

DOI: 10.13957/j.cnki.tcxh.2017.06.003

C/C复合材料超高温陶瓷涂层的研究进展

于长新, 王发刚, 刘新超, 亓 帅, 魏春城
(山东理工大学 材料科学与工程学院, 山东 淄博 255049)

摘 要: 综述了国内外近年来超高温陶瓷涂层在C/C复合材料中应用的最新进展, 主要包括硼化物基、碳化物基等超高温陶瓷涂层材料以及制备超高温陶瓷涂层常用的工艺方法, 并就超高温陶瓷涂层现存的问题以及未来的研究方向提出了一些见解。

关键词: C/C复合材料; 超高温陶瓷; 涂层; 制备工艺

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-2274-(2017)06-0806-05

Research Progress on Ultra-high Temperature Ceramic Coatings of C/C Composites

YU Changxin, WANG Fagang, LIU Xinchao, QI Shuai, WEI Chuncheng

(Materials Science and Engineering Institute, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: In this paper, the newest progress of ultra-high temperature ceramic coatings used for C/C composites was reviewed. Ultra-high temperature ceramic coatings, mainly including boride based and carbide based ceramics, and traditional techniques for preparing these coatings were elaborated. The present problems and further research directions of ultra-high temperature ceramic coatings for C/C composites were also proposed.

Key words: C/C composites; UHTC; coating; preparation techniques

0 引言

C/C复合材料具有低密度、高强度、高导热性以及低膨胀系数等一系列优点, 其凭借在2000 °C以上保持较高的力学性能而被成功用于火箭发动机喷管、喉衬、燃烧室等部件。C/C复合材料已经在航空航天领域占据不可替代的位置, 其独特的性能和应用价值已得到普遍的肯定^[1-2]。

然而C/C复合材料在高温环境中的抗氧化及耐烧蚀性能较差, 若无防护措施, C/C复合材料将难以适应极端的高温环境。为了满足未来航天器的发展要求, C/C复合材料的耐烧蚀和抗氧化性能必须进一步加强。超高温陶瓷是指可以在1800 °C以上应用, 具有优良的高温抗氧化和耐烧蚀性的材料。所以在C/C复合材料表面涂覆一层超高温陶瓷是提高其高温抗氧化和耐烧蚀性能的有效方法之一。

本文就近几年国内外的研究成果, 对C/C复合材料在超高温陶瓷涂层领域的最新研究进展进行综

述, 重点介绍超高温陶瓷涂层种类以及适用范围, 对超高温陶瓷涂层的制备工艺进行总结评述, 并且对今后的研究进行展望。

1 超高温陶瓷涂层材料的研究现状

由于具有熔点高、热稳定性好、耐烧蚀等一系列特点, 超高温陶瓷涂层已被普遍用于C/C复合材料的高温保护层。超高温陶瓷主要是由难熔金属的硼化物(HfB₂、ZrB₂、TiB₂等)和碳化物(TaC、HfC、ZrC等)及其复合陶瓷材料组成, 具有高弹性模量、高硬度、低饱和蒸气压、高热导率和电导率、良好的抗热震性能等一系列优点^[3-5]。

1.1 硼化物基陶瓷涂层

难熔金属硼化物陶瓷主要包括ZrB₂、HfB₂、TaB₂等, 由于硼化物作为非氧化物陶瓷, 其内在脆性及抗氧化性差限制其应用。所以在实际应用中硼化物陶瓷通常会加入第二相SiC来提高陶瓷的

收稿日期: 2017-03-15。

修订日期: 2017-05-18。

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2014JL032); 山东省高等学校科技项目(J16LA05)。

通信联系人: 王发刚(1963-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2017-03-15

Revised date: 2017-05-18

Correspondent author: WANG Fagang(1963-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuchangxin2010@163.com

抗氧化性, 加入第二相SiC不仅可以改善复合材料中低温抗氧化性能, 而且可以降低烧结温度^[6-8]。许多研究人员对硼化物基陶瓷涂层做了相关的研究与报道。

M. Pavese等^[9]采用浆料法通过热处理在C_f/SiC复合材料表面制备了HfB₂-SiC陶瓷涂层, 经过氧化测试后显示:HfB₂-SiC涂层有效地保护了基体材料, 经过1600 °C高温氧化后, 涂层试样的强度保持率和没有涂层试样的强度保持率分别为80%、40%。

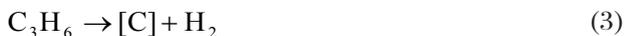
王佳文等^[10]采用等离子喷涂设备在C/C复合材料表面制备了ZrB₂-SiC复合涂层, 复合涂层均匀平整且呈现出层状结构, 厚度约为200 μm。在1500 °C下氧化4 h后, 试样依旧保持完整, C/C基体未遭受损伤, 试样的质量增加率为4.25 %。

Wang Peng等^[11]采用两步包埋法制备了(ZrB₂-SiC)/SiC涂层, 图1中(a)为(ZrB₂-SiC)/SiC涂层表面SEM照片, 涂层致密没有裂纹, 但样品表面有多边板状晶体, 反映其包埋工艺和烧结工艺还不理想, 有待提高。图(b)为涂层断口的SEM照片。通过比较, 可以看出(ZrB₂-SiC)/SiC涂层比基体结构更加致密。在利用氧-乙炔火焰测试后显示: 该涂层在1850 °C烧蚀200 s后具有良好的抗烧蚀性能, 涂层烧蚀中心区域的质量烧蚀率仅为1.216 mg/s, 涂层抗烧蚀形式主要表现为机械剥蚀和热化学烧蚀。

1.2 碳化物基陶瓷涂层

难熔金属碳化物ZrC、TaC、HfC等的熔点比它们的硼化物高, 不经历任何固相相变, 具有较好的抗热震性, 在高温下仍具有较高的强度^[12]。在碳化物陶瓷中, ZrC陶瓷在涂层中的应用最为广泛。

Sun Wei等^[13]在C/C复合材料表面制备了ZrC涂层, 涂层和基体表面结合紧密。基体表面生成ZrC的反应如下:



Ma Xin等^[14]用低压化学气相沉积法(LPCVD), 分别在不同的压强下在基体上沉积了ZrC涂层。图(a)(b)分别为在5 KPa和60 KPa下沉积的ZrC涂层的TEM和SAED照片。在20 KPa以下时ZrC颗粒成

锥柱状沿着<001>方向生长。在60 KPa以上时ZrC晶粒则会朝着<110>方向团簇, 在20-40 KPa的压强时, 由于二次成核, 涂层中在<001>和<110>方

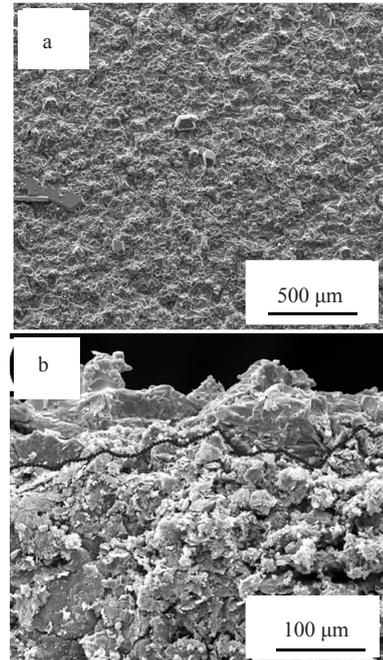


图1 (ZrB₂-SiC)/SiC涂层的SEM照片^[11](a)表面(b)断面
Fig.1 SEM images of (ZrB₂-SiC)/SiC coated graphite ^[11]
(a) surface (b) fracture surface

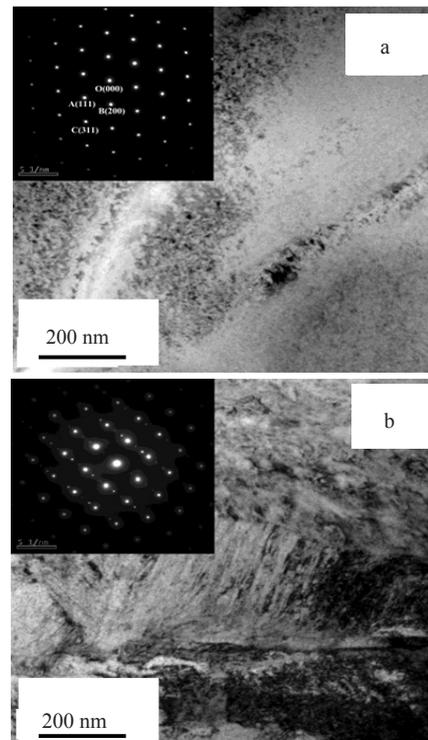


图2 不同压强下沉积的ZrC涂层的TEM跟SAED照片
(a)5 KPa (b)60 KPa^[14]
Fig.2 The TEM images and corresponding SAED patterns for the ZrC coatings deposited under 5 kPa (a) and 60 kPa (b)^[14]

向出现了复杂的柱状晶粒。涂层的生成机制从传质反应到界面反应进行改变。

碳化物陶瓷涂层以ZrC涂层为例, ZrC涂层经过氧-乙炔焰充分烧蚀后, 其涂层结构和烧蚀行为分别发生以下变化。开始烧蚀时, 涂层从外到内分为ZrO₂层、ZrC_xO_y层和残余的ZrC层, 形成的ZrO₂层可以及时地密封涂层烧蚀时的孔隙和裂隙同时阻止氧气继续进入涂层, ZrC_xO_y层同样也起着阻止氧气扩散的作用, 这种烧蚀叫做“表面烧蚀”。继续进行烧蚀, 烧蚀通过破坏裂隙过渡到内部的ZrC_xO_y层, 不断的氧乙炔焰烧蚀, 加快了从ZrC到ZrC_xO_y再到ZrO₂的进行, 这种烧蚀叫做“内部烧蚀”^[15]。

2 常用的超高温陶瓷涂层制备技术

制备陶瓷涂层的技术工艺有很多种, 目前用在制备超高温陶瓷涂层方面的主要是以下三种: 化学气相沉积法(CVD), 等离子喷涂法和包埋法等, 每一种制备技术都有其优缺点, 在研究过程中通常也将多种方法结合使用, 可以制得更加优异的涂层。

2.1 化学气相沉积法(CVD)

化学气相沉积法(CVD)是气态的反应物通过化学反应, 在加热的基体材料上沉积一层不易挥发的陶瓷涂层的过程。

Xiong Xiang等^[16]利用化学气相沉积法(CVD), 先驱反应物为HfCl₄ + ZrCl₄ + CH₄ + H₂ + Ar体系, 通过控制CH₄的流量, 在C/C基体表面制备了难熔碳化物涂层。通过试验后发现制备的难熔碳化物涂层组成为ZrC/HfC两相涂层, ZrC/HfC涂层在烧蚀环境中通过消耗氧化气体和隔离基体有效地保护了C/C复合材料。涂层在60 s内最低的烧蚀质量率为0.45 mg · cm⁻² · s⁻¹。

图3为Sun Wei等^[13]利用ZrCl₄ + C₃H₆ + H₂ + Ar体系制备ZrC涂层时所用的化学气相沉积系统示意图:

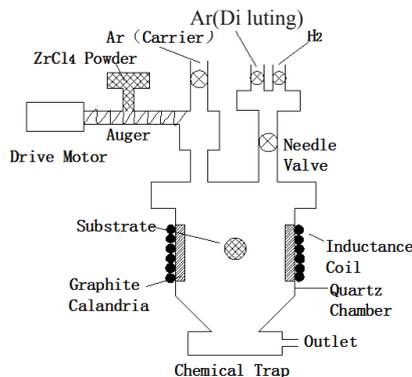


图3 ZrC陶瓷涂层化学气相沉积系统示意图^[13]

Fig.3 Schematic diagram of CVD system for ZrC ceramic coating^[13]

CVD法通常可以用来制备大多数的单层或多层复合陶瓷涂层, 并且制备工艺比较成熟, 是应用最为广泛的制备方法。

2.2 等离子喷涂法

等离子喷涂法是采用等离子为热源对涂层材料加热使其熔化, 再高速喷涂在C/C复合材料的表面, 冷却后得到的涂层的方法。

Mario Tului等^[17]采用低压等离子喷涂法制备ZrB₂/SiC超高温复合陶瓷涂层, 采用氧-乙炔火焰, 对涂层在1800 °C下抗热震性能进行了研究。分别使用水冷和空气冷却, 结果显示ZrB₂/SiC复合涂层分别可以经受9次和24次热震。

Zhang Yulei等^[18]采用超音速大气等离子喷涂法(SAPS)在涂覆了SiC涂层的C/C复合材料表面制备ZrB₂-SiC-ZrC涂层, 经过200 s的烧蚀测试后, 这种分层涂层结构通过形成的多层隔热层, 起到抑制氧气向内扩散的作用, 更加有效地保护了C/C基体材料。

通过此方法制备的涂层比较均匀, 且涂层厚度可以更好的控制, 但高温环境中涂层与基体之间容易反生开裂的现象。

2.3 包埋法

通过包埋法制备的涂层与基体材料之间结合较好, 不易脱落, 所以常被用来制备C/C材料的防护涂层。

Xu Zou等^[19]将C/C基体材料包埋在ZrB₂、Si、Al₂O₃和石墨的粉末混合物中, 其中加入Al₂O₃是为了增加扩散反应的速率。在Ar气的保护下, 试样在电炉中加热到2373 °C保温2 h后冷却至室温, 制得ZrB₂-SiC涂层, 涂层致密且具有优良的耐烧蚀性能。

Qu Junling等^[20]利用包埋法制备的TaB₂-SiC涂层致密且没有裂纹, 涂层厚度在180 μm和200 μm之间。

由于使用包埋法时是将基体材料包埋在涂层原料中, 所以在包埋加热过程中容易损伤C/C复合材料的力学性能。

2.4 多种工艺联合使用

除了以上介绍的三种常用方法外, 还有浆料法^[21]、磁控溅射法^[22]、原位反应法^[23]等。以上的陶瓷涂层制备技术各有各的优缺点, 研究人员在实际应用中为了获得性价比更高的涂层, 将以上多种方法联合使用。

吴敏等^[24]将包埋法和CVD法相结合, 制备了ZrC涂层。其中包埋层分为内外两层, 内层比较致密,

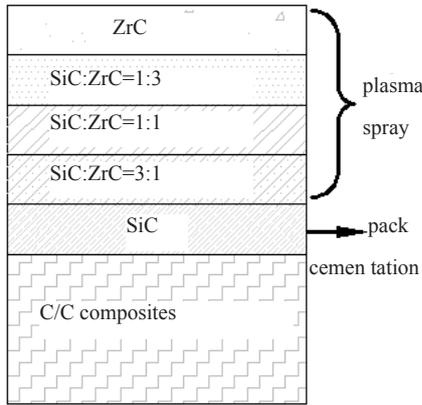


图4 C/C复合材料表面的SiC/SiC-ZrC梯度涂层的结构图^[25]
Fig.4 Schematic diagram of SiC-ZrC gradient coating for SiC-coated C/C composites^[25]

外层疏松多孔; CVD层则呈现一种柱状晶的结构,与包埋层外层相互嵌入,加强了涂层之间的界面结合力。

Yao Dongjia等^[25]利用包埋法+大气等离子喷涂两步法设计制备一种新型SiC/SiC-ZrC梯度涂层(如图4)。第一步通过包埋法在C/C基体表面制备了SiC层;第二步通过等离子喷涂法在SiC层外涂覆SiC-ZrC涂层,涂层呈现出一种不同比例梯度结构。通过两步法制备的梯度涂层可以降低C/C复合材料与ZrC涂层之间的热膨胀系数的不协调。

另外的相关研究已证实:包埋法+浆料法^[26]、原位反应法+包埋法^[27]、浆料法+CVD^[28]等多种工艺联合使用成为新的选择。这样一方面可以发挥各自的优点另一方面弥补各自的不足,进而得到性价比更高的陶瓷涂层。

3 展望

超高温陶瓷涂层既可以提高C/C复合材料的抗氧化性能,又可以保持其耐高温性能,在未来超声速飞行器以及超高温抗氧化防护领域有着不可替代的位置。然而在C/C复合材料超高温陶瓷涂层方面仍有很多问题需要解决,未来研究主要有以下几个方面:

(1)对现有的技术工艺进行改进、完善、创新,形成一套低耗高效、成熟环保的制备工艺;

(2)在开发多层涂层,梯度涂层方面加大力度,并且硼化物跟碳化物复合涂层具有广阔应用前景,例如: ZrB_2-ZrC , HfB_2-HfC ;

(3)对超高温陶瓷涂层与基体材料的结合强度、热膨胀系数匹配性等性能及抗氧化防护的机理进行深入的研究,为真实的服役环境提供理论指导。

参考文献:

- [1] FITZER E. Future of carbon-carbon composites [J]. Carbon, 1987, 25(2): 163-90.
- [2] 叶长收, 孟凡涛. ZrB_2 基超高温陶瓷烧蚀性研究进展[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(3): 6-10.
YE C S, MENG F T. China Ceramics, 2016, 52(3): 6-10.
- [3] HU P, WANG G L, WANG Z. Oxidation mechanism and resistance of ZrB_2-SiC composites [J]. Corrosion Science, 2009, 51: 2724-2732.
- [4] 刘晓燕, 魏春城, 吴炳辉. ZrB_2 基超高温陶瓷抗氧化性研究进展[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(2): 115-119.
LIU X Y, WEI C C, WU B H. Journal of Ceramics, 2016, 37(2): 115-119.
- [5] OPILA E, LEVINE S, LORINEZ J. Oxidation of ZrB_2 - and HfB_2 -based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions [J]. Journal of Material Science, 2004, 39(19): 5969-5977.
- [6] William G Fahrenheit. Thermodynamic analysis of ZrB_2-SiC oxidation: formation of a SiC-depleted region[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(1): 143-148.
- [7] HAN J C, HU P, ZHANG X H, et al. Oxidation-resistant ZrB_2-SiC composites at 220 °C [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(3-4): 799-806.
- [8] ZHAO L Y, JIA D C, DUAN X M, et al. Low temperature sintering of $ZrC-SiC$ composite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 08: 041-045.
- [9] PAVESE M, FINO P, BADINI C, et al. HfB_2/SiC as a protective coating for 2D C/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202 (10): 2059-2067.
- [10] 王佳文, 刘敏, 邓春明, 等. 等离子喷涂制备 ZrB_2-SiC 复合涂层及其静态烧蚀性能[J]. 装备环境工程, 2016, 13(6): 43-47.
WANG J W, LIU M, DENG C M, et al. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(6): 43-47.
- [11] WANG P, ZHOU S B, HU P, et al. Ablation resistance of ZrB_2-SiC/SiC coating prepared by pack cementation for graphite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 682(15): 203-207.
- [12] 于军, 章德铭, 杨永琦, 等. 超高温陶瓷材料的研究[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(1): 29-33.
YU Jun, ZHANG D M, YANG Y Q, et al. Thermal Spray Technology, 2011, 3(1): 29-33.
- [13] SUN W, XIONG X, HUANG B Y, et al. ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Carbon, 2009, 47: 3368-3371.
- [14] MA X, CHEN S A, MEI M, et al. Influence of total pressure

- on the microstructures and growth mechanism of ZrC coatings prepared by chemical vapor deposition from the Zr-Br₂-C₃H₆-H₂-Ar system[J]. *Ceramics International*, 2016, 10:172.
- [15] WANG S L, LI K Z, LI H J, et al. Structure evolution and ablation behavior of ZrC coating on C/C composites under single and cyclic oxyacetylene torch environment[J]. *Ceramics International*, 2014, 40:6003-6014.
- [16] XIONG X, WANG Y L, LI G D, et al. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites[J]. *Corrosion Science*, 2013, 77: 25-30.
- [17] MARIO T, GIULIANO M, TEODORO V. Plasma spray deposition of ultra high temperature ceramics[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 2103-2108.
- [18] ZHANG Y L, HU H, ZHANG P F, et al. SiC/ZrB₂-SiC-ZrC multilayer coating for carbon/carbon composites against ablation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 300: 1-9.
- [19] ZOU X, FU Q G, LIU L, et al. ZrB₂-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 226: 17-21.
- [20] QU J L, FU Q G, ZHANG J P, et al. Ablation behavior of TaB₂-SiC coating for carbon/carbon composites under oxyacetylene torch[J]. *vacuum*, 2016, 131:223-230.
- [21] ZENG Y, XIONG X, GUO S, et al. SiC/SiC-YAG-YSZ oxidation protective coatings for carbon/carbon composites[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 68-73.
- [22] LIU G Q, KANG Y B, WANG H Y, et al. Effect of modulation period on the structure and mechanical properties of nanoscale W/ZrB₂ multilayered coatings[J]. *Physics Procedia*, 2011, 18: 16-20.
- [23] HUANG J F, LI H J, ZENG X R, et al. Oxidation resistance yttrium silicates coating for carbon/carbon composites prepared by a novel in-situ formation method[J]. *Ceramics International*, 2006, 32: 4174-421.
- [24] 吴敏, 李国栋, 熊翔. 包埋-化学气相沉积两步法制备ZrC涂层的结构与抗烧蚀性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2013, 18(6):827-834.
- WU Min, LI G D, XIONG X. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2013, 18(6): 827-834.
- [25] YAO D J, LI H J, WU H, et al. Ablation resistance of ZrC/SiC gradient coating for SiC-coated carbon/carbon composites prepared by supersonic plasma spraying[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36: 3739-3746.
- [26] SHI X H, HUO J H, ZHU J L, et al. Ablation resistance of SiC-ZrC coating prepared by a simple two-step method on carbon fiber reinforced composites[J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 49-55.
- [27] Jalil P, Naser E. In-situ synthesis of SiC-ZrB₂ coating by a novel pack cementation technique to protect graphite against oxidation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.
- [28] YAN Z Q, XIONG X, XIAO P, et al. A multilayer coating of dense SiC alternated with porous Si-Mo for the oxidation protection of carbon/carbon silicon carbide composites[J]. *Carbon*, 2008, 46(1): 149-153.