

沉积温度对水热电泳沉积硅酸锆 涂层显微结构和性能的影响

刘 佳, 曹丽云, 黄剑锋, 辛 宇, 吴建鹏

(陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 以硅酸锆粉体为原料, 异丙醇为溶剂, 采用水热电泳沉积法在 C/C-SiC 复合材料基体表面制备了硅酸锆外涂层。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)对涂层的晶相结构和微观形貌进行表征。研究了沉积温度对硅酸锆涂层沉积量及显微结构的影响, 及不同沉积温度下涂层的沉积动力学, 同时测试了涂层的抗氧化性能。结果表明: 在 353~413K 范围内, 水热沉积温度对涂层的显微结构有较大影响; 涂层的沉积量随温度升高而增加; 涂层的沉积规律受硅酸锆带电粒子扩散迁移所控制; 涂层的沉积活化能为 25.45kJ/mol; 所制备的涂层试样在空气中氧化 25h 后, 失重率小于 2%。

关键词: 硅酸锆; 水热电泳沉积; 碳/碳复合材料; 沉积动力学

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2011.6.006

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2011)06-0030-06

C/C 复合材料具备优异的物理性能, 如高强度重量比、低热膨胀系数和良好的抗热震性能。因此, C/C 复合材料被广泛应用于制造航空航天器涡轮发动机^[1]。然而, C/C 复合材料在高于 450℃ 易被迅速氧化, 从而限制了其在有氧环境下的使用^[2]。涂层技术被认为是能够有效解决 C/C 复合材料氧化问题的方法之一^[3-9]。由于 SiC 自身与 C/C 复合材料具有优异的物理化学相容性, 因此 SiC 被广泛用于内涂层的制备。由于单一的 SiC 涂层不能对 C/C 基体提供有效的保护, 因而复合涂层成为当前的研究热点。硅酸锆材料具有较高的熔点(2250℃)、低的热导率(1300℃为 1.68W/m·℃), 同时与 SiC 有良好的匹配性, 这些特性使得硅酸锆作为高温热障/热防护涂层材料具有良好的应用前景^[10]。为了更好地发挥硅酸锆外涂层的抗氧化性能, 涂层的制备技术至关重要。因此, 采用低温、低成本的涂层制备技术获得致密和结合力良好的涂层, 对于提高 C/C

复合材料抗氧化能力和拓展 C/C 复合材料高温应用范围具有重大的意义。

为此, 本实验采用水热电泳沉积方法在 C/C-SiC 基体表面制备了 ZrSiO₄ 高温抗氧化涂层。研究了沉积温度对 ZrSiO₄ 涂层显微结构的影响, 讨论了涂层的沉积动力学并对涂层的抗氧化性能进行了测试。

1 实验

1.1 涂层制备

1.1.1 基体的制备及预处理

复合材料 CVI 2D-C/C, 密度 1.7g/cm³。材料均制成 10mm × 10mm × 10mm 大小的立方体。先用 240# 砂纸打磨 C/C 表面并磨去尖角, 再用 600# 砂纸打磨抛光, 并用无水乙醇在超声波清洗器中洗净, 然后置于 80℃ 烘箱中烘干备用。

1.1.2 ZrSiO₄ 外涂层的制备

称取化学纯硅酸锆 4.5g, 将其悬浮于 150mL 异丙醇中, 先磁力搅拌 24h, 再用超声振荡 15min, 然后加入 0.1g 碘, 再磁力搅拌 24h, 制成 ZrSiO₄ 悬浮液(悬浮液浓度 $C = 30\text{g/L}$, 碘浓度 $C = 0.7\text{g/L}$)。选用 C/C-SiC 复合材料作为沉积基体, 采用包埋法在 C/C 基体表面制备 SiC 涂层, 其具体制备工艺参照文献^[11]。超声波清洗 10min(功率为 200W)后于

收稿日期: 2010-12-24; 修订日期: 2011-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(51072108); 陕西省教育厅科研计划项目资助基金(2010JK444); 陕西科技大学研究生创新基金。

作者简介: 刘佳(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事高温抗氧化涂层方面的研究, (E-mail) liu17621987@126.com。

通讯作者: 曹丽云, 博士, 教授, 主要从事高温抗氧化涂层方面的研究, (E-mail) cly408@163.com。

353K 烘干 3h 后备用。

将基体固定于水热电泳反应釜的阴极,阳极选用 10mm × 10mm × 30mm 石墨电极,阳极与 C/C-SiC 基体的间距是 3cm,将配好的悬浮液倒入反应釜内,控制水热釜的填充比为 70%,用生料带封口拧紧水热釜置于恒温烘箱中。将阳极接电源正极,阴极接电源负极,调恒压 200V,在 353 ~ 413K 内选取温度点、沉积时间 20min 进行水热电泳实验。沉积完成后取出试样,置于 353K 的恒温干燥箱内干燥后即得涂层试样。

1.2 涂层的表征

采用 Rigaku D/max 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析涂层表面的晶相组成。采用 JEOL JSM - 6390A 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的表面和断面形貌,NO.52873 型万分之一数显电子分析天平称量涂层的沉积质量,HGXL-10-17 箱式电阻炉测试涂层抗氧化性能。采用 DL-1000B 型电子拉力试验机测量涂层与基体的结合力。固定样品的黏结剂为环氧 E-7 胶。

1.3 抗氧化性能测试

将所制备的涂层 C/C 样品进行 1500℃ 静态空气中的氧化实验。通过氧化质量损失 (Δm) 来评价涂层抗氧化能力的优劣。

$$\Delta m = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_0 为氧化前样品的质量 (g); m_1 为氧化后样品的质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为不同沉积温度下所制备涂层表面的 XRD 图谱。从图 1 可以看出:在 353 ~ 413K 沉积温度范围内,当 $2\theta = 20 \sim 55^\circ$ 时涂层出现了 $ZrSiO_4$ 的几个特征衍射峰,这与粉体的原始物相组成完全一致。 $ZrSiO_4$ 晶相衍射随沉积温度的升高逐渐增强。当沉积温度为 353K 时, $ZrSiO_4$ 晶相的衍射峰较弱,并且出现了 SiC 的衍射峰。这是由于沉积温度较低,外涂层较薄,从而内涂层被 X 射线探测到所致;当沉积温度升高到 373K, $ZrSiO_4$ 晶相衍射峰有所增强,SiC 的衍射峰消失;沉积温度升高到 393K 和 413K 时,又出现 SiC 衍射峰,沉积温度升至 413K 时, $ZrSiO_4$ 晶相衍射峰最强。这可能是由于沉积温度升高加速了离子的迁移和扩散速率,加快了涂层单位时间内沉积量,从而使涂层厚度增加所致。由此可见,涂层中 $ZrSiO_4$ 结晶度随沉积温度的升高而提高。

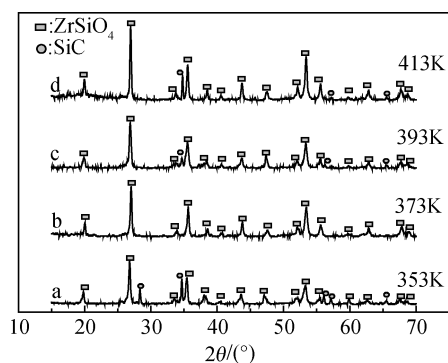


图 1 不同沉积温度下制备涂层的 XRD 谱

Fig. 1 Surface X-ray diffraction (XRD) pattern of the coatings deposited at different hydrothermal temperature

2.2 $ZrSiO_4$ 涂层的表面形貌

图 2 为不同沉积温度下制备 $ZrSiO_4$ 涂层的表面形貌。从图中可以看出,涂层表面均由 $ZrSiO_4$ 晶粒紧密堆积而成。当沉积温度为 353K 时,涂层比较疏松,并存在一些孔洞,涂层的致密性和均匀性较差,这是由于温度过低,水热压力小, $ZrSiO_4$ 晶粒不能最紧密堆积,导致涂层不均匀。随着沉积温度的升高,涂层的致密性和均匀性有很大改善,当沉积温度升高到 373K 时,涂层表面均匀而致密,没有发现孔洞及其他明显缺陷。然而继续升高沉积温度到 393K 时,发现涂层的均匀性和致密性明显下降,涂层表面出现了高低不平及脱落现象。当沉积温度升高至 413K 时,涂层表面出现了微裂纹,这与图 1 中 393K,413K 时出现 SiC 的衍射峰相吻合。这是由于在其他工艺因素不变的情况下,升高沉积温度, $ZrSiO_4$ 荷电颗粒的迁移和扩散速率加快,使涂层厚度增加;但温度升高,水热压力增大,产生应力, $ZrSiO_4$ 晶粒不能规则排列,造成涂层粗糙,产生波浪状的堆积,结合力变差,出现微裂纹。因此当温度为 373K 时制备出的 $ZrSiO_4$ 涂层致密且均匀。

2.3 $ZrSiO_4$ 涂层的断面形貌

图 3 是不同温度下制备的涂层断面形貌。从图中可以看出,采用水热电泳沉积法制备的 $ZrSiO_4$ 外涂层厚度大约在 100μm 左右。内外涂层界面之间结合紧密,无开裂和剥离现象,说明所制备的 $ZrSiO_4$ 外涂层与 SiC 内涂层之间具有良好结合力。当温度较低时(图 3a),外涂层较薄存在明显裂纹,这可能是由于制备温度较低,水热压力小,形成的涂层不致密所致。随着水热温度升高(图 3b),外涂层厚度有所增加,与内涂层结合良好,无明显裂纹,且涂层致密均匀。继续升高水热温度,外涂层厚度继续增加,图 3c 所示内外涂层之间出现高低不平现象,这与图 2c 中涂层表面形貌随温度升高出现波浪状堆积现

象相吻合,同时外涂层内出现裂纹。当温度升高至413K时(图3d),外涂层均匀性明显下降,出现了较大的裂纹。这是由于随着水热温度升高,扩散系数按指数规律增加,悬浮液中的带电微粒迅速扩散到基体表面进行反应,因而单位时间内沉积量过大,带电微粒不能规则排列。同时,水热压力随温度升高而增大,过大的水热压力导致涂层内部产生应力,这

两方面原因导致涂层不均匀内部出现裂纹。表1为不同水热温度下涂层结合强度测试结果。结果表明:涂层结合强度随水热温度的升高出现先增大后减小的趋势,这是由于水热温度过低或过高,涂层中出现微裂纹和应力所致(如图3)。因此,控制适宜的水热温度对得到均匀而致密的外涂层至关重要。

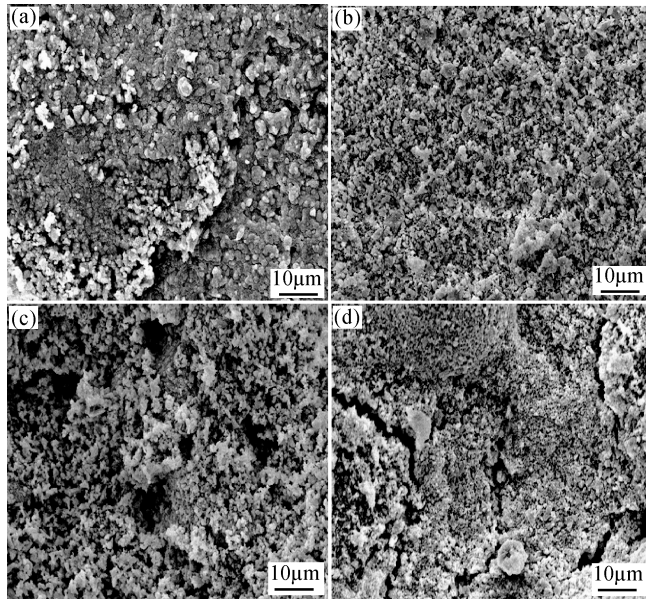


图2 不同温度下沉积的 $ZrSiO_4$ 涂层表面的 SEM 照片 (a)353 K;(b)373 K;(c)393 K;(d)413 K

Fig. 2 Surface SEM images of $ZrSiO_4$ coatings deposited at different hydrothermal temperature (a)353 K;(b)373 K;(c)393 K;(d)413 K

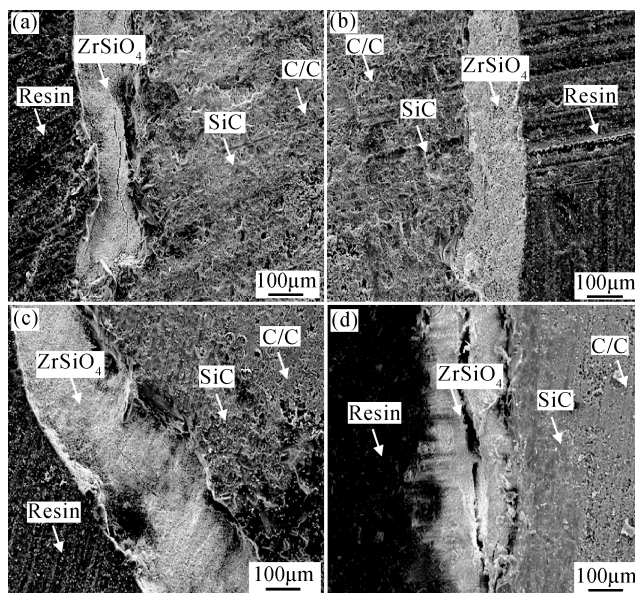


图3 不同温度下沉积的 $ZrSiO_4$ 涂层的断面 SEM 照片 (a)353 K;(b)373 K;(c)393 K;(d)413 K

Fig. 3 Scanning electron microscope (SEM) photographs of cross-section of $ZrSiO_4$ coatings deposited at different hydrothermal temperature (a)353 K;(b)373 K;(c)393 K;(d)413 K

表 1 不同水热温度下涂层结合强度测试结果

Table 1 Results of bonding strength test of coatings deposited at different hydrothermal temperature

Temperature/K	Bonding strength/MPa	Average bonding strength/MPa
353	8.6; 9.5; 13.3; 10.6	10.5
373	32.6; 30.5; 29.8; 28.6	30.38
393	20.6; 22.3; 19.2; 17.6	19.93
413	4.8; 5.2; 4.9; 5.3	5.05

2.4 涂层沉积量与沉积温度的关系

图 4 是水热沉积温度下涂层沉积量与时间的关系。从图 4 可以看出相同时间内沉积量随温度的增加而增加,这是因为温度升高会导致扩散系数按指数规律增加,溶液中的微粒能够更快的扩散到基体表面进行沉积,因而相应的沉积量增大。

图 5 是不同水热沉积温度下涂层沉积质量与时间二次方根的关系曲线。由图中可以看出,沉积量与沉积时间的二次方根符合线性关系。这说明 ZrSiO₄ 涂层沉积规律受 ZrSiO₄ 带电微粒的扩散迁移所控制(受扩散迁移控制时涂层沉积质量 $X = Cont \cdot \sqrt{D \cdot t}$,式中 D 为扩散系数, t 为时间^[12])。

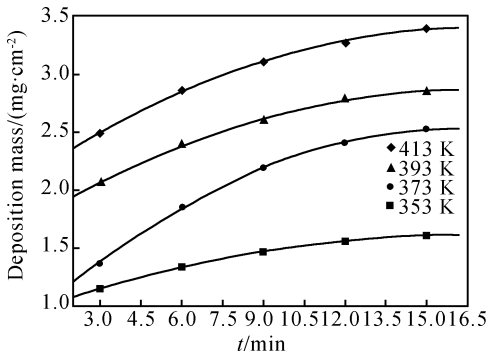


图 4 不同水热沉积温度下涂层沉积质量与时间的关系

Fig. 4 Deposition mass vs the deposition time at different hydrothermal temperature

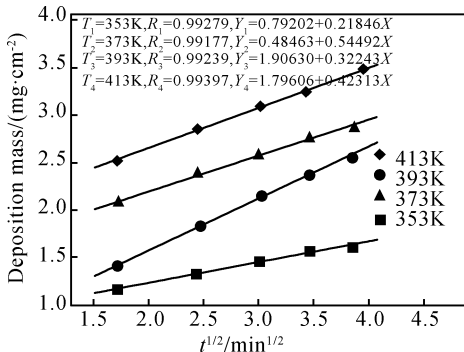


图 5 不同水热沉积温度下涂层沉积质量与时间二次方根的关系

Fig. 5 Deposition mass of the coatings as a function of the square root of the deposition time at different hydrothermal temperature

根据图 6 的实验数据,经过计算可以得到 $\ln K (K = X/t^{1/2})$,其中 X 为涂层沉积质量, t 为沉积时间与 $1/T (T$ 为沉积温度)的关系曲线,如图 6 所示。可以看出他们很符合 Arrhenius 关系。经过数据拟合, $\ln K$ 与 $1/T$ 之间存在线性关系,相关系数 $R = 0.99015$ 。

将 Arrhenius 关系 $D = D_0 \exp \frac{-E_a}{RT}$ (式中 D 为扩散速率; E_a 为沉积活化能; T 为沉积温度; K_0 和 R 为常数)代入涂层沉积质量关系式 $X = Cont \cdot \sqrt{D \cdot t}$,两边同时取自然对数,整理后可得 $\ln K = -\frac{E_a}{2RT} + \ln K_0$,由该式可知, $\ln K-1/T$ 曲线的斜率为 $-\frac{E_a}{2R}$,从而可计算得出采用水热电泳沉积法制备 ZrSiO₄ 涂层的沉积活化能 E_a 。经计算 E_a 为 25.45kJ/mol,低于一般化学反应的活化能(40 ~ 100kJ/mol)^[13]。这是由于在水热这种超临界流体条件下加快了介质中的传质速率,说明水热电泳沉积法可以有效地降低沉积活化能。

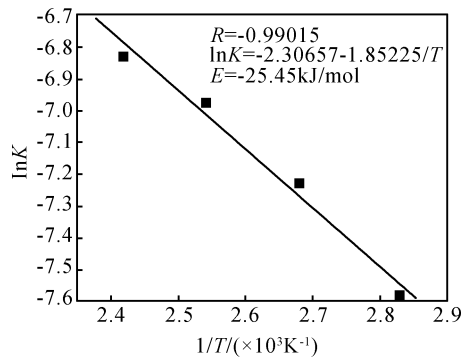


图 6 水热电泳沉积 ZrSiO₄ 涂层的 lnK-1/T 曲线

Fig. 6 Arrhenius curve of lnK as a function of 1/T

2.6 涂层的抗氧化性能分析

图 7 为不同温度下制备的涂层在 1773K 静态空气中的恒温氧化失重曲线。从图中可以看出:仅采用包埋法制备的 SiC 内涂层样品在

1773K 下氧化 8h 后,失重率达到 5.82%,说明单一的 SiC 涂层不能对 C/C 复合材料起到良好的保护作用。在 SiC 内涂层上沉积了 $ZrSiO_4$ 外涂层的 C/C 试样的抗氧化性能得到明显改善,373K 时制备的涂层抗氧化性能优于其他温度下制备的涂层,这是因为 373K 时制备的涂层均匀且致密,涂层表面和内部均无裂缝产生,内外涂层之间结合强度大。但是温度偏低(353K)或偏高(413K),都会造成涂层表面或内部出现微裂纹,温度偏高涂层内产生应力,降低内外涂层之间的结合强度,从而导致涂层抗氧化性能下降,这与涂层表面形貌(如图 2)、断面形貌(如图 3)和涂层结合强度(如表 1)所得结论一致。因此,控制合适的水热温度对涂层抗氧化性能至关重要。

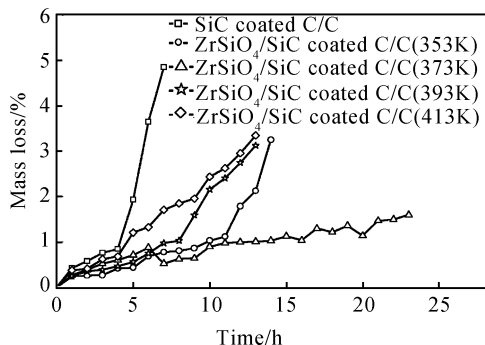


图 7 1773℃ 下涂层 C/C 复合材料的恒温氧化曲线

Fig. 7 Isothermal oxidation curves of the coated C/C composites at 1773K

3 结论

(1) 采用水热电沉积法可在 C/C-SiC 表面制备 $ZrSiO_4$ 外涂层。

(2) 水热温度对涂层的显微结构有较大影响。水热温度在 353 ~ 413K 范围内均可在 C/C-SiC 表面制备出 $ZrSiO_4$ 涂层。当温度为 373K 时,涂层均匀而致密。

(3) 沉积动力学表明,随水热温度的升高,涂层的沉积速率增加,沉积速率与沉积温度之间符合 Arrhenius 关系,沉积活化能为 25.45KJ/mol。所制备的涂层具有较好的抗氧化性能,在 1773K 静态空气中氧化 25h 后,涂层试样的失重率小于 2%。

参考文献:

- [1] CAO L Y, MI Q, HUANG J F, *et al.* Influence of hydrothermal treatment temperature on modification of C/C composites with aluminum phosphates solution by a microwave hydrothermal process [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52: 3757 - 3762.
- [2] LI H J, FENG T, FU Q G, *et al.* Oxidation and erosion resistance of $MoSi_2$ - $CrSi_2$ -Si/SiC coated C/C composites in static and aerodynamic oxidation environment [J]. *Carbon*, 2010, 48: 1636 - 1642.
- [3] 黄剑锋,张玉涛,李贺军,等. 国内碳/碳复合材料高温抗氧化涂层研究新进展 [J]. *航空材料学报*, 2007, 27 (2): 74 - 77.
- [4] FU Q G, LI H J, SHI X H, *et al.* Double-layer oxidation protective SiC/glass coatings for carbon/carbon composites [J]. *Surface and Coating Technology*, 2006, 200 (11): 3473 - 3477.
- [5] 黄剑锋,李贺军,熊信伯,等. 炭/炭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 - 376.
- [6] HUANG J F, LIU M, WANG B, *et al.* SiC_n /SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. *Carbon*, 2009, 22(2): 91 - 93.
- [7] HUANG J F, YANG W D, CAO L Y. Preparation of a SiC/Cristobalite- $AlPO_4$ multi-layer protective coating on carbon/carbon composites and resultant oxidation kinetics and mechanism [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(11): 1021 - 1026.
- [8] FU Q G, LI H J, LI K Z, *et al.* SiC whisker-toughened $MoSi_2$ - SiC - Si coating to protect carbon/carbon composites against oxidation [J]. *Carbon*, 2006, 44 (9): 1866 - 1869.
- [9] LI H J, FU Q G, SHI X H, *et al.* SiC whisker-toughened SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. *Carbon*, 2006, 44(3): 602 - 605.
- [10] 张成中,尤静林,陈辉,等. 硅酸锆分子振动模及其高温原位 Raman 光谱 [J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(10): 1172 - 1176.
- [11] HUANG J F, ZENG X R, LI H J, *et al.* Mullite- Al_2O_3 -SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. *Carbon*, 2003, 41(14): 2825 - 2829.
- [12] 邓飞. 碳/碳复合材料抗氧化涂层水热电沉积新技术研究 [D]. 西安:陕西科技大学, 2007.
- [13] 杨文冬,黄剑锋,曹丽云,等. 沉积温度对 C- $AlPO_4$ 涂层显微结构的影响 [J]. *武汉理工大学学报*, 2010, 32 (5): 37 - 38.

Influence of Deposition Temperature on Microstructure of Zirconium Silicate Coating Prepared by Hydrothermal Electrophoretic Deposition Process

LIU Jia, CAO Li-yun, HUANG Jian-feng, XIN Yu, WU Jian-peng

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, 710021, China)

Abstract: Zirconium silicate ($ZrSiO_4$) coating was deposited on the surface of C/C-SiC composite by a hydrothermal electrophoretic process. The phase composition and microstructure of the prepared multi-layer coating were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The influence of deposition temperature on the microstructure of $ZrSiO_4$ coating was investigated. The isothermal oxidation performances of the coating were tested. Results show that the deposition temperature plays an important role in improving the microstructure of zirconium silicate coating. The deposition amount of coating increases with the increase of deposition temperature. The coating deposition rate is controlled by the diffusion rate of charged Zirconium silicate particles. The deposition activation energy of zirconium silicate coating is calculated to be 25.45 kJ/mol during hydrothermal electrophoretic process. After 25h oxidation, the weight loss of C/C-SiC- zirconium silicate coating of the coated sample is less than 2%.

Key words: zirconium silicate; hydrothermal electrophoretic deposition process; carbon/carbon; deposition kinetics