

包渗法制备 C_f/SiC 陶瓷基复合材料 $MoSi_2-SiC-Si$ 抗氧化涂层

刘荣军 周新贵 张长瑞 周安郴

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

文 摘 采用包渗法制备了 C_f/SiC 陶瓷基复合材料 $MoSi_2-SiC-Si$ 抗氧化涂层,研究了渗层同埋粉关系、包渗时间对包渗结果的影响,并对涂层抗氧化性能进行了分析。结果表明:包渗法制得的涂层致密、无裂纹,涂层起到了良好的抗氧化作用,1400 在空气中氧化 1 h 后试样的质量保留率为 94.1%,保留强度为 294.0 MPa。

关键词 C_f/SiC , $MoSi_2-SiC-Si$ 涂层,抗氧化,包渗法

The Oxidation Resistant $MoSi_2-SiC-Si$ Coating for C_f/SiC Ceramic Matrix Composites Prepared by Cementation

Liu Rongjun Zhou Xingui Zhang Changrui Zhou Anchen

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, National University of Defense Technology Changsha 410073)

Abstract The coating on C_f/SiC ceramic matrix composites was prepared by cementation. The relations between coating performance and cementation powder, cementation hour were studied, and the oxidation resistance behavior of the coating was investigated. Test results show that the coating is very dense and has no surface crack after 1 h oxidizing in air at 1400. So 94.1% of mass and 294.0 MPa of strength was retained as a result.

Key words C_f/SiC , $MoSi_2-SiC-Si$ coating, Oxidation resistance, Cementation

1 前言

C_f/SiC 陶瓷基复合材料由于具有密度小、高强度、高比模量以及难熔、耐腐蚀、抗热震、耐磨等优良特性,因而是飞行器的理想候选材料之一。法国计划下世纪初在幻影 2000 的喷嘴孔阀上装上 C_f/SiC [1]。

同 C/C 复合材料一样, C_f/SiC 暴露在空气中时,一旦温度超过 400, C 纤维将和 O_2 反应并且烧掉,因此解决 C_f/SiC 复合材料抗氧化问题是其能否成功应用的关键 [2,3]。 $MoSi_2$ 具有 1800 氧化气氛下的高温稳定性且具有自愈合功能 [4],因而人们一

直对利用 $MoSi_2$ 作涂层材料很感兴趣,但是在制备涂层的过程中必须考虑到涂层与基体之间热膨胀系数 (CTE) 的匹配问题,由于 $MoSi_2$ 的热膨胀系数与 C_f/SiC 陶瓷基复合材料的热膨胀系数相差很大, C_f/SiC 陶瓷基复合材料的热膨胀系数约为 $1.0 \times 10^{-6}/K$, $MoSi_2$ 约为 $8.3 \times 10^{-6}/K$ [5],因此在涂层与基体之间应有一层过渡层,以缓解涂层和基体之间的残余热应力,这就需要合理选取涂层材料,确定合适配方以制备良好的抗氧化涂层。

本文选取 $MoSi_2$ 、 SiC 、 Si 作涂层材料,利用包渗法制备了 C_f/SiC 陶瓷基复合材料 $MoSi_2-SiC-Si$ 防

收稿日期:1999-09-20;修回日期:2000-01-03

刘荣军,1976 年出生,硕士研究生,主要从事 C_f/SiC 陶瓷基复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2000 年 第 3 期

— 45 —

氧化涂层,考察了包渗时间对涂层的影响、渗层同埋粉的关系,对涂层抗氧化效果进行了分析。

2 实验过程

2.1 涂层工艺

基体用热压法制备的二维 C_f/SiC 陶瓷基复合材料,尺寸为 $4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ 。材料表面比较致密,在制备涂层前用细砂纸对试样表面进行打磨,增加试样表面的粗糙度以利于涂层的结合。将 $50\% MoSi_2 - 30\% SiC - 10\% Si$ (质量分数) 微粉用粘结剂甲基纤维素(MC)配成浆料后,涂刷于基体块上,干燥后置于含 $MoSi_2$ 、 SiC 、 Si 、 Al_2O_3 等成分的埋粉中,在 Ar 保护下,在 $1600 \sim 1800$ 进行包渗实验。

2.2 氧化实验

试样静止氧化实验在硅钼棒炉内进行,温度分别为 1000 、 1100 、 1200 、 1300 和 1400 ,恒温 1 h 后冷却至室温,称重。

2.3 强度测量

试样的抗弯强度采用三点弯曲法测量,试样尺寸为 $4\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 35\text{ mm}$,跨距为 30 mm ,加载速度为 0.5 mm/min 。测量带涂层试样氧化实验后抗弯强度保留值,与原试样强度对比以考察涂层性能。

2.4 涂层微观分析

利用 JSM-35C 型扫描电镜(SEM)对涂层和基体断面进行形貌分析,观察涂层结构,测量涂层的厚度以及分析渗层成分。SEM的制样为用切片机切出所需观察的断面,在 JEOL 真空蒸发台上对需观察的断面进行表面喷金处理后即可进行观察,SEM的扫描电压为 25 kV 。

3 结果与讨论

3.1 渗层成分同渗料的关系

包渗时渗料配方为 $10\% Si - 30\% SiC - 50\% MoSi_2 - 10\% Al_2O_3$ (质量分数)。渗层成分经扫描电镜扫描后得出 Si 和 Mo 的质量分数比为 $71.28\% : 28.82\%$,渗料中 Si 元素和 Mo 元素的质量分数比计算如下:

$$W_{Si} / W_{Mo} = (50\% \times 2M_{Si} / M_{MoSi_2} + 10\% \times M_{Si} / M_{Si} + 30\% \times M_{Si} / M_{SiC}) / (50\% \times M_{Mo} / M_{MoSi_2}) = 72\% / 28\%$$

上式中 W_x 为 x 元素的质量分数, M_x 为 x 元素的分子量。由上式可知渗层中 Si 元素与 Mo 元素的

质量分数比和埋粉中 Mo 元素和 Si 元素的质量分数比相同,这说明渗层成分同埋粉成分有着直接关系。

3.2 包渗时间对涂层厚度的影响

包渗法与时间有着密切的关系,时间的长短直接影响涂层的厚度。一般说来,时间愈长,固相扩散得愈充分,涂层愈厚。图1为涂层厚度与包渗时间的关系曲线,由图可知,随着时间的延长,涂层的厚度也逐渐增厚。但是任何事情都是一分为二的,如果包渗时间过长,试样在高温下保持的时间就愈长,这将对试样的机械性能产生极为有害的影响如开裂等。

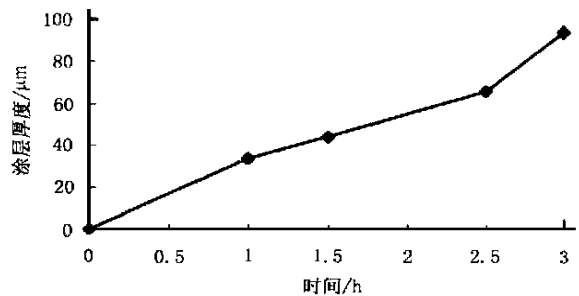


图1 涂层厚度与包渗时间关系曲线

Fig. 1 Thickness of the coating vs time

3.3 涂层抗氧化分析

3.3.1 涂层结构

包渗时,涂层的成分取决于埋粉与浆料的成分, $MoSi_2 - SiC - Si$ 中 Si 的熔点最低,在高温包渗时它将最先渗入基体,与基体表面的 C 纤维反应生成 SiC ,这层 SiC 非常致密,从图2的 SEM 照片可看出: A 区为 SiC 区,这层 SiC 的厚度约为 $17\text{ }\mu\text{m}$,这层 SiC 既起到了非常好的粘附作用,缓解了涂层和基体之间的应力,又能有效阻挡氧的渗透。少量游离态的 Si 元素分布在 SiC 层的外侧,这是未和 C 反应的游离态 Si ,从图2中可清楚看到白色的六方小晶粒,这就是 Si 。B 区为 $MoSi_2$ 和 SiC 组成的复相混合区,虽然 $MoSi_2$ 的热膨胀系数同 C_f/SiC 基体的热膨胀系数相差很大,但从照片中可以看出整个涂层并没有开裂,这主要是 $MoSi_2$ 和 SiC 混杂在一起构成了复相陶瓷,调整了涂层的热膨胀系数,因为复合材料的基体是 SiC ,涂层中引入 SiC 使得涂层的热膨胀系数与基体的差异大大减小,有效缓解了涂层和基体界面的热应力和减少了涂层开裂的倾向。

宇航材料工艺 2000年 第3期

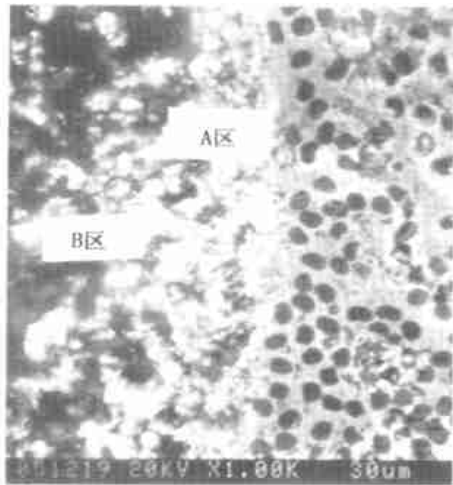


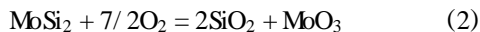
图2 MoSi₂-SiC-Si 涂层 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of the MoSi₂-SiC-Si coating

3.3.2 涂层抗氧化作用方式

MoSi₂-SiC-Si 涂层的抗氧化作用来源于三方面。

首先 MoSi₂ 和 SiC 在高温下与 O₂ 反应能生成致密、连续、稳定的 SiO₂ 玻璃,从而有效起到抗氧化作用。SiC 发生氧化的温度为 800 ,而 MoSi₂ 发生氧化的温度为 1 000 以上,在 1 300 的高温静止空气中将发生如下反应:



从反应(1)和(2)可以看出在 1 300 以上 MoSi₂ 和 SiC 氧化后均生成 SiO₂ 形成钝化层。

其次内层致密的 SiC 层能有效阻挡 O₂ 的渗透。在温度低于 1 300 时 MoSi₂ 和 SiC 还来不及生成 SiO₂ ,且从 SEM 照片上我们可以看到 MoSi₂-SiC 复相陶瓷层存在很多孔隙,这些孔隙为 O₂ 的扩散提供了极为有利的通道,所以温度低于 1 300 时,涂层的抗氧化主要取决于致密的 SiC 层。

再次涂层中适量的游离态 Si 高温下能消耗掉扩散进来的 O₂ ,对涂层的抗氧化有利。当 MoSi₂ 和 SiC 含量一定时,Si 含量对涂层的抗氧化性有非常大的影响,图 3 为 W_{MoSi₂}/W_{SiC} = 5/3 时不同含量 Si 涂层在 1 000 氧化试验后试样的失重率曲线。从图上我们可以看出,当 Si 含量为 10 % (质量分数,下同)时,带涂层试样氧化实验后的失重率为 1.42 % ,Si 含量大于或小于 10 % 时涂层的抗氧化效果均不

理想。这是因为: Si 含量太低时,基体表面的 C 以及粘剂中 C 没有与 Si 完全反应,从而在基体与涂层之间未能形成一层连续、完全致密的 SiC 层,这样在涂层比较薄弱的地方为 O 的扩散提供了一个非常有效的通道,导致涂层抗氧化效果不太好,从图 3 可看出 Si 含量为 0 时涂层氧化实验后的失重率为 2.9 % ; 当 Si 含量过高时,涂层中有游离态 Si 剩余,据资料表明,氧化实验时,含 Si 涂层与外层氧化层界面压力可能大于 101 kPa,这时外层氧化层将出现气泡,Si 含量越高,气泡出现时间越长,气泡直径越大,涂层的效果也愈差,从图 3 中可看出当 Si 含量为 40 % 时,涂层的氧化失重率已达 15.6 % ; 当 Si 含量比较适中时,包渗过程中 Si 和基体表面的 C 以及 MC 中 C 全部反应生成 SiC,涂层中不存在或只存在少量的 Si,残存的少量 Si 能弥合涂层的裂纹,这对抗氧化是有利的,试验中发现 Si 含量为 10 % 时涂层效果最佳。

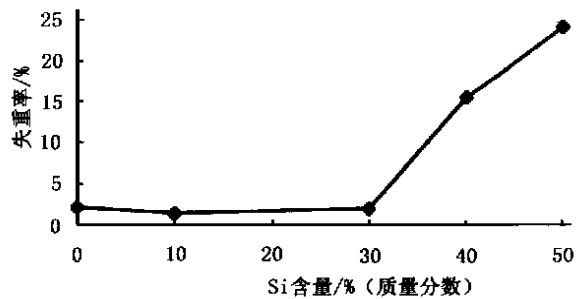


图3 不同 Si 含量的涂层 1 000 抗氧化性能

Fig. 3 Effects of Si weight fraction on oxidation resistance at 1 000

3.3.3 涂层抗氧化效果

图 4 为带涂层和不带涂层的试样经过 1 000 ~ 1 400 氧化实验后质量保留率曲线。

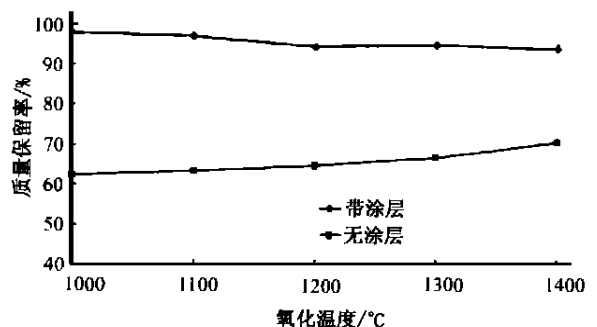


图4 1 000 ~ 1 400 试样氧化实验曲线

Fig. 4 Oxidation experiments from 1 000 ~ 1 400

从图中可看到涂层起到了很好的防氧化作用,在 1 000 不带涂层试样的质量保留率为 62.4%,而带涂层试样质量保留率为 98.6%,在 1 400 时,带涂层试样的质量保留率为 94.1%,不带涂层试样的质量保留率仅为 70.0%,可见涂层起到了很好的防氧化作用。

图 5 为 1 000 ~ 1 400 带涂层试样氧化实验后的强度保留值曲线。

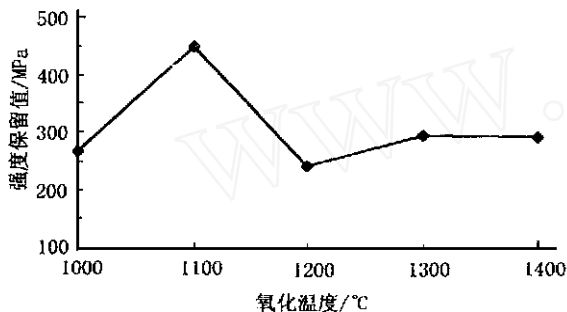


图 5 1 000 ~ 1 400 氧化实验后试样强度保留曲线

Fig. 5 Bending strength vs oxidation temperature

原试样的强度为 529.3 MPa(在室温下测得,下同),试样强度损失主要源于包渗过程中的强度损伤,包渗时温度为 1 600 ~ 1 800,试样要在如此高的温度下恒温几个小时,这必然对试样的强度产生不利影响,再者 Si 元素和 C 纤维反应生成 SiC 也极大损害了试样的强度。包渗后试样的强度只有 280 MPa,1 000 氧化实验后试样强度的保留值为 268.3 MPa,1 100 时强度的保留值为 449.6 MPa,1 300 和 1 400 时试样强度保留值均为 294.0 MPa,由此可见涂层对试样起到了很好的防护作用。从图 5 中还可以看出带涂层试样在 1 100 左右氧

化实验后具有最高的强度保留值,这主要是由于在 1 100 左右,涂层中 SiC 和 O₂ 反应消耗了扩散进涂层中的氧,起到了有效的防氧化作用。虽然在温度高于 1 100 时涂层中 SiC 也能消耗部分扩散进来的 O₂,但是随着温度的升高,O₂ 的扩散速度也越来越快,所以试样被氧化的速度也越快,导致试样的强度降低;在温度低于 1 100 时 SiC 和 O₂ 的反应进行得不是很充分,所以也不能很有效地消耗掉扩散进来的 O。

4 结论

采用包渗法制得了 C/SiC 陶瓷基复合材料 MoSi₂-SiC-Si 防氧化涂层。涂层成分同埋粉配方有着直接关系,涂层结构为:内层形成了一层致密的 SiC 过渡层,外层为 SiC 和 MoSi₂ 构成的复相混合区。该涂层非常致密,无裂纹存在,在 1 000 氧化实验后带涂层试样的质量保留率为 98.6%,试样保留强度为 268.3 MPa;1 400 氧化实验后试样的质量保留率为 94.1%,试样保留强度为 294.0 MPa,涂层起到了良好的防氧化效果。

参考文献

- 1 田增英.精密陶瓷及应用.科学普及出版社,1993:387
- 2 Weswood M E,Webster J D et al. Review oxidation protection for carbon fiber composites. Journal of Materials Science, 1996;31:1 389 ~ 1 397
- 3 Gourjard S, Vandenbulcke L, Tawil H. The oxidation behaviour of two and three-dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical-vapour-deposition polylayers coatings. Journal of Materials Science, 1994;29:6 212
- 4 金石译.高温抗氧化涂层.北京:科学出版社,1980:183
- 5 曾燮榕等.碳/碳复合材料 MoSi₂ 涂层的防氧化研究.复合材料学报,1997;14(3):37

石墨碳—石英产品的高分辨 X 射线探伤技术

由于石墨对 X 射线吸收系数很小,散射强烈,故对 X 射线探伤造成极大困难。本成果着重研究了减轻 X 射线散射问题,采用过滤板和金属荧光增减等方法,减轻了散射,大大提高了石墨材料的探伤灵敏度。光厚度为 10 mm ~ 300 mm 时,透度计灵敏度可达 0.7% ~ 2.0%,能检测出气孔、裂纹、分层、疏松等缺陷,探伤灵敏度达到国际水平,目前未见其他单位进行这项工作。本成果对石墨喷管喉衬进行 X 射线检验,取得良好效果。

·李连清·