

AlPO₄晶相结构对复合涂层显微结构及抗氧化性能的影响

杨文冬, 黄剑锋, 曹丽云, 夏昌奎

(教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 西安 710021)

摘要: 采用包埋法和水电泳沉积法相结合的组合工艺在 C/C 复合材料表面制得 SiC/AlPO₄ 复合涂层. 借助 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)对该复合涂层的晶相组成和显微结构进行了表征, 重点研究了 AlPO₄ 晶相结构对复合涂层显微结构及抗氧化性能的影响. 结果表明: AlPO₄ 晶相结构对复合涂层的显微结构及抗氧化性能有较大的影响. 采用石英型磷酸铝(B-AlPO₄)晶相粉体所制备的涂层比较疏松, 涂层自身的内聚力较差且涂层内部存在较多缺陷, 采用磷石英型磷酸铝(T-AlPO₄)晶相粉体所制备的涂层的致密性和均匀性相比于 B-AlPO₄ 有很大的提高, 但是表面存在一些小孔且涂层与基体间存在裂纹, 采用方石英型磷酸铝(C-AlPO₄)晶相粉体所制备的涂层最致密且无明显的裂纹, 与基体结合良好. C-AlPO₄ 晶相粉体所制备的涂层具有较好的抗氧化性能, 涂层试样在 1500℃ 的空气气氛下氧化 21h 后失重仅为 0.41wt%.

关键词: 磷酸铝; 晶相结构; 涂层; 氧化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Influence of AlPO₄ Crystalline Structure on Microstructure and Antioxidation Property of Multi-layer Coating

YANG Wen-Dong, HUANG Jian-Feng, CAO Li-Yun, XIA Chang-Kui

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

Abstract: An SiC/AlPO₄ multi-layers coating was fabricated on the carbon/carbon (C/C) composites by using the pack cementation and the hydrothermal electrophoretic deposition method. Phase compositions and microstructures of the as-prepared multi-layers coating were characterized by XRD and SEM. The influences of AlPO₄ crystalline structure on microstructure and antioxidation property of the as-prepared multi-layers coating were investigated respectively. Results show that AlPO₄ crystalline structure has strongly influence on the microstructure and antioxidation property of multi-layers coating. The porous coating with many defects is obtained using berlinite-type (B-AlPO₄) powder. Coating density and uniformity have been greatly improved by using tridymite-type AlPO₄ (T-AlPO₄) powder, but there are some small holes, and scale of cracks between the coating and the substrate can be observed. Very dense and homogeneous coating is obtained using cristobalite-type AlPO₄ (C-AlPO₄) powder. No visible micro-cracks and other defects at the interface between C-AlPO₄ coating and substrate can be observed. The C-AlPO₄ coating exhibits better antioxidation property. The as-prepared C-AlPO₄ coating could effectively protect C/C composites from oxidation at 1500℃ in air for 21h with a weight loss of 0.41wt%.

Key words: aluminum phosphate; crystalline structure; coatings; oxidation

C/C 复合材料具有优异的高温机械性能, 是最有发展前途的热结构材料, 在发动机、航空航天等诸多领

域有应用前景. 但是, C/C 复合材料的优异高温性能只有在惰性气氛下才能保持, 在较低温度的氧化环境

收稿日期: 2009-10-22, 收到修改稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(50772063); 教育部博士点基金(20070708001); 陕西省自然科学基金(SJ08-ZT05); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NECT-06-0893); 陕西科技大学研究生创新基金

作者简介: 杨文冬(1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: wendong_2007@163.com

通讯联系人: 黄剑锋, 教授. E-mail: huangjf@sust.edu.cn

下(450℃)就会发生氧化^[1-3]. C/C 复合材料大都应用于高温氧化环境,因而改善 C/C 复合材料的抗氧化性能具有重要的意义.

过去几十年里,研究者在 C/C 复合材料抗氧化化方面开展了许多研究工作,耐火材料涂层在 C/C 复合材料表面的应用是最佳的选择,于是研究的重点在含硅陶瓷涂层^[4]. 然而,由于涂层和 C/C 基体间热力学膨胀系数的不匹配会诱发裂纹,所以这些涂层在 C/C 复合材料抗氧化能力方面是有限的. 近期,发展了含有功能梯度层的复合涂层^[5-6]. 这类涂层大多数采用化学气相沉积(CVD)^[7]、化学气相反应(CVR)^[8]及包埋法制备^[9-11],这在一定程度上可以减少由于涂层和 C/C 基体间热力学膨胀系数不匹配所导致的抗氧化失效,但是界面裂纹及制造成本高仍然限制了这类涂层的应用.

作为涂层材料,磷酸铝(AlPO_4)具有高熔点、低杨氏模量、低热膨胀系数、低高温氧气渗透率和耐化学腐蚀等优异的物化性能^[12-13]. 而水热电泳沉积技术具有低成本、高效率、设备简单,并且可以在形状复杂或表面多孔的基体表面形成均匀的沉积层等特点而广泛应用于涂层沉积领域^[14-15]. 本实验设计了一种具有 SiC 内层和 C- AlPO_4 外层的双层涂层体系,分别采用低成本且易实现的包埋法和水热电泳沉积法制备内、外涂层. 重点研究了 AlPO_4 晶相结构对复合涂层显微结构及抗氧化性能的影响.

1 实验

1.1 涂层制备

1.1.1 基体试样的制备及预处理

采用化学气相渗透法(chemical vapor infiltration, CVI)制备的二维 C/C 复合材料. 基体试样的尺寸为 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$, 密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$. 将基体试样先用 150# 砂纸磨去尖角,再用 400# 砂纸打磨抛光,然后用无水乙醇清洗干净,放于烘箱 100°C 烘干备用.

1.1.2 不同 AlPO_4 粉体的制备

采用上海兴塔美兴化工公司的化学纯级 AlPO_4 . 首先将实验原料进行必要的干燥预处理,然后使用 NETZSC14STA449C 热分析仪,在空气气氛下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度进行 DSC/TG 分析,参比物为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 温度范围为 $0 \sim 1400^\circ\text{C}$. 图 1 为 AlPO_4 粉体的 DSC/TG 曲线图. 通过 XRD 分析表明,峰 2 (284°C)和峰 3 (397°C)为无定形相之间的转变,峰 4 (483°C)为石英型磷酸铝(B- AlPO_4)晶相生成峰,峰 5 (953°C)和峰 6 (1303°C)分别为磷石英型磷酸铝(T- AlPO_4)和方石英型磷酸铝(C- AlPO_4)晶相生成峰. 由此分别将原始 AlPO_4 粉体在 483、953 及

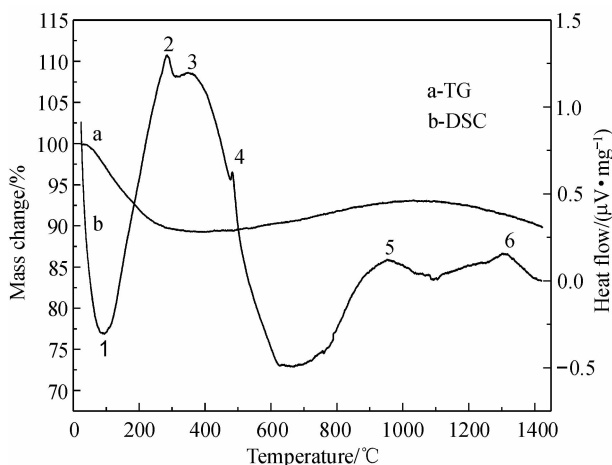


图1 AlPO_4 粉体的 DSC/TG 曲线

Fig. 1 DSC/TG curves of AlPO_4 powder

1303°C 下进行烧结预处理,得到 B- AlPO_4 、T- AlPO_4 及 C- AlPO_4 三种晶相的粉体.

1.1.3 涂层的制备

采用包埋法在 C/C 基体试样表面制备 SiC 涂层,具体制备工艺参考文献[6].

采用水热电泳沉积法在 C/C-SiC 基体上分别制备 B- AlPO_4 、T- AlPO_4 及 C- AlPO_4 外涂层. 称取一定质量的 B- AlPO_4 、T- AlPO_4 及 C- AlPO_4 粉体,分别悬浮于 150mL 异丙醇中,先磁力搅拌 24h,再超声波振荡 15min(功率为 200W),随后加入适量的碘(为荷电介质,适量碘的加入可以极大地提高悬浮液的电导率),再磁力搅拌 24h,配得 B- AlPO_4 、T- AlPO_4 及 C- AlPO_4 三份悬浮液备用(碘的浓度 $C_1 = 0.6\text{g}/\text{L}$).

分别取配制好的悬浮液(浓度 $C = 20\text{g}/\text{L}$, $C_1 = 0.6\text{g}/\text{L}$)置于水热釜内,控制水热釜的填充比为 67%. 水热釜阳极选用 $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的炭基体,阴极选用一次包埋后经预处理的 C/C-SiC 基体. 依据文献[14],选取沉积温度为 100°C ,沉积电压为 220V,沉积时间 25min 进行水热电泳沉积. 沉积完成后取出样品,置于 60°C 的恒温干燥箱内干燥后即得涂层试样.

1.2 涂层的表征

采用日本理学 Rigaku D/max 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪分析涂层表面的晶相结构. 采用 JSM-6460 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察涂层的表面和断面形貌.

1.3 抗氧化性能测试

将所获得的 B- AlPO_4 、T- AlPO_4 及 C- AlPO_4 涂层试样分别放在 1500°C 静态空气中进行氧化试验,并定期从炉内取出样品放置于室温空气中直接冷却,采用 NO. 52873 型万分之一数显电子分析天平称量涂层试样的质量,按氧化质量损失百分率来评价涂层抗氧化能力.

2 结果与讨论

2.1 涂层的相组成分析

图 2 为采用不同晶相粉体制备涂层表面的 XRD 图谱,从图 2 可以看出:涂层中晶相分别为 B-AlPO₄、T-AlPO₄ 及 C-AlPO₄,其 JCPDS 卡片号分别为 48-0652、51-1674 及 11-0500,符合初始粉体的物相构成.采用 B-AlPO₄ 粉体制备的涂层中 B-AlPO₄ 晶相的衍射峰较弱,这是由于 B-AlPO₄ 为石英型磷酸铝,与石英晶体类似,因而衍射峰类似于馒头峰.另外采用 B-AlPO₄ 粉体制备的涂层中 SiC 晶相的衍射峰较强,这可能是由于所制备涂层薄且厚度不均,从而被 X 射线探测到基体所致.采用 T-AlPO₄ 及 C-AlPO₄ 粉体制备的涂层中没有 SiC 晶相的衍射峰,且其晶相衍射峰均比较强.

2.2 涂层的显微结构分析

图 3 为采用不同晶相 AlPO₄ 粉体制备涂层的

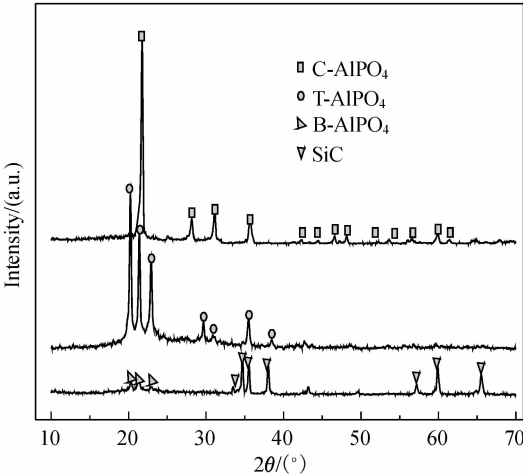


图 2 采用不同晶相 AlPO₄ 粉体制备涂层的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the coatings deposited using AlPO₄ powders with different crystalline structures

表面形貌照片,由图可以看出涂层表面由颗粒状晶粒构成,结合图 2 XRD 分析可知,其分别为 B-AlPO₄、T-AlPO₄及 C-AlPO₄ 晶粒.涂层的均匀性及致密性随着 AlPO₄ 晶相的不同表现出较大差异.采用 B-AlPO₄ 粉体制备的涂层比较疏松,还有一些较大的孔洞及裂纹存在(见图 3(a)).采用 T-AlPO₄ 粉体制备的涂层的致密性和均匀性相比于 B-AlPO₄ 有很大的提高,但是表面存在较多小孔(见图 3(b)).采用 C-AlPO₄ 粉体制备的涂层的孔隙率明显降低,表面比较均匀致密(见图 3(c)).

图 4 为采用不同晶相 AlPO₄ 粉体制备涂层的断面形貌照片,由图可以看出,由包埋法所制备的 SiC 内涂层厚度大约在 80μm 左右,水热电泳沉积法所制备的 C-AlPO₄ 外涂层的厚度大约在 50~60μm 之间.所制备的外涂层与 SiC 内涂层之间结合程度随着 AlPO₄ 晶相的不同表现出较大差异.采用 B-AlPO₄ 粉体制备的涂层(图 4(a))较薄而且厚度不均匀,涂层自身的内聚力较差且内部存在较多缺陷.采用 T-AlPO₄ 粉体制备的涂层(图 4(b))的均匀性和致密性相对于采用 B-AlPO₄ 制备的涂层明显改善,涂层与基体的结合也有所改善,但是仍明显存在裂纹.采用 C-AlPO₄ 粉体制备的涂层厚度均匀且致密,涂层与基体之间结合的也较好,没有裂纹存在.

表 1 给出了不同 AlPO₄ 晶相的热膨胀系数及晶胞参数.相比于 SiC 的热膨胀系数(4.3~5.4)×10⁻⁶/℃,C-AlPO₄ 最为接近,B-AlPO₄ 与 T-AlPO₄ 的相差较大.水热电泳沉积过程中,热膨胀系数的差异会使内外涂层之间产生热应力,是导致涂层产生裂纹的直接原因.B-AlPO₄ 与 T-AlPO₄ 的热膨胀系数由于与 SiC 的热膨胀系数相差较大,因而与基体间出现了不同程度的裂纹.C-AlPO₄ 热膨胀系数十分接近 SiC,与基体间表现出了良好的物理化学相容性,

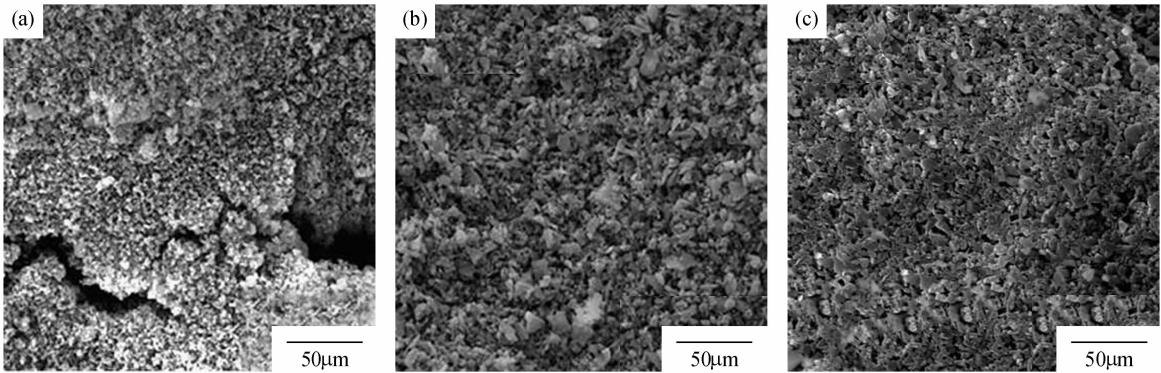


图 3 采用不同晶相 AlPO₄ 粉体制备涂层表面的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of the coatings surface deposited using AlPO₄ powders with different crystalline structures
(a) B-AlPO₄; (b) T-AlPO₄; (c) C-AlPO₄

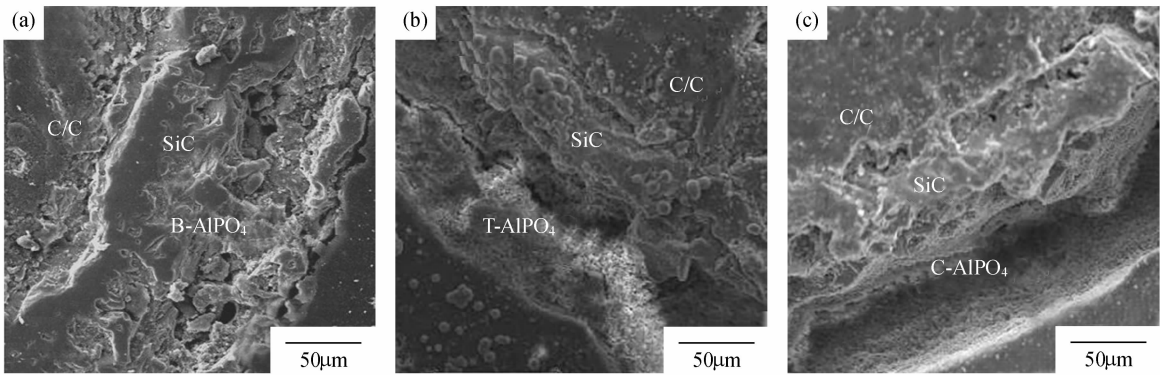


图 4 采用不同晶相 AlPO_4 粉体所沉积涂层断面的 SEM 照片

Fig. 4 Cross-section SEM images of the coatings deposited using AlPO_4 powders with different crystalline structures
(a) B- AlPO_4 ; (b) T- AlPO_4 ; (c) C- AlPO_4

表 1 AlPO_4 晶相的热膨胀系数及晶胞参数

Table 1 Thermal expansion coefficients and cell parameters of aluminum phosphate

AlPO_4 crystal phase	Transformation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Thermal expansion coefficients/ ($\times 10^{-6}, ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Cell parameter/nm
B- AlPO_4	500	7.5	$a = 0.9638, b = 0.8664, c = 1.8280$
T- AlPO_4	953	8.3	$a = 3.7399, b = 0.5047, c = 2.6224$
C- AlPO_4	1303	5.5	$a = 0.7082, b = 0.7098, c = 0.6993$

无显微裂纹. 另外由表 1 的晶胞参数可知石英型磷酸铝 (B- AlPO_4) 晶体结构为棒状结构, 鳞石英型磷酸铝 (T- AlPO_4) 晶体结构为片状结构, 方石英磷酸铝 (C- AlPO_4) 晶体结构为立方结构.

电泳过程中, 涂层的形成过程如下所述^[16]:
① 微粒以荷电离子的形式进入溶液; ② 由于电压驱动力以及溶解区和生长区之间的浓度差, 这些荷电粒子被输运到生长区; ③ 荷电粒子在生长界面上的吸附、分解与脱附; ④ 吸附物质在界面上运动; ⑤ 成核期, 微粒聚集在基体表面形成小的团聚体—岛; ⑥ 岛的长大, 岛状团聚体因新微粒的加入而逐渐长大; ⑦ 岛间的连接, 当岛状团聚体长大到一定尺寸, 相互间连接起来形成网络状结构; ⑧ 形成紧密层, 随着颗粒的不断填充, 网络中的空隙逐渐变小, 填充到一定程度, 颗粒更倾向于在第一层上形成第二层, 如此继续, 最终形成涂层.

水热电泳沉积过程中, C- AlPO_4 颗粒由于吸附有机介质分子 (异丙醇) 水解出的 H^+ 而荷正电.

$\text{AlPO}_4 + n\text{H}^+ + (n-x)\text{AA}^* = \text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}^+ (n-x)\text{AA}^*$
按照此过程以及沉积过程中荷电颗粒的吸附—聚集随机性, B- AlPO_4 与 T- AlPO_4 及 C- AlPO_4 涂层的形成将如图 5 所示. 由于晶体结构在很大程度上影响涂层的致密性、均匀性及缺陷程度, 因而采用不同晶相结构的 AlPO_4 粉体所制备的涂层在形貌上表现出了较大的不同 (图 3 和图 4 所示). B- AlPO_4 棒状晶粒会形成疏松且缺陷较多的涂层 (图 5(a)), C- AlPO_4

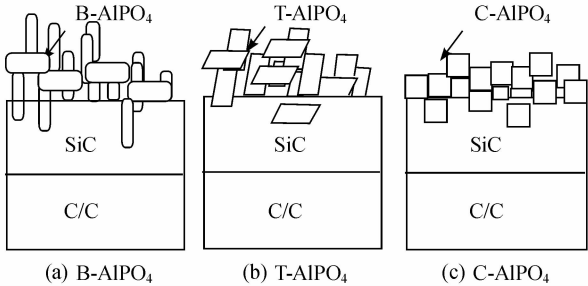


图 5 采用不同晶相 AlPO_4 粉体所制备涂层的形成过程

Fig. 5 Formation process of the as-prepared coatings deposited using AlPO_4 powders with different crystalline structures
(a) B- AlPO_4 ; (b) T- AlPO_4 ; (c) C- AlPO_4

立方结构的晶粒则会形成致密且缺陷少的涂层 (图 5(c)), T- AlPO_4 则介于二者之间 (图 5(b)).

2.3 涂层的抗氧化性能分析

涂层的抗氧化性能与涂层的形貌一般有较大关系, 结合力好且致密的涂层具有较好的抗氧化性能. 结合以上分析可知, C- AlPO_4 晶相的试样可能具有较好的抗氧化性能. 图 6 为涂层 C/C 试样在 1500°C 下的氧化失重曲线, 可以看出: C/C-SiC 基体试样在 1500°C 静态空气中氧化 10h 后, 质量损失超过 6.36wt%, 说明单一涂层对 C/C 复合材料的氧化保护性能尚较差. 在 C/C-SiC 表面沉积 AlPO_4 外涂层后试样的抗氧化性能有了显著的提高, 且涂层试样的抗氧化性能随着 AlPO_4 晶相结构的不同而不同. 采用 B- AlPO_4 粉体所制备的涂层, 在 1500°C 下氧化 15h 后, 质量损失为 1.68wt%; 采用 T- AlPO_4 粉体所

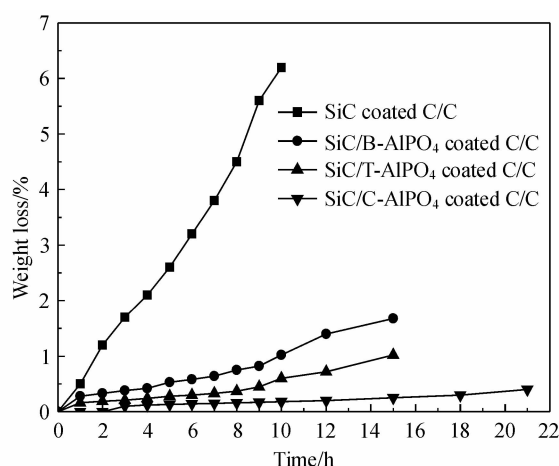


图6 1500℃下涂层C/C复合材料的恒温氧化曲线

Fig. 6 Isothermal oxidation curves of the coated C/C composites at 1500°C

制备的涂层, 1500℃下氧化15h后, 质量损失为1.02wt%; 采用C-AlPO₄粉体所制备的涂层, 1500℃下氧化21h后, 质量损失仅为0.41wt%。由此表明所制备的C-AlPO₄涂层具有良好的抗氧化性能。分析主要是因为大于AlPO₄层熔点(约1300℃)的条件下, SiC/C-AlPO₄涂层相将形成具有一定黏性的类玻璃态熔体, 进一步流渗可愈合涂层内的缺陷, 因而可使涂层获得最有效的抗氧化效果, B-AlPO₄和T-AlPO₄涂层试样因为热膨胀系数的差异以及涂层自身结构较多的缺陷在抗氧化过程中表面会相继出现裂纹, 最终因氧化导致失效。

3 结论

AlPO₄晶相对C/C复合材料复合涂层的显微结构有着较大的影响。采用B-AlPO₄粉体所制备的涂层比较疏松, 涂层自身的内聚力较差且涂层内部存在较多缺陷, 采用T-AlPO₄粉体所制备的涂层的致密性和均匀性相比于B-AlPO₄有很大的提高, 但是表面存在一些小孔且涂层与基体间存在明显裂纹, 采用C-AlPO₄粉体所制备的涂层最致密且无明显的裂纹, 与基体结合良好。涂层试样的抗氧化性能随着AlPO₄晶相结构的不同而不同。C-AlPO₄晶相的试样具有较好的抗氧化性能, 在1500℃静态空气中氧化21h后, 质量损失仅为0.41wt%。

参考文献:

- [1] 李贺军. 炭/炭复合材料(LI He-Jun). 新型炭材料(New Carbon Materials), 2001, **16**(2): 79-80.
- [2] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 等(HUANG Jian-Feng, et al). 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展. 新型炭材料(New Carbon Materials), 2005, **20**(4): 373-379.
- [3] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. Influence of the preparing temperature on phase, microstructure and antioxidation property of SiC coating for C/C composites. Carbon, 2004, **42**(8/9): 1517-1521.
- [4] Jang Bor-Ping. Oxidation Behavior of Carbon-carbon Composites with/without CVD Ceramic Coatings. USA: The Graduate Faculty of Aulum University; PhD thesis. 1995: 92-114.
- [5] Fu Q G, Li H J, Shi X H, et al. Double-layer oxidation protective SiC/glass coatings for carbon/carbon composites. Surface Coating and Technology, 2006, **200**(11): 3473-3477.
- [6] Li G D, Xiong X, Huang B Y, et al. Structural characteristics and formation mechanisms of crack-free multilayer TaC/SiC coatings on carbon-carbon composites. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, **18**(2): 255-261.
- [7] 李国栋, 熊翔, 黄伯云(LI Guo-Dong, et al). 温度对CVD-TaC涂层组成、形貌与结构的影响. 中国有色金属学报(The Chinese Journal of Nonferrous Metals), 2005, **15**(4): 565-571.
- [8] 刘兴防, 黄启忠, 苏哲安, 等(LIU Xing-Fang, et al). 化学气相反应法制备SiC涂层. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2004, **32**(7): 906-910.
- [9] Fu Q G, Li H J, Shi X H, et al. Microstructure and anti-oxidation property of CrSi₂-SiC coating for carbon/carbon composites. Applied Surface Science, 2006, **252**(10): 3475-3480.
- [10] Huang J F, Deng F, Xiong X B, et al. High performance Si-SiC composite coating for C/C composites prepared by a two-step pack cementation process. Advanced Engineering Materials, 2007, **9**(4): 322-324.
- [11] 王标, 李克智, 李贺军, 等(WANG Biao, et al). 包埋浸渗/气相沉积二步法在C/C复合材料表面制备SiC涂层. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(4): 737-741.
- [12] 王振杰, 叶大年(WANG Zhen-Jie, et al). AlPO₄高温高压相变研究. 地质科学(Scientia Geologica Sinica), 1990(3): 287-293.
- [13] 王新鹏, 田蔚(WANG Xin-Peng, et al). 磷酸铝相变及其热性能和介电性能. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2005, **34**(22): 716-719.
- [14] 邓飞. 炭/炭复合材料抗氧化涂层水电沉积新技术研究. 西安: 陕西科技大学硕士论文, 2007.
- [15] Huang J F, Zhang Y T, Zeng X R, et al. Hydrothermal electrophoretic deposition of yttrium silicate coating on SiC-C/C composites. Materials Technology, 2007, **22**(2): 85-87.
- [16] 侯泓巍. 电泳沉积-电沉积联合法制备固体电解质YSZ薄膜及氧传感器. 北京: 中国科学院化工冶金研究所硕士论文, 1999.