

特约专栏

C/C 复合材料 ZrB₂-SiC 基陶瓷涂层制备及烧蚀性能研究

张天助，陈招科，熊翔

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要：为提高 C/C 复合材料的抗烧蚀性能，采用两步刷涂-烧结法制备了 ZrB₂-SiC 基陶瓷涂层。首先利用反应烧结制备 ZrB₂-SiC-ZrC 过渡层，并在此基础上制备了 ZrB₂-20% SiC-5% Si₃N₄、ZrB₂-15% SiC-20% MoSi₂、ZrB₂-15% SiC-20% TaC 3 种外涂层。利用 XRD 和扫描电镜研究了涂层的相组成和显微形貌，并采用氧乙炔焰烧蚀仪测试了涂层在 2 500 ℃、60 s 的抗烧蚀性能，探讨了涂层的高温烧蚀机理。结果表明：利用反应烧结制备的过渡层与基体结合紧密，且与外涂层无明显分层现象，起到了良好的过渡作用；由于 Si₃N₄ 及 MoSi₂ 起到了烧结助剂作用，使 ZrB₂-20% SiC-5% Si₃N₄、ZrB₂-15% SiC-20% MoSi₂ 外涂层结构较为致密；ZrB₂-20% SiC-5% Si₃N₄、ZrB₂-15% SiC-20% MoSi₂ 涂层表现出了较好的抗烧蚀性能，其中 ZrB₂-20% SiC-5% Si₃N₄ 涂层线烧蚀率及质量烧蚀率分别为 0.075 mm/s、0.0081 g/s，ZrB₂-15% SiC-20% MoSi₂ 涂层线烧蚀率及质量烧蚀率分别为 0.018 mm/s、0.0064 g/s，而 ZrB₂-15% SiC-20% TaC 涂层由于结构较为松散，未能起到有效的氧化防护，导致涂层被烧穿。

关键词：C/C 复合材料；ZrB₂-SiC 涂层；刷涂法；抗烧蚀

中图分类号：TB332 文献标识码：A 文章编号：1674-3962(2013)11-0659-06

Preparation and Ablative Behavior of ZrB₂-SiC Based Coatings on C/C Composites

ZHANG Tianzhu, CHEN Zhaoke, XIONG Xiang

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To improve the ablation resistance, ZrB₂-SiC coatings were prepared by two-step slurry painting on C/C composites. The ZrB₂-SiC-ZrC transition layer was prepared by reactive sintering, then ZrB₂-20% SiC-5% Si₃N₄、ZrB₂-15% SiC-20% MoSi₂、ZrB₂-15% SiC-20% TaC outer coatings were prepared on it. The ablation test was conducted under oxy-acetylene torch at 2 500 ℃ for 60s. X-ray diffractometry and scan electron microscopy were employed to investigate the microstructure and ablation mechanism. The results show that the transition layer has a good combination with the matrix, and no obvious lamination appeared when connected to the outer layer. Owing to the effect of Si₃N₄ and MoSi₂ as sintering aids, the structure of ZrB₂-20% SiC-5% Si₃N₄ and ZrB₂-15% SiC-20% MoSi₂ outer coating is quite dense. Coating ZSS and ZSM showed better ablation resistance. The linear ablative rate and mass ablative rate of coating ZSS and ZSM were 0.075 mm/s, 0.0081 g/s and 0.018 mm/s, 0.0064 g/s respectively. The coating ZST does not show effective oxidation protection because of its loose structure, and it caused the burning through of the coating.

Key words: C/C composites；ZrB₂-SiC coating；brush coating；anti-ablation

1 前言

C/C 复合材料具有低密度、高比强度、高比模量、

抗烧蚀、尺寸稳定性好、在 2 000 ℃以上强度保持率高等优异性质，在高温热结构应用领域具有金属基、陶瓷基复合材料不可比拟的优势；可广泛应用于航空航天、核能等领域^[1-2]。然而，C/C 复合材料在 500 ℃时迅速氧化，力学性能急剧下降，限制了它在高温有氧环境中的应用^[3]。因此，如何解决 C/C 复合材料在高温有氧环境下的防护问题是其得到广泛应用的关键。

收稿日期：2013-07-12

基金项目：国家重点基础研究项目(2011CB605805)

第一作者：张天助，男，1987 年生，硕士研究生

通信作者：陈招科，男，1978 年生，副研究员

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.11.04

提高C/C复合材料防氧化抗烧蚀性能的方法主要有基体改性和涂层两种方法。与基体改性相比，涂层可将C/C复合材料与外部环境直接隔离，防止外部氧化性气氛进入C/C基体内部。

过渡族金属元素硼化物、氮化物、碳化物等超高温陶瓷都具有极高的熔点($>2500^{\circ}\text{C}$)， ZrB_2 作为最具有代表性的一种，不仅具有高熔点(3245°C)，还具有高导热率、高弹性模量、良好的抗热震性、化学稳定性等优点^[4-7]，是C/C复合材料防氧化抗烧蚀涂层的优选材料。但纯 ZrB_2 烧结性较差，一般需要引入 SiC 提升烧结性能，从而降低烧结温度。同时， SiC 的加入也能大幅提升其氧化性能和力学性能^[5,7-9]。

目前，制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 基涂层的方法主要有刷涂法^[10-13]、包埋法^[14-16]和等离子喷涂法^[17-18]。其中刷涂法具有成本低，设备要求低，涂层厚度可控等优点，并拥有在大型部件上应用的潜力。本文采用两步刷涂-烧结法在C/C复合材料表面制备了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC/ZrB}_2\text{-SiC}$ 基陶瓷涂层，并详细研究了涂层的形貌、结构以及在 2500°C 下氧炔焰烧蚀行为。

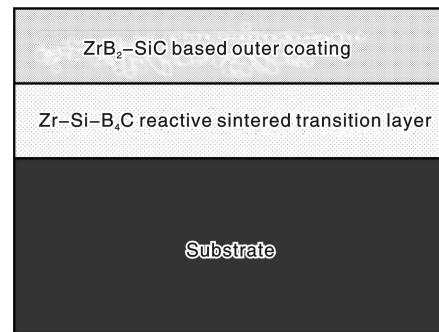
2 实验

2.1 涂层制备

将密度为 $1.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的C/C复合材料机加工成 $\phi30\text{ mm}\times10\text{ mm}$ 的圆柱体烧蚀试样，表面用800号砂纸打磨抛光，再用超声波清洗烘干后备用。

第一步，制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 过渡层：首先配制摩尔比为 $2.2\text{Zr-0.8Si-B}_4\text{C}$ 的过渡层用粉末，将该复合金属粉末在真空球磨罐中湿磨10 h，干燥后加入适量的PVB胶经搅拌均匀配制为过渡层用刷涂料；其次，将该刷涂料刷涂在C/C复合材料试样表面；然后，将刷涂后的试样放置于温度可达 2000°C 的真空碳管炉中进行高温烧结；该过程包括在 400°C 、真空环境下的排胶处理，以及在Ar气氛下 1900°C 、1 h的常压烧结；最后，在C/C复合材料基体表面获得 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 过渡层。

第二步，制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 基外涂层：首先配制 $\text{ZrB}_2\text{-20% SiC-5% Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{ZrB}_2\text{-15% SiC-20% MoSi}_2$ 、 $\text{ZrB}_2\text{-15% SiC-20% TaC}$ (体积分数)3种外涂层粉末；外涂层粉末同样需经历真空湿磨、干燥以及搅拌等过程，制成刷涂料；并最终刷涂在制备有过渡层的C/C基体试样上。刷涂后试样经烘干，在 400°C 脱胶，经 1900°C 、1 h常压烧结后制备成两层 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 基陶瓷复合涂层。制得涂层结构见图1。将外涂层成分为 $\text{ZrB}_2\text{-20% SiC-5% Si}_3\text{N}_4$ 的样品命名为ZSS，成分为 $\text{ZrB}_2\text{-15% SiC-20% MoSi}_2$ 的命名为ZSM，成分为 $\text{ZrB}_2\text{-15% SiC-20% TaC}$ 的命名为ZST。



2.2 烧蚀实验

采用DR6130氧乙炔焰烧蚀仪(按GJB323A-96设计)进行涂层的烧蚀性能测试。烧蚀枪喷嘴直径2 mm，试样初始表面到火焰喷嘴距离 $10\pm0.2\text{ mm}$ ，火焰烧蚀角度 90° ，即垂直烧蚀。通过控制气体流量使烧蚀温度稳定在 2500°C 。涂层C/C复合材料线烧蚀率及质量烧蚀率计算公式如下：

$$R_l = \frac{\Delta d}{t} \quad (1)$$

$$R_m = \frac{\Delta m}{t} \quad (2)$$

式中： R_l 是线烧蚀率； Δd 是材料中心区域烧蚀前后厚度的差值； R_m 是质量烧蚀率； Δm 是材料烧蚀前后质量的差值； t 是烧蚀时间。

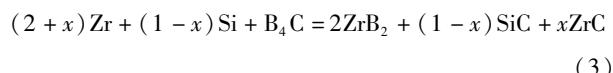
2.3 检测分析

采用日本D/Max2550VB+18 kW型高功率旋转阳极靶XRD衍射仪(Rigaku Ltd., Japan, Cu K α Radiation, $\lambda=1.54056\text{\AA}$)分析涂层的物相组成。采用Nova Nano SEM230场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察涂层的显微形貌。

3 结果与分析

3.1 涂层的组织结构

图2为 $2.2\text{Zr-0.8Si-B}_4\text{C}$ 粉末反应烧结形成的过渡层的XRD图谱。本配方参照反应烧结制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 三相陶瓷^[19]配制，其反应方程式为：



由反应可知，该配方粉末经 1900°C 烧结后主要生成 ZrB_2 、 SiC 及 ZrC 相。对照XRD图谱，反应生成了 ZrB_2 及 SiC ，而 ZrC 则可能是因为含量较少，XRD没有检测到；另外，除上述反应生成物外，涂层中还含有C相及少量 ZrO 相，C主要是由PVB胶在高温下分解残留下来的，而 ZrO 则是由于制备过程中混入的少量氧气发

生氧化造成的。

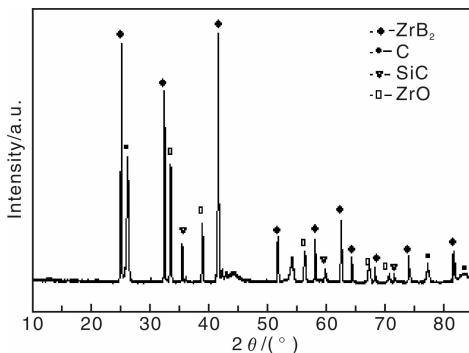


图2 过渡层表面XRD图谱

Fig. 2 XRD spectrum for the surface of the transition layer

图3为过渡层表面SEM照片及EDS分析结果。从图3可以看出,涂层晶粒较细,呈现出一种多孔结构,孔径在2~10 μm之间。这种多孔形貌一方面有利于外层涂层与过渡层之间形成镶嵌结构,提高结合强度;另一方面,存在的孔隙会钝化裂纹尖端,促使裂纹扩展方向发生偏转,提高了涂层的抗裂纹扩展能力^[20]。EDS分析表明白色相为ZrB₂,灰色相为SiC,SiC较为均匀的分布在ZrB₂周围。

图4为3种外涂层的表面微观形貌。从图4可以看出,ZSS与ZSM涂层晶粒较粗,无明显孔隙;与之相

比,ZST涂层晶粒较细,但存在明显孔隙,不利于阻挡氧气的渗透。上述结果说明Si₃N₄与MoSi₂可起到烧结助剂的作用,有效提高涂层的致密度。

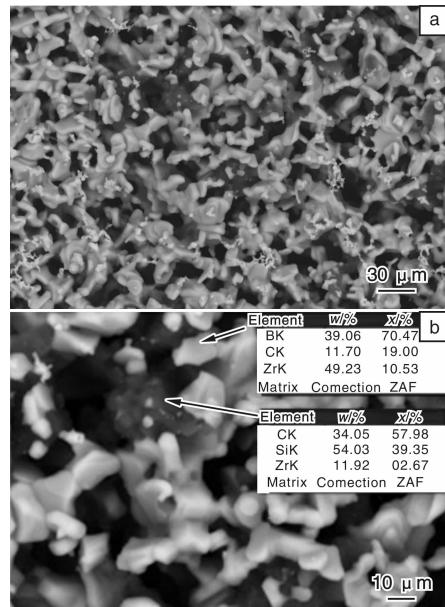


图3 过渡层表面SEM照片及EDS分析:(a)2 000倍,(b)5 000倍

Fig. 3 Surface morphologies of the transition layer and EDS analysis: (a) $\times 2\,000$ and (b) $\times 5\,000$

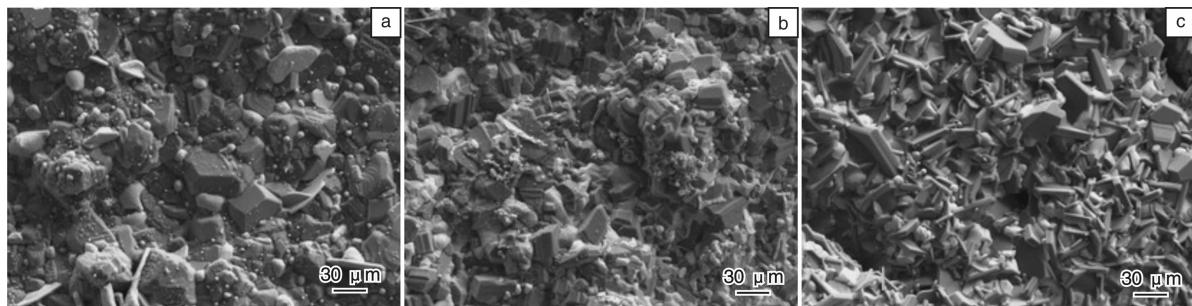


图4 外涂层表面微观形貌:(a)ZSS,(b)ZSM,(c)ZST

Fig. 4 Surface morphologies of different outer coatings: (a) ZSS, (b) ZSM, and (c) ZST

图5为涂层横截面形貌。涂层厚度大约在80~120 μm之间,外涂层与过渡层间结合良好,无明显裂纹及分层现象。另外,由于C/C基体表面存在少量开孔孔隙,过渡层部分原始粉末渗入基体孔隙中,产生扎钉作用,提高了涂层与基体间的结合强度。

3.2 涂层的烧蚀性能

表1是涂层试样烧蚀实验结果。由表1可知,线烧蚀率ZSM<ZSS<ZST,质量烧蚀率ZST<ZSM<ZSS,即ZSM涂层试样线烧蚀率最低,ZST涂层试样质量烧蚀率最低。图6是涂层烧蚀后的宏观照片。由图6可知,经氧炔焰高温烧蚀后,ZSS涂层试样

(图6a)表面形成了白色的熔融氧化物层,但氧化物层与C/C复合材料基体的结合不好,在高温冷却过程中,氧化物层局部产生剥落,导致该涂层试样的质量烧蚀率达到了0.0081 g/s;ZSM涂层试样(图6b)表面也形成了较好的白色熔融氧化物层,该氧化物层可很好地覆盖在C/C复合材料表面,对C/C复合材料基体提供有效保护;与之相比,ZST涂层的烧蚀中心区域被烧穿,无法对C/C复合材料基体提供有效防护,这主要归因于ZST涂层中孔隙较多,在烧蚀过程中无法阻挡氧化性气氛的入侵,加速了内部涂层的氧化,导致涂层失效。

综合表1和图6可以看出,ZSM可起到较好的烧蚀

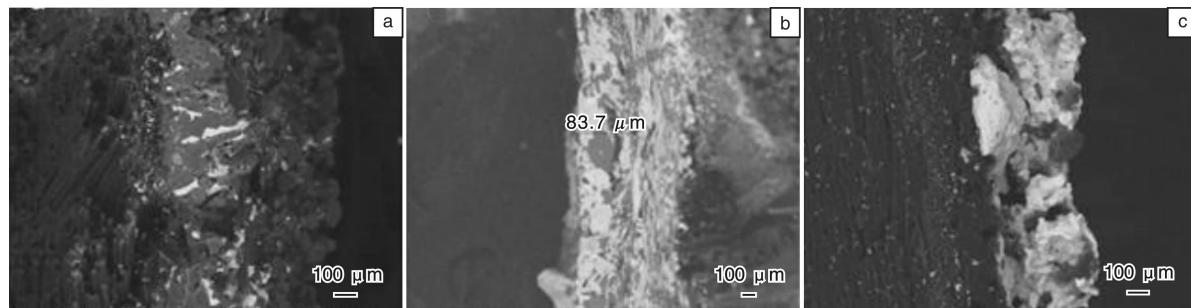


图5 涂层横截面SEM形貌: (a)ZSS, (b)ZSM, (c)ZST

Fig. 5 Cross-sectional structure SEM images of different coatings: (a)ZSS, (b)ZSM, and (c)ZST

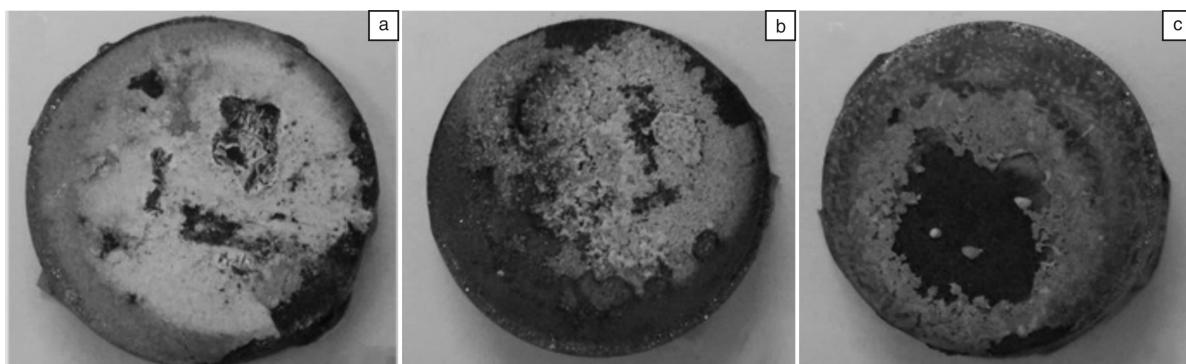


图6 烧蚀后涂层宏观形貌: (a)ZSS, (b)ZSM, (c)ZST

Fig. 6 Macrographs of the ablated coatings: (a)ZSS, (b)ZSM, and (c)ZST

表1 涂层试样烧蚀实验结果

Table 1 results of ablation test

| Samples | Liner ablating rate $R_l/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | Mass ablating rate $R_m/\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|---------|---|---|
| ZSS | 0.075 | 0.008 1 |
| ZSM | 0.018 | 0.006 4 |
| ZST | 0.130 | 0.004 1 |

防护作用。在烧蚀过程中, ZSM 涂层在最高温度达 2 500 °C 的高温氧乙炔焰作用下发生了一系列化学及物理反应。其中化学反应主要是涂层与氧气发生反应。物理反应主要是指涂层在高温、高压、高速的火焰作用下发生的熔化、挥发、剥离等。在本实验中, ZSM 涂层主

要发生的反应如下:

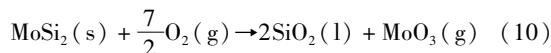
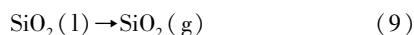
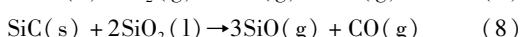
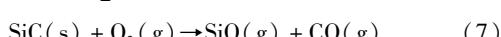
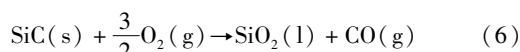
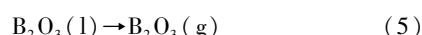
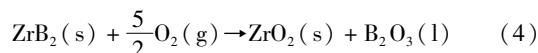


图7为ZSM涂层烧蚀后的微观形貌及EDS分析结

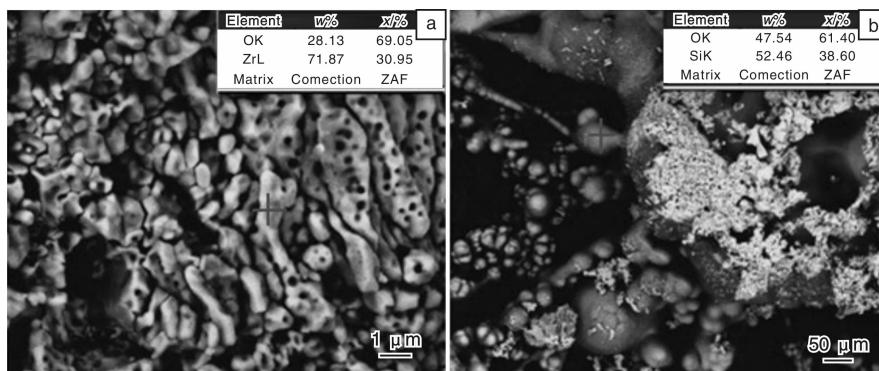


图7 ZSM涂层烧蚀后微观形貌及EDS分析: (a)中心区域, (b)过渡区域

Fig. 7 Micrographs of the ZSM coating after ablation and EDS analysis: (a) center region and (b) transition region

果。从图 7 可以看出, ZSM 涂层烧蚀中心区域是以 ZrO₂ 为骨架的结构(图 7a), ZrB₂、SiC、MoSi₂ 在高温氧炔焰作用下发生氧化(见反应式(4), (6), (7), (10)), 生成 ZrO₂、B₂O₃、SiO₂、MoO₃ 等氧化产物, 而 B₂O₃、SiO₂、MoO₃ 在 2 000 ℃以上高温下均有很高的蒸气压^[21], 在烧蚀过程中迅速发生挥发, 部分液滴形成后即在高速、高压气流的冲刷下脱离涂层, 所以形成了这种以 ZrO₂ 为骨架的结构; 在烧蚀过渡区域(图 7b), 发现了 SiO₂ 液滴的存在, 这是由于烧蚀过渡区域温度较低, 气流冲刷作用减弱, 部分 SiO₂ 液滴得以保留。另一方面, 氧化反应及氧化产物的挥发均能消耗大量热, 可有效降低涂层的表面温度, 降低涂层的氧化速率, 最终较好地保持了涂层的完整性。

4 结 论

(1) 利用刷涂法, 再通过反应烧结制备的 ZrB₂-SiC-ZrC 过渡层在 1.6 g·cm⁻³ C/C 复合材料基体上表现出了良好的结合性能, 且与外层涂层相容性好, 无明显分层现象, 起到了良好的过渡作用。

(2) ZSS 及 ZSM 外涂层较为致密, 归因于 Si₃N₄、MoSi₂ 的烧结助剂作用。

(3) ZSM 涂层的线烧蚀率及质量烧蚀率分别为 0.018 mm/s、0.006 4 g/s, ZSS 涂层线烧蚀率及质量烧蚀率分别为 0.075 mm/s、0.008 1 g/s, 这两种涂层均表现出了良好的抗烧蚀性能, 而 ZST 涂层由于结构较为松散, 未起到有效的氧化防护作用, 导致涂层烧蚀中心区域被完全烧穿。

参考文献 References

- [1] Chu Yanjun (褚衍辉), Fu Qiangang(付前刚), Li hejun(李贺军), et al. 炭/炭复合材料高温防氧化陶瓷涂层的研究新进展[J]. *Journal of Materials Engineering*(材料工程), 2010, (008): 86–91.
- [2] Li Bin(李斌), Chen Zhaoke(陈招科), Xiong Xiang(熊翔). 热处理对含 C-SiC-TaC-C 界面 C/C 复合材料力学性能的影响[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报), 2012, 29(001): 98–103.
- [3] Luthra K L. Oxidation of Carbon/Carbon Composites-a Theoretical Analysis[J]. *Carbon*, 1988, 26(2): 217–224.
- [4] Sonber J K, Murthy T S R, Subramanian C, et al. Investigations on Synthesis of ZrB₂ and Development of New Composites with HfB₂ and TiSi₂ [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29(1): 21–30.
- [5] Zhang S C, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Pressureless Sintering of ZrB₂-SiC Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(1): 26–32.
- [6] Guo W M, Yang Z G, Zhang G J. Microstructural Evolution of ZrB₂-MoSi₂ Composites during Heat Treatment[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(7): 2 931–2 935.
- [7] Guo S Q. Densification of ZrB₂-Based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(6): 995–1 011.
- [8] Zhang Guojun(张国军), Zou Ji(邹冀), Ni Dewei(倪德伟), et al. 硼化物陶瓷: 烧结致密化, 微结构调控与性能提升[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2012, 27(3): 225–233.
- [9] Akin I, Hotta M, Sahin F C, et al. Microstructure and Densification of ZrB₂-SiC Composites Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2009, 29(11): 2 379–2 385.
- [10] Xiang Y, Wei L, Song W, et al. Oxidation Behavior of Oxidation Protective Coatings for PIP-C/SiC Composites at 1500 ℃ [J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 9–13.
- [11] Xiang Y, Li W, Wang S, Zhang B F, et al. ZrB₂/SiC as a Protective Coating for C/SiC Composites: Effect of High Temperature Oxidation on Mechanical Properties and Anti-Ablation Property[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45(1): 1 391–1 396.
- [12] Yao X Y, He J L, Yu L Z, et al. A SiC/ZrB₂-SiC/SiC Oxidation Resistance Multilayer Coating for Carbon/Carbon Composites[J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 148–153.
- [13] Wu Z Z, Yi Z, Gbologah L, et al. Preparation and Oxidation Property of ZrB₂-MoSi₂/SiC Coating on Carbon/Carbon Composites[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(7): 1 538–1 544.
- [14] Yao X, Li H, Zhang Y, et al. A SiC-Si-ZrB₂ Multiphase Oxidation Protective Ceramic Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(3): 2 095–2 100.
- [15] Zou X, Qian Gang F, Lei L, et al. ZrB₂-SiC Coating to Protect Carbon/Carbon Composites against Ablation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 226: 17–21.
- [16] Tao F, Li H J, Shi X H, et al. Oxidation and Ablation Resistance of ZrB₂-SiC-Si/B-Modified SiC Coating for Carbon/Carbon Composites[J]. *Corrosion Science*, 2013, 67: 292–297.
- [17] Niu Y, Wang H Y, Li H, , et al. Dense ZrB₂-MoSi₂ Composite Coating Fabricated by Low Pressure Plasma Spray (LPPS) [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(8): 9 773–9 777.
- [18] Yao X Y, Li H J, Zhang Y L, et al. Ablation Behavior of ZrB₂-Based Coating Prepared by Supersonic Plasma Spraying for SiC-Coated C/C Composites under Oxyacetylene Torch [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, 22 (4): 531–537.
- [19] Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC-ZrC Ultra High-Temperature Ceramics at 1 800 ℃

- [J]. *Journal of The American Ceramic Society*, 2006, 89(9) : 2 967 – 2 969.
- [20] Yan Zhiqiao(闫志巧), Xiong Xiang(熊翔), Xiao Peng(肖鹏), et al. SiC/Mo-Si 复合涂层 C/SiC 复合材料的氧化性能[J]. *New Carbon Materials*(新型炭材料), 2010, 25 (002) : 124 – 128.
- [21] Zhang X, Hu P, Han J, et al. Ablation Behavior of ZrB₂-SiC Ultra High Temperature Ceramics Under Simulated Atmospheric Re-Entry Conditions [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(7) : 1 718 – 1 726.

《中国材料进展》征稿启事

《中国材料进展》(CN 61 – 1473/TG ISSN 1674 – 3962)为中国材料研究学会会刊,是由中国材料研究学会主办,中国工程院化工、冶金与材料工程学部协办,西北有色金属研究院承办,化学工业出版社出版的国家一级学术期刊。主编由中国材料研究学会名誉理事长周廉院士担任。

《中国材料进展》每期不同的材料专栏出版形式,使期刊特色鲜明;宽泛的材料领域前沿报道,使杂志成为一个国内各材料领域研究人员进行交叉学习、合作交流的良好平台。现已编辑出版了近 50 个材料专栏,涵盖了近 40 个材料及其交叉科学研究领域。

《中国材料进展》在国内是中国期刊全文数据库(CJFD)、中文科技期刊数据库(全文版)、中国科技期刊综合评价数据库(CAJED)、中国学术期刊(光盘版)(CAJ-CD)、中国学术期刊网络出版总库、中国核心期刊(遴选)数据库、中国科学引文数据库(CSCD)、中国科技论文统计源期刊(核心版)等重要数据源来源期刊。在国际上被美国化学文摘(CA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、荷兰《摘要及引文数据库》(SCOPUS)等世界著名检索数据库收录。

本刊现面向国内及国际华人材料科学家,围绕中国材料科学领域的最新研究成果及热点,广泛征集材料科学与工程、新材料创新应用研究等领域学术领先、具有独创性及行业重要指导意义的原创性研究论文、文献综述及研究快讯。

【版权约定】

- ◆ 文责自负,编辑部拥有对投稿进行编辑出版规范化处理的权利。必要时,在征得作者同意的情况下,可实施实质内容的修改。
- ◆ 稿件一经刊出,即表明作者已经认可其版权归《中国材料进展》杂志社(包括上网版权)。本刊在国内外文献数据库或检索系统进行交流合作时,不再征询作者意见,不另付稿酬。
- ◆ 从 2011 年 1 月 1 日起,发表费 1000 元/3 版。如果超出规定版面,另计费用。

(投稿须知请登录杂志网站: www.mat-china.com)

地址: 陕西省西安市未央路 96 号(710016) 单位: 《中国材料进展》杂志社

查询电话: 029 – 86226599 传真: 029 – 86282362 收稿日期: rml@ c-nin. com