

## 连续 SiC 纤维表面铂涂层的制备及抗氧化性研究

王现广, 赵君, 陈力, 胡昌义, 张贵学, 汪星强, 赵兴东, 魏燕\*  
(昆明贵金属研究所 云南贵金属实验室有限公司, 昆明 650106)

**摘要:** 采用金属有机化合物化学气相沉积法(MOCVD)在连续 SiC 纤维表面沉积了约 0.8  $\mu\text{m}$  厚的 Pt 涂层, 用扫描电镜对涂层的形貌进行观察, 用 EDS 能谱和 XRD 对涂层的成分进行了分析, 并对沉积涂层后的纤维在不同温度和时间下的抗氧化性能进行了测试。结果表明, 制备得到的铂涂层光滑致密, 与纤维结合牢固, 有效弥补了纤维表面缺陷; 对沉积涂层后的纤维进行力学表征和抗氧化测试, 发现铂涂层不仅增加了 SiC 纤维的抗拉强度, 而且经 700~1400  $^{\circ}\text{C}$  氧化 1 h 后纤维的抗氧化性能大幅提高。

**关键词:** MOCVD; 连续 SiC 纤维; 铂涂层; 抗氧化性

**中图分类号:** TG146.3+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2024)01-0010-05

### Preparation and oxidation resistance of platinum coatings on continuous SiC fibers

WANG Xianguang, ZHAO Jun, CHEN Li, HU Changyi, ZHANG Guixue, WANG Xingqiang, ZHAO Xingdong, WEI Yan\*  
(Yunnan Precious Metal Laboratory Co. Ltd., Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** The platinum coating with a thickness of about 0.8  $\mu\text{m}$  was deposited on the surface of continuous SiC fibers by MOCVD method. The morphology of the coating was observed by scanning electron microscopy and the composition was analyzed by EDS and XRD. In addition, the antioxidant properties at different temperatures were also tested. The results show that the platinum coating prepared in this study is smooth and dense, and firmly binds to the fiber, which have effectively compensated for the surface defects of the fiber. The mechanical characterization and oxidation resistance test reveal that the platinum coating can not only increase the tensile strength of the SiC fiber but also greatly improve its oxidation resistance at 700~1400  $^{\circ}\text{C}$  for 1 h.

**Key words:** MOCVD; continuous SiC fibers; platinum coating; antioxidant

连续 SiC 纤维自问世以来就以其高强度、低密度、耐高温、耐腐蚀等特点被广泛应用于高温结构材料领域, 对于高温服役条件下的复合材料, 尤其是陶瓷基和金属基复合材料而言, 连续 SiC 纤维已经成为增强体纤维材料的首选项<sup>[1-2]</sup>。但是连续 SiC 纤维增强的复合材料一般应用在高温有氧甚至含有腐蚀性气体的恶劣环境中, 服役过程中承受载荷时有可能致使复合材料产生微裂纹<sup>[3]</sup>, 将连续 SiC 纤维直接暴露在高温空气氛围内。尽管连续 SiC 纤维

的抗氧化性能比较优异, 但在温度较高时仍会发生活性氧化导致纤维性能下降, 进而影响复合材料的使用寿命<sup>[4]</sup>。

提高连续 SiC 纤维抗氧化性能的重要手段是对其进行涂层处理。周新贵等<sup>[5]</sup>在连续 SiC 纤维表面化学气相沉积了碳化硅涂层, 沉积涂层后纤维的强度和抗氧化性得到显著提升, 制备的复合材料在 1000  $^{\circ}\text{C}$  氧化 3 h 后抗弯强度保持在 598 MPa, 但当氧化温度继续提高时涂层的保护作用大幅下降。刘

收稿日期: 2022-08-04

基金项目: 中央引导地方科技发展资金(202307AA110003); 国家自然科学基金(52161005); 云南省重点研发计划(202203ZA080001); 云南实验室项目(YPML-2022050215)

第一作者: 王现广, 男, 硕士研究生; 研究方向: 稀贵金属材料制备; E-mail: 2405370521@qq.com

\*通讯作者: 魏燕, 女, 博士, 正高级工程师; 研究方向: 稀贵金属材料制备; E-mail: weiyanyan@ipm.com.cn

伟东<sup>[6]</sup>通过溶液凝胶法在连续 SiC 纤维表面制备了 LaPO<sub>4</sub> 涂层，涂层对纤维的抗氧化性能提升很大，但因为涂层与纤维之间热膨胀系数不匹配致使涂层容易脱落。Sun 等<sup>[7]</sup>在连续 SiC 纤维表面沉积了 BN 涂层，并对涂层的短时抗氧化性进行了研究。Shimoda 等<sup>[8]</sup>用化学汽相沉积(CVD)工艺在连续 SiC 纤维表面沉积了解热碳涂层，并制备了陶瓷基复合材料，复合材料的抗氧化性能得到了较大提高，但纤维的力学性能损伤较大。

综上所述，根据不同的应用场景可以通过不同的工艺制备不同的纤维涂层，但在不降低连续 SiC 纤维自身性能的前提下制备适用于 1000 °C 以上的高温环境的抗氧化涂层，是当前研究的难点和热点问题。铂的熔点高，能够满足高温服役条件下抗氧化性的要求；铂的塑性好，可以缓解涂层与纤维之间的热膨胀系数不匹配关系，结合牢固。Goto 等<sup>[9]</sup>通过金属有机化合物化学气相沉积法(MOCVD)在陶瓷基体上沉积了 Pt 涂层，并对 Pt 的沉积规律、微结构、介电性能进行了研究。胡昌义等<sup>[10]</sup>以乙酰丙酮铂为前驱体在石英和 YSZ 基体上沉积了 Pt/C 薄膜，并对薄膜的结构和电化学性能进行了研究，验证了沉积过程中通入适量的氧气可以大幅降低 Pt/C 薄膜的含 C 量。

基于上述研究者的探索，本文采用 MOCVD 法在连续 SiC 纤维表面沉积铂涂层，并对涂层的微观形貌、成分和抗氧化性能进行研究。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及设备

#### 1.1.1 实验材料

连续 SiC 纤维(KD-I, 市购), 乙酰丙酮铂(Pt(acac)<sub>2</sub>, 质量分数(下同)≥99.9%, 昆明贵金属研究所), 氧气( $\rho(\text{O}_2)$ ≥99.6%, 昆明梅塞尔有限公司), 氩气( $\rho(\text{Ar})$ ≥99.6%, 昆明梅塞尔有限公司)。

#### 1.1.2 实验设备

采用自主设计的冷壁式 CVD 沉积装置。CVD 法沉积铂涂层的实验设备示意如图 1 所示。

沉积过程可分为前驱体升华过程和反应气体生成涂层过程两个阶段。前驱体乙酰丙酮铂(Pt(acac)<sub>2</sub>)放置在升华室内的石英舟中，通入氩气和氧气，电炉加热将前驱体升华后，Pt(acac)<sub>2</sub> 气体运送到沉积室内的连续 SiC 纤维基体表面，发生热分解反应生成铂涂层，反应副产物被真空泵抽出。

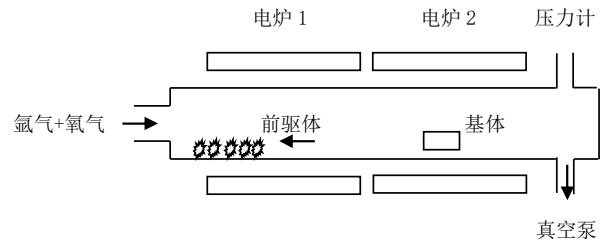


图 1 CVD 法沉积铂涂层的实验设备

Fig.1 The experimental equipment used for depositing platinum coating by CVD

### 1.2 纤维表面涂层的制备

在 SiC 纤维上沉积铂涂层，前驱体为乙酰丙酮铂，质量为 1.0 g，升华温度为 180 °C；沉积温度选定为 550 °C；反应气体为氧气，流量为 3 mL/min；压强为 20 kPa；沉积时间为 1 h。

### 1.3 恒温抗氧化实验

将纤维进行编组，每组内包含质量接近的原始纤维和涂层涂覆的纤维，马弗炉分别加热到氧化温度(800、1000、1200、1400 °C)后，各放入两组样品，分别在 30 和 60 min 后取出放入常温空气环境中，分别记录两种纤维的质量变化。

### 1.4 测试表征

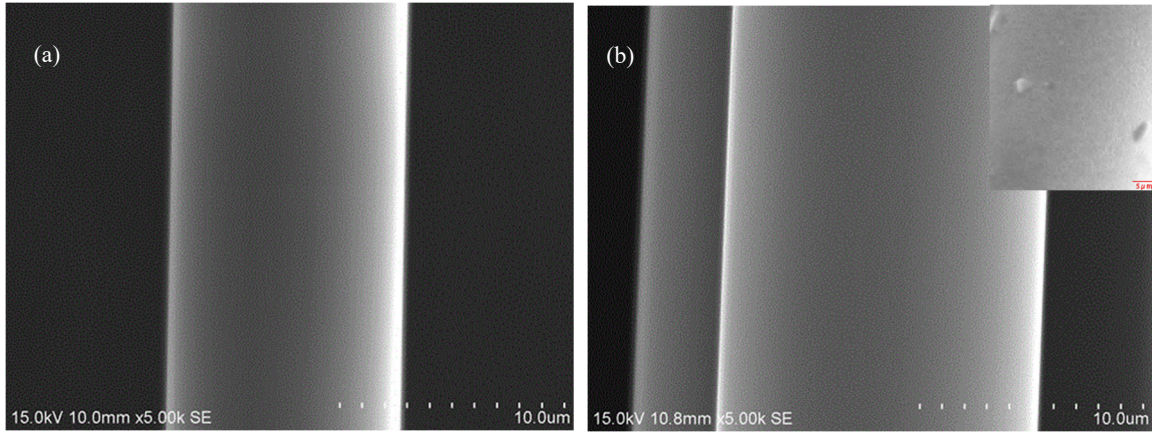
采用 HITACHI 产 SPM-S3400N 型扫描电子显微镜(SEM)对涂层的表面和横断面形貌进行观察，并使用自带的能谱分析仪(EDS)对涂层成分进行分析；采用日本理学产 D/max-2200 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层进行物相分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiC 纤维表面涂层形貌

图 2 为连续 SiC 纤维沉积涂层前后的表面形貌，图 3 为沉积铂涂层后截面的 SEM 图像。

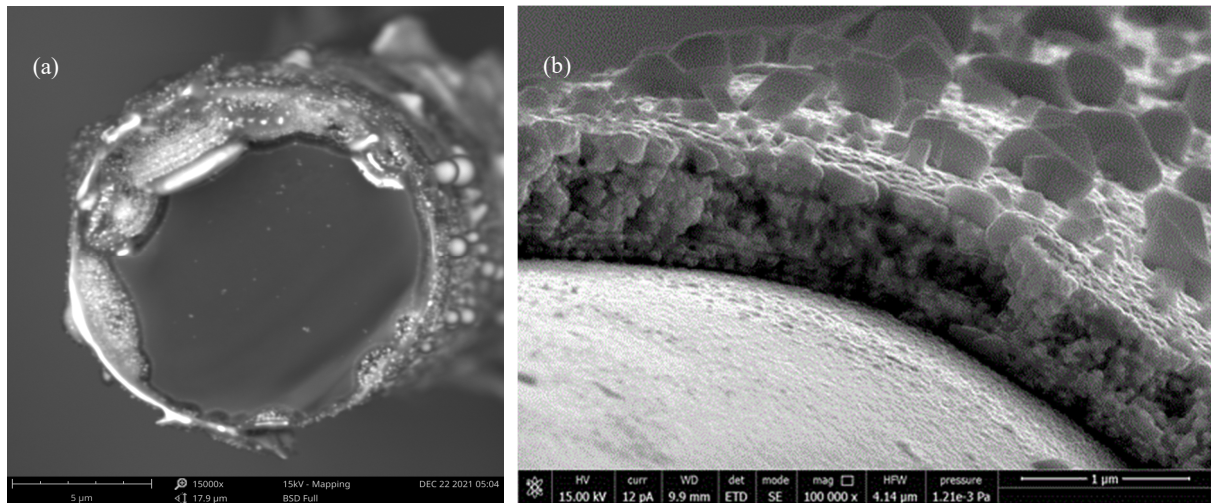
在图 2(a)中可见原始纤维存在表面缺陷，在扫描电镜下可以看到部分凹陷区域；由图 2(b)可知纤维的表面缺陷得到了有效弥补，进一步对表面涂层微观区域观察，发现涂层光滑平整，未见微孔或裂纹，涂层致密度较高。这说明在选定的沉积条件下，铂原子有充足的时间进行移动和扩散，在底层原子铺满后再开始上层原子的沉积，因此一定时间后形成了光滑平整的铂涂层。



(a). 沉积前(Before deposition); (b). 沉积后(After deposition)

图 2 沉积涂层前后连续 SiC 纤维的表面形貌

Fig.2 The surface morphologies of continuous SiC fibers before and after coating deposition



(a). 沉积铂涂层的 SiC 纤维(SiC fiber deposited platinum coating); (b). 铂涂层(Platinum coating)

图 3 沉积后的 SiC 纤维和铂涂层横截面 SEM 图像

Fig.3 SEM images of the cross section of platinum coating and platinum coating deposited on SiC fiber

图 3(a)为沉积铂涂层后连续 SiC 纤维的横截面,可见涂层与纤维之间界限分明,结合牢固,无明显裂纹存在;图 3(b)为铂涂层的横断面,可知在纳米尺度下涂层与纤维结合紧密无缝隙,涂层内部致密无孔洞等缺陷,这对提高纤维的综合性能非常有利。随着涂层厚度的增加,铂晶粒尺寸增大。经测定,铂涂层厚度约为  $0.8 \mu\text{m}$ 。

## 2.2 SiC 表面涂层成分

对铂涂层进行能谱(EDS)分析,可知涂层中大部分为 Pt,质量占比为 96.77%,原子占比为 64.86%,其余为碳元素。图 4 为铂涂层的 XRD 图谱,从谱图中可以看出表面涂层中 Pt 衍射峰尖锐,强度最大;Pt 的择优生长方向紧密型晶面(200)方向,说明制备的铂涂层结晶比较完整,同时谱图中的碳元素明显,这与能谱结果一致。

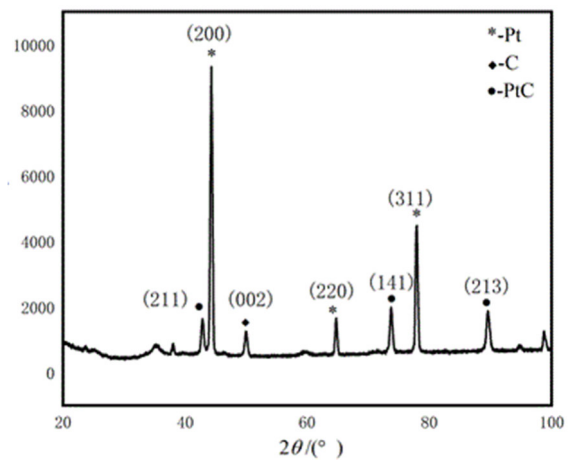


图 4 铂涂层的 XRD 图谱

Fig.4 The XRD spectra of the platinum coating

### 2.3 涂层的抗氧化性能

表 1 为大气条件下不同氧化温度和氧化时间后原始 SiC 纤维和沉积铂涂层纤维的失重情况。

表 1 不同氧化温度和氧化时间下 SiC 纤维的失重率

Tab.1 Weight loss rate of the fibers at different oxidation temperatures for different times

氧化时间/min	氧化温度/°C	SiC 纤维失重率/%	
		涂层 SiC 纤维	无涂层 SiC 纤维
30	700	0.021	2.105
	1000	0.174	5.063
	1200	0.491	6.799
	1400	0.859	8.265
60	700	0.065	4.477
	1000	0.382	10.894
	1200	0.663	14.905
	1400	1.025	16.834

由表 1 可知,随着氧化温度和氧化时间的增加,原始无涂层纤维氧化失重率迅速增加。氧化 30 min 后,原始纤维的失重率从 700 °C 的 2.105% 增加到 1400 °C 的 8.265%,失重率为涂层纤维的 10 倍以上;氧化 60 min 后,原始纤维的失重率从 700 °C 的 4.477% 增加到 1400 °C 的 16.834%,失重率约为涂层纤维的 17 倍。说明涂层对纤维有明显的保护作用,在长时氧化条件下该保护作用更大。

原始纤维失重主要是由于连续 SiC 纤维发生活性氧化<sup>[1]</sup>,纤维中的 Si 和 C 会被氧化生成挥发性的 SiO 和 CO<sub>2</sub> 气体,氧化造成的缺陷会进一步加快纤维活性氧化速度;涂覆涂层纤维的质量变化由 Pt 的氧化增重和涂层中 C 的氧化失重两部分决定:前者生成致密的 PtO<sub>2</sub> 薄膜,PtO<sub>2</sub> 薄膜可以对纤维形成保护,避免氧对内部纤维的侵蚀;后者生成 CO<sub>2</sub> 气体造成失重,并且 C 的氧化会对涂层的致密性造成破坏。因此需结合纤维的力学性能对涂层的抗氧化性能做进一步评估。氧化温度在 1000 °C 以下时,Pt 的氧化作用不明显,同时铂涂层保护的纤维失重率很小,说明该氧化条件下铂涂层的抗氧化性能表现良好,因此主要观察纤维在 1000~1400 °C 氧化后的抗拉强度。表 2 为不同氧化温度氧化 1 h 后纤维的抗拉强度。原始 SiC 纤维的单丝平均抗拉强度为 2512 MPa,涂层 SiC 纤维的单丝平均抗拉强度为 2623 MPa,增幅为 4.45%,这是因为细小的铂晶粒将纤维表面缺陷填充,缓解了纤维受力时的应力集

表 2 不同氧化温度氧化 1 h 后 SiC 纤维的抗拉强度

Tab.2 Tensile strength of the fibers after 1 h of oxidation at different oxidation temperatures

氧化温度/°C	抗拉强度/MPa	
	原始 SiC 纤维	涂层 SiC 纤维
700	2312	2434
1000	2164	2312
1200	1965	2202
1400	1438	1971

中。对两种纤维经不同温度氧化后的抗拉强度进行测试,由表 2 可知铂涂层保护的纤维在氧化温度低于 1200 °C 以下时力学性能保存较完整,1200 °C 氧化 1 h 后抗拉强度保留率为 83.95%。但当氧化温度升高到 1400 °C 时抗拉强度有较快的下降幅度,此时纤维的抗拉强度保留率为 75.14%,说明涂层在此温度下遭到了比较大的破坏。但对比于无涂层保护的原始纤维,1200 °C 氧化 1 h 后抗拉强度保留率为 78.22%,1400 °C 氧化 1 h 后抗拉强度保留率仅为 57.25%,可知铂涂层在本研究的氧化温度区间内均起到了很好的保护作用。

### 3 结论

- 1) 采用 MOCVD 方法在连续 SiC 纤维表面沉积了厚度约为 0.8 μm 的铂涂层,涂层光滑致密,与纤维结合牢固。
- 2) 纤维表面涂层主要成分 Pt,其余为碳杂质。
- 3) 铂涂层增加了纤维的抗拉强度并且对纤维有良好的抗氧化保护作用,在高温氧化条件下对纤维性能的保护作用更明显。

### 参考文献:

- [1] 李佩桓,张勇,王涛,等.连续 SiC 纤维增强金属基复合材料研究进展[J].材料工程,2016,44(8):121-129.  
LI P H, ZHANG Y, WANG T, et al. Research progress on continuous SiC fiber reinforced metal matrix composite[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(8): 121-129.
- [2] 王珊人,苟燕子,王浩.第三代 SiC 纤维及其在核能领域的应用现状[J].无机材料学报,2020,35(5):525-531.  
WANG P R, GOU Y Z, WANG H. Third generation SiC fibers for nuclear applications[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(5): 525-531.
- [3] 李雪成,杨延清,张荣军,等.CVD 法 SiC 纤维的涂层研究[J].中国材料进展,2010,29(3):34-38.

- LI X C, YANG Y Q, ZHANG R J, et al. Research on the coating of CVD SiC fiber[J]. *Materials China*, 2010, 29(3):34-38.
- [4] 罗贤, 杨延清, 原梅妮, 等. SiC/Ti6Al4V/Cu 复合材料的界面行为及力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(10): 1777-1781.
- LUO X, YANG Y Q, YUAN M N, et al. Interfacial behavior and mechanical properties of SiC/Ti6Al4V/Cu composite [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(10): 1777-1781.
- [5] 周新贵, 张长瑞, 张洪刚, 等. CVD SiC 涂层 SiC 纤维增强 SiC 复合材料的研究[J]. *材料科学与工程学报*, 2006, 24(6): 815-820.
- ZHOU X G, ZHANG C R, ZHANG H G, et al. Study of CVD SiC coated SiC fiber reinforced SiC composite[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2006, 24(6): 815-820.
- [6] 刘伟东. Tyranno ZMI 纤维表面 LaPO<sub>4</sub> 涂层的制备及表征[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.
- WEI W D. Preparation and characterization of LaPO<sub>4</sub> coating on the surface of Tyranno ZMI fibers[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2014.
- [7] SUN E, STEVEN R B, JOHN J, et al. Interfacial microstructure and chemistry of SiC/BN dual coated  
\*\*\*\*\*
- 【上接第 9 页】**
- [23] 张新宇. 直流、射频磁控溅射制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜工艺探索及其性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
- ZHANG X Y. Preparation and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film by DC magnetron sputtering and RF magnetron sputtering [D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [24] RESZKA K, RAKOCZY J, ZUREK Z, et al. Catalytic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposited by ion sputtering using DC and RF sources[J]. *Vacuum*, 2005, 78(2): 149-155.
- [25] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006: 177-229.
- [26] MILTON D S M, DANIEL E R, SANTIAGO O A, et al. Growth mechanisms of TaN thin films produced by DC magnetron sputtering on 304 steel substrates and their influence on the corrosion resistance[J]. *Coating*, 2022, 12: 979.
- [27] LE M T, SOHN Y U, LIM J W, et al. Effect of sputtering power on the nucleation and growth of Cu films deposited by magnetron Sputtering[J]. *Materials Transactions*, 2010, 51: 116-120.
- [28] SHAH H N, JAYAGANTHAN R, KAUR D, et al. Influence nicalon-fiber-reinforced glass-ceramic matrix composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77(13): 1329-1339.
- [8] SHIMODA K, PARK J S, HINOKI T, ET AL. Influence of pyrolytic carbon interface thickness on microstructure and mechanical properties of SiC/SiC composites by NITE process[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(1): 98-105.
- [9] GOTO T, VARGAS R, HIRAI T. Preparation of iridium and platinum coating by MOCVD and their properties[J]. *Journal De Physique*, 1993, 13(3): 297.
- [10] 胡昌义, 戴姣燕, 方颖, 等. MOCVD 制备的 Pt/C 薄膜的结构与性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(4): 546-549.
- HU C Y, DAI J Y, FANG Y, et al. Structure and properties of Pt/C films prepared by MOCVD[J]. *Rare Metal Materials and Engineerine*, 2006, 35(4): 546-549.
- [11] 向宇, 余金山, 王洪磊, 等. 碳化硅纤维高温抗氧化性研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(9): 3234-3242.
- XING Y, YU J S, WANG H L, et al. Research progress on high temperature oxidation resistance of SiC fibers[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(9): 3234-3242.
- of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 5762-5768.
- [29] 刘晓丰. 日盲紫外带通滤光片膜系设计与镀膜工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- LIU X F. Design and deposited technology of solar blind ultraviolet bandpass filter[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [30] COGSWELL D A, BAZANT M Z. Coherency strain and the kinetics of phase separation in LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles [J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 2215-2225.
- [31] XU J, SHAO T M, JIN G. Effect of processing conditions on microstructure and electrical characteristics of Ni thin film[J]. *Vacuum*, 2009, 84(4): 478-482.
- [32] DUMMER G W A. Materials for conductive and resistive function[M]. New York: Hayden Book Company Inc, 1970.
- [33] ERIK M, SIT K, AMIRALI Z, et al. Resistivity size effect in epitaxial Ru(0001) layers[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124: 165105.