

ZrB₂/C 复合材料抗烧蚀性能及微观结构的研究

李秀涛^{1,2} 史景利¹ 郭全贵¹ 翟更太¹ 刘 朗¹

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室,太原 030001)

(2 中国科学院研究生院,北京 100039)

文 摘 采用热压法制备 ZrB₂/C 复合材料,利用氧乙炔火焰烧蚀法测试材料的质量烧蚀率和线烧蚀率,采用扫描电镜和 X 射线衍射分析材料的微观结构及物相变化。研究表明:和相同工艺制备的纯石墨材料相比,ZrB₂的引入降低了炭材料的质量和线烧蚀率,ZrB₂的加入量越大,烧蚀率降低幅度越大,ZrB₂引入明显提高了炭材料的抗烧蚀性能;通过微观结构分析,探讨了 ZrB₂形态和含量对复合材料抗烧蚀性能影响的机理,研究结果展示了此材料作为高温烧蚀材料的良好应用前景。

关键词 ZrB₂/C 复合材料,烧蚀,氧乙炔

Ablation Resistance Properties and Microstructure of ZrB₂/C Composites

Li Xiutao^{1,2} Shi Jingli¹ Guo Quanguai¹ Zhai Gengtai¹ Liu Lang¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(2 Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract The mass and linear ablation rates of ZrB₂/C composites prepared by hot-pressing method are tested in an oxyacetylene flame with high velocity gas. The microstructure and phase transformation of the composites are characterized by SEM and XRD analysis. Results show that the values of mass and linear ablation rates are lower in the composites than those measured for pure carbon, decreasing with increasing ZrB₂ content. The ablation resistance mechanism is discussed according to microstructure analysis. The addition of ZrB₂ significantly improves the ablation resistance of carbon-based composites, confirming that these materials are promising for ultra high temperature application.

Key words ZrB₂/C composite, Ablation, Oxyacetylene

1 前言

石墨-炭材料具有许多优良的性能,如高强度、低密度、高温尺寸稳定性和良好的抗热震性能^[1],使得这种材料被广泛用于固体火箭发动机喷管、喉衬、火箭重返大气层系统的防护罩以及导弹的端头帽等高温结构材料^[2],但由于其在高于 400 的氧化气氛中发生显著的氧化反应^[3],并且随温度的升

高反应更加剧烈,导致材料的性能急剧下降,从而失去使用价值^[4~6]。

为提高炭材料的抗氧化性能,研究者对此进行了大量的研究工作。采用复合技术或涂层将其他元素如硼^[7]、硅^[8]、钛^[9]、铝^[10]、钼^[11]等引入到炭基体中,是一种改善炭材料性能的有效途径,并取得良好的抗氧化效果。但其应用温度范围限制在 1 800

收稿日期:2005-10-23

基金项目:国防科技重点实验室资助项目(51469010104HT7301)

作者简介:李秀涛,1977年出生,博士研究生,主要从事碳烧蚀、碳材料的研究工作

以内,在 2 000 以上的超高温环境中由于上述元素氧化物的挥发,用其改善炭材料抗氧化性的意义也就丧失。

金属元素锆的碳化物、硼化物具有高的熔点(超过 3 000)和良好的抗热震性能,而且其氧化物也具有足够高的熔点(2 770)和相对低的蒸气压^[12],在超高温下可在基体表面形成抗氧化膜,降低氧气向基体中的扩散速度;并且在材料的制备过程中对炭具有较强的催化石墨化作用^[13],提高材料的综合性能。因此向炭基体中引入锆元素来提高材料的综合性能,尤其是在高温下的抗烧蚀性能是一种有效的方法,而在此方面的研究很少。

本研究通过热压法制备 ZrB_2/C 复合材料,并采用氧-乙炔火焰烧蚀对材料的抗烧蚀性能进行考核,以此来探索材料在超高温环境下应用的可能性,同时,利用扫描电镜和 XRD 对材料烧蚀后的微观结构进行表征,进一步分析了复合材料的抗烧蚀机理。

2 实验

2.1 原料

填料:大庆 3[#]石油锻焦,粒径 88 μm 。黏结剂:自制高软化点沥青(168),由太原焦化厂沥青(软化点为 79)经过氧化缩聚制成。 ZrB_2 :黑龙江丹东化工研究所生产,纯度 99.9%,粒径 1.2 μm

2.2 复合材料的制备

将石油焦、煤沥青以及 ZrB_2 粉按一定的质量配比在高混机内机械混合 30 min 后,采用乙醇为分散剂在高速球磨机中以 500 r/min 球磨 5 h,此后在真空烘箱中烘干并破碎至颗粒 100 μm ,所制备的粉料于热压机上热压成型,热压条件为 2 600 左右、40~50 MPa。热压温度用 WGJ-01 型光学高温计测定。所制备的 ZrB_2/C 复合材料用 GZr-X (X 代表 ZrB_2 在原材料中的质量分数)来表示。

2.3 ZrB_2/C 复合材料烧蚀性能测试及结构表征

扫描电镜:采用日本产 JEOL-JSM 35C 型扫描电镜观察材料的形貌特征。

粉末 X 射线衍射:用日本产 Rigaku-D/max-rA 型旋转阳极 X-射线衍射仪(CuK α ,发射波长为 0.154 18 nm)对材料物相组成进行了分析。

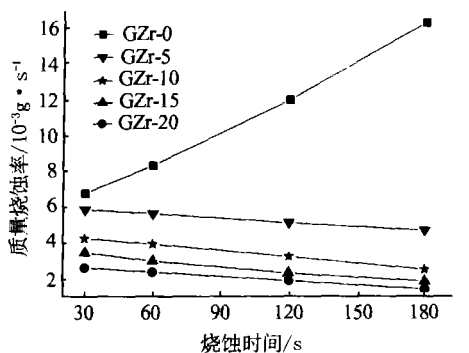
材料的烧蚀性能是在 GJB323A-96 所述的烧蚀装置上进行测试的,将氧-乙炔焰流垂直冲烧到

试样上,对材料进行烧蚀,同时测量在烧蚀过程中的烧蚀时间以及烧蚀前后试样质量和厚度的变化,从而计算出试样的线烧蚀率和质量烧蚀率。样品的尺寸为 30 mm \times 10 mm,氧-乙炔火焰的温度利用 WGJ-01 型光学高温计测定。

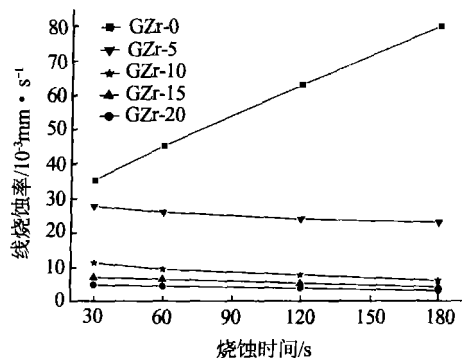
3 结果与讨论

3.1 烧蚀性能

图 1 给出了材料的烧蚀实验结果。纯石墨材料烧蚀 30 s 的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 6.82×10^{-3} g/s 和 3.53×10^{-2} mm/s,而 GZr-5 的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 5.91×10^{-3} g/s 和 2.78×10^{-2} mm/s,对 GZr-20 而言,质量烧蚀率和线烧蚀率为 2.63×10^{-3} g/s 和 4.90×10^{-3} mm/s



(a) 质量烧蚀率



(b) 线烧蚀率

图 1 ZrB_2/C 复合材料的烧蚀实验结果

Fig 1 Mass and liner ablation rates of ZrB_2/C composites

由图可看出,纯石墨材料的烧蚀率随时间的延长而逐渐增大,然而对于 ZrB_2/C 复合材料来说,随烧蚀时间的增加,材料烧蚀率明显下降, ZrB_2 掺量越大,下降的程度越大。这是由于材料的烧蚀而

形成的氧化层随烧蚀时间延长而逐步致密、增厚,阻挡了氧向材料内部的传递,避免材料内部的进一步氧化烧蚀。从实验结果可以看出,在炭材料中添加 ZrB_2 陶瓷相能明显提高复合材料的抗氧乙炔烧蚀能力。

3.2 烧蚀微观结构分析

ZrB_2/C 复合材料受到氧乙炔喷吹时,宏观上没有发生热震破坏,在材料表面有明显的烧蚀坑(图2),并且随 ZrB_2 掺杂量的不同,表面的烧蚀形貌呈现不同的状态。图2(a)是纯石墨材料烧蚀60s后的组织形貌,可见在材料的表面出现了较大的颗粒和烧蚀孔洞。但对于 ZrB_2/C 复合材料来说,在材料

的烧蚀表面出现了白色的氧化锆膜。 $GZr-5$ 材料[图2(b)]由于其掺杂 ZrB_2 的量较少,表面的白色氧化锆膜不连续,没能完全覆盖在基体上。随着 ZrB_2 含量的增大,从图2和图3(a)看出,材料表面的氧化锆膜越来越完整、致密地覆盖在基体的表面。 ZrO_2 的热导率为 $2.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,其熔点为 2770°C ,是一种性能优良的热障材料^[14],因此 ZrO_2 氧化层的形成,阻碍了氧气和热量从表面向材料内部的传递,使其氧化烧蚀行为只限于表面局部区域,保护材料内部不受破坏,进而提高了材料的耐烧蚀性能。

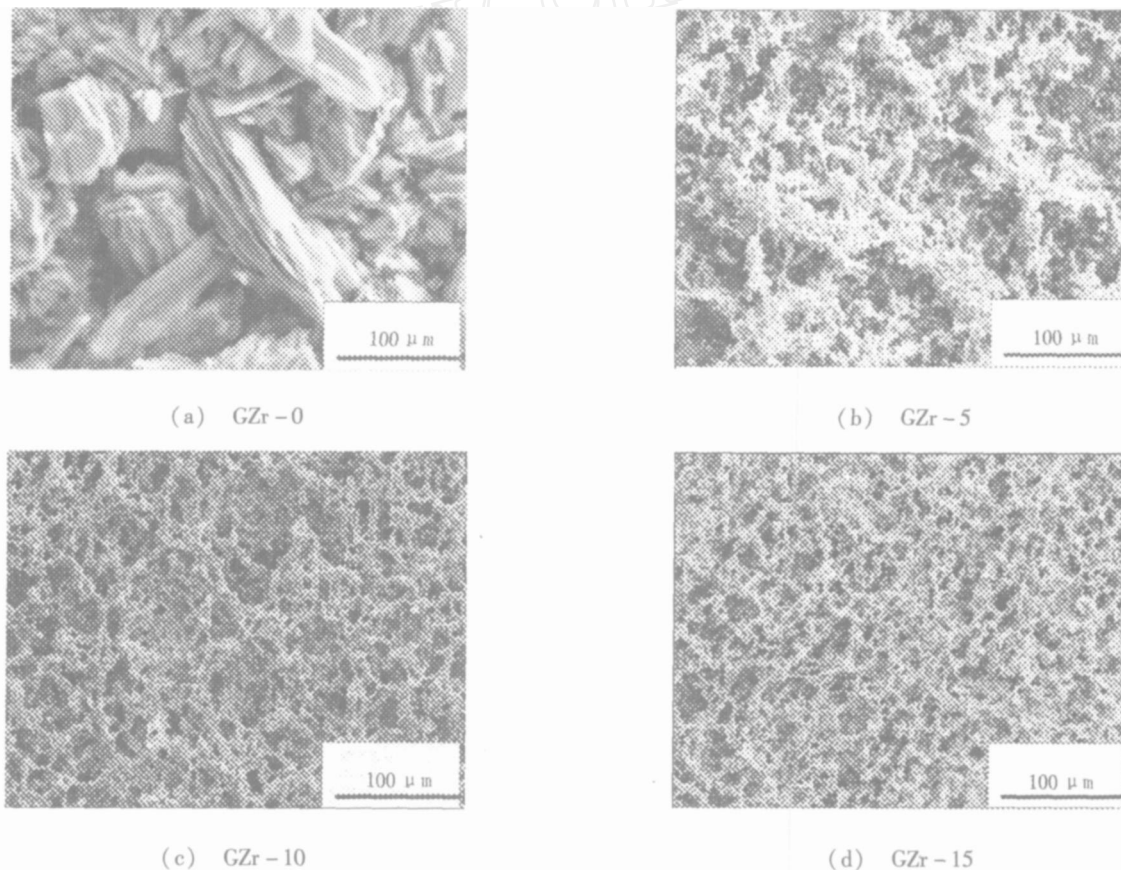


图2 材料在烧蚀60s后表面的扫描电镜照片

Fig 2 SEM photos of the surface of composites after 60 s ablation

从图3(b)可观察到从烧蚀表面到试样内部的组织形态。可看出从材料表面到内部可分为三个区域:烧蚀表面区域(S)、过渡区域(T)和基体(M)。对三个区域分别采用XRD进行了物相分析,其相应的组成分析如图4所示。分析表明:在材料的烧蚀

表面是由白色的 ZrO_2 组成,过渡区域是由 ZrO_2 、 ZrB_2 和基体炭组成,而在基体区域则是由 ZrB_2 和炭基体组成,没有氧化物的存在。从图4可看出,从材料的表面到内部, ZrO_2 的含量是逐渐减少的,在基体内部没有 ZrO_2 的存在,可见在材料基体上形成的

ZrO₂ 梯度膜阻碍了氧气渗透入材料的内部,保护内部材料不被烧蚀破坏;另一方面,在高温下形成的这种氧化膜结构 [图 3 (b)],不仅覆盖在基体的表面,而且部分氧化液膜渗入基体内,填充炭材料的孔隙,

形成类似“针扎”状嵌入材料基体内部,可有效避免所形成的 ZrO₂ 氧化层被高速燃气流所吹走,提高炭材料的耐烧蚀性能。

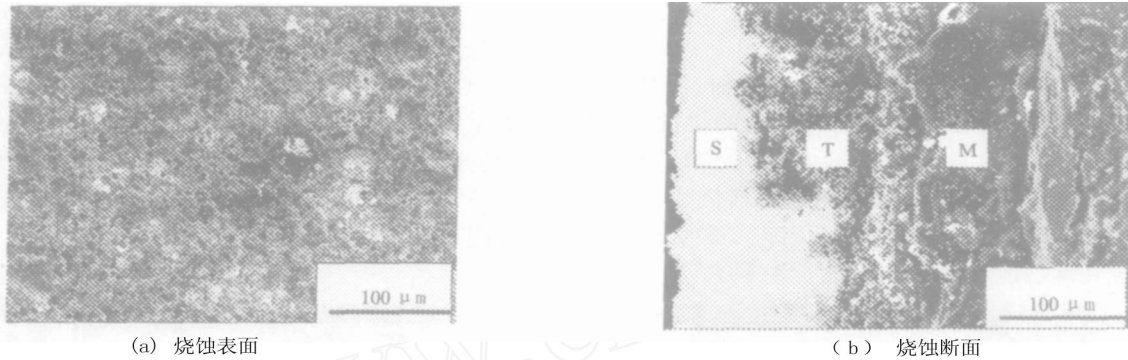


图 3 GZr-20 烧蚀 60 s 后的形貌

Fig 3 Morphologies of GZr-20 after 60 s ablation

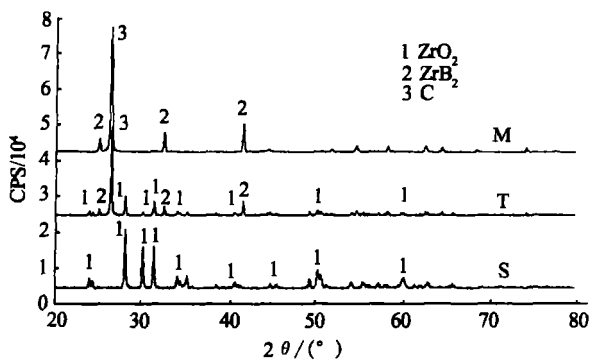


图 4 GZr-20 烧蚀后断面不同区域的 XRD 图谱

Fig 4 XRD patterns of cross-section of GZr-20 at different regions after 60 s ablated

3.3 烧蚀机理分析

对于 ZrB₂/C 复合材料的烧蚀行为可从以下方面进行解释。石墨是由骨料和黏结剂所组成的一种非均质材料。由于黏结剂炭比骨料炭具有更高反应活性,所以氧化反应优先在黏结剂炭上发生,黏结剂炭的氧化将导致材料中生成许多孔洞,这些孔洞为氧气向材料内部扩散提供了通道,从而增大骨料炭和氧气的接触面积,加快了骨料炭的氧化,在材料的表面出现大的孔洞和孤立的颗粒 [图 2 (a)]。随着烧蚀时间的延长,材料表面的温度越来越高,氧气向

材料内部扩散的程度增大,导致黏结剂炭的烧蚀更严重,裸露在基体表面的骨料炭颗粒被燃气流轻易的从材料表面吹走,因此纯石墨材料的烧蚀率随着时间的延长逐渐增大 (图 1)。对于 ZrB₂/C 复合材料来说,在高于 1 300 [15] 的条件下,将发生下列反应:



当材料置于烧蚀气氛中,基体表面的 ZrB₂ 颗粒将被迅速氧化成 ZrO₂ 和 B₂O₃。由于 B₂O₃ 的沸点 1 860 [16] 远低于烧蚀环境温度,生成的 B₂O₃ 将迅速气化, B₂O₃ 发生相变时,要从环境中吸收大量热量,从而降低了样品表面温度,这有利于复合材料烧蚀率的降低。当 ZrB₂ 的掺杂量较少时 (GZr-5),在材料表面形成的 ZrO₂ 膜不连续,不能完全覆盖在基体的表面 [图 2 (b)],对材料只能起部分保护作用,因此其烧蚀率降低较少 (图 1)。随着 ZrB₂ 掺杂量的增大,在材料表面形成的 ZrO₂ 膜能连接在一起,形成连续、致密、均匀的氧化层覆盖在基体的表面上。ZrO₂ 层将炭基体与外部的烧蚀环境隔离开来,能有效地阻止氧向材料内部进一步扩散,将材料的烧蚀限定在表面区域 (图 3)。当缺少保护性覆盖物时,材料的烧蚀率主要由氧化性气体在基体表面的化学反应所控制,氧化反应主要在基体表层进

行,主要是表面炭和 ZrB_2 与氧的反应。材料中锆含量足够高(约大于 10%)时,氧化锆能相互连接形成连续均匀的氧化锆膜,膜将基体表面和烧蚀环境隔离开来,材料的烧蚀率由氧气通过氧化锆膜的扩散速率所控制。从图 2和图 3中可以看出,GZr - 10、GZr - 15和 GZr - 20烧蚀表面的氧化锆层更加致密,由此可见当材料中锆含量增加时,氧化锆膜厚度也增加,氧气通过氧化锆膜向材料内部扩散变得更加困难。材料基体的烧蚀率也相应被降低。在 1 300 ~ 1 400 的条件下氧化锆的氧气扩散系数约为 $10^{-9} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})^{[17]}$,尽管氧化锆在 2 800 的氧扩散系数未见报道而不能获得,但从实验结果来看氧化锆膜作为氧气扩散抑制层有效降低了材料的烧蚀率,提高了炭材料的抗烧蚀性能,因此 ZrB_2/C 复合材料具有较好的抗烧蚀性能,在航空、航天等领域具有较好的应用前景。

4 结论

采用热压法制备了 ZrB_2/C 复合材料,和相同工艺制备的纯石墨材料相比, ZrB_2 的加入降低了炭材料的质量和线烧蚀率, ZrB_2 的加入量越大,烧蚀率降低的幅度越大。当材料中 ZrB_2 的掺杂量超过 10%时,在烧蚀材料的表面形成一层致密、连续的 ZrO_2 膜。 ZrO_2 作为有效的氧气扩散抑制层,提高了炭材料的抗烧蚀性能,展示了这种材料作为高温烧蚀材料的良好前景。

参考文献

- 1 Fitzer E. The future of carbon-carbon composites Carbon, 1987; 25 (2): 163 ~ 190
- 2 Awasthi S, Wood J L. C/C composite materials for aircraft brakes Adv. Ceram. Mater., 1988; 3 (5): 449 ~ 451
- 3 Luthra K L. Oxidation of carbon/carbon composites-a theoretical analysis Carbon, 1988; 26 (2): 217 ~ 224
- 4 Chang H W, Rusnak R M. Oxidation behavior of carbon-carbon composites Carbon, 1979; 17 (5), 407 ~ 410
- 5 Peng T C. Oxidation effects on the tensile strength of

ATJ graphite and vitreous carbon Carbon, 1979; 17 (2); 157 ~ 174

- 6 Crocker P, Mcenaney B. Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite Carbon, 1991; 29 (7); 881 ~ 885

- 7 Fergus J W, Worrell W L. Silicon-carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite Carbon, 1995; 33 (4): 537 ~ 543

- 8 Ehrburger P, Baranne P, Lahaye J. Inhibition of the oxidation of carbon/carbon composites by boron oxide Carbon 1986; 24 (4): 495 ~ 499

- 9 Yamamoto O, Sasamoto T, Inagaki M. Effect of mullite coating film on oxidation resistance of carbon materials with SiC-gradient J. Mater. Sci. Lett., 2000; 19 (12): 1 053 ~ 1 055

- 10 Mckee D W. Oxidation protection of carbon materials In: Thrower P A ed. Chemistry and physics of carbon, Vol 23, New York, Dekker (California USA): American Carbon Society, 1991: 173 ~ 222

- 11 Park S J, Seo M K. The effects of $MoSi_2$ on the oxidation behavior of carbon/carbon composites Carbon, 2001; 39 (8): 1 229 ~ 1 235

- 12 Wang C R, Yang J M, Hoffman W. Thermal stability of refractory carbide/boride composites Mater. Chem. Phys., 2002; 74 (3): 272 ~ 281

- 13 Marsh H, Warburton A P. Catalytic graphitization of carbon using titanium and zirconium. Carbon, 1976; 14 (1): 47 ~ 52

- 14 Pentecot J L. High temperature inorganic coatings New York: Reinhold Publishing Corp., 1963: 10

- 15 Gao R L, Min G H, Yu H. Fabrication and oxidation behavior of LaB_6/ZrB_2 composites Ceram. Int., 2005; 31 (1): 15 ~ 19

- 16 蔡作乾,王琰,杨根.陶瓷材料词典.北京:化学工业出版社,2002: 332 ~ 333

- 17 Sheehan J E. Oxidation protection for carbon fiber composites Carbon, 1989; 27 (5): 709 ~ 715

(编辑 李洪泉)