

试验研究

SiC 涂层对不同碳基体氧化防护行为的研究

赵娟¹, 王贵¹, 刘朗², 郭全贵²,

(1. 广东海洋大学工程学院, 广东 湛江 524025; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001)

[摘要] 为了提高碳材料的抗氧化性能, 采用料浆烧结法在石墨和 C/C 复合材料上制备了 SiC 抗氧化涂层。测试了 SiC 涂层在 1200℃ 的高温下对不同碳基体的氧化防护能力, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 对涂层结构进行分析。结果表明: SiC 涂层对不同碳材料的抗氧化防护行为有很大差异, 在 1200℃ 的高温下 SiC 涂层对石墨具有较好的抗氧化性能, 而对 C/C 复合材料的氧化防护性能较差。

[关键词] 碳材料; 抗氧化; SiC 涂层

[中图分类号] TQ174. 75

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0001-03

Oxidation Protective Behavior of SiC Coating for Different Carbon Matrix

ZHAO Juan¹, WANG Gui¹, LIU Lang², GUO Quan-gui²

(1. College of Engineer, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524024, China;

2. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

[Abstract] SiC coating was prepared on graphite and carbon/ carbon composites using slurry sintering method to improve oxidation resistance. The oxidation behavior ability of SiC coating on different carbon matrix was investigated at 1200℃. The microstructure of the coating was studied by the means of scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD). Results show that the oxidation behavior ability of SiC coating for different carbon materials has definitely different. SiC coating has excellent oxidation resistance for graphite and poor oxidation resistance for C/C composites.

[Key words] Carbon materials; Oxidation; SiC coating

0 引言

碳材料具有优异的高温力学性能、良好的抗热震性, 在航空航天领域得到广泛的应用^[1-2]。但碳材料在高于 500℃ 以上的氧化气氛中开始发生显著氧化反应, 使得其各项物理及力学性能迅速劣化^[3-4]。因此, 为了拓宽其应用范围, 对碳材料必须进行抗氧化处理。

在碳材料表面涂覆硅基陶瓷涂层 (SiC、Si₃N₄、MoSi₂ 等)^[5-6] 是碳材料高温 (尤其是 1200℃ 以上) 氧化防护的一种主要方法。经过对多种陶瓷涂层的性能研究发现: SiC 陶瓷由于与碳基体化学相容性好、热膨胀系数接近, 是目前研究最深入的单层抗氧化涂层体系^[6]。但是, 同一涂层对不同碳基体的氧化防护行为有很大不同^[7], 很少有学者在这方面进行系统研究。

本文在石墨和 C/C 复合材料表面上制备了 SiC 抗氧化防护涂层, 并考察了此涂层对不同碳基体的氧化防护能力, 同时, 从微观结构上进行了分析和解释。

1 试验方法

1.1 试验材料

基体材料为 1# 宝丰石墨 (河南宝丰碳素厂) 和 2# 碳/碳 (C/C) 复合材料 (航天科技集团西安 43 所)。2 种碳材料的物理性能和孔径分布如表 1 和表 2 所示。Si 粉由北京浩运有限公司生产, 纯度 99.9%, 平均粒度 7 μm。结合剂为聚乙烯醇。

表 1 基体材料的一些物理及力学性能

Table 1 Physical and mechanical properties of the substrate materials

基体材料	密度/(g·cm ⁻³)	开孔率/%	抗压强度/MPa
1#	1.78	15.6	46
2#	1.76	16.2	126

1.2 涂层的制备

将 1.1 中的 2 种碳材料磨制成 15mm × 15mm × 30mm 的试

[收稿日期] 2006-10-27

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (10205023)

[作者简介] 赵娟 (1970-), 女, 山西运城人, 讲师, 博士, 主要从事高温抗氧化涂层的研究和开发。

样,利用 CSF-1A 型超声波发生器对待涂层的碳块进行表面清洗,干燥后备用。

将硅粉、水和聚乙烯醇按质量比为 48.5:50:1.5 进行混合,在球磨机中研磨 1h。采用浸涂法在碳基体上涂覆约 500 μm 厚的料浆。在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12h,再在 1500 $^{\circ}\text{C}$ 真空炉中处理 2h,即可在两种碳基体上制得涂层。

表 2 两种碳材料的孔径分布

Table 2 The distribution of pore radius of two types of carbon materials

孔径尺寸/nm	孔径率/%	
	1 $^{\#}$	2 $^{\#}$
2 ~ 5	4.64	3.86
5 ~ 10	2.53	2.93
10 ~ 50	14.3	13.2
50 ~ 100	8.68	7.68
100 ~ 500	48.00	50.20
500 ~ 1000	17.6	15.4
1000 ~ 4000	2.71	3.78
总和	98.46	97.05

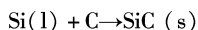
1.3 氧化试验及测试

将开放式刚玉管式炉加热到 1200 $^{\circ}\text{C}$,再将试样架于一个氧化铝瓷舟上,迅速推入恒温区,保温一定时间,然后周期性地从炉内取出试样、冷却、干燥,在分析天平(精确到 0.0001g)上称重,并计算试样在氧化过程中的质量变化。采用 LEO438IP 扫描电镜对涂层结构进行形貌观察。采用日本产的 Rigaku-D/max-ra 型 X-射线衍射仪对涂层成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观结构分析

图 1 为两种碳基体上所制备的涂层的 XRD 物相分析结果。从图可以看出,两种试样涂层的 XRD 物相分析均显示出明显的 SiC 晶体衍射峰,说明这两种碳材料的表面均被 SiC 粒子所覆盖。碳材料表面的 SiC 晶体颗粒是由以下反应生成的:



但从各试样 SiC 晶体颗粒的衍射峰强弱来看,不同试样表面的 SiC 晶体颗粒衍射峰的强度存在着一定的差异。这表明两种碳材料表面 SiC 层的厚度及分布存在着一定的差异。此外,两种试样涂层的 XRD 物相分析还观察到较弱的 Si 晶体的衍射峰,这说明两种试样涂层表面均存在着少量游离硅,这可能是在高温下少量的液硅没有和 C 反应,导致游离硅的生成。

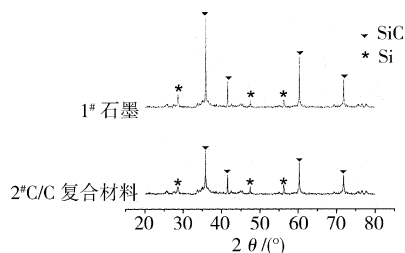


图 1 不同碳基体上所制备涂层的 XRD 曲线

Figure 1 XRD patterns of the coatings of different carbon substrates

图 2 为渗硅处理后石墨和 C/C 复合材料横断面 SEM 照片。从图可以看出,在相同的反应条件下,经渗硅处理后,石墨和碳/碳(C/C)复合材料的表面都有梯度 SiC 生成。1 $^{\#}$ 石墨表面上的 SiC 涂层厚度为 220 ~ 240 μm ,碳/碳(C/C)复合材料表面的 SiC 涂层厚度仅为 60 ~ 70 μm ,这也是造成 XRD 物相分析结果中 1 $^{\#}$ 石墨表面的 SiC 涂层强度比 2 $^{\#}$ 碳/碳(C/C)复合材料高的原因。虽然,碳/碳(C/C)复合材料和 1 $^{\#}$ 石墨的密度、表面开孔率和孔径尺寸基本相同,但是,液硅却不能渗入碳/碳(C/C)复合材料基体内部相当深的范围与碳颗粒反应生成较厚的 SiC。图 3a 是 C/C 复合材料表面 SiC 涂层的背散射照片。可以看出,经渗硅处理后,在 C/C 复合材料的表面有致密 SiC 生成,同时在 C/C 复合材料内部的某些局部区域也有 SiC 生成。图 3b 是图 3a 的局部放大照片。可以看出,碳纤维周围的热解碳与 Si 反应生成 SiC,并把碳纤维包覆住,而碳纤维难以硅化生成 SiC。同时,碳纤维对液 Si 向 C/C 复合材料内部的渗透起到一定的阻挡作用^[8],这样导致液 Si 不能渗入到基体内部比较深的范围内与热解碳反应生成更多的 SiC,阻碍了涂层厚度的增加。而石墨材料是由沥青碳、焦粉等组成的匀相组织,对液 Si 的扩散没有阻挡作用,这样,随着反应的进行,越来越多的液 Si 可以扩散进入碳基体内部与碳颗粒反应生成 SiC,从而生成较厚的 SiC 涂层。显然,两者组织结构的不同是引起 SiC 涂层厚度不同的主要原因。因此,当反应条件固定后,在碳基体上形成 SiC 梯度涂层的厚度与碳基体的性质有很大关系,碳基体的结构决定了 SiC 涂层的厚度。

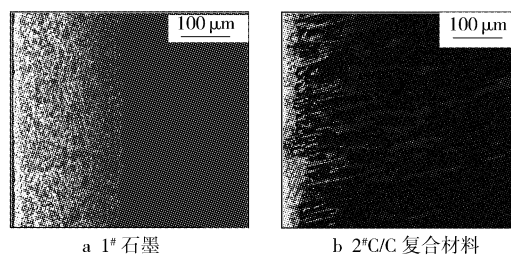


图 2 两种碳材料表面涂层的横断面 SEM 照片

Figure 2 SEM micrograph of cross-section of coatings of two kinds of carbon materials

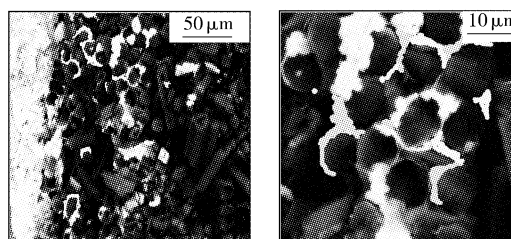


图 3 C/C 复合材料表面涂层的横断面 SEM 照片

Figure 3 SEM micrograph of cross-section of coatings of C/C composites

2.2 两种涂覆试样的抗氧化性能

图 4 是两种涂覆试样在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 高温下的抗氧化性能曲线。可以看出:涂覆的石墨试样在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 高温下表现出良好的抗氧化性能,经过 10h 氧化后,试样的质量损失率仅为 0.36%;而涂覆的 C/C 试样在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 高温下的抗氧化性能比较差,经过 10h 氧化后,试样的质量损失率已为 20%。这可能是由于 C/C 复合材料试样表面的 SiC 涂层太薄,涂层的完整性及均匀性很难保

证,涂层中存在的缺陷几率增大,这些缺陷为氧向 C/C 复合材料基体内部的扩散提供了通道,不利于其抗氧化性能的提高。而石墨基体上的 SiC 涂层较厚,涂层的完整性及均匀性得到增强,同时,一定厚度的 SiC 层增加了氧通过 SiC 涂层中的微孔隙和微裂纹等向石墨基体内部扩散的路程,对氧的扩散起到有效的阻挡作用。

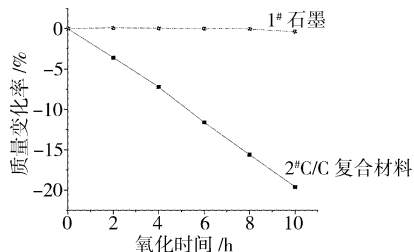


图4 涂覆试样在1200℃的氧化失重曲线

Figure 4 The isothermal oxidation curve of coated samples in air at 1200℃

3 结论

采用料浆烧结法在石墨和 C/C 复合材料上制备了 SiC 抗氧化涂层。在相同的制备条件下,在石墨表面所形成的涂层厚度为 220 ~ 240 μm,而在 C/C 复合材料表面所形成的涂层厚度仅

为 60 ~ 70 μm。在 1200℃ 的高温下,涂覆的石墨试样具有较好的抗氧化性能,而涂覆的 C/C 复合材料试样的抗氧化性能较差。

[参考文献]

- [1] 李蕴新. 碳/碳复合材料[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(2): 6-14
- [2] Buckley J D, Edie D D. Carbon-Carbon materials and composites [M]. New Jersey: Noyes Publications, 1993. 107-110
- [3] Weiming L, Chung D D L. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation[J]. Carbon, 2002, 40(8): 1249-1254
- [4] Kowbel W, Withers J C, Ransone P O. CVD and CVR Silicon-based functionally gradient coatings on C-C composites[J]. Carbon, 1995, 33(4): 415-426
- [5] Isola c, Appendino P, Bosco F, et al. Protective glass coating for carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1998, 36(4): 1213-1218
- [6] Zhu Y C, Ohtani S, Sato Y. Formation of a functionally gradient (Si₃N₄ + SiC)/C layer for the oxidation protection of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1999, 37(4): 1417-1428
- [7] Zhu Q S, Qiu X L, Ma C W. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1475-1484
- [8] 曾燮榕, 李贺军, 杨峥. 表面硅化对 C/C 复合材料组织结构的影响[J]. 金属热处理学报, 2000, 21(2): 65-67

书讯

《电镀实践 900 例》

郑瑞庭 编著

本书是《电镀实践 600 例》的“升级版”。《电镀实践 600 例》自 2004 年出版以来,印刷 4 次,发行近 19000 册,向成千上万的读者传授电镀经验和技巧,受到了热烈的欢迎。

本书在《600 例》的基础之上,增加了“电镀件的接收”、“电镀件装挂”和“装夹”等技术性内容,丰富了各镀种的实践知识,删除了近百例不合适的实例。内容更丰富,更贴近生产实践。

电镀技术人员、管理人员阅读本书,定当受益不浅。

(2007 年 3 月出版,大 32 开,39 元)

《复合电镀技术》

郭鹤桐 张三元 著

复合电镀既是重要的表面工程技术,也是复合材料制备的很好的方法。这是复合电镀技术的专著。前半部分(第一章到第四章)对复合电镀中的概念、工艺、理论问题和镀层性能进行了系统阐述,体现了复合电镀研究水平;后半部分(第五章到第十一章)对各种防护装饰性复合镀层和功能性复合镀层的制备、性能和应用等进行了全面介绍,展现了复合电镀技术的应用成果和发展方向。

这本书是立志从事电镀工艺、新型材料开发的研究人员和工程技术人员的良师益友。

(2007 年 1 月出版,大 32 开,48 元)



其他部分电镀技术专业图书

1) 电镀挂具	29 元
2) 纳米电镀技术	58 元
3) 电镀生产管理 8 讲	25 元
4) 实用装饰性镀层和涂层	36 元
5) 镀镍技术丛书——镀镍工艺基础	25 元
6) 镀镍技术丛书——光亮镀镍	35 元
7) 现代电镀	88 元
8) 非金属电镀与精饰——技术与实践	33 元
9) 刷镀技术	28 元
10) 实用电镀技术(腐蚀与防护全书)	25 元
11) 电镀工艺与设备	54 元
12) 涂镀三废处理工艺与设备	38 元
13) 特种电镀技术	22 元
14) 镀锌	15 元
15) 镀覆前处理	20 元
16) 镀铬修复及应用实例	29 元
17) 镀铁铜镍及合金修复技术	20 元

化学工业出版社

网上书店: www.cip.com.cn

北京市东城区青年湖南街 13 号(100011)

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

如要出版新著,请与编辑联系。

电话:010-64519271

Email: dzs@cip.com.cn