

# 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

赵 爽, 杨飞跃, 陈国兵, 陈 俊, 杨自春

(海军工程大学, 湖北 武汉 430033)

**摘 要:** 针对 C/SiC 复合材料的防氧化要求, 在材料表面通过等离子喷涂法制备了莫来石/硅酸钇的双层涂层, 对涂层的形貌、组成和结构及其与基底的结合强度进行了表征, 开展了 1500 °C、1 h 静态空气氧化实验, 对抗氧化涂层的结构演变进行了分析, 并对 C/SiC 复合材料氧化实验前后的质量和力学性能变化进行了研究。结果表明, 莫来石/硅酸钇双层涂层抗氧化作用较好, 涂层 C/SiC 复合材料的强度保留率达 95.3%。

**关键词:** C/SiC 复合材料; 抗氧化涂层; 等离子喷涂; 莫来石; 硅酸钇

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1256-05

碳纤维增强碳化硅基复合材料 (C/SiC) 具有高强度、低密度、耐高温等优异性能, 是航空航天领域较理想的高温结构材料<sup>[1,2]</sup>。然而, 碳纤维及基体碳化硅的高温氧化造成的性能衰减限制了其进一步的广泛应用<sup>[3,4]</sup>。目前, 提高 C/SiC 复合材料抗氧化性能的主要途径包括纤维涂层、基体改性和整体涂层, 其中在复合材料表面制备整体抗氧化涂层是相对有效的方法<sup>[5,6]</sup>。

整体抗氧化涂层包括单涂层, 双涂层, 梯度结构涂层和多层复合结构涂层等结构。常用的涂层材料有 SiC、氧化物、硼化物、稀土硅酸盐、硼硅酸盐玻璃等。涂层的制备方法主要有包埋法、气相沉积法、等离子喷涂法和溶胶-凝胶法等<sup>[7-10]</sup>。本研究针对 C/SiC 复合材料在 1500 °C 下的抗氧化需求, 设计了莫来石/硅酸钇双涂层作为整体抗氧化涂层。

硅酸钇具有低模量、低热膨胀系数、低热导率、低蒸发率和氧渗透率的优点, 被认为是高温防氧化领域极具前景的外涂层材料<sup>[11-15]</sup>。莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 具有氧扩散率低, 热导率低, 稳定性好等优点, 与 C/SiC 基底和外涂层均具备良好的相容性和匹配的热膨胀系数, 是理想的内涂层材料<sup>[16-20]</sup>。Ma 等<sup>[21]</sup>通过浸渍提拉法在 C/SiC 复合材料表面制备了 SiC/莫来石/硅酸钇涂层, 复合材料经 1400 和 1500 °C 氧化 30 min 后, 强度保留率分别为 127.8% 和 130.1%。

本研究通过等离子喷涂法在 C/SiC 复合材料表面制备了莫来石/硅酸钇涂层, 对其组成结构、结合强度

进行了表征, 开展了 1500 °C、1 h 氧化实验, 对抗氧化涂层的组成结构演变进行了分析, 并对 C/SiC 复合材料氧化实验前后的力学性能变化进行了研究。

## 1 实 验

C/SiC 复合材料通过先驱体浸渍裂解工艺 (PIP) 制备: 首先将碳纤维 (T-300, 东丽) 经三维编织得到预制品, 纤维体积分数约为 45%; 然后将先驱体聚碳硅烷 (PCS, 国防科技大学) 溶于二甲苯中, 通过真空浸渍法将 PCS 溶液引入纤维编织件; 将浸渍后的编织件干燥后在 1200 °C,  $\text{N}_2$  气氛下裂解, 保温时间为 1 h。重复真空浸渍-裂解过程, 直至复合材料增重率低于 1%。

莫来石涂层和硅酸钇涂层通过大气等离子喷涂工艺 (APS) 在 C/SiC 复合材料基底上依次喷涂, 莫来石喷涂粉和硅酸钇喷涂粉由中国航空制造技术研究所提供, 等离子喷涂设备为 Sulzer Mecto 系统。首先对 C/SiC 复合材料基底表面进行喷砂处理, 然后放在蒸馏水中超声清洗 30 min, 除去表面残余物, 放在丙酮中超声清洗 15 min, 除去表面油脂等有机物, 最后将清洗后的样品于 100 °C 下烘干, 置于喷涂夹具上进行喷涂。等离子喷涂工艺参数如表 1 所示。

涂层与基底之间的结合强度参照国家标准 GB/T 8642-2002《热喷涂 抗拉结合强度的测定》, 通过垂直拉伸法测量, 加载速率为 0.5 mm/min, 有效断裂形式为涂层从基底上全部脱落, 取 5 组试样的平均值。

收稿日期: 2019-04-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51802347); 湖北省自然科学基金 (2018CFB183); 军内科研项目 (HJ20172A02148)

作者简介: 赵 爽, 男, 1984 年生, 博士, 讲师, 海军工程大学动力工程学院, 湖北 武汉 430033, 电话: 027-65460571, E-mail: zhsh6007@126.com

表 1 大气等离子喷涂工艺参数

Table 1 Air plasma spraying operating conditions

Coating	Mullite	Yttrium silicate
Plasma arc power/kW	22.5	35
Working gas flow rate (Ar)/L·h <sup>-1</sup>	2400	2500
Carrier gas flow rate (H <sub>2</sub> )/L·h <sup>-1</sup>	480	250
Spraying distance/mm	100	100

氧化实验在静态空气下进行,实验平台为马弗炉,氧化温度为 1500 °C,氧化时间为 1 h。使用精密天平测量试样氧化前后的质量。使用 Hitachi S4800 扫描电镜观察材料的微观形貌,使用 Siemens D500 X 射线衍射仪分析材料的晶体结构。

复合材料氧化前后的弯曲强度参照国家标准 GB/T 6569-2006《精细陶瓷弯曲强度试验方法》,通过三点弯曲法测量,试样尺寸为 60 mm×4 mm×4 mm,跨距为 50 mm,加载速率为 1 mm/min,取 5 组试样的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的形貌结构演变

图 1 是莫来石/硅酸钇涂层 C/SiC 复合材料氧化前后横截面的扫描电镜照片。从图 1a 可以看出,莫来石/硅酸钇双层涂层层间结合紧密,没有明显界面,且与基底连接紧密,总厚度约为 200 μm。涂层与基底之间的结合强度测试值为 4.19 MPa,断裂形式为涂层从基底上全部脱落,说明涂层内部和层间结合强度高于与基底的结合强度。由于喷砂处理无法去除 C/SiC 复合材料编织结构带来的表面起伏,导致喷涂时表面凹处的堆积效果受到影响,因此涂层结合强度较低。涂层中存在较多的孔隙和微裂纹,是等离子喷涂制备涂层的典型形貌,喷涂过程中,高速熔融粒子撞击到已凝固的沉积层表面时,由于对粗糙表面的不完全填充以及与粒子之间的不完全结合,不可避免地在粒子层结合部位产生了孔洞和缝隙<sup>[22]</sup>。从图 1b 可以看出,氧化实验后涂层保持完整,内部孔隙有所减少,说明高温下有玻璃相生成并封填了部分孔隙和裂纹。

图 2 是莫来石/硅酸钇涂层氧化前后的 XRD 图谱,由莫来石涂层和硅酸钇涂层喷涂后的表面 XRD 谱线可以看出两者主晶相分别为 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> 和 Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>,谱线中均未出现 C 或 SiC 相的特征峰,说明涂层在 C/SiC 复合材料表面的包覆较为严密。由莫来石/硅酸钇涂层氧化后的表面 XRD 谱线可以看到仅有 1 个微弱的 SiO<sub>2</sub> 峰和 1 个 Y-Si-Al-O 粘流相的馒头峰(29°),说明莫来石/硅酸钇涂层氧化后表面大部分为 SiO<sub>2</sub> 玻

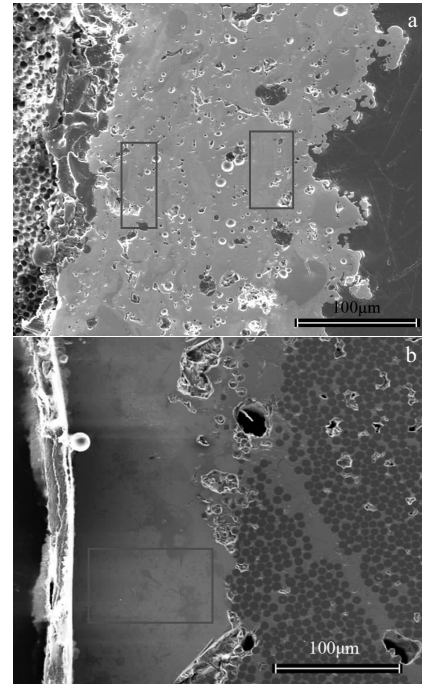


图 1 氧化前后莫来石/硅酸钇涂层 C/SiC 复合材料的截面微观形貌

Fig.1 Cross section morphologies of the C/SiC composites with the mullite/yttrium silicate bilayer coating before (a) and after (b) oxidation

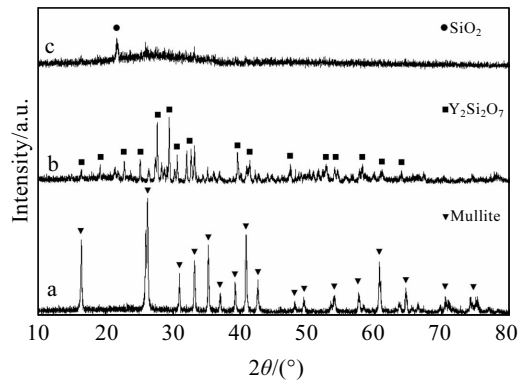


图 2 莫来石涂层氧化前、硅酸钇涂层氧化前和双层涂层氧化后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of mullite coating before oxidation (a), yttrium silicate coating before oxidation (b), and bilayer coating after oxidation (c)

璃相和低共熔点 Y-Si-Al-O 玻璃相。其中 Y-Si-Al-O 相由涂层中游离的 SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成<sup>[23,24]</sup>:



氧化后的谱线中仍未出现 C 或 SiC 相的特征峰，说明氧化过程中涂层保持完整，没有脱落或被消耗掉，此外生成的玻璃相通过自封填行为使涂层孔隙减少，可延缓氧元素的扩散，对 C/SiC 复合材料基底起到了很好的保护作用。此外，YAG 相生成量较少，且在表面玻璃相的覆盖下，因此未在谱图中检测出。

对莫来石/硅酸钇涂层进行了 EDS 能谱分析，结果可对 XRD 图谱分析进行印证。分别在莫来石涂层和硅酸钇涂层喷涂后的表面进行了 EDS 面扫描（扫描区域见图 1），结果如表 2 所示。从表中可以看出，莫来石涂层和硅酸钇涂层表面的元素组成与莫来石（ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ）和硅酸钇（ $Y_2Si_2O_7$ ）的计量比较为接近。氧化后的莫来石/硅酸钇涂层的 EDS 能谱面扫描结果中，原莫来石涂层的位置出现了 Y 元素，说明氧化过程中生成的玻璃相流动性较好，在封填孔隙和裂纹的过程中也带来了物质流动和元素扩散。

2.2 C/SiC 复合材料性能变化

表 3 为 C/SiC 复合材料质量损失的测量值和氧化前后的抗弯曲强度对比。氧化测试前后的质量变化主要为 C 纤维的氧化失重，首先对无涂层 C/SiC 复合材料进行了测量，其氧化质量损失率为 31.9%，抗弯曲强度保留率仅为 16.2%，说明复合材料受到严重氧化，内部结构遭到破坏，已经基本无法承受载荷。对于莫来石/硅酸钇涂层的 C/SiC 复合材料，氧化质量损失率为 3.4%，抗弯曲强度保留率则为 95.3%，说明涂层对复合材料覆盖严密，有效阻止了  $O_2$  扩散到材料内部，起到了明显的抗氧化作用。

图 3 分别为无涂层 C/SiC 复合材料氧化前后的复合材料断口形貌。由图 3a 可知，C/SiC 复合材料原始样品断口上可见大量的碳纤维拔出，拔出数量多，而且拔出长度长，复合材料呈现较高的强度。图 3b 中，无涂层 C/SiC 复合材料氧化 1 h 后样品中的碳纤维氧化受损严重， $O_2$  一方面从孔隙和裂纹扩散到复合材料内部与碳纤维反应，另一方面沿着碳纤维氧化后的孔

表 2 涂层氧化前后的元素及组成

Table 2 Elemental composition of the coatings before and after oxidation (at%)

Coating	Before oxidation		After oxidation
	Mullite	Yttrium silicate	Bilayer
O	65.92	71.83	63.95
Si	26.20	16.99	19.20
Al	7.88	-	7.77
Y	-	11.18	9.08

表 3 C/SiC 复合材料的质量损失和强度保留率  
Table 3 Mass loss and the flexural strength change of the C/SiC composites

Composites	Mass loss/%	Flexural strength/MPa	
		Before oxidation	After oxidation
Uncoated	31.9	555.9±17.3	90.0±6.8
Coated	3.4	505.8±13.5	482.2±11.2

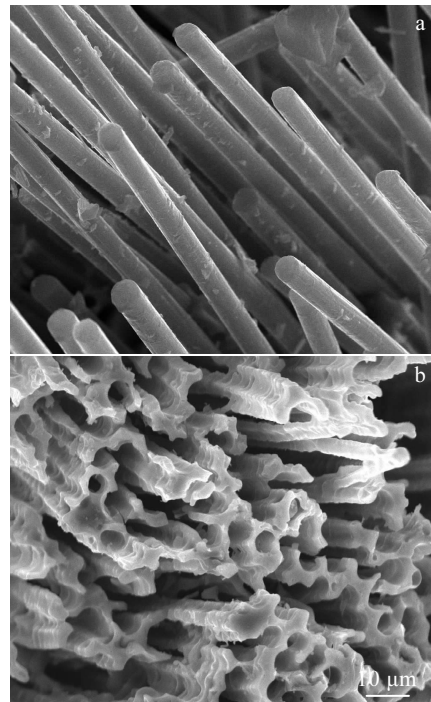


图 3 无涂层 C/SiC 复合材料氧化前后的断口形貌

Fig.3 Fracture morphologies of the C/SiC composites without multi-layer coating: (a) before oxidation and (b) after oxidation

洞进一步扩散，最终造成碳纤维被严重氧化失重，图中只看到 SiC 基体以及纤维氧化后的孔洞，复合材料失去大量增强纤维后强度显著下降，强度保留率仅为 16.2%。

图 4 分别为莫来石/硅酸钇双层涂层 C/SiC 复合材料氧化前后的复合材料断口形貌。由图 4a 可见，涂层 C/SiC 复合材料氧化前的弯曲断口形貌与无涂层 C/SiC 复合相同，有明显的纤维拔出现象，涂层制备过程对复合材料强度并无明显影响。由图 4b 可见，氧化后的涂层 C/SiC 复合材料内部结构完整，断口上有大量的纤维拔出，说明莫来石/硅酸钇双层涂层有效地阻止了  $O_2$  损害材料内部的碳纤维及基体，起到了明显的抗氧化效果，C/SiC 复合材料的强度保留率达 95.3%。

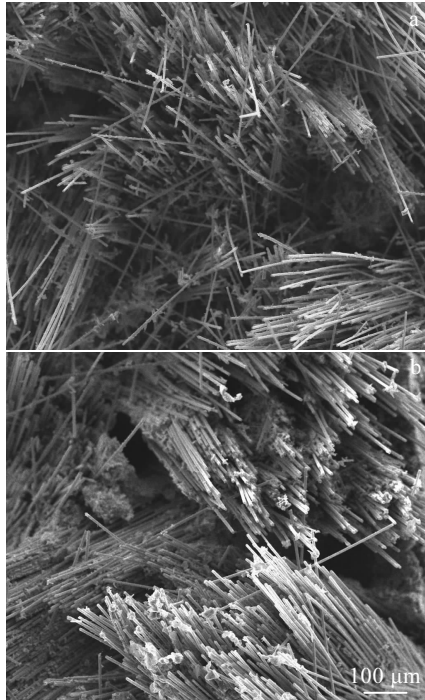


图4 莫来石/硅酸钇涂层 C/SiC 复合材料氧化前后的断口形貌  
Fig.4 Fracture morphologies of the C/SiC composites with the mullite/yttrium silicate bilayer coating: (a) before oxidation and (b) after oxidation

### 3 结 论

1) 采用 APS 工艺在 C/SiC 复合材料表面制备了莫来石/硅酸钇双层涂层, 涂层总厚度约为 200  $\mu\text{m}$ , 与基底连接紧密, 结合强度为 4.19 MPa。

2) 经 1500  $^{\circ}\text{C}$ 、1 h 静态空气氧化实验后, 莫来石/硅酸钇双层涂层起到了明显的抗氧化效果, 涂层 C/SiC 复合材料氧化质量损失率为 3.4%, 强度保留率为 95.3%, 显著优于无涂层的 C/SiC 复合材料。

#### 参考文献 References

- [1] Naslain R. *Composites Science and Technology*[J], 2004, 64(2): 155
- [2] Li Jianzhang(李建章), Zhang Litong(张立同), Cheng Laifei(成来飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(9): 1169
- [3] Chen Gangjun(陈钢军), Xiao Hanning(肖汉宁), Gao Pengzhao(高朋召) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 78
- [4] Cheng Laifei(成来飞), Xu Yongdong(徐永东), Zhang Litong(张立同) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 521
- [5] Xiang Yang, Chen Zhaohui, Cao Feng. *Journal of Asian Ceramic Societies*[J], 2014, 2(4): 305
- [6] Xiang Yang, Li Wei, Wang Song *et al. Ceramics International* [J], 2012, 38(1): 9
- [7] Xu Yue, Hu Xunxun, Xu Fangfang *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(8): 5847
- [8] Smeacetto F, Ferraris M, Salvo M *et al. Ceramics International*[J], 2008, 34(5): 1297
- [9] Lee K N. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 133-134: 1
- [10] Lee K N, Miller R A, Jacobson N S. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1995, 78(3): 705
- [11] Poerschke D L, Shaw J H, Verma N *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 145: 451
- [12] Leite M L, Barrosoa G, Parchoviansky M *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2017, 37(16): 5177
- [13] Argiris C, Damjanović T, Borchardt G. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(2-3): 1303
- [14] Huang Jianfeng, Li Hejun, Zeng Xierong *et al. Ceramics International*[J], 2007, 33(5): 887
- [15] Huang Jianfeng, Li Hejun, Zeng Xierong *et al. Ceramics International*[J], 2006, 32(4): 417
- [16] Liu Xuezhong, Deng Chunming, Deng Changguang *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44 (4): 4330
- [17] Feng Fanjie, Jang Byungkoog, Park Jiyeon *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(14): 15203
- [18] Lee K N, Fox D S, Bansal N P. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(10): 1705
- [19] Lee K N, Miller R A. *Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 86-87: 142
- [20] Lv Zhenlin(吕振林), Li Shibin(李世斌), Gao Jiqiang(高积强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(7): 534
- [21] Ma Qingsong, Cai Lihui. *Journal of Advanced Ceramics*[J], 2017, 6(4): 360
- [22] Han Wei, Liu Min, Deng Chunming *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(4): 1043
- [23] Aparicio M, Durán A. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2000, 83(6): 1351
- [24] Webster J D, Westwood M E, Hayes F H *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 1998, 18(16): 2345

## Anti-oxidation Properties of the Mullite/Yttrium Silicate Bilayer Coating for C/SiC Composites

Zhao Shuang, Yang Feiyue, Chen Guobing, Chen Jun, Yang Zichun  
(Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China)

**Abstract:** A mullite/yttrium silicate bilayer coating was prepared by plasma spray method as an oxidation protective coating. The morphology, composition, microstructure and adherence strength of the coating were analyzed. The efficiency of the coating against oxidation was characterized by heat treatment of the C/SiC composites at 1500 °C in static air for 1 h. The structural change of the coating was studied, and the mass and flexural strength of the C/SiC composites before and after the heat treatment were investigated. The results indicate that the mullite/yttrium silicate bilayer coating exhibits excellent oxidation resistance as the flexural strength of the composites retains 95.3% of the original strength.

**Key words:** C/SiC composites; oxidation protective coating; plasma spray; mullite; yttrium silicate

---

Corresponding author: Yang Zichun, Ph. D., Professor, College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, P. R. China, Tel: 0086-27-65460571, E-mail: yangzichun11@sina.com