

文章编号: 1000-324X(2005)01-0251-06

CVD SiC 涂层对 3D C/SiC 氧化行为的影响

吴守军, 成来飞, 张立同, 徐永东, 陈照峰

(西北工业大学超高温复合材料实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用两种不同沉积速度的等温减压化学气相沉积在 3D C/SiC 上制备了多层 CVD SiC 涂层. 利用扫描电镜对涂层表面和断面进行显微分析, 考察了涂层在 1300°C 下进行恒温氧化的防护效果. 慢速减压化学气相沉积能够对多层 CVD SiC 涂层的涂层间隙缺陷实现有效控制, 所制备的多层涂层可以消除涂层间隙, 连贯的结合为一整体, 能显著提高涂层防护效果, 材料在 1300°C 空气中氧化 30h 后的失重率可控制在 1% 以下.

关 键 词: C/SiC 复合材料; 涂层; 氧化; 缺陷

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

1 引言

由于 C/SiC 复合材料具有优良的高温性能, 已成为航空航天器的重要高温结构材料之一^[1~3]. 但由于纤维与基体热膨胀的较大差异, 由制备温度冷却过程中会产生大量微裂纹, 在 500°C 以上很容易氧化而导致材料性能急剧恶化^[4]. 但对 CVD SiC 涂层 C/SiC 复合材料的氧化研究发现, 涂层防护效果远不及理论值, 这是由于涂层缺陷的存在导致涂层防护效果不能充分发挥.

对多次沉积 CVD SiC 涂层缺陷的研究^[5~7]表明, 升高沉积温度和降低沉积压力有利于控制沉积缺陷, 但沉积温度的升高会增大涂层与基底材料的热失配, 导致材料在低于裂纹愈合温度的区间氧化失重增大; 正常速度的减压化学气相沉积不能去除多层 CVD SiC 涂层之间的间隙; 通过调整沉积参数 (反应气体的流量) 以较低的速度沉积, 可以有效的控制多层涂层间的间隙.

本文研究具有不同涂层沉积速度的 3D SiC-C/SiC 恒温氧化行为, 探讨沉积速度对减压化学气相沉积的多层 CVD SiC 涂层沉积缺陷的控制.

2 试验过程

2.1 试样制备

采用等温减压 CVI 工艺对三维编织结构的 C 纤维预制体进行沉积制备得到纤维体积分数为 40% C/SiC. 在第 1 阶段, 通过丙烯在 960°C, 压力 5kPa 下的热解来给纤维原位沉积热解碳, 沉积时间为 20h; 在第 2 阶段, 采用 CVI 工艺使三氯甲基硅烷 (CH_3SiCl_3 ,

收稿日期: 2004-01-09, 收到修改稿日期: 2004-03-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50272053)

作者简介: 吴守军 (1977-), 男, 博士研究生. E-mail: wsjszy@163.com

MTS) 在 C 涂层纤维预制体内沉积 SiC 基体, 沉积温度为 1000°C , 压力为 5kPa , 氩气流量 $\approx 350\text{mL/min}$, 氢气流量 $\approx 350\text{mL/min}$, 沉积时间 120h , 氢气与三氯甲基硅烷摩尔比为 10. 加工得到 $3.5\text{mm}\times 4.5\text{mm}\times 30\text{mm}$ 的 C/SiC 基底材料.

为考察 CVD SiC 涂层沉积速度对多层涂层间隙缺陷的影响, 在制得的 C/SiC 基底材料上采用两种不同的沉积速度制备 8 层 CVD SiC 涂层. 慢速沉积工艺为: 氩气流量 $\approx 200\text{mL/min}$, 氢气流量 $\approx 170\text{mL/min}$, 沉积温度 1000°C , 沉积时间 30h/次 , 氢气与三氯甲基硅烷摩尔比为 10; 正常速度沉积工艺为: 氩气流量 $\approx 400\text{mL/min}$, 氢气流量 $\approx 300\text{mL/min}$, 沉积温度 1000°C , 沉积时间 30h/次 , 氢气与三氯甲基硅烷摩尔比为 10.

2.2 氧化试验

在硅钼棒电阻炉中对两种试样各取 3 个, 即正常沉积试样 1, 2, 3 和慢沉积试样 1, 2, 3 进行 1300°C 下空气中的恒温氧化实验, 并利用分析天平 (METTLER TOLEDO, 精度 0.1mg) 测定试样在氧化前和氧化一定时间后的重量变化.

2.3 显微观察

用扫描电镜 (S-2700 型 SEM) 进行涂层表面和断面的显微分析.

3 实验结果与讨论

3.1 涂层沉积速度对多层 CVD SiC 涂层沉积缺陷的影响

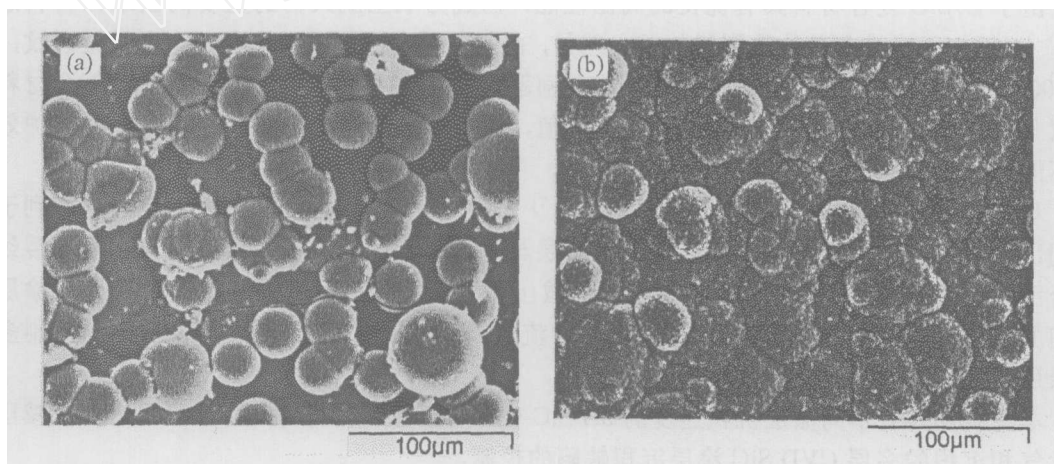


图 1 不同沉积速度制备的涂层表面显微形貌

Fig. 1 Micromorphologies of CVD SiC coating surface prepared by different deposition rate

(a) Normal deposition; (b) Slow deposition

图 1 是不同沉积速度的 CVD SiC 涂层在氧化前的表面显微形貌. 可以看出, 正常沉积速度涂层表面存在大量呈球状的分散团聚颗粒, 相接触的团聚颗粒之间存在明显界面; 而慢速沉积涂层表面很难看到分散分布的团聚颗粒, 整个面内团聚颗粒彼此连贯成面, 表面相对平整; 图 2 是不同沉积速度的 CVD SiC 涂层在氧化前的表面微裂纹. 显然慢速沉积涂层裂纹宽度比正常速度沉积涂层裂纹宽度小许多, 只有正常速度沉积涂层裂纹宽度的一半左右.

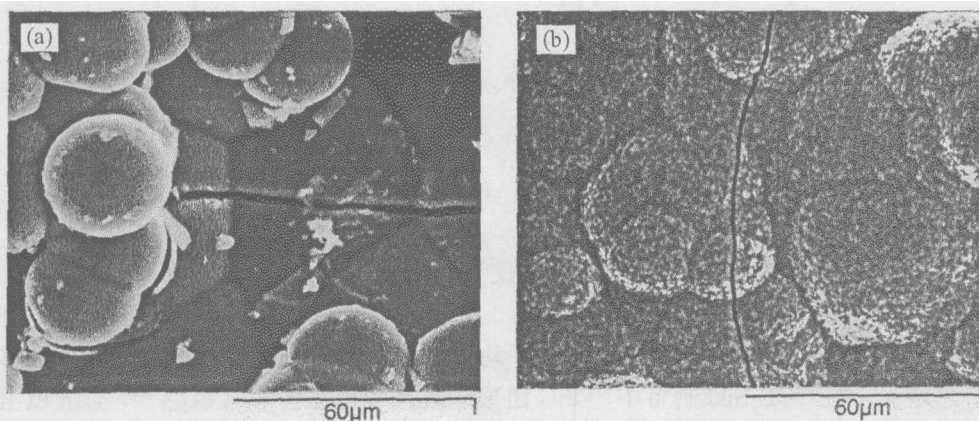


图 2 不同沉积速度制备的涂层表面微裂纹

Fig. 2 Microcracks of CVD SiC coating surface prepared by different deposition rate

(a) Normal deposition; (b) Slow deposition



图 3 不同沉积速度的多层 CVD SiC 涂层断口显微形貌

Fig. 3 Cross section micromorphologies of multilayer CVD SiC coating prepared by different deposition rate

(a) Normal deposition; (b) Slow deposition

图 3 是不同沉积速度的 CVD SiC 涂层断口显微形貌. 从中可以看出, 以正常沉积速度的减压化学气相沉积制备的多层 CVD SiC 涂层之间存在明显的间隙, 涂层之间接合不良, 存在贯穿涂层的涂层裂纹与涂层间隙形成连贯的通道; 慢速沉积制备的多层 CVD SiC 涂层不存在涂层间隙, 涂层连贯结合为一整体.

气相沉积中, 气态组分从主气流向生长表面转移必须通过边界层, 这一过程主要靠扩散而不是靠对流, 对于生长面为平面的情形按滞流薄层模型^[8](见图 4) 可得:

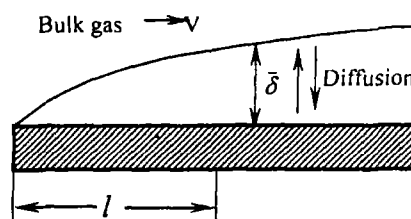


图 4 CVD 过程的滞流薄层模型

Fig. 4 Model of boundary layers in CVD process

$$\text{平均边界层厚度: } \delta = \frac{2}{3} l \sqrt{\frac{\eta}{\rho \cdot v \cdot l}} \quad (1)$$

$$\text{质量转移系数: } h_{ci} = \frac{D}{\delta} = \frac{3}{2} \frac{D}{l} \sqrt{\frac{\rho \cdot v \cdot l}{\eta}} \quad (2)$$

式中 η 、 ρ 、 v 分别代表气体粘度系数、密度和线流速, D 代表气体扩散系数, l 为沿主流运动方向的水平距离。

由式 (1)(2) 可知, 随气体流速的增大, 平均边界层厚度减小, 气态组分的质量转移系数 h_{ci} 则随之增大。在 CVD SiC 制备中, SiC 团聚颗粒尺寸对压力非常敏感^[9]。当沉积压力足够低时, 沉积中过饱和度达不到临界值, 在基底材料的边界层上将不会形成含有 Si、C、H、Cl 四种元素的高温液滴。这种情况下气相沉积过程的控制步骤将由液相形核转为固相形核。而在慢速减压化学气相沉积中, 一方面, 较低的气体流量使反应器中的反应气体压力降低, 反应气体在负压下的平均自由程增大, 分子运动速度急剧加快, 即气体流速 v 急剧增加, 从而平均边界层厚度减小, 反应气体向沉积表面的转移系数增大; 另一方面, 较低的沉积压力使得沉积中过饱和度达不到临界值, 沉积过程由液相形核转为固相形核。气相在较薄的边界层中扩散迅速, 发生非自发形核, 生成的 SiC 颗粒细小, 堆积致密, 从而使涂层的质量得以提高。当 SiC 颗粒达到纳米尺度时^[7], 所生成的 SiC 膜将完全致密无缺陷。但此时沉积速度随沉积压力的降低大幅度下降, 因此在同等的沉积温度、压力和时间下所得的涂层厚度较小。

3.2 涂层沉积速度对多层 CVD SiC 涂层的 3D SiC-C/SiC 恒温氧化行为的影响

图 5 是 3D SiC-C/SiC 在 1300°C 空气中的恒温氧化的重量变化率与氧化时间的关系。从中可以看出, 具有以正常沉积速度的减压化学气相沉积制备的多层 CVD SiC 涂层的 3D SiC-C/SiC 在 1300°C 空气中的氧化始终表现为失重, 氧化失重较大; 而具有以慢速减压化学气相沉积制备的多层 CVD SiC 涂层的 3D SiC-C/SiC 的氧化失重率随时间变化平缓, 氧化失重率较低, 氧化 30h 后的失重率 <1%。特别是慢速沉积试样 1, 在前 10h 表现为明显的氧化增重, 表明涂层起到了有效的保护作用, 而在后继的氧化中则随氧化时间的增加快速失重, 表明此时涂层防护能力遭到破坏, 氧与材料中的碳相快速反应, 导致材料快速氧化失重。

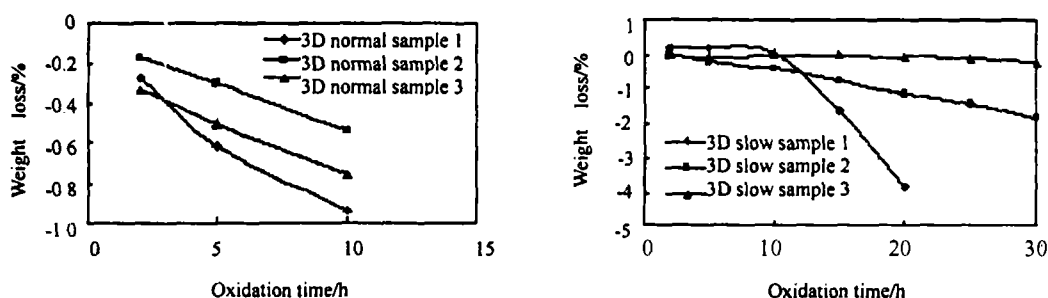


图 5 3D SiC-C/SiC 在 1300°C 空气中氧化的重量变化率与氧化时间的关系

Fig. 5 Relations of weight loss to time of 3D SiC-C/SiC at 1300°C in air

(a) Normal deposition; (b) Slow deposition

3D SiC-C/SiC 在空气中 1300°C 的恒温氧化为被动氧化,即 SiC 氧化生成 SiO₂。由于氧化温度 1300°C 远高于涂层制备温度 1000°C,氧化行为主要受氧通过涂层的扩散所控制,主要存在以下几个反应:



其中碳与氧的反应引起材料的失重,而碳化硅与氧的反应则引起材料的增重。复合材料氧化中的重量变化是(3)、(4)式竞争的结果:当涂层存在氧扩散的通道时,材料的重量变化为(3)、(4)式引起的重量变化的叠加;当涂层不存在氧扩散的通道时,氧只能通过涂层的扩散进入材料内部,在一定的时间内氧化只发生在涂层表面,材料得到保护,表现为氧化增重。在慢速减压化学气相沉积的情况下,由于过饱和度低于临界值,使沉积过程发生固相非自发形核,生成的 SiC 颗粒细小,堆积致密,因而涂层间隙缺陷得以控制,氧通过涂层表面缺陷进入材料内部的通道被有效封堵,(3)式的反应得到抑制,复合材料的氧化失重减小,甚至出现增重。但在氧化一定时间后,外层的涂层出现局部损坏而引起防护能力的下降^[6],材料将快速失重。在涂层为正常速度沉积的情况下,涂层之间存在二维尺度上的间隙,氧可通过外层的缺陷或涂层本身扩散进入涂层间隙,并进一步向内扩散,引起内部材料的快速氧化,整个材料氧化失重较大。

4 结论

1. 慢速减压化学气相沉积涂层表面团聚体颗粒彼此连贯,其团聚颗粒间的分界比正常沉积涂层的明显弱化,涂层裂纹宽度也较小,约为正常沉积涂层裂纹宽度的一半;慢速减压化学气相沉积可以显著消除多次沉积 CVD SiC 中产生的涂层间隙,所制备的多层 CVD SiC 涂层之间无明显界面,涂层良好的结合为一整体。

2. 具有慢速减压化学气相沉积的多层 CVD SiC 涂层的 3D SiC-C/SiC,在 1300°C 空气中的恒温氧化失重显著降低,甚至出现增重。但随氧化时间的增加,涂层将出现局部损坏而降低防护能力。

参考文献

- [1] Berton B, Bacos M P, Demange D, et al. High Temperature Behavior of the Hot Structure Materials of Hermes Space Shuttle. (in french) pp.315-325 in Composite Materials for High Temperature Applications. Edited by R.Naslain, J.Lamalle and J.L.Zulian. AMAC, Paris. France, 1990.
- [2] Cavalier J C, Lacombe A, Rouges J M. Ceramic Matrix Composites, New High performance Materials. (in Fr.) pp.99-110 in Developments in the Science and Technology of Composite Materials. Edited by A. R. Bunsell, P. Lamicq, and A. Massiah. Elsevier, London, U.K., 1989.
- [3] 徐海江. 陶瓷基复合材料的高温应用. 飞航导弹, 1998, 6: 57-61.
- [4] Figueiredo J L. Carbon fibers filaments and composites. London, Kluwer Academic Publishers, 1989: 3-34.
- [5] Cheng Laifei, Xu Yongdong, Zhang Litong, et al. Journal of Materials Science, 2002, 37: 5339-5344.
- [6] Cheng Laifei, Xu Yongdong, Zhang Litong, et al. Carbon, 2002, 40: 2229-2234.
- [7] Cheng Laifei, Xu Yongdong, Zhang Litong, et al. Carbon, 2000, 38: 1493-1498.
- [8] 孟广耀编著. 化学气相沉积与无机新材料. 北京: 科学出版社, 1984. 4: 25-49.
- [9] 肖 鹏, 徐永东, 黄伯云 (XIAO Peng, et al). 无机材料学报 (Journal Of Inorganic Materials), 2002, 17 (4): 877-881.

Effect of CVD SiC Coatings on Oxidation Behaviors of Three Dimensional C/SiC Composites

WU Shou-Jun, CHENG Lai-Fei, ZHANG Li-Tong, XU Yong-Dong, CHEN Zhao-Feng

(Laboratory of Thermostructure Composite materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Two kinds of multilayer CVD SiC coatings were prepared by LPCVD on a three dimensional C/SiC composites. The surface and cross section micromorphologies of the coatings were analyzed by SEM. The oxidation behaviors of the composites with multilayer coatings at 1300°C in air were studied. The interlayer gaps of the multilayers can be effectively controlled by the slow deposition. The multilayer coatings prepared by the slow deposition were integrated as a whole which can improve the oxidation protection property evidently. The weight loss of the 3D C/SiC protected with the multilayer CVD SiC coatings prepared by slow deposition after oxidation for 30h at 1300°C in air can be controlled below 1%.

Key words C/SiC composite; coating; oxidation; defects

致 谢

《无机材料学报》2004 年 6 期已顺利出版, 各位审稿人在一年中对本刊稿件进行了认真的审查, 为保证《无机材料学报》学术水平和质量付出了辛勤劳动. 在此, 本部对下列审稿人的严谨治学态度及奉献精神表示衷心的感谢!

(按审稿人姓名汉语拼音顺序排列)

陈 艾	陈航榕	陈洪龄	陈继镛	陈立东	陈万春	陈 玮	陈 文	陈湘明
陈小华	陈学贤	陈振华	程先华	丁传贤	董绍明	董显林	方永汉	冯拉俊
冯庆玲	冯锡淇	高 濂	关振铎	憨 勇	韩建儒	贺德衍	胡和方	胡行方
黄利萍	黄 勇	江 莞	蒋丹宇	金蔚青	金曾孙	金志浩	雷明凯	李国荣
李贺军	李景德	李盛涛	李效民	李星国	李永祥	刘昌胜	刘洪波	刘 茜
刘清亮	卢冠忠	吕文中	罗豪魁	孟宪林	孟中岩	苗赫濯	聂玉昕	牛文成
潘春旭	潘庆谊	潘裕柏	彭景翠	丘 泰	邱介山	施朝淑	施立毅	施 鹰
孙良彦	王连军	王林军	王佩玲	王绍荣	王永龄	温廷珪	温兆银	吴 鸣
吴庆生	肖汉宁	谢志鹏	徐家跃	徐 军	杨德仁	叶志镇	袁松柳	张立德
张沛霖	张青红	张 彤	张文清	张孝彬	张孝文	张新夷	张兆泉	赵见高
赵景泰	赵梅瑜	郑学斌	钟维烈	周大利	周映雪	周志刚	朱劲松	朱英杰