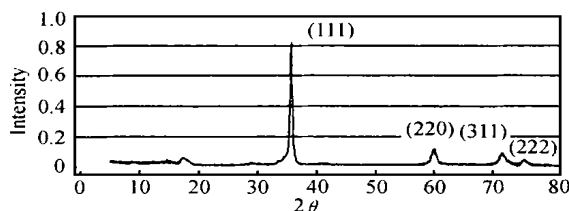


图 2 SiCf/SiC 复合材料的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 The X-ray diffraction spectrum of SiCf/SiC composite

图 3 是渗积基体材料的透射电镜微观形貌和选区衍射照片。从透射电镜照片可以看出, 渗积的 SiC 晶粒度为亚微米级。选区电子衍射花样完整、斑点清晰也表明了 SiC 结晶完整。

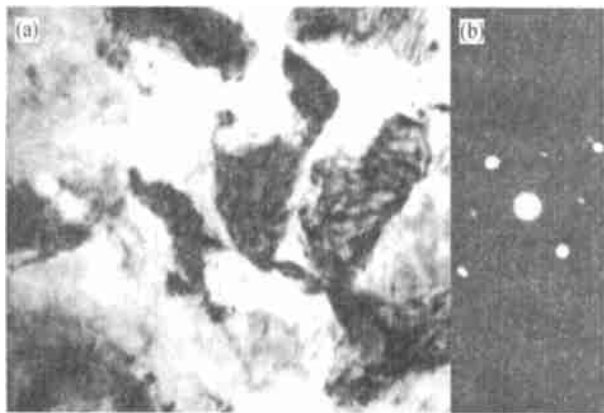


图 3 渗积基体材料的透射电镜微观形貌  
(a) 和选区衍射花样 (b)

Fig. 3 The microstructure of matrix (a) and selected-area diffraction pattern (b)

### 2.3 断口形貌

图 4 为复合材料断口的扫描电镜显微形貌。从图中可以看出, 复合材料在断裂时有大量的纤维拔出, 纤维拔出的长度长短不一, 大多为几百微米, 说明纤维拔出是复合材料增韧的主要机制。复合材料断裂时, 纤维表面涂层破裂脱落。表明涂层与纤维及基体的结合强度较低弱。较弱的结合强度有利于纤维的拔出。

## 3 结论

(1) 采用 FCVI 工艺能在较短的时间内制备出性能较好的 SiCf/SiC 复合材料, 密度达到  $2.3 \text{ g/cm}^3$  以上, 强度为 291 MPa, 断裂韧性为  $11.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

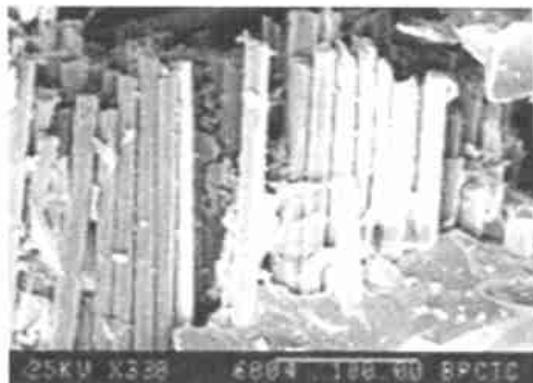


图 4 SiCf/SiC 复合材料断口的扫描电镜照片

Fig. 4 The SEM photos showing the fracture surface of SiCf/SiC composite

(2) 渗积的基体材料为  $\beta$ -SiC, 晶粒尺寸为亚微米级, 结晶度好。

(3) 复合材料断裂表面高低不平, 起伏较大, 有明显的纤维拔出及脱粘现象, 纤维拔出为主要的增韧机制。

### 参考文献

- [1] L Guillaumat, J Lamont. Composites Science and Technology, 1996, 56: 803-808.
- [2] J L Chermant. Key Engineering Materials, 1995, 108-110: 269-282.
- [3] P Lipetzky, G J Dvorak, N S Stoloff. Materials Science and Engineering, 1996, A216: 11-19.
- [4] C Droillard, J Lamont. J Am Ceram Soc, 1996, 79(4): 849-858.
- [5] W J Lackey. Ceram Eng Sci Proc, 1989, 10 (7-8): 577-584.
- [6] A J Caputo, W J Lackey. Ceram Eng Sci Proc, 1984, 5 (7-8): 654-667.
- [7] C G Cofer, et al. Ceram Eng Sci Proc, 1994, 15 (5): 447.
- [8] S T Schwach, et al. Ceram Eng Sci Proc, 1994, 15 (5): 1093.
- [9] R Naslain. Adv Composite Mater, 1999, 8 (1): 3-16.
- [10] C Y Ho, et al. Ceram Eng Sci Proc, 1992, 13 (7-8): 3-13.

收稿日期: 2000-09-20; 修订日期: 2001-02-05

作者简介: 朱时珍 (1962-), 女, 博士, 北京理工大学副教授, 主要从事陶瓷及陶瓷基复合材料研究, 联系地址: 北京理工大学七系 (100081)

本文编辑: 孙常青