

真空反应烧结大尺寸碳化硅反射镜

赵汝成

(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: 利用高温真空烧结炉对凝胶注模 (Gel-casting) 成型的 SiC 素坯进行反应烧结 (RB-SiC), 可制备得到光学级别的碳化硅反射镜镜体。测试结果表明, 镜体内部结构均匀致密, 机械性能优异, 烧结线收缩率 $<0.23\%$, 直接抛光后的表面粗糙度 RMS 值优于 3 nm, 适用于空间大尺寸碳化硅反射镜的制备。

关键词: 碳化硅; 反应烧结; 反射镜

中图分类号: TH703 文献标识码: A

DOI: 10.3788/OMEI20112806.0019

Reaction Sintering Technique of Large-scale Lightweight SiC

ZHAO Ru-cheng

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

Abstract: The optical grade silicon carbide (SiC) ceramic was prepared by reaction sintering from SiC blank, which made by gel-casting method in vacuum furnace. The testing results showed that the structure of RB-SiC was full density, and the mechanical properties of RB-SiC were excellent. The line shrinkage was lower than 0.23%, and the ground surface roughness (RMS) could be better than 3 nm. So the RB-SiC ceramic was fine material for the space-borne large scale light-weight mirror.

Keywords: SiC; reaction sintering; mirror

1 引言

碳化硅陶瓷作为空间用大尺寸轻型反射镜的候选材料之一,与传统的玻璃和金属等材料相比,具有非常优异的综合优势,比刚度高、热膨胀系数小、导热性能良好、可得到较好的光学加工表面;而且无毒、抗震、耐腐蚀,制备过程不需特殊设备。因此,国外的空间光学探测仪器均将 SiC 陶瓷作为反射镜镜体的首选材料^[1-3]。随着空间技术的发展,为了提高空间探测器的分辨率,同时实现更高的成像质量,必须采用较大孔径的光学系统,质量也随之递增。因此,大口径、质量轻的碳化硅反射镜成为了研究重点。我国的空间探测仪器也正步入世界先进行列。

目前,用于空间轻型反射镜基体材料的 SiC 陶瓷,主要有热压烧结 SiC (HP-SiC)、反应烧结 SiC (RB-SiC)、无压烧结 SiC (Sintering SiC, SSiC) 和化学气相沉积 SiC (CVD-SiC) 四种。利用高温真空烧结炉对碳化硅素坯进行反应烧结 (RB-SiC),制造得到的碳化硅 (SiC) 镜体收缩量小,不易崩边、开裂和变形;所获得的烧结体具有完整的几何形状,均匀的内部组织以及良好的力学性能和光学加工特性。因此,本文以反应烧结 (RB-SiC) 技术制备空间用大尺寸轻型 SiC 反射镜镜坯为研究对象,提出了一套高温真空烧结炉对大尺寸碳化硅轻型反射镜素坯进行反应烧结 (RB-SiC) 的工艺方法。

2 反应烧结机理

国外的许多研究者都曾对反应烧结碳化硅 (RB-SiC) 的机理进行了大量的研究。20 世纪 50 年代,Popper 发明了反应烧结碳化硅^[4],其基本原理是:具有反应活性的液体硅及硅合金在毛细管力的作用下渗入含碳的多孔陶瓷素坯,并与其中的碳反应生成碳化硅,新生成的碳化硅原位结合素坯中原有的碳化硅颗粒,浸渗剂填充素坯中的剩余气孔,完成陶瓷致密化过程。Minnear 等人认为烧结过程受扩散控

制^[5],Hase 等人认为反应烧结过程受碳化硅之间界面反应的限制^[6],而 Ness 和 Hage 则认为该过程为熔解再沉淀型^[7]。我们通过大量的实验数据和理论分析,认为反应烧结碳化硅 (RB-SiC) 的过程为溶解与扩散并存较为合理。当体系温度上升到 Si 的熔点 1420℃ 时,即可出现熔融 Si,与素坯表面的碳接触,发生化学反应生成 SiC,在炉内真空压力的作用下,液态 Si 就会在毛细管的吸附下渗入素坯中;碳 (C) 开始溶解于液态 Si,同时发生化学反应生成熔融的碳化硅 (β -SiC),直接附着在毛细管的断面及周围。随着炉体温度的不断升高,借助真空压力的作用,液态 Si 将继续通过熔融的 SiC 层析出,进入下一层,继而溶解 C 又产生新的一层碳化硅 (β -SiC),并与上一层构成熔融体,以此进行下去,直到液态 Si 渗入素坯整体,乃至剩余的空隙。当体系降温时,坯体中熔融的碳化硅 (β -SiC) 就会原位结合素坯中原有的碳化硅 (α -SiC) 颗粒及填充坯体中剩余空隙的硅 (Si) 一同析出,得到一个近乎完全致密的碳化硅反射镜镜体。

3 实验方案

3.1 实验条件

真空烧结炉

均温区尺寸 1 000 mm×700 mm×400 mm

极限真空度 $<6.5 \times 10^{-1}$ Pa

最高加热温度 1 850℃

装机功率 150 kW

石墨盒尺寸 1 200 mm×760 mm×300 mm

氮化硼 (BN) 优级纯 (GR)

硅粉 (Si) $>99.9\%$

氩气 (Ar) 高纯

烧结物 碳化硅素坯

3.2 烧结工艺

首先根据高温真空炉内烧结物的量制定烧结工艺,主要参数为温度、真空值、升温速率、降温速率及时间,确定反应烧结最高温度 1 560℃,编制高

温真空烧结炉控制程序见图1。称取碳化硅素坯的重量(G)，在碳化硅素坯的上方，加入素坯重量为30%~40%的硅粉(纯度>99.9%)；用石墨盒保护进行反应烧结，按相应的真空度控制曲线实施。

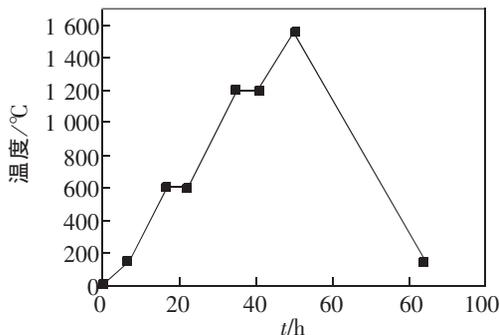


图1 真空反应烧结工艺曲线

3.3 烧结程序

高温真空烧结炉的主要操作步骤如下：

(1) 首先用40%氮化硼(BN)对石墨盒的内壁进行防护处理，防止烧结过程中硅蒸汽溢出与石墨盒发生反应，生成碳化硅。

(2) 把素坯放置在石墨盒中央。

(3) 按素坯重量的30%~40%加入硅粉(纯度>99.9%)，均匀地堆放在素坯的上表面。

(4) 盖上石墨盒的顶盖，将石墨盒推入真空炉中央，关上炉门。

(5) 按高温真空炉反应烧结工艺及真空度控制曲线控制升温速率、降温速率和保温时间。

(6) 消除镜体因高温烧结而产生的应力。

(7) 完成烧结工艺程序，取出烧结物——碳化硅镜体，如图2所示。

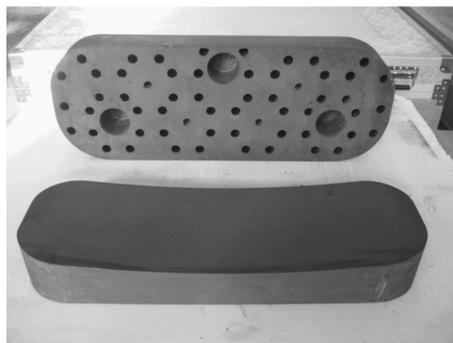


图2 碳化硅镜体730 mm×268 mm

4 结果与分析

目前，大尺寸碳化硅镜体的制备与烧结技术以俄罗斯、美国、德国占据主导地位，国内技术尚未成熟。反应烧结(RB-SiC)工艺是制备大尺寸碳化硅镜体过程中一个重要的步骤。反应烧结时，一部分熔融硅与素坯毛细孔中的碳反应生成新的碳化硅，另一部分多余的熔融硅填充素坯中的空隙，使之结构完全致密。这一过程涉及到烧结温度、气氛、升温速率及保温时间等一系列影响因素；因此，合理的反应烧结工艺尤为重要。

素坯反应烧结(RB-SiC)的第一阶段从200℃开始，素坯中的有机化合物开始分解，450℃以上进入快速发展区，到达600℃左右为最大值，然后明显降低。因此，这一段的升温速率不宜过快，最好是在惰性气体(Ar)的保护下进行。这样，素坯内的有机物碳化时损耗较小，可以得到均匀的碳的补充，有益于反应烧结的进行；否则会造成坯体开裂，以至报废。因此，600℃左右仍需设置一保温段，使有机化合物均匀地完全分解。第二段为有机化合物分解后的碳化过程，只需均匀升温，适量提高真空炉内的真空度，使素坯内的有机物完全碳化。第三段则进入反应烧结(RB-SiC)的实质性阶段，在进入硅粉的熔点(1420℃)以后，一定要严格控制炉内真空值与升温速率，真空值过低将影响液硅渗入，反应的发生仅限于坯体表面一定的深度；真空值过高又会造成坯体渗硅不均匀，即坯体局部因反应浓度较大、速度过快，导致坯体产生裂纹。因此，第三阶段是素坯反应烧结的关键所在。当炉温升至1560℃时，提高真空度，保温1h，使液硅有效地充满坯体中的空隙，以达到坯体完全致密的效果。第四阶段是坯体降温至1420℃时，一定要保温或慢速进行，主要起消除坯体内部应力的作用。

本文的反应烧结过程以坯体排胶-碳化-反应烧结-应力消除四个环节为主要控制过程，制定的升温速率、时间段及真空值对碳化硅素坯的反应烧结

(RB-SiC) 很有利, 确保了一块高质量碳化硅反射镜镜体的制备。从表 1 可见, 碳化硅反射镜镜体的力学性能测试数据^[8]满足设计需求。从反应烧结得到的

镜体外形尺寸可以说明, 该工艺为近尺寸成型, 见表 2, 消除了大尺寸碳化硅镜体因较大收缩产生裂纹的可能。

表1 RB-SiC 力学性能测试结果

	密度 ρ (g/cm ³)	弹性模量 E (GPa)	抗弯强度 σ (MPa)	断裂韧性KIC (MPa·m ^{1/2})	热膨胀系数 α (10 ⁻⁶ /K)
RB-SiC	3.03	330	350	4.1	2.67

表2 镜坯反应烧结的尺寸变化

反应烧结前 (mm)	反应烧结后 (mm)	变化 (mm)	收缩率 (%)
$\Phi 677.6$	$\Phi 676.2$	1.4	0.21
$\Phi 620.6$	$\Phi 619.5$	1.1	0.18
$\Phi 413.8$	$\Phi 413.0$	0.8	0.19
L611.9	L611.0	0.9	0.15
L735.0	L733.3	1.7	0.23
L663	L661.6	1.4	0.21

5 结 论

大尺寸碳化硅反射镜的真空反应烧结 (RB-SiC) 工艺已渐成熟, 制备出的多块碳化硅反射镜镜体经机械加工、光学加工均获得了良好的技术指标。镜体表面粗糙度 RMS 值优于 3 nm; 无气泡、无裂痕, 镜体轻量化率可达 70% 以上; 力学测试数据表明, 抗弯强度 350 MPa, 弹性模量 330 GPa, 较大程度地满足了空间用光学探测仪器对碳化硅材料的要求。

参考文献

- [1] Ealey M A, Weaver G Q. Development history and trends for reaction bonded silicon carbide mirrors[J]. *SPIE*, 1996, 2856: 66-72.
- [2] 马文礼, 沈忙作. 碳化硅轻型反射镜技术[J]. *光学 精密工程*, 1999, 7(2): 8-12.
- [3] 郝寅雷, 赵文兴. 新型反射镜材料—碳化硅[J]. *宇航材料工艺*, 2001(4): 11-14.
- [4] Popper P. *Special Ceramics*[M]. London: Heywood, 1960: 209-213.
- [5] Minnear W P. Interfacial energies in the Si-SiC system and the Si+C reaction[J]. *JAM Ceram Soc*, 1982, 65(1): 10-11.
- [6] Hase T, Suzaki H. Rise in temperature of SiC pellet involving reaction sintering[J]. *J Nucl Mater*, 1976, 59(1): 42-48.
- [7] Ness J N, Page T F. Microstructure evolution in reaction bonded silicon carbide[J]. *J Mater Sci*, 1986, 21(4): 1377-1397.
- [8] 张舸, 赵汝成, 赵文兴. 大尺寸轻型碳化硅质镜体的制造与材料性能测试[J]. *光学 精密工程*, 2006, 14(5): 759-763.

作者简介: 赵汝成 (1957-), 男, 汉族, 吉林长春人, 高级工程师, 主要从事空间用轻型碳化硅质反射镜的研制。

E-mail: qiangwei Huangwei@163.com