

液相法制备 C/C 抗氧化涂层的液相铺展研究

成来飞 张立同

(西北工业大学403教研室, 西安, 710072)

INVESTIGATION OF LIQUID SPREADING OUT IN THE PREPARATION OF OXIDATION PROTECTION COATING FOR C/C BY LIQUID REACTION-FORMATION METHOD

Cheng Laifei, Zhang Litong

(Faculty 403, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072)

摘要 液相铺展是液相法制备 C/C 抗氧化涂层的前提和基础。研究结果表明,采用快速升温
和梯度涂覆工艺和在液相涂层材料中加入小颗粒的固相质点能有效地促进液相涂层材料在
C/C基体上的铺展过程,液相和固相材料的克分子比对涂层的性能影响很大。

关键词 C/C 抗氧化涂层 液相铺展

中图分类号 TB323

Abstract Liquid spreading out is very necessary in the preparation of oxidation protection coat-
ing for carbon-carbon composites by liquid reaction-formation method. The results in this paper
show that adding solid particles in the coating slurry, gradient coating and then rapid heating
can help liquid to bring about liquid spreading out on the carbon-carbon substrates. The gram
molecule ratio of liquid to solid is important to the coating properties.

Key words carbon-carbon liquid spreading out oxidation protection coating

涂层抗氧化 C/C 不仅已成功地应用于飞机刹车盘和航天飞机热防护系统,而且已开始
在航空发动机热端部件上应用尝试^[1]。液相反应生成法(LRF),简称液相法,是一种全新的
C/C 抗氧化涂层制备方法。与其它涂层制备方法相比,这种方法具有设备工艺简单,制备温
度低、时间短,对基体强度影响小,界面结合强度高、抗热震性能好,涂层具有裂纹自愈合功
能等特点^[2]。液相铺展在液相法制备 C/C 抗氧化涂层过程中有3个作用:一是使制备的涂层
连续而均匀;二是使涂层完全致密以阻止氧化初期玻璃封填层未形成时基体的氧化;三是促
进涂层材料之间的反应以降低涂层制备温度。在氧化过程中,未参与液相反应的液相材料在
发生氧化反应的同时与涂层中的其它组份反应生成具有一定自愈能力的玻璃封填层。不论
液相材料与 C/C 基体是否润湿,液相材料粉体都可能在熔化前因烧结收缩而使涂层与基体
剥离。因此液相铺展是液相法的前提和出发点,对影响液相铺展的因素进行系统研究是十分
必要的。

1 实验设备和材料

所用实验设备是自行研制的高温高真空界面性能实验仪,真空度 1.3×10^{-2} Pa,使用温
度1 600 ,能对液相铺展过程进行适时观察^[3]。所用涂层材料有 Si 粉, Mo 粉, Ni 粉, Al

粉和 Ti 粉,所有粉体的纯度都在99.5%以上。基体材料是2D-C/C,密度为1.5左右。为了考察复合涂层制备过程中的液相铺展,先在 C/C 基体上沉积一层 SiC,再研究液相在 SiC 上的铺展情况。厚50 μm 的 SiC 层是用 Ar, H 和 MTS 在常压 CVD 条件下得到的^[4]。

2 实验结果与讨论

2.1 工艺因素的影响

不论液相材料与基体是否润湿,涂覆的涂层材料粉体在熔点附近都将首先发生烧结收缩和液相聚集,这将导致涂层的不均匀性。液相在发生收缩和聚集的同时与涂层中的固相组份反应使液相的含量迅速减少,即使液相材料与基体是润湿的,润湿过程也会因液相量少或者不能发生,或者局部发生,这将导致涂层与基体的局部或大部剥离。实际上,涂层制备结束时要求涂层中的液相含量控制在尽可能低但又使涂层完全致密的水平。因此,保证液相铺展的关键是控制液相的收缩和聚集。

对于 Si 等与基体润湿的液相材料,影响铺展的工艺因素有两个:一是升温工艺;二是涂覆工艺。抑制液相收缩和聚集,促进液相铺展最有效的工艺途径是提高升温速度,因为当温度很快越过熔点时,液相来不及收缩和聚集铺展过程便开始了。实验结果表明:保证液相完全铺展的最低升温速度是100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用多次涂刷,涂层内侧液相材料含量低而外侧高的涂覆工艺也能有效促进液相的铺展,因为内侧液相成份低固相成份高可以减小收缩,而外侧液相成份高引起的收缩可以通过成份梯度得到缓解,液相铺展后向涂层内侧迁移并与固相组份反应。为了保证铺展所需的液相量,可以在外层涂上一层纯液相材料。当然梯度涂覆工艺只有与快速升温工艺结合才能收到良好效果。图1是采用快速升温 and 梯度涂覆工艺得到的铺展良好的 Si-Mo 涂层。

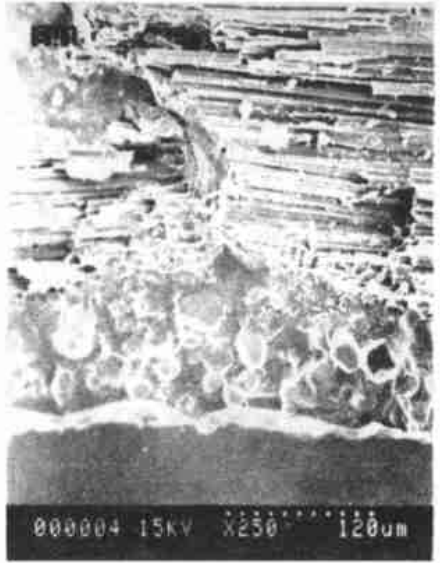


图1 C/C 上铺展良好的 Si-Mo 涂层

2.2 涂层材料的影响

Al 在真空900 $^{\circ}\text{C}$ 以下与 C/C 基体是不润湿的,原因是 Al 液表面存在氧化膜;900 $^{\circ}\text{C}$ 以上由于 Al 液与氧化膜发生反应而使氧化膜消失,Al 液与 C/C 基体又是润湿的且存在碳化物反应。因此 Al 液可以做为制备涂层的液相材料,但其液相铺展必须克服900 $^{\circ}\text{C}$ 以下与基体不润湿的问题。即使采用快速升温 and 梯度涂覆工艺,熔点以上900 $^{\circ}\text{C}$ 以下由于不润湿,铺展的 Al 液也会后退聚集成一个个液滴分布于基体表面;900 $^{\circ}\text{C}$ 以上,由于 Al 液与基体和涂层中的其它组份反应及向基体中的渗透,液相铺展即使发生也是有限的,因此保证 Al 液的铺展只有工艺措施还不够。在 Al 粉中加入适量 Ti 粉能确保涂层的铺展,因为在涂层制备过程中 Ti 粉总是以固相质点存在的,而固相质点的存在起到了增加界面能和隔离 Al 粉的作用,从而阻止了 Al 液的聚集。图2是铺展良好的 Al-Ti 涂层。

实际上,液相法制备涂层的过程中总是液-固二相共存的,固相对液相的铺展起促进作用。从加快反应速度、促进液相铺展和提高涂层性能的角度讲,固相材料的颗粒度越小越好,而液相材料的颗粒度允许适当粗一些。实验结果表明,用75 μm 的 Mo 粉制备的 Si-Mo 涂层在

1600 只能工作30h左右, 而用3L的Mo粉制备的Si-Mo涂层在同样的温度下可以工作90h以上。

2.3 基体材料的影响

单一的制备方法很难获得高性能的防氧化涂层, 需要与其它涂层制备方法结合使用, 液相法也不例外。液相法适合于制备封填层, 而CVD适合于制备中间层, 因此研究液相在CVDSiC上的铺展具有代表性。在C/C基体上铺展所需的液相量除了与固相反应和残留的部分外, 还有向基体中渗透和与基体反应的部分, 而在CVDSiC上铺展所需的液相量只有前一部分。在C/C基体上制备Si-Mo涂层所需的Si和Mo的克分子比为3.5; 而在CVDSiC上制备Si-Mo涂层所需的Si和Mo的克分子比为3.0, 涂层铺展后这两种情况都有一部分Si在以后的保温过程中因挥发而消耗掉。涂层的液相含量高虽然有利于液相的铺展, 但对涂层的高温使用寿命不利。图3是在CVDSiC上铺展良好的Si-Mo涂层。在制备温度下液相材料与基体的润湿角小于60°是制备涂层的必要条件, 只有这样的润湿条件才能保证足够的界面结合强度。实验结果表明: 无论是在C/C基体还是在CVDSiC表面, Si(1450)和Al(1350)都满足这样的条件, 因而可以用来制备涂层; 而Ni无论在C/C基体还是在CVD-SiC表面都不满足这样的条件, 因而不能用来制备涂层。

参 考 文 献

- 1 Strife J R, Sheehan J E. Ceramic coatings for carbon-carbon composites. *Ceramic Bulletin*, 1988, 67(2): 369- 374
- 2 成来飞, 张立同, 韩金探. 碳-碳复合材料防氧化涂层制备新工艺——液相反应生成法. *高技术通讯*, 1992, 2(9): 4- 7
- 3 成来飞, 张立同, 张堪. 金属和陶瓷之间润湿角的测定方法. *宇航材料工艺*, 1988, 18(5): 49- 55
- 4 Jima M, Hasegawa M, Chemical vapor deposition of SiC layers from a gas mixture of $\text{CH}_2\text{SiCl}_2 + \text{H}_2 + \text{Ar}$. *Thin Solid Films*, 1990, 186: L39- L45

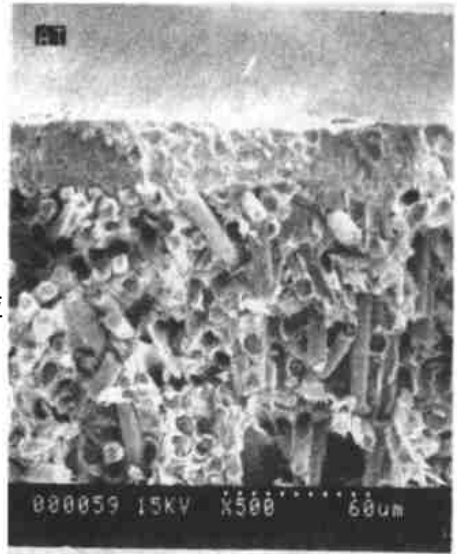


图2 C/C上铺展良好的Al-Ti涂层

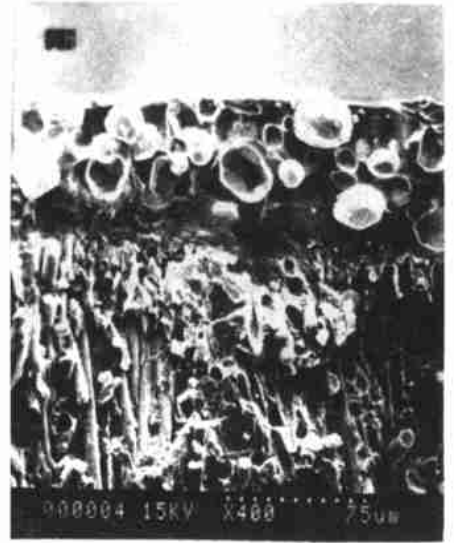


图3 CVDSiC上铺展良好的Si-Mo涂层