

反应法制备硼化锆耐超高温涂层

赵 丹, 张长瑞, 张玉娣, 陈思安, 胡海峰

(国防科技大学 航天与材料工程学院, CFC 国防科技重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 为了提高 C/SiC 复合材料的超高温抗烧蚀性能, 以锆粉、硼粉和酚醛树脂为原料, 通过泥浆涂刷后高温烧结的方法在 C/SiC 表面制备了 ZrB_2 涂层, 研究了涂层的烧结反应过程, 并对其组成、结构和抗烧蚀性能进行了表征. 结果表明: 1200℃ 前 Zr 先与碳反应生成 ZrC, 然后在 1400~1600℃ 时 ZrC 与 B 反应生成 ZrB_2 . 浆料配比为 $n(Zr):n(B):n(C)=1.0:1.5:1.0$ 时, 1600℃ 制备的涂层由 ZrB_2 、少量的 ZrC 及 ZrO_2 组成. 氧乙炔焰烧蚀 60s 后, 由于 ZrB_2 氧化形成了 ZrO_2 熔融层, 涂层后的 C/SiC 复合材料的线烧蚀率几乎为零, 而未涂层的 C/SiC 复合材料的线烧蚀率为 0.064mm/s.

关 键 词: 硼化锆; 超高温; 涂层; 抗烧蚀; C/SiC
中图分类号: TG146 **文献标识码:** A

Reactive Preparation and Properties of ZrB_2 Coating

ZHAO Dan, ZHANG Chang-Rui, ZHANG Yu-Di, CHEN Si-An, HU Hai-Feng

(Key Laboratory of Advanced Ceramic Fiber & Composites, Nation University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: In order to improve the ablation property of C/SiC composite at ultra high temperatures, ZrB_2 coatings upon C/SiC composite were prepared by pasting the slurry of zirconium powder, boron powder and phenolic resin, followed by high temperature sintering. The reactions in the sintering process were investigated, and the component, microstructure and ablation property of the coatings were characterized. The results show that zirconium powder reacts firstly with pyrolytic carbon to form ZrC till 1200℃, and then ZrC reacts with boron to form ZrB_2 during 1400℃–1600℃. When the mole ratio of Zr/B/C is 1.0/1.5/1.0, the coating sintered at 1600℃ is composed of mainly ZrB_2 , small amount of ZrC and ZrO_2 . After ablation for 60 s in oxyacetylene torch environment, the C/SiC composite with ZrB_2 coating shows a linear recession rate of zero, due to the ZrO_2 formation from ZrB_2 oxidation, while the C/SiC composite without coating shows a linear recession ratio of 0.064mm/s.

Key words: ZrB_2 ; ultra high temperature ceramics; coating; ablation resistance; C/SiC composite

超高音速飞行器飞行速度的提高对材料的耐温性能提出了更高的要求. 例如, 当超高音速飞行器再入大气层时, 飞行器鼻锥、机翼前缘要经受瞬时高温和超高温(2000~3000℃)、大热流的严酷热环境^[1]. 固体火箭发动机喉衬的工作温度达到 3000℃ 以上, 并伴随着强烈的 Al_2O_3 粒子冲刷^[2]. 苛刻的工作环境要求材料具有良好的超高温抗烧蚀性能.

C/SiC 复合材料作为目前广泛应用的高温结构材料, 由于在超高温下会产生严重烧蚀, 长时间使用温度仅 1600℃, 短时间最高使用温度也仅为 1800℃, 已不能满足超高温环境的应用需求^[3-4]. 为了提高 C/SiC 复合材料的高温抗烧蚀性能, 可以在 C/SiC 表面涂覆耐超高温涂层, 既发挥了 C/SiC 复合材料强度高、韧性好、抗热震性好的优点, 同时也赋予了它耐超高温、抗烧蚀的特点, 能在一定程度上满足

收稿日期: 2010-11-14; 收到修改稿日期: 2011-01-16

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目(90816020) National Natural Science Foundation of China(90816020)

作者简介: 赵 丹(1983-), 女, 博士研究生. E-mail: ownzhao@gmail.com

通讯作者: 胡海峰, 研究员. E-mail: hfhu_nudt@nudt.edu.cn

实际应用的需要^[5].

ZrB₂ 具有优异的耐超高温抗烧蚀和高温抗氧化性能, 在高超音速飞行器的鼻锥、尖锐前缘等部件上有着极大的应用潜力^[6-8], 而有关 ZrB₂ 涂层的研究报道较少, 其制备方法主要有 CVD 法^[9]、涂刷法^[10-13]、等离子体喷涂法^[14]等. 其中 CVD 法原材料 ZrBH₄ 等合成困难, 易爆炸. 等离子体喷涂法存在的主要问题是 ZrB₂ 熔点高, 不易形成铺展, 因此需要添加 SiC 辅助. 涂刷法制备的涂层与基底的结合力差, 导致热震性能较差, 烧结温度高, 因此也引入了 SiC 作为烧结助剂. 虽然引入 SiC 的涂层能够在一定温度范围内为基底材料提供良好的抗烧蚀保护, 但是涂层在更高温度下的抗烧蚀性能受到了限制.

本工作采用泥浆涂覆加反应烧结法, 以锆粉、硼粉为原料, 酚醛树脂为粘接剂, 在 C/SiC 复合材料上制备了 ZrB₂ 涂层, 研究了涂层的组成、形貌及抗烧蚀性能.

1 实验

1.1 实验原料

硼粉: 无定形态, 丹东市化工研究所有限责任公司生产, 含量>95%, 粒径 1 μm. 锆粉: ~45 μm, 长沙景然金属材料有限公司生产. 热固性硼改性酚醛树脂: 西安太航阻燃聚合物研究所生产, 裂解残碳率 60%. C/SiC 复合材料: 采用 PIP 工艺制备, 碳纤维和 SiC 基体的含量分别为 36.2vol%和 47.7vol%. 将复合材料打磨平整后, 用丙酮和蒸馏水清洗干净.

1.2 实验过程

无定形硼粉、锆粉、酚醛树脂和丙酮按一定比例混合球磨形成泥浆(表 1), 其中酚醛树脂用量以其裂解后残碳量计. 将泥浆均匀涂刷于 C/SiC 复合材料基底上, 低温交联, 最后在石墨裂解炉中氩气保护下保温 0.5h 反应烧结形成涂层.

表 1 不同涂层的 Zr 与 B 摩尔比
Table 1 Mole ratios of Zr to B in the coatings

Sample	Zr/mol	B/mol	C/mol	Acetone/mol
ZB-1	1	0	1	1.5
ZB-2	1	0.5	1	1.5
ZB-3	1	1.0	1	1.5
ZB-4	1	1.5	1	1.5
ZB-5	1	2.0	1	1.5

1.3 分析与测试

参照 GJB 323A-96 标准^[15], 采用氧乙炔焰测试复合材料及涂层的抗烧蚀性能.

采用扫描电镜(SEM, HITACHI S-800)观察涂层形貌. 用 X 射线衍射仪(XRD, Siemens D-500)分析涂层的晶体结构.

2 结果与讨论

2.1 涂层的烧结反应过程

为了研究 Zr 粉、B 粉和酚醛树脂涂层浆料的烧结反应过程, 将 ZB-4 的涂层浆料交联后在不同温度下保温 0.5h 烧结, 并对其进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示. 不同温度烧结的涂层均由 ZrB₂、ZrC、少量的单斜 ZrO₂(m-ZrO₂)和四方 ZrO₂(t-ZrO₂)组成. 其中, ZrO₂ 是锆粉表面氧化带入的. 由于 B 粉为无定形态, 裂解炭也尚未结晶, 所以在图谱中未观察到 B 和碳的衍射峰. 比较不同温度烧结产物的 XRD 图谱可以看出, 随着烧结温度的升高, 各组分的相对含量发生了变化. 1200℃制备的涂层中 ZrB₂ 含量很低, 而 ZrC 的衍射峰强度较高, 涂层主要由 ZrC、少量的 ZrB₂ 和 ZrO₂ 组成. 烧结温度达到 1400℃时, 涂层中的 ZrB₂ 含量明显增加. 1600℃制备的涂层中 ZrB₂ 已经占据了主体地位, 只有少量的 ZrC. 这说明提高烧结温度有利于 ZrB₂ 生成.

高温烧结过程中可能发生以下反应:

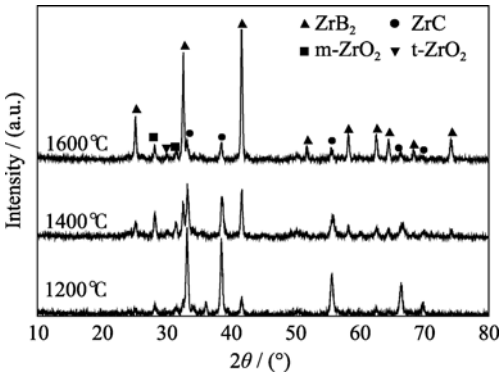
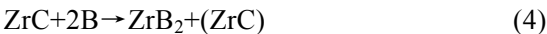
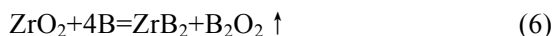


图 1 不同温度烧结涂层的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the coatings sintered at different temperatures



酚醛树脂的炭化过程(反应(1))在 1200℃ 下已充分完成. 常温下反应(2)、(3)均为放热反应, 在 1600℃ 以下 $\Delta G < 0$, 即在实验温度下反应可以进行, 且反应热足以引发自蔓延高温合成^[16-17]. 然而, 在球磨过程中, 酚醛树脂溶解在丙酮溶剂中形成溶液, 包裹在 Zr 粉和 B 粉表面, 裂解形成的炭包裹在锆粉周围, 将锆和硼隔离, 能够与锆粉进行有效接触的主要为裂解炭, 且涂层中的炭是酚醛树脂裂解生成的, 其反应活性较高, 在较低温度下锆粉优先与裂解炭发生反应(3), 生成 ZrC, 所以 1200℃ 的裂解产物主要由 ZrC 组成. 随着反应的进行, 裂解炭逐渐被消耗, 生成的 ZrC 与 B 之间相互接触. 由反应热力学, 在较高温度下, 反应(4)也是向右进行的^[18]. 随着温度进一步升高, 反应(4)发生, ZrB₂ 含量逐渐增加. 反应(5)为炭热还原反应, 根据反应热力学, 其反应开始温度为 1653℃^[17]. 反应(6)为硼热还原反应, 反应起始温度 1685℃^[16]. 所以在 1600℃ 以下, ZrO₂ 并不能由还原反应去除.

2.2 浆料配比对涂层组成和结构的影响

原料配比对涂层形貌有较大的影响. 不同配比浆料制备的涂层的形貌如图 2 所示. 由于浆料 ZB-1、ZB-2 和 ZB-3 中酚醛树脂相对含量较高, 酚醛树脂在交联和裂解过程中放出大量小分子气体, 致使涂层严重发泡(图 2(a)). ZB-4 具有合适的粘度, 制备涂层均匀致密, 无宏观裂纹(图 2(b)). ZB-5 添加的 B 粉较多, 浆料粘度较大, 不易涂刷均匀. 烧结后厚度不均的涂层产生不同的体积收缩, 带来的应力在各区域也不相同, 导致在较厚与较薄的区域相接的位置产生了裂纹(图 2(c), (d)).

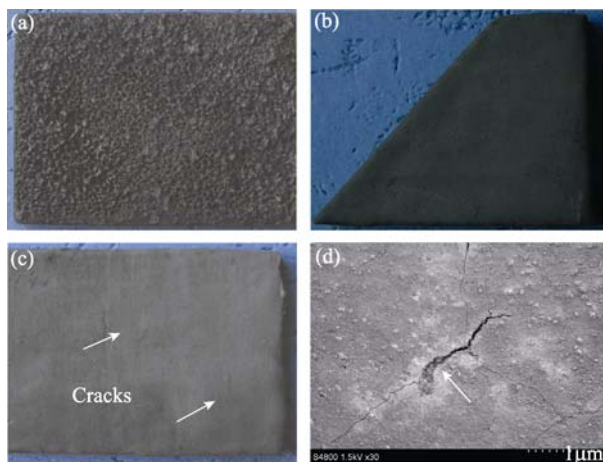


图 2 不同 Zr:B 比的涂层 1600℃ 烧结后的形貌

Fig. 2 Morphologies of the coatings with different $n(\text{Zr})/n(\text{B})$ after sintered at 1600℃

(a) ZB-1; (b) ZB-4; (c), (d) ZB-5

浆料比对涂层的组成也有较大的影响. 不同配比的浆料 1600℃ 烧结后的 XRD 图谱如图 3 所示. 随着配比中 B 粉含量的提高, 涂层中 ZrB₂ 含量也不断提高, ZrC 含量相应地降低. 当 $n(\text{Zr}):n(\text{B})=1.0:1.5$ 后, 涂层中 ZrB₂ 含量急剧增加, 而 $n(\text{Zr}):n(\text{B})=1.0:2.0$ 时, ZrC 几乎消失.

2.3 涂层的微观结构分析

图 4 是 ZB-4 涂层表面的 SEM 照片. 图 4(a)显示涂层为颗粒状, 粒度均匀. 涂层中也存在一些孔洞, 这些孔洞是干燥交联过程中, 溶剂丙酮的快速挥发以及酚醛的交联裂解释放出小分子气体在涂层

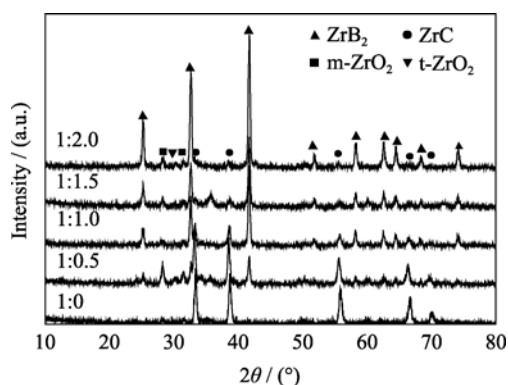


图 3 不同 $n(\text{Zr}):n(\text{B})$ 时的涂层 1600℃ 烧结后的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the coatings with different $n(\text{Zr})/n(\text{B})$ after sintered at 1600℃

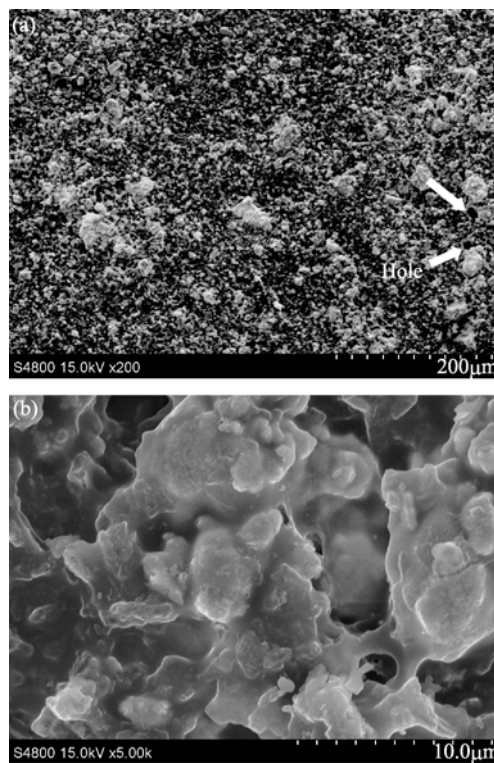


图 4 ZB-4 试样的不同放大倍率的 SEM 照片

Fig. 4 Different magnification SEM surface morphologies of sample ZB-4

中留下的. 图 4(b)显示涂层微观上具有良好的整体性, 涂层表面有一层熔融层, 主要是低温下酚醛树脂熔融流动, 将锆粉和硼粉颗粒包裹起来形成的. 但是高温下的反应为固相反应, 无液相生成, 所以最终的反应产物没能在基底上均匀铺展, 存在较多的缺陷.

图 5 为涂层的横截面 SEM 照片. 涂层厚度约 300 μm , 涂层与 C/SiC 基底之间互有贯穿, 界面明显、清晰, 属于机械结合, 相互之间没有过渡层, 没有扩散或发生化学反应的迹象.

2.4 抗烧蚀性能

采用氧乙炔焰烧蚀法对 ZB-4 涂层的 C/SiC 复合材料抗烧蚀性能进行表征, 并在相同条件下测试了未涂层的 C/SiC 复合材料的抗烧蚀性能, 结果如表 2 所示.

烧蚀过程中, 氧乙炔焰温度达到 3100℃ 以上, 材料表面温度在烧蚀 10s 左右即达到最大值, 随后缓慢变化. ZB-4 涂层复合材料烧蚀时间为 60s, 烧蚀过程中材料表面最高温度达 2107℃. 烧蚀结束后, 试样结构完整, 涂层变为白色(图 6(a)). 试样的质量烧蚀率为 0.006 g/s, 线烧蚀率几乎为零. 而在相同烧蚀条件下, 厚度 3.5mm 的 C/SiC 复合材料烧蚀 55s 即被烧穿(图 6(b)), 说明涂层为 C/SiC 复合材料提供了良好的抗烧蚀保护.

2.5 烧蚀机理分析

对烧蚀后的涂层进行 XRD 分析, 结果见图 7,

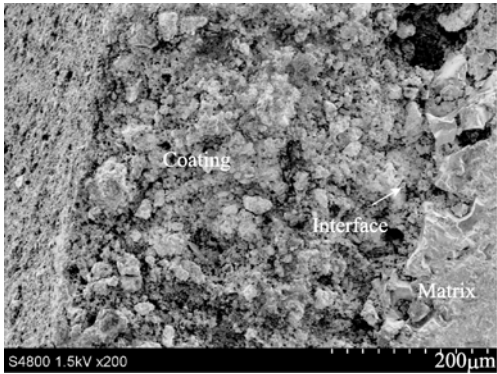


图 5 样品 ZB-4 的横截面形貌
Fig. 5 Cross sectional morphology of sample ZB-4

表 2 涂层和未涂层的 C/SiC 复合材料的抗烧蚀性能
Table 2 Ablation properties of the C/SiC composites with and without coating

Samples	Ablation time /s	Peak temperature /℃	Mass loss rate /(g·s ⁻¹)	Recession rate /(mm·s ⁻¹)
ZB-4	60	2107	0.006	0
Uncoated	55	1917	0.027	0.064

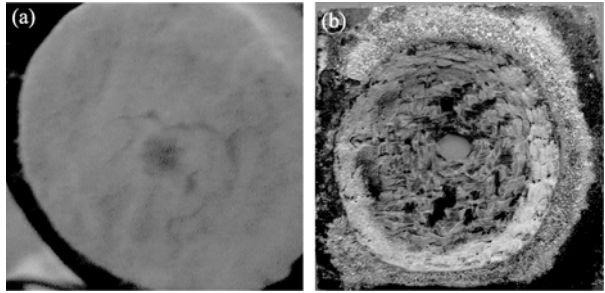


图 6 (a) ZB-4 涂层的 C/SiC ; (b)未涂层的 C/SiC 烧蚀后的宏观形貌
Fig. 6 Morphologies of ablated C/SiC composites (a) with and (b) without coating

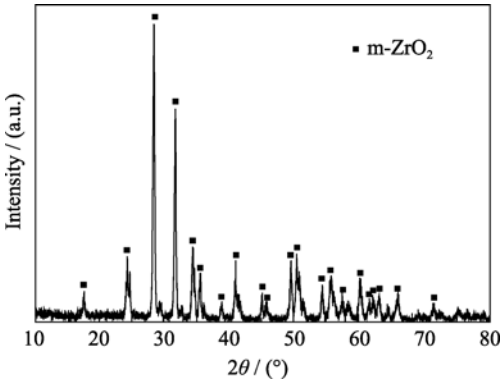


图 7 烧蚀后 ZB-4 涂层试样的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of the sample ZB-4 after ablation

烧蚀产物主要为 m-ZrO₂, 未观察到 B₂O₃.

图 8 为 ZB-4 涂层试样烧蚀中心区域的微观形貌. 经高温氧乙炔焰烧蚀后, 试样表面形成了连续的 ZrO₂ 熔融层, 阻止氧化性气氛的侵入, 为 C/SiC 复合材料提供保护. 烧蚀过程中, C/SiC 复合材料主要发生了 SiC 和 C 的氧化:



SiO₂ 熔点较低, 高温下 SiO₂ 熔融形成粘度较低的流体, 被高速气流吹离烧蚀表面, 不能形成有效

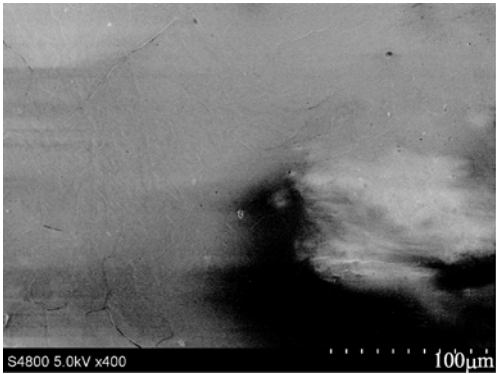
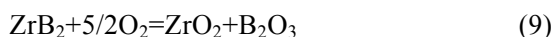


图 8 烧蚀后 ZB-4 涂层试样的微观形貌
Fig. 8 Morphology of the ZB-4 after ablation

的烧蚀保护层, 导致 C/SiC 烧蚀严重.

C/SiC 复合材料表面涂覆耐超高温涂层后, 在氧乙炔焰烧蚀过程中, 涂层发生(8)、(9)和(10)反应:



氧化生成的 B_2O_3 熔点仅 450°C , 在低温下融化形成熔融层, 阻止氧化性气氛通过保护层. 但是 B_2O_3 的蒸气压较低, 在 1100°C 以上挥发, 仅留下 ZrO_2 , 所以在烧蚀后的涂层中没有观察到 B_2O_3 . 留下的 ZrO_2 本身为多孔结构, 并不能阻止内部材料的氧化. 但是随着烧蚀继续进行, 由于火焰温度高于 ZrO_2 熔点(2800°C), ZrO_2 熔融, 在气流的冲刷下形成连续的熔融层, 为 C/SiC 复合材料提供进一步的保护.

3 结论

以锆粉、硼粉、酚醛树脂为原料, 在 C/SiC 复合材料表面制备了耐超高温 ZrB_2 涂层. 提高涂层的烧结温度和原料配比中硼粉含量, 有利于提高涂层中 ZrB_2 组分含量. 浆料配比 $n(\text{Zr}):n(\text{B}):n(\text{C})=1.0:1.5:1.0$ 时, 1600°C 制备的涂层结构完整, 涂层与基底之间属于机械结合. 氧乙炔焰烧蚀下, 涂层后的 C/SiC 复合材料质量烧蚀率 0.006 g/s , 线烧蚀率接近为零, 远低于未涂层的 C/SiC 复合材料. 涂层氧化生成的 B_2O_3 和 ZrO_2 熔融层, 为 C/SiC 复合材料基底提供了良好的抗烧蚀保护.

参考文献:

- [1] Kontinos D A, Gee K, Prabhu D K. Temperature Constraints at the Sharp Leading Edge of a Crew Transfer Vehicle. AIAA 2001-2886, 2001.
- [2] 陈林泉, 王书贤, 张胜勇, 等. 石墨渗铜喉衬材料的烧蚀机理分析. 固体火箭技术, 2004, **27**(1): 57-59.
- [3] 陈朝辉. 先驱体结构陶瓷. 长沙: 国防科技大学出版社, 2003:1.
- [4] 陈 博, 张立同, 成来飞, 等(CHEN Bo, *et al.*). 3D C/SiC 复合材料喷管在小型固体火箭发动机中的烧蚀规律研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(5): 938-944.
- [5] 吴定星, 董绍明, 张翔宇, 等(WU Ding-Xing, *et al.*). 原位反应法制备 C_f/SiC 复合材料 $\text{MoSi}_2\text{-SiC-Si}$ 涂层. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(5): 978-982.
- [6] Tang S, Deng J, Wang S, *et al.* Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Materials science and Engineering A*, 2007, **465**(1/2): 1-7.
- [7] Han J, Hu P, Zhang X, *et al.* Oxidation behavior of zirconium diboride-silicon carbide at 1800°C . *Scripta Materialia*, 2007, **57**(9): 825-828.
- [8] Han J, Hu P, Zhang X, *et al.* Oxidation-resistant $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites at 2200°C . *Compos. Sci. Technol.*, 2008, **68**(9): 799-806.
- [9] Wang A, Lebrun M, Msle G, *et al.* High-temperature behavior of LPCVD ZrB_2 coating subjected to intense radiative flux. *Surface and Coating Technology*, 1995, **73**(1/2): 60-65.
- [10] Zaykosk James A, Talmy Inna G, Ashkenazi Jennifer K. Oxidation Resistant Coating for Carbon. US patent 6,632, 762 B1, 2003.10.14.
- [11] Yigal Blum, Jochen Marschall, Hans Joachim Kleebe. Low Temperature, Low Pressure Fabrication of Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs). AFRL-ML-WP-2006-4200, 2006.
- [12] Corral Erica L, Loehman Ronald. Ultra-high-temperature ceramic coatings for oxidation protection of carbon-carbon composites. *Journal of America Ceramic Society*, 2008, **91**(5): 1495-1502.
- [13] 吴定星, 董绍明, 丁玉生, 等 (WU Ding-Xing, *et al.*). C_f/SiC 复合材料 $\text{SiC}/(\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{SiC})_4$ 涂层的制备及性能研究. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(4): 836-840.
- [14] Mario Tului, Giuliano Marino, Teodoro Valente. Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics. *Surface and Coating Technology*, 2006, **201**(5): 2103-2018.
- [15] GJB 323A-96 标准《烧蚀材料烧蚀实验方法》.
- [16] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G, *et al.* Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(5): 1347-1364.
- [17] Zhou G H, Wang S W, Guo J K, *et al.* The preparation and mechanical properties of the unidirectional carbon fiber reinforced zirconia composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(4): 787-792.
- [18] Blum Y D, Kleebe H J. Chemical reactivities of hafnium and its derived boride, carbide and nitride compounds at relatively mild temperature. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(19): 6023-6042.