

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171101002

C/C 复合材料表面 CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层的组织

郭 麒, 孟天旭, 席 雯, 丁文强, 于盛旺, 刘小萍

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 在 H₂+Ar 等离子刻蚀后的 C/C 复合材料表面进行等离子渗 Co 和 CoNiCrAlTaHfY 共渗复合处理, 形成 CoNiCrAlTaHfY/Co 多元复合涂层, 通过与刻蚀前后制备的 CoNiCrAlTaHfY 涂层对比分析, 研究了刻蚀与 Co 过渡层对 CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层组织、成分及结合强度的影响。结果表明, 刻蚀前、后形成的 CoNiCrAlTaHfY 涂层厚度分别为 10 μm 和 14 μm。刻蚀处理后, 原棒状碳纤维与紧密包裹其的碳基体分别被刻蚀成针状和薄壁管, 在碳纤维与基体碳之间形成孔隙, 比表面积也相应增大, 促进元素形核和扩散, 使涂层与基体结合强度增加。在刻蚀表面与 CoNiCrAlTaHfY 多元涂层间增加 Co 过渡层, 形成的 CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层厚约 30 μm, 复合涂层成分连续, 组织均匀致密, 由 CrCoTa, Al₂Ta, Cr₂Ta, Al_xCr_y, AlCo₂Ta, Co, Al_xNi_y 组成, Co 过渡层与 CoCrAlTaHfY/Co 表层分别以三维岛状和柱状生长。CoNiCrAlTaHfY 表层/Co 过渡层/基体间的互扩散导致涂层与基体间的结合力明显提高。

关键词: C/C 复合材料; 等离子渗金属; 等离子刻蚀; Co 过渡层; CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层

中图分类号: TG156.8; TG174.445

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)02-0029-10

Microstructure of CoNiCrAlTaHfY/Co Composite Coating Formed on C/C Composites

GUO Qi, MENG Tian-xu, XI Wen, DING Wen-qiang, YU Sheng-wang, LIU Xiao-ping

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: The CoNiCrAlTaHfY/Co composite coatings were prepared in H₂+Ar etched surface of C/C composites by duplex plasma alloying of Co and CoNiCrAlTaHfY. Effects of etching and Co transition layer on the microstructure, composition and bonding strength of CoNiCrAlTaHfY/Co composite coatings were investigated by comparing with CoNiCrAlTaHfY coatings formed on C/C composites. The results show that the thickness of CoNiCrAlTaHfY coatings with and without etching is 10 μm and 14 μm respectively. After the etching process, the original rod-like carbon fibers and the carbon substrate tightly wrapped are respectively etched into needle-like manner and thin-walled tubes, forming pores between the carbon fibers and the substrate carbon. The increased specific surface area promotes the nucleation and diffusion of the elements, improving the bonding between the coating and the substrate. The CoNiCrAlTaHfY/Co composite coatings of 30 μm are formed on etched C/C composites after adding the Co transition layer. The compact composite coatings are composed of CrCoTa, Al₂Ta, Cr₂Ta, Al_xCr_y, AlCo₂Ta, Co and Al_xNi_y. The Co transition layer and the CoNiCrAlTaHfY top layer grow in a columnar manner and three-dimensional island respectively. The mutual diffusion among the CoNiCrAlTaHfY toplayer/Co transition layer/substrate results in a stronger adhesion between the coating and the substrate.

Keywords: C/C composites; plasma alloying; plasma etching; Co transition layer; CoNiCrAlTaHfY/Co composite coating

收稿日期: 2017-11-01; 修回日期: 2018-01-13

网络出版日期: 2018-03-26 10:05; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180326.1004.002.html>

通讯作者: 刘小萍 (1961—), 女 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 金属材料热处理、表面工程; E-mail: liuxiaoping@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51474154, 51501125, 51601124)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51474154, 51501125, 51601124)

引文格式: 郭麒, 孟天旭, 席雯, 等. C/C 复合材料表面 CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层的组织[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 29-38.

GUO Q, MENG T X, XI W, et al. Microstructure of CoNiCrAlTaHfY/Co composite coating formed on C/C composites[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 29-38.

0 引言

C/C 复合材料是 20 世纪 60 年代后期发展起来的一种以碳纤维增强碳基体的复合材料, 具有比重小、比强度高、热膨胀系数小、化学稳定性好等一系列优良性能^[1]。但 C/C 复合材料在 500 °C 以上的含氧环境中会发生严重氧化, 限制了其在航空航天及军工领域中的应用。在 C/C 复合材料表面制备抗氧化涂层是防止其高温氧化的方法之一^[2]。目前, C/C 复合材料表面常用的涂层制备方法主要包括包埋、刷涂、等离子喷涂、化学气相沉积 (CVD) 等, 并根据涂层结构分为单涂层和复合涂层两种^[3]。单一涂层对调控涂层和基体之间热膨胀系数和模量的匹配效果有限, 涂层易出现裂纹甚至剥落。Li H 等^[4]用包埋法在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层, 工艺过程简单, 但涂层与基体结合强度较低。刷涂法制备的 MoSi₂ 涂层一般用于较低温度环境, 并且涂层的均匀性问题仍需要进一步验证^[5]。

用等离子喷涂法可在 C/C 复合材料表面形成 W 涂层, 但该方法对于多元涂层的制备较为困难^[6]。CVD 法可以沉积出致密、结合良好及厚度可控的涂层, 但由于其成本较高而没有被广泛应用, 目前主要用于制备碳化硅、氮化硅等涂层^[7]。双辉等离子表面冶金技术 (双辉技术) 具有渗速快、成分可控、与基体冶金结合、容易实现多元共渗等特点, 通过在钢、钛合金、金属间化合物等基材表面单元素、多元素共渗和复合渗, 极大地改善了材料表面性能^[8-10]。

MCrAlY(M=Ni、Co 等) 合金是常见的高温防护涂层或热障涂层的粘结层, 具有良好的塑性及抗氧化性能, 常用于航空航天领域的热端部件以及一些气化炉烧嘴等部件^[11], NiCoCrAl 涂层可显著提高 TiAl 基合金的抗氧化性能^[12]。Co₂₅Ni₁₉Cr₂₂Al_{2.5}Ta_{2.5}Hf_{0.5}Y(*a*%) 合金中, Co、Ni 元素主要影响抗热腐蚀性能; Al、Cr 提高涂层抗氧化和抗腐蚀性能。在高温氧化环境下, Al 在界面能形成一层致密的 Al₂O₃ 膜, 可阻止涂层的氧化; Cr 不仅能生成 Cr₂O₃ 保护膜, 且可以促进 Al₂O₃ 膜的生成。当 Cr 原子数分数为 15%~33% 时生成的 α -Cr 相, 可降低涂层的热膨胀系数。除上述元素外, 涂层中加入 Hf 可提高 Al₂O₃ 的粘结力, 并减小 Al₂O₃ 的生长速度; 加入 Ta 能抑制 Ni 的内扩

散, 降低涂层的热膨胀系数。Y 元素能优先在界面处偏析, 抑制有害杂质元素在晶界的偏析及 Al 原子沿晶格的扩散, 使 Al₂O₃ 呈细晶结构, 从而降低涂层的氧化速率, 提高涂层机械强度^[13-14]。

然而, 直接在 C/C 复合材料的表面制备 CoNiCrAlTaHfY 涂层由于基体中 C 与 Cr 极易形成碳化物及涂层与基体热膨胀系数 (CTE) 差异较大, 在工艺冷却过程中, 涂层出现大面积裂纹甚至剥落现象。在 CoNiCrAlTaHfY 涂层与 C/C 复合材料基体之间增加过渡层, 能有效缓减涂层与基体之间的应力变化。为了更进一步提高涂层的结合强度, 在制备过渡层之前对 C/C 复合材料基材进行表面刻蚀。Vietzke 研究了 H 原子与预先被高能离子轰击过的石墨表面的相互撞击作用, 表明被高能离子轰击过的石墨表面比未轰击过的表面的刻蚀率大一个数量级^[15-16]。微波等离子体刻蚀作为等离子体表面改性中的一种方法, 通过等离子体中的活性离子和离子团对材料进行刻蚀, 具有工艺参数控制灵活, 刻蚀精度高等优点^[17]。且刻蚀只发生在工件表面, 并不影响基材内部力学性能, 可以有效减缓甚至消除其对基材的损伤。

文中利用双辉技术在 C/C 复合材料表面制备 CoNiCrAlTaHfY/Co 多元涂层。在渗金属之前, 先通过微波等离子体化学气相沉积 (MPCVD) 刻蚀、清洁和活化 C/C 复合材料表面, 并在刻蚀后的基材表面渗 Co, 形成 Co 过渡层, 随后在 Co 过渡层上进行 CoNiCrAlTaHfY 多元共渗, 在 C/C 复合材料表面形成 CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层, 并分析涂层组织结构及其生长机制。

1 试验

1.1 试验材料

C/C 复合材料基材密度 1.60 g/cm³, 维度 2.5, 试样尺寸 15 mm×15 mm×5 mm。分别用 320、600、1 000、1 500 和 2 000 号碳化硅水砂纸将试样打磨平整, 然后依次用去离子水、无水乙醇超声清洗干净, 在烘箱内于 130 °C 下干燥 3 h 备用。

将纯度为 99.99%、尺寸为 Φ 3 mm×26 mm 的 64 根 Co 丝均匀穿插于尺寸为 100 mm×100 mm×4 mm 石墨板材上制得 Co 靶 (如图 1(a))。多元共渗靶为 Co₂₅Ni₁₉Cr₂₂Al_{2.5}Ta_{2.5}Hf_{0.5}Y(*a*%) 板, 尺寸为 80 mm×80 mm×3 mm (如图 1(b))。

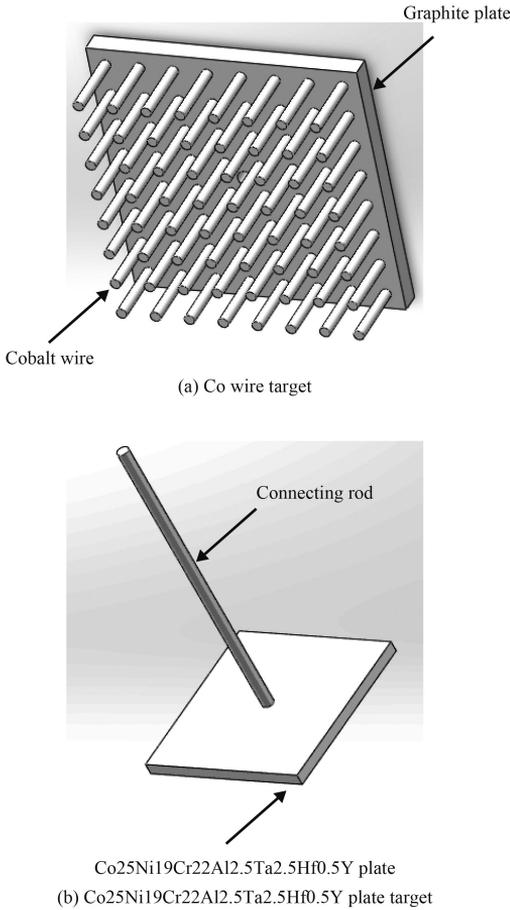


图 1 Co 靶和 Co₂₅Ni₁₉Cr₂₂Al_{2.5}Ta_{2.5}Hf_{0.5}Y(a%) 靶材示意图
Fig.1 Schematic diagram of Co wire target and Co₂₅Ni₁₉Cr₂₂Al_{2.5}Ta_{2.5}Hf_{0.5}Y (a%) plate target

1.2 工艺

图 2 为 C/C 复合材料表面 CoNiCrAlTaHfY 复合涂层制备流程图。试样首先进行表面刻蚀处理, 然后在刻蚀试样表面双辉渗 Co 后进行 CoNiCrAlTaHfY 共渗复合处理, 并分别与未刻蚀、刻蚀试样表面直接渗 CoNiCrAlTaHfY 涂层进行比较分析。

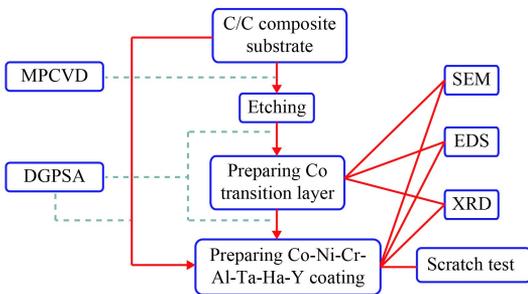


图 2 试验流程图

Fig.2 Experimental flow chart

1.2.1 基材刻蚀处理

将 C/C 复合材料试样放入微波等离子体化学气相沉积设备中, 抽真空至 1Pa 以下, 用 H₂: Ar=50:1 的混合气体对试样表面进行溅射、刻蚀处理。微波源产生微波通过波导管传输, 再经过模式转换器进入反应腔, 在基台和试样上方耦合形成强聚焦电场, 在负压条件下强电场激发 H₂、Ar 反应气体形成 H⁺、Ar⁺等离子体^[18]。高性能惰性气体 Ar⁺等离子体物理轰击 C/C 复合材料表面(溅射刻蚀), 同时产生的 H⁺等离子体活性游离基与 C/C 复合材料中的 C 反应, 形成 C_xH_y (CH₄、CH₃ 等)挥发性碳氢化合物(等离子体刻蚀)^[19]。其中 H₂ 流量 200 mL/min, Ar 流量 4 mL/min, 压强 6.9 kPa, 功率 2 kW, 温度 850 °C, 刻蚀时间 2 h。

1.2.2 涂层制备

(1) Co 过渡层制备

将 C/C 复合材料试样和纯度为 99.99% 的 Co 靶分别置于双辉等离子渗金属设备的阴极上, 试样表面与靶之间的距离 20 mm, 抽真空至 5 Pa 以下时通入 Ar。工艺参数: Ar 流量 60 mL/min, 压强 35 Pa, 靶与试样电压差 250 V, 阴极脉冲电源频率 60 kHz, 占空比 0.8, 试样温度 850 °C, 保温 1.5 h, Ar 气氛下冷却 2 h, 关闭 Ar, 随炉冷至室温。

(2) CoNiCrAlTaHfY 多元涂层制备

将渗 Co 后试样与 Co₂₅Ni₁₉Cr₂₂Al_{2.5}Ta_{2.5}Hf_{0.5}Y(a%) 靶分别于渗金属设备中的两阴极相连, 保持试样与靶间距 18 mm, 抽真空至 5 Pa 以下, 通入 Ar。Ar 流量为 55 mL/min, 压强 35 Pa, 靶与试样电压差 200 V, 阴极脉冲电源频率 60 kHz, 占空比为 0.8, 试样温度 900 °C, 保温 3 h, 保持 Ar 通入冷却 2 h 后, 随炉冷却至室温。

1.3 涂层组织表征

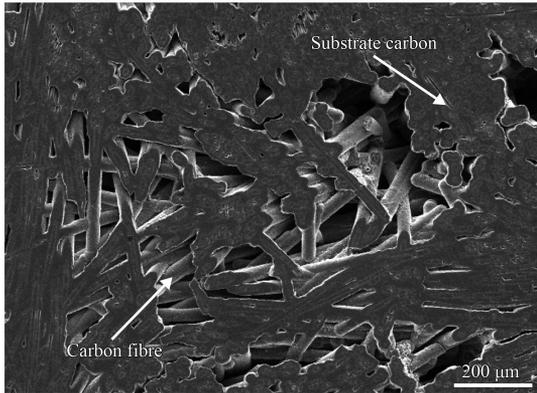
采用 TSCAN Mira3 LMH 扫描电子显微镜 (SEM) 表征涂层表面及截面形貌和结构并分析涂层生长机制, 并用 EDS 分析涂层的成分和元素; 用 DX-2700X 型 X-射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的物相组成; 用 HT3001A 自动划痕仪对涂层与基体结合强度进行测试分析。

2 结果与分析

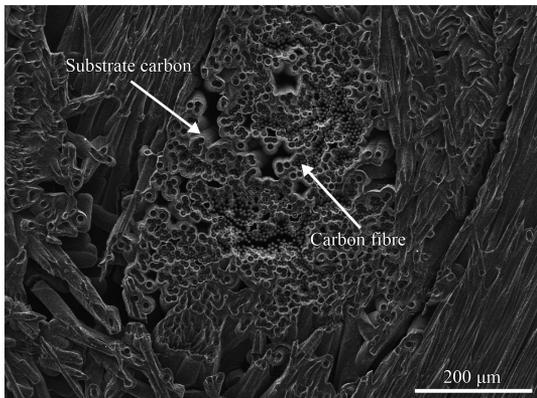
2.1 刻蚀对涂层的影响

图 3(a) 为 C/C 复合材料基材未进行刻蚀处理

表面 SEM 形貌, 图 3(b) 为 C/C 复合基材经 H_2+Ar 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 刻蚀 2 h 后的表面 SEM 形貌。由图 3 可知, 经砂纸抛光过的基材除了自身固有的一些微孔洞等缺陷外, 表面光滑平整, 碳纤维被碳基体紧紧包裹, 而刻蚀处理后的 C/C 复合材料表面粗糙, 比表面积增大, 表面碳纤维被刻蚀成针状, 而包裹碳纤维的基体碳被刻蚀为管状, 为涂层与基体的结合提供了有效的比接触面积, 有效促进涂层生长前期的非均匀形核。



(a) Before etching

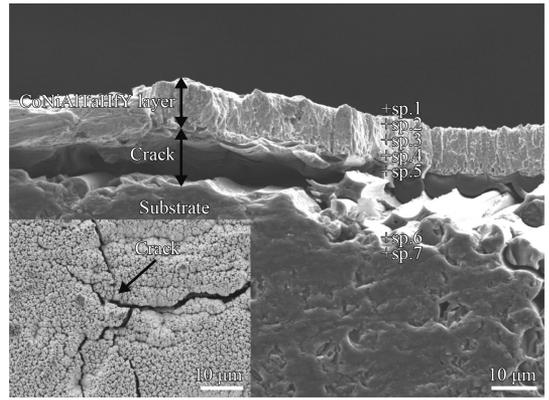


(b) After etching

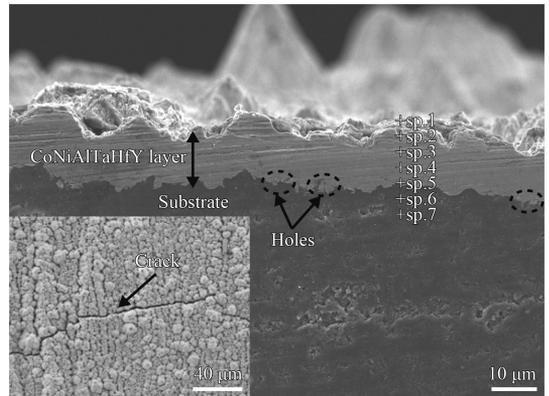
图 3 C/C 复合材料表面 SEM 形貌

Fig.3 Surface morphologies of C/C composites

图 4 为 C/C 复合材料表面直接制备和 C/C 复合材料刻蚀后多元共渗形成的 CoCrAlTaHfY 涂层形貌。如图 4(a) 所示, 在未刻蚀的 C/C 复合材料基材上直接进行 CoNiCrAlTaHfY 多元共渗, 形成厚度约 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的涂层。该涂层与基材结合较差, 在涂层与基材界面出现尺寸约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的裂缝, 甚至局部出现剥落现象; 由图 4(a) 左下角所示的涂层表面形貌可知, 在涂层表面存在数量较多且尺寸较大的贯穿性裂纹 (约 $5\text{ }\mu\text{m}$)。如图 4(b) 所



(a) Directly formed on C/C composites



(b) Formed on etched C/C composites

图 4 C/C 复合材料直接多元共渗和表面刻蚀后多元共渗形成的 CoNiCrAlTaHfY 涂层组织

Fig.4 Microstructure of CoNiCrAlTaHfY coating directly formed on C/C composites and etched C/C composites

示, 与 C/C 复合材料直接渗金属相比, 刻蚀后渗 CoNiCrAlTaHfY 形成的多元涂层致密均匀, 涂层与基材结合紧密, 界面处没有出现明显的分层裂纹, 且涂层厚度也有所增加 (约 $14\text{ }\mu\text{m}$)。表面裂纹数量和尺寸 (约 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$) 明显减少, 未发现延展性裂纹存在 (图 4(b) 左下角插图)。但涂层与基材界面处仍存在部分微孔洞。

表 1 为 C/C 复合材料表面直接制备的涂层成分, 多元涂层中含有 Co、Ni、Cr、Al、Ta、Hf、Y、C 元素。与 Co25Ni19Cr22Al2.5Ta2.5Hf0.5Y(a%) 靶成分相比较, 涂层表面 Co 原子数分数由靶材的 28.5% 减小到 26.3%, Ni 和 Cr 原子数分数与靶成分基本相同, 分别为 27.2% 和 19.5%, 而 Al 原子数分数从靶材的 22% 增加到 22.4%, 涂层与基材界面处 Cr 含量较高。

Co25Ni19Cr22Al2.5Ta2.5Hf0.5Y(a%) 靶中各金属元素的溅射产额 (溅射率) 不同, Ar^+ 的轰击能

表 1 C/C 复合材料直接多元共渗形成的 CoNiCrAlTaHfY 涂层成分

Position	Co	Ni	Cr	Al	Ta	Hf	Y	C
Sp.1	26.3	27.2	19.5	22.4	0.1	0.2	0.1	4.2
Sp.2	22.9	21.9	26.3	16.2	0	0.3	0.1	12.3
Sp.3	22.3	19.6	32.5	14.2	0.2	0.2	0.1	9.3
Sp.4	22.6	17.4	36.4	10.9	0.1	0	0	12.6
Sp.5	27.4	23.4	18.2	15.2	0	0	0	15.8
Sp.6	0.1	0	0.1	0.1	0	0.2	0	99.5
Sp.7	0.2	0	0	0	0	0	0	99.8

量、 Ar^+ 入射角度、靶材温度等因素都相同的情况下,靶中主要元素溅射率从高到低依次为 Ni、Cr、Co、Al。所以在渗金属过程中, Ni、Cr 会优先溅射沉积,而在溅射过程中,由于溅射产额差别会造成靶材表面的成分偏离,在随后的某一段溅射过程中, Al 成为主要溅射元素,所以 Al 元素含量会比靶材含量增加,而靶材表面的成分偏离会在随后的溅射过程中实现自动补偿。但因 Cr 是强碳化物形成元素,优先沉积在基材表面的大部分 Cr 与 C 反应,快速形成致密碳化物,并随着渗金属时间的增加,在界面处形成碳化铬的富集层,使 Co、Ni 等其它元素与 C 互扩散速度降低,同时造成涂层与基体间的热膨胀系数不匹配,导致冷却过程中由于应力集中出现大量贯穿性裂纹甚至剥落现象^[20-21]。

由表 2 中 C/C 复合材料表面刻蚀后多元共渗形成的 CoNiCrAlTaHfY 涂层成分分布可知,刻蚀后制备的 CoNiCrAlTaHfY 多元涂层表面,主要元素 Co、Ni、Cr、Al 与直接渗 CoNiCrAlTaHfY 多元涂层原子数分数基本相近,分别为: 27.5%Co, 26.3%Ni, 22.1%Cr, 23.1%Al(原理同表 2)。靶材

主要元素 Co 和 Ni 在整个涂层分布较为均匀, Co 保持平衡分布, Ni、Al 呈均匀递减趋势,但在涂层-基体界面处, Co 原子数分数增加到 31.4%。这是由于在等离子体刻蚀过程中,基材受到高能 H^+ 、 Ar^+ 的轰击,使 C/C 基材表面的部分 C 被轰击溅射出来,形成 CH_4 、 CH_3 等挥发性碳氢化合物^[19], 基材表面形成微缺陷;另外,入射的 H^+ 、 Ar^+ 打断表面 C—C 键和离子能达到范围内的 C—C 键,而未发生反射的那部分 H^+ 将“注入”到 C/C 基材内部,与这些断裂的键形成 C—H 活化官能团^[19]。

C—C 键的连续断裂和 C—H 活化官能团的连续形成导致了其在表面或表面以下区域产生较多的活化官能团。同时刻蚀在 C/C 复合材料表面形成宏观微缺陷或微损伤,增加了基体表面粗糙度,比表面积也相应增大,导致渗入基体中的 Co 等元素增多且在基体中的扩散距离增加,使得刻蚀表面形成的涂层与基体结合紧密。相比于 C/C 复合材料基材直接渗金属,刻蚀后多元共渗涂层中 Cr 含量有所降低,这是由于涂层表面仍存在部分微裂纹,而 Cr 较其它元素更容易与从裂纹中扩散出来的 C 结合形成碳化物。

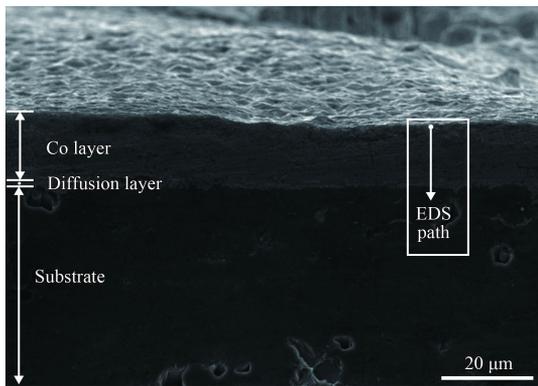
表 2 C/C 复合材料表面刻蚀后多元共渗形成的 CoNiCrAlTaHfY 涂层成分

Position	Co	Ni	Cr	Al	Ta	Hf	Y	C
Sp.1	27.5	26.3	22.1	23.1	0.1	0.1	0.1	0.7
Sp.2	26.7	21.5	30.3	18.8	0.4	0.7	0.1	1.5
Sp.3	30.2	14.5	34.8	17.3	0.4	0.2	0.1	2.5
Sp.4	29.7	12.7	35.8	16.8	0.2	0.5	0.2	4.1
Sp.5	31.4	12.5	27.8	16.3	0.9	0.6	0	10.5
Sp.6	0.3	0	0	0.1	0	0	0	99.6
Sp.7	0.1	0.6	0	0.4	0	0.1	0	98.8

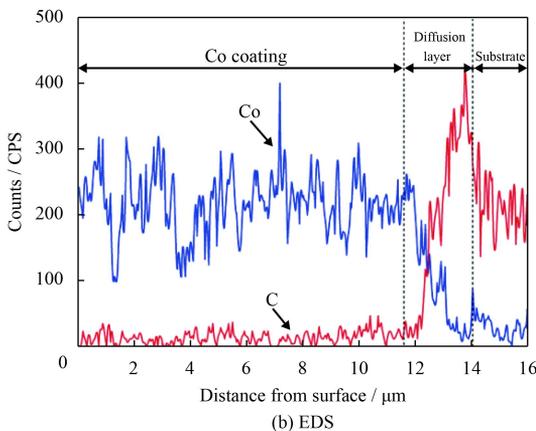
2.2 Co 过渡层的影响

图 5 为 C/C 复合材料刻蚀后渗 Co 涂层形貌及成分。经刻蚀+渗 Co 处理后, 在 C/C 复合材料表面形成 Co 涂层 (约为 12 μm), 该涂层致密均匀, 未发现微观裂纹, 且将 C/C 基体紧密包裹在其内 (见图 5(a))。

由图 5(b) 所示的 EDS 成分可知, 在 Co 涂层和 C/C 复合材料基体界面处, Co 元素含量不断降低, C 元素的含量不断增加, 呈梯度变化, 表明在渗 Co 初期, Co 元素和 C 元素发生了互扩散, 在 C/C 复合材料基体表层形成一定浓度梯度的 Co 的扩散层 (大约 5 μm)。MPCVD 刻蚀后 C/C 复合材料表面大量微缺陷或微孔洞 (如图 3(b) 所示) 为 Co 向基体内部扩散提供了通道, 有效提高了 Co 的扩散速率。而 Co 作为非碳化物形成元素, 通常不与 C 发生反应, 大量的 Ar^+ 离子和溅射出来的 Co (离子、原子、原子团) 对整个 C/C 复合材料基体表面产生较大的轰击作用, 这种轰击



(a) Morphology



(b) EDS

图 5 C/C 复合材料表面刻蚀后渗 Co 涂层形貌及 EDS 线扫描
Fig.5 Morphology and composition of Co coating formed on etched C/C composites

作用一方面将 C/C 复合材料基体加热到指定温度, 另一方面也在基体近表面一定范围内产生大量的空位、位错等缺陷, 为 Co 原子向基体内的扩散提供更加便捷的通道。Co 元素凭借本身较强的高温扩散能力, 向 C/C 复合材料基体内部适当扩散, 最终在 Co 沉积层和 C/C 复合材料基体界面处形成扩散层^[22]。

图 6 为 C/C 复合材料经刻蚀+渗 Co 后表面形成的 CoNiCrAlTaHfY/Co 涂层形貌。如图 6 所示, CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层厚度约 30 μm , 与基体结合紧密, 在涂层表面存在瘤状颗粒, 致密均匀的堆积, 未发现裂纹、孔洞等缺陷, Co 过渡层与 CoNiCrAlTaHfY 多元涂层之间没有明显分界线, 呈连续性均匀分布。

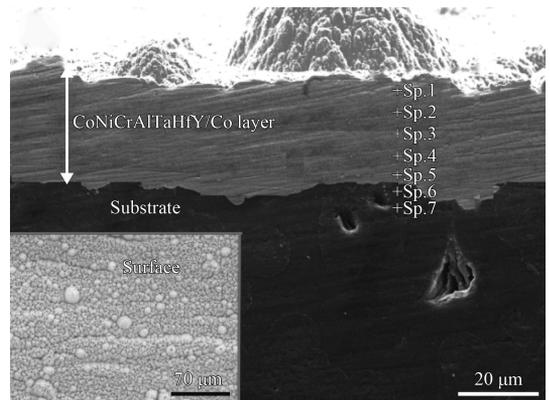


图 6 C/C 复合材料表面刻蚀+渗 Co 后 CoNiCrAlTaHfY/Co 涂层形貌

Fig.6 Morphology of CoNiCrAlTaHfY/Co coating chromized on etched C/C composite

表 3 为 C/C 复合材料经刻蚀+渗 Co 后表面形成的 CoNiCrAlTaHfY/Co 涂层成分分布。由表 3 可知, CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层中表面成分原子数分数为 21.2%Co、20.5%Ni、20%Cr、34.7%Al, 其中 Co、Ni 含量较低, Al 浓度增加较多。Co 过渡层为 Co 沉积层, 含 C 量极低, 在相同的渗金属条件下, 沉积到 Co 过渡层表面的靶中合金元素量与直接共渗基本相同, 但是由于过渡层基体元素 Co 与欲渗元素 Co、Ni、Al、Cr 无限固溶或存在一定固溶度, 渗金属过程中吸附在表面的合金元素尤其是 Co、Ni 元素, 将以较快的速度扩散进入 Co 过渡层内, 并与过渡层中的 Co 一起向基体迁移, 导致复合涂层中表面 Co、Ni 元素含量较直接多元共渗层含量降低。

表 3 C/C 复合材料表面刻蚀+渗 Co 后 CoNiCrAlTaHfY/Co 涂层成分

Position	Co	Ni	Cr	Al	Ta	Hf	Y	C
Sp.1	21.2	20.5	20.0	34.7	1.3	0.5	0	1.8
Sp.2	22.1	17.2	25.2	28.1	0.2	0.2	0.1	6.9
Sp.3	44.0	12.5	17.1	14.2	2.4	0	0.1	9.7
Sp.4	73.1	10.6	6.7	4.3	0.4	0.2	0.1	4.6
Sp.5	85.5	0.1	1	0.1	0.1	0	0	12.9
Sp.6	0.5	0.2	0.1	0.1	0	0	0	99.1
Sp.7	0.3	0	0	0	0	0	0	99.7

2.3 生长方式对涂层的影响

图 7 为 C/C 复合材料表面刻蚀并渗 Co 后表面 XRD 图谱。图中只有明显的 Co 峰, Co 的三强峰分别出现在约 44.2° , 51.5° , 75.8° , 分别代表 (111)、(200) 和 (220) 晶面的衍射峰值, 不同于面心立方结构的 α -Co 晶粒密排面 (111), 说明 Co 涂层没有发生晶面择优取向生长, 且涂层是多晶态的 Co。复合涂层与 Co 过渡层的 XRD 图谱中无基体 C 的衍射峰, 一方面说明 X 射线未到达基体, 另一方面说明涂层中 C 含量极少。

图 8 为 Co 涂层表面和断面形貌。Co 涂层表面没有明显的不规则颗粒存在, 整个 Co 涂层光滑平整。由图 8(b) 断面截面可以看出, Co 涂层以柱状晶方式生长, 柱状晶之间界面明显但结合紧密。这是由于在渗 Co 过程中, 由靶溅射出来的 Co 原子或离子首先在 C/C 基体表面不平处聚集形核, 由于 Co 元素之间的结合优于 Co 与基体的结合, Co 核心继续捕获 Co 粒子而长大, 逐渐形成遍布于基体表面的颗粒状薄膜。凸出于基体表面的颗粒由于更容易捕获溅射出来的 Co 粒子而优先

成长, 使表面的凸凹程度越发增强。随着溅射时间的增加, 不断接受从靶溅射出来的 Co 粒子从而不断向外生长, 且由于温度较高, 彼此之间相互扩散效果强烈, 所以最终成长为紧密的柱状晶。

图 9 为 C/C 复合材料表面 CoNiCrAlTa-HfY/Co 多元复合涂层表面和断面形貌, 显然复合涂层

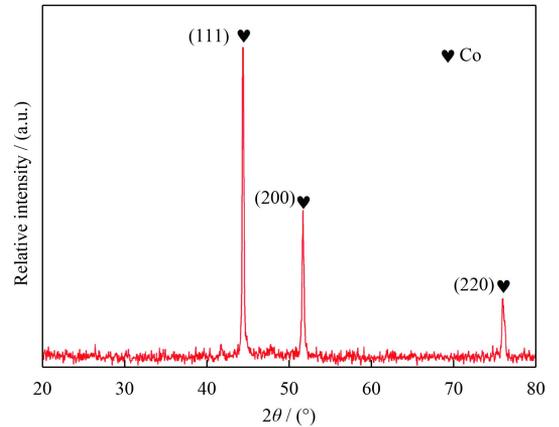


图 7 C/C 复合材料表面刻蚀后渗 Co 涂层的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of Co coating formed on the etched surface of C/C composite

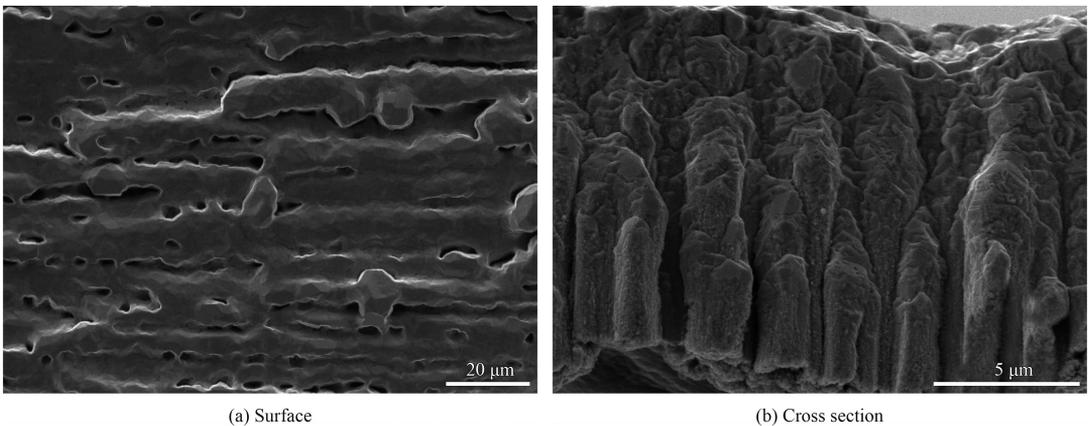
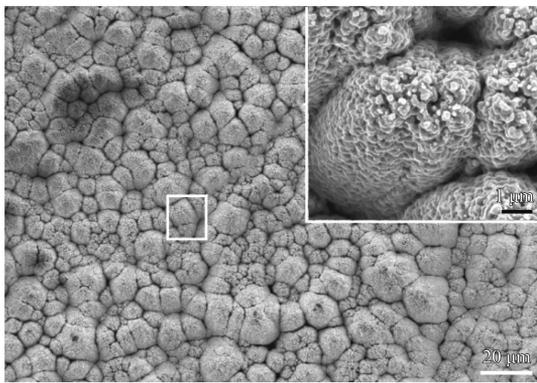


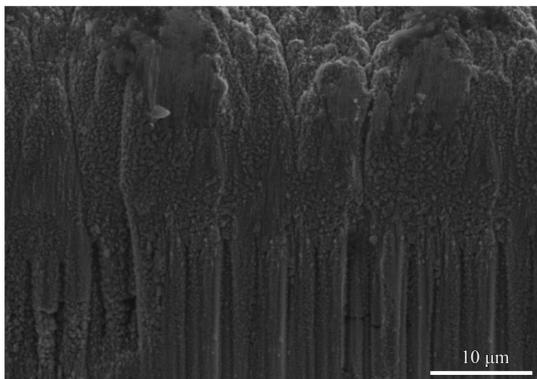
图 8 C/C 复合材料表面刻蚀后渗 Co 涂层的表面和截面形貌

Fig.8 Surface and cross section morphologies of Co coating formed on the etched surface of C/C composite

组织较 Co 过渡层更加细小和致密。由图 9(a) 可知, 复合涂层呈现明显的岛状生长, 岛与岛之间的界面明显, 界面处致密且无贯穿性裂纹, 每一个小岛又是由许多的小的颗粒聚集而成(涂层下部分是 Co 过渡层明显的柱状晶)。Co 涂层以岛状生长, 当岛数目达到饱和时, 小岛之间相互合并扩大, 留下一些孤立的孔洞, 孔洞扩散聚集形成明显的界面缺陷。由图 9(b) 可以进一步看出, 涂层的生长方式属于三维岛状生长。涂层截面晶粒呈柱状, 柱状晶粒直径约 $2\ \mu\text{m}$, 当沉积粒子在 Co 过渡层上表面出现稳定的形核(类似于 Co 晶粒在基体表面的形核过程)后会出现岛状生长, 并且在三维尺度生长形成多个岛, 多个岛相互扩张最终形成涂层。凸出于基体表面的岛屿颗粒更容易捕获溅射出来的粒子而有限长大, 使表面的凹凸程度越发增强从而形成微观锥状晶结构。由图 10 所示的 XRD 图谱可知, 复合涂层物相比较复杂, 主要由 CrCoTa, Al_2Ta , Cr_2Ta , Al_xCr_y , AlCo_2Ta , Co, Al_xNi_y 等组成。



(a) Surface



(b) Cross section

图 9 CoNiCrAlTaHfY/Co 涂层表面和截面形貌

Fig.9 Surface and cross section morphologies of CoNiCrAlTaHfY/Co coating

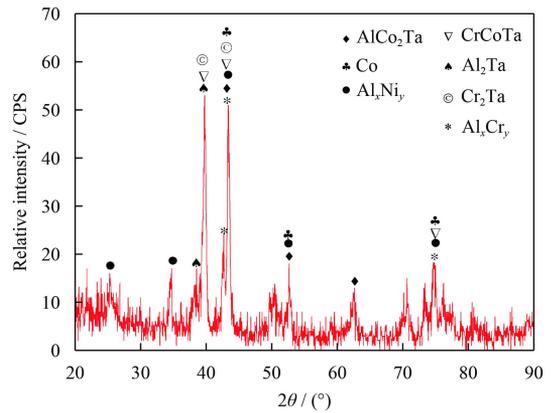


图 10 CoNiCrAlTaHfY/Co 涂层的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of CoNiCrAlTaHfY/Co coating

2.4 涂层结合强度

图 11 分别为 C/C 复合材料直接 CoNiCrAlTaHfY 多元共渗、刻蚀+多元共渗、刻蚀+渗 Co+CoNiCrAlTaHfY 多元共渗后表面划痕形貌和对应的声发射信号强度。由图 11(a) 可以看出, C/C 复合材料直接渗 CoNiCrAlTaHfY 后表面裂纹较多, 在划痕试验开始阶段, 划痕边缘开始出现许多裂纹及碎屑, 声发射信号在载荷为 8~11 N 时出现突变, 涂层出现大面积剥落。刻蚀后渗 CoNiCrAlTaHfY 多元涂层在载荷增加的过程中, 裂纹减少。当载荷达到 24~25 N 时, 声发射信号出现突变, 涂层被划穿, 结合表面划痕形貌可知此时涂层出现了裂纹与剥落现象, 如图 11(b) 所示。C/C 复合材料刻蚀+渗 Co+多元共渗后划痕结果如图 11(c) 所示, 在划痕实验初始阶段, 划痕宽度随加载载荷的增加不断增大, 但划痕边缘整齐, 未观察到剥落碎屑, 此时声发射信号强度曲线变化较小, 未出现明显的突变。当载荷加载到 37~38 N 时, 声发射信号发生突变, 划痕边缘开始出现破裂, 但未发生明显的扩展性裂纹与剥落现象。划痕实验结果表明, 表面刻蚀有助于增强多元涂层与基体的结合力, 而在刻蚀基体与多元涂层之间加入 Co 过渡层, 能更有效的提高多元涂层与基体之间的结合强度。由于 C/C 复合材料基材表面存在许多宏观孔洞, 加载头触及到基材自身孔洞信号强度会突然增大, 因此, 在划痕实验开始到声发射信号发生突变之间存在部分强度较高的峰值, 这是由基材自身缺陷所致。

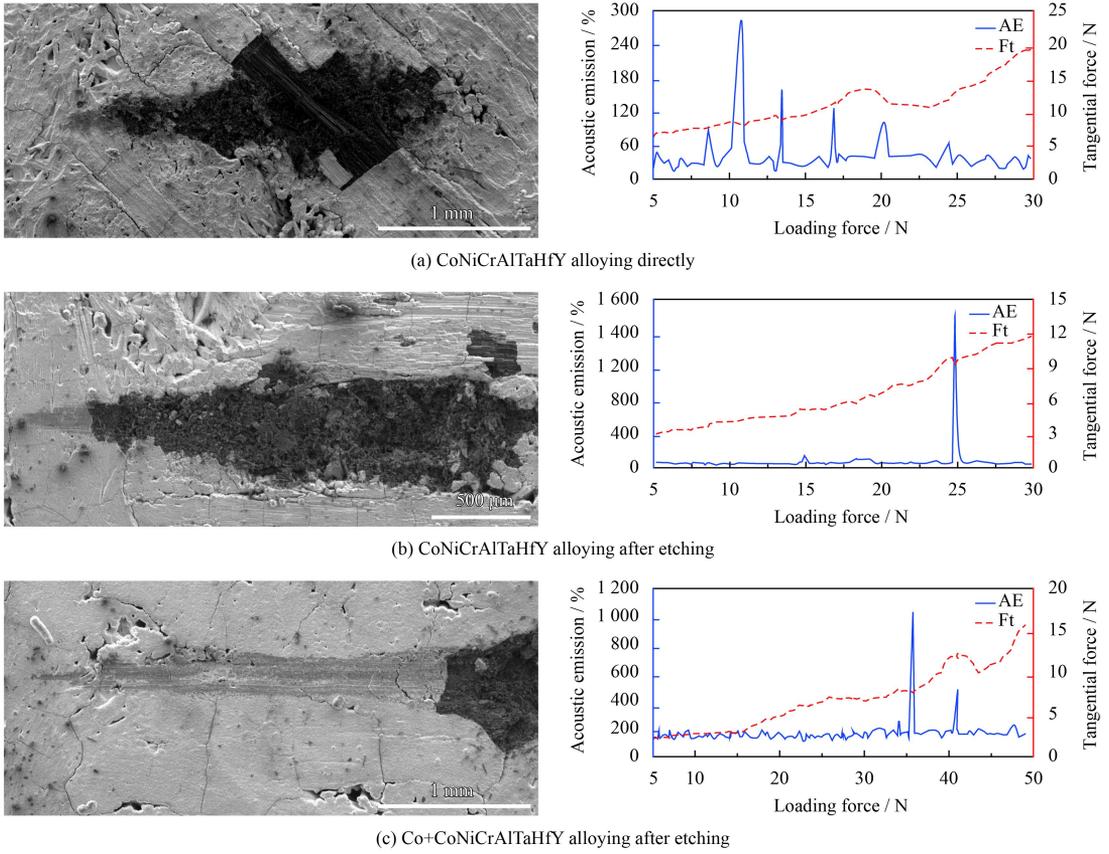


图 11 C/C 复合材料不同处理工艺划痕形貌及声发射曲线

Fig. 11 Scratch morphologies and acoustic emission curves of C/C composites under different conditions

3 结 论

(1) 选择 Co25Ni19Cr22Al2.5Ta2.5Hf0.5Y(a%) 靶, 用双辉等离子渗金属技术在 C/C 复合材料表面直接多元共渗, 形成 CoNiCrAlTaHfY 涂层厚度约 10 μm , 涂层裂纹较多, 与基体结合差。这是因为渗金属初期 Cr 与 C 在表面快速形成碳化铬富集层, 造成涂层与基体间的热膨胀系数不匹配。

(2) 渗金属前先对 C/C 复合材料表面等离子刻蚀, 经双辉多元共渗形成的 CoNiCrAlTaHfY 涂层厚度约 14 μm 。刻蚀使 C/C 复合材料基体比表面积增大, 促进元素非均匀形核及扩散, 使多元涂层组织较致密, 在基体与涂层间形成扩散层。

(3) 用双辉技术在刻蚀后的 C/C 复合材料表面制备 Co 过渡层, 然后在其上 CoNiCrAlTaHfY 多元共渗, 形成 CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层。复合涂层厚约 30 μm , 组织均匀致密, 成分连续分布, 由 CrCoTa, Al₂Ta, Cr₂Ta, Al_xCr_y, AlCo₂Ta, Co, Al_xNi_y 组成。Co 过渡层和 CoNiCrAlTaHfY 涂层分别呈柱状和三维岛状生长。

(4) 表面刻蚀增加了元素向 C/C 复合材料基体的渗入, 有助于改善 CoNiCrAlTaHfY 多元涂层与基体的结合, 而在刻蚀基体与多元涂层之间加入 Co 过渡层, 由于 Co 与基体间、渗入元素与 Co 之间扩散速度增加, 使 CoNiCrAlTaHfY/Co 复合涂层与基体之间的结合强度得到进一步提高。

参考文献

- [1] 李翠云, 李辅安. 碳/碳复合材料的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2006, 34(3): 18-20.
LI C Y, LI F A. Study on application of carbon/carbon composites[J]. New Chem Master, 2006, 34(3): 18-20 (in Chinese).
- [2] 李蕴欣, 张绍维, 周瑞发. 碳/碳复合材料[J]. 材料科学与工程, 1996, 14(2): 6-14.
LI Y X, ZHANG S W, ZHOU R F. Carbon/carbon composites[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 1996, 14(2): 6-14 (in Chinese).
- [3] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 等. 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 新型炭材料, 2005, 20(4): 373-379.
HUANG J F, LI H J, XIONG X B, et al. Progress on oxida-

- tion protective coating of carbon-carbon composites[J]. *New Carbon Materials*, 2005, 20(4): 373-379 (in Chinese).
- [4] LI H, WANG Y, FU Q, et al. Improvement in oxidation properties of SiC-coated carbon/carbon composites through modification of the SiC/carbon interface[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 245: 49-54.
- [5] 杨鑫, 邹金艳, 黄启忠, 等. C/C 复合材料 $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$ 涂层的制备及组织结构[J]. *无机材料学报*, 2008, 23(4): 779-783.
YANG X, ZOU Y H, HONG Q Z, et al. Preparation and structure of $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3/\text{SiC}$ multi-coating for carbon/carbon composites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(4): 779-783 (in Chinese).
- [6] 刘建军, 李铁虎, 郝志彪, 等. 炭/炭复合材料表面等离子喷涂钨涂层结构与性能研究[J]. *表面技术*, 2003, 32(3): 28-30.
LIU J J, LI T H, HAO Z B, et al. Study on structure and performance of plasma spraying tungsten coatings on carbon-carbon composites[J]. *Surface Technology*, 2003, 32(3): 28-30 (in Chinese).
- [7] FU Q, ZHANG L, REN Q, et al. Carbon nanotube-toughened interlocking buffer layer to improve the adhesion strength and thermal shock resistance of SiC coating for C/C-ZrC-SiC composites[J]. *Journal of Materiomics*, 2015, 1(3): 245-252.
- [8] ZHANG X, YANG Z M, DONG J X, et al. Surface metallurgy of nickel base superalloy[J]. *Journal of Beijing University of Science and Technology*, 1999, 19(1): 47-51.
- [9] ZHANG X, XIE X S, YANG Z M, et al. A study of nickel-based corrosion resisting alloy layer obtained by double glow plasma surface alloying technique[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 131: 378-382.
- [10] XU J, AI J H, XIE X S, et al. Multi-element Ni-Cr-Mo-Cu surface alloyed layer on steel using a double glow plasma process[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 168: 142-147.
- [11] WANG H Y, ZUO D W, CHEN X F, et al. Microstructure and oxidation behaviors of nano-particles strengthened nicocrayl clad coatings on super alloys[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2010, 23(3): 297-304.
- [12] 周鹏. TiAl 基金双辉等离子渗 NiCoCrAlY 工艺及其性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
ZHOU P. Research on NiCoCrAlY surface modified layers of the TiAl based alloy by double glow plasma surface alloying technique[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013 (in Chinese).
- [13] WANG H Y, ZUO D W, LI X F, et al. Effects of CeO_2 nanoparticles on microstructure and properties of laser clad NiCoCrAlY coatings[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(2): 246-250.
- [14] TAWANCY H M, ABBAS N M, BENNETT A. Role of Y during high temperature oxidation of an M-Cr-Al-Y coating on an Ni-base superalloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1994, S68-69(94): 10-16.
- [15] BALOOO M, OLANDER D R. Reactions of modulated molecular beams with pyrolytic graphite. III. Hydrogen[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1975, 63(11): 4772-4787.
- [16] VIETZKE E, PHILIPPS V, FLASKAMP. Chemical reactivity of atomic hydrogen on graphite pre-irradiated by hydrogen and argon ions[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1989, 162-164: 898-903.
- [17] 于斌斌, 袁军堂, 汪振华, 等. 多层等离子体蚀刻技术的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(3): 262-266.
YU B B, YUAN J T, WANG Z H, et al. Novel technique for multi-partitioned plasma etching[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(3): 262-266 (in Chinese).
- [18] 安康, 刘小萍, 李晓静, 等. 新型高功率 MPCVD 金刚石膜装置的数值模拟与实验研究[J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(6): 1544-1550.
AN K, LIU X P, LI X J, et al. Numerical simulation and experimental study of a novel high-power microwave plasma CVD reactor for diamond films deposition[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, 44(6): 1544-1550 (in Chinese).
- [19] 赵成利, 孙伟中, 刘华敏, 等. 聚变堆中碳原子在碳氢薄膜表面再沉积行为的分子动力学模拟研究[J]. *核聚变与等离子体物理*, 2010, 30(4): 312-316.
ZHAO L C, SUN W Z, LIU H M, et al. Molecular dynamics simulation of carbon atoms redeposition on the hydrocarbon film in the fusion reactor[J]. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*, 2010, 30(4): 312-316 (in Chinese).
- [20] 徐重, 张艳梅, 张平则, 等. 双层辉光等离子表面冶金技术[J]. *热处理*, 2009, 24(1): 1-11.
XU Z, ZHANG Y M, ZHANG P Z, et al. Double glow plasma surface metallurgy technology[J]. *Heat Treatment*, 2009, 24(1): 1-11 (in Chinese).
- [21] 刘小镇, 刘小萍, 孟天旭, 等. 炭/炭复合材料表面氢刻蚀改善等离子体渗 Cr 层的抗氧化性能[J]. *中国表面工程*, 2016, 30(1): 41-48.
LIU X Z, LIU X P, MENG T X, et al. Improve oxidation resistance of C/C composites by hydrogen etching and plasma Cr alloying[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 30(1): 41-48 (in Chinese).
- [22] 王福贞. 表面沉积技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989: 92-205.
WANG F Z. *Surface deposition technology*[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1989: 92-205 (in Chinese).