

化学气相反应法制备 SiC 涂层对 C/C 复合材料力学性能影响

苏哲安, 杨 鑫, 黄启忠, 黄伯云, 张明瑜, 黄 艳

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用化学气相反应法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 涂层, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜及能谱等分析手段研究了涂层的形貌和结构, 并采用三点弯曲试验研究了材料的力学性能, 讨论了 SiC 涂层及制备工艺对复合材料断裂行为的影响. 结果表明: 涂层后材料的弯曲强度和最大断裂位移明显增大. 未涂层 C/C 复合材料的平均弯曲强度为 172.4MPa, 而涂层后 C/C 复合材料的平均弯曲强度为 239.8MPa, 弯曲强度提高了 39.1%. 涂层试样强度的提高主要与制备过程中部分蒸气扩散渗透反应引起的界面强化及 SiC 颗粒的增强作用有关. 此外, 涂层后材料的断裂模式未发生明显转变, 断裂过程中试样表现出一定的假塑性和韧性断裂特征.

关 键 词: C/C 复合材料; 抗氧化涂层; SiC
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Influence of Chemical Vapor Reaction SiC Coating on Mechanical Properties of C/C Composites

SU Zhe-An, YANG Xin, HUANG Qi-Zhong, HUANG Bai-Yun, ZHANG Ming-Yu, HUANG Yan

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: SiC coatings were prepared on carbon/carbon (C/C) composites by chemical vapor reaction (CVR) method. The structure and morphology of the coating were characterized by XRD, SEM and EDS analysis, and the influence of SiC coating and preparation technology on the fracture behavior of the composites were investigated by three point bending tests. The results show that the flexural strength and maximum fracture displacement of the composites are obvious improved after the coating process. The average flexural strength of carbon/carbon composites is 172.4MPa, while the average flexural strength of the coated composites is 239.8MPa. The improvement of the flexural strength is mainly contributed to the improved interface bonding caused by the vapor diffusion and reaction in the preparation process and the SiC particle reinforcement. Furthermore, the fracture mode of the coated composites is not changed and the coated samples also exhibit pseudo-plastic fracture and ductile fracture character.

Key words: carbon/carbon composite; anti-oxidation coating; SiC

C/C 复合材料不但具有良好的导电导热性、抗腐蚀性和热稳定性, 而且还具有一系列优异的高温性能, 如耐烧蚀、良好的高温强度保持率及抗热震性能等, 是一种理想的轻质高温结构材料^[1-2]. 然而, C/C 复合材料在有氧气氛中易氧化^[3-4], 使其在高温有氧环境中的应用受到一定的限制. 在 C/C 复合材

料表面制备抗氧化涂层, 是提高炭材料抗氧化性能最为直接有效的方法.

SiC 陶瓷具有良好的抗氧化性能, 与 C/C 复合材料具有良好的化学物理相容性和相近的线膨胀系数^[5-6], 是使用最为广泛的抗氧化涂层物质. 目前, 已开发的 SiC 涂层制备工艺主要有: 化学气相沉积

收稿日期: 2010-06-01; 收到修改稿日期: 2010-07-15

基金项目: 国家“973”计划项目(2006CB600901); 国家自然科学基金(50802115)

973 Program (2006CB600901); National Nature Science Foundation of China (50802115)

作者简介: 苏哲安(1971-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 黄启忠, 教授. E-mail: qzhuang@mail.csu.edu.cn

(CVD)^[7-8]、包埋浸渗^[9]和刷涂反应^[10]等。CVD法虽然可以较精确地控制涂层的化学组成和结构,容易制得高纯的SiC涂层,但是它存在沉积速率低,制备周期长,工艺过程复杂等缺点^[11];另外,它一般需在低真空或保护气氛下进行,对设备的气密性要求较高^[12],因此涂层的制备成本较高,其应用推广受到一定的限制。包埋法和刷涂法虽然操作简便、成本低^[13-14],但制备涂层的均匀性很难控制,致密性较难达到要求,不能满足大尺寸形状复杂件涂层的制备^[15]。因此,为满足未来炭材料抗氧化涂层的需要,必须开发更好的涂层制备工艺。化学气相反应是一种采用含硅蒸气渗入炭材料表层,通过化学反应制备SiC涂层的方法^[16]。与以上的制备方法相比,它具有制备工艺简单、制备时间短、成本低、界面结合紧密等优点,是一种极具发展潜力的SiC涂层制备方法^[17]。

涂层的制备方法不但直接影响涂层的性能,而且制备过程中所发生的一系列物理化学变化(如粘结、相变、反应和扩散等),还将对材料的结构和性能产生影响。理想的抗氧化涂层应该尽量避免以牺牲材料的性能为代价,因此,全面的研究和掌握涂层制备工艺对基体材料力学性能的影响将为材料的设计和应用提供重要的指导作用,具有重要的现实意义。本工作采用化学气相反应法在C/C复合材料表面制备了SiC抗氧化涂层,并对制备的SiC涂层进行了微观结构分析,研究了涂层制备工艺对C/C复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试样的制备

C/C复合材料的预制体为宜兴天鸟高新技术有限公司生产的针刺叠层碳毡,该预制体由单层0°无纬布、网胎、90°无纬布、网胎依次循环叠加,采用带倒钩刺的针对无纬布和网胎进行针刺,针的回位使挂住的纤维以垂直于无纬布方向留在坯体内,使网胎和无纬布结合成整体,从而形成准三维的预制体结构。C/C复合材料的增密工艺主要采用化学气相沉积和树脂浸渍-炭化工艺。化学气相沉积增密工艺以丙烯为炭源气体,氮气为载气,沉积温度为850~1050℃。C/C复合材料的后期增密采用树脂加压浸渍-炭化工艺,树脂浸渍以呋喃树脂为原料,浸渍温度为180℃,压力1.6MPa;炭化温度为1000℃,保温2h。经多次浸渍-炭化增密后,最终制得的C/C复合材料密度为1.83g/cm³。

将C/C复合材料切割成力学测试试样,表面用600号砂纸打磨。超声波清洗15min后,放入干燥箱烘干待用。将Si块和SiO₂粗粉置于真空感应石墨化炉中高温保温以生成Si、SiO₂及SiO混合蒸气,并将其引入反应室与C/C复合材料试样反应以生成SiC涂层。

1.2 力学性能测试

C/C复合材料及涂层试样的抗弯强度测试在美国Instron3369材料力学试验机上进行,三点弯曲的跨距为40mm,加载速度为1.0mm/min, C/C试样的测试尺寸为55.0mm×10.0mm×4.3mm,涂层后试样的尺寸有所变大(平均尺寸为55.5mm×10.6mm×5.1mm),各涂层试样的测试尺寸按实际测量值计算,每组测试样品的有效试样数不少于5个。采用X射线衍射仪分析涂层表面的相组成。利用FEI QUANTA 200环境扫描电镜(SEM)观察力学测试试样的显微结构和断口形貌,同时采用扫描电镜配套能谱分析仪(EDS)进行微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 SiC涂层的微观结构

图1为采用化学气相反应法制备的SiC涂层XRD图谱,只出现了SiC的衍射峰,未发现其它物质的衍射峰,说明制备的涂层主要由SiC相组成。

图2为SiC涂层形貌及能谱分析结果。由图2(a)可以看出,制得的SiC涂层主要由形状较规则的粒状和片状的晶粒相互挤压堆积而成。这种大小晶粒堆垛型结构,增加了涂层内的界面结合,可以有效的避免应力集中导致的裂纹扩展,有利于涂层综合力学性能的提高。对涂层表面进行能谱分析可知(图2(b)),涂层表面的晶粒主要由C、Si两种元素组成,且原子百分比接近1,说明生成的晶粒为SiC,

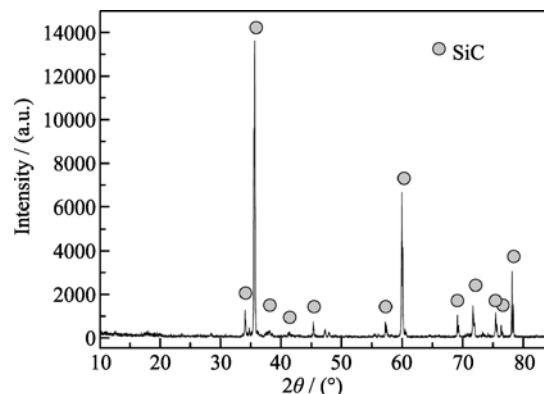


图1 C/C复合材料表面SiC涂层XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of the SiC coating on C/C composites

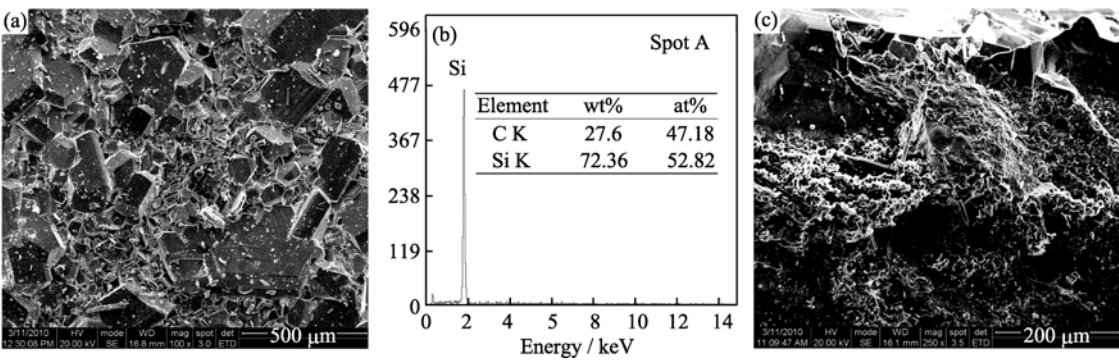


图 2 化学气相反应法制备 SiC 涂层表面、截面形貌及能谱分析结果
Fig. 2 SEM images and EDS analysis of SiC coating prepared by CVR
(a) Surface; (b) EDS; (c) Cross-section

从而进一步证明了 SiC 涂层的生成. 图 2(c)为 SiC 涂层的截面形貌图, 从图中可以看出, 采用化学气相反应法制备的 SiC 涂层分布较连续, 涂层的整体厚度大于 200 μm , 未发现明显的孔洞、裂纹等缺陷, 说明其具有较高的致密性. 由于采用化学气相反应法制备的 SiC 涂层主要是通过混合蒸气扩散渗入基体内部并与之反应而生成, 因此, 制备过程中在 C/C 复合材料表面生成涂层的同时, 部分蒸气还将继续扩散渗入基体内部从而对材料的内部组织产生影响. 从图 2(c)涂层的截面形貌图中还可以看出, 在涂层下部一定深度范围内, 碳纤维和炭基体均发生了一定程度的硅化现象, 且越靠近涂层, 组织被硅化的现象越明显. 此外, 制备过程中部分蒸气向基体内的扩散渗透反应还使得涂层与基体未产生明显的分界面, 从而提高了两者之间的相容性和结合性能.

2.2 SiC 涂层试样的力学性能

表 1 为 C/C 复合材料和 SiC 涂层试样的力学性能对比, 可以看出, 未涂层 C/C 复合材料的平均弯曲强度只有 172.4MPa, 而涂层后试样的弯曲强度在 228.2~260.8MPa 之间, 其平均抗弯强度值为 239.8MPa; 相比之下, 涂层试样的弯曲强度提高了 39.1%. 此外, 与未涂层前的试样相比, 涂层后试样的平均最大断裂位移也明显提高, 未涂层前的 C/C

试样平均最大断裂位移为 1.04mm, 涂层后试样的平均最大断裂位移提高到 1.20mm.

图 3 为 C/C 复合材料和涂层试样的断裂载荷-位移曲线. 对于 C/C 复合材料试样, 当达到最大载荷后, 载荷仍能保持较高值且未急速减小, 随着时间的延长载荷-位移曲线呈现波折、台阶式缓慢下降趋势(图 3(a)), 说明试样具有明显的假塑性断裂特征. 在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层后, 材料的断裂载荷-位移曲线发生了明显的变化, 与 C/C 复合材料试样的载荷-位移曲线相比, 涂层试样在载荷达到最大值的一段范围内, 均出现不同程度的偏折峰, 偏折峰的出现可能与涂层的界面脱粘有关. 当载荷达到极限值后, 曲线呈现缓慢下降的趋势, 且在下降过程中出现明显的跌落平台, 说明涂层试样具有较好抗破坏能力和一定假塑性断裂特征.

2.3 涂层试样的断裂形貌分析

涂层试样力学性能改变与涂层后试样自身结构变化密切相关. 在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层后, 一方面涂层在材料表面的覆盖可以有效弥合材料表面存在的裂纹、孔洞等缺陷, 从而使其增强; 与此同时, 涂层的生成还使得基体表面形成了新的界面, 新界面的生成将为材料断裂时增加新的表面能, 会对材料产生一定的强韧化效果. 图 4 为涂层试样断裂后涂层与基体结合的形貌图, 从图中可以看出,

表 1 C/C 复合材料试样及 SiC 涂层试样的弯曲强度对比
Table 1 Comparison of flexural properties of C/C composites with and without SiC coating

Sample	Without SiC coating					With SiC coating				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Flexural strength /MPa	181.6	174.7	167.7	159.7	178.1	244.3	260.8	228.3	237.5	228.2
Maximum fracture displacement /mm	0.92	1.45	0.85	1.01	0.98	1.24	1.52	1.16	1.02	1.05
Average flexural strength /MPa	172.4					239.8				

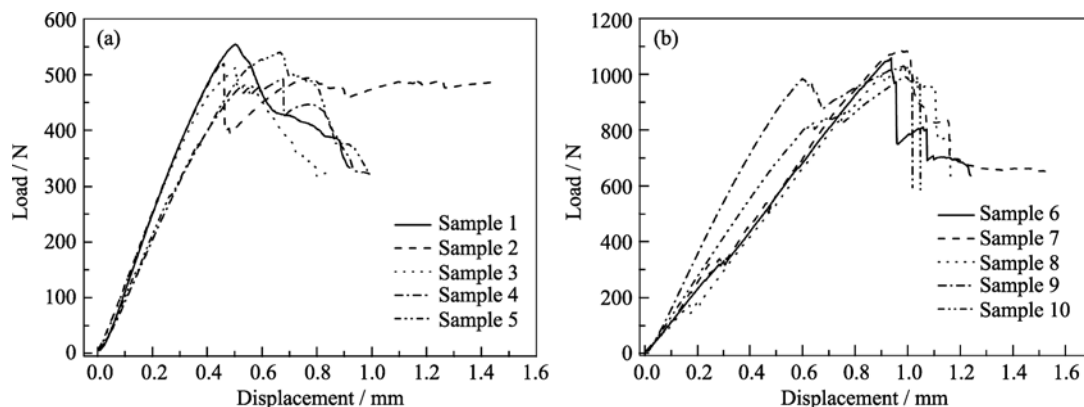


图 3 C/C 复合材料试样及 SiC 涂层试样的断裂载荷-位移曲线

Fig. 3 Load-displacement curves of different samples

(a) C/C composites; (b) C/C composites with SiC coating

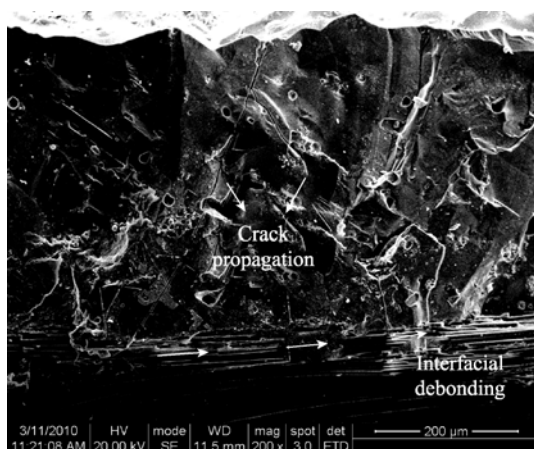


图 4 断口处 SiC 涂层与基体的结合形貌

Fig. 4 Fracture surface micrograph of the combination feature of SiC coating with the substrate

由于涂层的生成, 涂层试样在断裂过程中在涂层内部形成了大量的扩展裂纹, 且在涂层与基体结合处, 发生了明显的界面脱粘, 这些大大消耗了断裂过程中的断裂功, 提高了材料的强韧性。

图 5 为涂层下部硅渗入区形貌及能谱分析结果, 由图 5(a)可以看出, 在涂层制备过程中, 部分蒸气还将沿材料缺陷和界面等扩散通道渗入 C/C 复合材料内部并在涂层下部区域发生不同程度的硅化反应 (图 5(b)), 这在一定程度上弥合了材料中存在的裂纹孔洞等缺陷, 并使得材料的界面结合强度增大, 承受破坏的能力提高。与此同时, 硅化反应的发生还使得材料内部形成了一定量的 SiC 颗粒, 即相当于在 C/C 基体内部引入了第二相粒子, 由于第二相粒子和基体之间热膨胀系数及弹性模量的不同, 将在粒子周围的基体中产生以第二相粒子为中心的球形对称残余应力场分布。汤素芳等采用粉末渗透技术将 SiC 颗粒引入 C/C 复合材料中进行基体改性并

对 SiC 颗粒引起的残余应力作了计算, 计算结果表明: 在垂直热解炭层方向, SiC 颗粒的引入将对热解炭产生 6.0~30.7 MPa 的残余压应力, 而在平行热解炭层方向, SiC 颗粒也将产生 15.4 MPa 的残余压应力^[18]。同样, 对于本试验来说, 由于基体中 SiC 的生成, 基体和 SiC 将因热膨胀系数及弹性模量差异而产生较大的残余应力。基体中残余应力的存在会使裂纹扩展受到阻碍或发生偏折, 从而增加了裂纹扩展路径, 提高了材料的断裂能, 进而对材料产生一定的补强增韧效果。

为进一步了解不同试样的断裂行为, 对断裂后各试样的断口进行了显微结构观察。图 6(a)为 C/C 复合材料试样断口的宏观形貌图, 从图 6(a)中可以看出 C/C 复合材料断口很不平整, 宏观上呈台阶状或锯齿状, 且断口处出现大量的纤维或纤维束拔出; 此外, 由于 C/C 复合材料的预制体为针刺叠层碳毡, 材料 Z 方向上的纤维少, 层间界面结合较弱, 因此, 在抗弯试验过程中, 试样产生了层间界面脱粘和分层开裂现象。断裂过程中的纤维拔出和层间脱粘、开裂有效松弛了裂纹尖端的应力集中, 使裂纹扩展曲折并吸收大量能量, 从而提高了材料的断裂韧性。与 C/C 复合材料断口相比 (图 6(b)), 涂层试样断口处也出现大量的纤维拔出及层间脱粘、开裂现象, 虽然试样也表现一定的韧性断裂特征, 但纤维的拔出长度明显变短。

C/C 复合材料的断裂特征主要取决于碳纤维/基体炭的界面结合状态、基体炭结构、碳纤维结构以及材料内部缺陷等。在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层的过程中由于蒸气在基体内的扩散反应不可避免地会对材料内的界面结合状况产生影响, 其最终结果将使得材料的界面结合变强, 材料的界面强化

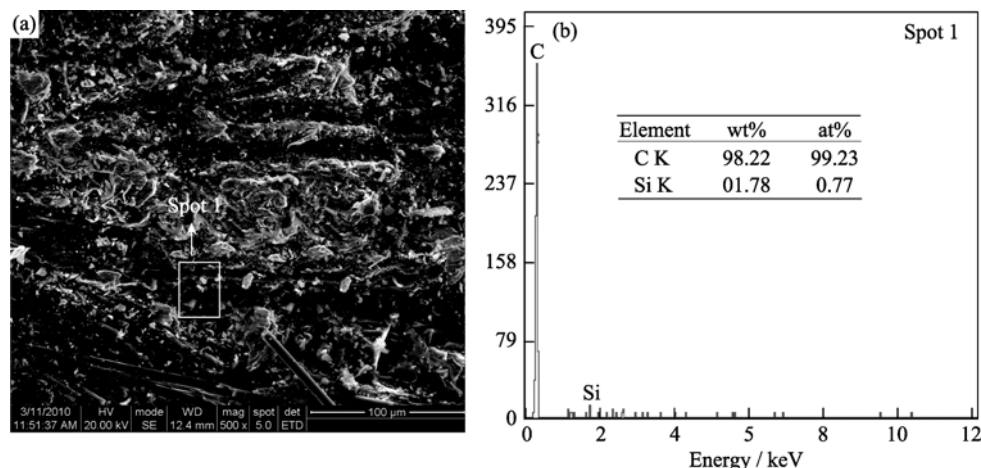


图5 涂层下部硅渗入区形貌及能谱分析结果

Fig. 5 SEM micrograph and EDS analysis of the Si infiltrated region under the SiC coating

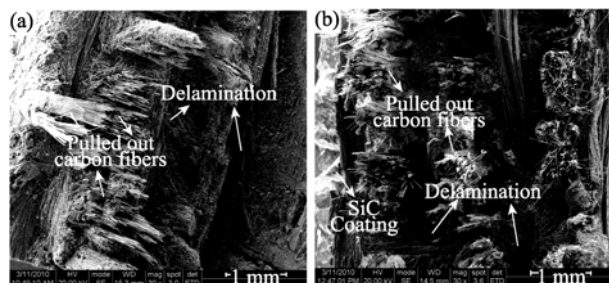
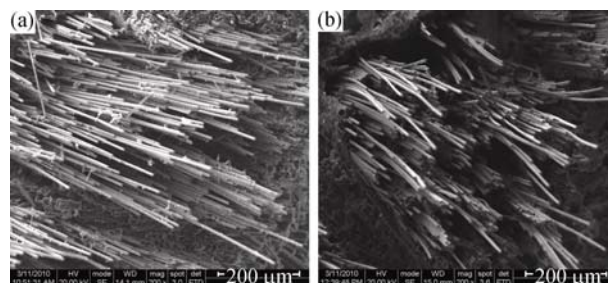


图6 C/C 复合材料试样及 SiC 涂层试样的宏观断口形貌

Fig. 6 Macro-fracture cross-section morphologies of the samples after flexural test:

(a) C/C composites; (b) SiC coated C/C composites

具体表现为:一方面涂层与基体通过化学反应在材料表面形成新的界面并产生牢固的界面结合;另一方面,蒸气在基体内的扩散渗透反应也弥合了界面上的孔隙和裂纹^[2],同时,蒸气在纤维/基体处的反应还提高了纤维和基体炭的结合强度.纤维与基体结合强度与结合面积的增大必将提高复合材料的界面作用力,从而对材料产生一定的强化效果;但过强的界面结合却不利于纤维拔出、脱粘及裂纹偏转,弱化了纤维增韧机制,会对材料的韧性产生不利影响.对比图7各试样断口处长纤维拔出形貌图,可以明显看出,C/C 试样断口处的纤维拔出较长,且拔出纤维呈分散状,纤维之间未发现粘结的基体炭(图7(a)),说明纤维与基体结合相对较弱.与C/C 试样相比,涂层试样断口处的长纤维拔出长度明显变短,且拔出的纤维小范围内通过基体紧密粘结成团而发生齐断(图7(b)),进一步说明涂层工艺强化了纤维与纤维、纤维与基体的界面结合.图8为涂层断口处的微观形貌照片,由图8(a)可以看出,由于蒸气渗透反应在涂层底部区域

图7 C/C 复合材料试样及 SiC 涂层试样断口处长纤维拔出
Fig. 7 Fracture surface micrographs of pulled out long carbon fibers of the samples after flexural test:

(a) C/C composites; (b) SiC coated C/C composites

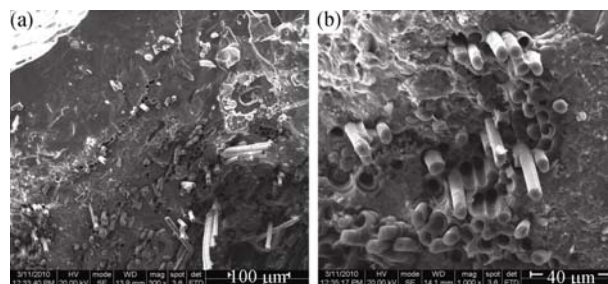


图8 SiC 涂层试样的微观断口形貌

Fig. 8 Micro-fracture cross-section morphologies of SiC coated C/C composites

(a) Fracture surface; (b) pulled out short carbon fibers

所造成的界面强化作用,涂层断口处的断面较平整,且纤维拔出的长度进一步减小;图8(b)为涂层断口处的短纤维拔出形貌照片,从图中可以看出,断口处的纤维呈梯次拔出,且纤维间粘有大量的“基体炭”,说明纤维与基体的界面结合变得更加紧密,纤维强度利用率进一步提高^[19],材料表现出高强度和一定的韧性断裂特征.

3 结论

1)采用化学气相反应法可在 C/C 复合材料表面制得致密度较高的 SiC 涂层,涂层整体分布连续,厚度大于 200 μm ,且与基体结合良好.

2)在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层后材料的弯曲强度和最大断裂位移明显增大.未涂层 C/C 复合材料的平均弯曲强度为 172.4MPa,而涂层后 C/C 复合材料的平均弯曲强度为 239.8MPa,相比之下,涂层试样的弯曲强度提高了 39.1%.涂层试样强度的提高与制备过程中部分蒸气扩散渗透反应引起的界面强化及 SiC 颗粒的增强作用有关.

3)涂层后材料的断裂模式未发生明显转变,断裂过程中存在明显的纤维拔出和层间脱粘、开裂现象,表现出一定的假塑性和韧性断裂特征.

参考文献:

- [1] Vignoles G L, Lachaud J, Aspa Y, *et al.* Ablation of carbon-based materials: Multiscale roughness modelling. *Composites Science and Technology*, 2009, **69**(9): 1470–1477.
- [2] 张雨雷, 李贺军, 姚西媛, 等 (ZHANG Yu-Lei, *et al.*). C/SiC/Si-Mo-Cr 复合涂层碳/碳复合材料力学性能研究. *无机材料学报*(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(4): 725–728.
- [3] Li H J, Fu Q G, Shi X H, *et al.* SiC whisker-toughened SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Carbon*, 2006, **44**(3): 602–605.
- [4] 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.
- [5] Yang X, Zou Y H, Huang Q Z, *et al.* Improved oxidation resistance of chemical vapor reaction SiC coating modified with silica for carbon/carbon composites. *J. Cent. South Univ. T*, 2010, **17**(1): 1–6.
- [6] Fu Q G, Li H J, Shi X H, *et al.* Silicon carbide coating to protect carbon/carbon composites against oxidation. *Scripta Materialia*, 2005, **52**(9): 923–927.
- [7] Wu S J, Cheng L F, Zhang L T, *et al.* Oxidation behavior of 2D C/SiC with a multi-layer CVD SiC coating. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200**(14/15): 4489–4492.
- [8] Hiroshi H, Takuya A, Yasuo K, *et al.* High-temperature oxidation behavior of SiC-coated carbon fiber-reinforced carbon matrix composites. *Composites: Part A*, 1999, **30**(4): 515–520.
- [9] Huang J F, Zeng X R, Li H J, *et al.* Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites. *Carbon*, 2004, **42**(8/9): 1517–1521.
- [10] Zhao J, Wang G, Guo Q G, *et al.* Microstructure and property of SiC coating for carbon materials. *Fusion Engineering and Design*, 2007, **82**(7): 363–368.
- [11] Friedrich C, Gadow R, Speicher M. Protective multilayer coatings for carbon-carbon composites. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **151–152**(3): 405–411.
- [12] Choy K L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, 2003, **48**(2): 57–170.
- [13] Yang X, Huang Q Z, Zou Y H, *et al.* Anti-oxidation behavior of chemical vapor reaction SiC coatings on different carbon materials at high temperatures. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, **19**(5): 1044–1050.
- [14] Xiao L R, Yi D Q, Yin L, *et al.* Morphology and structure of high temperature MoSi₂ coating on niobium. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2005, **15**(1): 18–22.
- [15] 杨鑫, 黄启忠, 邹艳红, 等 (YANG Xin, *et al.*). 化学气相反应法制备不同碳基体表面 SiC 涂层组织结构分析. *化学学报*(Acta Chim Sinica), 2008, **66**(24): 2742–2748.
- [16] Thomas C R. *Essentials of Carbon-carbon Composites*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993: 214–216.
- [17] Kowbel W, Withers J C, Ransone P O. CVD and CVR silicon-based functionally gradient coatings on C-C composites. *Carbon*, 1994, **33**(4): 415–426.
- [18] Tang S F, Deng J Y, Liu W C, *et al.* Mechanical and ablation properties of 2D-carbon/carbon composites pre-infiltrated with a SiC filler. *Carbon*, 2006, **44**(14): 2877–2882.
- [19] 张晓虎, 李崇俊, 崔红, 等. 致密工艺对炭布增强 2D-C/C 复合材料力学性能的影响. *新型炭材料*, 2001, **16**(4): 36–39.