

文章编号 :1001 - 2486(2005)01 - 0016 - 04

反应法制备 SiC 涂层组成与结构*

张玉娣, 张长瑞, 周新贵, 曹英斌, 李俊生

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要 采用反应法在 C/SiC 复合材料表面制备 SiC 致密涂层, 利用 XRD 分析涂层的组分及晶体结构, 利用扫描电镜及金相显微镜观察涂层的断口及表面形貌, 并对涂层形成过程进行了分析。结果显示: 涂层主要由 SiC 及少量的游离 Si 组成, 致密不开裂的 SiC 涂层与 C/SiC 复合坯体之间有很好的梯度过渡结构; 相反, 涂层与坯体之间如果没有形成过渡层, 涂层会因热残余应力过大而开裂; 反应法制备不开裂 SiC 涂层与 CVD SiC 涂层有很好的热匹配性, 同时在其表面制备的 CVD SiC 涂层无点缺陷。

关键词 碳化硅涂层; 反应法; 微观结构; 匹配

中图分类号: TB321 文献标识码: A

The Components and Structure of SiC Coating Fabricated by the Reaction Method

ZHANG Yu-di, ZHANG Chang-rui, ZHOU Xin-gui, CAO Ying-bin, LI Jun-sheng

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract SiC coating is prepared successfully on C/SiC ceramic matrix composites by the reaction method. The phase structure and components of the coating are investigated by XRD. The profile and surface micrograph are observed by SEM and optical metallography microscopy, and the forming course of SiC coating is analyzed. The result shows the main component of the coating is SiC and a little of Si. There is a good gradient structure and no obvious interface between the uncracked SiC coating and C/SiC substrate. On the contrary, if there were no gradient structure, the SiC coating would crack because of the great residual stress. The uncracked SiC coating prepared by the reaction method matched with CVD SiC coating excellently. At the same time, the CVD SiC coating fabricated on it has no dot defect.

Key words SiC coating; reaction method; microstructure; match

短切 C 纤维或增强 SiC 陶瓷基复合材料具有低密度、高比刚度、低热膨胀系数、高导热性以及适当的强度、硬度、宏观各向同性及可设计性等特点, 已成为轻质反射镜镜体材料的一个重要研究方向。然而 C/SiC 复合材料是一种多相材料, 要制备轻质反射镜, 必须在其表面制备一层致密的 CVD SiC 涂层。先驱体转化法(PIP)是制备 C/SiC 复合材料的一种常用的方法, 它有着工艺简单、成本低的优点, 但采用 PIP 工艺制备的 C/SiC 材料表面由于先驱体裂解过程中始终有小分子放出而残留很多孔洞, 直接在其表面制备 CVD SiC 涂层, 必然会导致涂层表面相应的残留点缺陷, 需反复沉积并研磨后才能制备满足性能要求的 CVD SiC 涂层, 增加了制备周期和成本。此外, C/SiC 复合材料与 CVD SiC 涂层的膨胀系数有很大的差异, 直接制备的涂层还可能由于膨胀系数不匹配引起的较大残余应力而开裂。为了解决这两方面的问题, 一般在 CVD SiC 涂层与 PIP 制备 C/SiC 复合材料之间制备一层过渡层。

1 实验

1.1 涂层制备工艺

将 C/SiC 复合材料表面研磨找平、超声清洗、干燥后待用。见图 1, SiC 涂层制备工艺过程如下: 将

* 收稿日期 2004 - 09 - 13

基金项目: 国家部委资助项目(41312011002)

作者简介: 张玉娣(1976—)女, 博士生。

一定比例的石墨粉体、Si 粉、SiC 粉、有机粘结剂 MC 充分混合,选用一定的溶剂作为球磨介质,球磨 24h 后形成泥浆。将泥浆均匀地涂刷或喷涂在 C/SiC 复合材料的外表面,干燥后放入裂解炉中,在 N_2 气保护、 $1000^\circ C$ 下使涂层中有机粘接剂缓慢裂解得到泥浆预涂层;然后将样品置于石墨坩埚中,在 $1450 \sim 1600^\circ C$ 真空条件下烧结得到反应生成的 SiC 涂层。

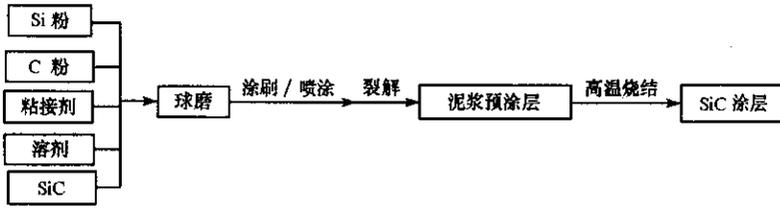


图1 反应法制备 SiC 涂层工艺流程图

Fig.1 Schematic procedure of SiC by reaction method

1.2 结构与性能表征

采用扫描电镜及光学金相显微镜观察涂层的表面及断口形貌,用 X 射线衍射分析仪(XRD, SIEMENS D500 型)测定涂层的成分及其晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 涂层成分分析

采用反应法制备的 SiC 涂层表面为具有金属光泽的银灰色,涂层研磨抛光后呈镜面效果,研磨抛光过程发现,采用金刚石研磨膏研磨涂层,磨削速度非常慢,从而可以断定涂层硬度和模量比较大。图 2 (a)、(b)分别为泥浆有无添加 α -SiC 粉末所制备涂层的 XRD 图。

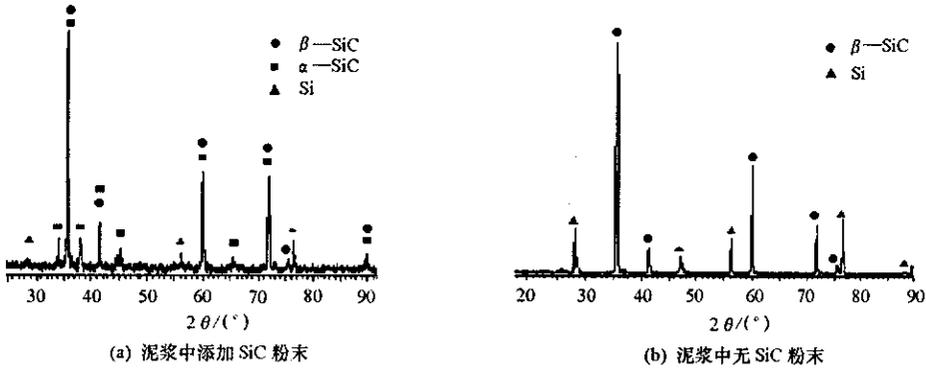


图2 涂层 XRD 分析图谱

Fig.2 XRD patterns of coating

从涂层的 X 射线衍射图谱(图 2(a))可以看出涂层的主要成分是 α -SiC 和 β -SiC,同时含有少量的 Si。 α -SiC 来自泥浆组分中添加的 α -SiC 微粉, β -SiC 是硅碳反应生成的,此外,由于泥浆涂层中孔隙很难准确设计,涂层中反应膨胀后仍然残留少量的孔隙,这些孔隙由自由 Si 填充,因而从 XRD 谱图中可见有较小的 Si 特征峰出现。由于 α -SiC 和 β -SiC 的很多特征峰重叠,从图 2(a)很难断定反应生成的是否完全为 β -SiC;图 2(b)为泥浆组分中未添加 SiC 粉末的涂层 XRD 衍射图,可以看出,高温 Si 与 C 反应烧结生成的为结晶性很好的 β -SiC。

2.2 涂层的形貌分析

图 3 为制备 SiC 涂层的表面及断口形貌图。从涂层的原始形貌(图 3(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,颗粒之间微小的孔隙由游离硅来填充,涂层表面未见有明显的孔洞和裂纹。从涂层研磨后的形貌(图 3(b))可见涂层比较均匀,主要由 SiC(灰色)和少量的游离 Si(白色)组成,涂层比较致密,达到了对 C/SiC 坯体表面致密化封孔的目的。

从涂层的断口形貌(图 3(c))可见涂层与坯体之间结合较好,二者之间无明显界面存在,主要是由于有部分气相 Si 扩散到坯体内部,填充在坯体内表面的孔隙中或部分与坯体中少量裸露的 C 发生反

应,从而形成了坯体内部到涂层逐渐致密的梯度过渡结构,缓解了二者之间的残余热应力,因而涂层未出现开裂,这一点从图3(b)涂层抛光后照片可得到验证。

图3(d)、(e)分别为开裂涂层的表面及断口金相照片,当预涂层泥浆中C含量太高或者太低时,所制备的涂层表面均会严重开裂,从断口形貌可见,涂层与C/SiC坯体之间有明显的界面,与不开裂涂层断口(图3(c))相比,二者之间没有形成梯度过渡区,由于反应生成的SiC涂层与C/SiC坯体的膨胀系数存在很大的差异,在制备温度下降到室温的过程中,二者之间会有热失配,导致涂层产生裂纹,严重时还会出现整体剥落现象。

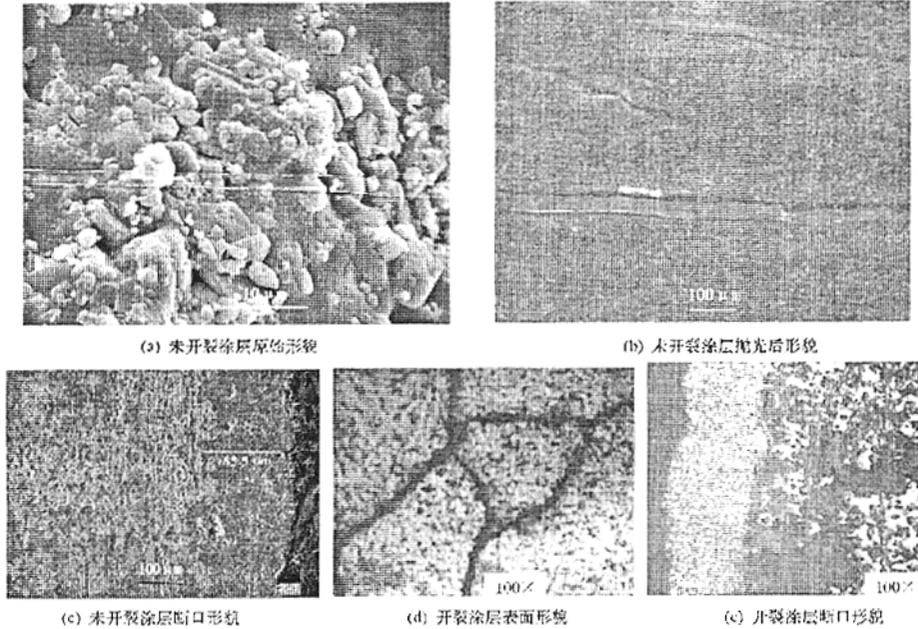


图3 反应法制备SiC涂层表面及断口形貌

Fig. 3 Profile and surface micrograph of SiC coating by reaction method

2.3 涂层形成过程分析

涂层泥浆中主要成分为C和Si,泥浆中硅碳原位反应生成SiC时,体积收缩约70%,若完全按Si、C反应的化学计量比来配制泥浆,硅碳反应后产生较大的体积收缩,涂层必然会残留很多孔隙,此外泥浆中的C组分与气相Si反应生成SiC时,体积膨胀值为182%,若适当控制C的用量,可望制备出比较纯的SiC涂层,然而除粘接剂裂解收缩残留的孔隙外,泥浆涂敷在坯体上,溶剂挥发干燥后,泥浆涂层中残留的孔隙很难准确设计,很难从理论设计制备出致密的SiC涂层的原材料配方,因而采用反应法要制备致密性能优异的SiC涂层需具有一定的经验。

一般来说,涂层与坯体复合时,残余热应力计算公式如下^[3]:

$$\sigma = E \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_{\text{涂层}} - \alpha_{\text{坯体}}) dT \quad (1)$$

式中, T_1 、 T_2 分别为室温与涂层制备温度。从上式可见,涂层与坯体复合时由于温度变化而引起的残余热应力主要取决于二者之间的膨胀系数差异。PIP方法制备的C/SiC复合材料由于C的存在,复合材料的热膨胀系数比纯SiC要低得多,一般在 $2.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 左右,而纯SiC材料的热膨胀系数一般为 $4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 左右,二者之间存在很大的差异,若直接在其上制备CVD SiC涂层,由于热应力影响,涂层会出现严重的裂纹,很难得到致密不开裂的SiC涂层。

采用反应法制备SiC涂层,部分原料配方制备的涂层出现严重的开裂,研究结果表明,涂层开裂主要有两方面的原因:一方面若涂层中C含量太高,C与Si反应后的体积膨胀比较大,预涂层中残留孔隙不足以满足反应后的体积膨胀,涂层因为自身膨胀而出现严重的开裂或剥起。另一方面,涂层制备过程中Si与C反应速率比较快,很快在表面反应生成一层致密的SiC层,从而影响了Si进一步向坯体内部

扩散, C/SiC 坯体与反应涂层之间没有形成很好的梯度过渡结构,二者之间仅存在简单的物理结合,最终导致涂层因与坯体膨胀系数不匹配,产生很大的残余应力而开裂。因此采用反应法制备不开裂致密 SiC 涂层的关键是适当控制涂层泥浆中 C 与 Si 的组配比。研究表明,当涂层泥浆中 C 含量在 30wt% ~ 70wt% 时,能够保证真空高温烧结过程中有少量气相 Si 扩散渗透到坯体的内表面而形成坯体内部与表面涂层之间的梯度结构,坯体与涂层之间既存在简单的物理结合,又存在一定的化学结合,二者之间没有明显的界面存在,涂层表面热应力由于梯度过渡结构的存在而得到很大的缓和。

3 反应法制备 SiC 涂层与 CVD SiC 涂层的结合

尽管反应法制备的 SiC 涂层已经非常致密,但其仍然为两相材料,很难达到 100% 致密,要制备光学精度高的反射镜表面,还必须在其表面制备一层 CVD SiC 涂层。图 4(a)、(b)分别为有无反应法制备 SiC 过渡层的 CVD SiC 涂层研磨后金相照片。

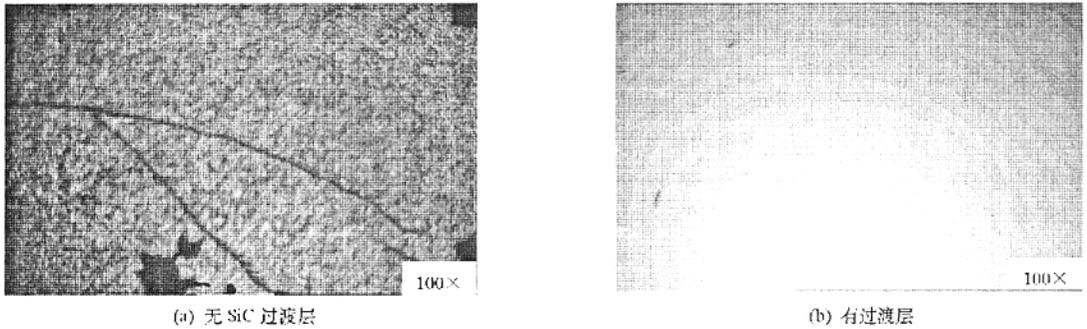


图 4 CVD SiC 涂层表面抛光后形貌

Fig. 4 Surface micrograph of SiC coating after polishing

从图 4 可见,当 C/SiC 复合材料与 CVD SiC 涂层直接复合时,二者热膨胀系数的差异产生热失配,导致制备的 CVD SiC 涂层开裂,此外,由于 C/SiC 复合材料表面有大的空洞,所以 CVD SiC 涂层研磨后出现严重的点缺陷,抛光精度差。相反,以反应法制备的 SiC 涂层作为 C/SiC 复合材料与 CVD SiC 涂层之间的过渡层,坯体—过渡层—CVD SiC 涂层三者之间的热膨胀系数有逐渐增加的梯度趋势,三者之间热匹配性较好,表面 CVD SiC 涂层致密不开裂,同时,由于反应法制备 SiC 过渡层研磨后表面相对比较致密,因而能够保证在其上制备 CVD SiC 涂层不会出现点缺陷,研磨抛光后有较低光学表面粗糙度。

4 结论

采用反应法能够制备出致密的 SiC 涂层, XRD 分析表明 C 与 Si 高温反应烧结生成物为结晶性很好的 β -SiC,除 SiC 外,涂层中还残留少量的游离 Si。

致密不开裂的 SiC 涂层与坯体之间结合较好,形成了很好的过渡梯度结构。而涂层开裂主要是由于预涂层泥浆中 C 含量过低或过高导致反应生成的涂层与坯体之间梯度作用不明显,热残余应力过大,同时,反应法制备 SiC 涂层与表面 CVD SiC 涂层结合性能好,过渡层的存在,很好地解决了直接在 C/SiC 复合材料表面制备 CVD SiC 涂层出现的涂层开裂和点缺陷的双重问题。

参考文献:

- [1] Harnisch B, et al. Ultralight Weight C/SiC Mirrors and Structures[J]. ESA Bulletin 95, 1998 (8): 148-152.
- [2] Muller C, Papenburg U. C/SiC High Precision Lightweight Components for Optomechanical Applications[A]. The International Society for Optical Engineering[SPIE] C, Bellingham, USA, 2001, 4198: 249-259.
- [3] 王保林, 韩杰才, 杜善义. 基底/功能梯度涂层结构的动态热应力分析及结构优化[J]. 航空学报, 2000, 21(3): 286-288.

