

SiC/CVD SiC 复合涂层的抗氧化及抗热震性能研究

刘倩¹, 陈思安¹, 潘勇²

(1. 国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073;
2. 北京临近空间飞行器系统工程研究所, 北京 100076)

摘要: 为了提高 C/SiC 复合材料耐高温性能, 采用泥浆浸渍裂解与真空化学气相沉积 (CVD) 在材料表面制备了 SiC/CVD SiC 复合涂层, 通过 XRD、SEM 分析了涂层组成与结构; 研究了复合涂层的高温抗氧化 (700~1 500 °C) 和抗热震性能。结果表明, 泥浆浸渍法制备的 SiC 涂层具有一定的封孔效果, 可使材料开孔率下降, 但高温抗氧化效果并不佳, 1 200 °C 氧化 10 min 后材料弯曲强度保留率下降明显仅有 86%。CVD SiC 涂层结构致密, 与 SiC 封孔涂层结合较好, 在 700~1 500 °C 具有较好的抗氧化效果, 随着氧化温度的升高, 氧化后涂层完好, 表面 O 元素逐渐增加, 材料失重率缓慢增加但不大于 0.5%, 且材料性能并未下降。涂层材料在 1 200 °C-10 min 短时热震 5 次后材料弯曲强度保留率仍有 95% 以上, 且未出现开裂、剥落等热震损伤。在 1 200 °C-30 min 长时热震 10 次后, 涂层材料基本被完全氧化, 材料失去保护作用, 弯曲强度下降至 90% 左右。

关键词: C/SiC 复合材料; 涂层; 氧化; 抗热震性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 2096-4080 (2021) 02-0039-10

Study on Oxidation Resistance and Thermal Shock Resistance of SiC/CVD SiC Composite Coating

LIU Qian¹, CHEN Sian¹, PAN Yong²

(1. Key Laboratory of New Ceramic Fibers and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. Beijing Institute of Near Space Vehicle System Engineering, Beijing 100076, China)

Abstract: In order to improve the high temperature of C/SiC composites, the SiC/CVD SiC composite coatings were prepared by mud impregnation cracking and vacuum chemical vapor deposition (CVD). The composition and structure of the coating were analyzed by XRD and SEM. The oxidation resistance and thermal shock resistance of the composite coating at high temperature (700~1 500 °C) were investigated. Results show that the SiC coating prepared by slurry impregnation method has a certain hole sealing effect, and this can decrease the opening rate of the composite, but the effect of high temperature anti-oxidation is not good. The bending strength retention rate is only 86%, and decreases significantly after oxidizing 10 minutes at 1 200 °C. The structure of CVD SiC coating is compact combined well with SiC sealing coating. The composite coatings have good effect on the oxidation resistance. With the increase of oxidation temperature,

收稿日期: 2021-01-27; 修订日期: 2021-03-01

基金项目: 国防基础科研计划 (JCKYS2020603C016)

作者简介: 刘倩 (1986-), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为热防护材料极端环境应用。

E-mail: 280909531@qq.com

通信作者简介: 陈思安 (1984-) 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为耐高温及超高温陶瓷基复合材料的制备及应用。E-mail: chensian07@nudt.edu.cn

the element of O on the surface increase gradually, the weight loss rate of the composite increases slowly but not exceeds 0.5%, but the properties of composite does not decrease, and the coating is still compact. After 5 times short-term thermal shocks at 1 200 °C for 10 minutes, the retention rate of bending strength is still more than 95%, and there is no thermal shock damage such as cracking and spalling. After 10 times of long-term thermal shock at 1 200 °C for 30 minutes, the coating material is almost completely oxidized, losing its protective effect, and the bending strength decreases to about 90%.

Key words: C/SiC composites; Coating; Oxidation; Thermal shock resistance

0 引言

C/SiC 复合材料具有低密度、耐高温、高强度、耐烧蚀抗冲刷等特点,已成功应用于空间推进系统^[1]和航天飞行器热防护^[2]领域。如 2002 年我国某卫星、姿控发动机全尺寸燃烧室-喷管^[3]和美国的 X-37、X-38^[4]上的热防护系统,都是采用 PIP-C/SiC 复合材料,但 C/SiC 复合材料的抗氧化性能和抗热震性能不佳,影响了其使用寿命。

国内外关于 C/SiC 复合材料抗氧化涂层制备及性能研究很多。Lespade 等^[5]与 Pavese 等^[6]在 2D C/SiC 复合材料表面制备了高温用 HfB₂-SiC 涂层,该涂层可用于 1 600 °C 的短时防护,但涂层的致密化及均匀性难以保证。闫志巧等^[7]开展了不同沉积工艺制备的 CVD SiC 涂层微观结构,并考查了其 1 400 °C 下的抗氧化性能及抗热震性能。Zheng 等^[8]研究了不同体系玻璃陶瓷涂层在 1 000~1 500 °C 范围具有较好的静态抗氧化和一定的抗热冲击氧化性能,但微波烧结制备涂层工艺很难实现工程化应用。韩寿鹏^[9]在 C/SiC 复合材料表面制备含硼硅玻璃的 ZrB₂-MoSi₂ 自愈合涂层,涂层在氧乙炔烧蚀过程中硼硅玻璃挥发,高温抗氧化性能失效。赵爽等^[10]等研究了莫来石/硅酸钇双层涂层在 1 500 °C 的短时静态抗氧化性能。Aparicio 等^[11]将硅酸钇引入 C/SiC 复合材料用抗氧化涂层,可在 1 700 °C 高温下为材料提供短时有效保护。

综上所述,每一种涂层体系都只在一定的温度范围内有效,为了满足 C/SiC 复合材料作为航天飞行器热防护系统使用时,服役过程中迎风面(最高 1 500 °C)与背风面(最低 700 °C)存在较大的温度差的需求,需要采用复合抗氧化涂层,使其在 700~1 500 °C 范围内实现 C/SiC 复合材料的抗氧化。为了降低成本,实现 C/SiC 复合材料飞行器的重复利用,需进一步研究复合涂层的高

温抗热震性能。

SiC 具有高熔点、良好的抗氧化和抗热震性能,与 C/SiC 复合材料的物理、化学相容性好,被认为是 C/SiC 复合材料合适的涂层材料^[12]。在众多 SiC 抗氧化涂层制备工艺中,泥浆浸渍裂解法^[13-14]具有简单、方便、快速、成本低的特点,特别适合大尺寸制品涂层的制备,但其浸渍封孔效果有限,与基体结合不牢,抗热震性能差,一般用于制备内涂层。CVD SiC 涂层因其热膨胀系数与 C/SiC 复合材料差异较小,两者的结合性能较好^[15],涂层又非常致密,可作为表面涂层应用于大型复杂工件(如航天领域)涂层的制备。

本文采用 SiC 粉-单组分体系泥浆浸渍裂解法在 C/SiC 复合材料表面制备了封孔 SiC 涂层,采用 MTS-H₂-Ar 体系通过真空化学气相沉积在 SiC 封孔涂层上制备了约 30 μm 厚的 CVD SiC 涂层,并对复合涂层的高温抗氧化及高温抗热震性能进行研究。

1 实验

1.1 实验原料

SiC 粉($d_{50}=0.4\ \mu\text{m}$,纯度 99.0%,郑州东方机械制造有限公司),有机先驱体聚碳硅烷(PCS,国防科技大学),三氯甲基硅烷(MTS,纯度 92%,江西星火有机硅厂)。

1.2 涂层试样制备

采用先驱体浸渍裂解法(PIP)制备 C/SiC 复合材料,具体工艺过程见文献[16-17]。所制得的 C/SiC 复合材料密度为 1.87 g/cm³,开孔率为 7.74%。将所得复合材料切割并平磨,得到尺寸为 40 mm×30 mm×3 mm 的试样块,然后用无水乙醇超声清洗并烘干备用。

采用泥浆浸渍裂解工艺在 C/SiC 复合材料表面制备 SiC 封孔层。泥浆体系为 SiC 粉与单组分

(50%PCS-二甲苯溶液), 按照 m (单组分: SiC 粉) = 100 : 20 的比例混合, 机械搅拌 2 h 以上后对试样进行反复浸渍-裂解 4 次, 浸渍压力为 5 MPa, 保压 8 h 以上, 高温裂解温度为 1 200 °C, 时间为 1 h, 得到 SiC 封孔涂层。

CVD SiC 表面涂层的制备以 MTS 为 SiC 前驱体, 载气气体为 H_2 , 稀释气体为 Ar, 反应沉积温度为 1 100 °C, 沉积压力为 1 kPa, 沉积时间为 30 h, 在 SiC 封孔涂层上沉积厚度约为 30 μm 的 CVD SiC 涂层。

1.3 氧化实验

将马弗炉分别加热到目标温度 (700, 1 000, 1 200, 1 500 °C), 涂层试样迅速放入炉膛内, 使试样在炉中静态氧化, 氧化时间为 30 min, 取出后自然冷却。对氧化后的试样进行观测, 获得形貌、质量和力学性能。

1.4 热震实验

热震试验在北京强度环境研究所进行, 将加热炉以升温速率 10 °C/min 加热到 1 200 °C, 通过夹持装置将放置涂层后 C/SiC 试样块的陶瓷器皿迅速放入炉膛, 保温一定时间 (10 min 或 30 min) 后立即从炉内取出自然冷却。重复操作加热-冷却过程 5 次和 10 次完成热震试验。对热震后的试样进行观测, 获得形貌、质量和力学等性能。

1.5 测试表征

采用日本 AXS D8Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层组成进行分析。

采用日本 HITACHI S4800 型扫描电子显微镜观察涂层微观形貌及结构。

参照 GB/T6569-2006 标准, 采用 WDW-100 电子万能力学测试仪测试材料的弯曲强度, 跨距 30 mm, 加载速度 0.5 mm/min, 每组至少测试 5 根取平均值。图 1 为弯曲性能测试实验的示意图, 箭头代表载荷施加的方向。

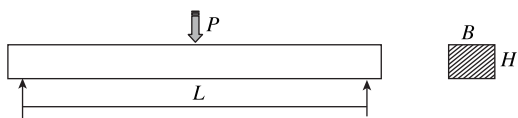


图 1 三点弯曲测试抗弯强度示意图

Fig. 1 The schematic diagram of bending strength of three-point bending test

弯曲强度 σ_{3b} 计算公式为

$$\sigma_{3b} = \frac{3PL}{2BH^2} \quad (1)$$

式中, P 为测试时最大外加载荷 (单位为 N), L 为跨距 (单位为 mm), B 为试样宽度 (单位为 mm), H 为试样高度 (单位为 mm)。

用氧化失重率 Δm 、质量损失速率 ν 和弯曲强度保留率 $\Delta\sigma$ 来表征涂层的抗氧化性能

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\nu = \frac{m_0 - m_t}{At} \quad (3)$$

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_t}{\sigma_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中, m_0 和 σ_0 分别为氧化前的质量和弯曲强度, m_t 和 σ_t 分别为氧化后的质量和弯曲强度, A 为试样的表面积, t 为氧化时间。

2 结果与讨论

2.1 涂层宏观形貌

图 2 为泥浆浸渍裂解制备 SiC 封孔涂层前后的宏观形貌。从图中可以看出, 未封孔前材料表面为暗黑色, 四轮泥浆封孔后材料表面呈现 SiC 粉的灰绿色。从表面和断面形貌来看, 孔隙明显减少。经排煤油法测得密度为 1.90 g/cm³, 开孔率为 5.82%, 说明泥浆浸渍裂解 SiC 涂层对材料有一定的封孔效果。

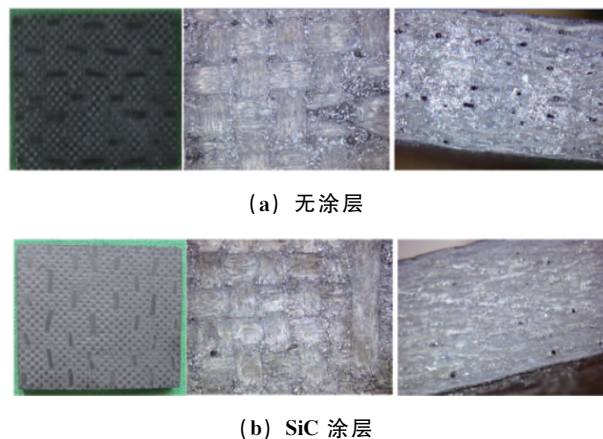


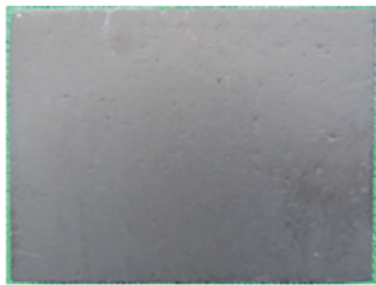
图 2 泥浆浸渍裂解制备 SiC 涂层宏观形貌

Fig. 2 The macro shape of SiC coating prepared by mud infiltration and pyrolysis

图3为CVD SiC涂层的宏观形貌。从图中可以看出,表面有一层银灰色的光滑致密层已将材料完全覆盖,看不见碳纤维及明显孔隙。



(a) 无涂层



(b) CVD SiC 涂层

图3 CVD SiC 涂层宏观形貌

Fig. 3 The macro shape of CVD SiC coating

2.2 涂层组成

图4为SiC/CVD SiC复合涂层的XRD分析结果。从图中可以看出,材料表面完全为 β -SiC涂层, SiC的衍射峰非常尖锐,且晶体择优取向为紧密型结构的(111)晶面,说明CVD法制备的SiC涂层纯度高,涂层结晶非常完整。

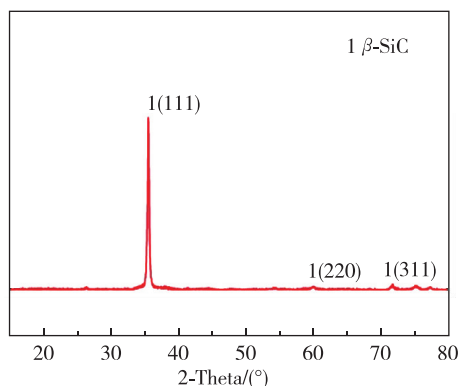


图4 SiC/CVD SiC 复合涂层的 XRD 图

Fig. 4 The XRD spectra of SiC/CVD SiC composite coating

图5为SiC/CVD SiC复合涂层表面的EDS能谱分析。从图中可以看出表面CVD SiC涂层中Si与C的化学计量比接近1:1,说明涂层制备工艺控制较好。

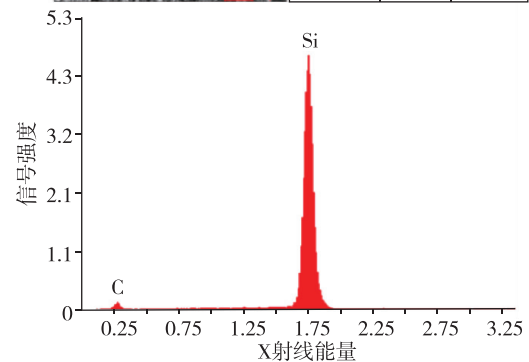
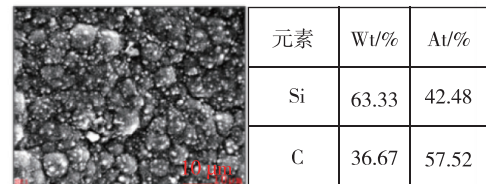


图5 SiC/CVD SiC 复合涂层表面 EDS 能谱分析

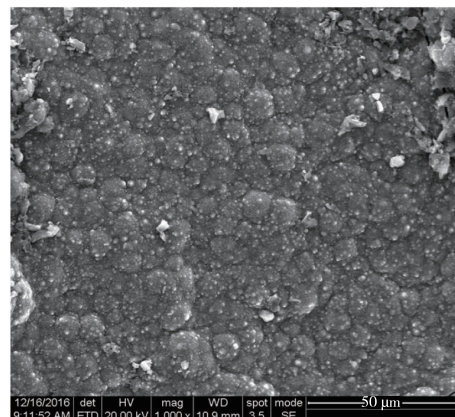
Fig. 5 The EDS analysis of SiC/CVD SiC composite coating

2.3 涂层微观形貌

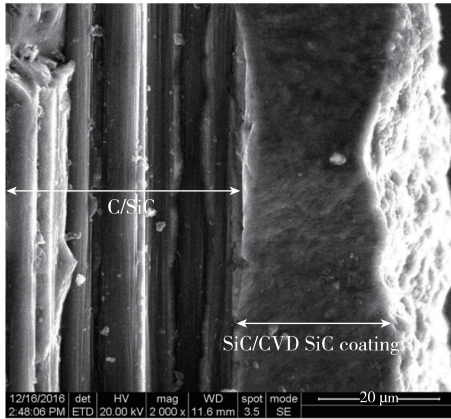
图6为SiC/CVD SiC复合涂层的SEM照片。从图6(a)中可以看出,涂层表面相对平整,无微裂纹及大孔隙。从图6(b)可以看出,涂层与基体结合非常牢固,无贯穿性的裂纹存在,且致密性较好。

2.4 涂层抗氧化性能

首先研究了SiC/CVD SiC复合涂层在不同温度700, 1 000, 1 200, 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 氧化失重情况,氧化时间为30 min,图7为有涂层试样和无涂层试



(a) 表面



(b) 剖面

图 6 SiC/CVD SiC 复合涂层 SEM 照片

Fig. 6 The SEM images of SiC/CVD SiC composite coating

样不同温度氧化后失重率情况。从图中可以发现，随着氧化温度的升高，无涂层试样氧化失重率迅速增加，从 700 °C 的失重率 2.11% 增加到 1 500 °C 的 12.9%，高达 6 倍；而有涂层试样氧化失重率随着温度升高，失重率变化并不明显，从 700 °C 的失重率 0.07% 增加到 1 500 °C 的 0.25%。

无涂层试样的质量变化主要是由 C 的氧化引起，即 $2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$ 。而涂层试样的质量变化是由涂层 SiC 的氧化质量增加和 C 的氧化质量损失共同引起，在低温和高氧分压下，SiC 发生被动氧化，具体如下： $SiC(s) + 2O_2(g) = SiO_2(s) + CO_2(g)$ ，生成 SiO_2 具有极低的氧扩散速率，可以有效减小氧的扩散，避免纤维与氧发生反应，进而减少因此而产生的失重。中低温（1 200 °C 以下）时，SiC 氧化不明显，其增重作用可以忽略不计，涂层材料整体失重率即反应了 C/SiC 复合材料的氧化程度；在 1 200 °C 以

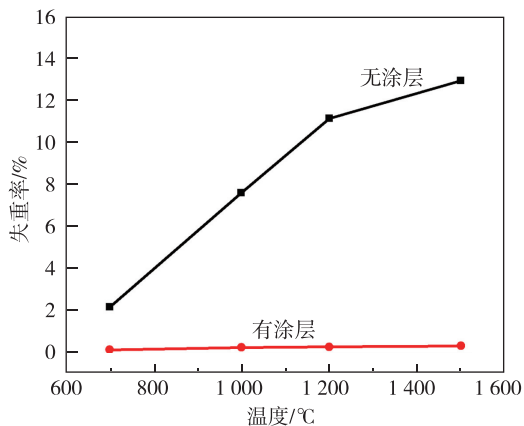


图 7 不同温度氧化后失重情况

Fig. 7 Mass loss after oxidation at different temperature

下，涂层材料基本无失重，说明 C/SiC 复合材料基本无氧化；高温区（1 200 °C 以上），SiC 氧化速率明显增加，涂层氧化增重明显，此时的样品失重率不能客观反应 C/SiC 复合材料的氧化程度，需结合强度保留率综合评价复合材料的氧化损伤情况。

图 8 为试样氧化后的弯曲强度保留率情况。从图中可以发现，随着氧化温度的升高，涂层试样氧化前后强度基本无变化，均大于 98%。无涂层试样随着氧化温度的升高，氧化后弯曲强度保留率明显下降，在 1 000 °C 以下氧化时弯曲强度基本无变化，但当温度升高到 1 500 °C，弯曲强度保留率仅 70%。说明在没有涂层保护的情况下，C/SiC 复合材料的抗氧化性能随温度的升高而下降，SiC 基体对碳纤维的保护作用比较小，氧对纤维的氧化损伤直接导致了复合材料性能的下降。而涂层试样在 1 200 °C 以上的高温下，弯曲强度保留率仍较高，结合前面的氧化失重率情况，综合判定涂层材料在高温区（1 200 ~ 1 500 °C）氧化损伤较小，SiC/CVD SiC 复合涂层完全可以在 700 ~ 1 500 °C 范围对 C/SiC 复合材料起到较好的保护作用。

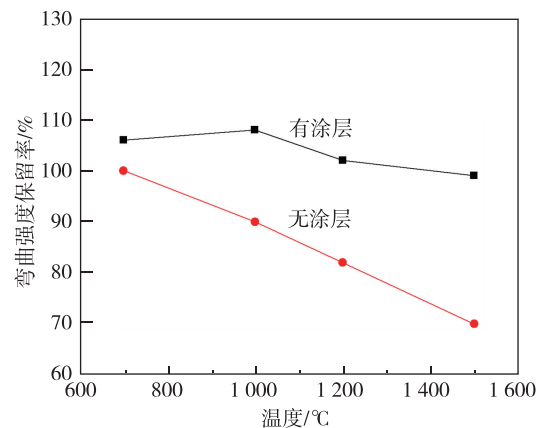


图 8 不同温度氧化后弯曲强度保留情况

Fig. 8 Residual flexural strength after oxidation at different temperature

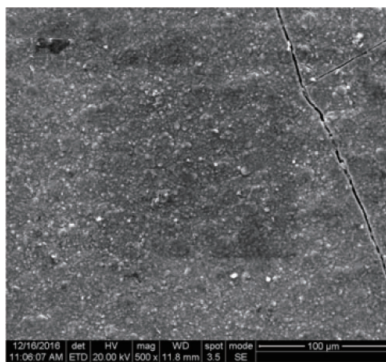
图 9 为涂层试样不同温度氧化 30 min 后的表面形貌。在 CVD SiC 涂层的制备过程中，由于涂层和复合材料热膨胀系数的不匹配，不可避免地产生制备温度冷却时形成的面缺陷-微裂纹^[18]，如图 9 (a) 所示，氧气可以通过这些裂纹扩散到材料内部氧化碳纤维。

在 1 000 °C 以下氧化时，由于氧化温度低于涂

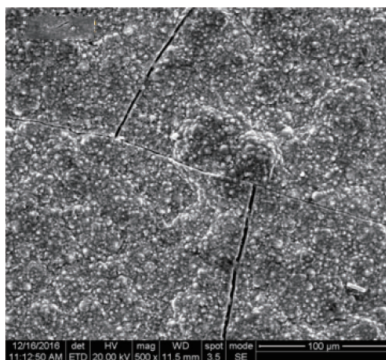
层制备温度, 涂层表面的裂纹处于开放状态, 但由于此时氧化速率较慢且致密性好的 CVD SiC 涂层有一定厚度, SiC 与 O₂ 的氧化反应几乎可以忽略, 涂层微裂纹宽度及表面微观形貌并未发生明显变化, 如图 9 (a) 所示。

SiC 在 900 °C 以上开始氧化, 当氧化温度为 1 000 °C 时, 如图 9 (b) 所示, 氧化后表面形貌开始发生变化, 表面亮白色物质变多、粗糙不平整, 但裂纹深度和宽度并未减小, 主要是由于此时氧化温度还不高, 氧化生成的 SiO₂ 保护膜只是附着于 SiC 的颗粒表面, 且在 800~1 140 °C 时, SiO₂ 膜因相变产生体积变化, 结构疏松, 未能以黏稠玻璃态覆盖整个表面, 氧化保护作用不好。

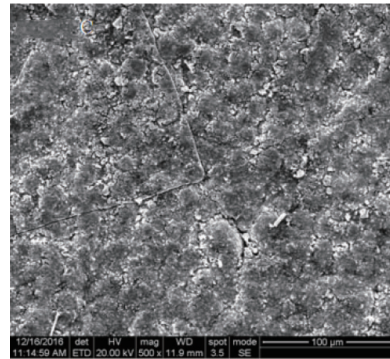
氧化温度超过涂层制备温度 1 100 °C 后, 氧化速率会显著增加, 涂层裂纹愈合, O₂ 通过涂层缺陷扩散。当氧化温度达到复合材料的制备温度 1 200 °C 时, 复合材料制备时冷却过程中形成的裂纹开始闭合, 表面涂层裂纹随着温度的升高也逐渐闭合, 表面形貌发生了显著变化, 球形颗粒物消失, 裂纹宽度和深度减小, 表面呈现亮白色疏松块状结构, 如图 9 (c) 所示。



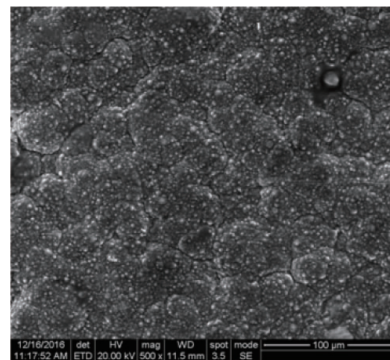
(a) 700 °C



(b) 1 000 °C



(c) 1 200 °C



(d) 1 500 °C

图 9 涂层试样不同温度氧化表面形貌

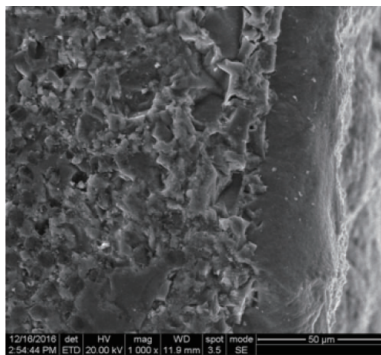
Fig. 9 Surface morphology of coating sample after oxidation at different temperature

氧化温度进一步升高至 1 500 °C 后, 表面裂纹基本愈合, 球形颗粒明显可见, 涂层变得光滑平整且呈现带一定光泽度的暗灰色, 如图 9 (d) 所示。主要是 SiC 在 1 350 °C 开始显著氧化, SiO₂ 保护膜大量生成, SiO₂ 黏度随着温度升高降低, 良好的流动性使得这层保护膜从疏松块状转变为致密玻璃态, 可有效愈合裂纹并阻止氧向内部渗入。

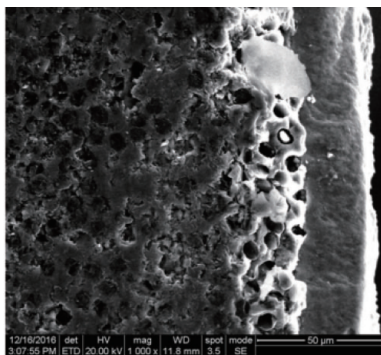
图 10 为 CVD SiC 表面涂层试样在不同温度氧化 30 min 后的断面形貌。从图中可以看出, 随着氧化温度的升高, CVD SiC 涂层氧化越来越剧烈, 涂层厚度越来越薄, 且与基体结合越来越弱。

当氧化温度为 700 °C 时, 涂层和 C/SiC 复合材料均未发生明显氧化, 涂层与 C/SiC 复合材料结合处无裂纹及孔洞, 两者界面处连续无缺陷。当氧化温度为 1 000 °C 时, 靠近涂层处的纤维有少量氧化, 留下了孔洞, 涂层与 C/SiC 复合材料界面因氧化缺陷而变得不再连续, 但涂层厚度并未

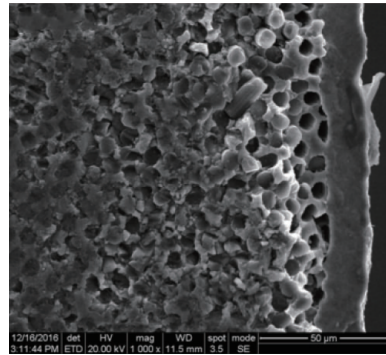
减小,说明涂层在低温下氧化不明显,C/SiC 复合材料的氧化是由于制备过程中产生的裂纹缺陷在低于涂层制备温度时未闭合而引起。当氧化温度为 1 200 °C 时氧化变得越来越剧烈,不仅涂层厚度明显变薄,而且内部 C/SiC 复合材料的氧化深度也加大,氧化留下的孔洞越来越多,涂层与 C/SiC 复合材料界面结合处变得断断续续。当氧化温度为 1 500 °C 时,涂层厚度相比 1 200 °C 氧化无太大差异,但此时内部 C/SiC 复合材料氧化深度明显增加,涂层与 C/SiC 复合材料界面结合处出现多处长裂缝,复合材料内部薄弱处完全氧化后,在从高温迅速冷却至室温的热冲击下出现了整体剥落,影响了涂层与基体界面结合性能^[19]。因此 SiC/CVD SiC 复合涂层适合反复使用的温度为 1 200 °C,主要是由于该温度是复合材料的制备温度,也是其裂纹闭合温度,且高于表面 CVD SiC 涂层制备温度,有利于涂层裂纹闭合,进而阻断氧气通道,在一定程度上抑制涂层和 C/SiC 复合材料的氧化。



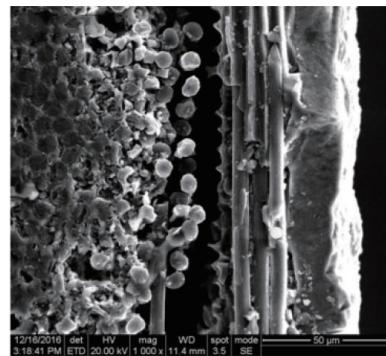
(a) 700 °C



(b) 1 000 °C



(c) 1 200 °C



(d) 1 500 °C

图 10 涂层试样不同温度氧化后断面形貌

Fig. 10 Cross Section morphology of coating sample after oxidation at different temperature

对 700, 1 200, 1 500 °C 氧化后的涂层表面进行了 EDS 面扫分析,如图 11 所示,图中分别给出了面扫区域 SEM 照片、EDS 分析结果和图片。从图中可以看出,当 700 °C 氧化后,表层氧含量较低,涂层未发生明显氧化,仍残留富碳相;1 200 °C 氧化后,表层氧含量明显升高,涂层碳含量显著降低,涂层已发生剧烈氧化;进一步提高氧化温度至 1 500 °C 后,表层氧含量继续升高,碳含量继续下降,由于 1 500 °C 氧化生成的表层致密 SiO₂ 玻璃层,导致组成变化并不大。

2.5 涂层抗热震性能

研究了涂层材料在 1 200 °C 反复多次短时热震及 1 200 °C 反复多次长时热震的情况,以获得材料的重复使用性能。

2.5.1 1 200 °C 短时抗热震性能

涂层试样在 1 200 °C 反复热震 5 次,每次考核

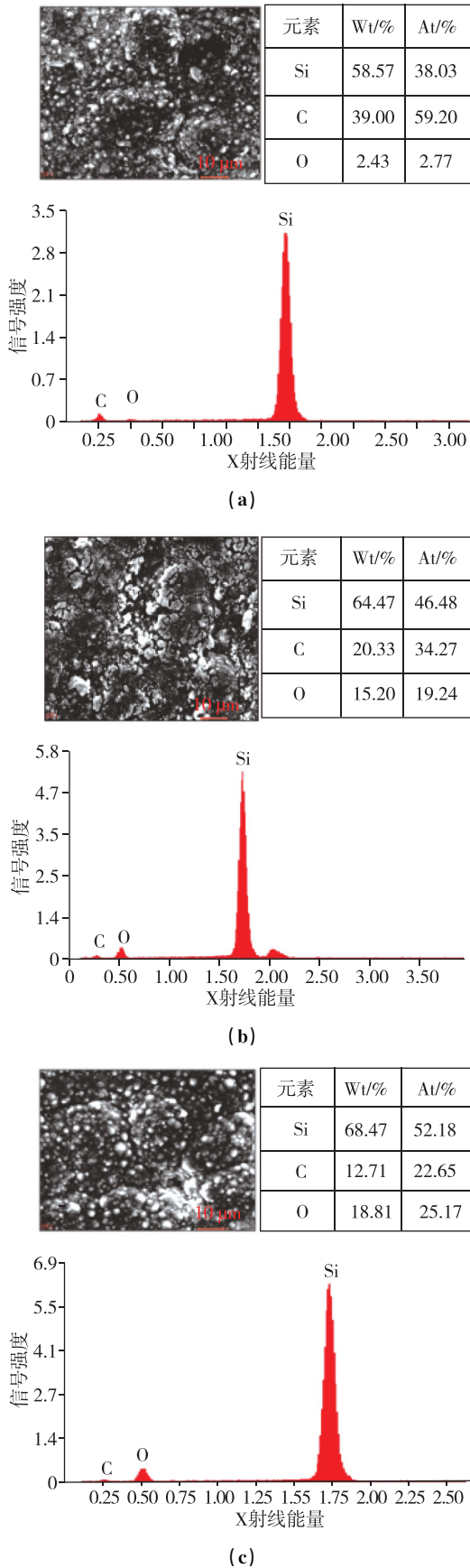


图 11 涂层试样氧化后表面 EDS 分析

Fig. 11 Surface EDS analysis of coating sample after oxidation

时间为 10 min, 短时高温热震过程中氧化作用不明显, 主要是为了考察热冲击对材料性能的影响。结果如表 1 所示。从表中可以看出, 经泥浆浸渍裂解四轮制备的 SiC 内涂层, 对 C/SiC 复合材料有一定的封孔保护效果, 1 200 °C 氧化 10 min 后失重率从 11.1% 下降到 7.34%, 质量损失速率从 $1.47 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 下降到 $1.38 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 弯曲强度保留率从 82.3% 上升至 86.3%, 但仍小于 90%, 抗氧化及抗热震性能提高不明显。而 SiC/CVD SiC 复合涂层在 1 200 °C 反复热震 10 min, 材料的失重率及质量损失速率变化较小, 弯曲强度保留率均较高, 基本在 95% 以上, 说明涂层材料在 1 200 °C 下抗热震性能较好。

表 1 涂层材料 1 200 °C-10 min 热震实验结果

Tab. 1 Thermal shock test results of coating materials at 1 200 °C-10 min

涂层名称	热震次数	失重率/%	质量损失速率/ [g/(cm ² ·s)]	弯曲强度 保留率/%
空白	1	11.1	1.47×10^{-5}	82.3
SiC	1	7.34	1.38×10^{-5}	86.3
SiC/CVD SiC	1	<0.06	$<1.93 \times 10^{-7}$	96.2
SiC/CVD SiC	2	<0.06	$<1.93 \times 10^{-7}$	92.9
SiC/CVD SiC	3	<0.06	$<1.93 \times 10^{-7}$	96.2
SiC/CVD SiC	4	0.06	1.93×10^{-7}	98.5
SiC/CVD SiC	5	0.06	1.93×10^{-7}	103

图 12 为试样热震实验后切割成弯曲试样条的宏观形貌。从图中可以看出, 随着热震次数的增加, 材料表面蓝色区域面积逐渐增加, 说明 CVD SiC 涂层氧化程度也逐渐增加, 经 5 次热震实验后涂层并无剥离或脱落。

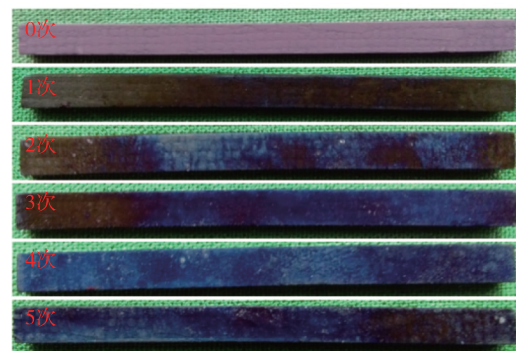


图 12 不同热震次数后试样宏观形貌

Fig. 12 The macro shape of sample after different times thermal shock

2.5.2 1 200 °C 长时抗热震性能

为了考察热震和氧化对材料的共同作用结果，试验采用涂层试样在 1 200 °C 反复热震 5 次和 10 次，每次考核时间为 30 min，具体结果如表 2 所示。从表中可以看出，经泥浆浸渍裂解 4 轮制备的 SiC 内涂层，对 C/SiC 复合材料有一定的封孔保护效果，1 200 °C-30 min 热震 5 次的氧化失重率相比于 1 200 °C-10 min 热震 5 次明显增加，从 0.06% 增加到 1.66%，质量损失速率从 $1.93 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 增加到 $3.89 \times 10^{-7} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ，但材料的弯曲强度保留率基本不变，说明 1 200 °C 下热震 5 次主要表现在涂层材料的氧化，基体材料氧化并不明显，因此对材料性能影响不大。当 1 200 °C-30 min 热震 10 次后，材料的氧化失重率增加至 4.77%，弯曲强度保留率不足 90%，说明继续增加热震次数，材料的氧化加剧，进而性能下降。说明涂层材料 1 200 °C 长时反复使用次数不易超过 10 次。

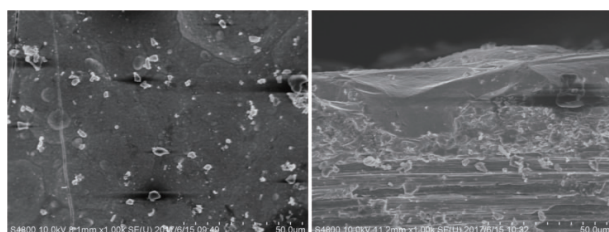
表 2 涂层材料 1 200 °C-30 min 热震实验结果

Tab. 2 Thermal shock test results of coating materials at 1 200 °C-30 min

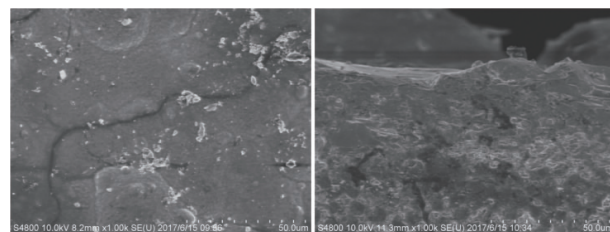
涂层名称	热震次数	失重率/%	质量损失速率/ [g/(cm ² ·s)]	弯曲强度保留率/%
SiC/CVD SiC	5	1.66	3.89×10^{-7}	98.8
SiC/CVD SiC	10	4.77	1.14×10^{-6}	89.6

图 13 为涂层试样在 1 200 °C-30 min 热震不同次数后的微观形貌。从图中可以看出，随着热震次数的增加，涂层厚度逐渐减薄，CVD SiC 涂层变得不再致密，表面裂纹及断面的孔隙增多，氧气侵入通道增加，基体氧化加剧，材料性能下降，说明氧化是导致涂层材料失效的主要原因。

对涂层材料 1 200 °C-30 min 热震不同次数表面进行了 EDS 能谱分析，结果如表 3 所示。从表中可以看出，随着 1 200 °C 长时多次热震后，材料表面的 O 含量明显增加，从一次氧化后的 19.24% 增加到了 5 次热震后的 42.56%。继续增加热震次



(a) 5 次



(b) 10 次

图 13 1 200 °C-30 min 下热震不同次数后 SEM 照片
Fig. 13 The SEM images of C/SiC composite material after 5 times thermal shock at 1 200 °C-30 min

数至 10 次，涂层表面的元素组分变化并不明显，说明经过 5 次热震后，表面的 CVD SiC 涂层已基本完全氧化，之后的氧化质量损失均为基板 C/SiC 复合材料的氧化损失。主要是由于 CVD SiC 氧化形成的 SiO₂ 氧化膜在从高温迅速冷却至低温过程中，由于热应力的作用出现裂纹，为下一次的热震提供了新的氧化通道。

表 3 涂层材料 1 200 °C-30 min 热震不同次数表面 EDS 分析

Tab. 3 Surface EDS analysis of coating materials after different thermal shock at 1 200 °C-30 min

热震次数	Si (At%)	C (At%)	O (At%)
1	46.48	34.27	19.24
5	45.39	12.05	42.56
10	45.81	9.74	44.45

3 结论

1) 泥浆浸渍裂解法制备的 SiC 内涂层对 C/SiC 复合材料有一定的封孔效果，但抗氧化作用有限。真空化学气相法制备的 CVD SiC 涂层组成为 β-SiC，结构致密，在 1 500 °C 下具有较好的抗氧化效果。SiC/CVD SiC 复合涂层材料在 700 ~ 1 500 °C 具有较好的抗氧化效果。

2) SiC/CVD SiC 复合涂层相比 C/SiC 复合材料和单一 SiC 泥浆封孔涂层材料在 1 200 °C 下表现出优异的抗热震性能。经 5 次短时热震实验后，涂层未出现剥离及脱落，材料基本无失重且弯曲强度保留率仍有 95% 以上。

3) SiC/CVD SiC 复合涂层材料在 1 200 °C-30 min 长时热震 10 次以下时，材料性能下降并不明显，弯曲强度保留率仍有 90% 左右，具有较好的长时抗热震性能。

参考文献

- [1] Jerry L. Uncooled C/SiC composite chamber tested successfully in rocket combustion lab [R]. NASA Glenn's Research & Technology Reports, 2003.
- [2] 葛明龙, 田昌义, 孙纪国. 碳纤维增强复合材料在国外液体火箭发动机上的应用[J]. 导弹与航天运载技术, 2003, 264(4): 22-26.
- [3] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1): 24-32.
- [4] 邹青, 侯帅. 再入太空船的全陶瓷体襟翼[J]. 飞航导弹, 2004(10): 61-63.
- [5] Lespade P, Richet N, Goursat P. Oxidation resistance of HfB₂-SiC composites for protection of carbon-based materials[J]. Acta Astronautica, 2007, 60(10-11): 858-864.
- [6] Pavese M, Fino P, Badini C, et al. HfB₂/SiC as a protective coating for 2D Cf/SiC composites: effect of high temperature oxidation on mechanical properties [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(10): 2059-2067.
- [7] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 等. C/SiC 复合材料表面化学气相沉积涂覆 SiC 涂层及其抗氧化性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(8): 1098-1102.
- [8] Zheng X H, Du Y G, Xiao J Y, et al. Double layer oxidation resistant coating for carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 4250-4254.
- [9] 韩寿鹏. C/SiC 复合材料抗高温氧化涂层制备及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [10] 赵爽, 杨飞跃, 陈国兵, 等. C/SiC 复合材料用莫来石/硅酸钇双层涂层的抗氧化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(4): 1256-1260.
- [11] Aparicio M, Durán A. Preparation and characterization of 50SiO₂-50Y₂O₃ sol-gel coatings on glass and SiC(C/SiC) composites[J]. Ceramics International, 2005, 31(4): 631-634.
- [12] Biamino S, Liedtke V, Badini C, et al. Multilayer SiC for thermal protection system of space vehicles: manufacturing and testing under simulated re-entry conditions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(14): 2791-2800.
- [13] 张中伟, 王俊山, 许正辉, 等. C/C 复合材料 1 800 °C 抗氧化涂层探索研究[J]. 宇航材料工艺, 2005, 35(2): 42-46.
- [14] Lan F T, Li K Z, Li H J, et al. A cordierite-mullite anti-oxidation coating for carbon/carbon composites [J]. Carbon, 2007, 45(13): 2708-2710.
- [15] 张玉娣, 张长瑞, 刘荣军, 等. C/SiC 复合材料与 CVD SiC 涂层的结合性能研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(4): 27-29.
- [16] 陈朝辉. 先驱体结构陶瓷[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003.
- [17] 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料—原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙: 国防科学技术大学出版社, 2000.
- [18] 冯炎建, 冯祖德, 李思维, 等. C/SiC 表面 SiC 涂层氧化的显微 CT 无损检测与分析[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 126-132.
- [19] Zhang C Y, Wang X W, Wang B, et al. Thermal shock properties of a 2D-C/SiC composite prepared by chemical vapor infiltration [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(6): 1680-1687.

引用格式: 刘倩, 陈思安, 潘勇. SiC/CVD SiC 复合涂层的抗氧化及抗热震性能研究[J]. 宇航总体技术, 2021, 5(2): 39-48.

Citation: Liu Q, Chen S A, Pan Y. Study on oxidation resistance and thermal shock resistance of SiC/CVD SiC composite coating [J]. Astronautical Systems Engineering Technology, 2021, 5(2): 39-48.