

文章编号: 1000-324X(2006)04-0979-07

## CVI 制备 $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 透波材料表征与性能

刘 谊, 刘永胜, 张立同, 成来飞, 徐永东

(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  $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$  为反应体系, 采用化学气相渗透 (CVI) 法制备  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  透波材料. XRF 测试表明试样主要含 Si、N、O 三种元素. XRD 测试表明复合材料主要成分为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和非晶沉积物和非晶  $\text{SiO}_2$ , 并有微量的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和晶体 Si, 高温热处理可使非晶沉积物转变为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . SEM 照片显示颗粒间结合不够致密, 残留气孔偏大. 试样的弯曲强度最高为 94MPa, 介电常数为 4.1~4.8.

**关键词:**  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  透波材料; 化学气相渗透 (CVI); 弯曲强度; 介电常数

**中图分类号:** TB332; TQ174 **文献标识码:** A

### 1 引言

石英陶瓷具有优良的介电性能和抗热震性能而被广泛用作导弹的天线罩, 但其强度低, 抗雨蚀性差等不足限制了其在高超音速飞行器上的应用. 氮化硅具有高强度、高硬度、耐磨损、耐腐蚀、抗热震、电绝缘等一系列优良性能, 被视为最有希望的新一代透波材料, 并引起国内外众多学者的关注和研究<sup>[1]</sup>.

传统的氮化硅材料制备方法有反应烧结和热压烧结, 烧结法制备的氮化硅材料具备优异的机械性能, 但需要高温反应条件, 并且需要加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  等烧结剂, 提高了材料的介电常数, 烧结过程还会产生收缩变形, 不宜作透波材料<sup>[2~4]</sup>. 制备纤维增韧氮化硅材料的方法有 CVI 法和浆料浸渗 / 热压烧结 (SI/HPS) 法. CVI 法具有制备温度低, 可进行微结构和组分设计, 可制备大型薄壁复杂构件等优点. 国内外少数学者对 CVI 法制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料进行探索, 但报道很少, 并未制备出成熟产品<sup>[5~8]</sup>, 而且采用导电的 C 纤维和 SiC 纤维, 不能用于制备纤维增韧透波复合材料; 透波纤维如  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纤维、BN 纤维价钱昂贵, 在国内无法买到,  $\text{SiO}_2$  纤维高温析晶导致强度很低. SI/HPS 法制备的氮化硅材料的研究较早, 技术成熟, 但该方法只适合制备结构简单构件, 且烧结过程纤维损伤大, 需加入  $\text{Y}_2\text{O}_3$  烧结剂. 所以制备纤维增韧透波材料受到很大限制.

本文采用化学气相渗透方法制备  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  透波材料: 用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉造粒, 模压成颗粒预制体, 以  $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$  为反应体系, 在预制体中沉积  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基体, 制备  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料. 观察测试了材料的成分、物相、显微结构、弯曲强度和介电常数, 并分析了材料的微

收稿日期: 2005-08-22, 收到修改稿日期: 2005-10-31

基金项目: 国家重点基金 (90405015); 西北工业大学博士论文创新基金 (CX200505)

作者简介: 刘 谊 (1979-), 男, 硕士研究生. E-mail: liuyi80126@yahoo.com.cn

结构和强度之间的关系。Si<sub>3</sub>N<sub>4p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 透波材料介电性能接近或优于国内外其他氮化硅透波材料。

## 2 实验

### 2.1 实验过程

采用 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉(上海京士威精细陶瓷有限公司, 直径 6μm, α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量 >90wt%) 和硅溶胶溶液(河北涿州鑫誉化工厂, SiO<sub>2</sub> 含量 24.36wt%) 混合筛分造粒, 颗粒团在 400°C 下烘干硬化, 然后和硅溶胶溶液混合模压成疏松的预制体, 400°C 烘干硬化. 放入 CVI 炉中, 在 900°C 下沉积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 基体 150~200h 至试样表面气孔基本被封涂住. 整个实验流程如图 1 所示.

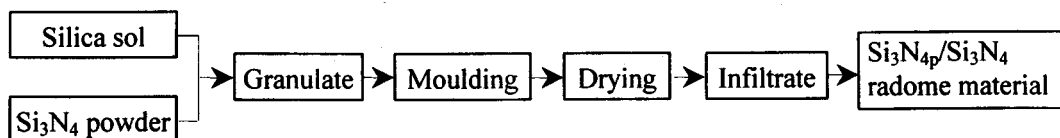


图 1 CVI 制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料流程图

Fig. 1 Manufacture process of Si<sub>3</sub>N<sub>4p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite material by CVI method

渗透时采用 SiCl<sub>4</sub>(北京思力凯新材料开发有限责任公司, 纯度 99.99%、铁含量(Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) <10ppm) 作为硅源, NH<sub>3</sub>(陕西兴平化工厂, 纯度 99.9%) 为氮源, H<sub>2</sub>(纯度 99.99%) 为载气. 沉积反应很复杂, 其基本反应为:



本实验选取的沉积温度为 900°C, H<sub>2</sub> 流量为 100mL/min, NH<sub>3</sub> 流量为 40mL/min, 压力为 1000Pa.

### 2.2 分析测试

用 X 射线荧光仪 (XRF, 德国布鲁克公司, S4 PIONEER) 进行元素分析; 用 X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰帕纳科公司, X'Pert Pro) 进行物相和晶型分析; 用扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司, S-4700) 进行微观形貌分析; 用精密阻抗分析仪 (美国安捷伦公司, 4294A) 进行介电常数测量; 用 SANS CMT4304 万能试验机测三点弯曲强度; 采用排水法测密度和开气孔率.

## 3 结果和讨论

### 3.1 成分与物相分析

试样中各元素含量如表 1 所示

表 1 Si<sub>3</sub>N<sub>4p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料元素含量

Table 1 Elements content of Si<sub>3</sub>N<sub>4p</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

Elements	N	O	Al	Si	P	Cl	Ca	Mn	Fe	Ni	W
ω <sub>B</sub> /%	33.9	17.9	0.0929	47.6	0.105	0.179	0.114	0.0377	0.0843	0.000380	0.0391

试样中主要含有  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  和 CVI  $\text{Si}_3\text{N}_4$  三种成分.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  是造粒原料.  $\text{SiO}_2$  来源有两种途径, 一是造粒和模压过程中采用的硅溶胶粘结剂分解产物, 二是由于 CVI 炉密封原因导致  $\text{SiCl}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  气体反应生成  $\text{SiO}_2$ . 沉积产物 CVI  $\text{Si}_3\text{N}_4$  非化学计量.

图 2 为试样及试样在不同温度下热处理后的 XRD 图谱. XRD 分析表明试样组成主要为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和非晶态 (衍射曲线左侧隆起部分为非晶胞), 并有微量的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和晶体 Si.  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和晶体 Si 来自于造粒所用的氮化硅粉末, 非晶成分为化学气相沉积产物和硅溶胶脱水产生的非晶  $\text{SiO}_2$ , 沉积产物为非晶态氮化硅. 试样在  $1400^\circ\text{C}$  下常压  $\text{N}_2$  气氛中热处理 2h 后发生很微弱的相变, 只有少量非晶沉积物转变为晶态, 表明试样具有良好的

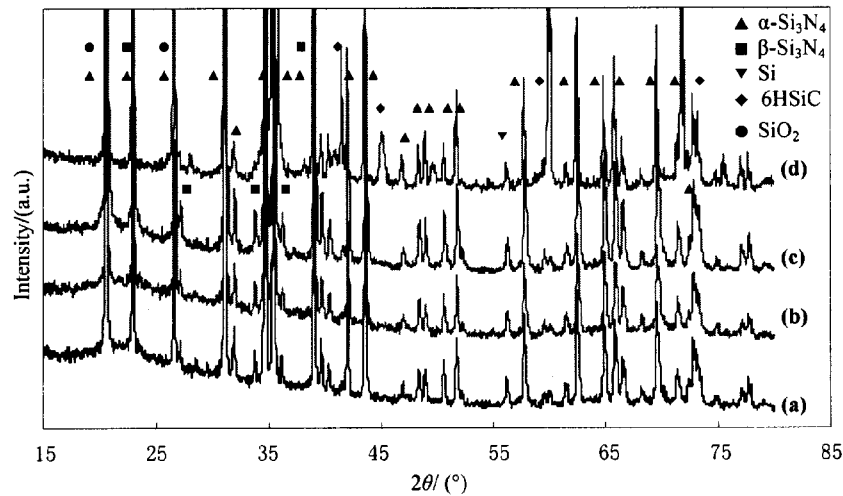


图 2  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  试样及热处理后试样 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of as-processed and heat-treated  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  samples

- (a) As-processed infiltration; (b) Heat treatment at  $1400^\circ\text{C}$  for 2h; (c) Heat treatment at  $1600^\circ\text{C}$  for 2h; (d) Flocule derived from  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  samples heat-treated at  $1600^\circ\text{C}$

表 2 试样的热处理失重、密度、开气孔率

Table 2 Mass loss after heat treatment, density and open porosity of the samples

	Heat treatment temperature/ $^\circ\text{C}$	Mass loss/%	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	
			Before heat treatment	After heat treatment
1	1400	0.36	2.08	2.07
2	1600	3.48	2.30	2.22
3	1400	0.55	2.19	2.18
4	1600	3.09	2.23	2.16

热稳定性. 试样在  $1600^\circ\text{C}$  下常压  $\text{N}_2$  气氛中热处理 2h 后发生部分相变, 非晶沉积物部分转变为晶态. 国外很多学者的实验研究都可证明低温气相沉积产物为非晶态<sup>[5~10]</sup>. 日本学者 Koichi Niihara 等人<sup>[10]</sup> 也证明采用  $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$  体系, 在  $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ ,  $1330\sim 9310\text{Pa}$  压力下, 可沉积出完全的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  涂层. 可见  $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$  体系在低温下只可生成非晶态的氮化硅, 在高温 ( $>1300^\circ\text{C}$ ) 才能生成  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 低温下沉积产物热稳定性良好, 只有在较高温度 (高于可获取晶态沉积物的气相反应温度) 更长时间下热处理才能发生固态相变, 沉积产物

由非晶态转变为晶态. 试样高温热处理会有失重, 热处理温度与失重率关系如表 2 所示. 试样 1400°C 下热处理有微弱失重; 1600°C 下热处理失重较大, 热处理坩埚内有大量白色絮状物生成, 其成分为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$  和  $\text{Si}$ . 说明试样中的硅溶胶粘结剂在高温下生成了  $\text{SiO}_2$  纤维, 部分  $\text{SiO}_2$  或与高温  $\text{N}_2$  气氛反应生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 或与石墨坩埚反应生成  $\text{SiC}$ .

### 3.2 微结构分析

图 3 为  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料的显微结构照片. 颗粒团内部渗积良好, 结构致密, 颗粒团间有 0.1~0.3mm 孔隙未能渗透填满 (如图 3(a)). 由于渗积分多次进行且气体反应速度快, 试样表面容易沉积多层氮化硅涂层 (如图 3(b)), 阻碍渗透过程进行, 致使材料中残存较多气孔. 渗积的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  呈球状, 直径约 4~8 $\mu\text{m}$ , 渗透均匀致密, 基体上普遍存在微裂纹, 这是由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒与基体热膨胀失配造成的 (如图 3(c)). 由于造粒采用的氮化硅粉颗粒为更小颗粒烧结而成, 粗糙多孔, 没有平直的表面 (如图 3(d)), 所以复合材料内部难以观测到传统颗粒强韧复合材料所常有的颗粒、界面、基体结构, 材料内部普遍存在微气孔 (如图 3(e)). 试样 1600°C 处理后孔隙中会生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶须 (如图 3(f)).

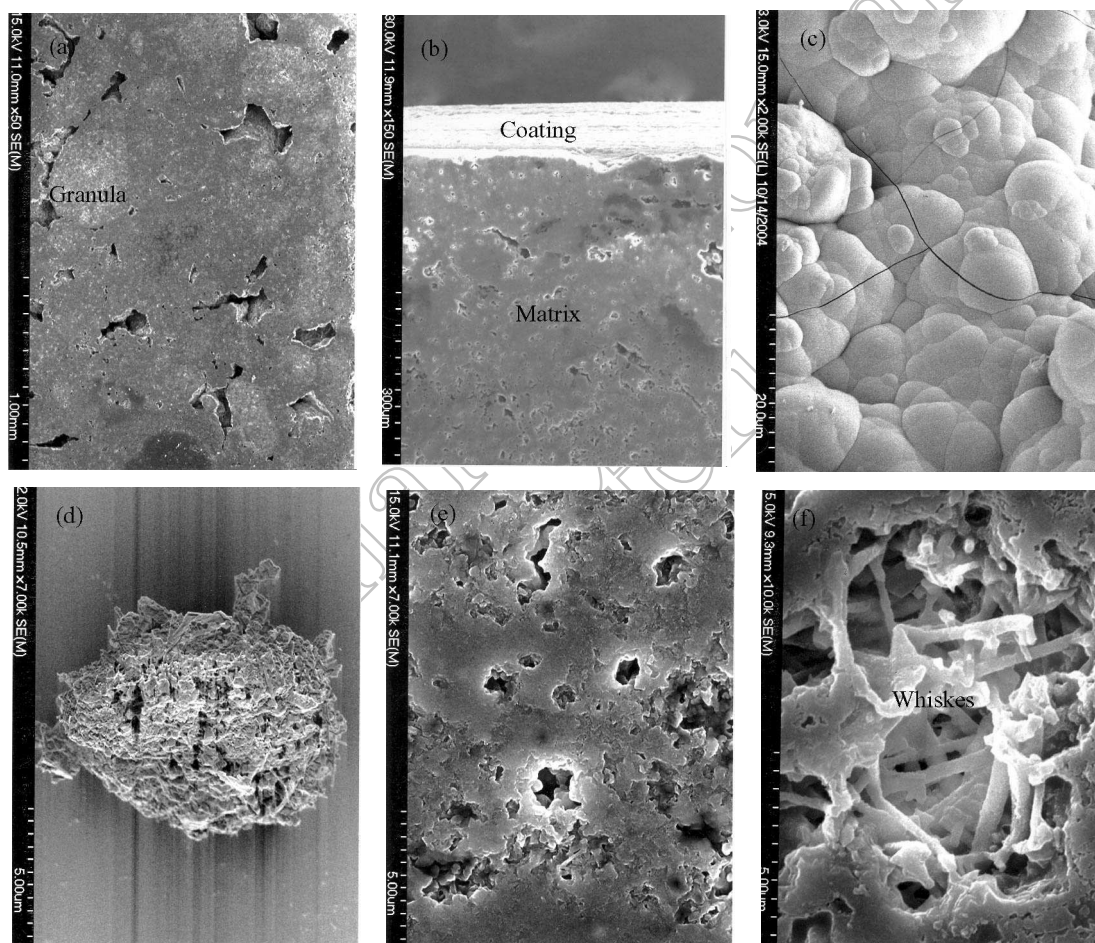


图 3  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  composites

(a) Granulae and coarse pores; (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  coating; (c) CVI  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; (d)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  particle; (e) Fine pores; (f) Whiskers

### 3.3 力学性能分析

测得  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  试样弯曲强度、密度和气孔率如表 3 所示.

表 3 试样的弯曲强度、密度、开气孔率

Table 3 Flexural strength, density and open porosity of the samples

	Flexural strength/MPa	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Open porosity/%
1	94.04	2.28	14.2
2	91.84	2.31	13.2
3	63.22	2.11	22.6
4	64.26	2.31	17.2
5	54.03	2.30	14.3
6	52.57	2.15	22.1

Samples 3,4 heat-treated at  $1400^\circ\text{C}$ ; Samples 5,6 heat-treated at  $1400^\circ\text{C}$

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  试样的弯曲强度最高为 94MPa, 密度为  $2.2\sim 2.3\text{g}/\text{cm}^3$ , 开气孔率为 13%~22%.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  材料的弯曲强度取决于试样的显微结构, 包括颗粒团间和颗粒团内沉积效果. 如果颗粒团间结合不够致密, 气孔尺寸偏大 (如图 3(a)), 或气体反应速度太快, 试样内部尚未充分渗透, 表面已沉积上多层氮化硅涂层 (如图 3(b)), 都会导致材料强度偏低; 反之如果材料沉积均匀致密, 残留气孔小且分布均匀, 容易实现较高强度. 密度和气孔率也影响试样弯曲强度, 沉积增重多, 密度高, 气孔率小, 强度也会提高. 通过减小造粒尺寸以减小预制体气孔尺寸, 增加稀释气体提高渗透效果两种途径可以提高材料的强度. 高温热处理降低了材料的弯曲强度, 这是因为硅溶胶粘结剂高温下挥发, 削弱了氮化硅颗粒间结合和颗粒团间结合, 导致材料强度下降.

### 3.4 介电性能分析

试样在室温下介电常数随频率变化曲线如图 4 所示, 测试频率范围为  $10^3\sim 3\times 10^7\text{Hz}$ . 由图 4 可见试样介电常数随测试频率增大而减小, 其稳定值在 4.1~4.8 之间. 当外加电场频率很低, 趋于 0 时, 材料中的各种极化都能跟上外加电场变化, 介电常数达到最大值. 当外加电场频率逐渐升高时, 松弛极化在某一频率开始跟不上外加电场的变化, 松弛极化对介电常数的贡献逐渐减小, 因而介电常数随频率的升高而减小. 如图大约在  $< 10^4\text{Hz}$  范围内, 介电常数值随测试频率上下波动, 可视为松弛极化频率接近外加电场频率, 发生“共振”,

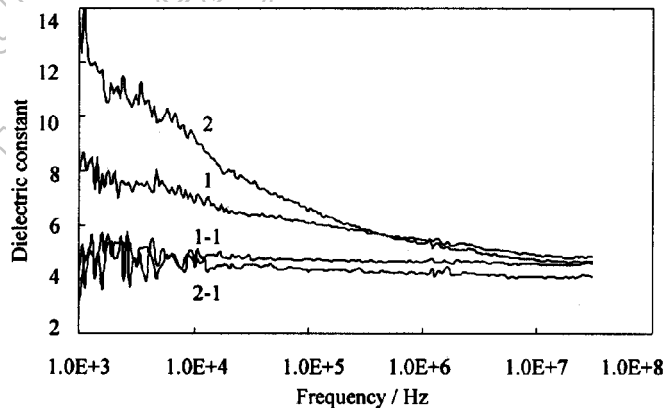


图 4 试样室温介电常数随频率变化的关系曲线

Fig. 4 Dielectric constants of the samples vs frequency at room temperature

Samples 1-1,2-1 are samples 1,2 heat-treated at  $1400^\circ\text{C}$ , respectively

尤其是试样热处理后, 硅溶胶粘结剂挥发, 微米级氮化硅粉出现部分悬挂键, 弱束缚大量空间电荷, 导致介电常数值波动加剧<sup>[11]</sup>. 当频率很高时, 介电常数仅由位移极化决定, 趋于最小值. 试样热处理可以除去  $\text{NH}_4\text{Cl}$  等杂质, 降低介电常数, 使其趋于稳定.

### 3.5 不同氮化硅透波材料性能对比

$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  透波材料和其他氮化硅透波材料性能对比如表 4 所示. 反应烧结氮化硅强度虽高, 但介电常数也较高<sup>[1,4,13]</sup>; 烧结纳米氮化硅无需添加烧结剂, 但纳米氮化硅粉存在悬挂键, 导致介电常数相对较高<sup>[12,13]</sup>; 材料密度相同时, 烧结过程中引入二氧化硅可以降低介电常数<sup>[12]</sup>, 引入氮化硅晶须可以提高材料强度<sup>[15]</sup>. 相对而言, 采用化学气相渗透颗粒预制体制备的氮化硅透波材料具有原料易获取, 成本低廉, 纯度高, 微结构可设计, 无变形, 近净尺寸成型等优点, 能同时满足机械性能和透波性能, 是一种很有前途的透波材料.

表 4 部分氮化硅透波材料性能对比

Table 4 Comparison of some silicon nitride radome materials' properties

	Materials	Flexural strength/MPa	Dielectric constant
1	$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$	94	4.84(30MHz)
2	$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$	91	4.69(30MHz)
1-1	$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$	64	4.57(30MHz)
2-1	$\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$	63	4.10(30MHz)
3	Sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$ <sup>[1]</sup>	500	7~8
4	Reaction sintered $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[4]</sup>		5.6(8~10GHz)
5	Sintered nano $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>[12]</sup>	89	4.8~5.7
6	SION nanocomposite <sup>[13]</sup>	190	4.78~5.00
7	SIBALON composite <sup>[14]</sup>		7.47(8.5GHz), 7.14(35GHz)
8	Electromagnetic window <sup>[15]</sup>	85	4.03

## 4 结论

1. 采用  $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$  反应体系渗透  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒预制体制备  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  透波材料. XRF 测试表明试样主要含有 Si、N、O 三种元素. 试样主要成分为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  和 CVI  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

2. XRD 测试表明试样主要组成为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和非晶态氮化硅和  $\text{SiO}_2$ , 并有微量的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和晶体 Si. 高温热处理可使非晶沉积物转变为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

3. 试样的弯曲强度最高为 94MPa, 密度为  $2.2\sim 2.3\text{g/cm}^3$ , 开气孔率为 13%~22%, 颗粒团间结合不佳, 残留较多大气孔限制了材料强度的提高.

4. 试样介电常数随测试频率升高而降低, 最终趋于稳定, 稳定值为 4.1~4.8, 高温处理可降低介电常数. 试样介电性能接近或优于国内外其他氮化硅透波材料.

## 参考文献

- [1] Barta J, Manela M, Fische R. *Materials Science and Engineering*, 1985, **71**: 265-272.

- [2] Chen Dianying, Zhang Baolin, Zhuang Hanrui, *et al.* *Ceramics International*, 2003, **29**: 363–364.
- [3] Yang Jianfeng, Deng Zhenyan, Ohji Tatsuki. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**: 371–378.
- [4] Walton J D, JR. *American Ceramic Society Bulletin*, 1974, **53 (2)**: 255–258.
- [5] Fitzer Erich, Hegen Dieter. *Angewandte Chemie International*, 2003, **18 (4)**: 295–304.
- [6] Richard D. Veltri, Francis S. Galasso. *Journal of American Ceramic Society*, 1990, **73 (7)**: 2137–2140.
- [7] Hoyt Joel T, Yang J M. *SAMPE Journal*, 1991, **21 (2)**: 11–17.
- [8] 刘永胜, 成来飞, 张立同, 等 (LIU Yong-Sheng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (5)**: 1208–1214.
- [9] Doi H, Kikuchi N, Oosawa Y. *Materials Science and Engineering*, 1988, **105-106 (2)**: 465–480.
- [10] Niihara Koichi, Hirai Toshio. *Journal of Materials Science*, 1976, **11 (4)**: 604–611.
- [11] 王 涛, 张立德. 科学通报, 1994, **39 (11)**: 983–985.
- [12] 郭文利, 徐廷献, 李爱华 (Guo wenli, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31 (7)**: 698–701.
- [13] Gilde Gary, Patel Parimal, Clifford Hubbard, *et al.* *SION low dielectric constant ceramic nanocomposite*. United States Patent, 501/96.5, 5677252. Oct.14,1997.
- [14] Dodds Gerald C, Tanzilli, Richard A. *Silica, boron nitride, aluminum nitride, alumina composite, article and method of making same*. United States Patent, 501/96.1, 5891815. Apr.6,1999.
- [15] Talmy Inna G, Martin Curtis A, Haught Deborah A, *et al.* *Electromagnetic window*. United States Patent, 501/95.3, 5573986. Nov.12,1996.

## Characterization and Properties of $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$ Radome Material Prepared by Chemical Vapor Infiltration

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

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

**Abstract:**  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  radome material was prepared by chemical vapor infiltration (CVI) with  $\text{SiCl}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2$  systems. XRF analysis shows the specimen mainly contains Si, N, O three kinds of elements. XRD patterns indicate the sample consists of  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , amorphous deposit, noncrystalline  $\text{SiO}_2$ , small amount of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  and Si. Amorphous deposit can be converted into  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  by high temperature heat treatment. SEM photographs show weak bonding and large pores exist among granulae. Maximum flexural strength of the samples is 94MPa, and dielectric constants are between 4.1 and 4.8.

**Key words**  $\text{Si}_3\text{N}_{4\text{p}}/\text{Si}_3\text{N}_4$  radome material; chemical vapor infiltration (CVI); flexural strength; dielectric constant