

La₂O₃ 改性 ZrB₂-SiC 涂层 C/C 复合材料 全温域抗氧化行为研究

姚西媛¹, 陈苗苗², 冯广辉¹

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 航空工业成都飞机工业有限责任公司, 四川 成都 610092)

摘要: 采用高温反应熔渗工艺制备了 ZrB₂-SiC 和 La₂O₃ 改性 ZrB₂-SiC 涂层 C/C 复合材料, 对比了 2 种涂层试样在中温 (700~1100 °C)、高温 (1200~1500 °C) 和超高温 (2000 °C 以上) 3 个温域范围内的抗氧化性能。结果表明: 700~1100 °C 范围内, 随着温度的升高, La₂O₃ 改性涂层试样的抗氧化性能提升幅度在逐渐提高。1200~1500 °C 范围内, 涂层均表现出良好的长时抗氧化性能, La₂O₃ 改性 ZrB₂-SiC 在 1200 °C 下恒温氧化 250 h 后, 仍保持微量的增重; 涂层复合材料良好的高温抗氧化性能主要其是由于氧化过程中涂层表面形成的 La-Si-O 复合玻璃层和钉扎相 ZrSiO₄ 的协同作用提升了氧化膜的高温稳定性。在 2000 °C 以上的氧乙炔火焰烧蚀环境下, La₂O₃ 的添加使得 ZrB₂-SiC 涂层的质量烧蚀率和线烧蚀率均降低了近 50%, 其主要归因于表层 La-Si-O 和 ZrO₂ 玻璃层对烧蚀缺陷的愈合作用。

关键词: 抗氧化涂层; La₂O₃; ZrB₂-SiC; 全温域抗氧化性能

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0241-06

C/C 复合材料具有炭材料密度小、耐烧蚀和耐化学腐蚀等优良性能, 同时其兼具碳纤维增强复合材料优异的力学性能, 最显著的优势是在无氧环境下力学性能随温度的升高不断增加^[1,2], 是目前所知在惰性气氛下高温力学性能最优异的高温结构材料之一^[3]。然而该材料的氧化敏感性导致其优异的性能无法在有氧环境中得到充分发挥^[4-7]。而抗氧化涂层技术是解决这一问题的有效技术手段之一。

目前研究较为成熟的涂层体系为硅基抗氧化涂层, 利用高温氧化后形成的 SiO₂ 玻璃保护膜来阻挡氧气的渗入进而提高材料的高温抗氧化性能。但目前硅基涂层体系存在中低温抗氧化盲区和 SiO₂ 玻璃层失效 2 个问题, 涂层中的 SiC 在中高温氧化速度较慢, 不能生成保护膜, 以及随着温度的升高和氧化时间的延长, SiO₂ 玻璃会形成一些破坏玻璃膜完整性的气泡, 从而使涂层丧失保护能力, 使其无法满足对 C/C 复合材料的宽温域氧化防护^[8-13]。添加可提高 SiO₂ 高温稳定性的物质或者形成高温稳定性能更为优异的复合物成为提高硅基陶瓷涂层宽温域抗氧化性能的合理选择。在硅基涂层中, SiC-ZrB₂ 基陶瓷在低温下依靠液态 B₂O₃ 形成的玻璃膜提供氧化保护, 中高温依靠 SiC

氧化后形成的 SiO₂ 玻璃层, 再加上高温稳定相 ZrSiO₄ 的钉扎作用, 可有效减缓 SiO₂ 玻璃膜的挥发速度, 从而延长了材料的服役时间。

D. D. Jayaseelan 等^[14]研究了 LaB₆、La₂O₃ 和 Gd₂O₃ 的添加对 ZrB₂-SiC 复合陶瓷抗氧化性能的影响。1600 °C 恒温氧化后发现, 致密的 ZrO₂ 层、稀土钨酸盐相和 SiO₂ 相的存在使得该陶瓷材料表现出优异的高温抗氧化性能。鉴于稀土元素在超高温陶瓷中的应用, 有研究学者将其应用于 C/C 复合材料抗氧化涂层体系中。C. C. Wang^[15]采用包埋法在 C/C 复合材料表面制备 SiC/La-Mo-Si 涂层, 该涂层在 1500 °C 下氧化 150 h 后, 失重率仅为 0.05%, 经历 1500 °C ↔ 室温热震循环 30 次, 失重率为 1.25%。涂层结构致密, 氧化过程中形成的 La-Si-O-Al 复合玻璃层可以有效的愈合裂纹, 提高抗氧化性能。

基于 ZrB₂-SiC 涂层和稀土 La₂O₃ 的特点, 本研究采用反应熔渗工艺制备 La₂O₃ 改性 ZrB₂-SiC 涂层, 考察涂层复合材料在中温 (700~1100 °C)、高温 (1200~1600 °C) 和超高温 (2000 °C 以上) 3 个温域范围内的抗氧化性能, 探索材料的抗氧化机理。

1 实验

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51502245); 中央高校基本科研业务费专项资金 (31020019TS0409)

作者简介: 姚西媛, 女, 1984 年生, 博士, 助理研究员, 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072, 电话: 029-88492643, E-mail: yaoyixuan@nwpu.edu.cn

2D C/C 复合材料是通过热梯度化学气相沉积法制备, 其密度为 1.75 g/cm³。中高温氧化测试试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm, 试样加工完成后, 用砂纸打磨棱角以减少涂层制备过程中的应力集中; 2000 °C 氧化测试所用试样为 Φ30 mm×10 mm 的圆柱体。所有打磨后的 C/C 基体试样首先经无水乙醇超声波清洗, 然后放入 80 °C 的烘箱中烘干备用。

首先采用反应熔渗法制备 SiC 内涂层, 以 Si 粉、C 粉、Al₂O₃ 粉等为原料在 1700~2000 °C 原位反应所得; ZrB₂-SiC (简称 ZS) 及 La₂O₃ 改性 ZrB₂-SiC (简称 ZSL) 外涂层以 ZrB₂、Si、Al₂O₃、C 及适量 La₂O₃ 为原料在 1800~2100 °C 原位反应所得。

700~1500 °C 氧化测试首先将氧化电阻炉升温至待测温度, 用电子天平称量氧化前试样的质量, 然后将试样放入氧化炉内, 每隔一段时间后取出进行称重, 然后继续放入氧化炉内进行下一周期的氧化。以涂层试样在氧化过程中的氧化失重率 (ΔW) 来评估抗氧化性能的优劣。氧化失重率的计算公式如式 (1) 所示:

$$\Delta W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, m₀, m₁ 分别代表试样氧化前后的质量。

2000 °C 氧化性能测试采用氧-乙炔烧蚀设备进行, 氧乙炔烧蚀实验是采用 O₂ 和 C₂H₂ 混合气体入烧蚀枪内在喷枪出口处点火, 产生高温火焰, 焰流中心直接对试样进行烧蚀。通过调节 O₂ 和 C₂H₂ 气体的流量及压强进而控制焰流的强度 (其中氧气的压力为 0.4 MPa, 流量为 0.244 L/s; 乙炔的压力为 0.095 MPa, 流量为 0.167 L/s)。借助于 Factsage 计算氧乙炔火焰组成及相应的摩尔分数, 氧气为火焰主要化学组成部分, 其摩尔分数占 54.85%。本烧蚀实验热流密度为 2400 kW/m²。试样的抗氧化性能通过其在烧蚀后的质量烧蚀率与线烧蚀率来衡量。质量烧蚀率 (R_m) 和线烧蚀率 (R_l) 的计算公式分别为式 (2)、(3):

$$R_m = m_0 - m_1/t \quad (2)$$

$$R_l = d_0 - d_1/t \quad (3)$$

其中, m₀, m₁ 分别代表试样烧蚀前后的质量; d₀, d₁ 分别代表试样烧蚀前后的高度; t 代表烧蚀时间。

采用 Tescan 钨灯丝扫描电子显微镜观察涂层氧化前后的表面和截面微观形貌、内外涂层之间以及涂层与基体间的界面结合情况等。采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射分析仪测试试样氧化前后物相组成。测试条件为: Cu 靶 Kα 射线, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描速度为 15 %s。

2 结果与讨论

2.1 涂层 700~1100 °C 抗氧化性能

从 700 °C 到 1100 °C, 2 种涂层试样的失重率逐渐降低 (图 1 所示), 表明随着温度的升高, 试样的抗氧化性能均在逐渐提高。在该氧化温度段内, La₂O₃ 改性涂层试样 (ZSL) 的抗氧化性能均优于 ZS 试样, 说明 La₂O₃ 的添加对 ZrB₂-SiC 涂层在 700~1100 °C 低温域下的抗氧化性能均有所提升。随着温度的升高, 涂层各组元氧化形成 SiO₂、B₂O₃ 及 ZrSiO₄ 等氧化物, 氧化性能开始有所提升, 且由于 La₂O₃ 改性涂层良好的熔渗反应和涂层致密性, 其抗氧化性能在此区域有小幅提升。

2.2 涂层 1200~1600 °C 的抗氧化性能

对比 2 组试样在 1200 °C 下的恒温氧化失重曲线, 如图 2 所示。ZS 试样在氧化的前 50 h, 试样仍保持着微量的增重, 而氧化后期质量迅速下降, 失重速率明显增加。试样仅氧化 60 h 后, 失重率已高达 1.4%。ZSL 试样在整个氧化过程中状态基本稳定, 质量保持持续增重。经过 250 h 的氧化后增为 0.28%。可见 La₂O₃ 改性涂层试样的抗氧化性能显著优于未改性涂层试样。

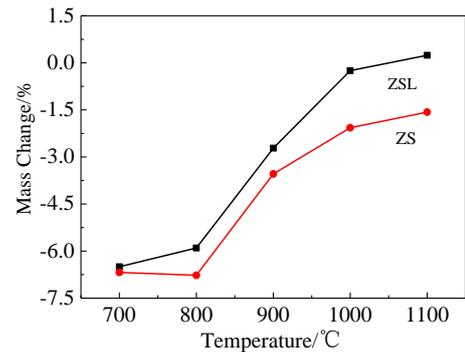


图 1 ZS 和 ZSL 涂层试样在 700~1100 °C 恒温氧化 3 h 后的失重曲线

Fig.1 Oxidation curves of the ZS and ZSL coated specimens at temperature between 700 and 1100 °C for 3 h

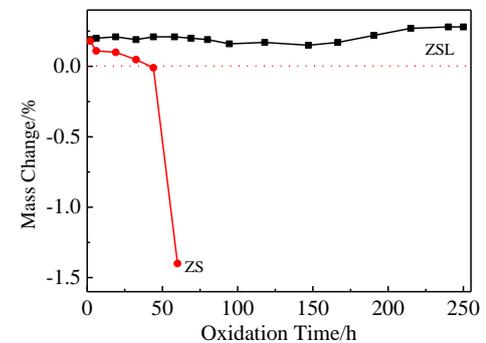


图 2 涂层试样在 1200 °C 静态空气中的等温氧化曲线

Fig.2 Isothermal oxidation curves of coated specimens in air at 1200 °C

ZS 试样表面生成了一层极薄的 SiO_2 玻璃层(图 3a, 3b), SiC 颗粒上镶嵌着 ZrSiO_4 球状颗粒, 涂层中分布着裂纹以及气体逸出后留下的孔洞, 裂纹尺寸及深度均较大, 并且有一条裂纹横跨整个试样表面。ZSL 试样氧化后(图 3c, 3d), 表层被一层透明玻璃层覆盖, 该玻璃层下方分布着冰晶状物质, 并且弥散分布在玻璃层下方, 该玻璃层为 La-Si-O 复合玻璃层, 冰晶状物质为 La_2O_3 相的析出。涂层中分布着较多的孔洞, 但尺寸较小, 可以看到部分孔洞被玻璃层所愈合。虽然部分大孔洞仍然呈开放状, 但孔洞边缘处钝化表明玻璃层对其进行了一定程度的填充。

涂层 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化测试显示, 未改性试样经过 550 h 的氧化后, 失重率为 1.89%。 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温抗氧化机理主要依靠氧化过程中生成的 SiO_2 玻璃及高温稳定相 ZrSiO_4 颗粒的钉扎效应^[16]。而改性后涂层经过 550 h 的氧化, 失重率为 0.6%, 这主要是因为氧化后表面形成 ZrSiO_4 钉扎 La-Si-O 复合玻璃层^[17]。目前, 有关涂层氧化行为及氧化失效机理的研究多局限于氧化前后结构和性能变化, 未过多地考虑氧化过程中涂层的氧化行为, 为了更深入的分析 La_2O_3 改性涂层试样在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 下的氧化行为, 下面将对其

在不同氧化时间下的形貌进行 SEM 表征, 结果如图 4 所示。

观察涂层未氧化前微观形貌(图 4a), 涂层表面凹凸不平, 同时伴随着裂纹和孔洞的存在。当试样在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 50 h 后, 涂层表面已经生成玻璃相, 流动填充在表面低陷处。随着氧化时间的延长, 玻璃层逐渐生成, 涂层的表面制备裂纹逐渐被愈合, 并且玻璃层致密度和连续性也在不断增加(图 4b~4f)。该玻璃层为 La-Si-O 复合玻璃层, 由于该复合玻璃层在高温下具有极低的氧扩散速率, 可有效阻止氧气的扩散渗透。其氧化形貌与未添加稀土改性的涂层相比表面微裂纹数量明显减少^[16,17], 表明 La_2O_3 的添加在快速愈合制备裂纹的同时, 其形成的氧化膜较为致密且表面缺陷较少, 高温稳定性较高, 从而有利于涂层抗氧化性能的提升。并在长时间氧化条件下, 该玻璃层依然保持较好的稳定性。氧化过程中可观察到试样表面产生了一些微裂纹(图 b,e,f), 这主要是由于在氧化试验称重过程中, 涂层试样要经历 $1500\text{ }^\circ\text{C} \leftrightarrow$ 室温的热震循环过程, 涂层中会产生微裂纹, 但将试样继续进行高温, 所产生的微裂纹可被有效愈合, 表面完整性显示其不会对涂层试样的抗氧化性能产生影响。

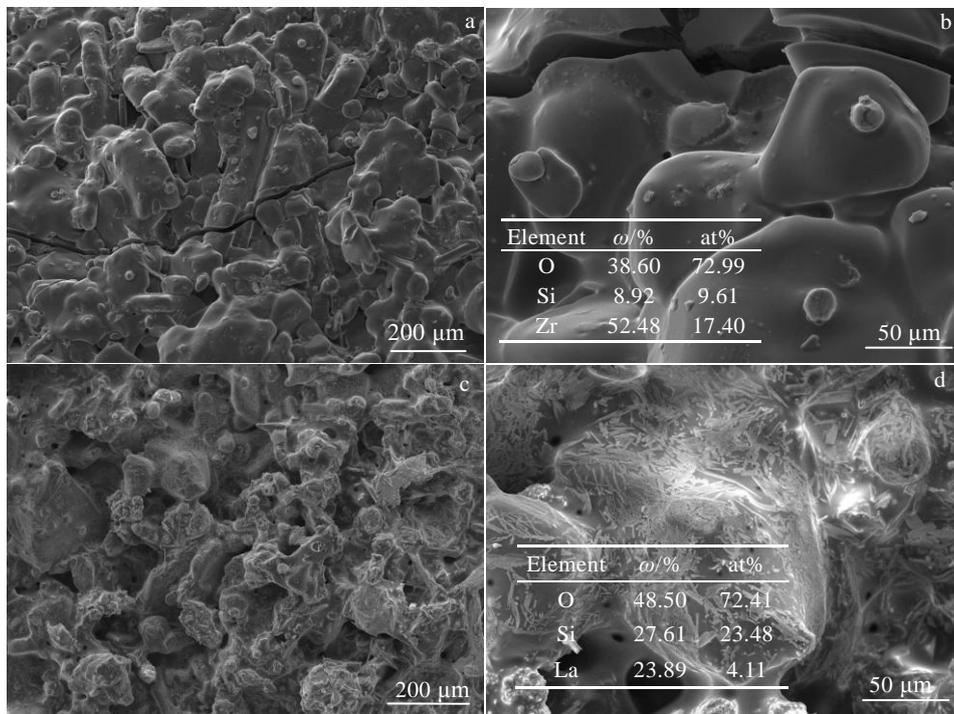


图 3 ZS 和 ZSL 层试样在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 静态空气中氧化后的表面 SEM 照片

Fig.3 Surface morphologies of the ZS (a, b) and ZSL (c, d) coated specimens after oxidation at $1200\text{ }^\circ\text{C}$

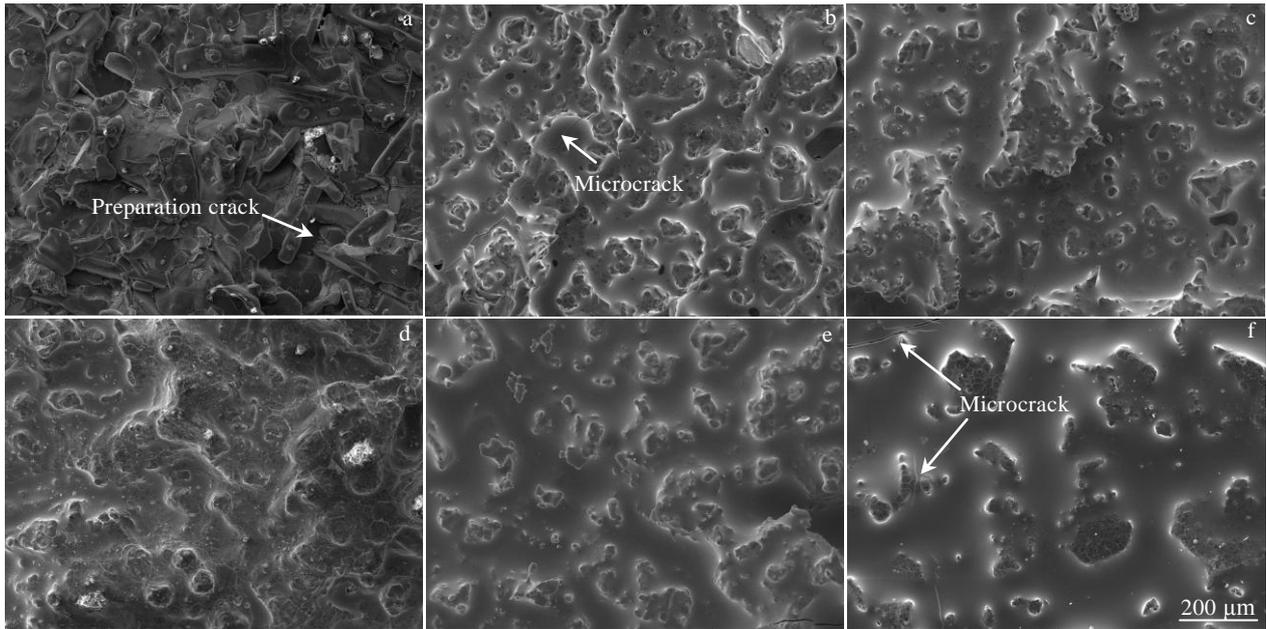


图 4 ZSL 带涂层试样在 1500 °C 静态空气中不同氧化时间的表面 SEM 照片

Fig.4 Surface SEM images of the ZSL coated specimens after oxidation at 1500 °C for different time in air: (a) 0 h, (b) 50 h, (c) 100 h, (d) 200 h, (e) 300 h, and (f) 550 h

2.3 La₂O₃ 改性 ZrB₂-SiC 涂层氧乙炔烧蚀性能研究

氧乙炔烧蚀 60 s 后, ZSL 试样的质量烧蚀率和线烧蚀率均低于 ZS 试样(如表 1 所示),由此可见,La₂O₃ 的添加将 ZrB₂-SiC 涂层的抗烧蚀性能提升了近 50%。

烧蚀后 ZS 试样由 SiC、SiO₂、ZrO₂ 组成, ZSL 试样由 SiC、SiO₂、ZrO₂ 和 La₂O₃ 组成(如图 5 所示),在 60 s 的烧蚀测试下, SiC 氧化生成 SiO₂, ZrB₂ 氧化生成 ZrO₂, 并未伴随着其它化学反应。

图 6 为 ZS 和 ZSL 试样在氧乙炔火焰下烧蚀 60 s 后的表面形貌。经过烧蚀测试后, 试样烧蚀表面可划分为中心区、过渡区和边缘区。由于烧蚀枪的直径为 2 mm, 所以试样中心区温度最高, 烧蚀最为剧烈。ZS 试样的中心区出现宏观可见的凹坑, 试样内涂层 SiC 已经裸露出来, 烧蚀中心表面并未形成完整的氧化物保护膜覆盖试样表层, 并且沿烧蚀中心可见放射状的裂纹, 可以观察到碳纤维的裸露。对中心区进行放大分析, 得到图 6a 右上角所示形貌, 可观察到 SiC 陶瓷颗粒(EDS 分析显示)附着在碳纤维表面, 将碳纤维部分包裹。在 ZS 试样烧蚀过渡区表层生成的熔融物质为 SiO₂, 该区域因烧蚀温度较中心区域低且气体冲刷作用小, 可形成 SiO₂ 膜, 但单一氧化膜因高温挥发气化严重, 观察到大量气泡破裂后留下的烧蚀损伤痕迹。说明 ZS 试样在烧蚀中心和过渡区的高温抗烧蚀性能均有限。

表 1 涂层试样氧乙炔烧蚀 60 s 后的质量烧蚀率和线烧蚀率数据

Table 1 Mass and liner ablation rates of coated specimens after ablation for 60 s

Specimen	ZS	ZSL
Mass ablation rate/mg s ⁻¹	0.27	0.13
Liner ablation rate/μm·s ⁻¹	4.48	2.45

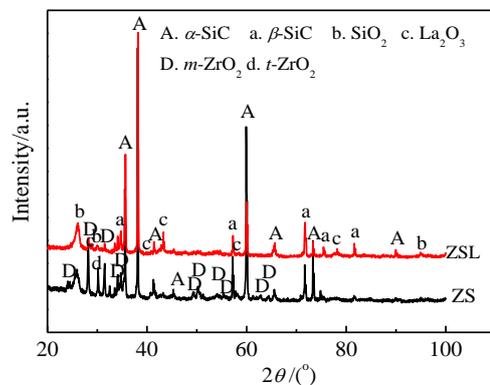


图 5 ZS 和 ZSL 涂层试样烧蚀后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the ZS and ZSL coated specimens after ablation for 60 s

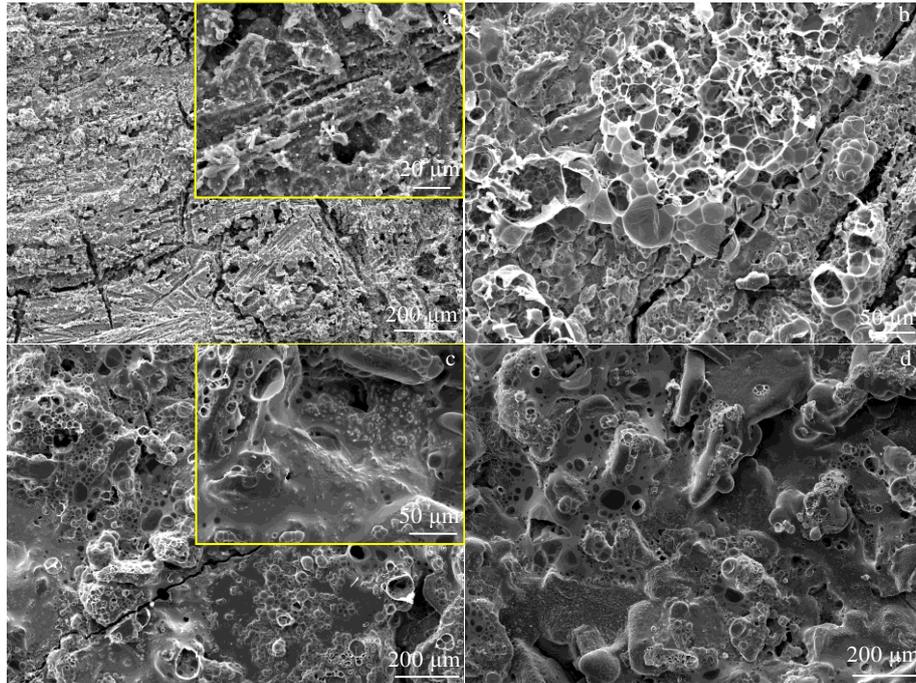


图 6 涂层试样氧乙炔烧蚀 60 s 后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of coated specimens after ablation for 60 s under oxyacetylene ablation: (a, b) center and transition area of ZS coated specimen; (c, d) center and transition and edge area of ZSL coated specimen

ZSL 试样在氧乙炔火焰下烧蚀 60 s 后, 烧蚀中心和过渡区 (图 6c, 6d) 表面生成一层玻璃态氧化膜覆盖试样表面, 并未观察到基体复合材料, 表明添加稀土氧化物能够有效地提高材料的高温抗烧蚀性能。经 XRD 和 EDS 分析显示, 涂层烧蚀中心形成的玻璃态物质为 La-Si-O 玻璃层, 并且对其进行放大, 可观察到 ZrO_2 颗粒。在烧蚀中心及过渡区均可观察到玻璃层中伴随着裂纹和气体挥发后留下的气孔, 但其相对于在 ZS 试样表面观察到大部分区域表层玻璃膜的破裂, 则说明了 La-Si-O 和 ZrO_2 玻璃层的稳定性和致密性均高于未添加稀土氧化物烧蚀后形成的 SiO_2 玻璃层。

3 结 论

1) La_2O_3 的添加可明显提高 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层在中温域下的抗氧化性能。ZSL 试样在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 250 h 后增重为 0.28%。

2) 涂层在 $1200\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$ 优异的抗氧化性能主要是因为氧化过程中形成均匀连续且致密的 La-Si-O 玻璃保护层, 可对试样中的裂纹和孔洞等缺陷进行封填愈合, 同时 ZrSiO_4 的钉扎作用进一步提高 La-Si-O 玻璃层的高温稳定性。

3) La_2O_3 的添加使得 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层在 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以

上烧蚀测试环境下的抗烧蚀性能提升了近 50%, 这主要归因于表层致密且连续的 La-Si-O 和 ZrO_2 玻璃层对烧蚀缺陷的愈合作用。

参考文献 References

- [1] Manocha L M. *Sadhana*[J], 2003, 28(1): 349
- [2] Li Hejun(李贺军), Xue Hui(薛 晖), Fu Qiangang(付前刚) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2010, 25(4): 337
- [3] Cairo C A A, Florian M, Graca M L A *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2003, 358(1-2): 298
- [4] Xue Hui(薛 晖), Li Hejun(李贺军), Fu Qiangang(付前刚) *et al. Journal of Solid Rocket Technology*(固体火箭技术)[J], 2007, 30(5): 427
- [5] Farhan S, Li K Z, Guo L J *et al. New Carbon Materials*[J], 2010, 25(3): 161
- [6] Li H J. *New Carbon Materials*(新型炭材料)[J], 2001, 16(2): 79
- [7] Li Hejun(李贺军), Chen Miaomiao(陈苗苗), Yao Xiyuan(姚西媛) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2018, 46(1): 142
- [8] Li L, Li H J, Lin H J *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 302: 56

- [9] Feng T, Li H J, Hu M H *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(1): 270
- [10] Zhang Y L, Fei T, Zeng W Y *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 100: 421
- [11] Pourasad J, Ehsani N. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 690: 692
- [12] Hu C, Niu Y R, Huang S S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 646: 916
- [13] Yao Y, Li J, Zhang Y L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 57: 148
- [14] Jayaseelan D D, Zapata-Solvas E, Brown P *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95(4): 1247
- [15] Wang C C, Li K Z, Shi X H *et al.* *Ceramics International*[J], 2017, 43(14): 10 848
- [16] Yao X Y, Li H J, Zhang Y L *et al.* *Ceramic International*[J], 2012, 38(3): 2095
- [17] Chen M M, Li H J, Yao X Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 765: 37

Antioxidant Behavior of La₂O₃ Modified ZrB₂-SiC Coating for C/C Composites at Full Temperature

Yao Xiyuan¹, Chen Miaomiao², Feng Guanghui¹,

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. AVIC Chengdu Aircraft Industrial Co. Ltd, Chengdu 610092, China)

Abstract: ZrB₂-SiC and La₂O₃ modified ZrB₂-SiC coated C/C composites were prepared by high temperature reactive infiltration process. The oxidation resistance of the two coated samples in three temperature ranges, i.e. medium temperature (700~1100 °C), high temperature (1200~1500 °C) and super high temperature (over 2000 °C), was compared. The results show that the oxidation resistance of La₂O₃ modified coatings increases gradually with the increase in temperature between 700~1100 °C. The coating exhibits good long-term oxidation resistance in the range of 1200~1500 °C. Slight mass gain occurs in the ZrB₂-SiC modified by La₂O₃ after 250 h oxidation at 1200 °C. The excellent oxidation resistance at high temperature is mainly due to the combined effect of La-Si-O composite glass layer and pinning phase ZrSiO₄ formed on the surface of the coating during oxidation, which improves the high temperature stability of the oxide film. The mass and linear ablation rates of ZrB₂-SiC coatings are reduced by nearly 50% with the addition of La₂O₃ under oxyacetylene flame ablation environment above 2000 °C, this is mainly attributed to the healing effect of La-Si-O and ZrO₂ glass layers on ablation defects.

Key words: anti-oxidation coating; La₂O₃; ZrB₂-SiC; full temperature oxidation resistance

Corresponding author: Yao Xiyuan, Ph. D., Assistant Researcher, School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88492643, E-mail: yaoxiyuan@nwpu.edu.cn