

文章编号: 1000-324X(2005)05-1208-07

CVI 制备 C/Si₃N₄ 复合材料及其表征

刘永胜, 成来飞, 张立同, 徐永东, 刘 谊

(西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 以 SiCl₄-NH₃-H₂ 为反应体系, 采用化学气相渗透法 (CVI) 制备 C/Si₃N₄ 复合材料. 渗透产物的能谱和 X 射线衍射表明渗透产物为非晶态 Si₃N₄, 经 1350°C 真空热处理后, 产物仍然为非晶态 Si₃N₄; 经 1450°C 真空热处理后, 产物已经发生晶型转变, 由非晶态转变为晶态的 α-Si₃N₄ 和 β-Si₃N₄. 渗透温度、渗透时间、气体流量对试样致密化、增重及微观结构的影响研究表明渗透温度为 900°C、SiCl₄ 流量为 30 mL/min、H₂ 流量为 100 mL/min、NH₃ 流量为 80 mL/min、渗透时间 120 h、系统压力 1000 Pa 时, 气体渗透进入碳布预制体后, 在预制体内反应均匀, 制备的复合材料较均匀.

关 键 词: 化学气相渗透 (CVI); C/Si₃N₄ 复合材料; 微观结构; 工艺参数

中图分类号: TB 332; TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

纤维增韧陶瓷基复合材料具有一系列优异的性能, 如耐高温、高强度和高韧性等, 在高温结构材料方面获得了广泛应用. 近 20 年来, 纤维增韧陶瓷基复合材料一直是材料科学研究的重要领域^[1].

由于 Si₃N₄ 材料本身的高断裂韧性和优异的高温抗蠕变性能, 使其在航空发动机等方面的应用较其他陶瓷材料具有更突出的优势. 已有学者采用热压烧结 (C/Si₃N₄^[2]) 和反应烧结 (SiC/Si₃N₄^[3]) 法制备纤维增韧 Si₃N₄ 复合材料. 热压烧结和反应烧结法制备的纤维增韧 Si₃N₄ 复合材料, 由于纤维断裂过程中的偏转和拔出, 使得材料具有较高的韧性. 但热压烧结和反应烧结法制备温度高, 纤维容易损伤, 难以充分发挥纤维增韧的优势; 并且受工艺影响, 难以制备复杂构件; 此外也很难对材料微观结构和组成进行设计, 从而达到优化材料结构和性能的目的. CVI 法是制备纤维增韧陶瓷基复合材料最先进的技术, 其特点为: 制备温度低 (纤维不容易损伤); 可进行微观结构和组成设计; 由于采用纤维编织的预制体, 可以制备任意形状的复杂构件. 材料学家对 CVI 法制备 C/C^[4]、C/SiC^[5] 和 SiC/SiC^[6] 等高温结构材料进行了深入的研究. 由于 CVI 法制备纤维增韧 Si₃N₄ 的难度较大, 所以采用 CVI 法制备纤维增韧 Si₃N₄ 方面研究报道较少^[7,8].

本文以 SiCl₄-NH₃-H₂ 为反应体系, 采用 CVI 法制备了 C/Si₃N₄ 复合材料, 研究渗透温度、渗透时间、气体流量对材料增重和致密化的影响. 同时对试样的物相、微观结构及真空热处理等也进行了研究.

收稿日期: 2004-08-06, 收到修改稿日期: 2004-10-25

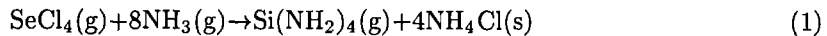
基金项目: 国家重点基金 (90405015); 国家杰出青年基金 (50425208)

作者简介: 刘永胜 (1975-), 男, 博士研究生. E-mail: liuys99067@163.com

2 实验

2.1 实验过程

2K-PAN 基二维平纹碳布 (有界面相的纤维布先通过 CVI 制备 0.2 μm 左右的界面层) 经叠层缝制后成为增强体. 采用 SiCl₄ (北京思力凯新材料开发有限责任公司, 纯度 99.99%、铁含量 (Fe³⁺, Fe²⁺) <10ppm) 作为硅源, NH₃ (陕西兴平化工厂, 纯度 99.9%) 为氮源, H₂ (纯度 99.99%) 为载气. SiCl₄ 采用冒泡法由 H₂ 载入渗透炉, NH₃ 直接通入渗透炉. 由于 SiCl₄ 与 NH₃ 在室温下即发生如下氨解反应^[9]:



所以, SiCl₄ 与 NH₃ 应由两路管道分别通入渗透炉. 渗透工艺参数如表 1 所示.

表 1 CVI Si₃N₄ 工艺参数

Table 1 Process parameters of CVI silicon nitride

Preform	SiCl ₄ /mL·min ⁻¹	NH ₃ /mL·min ⁻¹	H ₂ /mL·min ⁻¹	Temperature/°C	Time/h	Total pressure/Pa
Carbon cloth	10~75	120~360	100~300	900~1350	10~150	1000

2.2 分析测试

能谱仪 (EDAX 公司) 进行元素分析; X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司, Rigaku D/MAX-3C) 进行物相和晶型分析; 扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司, S-570) 进行显微结构观察.

3 结果和讨论

3.1 产物成分与物相

图 1 为渗透获得的 C/Si₃N₄ 试样的 EDS 谱, 结果表明试样的主要元素为 C、Si、N、O 及少量的 Cl. 可见渗透产物的主要成分为 Si₃N₄ 和微量的 Cl, 少量的 O 元素是渗透过程中由于炉体密闭性等原因导致产物的少量氧化.

为了研究试样物相及在高温下晶型转变情况, 对试样进行真空处理, 其工艺为: 升温至设定温度 (分别为 1350、1450、1550°C) 后保温 1h, 升温速率为 200°C/h, 然后断电在氩气氛下降温.

表 2 1450 和 1550°C 热处理试样的晶相含量

Table 2 Crystalline Phases content of samples heat treated at 1450°C and 1550°C

Crystalline phases	α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	Si	SiC
1450/°C	68%	31%	—	—
1550/°C	16%	32%	31%	18%

渗透产物及不同温度热处理后的 XRD 图谱如图 2 所示, 表明渗透得到的是非晶态的 Si₃N₄. Joel T. Hoyt^[7] 等采用 SiHCl₃ 与 NH₃ 在 850~1000°C 进行渗透, 获得的也是非晶态的 Si₃N₄. 其他的研究^[10] 也表明在较低温度下 (<1200°C) 沉积或渗透的 Si₃N₄ 为非晶态 Si₃N₄, 只有在较高温下 (>1350°C) 才能渗透获得晶态的 Si₃N₄. 然而在本文的研究条件下, 发现

在 1100°C 以上就无法在预制体上进行渗透,这可能是所采用的工艺不同导致的差异. 试样在不同温度真空热处理的 X 射线衍射表明,在 1350°C 热处理后,试样仍然为非晶态,与 Joel T. Hoyt^[7] 的研究结果稍有差异,表明试样具有很好的热稳定性;经 1450°C 真空热处理后,产物由非晶态 Si_3N_4 转变为晶态的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,含量分别为 68% 和 31%(表 2);经 1550°C 真空热处理后,产物除了有 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 外,还出现了单质 Si 和 SiC 等物质,说明在真空状态下, Si_3N_4 发生了分解,分解的单质 Si 与 C 反应生成了 SiC,并且分解量较大 (Si: 31%, SiC: 18%).

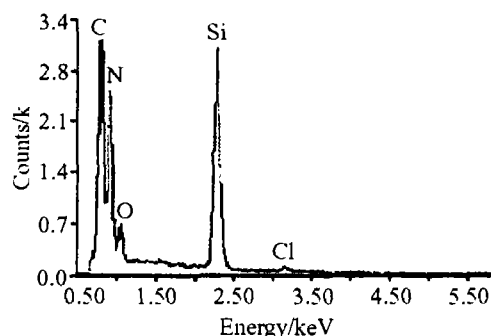


图 1 C/Si₃N₄ 试样的 EDS 谱

Fig. 1 EDS spectra of as-infiltration samples of C/Si₃N₄ composites

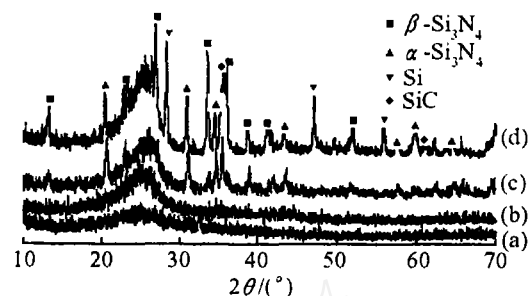


图 2 试样及热处理后试样的 XRD 图谱 (900°C)

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of as-processed and heat treatment samples (prepared at 900°C)

(a) As-processed infiltration; (b) Heat treatment at 1350°C; (c) Heat treatment at 1450°C; (d) Heat treatment at 1550°C

3.2 渗透温度的影响

不同温度的渗透结果如表 3 所示. 在较低温度下 (900~1000°C) 能够在碳布预制体内渗透 Si_3N_4 , 且增重比较明显; 但随温度进一步升高 ($\geq 1100^\circ\text{C}$), 无法在预制体上进行渗透, 而且由于纤维内的结合胶在高温下热解挥发, 使得增重为负值. 这种现象与文献报道的相差较大, Niihara Koichi 等^[10] 研究认为在 1400°C 仍然能够渗透获得晶态的 Si_3N_4 , 导致这种差异的原因可能在于作者使用的 SiCl_4 和 NH_3 浓度大、分压高, 导致在较高温度下, 反应速度快, 气体在气相中形核, 生成细小的 Si_3N_4 粉体而被气体带走.

表 3 不同温度 C/Si₃N₄ 复合材料的渗透结果

Table 3 Infiltrated results of C/Si₃N₄ composites at different temperatures

Temperature/°C	Time/h	Pressure/Pa	Weight gain/%	Infiltration results
900	30	1000	36.7%	Fast infiltrated and high weigh gain rate
1000	30	1000	46.0%	Uniformly infiltrated and appropriate weight gain rate
1100	30	1000	-3.4%	Few infiltration, soft perform and no weight gain
1350	30	1000	-8.4%	No infiltration, soft perform and weight loss

图 3 为在 900 和 1000°C、 SiCl_4 气体流量为 30mL/min、 H_2 气体流量为 100mL/min、 NH_3 气体流量为 80mL/min、系统压力为 1000Pa, 渗透 30h 后试样断面的微观结构. 比较内部纤维周围的氮化硅厚度, 可以发现 900°C 时基体氮化硅厚度明显大于 1000°C 时氮化硅的厚度, 表明 900°C 时的气体的渗透性较好, 在纤维周围沉积时间较长, 导致氮化硅的厚度较

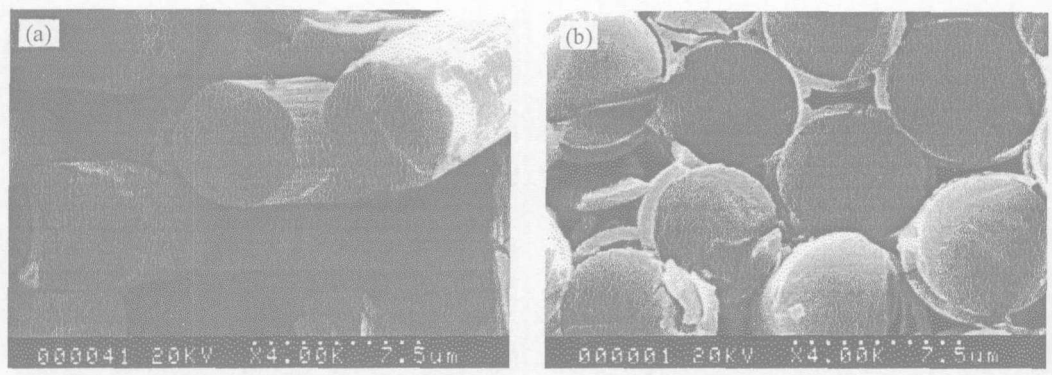


图 3 不同温度渗透的试样的微观结构 (H_2 : 100mL/min, NH_3 : 80mL/min, 30h)

Fig. 3 Microstructures of samples infiltrated at different temperatures

(a) 900°C; (b) 1000°C

大; 此外 1000°C 渗透样品的氮化硅厚度不均匀, 内部少, 外部多, 说明 1000°C 时的温度偏高, 反应速度过快, 生成的氮化硅容易将表面堵住, 导致材料渗透不均匀。整体看来在 900 和 1000°C 时, 反应气体都能够比较均匀的渗透进入纤维预制体, 并反应生成氮化硅基体, 但 900°C 由于渗透更均匀, 从而更利于制备 C/Si₃N₄ 复合材料。

3.3 渗透时间的影响

图 4 为试样增重和渗透时间的关系。

可以看出, 增重随渗透时间的延长而增大, 但增加的幅度越来越小, 在前期 (60h 前) 试样的增重基本上随时间的延长而线性增加, 表明前期渗透增重比较均匀; 在渗透 60h 后, 试样增重趋势变缓, 增重很少; 到 120h 试样基本达到最大增重, 继续渗透增重不明显, 所以该试样较好的渗透时间为 120h。

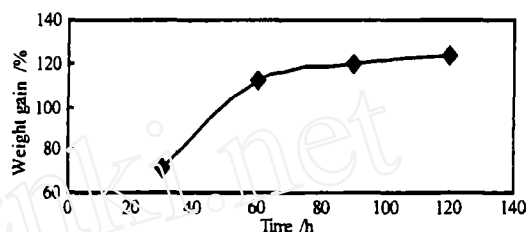
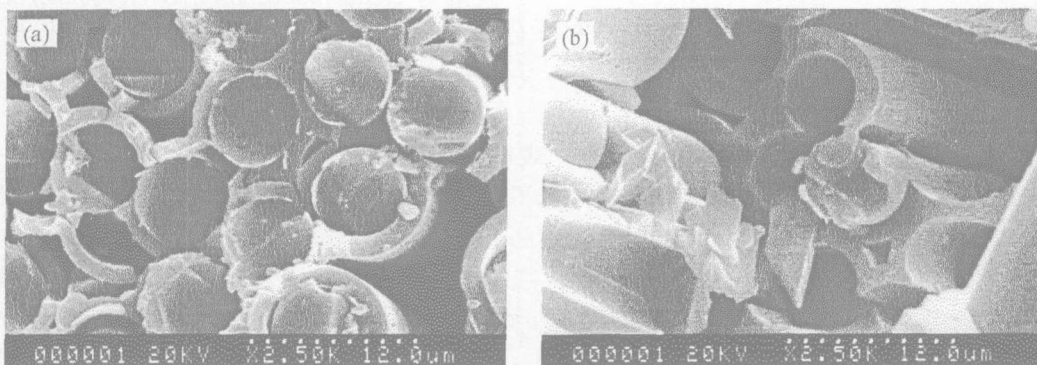


图 4 增重和渗透时间的关系

Fig. 4 Relationship between weight gain and infiltration time

(900°C, $SiCl_4$: 30mL/min, NH_3 : 80mL/min)



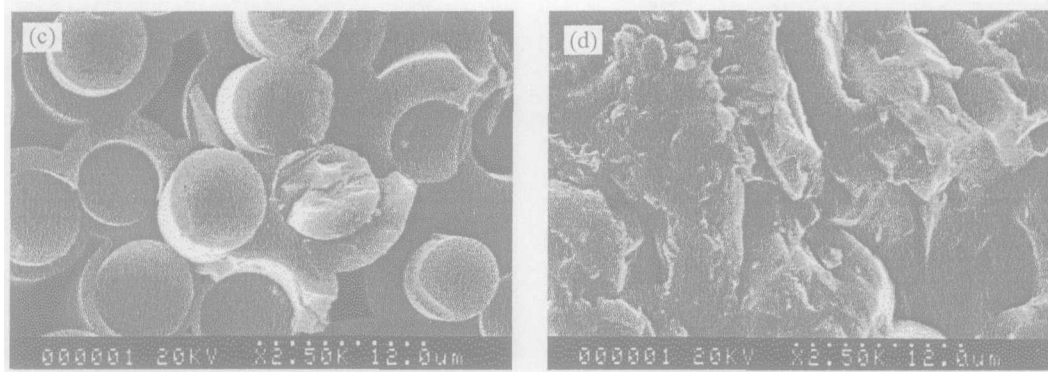


图 5 不同渗透时间试样的微观结构 (900°C, SiCl_4 : 30mL/min, NH_3 : 80mL/min)

Fig. 5 Microstructures of samples infiltrated with different time

(a) 60h; (b) 90h; (c) 120h; (d) Sample edge (120h)

图 5 为不同渗透时间试样的微观结构. 可以看出渗透 60h 的纤维 (图 5(a)) 周围已经沉积大量氮化硅; 将时间延长 (图 5(b), (c)), 预制体内纤维周围氮化硅层加厚, 试样进一步致密化, 但仍有很多较大的孔隙. 继续延长时间, 试样继续增重和致密化程度均不明显. 造成这种现象的原因是, 沉积 120h 后, 试样的表面已经有一层很厚的致密氮化硅层 (图 5(d)), 此氮化硅层对于试样继续致密化起到严重的阻碍作用. 结合图 2 说明, 在目前的工艺条件下, 渗透时间以 120h 为最佳.

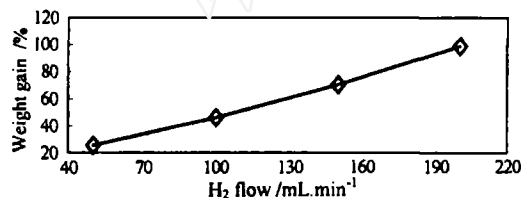


图 6 H_2 气体流量对试样增重的影响

Fig. 6 Influence of hydrogen flux on weight gain (1000°C, 1000Pa, 30h)

3.4 气体流量的影响

图 6 为气体流量对试样增重的影响.

表明随气体流量的增加, 试样的平均增重增加, 且基本呈线性关系. 气体流量小时, 渗透速度太慢; 气体流量大时, 渗透速率过快, 容易导致试样表面堵住而无法渗透到试样的内部. 不同气体流量实验表明, 气体流量为 SiCl_4 : 30mL/min; NH_3 : 80mL/min, H_2 : 100mL/min 时, 试样的增重比较均匀, 气体能够较均匀地渗透到预制体内反应获得 Si_3N_4 .

图 7 为不同气体流量试样的微观结构. 表明气体流量对试样的致密化有很大影响. 气体流量较小时 (图 7(a)), 纤维周围的氮化硅沉积很少, 预制体致密化程度很低; 气体流量适中时, (图 7(b)), 预制体内的纤维周围有大量的氮化硅沉积, 致密化速度较快; 进一步加大气体流量, (图 7(c), (d)), 由于反应速度太快, 气体在预制体表面附近就大量沉积, 导致表面有较厚的氮化硅沉积层, 阻止试样的进一步致密化, 而内部沉积较少 (图 7(d)). 所以气体流量不宜过小 (致密化速度太慢), 也不宜过大 (反应太快, 容易堵住预制体), 在 900°C 时, 气体的流量以 H_2 流量为 100mL/min, SiCl_4 为 30mL/min, NH_3 为 80mL/min 为佳.

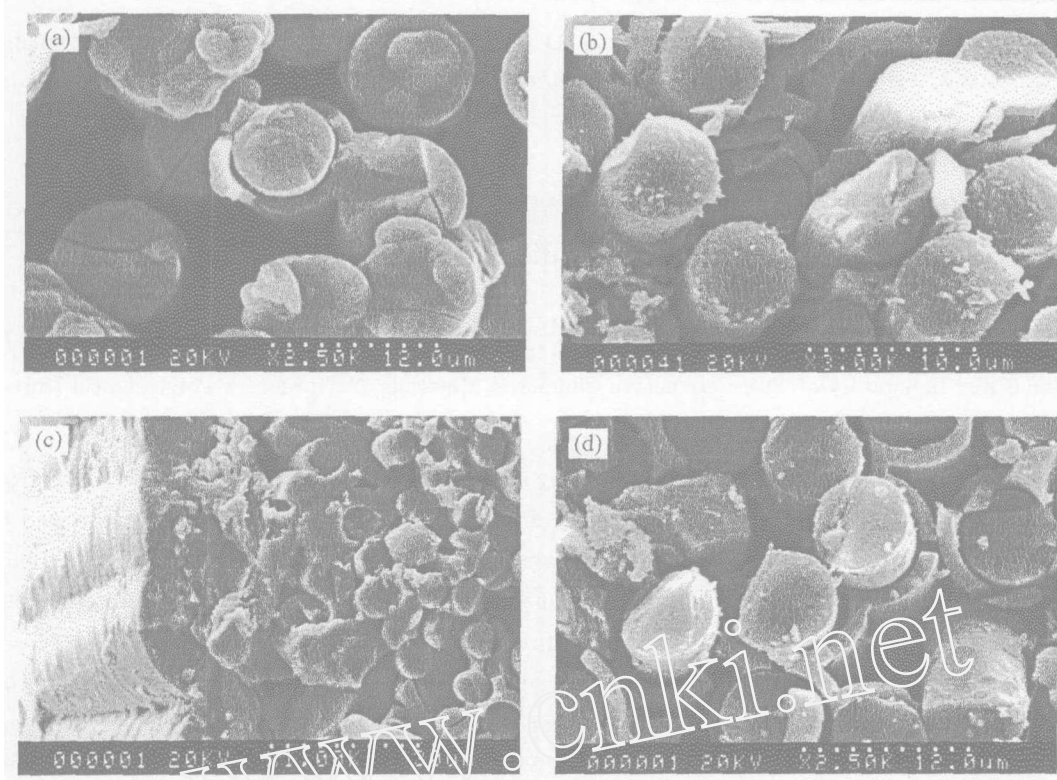


图 7 不同 H₂ 气体流量的试样的微观结构 (900°C, 30h)

Fig. 7 Microstructures of samples with different gas flux(hydrogen)

(a) 50mL/min; (b) 100mL/min; (c) 150mL/min; (d) 200mL/min

4 结论

采用 CVI 法制备了 C/Si₃N₄ 复合材料, 渗透产物为非晶态的 Si₃N₄, 经 1350°C 热处理后, 试样仍然为非晶态, 经 1450°C 热处理后, 产物由非晶态 Si₃N₄ 转变为晶态的 α-Si₃N₄ 和 β-Si₃N₄. 不同的渗透工艺对试样的渗透效果具有明显的影响, 渗透工艺对试样增重和微观结构的影响研究表明, 渗透温度为 900°C、SiCl₄ 气体流量为 30mL/min、NH₃ 气体流量为 80mL/min、渗透时间为 120h、系统压力为 1000Pa 时渗透效果较好, 气体能够在预制体内均匀渗透, 可制备较均匀的复合材料。

参考文献

- [1] Imuta M, Gotoh J. *Key Engineering Materials*, 1999, **164-165**: 439-444.
- [2] Hideki Hyuga, Mark I Jones, Kiyoshi Hirao, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24** (5): 877-885.
- [3] Bhatt Ramakrishna T, Phillips Ronald E. *Journal of Composites Technology & Research*, 1990, **12** (1): 13-23.
- [4] Delhaes P. *Carbon*, 2002, **40** (5): 641-657.
- [5] Xiao P, Xu Y D, Zhang L T, et al. *Materials Science and Engineering A*, 2001, **313** (1): 244-250.
- [6] Naslain R R, Pailler R, Bourrat X, et al. *Solid State Ionics*, 2001, **141-142**: 541-548.
- [7] Hoyt Joel T, Yang J M. *SAMPE Journal*, 1991, **27** (2): 11-17.

- [8] Richard D Veltri, Francis S Galasso. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73** (7): 2137–2140.
[9] Grieco M J, Worthing F L, Schwartz B. *J. Electrochem. Soc. Solid State Science*, 1968, **115**: 525–531.
[10] Niihara Koichi Hirai Toshio. *Journal of Materials Science*, 1976, **11** (4): 604–611.

Preparation and Characterization of C/Si₃N₄ Composites by Chemical Vapor Infiltration

LIU Yong-Sheng, CHENG Lai-Fei, ZHANG Li-Tong, XU Yong-Dong, LIU Yi

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: C/Si₃N₄ composites were prepared by chemical vapor infiltration methods (CVI) from SiCl₄-NH₃-H₂ system. The element and phases of the as-processed sample were characterized by EDS and XRD. The phase of the as-processed sample is an amorphous silicon nitride. The phase of the sample heat treated at 1350°C is also an amorphous silicon nitride. The XRD indicates that the formation of α -Si₃N₄ and β -Si₃N₄ occurs after heat treatment at 1450°C. The influences of temperature, time and gas flux on densification, weight gain and microstructure were investigated. The results show that the gases infiltrate and react in preforms equably, the carbon preforms can be infiltrated uniformly and the uniform C/Si₃N₄ composites were prepared when the process parameters are as follows: temperature 900°C, SiCl₄ flow 30mL/min, H₂ flow 100mL/min, NH₃ flow 80mL/min, time 120h and total pressure 1000Pa.

Key words chemical vapor infiltration (CVI); C/Si₃N₄ composites; microstructure; process parameters