

C_f/SiC 复合材料 $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ 涂层的制备及性能研究

吴定星^{1,2}, 董绍明¹, 丁玉生¹, 张翔宇¹, 王震^{1,2}, 周海军^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 以 C_f/SiC 复合材料为基体, 采用浆料浸涂法和脉冲 CVD 法制备了 $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ 涂层, 借助 XRD、扫描电镜及能谱对涂层的结构及组成进行了分析研究, 并初步考查了其高温抗氧化性能. 结果表明, 涂层总厚度约 $100\mu m$, 主要由 ZrB_2-SiC 涂层与脉冲 CVD SiC 涂层交替覆盖而成. 在 $1500^\circ C$ 空气中氧化 25h, 未涂层试样失重明显; 脉冲 CVD SiC 涂层试样氧化失重率为 5.1%; 而 $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ 涂层试样出现增重现象, 增重率达 2.5%, 表现出优异的抗氧化性能.

关键词: C_f/SiC 复合材料; 浆料浸涂; 脉冲 CVD; 抗氧化涂层

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Preparation and Property of $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ Anti-oxidation Coatings for C_f/SiC Composites

WU Ding-Xing^{1,2}, DONG Shao-Ming¹, DING Yu-Sheng¹, ZHANG Xiang-Yu¹,
WANG Zheng^{1,2}, ZHOU Hai-Jun^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ coating was prepared by slurry painting and pulse CVD. The composition and structure of the coating were studied by using XRD, SEM and EDS analysis, then the anti-oxidation property of the coating was investigated. The results show that the thickness of obtained coating is about $100\mu m$, ZrB_2-SiC layer and Pulse CVD SiC layer are bonded to each other alternately. After oxidation at $1500^\circ C$ in air for 25h, the weight loss of the Pulse CVD coating is 5.1%, while weight gain of the $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ coating is about 2.5%. The $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ coating shows excellent anti-oxidation property.

Key words: C_f/SiC composites; slurry painting; pulse CVD; anti-oxidation coating

C 纤维增强 SiC 基复合材料 (C_f/SiC 复合材料) 具有低热膨胀系数、高热导率、高气化温度以及良好的断裂韧性、耐磨性和抗热震性能, 并且在惰性高温环境中 ($>2000^\circ C$) 仍能保持强度、模量等力学性能不降低, 因而拥有良好的应用前景. 然而在温度高于 $400^\circ C$ 的氧化环境中, 由于氧化性物质如氧气、水蒸气等可以通过材料制备过程中所产生的微裂纹和残留气孔向复合材料内部扩散并与碳纤维增强体发生氧化反应, 从而导致材料性能降低. 为了充分发挥 C_f/SiC 复合材料的高温应用潜力, 必须对其进行氧化防护. 在复合材料表面涂覆抗氧化涂层是一种经

济有效的方法.

ZrB_2 是超高温陶瓷 (Ultra-High Temperature Ceramics, UHTCs), 然而其高温抗氧化性能较差. 已有研究表明, 在向 ZrB_2 中加入 20vol% ~ 30vol% SiC 可以在不破坏其高温稳定性的同时大大改善其高温抗氧化性能^[1]. 这是由于 SiC 和 ZrB_2 的氧化产物之间会发生相互作用, 生成高温玻璃保护相及高温抗氧化晶相 $ZrSiO_4$ 、 ZrO_2 等^[2-5]. 同时 ZrB_2-SiC 复相超高温陶瓷材料还具有以下优良性质^[6-8]: 高热导率、高表面发射系数和良好的抗热震性. 而热导率和表面发射系数是超高温陶瓷两个重要的参数, 高热导率和

高表面发射系数均可减小材料的温度梯度和热应力。 ZrB_2-SiC 的热膨胀系数与 SiC 较为接近,与 C_f/SiC 复合材料的相容性好,且其高温抗氧化性能优良,故可作为 C_f/SiC 复合材料的抗氧化、热防护涂层。在 C_f/SiC 复合材料的表面添加 ZrB_2-SiC 涂层,可以大大提高其耐高温及高温抗氧化性能,使其满足高温及超高温强氧化应用领域的要求。

已有的关于 ZrB_2-SiC 的报道大多集中于块体材料上,也有极少关于用等离子喷涂法在钢和石墨上制备 ZrB_2-SiC 涂层的报导^[9-10]。通常认为, ZrB_2-SiC 涂层很难采用等离子体喷涂制备,原因在于 SiC 在 $2700^{\circ}C$ 左右会发生分解,没有稳定的液相存在。本工作采用浆料浸涂法和脉冲 CVD 法复合工艺在 C_f/SiC 复合材料表面制备了 $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ 涂层,研究了涂层的结构特征及成分分布,并初步考察了涂层的高温抗氧化性能。

1 实验

实验采用先驱体浸渍裂解法(PIP 法)制备的 $2D C_f/SiC$ 复合材料作为基体。基体材料加工成 $15.0mm \times 5.0mm \times 2.5mm$ 的试样后经表面粗磨、倒角超声清洗后备用。以 MTS/H_2 为气源,采用脉冲 CVD 法,在 $1050^{\circ}C/10kPa$ 下在试样表面沉积为 $20 \sim 30\mu m$ SiC 涂层作为粘附层。以汽油为溶剂,将聚碳硅烷(PCS)、 ZrB_2 和纳米 SiC 按一定比例混合后通过球磨混合形成均匀分布的浆料。其中,PCS 作为 SiC 有机先驱体(产率 $\sim 50\%$)和粘结剂。采用浆料浸涂法,将浆料浸涂于试样表面,待干燥后,置于真空碳管炉中 $1300^{\circ}C$ 下热处理得到 ZrB_2-SiC 涂层后再通过脉冲 CVD 法沉积一定厚度的 SiC 涂层以增强涂层之间的结合力(工艺条件和上述一致)。将上述实验过程重复四次以得到 $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_4$ 涂层。

涂层试样在 $1500^{\circ}C$ 静态空气中进行了初步的恒温静态氧化试验:每隔 5h 从炉内取出试样,冷却至室温后在分析天平(精度为 $0.0001g$)上称量,并计算试样在氧化过程中的氧化失重率。通过 XRD、SEM 对涂层的组成及微观结构进行表征。

2 实验结果

2.1 ZrB_2-SiC 涂层的结构与形貌

图 1 是采用浆料浸涂法得到的 ZrB_2-SiC 涂层的表面 SEM 照片,从图 1(a)中可以看出, ZrB_2-SiC 涂层表面含有大量气孔,但未见明显裂痕;从图 1(b)中可以看出气孔的直径高达数微米。在涂层制备过程中,固体颗粒之间的孔隙主要由有机先驱体 PCS

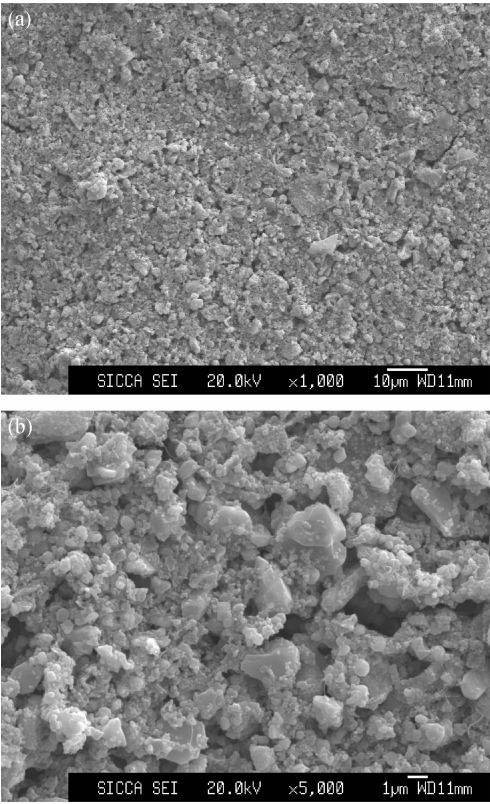


图 1 采用浆料浸涂法得到的 ZrB_2-SiC 涂层表面 SEM 照片
Fig.1 SEM images of the surface of ZrB_2-SiC coating prepared by slurry painting
(b) is larger magnification of (a)

进行填充,干燥过程中由于溶剂的挥发将在涂层中留下一定量的孔隙。同时在由有机先驱体 PCS 转化为陶瓷相 SiC 的过程中,由于密度的增大以及有机小分子的释放,伴随的体积收缩将达到 60% 以上。

2.2 $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)_n$ 涂层的结构与形貌

图 2(a)、(b)是采用浆料浸涂法和脉冲 CVD 法各一次所制备 $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)$ 涂层的 SEM 照片。从图 2(a)中可以看出,经过脉冲 CVD 沉积一层 SiC 涂层之后, ZrB_2-SiC 涂层表面原有孔隙几乎都被填充,涂层变得非常致密。由于在脉冲 CVD 沉积过程中,每一次 CVD 循环后样品中的废气都被抽出,所以在下一次循环过程中新注入的气体能够顺利地进入样品中的残留孔隙中进行反应,从而能够有效填充浆料浸渍法制备的涂层中的孔隙,并且通过其中的通孔实现与内层 SiC 涂层之间的化学结合,从而提高涂层之间的结合强度。从图 2(b)中能清楚地看到 ZrB_2-SiC 涂层内部孔隙也得到了充分填充(图 2(b)为背散射电子图像,亮度高的为 ZrB_2 ,灰色状的为 SiC)。此外,为了能够充分填充涂层内部的孔隙, ZrB_2-SiC 涂层不宜太厚。理想的情况是,一层薄的 ZrB_2-SiC 涂层与脉冲 CVD SiC 涂层交替,这样每层 ZrB_2-SiC 涂层中的孔隙都能被填充,且能保证其与基材有较高的结合强度。

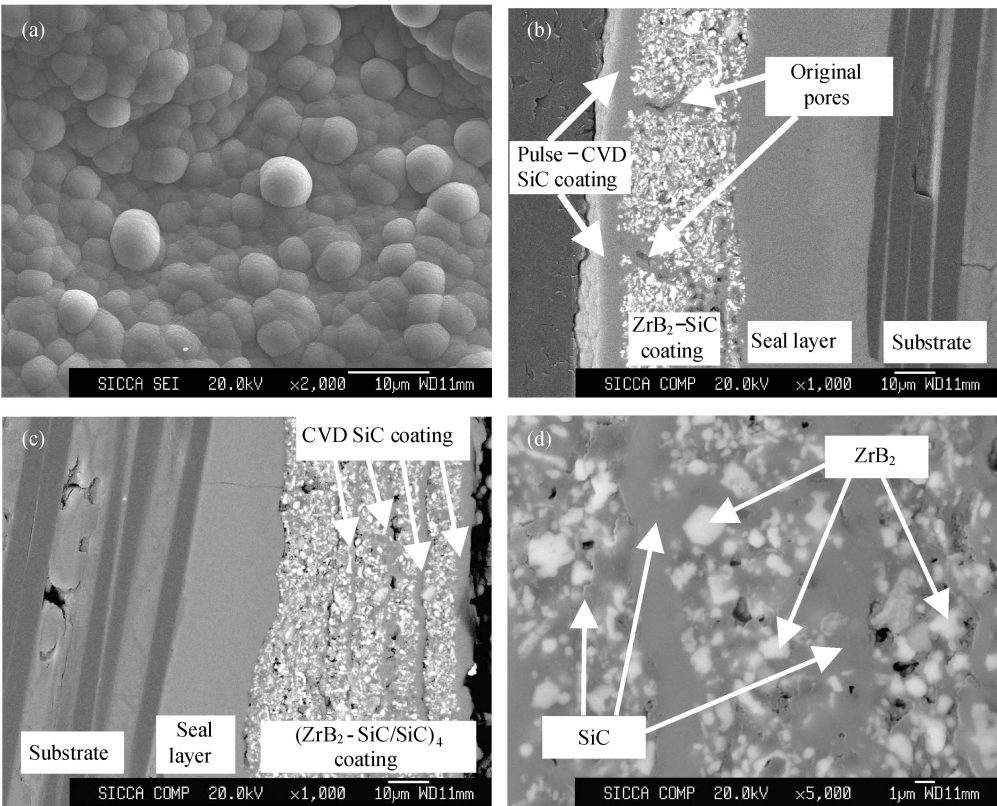


图 2 $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_n$ 涂层 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_n$ coating

(a) Surface of $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_n$ coating; (b) Cross-section of $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_n$ coating;
(c), (d) Cross-section of $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_4$ coating with different magnifications

图 2(c)、(d) 为 $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_4$ 涂层的微观结构。从图 2(c) 中可以看到该涂层由 SiC 粘附层外加浆料浸涂法制备的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层与脉冲 CVD SiC 涂层交替叠加而成，亮度高的为 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层，暗的为脉冲 CVD SiC 涂层。从图中还可以看出，与作为粘附层的 SiC 涂层相比，用来提高涂层结合强度的 SiC 涂层厚度非常小，约为 1 μm 。浆料浸涂法制备的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层中大部分孔隙被脉冲 CVD SiC 填充，但还是存在少量较大的孔洞。高倍 SEM 照片(图 2(d))显示 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层与 SiC 涂层分界线模糊，同时 ZrB_2 颗粒基本被 SiC 包裹，说明两者结合紧密牢固。此外，从图中还可以看出虽然 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层中仍然有少量的气孔存在，但是基本不存在贯穿整个涂层的通孔。

2.3 $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_4$ 涂层高温抗氧化性能

图 3 为 $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_4$ 涂层在 1500℃ 空气中氧化前后的 XRD 图谱。从图 3(a) XRD 图谱中可以看出，在涂层氧化之前，涂层主要是由 ZrB_2 、SiC 以及少量由 ZrB_2 原料粉所引入的杂质相(主要为 ZrO_2) 三种物相组成。在 1500℃ 空气中氧化后涂层产生了 ZrSiO_4 和方石英两个新相，且 ZrO_2 相的衍射峰增强(还有少数几个弱的衍射峰

可能与 ZrB_2 原料粉中引入的杂质相有关)。这是因为在高温环境中，涂层中的 ZrB_2 和 SiC 会分别与空气中的氧气发生反应，生成 ZrO_2 、 B_2O_3 和非晶态 SiO_2 ^[11]。氧化产物 B_2O_3 和非晶态 SiO_2 会进一步发生化学反应，生成富硅的硼硅酸玻璃，它与 B_2O_3 相比具有高粘度、高熔点、低蒸气压和低氧扩散率^[12] 等特点，能更有效地提供抗氧化保护。然而随着温度的升高，硼硅酸玻璃的蒸气压越来越大，其中的 B_2O_3 会选择性地蒸发，使得硼硅酸玻璃越来越富 SiO_2 ^[13]。到 1500℃ 时，硼硅酸玻璃中 B_2O_3 的含量已低于 1%^[14]，此时的玻璃相其实已基本上是纯的 SiO_2 玻璃，部分 SiO_2 玻璃会析晶得到方石英^[15]。此外，氧化产物 ZrO_2 能与非晶态 SiO_2 发生反应生成 ZrSiO_4 ^[16]， ZrSiO_4 是一种高温抗氧化晶相，能在 1700℃ 以下保持稳定，且它的热膨胀系数为 $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，与 SiC 极为接近，故能与内层 CVD SiC 涂层有非常好的结合。在图 3(b) XRD 图谱中，在 1500℃ 氧化 25h 后，依然能发现有 ZrB_2 和 SiC 衍射峰的存在，这表明内层 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层并未被完全氧化，而是受到了外层 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层氧化所生成的硼硅酸玻璃相以及高温抗氧化晶相的抗氧化保护。

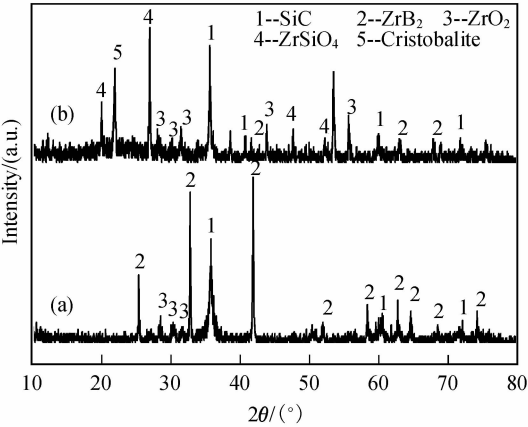


图 3 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层氧化前后的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of SiC/(SiC/ZrB₂-SiC)₄ coating
(a) Before oxidation; (b) After oxidation at 1500°C for 25h

图 4 为 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层在 1500℃ 氧化 25h 后的表面 SEM 照片。从图 4(a) 中可以看出, 涂层表面形成了一层光滑的非晶态膜, 其中镶嵌了白色的晶粒, 非晶态膜为无定形 SiO₂, 白色晶粒为 ZrO₂ 或 ZrSiO₄。由于涂层中原有的 ZrB₂ 颗粒较大, 故由 ZrB₂ 颗粒氧化而生成的 ZrO₂ 和 ZrSiO₄ 颗粒也较大, 易于分辨, 而部分非晶态 SiO₂ 的晶化产物方石英较难分辨。非晶态 SiO₂ 膜以及镶嵌在其中的 ZrO₂ 和 ZrSiO₄、方石英构成的氧化层对涂层内部提供了很好的抗氧化保护。从图 4(b) 中能看到一些微裂纹, 这是因为涂层氧化后生成的 ZrO₂ 和方石英的热膨胀系数比 ZrB₂-SiC 涂层、SiC 涂层以及基体 C_f/SiC 复合材料的热膨胀系数大得多, 在涂层被冷却过程中, 氧化层受到较大的拉应力, 从而使氧化层中产生裂纹。

图 5 是 2D C_f/SiC 复合材料未涂层、脉冲 CVD SiC 涂层和 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层在 1500℃ 静态空气中的氧化重量变化率和氧化时间的关系曲线。从图中可以看出, 与脉冲 CVD SiC 涂层试样不同, SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层试样在氧化中出现轻微的增重现象, 且随氧化时间的延长, 试样增重率增大, 在氧化 25h 后, 试样增重率达 ~2.5%。这种现象的产生是由于在 1500℃ 时, 尽管 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层的氧化产物硼硅酸玻璃中的 B₂O₃ 挥发严重, 但 ZrB₂ 氧化生成 ZrO₂ 的反应以及 SiC 的氧化均为增重反应, 所以总体上 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层的氧化仍表现为增重。正是由于 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层优异的抗氧化性能, 从而能对纤维增强相给予有效地保护, 进而保证了高温有氧环境下 C_f/SiC 复合材料性能的稳定。

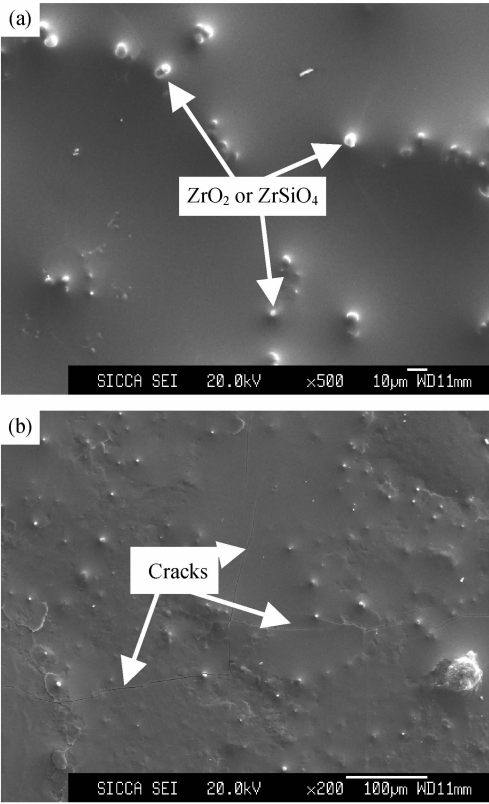


图 4 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层 1500℃ 氧化 25h 后表面 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of the surface of SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ coating after oxidation at 1500°C for 25h
(a) (b) With different magnifications

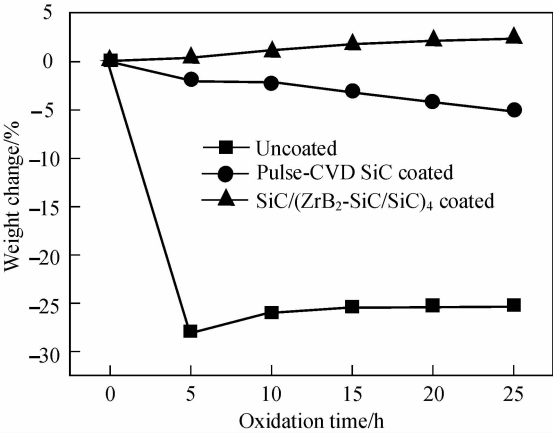


图 5 未涂层、脉冲 CVD SiC 涂层以及 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层的 2D C_f/SiC 复合材料在 1500℃ 空气中的氧化失重曲线
Fig. 5 Weight change of uncoated, pulse CVD SiC coated and SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ coated 2D C_f/SiC composites oxidized at 1500°C in air

3 结论

1) 采用浆料浸涂法和脉冲 CVD 法在 C_f/SiC 复合材料表面制备了结构致密紧凑、与基体结合强度高

且抗氧化性能优异的 $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_4$ 涂层.

2) 在 1500°C 静态空气中氧化 25h 后, C_f/SiC 复合材料未涂层试样和脉冲 CVD SiC 涂层试样的氧化失重率分别达到了 25.2% 和 5.1%, 而 $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC})_4$ 涂层试样不但未出现失重, 反而出现增重现象, 增重率达 2.5%. 这主要是由于涂层的氧化过程中是重量增加过程, 反应所生成的玻璃保护相和高温抗氧化晶相能够有效提高 C_f/SiC 复合材料的耐高温、抗氧化性能.

参考文献:

- [1] Tripp W D, Davis H H, Graham H C. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1973, **52**(8): 612-616.
- [2] Kaufman Boride L. Composites-A New Generation of Nose Cap and Leading Edge Materials for Reusable Lifting Re-entry Systems. AIAA Advanced Space Transportation Meeting AIAA Paper, NY, Feb. 1970: 70-278.
- [3] Bull J D, Rasky D J, Karika C J C. Stability Characterization of Diboride Composites under High-Velocity Atmospheric Flight Conditions, in Proceedings of the 24th International SAMPE Technical Conference, Toronto, Oct. 1992: 1092-1105.
- [4] Bull J, White M J, Kaufman L. Ablation Resistant Zirconium- and Hafnium Ceramics. US, Patent 5750450. 1998.05.12.
- [5] Bongiorno A, Först C J, Kalia R K, *et al.* *MRS Bulletin*, 2006, **31**(5): 410-418.
- [6] Loehman R, Corral E, Dumm H P, *et al.* Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications. Sandia Report: SAND 2006-2925, Printed June 2006. Prepared by Sandia National Laboratories. Albuquerque, New Mexico 87185 and Livermore, California 94550.
- [7] Opeka M M, Talmy I G, Wuchina E J, *et al.* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(13/14): 2405-2414.
- [8] Scatteia L. SHS-UHTC: Emissivity and catalyticity characterization of Ultra High Temperature Ceramics of space application, CIRA-Italian Aerospace Research Center, Capua (CE), Italy. SOLFACE. Joint Two-Day Event. CNRS-PROMES, April 4-5, 2006.
- [9] Bartulia C, Valentea T, Tuluib M. *Surf. & Coat. Technol.*, 2002, **155**(2/3): 260-273.
- [10] Tului M, Marino G, Valente T. *Surf. & Coat. Technol.*, 2006, **201**(5): 2103-2108.
- [11] Monteverde F. *Corros. Sci.*, 2005, **47**(8): 2020-2033.
- [12] 陈勇. ZrB_2 基超高温陶瓷材料性能的评价. 西安:西北工业大学硕士论文, 2006.
- [13] Monteverde F, Bellosi A. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**(7): 1025-1031.
- [14] Fahrenholtz W G, Hilmas G H, Talmy I G, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(5): 1347-1364.
- [15] Costello J A, Tressler R E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, **64**(6): 327-331.
- [16] Ban'kovskaya I B, Zhabrev V A. *Glass Phys. Chem.*, 2005, **31**(4): 482-488.