第 54 卷第 1 期
2026 年 1 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 54，No. 1
January，2026

http://jccsoc.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20250259

06Ni9DR 合金钢用 SiC–Al_2O_3–玻璃复合涂层的高温氧化防护性能及其机理

杨启宝[1,2]，桑绍柏[1,2]，李亚伟[1,2]，杨富云[1,2]，朱天彬[1,2]，王 恒[1,2]

(1. 武汉科技大学先进耐火材料全国重点实验室，武汉 430081；2. 武汉科技大学高温材料与炉衬技术国家地方联合工程研究中心，武汉 430081)

摘 要：针对 06Ni9DR 合金钢在轧制前序加热环节中氧化严重的问题，本工作制备了 4 种不同 SiC 含量的 SiC–Al_2O_3–玻璃复合涂层，测试了涂层在不同时间的防护性能并揭示了 SiC 在氧化防护中的作用机制。结果表明，在 1200 ℃氧化 10 min 后，4 种复合涂层均达到 96%以上的优异防护效果。随着氧化时间延长至 180 min，低 SiC 比例复合涂层因 SiC 氧化带来的“发泡”效应，导致氧化防护率降至 40.9%；相比之下，高 SiC 比例复合涂层因液相含量减少导致“发泡”效应明显减弱，涂层内部仍保留平均孔径约为 2.7 μm 的微孔结构，可以最大限度发挥 SiC 的“耗氧”机制，最终保持了 96.1%的氧化防护效果，并能有效改善镍合金钢加热后的表面质量。

关键词：镍合金钢；氧化防护；碳化硅；消耗氧气；发泡衰减；扩散路径
中图分类号：U177.2；TG335.11　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0216–09
网络出版时间：2025–11–17

06Ni9DR 合金钢凭借其卓越的低温韧性(低至–196 ℃)和低热膨胀特性，已成为液化天然气储运装备的核心材料[1, 2]。热轧是 06Ni9DR 合金钢生产中的关键工艺之一[3]，为了提高钢坯的加工塑性并消除内部缺陷，通常需要在热轧前对钢坯进行 1100~1250 ℃的高温加热处理。然而，该过程伴随显著的氧化烧损[4]及氧化皮难以剥离的问题，导致产品加工成本增加[5]。保护涂层法因其制备工艺简单、适用性广泛且不受形状和尺寸限制，已成为合金钢高温氧化防护的主要手段之一[6, 7]。

高温氧化防护涂层根据防护机理可分为熔融屏蔽型、反应烧结型和耗氧还原型 3 种[8]。基于熔融屏蔽型机理的涂层容易形成致密化的结构而提供优异的氧化防护，但涂层的耐热性一般较差，本团队在前期开发了一种 RO–R_2O–Al_2O_3–SiO_2 基搪瓷涂层，该涂层在 1100 ℃氧化 180 min 后能达到 89.4%的防护率，但在 1200 ℃氧化下防护率衰减至 33.2%[9]。基于反应烧结型机理的防护涂层耐热性优异，但一般不容易形成致密的结构，周旬[8]在 06Ni9DR 合金钢表面制备了 MgO 陶瓷涂层，利用涂层中的活性 MgO 与合金钢氧化产物反应形成 $MgFe_2O_4$ 尖晶石隔离层，在 1200 ℃氧化 120 min 后提供 41.3%的氧化防护；进一步研究表明，引入高活性的锌溶胶可促进 $MgFe_2O_4$ 隔离层的生成与致密化，氧化防护率提高至 54%[10]；本团队在前期开发了反应烧结型的 Al_2O_3–玻璃复合涂层，利用玻璃相促进氧化铝反应烧结，形成平均孔径小于 3 μm 的微结构，在 1200 ℃氧化 180 min 后可提供 73.6%的防护效果[11]。理论上，多机理耦合有望进一步提升防护涂层的氧化防护效果，原豪杰等[12]制备了 Ti_3AlC_2–玻璃–陶瓷涂层，采用反应烧结机理结合 Ti_3AlC_2 的耗氧还原机制，使得引入 5%(质量分数) Ti_3AlC_2 的复合涂层在 950 ℃氧化 70 min 后，防护效果较未引入 Ti_3AlC_2 的涂层提升了 27.71%。

SiC 在高温下易与 O_2 发生反应，能够消耗涂层内部的 O_2，形成贫氧区域[13]，进而减少合金钢的高

收稿日期：2025–04–10。　修订日期：2025–04–26。
基金项目：湖北省自然科学基金创新群体项目(2024AFA022)。
第一作者：杨启宝(1999)，男，博士研究生。
通信作者：桑绍柏(1979)，男，博士，教授。

Received date: 2025–04–10.　**Revised date:** 2025–04–26.
First author: YANG Qibao (1999–), male, Doctoral candidate.
E-mail: 2783665132@qq.com
Correspondent author: SANG Shaobai (1979–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: sangshaobai@126.com

温氧化。Li 等[14]在 Ti–47Al–2Cr–2Nb 合金表面制备了 29%(质量分数)的 SiC–Al_2O_3–玻璃复合涂层，SiC 不仅消耗涂层内部的氧气，还在氧化过程中不断生成 SiO_2，增加了玻璃相的黏度并促进了涂层的致密化，有效阻碍了氧气的扩散[15, 16]，使涂层在 800~1000 ℃展现出超过 85%的氧化防护效果。另一方面，SiC 在高温氧化过程中还会生成 CO、CO_2 和 SiO 等气相物质[17]，这一现象使得 SiC 成为发泡陶瓷中常见的发泡剂。当氧化防护涂层中存在一定的液相并且防护温度提升至 1100~1250 ℃时，SiC 很可能起到发泡陶瓷中的发泡作用，在涂层内部形成氧气扩散通道，从而影响氧化防护效果。因此，对含玻璃相的氧化防护涂层中 SiC 的含量值得重点关注。进一步地，通过减少涂层中高温下生成的玻璃相并增加 SiC 含量，至以 SiC 为防护主体，不仅有望减少 SiC 的发泡效应，而且很可能因充分发挥 SiC 的耗氧机制而获得良好的氧化防护效果。

基于此，本工作拟在 Al_2O_3–玻璃涂层基础上引入 SiC，制备了不同 SiC 比例的 SiC–Al_2O_3–玻璃复合涂层，分别测试了它们在 1200 ℃氧化 10 min 和 180 min 后的防护效果。通过物相分析、孔结构分析等手段，探讨了不同 SiC 比例对 SiC–Al_2O_3–玻璃复合涂层高温氧化防护性能的影响，并阐明了最优 SiC–Al_2O_3–玻璃复合涂层的防护机理。

1　实验

1.1　镍合金钢的处理与涂料的制备

选用化学成分为 0.06%(质量分数，下同) C、0.15% Si、3.23% Mn、8.12% Ni 和 88.44% Fe 的 06Ni9DR 镍合金钢作为研究对象。通过电弧线切割将其加工成尺寸为40 mm × 40 mm ×10 mm和10 mm × 10 mm × 10 mm 的试样，采用 400 目(38 μm)和 1000 目(13 μm)SiC 砂纸对其表面进行打磨，并使用无水乙醇进行超声清洗，获得表面无污染且光滑平整的合金钢试样。

玻璃粉(＜18 μm，自制)、α-Al_2O_3 微粉(~2 μm，河南特耐)和 α-SiC 粉(＜12 μm，山东金蒙)作为原料，化学组成如表 1 所示。涂层高温防护组分为 α-SiC 粉、玻璃粉和 α-Al_2O_3 微粉，分别设置不同比例的 α-SiC 粉，其余部分由玻璃粉与 α-Al_2O_3 微粉组成，并固定玻璃粉与 α-Al_2O_3 微粉的质量比为 2 : 3，再外加 0.6%的羧甲基纤维素钠(CMC，稳定剂)和 54%的去离子水。将所有原料置于刚玉制球磨罐中，选用刚玉球为研磨介质，控制球料质量比为 2 : 1，以 300 r/min 的转速均匀球磨 30 min，获得涂层浆料，涂层浆料配比如表 2 所示。

表 1　原料的化学组成

Table 1　Chemical composition of raw materials

Raw material	Mass fraction/%							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SiC	Free C
Glass powder	74.04	1.65	5.43	2.48	1.49	14.91		
α-Al_2O_3 powder		99.60				0.40		
SiC powder							97.50	0.30

表 2　不同涂层浆料的原料组成

Table 2　Raw materials composition of different coating slurry

Coating slurry	Mass fraction/%				
	SiC powder	Glass powder	α-Al_2O_3 powder	CMC	Water
SCP	P	0.4×(100–P)	0.6×(100–P)	0.6	54
SC2P	2P	0.4×(100–2P)	0.6×(100–2P)	0.6	54
SC3P	3P	0.4×(100–3P)	0.6×(100–3P)	0.6	54
SC4P	4P	0.4×(100–4P)	0.6×(100–4P)	0.6	54

P is mass fraction of SiC powder in the range of 17%–22%.

1.2　样品制备及抗氧化性能测试

共计制备了 2 种样品。由于干燥后的常规涂层较薄，厚度为 300~400 μm，为便于测量涂层的物理性能(显气孔率 AP 和体积密度 BD)，制备了尺寸为 ϕ10 mm × 1 mm 的涂层试样，根据 SiC 含量的差异分别命名为 SCP、SC2P、SC3P 和 SC4P；涂层试样通过将涂层浆料滴入聚四氟乙烯模具并自然干燥获得。选用喷嘴直径为 1 mm 的喷枪，固定喷涂气压为 0.5 MPa，将涂层浆料均匀喷涂于 06Ni9DR 合金钢表面，自然干燥后获得涂覆涂层钢试样，根据 SiC 含量的差异分别命名为 SCSP、SCS2P、SCS3P 和 SCS4P。

涂层试样的热处理及涂覆涂层钢试样的抗氧化试验(图 1)操作为：将 Muffle 炉以 20 ℃/min 升温速率加热至 1200 ℃，然后将 SC 试样置于炉中热处理 10 min 和 180 min 后直接取出并自然冷却；将涂覆涂层钢 SCS 试样置于炉中氧化处理 10 min 和 180 min 后取出并迅速移至常温水中急速冷却(模拟实际工况中热轧前的高压水除鳞过程)。随后测试该试样的氧化质量损失率 β[式(1)]，并通过式(2)计算涂层的氧化防护率(OPR)；此外，为观察氧化后 SCS 试样的显微结构，将出炉后的一部分 SCS 试样自然冷却后进行显微形貌表征制样。为确保实验数据的可靠性，每组选用 3 个试样进行性能测试。

$$\beta = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中：β 为由于氧化带来的质量损失率，%；m_1 为未进行氧化试验无涂覆涂层钢的质量，g；m_2 为氧化试验后去除涂覆涂层钢表面涂层和氧化产物的钢的质量，g。

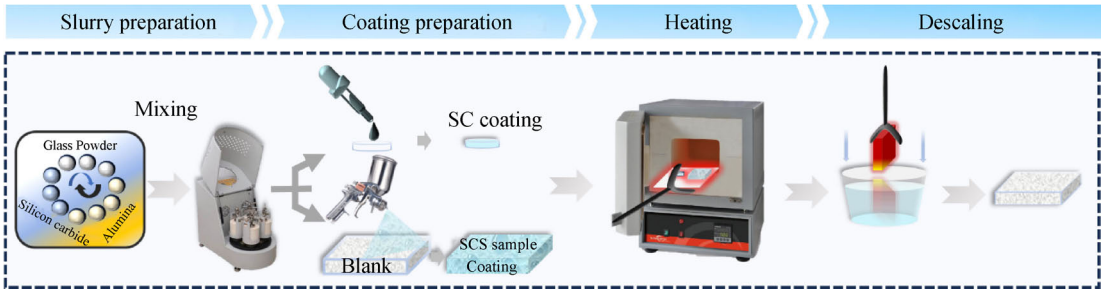


图 1　涂层制备流程图

Fig. 1　Flow chart of coating preparation

$$\mathrm{OPR}=\frac{\beta_{\mathrm{blank}}-\beta_{\mathrm{coating}}}{\beta_{\mathrm{blank}}}\times 100\% \tag{2}$$

式中：OPR 为涂层的氧化防护率，%，β_{blank} 为无涂层涂覆钢的氧化质量损失率，%，β_{coating} 为涂覆涂层钢的氧化质量损失率，%。

1.3　表征技术

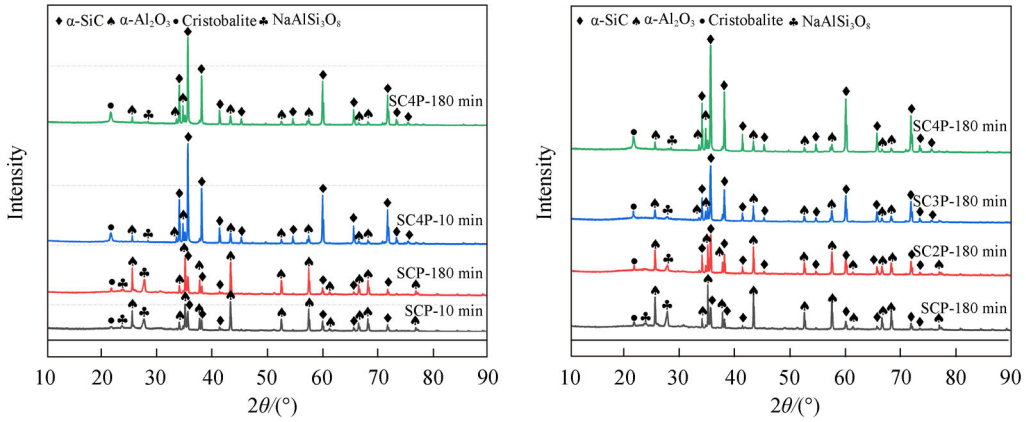
使用 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD，PHILIPS，荷兰)分析热处理后涂层的物相组成，测试条件为：Cu 靶，K_α 射线，工作电压 40 kV，工作电流 40 mA，扫描速率为 1 (°)/min(扫描范围 10°~90°)。采用 Archimedes 排水法测试涂层的显气孔率和体积密度。使用 EVO-10 型场发射扫描电子显微镜(SEM，ZEISS，德国)观察涂层和涂覆涂层钢样品的显微结构，并通过 Image Pro Plus 6.0 图像处理软件统计涂层内部平均孔径；结合 Xplore 30 型能谱仪(EDS，Oxford，英国)对涂覆涂层钢样品微区成分进行分析。根据《钢坯氧化烧损的测量和计算方法》(YB/T 4773—2019)测试涂覆涂层钢试样的氧化质量损失率。采用压汞法(AUTOPORE V9620 型, Micromeritics Instruments, 美国)测试热处理 180 min 后涂层在 5 nm~800 μm 范围内的孔径分布。

2　结果与讨论

2.1　涂层特性表征

2.1.1　物相组成

在热处理过程中，样品 SCP 和样品 SC4P 的涂层表现出明显的相变特征。随着热处理时间的延长，涂层中 α-SiC 的衍射峰强度逐渐衰减，同时方石英相的衍射峰强度有所增强，图 2a 所示。方石英相的生成主要归因于 SiC 的氧化，其也表明 SiC 在热处理过程中持续氧化。此外，试样中还存在未反应的 α-Al_2O_3 相以及玻璃粉与其他组分反应生成的 $NaAlSi_3O_8$ 相。图 2b 中的结果进一步表明，在 1200 ℃热处理 180 min 后，随着试样中 SiC 含量的增加，α-SiC 衍射峰增强，方石英相的衍射峰也随之增强，说明生成的方石英的含量逐步增加。



(a) SCP and SC4P for 10 min and 180 min　(b) SCP, SC2P, SC3P, and SC4P for 180 min

图 2　不同试样热处理不同时长后的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of different samples after heat treatment for different times

2.1.2　显气孔率与体积密度

随着涂层中 SiC 含量的增加，涂层在热处理 10 min 后的显气孔率逐渐增大，如表 3 所示。而随着热处理时间的延长，除了样品 SCP 外，其余 3 种涂层试样的显气孔率逐渐减小；样品 SC3P 和样品 SC4P 在烧结作用下，涂层的体积密度逐渐增加，涂层致密化程度增加；而样品 SCP 和样品 SC2P 的体积密度则逐渐减小，其中样品 SCP 的体积密度大幅度降低，涂层致密化程度显著下降。值得注意的是，样品 SC2P 随着热处理时间延长，显气孔率降低，但体积密度也在不断减小，推测是因为内部的封闭气孔增多。

表 3　不同涂层试样在热处理不同时长后的显气孔率(AP)和体积密度(BD)

Table 3　Apparent porosity (AP) and bulk density (BD) of different samples after different durations of heat treatment

Formula	AP/%		BD/(g·cm^{-3})	
	10 min	180 min	10 min	180 min
SCP	23.6±0.4	25.5±2.0	2.06±0.03	1.68±0.07
SC2P	25.5±0.9	17.5±0.1	1.90±0.01	1.86±0.05
SC3P	45.3±0.9	33.6±1.0	1.63±0.04	1.82±0.02
SC4P	48.3±0.2	43.5±0.7	1.54±0.01	1.60±0.01

2.1.3　显微结构

涂层试样经 1200 ℃热处理 10 min 和 180 min 的截面显微结构如图 3 和图 4 所示。图 3 为热处理 10 min 后的 4 组不同 SiC 含量的涂层试样内部结构，可以看出没有明显的差异，各涂层试样内部存在少量孔径约 20 μm 的气孔。由图 4 可见，当热处理时间增加至 180 min 后，涂层内部结构发生了显著变化，大孔的数量明显增多；同时，随着 SiC 含量的增加，涂层逐渐致密化。样品 SC4P 内部几乎没有大孔，而样品 SCP 和样品 SC2P 出现了孔径超过 50 μm 的大孔，尤其是样品 SCP，其大孔占比明显高于其他试样。

通过使用 Image Pro Plus 6.0 图像处理软件将大量涂层截面的 SEM 照片进行二值化处理，统计并计算了内部气孔的平均尺寸，结果见表 4。热处理 10 min 后的各试样内部的平均孔径差异较小，约为 2.5 μm；然而，经过 180 min 热处理后，样品 SCP 和样品 SC2P 的平均孔径大幅度增加，分别达到 30.6 μm 和 24.9 μm。随着涂层中 SiC 含量的增加，热处理不同时长后试样的平均孔径变化幅度逐渐减少，样品 SC4P 几乎未变。

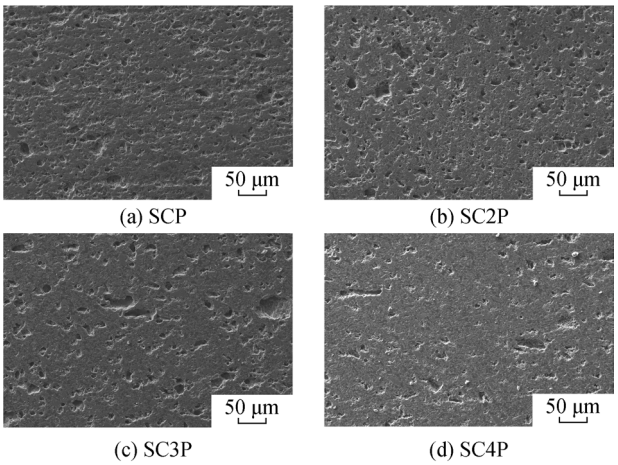


图 3　不同涂层在 1200 ℃热处理 10 min 后的截面 SEM 照片

Fig. 3　SEM images of cross sections of different samples after heat treatment at 1200 ℃ for 10 min

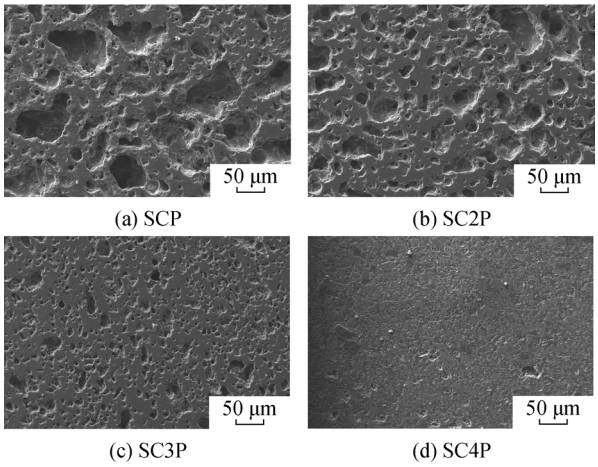


图 4　不同涂层在 1200 ℃热处理 180 min 后的截面 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of cross sections of different samples after heat treatment at 1200 ℃ for 180 min

表 4　不同涂层在进行不同时长热处理后的平均孔径

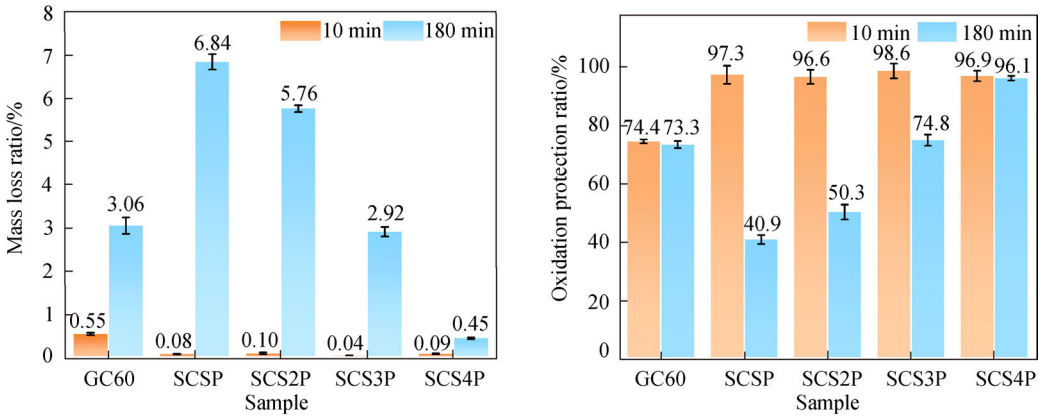
Table 4　Average pore size for different coatings after heat treatment for different times

Heat treatment time	Average pore size/μm			
	SCP	SC2P	SC3P	SC4P
10 min	2.9±0.3	2.5±0.1	2.8±0.2	2.2±0.2
180 min	30.6±1.1	24.9±0.6	6.7±0.5	2.7±0.1

2.2　涂覆涂层钢的氧化测试

2.2.1　氧化质量损失率和氧化防护率　不同涂覆涂层钢在氧化 10 min 和 180 min 后的质量损失率与氧化防护率如图 5 所示。测试结果表明，无涂层涂覆的合金钢样在氧化 10 min 和 180 min 的质量损失率分别为 2.06%和 11.58%。图 5a 显示，在氧化 10 min 后，各试样的质量损失率均较低，远低于无涂层的空白样，最高的质量损失率也仅为 0.10%。随着氧化时长增加至 180 min 后，各试样

的质量损失率有所增加，但仍低于无涂层的空白样。随着涂层中的 SiC 含量的增加，涂层的质量损失率逐渐减少，样品 SCS4P 的质量损失率仅为 0.45%。



(a) Oxidation mass loss ratio (b) Oxidation protection ratio

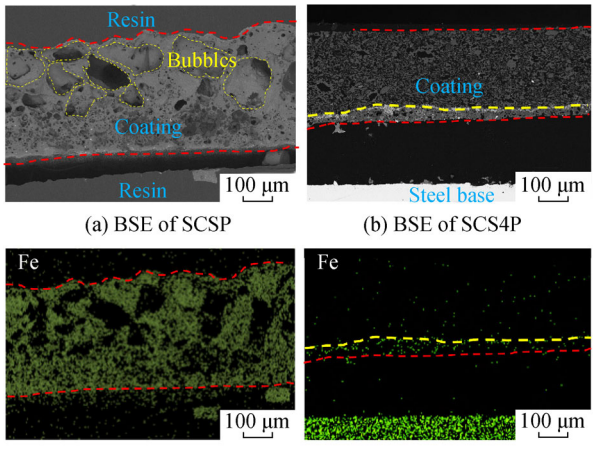
图 5 不同涂覆涂层钢在氧化 10 min 和 180 min 后的质量损失率和氧化防护率图

Fig. 5 Plots of mass loss ratio and oxidation protection ratio of different SCS samples for 10 min and 180 min

前期研究工作中含有 60%氧化铝和 40%玻璃粉的 GC60 涂层在 1200 ℃氧化 10 min 和 180 min 的防护率分别为 74.4%和 73.3%[11]。图 5b 展示含有 SiC 的 4 种涂层在氧化 10 min 后防护效果出现了显著提升，均超过了 96%；随着 SiC 含量的增加，涂层氧化 180 min 后的防护效果不断提升，样品 SCS4P 甚至高达 96.1%，但样品 SCSP 和样品 SCS2P 涂层相较于 GC60 涂层的氧化防护率出现了大幅度的衰减。

2.2.2 显微形貌分析 在 1200 ℃氧化 180 min 后，样品 SCSP 和样品 SCS4P 涂覆涂层和合金钢区域的 BSE 照片如图 6 和图 7 所示。2 个试样氧化后的显微结构存在显著差异。样品 SCSP 涂层内部含有大量孔径超过 100 μm 的气孔(图 6a)，而样品 SCS4P 则表现出相对更致密的结构(图 6b)，涂层上表面也更为平整，与此同时，Fe 元素分布展示镍合金钢中的大量 Fe 元素向样品 SCSP 涂层中扩散，并完全分布于涂层区域(图 6c)，而样品 SCS4P 的涂层中仅有少量的 Fe 元素分布(图 6d)。

根据氧(O)和铁(Fe)元素的分布分析，样品 SCP 的合金钢中出现了约 400 μm 厚的氧化区域，虽然氧化区域与未氧化区域的 EDS 图中的 Ni 元素和 Mn 元素分布均没有明显的差异，但实际上氧化区域中会出现 Ni 元素富集的现象(图 6a 中顶部区域的亮白色相为高镍含量的镍铁化合物)[18]，此外，该区域内充满裂纹和孔洞(图 7a)，这些缺陷为氧气扩散提供通道，加剧了未氧化区域的氧化[19]。相比之下，样品 SCS4P 的合金钢区域几乎没有氧化现象(图 7b)。

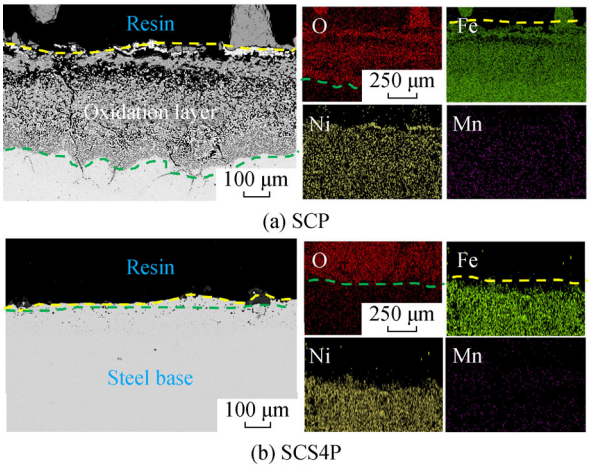


(a) BSE of SCSP (b) BSE of SCS4P

(c) SCSP (d) SCS4P

图 6 在 1200 ℃氧化 180 min 后不同试样的涂层区域截面 BSE 照片和 EDS 图

Fig. 6 Cross-sectional BSE and EDS view of the coating area of steel after oxidation at 1200 ℃ for 180 min



(a) SCP

(b) SCS4P

图 7 在 1200 ℃氧化 180 min 后不同试样的合金钢区域截面 BSE 照片和 EDS 图

Fig. 7 BSE and EDS plots of alloy steel regional cross sections of steel after oxidation at 1200 ℃ for 180 min

2.3 讨论

在氧化 10 min 时，4 种涂层的氧化防护效果相比前期研究中未添加 SiC 的 GC60 涂层有显著提升，防护效果均超过 96%。然而，在氧化 180 min 时，与未添加 SiC 的 GC60 涂层相比，样品 SCSP 和样品 SCS2P 的防护效果不仅未提升，反而显著衰退，但通过增加 SiC 含量，涂层防护效果不断增强，样品 SCS4P 防护效果也显著超过 GC60 涂层，防护率高达 96.1%。

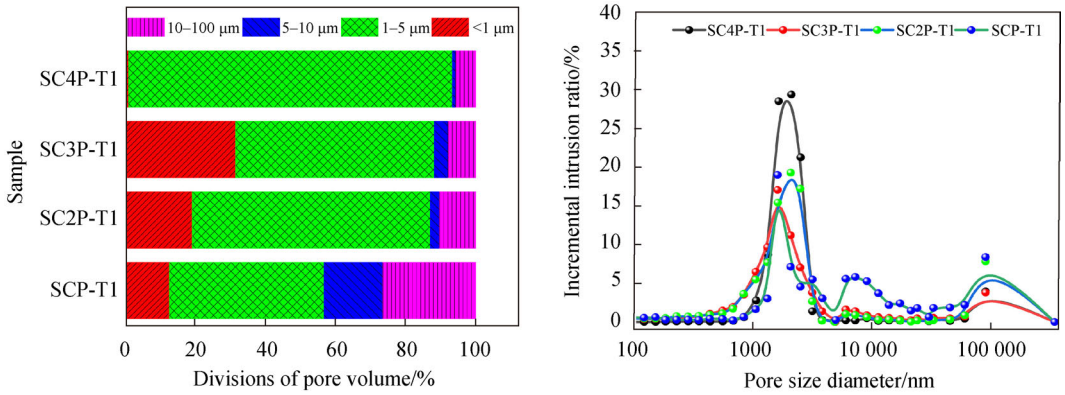
图 3 和图 4 显示，随着热处理时间的延长，样品 SCP 和样品 SC2P 内部出现了较多的大尺寸气孔，且平均孔径显著增大。在此过程中，涂层中的 SiC 在 1200 ℃高温环境下会与氧气反应，生成 CO 和 CO_2 等气体[式(3)和式(4)])[15]。当涂层内部存在较多液相时，这些气体容易被液相包裹，留存于涂层内部而形成孔洞。理论上，未添加 SiC 的 GC60 涂层在 1200 ℃含有含量高达 54.19%的液相[11]，随着 SiC 的引入，涂层表现出了明显的“发泡”现象，导致大量大孔生成，提供了大量的扩散通道，从而降低氧化防护效果(图 5b)。由表 3 可知，样品 SCP 和样品 SC2P 在热处理过程中体积密度降低主要是因为 SiC 的“发泡”作用。然而，随着复合涂层中 SiC 的比例持续增加，玻璃粉的含量会相应减少，涂层中液相含量会不断下降，且 SiC 的氧化会不断生成方石英相(图 2)，方石英相能提高液相黏度[14, 20]，从而减弱 SiC 的“发泡”效应，这种抑制作用主要在大 SiC 比例复合涂层中体现。此时，涂层中大尺寸气孔显著减少，氧气扩散通道随之缩小，氧化防护性能得到显著改善。Li 等[14]制备的 SiC–Al_2O_3–玻璃复合涂层中 SiC 含量为 29%，氧化测试后的复合涂层中有少量气泡存在，却未出现明显的“发泡”效应，原因是复合涂层的服役温度相对低(800~1000 ℃)，此时液相黏度较高，“发泡”效应被抑制，使其拥有高于 85%的氧化防护效果。

$$SiC + 2O_2(g) = SiO_2(l) + CO_2(g) \quad (3)$$

$$SiC + 1.5O_2(g) = SiO_2(l) + CO(g) \quad (4)$$

由表 3 可知，样品 SC4P 热处理 180 min 后的显气孔率高达 43.5%，但其氧化防护率仍达到 96.1%。Ren 等[21, 22]的研究表明，在铝矾土–SiC 复合材料中，孔径越小，越有利于抗碱蒸汽侵蚀。类似地，减小涂层内部的平均孔径可以有效减少氧气与钢基体的反应[23]。由表 4 可知，样品 SC4P 热处理 180 min 后的平均孔径仅为 2.7 μm，同时由图 8 可见，样品 SC4P 中 1~5 μm 的气孔占比超过了 90%，氧气在样品 SC4P 中的扩散受到抑制。然而 GC60 涂层同样也形成了平均孔径小于 3 μm 的内部微孔结构，但防护率只达到 73.3%，这说明涂层中通过 SiC 消耗了涂层内部氧气，形成贫氧区域，进一步提升了涂层的氧化防护效果。这一结果表明，涂层中大量微米级气孔延长氧气扩散路径及 SiC 的“耗氧”作用是其优异防护性能的主要原因(如图 9 所示)。

值得注意的是，4 种涂层在氧化初期(10 min 时)均表现出优异的防护效果，样品 SCSP 和样品 SCS2P 的防护率(74.4%)远高于未添加 SiC 的 GC60 涂层。这主要是因为在氧化初期，涂层中包裹气体形成的气泡长大需要时间，SiC 的“发泡”效应此时较弱，如图 9a 所示，因此 4 种涂层平均孔径均仅 2.5 μm 左右，同时 SiC 在不断消耗涂层内部氧气，这使得氧化初期 4 种涂层的防护效果在 96%以上。



(a) Percentage of porosity in different ranges of size　(b) Pore size distribution

图 8　在 1200 ℃处理 180 min 的试样的孔径分布

Fig. 8　Pore size distribution of specimens treated at 1200 ℃ for 180 min

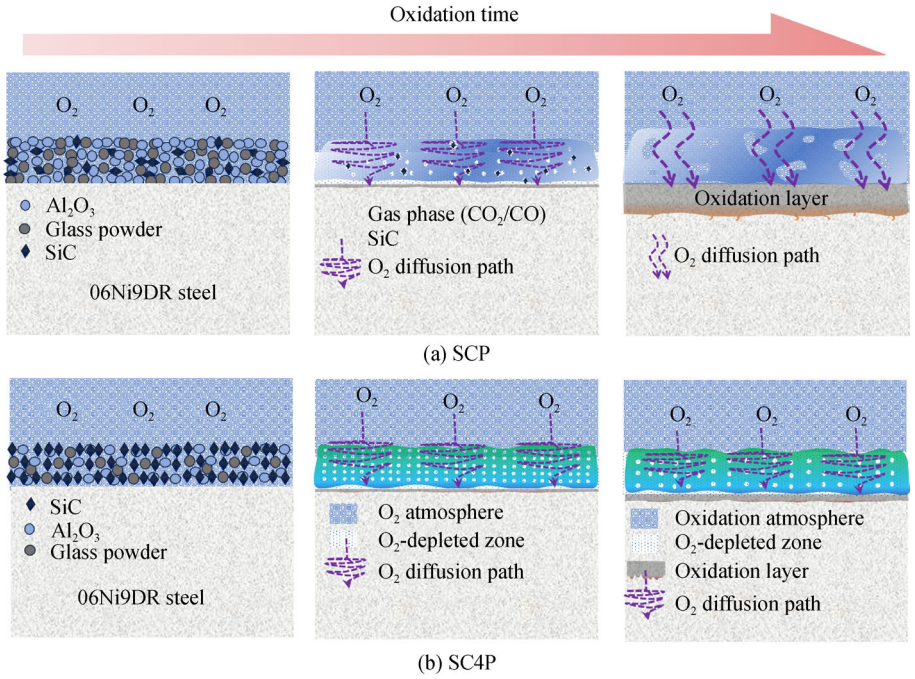


图 9 不同涂层防护机理

Fig. 9 Protection mechanism of various coatings

综上所述，SiC 在涂层中发挥了“双重作用”：一方面，通过“耗氧”作用[13]，SiC 能够消耗涂层中的氧气，减缓合金钢基体氧化；另一方面，通过“发泡”作用[17, 24]，SiC 引起了涂层的孔隙结构变化。在整个过程中，SiC 的“发泡”效应与涂层中 SiC 含量和氧化时长均密切相关，如图 9 所示。随着涂层中 SiC 比例的增加和氧化时长的缩短，涂层中的“发泡”效应逐渐减弱，大尺寸气孔减少，氧气的扩散通道随之减少；同时，SiC 比例越高的涂层中，小孔径气孔不断增加，氧气在涂层中的扩散路径不断被延长。因此，在 1200 ℃氧化 180 min 后，随着 SiC 的比例增加，“耗氧”作用会不断被强化以及“发泡”作用不断被弱化，同时涂层内部形成的微孔结构有效延长了氧气的扩散路径，高 SiC 比例复合涂层中 SiC 也会消耗不断向基体扩散的 O_2，最终使涂层氧化防护效果显著提升，如图 5b 所示。

3 结论

1) 复合涂层中 SiC 比例对氧化防护性能的影响。在 1200 ℃氧化 10 min 后，与未添加 SiC 的涂层相比，4 种复合涂层防护性能均得到显著的提升，超过 96%。当氧化时间延长至 180 min 后，低 SiC 比例(SCSP)复合涂层的防护率降至 40.9%，而高 SiC 比例(SCS4P)复合涂层保持了高达 96.1%的氧化防护效果。

2) 低 SiC 比例复合涂层中的“发泡衰减”机理。低 SiC 比例复合涂层具有较高含量的液相，在氧化过程中，SiC 氧化反应生成的 CO 和 CO_2 等气相会被液相包裹，随着热处理时间的延长，涂层内部气体包裹量增加，导致涂层出现明显的“发泡”现象，形成大尺寸孔通道，进而显著降低氧化防护性能。

3) 高 SiC 比例复合涂层中的“耗氧增强”机理。高 SiC 比例复合涂层中液相含量较低，并且 SiC 氧化生成的方石英(SiO_2)增加了液相的黏度，SiC 的发泡效应被抑制，从而形成了平均孔径约为 2.7 μm 的微孔结构，有效延长了氧气扩散路径，与此同时氧气在扩散过程中还会不断被复合涂层中的 SiC 消耗，使其在 1200 ℃氧化不同时长依旧能够稳定提供优异的防护性能。

参考文献:

[1] KIM Y, LEE S H, PARK M, et al. Enhanced ultra-cryogenic impact toughness in 9 wt% Ni steel through lamellar microstructure refinement[J]. Mater Sci Eng A, 2024, 914: 147167.

[2] LIN Y Y, PARK K S, HWANG J, et al. Advanced techniques for residual stress measurement and data processing in fatigue crack growth rate tests of FH36 and 9% Ni steel at cryogenic temperatures[J]. Ocean Eng, 2025, 316: 119942.

[3] KUMAR P, SAMAL S, GHOSH A. Effect of hot rolling and annealing on microstructure and mechanical properties of the Fe-Co-Cr-Ni-V-$Zr_{x(x=0-5)}$ high entropy alloys[J]. J Alloys Compd, 2024, 970: 172447.

[4] HARASHIMA A, KONDO Y, HAYASHI S. Time change in scale microstructure of Fe-5 mass%Ni alloy at 1200℃[J]. ISIJ Int, 2020,

60(2): 352–358.

[5] LIU Y Z, YANG C F, CHAI F, et al. High temperature oxidation resistance of 9Ni steel[J]. J Iron Steel Res Int, 2014, 21(10): 956–963.

[6] JIANG X Z, SONG W, LIANG J J, et al. Effect of coatings on oxidation behavior of a fourth generation Ni-based single crystal superalloys at ultra high temperature[J]. Surf Coat Technol, 2024, 479: 130592.

[7] ZHAO W G, WANG L, HU P, et al. Enhancing the oxidation resistance of TZM alloy by laser-cladding $MoSi_2$-TiVAlZrNb composite coating[J]. Surf Coat Technol, 2024, 478: 130471.

[8] 周旬. 难除鳞合金钢坯高温多功能防护涂层及其作用机制研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.
ZHOU Xun. Study on high temperature multifunction protective coating for difficult-to-descale alloy steel and their mechanisms[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Science, 2012.

[9] YANG Q B, SANG S B, YANG F Y, et al. Oxidation protection degradation mechanism and their improvement of RO-R_2O-Al_2O_3-SiO_2 enamel coatings for 06Ni9DR alloy steel at 1100–1200 ℃[J]. Surf Coat Technol, 2025, 505: 132077.

[10] 何影.含镍合金钢高温防护涂层制备与性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
HE Ying. Preparation and performance of high temperature protective coating for nickel-containing alloy steel[D]. Beijing: The University of Chinese Academy of Sciences, 2014.

[11] YANG Q B, SANG S B, YANG F Y, et al. Influence of Al_2O_3 content on microstructure and oxidation resistance of glass-ceramic coatings for 06Ni9DR alloy steel[J]. Ceram Int, 2024, 50(22): 48788–48798.

[12] 原豪杰, 田馨, 刘颖. Ti_3AlC_2–玻璃–陶瓷涂层对钛合金的高温抗氧化保护性能及机理[J]. 稀有金属材料与工程, 2024, 53(10): 2873–2881.
YUAN Haojie, TIAN Xin, LIU Ying. Rare Met Mater Eng, 2024, 53(10): 2873–2881.

[13] 于博. 普碳钢高温防护涂层的制备及防护机理研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
YU Bo. Study on preparation and protection mechanism of high temperature protective coatings for carbon steel [D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2021.

[14] LI W B, CHEN M H, WU M Y, et al. Microstructure and oxidation behavior of a SiC–Al_2O_3–glass composite coating on Ti–47Al–2Cr–2Nb alloy[J]. Corros Sci, 2014, 87: 179–186.

[15] LIANG B, ZHANG M X, LI H, et al. Preparation of ceramic foams from ceramic tile polishing waste and fly ash without added foaming agent[J]. Ceram Int, 2021, 47(16): 23338–23349.

[16] JIANG K F, MA H S, CHEN W. One-step preparation of bi-layer foamed glass-ceramics using asynchronous oxidization of SiC and B_4C[J]. J Eur Ceram Soc, 2024, 44(5): 3210–3217.

[17] ZHOU J, LU J S, LIU C Y, et al. Preparation, pore structure and properties of uniformly porous glass-ceramics sintered from granite powder using SiC@SiO_2 foaming agent[J]. Ceram Int, 2024, 50(24): 52379–52387.

[18] 曹光明, 高欣宇, 单文超, 等. Ni 系低温钢的高温氧化行为研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2020, 41(6): 792–800.
CAO Guangming, GAO Xinyu, SHAN Wenchao, et al. J Northeast Univ Nat Sci, 2020, 41(6): 792–800.

[19] DU H G, SUN H R, CAI M H, et al. Study on the growth mechanism of the internal oxide layer in 9% Ni cryogenic steel[J]. Front Mater, 2023, 10: 1218875.

[20] 葛雪祥. 炉渣发泡陶瓷的组成设计及孔结构与力学性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
GE Xuexiang. Study on composition design, pore structure and mechanical properties of foamed ceramic from coal bottom ash [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.

[21] REN B, SANG S B, LI Y W, et al. Correlation of pore structure and alkali vapor attack resistance of bauxite–SiC composite refractories[J]. Ceram Int, 2015, 41(10): 14674–14683.

[22] REN B, LI Y W, NATH M, et al. Enhanced alkali vapor attack resistance of bauxite-SiC refractories for the working lining of cement rotary kilns *via* incorporation of andalusite[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 22113–22120.

[23] SANG S B, PU J, BO C, et al. Model-oriented cast ceramic tape seals for planar solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2009, 193(2): 723–729.

[24] 熊浩. 陶瓷抛光渣烧成发泡机理及其材料制备应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
XIONG Hao. Firing foaming mechanism of polishing porcelain stoneware tile residues and its materials preparation application [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022.

Protection Performance and Mechanism of SiC–Al_2O_3–Glass Composite Coating against High Temperature Oxidation of 06Ni9DR Alloy Steel

YANG Qibao[1,2], *SANG Shaobai*[1,2], *LI Yawei*[1,2], *YANG Fuyun*[1,2], *ZHU Tianbin*[1,2], *WANG Heng*[1,2]

(1. State Key Laboratory of Advanced Refractories, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;
2. National-provincial Joint Engineering Research Center of High Temperature Materials and Lining Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction 06Ni9DR alloy steel has become a core material for LNG storage and transportation equipment due to its excellent low-temperature toughness (down to –196 °C) and low thermal expansion properties. The 06Ni9DR alloy steel is heated at 1100–1250 °C before hot rolling. However, there are severe oxidation and difficulties in removing the oxide skin, which leads to increased processing costs. The protective coating method has become one of the main means of high-temperature oxidation protection for alloy steels due to its simple preparation process, wide applicability and freedom from shape and size limitations. In the previous stage, a reaction-sintered Al_2O_3-glass composite coating with 73.6% protection after oxidization at 1200 °C for 3 h was

prepared by our team. The addition of SiC to deplete the oxygen inside the coating is expected to improve oxidation protection. It is worth noting that when there is liquid phase in the coating at high temperature, the SiC will act as foaming and leave pores in it, which will become the oxygen diffusion channel. Therefore, in this work, SiC-Al_2O_3-glass composite coatings with different silicon carbide contents were prepared, and the effect of silicon carbide content on the oxidation protection and its mechanism were revealed.

Methods The crystal structure of the coating samples after heat treatment was by power X-ray diffraction using a diffractometer (10°–90°, X' pert pro, PHILIPS, Netherlands). The XRD spectra were recorded at 40 mA and 40 kV using Cu K_α radiation (λ=0.1542 nm). The apparent porosity (AP) and bulk density (BD) of the coating samples were measured by Archimedes drainage method. The microstructure and element analysis of the coating samples and steels with coatings were evaluated by using field emission scanning electron microscopy (SEM, EVO-10, ZEISS, Germany), equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (EDS, Xplose30, Oxford, Britain) at 16 kV. The average pore size inside the coating was counted by Image Pro Plus 6.0. The mass loss rate (β) of GC steels with coatings after oxidation test was referred to the Chinese industry standard for the determination and calculation method for oxidation burning loss of slab (YB/T 4773-2019). The pore size distributions and average pore diameter of coatings samples after heat treatment for 3 h were measured by mercury piezometer (5 nm–800 μm, AUTOPORE V9620, Micromeritics Instruments, America).

Results and discussion The composition of the physical phase showed that the SiC in the composite coatings could continuously oxidize to generate the square quartz phase, and the amount of generation increased with the content of SiC and the heat treatment duration. The average pore size of all coating samples after 10 min of oxidation was only about 2.5 μm. The number of macropores in the composite coatings with low SiC content increased significantly, and the average pore size also increased to 30.6 μm with the oxidation duration. The average pore size decreased with the SiC content in the composite coatings after heat treatment for 180 min. The excellent oxidation protection was observed for all steels with coatings after oxidation for 10 min, which was more than 96%. The oxidation protection ratio of the composite coating with the low SiC content decreased to 40.9% for 180 min, and the oxidation protection ratio of the composite coating with the high SiC content remained almost unchanged, up to 96.1%.

Conclusions The main conclusions of this paper are summarized as following. The mechanism of "foaming attenuation" in composite coatings with low SiC content was revealed. There was a high content of liquid phase in it. During the oxidation process, the oxidation products of SiC, such as CO and CO_2, will be wrapped by the liquid phase. The amounts of gases wrapped inside the coating increased with the oxidation duration, resulting in a significant "foaming" phenomenon in the coating and the formation of large-size pore channels, which significantly reduced the oxidation protection. The mechanism of "oxygen depletion enhancement" in composite coatings with high SiC content was also revealed. The liquid phase content in composite coatings with high SiC content was low, and the generation of square quartz from the oxidation of SiC increased the viscosity of the liquid phase. The foaming effect of SiC was inhibited, resulting in the formation of a microporous structure with an average pore size of about 2.7 μm, effectively extending the oxygen diffusion path. At the same time, the oxygen in the diffusion process will be continuously consumed by the SiC in the composite coating, so that the excellent oxidation protection was provided at 1200 ℃ for different oxidation durations.

Keywords nickel alloy steel; oxidation protection; silicon carbide; oxygen-consuming; foaming attenuation; diffusion path