

膜层材料与技术

激光裂解参数对聚二甲基硅氧烷陶瓷化的影响

乔玉林, 赵吉鑫, 薛胤昌, 黄克宁

(装甲兵工程学院 机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072)

摘要:目的 采用激光裂解聚二甲基硅氧烷先驱体 (PDMS) 法制备陶瓷涂层。方法 在清洁的钢基体表面均匀涂覆 PDMS 溶液, 恒温固化后得均匀有机涂层。用 CO₂ 连续激光匀速扫描该涂层, 裂解后得到陶瓷涂层。通过电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等手段, 分析了激光裂解 PDMS 产物的组成与结构, 研究了激光功率、激光扫描次数、扫描线速度等激光参数对 PDMS 陶瓷化的影响。结果 较低激光功率 (如 700 W)、较少的扫描次数 (如 1 次) 和较大的扫描线速度 (如 18 mm/s) 都会使制备的涂层表面层块状明显, 孔隙较大, 裂纹较多。较高的激光功率 (如 1000 W)、较多的扫描次数 (如 3 次) 和较小的扫描线速度 (如 10 mm/s) 有利于涂层的层块结构消失, 表面更趋于细化平整。结论 激光功率、激光扫描次数、扫描线速度对聚二甲基硅氧烷的陶瓷化程度和晶态 β -SiC 的生成与相转变有很大影响。激光能量注入高时, 聚二甲基硅氧烷吸收的激光能量多, 陶瓷化比较彻底, 但会使晶态 β -SiC 发生相变反应, 生成非晶态 α -SiC, 不利于晶态 β -SiC 的形成。

关键词: 激光裂解; 硅氧烷先驱体; 陶瓷涂层; 陶瓷化机理

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0120-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.017

Effects of Laser Pyrolysis Parameters on Ceramization of Polydimethylsiloxane

QIAO Yu-lin, ZHAO Ji-xin, XUE Yin-chang, HUANG Ke-ning

(National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare ceramic coating via laser pyrolysis of polydimethylsiloxane (PDMS). The PDMS solution was uniformly coated on clean steel substrate and cured at constant temperature to obtain uniform organic coating. Then the organic coating was scanned with CO₂ continuous laser to fabricate ceramic coating after pyrolysis. Composition and structure of the product obtained by laser pyrolysis of PDMS were analyzed, and effects of such laser parameters including laser power, laser scanning times and scanning linear velocity on ceramization of PDMS were studied by using scanned electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Lower laser power (eg. 700 W), fewer scanning times (eg. 1 time) and higher scanning linear velocity (eg. 18 mm/s) would lead to more evident layer-mesostructure, more cracks and larger pores of the coating surface. In contrast, higher laser power (eg. 1000 W), more scanning times (eg. 3 times) and lower scanning linear velocity (eg. 10 mm/s) were conducive to remove the layer-mesostructure, and the coating surface

收稿日期: 2017-04-27; 修订日期: 2017-05-25

Received: 2017-04-27; Revised: 2017-05-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51575526)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51575526)

作者简介: 乔玉林 (1965—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为摩擦学与表面工程。

Biography: QIAO Yu-lin (1965—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: tribology and surface engineering.

tended to be more refined and flat. The laser power, laser scanning times and scanning linear velocity have great influence on ceramization degree of polydimethylsiloxane, and formation and phase transition of crystalline β -SiC. High laser energy provides enables the polydimethylsiloxane to absorb more laser energy, hence leading to more thorough ceramization of PDMS, nevertheless it may cause the phase transition of crystalline β -SiC into amorphous α -SiC, which is not conducive to the formation of crystalline β -SiC.

KEY WORDS: laser pyrolysis; siloxane precursor; ceramic coating; ceramization mechanism

采用有机高聚物先驱体转化 (PDC) 法, 在金属零部件表面原位制备陶瓷涂层, 可以使材料兼具金属的强度以及陶瓷涂层的耐高温、耐腐蚀等特性, 从而使金属部件能在苛刻工况下可靠服役^[1-5]。Gadow 等人采用加热裂解聚硅氧烷先驱体法, 在碳纤维表面制备了 SiOC 陶瓷涂层, 该陶瓷涂层大幅度提升了碳纤维的高温氧化稳定性^[6]。Bordia 等人采用高温裂解二氧化钛活性填料+聚硅氧烷体系, 在不锈钢基材表面制备了 SiOC 陶瓷涂层, 其涂层厚度在 18 μm 左右, 密度约为 2.56 g/cm^3 。研究发现该涂层与钢基体的交界处存在一个扩散层, 该扩散层的出现极大地增加了涂层与基体间的结合性^[7]。Goerke 等人在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 高温惰性气体氛围下, 对喷涂在多孔材料表面的聚硅氧烷高聚物先驱体进行热裂解, 制备了厚度大约为 0.2~3 μm 的 SiOC 陶瓷涂层, 且该涂层的存在可使多孔材料基体的抗氧化性明显增加。此外, 在 PDC 法制备陶瓷涂层的过程中, 可以对固化过程、先驱体聚合程度和其他裂解参数进行控制, 以调控陶瓷涂层的产率及密度, 从而制备高产率、高质量的陶瓷涂层^[8]。

尽管采用热裂解聚合物先驱体可制备陶瓷涂层, 但所制备的陶瓷涂层仍存在较多孔隙、裂纹等缺陷, 往往难以对其进行主动控制, 且 PDC 法制备陶瓷涂层的周期长, 因此热裂解高聚物先驱体难以达到制备宏量高效、结构可控陶瓷涂层的目的^[9-10]。由于激光的主要优点在于能量密度高、加热与冷却速度快、可控性优异等^[11-14], 人们开始利用连续激光作为热源, 裂解聚合物先驱体制备陶瓷涂层。如薛胤昌等用 CO_2 激光裂解液态硅氧烷先驱体 (PDMS), 制备出由非晶态 SiO_2 、晶态 SiC 和少量硅有机物组成的陶瓷涂层^[15]。但目前激光裂解聚合物先驱体, 制备陶瓷涂层的报道很少, 其激光裂解过程、工艺控制、作用机理等都不清楚。本文利用波长为 1.06 μm 的激光, 裂解聚二甲基硅氧烷制备陶瓷涂层, 并考察激光功率、扫描线速度以及扫描次数对其组成与结构的影响。

1 实验

实验所用聚二甲基硅氧烷先驱体 (PDMS) 的分子量为 770~13900, 相对密度为 0.918~0.977, 其分子式为 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$ 。

激光裂解 PDMS 制备陶瓷涂层的方法: 分别称取等量的 PDMS 和二甲苯 (Xylene), 放入容器中超声混合 10 min, 获得混合均匀的 PDMS 混合溶液。用砂纸对 45 $^{\circ}$ 钢表面进行打磨, 并在无水乙醇中超声清洗。将 PDMS 混合溶液均匀喷涂至基体钢表面, 并在 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温箱中固化 1 h, 可得到厚度约为 0.3 mm 的均匀有机涂层。将该有机涂层放至 Ar 气氛的绝热炉中, 用波长为 1.06 μm 的高能激光扫描裂解涂层。激光裂解结束后, 经扫描的涂层随空气冷却至室温, 即可获得陶瓷涂层。

对激光裂解 PDMS 获得的陶瓷涂层进行分析。用 Nova NanoSEM50 型扫描电子显微镜 (SEM) 对陶瓷涂层的表面形貌进行分析。用 DX-2700 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析陶瓷涂层物相组成。用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析陶瓷涂层表面特征元素的化学结构组成。

2 结果与讨论

2.1 激光功率对陶瓷涂层组成与结构的影响

图 1 为不同激光功率下, 聚二甲基硅氧烷先驱体所制备陶瓷涂层的 SEM 表面形貌图。可以看出, 经功率为 700 W 的激光扫描后制备的陶瓷涂层, 表面呈层块状, 层与层之间存在明显的缝隙。这是因为经激光扫描后, 高聚物长链基团出现断键, 并生成 CO_2 、 CH_4 等小分子化合物气体而消散, 涂层表面的裂纹因此生成。随着功率的增加, 聚二甲基硅氧烷断键反应加剧。当激光功率为 800 W 时, 涂层表面出现不规则片状结构, 层块基本消失, 孔隙增多。功率升至 1000 W 后, 所制备陶瓷涂层表面基本未出现片层结构, 但产生了许多不同尺度的孔隙。因此, 激光功率对裂解高聚物先驱体所制备陶瓷涂层的表面结构有明显影响。较低的激光功率会使涂层表面层块状明显, 较高的激光功率利于涂层的层块结构消失, 表面更趋于细化平整。

图 2 给出了不同功率的激光裂解聚二甲基硅氧烷先驱体所制备陶瓷涂层的 XRD 图谱。可以看出, 不同功率下所制备的陶瓷涂层中, 主要晶体均为 Fe 和 β -SiC。其中 Fe 的衍射峰主要来自钢基体, 晶态

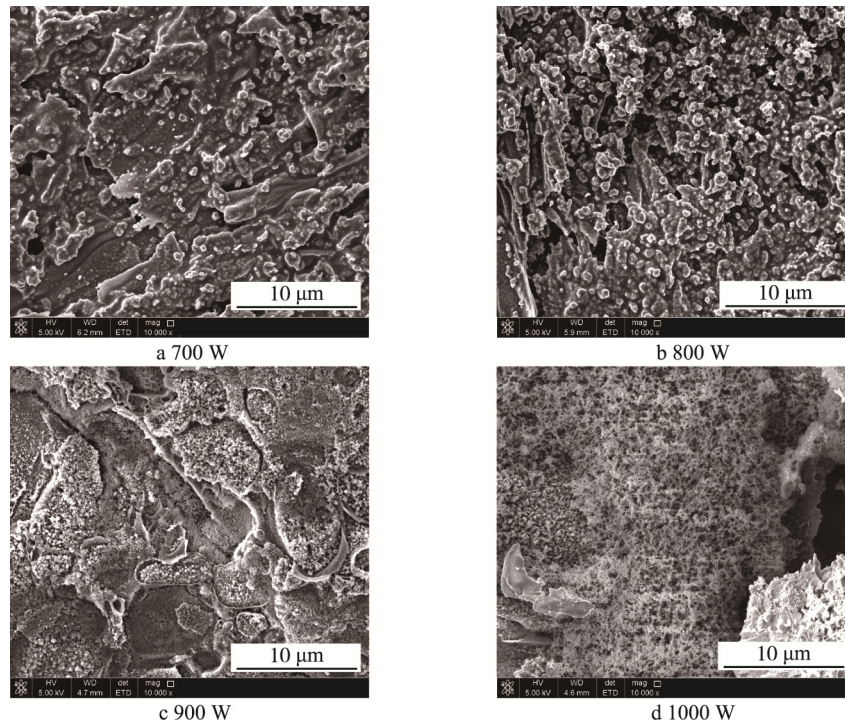


图 1 不同功率下激光裂解聚二甲基硅氧烷制备的陶瓷涂层的 SEM 形貌图

Fig.1 SEM images of ceramic coatings prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxane at different power

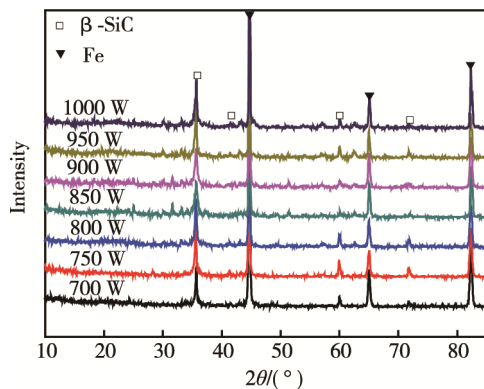


图 2 不同功率下激光裂解聚二甲基硅氧烷所制备的陶瓷涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of ceramic coatings prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxane at different power

β -SiC 的衍射峰则主要来自于高聚物先驱体经激光裂解后所生成的晶体物质。另外在 $2\theta=10.0^\circ$ 附近存在弥散的衍射峰, 对应为自由碳。从图 2 还可以看出, 700 W 功率下制备的涂层中, β -SiC 衍射峰较小。当激光功率增大后, β -SiC 的衍射峰强度逐渐增大, 这主要是因为随着激光功率的逐渐增大, 聚二甲基硅氧烷的裂解程度逐渐增强, 聚二甲基硅氧烷的陶瓷化程度逐渐增加。但当激光功率大于 900 W 时, β -SiC 的衍射强度开始下降, 这可能是由于高能激光的快速注入, 导致 β -SiC 的晶相发生了变化, 由晶态 β -SiC 转变为非晶态 α -SiC^[11]。

表 1 给出了 1000 W 功率下激光裂解聚二甲基硅氧烷所制备陶瓷涂层中特征元素的 XPS 图谱结果。

由表可知, 1000 W 激光裂解聚二甲基硅氧烷制备的陶瓷涂层的主要物质组成为 SiO_2 、 β -SiC、 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 及 C 单质。

表 1 1000 W 激光裂解聚二甲基硅氧烷制备的陶瓷涂层表面特征元素存在形式

Tab.1 Existence forms of feature elements on ceramic coatings surface prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxane at the power of 1000 W

Element	Energy binding/eV	Existing form
C	283.21	SiC
	284.20	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$
	284.80	C
O	529.80	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$
	531.50	SiO_2
Si	100.80	SiC
	101.10	SiO_2
	102.30	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$

图 3 是 700 W 激光裂解聚二甲基硅氧烷后所制备涂层各元素的 XPS 谱图。对照 NIST XPS Database 数据库中各元素的标准数据, 涂层表面 C 元素以 4 种不同形式存在, 分别为电子结合能在 284.9 eV 处的 $(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$ 、在 282.68 eV 处的 SiC、在 284.35 eV 处的 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 、在 284.57 eV 处的无定形 C。涂层表面 O 元素有 3 种不同存在形式, 分别为电子结合能在 531.73 eV 处的 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 中的 Si—O 键、533 eV 处的 SiO_2 中 Si—O 键、532.33

eV 处的 $(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$ 中的 Si—O 键。涂层表面 Si 元素以 4 种存在形式, 分别是电子结合能在 100.8 eV 处的 SiC 中的 Si—C 键、在 101.9 eV 处的 SiO_2 中的 Si—O 键、在 103.50 eV 处 $(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$ 中的 Si 元素以及在 102.3 eV 处的 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 中的 Si—O。通过以上分析可知, 在 700 W 激光功率条件下制备的涂层主要由无机物 SiO_2 和 SiC、有机物 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 和 $(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$ 以及无定形单质 C 组成。

由上述分析可知, 激光功率参数对所制备陶瓷涂层的组成和结构存在显著影响。当激光功率为 700 W 时, XRD 谱中晶态 $\beta\text{-SiC}$ 衍射峰强度较弱, 其含量较少, XPS 谱分析显示涂层由 SiO_2 、 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 、 $\beta\text{-SiC}$ 、 $(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$ 和无定型

C 五种物质组成, 聚二甲基硅氧烷陶瓷化并不彻底。当激光自 700 W 增大后, XRD 图中晶态 $\beta\text{-SiC}$ 峰强度出现先增强后降低的趋势。当激光功率为 900 W, 则晶态 $\beta\text{-SiC}$ 的衍射峰强度最大, 此后随着激光功率增大, $\beta\text{-SiC}$ 的衍射峰强度逐渐减弱, 这可能是部分晶态 $\beta\text{-SiC}$ 通过相变反应生成非晶态 $\alpha\text{-SiC}$, XPS 图谱分析表明涂层主要由 SiO_2 、SiC、 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 及 C 四种物质组成, 此时聚二甲基硅氧烷的陶瓷化比较彻底。由此可见, 激光功率的增大可以促进聚二甲基硅氧烷陶瓷化的完成, 同时抑制晶态 $\beta\text{-SiC}$ 陶瓷相的产生。

2.2 激光扫描次数对陶瓷涂层组成与结构的影响

图 4 是激光功率为 900 W 时, 不同扫描次数下激光裂解聚二甲基硅氧烷制备的陶瓷涂层的表面形貌。可以看出, 扫描 1 次时陶瓷涂层表面不规则层块明

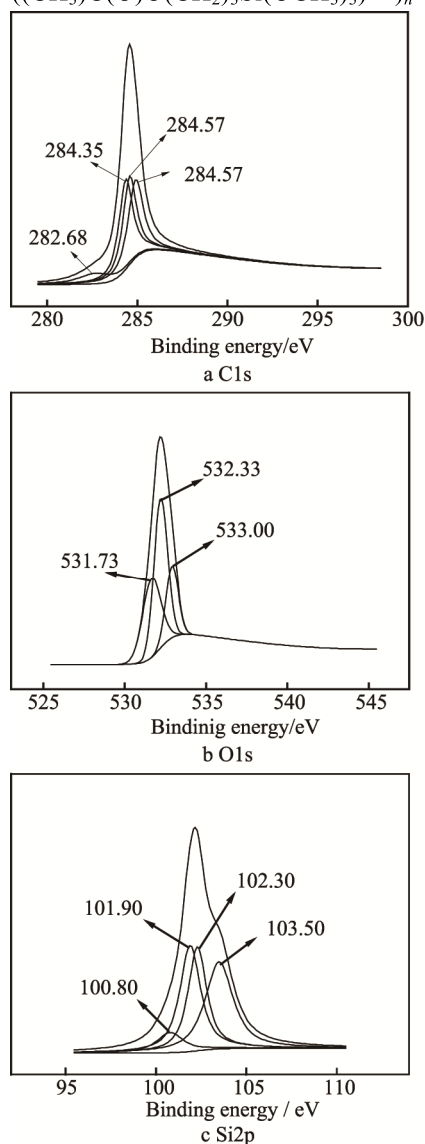


图 3 700 W 激光裂解聚二甲基硅氧烷制备陶瓷涂层表面特征元素的 XPS 谱图

Fig.3 Curved-fitted XPS spectrogram of ceramic coatings prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxanes at the power of 700 W

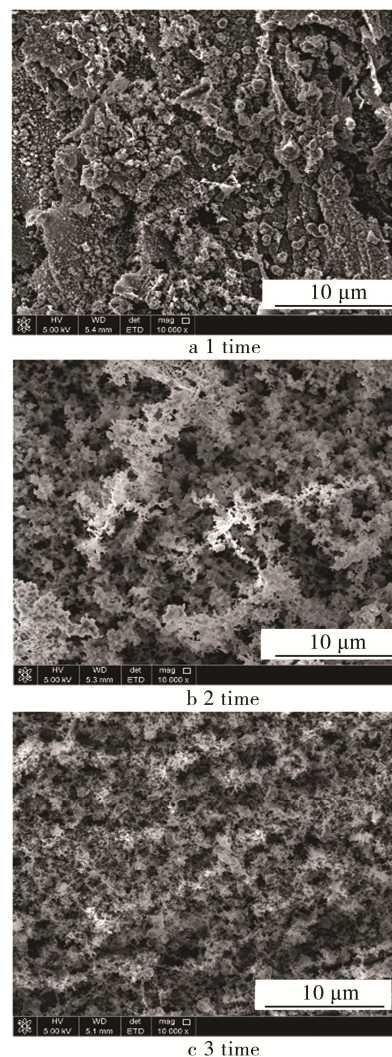


图 4 不同扫描次数下激光裂解聚二甲基硅氧烷制备陶瓷涂层的 SEM 图 (激光功率 900 W)

Fig.4 SEM images of ceramic coatings prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxanes in different scanning times (at the laser power of 900 W)

显, 缝隙大且不平整; 扫描 2 次时陶瓷涂层层块基本消失, 表面出现不规则片状结构, 孔隙变小且趋于平整; 扫描 3 次时涂层表面较为平整, 片状结构消失, 孔隙较小。由此可见, 在激光裂解过程中, 激光扫描次数对所获得陶瓷涂层表面形貌具有较大影响。

图 5 给出了激光功率 900 W 时, 不同激光扫描次数下激光裂解聚二甲基硅氧烷所制备陶瓷涂层的 XRD 图。可以看出, 不同扫描次数下获得的陶瓷涂层中只有在 $2\theta=44.6^\circ$ 、 64.9° 、 82.2° 处出现 Fe 的衍射峰, 在 $2\theta=35.7^\circ$ 、 60.0° 、 71.8° 处出现 β -SiC 的衍射峰。

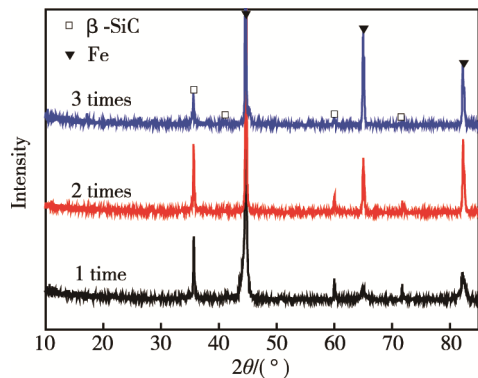


图 5 不同扫描次数下激光裂解聚二甲基硅氧烷所制备的陶瓷涂层的 XRD 图谱 (激光功率 900 W)

Fig.5 XRD patterns of ceramic coatings prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxanes in different scanning times (at the laser power of 900 W)

其中 Fe 的衍射峰来自钢基体, 晶态 β -SiC 的衍射峰则主要来自于聚二甲基硅氧烷经激光裂解后所生成的晶体物质。从图 5 还可看出, 当扫描次数为 1 次时, β -SiC 的衍射峰强度较小。当激光扫描次数为 2 次时, β -SiC 的衍射峰强度增大。这是因为随着扫描次数的增加, 高能激光注入增加, 使聚二甲基硅氧烷的陶瓷化程度更加彻底。当激光扫描次数为 3 次时, 图中 β -SiC 的衍射峰强度略有下降, 这是由于 β -SiC 的晶相发生变化, 由 β -SiC 转变为 α -SiC 的缘故。

表 2 给出了不同扫描次数下所制备的陶瓷涂层表面 C、O 以及 Si 三种特征元素的电子结合能及其存在形式。分析可知, 聚二甲基硅氧烷经激光扫描 1 次获得的陶瓷涂层主要由无机 SiO_2 、SiC 以及有机 $(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 、 $(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$ 和单质 C 六种物质组成。而激光扫描 3 次获得的陶瓷涂层主要由 SiO_2 、SiC、 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 和单质 C 这四种物质组成。

由此可知, 激光扫描次数对所制备陶瓷涂层的组成和结构有较大影响。随着扫描次数的增加, 聚二甲基硅氧烷反应过程中吸收的激光能量增加, 裂解更加充分, 陶瓷化更加完全。扫描次数对陶瓷涂层中晶态 β -SiC 的影响较大, 其主要原因是激光能量的快速注入, 导致部分晶态 β -SiC 发生了相变生成非晶态 α -SiC。

表 2 不同扫描次数下激光裂解聚二甲基硅氧烷制备的陶瓷涂层表面特征元素的存在形式

Tab.2 Existence forms of feature elements on ceramic coatings prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxane in different scanning times

Element	Energy binding/eV	Existence forms	
		Laser scanning for 1 time	Laser scanning for 3 times
C	282.8	SiC	SiC
	283.9	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$
	284.4	$(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$	—
	285.1	C	C
	286.48	$(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$	—
O	531.32	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$
	531.95	$(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$	—
	532.53	$(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$	—
	533.18	SiO_2	SiO_2
Si	100.92	SiC	SiC
	101.8	$(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$	—
	102.4	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$
	103.5	$(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$	—
	104	SiO_2	SiO_2

2.3 扫描线速度对涂层组成和结构的影响

图 6 是在不同扫描线速度下, 激光裂解聚二甲基硅氧烷所制备陶瓷涂层的 SEM 表面形貌图。从图中可得知, 当激光扫描线速度为 10 mm/s 时, 所制备陶

瓷涂层的表面布满无规则小孔隙, 但较为平整。这是由于在此速度下, 涂层吸收了大量能量, 先驱体裂解较为充分。随着扫描线速度的增加, 涂层表面平整度逐渐下降, 孔隙增加。当激光扫描线速度为 16 mm/s 时, 表面出现大量颗粒, 少部分涂层出现层块状。当

激光扫描线速度为 18 mm/s 时, 所得陶瓷涂层表面层块明显, 表面缝隙较大。由此可见, 当扫描线速度变快时, 涂层的表面平整度下降, 呈现出片、层状结构, 孔隙变大。

图 7 给出了不同扫描线速度下, 激光裂解聚二甲基硅氧烷制备的陶瓷涂层的 XRD 图。不同扫描线速度下激光裂解聚二甲基硅氧烷获得的陶瓷涂层中, 只存在晶态的 β -SiC 和 Fe。这说明扫描线速度对激光裂解高聚物先驱体所制备陶瓷涂层的表面物相组成影响较小, 但对其中 β -SiC 的含量有较大影响。当扫描

线速度较慢 (如 10 mm/s) 时, β -SiC 的衍射峰强度较小。其原因是扫描线速度较慢时, 聚二甲基硅氧烷单位时间内吸收的激光能量较多, β -SiC 发生了相的转变, 转变为 α -SiC。但随着扫描线速度的加快, β -SiC 的衍射峰强度呈先增大后减小的趋势, 其主要原因是扫描线速度的加快 (如 12 mm/s) 会使陶瓷涂层吸收的能量减少, 此时晶态 β -SiC 不发生相变。当扫描线速度进一步增大 (如大于 14 mm/s) 时, β -SiC 衍射峰强度下降, 这可能是聚二甲基硅氧烷陶瓷化不完全的缘故。

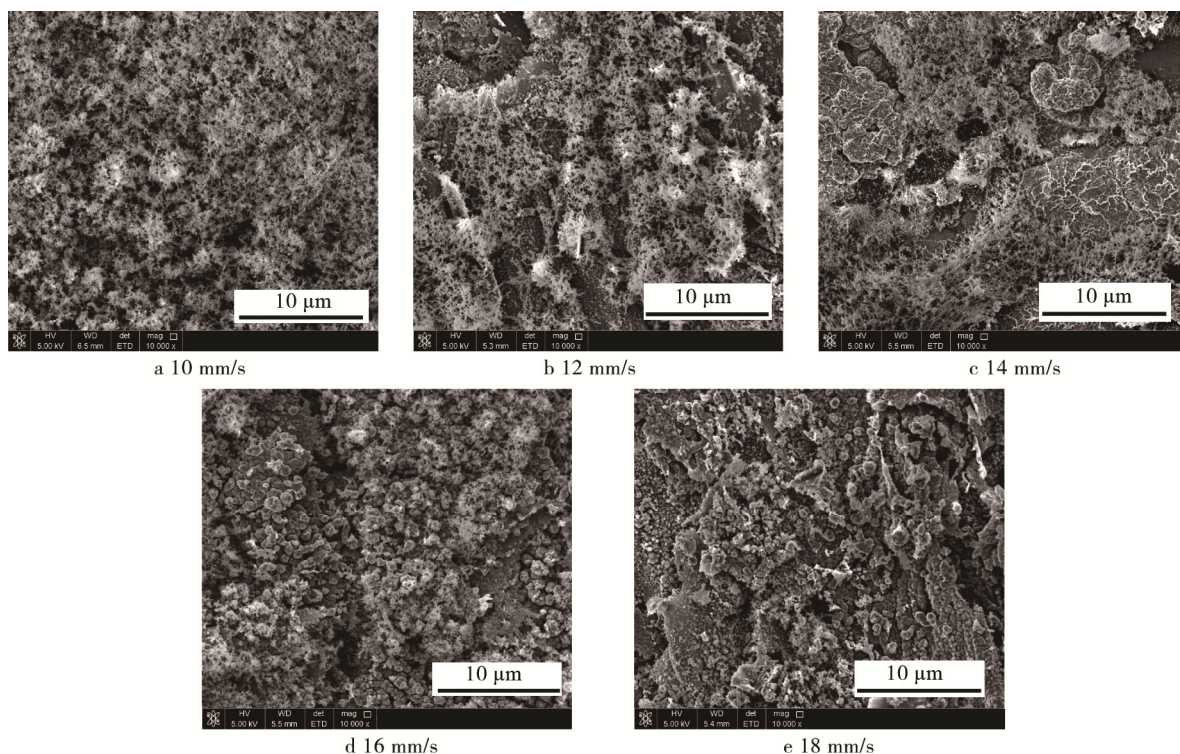


图 6 不同扫描线速度下激光裂解聚二甲基硅氧烷制备陶瓷涂层的 SEM 图 (激光功率 1000 W)

Fig.6 SEM images of ceramic coatings prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxanes at different scan linear velocity (at the laser power of 1000 W)

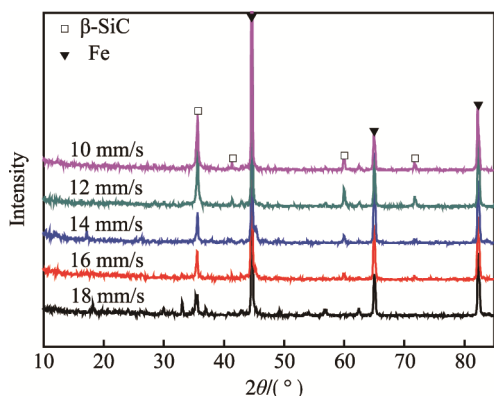


图 7 不同扫描线速度下激光裂解聚二甲基硅氧烷制备陶瓷涂层的 XRD 谱图 (激光功率 900 W)

Fig.7 XRD patterns of ceramic coatings prepared via laser pyrolysis of polydimethylsiloxanes at different scan linear velocity (at the laser power of 900 W)

表 3 给出了激光功率为 900 W 时, 不同扫描线速度下陶瓷涂层表面 C、O 和 Si 元素的存在形式。分析可知, 扫描线速度 14 mm/s 时, 陶瓷涂层主要由 SiO_2 、SiC、 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 和单质 C 四种物质组成。扫描线速度 18 mm/s 时, 所制备陶瓷涂层的主要物质组成为 $(-\text{CH}_2\text{C}((\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)-)_n$ 、 SiO_2 、SiC、C 单质和 $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$ 。

由上述分析可知, 扫描线速度的快慢对制备的陶瓷涂层的表面物相组成和形貌结构有较大影响。扫描线速度过慢时, 聚二甲基硅氧烷吸收的激光能量多, 陶瓷化比较彻底, 晶态 β -SiC 会发生相变反应, 因此晶态 β -SiC 较少。扫描线速度过快时, 聚二甲基硅氧烷吸收的激光能量较少, 陶瓷化不充分, 生成的晶态 β -SiC 较少。

表 3 不同扫描线速度下激光裂解聚二甲基硅氧烷制备的陶瓷涂层表面特征元素的存在形式
Tab.3 Existence forms of feature elements on ceramic coatings prepared via laser pyrolysis polydimethylsiloxane at different scan linear velocity

Element	Energy binding/eV	Existence forms	
		Scan linear velocity of 14 mm/s	Scan linear velocity of 18 mm/s
C	282.8	SiC	SiC
	284.4	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	C ₆ H ₁₈ OSi ₂
	284.8	C	C
	286.6	—	(—CH ₂ C((CH ₃)C(O)O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃)—) _n
O	531.5	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	C ₆ H ₁₈ OSi ₂
	532.5	—	(—CH ₂ C((CH ₃)C(O)O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃)—) _n
	533	SiO ₂	SiO ₂
Si	100.84	SiC	SiC
	102.2	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	C ₆ H ₁₈ OSi ₂
	102.85	SiO ₂	SiO ₂
	103.5	—	(—CH ₂ C((CH ₃)C(O)O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃)—) _n

激光功率上升、扫描线速度减小和扫描次数增多,都增大了注入涂层中的激光能量,使聚二甲基硅氧烷在短时间内吸收更多激光能量。从分析结果看,涂层中主要无机陶瓷相为 β-SiC,并存在少量无定型 SiO₂。这是由于随着激光能量的大量注入,聚二甲基硅氧烷已经裂解充分,生成 SiC 和 SiO₂。在持续的激光能量的作用下,碳热还原反应激活,从而消耗 SiO₂ 生成 SiC,反应式为: SiO₂(s)+3C(s)→SiC(s)+2CO(g)。C 单质经反应生成 CO 溢出, SiO₂ 经反应生成 SiC。因此 SiO₂、C 单质在涂层中相对含量下降,涂层中陶瓷相以 β-SiC 为主。

3 结论

- 1) 激光功率对陶瓷涂层的组成和结构有很大影响,激光功率增加有利于聚二甲基硅氧烷的陶瓷化,但不利于生成晶态 β-SiC 陶瓷。
- 2) 激光扫描次数、扫描线速度对聚二甲基硅氧烷的陶瓷化和晶态 β-SiC 有很大影响,激光扫描次数多时对聚二甲基硅氧烷的陶瓷化有利,但不利于形成晶态 β-SiC。
- 3) 激光能量注入高时,聚二甲基硅氧烷的陶瓷化彻底,涂层表面层块状结构逐渐消失,表面趋于平整,孔隙较小,涂层中陶瓷相以 β-SiC 为主。

参考文献:

[1] 李树杰,刘文慧,卢越焜,等.采用聚硅氧烷 SR355 与纳米 Ni 粉混合物连接无压烧结 SiC 陶瓷[J].复合材料学报,2008,25(6): 72-76.
LI Shu-jie, LIU Wen-hui, LU Yue-kun, et al. Joining of Pressureless Sintered SiC Using Polysiloxane SR355

with Active Additive Ni Nanopowder[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2008, 25(6): 72-76.
[2] LEE S G, KIM Y W, MITOMO M. Relationship between Microstructure and Fracture Toughness of Toughened Silicon Carbide Ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(6): 1347-1353.
[3] 李树杰,王川宝,宋旻健,等.反应烧结 SiC/Co-Si 体系的润湿性及界面反应[J].粉末冶金材料科学与工程,2010,15(2): 110-116.
LI Shu-jie, WANG Chuan-bao, SONG Min-jian, et al. Wettability and Interfacial Reaction of Reactive Bonded SiC/Co-Si System[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2010, 15(2): 110-116.
[4] RIXECKER G, WIEDMANN I, ROSINUS A, et al. High-temperature Effects in the Fracture Mechanical Behaviour of Silicon Carbide Liquid-phase Sintered with AlN-Y₂O₃ Additives[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(8): 1013-1019.
[5] 乔玉林,薛胤昌,刘军,等.聚合物先驱体材料体系的陶瓷化研究进展与展望[J].材料导报,2016,30(6): 1-6.
QIAO Yu-lin, XUE Yin-chang, LIU Jun, et al. Prolytic Ceramization of Polymer Precursors on Metallic Surfaces: Perspect and Prospect[J]. Materials Review, 2016, 30(6): 1-6.
[6] GADOW R, KERN F. A Continuous Liquid Phase Coating Process for Protective Ceramic Layers on Carbon Fibers—Process Optimization for Oxidation Protection and Tensile Strength[J]. Ceramic Engineering & Science Proceedings, 2008, 24(4): 239-246.
[7] TOEERY J D, BORDIA R K. Processing of Polymer Derived Ceramic Composite Coatings on Steel[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(1): 41-45.
[8] GOERKE O, FEIKE E, SCHUBERT H. High Temperature Ceramic Matrix Composites[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006: 236.
[9] 周长江,魏红,陈朝辉.活性填料控制的先驱体裂解

- 制备陶瓷基复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(4): 8-13.
- ZHOU Chang-jiang, WEI Hong, CHEN Zhao-hui. Development on Fabricating Ceramic Matrix Composites by Active-filler-controlled Polymer Precursor Pyrolysis[J]. Aerospace Materials & Technology, 2000, 30(4): 8-13.
- [10] DENIZ H, LÜTFİ M, METİN T. Silicon Oxycarbide-based Composites Produced from Pyrolysis of Polysiloxanes with Active Ti Filler[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(15): 3441.
- [11] COLOMBO P, MARTUCCI A, FOGATO O, et al. Silicon Carbide Films by Laser Pyrolysis of Polycarbosilane[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 84(1): 224-226.
- [12] LECONTE Y, MASKROT H, COMBEMALE L, et al. Application of the Laser Pyrolysis to the Synthesis of SiC, TiC and ZrC Pre-ceramics Nanopowders[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2007, 79(1): 465-470.
- [13] FRIEDEL T, TRAVITZKY N, NIEBLING F, et al. Fabrication of Polymer Derived Ceramic Parts by Selective Laser Curing[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(2-3): 193-197.
- [14] WILDEN J, FISCHER G. Laser Synthesis of Nanostructured Ceramics from Liquid Precursors[J]. Applied Surface Science, 2007, 254(4): 1067-1072.
- [15] 薛胤昌, 乔玉林, 刘军, 等. 激光裂解液态硅氧烷先驱体制备硅氧烷陶瓷涂层[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(10): 1482-1487.
- XUE Yin-chang, QIAO Yu-lin, LIU Jun, et al. SiOC Ceramic Coating Prepared by Laser Pyrolysis Liquid Polydimethylsiloxane[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(10): 1482-1487.