

特约专栏

超高温陶瓷材料抗热冲击性能及 抗氧化性能研究

张幸红, 胡平, 韩杰才, 杜善义

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 研究了多种强韧化方法以提高超高温陶瓷材料抗热冲击性能, 包括碳化硅晶须增强增韧、石墨软相增韧和氧化锆相变增韧。同时, 还研究了碳化硅含量对超高温陶瓷材料的抗氧化性能影响。研究表明: 碳化硅晶须和氧化锆的添加显著提高了材料的抗热冲击临界温差, 而石墨软相的引入对抗冲击临界温差的影响不大, 但显著提高了裂纹扩展阻力和强度保持率。高 SiC 含量超高温陶瓷材料在 1 800 °C 以下具有的优异的抗氧化性能, 在更高的温度下, 高与低的 SiC 含量对超高温陶瓷材料的抗氧化性能均不利, 通过优化材料的组分以降低材料表面温度是提高超高温陶瓷材料的抗氧化性能的一个非常有效的途径。

关键词: 超高温陶瓷材料; 强韧化; 抗热冲击; 抗氧化

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)01-0027-05

Study on Thermal Shock Resistance and Oxidation Resistance of Ultra-High Temperature Ceramics

ZHANG Xinghong, HU Ping, HAN Jiecai, DU Shanyi

(Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: In order to improve the thermal shock resistance of the ultra-high temperature ceramics (UHTCs), a variety of strengthening and toughening methods, including SiC whisker strengthening and toughening, soft phase graphite toughening and zirconia phase transformation toughening, have been investigated. Meanwhile, the effect of SiC content on the oxidation resistance of UHTCs was also studied. The results show that the additions of SiC whisker and zirconia significantly improve the critical thermal shock temperature of UHTCs, while the introduction of graphite has minor effect on the critical thermal shock temperature, yet has greatly improved the crack resistance and retained the strength rates of UHTCs. UHTCs with high SiC content has excellent oxidation resistance below 1800 °C. However, either high or low SiC content above 1800 °C is unfavorable to the oxidation resistance of the materials. An effective way to improve the oxidation resistance of UHTCs is to reduce the surface temperature by component optimization.

Key words: ultra-high temperature ceramics (UHTCs); strengthening and toughening; thermal shock resistance; oxidation resistance

1 前言

近年来, 随着航空航天技术快速发展和跨越式进步, 高超声速飞行器、航空航天飞机、可重复使用跨大气层飞行器已经成为各国竞相研究的热点, 其高超声速及可重复使用的服役特征对关键热端部件的材料综合性

能提出了愈来愈高的要求, 现有的防热材料在耐温性、抗冲击及抗氧化性能方面难以满足需求, 高性能超高温 (>1 800 °C) 防热材料的研制已经成为国内外的瓶颈问题。

超高温陶瓷材料(UHTCs)主要包括一些过渡族金属的难熔硼化物、碳化物和氮化物, 如 ZrB_2 , HfB_2 , TaC , HfC , ZrC , HfN 等, 它们的熔点均在 3 000 °C 以上^[1]。在这些超高温陶瓷中, ZrB_2 具有最低的密度 (6.09 g/cm³)、较高的热导率 (65 ~ 135 W/m · K)、适中的热膨胀系数和较高的抗氧化烧蚀性能, 是一种非常有前途的非烧蚀型超高温防热材料^[2]。特别地, ZrB_2 -SiC 超高温陶瓷材料因具有优异的综合性能, 已受到国际材料界极大的关

收稿日期: 2010-12-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51072042); 黑龙江省杰出青年基金; 特种环境复合材料技术国防科技重点实验室开放基金(HIT.KLOF.2009026)资助项目

通信作者: 张幸红, 男, 1972年生, 教授, 博士生导师

注^[2-4]。然而,超高温陶瓷材料的脆性和较差的抗热冲击性能一直是限制该材料工程应用的关键,如何提高超高温陶瓷材料的抗热冲击性能是未来研究的重点。超高温陶瓷材料的抗氧化性能是该材料在航空航天超高温氧化环境下服役的又一重要指标^[5],为了改善超高温陶瓷材料的抗氧化性能,国内外研究学者研究了多种添加剂对材料的抗氧化性能的影响,包括:MoSi₂, ZrSi₂, TaSi₂, TaB₂, TaC, Si₃N₄等^[6-9]。前期的研究表明:Ta化物的添加能提高超高温陶瓷材料在1600℃以下的抗氧化性能,但在更高的温度下,不含添加剂的ZrB₂-SiC超高温陶瓷材料的抗氧化性能是最优的。然而,目前关于SiC含量对超高温陶瓷材料的抗氧化性能的影响尚不十分清楚。

本文采用了多种强韧化方法对超高温陶瓷材料进行增强增韧以提高其抗热冲击性能,包括晶须增强增韧、软相增韧和相变增韧。同时研究了SiC含量对超高温陶瓷材料的抗氧化性能影响,揭示了其对超高温陶瓷材料性能的影响规律。

2 实验方案

用于制备超高温陶瓷材料样品的原材料采用市售粉末,包括ZrB₂, SiC_p, SiC_w, G(Graphite), AlN, ZrO₂,其纯度均在98%以上。将超高温陶瓷粉末按照一定的体积配比:ZrB₂-20% SiC_p(ZS), ZrB₂-10% SiC_p-10% ZrO₂(ZSZ), ZrB₂-20% SiC_w(ZSW), ZrB₂-20% SiC_p-10% AlN(ZSA), ZrB₂-20% SiC_p-10% G(ZSG),利用湿混球磨的方法进行均匀化处理,然后利用旋转蒸发器进行干燥,再将所获得的干燥粉体置于涂有BN的石墨模具中,采用ZRY80多功能真空热压炉在1800~2000℃下进行热压烧结,烧结压力为30~40 MPa。

超高温陶瓷材料的室温弯曲强度在Instron-1186电子万能实验机上用三点弯曲法测定,试样尺寸为4 mm×3 mm×36 mm,跨距为30 mm,压头速率0.5 mm/min。为了消除棱角处的应力集中,需对长度方向四个棱倒角进行倒角,尺寸为(0.1~0.3) mm×45°,测试结果为4~6根试样的平均值。室温断裂韧性采用单边切口梁法(SENB)测定,试样尺寸为2 mm×4 mm×22 mm,切口深度为2 mm,宽为0.2 mm,试样跨距为16 mm,压头速率0.05 mm/min。

超高温陶瓷材料抗热冲击性能的测定主要采用残余强度法,将试样加热到指定温度然后迅速投入到水浴环境中,水淬后的样品在80℃烘干后在室温下测定其残余强度。为了保证实验可靠性,每个温差至少取5个试样。超高温陶瓷材料的抗氧化性能实验在超高温氧化炉

及高频等离子风洞进行,其试样尺寸分别为:3.5 mm×10 mm×20 mm、φ20 mm×30 mm。高频等离子风洞的试验参数为:热流密度=4.78 MW/m²、焓值=27.9 MJ/kg、压力=18 kPa。

3 结果与讨论

图1给出了超高温陶瓷材料的临界抗热冲击温差, SiC晶须及ZrO₂均能提高超高温陶瓷材料的临界抗热冲击温差,分别由ZrB₂-SiC材料的385℃提高到了557、500℃,而石墨的添加对超高温陶瓷材料的临界抗热冲击温差影响不大。抗冲击参数的计算表明, SiC晶须的加入不仅延缓了材料内部裂纹的形核,同时增加了裂纹扩展的阻力,所以提高了材料抗热冲击断裂能力和材料抗热冲击损伤能力。

ZrO₂的引入改善了材料的抗裂纹萌生及抗裂纹扩展能力。通过对含ZrO₂的超高温陶瓷材料热冲击前后四方相及单斜相的测定, ZrO₂在热冲击过程中发生了相变,使得材料表面承受压应力,有效地缓解了材料热冲击破坏,从而提高了材料的抗热冲击性能。另外, ZrO₂在烧结过程中对基体ZrB₂晶粒生长起到了有效的抑制作用,使得材料基体ZrB₂晶粒尺寸减小,在热冲击过程中,由于材料粒径较小,有利于释放由热冲击所产生的热应力,延缓材料的热冲击破坏。

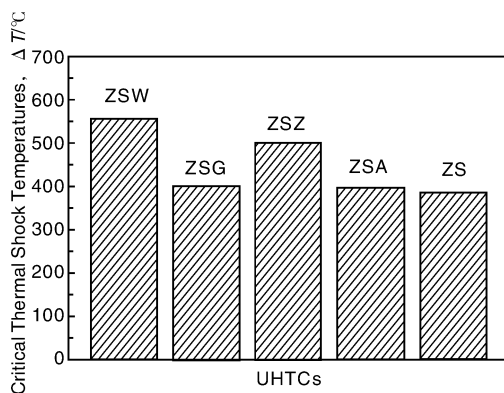


图1 超高温陶瓷材料的临界抗冲击温度

Fig. 1 Critical thermal shock temperatures of UHTCs

图2给出了不同超高温陶瓷材料在超过临界热冲击温差条件下的热冲击后强度保持率, ZS, ZSW, ZSZ及ZSA材料在发生热冲击损伤后,其平均强度保持率均在15%以下,且有部分试样在热冲击破坏后直接发生了宏观断裂。因此,这几种超高温陶瓷材料在实际使用中,一旦超过材料临界热冲击温差时,材料将会发生灾难性的破坏。在这几种材料中,含有石墨的超高温陶瓷材料在发生热冲击损伤后具有较高的强度保持率,高达

40%，且热冲击后的材料强度分散性比较小，没有试样在热冲击过程中和热冲击后发生宏观破坏，这对工程应用非常有利。

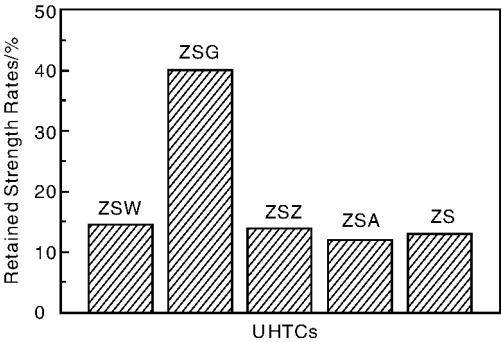


图 2 超高温陶瓷材料热冲击后强度保持率
Fig. 2 Retained strength rates of UHTCs after thermal shock tests

图 3 为几种不同超高温陶瓷材料所对应的裂纹扩展阻力曲线，可以看出 ZrB_2 基超高温陶瓷材料都具有明显上升的裂纹扩展阻力。ZS 和 ZSG 均在裂纹长度为 400 μm 时裂纹扩展阻力达到最大，ZSA 裂纹长度为 300 μm 时裂纹扩展阻力达到最大。很明显，ZSG 具有较高的裂纹扩展阻力，而 ZS 和 ZSA 的裂纹扩展阻力较为接近。这与 ZSG 具有软相片层状微观结构形貌有关，这种结构可以使得裂纹发生更多偏转，而其它两种材料裂纹偏转的程度相对要小很多。含有石墨的超高温陶瓷材料的压痕四个角的裂纹很短，且有的顶角甚至找不到明显的裂纹，这也说明了石墨的添加增加了超高温陶瓷材料对裂纹的容忍性。通过对淬火后的超高温陶瓷材料的表面观察发现，当淬火温度超过材料的抗热冲击临界温差后，ZS，ZSW，ZSZ 及 ZSA 表面产生明显裂纹，这成为其强度衰减较为严重的主要原因，而在整个淬火温度区间内，ZSG 的表面均不产生明显的裂纹，因此热冲击后的残余强度相对较高。

前期的超高温陶瓷材料抗氧化性能研究结果表明， ZrB_2 -SiC 超高温陶瓷材料具有优异的高温及超高温综合

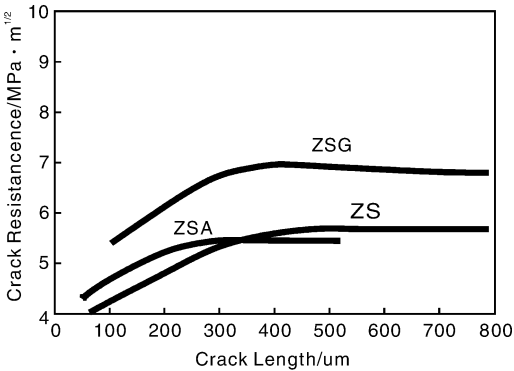


图 3 超高温陶瓷材料的裂纹扩展阻力
Fig. 3 Crack resistance for UHTCs

性能，然而其高温氧化性能尚不清楚。针对 ZrB_2 -SiC 的氧化行为和结构演变特征规律，设计了超高温陶瓷的氧化实验。SiC 的体积含量选择了 10% ~ 30%，因为这一含量区间能够包含低、中和高含量，而且还能涵盖未来超高温陶瓷最有可能使用的 SiC 含量区间。SiC 在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下几乎不氧化，故在此温度下 SiC 的添加对超高温陶瓷材料的抗氧化性能没有显著的影响。在更高的温度下，SiC 的引入会提高材料的抗氧化性能。在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下， ZrB_2 -SiC 材料表面均被黑色的 SiO_2 覆盖，表面非常平整，通过氧化后的材料截面的测量，发现添加 SiC 的体积含量分别为 20% 和 30% 时，材料的氧化极少，厚度均不超过 30 μm ，而在相同情况下纯 ZrB_2 材料的氧化厚度达到 600 μm ，说明 SiC 的添加显著提高材料的抗氧化性能。在 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 下，材料的表面有较厚的 SiO_2 覆盖，且 SiO_2 的含量随着 SiC 含量的增大而增大。该材料在 1 700 $^{\circ}\text{C}$ 下均有大量的气泡生成。图 4 是纯 ZrB_2 材料和不同 SiC 含量的 ZrB_2 -SiC 超高温陶瓷材料在 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 1 h 后的形貌图，纯 ZrB_2 材料在此温度下发生严重的毁坏，且材料有明显的膨胀和鼓起。当添加体积分数为 10% 的 SiC，材料的抗氧化性能得到明显的提高，氧化后材料没有发生破坏，保持原有的结构，但表面 SiO_2

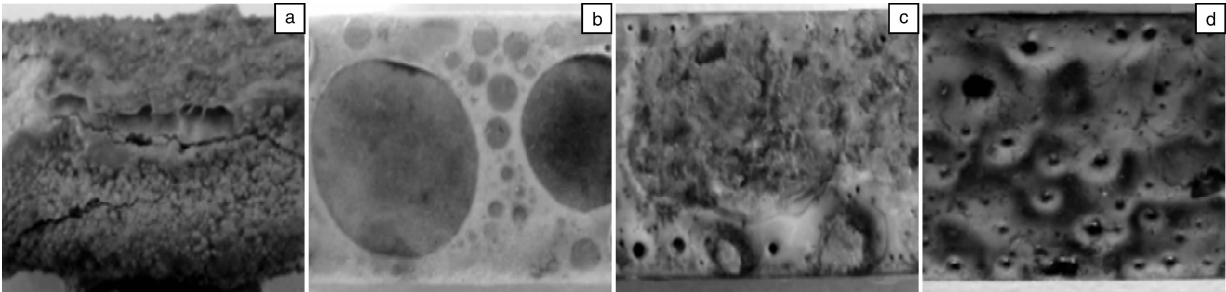


图 4 ZrB_2 (a)， ZrB_2 -10% SiC (b)， ZrB_2 -20% SiC (c) 和 ZrB_2 -30% SiC (d) 在 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 1 h 后的照片
Fig. 4 Photographs of ZrB_2 (a)， ZrB_2 -10% SiC (b)， ZrB_2 -20% SiC (c)，and ZrB_2 -30% SiC (d) after oxidation at 1 800 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h

的含量较少。 ZrB_2 -20% (体积分数) SiC 超高温陶瓷材料在氧化后表面有较多的 SiO_2 生成。进一步提高 SiC 的含量, 氧化后表面生成更多的 SiO_2 覆盖在材料的表面。

在 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 以下 ZrB_2 -SiC 的抗氧化性能先是随着 SiC 含量的升高而显著提高, 当体积分数达到 20% 时, 进一步提高 SiC 的含量, 材料的抗氧化性能提高不明显。这是由于 SiO_2 的存在会填充孔洞、弥合缺陷, 阻碍氧的进入, 随着 SiC 含量的提高, 生成的 SiO_2 量会增多, 当 SiC 含量达到一定值时, 生成的 SiO_2 足以填充孔洞、弥合缺陷时, 进一步提高其含量对材料的抗氧化性能的贡献不大。当温度升高到 1 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, ZrB_2 -SiC 材料的抗氧化性能随着 SiC 含量的增大先提高后降低, SiC 体积分数为 20% 时其抗氧化性能最佳。

不同 SiC 含量的超高温陶瓷材料在 1 900 $^{\circ}\text{C}$ 氧化实验结果表明: 含有 10% SiC (体积分数) 的超高温陶瓷材料在氧化层和未反应材料之间出现了裂纹和脱层现象, 同样在 30% SiC (体积分数) 的超高温陶瓷材料氧化层内也出现了裂纹和剥落现象, 只有含量为 20% SiC (体积分数) 的材料在氧化后具有完好的结构。值得注意的是, 这两种材料的失效方式和机理是不一样的, 前者是因为氧化后体积膨胀引起界面层的破坏, 后者是由于 SiC 耗尽层的破坏而导致的。当温度进一步提高, 高 SiC 含量对材料的抗氧化性能影响更加显著, 20% (体积分数) 的 SiC 超高温陶瓷材料明显优于

30% SiC (体积分数) 的超高温陶瓷材料, 后者在 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 氧化 1 h 后材料几乎被完全氧化, 结构明显改变。通过对这两种材料截面扫描照片的比较, 很容易发现后者在氧化后, 在 SiC 耗尽层处发生明显的破坏, 生成的氧化层没有起到良好的抗氧化保护作用。SiC 含量过低 ($< 10\%$ (体积分数)) 在所有温度区间对材料的抗氧化性能均不利, 高含量的 SiC 对 ZrB_2 -SiC 超高温陶瓷材料在中高温区的抗氧化性能有益, 但对于超高温区的抗氧化性能不利。不同 SiC 含量的超高温陶瓷材料在超高温氧化环境中的实验结果表明, 高、低 SiC 含量的材料均不适合在超高温氧化环境中使用。如何得到一个较为致密粘结的氧化层是这类材料在超高温氧化环境下使用的关键, 这就需要根据实际服役环境优化 SiC 的含量。

超高温陶瓷材料在实际使用的过程中, 不同的材料在同样的热环境下会表现出极大的温度差异。 ZrB_2 -10% SiC, ZrB_2 -15% SiC 和 ZrB_2 -30% SiC 在相同的高频等离子风洞环境试验参数条件下, 材料的表面平衡温度分别为 2 450 $^{\circ}\text{C}$, 2 350 $^{\circ}\text{C}$ 及 1 950 $^{\circ}\text{C}$, 不同组分材料温差高达 500 $^{\circ}\text{C}$ 。图 5 给出了这几种超高温陶瓷材料在氧化烧蚀中和氧化烧蚀后的照片, 显然温度低的超高温陶瓷材料具有优异的抗氧化性能。因此, 在实际服役环境中, 通过组分优化降低材料的表面温度, 是提高超高温陶瓷材料的抗氧化性能的一个非常有效途径。

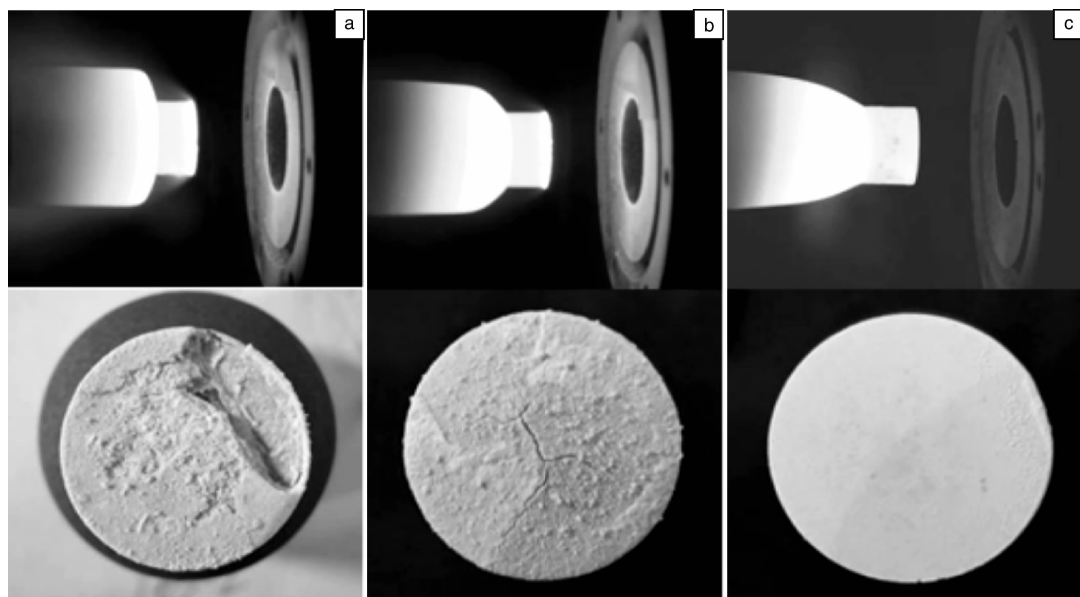


图 5 ZrB_2 -10% SiC (a), ZrB_2 -15% SiC (b) 和 ZrB_2 -30% SiC (c) 在氧化烧蚀中和氧化烧蚀后的图片

Fig. 5 Photographs of ZrB_2 -10% SiC (a), ZrB_2 -15% SiC (b), and ZrB_2 -30% SiC (c) during and after ablation tests

4 结 论

(1) SiC 晶须及 ZrO_2 均能显著提高超高温陶瓷材料

的临界抗热冲击温差, 分别由 ZrB_2 -SiC 材料的 385 $^{\circ}\text{C}$ 提高到了 557 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$, 但对材料超过临界温差热冲击后强度保持率没有显著影响。

