

C/C 复合材料 SiC/SiO₂ 涂层的制备及其抗氧化性能

梁 武 李国栋 熊 翔

(中南大学粉末冶金研究院,长沙 410083)

文 摘 为提高 C/C 复合材料的抗氧化性能,采用包埋法和低压化学气相法制备了 SiC/SiO₂ 涂层。借助 XRD、SEM 和 EDS 等测试手段分析了复合涂层的微观结构,并研究了其在 1 273、1 773 K 静态空气中的抗氧化性能。结果表明,包埋法制备的 SiC 涂层具有一定的浓度梯度。低压化学气相法制备的非晶 SiO₂ 外涂层则有效地封堵了 SiC 内涂层的裂纹和孔洞,并解决了 SiC 涂层在中温区(1 073 ~ 1 473 K)无法形成完整 SiO₂ 膜的问题。在 1 273、1 773 K 静态空气中经 10 h 氧化后,涂层试样的质量损失率分别仅有 4.97 和 0.36 mg/cm²,表现出良好的抗氧化性能。

关键词 C/C 复合材料,包埋法,LPCVD,SiC,SiO₂,抗氧化

Preparation and Oxidation Resistance of SiC/SiO₂ Coating for C/C Composites

Liang Wu Li Guodong Xiong Xiang

(Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083)

Abstract In order to improve the oxidation resistance of the C/C composites, a SiC/SiO₂ coating was prepared by pack cementation and low-pressure CVD. The microstructures of the multilayer coating were studied by XRD, SEM and EDS analyses, and then the oxidation resistance of the as-coated C/C composites was evaluated in ambient air at 1 273 K and 1 773 K. The results show that the SiC coating prepared by pack cementation has a compositional gradient. And the external amorphous SiO₂ coating prepared by low-pressure CVD effectively seals the cracks and holes of the internal SiC coating. Furthermore, the problem that an integral SiO₂ film can not be formed by the oxidation of SiC coating at medium temperature (1 073 to 1 473 K) also is solved. After oxidation in ambient air at 1 273 K and 1 773 K for 10 h, the mass losses of the as-coated C/C composites are only 4.97 mg/cm² and 0.36 mg/cm², respectively. The SiC/SiO₂ coating shows excellent anti-oxidation property.

Key words C/C composites, Pack cementation, LPCVD, SiC, SiO₂, Anti-oxidation

0 引言

C/C 复合材料具有低密度、高强度、高断裂韧性、线胀系数小以及优异的耐高温、耐烧蚀、耐磨损等一系列的优点,尤其在惰性或真空条件下,在超过 2 273 K 时依然能保持其强度、模量及其他力学性能^[1],因此在航空航天领域具有广阔的应用前景^[2]。但在氧气气氛下,温度超过 673 K,C/C 复合材料就会迅速被氧化,导致材料毁灭性破坏,大大制约了其应用^[3]。

目前,比较理想的 C/C 复合材料抗氧化保护方

法是抗氧化涂层法^[4-6]。其中,SiC 是最常用的涂层材料,因为它与 C/C 复合材料具有很好的相容性,同时,高温氧化时其表面生成的 SiO₂ 膜可以填充涂层中的裂纹等缺陷,阻挡氧气的渗入,从而为 C/C 复合材料提供抗氧化保护^[7-10]。但是,由于 SiO₂ 在中温区(1 073 ~ 1 473 K)的黏度较大^[2],SiC 涂层氧化后无法形成完整有效的 SiO₂ 膜来封闭裂纹,因而无法给 C/C 复合材料提供有效的保护。

本文采用包埋法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 涂层,再用低压化学气相沉积(LPCVD)的方法在

收稿日期:2011-05-18

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB605805);国家创新群体基金项目(51021063)

作者简介:梁武,1986年生,硕士研究生,主要从事碳/碳复合材料抗氧化涂层及耐高温陶瓷的研究。E-mail: liangwusonia@163.com

SiC 表面制备了 SiO₂ 涂层, 形成 SiC/SiO₂ 复合防护涂层。然后对复合涂层的结构及其在 1 273、1 773 K 的抗氧化性能和机理进行了研究。

1 实验

1.1 涂层制备

基体: 所用基体为 CVI 法制备的针刺毡 C/C 复合材料, 密度为 1.60 g/cm³, 尺寸为 30 mm×20 mm×4 mm。样品用 600# SiC 砂纸打磨后, 依次用蒸馏水、无水乙醇超声清洗干净, 然后在烘箱内于 373 K 下干燥 12 h 后备用。

SiC 涂层: 采用包埋法制备。包埋粉料组分为 Si、C、SiC、Al₂O₃。将包埋粉料配好搅拌均匀后与 C/C 样品一起放入石墨罐中, 然后在氩气气氛中加热到 2 073 K 保温 2 h。样品取出后, 用超声波清洗干净后干燥。

SiO₂ 涂层: 采用 LPCVD 法制备。将干燥好的包埋样品放入 CVD 炉中沉积 SiO₂。采用 CH₃SiCl₃-H₂-CO₂-Ar 反应体系, 沉积温度为 1 523 K, 压力为 5 kPa。其中 Ar 为稀释气体, CH₃SiCl₃ (MTS) 采用水浴加热保持 309.5 K 恒温, 采用 H₂ 作为载气鼓泡输送。LPCVD 的具体工艺参数如表 1 所示, 反应方程式如式(1)、(2):

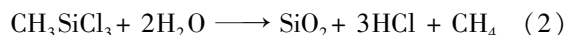
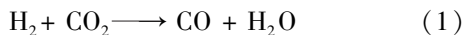


表 1 LPCVD SiO₂ 工艺参数

Tab. 1 Parameters of LPCVD SiO₂

H ₂ (载气)流量 /mL·min ⁻¹	H ₂ (稀释)流量 /mL·min ⁻¹	CO ₂ 流量/ mL·min ⁻¹	Ar 流量/ mL·min ⁻¹	时间/ h
120	120	200	200	10

1.2 涂层检测

采用日本理学 Rigaku D/MAX-3CX 型转靶 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的物相组成; 样品经过喷金处理后, 采用 NOVA-NANOSEM230 型场发射扫描电子显微镜分析涂层的形貌和显微结构; 采用 EDS 对涂层成分和元素分布进行分析。氧化实验在开放式刚玉管氧化炉里中进行, 间隔一定时间取出样品, 待其冷却后在分析天平上称重, 称重完后将样品放入氧化炉中继续进行氧化实验, 并记录时间。根据记录下的数据计算出各个样品的质量损失及质量损失率。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构

图 1 为所制备样品涂层的 XRD 图谱。从图 1 曲线①可以看出, 由包埋法制备的 SiC 内涂层主要为 β-SiC, 此外还有少量的 Si。少量 Si 是由于熔融渗入 C/C 材料中的 Si 在高温下未完全反应生成 SiC 所引起的。由于能够弥合涂层的裂纹, 减小涂层的应力,

其有利于 SiC 涂层的抗氧化性能^[11-13]。而经过 LPCVD SiO₂ 后, 涂层 XRD 图谱中的衍射峰仍然是 β-SiC 及微量的 Si, 并没有明显尖锐的 SiO₂ 衍射峰的存在[图 1 曲线②], 但在 2θ=22° 处出现了一个明显的宽化峰, 这是典型的非晶态结构的 XRD 图谱, 初步推断为非晶的 SiO₂。由于 CH₃SiCl₃-H₂ 体系可生成 SiC, 而样品内涂层中也有 SiC 相, 因此无法区分图 1 曲线②中的 SiC 是沉积相还是内涂层相。因此, 取没有涂层的 C/C 基体沉积 SiO₂ 后进行 XRD 分析(图 2)。结果表明, C/C 基体沉积后除了 C 峰外, 只有一个非晶的宽化峰, 而没有 SiC 衍射峰, 由此可以推断图 1 曲线②中的 SiC 是内涂层相, 即样品外表面是生成了非晶的 SiO₂ 涂层。

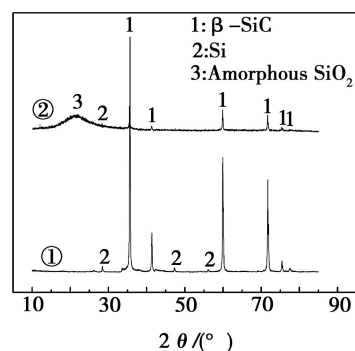


图 1 涂层 LPCVD SiO₂ 前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of coatings

①—internal coating; ②—multilayer coating.

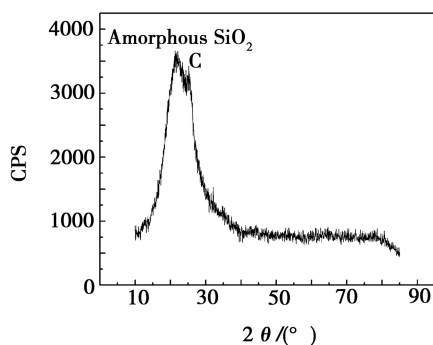
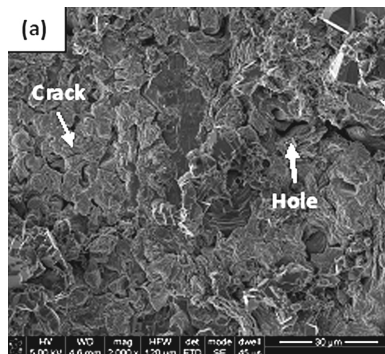


图 2 C/C 基体 LPCVD SiO₂ 后的 XRD 图谱

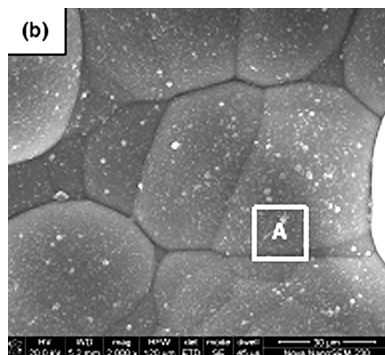
Fig. 2 XRD pattern of C/C matrix after LPCVD SiO₂

从图 3(a) 可看出, 包埋法制备的 SiC 涂层的表面比较粗糙, 结构不致密, 夹杂有少量的疏松结构, 并且有明显的裂纹和孔洞, 这些裂纹和孔洞可以为氧提供扩散通道, 导致 C/C 复合材料基体的氧化。从图 3(b) 可以看出, 经 LPCVD SiO₂ 后, 涂层的形貌发生了很大的变化, 涂层的表面变得均匀、致密, 由近似“六边形”状的凸包紧密结合而成, 凸包的表面有大量的小粒子生成。这些凸包完全覆盖了包埋涂层, 呈现出规则的“菜花”状形貌, 且菜花凸包之间结合非常紧密, 没有明显的裂纹及孔洞。通过在 A 区域的 EDS

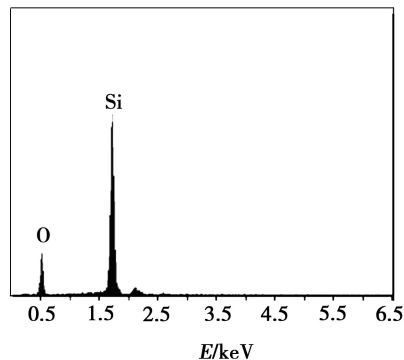
元素分析[图3(c)]可知,涂层表面的元素主要为 Si 和 O(其中 2.2 eV 处的峰为样品测试前喷金处理引入的 Au 的峰),结合图 1、图 2 的 XRD 分析,证明外表面生成的涂层是非晶 SiO₂。



(a) 包埋 SiC 涂层



(b) LPCVD SiO₂ 涂层



(c) A 处的 EDS 分析

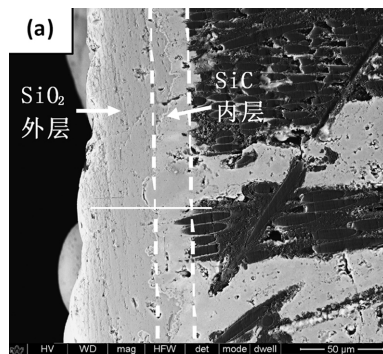
图 3 涂层表面的 SEM 照片及 A 处的 EDS 分析

Fig. 3 SEM micrographs of surface of coatings and EDX analyses of region A

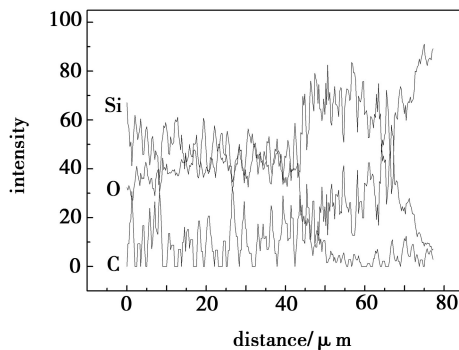
从图 4(a)可以看出,复合涂层分为明显的两层,内层为包埋法制备的 SiC 涂层,外层为 LPCVD 制备的 SiO₂ 涂层。包埋法制备的 SiC 涂层厚度约为 20 μm,除很少量的孔洞外,其整体比较致密,但其厚度不均匀,呈现出锯齿状。这是由于熔融 Si 通过孔隙向 C/C 复合材料基体渗透能力强,而在碳纤维内的渗透能力弱的结果。因此,在孔隙部分的涂层较厚,深入到基体内部,而在碳纤维部分的涂层较薄^[14-15]。复合涂层外面的 SiO₂ 涂层结构致密均匀,厚度约为 50 μm,与内涂层的结合比较紧密,在界面处没有发

现明显的孔洞等缺陷,这有利于复合涂层抗氧化性能的提高。

另外,从图 4(b)可以看出,在内涂层与基体的界面处,O 含量很低且基本没有变化,而 C 和 Si 的含量较高且基本呈现出互补的关系;Si 浓度由内向外逐步增加,而 C 浓度则逐步减小。这是由于在包埋法制备过程中熔融 Si 从外向内的扩散能力越来越弱,导致涂层中 Si 的浓度从外向内越来越小,形成了具有一定浓度梯度的涂层,这不仅有助于提高涂层与 C/C 复合材料界面结合力,而且可以在一定程度上缓解涂层与基体间线胀系数的不匹配,减小冷却过程中产生的热应力,有利于提高涂层与基体间的物理、化学相容性^[16]。而在外涂层,O 和 Si 的含量较高且呈现互补的关系。这也进一步说明,由包埋法制备的内涂层为具有一定浓度梯度的 SiC 涂层,而经 LPCVD 制备的外涂层为 SiO₂ 涂层。



(a) 断面形貌



(b) 线扫描结果

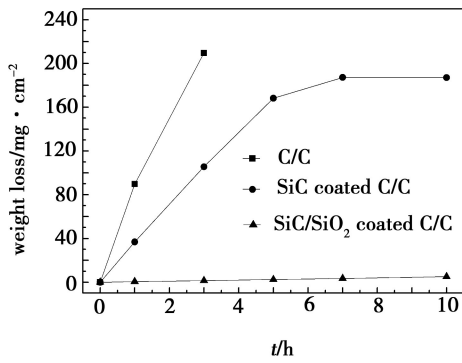
图 4 复合涂层断面的 SEM 照片和线扫描结果

Fig. 4 SEM micrograph and element line scanning results of cross-section of multilayer coating

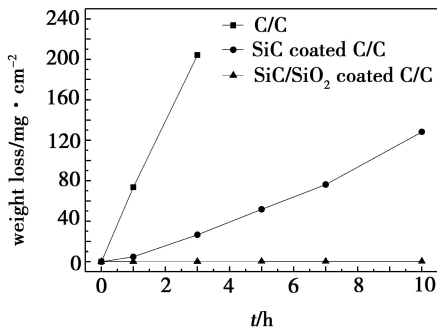
2.2 涂层的抗氧化性能分析

从图 5 可以看出,C/C 复合材料在空气中迅速被氧化,在 1 273、1 773 K 氧化 3 h 后,其失重率就分别达到了 209.56 和 204.03 mg/cm²。而经过包埋法制备了 SiC 涂层后,样品的抗氧化能力有了一定的改善,在两个温度下氧化 10 h 的失重率分别为 187.03 和 128.24 mg/cm²。而进一步经过 LPCVD SiO₂ 后,样

品的抗氧化能力有了显著提高,在两个温度下氧化 10 h 的失重率分别为 4.97 和 0.36 mg/cm²。



(a) 1 273 K



(b) 1 773 K

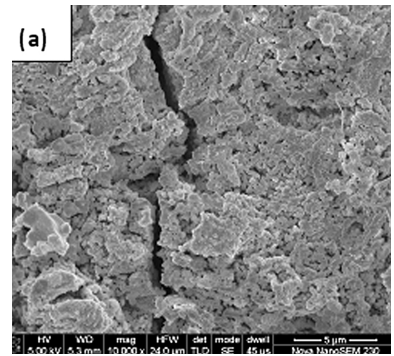
图 5 样品在静态空气中的等温氧化曲线

Fig. 5 Isothermal oxidation curves of uncoated and coated C/C composites in ambient air

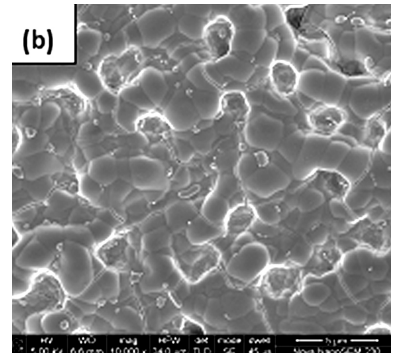
从图 6 可以看出,在两个温度下氧化后的表面形貌完全不同。在 1 273 K 氧化后,样品表面十分粗糙,只形成了分散的 SiO₂ 小颗粒,而在 1 773 K 氧化后的样品表面比较光滑,形成了比较连续完整的 SiO₂ 膜,所以能更有效地愈合涂层中的裂纹和阻止氧的侵入。因此 SiC 涂层在高温下的抗氧化性能更加优异。这也与图 5 的氧化失重率结果是一致的。

从图 7 可看出,在两个温度下氧化后,涂层的表面都存在一些细小的裂纹,这是由于在氧化实验时样品从较高温空冷到室温的快速冷却过程中,各涂层之间以及涂层与基体之间存在的线胀系数差所产生的热应力导致的。对比图 3 其氧化前的表面形貌,可以发现,在 1 273 K 下氧化后的样品表面基本没有改变,仍然保持其原来的形貌,由布满小粒子的凸包结合而成。而在 1 773 K 下氧化后的样品表面一部分凸包发生熔并,凸包之间的界面变得模糊,整个表面变得比较平整。而部分残留凸包表面分布的小粒子也消失了,其原来比较粗糙的表面也变得十分光滑。在这两个温度下氧化后形貌的差别是因为 SiO₂ 涂层在高温下的黏度比在中温下的小,因此其流动性能更好,所以在高温氧化后的表面更加光滑。同时,也正是这个原因,它能够更好地愈合 SiC 涂层在高温下产

生的线胀裂纹,因此在高温下的抗氧化性能更好。这也印证了图 5 氧化曲线中,复合涂层样品在 1 773 K 的氧化失重率比在 1 273 K 的小。



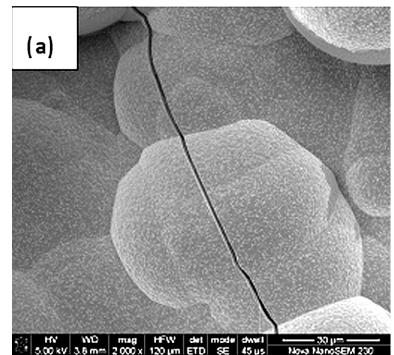
(a) 1 273 K



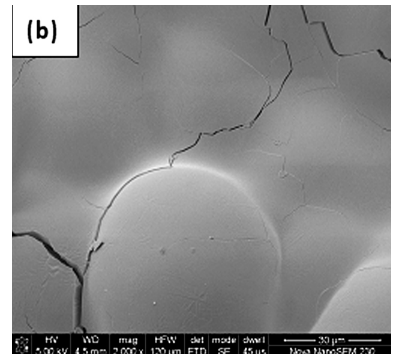
(b) 1 773 K

图 6 SiC 涂层在静态空气中氧化 10 h 后的表面 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of surface of SiC coating after oxidation in ambient air for 10 h



(a) 1 273 K

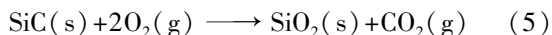
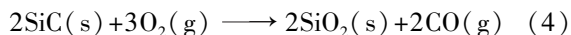
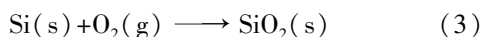


(b) 1 773 K

图 7 复合涂层在静态空气中氧化 10 h 后的表面 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs of surface of multilayer coating after oxidation in ambient air for 10 h

对于 SiC 涂层而言,其在氧化过程中主要发生以下反应:



Si 和 SiC 氧化生成 SiO₂后应该是增重的,但是在氧化曲线中却出现了失重现象。这是由于涂层本身存在的裂纹和孔洞为氧提供了迁移通道,氧通过这些缺陷向基体迅速扩散,导致 C/C 复合材料基体发生氧化。因此,此时复合材料氧化后出现的失重现象是由基体的氧化所造成的,包埋法制备的 SiC 涂层没有提供有效的抗氧化保护。

而进一步经过 LPCVD SiO₂后,由于 CVD 具有很强的渗透作用,其蒸汽可以渗透到细小的缝隙及小而深的孔隙中,因此它能够很好的封堵 SiC 涂层中的裂纹和孔洞,阻止氧的快速侵入。此时,氧只能通过 SiO₂涂层向内涂层或基体进行扩散,但是 SiO₂涂层具有很低的氧渗透性[在 1 473 K 时为 $1 \times 10^{-13} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$, 2 473 K 时为 $1 \times 10^{-11} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$]^[17-18],氧原子在涂层里的扩散极其缓慢。因此,它能够很好地将基体与氧隔绝开来,从而使样品具有良好的抗氧化性能。

3 结论

(1)通过包埋法在 C/C 复合材料表面制备具有一定浓度梯度的 SiC 涂层,对其抗氧化能力有了一定的改善,但由于涂层表面存在裂纹和孔洞,在 1 273、1 773 K 静态空气中经 10 h 氧化后,复合涂层的失重率分别达到了 187.03 和 128.24 mg/cm²。

(2)进一步经 LPCVD 制备 SiO₂非晶涂层后,有效封堵了 SiC 内涂层中的裂纹和孔洞,1 273、1 773 K 静态空气中经 10 h 氧化后,复合涂层的质量损失率分别仅有 4.97 和 0.36 mg/cm²。在中温区与高温区材料的抗氧化性能都有了明显提高。

参考文献

- [1] Westwood M E, Webster J D, Day R J, et al. Oxidation protection for carbon fibre composites[J]. Mater. Sci., 1996, 31: 1389-1397
- [2] Goujard S, Vandenbulcke L, Tawil H. The oxidation behavior of 2-dimensional and 3-dimensional C/SiC thermostuctural materials protected by chemical-vapor-deposition polylayers coatings[J]. Mater. Sci., 1994, 29: 6212-6220
- [3] Strife J R, Sheehan J E. Ceramics coatings for carbon/carbon composites[J]. Am. Ceram. Soc. Bull, 1988, 67: 369-

[4] Sheehan J E, Buesking K W, Sullivan B J. Carbon-carbon composites[J]. Annu Rev Mater. Sci., 1994, 24: 19-44

[5] 焦更生,李贺军,李克智,等.包埋法制备碳/碳复合材料碳化硅涂层缺陷的形成机制及控制[J].硅酸盐学报, 2007, 35(6): 721-724

[6] 张中伟,王俊山,许正辉,等. C/C 复合材料抗氧化研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2004, 34(2): 1-7

[7] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites[J]. Carbon, 2004, 42: 1517-1521

[8] Fu Q G, Li H J, Shi X H, et al. Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. Scripta Mater., 2005, 52(9): 923-927

[9] Smeacetto F, Salvo M, Ferraris M. Oxidation protective multilayer coatings for carbon-carbon composites[J]. Carbon, 2002, 40(2): 583-587

[10] Pivin J C, Colombo P. Ceramic coatings by ion irradiation of polycarbosilanes and polysiloxanes. Part II: hardness and thermochemical stability[J]. Mater. Sci., 1997, 32: 6175-6182

[11] Li H J, Xue H, Wang Y J, et al. A MoSi₂-SiC-Si oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9444-9447

[12] 刘荣军,周新贵,张长瑞,等.包埋法制 C_f/SiC 陶瓷基复合材料 MoSi₂-SiC-Si 抗氧化涂层[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(3): 45-48

[13] 曾燮榕,李贺军,杨峥.碳/碳复合材料表面 MoSi₂-SiC 复相陶瓷涂层及其抗氧化机制[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 8-15

[14] Fu Q G, Li H J, Shi X H, et al. Double-layer oxidation protective SiC/glass coatings for carbon/carbon composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 3473-3477

[15] 薛晖,李贺军,付前刚,等.炭/炭复合材料 SiC-MoSi₂/SiC 涂层结构及抗氧化性能研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(6): 638-641

[16] Zhu Y C, Ohtani S, Sato Y, et al. Formation of a functional gradient layer for the oxidation protection carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1417-1423.

[17] Thomas C R. Essentials of carbon-carbon composites[M]. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993: 208

[18] 张伟刚,成会明,沈祖洪,等.碳化硅抗氧化涂层的失效分析[J]. 新型炭材料, 1998, 13(2): 112-115

(编辑 任涛)