

# Si/Zr 质量比对 SiC/ZrC 涂层微观结构及其抗氧化性能的影响\*

刘树仙, 董志军, 张 贤, 朱 辉, 朱传佳, 李轩科

(武汉科技大学 化学工程与技术学院, 武汉 430081)

**摘 要:** 采用反应熔体浸渗工艺在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 和 SiC/ZrC 抗氧化涂层, 并利用 XRD、SEM 和 EDS 等分析手段研究了浸渗粉料中 Si/Zr 质量比对抗氧化涂层的相组成和微观结构的影响, 考察了 SiC 和 SiC/ZrC 涂层在 1 400 °C 静态空气气氛中的抗氧化性能, 初步探讨了 SiC/ZrC 涂层的抗氧化机制。研究表明, 随着浸渗粉料中 Si/Zr 质量比由 4.5 : 1.5 降至 2 : 4, 制得的 SiC/ZrC 涂层表面涂层致密性呈现先增后降的趋势, 而涂层厚度则逐渐减小。当 Si/Zr 质量比为 3 : 3 时, 制得 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料表现出优良的抗氧化性能, 在空气气氛中 1 400 °C 氧化 6 h 后增重 0.5 % 左右, 而 SiC 涂层 C/C 复合材料在相同条件下氧化 5 h 后失重率达到 26.71 %。SiC/ZrC 涂层优异的抗氧化性能与其表面形成的一层致密、连续的  $ZrSiO_4-SiO_2-ZrO_2$  玻璃膜有关。

**关键词:** C/C 复合材料; 浸渗粉料; SiC/ZrC; 涂层; 抗氧化; 玻璃膜

**中图分类号:** TG146.41      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1007-9289(2014)03-0043-07

## Effect of Si/Zr Mass Ratio on the Microstructure and Anti-oxidation Property of SiC/ZrC Coating

LIU Shu-xian, DONG Zhi-jun, ZHANG Xian, ZHU Hui, ZHU Chuan-jia, LI Xuan-ke  
(College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

**Abstract:** A SiC and SiC/ZrC anti-oxidation coating was fabricated on the surface of C/C composites by reactive melt infiltration method. The influences of the mass ratio of Si and Zr in the infiltration powder on the phase composition, microstructure of the anti-oxidation coating were investigated by XRD, SEM and EDS. The high temperature anti-oxidation property of SiC and SiC/ZrC coating at 1 400 °C in static air was also studied, and the anti-oxidation mechanism of the SiC/ZrC coating was probed preliminarily. Results show that as the mass ratio of Si and Zr in the infiltration powder varying from 4.5 : 1.5 to 2 : 4, the coating compactness of the as-prepared SiC/ZrC coating first increase and then decreases, however, the coating thickness of the composites decreases gradually. When the mass ratio of Si and Zr is 3 : 3, the as-prepared SiC/ZrC coated C/C composites present excellent anti-oxidation property and the weight gain is about 0.5% after oxidation at 1 400 °C for 6 h in air, whereas under the same condition that the weight loss of the prepared SiC coated composites is 26.71% after oxidation for 5 h. The outstanding anti-oxidation property of the prepared SiC/ZrC coating is mainly attributed to the dense and continuous  $ZrSiO_4-SiO_2-ZrO_2$  glass film generated on the coating surface during the oxidation process.

**Key words:** C/C composites; infiltration powder; SiC/ZrC; coating; anti-oxidation; glass film

收稿日期: 2014-03-07; 修回日期: 2014-04-17; 基金项目: \* 国家自然科学基金(91016003, 51352001)

作者简介: 刘树仙(1988-), 女(汉), 山西晋城人, 硕士生; 研究方向: 新型碳材料

网络出版日期: 2014-05-12 15 : 38; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140512.1538.010.html>

引文格式: 刘树仙, 董志军, 张贤, 等. Si/Zr 质量比对 SiC/ZrC 涂层微观结构及其抗氧化性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27 (3): 43-49.

## 0 引言

C/C 复合材料具有低热膨胀系数、高热导率、高比强度、高比模量和高断裂韧性,并且其强度随着温度的升高不降反升<sup>[1-2]</sup>。这些优异的性能使其成为目前最具竞争力的高温结构材料,已广泛应用于航天飞机、火箭发动机、鼻锥、机翼前缘等高端技术领域<sup>[3-4]</sup>。然而,在 773 K 以上的有氧环境中,C/C 复合材料会急剧氧化,导致其力学性能显著下降,从而限制了其在高温有氧环境下的应用<sup>[5]</sup>。因此,有效解决 C/C 复合材料的高温氧化防护问题是充分利用其优异性能、拓宽其应用领域的重要前提。

有研究表明,将 SiC 陶瓷引入 C/C 基体或者在 C/C 复合材料表面反应形成 SiC 涂层,可以在一定程度上改善和提高 C/C 复合材料的抗氧化性能<sup>[6-7]</sup>,这主要是由于 SiC 在高温下氧化生成的 SiO<sub>2</sub> 玻璃膜具有较好的流动性和较低的氧渗透性,可以对涂层表面的微裂纹和微孔进行密封,从而阻止外部环境中的氧气扩散到达 C/C 复合材料基体,避免或减轻 C/C 复合材料的氧化和烧蚀。然而,在 C/C 复合材料中引入单组分的 SiC 陶瓷只能提供有限的氧化防护<sup>[8]</sup>。大量研究表明,将难熔金属碳化物/硼化物(ZrC、HfC、TaC、ZrB<sub>2</sub> 等)引入 C/C-SiC 复合材料,可以进一步改善和提高其抗氧化和抗烧蚀性能,使其用于在极端环境服役的超音速飞行器和火箭推进器等<sup>[9]</sup>。

ZrC 作为超高温陶瓷的重要成员之一,具有熔点高、密度低、导热性高和化学稳定性及抗热震性优异<sup>[10]</sup>等特点,其氧化产物 ZrO<sub>2</sub> 熔点高达 2 700 °C,是一种典型的热障材料,可在 2 200 °C 以上的环境中使用<sup>[11]</sup>。更重要的是 ZrO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 在高温下反应形成的 ZrSiO<sub>4</sub> 可明显改善 SiO<sub>2</sub> 玻璃膜的稳定性,降低氧气在玻璃膜内的扩散速率<sup>[12]</sup>,从而赋予 SiO<sub>2</sub> 玻璃膜极佳的抗氧化性能。因此,近年来人们尝试多种方法将 SiC-ZrC 复相陶瓷引入 C/C 基体以提高其高温抗氧化和抗烧蚀性能。在这些方法中,反应熔体浸渗法(RMI)具有制备周期短、成本低、工艺简单和易于工业化等特点<sup>[13-16]</sup>,因而引起了广泛的关注。

目前对反应熔体浸渗法制备的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料的研究主要集中在材料的抗烧蚀性能和力学性能上,鲜有文献报道其高温抗氧化性能。文中采用反应熔体浸渗法以 Si、Zr、C 和

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为浸渗粉料制得了 SiC 和 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料,主要研究了浸渗粉料中 Si/Zr 质量比对涂层微观结构和抗氧化性能的影响,初步探讨了 SiC/ZrC 涂层在 1 400 °C 静态空气中的抗氧化机理。

## 1 材料制备及方法

### 1.1 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料的制备

试验所用 C/C 复合材料采用化学气相渗透工艺(CVI)制备,密度为 1.6 g/cm<sup>3</sup>,尺寸为 10 mm×10 mm×6 mm,用 400 号砂纸打磨抛光,再用无水乙醇超声波清洗、烘干后备用。按 Si/Zr/C 质量比为 2:4:1、3:3:1、4.5:1.5:1 和 6:0:1 的配比分别称取一定量的 Si 粉,Zr 粉,C 粉和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉,粒度均为 48 μm(300 目),纯度均为 99.99%,依次装入混料罐,然后在混料罐中加入适量无水乙醇,再将混料罐放在混料机上湿混 20 h 后取出,自然风干后作为浸渗粉料备用。

将准备好的 C/C 复合材料置于石墨坩埚内,然后用浸渗粉料将其包埋后盖上坩埚盖,将带盖的石墨坩埚放入中频感应电炉,在氩气气氛保护下,按一定的升温速率升温至 2 000 °C,保温 2 h 后自然冷却至室温,取出石墨坩埚,从金属熔体中分离出 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料试样,经超声波清洗、烘干后备用。

### 1.2 SiC/ZrC 涂层组成和微观结构的表征

采用 Philips X'Pert Pro MPD 型转靶 X 射线衍射仪对复合材料的物相组成进行分析,阳极 Cu 靶(CuKα,λ=1.540 56 Å),工作电压为 4 kV,电流为 30 mA;采用带有电子能谱仪器(EDS)的 NOVA400 NANOSEM 型场发射扫描电镜对复合材料微区的元素组成和结构进行观察,工作电压为 20 kV。

### 1.3 SiC/ZrC 涂层抗氧化性能测试

用管式电阻炉测试 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料试样在 1 400 °C 静态空气中的抗氧化性能。在抗氧化性能测试过程中,待炉温升至 1 400 °C 后,将测试样品直接推进炉管内,在静态空气中氧化 1 h 后取出样品,冷却至室温后采用精度为 ±0.1 mg 的分析天平称重,然后再次将试样推进炉管内进行下一周期的氧化试验,重复上述过程直至氧化试验结束。按氧化试验中试样氧化失

重或增重百分率来评价 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料抗氧化性能。氧化失重或增重百分率用式(1)计算:

$$\Delta W = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $\Delta W$  是氧化失重率,  $m_0$  和  $m$  分别是试样氧化前后的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiC/ZrC 涂层的相结构

C/C 复合材料的反应熔体浸渗是一个复杂的物理化学过程,在该过程中浸渗粉料被加热到金属 Si 和 Zr 的熔点以上,熔融态金属通过扩散到达 C/C 基体表面和内部孔隙,与 C/C 基体表面和内部与碳反应形成碳化物<sup>[17-18]</sup>。图 1 是改变浸渗粉料中 Si/Zr 质量比制备得到的 SiC 和 SiC/ZrC 涂层的 XRD 谱图。

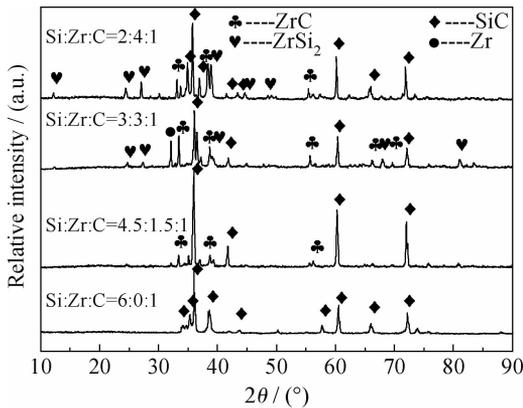


图 1 不同 Si, Zr 和 C 质量比制备的 SiC 和 SiC/ZrC 涂层表面的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the SiC and SiC/ZrC coating prepared with different mass ratio of Si, Zr and C as infiltrator

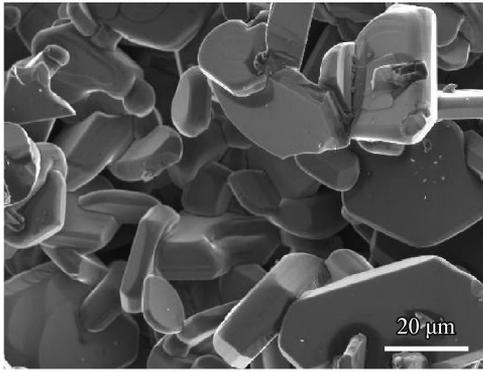
由图可知,浸渗粉料中不含金属 Zr 时,制得的试样表面主要由六方相的  $\alpha$ -SiC 组成,未出现 Si 和基体 C 的衍射峰,这表明粉料中的硅粉已与碳完全反应形成 SiC 涂层,并且由于涂层厚度超过 X 射线探测深度,没有检测到基体炭的信号;当 Si/Zr 比为 4.5 : 1.5 时,试样表面出现了少量的立方 ZrC 相,当 Si/Zr 比达到 3 : 3 时, XRD 图中 ZrC 相衍射峰的相对强度增加,而 SiC 相衍射峰的相对强度降低,同时发现复合材料表面有新相 ZrSi<sub>2</sub> 和游离 Zr 形成。这说明在熔体反应浸

渗阶段, Zr 和 Si 除与基体炭和浸渗粉料中的碳反应生成 SiC 和 ZrC 外, Zr 和 Si 之间也会反应形成硅锆化物<sup>[18]</sup>。硅锆化物在氧化过程中能够形成 ZrSiO<sub>4</sub>, 有利于提高复合材料的抗氧化性能<sup>[19]</sup>。游离 Zr 的出现可能是由于浸渗粉料中碳源不足导致部分金属 Zr 未反应所致。进一步增大浸渗粉料中 Zr 粉相对量使 Si/Zr 比达到 2 : 4 时, ZrSi<sub>2</sub> 相衍射峰的相对强度增加,而 ZrC 相衍射峰的相对强度减小,这表明在浸渗粉料中碳源不足时,增大浸渗粉料中 Zr 的含量有利于 ZrSi<sub>2</sub> 的形成。

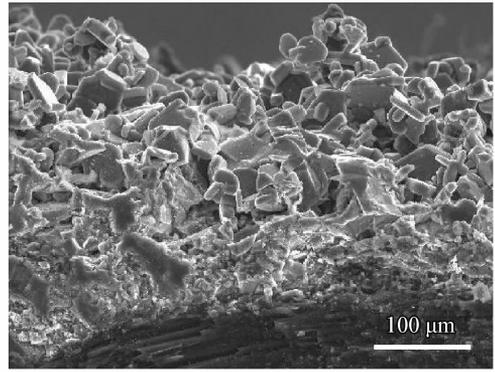
### 2.2 SiC/ZrC 涂层的组织形貌

图 2 是为不同 Si/Zr 质量比的浸渗粉料在 2 000 °C 制备的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料的表面和截面形貌。从图 2(a)(b) 结合 XRD 分析可知,当浸渗粉料中不含 Zr 粉时, C/C 复合材料经过浸渗处理后表面反应形成了一层粗糙的 SiC 涂层,涂层平均厚度在 250  $\mu\text{m}$  左右,涂层与基体结合紧密,没有明显的界面。组成涂层的 SiC 颗粒具有规整的板状结构,但颗粒大小不均,大部分颗粒粒径在 10~100  $\mu\text{m}$ 。另外,从表面和截面形貌还可以看出, SiC 涂层表面和内部颗粒堆积无序,颗粒间存在较大的孔隙。在高温有氧环境中,这些孔隙将为氧扩散到达基体内部提供通道,从而导致内部基体炭的快速氧化和烧蚀,使复合材料的结构受到严重破坏。浸渗粉料中加入 Zr 粉,使 Si/Zr 比达到 4.5 : 1.5 时,涂层主要由粗大的 SiC 颗粒和细小的 ZrC 颗粒组成, SiC 颗粒如一个个孤立的小岛分散在 ZrC 小颗粒群中。涂层表面有裂纹,主要是由于涂层和基体热膨胀系数不匹配产生的热应力所致。

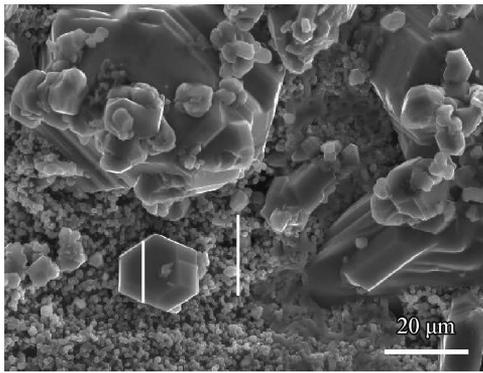
从涂层截面形貌可以看出,涂层内部颗粒细小,其结构较单一 SiC 涂层致密,平均厚度在 120  $\mu\text{m}$  左右。涂层内部存在穿透性裂纹,这些裂纹将成为高温氧化环境中氧扩散到达复合材料内部的主要通道,造成内部基体炭的氧化(图 2(c)(d))。进一步增加浸渗粉料中 Zr 的含量,使 Si/Zr 比达到 3 : 3 时,涂层中出现了 ZrSi<sub>2</sub> 相,由于浸渗温度(2 000 °C)远高于其熔点(1 790 °C),在浸渗过程中形成的 ZrSi<sub>2</sub> 熔体具有很好的流动性,因而很好地封堵了涂层内部细小颗粒之间以及粗大颗粒与细小颗粒之间的孔隙,使得涂层整体结构变得较为致密,涂层内部没有产生穿透性裂纹,涂层平均厚度在 100  $\mu\text{m}$  左右(图 2(e)(f))。



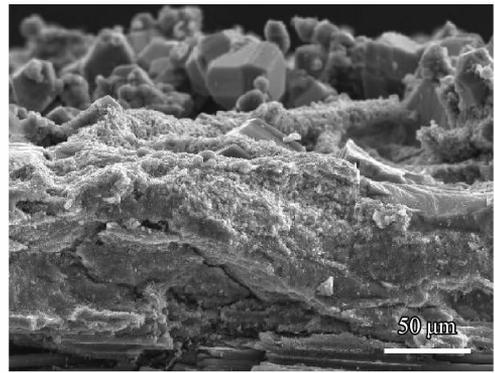
(a) Si:Zr:C=6:0:1, surface



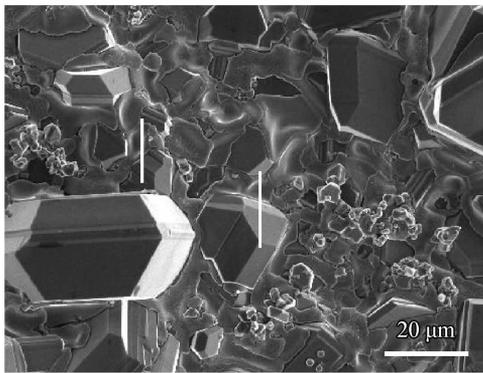
(b) Si:Zr:C=6:0:1, cross section



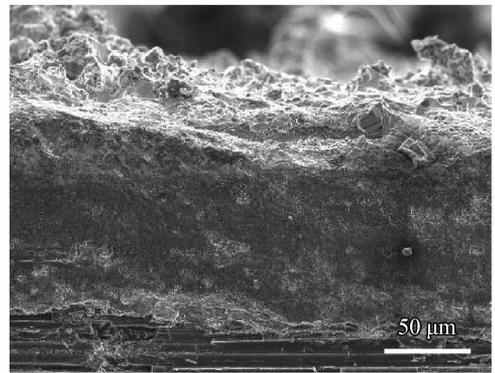
(c) Si:Zr:C=4.5:1.5:1, surface



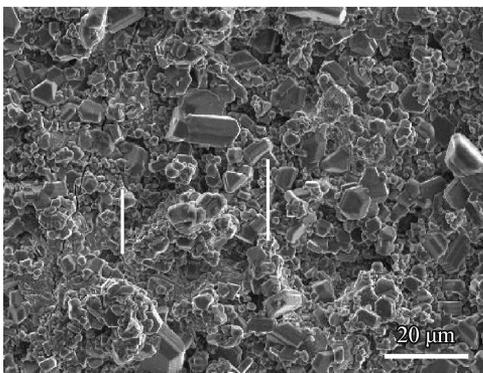
(d) Si:Zr:C=4.5:1.5:1, cross section



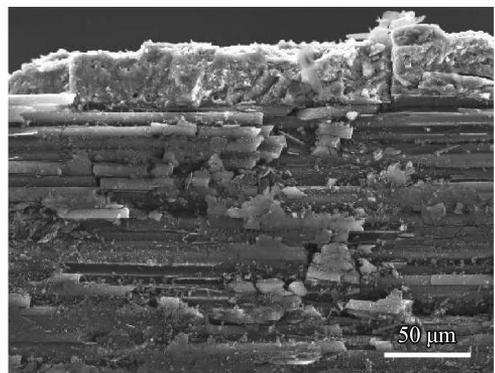
(e) Si:Zr:C=3:3:1, surface



(f) Si:Zr:C=3:3:1, cross section



(g) Si:Zr:C=2:4:1, surface



(h) Si:Zr:C=2:4:1, cross section

图2 不同Si、Zr和C质量比制备的SiC和SiC/ZrC涂层表面和截面形貌

Fig. 2 Surface and cross section morphologies of the SiC and SiC/ZrC coatings prepared with different mass ratio of Si, Zr and C as infiltrator

进一步增加浸渗粉料中 Zr 的含量,使 Si/Zr 比达到 2:4 时,涂层颗粒平均尺寸和涂层厚度(约 30  $\mu\text{m}$ )明显减小,这可能是由于浸渗粉料中碳源不足,大量的 Si 和 Zr 反应形成了  $\text{ZrSi}_2$ ,只有少量的 Si 和 Zr 与基体炭和浸渗粉料中的碳反应形成了 SiC 和 ZrC。涂层中 SiC 颗粒尺寸减小有利于加快其氧化进程,缩短氧化成膜的时间,有利于提高复合材料的抗氧化性能<sup>[20]</sup>。

### 2.3 SiC/ZrC 涂层的抗氧化性能

图 3 为采用不同 Si/Zr 质量比的浸渗粉料制备的 SiC 和 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料试样在 1400  $^{\circ}\text{C}$  静态空气中的氧化失重曲线。图中可以看出,无涂层的 C/C 复合材料抗氧化性能最差,其氧化失重随氧化时间的延长迅速上升,在 1400  $^{\circ}\text{C}$  空气中氧化 3 h 失重率达到 86.63%。与 C/C 复合材料相比,SiC 涂层的 C/C 复合材料氧化失重随氧化时间的延长也呈线性上升趋势,但相同氧化时间的失重量明显减小,经 5 h 空气氧化后,其氧化失重率达到 26.71%。这表明通过反应熔体浸渗处理在 C/C 复合材料表面形成的 SiC 涂层具有一定的氧化抑制作用,但这种抑制作用很有限。因为 SiC 氧化形成  $\text{SiO}_2$  的过程是一个增重过程,而 C/C 基体的氧化是失重过程,SiC 涂层 C/C 复合材料在整个氧化试验阶段都表现出明显的失重,这表明 SiC 涂层 C/C 复合材料内部的基体炭一直处于氧化烧蚀状态。C/C 复合材料表面虽有 SiC 涂层形成,但由于涂层

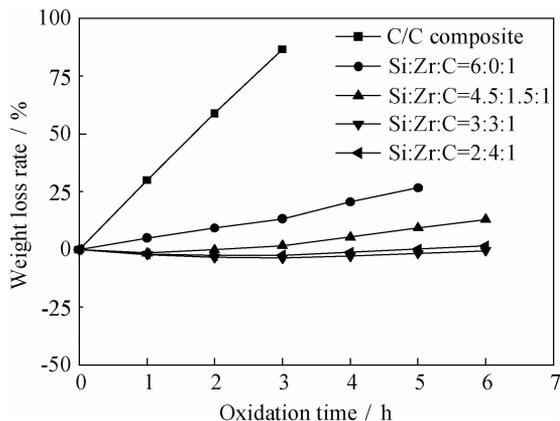


图 3 不同 Si、Zr 和 C 质量比制备的 SiC 和 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料在空气中 1400  $^{\circ}\text{C}$  氧化失重率曲线

Fig. 3 Isothermal oxidation curves in air at 1400  $^{\circ}\text{C}$  of SiC and SiC/ZrC coatings C/C composites prepared with different mass ratio of Si, Zr and C as infiltrator

SiC 颗粒尺寸过大,很难在短时间内迅速氧化形成连续的  $\text{SiO}_2$  玻璃膜,氧气不断通过涂层内部的孔隙扩散到达基体炭并与其反应,造成基体炭的氧化烧蚀。浸渗粉料中同时引入金属 Si 和 Zr 粉后,制备得到的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料的抗氧化性能都有不同程度的提高,主要取决于浸渗粉料中 Si/Zr 质量比。

从图 3 可以看出,所有 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料试样氧化 1 h 后均出现明显的增重现象,增重量占试样质量的 2% 左右。采用 Si/Zr 比为 4.5:1.5 的浸渗粉料制得的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料试样经过 1h 氧化后其质量逐渐减小,这可能是由于复合材料内部基体炭的氧化随氧化时间的延长逐步加剧所致。增加浸渗粉料中的 Zr 含量,使 Si/Zr 比达到 3:3 时,制得的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料表现出较好的抗氧化性能。试样在整个氧化试验阶段表现出增重,但其增重率在氧化 3 h 后呈现下降趋势,试样经过 6 h 氧化后,其增重率在 0.5% 左右。

图 4 为 Si、Zr 和 C 质量比为 3:3:1 的浸渗剂制备的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料在空气中 1400  $^{\circ}\text{C}$  下氧化 6 h 后的截面形貌。从图中可以看出,试样在经历了 6 次从 1400  $^{\circ}\text{C}$  到室温的急冷急热循环后,涂层与基体仍然结合良好,没有发现涂层开裂和脱落的现象,表明涂层具有良好的抗热震性。进一步增加浸渗粉料中的 Zr 含

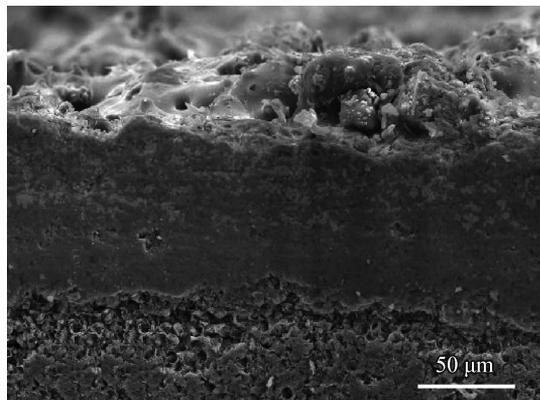


图 4 Si、Zr 和 C 质量比为 3:3:1 的浸渗剂制备的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料在空气中 1400  $^{\circ}\text{C}$  下氧化 6 h 后的截面形貌

Fig. 4 Cross section morphologies of the SiC/ZrC coated C/C composites prepared with Si, Zr and C mass ratio of 3:3:1 as infiltrator after oxidation for 6 h at 1400  $^{\circ}\text{C}$  in air

量,使 Si/Zr 比达到 2:4 时,制得的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料抗氧化性能略有下降,试样在 1400 °C 氧化 6 h 后失重 1.5% 左右。

为了进一步探索 SiC/ZrC 涂层的高温抗氧化机制,文中对氧化后试样的组成和微观结构进行了分析。图 5 是以 Si/Zr 质量比为 3:3 的浸渗粉料为原料制备的 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料试样在空气中 1400 °C 氧化 6 h 后的 XRD 图谱。从图中可以看出,氧化后的试样表面主要由 ZrSiO<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 以及没有被氧化的 SiC 组成。ZrO<sub>2</sub> 的形成主要源于 Zr、ZrC 和 ZrSi<sub>2</sub> 的氧化<sup>[21]</sup>,而 SiO<sub>2</sub> 的产生则主要源于 ZrSi<sub>2</sub> 及少量细小的 SiC 颗粒,粗大的 SiC 颗粒很难被快速氧化。

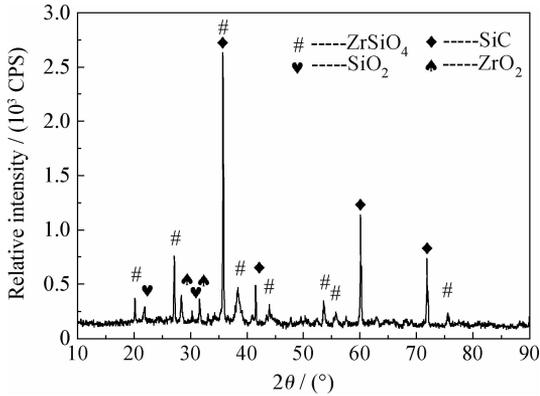


图 5 Si、Zr 和 C 质量比为 3:3:1 的浸渗料制备的 SiC/ZrC 涂层在空气中 1400 °C 下氧化 6 h 后的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of the SiC/ZrC coating prepared with Si, Zr and C mass ratio of 3:3:1 as infiltrator after oxidation for 6 h in air at 1400 °C

部分 ZrO<sub>2</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 在高温下形成 ZrSiO<sub>4</sub>。

图 6 是氧化后试样表面和截面 SEM 形貌和 EDS 图。从图 6(a)可以看出,氧化后的试样表面形成了一层由白色相和灰色相组成的连续的玻璃膜,玻璃膜表面可以观察到一些微裂纹和不同大小的气孔。结合 XRD 和 EDS 分析可知,白色相为 ZrSiO<sub>4</sub> 颗粒,灰色相为 SiO<sub>2</sub> 玻璃膜。由于氧气在 ZrSiO<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 中的扩散系数很低,且 ZrSiO<sub>4</sub> 颗粒可以进一步改善 SiO<sub>2</sub> 玻璃膜的稳定性<sup>[11]</sup>,因此,从理论上讲,复合材料表面氧化形成的连续玻璃膜起到一定的氧气扩散障(氧气扩散的阻挡层)作用,通过降低空气中的氧气向 C/C 基体扩散的速率,实现对 C/C 基体的有效保护。但事实上,在连续玻璃膜形成的过程中, SiC、ZrC 以及基体碳氧化产生大量的 CO 和 CO<sub>2</sub> 气体,这些气体从玻璃膜逸出时能形成很多气孔,这些气孔可以为氧气的扩散提供通道,导致复合材料内部基体碳的氧化,这就很好地解释了图 3 中 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料试样在经过 3 h 氧化后其增重率呈现逐渐下降趋势的现象。

另外,在抗氧化性能测试过程中,试样从高温氧化炉中取出后急速冷却至室温,在 ZrSiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 玻璃膜与基体之间产生了较大的热应力,在热应力作用下玻璃膜内形成了一些微裂纹,若再将试样重新置于高温氧化炉时,这些裂纹可望得到有效的愈合,因此玻璃膜表面存在的微裂纹对复合材料的抗氧化性能不会产生太大的影响。

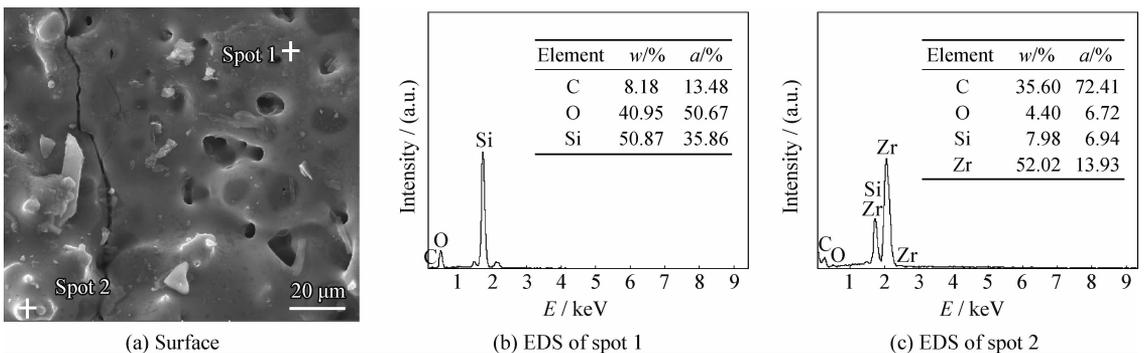


图 6 Si、Zr 和 C 质量比为 3:3:1 时制备的 SiC/ZrC 涂层在空气中 1400 °C 下氧化 6 h 后的形貌和能谱分析

Fig. 6 Surface morphologies and EDS analysis of the SiC/ZrC coating prepared with Si, Zr and C mass ratio of 3:3:1 as infiltrator after oxidation for 6 h at 1400 °C in air

### 3 结论

采用反应熔体浸渗工艺在 C/C 复合材料表

面制备了 SiC 和 SiC/ZrC 抗氧化涂层,研究了浸渗粉料中 Si/Zr 质量比对 SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料的相组成、微观结构和抗氧化性的影响。

结论如下:

(1) 采用 Si/Zr 质量比为 3 : 3 的浸渗粉料作为原料制备的 SiC/ZrC 涂层表面形成了一层致密的涂层, 涂层由 SiC、ZrC 以及少量的  $ZrSi_2$  和 Zr 组成, 涂层厚度在 100  $\mu\text{m}$  左右, 涂层内部没有穿透性裂纹形成, 因而显示了优异的高温抗氧化性能, 在静态空气气氛中 1 400  $^{\circ}\text{C}$  氧化 6 h 后, SiC/ZrC 涂层 C/C 复合材料试样增重率在 5% 左右, 而 SiC 涂层 C/C 复合材料在相同条件下氧化 5 h 后失重率达到 26.71 %。

(2) SiC/ZrC 涂层优异的抗氧化性能主要归功于其表面涂层氧化形成的一层致密、连续的  $ZrSiO_4$ - $SiO_2$ - $ZrO_2$  玻璃膜, 这层玻璃膜有效降低了氧气向 C/C 基体内部扩散的速率, 对 C/C 基体起到了很好的保护作用。

## 参考文献

- [1] Chen Z, Wu W P, Chen Z F, et al. Microstructural characterization on ZrC doped carbon/carbon composites [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 761-767.
- [2] 侯党社, 李克智, 李贺军, 等. 硅钽含量对 C/C 复合材料 SiC/TaSi<sub>2</sub> 复合涂层结构和抗氧化性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38 (S1): 252-256.
- [3] Xie J, Li K Z, Li H J, et al. Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000  $^{\circ}\text{C}$  [J]. *Ceramics International*, 2013, 39 (4): 4171-8.
- [4] Huang M, Li K Z, Li H J, et al. Influence of chromium content on the oxidation resistance of Al-Si alloy coating for SiC coated carbon-carbon composites [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(S1): 544-547.
- [5] Yang X, Huang Q Z, Su Z A, et al. Resistance to oxidation and ablation of SiC coating on graphite prepared by chemical vapor reaction [J]. *Corrosion Science*, 2013, 75: 16-27.
- [6] Cheng L F, Xu Y D, Zhang L T, et al. Preparation of an oxidation protection coating for C/C composites by low pressure chemical vapor deposition [J]. *Carbon*, 2000, 38 (10): 1493-8.
- [7] Zhang Y Li, Li H J, Fu Q G, et al. A C/SiC gradient oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(6): 3491-5.
- [8] Wang K T, Cao L Y, Huang J F, et al. A mullite/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(1): 191-198.
- [9] Tang S F, Deng J G, Wang S J, et al. Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 465(1/2): 1-7.
- [10] Zou L, Wali N, Yang J M, et al. Microstructural development of a C<sub>1</sub>/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(6): 1527-35.
- [11] 曾毅, 张武装, 熊翔. C/C 复合材料 SiC/ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 复合涂层的抗氧化机制 [J]. *复合材料学报*, 2010, 27(3): 50-55.
- [12] Feng T, Li H J, Shi X D, et al. Oxidation and ablation resistance of ZrB<sub>2</sub>-SiC-Si/B-modified SiC coating for carbon/carbon composites [J]. *Corrosion Science*, 2013, 67: 292-297.
- [13] Wang Y G, Zhu X J, Zhang L T, et al. C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with Si<sub>0.87</sub>Zr<sub>0.13</sub> alloy [J]. *Ceramics International*, 2012, 38 (5): 4337-43.
- [14] Li Z Q, Li H J, Zhang S Y, et al. Effect of reaction melt infiltration temperature on the ablation properties of 2D C/C-SiC-ZrC composites [J]. *Corrosion Science*, 2012, 58: 12-19.
- [15] Li Z Q, Li H J, Zhang S Y, et al. Microstructures and ablation properties of C/C-SiC-ZrC composites prepared using C/C skeletons with various densities [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(7): 8173-81.
- [16] Li Z Q, Li H J, Zhang S Y, et al. Microstructure and ablation behaviors of integer felt reinforced C/C-SiC-ZrC composites prepared by a two-step method [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(4): 3419-25.
- [17] 魏明坤, 肖辉, 梁爱民. 炭材料的高温抗氧化研究进展 [J]. *江苏陶瓷*, 2003, 36(1): 24-28.
- [18] Yang X, Su Z A, Huang Q Z, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration with Zr, Si mixed powders [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2013, 29 (8): 702-710.
- [19] Grigoriev O N, Galanov B A, Lavrenko V A, et al. Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrSi<sub>2</sub> ceramics in oxygen [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, 30(11): 2397-405.
- [20] Fan Z J, Song Y Z, Li J G, et al. Oxidation behavior of fine-grained SiC-B<sub>4</sub>C/C composites up to 1 400  $^{\circ}\text{C}$  [J]. *Carbon*, 2003, 41(3): 429-436.
- [21] Zhao L Y, Jia D C, Duan Xiao M, et al. Oxidation of ZrC-30vol% SiC composite in air from low to ultrahigh temperature [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(4): 947-954.

作者地址: 武汉青山区和平大道建设一路 947 号 430081  
 武汉科技大学化学工程与技术学院  
 Tel: (027) 8655 6906 (董志军)  
 E-mail: dongzj72@sohu.com

(责任编辑: 陈茜)