



C/C复合材料难熔金属二硅化物涂层的抗氧化机理研究^{*}

侯党社¹ 李克智² 李贺军² 付前刚²

(1. 咸阳职业技术学院, 咸阳 712000; 2. 西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘要: 采用包埋技术在C/C复合材料表面制备了SiC-WSi₂/MoSi₂抗氧化涂层, 通过恒温氧化实验以及TG-DTG、XRD和SEM等手段对该涂层的显微形貌、成分进行了分析, 研究了涂层在1500℃的抗氧化机理。结果表明, 二硅化物的合金化及二硅化物与SiC的复合化提高了涂层的致密性、稳定性, 而涂层表面长时间存在的致密的玻璃态SiO₂, 有效地阻止了氧气向涂层内部的扩散, 使涂层表现出优异的高温抗氧化能力。

关键词: C/C复合材料; 涂层; 二硅化物; 抗氧化机理

炭/炭(C/C)复合材料是以碳纤维增强炭基体的复合材料, 热膨胀系数小, 高温尺寸稳定, 具有高比强度、高比模量和高的断裂韧性, 其强度随温度的增加不降反升, 密度仅为镍基高温合金的1/4、陶瓷材料的1/2。C/C复合材料的优异性能是一般的金属、合金、陶瓷材料所望尘莫及, 使其成为航空航天和其它领域耐热结构的关键材料和最有发展前途的高技术新材料之一^[1-2]。但其在370℃就开始氧化, 氧化速率随着温度的升高迅速增加, 而作为热结构件C/C复合材料应用时大都处于氧化气氛中, 氧化成为制约其作为热结构材料使用的瓶颈。涂层技术是目前防止C/C复合材料高温氧化的主要手段。WSi₂和MoSi₂是金属间化合物, 具有金属的强韧性和陶瓷的高熔点, 高温抗氧化性能优异, 是理想的C/C复合材料高温氧化保护涂层材料^[3-4]。尤其是它们高温完全合金化所形成的WSi₂/MoSi₂复合材料比单一的二硅化物性能更为优良^[5-6], 避免了MoSi₂高温塑性对涂层高温力学性能的不良影响。为克服WSi₂/MoSi₂复合材料与C/C复合材料物理化学相容性问题, 需要在C/C复合材料和WSi₂/MoSi₂复合材料之间引入SiC过渡层。在以前的工作中我们通过原位反应在C/C复合材料表面制备了SiC-WSi₂/MoSi₂复合涂层, 系统地研究了制备粉料成分对涂层微观结构和抗氧化能力的影响, 但并未深入研究该涂层体系的抗氧化机理^[7]。本文在C/C复合材料表面制备了具有优异抗氧化性能的SiC-WSi₂/MoSi₂复合涂层, 分析讨论了该涂层体系的抗氧化机制, 为涂层的改进和新涂层的开发提供依据。

1 材料与方法

1.1 原料

试验所用试样为2DC/C复合材料, 密度为1.70g/cm³, 尺寸为10×10×10mm³。硅粉(上海九凌冶炼有限公司, 纯度≥99.99%, 300目), 碳粉(西安炭素厂, 纯度≥99%, 300目), 钨粉和钼粉(西北有色金属研究院, 纯度≥99.99%, 300目)。

1.2 试验方法

SiC-WSi₂/MoSi₂复合涂层的制备见文献^[7]。

^{*}基金项目: 国家“973”资助项目(2006CB600908)。该论文发表于《固体火箭技术》2010, 33(2):218-221。(EI:20102312995737), 获2011年咸阳市第五届自然科学优秀学术论文一等奖。

作者简介: 侯党社(1965-), 男, 工学博士, 教授, 主要从事C/C复合材料抗氧化涂层研究。

带涂层的试样置于SSX-8-18型硅钼棒加热炉内，于1500℃静态空气中进行氧化试验。定期从炉内取出试样，放置于室温空气中冷却、称重，以测量样品在氧化过程中的失重，按氧化失重百分率来评价涂层抗氧化能力。

用相同工艺得到涂层材料，研碎为小颗粒，用瑞士产METTLER TGA/SDTA851e热重分析仪对涂层材料进行300℃等速升温至1500℃和1500℃恒温过程的氧化分析，热分析采用流动空气气氛，升温速率10℃/min。

1.3 涂层的表征

涂层的物相分析使用荷兰产X'pert MPD PRO X射线衍射仪，用日本产JEOL JSM-6460型扫描电镜分析涂层的微观结构。

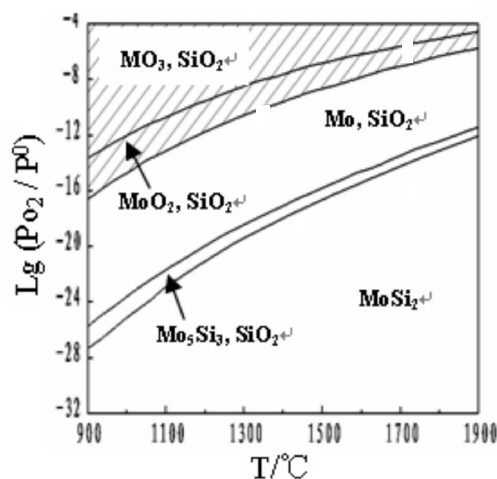
2 结果与讨论

2.1 涂层的氧化反应

在我们以前的研究中发现^[7]，两步包埋所制备的SiC-WSi₂/MoSi₂复合涂层与基体结合紧密，复合涂层由(W_xMo_{1-x})Si₂、SiC和少量的游离Si组成，其中(W_xMo_{1-x})Si₂由涂层制备过程中烧结生成的WSi₂和MoSi₂合金化形成。涂层的致密性与SiC-WSi₂涂层或SiC-MoSi₂涂层相比大大增强^[8]，少量游离Si的存在有利于涂层的高温抗氧化性能，而外涂层中适量存在的SiC与二硅化物的复合化增加了涂层中的相界面，可使裂纹偏移，避免裂纹的扩展和穿透性裂纹的形成，使材料的强韧性和高温抗氧化性明显改善。SiC-WSi₂/MoSi₂复合涂层C/C试样在1500℃静态空气中的氧化曲线可分为三个阶段：轻微失重（0-2h）、增重（2-70h）和失重（70-315h），三个阶段涂层试样氧化失重百分率分别达到0.05%，-0.45%，-0.02%。氧化315h和经历18次1500℃→室温急冷急热后，涂层没有开裂和脱落，带有该涂层的试样仍然增重0.02%。相同条件下制备的SiC-WSi₂涂层试样氧化27.5h失重3.99%，SiC-MoSi₂涂层试样氧化27.5h失重1.50%^[8]，试验结果验证了对涂层显微结构的分析。按照使用要求，抗氧化涂层有效工作时间一般在100h以上，C/C复合材料允许最大失重率为1%^[9]。根据这个标准，SiC-WSi₂/MoSi₂复合涂层能够长时间在高温有氧环境下保护C/C复合材料，体现出优异的高温抗氧化能力。

图1 Mo-Si-O系凝聚相在氧中的化学稳定性曲线^[10]

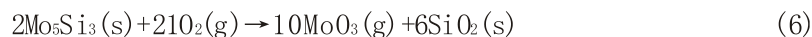
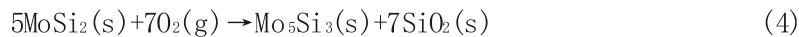
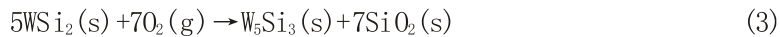
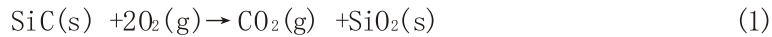
Fig.1 Stability curve of Mo-Si-O condensed phases in O₂ atmosphere^[10]



对比氧化后和氧化前的X射线衍射图谱可以看出，氧化后复合涂层中Si相消失，出现SiO₂和(W_xMo_{1-x})₅Si₃新相^[7]。(W_xMo_{1-x})₅Si₃由W₅Si₃和Mo₅Si₃在高温下合金化形成。Bartlett R. W. 等人^[10]通过研究绘出了以氧分压(P_{O₂})和温度为函数时Mo-Si-O系统可能化合物的化学稳定性曲线，如图1所示。随着氧分压的提高，MoSi₂氧化分解形成Mo₅Si₃和SiO₂，氧分压继续升高时，Mo₅Si₃才会继续氧化分解，WSi₂和MoSi₂有相同的氧化



机理, 氧化过程与 MoSi_2 类似^[11,12]。结合涂层试样氧化过程中的质量变化情况, 可以推知复合涂层在氧化温度下发生了以下反应:



反应(1)、(2)、(3)和(4)使试样增重, 而反应(5)、(6)生成气相反应产物的逸出使试样失重。避免硅化物发生式(5)、(6)所示的全面氧化有利于提高涂层的抗氧化能力。

2.2 涂层材料氧化过程的TG-DTG分析

由于涂层C/C复合材料在氧化过程的质量变化既受涂层氧化反应的影响, 也与C/C基体的氧化有关。为了深入研究涂层C/C试样在氧化过程中质量变化原因, 在空气气氛中对涂层材料升温过程和1500℃等温过程进行TG-DTG分析。图2是涂层材料由300℃等速升温至1500℃的TG-DTG曲线, 从图中的热重曲线可以看出, 涂层材料在900℃以下随着温度的升高缓慢增重, 由于二硅化物氧化活性较低, 这主要是涂层材料中的Si、SiC缓慢发生反应(1)、(2)所致。从900℃开始, 随着温度的升高, 涂层材料的增重速率不断增大并且在1050℃达到一个最大值, 由于二硅化物在空气中的明显氧化温度在1000℃左右, 二硅化物发生式(3)、(4)所示的氧化反应使涂层材料明显增重。从1050℃随温度的升高, 式(3)、(4)所生成的 Mo_5Si_3 和 W_5Si_3 进一步氧化(式(5)、(6)), 使涂层材料的增重速率减小。但是当温度升至1300℃时, 涂层材料的增重速率又迅速增大。在1300℃以上, 涂层材料氧化生成的 SiO_2 玻璃具有合适的粘性和流动性^[13], 能够在材料表面形成致密的保护膜, 阻止氧气向涂层材料内部扩散, 降低了使材料失重的 Mo_5Si_3 和 W_5Si_3 全面氧化的反应速率, 导致材料的增重速率增大。从热重曲线(图2)可以看出, 在由300℃到1500℃的升温过程中, 涂层材料的质量不断增大。

图2 复合涂层材料升温过程的TG-DTG曲线
Fig.2 TG and DTG curves of the multi-coating materials in the heating process

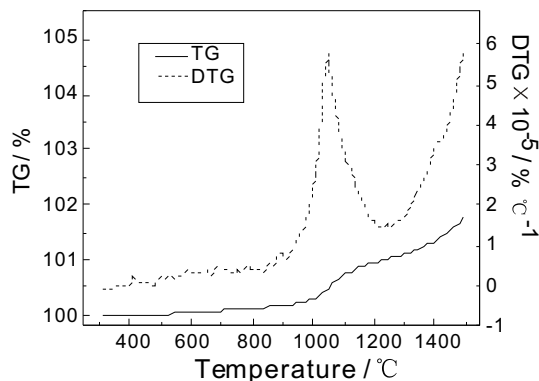


图3 复合涂层材料1500℃下的TG-DTG曲线
Fig.3 TG and DTG curves of the multi-coating materials at 1500℃

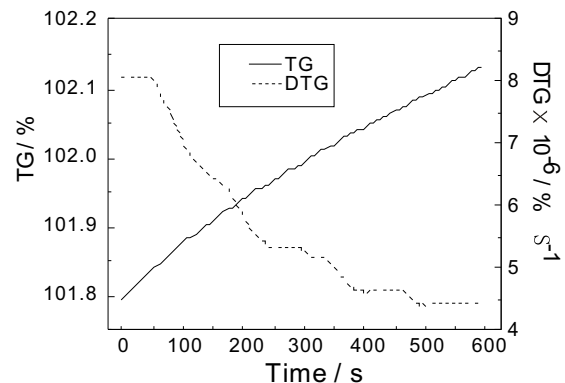


图3是涂层材料在空气气氛中1500℃等温氧化过程的TG-DTG曲线。从中可以看出, 在1500℃随着氧化时间的延长, 涂层材料质量不断增加, 但增重的速率在逐渐减小。这是由于在1500℃材料表面形成了连续的 SiO_2 保护膜, 涂层中氧分压减小, Mo_5Si_3 和 W_5Si_3 全面氧化较为困难, 涂层材料中的二硅化物主要发生式

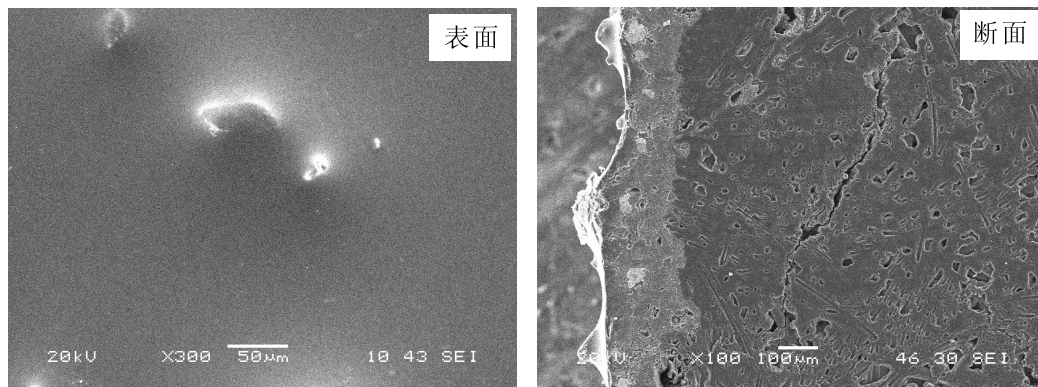


(3)、(4)所示的反应，所以涂层材料随着氧化的进行不断增重。同时，随着氧化时间的延长，涂层材料表面 SiO_2 厚度逐渐增加，材料表面氧分压继续减小，二硅化物氧化越来越慢，使材料的增重速率逐渐减小。

2.3涂层的防氧化机制分析 图4为 $\text{SiC-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复合涂层C/C试样 1500°C 空气中氧化315h后的表面和断面形貌。从其表面形貌可以看出，试样表面有一层没有气孔的光滑致密的玻璃态 SiO_2 形成，该玻璃层具有极小的氧扩散系数，其形成可有效阻止氧气向试样内部扩散。在氧化开始阶段(0-2h)，涂层试样有轻微的失重，这是由于试样表面未形成致密的 SiO_2 玻璃层，涂层表面氧分压较高，二硅化物反应产物 Mo_5Si_3 和 W_5Si_3

图4 复合涂层试样 1500°C 氧化315h的SEM形貌

Fig.4 SEM micrographs of the multi-coating coated C/C composites after 315 h oxidation in air at 1500°C



能按式(5)、(6)继续氧化，使得试样质量减小，由于 Mo_5Si_3 和 W_5Si_3 在涂层中含量很少，所以试样失重很小。在第二阶段(2-70h)，随着氧化时间的延长，涂层表面形成 SiO_2 越来越多，使得膜/涂层界面氧分压减少， Mo_5Si_3 和 W_5Si_3 继续氧化越来越困难，式(3)、(4)所示的反应继续进行，试样增重，氧化到70h达到最大增重。由于涂层表面氧分压越来越小，增重速率随氧化的进行减慢，这和涂层材料的热重分析(图3)一致，说明直到此时，C/C基体仍未发生氧化，涂层仍对C/C基体起到良好的保护作用。在第三阶段(70-315h)，涂层试样又开始失重。由图2可知，试样的失重不是称重过程试样的温度变化引起涂层材料的氧化所致。造成试样失重的原因可能有两个，一是在 1500°C 恒温氧化过程中涂层的氧化，氧化70h后，此时玻璃层的厚度大，玻璃层与涂层之间的剪应力大，试样称重时的急冷急热造成玻璃层裂纹增多，导致涂层中氧分压回升，涂层中累积的 Mo_5Si_3 和 W_5Si_3 发生式(5)、(6)所示的全面氧化速率加快，导致试样开始失重。第二可能的原因是C/C基体的氧化，称重过程中涂层与C/C基体热膨胀系数的差异可能诱使涂层中出现穿透性裂纹，氧能通过裂纹扩散至C/C基体并发生反应，但是，C/C基体的氧化是十分剧烈的，一旦氧化将造成试样的急剧失重，并且氧化产生气体的逃逸会在涂层和玻璃层中形成贯穿性裂纹或气孔，这与试验中观察到的现象不符。由试样 1500°C 氧化315h后的断面形貌(图4)可以看出，长时间氧化后涂层结构仍很致密，没有贯穿性孔洞或穿透性裂纹形成，这进一步证实氧化过程中C/C基体并未被氧化，也说明涂层高温下具有很好的裂纹自愈性，能消除称量时因与基体热膨胀匹配差异而在热冷转换过程中出现的微裂纹。因此，试样在恒温氧化试验第三阶段的失重是由涂层的氧化引起的，表明在整个氧化试验过程中涂层都对C/C基体起到保护作用，体现出优异的高温抗氧化能力。综上所述， $\text{SiC-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复合涂层极佳的高温抗氧化能力是因为其成分合理，结构致密、稳定，与基体有良好的粘结性，裂纹自愈性强，高温下和高温至室温热循环过程中涂层中没有产生穿透性裂纹；涂层表面形成的玻璃态 SiO_2 连续致密且长时间稳定，阻止了氧气向试样内部的扩散，有效地保证了涂层稳定的化学物理惰性。

3 结论

$\text{SiC-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复合涂层对炭/炭复合材料在 1500°C 具有稳定可靠的长时间氧化防护能力。通过高温原位反应在C/C复合材料表面制备的 $\text{SiC-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复合涂层结构致密，成分合理，高温下有优异的裂纹自愈



性, 氧化过程中涂层表面形成连续致密且长时间稳定的玻璃态 SiO_2 , 有效地阻止了氧气向涂层内部的扩散, 使得涂层稳定存在于C/C基体表面和长时间对C/C基体起到防氧化保护作用。

参考文献

- [1] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2):79-80.
- [2] 郑昌琼, 冉均国. 新型无机材料[M].北京: 科学出版社, 2003:322-328.
- [3] Soojin P, Minkang S. The effects of MoSi_2 on the oxidation behavior of carbon/carbon composites [J].Carbon, 2001, 39(8):1229-1235.
- [4] Cheng L F, Xu Y D, Zhang L T, et al. Oxidation behavior of carbon-carbon composites with a three-layer coating from room temperature to 1700°C [J]. Carbon, 1999, 37(6):977-981.
- [5] Harada Y, Murata Y, Morinaga M. Solid solution softening and hardening in alloyed MoSi_2 [J]. Intermetallics, 1998, 6(6):529-535.
- [6] 艾云龙, 程玉桂, 杨延清, 等. $\text{WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复合发热元件的制备及组织性能[J].稀有金属材料与工程, 2005, 34(6):962-965.
- [7] 侯党社, 李克智, 李贺军, 等. C/C复合材料高温长寿命抗氧化复合涂层研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(2):213-218.
- [8] 侯党社. 炭/炭复合材料难熔金属二硅化物高温抗氧化涂层研究[D]. 西安: 西北工业大学博士学位论文, 2008:36-38.
- [9] 陈华辉, 邓海金, 李明, 等. 现代复合材料[M].北京: 中国物资出版社, 1998:367-384.
- [10] BARTLETT R W, MCCAMONT J W, GAGE P R. High temperature oxidation of molybdenum disilicide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1965, 48(11):551-557.
- [11] INUI H, ITO K, NAKAMOTO T, et al. Stacking faults on (001) and their influence on the deformation and fracture behavior of single crystals of MoSi_2 - WSi_2 solid-solutions with the C11b structure [J].Materials Science and Engineering A, 2001, 314(1-2):31-38.
- [12] KUROKAWA K, MATSUOKA H, TAKAHASHI H. High temperature oxidation of MoSi_2 - WSi_2 solid solutions [J]. Materials Science Forum, 1997, 251-254:885-892.
- [13] 曾燮榕, 李贺军, 李龙, 等. 碳/碳复合材料 MoSi_2/SiC 涂层在动态氧化环境下的性能研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 43-46.