

# Study on SiC Boding Layer of Carbon-Carbon Composites Prepared by Spark Plasma Sintering

Xianghong Zhang<sup>1\*</sup>, Changhu Yu<sup>1</sup>, Lina Qiao<sup>1</sup>, Hao Huang<sup>2</sup>, Jiahui Shao<sup>1</sup>, Hongxia Song<sup>1</sup>, Xiaochen Sheng<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Hebei Vocational & Technical College of Building Materials, Qinhuangdao Hebei

<sup>2</sup>State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao Hebei

<sup>3</sup>Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

Email: 1124173494@qq.com, zhxouho@163.com

Received: Oct. 22<sup>nd</sup>, 2017; accepted: Nov. 6<sup>th</sup>, 2017; published: Nov. 13<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Various methods are explored to prohibit the oxidation of C/C composites at high temperatures in an oxygen-containing environment. In this paper, spark plasma sintering (SPS) was used to prepare SiC bonding layer on C/C composites. The results show that a dense SiC layer could be obtained at 1200°C~1400°C. SiC bonding layer prepared at 1300°C for 1 min is crack-free, well bonded with the substrate, and the particles size are 5~10 μm. The SiC layer could protect the C/C composites from oxidation at 1400°C effectively.

## Keywords

Carbon-Carbon Composite, Spark Plasma Sintering, Anti-Oxidation, SiC Coating

# C/C材料表面SiC涂层的放电等离子体烧结技术的研究

张向红<sup>1\*</sup>, 于长湖<sup>1</sup>, 乔丽娜<sup>1</sup>, 黄 浩<sup>2</sup>, 邵佳慧<sup>1</sup>, 宋红霞<sup>1</sup>, 盛晓晨<sup>3</sup>

<sup>1</sup>河北建材职业技术学院, 河北 秦皇岛

<sup>2</sup>燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛

<sup>3</sup>中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海

Email: 1124173494@qq.com, zhxouho@163.com

收稿日期: 2017年10月22日; 录用日期: 2017年11月6日; 发布日期: 2017年11月13日

文章引用: 张向红, 于长湖, 乔丽娜, 黄浩, 邵佳慧, 宋红霞, 盛晓晨. C/C 材料表面 SiC 涂层的放电等离子体烧结技术的研究[J]. 材料科学, 2017, 7(8): 675-680. DOI: 10.12677/ms.2017.78089

## 摘要

利用各种涂层技术在C/C复合材料制备抗氧化涂层是解决其在高温有氧环境中安全可靠使用的关键问题。本文主要研究了C/C复合材料表面SiC涂层的放电等离子体烧结的制备工艺。结果表明,烧结温度在1200℃~1400℃范围内均可制得与基体结合紧密的SiC涂层;1300℃保温烧结1 min制备的SiC层无裂纹,与基体结合紧密,粒径5~10 μm,并在1400℃的大气气氛下具有良好的抗氧化性能。

## 关键词

C/C复合材料, 放电等离子体烧结, 抗氧化性能, SiC涂层

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

C/C复合材料因其具有密度低、热膨胀系数低、摩擦系数稳定、耐烧蚀等优良性能,特别是随温度升高其力学性能不降反升的特性,是理想的航天航空高温结构材料[1]。但是在450℃以上的氧化气氛中C/C复合材料会迅速氧化,物理及力学性能急剧下降,使其在高温有氧气氛中的应用受到一定的限制[2][3]。因此,利用各种涂层技术,在C/C复合材料表面制备高温陶瓷涂层进行氧化保护是切实有效解决C/C复合材料的高温氧化问题的方法。

目前,常见的高温抗氧化涂层有各种硅化物、硼化物、碳化物或氧化物等,但由于这些涂层膨胀系数较大,制备温度较高,在冷却过程中涂层会产生裂纹;另外,在经历多次热循环后,涂层同样会因热膨胀差异问题而产生裂纹,进而导致涂层失效。SiC具有良好的抗氧化性能,与C/C复合材料有较好的化学物理相容性和相近的线膨胀系数( $4.3\sim5.4\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ),是C/C复合材料和外层涂层之间理想的过渡涂层材料[4][5][6]。

目前, SiC涂层的制备技术常见的有包埋法、化学气相沉积法、刷涂法[6] [7]等,包埋法是常见的C/C复合材料涂层制备方法,利用这种方法制备的涂层与基体有较强的界面结合力,但其制备温度较高,一般需要在1800℃~2100℃保温2~4 h [8];化学气相沉积法可以在较低的温度(1200℃左右)实现涂层的制备,但制备时间往往需要20 h左右[9];刷涂法由于需要多次涂刷干燥,需要的制备周期更长[10]。放电等离子体烧结技术(Spark Plasma Sintering, SPS)是新近发展起来的一种致密化技术,已成功用于梯度功能材料、金属基复合材料、纳米材料以及多孔材料等多种材料的制备。相比于热压反应烧结, SPS技术具有以下无可比拟的优点[11]:①烧结温度低,比热压烧结低200℃~300℃;②烧结时间短,只需3~10 min,而热压烧结需要120~300 min;③烧结机理特殊,赋予材料新的结构与性能;④烧结体密度高,晶粒细小,是一种近净成形技术;⑤单件能耗低。因此,利用SPS技术制备的SiC涂层在理论上应比热压反应烧结技术制备的涂层更具有优越的结构和性能,但目前采用SPS制备C/C复合材料涂层的研究还很少见报道。

本研究采用放电等离子体烧结技术,进行C/C复合材料表面SiC涂层的制备。SPS具有特殊的烧结机理,有望制得无裂纹,与基体结合紧密,烧结温度低的SiC涂层。

## 2. 实验过程

C/C 复合材料试样为湖南省江南石墨制品有限公司产品, 密度  $1.75 \text{ g/cm}^3$ , 尺寸为  $\varphi 20 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。C/C 复合材料基体先用 400#砂纸, 再用 600#砂纸打磨, 之后用无水酒精进行超声波清洗。

涂层组成材料 Si 粉和石墨粉, 考虑到 Si 的高温挥发性, Si/C 摩尔比取 1.11, 另还加入了 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结助剂, 所有样品粒度均为 300 目, 均为中国试剂网产品。将涂层材料在烘箱中  $150^\circ\text{C}$  温度条件下保温 1 h, 然后入球磨机球磨 24 h、过筛、装模, 装模如图 1 所示。然后放入 SPS-3.20MK-IV 型放电等离子体烧结机上进行烧结, 烧结温度  $1100^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ , 保温时间 1 min, 压力为 30 MPa, 真空度小于  $6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

将涂覆后的 C/C 复合材料分别进行 XRD 物相鉴定和 SEM 表面和断面形貌分析, 另外, 为表征涂层的抗氧化效果, 最后将涂覆的 C/C 复合材料在  $1400^\circ\text{C}$  空气气氛下的高温炉中进行了抗氧化性能实验。

## 3. 实验结果及讨论

在 SPS 烧结过程中发现: 当烧结温度为  $1100^\circ\text{C}$  时, SiC 涂层与 C/C 复合材料基体不结合, 处于分离状态, 说明 SiC 涂层与基体没有产生化学键结合; 烧结温度高于  $1400^\circ\text{C}$  时, 由于 Si 粉气化挥发, 在冷却的过程中会在模具隙缝中凝固, 导致无法脱模, 因此, 本研究的烧结温度范围确定为  $1100^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 。

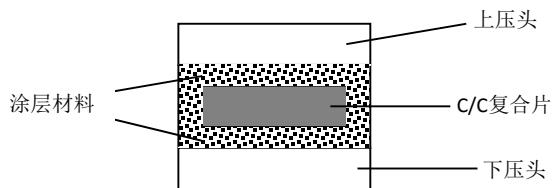
图 2 为不同烧结温度下制得的 SiC 涂层的表面形貌和 XRD 图谱。由图 2(a) 可知, 烧结温度为  $1100^\circ\text{C}$  时, 涂层组成为 Si 和 C, 没有 SiC 生成, 意味着在此烧结温度下 Si 与 C 不能发生反应, 故涂层与基体也不会产生任何化学键合作用, 因此, 涂层与基体的几乎没有结合强度; 由图 2(b) 可见, 烧结温度  $1200^\circ\text{C}$  时, 涂层主要由  $\beta$ -SiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 说明 Si 与 C 已发生化学反应并完全生成了 SiC, 但此时的 SiC 晶粒尺寸不均匀, 在  $5 \mu\text{m}$  以下; 烧结温度升高至  $1300^\circ\text{C}$ , 涂层组分仍然是  $\beta$ -SiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 但由于 Si 与 C 之间的反应充分进行, 生成的 SiC 晶粒大小均齐, 颗粒进一步长大到  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  左右, 镀层内的 SiC 晶粒堆积紧密, 且没有裂纹出现, 是理想的致密 SiC 涂层; 当烧结温度继续升高至  $1400^\circ\text{C}$  时, 由于 Si 粉气化挥发, 在冷却的过程中在镀层表面凝固下来, 因此, 镀层组分除了  $\beta$ -SiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 还有 Si 和 C 出现。综上分析可知,  $1300^\circ\text{C}$  是理想的烧结温度, 在该温度下可以制得致密的、表面无裂纹的 SiC 涂层。

图 3 为  $1300^\circ\text{C}$  制备的 SiC 涂层与 C/C 复合材料基体界面的线成分分析, 由图可见, 涂层与 C/C 复合材料基体之间存在宽约  $5 \mu\text{m}$  左右的过渡区域, 在该过渡区域内的主要元素是 C 和 Si, 从涂层至基体, 基体的成分 C 逐渐增多, 涂层的主要成分 Si 逐渐减少, 并且向 C/C 复合材料基体产生了扩散, 说明 SiC 涂层与 C/C 复合材料基体界面结合为化学冶金结合, 而不是简单的机械结合, 故生成的 SiC 膜层与基体结合紧密。

为研究镀覆基体的抗氧化性能, 将  $1300^\circ\text{C}$  制备的镀覆 SiC 的 C/C 复合材料放入高温炉中于  $1400^\circ\text{C}$  的大气气氛条件下进行抗氧化性能实验, 结果见图 4。由图可见, 未镀覆 C/C 复合材料在高温大气气氛下发生了严重氧化, 质量百分数急剧下降; 通过 SPS 技术, 镀覆一层 SiC 后, 基体的抗氧化性能得到大幅度的提高, 在  $1400^\circ\text{C}$  氧化 180 min 后的质量损失为 10% 左右, 氧化 300 min 后的质量损失为 25% 左右。

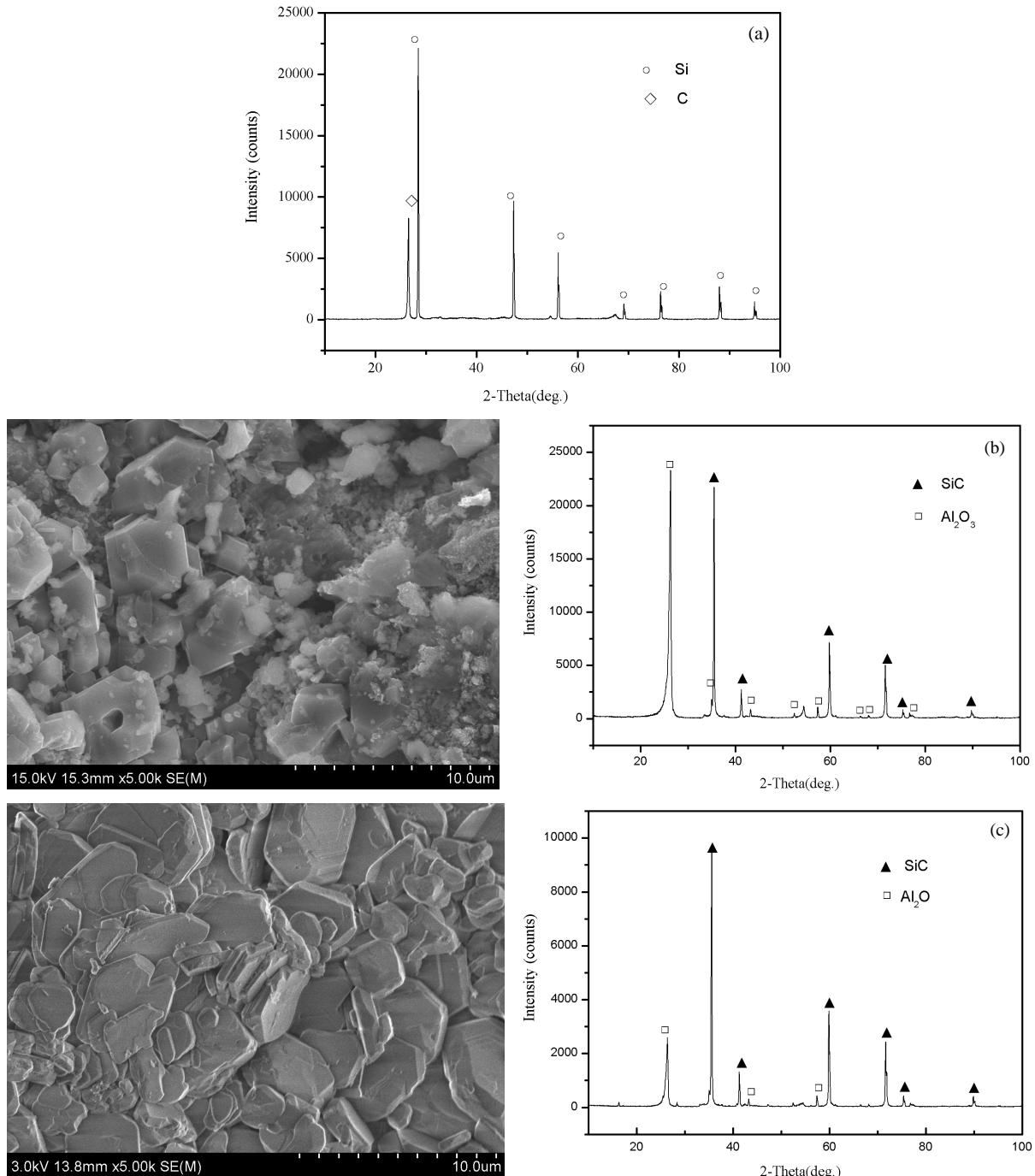
## 4. 结论

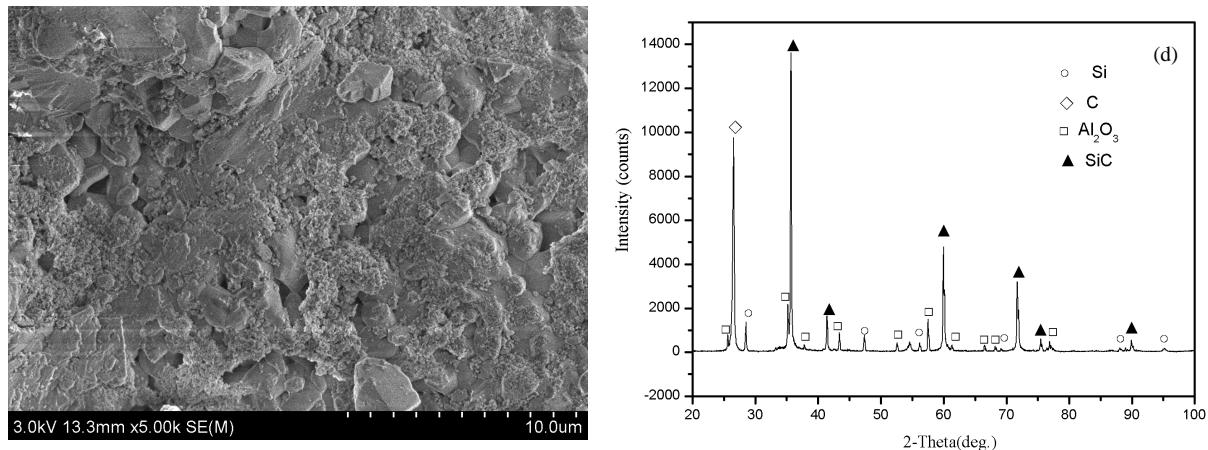
- 1) 利用放电等离子体烧结技术, 在  $1200^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$  范围内均可制得主要成分为  $\beta$ -SiC 的涂层。
- 2) 在  $1300^\circ\text{C}$  保温烧结 1 min, 能得到无裂纹, 晶粒大小均齐、与基体结合紧密的  $\beta$ -SiC 涂层。
- 3) 镀覆 SiC 涂层的 C/C 复合材料的抗氧化性能得到大幅度的提高。



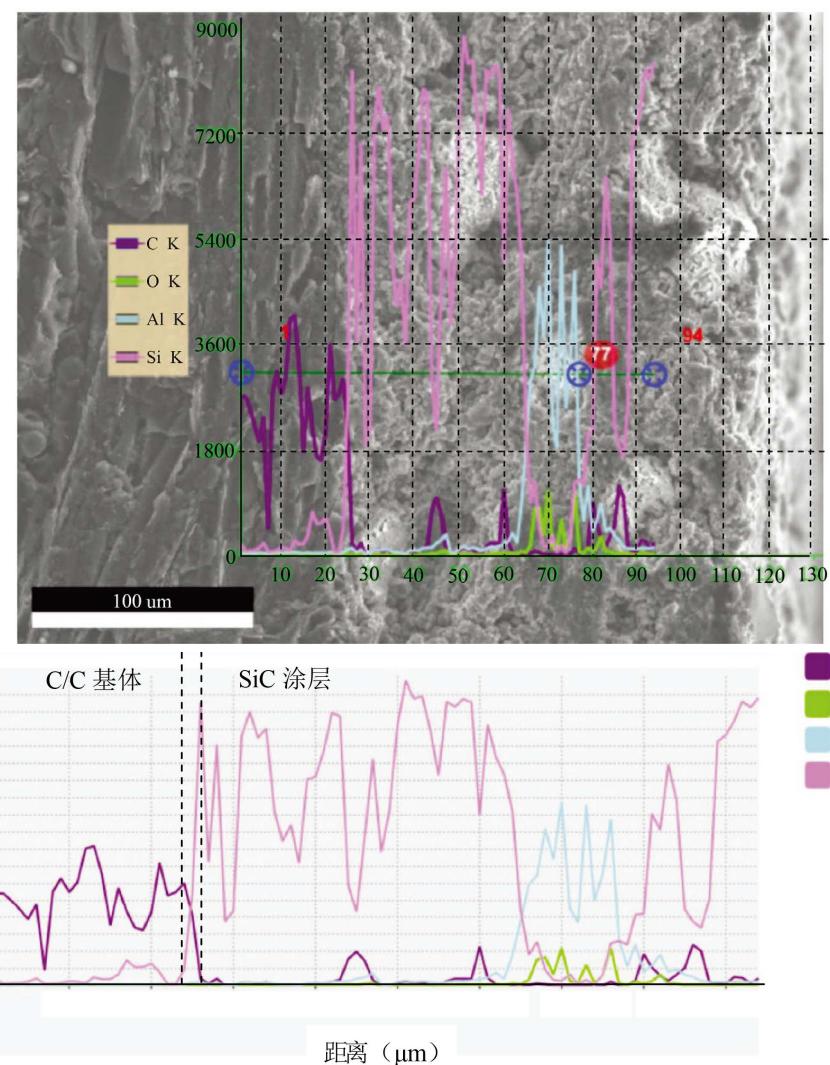
**Figure 1.** Schematic diagram of SPS for SiC coated C/C composites

**图 1. C/C 复合材料 Si 涂层的 SPS 烧结示意图**

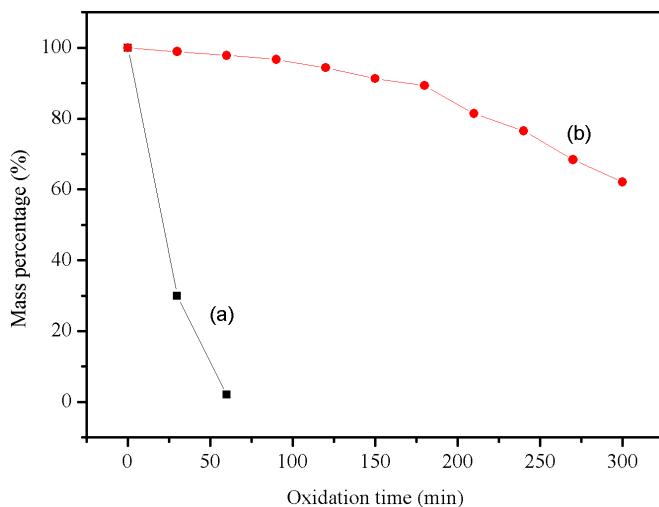




**Figure 2.** SEM images and XRD patterns of SiC bonding layer prepared at: (a) 1100°C; (b) 1200°C; (c) 1300°C; (d) 1400°C  
**图 2.** 不同烧结温度下的 SiC 涂层表面扫描图片和 XRD 图谱: (a) 1100°C; (b) 1200°C; (c) 1300°C; (d) 1400°C



**Figure 3.** Linear scanning analysis of the interface of SiC coated C/C composite  
**图 3.** SiC 涂层与 C/C 复合材料基体界面线扫描分析



**Figure 4.** Oxidation curves of C/C composite at 1400°C in air: (a) uncoated; (b) SiC coated

图4. 1400°C空气气氛下C/C复合材料的氧化曲线:(a) 未镀基体; (b) 镀覆基体

## 基金项目

中国科学院特种无机涂层重点实验室开放课题资助项目(KLICM-2014-06)。

河北省教育厅高等学校科技计划重点项目(ZD2017073)。

## 参考文献 (References)

- [1] 李贺军, 薛晖, 付前刚, 等. C/C 复合材料高温抗氧化涂层的研究现状与展望[J]. 无机材料学报, 2010, 25(4): 337-342.
- [2] He, Q., Li, H., Lu, J. and Li, W. (2017) Oxidation Behavior of Co-Deposited ZrC Modified C/C Composites Prepared by Chemical Liquid-Vapor Infiltration Process. *Vacuum*, **142**, 154-163. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.05.019>
- [3] Yao, X., Li, H., Zhang, Y., et al. (2014) Oxidation and Mechanical Properties of SiC/SiC-MoSi<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> Coating for Carbon/Carbon Composites. *Journal of Materials Science and Technology*, **30**, 123-127. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.09.006>
- [4] Huo, C., Guo L., Feng, L., et al. (2017) Improving the Oxidation Resistance under Thermal Shock Condition of SiC-Coated C/C Composites with Refined SiC Grain Size Using Ferrocene. *Volume*, **316**, 39-47. <https://doi.org/10.1016/j.surfc.2017.03.019>
- [5] Fu, Q., Xue, H., Wu, H., et al. (2010) A Hot-Pressing Reaction Technique for SiC Coating of Carbon/Carbon Composites. *Ceramics International*, **36**, 1463-1466. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.01.002>
- [6] Liu, J., Cao, L., Huang, J., et al. (2012) A ZrSiO<sub>4</sub>/SiC Oxidation Protective Coating for Carbon/Carbon Composites. *Surface and Coatings Technology*, **206**, 3270-3274. <https://doi.org/10.1016/j.surfc.2012.01.030>
- [7] Zhang, Y., Li, H., Li, K., et al. (2012) C/SiC/Si-Mo-Cr Multilayer Coating for Carbon/Carbon Composites for Oxidation Protection. *New Carbon Materials*, **27**, 105-110. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60006-7](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60006-7)
- [8] Zhuang, L. and Fu, Q. (2017) Bonding Strength, Thermal Shock and Oxidation Resistance of Interlocking (Zr,Hf)C-SiC/SiC Double-Layer Coating for C/C Composites. *Surface and Coatings Technology*, **315**, 436-442. <https://doi.org/10.1016/j.surfc.2017.02.072>
- [9] Zeng, Y., Xiong, X., Guo, S., et al. (2013) SiC/SiC-YAG-YSZ Oxidation Protective Coatings for Carbon/Carbon Composites. *Corrosion Science*, **70**, 68-73. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.013>
- [10] Fu, Q., Zou, X., Chu, Y., et al. (2012) A Multilayer MoSi<sub>2</sub>-SiC-B Coating to Protect SiC-Coated Carbon/Carbon Composites against Oxidation. *Vacuum*, **86**, 1960-1963. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.04.045>
- [11] 杨逸俊, 李小强, 郭亮, 等. 放电等离子烧结(PS)技术与新材料研究[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 94-97.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)