复 合 材 料 学 报　　第24卷　第5期　10月　2007年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 5　October　2007

文章编号: 1000-3851(2007)05-0113-06

炭/炭复合材料用SiC-Glass涂层的高温氧化机理

李　龙[1,2], 曾燮榕*[1,2], 李贺军[3], 谢盛辉[1,2], 熊信柏[1,2], 邹继兆[3], 唐汉玲[3]

(1. 深圳大学 材料学院, 深圳 518060; 2. 深圳大学 深圳市特种功能材料重点实验室, 深圳 518060;
3. 西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

摘　要: 采用包埋法和预涂-烧结法相结合的组合工艺在炭/炭(C/C)复合材料表面制得SiC-Glass复合涂层, 并借助X射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)对该复合涂层进行了表征, 研究了涂层C/C试样在不同温度下的氧化动力学规律。结果表明: 复合涂层具有双层结构, 包埋SiC内层由β-SiC相和少量游离硅相组成, 外层由$MoSi_2$颗粒掺杂的硼硅酸盐玻璃构成; 内外层之间结合紧密; 在1300～1600 ℃的空气气氛中, SiC-Glass涂层表现出良好的抗氧化性能, 其氧化激活能为118.1 kJ/mol, 氧化主要受控于氧在Glass层中的体扩散速率; 在1600 ℃空气气氛中氧化65 h后, SiC-Glass涂层C/C试样的氧化失重率仅为1.02%。

关键词: 炭/炭复合材料; 抗氧化; 涂层

中图分类号: TB332　　**文献标识码**: A

Oxidation mechanism of SiC-Glass coating for protecting carbon/carbon composites from oxidation at high temperatures

LI Long[1,2], ZENG Xierong*[1,2], LI Hejun[3], XIE Shenghui[1,2], XIONG Xinbo[1,2], ZOU Jizhao[3], TANG Hanling[3]

(1. College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;
2. Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;
3. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: An SiC-Glass multi-layer coating was fabricated on the carbon/carbon (C/C) composites by using the pack cementation technique and the precoating-sintering process. The as-prepared multi-layer was characterized by XRD and SEM analyses. The oxidation kinetics of the coated C/C samples was also investigated at different temperatures. The results indicate that the multi-coating is composed of two layers. The inner layer consist of β-SiC phase and a small quantity of silicon phase. The outer layer is a borosilicate glass layer modified by $MoSi_2$ particles. Additionally, the multi-coating has good interface bonding between the two layers. The experimental data of the oxidation tests show that the SiC-Glass coating exhibits an excellent oxidation resistance in air in the temperature range from 1300 ℃ to 1600 ℃, and the oxidation activation energy of the coated C/C is 118.1 kJ/mol. After oxidation at 1600 ℃ in air for 65 hours, the mass loss of the SiC-Glass coated sample is only 1.02%.

Keywords: carbon/carbon composites; oxidation resistance; coating

炭/炭(C/C)复合材料以其优异的高温力学性能被誉为2000 ℃以上可供结构部件使用的唯一侯选材料[1-3]。C/C复合材料的强度指标随温度的升高不仅不降低, 反而略有升高, 这是其他高温合金及陶瓷材料所无法比拟的。但是, C/C复合材料易氧化, 导致材料的力学性能随氧化失重率的增加而不断退化。研究表明[4,5], 当C/C复合材料的氧化失重分别达到1%和10%时, 材料强度分别下降10%和30%。因此, 抗氧化问题成为C/C热结构材料发展应用的关键研究课题之一。

国内外众多学者对C/C的抗氧化技术进行了大量的研究[6-11], 结果表明, 抗氧化涂层是目前防

收稿日期: 2006-11-21; 收修改稿日期: 2007-05-08
基金项目: 国家自然科学基金(50672059); 广东省自然科学基金(021299)
通讯作者: 曾燮榕, 教授, 博士生导师, 主要从事碳基和陶瓷基复合材料研究　E-mail: zengxier@szu.edu.cn

止C/C高温氧化的最佳方法。为了不断提高或改善抗氧化涂层的防护性能，涂层的结构设计逐步由单一涂层体系向复合涂层体系发展。目前的复合涂层体系主要以与C/C基体具有良好物理化学相容性的SiC陶瓷材料作为内涂层，然后在其表面涂覆具有良好热稳定性、相容性和阻氧能力的外涂层。

常用的SiC内涂层的制备方法为包埋法和CVD法[10-14]。相比于CVD法，包埋法不仅所用设备简单、成本低，而且可实现Si元素由C/C基体向涂层的梯度分布，即形成梯度界面，使界面应力集中所造成的涂层剥离几率减小，界面结合强度提高，涂层的可靠性得到保证。目前的外涂层种类繁多，制备方法各异。但值得注意的是，玻璃态的SiO_2具有极低的氧扩散渗透率，可形成具有一定流动性的熔体，从而实现对涂层缺陷的流渗愈合，是一种很有发展潜力的具有自愈合能力的外涂层材料。但是纯SiO_2易晶化，产生晶界等缺陷，为氧提供短路扩散通道，故需要对其进行改进处理，以提高非晶态SiO_2的稳定性。曾燮榕[15]、黄剑锋[7]等人的研究表明，掺入B_2O_3、Al_2O_3等可有效改善SiO_2的晶化问题，少量$MoSi_2$的加入可明显改善硅酸盐玻璃的高温稳定性。

基于上述分析，本文中设计了一种具有SiC内层和$MoSi_2$颗粒掺杂的硼硅酸盐玻璃(Glass)外层的双层涂层体系，分别采用低成本且易实现的包埋法和预涂-烧结法制备内、外涂层，并对SiC-Glass复合涂层的高温氧化性能及氧化机理进行了系统研究。

1　实　验

1.1　原始试样

实验所用母材为二维C/C复合材料，密度为1.75 g/cm^3。采用钢锯制成边长为10 mm的立方体C/C试样，经600#金相砂纸打磨表面后，在乙醇介质中进行超声清洗，烘干后备用。

1.2　涂层制备

包埋SiC层所用原料为高纯度(≥99.5%)的Si粉、C粉及少量添加剂，分别研磨至300目粒度，并按比例混合(Si∶C摩尔比大于1)均匀后备用。将高温预处理后的C/C试样埋入盛放在石墨坩埚中的包埋粉料内，在1800 ℃氩气环境下保温2 h，制得SiC内层。

制备Glass外层时，首先以68%～78% SiO_2、17%～30% B_2O_3、2%～10% Al_2O_3和1%～5% BaO为原料制得浆料，再把25%～30% $MoSi_2$混入70%～75%浆料内(重量比)，加入适量蒸馏水和PVA溶液，调配成料浆，然后预涂于包埋SiC涂层表面，烘干后于1500 ℃以上烧结制得SiC-Glass复合涂层。Glass涂层的玻璃化温度约为980 ℃[15]。

1.3　涂层表征

涂层的晶相组成、显微结构及形貌分别采用XRD衍射仪(Y4QD型)和SEM进行测试和表征。

1.4　抗氧化性能测试

在空气中采用等温氧化试验来测试涂层的防护性能。先将高温电炉升至所需温度，然后将试样快速置于炉内，氧化一段时间后从炉内取出试样，并急冷至室温，采用分析天平(精度0.1 mg)称量试样的室温质量。按公式$\Delta W = [(M_0 - M)/M_0] \times 100\%$计算试样的氧化失重率，$M_0$和$M$分别为涂层试样的原始质量(g)及其氧化后的质量(g)。如此循环，最终绘制出涂层试样的氧化动力学曲线。

2　结果与讨论

2.1　涂层的相组成分析

图1分别给出了单一SiC内涂层和SiC-Glass复合涂层的表面XRD分析谱图。由图1(a)可知，采用包埋法制备的SiC涂层主要由β-SiC和少量的游离硅组成。游离硅的存在是因为所用包埋粉料中的Si∶C摩尔比大于1，部分未参与反应的硅在高温下熔融并渗入SiC涂层所致。少量游离Si的存在是本文作者所期待的。有研究表明[16]，硅基陶瓷涂层中含少量游离态Si有利于提高涂层的抗氧化性能。

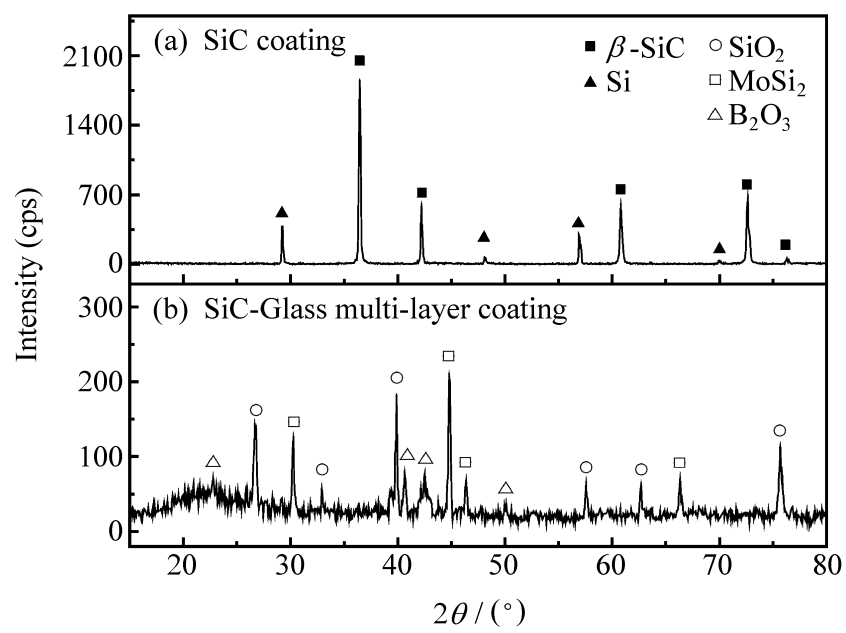

图1　单一SiC涂层和SiC-Glass复合涂层的表面XRD谱图

Fig.1　XRD patterns of the surfaces of SiC coating and SiC-Glass multi-layer coating

由SiC-Glass复合涂层表面XRD分析结果(图1(b))可知，复合涂层表面含有一定量的SiO_2、B_2O_3和$MoSi_2$晶体相，这与制备Glass层时所用原料物相接近，而且复合涂层表面XRD谱图中未见到SiC和Si的衍射峰(即未发现包埋SiC内层的物相)，表明Glass层不仅具有一定的厚度，而且能够较好地掩盖SiC内层。图1(b)还反映出，各晶体相的衍射峰都较弱，且在2θ角为15°～30°之间存在着明显的特征非晶包，表明Glass层以非晶相为主，同时还存在着少量的析晶相。析晶相的出现是由于涂层制备设备的降温速率有限，造成Glass层局部析晶所致。

2.2　涂层的显微结构分析

图2分别给出了包埋SiC涂层的截面和表面形貌照片。从图2(a)中可以看出，包埋制得的SiC涂层整体结构较为致密，其厚度约为90 μm；涂层与C/C基体结合紧密，而且在包埋处理过程中，渗料中的一部分硅渗入C/C基体(见图2(a)中的箭头标示处)，并与基体碳反应生成SiC，在基体/涂层之间形成了SiC梯度过渡组分和楔形界面连接。图2(b)表明，SiC涂层中存在着一些微裂纹，这是由于SiC与C/C复合材料之间的热膨胀系数(CTE)失配所致。

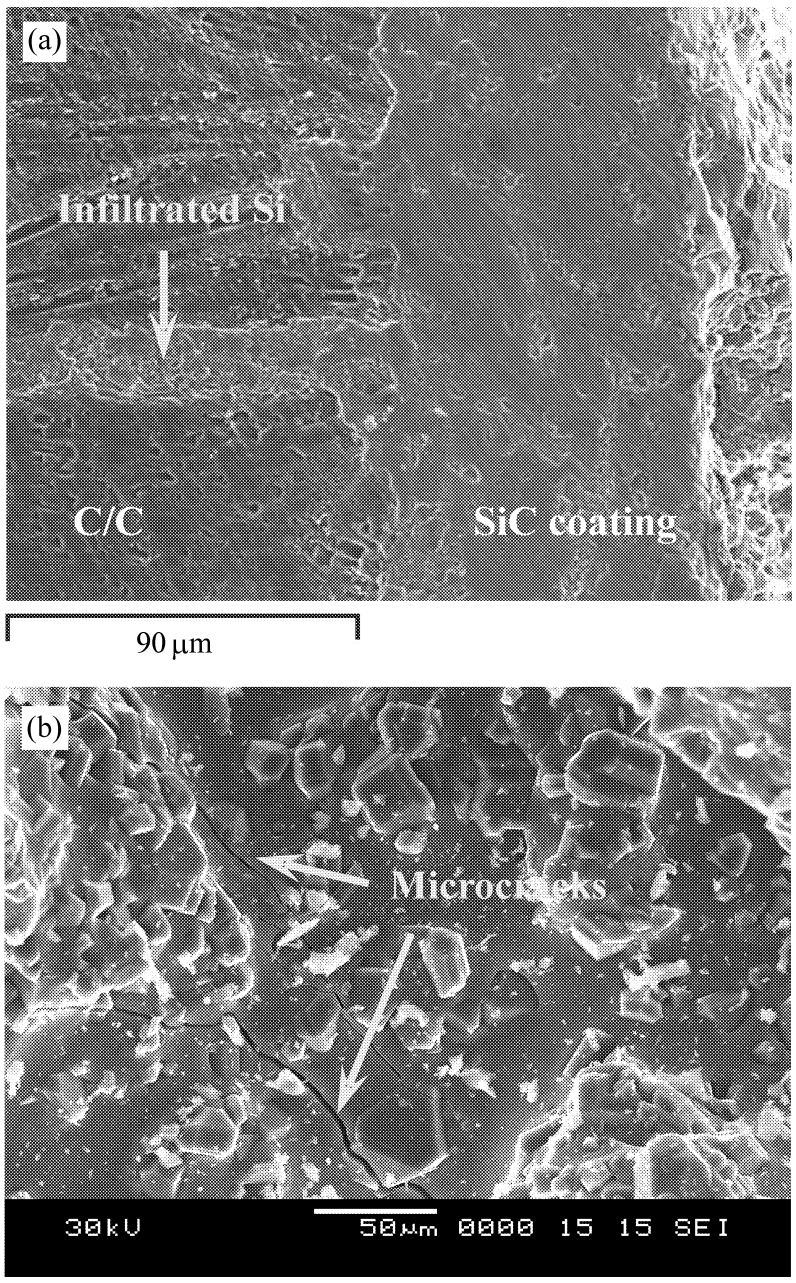

图2　包埋SiC涂层的截面(a)和表面(b)的SEM照片

Fig.2　SEM micrographs of the cross section (a) and the surface (b) of SiC coating

经Glass外层处理后，复合涂层宏观完整，表面光滑，并呈现出玻璃材料的反光特点。进一步在扫描电镜下放大观察(图3)可知，Glass层比包埋SiC层更为致密；且复合涂层表面的微裂纹显著减少，表明Glass层对内涂层中的缺陷具有良好的封填效果。复合涂层截面形貌观测(图3(b))发现，Glass外层与SiC内层结合紧密，无明显的层间界面。这主要受益于Si基陶瓷与硅酸盐玻璃之间良好的物理化学相容性。另外，从图3(b)中还可看出，复合涂层总厚约150 μm，且涂层中无穿透性缺陷存在。

2.3　涂层的抗氧化性能及其氧化机理

为考察SiC-Glass复合涂层的高温抗氧化性能，本文中对C/C、SiC涂层C/C、SiC-Glass涂层

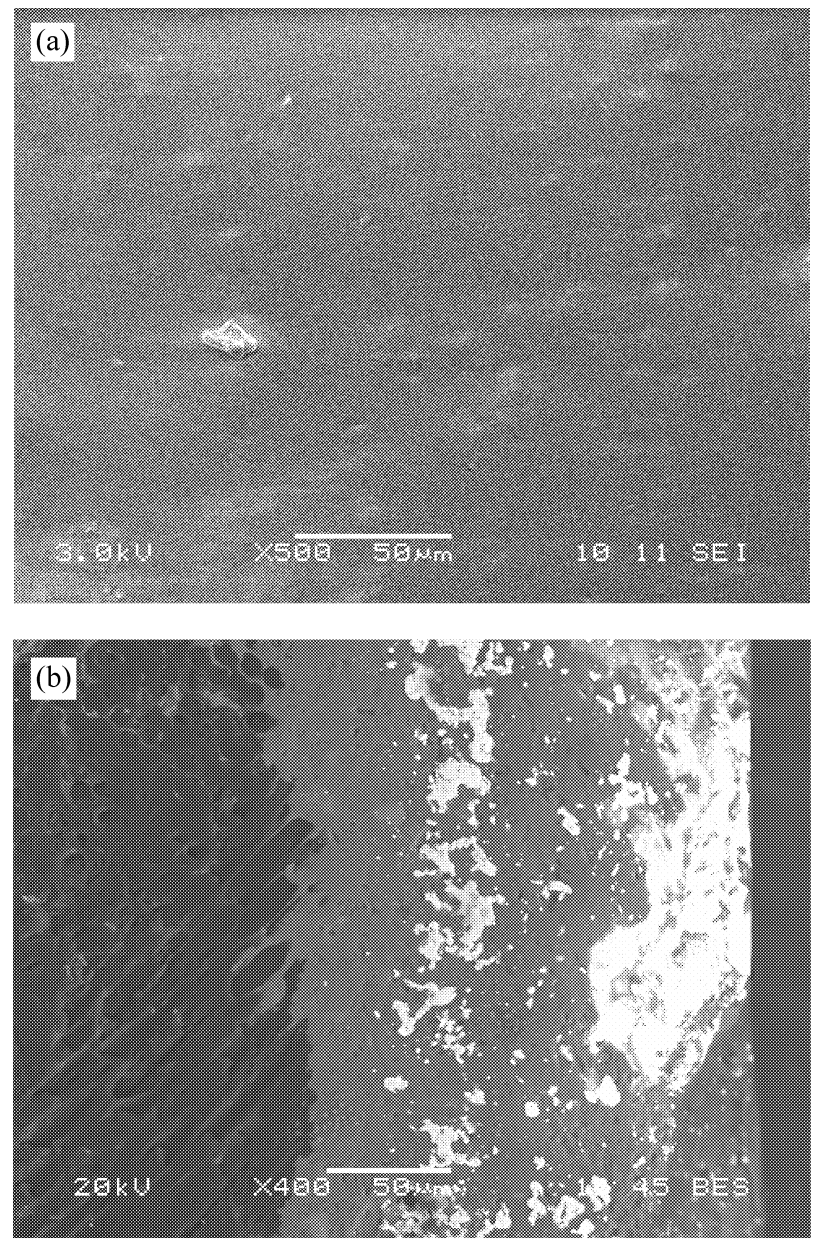

图3　SiC-Glass复合涂层的表面(a)及截面(b)的SEM照片

Fig.3　SEM micrographs of the surface (a) and the cross section (b) of SiC-Glass coating

C/C 试样在1600 ℃空气环境中的等温氧化性能进行了测试、对比，结果如图4 所示。从图4 中可以看出，C/C 复合材料在1600 ℃下的氧化失重随时间快速增长，且失重速率很快。而制备了包埋SiC 涂层后，C/C 材料的抗氧化能力得到明显提高，其在1600 ℃空气气氛中氧化15 h 后的失重率仅为2.49 %。Glass 密封层可使涂层试样的抗氧化能力进一步增强。1600 ℃空气氧化19 h 后，SiC-Glass 涂层C/C 试样仅失重0.53 %。由涂层的组织结构分析结果可知，SiC 涂层中存在有少量微裂纹(图2(b))，这为氧入侵C/C 基体提供了短路扩散通道；但经Glass 密封处理后，涂层表面缺陷显著减少，而且，在大于Glass 层玻璃化温度(约980 ℃)的条件下，Glass 相将形成具有一定黏性的熔体，进一步流渗愈合涂层内的缺陷，避免了氧的短路扩散。因此，SiC-Glass 涂层在1600 ℃下的抗氧化性能最佳。

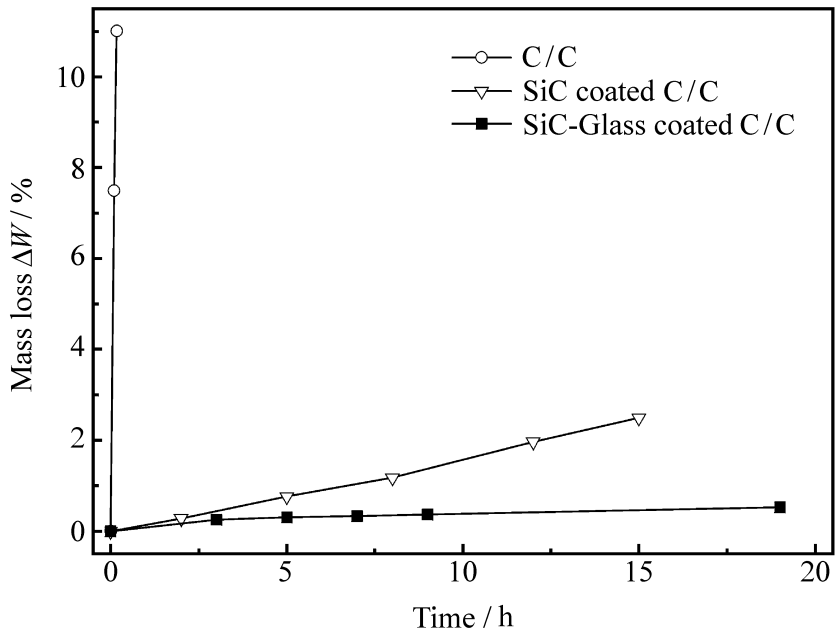

图4　C/C 和涂层C/C 试样在1600 ℃空气中的等温氧化失重曲线

Fig.4　Isothermal oxidation curves of C/C and coated C/C samples in air at 1600 ℃

图5(a)给出了SiC-Glass 涂层C/C 试样在不同温度下的氧化失重曲线。从图5(a)中可以看出，相同氧化时间下，涂层C/C 试样的氧化失重量随氧化温度升高而缓慢增大；但各温度下的氧化失重随时间的变化规律基本相同，均表现为上凸型的曲线关系，说明涂层试样的等温氧化失重速率随时间延长呈减小趋势。将不同温度下SiC-Glass 涂层C/C 试样的氧化失重平方对时间作图(图5(b))，发现其均服从直线规律，证实试样在不同温度下的氧化失重行为均服从抛物线规律。

对于涂层C/C 复合材料，在其氧化失重过程

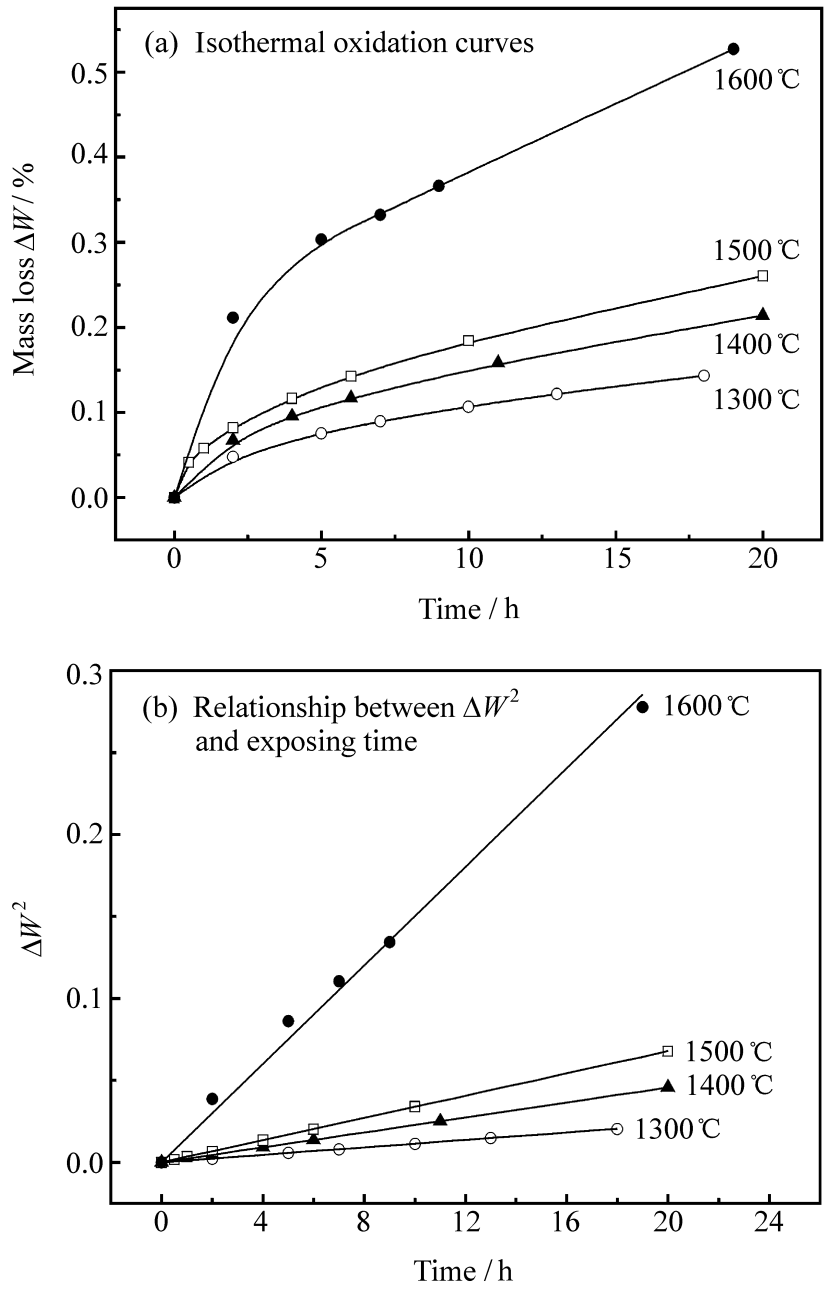

图5　不同温度下SiC-Glass 涂层C/C 试样的氧化失重曲线(a)和氧化失重平方(ΔW^2)与时间的关系曲线(b)

Fig.5　Isothermal oxidation curves (a) and relationship between ΔW^2 and exposing time (b) of SiC-Glass coated C/C composite at different temperatures

中，涂层的抗氧化性能主要由以下几个过程所决定：(1) 氧由环境/Glass 层界面扩散穿过Glass 层向SiC/Glass 界面或基体迁移；(2) 氧通过涂层缺陷或晶界向涂层/基体界面的快速迁移；(3) 在SiC/Glass 界面处氧与SiC 发生反应；(4) 在涂层/基体界面处氧与碳发生氧化反应。

基于材料的氧化理论，具有SiC-Glass 涂层的C/C 复合材料的氧化将受以上步骤中速率最慢的过程所控制。当氧化受过程(1)控制时，氧在Glass 层中的体扩散速率决定了涂层C/C 复合材料的氧化失重速率。氧在SiO_2基玻璃中的扩散系数极小(1200 ℃时为1.4×10^{-17} m^2/s[17])，可使涂层获得最有效的防氧化效果，即材料达到最小氧化速率。如果材料的氧化受过程(2)控制，由于氧在晶界、孔隙、微裂纹等缺陷处的扩散系数明显大于其　晶

格内的扩散系数, 使氧向基体入侵时的扩散通量增大, 材料的氧化失重速率加快。但该过程受控于氧在涂层缺陷内的扩散速率, 涂层仍然具有一定的氧化防护作用。如果材料的氧化受控于C- O_2 反应, 即过程(4), 则氧在涂层中的迁移速率不影响整个氧化过程的反应速率, 氧在其传输通道中的浓度分布是均匀的, 此时, 涂层对C/ C 复合材料不具有保护作用。过程(3) 的反应是氧化增重过程, 显然该过程在材料氧化失重阶段不起主要作用。

研究表明[18,19], 当涂层C/ C 复合材料的氧化失重分别受过程(1)、(2)、(4) 控制时, 相应的氧化激活能分别为112 kJ/ mol、80 kJ/ mol 和164 kJ/ mol。显然, 在稳态氧化阶段, SiC- Glass 涂层C/ C 复合材料在1300 ～1600 ℃范围内的氧化激活能(约为118.1 kJ/ mol, 见图6) 与过程(1) 的激活能相当, 说明SiC- Glass 涂层在该温度范围内完整、致密, 此时涂层试样的氧化过程主要受氧在Glass 密封层中的体扩散速率所控制。因此, 该涂层在1300 ～1600 ℃的温度范围内具有良好的抗氧化性能。

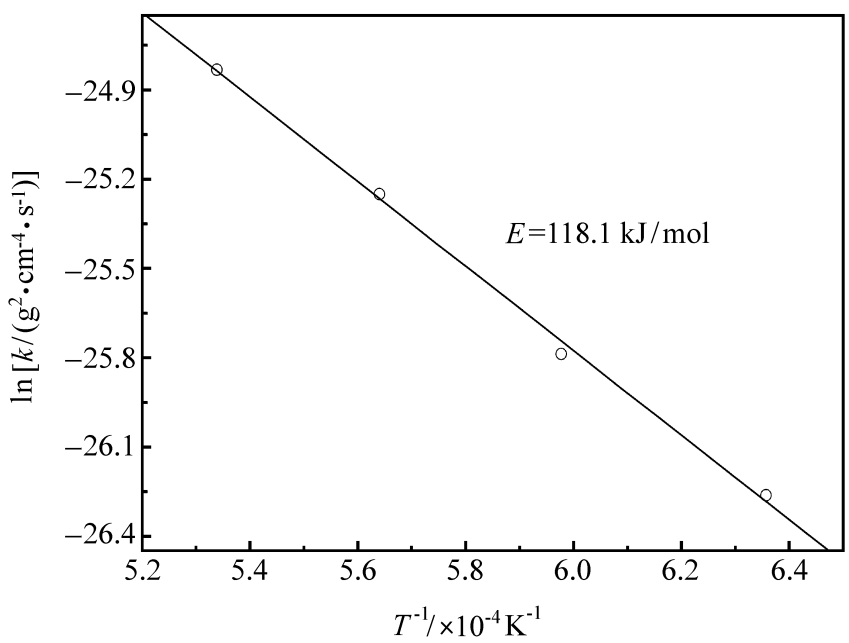

图6　SiC- Glass 涂层C/ C 试样在1300 ～1600 ℃范围内的Arrhenius 曲线(k: 抛物线速率常数)

Fig.6　Arrhenius curve of SiC- Glass coated C/ C composite at 1300 ～1600 ℃(k: parabolic rate constant)

进一步的氧化测试结果(表1) 表明, SiC- Glass 涂层C/ C 试样在1600 ℃空气气氛中氧化65 h 后的失重率仅为1.02 %。这说明SiC- Glass 涂层在高温下的优异防护性能可以得到长时间的保持, 也就是说, 该涂层在高温下具有长时间的抗氧化能力, 其在1600 ℃空气气氛中的抗氧化寿命可达到65 h。

表1　SiC- Glass 涂层C/C 试样在1600 ℃空气环境中的等温氧化测试数据

Table 1　Isothermal oxidation results of SiC- Glass coated C/C samples in air at 1600 ℃

No.	Time/ h	Mass loss ΔW/ %
1	0	0
2	3	0.26
3	5	0.30
4	7	0.33
5	9	0.37
6	19	0.53
7	31	0.68
8	42	0.76
9	65	1.02

3　结　论

(1) 采用简便的预涂- 烧结工艺可在包埋SiC 涂层C/ C 试样表面制得完整、致密的Glass 涂层。

(2) $MoSi_2$ 颗粒掺杂的硼硅酸盐玻璃(Glass) 外涂层的施加, 能够进一步提高SiC 涂层C/ C 复合材料的抗氧化性能。

(3) SiC- Glass 涂层在1300 ～1600 ℃的空气环境中具有良好的抗氧化性能, 其防护能力受氧在Glass 层中的体扩散速率控制。该复合涂层具有对C/ C 复合材料进行长时间高温防护的潜力。

参考文献:

[1] Buckley D J. Carbon - carbon——An overview [J]. Am Ceramic Bulletin, 1988, 67(2): 364－368.

[2] Marsh H, Kuo K. Introduction to carbon science [M]. London: Butterworths, 1989: 107－151.

[3] Schmidt D L, Davidson K E, Theibert L. Evolution of carbon-carbon composite [J]. SAMPE Journal, 1996, 32(4): 44－55.

[4] Crocker P, Mcenaney B. Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite [J]. Carbon, 1991, 29(7): 881－885.

[5] 李贺军. 炭/ 炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79－80.
Li Hejun. Carbon/carbon composites [J]. New Carbon Materials, 2001, 16(2): 79－80.

[6] Strife J R. Ceramic coating for carbon-carbon composites [J]. Am Ceramic Bull, 1988, 67(2): 369－374.

[7] Huang Jianfeng, Li Hejun, Zeng Xierong, et al. A new SiC/ yttrium silicate/ glass multi-layer oxidation protective coating for carbon/ carbon composites [J]. Carbon, 2004, 42(11): 2356－2359.

[8] 冉丽萍, 易茂中, 蒋建献, 葛毅成. 炭/ 炭复合材料高温抗氧

化 $MoSi_2$/SiC 复合涂层及其抗氧化特性[J]. 复合材料学报, 2005, 22(6): 15-20.
Ran Liping, Yi Maozhong, Jiang Jianxian, Ge Yicheng. $MoSi_2$/SiC high temperature anti-oxidation compound coating on carbon/carbon composites and its anti-oxidation behaviour [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(6): 15-20.

[9] 李瑞珍, 郝志彪, 李贺军, 崔　红. CVR 法抗氧化处理对炭/炭复合材料氧化行为的影响[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 125-129.
Li Ruizhen, Hao Zhibiao, Li Hejun, Cui Hong. Oxidation behavior of carbon/carbon composite treated by using chemical vapor reaction [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 125-129.

[10] 曾燮榕, 李贺军, 张建国, 侯晏红, 杨　峥. 碳/碳复合材料防护涂层的抗氧化行为研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 42-45.
Zeng Xierong, Li Hejun, Zhang Jianguo, Hou Yanhong, Yang Zheng. Effect of microstructure and component on oxidation resistance of $MoSi_2$-SiC multilayer ceramic coating [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(2): 42-45.

[11] liver P, Alain D. Silicon carbide coating by reactive pack cementation Ⅱ: Silicon monooxide/carbon reaction [J]. Advanced Materials, 2000, 12(3): 41-50.

[12] 曾燮榕, 李贺军, 杨　峥, 康沫狂. 表面硅化对 C/C 复合材料组织结构的影响[J]. 金属热处理学报, 2000, 21(2): 64-67.
Zeng Xierong, Li Hejun, Yang Zheng, Kang Mokuang. Investigation of microstructure for oxidation protection coated C/C composites [J]. Transactions of Metal Hot Treatment, 2000, 21(2): 64-67.

[13] oin C. Improvements in composite tactical solid rocket motor technology, AIAA-90-1975 [R]. New York: AIAA, 1990: 90-101.

[14] orsten W, Gordon B. Carbon-carbon composites: A summary of recent developments and applications [J]. Materials & Design, 1997, 18(1): 11-15.

[15] 曾燮榕, 李贺军, 李　龙, 李爱兰. 碳/碳复合材料 $MoSi_2$/SiC 涂层在动态氧化环境下的性能研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(6): 43-46.
Zeng Xierong, Li Hejun, Li Long, Li Ailan. Dynamic anti-oxidation behaviour of $MoSi_2$/SiC coating system for carbon/carbon composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(6): 43-46.

[16] 曾燮榕, 李贺军, 杨　峥. 碳/碳复合材料表面 $MoSi_2$-SiC 复相陶瓷涂层及其抗氧化机制[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 8-15.
Zeng Xierong, Li Hejun, Yang Zheng. Effect of microstructure and component of $MoSi_2$-SiC multiplayer ceramic coating on oxidation resistance [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1999, 27(1): 8-15.

[17] 崔国文. 缺陷、扩散与烧结[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990: 95-96.

[18] u T M, Wu Y R. Methodology in exploring the oxidation behavior of carbon/carbon composites [J]. J Mater Sci, 1994, 29(5): 1260-1264.

[19] 美国国家材料咨询委员会所属涂层委员会. 高温抗氧化涂层[M]. 金　石, 译. 北京: 科学出版社, 1980: 206-209.