

水热温度对 SiC-C/C 复合材料表面水热电泳沉积 MoSi₂ 抗氧化涂层的影响

王 博 黄剑锋* 刘 淼 李 抗 曹丽云 吴建鹏

(教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西科技大学, 西安 710021)

摘要: 采用水热电泳沉积法和固相渗透法在 C/C 复合材料表面制备了 MoSi₂/SiC 复合抗氧化涂层。分别采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和等温静态氧化实验对复合涂层的晶相组成、显微结构和抗氧化性能进行了表征。主要研究了水热电泳沉积温度对 MoSi₂ 外涂层显微结构及高温抗氧化性能的影响, 重点分析了涂层试样在 1 500 °C 和 1 630 °C 下的静态氧化行为及失效机理。结果表明: 外涂层主要由 MoSi₂ 和少量 MoO₃ 晶相组成。外涂层的致密程度、厚度及抗氧化性能随着水热温度的升高而提高。MoSi₂/SiC 复合涂层具有较好的抗氧化和抗热震能力, 在 1 500 °C 下有效保护基体 320 h 同时经历 17 次 1 500 °C 与室温之间的热循环后, 氧化失重率仅为 1.07%; 在 1 630 °C 下氧化 88 h 后失重率为 2.17%。复合涂层在 1 630 °C 下的氧化失效主要是由于经过长时间氧化后 SiO₂ 玻璃膜层不能及时有效填补涂层中的缺陷, 涂层试样在热循环过程中产生了贯穿性的孔洞导致的。

关键词: C/C 复合材料; 复合涂层; 水热电泳沉积; 水热温度; 氧化

中图分类号: O613.71; O613.72; TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0666-07

Influence of Hydrothermal Temperature on Preparation of MoSi₂ Oxidation Protective Coating for SiC-C/C Composites by Hydrothermal Electrophoretic Deposition

WANG Bo HUANG Jian-Feng* LIU Miao LI Kang CAO Li-Yun WU Jian-Peng

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry,

Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A MoSi₂/SiC multilayer anti-oxidation coating for C/C composites was prepared by pack cementation with a later hydrothermal electrophoretic deposition. The phase compositions, morphologies and anti-oxidation properties of the prepared coatings were analyzed by XRD, SEM and isothermal oxidation test. The influence of hydrothermal temperature on the phase composition, microstructure and oxidation resistance of the coating was investigated. And the oxidation behavior of the as prepared coated samples at 1 500 °C and 1 630 °C was particularly analyzed. Results show that the outer coatings are mainly composed of MoSi₂ phase with a little MoO₃ crystalline phase. The thickness, density and anti-oxidation properties of the MoSi₂ coating improve with the increase of the hydrothermal temperature. The MoSi₂/SiC coatings exhibit excellent oxidation resistance and thermal shock resistance, which can effectively protect C/C composites from oxidation in air at 1 500 °C for 320 h and 17 thermal cycles between 1 500 °C and room temperature with a weight loss of 1.07%. The weight loss is 2.17% after oxidation in air for 88 h at 1 630 °C. The failure of the coating at 1 630 °C is due to the generation of cross-holes in the coating during the thermal shock, which can not be self-cured by the SiO₂ glass layer after long time of oxidation.

Key words: carbon/carbon composites; multilayer coating; hydrothermal electrophoretic deposition; hydrothermal temperature; oxidation

收稿日期: 2010-11-15。收修改稿日期: 2010-12-29。

国家自然科学基金(No.51072108); 教育部博士点基金(No.20070708001); 新世纪优秀人才支持计划基金(No.NECT-06-0893); 陕西科技大学科研创新团队基金(No.TD09-05); 陕西科技大学研究生创新基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: hjfnpu@163.com, wangbo0621@gmail.com

C/C 复合材料具有体积小、模量高、强度大、热膨胀系数低、耐磨损、耐腐蚀和吸振性好等一系列优异性能,是目前极少数可在 2000 ℃以上保持较高力学性能的材料之一。因此被广泛用于航空和航天技术领域的热结构部件^[1-2]。但是,C/C 复合材料在温度超过 500 ℃的氧化气氛下迅速氧化失重致使其力学性能明显降低,从而限制了其在很多领域的应用^[3-4]。因此,随着世界各国对超高温材料性能要求的不断提高,C/C 复合材料的氧化保护问题成为了近年来的研究热点之一。

目前为止,C/C 复合材料的防氧化主要有两种途径:一种是基体改性技术;一种是表面涂层技术。研究表明,基体改性技术对 C/C 复合材料的防氧化温度与保护时间有限^[5],因此高温长寿命防氧化必须依赖于表面涂层技术,特别是多层复合涂层技术。由于碳化硅与 C/C 基体具有良好的物理化学相容性,并且自身熔点高,抗氧化性能好,一直是 C/C 复合材料抗氧化涂层的主要材料^[6]。但是单一的 SiC 涂层对 C/C 复合材料的保护效果不佳。因此,国内外学者制备了大量的复合涂层,例如:mullite-Al₂O₃-SiC^[7]、SiC/SiC-MoSi₂^[8]、B₂O₃ 改性 SiC-MoSi₂^[9]、MoSi₂-CrSi₂-Si/SiC^[10]复合涂层等,并且显示了良好的抗氧化性能。可见,更高温度和更长时间下的氧化保护需要采用更高熔点的合金。MoSi₂ 具有很高的熔点(2030 ℃)和优良的抗高温氧化性能(空气中大于 1800 ℃),抗高速气流和离子的冲蚀能力较强,并且在 1000 ℃以上具有金属的塑性,成为了外涂层的首选材料之一^[11-13]。然而,目前的涂层制备要么在高温下进行(例如:固相渗透法、等离子喷涂法等)要么需要较高的后处理温度(例如:料浆涂刷等),由于二硅化钼热膨胀系数(8.0×10⁻⁶ K⁻¹)和碳化硅热膨胀系数(4.3×10⁻⁶ K⁻¹)的较大差异极易导致涂层在制备过程中产生裂纹,大大降低了涂层的氧化保护能力。并且高温的制备环境或者较高的热处理温度会在一定程度上损伤 C/C 复合材料,降低材料的力学性能。因此,尚未见国内外关于没有经过晶须、颗粒等增韧的高性能的纯二硅化钼抗氧化外涂层的报道。

水热电泳沉积法成功克服了现有技术的缺点,是一种在较低温度下制备致密涂层的新技术。采用该方法已经在 SiC-C/C 材料表面成功制备了硅酸钇^[14]、磷酸铝^[15]、SiC_n^[16]等外涂层,并显示出了优良的抗氧化性能。因此,本研究尝试以微米级二硅化钼为原料,应用水热电泳沉积技术在采用包埋法预先

制备了 SiC 内涂层的 C/C 复合材料表面制备纯 MoSi₂ 外涂层,并研究了水热温度对水热电泳沉积制备 MoSi₂ 外涂层结构及性能的影响。

1 实验部分

1.1 复合涂层试样的制备

将密度约 1.7 g·cm⁻³ 的二维碳/碳(2D-C/C)复合材料切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的样品。其中 2D-C/C 复合材料采用等温化学气相浸渗法(ICVI)制备^[17]。采用 46.2±1.5 μm(320 目)砂纸将样品磨去棱角并用 21.8±1 μm(800 目)砂纸抛光后,用无水乙醇清洗干净,然后于烘箱内 80 ℃下烘干备用。SiC 内涂层采用固渗法制备。包埋粉料组成(质量分数)为:65%~75% Si 粉(-300 目,<48 μm),10%~20% C 粉(-325 目,<44 μm)和 5%~9% Al₂O₃ 粉(-325 目,<44 μm);按上述比例混合均匀后备用。将预处理后的 C/C 样品放入石墨坩埚,并分别埋入上述粉料中,将石墨坩埚放入石墨作加热体的立式真空炉中。将炉温从室温升至 2000 ℃,保温 2 h,制得 SiC 内涂层。MoSi₂ 外涂层的制备采用水热电泳沉积法。首先,称取 6 g 球磨后粒度约为 1~5 μm 的二硅化钼粉体,将其加入 150 mL 异丙醇溶液中,再超声震荡 20 min 使其悬浮均匀后磁力搅拌 12 h;再将 0.1 g 的碘单质加入到上述悬浮液中,超声震荡 20 min 后磁力搅拌 12 h,制得均匀稳定的二硅化钼悬浮液。将配制好的悬浮液倒入自制的水热电泳沉积反应釜^[18]中,将预先制备好的 SiC-C/C 基体固定于阴极上,密封反应釜,在电炉内加热到 80~120 ℃后并在该温度下保温 60 min 使其受热均匀;接通电源,电压控制在 210 V 下,水热电泳沉积 15 min 后切断电源、关闭电炉;待水热釜冷却后取出试样,置于 50 ℃烘箱中干燥 4 h 后即可得到均匀涂覆的 MoSi₂/SiC-C/C 试样。

1.2 试样的表征及性能测试

采用日本理学 Rigaku D/MAX2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层表面的晶相组成,其实验条件为 Cu 靶 Kα 线 λ=0.154 18 nm,石墨晶体单色器,管电压 40 kV,管电流 40 mA,狭缝 D_s=1。采用日本 JEOL 公司的 JSM-6390A 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂层试样的表面及断面显微结构,其中加速电压为 30 kV,最高放大倍数 300 000。在 1500 ℃和 1630 ℃的静态空气气氛下对涂层试样进行恒温抗氧化性能测试。在测试过程中定期从恒温管式高温电炉中取出试样冷却后,采用误差为±0.1 mg

的分析天平对试样称重,记为 m 。涂层试样的氧化失重百分率 WL 的计算如 Eq1:

$$WL = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 m_0 为涂层试样的初始重量,根据以上数据与氧化时间的关系绘制恒温氧化失重曲线,分析涂层试样的恒温氧化行为。

2 结果与讨论

2.1 SiC 内涂层的相组成及显微结构分析

图 1 是固相渗透法制备 SiC 内涂层的 XRD 图和扫描电镜照片。从图 1(a)中可以看出,固渗法制备的 SiC 内涂层由 Si、 α -SiC 和 β -SiC 三相组成,其中以 β -SiC 为主要晶型。从 SiC 内涂层的表面扫描电镜图(图 1(b))可以看出,涂层表面存在明显的微裂纹,这是由于 SiC 与 C/C 基体之间存在热膨胀系数的差异在高温制备过程中产生的。这为氧气与碳基体接触并发生反应提供了快速通道,使得 SiC 涂层不能对 C/C 复合材料提供长时间的有效保护。

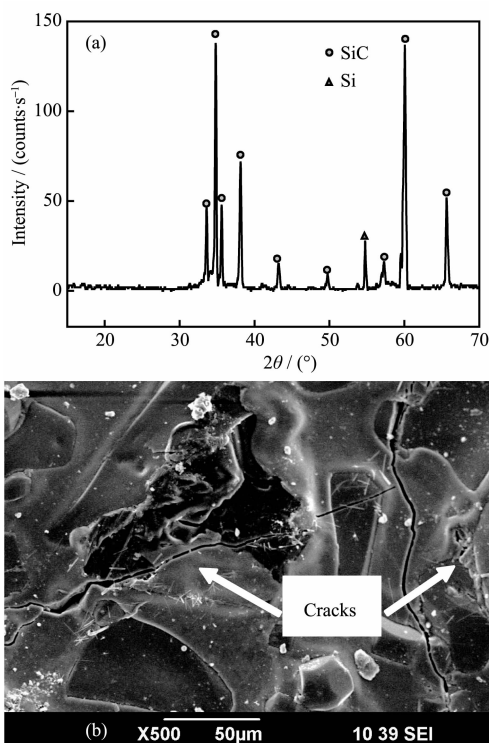


图 1 固渗法制备 SiC 内涂层的 XRD 图(a)和 SEM 照片(b)

Fig.1 XRD pattern (a) and SEM image (b) of the pack cementation SiC bonding layer

2.2 MoSi₂ 粉体的相组成及显微结构分析

试验用的 MoSi₂ 粉体是以乙醇为介质经快速磨机间歇研磨累计 20 h 后所得到的,研磨后粉体的

XRD 分析(图 2(a))表明,粉体由纯的 MoSi₂ 相组成,说明在研磨过程中 MoSi₂ 粉体并没有被氧化。球磨后 MoSi₂ 粉体的扫描电镜照片(图 2(b))显示,MoSi₂ 粉体为颗粒状,尺寸分布在 1~5 μm 的微米级范围内。

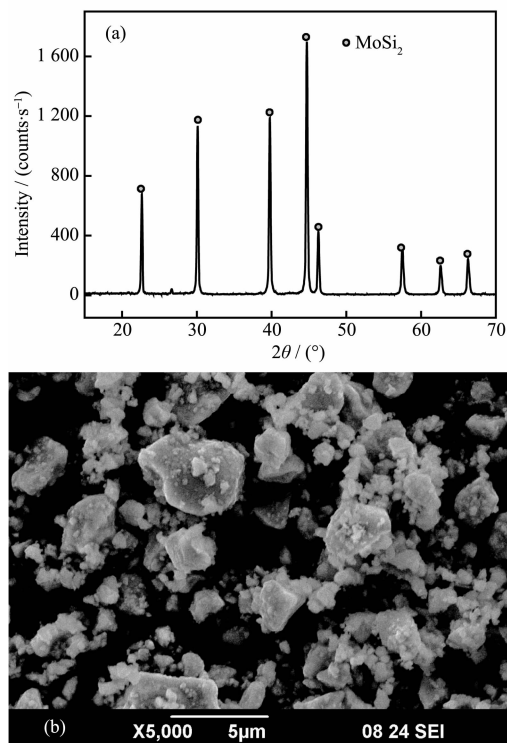


图 2 MoSi₂ 粉体的 XRD 图 (a)和 SEM 照片(b)

Fig.2 XRD pattern (a) and SEM image (b) of the MoSi₂ powders

2.3 MoSi₂ 外涂层的相组成分析

图 3 是不同水热温度下水热电泳沉积制备 MoSi₂ 外涂层的 XRD 图。从图中可以看出,外涂层主

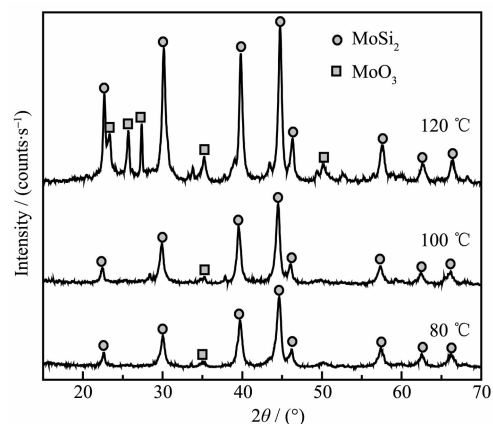


图 3 不同水热温度下水电泳沉积法制备 MoSi₂ 外涂层的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the MoSi₂ coatings prepared at different temperatures by hydrothermal electrophoretic deposition

要由 MoSi₂ 相组成,并且与 MoSi₂ 粉体的 XRD 图(图 2(a))相比,MoSi₂ 相的结晶取向没有发生变化。显然,随着水热温度的升高,涂层中 MoSi₂ 的衍射峰逐渐增强,这说明水热温度越高 MoSi₂ 的结晶程度越好。但是随着水热温度的升高 MoO₃ 的衍射峰也随之增强,特别是在 120 °C 下制备的外涂层的 XRD 图中存在大量的 MoO₃ 相,这可能是由于在高温高压的水热环境下涂层中的 MoSi₂ 被部分氧化造成的。

2.4 MoSi₂/SiC 复合涂层试样显微结构分析

图 4 是不同水热温度下在 SiC-C/C 基体表面水热电泳沉积 MoSi₂ 外涂层的表面 SEM 照片。显然,沉积外涂层后,SiC 内涂层表面的微裂纹已被 MoSi₂ 颗粒有效填补。当水热温度在 80 °C 下制备的外涂层中 MoSi₂ 颗粒间结合疏松,涂层表面存在孔洞(1~5 μm)等缺陷;当水热温度升高到 100 °C 时制备的外涂层表面的孔洞明显减少,涂层的致密度也有所提高;当水热温度升高到 120 °C 时制备的外涂表面已没有明显的孔洞存在,但是涂层中出现少量白色烧结物和微裂纹。结合外涂层的 XRD(图 3)分析,白色烧结物可能是 MoO₃。微裂纹的产生可能是由于

涂层沉积过厚其间出现内应力所致。结合试样的断面显微结构(图 4),可以看出这些微裂纹是非贯穿性的,这对涂层的抗氧化性能影响不大。随着水热温度的升高 MoSi₂ 外涂层的致密程度的提高是由于温度升高导致了反应釜内压力的提高,从而使 MoSi₂ 颗粒更容易扩散到涂层的孔隙中而形成更为致密的涂层导致的。同时较高的温度容易引起沉积过程中的放电烧结现象,从而促进外涂层的致密化。

图 5 是在不同水热温度下水热电泳沉积的复合涂层试样的断面显微结构照片。从图可知,采用固渗法制备的 SiC 内涂层不连续,存在贯穿性的裂纹(图 5(b)),并且厚度不均匀,约为 100 μm。水热温度在 80 °C 下所沉积的外涂层结构松散,MoSi₂ 外涂层与 SiC-C/C 基体间存在连续性裂纹,外涂层几乎与 SiC-C/C 基体全部剥离。当温度升高到 100 °C 后所制备的外涂层与 SiC-C/C 基体结合性明显提高,内外涂层间的裂纹明显变窄,MoSi₂ 外涂层只存在部分剥落和脱离现象。并且图中亦可以明显看出,外涂层中的部分 MoSi₂ 颗粒沉积渗透到了 SiC 内涂层的贯穿性裂纹当中,使得 SiC 涂层的缺陷得到了

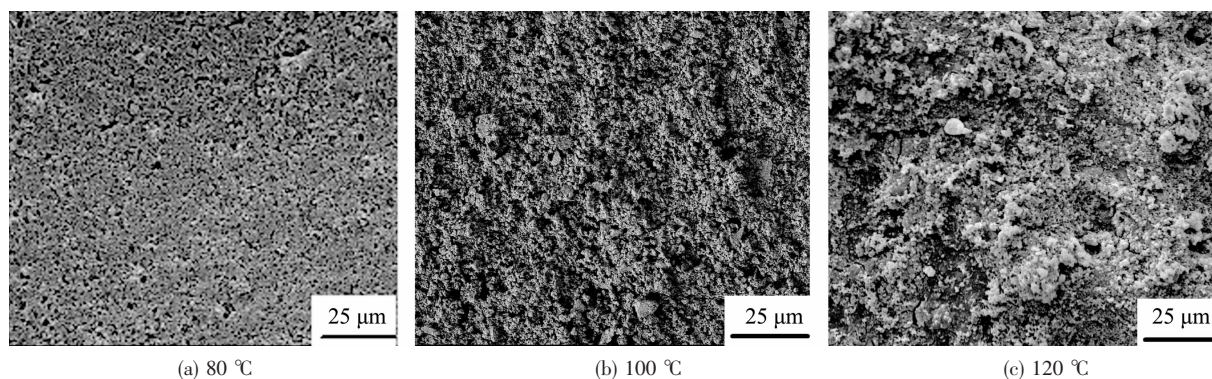


图 4 不同水热温度下沉积 MoSi₂ 外涂层的表面 SEM 照片

Fig.4 Surface SEM images of the MoSi₂ outer coatings deposited at different hydrothermal temperatures

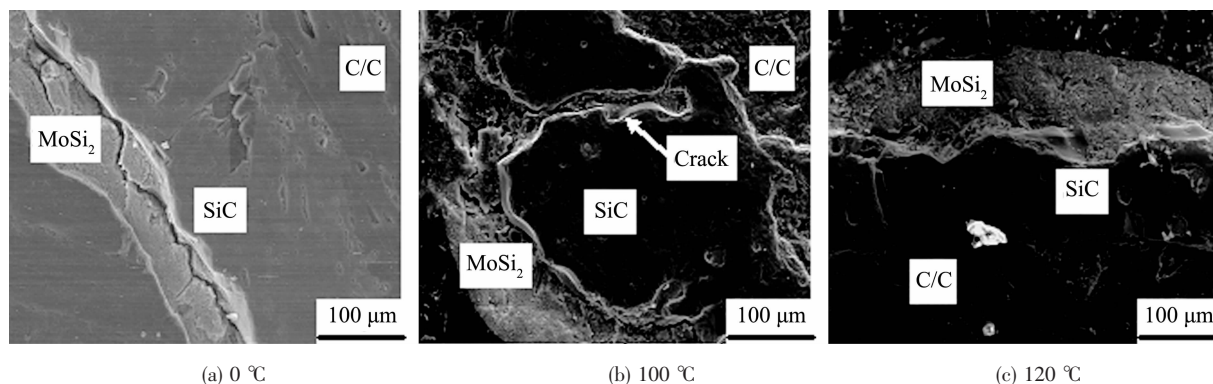


图 5 不同水热温度下沉积 MoSi₂/SiC 涂层 C/C 试样的断面 SEM 照片

Fig.5 Cross-section SEM images of the MoSi₂/SiC coatings on C/C composites deposited at different hydrothermal temperatures

一定的填封,这对提高复合涂层的抗氧化能力是有益的,同时也是沉积外涂层后复合涂层的氧化保护能力明显改善(图 6)的原因之一。随着水热温度的升高,外涂层的厚度和致密程度均有所增加,在 80、100 和 120 °C 下制备的外涂层的厚度分别为 60、90 和 100 μm 左右。当温度升高到 120 °C 时所制备的外涂层中无孔隙和贯穿性裂纹等缺陷存在(图 5(c)),内外涂层之间结合紧密,无开裂及剥离等现象,这与涂层表面的显微结构分析(图 4)是一致的。由于水热电泳沉积的沉积速率是由固体颗粒的扩散速率决定的,水热温度的升高增加了水热釜中悬浮介质的活性,加速了悬浮液中 MoSi_2 带电颗粒在电场力作用下的扩散迁移速率,因此外涂层的厚度有所增加。同时,温度的升高会导致反应釜内压力的增高,这使得所制备复合涂层的致密性和结合性均有所提高。

2.5 涂层试样抗氧化性能及失效机理分析

图 6 是固相渗透法制备 SiC -C/C 涂层试样和不同水热温度下电泳沉积 MoSi_2/SiC -C/C 复合涂层试样在 1500 °C 下的恒温静态氧化曲线。从图 6 中可以看出,固渗法制备的 SiC -C/C 涂层试样在 1500 °C 下氧化 42 h 后氧化失重百分率高达 2.05%,试样失效。这说明本实验制备的单一 SiC 涂层不能对 C/C 复合材料进行长时间的有效保护。而沉积了 MoSi_2 外涂层的复合涂层对 C/C 复合材料的高温氧化保护能力明显提高。并且从图中可以看出,随着水热温度的升高,所沉积的 MoSi_2 复合涂层的氧化保护能力逐渐增强,这和复合涂层的显微结构分析是一

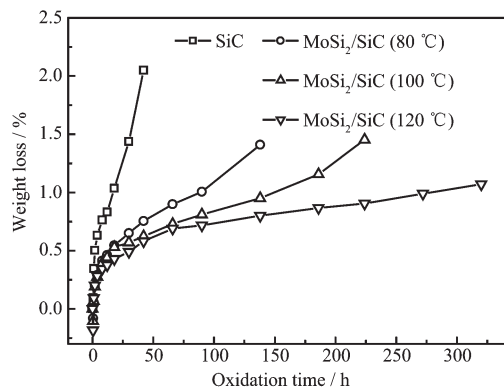


图 6 SiC -C/C 试样和不同水热温度下沉积 MoSi_2/SiC -C/C 试样在 1500 °C 下空气中的静态氧化曲线

Fig.6 Isothermal oxidation curves of SiC and MoSi_2/SiC (deposited at different hydrothermal temperatures) coated C/C composites in air at 1500 °C

致的。在较低水热温度下沉积的外涂层与基体间存在剥离现象,涂层间的结合性差,是造成复合涂层氧化保护能力弱的主要原因。当水热温度达到 120 °C 时,所沉积的复合涂层试样表现出优异的抗氧化性能,在 1500 °C 下氧化 320 h 后失重百分率仅为 1.07%。

研究表明^[18],当 Si 基涂层形成了完整的 SiO_2 保护膜后,材料进入稳态氧化质量损失阶段,此时涂层的防氧化主要由以下几个过程决定:

(a) 氧经最外面的 SiO_2 薄层扩散并向 $\text{SiO}_2/\text{硅化物}$ 物界面迁移;

(b) 氧通过涂层晶界或缺陷向涂层/基材界面快速迁移;

(c) 在 $\text{SiO}_2/\text{硅化物}$ 界面处氧与硅化物反应;

(d) 在涂层/基材界面处氧与碳发生氧化反应。

基于以上理论,有 MoSi_2/SiC 涂层的 C/C 复合材料的氧化将受以上步骤中反应速率最慢的过程所控制。当受过程(a)控制时,氧在 SiO_2 膜层中的扩散速度决定了 C/C 复合材料的氧化质量损失速率,由于氧在 SiO_2 玻璃层中的扩散系数极小(1200 °C 时为 $1.4 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),可使涂层获得最有效的防氧化效果,材料达到最小氧化速率。如果受过程(b)控制,由于氧在晶界和缺陷处的扩散系数显著地大于在晶格内的扩散系数,使氧向基材的扩散通量增大,材料的氧化质量损失速率加快,但由于该过程受控于氧在缺陷处的扩散速率,因此涂层仍然具有一定的氧化防护作用。由于过程(c)的反应是氧化质量增加过程,显然该过程在材料的稳态氧化(即质量损失)阶段并不起主要作用。如果材料的氧化受碳的氧化反应控制时,即过程(d),氧在涂层中的迁移速率不影响整个反应过程的速率,氧在其传输通道中的浓度分布是均匀的,此时涂层对 C/C 复合材料的氧化不具有保护作用。

从图 6 中可发现,涂层试样的氧化可分为 3 个阶段。第一阶段为 1 h 内的初始氧化阶段。在此阶段内,涂层试样的重量变化剧烈,复合涂层试样先经历了一个迅速的增重过程(0~30 min),随后涂层试样迅速失重,可见外涂层中的 MoSi_2 与空气中的氧气反应生成 Mo_5Si_3 是造成复合涂层试样在氧化初期质量增加的主要原因。然而随后 MoSi_2 和 Mo_5Si_3 完全氧化生成的 MoO_3 在高温下迅速挥发,造成了涂层试样的迅速失重。因此经过以上反应(反应 2~4)^[19],涂层中生成了大量的 SiO_2 玻璃。此后涂层试样

进入了相对氧化失重的第二阶段——稳定氧化阶段(在 1~90 h)。在此阶段,涂层试样的氧化失重随时间基本保持抛物线规律,这说明在此阶段随着 SiO₂ 玻璃膜的逐渐形成,其对涂层中的缺陷进行了有效的愈合,这阶段涂层试样的氧化应受过程(a)所控制,氧在 SiO₂ 膜层中的扩散速度决定了 C/C 复合材料的氧化质量损失速率,可使涂层获得最有效的抗氧化效果。随着氧化时间的继续延长(90 h 以后),涂层氧化进入第三阶段。涂层试样的失重随时间呈直线规律缓慢增加,这可能是由于 SiO₂ 膜和 SiC 界面上形成的气态 CO、CO₂ 和 SiO(反应 5~6)大于大气压力,导致这些气体通过玻璃层逸出,在表面破裂而形成微孔等缺陷(如图 7a 所示)所致的;又加之 SiO₂ 玻璃粘度较大,高温流动性差,在短时间内很难使这些孔洞愈合。随时间延长, SiO₂ 的缓慢挥发,导致孔隙数量进一步增加,涂层的自愈合能力逐渐下降,这时,涂层试样的氧化受过程(b)所控制。氧气通过涂层晶界或缺陷向涂层/基材界面快速迁移使得 C/C 复合材料氧化,在此阶段涂层的氧化保护能力有所下降,但是涂层试样的氧化失重速率仍然能够维持在一个较低的水平,可见,复合涂层经过 320 h 1500 °C 下的静态氧化后仍然具有氧化保护能力。

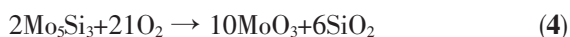
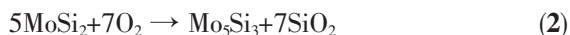
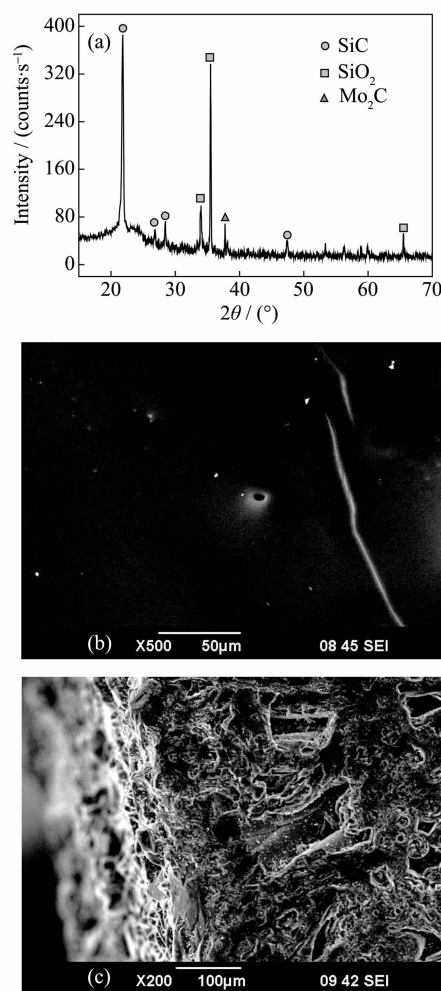


图 7 是复合涂层试样在 1500 °C 下氧化 320 h 后的 XRD 图及显微结构照片。氧化后涂层表面的 XRD 分析(图 7(a))显示,涂层中主要有 SiC 和 SiO₂ 的衍射峰,在 2θ 角在 20°~30° 之间出现了 SiO₂ 的特征非晶包,并且图中没有出现 MoSi₂ 的特征峰。说明外涂层中的 MoSi₂ 已经氧化完全,涂层中生成了 SiO₂ 玻璃层。SiC 尖锐衍射峰的出现可能是由于经过长时间的高温氧化, SiO₂ 膜层变薄致使 SiC 内涂层裸露造成的。并且可能有少量 MoSi₂ 和内涂层中的 SiC 在高温下发生了固溶反应,生成了微量的 Mo₂C,使涂层表面出现了 Mo₂C 的衍射峰。从氧化后涂层试样的表面显微结构分析(图 7(b))可以看出,涂层表面形成了致密均匀的氧化物玻璃膜层。由气

体(反应 5~8)逸出形成的表面孔洞已经基本愈合。涂层试样的断面显微结构(图 7(c))显示,经过长时间氧化后内外涂层已经无明显界限,涂层变薄,厚度约为 50 μm。在内涂层与 C/C 基体结合的界面处基体已经部分被氧化。但是涂层完整致密与 C/C 基体结合良好,涂层中无贯穿性裂纹或孔洞等缺陷,没有出现剥落等易导致涂层迅速失效的现象。因此,复合涂层在 1500 °C 下经过 320 h 的静态氧化后仍然具有氧化保护能力。这与涂层试样的静态恒温氧化曲线分析是一致的。此外,涂层试样在此次抗氧化性能测试中经受了 17 次从 1500 °C 到室温再从室温到 1500 °C 的热震,从图 7 可以看出涂层完整,没有出现剥落及开裂等现象,说明制备的复合涂层在 1500 °C 下还具有优异的抗热震性能。



(a) XRD pattern, (b) Surface SEM image, (c) Cross-section SEM image

图 7 MoSi₂/SiC-C/C 试样在 1500 °C 下空气中氧化 320 h 后的 XRD 图和 SEM 照片

Fig.7 XRD pattern and SEM images of the MoSi₂/SiC coated C/C sample after oxidation at 1500 °C for 320 h

图 8 是 MoSi_2/SiC 涂层试样在 $1630\text{ }^\circ\text{C}$ 下的等温氧化失重曲线。从图中可看出,在 $1630\text{ }^\circ\text{C}$ 下复合涂层试样氧化的前 3 个阶段(0~64 h)和图 6 中复合涂层在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的氧化行为类似。但是 64 h 后,涂层试样迅速失重,氧化失重速率明显增加,这说明涂层中出现了不可愈合的缺陷。经过 88 h 的氧化

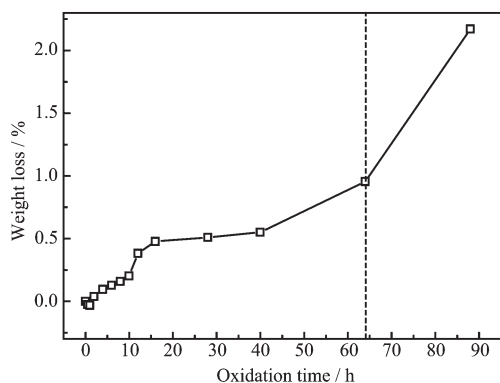
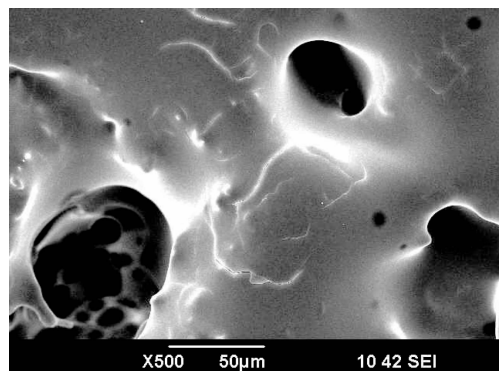
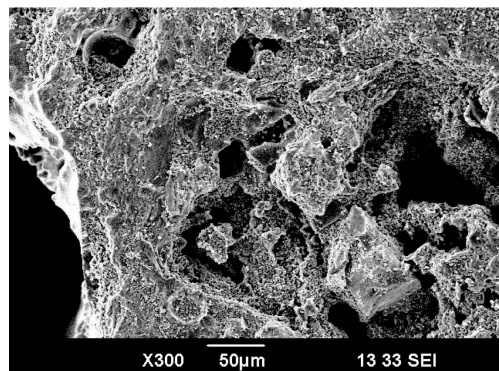


图 8 MoSi_2/SiC -C/C 试样在 $1630\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气中的静态氧化曲线

Fig.8 Isothermal oxidation curve of MoSi_2/SiC coated C/C composites in air at $1630\text{ }^\circ\text{C}$



(a) Surface



(b) Cross-section

图 9 MoSi_2/SiC -C/C 试样在 $1630\text{ }^\circ\text{C}$ 下空气中氧化 88 h 后的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of the MoSi_2/SiC coated C/C sample after oxidation at $1630\text{ }^\circ\text{C}$ for 88 h

后试样的失重百分率高达 2.17%,涂层失效。从图 9 (a) 中可以发现涂层中出现了不可愈合的孔洞等缺陷,氧气通过这些缺陷迅速进攻基体并与基体发生反应。从氧化后涂层的断面显微结构照片可以看出,与涂层结合处的 C/C 已经被氧化,形成了较大的氧化空洞,这说明涂层试样的氧化首先发生在内涂层与 C/C 基体的界面处。

参考文献:

- [1] Buckley J D. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1988**,**67**(2):364-368
- [2] LI He-Jun(李贺军), XUE Hui(薛晖), FU Qian-Gang(付前刚), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2010**,**25**(4):337-343
- [3] Westwood M E, Webster J D, Day R F, et al. *J. Mater. Sci.*, **1996**,**31**(6):1389-1397
- [4] HUANG Jian-Feng(黄剑锋), LI He-Jun(李贺军), XIONG Xin-Bo(熊信柏), et al. *New Carbon Mater.*(*Xinxing Tan Cailiao*), **2005**,**20**(4):373-379
- [5] SHEN Xue-Tao(沈学涛), LI Ke-Zhi(李克智), LI He-Jun(李贺军), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(*Wuji Cailiao Xuebao*), **2009**,**24**(5):943-947
- [6] Huang J F, Li H J, Zeng X R, et al. *Ceram. Int.*, **2007**,**33**(5): 887-890
- [7] Huang J F, Zeng X R, Li H J, et al. *Carbon*, **2003**,**41**(14): 2825-2829
- [8] FU Qian-Gang(付钱刚), LI He-Jun(李贺军), LI Ke-Zhi(李克智), et al. *Acta Metallurgica Sinica*(*Jinshu Xuebao*), **2009**, **45**(4):503-506
- [9] Fu Q G, Li H J, Wang Y J, et al. *Corros. Sci.*, **2009**,**51**:2450-2454
- [10] Li H J, F T, Fu Q G, et al. *Carbon*, **2010**,**44**:1636-1642
- [11] Vasudevan A K, Petrovic J J. *Mater. Sic. Eng. A*, **1992**,**155**: 1-17
- [12] Fang H T, Yin Z D, Zhu J C, et al. *Carbon*, **2001**,**39**(13): 2035-2038
- [13] Park S J, Seo M K. *Carbon*, **2001**,**39**(8):1229-1232
- [14] Huang J F, Zhang Y T, Zeng X R, et al. *Mater. Techno.*, **2007**,**22**(2):85-87
- [15] Yang W D, Huang J F, Cao L Y, et al. *Key Eng. Mater.*, **2010**,**434-435**:492-495
- [16] Huang J F, Liu M, Wang B, et al. *Carbon*, **2009**,**47**(4):1189-1201
- [17] HE Yong-Gang(和永岗), LI Ke-Zhi(李克智), LI He-Jun(李贺军), et al. *Chin. J. Mater. Res.*(*Cailiao Yanjiu Xuebao*), **2009**, **32**(2):138-142
- [18] XUE Rong-Zeng(曾燮榕), HE Jun-Li(李贺军), YANG Zheng(杨峥), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(*Guisuanyan Xubao*), **1999**, **27**(1):8-15
- [19] XUE Rong-Zeng(曾燮榕), YANG Zheng(杨峥), HE Jun-Li(李贺军), et al. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica* (*Hangkong Xubao*), **1997**,**18**(4):427-431