

# 石墨基体电泳沉积法制备 SiC 涂层

赵文涛<sup>1,2</sup> 史景利<sup>1</sup> 郭全贵<sup>1</sup> 宋进仁<sup>1</sup> 刘 朗<sup>1</sup>

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室,太原 030001)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

**文 摘** 采用电泳沉积法在石墨基体上涂敷 SiC。通过对 SiC 悬浮液外部参数的控制,得到沉积时间、电压、添加剂量、固含量对沉积状况的影响。通过正交试验得到优化条件并在优化条件下制备样品,经烧结处理即得石墨的 SiC 涂层。用 SEM 观察涂层的微观结构,XRD 用于烧结前后的相鉴定。结果表明,石墨基体上电泳沉积法制备均匀的 SiC 涂层简便可行。涂层为颗粒的物理堆积且存在孔隙,在实验烧结条件下 SiC 没有发生相变。

**关键词** 电泳沉积, SiC, 石墨

## SiC Coating by Electrophoretic Deposition on Graphite Substrate

Zhao Wentao<sup>1,2</sup> Shi Jingli<sup>1</sup> Guo Quanguai<sup>1</sup> Song Jinren<sup>1</sup> Liu Lang<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** Electrophoretic deposition (EPD) was used to coat SiC on graphite substrate. The effect of deposition time, given voltage, the amount of additive and solid content on the properties of the deposits was obtained by controlling exterior parameter of SiC suspensions. Optimize condition was got by orthogonal experimental and sample was obtained on it. Sample of graphite with SiC coating was gained after sintering progress. The microstructures of coating were observed by SEM while the phases identify before and after the sintering was performed with XRD. It shows that the EPD progress is effective and feasible for preparation of uniform SiC coating on graphite substrate. Coating is formed by grain stack and presence pore while phase inversion of SiC didn't happen during sintering progress.

**Key words** Electrophoretic deposition, Silicon carbide, Graphite

### 1 引言

石墨材料性能优异,应用广泛,但在氧化性气氛中 450 发生反应使性能降低。近年来,国内外学者对提高石墨材料的抗氧化性进行了大量的研究。改善石墨抗氧化性的方法很多,涂层法为主要研究方法<sup>[1]</sup>。SiC 有良好的力学性能,在高温空气中能氧化生成可以有效阻止原子氧扩散侵入的 SiO<sub>2</sub>,封填由于涂层和基体碳材料线胀系数不匹配而产生的裂纹,进一步提高抗氧化性能,故被认为是最好的涂层材料<sup>[2]</sup>。

在石墨表面制备 SiC 涂层的方法可分为三种:涂层法<sup>[3]</sup>、CVD<sup>[4]</sup>、包埋固渗法<sup>[5]</sup>。

电泳沉积分为电泳和沉积两步:悬浮液中的粒子在所施加电场的驱动作用下发生电泳,粒子定向移动到电极并沉积于电极。电泳沉积具有设备简单、成本低、周期短、涂层均匀等优点,沉积效果令人满意<sup>[6]</sup>。

本文采用电泳沉积的方法在石墨基体上直接沉积 SiC,通过无压烧结使其致密化,最终得到均匀的 SiC 涂层。

### 2 实验

#### 2.1 仪器与试剂

仪器:直流电源;MP3002 电子天平;85 - 2 型电磁搅拌器;FS - 1200 型超声波发生器。

试剂:丙酮 (AR);正丁胺 (AR)。SiC 的基本参数见表 1。

表 1 SiC 基本参数

Tab 1 Parameters of SiC

| 密度 /g·cm <sup>-3</sup> | 纯度 /% | 粒径 /μm |
|------------------------|-------|--------|
| 3.04                   | 99.0  | 9.71   |

#### 2.2 涂层制备

悬浮液的配制:取一定量的 SiC 置于丙酮中,混合后加入添加剂正丁胺。之后对其进行超声处理 5

收稿日期:2008 - 02 - 03;修回日期:2008 - 03 - 19

作者简介:赵文涛,1982 年出生,硕士研究生,主要从事碳基复合材料的制备。E - mail: wentaozhao@sohu.com

min即得悬浮液。实验中采用电磁搅拌以防止悬浮液过快沉降。

基材为河南宝丰碳素厂普通石墨,性能见表 2,样品尺寸为 50 mm ×30 mm ×10 mm。石墨材料作为电极置于悬浮液中,电极距离固定为 25 mm。在石墨基体(阳极)上直接电沉积 SiC,之后在 1 900 ℃氩气环境下保温 1 h 烧结使其致密化,最终得到均匀的 SiC 涂层。

表 2 石墨的基本性能

Tab 2 Properties of graphite

| 密度 /g·cm <sup>-3</sup> | 开孔率 /% | 弯曲强度 /MPa |
|------------------------|--------|-----------|
| 1.78                   | 15.6   | 46        |

### 2.3 涂层表征

涂层的晶相组成、显微结构及形貌分别用 XRD(德国布鲁克 D8)和 SEM(英国 LEO - 438VP)表征。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电沉积参数对 SiC 沉积量的影响

电沉积过程中影响因素多,作用机理复杂,实验中忽略部分参数(粒子电荷、黏度等),对悬浮液外部参数(电场强度、电压、沉积时间、固含量)对电沉积的影响进行研究。电沉积量可以根据 Ishihara<sup>[7]</sup>提出的公式计算。

$$w = \frac{2}{3} C_0 r \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{E}{L} t \quad (1)$$

式中,  $r$ 、 $C$  分别为悬浮体的介电常数、黏度及浓度,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\psi$  为粉末的 zeta 电势,  $E$  为外加电场,  $L$  为电极距离,  $t$  为沉积时间。可见,沉积量与黏度和电极距离成反比,与其他参数成正比。

#### 3.1.1 添加剂加入量对沉积量的影响

实验中固含量采用 50 g/L,沉积时间为 3 min,沉积电压为 30、60、90 和 120 V。

实验中发现不加入正丁胺无沉积现象,加入少量正丁胺即会有不同程度的沉积。因为丙酮的电导率较小,包覆颗粒后电导率几乎没有变化,此时通过悬浮液的电流为零,说明粒子不能定向移动。正丁胺通过质子交换反应增加了粉末表面的碱性,导致了一个逆向的电泳淌度使包覆的粒子能定向移动并沉积于阳极<sup>[8]</sup>。文献[9]也表明正丁胺的加入一方面通过其胺碱基增强了丙酮液的碱性,改变悬浮液的 zeta 电势;另外这种碱基离子的存在也增加了悬浮液的电导率。因而正丁胺的加入会对电沉积产生影响,见图 1。可见,随着正丁胺加入量的改变沉积量发生改变。过多的加入量造成沉积量的减少。这可以认为是过多的加入量导致电泳淌度的降低使悬浮液不稳定<sup>[9]</sup>。另外,数据还表明沉积量随沉积电压的升高

而增加。

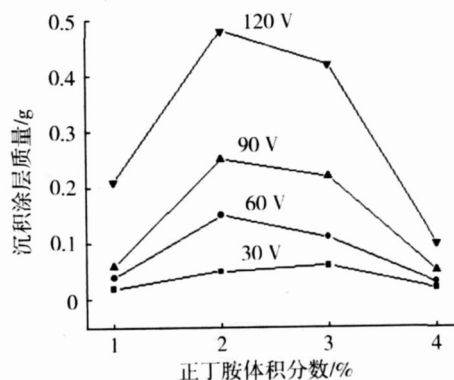


图 1 添加剂加入量对沉积量的影响

Fig 1 Effect of additives on deposit weight

#### 3.1.2 固含量及沉积电压对沉积量的影响

实验中加入正丁胺体积分数为 2%。固含量分别选取 20、40、60、80、100 g/L。其他条件不变。实验结果如图 2 所示。

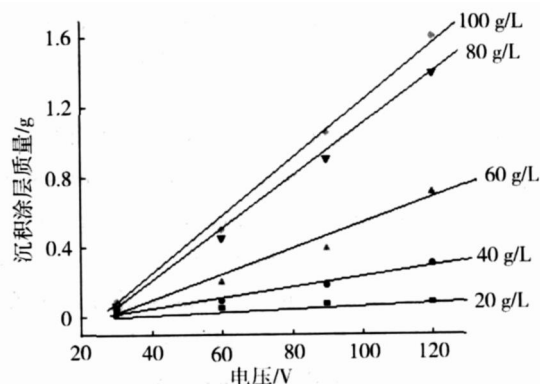


图 2 沉积电压对沉积量的影响

Fig 2 Effect of voltage on deposit weight

可见固含量固定时,沉积量随沉积电压的增加而线性增加。可理解为悬浮液中电场强度随电压的增大而增大,导致带电颗粒电泳驱动力的增加使单位时间内沉积在电极的颗粒增多,宏观表现为电沉积量的增加。与公式(1)是符合的。

固含量越大直线斜率越大即沉积增速越大。原因是悬浮液固含量越大,单位时间沉积在电极的颗粒就越多。固含量达到一定值(80 g/L)后,再增加固含量沉积增速改变不明显(直线斜率变化不大)。可能是固含量过高悬浮液黏度过大对粒子的电泳产生不利影响。文献[10]表明料浆的固相体积分数达到最大时料浆将形成连续的稳定整体而失去流动性,黏度几乎达到无穷,再增加固含量影响作用变小。

#### 3.1.3 沉积时间对沉积量的影响

实验中加入正丁胺体积分数为 2%;沉积电压为 90 V;固含量分别为 50、60、70、80 g/L;其他条件不变。图 3 显示了 SiC 粉末电沉积的典型动力学结

果。在不同固含量的悬浮体系中,沉积物质量随时间线性增加。这与式(1)是吻合的。实验中发现 3 min 的沉积时间所得涂层均匀;而沉积时间 5 min 所得涂层不均匀,有学者也观察到了相同的实验现象<sup>[11]</sup>,如图 4 所示。

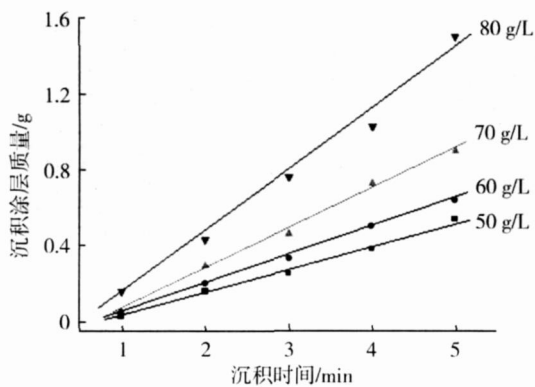
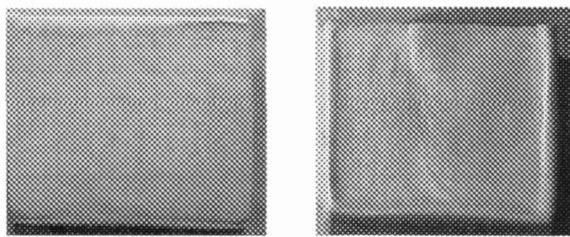


图 3 沉积时间对沉积量的影响

Fig 3 Effect of deposition time on deposit weight



(a) 3 min

(b) 5 min

图 4 不同沉积时间涂层形貌

Fig 4 Picture of coating on different deposition time

这一现象是由于沉降作用造成悬浮液浓度沿重力方向增加造成的。过长的沉积时间导致电极单位面积上沉积量的差别增大,造成涂层的不均匀。分析可知,这些直线的斜率即电泳沉积速率随固含量的增加而增大。

### 3.2 SiC 电泳沉积优化工艺参数的确定

根据上面的实验,采用  $L_9(3^4)$  正交表进行实验。四个因素为电压、沉积时间、固含量、添加剂加入量;编号为 A、B、C、D。三个水平编号为 1、2、3。具体参数见表 3、表 4。

表 3 正交实验因素、水平表

Tab 3 Factor-level table of orthogonal tests

| 水平 | A 电压 /V | B 沉积时间 /min | C 固含量 /g·L <sup>-1</sup> | D 添加剂体积分数 /% |
|----|---------|-------------|--------------------------|--------------|
| 1  | 60      | 3           | 60                       | 1            |
| 2  | 90      | 4           | 80                       | 2            |
| 3  | 120     | 5           | 100                      | 3            |

表 4 电泳沉积正交试验结果

Tab 4 Result of orthogonal experimental for EPD

| 因素 | 沉积涂层质量 /g |       |       |       |
|----|-----------|-------|-------|-------|
|    | 水平 1      | 水平 2  | 水平 3  | R     |
| A  | 0.287     | 0.640 | 0.850 | 0.563 |
| B  | 0.463     | 0.530 | 0.783 | 0.320 |
| C  | 0.477     | 0.653 | 0.647 | 0.176 |
| D  | 0.650     | 0.677 | 0.450 | 0.227 |

由正交实验的方差分析可得,各因素对沉积量的影响作用:电压 > 时间 > 添加剂加入量 > 固含量。

通过正交试验因素和指标关系可以确定的优化实验组合为  $A_3B_1C_1D_2$ ,但如图 4 所示,过长的沉积时间导致涂层不均匀,因而沉积时间不宜过长。文献<sup>[11]</sup>也指出高沉积电压和短时间所获涂层较好,涂层表现为致密无裂纹。方差分析显示在所选固含量范围内,固含量对沉积量的作用很小。综合考虑优化条件定为  $A_3B_1C_1D_2$ ,即电压 120 V、沉积时间 3 min、粉末固含量 60 g/L、添加剂加入体积分数为 2%。

### 3.3 优化条件下制备涂层的 XRD 分析

在优化的工艺参数下制备沉积物并在氩气保护气氛中 1900 °C 烧结 1 h,即可在石墨基体上涂敷 SiC 涂层。图 5 是烧结前后涂层的 X 射线衍射图谱。

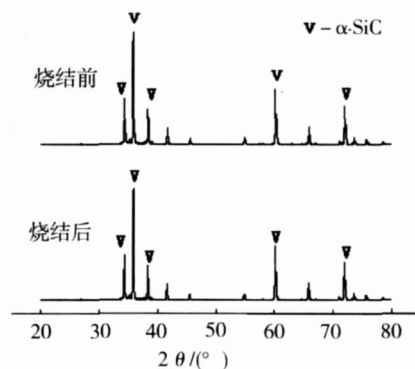


图 5 烧结前后涂层 XRD 分析

Fig 5 XRD pattern of coatings before and after sintering

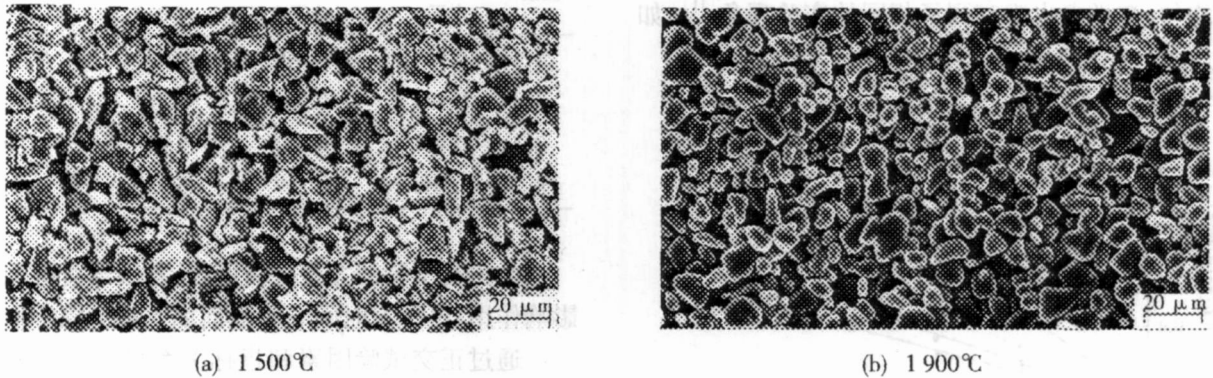
烧结前后的 XRD 分析显示在现有的烧结温度下 SiC 没有发生相变。另外分析可知晶型主要是 6H-SiC。文献<sup>[12]</sup>表明对于 6H-SiC 即使温度超过 2200 °C 也非常稳定,所以在现有烧结温度下不会发生相变。

### 3.4 涂层的显微结构分析

为对比涂层的烧结状况在两种温度下进行烧结。图 6 可见涂层为颗粒简单的物理堆积,是无数粒子相互交错堆叠在一起的层状组织结构。孔隙是由于颗粒形状不规则相互接触时产生的,作为抗氧化涂层,孔隙将成为氧气向内扩散的直接通道,影响涂层的抗

氧化性。根据颗粒堆积理论,粒径过大(9.71 μm)造成堆积过程中孔隙的增大,采用粒径小形状规则的颗粒可有效的减少孔隙。在图 6(b)中可见在较高的烧

结温度下部分小颗粒有熔融造成了涂层孔隙的增加,因而烧结温度不宜过高。



(a) 1500 °C

(b) 1900 °C

图 6 1500和1900 烧结后 SiC涂层的 SEM照片

Fig 6 SEM micrograph of SiC coating after 1500 and 1900 sintering

实验中发现涂层加工时易脱落,其原因可能是涂层和基体间存在残余应力所致。文献 [13]指出:涂层与坯体复合时,残余热应力计算公式

$$\sigma = E (\alpha_{\text{涂层}} - \alpha_{\text{坯体}}) \Delta T$$

式中, $E$ 为弹性模量, $T_1$ 、 $T_2$ 为室温和涂层制备温度,为线胀系数。可见,涂层与坯体复合时,热处理过程中温度变化而引起的残余热应力主要取决于二者之间的线胀系数差异。纯 SiC和石墨的线胀系数分别是  $4.5 \times 10^{-6}$  和  $3.2 \times 10^{-6}$  /K;烧结过程中两者间的差异导致热应力过大使涂层与基体结合不紧密,导致加工时涂层的脱落。

#### 4 结论

(1)电泳沉积作为涂层制备的一种新方法被实验证明是可行的。通过正交实验得到了 SiC电泳沉积的优化条件。

(2)在优化条件下制备的样品经烧结即得涂层。涂层的 XRD结果显示在 1900 烧结温度下 SiC没有发生相变。SEM照片显示涂层是 SiC颗粒的物理堆积,颗粒间有一定的孔隙。

(3)由于 SiC与石墨基体线胀系数的差异使热应力过大导致涂层与基体结合不紧密。

#### 参考文献

- 1 李春华,黄可龙,李效东等.聚碳硅烷先驱体转化法制备 SiC涂层研究.材料科学与工艺,2005;13(2):222~224
- 2 赵娟.碳材料表面高温抗氧化涂层的制备及性能研究.太原:中科院山西煤化所,2006:7~8
- 3 Fox J R, White D A, Oleff S M et al Pyrolysis of or

ganosilicon gels to silicon carbide Mater Res Soc Symp. Proc., 1986; (73): 395~400

4 Cheng L F, Xu Y D, Zhang L T Preparation of a oxidation protection coating for C/C composites by low pressure chemical vapor deposition Carbon,2000;38(10):1493~1498

5 Cairo C A A, Graca M L A, Silva C R M et al Functionally gradient ceramic coating for C/C antioxidation protection. J. Euro Ceram. Soc.,2001;21(3):325~329

6 Besra L, Liu Meilin A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). Prog Mater Sci., 2007; (52): 1~3

7 Ishihara T, Shimise K, Kudo T et al Preparation of Ytria-stabilised zirconia thin-films on strontium doped LaMnO<sub>3</sub> cathode substrate via electrophoretic deposition for solid oxide fuel cells. J. Am. Ceram. Soc.,2000;83(8):1921~1927

8 Lessing P A, Erickson A W et al Electrophoretic deposition (EPD) applied to reaction joining of silicon carbide and silicon nitride ceramics. J. Mater Sci.,2000; (35):2913~2925

9 Vandepierre L Influence of iso-propyl alcohol addition on the electrophoretic deposition of SiC from a mixture of mixture and n-butylamine. Key Eng Materials,1997; (132~136):293~296

10 郭兵健.高固相含量 SiC陶瓷料浆的制备及其胶态成型工艺的研究.武汉:武汉理工大学,2004:38~40

11 Sinha A K,Dhanajayan M N. Electrophoretic deposition of silicon carbide. Transactions of the Indian Institute of Metals, 1981;34(6):495~500

12 李春华,齐暑华,张剑等.碳化硅在聚合物中的应用.中国塑料,2006;20(5):10~13

13 张玉娣,张长瑞,周新贵等.反应法制备 SiC涂层组成与结构.国防科技大学学报,2005;27(1):16~19

(编辑 李洪泉)