

CVD-PyC 界面层和 SiC 涂层厚度 数学计算模型的建立与验证

杨晓辉, 王 毅, 白龙腾
(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 建立了合适的化学气相沉积碳界面层厚度数学计算模型和 SiC 涂层厚度数学计算模型, 并通过工艺实验对该模型进行了验证。结合实验结果分析, 发现通过该模型计算出的化学气相沉积碳界面层厚度和 SiC 涂层厚度与 SEM 照片分析结果基本接近, 因此可利用上述模型估算出 C/SiC 复合材料产品的化学气相沉积碳界面层厚度和 SiC 涂层厚度, 快速评估 C/SiC 复合材料产品化学气相沉积质量能否满足实际工况使用要求。

关键词: C/SiC 复合材料; 化学气相沉积热解炭界面层; 化学气相沉积 SiC 涂层; 数学模型
中图分类号: V258⁺.34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2014) 05-0069-06

Establishment and confirmation of mathematical computational model of thickness of CVD-PyC interface and SiC coatings

YANG Xiao-hui, WANG Yi, BAI Long-teng
(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The appropriate mathematical computational models for thickness of the chemical vapor deposition carbon interface and the chemical vapor deposition SiC coating were established. Combined with the experimental result analysis, it is found that the thickness values of the chemical vapor deposition carbon interface and SiC coating calculated by the models are closed to the results got from the common SEM picture analysis. As the result, the thickness values of the chemical vapor deposition carbon interface and SiC coating of the C/SiC composite products can be estimated through the established model, thereby it can be used to judge quickly whether the chemical vapor deposition quality of the C/SiC composite products satisfies the requirements of the actual working condition.

Keywords: C/SiC composite; chemical vapor deposition carbon interface; chemical vapor deposition SiC coating; mathematical model

收稿日期: 2014-02-06; 修回日期: 2014-03-20

作者简介: 杨晓辉 (1986—), 男, 硕士, 研究领域为陶瓷基复合材料制备工艺

0 引言

碳纤维增韧碳化硅复合材料 (C/SiC 复合材料) 具有高比强、高比模、耐高温、抗氧化、耐磨损以及热稳定性较好等突出性能, 可以满足 1 650 ℃ 以下长寿命、2 000 ℃ 以下有限寿命和 2 800 ℃ 以下瞬时寿命的使用要求, 在高推重比航空发动机、超声速冲压发动机、航空航天往返防热系统、液体发动机和固体发动机等武器装备领域具有广阔的应用前景^[1-3]。一般而言, C/SiC 复合材料主要由增强碳纤维、界面层、SiC 基体、表面功能涂层等多组元结构组成。研究表明^[4-13], 界面层、表面功能涂层的厚度大小对 C/SiC 复合材料产品的力学性能、抗氧化抗烧蚀性能、摩擦磨损性能及热物理性能等有显著影响, 因此快速准确获得界面层和表面功能涂层的厚度显得十分重要。常见的主要界面层组元有热解碳 (PyC)、碳化硅 (SiC)、碳化硼 (B₄C)、氮化硅 (Si₃N₄) 等, 常见的主要表面功能涂层有碳化硅 (SiC)、碳化钨 (WfC)、二硅化钼 (MoSi₂) 等, 其中, 化学气相沉积工艺 (简称 CVD) 制备 PyC 界面层和 SiC 功能涂层最为常见。

在以往生产实践过程中, C/SiC 复合材料产品 CVD-PyC 界面层和 CVD-SiC 涂层的厚度大小因各种客观原因难以快速准确获得, 现阶段主要是采取通过观察沉积工艺后产品随炉试片 SEM 照片的办法来确定 CVD-PyC 界面层或 CVD-SiC 涂层的厚度大小。但是 SEM 显微照片观察分析仅能表征产品局部沉积效果, 无法从整体上评价产品随炉试片的沉积效果, 并且此种方法具有破坏性, 不能用来直接快速获得 C/SiC 复合材料产品的 CVD-PyC 界面层和 CVD-SiC 涂层的厚度大小。

本文建立了有关 C/SiC 复合材料产品的 CVD-PyC 界面层和 CVD-SiC 涂层厚度的数学计算模型, 并进行实验验证, 目的在于通过实际生产过程中可表征或易表征的数学物理参数来直接估算出产品 CVD-PyC 界面层和 CVD-SiC 涂层厚度, 从而更加快速准确地判断 C/SiC 复合材料产品的 CVD-PyC 界面层和 CVD-SiC 涂层厚度是否

满足实际工况使用要求。

1 模型的建立

1.1 CVD-PyC 界面层厚度数学计算模型的建立

假设将 C/SiC 复合材料产品预制体内部所有碳纤维看作为单根等效碳纤维 (不考虑预制体的织构类型), 且热解碳界面层均匀致密地沉积在碳纤维表面。图 1 (D_i 为预制体碳纤维的直径, D 为 CVD-PyC 界面层后碳纤维的直径) 为 CVD-PyC 界面层的单根等效碳纤维示意图, 单根等效碳纤维的碳界面层厚度 δ 可看作为产品预制体碳纤维表面 PyC 界面层的平均厚度, 这在一定程度上可有效表征 C/SiC 复合材料产品化学气相沉积碳界面层的沉积效果。

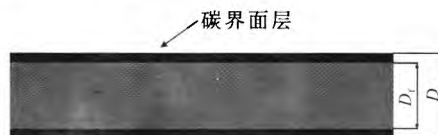


图 1 CVD-PyC 界面层的单根等效碳纤维示意图

Fig. 1 Schematic diagram for single equivalent carbon fibre of CVD-PyC interface

现将 C/SiC 复合材料产品预制体碳纤维表面的 CVD-PyC 界面层厚度 δ 数学计算模型的推理过程叙述如下:

根据基本物理知识可知, 单根等效碳纤维的长度 L 可由以下公式得到,

$$L = \frac{m_0}{(\rho_f \cdot S)} = \frac{4m_0}{(\rho_f \cdot \pi \cdot D_i^2)} \quad (1)$$

式中: m_0 为 CVD-PyC 界面层工艺前碳纤维预制体的初始重量; ρ_f 为产品预制体中碳纤维的体积密度; S 为产品预制体碳纤维的截面积。

产品预制体碳纤维的 PyC 界面层厚度可由下式计算得到

$$\delta = \frac{\Delta m}{(\rho_c \cdot L \cdot S')} \quad (2)$$

式中: Δm 为 CVD-PyC 界面层工艺前后产品预制体的重量变化值; ρ_c 为化学气相沉积的热解碳的密度; S' 为产品预制体碳纤维表面 CVD-PyC 界面层的截面积。

由数学几何知识可知, 截面积 S' 可由下式得到

$$S' = \frac{1}{2} \cdot \delta \cdot (\pi D + \pi D_f) = \delta \cdot (\pi D_f + \pi \delta) \quad (3)$$

将公式(3)和公式(1)代入公式(2)中, 得

$$\delta^3 + D_f \cdot \delta^2 - \frac{\Delta m \cdot D_f^2}{4m_0} \cdot \frac{\rho_f}{\rho_c} = 0 \quad (4)$$

公式(4)即为产品预制体碳纤维表面 CVD-PyC 界面层厚度的数学计算模型。由公式(4)可直接看出, 可通过产品预制体 CVD-PyC 界面层工艺前后的增重情况估算出产品预制体 PyC 界面层的厚度大小, 可快速准确评价 CVD-PyC 界面层的沉积效果。

1.2 CVD-SiC 涂层厚度数学计算模型的建立

假设 C/SiC 复合材料产品的 CVD-SiC 涂层致密, 并且涂层均匀沉积在产品表面, 那么 C/SiC 复合材料产品的沉积前后的增重量 Δm 就是 CVD-SiC 涂层的重量。

现将 C/SiC 复合材料产品表面 CVD-SiC 涂层厚度 δ 的数学计算模型的推理过程叙述如下:

由基本物理知识可知

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V} \quad (5)$$

那么, C/SiC 复合材料产品的 CVD-SiC 涂层厚度 δ 的数学计算模型可简化为

$$\delta = \frac{m_1 - m_0}{S \cdot \rho_{SiC}} \quad (6)$$

式中: S 为 C/SiC 复合材料产品的总表面积; m_0 为产品 CVD-SiC 涂层前重量; m 为产品 CVD-SiC 涂层后重量。从式(6)中可以看出, 可根据 CVD-SiC 涂层工艺前后 C/SiC 复合材料产品重量变化值及产品的总表面积来直接估算出产品 SiC 涂层的厚度大小, 从而达到快速准确评价 CVD-SiC 涂层沉积效果的目的。

2 模型验证

2.1 CVD-PyC 界面层厚度数学计算模型的验证

为了验证上述 1.1 中所建立 CVD-PyC 界面层厚度数学计算模型的准确性, 做了如下试验: 分别对碳绳试样、针刺预制体和 3D 预制体进行

CVD-PyC 界面层工艺实验 (其中化学气相沉积 PyC 界面层工艺参数为: 沉积温度, 800~1100 °C; 沉积时间, 10~30 h; CH₄ 气体流量为 1~3 L/min; 沉积压力, 3~10 KPa), 随后对 CVD-PyC 界面层工艺后的 3 种试样的沉积区外部碳纤维分别进行 SEM 照片观察分析, 并记录两种试样化学气相沉积工艺试验前后的重量变化情况。

图 2 所示分别为 CVD-PyC 界面层工艺试验后的碳绳试样、针刺预制体试样和 3D 预制体试样的 SEM 照片。从图中可以看出, 上述沉积工艺参数条件下, 碳绳试样、针刺预制体和 3D 的 CVD-PyC 界面层厚度分别为 0.4 μm, 1.4 μm 和 0.8 μm。

表 1 所示为 CVD-PyC 界面层工艺前后碳绳试样、针刺预制体试样和 3D 预制体试样的重量变化情况以及 SEM 分析和模型计算所得 CVD-PyC 界面层的厚度对比情况。从表中可以看出, 通过 1.1 中建立的模型估算所得碳纤维表面 CVD-PyC 界面层厚度与 SEM 照片观察分析所得界面层厚度尺寸大小均属于同一数量级, 基本可认为通过该 CVD-PyC 界面层数学计算模型估算所得的 CVD-PyC 界面层厚度大小可在一定程度上反映产品化学气相沉积 PyC 界面层工艺过程中的实际沉积效果, 从而快速地准确评价化学气相沉积碳界面层的厚度是否满足工艺要求。

此外, 从表 1 中还可以看出, 碳绳试样、针刺预制体和 3D 预制体三种试样通过模型估算与 SEM 分析所得碳界面层厚度大小的偏差率分别为 60%, 8.3% 和 3.25%, 且通过模型估算的结果均小于 SEM 分析所得 PyC 界面层厚度。出现这种差异的主要原因分析认为可能是由于实验所用的碳绳试样、针刺预制体和 3D 预制体试样的碳纤维体积分数相差较大 (其中碳绳试样的碳纤维体积分数约为 95%~98%, 针刺预制体的碳纤维体积分数为 50%~55%, 3D 预制体的碳纤维体积分数为 40%~45%)。对于碳绳试样而言, 在 CVD-PyC 界面层工艺过程中, 由于其较高的碳纤维体积分数, 导致了碳纤维束之间的空隙很小, 烃类反应气体难以渗入碳绳试样内部参与反应, 使其试样内外碳纤维表面的 CVD-PyC 界面层厚度大

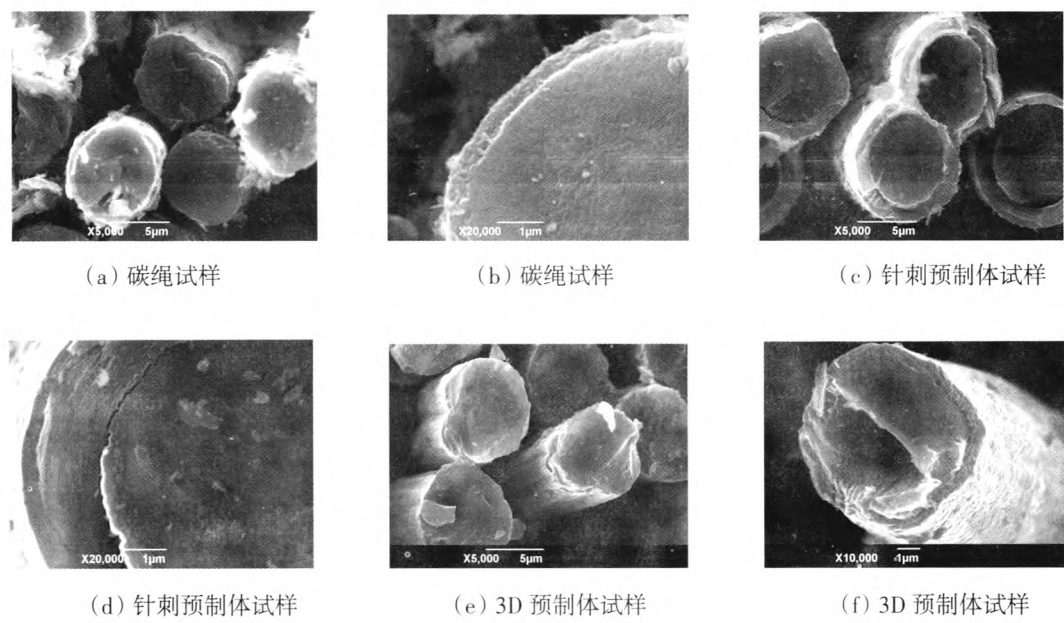


图 2 CVD-PyC 界面层后试样的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photos of samples after technological test of CVD-PyC interface

表 1 CVD-PyC 模型估算 3 种试样的界面层厚度情况

Tab. 1 Interface thickness of three samples estimated by CVD-PyC model

类型	沉积前重量/g	沉积后重量/g	沉积前后重量 变化值/g	SEM 分析碳界面 层厚度/ μm	模型估算碳界面 厚度/ μm	偏差率/%
碳绳试样	439.4	451.2	11.8	0.4	0.21	60
针刺预制体	5.76	12.56	7	1.4	1.3	8.3
3D 预制体	38.6	47.5	8.9	0.8	0.77	3.25

小差异较大，因而导致了模型估算碳绳的碳界面层平均厚度与试样局部 SEM 照片观察碳界面层厚度的偏差率较大。对于针刺预制体和 3D 预制体而言，由于其纤维体积分数较合适，烃类气体可顺利进入预制体内部参与反应，针刺预制体内外局部碳纤维表面 CVD-PyC 界面层厚度大小比较均匀。因此，模型计算得到的针刺预制体的 CVD-PyC 界面层厚度与 SEM 照片观察结果偏差率较小，进一步说明了该 CVD-PyC 界面层厚度数学计算模型较适用于估算纤维体积分数较小的 3D 预制体和针刺预制体化学气相沉积 PyC 界面层的厚度大小。

2.2 CVD-SiC 涂层厚度数学计算模型的验证

为验证 1.2 中所建立的 CVD-SiC 涂层厚度数学计算模型的准确性，进行如下试验：分别选取普通石墨试样、高强石墨试样、C/SiC 复合材料 3 种试样进行化学气相沉积 SiC 涂层工艺实验（其中化学气相沉积 SiC 涂层工艺参数为：沉积温度，1 000~1 200 ℃；沉积时间，12~30 h；H₂ 气体流量 1 000 ml/min；Ar 气体流量 800 ml/min；沉积压力，5~10 KPa），随后对沉积 SiC 涂层后 3 种试样的截面进行 SEM 照片观察，并记录其 CVD-SiC 涂层工艺前后的重量变化情况。

图 3 所示分别为普通石墨、高强石墨和 C/SiC

3 种试样截面的 CVD-SiC 涂层的 SEM 照片, 从图中可以看出, 上述沉积工艺参数下, 3 种试样表面的 CVD-SiC 涂层厚度分别约为 12 μm , 10 μm 和 8 μm 。

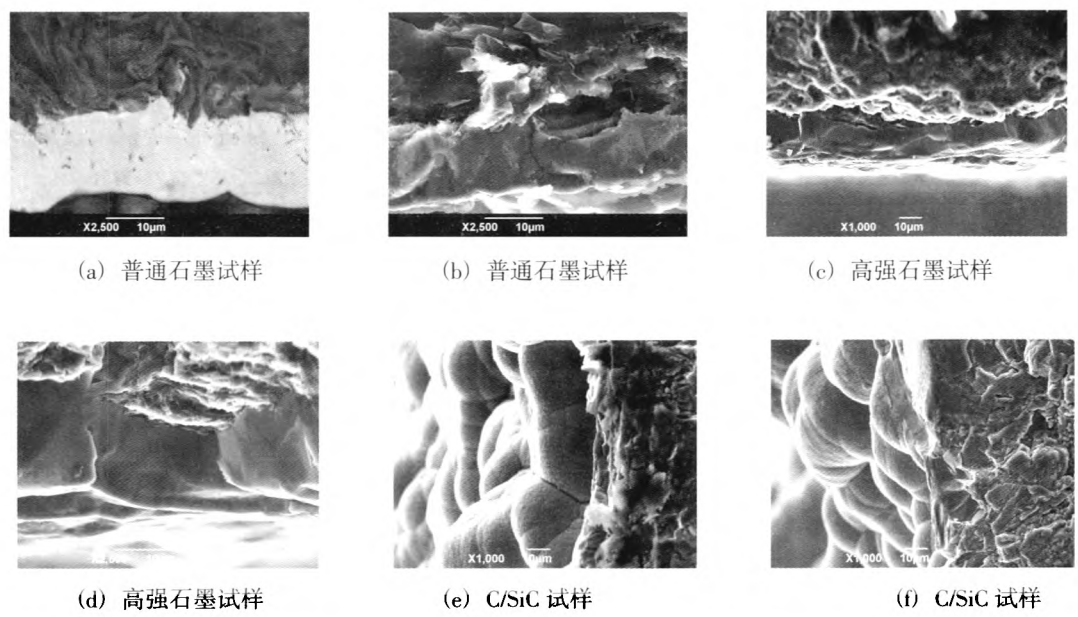


图 3 CVD-SiC 涂层后试样截面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos for cross-section of samples with CVD-SiC coatings

表 2 为 3 种试样 CVD-SiC 涂层工艺前后的重量变化、SEM 分析及模型计算的 SiC 涂层厚度大小等情况。从表中可看出, 通过 1.2 建立的 CVD-SiC 涂层厚度数学计算模型估算得到的 CVD-SiC 涂层厚度与 SEM 照片观察分析得到的 CVD-SiC 涂层厚度大小数值均在同一数量级上, 基本可认为该模型估算得到的 SiC 涂层厚度大小在一定程度上可反映化学气相沉积 SiC 涂层工艺过程的实际沉积效果, 可快速准确地评价化学气相沉积 SiC 涂层厚度大小能否满足工艺要求。

表 2 CVD-SiC 模型估算的 3 种试样的涂层厚度情况

Tab. 2 Coating thickness of three samples estimated by CVD-SiC model

	总表面积/ cm^2	沉积前重量/g	沉积后重量/g	SEM 分析 SiC 涂层厚度/ μm	模型计算 SiC 涂层厚度/ μm	偏差率/%
普通石墨	1 200	489.5	496.3	12	17.7	47.5
高强石墨	390	121.16	122.79	10	13.06	30.6
C/SiC 试样	450	53.88	55.33	8	10.07	25.9

此外, 从表 2 中可以看出, 普通石墨、高强石墨和 C/SiC 三种试样通过模型估算与 SEM 分析所得 SiC 涂层厚度大小的偏差率分别为 47%, 30.6% 和 25.9%, 且通过模型估算结果均大于 SEM 观察分析的 SiC 涂层厚度, 出现这种情况的主要原因分析认为可能是由于普通石墨、高强石墨和 C/SiC 三种试样的自身孔隙率的差异导致 (普通石墨孔隙率为 10%~15%, 高强石墨孔隙率为 7%~9%, C/SiC 孔隙率为 6%~8%)。对于 3 种不同孔隙率的试样而言, 在其化学气相沉积 SiC

涂层初期,反应气体向试样表面迁移,进而通过表面的孔隙渗透到试样内部参与反应,随着试样表面孔隙均被SiC不断“填充”完毕,反应气体不能渗入试样内部后,反应气体只能在试样表面进行裂解反应生成SiC涂层。而通过模型估算SiC涂层厚度时未考虑渗透到试样内部反应生成的SiC,导致该模型估算的结果均大于SEM观察分析的SiC涂层厚度,且随着试样孔隙率的降低,该模型估算的偏差率有减小的趋势,进一步说明该CVD-SiC涂层厚度数学计算模型较适用于估算孔隙率较低的C/SiC复合材料产品化学气相沉积SiC涂层的厚度大小。

3 结论

1) 建立了合适的CVD-PyC界面层厚度数学计算模型。经实验验证,利用该模型估算所得沉积碳界面厚度与SEM照片观察分析所得的碳界面层厚度相差不大,可利用该模型直接估算化学气相沉积碳界面厚度大小,从而快速地准确评价化学气相沉积碳界面层的厚度是否满足工艺要求。

2) 建立了合适的CVD-SiC涂层厚度数学计算模型。经实验验证,利用该模型计算所得沉积SiC涂层厚度与SEM照片观察分析的SiC涂层厚度相差不大,可利用该模型直接计算化学气相沉积SiC涂层厚度大小,从而快速准确地评价化学气相沉积SiC涂层厚度大小能否满足工艺要求。

参考文献:

- [1] XU Y, ZHANG L, CHENG L, et al. Microstructure and mechanical properties of three-dimensional carbon/silicon carbide composites fabricated by chemical vapor infiltration[J]. Carbon, 1998, 36(7/8): 1051-1056.
- [2] KITAOKA S, KAWASHIMA N, SUZUKI T, et al. Fabrication of continuous-SiC-fiber-reinforced SiAlON-based ceramic composites by reactive melt infiltration[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(9): 1945-1951.
- [3] TAKEDA M, URANO A, SAKAMOTO J, et al. Microstructure and oxidation behavior of silicon carbide fibers derived from polycarbosilane[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(5): 1171-1176.
- [4] 王玲玲, 张玲. CVD-SiC涂层的C/C-SiC复合材料的抗烧蚀性能[J]. 宇航材料工艺, 2013, 2: 78-82.
- [5] DONG S M, KATOH Y, KOHYAMA A, et al. Microstructural evolution and mechanical performances of SiC/SiC composites by polymer impregnation/microwave pyrolysis (PIMP) process[J]. Ceramics International, 2002, 28(8): 899-905.
- [6] DROILLARD C, LAMON J. Fracture toughness of 2-D woven SiC/SiC CVI composites with multilayered interphases[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(4): 849-858.
- [7] 纪锐, 魏永良, 刘文川. 热解碳界面层对碳/碳化硅复合材料拉伸性能的影响[J]. 炭素技术, 1995(2): 6-10.
- [8] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 等. C/SiC复合材料表面化学气相沉积涂覆SiC涂层及其抗氧化性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(8): 1098-1102.
- [9] 吴守军, 成来飞, 张立同, 等. CVD SiC涂层对3D C/SiC复合材料氧化行为的影响[J]. 无机材料学报, 2005, 20(1): 251-256.
- [10] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 等. CVD SiC涂层的C/SiC复合材料的弯曲性能[J]. 中南大学学报, 2008, 39(6): 1207-1212.
- [11] 尹洪峰, 徐永东, 成来飞, 等. 界面相对碳纤维增韧碳化硅复合材料性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(1): 1-5.
- [12] 张青, 成来飞, 张立同, 等. 界面相对3D C/SiC复合材料热膨胀性能的影响[J]. 航空学报, 2004, 25(5): 508-512.
- [13] 周清, 董绍明, 丁玉生, 等. 界面涂层对气相渗硅Cf/SiC复合材料力学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2007, 22(6): 1142-1146.

(编辑:王建喜)