

化学气相沉积 SiC-B_xC 涂层在高温模拟环境中的微观结构

曾 斌¹, 冯祖德¹, 李思维¹, 张伟华², 刘永胜²

(1. 厦门大学材料学院, 特种先进材料实验室, 福建 厦门 361005; 2. 西北工业大学, 超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 将化学气相沉积在石墨基片上的 SiC-B_xC 复合涂层在 O₂(8 kPa)/H₂O(14 kPa)/Ar(78 kPa) 的模拟气氛中, 分别加热到 700, 1 000 °C 和 1 200 °C 处理 10 h。利用扫描电镜、X 射线衍射、能谱分析、显微 Raman 和 Fourier 变换红外光谱仪研究其微观结构。结果表明: 复合涂层中的 B_xC 层在 700~1 000 °C 的模拟环境中会被完全氧化成 B₂O₃ 和 H₃BO₃; 在 1 000~1 200 °C 的模拟环境中, B_xC 层的氧化产物迅速挥发。经高温模拟环境处理后, 复合涂层中生成了硼硅酸盐玻璃, 且各氧化产物和 SiC 层的结晶度随处理温度的升高而下降。基于微观分析结果, 对 SiC-B_xC 复合涂层的自愈合抗氧化性能进行了分析。

关键词: 碳化硅-碳化硼复合涂层; 化学气相沉积; 模拟环境; 微观结构; 硼硅酸盐玻璃
中图分类号: TQ174.75+8 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2009)05-0808-05

MICROSTRUCTURE OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION SiC-B_xC COATINGS IN HIGH TEMPERATURE SIMULATED ENVIRONMENTS

ZENG Bin¹, FENG Zude¹, LI Siwei¹, ZHANG Weihua², LIU Yongsheng²

(1. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian; 2. National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: SiC-B_xC composite coatings deposited by chemical vapor deposition on graphite substrates were subjected to simulated combustor environments at 700, 1 000 and 1 200 °C, respectively, in a wet atmosphere of O₂(8 kPa)/H₂O(14 kPa)/Ar(78 kPa) for 10 h. The microstructures of the coatings were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy, micro-Raman spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. The results show that the B_xC layer of the composite coatings can be completely oxidized to form B₂O₃ and H₃BO₃ in wet oxygen at the temperature range between 700 and 1 000 °C, and the oxidation products of B_xC are volatilized rapidly between 1 000 and 1 200 °C. After treatment in high temperature simulated environments, there is borosilicate glass on the surface of the composite coatings, and the crystallinity of all the oxidation products and SiC layers decrease with the increase of test temperature. Based on the results of microanalysis, the anti-oxidation performance of the self-healing properties of composite coatings is discussed.

Key words: silicon carbide-boron carbide composite coating; chemical vapor deposition; simulated combustor environments; microstructure; borosilicate glass

C_f/C, C_f/SiC, SiC_f/SiC 等纤维增强的陶瓷基复合材料因具有优良的机械性能和抗热震性能, 被用作先进的高温结构材料。^[1-3] 然而, 碳纤维、碳基体、纤维与基体间的热解碳界面层在高于 450 °C 的氧化气氛中会发生氧化腐蚀而缩短其使用寿命。^[4-7] 化学气相沉积/渗透(chemical vapor deposition/chemical

vapor infiltration, CVD/CVI)制备的 SiC-B_xC-SiC 复合涂层^[4,8-9]或 SiC-B_xC-(Si-B-C)多元多层基体^[10-13]可以通过形成黏滞态氧化物填封裂纹和孔隙, 在 450~1 500 °C 的氧化气氛中对复合材料起到很好的抗氧化保护作用。

Wu 等^[8]通过热重分析和强度测试方法, 研究了

收稿日期: 2008-07-12。 修改稿收到日期: 2008-09-17。
基金项目: 国家自然科学基金(50532010, 90405015)资助项目。
第一作者: 曾 斌(1982-), 男, 硕士研究生。
通讯作者: 冯祖德(1951-), 男, 教授, 博士研究生导师。

Received date: 2008-07-12. Approved date: 2008-09-17.
First author: ZENG Bin(1982-), male, graduate student for master degree.
Correspondent author: FENG Zude(1951-), male, professor.
E-mail: zdfeng@xmu.edu.cn

SiC-B_xC-SiC 抗氧化保护涂层在 78 kPa Ar/22 kPa O₂ 气氛中的性能。结果表明: 在 1 300 °C 时, SiC-B_xC-SiC 涂层仍能对 C_f/SiC 复合材料提供良好的防氧化保护作用。Quemard 等^[10-11]通过强度测试、质量变化、形貌观察、氧化产物表征的方法, 研究了 SiC-B_xC-(Si-B-C) 基体在湿氧气氛[10%~50% (体积分数, 下同)H₂O]中的自愈合机理和退化机理, 指出 SiC-B_xC-(Si-B-C) 基体在 600 °C 时具有优良的自愈合抗氧化能力, 水气分压对基体的退化起关键作用。Farizy 等^[12]利用扫描电镜和透射电镜研究了 SiC_f-SiBC 复合材料在空气气氛中的蠕变行为, 发现 SiC-B_xC-(Si-B-C) 基体可以通过自愈合作用有效延长复合材料的使用寿命。Viricelle 等^[13]通过热重分析和形貌观察手段, 研究了 SiC-B_xC-(Si-B-C) 多元多层基体在干氧和湿氧(2.3% H₂O)气氛中的抗氧化性能, 结果发现: B_xC 能在 650~900 °C 范围内对复合材料起到很好的保护作用, 在更高温度时, 基体通过形成硼硅酸盐玻璃和二氧化硅来实现其抗氧化保护功能。

在诸多研究中, 尚未见对 CVD SiC-B_xC 涂层在模拟环境中的微观结构演变的报道。基于自愈合陶瓷基复合材料结构设计和航空发动机环境应用的直接需要, 同时为了着重研究氧化过程中 B_xC 层的微观结构变化, 采用 B_xC 暴露的 SiC-B_xC 复合涂层进行模拟环境处理和微观结构表征, 揭示其在典型模拟环境(700~1 200 °C、湿氧气氛)中的微观结构变化规律。并基于微观表征结果, 对该复合涂层的自愈合抗氧化性能进行了分析。

1 实 验

采用 30 mm × 15 mm × 2 mm 规格的石墨基片, 以三氯甲基硅烷(CH₃SiCl₃, MTS)为先驱体, H₂ 为载气, 在热壁沉积炉中采用 CVD 法制备 SiC 层。沉积工艺参数如下: H₂ 和 MTS 的摩尔比为 10, 沉积温度为 1 000 °C, 压力为 5 kPa, 沉积时间为 80 h。

在上述样品上进行二次 CVD B_xC 沉积: 先驱气体为 BCl₃/CH₄/H₂/Ar(各种气体流量分别为: BCl₃ 为 500 mL/min; CH₄ 为 100 mL/min; H₂ 为 500 mL/min; Ar 为 500 mL/min), 沉积温度为 980 °C, 沉积时间为 30 h, 沉积炉为热壁炉。

制备后的样品在 O₂(8 kPa)/H₂O(14 kPa)/Ar(78 kPa) (表示在 1 标准大气压的混合体系中, O₂, H₂O 和 Ar 所占整个体系的分压分别为 8, 14 kPa 和 78

kPa, 三者的摩尔比为 8:14:78)的模拟气氛中, 分别在 700, 1 000 °C 和 1 200 °C 处理 10 h, 对应的样品为 T700, T1000 和 T1200。对原沉积样品及处理后样品进行切割、横断面抛光, 丙酮超声清洗, 然后用于测试。

用 XL 30 型环境扫描电镜(environmental scanning electron microscope, ESEM)对 SiC-B_xC 复合涂层进行微观形貌观察。用 EDAX 型能谱仪(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)分析涂层的元素含量。用 X'pert PRO 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪进行物相分析。用 Dilor LabRam I 型共焦显微 Raman 光谱(micro-Raman, Raman)仪和 Spectrum 2000 型 Fourier 变换红外光谱(Fourier transform infrared, FTIR)仪进行化学成分分析。

2 结果与讨论

2.1 SEM 形貌观察

图 1 为 CVD 沉积的 SiC-B_xC 原始涂层及 700, 1 000 °C 和 1 200 °C 湿氧处理 10 h 后涂层微观形貌的 SEM 照片。由图 1 可以看出: 原始沉积涂层表面呈规则的微米级凸包状形貌, 该涂层具有明显的非晶 CVD B_xC 特征。^[14-15] 复合涂层经湿氧处理后, 表面形貌产生了极大变化。在 700 °C 时, 涂层表面形成了毫米级小岛, 小岛光滑致密, 具有由黏滞状物质冷凝而成的形貌特征(见图 1b)。在 1 000 °C 时, 复合涂层外层因氧化而出现了明显的挥发迹象, 涂层多处出现裂纹, 挥发后的余留组分形成了光滑致密的薄膜(见图 1c)。在 1 200 °C 时, 外层 B_xC 氧化产物大量挥发, 露出致密的 SiC 层。SiC 层上出现受到一定程度氧化而产生的孔洞, 同时在因热应力导致的 SiC 层脱落处可以见到石墨基底(见图 1d)。从图 1 还可以看出: 复合涂层经 700 °C 和 1 000 °C 湿氧处理后, 复合涂层外层组分变得比原始沉积态均匀。而在 1 200 °C 处理后, 复合涂层的外层挥发完全, 但在 SiC 层的表面形成了衬度比 SiC 层深的硼硅酸盐表面层。从上述的微结构观察可见: SiC-B_xC 涂层在 700~1 000 °C 的湿氧环境中, 因外层 B_xC 氧化产物和内层 SiC 的同时存在, 复合涂层对基底材料仍能提供良好的抗氧化保护作用。而 B_xC 氧化层的形貌特征和挥发迹象表明, 在该温度范围内存在液相生成过程, 即该 SiC-B_xC 涂层具有良好的填封材料裂纹和孔隙的自愈合能力。在 1 000~1 200 °C 的湿氧环境中, 复合涂层的 B_xC 外层氧化挥发, 但 SiC 层与 B_xC 层之间生成硼硅酸盐玻璃,

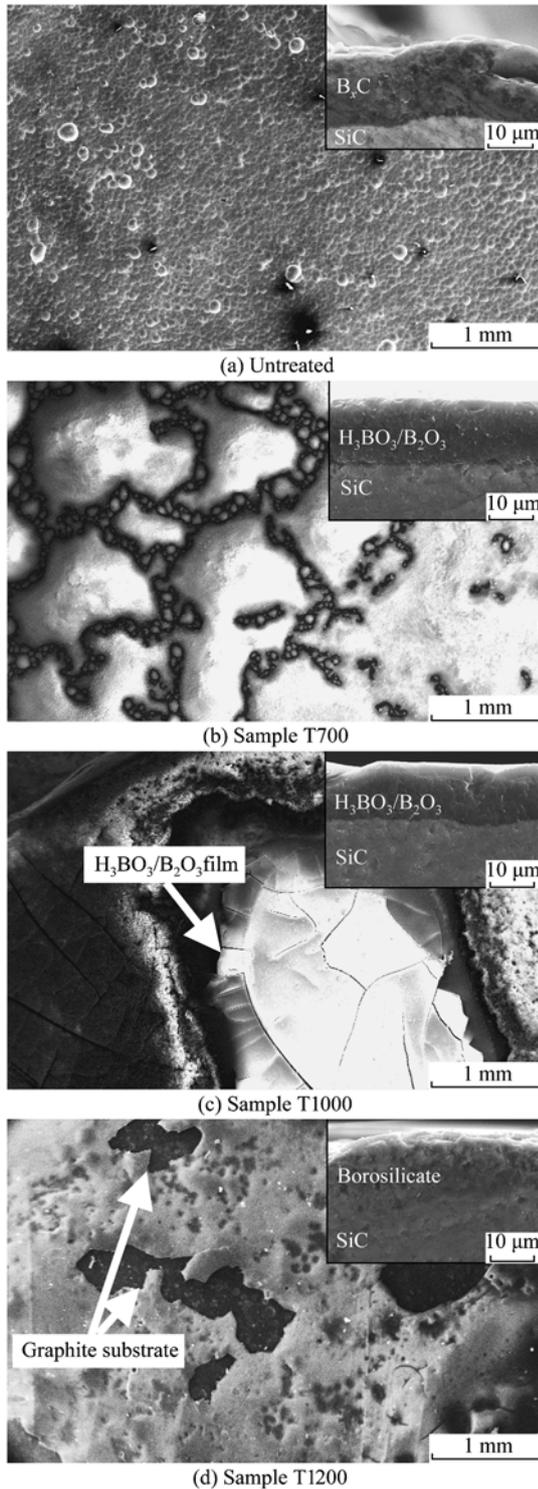


图 1 原始沉积及不同温度下湿氧处理后的 CVD SiC-B_xC 涂层的表面和横断面的 SEM 照片

Fig.1 Scanning electron microscope (SEM) photographs for surface and cross section of the SiC-B_xC composite coatings deposited by chemical vapor deposition (CVD) before and after annealing at different temperatures in a wet oxygen atmosphere

Samples T700-T1200 represents the samples annealed at 700, 1000 and 1200 °C for 10 h in a wet oxygen atmosphere [O₂(8 kPa)/H₂O(14 kPa)/Ar(78 kPa)] (the same below).

因为硼酸盐玻璃在高温条件下具有比 B_xC 氧化层更高的熔点、更低的挥发性和透氧性，因而具有更加优良的抗氧化能力。而其富 SiO₂ 的硼酸盐玻璃甚至在超过 1 200 °C 的干氧化环境中仍具有较好的抗氧化性能。^[16] 因此，该复合涂层在 1 000~1 200 °C 的模拟环境中仍然具有一定的抗氧化能力。

2.2 EDS 元素含量分析

表 1 为 EDS 测量的 CVD SiC-B_xC 原始沉积涂层及 700, 1 000 °C 和 1 200 °C 湿氧处理后涂层表面的 B, C, O, Si 元素含量。从表 1 可以看出：经湿氧处理后，涂层中的 C 元素大量被氧化，使得涂层中的 B 元素含量较未处理前明显升高，且随处理温度的升高，B 元素含量逐渐降低。结合 SEM 观察的结果，该变化很可能由含硼氧化物或氢氧化物从表面挥发所致。在 1 200 °C 时，复合涂层中出现了一定含量的 Si，表明了 B_xC 氧化产物已大量挥发，样品表面形成了硼酸盐玻璃。

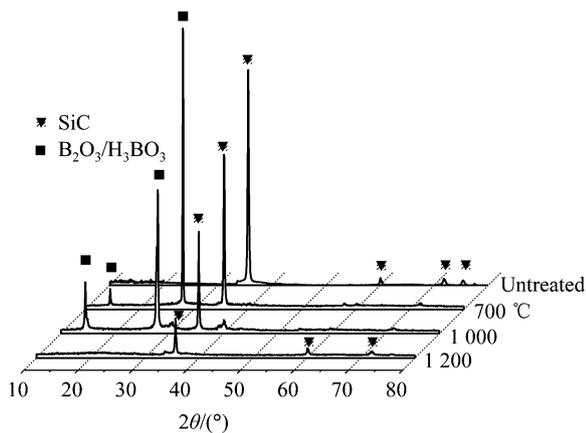
表 1 原始沉积及 700, 1 000 °C 和 1 200 °C 湿氧处理后 CVD SiC-B_xC 涂层表面的元素含量

Table 1 Elements contents of surface of the CVD SiC-B_xC composite coatings before and after annealing at 700, 1 000 and 1 200 °C in a wet oxygen atmosphere

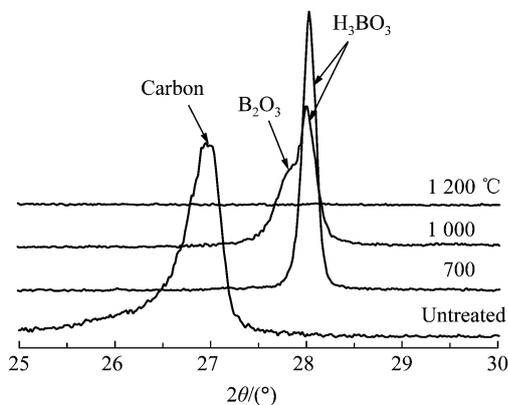
Sample	Mole fraction of elements/%			
	B	C	O	Si
Untreated	32.02	67.03	0.95	0.00
T700	59.62	9.53	30.72	0.13
T1000	53.04	2.86	43.99	0.10
T1200	45.19	5.73	40.12	8.96

2.3 XRD 物相分析

图 2 为 CVD SiC-B_xC 原始沉积涂层及 700, 1 000 °C 和 1 200 °C 湿氧处理后涂层的 XRD 谱。由图 2a 可以看出：原始沉积的 CVD SiC-B_xC 涂层仅产生尖锐的 SiC 衍射峰，并未出现晶态 B₄C 的衍射峰，表明该涂层中的 SiC 层结晶完善，而 B_xC 层的结晶度非常低，为非晶态。而在 700 °C 湿氧处理后，涂层中出现了高结晶度的 H₃BO₃，但 SiC 层的结晶度较原始沉积态下降。在 1 000 °C 处理后，H₃BO₃ 的 2 个衍射峰中，最强峰强度降低，说明 H₃BO₃ 结晶度降低，次强峰强度升高，其原因是随处理温度的升高，H₃BO₃ 脱水效应增强，使得 H₃BO₃ 组分向 B₂O₃ 组分转变，脱水形成的 B₂O₃ 衍射峰与 H₃BO₃ 衍射峰产生叠加(见局部放大图 2b)。而 SiC 层的衍



(a) XRD patterns



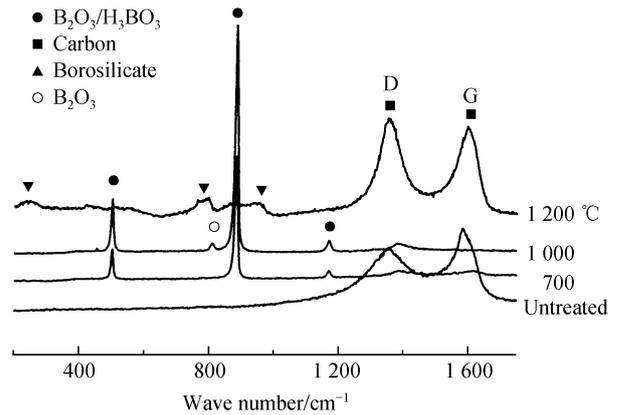
(b) Patterns of partial enlargement

图 2 原始沉积及不同温度下湿氧处理后 CVD SiC-B_xC 涂层的 XRD 谱Fig.2 X-ray diffraction (XRD) patterns of the CVD SiC-B_xC composite coatings before and after annealing at different temperatures in a wet oxygen atmosphere

射峰强度进一步下降, 结晶度较 700 °C 更不完善。在 1200 °C 处理后, B₂O₃ 和 H₃BO₃ 的衍射峰消失, 表明含硼氧化物及氢氧化物已经挥发完全, 且由于 SiC 衍射峰强度极低, 可以得知在样品表层生成了非晶态的硼硅酸盐玻璃。

2.4 Raman 光谱分析

图 3 为 CVD SiC-B_xC 原始沉积涂层及 700, 1000 °C 和 1200 °C 湿氧处理后涂层表面的 Raman 谱。从图 3 可见: 原始态涂层的 Raman 谱线在 1332 cm⁻¹ 位置和 1580 cm⁻¹ 位置分别出现了代表无定形碳的 D 峰和石墨结晶碳的 G 峰。表明 B_xC 层中存在游离碳, 且由于 D 峰积分强度较强, 表明游离碳中的无定形碳含量较高。另一方面, 在原始沉积涂层中并未发现 B—C 键的 Raman 频移峰, 其原因可能是 B—C 键的 Raman 谱峰强度太弱, 被 D 峰和 G 峰所掩盖。700 °C 及 1000 °C 湿氧处理后的涂层在

图 3 原始沉积及不同温度下湿氧处理后 CVD SiC-B_xC 涂层的表面 Raman 光谱Fig.3 Raman spectra of the surface of CVD SiC-B_xC composite coatings before and after annealing at different temperatures in a wet oxygen atmosphere

500 cm⁻¹ 和 880 cm⁻¹ 位置出现了高强度的 Raman 频移峰, 表明了氧化层中 B₂O₃ (boroxol rings) 和 H₃BO₃·($\frac{1}{2}$ B₂O₃ - $\frac{3}{2}$ H₂O) 的大量存在。1000 °C 时的峰强比 700 °C 的高, 因为在 1000 °C 处理后, 涂层中 B₂O₃ 和 H₃BO₃ 的共存使其 Raman 频移峰得到增强, 在 806 cm⁻¹ 位置出现的 Raman 特征峰即证实了 B₂O₃ 的出现, 这与 XRD 分析得到的结果非常吻合。在 1200 °C 处理后, B₂O₃ 与 H₃BO₃ 的 Raman 特征峰消失, 但在低频段出现了一系列宽阔的、且强度低的谱带, 表明了涂层表面生成了非晶态的硼硅酸盐玻璃, 同时, 在高频段出现的 D 峰与 G 峰表明涂层中出现了游离碳。

2.5 FTIR 光谱分析

考虑到非晶态的 SiO₂ 不具有 Raman 活性,^[10] 剥离下 CVD SiC-B_xC 原始沉积涂层及 700, 1000 °C 和 1200 °C 湿氧处理后样品的表层进行透射红外分析。图 4 为相应的 FTIR 光谱。由图 4 可见: 原始沉积涂层的红外谱线在 790 cm⁻¹ 和 480, 1090 cm⁻¹ 附近分别出现了 Si—C^[17] 和 B—C^[18] 的振动吸收峰, 表明涂层中的化学成分主要为硅碳化合物和硼碳化合物。而在 700 °C 和 1000 °C 湿氧处理后, 复合涂层表层的成分主要为 B₂O₃ 和 H₃BO₃。在 1200 °C 处理后, 样品表层的红外谱线在 460 cm⁻¹ 和 1080 cm⁻¹ 附近出现了 Si—O 振动吸收峰,^[19] 表明涂层中形成了 Raman 分析没有检测到的非晶态 SiO₂, 从而进一步验证了复合涂层中硼硅酸盐玻璃的形成。

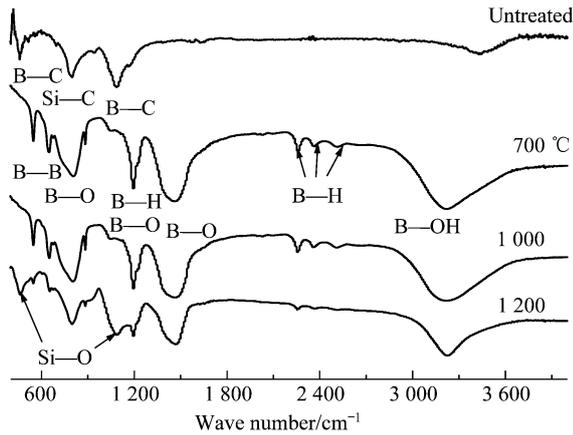


图4 原始沉积及不同温度下湿氧处理后 CVD SiC-B_xC 涂层 FTIR 光谱

Fig.4 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the CVD SiC-B_xC composite coatings before and after annealing at different temperatures in a wet oxygen atmosphere

3 结 论

(1) 在 700~1 000 °C 的模拟环境中, CVD SiC-B_xC 的 B_xC 层能完全被氧化成 B₂O₃ 和 H₃BO₃。因 B₂O₃ 在该温度范围内能形成液相流体, 填封陶瓷基复合材料的裂纹和孔隙, 复合涂层能发挥良好的自愈合抗氧化能力。

(2) 在 1 000~1 200 °C 的模拟环境中, CVD SiC-B_xC 涂层的氧化产物迅速挥发, 但由于 B_xC 层与 SiC 层之间生成的硼硅酸盐玻璃具有比 B₂O₃ 更高的熔点、更低的挥发性和透氧性, 涂层仍具有较好的抗氧化能力。

(3) 经模拟环境处理后, B_xC 的氧化产物 H₃BO₃ 随处理温度的升高逐渐脱水向 B₂O₃ 转变, 且 CVD SiC-B_xC 复合涂层中各氧化产物和 SiC 层的结晶度亦随处理温度的升高而下降。

参考文献:

[1] HATTA H, GOTO K, IKEGAKI S, et al. Tensile strength and fiber/matrix interfacial properties of 2D- and 3D-carbon/carbon composites [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(4): 535-542.
 [2] XU Y D, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Mechanical properties of 3D fiber reinforced C/SiC composites [J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, 300(1-2): 196-202.
 [3] MURTHY P L N, NEMETH N N, BREWER D N, et al. Probabilistic analysis of a SiC/SiC ceramic matrix composite turbine vane [J]. *Compos B: Eng*, 2008, 39(4): 694-703.

[4] GOUJARD S, VANDENBULCKE L, TAWIL H. Oxidation behavior of 2D and 3D carbon/carbon thermostructural materials protected by CVD polylayer coatings [J]. *Thin Solid Films*, 1994, 252(2): 120-130.
 [5] JIAO G S, LI H J, LI K Z, et al. Multi-composition oxidation resistant coating for SiC-coated carbon/carbon composites at high temperature [J]. *Mater Sci Eng, A*, 2008, 486(1-2): 556-561.
 [6] CHENG L F, XU Y D, ZHANG L T, et al. Oxidation behavior of three dimensional C/SiC composites in air and combustion gas environments [J]. *Carbon*, 2000, 38(15): 2103-2108.
 [7] WU S J, CHENG L F, ZHANG L T, et al. Comparison of oxidation behaviors of 3D C/PyC/SiC and SiC/PyC/SiC composites in an O₂-Ar atmosphere [J]. *Mater Sci Eng B*, 2006, 130(1-3): 215-219.
 [8] WU S J, CHENG L F, YANG W B, et al. Oxidation Protective Multi-layer CVD SiC coatings modified by a graphitic B-C interlayer for 3D C/SiC composite [J]. *Appl Compos Mater*, 2006, 13(6): 397-406.
 [9] SCHULTE-FISCHEDECK J, SCHMIDT J, TAMME R, et al. Oxidation behaviour of C/C-SiC coated with SiC-B₄C-SiC-cordierite oxidation protection system [J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 386(1-2): 428-434.
 [10] QUEMARD L, REBILLET F, GUETTE A, et al. Self-healing mechanisms of a SiC fiber reinforced multi-layered ceramic matrix composite in high pressure steam environments [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(4): 2085-2094.
 [11] QUEMARD L, REBILLET F, GUETTE A, et al. Degradation mechanisms of a SiC fiber reinforced self-sealing matrix composite in simulated combustor environments [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(1): 377-388.
 [12] FARIZY G, CHERMANT J L, SANGLEBOEUF J C, et al. SiC_f-SiBC composites: microstructural investigations of the as received material and creep tested composites under an oxidative environment [J]. *J Microsc*, 2003, 210(2): 176-186.
 [13] VIRICELLE J P, GOURSAT P, BAHLOUL-HOURLIER D. Oxidation behaviour of a multi-layered ceramic-matrix composite (SiC)_f/C/(SiBC)_m [J]. *Compos Sci Technol*, 2001, 61(4): 607-614.
 [14] MOSS T S, LACKEY W J, MORE K L. Chemical vapor deposition of B₁₃C₂ from BCl₃-CH₄-H₂-argon mixtures [J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(12): 3077-3086.
 [15] BERJONNEAU J, CHOLLON G, LANGLAIS F. Deposition process of amorphous boron carbide from CH₄/BCl₃/H₂ precursor [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(12): C795-C800.
 [16] GUO Q G, SONG J R, LIU L, et al. Relationship between oxidation resistance and structure of B₄C-SiC/C composites with self-healing properties [J]. *Carbon*, 1999, 37(1): 33-40.
 [17] ANDERSSON S K, THOMAS M E. Infrared properties of CVD β-SiC [J]. *Infrared Phys Technol*, 1998, 39(4): 223-234.
 [18] WERHEIT H, AU T, SCHMECHEL R, et al. IR-active phonons and structure elements of isotope-enriched boron carbide [J]. *J Solid State Chem*, 2000, 154(1): 79-86.
 [19] MARTINET C, DEVINE R A B. Analysis of the vibrational mode spectra of amorphous SiO₂ films [J]. *J Appl Phys*, 1995, 77(9): 4343-4348.