

SiC 涂层对泡沫炭高温抗氧化性能的影响

张志金¹, 王富耻¹, 于晓东¹, 邹优锐¹, 李凯², 栾志强²

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 北京防化研究院第一研究所, 北京 100083)

[摘要] 采用包埋法在中间相沥青基泡沫炭表面生成了一层致密的高温抗氧化碳化硅涂层, 研究了 SiC 涂层对泡沫炭高温抗氧化性能的影响。通过热重分析仪(TG)对有、无 SiC 涂层的泡沫炭的抗氧化性能变化进行了分析, 采用扫描电子显微镜(SEM)分析了 SiC 涂层的结构和形貌特征变化, 同时在 1 200℃ 空气气氛中对 SiC 涂层的抗氧化性能进行了测试。结果表明: SiC 涂层使泡沫炭的抗氧化性能有了显著的提高, 并且随着 SiC 涂层厚度的增加, 泡沫炭的抗氧化性能也随之增强。

[关键词] 泡沫炭; 碳化硅涂层; 包埋法; 抗氧化

[中图分类号] TG174.45; TB34

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0040-02

The Effect of SiC Coating on the Oxidation Resistance of Carbon Foam at High Temperature

ZHANG Zhi-jin¹, WANG Fu-chi¹, YU Xiao-dong¹, ZOU You-rui¹, LI Kai², LUAN Zhi-qiang²

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. No. 1 Institute of Beijing Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100083, China)

[Abstract] Silicon carbide (SiC) coating on the mesophase pitch-based carbon foam was produced by a pack cementation technique and the effect of SiC coating on the oxidation resistance of carbon foam at high temperature was researched. The difference of anti-oxidation behavior of carbon foam with SiC coating or not was studied by TG analysis. The structure and profile micrograph of anti-oxidation coating were observed by SEM. The oxidation resistance of SiC coating was tested in the atmosphere at 1 200℃. The results show that the SiC coating improves the anti-oxidation property of carbon foam. With increasing of the thickness of SiC coating, the oxidation resistance property of carbon foam also increase.

[Key words] Carbon foam; Silicon carbide coating; Pack cementation method; Oxidation resistance

0 引言

泡沫炭是一种具有三维网状结构的多孔性功能材料, 它具有开口气孔率高、比表面积大、高强度、高模量、耐磨摩擦性能优异、热震性好、耐高温、耐腐蚀和抗氧化等特点, 满足了功能材料一体化的要求^[1,2]。泡沫炭广泛应用于宇航、冶金、化工、机械、电子等行业中, 可作为: 热交换器、催化剂载体、气体吸附剂、船舶、医用、生物材料、火箭喷嘴、飞机发动机尾喷管、电极、高温砌体等材料^[3-5]。然而炭材料在高温氧化性气氛中极易氧化, 研究表明, 炭材料在空气中于 500℃ 开始氧化^[6]。由于氧化反应的发生, 极大地降低了炭材料的机械性能和使用寿命, 同时也限制了泡沫炭在高温高技术领域的应用。

泡沫炭在炭化、石墨化过程中容易产生内应力, 这些内应力以及杂质的存在使得炭材料中存在一些活性点部位, 这些活性点部位容易吸附空气中的氧气, 并且在温度高于 500℃ 时开始发生氧化反应, 生成的 CO、CO₂ 气体最终从样品表面脱附。抗

氧化问题是泡沫炭材料用于长寿命高温结构材料的关键, 一般来说方法有 2 种: 加入抗氧化剂降低氧化速率或在制件表面涂层隔绝氧气。目前国内外常用的方法有: 溶液浸渍法^[7]、基体改性法、涂层法等^[8]。

本试验采用包埋法在中间相沥青基泡沫炭表面制备了碳化硅涂层, 结合热重分析仪(TG)和扫描电子显微镜(SEM)对泡沫炭的抗氧化性能和结构形貌变化进行了分析, 研究了碳化硅涂层对于泡沫炭高温抗氧化性能的影响。

1 试验材料与方法

试验所用的泡沫炭是将中间相沥青置于反应釜内, 在高纯氮气保护下制得焦化泡沫, 并在 1 000℃ 炭化获得的。样品尺寸为 40mm × 10mm × 10mm。包埋时在真空感应炉内, 通氩气保护, 在高于 1 600℃ 的温度下进行液态渗硅, 在样品表面生成碳化硅(SiC)涂层。用氢氟酸(HF)和硝酸(HNO₃)的混合溶液对样品进行腐蚀, 除去残余硅。

在箱式电阻炉中、空气气氛下, 以 10℃/min 升温到 1 200℃ 对样品进行高温抗氧化试验。定期从炉内取出样品、冷却、用分析天平称量质量, 然后放入炉中继续氧化, 考察样品在氧化过程

[收稿日期] 2007-12-11

[作者简介] 张志金(1980-), 男, 吉林长春人, 博士, 主要从事金属基复合材料及多孔陶瓷的研究。

中的质量变化,计算其氧化质量损失及质量损失率,以试样质量变化的百分率来表示碳化硅涂层的抗氧化能力。用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)观察与分析涂层的显微结构及形貌。用热重分析仪(TG)对样品反应前后的抗氧化性能变化情况进行了分析。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层微观形貌分析

图 1 是中间相沥青基泡沫炭孔筋在扫描电子显微镜(SEM)下的表面微观形貌,从图 1 可以看出,中间相沥青基泡沫炭由层片状的组织构成,这些层片状结构加上泡沫炭本身的多孔性,在高温氧气气氛下泡沫炭很快就会被氧化。图 2 是 SiC 涂层表面的微观形貌,从图 2 可以看出, SiC 颗粒堆积比较紧密,没有裂纹和孔洞产生。

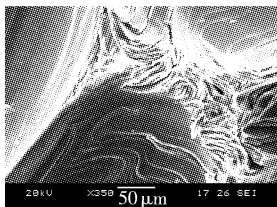


图 1 泡沫炭原始形貌
Figure 1 SEM photograph of carbon foam

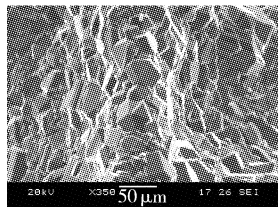


图 2 SiC 涂层的 SEM 相片
Figure 2 SEM photograph of SiC coating

图 3 是碳化硅涂层的断口形貌,从图 3 可看出,涂层表面基本致密,没有特别大的缺陷和孔洞,涂层的厚度约为 50 μm。

图 4 是试样在 1 200℃ 空气气氛下氧化 30h 后的涂层表面形貌,从图 4 中可以明显看出氧化的痕迹,颗粒的形状变成圆形。经过长时间的氧化,涂层并没有出现裂纹等缺陷,这是由于表面生成了 SiO₂ 膜。SiO₂ 膜的突出特点是阻止氧的扩散渗透能力非常强,使得泡沫炭的抗氧化能力大大增强。

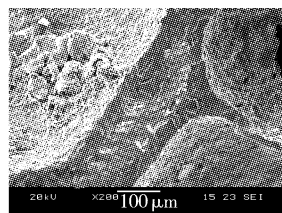


图 3 SiC 涂层的断口形貌
Figure 3 SEM photograph of cross section of SiC coating

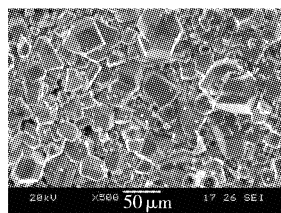


图 4 1 200℃ 氧化 30h 后的涂层表面形貌
Figure 4 SEM photograph of SiC coating after oxidation for 30h at 1 200℃

2.2 涂层的抗氧化效果

图 5 为有碳化硅涂层和无碳化硅涂层的泡沫炭的 TG 曲线。由图 5 可以看出:没有碳化硅涂层的泡沫炭在大约 545℃ 时失重速率开始急剧增大,到 700℃ 左右已经完全失重,而有碳化硅涂层的泡沫炭在大约 890℃ 时才开始失重。因此我们可以间接地看出,碳化硅涂层能够提高泡沫炭的抗氧化性能,拓宽泡沫炭的高温使用范围。

图 6 是有碳化硅涂层和无碳化硅涂层的泡沫炭在 1 200℃ 氧化过程中的质量变化情况。从图 6 我们可以看到:没有碳化

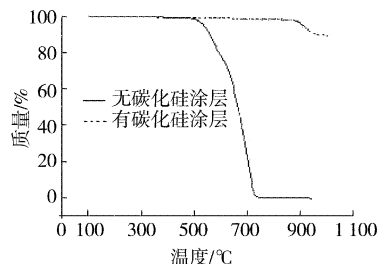


图 5 泡沫炭的 TG 曲线

Figure 5 TG curves of carbon foam

硅涂层的泡沫炭在氧化 40min 后质量损失率为 99.6%, 1h 后质量损失率为 100%;碳化硅涂层厚度在 50 μm 左右的泡沫炭氧化 15h 后的质量损失率为 15.4%, 经过 30h 氧化后的质量损失率为 14.6%;碳化硅涂层厚度在 20 μm 左右的泡沫炭氧化 15h 后质量损失率为 43.7%, 经过 30h 氧化后质量损失率为 43.2%。氧化 30h 后试样的质量略有增加,可能是因为氧化的过程中生成了 SiO₂。随着涂层厚度的增加,氧化失重率下降,这说明随着涂层厚度的增加,抗氧化性能也在不断增强。

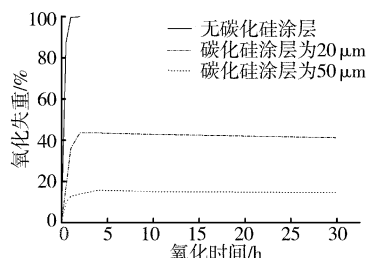
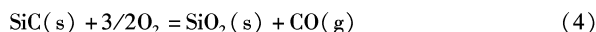


图 6 试样在 1 200℃ 下空气中的氧化失重曲线

Figure 6 The oxidation curves of the samples at 1200℃ in air

在氧化过程中发生的反应主要有:



其中,反应(1)和反应(2)由于生成的气体最终从试样表面脱附,造成试样质量的减少。反应(3)和反应(4)生成的 SiO₂ 导致试样质量增加,试样质量的变化是这几个反应综合作用的结果。

从试样在 1 200℃ 空气下的抗氧化测试结果,以及有碳化硅涂层和无碳化硅涂层的泡沫炭的 TG 分析结果来看,碳化硅(SiC)涂层具有良好的抗氧化性能,使泡沫炭的抗氧化性能有了很大的提高。在 1 200℃ 空气气氛中,碳化硅涂层(SiC)能够有效地提高泡沫炭的使用温度,延长泡沫炭的使用寿命。

3 结 论

1) 利用包埋法在中间相沥青基泡沫炭表面形成了一层致密的碳化硅涂层。

2) 碳化硅(SiC)涂层使泡沫炭的抗氧化性能有了很大的提高。1 200℃ 的抗氧化试验表明:氧化 30h 后,碳化硅涂层厚度在 50 μm 左右的泡沫炭失重率为 14.6%, 厚度 20 μm 左右的泡沫炭失重率为 43.2%。

(下转第 58 页)

3) 熔覆层最高硬度达 436.2HV, 是基体硬度的 1.2 倍。

4) 由于 CO₂ 连续激光器相比 YAG 脉冲激光器, 功率较大, 输入基体的能量过多, 使热作用区增大, 进而导致基体稀释过多。后续将改用 YAG 脉冲激光器作为热源, 进行熔覆效果对比, 同时尝试调整粉末成分, 加入铈等稀土元素, 进一步优化材料参数和工艺参数, 进行多道、多层熔覆试验, 并测试熔覆层的耐疲劳性能、耐摩擦磨损性能、耐腐蚀和高温性能等, 形成比较完善的有应用价值的修复 K418 涡轮导向器的新工艺。

(上接第 41 页)

3) 随着碳化硅(SiC)抗氧化涂层厚度的增加, 泡沫炭的抗氧化性能也不断增强。

[参 考 文 献]

- [1] Klett J W, Hardy R, Romine E, et al. High-thermal-conductivity, mesophase pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties[J]. Carbon, 2000, 38(7): 953-973
- [2] Chen Ya, Chen Baizhen, Shi Xichang, et al. Preparation of pitch-based carbon foam using polyurethane foam template [J]. Carbon, 2007, 45(10): 2 032-2 034
- [3] Yu Qijun, Anthony G Straatman, Brian E Thompson. Carbon-foam finned tubes in air-water heat exchangers[J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(2/3): 131-143

(上接第 44 页)

- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 112-138
- [3] Mench M M, Yeh C L, Kuo K K. Propellant burning rate enhancement and thermal behavior of ultra-fine aluminum powders (alex) [A]. 29th Int. Annual Conference of ICT[C]. Germany: Karlsruhe, 1998. 1-15
- [4] 张小塔, 宋武林, 胡木林, 等. 核壳结构纳米复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(11): 209-211
- [5] Kaito C. Coalescence growth mechanism of smoke particles[J]. Jpn J Appl Phys, 1985, 24(3): 261-264
- [6] Vladimir A Arkhipov, Sergey S Bondarchuk, Alexander B Vorozhtsov, et al. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2003, 28(6): 319-333
- [7] Jones D E G, Brousseau P, Fouchard R C, et al. Thermal characterization of passivated nanometer size aluminium powders[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, 61: 805-818
- [8] Young-Soon Kwon, Alexander A Gromov, Alexander P Ilyin, et al. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires[J]. Applied Surface Science, 2003, 211: 57-67
- [9] Li Ying, Song Wulin, Xie Changsheng, et al. Influence of humidity on the thermal behavior of aluminum nanopowders[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 97: 127-131
- [10] Phung X, Groza J, Stach E A, et al. Surface characterization of metal nanoparticles[J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, 359: 261-268

[参 考 文 献]

- [1] 刘文长, 薛玉芳, 宋广生, 等. 激光熔覆技术的研究现状[J]. 粉末冶金技术, 1998, 16(3): 209-212
- [2] 汪刘应, 王汉功, 苏勋家, 等. 铝合金表面激光熔覆 NiCrBSi 涂层工艺参数对显微组织的影响[J]. 金属热处理, 1999, 24(7): 12-14
- [3] 董世运, 韩杰才, 王茂才, 等. 激光熔覆铜合金涂层的组织特征及结晶过程分析[J]. 金属热处理, 2000, 28(3): 1-3
- [4] Wang M X, Wang C Y, Zhang X L, et al. Effects of the stabilization conditions on the structural properties of mesophase-pitch-based carbon foams[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3 371-3 372
- [5] Klett J W, Trammell M. Parametric investigation of a graphite foam evaporator in a thermosyphon with fluorinert and a silicon CMOS chip [J]. IEEE T Dev Mater Reliabi, 2004, 4(4): 626-637
- [6] Dhami T L, Bahl O P, Awasthy B R. Oxidation-resistant carbon-carbon composites up to 1 700℃[J]. Carbon, 1995, 33(4): 479-490
- [7] Lu W M, Chung D D L. Oxidation protection of Carbon materials by acid phosphate impregnation[J]. Carbon, 2002, 40(8): 1 249-1 254
- [8] 王海军, 王齐华, 顾秀娟. 炭/炭复合材料抗氧化研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 117-121
- [11] Timothy Campbell, Rajiv Kalai, Aiichiro Nakano, et al. Oxidation of aluminum nanoclusters[J]. Physical Review B, 2005, 71: 205413
- [12] Tillotson T M, Gash A E, Simpson R L, et al. Nanostructured energetic materials using Sol-Gel methodologies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285: 338-345
- [13] Guo Liangui, Song Wulin, Xie Changsheng, et al. Characterization and thermal properties of carbon-coated aluminum nanopowders prepared by laser-induction complex heating in methane[J]. Materials Letters, 2007, 61(14/15): 3 211-3 214

专利名称: 镀膜设备

专利申请号: 03109599.2 公开号: CN1536099

申请日: 2003-04-11 公开日: 2004-10-13

申请人: 台湾省精碟科技股份有限公司

一种镀膜设备, 包括一动力单元、一传动机构、一监控机构、一基板承载机构及一镀膜源。其中, 动力单元具有一旋转轴心; 传动机构包括一第一齿轮及一第二齿轮, 且第一齿轮轴设于旋转轴心, 第二齿轮与第一齿轮相啮合, 第二齿轮的中央具有一第一开口; 监控机构具有至少两个测试组件; 基板承载机构连设于第二齿轮且具有一第二开口, 第二开口与第一开口相对而设, 监控机构穿设于第一开口及第二开口中; 镀膜源与基板承载机构及测试组件相对而设。