

有机前躯体浸渍对凝胶注模 RBSiC 的弥散强化

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: 针对凝胶注模成型的反应烧结 SiC 空间反射镜材料, 进行有机物前躯体浸渍处理, 制备了具有细小次生 β -SiC 均匀分布于基体的 SiC 陶瓷。研究了浸渍工艺对 SiC 密度及微观结构的影响。未经浸渍处理的样品反应烧结后密度为 2.945g/cm^3 , 一次浸渍后密度增至 2.969g/cm^3 , 二次浸渍后密度增至 3.011g/cm^3 。并随浸渍次数的增加, 显微结构中细小 SiC 所占比例随之增加, 即在反应烧结过程中, 通过浸渍引入的碳与硅反应生成细小的 β -SiC 弥散于基体。对样品进行了三点弯曲性能测试, 未经浸渍处理的样品抗弯强度为 308 MPa, 一次浸渍处理强度为 339 MPa, 强度提高 10.1%, 二次浸渍处理强度为 380 MPa, 强度提高 23.4%, 大幅提高了力学性能。

关键词: 凝胶注模; 前躯体浸渍; RBSiC

中图分类号: V474.6; V412.4 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)S-0188-05

Dispersion strengthening gel-casting RBSiC by organic precursor impregnation

Cui Congcong, Zhang Ge

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

Abstract: The gel-casting of reaction bonded silicon carbide, which is a material of space mirror, was processed by organic precursor impregnation. A silicon carbide ceramic component with fine secondary β -SiC distributed uniformly in the matrix was prepared. The density and the microstructure in the impregnation process were investigated. The density of the sample without impregnation process was 2.945g/cm^3 after reaction sintered. Density increased to 2.969g/cm^3 after one time impregnation, and increased to 3.011g/cm^3 after two times impregnation. The proportion of fine SiC in microstructure went up with the increasing of the impregnation times. In which the reaction sintered process, the carbon introduced by impregnation and silicon reacted to form fine β -SiC dispersed in matrix. Bending test was conducted for the samples. The bending strength of the sample without impregnation process was 308 Mpa. Bending strength increased to 339 Mpa after one time impregnation, strength increased by 10.1%, and increased to 380 MPa after two times impregnation, strength increased by 23.4%, which improve the mechanical properties greatly.

Key words: gel-casting; precursor impregnation; reaction bonded silicon carbide

收稿日期: 2014-10-10; 修订日期: 2014-11-20

作者简介: 崔聪聪(1987-), 男, 硕士, 主要从事 SiC 反射镜制备方面的研究。Email: cuicongcong@126.com

0 引言

SiC 陶瓷具有高强高硬,高导热,高弹性模量及低的热膨胀系数等优良性能,用作空间用反射镜材料具有较大优势^[1]。目前, SiC 质反射镜镜坯在国内外已有很多应用实例。为满足空间遥感技术的需求,空间用反射镜不断朝大尺寸的方向发展^[2]。这就对 SiC 反射镜镜坯的制备提出了较高的要求。

采用热压、热等静压、常压烧结工艺进行 SiC 陶瓷的制备过程中,烧结温度一般在 2 000℃以上,对设备要求高,耗能大;且样品收缩大,尺寸控制难^[3],使得大尺寸镜坯的制备难以实现。反应烧结 SiC 具有的烧结温度低;试样尺寸变化小;设备成本低等优势越来越被人们关注。在众多成型方法中,凝胶注模可以实现近净尺寸成型;组织、密度均匀;生坯可加工性强等要求。因此凝胶注模反应烧结 SiC 在复杂结构大尺寸镜坯的制备中具有明显优势^[4]。

在凝胶注模的过程中,固相含量及颗粒级配对浆料质量会产生很大的影响。细颗粒的引入对反应烧结 SiC 性能的提高是有利的^[5],但在凝胶注模过程中直接引入细颗粒 SiC 球混,首先会在保持高固相含量的前提下引起浆料粘度的增大,不利于镜坯的成型;其次细颗粒不易分散,容易发生团聚,使得强化效果不理想。

文中针对凝胶注模反应烧结碳化硅的上述问题,在生坯脱脂后进行有机物前躯体浸渍处理,以期有机物碳化后形成疏松的无定形碳分散于孔隙中,得到少量细小弥散的碳源,并在之后的反应烧结中生成细小的 β -SiC 弥散于基体中来提高力学性能。

1 实验

1.1 样品制备

将经一定级配的 SiC 微粉分散到由单体、交联剂、分散剂等配制的预混液中, SiC 固相含量为 67.2%,球混后形成流动性好、成分均一的 SiC 浆料(浆料中仅存在 SiC 固体颗粒,不引入炭黑等碳源,以考察后续浸渍引入碳源对材料组织及性能的影响)。除泡后加入催化剂与引发剂并快速注模。静置凝胶后进行脱模,再经干燥,高温脱脂,形成具有连通孔隙的 SiC 生坯。

浸渍工艺考虑到环境友好、应用成本及可操作性,选择水基溶液进行自发浸渍。有机物前躯体不追求高的残炭率,而期望形成疏松细小的碳源,因此选用非树脂类易分解的有机物作为溶质。有机溶质与水的质量比为 0.8:1,加入 0.8%的聚乙烯醇吡咯烷酮(PVP)以改善坯体与浸渍液之间的润湿性;加入 0.4%的正丁醇降低浸渍液表面张力以利于浸渍完全;浸渍过程中将浸渍液加热到一定温度降低其粘度。试样完全浸没在浸渍液中。

试样尺寸为 40 mm×40 mm×5 mm,分别进行一次与两次浸渍,并与未经浸渍的样品进行对比。浸渍过程中,液相前驱体会在毛细作用下沿孔隙结构从坯体表面渗入内部,至坯体质量不再变化认为浸渍量达到最大,若此时计算液相浸入体积与孔隙率相吻合,认为浸渍充分。结合实验研究将浸渍时间定为 24 h 以保证充分浸渍。

浸渍后在真空炉中加热试样至 400℃使有机物分解碳化,整个过程充氩气进行保护。之后在 1560℃进行反应烧结。

1.2 分析与测试

对反应烧结后的试样进行抛光处理并参考 GB/T7962.20-2010《无色光学玻璃测试方法 密度》测定其密度。用 OLYMPUS BX51M 金相显微镜对抛光后的试样进行金相观察。用三点弯曲法测定反应烧结后样品的室温抗弯强度,跨距为 30 mm。用 JSM-6701F 型扫描电子显微镜对试样断口进行扫描观察并分析。

2 结果与讨论

2.1 浸渍对试样密度的影响

图 1 为反应烧结后试样的密度变化对比。可以

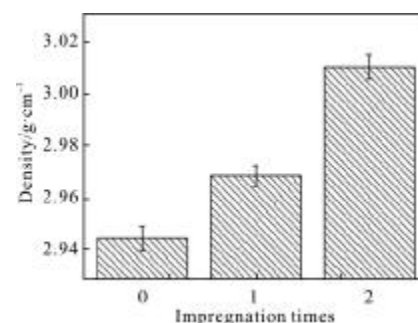


图 1 密度随浸渍次数的变化

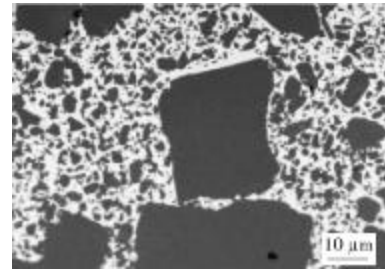
Fig.1 Densities of RBSiC samples with precursor impregnation times

看出,未经浸渍的样品反应烧结后密度为 2.945 g/cm^3 , 由于坯体中只有碳化硅与硅两相, 因此可以通过密度计算得出 SiC 的体积分数为 69.9%, 比浆料配方中 67.2% 的固相含量略大, 这主要是由于干燥与脱脂过程中的收缩造成的。一次浸渍后密度增至 2.969 g/cm^3 , 折合碳化硅体积分数为 72.7%; 二次浸渍后密度增至 3.011 g/cm^3 , 折合碳化硅体积分数为 77.4%。密度增量不大, 增幅较为稳定, 说明浸渍引入的碳源有限, 次生的 β -SiC 的量较少。

密度测试结果显示第二次浸渍的增密效果比第一次浸渍好, 这一结果与多数浸渍文献中多次浸渍效果越来越差的结论是相反的^[6]。分析原因为, 由于浸渍引入的有机物碳化后残碳较少, 造成二次浸渍时孔隙率降低不大, 两次浸渍引入的碳量并无明显差别。另外制备浆料的 SiC 颗粒表面会附着少量 SiO_2 , 由于浆料中并无其他碳源, 使得极少量的 SiO_2 在经脱脂后仍有残留, 在反应烧结过程中, 一次浸渍引入的碳会与这部分 SiO_2 反应, 生成 CO 与 SiO 气体造成碳的损失^[7], 而二次浸渍引入的碳不会有与 SiO_2 的反应损失, 所以出现了第二次浸渍的增密效果比第一次浸渍好的结果。这一结果同时说明在浸渍过程中并未造成空隙的堵塞。

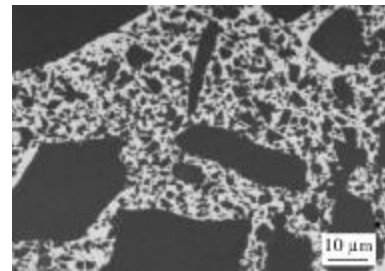
2.2 显微结构

图 2 为不同浸渍处理的试样反应烧结后的金相组织照片。其中白色区域为 Si, 灰色区域为 SiC。由图可见, 经级配的不同尺寸的 SiC 微粉颗粒均匀的分布于连续相硅中, 烧结后坯体致密, 无气孔(图 2(a))。经一次浸渍后, 与未浸渍试样对比发现细颗粒 SiC 数量有所增多(图 2(b)); 二次浸渍后细颗粒 SiC 数量明显增多(图 2(c))。SiC 含量随浸渍次数的增加而增加, 这与密度测试的结果是一致的。从显微结构来看, 由于浸渍液与坯体浸润性好, 成分均一, 浸渗完全, 浸渍后的坯体组织结构均匀, 反应过程中生成的 β -SiC 并没有在原有 α -SiC 表面生长, 而是生成尺寸细小的颗粒均匀弥散分布于连续相硅中, 这就造成了坯体中细颗粒的增加, 对反应烧结 SiC 的力学性能是有利的。同时说明前驱体碳化后形成了细小的碳颗粒, 保证了坯体中原有的连通孔隙不被堵塞, 避免了渗硅阻塞的发生。



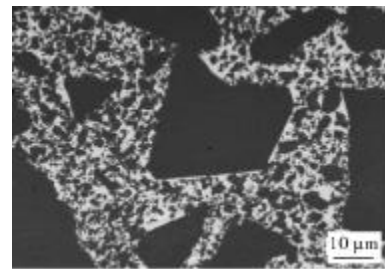
(a) 未浸渍对比样品

(a) Without impregnation



(b) 一次浸渍的样品

(b) Impregnation one time



(c) 二次浸渍的样品

(c) Impregnation two times

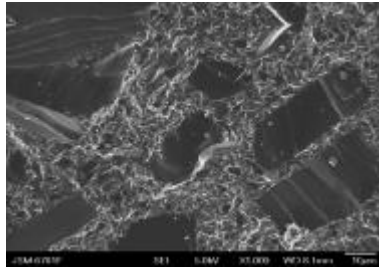
图 2 不同浸渍工艺的显微组织照片

Fig.2 Microstructure photographs of different impregnation process

关于碳与硅反应生成 SiC 的机理讨论中, 扩散控制机理^[8]与界面控制机理中, 认为硅与碳接触的瞬间即反应生成碳化硅, 在硅与碳被反应生成的碳化硅隔离后分别由扩散或者碳化硅剥落来继续反应。所以碳的存在形态对生成的 SiC 尺寸与形貌是有关系的。当引入的碳源尺寸足够小时, 硅与碳接触即生成尺寸足够小的碳化硅, 且由于液相硅的存在, 反应过程的体积变化不产生应力。

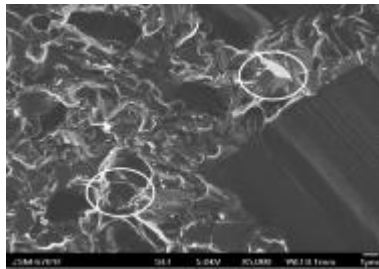
图 3 为试样反应烧结后断口的微观形貌, 可以看出烧结后坯体致密, 无气孔, 原有大尺寸 SiC 颗粒均为穿晶解理断裂(图 3(a)), 说明 SiC 与 Si 的结合强度较高。颗粒小到一定尺寸时, 发现有明显的颗粒拔出现象, 颗粒桥联作用明显(图 3(b)), 如图所示, 断

裂方式由穿晶断裂转变为沿晶断裂。



(a) 大颗粒穿晶断裂

(a) Large particles transcrystalline fracture



(b) 颗粒桥联

(b) Crack bridging

图 3 两次浸渍样品反应烧结后的断口微观形貌

Fig.3 Microstructures of fracture surface of sample two times impregnation after reaction sintered

细颗粒的增加导致桥联现象的增多,对反应烧结 SiC 的强度和韧性都会有所提高。图 4 为裂纹桥联机理,当裂纹扩展遇上桥联剂时,桥联剂有可能穿晶破坏,如图 4 中第一个颗粒;也可能出现互锁现象,即裂纹绕过桥联剂沿晶界发展(裂纹偏转)并形成摩擦桥,如图 4 中第二个颗粒;而第三,第四个颗粒形成弹性桥。

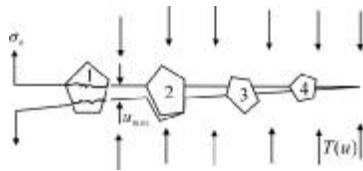


图 4 颗粒桥联机理^[9]

Fig.4 Crack bridging mechanism

2.3 三点弯曲性能测试

图 5 是对样品进行三点弯曲性能测试的实验结果,由图可知未经浸渍处理的样品平均抗弯强度为 308 MPa;一次浸渍处理后平均抗弯强度为 339 MPa,强度提高 10.1%;二次浸渍处理后平均抗弯强度为 380 MPa,强度提高 23.4%。大幅提高了

力学性能。

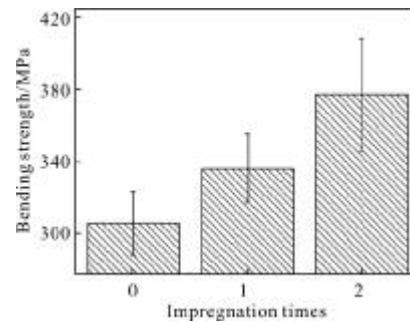


图 5 抗弯强度随浸渍次数的变化

Fig.5 Bending strength of RBSiC samples with precursor impregnation times

固相含量和显微组织对强度均有很大影响。浸渍造成 SiC 固相含量的提高,且次生的 β -SiC 不沉积在原有 α -SiC 表面,而是均匀分布于连续相硅中,这就增加了界面,并且使弥散相周围产生局部应力从而产生位错钉扎晶界^[10],有利于强度的提高。Suyama.S^[11]等采用 1 μm 的 SiC 粉体,通过注浆成型工艺制备了坯体结构均匀的 RBSiC 陶瓷,认为细粒径的 SiC 有利于获得细小且均匀分布的游离硅。所以次生的细小 β -SiC 弥散分布于连续相硅中有助于细化硅的晶粒从而产生细晶强化的效果。次生 β -SiC 弥散相的存在对强度提高是有利的,得到的强度结果与显微组织也有良好的对应关系。

3 结论

文中研究了用有机先驱体浸渍的方法对凝胶注模 RBSiC 的弥散强化作用,结论如下:

(1) 制备固相含量 67.2% 的碳坯进行实验,未经浸渍的样品反应烧结后密度为 2.945 g/cm^3 ,一次浸渍后密度增至 2.969 g/cm^3 ,二次浸渍后密度增至 3.011 g/cm^3 。

(2) 坯体烧结后致密无气孔,未出现渗硅阻塞。次生的 β -SiC 形态细小,均匀分布于基体中,随浸渍次数的增加细小的 β -SiC 含量增加。

(3) 对样品进行三点弯曲性能测试,未经浸渍处理的样品抗弯强度为 308 MPa,一次浸渍处理强度为 339 MPa,强度提高 10.1%;二次浸渍处理强度为 380 MPa,强度提高 23.4%。

对 SiC 质空间反射镜坯而言,浸渍引入的细颗

粒增强了镜体强度,同时 SiC 体积分数的增加理论上也会提高镜体的弹性模量。这可以提高 SiC 质空间反射镜的安全系数,对实现镜坯的轻量化设计也是有利的。从工艺上看,采用前驱体浸渍的方法,工艺简单,设备要求低,成本不高,对大尺寸空间反射镜的制备有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Plummer R, Bray D. Guidelines for design of super SiC silicon carbide mirror substrates and precision components [C]//SPIE, 2002, 4771: 265-275.
- [2] Masaki Kotani, Yoshikazu Muta, Akinori Yoshimura, et al. Evaluation of spaceborne SiC mirror materials using samples cut from the periphery of a mirror body [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(3): 850-858.
- [3] Zhang Xiufang, Cao Shunhua, Zou Shimin, et al. Progress in research of reaction bonded silicon carbide ceramics [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2008, 18 (5): 48 -53. (in Chinese)
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.
- [4] Zhang Ge. Gelcasting process of 1.5 m SiC ceramic green body [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(12): 2989-2993. (in Chinese)
张舸. 1.5 m 量级 SiC 陶瓷素坯凝胶注模成型工艺 [J]. *光学精密工程*, 2013, 21(12): 2989-2993.
- [5] Wilhelm M, Kornfeld M, Wruss W. Development of SiC-Si composites with fine -grained SiC microstructures [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19 (12): 2155-2163.
- [6] Shin D G. Fabrication of dense carbon fiber reinforced SiC composites by controlling the rheology of polycarbosilane solution [J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26 (5): 1553-1556.
- [7] Katsui H, Ogu ma M, Goto T. Carbon interlayer between CVD SiC and SiO₂ in high -temperature passive oxidation [J]. *Journal of the Ournal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(5): 1633-1637.
- [8] Li J G, Hausner H. Reactive wetting in the liquid -silicon/ solid -carbon system [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(4): 873-880.
- [9] Dong Yali. Study on the fabrication and properties of Al₂O₃/SiC ceramic composites [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009: 9-12. (in Chinese)
董亚丽. Al₂O₃/SiC 复相陶瓷的制备及性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009: 9-12.
- [10] Li Shaochun, Dai Changhong. Status of the SiC papticle, whisker and platelet toughened ceramic composite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 6: 63-65. (in Chinese)
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发现状[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 6: 63-65.
- [11] Suyama S, Kameda T, Itohy. Development of high -strength reaction -sintered silicon carbide [J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3-7): 1201-1204.