

文章编号: 1000-324X(2008)04-0725-04

C/SiC/Si-Mo-Cr 复合涂层碳 / 碳复合材料力学性能研究

张雨雷, 李贺军, 姚西媛, 付前刚, 李克智

(西北工业大学 碳 / 碳复合材料工程技术研究中心, 西安 710072)

摘 要: 采用包埋法和涂刷法在碳 / 碳复合材料表面制备了一种新型的 C/SiC/Si-Mo-Cr 复合高温抗氧化涂层. 借助 XRD 和 SEM 等测试手段对所制备复合涂层的微观结构进行了表征, 采用三点弯曲试验研究了涂层处理及热震试验对碳 / 碳复合材料力学性能的影响规律. 结果表明: 制备的多相涂层结构致密, 涂层后碳 / 碳复合材料弯曲强度有所增大, 断裂特征由假塑性向脆性转变. 涂层试样经 1500°C 至室温 20 次热震后, 涂层试样的弯曲强度降低, 塑性增强.

关 键 词: 碳 / 碳复合材料; 抗氧化涂层; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Mechanical Properties of C/SiC/Si-Mo-Cr Multilayer Coated Carbon/carbon Composites

ZHANG Yu-Lei, LI He-Jun, YAO Xi-Yuan, FU Qian-Gang, LI Ke-Zhi

(C/C Composites Technology Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: A novel C/SiC/Si-Mo-Cr multilayer oxidation protective coating for carbon/carbon composites was prepared by pack cementation and slurry method. The microstructures of the as-prepared multilayer coating were characterized by XRD and SEM analyses. The effects of the coating processing and thermal shock on the mechanical properties of carbon/carbon composites were investigated by three point bending tests. The results show that the as-obtained multiphase coating is dense, and the flexural strength of carbon/carbon composites after coating increases and the fracture behavior changes from the pseudo-plastic fracture to brittle fracture mode. After enduring the thermal cycling between 1500°C and room temperature for 20 cycles, the flexural strength of the coated specimens decreases accordingly, and the plastic increases.

Key words: carbon/carbon composites; oxidation protective coating; mechanical property

1 引言

碳 / 碳 (C/C) 复合材料因其一系列优异的高温性能, 如高强、高模、高热稳定性、低的热膨胀系数和稳定的摩擦系数, 特别是随着温度的升高其力学性能不降反升, 2000°C 时仍能保持较优异的力学性能, 被广泛应用于航天、航空及民用工业领域^[1-4]. 然而, C/C 复合材料在氧化气氛中超过 400°C 发生的氧化限制了该材料作为高温结构材料的广泛应用^[5]. 因此稳定持久地抗氧化成为 C/C 复合材料作为高温热结构材料应用的关键. 抗氧化涂

层尤其复合涂层是提高 C/C 复合材料高温抗氧化性能的一种有效的方法^[4]. SiC 陶瓷由于与 C/C 复合材料基体良好的物理化学相容性, 而被广泛地用作复合涂层的过渡层^[6-9], 但是其与 C/C 基体存在热膨胀失配问题. 作者在前期的工作中研制了一种 C/SiC 梯度内涂层, C 和 Si 元素的梯度分布可有效地缓解 SiC 涂层与 C/C 基体之间的热膨胀失配^[10,11]. 同时, 外涂层的选择需要满足低氧渗透率、高温下具有自愈合性能等要求. 由于 Si-Mo-Cr 合金在高温下与氧气反应生成具有极低的氧渗透率

收稿日期: 2007-08-22, 收到修改稿日期: 2007-10-15

基金项目: 国家 "973" 项目 (2006CB600908)

作者简介: 张雨雷 (1980-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 李贺军, 教授. E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn

的 SiO_2 和 Cr_2O_3 , 且所生成的 Cr_2O_3 可提高 SiO_2 玻璃的高温稳定性, 这种复合玻璃层既可有效地阻止氧气的侵入又具有较好的高温稳定性, 是一种极佳的涂层材料, 适合作为外涂层应用于 C/C 复合材料的防氧化。

C/C 复合材料作为高温热结构材料具有十分优异的力学性能, 涂层处理后其力学性能将发生改变, 而且涂层 C/C 作为高温热结构部件使用时, 往往需要在极短时间内经受高温到低温的急冷急热, 这种热震对 C/C 复合材料力学性能的影响也很关键。本工作采用包埋和涂刷结合的方法制备 C/SiC/Si-Mo-Cr 复合涂层, 对所制备的涂层的微观结构进行分析, 研究涂层处理及热震试验对 C/C 复合材料力学性能的影响规律。

2 实验部分

C/C 复合材料试样尺寸为 $50\text{mm} \times 7\text{mm} \times 3\text{mm}$ (碳布叠层预制体采用热梯度 CVI 工艺制备, 密度为 $1.70\text{g}/\text{mm}^3$), 用 400 号水砂纸打磨后清洗并烘干后备用。采用涂刷和包埋法制备 C/SiC 内涂层, 文献 [10] 报道了其详细的制备过程。采用料浆法在涂有 C/SiC 内涂层的 C/C 试样表面制备 Si-Mo-Cr 外涂层。首先称取一定比例的高纯 Si 粉、Mo 粉和 Cr 粉 (50wt%~70wt% Si, 10wt%~30wt% Mo, 5wt%~20wt% Cr), 将它们在行星式球磨机中充分混合, 然后以无水乙醇为分散剂加入少量粘接剂配成料浆后均匀地涂刷到 C/SiC-C/C 试样表面, 经 100°C 干燥后备用。最后将烘干后的试样置于气氛炉中 (Ar 气保护) 1450°C 保温一段时间, 使涂刷的料浆完成反应和烧结过程, 从而制得 C/SiC/Si-Mo-Cr 复合涂层, 涂层的厚度可以通过涂刷次数来控制。

热震试验在箱式电阻炉中进行, 涂层试样称重后放入 1500°C 电阻炉中, 保温 3min 后取出, 放置室温 3min 后再放入炉中进行下一次热循环。热循环 5 次后采用分析天平对试样进行称重, 测出失重率。在本试验中进行 20 次热震试验。

采用 X' Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 管电压 35kV, 管电流 30mA) 和 JSM-6460 扫描电子显微镜表征复合涂层的结构和形貌。在 SANSMT-7024 型电子万能试验机上测定涂层试样的力学性能, 有效试样不少于 5 个, 加载速率为 $5\text{mm}/\text{min}$ 。

3 结果和讨论

3.1 复合涂层的微观结构

图 1(a) 为所制备的复合涂层表面扫描电镜照

片, 由图可知, 采用涂刷法制备的 Si-Mo-Cr 外涂层以玻璃状黏附在 C/SiC 内涂层表面, 颗粒尺寸较小, 主要以连续相存在, 而内涂层因制备温度较高, 其颗粒较大。从所制备的复合涂层断面扫描电镜照片可以看出 (图 1(b)), 所制备的复合涂层十分致密, 没有发现较大的孔洞及裂纹存在, 而且 Si-Mo-Cr 外涂层与 C/SiC 内涂层之间没有明显界面, 这证明两涂层之间具有较好的相容性和结合性能。涂层表面 X 射线检测结果表明 (图 2), 涂层主要有 SiC、Si、 MoSi_2 和 CrSi_2 四相组成, 其中后两者是 Si、Mo 和 Cr 在热处理时发生反应的生成产物, 而 SiC 相主要来自 C/SiC 内涂层。这种多相涂层结构的形成可在涂层内部形成大量的相界面 (如 Si-MoSi_2 、 Si-CrSi_2 等), 这对涂层的高温抗氧化十分有利。因为大量的相界面可对涂层中因热膨胀失配产生的应力起到有效的松弛作用, 即当涂层中出现裂纹时, 相界面的解理可使裂纹尖端应力有效缓和, 阻止裂纹的进一步扩展, 从而在一定程度上可减少导致涂层失效的贯穿性裂纹的形成几率 [11]。

3.2 复合涂层试样力学性能

图 3 为涂层试样在 1500°C 至室温热震氧化失重曲线, 由图可见, 涂层试样的失重百分率与热震次数呈线性变化规律, 1500°C 保持 3min 至室温热震 20 次后, 涂层试样失重率达 3.05%。虽然 C/SiC 梯度内涂层可提高涂层试样的抗热震性能, 但是因本试验的试样并未对其进行倒角处理, 试样在制备涂层后会在其棱角处产生应力集中, 导致一些缺陷 (如裂纹等) 的生成, 从而造成涂层试样在经受 1500°C 到室温热震过程中涂层试样的失重表现为线性增加趋势。

表 1 为各测试试样的弯曲强度数据对比, 可以看出, C/C 复合材料在经涂层处理后其强度由 82.93MPa 提高到 100.39MPa , 提高了 21.05%。制备涂层后, 涂层材料有效愈合了 C/C 复合材料制备过程中产生的裂纹及孔隙等缺陷从而使材料力学性能有所提高。经 1500°C 至室温 20 次热震后, 涂层试样的弯曲强度仍有 87.29% 的保持率。涂层试样在热震后 C/C 基体被部分氧化, 导致了力学性能的下降。

图 4 为涂层前后及热震前后试样的载荷 - 位移曲线。载荷 - 位移曲线从开始加载至到达最大载荷的范围内的斜率大小反映了材料韧性的高低 [12]。无涂层 C/C 复合材料的载荷 - 位移曲线斜率相对较低, 且到达最大载荷后, 载荷并未急速减小, 而是缓慢下降, 即试样没有表现出迅速断裂的现象, 呈假塑性断裂特征。由此可证明无涂层 C/C 复合

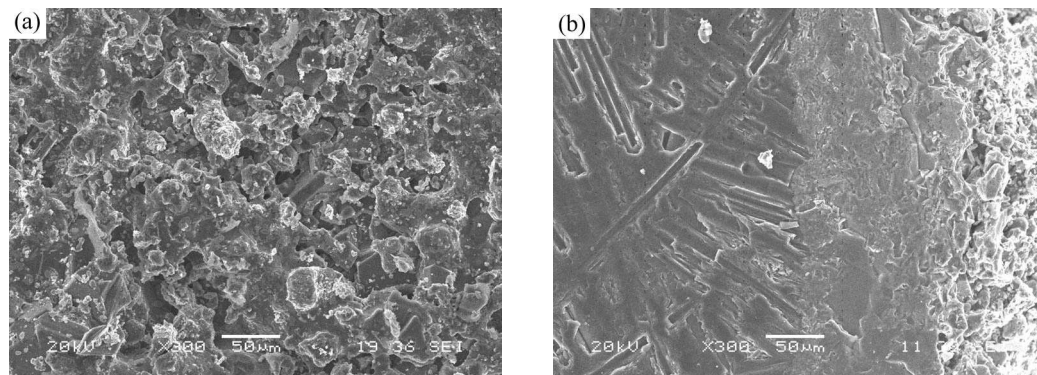


图 1 C/SiC/Si-Mo-Cr 复合涂层表面及断面扫描电镜照片

Fig. 1 Surface and cross-section SEM images of the C/SiC/Si-Mo-Cr multilayer coating

(a) Surface; (b) Cross-section

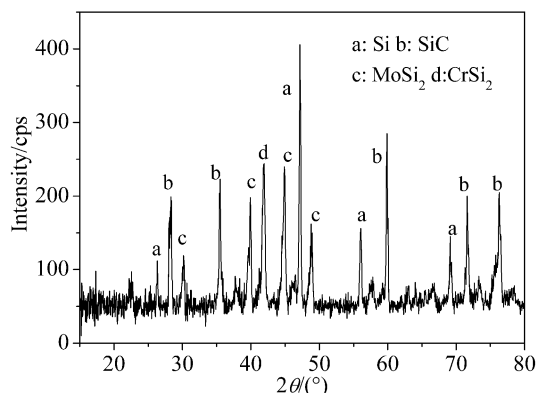


图 2 C/SiC/Si-Mo-Cr 复合涂层表面的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the C/SiC/Si-Mo-Cr multilayer coating

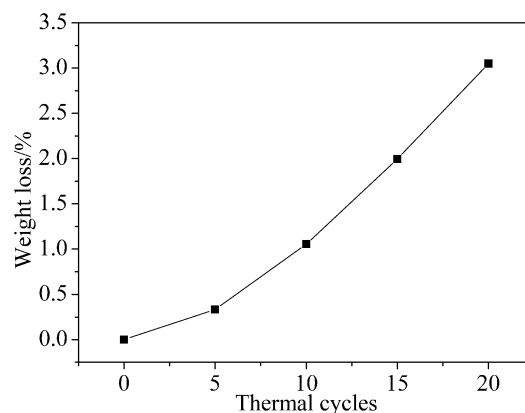


图 3 涂层试样 1500°C- 室温的热震氧化失重曲线

Fig. 3 Weight loss curve of the coated specimen during the thermal cycling between 1500°C and room temperature

表 1 试样弯曲强度数据对比
Table 1 Flexural properties of the as-tested samples

	Flexural strength MPa	Change in strength/%
C/C	82.93	/
Coated C/C	100.39	21.05% increased strength
Coated C/C after thermal cycling	87.63	87.29% retained strength

材料表现出一定的韧性特征. 在 C/C 复合材料表面制备 C/SiC/Si-Mo-Cr 抗氧化涂层后, 载荷 - 位移曲线斜率明显增大, 并且当载荷达到最大值后迅速下降, 试样呈现出脆性断裂特征. 另外从图中还可看出, 无涂层 C/C 复合材料的载荷 - 位移曲线在承受最大载荷后, 曲线上出现了很多小台阶. 出现这种现象的原因可能与 C/C 复合材料的界面结合状态有关. 在本试验中, 原始 C/C 为 2D 碳布叠层试样, 层间界面结合较弱, 弯曲变形时, 层间界

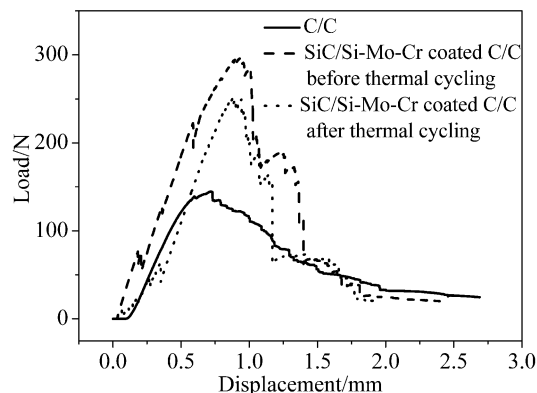


图 4 无涂层及涂层试样热震前后载荷 - 位移曲线

Fig. 4 Load-displacement curves of the samples before and after thermal cycling

面易产生脱粘和分层, 松弛了裂纹尖端的应力集中, 裂纹扩展曲折, 沿层间界面扩展时吸收大量能量, 使材料表现塑性变形和韧性破坏特征^[12-14]. 而 C/C 复合材料经过涂层工艺处理后, 不仅表面有致密 C/SiC/Si-Mo-Cr 复合涂层, 同时在制备 C/SiC 内涂层时渗料中的 Si 沿材料缺陷以及层间界面等

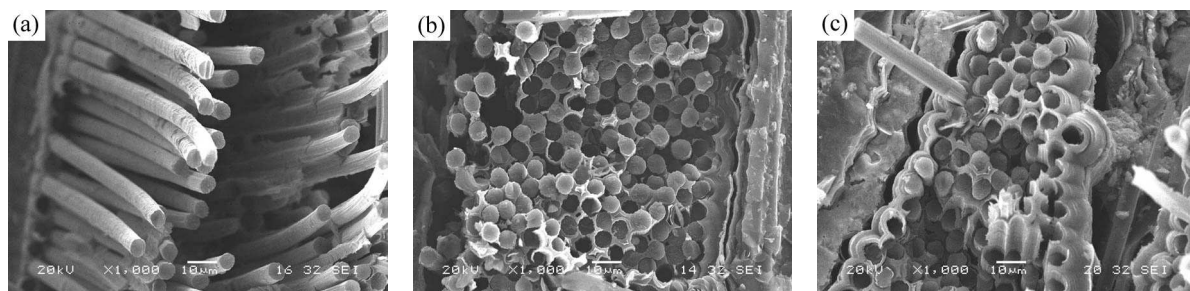


图 5 无涂层及涂层试样热震前后的弯曲试验断口 SEM 照片

Fig. 5 Fracture surface micrographs of the samples

(a) C/C; (b) C/SiC/Si-Mo-Cr coated C/C; (c) C/SiC/Si-Mo-Cr coated C/C after thermal cycling

短路扩散通道渗入 C/C 基体内部,并在这些部位生成 SiC,其结果在一定程度上弥合了界面上部分孔隙和裂纹,提高了基体和层间界面的结合强度.这样将造成涂层试样在承受弯曲变形时界面脱粘和分层难度增大,界面塑性剪切产生的能量耗散减小,应力集中得不到松弛,裂纹迅速扩展,使材料损伤后的承载能力迅速下降,增大了材料的脆性倾向^[15].涂层试样在经历 1500°C 至室温 20 次热震后,载荷-位移曲线斜率有所下降,试样韧性增大.其原因可能是热循环弱化了纤维与基体间的界面结合.

图 5 为各试样弯曲试验后断口 SEM 照片,从无涂层 C/C 复合材料断口(图 5(a))可以看出,纤维之间呈梯次破坏,具有明显拔出断裂特征,与该材料载荷-位移曲线上表现出一定的韧性断裂特征一致.而带有 C/SiC/Si-Mo-Cr 涂层的试样宏观断口平直,无明显的纤维拔出现象(图 5(b)),进一步说明该试样为脆性断裂方式.涂层试样经过 20 次从 1500°C 至室温的热震后,断口表面有少量纤维的拔出(图 5(c)),意味着该材料热震后纤维与基体界面结合减弱,韧性提高.

4 结论

1. 采用涂刷和包埋法在 C/C 复合材料表面制备了一种新型的 C/SiC/Si-Mo-Cr 复合高温抗氧化涂层.

2. 制备涂层后 C/C 复合材料弯曲强度有所增大,其断裂模式由假塑性变为脆性断裂.

3. 涂层试样经 1500°C 至室温热震 20 次后,失重率为 3.05%,弯曲强度的保持率为 87.29%.

参考文献

- [1] Buckley J D. *Ceram. Bull.*, 1988, **67** (2): 364-368.
- [2] 易法军, 孟松鹤, 韩杰才, 等 (YI Fa-Jun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (6): 1229-1234.
- [3] 李贺军. 新型炭材料, 2001, **16** (2): 79-80.
- [4] Westwood M E, Webster J D, Day R J, *et al.* *J. Mater. Sci.*, 1996, **31** (6): 1389-1397.
- [5] Luthra K L. *Carbon*, 1988, **26** (2): 217-224.
- [6] 牛晓滨, 廖源, 常超, 等 (NIU Xiao-Bin, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (2): 397-402.
- [7] Smeacetto F, Ferraris M, Salvo M. *Carbon*, 2003, **41** (11): 2105-2111.
- [8] 王标, 李克智, 李贺军, 等 (WANG Biao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (4): 737-741.
- [9] Huang J F, Zeng X R, Li H J, *et al.* *Carbon*, 2004, **42** (8-9): 1517-1521.
- [10] Zhang Y L, Li H J, Fu Q G, *et al.* *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201** (6): 3491-3495.
- [11] Zhang Y L, Li H J, Fu Q G, *et al.* *Carbon*, 2007, **45** (5): 1130-1133.
- [12] 孙万昌, 李贺军, 白瑞成, 等 (SUN Wan-Chang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (3): 671-676.
- [13] 曾燮榕, 李贺军, 侯晏红, 等. 复合材料学报, 2000, **17** (2): 46-49.
- [14] 孙万昌, 李贺军, 张秀莲. 航空学报, 2002, **20** (3): 276-278.
- [15] 冼杏娟, 李端义. 复合材料破坏分析及微观图谱. 北京: 科学出版社, 1996. 57-58.