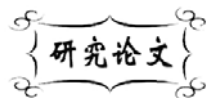


中图分类号: TB35
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 02-0119-07
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.02.005



C_f/SiC 复合材料的 ZrB_2-SiC/SiC 超高温 陶瓷涂层研究

綦育仕¹, 王艳艳², 周长灵², 尹长霞³, 刘福田¹

¹ 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022

² 山东工业陶瓷研究设计院有限公司, 山东 淄博 255000

³ 淄博高新技术产业开发区先进陶瓷研究院, 山东 淄博 255000

摘要: 采用两步包埋法在 C_f/SiC 复合材料表面制备了 ZrB_2-SiC/SiC 超高温陶瓷涂层。借助 SEM、XRD 对涂层的微观结构及物相组成进行了分析研究, 并进行了高温静态氧化和热震测试。研究表明, 1500℃ 氧化 5 h 后, 涂层表面覆盖有平整的玻璃相氧化层, 氧化失重率为 6.4%; 热震测试 10 次后涂层的氧化失重率为 14%。 ZrB_2-SiC/SiC 涂层能有效提高 C_f/SiC 复合材料的高温抗氧化性能。

关键词: C_f/SiC 复合材料; 超高温陶瓷涂层; 包埋法

C 纤维增强 SiC 基复合材料 (C_f/SiC) 结合了 C 纤维和 SiC 陶瓷的诸多优点, 具有高比强度、高热导率、低密度、低热膨胀系数以及良好的抗烧蚀和抗热震性能, 在 1000℃ ~ 2300℃ 的惰性高温环境中仍具有很高的强度保持率, 在航空航天、高性能武器装备等领域被广泛应用^[1-4]。然而, 在高于 400℃ 的有氧环境中, C_f/SiC 复合材料会被氧化, 氧化速率随着温度的升高而加快, 导致材料性能急剧下降^[5-8]。因此, 解决 C_f/SiC 复合材料在高温有氧环境中的氧化问题成为其应用的关键。

在材料表面制备抗氧化涂层是一种被广泛应用的复合材料抗氧化手段^[9,10]。目前用于 C_f/SiC 复合材料的抗氧化涂层主要以 ZrB_2 基涂层为主。 ZrB_2 具有高熔点 (3245℃)、高强度、低饱和蒸汽压等优异性能; 在高温有氧环境中 ZrB_2 氧化生成的 B_2O_3 具有流动性, 能够很好地封填涂层以及基体中的裂纹及孔洞, 从而达到抗氧化的目的^[11-13]。然而, 当温度高于 1100℃ 时, 所生成的氧化物 B_2O_3 的粘度低且蒸发率高, 不能为基体提供有效的抗氧化保护^[13,14], 导致单相 ZrB_2 高温抗氧化性能较差。

收稿日期: 2016-01-04

收到修改稿日期: 2016-02-22

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2015EL005)

第一作者: 綦育仕 (1991-), 男, 山东龙口人, 硕士研究生, E-mail: qys_gd@sina.cn。

通讯作者: 刘福田 (1964-), 男, 山东青州人, 教授, E-mail: 424425997@qq.com。

已有研究表明, 在 ZrB₂ 超高温陶瓷中引入 SiC 能大幅提高其抗氧化性能, 这是因为引入 SiC 后氧化生成的氧化物外层为富 SiO₂ 玻璃层, 内层为富 ZrO₂ 层, 外层的玻璃相有很好的表面润湿性和愈合性。SiO₂ 与 B₂O₃、ZrO₂ 低共熔形成的硼锆硅玻璃保护相和 SiO₂ 与 ZrO₂ 反应形成的高温抗氧化晶相 ZrSiO₄ 具有低的氧渗透率和良好的高温稳定性, 也有助于提高复合材料的高温抗氧化性能。另外, 添加 SiC 还可以提高材料的烧结性, 改善材料的断裂韧性和抗弯强度等机械性能^[15,16]。但是, ZrB₂-SiC 超高温陶瓷涂层与基体间存在热膨胀系数失配, 涂层会因为热应力而产生裂纹甚至剥落。为了有效减小材料的温度梯度和热应力, 需要在 ZrB₂-SiC 超高温陶瓷涂层与基体间制备一层 SiC 过渡层^[17,18], 从而形成 ZrB₂-SiC/SiC 超高温复合陶瓷涂层, 以有效提高 C_f/SiC 复合材料的抗氧化性, 满足超高温有氧环境的使用要求。

本研究通过两步包埋法在 C_f/SiC 复合材料表面制备了 ZrB₂-SiC/SiC 超高温陶瓷涂层, 分析研究了涂层的微观结构和物相组成, 并考察了涂层的高温抗氧化性能。

1 实 验

本研究所采用的基体为等温化学气相渗滤 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 以及先驱体浸渍裂解工艺 (Polymer Impregnation and Pyrolysis, PIP) 制备的 C_f/SiC 复合材料。将其加工成尺寸为 30 mm × 30 mm × 5 mm 的平板, 用 600 目 SiC 砂纸打磨抛光, 以丙酮为介质超声清洗 30 min, 而后在烘箱中 80℃ 烘干 3 h 备用。

将 70 wt% Si 粉 (平均粒径 5 μm, 纯度 ≥ 99%)、20 wt% C 粉 (平均粒径 2 μm, 纯度 ≥ 99%)、和 10 wt% 的烧结助剂 Al₂O₃ 粉 (平均粒径 10 μm, 纯度 ≥ 99%) 加入球磨罐中, 以乙醇为介质球磨 12 h; 将球磨后的浆料进行烘干过筛得到混合粉。将先期准备好的 C_f/SiC 基体放入石墨坩锅中, 用混合粉进行包埋, 氩气气氛下 1800℃ 常压烧结 2 h 即得到 SiC 过渡层。

制备 ZrB₂-SiC 涂层的包埋粉由 ZrB₂ 粉 (平均粒径 3 μm, 纯度 ≥ 99%)、SiC 粉 (平均粒径 0.5 μm, 纯度 ≥ 99%)、烧结助剂 Al₂O₃ 粉 (平均粒径 10 μm, 纯度 ≥ 99%) 组成。本研究采用三种不同原料配比 (见表 1) 分别制备了三组涂层试样。原料的混合、球磨与烘干方法与制备 SiC 涂层相同。将上述制备的包覆有 SiC 涂层的试样放入石墨坩锅中, 用 ZrB₂-SiC 包埋粉进行包埋, 氩气气氛下 1900℃ 常压烧结 2 h 即得到 ZrB₂-SiC 外涂层。

对所制得的试样进行了恒温静态氧化实验和热震实验。恒温静态氧化实验在 1500℃ 空气气氛中进行, 测定了试样氧化失重率随氧化时间的变化关系。热震实验则是将试样在 1500℃ 空气中保温 10 min 后取出, 在室温下静置 10 min 测试试样的失重率, 而后再放入 1500℃ 马弗炉中; 如此交替循环 10 次。静态氧化实验和热震实验均采用分析天平 (万分级) 称量样品质量, 计算涂层试样经氧化和热震实验后的氧化失重率 (Δm%), 计算公式如下:

$$\Delta m \% = [(m_0 - m_1) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_0 为试样氧化或热震实验前的质量, m_1 为试样氧化或每一次热震实验后的质量。

表 1 ZrB₂-SiC 涂层各组分配比
Table 1 The power compositions for ZrB₂-SiC coating.

Samples	ZrB ₂ / wt%	SiC / wt%	Al ₂ O ₃ / wt%
ZS31	77.3	13.6	9.1
ZS41	80.3	10.6	9.1
ZS51	82.3	8.6	9.1

利用荷兰 PANalytical 公司的 X'pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和荷兰 FEI 公司的 Sirion 2000 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层的物相组成和微观形貌进行了表征。

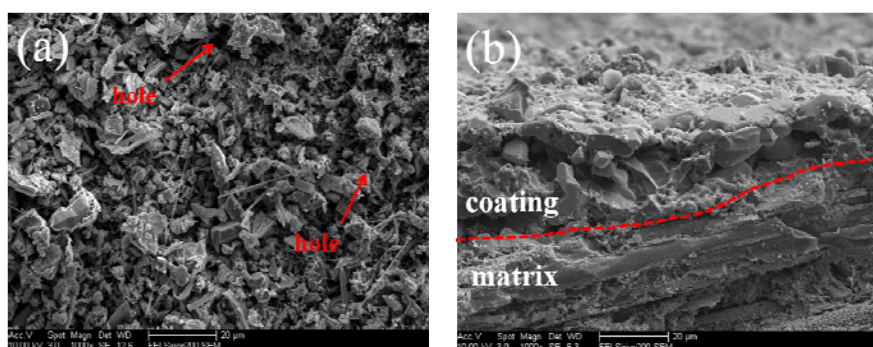


图 1 包埋法制备的 SiC 涂层的扫描电镜照片: (a) 表面; (b) 断面

Figure 1 SEM images of (a) the surface and (b) the cross-section of the SiC coating prepared by pack cementation

2 结果与讨论

2.1 SiC 涂层的微观结构与物相分析

图 1 为 SiC 过渡涂层的扫描电镜照片。从图 1 (a) 可以看出, 通过包埋法制备的 SiC 涂层表面比较平整致密, SiC 颗粒分布较为均匀, 颗粒粒径在 $7\ \mu\text{m}$ 左右。仔细观察发现存在少许的孔洞 (如箭头所示), 这些孔洞将作为通道使氧气通过涂层进入基体, 从而导致涂层的氧化、失效。从图 1 (b) 断面图可以发现, 涂层与 C_f/SiC 基体结合比较紧密, 没有明显的裂缝, 涂层厚度在 $20\ \mu\text{m}$ 左右。

从图 2 所示的 X 射线衍射图中可以看出, SiC 涂层主要成分为 $\beta\text{-SiC}$, 另外还存在少许的 C。这可能是由于包埋粉中的 C 粉过量, 留下了少许未反应的 C 粉; 还有一种可能是由于涂层较薄, X 射线穿透涂层测出的 C 衍射峰为基体中的结晶 C。在图中并没有发现 Al_2O_3 的衍射峰, 这说明 Al_2O_3 留在了包埋粉中并没有进入涂层或者是与无定形硅反应生成了硅铝玻璃相。

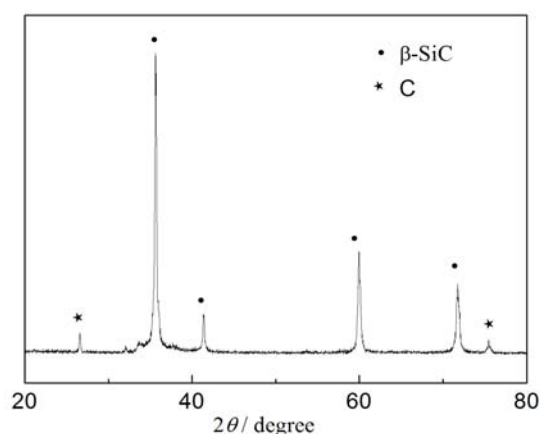


图 2 包埋法制备的 SiC 涂层的 XRD 图谱
Figure 2 XRD patterns of the SiC coating prepared by pack cementation

2.2 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{SiC}$ 涂层的微观结构与物相分析

图 3 为 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{SiC}$ 涂层的扫描电镜照片。对比三个不同组分配比的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{SiC}$ 涂层表面照片 (a, c, e) 可以发现, ZS41 涂层的表面致密, 颗粒粒径均匀, 孔洞与裂缝较少; 而 ZS31 和 ZS51 涂层的表面颗粒间结合较为疏松, 粒径大小不均, 存在较多的孔洞与裂缝, 这些孔洞与裂纹将作为氧扩散的通道使氧气进入涂层内部发生高温氧化。随着 ZrB_2 含量的增多, 涂层表面的颗粒粒径尺寸有所增大, 当锆硅比为 5:1 时, 涂层中有些颗粒粒径因其中晶粒的异常长大而增大, 涂层中的孔洞与裂纹增多。从 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/\text{SiC}$ 涂层的断面照片 (b, d, f) 可以看出, 涂层厚度平均在 $40\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$, 颗粒间结合致密, 与基体结合紧密, 没有明显的贯穿性裂缝。综上所述, 当锆硅比为 4:1 (ZS41) 时涂层的

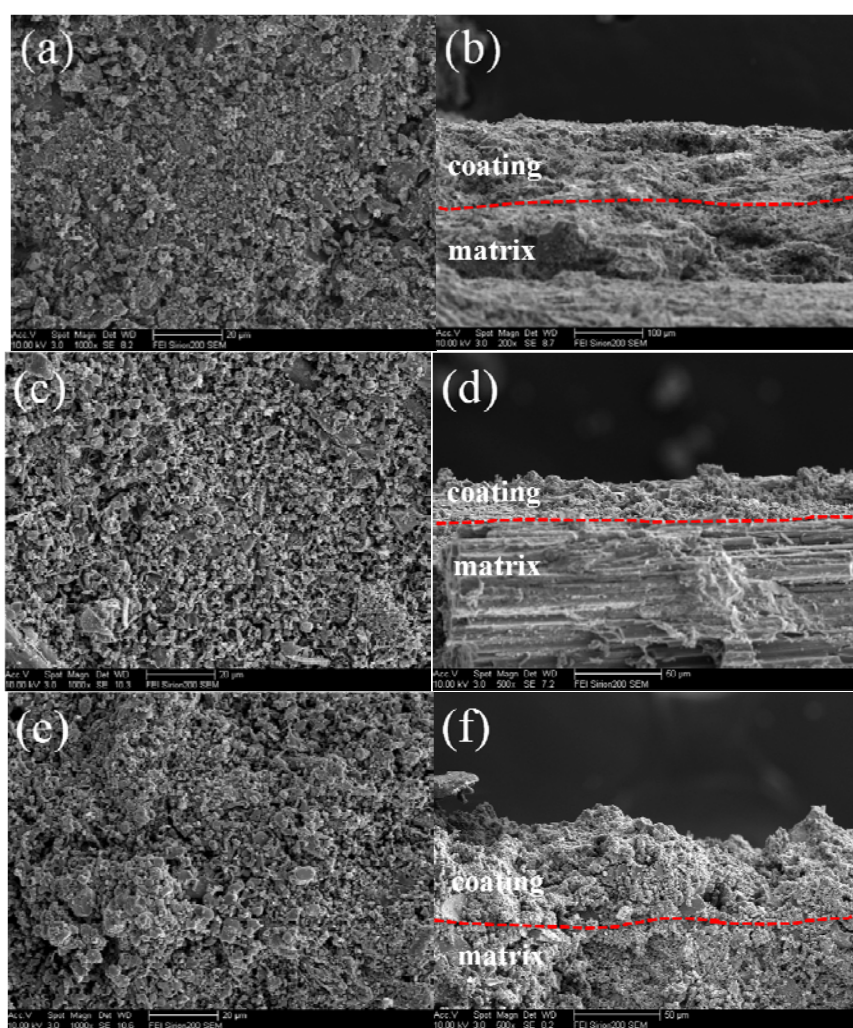


图 3 ZrB_2-SiC/SiC 涂层的扫描电镜照片: (a, b) ZS31; (c, d) ZS41; (e, f) ZS51

Figure 3 SEM images of the prepared ZrB_2-SiC/SiC coatings: (a, b) ZS31; (c, d) ZS41; (e, f) ZS51

烧结性以及表面微观形貌最好。

图 4 为 $1900^{\circ}C$ 烧结 2h 制备的不同组分配比的 ZrB_2-SiC/SiC 涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出, 三种配比制备的 ZrB_2-SiC/SiC 涂层物相组成基本相同, 包含有 ZrB_2 、 $\beta-SiC$ 以及少许的 C, 其中的 C 为制备 SiC 过渡涂层时剩余的 C。在图中同样没有发现 Al_2O_3 的衍射峰, 这说明 Al_2O_3 留在了包埋粉中并没有进入涂层或者与包埋 SiC 后残留的无定形硅反应生成了硅铝玻璃相。

2.3 ZrB_2-SiC/SiC 涂层的抗氧化性能

图 5 为不同组分配比的 ZrB_2-SiC/SiC 涂层在 $1500^{\circ}C$ 下空气中氧化 5 h 后的扫描电镜照片。从图 5 (a, c, d) 可以看出, ZS31 试样的表面存在很

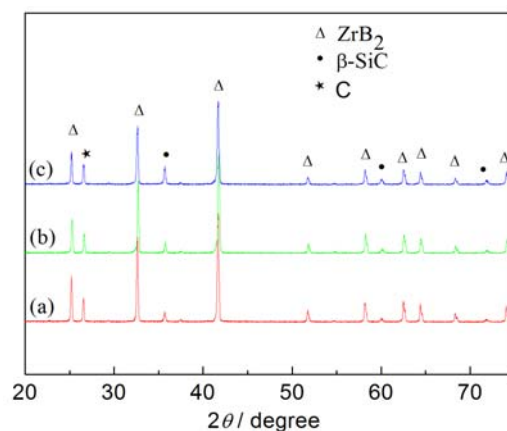


图 4 ZrB_2-SiC/SiC 涂层的 XRD 图谱:

(a) ZS31; (b) ZS41; (c) ZS51

Figure 4 XRD patterns of the ZrB_2-SiC/SiC coatings:

(a) ZS31; (b) ZS41; (c) ZS51

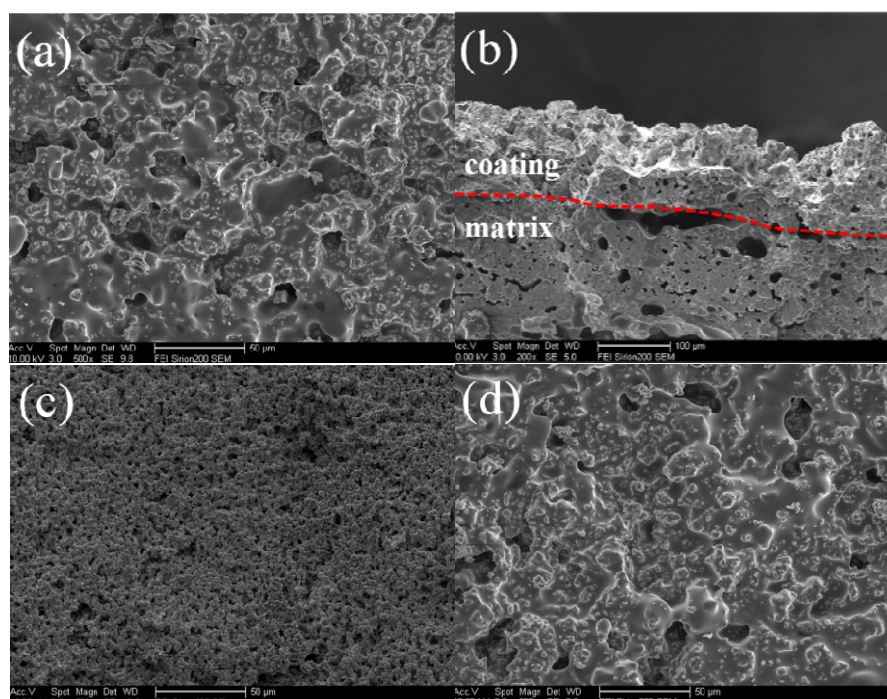


图 5 $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ 涂层在 1500°C 下氧化 5h 后的扫描电镜照片: (a, b) ZS41; (c) ZS31; (d) ZS51

Figure 5 SEM images of the prepared $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ coatings after being oxidized at 1900°C for 5h:

(a, b) ZS41; (c) ZS31; (d) ZS51

多孔洞且晶粒形貌尺寸与 ZS41、ZS51 有很大差异, 氧化后有很少的玻璃相存在。而 ZS41 和 ZS51 试样表面则存在有大量的玻璃相, 也有部分的小孔存在, 二者晶粒形貌尺寸相近。这可能是由于 ZS31 中 ZrB_2 含量较少, 在氧化过程生成的 ZrO_2 和 SiO_2 没有很好地结合形成玻璃相。从截面图 (b) 中也可以看出, 经氧化后, ZS41 试样涂层表面形成一层较为致密的氧化层, 氧化后的涂层厚度在 $70\ \mu\text{m}$ 左右, 较氧化前涂层总厚度没有太大变化。在图 6 的 XRD 图谱中有 SiC 相存在, 说明仍有部分 SiC 涂层没有被氧化。涂层下方出现的较大孔洞应该是制样过程中基体中的纵向纤维拔出所致。

图 6 为 ZS41 涂层在 1500°C 氧化 5 h 后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 氧化后的试样含有 ZrSiO_4 、 ZrO_2 、 SiO_2 和 SiC 四种晶相物质。这表明涂层表面的 ZrB_2 完全氧化生成 ZrO_2 和 B_2O_3 ; 而 SiC 涂层并没有被完全氧化。当温度超过 1100°C 时, B_2O_3 会快速挥发, SiC 氧化生成的 SiO_2 能与 ZrO_2 、 B_2O_3 继续反应, 生成 ZrSiO_4 和硼锆硅玻璃相, 而 ZrSiO_4 的氧扩散率明显低于 ZrO_2 的氧扩散率^[14], 能很好地抑制氧气向涂层内部扩散。另外, 硼锆硅玻璃相也具有很高的粘度和熔点, 能够有效封填由于热膨胀失配而造成的裂纹和孔洞^[14,16]。因此, $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ 涂层能够为基体提供较好的抗氧化保护作用。

图 7 为 $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ 涂层在空气中 1500°C 时氧化失重率与氧化时间的关系。从图 7 可以发现, 随着氧化时间的增长, 涂层试样的质量迅速下降, 这主要是由于涂层中存在的气孔及裂纹

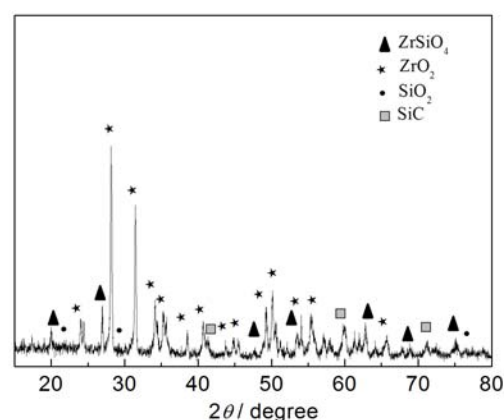


图 6 ZS41 在 1500°C 氧化 5 h 后的 XRD 图谱
Figure 6 XRD patterns of the sample ZS41 after being oxidizing at 1500°C for 5h

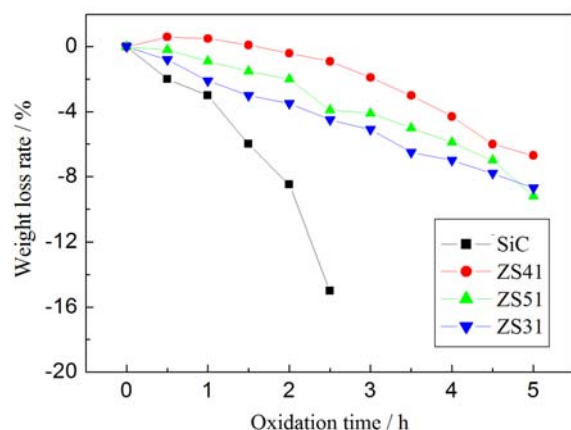


图 7 ZrB_2-SiC/SiC 和 SiC 涂层 $1500^{\circ}C$ 氧化失重率随时间变化曲线

Figure 7 Thermal oxidation curves of the ZrB_2-SiC/SiC and SiC coated specimens at $1500^{\circ}C$

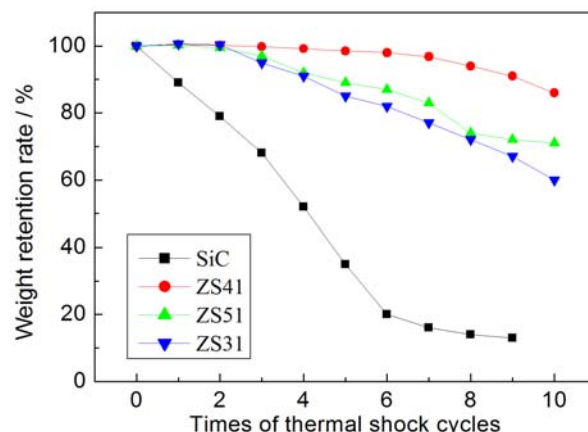


图 8 ZrB_2-SiC/SiC 和 SiC 涂层 $1500^{\circ}C$ 的热震曲线

Figure 8 Thermal shock cycles curves of the ZrB_2-SiC/SiC and SiC coated specimens at $1500^{\circ}C$

为氧气提供了进入基体的通道,基体氧化导致质量下降。与试样 ZS31、ZS51 不同的是,试样 ZS41 在氧化初始阶段出现增重现象,这是由于 ZrB_2 氧化生成 ZrO_2 、 B_2O_3 使质量增大,随后随着 B_2O_3 的大量挥发以及基体氧化导致试样失重速率加快。

图 8 为 ZrB_2-SiC/SiC 涂层的 $1500^{\circ}C$ 热震曲线。可以看出,随着热震循环次数的增加,试样失重情况严重,但与单层 SiC 涂层包覆的试样相比 ZrB_2-SiC/SiC 涂层包覆试样的氧化失重率较低。

从氧化失重率随时间变化以及热震曲线图,可以得出结论, ZrB_2-SiC/SiC 涂层能有效提高 C_f/SiC 复合材料的高温抗氧化性能。而在三组组分配比中, ZS41 试样的抗氧化及抗热震性能较好。

3 结 论

采用两步包埋法在 C_f/SiC 复合材料表面制备 ZrB_2-SiC/SiC 超高温陶瓷涂层,涂层的表面颗粒分布均匀,涂层间以及涂层与基体间结合紧密。静态氧化以及热震试验表明, ZrB_2-SiC/SiC 涂层能有效提高 C_f/SiC 复合材料的高温抗氧化性能。当锆硅比为 4:1 时,涂层的高温抗氧化及热震性能较好。涂层表面仍然存在的少量孔洞和微小裂纹及基体与涂层的热膨胀系数不匹配,是导致涂层失效、基体氧化的重要因素。在今后的研究中,将对如何提高超高温涂层的表面致密性以及解决热膨胀系数不匹配等问题进行更深入的探究。

参考文献

- [1] FIRZER E. The future of carbon-carbon composites [J]. Carbon, 1987, 25 (2): 163–190.
- [2] SHEEHAN JE, BUESKING KW, SULLIVAN BJ. Carbon-carbon composites [J]. Annual Review of Materials Science, 2003: 24: 19–44.
- [3] SAVAGE G. Carbon-Carbon Composites [M]. Dordrecht: Springer, 1993.
- [4] BCKLEY JD. Carbon-carbon, an overview [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1988: 67(2): 364–368.
- [5] 王世驹, 安宏艳, 陈渝眉, 等. 碳/碳复合材料氧化行为的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(4): 36–40.
- [6] BACOS MP, COCHON JL, DORVAUX JM, et al. C/C composite oxidation model II: oxidation experimental investigations. Carbon, 2000, 38 (1): 93–103.

- [7] BACOS MP. Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection [J]. Journal de Physique IV, 1993, 3 (C7): 1895–1903.
- [8] LAMOUROUX F, BOURRAT X, NASLAIN R, et al. Silicon carbide infiltration of porous C/C composites for improving oxidation resistance [J]. Carbon, 1995, 33 (4): 525–535.
- [9] 方海涛, 朱景川, 尹钟大. 碳/碳复合材料抗氧化陶瓷涂层研究进展[J]. 高技术通讯, 1999, (8): 54–58.
- [10] 李贺军, 曾燮榕, 朱小旗, 等. 炭/炭复合材料抗氧化研究[J]. 炭素, 1999, (3): 2–7.
- [11] 陈华辉, 邓海金, 李明, 等. 现代复合材料 [M]. 北京: 中国物资出版社, 1997.
- [12] YAN YJ, HUANG ZR, DONG SM, et al. Pressureless sintering of high-density $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89 (11): 3589–3592.
- [13] CHAMBERLAIN AL, FAHRENHOLTZ WG, HILMAS GE, et al. High-strength zirconium diboride-based ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87 (6): 1170–1172.
- [14] ZOU X, FU QG, LIU L, et al. $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating to protect carbon/carbon composites against ablation [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226: 17–21.
- [15] GUO SQ, YANG JM, TANAKA H, et al. Effect of thermal exposure on strength of ZrB_2 -based composites with nano-sized SiC particles [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68: 3033–3040.
- [16] YAO XY, LI HJ, ZHANG YL, et al. A SiC-Si- ZrB_2 multiphase oxidation protective ceramic coating for SiC-coated carbon/carbon composites [J]. Ceramics International, 2012, 38: 2095–2100.
- [17] HE RJ, ZHANG RB, ZHU XL, et al. Improved green strength and green machinability of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ through gelcasting based on a double gel network [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97: 2401–2404.
- [18] FAHRENHOLTZ WG. Thermodynamic analysis of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ oxidation: formation of a SiC-depleted region [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90 (1): 143–148.
- [19] STRIFE JR, SHEEHAN JE. Ceramic coatings for carbon-carbon composites [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1988; 67 (2): 369–374.

※ ※

On the $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ Ultrahigh Temperature Ceramics Coating for $\text{C}_f\text{/SiC}$ Composition

QI Yu-Shi¹, WANG Yan-Yan², ZHOU Chang-Ling², YIN Chang-Xia³, LIU Fu-Tian¹

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China

² Shandong Research and Design Institute of Industrial Ceramics Co., Ltd., Zibo 255000, China

³ Advanced Ceramics Institute of Zibo High-tech Industrial Development Zone, Zibo 255000, China

Abstract: In order to improve the oxidation resistance of $\text{C}_f\text{/SiC}$ composite material in high temperature, $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ ultrahigh temperature ceramic coating was prepared by two-step pack cementation on the surface of $\text{C}_f\text{/SiC}$ composites. Firstly, the SiC transition coating was prepared by pack cementation at 1800°C for 2 h, and then the $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating was prepared by pack cementation at 1900°C for 2 h. The composition and structure of the coating were studied by using XRD and SEM, then the anti-oxidation properties of the coating were tested. It was found that ZS41 endured oxidation at 1500°C for 2 h and 10 thermal shock cycles between 1500°C and room temperature, the weight loss is 6.4% and 14%, respectively. The micro morphology of the coating is good, which indicated that the $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ coatings can effectively improved anti-oxidation and thermal shock resistance of $\text{C}_f\text{/SiC}$ composites.

Key words: $\text{C}_f\text{/SiC}$ composite; Ultrahigh temperature coating; Pack cementation method