

Mo - Si涂层 C/SiC复合材料的氧化性能

闫志巧 熊翔 肖鹏 陈峰 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

文 摘 采用刷涂法在 C/SiC 复合材料表面制备 Mo - Si 抗氧化涂层,研究涂层的微观结构、氧化性能和热震性能。结果表明,涂层中存在微裂纹等缺陷,物相组成为 MoSi_2 、 SiO_2 、SiC 和 Si。1 400 °C 氧化时,微裂纹等缺陷迅速愈合。单层 Mo - Si 涂层试样经 5 h 氧化后,失重率高达 5.90%,贯穿裂纹是涂层失效的主要原因。三层 Mo - Si 涂层试样经 140 h 氧化后,失重率仅为 1.37%,失重速率为 $3.80 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。在 1 400 °C → 100 °C 的热震过程中,涂层保持完整,热震 50 次的失重率为 0.34%。经 25 次和 50 次热震后,涂层试样的弯曲强度保持率分别为 90.30% 和 74.56%。三层涂层具有优异的抗氧化和抗热震性能,这与涂层的制备工艺和结构密切相关。

关键词 C/SiC 复合材料,刷涂,抗氧化涂层,抗热震性能

Oxidation Behavior of Mo - Si Coated C/SiC Composites

Yan Zhiqiao Xiong Xiang Xiao Peng Chen Feng Huang Boyun

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Mo - Si coatings are prepared on the surface of C/SiC composites by slurry painting. The microstructure, oxidation behavior and thermal shock property are investigated. The results show that the coating is composed of MoSi_2 , SiO_2 , SiC and Si and defects such as cracks are observed. However, they are quickly self-sealed when oxidized at 1 400 °C. For single Mo - Si coating, penetrating cross cracks mainly caused the failure. After 5 h oxidation in air at 1 400 °C, weight loss of the coated samples is 5.90%. For three-layer Mo - Si coating, weight loss and weight loss rate after 140 h oxidation are 1.37% and $3.80 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, respectively. During thermal cycling between 1 400 °C and 100 °C, three-layer Mo - Si coating keeps intact. After 25 and 50 thermal cycles, the flexural strength retention rate is 90.30% and 74.56%, respectively and the weight loss is 0.34% after 50 thermal cycles. Three-layer Mo - Si coating shows excellent anti-oxidation ability and thermal shock resistance, which are attributed to the manufacturing method and microstructure of the coating.

Key words C/SiC composites, Slurry painting, Oxidation protective coating, Thermal shock resistance

1 引言

陶瓷基复合材料是在 1 200 ~ 1 700 °C 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 °C 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。

常用的涂层制备工艺有化学气相沉积(CVD)、包埋、等离子喷涂和刷涂^[4~5]等。CVD 是一种致密涂层制备工艺,但过程不易控制,且难实现大尺寸部件的均匀沉积;包埋法消耗较多的原料粉末,烧结时的高温一定程度上影响基体材料的性能,且涂层表面需要清理;等离子喷涂的涂层中通常有残留的 N_2 、Ar 等气体,在高温下热循环时容易剥落或开裂。相比之下,刷涂法具有工艺简单、节约成本、涂层厚度可控等优点,且易实现大尺寸部件的整体涂层制备,是一种

收稿日期:2007 - 09 - 30

作者简介:闫志巧,1980 年出生,博士研究生,主要从事 C/SiC 复合材料抗氧化涂层的制备、氧化行为及抗氧化机制的研究工作
宇航材料工艺 2007 年 第 6 期

— 39 —

实用的涂层制备工艺。本文以 Si粉、Mo粉和硅溶胶为原料,采用刷涂法在 C/SiC复合材料表面制备 Mo - Si涂层,并比较两种刷涂工艺所制备涂层的氧化性能。

2 实验

2.1 涂层制备

将密度为 2.37 g/cm^3 的 C/SiC复合材料制成 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的氧化试样,表面用 600#砂纸打磨抛光,再用超声波清洗后烘干。称取一定质量的 Si粉 ($< 74 \mu\text{m}$)、Mo粉 ($< 5 \mu\text{m}$)和硅溶胶配制浆料,均匀刷涂在 C/SiC试样表面,干燥后置于石墨罐内,进行 1500 常压烧结,制备 Mo - Si涂层。为了比较,制备了两种涂层:(1)刷涂五层 Mo - Si浆料后,进行最终烧结,制备单层涂层;(2)刷涂一层 Mo - Si浆料后,进行烧结,重复进行累计三次,制备三层涂层。

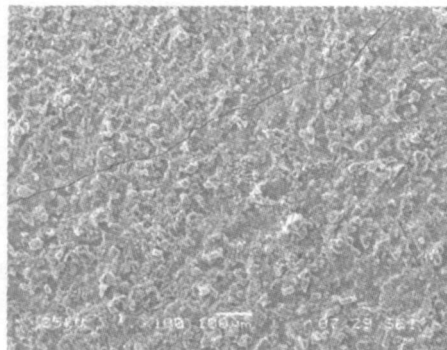
2.2 氧化和热震实验

将开放式硅钼棒炉升温至 1400,温度稳定后将涂层试样迅速推入炉内进行氧化实验,氧化一定的时间后快速取出试样,空冷至室温称重。重复以上过程,计算试样在氧化过程中的失重率和失重速率。值得注意的是,由于在很短的时间内推入和取出试样,试样急速升温或降温,每一个循环氧化实验中试样都要受到剧烈的热震,因此,在考察试样氧化性能的同时也考察了涂层的空冷抗热震性能。同时对涂层试样进行 $1400 \times 5 \text{ min}$ 100 水冷、烘干和称重 $1400 \times 5 \text{ min}$..共 50次急冷急热试验,考察涂层的水冷抗热震性能。

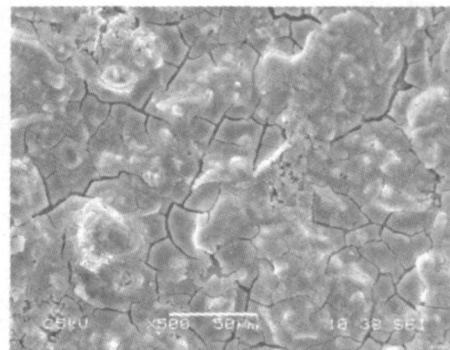
2.3 微观结构分析

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

3 结果与讨论



(a) 100x



(b) 500x

图 2 涂层表面的微观形貌

Fig 2 Surface morphologies of coating

3.1 涂层的微观分析

图 1为涂层表面的 XRD图谱。由图 1可以看出,涂层的物相组成为 MoSi_2 、 SiO_2 、SiC和 Si,表明在 1500 烧结时,Mo与 Si完全反应,生成了 MoSi_2 。 SiO_2 是硅溶胶高温分解所形成。SiC应是烧结环境中存在过高的碳势,使 Si与 C发生反应所致。在高温下, MoSi_2 和 SiC快速氧化生成保护性的 SiO_2 薄膜, SiO_2 具有低的氧扩散系数 [$1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时为 $10^{-13} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$, $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ 为 $10^{-11} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$]^[6],能有效地阻止氧向 C/SiC基体的扩散。同时,Si迅速氧化生成 SiO_2 ,也有利于 C/SiC复合材料的抗氧化性能改善。

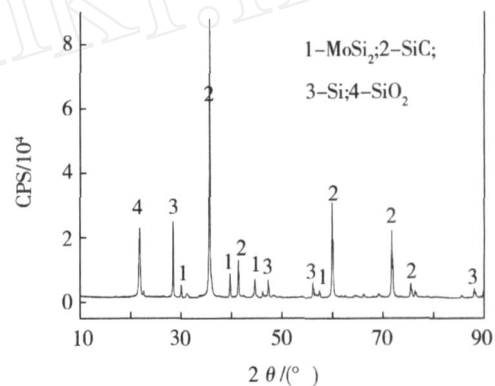


图 1 涂层表面的 XRD图谱

Fig 1 XRD spectrum for surface of coating

图 2为涂层表面的微观形貌。从图 2(a)可以看出,涂层完整,局部有裂纹。这是由于涂层与 C/SiC基体之间热膨胀不匹配,从涂层的制备温度 (1500)冷却时,涂层不可避免地产生裂纹。从图 2(b)可以看出,涂层不完全致密,表面存在大量微裂纹。这些微裂纹是硅溶胶在高温下收缩而形成的。

3.2 单层涂层的氧化性能

图 3给出了单层 Mo - Si涂层试样 1 400 的氧化曲线。可以看出,失重率随时间呈抛物线关系变化,氧化速率逐渐降低。根据 Wanger^[7]的高温氧化理论,在氧化的某一过程中,如果决定速度的阶段是反应离子(或对应缺陷)穿过致密氧化物的体积扩散过程,则其氧化过程就应该服从抛物线规律,表明氧化反应由 O₂通过涂层的扩散所控制,涂层对 C/SiC 基体起一定的保护作用。尽管如此,经过 5 h 氧化后,失重率高达 5.9%,相应的失重速率为 4.51 × 10⁻³ g/(cm²·h)。

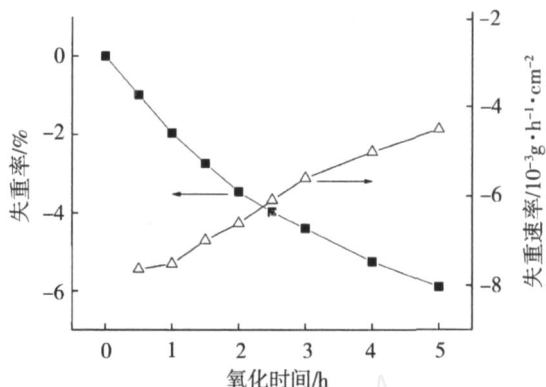


图 3 单层 Mo - Si涂层试样 1 400 的氧化曲线
Fig 3 Oxidation curves of C/SiC composites with single Mo - Si coating at 1 400

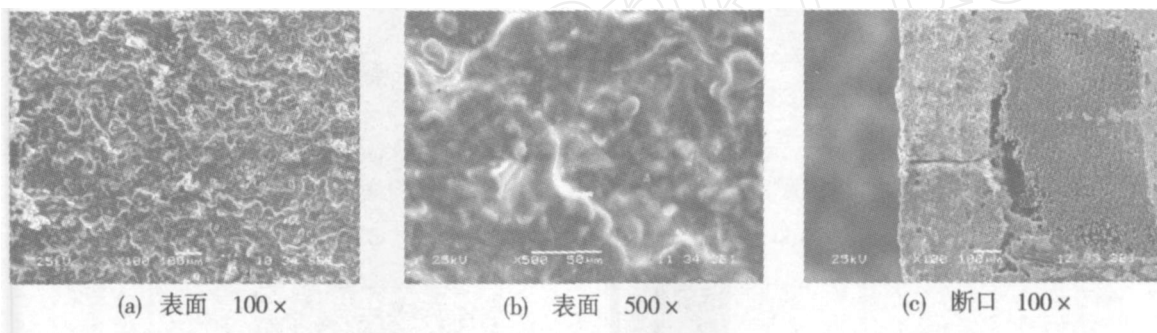


图 4 单层 Mo - Si涂层 1 400 /5 h氧化后的微观形貌

Fig 4 Morphologies of single Mo - Si coating after 5 h oxidation at 1 400

在 1 400 高温氧化时,MoSi₂、SiC和 Si均快速氧化为 SiO₂,SiO₂的流动使涂层表面变得更加光滑和平整 [图 4(a)],微裂纹发生愈合 [图 4(b)],但同时由于试样从 1 400 的高温空冷快速降至室温,相当于一个空冷热震过程,涂层表面还出现了纳米级别的微小裂纹,高温下这些裂纹能快速重新愈合,基本不影响试样的氧化失重。从断口形貌图 4(c)可以看出,该种涂层厚度约为 300 μm,在有贯穿裂纹的区域,纤维发生严重氧化;无贯穿裂纹的区域,基体保持完整,因此 O₂通过贯穿裂纹的扩散是单层 Mo - Si涂层的主要失效方式。

3.3 三层涂层的氧化性能

基于前面的分析,贯穿裂纹是单层 Mo - Si涂层实验氧化失重的主要途径。因此,在氧化防护时应尽量避免贯穿裂纹的出现。涂层分多次制备时,后续涂层可有效地封闭前面涂层中的贯穿裂纹,有利于试样的保护。

图 5给出了三层 Mo - Si涂层试样 1 400 的氧化曲线。可以看出,经 140 h氧化后,涂层试样的失重率仅为 1.37%,相应的氧化速率为 3.80 × 10⁻⁵ g/(cm²·h)。与单层涂层相比,失重速率降低了两个数量级,抗氧化性能得到显著提高。相同的氧化温度下,该涂层的有效保护时间(140 h)显著优于 SiC/Si - MoSi₂复合涂层 (~100 h)^[7]。

由图 5可知,三层涂层试样的氧化过程分为三个阶段:前 5 h(A段),失重速率线性增大,这是在氧化初期,氧化生成 SiO₂量较少,涂层中的裂纹等缺陷还未显著愈合,O₂通过这些缺陷与 C/SiC发生反应,氧化过程由 O₂通过缺陷的扩散控制。从 5 ~ 60 h(B段),失重速率呈抛物线规律降低,表明随氧化的进行,由于生成了更多的 SiO₂,微裂纹等缺陷发生显著的愈合,O₂通过缺陷扩散困难;60 h以后(C段),氧化速率趋于稳定,这是由于涂层表面生成了较厚的 SiO₂层,氧化最终由 O₂通过形成 SiO₂层的扩散控制,氧化速率十分缓慢。

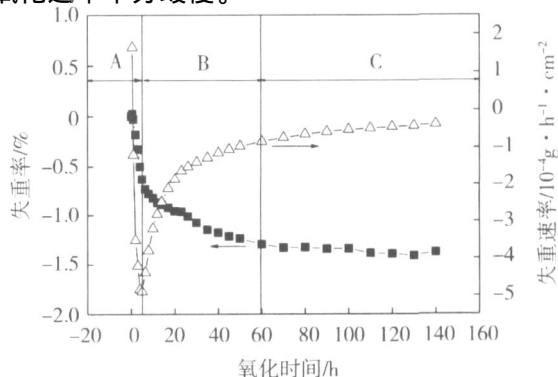


图 5 三层 Mo - Si涂层试样 1 400 的氧化曲线
Fig 5 Oxidation curves of C/SiC composites with three-layer Mo - Si coating at 1 400

经 140 h 氧化后,由于形成大量 SiO_2 熔体,涂层表面十分光滑、平整,小颗粒发生熔并,残留的大颗粒作为一种网络形成体,对 SiO_2 起很好的钉扎作用,保证其与基体良好的结合性能 [图 6(a)]。同时可以看到在反复热震时,由于应力释放形成拉伸破坏型裂纹 [图 6(b)]。当试样重新加热到 1 400 的高温时,这些裂纹能迅速地愈合。从断口形貌图 6(c) 可以看出,涂层内部具有较多的贯穿裂纹,裂纹密度为

2 /mm,比文献 [8] 报道的 $SiC - B_4C - SiC$ 内涂层的要低,但略高于堇青石外涂层。大部分贯穿裂纹的地方基体依然保持完整,裂纹底端有封闭现象 [图 6(d)]。当涂层分多次烧结制备时,能有效地减少贯穿裂纹的出现。在 140 h 氧化实验中,共计称量 30 次,涂层保持完整,因此,涂层具有优异的空冷抗热震能力,可对 C/SiC 复合材料至少提供 1 400 /140 h 的长时间保护。

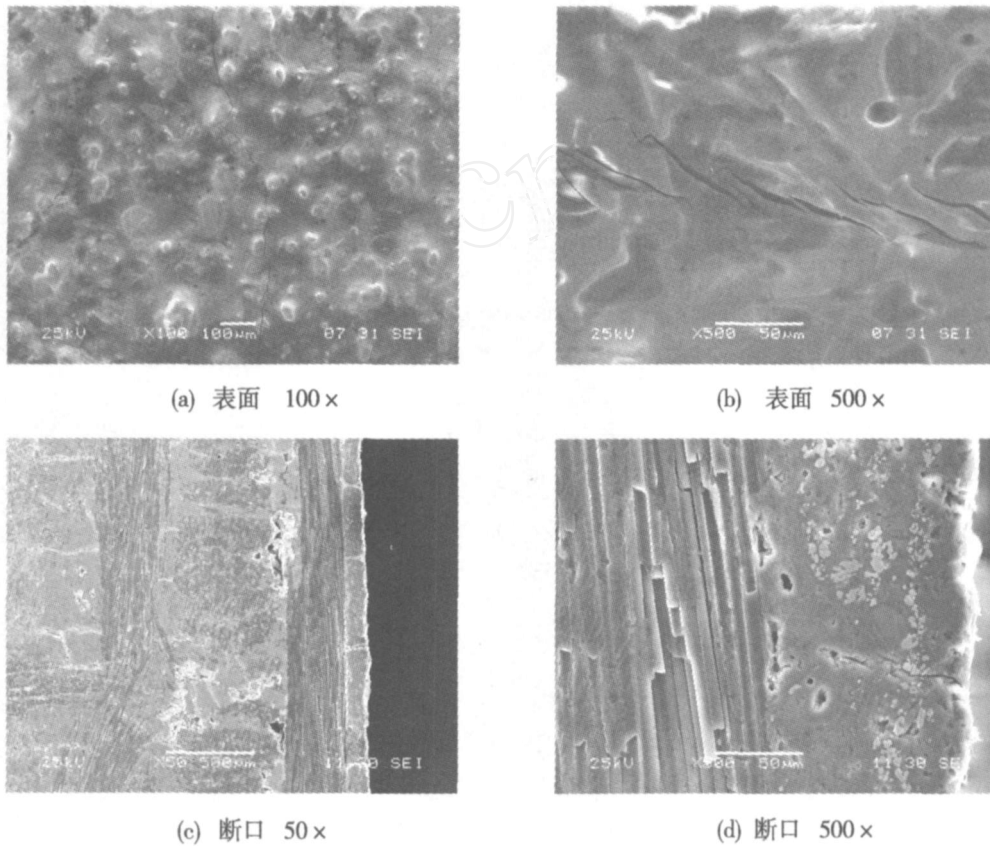


图 6 三层 Mo - Si 涂层 1 400 /140 h 氧化后的微观形貌
Fig 6 Morphologies of three-layer Mo - Si coating after 140 h oxidation at 1 400

3.4 三层涂层的热震性能

涂层试样的水冷热震能力实验结果如图 7 所示。

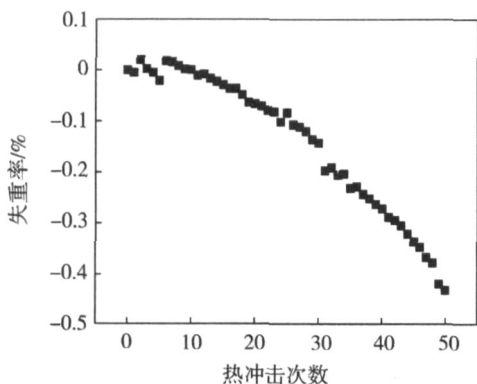


图 7 三层 Mo - Si 涂层 1 400 /100 的热震结果
Fig 7 Thermal shock result three-layer Mo - Si coating between 1 400 and 1 000

表 1 三层 Mo - Si 涂层试样热震前后的弯曲强度

Tab 1 Flexural strength of three-layer Mo - Si coated samples before and after thermal shock

热冲击次数	弯曲强度 /MPa	强度保持率 /%
0	158.74	-
25	139.59	90.30
50	118.36	74.56

从图 7 所示的热震结果可以看出,随热震次数的增加,涂层的失重缓慢增加,经 50 次热震后,涂层试样的失重仅为 0.43%。从表 1 所示的弯曲强度可以看出,经 25 次和 50 次热震后,涂层试样的强度保持率分别为 90.30% 和 74.56%,说明涂层具有很好的抗热震能力。另外,在整个热震实验中,涂层没有脱落和剥离现象,也没有可观察到的开裂发生,说明涂

层与基体的结合良好。涂层优异的抗热震性能与其制备工艺和结构有关。

Mo + 2Si → MoSi₂的过程伴随着 27.2%的体积缩小^[9],并且即使是在常压烧结的环境中,也不可避免有少量 Si的蒸发损耗,因此,刷涂工艺制备的 Mo - Si 涂层必然有一定的孔隙。孔隙的存在会改变涂层的弹性模量。Elsing等给出了弹性模量与孔隙率的关系^[10]:

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

式中, E_0 为孔隙率等于 0 时涂层的弹性模量; P 为涂层的孔隙率。由式 (1) 可知,相对于致密涂层,多孔涂层具有较低的弹性模量。

涂层在热震过程中受到的热应力与涂层的弹性模量有直接关系。热震过程中,涂层产生的热应力 σ_1 为^[11]:

$$\sigma_1 = \frac{T \cdot \alpha \cdot E}{2(1 - \mu)} \quad (2)$$

式中, α 为线胀系数; E 为涂层的弹性模量; μ 为泊松比, T 为温差。由式 (2) 可以看出,在热震过程中,涂层受到的热应力与涂层的弹性模量成正比。因此,多孔涂层具有较低的热应力,能缓和温度急剧变化时的体积变化,有利于涂层的抗热震性能。

4 结论

(1) Mo - Si 涂层的物相组成为 MoSi₂、SiO₂、SiC 和 Si,涂层中的微裂纹等缺陷在 1 400 °C 氧化时发生自愈合;

(2) 贯穿裂纹是单层 Mo - Si 涂层试样失重的主要途径。经 1 400 °C / 5 h 氧化后,涂层试样的失重率和失重速率分别为 5.9% 和 $4.51 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$;

(3) 涂层分次制备时可以封闭部分贯穿裂纹,有利于改善涂层的抗氧化性能。三层 Mo - Si 涂层试样经 1 400 °C / 140 h 长时间氧化后,失重率和失重速率分别为 1.37% 和 $3.80 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,可对 C/SiC 复合材料提供 1 400 °C 的长时间氧化防护;

(4) Mo - Si 涂层中的部分孔隙使涂层具有较小

的弹性模量,能缓和热震过程中产生的热应力,有利于涂层的抗热震性能。在 1 400 °C → 100 °C 的热震过程中,三层 Mo - Si 涂层保持完整,热震 50 次的失重率为 0.34%。经 25 次和 50 次热震后,涂层试样的弯曲强度保持率分别为 90.30% 和 74.56%。

参考文献

- 1 王林山等. 高温热处理对 C/C - SiC 复合材料制备与力学性能的影响. 新型炭材料, 2005; 20 (3): 245 ~ 249
- 2 黄焯等. C_f/SiC 的制备及连接性、抗氧化性研究. 宇航材料工艺, 2007; 37 (3): 6 ~ 8
- 3 Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview. Compos Sci Technol, 2004; 64 (2): 155 ~ 170
- 4 Snell L et al A novel laser technique for oxidation-resistant coating of carbon-carbon composites. Carbon, 2001; 39 (7): 991 ~ 999
- 5 黄剑峰. 碳/碳复合材料高温抗氧化 SiC 硅酸盐复合涂层的制备、性能与机理研究. 西北工业大学博士论文, 2004: 13 ~ 15
- 6 张中伟等. C/C 复合材料 1 800 °C 抗氧化涂层探索研究. 宇航材料工艺, 2005; 35 (2): 42 ~ 46
- 7 Zhao J et al SiC/Si - MoSi₂ oxidation protective coatings for carbon materials. Surf Coat Technol, 2006; 201 (3 - 4): 1 861 ~ 1 865
- 8 Schulte-Fischedick J et al Oxidation behavior of C/C - SiC coated with SiC - B₄C - SiC-cordierite oxidation protection system. Mater Sci Eng, 2004; A386 (1 - 2): 428 ~ 434
- 9 Schubert T et al Effects of high energy milling on densification behavior of Mo - Si powder mixtures during pressureless sintering. Intermetallics, 2002; 10 (9): 873 ~ 878
- 10 Elsing R et al Calculation of residual thermal stress in plasma-sprayed coating. Surf Coat Tech, 1990; 43/ 44 (part 1): 416 ~ 425
- 11 Scardi P et al Residual stresses in plasma-sprayed partially stabilized Zirconia TBCs: influence of the deposition temperature. Thin Solid Films, 1996; 278 (1 - 2): 96 ~ 103

(编辑 李洪泉)