

文章编号: 1007-8827(2010)02-0124-05

SiC/Mo-Si 复合涂层 C/SiC 复合材料的氧化性能

闫志巧^{1,2}, 熊翔², 肖鹏², 陈峰², 刘根山², 黄伯云²

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用化学气相沉积法(CVD)和刷涂法在 C/SiC 复合材料表面制备抗氧化涂层。该涂层由致密的 CVD SiC 层和多孔的 Mo-Si 层交替组成, 其结构从里到外为: CVD SiC 层→Mo-Si 层→CVD SiC 层→Mo-Si 层→CVD SiC 层。涂层试样于 1400℃ 的氧化实验和 1400℃⇌100℃ 的热震实验结果表明: 在氧化和热震过程中, 涂层均保持完整, 没有出现脱落和掉块等失效现象。经 1400℃、150h 氧化后, 涂层试样的失重率仅为 0.25%, 失重速率为 $6.61 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在热震过程中, 涂层试样基本保持氧化增重。经 25 次和 50 次热震后, 涂层试样的弯曲强度保持率分别为 95.73% 和 81.61%。SiC/Mo-Si 复合涂层具有优异的抗氧化和抗热震性能, 可对 C/SiC 复合材料提供 1400℃、长时间的氧化防护。

关键词: C/SiC 复合材料; 化学气相沉积碳化硅; 刷涂; 抗氧化涂层; 抗热震性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

1 前言

陶瓷基复合材料是在 1200℃~1700℃ 范围内最具应用前景的工程材料, 其典型代表为 C/SiC 复合材料。它具有低密度、抗热震、耐磨损, 以及优异的高温力学性能和稳定的摩擦系数等优点, 已应用于高性能发动机、航空航天往返热系统和先进摩擦及离合器系统等技术领域^[1-2]。但是, 同 C/C 复合材料一样, C/SiC 复合材料中的碳纤维在 450℃ 以上的氧化气氛中即出现明显的氧化失重^[3], 导致材料性能下降甚至完全失效。因此, C/SiC 复合材料的抗氧化防护是其获得广泛应用的关键。

目前, 虽然已对 C/SiC 复合材料进行了大量的抗氧化防护研究, 但尚不能从根本上解决 1400℃、长时间的氧化问题。以往的涂层体系通常局限于致密、无贯穿裂纹等特征, 然而基体和涂层之间的热失配限制了这类涂层的广泛应用。本研究采用化学气相沉积法(CVD)和刷涂法在 C/SiC 材料表面制备了一种新型的复合涂层—由致密的 CVD SiC 涂层和多孔的 Mo-Si 涂层交替构成, 并着重考察了涂层试样在 1400℃ 的氧化性能和 1400℃⇌100℃ 的热震性能。

2 实验

2.1 涂层的制备

将密度为 $2.37 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的 C/SiC 复合材料制成 20 mm × 20 mm × 5 mm 的氧化试样和 40 mm × 5 mm × 3 mm 的弯曲试样, 表面用 600 号砂纸打磨抛光, 再用超声波清洗后烘干。以高纯 Ar 为稀释气体, 高纯 H₂ 为载气, 三氯甲基硅烷(MTS)为 SiC 源, 通过 H₂ 鼓泡方式将 MTS 带入反应器, 在 C/SiC 复合材料表面沉积 SiC 涂层。工艺参数: 沉积压力为 200 Pa~250 Pa, 沉积温度为 1100℃, H₂/MTS(摩尔比)=10, 沉积时间为 6 h。称取一定质量的 Si 粉(-325 目)、Mo 粉(-500 目)和硅溶胶配制浆料, 充分混合后均匀刷涂在 CVD SiC 涂层表面, 干燥后进行 1430℃~1530℃、10min 常压烧结, 制备 Mo-Si 涂层。Mo-Si 反应生成 MoSi₂ 伴随着 27.16% 的体积缩小^[4], 以致 Mo-Si 经高温烧结后, 形成多孔的 Mo-Si 涂层。重复进行以上步骤, 直至最终的涂层结构从里到外为 CVD SiC 层→Mo-Si 层→CVD SiC 层→Mo-Si 层→CVD SiC 层。

2.2 氧化和热震实验

氧化实验: 开放式硅钼棒炉升温至 1400℃, 温

收稿日期: 2009-08-30; 修回日期: 2010-03-02

基金项目: 国家 973 计划资助项目(2006CB600908)。

通讯作者: 熊翔, 教授, 博导。E-mail: Xiong228@sina.com, Tel: +86-731-8836079

作者简介: 闫志巧(1980-), 女, 河南许昌人, 博士, 主要从事碳/陶复合材料的研究。E-mail: zhiqiaoyan@sina.com,

Tel: +86-20-61086627

度稳定后将氧化试样置于炉内,氧化一定时间后取出,空冷至室温称重。重复以上氧化过程,直至氧化时间累计为 150 h。

热震实验:开放式硅钼棒炉升温至 1 400 ℃,温度稳定后将弯曲试样置于炉内,氧化 5 min 后,迅速取出并浸入 100 ℃ 的恒温水浴快速降温至 100 ℃,干燥后称重。重复以上热震过程,直至累计次数分别为 25 次和 50 次。用三点弯曲法测试弯曲试样热震前后的弯曲强度。

2.3 检测分析

用 Rigaku D/max-3C 型 X 射线衍射仪测试涂层试样的物相组成,用 KYKY-2800 型扫描电镜 (SEM) 观察涂层的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 涂层的组织结构

图 1 为所制涂层表面的 XRD 图谱。从图可看出,涂层的物相组成为 SiC、MoSi₂ 和 SiO₂,表明在 1 400 ℃ 烧结时,Mo 与 Si 完全反应,生成了 MoSi₂。硅溶胶高温分解形成 SiO₂。在高温下,MoSi₂ 和 SiC 氧化生成保护性的 SiO₂ 薄膜, SiO₂ 具有低的氧扩散系数(1 200 ℃ 时为 10⁻¹³ g·cm⁻¹·s⁻¹, 2 200 ℃ 为 10⁻¹¹ g·cm⁻¹·s⁻¹[5]),能有效地阻止氧向 C/SiC 基体的扩散。

涂层表面形貌体现出典型的 CVD SiC 涂层的特征,即由 SiC 颗粒熔聚体组成,涂层致密、完整,局部有裂纹(图 2a)。从截面形貌图 2b 可以看出,涂

层厚度约为 100 μm,呈现三明治夹心层状结构,由基体向外依次为: CVD SiC 层→Mo-Si 层→CVD SiC 层→Mo-Si 层→CVD SiC 层。每一层 CVD SiC 均十分致密,且第一层 CVD SiC 与 C/SiC 基体结合良好,起过渡层和黏结层的作用。Mo-Si 涂层中则存在一定的孔隙。这些孔隙一方面为后续的 CVD SiC 提供了沉积位置,有利于提高涂层之间的结合,减少出现贯穿裂纹和减小热应力;另一方面在高温氧化时,不仅由于氧化生成 SiO₂ 而发生自愈合,同时可以缓解生成 SiO₂ 所引起的体积膨胀。此外,存在的孔隙会钝化裂纹尖端,促使裂纹扩展方向发生偏转,即孔隙提高了涂层的抗裂纹扩展能力。同时,孔隙还会延缓贯穿性裂纹在涂层中的形成,即延缓介质中的氧化气氛渗入到黏结底层,有利于涂层的抗氧化性能^[6]。

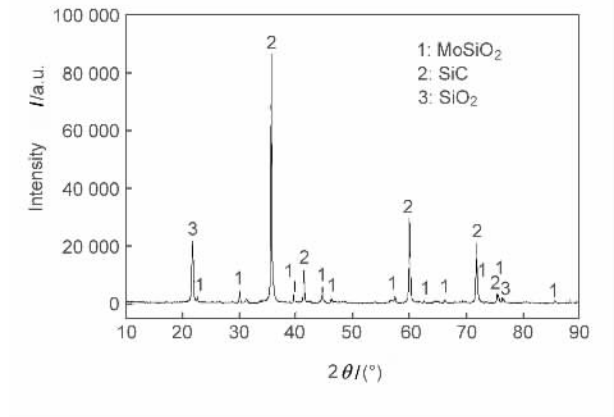


图 1 涂层表面的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD spectrum for the surface of the coating

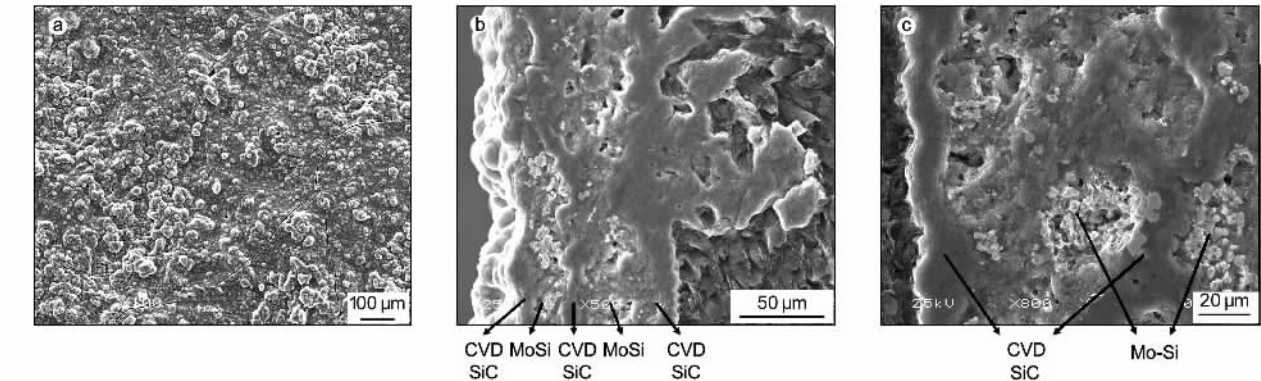


图 2 涂层的微观形貌(a)表面,(b)和(c)截面
Fig. 2 The morphologies of the coating (a) surface, (b) and (c) cross-section

从高倍的照片图 2c 可以看出,中间一层 CVD SiC 和两边相邻的 Mo-Si 层之间的界面曲折、起伏,形成交错分布的网状结构。这种结构十分有利于涂

层之间的结合,并且保证涂层具有高的强度。

3.2 涂层的抗氧化性能

涂层试样的氧化过程包括 C 的氧化失重和

SiC、MoSi₂的氧化增重^[7]:

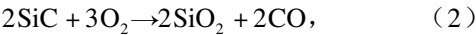
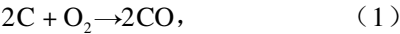


图 3 是涂层试样在 1400℃ 的氧化曲线。从图可以看出,前 10h 涂层试样表现为氧化增重。这是由于氧化初期,SiC 和 MoSi₂迅速氧化引起的增重大于 C 的氧化失重。随氧化的进行,涂层表面氧化生成一层 SiO₂薄膜,内部 SiC 和 MoSi₂的进一步氧化受氧通过 SiO₂层的扩散控制,氧化速率降低,从而氧化增重小于 C 的氧化失重,在 10h~60h 内涂层试样总体上表现为失重行为,且失重率随氧化时间基本呈线性变化。随氧化的进一步进行,由于生成较多含量的 SiO₂,涂层的致密度增加,O₂通过 SiO₂层的扩散变的更加困难,氧化速率进一步降低。在 60h 以后,失重率随氧化时间呈现抛物线规律。即使经 150h 氧化后,涂层试样的失重率仅为 0.25%,失重速率为 $6.61 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,可见涂层起着优异的抗氧化效果。相同的氧化温度下,该涂层的有效保护时间($\geq 150 \text{ h}$)显著优于 SiC/Si-MoSi₂复合涂层($\sim 100 \text{ h}$)^[8]和 SiC-Al₂O₃-莫来石复合涂层(氧化 130h 失重率达到 1.25%)^[9]。此外,氧化过程中累计称重 31 次,涂层经历了从 1400℃ 空冷至室温的反复热震,且涂层保持完整,没有出现脱落、掉块等现象,表明涂层具有优异的空冷抗热震性能。

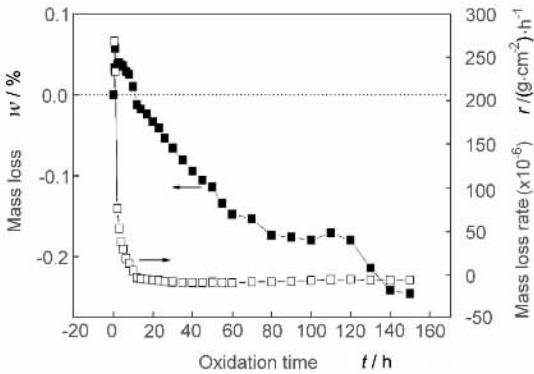


图 3 涂层试样 1400℃ 的氧化曲线
Fig.3 The oxidation curves of the coated sample at 1400℃

与原始表面相比,经 1400℃、150h 氧化后,涂层表面变得相对光滑、平整(图 4a),这是 SiC 大量氧化为 SiO₂所致。从高倍的照片图 4b 可以看出,涂层表面存在拉伸破坏型裂纹。其因在于当涂层试样从 1400℃ 的高温空冷至室温时,冷却速度很快,由于涂层和基体之间的热膨胀存在一定的不匹配,涂层内部产生应力塞积,最终在拉伸应力的作用下产生裂纹^[10]。同时还可以观察到大量的纳米级尺度的微小裂纹,显然这些微裂纹是涂层在反复热震时形成的。当试样重新加热到 1400℃ 的高温时,这两种裂纹均能迅速地发生愈合,基本不影响涂层的抗氧化性能。

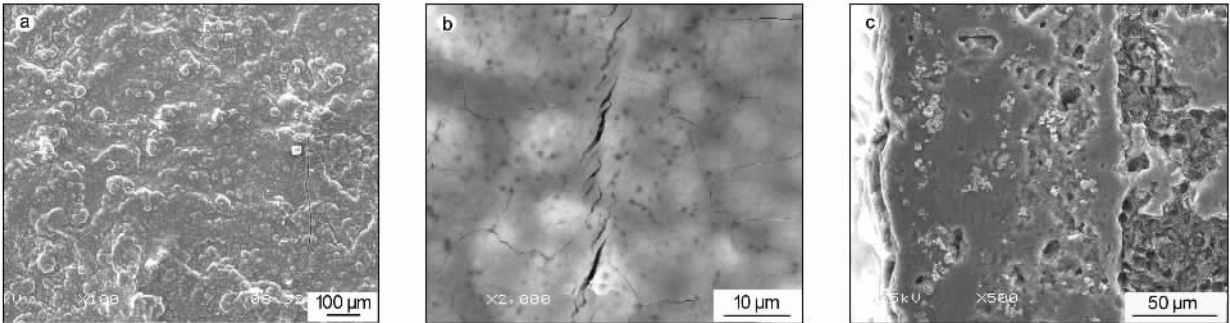


图 4 涂层 1400℃、150h 氧化后的微观形貌. (a)和(b)表面,(c)截面
Fig.4 The morphologies of the coating after 150 h oxidation at 1400℃. (a) and (b) surface, (c) cross-section

从截面形貌图 4c 可以看出,经 150h 氧化后,五层涂层之间的界面变得模糊,有合并为一层的趋势,即涂层内部因氧化而变得更加致密。此外,涂层内部还存在些孔隙,但它们是封闭和被隔离的,可认为这些孔隙不影响涂层的抗氧化效果。

3.3 涂层的热震性能

涂层 C/SiC 复合材料作为高温热结构部件时,往往需要在极短的时间内承受急冷急热,为此又考察了涂层试样的水冷抗热震能力,实验结果见图 5。从图可以看出,在热震过程中,涂层试样基本上表现为氧化增重。从表1所示的弯曲性能结果可以看

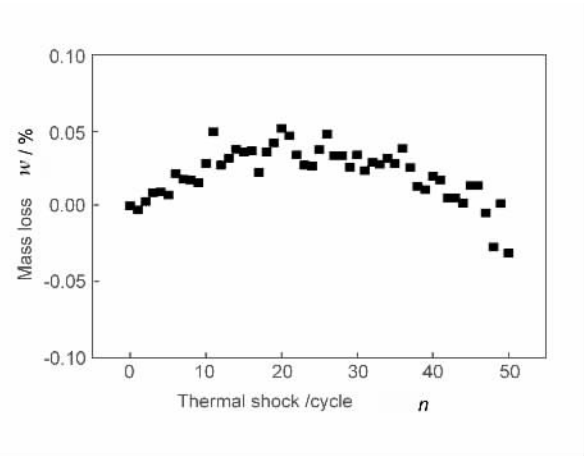


图5 涂层试样 1400℃的热震次数与氧化失重率结果

Fig.5 The relationship between thermal shock and mass loss of the coated sample at 1400℃

出,经 25 次和 50 次热震后,涂层试样的弯曲强度分别为 173.26 MPa 和 147.71 MPa,强度保持率分别为 95.73% 和 81.61%,且均高于 C/SiC 基体的强度(119.9 MPa),表明涂层对基体起良好的保护作用。在整个热震过程中,涂层保持完整,没有开裂和剥落发生,说明涂层与基体结合良好。涂层优异的抗热震性能与其制备工艺和结构有关。

当 CVD SiC 涂层和 Mo-Si 涂层交替制备时,虽然 CVD SiC 有较大的热膨胀系数,但多孔的 Mo-Si 涂层热膨胀系数很小,协同作用的结果使得涂层和基体之间具有较好的热匹配。此外,相对于致密涂层,多孔涂层具有较小的弹性模量和较小的热应力^[11-12],在热震时保证涂层具有优异的抗热震性能。

表 1 涂层试样热震前后的弯曲强度

Table 1 The flexural strength of the coated sample before and after thermal shock

		C/SiC substrate	The coated sample	Thermal shock /cycle	
				25	50
Flexural strength	σ_b /MPa	119.9	180.99	173.26	147.71
Strength retention rate	η /%			95.73	81.61

4 结论

(1)采用 CVD 法和刷涂法可制备 C/SiC 复合材料表面的抗氧化涂层。该涂层由致密的 CVD SiC 层和多孔的 Mo-Si 层交替组成,从里向外为: CVD SiC 层→Mo-Si 层→CVD SiC 层→Mo-Si 层→CVD SiC 层,这种涂层结构能有效地减少贯穿裂纹和缓解与基体之间的热失配;

(2)SiC/Mo-Si 涂层具有优异的抗氧化性能。经 1400℃、150 h 氧化后,涂层试样的失重率仅为 0.25%,失重速率为 $6.61 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,可对 C/SiC 复合材料提供 1400℃、长时间的氧化防护;

(3)SiC/Mo-Si 涂层具有优异的抗热震性能。涂层试样经历 1400℃⇌100℃、25 次和 50 次热震后,弯曲强度保持率分别为 95.73% 和 81.61%。在 50 次热震中,涂层试样基本保持氧化增重,且涂层保持完整。

参考文献

[1] 王林山,熊翔,肖鹏,等. 高温热处理对 C/C-SiC 复合材料制备与力学性能的影响[J]. 新型炭材料, 2005, 20(3): 245-249.
(WANG Lin-shan, XIONG Xiang, XIAO Peng, et al. Effect of high temperature treatment on the fabrication and mechanism

properties of C/C-SiC composites [J]. New Carbon Materials, 2005, 20(3): 245-249.)

[2] 宋麦丽,王涛,闫联生,等. 高性能 C/SiC 复合材料的快速制备[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 57-60.
(SONG Mai-li, WANG Tao, YAN Lian-sheng, et al. Rapid fabrication of C/SiC composites with high performance [J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 57-60.)

[3] Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. Compos Sci Technol, 2004, 64(2): 155-170.

[4] Schubert T, B hm A, Kieback B, et al. Effects of high energy milling on densification behavior of Mo-Si powder mixtures during pressureless sintering[J]. Intermetallics, 2002, 10(9): 873-878.

[5] 黄剑锋,李贺军,熊信柏,等. 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 新型炭材料, 2005, 20(4): 373-379.
(HUANG Jian-feng, LI He-jun, XIONG Xin-bo, et al. Progress on the oxidation protective coating of carbon/carbon composites [J]. New Carbon Materials, 2005, 20(4): 373-379.)

[6] Wuttiphan S, Pajares A, Lawn B R, et al. Effect of substrate and bond coat on contact damage in Zirconia-based plasma-sprayed coatings [J]. Thin Solid Films, 1997, 293(1-2): 251-260.

[7] 王刚,赵世柯,江莞. 二硅化钼材料低温氧化的研究进展[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1041-1048.
(WANG Gang, ZHAO Shi-ke, JIANG Guan. Progress in the low temperature oxidation of MoSi₂ [J]. Journal of Inorganic

Materials, 2001, 16(6): 1041-1048.)

[8] Zhao J, Guo Q G, Shi J. L., et al. SiC/Si MoSi₂ oxidation protective coatings for carbon materials [J]. Surf Coat Technol, 2006, 201(3-4): 1861-1865.

[9] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. Oxidation behavior of SiC-Al₂O₃-mullite multi-coating coated carbon/carbon composites at high temperature [J]. Carbon, 2005, 43(7): 1580-1583.

[10] Fu Q G, Li H J, Li K Z, et al. SiC whisker-toughened MoSi₂-SiC-Si coating to protect carbon/carbon composites against oxidation [J]. Carbon, 2006, 44(9): 1866-1869.

[11] Elsing R, Knotek O, Balting U. Calculation of residual thermal stress in plasma-sprayed coatings [J]. Sur Coat Technol, 1990, 43-44(1): 416-425.

[12] Scardi P, Leoni M, Bertamini L. Residual stresses in plasma sprayed partially stabilized zirconia TBCs: influence of the deposition temperature [J]. Thin Solid Films, 1996, 278(1-2): 96-103.

Oxidation behavior of C/SiC composites with a SiC/Mo-Si multilayer coating

YAN Zhi-qiao^{1,2}, XIONG Xiang², XIAO Peng², CHEN Feng², LIU Gen-shan², HUANG Bo-yun²

(1. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510650, China;
2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A SiC/Mo-Si multilayer coating was prepared on the surface of C/SiC composites by chemical vapor deposition (CVD) combined with slurry painting. The coating was composed of a dense CVD SiC coating alternating with a porous Mo-Si layer. From inside to outside the coating consisted of CVD SiC, Mo-Si, CVD SiC, Mo-Si and CVD SiC . The coating remained intact and no obvious failure such as destruction or spalling was found during oxidation at 1400℃ and thermal shock between 1400℃ and room temperature. The mass loss and mass loss rate of the coated sample were only 0.25% and $6.61 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively after oxidation at 1400℃ for 150h. The flexural strength retention was 95.73% and 81.61% after 25 and 50 thermal cycles respectively and mass of the coating generally increased after oxidation. The SiC/Mo-Si multilayer coating showed excellent anti-oxidation ability and a thermal shock resistance and could effectively protect the C/SiC composites at 1400℃ for a long time.

Keywords: C/C composites; CVD SiC; Slurry painting; Oxidation protective coating; Thermal shock resistance

Foundation item: Project supported by the National 973 foundation of China (2006CB600908) .
Corresponding author: XIONG Xiang, Professor, Tel: +86-731-8836079, E-mail: Xiong228@sina.com
Author introduction: YAN Zhi-qiao (1980 -), female, Ph. D. , engaged in research of carbon/ceramic composites.
Tel: +86-731-8836864, E-mail: zhiqiaoyan@sina.com

炭专业文献中的关键词 (Keywords for carbons) —制备和过程 (Preparation and processing)

Activation 活化	Chemical vapor deposition 化学气相	Electrochemical treatment 电化学处理
Annealing 退火	沉积	Etching 刻蚀
Arc discharge 电弧放电	Chemical vapor infiltration 化学气相	Gasification 气化
Baking 烘焙	渗	Graphitization 石墨化
Calcination 煅烧	Coating 涂覆	Grinding 研磨
Carbonization 炭化	Coking 焦化	Heat treatment 热处理
Catalyst 催化剂	Combustion 燃烧	High pressure 高压
Catalyst support 催化剂载体	Cracking 裂化	
Chemical treatment 化学处理	Doping 掺杂	

(李峰,王茂章 供稿)