

# C/SiC 复合材料高温抗氧化 BSAS 涂层制备及性能

靳磊<sup>1</sup> 王纯<sup>1</sup> 周海滨<sup>1</sup> 周国栋<sup>1</sup> 李培忠<sup>2</sup>

(1 北京航空制造工程研究所高能束流加工技术重点实验室,北京 100024)

(2 内蒙古包钢稀土(集团)高科技股份有限责任公司,包头 014030)

**文 摘** 利用大气等离子喷涂在 C/SiC 复合材料表面制备 BSAS 涂层,并研究涂层的高温抗氧化性能。结果表明:包裹有 BSAS 涂层的复合材料在 1 400℃ 下抗氧化性能良好,120 h 后,样品失重率仅为复合材料自身失重率的 1/7。1 400℃ 下热循环 300 h 后涂层剥落失效,同时发现 BSAS 涂层由六方相生成单斜相。

**关键词** 复合材料,高温抗氧化性能,BSAS 涂层

中图分类号: TG174.442

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.01.014

## Preparation and Properties of High Temperature Oxidation Resistant BSAS Coatings on C/SiC Composite Material

JIN Lei<sup>1</sup> WANG Chun<sup>1</sup> ZHOU Haibin<sup>1</sup> ZHOU Guodong<sup>1</sup> LI Peizhong<sup>2</sup>

(1 Science and Technology on Power Beam Process Laboratory, Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024)

(2 Inner Mongolia Baotou Steel Rare-Earth (Group) Hi-Tech Co., Ltd., Baotou 014030)

**Abstract** BSAS coatings were prepared on C/SiC composite materials using air plasmas spraying technology. And the oxidation resistance of BSAS coatings was investigated systemically. The results indicate that the weight variety of C/SiC composite material sealed by coatings is just 1/7 of pure C/SiC composite material under 1 400℃. Under oxidation cycle condition (1 400℃ for 300 h), coatings fell off, and then we found that phase transformation appeared from hexagonal to monoclinic phase.

**Key words** Composite material, High temperature oxidation resistance, BSAS coating

### 0 引言

C/SiC 复合材料因具有低密度、高强度及高温稳定性等优点,已应用于航空发动机、火箭发动机及空天飞机热端部件,近年来已成为国内外关注的热点。在高温空气环境下,C/SiC 表面会形成一层保护性的 SiO<sub>2</sub> 薄膜,然而在发动机燃烧环境下,由于大量水蒸气的存在, SiO<sub>2</sub> 会与水蒸气反应生成挥发性的 Si(OH)<sub>4</sub>,导致 C/SiC 表面发生严重退化而失效<sup>[1-4]</sup>。为获得更长的使用寿命,在 C/SiC 材料上采用环境障碍涂层防护是一种有效的解决办法。目前典型的环境障碍涂层体系有 Si、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>(莫来石)、BSAS、硅酸钇等单层或复合涂层体系。可采用大气等离子喷涂技术(PS)、浆料法、预埋熔渗技术制备。但目前制备的涂层普遍存在涂层孔隙率高、易剥落、寿命短、制备工艺复杂等问题<sup>[5-8]</sup>。

本文采用等离子喷涂技术对喷涂参数进行系统

优化,喷涂 BSAS 面层,研究涂层体系在 1 400℃ 下抗高温空气氧化性能,并通过微观组织和结构分析研究涂层氧化失效机理,为今后研究提供参考。

### 1 实验

#### 1.1 原材料及试样制备

采用针刺-沉积-熔渗法制备 C/SiC 复合材料基体。利用 CVD 技术在 C/SiC 复合材料基体上制备 SiC 过渡层,厚度 100 μm。

喷涂材料选用自制的 BSAS 粉末(BaO-SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>),化学纯度大于 99%。

#### 1.2 环境障碍涂层制备

采用自制的 APS-3000 等离子喷涂设备喷涂试片,采用 ABB2400 机械手夹持喷枪完成喷涂过程,喷涂参数为:氩气流量 60 L/min;氢气流量 8 L/min;电流强度 550 A;电压 70 V;喷涂距离 90 mm;送粉速率 35 g/min;基体温度 110~170℃。

收稿日期:2015-11-04

作者简介:靳磊,1983年生,博士,工程师,主要从事等离子喷涂研究和生产工作。E-mail:yugongyishanjin@126.com

### 1.3 涂层性能检测方法

**结合强度测试:**采用 HB5476—1991《热喷涂涂层结合强度试验方法》,试样大小为  $\Phi 25\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ ,取 5 个试样拉伸数据的平均值即为涂层的结合强度。

**形貌观测:**利用金相显微镜(美国 QUANTA FEG-250 隧道扫描电镜)观察分析涂层形貌。利用图像法检测涂层孔隙率,取 10 个视场的平均值即为涂层平均孔隙率。

**相组成分析:**利用 XRD 衍射分析涂层相结构。

**等温静态氧化增重测试:**等温静态氧化前,将氧化铝坩埚在  $1\ 400^\circ\text{C}$  烧至恒重,然后将试样所有面喷涂厚度均匀的 BSAS 层。实验在  $1\ 400^\circ\text{C}$  的静态空气中进行,每隔一定时间将样品从炉中取出冷却至室温称重,取平行试样 5 个平均值并做记录。

**高温循环寿命测试:**实验在  $1\ 400^\circ\text{C}$  的大气中进行,试样在实验温度下保温 50 min,然后在空气中风扇强冷 10 min 为一个循环。反复重复这一过程,直到涂层出现裂纹、起皮或脱落达到总面积 5% 时,定义为涂层失效。热循环寿命取三个试样平均值。

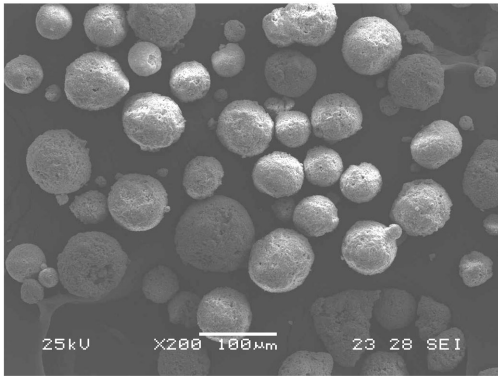


图 2 等离子喷涂用 BSAS 粉末形貌

Fig. 2 Microstructure of BSAS powder used for air plasmas spraying

### 2.2 制备态涂层形貌

图 3 为等离子喷涂 BSAS 涂层后的截面形貌。可见涂层系统中的面层与基体结合良好,未发现未熔颗粒、也未发现涂层剥落及开裂缺陷。同时采用图像

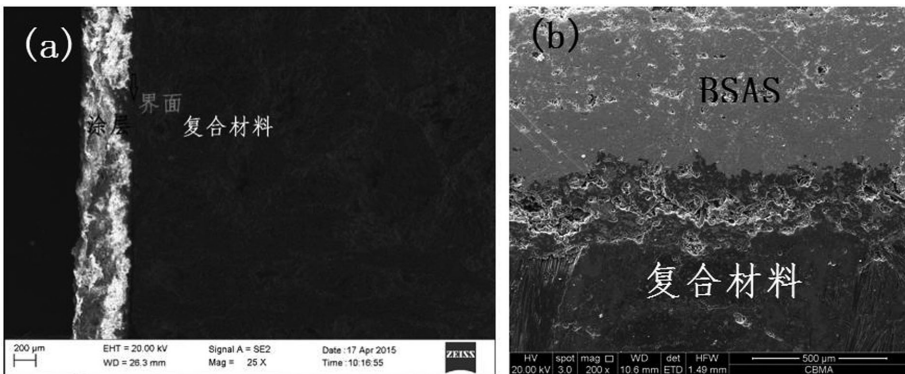


图 3 BSAS 涂层系统截面形貌

Fig. 3 Cross section of BSAS coatings system

### 2.3 涂层结合强度

两组涂层,每组 5 个试样,测得结合强度平均值

## 2 结果和讨论

### 2.1 C/SiC 复合材料基体及喷涂用粉末

C/SiC 复合材料截面形貌如图 1 所示。可见 C 基体中分布有 SiC 纤维结构,为复合材料的典型结构。

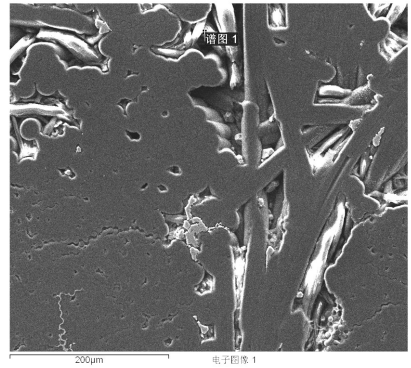
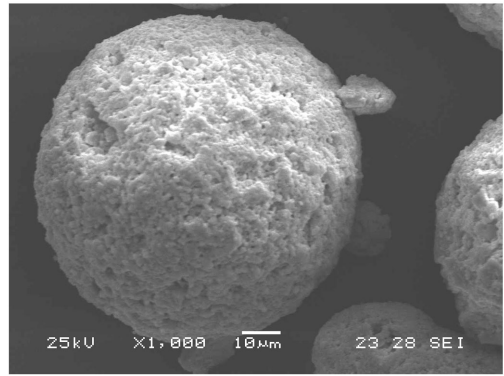


图 1 SiC 复合材料截面形貌(经抛光)

Fig. 1 SEM image of cross section of C/SiC composite material  
BSAS 粉末进行筛分成粒径  $40 \sim 50\ \mu\text{m}$ ,形貌如图 2 所示。可见制备的粉末粒径比较均匀,形状成球型,适用于等离子喷涂。



分析软件 Image J. 获得面层孔隙率在 6% 左右。本文制备的涂层孔隙率和文献[9]相比较低。低孔隙率有利于在使用过程中阻止 O 在涂层中的扩散,从而对复合材料基体形成有效保护。

为 25 MPa。比文献[4]报道的要高,根据截面扫描图片分析,BSAS 涂层与复合材料基体界面无污染,无未熔颗粒,涂层孔隙率低到 6%。良好的涂层微观结构使涂层的结合强度较高,同时也说明采取的喷涂工艺参数、涂层原料的制备等也较为合理。

## 2.4 涂层静态氧化失重行为

图 4 为纯复合材料、纯涂层和全包裹有涂层的复合材料氧化质量随氧化时间变化情况。

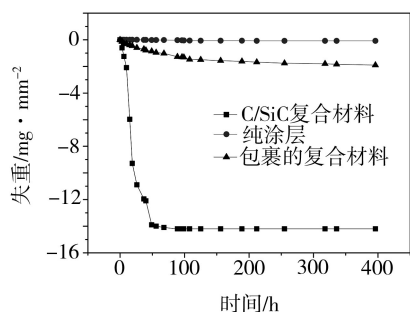


图 4 三种材料氧化质量变化曲线

Fig. 4 Curves of oxidation weight change for 3 kinds of materials

由图 4 可见,在氧化前期的 100 h 内,三种材料质量变化都较大,且均为失重情况,大约 120 h 后,三种材料

失重趋于稳定。(1)对纯复合材料而言,1 400℃ 高温下,氧气渗透到有大量孔隙的复合材料内部,然后与重要组成元素 C 发生反应生成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  等气体而使 C 挥发,因此复合材料质量减轻,同时根据图 5 复合材料能谱分析表明,复合材料氧化后主要剩余 Si, C 因挥发损失而检测不到;(2)对纯 BSAS 涂层材料而言,由于 BSAS 本身即为氧化物固溶的复杂化合物,其熔点较高,抗氧化能力较强,因此即使随氧化时间增加,试样质量变化也较小;(3)对全包裹涂层的复合材料而言,涂层的存在阻碍高温氧气进一步扩散,氧气从涂层表面扩散到复合材料内部,需要克服较大的激活能,需要较长的迁移时间,因此复合材料氧化速度较纯复合材料降低。但因为 BSAS 涂层本身存在 6% 的孔隙率,空气中的氧最终会穿过涂层内部孔隙、裂纹到达过渡层然后与过渡层及复合材料 C/SiC 基体发生反应,因此在试验后期依然会发生复合材料氧化失重现象。根据图 4,100 h 后三种材料失重达到平衡,复合材料失重和包裹有涂层的复合材料失重分别为 14 和 2  $\text{mg}/\text{mm}^2$ ,包裹有涂层的复合材料是纯复合材料失重的 1/7,说明包裹有涂层的复合材料其抗氧化能力较纯复合材料提高 6 倍。

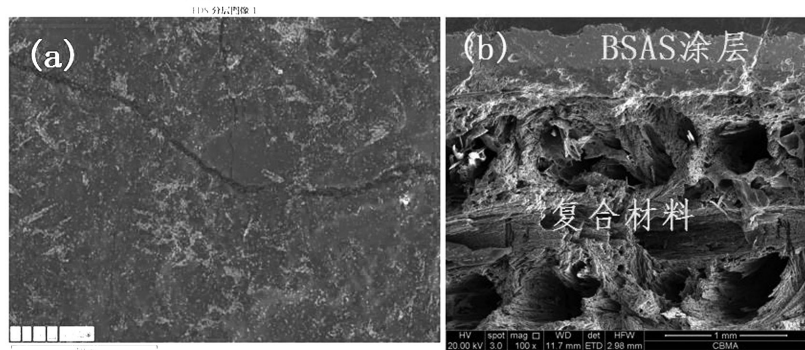


图 5 复合材料高温氧化后元素组分(90 h)及形貌分析(300 h)

Fig. 5 Element and morphology analysis for composite materials after high temperature oxidation

## 2.5 涂层高温循环寿命

在 1 400℃ 测试条件下,涂层循环 60 次边缘开始出现裂纹,但未脱落,如图 6(a) 宏观表面及图 6(b) 截

面形貌所示。涂层完全脱落为 300 次。原因可分析为:在热循环冷热交替过程中,冷热变化使涂层内部产生较大残余应力,残余应力的积累最终导致脱落。

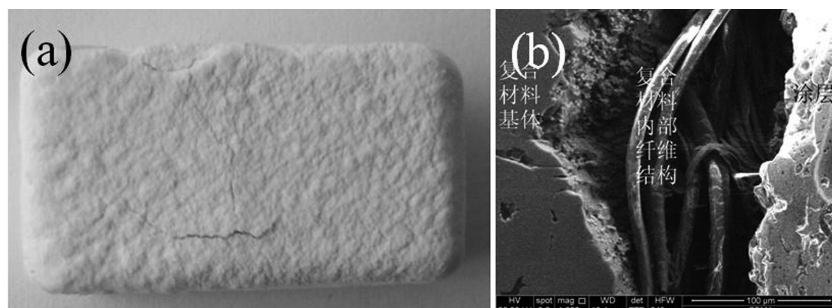


图 6 BSAS 面层萌生的裂纹宏观表面和微观截面形貌(60 次)

Fig. 6 Macro surface and micro cross sections for BSAS coatings(60 cycles)

## 2.6 机理分析

高温氧化和烧结可能导致涂层材料相变,涂层静态循环氧化前后相组成作对比(图 7)。由图可知,等宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 1 期

离子喷涂制备的 BSAS 相结构主要是六方相,经 1 400℃、300 h 的静态循环氧化后,部分 BSAS 含有单斜相。因此可推定:涂层材料长时间高温引起的相变

也是造成涂层内部产生裂纹的原因之一。

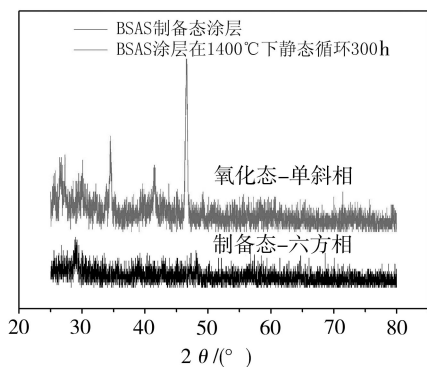


图7 环境障碍涂层 BSAS 制备态及 300 h 静态循环后 XRD 衍射图

Fig.7 XRD pattern for as-sprayed and cycle oxidation BSAS coatings

涂层线胀系数之间的不匹配也可造成分层和内部裂纹扩展。C/SiC 和六方相 BSAS 的线胀系数分别在  $5 \times 10^{-6}$  和  $7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$  左右<sup>[11]</sup>, 本文中的六方相 BSAS 与 C/SiC 两者之间线胀系数不匹配容易造成涂层内部分层、裂纹产生和剥落。

涂层内部应力也是产生裂纹并造成涂层失效的原因之一。C/SiC 基体+EBC 涂层体系的应力  $\sigma_c$  可分为 3 部分<sup>[12]</sup>。

$$\sigma_c = \sigma_a + \sigma_g + \sigma_t \quad (1)$$

式中,  $\sigma_a$  为寿命应力;  $\sigma_g$  为生长应力;  $\sigma_t$  为热不匹配应力。其中寿命应力  $\sigma_a$  的值随涂层的物理、机械以及化学性质的变化而变化, 这些变化因素包括相变、烧结、氧化和化学反应, 寿命应力可以通过控制热喷涂过程、选择抗烧结材料等来稳定涂层材料的相变, 从而降低寿命应力。生长应力  $\sigma_g$  是涂层喷涂过程中形成的, 等离子喷涂工艺的一些重要参数都会影响生长应力  $\sigma_g$ , 这些参数包括基体温度、等离子喷涂功率、送粉速率、气体流量、喷涂距离、粉末颗粒尺寸以及形状等。热不匹配应力  $\sigma_t$  由下式表达:

$$\sigma_t = (a_c - a_{\text{SiC}}) \Delta T_{\text{ec}} / (1 - \nu) \quad (2)$$

式中,  $a_c$  与  $a_{\text{SiC}}$  分别表示涂层与 C/SiC 基体的线胀系数,  $\nu$  为涂层的泊松比。

热不匹配应力  $\sigma_t$  可按照涂层材料的线胀系数尽量与基体的热胀系数匹配以及更小的弹性模量来减小。但本文的涂层系统材料间 CTE 还是有一定程度的不匹配, 因此冷却过程中产生的热不匹配应力导致 EBC 涂层萌生裂纹, 部分裂纹将随热循环时间的延长而继续扩展, 然后氧气沿裂纹到达 C/SiC 基体表面, 直至到达基体内部, 最终加速基体失效。

### 3 结论

(1) 利用等离子喷涂工艺在 C/SiC 复合材料上制备高温抗氧化涂层 BSAS, 涂层结合强度高达 25 MPa, 孔隙率低至 6%, 涂层微观结构良好。

(2) 带 BSAS 涂层的 C/SiC 试样失重率是纯 C/SiC 复合材料的 1/7, BSAS 涂层在 1 400℃ 下有着良好的抗氧化性能, 失重主要原因为 C 高温氧化挥发。

(3) 样品在 1 400℃ 静态循环氧化过程中, 热应力的存在致使涂层表面和内部产生裂纹, 随时间延长这些裂纹不断生长和扩展, 在涂层材料相变和热应力等复杂的交互作用下最终导致涂层和基体剥离失效。

(4) 制备的 BSAS 涂层热循环寿命可达 300 h, 可在 300 h 内对基体 C/SiC 复合材料进行有效防护。

### 参考文献

- [1] OPILA E J. Water vapor effects on high-temperature oxidation and volatilization of ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2003, 86(8): 1237-1248.
- [2] 鲁琳静, 成来飞, 洪智亮, 等.  $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  环境障碍涂层的制备与耐腐蚀性能研究 [J]. 无机材料学报, 2011, 26(7): 701-706.
- [3] JAEBOSON N S, OPILA E J, MYERS D I, et al. Thermodynamics of gas phase species in the Si-O-H system [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2005, 37(10): 1130-1137.
- [4] OPILA E J, SMIALEK J L, ROBINSON R C, et al. SiC recession caused by  $\text{SiO}_2$  scale volatility under combustion conditions: II, thermodynamics and gaseous diffusion model [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1999, 82(7): 1826-1834.
- [5] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25(10): 1705-1715.
- [6] RAMASAMY S, TEWARI S N, LEE K N, et al. Mullite-gadolinium silicate environmental barrier coatings for melt infiltrated SiC/SiC composites [J]. Surf. Coat. Technol., 2011, 205(12): 3578-3581.
- [7] HARDER B J, FABER K T. Transformation kinetics in plasma-sprayed barium and strontium-doped aluminosilicate (BSAS) [J]. Scr. Mater., 2010, 62(5): 282-285.
- [8] GUIMARãES J M, GARCÍA E, MIRANZO P, et al. Mullite-YSZ multilayered environmental barrier coatings tested in cycling conditions under water vapour atmosphere [J]. Scr. Mater., 2012, 216: 103-109.
- [9] RAMASAMY S, TEWARI S N, LEE K N, et al. Slurry based multilayer environmental barrier coatings for silicon carbide and silicon nitride ceramics-I. Processing [J]. Scr. Mater., 2010, 205(2): 258-265.
- [10] 文波.  $\text{C}_f/\text{SiC}$  基体等离子喷涂耐烧蚀涂层性能与防护机理研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2014.
- [11] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2005, 25(10): 1705-1715.
- [12] LEE K N, ELDRIDGE J I, ROBINSON B C. Residual stress and their effects on the durability of environmental barrier coatings for SiC ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2005, 88(12): 3483-3488.