2017年8月 August 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.08.16

C/C 复合材料 ZrB2-SiC 基陶瓷涂层的 微观结构及氧化机理



王馨爽,陈招科,熊 翔,张天助,孙 威,王雅雷

(中南大学 粉末冶金研究院 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要:为提高 C/C 复合材料在高温富氧环境中的抗氧化性能,采用两步刷涂+化学气相沉积法在 C/C 复合材料 表面制备含 Si₂N₄、MoSi₂、TaC 等添加剂的 ZrB₂-SiC 基多层复合陶瓷涂层。利用 XRD 和 SEM 等分析测试手段研 究涂层的物相组成和微观结构,并分析讨论涂层在 900 和 1500 ℃的等温抗氧化机理。结果表明:利用两步刷涂+ 化学气相沉积法制备的 ZrB2-SiC 基复合陶瓷涂层整体厚度约为 200 µm。Si3N4、MoSi2 可很好地促进 ZrB2-SiC 基 氧阻挡层的高温烧结, 使涂层致密化, 并提高涂层在 900 ℃的抗氧化性能; 与之相比, TaC 则不能很好地发挥致 密化作用,对涂层在 900 ℃时抗氧化性能的提高有限。在 900 ℃时, ZrB,-SiC 基陶瓷涂层的氧化过程主要受氧在 涂层孔隙等缺陷中的扩散所控制,添加剂主要通过改变涂层的致密化程度来影响涂层的抗氧化性能。在 1500 ℃ 氧化过程中,涂层抗氧化性能恶化,但致密的化学气相沉积 SiC 封填层的引入可显著改善涂层在 1500 ℃时的抗 氧化性能,涂层表面生成了完整的含有 ZrO2和 ZrSiO4等高熔点颗粒的 SiO2 玻璃态氧化膜,为基体提供有效的氧 化防护。

关键词:C/C 复合材料;ZrB ₂ -SiC 基涂层;	添加剂;抗氧化机理	
文章编号: 1004-0609(2017)-08-1670-09	中图分类号: TB332	文献标志码: A

C/C 复合材料具有低密度、高比强度、高比模量、 高热导、低热膨胀系数、耐磨损等优异性能,是航空、 航天工业及国防领域理想的高温材料^[1-3]。然而, C/C 复合材料在高温富氧环境下极易氧化。研究表明[4], C/C 复合材料在氧化气氛下 370 ℃即开始氧化,氧化 速率随着温度的升高而迅速增加,并导致力学性能急 剧下降,极大地限制 C/C 复合材料在高温有氧环境中 的使用。因此,提高 C/C 复合材料在高温有氧环境中 的抗氧化性能是至关重要的^[5]。

目前,提高 C/C 复合材料抗氧化性能的方法主要 有基体改性和涂层两种[6-7]。与基体改性相比,涂层将 基体与外部氧化性气体隔离,防止氧扩散至基体内部, 对 C/C 复合材料的氧化防护更为直接。然而,单一涂 层的氧化防护效果并不理想,必须设计多层涂层体系, 并使各涂层间相互协调、互为补充。完整的高温抗氧 化涂层体系应包含以下 3 种功能涂层[8-9]: 1) 过渡 层。主要作用是缓解涂层与基体间的热膨胀系数失配; 2) 氧阻挡层: 主要作用是阻挡氧化性气体侵入基体内

部,是决定涂层抗氧化性能的关键;3)封填层。主要 作用是提高涂层体系外部的致密度,降低涂层孔隙率, 减少氧化活性中心。

近几年来,有关 ZrB2 基陶瓷涂层的制备及氧化烧 蚀性能研究成为了国内外材料学者的研究重点和热 点。超高温陶瓷 ZrB2^[10-11]具有高熔点、高硬度、高稳 定性、耐腐蚀性、良好的导电、导热性等特点,可作 为氧阻挡层材料,然而,纯ZrB2陶瓷的熔点高、烧结 困难。目前,大部分的材料研究者主要是通过添加一 定量的 SiC 来改善 ZrB2 的烧结性能、抗氧化性能和力 学性能^[12],而很少有进一步引入其他添加剂的文献报 道。例如, ZOU 等^[13]在 C/C 复合材料表面通过包埋法 制备了 ZrB₂-SiC 涂层,对涂层进行 1727 ℃、40 s 的 氧炔焰烧蚀实验,其线烧蚀率为 4.4×10⁻³ mm/s,质 量烧蚀率为 6.2×10⁻⁵ g/s。ZHANG 等^[14]利用包埋法在 C/C 复合材料表面制备 SiC 过渡层,再使用刷涂法制 备 ZrB₂-SiC 涂层,该涂层体系在 1000 ℃氧化 30 h 后 质量损失 5.3%, 在 1500 ℃氧化 10 h 后质量损失 3.0%。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2011CB605805);湖南省科技计划资助项目(2015WK3013);中南大学粉末冶金国家重点实验室资 助项目; 航天一院高校联合创新基金项目; 2016年中南大学硕士生自主探索创新项目(201622ts271) 收稿日期: 2016-07-19; 修订日期: 2016-12-21

通信作者: 陈招科, 副教授, 博士; 电话: 13187015470; E-mail: chenzhaoke2008@csu.edu.cn

目前,在 C/C 复合材料表面制备 ZrB₂-SiC 基涂层 的方法主要有包埋法、刷涂法、化学气相沉积、等离 子喷涂法等。其中,刷涂法制备方法简单,成本低, 不受基体形状及尺寸限制,且具有工业应用潜力。

因此,本文作者采用两步刷涂+化学气相沉积法 在 C/C 复合材料表面制备了分别含有 Si₃N₄、MoSi₂及 TaC 等添加剂的 ZrB₂-SiC 基复合陶瓷涂层,研究 ZrB₂-SiC 涂层的微观结构、物相组成及涂层在 900 和 1500 ℃等温抗氧化机理,并初步探讨了上述添加剂对 涂层微观结构及抗氧化机理的影响。

1 实验

1.1 涂层制备

将密度为 1.60 g/cm³ 的 C/C 复合材料机加工成尺 寸为 30 mm×20 mm×5 mm 的块状试样,用 800 号 SiC 砂纸打磨试样表面,再进行超声波清洗,烘干后 备用。

Zr-Si-B₄C 反应烧结过渡层的制备。首先配制 2.2Zr-0.8Si-B₄C(摩尔比)的混合粉末,将该混合粉末在 真空球磨罐中湿磨 10 h,干燥后,加入适量的酒精和 PVB 胶,搅拌均匀配制成刷涂浆料;将配制好的浆料 刷涂在 C/C 复合材料试样表面;然后,在 400 ℃、真 空环境下进行脱胶处理,并在 Ar 气氛 1900 ℃下进行 常压烧结,在基体表面获得 ZrB₂-SiC-ZrC 过渡层。

ZrB₂-SiC 基阻氧层的制备。首先配制 ZrB₂-15%SiC-5%Si₃N₄、ZrB₂-15%SiC-10%MoSi₂、ZrB₂-15%-20%TaC(体积分数)3 种混合粉末,经湿磨、干燥、搅 拌后制备成刷涂浆料,刷涂在已制备了过渡层的试样 表面; 然后,进行脱胶和常压烧结,制备工艺与 ZrB₂-SiC-ZrC 过渡层的相同,在基体表面获得 ZrB₂-SiC-ZrC 过渡层的相同,在基体表面获得 ZrB₂-SiC 基复合陶瓷涂层。根据刷涂浆料的成分配比, 将阻氧层成分为 ZrB₂-15%SiC-5%Si₃N₄的样品命名为 ZSS、成分为 ZrB₂-15%SiC-10%MoSi₂ 的样品命名为 ZSM、成分为 ZrB₂-15%-20%TaC 的样品命名为 ZST。

CVD SiC 封填层的制备。采用 CH₃SiCl₃-H₂-Ar 气 相反应体系制备 SiC 封填层,最终,获得三层 ZrB₂-SiC 基复合陶瓷涂层。

1.2 氧化实验

采用静态空气恒温氧化实验测试涂层的抗氧化性 能。实验过程如下:1)将实验试样放入烘箱中烘干后 称量;2)将开放式刚玉管管式氧化炉升温至测试温度 (900 和 1500 ℃)并保温 30 min,使炉温均匀;3)将烘
干后的试样放置于氧化铝瓷舟中,迅速推入恒温区;
4)每隔一段时间将试样从炉中取出并在空气中冷却
称量。根据得到的数据,按式(1)进行氧化质量损失率
(ΔW)计算,最终得到涂层试样的氧化质量损失曲线。

$$\Delta W = 100\% \times (m_1 - m_0)/m_0 \tag{1}$$

式中: m₀和 m₁分别为试样氧化前后质量。

1.3 检测分析

采用 D/max 2550VB+18KW 型转靶 X 射线衍射仪 (Rigaku Corporation, Japan, Cu K_a, λ =0.154056 mm) 对涂层试样的物相组成进行检测。采用 Nava-Nano SEM230 及 Quanta FEG 250 型场发射扫描电镜观察试 样表面微观形貌及断面组织结构。利用扫描电镜附带 的能谱仪(Energy dispersive spectroscopy, EDS)对试样 微区所含元素进行分析。

2 结果与分析

2.1 涂层的组织结构

图 1 所示为制备氧阻挡层后 C/C 复合材料涂层表面的 XRD 谱。由图 1 可知,ZSS 涂层主要包含 ZrB₂与 SiC 两相。ZSM 涂层则包含 ZrB₂、SiC 及 ZrC 三相,ZrC 出现的主要原因是在烧结过程中 MoSi₂引入液相,使 ZrB₂ 晶界能降低,C 还原 ZrB₂ 晶粒表面的 ZrO₂生成了 ZrC,ZST 涂层则主要包含 ZrB₂、SiC、TaC 相。



图 1 制备了氧阻挡层后 C/C 复合材料的表面 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of as-sintered anti-oxidation coating on C/C composites

图 2 所示为 3 种氧阻挡层的表面形貌照片及 EDS 分析结果。由图 2(a)看出,ZSS 涂层主要包含白色的 ZrB₂ 及黑色的 SiC 相,ZrB₂和 SiC 两相均匀分布,晶

粒大小约为 2~10 μm, 晶粒间存在较多微孔孔隙。由 图 2(b)看出, ZSM 涂层主要由灰色的 ZrB₂ 相、白色 的 MoSi₂相、黑色的 SiC 相组成^[15]; 另外, 结合 XRD



图 2 氧阻挡层的表面形貌及 EDS 分析结果

Fig. 2 Surface morphologies and EDS analysis results of oxygen barrier coating on C/C composite: (a) ZSS; (b) ZSM; (c) ZST

结果可知,部分 ZrB₂ 晶粒表面还附着了 ZrC;与 ZSS 涂层相比,ZSM 涂层整体较为致密,未发现大孔洞及 裂纹,但晶粒较大且分布不均匀。由图 2(c)看出,ZST 涂层主要由深灰色的 ZrB₂ 相和浅灰色的 TaC 相组 成^[16],涂层中 ZrB₂ 晶粒和 TaC 晶粒相互夹杂生长且 结合紧密,两种晶粒均非常细小且分布均匀;然而, 该涂层中存在较多的大尺寸孔洞及裂纹。综上所述可 知,ZSS 涂层致密性较好,但涂层中存在微孔孔隙; ZSM 涂层致密性最好,主要是 MoSi₂对晶界有润湿作 用,液相的引入使体系烧结驱动力增大,改善了烧结机 制;而 ZST 涂层大孔洞及裂纹较多,未达到理想效果。

图 3 所示为化学气相沉积 SiC 封填层表面微观形 貌及 ZrB₂-SiC 基复合陶瓷涂层截面形貌。由图 3(a)可 知,化学气相沉积 SiC 涂层表面由直径 40~60 µm 的 圆球状晶粒堆积而成,呈较为典型的菜花形貌;晶粒 间结合良好,但也存在明显的晶间微裂纹。由图 3(b) 可知,SiC 封填层厚度约 60~80 µm(涂层整体厚约 200 µm),SiC 涂层内部较致密,但与氧阻挡层间有明显分 界线。化学气相沉积 SiC 涂层不仅能对内涂层表面的 孔隙进行封填,还能在氧化过程中反应生成大量氧渗 透率极低且流动性好的 SiO₂,可填充缺陷,从而提高 涂层抗氧化性能。



图3 化学气相沉积 SiC 封填层表面微观形貌及 ZrB₂-SiC 基 复合陶瓷涂层截面形貌

Fig. 3 Surface micrograph of CVD SiC coating(a) and cross-section morphology of ZrB₂-SiC ceramic coating(b)

2.2 抗氧化性能

图 4 所示为不同涂层 C/C 复合材料试样在 900 和 1500 ℃的等温氧化曲线。



图 4 C/C 复合材料涂层试样的等温氧化曲线 Fig. 4 Isothermal oxidation curves of different coated C/C samples: (a) 900℃; (b) 1500 ℃

由图 4(a)可知,900 ℃时涂层的抗氧化性能上大 到小的顺序为 ZSS/SiC、ZSM、ZSS、ZST。ZSS 涂层 在 0~20 h 内样品质量相对稳定,20h 后氧化质量损失 逐渐加剧,并在 24 h 时质量损失率为 5.69%;ZSM 涂 层在 0~25 h 内样品质量相对稳定,25 h 后涂层急剧质 量损失,并在 30 h 时质量损失率达 5.65%;ZST 涂层 氧化质量损失速率较快,8 h 后即达到 6.78%;SiC/ZSS 涂层在 0~25 h 内质量相对稳定,25 h 后氧化质量损失 逐渐加剧,最终在 32 h 时质量损失率达 3.56%。综上 所述,不同添加剂的加入使涂层具有不同的致密度, 从而对涂层抗氧化性能产生显著影响。同时,致密的 CVD SiC 封填层的引入可显著改善涂层的抗氧化性 能。

由图 4(b)可知,在1500 ℃氧化时,ZSS、ZSM、

ZST 这 3 种涂层试样在氧化初期均有一定程度的氧化 增量; 2 h 后,随氧化时间增加,质量损失呈直线下降。 其中,ZSM 涂层试样氧化质量损失相对较高,这主要 是由该涂层的氧化产物 MoO₃ 在高温下挥发所致。对 于 SiC/ZSS 涂层,氧化初期质量增加较少; 2 h 后,随 氧化时间增加,质量损失也较为缓慢,明显低于 ZSS、 ZSM、ZST 这 3 种涂层的质量损失,说明涂层试样的 抗氧化性能明显提高。

2.3 氧化后涂层物相及微观结构

图 5 所示为不同涂层 C/C 复合材料试样在 1500 ℃ 等温氧化后表面 XRD 谱。ZSS 涂层氧化后,表面主 要存在 ZrSiO₄、ZrO₂、SiO₂相; ZrSiO₄相由 ZrO₂与 SiO₂反应生成,具有良好的高温稳定性;而由 ZrB₂ 氧化生成的副产物 B₂O₃在高温下挥发,故产物中无 B₂O₃存在。ZSM 涂层氧化后表面也主要包含 ZrSiO₄、 ZrO₂、SiO₂相;同样地,由于 MoSi₂氧化生成 MoO₃ 在高温下挥发,导致产物中无 MoO₃存在;ZST 涂层 氧化后表面主要包含 ZrO₂、ZrSiO₄、SiO₂、Ta₂O₅相, 其中 Ta₂O₅是 TaC 的氧化产物。







图 6 所示为不同涂层 C/C 复合材料 1500 ℃氧化 后的微观形貌及 EDS 分析。由图 6(a)可知, ZSS 涂层 表面形成了一层均匀地包裹着大量固体颗粒的玻璃态 熔体。结合 EDS 和 XRD 谱分析可知, 玻璃态熔体为 SiO₂, 固体颗粒是 ZrSiO₄与 ZrO₂的混合物。

由图 6(b)可知,1500 ℃氧化后 ZSM 涂层表面也 均匀覆盖一层玻璃态的熔体,但与 ZSS 不同,在涂层 表面存在较多的孔洞、裂纹及气泡破裂的痕迹。这主要是涂层内部 ZrB₂、SiC、MoSi₂及C等相氧化,生成CO、CO₂、B₂O₃、MoO₃等气态物质,向外挥发时受到SiO₂玻璃相的阻挡,导致气泡的产生,当蒸汽压大于大气压时气泡破裂,生成新的缺陷。

由图 6(c)可知,ZST 涂层表面主要由 ZrO₂和 Ta₂O₅ 组成,晶粒较小且分布均匀。同时涂层氧化后表面存 在大尺寸裂纹,这种裂纹是多次热震所产生的内应力 不断作用的结果。

由图 6(d)可知,与 ZSS、ZSM 涂层相比,1500 ℃ 氧化后 SiC/ZSS 涂层表面生成的 ZrO₂、ZrSiO₄等高熔 点颗粒在 SiO₂玻璃态熔体中的分布更加弥散均匀,且 涂层没有孔隙、裂纹等缺陷存在。

图 7 所示为 ZSS、SiC/ZSS 涂层 C/C 复合材料 1500 ℃氧化后截面微观形貌。ZSS 涂层在 1500 ℃的 长时氧化后,涂层表面存在贯穿性裂纹(见图 6(a)),为 氧气进入提供通道,使 C/C 试样内部严重氧化形成大 孔洞(见图 7(a))。与 ZSS 相比,1500 ℃氧化后 SiC/ZSS 涂层表面生成了含 ZrO₂ 和 ZrSiO₄ 等高熔点颗粒的 SiO₂玻璃态氧化膜,有效地抑制了氧的入侵,C/C 试 样内部发生轻微氧化,产生少量较小的孔洞,如图 7(b) 所示。

2.4 氧化机理研究

在 900 ℃时, ZrB₂-SiC 基涂层体系主要发生以下 氧化反应:

 $2ZrB_{2}(s)+5O_{2}(g) \longrightarrow 2ZrO_{2}(s)+2B_{2}O_{3}(s)$ $\Delta G = -1992.8+0.40278T \text{ (kJ/mol)} \tag{2}$ $2SiC(s)+3O_{2}(g) \longrightarrow 2SiO_{2}(s)+2CO(g)$ $\Delta G = -948.8+0.127T \text{ (kJ/mol)} \tag{3}$

反应(2)的吉布斯自由能负值绝对值更大,因此, 在 900 ℃时优先发生。研究表明^[17-18],在此温度段, SiC 的氧化速率低于 ZrB₂的,所以涂层由 ZrO₂、B₂O₃、 ZrB₂、SiC 及少量的 SiO₂组成。由图 4(a)可知,在 900 ℃ 时,可将涂层的氧化质量损失曲线分为 3 个阶段。以 ZSS-C/C 试样为例,涂层在 0~10 h 内氧化质量损失缓 慢;在 10~20 h 时,质量损失相对稳定,氧化过程中 生成的 B₂O₃ 玻璃相可填充涂层表面缺陷,为 C/C 复 合材料提供一定的氧化防护;20 h 后,随着氧化过程 的进行,由于形成的 SiO₂、B₂O₃ 玻璃相相对较少,无 法完全封填涂层中的孔洞、裂纹等缺陷,氧化性气体 通过涂层孔洞、裂纹等缺陷进入试样内部,引起 C/C



图 2 和图 4(a)分析可知,900 ℃时,涂层试样的氧化 过程主要受涂层表面的孔隙、裂纹等缺陷的控制,涂 层的致密度越高,其在 900 ℃时的抗氧化性能就越好; Si₃N₄、MoSi₂、TaC 等添加剂主要通过改变涂层的致

密度来影响涂层的抗氧化性能。

根据图 4(b)可知,ZSS、ZSM、ZST 这 3 种涂层 在 1500 ℃时的氧化质量损失曲线相似,本实验中以 ZSS-C/C 试样为例,分析 3 种涂层在 1500 ℃时的抗氧



图 7 ZSS、SiC/ZSS 涂层 C/C 复合材料经 1500 ℃氧化后的截面微观形貌

Fig. 7 Cross-section microphologies of ZSS, SiC/ZSS coated C/C composites after oxidation at 1500 °C: (a) ZSS; (b) SiC/ZSS

化机理。在 1500 ℃时, ZSS 涂层试样在氧化过程中发生的主要反应如下:

 $SiC(s)+2O_{2}(g) \longrightarrow SiO_{2}(s)+CO_{2}(g) \qquad (4)$ $Si(s)+O_{2}(g) \longrightarrow SiO_{2}(s) \qquad (5)$ $ZrO_{2}(s)+SiO_{2}(s) \longrightarrow ZrSiO_{4}(s) \qquad (6)$

 $C(s)+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \tag{7}$

 $2C(s)+O_2(g) \longrightarrow 2CO(g) \tag{8}$

在氧化起始阶段,ZSS 涂层与氧气发生式(2)~(5) 所示的反应。此时,涂层表面生成ZrO₂、SiO₂等氧化 产物,涂层质量增加。在氧化后期,由于涂层受到频 繁的热震,虽然SiO₂有一定自愈合能力,但无法完全 弥补贯穿性裂纹,为氧气的扩散提供了通道,使基体 发生快速氧化,如式(7)和(8)所示,导致ZSS 涂层试 样质量迅速减小。经分析可知,在1500℃时,上述3 种涂层的氧化过程依然主要受氧在涂层孔隙等缺陷中 的扩散所控制;但与900℃相比,Si₃N₄、MoSi₂、TaC 等添加剂对涂层试样抗氧化性能的影响弱化。

SiC/ZSS-C/C 涂层试样在氧化初始阶段,与 ZSS 涂层发生相同反应,生成 ZrO₂、SiO₂等氧化物,导致 涂层质量增加。但随着氧化反应的继续进行,SiC 氧 化生成大量 SiO₂ 非晶相。部分熔融态的 SiO₂ 直接填 充材料内部孔隙,而部分 SiO₂则与 ZrO₂发生反应(6), 生成高温稳定性好的 ZrSiO₄。ZrSiO₄相弥散分布于 SiO₂玻璃态中,并对其起钉扎作用^[19-20],二者共同抑 制氧组元向试样内部的渗入,为基体提供有效地氧化 防护。此时,氧化曲线趋于平缓,说明涂层试样的抗 氧化性能明显提高。该氧化过程是由氧通过涂层表面 SiO₂、ZrSiO₄等阻挡介质向内部扩散所控制。

3 结论

 采用两步刷涂+化学气相沉积法在 C/C 复合材 料表面制备了由 Zr-Si-B₄C 反应烧结过渡层 ZrB₂-SiC 氧阻挡层、SiC 封填层组成的 ZrB₂-SiC 基多层复合陶 瓷涂层,整体厚度约 200 μm。

2) Si₃N₄、MoSi₂可很好地促进 ZrB₂-SiC 基氧阻挡 层的高温烧结,使涂层致密化,并提高涂层在 900 ℃ 的抗氧化性能;与之相比,TaC 则不能很好地发挥致 密化作用,对涂层在 900 ℃时抗氧化性能的提高有限。

3) 在 900 ℃时, ZrB₂-SiC 基陶瓷涂层的氧化过程 主要受氧在涂层孔隙等缺陷中的扩散所控制,添加剂 主要通过改变涂层的致密化程度来影响涂层的抗氧化 性能。

4) 在 1500 ℃氧化过程中,涂层抗氧化性能恶化, 但致密的化学气相沉积 SiC 封填层的引入可显著改善 涂层在 1500 ℃时的抗氧化性能,涂层表面生成了完整 的含有 ZrO₂和 ZrSiO₄等高熔点颗粒的 SiO₂玻璃态氧 化膜,为基体提供了有效的氧化防护。

REFERENCES

- [1] 黄伯云,熊 翔. 高性能炭/炭航空制动材料的制备技术[M]. 长沙:湖南科学技术出版社, 2006: 1-2.
 HUANG Bai-yun, XIONG Xiang. Manufacturing of carbon/carbon composites for aircraft brakes[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Publishing House, 2006: 1-2.
- [2] 李 斌. TaC 陶瓷改性 C/C 复合材料的设计、制备及其性能[D].
 长沙:中南大学, 2013: 1-80.

LI Bin. Design, preparation and properties of TaC ceramic

modified C/C Composites[D]. Changsha: Central South University, 2013: 1-80.

[3] 李 军,杨 鑫,刘红卫,黄启忠,苏哲安.耐烧蚀超高温陶 瓷改性C/C复合材料的研究进展[J].中国有色金属学报,2015,25(7):1731-1743.
LI Jun, YANG Xin, LIU Hong-wei, HUANG Qi-zhong, SU Zhe-an. Research process of ultra high temperature ceramics modified carbon/carbon composites for ablation resistance[J].

The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1731–1743.

[4] 李 斌,陈招科,熊 翔. 热处理对含 C-SiC-TaC-C 界面
 C/C 复合材料力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(1): 98-103.

LI Bin, CHEN Zhao-ke, XIONG Xiang. Effect of heat treatment on mechanical properties of C/C composites with C-SiC-TaC-C multi-innterlayers[J]. Acta Materiae Compositae Sinca, 2012, 29(1): 98–103.

- [5] ZHANG Yu-lei, LI He-jun, LI Ke-zhi, FEI Jie, ZENG Xie-rong. C/SiC/Si-Mo-Cr multilayer coating for carbon /carbon composites for oxidation protection[J]. New Carbon Materials, 2012, 27(2): 105–110.
- [6] 胡兴华, 吴明铂, 查庆芳. 炭/炭复合材料抗氧化研究进展[J].
 炭素, 2006 (3): 38-45.

HU Xing-hua, WU Ming-bo, ZHA Qing-fang. Development of oxidation resistance of carbon/carbon composites at high temperature[J]. Carbon, 2006(3): 38–45.

- [7] 任富建,刘红娟,沈 毅. C/C 复合材料高温抗氧化性的研究 进展[J]. 中国陶瓷工业,2008,14(5):28-31.
 REN Fu-qiang, LIU Hong-juan, SHEN Yi. Progress in the study on oxidation resistance of carbon/carbon composites at high temperature[J]. China Ceramic Industry, 2008, 14(5): 28-31.
- [8] 韩立军,李铁虎,郭恩明,刘方军,武洪臣,邱海鹏.碳/碳复 合材料抗氧化方法及发展趋势[J]. 航空制造技术, 2003, 5(12): 26-30.

HAN Li-jun, LI Tie-hu, GUO En-ming, LIU Fng-jun,WU Hong-chen, QIU Hai-peng. Oxidation protection development trend for carbon-carbon composites[J]. Aeronautucal Manufacturing Technology, 2003, 5(12): 26–30.

- [9] ZHU Y C, OHTANI S, SATO Y, IWAMOTO N. Formation of a functionally gradient (Si₃N₄+SiC)/C layer for the oxidation protection of carbon–carbon composites[J]. Carbon, 1999, 37(9): 1417–1423.
- [10] PI H, FAN S, WANG Y. C/SiC-ZrB₂-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy[J]. Ceramics International, 2012, 38(8): 6541–6548.

[11] 刘国玺, 郭在在, 燕东明, 牟晓明, 常永威, 傅字东. 二硼化
 锆超高温陶瓷的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(1): 102-106.
 LIU Guo-xi, GUO Zai-zai, YAN Dong-ming, MU Xiao-ming,

CHANG Yong-wei, FU Yu-dong. Research and development of ZrB₂ ultra-high temperature ceramics[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2012, 35(1): 102–106.

- [12] YAN Y, ZHANG H, HUANG Z, LIU J, JIANG D, HUANG Z. In situ synthesis of ultrafine ZrB₂-SiC composite powders and the pressureless sintering behaviors[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(4): 1372–1376.
- [13] ZOU X, FU Q, LIU L, LI H, WANG Y, YAO X, HE Z. ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226: 17–21.
- [14] ZHANG W Z, ZENG Y, GBOLOGAH L, XIONG X, HUANG B Y. Preparation and oxidation property of ZrB₂-MoSi₂/SiC coating on carbon/carbon composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1538–1544.
- [15] ZHANG Yu-lei, LI He-jun, HU Zhi-xiong, LI Ke-zhi, ZHANG Lei-lei. C/SiC/MoSi₂-SiC-Si multilayer coating for oxidation protection of carbon/carbon composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(7): 2118–2122.
- [16] WANG Y, MA B, LI L, AN L. Oxidation behavior of ZrB₂-SiC-TaC ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(1): 374–378.
- [17] REZAIE A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500 °C[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(6): 2495–2501.
- [18] 王 超. ZrB₂-SiC 基超高温陶瓷复合材料失效机制的表征与 评价[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2009.
 WANG Chao. Characterization and evaluation of failure mechanism of ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramic composites[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [19] 曾 毅, 张武装, 熊 翔. C/C 复合材料 SiC/ZrB₂-MoSi₂复合 涂层的抗氧化机制[J]. 复合材料学报, 2010(3): 50-55. ZENG Yi, ZHANG Wu-zhuang, XIONG Xiang. Anti-oxidation mechanisms of the SiC/ZrB₂-MoSi₂ coating on the carbon/carbon composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinca, 2010(3): 50-55.
- [20] 周 庭,谢征芳. ZrB₂陶瓷制备研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2434-2439.
 ZHOU Ting, XIE Zheng-fang. Research progress of preparation of zirconium boride ceramics[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(10): 2434-2439.

Microstructure and oxidation mechanism of ZrB₂-SiC ceramic coating on C/C composite material

WANG Xin-shaung, CHEN Zhao-ke, XIONG Xiang, ZHANG Tian-zhu, SUN Wei, WANG Ya-lei

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To improve the anti-oxidation performance of C/C composites under high temperature and oxygen enriched environment, ZrB_2 -SiC based ceramic coatings with Si₃N₄, MoSi₂ and TaC addition were prepared by two-step slurry painting+chemical vapor deposition (CVD). Phase composition and microstructure of the as-prepared coating were investigated by using X-ray diffractometry and scan electron microscopy, and the isothermal anti-oxidation mechanism at 900 °C and 1500 °C were also analyzed and discussed. The conclusions are as follows, the thickness of the as-prepared ZrB₂-SiC based composite ceramic coating is about 200 μ m. The densification and the anti-oxidation properties of the coating can be improved by the addition of Si₃N₄ and MoSi₂, effectively. While the anti-oxidation properties of the coating can not be improved by the addition of TaC effectively at 900 °C. At 900 °C, the oxidation process of ZrB₂-SiC ceramic coating can be improved by the diffusion of oxygen in pore and other defects in the coating. The anti-oxidation property of coating can be improved by the addition by affecting the density of coating. In the oxidation process of 1500 °C, the oxidation resistance of the coating decreases. The introduction of the compact structure of CVD SiC sealing layer can improve the oxidation resistance significantly. At 1500 °C, in oxidation process, SiO₂ glassy oxide film with ZrO₂ and ZrSiO₄ on the coating is generated, this can provide effective oxidation protection for the substrate. **Key words:** C/C composite; ZrB₂-SiC based coating; additive; anti-oxidation mechanism

Foundation item: Project(2011CB605805) supported by National Basic Research Development Program of China; Project(2015WK3013) supported by the Science-Technology Foundation of Hunan Province, China; Project supported by the State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, China; Project supported by Space Joint Innovation Fund Project in Universities, China; Project (201622ts271) supported by Central South University Master's Independent Exploration and Innovation Project in 2016, China

Received date: 2016-07-19; Accepted date: 2016-12-21

Corresponding author: CHEN Zhao-ke; Tel: +86-13187015470; E-mail: chenzhaoke2008@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)