

文章编号:1000-6893(2009)03-0551-06

原位法制备 C/C 复合材料 SiC/Si-Al₂O₃-mullite 复合抗氧化涂层

仝珂, 李贺军, 付前刚, 史小红, 李克智

(西北工业大学 超高温复合材料重点实验室炭/炭复合材料工程技术研究中心, 陕西 西安 710072)

SiC/Si-Al₂O₃-mullite Oxidation Protective Coating for C/C Composites

Prepared by In-situ Formation Method

Tong Ke, Li Hejun, Fu Qiangang, Shi Xiaohong, Li Kezhi

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

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘 要: 以 Si 和 Al₂O₃ 为原料, 采用原位生成法在带有 SiC 内涂层的炭/炭(C/C)复合材料表面制备出 Si-Al₂O₃-mullite(莫来石)抗氧化涂层。采用 X 射线衍射、扫描电镜和氧化实验研究了 Al₂O₃ 含量等工艺因素对 Si-Al₂O₃-mullite 涂层的物相组成、结构形貌、抗氧化性能影响。结果表明: Al₂O₃ 质量含量为 30%~40% 时, 涂层主要由 Si, mullite 和 Al₂O₃ 三相组成, 涂层致密无裂纹, 抗氧化性能最佳。在 1 500 °C 等温氧化测试显示, SiC/Si-Al₂O₃-mullite 复合涂层比单一的 SiC 涂层抗氧化性能有明显提高, 1 500 °C 等温氧化 75 h 试样失重为 4.6%。涂层试样失重的主要原因是涂层中产生了不可愈合的孔隙缺陷。

关键词: 炭/炭复合材料; 涂层; 氧化; 原位法; 莫来石

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Abstract: A Si-Al₂O₃-mullite oxidation protective coating was prepared on SiC coated carbon-carbon (C/C) composites by in-situ formation using Si and Al₂O₃ as raw materials in an oxidation atmosphere. The effects of the Al₂O₃ content on the phase component, microstructures, and oxidation-resistance property of the Si-Al₂O₃-mullite coating were studied. Results show that the coating is dense and composed of Si, mullite, and Al₂O₃ when the content of Al₂O₃ is 30 wt%-40 wt%. The oxidation test indicates that the SiC/Si-Al₂O₃-mullite coating can protect C/C composites from oxidation in air for 75 h at 1 500 °C with a weight loss of 4.6%, which shows that the anti-oxidation ability of the SiC/Si-Al₂O₃-mullite coating has obviously been improved as compared with that of single-layer SiC coating. The weight loss of SiC/Si-Al₂O₃-mullite coated C/C composites is primarily due to the formation of holes on the coating surface.

Key words: C/C composites; coatings; oxidation; in-situ formation method; mullite

炭/炭(C/C)复合材料具有诸多优异的高温力学性能, 特别是其力学性能随温度升高不降反升, 因而被广泛应用于航空、航天领域^[1-2]。然而 C/C 复合材料在 500 °C 以上会迅速氧化^[3], 最终会导致灾难性的破坏。因此, 解决 C/C 复合材料高温氧化防护问题是其作为高温结构材料应用的关键。在材料表面制备抗氧化涂层是解决 C/C 复合材料高温氧化的有效办法。其中, SiC 涂层不仅具有良好的抗氧化效果, 而且和 C/C 复合材料具有很好的物理化学相容性, 因而被广泛应用^[4]。但是由于 SiC 材料和 C/C 复合材料存在热膨胀系数不匹配问题,

单层 SiC 涂层有产生裂纹或开裂的倾向, 限制了 SiC 涂层的实际防护能力^[5]。为了进一步提高 C/C 复合材料的抗氧化性能, 就必须设计出能满足 C/C 复合材料涂层要求的复合涂层。如采用包埋法制备的 SiC-CrSi₂^[6] 和 MoSi₂-SiC-Si^[7] 等涂层体系。然而采用包埋法将以上涂层体系应用于具体复杂的 C/C 工件时, 由于包埋法制备外涂层温度较高(>2 000 °C), 并且外涂层材料与 SiC 内涂层材料热膨胀系数差异过大, 涂层中难以避免存在微裂纹, 高温下氧气可以通过微裂纹渗入, 导致 C/C 基体被氧化。因此, 研究新的制备工艺显得很重要。

mullite 为一种铝硅酸盐矿物(基本组分为 SiO₂ 和 Al₂O₃), 具有耐火度高和抗热震性好等性质, 是理想的高级耐火材料。mullite 与 SiC 的

收稿日期:2007-12-27; 修订日期:2008-03-24

基金项目:国家自然科学基金(90716024)

通讯作者:李贺军 E-mail:lihejun@nwpu.edu.cn

热膨胀系数接近,被常常用来作为 SiC 的保护涂层^[8],因而 mullite 体系涂层可以为 C/C 复合材料提供有效的高温抗氧化保护。原位法是制备抗氧化涂层一种新方法^[9],该方法工艺简单,制备温度低,有望弥补包埋法的不足。因此本次研究工作在已制备有 SiC 内涂层的 C/C 复合材料表面涂刷 Si 和 Al₂O₃,在氧化气氛中原位生成具有 mullite 相的 SiC/Si-Al₂O₃-mullite 复合涂层。重点研究了不同 Al₂O₃ 含量等工艺因素对涂层的物相组成、微观形貌及抗氧化性能的影响,为 C/C 复合材料 mullite 抗氧化涂层体系的研究提供了一定的基础。

1 实验

将密度为 1.79 g/cm³ 的 2D-C/C 复合材料切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的块状小试样,并用砂纸打磨棱角,超声波清洗后烘干。以 65%~85%(质量含量,下同)的 Si 粉,5%~20%的 C 粉和 5%~15%的 Al₂O₃ 粉(分析纯,均为 300 目)作为包埋粉料,采用包埋法在 C/C 试样表面制备出 SiC 内涂层,具体工艺见文献^[10]。将分析纯的 Si, Al₂O₃ 粉(均≥500 目)分别按 4 种不同比例混合(见表 1),加入适量无水乙醇和粘结剂调配成黏度适当的料浆,用磁力搅拌器搅拌 1 h 左右直到均匀。把料浆涂刷于制备的 SiC 内涂层表面,烘干后在氩气保护下 1 400~1 500 °C 高温烧结 20~60 min。将烧结好的试样放入高温炉中预氧化 1~4 h,得到所需涂层。Si 在 700 °C 下就开始与氧发生氧化反应;参考 SiO₂-Al₂O₃ 系统的相图^[11],确定涂层的预氧化温度为 1 400~1 450 °C。过高的预氧化温度下, SiC 内涂层难以对 C/C 复合材料提供有效保护。

表 1 不同 Al₂O₃ 含量

Table 1 Different Al₂O₃ contents

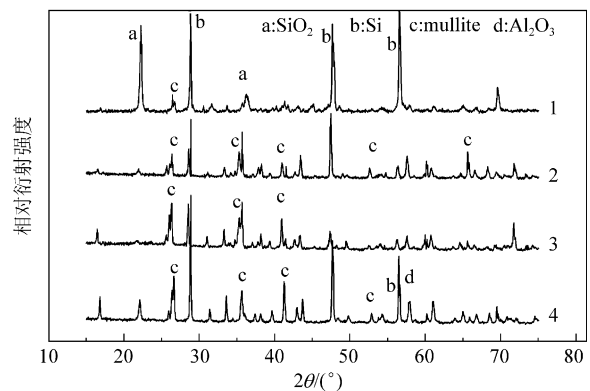
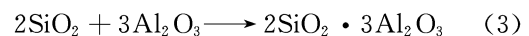
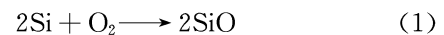
序号	1	2	3	4
Al ₂ O ₃ 含量/%	20~30	30~40	40~50	50~60

把制备好涂层的试样放置于恒温管式高温炉中,在 1 500 °C 静态空气中测试试样的抗氧化性能。氧化一定时间后把试样取出,冷却到室温,然后用分析天平(精度±0.1 mg)测试试样的质量。按试样氧化前后的失重率评价涂层抗氧化能力的优劣。用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪测试涂层的物相组成;利用 JSM-6460 型扫描电镜观察涂层氧化前后的微观形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 不同 Al₂O₃ 含量及预氧化时间对涂层物相组成的影响

图 1 为预氧化一定时间后不同 Al₂O₃ 含量制备的涂层表面 X 射线衍射图谱。外涂层在预氧化的过程中会发生如式(1)~式(3)的化学反应。当 Al₂O₃ 含量为 20%~30%时,主衍射峰为 Si 和 SiO₂, Al₂O₃ 含量过低而导致 mullite 衍射峰很微弱。随着 Al₂O₃ 含量增加到 30%~40%,使得 mullite 衍射峰开始增强,表明涂层中 Si 氧化为 SiO₂ 后可以和 Al₂O₃ 充分反应生成 mullite,这说明 Al₂O₃ 含量的增加有利于 mullite 相的形成。继续增加 Al₂O₃ 含量, Si 衍射峰有所减弱,但涂层中始终存在着明显的 Si 衍射峰。游离态的 Si 可以在高温下熔融密封裂纹,同时氧化后生成的 SiO₂ 也会继续起到填封裂纹和缺陷的作用^[12],这对涂层的抗氧化是有利的。图 2 是 Al₂O₃ 含量为 30%~40%时,不同预氧化时间制备的涂层表面 X 射线衍射图谱。当预氧化时间为 1 h,涂层主要以 Si, SiO₂ 和 Al₂O₃ 三相组成, mullite 的衍射峰较弱,表明涂层中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 在 1 h 的氧化时间内来不及反应生成 mullite。当预氧化时间延长到 4 h,涂层衍射峰以 mullite 和 Si 为主,表明 4 h 的预氧化时间足以使反应进行生成 mullite。但是预氧化时间不能过长。过长的氧化时间会造成 C/C 复合材料基体的一些氧化。



1—Al₂O₃ 含量 20%~30%; 2—Al₂O₃ 含量 30%~40%; 3—Al₂O₃ 含量 40%~50%; 4—Al₂O₃ 含量 50%~60%

图 1 不同 Al₂O₃ 含量制备的涂层表面 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of coatings prepared with different Al₂O₃ contents

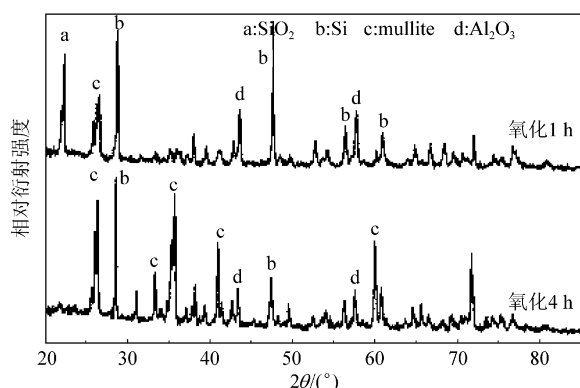


图2 不同预氧化时间制备的涂层(Al_2O_3 含量为30%~40%)表面X射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of coatings (Al_2O_3 content is 30%~40%) prepared with different pre-oxidation time

2.2 不同 Al_2O_3 含量对涂层微观形貌的影响

不同 Al_2O_3 含量预氧化 4 h 后制备的涂层的微观形貌如图 3 和图 4 所示。图 3(a)和图 4(a)是 Al_2O_3 含量为 20%~30% 时制备的涂层,从照片中可以看出涂层的表面不平整,并且有微孔。这是因为在涂层烧结时,过高的 Si 含量导致涂层中的颗粒发生聚集,从而导致料浆组分分布不均匀。当 Al_2O_3 含量为 30%~40% 时,涂层变得光滑并且致密(图 3(b)、图 4(b))。图 3(c)、图 4(c)中

Al_2O_3 含量继续增加,高比例的 Al_2O_3 破坏了液态 Si 相的连续性,进一步削弱了 Si 相缓解热应力的能力,导致涂层裂纹的形成,这对涂层的抗氧化性能不利。当 Al_2O_3 含量为 50%~60% 时,所制备的涂层存在较多裂纹,甚至不能完全覆盖内涂层(图 3(d)、图 4(d)),这是由于过量的 Al_2O_3 导致外涂层与内涂层热膨胀系数差异很大。

对 Al_2O_3 含量为 30%~40% 的涂层断面进行元素线扫描能谱分析(图 5)。可见,包埋法制备的内涂层与基体界面处, Si 元素与 C 元素浓度呈梯度过渡,这样的分布减轻了涂层与基体热膨胀系数不匹配的影响,有利于增加涂层的抗热震能力。在外涂层区域, Al 元素和 O 元素浓度明显增加且呈均匀分布。

2.3 不同 Al_2O_3 含量对涂层抗氧化性能的影响

图 6 为制备的带涂层试样在 1500 °C 静态空气中的等温氧化失重曲线。由图可见,单一的 SiC 涂层试样在 1500 °C 下失重速率较大,氧化 18 h 涂层试样失重已超过 20%。制备的 SiC/Si- Al_2O_3 -mullite 复合涂层比单一的 SiC 涂层抗氧化能力有显著提高。当 Al_2O_3 含量为 30%~40% 时,涂层的抗氧化能力最佳,1500 °C 试样氧化 75 h 失重率仅为 4.6%。而当涂层试样氧化时间超过 75 h,氧化失重速率迅速加快,涂层开始失效。

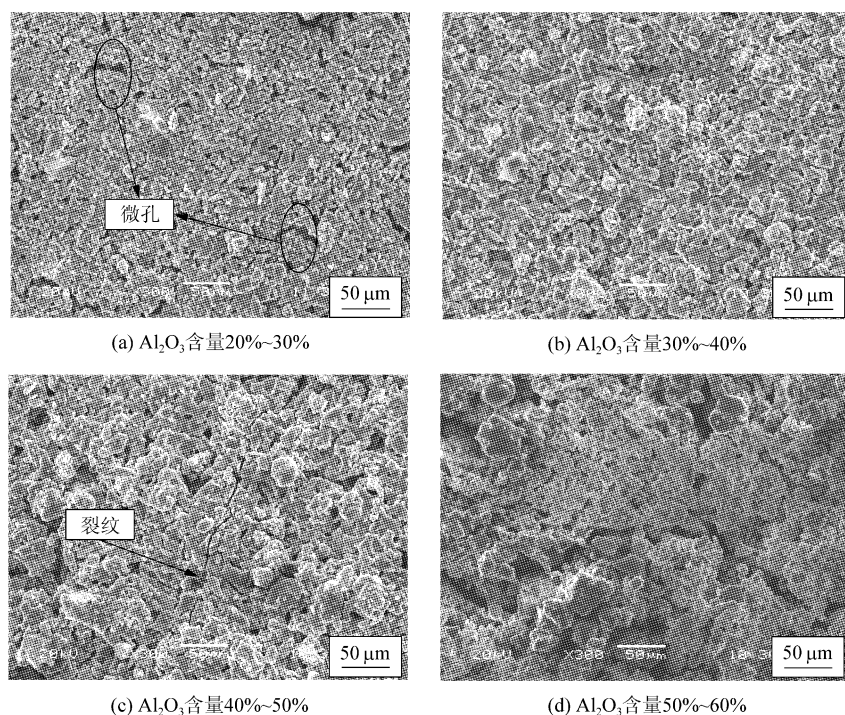


图3 不同 Al_2O_3 含量制备的涂层的微观表面形貌

Fig. 3 Surface SEM micrographs of coatings prepared with different Al_2O_3 contents

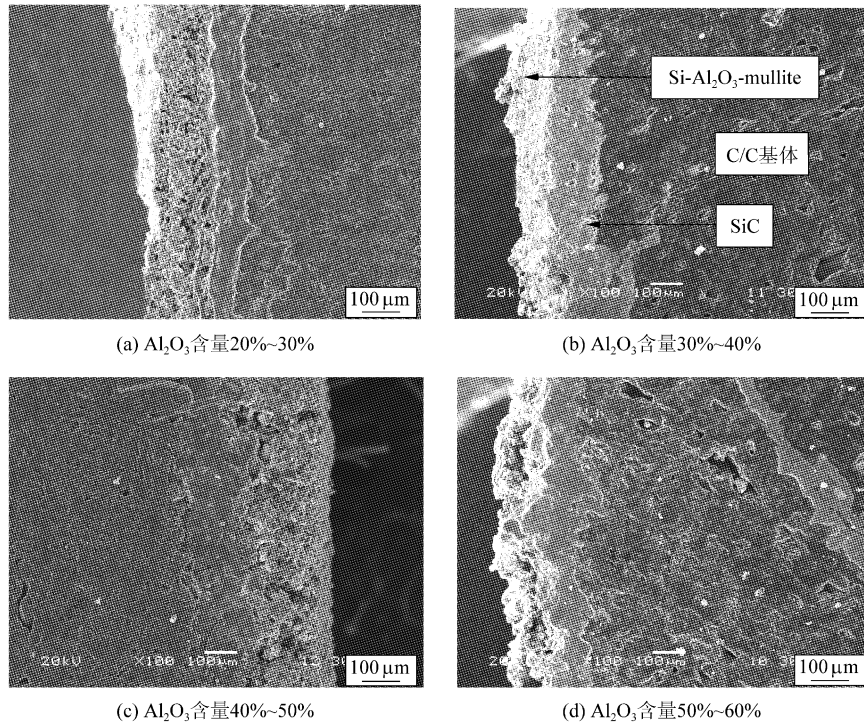


图 4 不同 Al₂O₃ 含量制备的涂层的微观断面形貌

Fig. 4 Cross-section SEM micrographs of coatings prepared with different Al₂O₃ contents

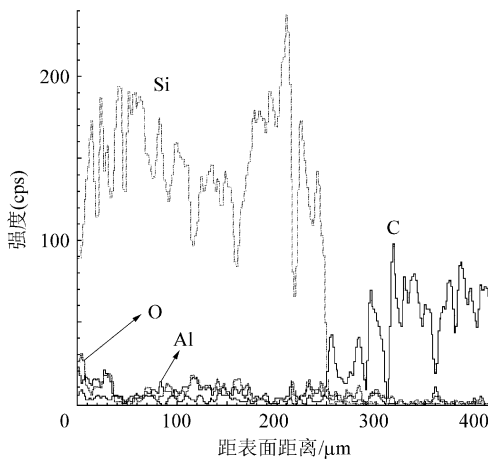
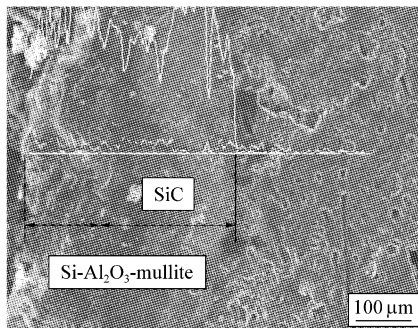


图 5 涂层试样 (Al₂O₃ 含量为 30%~40%) 断面元素线扫描能谱

Fig. 5 Cross-section element line scanning pattern of coatings (Al₂O₃ content is 30%~40%)

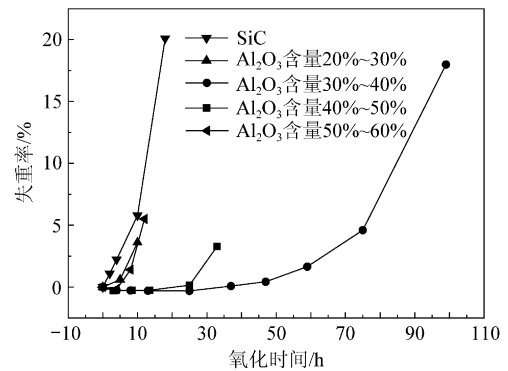
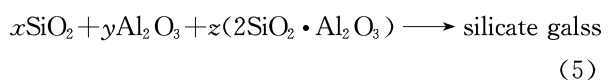
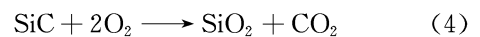


图 6 不同 Al₂O₃ 含量制备的涂层试样在 1 500 °C 静态空气中等温氧化失重曲线

Fig. 6 Isothermal oxidation curves of coatings prepared with different Al₂O₃ contents at 1 500 °C in air

2.4 涂层的抗氧化机理及失效原因

图 7 为 Al₂O₃ 含量为 30%~40% 制备的复合涂层氧化后试样的表面微观形貌, 可见, 涂层氧化后表面明显有一层玻璃态物质, 该物质是以 SiO₂ 为主的硅酸盐玻璃。硅酸盐玻璃的形成依赖式(1)、式(2)、式(4)和式(5)的反应。



只有当 SiO₂ 含量足够多时, SiO₂ 才可能将 Al₂O₃ 和 mullite 溶解, 形成硅酸盐玻璃熔体。因此, 在氧化初期, 试样表面的玻璃应该以 SiO₂ 为主。当 SiO₂ 玻璃开始形成后, 试样表现为增重特征, 这也与图 6 的失重曲线结果一致(0~25 h)。此时 SiO₂ 起到愈合涂层中裂纹以及孔隙的作用, 涂层对基体能起到有效的保护, 试样的氧化失重也逐渐趋于平衡状态。涂层试样氧化主要由以下几个过程所决定。①O₂ 扩散穿过 SiO₂ 和硅酸盐玻璃层向 Al₂O₃-mullite/SiC 界面迁移; ②O₂ 通过涂层缺陷向涂层/基体界面快速迁移; ③Al₂O₃-mullite/SiC 界面处 O₂ 与 SiC 反应; ④在涂层/基体界面处, O₂ 与 C 发生氧化反应。当氧化受过程①控制时, O₂ 在 SiO₂ 和硅酸盐玻璃层中的体扩散速度决定了 C/C 复合材料的氧化失重速率, 由于 O₂ 在 SiO₂ 玻璃中的扩散系数极小, 将使涂层获得最有效的抗氧化效果。如果涂层试样的氧化受过程②控制, 由于 O₂ 在涂层缺陷处的扩散系数显著地大于 O₂ 在 SiO₂ 玻璃中的扩散系数, 因此 O₂ 向基体的扩散通量增大, 材料的氧化失重速率加快, 不过涂层仍然具有一定的氧化防护作

用。过程③的反应是氧化增重过程; 如果材料的氧化受 C 的氧化反应控制时, 即过程④发生时涂层对 C/C 复合材料的氧化不具有保护作用。

观察带有涂层试样氧化 25 h 后的微观形貌(图 7(a)), 发现表面生成的玻璃相对涂层中的裂纹能够有效的愈合。因此, 这种裂纹对涂层的抗氧化性能影响不大。但是, 经过长时间的氧化后, 由于 SiO₂ 玻璃的气化作用, 这种保护膜逐渐减少, 到一定时候, 难以完全封填缺陷, 导致 O₂ 通过涂层晶界和涂层中的缺陷扩散而进入基体, 和 C 发生反应, 从而产生气体(CO 或 CO₂ 等)。这些气体产生后将通过涂层逸出, 导致玻璃表面产生气泡。从图 7(b)可以看出涂层表面气体逸出后在涂层表面留下小孔隙以及一些未逸出的大气泡, 当大气泡破裂后, 将在涂层表面留下很难愈合的孔隙, 这种孔隙的形成将导致涂层的失效。因此, 综合以上分析结果, 涂层试样失重的主要原因是涂层中形成了不可愈合的孔隙, 而这种孔隙的形成则是由于玻璃氧化膜随时间延长而不断气化挥发后不能愈合涂层固有缺陷造成的。而如何提高 SiC/Si-Al₂O₃-mullite 涂层的高温稳定性, 有待进一步的研究。

3 结 论

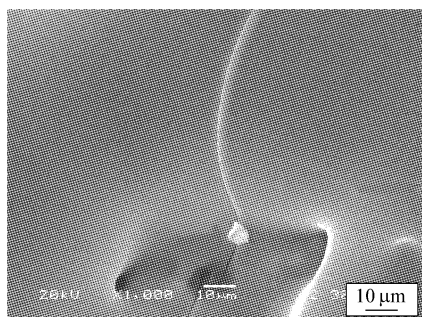
(1) 涂刷一定比例 Si 和 Al₂O₃, 可以在氧化气氛中原位生成 Si-Al₂O₃-mullite 外涂层。

(2) 当 Al₂O₃ 含量为 30%~40%, 预氧化时间为 4 h 时, 制备的 SiC/Si-Al₂O₃-mullite 复合涂层具有较致密的结构和良好的抗氧化性能, 在 1 500 °C 温度下氧化 75 h 试样失重为 4.6%。

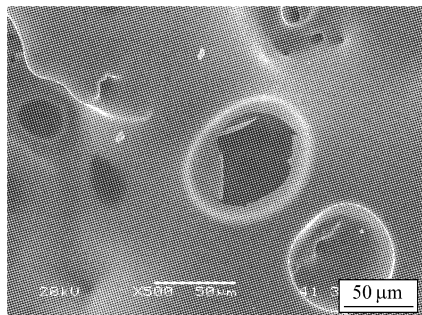
(3) 涂层氧化形成的玻璃膜具有自愈合裂纹的作用, 涂层试样失重的主要原因是因为涂层中产生了不可愈合的孔隙缺陷。

参 考 文 献

- [1] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79-80.
Li Hejun. Carbon/carbon composites[J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 79-80. (in Chinese)
- [2] Sheehan J E, Buesking K W, Sullivan B J. Carbon-carbon composites[J]. Annu Rev Mater Sci, 1994, 24: 19-44.
- [3] 毕燕洪, 罗瑞盈, 李进松, 等. 预制体结构对炭/炭复合材料氧化行为的影响[J]. 航空学报, 2006, 27(6): 1217-1222.
Bi Yanhong, Luo Ruiying, Li JinSong, et al. Effect of preform architectures on oxidation behaviors of carbon/carbon composites[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2006, 27(6): 1217-1222. (in Chinese)



(a) 氧化25 h



(b) 氧化75 h

图 7 涂层试样(Al₂O₃ 含量为 30%~40%) 在 1 500 °C 静态空气氧化不同时间的微观表面形貌

Fig. 7 Surface SEM micrographs of coatings (Al₂O₃ content is 30%~40%) after oxidation at 1 500 °C for different times

- [4] 王标, 李克智, 李贺军, 等. 包埋浸渗/气象沉积两步法在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层[J]. 无机材料学报, 2007, 22(4): 737-741.
Wang Biao, Li Kezhi, Li Hejun, et al. SiC coating prepared by a two-step technique of pack cementation and CVD on carbon/carbon composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(4): 737-741. (in Chinese)
- [5] 曾燮榕, 杨峥, 李贺军, 等. 防止 C/C 复合材料氧化的 MoSi₂/SiC 双相涂层系统的研究[J]. 航空学报, 1997, 18(4): 427-431.
Zeng Xierong, Yang Zheng, Li Hejun, et al. Investigation of oxidation protection system of MoSi₂/SiC coating for carbon/carbon composites[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 1997, 18(4): 427-431. (in Chinese)
- [6] Fu Q G, Li H J, Li K Z, et al. Effect of SiC whiskers on the microstructure and oxidation protective ability of SiC-CrSi₂ coating for carbon/carbon composites[J]. Material Science and Engineering: A, 2007, 445-446: 386-391.
- [7] Fu Q G, Li H J, Li K Z, et al. SiC whisker-toughened MoSi₂-SiC-Si coating to protect carbon/carbon composites against oxidation[J]. Carbon, 2006, 44(9): 1866-1869.
- [8] Ferraris M, Salvo M, Smeacetto F. Cordierite-mullite coating for SiC_f/SiC composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(13): 2343-2347.
- [9] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. Oxidation resistant yttrium silicates coating for carbon/carbon composites prepared by a novel in-situ formation method[J]. Ceramics International, 2007, 33(5): 887-890.
- [10] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. Influence of the preparation temperature on the phase, micro-structure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites[J]. Carbon, 2004, 42(8-9): 1517-1521.
- [11] 徐平坤. 耐火材料新工艺技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 34.
Xu Pingkun. New technology of refractories[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 34. (in Chinese)
- [12] Zhang Y L, Li H J, Fu Q G. A Si-Mo oxidation protective coating for C/SiC coated carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2007, 45(5): 1130-1133.

作者简介:

全珂(1983—) 男, 硕士研究生。主要研究方向: C/C 复合材料抗氧化涂层。

E-mail: ttkk1983@126.com

李贺军(1957—) 男, 博士, 教授, 博士生导师。主要研究方向: C/C 复合材料制备工艺、理论及其计算机过程仿真与专家系统、组织性能、抗氧化等。

E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn

(责任编辑: 蔡斐)