

HPPS 制备 SiC 陶瓷涂层组织特征及抗烧蚀性能

杨冬虎, 郭嘉仪, 柳彦博, 马 壮, 刘 玲

(北京理工大学, 北京 100081)

摘 要: 为了提高 C/C 基体材料在高温有氧环境中的抗烧蚀性能, 尝试采用高能等离子喷涂工艺 (high power plasma spraying, HPPS) 在 C/C 基体表面制备 SiC 涂层。在对 SiC 涂层制备工艺探索优化过程中共设计了 3 组 HPPS 喷涂参数, 利用氧乙炔火焰对得到的涂层试验进行抗烧蚀性能考核, 考核温度为 1500 °C, 时间为 150 和 300 s。通过 XRD、SEM 和 EDS 等方法对烧蚀前后涂层样品的成分及组织进行了表征。结果表明: 3 组参数所制得 SiC 涂层的孔隙率分别是 21.3%、17.4% 和 15.3%。孔隙率逐渐减小原因是在主气流量相对较高和辅气流量较低条件下, SiC 粉末与等离子射流场特征匹配较好, SiC 粉末颗粒加热较为充分, 达到更好的熔融状态, 而且获得较大的动能, 因此所得涂层沉积率逐渐升高而孔隙率逐步降低; 在涂层制备过程中 SiC 颗粒均发生了一定程度的氧化, 导致涂层中含有一定量的非晶态 SiO₂; 经过 300 s 高温烧蚀考核后, SiC 涂层为 C/C 基体提供了有效的防护。由于烧蚀过程中存在温度梯度, 导致涂层表面在烧蚀后呈现 3 种不同的烧蚀形貌, 分别是中心致密区、过渡区和边缘疏松区。在烧蚀过程中, 涂层中心区域表面形成的 SiO₂ 玻璃层, 有利于阻挡 O₂ 的渗入, 起到了抗氧化的作用。

关键词: SiC; 涂层; HPPS; C/C; 抗烧蚀性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)01-0329-06

碳纤维增强碳基体复合材料 (carbon fiber reinforced carbon matrix composite, C/C) 具有密度小、比强度高、热传导率高和热膨胀系数低等优点, 尤其是部分力学性能会随环境温度的升高而提高, 在航空航天领域获得广泛关注, 有望成为制备极端环境热结构零部件的主要材料。但是, 当高温 (>400 °C) 服役环境中存在 O₂ 时, C/C 将会发生氧化烧蚀, 致使其力学性能迅速下降^[1,2]。因此如何提升高温有氧环境中的抗烧蚀性能, 成为 C/C 获得广泛应用必须要解决的瓶颈问题, 且成为研究的焦点。

在 C/C 表面制备抗烧蚀涂层被认为是目前最有效的方法之一^[3], 超高温陶瓷材料具有熔点高, 材料自身或氧化生成物的氧扩散率低等优点, 近年来被广泛应用于抗烧蚀防护涂层, 如 ZrO₂、ZrC、MoSi₂、TaB₂ 等等^[4-6], 由于其热膨胀系数一般较大, 与 C/C 基体不匹配, 因此需要在中间制备一层粘结层来缓和热应力。SiC 和 SiC 基涂层材料具有熔点高、热导率高、与 C/C 相容性好等优点而被广泛应用于粘结层^[7], Zhang 等^[8] 采用包埋法制备了 SiC 粘结层, 采用喷涂法制备了 ZrB₂-MoSi₂ 外涂层, Y. L. Zhang 等^[9] 采用包埋法制备了 SiC 粘结层, 研究了预氧化对 ZrB₂-SiC 外层抗烧蚀性能的影响。在 C/C 基体上制备 SiC 涂层的一般方法包括

包埋法、化学气相沉积法等等^[10], 但是不利于对大尺寸、复杂结构件进行涂层制备。

高能等离子喷涂法 (HPPS) 具有热源温度高、等离子射流速度快、粉末沉积率高、对基体热影响小等特点, 尤其适用于制备高熔点、高致密度陶瓷涂层。J. Voyer 等^[11] 通过高能等离子喷涂法在钢基体表面制备了 12Co-WC 和 10Ni-WC 涂层, 研究表明涂层致密, 具有良好的耐磨性能。本研究尝试采用高能等离子喷涂法在 C/C 表面制备 SiC 涂层, 分别设计了 3 组参数对涂层制备参数进行筛选优化, 通过氧乙炔火焰对涂层抗烧蚀性能进行表征, 对涂层烧蚀前后的成分、组织特征形成原因进行分析, 并研究涂层抗烧蚀机理。

1 实 验

SiC 原始粉末为北京中金研新材料科技有限公司生产, 粒径为 1~3 μm, 纯度为 99.9%, C/C 基体由湖南九华碳素高科有限公司提供, 纤维编织方式为二维编织, 试样尺寸为 φ25.4 mm×6 mm。

使用长沙天创粉末有限公司生产的 SOM-30 型球磨机对 SiC 原始粉末、去离子水和聚乙烯醇 (0.4%, 质量分数) 组成的混合物进行球磨混合, 球磨机转速为 120 r/min, 球磨时间为 3 h。使用无锡东升喷雾造粒干

收稿日期: 2018-01-09

作者简介: 杨冬虎, 男, 1978 年生, 博士, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, 电话: 010-68945793, E-mail: 171200626@qq.com

燥机械厂生产的 LOL-8 型喷雾干燥设备进行造粒, 参数如表 1 所示。所得粉末进行筛分后, 使粉体粒径位于 20~100 μm 之间, 满足 HPPS 工艺要求。所得粉末形貌如图 1 所示, 粉体球形度较好, 内部无裂纹, 有良好的流动性, 满足高能等离子喷涂的要求。

采用 Praxair-TAFA 公司生产的 plazJet-2000 型高能等离子喷涂系统在 C/C 基体表面制备 SiC 涂层, 具体参数如表 2 所示。

涂层制备完成后, 利用氧乙炔火焰对致密度最高的 C 涂层进行烧蚀考核, 氧乙炔设备参数如表 3 所示, 烧蚀时间为 300 s 的样品编号为 ABLC-A, 烧蚀时间为 150 s 的样品编号为 ABLC-B。烧蚀过程中, 氧乙炔枪口距离试样表面距离为 50 mm, 整个烧蚀过程中采用美国 Raytex Marathon MR1S 型双比色红外测温仪检测涂层表面温度。

采用 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜对团聚粉体和涂层烧蚀前后形貌进行观测, 并利用 EDS 进行涂层表面与截面元素检测。涂层物相则采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PROMPD 型多晶 X 射线衍射分析仪进行表征。

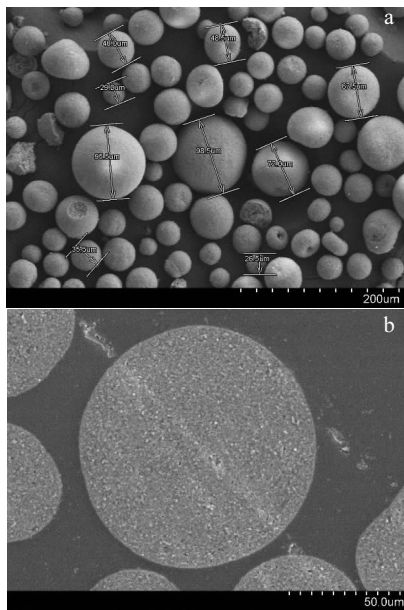


图 1 SiC 团聚粉末形貌

Fig.1 Morphology of SiC agglomerated powder: (a) surface and (b) cross section

表 1 喷雾造粒参数表

Table 1 Parameters of spray granulation

Inlet temperature/°C	Outlet temperature/°C	Feed pump rate/L·min ⁻¹	Spray head speed/Hz
330	130	10	35

表 2 喷涂参数表

Table 2 Parameters of HPPS process

	Primary gas (N ₂)/L·min ⁻¹	Secondary gas (H ₂)/L·min ⁻¹	Current/A	Carrier gas (Ar)/L·min ⁻¹	Feeding rate/g·min ⁻¹
A	490	170	480	13.0	10.0
B	530	85	400	13.0	10.0
C	530	150	430	13.0	15.0

2 结果与分析

2.1 物相组成

SiC 团聚粉体和涂层物相如图 2 所示。可以得出粉体的物相由 SiC 组成, 而涂层在低角度附近有明显的不同。在 25°附近会形成漫散射, 由此可以得出涂层物相为 SiC 和非晶态的 SiO₂。由于是在大气环境下进行涂层制备, 因此 SiC 在高温下会被部分氧化, 粉体在撞击基体发生变形后快速凝固, 形成非晶态的 SiO₂。

2.2 SiC 涂层的表面形貌

在 3 组喷涂参数下, 涂层表现出了不同的表面形貌。在 A 组参数下, 可以观察到较大的孔洞和裂纹(图 3a), 颗粒之间有聚集现象。B 组参数下制备的涂层, 孔洞的尺寸变小并且熔融颗粒的含量增加(图 3b)。C 组参数下, 涂层比另 2 组更为致密, 并且没有明显的裂纹(图 3c)。

对不同涂层的组织特征, 可以得出在 C 组参数下, 等离子射流场有较为适当的温度场和速度场, 粉体的熔融效果较好, 在形成涂层的过程中, 粉体变形更加充分, 因此涂层更加致密。H₂ 的加入一方面可以提高等离子射流的热焓值, 另一方面提高了射流速度, 因此 H₂ 流量过大会使粉体速度过快, 在射流高温区中停留时间变短而不能充分熔融。

对比 3 组喷涂参数, 可以得出在一定范围内提高主气流量, 将提高粒子的速度, 且粒子温度也有所提高, 但当主气流量超过一个临界速度后, 粒子在等离子射流中的加热时间较短, 粒子的平均温度将有所下降。当等离子射流场的温度适合, 且粉体获得适当的速度时, 有利于形成致密的涂层。

表 3 氧乙炔烧蚀参数

Table 3 Parameters of ablation

Sample	Oxygen flow rate/L·min ⁻¹	Acetylene flow rate/L·min ⁻¹	Ablation distance/mm	Ablation time/s
ABLC-A	25	50	50	300
ABLC-B	25	50	50	150

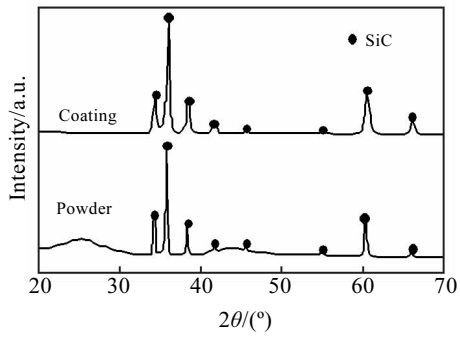


图 2 SiC 粉体与涂层的物相

Fig.2 XRD patterns of SiC powder and coating

对 C 组参数下涂层的表面形貌及成分进一步表征, 如图 4a 所示, 涂层表面由尺寸不同的颗粒组成, 小的接近亚微米, 而大颗粒尺寸接近 5 μm , 与 SiC 原始颗粒尺寸相近。涂层表面不平整但是没有明显的裂纹。在更高倍数下进行观察 (图 4b), 可以发现熔融的 SiC 颗粒烧结结合在一起, 形成团簇结构。涂层在快速冷却的过程中会形成内应力, 可能导致裂纹的生成。SiC 粉体在喷涂过程中被氧化生成 SiO_2 的同时, 也有一些气态产物如 SiO_2 和 CO 生成, 气体的逸出可能导致一些小孔洞的形成, 这些小孔洞提供了氧扩散通道, 对涂层抗烧蚀防护不利。根据 EDS 的检测结果证明氧元素的存在, 说明 SiC 被氧化, 与 XRD 检测结果相一致。

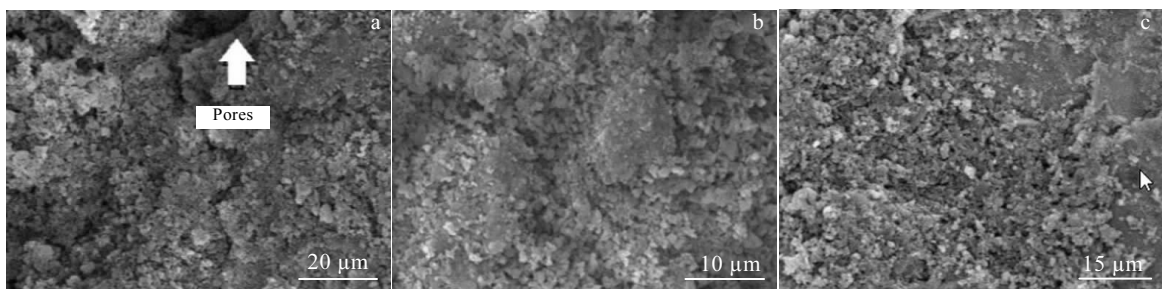


图 3 不同喷涂参数下 SiC 涂层表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of SiC coatings prepared by different parameters: (a) group A, (b) group B, and (c) group C

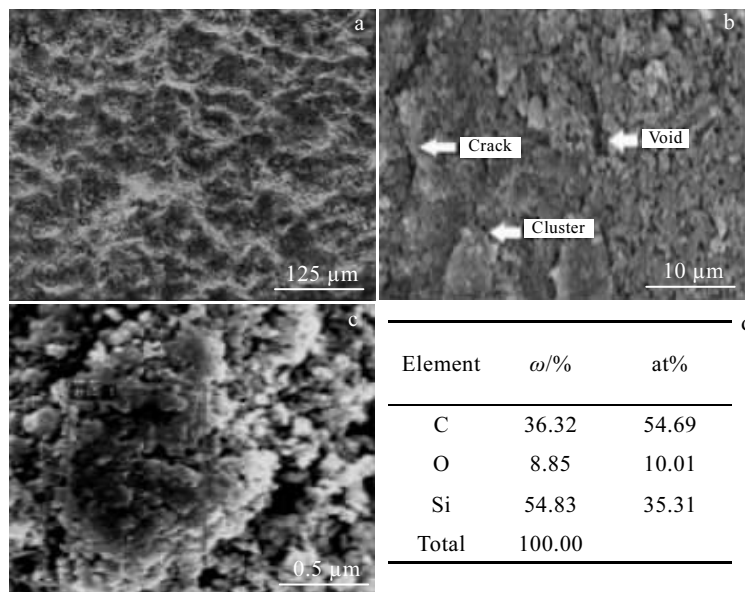


图 4 C 组参数获得 SiC 涂层表面及 EDS 结果

Fig.4 Morphologies (a~c) and EDS analysis (d) of SiC coating surface prepared by parameters C

2.3 SiC 涂层的截面

涂层截面形貌如图 5 所示。涂层内部有孔隙存在, 但是在 SiC 涂层和基体界面处没有明显的裂纹, 且涂层内部无贯穿裂纹。在相同的喷涂次数下, 3 组参数

下涂层的厚度分别是 29, 38 和 69 μm , 说明在 C 组参数下粉体有较好的熔融状态和沉积率。在更高倍数下对 C 组涂层进行观察 (图 5d), 截面由熔融区和未充分熔融区组成, 熔融充分的 SiC 颗粒形成了团簇结构,

与涂层表面形貌一致。A 组涂层截面有较多的孔洞和微观裂纹(图 5a), 涂层孔隙率为 21.3%, 随着主气流量增加, B 组涂层孔隙率降低至 17.4%, 适当增加辅气流量后, C 组涂层有较高的沉积率, 孔隙率为 15.3%。

2.4 SiC 涂层的抗烧蚀性能

选择致密性最高的 C 组涂层进行烧蚀测试。根据红外测温仪标定结果, 在烧蚀过程中涂层表面温度为 1600 °C。图 6 为涂层在烧蚀 150 和 300 s 后的 XRD 图谱, 涂层物相由 SiC 和 SiO₂ 组成, 随着烧蚀时间的延长, SiO₂ 峰的强度增加。

根据涂层表面烧蚀后的特征, 可以分为中心致密区、过渡区和边缘疏松区 3 部分。在烧蚀过程中, 从中心到边缘存在较大的温度梯度, 使涂层表面受热不均匀

而形成了 3 个区域。

图 7 为涂层在烧蚀 300 s 后的扫描电镜照片, 可以看出中心区域光滑平整(图 7a), 表面存在大量的玻璃相, 结构致密, 有利于阻挡 O₂ 的渗入。在过渡区域(图 7b), 由玻璃相和氧化物颗粒组成, 而边缘区(图 7c)虽然颗粒之间发生熔融结合, 但是相比于中心区和过渡区, 颗粒之间的孔隙没有得到玻璃相的充分填充。

图 8 为烧蚀 300 s 后中心致密区的放大图。在烧蚀过程中, SiC 被氧化为 SiO₂, 在涂层表面形成了致密的玻璃层, 有利于阻挡 O₂ 的渗入。在生成 SiO₂ 的同时也生成了一些气体(SiO₂, CO, CO₂), 随着烧蚀时间的延长, 气体的压力不断增加, 最终逸出, 导致了孔洞的形成(图 8a)。此外, SiO₂ 的逐渐消散也导致了孔洞的增加。在烧

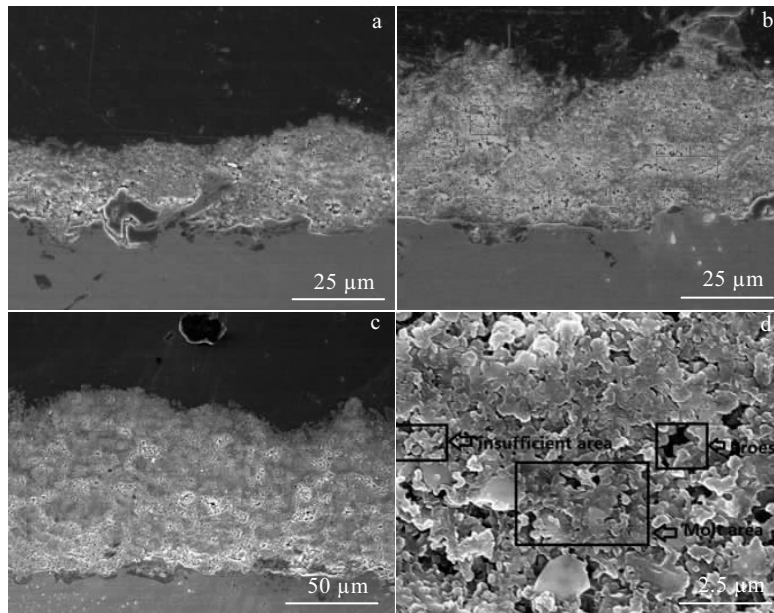


图 5 不同喷涂参数下 SiC 涂层截面形貌

Fig.5 SEM images of SiC coating cross-sections prepared by different parameters: (a) group A, (b) group B, (c) group C, and (d) enlarged view of group C

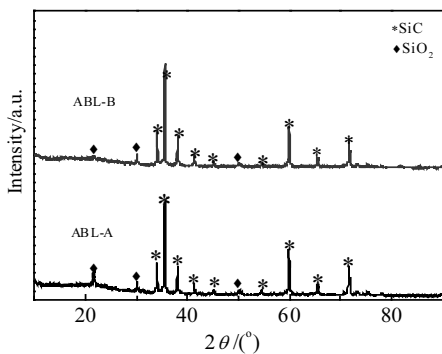


图 6 C 组涂层烧蚀后 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of group C coating after ablation for 300 s (ABL-A) and 150 s (ABL-B)

蚀测试结束后涂层由 1500 °C 快速冷却至室温, 形成的内应力使涂层表面形成了一些微观裂纹(图 8b)。

图 9 为涂层在烧蚀 150 s 后的扫描电镜照片。涂层整体氧化程度较低, 在中心区没有形成足够的玻璃相物质, 颗粒之间的孔隙没有得到充足的封填(图 9a)。而在过渡区(图 9b)和边缘区(图 9c), 玻璃相含量逐渐降低, 与烧蚀 300 s 后的现象相同。

图 10 为涂层在烧蚀 300 和 150 s 后中心区域的 EDS 分析结果。在烧蚀后涂层表面由元素 Si-C-O 组成, 与 XRD 的结果相一致, 随着烧蚀时间的延长, 氧元素的含量增加。

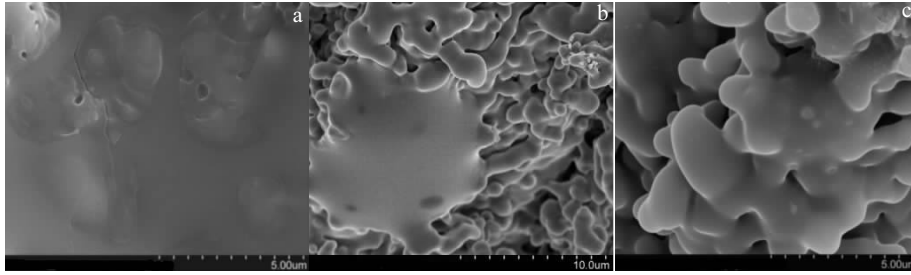


图 7 烧蚀 300 s 后 SiC 涂层形貌

Fig.7 Morphologies of the SiC coating after 300 s ablation: (a) central region, (b) transition region, and (c) edge region

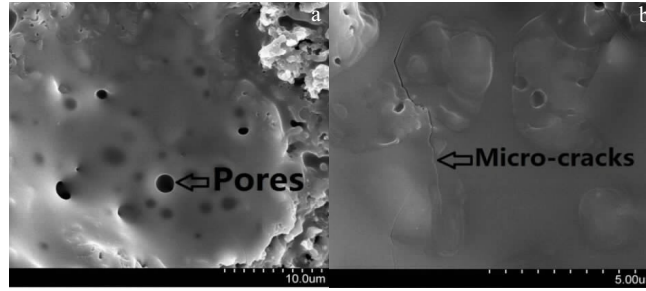


图 8 烧蚀 300 s 后涂层中心区 SEM 照片

Fig.8 SEM images of the central region for the coating after ablation for 300 s

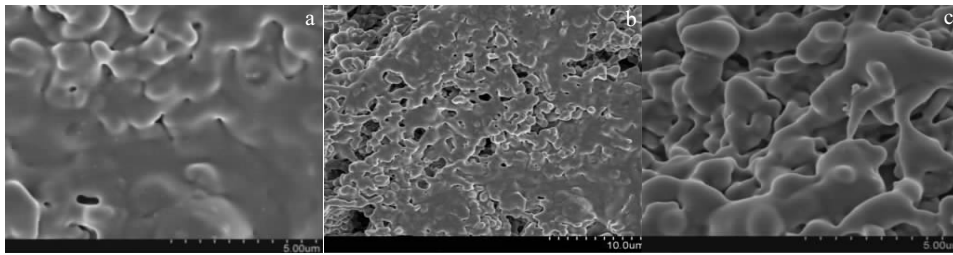


图 9 烧蚀 150 s 后涂层形貌

Fig.9 SEM images of the coating after ablation for 150 s: (a) center area, (b) transition area, and (c) marginal area

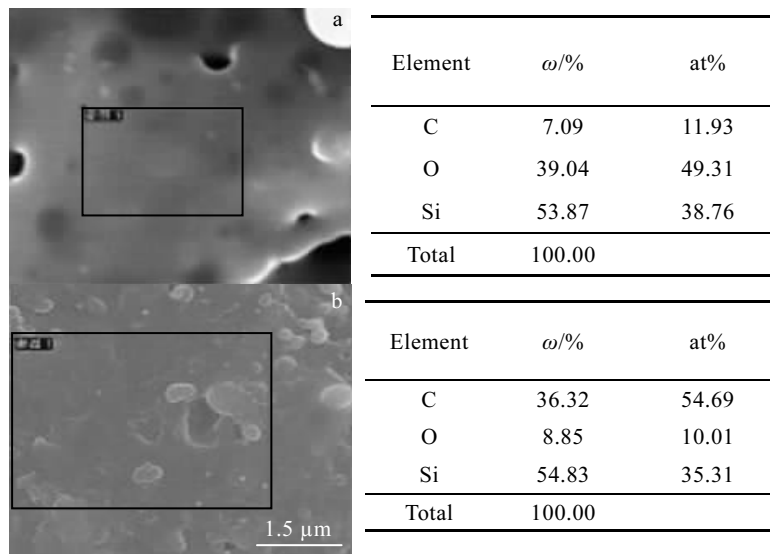


图 10 涂层 1500 °C 烧蚀后 EDS 分析

Fig.10 EDS analysis of the coatings after 1500 °C ablation for 300 s (a) and 150 s (b)

3 结 论

1) 采用高能等离子喷涂法在 C/C 基体表面制备了 SiC 涂层, 设计了 3 组参数对涂层特征进行优化, 所得涂层均含有非晶态的 SiO₂, 表明在涂层制备过程中 SiC 颗粒发生了一定程度的氧化。

2) 所得涂层孔隙率分别是 21.3%、17.4% 和 15.3%, 表明在主气流量逐渐升高和辅气流量逐步降低的条件下, 等离子射流场具有较为合适的温度场和速度场, 粉体熔融充分, 涂层有较低的孔隙率和较高的沉积率, 较为致密。

3) 采用氧乙炔火焰在 1500 °C 下对涂层进行抗烧蚀考核后, 涂层在 300 s 内为基体提供了有效的防护。由于烧蚀过程中存在表面温度梯度, 导致涂层表面在烧蚀后表现出 3 种不同的烧蚀形貌, 分别为中心致密区, 过渡区和边缘疏松区。其中, 在烧蚀过程中涂层中心区域表面形成了 SiO₂ 玻璃层, 有利于阻挡 O₂ 的渗入, 而且不同区域 SiO₂ 含量的不同决定了涂层表面形貌的差异。

参考文献 References

[1] Fu Qiangang(付前刚), Zhang Jiaping(张佳平), Li Hejun(李贺

- 军). *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2015, 30(2): 97
- [2] Li Hejun(李贺军), Xue Hui(薛 晖), Fu Qiangang(付前刚) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(4): 337
- [3] Li Hejun(李贺军). *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2001, 16(2): 79
- [4] Xin Yang. *Journal of Inorganic Materials*[J], 2008, 23(4): 779
- [5] Song X M, Liu Z, Suhonen T *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 270: 132
- [6] Qu Junling, Fu Qiangang, Zhang Jiaping *et al. Vacuum*[J], 2016, 131: 223
- [7] Fu Qiangang, Li Hejun. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(9): 923
- [8] Zhang Wuzhuang, Zeng Yi, Gbologh Lemuel *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011(7): 1538
- [9] Zhang Y L, Hu Z, Yang B *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(2): 2582
- [10] Cheng L F, Xu Y, Zhang L *et al. Carbon*[J], 2000, 38(10): 1493
- [11] Voyer J, Marple B R. *Wear*[J], 1999, s225-229(4): 135

Microstructure and Ablation Resistance of SiC Ceramic Coating Deposited by HPPS

Yang Donghu, Guo Jiayi, Liu Yanbo, Ma Zhuang, Liu Ling

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A SiC coating was deposited by high power plasma spraying (HPPS) on carbon/carbon (C/C) composites. Three sets of parameters were selected to optimize the properties of the coating. The anti-ablation property of the SiC coating was investigated by oxyacetylene torch flame at 1500 °C. The phase composition, microstructure and component of coatings were analyzed by different methods including X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively. The results show that the porosity of three sets of coatings is 21.3%, 17.4% and 15.3%. The plasma jet field has a more suitable temperature field and velocity field under the condition that the main gas flow is relatively high and the auxiliary gas flow is low. SiC powders are heated more fully to achieve better melting state and obtain larger kinetic energy. Therefore, the deposition rate of the coating increases gradually and the porosity decreases gradually. SiC powders are oxidized to form amorphous SiO₂. After having been ablated for 300 s, the SiC coating provides effective protection for the matrix. Because of the temperature gradient caused by the oxyacetylene on the surface of the sample, the coating forms three kinds of ablation morphology after ablation, including a central dense area, a transition area and a edge loose area. During the ablation, a dense SiO₂ glass layer is generated on the surface of central area coating, which is beneficial to blocking the infiltration of oxygen.

Key words: SiC; coating; HPPS; C/C composites; anti-ablation property

Corresponding author: Liu Yanbo, Ph. D., Research Assistant, School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68945793, E-mail: boobby@163.com