复合材料学报 第17卷 第2期 5月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 2 May 2000

文章编号: 1000-3851(2000)02-0042-04

碳/碳复合材料防护涂层的抗氧化行为研究

曾燮榕, 李贺军, 张建国, 侯晏红, 杨 峥
(西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘 要: 对碳/碳复合材料$MoSi_2$-SiC 复相陶瓷抗氧化涂层在1650℃以下温度的等温氧化动力学、以及涂层的结构与组成对抗氧化性能的影响进行了研究, 阐明了涂层的抗氧化过程及机理。通过对涂层的显微形貌、相组成及成分的观察与分析, 进一步提出了合理的涂层结构。结果表明, 碳/碳复合材料$MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层的抗氧化性能取决于氧在涂层中的扩散过程。

关键词: 碳/碳复合材料; 抗氧化; 涂层
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

EFFECT OF MICROSTRUCTURE AND COMPONENT ON OXIDATION RESISTANCE OF $MoSi_2$-SiC MULTILAYER CERAMIC COATING

ZENG Xie-rong, LI He-jun, ZHANG Jian-guo, HOU Yan-hong, YANG Zheng
(Institute of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: The microstructure and phase component of oxidation resistant $MoSi_2$-SiC multilayer ceramic coating were observed and analyzed. The oxidation behaviour of the coated-carbon/carbon composites was studied at various temperatures below 1650℃, and the activation energy of oxidation in each temperature interval was determined simultaneously. The relationship between oxidation behaviour, microstructure and component, and also, the mechanism of oxidation and the concept of the integrity of coating layer are explained from the theory of mass transportation. This analytical procedure offers a reasonable microstructure and component of the coating. The above results showed that the $MoSi_2$-SiC ceramic coating for carbon/carbon composites has high oxidation resistance at temperature up to 1650℃.

Key words: carbon/carbon composite; oxidation resistance; coating

碳/碳复合材料在氧化环境中的起始氧化温度仅500℃左右。对于该问题, 在材料表面采用陶瓷防护涂层是有效的解决方法。在碳/碳复合材料抗氧化陶瓷涂层体系中, SiC 陶瓷涂层具有较好的抗氧化效果, 理论上具备1700℃的防护能力, 是主要的防护涂层系统[1~3]。但由于SiC 与碳/碳复合材料在热膨胀系数上不甚匹配, 因此引起的开裂和剥落, 使SiC 涂层的实际防护能力受到限制[4,5]。

$MoSi_2$ 具有的1800℃氧化气氛下的高温稳定性, 并且在高温下表现出一定的塑性变形能力[5~7], 正是其他陶瓷涂层材料所不具备和欠缺的性能。因此, 为了解决SiC 陶瓷涂层目前所存在的问题, 本文以期综合这两种材料的特点, 制备了$MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层, 并对涂层的组成、结构以及抗氧化性能和氧化机理进行了分析讨论。

1 实验方法

1.1 涂层制备

试样为碳布叠层二维碳/碳复合材料, 以$MoSi_2$、SiC、Si 等为渗料, 在1600~2000℃对试样进行高温浸渗处理后, 在碳/碳复合材料表面形成$MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层, 具体工艺过程见文献[8]。

1.2 氧化失重试验

对涂层试样进行1650℃以下不同温度点的静态自由流动空气中的等温氧化试验。氧化失重由热

收稿日期: 1998-09-23; **收修改稿日期**: 1999-01-26
作者介绍: 曾燮榕(1963), 男, 博士, 教授, 主要从事金属材料、复合材料组织结构与性能的研究。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

分析天平进行适时测量。并对表面涂层结构及完整性进行分析。

1.3 涂层结构分析

用扫描电镜(SEM)对涂层的显微结构及形貌和成分进行观察与分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观组织与抗氧化特性

涂层的微观组织如图1所示。涂层由二相组成,白色分散相为$MoSi_2$,暗色连续相为SiC。涂层厚度为200 μm左右,具有双相结构,$MoSi_2$相颗粒分布于SiC相上,由于$MoSi_2$与SiC呈互不相溶性,涂层中有$MoSi_2$/SiC相界面存在。

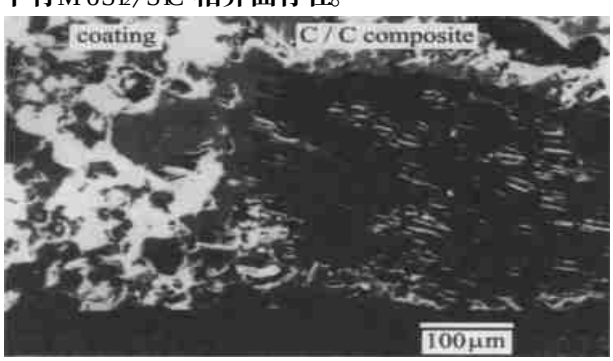

图1 涂层的显微形貌

Fig. 1 SEM microstructure of the coating

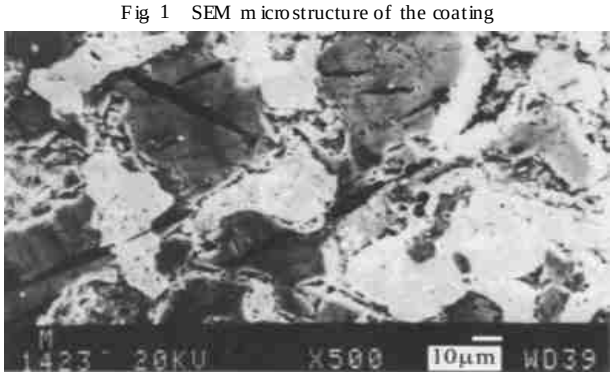

图2 $MoSi_2$含量为40vol%时涂层的显微形貌

Fig. 2 SEM microstructures of the coating (C_{MoSi_2} = 40vol%)

当涂层中$MoSi_2$晶粒细小、相对含量较低时,涂层完整,没有裂纹产生;当$MoSi_2$晶粒粗大、相对含量较高时,在SiC晶粒上出现开裂,但不形成穿透裂纹,裂纹尖端终止于$MoSi_2$/SiC相界面处,其扩展无法穿过$MoSi_2$晶粒而被阻止。同时在相界面处还存在界面解理特征(图2),说明$MoSi_2$/SiC相界面能够避免导致涂层失效的穿透裂纹的形成。

涂层所产生的穿透性裂纹或剥落将使其失去防护作用,但对于$MoSi_2$-SiC复相陶瓷涂层,$MoSi_2$/SiC双相结构对于保持涂层的完整性起着重要作用。由于相界面的结合强度相对较弱,当涂层应力增大时,可通过相界面的解理使应力缓解;当$MoSi_2$含量较低时,界面的先期解理能够保证涂层中SiC相不产生裂纹;如果$MoSi_2$含量过高,且晶粒粗大,则会由于其高的热膨胀系数造成涂层应力增加,加之相界面比例的下降,即使通过相界面解理也难于使应力得到完全松弛,将进一步导致SiC相产生裂纹(图2)。当裂纹尖端扩展至相界面处,应力首先造成相界面的解理,其结果,一方面使裂纹尖端的应力集中被松弛,裂纹停止扩展,另一方面裂纹由于受$MoSi_2$相的阻挡将沿相界面扩展,使裂纹扩展改变方向,路径曲折,不易形成穿透裂纹(如图3所示)。

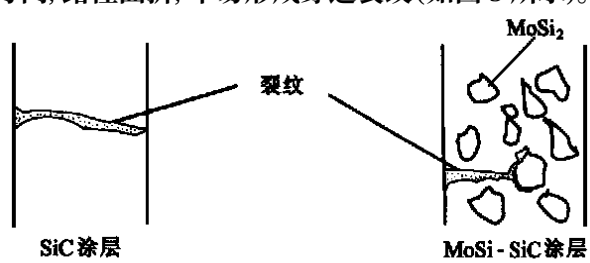

图3 裂纹在SiC和$MoSi_2$-SiC两类涂层内的扩展方式示意图

Fig. 3 Crack propagation in the coatings of SiC and $MoSi_2$-SiC

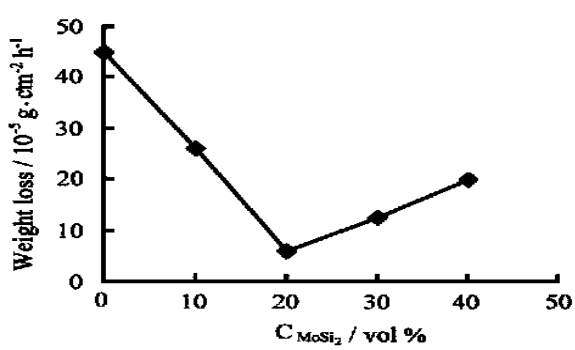

图4 $MoSi_2$含量对氧化失重速率的影响(氧化温度1500℃)

Fig. 4 Effect of $MoSi_2$ concentration on the weight-loss rate of a coated sample (at 1500℃)

涂层中$MoSi_2$相对含量对涂层抗氧化性能的影响示于图4。结果表明,涂层中$MoSi_2$含量增加,氧化失重速率迅速降低,涂层的抗氧化性能得到明显提高。在$MoSi_2$相对含量为20vol%时,涂层具有最佳的防护性能。虽然随着$MoSi_2$含量进一步增加,氧化失重速率有所增大,但涂层的防护性能仍高于单相SiC涂层。这显然与$MoSi_2$-SiC涂层不易形成穿透裂纹有关。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2　涂层的抗氧化机理

图 5 为加 $MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层的碳/碳复合材料氧化初期的失重曲线。在各氧化温度下, 材料开始均有一个微量的增重过程, 达到最大值后, 出现氧化失重。随着氧化温度的升高, 材料的增重率增大, 但达到最大增重率的时间缩短, 表现为材料在氧化过程中将会很快地进入失重阶段。

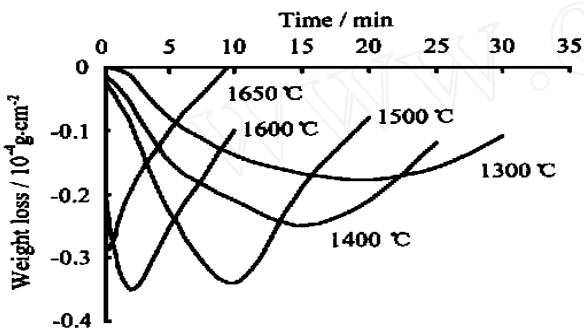

图 5　试样氧化初期的氧化失重曲线

Fig. 5　Weight loss *vs* time in the initial stage of the oxidation for a coated sample

在高温有氧环境中, 当硅化物暴露于氧化气氛时, 表面形成致密、连续、稳定的玻璃质 SiO_2。因此, 根据材料氧化初期的增重规律可以认为, 涂层表面的 SiC、$MoSi_2$ 氧化生成 SiO_2 玻璃层是造成材料在氧化初期增重的主要原因。上述反应的不断进行, 将在材料表面形成一层完整的 SiO_2 玻璃层。由于 SiO_2 在高温下具有极低的氧渗透率, 所形成的玻璃层能起到氧阻挡作用使氧扩散速度减慢, 以至实现氧化机理的转变, 即由氧化增重过渡为氧化失重阶段。显然, 随着氧化温度的升高, 涂层氧化反应速度加快, 形成的 SiO_2 玻璃层的厚度增大, 出现氧化机理转变的时间缩短。

图 6 是 $MoSi_2$-SiC 涂层防护的碳/碳复合材料在温度为 1300～1650℃的空气中进入失重阶段的氧化曲线。结果表明, 在氧化过程中, 等温氧化动力学曲线服从抛物线规律。但其抛物线速度常数与温度的 Arrhenius 关系并不是一条直线, 而表现为两段斜率不同的直线构成的折线, 折点温度为 1520℃。由直线斜率计算的氧化激活能分别为 88 kJ/mol 和 117 kJ/mol, 高温下的氧化激活能值较低。显然, 氧化激活能的变化反映了氧化机理的改变。

当形成的完整 SiO_2 膜起到防护作用, 材料进入氧化失重阶段时, 涂层的防氧化主要由以下依次相

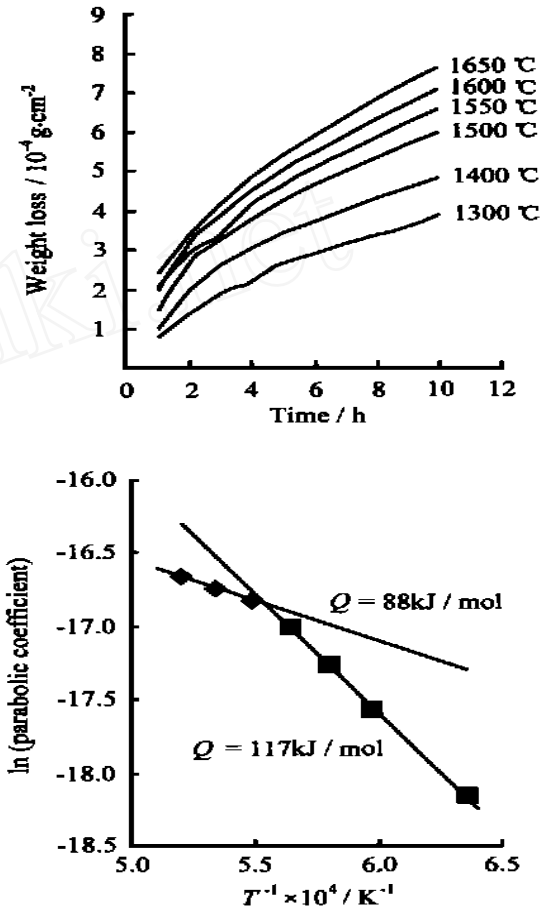

图 6　试样在失重阶段的氧化曲线

Fig. 6　Oxidation curves at various temperatures for a $MoSi_2$-SiC coated carbon/carbon composite

随的几个过程所决定[5]: (1) 氧由介质/SiO_2 界面扩散穿过 SiO_2 层向 SiO_2/硅化物界面迁移; (2) 氧通过涂层晶界或缺陷向涂层/基体界面的快速迁移; (3) 在 SiO_2/硅化物界面处氧与硅化物反应; (4) 在涂层/基体界面处氧与碳发生氧化反应。基于材料的氧化理论, 加 $MoSi_2$-SiC 涂层的碳/碳复合材料的氧化将受以上步骤中反应速率最慢的过程所控制。

当氧化受过程(1)控制时, 氧在 SiO_2 中的体扩散速度决定了碳/碳复合材料的氧化失重速率。由于氧在 SiO_2 玻璃中的扩散系数极小, 将使涂层获得最有效的防氧化效果。如果材料的氧化受过程(2)控制, 由于氧在晶界和缺陷处的扩散系数显著地大于在晶格内的扩散系数, 使氧向基体的扩散通量增大, 材料的氧化失重速率加快。但由于该过程同样受控于氧在缺陷处的扩散速率, 因此涂层仍然具有一定的氧化防护作用。如果材料的氧化受碳的氧化反应控制时, 即过程(4), 氧在涂层中的迁移速率不影响

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

整个反应过程的速率, 氧在其传输通道中的浓度分布是均匀的, 此时, 涂层对碳/碳复合材料的氧化不具有保护作用。

过程(3)的反应是氧化增重过程, 显然该过程在材料的氧化失重阶段并不起主要作用。

当碳/碳复合材料的氧化分别受过程(1)、(2)、(4)控制时, 氧化激活能分别为 112 kJ/mol、80 kJ/mol 和 164 kJ/mol[2,5]。显然, 在稳态氧化阶段, 加 $MoSi_2$-SiC 涂层的碳/碳复合材料以 1520℃为转折温度, 低于和高于该温度的氧化过程的氧化激活能分别与过程(1)和(2)的激活能相当, 表明氧化过程分别受氧在 SiO_2 中的体扩散过程和在涂层晶界、缺陷等处的扩散所控制, 使该涂层系统在包括 1650℃在内的整个氧化试验温度范围, 能对碳/碳复合材料起到十分有效的氧化防护作用。

3 结 论

(1) $MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层具有 $MoSi_2$、SiC 构成的双相结构, 双相区中的 $MoSi_2$/SiC 相界面和 $MoSi_2$ 颗粒能抑制涂层裂纹的产生, 并且在一定程度上可阻止裂纹扩展形成穿透裂纹。

(2) 涂层的防氧化性能与其结构和组成相关, 当 $MoSi_2$ 晶粒尺寸控制在 20 μm 左右, 含量约 20vol% 时, 涂层具有最佳的防护性能。

(3) 加涂 $MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层的碳/碳复合材料的稳态氧化特性可以用抛物线规律进行表征, 氧化过程受氧在涂层中的扩散速率所控制。

(4) 作为碳/碳复合材料的抗氧化涂层, $MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层系统在 1650℃以下具有稳定可靠防护能力。

参 考 文 献

[1] Sheeham J E. Oxidation protection for carbon fiber composites [J]. *General Atomics, USA Carbon*, 1989, 127(5): 709～712.

[2] Wu T M, Wu Y R. Methodology in exploring the oxidation behaviour of carbon/carbon composites[J]. *J Mater Sci*, 1994, 29(5): 1260～1264.

[3] 孙守金, 刘文川, 李敏君. 碳/碳复合材料表面沉积 SiC 涂层[J]. 材料工程, 1992, (4): 1～4.

[4] Morimoto T, Ogura Y, Kondo M. Multilayer coating for carbon-carbon composites[J]. *Carbon*, 1995, 33(4): 351～357.

[5] 美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会主编. 金石译. 高温抗氧化涂层[M]. 北京: 科学出版社, 1980. 206～209.

[6] Sedaka T. Treatment of carbon fiber-reinforced carbon materials for oxidation resistance[P]. Japan Patent: 9569763, 1995-03-14.

[7] [日]铃木弘茂. 陈世兴译. 工程陶瓷[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 186.

[8] 曾燮榕, 李贺军, 杨 峥, 等. 防止碳/碳复合材料氧化的 $MoSi_2$-SiC 双相涂层系统的研究[J]. 航空学报, 1997, 18(4): 427～431.

(上接第 41 页)

● 形状记忆合金智能复合材料:

(1) 内嵌形状记忆合金丝层合复合材料壳体的热-力学本构关系研究;

(2) 内嵌形状记忆合金丝层合复合材料结构热稳定性和过屈曲研究;

(3) 内嵌形状记忆合金丝层合结构的屈曲主动控制研究。

● 智能复合材料的传感技术:

(1) 利用 CFRP 材料碳纤维导电性能将其作为传感器, 然后根据其电阻性能改变和神经网络技术监测 CFRP 材料结构的损伤扩展的研究;

(2) 具有内埋传感器和作动器的智能复合材料结构的力学行为与破坏机理的研究。

● 光导纤维智能复合材料:

(1) 光导纤维监控方法与技术研究;

(2) 内含光导纤维智能复合材料结构的整体力学性能与破坏机理研究。

(下转第 54 页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net