

SiC 纤维直流电阻加热 CVD 工艺研究

The Preparation of SiC Fibre by DC
Electrically Heating CVD

蔡 杉, 李占一, 董 妍, 颜鸣皋
(北京航空材料研究院 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

CAI Shan, LI Zhan-yi, DONG Yan, YAN Ming-gao
(National Key Laboratory of Advanced Composites,
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 对 SiC 纤维的直流电阻加热 CVD 工艺进行了研究, 实验采用将两种硅烷的比例混合液体通过液体流量计计量供液并即时完全汽化后与氢气混合输入到反应管并在水冷水银封入气口通入顶吹氢的供气方案, 从而简化了工艺并解决了反应气体冷凝问题。在 CVD 工艺研究中发现影响纤维沉积质量的因素主要有沉积温度、反应气体组分及流量、走丝速度等工艺参数, 此外还发现直流电阻加热 CVD 工艺中, 反应管前后存在约 200℃ 的温差, 采用双沉积室工艺可减缓温差。在一定的沉积参数下, 可沉积出直径 60~100μm、抗拉强度 3100~4080MPa 的 SiC 纤维。

关键词: 直流电阻加热; SiC 纤维; CVD 工艺

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005) 10-0047-05

Abstract: The CVD process of SiC fibre prepared by DC electrically heating was investigated. In the test, small flux of mixture liquid of CH_3SiCl_3 and $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ was fed into heating furnace and gasified immediately. Then the silane vapour mixed with H_2 was introduced to reactor tube after heating again. Furthermore, a small amount of H_2 was led at the gas entrance sealed by mercury. It was found that the problem of silane vapour condensation in gas flowmeter and water-cooling mercury seal can be avoid by using fluid flowmeter in place of gas flowmeter. The effects of some parameters in CVD process such as deposition temperature, the gas flux and flow ratio, tungsten filament feeding speed on filament deposition quality were examined. The temperature distribution along the length of substrate was also studied. The results showed that the temperature variations in single deposition reactor was about 200℃ and the temperature variations can be reduced by using two deposition reactors. In certain CVD parameters, the average strength of CVD-SiC fibre is 3100~4080MPa with 60~100μm in diameter.

Key words: DC electrically heating; SiC fibre; CVD process

SiC 纤维具有高比强度、比刚度及优良的耐腐蚀性, 使用温度可达 1100℃, 是理想的高温结构材料增强剂。尤其是 SiC 纤维增强 Ti 基复合材料, 在高推比涡轮发动机中制造服役温度不超过 600~800℃ 的结构件, 可使减重效果达 50%。SiC 纤维经历了 30 余年的研究开发已有商品生产, 如英国和美国采用直流电阻加热工艺生产的钨芯 SM 系列及碳芯 SCS 系列 SiC 纤维, 抗拉强度均大于 3.0GPa, 模量大于 400GPa。在中国采用射频加热 CVD 工艺已成功地研制出钨芯 SiC 纤维, 但产量较小^[1,2]。为了解决产量问题, 本工作在已建成的硼纤维中试生产线设备上采用直流电阻加热 CVD 工艺进行了钨芯 SiC 纤维的研制

工作。

1 实验方案与材料

SiC 纤维的制备一般采用 CVD(化学气相沉积)工艺, 本工作采用的直流电阻加热实验装置如图 1 所示。

在该装置中, 反应气体 CH_3SiCl_3 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 及氢气以一定配比及流量通入到长约 1.8m 的沉积室(封闭玻璃反应管), 载体钨丝以恒定速度连续通过沉积室并经直流电阻加热到一定温度, 从而使硅烷在钨丝表面热解并沉积成 SiC。沉积室前端加一节 30cm 长的清洗室, 使钨丝在氢气中加热到 1200℃ 左右, 清除表面可能存在的氧化物及杂质。沉积室尾端

加一节 17cm 长的涂层室, 通入特定的反应气体使 SiC 纤维表面涂上一层富碳或碳化硼保护层用以改善 SiC 纤维表面缺口敏感性从而提高纤维性能, 该保护层也可改善 SiC 纤维增强金属基复合材料的界面

特性。各反应室之间用双层水冷水银封连接, 起电极和气封作用。直流电阻加热工艺可精确控制沉积温度, 本实验中沉积温度采用美国 Raytek 公司的双色测温仪进行测量。

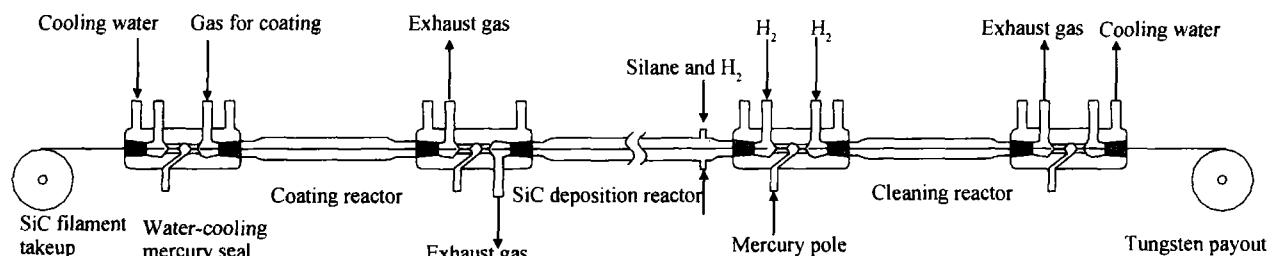


图 1 CVD 实验装置图

Fig. 1 Device for CVD process

作为载体钨丝其表面状态和丝径的均匀性都对纤维的强度有较大影响, 所以购买的 $15\mu\text{m}$ 的钨丝先经电化学清洗减径, 去除表面的石墨乳, 并控制直径在 $12.5\mu\text{m}$ 左右。原料气体硅烷的纯度, 对纤维的沉积和性能有较大影响。实验采用的原料气体 CH_3SiCl_3 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 纯度 (质量分数) 大于 99.9%。有关研究表明: 只用 CH_3SiCl_3 作原料时, 易得到表面光滑致密, 晶粒细小均匀的高强度 SiC 纤维, 但沉积效率太低。只用 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 作原料时, 沉积速率快, 但纤维表面粗糙且强度较低。如采用 CH_3SiCl_3 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 比为 3:1 或 3:2 的混合气体可得到较为理想的结果, 既提高了效率, 又得到了表面光滑的高性能纤维。本实验最终采用的三氯硅烷与二氯硅烷比约为 3:1。

2 结果与讨论

2.1 反应气体供气方案的研究

本实验开始采取常用的供气方式, 即将一定流量的氢气分别通入装有二种硅烷液体的恒温钢瓶 (低于硅烷沸点), 氢气通过鼓泡方式分别带出与二种硅烷的混合反应气体, 但发现硅烷在供气管道、气体流量计尤其是双层水冷水银封的进气口处大量冷凝, 导致反应无法控制。而且该方案氢硅烷的配比及流量难以精确控制。采用将两种硅烷液体分别直接高温加热 (高于硅烷沸点) 汽化后再与氢气混合供气的方案, 冷凝现象减轻, 但依然有少量冷凝, 尤其是在气体流量计内的冷凝导致流量无法计量, 采用恒温箱及气体质量流量计方案可解决冷凝及精确计量问题, 但工艺复杂且成本很高。改进供气方案, 将 CH_3SiCl_3 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 原料的 3:1 混合液 (近似

为无限互溶的理想液体) 直接高温加热汽化后再与氢气混合供气的方案, 简化了工艺。但从两组分无限互溶的理想液体二元相图可知, 3:1 的混合液在蒸馏过程中其气相及液相的成分比并非固定于 3:1, 而是分别沿气相线及液相线移动变化, 一般表现为蒸发的开始阶段气相中低沸点的二氯硅烷浓度大, 越到蒸发后期气相中二氯硅烷浓度越小, 因此进入反应管的两种硅烷气相成分比并非恒定的 3:1。

经研究分析, 本实验最终采用新颖的供气方案, 即将 CH_3SiCl_3 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 原料的 3:1 均匀互溶混合液体通过液体流量计精确供液, 并将所供 3:1 的微量混合液体在恒温加热汽化钢瓶内即时完全汽化后与氢气均匀混合并再次经恒温钢瓶加热后通过带电加热保温带的管道输入到沉积室内 (如增加液体蠕动泵配合使用效果更好), 从而保证了 CH_3SiCl_3 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 的气相成分比一直保持恒定的 3:1。为防止反应气体在双层水冷水银封的进气口中冷凝, 在沉积室的反应管一侧加工对称进气口, 将氢及硅烷的混合气改在由反应管的对称进气口进入沉积室, 而原水银封上的进气口则通入一定量的氢气进行顶吹, 从而解决了反应气体冷凝问题及流量精确计量问题并简化了工艺降低了成本, 尾气处理采用冷凝回收处理。供气工艺简图如图 2 所示。

实验证明: 该供气方案简单可靠, 流量控制精确, 长时间工作运行稳定。

2.2 CVD 工艺参数的影响

在 SiC 纤维的制备中, 影响纤维性能的因素很多且又互相关联, 其中沉积温度、反应气体组分及流量、走丝速度等工艺参数是影响纤维强度的主要因素。

沉积温度: SiC 纤维的化学气相沉积过程受温度

影响很大^[3], CH_3SiCl_3 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 及 H_2 的混合气体在 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 即开始有沉积, 但低温沉积速率较慢, 不利于成核, 易生成非晶相, 且纤维内部有较大的残余应力, 纤维强度不高。通常温度越高, 沉积速率越高(表现为纤维直径的增加), 纤维性能也随之提

高。但温度过高, 晶粒生长速度过快, 易造成晶粒粗大脆弱不均匀, 使得纤维表面粗糙, 抗拉强度下降。Textron 公司认为最佳沉积温度为 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此控制反应温度是提高纤维质量的关键。

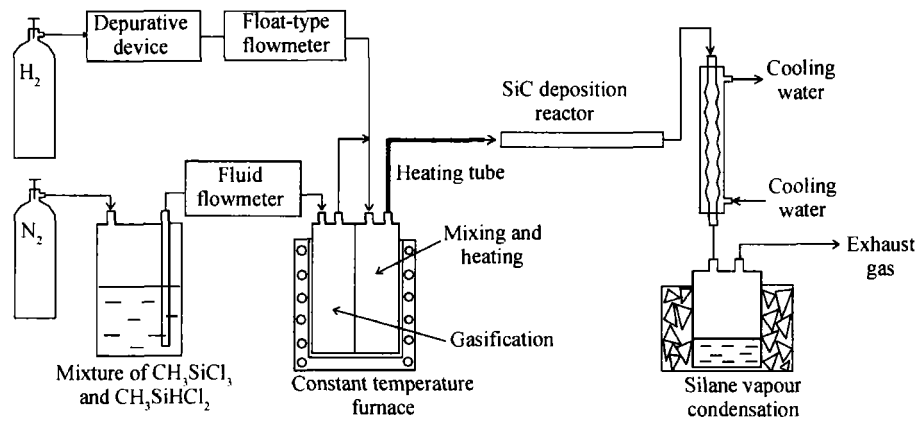


图 2 反应供气工艺图

Fig 2 Process of introducing silane vapour and H_2 into reactor

由于直流电阻加热工艺中, 贯穿纤维恒定不变的是加热电流, 而随着沉积的进行纤维直径不断增加, 电阻变小, 导致沉积温度的变化。一般在反应室入口处钨丝电阻小同时由于反应气体的吹冷作用, 沉积温度最低, 随着气体的加热及沉积的进行, 钨芯与沉积的 SiC 反应导致电阻急剧增大沉积温度升高很快, 随着反应层的稳定及 SiC 沉积层的不断增加, 反应温度逐渐降低, 在钨芯直流电阻加热 CVD 工艺中典型的反应管内沉积温度分布曲线见图 3。

沉积阶段, 因此只要钨丝直径及其它参数一定, 每一个电流参数都将对应一个最高沉积温度, 在实际工艺操作中可行的方法是通过电参数调控最高沉积温度。实验表明: 当最高沉积温度超过 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (对于 $12.5\mu\text{m}$ 的钨丝为电流超过 300mA) 时强度明显降低。在典型 CVD 沉积参数下纤维性能及直径随最高沉积温度 (电流参数) 的变化曲线如图 4 所示。

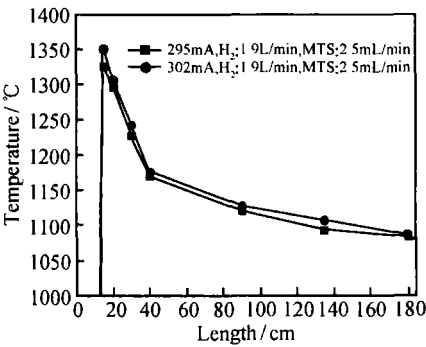


图 3 反应管内沉积温度分布图

Fig 3 Temperature distribution in deposition reactor

由于存在沉积温度曲线, 在其它参数不变的条件 下通过调节加热电参数可使沉积温度分布曲线整体移动, 但对温度曲线的分布形态及温差范围改变不大。由于任何 CVD 沉积过程都要经历从钨芯阶段到电阻最高的界面反应稳定阶段及电阻逐渐降低的 SiC

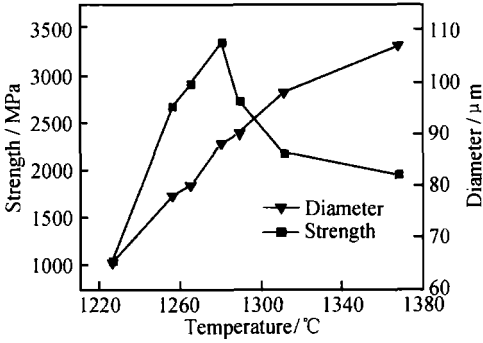


图 4 强度及直径-温度曲线

Fig 4 Curves of strength and diameter vs temperature

从图 4 可知, 在最高沉积温度不超过 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 纤维性能及直径均随着沉积温度的提高而提高。

反应气体组分及流量: CH_3SiCl_3 的热解沉积 SiC 纤维的表象反应式为: $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 = \text{SiC} + 3\text{HCl}$, 但实际反应过程中加入了氢气, 显然沉积过程中 H_2 起了作用。由于 C—Si 键能为 314kJ/mol , C—H 键能为 337kJ/mol , Si—Cl 键能为 466kJ/mol , 在高温时首先

发生断裂的应该是 C—Si 键。当 CH_3SiCl_3 开始分解时, 先变为 $\text{CH}_3\cdot$ 及 $\text{SiCl}_3\cdot$ 中间态, 其复杂过程可大致简化描述为^[4]:



其中? C? 和? Si? 表示 Si 和 C 的中间态, 可如(4)式所示形成 SiC 沉积层, 但也可在钨丝表面或空间沉积或生成碳和硅, 一般来说, 在基底表面发生的反应所需能量低, 较易进行。如增大 H_2 的浓度, (2)式反应向左移可抑制 C 的生成, 但(3)式反应向右移有助于 Si 的生成, 容易有过剩的自由硅沉积下来; 而 H_2 流量减少时, 则有助于碳的生成并抑制硅的生成, SiC 纤维中容易有过剩的自由碳沉积下来。二者都影响纤维性能。由此可见, 控制适当的氢烷比, 对沉积质量的好坏非常重要。

实验表明, 在一定范围内, 随着氢含量的提高, 纤维直径下降, 纤维强度提高, 如氢含量过高纤维强度也将下降。纤维性能及直径随反应气体配比变化的曲线如图 5 所示。实验得出的最佳氢硅烷比为 4:1 至 5:1, 此条件下沉积出的 SiC 纤维经能谱成分分析碳含量(原子分数)约为 56% 左右。

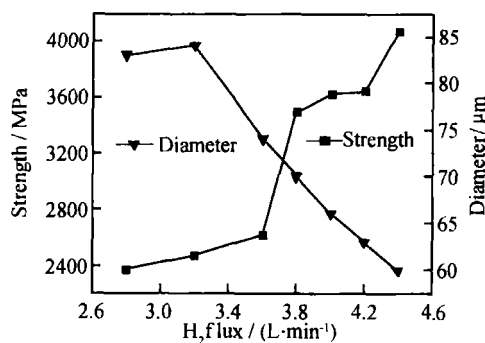


图 5 强度及直径-氢流量曲线

Fig 5 Curves of strength and diameter vs H_2 flux

同时, 不同的氢烷配比及流量还会影响到沉积温度分布, 实验表明: 电流参数一定时混合反应气中硅烷浓度越高反应越激烈, 导致沉积温度越高, 且流量越小沉积温度亦越高, 见图 6。

此外, 气体流量对沉积速率和纤维强度也有一定影响。当流量小时, 随着最佳配比反应气的不断反应沉积, 反应管前后的气体配比变化较大, 对沉积质量的影响也较大, 同时流量小时配比反应气能吸收更多

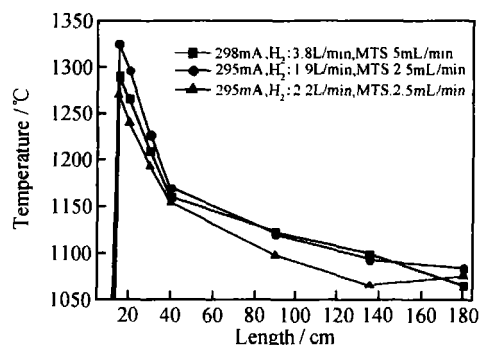


图 6 不同流量及配比时的沉积温度分布图

Fig 6 Temperature distribution in various flux and ratio

的热量, 反应较充分, 但也促使空间反应物的增加, 影响沉积过程; 流量大, 有充足的新鲜混合反应气体从而保证反应管前后均有较稳定的最佳配比反应气, 对沉积质量有利并加快了沉积速率, 然而反应未充分进行, 就逸出反应区, 同时流量大时由于冷却效应在相同的电参数下其沉积温度会降低, 另外硅烷在反应管壁的冷凝及聚合反应几率也增加。实验表明: 在一定范围内, 随流量的增大纤维直径及强度也随之增加。如在最高沉积温度为 1290~1300 °C、氢硅烷比为 4:1 时, 总流量从 2.4 L/min 提高到 4.8 L/min 后(为达到相同的反应温度, 加热电流也从 285mA 提高到 298mA), 纤维直径与强度分别从 $\phi 69\mu\text{m}$ 及 2000MPa 提高到 $\phi 75\mu\text{m}$ 及 3500MPa。但流量过大会造成沉积温度分布曲线的较大变化, 同时会产生气体紊流并造成水银电极及丝的抖动, 影响沉积的进行。

走丝速度: 在沉积反应中, 放慢走丝速度理论上相当于加长反应管。从沉积温度分布曲线来看, 加长反应管将导致温差加大, 等于延长了低温反应沉积区, 低温区沉积速率较慢且沉积层性能不高, 因此通过放慢走丝速度提高纤维直径将以降低纤维性能为代价。如在最高沉积温度为 1280~1290 °C、氢流量为 3.8 L/min, 硅烷混合液流量为 5 mL/min 时, 走丝速度从 1.6 m/min 降低到 1 m/min, 纤维直径与强度分别从 $\phi 75\mu\text{m}$ 及 3497MPa 变化到 $\phi 95\mu\text{m}$ 及 1768MPa。另外, 走丝速度慢还将导致生产效率低。

多次实验表明: 反应氢气总体流量为 3.8~4.4 L/min, CH_3SiCl_3 和 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 比为 3:1 的混合液流量为 5~6 mL/min、走丝速度为 1.6 m/min 时, 清洗室电参数为 300V 及 300mA、沉积温度分布范围在 1070~1290 °C 时强度较好, 可沉积出直径 60~80 μm 、平均抗拉强度 3500~4080MPa 的 SiC 纤维。

2.3 双沉积室工艺的研究

由于电阻加热单沉积室 CVD 工艺中反应管前后存在 200 °C 左右的温差, 导致反应管后半段沉积温度

低,对纤维的直径及性能贡献不大。如何减缓沉积温差是关键。在不改变反应管总长度的情况下,采用双沉积室工艺是解决方案之一。本研究将清洗室改为第一沉积室,将原沉积室缩短为 1500mm 作为第二沉积室。这样,第一沉积室温度可调控在 1180~1290℃范围内,第二沉积室温度可调控在 1120~1290℃范围内,从而减缓了沉积温差并产生两个高温沉积区。初步实验表明,在上述工艺参数下双沉积室工艺可沉积出直径约 100 μm 、抗拉强度 3100~3400MPa 的 SiC 纤维。但双沉积室方案使工艺及参数调控变得更复杂,而且放弃了钨芯清洗室对纤维性能也不利,还需进行更深入系统的研究。

SiC 纤维的电阻加热 CVD 工艺中,作为载体钨丝在高温沉积及高温使用过程中将转化为碳化钨或硅化钨的化合物,这些化合物形成时体积增大,引起纤维内部产生残余应力,同时脆性化合物损伤了 SiC 沉积层的本体强度并可能成为纤维断裂破坏的起源,这对纤维性能及高温时使用的稳定性是不利的。采用碳单丝作为加热沉积载体将有效解决上述问题,而且由于碳的负电阻温度系数特性,用碳单丝作载体还能减缓沉积温差,但碳单丝的技术门槛较高,中国目前尚不能解决。如能在钨芯上涂覆一层阻止界面反应(或作为牺牲反应层)的保护涂层及碳涂层也将有效解决上述问题。此外,钨芯保护涂层作为热胀过渡层及裂纹扩展阻隔层也将对提高纤维性能有利。在工艺上只要将清洗室改为钨芯涂层室,并不会增加其复杂性。本工作已对在钨芯上涂 C 及 $\text{SiO}_2 + \text{C}$ 复合涂层工艺进行了初步探索,得到了一些有益的结果,今后还将进一步研究。

3 结论

(1) 采用将两种硅烷的比例混合液体通过液体流

量计精确供液,并将所供微量液体即时完全汽化后与氢气通过加热保温管输入到反应管的进气口,同时原水银封上的进气口通入顶吹氢气方案,从而解决了反应气体冷凝问题及流量精确计量问题并简化了工艺降低了成本,该供气方案长时间运行稳定可靠。

(2) 影响纤维沉积质量的因素主要有沉积温度、反应气体组分及流量、走丝速度等工艺参数。一般沉积温度越高,纤维直径及性能也随之提高,但最高沉积温度不能超过 1300℃。在一定范围内,随着氢含量的提高,纤维直径下降,纤维强度提高,最佳氢硅烷比为 4:1 至 5:1,同时在一定范围内随着流量的增大纤维直径及强度也随之增加。此外随着走丝速度的降低,纤维性能下降直径增大。

(3) 直流电阻加热 CVD 工艺中,1.8m 单反应管前后存在约 200℃的温差。采用双沉积室工艺可减缓温差。在一定的沉积参数下,单沉积室可沉积出直径达 80 μm 、抗拉强度 3500~4080MPa 的 SiC 纤维;双沉积室工艺可沉积出直径达 100 μm 、抗拉强度 3100~3400MPa 的 SiC 纤维。

参考文献

- [1] 石南林,常新春. 航天用新材料 CVD 法 SiC 纤维及其复合材料[J]. 宇航材料工艺, 1996, (1): 10-12
- [2] 郑敏,张蓬洲. 化学气相沉积法制备碳化硅纤维[J]. 宇航材料工艺, 1996, (5): 27-30
- [3] 郑敏,张蓬洲. CVD SiC 纤维的制备、结构及性能[J]. 新型碳材料, 1996, (2): 9-15
- [4] 宋丽萍. 化学气相沉积法制备碳化硅纤维[J]. 化工时刊, 1994, (11): 17-19

收稿日期: 2005-01-13; 修订日期: 2005-07-20

作者简介: 蔡杉(1971-),男,博士生,主要从事金属基复合材料及其增强纤维的研究,联系地址:北京 81 信箱 3 分箱(100095)。

(上接第 12 页)

with equiaxed microstructure in the semi-solid state at high solid content [J]. Acta Mater, 1999, 47(2): 517-528

- [10] KANG C G, YOON J H, SEO Y H. The upsetting behavior of semi-solid aluminum material fabricated by a mechanical stirring process [J]. J of Mater Proc Tech, 1997, 66(12): 30-38.
- [11] NGUYEN T L, SUERY M. Compressive behaviour of partially remelted A356 alloys reinforced with SiC particles [J]. Mater Sci Tech, 1994, 10(9): 894-901
- [12] NGUYEN T L, SUERY M. Compressive behaviour of partially remelted SiC reinforced Al-Cu alloys [A]. Proc 2th International Conference on the Processing of Semi-solid Alloys and Composites[C]. USA: MIT, 1992, 12-20

- [13] 罗守靖,祖力君. 应变速率、液体体积分数和液体粘度对金属半固态成形力的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(8): 192-197
- [14] 罗守靖,程远胜,杜之明. 陶瓷基复合材料伪半固态触变成形及其在卫星角框件中的应用[J]. 材料工程, 2005, (1): 45-49

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50375035)

收稿日期: 2004-07-12; 修订日期: 2005-01-15

作者简介: 罗守靖(1939-),男,工学博士,教授,博士生导师,现从事金属塑性加工研究,联系地址:哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 435#(150001)。