

用碳化稻壳制备碳/碳复合材料的 SiC 涂层

Prefabrication of SiC Coating to Protect C/C Composites
with Carbonizing Rice Hull

黄凤萍, 李贺军, 李克智, 胡志彪, 黄荔海

(西北工业大学 碳/碳复合材料工程技术研究中心, 西安 710072)

HUANG Feng-ping, LI He-jun, LI Ke-zhi,

HU Zhi-biao, HUANG Li-hai(C/C Composites Technology

Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 以碳化稻壳为原料, 采用包埋法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 涂层。用 X 衍射仪、扫描电镜及能谱分析仪对 SiC 涂层晶相、微观形貌及成分进行了分析, 并探讨了涂层的形成机理。研究结果表明: 所制备的 SiC 涂层呈网状结构, 以 β -SiC 为主, 并含有少量的 α -SiC, 纯度较高; 碳化稻壳中含有的纳米级的 SiO_2 微晶是低温下制备 SiC 涂层及涂层呈网状结构的主要原因。

关键词: 碳化稻壳; C/C 复合材料; SiC 涂层

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)06-0011-04

Abstract: In order to protect carbon/carbon (C/C) composites from oxidation, a silicon carbide coating had been produced by carbonizing rice hull through pack cementation technique. The component and morphology of the coating were analyzed by XRD, SEM and EDS methods. The results revealed that the coating with net structure was mainly β -SiC crystals and a few α -SiC crystals. The SiC coating with net structure could be produced at low temperature was due to nanometer crystallite of SiO_2 in the carbonizing rice hull.

Key words: carbonizing rice hull; carbon/carbon (C/C) composites; silicon carbide (SiC) coating

碳/碳(C/C)复合材料具有高比强度、比模量、良好的韧性及高温下优良的强度保持率、耐蠕变和抗热震等一系列优异的性能, 特别是其力学性能随温度升高不降反升, 因此被应用于航空、航天及民用工业等领域。然而当温度高于 370°C , 在有氧的环境中其发生氧化, 从而限制了它作为热结构材料在氧化气氛下的广泛应用^[1,2]。解决 C/C 复合材料的抗氧化问题, 表面涂层技术是一种行之有效的方法。SiC 涂层在高温有氧的环境中, 与氧发生反应, 生成具有自愈能力的玻璃态 SiO_2 , 能给予 C/C 复合材料有效的保护; 而且由于 SiC 的热膨胀系数低, 与 C/C 复合材料的热膨胀较匹配, 因此被用于 C/C 复合材料的单层抗氧化涂层体系或多层抗氧化涂层体系中的过渡层。

在 C/C 复合材料上制备 SiC 涂层的方法很多, 有包埋浸渗^[3]、化学气相沉积(CVD)^[4,5]、等离子喷涂^[6]和浸涂^[7]等。其中包埋浸渗法因其工艺简单, 所制得的涂层界面与基体结合力强, 是制备含硅涂层或向基体中渗硅的首选方法。采用包埋法制备 SiC 涂层时, 一般选用 Si 粉及 C 粉为原料, 制备的涂层比较致密,

若将其作为多层抗氧化涂层体系中的过渡层时, 欲增强其与外涂层的结合力, 就要改变涂层的制备工艺参数, 制成结构疏松表面多孔的涂层。这时工艺参数往往不易控制, 而且还会降低涂层与基体的结合力。为了解决这些矛盾, 本研究以碳化稻壳为原料, 采用包埋法在低温下制备具有网状结构的 SiC 过渡层, 为制备多层抗氧化涂层体系奠定基础。

1 实验

1.1 涂层的制备

采用体密度为 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ 的 C/C 复合材料为实验基体, 试件尺寸 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$, 先用 $100^\#$ 砂纸磨去尖角, 再用 $500^\#$ 砂纸打磨抛光, 并用无水乙醇清洗干净, 在烘箱中于 100°C 下烘干备用。

用清水将稻壳洗涤干净, 在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度下烘干、粉碎至 $0.1\sim 0.5\text{mm}$ 的颗粒, 装入氧化铝匣钵, 放入电炉中, 保温一定时间使稻壳碳化; 将碳化稻壳颗粒放入研磨罐中, 加入蒸馏水, 用快速研磨机研磨 10

~ 15min, 在 80~ 100℃ 的温度下烘干待用。

先将碳化稻壳与催化剂 NaF 在快速研磨机中混合均匀作为包埋料, 然后将备好的试件埋入石墨坩埚里的包埋料中, 将石墨坩埚放入用石墨作加热体的立式真空炉中, 通 Ar 气保护升温, 于 1450℃ 保温 2h 制得 SiC 涂层。

1.2 涂层的微观测试

采用日本理学 X' Pert PRO MPD(PANalytical) X 衍射仪对涂层进行金相分析。用带 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy) 能谱仪的 JEOLJXA-840 型扫描电镜分析涂层的形貌及化学组成。

2 实验结果及讨论

2.1 SiC 涂层的结构与形貌分析

图 1, 2 分别为所制得涂层的 XRD 图及 SEM 图。结合图 1 和图 2 可以看到, 试样表面完全生成了网状结构的 SiC 涂层, 且生成的 SiC 以 β -SiC 为主, 含有少量的 α -SiC。将具有网状结构的 SiC 涂层作为多涂层体系过渡层时, 第二层涂层会渗入网状结构内, 形成镶嵌式结构, 增强了涂层间的结合力, 因此是希望得到的过渡层结构。

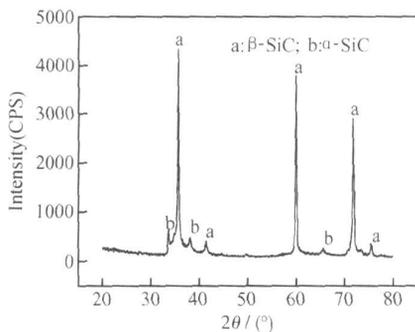


图 1 SiC 涂层的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of SiC coating

图 3, 4 分别为 SiC 涂层和碳化稻壳的面扫描能谱分析图。对比图 3, 4 可以看出: 在碳化稻壳中以 Si, C, O 等元素为主, 同时还含有 K, Ca, Mg 等杂质元素, 而生成的 SiC 涂层中这些杂质元素基本消失, 涂层纯度较高。这主要是由于外加剂 NaF 对生成的涂层有净化作用, NaF 在高温下与杂质元素生成了具有挥发性的氟化物, 从而使涂层得以净化。

2.2 涂层形成的反应机理

2.2.1 制备温度降低的原因

采用包埋法以 Si 粉和 C 粉为原料制备 SiC 涂层, 反应温度一般在 1600~ 1800℃^[3,8], 而以碳化稻壳为

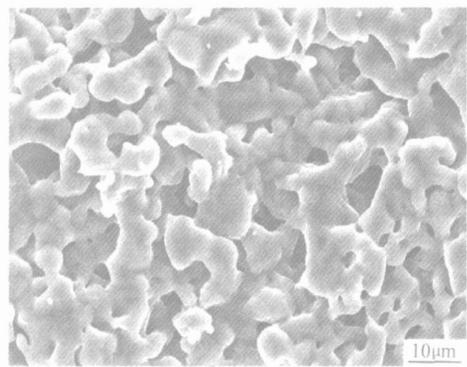


图 2 SiC 涂层表面的 SEM 图

Fig. 2 Surface SEM microstructure of SiC

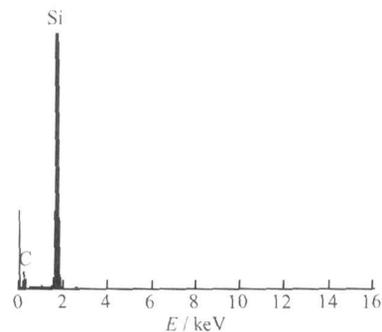


图 3 碳化硅涂层的能谱分析图

Fig. 3 EDS analyses of SiC coating surface

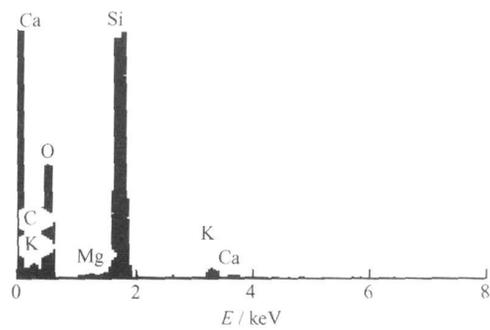


图 4 碳化稻壳的能谱分析图

Fig. 4 EDS analyses of carbonizing rice hull

原料在 1450℃ 就可制得 SiC 涂层, 反应温度降低了 150℃ 以上, 其主要原因: 通常使用的 Si 粉和 C 粉原料的粒径一般在微米级, 大约为 3μm 左右, 它的比表面积为 0.77m²/g, 而碳化稻壳粉末大部分为尺寸在 1~ 7μm 的块状颗粒(如图 5 所示)。

从块状颗粒放大图(图 5b)中可看到, 这些块状颗粒是由饭粒状颗粒堆积而成。资料^[9]表明, 饭粒状粒子是构成碳化稻壳的基本粒子, 它的颗粒大小为 50nm 左右, 主要成分为纳米 SiO₂ 凝胶粒子。其比表

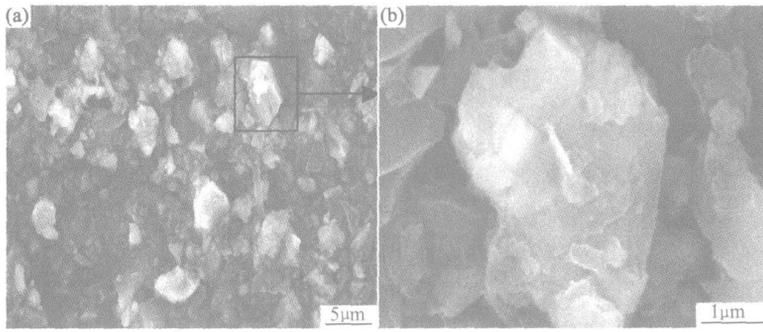


图5 碳化稻壳的 SEM 图

Fig. 5 Surface SEM microstructure of carbonizing rice hull

面积为 $46 \text{ m}^2/\text{g}$, 是 Si 粉、C 粉的 60 倍, 表面能也是 60 倍。因而表面原子数迅速增加, 因缺少近邻配位, 表面原子极不稳定, 其原子能量一般为内部原子能量的 1.5~2 倍, 因此反应粒子的活性大大增高。

而如此小的凝胶粒子(约 50nm 左右)又是由许多更小的 SiO_2 微晶组成, 微晶的晶粒尺寸在数纳米间, 仅为晶胞大小的 10 倍左右(SiO_2 晶胞大小约为 0.8nm)。根据杨德尔扩散动力学方程式^[10]:

$$\begin{aligned} J(G) &= \{1 - (1 - G)^{1/2}\}^2 \\ &= (2DC_0/r^2)t = K_1 \cdot t \end{aligned}$$

式中: $K_1 = 2DC_0/r^2$ 为杨德尔扩散方程式的速度常数; r 为反应开始颗粒半径; G 为转化率。

因此速度常数 K_1 与颗粒半径 r 之间有如下关系:

$$K_1 = f(1/r^2)$$

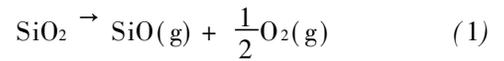
K_1 与颗粒半径 r^2 成反比, 即随着颗粒半径的减小, 反应速度以平方关系增大, 纳米 SiO_2 粒径为 Si, C 粉粒径的 1/60, 反应速度是其 360 倍。

基于这些因素, 使得以碳化稻壳为原料制备 SiC 涂层, 既降低了反应温度, 又在较低温度下获得了完整的 SiC 涂层。

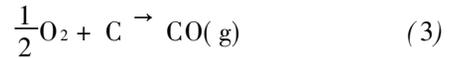
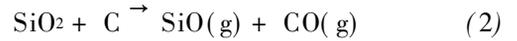
2.2.2 涂层网状结构形成的原因

从图 2 可以看到, 所制备的 SiC 涂层呈网状结构,

这是由于稻壳碳化后的主要成分是 SiO_2 和 C, 首先 SiO_2 分解, 即:

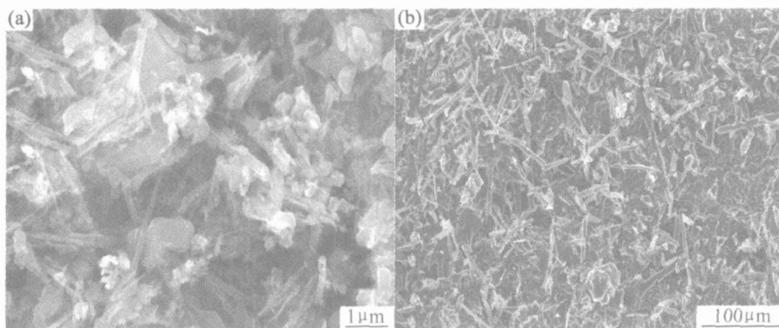


同时



SiO 气体一方面渗入基体内, 与基体 C 反应生成 SiC, 另一方面与包埋料中 C 发生气固反应生成 SiC 颗粒。随着反应的进行, 生成的 SiO 及 CO 量增多, 导致部分 SiO 及 CO 气体外逸, 发生气-气反应生成气相 SiC, 气相 SiC 在遇到 C/C 基体时吸附于 C/C 基体的表面, 当吸附量达到一定的饱和度时, SiC 晶核形成, 在催化剂的作用下 SiC 晶体沿一维方向生长为晶须。

图 6a 为 1450°C 保温 0.5h 时试件表面的 SEM 图, 可以看到, 此时有大量的长度为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 左右的 SiC 晶须生成; 当保温时间为 1h(如图 6b) 时涂层中晶须长度已近 $50\sim 100\mu\text{m}$, 并已出现搭接; 当保温时间为 2h(图 2) 时涂层已形成了网状结构。对比图 2 及图 6 可看到随着保温时间的延长, 晶须并没有沿轴向无限制的生长, 而是变得短宽连成一片。这主要是由于: 首先晶须生长需要一定的空间, 而在包埋料中空间较

图6 1450°C 不同保温时间制备的 SiC 涂层的 SEM 图 (a) 保温时间 0.5h; (b) 保温时间 1hFig. 6 Surface SEM microstructure of SiC coating of different keeping time at 1450°C (a) keeping 0.5h; (b) keeping 1h

小,限制了晶须的轴向生长,晶须只能沿径向生长,晶须的长径比减小;其二,如前所述,碳化稻壳含尺寸为数纳米的 SiO_2 微晶,活性很高,由此生成的 SiC 颗粒或晶核同样尺寸小活性高,随反应时间的延长,结晶细小的 SiC 晶核或晶须会被大尺寸的 SiC 晶体所吸收,发生重结晶,从而使 SiC 晶体尺寸进一步长大连接成片,形成了具有网状结构的 SiC 涂层;第三, NaF 也会与碳化稻壳中的 SiO_2 生成气相的 SiF_4 ,有利于 Si 向 C/C 基体孔隙中渗透,从而对 SiC 涂层的完整性起到了进一步的促进作用。

3 结论

(1) 以碳化稻壳为原料,采用包埋法在 14500°C 保温 2h 即可制得完整的 SiC 涂层。生成的 SiC 以 $\beta\text{-SiC}$ 为主,含有少量的 $\alpha\text{-SiC}$,涂层纯净。

(2) 用碳化稻壳可在较低温度下制备 SiC 涂层,是由于碳化稻壳含有纳米级的 SiO_2 凝胶粒子,而 SiO_2 凝胶粒子又是由尺度为数纳米的 SiO_2 微晶组成,从而赋予碳化稻壳的高活性。

(3) 所制 SiC 涂层具有网状结构,为制备 C/C 复合材料的多层抗氧化涂层体系提供了良好的过渡层结构形式。

参考文献

- [1] SHEEHA J E, BU ESKING K W, SULLIVAN B J. Carbon/carbon composites[J]. *Ann Rev Mater Sci*, 1994, 24: 19- 44.
[2] WEST WOOD M E, WEBSTER J D, DAY R J, et al. Oxidation

protection for carbon fiber composites[J]. *J Mater Sci*, 1996, 31: 1389- 1397.

- [3] HU ANG 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(8- 9): 1517- 1521.
[4] CHENG L F, XU Y D, ZHANG L T. Preparation of an oxidation protection coating for C/C composites by low pressure chemical vapor deposition[J]. *Carbon*, 2000, 38(10): 1493- 1498.
[5] TAKUYA AOKI, HIROSHI HATTA, TAKU HITOUML, et al. SiC/C multilayered coating contributing to the antioxidation of C/C composites and the suppression of through-thickness cracks in the layer[J]. *Carbon*, 2001, 39(10): 1477- 1483.
[6] 费逸伟. 石墨材料抗高温氧化涂层的研究[J]. *涂料工业*, 1994, (2): 8- 13.
[7] WU T M, WU Y R. Methodolgy in exploring the oxidation behavior of carbon/carbon composites[J]. *J Mater Sci*, 1994, 29(5): 1260- 1264.
[8] FU Q G, LI H J, SHI X H, et al. Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52: 923- 927.
[9] 欧阳东, 陈楷. 稻壳灰显微结构及其中纳米 SiO_2 的电镜观察[J]. *电子显微学报*, 2003, 22: 390- 394.
[10] 李凤生, 杨毅. 纳米/微米复合技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 140- 141.

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(50225010); 航空基金资助项目(03H53044)

收稿日期: 2006-04-16; 修订日期: 2006-08-05

作者简介: 黄凤萍(1967-), 女, 博士, 研究方向为 C/C 复合材料, 联系地址: 西北工业大学材料科学与工程学院 541 信箱(710072)。

(上接第 10 页)

摩擦副的磨损率随着颗粒尺寸的增大而降低。

参考文献

- [1] ALPAS A T, ZHANG J. Effect of SiC particulate reinforcement on the dry sliding wear of aluminium-silicon alloys (A356) [J]. *Wear*, 1992, 155: 83- 104.
[2] KORKUT M H. Effect of particulate reinforcement on wear behavior of aluminium matrix composites [J]. *Materials Science and Technology*, 2004, 20: 73- 81.
[3] ZHANG Z F, ZHANG L C, MAI Y W. Wear of ceramic particle reinforced metal-matrix composites Part I [J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30: 1961- 1966.
[4] ROY M, VENKATARAMAN B, BHANMPRASAD V V. The effect of particulate reinforcement on the sliding wear behavior of

aluminium matrix composites [J]. *Metallurgical Transactions*, 1992, 23A: 2833- 2847.

- [5] 吴洁君, 王殿斌, 桂满昌, 等. SiC 颗粒增强铝基复合材料磨损表层、亚表层形貌分析[J]. *材料科学与工程*, 1999, 17(3): 74- 77.
[6] 陈跃, 邢建东, 张永振, 等. 增强颗粒对铝基复合材料摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学报*, 2001, 21(4): 251- 255.
[7] HOWELL G J, BALL A. Dry sliding wear of particulate reinforced aluminium alloys against automobile friction materials [J]. *Wear*, 1995, 181- 183: 379- 391.

基金项目: 北京地方高校科技创新平台项目

收稿日期: 2006-08-10; 修订日期: 2007-04-11

作者简介: 王宝顺(1982-), 男, 硕士, 现从事铝基复合材料的制备及其摩擦磨损性能研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 3 分箱(100095)。