

C/C-SiC 复合材料 SiC-Si 基复合涂层的宽温域抗氧化性能



黄世伟^{1,2,3}, 魏亚龙^{1,2,3}, 孙佳^{1,2,3}

1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072

2. 超高温结构复合材料国家级重点实验室, 陕西 西安 710072

3. 陕西省纤维增强轻质复合材料重点实验室, 陕西 西安 710072

摘要:随着航空航天技术的飞速发展,研制具有卓越抗高温、耐氧化的先进材料已成为航空航天领域技术革新的紧迫任务。为提升碳纤维增强 C-SiC 基复合材料(C/C-SiC)的宽温域抗氧化性能,本文采用料浆浸涂热解结合气相渗硅工艺在 C/C-SiC 复合材料表面制备 SiC-Si/TiB₂-SiC-Si/SiC-Si/SiO₂-B 多层结构抗氧化涂层。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等对该复合涂层氧化前后的物相组成、表面及截面微观形貌进行表征,通过马弗炉对该复合涂层进行了静态、动态氧化性能测试。结果表明,该复合涂层试样在 900℃氧化 182h 后仅失重 0.18%;1300℃氧化 164h 后增重 0.26%;1500℃氧化 196h 后增重 0.32%;在 450~1500℃动态氧化过程中表现为增重。复合涂层中的 SiO₂-B 外涂层在低温条件下能够快速氧化,形成液态的 B₂O₃玻璃相,愈合裂纹,使得该 SiC-Si 基复合涂层能够为 C/C-SiC 复合材料提供宽温域抗氧化防护。

关键词:宽温域; 抗氧化性能; 复合涂层; C/C-SiC 复合材料; 气相渗硅

中图分类号:TB35

文献标识码:A

DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2025.05.002

碳纤维增强 C-SiC 基复合材料(C/C-SiC)具有低密度、高比强度、高比模量、耐烧蚀、抗热震性能好、低热膨胀系数等一系列优异特性,而且其强度随温度的升高不降反升,具有优秀的高温力学性能^[1-4],因此,在航空航天、军事等领域的高温服役环境下具有超越其他材料的显著优势,已经广泛应用于火箭发动机喷管、喉衬、航天飞机和超高声速飞行器的鼻锥、机翼前缘以及飞机刹车片材料等^[5-8]。但是 C/C-SiC 复合材料在空气气氛中容易氧化^[9-11],严重限制其应用。为了充分发挥 C/C-SiC 复合材料优异的高温性能,研究人员对复合材料的抗氧化技术进行了广泛研究^[12-14]。

SiC 涂层是 C/C-SiC 复合材料氧化防护效果最佳、研究最为深入的涂层之一。SiC 具有密度低、硬度高、导热性能好、高温物理性能好和化学稳定性高等优点,而且与其他陶瓷相比,热膨胀系数与 C/C 接近,因此,被作为 C/C-SiC 复合材料涂层的首选材料^[15-16]。然而, SiC 涂层在宽温域范围内的氧化防护作用存在局限性,在 1400~1600℃的高温范

围具有最佳的抗氧化效果,但在中低温下的防护能力不足^[17-19]。通过在 SiC 中添加氧化性陶瓷是一种常见的提高 SiC 涂层宽温域抗氧化性能的方法^[20]。利用掺杂组元的氧化产物改性 SiO₂,改善玻璃膜在不同温度下的黏度,从而提高涂层愈合能力。在低于 1300℃的中低温环境中, B₂O₃ 相黏度低、流动性好, 1000℃以下时 B₂O₃ 不仅可以形成一层致密玻璃膜,而且可以与 SiO₂ 形成硼硅玻璃,降低玻璃相黏度,提高愈合能力^[21-23]。因此,在中低温下对 SiC 涂层抗氧化能力提升的研究主要集中在向涂层中引入 B 元素。常见的改性组元有 B、B₄C、HfB₂^[24-25]、ZrB₂^[26]等。

本文以料浆浸涂热解结合气相渗硅(GSI)工艺^[27-29]在 C/C-SiC 复合材料表面制备 SiC-Si/TiB₂-SiC-Si/SiC-Si 三层陶瓷涂层,并采用料浆法在陶瓷涂层表面制备了 SiO₂-B 玻璃涂层。研究该复合涂层微观结构以及在 900℃、1300℃和 1500℃的抗氧化性能,考察其在 450~1550℃的动态氧化行为,分析其抗氧化机理。

收稿日期: 2024-11-06; 退修日期: 2025-01-20; 录用日期: 2025-03-18

基金项目: 航空科学基金(2022Z055053004);超高温结构复合材料重点实验室自主课题(2023-JCJQ-LB-071-05)

引用格式: Huang Shiwei, Wei Yalong, Sun Jia. Wide temperature range oxidation resistance of SiC-Si based layered coatings on C/C-SiC composites[J]. Aeronautical Science & Technology, 2025, 36(5): 17-26. 黄世伟, 魏亚龙, 孙佳. C/C-SiC 复合材料 SiC-Si 基复合涂层的宽温域抗氧化性能[J]. 航空科学技术, 2025, 36(5): 17-26.

1 试验部分

1.1 试验原料与试剂

试验采用碳化硅(α -SiC, 1~2 μm)、硼化钛(TiB_2 , 10~20 μm)、硅块(Si, 5~8 μm)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、硼粉(B, 1~2 μm)、硅溶胶(7~10nm)、腰果壳油改性酚醛树脂作为原材料。

1.2 试验过程

(1)复合涂层制备

宽温域抗氧化复合涂层的结构示意图如图1所示。复合涂层由内到外的组分为SiC-Si、 TiB_2 -SiC-Si、SiC-Si和 SiO_2 -B。根据涂层结构设计方案,采用料浆浸涂热解结合GSI工艺制备SiC-Si/ TiB_2 -SiC-Si/SiC-Si三层陶瓷涂层,采用料浆法在陶瓷涂层表面制备 SiO_2 -B玻璃涂层。

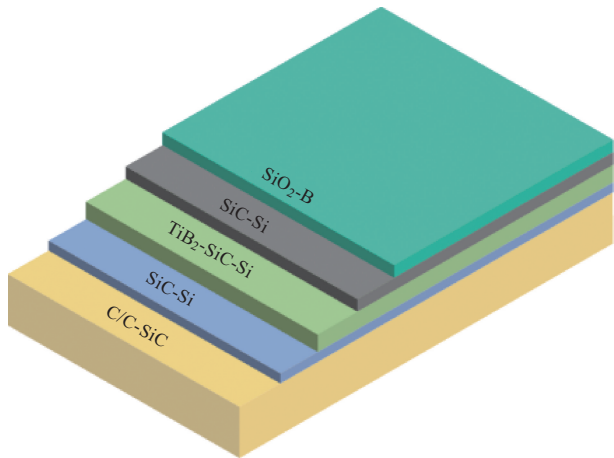


图1 SiC-Si/ TiB_2 -SiC-Si/SiC-Si/ SiO_2 -B复合涂层结构示意图
Fig.1 Structure diagram of SiC-Si/ TiB_2 -SiC-Si/SiC-Si/ SiO_2 -B layered coating

制备复合涂层的三种料浆成分见表1,料浆1用于制备SiC-Si涂层,料浆2用于制备 TiB_2 -SiC-Si涂层,料浆3用于制备 SiO_2 -B玻璃涂层。首先使用料浆1对C/C-SiC进行多次浸涂并于150 $^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥2h,并使用游标卡尺测量浸涂前后试样某个方向上的尺寸计算料浆预涂层的厚度。当料浆预涂层厚度约为50 μm 时改用料浆2继续浸涂-干燥,当料浆预涂层厚度约为200 μm 时继续使用料浆1浸涂-干燥试样,使料浆预涂层最终厚度约为250 μm 。

表1 料浆组分与含量

Table 1 Composition of the slurries

料浆	组分与含量
1	40~50wt% SiC; 40~60wt%无水乙醇; 3~7wt%酚醛树脂
2	25~30wt% SiC; 15~20wt% TiB_2 ; 40~60wt%无水乙醇; 3~7wt%酚醛树脂
3	5~15wt% B; 70~90wt%硅溶胶

将预涂层试样在900 $^\circ\text{C}$ 保护气氛中热解形成SiC-C/ TiB_2 -SiC-C/SiC-C预涂层。将带有预涂层试样放置在石墨坩埚内的多孔石墨板上,坩埚底部装有适量硅块,在1900 $^\circ\text{C}$ 氩气保护氛围下进行气相渗硅GSI,制备出SiC-Si/ TiB_2 -SiC-Si/SiC-Si陶瓷涂层。将带有陶瓷涂层的试样在料浆3中浸涂,并通过搅拌和超声分散使料浆进入涂层的裂纹等缺陷,将试样取出并于90 $^\circ\text{C}$ 烘箱干燥2h制得 SiO_2 -B外涂层,最终得到多层复合涂层。

(2)静态氧化性能测试

通过静态空气中的恒温氧化试验衡量涂层对C/C-SiC复合材料的氧化防护能力。试验前,预先将用于承载试样的氧化铝坩埚进行空烧,将坩埚放入氧化炉中,随炉升温到1500 $^\circ\text{C}$ 再随炉降至室温,用于除去坩埚中可能影响试验的杂质。具体操作过程如下:室温下使用分析天平(精确度为0.0001g)对带有涂层的试样称重,记为原始重量 m_0 ;将试样放入预烧过的氧化铝坩埚中,将坩埚放入温度恒定(900 $^\circ\text{C}$ 、1300 $^\circ\text{C}$ 和1500 $^\circ\text{C}$)的氧化炉内,每隔一定的时间后取出,在室温下冷却称重后放入炉中,试样质量记为 m_i (i 为不同时间);采用式(1)计算氧化试样的质量变化

$$\Delta W = \frac{m_i - m_0}{m_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中, ΔW 为试样氧化后的质量变化, m_0 为氧化试样的初始质量, m_i 为氧化不同时间后的质量。

(3)动态氧化性能测试

为了考察涂层动态氧化过程中的防氧化性能,使用科晶KSL-1700X-A1型硅钼棒马弗炉测试了试样由450 $^\circ\text{C}$ 到1550 $^\circ\text{C}$ 升温过程中的防氧化性能,具体试验过程如下:室温下使用分析天平对带有涂层的试样称重,记为原始重量 m_0 ;氧化炉升温速率为3 $^\circ\text{C}/\text{min}$,程序设定为从450 $^\circ\text{C}$ 开始温度每升高50 $^\circ\text{C}$ 保持恒温10min。将试样放入预烧过的氧化铝坩埚中,当炉温为450 $^\circ\text{C}$ 时将坩埚放入炉子中,升高50 $^\circ\text{C}$ 后氧化炉开始保持恒温,将试样取出冷却并称重,等氧化炉开始升温时将坩埚放入炉中继续氧化。重复上述过程,温度每升高50 $^\circ\text{C}$ 用天平称重一次,质量记为 m_j (j 为不同时间)。用式(2)计算试样在升温过程相对质量的变化

$$W_1 = \frac{m_j}{m_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中, m_0 为试样的初始质量, m_j 为温度每升高50 $^\circ\text{C}$ 后称量的氧化试样质量; W_1 为试样相对原始质量的百分比。

1.3 结构表征

涂层试样氧化前后的物相组成采用X'Pert Pro型X射线衍射仪测试。涂层试样氧化前后表面及截面微观形貌采

用配有能谱分析仪(EDS)的JSM-6460型扫描电子显微镜(SEM)测试,并对涂层中局部区域的元素成分和含量进行分析。

2 结果与讨论

2.1 复合涂层的微观结构

图2给出了碳化后SiC-C/TiB₂-SiC-C/SiC-C预涂层SEM照片和截面EDS面扫描结果。由图2(a)可以看出,预涂层表面为疏松均匀的SiC颗粒,无裂纹。由截面图2(b)可以看出,预涂层具有明显的三层结构,中间层即II层均匀分布着灰白色相,结合图2(c),Ti元素主要分布在II区,因此,截面图中灰白色相为TiB₂,说明TiB₂-SiC-C层为第II层,第I和III层为SiC-C。

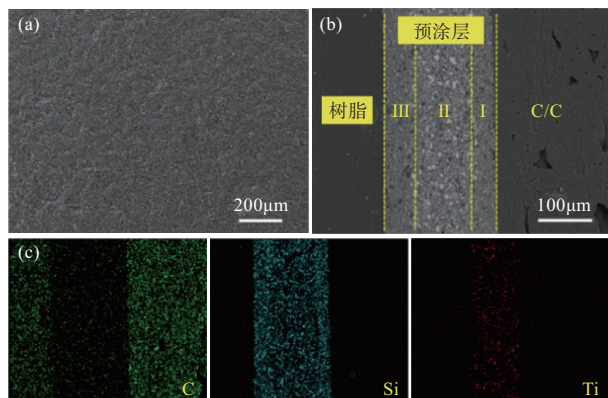


图2 SiC-C/TiB₂-SiC-C/SiC-C预涂层的SEM照片和元素面分布图

Fig.2 SEM images and elemental mappings of the SiC-C/TiB₂-SiC-C/SiC-C pre-coating

图3为试样经渗硅处理和后续玻璃涂层涂覆后的涂层SEM照片和EDS分析。图3(a)是渗硅后涂层表面SEM照片,涂层表面形貌为SiC颗粒(深灰色相)均匀镶嵌于Si(浅灰色相)形成的平面中。涂层表面存在少量白色相,根据能谱分析白色相主要含有Si和Ti。图3(b)是复合涂层的SiO₂-B外涂层表面SEM照片,可以看出涂层表面覆盖着一层呈龟裂状态的外涂层,遍布微小的裂纹,涂层龟裂是由于料浆中的硅溶胶干燥脱水收缩造成的。通过对B点进行EDS扫描,发现表面元素组成及原子百分比为B:O:Si=70.61:23.24:6.15,说明外涂层主要由B和SiO₂组成。图3(c)~图3(d)分别是复合涂层截面SEM照片及EDS面扫描结果。经渗硅处理后,涂层与C/C之间新形成一层以SiC为主的自生过渡层,由硅蒸气与C/C反应生成,可以提高涂层与

基体的结合强度。由截面图可以看出,陶瓷涂层结构十分致密,可以分为4层:I层为SiC-Si涂层。结合图3(d)分析可知,Ti元素主要分布于II层,因此,II层为TiB₂-SiC-Si涂层,III层为SiC-Si涂层,IV层为玻璃涂层。由于TiB₂热膨胀系数较高,而自生过渡层和I层主要由SiC相组成,不含TiB₂相,可以缓解陶瓷涂层与基体热膨胀系数不匹配,有效提高该陶瓷涂层与基体的结合强度。结合C点元素分析可知陶瓷涂层表面为SiO₂-B层,厚度约为20μm。综上所述,SiC-Si/TiB₂-SiC-Si/SiC-Si/SiO₂-B复合涂层被成功制备。

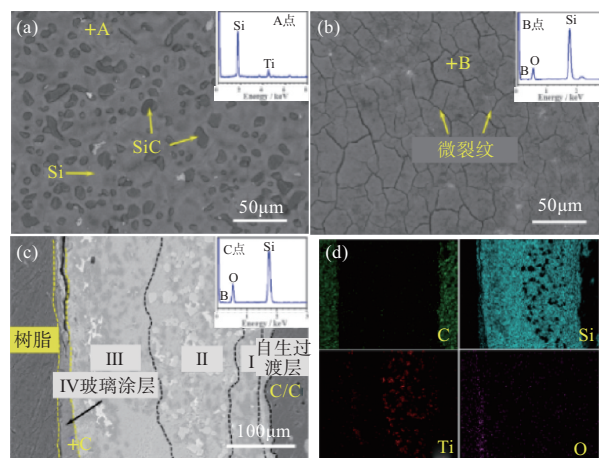


图3 试样经渗硅处理和后续玻璃层涂覆后的涂层SEM照片和EDS分析

Fig.3 SEM images and EDS analysis on the coatings after silicon infiltration and subsequent glass coating deposition on specimen

2.2 涂层在900℃的防氧化性能

为了验证玻璃涂层对试样在低温下防氧化性能的影响,将陶瓷涂层试样和复合涂层的试样分别在900℃静态空气中进行等温氧化试验,图4为试样质量变化曲线。没有玻璃外涂层的SiC-Si/TiB₂-SiC-Si/SiC-Si涂层试样氧化曲线如图4(a)所示,试样质量呈线性失重,氧化3h后失重4.99%,涂层在低温下几乎不具有氧化防护作用。复合涂层试样氧化曲线如图4(b)所示,试样先增重后失重,氧化1h后试样增重0.06%,之后试样质量缓慢减少,氧化182h后失重0.18%,质量呈下降趋势。由此可见,玻璃涂层在低温条件下极大地提高了涂层的防氧化性能,使涂层的氧化防护寿命由不足1h提升到超过182h。复合涂层在900℃氧化182h前后表面XRD图谱如图5所示,氧化前涂层表面主要为SiC相,这是由于外涂层SiO₂-B层较薄,X射线穿透玻璃涂层检测到SiC相。涂层还存在少量的B和SiO₂相。氧化后

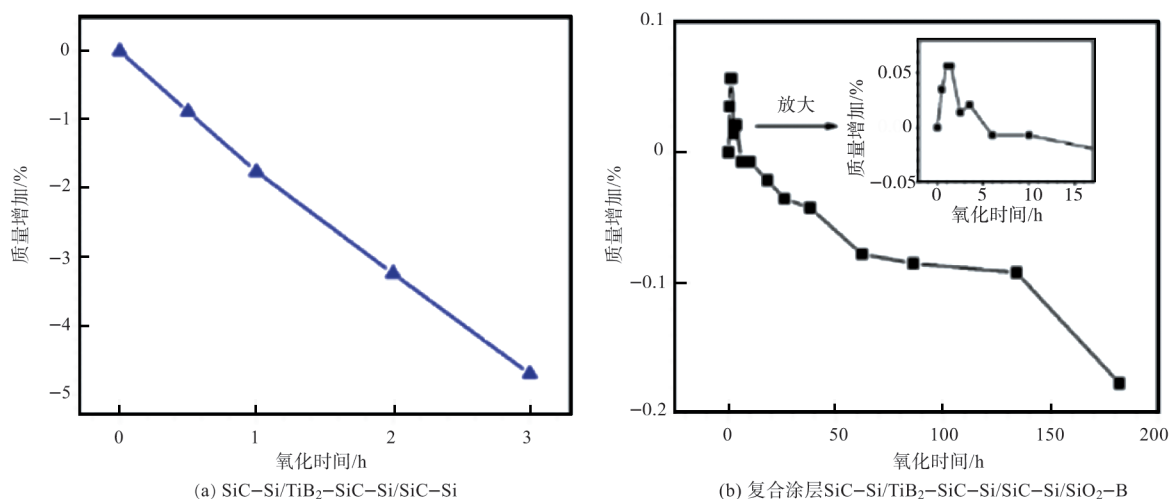


图4 涂层在900℃的等温氧化曲线

Fig.4 Isothermal oxidation curves of the coatings in air at 900℃

涂层表面主要存在 SiO_2 和 SiC , 说明涂层表面玻璃膜发生了一定的结晶。与氧化前相比, 谱图中不存在晶体B峰, 因为氧化过程中B被氧化并逐渐挥发。

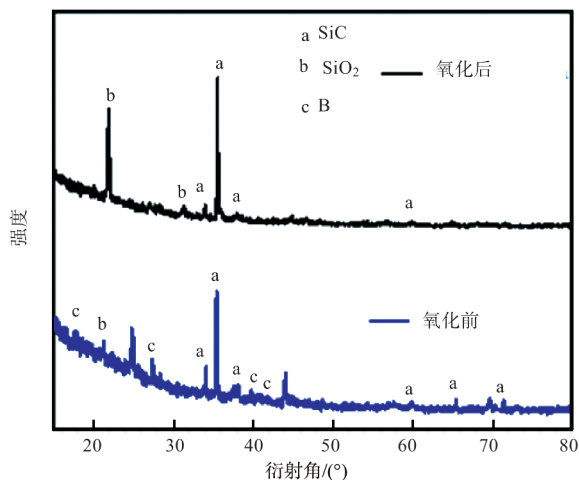
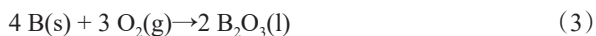


图5 复合涂层在900℃氧化前后表面XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of the layered coatings before and after oxidation at 900℃

图6为复合涂层在900℃氧化182h后SEM照片和截面EDS面扫结果。由图6(a)可以看出, 表面为一层光滑的玻璃膜, 存在裂纹。图6(b)为图6(a)中虚线框内的放大照片, 对图中点A进行EDS分析发现, 涂层表面为 SiO_2 。由于复合涂层的外涂层由B和 SiO_2 组成, B在900℃会发生如下氧化反应



复合涂层中B氧化生成的 B_2O_3 熔点较低, 同时可以和来自硅胶的 SiO_2 形成低熔点的硼硅玻璃, 使涂层在

900℃的低温条件下具有大量的熔融态玻璃相, 在涂层表面形成了完整的玻璃膜, 裂纹等缺陷被有效愈合, 保护内部试样不被氧化。由于式(3)为增重反应, 在氧化初始阶段试样增重。之后由于 B_2O_3 的挥发, 试样缓慢失重。随着氧化的进行, 试样在称重过程中所经历的热震造成玻璃膜表面开裂, B_2O_3 逐渐挥发使玻璃相黏度升高, 当试样放入炉中时, 部分贯穿性裂纹无法被快速愈合导致C/C被氧化, 试样质量下降。图6(c)为复合涂层氧化后截面SEM照片, 可以看到涂层表面存在一层厚度约为 $7\mu\text{m}$ 的玻璃层。因为在900℃ SiC 和 Si 反应速率极低, 难以形成较多的 SiO_2 玻璃, 因此, 涂层玻璃膜来源于复合涂层的 SiO_2 -B层的氧化所形成的硼硅玻璃^[30]。由图6(d)可以看出, O元素主要分布在玻璃膜位置, 涂层内部未被氧化。因此, 在低温条件下, SiO_2 -B外涂层形成了玻璃膜, 可以有效填充裂纹, 并防止氧气扩散进入涂层, 起到保护屏障作用, 使试样在900℃氧化182h仅失重0.18%, 远优于其他没有外涂层的试样。

2.3 涂层在1300℃的抗氧化性能

图7为涂层试样在1300℃空气环境中静态氧化的质量变化曲线。结果显示, 陶瓷涂层试样在氧化初始阶段(0~7h)失重0.06%, 失重的原因是涂层存在贯穿性裂纹且在中温条件下涂层产生的玻璃相不足以迅速愈合裂纹, 导致试样失重, 随着氧化进行, 当产生足够玻璃相愈合裂纹后, 试样停止失重。随后质量波动变化, 7~64h时质量增加, 64~88h时质量减少, 88~134h时质量增加, 134~176h时质量减少, 最终氧化176h后试样失重0.006%。复合涂层试样氧化过程分为两部分, 0~99h试样持续增重, 氧化99h后增重

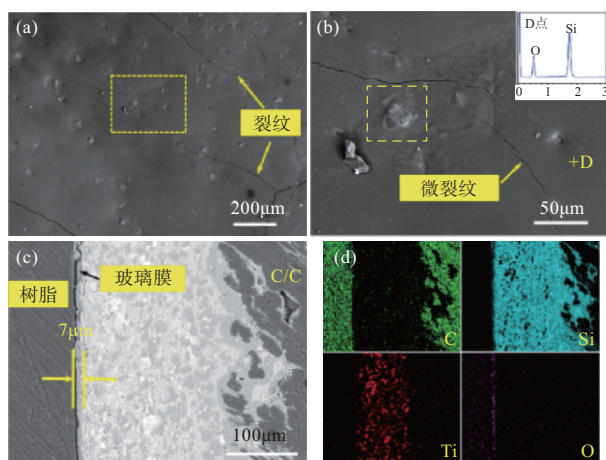


图6 复合涂层在900°C氧化182h后SEM照片和EDS分析
Fig.6 SEM images and EDS analysis of the layered coating after oxidation at 900°C for 182h

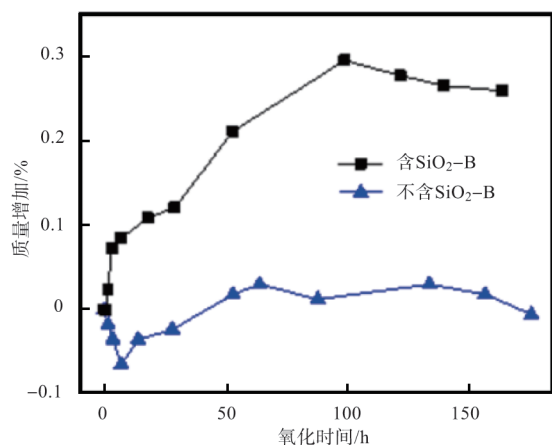


图7 涂层在1300°C的等温氧化曲线

Fig.7 Isothermal oxidation curves of the coatings in air at 1300°C

0.30%; 99~164h 质量减少, 最终氧化164h后试样增重0.26%。两种涂层在1300°C均具有良好的防氧化性能, 氧化防护时间超过150h后试样质量仍然维持稳定。

图8给出了涂覆SiO₂-B外涂层前后试样在1300°C空气中氧化后表面XRD图谱, 结果表明, 陶瓷涂层试样在1300°C氧化176h后表面主要存在晶体SiO₂和SiC, 其中SiO₂峰强度较高, 说明SiO₂结晶严重。复合涂层氧化后XRD衍射图谱在15~25°范围出现了特征非晶包, 说明涂层表面含有较多的玻璃态SiO₂。涂层中还含有SiC和少量的晶体SiO₂。

图9(a)~图9(b)分别为未涂覆SiO₂-B的涂层和复合涂层在1300°C氧化后表面SEM照片。可见陶瓷涂层氧化176h后表面由深灰色和灰色两种相组成, E和F两点元素组成见表2, 结合XRD及能谱分析, 深灰色相为晶体SiO₂, 灰色相为含Ti的非晶SiO₂。涂层表面产生了类似龟裂形貌

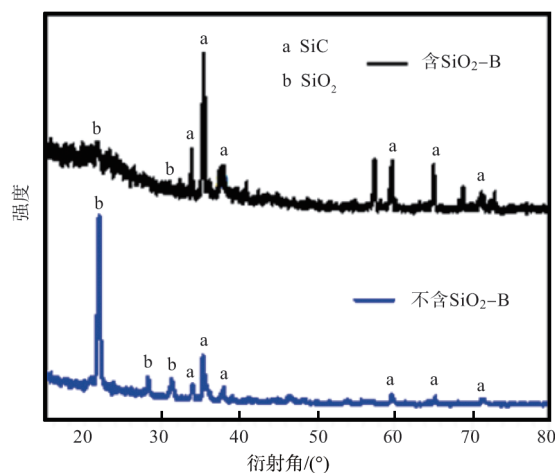


图8 涂覆SiO₂-B外涂层前后试样在1300°C氧化后表面XRD图谱

Fig.8 XRD patterns of the surface of the coatings with and without SiO₂-B coating after oxidation at 1300°C

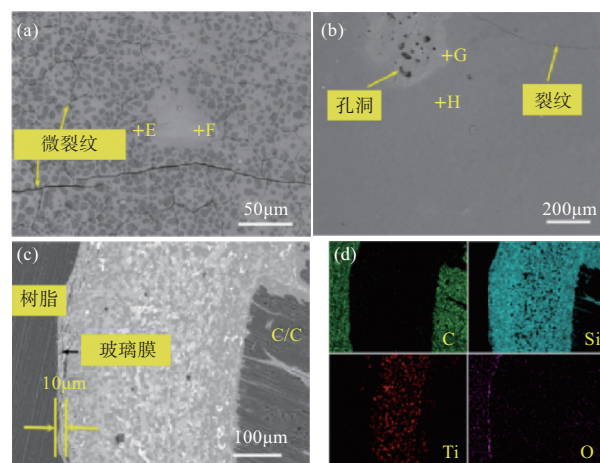


图9 涂层在1300°C氧化后SEM照片和EDS分析

Fig.9 SEM images and EDS analysis of the coating after oxidation at 1300°C

的微裂纹, 裂纹主要起源于晶体SiO₂内部, 由于晶体SiO₂热膨胀系数高于玻璃相SiO₂, 当试样降温时, 晶体受拉应力, 使裂纹从晶体内部产生。由于晶体SiO₂熔点远高于1300°C, 使玻璃膜黏度提高, 破坏了玻璃膜完整性, 使其防氧化能力降低, 试样逐渐失重。根据图9(b)中H点元素分析发现, 复合涂层在1300°C氧化164h后表面覆盖着一层平坦的纯SiO₂玻璃, 呈灰色相, 玻璃膜存在少量裂纹, 部分位置聚集了一些气孔, 气孔周围玻璃相呈浅灰色, 由G点元素组成可知, 浅灰色相为含Ti的SiO₂。因为SiO₂-B外涂层在1300°C能够迅速氧化生成硼硅玻璃, 填充涂层的裂纹等缺陷, 因此, 试样在氧化初始阶段未发生失重。由于氧气可以通过扩散进入硼硅玻璃与内涂层反应, 即发生TiB₂、SiC和

表2 氧化后涂层表面各点的元素组成

Table 2 The element composition analysis of the spots

点	O/at%	Si/at%	Ti/at%
E点	71.86	28.14	—
F点	75.31	23.67	1.02
G点	66.73	32.34	0.93
H点	66.54	33.46	—

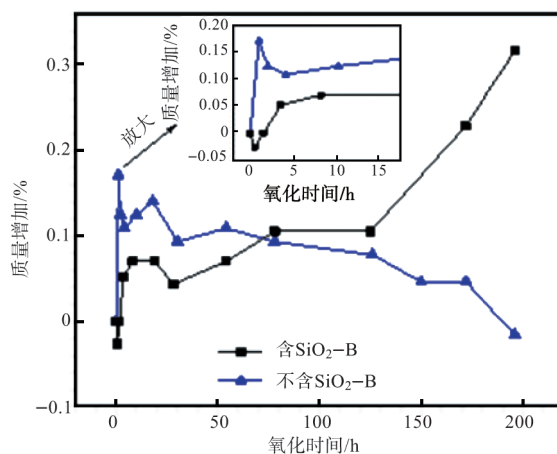
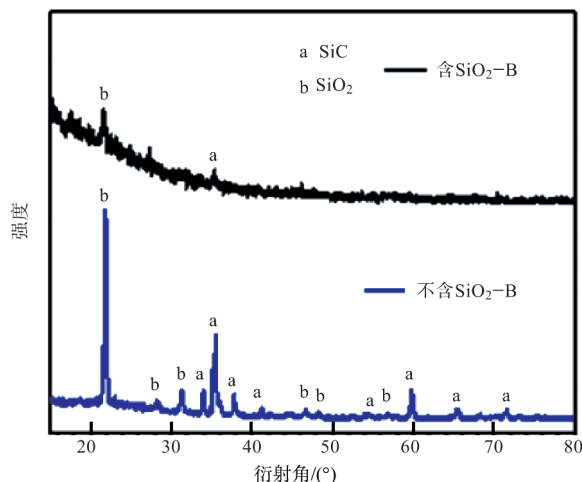
Si的氧化,随着反应的进行使试样质量增加,同时玻璃膜厚度也在增加,导致氧气扩散速率降低,氧化曲线趋于平稳。玻璃膜中的孔洞仅出现在含Ti的位置,可能原因是裂纹或者表面的 TiB_2 发生富集, TiB_2 氧化产物极大降低了玻璃膜的黏度,气态产物的挥发产生了气泡和孔洞。复合涂层氧化后的截面形貌如图9(c)所示,涂层表面存在一层厚度约为 $10\mu\text{m}$ 的玻璃膜,内部涂层和C/C均未发生氧化的迹象,由图9(d)可以看出,O元素集中在玻璃膜位置。玻璃膜来源于两条途径:(1)原始 SiO_2 -B层氧化后形成的硼硅玻璃;(2)涂层成分 TiB_2 、SiC和Si的氧化。因此,与复合涂层在 900°C 氧化后截面形貌相比,玻璃膜厚度增加,且出现了含Ti的 SiO_2 相。因此, 1300°C 时,复合涂层试样能够在氧化全程形成良好的熔融态玻璃相,愈合裂纹,在氧化初始阶段就避免了失重。

2.4 涂层在 1500°C 的抗氧化性能

图10为陶瓷涂层和复合涂层的试样在 1500°C 静态空气中氧化的质量变化曲线。没有 SiO_2 -B外涂层的试样,初始氧化1h后,试样迅速增重 0.17% ,之后试样增重与失重交替发生,氧化54h后试样持续失重,最终氧化196h后试样失重 0.02% 。复合涂层试样的氧化曲线呈波动上升趋势,在初始氧化0.5h后失重 0.03% ,之后质量快速增加,氧化8h后试样增重 0.07% ,8~19h试样质量不变,氧化28h后试样质量减少,之后试样质量逐渐增加,最终氧化196h后试样增重 0.32% 。两种涂层在 1500°C 均具有长时抗氧化能力,氧化196h后涂层仍然具有防护效果,陶瓷涂层试样最终略微失重,复合涂层试样最终增重 0.32% 。

图11为涂覆 SiO_2 -B外涂层前后的两种试样在 1500°C 氧化196h后XRD图谱。陶瓷涂层试样氧化后检测到晶体 SiO_2 和SiC相,其中晶体 SiO_2 相的峰强较高,说明涂层表面产生了大量的晶体 SiO_2 ,随着氧化时间的延长, SiO_2 玻璃产生了析晶。析晶会破坏涂层完整性,不利于氧化防护。复合涂层氧化后表面存在峰强非常弱的晶体 SiO_2 和SiC相,说明涂层表面大部分可能为非晶的 SiO_2 玻璃相。

图12为陶瓷涂层和复合涂层试样在 1500°C 氧化196h

图10 涂层在 1500°C 的等温氧化曲线Fig.10 Isothermal oxidation curves of the coatings in air at 1500°C 图11 涂覆 SiO_2 -B外涂层前后试样在 1500°C 氧化后表面XRD图谱Fig.11 XRD patterns of the surface of the coatings with and without SiO_2 -B coating after oxidation at 1500°C

后SEM照片和截面元素面分布图。陶瓷涂层试样氧化后表面如图12(a)所示,由深灰色和灰色两种相组成,根据EDS分析,I点深灰色相为晶体 SiO_2 ,J点灰色相为含Ti的 SiO_2 。沿晶体相周围或者由晶体相内部产生了较多的微裂纹,与陶瓷涂层试样在 1300°C 氧化后形貌相似,裂纹同样是由于热膨胀系数不匹配引起的。玻璃膜表面存在一些气孔,这是因为在高温下挥发性产物 B_2O_3 、 CO_2 等从涂层逸出造成的。 SiO_2 析晶会使玻璃膜黏度升高,破坏其完整性,使表面出现裂纹,导致试样失重^[29]。复合涂层在 1500°C 氧化后表面形貌如图12(b)所示,涂层表面为一层平坦光滑的玻璃膜,存在少量裂纹。K点元素组成为Ti、O和Si,原子比为1.10:68.65:

30.25。说明涂层表面由一层含 Ti 的 SiO_2 玻璃膜组成。复合涂层在 1500°C 氧化后表面玻璃相没有发生明显的析晶,与 XRD 图谱得到的结论一致。图 12(c) 为复合涂层氧化后截面 SEM 照片,可以看到陶瓷涂层外面存在一层厚度达 $30\mu\text{m}$ 的玻璃层,内部涂层仍然是致密结构,C/C 与涂层过渡区域呈现良好的镶嵌结构,没有氧化的痕迹。由图 12(d) 中的 O 元素分布可知,涂层内部没有被氧化,从 Ti 元素的分布可知,陶瓷涂层仍然为 $\text{SiC-Si/TiB}_2\text{-SiC-Si/SiC-Si}$ 三层结构,仅最外层 SiC-Si 被消耗。在试验过程中观察到,复合涂层试样在氧化初始阶段表面出现了大量的白色气泡,这是因为 $\text{SiO}_2\text{-B}$ 外涂层在 1500°C 迅速氧化生成硼硅玻璃又快速挥发形成, B_2O_3 剧烈挥发导致试样在氧化初始阶段轻微失重。由于 B_2O_3 和 TiO_2 的存在,玻璃膜在 1500°C 黏度较低,氧气在玻璃相中扩散速率增加,与涂层反应生成 SiO_2 ,使试样持续增重,玻璃膜厚度也逐渐增加,达到 $30\mu\text{m}$,使涂层具有良好的防氧化性能。

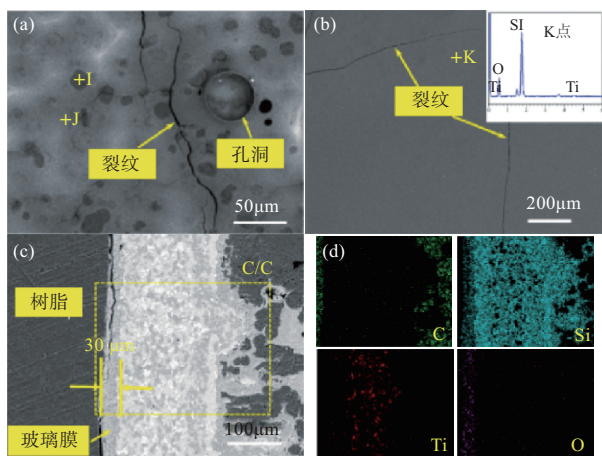


图 12 涂层在 1500°C 氧化 196h 后 SEM 照片和 EDS 分析
Fig.12 SEM images and EDS analysis of the coating after oxidation 196h at 1500°C

2.5 涂层在 $450\sim 1550^\circ\text{C}$ 的宽温域防氧化行为

由前述分析可知,复合涂层在 900°C 、 1300°C 和 1500°C 均具有良好的静态氧化防护能力,为了进一步考核涂层在动态氧化过程中的性能,对复合涂层在 $450\sim 1550^\circ\text{C}$ 宽温域的动态氧化性能进行了表征。图 13 所示为试样在静态空气中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率由 450°C 升至 1550°C 的质量变化曲线,根据试样质量及温度变化分为三个区间:I 区 ($450\sim 1000^\circ\text{C}$) 为低温氧化区,此区间试样质量逐渐增加,在 1000°C 时试样质量达到最高点,增重 0.17% 。由于外涂层中的 B 在低温下就可以氧化生成具有流动性的 B_2O_3 玻璃相,流动相可以填充裂纹,保护 C/C 不被氧化,避免试样失重,而 B 的氧化为增重反应,使试样质量逐渐增加。II 区 ($1000\sim$

1300°C) 为中温氧化区,在高于 1000°C 时,试样质量缓慢减少。因为 B_2O_3 随着温度的升高而挥发加剧, SiO_2 在中温条件下生成速率依然较低,试样质量减少,在 1300°C 时增重 0.11% 。III 区 ($1300\sim 1550^\circ\text{C}$) 为高温氧化区,高于 1300°C 时,试样迅速失重,在 1500°C 失重 0.70% ,随后质量增加,在 1550°C 失重 0.48% 。在高于 1300°C 时, $\text{SiO}_2\text{-B}$ 外涂层氧化生成的 B_2O_3 挥发殆尽,而涂层表面的玻璃膜被破坏,不能阻挡氧气进入涂层,裂纹等缺陷不能被愈合,使 C/C 被氧化而致试样失重。根据升温速率可知,由 1300°C 升至 1500°C 需要约 67min,在此阶段内,复合涂层的玻璃外涂层被破坏,而内部陶瓷涂层中 SiC 和 Si 氧化生成 SiO_2 的速率不足以短时间内形成足够的熔融态玻璃相愈合裂纹,因此,试样迅速失重。当温度高于 1500°C 时, SiC-Si 涂层自身已经能够迅速氧化产生流动的 SiO_2 玻璃相,形成新的玻璃膜,愈合裂纹,阻挡氧气扩散,保护内部涂层与基体,使试样质量增加。

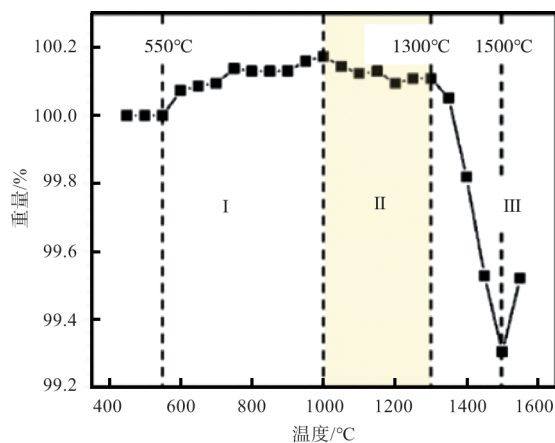


图 13 复合涂层试样从 450°C 到 1550°C 的质量变化曲线
Fig. 13 Oxidation curve of the sample with layered coating in air when the temperature rose from 450°C to 1550°C

2.6 涂层宽温域防氧化机理

为了验证复合涂层结构设计的合理性,通过原位观察研究了涂层表面裂纹在 900°C 的自愈合性能。将已经制备了复合涂层试样的某个表面依次采用 800 目、1200 目、1500 目和 2000 目的 SiC 水砂纸打磨并抛光,形成一个磨抛面。清洗干燥后使用扫描电镜对某个原始裂纹进行原位观察。裂纹处 SEM 照片如图 14(a) 所示,陶瓷涂层自身由三种相组成,分别为深灰色 SiC 相、灰色 Si 相和灰白色 TiB_2 相。裂纹形状为 T 字形和 Y 字形组合,宽度约为 $12\mu\text{m}$ 。裂纹内部填充了黑色相,对图 14(a) 中点 L 进行 EDS 分析,元素组成为 B、O 和 Si,原子比为 64.99:27.95:7.06,因此,黑色相可能为 SiO_2 和 B,说明 $\text{SiO}_2\text{-B}$ 玻璃涂层在制备过程中填充了陶瓷

涂层表面的裂纹。将试样在900℃静态空气中氧化0.5h后使用扫描电镜观察裂纹形貌,根据定位分析氧化前所观察的裂纹,SEM照片如图14(b)所示。发现裂纹已经愈合,原始裂纹处被黑色玻璃相填充。说明填充裂纹的 SiO_2 -B玻璃涂层在900℃的低温条件下可以迅速氧化生成熔融态玻璃相,愈合裂纹。氧化前的 TiB_2 颗粒在氧化后形成了白色小颗粒团簇(TiO_2),周围聚集了黑色的玻璃相(B_2O_3)。在图14(b)中涂层表面产生了新的裂纹,这是由试验过程中900℃室温的热震造成的,当玻璃涂层覆盖陶瓷表面时,氧化后的玻璃膜可以愈合新产生的裂纹。

致密的 $\text{SiC-Si/TiB}_2\text{-SiC-Si/SiC-Si}$ 陶瓷涂层自身在1300~1500℃可以形成熔融态 SiO_2 玻璃相,愈合贯穿性裂纹,保护C/C不被氧化;低氧扩散系数的 SiO_2 形成的玻璃膜可以起到屏障作用,阻挡氧气扩散,降低内部涂层的氧化速率,延长了涂层寿命,使涂层具有良好的中高温抗氧化性能。复合涂层将具有低温抗氧化性能的 SiO_2 -B玻璃涂层、良好中温抗氧化性能的 $\text{TiB}_2\text{-SiC-Si}$ 陶瓷涂层和良好高温抗氧化性能的 SiC-Si 陶瓷涂层的优势相组合,形成了具有宽温域抗氧化性能的复合涂层。

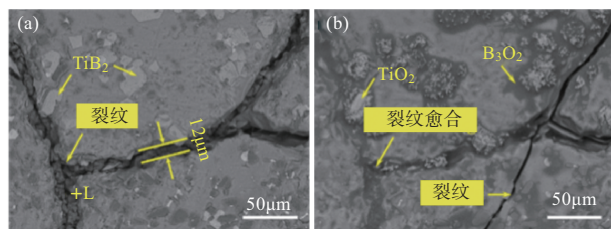


图14 复合涂层裂纹在900℃氧化前后原位SEM照片和EDS分析

Fig.14 In-situ SEM images and EDS analysis of the pre-cracked coating before and after oxidation at 900℃

3 结论

采用料浆浸涂热解结合GSI方法在C/C-SiC复合材料表面制备了 $\text{SiC-Si/TiB}_2\text{-SiC-Si/SiC-Si}$ 陶瓷涂层,并在陶瓷涂层表面采用料浆法制备了 SiO_2 -B玻璃涂层。分析了涂覆 SiO_2 -B玻璃涂层前后的试样在900℃、1300℃和1500℃的抗氧化性能,测试了复合涂层在450~1550℃的动态抗氧化性能,分析了涂层的抗氧化机理,得到以下结论:

(1)在900℃的低温环境中,无外涂层的试样在氧化3h后失重3.99%,抗氧化性能较差,而复合涂层试样氧化182h后仅失重0.18%,具有优异的抗氧化性能 SiO_2 -B外涂层在低温条件下可以快速氧化,生成液态的 B_2O_3 玻璃相,愈合

裂纹,在涂层表面形成完整的玻璃膜,阻挡氧气与内涂层和基体反应,大大延长涂层低温防氧化寿命。

(2)在1300℃的中温环境中,无外涂层的试样氧化176h后试样失重0.006%,复合涂层试样氧化164h后增重0.26%,两种涂层在1300℃均具有良好的抗氧化性能。 SiO_2 -B外涂层的存在避免了试样氧化初始阶段的失重,由于 B_2O_3 在1300℃快速挥发,长时抗氧化能力主要依靠 $\text{TiB}_2\text{-SiC-Si}$ 陶瓷涂层, TiB_2 掺杂的陶瓷涂层可以在1300℃形成低熔点的玻璃相,愈合裂纹,形成氧气扩散屏障。

(3)两种涂层在1500℃均具有良好的长时抗氧化能力,氧化196h后无外涂层的试样失重0.02%,复合涂层试样增重0.32%。 SiO_2 -B外涂层在1500℃迅速氧化并大量挥发导致复合涂层试样在氧化初始阶段略微失重,而 SiC 和 Si 的氧化生成大量 SiO_2 玻璃相,使试样质量升高,并形成了较厚的玻璃膜保护内部涂层和基体。陶瓷涂层在1500℃迅速氧化生成大量 SiO_2 玻璃,使试样在氧化初期快速增重,但是 SiO_2 玻璃的析晶导致玻璃膜黏度升高,氧化防护效果逐渐降低。

(4)复合涂层试样在450~1300℃的动态氧化过程中表现为增重,原因是 SiO_2 -B外涂层的氧化形成了具有良好自愈合抗氧化性能的玻璃膜。而在1300~1500℃试样快速失重0.70%,主要是由于 B_2O_3 的剧烈挥发破坏了外涂层所形成的玻璃膜而陶瓷涂层生成的 SiO_2 相不足以重新形成完整玻璃膜所导致。当温度高于1500℃时,陶瓷涂层迅速氧化生成新的玻璃膜使试样质量增加。

AST

参考文献

- [1] Liu Bing, Sun Jia, Guo Lingxiang, et al. Materials design of silicon based ceramic coatings for high temperature oxidation protection [J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2025, 163: 100936.
- [2] Luo Xiao, Yang Xin, Huang Qizhong, et al. Ablative property and mechanism of ZrC-TaC/ZrC-SiC coatings on C/C composites under different heat fluxes [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2021, 30(6): 1582-1594.
- [3] Vignoles G L, Aspa Y, Quintard M. Modelling of carbon-carbon composite ablation in rocket nozzles [J]. Composites Science and Technology, 2010, 70(9): 1303-1311.
- [4] Xie Jun, Ni Sidao, Chu Risheng, et al. Assessing the short-term clock drift of early broadband stations with burst events of the 26s persistent and localized microseism [J]. Geophysical Journal International, 2018, 212(1): 324-332.

- [5] Wang Yifan, Liu Yanbo, Ma Zhuang, et al. Oxidation ablation resistance of $\text{ZrB}_2\text{-HfB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ coating prepared on C/C composite surface [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 466: 129615.
- [6] Xu Yixiang, Zheng Wei, Dai Meiqi, et al. Effect of TaSi_2 addition on long-term ablation behavior of $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ coating [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(14): 5802-5813.
- [7] 程归, 杨广, 郭宏伟, 等. 高超声速变体飞行器关键技术研究综述 [J]. *航空科学技术*, 2024, 35(5): 28-44.
- Cheng Gui, Yang Guang, Guo Hongwei, et al. Review on key technologies for hypersonic morphing aircraft [J]. *Aeronautical Science & Technology*, 2024, 35(5): 28-44.(in Chinese)
- [8] 潘锐, 赵群力. 国外高超声速飞机发展分析 [J]. *航空科学技术*, 2023, 34(11): 2-7.
- Pan Rui, Zhao Qunli. Analysis on the development of hypersonic aircraft abroad [J]. *Aeronautical Science & Technology*, 2023, 34(11): 2-7.(in Chinese)
- [9] Hu Chenjun, He Ju, Li Guozheng, et al. Analyzing hedyotis diffusa mechanisms of action from the genomics perspective [J]. *Computer Methods and Programs in Biomedicine*, 2019, 174: 1-8.
- [10] Liu Hanzhou, Yang Xin, Fang Cunqian, et al. Ablation resistance and mechanism of SiC/ZrC-ZrB_2 double layer coating for C/C composites under plasma flame [J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(9): 2538-2547.
- [11] Jacobson N S, Curry D M. Oxidation microstructure studies of reinforced carbon/carbon [J]. *Carbon*, 2006, 44(7): 1142-1150.
- [12] Jin Xiaochao, Fan Xueling, Lu Chunsheng, et al. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38(1): 1-28.
- [13] Cui Yuanyuan, Li Aijun, Li Bo, et al. Microstructure and ablation mechanism of C/C SiC composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(2): 171-177.
- [14] Qiu Jintao, Yang Huiyong, Huang Juntong, et al. High-temperature oxidation resistance behavior and mechanism of HfSiO_4 -modified C/SiC composites [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(12): 21755-21766.
- [15] Wang Bo, Li Gui, Li Jiayan, et al. Interfacial modification and oxidation resistance behavior of a CVD-SiC coating for C/SiC composites [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(22): 36816-36824.
- [16] Liu Zhengliang, Zhang Wei, Bu Huanpeng, et al. Antioxidant performance and oxidation mechanism of a liquid silicon infiltration (LSI) SiC-Si coating at an ultra-high temperature of 1873K [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(21): 34038-34052.
- [17] Zhu Xiaofei, Zhang Yulei, Zhang Jian, et al. A low-temperature prepared composite coating to protect SiC-coated C/C composites against oxidation in a wide temperature range for long-life service [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(10): 4349-4362.
- [18] Yan Zhiqiao, Xiong Xiang, Xiao Peng, et al. Si-Mo-SiO₂ oxidation protective coatings prepared by slurry painting for C/C-SiC composites [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(19): 4734-4740.
- [19] Wang Ziwei, Zeng Fanhao, Li Yi, et al. Self-healing effect and oxidation resistance of ZrSiO_4 -glass coating for C/C composites at 1173 K~1573K [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 792: 496-504.
- [20] Wang Weiyan, Fu Qiangang. Recovery in oxidation behavior of damaged $\text{SiC-ZrB}_2\text{/SiC}$ coating of carbon/carbon composites [J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 9(3): 541-550.
- [21] Feng Tao, Li Hejun, Shi Xiaohong, et al. Sealing role of B_2O_3 in $\text{MoSi}_2\text{-CrSi}_2\text{-Si/B}$ -modified SiC coating for C/C composites [J]. *Corrosion Science*, 2012, 60: 4-9.
- [22] Zhang Yulei, Li Hejun, Hu Zhixiong, et al. Microstructure and oxidation resistance of Si Mo-B coating for C/SiC coated carbon/carbon composites [J]. *Corrosion Science*, 2013, 72: 150-155.
- [23] Zhang Yulei, Li Hejun, Yao Xiyuan, et al. C/SiC/Si-Mo-B/glass multilayer oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(2-3): 492-496.
- [24] Simonenko E P, Simonenko N P, Kolesnikov A F, et al. Oxidation of graphene-modified $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ceramics by supersonic dissociated air flow [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(1): 30-42.
- [25] Wang Peipei, Zhang Menglin, Sun Wanchang, et al. Oxidation protection of B_4C modified $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ coating for C/C

- composites at 1073~1473K [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 3206-3215.
- [26] Dodi E, Balak Z, Hosein K. HfB₂-doped ZrB₂-30vol.% SiC composites: oxidation resistance behavior [J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(4): 045605.
- [27] Wang Yuqi, Guo Lingxiang, Zhang Yuyu, et al. Ablation behaviors and mechanism of ZrC-SiC-Si/SiC-Si double-layered coatings on C/C composite under plasma flame at 3000°C [J]. *Corrosion Science*, 2023, 218: 111200.
- [28] Zhang Pei, Cheng Chunyu, Xu Min, et al. High-entropy (Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ti_{0.25}Cr_{0.25})B₂ ceramic incorporated SiC-Si composite coating to protect C/C composites against ablation above 2400K [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(18): 27106-27119.
- [29] Zhou Lei, Fu Qiangang, Hu Dou, et al. A dense ZrB₂-SiC-Si/SiC-Si coating to protect carbon/carbon composites against oxidation at 1773K and 1973K [J]. *Corrosion Science*, 2021, 183: 109331.
- [30] 吕振林, 高积强, 金志浩. Si/SiC 材料 900°C 时的氧化 [J]. *材料导报*, 2000(14): 275-277.
- Lyu Zhenlin, Gao Jiqiang, Jin Zhihao. Oxidation of Si/SiC material at 900°C [J]. *Materials Reports*, 2000(14): 275-277.(in Chinese)

Wide Temperature Range Oxidation Resistance of SiC-Si Based Layered Coatings on C/C-SiC Composites

Huang Shiwei^{1,2,3}, Wei Yalong^{1,2,3}, Sun Jia^{1,2,3}

1. *Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*

2. *State Key Laboratory of Ultra-high Temperature Thermostructural Composite Materials, Xi'an 710072, China*

3. *Shaanxi Key Laboratory of Fiber Reinforced Light Composite Materials, Xi'an 710072, China*

Abstract: With the rapid development of aerospace technology, developing advanced thermal protection materials with excellent high-temperature stability and oxidation resistance has emerged as an urgent task for technological innovation in the aerospace field. To enhance the wide temperature range oxidation resistance of C/C-SiC composites, a SiC-Si/TiB₂-SiC-Si/SiC-Si/SiO₂-B multi-layer structure coating was prepared on the C/C-SiC composites using a combination of slurry dipping-carbonization and gaseous silicon infiltration. The phase composition, surface morphology, and cross-section morphology of the layered coating before and after oxidation were analyzed using X-ray diffractometer, scanning electron microscope and so on. The static and dynamic oxidation properties of the layered coating were evaluated in a Muffle furnace. Results indicate that the layered coating experienced only 0.18% weight loss after being subjected to oxidation at 900°C for 182h, while it exhibited a weight gain of 0.26% after oxidation at 1300°C for 164h, and a weight gain of 0.32% after oxidation at 1500°C for 196h. Furthermore, during dynamic oxidation from 450°C to 1500°C, the layered coating demonstrated consistent weight gain throughout this temperature range. The SiO₂-B outer coating of the layered coating can oxidize rapidly at low temperature, form liquid B₂O₃ glass phase, and heal cracks, so that the SiC-Si layered coating can provide a wide temperature range of anti-oxidation protection for C/C-SiC composites.

Key Words: wide temperature range; anti-oxidation property; layered coating; C/C-SiC composites; gaseous silicon infiltration

Received: 2024-11-06; **Revised:** 2025-01-20; **Accepted:** 2025-03-18

Foundation item: Aeronautical Science Foundation of China (2022Z055053004); Basic Strengthening Program of China in Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory(2023-JCJQ-LB-071-05)