

ZrB₂-SiC 超高温陶瓷涂层的抗烧蚀性能研究

周海军^{1,2,3}, 张翔宇^{2,3}, 高 乐^{2,3}, 胡建宝^{2,4}, 吴 斌^{2,4}, 董绍明^{2,3}

(1. 中国科学院 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所结构陶瓷与复合材料工程研究中心, 上海 200050; 3. 中国科学院 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 为了提高 C/C 复合材料的抗氧化烧蚀性能, 采用浆料浸涂与原位反应复合工艺在材料表面制备了 ZrB₂-SiC 超高温陶瓷涂层, 利用氧-丙烷火焰测试了涂层的抗烧蚀性能。结果表明: 采用复合工艺所制备的 ZrB₂-SiC 超高温陶瓷涂层与基材具有较高的结合强度; 在氧-丙烷火焰冲刷条件下, 涂层具有良好的抗烧蚀性能, 涂层经 1500℃ 下烧蚀 600 s, ZrB₂-SiC 涂层无明显烧蚀, C/C 复合材料保持完好。微观结构观察表明: 烧蚀测试后, 涂层中存在 ZrO₂ 和大量超高温陶瓷相, 涂层抗烧蚀形式主要表现为热化学烧蚀和机械剥蚀。

关 键 词: C/C 复合材料; 超高温陶瓷涂层; 烧蚀性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Ablation Properties of ZrB₂-SiC Ultra-high Temperature Ceramic Coatings

ZHOU Hai-Jun^{1,2,3}, ZHANG Xiang-Yu^{2,3}, GAO Le^{2,3}, HU Jian-Bao^{2,4}, WU Bin^{2,4}, DONG Shao-Ming^{2,3}

(1. The Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Structural Ceramics and Composites Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 3. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 4. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To improve the anti-ablation properties, the ZrB₂-SiC ultra-high ceramic coatings were successfully fabricated on the C/C composites surface by slurry dipping and liquid silicon infiltration process. Their ablation resistances properties were determined by using an equipment of oxygen-propane torch test. The results show that the bonding strength between the coating and C/C matrix is relatively high due to the formation of reactive SiC layer. The ZrB₂-SiC coating has a well protection from oxygen-propane fire ablation at 1500℃ for 600 s. The whole coating keep integrity avoiding the C/C matrix from oxidation and ablation during the test. The microstructure indicates that ZrB₂-SiC coating has some ZrO₂ phase and ultra-high temperature ceramics phase after the test, which proves that the coating also has much longer life for the protection of C/C composites at high temperature airflow erosion environment. The anti-ablation forms of the ZrB₂-SiC coating are mainly thermo chemistry corrosion and mechanical erosion.

Key words: C/C composites; ultra-high temperature ceramic coatings; ablation properties

C/C 复合材料具备高热导、良好的高温力学性能、低密度、低热膨胀系数及良好的抗热震性能, 已成为空间材料的最佳候选材料之一^[1-4]。在航空航天

应用领域, C/C 复合材料以其卓越的耐高温性能, 成为航天材料的首选, 目前已被广泛应用于导弹以及火箭发动机喷管和喉衬、航天飞机的鼻锥和尾翼等

收稿日期: 2012-04-05; 收到修改稿日期: 2012-07-11

基金项目: 中国科学院特种无机涂层重点实验室开放基金(KLICM-2011-08)

Key Laboratory of Inorganic coating materials, Chinese Academy of Sciences (KLICM-2011-08)

作者简介: 周海军(1981-), 男, 博士. E-mail: zhouhj00000@mail.sic.ac.cn

结构部件^[5-6]。此外,新一代高性能航空发动机的工作条件苛刻(>1800℃),且对材料强度要求高,而C/C复合材料能满足以上要求。然而,C/C复合材料在450℃的氧化气氛下,极易氧化并导致材料性能的明显下降,这极大限制了C/C复合材料的应用范围^[7-10]。因此,在C/C复合材料表面制备抗氧化涂层,提高该类复合材料的抗氧化性能具有十分重要的意义。

SiC具有熔点高、高温强度高、抗氧化性能好、耐腐蚀和化学稳定性好等特点,且与C/C复合材料具有良好的化学相容性,因而SiC常用于C/C复合材料的抗氧化防护涂层。但是,SiC涂层的高温氧化行为将由被动氧化转化为主动氧化,其氧化产物将由对复合材料具有保护作用的 SiO_2 转化为气态的 SiO ,涂层失效进而加速C/C复合材料的氧化失效^[11]。为了得到耐更高温度、性能更好的涂层,需要SiC和一种熔点更高的陶瓷材料结合使用。 ZrB_2 是超高温陶瓷,具有高熔点、高模量、高硬度、低饱和蒸汽压等综合特性,成为超高温应用领域极具潜力的材料^[12-15]。 ZrB_2 与SiC复合在超高温富氧条件下,可在表面形成 SiO_2 流体,在一定程度上愈合气体通过涂层向基材扩散的通道,阻止氧化性气体向基体材料内部进一步扩散,具有良好的抗氧化性能。在 ZrB_2 中加入20wt%~30wt%SiC可以改善其高温抗氧化性且不破坏 ZrB_2 陶瓷高温稳定性^[16-19]。因此,在C/C复合材料表面制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层,可以有效地提高材料的高温抗氧化性,满足其在超高温应用领域的使用要求。

本工作通过浆料浸涂与原位反应复合工艺在C/C复合材料表面制备了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 超高温陶瓷涂层,研究该涂层在氧-丙烷火焰考核条件下的抗烧蚀性能,对C/C复合材料的高温抗氧化保护具有重要意义。

1 实验

实验以C/C复合材料为基体。基体材料加工成80 mm×20 mm×5 mm试样后经倒角超声清洗后备用。以无水乙醇为溶剂,将 ZrB_2 粉(平均粒径:3 μm,纯度:99.5%,河南巩义三星陶瓷材料有限公司)与酚醛树脂(红褐色液体,固化温度:130℃,上海祁南胶粘材料厂)按一定的比例混合后通过球磨形成浆料。采用浆料浸涂结合原位反应工艺在C/C复合材料基材上制备涂层,可分为以下三个步骤阶段:

(1)预涂层的制备:首先采用浆料浸涂工艺将含

有 ZrB_2 粉体的浆料浸涂于C/C复合材料试样表面;然后将样品在100~150℃空气环境中固化。为了获得所需涂层厚度,需通过多次浆料浸涂与固化工艺,然后将试样置于真空碳管炉中,在1000℃惰性气氛环境中热处理1 h后得到预涂层试样。

(2)预涂层试样的高温处理:在进行液相渗硅前,将预涂层试样置于真空碳管炉中在惰性气氛保护下进行高温处理,处理温度为1500℃,保温时间为1 h。

(3)原位反应过程:将预涂层试样垂直置于盛有Si粉的石墨坩埚上方,并保证预涂层试样底端埋入Si粉中2~3 mm,然后将石墨坩埚置于真空碳管炉中于1500℃液相渗硅1.5 h,生成 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 超高温涂层,同时提高涂层与C/C复合材料基体的结合强度。

涂层试样的烧蚀试验在中国科学院特种无机涂层重点实验室氧-丙烷火焰装置上进行,在高速高温气流冲刷条件下考核涂层的抗烧蚀性能。考核条件如下:氧气压力1 MPa,丙烷压力0.1 MPa,喷枪口直径2 mm,样品距离喷枪100 mm。采用红外双色测温仪观测试样表面温度达到1500℃,烧蚀时间超过600 s。通过XRD和SEM(EPMA, JXA-8100, JEOL, Tokyo, Japan)对涂层的组成及微观结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的微观结构与成分分析

图1为高温处理后预涂层与原位反应后涂层微观结构形貌。其中图1(a)为经过1500℃氩气环境条件下保温1 h后的预涂层表面形貌,从图中可以看出,预涂层表面颗粒松散,存在大量的孔隙,主要是由于浆料中的酚醛树脂在高温分解过程中产生体积收缩,伴随着气体副产物放出造成的。此外,经抛光后,预涂层中局部发生颗粒脱落,表明预涂层颗粒之间结合力较弱,如图1(b)中所示。图1(c)、(d)为液相渗硅原位反应后涂层的微观结构,与预涂层微观结构形貌相比,涂层结构致密且与基体结合紧密。在液相Si渗透过程中,部分液相Si扩散到基材表面,并与表面碳基体反应生成了SiC结合层,少量液相Si会在毛细作用力下,沿着C/C复合材料孔隙向内部渗透,反应生成SiC“钉扎”在基体中,有效地提高了涂层与基材的结合强度。同时由于Si原位反应过程中,涂层产生体积膨胀,涂层厚度增加,结合图1(b)、(d)可以发现,渗硅后,涂层厚度从70 μm增加至110 μm。另外,由于液相Si与碳反应剧烈,会在局部产生大量的热量,导致涂层中存在

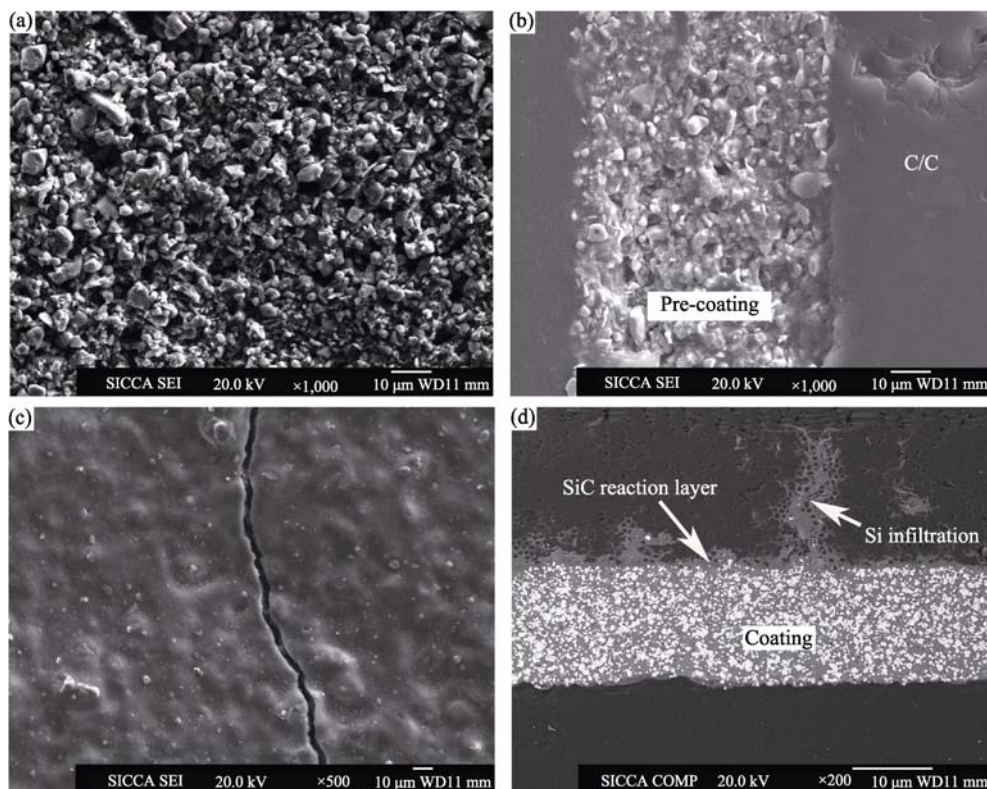


图 1 (a、b)预涂层和(c、d)涂层的微观形貌
Fig.1 Microstructures of pre-coating (a,b) and coating (c, d)

少量微裂纹,并在涂层外表面覆盖一层残留 Si,如图 1(c)所示。

图 2 为预涂层及涂层的 XRD 图谱,从图谱中可以看出,由于酚醛树脂高温分解后生成无定形碳,因此预涂层只检测到 ZrB_2 相的存在。与预涂层相比,涂层在渗硅后, XRD 图谱中 Si 峰明显,而 ZrB_2 相衍射峰明显减弱,表明涂层外部存在大量残留 Si 相。结合图 1 中涂层的微观结构图片可以看出,预涂层中大量颗粒状为 ZrB_2 粉体颗粒。图 1(d)所示的涂层中,白色颗粒状为 ZrB_2 相。另外,由于 X 射线的衍

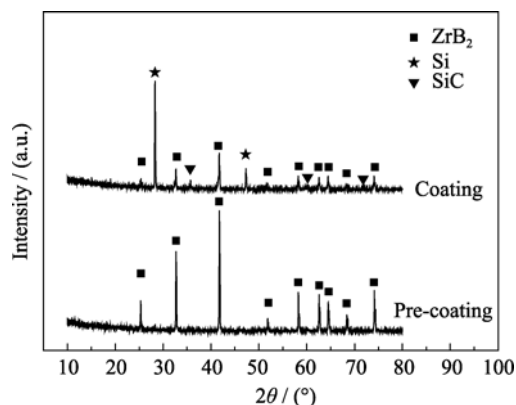


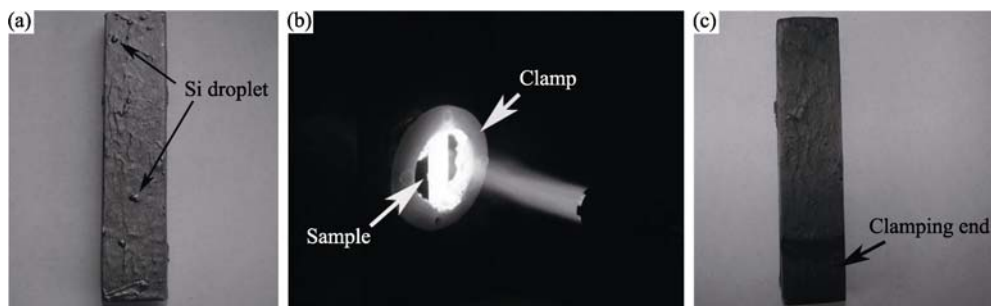
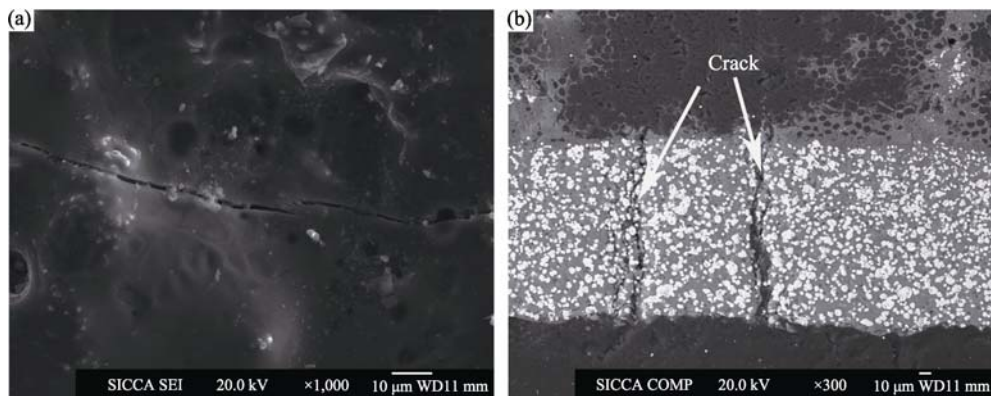
图 2 ZrB_2 -SiC 预涂层与涂层的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of ZrB_2 -SiC pre-coating and coating

射深度较浅(一般不超过 $10\ \mu\text{m}$),而涂层的外表面覆盖一层残留硅相,虽然 XRD 图谱中检测到 SiC 相的存在,但 SiC 物相的衍射峰强度相对较低。

2.2 ZrB_2 -SiC 涂层的抗烧蚀性能

图 3 是液相渗硅所制备的 ZrB_2 -SiC 涂层烧蚀前、后的宏观形貌,从图中可以看出,烧蚀前 ZrB_2 -SiC 涂层的表面存在河流样花纹,同时涂层表面存在大量的残留的小滴 Si。烧蚀后涂层表面河流花纹依然存在,但表面更加光滑且小滴的残留 Si 已经消失。由于涂层表面突起部分在高温高速气流条件下易成为抗烧蚀的薄弱环节,烧蚀将从涂层突起部分开始逐渐向涂层内部扩展。表面突起部分的消失表明在烧蚀过程中涂层表面残留 Si 相融化成液相或已经发生化学反应,生成了熔融 SiO_2 流体,在烧蚀气体的高速冲刷带动下流动平铺在样品表面或脱离涂层表面。

图 4 为 ZrB_2 -SiC 涂层烧蚀后的微观结构形貌,从中可以看出,涂层表面由一层液相覆盖,前期的 EDS 结果分析表明^[20],该液相主要元素为 Si、Zr、O,由于为无定形态, XRD 检测不出,推测为含有一定 ZrO_2 或 ZrSiO_4 的 SiO_2 流体。 ZrB_2 -SiC 涂层烧蚀截面形貌如图 4(b)所示,涂层内部在烧蚀后存在开

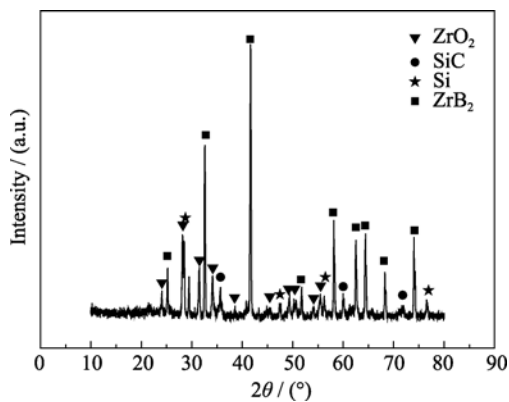
图3 氧-丙烷火焰测试 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层前后宏观形貌Fig. 3 Macrostructures of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating in before and after the oxygen-propane torch test图4 氧-丙烷火焰测试后 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层微观结构Fig. 4 Microstructures of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating after oxygen-propane torch test

裂现象,可观察到少量裂纹,但涂层保持完整,未发生开裂或脱落,表明反应结合 SiC 层可增加涂层与基体的结合强度。涂层内部裂纹则来源于 ZrB_2 氧化生成的 ZrO_2 产生的体积膨胀。已知 ZrB_2 的摩尔体积为 $18.54 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ZrO_2 的摩尔体积为 $20.92 \text{ cm}^3/\text{mol}$, ZrB_2 的氧化将导致 12.8% 的体积膨胀。体积膨胀将促使涂层内部出现应力从而产生微裂纹。这种微裂纹的存在对涂层的抗氧化性能是不利的,为 O_2 的向涂层内部传输提供了扩散通道。

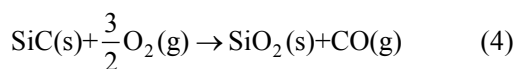
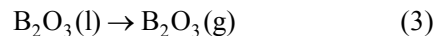
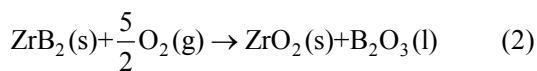
从图 5 的 XRD 图谱可以看到, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层样品烧蚀后的表面结晶相为 ZrB_2 、 ZrO_2 、 SiC 与 Si 。由于 XRD 的探测深度一般不超过 $10 \mu\text{m}$, SiC 峰与 ZrB_2 峰的出现说明涂层表面的氧化层的厚度较薄,表明 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层仍具有较好的抗氧化烧蚀性能。 ZrO_2 来源于 ZrB_2 的氧化, Si 相则来源于涂层制备过程中无法避免而引入的残留硅相。

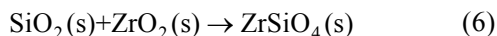
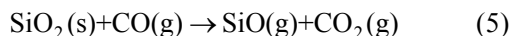
2.3 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的抗烧蚀机理

由于考核试样整个都处在氧-丙烷火焰中,试样表面温度梯度较小,因此表面没有明显的烧蚀三区(中心区、过渡区和边缘区)。在氧-丙烷火焰烧蚀过程中,试样表面温度大约在 1500°C ,高速气流带来大量的氧与涂层发生氧化反应。结合涂层烧蚀前

图5 氧-丙烷火焰测试后 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的 XRD 图谱Fig. 5 XRD pattern of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating after oxygen-propane torch test

后的 XRD 图谱(图 2 和图 5)可知,烧蚀后涂层中出现了 ZrO_2 和 SiO_2 衍射峰。涂层在氧-丙烷考核条件下发生的化学反应主要为:





SiO_2 流体粘度低, 具有较好的流动性, 容易在涂层表面形成一层液态薄膜, 弥补涂层表面被火焰热流侵蚀形成的缺陷, 起到愈合涂层裂纹、抑制进一步氧化的作用。 Si 的熔点在 1450°C 左右, 低于氧-丙烷火焰烧蚀温度, 涂层表面残留 Si 发生熔化, 部分与氧反应生成 SiO_2 流体, 少量熔融 Si 与 SiO_2 流体一起在高速火焰气流带动下被吹走, 一些残留在涂层表面。由此可见, 在氧-丙烷火焰烧蚀条件下, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的烧蚀是热化学烧蚀和机械剥蚀综合作用的结果。

3 结论

1) 采用浆料浸涂结合原位反应工艺, 在 C/C 复合材料表面成功制备了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层, 所制备涂层组分分布均匀, 且在基材表面反应生成 SiC 结合层, 有效提高了涂层与基材的结合强度。

2) 通过氧-丙烷火焰烧蚀试验, 测试 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层抗烧蚀性能, 所制备的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层保持完整, 表明涂层具有良好的抗氧化烧蚀性能。

3) 向 SiC 相中引入 ZrB_2 超高温陶瓷相, 能提高涂层的抗氧化烧蚀性能与抗冲刷性能。 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的抗烧蚀形式主要表现为热化学烧蚀和机械剥蚀。

参考文献:

- [1] Fitzer E. The future of carbon-carbon composites. *Carbon*, 1987, **25**(22): 163–190.
- [2] Savage G. Carbon-Carbon Composites. Britain: Chapman and Hall, 1993: 323–360.
- [3] Buckley J D, Dan D E. Carbon-carbon Material and Composites. American: NASA reference publication, 1992: 197–220.
- [4] Georges D, Gérard L V, Jean M G, *et al.* Ablation of carbon-based materials: Investigation of roughness set-up from heterogeneous reactions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, **48**(16): 3387–3401.
- [5] CHEN Bo, ZHANG Li-Tong, CHEN Lai-Fei, *et al.* Ablation characteristic of the pierced C/C composites nozzle in a combustion gas generator. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(6): 1159–1164.
- [6] Miho Kazuyuki, Hirotsu Satoshi, Nishiwaki Kozo. The Vacuum Heating Test of C/C Composite HOPE-X Nose Cap. Proceedings of the Space Sciences and Technology Conference, Japan, 1999: 337–342.
- [7] Bacos M P, Cochon J L, Dorvaux J M, *et al.* C/C composite oxidation model: II. Oxidation experimental investigations. *Carbon*, 2000, **38**(1): 93–103.
- [8] BACOS M.P. Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection. *Journal De Physique IV*, 1993, **111**(3): 1895–1903.
- [9] YANG Xing, CUI Hong, YAN Lian Sheng. Study development on the oxidation-resistance coating on the C/C composites. *Carbon*, 2006, **4**: 16–21.
- [10] Lamouroux F, Bourrat X, Naslain R, *et al.* Silicon carbide infiltration of porous C/C composites for improving oxidation resistance. *Carbon*, 1995, **33**(4): 525–535.
- [11] LI Zhao-Qian, LI He-Jun, CAO Cui-Wei, *et al.* Investigation on ablation characteristics of C/C composites with ZrC/SiC coating. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, **16**(2): 231–236.
- [12] Yan Yongjie, Huang Zhengren, Dong Shaoming, *et al.* Pressureless sintering of high-density $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(11): 3589–3592.
- [13] Guo-Jun Zhang, Zhen-Yan Deng, Naoki Kondo, *et al.* Reactive hot pressing of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(9): 2330–2332.
- [14] Adam L Chamberlain, William G Fahrenholtz, Gregory E Hilmars, *et al.* High-strength zirconium diboride-based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87**(6): 1170–1172.
- [15] Wen-Wen Wu, Guo-Jun Zhang, Yan-Mei Kan, *et al.* Reactive hot pressing of $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ ultra high-temperature ceramics at 1800°C . *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(9): 2967–2969.
- [16] Tripp W C, Davis H H, Graham H C. Effect of a SiC addition on the oxidation of ZrB_2 . *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1973, **52**(8): 612–616.
- [17] William G Fahrenholtz. Thermodynamic analysis of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ oxidation: formation of a SiC -depleted region. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(1): 143–148.
- [18] Opila E, Levine S, Lorincz J. Oxidation of ZrB_2 -and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics: effect of Ta additions. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(19): 5969–5977.
- [19] Han Jiecai, Hu Ping, Zhang Xinghong, *et al.* Oxidation-resistant $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites at 2200°C . *Composites Science and Technology*, 2008, **68**(3/4): 799–806.
- [20] Zhou Haijun, Gao Le, Wang Zhen, *et al.* $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ oxidation protective coating on C/C composites prepared by vapor silicon infiltration process. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(4): 915–919.