复合材料学报 第23卷 第6期 12月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 6 December 2006

文章编号: 1000-3851(2006)06-0144-05

C/SiC材料表面Si/SiC涂层及其对基底结构的影响

李俊生, 张长瑞*, 曹英斌, 张玉娣
(国防科技大学 航天与材料工程学院 新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 采用泥浆预涂层反应法在C/SiC复合材料表面制备Si/SiC涂层。通过理论计算和实验确定了制备致密不开裂涂层的泥浆配比; 研究了埋粉烧结和气相硅真空反应烧结2种不同烧结气氛对Si/SiC涂层微观形貌和成分的影响; 比较了单涂层和双涂层2种不同涂层制备方法对C/SiC复合材料基底结构的影响; 用SEM观察涂层形貌, 用XRD分析涂层成分与晶体结构。结果表明: 泥浆中C∶Si(质量比)在1∶1.25左右制备的涂层不开裂; 埋粉烧结制备的涂层成粉, 而气相硅真空反应烧结制备的涂层致密且与基底结合好; 单涂层法制备涂层后基底材料致密度高, 而双涂层法制备涂层后基底仍然保持多孔结构。

关键词: Si/SiC涂层; 埋粉烧结; 真空反应烧结
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

Si/SiC coatings on C/SiC composites and their effects on the structure of the substrate

LI Junsheng, ZHANG Changrui*, CAO Yingbin, ZHANG Yudi
(State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Si/SiC coatings were prepared on C/SiC composites by a slurry-precoating reaction process. The slurry components with which non-cracked coatings were prepared were concluded through theoretical calculation and experiments. The effects of powder embedded sintering and vapor silicon vacuum-reaction-sintering atmosphere on the morphology and components of the Si/SiC coatings were studied. The effects of single-coating-process (SCP) and double-coating-process (DCP) on the structure of the substrate were compared. The micrographs of the coatings were observed by SEM. The components and crystal structure of the coatings were analyzed by XRD. The results show that the non-cracked coatings prepared with slurry in which the mass ratio of C∶Si is 1∶1.25 and the coatings prepared by vapor silicon vacuum-reaction-sintering are dense and strongly bonded with the substrate, while the coatings prepared by powder embedded sintering become powder. The structure of the substrate becomes denser than the coatings prepared by SCP, while the substrate remaines porous after being coated by DCP.

Keywords: Si/SiC coatings; powder embedded sintering; vacuum reaction sintering

C/SiC复合材料具有低密度、高比刚度、低热膨胀系数等特点, 是制备轻质反射镜坯体的理想材料[1-4]。先驱体浸渍裂解法(PIP)制备C/SiC复合材料具有工艺简单、成本低的优点, 但PIP法制备的C/SiC复合材料表面孔隙率很高[5,6], 利用CVD法直接在其表面制备致密的SiC涂层时需要反复的沉积研磨, 制备周期长; 此外C/SiC复合材料与CVD SiC的热膨胀系数相差大, 直接在C/SiC复合材料表面用CVD法制备SiC涂层时因热应力过大很容易造成涂层开裂[7-12]。采用泥浆预涂层反应法在C/SiC复合材料的表面制备Si/SiC涂层作为C/SiC复合材料与CVD SiC涂层之间的过渡层可以有效地解决上述问题。国内外有关泥浆法制备Si/SiC涂层的研究报道甚少, 仅有2篇文献报道过张玉娣等人采用泥浆预涂层反应法在C/SiC复合材料表面制备Si/SiC涂层[13,14]。本文作者在张玉娣等人的研究基础上, 进一步研究了泥浆配比、不同高温烧结气氛对涂层性能的影响; 为了保证基底材料的多孔轻质结构, 比较了单涂层法(SCP)和双涂层法(DCP)2种不同涂层制备方法对基底结构的

收稿日期: 2005-11-30; **收修改稿日期**: 2005-04-24
基金项目: 国防预研资助项目(41312011002)
通讯作者: 张长瑞, 教授, 博士生导师, 主要从事陶瓷基复合材料研究 E-mail: ruizhang84@hotmail.com

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

影响。

1 实 验

1.1 实验过程

采用 PIP 法制备 C/ SiC 复合材料基底。C/ SiC 复合材料基底的密度为 1.75 g/ cm^3, 尺寸为 5 cm × 10 cm ×1 cm。将基底材料研磨找平、超声清洗、干燥后待用。

制备 Si/ SiC 涂层的工艺流程如图 1 所示。

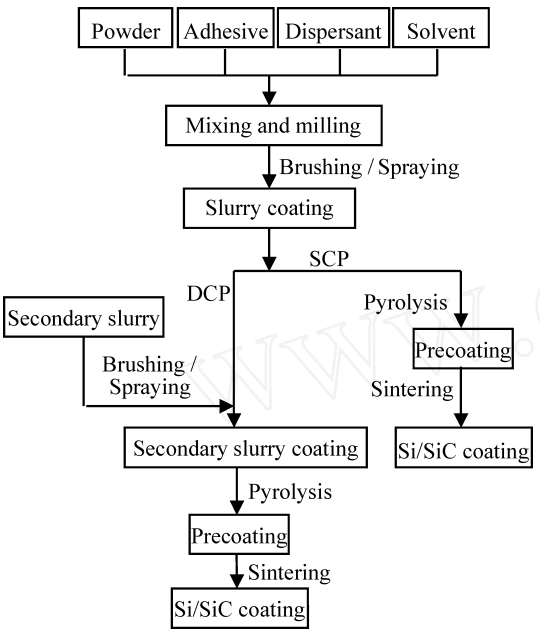

图 1 单涂层法和双涂层法制备 Si/ SiC 涂层工艺流程图

Fig. 1 Schematic procedure of Si/ SiC coatings prepared by SCP and DCP

单涂层法制备 Si/ SiC 涂层的工艺流程: 按一定比例称取 C 粉、Si 粉、α- SiC 粉、有机粘结剂、分散剂、溶剂, 利用湿法球磨 24 h 后形成泥浆。将泥浆均匀地涂刷或喷涂在 C/ SiC 复合材料的上下表面, 干燥后得泥浆涂层。在 N_2 保护下使涂层中有机粘结剂裂解得预涂层, 高温烧结得 Si/ SiC 涂层。

双涂层法与单涂层法不同的是: 在基底上涂覆一层由 C 粉、α- SiC 粉混合球磨制备的一级泥浆之后, 再涂覆一层由 Si 粉、α- SiC 粉混合球磨制备的二级泥浆。

1.2 结构与性能表征

采用扫描电镜观察涂层的形貌, 采用 XRD 分析涂层成分与晶体结构, 采用排水法测密度。

2 结果与讨论

2.1 泥浆配比的优化

泥浆的成分决定了涂层的成分和性能。泥浆主要由 C、SiC、Si、甲基纤维素(MC) 和水组成。MC 是粘结剂, 其作用是将泥浆中 C、Si、SiC 颗粒与基底材料粘结在一起。实验结果表明泥浆中 MC 的含量控制在 10 wt %较为合适。C 和 Si 反应生成 SiC 的反应式如下:

	C +	Si =	SiC
分子量/ g	12	28	40
密度/ (g·cm^{-3})	2.00	2.33	3.21
摩尔体积/ (cm^3·mol^{-1})	6.00	12.02	12.46

由上述反应式可知, 硅碳原位反应生成碳化硅将产生 69 %的体积收缩率; 碳与环境中的气相 Si 反应将产生 207.6 %的体积膨胀率。硅碳原位反应产生的体积膨胀率大于碳与环境中气相硅反应产生的体积收缩率和涂层中残留的孔隙之和时将在涂层内产生应力, 体积膨胀超过一定值时将使得涂层内应力大于其强度造成涂层开裂。通过计算可知当 C 和 Si 按质量比 1 ∶1.25 配制泥浆时, 硅碳原位反应产生的体积收缩率正好等于碳与气相硅反应产生的体积膨胀率。此外泥浆中溶剂挥发后残留的孔隙及粘结剂裂解后残留的孔隙很难精确计算, 本研究在上述计算的基础上通过实验确定制备致密不开裂涂层的泥浆配比。表 1 是不同泥浆配比制备涂层的结果。实验结果表明泥浆中 C ∶Si (质量比) 为 1 ∶1.25 左右时制备的涂层不开裂, 如泥浆 CS1、CS2; 泥浆中 C 含量为50 wt %时因剩余的 C 与气相硅反应产生的体积膨胀率太大造成涂层开裂。下面针对泥浆 CS2 制备的涂层进行进一步研究。

表 1 不同泥浆配比制备涂层的结果

Table 1 The coatings prepared with different slurries

No. of slurries	The components of slurries/ wt %				Surface morphology of the coatings
	C	Si	SiC	MC	
CS1	20	40	30	10	Non-cracked
CS2	30	30	30	10	Non-cracked
CS3	50	10	30	10	Cracked

Note: all of above coatings were fabricated by SCP and vacuum-reaction sintered in silicon vapor

2.2 高温烧结气氛对涂层微观形貌和成分的影响

用指甲即可很容易将泥浆涂层裂解后得到的预涂层与基底材料剥离, 可见预涂层与基底材料的结

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

合很弱。这是因为裂解温度只有 900 ℃, 泥浆中的硅和碳还没有发生反应而且碳化硅颗粒也没有烧结, 预涂层与基底材料的结合属于物理结合。为了提高涂层与基底之间的结合性能需要进一步将预涂层高温烧结。高温烧结时硅熔融后在涂层内铺展开来, 将预涂层中的 SiC 连接起来形成一体; 同时 Si 向基底渗透形成过渡结构, 提高涂层与基底的结合强度; 此外, 泥浆中的 C 与 Si 反应生成 β- SiC, 得到化学结合的涂层[15,16]。

不同气氛中高温烧结制备的涂层性能有很大差异。将预涂层包埋在 Si 粉、SiC 粉、Al_2O_3 粉混合球磨制成的混合粉体中, 1450～1800 ℃高温烧结制备的涂层以粉的形式存在, 用刷子即可从基底材料上扫掉。而在气相 Si 环境中, 真空高温处理温度为 1450～1600 ℃, 系统总压小于 0.1 MPa, 烧结时间为 10～20 min, 制备的涂层与基底材料粘结牢固, 这一点可以从涂层的附着力试验中得到佐证。在测定涂层的附着力实验中均为涂层与夹具的粘结处断裂, 而涂层与夹具粘结的强度也达到了 15 MPa, 由此可以断定涂层与基底的粘接强度大于 15 MPa。而且由图 2 可以看出气相硅反应烧结制备的涂层致密。图 2(a)、2(b) 分别是气相硅真空反应烧结制备涂层抛光前后的电镜照片。由图 2(a) 可见, 涂层泥浆中的 α- SiC 与反应生成的 β- SiC由于晶粒长大而形成连续相, 二者很难区分开; 颗粒之间微小的孔隙由游离 Si 来填充, 涂层表面未见有明显的孔洞和裂纹。由图 2(b) 可见, 涂层抛光后在高倍电镜下观察没有发现微裂纹和孔隙。

图 3 是埋粉烧结和气相硅真空反应烧结制备涂层的 XRD 谱图。埋粉烧结时预涂层包埋在含有大量 Si 粉的混合粉体中, 且涂层泥浆中的 Si 相对于 C 过量, 但由图谱 3(a) 可见, 埋粉烧结涂层的图谱中有归属于 C 的特征峰 (2θ= 26.5°)。这可能是因为埋粉烧结制备的涂层成粉、而粉粒之间的孔隙很大, XRD 分析测试时, X 射线透过涂层照射到了基底中的 C。同时可见, 埋粉烧结涂层的 XRD 谱图中没有 Si 特征峰。在常压下 Si 熔融后再降温不会结晶, 此外, 由于埋粉中存在 Al_2O_3 使得涂层中的 Si 更加不可能结晶, Si 在涂层中没有起到"粘结剂"的作用, 无法将涂层中的 SiC 颗粒粘结起来形成一体, 因此涂层成粉。

气相硅真空反应烧结时, 降温后 Si 蒸汽可以

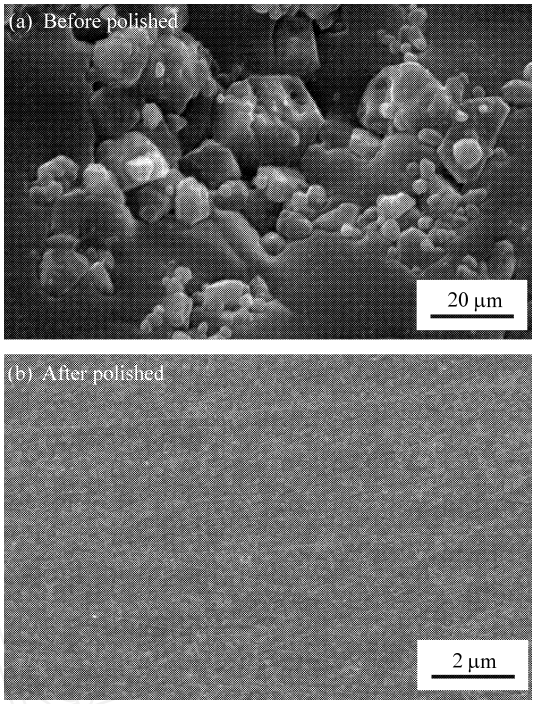

图 2　气相硅真空反应烧结涂层表面抛光前后电镜照片

Fig. 2　SEM surface micrographs of the coatings vacuum- reaction sintered in silicon vapor before and after being polished

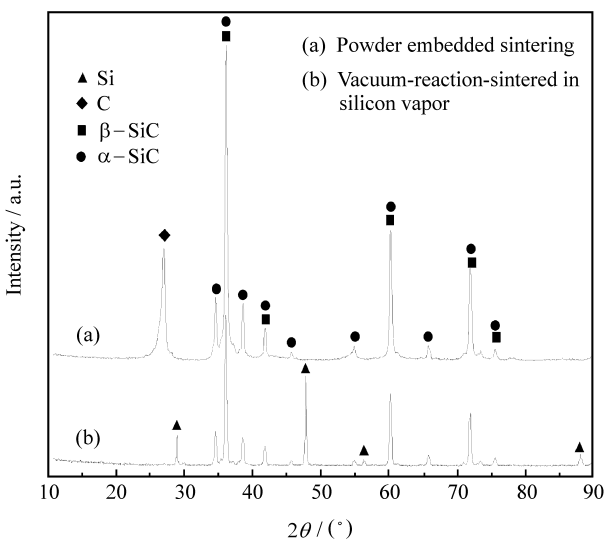

图 3　埋粉烧结和气相硅真空反应烧结涂层的 XRD 谱图

Fig. 3　XRD pattern of coatings sintered in powder and vacuum- reaction sintered in silicon vapor

在涂层中结晶而将涂层中的 SiC 颗粒连接起来形成一体, 从而得到致密的 Si/ SiC 涂层。由图谱 3(b) 可见, 气相硅真空反应烧结制备涂层的图谱中有 α- SiC 的特征峰 (2θ= 34.1°, 35.6°, 38.1°, 41.4°, 45.3°, 54.6°, 60°, 65.6°, 71.1°, 75.5°)、β- SiC 的

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

特征峰(2θ= 35.6°, 41.1°, 60°, 71.7°, 75.5°)和 Si 的特征峰(2θ= 28.4°, 47.3°, 56.1°, 88°)。由此可以判定气相硅真空反应烧结制备的涂层由α- SiC、β- SiC 及少量的 Si 组成。α- SiC 来自泥浆中添加的α- SiC 粉, β- SiC 是由硅碳反应生成的[6]。涂层中 C 与 Si 反应膨胀后仍然残留少量的微小孔隙, 在孔径足够小时, Si 蒸汽由于毛细管凝聚现象而在孔隙内部凝聚成液相, 随温度降低, 液相硅结晶而填充涂层中的微小孔隙, 得到致密的 Si/ SiC 涂层[15,16]。

2.3 涂层制备方法对基底材料结构的影响

为满足反射镜轻量化的设计要求, 必须保持反射镜基底材料的轻质结构。在气相硅真空反应烧结过程中 Si 向基底内部扩散, 填充基底内的孔隙, 将导致基底材料密度的增加。分别采用单涂层法和双涂层法 2 种方法制备 Si/ SiC 涂层。结果表明, 2 种方法制备的涂层形貌和成分类似, 均比较致密, 且与基底结合良好; 但当涂层厚度相同(约180 μm)时, 单涂层法制备涂层后基底材料致密度高, 而双涂层法制备涂层后基底仍然保持多孔结构。表 2 是 2 种不同方法制备涂层前后 C/ SiC 基底材料的密度。

表 2 不同方法制备涂层前后 C/ SiC 基底材料密度

Table 2 Density of C/ SiC substrate before and after being coated by different methods

Materials	Density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Increase of density/ %
C/ SiC	1.75	-
C/ SiC coated by SCP	2.41	37.7
C/ SiC coated by BCP	2.01	14.9

图 4 是 2 种方法制备涂层后基底的断口形貌。可见, 单涂层法制备涂层后基底内部孔隙较少, 基底材料密度增加 37.7 %; 双涂层法制备涂层后基底内部孔隙较多, 仍然保持多孔结构, 基底材料密度增加 14.9 %。单涂层法制备涂层过程中, 在气相硅真空反应烧结时, 由于预涂层中有大量的孔隙, 气相 Si 通过涂层表面的孔隙迅速向基底内部扩散, 由于毛细管凝聚现象在基底内部的微小孔洞中凝聚为液相, 随温度降低液相硅结晶而填充基底内部孔洞, 从而导致基底材料的密度显著增加。双涂层法制备涂层过程中, 在气相硅真空反应烧结时, 二级泥浆中的 Si 熔融后封闭涂层表面的孔隙, 阻断气相硅向基底内部扩散的路径, 同时由于基底材料的孔隙半径较小, 液相 Si 向基底内部的渗透速度远低于气相 Si 的扩散速度, 从而有效地阻止了 Si 向基底内部的渗透, 保证了基底材料的多孔结构。

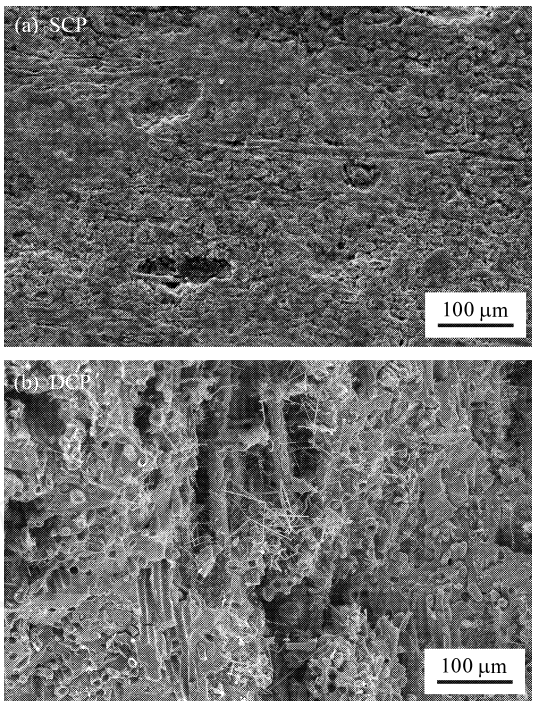

图 4 不同方法制备涂层后 C/ SiC 基底断口形貌

Fig. 4 The profile micrographs of C/ SiC substrate after being coated by different methods

3 结 论

(1) 泥浆中 C∶Si(质量比)在 1∶1.25 左右制备的涂层致密不开裂。

(2) 埋粉烧结制备的涂层成粉状, 与基底粘结强度差。

(3) 在气相 Si 环境中, 真空高温处理温度为 1450～1600 ℃, 系统总压小于 0.1 MPa, 烧结时间为 10～20 min, 制备的涂层致密无裂纹, 抛光后呈镜面; XRD 分析主要由α- SiC、β- SiC 及少量的 Si 组成。

(4) 单涂层法制备涂层后基底结构致密度高、密度增加 37.7 %; 而双涂层法可以有效地减缓 Si 向基底内部的扩散速度, 制备涂层后基底仍然保持多孔结构, 密度增加 14.9 %。

参考文献:

[1] Papenburg U, Pfrang W, Kutter G S, Mueller C E, Kunkel B P, Deyerler M, Bauereisen S. Optical and optomechanical

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

ultralightweight C/SiC components [C] // Stahl H P. Proceedings of SPIE 3782. Bellingham, WA: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1999: 141 - 156.

[2] Mueller C E, Papenburg U, Goodman W A, Jacoby M T. C/SiC high-precision lightweight components for optomechanical applications [C] // Kahan M A. Proceedings of SPIE 4198. Bellingham, WA: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2001: 249 - 259.

[3] Deyerler M, Pailer N M, Wagner R, Mueller C E. Ultralightweight mirrors: Recent developments of C/SiC [C] // Dierickx P. Proceedings of SPIE 4003. Bellingham, WA: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2000: 73 - 79.

[4] Harnisch B, Kunkel B, Deyerler M, et al. Ultra-lightweight C/SiC mirrors and structures [J]. Esa Bulletin, 1998, 95: 108 - 112.

[5] 张长瑞, 陈朝晖, 张 凌, 等. 先驱体转化法制备碳纤维增强碳化硅复合材料的研究 [J]. 复合材料学报, 1994, 11(3): 26 - 32.
Zhang Changrui, Chen Zhaohui, Zhang Ling, et al. Study on fabrication of C/SiC by using polycarbosilane as precursor [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1994, 11(3): 26 - 32.

[6] 间 科, 陈朝晖, 马青松, 等. 裂解工艺对先驱体转化制备 C_f/SiC 材料结构与性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(5): 57 - 61.
Jian Ke, Chen Chaohui, Ma Qingsong, et al. Effect of pyrolysis processes on the microstructure and mechanical properties of C_f/SiC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(5): 57 - 61.

[7] Goela J S, Pickering M A, Cohen L M. Fabrication of CVD-SiC thin shells for X-ray optic applications [C] // Hoover R B. Proceedings of SPIE 3766. Bellingham, WA: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1999: 338 - 349.

[8] Kim Dong-Joo, Choi Doo-Jin. Microhardness and surface roughness of silicon carbide by chemical vapor deposition [J]. J Mater Sci Letters, 1997, 16(4): 286 - 289.

[9] 徐智谋, 郑家燊, 刘宏芳, 等. 化学镀制备功能梯度材料的实验研究 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 66 - 70.
Xu Zhimou, Zheng Jiashen, Liu Hongfang, et al. Investigation of production of functionally gradient material by electroless plating [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(4): 66 - 70.

[10] 张 青, 成来飞, 张立同, 等. 高温处理对 3D C/SiC 复合材料热膨胀性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 124 - 128.
Zhang Qing, Cheng Laifei, Zhang Litong, et al. Effects of heat treatment on thermal expansion of 3D C/SiC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 124 - 128.

[11] 徐千军, 余寿文. 梯度功能涂层的剥落现象分析与梯度分布的优化 [J]. 复合材料学报, 1998, 15(4): 113 - 118.
Xu Qianjun, Yu Shouwen. Spalling analysis of functional graded film/substrate structure and the optimization for the gradient distribution [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1998, 15(4): 113 - 118.

[12] 王保林, 韩杰才, 杜善义. 热冲击作用下基底/涂层结构的应力分析及结构优化 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(1): 125 - 130.
Wang Baolin, Han Jiecai, Du Shanyi. Thermal stress analysis and optimization of substrate/coating structure under thermal shock [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1999, 16(1): 125 - 130.

[13] 张玉娣, 张长瑞, 李俊生. C/SiC 陶瓷基复合材料表面 Si/SiC 涂层制备 [J]. 材料工程, 2004(10): 29 - 31.
Zhang Yudi, Zhang Changrui, Li Junsheng. Preparation of Si/SiC coating on C/SiC ceramic matrix composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2004(10): 29 - 31.

[14] 张玉娣, 张长瑞, 周新贵, 等. 反应法制备 SiC 涂层组成与结构 [J]. 国防科技大学学报, 2005(1): 16 - 19.
Zhang Yudi, Zhang Changrui, Zhou Xingui, et al. Components and structure of SiC coating fabricated by the reaction method [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2005(1): 16 - 19.

[15] 李爱菊, 尹衍升, 甄玉花, 等. (SiC, TiB_2)/B_4C 复合材料的烧结机理 [J]. 复合材料学报, 2004, 21(4): 129 - 133.
Li Aiju, Yin Yansheng, Zhen Yuhua, et al. Sintering mechanism of (SiC, TiB_2)/B_4C composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 129 - 133.

[16] Ramanathan S, Parasad R, Gupta C K. Reaction sintering studies of silicon carbide [J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 1989, 48(46): 107 - 110.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net