

# 温度对 B<sub>4</sub>C 涂层氧化防护性能和防护机制的影响

胡凯飞<sup>1</sup>, 王佩佩<sup>1\*</sup>, 孙万昌<sup>1</sup>, 侯兆琪<sup>1</sup>, 易大伟<sup>1</sup>, 罗欢<sup>1</sup>, 任宣儒<sup>2</sup>

(1. 西安科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710054;

2. 河南省科学院 碳基复合材料研究院, 郑州 450046)

**摘要:** **目的** 研究温度对 B<sub>4</sub>C 涂层氧化防护性能和防护机制的影响, 得出 B<sub>4</sub>C 涂层最佳氧化防护温度范围, 以及 B<sub>4</sub>C 涂层在不同温度的氧化防护机制演变。**方法** 以石墨为基体, 采用放电等离子烧结法在石墨表面制备 B<sub>4</sub>C 涂层, 通过不同恒温氧化试验 (800、1 000、1 200、1 400 °C) 和室温至 1400 °C 宽温域动态氧化试验来测试其氧化防护性能, 并通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 对 B<sub>4</sub>C 涂层石墨试样氧化前后的物相组成、微观形貌、氧扩散等进行分析。**结果** B<sub>4</sub>C 涂层氧化后可生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃膜, 在 800、1 000、1 200、1 400 °C 恒温氧化的防护效率分别为 98.43%、98.61%、94.4% 和 92.8%, 在室温至 1 400 °C 宽温域动态氧化的防护效率为 93.1%。B<sub>4</sub>C 涂层在 800 °C 以下主要依赖结构阻氧, 800 至 900 °C 由结构阻氧向惰化阻氧转变, 900 °C 以上主要依赖惰化阻氧。1 100 °C 以上, 随温度升高 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃膜的挥发加剧, B<sub>4</sub>C 涂层惰化阻氧能力减弱。**结论** B<sub>4</sub>C 涂层的氧化防护效率随温度上升先增大后减小, 结构阻氧机制逐渐降低, 惰化阻氧机制先升高后降低。B<sub>4</sub>C 涂层在 800 至 1 100 °C 具有良好的氧化防护性能。

**关键词:** 涂层; 石墨; 碳化硼 (B<sub>4</sub>C); 玻璃膜; 氧化防护; 阻氧机制

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)04-0089-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.04.008

## Effect of Temperature on Oxidation Protection Performance and Mechanism of B<sub>4</sub>C Coating

HU Kaifei<sup>1</sup>, WANG Peipei<sup>1\*</sup>, SUN Wanchang<sup>1</sup>, HOU Zhaoqi<sup>1</sup>, YI Dawei<sup>1</sup>, LUO Huan<sup>1</sup>, REN Xuanru<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China;

2. Carbon Matrix Composites Research Institute, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China)

**ABSTRACT:** The oxidation of B<sub>4</sub>C coatings can generate a B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass film, which is a good oxidation protection material for carbon materials. The effect of temperature on the oxidation protection performance and mechanism of B<sub>4</sub>C coatings was studied, and the optimal oxidation protection temperature range of B<sub>4</sub>C coatings and the evolution of oxidation protection mechanism of B<sub>4</sub>C coatings at different temperature were obtained.

In this paper, a B<sub>4</sub>C coating was prepared on a graphite surface by spark plasma sintering (SPS), and its oxidation behavior

收稿日期: 2022-12-21; 修订日期: 2023-03-18

Received: 2022-12-21; Revised: 2023-03-18

基金项目: 国家自然科学基金 (52272055, 51972338, 52261135546); 陕西省自然科学基金 (2023-JC-QN-0563, 2022JQ-355); 陕西省教育厅自然科学专项 (22JK0458); 西安科技大学优秀青年科技基金

**Fund:** The National Natural Science Foundation of China (52272055, 51972338, 52261135546); The Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2023-JC-QN-0563, 2022JQ-355); The Natural Science Special Project of Shaanxi Provincial Education Department (22JK0458); The Excellent Youth Science and Technology Fund Project of Xi'an University of Science and Technology

引文格式: 胡凯飞, 王佩佩, 孙万昌, 等. 温度对 B<sub>4</sub>C 涂层氧化防护性能和防护机制的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(4): 89-97.

HU Kaifei, WANG Peipei, SUN Wanchang, et al. Effect of Temperature on Oxidation Protection Performance and Mechanism of B<sub>4</sub>C Coating[J]. Surface Technology, 2024, 53(4): 89-97.

\*通信作者 (Corresponding author)

and oxidation protection mechanism were investigated by isothermal oxidation at different temperature (800, 1 000, 1 200, 1 400 °C) and dynamic oxidation in a wide temperature range from room temperature to 1 400 °C. The phase composition, micro-morphology and oxygen diffusion of B<sub>4</sub>C coated graphite samples before and after oxidation were analyzed with an X-ray diffraction (XRD), a scanning electron microscopy (SEM) and an energy dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that the B<sub>4</sub>C coating was oxidized at 800, 1 000, 1 200 and 1 400 °C for 100 min, the oxidation protection efficiency was 98.43%, 98.61%, 94.4% and 92.8%, respectively. When the B<sub>4</sub>C coating was oxidized at 800 °C, the rate of coating oxidation and glass film formation were slow, so oxygen diffused to the interior of the coating and the substrate, resulting in rapid reduction of oxidation protection efficiency at the initial stage of oxidation; when continuous B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass was formed, the pores in the coating were reduced, and the protective efficiency of the coating rebounded; after oxidation for 60 min, the oxidation protection efficiency was basically stable. The B<sub>4</sub>C coating had better protection effect at the initial stage of oxidation at 1 000 °C than other temperature; with the duration of oxidation, its protection efficiency slowly decreased, and the oxidation protection efficiency was basically stable after oxidation for 60 min. The protection efficiency only decreased by 1.39% after oxidation for 100 min at 1 000 °C. When B<sub>4</sub>C coated graphite samples were oxidized at 1 200 and 1 400 °C, the oxidation protection efficiency of the B<sub>4</sub>C coating decreased rapidly with oxidation time; after oxidation for 100 min, the protection efficiency was 94.4% and 92.8%, respectively. The B<sub>4</sub>C coating had the best film-formation effect and the highest protection efficiency at 1 000 °C. The B<sub>4</sub>C coated graphite sample was oxidized from room temperature to 1 400 °C, and the mass first remained stable (<700 °C), then increased rapidly (700-900 °C), and finally increased slowly (>900 °C). The protection efficiency of the B<sub>4</sub>C coating remained stable below 600 °C, decreased slowly at 600-700 °C, decreased rapidly at 700-800 °C, rebounded rapidly at 800-900 °C, remained basically stable at 900-1 100 °C, and weakened slowly above 1 100 °C.

Combined with isothermal oxidation and wide temperature range oxidation, it can be concluded that the B<sub>4</sub>C coating has good oxidation protection effect in the temperature range of 800-1 100 °C. The oxidation protection mechanism of the B<sub>4</sub>C coating below 800 °C is mainly structural oxygen-blocking; the protection mechanism changes from structural oxygen-blocking to inert oxygen-blocking at 800-900 °C; and the protection mechanism is mainly inert oxygen-blocking above 900 °C. When the temperature exceeds 1 100 °C, the volatilization of glass film intensifies and the inert oxygen-blocking weakens.

**KEY WORDS:** coating; graphite; boron carbide (B<sub>4</sub>C); glass film; oxidation protection; oxygen-blocking mechanism

碳材料 (C/C 复合材料、石墨等) 由于具有高强度、低密度、低热膨胀系数、优异的抗热震性和高温环境下良好的化学稳定性等优异性能<sup>[1-4]</sup>, 被认为是理想的耐高温复合材料之一, 在航空航天、国防领域得到广泛应用<sup>[5-8]</sup>。然而, 碳材料的氧化敏感性使其在有氧环境温度超过 400 °C 就会发生氧化反应, 导致其力学性能大幅下降, 从而在高温有氧环境的应用方面受到极大限制<sup>[9-11]</sup>。因此, 开发稳定可靠的氧化防护涂层对充分利用碳材料的优异性能至关重要<sup>[12-16]</sup>。

碳化硼 (B<sub>4</sub>C) 陶瓷不仅具有低密度 (理论密度仅为 2.52 g/cm<sup>3</sup>)、高熔点、高硬度、低热膨胀系数和良好的化学稳定性等优异性能<sup>[17-20]</sup>, 还与碳材料具有良好的物理化学相容性<sup>[21]</sup>, 可与氧气反应生成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃膜不但可以有效防止氧气向内部进一步扩散, 还能修复材料中的裂纹、气孔等缺陷<sup>[22]</sup>。因此, 在碳材料表面制备 B<sub>4</sub>C 陶瓷涂层进行氧化防护是可行的。目前, 制备 B<sub>4</sub>C 陶瓷涂层的方法主要有等离子喷涂法<sup>[23]</sup>、化学气相沉积法和物理气相沉积法<sup>[24]</sup>等。然而, 大气等离子喷涂法制备碳化硼过程中, 会发生氧化脱碳, 产生杂质相<sup>[23]</sup>。并且 B<sub>4</sub>C 难以致密化烧结<sup>[25]</sup>, 无压烧结制备 B<sub>4</sub>C 需要较高的烧结温度, 高

的烧结温度将会促进晶粒长大, 导致其力学性能下降, 热压法则需较长的烧结时间<sup>[26]</sup>。放电等离子烧结法 (SPS) 通过脉冲电流产生内部热量, 结合压力作用, 可在更低的温度下实现快速致密化烧结<sup>[26-27]</sup>, 因此可选择放电等离子烧结法在碳材料表面制备 B<sub>4</sub>C 陶瓷涂层。尽管 B<sub>4</sub>C 氧化生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃膜可以进行氧化防护, 但温度对 B<sub>4</sub>C 涂层及其氧化膜氧化防护性能和防护机制的影响, 以及 B<sub>4</sub>C 涂层的氧化防护温度范围仍需进一步探索。

本文选择廉价的石墨作为碳材料基体, 通过放电等离子烧结法在石墨基体表面制备 B<sub>4</sub>C 涂层。将包覆 B<sub>4</sub>C 涂层的石墨试样分别在 800、1 000、1 200、1 400 °C 空气环境中进行氧化试验, 观察其在不同温度下的微观形貌, 并进行氧化行为分析。随后, 进行室温至 1 400 °C 的动态宽温域氧化试验, 进一步研究其氧化防护温度范围。

## 1 试验

### 1.1 B<sub>4</sub>C 涂层制备

密度为 1.8 g/cm<sup>3</sup> 的石墨块作为碳材料基体, 被

切割为直径 12 mm, 厚 2.5 mm 的圆柱片。在制备 B<sub>4</sub>C 涂层之前, 先对切割好的石墨基体进行抛光, 然后用乙醇进行超声波清洗, 清洗好之后在温度设置为 80 ℃ 的干燥箱中干燥 5 h 备用。采用纯度为 99.9%、粒度为 800 目的 B<sub>4</sub>C 粉体为原料, 首先将所需粉体进行称量, 然后用高能球磨机研磨 3 h, 并在 80 ℃ 的干燥箱中干燥 12 h 备用。

采用放电等离子烧结法制备 B<sub>4</sub>C 涂层。首先, 在石墨模具周围放置一层石墨纸, 以便实验完成后脱模。然后, 将称量好的 B<sub>4</sub>C 粉体均匀平铺于石墨模具的底面, 随后放入抛光干燥好的石墨基体, 再放入称量好的 B<sub>4</sub>C 粉体将石墨基体完全覆盖。以 100 ℃/min 的加热速率将放电等离子烧结炉的温度从室温升高至 1 500 ℃, 保温 5 min, 并在 30 MPa 的外部压力下快速烧结。为了进一步研究 B<sub>4</sub>C 的氧化防护性能, 在相同的试验条件下采用相同质量的 B<sub>4</sub>C 粉体制备了不含石墨基体的纯陶瓷标准试样, 用于计算 B<sub>4</sub>C 涂层的氧化防护效率。烧结完成后, 去除试样周围的石墨纸, 得到 B<sub>4</sub>C 涂层试样和 B<sub>4</sub>C 纯陶瓷标样。

## 1.2 不同温度恒温氧化测试

首先, 称量 B<sub>4</sub>C 涂层试样的初始质量 ( $m_0$ ) 和纯陶瓷标样的初始质量 ( $M_0$ ), 将氧化炉以 5 ℃/min 的速率升温至恒温氧化试验所需的测试温度。然后, 将制备的 B<sub>4</sub>C 涂层试样和纯陶瓷标样在氧化炉中分别进行 800、1 000、1 200、1 400 ℃ 空气环境恒温氧化。在氧化过程中, 每隔 20 min 取出试样并称重 ( $m_t$ 、 $M_t$ ), 然后将其放回炉中继续氧化, 100 min 后结束氧化。根据记录的数据, 计算包覆 B<sub>4</sub>C 涂层的石墨试样在氧化过程中的质量变化百分比 ( $\Delta M$ ), 如式 (1), 并绘制试样的氧化曲线。B<sub>4</sub>C 涂层的氧化防护效率根据式 (2) 进行计算。

$$\Delta M = (m_t - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \{m_c - [(m_{p,t} - m_{p,0}) - (m_{s,t} - m_{s,0})]\} / m_c \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\eta$  为氧化防护效率;  $m_c$  为氧化前每单位体积石墨基体的质量;  $m_{p,t}$  为氧化  $t$  时间每单位体积纯陶瓷标样的质量;  $m_{p,0}$  为氧化前每单位体积纯陶瓷标样的质量;  $m_{s,t}$  为氧化  $t$  时间每单位体积涂层试样的质量;  $m_{s,0}$  为在氧化前每单位体积涂层试样的质量。

## 1.3 动态宽温域氧化测试

将包覆 B<sub>4</sub>C 涂层的石墨试样和纯陶瓷标样放入冷却至室温的氧化炉中, 然后随炉升温, 在室温至 1 400 ℃ 的宽温域范围内, 以 3 ℃/min 的升温速率进行氧化实验。氧化炉每升高 100 ℃, 取出试样, 称重并放回, 直到氧化炉升温至 1 400 ℃, 取出样品, 称重, 并关闭氧化炉。根据记录的数据, 分别依照式 (1) 和式 (2) 计算并绘制 B<sub>4</sub>C 涂层试样的质量变化百分比曲线和 B<sub>4</sub>C 涂层的氧化防护效率曲线。

## 1.4 表征

通过 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical, Xpert Pro) 分析 B<sub>4</sub>C 涂层氧化前后的物相组成。采用扫描电子显微镜 (SEM, TESCAN VEGA 3 LMU) 表征涂层表面、横截面形貌和界面结合状态。采用 SEM 自带的能谱分析仪 (EDS, Oxford INCA) 分析 B<sub>4</sub>C 涂层氧化后的氧元素分布局部相组成。通过对 B<sub>4</sub>C 涂层的微观形貌结构进行表征, 分析温度对涂层形貌、防护效果、防护机制的影响, 得出 B<sub>4</sub>C 的最佳氧化防护温度范围。

## 2 结果及分析

### 2.1 B<sub>4</sub>C 涂层氧化前的微观形貌

图 1a 为氧化前 B<sub>4</sub>C 涂层的 XRD 图谱。可以发现, 制备的涂层基本不含杂质, B<sub>4</sub>C 衍射峰尖锐并且强度较高, 表明制备的 B<sub>4</sub>C 涂层具有优异的结晶性。图 1b 是氧化前 B<sub>4</sub>C 涂层的横截面 SEM 照片, B<sub>4</sub>C 涂层厚度均匀, 约为 600 μm, 无明显裂纹。氧化前 B<sub>4</sub>C 涂层的表面 SEM 照片如图 1c 所示, 可以发现, B<sub>4</sub>C 陶瓷颗粒之间存在一些孔隙。从表面放大图 1d 可以发现, B<sub>4</sub>C 颗粒呈现菱方骨架结构。

### 2.2 B<sub>4</sub>C 涂层不同温度恒温氧化防护行为

B<sub>4</sub>C 涂层在 800、1 000、1 200、1 400 ℃ 氧化后的 XRD 图谱如图 2 所示。不同温度下 B<sub>4</sub>C 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 XRD 图谱中的衍射峰一一对应, 表明 B<sub>4</sub>C 涂层在 800、1 000、1 200、1 400 ℃ 下的氧化产物相同, 均为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 且 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰随温度升高先强后弱。在 800 ℃ 时, B<sub>4</sub>C 的衍射峰相对较强, 而 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰则相对较弱, 表明 B<sub>4</sub>C 涂层在该温度下的氧化程度相对较弱, 产生少量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在 1 000 ℃ 和 1 200 ℃ 时, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰逐渐增强, 表明 B<sub>4</sub>C 涂层在这些温度下的氧化程度增强, 产生大量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在 1 400 ℃ 时, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰强度又变弱。由理论分析可知, B<sub>4</sub>C 涂层的氧化程度会随着温度的升高而逐渐加剧。这种矛盾的原因可能是 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔点较低, 1 400 ℃ 时生成的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分挥发, 导致衍射峰强度变弱。

图 3 为 B<sub>4</sub>C 涂层试样在 800、1 000、1 200、1 400 ℃ 氧化的质量变化曲线。当涂层试样在 800 和 1 000 ℃ 氧化时, 其质量呈现先快速增加后缓慢增加的趋势。涂层试样在 1 000 ℃ 时比 800 ℃ 时质量增加更多, 涂层组元的氧化程度更高。涂层试样在 1 200 ℃ 氧化时与在 800 ℃ 和 1 000 ℃ 氧化时表现出相似的趋势, 但其氧化过程中质量增加低于 800 ℃ 和 1 000 ℃, 这是由于涂层氧化产生的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 随着氧化温度的升高而挥发加剧<sup>[28]</sup>。与 800、1 000、1 200 ℃ 不同, 涂层试样在 1 400 ℃ 氧化过程中呈现质量先增加、后减少的趋

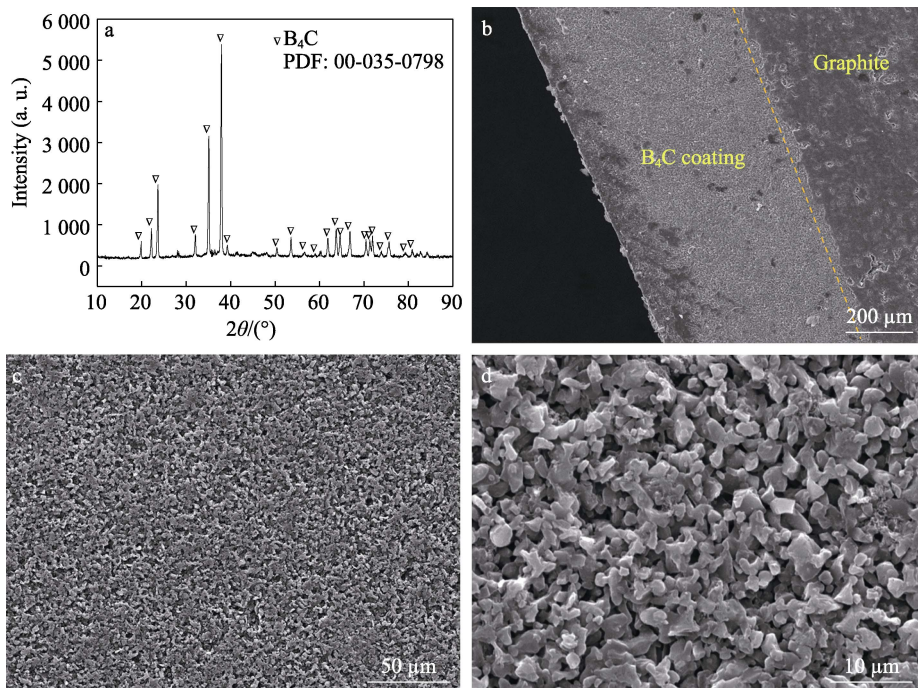


图1 B<sub>4</sub>C涂层氧化前的XRD图谱(a),截面(b)和表面(c)SEM照片;(c)的放大照片(d)

Fig.1 XRD pattern (a), cross section (b) and surface (c) SEM images of B<sub>4</sub>C coating before oxidation; magnification of (c) (d)

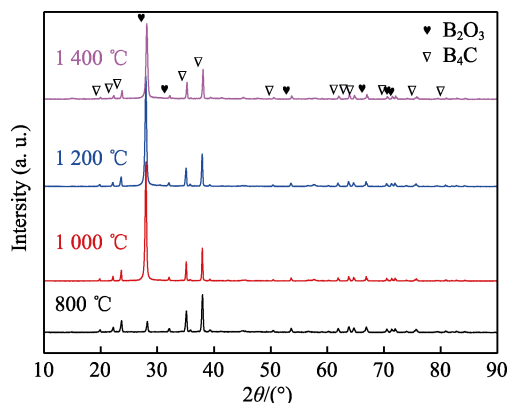


图2 B<sub>4</sub>C涂层在800、1000、1200、1400 °C氧化后的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of B<sub>4</sub>C coating after oxidation at 800, 1000, 1200 and 1400 °C

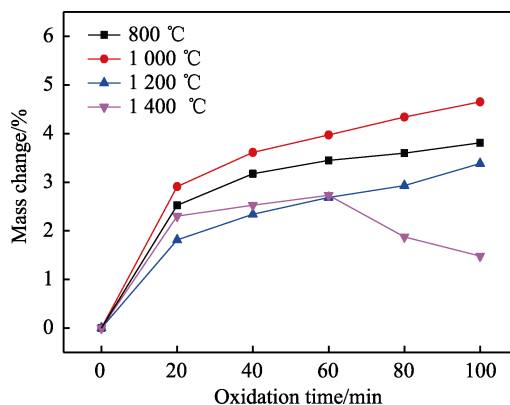


图3 涂层试样在800、1000、1200、1400 °C氧化的质量变化

Fig.3 Mass change of coated samples after oxidation at 800, 1000, 1200 and 1400 °C

势。氧化温度1400 °C在4个温度中最高,因此B<sub>4</sub>C在1400 °C时氧化最剧烈,但涂层试样在1400 °C增重最低。涂层试样在1400 °C氧化60 min后质量逐渐下降,表明此时涂层的氧化损伤逐渐增大,对石墨基体的氧化防护作用逐渐减弱。

B<sub>4</sub>C涂层在不同温度氧化后的表面SEM照片如图4所示。由图4a1可知,与氧化前的涂层试样相比,在800 °C下氧化后的涂层试样表面产生了一部分连续相,从放大图4a2可发现,涂层表面仍然存在孔隙。涂层在1000 °C氧化后的表面形貌如图4b1所示,涂层表面形成了完整且光滑的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>玻璃膜,局部放大后可观察到一些白色的微小珠状颗粒均匀弥散在玻

璃膜当中,见图4b2。观察图4c1、c2可以发现,B<sub>4</sub>C涂层在1200 °C氧化后也形成了一层完整且光滑的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>玻璃膜,但也可发现少量直径约为15  $\mu$ m的白色鼓出颗粒堆积在玻璃膜表面,表明玻璃膜在该温度下开始损坏,部分以气态形式挥发。从图4d1、d2可以发现,涂层试样在1400 °C氧化后,玻璃膜表面出现大量白色鼓出颗粒,经EDS分析确认白色颗粒为B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒(图4d3),玻璃膜表面出现大量白色B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>鼓出颗粒,说明B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>逐渐不能作为玻璃膜进行稳定的氧化防护,而是不停地从玻璃膜中流失,从而说明在该温度下涂层及玻璃膜组元损失更高并且挥发更严重。涂层表面出现许多裂纹,这是涂层试样在



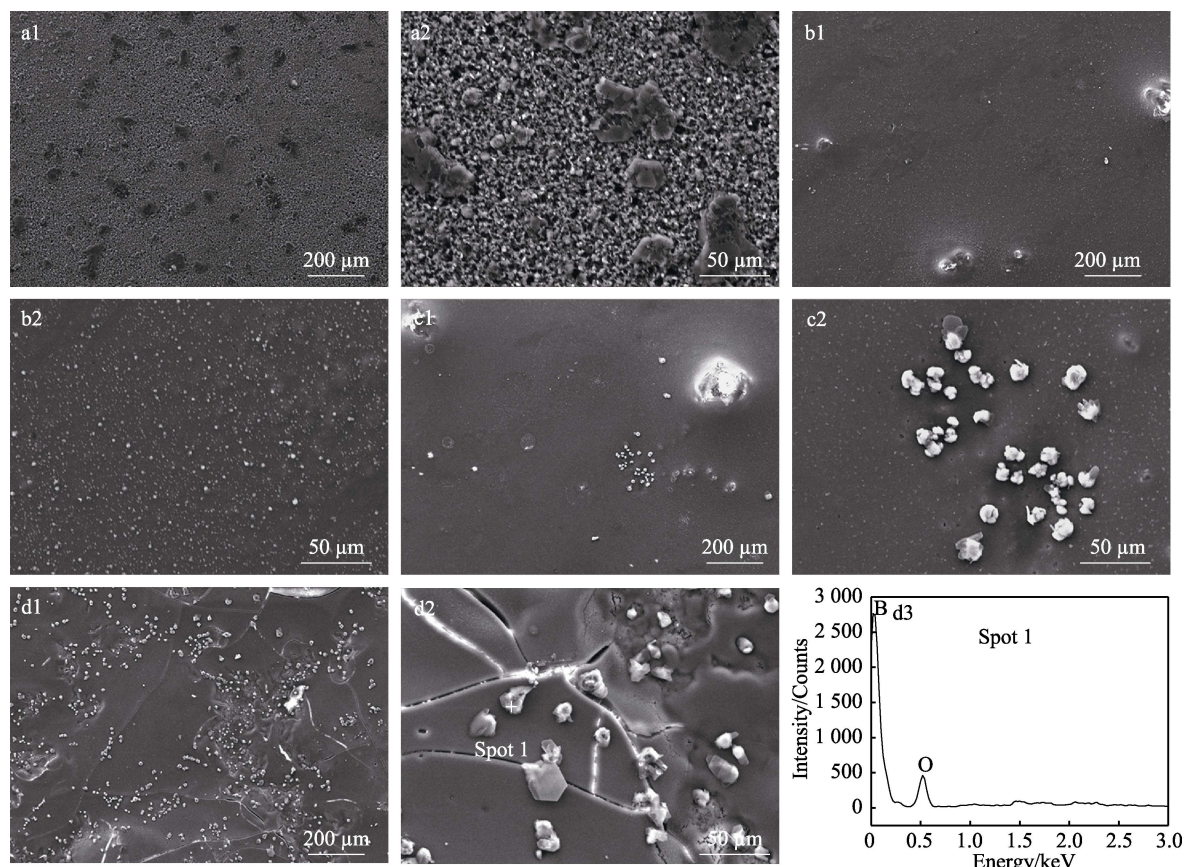


图 4  $B_4C$  涂层在 800 °C (a1)、1 000 °C (b1)、1 200 °C (c1)、1 400 °C (d1) 氧化后的表面 SEM 照片;  
(c2)、(d2)、(c1)、(d1) 的局部放大图分别为 (a2)、(b2)、(a1)、(b1); 点 1 的 EDS (d3)

Fig.4 Surface SEM micrographs of  $B_4C$  coating after oxidation at 800 °C (a1), 1 000 °C (b1), 1 200 °C (c1), 1 400 °C (d1);  
magnification of (c2) (a2), (d2) (b2), (c1) (a1), (d1) (b1); EDS of spot 1 (d3)

1 400 °C 氧化 60 min 后质量损失的原因之一。裂纹的出现会导致涂层氧化的加剧, 不仅涂层表面  $B_4C$  被氧化, 氧气通过裂纹扩散到涂层内部, 内部  $B_4C$  也被氧化, 氧化生成的  $B_2O_3$  逐渐挥发, 导致涂层试样质量损失。结果表明,  $B_4C$  涂层在 1 000 °C 的氧化防护效果最好。

图 5 为  $B_4C$  涂层在 800、1 000、1 200、1 400 °C 的氧化防护效率曲线。 $B_4C$  涂层在 800 °C 和 1 000 °C 氧化防护效率较高; 氧化 100 min 后, 防护效率分别为 98.43% 和 98.61%。当  $B_4C$  涂层在 800 °C 氧化时, 涂层氧化和玻璃膜形成的速度较慢, 因而氧气扩散到涂层内部和基体, 导致氧化初期的防护效率迅速降低 (I); 当逐渐形成连续的  $B_2O_3$  玻璃时, 涂层中的孔隙减少, 涂层的防护效率回升 (II); 氧化 60 min 后, 防护效率基本稳定 (III)。  $B_4C$  涂层在 1 000 °C 氧化初期的防护效果优于其他温度 (I); 随着氧化时间的延长, 其氧化防护效率缓慢下降 (II), 氧化 60 min 后防护效率基本稳定 (III); 在 1 000 °C 氧化 100 min, 防护效率仅下降 1.39%。当  $B_4C$  涂层试样在 1 200、1 400 °C 氧化时,  $B_4C$  涂层的氧化防护效率随氧化时间的延长而迅速下降; 氧化 100 min 后, 防护效率分别为 94.4% 和 92.8%。该结果与涂层在不同温度的氧

化形貌一致。 $B_4C$  涂层在 800~1 000 °C 具有良好的氧化防护性能。

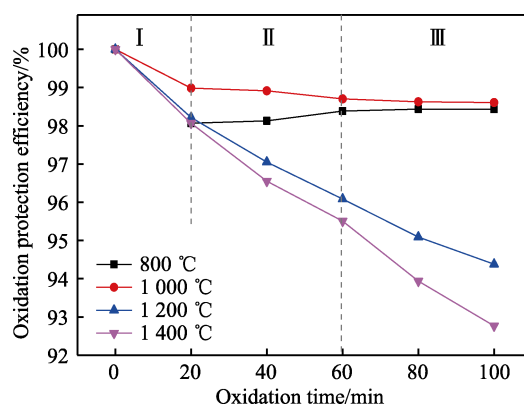


图 5  $B_4C$  涂层在 800、1 000、1 200、1 400 °C 氧化过程中的氧化防护效率

Fig.5 Oxidation protection efficiency of  $B_4C$  coating during oxidation at 800, 1 000, 1 200 and 1 400 °C

## 2.3 $B_4C$ 涂层在动态宽温域的氧化防护行为

为了进一步测试  $B_4C$  涂层在动态温度变化环境中的氧化防护效果, 在室温至 1 400 °C 宽温域范围内进行了动态氧化试验。图 6 是  $B_4C$  涂层试样从室温至

1 400 °C 氧化后的 XRD 图谱。氧化后, 涂层表面的物相为  $B_2O_3$  和部分未氧化  $B_4C$ 。其衍射峰与在 1 000、1 200、1 400 °C 恒温氧化的衍射峰相似。

$B_4C$  涂层试样从室温至 1 400 °C 氧化过程中累积的质量变化如图 7 所示。涂层试样的质量在室温至 700 °C 之间没有显著变化 (I), 因为  $B_4C$  涂层在 700 °C 以下的氧化非常轻微, 这很难引起显著的质量变化。当炉温升高到 700 °C 以上,  $B_4C$  涂层与氧气之间的反应加快, 试样质量迅速增加 (II)。试样质量增加速率在 900 °C 以上减慢 (III), 表明  $B_2O_3$  玻璃膜的形成阻止了氧气向涂层的扩散, 并减少了涂层内部  $B_4C$  与氧气之间的接触。每摩尔  $B_4C$  氧化生成  $B_2O_3$ , 质量增加为氧化前的 2.52 倍。最终,  $B_4C$  涂层试样经历室温至 1 400 °C 氧化后质量增加了 11.0%。

图 8a1 和图 8a2 分别为试样经历室温至 1 400 °C 氧化后的低倍和高倍表面 SEM 照片。氧化后涂层表面光滑, 存在少量缺陷, 可以发现一些白色凸起颗粒和少量微裂纹。对比宽温域氧化后的涂层表面形貌 (图 8a1) 和恒温氧化后的涂层表面形貌 (图 4a1、b1、c1、d1) 可以发现, 室温至 1 400 °C 氧化后的涂层形貌介于 1 200 和 1 400 °C 恒温氧化形貌之间, 这是因为涂层试样宽温域氧化时在 1 200 °C 以上温度氧化约 67 min, 但温度始终低于 1 400 °C, 达到 1 400 °C 停止氧化。相比于 1 400 °C 高温持续氧化, 宽温域氧化  $B_2O_3$  玻璃膜破坏程度较低。观察其截面 (图 8b1) 可以发现涂层内部几乎没有裂纹和孔隙, 涂层与石墨基体紧密结合。通过 EDS 观察  $B_4C$  涂层试样截面的氧分布 (图 8b2), 发现涂层表面及石墨与涂层的界面处出现了氧富集, 这是因为在 700 °C 以下低温阶段涂层仅依赖自身结构阻氧, 氧气通过涂层中的孔隙扩散到石墨基体, 随着氧化温度的升高, 涂层表面  $B_4C$  与空气中的氧反应生成  $B_2O_3$  玻璃膜, 阻碍氧气进一步向涂层内部扩散。总体来看, 氧向涂层内部及石墨基体的扩散较少, 表明  $B_4C$  涂层在室温至 1 400 °C 动态宽温域具有较好的氧化防护效果。

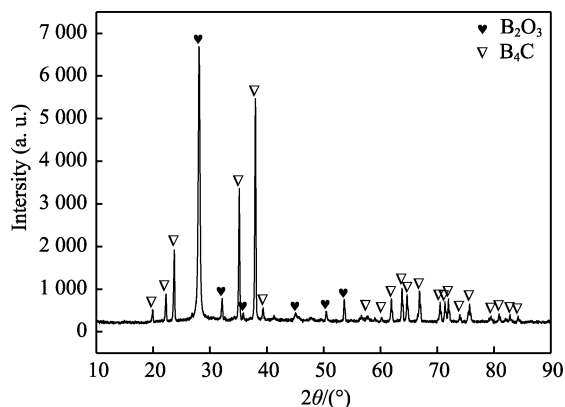


图 6  $B_4C$  涂层石墨试样在室温至 1 400 °C 氧化后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of  $B_4C$  coated graphite after oxidation from room temperature to 1 400 °C

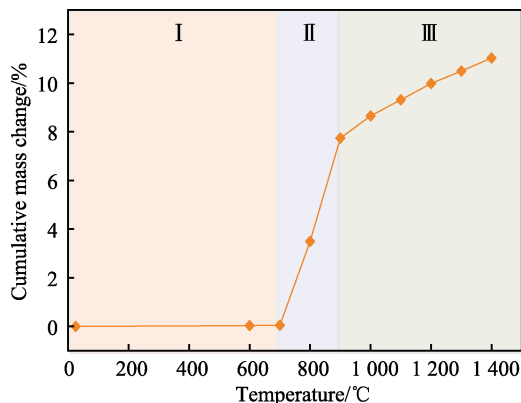


图 7  $B_4C$  涂层石墨试样在室温至 1 400 °C 氧化过程中累积的质量变化

Fig.7 Cumulative mass change of  $B_4C$  coated graphite during oxidation from room temperature to 1 400 °C

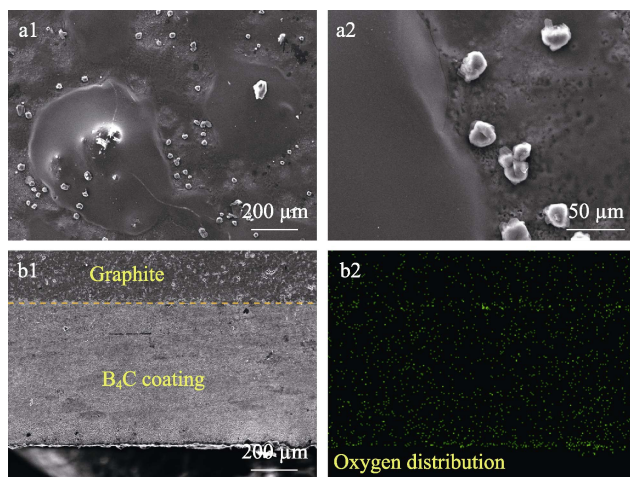


图 8  $B_4C$  涂层石墨试样在室温至 1 400 °C 氧化后的表面 (a1) 和截面 (b1) SEM 照片; (a1) 的局部放大图 (a2); 截面氧分布 (b2)

Fig.8 Surface (a1) and cross section (b1) SEM micrographs of  $B_4C$  coated graphite after oxidation from room temperature to 1 400 °C; magnification of (a1) (a2); cross-sectional oxygen distribution (b2)

$B_4C$  涂层在室温至 1 400 °C 的氧化防护效率曲线如图 9 所示。 $B_4C$  涂层的氧化防护效率在室温至 600 °C 保持不变 (阶段 I), 表明  $B_4C$  涂层在该温度范围内未被氧化。在这一低温 (<600 °C) 下, 氧的扩散速率很慢,  $B_4C$  涂层主要依赖自身结构来阻氧。当氧化温度为 600~700 °C (阶段 II) 时, 氧气扩散到试样内部, 涂层的氧化防护效率缓慢下降。当温度为 700~800 °C (阶段 III) 时, 氧的扩散速率和扩散深度进一步增加, 仅依赖涂层的自身物理结构难以抵抗氧气的入侵, 因而涂层的氧化防护效率迅速下降。

当温度升高至 800 °C 以上时, 具有自修复性能的  $B_2O_3$  玻璃膜开始形成。因此, 涂层的氧化防护效率在 800~900 °C 迅速回升 (阶段 IV)。随着氧化温度的升高和氧化时间的延长,  $B_4C$  涂层的氧化防护效率在



900~1 100 °C 保持稳定 (阶段 V)。然而, 当氧化温度超过 1 100 °C (阶段 VI), 玻璃层的挥发加剧,  $B_4C$  涂层中的缺陷增加, 涂层的氧化防护效率逐渐降低。最后, 涂层在室温至 1 400 °C 氧化后的防护效率为 93.1%。结合不同温度恒温 (图 5) 和动态宽温域 (图 9) 氧化防护效率曲线, 可以得出  $B_4C$  涂层在 800~1 100 °C 具有良好的氧化防护效果。

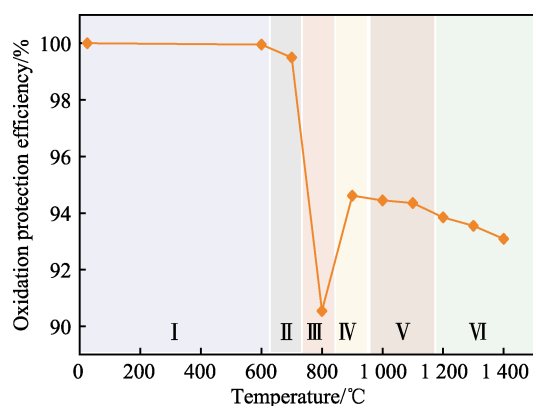


图 9  $B_4C$  涂层在室温至 1 400 °C 氧化过程中的氧化防护效率

Fig.9 Oxidation protection efficiency of  $B_4C$  coating during oxidation from room temperature to 1 400 °C

## 2.4 $B_4C$ 涂层在不同温度范围的氧化防护机制

图 10 为  $B_4C$  涂层不同温度氧化防护机制示意图。 $B_4C$  在 600 °C 以下 (图 10a) 不易氧化, 石墨在 400 °C 以下对氧气不敏感。氧气在 600 °C 以下时缓慢扩散至涂层, 涂层依赖自身物理结构阻氧,  $B_4C$  涂层形貌几

乎没有改变。当温度升至 600~700 °C (图 10b),  $B_4C$  晶粒的边缘光滑度增加, 并生成少量  $B_2O_3$ , 但整个  $B_4C$  涂层仍然呈现难以完全抵抗氧向内部扩散的骨架结构。在 700~800 °C (图 10c) 时, 氧的扩散速率进一步加快,  $B_4C$  颗粒的边缘光滑度进一步增加, 涂层中仅有少量连续相, 难以抵抗氧气的扩散, 涂层在该温度范围内的氧化防护效果较差。因此,  $B_4C$  涂层在 800 °C 以下的氧化防护机制主要为结构阻氧。

当氧化温度在 800~900 °C (图 10d) 时, 连续的  $B_2O_3$  玻璃逐渐形成, 并随着温度的升高进一步扩展。此时,  $B_4C$  涂层的氧化防护机制逐渐从结构阻氧向惰化阻氧转变,  $B_4C$  涂层的防护效果得到改善。 $B_4C$  氧化生成的  $B_2O_3$  玻璃膜在 900~1 100 °C (图 10e) 具有良好的均匀性、完整性和自修复性, 可以有效阻挡氧气的扩散, 在该温度范围内, 涂层的氧化防护机制主要为惰化阻氧。随着温度升高,  $B_2O_3$  微粒从玻璃膜表面鼓出, 当温度升高到 1 100 °C 以上 (图 10f) 时,  $B_2O_3$  鼓出颗粒越来越多, 裂纹逐渐增加。在挥发机制的影响下,  $B_2O_3$  玻璃膜的自修复性能减弱, 涂层惰化阻氧能力降低, 氧化防护效果逐渐弱化。Lavrenko 等<sup>[28]</sup>对  $B_4C$  在 600、700、800、900、1 000、1 100、1 200 °C 的氧化行为进行了分析, 发现致密的  $B_4C$  材料在 600 °C 以上开始氧化, 700 °C 明显氧化, 出现薄且零散的氧化玻璃, 800~900 °C 玻璃膜变厚且连续性增加, 1 000~1 200 °C 玻璃膜连续且出现珠状起泡。本研究中  $B_4C$  的氧化行为和机制与该研究基本吻合。 $B_4C$  涂层的氧化过程存在 3 种机制: 结构阻氧 (防护机制)、惰化阻氧 (防护机制) 和挥发 (失效机制)。随着温度的升高, 结构阻氧逐渐减弱, 惰化阻氧先增强后减弱, 挥发机制逐渐增强。

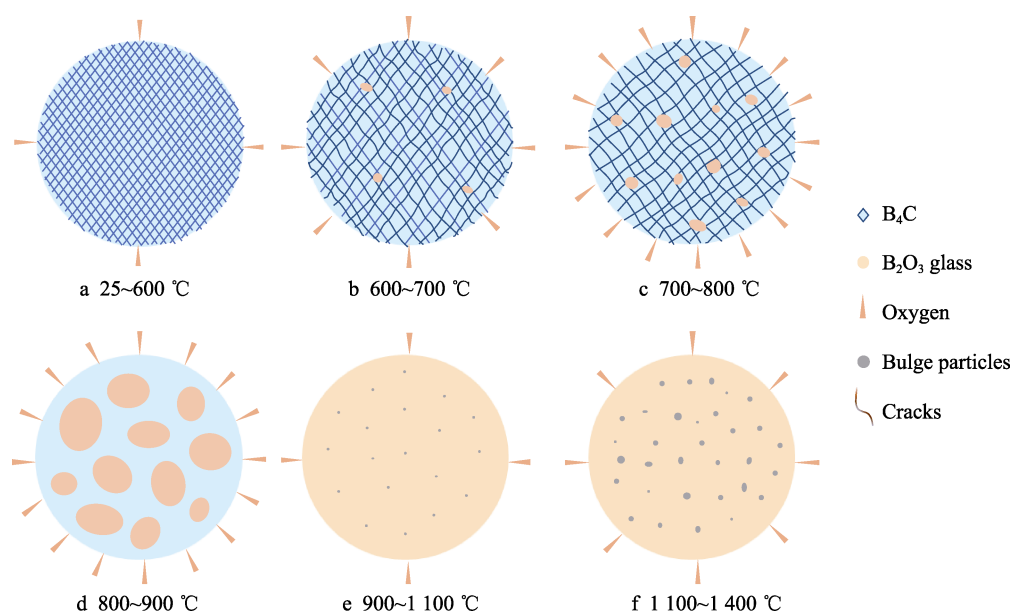


图 10  $B_4C$  涂层在不同温度的氧化防护机制示意图

Fig.10 Schematic diagram for oxidation protection mechanism of  $B_4C$  coating at different temperature

### 3 结论

1)  $B_4C$  涂层在 800、1 000、1 200、1 400  $^{\circ}C$  下氧化 100 min, 氧化防护效率分别为 98.43%、98.61%、94.4%和 92.8%。 $B_4C$  涂层在 1 000  $^{\circ}C$  时具有最佳的成膜效果和最高的氧化防护效率。

2)  $B_4C$  涂层试样从室温至 1 400  $^{\circ}C$  动态氧化, 初始阶段质量保持稳定 ( $<700^{\circ}C$ ), 然后迅速增加 ( $700\sim 900^{\circ}C$ ), 最后缓慢增加 ( $>900^{\circ}C$ )。 $B_4C$  涂层的防护效率在 600  $^{\circ}C$  以下保持稳定, 在 600~700  $^{\circ}C$  缓慢下降, 在 700~800  $^{\circ}C$  快速降低, 在 800~900  $^{\circ}C$  时迅速回升, 在 900~1 100  $^{\circ}C$  基本稳定, 在 1 100  $^{\circ}C$  以上缓慢减弱。

3)  $B_4C$  涂层在 800  $^{\circ}C$  以下的氧化防护机制主要是结构阻氧; 800~900  $^{\circ}C$  防护机制由结构阻氧向惰化阻氧转变; 900  $^{\circ}C$  以上防护机制主要为惰化阻氧; 当温度超过 1 100  $^{\circ}C$  时, 玻璃膜的挥发加剧, 惰性阻氧减弱。

4) 结合不同温度恒温氧化和动态宽温域氧化, 可以发现  $B_4C$  涂层在 800~1 100  $^{\circ}C$  温度范围内具有良好的氧化防护效果。

#### 参考文献:

- [1] CHEN Y X, WANG P P, REN X R, et al. Oxidation of  $TaB_2$ -SiC Coatings Prepared by Spark Plasma Sintering and Effect of Pre-Oxidation Treatments[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(13): 5238-5248.
- [2] DUAN L Y, LUO L, LIU L P, et al. Ablation of C/SiC-HfC Composite Prepared by Precursor Infiltration and Pyrolysis in Plasma Wind Tunnel[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2020, 9(3): 393-402.
- [3] DU B, HE C, QIAN J J, et al. Ablation Behaviors and Mechanism of Ultra-Thick Anti-Oxidation Layer Coating on Carbon-Bonded Carbon Fiber Composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(12): 7543-7552.
- [4] XIE W, FU Q G, CHENG C Y, et al. Oxidation Behavior of Medium-Entropy  $(Y_{1/3}Yb_{1/3}Lu_{1/3})_2O_3$  Modified SiC Ceramic at 1 700  $^{\circ}C$ : Experimental and Theoretical Study[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(12): 5825-5834.
- [5] WANG P P, ZHANG M L, SUN W C, et al. Oxidation Protection of  $B_4C$  Modified  $HfB_2$ -SiC Coating for C/C Composites at 1 073–1 473 K[J]. Ceramics International, 2022, 48(3): 3206-3215.
- [6] FU Q G, ZHANG P, ZHUANG L, et al. Micro/Nano Multiscale Reinforcing Strategies Toward Extreme High-Temperature Applications: Take Carbon/Carbon Composites and Their Coatings as the Examples[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 96: 31-68.
- [7] GENG L, LIU X C, FU Q G, et al. Laser Ablative Behavior of C/C Modified by Si Reactive Infiltration[J]. Carbon, 2020, 168: 650-658.
- [8] KAN T F, WANG P P, REN X R, et al. Oxygen Barrier Capability of  $ZrB_2$ -SiC Coating at 1 700  $^{\circ}C$  Strengthened by Film-Forming Treatment[J]. Corrosion Science, 2022, 205: 110456.
- [9] 李贺军, 史小红, 沈庆凉, 等. 国内 C/C 复合材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2142-2154.  
LI H J, SHI X H, SHEN Q L, et al. Research and Development of C/C Composites in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2142-2154.
- [10] WINDHORST T, BLOUNT G. Carbon-Carbon Composites: A Summary of Recent Developments and Applications[J]. Materials & Design, 1997, 18(1): 11-15.
- [11] RAMOS-GREZ J A, BOURELL D L, GOVINDARAJU M. Fabrication, Analysis of Microstructure and Oxidation Resistance of Cemented C/C Composites by Laser[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(1): 557-566.
- [12] NI D W, CHENG Y, ZHANG J P, et al. Advances in Ultra-High Temperature Ceramics, Composites, and Coatings[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11(1): 1-56.
- [13] LIU Y Y, MIAO Q, LIANG W P, et al. Effect of  $Al_2O_3$  Addition on the Microstructure and Oxidation Behavior of SiC Coating Prepared by Pack Cementation on C/C Composites[J]. Ceramics International, 2021, 47(20): 29309-29319.
- [14] LIU W S, REN X R, CHU H A, et al. Preparation of  $MoSi_2$ - $SiB_6$  Oxidation Inhibition Coating on Graphite by Spark Plasma Sintering Method[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126511.
- [15] XIE W, FU Q G, CHENG C Y, et al. Effect of  $Lu_2O_3$  Addition on the Oxidation Behavior of SiC- $ZrB_2$  Composite Coating at 1 500  $^{\circ}C$ : Experimental and Theoretical Study[J]. Corrosion Science, 2021, 192: 109803.
- [16] WANG P P, BAI Y H, ZHAO X, et al. Oxidation Protection of  $CrSi_2$ - $HfB_2$ -SiC/SiC Coating for Graphite in Variable-Temperature Environment[J]. Corrosion Science, 2022, 199: 110165.
- [17] DOMNICH V, REYNAUD S, HABER R A, et al. Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(11): 3605-3628.
- [18] SEZER A O, BRAND J I. Chemical Vapor Deposition of Boron Carbide[J]. Materials Science and Engineering: B, 2001, 79(3): 191-202.
- [19] JUNG J, KANG S. Advances in Manufacturing Boron Carbide-Aluminum Composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(1): 47-54.
- [20] YUE X Y, GUO G H, HUO M D, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Bilayer  $B_4C$ /Si- $B_4C$  Composite[J]. Materials Today Communications, 2021, 26:



- 102124.
- [21] LIU L X, WANG Y, LI X H, et al. Enhancing Toughness in Boron Carbide with Reduced Graphene Oxide[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99: 257-264.
- [22] FAN S W, HE L Y, YANG C, et al. Effect of B<sub>4</sub>C on the Microstructure and Properties of B<sub>4</sub>C Modified Three-Dimensional Needled C/C-SiC Composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 706: 201-210.
- [23] 曾毅, 张叶方, 黄静琪, 等. 等离子喷涂制备碳化硼涂层[J]. *无机材料学报*, 1998, 13(6): 918-922.
- ZENG Y, ZHANG Y F, HUANG J Q, et al. Plasma Spray Boron Carbide Coating[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1998, 13(6): 918-922.
- [24] 涂溶, 胡璇, 章嵩, 等. 碳化硼薄膜制备技术研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2018, 39(6): 417-431.
- TU R, HU X, ZHANG S, et al. Preparation Methods of Boron Carbide Thin Films[J]. *Advanced Ceramics*, 2018, 39(6): 417-431.
- [25] ZHANG C P, XIA Q, HAN L F, et al. Fabrication of Carbon-Coated Boron Carbide Particle and Its Role in the Reaction Bonding of Boron Carbide by Silicon Infiltration[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(3): 860-868.
- [26] 闫星亨, 周新贵, 王洪磊. 放电等离子烧结 B<sub>4</sub>C 研究进展[J]. *粉末冶金技术*, 2022, 40(6): 516-526, 534.
- YAN X H, ZHOU X G, WANG H L. Research Progress of B<sub>4</sub>C Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2022, 40(6): 516-526, 534.
- [27] REHMAN S S, JI W, FU Z Y, et al. In Situ Synthesis and Sintering of B<sub>4</sub>C/ZrB<sub>2</sub> Composites from B<sub>4</sub>C and ZrH<sub>2</sub> Mixtures by Spark Plasma Sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(4): 1139-1145.
- [28] LAVRENKO V A, POMYTKIN A P, KISLYJ P S, et al. Kinetics of High-Temperature Oxidation of Boron Carbide in Oxygen[J]. *Oxidation of Metals*, 1976, 10(2): 85-95.

(上接第 76 页)

- [16] 马刚, 顾艳红, 赵杰. 硫酸盐还原菌对钢材腐蚀行为的研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2021, 41(3): 289-297.
- MA G, GU Y H, ZHAO J. Research Progress on Sulfate-Reducing Bacteria Induced Corrosion of Steels[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2021, 41(3): 289-297.
- [17] XAVIER M G C, FREITAS B J M, KOGA G Y, et al. Effects of Ni and Co on the Corrosion Resistance of Al-Si-Cu-Zn-Fe Alloys in NaCl Solution[J]. *Metals*, 2022, 12(4): 645.
- [18] XIE Z H, SHAN S Y. Nanocontainers-Enhanced Self-Healing Ni Coating for Corrosion Protection of Mg Alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(5): 3744-3755.
- [19] 陈晓磊, 谢凤宽, 庄书娟. Ni 基复合镀层静态腐蚀实验研究[J]. *中国表面工程*, 2006, 19(S1): 237-240.
- CHEN X L, XIE F K, ZHUANG S J. Experimental Study on Static Corrosion of Ni-Based Composite Coating[J]. *China Surface Engineering*, 2006, 19(S1): 237-240.
- [20] 于翔宇, 盛晓菲, 周涛, 等. Cu-Zn-Ni-Sn 仿金合金在人工海水和人工汗液中的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(5): 1143-1155.
- YU X Y, SHENG X F, ZHOU T, et al. Corrosion Behaviour of Cu-Zn-Ni-Sn Imitation-Gold Copper Alloy in Artificial Seawater and Perspiration[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(5): 1143-1155.
- [21] MICHALSKA J, SOWA M, SOCHA R P, et al. The Influence of Desulfovibrio Desulfuricans Bacteria on a Ni-Ti Alloy: Electrochemical Behavior and Surface Analysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 249: 135-144.
- [22] LOPES F A, MORIN P, OLIVEIRA R, et al. The Influence of Nickel on the Adhesion Ability of Desulfovibrio Desulfuricans[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2005, 46(2): 127-133.
- [23] VENZLAFF H, ENNING D, SRINIVASAN J, et al. Accelerated Cathodic Reaction in Microbial Corrosion of Iron Due to Direct Electron Uptake by Sulfate-Reducing Bacteria[J]. *Corrosion Science*, 2013, 66: 88-96.
- [24] ABEDI S S, ABDOLMALEKI A, ADIBI N. Failure Analysis of SCC and SRB Induced Cracking of a Transmission Oil Products Pipeline[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2007, 14(1): 250-261.
- [25] DOU W W, PU Y N, HAN X M, et al. Corrosion of Cu by a Sulfate Reducing Bacterium in Anaerobic Vials with Different Headspace Volumes[J]. *Bioelectrochemistry*, 2020, 133: 107478.