

C/SiC复合材料渗 Ni对热物理性能的影响

许 漂 成来飞 张立同 徐永东 童长青 张 青

(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)

文 摘 采用液相浸渍还原法将 Ni 渗入 C/SiC 复合材料,用 SEM、XRD 技术分析材料的微观结构及组成。采用热膨胀仪和激光脉冲导热仪对材料的热膨胀和热扩散性能进行研究。结果表明: Ni 在复合材料内部呈颗粒聚集体态, CVD SiC 涂层过程中, Ni 与 SiC 基体反应生成 Ni_3Si_2 。渗 Ni 后复合材料线胀系数变化趋势在 200~700 内与 C/SiC 原料的一致, 800 出现肩峰;再经沉积 SiC 涂层后线胀系数增大,但整体变化趋势仍与原料的一致。渗 Ni 后材料的热扩散系数明显高于 C/SiC 材料。Ni 的渗入对 C/SiC 复合材料的三点弯曲强度基本无影响。

关键词 液相浸渍还原,热膨胀,热扩散

Influences of Nickel Infiltration in C/SiC Composite on Its Thermophysical Properties

Xu Piao Cheng Laifei Zhang Litong Xu Yongdong Tong Changqing Zhang Qing

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

Abstract C/SiC - Ni is obtained through introduction of metal nickel into C/SiC composite material by liquid infiltration and reduction process. The microstructure and composition of C/SiC - Ni are observed and analyzed by using SEM and XRD technique respectively. In addition, the effects of temperature on coefficient of thermal expansion (CTE) and thermal diffusivity of the composite are also investigated with thermal dilatometer and laser flash apparatus. It is shown that metal nickel exists in the composite in the form of granule agglomerate. Nickel reacts with silicon carbide to form Ni_3Si_2 during CVD SiC coating process. After infiltration of nickel, the change trend of CTE is similar to that of C/SiC within the range of 200 - 700, while a peak appears in the curve at 800. The CTE is increased after subsequent deposition of SiC coating, though the overall trend curve remains the same as that of C/SiC. After nickel introduced, the coefficient of thermal diffusivity of the C/SiC composite materials is evidently improved, but mechanical strength is almost not affected.

Key words Liquid infiltration and reduction, Thermal expansion, Thermal diffusivity

1 前言

C/SiC 复合材料作为航空航天领域常用的高温结构材料,具有耐高温、高比强度、高比模量,抗氧化好等^[1]。Ni 基合金可以作为焊料实现陶瓷材料之间以及陶瓷与金属材料的连接^[2],也可用作 C/SiC 复合材料的连接材料。Ni 基合金与 C/SiC 材料润湿性良好,在与 C/SiC 材料的高温连接过程中, Ni 基黏结剂熔渗进复合材料孔隙中,并发生化学反应,从而得到较高的连接强度^[3]。因此将 Ni 渗入 C/SiC 复合材

料,研究 Ni 与 C/SiC 复合材料的高温反应情况,以及渗入 Ni 对 C/SiC 复合材料物理性能的影响都具有重要意义。

本文以 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 为原料,采用液相浸渍还原的方法将 Ni 渗入 C/SiC 复合材料,结合 SEM、XRD 技术分析材料的微观形貌及组成,并对 C/SiC 渗 Ni 过程中的反应机理及渗 Ni 后复合材料的热膨胀、热扩散性能进行了研究。

2 实验

收稿日期: 2006 - 12 - 19; 修回日期: 2007 - 03 - 05

基金项目: 国家自然科学基金 (90505015); 国家杰出青年科学基金 (50425208)

作者简介: 许漂, 1981 年出生, 硕士研究生, 主要从事 C/SiC 复合材料改性研究

宇航材料工艺 2007 年 第 4 期

— 73 —

2.1 原料

实验所用二维 C/SiC 复合材料以 PAN 基二维碳布叠层为预制体,分别在 800 和 1000 采用低压化学气相渗透 (LPCVD) 法沉积碳界面层和 SiC 基体制得^[4]。渗 Ni 原料采用天津市环海化工厂生产的硝酸镍 (分析纯)。

2.2 C/SiC 渗 Ni 工艺

将 C/SiC 试样在常温下置于真空干燥器中抽真空 10 min,注入饱和的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液,真空下浸渍 30 min 后,取出试样于 80 在干燥箱中干燥,再将试样放入 25 mm \times 400 mm 石英管并置于管式炉中, H_2 气氛下升温至 700 并保温 1 h, H_2 气氛下冷却到室温,取出试样并去除试样表面还原物质,重复浸渍还原的过程数次。将得到的试样在 1000 下沉积 SiC 涂层,沉积时间为 120 h,即得到 C/SiC 渗 Ni 复合材料。制备工艺流程如图 1 所示。

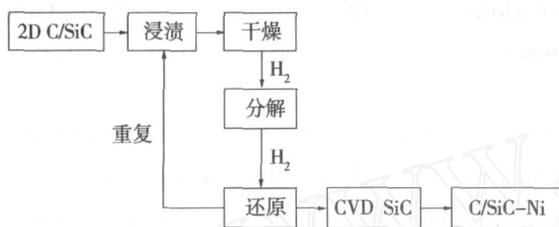


图 1 C/SiC 渗 Ni 工艺流程

Fig 1 Process route for infiltration of Ni into C/SiC composite

2.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku-D/max-2400, CuK 射线,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA) 对所制得材料进行物相分析,扫描速率为 4 $^\circ$ /min,步长为 0.02 $^\circ$;扫描角度范围为 20 $^\circ$ ~ 80 $^\circ$ 。采用扫描电镜 (含能谱) (SEM, Hitachi - S4700) 观察微观形貌。分别采用热膨胀仪 (NETZSCH - DL 402C)、激光导热仪 (激光脉冲 LFA - 427) 测试线胀系数与热扩散系数,测试过程中以 Ar 为保护气氛,测量温度范围从室温到 1000,升温速率分别为 3 $^\circ$ /min、5 $^\circ$ /min。热膨胀仪测试误差在 400 以内小于 5%,400 以上小于 2%。热膨胀分析所用试样尺寸为 20 mm \times 5 mm \times 3 mm,热扩散分析试样尺寸为 12.7 mm \times 2 mm 圆柱体。用阿基米德排水法测量材料开孔率。采用万能实验机 (SANS CMT 4304) 测试试样的三点弯曲强度,试样尺寸为 40 mm \times 5 mm \times 3 mm,跨距为 20 mm,加载速度为 0.5 mm/min。

3 结果与讨论

3.1 增重率与开孔率变化

图 2 为浸渍还原后试样的增重率及开孔率随循环次数的变化曲线。增重率计算公式为:

$$w = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中, m_1 为渗 Ni 后试样质量, m_0 为 C/SiC 原料质量。

由图 2 可见,随循环次数的增加,试样增重率呈线性增加趋势,而开孔率逐渐降低。浸渍还原 11 次后,试样增重率增至 25.4%,气孔率由初始值 19.3% 下降为 14.2%。循环次数达 8 次后,开孔率随循环次数变化缓慢。这是由于浸渍还原后,金属在靠近试样表面处堆积较多,封填了溶液进入试样内部的孔隙。因此随浸渍还原次数增多,溶液难以渗入试样内部而吸附在试样表面上,致使开孔率变化缓慢。

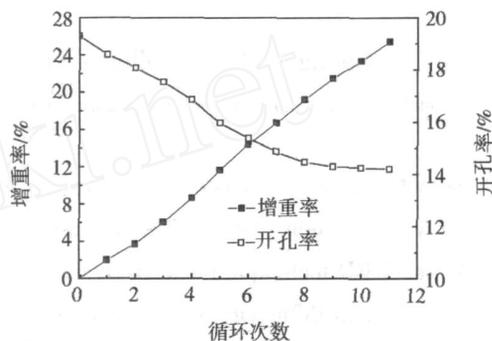
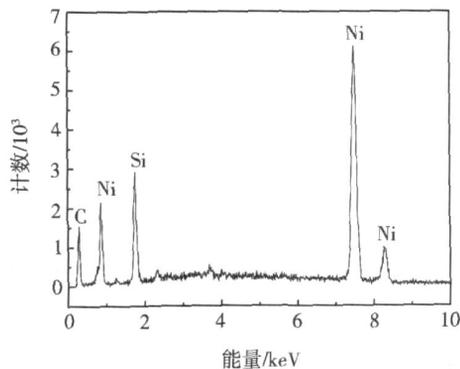


图 2 增重率与开孔率随循环次数变化曲线

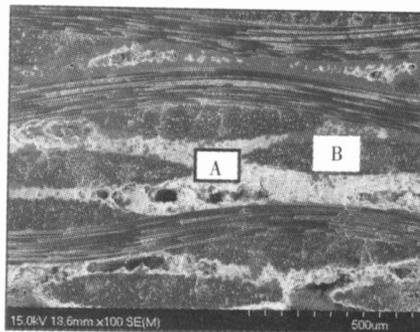
Fig 2 Influence of infiltration time on mass gain and porosity rate

3.2 显微结构

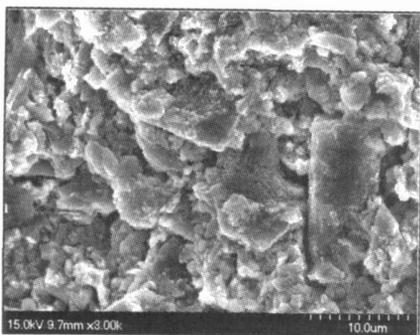
图 3 为 Ni 质量分数为 25.4% 的 C/SiC 断面成分及形貌图,由能谱分析可见复合材料断面的主要元素成分为 Ni、C、Si [图 3(a)],金属盐已完全还原为 Ni。由图 3(b) 可见,Ni 已填充到 C 纤维束之间,但仍有较大的孔隙未能完全填充,Ni 基体内部以及渗入的 Ni 与纤维束之间仍有孔隙存在。渗入的 Ni 形成 1 ~ 10 μm 的不规则颗粒聚集体 [图 3(c)]。此外,液相浸渍的方法还能将 Ni 渗入纤维束内部 [图 3(d)],且填充较为致密。这是由于单丝纤维之间的孔隙很小,液相浸渍过程中,溶液通过单丝纤维之间的毛细管作用扩散到纤维束内部。因此,还原后大量的 Ni 基体留在了纤维束内部,使得纤维束内部致密度较高。由图 3(d) 还可以看出, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的渗入使少量纤维受到损伤,但是由于渗入的镍盐含量较少,因此对力学性能影响很小。



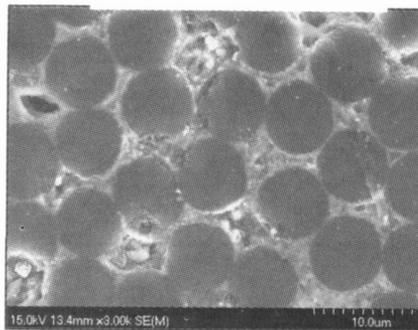
(a) EDS分析



(b) SEM分析



(c) 图(b)中A区域的放大



(d) 图(b)中B区域的放大

图3 C/SiC渗Ni后材料断面SEM及EDS分析

Fig 3 SEM and EDS images of cross-section of composite

3.3 材料组成及反应机理

图4为C/SiC渗Ni后材料在沉积SiC前后的衍射图。可见,沉积SiC前,即浸渍还原后,材料的物质组成为Ni, SiC, C,沉积SiC后物质组成为Ni₂Si, SiC, C。

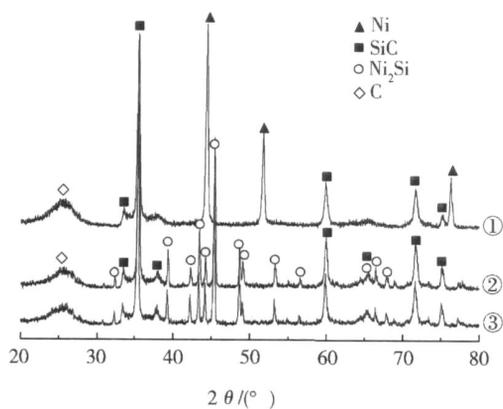


图4 CVD SiC前后及热处理后复合材料的组成

Fig 4 XRD pattern of composite

CVD SiC前; CVD SiC后; 热处理后。

从Ni(NO₃)₂·6H₂O得到Ni的过程包括Ni(NO₃)₂·6H₂O分解为NiO, NiO还原为Ni两个过程。一般认为, Ni(NO₃)₂·6H₂O于65℃开始熔融, 95℃以上失去部分结晶水。在450℃以上得到最终

分解产物NiO^[5],在700℃H₂气氛下还原1h后NiO全部还原为Ni,反应方程式为:

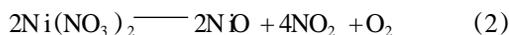


图4曲线①中Ni₂Si的生成说明在沉积SiC过程中Ni可能与原基体SiC或新沉积的SiC发生了反应。为进一步研究Ni在CVD SiC过程中的反应情况,将渗Ni后的试样在等同与CVD SiC的温度(1000℃)下高温处理10h,得到的衍射图谱如图4曲线③所示,其物质组成与图3曲线②相同,说明在该温度下, Ni与SiC基体反应生成Ni₂Si,反应结束后,试样中的Ni全部转化为Ni₂Si,其反应为:



影响该反应的动力学因素有两个:界面处SiC的分解以及Ni与Si原子通过反应层的扩散^[6-7]。

从热力学角度分析,在800~1000℃内, SiC的自由能较高,因此与金属结合时表现为不稳定的化学特性。另外,镍硅化物的自由能较低,因此生成的硅化物能稳定存在。表1为反应(4)中反应物及产物在1000℃下自由能值,计算得到反应G为-69.06 kJ/mol。由1170℃ Ni-Si-C三元相图^[8](图5)可见, Ni₂Si, SiC, C三者可稳定存在。S. Ngtae Kim^[9]等人研究表明, 900℃时, Ni与无定形SiC反应产物也有

Ni_3Si 存在。因此,本实验温度 1 000 下的反应产物 Ni_3Si 可以与 SiC、C稳定共存,与实验结果一致。

表 1 反应物及产物 1 000 自由能
Tab 1 Gibbs free energies of reactants and products at 1 000

材料	$G/kJ \cdot mol^{-1}$
SiC	- 127. 621
Ni	- 64. 105
Ni_3Si	- 304. 790
C	- 20. 099

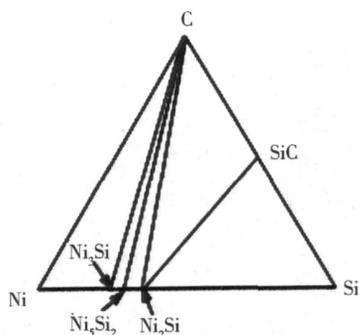


图 5 C - Ni - Si系统 1 170 三元相图
Fig 5 Ternary phase diagram of C - Ni - Si system at 1 170

3.4 热物理性能

3.4.1 热膨胀性能

C/SiC 原料、C/SiC 渗 Ni (Ni 质量分数为 25.4%) 材料以及渗 Ni 并沉积 SiC 涂层后复合材料线胀系数随温度的变化曲线如图 6 所示。由曲线可见,在测量温度范围内,C/SiC 原料线胀系数随温度的升高呈逐渐升高趋势。C/SiC 渗 Ni 材料 (曲线) 在 200 ~ 700 内热膨胀变化趋势与原料曲线一致,在 700 ~ 800 内线胀系数迅速增大,随后逐渐下降,接近原料曲线。沉积 SiC 涂层后,材料的线胀系数随温度的变化规律 (曲线) 与原料相同,但线胀系数数值有所增大。

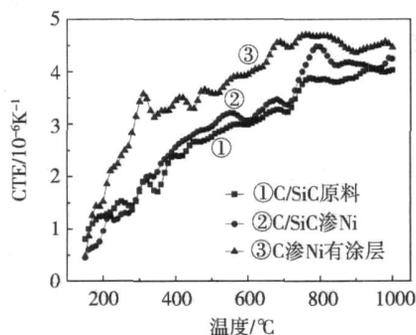


图 6 C/SiC 渗 Ni 后材料线胀系数随温度变化曲线
Fig 6 CTE vs temperature of C/SiC after Ni infiltration

复合材料的线胀系数可以表示为:

$$\alpha = \frac{\sum_i E_i V_i}{\sum E_i V_i} \quad (5)$$

式中, α_i 为材料内质点 i 的线胀系数, E_i 为材料内 i 相的弹性模量, V_i 为材料内 i 相的体积分数。渗 Ni 后材料由 Ni_3SiC 基体、C 纤维组成。在 200 ~ 1 000 内, Ni 的线胀系数为 $(15.57 \sim 17.46) \times 10^{-6} / K$, 远高于 C/SiC 原料。由于线胀系数的差异,从制备温度冷却到室温时,在 Ni 与 C/SiC 材料界面处会产生热应力。随着温度的升高, Ni 与 C/SiC 材料同时膨胀,但由于 Ni 位于复合材料孔隙中,含量较少且结构不致密,材料内部的微裂纹及孔隙为复合材料的膨胀提供了空间,因此渗 Ni 后材料的热膨胀与原料 C/SiC 相差不大。制备温度 (700) 以后,界面热应力消除, Ni 的热膨胀占主导因素,随温度升高增加速率较快,800 以后, Ni 的膨胀受 C/SiC 材料抑制,线胀系数下降至接近 C/SiC 原料曲线。另外,高温下 (800 ~ 1 000) 虽有 Ni_3Si 产物生成,且 Ni_3Si 在 870 ~ 1 070 下线胀系数为 $19 \times 10^{-6} / K$,但由于含量较少,因此对材料的线胀系数影响不大。沉积 SiC 涂层后 (曲线),由于低温测试误差的影响,线胀系数变化规律在整个温度范围内与原料曲线一致,但数值略高于原料曲线。这是由于沉积 SiC 使材料致密度提高,而 Ni 相对含量较少,且 SiC 线胀系数高于 C/SiC 渗 Ni 材料所致,同时使曲线 中 800 处的峰消失。

3.4.2 热扩散性能

图 7 为 C/SiC 原料、C/SiC 渗 Ni (Ni 质量分数为 25.4%) 并热处理 (1 000 /10 h) 后、渗 Ni 并沉积 SiC 涂层后复合材料的热扩散系数随温度的变化曲线,分别以 、 、 表示。

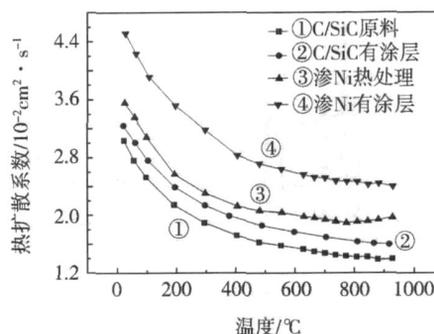


图 7 C/SiC 渗 Ni 后材料热扩散系数随温度变化曲线
Fig 7 Thermal diffusivity vs temperature of C/SiC after Ni infiltration

为了更好地研究渗 Ni 对 C/SiC 复合材料热扩散性能的影响,同时测试 C/SiC 原料沉积 SiC 涂层后材料的热扩散系数 (曲线)。 ~ 四种试样的开孔宇航材料工艺 2007 年 第 4 期

率分别为 18.7%、13.0%、14.3%、12.7%。由图可见,四种材料的热扩散系数从小到大依次为 、 、 、 。可以看出,C/SiC材料渗 Ni可明显提高材料的热扩散性能。

C/SiC材料渗 Ni并热处理后,在原纤维编织孔隙处生成的 Ni_3Si 使得材料热扩散率高于 C/SiC原料。金属间化合物 Ni_3Si 中存在电子导热,而 C/SiC复合材料热传导则是通过声子的相互作用实现^[10],电子的导热能力优于声子。因此, Ni_3Si 的热扩散性能优于 C/SiC复合材料,这是渗 Ni后材料热扩散性能提高的主要原因。另外,渗 Ni后材料的致密度较 C/SiC材料高,晶粒间联通状态较好,晶格缺陷少,对声子及电子的散射降低,也使得热扩散系数升高。沉积 SiC涂层后材料致密度进一步提高,使热传导路径更为连贯,热扩散率上升,而材料中 Ni_3Si 的存在使热扩散率远高于 C/SiC沉积涂层后的材料。因此 C/SiC渗 Ni可以显著提高材料的热扩散率,这将有助于提高 C/SiC材料的抗热震性能。

3.5 三点弯曲强度

实验测得 C/SiC原料三点弯曲强度为 204.9 MPa,渗 Ni并沉积 SiC涂层后试样的三点弯曲强度为 190.1~226.7 MPa,可见,渗 Ni后材料的三点弯曲强度变化不大。这是由于溶液浸渍还原法渗入的 Ni呈颗粒聚集态,Ni基体中仍有孔隙存在,因此,Ni并不能与 SiC形成良好的界面结合,Ni的渗入对 C/SiC复合材料的三点弯曲强度基本无影响。

4 结论

用液相浸渍还原法将 Ni渗入 C/SiC复合材料,Ni在复合材料内部呈颗粒聚集态。沉积 SiC涂层时 Ni与原 SiC基体反应生成 Ni_3Si 。渗 Ni后材料的线胀系数变化趋势在 200~700 内与 C/SiC原料的一致;但由于 Ni与 C/SiC材料之间的相互作用,曲线于 800 时出现肩峰。因 SiC线胀系数高于 C/SiC渗

Ni材料,渗 Ni并沉积 SiC涂层后复合材料线胀系数增大,但整体变化趋势仍与原料的一致。由于 Ni_3Si 导热能力优于 C/SiC材料,使 C/SiC原料、C/SiC渗 Ni并热处理后以及渗 Ni并沉积 SiC涂层后复合材料的热扩散系数依次升高。

参考文献

- 1 张立同,成来飞,徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展. 航空制造技术, 2003; (1): 24~32
- 2 段辉平,李树杰,张永刚等. SiC陶瓷与镍基高温合金的热压反应烧结连接. 稀有金属, 1999; 23(5): 326~329
- 3 童巧英,成来飞,张立同. 三维 C/SiC复合材料在线液相渗透连接. 稀有金属材料与工程, 2004; 33(1): 101~104
- 4 Yin Xiaowei, Cheng Laifei, Zhang Litong et al. Thermal shock behavior of 3-dimensional C/SiC composite. Carbon, 2002; 40(6): 905~910
- 5 Mansour S A A. Spectroscopic and microscopic investigations of the thermal decomposition of nickel oxy-salts Part 2. Nickel nitrate hexahydrate. Thermochemica Acta, 1993; 228: 173~189
- 6 Chou T C, Joshi A, Wadsworth J. Solid state reactions of SiC with Co, Ni, and Pt. J Mater Res, 1991; 6(4): 796~809
- 7 Park J S, Landry K, Perepezko J H. Kinetic control of silicon carbide/metal reactions. Materials Science and Engineering, 1999; A259: 279~286
- 8 Du Y, Schuster J C. Experimental investigations and thermodynamic description of Ni-Si and C-Si-Ni systems. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999; 30: 2409~2418
- 9 Kim S N, Perepezko J H, Dong Z et al. Interface reaction between Ni and amorphous SiC. Journal of Electronic Materials, 2004; 33(10): 1064~1070
- 10 宁青菊,谈国强,史永胜. 无机材料物理性能. 北京: 化学工业出版社, 2006: 109~126

(编辑 李洪泉)