



CSTAM 2010-0053

等离子体活性烧结纳米碳化硅涂层的实验研究

黄河激，付志强，潘文霞，吴承康

中国科学院力学研究所等离子体与燃烧中心

中国科学院高超声速科技中心

第三届高超声速科技学术会议

2010年10月26-28日 江苏·无锡

等离子体活性烧结纳米碳化硅涂层的实验研究

黄河激, 付志强, 潘文霞, 吴承康

(中国科学院力学研究所等离子体与燃烧中心, 北京海淀区 100190)

(中国科学院高超声速科技中心, 北京海淀区 100190)

摘要 利用减压等离子体活性烧结制备了碳化硅涂层。研究了不同等离子体气流流量、真空室压力、电源功率、基板距离等工艺参数组合对涂层质量的影响规律。通过正交实验确定了优化工艺参数组合, 在 $\Phi 50\text{ mm}$ 以及 $50\times 50\text{ mm}$ 的较大石墨基板上获得了厚度和成分均匀, 结合良好的SiC涂层。沉积速率高达 $20\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 。利用小型电弧等离子体风洞对制备的涂层进行了烧蚀实验, 结果表明所制备的涂层在有氧高温高速气流环境下无剥落, 可有效保护基体石墨。

关键词 减压等离子体活性烧结, 碳化硅涂层, 高速沉积

引言

与通常的超声速飞行相比, 在高超声速飞行条件下气流的非化学平衡性以及边界层内温度梯度的增加表现得更为明显。同时, 高超声速飞行一般要求飞行器具有锐形的前缘结构以便获得良好的气动特性。这些特点带来的强气动加热以及催化复合效应使得近空间高超声速飞行器需承受更为复杂的热-力-化学耦合飞行环境。此外, 飞行器复杂的外形和结构导致不同部位材料表面的气流具有不同的组分、热流密度、流动方向/状态以及局部压力。当激波层中离解气体在材料表面边界层内发生催化复合时, 材料所需承受的热流更可能成倍增加[1, 2]。在这样苛刻的特征服役环境下, 热防护系统能否有效保护高超声速飞行器的气动外形、结构以及功能不被破坏是该类飞行器能否成功执行相关飞行任务的关键因素之一。因此, 近空间高超声速飞行器的热防护系统不仅要求防护材料长时间耐高温, 还要求材料应具有高比强、高比模、抗烧蚀、抗氧化、抗冲击、轻质、自修复等其他功能[3-6]。传统的单一高温材料已经很难满足近空间高超声速飞行器高温防护系统的需求, 从单一材料向结构/功能一体化的多功能材料体系转换已成为近年来高温热防护材料的发展趋势之一。对高温热防护材料以及相应的隔热、抗氧化、抗烧蚀涂层体系的相关研究正是诞生在这一背景下, 并得到了迅速发展[7-13]。

碳化硅(SiC)作为高超飞行器热防护系统候选材料之一, 具有许多优良的特性, 包括硬度高、密度低、耐高温、抗氧化、化学惰性强、热膨胀系数与典型无机非金属热防护材料相近等。这些特点使SiC适宜于作为炭-炭(C/C)复合材料、炭-碳化硅(C/SiC)复合材料的抗氧化涂层材料, 也是超高温陶瓷(UHTC)体系重要的抗氧化组分之一。

最常用的碳化硅涂层制备方法是化学气相沉积法(CVD)。然而采用CVD法制备SiC涂层通常需要有原料, 如硅烷等, 并会产生有毒的副产物。同时, 气相沉积涂层由于沉积过程中的遮蔽和阴影效应, 通常具有柱状显微组织。氧可以通过柱状组织间的间隙从涂层表面较容易地扩散到涂层-基体界面, 从而降低涂层的抗氧化效果。

本研究采用减压氩-氢等离子体活性烧结的方法尝试制备纳米结构的SiC涂层。等离子体中氢的加入有助于去除原料粉末颗粒表面吸附的杂质, 提高SiC颗粒的烧结活性, 从而可在较低的温度下实现快速致密烧结。

1 试验方法

图1为等离子体活性烧结碳化硅涂层的实验装置照片。整套装置主要由等离子体发生器、供粉器、供气系统、样品台、真空系统以及测控系统组成。选用纳米SiC粉为原料(纯度99%, 粒度50nm), 通过气相悬浮供粉器

(图 2) 供入等离子体炬内。SiC 粉末被高温等离子体射流加热加速后喷往基板表面，最终在基板表面实现快速烧结。



图 1 等离子体活性烧结高纯碳化硅涂层的实验装置

采用石墨作为基板材料，以模拟 C/C 复合材料。进行烧结沉积工艺优化研究时采用的基板尺寸为 $\Phi 50 \times 4$ mm 以及 $50 \times 50 \times 3$ mm，涂层风洞烧蚀实验时所用基板为 $\Phi 25 \times 4$ mm。基板背面温度由镍铬镍铝铠装热电偶测量。石墨基板使用前先在大气环境下 600°C 烘烤 30 分钟，沉积前在沉积腔体中用 Ar-H₂ 等离子体预处理 7 分钟。

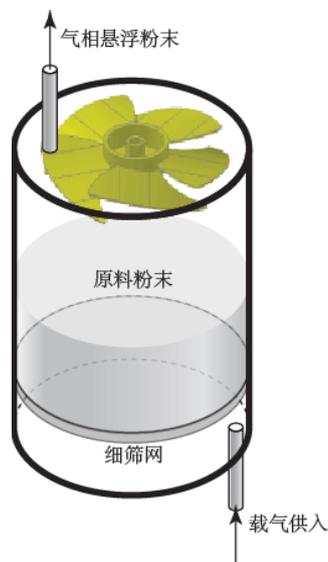


图 2 气相悬浮供粉器示意图

表 1 为典型实验条件列表。其中基板位置是指等离子体发生器出口与石墨基板之间的距离。在某些实验条件下涂层沉积过程中样品台以 9 r/min 的速度旋转。

表 1 典型实验条件列表

参数	取值
输入功率 (kW)	4.5 - 8
等离子体气体	Ar-H ₂
氢气含量 (vol%)	0.5 - 6
气流量 (slm)	4.2 - 17.8
腔压 (kPa)	0.5 - 6
供粉量 (g/min)	0.2 - 1
载气流量 (slm)	2 - 8
基板位置 (mm)	10, 15, 20, 30, 40
基板温度 (K)	673 - 1200
沉积时间 (min)	10

2 结果与讨论

2.1 供粉研究

供粉稳定与否在很大程度上影响等离子体活性烧结沉积涂层的质量。对于 SiC 涂层沉积而言，需要粉末尺寸适中、分布均匀、流动性好。通常粉末在直流等离子体射流内的滞止时间在毫秒量级，太大的粉末不能在如此短的时间内获得足够加热。另一方面，如果粉末尺寸太小，由于表面能过大，粉末容易团聚，难以均匀供入。此外，太小的粉末难以获得足够的动量穿入射流中心，其加热效果也会大打折扣。如果将载气流量相应调大，则可能显著影响等离子体射流流场的稳定度。因此，必须根据所需沉积涂层的特性选择合适的粉末尺寸。同时还需注意原料粉末尺寸分布应尽可能窄，尺寸不同带来的显著质量差异会影响不同粉末的加热历史，从而导致涂层质量难以控制。

实验所用的 SiC 粉呈灰白色 (图 3 (a))，标称粒度 50nm，纯度 99%。从图 3 (a) 中可以看到，原来纳米尺度的部分粉体颗粒相互吸附而团聚在一起形成了大颗粒，不利于均匀供粉。图 3 (b) 是 SiC 粉体颗粒的扫描电镜照片。从照片中可以看出，原料粉末基本为球形，颗粒尺寸为 50 nm 左右，分布均匀，比较适宜等离子体快速烧结沉积的需求。

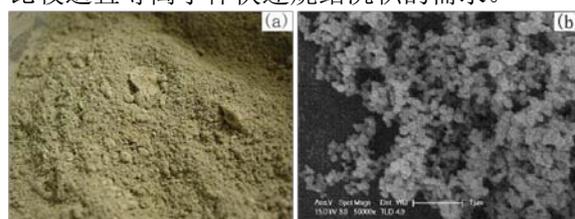


图 3 原料 SiC 粉末的外观及扫描电镜照片

利用图 2 所示的气相悬浮供粉器，实现了原料 SiC 粉末的均匀稳定供给。图 4 所示为大气压环境下采用该方法供给 SiC 粉的实验照片。从照片中可以看到 SiC 粉以烟雾状从管道中喷出，非常均匀。通过调节风扇转速和载气流量可以控制 SiC 供给量。当风扇转速过小时，出粉的均匀性有所下降。

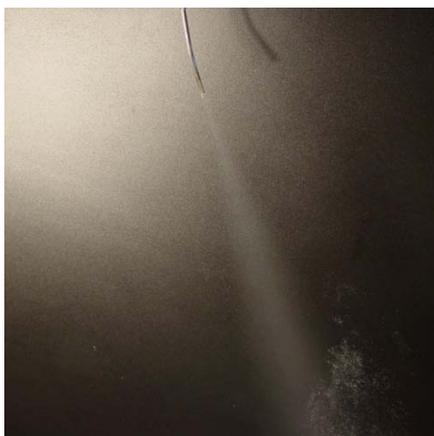


图 4 大气环境下气相悬浮供给 SiC 粉的实验照片

2.2 烧结沉积工艺参数优化

2.2.1 基板温度控制

在很多热等离子体材料工艺中，例如热等离子体化学气相沉积或热等离子体喷涂中，基板温度是控制涂层质量的关键因素之一。在本研究所采用的等离子体活性烧结工艺中也不例外。原料粉末在等离子体射流中被加热后，最后的烧结过程是发生在基板表面。因此，基板温度为烧结过程中原子扩散、晶粒长大提供了部分能量，对涂层的结合强度以及致密化会起到决定性的作用。

图 5 显示了腔压、等离子体气流量以及基板位置对基板温度的影响规律。从图中可以看出，在同样的腔压和气流量条件下，基板温度随基板距离的减小而增大。在大气流量条件下，基板温度随腔压的增高而先增大后减小。而当气流量小时，基板温度随腔压的增高而单调递增。这样的基板温度变化规律与等离子体射流状态紧密相关。前期研究表明，当气流量较大但腔压较低时，等离子体射流处于层流状态。在层流流动状态时，随着腔压增高，等离子体密度增高，能量更为集中，在基板中心处测得的温度相应升高。而当气流量和腔压均较

大时，等离子射流的流动状态向湍流发展。在较高腔压条件下，射流长度相对层流状态时显著缩短，因此当基板距离等离子体炬出口较远时，过短的射流不能有效加热基板，导致基板温度随着腔压增高而下降。

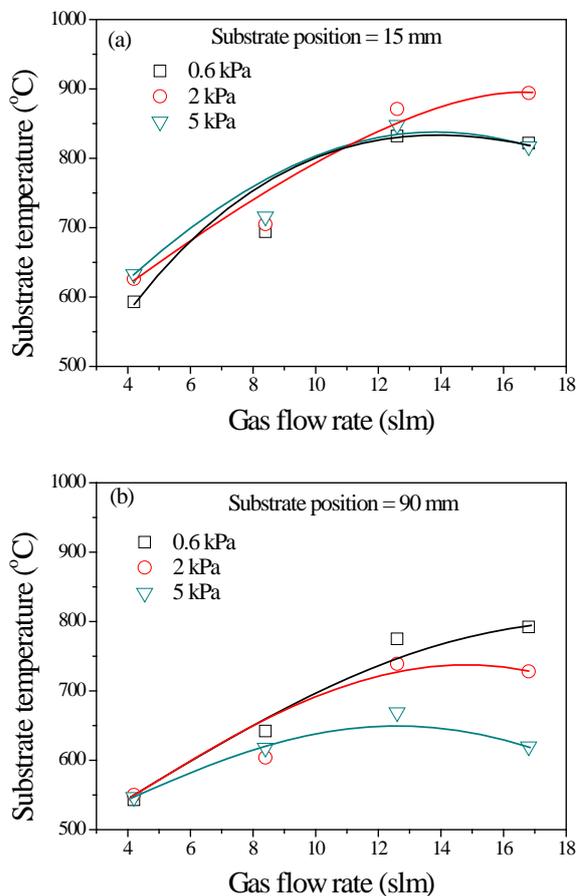


图 5 腔压、气流量以及基板距离对基板温度的影响 (a) 基板距离为 15 mm 时；(b) 基板距离为 90 mm 时

2.2.2 工艺参数综合优化

通过预备试验，发现在众多的工艺参数中，腔压、基板位置、氢含量以及弧电流大小是影响 SiC 烧结沉积涂层质量的重要因素。为系统获得这几个参数的优化组合方案，设计了 $L_9(3^4)$ 正交实验方案。实验表列于表 2 中。对每个因素选择三个水平进行实验，并对正交分析获得的最优方案进行验证。

表 2 正交实验表

水平	氢含量 (vol%)	弧电流 (A)	腔压 (Pa)	基板位置(mm)
1	2	80	1000	15
2	4	90	2000	25
3	6	100	4000	35

对结果的正交分析发现，在所研究的四种因素中，腔压对涂层质量的影响最大，基板位置其次，弧电流和氢含量的影响较小。确定的最优工艺参数组合为腔压 1000 Pa，基板位置 15 mm，弧电流 100 A，氢含量 4 %。采用此优化工艺参数组合，在直径 50 毫米的基板表面获得了结合良好、分布均匀的 SiC 烧结沉积涂层。

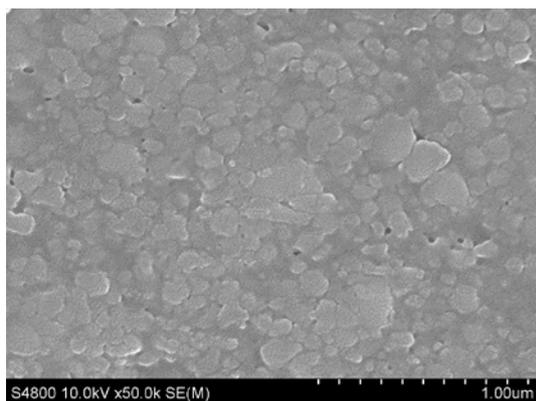


图 6 SiC 涂层断面显微形貌 (a) 及其纳米结构 (b)

在 10 分钟沉积后，获得的涂层厚度最高可达 200 μm，意味着采用减压热等离子体活性烧结沉积 SiC 涂层，其沉积速率高达 20 μm/min。图 6 显示了沉积涂层的显微形貌。从扫描电镜照片中可以看出得到的涂层均匀致密，保持了原料的纳米结构，晶粒尺度小于 100 nm。

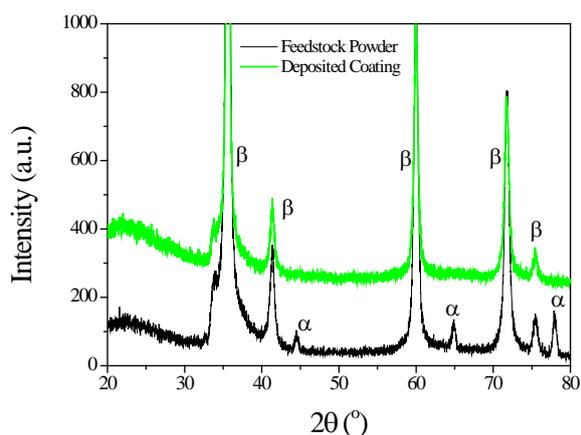


图 7 原料粉末与所制备涂层的 XRD 谱图对比

对直径 50 mm 的涂层样品，从中心到边缘沿径向取 5 块样品，进行了 XRD 分析。获得的 5 块样品的 XRD 谱图完全一致，说明涂层

相组成分布均匀。涂层完全由 β-SiC 组成，原料粉末中含有的少量 α-SiC 在涂层中已不可见。图 7 给出了原料粉末与沉积涂层的 XRD 谱线对比。

2.3 涂层烧蚀行为

为检验所制备的 SiC 涂层的抗氧化特性以及烧蚀特性，在小型电弧等离子体风洞中对涂层进行了驻点烧蚀实验。所用的样品尺寸为 Φ25×4 mm。采用 80%氮气和 20%氧气混合气模拟空气，来流总温 2000 K，马赫数为 1.5。60 秒烧蚀后，涂层未剥落，但颜色略有变化，从烧蚀前的青灰色转变为白灰色。这可能是由于沉积过程中采用氩-氢等离子体射流造成的非化学计量比。

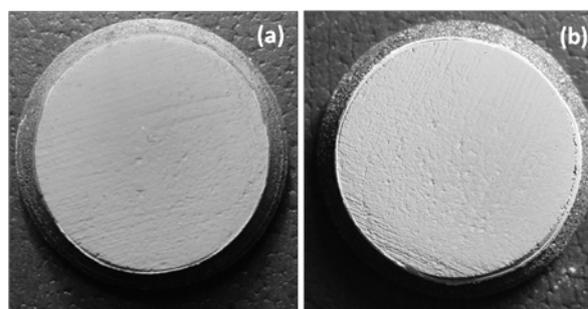


图 8 SiC 涂层在小型电弧等离子体风洞中 60 秒驻点烧蚀前后照片。(a) 烧蚀前；(b) 烧蚀后

图 8 也表明 SiC 涂层可有效抗氧化，保护基体石墨。若没有 SiC 涂层保护，基体石墨在同样来流条件下会发生严重烧损。

3 结 论

通过气相悬浮供粉，实现了平均尺寸为 50 nm 的 SiC 粉末的均匀、稳定供给。采用正交实验方法，获得了减压热等离子体活性烧结沉积 SiC 涂层的组合优化工艺参数，在 50 mm 直径的石墨基板表面获得了均匀、结合良好的纳米 SiC 涂层。烧结沉积速率高达 20 μm/min。XRD 分析表明，所制备的涂层全由 β 相组成。小型电弧等离子体风洞烧蚀实验显示该涂层能有效保护石墨基体。

致谢

本文的工作得到了国家自然科学基金（基金号 50702064,50836007,10921062）的支持。

参考文献

1. W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, NSF-AFOSR Joint Workshop on Future Ultra-High Temperature Materials. 2004.
2. 林烈, 吴彬, 吴承康, 高温气流中材料表面催化特性研究. 空气动力学学报, 2001. **19**(4): p. 407-413
3. J.B. Davis, D.B. Marshall, K.S. Oka, R.M. Housley, P.E.D. Morgan, Ceramic composites for thermal protection systems. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 1999. **30**(4): p. 483-488
4. B. Behrens, M. Muller, Technologies for thermal protection systems applied on re-usable launcher. Acta Astronautica, 2004. **55**(3-9): p. 529-536
5. R. Monti, D.M. Paterna, A low risk reentry: looking backward to step forward. Aerospace Science and Technology, 2006. **10**(2): p. 156-167
6. M. Grujicic, B. Pandurangan, C.L. Zhao, S.B. Biggers, D.R. Morgan, Hypervelocity impact resistance of reinforced carbon-carbon/carbon-foam thermal protection systems. Applied Surface Science, 2006. **252**(14): p. 5035-5050
7. S.R. Levine, E.J. Opila, M.C. Halbig, J.D. Kiser, M. Singh, J.A. Salem, Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(14-15): p. 2757-2767
8. C. Bartuli, T. Valente, M. Tului, Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings. Surface & Coatings Technology, 2002. **155**(2-3): p. 260-273
9. J. Fuller, Guest editorial: Ultra-high temperature ceramics. Journal of Materials Science, 2004. **39**(19): p. 5885-5885
10. R. Savino, M.D. Fumo, D. Paterna, M. Serpico, Aerothermodynamic study of UHTC-based thermal protection systems. Aerospace Science and Technology, 2005. **9**(2): p. 151-160
11. F. Monteverde, The thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures. Corrosion Science, 2005. **47**(8): p. 2020-2033
12. R. Monti, M.D. Fumo, R. Savino, Thermal shielding of a reentry vehicle by ultra-high-temperature ceramic materials. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2006. **20**(3): p. 500-506
13. U. Anselmi-Tamburini, Y. Kodera, M. Gasch, C. Unuvar, Z.A. Munir, M. Ohyanagi, S.M. Johnson, Synthesis and characterization of dense ultra-high temperature thermal protection materials produced by field activation through spark plasma sintering (SPS): I. Hafnium Diboride. Journal of Materials Science, 2006. **41**(10): p. 3097-3104

NANO-STRUCTURED SILICON CARBIDE COATINGS DEPOSITED BY FAST PLASMA SINTERING

HUANG Heji, FU Zhiqiang, PAN Wenxia, WU Chengkang

(Center for Plasma and Combustion Research, Institute of Mechanics, CAS, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

(Hypersonic Research Center CAS, No.15 Beisihuanxi Road, Beijing 100190, China)

Abstract Fast plasma sintering deposition of SiC nano-structured coatings was achieved using a specially designed non-transferred dc plasma torch operated at reduced pressure. Employing the Taguchi method, the deposition parameters were optimized and verified. With the optimized combination of deposition parameters, homogeneous SiC coatings were deposited on relatively large area substrates of $\Phi 50$ mm and 50×50 mm with a deposition rate as high as $20 \mu\text{m}/\text{min}$. Ablation test showed that such coatings can be used as oxidation resistance coatings in high temperature oxidizing environment.

Key words reduced pressure, plasma sintering deposition, silicon carbide, ultrafast deposition