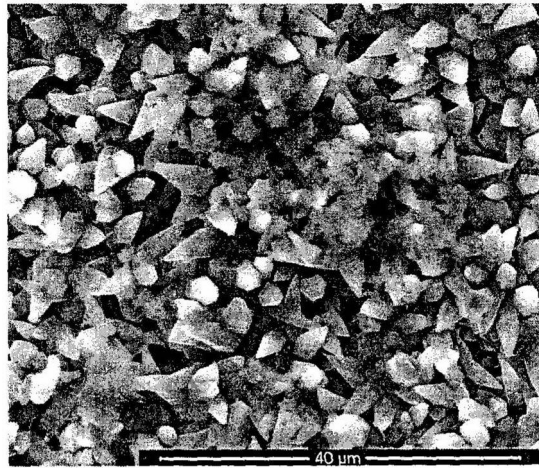


[0001] 本发明提出了一种耐烧蚀、抗热震纤维增强陶瓷基复合材料上的高温抗氧化涂层,其特征在于,该涂层是在纤维增强陶瓷基复合材料基底表面通过CVI工艺形成CVI-SiC增强层后再采用CVD工艺形成的SiC涂层;或在采用前述SiC涂层作为过渡层的基础上采用CVD工艺交替沉积MC或MB₂中的一种或两种超高温陶瓷层和SiC层所形成的(MC/SiC)_n或(MB₂/SiC)_n或(MC/MB₂/SiC)_n多层超高温抗氧化涂层,1≤n≤100,多层超高温抗氧化涂层中SiC层表面通过CVD工艺原位生长形成SiC纳米线和/或SiC晶须。此外,本发明还提出了该高温抗氧化涂层的制备方法。本发明可广泛应用于热结构件表面耐烧蚀、抗热震高温抗氧化涂层制备。



1. 一种纤维增强陶瓷基复合材料耐烧蚀、抗热震高温抗氧化涂层的制备方法,其特征 在于,在纤维增强陶瓷基复合材料基底表面通过CVI工艺形成CVI-SiC增强层后再采用CVD 工艺形成的SiC涂层作为过渡层,在过渡层的基础上采用CVD工艺交替沉积MC或MB₂中的一 种或两种超高温陶瓷层和SiC涂层形成(MC/SiC)_n或(MB₂/SiC)_n或(MC/MB₂/SiC)_n多层超高温 抗氧化涂层,其中,在SiC涂层和超高温陶瓷层之间通过CVD工艺原位生长形成SiC纳米线 和/或SiC晶须,所述MC超高温陶瓷为HfC、ZrC或TaC,MB₂超高温陶瓷为HfB₂或ZrB₂, $1 \leq n \leq 100$;其制备方法包括如下步骤:

(1)制备CVI-SiC增强层后,再采用CVD工艺制备SiC涂层作为过渡层;

(2)利用CVD在步骤(1)制得的SiC涂层作为过渡层的基础上制备SiC纳米线和/或SiC晶 须作为增强相;

(3)在步骤(2)制得增强相的基础上,进行CVD工艺制备MC和/或MB₂超高温陶瓷层;

(4)在步骤(3)制得超高温陶瓷层的基础上,重复进行CVD工艺制备SiC涂层、SiC纳米线 和/或SiC晶须及MC和/或MB₂超高温陶瓷层获得多层超高温抗氧化涂层,重复次数n为, $1 \leq n \leq 100$;

所述的制备CVI-SiC增强层所采用的工艺参数为:沉积温度为800-1100℃,沉积压强为 0.5-3kPa,气体组成为Ar、H₂和三氯甲基硅烷三者的混合物或H₂和三氯甲基硅烷二者的混合 物,H₂和三氯甲基硅烷的摩尔比为2-15;

所述的步骤(1)和步骤(4)中CVD工艺制备SiC涂层的工艺参数为:沉积温度为1050- 1400℃,沉积压强为1.5-30kPa,气体组成为Ar、H₂和三氯甲基硅烷三者的混合物或H₂和三氯 甲基硅烷二者的混合物,H₂和三氯甲基硅烷的摩尔比为5-30;

所述的步骤(2)和(4)中CVD工艺制备SiC晶须的工艺参数为:沉积温度为1100-1400℃, 沉积压强为0.5-3kPa,气体组成为Ar、H₂和三氯甲基硅烷三者的混合物或H₂和三氯甲基硅烷 二者的混合物,H₂和三氯甲基硅烷的摩尔比为5-50;

所述的步骤(2)和(4)中CVD工艺制备SiC纳米线的工艺参数为:沉积温度为1100-1400 ℃,沉积压强为0.5-3kPa,气体组成为Ar、H₂和三氯甲基硅烷三者的混合物或H₂和三氯甲基 硅烷二者的混合物,所述H₂和三氯甲基硅烷的摩尔比为30-100;

所述的步骤(3)和(4)中的CVD工艺制备MC超高温陶瓷层的工艺参数为:沉积温度为900 ~1600℃,沉积压强低于30kPa,气体组成为Ar、H₂、C_xH_y和MC_{1z}四者的混合物,或H₂、C_xH_y和 MC_{1z}三者的混合物,所述反应气体中碳元素和金属M元素摩尔比为0.3~3;

所述的步骤(3)和(4)中的CVD工艺制备MB₂超高温陶瓷层的工艺参数为:沉积温度为600 ~1600℃,沉积压强低于30kPa,气体组成为Ar、H₂、BCl₃和MC_{1z}四者的混合物,或H₂、BCl₃和 MC_{1z}三者的混合物,所述BCl₃与MC_{1z}的摩尔比为0.3~3。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的步骤(1)和步骤(4)中CVD工艺制备 SiC涂层的沉积温度为1100-1300℃,沉积压强为5-15kPa。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的步骤(3)和(4)反应气体中碳元素和 金属M元素摩尔比为0.5~2。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的步骤(3)和(4)中BCl₃与MC_{1z}的摩尔 比为0.5~2。

纤维增强陶瓷基复合材料耐烧蚀、抗热震高温抗氧化涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料领域,具体涉及一种纤维增强陶瓷基复合材料耐烧蚀、抗热震高温抗氧化涂层;此外,本发明还涉及其制备方法。

背景技术

[0002] 纤维增强陶瓷基复合材料(包括C/C复合材料)由于具有低密度、高强度以及良好的高温稳定性,是一种很有前途的高温热结构材料,在航空航天等领域中有着广泛的应用前景。但是在氧化性气氛中,碳纤维在高于400℃就开始氧化,从而导致复合材料性能降低,甚至失效。同时,在温度高于1650℃的氧化性气氛中使用时,SiC基体的氧化由被动氧化转化为主动氧化将加速陶瓷基复合材料失效。在复合材料表面施加高温抗氧化涂层是一种有效增强复合材料抗氧化性能的途径。

[0003] 通过化学气相沉积或其他方式在复合材料表面制备SiC涂层是一种有效提高复合材料高温抗氧化性能的方法。但是SiC涂层和复合材料之间热膨胀系数的差异影响了涂层的抗热震性能,SiC涂层有可能在热应力作用下产生剥落,不能有效保护复合材料基材。为了提高复合材料在1650℃以上的高温抗氧化性和耐烧蚀性,将过渡金属碳化物(如ZrC、HfC、TaC)或硼化物(如ZrB₂、HfB₂)引入涂层组分是一种有效的途径。美国专利US5154970公开了一种适用温度比SiC涂层高约450℃的超高温涂层,该涂层由MC(M=Hf或Zr)与SiC交替形成周期性结构(MC/SiC)_n(n≥1)多层涂层。但是该涂层与复合材料基材同样存在热膨胀系数失配的问题,并且涂层内部MC与SiC之间也存在热膨胀系数失配的问题。涂层与基材以及涂层内部不同部分之间的热膨胀系数失配都容易导致涂层在热应力作用下发生剥落、分层。

[0004] 通过改变复合材料表面SiC形态,是一种有效改善SiC涂层与复合材料结合强度和抗热震性的手段。

发明内容

[0005] 为了克服现有的改善涂层与复合材料基材结合强度、提高涂层抗热震性方法的缺点和克服现有技术制备的多层涂层的缺点,本发明提出一种纤维增强陶瓷基复合材料表面耐烧蚀、抗热震高温抗氧化涂层,并提供该涂层的制备方法。

[0006] 为了解决本发明的技术问题,本发明提供的纤维增强陶瓷基复合材料耐烧蚀、抗热震高温抗氧化涂层是通过CVI工艺形成CVI-SiC增强层后采用CVD工艺形成的SiC涂层;或在通过CVI工艺形成CVI-SiC增强层后采用CVD工艺形成的SiC涂层作为过渡层的基础上采用CVD工艺交替沉积MC或MB₂中的一种或两种超高温陶瓷层和SiC层所形成的(MC/SiC)_n或(MB₂/SiC)_n或(MC/MB₂/SiC)_n多层超高温抗氧化涂层,其中,在SiC涂层和超高温陶瓷层之间通过CVD工艺原位生长形成SiC纳米线和/或SiC晶须,所述MC超高温陶瓷为HfC、ZrC或TaC,MB₂超高温陶瓷为HfB₂或ZrB₂,1≤n≤100。

[0007] 优选地,本发明上述的纤维增强陶瓷基复合材料耐烧蚀、抗热震高温抗氧化涂层中,纤维增强陶瓷基复合材料为C/C复合材料、C/SiC复合材料、SiC/SiC复合材料或采用超高温陶瓷对前述复合材料进行基体改性后获得的纤维增强超高温陶瓷基复合材料。

[0008] SiC纳米线和/或SiC晶须钉扎于 $(MC/SiC)_n$ 或 $(MB_2/SiC)_n$ 或 $(MC/MB_2/SiC)_n$ 多层超高温抗氧化涂层的SiC层和超高温陶瓷层之间,提高层间结合强度;SiC纳米线和/或SiC晶须在 $(MC/SiC)_n$ 或 $(MB_2/SiC)_n$ 或 $(MC/MB_2/SiC)_n$ 多层超高温抗氧化涂层中在SiC层和超高温陶瓷层之间形成过渡结构,缓解SiC层和超高温陶瓷层间由于热膨胀系数失配,减小热应力。

[0009] 本发明所述的纤维增强陶瓷基复合材料耐烧蚀、抗热震高温抗氧化涂层的制备方法包括如下两种方案:

[0010] 方案一,制备CVI-SiC增强层后,再采用CVD工艺制备SiC层;

[0011] 方案二,包括如下步骤:

[0012] (1)制备CVI-SiC增强层后,再采用CVD工艺制备SiC层作为过渡层;

[0013] (2)利用CVD在步骤(1)制得的SiC涂层作为过渡层的基础上制备SiC纳米线和/或SiC晶须作为增强相;

[0014] (3)在步骤(2)制得增强相的基础上,采用CVD工艺制备MC和/或 MB_2 超高温陶瓷层;

[0015] (4)在步骤(3)制得超高温陶瓷层的基础上,重复进行CVD工艺制备SiC层、SiC纳米线和/或SiC晶须及MC和/或 MB_2 超高温陶瓷层获得多层超高温抗氧化涂层。

[0016] 优选地,前述制备方法中,方案一或方案二中步骤(1)所述的制备CVI-SiC增强层所采用的工艺参数为:沉积温度为800-1100℃,沉积压强为0.5-3KPa,气体组成为Ar、 H_2 和三氯甲基硅烷(MTS)三者的混合物或 H_2 和MTS二者的混合物, H_2 和MTS的摩尔比为2-15。

[0017] 优选地,前述制备方法中,方案一或方案二中步骤(1)和步骤(4)中CVD工艺制备SiC层的工艺参数为:沉积温度为1050-1400℃,优选1100-1300℃,沉积压强为1.5-30KPa,优选5-15KPa,气体组成为Ar、 H_2 和MTS三者的混合物或 H_2 和MTS二者的混合物, H_2 和MTS的摩尔比为5-30。

[0018] 优选地,前述制备方法中,方案二中步骤(2)和(4)中CVD工艺制备SiC晶须的工艺参数为:沉积温度为1100-1400℃,沉积压强为0.5-3KPa,气体组成为Ar、 H_2 和MTS三者的混合物或 H_2 和MTS二者的混合物,所述 H_2 和MTS的摩尔比为5-50。

[0019] 优选地,前述制备方法中,方案二中步骤(2)和(4)中CVD工艺制备SiC纳米线的工艺参数为:沉积温度为1100-1400℃,沉积压强为0.5-3KPa,气体组成为Ar、 H_2 和MTS三者的混合物或 H_2 和MTS二者的混合物,所述 H_2 和MTS的摩尔比为30-100。

[0020] 优选地,前述制备方法中,方案二中步骤(3)和(4)中所述的CVD工艺制备MC超高温陶瓷层的工艺参数为:沉积温度为900~1600℃,沉积压强低于30kPa,气体组成为Ar、 H_2 、 C_xH_y 和 $MC1_z$ 四者的混合物,或 H_2 、 C_xH_y 和 $MC1_z$ 三者的混合物,所述反应气体中C碳元素和金属M元素摩尔比为0.3~3,优选0.5~2。

[0021] 优选地,前述制备方法中,方案二中步骤(3)和(4)中所述的CVD工艺制备 MB_2 超高温陶瓷层的工艺参数为:沉积温度为750~1600℃,沉积压强低于30kPa,气体组成为Ar、 H_2 、 $BC1_3$ 和 $MC1_4$ 四者的混合物,或 H_2 、 $BC1_3$ 和 $MC1_z$ 三者的混合物,所述 $BC1_3$ 与 $MC1_z$ 的摩尔比为0.3~3,优选0.5~2。

[0022] 本发明前述制备方法中,方案二中步骤(3)和步骤(4)中的化学气相沉积制备超高

温层MC或MB₂中的两种,实现方法如下:在所述步骤(2)完成后,以其沉积产物为基材,切换气体组成,改变沉积条件,先进行超高温层MC的化学气相沉积,然后进行MB₂的沉积;或者先进行超高温层MB₂的化学气相沉积,然后在进行MC的沉积。MC或MB₂的沉积工艺分别与单独沉积MC或MB₂时相同,其中,MC超高温陶瓷为HfC、ZrC或TaC,MB₂超高温陶瓷为HfB₂或ZrB₂;

[0023] 根据陶瓷基复合材料热结构件所面临服役环境的温度不同,本发明中包含针对1700℃以下使用的耐烧蚀抗热震SiC涂层和针对1700℃以上由超高温层MC或MB₂其中的一种或两种与SiC交替形成的周期性结构如:(MC/SiC)_n、(MB₂/SiC)_n、(MC/MB₂/SiC)_n、(MB₂/MC/SiC)_n耐烧蚀抗热震多层超高温涂层,优选1≤n≤100。为了克服抗氧化涂层与陶瓷基复合材料基底、多层抗氧化涂层不同层间在热应力作用下可能导致涂层发生剥落而失效,抗热震性能差的不足,本发明涂层体系通过在复合材料基体表面制备化学气相渗透SiC涂层、SiC纳米线、SiC晶须等增强相提高提高涂层与复合材料基底之间的结合强度或在(MC/SiC)_n或(MB₂/SiC)_n或(MC/MB₂/SiC)_n多层超高温抗氧化涂层中SiC涂层表面制备化学气相沉积原位生长SiC纳米线、SiC晶须的方式提高超高温陶瓷层和SiC层之间的结合强度。当在复合材料基底表面通过化学气相渗透工艺制备CVI-SiC增强层时,其作用机理是CVI工艺制备SiC时,SiC相可在复合材料基底表面以及表层开气孔中同时生长,通过开孔中所形成SiC的钉扎效应可提高CVI-SiC与复合材料基底之间的结合强度。由于后续在CVI-SiC涂层表面通过化学气相沉积制备的CVD-SiC涂层与CVI-SiC层为同种物质,将形成强结合,从而可获得结合强度高的SiC抗氧化涂层。当进行多层超高温抗氧化涂层制备时,最内层为增强的SiC涂层,随后依次沉积超高温陶瓷层和SiC层。除最外层SiC涂层以外,其他SiC层表面均生长有SiC纳米线和/或SiC晶须增强相。由于SiC纳米线、SiC纳米晶须与CVD-SiC层为同种物质,从而可形成高强度结合。SiC层表面SiC纳米线及SiC晶须作用机理为在MC、MB₂超高温陶瓷层(UHTC)制备过程中,沉积的超高温陶瓷将对SiC纳米线、SiC纳米晶须间的孔隙进行填充,从而形成SiC-UHTC过渡层,形成的过渡层能够缓解SiC层和超高温层之间的热膨胀系数失配。同时由于SiC纳米线、SiC纳米晶须嵌入到超高温陶瓷层中,所具有的钉扎效应将使CVD-SiC层和UHTC层间的结合强度提高。从而获得具有高可靠性的耐烧蚀、抗热震的高温抗氧化涂层。

附图说明

[0024] 图1是采用化学气相渗透工艺在复合材料表面形成的CVI-SiC层微观结构图(由于SiC生长速率较低,可实现SiC相在复合材料表面及表层孔隙中同时生长)。

[0025] 图2是通过化学气相沉积工艺在复合材料表面原位生长的SiC晶须的微观结构图。

[0026] 图3是采用CVI结合CVD工艺制备的SiC涂层微观结构图(由于CVI-SiC涂层具有钉扎效应,采用CVI-SiC作为过渡层的复合材料抗氧化涂层抗热震性能将得到提高)。

[0027] 图4是通过化学气相沉积工艺在复合材料表面原位生长的SiC纳米线的微观形貌图。

[0028] 图5是通过不断切换沉积条件及工艺气体所获得的(SiC/HfC)_n多层复合抗氧化涂层微观结构图。

[0029] 图6是CVD-HfC涂层表面微观结构图。

[0030] 图7是CVD-HfB₂涂层表面微观结构图。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和具体实施例,进一步阐述本发明。这些实施例应理解为仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的保护范围。在阅读了本发明记载的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等效变化和修饰同样落入本发明权利要求所限定的范围。

[0032] 实施例1

[0033] 将C/SiC复合材料在丙酮溶液中超声10分钟,然后在无水乙醇中超声10分钟,最后用去离子水冲洗干净,烘干。将清洗后的C/SiC复合材料转移至化学气相沉积炉中,抽真空,升温至目标温度,通入Ar、H₂、MTS进行CVI-SiC制备。制备条件为:温度1000℃,H₂流量8L/min,MTS流量1.8L/min,Ar流量5L/min,压强2KPa,时间2h。所获得涂层结构如图1所示。

[0034] 实施例2

[0035] 在实施例1的基础上,通过CVI-SiC继续沉积SiC涂层,获得的涂层微观形貌如图2所示。CVD-SiC沉积条件为:温度1130℃,H₂流量10L/min,三氯甲基硅烷流量1L/min,Ar流量8L/min,沉积压强4.5KPa,沉积时间4h。

[0036] 实施例3

[0037] 在实施例2的基础上,通过改变SiC制备工艺进行SiC晶须的制备,制备条件为:沉积温度为1260℃,H₂流量为10L/min,MTS流量为0.15L/min,Ar流量为3L/min,沉积压强为1.2KPa,沉积时间为90min。所获得涂层的微观结构如图3所示。

[0038] 实施例4

[0039] 在实施例2的基础上,通过改变SiC制备工艺进行SiC纳米线的制备,制备条件为:沉积温度为1210℃,H₂流量为15L/min,MTS流量为0.25L/min,Ar流量为5L/min,沉积压强为1.5KPa,沉积时间为60min。所获得涂层的微观结构如图4所示。

[0040] 实施例5

[0041] 在实施例3的基础上,通过改变气体成分,进行ZrC的化学气相沉积。沉积条件为:沉积温度为1300℃,H₂流量为0.5L/min,ZrCl₄流量为0.1L/min,CH₄流量为0.2L/min,Ar流量为0.9L/min,沉积压强为10KPa,沉积时间为60min。获得SiC/ZrC复合抗氧化涂层,所获得涂层表面结构如图5所示。

[0042] 实施例6

[0043] 在实施例4的基础上,采用HfCl₄代替ZrCl₄作为工艺气体,通过交替进行HfC和CVD-SiC和SiC纳米线沉积,获得了纳米线增强的(HfC/SiC)₁₀多层抗氧化涂层。其中HfC的沉积条件为:沉积温度为1280℃,H₂流量为0.5L/min,HfCl₄流量为0.1L/min,Ar流量为1.2L/min,C₂H₄流量为0.1L/min,沉积压强为10kPa,沉积时间为40min;SiC层的沉积条件为:沉积温度为1120℃,H₂流量为1L/min,MTS流量为0.2L/min,Ar流量为1.8L/min,沉积压强为3.5kPa;SiC纳米线的沉积条件为:沉积温度为1240℃,沉积压强为1.5KPa,H₂流量为4L/min,MTS流量为0.1L/min。其中SiC中间层的沉积时间为25min,最外层SiC涂层的沉积时间为3h。所获得涂层的微观结构如图6所示。

[0044] 实施例7

[0045] 在实施例6的基础上,通过交替进行HfC层和CVD-SiC层和SiC晶须的沉积,获得了

SiC晶须增强的(HfC/SiC)₃₀多层抗氧化涂层,所获得涂层微观结构与图6类似。

[0046] 实施例8

[0047] 在实施例7的基础上,通过交替进行HfC层和CVD-SiC层和SiC晶须的沉积,获得了(HfC/SiC)₅₀多层抗氧化涂层,所获得涂层厚度约为130 μm,微观结构与图6类似。

[0048] 实施例9

[0049] 在实施例8的基础上,通过交替进行HfC层和SiC层沉积,获得了(HfC/SiC)₈₀多层抗氧化涂层,所获得涂层厚度约为205 μm,微观结构与图6类似。

[0050] 实施例10

[0051] 与实施例5步骤类似,但将HfC层沉积工艺切换为HfB₂沉积工艺,制备条件为:沉积温度为1400℃,Ar气流量为1L/min,H₂流量为1L/min,BCl₃流量为0.15L/min,HfCl₄流量为0.2L/min,沉积压强为1.5KPa,沉积时间为2h。获得了SiC/HfB₂复合抗氧化涂层,所获得HfB₂涂层表面如图7所示。

[0052] 实施例11

[0053] 与实施例3类似,改变SiC晶须沉积温度为1320℃,涂层微观结构与图3类似。

[0054] 实施例12

[0055] 与实施例7相似,但将最外层的HfC层改变为HfB₂层,其中HfB₂层的制备条件为:沉积温度1380℃,Ar气流量为1L/min,H₂流量为1L/min,BCl₃流量为0.1L/min,HfCl₄流量为0.14L/min,沉积压强为2kPa,沉积时间为1.5h,获得了全温区抗氧化的耐烧蚀抗热震复合材料抗氧化涂层。

[0056] 实施例13

[0057] 与实施例2类似,但改变CVD-SiC的沉积温度为1180℃,沉积时间为90min,所获得涂层微观结构与图3类似。

[0058] 实施例14

[0059] 采用实施例2工艺条件在C/SiC复合材料喷管表面制备SiC抗氧化涂层。所获得的陶瓷基复合材料喷管在工作室压为1.35MPa-1.65MPa的工作条件下累计点火3024次,累计工作1607s,一次最长工作时间为1000s。考核后喷管涂层保持完好,未发生脱落现象,表现出良好的耐烧蚀、抗热震性能。

[0060] 实施例15

[0061] 采用实施例7工艺条件在C/SiC复合材料表面制备SiC晶须增强的(HfC/SiC)₃₀超高温抗氧化涂层。所获得的陶瓷基复合材料喷管在工作室压约为5MPa的条件下经50s热试车考核后,样件基本保持完好,涂层表现出良好的耐超高温烧蚀性能。

[0062] 实施例16

[0063] 采用实施例8的工艺在R=1.5mm的C/SiC复合材料尖锐前缘模拟件表面制备SiC晶须增强的(HfC/SiC)₅₀超高温抗氧化涂层,并通过高温电弧风洞在2500KJ/Kg、驻点压力0.16MPa工况下对所制备尖锐前缘模拟件进行500s考核后,样件尖端结构保持完整,未发生涂层脱落现象。但在样件离尖端20-50mm处发生涂层被氧化现象。

[0064] 实施例17

[0065] 采用实施例13的工艺在R=1.5mm的C/SiC复合材料尖锐前缘表面制备了含HfB₂的超高温涂层超高温抗氧化涂层。所制备样件在来流总焓2600KJ/Kg、驻点压力0.16MPa的工

况下1000s高温风洞试验后涂层结构保持完好,未发生涂层脱落现象,样件线烧蚀率仅为 $0.08\text{ }\mu\text{m/s}$,较CVD-SiC涂层耐烧蚀性能得到大幅度的提高,同时避免了传统 $(\text{HfC}/\text{SiC})_n$ 涂层易发生剥落的缺点。通过将最外层超高温层由HfC更换为 HfB_2 ,解决了 $(\text{SiC}/\text{HfC})_n$ 复合抗氧化中低温氧化的问题。

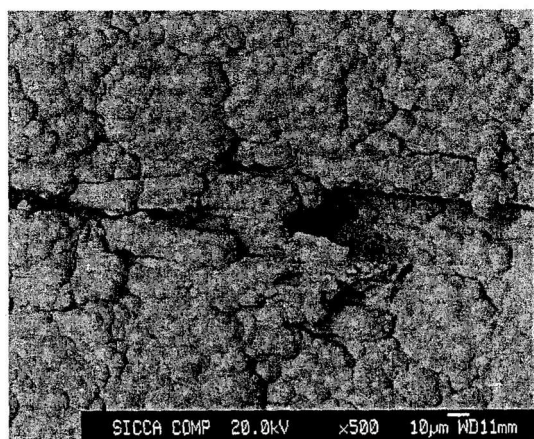


图1

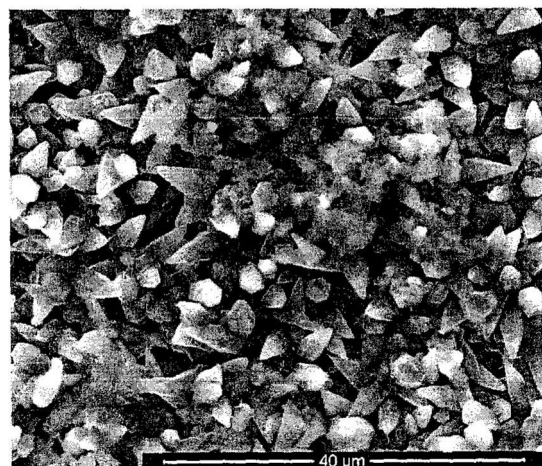


图2

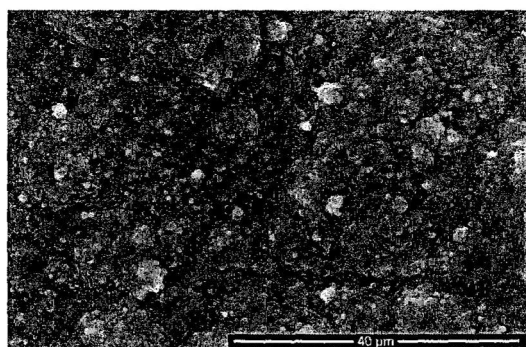


图3

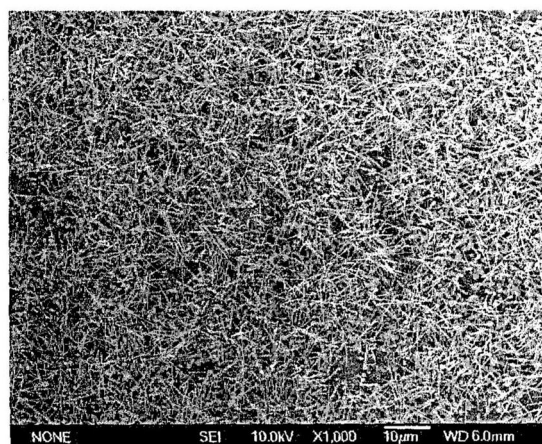


图4

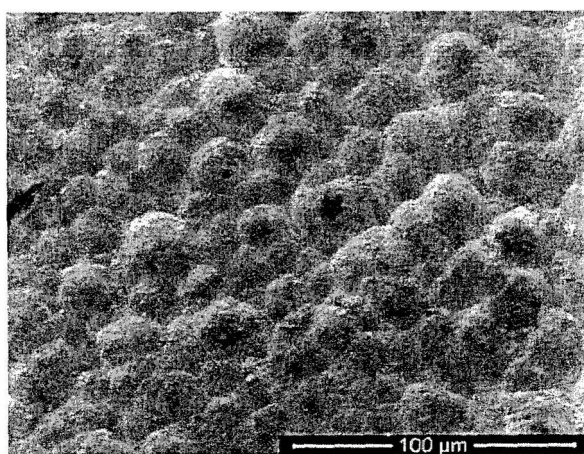


图5

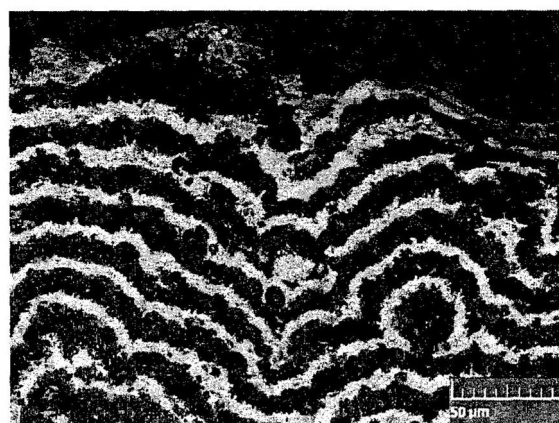


图6

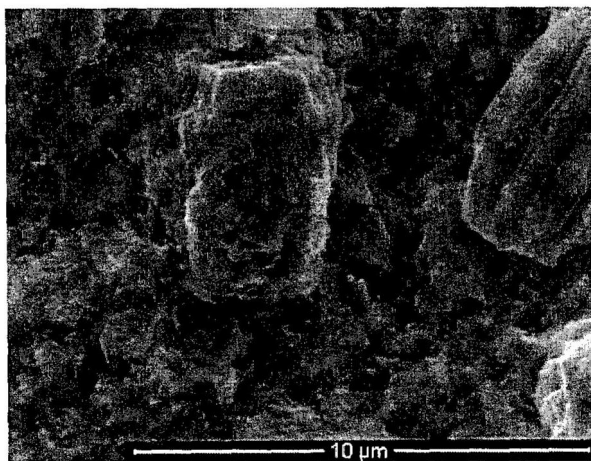


图7