

CVD-SiC 涂层的 C/C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能

王玲玲^{1,2} 张玲^{1,2} 嵇阿琳^{1,2} 崔红^{1,2} 闫联生^{1,2}

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

文 摘 采用 CVD 法,1 050℃ 在三维针刺 C/C-SiC 复合材料表面制备 SiC 涂层,研究稀释气体与载气流量比分别为 4:1 和 2:1 制备条件下涂层的晶体结构、表面和断面的微观形貌,对比了涂层前后 C/C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能。结果表明:稀释气体流量降低其制备的 SiC 涂层更加平整致密,与基体结合程度更好,沉积产物均为单一的 β -SiC 结晶相。在 600 s 的氧化烧蚀下,两种流量比条件下制备 CVD-SiC 涂层的 C/C-SiC 复合材料的线烧蚀率比未涂层的分别降低 34% 和 50%,质量烧蚀率分别降低 70% 和 75%,抗氧化烧蚀性能明显提高。

关键词 C/C-SiC 复合材料, SiC 涂层, 抗烧蚀性能

Anti-Ablative Performances of CVD-SiC Coated C/C-SiC Composites

Wang Lingling^{1,2} Zhang Ling^{1,2} Ji Alin^{1,2} Cui Hong^{1,2} Yan Liansheng^{1,2}

(1 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High-Performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

Abstract SiC coatings on the surface of the three dimensional needled carbon/carbon and silicon carbide (C/C-SiC) composites were prepared by chemical vapor deposition (CVD) at 1 050℃. The coatings are prepared by two kinds of experimental conditions which the flow ratio of diluting gas to carrier gas are 4:1 and 2:1. The crystalline structure and the surface and cross section micromorphologies of the coatings are analyzed by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy. The oxidation and ablation performance are compared between uncoated and coated C/C-SiC composites. The results show that the deposited coatings mainly consist of β -SiC. The surface of coating prepared with reducing the flow of diluting gas is smooth and dense, and also strongly bonded with the substrate. As to the coated C/C-SiC composites, the linear ablation rate is reduced by 34% and 50%, and the mass ablation rate reduced by 70% and 75%, compared to that of the uncoated C/C-SiC composites prepared with two kinds of flow ratios, respectively, and the coatings show excellent antioxidation and anti-ablative performances.

Key words C/C-SiC composites, SiC coatings, Anti-ablative performance

0 引言

C/SiC 复合材料是提高发动机燃烧室温度,进而提高能源转化率的最理想的热结构材料之一^[1-4],但在 >450℃ 的氧化性环境中会出现明显的失重^[5],导致材料性能迅速下降甚至失效,因此必须对其进行氧化防护。

SiC 与 C 的界面化学稳定性高,热胀系数相差最

小^[6],采用 CVD 制备 SiC 涂层是 C/SiC 复合材料氧化防护时的首要选择。三氯甲基硅烷 (CH_3SiCl_3 , MTS) 是 CVD 沉积 SiC 最常用的先驱体,其分子中 Si 和 C 的原子数相等,易于获得化学计量的 SiC,且具有很宽的沉积温度范围^[7-8]。由于整个反应过程都有气体参与,并且反应生成的中间产物繁多,沉积条件的细小变化往往会导致反应器中物理化学环境及

收稿日期:2012-09-10;修回日期:2013-01-28

基金项目:国防重大基础科研项目(c0320110006)

作者简介:王玲玲,1985 年出生,硕士,主要从事 C/SiC 复合材料性能研究。E-mail:1985wllzpz@sina.com

传质过程的改变,从而造成产物组成和形态的显著差异。MTS 的反应动力学很复杂,一般认为,温度高于 1 100℃,主要是扩散控制;低于 1 100℃由化学反应控制,其中改变载气及稀释气体的相对流量,将直接影响着沉积环境中的气体流速,得到不同的涂层效果^[8]。

本文采用 CVI+PIP 混合工艺制备 C/C-SiC 复合材料,在其表面制备 CVD-SiC 涂层,研究不同涂层条件下 C/C-SiC 复合材料抗氧化烧蚀性能,并与未涂层 C/C-SiC 复合材料进行对比。

1 实验

1.1 样品制备

碳纤维为日本东丽 (Toray) 公司生产的 PAN 基碳纤维,采用 3K 斜纹碳布和网胎交替叠层,采用接力针刺的方法将网胎中的纤维垂直刺入碳布制成三维结构预制体。采用 CVI+PIP 的混合工艺进行基体复合致密化,CVI 采用丙烯-N₂ 气体体系。PIP 工艺采用聚碳硅烷-二甲苯浸渍剂,加压浸渍-裂解,循环致密数周期后得到复合材料(密度为 1.75 g/cm³)。将 C/C-SiC 基体分为 1#~3# 试样。以 CH₃SiCl₃(MTS) 为原料,高纯 H₂ 为载气,高纯 Ar 气为稀释气体,采用 CVD 在试样表面沉积 SiC 涂层,其中 2# 和 3# 试样沉积时稀释气体与载气流量比分别为 4:1,和 2:1,沉积温度为 1 050℃,沉积时间为 40 h;1# 试样为空白试样。

1.2 烧蚀实验

用氧-乙炔火焰烧蚀试样表面,烧蚀条件:喷嘴直径为 2 mm,烧蚀角为 90°,氧乙炔枪口到试样表面中心距离为 20 mm。氧气气压为 0.4 MPa,乙炔气压为 95 kPa,氧气流量与乙炔流量之比为 2:1,烧蚀时间为 600 s,试样尺寸为:Φ30 mm×10 mm。烧蚀试验前后,分别用千分表(分辨率:0.01 mm)和电子天平

(分辨率:0.1 mg)测试试样的烧蚀中心厚度与质量,线烧蚀率和质量烧蚀率按照以下两式计算:

$$R_l = (l_0 - l_t) / t \quad (1)$$

$$R_m = (m_0 - m_t) / t \quad (2)$$

式中, l_0 和 l_t 分别为烧蚀前后中心厚度; m_0 和 m_t 分别是烧蚀前后试样质量; t 为烧蚀时间。

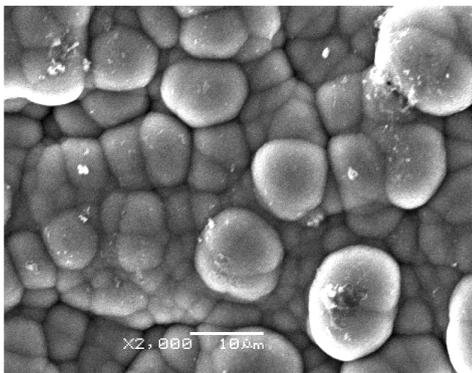
1.3 性能测试

用 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜观察 3 种试样的微观结构、断口形貌和烧蚀表面,采用 SYSTEM SIX 能谱仪对烧蚀面进行元素分析。用 Rigaku D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪测定试样涂层前后的物相组成。

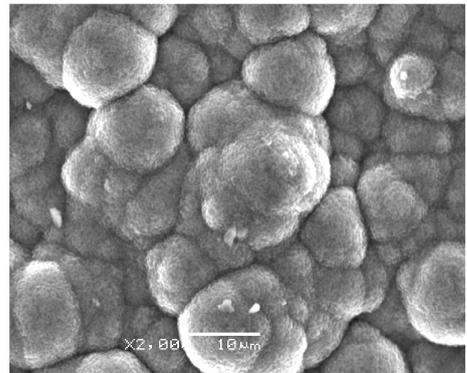
2 结果与讨论

2.1 CVD-SiC 涂层的微观结构

如图 1 所示,2# 和 3# 试样的表面涂层均平整、致密,两种涂层均由细小的 SiC 颗粒熔聚体(即 SiC 晶团)组成,单个大颗粒 SiC 几乎不存在。2# 试样涂层表面存在大量呈球状的分散团聚颗粒,相接触的团聚颗粒之间存在明显界面;3# 试样涂层表面很难看到分散分布的团聚颗粒,整个面内团聚颗粒彼此连贯成面,表面相对平整。图 2 是 2# 和 3# 试样的涂层断口形貌,可见涂层致密、均匀,与基体黏附良好,局部没有贯穿裂纹。2# 试样可观察到涂层与基体明显的界面,厚度约 10 μm;3# 试样的涂层和基体结合得非常牢固,形成了扩散性的界面,厚度约 20 μm。以上表明,在涂层的影响因素中,不同稀释气体与载气流量比对涂层的形成有较大的影响。当载气与稀释气的流量相差不大时,气体混合均匀度高,原料能均匀分散在混合气中,沉积稳定性好,结晶均匀,有利于形成 SiC 的密堆积结构。图 3 可看出 2# 和 3# 试样表面均存在微裂纹。



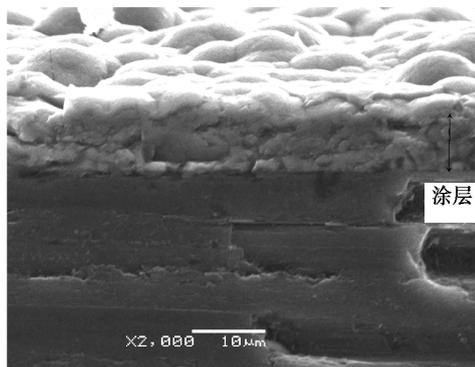
(a) 2#



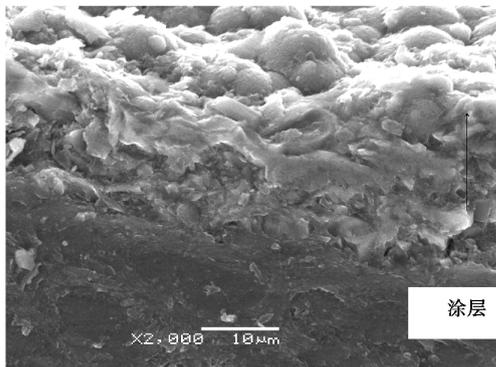
(b) 3#

图 1 两种试样表面形貌

Fig. 1 Micromorphologies of the coating surfaces of two coated samples



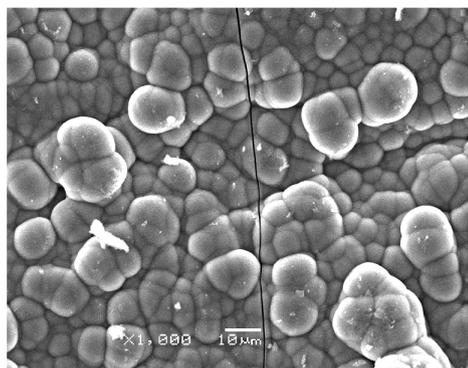
(a) 2[#]



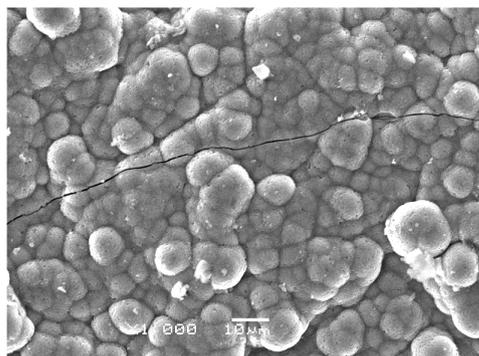
(b) 3[#]

图2 两种试样的断口形貌

Fig. 2 Cross section micromorphologies of the two coated samples



(a) 2[#]



(b) 3[#]

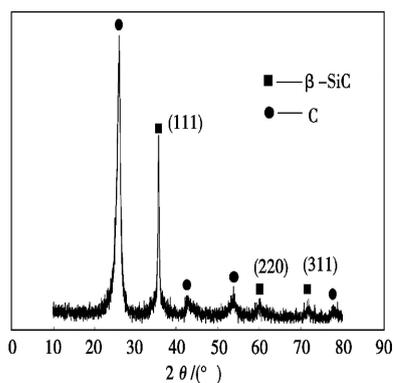
图3 两种试样的表面微裂纹

Fig. 3 Micro-cracks of coating surface of two coated samples

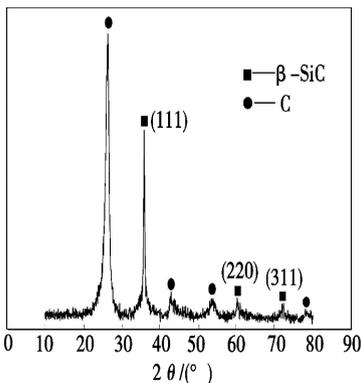
2.2 SiC 涂层的物相组成

图4是3种试样的X射线衍射图谱,可观察到C及SiC的衍射峰。未涂层及涂层试样中SiC均为 β -SiC,对应的衍射角分别为 35.6° 、 59.9° 、 71.7° 和 75.3° ,可见PIP-SiC基体及CVD-SiC涂层所得SiC的晶体结构相同。其中 $2\theta = 35.6^\circ$ 处的SiC(111)衍射峰强度最高,说明沉积产物主要为单一的体心立方

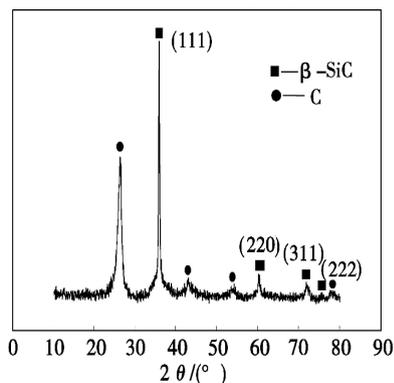
结构的 β -SiC。涂层试样的SiC衍射峰增强,其中3[#]试样中的 β -SiC(111)晶面衍射增强的趋势更为明显,(111)晶面取向度最强,而基体C/C-SiC材料中碳的衍射峰最低。因为(111)面是紧密堆积面,所以3[#]试样的涂层光滑、致密,这与扫描电镜图片结果一致。



(a) 1[#]



(b) 2[#]



(c) 3[#]

图4 试样的XRD分析图谱

Fig. 4 X-ray diffraction (XRD) patterns of the three samples

2.3 CVD 涂层对 C/C-SiC 抗烧蚀性能的影响

从表1可看出,2[#]和3[#]试样比1[#]试样的烧蚀程度

明显降低,其线烧蚀率分别降低34%和50%,质量烧蚀率分别下降70%和75%。可见C/C-SiC复合材

料表面涂层能有效地提高材料的抗氧化烧蚀性能。

表 1 三维针刺 C/C-SiC 复合材料的烧蚀率

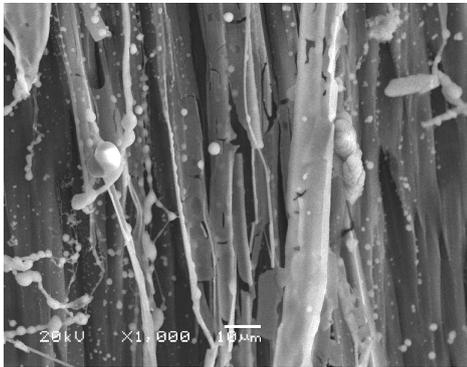
Tab. 1 Ablation rates of three dimensional needled C/C-SiC composites

试样	线烧蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	质量烧蚀率/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$	烧蚀深度/mm
1 [#]	4.4	2.0	2.64
2 [#]	2.9	0.6	1.71
3 [#]	2.2	0.5	1.34

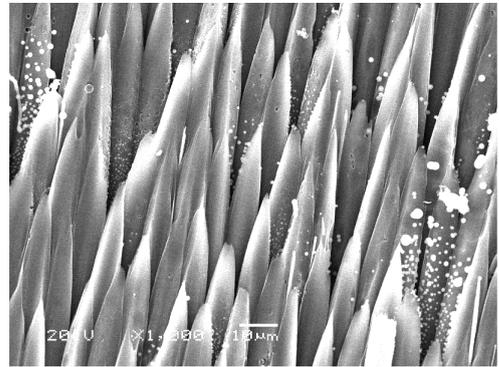
观察图 5~图 7 中心位置形貌,材料中仍有大量 SiC 基体存在,部分 SiC 基体氧化成 SiO_2 球状颗粒附着在材料的表面,其中 3[#] 试样表面附着的 SiO_2 熔融颗粒最多,2[#] 试样次之,1[#] 试样最少。当氧乙炔焰流剧烈地冲击材料的表面,材料与氧化性气氛(氧气与乙炔的流量比为 2:1,因此火焰为氧化焰)反应^[9],氧与 SiC 基体首先发生氧化反应,反应产物为 SiO_2 ,一段时间后将形成致密的 SiO_2 膜,愈合了孔隙和裂纹,形成了钝化隔离层,可阻止氧化气体向内扩散的通道。2[#] 和 3[#] 试样抗氧化性来源于 CVD-SiC 涂层和 PIP-SiC 基体,因此抗氧化性能明显优于 1[#] 试样中单 PIP-SiC 基体的抗氧化能力。3[#] 试样表面涂层更平整致密,与基体结合更好,涂层厚度较大,因此其抗氧化性能优于 2[#] 试样。

随着氧化反应和气流冲刷的不断进行, SiC 基体的氧化产物 SiO_2 又被气流带走,碳纤维和热解碳将发生进一步氧化,部分横向纤维逐渐裸露出来。1[#] 试样横向纤维烧蚀较严重,纤维呈现针状;2[#] 试样只有部分纤维出现针状,但有部分烧蚀孔洞;3[#] 试样裸露纤维烧蚀程度最轻,表面仅出现氧化和气流冲刷的痕迹。针状碳纤维出现是由于纤维端部裸露时间较长,受到燃气的冲刷力最大,烧蚀也越多,从而导致碳纤维前端又细又尖,而后端相对较粗。

由图 8 可见,3 种试样的烧蚀产物中不仅含有 C 和 Si,还含有 O 元素,这表示在烧蚀过程中均有氧化反应发生。比较 3 种试样各元素的质量分数:3[#] 试样烧蚀面 O、Si 元素质量分数最高,2[#] 试样稍微减少,而 1[#] 试样最低。这表明试样烧蚀过程中产生大量的 SiO_2 ,随着烧蚀过程氧化产物 SiO_2 被气流冲刷而不断发生流失,因 CVD-SiC 形成致密的 SiO_2 膜具有更好的抗烧蚀能力,因此烧蚀产物中残留量较多,这与 SEM 分析结果是一致的。烧蚀过程的质量变化主要由 SiC 的氧化质量增加、C 的氧化质量损失和基体冲刷流失共同引起的,CVD-SiC 涂层试样因残留 SiO_2 较多,导致其质量烧蚀率较未涂层试样明显降低。



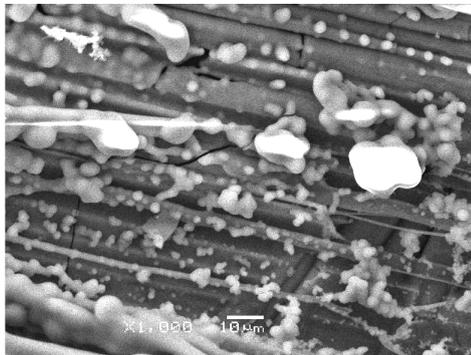
(a) 中心位置



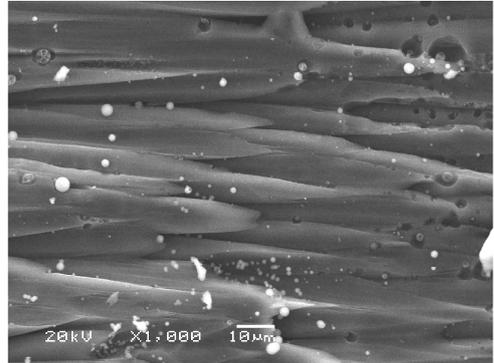
(b) 裸露纤维

图 5 1[#] 试样烧蚀中心 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphologies of ablation centre of sample 1[#]



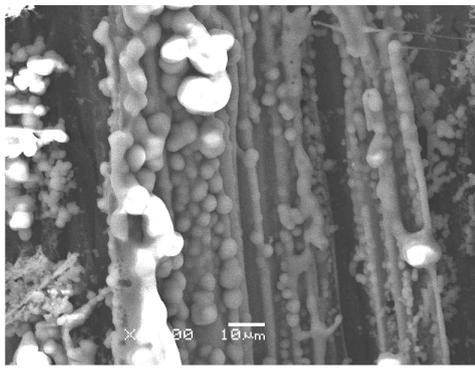
(a) 中心位置



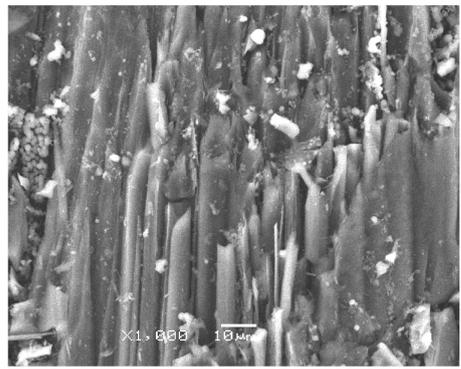
(b) 裸露纤维

图 6 2[#] 试样烧蚀中心 SEM 形貌

Fig. 6 SEM morphologies of ablation centre of sample 2[#]



(a) 中心位置



(b) 裸露纤维

图7 3#试样烧蚀中心 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of ablation centre of sample 3#

图8为3种烧蚀试样烧蚀中心元素质量分数分布图。

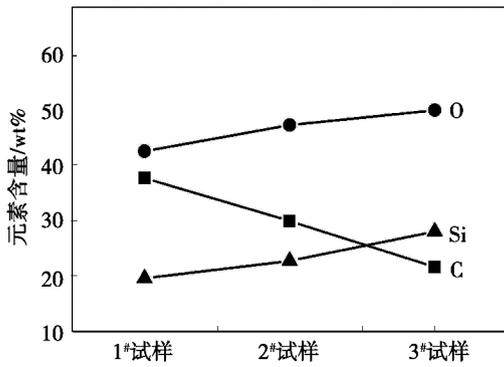


图8 3种试样烧蚀中心的元素分布图

Fig.8 Graph of the element distribution of ablation centres of the three ablation samples

综上所述,C/C-SiC 复合材料表面的 CVD-SiC 涂层有效地提高了材料的抗氧化烧蚀能力,阻止了材料内部碳纤维和热解碳进一步被氧化烧蚀。

3 结论

(1)用 CVI+PIP 混合工艺制备的三维针刺 C/C-SiC 复合材料,并在复合材料表面制备了 CVD-SiC 涂层。采用稀释气体与载气流量比为 2:1 较流量比为 4:1 条件下制备的涂层表面更加平整、致密,与基体结合更加牢固,涂层厚度约 20 μm 。

(2)XRD 分析显示 PIP-SiC 及 CVD-SiC 均为单一的体心立方结构的 β -SiC,采用稀释气体与载气流量比为 2:1 制备的 SiC 涂层(111)晶面取向度最强,制备的涂层致密、光滑。

(3)采用两种流量比条件下制备 CVD-SiC 涂层的 C/C-SiC 复合材料的 600 s 的氧化烧蚀下线烧蚀

率比未涂层复合材料分别降低 34% 和 50%,质量烧蚀率分别降低 70% 和 75%,抗氧化烧蚀性能明显提高。SiC 基体氧化生成致密的 SiO_2 膜,可有效阻止了氧化气体扩散的通道,从而阻止了碳纤维和热解炭进一步被氧化烧蚀。

参考文献

- [1] Delhaes P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. [J]. Carbon, 2002, 40(5): 641-657
- [2] Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: An overview [J]. Compo. Sci. Technol., 2004, 64(2): 155-170
- [3] Imuta M, Gotoh J. Development of high temperature materials including CMCs for space application [J]. Key Eng. Mater., 1999, 164-165: 439-444
- [4] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1): 24-32
- [5] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 等. MSI 工艺制备 C/SiC 复合材料的氧化动力学和机理[J]. 无机材料学报, 2007, 22(6): 1151-1158
- [6] Cairo C A A, Graca M L A, Silva C R, et al. Functionally gradient ceramic coating for carbon-carbon antioxidation protection [J]. J Eur. Ceram. Soc., 2001, 21(3): 325-329
- [7] 魏玺. 碳化硅陶瓷基复合材料 ICVI 过程的计算机模拟研究[D]. 西安: 西北工业大学材料学院, 2006
- [8] 刘荣军, 周新贵, 张长瑞, 等. 化学气相沉积工艺制备 SiC 涂层[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(5): 42-44
- [9] Fang Dan, Chen Zhaofeng, Song Yingdong, et al. Morphology and microstructure of 2.5 dimension C/SiC composites ablated by oxyacetylene torch [J]. Ceramics International, 2009, 35: 1249-1253

(编辑 吴坚)