

SiB₄ 微粉在化学气相渗透 SiC 过程中的变化

童长青^{1,2} 成来飞¹ 曾庆丰¹ 刘永胜¹ 张立同¹

(1 西北工业大学超高温结构复合材料国家重点实验室,西安 710072)

(2 龙岩学院化学与材料学院,龙岩 364000)

文 摘 采用 SEM、EDS、XRD 分析了 SiB₄ 微粉化学气相渗透(CVI)SiC 后的组成和结构,并用热力学计算研究了 SiB₄ 微粉在 CVI SiC 过程中变化的原因。结果表明:在 CVI SiC 过程中 SiB₄ 微粉不发生分解,但在近表层处氧化生成 SiO₂ 和 B₂O₃。用 SiB₄ 浆料浸渍结合 CVI 工艺对 C/SiC 基体进行自愈合改性时,难以形成均匀致密的基体。

关键词 SiB₄ 微粉, SiC, 化学气相渗透, 氧化

Changes of SiB₄ Powder During Process of Chemical Vapor Infiltration of SiC

Tong Changqing^{1,2} Cheng Laifei¹ Zeng Qingfeng¹ Liu Yongsheng¹ Zhang Litong¹

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

(2 College of Chemistry & Materials Science, Longyan University, Longyan 364000)

Abstract The phase composition and microstructure of SiB₄ powder during the process chemical vapor infiltration (CVI) of SiC were analyzed by EDS, SEM, XRD. Thermodynamic calculation was carried out in order to investigate the changes of SiB₄ powder. The results show that the SiB₄ particles do not decompose during CVI SiC process, but they are oxidized to form SiO₂ and B₂O₃ near the external surface of the specimen. Therefore, the matrix of C/SiC composite modified by SiB₄ particles, by using CVI combining with slurry infiltration processes, is not homogeneous and compact. The uneven oxidation makes it difficult to study the oxidation mechanism of C/SiC-SiB₄ composite.

Key words SiB₄ powder, SiC, Chemical vapor infiltration, Oxidation

1 引言

提高 C/SiC 复合材料使用寿命的关键是保护界面和纤维。然而, C/SiC 在制备温度以下存在孔隙和裂纹, 在使用环境中, 氧化介质能通过这些缺陷引起界面和纤维的氧化, 从而缩短其使用寿命^[1]。对 C/SiC 基体进行自愈合改性是提高其抗氧化能力的有效途径, 改性方法主要有两种: 一是采用化学气相渗透(CVI)形成多元多层自愈合结构^[2-5]; 二是引入含硼的微粉, 形成弥散自愈合结构^[6]。研究表明^[7]: 采用浆料浸渍法将 SiB₄ 微粉渗入 C/SiC 纤维束间, 再用 CVI SiC 致密化制备 C/SiC-SiB₄, 弥散的 SiB₄ 微粉能有效地提高 C/SiC 在静态空气中的抗氧化能力。为了进一步了解 C/SiC-SiB₄ 氧化机理, 需研究 SiB₄ 微

粉在 CVI SiC 过程中的变化。

Si-B 化合物主要有 SiB₃、SiB₄、SiB₆、SiB_n (n=14、15、40 等)。通常认为 SiB₃、SiB₄ 为菱面体结构, 晶格属于 D_{3d}⁵-R_{3m} 空间点阵, 它们具有非整比性, 其中部分 B 原子可替代 Si, 按化学计量比, 化学式在 SiB_{2.8} 到 SiB_{4.0} 之间, 许多研究者认为 SiB₃、SiB₄ 是同一种化合物, 将它们表示为 SiB_{4_{zx}}^[8-10]。升温时, 它们分解成 Si 和 SiB₆, 不同研究者得出的分解温度不同(从 1 100 ~ 1 390℃), 在分解温度以下, SiB₄ 能稳定存在^[11]。CVI SiC 过程属于高温、低压、强腐蚀环境, 目前未见 SiB₄ 微粉在 CVI SiC 过程中变化的相关研究。本文采用 SEM、XRD 及热力学计算研究 SiB₄

收稿日期:2009-07-08; 修回日期:2009-09-09

基金项目:国家自然科学基金(90405015); 国家杰出青年科学基金(50425208)

作者简介:童长青, 1970 年出生, 博士, 副教授, 主要从事陶瓷基复合材料制备技术方面的研究。E-mail: chqtong@126.com

微粉在 CVI SiC 过程中的变化。

2 实验

将 5 g SiB_4 微粉 (德国 MaTecK 公司, 纯度为 99.5%, D_{50} 为 1.0 μm) 放入内径为 40 mm 的模具, 模压成圆片试样, 压力为 5 MPa。将试样置于多孔 SiC 板上, 放入气相沉积炉中, 采用低压 CVI (即 LPCVI) 法渗透 SiC。CVI SiC 的工艺为: 用 $\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{Si}$ 为反应气, H_2 为载气, 通过鼓泡方式将反应气带入到反应室内, 选用 Ar 气为稀释气体, $\text{Cl}_3\text{CH}_3\text{Si}$ 、 H_2 、Ar 流量分别为 35、350 及 350 mL/min, 沉积温度为 1 000 $^\circ\text{C}$ 、压力为 5 kPa、时间为 80 h。

采用扫描电子显微镜和能量散射谱 (SEM 和 EDS, 日本日立公司, S4700) 分析试样断面显微形貌和元素组成。采用 X 射线衍射仪 (XRD, 日本理学公司, Rigaku D/max-2400) 进行物相分析, 测试采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描速率为 4 $^\circ$ /min, 步长为 0.02 $^\circ$, 扫描角度为 20 $^\circ$ ~80 $^\circ$ 。

3 结果与讨论

3.1 组成及形貌

从 SiB_4 微粉 CVI SiC 前后的 XRD 结果 (图 1) 可知, SiB_4 微粉在 CVI SiC 后的主要成分为 SiB_4 和 SiC, 表明 SiB_4 在 1 000 $^\circ\text{C}$ 的沉积条件下能稳定存在, 而不分解成 Si 和 SiB_6 。

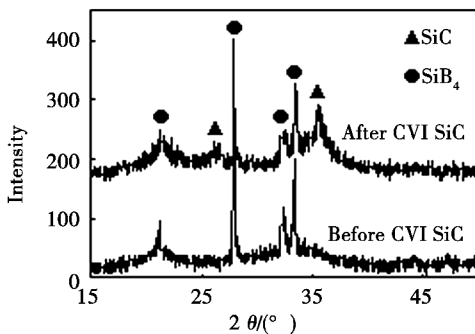
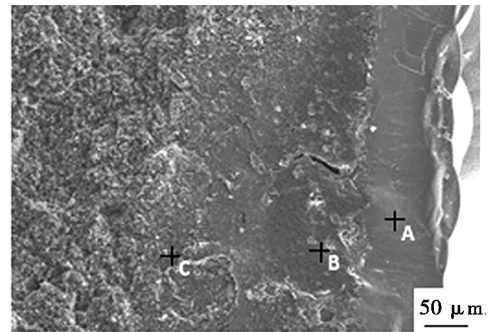


图 1 SiB_4 微粉 CVI SiC 前后 XRD 图

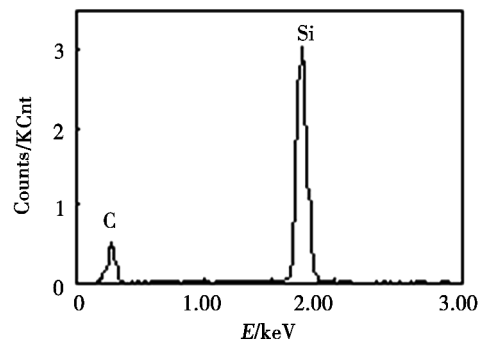
Fig. 1 XRD of SiB_4 raw powders before and after CVI SiC

SiB_4 微粉 CVI SiC 后的断面形貌及能谱如图 2 所示。从图 2 可见, 在试样最外层由 Si、C 两种元素组成 [图 2(b)], 近表面处 SiB_4 微粉较为致密且氧含量较高, 而试样内部氧含量较低。结合 XRD 图可知, 最外层为 SiC 涂层, 它在沉积过程中并不产生氧化。与 CVI SiC 前 SiB_4 微粉能谱 (图 3) 对比可知, 近表面 SiB_4 微粉在 CVI SiC 过程中发生氧化, 且氧气来源于沉积过程的原料气或沉积炉中吸附的氧。若 SiB_4 的氧化是由于微粉在空气中吸附的氧气, 则 CVI SiC 后试样中微粉的氧含量必然均匀, 显然这与实验结果不符。进一步研究发现, 用 SiB_4 微粉对 C/SiC 基体进行自愈合改性^[7], 采用浆料浸渍结合 CVI 工艺制备 C/

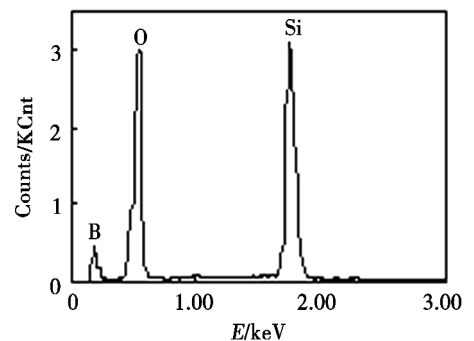
SiC- SiB_4 复合材料纤维束间基体的线扫能谱 (图 4) 结果与图 2 相似, 即近试样表面纤维束间的基体较为致密且氧含量较高, 而试样内部氧含量较低。当近试样表面 SiB_4 微粉氧化生成玻璃态物质后使沉积气体难以进一步渗入试样内部, 不利于形成均匀致密的基体。



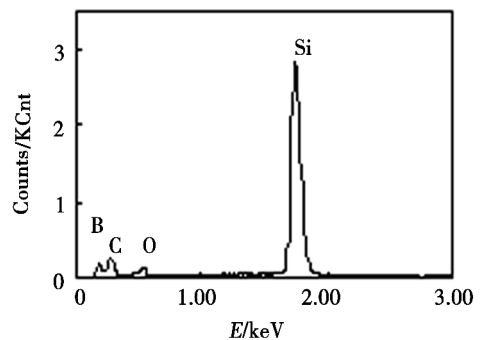
(a) SEM photograph



(b) EDS of point A in figure (a)



(c) EDS of point B in figure (b)



(d) EDS of point C in figure (c)

图 2 SiB_4 微粉 CVI SiC 后的形貌及能谱

Fig. 2 SEM photograph and EDS of SiB_4 powder after CVI SiC

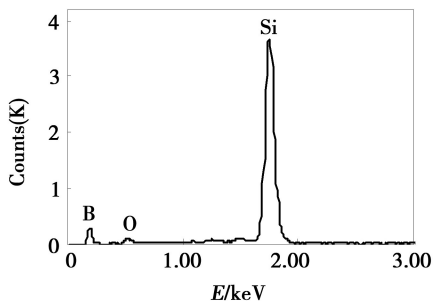


图3 SiB₄微粉 CVI SiC 前能谱

Fig.3 EDS of SiB₄ powder before CVI SiC

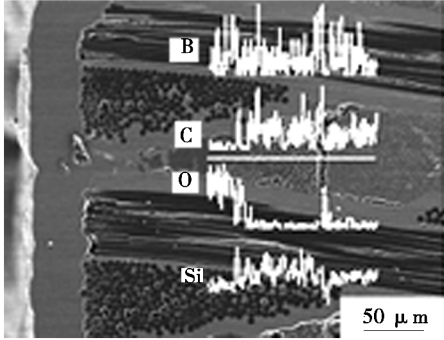


图4 C/SiC-SiB₄复合材料纤维束间基体能谱

Fig.4 EDS of C/SiC-SiB₄ composite

3.2 热力学计算

当氧化产物为无定形态时难于用常规手段进行检测。为了解 SiB₄ 在 CVI SiC 过程中氧化的原因以及氧化产物,对 SiB₄ 在 1 000℃ 时的氧化反应进行热力学计算。由于热力学数据表中只有 SiB₃, 可用 SiB₃ 替代 SiB₄ 进行计算^[12]。计算时考虑 SiB₃-O₂ 体系产物可能产物共有 24 种(见表 1)。为了保持热力学数据的统一性,所有的热力学数据均来自于 NIST-JANAF^[13]。

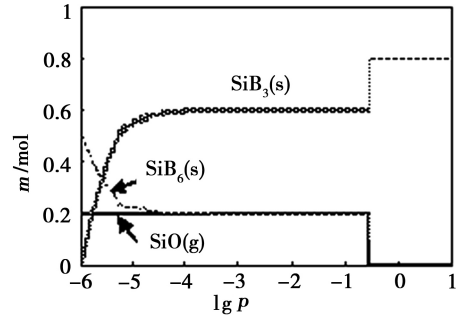
表 1 计算 B、Si、O 的主要种类

Tab.1 B, Si, O species of interest for calculation

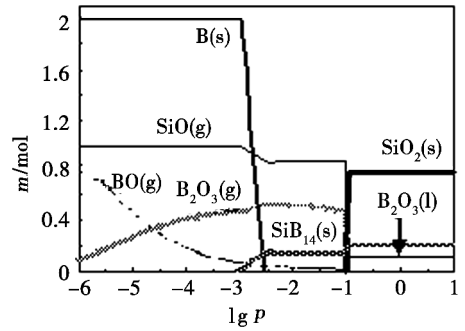
Si-B	Si-O	O	Si	B	B-O
SiB ₃ (s)	SiO ₂ (s)	O(g)	Si(s)	B(s)	B ₂ O ₃ (l)
SiB ₆ (s)	SiO ₂ (l)	O ₂ (g)	Si(l)	B(l)	B ₂ O ₃ (g)
SiB ₁₄ (s)	SiO(g)	O ₃ (g)	Si(g)	B(g)	BO(g)
			Si ₂ (g)	B ₂ (g)	BO ₂ (g)
			Si ₃ (g)		B ₂ O(g)
					B ₂ O ₂ (g)

首先假设 1 mol SiB₃ 与不同摩尔量的氧气反应, 即 SiB₃/O₂ 摩尔比为分别为 1:0.1、1:1 和 1:10 三种情况, 按 Gibbs 自由能最小化原理^[14], 计算在 1 000℃ 下不同氧分压对氧化主要产物的影响, 结果如图 5 所示。可以看出, SiB₃/O₂ 摩尔比一定, 氧分压不同时, 氧化产物也不同。当 SiB₃/O₂ 摩尔比为 1:0.1 时, 在不同氧分压下, 凝聚相中均无氧化物存在。当 SiB₃/O₂ 摩尔比为 1:1 时, 氧分压对氧化产物的影响

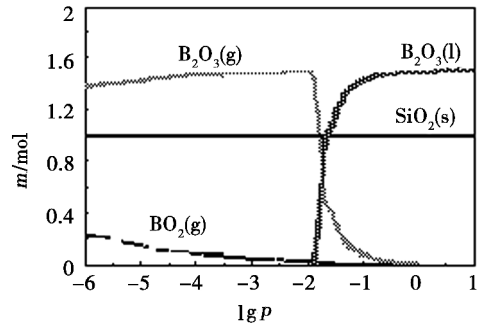
分为 4 个区域: 氧分压小于 1 mPa ($\lg p = -3$), 主要产物为 B(s)、SiO(g)、BO(g)、B₂O₂(g); 氧分压为 1 ~ 3 mPa ($\lg p = -2.52$), 除 B(s)、SiO(g)、BO(g)、B₂O₂(g) 外, 还生成 SiB₁₄(s); 氧分压在 3 ~ 100 mPa ($\lg p = -1$), 主要产物为 SiO(g)、BO(g)、SiB₁₄(s); 氧分压大于 0.1 Pa, 主要产物为 SiO₂(s) 和 B₂O₃(l)。当 SiB₃/O₂ 摩尔比为 1:10 时, 氧分压对氧化产物的影响可分成 3 个区域: 氧分压小于 13 mPa ($\lg p = -1.88$), 主要生成 B₂O₃(g)、SiO₂(s)、BO₂(g); 氧分压在 13 Pa ~ 1 kPa ($\lg p = 0$), 主要生成 B₂O₃(l)、SiO₂(s)、B₂O₃(g), 氧分压大于 1 Pa, 主要生成 B₂O₃(l)、SiO₂(s)。



(a) 1 mol SiB₃+0.1 mol O₂



(b) 1 mol SiB₃+1 mol O₂



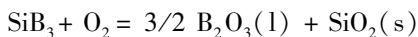
(c) 1 mol SiB₃+10 mol O₂

图 5 不同 SiB₃/O₂ 摩尔比时, 氧分压对反应产物的影响(1 000℃)

Fig.5 Effects of oxygen partial pressure on products during oxidizing with different mole ratio of SiB₃ to O₂

从以上分析可知, 氧分压相同时, 氧化产物随 SiB₃/O₂ 摩尔比的变化而变化。CVI SiC 过程中气体流量 Cl₃CH₃Si = 35 mL/min、H₂ = 350 mL/min、Ar = 350 mL/min, 沉积时压力为 5 kPa。对气体的成分分

析表明, Ar、H₂ 纯度分别是 $\geq 99.99\%$ 和 $\geq 99.999\%$, 氧体积分数分别为 1.0×10^{-5} 和 1.0×10^{-6} , 由此可计算出 CVI 过程中氧分压约为 2.6×10^{-2} Pa ($\lg(p) \approx -1.6$)。从图 5 中可以看出, 当 O₂ 含量较少 (SiB₃/O₂ 摩尔比较大) 时, 凝聚相中无氧化物存在, 只有 SiB₃ 和 SiB₆。随着 O₂ 含量增加, 凝聚相变成 SiB₁₄, 当氧含量足够大时生成 B₂O₃(l) 和 SiO₂(s), 反应式为:



XRD 中无 SiB₆、SiB₁₄ 的原因可能是含量较少。由于沉积过程中气体通过 Kundsén 扩散而存在浓度梯度, CVI SiC 时试样近表层处氧含量高, 生成 B₂O₃(l) 和 SiO₂(s), 而内部氧含量低, 不易产生氧化反应。

在 C/SiC-SiB₄ 制备过程中, 由于 SiB₄ 氧化不均匀, 难以对氧化的量进行计算, 因而, 对 C/SiC-SiB₄ 氧化机理的深入研究存在一定的困难。

4 结论

(1) SiB₄ 微粉在 CVI SiC 过程中并不产生分解, 但存在氧化不均匀现象, 近表层处由于氧含量较高, SiB₄ 被氧化成 SiO₂ 和 B₂O₃, 而内部由于氧含量较低, SiB₄ 氧化不明显。

(2) 用 SiB₄ 浆料浸渍结合 CVI 法对 C/SiC 基体进行自愈合改性时, 近表面 SiB₄ 微粉的氧化使纤维束间难以形成均匀致密的基体。

(3) C/SiC-SiB₄ 复合材料制备过程存在不均匀的氧化, 对其在空气中抗氧化行为的深入研究存在一定的困难。

参考文献

[1] Xu Y D, Zhang L T, Cheng L F, 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] Laumouroux F, Bertrand S, Pailler R, et al. Oxidation-resistant carbon-fiber-reinforced ceramic-matrix [J]. Compos. Sci. Technol., 1999, 59(7): 1073-1085

[3] Taguchi T, Nazawa T, Iagawa N. Fabrication of advanced SiC fiber/F-CVI SiC matrix composites with SiC/C multi-layer interphase [J]. J Nucl. Mater., 2004, 329/333: 572-576

[4] Christin F A, Global A. Approach to Fiber nD Q₂ Architectures and self-sealing matrices: from research to production [J]. Int. J Appl. Ceram. Technol., 2005, 2(2): 97-104

[5] Viricelle J P, Goursat P, Bahloul-Hourlier D. Oxidation behaviour of a multi-layer ceramic-matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m [J]. Compos. Sci. Technol., 2001, 61: 607-614

[6] Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview [J]. Compos. Sci. Tech., 2004, 64(2): 155-170

[7] Tong C Q, Cheng L F, Yin X W, et al. Oxidation behavior of 2D C/SiC composite modified by SiB₄ particles in inter-bundle pores. Compos. Sci. Technol., 2008, 68(3/4): 602-607

[8] Rizzo H F, Bidwell L R. Formation and structure of SiB₄ [J]. J Am. Chem. Soc., 1960, 43(10): 550-552

[9] Kanehashi K, Saito K. Structural analysis of boron compounds using ¹¹B-3QMAS solid state NMR [J]. J Mol. Struct., 2002, 43(602-603): 105-113

[10] Mukaida M, Goto T, Hirai T. Preparation of SiB₄ and SiB₆ plates by chemical vapour deposition of SiCl₄ + B₂H₆ system [J]. J Mater. Sci., 1992, 27(1): 255-262

[11] Aselage T L. The coexistence of silicon borides with boron-saturated silicon: Metastability of SiB₃ [J]. J Mater. Res., 1998, 13(7): 1786-1794

[12] Wuchina E J. Thermochemical modeling and chemical vapor deposition of two-phase borides in the Hf-Si-B-Cl-H system [D]. Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1995

[13] Chase M W, Editor. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition [M]. American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1998

[14] 曾庆丰. C/SiC 复合材料优化设计 [D]. 西北工业大学, 2004

(编辑 吴坚)