

文章编号 1004-924X(2015)增-0000-06

前驱体浸渍对反应烧结碳化硅性能的影响

崔聪聪*, 张 舸

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 为了提高凝胶注模反应烧结碳化硅的综合性能, 选用糠醇为前驱体, 对高温脱脂后多孔状态的坯体进行前驱体浸渍处理, 以期通过提高反应烧结后坯体中的碳化硅含量来提升其性能。研究了浸渍处理对碳化硅密度以及微观结构的影响。结果显示: 未经浸渍处理的样品平均密度为 2.93 g/cm^3 , 折合碳化硅含量(体积分数)为 68.2%; 经糠醇浸渍处理后的样品平均密度为 3.06 g/cm^3 , 折合碳化硅含量(体积分数)为 83.0%, 碳化硅含量增加了 21.7%。由糠醇热解碳生成的 β -SiC 尺寸细小, 在光学显微镜下形貌与原来的 α -SiC 难以区分, 但在坯体中的分布并不均匀。对样品进行了性能测试, 结果显示: 经糠醇浸渍处理后, 坯体平均抗弯强度从 343.3 MPa 提高到 382.0 MPa, 增幅为 11.3%; 平均弹性模量从 303.5 GPa 提高到 353.8 GPa, 增幅为 16.6%。得到的数据表明反应烧结碳化硅各方面性能均有不同程度的提高。

关键词: 碳化硅; 反应烧结; 前驱体浸渍

中图分类号: TQ174.6; TN304.24 文献标识码: A doi: 10.3788/OPE.20152313.0000

Effects of precursor impregnation on mechanical properties of reactive bonded silicon carbide

CUI Cong-cong*, ZHANG Ge

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding author, E-mail: cuicongconghit@126.com

Abstract: To improve the mechanical properties of the gel-casting reactive bonded silicon carbide, furfuryl alcohol was selected as the precursor, and the porous state green body after degreasing at high temperature was processed by precursor impregnation. It is expected to improve the performance of the silicon carbide by improving its content in the body after reaction sintered. The density and the microstructure after the impregnation process were investigated. The results show that the average density of the sample without impregnation process is 2.93 g/cm^3 after reaction sintered, namely the silicon carbide content is 68.2%. The average density increases to 3.06 g/cm^3 after impregnation, namely the silicon carbide content is 83.0%. The silicon carbide content increases by 21.7%. The scale of β -SiC generated by furfuryl alcohol pyrolytic carbon is fine. Under the light microscope, the appearance of β -SiC is difficult to distinguish from the original α -SiC, but the distribution of β -SiC is not uniform in the body. A performance test was conducted with the samples. It shows that the average flexure strength has increased from 343.3 MPa to 382.0 MPa after impregnation, and strength

收稿日期: ; 修订日期: .
基金项目:

increased by 11.3%. The average elastic modulus has increased from 303.5 GPa to 353.8 GPa after impregnation, the elastic modulus increased by 16.6%. These data indicate that the mechanical properties of the silicon carbide have been improved in varying degrees.

Key words: silicon carbide; reaction bonding; precursor impregnation

1 引言

光学遥感技术是空间科学的重要组成部分,被称为人类探索宇宙未知世界的“眼睛”。近年来,高分辨率地基观测及深空探测方面的需求不断增长,直接刺激了大口径空间观测设备的发展及大尺寸反射镜的需求^[1]。此外多光谱成像技术及观测设备的高信噪比的要求也间接促使反射镜向大尺寸方向发展^[2],然而空间有效载荷对质量的要求较为苛刻。为解决大尺寸与轻质这一矛盾,大尺寸反射镜的高度轻量化技术显得尤为重要^[3]。要同时满足大口径和高度轻量化的设计要求,反射镜材料的性能及制备工艺面临着极大的挑战。

美国 Xinetics 公司提出的大尺寸镜坯材质选择的 4 个关键因素为^[4]: (1) 材料刚度; (2) 材料强度(断裂韧性); (3) 材料热性能; (4) 材料的制造技术。碳化硅陶瓷以优良的综合性能成为了优选的镜坯材料之一。目前,有关碳化硅陶瓷的制备方法中,凝胶注模反应烧结碳化硅(Reaction Bonded SiC, RB-SiC)以收缩量小,易于复杂形状成型,材质均一性好,对设备依赖程度低等优点,在大尺寸镜坯的制造方面有明显的优势^[5]。

由于烧结过程中存在游离硅,一般来说, RB-SiC 的强度、弹性模量等力学性能会稍低于其他方法制备的碳化硅陶瓷^[6-7]。而镜坯的强度,尤其是弹性模量对大口径高度轻量化的设计要求是有重大意义的。高固相含量陶瓷浆料有利于获得高密度的凝胶注模素坯,对坯体最终性能的提高是有好处的,但固相含量过高会导致浆料流动性恶化,而良好的流动性又是浆料完整充填模具型腔、获得精确复杂形状特征、均匀微观结构及性能的必要条件^[8-9]。采用前驱体浸渍对脱脂后的坯体进行处理,引入的碳源在反应烧结过程中生成碳

化硅从而提高碳化硅含量是优化坯体性能的有效途径之一^[10]。

本文针对高固相含量的凝胶注模 RB-SiC,选用糠醇为前驱体对脱脂后多孔状态的坯体进行浸渍处理。前驱体碳化后在反应烧结过程中与单质硅生成碳化硅,达到了提高坯体强度、弹性模量等力学性能的目的。

2 实验

2.1 样品制备

称取一定量的单体丙烯酰胺(AM)与交联剂 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)溶于去离子水中,加入分散剂等搅拌均匀制成预混液。将经一定级配的 SiC 陶瓷微粉加入预混液中。球混 4 h 后得到流动性好、成分均一的高固含量 SiC 浆料。真空除泡后加入催化剂与引发剂并快速注入模具中。静置待凝胶后进行脱模,再经干燥,高温脱脂,形成具有连通孔隙的 SiC 素坯。

按每 20 ml 糠醇中加入 1 g 草酸的比例配制糠醇溶液,搅拌至草酸完全溶解。将脱脂后的素坯制成 40 mm × 40 mm × 5 mm 规格的样品,浸没于配制好的糠醇溶液中,在室温下静置至质量不再变化,认为浸渍充分。取出浸渍后的样品,将其缓慢加热到 160 °C,在这一过程中糠醇在草酸的催化作用下发生聚合反应逐渐固化,附着在素坯的连通孔隙中生成网状结构的聚糠醇,再经高温热解之后形成多孔状的玻璃碳。

经糠醇浸渍处理的样品以及未经浸渍处理的样品置于真空烧结炉中,在真空环境下进行高温渗 Si。当温度高于 Si 的熔点(1 410 °C)时,熔融 Si 会在表面张力的作用下沿着毛细管渗入坯体中,并与坯体中的 C 反应生成新的 β -SiC。反应完成后剩余的气孔会由液相 Si 填充,最终形成几乎致密的烧结体。实验的主要原料如表 1 所示。

表 1 制备样品的主要原料

Tab. 1 Main Materials used in specimen preparation

Material	Function	Chemical formula
Silicon carbide	Ceramic powder	SiC
Silicon	Particle	Si
Acrylamide (AM)	Monofunctional monomer	$C_2H_3CONH_2$
N,N'-methylene bisacrylamide (MBAM)	Bifunctional monomer (cross linker)	$(C_2H_3CONH_2)_2CH_2$
N,N,N',N' tetra methyl ethyl diamine	Accelerator (catalyst)	$C_6H_{16}N_2$
Ammonium persulfate	Initiator	$(NH_4)_2S_2O_8$
Furfuryl alcohol	Precursor	$C_5H_6O_2$
Oxalic acid	Curing agent	$H_2C_2O_4$

2.2 分析与测试

切取反应烧结后的样品,经研磨抛光处理后参考 GB/T7962.20—2010《无色光学玻璃测试方法密度》测定其密度。用 OLYMPUS BX51M 金相显微镜观察抛光后样品的微观结构。将 160 °C 下固化的糠醇研磨成粉末后,采用德国 Netzsch 公司的 STA449F3 同步热分析仪对其进行热重分析。用三点弯曲实验法测定反应烧结后样品的室温抗弯强度与弹性模量,样品尺寸为 4 mm × 3 mm × 40 mm,跨距为 30 mm。用单边切口梁法 (SENB 法) 测定样品的断裂韧性。

3 结果与讨论

3.1 糠醇浸渍对密度的影响

对固化后的糠醇进行室温至 1 600 °C 的热重实验,结果如图 1 所示。分析热重曲线可以发现,热重曲线大致分为 4 个阶段:样品在 200 °C 之前的一段温度区间内质量迅速减小,急剧失重;200 ~ 300 °C 出现一个平缓期,失重量较小;300 ~ 600 °C 样品大幅失重;600 °C 以后失重曲线趋于平稳。1 600 °C 固化后的糠醇总失重量为 60.58%,即残碳量为 39.42%。

考虑到固化过程中由于挥发等因素造成的质量损失,以及烧结过程真空炉内含氧气氛对碳的消耗,最终保存在素坯空隙中的残碳量较实验值偏小。

反应烧结后样品的密度测试结果如图 2 所示。由图可知,未经浸渍处理的样品平均密度为 2.93 g/cm³,经糠醇浸渍处理后的样品平均密度为 3.06 g/cm³,密度增加了 4.4%。由于反应烧结后的样品中只有 SiC 与游离 Si 两相,根据 SiC

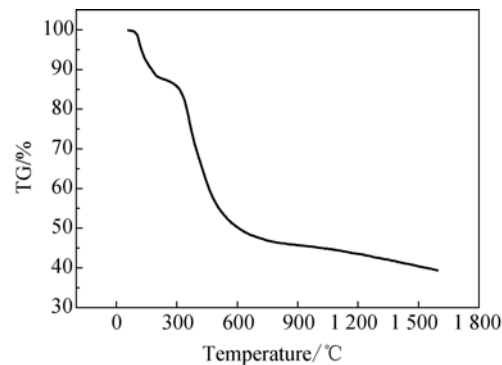


图 1 糠醇固化后的热重曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curve of polyfurfuryl alcohol

与 Si 的密度简单计算得出,未经浸渍的样品 SiC 的体积含量为 68.2%,经糠醇浸渍的样品 SiC 的体积含量为 83.0%,浸渍处理后 SiC 含量增加了 21.7%。浸渍增密效果明显。

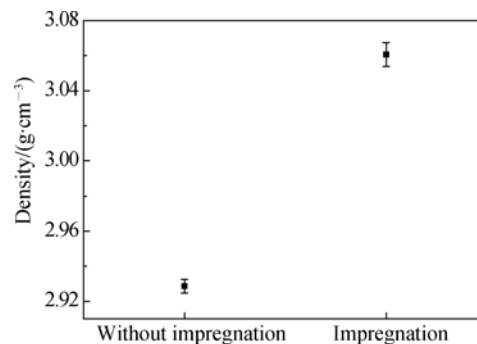


图 2 糠醇浸渍对反应烧结密度的影响

Fig. 2 Densities of RB-SiC samples with and without precursor impregnation

凝胶注模过程所使用的 SiC 陶瓷微粉为 α -SiC,脱脂后有机物凝胶被碳化,由于凝胶含量

很少,所以脱脂后的素坯组成为 α -SiC 以及极少量的 C。反应烧结过程中,熔融 Si 在毛细管力的作用下进入 α -SiC 的多孔素坯中,与空隙中的 C 反应生成微量 β -SiC,剩余的 Si 以游离 Si 的形式存在于坯体中。经糠醇浸渍处理的样品高温热解后,空隙中存在的 C 增加,熔融 Si 进入坯体后与热解 C 生成更多的 β -SiC,减小游离 Si 的含量,从而提高了反应烧结后的坯体密度。

另外,图 2 中经浸渍处理的样品密度的标准差较未经浸渍的样品大,这说明浸渍处理后样品密度的波动较大。这可能是次生的 β -SiC 在坯体中存在浓度起伏导致的。

3.2 糠醇浸渍对微观结构的影响

图 3 为研磨抛光后的样品在光学显微镜下的微观结构照片。其中图 3(a),(c)为未经浸渍处理的样品,图 3(b),(d)为经糠醇浸渍处理的样品。图中黑色部分为 SiC 颗粒,白色部分为游离 Si。由图可知,反应烧结后不同尺寸的 α -SiC 陶瓷颗粒均匀地分布于连续的游离 Si 中(图 3(a));经糠醇浸渍的样品, SiC 含量明显增多,这与密度测试结果相吻合,但微观上 SiC 的分布并不均匀,区域 A 的 SiC 含量明显高于区域 B(图 3(b))。对比图 3(c),(d)发现,由糠醇热解 C 次生的 β -SiC 不是在原有 α -SiC 表面定向生长,而是独立分布在连续相的 Si 中。次生的 β -SiC 尺度很小,分布密集的地方颗粒互相接触,且在光学显微镜下与浆料中的 α -SiC 难以区分。

分析微观结构可知,糠醇热解过程产生的 C 在素坯空隙中的分布不均匀,从而导致了与熔融 Si 反应生成的 β -SiC 分布也不均匀,正是成分的不均匀造成了密度值的波动较大。从 RB-SiC 的烧结机理来看,次生的 β -SiC 并非出现在原 α -SiC 表面,溶解沉淀机理的可能性较小。由于热解 C 的尺寸很小,与液 Si 接触时直接生成 β -SiC 的可能性很大。另外,在糠醇固化热解的过程中,通过改变化学反应中的浓度、组分、温度等条件,可以比较精确地控制 C 质骨架的结构^[11],从而避免成分不均匀造成的性能恶化。

3.3 糠醇浸渍对性能的影响

对样品进行三点弯曲性能测试,得到未经浸渍处理及糠醇浸渍处理的样品的抗弯强度及弹性模量,如图 4 所示。未经浸渍处理的样品的平均抗弯强度为 343.3 MPa,平均弹性模量为 303.5

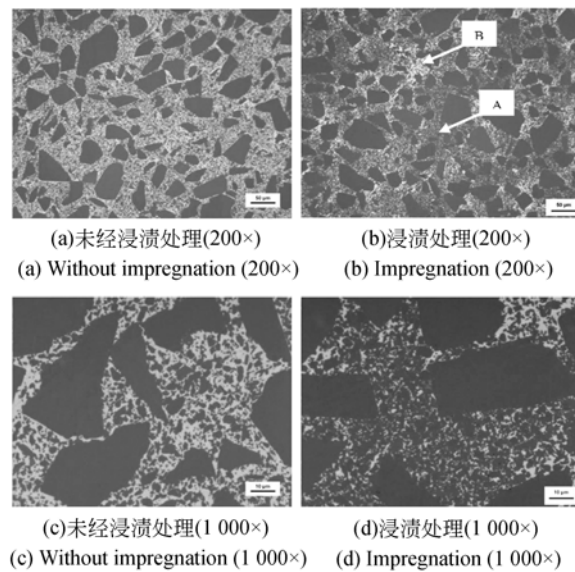


图 3 反应烧结后样品的微观结构照片

Fig. 3 Microstructure photographs of samples after reaction sintered

GPa;经糠醇浸渍的样品的平均抗弯强度为 382.0 MPa,平均弹性模量为 353.8 GPa,强度提高了 11.3%,弹性模量提高了 16.6%。

断裂韧性测试结果如图 5 所示,未经浸渍的样品的平均 K_{IC} 值为 $3.48 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,糠醇浸渍的样品的平均 K_{IC} 值为 $4.68 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,断裂韧性提高了 34.5%。

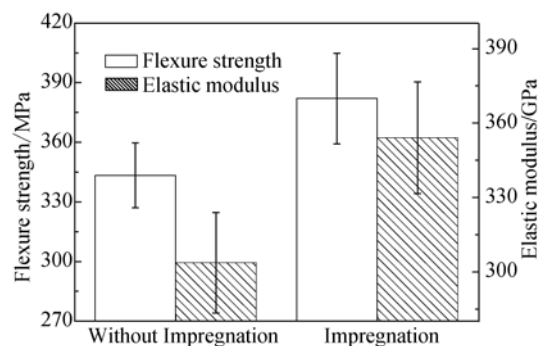


图 4 糠醇浸渍对抗弯强度和弹性模量的影响

Fig. 4 Effects of furfuryl alcohol impregnation on flexure strength and elastic modulus

坯体中 SiC 含量及微观结构对样品性能有直接影响。一般来说 SiC 含量越高,颗粒尺寸越小,分布越均匀,坯体性能越好。对糠醇浸渍样品来说,热解 C 与液 Si 反应生成 β -SiC 增加了坯体中

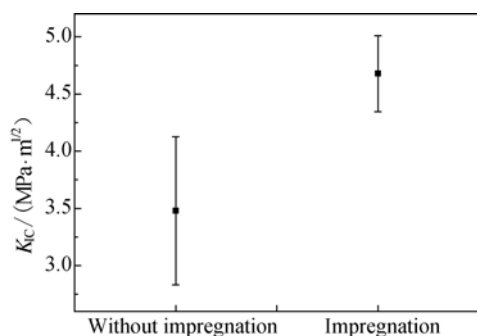


图 5 糠醇浸渍对断裂韧性的影响

Fig. 5 Effect of furfuryl alcohol impregnation on fracture toughness

SiC 的体积分数,且次生的 β -SiC 尺寸细小,这些都是提高强度的有利因素;但次生 β -SiC 在坯体中分布不均,且 C 浓度高的位置在反应烧结过程中 SiC 彼此接触易产生应力,这些因素又将导致强度下降。最终的强度测试结果是各种因素综合作用的体现。坯体的弹性模量则对样品成分敏感,对微观结构不敏感,所以浸渍增加 SiC 含量直接导致了弹性模量的提高。断裂韧性的提高是由于存在尺寸细小的次生 β -SiC,裂纹在沿 SiC/Si 界面扩展时以裂纹偏转、裂纹桥连等机制达到增韧效果^[12]。

参考文献:

- [1] 宣明,王家骥. 长春光机所航天光学遥感器研制基地建设进展[J]. 中国光学, 2015, 8(1): 1-16.
XUAN M, WANG J Q. Current status of space remote sensing equipments research base in CIOMP [J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(1): 1-16. (in Chinese)
- [2] ZHANG ZH W, WANG B, GONG H, *et al.*. Research on materials for the large aperture space mirror [J]. *SPIE*, 2014, 9298: 929818.
- [3] 闫勇,金光. RB-SiC 反射镜的材料制备、表面改性及非球面加工[J]. 光学精密工程, 2011, 19(8): 1750-1756.
YAN Y, JIN G. Material preparation, surface modification and aspheric processing of RB-SiC mirrors [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(8): 1750-1756. (in Chinese)
- [4] SCHWARTZ E, REY J, BLASZAK D, *et al.*. An ap-

另一方面,游离 Si 的含量及尺度也会对坯体性能产生较大的影响。Suyama. S^[13] 等认为细粒径的 SiC 颗粒有利于获得细小且均匀分布的游离 Si,游离 Si 的尺寸达到 100 nm 时,坯体强度可达到 1 GPa。所以次生的细小 β -SiC 减少了游离 Si 的含量并细化了其尺寸,因此也是提高性能的一个因素。

5 结 论

本文以糠醇作为前驱体,研究了浸渍对凝胶注模 RC-SiC 密度、微观结构及性能的影响。实验结果显示,经糠醇浸渍处理后,样品反应烧结后的密度从 2.93 g/cm³ 提高到 3.06 g/cm³,SiC 的体积含量从 68.2% 提高到 83.0%,增幅为 21.7%。由糠醇热解 C 次生的 β -SiC 尺寸细小,分散于连续相 Si 中,在光学显微镜下与原来的 α -SiC 难以区分,但分布并不均匀。对反应烧结后的样品进行了性能测试,结果表明经糠醇浸渍后,平均抗弯强度从 343.3 MPa 提高到 382.0 MPa,增幅为 11.3%;平均弹性模量从 303.5 GPa 提高到 353.8 GPa,增幅为 16.6%;平均 K_{IC} 值从 3.48 MPa · m^{1/2} 提高到 4.68 MPa · m^{1/2},增幅为 34.5%。

- proach to fabrication of large adaptive optics mirrors [J]. *SPIE*, 2014, 9151: 915108.
- [5] 张舸. 1.5 m 量级 SiC 陶瓷坯凝胶注模成型工艺 [J]. 光学精密工程, 2013, 21(12): 2989-2993.
ZHANG G. Gelcasting process of 1.5 m SiC ceramic green body [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(12): 2989-2993. (in Chinese)
- [6] ZHANG J H, ZHANG Y M, HAN J C, *et al.*. Design and fabrication of large-scale lightweight SiC space mirror [J]. *SPIE*, 2006, 6148: 61480U1-61480U6.
- [7] HUANG Z R, LIU G L, LIU X J, *et al.*. Manufacture of large-scale lightweight SiC mirror for space [J]. *SPIE*, 2012, 8335: 83351R.
- [8] ZHANG C, QIU T, YANG J, *et al.*. The effect of solid volume fraction on properties of ZTA composites by gelcasting using DMAA system [J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2012, 539: 243-249.
- [9] HE R, ZHANG X, HAN W, *et al.*. Effects of solids

- loading on microstructure and mechanical properties of HfB_2 -20vol.% MoSi_2 ultra high temperature ceramic composites through aqueous gelcasting route[J]. *Materials & Design*, 2013, 47: 35-40.
- [10] MOON J, CABALLERO A C, HOZER L, *et al.*. Fabrication of functionally graded reaction infiltrated SiC-Si composite by three-dimensional printing (3DP) process[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2001, 298: 110-119.
- [11] 张秀芳, 曹顺华, 邹仕民, 等. 反应烧结 SiC 陶瓷的研究进展[J]. *粉末冶金工业*, 2008, 18(5): 48-53.
- ZHANG X F, CAO SH H, ZOU SH M, *et al.*. Progress in research of reaction bonded silicon carbide ceramics[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2008, 18(5): 48-53. (in Chinese)
- [12] 李绍纯, 戴长虹. 碳化硅颗粒、晶须、晶片增韧陶瓷复合材料的研究现状[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 6: 63-65
- LI SH CH, DAI CH H. Status of the SiC papticle, whisker and platelet toughened ceramic composite [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 6: 63-65. (in Chinese)
- [13] SUYAMA S, KAMEDA T, ITOH Y. Development of high-strength reaction-sintered silicon carbide [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3-7): 1201-1204.

作者简介:



崔聪聪(1987-),男,河北保定人,硕士,研究实习员,2010年,2012年于哈尔滨工业大学分别获得学士、硕士学位,主要从事大尺寸 SiC 陶瓷烧结方面的研究。E-mail: cuicongcong@126.com



张 舸(1980-),男,重庆荣昌人,博士,副研究员,2003年于长春理工大学获得学士学位,2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事轻型碳化硅反射镜制备技术的研究。E-mail: zhanggecomp@126.com