

# 基于激光裂解含 Ti 粉聚二甲基硅氧烷的 SiTiOC 复相陶瓷涂层制备

赵吉鑫, 乔玉林, 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** 通过激光裂解含 Ti 粉聚二甲基硅氧烷先驱体, 制备了陶瓷涂层, 并分析了裂解产物的组成与结构。结果表明, 在激光作用下, Ti 粉与聚二甲基硅氧烷发生自由基反应, 生成由晶态的 SiC、TiC、TiO<sub>2</sub> 和非晶态 SiO<sub>2</sub>、单质 C、C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub> 组成的复相陶瓷涂层。新生的 TiO<sub>2</sub> 和 TiC 陶瓷相能填补陶瓷涂层的孔隙, 使涂层表面平整, 孔隙减少。金属 Ti 粉的加入还有利于降低复相陶瓷涂层中自由碳的质量分数, 当添加的 Ti 粉质量分数为 5.0% 时, 涂层中 Si、O 和 C 元素质量分数分别达到 74.44%、16.48% 和 6.19%。

**关键词** 材料; 复相陶瓷涂层; 激光裂解; 聚二甲基硅氧烷先驱体; Ti 粉

中图分类号 TQ174

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1003002

## Fabrication of SiTiOC Multiphase Ceramic Coating Based on Laser Pyrolyzing of Polydimethylsiloxane with Titanium Powder

Zhao Jixin, Qiao Yulin, Xue Yinchang, Huang Kening

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

**Abstract** The ceramic coating is fabricated by laser pyrolyzing of polydimethylsiloxane precursors with titanium powder, and the compositions and structures of the products are also analyzed. The results show that, under the action of a high energy laser, there is a free radical reaction between the titanium powder and the polydimethylsiloxane, and the fabricated multiphase ceramic coating is composed of the crystalline-state SiC, TiC, TiO<sub>2</sub> and the amorphous-state SiO<sub>2</sub>, elemental C, C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>. The newly formed TiO<sub>2</sub> and TiC ceramic phases can fill the pore of the ceramic coating, which makes the coating surface uniform and dense and the pore number reduced. The addition of metallic titanium powder is also conducive to reducing the mass fraction of free carbons in the multiphase ceramic coating. When the mass fraction of the titanium powder is 5.0%, the mass fractions of Si, O and C element in the coating are 74.44%, 16.48% and 6.19%, respectively.

**Key words** materials; multiphase ceramic coating; laser pyrolysis; polydimethylsiloxane precursor; titanium powder

**OCIS codes** 160.3380; 140.3460; 350.3390; 350.3450

## 1 引言

在金属基体上制备陶瓷涂层, 可将金属的高强度、高韧性等优点与陶瓷材料的防腐蚀、抗高温氧化、耐磨损的特性有机结合起来, 从而有效地提升金属零部件的服役性能<sup>[1]</sup>。SiC 是一种常见的陶瓷材料, 被广泛应用于航空航天、高温传感器等高科技领域。目前, 常采用加热裂解聚硅氧烷先驱体方法制备 SiC 陶瓷材

收稿日期: 2017-04-10; 收到修改稿日期: 2017-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(51575526)

作者简介: 赵吉鑫(1994—), 男, 硕士研究生, 主要从事材料物理与化学方面的研究。E-mail: jisenyoho@126.com

导师简介: 乔玉林(1965—), 男, 博士, 研究员, 主要从事摩擦学与表面工程方面的研究。

E-mail: qiaoyulin1010@sina.com (通信联系人)

料<sup>[2]</sup>,但所制备的陶瓷材料通常由于裂解过程中先驱体体积收缩而存在孔隙率较大、容易出现裂纹等问题<sup>[3-4]</sup>。在先驱体裂解体系中加入活性填料是解决上述问题的有效方法<sup>[5-8]</sup>,同时还可改善陶瓷材料的性能,进一步拓宽陶瓷材料的应用领域。Yamamura等<sup>[9]</sup>在由聚碳硅烷(PCS)先驱体转化的SiC陶瓷纤维中引入了Ti元素,发现Ti能有效抑制六方形SiC高温下的析晶,从而改善SiC产品的耐高温性能。研究发现,先驱体/填料体系的组成对先驱体转化陶瓷的微纳米结构及其热稳定性有很大影响。Proust等<sup>[10]</sup>在1000℃条件下裂解了含纳米Ti粉颗粒的烯丙基氢化聚碳硅烷(AHPCS)先驱体,制备了块状Si-C-Ti复合陶瓷,发现随着AHPCS与Ti粉比例的上升,Si-C-Ti复相陶瓷的密度增大,Ti含量最高时复相陶瓷的维氏硬度最高达到209HV。Greil等<sup>[11]</sup>和Erny等<sup>[12]</sup>通过加热裂解含活性填料Ti、MoSi<sub>2</sub>的聚硅氧烷,制备了含TiC的SiOC复相陶瓷材料,其弯曲强度可达到330MPa。罗永明等<sup>[13]</sup>研究了Ti粉添加量对裂解聚硅碳烷制备Si-Ti-C陶瓷的影响,发现通过调控钛粉与聚硅碳烷比例及工艺条件等,可以合成纯度较高的Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>。陈少杰等<sup>[14]</sup>将聚硅氮烷和Ti粉涂覆在石墨表面,在N<sub>2</sub>气保护及1000℃的条件下,裂解制备了抗氧化陶瓷涂层,发现当添加的Ti粉质量分数为10%~20%时,制备的氮化硅陶瓷涂层抗氧化性能最佳。

激光具有能量高度集中、可快速加热与冷却及可控性强等特性,被广泛用于陶瓷涂层的制备,如激光熔覆制备复合陶瓷涂层<sup>[15]</sup>、激光裂解有机高聚物先驱体制备涂层等。薛胤昌等<sup>[16]</sup>用CO<sub>2</sub>激光裂解液态聚二甲基硅氧烷(PDMS)先驱体,制备出由非晶态SiO<sub>2</sub>、晶态SiC和少量硅有机物组成的陶瓷涂层,并发现增加激光功率不利于晶态SiC的形成,但有利于非晶态SiO<sub>2</sub>的形成。激光裂解聚合物先驱体制备陶瓷涂层解决了加热裂解聚合物先驱体制备陶瓷涂层时存在的制备周期长、可控性较差等问题,但其反应过程、工艺控制、形成机理等尚不清楚。本文利用连续激光裂解含Ti粉PDMS先驱体,制备了复合相陶瓷涂层,表征了其组成与结构,并初步研究了其形成机理。

## 2 实 验

实验采用的先驱体原料为PDMS,其分子量为770~13900,相对密度为0.94。活性填料Ti粉的颗粒直径为37~40μm,纯度(质量分数)为99.9%。

分别称取60gPDMS和40g二甲苯,放入容器中超声混合10min,然后加入一定量金属Ti粉,超声分散20min,获得Ti粉质量分数分别为2.5%,5%,7.5%和10%的均匀分散混合物。45钢基体先用砂纸进行打磨,并在丙酮溶液中超声清洗10min。用涂布机(TBJR4000,北京金时速仪器有限公司,中国)将制备的混合物均匀涂覆到45钢基体表面,在恒温干燥箱80℃条件下固化1h,获得表面平整、厚度约为0.5mm的涂层A。在氩气保护氛围下,采用CO<sub>2</sub>激光器(CST2200,大族激光科技产业有限公司,中国)的连续激光,扫描并裂解水平放置的涂层A,设置激光波长为10.6μm,激光功率为900W,扫描次数为2,扫描线速度为14mm·s<sup>-1</sup>,扫描路径为S型。激光裂解结束后在空气环境下自然冷却,即可得到复合相陶瓷涂层。

用扫描电子显微镜(SEM,Nova NanoSEM50,FEI公司,美国)分析陶瓷涂层的表面形貌和元素含量,用X射线衍射仪(XRD,DX-2700型,丹东方圆仪器有限公司,中国)分析陶瓷涂层的物相组成,用X射光电子能谱仪(XPS,K-Alpha型,Thermo Fisher公司,美国)分析陶瓷涂层表面特征元素的化学价态。

## 3 实验结果

图1所示为在不同质量分数的Ti粉下所制备的陶瓷涂层表面形貌,可以看出,Ti粉对陶瓷涂层的表面形貌有很大影响。当金属Ti粉质量分数为0时,陶瓷涂层的表面堆积了大量絮状物,且存在大量微小孔隙;当Ti粉质量分数为2.5%时,涂层主要由颗粒构成,其局部也有由颗粒密集堆积而成的块状物;当Ti粉质量分数为5.0%时,涂层主要由较小颗粒构成,而且在陶瓷涂层中出现包裹着微小颗粒的絮状物;当Ti粉质量分数为7.5%时,涂层表面颗粒和絮状物全部消失,表面较为光滑;当Ti粉质量分数为10.0%时,涂层表面光滑且孔隙较小。

不同质量分数Ti粉下所制备的陶瓷涂层各特征元素的质量分数见表1,可以看出,与不添加Ti粉比较,添加Ti粉后,所制备陶瓷涂层中O元素和Si元素的质量分数有较大幅度增加,而C元素质量分数呈大

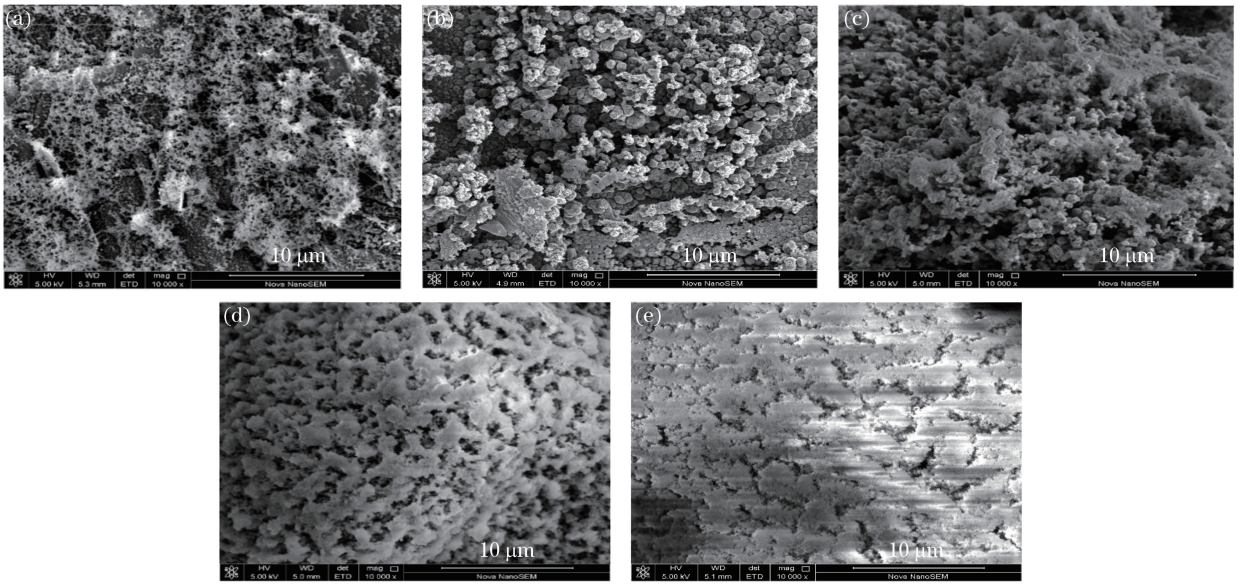


图 1 不同 Ti 粉质量分数下所制备的陶瓷涂层表面形貌。(a) 0%;(b) 2.5%;(c) 5%;(d) 7.5%;(e) 10%  
 Fig. 1 Surface topographies of ceramic coatings prepared under different mass fractions of Ti powder.  
 (a) 0%; (b) 2.5%; (c) 5%; (d) 7.5%; (e) 10%

幅度下降。当 Ti 粉质量分数为 5.0% 时,陶瓷涂层中 Si 元素的质量分数达到了所有涂层中的最大值,即 74.44%;而 O 元素与 C 元素的质量分数均达到最小值,分别为 16.48% 与 6.19%。在所有涂层中,Ti 元素的质量分数随着金属 Ti 粉添加量的增加而增大。

表 1 不同 Ti 粉质量分数下所制备的陶瓷涂层各特征元素的质量分数

Table 1 Mass fractions of feature elements in ceramic coating under different mass fractions of titanium powder

Mass fraction of titanium powder / %	Mass fraction of feature element / %			
	Si	O	Ti	C
0.0	53.54	8.12	—	38.34
2.5	52.38	27.02	0.94	19.60
5.0	74.44	16.48	2.89	6.19
7.5	69.46	17.71	6.18	6.65
10.0	58.94	23.73	8.42	8.89

图 2 所示为 Ti 粉质量分数为 5.0% 时,所制备陶瓷涂层球状颗粒区和絮状物区的元素能谱仪(EDS)图。可以看出,球状颗粒区中 C 和 O 元素的质量分数分别比絮状物区的高,而 Si 和 Ti 元素的质量分数分别比絮状物区的低。

图 3 所示为不同 Ti 粉质量分数下所制备陶瓷涂层的 XRD 图,图中衍射峰主要来自 Fe、β-SiC、TiC 和 TiO<sub>2</sub>,说明制备的陶瓷涂层中含有晶态的 SiC、TiC、TiO<sub>2</sub> 和 Fe,其中 Fe 的衍射峰是由钢基体引起的。从图 3 还可以看出,随着 Ti 粉质量分数的增加,TiO<sub>2</sub> 与 TiC 的衍射峰强度也在提高,并在 Ti 质量分数为 10.0% 时达到最大,说明涂层中含钛化合物的含量随 Ti 粉质量分数的增加而增加。

图 4 所示为 Ti 粉质量分数为 10.0% 时所制备陶瓷涂层表面特征元素的 XPS 解叠图谱。根据 NIST XPS Database 数据库中各元素的标准数据,涂层表面 C、O、Si 和 Ti 元素的存在形式见表 2。可以看出,陶瓷涂层主要由 SiO<sub>2</sub>、SiC、C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、TiC 以及单质 C 共 6 种物质组成。

由上述分析可知,除了激光裂解 PDMS 生成的晶态 β-SiC、非晶态 SiO<sub>2</sub> 和单质 C 外<sup>[16]</sup>,添加 Ti 粉会产生新的陶瓷相 TiO<sub>2</sub> 和 TiC。这些新陶瓷相比自由碳体积大<sup>[17]</sup>,且可降低自由碳的聚合和团聚速率,对所制备陶瓷涂层具有填补孔隙的作用,从而减小了样品的微孔面积<sup>[18]</sup>,使陶瓷涂层表面平整,涂层的孔隙、缝隙明显减少。

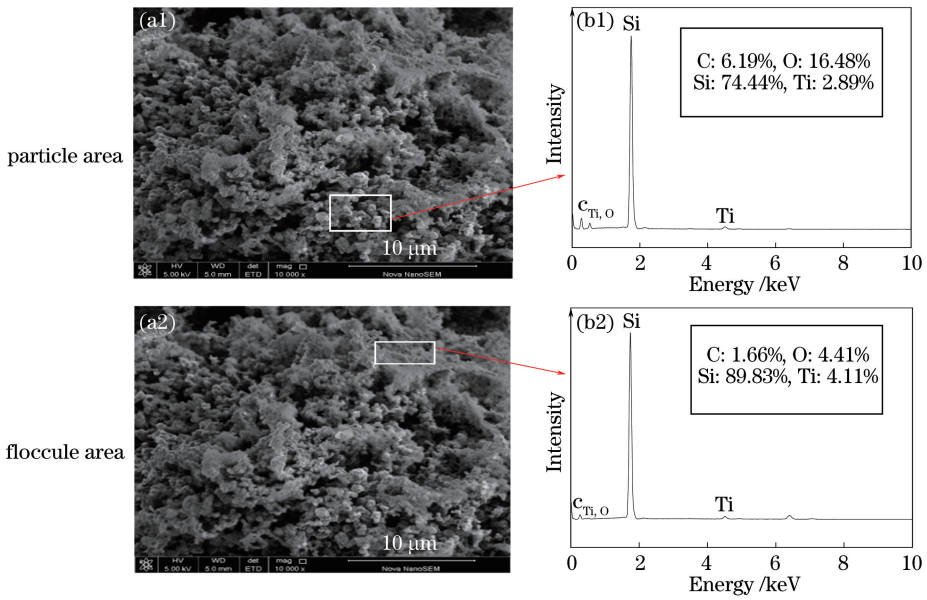


图 2 当 Ti 粉质量分数为 5.0% 时,所制备陶瓷涂层不同区域的(a1)(a2)微观形貌和(b1)(b2) EDS 图  
Fig. 2 (a1)(a2) Morphologies and (b1)(b2) EDS diagrams of different areas of ceramic coatings when mass fraction of titanium powder is 5.0%

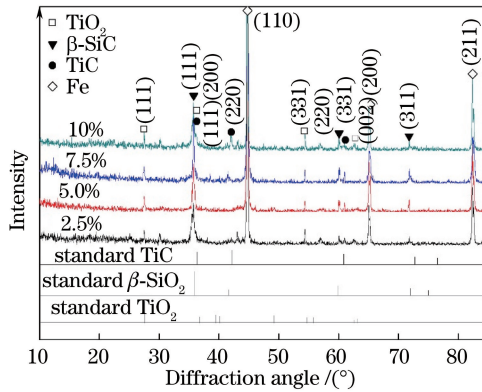


图 3 不同 Ti 粉质量分数下所制备陶瓷涂层的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of ceramic coatings prepared under different mass fractions of Ti powder

表 2 当 Ti 粉质量分数为 10.0% 时,所制备陶瓷涂层表面特征元素的存在形式

Table 2 Existing forms of feature elements on ceramic coating surface when mass fraction of Ti powder is 10.0%

Feature element	Binding energy /eV	Existing form
C	281.70	TiC
	282.72	SiC
	284.35	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>
	286.40	C
O	530.41	TiO <sub>2</sub>
	531.57	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>
	532.90	SiO <sub>2</sub>
Si	100.80	SiC
	102.20	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>
	103.90	SiO <sub>2</sub>
Ti	454.90	TiC
	455.30	TiO <sub>2</sub>

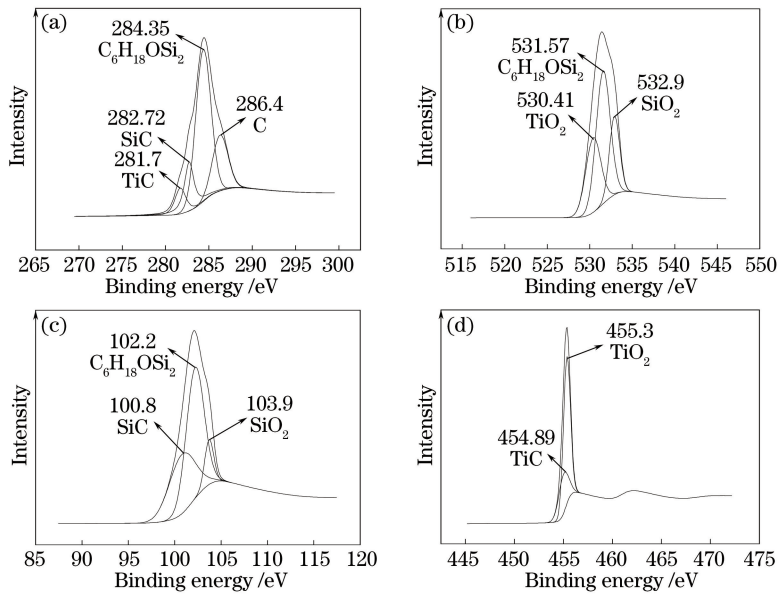
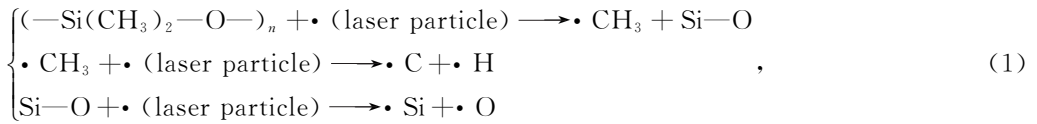


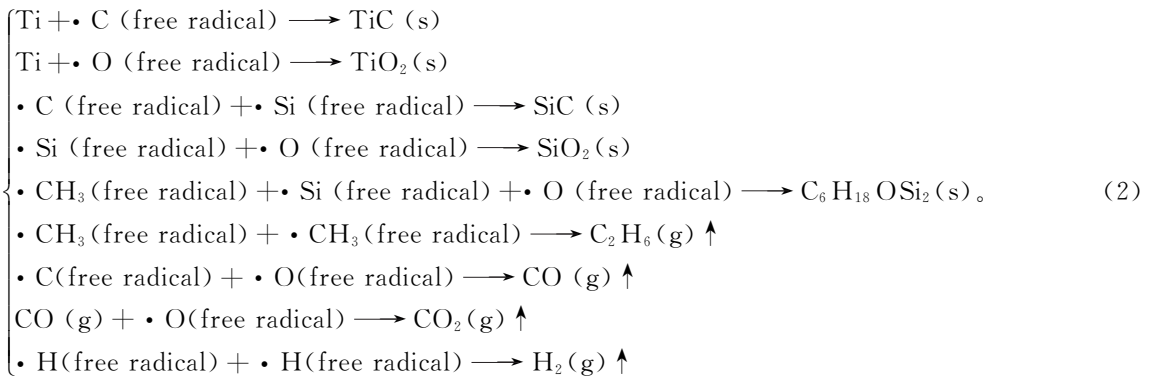
图 4 Ti 粉质量分数为 10.0% 时所制备陶瓷涂层表面特征元素的 XPS 图谱。(a) C; (b) O; (c) Si; (d) Ti  
Fig. 4 XPS spectra of feature elements in ceramic coating when mass fraction of Ti powder is 10.0%.

(a) C; (b) O; (c) Si; (d) Ti

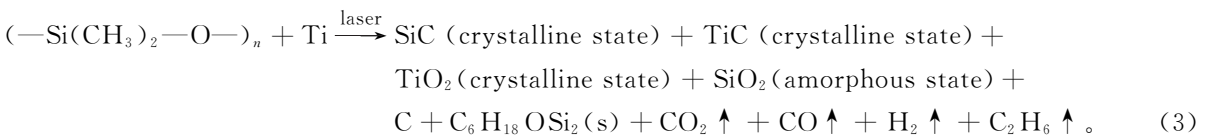
在激光裂解过程中,由于高能激光的快速注入,激光与 PDMS、金属 Ti 粉产生相互作用,并发生非平衡反应。由于 PDMS 中 Si—O 的键能(422.5 kJ·mol<sup>-1</sup>)比 C—Si 的键能(334.7 kJ·mol<sup>-1</sup>)高,在激光作用下 C—Si 键先断裂,生成 CH<sub>3</sub> 自由基,在激光的持续作用下,CH<sub>3</sub> 自由基进一步生成 C 自由基和 H 自由基,Si—O 键断裂后也会生成 Si 和 O 自由基,反应式为



式中  $n$  为 PDMS 聚合度。金属 Ti 粉在高速粒子的作用下,Ti 原子最外层 3d 轨道的电子受激光的激励而逃逸或偏离,Ti 的活性大幅增加,并与这些自由基反应生成 TiO<sub>2</sub> 和 TiC,自由基之间又反应生成晶态  $\beta$ -SiC、SiO<sub>2</sub>、C、C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 等,反应式为



因此,金属 Ti 粉和 PDMS 在高速激光作用下,通过自由基反应,生成了晶态的 SiC、TiC、TiO<sub>2</sub>,非晶态 SiO<sub>2</sub>,单质 C 和 C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub> 以及 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 等小分子化合物,即



## 4 结 论

通过激光裂解含 Ti 粉 PDMS, 制备了复相陶瓷涂层, 其主要由晶态的 SiC、TiC、TiO<sub>2</sub>, 非晶态 SiO<sub>2</sub>, C 和 C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub> 组成, 其中 TiO<sub>2</sub> 和 TiC 陶瓷相的质量分数随 Ti 粉质量分数的增加而增加, 且在 Ti 粉质量分数为 10.0% 时达到最大。激光裂解含 Ti 粉 PDMS 过程中生成的 TiO<sub>2</sub> 和 TiC 陶瓷相, 比自由碳的体积大, 对涂层具有填补孔隙作用, 能够使陶瓷涂层表面平整, 孔隙、缝隙明显减少。随着 Ti 粉质量分数的增加, 所制备的陶瓷涂层中 O 和 Si 的质量分数明显增加, C 的质量分数明显减小。当 Ti 粉质量分数为 5.0% 时, 所制备陶瓷涂层中 Si 元素的质量分数达到最大值 74.44%, 而 O 元素与 C 元素质量分数达到最小值, 分别为 16.48% 和 6.19%。

## 参 考 文 献

- [1] Xiao Ping, Yang Daxiang, Zhao Xiaofeng, *et al.* Novel chemical method to fabricate SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composite coatings on metallic substrates[J]. *China Surface Engineering*, 2009, 22(6): 24-29.  
肖平, 杨大祥, 赵晓峰, 等. 新型化学反应法制备 SiC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复相陶瓷涂层[J]. *中国表面工程*, 2009, 22(6): 24-29.
- [2] Yang D X, Yu Y X, Zhao X F, *et al.* Fabrication of silicon carbide (SiC) coatings from pyrolysis of polycarbosilane/aluminum[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2011, 21(3): 534-540.
- [3] Ma Qingsong, Chen Zhaohui, Zheng Wenwei, *et al.* Fabrication and mechanical properties of three-dimensional carbon fiber reinforced Si-O-C composites using polysiloxane as precursor[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2003, 20(2): 53-57.  
马青松, 陈朝辉, 郑文伟, 等. 聚硅氧烷先驱体转化制备三维 C<sub>f</sub>/Si-O-C 复合材料的研究[J]. *复合材料学报*, 2003, 20(2): 53-57.
- [4] Song Maili, Fu Likun. SiC precursor-progress on applications research of polycarbosilane[J]. *Materials China*, 2013, 32(4): 243-248.  
宋麦丽, 傅利坤. SiC 先驱体—聚碳硅烷的应用研究进展[J]. *中国材料进展*, 2013, 32(4): 243-248.
- [5] Li Houbu, Zhang Litong, Cheng Laifei, *et al.* Review on ceramic yield of silicon carbide fabricated by polymer impregnation and pyrolysis[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, 23(4): 20-23.  
李厚补, 张立同, 成来飞, 等. 先驱体转化法制备碳化硅陶瓷产率研究评述[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(4): 20-23.
- [6] Cao Shuwei, Xie Zhengfang, Wang Jun, *et al.* Research progress in hetero-elements containing SiC ceramic precursors [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2007, 23(3): 1-5.  
曹淑伟, 谢征芳, 王军, 等. 含异质元素 SiC 陶瓷先驱体的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(3): 1-5.
- [7] Müller A, Gerstel P, Butcherit E, *et al.* Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: synthesis, high temperature behavior and oxidation resistance[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(12): 3409-3417.
- [8] Chollon G, Aldacourrou B, Capes L, *et al.* Thermal behaviour of a polytitanocarbosilane-derived fibre with a low oxygen content: the Tyranno Lox-E fibre[J]. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(4): 901-911.
- [9] Yamamura T, Ishikawa T, Shibuya M, *et al.* Development of a new continuous Si-Ti-C-O fibre using an organometallic polymer precursor[J]. *Journal of Materials Science*, 1988, 23(7): 2589-2594.
- [10] Proust V, Bechelany M C, Ghisleni R, *et al.* Polymer-derived Si-C-Ti systems: from titanium nanoparticle-filled polycarbosilanes to dense monolithic multi-phase components with high hardness[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(15): 3671-3679.
- [11] Greil P. Near net shape forming of ceramic components by pyrolysis of polymer-filler mixtures[J]. *Ceramic Forum International*, 1994, 71(6): 304-309.
- [12] Erny T, Seibold M, Jarchow O, *et al.* Microstructure development of oxycarbide composites during active-filler-controlled polymer pyrolysis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(1): 207-213.
- [13] Luo Yongming, Mei Xuening, Zheng Zhimin, *et al.* *In-situ* preparation of Si-C-Ti ceramic using polycarbosilane as precursor[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(s2): 415-418.  
罗永明, 梅雪凝, 郑知敏, 等. 以聚碳硅烷为先驱体原位反应制备 Si-C-Ti 陶瓷[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(s2): 415-418.
- [14] Chen Shaojie, Zhang Jiaoqiang, Su Lihong, *et al.* Preparation and anti-oxidation behavior of ceramic coating prepared by photo catalytic pyrolysis of thiol-ene precursor[J]. *Materials Protection*, 2010, 43(3): 4-6.

- 陈少杰, 张教强, 苏力宏, 等. 光聚合陶瓷先驱体裂解制备陶瓷涂层及其抗氧化性能[J]. 材料保护, 2010, 43(3): 4-6.
- [15] Li Fuquan, Wang Shuli, Chen Yanbin, *et al.* Investigation of bioceramic composite coatings fabricated by laser cladding on  $Ti_6Al_4V$  surface[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(6): 0603005.  
李福泉, 王树立, 陈彦宾, 等.  $Ti_6Al_4V$  表面激光熔覆生物陶瓷复合涂层研究[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0603005.
- [16] Xue Yinchang, Qiao Yulin, 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.  
薛胤昌, 乔玉林, 刘军, 等. 激光裂解液态聚二甲基硅氧烷先驱体制备硅氧碳陶瓷涂层[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(10): 1482-1487.
- [17] Chen Zhaohui, Xie Zhengfang, Zhou Changjiang. Ceramic matrix composite derived by active filler-controlled-precursor-pyrolysis[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(1): 56-60.  
陈朝辉, 谢征芳, 周长江. 活性填料在制备陶瓷基复合材料中的应用[J]. 材料研究学报, 2000, 14(1): 56-60.
- [18] Zhong Jie. Synthesis of Si-Al-Zr-O and Ti-Si-O-C advanced composite ceramics via ceramic-precursor transformation route[D]. Changsha: Central South University, 2011.  
钟杰. 先驱体转化法制备 Si-Al-Zr-O 及 Ti-Si-O-C 系先进复相陶瓷研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.