

碳化硅反射镜材料性能预测

姚 旺 张宇民 韩杰才

(哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 哈尔滨 150001)

文 摘 预测了反应烧结 SiC (RBSiC) 的物理及部分力学性能与游离 Si 含量的变化关系, 并对预测值与测量值进行比较以验证其符合程度。经预测, 随 Si 含量的增加, RBSiC 的密度呈线性下降, 尤其是气孔对材料密度的影响非常明显; 线膨胀系数和热导率均应呈加速上升趋势, 比热容稍有下降; 各模量均有下降趋势。随着气孔的增加, RBSiC 的膨胀量变化不明显, 比热容和热导率均呈减速下降趋势。RBSiC 测量值与预测值产生偏差是因为材料中 Si 含量的增加导致缺陷增多以及计算性能用数据有偏差所致, 但预测仍能较符合 RBSiC 性能随 Si 含量变化趋势, 因此认为预测值较为合理可作为性能参考值使用。

关键词 碳化硅, 硅, 反射镜, 两相材料, 性能预测

Properties Prediction of Silicon Carbide Material for Reflector

Yao Wang Zhang Yun in Han Jiecai

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract In this paper relationships of physical, thermal and partial mechanical properties of RBSiC with changing of Si content are predicted. Predicted and measured values are compared to evaluate their consistency. The prediction reveals that with the increase of Si the density of RBSiC decreases linearly and pore has especially great effect on density; thermal expansion coefficient and thermal conductivity increase rapidly, specific heat slightly decreases; modulus decreases. With the increase of pore content, thermal expansion coefficient changes little, thermal conductivity and specific heat decrease with slow trend. The difference between prediction and the actual is possible because flaws increase with increase of Si and the data have deviation in property calculation. The prediction can reveal the trend of RBSiC properties with increase of Si. So it is believed that prediction is reasonable and can be used as references.

Key words SiC, Si, Reflector, Two-Phase materials, Property prediction

1 引言

SiC 材料凭借其低热膨胀、高强、高反射和尺寸稳定性成为各种高性能、特殊环境应用镜片的理想材料, 正逐步取代传统材料应用于光学领域^[1-2]。反应烧结 SiC (RBSiC) 的制造成本低, 能被制成各种尺寸和形状, 所以是目前优先选用的 SiC 镜片材料, 但由于其含有的 Si 和 SiC 两相很难抛光成光学级

别表面使应用受到限制。目前研究者希望通过改善微观结构和 Si 含量, 制造出能直接加工的光学用 RBSiC 镜片。如 SSG Precision Optonics (SSGPO) 公司^[3]通过改变粉浆中 Si 含量和晶粒尺寸分布, 制成直接抛光的 RBSiC, 加工后的镜片粗糙度范围可达到 0.8 ~ 1.5 μm, 面形精度 0.016 μm (= 0.633 μm)。M. A. Ealey^[4-6]等人开发 CERAFORM

收稿日期: 2005 - 08 - 09

作者简介: 姚旺, 1978 年出生, 博士研究生, 主要从事陶瓷合成与加工方面的研究

宇航材料工艺 2006 年 第 3 期

— 41 —

技术, CERAFORM SiC是由反应烧结衍生出来的一种 SiC,具有优化的微结构,降低了普通反应烧结中杂质对材料的污染和残留 C造成的孔洞,可以直接抛光到镜片粗糙度 < 1 nm并能进行批量生产,已在 1.2 m的镜片表面获得了 0.7 nm的表面粗糙度。

哈尔滨工业大学也在进行 RBSiC材料的研究,希望制造出致密且能直接加工的光学用材料。由于改变微结构以及 Si含量会影响 RBSiC的性能,因此为了充分利用 RBSiC的优异性能并减少制造浪费,采用预测方法作为制造中调整 Si含量的依据。

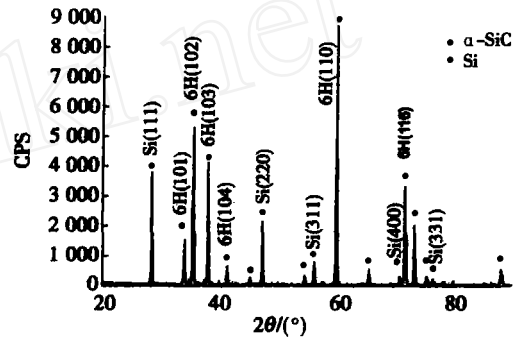
本文主要使用经验公式预测了在不同 Si含量下 RBSiC材料的物理、热以及力学性能,将测量值与预测值进行比较,希望通过较为准确的预测关系来提供材料的性能数据参考。

2 预测的合理性

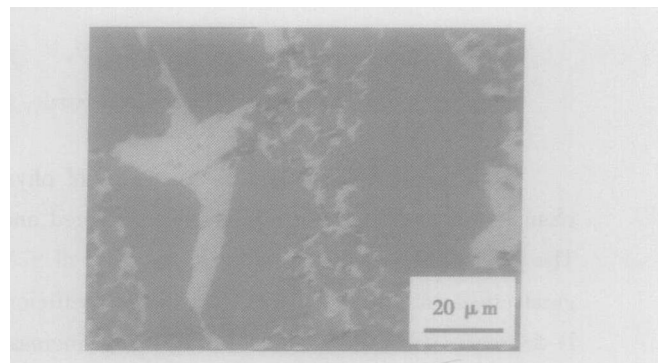
试样制备:将 SiC、C粉末、水与分散剂混合,干燥成坯体后与 Si粉加热到 Si的熔点温度,使 Si渗入坯体与 C发生反应,最后剩余的 Si填充孔隙。由图 1(a)可以看出,材料完全由 Si和 SiC组成。RBSiC是由 Si和 SiC互相交织的网状结构,如图 1(b)所示。

本文采用查得的 Si和烧结 SiC的性能(表 1)来进行预测计算。首先这是因为由于实验中用的是 Si粉,而 SiC是通过反应制成,性能未知,因此只能选择查得数据进行最终产品的性能预测。再者,由于查找中发现各处对 Si材料性能的报道只在个别参数上存在较小差异,如弹性模量和线膨胀系数,其他性能参数是一致的。最后,为了制造可直接抛光

的 RBSiC,制造过程中温度达到 Si的熔点,又经适当降温过程,因此可以认为 Si和 SiC两组分的性能相当好,接近查得的性能值。当然两个相的性能与查得性能理应存在一定差异,但是此预测只是作为控制 Si含量的初步依据,因此选择查得数据来分析含 Si量对材料性能的影响是方便而快捷的。



(a) RBSiC衍射图



(b) 光学显微镜照片

图 1 RBSiC的组成及微观结构

Fig 1 Component and microstructure of RBSiC

表 1 硅和烧结碳化硅性能参数^[7-8]

Tab 1 Properties of sintered SiC and pure Si

材料	密度 /g·cm ⁻³	比热容 /J·(kg·K) ⁻¹	泊松比	弹性模量 /GPa	体积模量 /GPa	剪切模量 /GPa	热导率 /W·(m·K) ⁻¹	线膨胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹ (RT)
Si	2.33	703	0.26	131	80	102	163	4.1
SiC	3.16	715	0.16	415	203	179	114	1.1

3 性能预测

3.1 密度

对于粒子增强复合材料其密度可用混合律 $\rho = \rho_m + V_p(\rho_p - \rho_m)$ 进行计算^[9],其中 ρ_m 是第 m 相密度; V_p 是第 p 相

的体积分数。多孔材料密度计算是将材料中均匀气孔密度近似为 0。

根据混合律公式,计算得 SiC材料的密度与 Si或气孔含量关系曲线如图 2所示。图 2显示密度值

随游离 Si或气孔体积分数增大而减小。这是由于材料中引入了低密度组分 (Si和气孔),而气孔的密度近似为 0,使预测密度的降低更为显著。

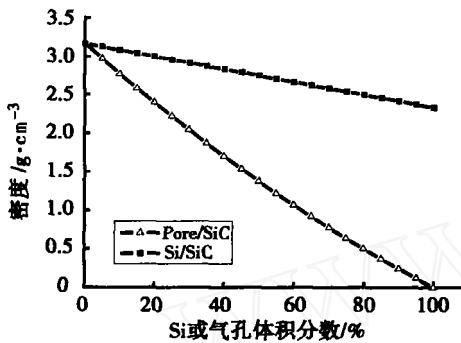


图 2 密度与 SiC中 Si和气孔含量关系

Fig 2 Effect of Si and pore content on density of SiC

3.2 比热容

对于固体材料热容,有两个经验定律:杜龙-珀替定律,恒压下元素的原子热容等于 $25 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$;柯普定律,化合物分子热容等于构成该化合物各原子热容之和。

无机材料的比热容与材料结构的关系不大。实验证明,在较高温度下固体的热容具有加和性,即物质的摩尔热容大约等于构成该化合物各元素原子热容的总和^[10]:

$$c = \sum n_i C_i$$

式中, n_i 为化合物中元素 i 的原子数, C_i 为化合物中元素 i 摩尔热容。

这一公式对于计算大多数氧化物和硅酸盐化合物在 573 K 以上的热容有较好的结果。同样,对于多相复合材料有如下计算式^[9],较高温度的热容 $c = \sum g_i c_i$, 其中, g_i 是第 i 组分的质量分数; c_i 是第 i 组分的比热容。将材料中均匀气孔的热容近似为零,可预测含气孔材料的热容。材料比热容与 Si或气孔含量关系如图 3 所示。受随机紧密堆积分数的限制,曲线在第二相含量小于 2/3 的情况下合理。

从图 3 看出,随着气孔含量增加, SiC 材料比热容呈线性下降趋势,这是因为气孔占据体积使 SiC 比热容剧减; Si 与烧结 SiC 的比热容较接近,因此预测 RBSiC 比热容随 Si 含量变化不明显。

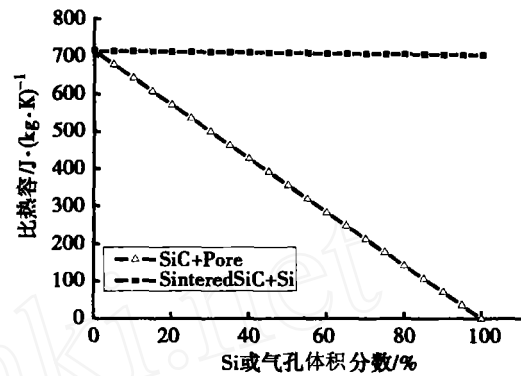


图 3 比热容与 SiC 中 Si 和气孔含量关系

Fig 3 Effect of Si and pore content on specific heat of SiC

3.3 线膨胀系数 (CTE)

由各组分的弹性性能及线膨胀系数计算两相单向纤维复合材料线膨胀系数的表达式最初由 Levin 得出。Levin 式只针对各项同性组分构成的材料。Rosen 把它推广应用于一般情况的非各向同性组分构成的材料上,得出如式 (1):

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(1)} + (\alpha_{kl}^{(1)} - \alpha_{kl}^{(2)}) P_{kmn} (S_{mnij} - S_{mnij}^{(1)}) \quad (1)$$

其中, P_{kmn} 定义为:

$$P_{kmn} (S_{mnij}^{(2)} - S_{mnij}^{(1)}) = I_{kl ij} \quad (2)$$

式中, α_{ij} 为复合材料的线膨胀系数张量, S_{mnij} 为复合材料的弹性柔度张量, $I_{kl ij}$ 为四阶对称单位张量。各张量运算采用约定求和法。

对于由各向同性组分构成的各向同性复合材料,例如球状微粒掺杂的复合材料,如文献 [7] 所述,式 (1)、(2) 中各张量为各向同性,由此可返回 Levin 式:

$$\alpha = \alpha_1 (1 - V) + \alpha_2 V + \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{K_2 - K_1} \cdot \left[\frac{1}{K} - \frac{1 - V}{K_1} - \frac{V}{K_2} \right] \quad (3)$$

式中, K 为复合材料的体应变模量。若 K 的计算应用 Kerner 的计算式:

$$K = K_1 + \frac{(K_2 - K_1)(3K_1 + 4G_1)V}{3K_2 + 4G_1 + 3(K_1 - K_2)V}$$

代入式 (3) 则可得:

$$\alpha = \alpha_1 + \frac{(\alpha_2 - \alpha_1) K_2 (3K_1 + 4G_1)V}{K_1 (3K_2 + 4G_1) + 4(K_2 - K_1)G_1V}$$

这就是工程上广泛采用的 Kerner式^[11]。预测的材料线膨胀系数与 Si含量关系曲线如图 4所示,同样在第二相含量小于 2/3的情况下较为合理。

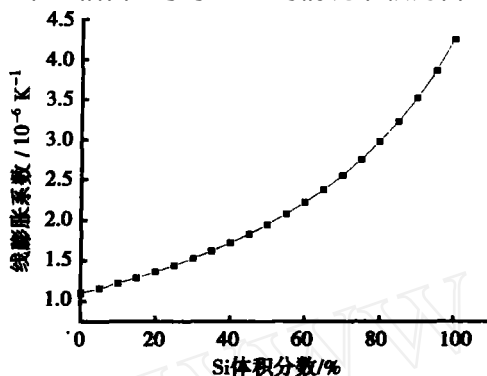


图 4 线膨胀系数与 SiC 中 Si 含量关系

Fig 4 Effect of Si content on thermal expansion coefficient of SiC

由图 4可以看出,线膨胀系数应随 Si体积分数的增加而呈加速上升趋势,这是因为 Si含量的增大,使 SiC晶格产生局部点阵的畸变和膨胀,使膨胀值加速增大。同时,含均匀气孔材料的线膨胀系数不变^[12],这是因为气孔容纳膨胀量,使材料的膨胀量与无气孔时相近。

3.4 热导率

假设 RBSiC是由分散的 Si颗粒状的填料填充基体 SiC材料而成。利用麦克斯韦尔假设,颗粒是大小相等的球形体均匀分散于基体中,分散粒子间互不干涉。则复合材料的热导率计算式为^[13]:

$$\kappa_c = \frac{\kappa_r + 2\kappa_m - 2V_r(\kappa_m - \kappa_r)}{\kappa_r + 2\kappa_m + V_r(\kappa_m - \kappa_r)}$$

式中, κ_r 、 κ_m 分别为增强相及基体的热导率, V_r 为增强相体积分分数。

事实上, V_r 取 0.1 以下时上式很准确, V_r 不超过 0.35 时计算基本准确。若在陶瓷中均匀分散着小气孔,则可把气孔作为分散相,陶瓷作为连续相,尤其孔热导率约为 0,则含气孔材料的热导率由 $\kappa_s(1-p)$ 计算^[14],式中 κ_s 是固相热导率, p 是气孔率。预测的材料热导率随 SiC 中 Si 和气孔含量关系如图 5 所示。

由图 5 看出, RBSiC 的热导率随 Si 含量增加曲线呈线性上升,这是 Si 高热导率的贡献以及 Si 与基体的差异而产生各种缺陷,减小光子自由程,降低热

导率的共同作用结果。含孔隙材料的热导率随 Si 含量增加呈加速下降趋势,曲线呈现弧形,这是因为气孔的隔热效果好,对热导率的影响显著。

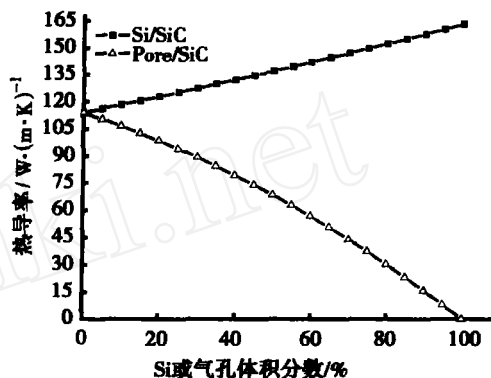


图 5 热导率与 SiC 中 Si 或气孔含量的关系

Fig 5 Effect of Si and pore content on thermal conductivity of SiC

3.5 广义自洽 Mori-Tanaka 法及模量

材料弹性模量预测的经典方法有化合物球模型、广义自洽法、微分法和 Mori-Tanaka 法等^[15~17],其中化合物球模型只给出了体积模量值,无法预测有效剪切模量;而微分方法的假定是各夹杂之间无相互作用;广义自洽法给出了二次方程求解困难,因此本文使用可显式表达剪切模量和体积模量的广义自洽 Mori-Tanaka 法预测材料模量^[18]。

对于夹杂基体两相复合材料 V , 仿广义自洽模型的几何构型。夹杂、基体及均匀等效介质的弹性模量张量分别为 L^I 、 L^M 、 L^0 , 远场边界条件为 $u|_{\infty} = E x$, 则其中任意点应变可表示成如下的 Lippman-Schwinger-Dyson 型积分方程:

$$\epsilon(x) = E - \int_V \epsilon(x-x') L(x-x') dx'$$

式中, x 为位置矢量, x' 是始于 x 的局部坐标, E 为宏观均匀应变张量, $L(x-x')$ 为局部弹性模量张量, $L(x-x')$ 为局部弹性模量与均匀比较材料弹性模量之差,而 $\epsilon^0(x-x')$ 为均匀比较材料的应变 Green 函数张量。

取均匀等效介质为比较材料,并根据广义自洽模型的应变等价条件得到:

$$f_I P(L^I) L^I \bar{\epsilon} + f_M P(L^M) L^M \bar{\epsilon} = 0 \quad (4)$$

式中, $\bar{\epsilon}$ 和 $\bar{\epsilon}'$ 分别为夹杂相和基体相的平均应变,

f_i, f_m 为夹杂和基体的体积分数。显然就可通过 璿和 璿 求出复合材料的有效模量 L 。

假定夹杂内应变均匀, 利用 Hill 界面条件, 得出:

$$\epsilon = H \epsilon \quad (5)$$

对于各向同性弹性体, 引入 Mclaughlin 张量运算规则。

$$H = (h_k, h_v) \quad (6)$$

式中,

$$h_k = 1 + \frac{3(K_I - K_M)}{3K_M + 4G_M}$$

$$h_v = 1 + \frac{6(G_I - G_M)(K_M + 2G_M)}{5G_M(3K_M + 4G_M)}$$

式中, K_I, G_I, K_M, G_M 分别是夹杂相和基体相的体积模量和剪切模量。解式 (4)、(5) 和 (6) 即可得到广义自洽 Mori-Tanaka 模型对于两相复合材料有效体积模量和剪切模量的显式表达:

$$\frac{K}{K_M} = 1 + \frac{f_i(K_I/K_M - 1)}{f_i + f_m h_k}$$

$$\frac{G}{G_M} = 1 + \frac{f_i(G_I/G_M - 1)}{f_i + f_m h_v}$$

材料宏观各向同性, 由体积模量 K 、剪切模量 G 、弹性模量 E 和泊松比 ν 的关系可以求得 E 和 ν 。预测的 Si/SiC 材料各模量与材料中 Si 体积分数关系如图 6 所示。

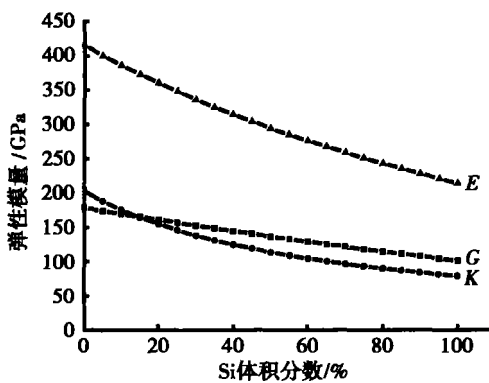


图 6 弹性模量与 SiC 中 Si 体积含量关系
Fig 6 Effect of Si content on modulus of SiC

由图 6 可以看出, Si 的加入引起了材料各弹性模量不同程度的降低, 这是由于 Si 占据 SiC 排列规则的晶格, 使材料结合强度减弱, 整体弹性模量降低。其中 Si 对弹性模量的影响较其他模量显著。

气孔也可以认为是第二相, 但气孔的弹性模量为 0, 因此不能用以上公式, 对连续基体内的封闭气孔, 可用下面经验公式^[19]:

$$E = E_0 (1 - 1.9P + 0.9P^2)$$

式中, E_0 为无气孔时的弹性模量, P 为气孔率。

当 P 达 50% 时仍可用。如果气孔变成连续相, 则其影响将比上式计算还要大。将 $E_0 = 372.7$ GPa, $E = 362.39$ GPa 代入后算得材料中气孔含量约为 1.5%

4 实测结果与预测结果比较

测得室温条件 RBSiC 材料密度平均值为 3.09 g/cm^3 , 计算后得游离硅含量约为 13% (体积分数)。因此各物理、力学性能预测值为 Si 体积分数为 13% 时的取值。表 2 为第二相 (气孔或 Si) 体积分数为 13% 的预测与测量值比较。

表 2 预测结果与测量结果比较

Tab 2 Comparison of predicted and measured value					
数据源	密度 /g·cm ⁻³	比热容 /J·(kg·K) ⁻¹	线膨胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹	热导率 /W·(m·K) ⁻¹	弹性模量 /GPa
含 预 测 值	2.75	622.05	1.10	99	319
含 Si	3.05	713.84	1.26	119	373
测量值 (室温)	3.09	821.41 (573K)	3.47	112	362

如表 2 所示, 密度预测值为 3.05 g/cm^3 , 与实测值数值接近, 说明预测与 RBSiC 密度真实值匹配很好, 制得的 RBSiC 材料孔隙少, 较为致密, 因此预测的密度接近实际值。

比热容的测量值和预测值之间的较大差异是因为混合律适用于较高温度下比热容的预测, 而预测用 SiC 和 Si 比热容数据为室温数据, 这与 SiC 和 Si 比热容会随温度升高而增大一致。由于气孔质量轻、热容小、含有等量的气孔的比热容预测值为 622.05 J/(kg·K) , 即气孔对比热容的影响相当明显, 从另一方面也说明了制造的 RBSiC 较为致密。常温时材料热导率与预测值符合很好。RBSiC 的 CTE 测量值 $3.47 \times 10^{-6} / \text{K}$ 与预测值为 $1.26 \times 10^{-6} / \text{K}$ 相差较大, 这可能是因为填充的 Si 使材料

内部晶界缺陷增多,以及线膨胀不相同的两相在冷却过程中产生内应力,最终导致实际膨胀量较大。而气孔对线膨胀的影响不大,所以认为含有气孔 SiC 的线膨胀系数仍为烧结 SiC 的原始值。

经测量 RBSiC 的弹性模量 362 GPa,广义自洽 Mori-Tanaka 模型的预测值为 373 GPa。说明模型与实际值基本符合。含气孔时的弹性模量预测值为 319 GPa,气孔将对材料弹性模量有很大影响。

5 结论

本文通过两相材料性能参数经验计算公式预测了 RBSiC 材料的物理、热和力学性能与 Si 含量间的关系。并与 Si 体积分数为 13% 的 RBSiC 测量值进行比较得出如下结论。

(1) 预测得 RBSiC 的密度应随 Si 含量的增加而呈线性下降,尤其是气孔对材料密度的影响非常明显。测量值与预测值近似,说明预测合理。

(2) 预测显示随着含 Si 量的增加,RBSiC 的线膨胀系数和热导率均应呈加速上升趋势,比热容稍有下降。随着气孔的增加,RBSiC 的膨胀量变化不明显,比热容和热导率均呈减速下降趋势。比较预测值与测量值的差异,认为材料中 Si 含量的增加导致缺陷增多,使 RBSiC 热性能与预测值产生偏差,但预测仍能较符合 RBSiC 热性能随 Si 含量变化趋势,因此认为热性能的预测合理。

(3) 预测显示随含 Si 量的增加,RBSiC 的各模量均有下降趋势。预测与测量值符合很好,微小偏差认为是材料中含有气孔导致,并计算出材料中气孔含量约为 1.5%。

从以上结论可以看出材料性能的预测与实际值相符,可作为 RBSiC 性能研究的参考。

参考文献

- 1 Paquin R A, Matthew B M agida, Vemold C L. Large optic from silicon carbide In: Proceedings of SPIE, 1991; 1 618: 53 ~ 60
- 2 Magida M B, Paquin R A, Richmond J J. Dimensional stability of bare and coated reaction bonded silicon carbide In: Proceedings of SPIE, 1990; 1 335: 60 ~ 68
- 3 Joseph Robichaud SiC optics for EUV, UV, and visi-

ble space missions In: Proceedings of SPIE, 2003; 4 854.: 39 ~ 49

4 Ealey M A et al. Polishability of CERAFORM silicon carbide In: Proceedings of SPIE, 1996; 2 857: 78 ~ 85

5 Ealey M A, Weaver G Q. Developmental history and trends for reaction bonded silicon carbide In: Proceedings of SPIE, 1996; 2 857: 66 ~ 72

6 Ealey M A, Wellman J A. Ultralightweight silicon carbide mirror design In: Proceedings of SPIE, 1996; 2 857: 73 ~ 77

7 <http://www.korth.de/material/si.htm>

8 <http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary>

9 Lee J K, Tanaka H, Kim H. Movement of liquid phase and the formation of surface reaction layer on the sintering of SiC with an additive of yttrium aluminium garnet J. Mater Sci Lett, 1996; (15): 409 ~ 412

10 王从增. 材料性能学. 北京: 北京工业大学出版社, 2002: 137 ~ 157

11 区焕文, 冼定国. 等效介质理论数值法计算复合材料的热膨胀系数. 复合材料学报, 1995; 12(2): 52 ~ 58

12 冼定国等. 等效理论数值法计算复合材料热膨胀系数. 复合材料学报, 1995; 12(2): 53 ~ 55

13 曾竟成等. 复合材料理化性能. 长沙: 国防科技大学出版社, 1998: 21 ~ 29

14 熊兆贤. 材料物理导论. 北京: 科学出版社, 2001: 61 ~ 62

15 Christensen R M. A critical evaluateon for a class of micro-mechanics models J. Mech Phys Solids, 1990; 38(3): 379 ~ 404

16 Hashin Z. Analysis of composite materials-a survey Journal of Applied Mechanics, 1983; (50): 492 ~ 493

17 Christensen R M. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models J. Mech Phys Solids, 1979; (27): 315 ~ 330

18 戴兰宏, 黄筑平. 广义自洽 Mori - Tanaka 模型及涂层夹杂体复合材料的有效模量. 固体力学学报, 1999; 20(3): 188 ~ 190

19 徐考思, 李绍贵. 计量测试技术手册 4 力学. 北京: 中国计量出版社, 1996: 339 ~ 395

(编辑 任涛)