

文章编号: 1000-324X(2008)04-0774-05

# C/SiC 复合材料表面 Si-C-B 自愈合涂层的制备与抗氧化行为

张伟华, 成来飞, 张立同, 杨文彬, 刘永胜, 徐永东  
(西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 采用化学气相沉积法 (CVD) 制备单质 B 和  $BC_x$  分别对 SiC 涂层进行改性, 在二维碳纤维增强碳化硅 (2D C/SiC) 复合材料表面制备 SiC/B/SiC 和 SiC/ $BC_x$ /SiC 两种多层自愈合涂层, 并利用扫描电镜对多层涂层表面和断面进行显微分析。700°C 静态空气条件下氧化结果表明: CVD-B 和 CVD- $BC_x$  改性层氧化后生成的  $B_2O_3$  玻璃相可以较好地封填涂层微裂纹, 氧化动力学受氧通过微裂纹和  $B_2O_3$  玻璃层的扩散共同控制; SiC/ $BC_x$ /SiC-C/SiC 复合材料氧化过程中氧化失重率更小, 氧化 10h 后的强度保持率更高。

**关 键 词:** 化学气相沉积 (CVD); B;  $BC_x$ ; 自愈合涂层; 氧化行为

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

## Preparation and Anti-oxidation Behavior of Si-C-B Self-healing Coating on C/SiC Composite

ZHANG Wei-Hua, CHENG Lai-Fei, ZHANG Li-Tong, YANG Wen-Bin,  
LIU Yong-Sheng, XU Yong-Dong

(National Key Laboratory of Thermostructure Composites Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Modification of SiC coating was carried out with B and  $BC_x$  prepared by chemical vapor deposition (CVD), SiC/B/SiC and SiC/ $BC_x$ /SiC multi-layer self-healing coatings were prepared on a two-dimensional C/SiC composite. The surface and cross section morphologies of the multi-layer coatings were analyzed by SEM. Oxidation were carried out in static air at 700°C. The results show that the  $B_2O_3$  glass produced by oxidation of B or  $BC_x$  can seal the cracks existed in the coating well, the kinetics of oxidation is controlled by diffusion of oxygen through the micro-cracks and  $B_2O_3$  glass layer; SiC/ $BC_x$ /SiC-C/SiC composites have lower weight loss during the oxidation and higher strength retention after oxidized for 10h.

**Key words:** chemical vapor deposition (CVD); B;  $BC_x$ ; self-healing coating; oxidation behavior

## 1 引言

连续碳纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料 (C/SiC) 具有耐高温、低密度、高比强、高比模、抗氧化和抗烧蚀等优异性能, 是目前研究最多的航空发动机陶瓷材料<sup>[1-3]</sup>。但是 C/SiC 复合材料在制造和使用过程中, 由于 SiC 基体与 C 纤维的热膨胀系数 (CTE) 不匹配, 导致基体上存在许多微裂纹<sup>[4]</sup>; 其次, C/SiC 复合材料的制备过程中不可避免地

会残留 10% 的孔隙<sup>[5]</sup>。微裂纹和孔隙的存在为氧的扩散提供了通道, 使碳纤维容易发生氧化, 降低材料性能, 缩短其使用寿命, 从而限制了 C/SiC 复合材料在航空发动机上的应用。

SiC 涂层在高温 (>1300°C) 氧化生成的  $SiO_2$  具有很低的氧扩散系数, 并且能够对涂层中的裂纹进行封填, 使 SiC 成为基础的抗氧化涂层材料<sup>[6]</sup>。但在低于 SiC 制备温度 (约 1000°C) 时, 由于 SiC 涂

收稿日期: 2007-08-11, 收到修改稿日期: 2007-10-22

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (90405015); 国家杰出青年基金 (50425028); 长江学者和创新团队发展计划资助项目

作者简介: 张伟华 (1981-), 男, 硕士研究生。通讯联系人: 成来飞, 教授。E-mail: chenglif@nwpu.edu.cn

层与基体 C/SiC 复合材料热膨胀系数的差异, 使涂层不可避免地存在裂纹, 而且 SiC 氧化生成 SiO<sub>2</sub> 的速度慢, 流动性差, 难以封填涂层中的裂纹, 导致氧易于扩散至材料内部. 对于三层 SiC 涂层保护的 C/SiC 复合材料在空气中的氧化行为研究结果表明: C/SiC 复合材料从室温到 1500°C 的氧化过程中, 在 700 °C 时界面碳相和碳纤维的氧化最严重, 氧化失重达到最大值 [7].

针对 SiC 涂层在中低温阶段抗氧化性能差的缺点, 很多研究者在涂层中引入含 B 材料 [8-13], 含 B 材料涂层体系主要是 B<sub>4</sub>C [8,10-12] 或 SiBC [13] 体系. 利用氧化生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较低的熔点 (450°C) 和良好的流动性, 愈合涂层中的裂纹, 阻止氧通过微裂纹向材料内部扩散. 由于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发性, 这些含 B 涂层不适合作为外涂层, 因此常被用做中间愈合层, 并通过化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 制备出 SiC/B<sub>4</sub>C/SiC 或 SiC/SiBC/SiC 自愈合涂层体系 [10-13].

具有层状结构的界面相 (如热解碳, BN 等) 可以缓解纤维 - 基体之间的热应力 [14], Lamouroux 等对多层陶瓷基复合材料的研究表明: 多层陶瓷基体有利于缓解各基体层之间的热应力, 降低基体裂纹宽度, 使裂纹容易被封填, 从而提高复合材料的抗氧化性能 [15]. 本工作利用 B-C-H-Cl 气相体系制备出具有类似热解碳层状结构的 BC<sub>x</sub> [16] 作为中间层对 SiC 涂层进行改性; 同时也制备出单质 B 对 SiC 涂层进行改性, 并对 SiC/B/SiC 和 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC 自愈合涂层保护的 2D C/SiC 复合材料在 700°C 静态空气中的氧化行为进行研究, 对比分析了改性后两种涂层的抗氧化性能.

## 2 试验过程

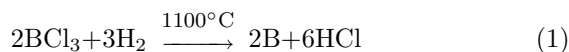
### 2.1 试样制备

选用吉林碳素厂生产的 T300 碳纤维束编织成 (0°/90°) 碳布, 叠压得到二维编织预制体. 经化学气相沉积工艺沉积适当厚度的热解碳界面相后再沉积碳化硅基体, 得到纤维体积分数约为 40% 的

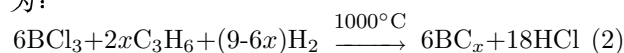
2D C/SiC 复合材料板材. 将 2D C/SiC 板材切割成尺寸为 3mm×4mm×30mm 的试样, 测得密度约为 2g/cm<sup>3</sup>, 气孔率为 15%~20%.

SiC/B/SiC 涂层制备过程如下: 首先用与沉积 SiC 基体相同的制备工艺沉积 SiC 内层 (沉积时间为 20h), 然后沉积 B 中间层, 最后再沉积一层 SiC 外层, 获得内层和外层均为 CVD-SiC, 中间层为 CVD-B 的三层复合涂层. SiC/BC<sub>x</sub>/SiC 涂层的制备过程与 SiC/B/SiC 的相同, CVD-B 和 CVD-BC<sub>x</sub> 的工艺参数列于表 1. 将 SiC/SiC/SiC、SiC/B/SiC 和 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC 涂层保护的 2D C/SiC 复合材料标记为 SiC/SiC/SiC-C/SiC、SiC/B/SiC-C/SiC 和 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC.

采用 CVD 方法制备 B 中间层的主要反应为:



采用 CVD 方法制备 BC<sub>x</sub> 中间层的主要反应为:



### 2.2 氧化试验

在硅钼棒电阻炉中进行 700°C 恒温氧化实验, 氧化气氛为干燥空气. 氧化过程中分别在 2、5 和 10h 将试样取出并放入干燥皿中, 冷却后用电子天平 (精度为 0.1mg) 称量, 并计算氧化过程中的重量变化率.

### 2.3 分析测试

采用 SMJ-6700 扫描电镜对氧化前后试样的显微结构进行观察, 采用扫描电镜配套能谱分析仪 (EDS) 进行元素成分分析; 采用电子万能试验机 (SANS CMT4304) 测试试样氧化前后的室温三点弯曲强度, 测试过程中的加载速率为 0.5mm/min, 跨距为 20mm.

## 3 结果和讨论

### 3.1 CVD-B 和 CVD-BC<sub>x</sub> 层微结构和成分分析

图 1 为 CVD-B 层形貌及能谱分析. 可以看出: 制备的 B 涂层表面均匀, 由菱形状晶粒构成 (图 1(a)); 涂层断面致密, 厚度均匀, 约为 60μm (图 1(b)). 能

表 1 化学气相沉积法制备 B 与 BC<sub>x</sub> 的工艺参数  
Table 1 Parameters of B and BC<sub>x</sub> prepared by CVD

	Deposit temperature	Flux of BCl <sub>3</sub>	Flux of H <sub>2</sub>	Flux of C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Flux of Ar	Deposit time
	/°C	/mL·min <sup>-1</sup>	/mL·min <sup>-1</sup>	/mL·min <sup>-1</sup>	/mL·min <sup>-1</sup>	/h
B	1100	10	100	0	0	20
BC <sub>x</sub>	1000	10	100	10	200	20

谱分析结果表明,沉积产物只含有 B 的峰,说明沉积产物为单质 B.

图 2 为 CVD-BC<sub>x</sub> 层形貌及能谱分析. 可以看出,制备的 BC<sub>x</sub> 表面均匀,结合致密,能够很好地覆盖内层 SiC 涂层表面(图 2(a)); BC<sub>x</sub> 断面为类似热解碳的细密层状结构(图 2(b)). 能谱分析结果表明,沉积产物含 B、C 两种元素. 制备出的 BC<sub>x</sub> 具有的层状结构有利于缓解涂层中的应力,从而降低了涂层中裂纹的密度和宽度(图 3).

### 3.2 复合材料氧化过程中重量变化

图 4 为三种涂层保护的 C/SiC 复合材料在 700°C 氧化过程中的重量变化曲线,可以看出, SiC/SiC/SiC-C/SiC 复合材料氧化过程中重量变

化随氧化时间的延长为线性或接近线性失重; SiC/B/SiC-C/SiC 和 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC 复合材料,氧化过程中重量变化在氧化前期表现为失重,然后开始增重,氧化后期趋于稳定. 对于 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC 复合材料,氧化过程中重量变化很小,而且始终低于 SiC/B/SiC-C/SiC,但规律相似.

SiC/SiC/SiC-C/SiC 复合材料在 700°C 氧化时,由于氧化温度低于 SiC 涂层的沉积温度(约 1000°C),涂层中存在热膨胀失配产生的裂纹,氧可以通过这些裂纹扩散至材料内部,氧化重量变化由碳氧反应与氧通过裂纹的扩散共同控制,在氧化失重曲线上表现为氧化失重率随时间呈线性或接近线性变化<sup>[7]</sup>. 碳相(热解碳界面层和碳纤维)的

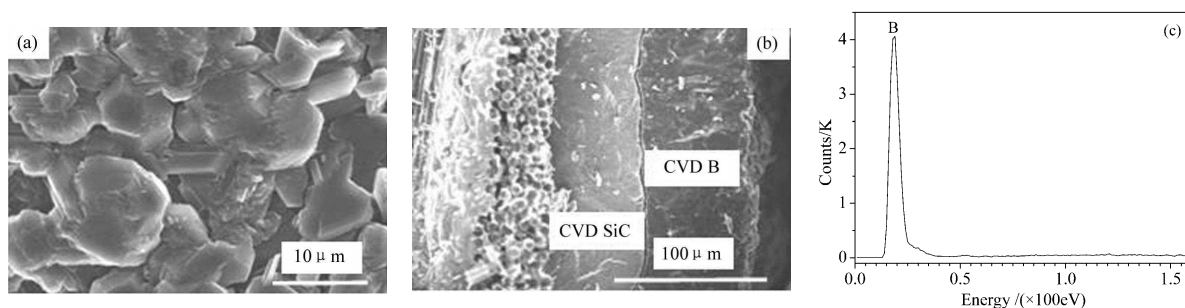


图 1 CVD-B 层表面、断面 SEM 形貌及能谱分析

Fig. 1 Morphologies and EDS analysis of CVD-B coating surface and cross-section

(a) Surface; (b) Cross-section; (c) EDS

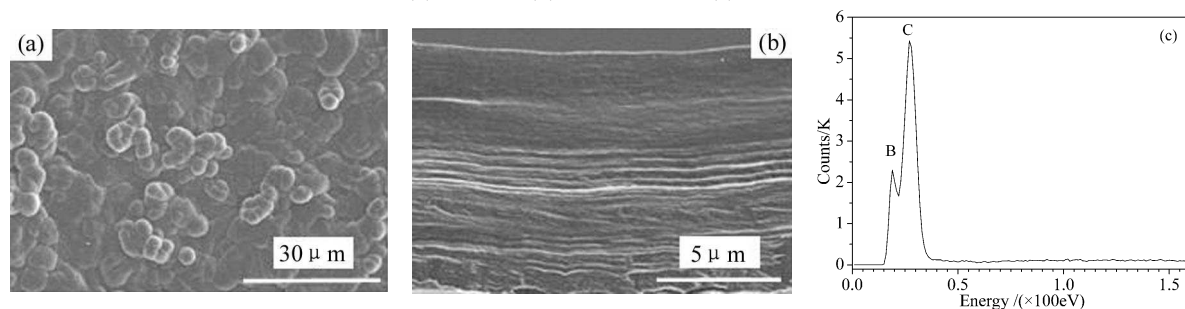


图 2 CVD-BC<sub>x</sub> 表面、断面 SEM 形貌及能谱分析

Fig. 2 Morphologies and EDS analysis of CVD-BC<sub>x</sub> coating surface and cross-section

(a) Surface; (b) Cross-section; (c) EDS

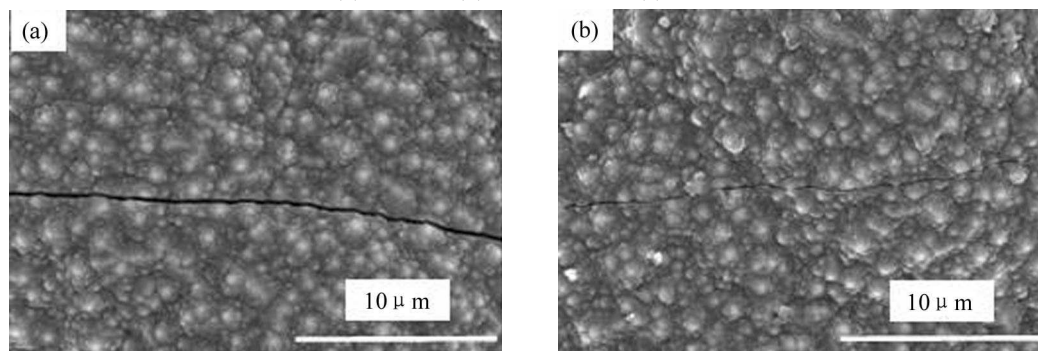
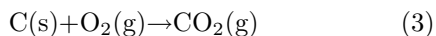


图 3 SiC/B/SiC 与 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC 涂层表面微裂纹的 SEM 照片

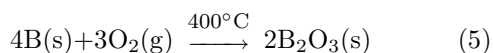
Fig. 3 Micro-cracks on SiC/B/SiC and SiC/BC<sub>x</sub>/SiC coatings surface

(a) SiC/B/SiC coating; (b) SiC/BC<sub>x</sub>/SiC coating

氧化反应主要有:

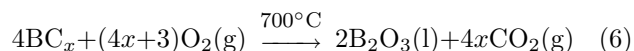


SiC/B/SiC-C/SiC 和 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC 复合材料氧化失重主要发生在氧化前期, 这可能与 B 或 BC<sub>x</sub> 氧化生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量较少, 裂纹不能有效被封填有关, 氧可以通过未封填的裂纹扩散至材料内部对碳相进行氧化. 根据 Rizzo 等<sup>[17]</sup> 的研究结果, B 在 400°C 开始发生氧化生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



在 400~600°C 之间, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为粘性固态, 630°C 以上, 粘性降低并在重力作用下开始流动.

BC<sub>x</sub> 在 700°C 氧化过程中发生如下反应:



随氧化时间延长, 生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量逐渐增多, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 逐渐对裂纹形成封填 (图 5(a)), 阻挡氧向材料内部扩散, 降低碳相氧化, 此时的氧化反应由氧通过 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃层的扩散控制; 同时 B 或 BC<sub>x</sub> 氧化生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是重量增加的反应, 因此复合材料失重后又开始增重. 氧化后期, 复合材料的氧化失重率略有增加, 这可能与 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在重力作用下的黏性流动导致的涂层完整性受到破坏有关. SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC 复合材料氧化过程中失重率始终低于 SiC/B/SiC-C/SiC 复合材料, 最大失重率不到 0.1%, SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC 复合材料氧化 10h 后, 表面基本上保持 SiC 氧化前的原始形貌, 表面没有玻璃相的溢出现象 (图 5(b)). 这可能与 BC<sub>x</sub> 的

层状结构有利于缓解涂层应力, 降低涂层中裂纹密度和宽度 (图 3), 使 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 容易对裂纹形成快速封填有关.

### 3.3 复合材料强度保持率

三种涂层保护的 C/SiC 复合材料在 700°C 氧化 10h 后的重量变化率和三点弯曲强度保持率如图 6 所示. 可以看出, BC<sub>x</sub> 和 B 改性涂层保护的 C/SiC 复合材料的强度保持率分别为 82% 和 76%, 均高于三层 SiC 涂层保护的 C/SiC 复合材料的 (强度保持率为 65%), 这主要与 BC<sub>x</sub> 或 B 氧化生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对裂纹形成有效封填, 减少界面碳相和碳纤维的氧化有关. 强度保持率和重量变化结果都表明, 在 SiC 涂层中引入含 B 材料, 使涂层具备自愈合功能, 可以有效提高 C/SiC 复合材料的残余强度, 从而证明多层自愈合涂层对 C/SiC 复合材料具有更好的氧化保护作用.

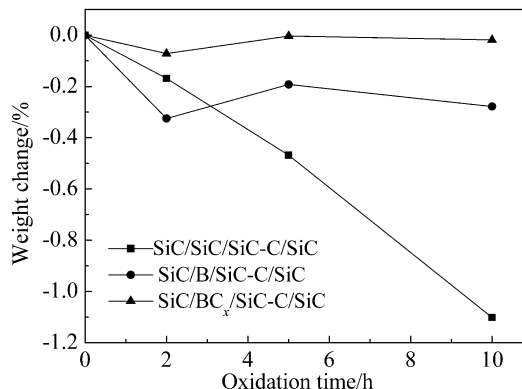


图 4 C/SiC 复合材料氧化过程中重量随时间的变化  
Fig. 4 Relation between weight change to time of the C/SiC composites during oxidation

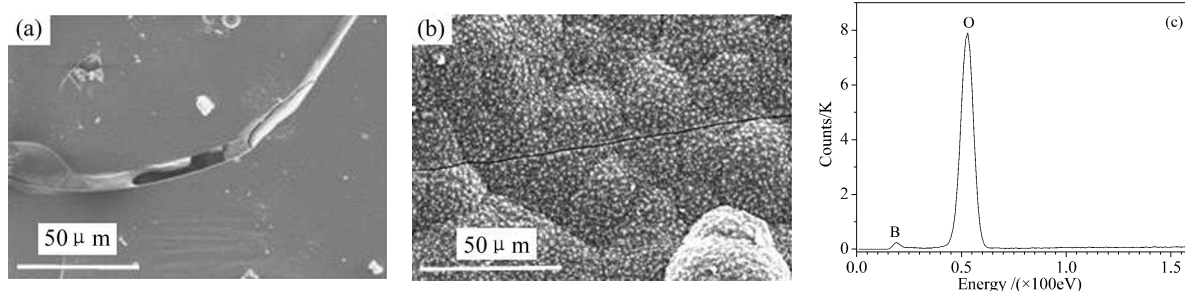


图 5 SiC/B/SiC-C/SiC 和 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC 复合材料氧化 10h 后的表面 SEM 形貌及玻璃相能谱图  
Fig. 5 Surface morphologies of SiC/B/SiC-C/SiC and SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC composites after oxidation for 10h and EDS analysis of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass

(a) SiC/B/SiC-C/SiC composite; (b) SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC composite; (c) EDS of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass

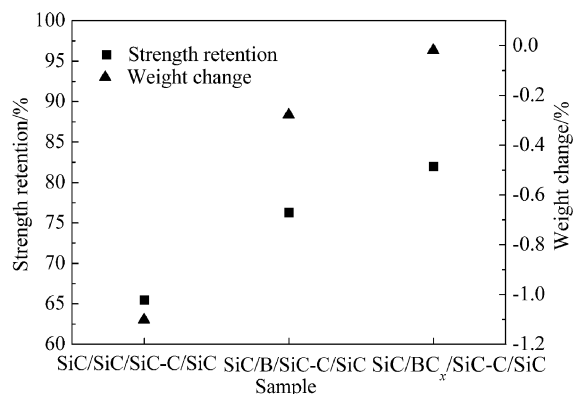


图6 C/SiC 复合材料强度保持率与氧化重量变化关系

Fig. 6 Relation between strength retention to weight change of the C/SiC composites

## 4 结论

1. 化学气相沉积法制备的 B 涂层, 由菱形状晶粒组成, 涂层结构致密; SiC/B/SiC-C/SiC 复合材料在 700°C 时, B 氧化生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可以对涂层裂纹形成封填, 实现材料的自愈合抗氧化; 复合材料氧化 10h 后强度保持率为 76%, 高于 SiC/SiC/SiC-C/SiC 复合材料。

2. 化学气相沉积法制备的 BC<sub>x</sub> 涂层, 结构均匀致密, 具有类似石墨的片层状结构. 制备成多层自愈合涂层后, 在 700°C 氧化时, 能够显著降低 C/SiC 复合材料氧化失重率, 同时提高复合材料的强度保持率 (保持率为 82%).

3. SiC/B/SiC 和 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC 两种改性自愈合涂层对比结果表明: SiC/BC<sub>x</sub>/SiC 涂层能够进一步降低 C/SiC 复合材料在 700°C 氧化过程中的氧化失重率, 氧化 10h 后 SiC/BC<sub>x</sub>/SiC-C/SiC 复合材

料具有更高的强度保持率。

## 参考文献

- [1] 张立同, 成来飞, 徐永东. 航空制造技术, 2003, (1): 23-32.
- [2] Naslain R. *Composites Science and Technology*, 2004, **64** (2): 155-170.
- [3] Tamura Takashi, Nakamura Takeshi, Takahashi Kooun, *et al. IHI Engineering Review*, 2005, **38** (2): 58-63.
- [4] Lamouroux F, Camus G, Thebault J. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77** (8): 2049-2057.
- [5] Yin X W, Cheng L F, Zhang L T, *et al. Materials Science and Engineering A*, 2000, **290** (1-2): 89-94.
- [6] Strife J R, Sheehan J E. *Ceramic Bulletin*, 1988, **67** (2): 369-374.
- [7] Cheng L F, Xu Y D, Zhang L T, *et al. Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85** (4): 989-991.
- [8] Uchiyama Y, Araki S, Sano H, *et al. Carbon*, 1995, **33** (3): 333-335.
- [9] Isola C, Appendino P, Bosco F, *et al. Carbon*, 1998, **36** (7-8): 1213-1218.
- [10] Schulte-Fischedick J, Schmidt J, Tamme R, *et al. Materials Science and Engineering A*, 2004, **386** (1-2): 428-434.
- [11] Goujard S, Vandenbulcke L, Tawil H. *Thin Solid Films*, 1994, **252** (2): 120-130.
- [12] Jeffrey W Fergus, Wayne L Worrell. *Carbon*, 1995, **33** (4): 537-543.
- [13] Goujard S, Vandenbulcke L. *Thin Solid Films*, 1994, **245** (1-2): 86-97.
- [14] Naslain R. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998, **29** (9-10): 1145-1155.
- [15] Lamouroux F, Bertrand S, Pailler R, *et al. Composites Science and Technology*, 1999, **59** (7): 1073-1085.
- [16] 杨文彬, 张立同, 成来飞, 等. 硅酸盐学报, 2007, **35** (2): 541-545.
- [17] Rizzo H F, Kohn J A, Nye W F, *et al. Boron, Synthesis, Structure and Properties*. New York: plenum press, 1960. 175.