C/SiC 复合材料反射镜研究进展

黄禄明　　张长瑞　　刘荣军　　曹英斌

（国防科技大学航天科学与工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室，长沙　410073）

文　摘　反射镜在空间光学系统中起着非常关键的作用，目前已发展到第四代 C/SiC 复合材料。C/SiC 复合材料具有低密度、高模高强、结构设计灵活等优点，已成为非常重要的新型反射镜材料。本文对四代反射镜的特点进行了归纳和对比，对 C/SiC 复合材料反射镜的结构设计、几种常用的制备工艺进行了整理和总结，并对目前国内外的研究进展进行了综述。

关键词　C/SiC，复合材料，轻型反射镜，研究进展

中图分类号：TB332　　DOI：10.3969/j.issn.1007-2330.2016.06.005

Process of C/SiC Composites Used in Space Mirror

HUANG Luming　　ZHANG Changrui　　LIU Rongjun　　CAO Yingbin

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha　410073)

Abstract　The mirrors play a key role in the space optical system, and it has been developed to the fourth generation of C/SiC composites. C/SiCcomposites have become very important materials for light-weight mirrors because of the advantage of low density, high stiffness and strength, considerable flexibility in structural design and so on. In this paper, the characteristics of four generation of mirror were contrast, the preparation process and the structure design of C/SiC composites were summarized, the development of the C/SiC mirror at home and abroad is reviewed.

Key words　C/SiC, Composites, Mirror, Development

0　引言

人类步入航天时代以来，利用空间飞行器搜集信息已成为各国竞相争夺的战略要点。而其中空间光学系统在这个过程中发挥着关键作用，为提高空间光学系统的分辨率，须采用全反式或折反式架构。反射镜要达到的要求是：(1)大尺寸；(2)具有高模量、高热导、低线胀系数及各向同性；(3)加工工艺性好，能获得低的表面粗糙度，可进行加工减重、成本低[1-2]。反射镜材料已经发展到第四代[2-4]。表 1 列出了几代典型材料对比[5-8]。

表 1　典型反射镜材料性能

Tab.1　Typical properties of mirror materials

parameter		λ/W·(m·K)$^{-1}$	C_p/J·(kg·K)$^{-1}$	CTE/10^{-6} K^{-1}	E/ρ	α/λ	Ra/nm
1st	Zerodur	1.64	821	3.2	36	2	-
	ULE	13	708	0.03	30.5	0.002	≤0.3
2nd	Be	194	1820	11.4	164	0.06	≤1
	Si	170	711	2.6	71	0.015	≤0.5
3rd	SiC	140	710	4.3	126	0.03	≤1
4th	C/SiC	125	700	2	87	0.016	≤2

第一代材料为玻璃，能获得表面粗糙度很低的镜面，且线胀系数几乎为零；但缺点是比模量低、导热差，不适于制备大型反射镜。第二代材料是以 Be、Si 为代表的金属材料，Be 及其合金有优异的力学性能；

收稿日期：2015-12-25；修回日期：2016-07-12

作者简介：黄禄明，1993 年出生，硕士研究生，主要从事陶瓷基复合材料方面的研究。E-mail：huangluming1019@gmail.com

但缺点是易产生热变形,而且其剧毒性增加了加工难度,目前已基本停止使用。第三代 SiC 材料为目前反射镜用主流材料,具有比模量高、热变形小、光学性能好等诸多优点[3],制备方法主要有普通烧结、反应烧结、热压烧结等。第四代 C/SiC 复合材料与 SiC 单相陶瓷相比,其综合优势更加明显,具体表现为[9-14]:(1)在 3~1 573 K 热稳定性好;(2)低密度,且可根据需求调整;(3)高模高强;(4)高热导率(约 125 W/(m·K);(5)热学、力学性能各向同性;(6)耐磨、抗冲蚀;(7)材料致密,几无孔隙;(8)制备成本低、周期短;(9)可加工性强,能得到大尺寸反射镜。本文对四代反射镜的特点进行了归纳和对比。

1 C/SiC 反射镜的结构设计

1.1 镜坯的结构设计

C/SiC 反射镜通常采用三明治结构[9](图 1),其优点是:(1)质量轻,可实现轻量化;(2)比刚度高,尺寸稳定性好。该方式是将上下两个薄片连接在中间夹层上,夹层为蜂窝结构,既实现了轻量化设计,又能保证很好的刚度。同时为保证各向同性,薄片和夹层要具有相同的成分及性能,且夹层必须具备低密度、高模量,使镜体具有尺寸稳定性。

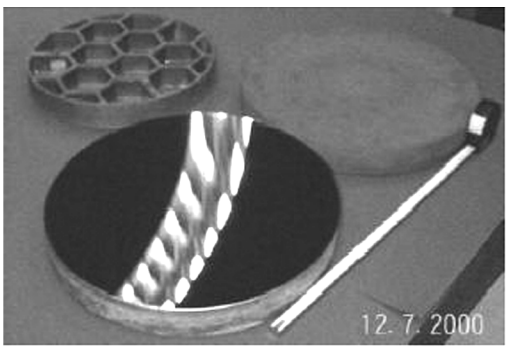


图 1 典型的三明治结构 C/SiC 反射镜

Fig.1 Typical C/SiC mirrors with sandwich structure

1.2 反射镜表面涂层的设计

然而,仅使用 C/SiC 复合材料并不能同时满足轻量化和高分辨率的双重要求。由于碳纤维的存在,直接抛光表面无法实现反射镜所要求的表面粗糙度;另外,C/SiC 坯体内部不可避免存在不均匀性,从而产生内部应力,这会引起镜面变形。因此,需要在反射镜坯体表面制备一层光学改性涂层,其作用是实现镜面,通过对涂层抛光来提供所需面型及表面粗糙度,主要考虑光学性能和热匹配性能[15]。

反射镜表面涂层的制备方法有化学气相沉积(CVD)法、浆料预涂层法等[16],其中 CVD 法能获得理论致密度 SiC 涂层,抛光后表面粗糙度小于 0.3 nm,满足光学应用要求,是最常用的表面致密化方法[17]。但由于 C/SiC 和 CVD-SiC 热膨胀存在差异,需在两者之间制备一层梯度过渡层,以缓解热应力。图 2 为 C/SiC 反射镜表面结构示意图,坯体和致密层中间为碳化硅基过渡层。

图 2 C/SiC 反射镜表面结构示意图

Fig.2 Schematic diagram of C/SiC mirrors surfaces

2 C/SiC 反射镜坯体制备工艺

2.1 渗硅工艺

渗硅工艺包括液相渗硅工艺(LSI)和气相渗硅工艺(GSI)。图 3 示出了 LSI 制备 C/SiC 反射镜坯体流程图。

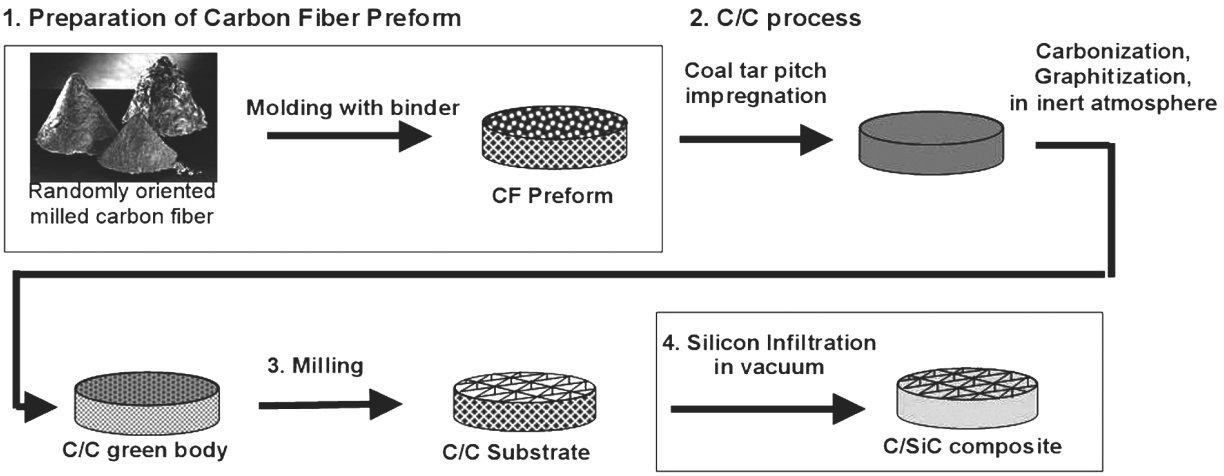


图 3 LSI 工艺制备 C/SiC 反射镜基体过程图

Fig.3 Flow chart for the preparation of C/SiC mirror blank by LSI process

该过程首先将短切碳纤维和树脂模压成型得到C/树脂生坯,然后将生坯浸渍裂解并石墨化后得到C/C复合材料素坯,再将C/C素坯在1 400~1 600℃的反应炉中熔融渗硅得到C/SiC复合材料,加工处理后得到反射镜坯体。其优点是工艺时间短、烧结温度低、无需加压、烧结过程中变形小、可通过调整C/C复合材料的结构来控制最终复合材料的密度[18],并可通过渗硅将多块C/C素坯连接起来制备大尺寸反射镜。

C/SiC材料的突出优点是通过连接技术可以将小尺寸坯体反应连接成大尺寸坯体[1]。即在C/C素坯阶段,将素坯块加工成所需几何尺寸,然后将素坯块用化学黏结剂拼接成整体素坯,通过反应连接成完整坯体。图4为单独的素坯块及连接成的整体素坯。

图4 C/SiC反射镜素坯块及连接后的整体素坯

Fig.4 Segments prior to joining and demonstrator consisting of 6 joined segments

GSI与液相法类似,在更高的温度下由硅蒸气完成对C/C的浸渗。与LSI相比,气相硅扩散能力更强,不易过早地堵塞孔隙生成闭孔,且硅与碳能够充分接触并反应,得到均匀的SiC复合材料,烧结后坯体残余硅含量更少,后加工处理更加方便。

2.2 先驱体浸渍裂解工艺

先驱体浸渍裂解工艺(PIP)首先将编织C纤维用有机先驱体(聚碳硅烷,PCS)真空浸渍,然后在1 200℃条件下裂解,有机先驱体变为无机SiC,重复浸渍裂解得到C/SiC复合材料[19-20]。这种工艺的优点是可制备工艺复杂、尺寸要求高的反射镜坯体,裂解温度低,工艺简单、对纤维损伤小;缺点是制备周期长、裂解时小分子的逸出造成体积收缩,制成的材料弹性模量及热导率相对较低。

2.3 化学气相渗透工艺

化学气相渗透工艺(CVI)是在CVD工艺上发展起来的。将编织碳纤维置于反应炉中,气相先驱体从炉底部渗入,向编织件内部扩散,并在预制件孔隙内反应沉积形成SiC基体,进而得到C/SiC复合材料。这种工艺的优点是近净成型,适于薄壁和不规则构件,无需烧结,与CVD-SiC涂层热匹配性能最好[21];缺点是材料内部易形成闭孔,而且设备复杂,周期长,不适合制备厚壁结构材料,致密化速度慢。

2.4 多工艺联用

多种工艺联用(如CVI-PIP、PIP-SI、CVI-SI等)可以同时发挥两种或几种工艺的优势,避免仅用某一种工艺所带来的不足。例如国防科技大学[22]采用的CVI-PIP联用工艺,先采用CVI法填充纤维束内的孔隙,然后再用PIP法浸渍裂解,克服了PIP浸渍液黏度大难以有效填充的缺陷,有效提高了复合材料的致密度,并同时解决了体积收缩问题,得到了高性能C/SiC复合材料。

3 C/SiC轻型反射镜国内外研究进展

国外对C/SiC反射镜材料的研究起始于上世纪末,目前以德国的技术水平最高,是唯一实现产品化的国家,此外,日本和美国等国家也有了一定程度的研究。

德国ECM公司Matthias Krödel团队用LSI法制备了反射镜用C/SiC复合材料,并将其命名为Cesic[10-12],已成功投入商品运营。图5为ECM制备的C/SiC反射镜,图左是经抛光的扫描镜,图右是表面镀金膜后扫描镜,表面粗糙度为3.2 nm,反射率高达99%。法国Ariane公司在2009年将红外预警预备系统(Spirale)的两颗微卫星送入了地球同步轨道,图6为该卫星上面搭载的空间相机反射镜,直径800 mm,总质量20 kg。

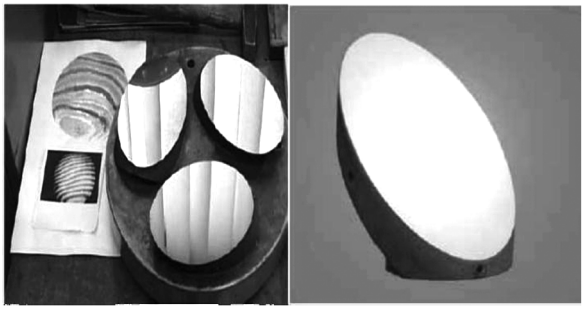


图5 ECM制备的C/SiC反射镜

Fig.5 Polished scan mirrors fabricated by ECM

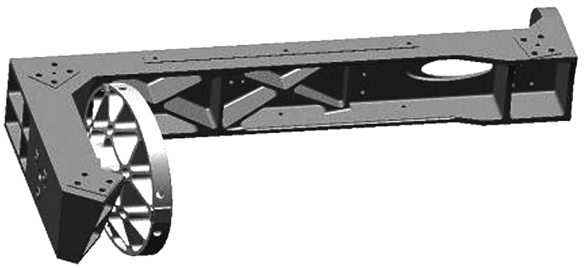


图6 ECM公司为法国Spirale卫星空间相机制备的C/SiC反射镜

Fig.6 C/SiC mirror for Spirale fabricated by ECM

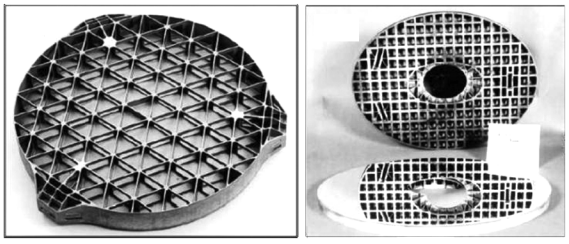
德国ASTRIUM和KIS公司制备的C/SiC反射镜已用到GREGOR空间望远镜(图7),该望远镜的主镜、次镜及副镜的直径分别为1 500、420和360 mm。

(a) 1 500 mm (b) 420 mm (c) 360 mm

图 7 用于 GREGOR 空间望远镜的 C/SiC 反射镜

Fig.7 C/SiC mirror used for GREGOR

德国 DSS 和 IABG 公司,研发了用于 NGST 望远镜的 C/SiC 复合材料。美国 NGST 作为哈勃望远镜的继任者,其主反射镜直径为 8 m,它能对可见光到远红外区的范围进行观察,体积是哈勃望远镜的 10 倍,但质量只有哈勃的 25%。图 8 是用于 NGST 原理机的 C/SiC 反射镜,直径为 500 mm。图 8(b)为该公司研制的用于 MSG(Meteosat Second Generation)同步卫星上的椭圆扫描镜,长、短轴分别为 80 和 50 cm,重 7.0 kg,抛光后表面粗糙度达到了 0.6 nm。



(a) 用于 NGST 原理机的反射镜(b) 用于 MSG 的扫描镜

图 8 IABG 和 DSS 公司研制的 C/SiC 材料

Fig.8 C/SiC mirrors fabricated by IABG and DSS

日本三菱电气公司与 ECM 公司合作,在 Cesic 基础上研发了 HB-Cesic 材料,在碳纤维编织件内添加短切碳纤维,进一步提高复合材料的弯曲强度、弹性模量、断裂韧性等综合性能。拟在 2010 年(已推迟到 2017 年)发射 SPICA 空间望远镜,配备一块直径 3.5 m 的主镜,其支撑结构也将采用 C/SiC 复合材料。图 9 为模拟考核用 750 mm C/SiC 反射镜。

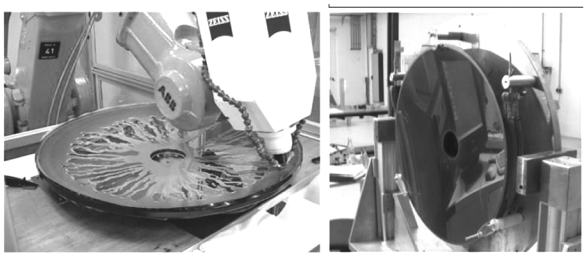


图 9 日本三菱和德国 ECM 合作研制的 750 mm C/SiC 反射镜

Fig.9 750 mm C/SiC mirror fabricated by Mitsubishi and ECM

在国内,C/SiC 反射镜的研究尚处于起步阶段,目前从事相关研究的单位有中科院上海硅酸盐研究所、哈尔滨工业大学和国防科技大学。国防科技大学采用 LSI 工艺、PIP+CVI 工艺等制备了不同尺寸的 C/SiC 反射镜材料,并且对 C/SiC 反射镜表面涂层技术展开了系统的研究[17, 22]。图 10 和图 11 为 200 mm 口径反射镜实物照片。国内目前已具备米级口径 C/SiC 复合材料反射镜的研制能力。

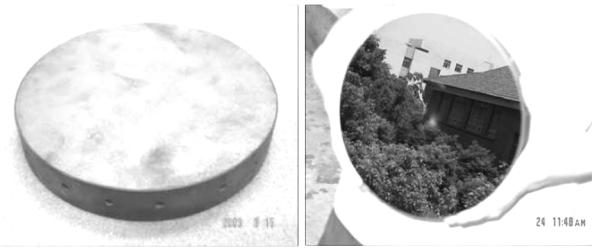


图 10 LSI 工艺制备的 200 mm 口径的 C/SiC 复合材料反射镜

Fig.10 LSI C/SiC mirror

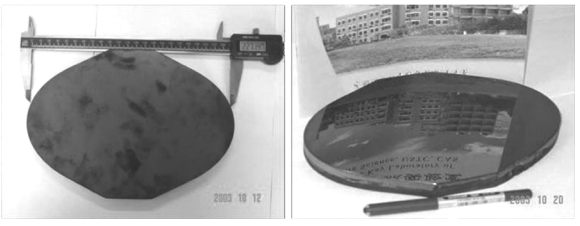


图 11 PIP-CVI 联用制备的 200 mm 口径的 C/SiC 复合材料反射镜

Fig.11 PIP+CVI C/SiC ellipse mirror

4 结语 C/SiC 复合材料具有高比强、高比模及热稳定性好等优点,可制成薄型反射镜或蜂窝型等中空结构,能有效减轻卫星载荷,降低发射成本。国外对 C/SiC 反射镜的研究已达到实用化阶段。而国内 C/SiC 反射镜的研究尚处于起步阶段,今后研究应着重在以下几点。

(1)大尺寸 C/SiC 坯体制备,涉及到材料制备技术、大型反应烧结设备的研究以及直径超过 1.5 m 的大尺寸坯体的连接技术。

(2)C/SiC 轻型反射镜的结构设计。为降低空间反射镜低成本,需对其力学结构进行设计来满足轻量化的要求。

(下转第 63 页)

2001:1-12.

[4] PAULONIS D F,SCHIRRA J J,et al.Proceedings of the fifth international symposium on superalloys 718,625,706 and various derivatives[M].TMS,Warrendale,PA,2001:13-23.

[5] 柴国明,陈希春,郭汉杰.FGH96 高温合金中一次碳化物形成规律[J].中国有色金属学报,2012(8):2205-2213.

[6] 马文斌,刘国权,胡本芙,等.粉末高温合金 FGH96 中的原始粉末颗粒边界及其对合金拉伸断裂行为的影响[J].粉末冶金材料科学与工程,2013(1):1-7.

[7] INGESTEN N G,WARREN R,WINBERG L.The nature and origin of previous particle boundary precipitates in P/M superalloys[M].High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982. Springer Netherlands,1982:1013-1027.

[8] MARQUEZ C,L´ESPERANCE G, KOUL A K.Prior particle boundary precipitation in Ni-base superalloys[J].International Journal of Powder Metallurgy,1986:301-308.

[9] ZHAO J P,TAO Y,YUAN S Q, et al.The problem of prior particle boundary precipitation in p/m superalloys[J].Powder Metallurgy Industry,2010.

[10] PRAKASH T L,TEWARI S N,RAMAKRISHNAN P. Prior particle boundary(PPB) precipitates and the fractographic features of hot isostatically pressed (HIP) Nimonic AP-1 P/M superalloy[A].Ramakrishnan P Powder Metallurgy and Related High Temperature Materials,Trans Tech Publications, 1985:402-420.

[11] 田素贵,李晶晶,谢君,等.FGH95 镍基合金的相组成及γ′相的粒度分布[J].沈阳工业大学学报,2011(6):635-639.

[12] 胡本芙,陈焕铭,宋铎,等.镍基高温合金快速凝固粉末颗粒中 MC 型碳化物相的研究[J].金属学报,2005,41(10):1042-1046.

[13] 胡本芙,陈焕铭,宋铎,等.预热处理对 FGH95 高温合金粉末中碳化物的影响[J].金属学报,2003,39(5):470-475.

[14] MENZIES R G,BRICKNELL R H,CRAVEN A J.STEM microanalysis of precipitates and their nuclei in a nickel-base superalloy[J].Philosophical Magazine A,1980,41(41):493-508.

[15] 杨万宏,俞克兰,颜鸣皋,等.Rene′95 粉末高温合金原始颗粒边界析出及其形成机理[J].航空材料学报,1990(A09):53-58.

[16] 谢锡善,董建新,付书红,等.γ″和 γ′相强化的 Ni-Fe 基高温合金 GH4169 的研究与发展[J].金属学报,2010(11):1289-1302.

(上接第 29 页)

(3)大尺寸反射镜表面 CVD-SiC 涂层的制备。CVD-SiC 技术已发展了很长时间,但是采用该工艺进行大批次生产中涉及到的问题特别是针对大尺寸结构仍需进一步研究。

(4)反射镜镜面镀膜技术、加工工艺技术及在空间环境中应用性能的研究。

参考文献

[1] 张长瑞.轻质 C/SiC 复合材料及其反射镜的设计与制备研究[D]. 武汉理工大学, 2008.

[2] 张长瑞, 周新贵, 曹英斌, 等. SiC 及其复合材料轻型反射镜的研究进展[J]. 航天返回与遥感, 2003, 24 (2): 14-19.

[3] 张德坷, 曹英斌, 刘荣军, 等. C/SiC 复合材料空间光机结构的研究进展与展望[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2012, 26 (7): 7-11.

[4] 董斌超, 张舸. 超轻量化 SiC 反射镜的制备及性能[J]. 光学精密工程. 2015, 23 (8): 2185-2191.

[5] 张玉娣, 张长瑞, 周新贵, 等. SiC 基陶瓷卫星反射镜研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2002,16 (9): 37-39.

[6] 蔡利辉, 马青松, 刘海韬, 等. 连续纤维增强碳化硅复合材料界面区研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32 (5): 878-889.

[7] 赵汝成, 包建勋. 大口径轻质 SiC 反射镜的研究与应用[J]. 中国光学, 2014, 7 (4): 552-558.

[8] HARNISCH B, KUNKEL B, PAPENBURG U, et al. Ultra-lightweight C/SiC mirrors and structures[J].ESA Bulletin 95,1998(8):148-152.

[9] 于坤,张长瑞,曹英斌,等.蜂窝型 C/SiC 椭圆反射镜镜坯的优化设计[J].光子学报,2008,37(10):1978-1981.

[10] KRöDELM, KUTTER G S.Cesic:engneering material for optical applications.SPIE,2003,5179:223-233.

[11] KRöDEL M,KUTTER G S,DEYERLERL M.Short carbon-fiber reinforced ceramic cesic for optomechanical applications [J].SPIE,2003,4837:576-588.

[12] JEFFREY B, MATTHIAS K.CESIC light-weight SiC composite for optics and structures[J].SPIE,2005,5868: 07.

[13] WILLIAM A.Thermo-mechanical performance of precision C/SiC mounts[J].SPIE,2001,4451:468.

[14] 严春雷,刘荣军,曹英斌,等.超高温陶瓷基复合材料制备工艺研究进展[J].宇航材料工艺,2012,42(4):7-11.

[15] 唐惠东,李龙珠,孙媛媛,等.SiC 反射镜表面改性研究进展[J].江苏陶瓷, 2011,44(6):8-12.

[16] 蒋芳,杨勇,黄政仁.反射镜用 SiC 陶瓷表面改性涂层的研究进展[J].机械工程材料,2012,36(12):1-4,9.

[17] 林栋.Si/SiC 光学涂层的制备与性能研究[D].国防科技大学,2009.

[18] 刘荣军,曹英斌,龙宪海,等.先驱体浸渍-裂解 SiC 界面改性涂层对气相渗硅 3D-Cf/SiC 复合材料力学性能的影响[J].复合材料学报,2016,33.

[19] HUANG L M,XIANG Y,CAO F,et al.The degradation behavior of UHTCs based coatings coated PIP-C/SiC composites in thermal cycling environment [J]. Composites Part B, 2016 (86):126-134.

[20] 王静,曹英斌,刘荣军,等.C/C-SiC 复合材料的反应烧结法制备及应用进展[J].材料导报,2013,27(3):29-33.

[21] 邹世钦,张长瑞,周新贵,等.碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化涂层研究进展[J].宇航材料工艺,2003,33(6):16-20

[22] 张玉娣.C/SiC 复合材料反射镜坯体及过渡层的研究[D].国防科技大学,2005.