

SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃涂层碳/碳 复合材料抗氧化行为研究

杨茜^{1,2}, 李贺军¹, 冯涛¹, 张守阳¹, 齐乐华¹

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

(2. 河南科技大学材料学院, 河南 洛阳 471023)



李贺军

摘要: 采用两步包埋法及料浆涂刷-烧结法在二维碳布叠层碳/碳复合材料表面依次制备了 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 包埋涂层及磷酸盐玻璃外层, 研究了其在 950 °C 静态空气环境中自由状态的抗热震、抗氧化性能及不同弯曲变形状态下的抗氧化性能, 并借助 X 射线衍射分析仪及扫描电子显微镜对涂层试样的组成成分及微观组织形貌进行了分析。结果表明: 950 °C 自由状态下该涂层体系的氧化失重率为负值, 抗热震、抗氧化效果良好; 磷酸盐玻璃层在 950 °C 软化熔融呈粘流态, 可填补涂层内的裂纹和孔洞, 阻止氧的入侵, 有效提高了涂层整体的抗热震及抗氧化性能; 但弯曲变形状态下, 涂层试样的氧化失重率随形变量的增加而提高, 形变会在一定程度上降低碳/碳复合材料抗氧化涂层的保护效果, 加速材料的氧化失效。

关键词: 碳/碳复合材料; 抗氧化涂层; 氧化失重

中图分类号: X592; X 964; X384; TQ175.7 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2013)06-0375-05

Research on the Anti-Oxidation Behavior of SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/Glass Compound Coating on Carbon/Carbon Composites

YANG Xi^{1,2}, LI Hejun¹, FENG Tao¹, ZHANG Shouyang¹, QI Lehua¹

(1. C/C Composite Research Center, Key Laboratory of Thermal Structural Composites,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. School of Materials, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The compound coating composed of SiC/MoSi₂-Si-Cr-B layer and phosphate glass outer layer was prepared on the surface of 2D carbon cloth laminated carbon/carbon composites by two-step pack cementation and slurry-sintering techniques. At 950 °C, the anti-oxidation performance of coated samples was evaluated in free-state and states with different deformations, respectively. In addition, thermal shock test was also conducted from 950 °C to room temperature. The phase composition and microstructure of the as-prepared coating were characterized by XRD and SEM. The results show that the coating exhibits favorable thermal shock resistance and anti-oxidation properties, with a negative weight loss rate at 950 °C. The phosphate glass will be melted into a viscous-flow state at 950 °C. It could seal the cracks and holes, resulting in the improvement of the thermal shock and oxidation resistance of the compound coating. However, under the bending state, the oxidation weight loss rate increases with the increase of deformation. The deformation will reduce the protective effect of anti-oxidation coating to some extent, accelerating the oxidation failure of carbon/carbon composites.

Key words: C/C composites; anti-oxidation coating; weight loss

1 前言

碳/碳复合材料兼具复合材料优异的力学性能和碳

质材料优异的高温性能, 在航空航天等领域有极其广泛的应用前景^[1-2]。然而作为热结构材料, C/C 复合材料存在一个致命的问题, 就是在高温有氧气氛下极易氧化, 导致该材料性能下降甚至全部丧失^[3-5], 而抗氧化涂层正是解决这一难题的有效手段^[6-8]。

C/C 复合材料的抗氧化涂层, 不但要求氧渗透率及碳扩散率低, 涂层与基体间的浸润性好、热膨胀系数接

收稿日期: 2012-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51072166, 51221001)

第一作者: 杨茜, 女, 1982 年生, 博士研究生

通信作者: 李贺军, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.06.06

近,还要能承受一定的载荷。单一材料很难满足这些需求,故应选用复合涂层体系实现防氧化。目前,比较成熟的内涂层为 SiC 涂层,因其与 C/C 复合材料具有良好的物理化学相容性,且碳扩散系数比较低,一般用作过渡层及阻碳层^[9-11]。MoSi₂ 等金属间化合物具有金属的强韧性和陶瓷的高熔点,是理想的 C/C 复合材料高温氧化保护涂层材料^[12-13]。B 基及 Si 基玻璃具有自愈合能力^[14],可以在一定程度上弥补涂层表面出现的裂纹和孔洞。

目前,对 C/C 复合材料防氧化涂层的研究较多,但大多是针对自由状态下的氧化失重测试分析,对受力条件下涂层的保护性能研究却鲜有报道。而在实际应用中,材料不可避免要受到各种外力作用,并可能导致发生变形。此时涂层的完整程度和自愈合能力对其防氧化效果更加重要,对复合材料使用寿命起关键性作用。本文对 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃多层涂层 C/C 复合材料进行了 950 ℃ 的热震试验以及加载变形和不加载条件下的氧化试验,重点考察了该涂层体系在不同变形状态下的防氧化性能。

2 实验

2.1 C/C 复合材料的制备

试样采用二维碳布叠层碳/碳复合材料,首先将多块 1K-PAN 碳纤维(T300)平纹碳布重叠铺层,叠层厚度约为 4 mm,采用 1K-PAN 碳纤维纵向穿刺制成预制体。随后,将预制体装入沉积模具,置于等温化学气相沉积炉中,以甲烷为前驱体采用合适的工艺参数沉积致密,制备出 C/C 复合材料板材。裁除板材周边非致密部分,加工得到尺寸为 50 mm × 10 mm × 4 mm 的长条试样。要求密度 > 1.70 g/cm³。320 粒度砂纸打磨所有试样,再用无水乙醇清洗,100 ℃ 烘干 2 h,作为涂层基体材料备用。

2.2 涂层的制备

采用 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃的多层抗氧化涂层体系。SiC 内涂层的前驱体粉料配比为(质量分数): Si: 60% ~ 80%, 石墨: 15% ~ 25%, Al₂O₃: 5% ~ 15%, 均匀混合后与 C/C 矩形长条样一同放入石墨坩埚,保证试样被粉料充分埋没,氩气环境 1 950 ~ 2 250 ℃ 保温 2 h。中间层 MoSi₂-Si-Cr-B 的粉料主要配比为(质量分数): MoSi₂: 10% ~ 15%, Si: 55% ~ 75%, Cr: 5% ~ 15%, 石墨: 5% ~ 10%, 将带 SiC 内涂层的 C/C 试样置于氩气环境 2 150 ~ 2 350 ℃ 包埋保温 2 h。玻璃外层采用料浆涂刷-烧结法制备,将粉料(表 1)300 目过筛后按一定比例混合,加入一定量的助溶剂和蒸馏水后,研

磨均匀制成料浆,然后均匀涂刷在带有包埋涂层的试样表面 100 ℃ 烘干,可反复多次涂刷,最终氩气环境 900 ~ 1 100 ℃ 保温 2 h。

表 1 磷酸盐玻璃涂层成分表(w/%)

Table 1 Composition of the phosphate glass coating(w/%)

	AlPO ₄	ZnPO ₄	LiPO ₄	BaPO ₄	B ₂ O ₃	SiO ₂
Content	4 ~ 10	20 ~ 30	4 ~ 10	5 ~ 15	12 ~ 25	4 ~ 10

2.3 氧化性能测试

对 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃涂层 C/C 复合材料试样在 950 ℃ 进行性能测试,包括抗热震性能测试、自由状态下的抗氧化性能测试,以及 3 点弯曲变形状态下的抗氧化性能测试。

2.3.1 热震实验

热震试验在箱式电阻炉中进行,选取 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 和 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃两种抗氧化涂层体系的 C/C 试样。涂层试样烘干后称重获得原始质量,然后放入 950 ℃ 炉中,保温 3 min 后取出,室温下静置 3 min 后再放入电阻炉,完成一次热循环。每循环 5 次后用分析天平对试样称重,失重率计算公式如式(1):

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

式中,ΔW% 为试样的氧化失重率,m₀ 和 m₁ 分别是试样氧化前、后的质量。

2.3.2 氧化实验

为了更客观地比较形变对抗氧化涂层碳/碳复合材料氧化性能的影响,在 Instron 8872 液压试验机配套的高温炉内对试样进行了单温度因素和温度 + 形变双因素的氧化性能测试。单温度因素氧化性能测试只需启动试验机高温炉;而温度 + 形变双因素氧化性能测试则以 3 点弯曲加载方式进行,先采用载荷控制,对试样施加一个不会造成试样变形的预紧力(本研究中为 15 N),以保证升温过程中试样不会因夹具及试样的热膨胀而产生变形,到达设定温度后再切换至位移控制,以压头位移控制试样形变。

2.4 微观结构及成分分析

借助扫描电镜和 X 射线衍射仪对带抗氧化涂层 C/C 复合材料试样的微观组织形貌和组成成分进行表征分析。

3 结果与讨论

3.1 氧化行为分析

观察热震试样表面,发现涂层保持良好,没有发生剥落现象,说明两种体系涂层与基体间、各涂层间的浸润性和热膨胀系数满足要求。

图 1 所示为 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 及 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃抗氧化涂层 C/C 复合材料从 950 ℃ 到室温的热震氧

化失重曲线。可以看出, 两步包埋的 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 涂层试样, 随热震循环次数的增加其失重率也持续增加, 40 次循环后失重率达 2.8%。而涂刷玻璃外层之后, 失重率呈持续负增长, 即试样持续增重。表明玻璃层可有效提高 C/C 复合材料 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 涂层的抗热震性能。

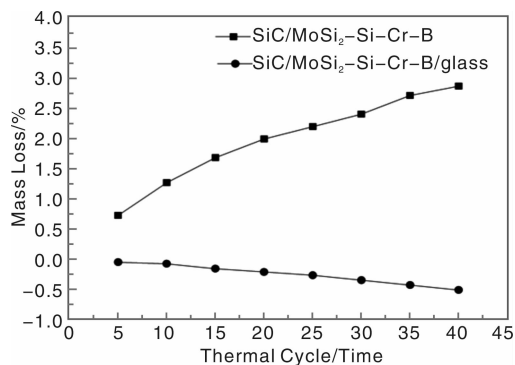


图1 涂层试样 950 °C - 室温的热震氧化失重曲线
Fig. 1 Thermal cycling oxidation curves of coated samples between 950 °C and room temperature

图2表征了变形状态对 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃涂层试样氧化失重率的影响。由图2可见, 在不发生形变的自由状态, 氧化失重率一直为负值, 表示试样持续增重, 涂层的抗氧化性能最佳; 对试样施加 0.2 mm 变形后, 氧化曲线先降低后升高, 试样在 4 h 之内有略微的增重, 随后发生氧化失重; 而增加变形量至 0.4 mm 时, 涂层试

样的氧化失重速率明显增加, 氧化 10 h 后失重率接近 8%。由此说明, 形变在一定程度上降低了碳/碳复合材料抗氧化涂层的保护效果, 加速了材料的氧化失效。

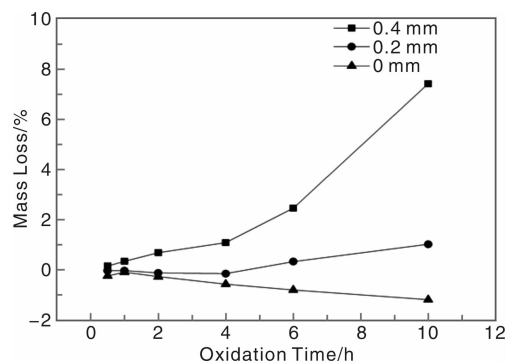


图2 不同变形状态下玻璃涂层试样在 950 °C 的氧化失重曲线
Fig. 2 Isothermal oxidation curves of the glass coated samples at 950 °C with different deformation

图3a为两步包埋法制得的 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 涂层试样的表面形貌, 涂层无较大孔洞与穿透性裂纹存在, 整体较为致密。图3c为对应的 XRD 图谱, 显示该涂层的主要组分有 MoSi₂, SiC, Si 和 CrB。图3b是包埋涂层试样热震后的表面形貌, 与试样图3a大致相同, 只是出现了大小不同的裂纹, 没有愈合线生成, 这是因为该包埋涂层为高温涂层, 950 °C 时没有熔融, 急冷时会产生裂纹, 在加热时裂纹也不会融合, 故保护效果不佳。对应 XRD 图谱分析(图3d)说明, 热震后涂层组分中出现了 SiO₂ 和 B₂O₃, 但其含量不高。

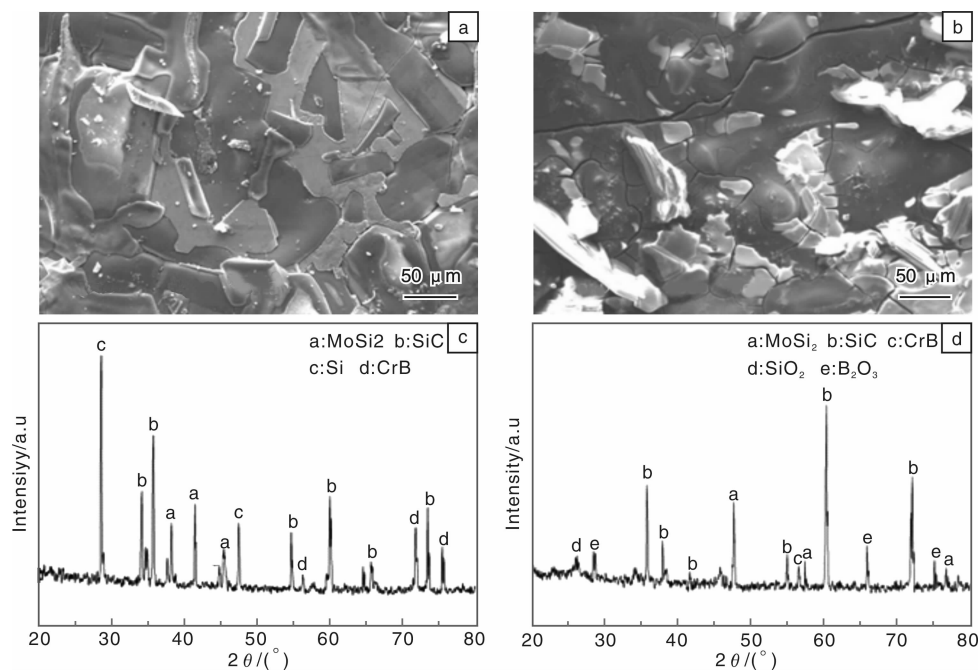


图3 热震前后 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 涂层试样的表面形貌及对应的 XRD 图谱

Fig. 3 Surface morphologies and corresponding XRD patterns of SiC/MoSi₂-Si-Cr-B coating before (a, c) and after (b, d) thermal cycles

图 4a 为 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃涂层试样的表面形貌, 涂刷不太均匀, 有些堆积, 局部没能完全覆盖。图 4b 为 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃涂层试样在 950 °C 经过 40 次热震氧化的表面形貌。可以看出, 经加热后, 涂层表面比较平展, 分布有很多白色和黑色纹路。其中, 黑色纹路为裂纹, 白色纹路为裂纹愈合后形成的愈合线。某些黑色裂纹会切断白色条纹(图中箭头 1 所指), 说明黑色裂纹产生于白色条纹之后。

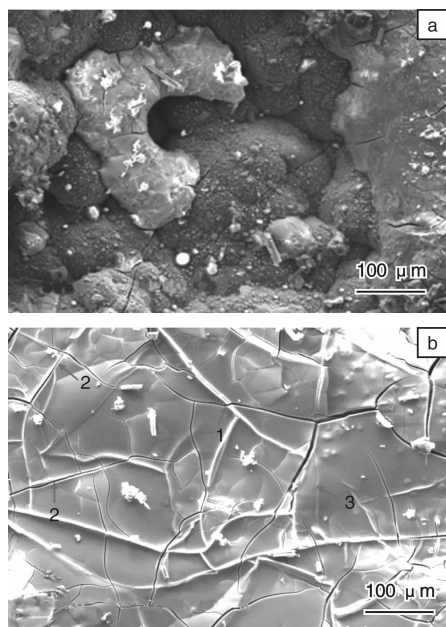


图 4 热震前后 SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃涂层试样表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/glass coating before (a) and after (b) thermal cycles

在热震试验过程中, 试样从 950 °C 高温炉中取出急冷时玻璃涂层收缩后会产生裂纹(图中黑色纹路)。再次受热时, 玻璃涂层膨胀使裂纹缩小, 且涂层软化熔融呈粘流态, 使裂纹熔合形成愈合线(图中白色纹路)。再次急冷时, 又会产生新的裂纹, 愈合后的裂纹在急冷环境下也可能会再次开裂(如图中箭头 2 所指); 没有裂开的愈合线则会在后面的熔合过程中逐渐消失(图中箭头 3 所指较淡的白色条纹)。由图看出, 裂纹是在急冷过程中产生的, 分布均匀, 宽度较小, 受热时可以融合, 因而可以避免内部 C/C 基体氧化失效。这也与图 1 热震氧化失重曲线的结果相一致。

3.2 氧化机理分析

涂层 C/C 复合材料的氧化失效归根到底是由于氧进入 C/C 并与基体发生反应生成气态产物所致, 氧的进入渠道主要有涂层自身的体扩散, 以及涂层的裂纹孔洞等缺陷。

SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 涂层属于高温涂层, 在中温条件

下不能够软化和熔融, 不具备裂纹愈合能力, 因此, 对高低温反复循环的环境防护效果不佳。

增加玻璃涂层可以提高涂层在中温段的防氧化性能。因为磷酸盐玻璃的软化温度在 600 ~ 800 °C 左右, 并随温度升高而逐渐熔融且粘度降低。玻璃涂层在低温段存在有微裂纹, 但因为温度低, 碳/碳复合材料基本不氧化; 超过 600 °C 后进入中温区, 玻璃熔体即可封闭涂层中的微裂纹和孔洞等缺陷, 从而对基体材料进行保护, 降低氧化程度; 而在高温段, 玻璃中的 SiO₂ 成分仍可以起到封闭内涂层微裂纹和孔洞的作用, 减少氧向基体扩散的通道, 从而提高涂层的防氧化能力。同时高温下内涂层已经熔融软化, 其中的裂纹会变小和发生融合。

带玻璃涂层试样在氧化试验时, 开始有一定的失重, 随着氧化时间的延长, 失重率出现负增长, 亦即试样逐渐增重。这是因为带涂层材料在氧化过程中, 除了会发生碳的氧化反应外, 还会发生 SiC 的氧化反应。前者是失重反应, 后者是增重反应。在氧化前期, 由于涂层中的玻璃没有完全软化或熔融, 涂层中存在较多的裂纹和孔洞, 基体中的碳和氧接触机会较多, 碳的氧化占主导地位, 材料总体表现出失重, 即失重率大于零; 随着氧化时间的延长, 涂层中的玻璃软化和熔融程度提高, 涂层中的微裂纹和孔洞逐渐减少甚至消失, 此时, 环境中的氧必须通过涂层中的液态玻璃层才能到达基体与基体中的碳反应, 而这时氧的扩散速度是非常慢的, 使得 SiC 氧化生成 SiO₂ 的反应逐渐占主导地位, 因此, 带涂层材料在氧化过程中表现出增重。

在变形状态下, 高温涂层会产生裂纹, 随着变形量的增加, 裂纹会逐渐变大, 当裂纹宽度超过一定值时, 表层玻璃涂层就难以将裂纹填平, 氧气就会沿裂纹到达基体与基体中的碳反应, 造成失重。而且裂纹越宽, 氧的进入量也越大, 从而导致试样失重加快。

综上所述, SiC/MoSi₂-Si-Cr-B/玻璃涂层体系在 950 °C 试样无变形条件下具有良好的保护作用, 完全可以防止基体材料的氧化失效, 但在大变形时可能会降低防护效果。

4 结 论

(1) SiC/MoSi₂-Si-Cr-B 包埋涂层试样经历 950 °C × 3 min ↔ 室温 × 3 min 40 次热震后, 失重率达 2.8%。涂刷玻璃外层之后, 其失重率呈持续负增长: 40 次热震后为 -0.52%; 950 °C 氧化 10 h 后为 -1.19%。

(2) 950 °C 时玻璃涂层熔融软化, 能够填补内涂层的裂纹及孔洞, 有效提高了试样的整体抗热震及抗氧化性能。

(3) 随着变形量的增加, 涂层试样的氧化失重率提高。形变在一定程度上降低了碳/碳复合材料抗氧化涂层的保护效果, 加速了材料的氧化失效。

参考文献 References

- [1] Cui Hong (崔红), Yan Liansheng (闫联生), Liu Yongqiong (刘勇琼), *et al.* 掺杂改性 C/C 复合材料研究进展 [J]. *Materials China* (中国材料进展), 2011, 30(11): 13-17.
- [2] Li Hejun (李贺军). 碳/碳复合材料 [J]. *New Carbon Materials* (新型碳材料), 2001, 16(2): 79-80.
- [3] Fu Qiangang (付前刚), Li Hejun (李贺军), Shen Xuetao (沈学涛), *et al.* 国内 C/C 复合材料基体改性研究进展 [J]. *Materials China* (中国材料进展), 2011, 30(11): 6-12.
- [4] Westwood A V K, Rand B, Lu S. Oxidation Resistant Carbon Materials Derived from Boronated Carbon-Silicon Alloys [J]. *Carbon*, 2004, 42(15): 3 071-3 080.
- [5] Hou Xinmei (侯新梅), Chou Kuochih (周国治). A Simple Model for the Oxidation of Carbon-Containing Composites [J]. *Corrosion Science*. 2010, 52(3): 1 093-1 097.
- [6] Liu Yongsheng (刘永胜), Zhang Litong (张立同), Cheng Laifei (成来飞), *et al.* Preparation and Oxidation Protection of CVD SiC/a-BC/SiC Coatings for 3D C/SiC Composites [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(4): 820-826.
- [7] Smeacetto F, Salvo M, Ferraris M. Oxidation Protective Multilayer Coatings for Carbon-Carbon Composites [J]. *Carbon*, 2002, 40(4): 583-587.
- [8] Fu Qiangang (付前刚), Li Hejun (李贺军), Li Kezhi (李克智), *et al.* A Si-Mo-W Coating to Protect SiC-Coated Carbon/Carbon Composites Sainst Oxidation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92: 2 132-2 135.
- [9] Wang Kaitong (王开通), Cao Liyun (曹丽云), Huang Jianfeng (黄剑锋), *et al.* A Mullite/SiC Oxidation Protective Coating for Carbon/Carbon Composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 191-198.
- [10] Yang Xin (杨鑫), Huang Qizhong (黄启忠), Su Zhean (苏哲安), *et al.* A Double Layer Nanostructure SiC Coating for Anti-Oxidation Protection of Carbon/Carbon Composites Prepared by Chemical Vapor Reaction and Chemical Vapor Deposition [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 5 053-5 062.
- [11] Huang Jianfeng (黄剑锋), Zhang Yutao (张玉涛), Li Hejun (李贺军), *et al.* 国内碳/碳复合材料高温抗氧化涂层研究新进展 [J]. *Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报), 2007, 27(2): 74-78.
- [12] Li Ting (李婷), Li Hejun (李贺军), Shi Xiaohong (史小红). Effect of LaB₆ on the Thermal Shock Property of MoSi₂-SiC Coating for Carbon/Carbon Composites [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 88-93.
- [13] Yang Xin (杨鑫), Zou Yanhong (邹艳红), Huang Qizhong (黄启忠), *et al.* Influence of Preparation Technology on the Structure and Phase Composition of MoSi₂-Mo₅Si₃/SiC Multi-Coating for Carbon/Carbon Composites [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2010, 26(2): 106-112.
- [14] Cheng Laifei (成来飞), Xu Yongdong (徐永东), Zhang Litong (张立同), *et al.* Effect of Glass Sealing on the Oxidation Behavior of Three Dimensional C/SiC Composites in Air [J]. *Carbon*, 2001, 39(8): 1 127-1 133.

海洋工程领域用腐蚀防护技术的研发、生产与应用交流会在沈阳召开

2013年5月25~27日, 由中国工程院化工、冶金与材料工程学部主办, 中国科学院金属研究所承办的“海洋工程领域用腐蚀防护技术的研发、生产与应用交流会”在沈阳召开。中国工程院院士周廉, 北京航空航天大学材料学院副院长马朝利, 海南大学副校长曹阳, 中国科学院金属研究所副所长谭若兵等以及来自各个相关领域科研院所、高校和相关企业的专家学者40余人参加了此次交流会。会议由中国科学院金属研究所国家金属腐蚀控制工程中心主任韩恩厚主持。周廉院士、谭若兵副所长分别致辞。

中科院金属所韩恩厚研究员的“海洋工程结构腐蚀控制技术——现状、问题与趋势”, 北京科技大学宿彦京教授的“海洋高强钢腐蚀安全评价”, 中国海洋大学于良民教授的“环境友好型海洋防污涂料的研发”, 中科院海洋所李言涛研究院的“海洋钢结构腐蚀控制技术”, 南京工业大学丁毅副教授的“冶金结合双金属复合材料”, 青岛双瑞公司副总经理王洪仁的“海洋工程牺牲阳极阴极保护技术”, 西北有色金属院华云峰高工的“海洋中钛合金的防护研究”, 江苏麟龙新材料股份有限公司董事长尹国贤的“高性能耐腐蚀防护材料在海洋工程领域的生产与应用”, 裕祥化工(大连)有限公司总经理钟广义的“纳米技术在海洋工程涂料中的应用”报告, 分别反映了各自的研究进展。

本次会议从我国目前采用的海洋防护方法、技术与产品来源, 腐蚀防护产品的品种、规格、产量及应用范围等方面反映了我国海洋工程领域用腐蚀防护技术的研发进展, 并对解决关键问题提出了建议和探讨。

(本刊通讯员)