

碳/碳复合材料 SiC/ Al-Si 涂层微观结构及抗氧化性能研究

Research on Microstructure and Oxidation Resistance of SiC/ Al-Si Coating for Carbon-carbon Composites

黄 敏, 李克智, 李贺军, 付前刚, 孙国栋

(西北工业大学 超高温复合材料实验室碳/碳复合材料工程技术研究中心, 西安 710072)

HUANG Min, LI Ke-zhi, LI He-jun, FU Qian-gang, SUN Guo-dong

(The Research Center of C/ C Composites, Key Laboratory of Superhigh

Temperature Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 采用料浆法在碳/碳复合材料碳化硅(SiC)内涂层表面制备了 Al-Si 合金外涂层,采用 XRD 和 SEM 分析了涂层的微观结构,并测试了带有 SiC/ Al-Si 复合涂层的碳/碳复合材料试样在 1500℃ 静态空气中的抗氧化性能。结果表明: Al-Si 合金外涂层主要成分为 $Al_{3.21}Si_{0.47}$, 含有少量 Al_2O_3 ; SiC/ Al-Si 复合涂层厚度约为 120μm, 无穿透性裂纹; SiC/ Al-Si 复合涂层的抗氧化性能明显优于单一 SiC 涂层, 氧化 17h 后涂层试样的质量损失未超过 5%。

关键词: 碳/碳复合材料; 抗氧化; 涂层; SiC; Al-Si 合金

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)04-0043-04

Abstract: Al-Si alloy coating was prepared on the surface of SiC coated carbon-carbon composites by slurry method. Microstructure and oxidation resistance of as-prepared SiC/ Al-Si multi-layer coating were studied by XRD, SEM, and isothermal oxidation test under 1500℃ in air respectively. The results showed that $Al_{3.21}Si_{0.47}$ and a few Al_2O_3 were the main phase of Al-Si outer coating. The thickness of SiC/ Al-Si multi-layer coating was about 120μm and without penetrable cracks. The oxidation resistance of SiC/ Al-Si multi-layer coating was obviously better than that of single SiC coating. The mass loss of SiC/ Al-Si multi-layer coated carbon-carbon composites was less than 5% (mass fraction) after oxidation for 17h.

Key words: C/ C composite; oxidation resistance; coating; SiC; Al-Si alloy

碳/碳(C/C)复合材料具有高比模量、高比强度、耐烧蚀及耐热冲击等一系列优点,是理想的高温结构材料^[1,2]。但是,在超过 500℃ 的含氧气氛中 C/C 复合材料会发生迅速氧化^[3],将导致材料的诸多优异性能不能得以发挥,因此 C/C 复合材料抗氧化技术是其作为高温结构材料应用的前提。目前,涂层技术被证明是一种可以为 C/C 复合材料提供高温(1500℃ 以上)氧化保护的有效手段^[4]。然而,由于 C/C 复合材料热膨胀系数小,大多数高温性能优异的材料无法直接作为涂层材料使用,若要提高涂层的氧化保护能力,就必须设计出满足 C/C 复合材料涂层要求的复合涂层体系^[5]。在复合涂层体系设计中,鉴于 SiC 陶瓷具有与 C/C 复合材料较为匹配的物理化学相容性而通常被用作许多复合涂层体系的内涂层,如 SiC/ mullite- Al_2O_3 ^[6], SiC/ $MoSi_2$ ^[7], SiC/ Si-W^[8] 等。同时,外涂层

材料的选择需要满足低氧渗透率、高温下可以自愈合等要求。由于 Al-Si 合金在高温下能与氧气生成具有较低的氧渗透率和高温稳定性良好的 SiO_2 和 Al_2O_3 ^[9,10],可以有效阻挡氧气的入侵,因此已经被广泛用于金属材料的防氧化涂层^[11,12]。本工作采用料浆法在已制得的 SiC 内涂层的 C/C 复合材料表面制备 Al-Si 合金外涂层,对所得涂层试样的相组成、微观形貌进行了分析,并研究了涂层的抗氧化性能,为 C/C 复合材料 Al-Si 合金抗氧化涂层体系的研究提供一定的基础。

1 实验

采用包埋法在密度为 1.70g/cm³ 的 2D C/C 复合材料表面制备 SiC 内涂层,试样尺寸为 10mm × 10mm

× 10mm。在制备涂层前,先用 600[#] 砂纸打磨试样表面,再用 1000[#] 砂纸细磨,然后在蒸馏水中用超声波清洗,并烘干。在 Ar 气氛中,采用包埋法在 1800℃ 下保温 1~3h,制备出厚度约为 20μm 的 SiC 内涂层。包埋原料组成为: 65%~85% (质量分数,下同) 硅粉 (300 目), 5%~20% 碳粉 (300 目) 和 5%~15% Al₂O₃ 粉 (325 目)。采用料浆法在带有 SiC 内涂层的 C/C 试样表面制备 Al-Si 合金外涂层。称取纯度为 95% 以上、颗粒尺寸约为 5~25μm 的 (55%~60%) Al 粉, (40%~45%) Si 粉共 100g,在球磨机中将粉料混合均匀后,加入适量的有机溶剂,配成料浆,通过调整有机物的加入量控制料浆粘度。将制备好的料浆均匀地涂刷在 SiC-C/C 试样表面,经自然干燥后,再置于温度为 70~90℃ 的干燥箱中烘干。将烘干试样放入 Ar 气氛炉中,加热到 1450℃ 并保温一段时间,使料浆完成合金化过程,制得 SiC/Al-Si 复合涂层。采用 X'pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪分析所得涂层的相组成,并在 1500℃ 电炉中测试所得涂层试样在静态空气中的抗氧化性能,氧化实验过程中,定期从炉内取出试样,冷却至室温后用分析天平称重,以氧化损失的质量分数表征试样的抗氧化性能。用 JSM-5800 型扫描电镜观察涂层氧化前后的表面形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 涂层的相组成

图 1 为采用料浆法制备的 Al-Si 合金外涂层的 XRD 图谱。由图 1 可知,所得外涂层主要包括 Al_{3.21}Si_{0.47} 和 Al₂O₃ 两种相组分,没有观察到料浆组分中的 Al 和 Si 峰。这说明,在涂层制备过程中料浆组分已经完全合金化,生成了 Al_{3.21}Si_{0.47}。同时,在热扩散处理过程中,虽然有 Ar 气氛的保护作用,但涂层中仍有部分 Al 与气氛中残余氧发生反应,从而生成少

量 Al₂O₃。为了防止合金涂层组分的改变,在料浆中加入的 Al 含量高于生成 Al-Si 合金所需的含量,以弥补 Al 的部分损失,所以少量 Al₂O₃ 的生成不会改变合金涂层的组分配比,对涂层的抗氧化能力也影响不大。此外,从图 1 中还可以观察到内涂层 Si 和 SiC 的衍射峰,由此可以推断采用料浆法所得的 Al-Si 外涂层厚度较小, X 射线可以穿透 Al-Si 外涂层并检测到内涂层的组分。内涂层组分中存在的少量游离 Si 可以在涂层氧化过程中生成玻璃态 SiO₂,封填涂层中的微小裂纹,有利于涂层的防氧化。

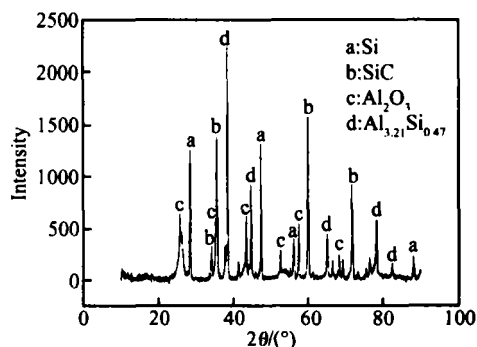


图 1 料浆法制备的 SiC-C/C 复合材料 Al-Si 合金外涂层 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of slurried Al-Si alloy outer coating for SiC coated C/C composites

2.2 涂层的微观形貌

图 2 为包埋法制备的 SiC 内涂层表面与断面的扫描电镜照片。由图 2 可知, SiC 晶粒尺寸不均匀, 表面存在一定数量的微裂纹, 这些裂纹的存在为氧气穿过涂层扩散至 C/C 基体表面并与之反应提供了通道, 从而导致涂层的防氧化失效。从断面形貌 (见图 2b) 中可以看出, SiC 内涂层厚度约为 20μm, 与 C/C 基体呈犬齿状结合, 这种结合有利于 SiC 涂层与 C/C 基体的界面结合。同时, 从涂层断面形貌中并未发现穿透性裂纹的存在。

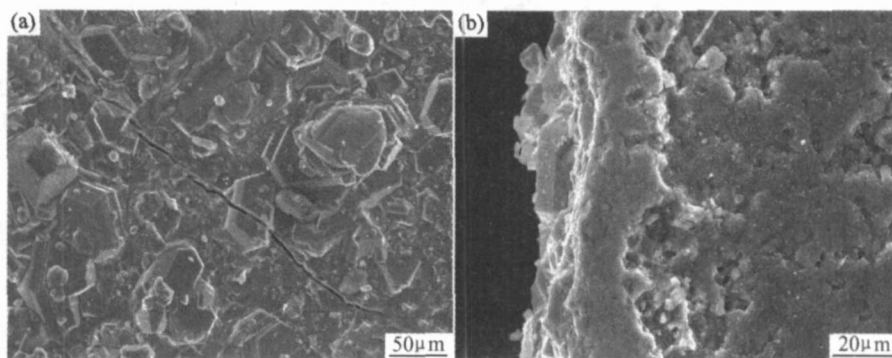


图 2 SiC 内涂层表面 (a) 与断面 (b) 形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of inner SiC coating surface (a) and cross-section surface (b)

图 3 为采用料浆法制备 AlSi 合金涂层后 SiC/AlSi 复合涂层的扫描电镜照片。由图 3 可知, AlSi 合金外涂层结构比较疏松, 表面由大量颗粒堆积而成, 颗粒之间存在一定的孔隙。同时由于 SiC 内涂层表面不平整, 料浆组分在扩散热处理过程中容易汇聚到内涂层凹处, 堆积生成较大的合金颗粒团, 形成较高的外涂层表面; 而在内涂层表面凸起的地方, 料浆不容易停留, 在这些区域生成的合金颗粒团小, 外涂层表面就比

较低; 在内涂层比较平整的区域, 生成的合金颗粒团大小介于前两者之间, 容易形成比较平整的外涂层表面, 因此合金外涂层表面起伏较大。从 SiC/AlSi 复合涂层断面形貌(见图 3b)可以看出, 涂层厚度约为 $120\mu\text{m}$, 涂层断面中未发现穿透性裂纹, AlSi 合金外涂层与 SiC 内涂层之间不存在明显的界面。由此可以推断, AlSi 合金外涂层与 SiC 内涂层之间具有良好的界面结合。

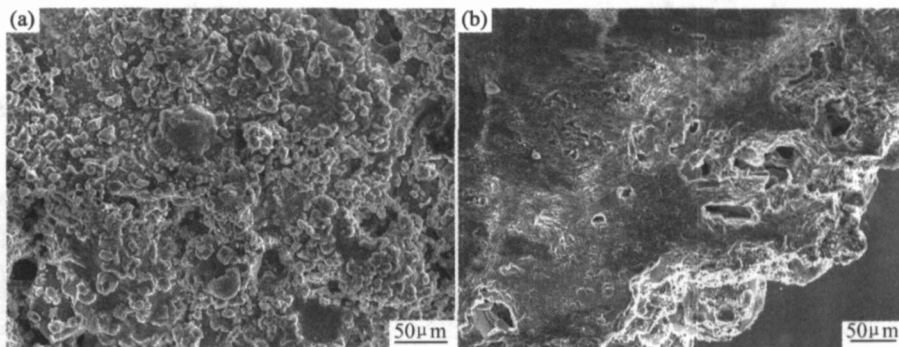


图 3 SiC/AlSi 复合涂层表面(a)与断面(b)形貌 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of SiC/AlSi multi-layer coating surface (a) and cross-section surface (b)

2.3 SiC/AlSi 涂层的抗氧化性能

图 4 为试样在 1500°C 静态空气气氛中的氧化失重曲线。由图 4 可知, 无涂层 C/C 复合材料试样氧化失重随时间迅速增加, 氧化仅 1h 失重率就超过 40%, 这说明没有涂层保护的 C/C 复合材料试样在高温有氧气氛下极易被氧化。带单一 SiC 涂层的 C/C 复合材料试样与纯 C/C 复合材料相比, 其氧化失重随时间的变化明显减缓, 氧化 1h 后, 失重仅为 3%, 但在随后的氧化过程中, SiC 涂层试样氧化失重明显增加, 这是因为 SiC 内涂层表面存在裂纹、涂层厚度较小等原因造成的。在带 SiC 内涂层的 C/C 复合材料表面添加 AlSi 合金外涂层后, SiC/AlSi 涂层试样的失重趋势显著降低, 试样的氧化失重随氧化时间的延长变化缓慢, 这说明 AlSi 外涂层可以提高单一 SiC 涂层的氧化保护能力。此外, 在 SiC/AlSi 复合涂层试样氧化过程中, 试样经历了从 1500°C → 室温的七次热震实验, 没有发现涂层明显的剥落现象, 从而说明 SiC 内涂层与 C/C 基体、SiC 内涂层与 AlSi 合金外涂层之间具有良好的热膨胀匹配性, 即涂层具有较好的抗热震性能。

SiC/AlSi 涂层试样氧化 17h 后的表面形貌如图 5 所示。由图 5 可知, 氧化后的涂层表面存在光滑的玻璃层, 玻璃层在高温下不仅具有流动性, 可密封涂层中的裂纹、孔隙等缺陷, 而且具有极低的氧扩散速率, 有效地阻挡氧气向涂层内部的扩散, 即在 SiC 涂层外

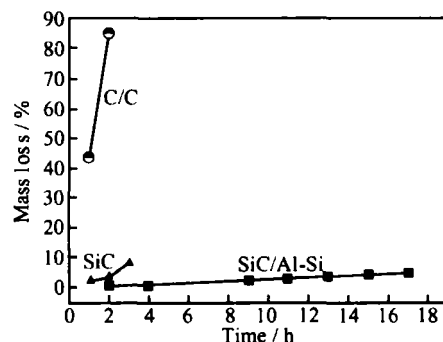


图 4 试样在 1500°C 静态空气中的氧化失重曲线

Fig. 4 Isothermal oxidation curves of the samples at 1500°C in air

表面添加 AlSi 合金外涂层后, 可降低 SiC 涂层中裂纹与孔隙等缺陷含量, 大大提高涂层的防氧化能力。同时, 观察到玻璃层表面存在一定数量的微裂纹和孔洞。微裂纹主要是在氧化称重过程中涂层经历高温—低温热震形成的, 这些裂纹可以在涂层试样重新加热到高温后被表面生成的玻璃态物质封填, 对涂层的防氧化效果影响不大; 但是, 在试样重新加热到高温的过程中, 在涂层表面的裂纹尚没有愈合之前, 可以为氧气的进入提供通道, 降低涂层的抗氧化性能; 孔洞是涂层试样氧化后生成的气体物质破坏玻璃层逸出时留下的。孔洞与裂纹的生成导致 SiC/AlSi 涂层的氧化保护能力大大降低, 是涂层试件氧化后期失重率增加的主要原因。另一方面, 在氧化实验过程中发现 AlSi 外涂层经过一段时间的高温氧化后, 由于其本身的熔

点较低, 外涂层部分熔化, 涂层流动性提高, 使得外涂层在部分区域, 尤其是试样的棱角处发生流失, 并且随着氧化时间的延长, 外涂层开始挥发, 局部区域 SiC 内涂层暴露在氧化气氛中, 这就导致 SiC/Al₂Si 复合涂层的抗氧化性能随氧化时间的延长逐步降低, 而如何提高 SiC/Al₂Si 复合涂层的高温稳定性有待于进一步研究。

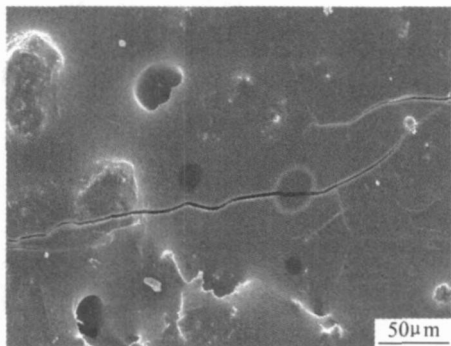


图 5 SiC/Al₂Si 复合涂层 C/C 复合材料
试样氧化 17h 后表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of SiC/Al₂Si multi-layer coated C/C composites after oxidation for 17h

3 结论

(1) 采用料浆法在带有 SiC 内涂层的 C/C 复合材料表面制备了 Al₂Si 合金外涂层, 所得 SiC/Al₂Si 复合涂层比单一 SiC 涂层的抗氧化性能明显提高, 可为 C/C 复合材料基体提供 17h 以上的氧化保护。

(2) 涂层表面本身存在的孔隙、裂纹等缺陷, 外涂层组分在高温氧化过程中的部分流失和挥发是 SiC/Al₂Si 复合涂层氧化保护能力降低的主要原因。

参考文献

- [1] 李贺军, 曾雯榕, 朱小旗, 等. 炭/炭复合材料抗氧化研究[J]. 炭素, 1999, (3): 2-7.
- [2] SHEEHAN J E, BUESKING K W, SULLIVAN B J. Carbon-carbon composites[J]. Annu Rev Mater Sci, 1994, (24): 19-44.
- [3] WESTWOOD M E, WEBSTER J D, DAY R J. Oxidation protection for carbon fiber composites[J]. J Mater Sci, 1996, 31(6): 1389-1397.
- [4] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 等. 碳/碳复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 新型炭材料, 2005, 20(4): 373-379.
- [5] 杨海峰, 王惠, 冉新权. C/C 复合材料的高温抗氧化研究进展[J]. 炭素技术, 2000, (6): 22-27.
- [6] HUANG J F, ZENG X R, LI H J, et al. Al₂O₃-mullite-SiC-Al₄SiC₄ multi-composition coating for carbon/carbon composites[J]. Mater Lett, 2004, 58(21): 2627-2630.

- [7] 曾雯榕, 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.
- [8] CHENG L F, XU Y D, ZHANG L T, et al. Oxidation behavior of carbon-carbon composites with a three-layer coating from room temperature to 1700℃[J]. Carbon, 1999, 37(6): 977-981.
- [9] HIDEKI H, SHUICHI M, SHUJI H. Potential of IrAl base alloys as ultrahigh-temperature smart coatings[J]. Intermetallics, 2000, 8(10): 1081-1090.
- [10] FANG H T, JEON J H, ZHU J C, et al. Inhibition of liquid Si infiltration into carbon/carbon composites by the addition of Al to the Si slurry pre-coating: mechanism analysis[J]. Carbon, 2002, 40(14): 2559-2565.
- [11] 杨世伟. 高温合金 Al-Si 涂层抗高温氧化性能的研究[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(1): 66-69.
- [12] 杨忠林, 余霞飞. 硅的分布对铝-硅涂层抗热腐蚀性能的影响[J]. 航空材料学报, 1994, 14(2): 36-40.

基金项目: 国家“973”基金资助项目(2006CB600908)

收稿日期: 2006-10-08; 修订日期: 2006-12-13

作者简介: 黄敏(1979-), 女, 博士研究生, 主要从事 C/C 复合材料防氧化涂层及其制备工艺的研究, 联系地址: 西安市西北工业大学 541 信箱(710072)。

(上接第 42 页)

- [4] KROKE E, SCHWARZ M. Novel group 14 nitrides[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248: 493-532.
- [5] 肖兴成, 宋力昕, 胡行方. 氮化碳薄膜制备及性能研究进展[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 343-351.
- [6] 王继刚, 李红, 张旭海, 等. 磁控溅射法制备 CN_x 薄膜及其结构表征[J]. 材料工程, 2006, (7): 11-13, 18.
- [7] GIOTI M, LOGOTHETIDIS S. Dielectric function, electronic properties and optical constants of amorphous carbon and carbon nitride films[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(3-7): 957-962.
- [8] CHOWDHURY S, LAUGIER M T, RAHMAN I Z. Measurement of the mechanical properties of carbon nitride thin films from the nanoindentation loading curve[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4-8): 1543-1548.

收稿日期: 2006-08-03; 修订日期: 2006-12-13

作者简介: 王继刚(1973-), 男, 博士, 副教授, 主要从事新型炭材料、高分子复合材料的研究, 联系地址: 南京东南大学材料科学与工程学院(210096)。