

Cf/SiC 复合材料抗氧化涂层的制备及性能*

邹世钦,张长瑞,周新贵,曹英斌,周长城

(国防科技大学航天与材料工程学院,湖南长沙 410073)

摘要 在氧化性环境中,高于 400℃时碳纤维开始氧化,限制了 Cf/SiC 复合材料的应用。通过在 Cf/SiC 复合材料表面制备抗氧化涂层体系,可以有效地保护碳纤维不被氧化。本实验制备了含 CVD-SiC 粘接层、自愈合功能层和 CVD-SiC 抗冲蚀层的三层涂层体系,并进行了氧化失重试验。氧化失重试验结果表明,仅有 CVD-SiC 涂层的试样氧化失重率较大,不能有效地保护材料,而含有自愈合功能层的三层涂层体系的材料试样,在 800℃~1200℃的氧化失重率非常小,1000℃下氧化 288h 的失重率仅为 2.3%,弯曲强度仍保持为 452.9MPa。同时实验发现,试样在氧化失重试验后,其 CVD-SiC 涂层的表面形貌有明显改变,这主要是由 SiC 氧化形成 SiO₂ 薄膜所致,并且在 1200℃下所生成的 SiO₂ 薄膜有表面收缩趋势,具有液相膜的部分特征。

关键词 抗氧化涂层;Cf/SiC 复合材料;氧化试验

中图分类号 TB323 **文献标识码** A

A Study of Oxidation Protection Coatings of Cf/SiC Composite

ZOU Shi-qin, ZHANG Chang-rui, ZHOU Xin-gui, CAO Yin-bin, ZHOU Chang-cheng

(College of Aerospace and Materials Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract The hindrance which currently precludes the use of Cf/SiC composites is the oxidation of carbon fiber at the temperature higher than 400℃. Therefore it is necessary to develop coatings capable of protecting Cf/SiC components from oxidation. This coatings consist of three layers, a CVD-SiC bonding layer, a self-sealing active layer by forming glassy phases on exposure to oxygen, and a CVD-SiC erosion resistant layer. Oxidation tests was carried out. The results indicated that the samples with only CVD-SiC coating have much mass loss, and the samples with three layers of coatings including a self-sealing active layer have little mass loss from the temperature of 800℃ to 1200℃. Samples with self-sealing active layer which underwent an oxidation test at 1000℃ in the atmosphere for 288hr suffered only 2.3% mass loss and a residual strength of 452.9MPa. At the same time, CVD-SiC shows various appearance after oxidation at 800℃, 1000℃, and 1200℃. The surface formed at 1200℃ has some liquid phase characteristics.

Key words oxidation protection coatings; Cf/SiC composites; oxidation test

碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(Cf/SiC)作为高温热结构材料在航空航天和原子能领域的应用已经引起了广泛的关注。它是提高发动机燃烧室温度,进而提高能源转化率的最理想热结构材料之一。碳纤维有良好的高温力学性能和热性能,在惰性环境中超过 2000℃仍能保持强度、模量等力学性能不降低。Cf/SiC 复合材料则拥有良好的断裂韧性、耐磨性、低热膨胀系数、高热导率、高气化温度和良好的抗热震性能。但是在氧化性环境中,高于 400℃,碳纤维就会氧化,导致材料失效。这是影响 Cf/SiC 复合材料在氧化性环境中长效应用的致命弱点,为此必须解决材料的易氧化问题。

通过抗氧化涂层增强材料的抗氧化性能是常用和有效的手段。Cf/SiC 用作高温结构部件时,其使用环境的温度在极短的时间内变化可达上千摄氏度,通常同时还有高温气流冲蚀。因此单涂层很难起到有效抗氧化保护作用。Cf/SiC 的抗氧化涂层体系通常由热膨胀系数与基体接近并有良好粘接作用的粘接层、能对涂层裂纹进行自愈合的活性功能层和能抵抗气流冲蚀的抗冲蚀层组成^[1-4]。本文研究具有以上三种功能层的涂层体系的抗氧化保护效果。

* 收稿日期:2004-02-21

基金项目:863 基金资助项目(2002AA305102),国家部委基金资助项目(41312011002)

作者简介:邹世钦(1970—),男,博士生。

1 实验

1.1 材料制备

实验所用的 3D-Cf/SiC 复合材料以聚合物先驱体浸渍裂解工艺(PIP)制备。将碳纤维的三维四向编织件(120mm×60mm×4mm)置于密闭容器中,抽真空后加入聚碳硅烷(PCS)的二甲苯溶液(50%wt),浸渍后取出干燥,于 N₂ 保护下高温裂解,循环浸渍—裂解 10 次,得到 Cf/SiC 材料。将 Cf/SiC 材料切割为 50mm×6mm×4mm 的小试样条,制备抗氧化涂层或做氧化失重试验。

PIP 工艺的升温裂解速率为 5℃/min 从室温升到 250℃,0.25℃/min 从 250℃到 500℃,5℃/min 从 500℃到 1100℃,保温 20min 后降温。

碳纤维为日本东丽公司 T300 及 M40JB, SiC 的有机聚合物先驱体 PCS 由国防科技大学航天与材料工程学院 CFC 国防科技重点实验室制备。

1.2 涂层制备

粘接层与抗冲蚀层的 SiC 涂层由等温化学气相沉积工艺(CVD)制备。CVD-SiC 涂层制备以三氯甲基硅烷(MTS)为先驱体, H₂ 为载气, Ar 为稀释气体,在 1100℃、1000kPa 气压下进行^[5]。

自愈合活性功能层由高温下能氧化生成玻璃态物质的化合物粉体及烧结助剂粉体混合组成,加入适量的有机胶粘剂和溶剂制备成浆料后,涂敷于材料试样的表面,通过红外辐照干燥后,在高温惰性气氛保护烧结炉中烧结而成。三层涂层断面照片如图 1。

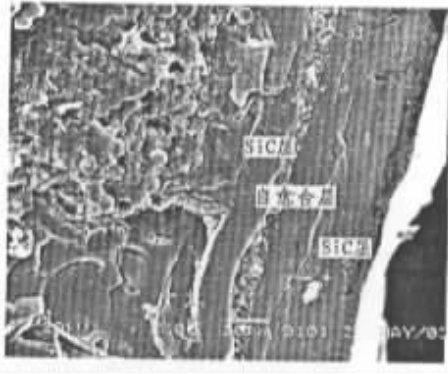


图 1 三层涂层断面照片

Fig.1 Micro-graph of fracture face of three layer of coatings

1.3 氧化失重试验

氧化失重试验在空气中进行,将试样置于设定温度的马福炉中,按一定的时间间隔称取试样的重量,计算试样的重量保留率。

2 结果与讨论

2.1 CVD-SiC 涂层裂纹的产生

由于基体材料与涂层间的热膨胀系数不同,随着温度的变化,涂层与基体间会产生热失配,导致涂层脱落或产生裂纹。因为基体材料的 SiC 由 PIP 工艺制备,富碳,与通过 CVD 工艺制备的 SiC 化学组成不同,同时,基体材料含约 40% 体积分数的增强体碳纤维,虽然 CVD-SiC 涂层能够与基体材料有较好的粘接作用,但当环境温度低于一定程度时,涂层会产生微裂纹^[6]。

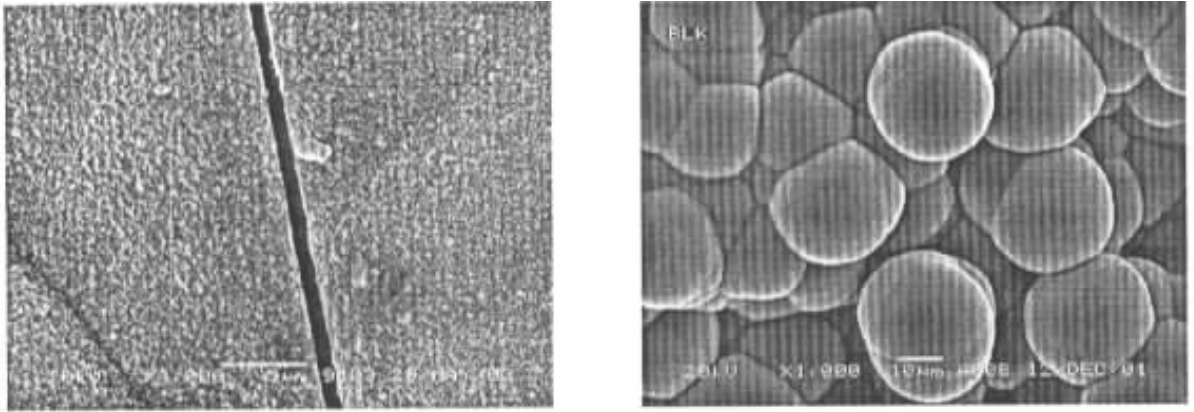
如果将涂层与基体均看作是弹性体,裂纹的生成温度 T_c 可以用下式计算:

$$T_c = T_F - \frac{\sigma_{Ru}}{(\alpha_c - \alpha_m)E} \quad (1)$$

式中, E 是涂层材料的弹性模量, σ_{Ru} 为涂层材料的屈服强度, α_c 和 α_m 分别是涂层和基体材料的线膨胀系数, T_F 为涂层的制备温度,等温 CVD-SiC 涂层的制备温度就是沉积温度,制备温度越低,则涂层的裂

纹产生温度也越低。

当 $T < T_c$ 时,涂层产生裂纹,氧通过裂纹扩散;当 $T > T_c$ 时,涂层裂纹开始愈合。图 2 为室温下 Cf/SiC 复合材料的 CVD-SiC 涂层裂纹及涂层表面形貌的显微照片。



(a) 裂纹

(a) cracks of CVD-SiC coatings

(b) 形貌

(b) appearance of CVD-SiC coatings

图 2 CVD-SiC 涂层

Fig.2 Micro-graphs of CVD-SiC coatings

通过显微分析发现,当 CVD-SiC 涂层的制备温度为 1100°C 时, $50\text{mm} \times 4\text{mm} \times 4\text{mm}$ Cf/SiC 材料试样上的 CVD-SiC 涂层在室温时其表面裂纹呈横向分布,比较均匀。氧可以通过这些裂纹无阻碍地扩散到 Cf/SiC 材料的内部。单层 CVD-SiC 涂层每 10mm 的裂纹数在 $9 \sim 11$, 双层 CVD-SiC 涂层则在 $14 \sim 17$ 。这解释了为什么双层涂层试样的氧化失重率高于单层涂层试样的氧化失重率。

2.2 氧化失重分析

图 3 为 Cf/SiC 材料试样的氧化失重试验结果。图 3(a) 为没有涂层试样在不同温度下的氧化失重曲线,因为碳纤维裸露在外,极易被氧化,且随温度升高氧化速率加快。图 3(b) 为单层 CVD-SiC 涂层试样的氧化失重曲线,由于有 SiC 涂层的保护,其抗氧化性能远远好于无涂层试样,在 1000°C 以上时,失重速率已经较低,说明此时因为热膨胀,裂纹已基本愈合。从各温度下的氧化失重速率来看,在 $1000^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 随温度降低,失重加快,且各温度下的氧化失重率与氧化时间基本成线性关系,说明材料的氧化失重是由扩散控制的,温度低,裂纹多,氧扩散速率快。 1200°C 的氧化失重则比 1000°C 要稍快,此时材料的氧化失重不再单纯由扩散控制,也有反应控制的因素。图 3(c) 为双层 CVD-SiC 涂层试样的氧化失重曲线,其基本趋势与图 3(b) 完全相同,但氧化失重率的数值更大,表明扩散到材料内部的氧的量更大。图 3(d) 为含 CVD-SiC 粘接层、自愈合活性功能层、CVD-SiC 抗冲蚀层三层涂层体系的 Cf/SiC 复合材料试样的氧化失重曲线,试样在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的氧化失重率较小, 14h 的氧化失重率均小于 0.9% 。在 600°C 以下的氧化失重较大, 13h 的氧化失重率将近 8% 。

从试样的氧化失重试验结果来看,由 SiC 粘接层、自愈合活性功能层、SiC 抗冲蚀层组成的三层涂层体系在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 有良好的抗氧化保护效果, 14h 的氧化失重率在 0.9% 以下。说明在此温度范围内,自愈合功能层起到了良好的阻挡氧扩散的效果。三层涂层体系在经过进一步优化后,试样在 1000°C 氧化 288h (12day) 的氧化失重率仅为 2.3% , 同时试样的弯曲强度保持为 452.9MPa 。其失重率和强度保持值均表明,涂层体系在该温度范围内对材料有良好的抗氧化保护效果,完全有希望实现 Cf/SiC 材料长时间在氧化性环境中的工程应用。

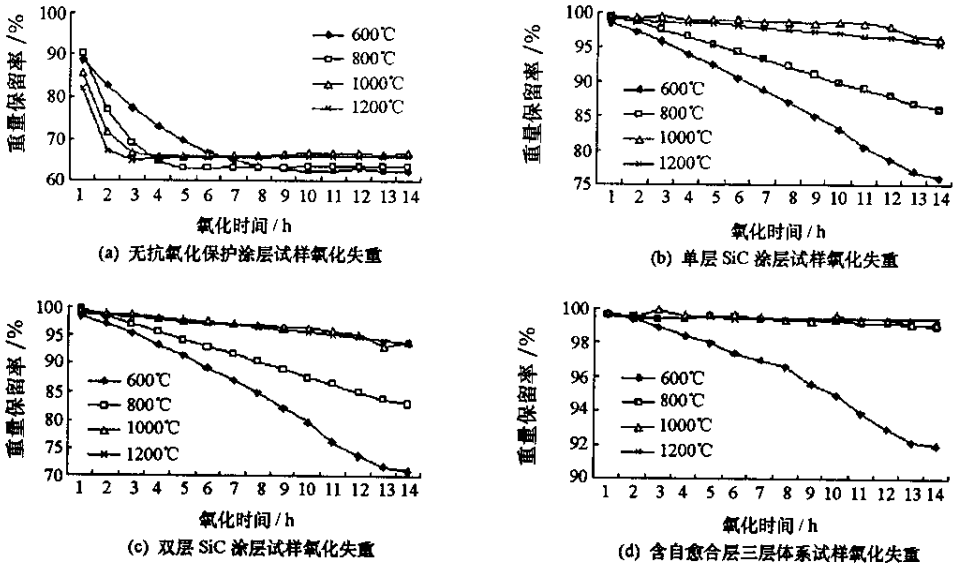
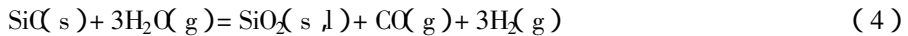
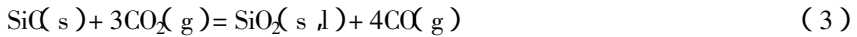
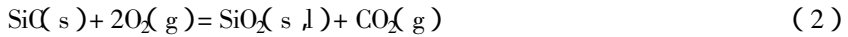


图 3 Cf/SiC 材料试样的氧化失重试验结果

Fig.3 Results of Cf/SiC composites oxidation tests

2.3 SiC 涂层氧化后的表面形貌

实验制备的涂层体系最外层是 CVD-SiC 涂层, SiC 在高温下能跟 O₂、CO₂、H₂O 等反应, 反应活性按 H₂O ≤ CO₂ ≤ O₂ 顺序增强。SiC 与 CO₂ 的反应温度始于 1373K, 与 O₂ 的反应温度则要低得多, 但是这些反应的产物 SiO₂ 形成薄膜, 阻止了反应的进一步进行, 因此 SiC 在空气中有良好的抗氧化性能。根据文献报道, 1900K 以下 SiC 与 O₂、CO₂、H₂O 的主要反应为^[7~9]:



SiO₂ 薄膜在 SiC 上存在的最高温度为 1900K, 这也是 SiC 在氧化环境中的最高使用温度。

图 4 为 Cf/SiC 复合材料 CVD-SiC 涂层氧化 14h 后的表面形貌, 与图 2(b) 氧化前的表面形貌差别很大。图 2(b) CVD-SiC 涂层的表层 SiC 为球状, 经过氧化后, 图 4 中 CVD-SiC 涂层的表层转变为上尖下粗的菱状。表明在所试验的这几个温度下, 外层 CVD-SiC 均有氧化反应发生, 在最外面生成 SiO₂ 薄膜。

同时在图 4 中, 800℃ 氧化后的 CVD-SiC 涂层表面形貌图 4(a) 及 1000℃ 氧化后的 CVD-SiC 涂层表面形貌图 4(b), 与 1200℃ 氧化后的 CVD-SiC 涂层表面形貌图 4(c) 差别十分明显。图 4(a) 及图 4(b) 的菱状颗粒顶端比较尖, 菱角明显, 图 4(c) 的表层颗粒顶部则比前面两种圆润, 整个表面形貌也比较圆润。这说明在 800℃ 与 1000℃ 下, SiC 涂层表面氧化生成的 SiO₂ 薄膜还保持着固相特征, 1200℃ 时 SiC 涂层表面氧化生成的 SiO₂ 薄膜则具有了部分液相的特征, 在表面张力的作用下有表面收缩的趋势, 因此表面形貌变得比较圆润。

3 结论

Cf/SiC 复合材料的密度在 2.0g/cm³ 以下, 力学性能尤其是高温力学性能很好, 本实验制备的 3D-Cf/SiC 复合材料弯曲强度达到 762.5MPa, 但容易氧化是 Cf/SiC 复合材料最致命的缺点, 是影响其应用的主要障碍。本文研究了制备 CVD-SiC 粘接层、自愈合功能层和 CVD-SiC 抗冲蚀层三层抗氧化涂层体系的保护 Cf/SiC 复合材料。氧化失重试验结果表明, 该三层涂层体系在 800℃ ~ 1200℃ 的抗氧化保护效果非常明显。含三层涂层的试样在 1000℃ 氧化 288h 的氧化失重率仅为 2.3%, 弯曲强度仍保持为 452.9MPa。通过比较在 800℃、1000℃ 和 1200℃ 氧化后的 CVD-SiC 涂层表面形貌可知, SiC 在 1200℃ 氧化

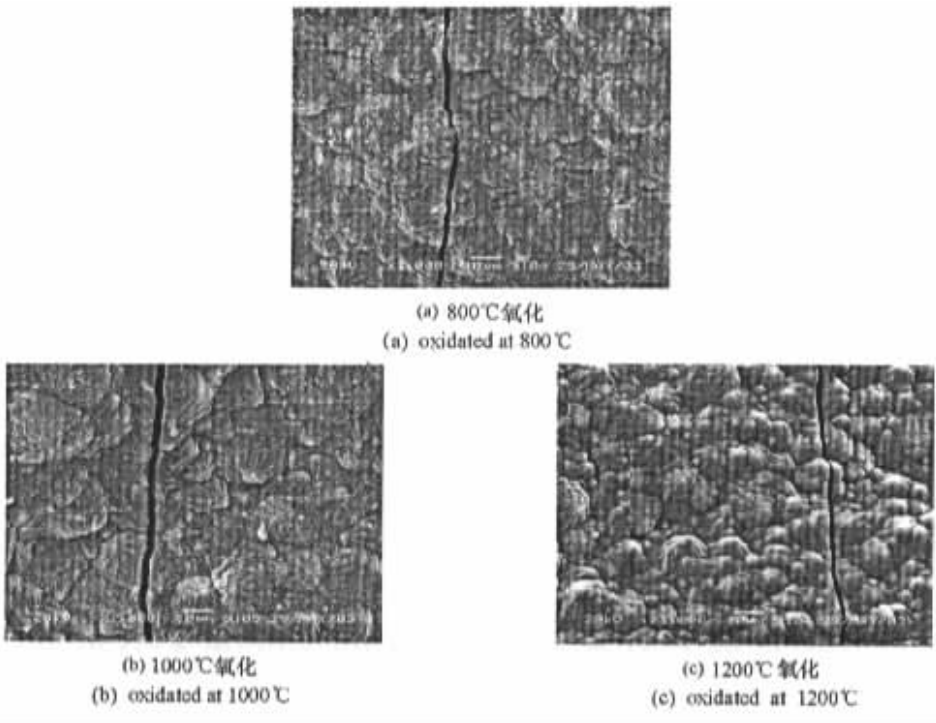


图4 材料 CVD-SiC 涂层表面氧化后的形貌

Fig.4 Micro-graphs of CVD-SiC coatings after being oxidated

时,其表层生成的 SiO_2 薄膜具有部分液相特征。

参考文献:

- [1] Sheehan J E. Oxidation protection for carbon fiber composites[J]. Carbon, 1989, 27: 709 – 717.
- [2] Westwood M E, Day R J, et al. The Use of Finite Element Analysis in the Design of Integrated Oxidation Protection Systems for Ceramic Matrix Composites[J]. Key. Eng. Mater. 1997, 127 – 131: 1233 – 1240.
- [3] Aparicio M, Durán A, et al. Yttrium Silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon/Silicon Carbide Composites[J]. J. Am. Ceram. Soc. 2000, 83: 1351 – 1355.
- [4] Leite H, Dambacher U, et al. Microstructure and Properties of Multilayer Coatings with Covalent Bonded Hard Material[J]. Surf. Coat. Tech. 1999, 116 – 119: 313 – 320.
- [5] Naslain R, Pailler R, et al. Processing of Ceramic Matrix Composites by Pulsed-CVI and Related Techniques[J]. Key. Eng. Mater. 2002, 206 – 213: 2189 – 2192.
- [6] Cheng Laifei, Xu Yongdong, et al. Corrosion of a 3D-C/SiC Composite in Salt Vapor Environments[J]. Carbon 2002, 40: 877 – 882.
- [7] 梁训裕, 刘景林 编译. 碳化硅耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [8] Carruth M, Baxrwe D, et al. Hot-corrosion of silicon carbide in combustion gases at temperatures above the dew point of salts[J]. J. Eur. Ceram. Soc. 1998, 18: 2331 – 2338.
- [9] Fan Z, Song Y, et al. Oxidation Behavior of Fine-grained SiC-B4C/C Composites up to 1400°C[J]. Carbon 2003, 41: 429 – 436.

