

# C/C复合材料 1 800 抗氧化涂层探索研究

张中伟 王俊山 许正辉 李承新

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 提出并制备了可以应用于 1 800 的抗氧化涂层体系,固渗法制备 SiC 内层,料浆涂刷法制备高温氧化物釉层和硼硅化物釉层。经扫描电镜分析涂层形貌及电子能谱分析其组成,发现 C/C 复合材料基材结构完整,没有发生次表面氧化。试验结果表明:氧乙炔焰烧蚀 20 s 后,失重为 0.06%;1 800 自然对流氧化试验条件下,氧化物釉层 30 min 的平均失重速率为  $0.06 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;硼硅化物釉层 60 min 的平均失重速率为  $0.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。说明涂层体系在 1 800 具有良好的抗氧化能力。

**关键词** C/C 复合材料,抗氧化,涂层,高温釉层

## Exploratory Investigation of Oxidation Resistant Coatings for C/C Composite at 1 800

Zhang Zhongwei Wang Junshan Xu Zhenghui Li Chengxin

(National Key Defense Laboratory of Advanced Functional Composite Materials Technology,  
Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** Oxidation resistant coatings for C/C composites at 1 800 are prepared, SiC transition layer by pack cementation, oxides glaze and boride-silicide glaze by slurry. The microstructure and elemental composition of coatings analyzed by SEM and EDS demonstrate that C/C substrate has no deformation and no oxidation. The results show that the mass loss is only 0.06% under oxyacetylene ablation for 20 s, and the mass loss rate of oxides glaze is  $0.06 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  at 1 800 for 30 min, and the mass loss rate of boride-silicide glaze is  $0.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  at 1 800 for 60 min, which indicate that the coatings possess excellent oxidation resistance.

**Key words** C/C composite, Oxidation resistance, Coating, High-Temperature glaze

### 1 引言

C/C 复合材料是航天航空领域理想超高温热结构材料,其密度小、比强度大、热导率高、抗热震、抗蠕变、耐烧蚀、耐磨性能好,尤其在 1 000 ~ 2 300 时强度随温度升高反而升高,已广泛应用于航天飞机鼻锥帽、火箭发动机喷管、飞机刹车盘等<sup>[1~3]</sup>。但是 C/C 复合材料在 500 以上迅速氧化,导致材料毁灭性破坏<sup>[4]</sup>,抗氧化陶瓷涂层是 C/C 复合材料应用在高温有氧环境的重要途径。

目前,国内外在 C/C 复合材料抗氧化涂层方面的报道很多,但大都针对 1 650 以下的应用背景。随着科学技术的发展,很多航天器需要更高温度的轻质热结构件,有的部件需要在 1 800 以上使用。本文针对应用于 1 800 以上的抗氧化涂层体系开展探索性研究工作。

### 2 实验

#### 2.1 涂层制备

3D C/C 复合材料基材自制,尺寸分别为 9

收稿日期:2004-10-18

作者简介:张中伟,1979 年出生,硕士研究生,主要从事 C/C 复合材料抗氧化涂层的制备、氧化行为及抗氧化机制的研究工作

mm ×6 mm 的圆片和 40 mm ×40 mm ×6 mm 的方块,并经过 2 500 高温处理。

本文采用固渗法制备 SiC 涂层,料浆涂刷法制备高温釉层。具体工艺:以 SiC、Si<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等为渗料,一定温度下进行高温包渗处理,在基材表面得到具有一定厚度的 SiC 涂层;然后将一定比例的氧化物或硼硅化物粉末配成料浆,涂刷在 SiC 涂层表面,在一定温度下烧结形成高温釉层。

## 2.2 氧化试验及微观结构分析

带涂层的 C/C 复合材料试样进行氧乙炔焰动态烧蚀和 1 800 自然对流氧化试验。氧乙炔焰烧蚀工艺参数:枪口到试样距离为 50 mm,火焰温度为 2 963 ,热流值为 1 232 kW/m<sup>2</sup>,烧蚀时间为 20 s。

使用 Leica S440 扫描电镜对涂层和基材断面进行形貌观察和电子能谱对成分进行分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 固渗 SiC 涂层

C/C 复合材料表面 SiC 涂层的微观形貌如图 1 所示。从图 1 可以看出, SiC 涂层表面平整均匀。

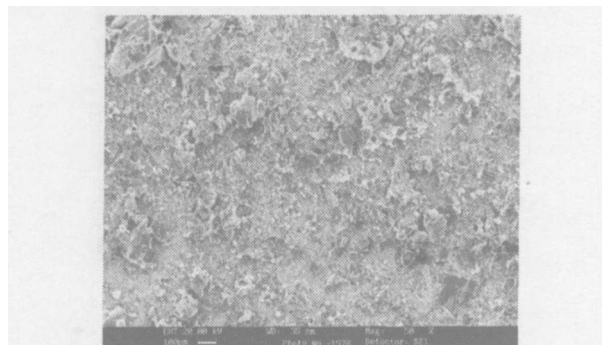
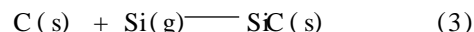
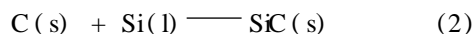
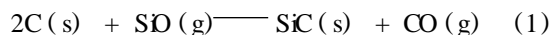


图 1 SiC 涂层的表面形貌

Fig 1 SEM micrograph of SiC by pack cementation

一般固渗法制备的 SiC 涂层为化学结合的梯度涂层,经历两个阶段<sup>[5]</sup>: (1)液相反应过程,熔融液态硅与碳反应形成 SiC; (2)气相反应过程,含硅的气态物质(如 SiO)向材料内层扩散渗透,与碳反应形成 SiC。发生的主要反应有:



但是由于 SiC 涂层与 C/C 复合材料基材线膨胀系数(CTE)失配,从制备温度降到室温时,残余热应力会使涂层内产生微裂纹,如图 2 所示。这些微

裂纹将成为高温氧向内扩散侵入的直接通道,导致 C/C 复合材料基材发生次表面氧化。为了进一步提高抗氧化 C/C 复合材料的工作温度和使用寿命,需要对微裂纹进行密封处理。本文制备两种釉层: (1)高熔点氧化物釉层; (2)硼硅化物釉层。通过釉层高温熔融流动,来愈合微裂纹,并在涂层表面形成玻璃保护膜阻挡氧向内扩散渗透。

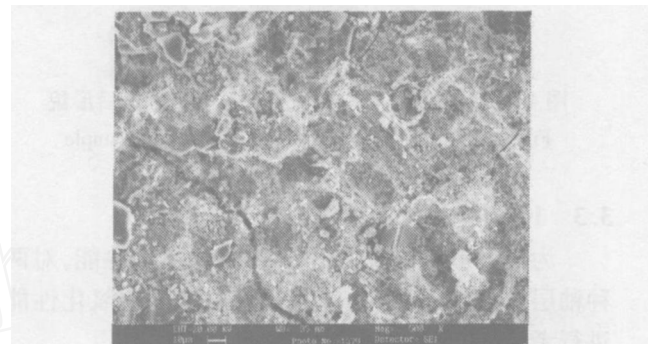


图 2 SiC 涂层表面的微裂纹

Fig 2 SEM micrograph of microcracks on SiC coating

### 3.2 氧乙炔焰烧蚀试验

带硼硅化物釉层的抗氧化 C/C 复合材料试样经氧乙炔焰烧蚀后的微观形貌如图 3 所示。

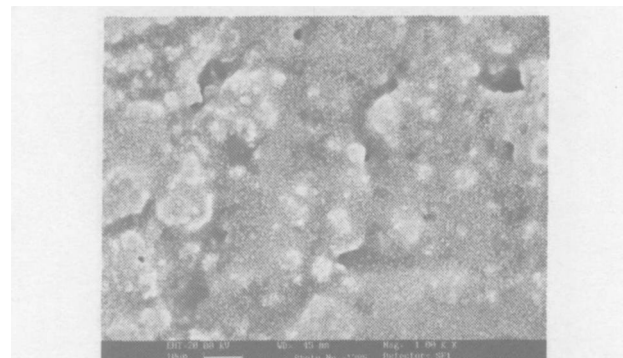


图 3 带硼硅化物釉层的 C/C 试样氧乙炔焰烧蚀后形貌

Fig 3 SEM micrograph of C/C sample with boride-silicide glaze under oxyacetylene ablation

从图 3 可知,釉层保持完整,没有发生脱壳散裂现象。经过计算,氧化失重为 0.06%。对比相同条件下未涂刷釉层的抗氧化 C/C 复合材料<sup>[6]</sup>,如图 4 所示,氧化失重率降低一个数量级。这说明,玻璃釉层对微裂纹进行有效封填,大大提高了涂层的整体抗氧化能力。在氧乙炔焰动态烧蚀下,火焰距试样近,流速大,在高温高速燃气冲刷下没有发生脱壳剥蚀现象,说明涂层与基材具有一定的结合力。

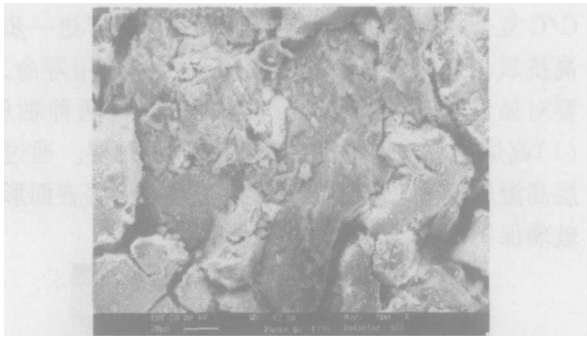


图 4 带 SiC涂层的 C/C试样氧乙炔焰烧蚀后形貌

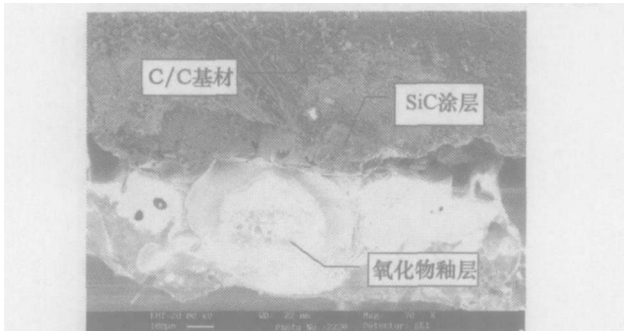
Fig 4 SEM micrograph of SiC coated C/C sample under oxyacetylene ablation

### 3.3 1 800 氧化试验

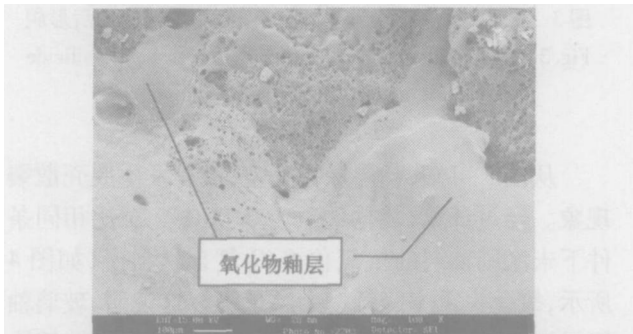
为进一步考核涂层体系的高温使用性能,对两种釉层体系在 1 800 自然对流条件下的氧化性能进行考核。

#### 3.3.1 氧化物釉层

SiC涂层表面制备氧化物釉层,在 1 800 下氧化 30 min,氧化失重速率为  $0.06 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,其微观形貌见图 5,氧化 30 min后,C/C复合材料试样保持完整,没有发生脱壳散裂和次表面氧化。



(a) 断口形貌



(b) 表面形貌

图 5 氧化物釉层 1 800 氧化 30 min

Fig 5 C/C sample with oxides glaze oxidized at 1 800 for 30 min

从图 5(a)可以看出,C/C复合材料基材没有发生明显的氧化;SiC涂层与基材属于化学结合,结合强度高,可以防止高温下由于热应力而脱壳;氧化物釉层很厚,较致密,这样可以充分密封微裂纹,并防止在高温高速气流下过分冲刷损失。但从图 5(b)可以看出,釉层仍有裂纹,这是釉料在高温玻化冷却后产生的。

氧化物釉层以  $\text{SiO}_2$ 为骨架, Si—O键能很高;由于  $\text{SiO}_2$ 具有低的氧渗透率[在 1 200 时,为  $10^{-13} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ ;在 2 200 时,为  $10^{-11} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ ]<sup>[7-8]</sup>,致密的釉层(见图 6)填微裂纹和阻挡高温氧向内扩散,大大提高涂层的整体抗氧化能力。釉料中引入高熔点氧化物,利用其低挥发性和熔融析晶,保证釉面具有持续的遮盖能力,同时有利于拓宽釉料的熔融温度范围,提高釉层工作温度。氧化物釉层氧化后的电子能谱如图 7所示,釉层含有  $\text{SiO}_2$ 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等高温氧化物。

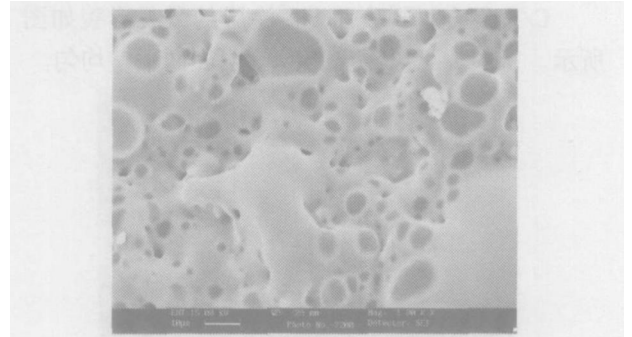


图 6 氧化物釉层的微观形貌

Fig 6 SEM micrograph of oxides glaze

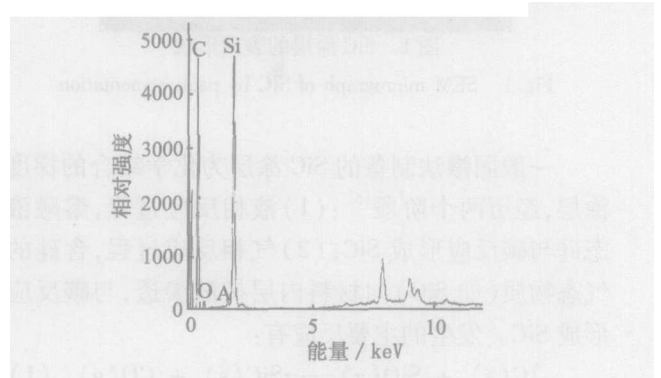


图 7 氧化物釉层 1 800 氧化 30 min的电子能谱

Fig 7 EDS spectra of oxides glaze after oxidation at 1 800 for 30 min

#### 3.3.2 硼硅化物釉层氧化试验

SiC涂层表面制备硼硅化物釉层,在 1 800 下

氧化 60 min,氧化失重速率为  $0.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,其微观形貌见图 8。

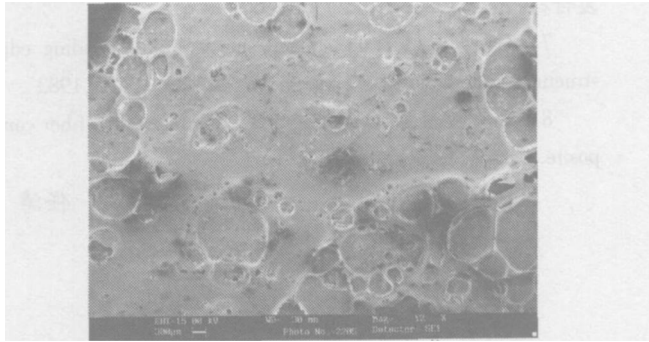


图 8 硼硅化物釉层 1800 氧化 60 min  
Fig 8 SEM micrograph of boride-silicide glaze oxidized at 1800 for 60 min

从图 8可知,形成的玻璃釉层比较致密,但有微裂纹和小气泡,说明制备工艺有待于进一步完善。由于釉层具有类似玻璃的物理性质,从制备温度冷却到室温时,残余热应力不可避免地会使釉层产生微裂纹,但从图中可以看出裂纹很细,而且不是贯穿的。另外,釉层在熔融氧化形成玻璃时,可以充分封填外涂层裂纹,进一步阻挡高温氧向内侵入,见图 9。

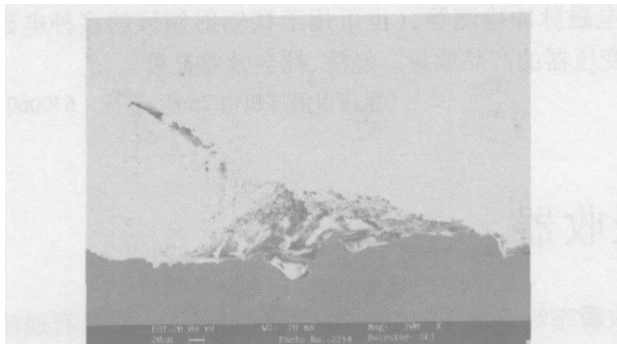


图 9 裂纹尖端微观形貌  
Fig 9 SEM micrograph of microcrack sealed by glaze

从图 10可以看出,涂层保持完整,有效阻止了次表面氧化。这说明产生的气体不是由于 C/C 复合材料氧化所致,可能是硼硅化物釉料氧化反应或釉料熔融时产生的气体,也就是说硼硅化物釉层可以对 C/C 复合材料进行有效高温氧化保护。从图 11可以看出硼硅化物已经转化成氧化物。在氧化环境中,氧化物釉层化学稳定性好,熔点高,所以在高温下可以对基材起到氧化保护作用。

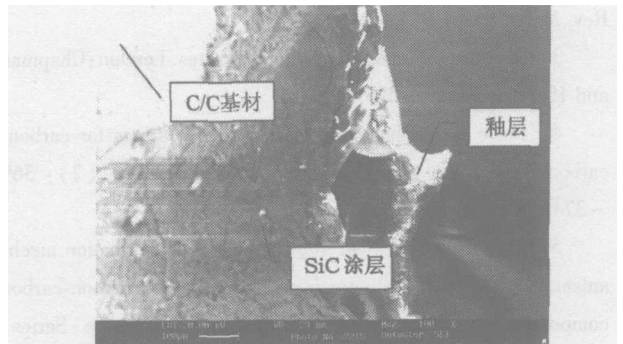


图 10 带硼硅化物釉层 C/C 复合材料断口形貌  
Fig 10 Fracture section of C/C with boride-silicide glaze after oxidation

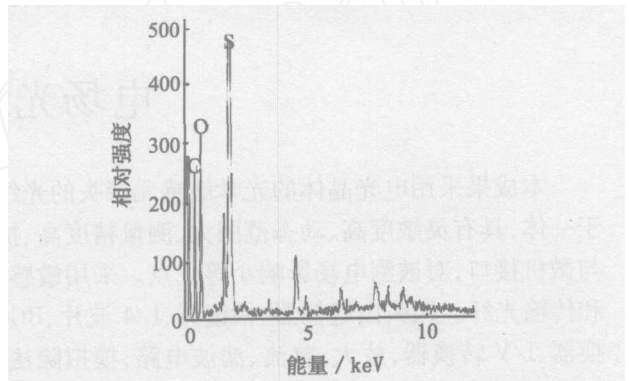


图 11 硼硅化物釉层氧化后的电子能谱  
Fig 11 EDS spectra of boride-silicide glaze

#### 4 结论

(1)研究并制备了可以应用于 1800 以上的 C/C 复合材料抗氧化涂层体系:固渗法制备 SiC 内层,料浆涂刷法制备高温氧化物釉层和硼硅化物釉层。

(2)氧乙炔焰烧蚀后,氧化失重为 0.06%;比传统的抗氧化 C/C 复合材料,氧化失重降低近一个数量级;说明涂层体系具有抗高温高速气流冲刷能力。

(3)1800 自然对流氧化试验,氧化物釉层 30 min 氧化后,失重为  $0.06 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;硼硅化物釉层 60 min 氧化后,失重为  $0.2 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

(4)通过氧乙炔焰烧蚀和高温氧化试验说明该涂层体系在 1800 一定时间内具有稳定可靠的抗氧化能力。

#### 参考文献

- 1 Buckley J D. Carbon-carbon, an overview. Am. Ceram. Soc Bull, 1988; 67 (2): 364 ~ 368
- 2 Sheehan J E et al Carbon-carbon composites Annu

3 Savage G Carbon-carbon composites London: Chapman and Hall, 1993: 193 ~ 225

4 Strife J R, Sheehan J E Ceramic coatings for carbon-carbon composites Am. Ceram. Soc Bull, 1988; 67 (2): 369 ~ 374

5 Donald C R, David M S, James IM. Fomation mech-anism of a silicon carbide coating for a reinforced carbon-carbon composites National SAMPE Technical Conference Series,

6 李承新等. 抗氧化碳-碳复合材料涂层的界面研究. 复合材料学报, 1993; 10 (2): 53 ~ 60

7 Curry D M et al Space shuttle orbiter leading edge structural subsystem development A IAA - 83 - 0483, 1983

8 Sheehan J E Oxidation protection for carbon fiber com-posite Carbon, 1989; 27 (5): 709 ~ 71

(编辑 任涛)

## 电场光纤检测技术

本成果采用电光晶体的光学敏感元探头的光纤数字式电场测试系统。它集光学敏感与光纤传输的优点于一体,具有灵敏度高、动态范围大、测量精度高、抗强电磁干扰、抗恶劣环境、超高压绝缘、远距离传输、易于与微机接口,对被测电场影响小等优点。采用敏感元件  $Bi_4Ge_3O_{12}$  (BGO)电光晶体。传感系统包括测量探头和传输光纤。探头由起偏器、检偏器、1/4波片、BGO晶体与短程透镜组成。检测系统由光源、电源、光电转换器、I/V转换器,放大、整流、滤波电路,模拟除法器数字显示器等组成。本系统小型质轻,性能稳定可靠,便于微机控制与遥测,与国外同类产品水平相当,曾获部科技进步二等奖,国家科技进步三等奖。

本成果可应用于各种均匀、非均匀电场的检测。如发电机定子线棒电场分布,电气密封装置放电电场、超高压输电线路附近离子流场和长间隙放电特性以及电磁脉冲检测等,(也可用于核辐射领域的多种电磁脉冲检测),可有效提高大型发电机的工作寿命和电力变压器的产品质量。经济、社会效益显著。

(重庆市南坪机电 26所,重庆 630060)

## 浪涌吸收器

本成果是国内首次应用于数控机床伺服系统作为吸收瞬态峰值电压的组合式过压保护器件。它具有通流量大,制限电压低,响应速度快,体积小,使用方便等优点。该浪涌吸收器由多外敏感单元、高阻值无机保护层、阻燃性有机灌封树脂、聚四氟乙烯底座、ABS外壳等五部分组成。器件通过敏感单元的晶界隧道效应形成的  $V-I$ 特性曲线来吸收外界侵入的电涌电流,完成其保护功能。

本器件在工艺上采用特殊的热处理和双重封装,使通流密度达到  $3 \text{ kA/cm}^2$ 。器件的使用方法是与被保护对象并联。性能指标:标称电压  $(390 \pm 10\%) \text{ V}$ ;制限电压  $680 \text{ V}$ ;浪涌电流  $300 \text{ A}$ ;能量耐量  $70 \text{ J}$ 。本成果体积小,结构新颖,使用方便,性能优良。综合技术指标与国外同类产品水平相当,曾获部科技进步二等奖,可广泛应用于国防、电子及电力等行业。

(四川压电与声光技术研究所,四川永川县 1117信箱 632164)

·李连清·