

# SiCO 陶瓷隔热复合材料 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层制备与性能

林 浩 冯军宗 姜勇刚 岳晨午 冯 坚

(国防科学技术大学新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室,长沙 410073)

**文 摘** 为了提高 SiCO 陶瓷隔热复合材料的抗氧化抗热震性能,通过刷涂法制备 SiCO 陶瓷隔热复合材料 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层,借助扫描电镜、X 射线衍射等手段对硼硅酸盐玻璃含量分别占 23%、31%、38%、41% 的涂层进行微观形貌和相组成分析,对不同含量的涂层进行 1 500℃ 氧化 5 min,取出后冷却至室温的重复循环试验。结果表明:在循环次数达到 25 次,氧化总时间达到 125 min 后,硼硅酸盐玻璃含量占 38% 的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层表面具有最少的孔洞和裂纹,涂层的失重率为 -2.1%,说明该涂层具有最好的抗氧化和抗热震性能。。

**关键词** SiCO 陶瓷,复合材料,涂层,硼硅酸盐玻璃,抗氧化,抗热震

中图分类号:TB35

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.05.007

## Preparation and Properties of TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> Borosilicate Glass Coating For SiCO Ceramic Heat Insulation Composite

LIN Hao FENG Junzong JIANG Yonggang YUE Chenwu FENG Jian

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory,  
National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract** In order to improve the oxidation resistance and thermal shock resistance properties of the TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> borosilicate glass coating for porous SiCO ceramic heat insulation composite, TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> borosilicate glass coating on the surface of SiCO ceramic composites was prepared by brush-air sintering method. The microstructure and phase compositions of the coatings with the content of borosilicate glass respectively of 23%, 31%, 38%, 41% were comparative observed by XRD and SEM with EDS. The thermal cycle experiment of the coated samples was performed by heating for 5 min at 1 500℃, then taking out to cool naturally down to room temperature. The result shows that the TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> borosilicate glass coating with the content of borosilicate glass of 38% has fewest holes and cracks, the mass loss of the coating is -2.1%. It can be concluded that the TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> glass coating with the content of borosilicate glass is 38% has the best oxidation resistance and thermal shock properties.

**Key words** SiCO ceramic, Composite, Coating, Borosilicate glass, Anti-oxidation, Thermal shock resistance

### 0 引言

SiCO 陶瓷复合材料结合了刚性隔热瓦高的耐高温<sup>[1]</sup>和二氧化硅,氧化铝等气凝胶纳米隔热复合材

料低的热导率等优越性能<sup>[2]</sup>,同时材料拥有良好的抗热震性和力学性能<sup>[3-5]</sup>,因此它有望成为新型高速飞行器领域热防护结构的关键材料。然而 SiCO 陶瓷

收稿日期:2015-12-24

基金项目:国家自然科学基金(51172279,51302317)湖南省高校科技创新团队支持计划;国防科学技术大学陶瓷纤维与复合材料技术创新群体

作者简介:林浩,1990 年出生,硕士研究生,主要从事耐高温涂层研究工作。E-mail:linhaofj@126.com

通讯作者:冯坚,1969 年出生,博士,研究员,主要从事纳米隔热材料研究工作,E-mail:fengj@nudt.edu.cn

材料为多孔结构<sup>[6]</sup>,不具有极好的高温抗氧化和辐射等功能,限制了其在高温氧化的条件下使用。

在 SiCO 陶瓷材料抗氧化研究方面,美国 NASA Ames 研究中心研制的 TUFROC 的最关键部位 ROC-CI 上涂覆了高辐射率抗氧化陶瓷涂层 HETC,该涂层在 1 650℃ 以上仍具有高的热震性能,且具有低的表面催化性和高的热辐射性,在 300 W/cm<sup>2</sup> 热流中表现出了涂层的非烧蚀性。HETC 的研制成功使得 SiCO 陶瓷材料的抗氧化问题得到了有效的解决<sup>[7-9]</sup>。但目前,HETC 涂层的制备工艺仍未完全公开且国内外的相关报道极少。

本文通过参阅 HETC 的相关文献,制备出了 SiCO 陶瓷隔热复合材料 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层,且为了提高 SiCO 陶瓷隔热复合材料的抗氧化和抗热震性能,进一步研究了硼硅酸盐玻璃的含量对 SiCO 陶瓷隔热复合材料 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层的微观形貌和 1 500℃ 静态环境下的抗氧化、抗热震性能的影响。

## 1 实验

实验所用 SiCO 陶瓷隔热复合材料的密度为 0.55 g/cm<sup>3</sup>,尺寸为 15 mm × 15 mm × 15 mm,用 100# 砂纸打磨棱角。硼硅酸盐玻璃组分是 2wt% ~ 10wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、25wt% ~ 45wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、60wt% ~ 80wt% SiO<sub>2</sub>。将粉末进行球磨混合,然后将混料在 1 500℃ 空气气氛中烧制 1.5 h 后随炉冷却取出,将硼硅酸盐玻璃块研磨成粉。分别将含量占 23wt%、31wt%、38wt%、41wt% 的硼硅酸盐玻璃、MoSi<sub>2</sub>、固定含量的 TaSi<sub>2</sub> 及少量的烧结助剂 SiB<sub>6</sub> 放入球磨罐中,以无水乙醇为溶剂,将混料进行球磨,然后将浆料反复涂覆于基底材料表面,烘干后在空气气氛 1 315℃ 中烧制成复合涂层。

涂层试样在 1 500℃ 下进行抗氧化抗热震实验,将 KBF1700 型马弗炉升温至 1 500℃,然后将涂层试样放入马弗炉保温 5 min,取出试样在空气下冷却 5 min,依次重复以上循环试验,每循环一次对试样称重一次。用精度为 0.1 mg 的电子天平称重,按失重率来评价涂层防氧化能力。

涂层的物相组成用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE) 分析,涂层的显微结构及形貌采用带有 EDS 的场发射扫描电镜 (S4800, Hitachi) 分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层宏观形貌

图 1 给出了不同硼硅酸盐玻璃含量的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层在空气气氛烧结后的涂层试样

宏观形貌。可以看出随着硼硅酸盐玻璃含量的增加,涂层表面变得更加光滑,可推知快速烧结工艺可以使玻璃粉体快速熔化,加快覆盖涂层表面,随着硼硅酸盐玻璃含量的增加,这种覆盖的程度将更加明显。

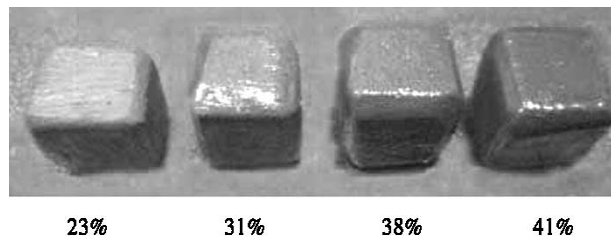


图 1 不同硼硅酸盐玻璃含量的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层 SiCO 试样

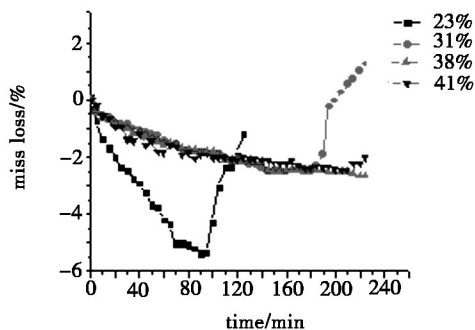
Fig. 1 Photographs of TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> borosilicate glass coated SiCO sample with different content of borosilicate glass

### 2.2 涂层的抗氧化抗热震性能

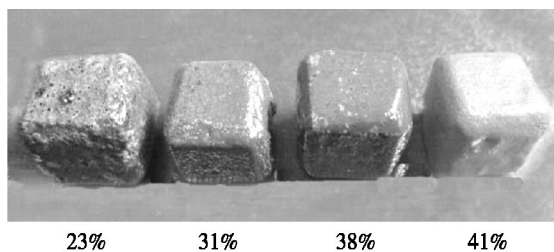
图 2(a) 给出了不同硼硅酸盐玻璃含量的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层试样在 1 500℃ ~ 室温下抗氧化抗热震失重率曲线,可以看出含量为 23wt% 的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层当循环次数达到 16 次,经受 1 500℃ 总时间达 80 min 后涂层试样出现质量下降的趋势,含量为 31wt% 的涂层当循环次数达到 26 次,经受 1 500℃ 总时间达 130 min 后出现质量下降的趋势,含量为 41wt% 的涂层在考核后期出现了质量下降的趋势,含量为 38wt% 的涂层在考核后期出现质量相对恒定的状态。图 2(b) 给出了不同含量的涂层试样热循环 25 次,氧化总时间达 125 min 后的宏观图,可以看出硼硅酸盐玻璃含量为 23wt% 的涂层最先出现破坏,而含量为 38wt% 的涂层试样外形保持完好,且表面最为光滑完整。

随着涂层中硼硅酸盐玻璃含量的减少,MoSi<sub>2</sub> 和 TaSi<sub>2</sub> 的总含量增加,因此在氧化测试中将有更多的 MoSi<sub>2</sub> 和 TaSi<sub>2</sub> 的产物生成,增加了涂层质量增加的速率,这就是图 2(a) 中硼硅酸盐玻璃含量为 23wt% 的涂层试样质量增加最快的原因。另一方面,当硼硅酸盐玻璃含量较少时,涂层与基底的热膨胀不匹配将更加明显,随着冷热循环次数的进行,涂层的破坏速率增加。涂层的破坏为外部 O<sub>2</sub> 向涂层内部扩散提供了通道,这加速了内部基底材料的氧化,涂层试样出现明显的质量下降,所以硼硅酸盐玻璃含量为 23wt% 的涂层试样最先出现质量骤降的现象。随着硼硅酸盐玻璃含量的增加,硼硅酸盐玻璃具有一定的流动性,可以很好的达到裂纹自愈合功能。另外,一定黏度的玻璃可以粘结基体和涂层材料,增加界面结合强度和抵抗气体扩散的能力,因此 38wt% 含量的涂层

试样在测试后期保持质量相对恒定,且外形保持完好,随着硼硅酸盐含量增加到 41wt% 时,涂层中高辐射率和耐高温的  $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$  的含量较少,这将降低涂层材料的辐射率和耐高温能力,所以含量为 41wt% 的涂层在考核后期出现了质量下降的趋势。



(a) 抗氧化抗热震曲线



(b) 1 500℃ 冷热循环 25 次, 氧化总时间达 125 min 后的宏观图

图 2 不同硼硅酸盐玻璃含量的  $\text{TaSi}_2$ - $\text{MoSi}_2$  硼硅酸盐玻璃涂层 SiCO 涂层试样

Fig. 2  $\text{TaSi}_2$ - $\text{MoSi}_2$  borosilicate glass coated SiCO sample with different content of borosilicate glass

### 2.3 涂层表面 XRD 分析

图 3 给出了不同含量硼硅酸盐玻璃的  $\text{TaSi}_2$ - $\text{MoSi}_2$  玻璃涂层试样在热循环次数 25 次,氧化总时间达 125 min 后的涂层表面 X 射线衍射图,可以观察到涂层表面生成了  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,这说明涂层中的  $\text{TaSi}_2$  和  $\text{MoSi}_2$  氧化生成的固态产物覆盖在了涂层表面,由于涂层中  $\text{MoSi}_2$  的含量较少,且  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  会进一步氧化生成气相  $\text{MoO}_3$ ,所以 X 射线衍射图中未出现  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  的明显衍射峰。结合对金属硅化物研究的相关文献可以推知  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$  氧化后生成的另一个固态相是  $\text{SiO}_2$ <sup>[10]</sup>,而 X 射线衍射图中未发现该相的存在,可知  $\text{SiO}_2$  可能以非晶态的形式存在。通过图谱观察发现,随着硼硅酸盐玻璃含量的增加, $\text{Ta}_2\text{O}_5$  的衍射峰先变强后变弱,含量为 38wt% 的  $\text{TaSi}_2$ - $\text{MoSi}_2$  硼硅酸盐玻璃涂层试样具有最强烈的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  衍射峰,这说明该含量的涂层试样表面覆盖了最为完整的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  氧化产物。而其他含量的涂层试样的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  衍射峰之所以较弱是因为其他含量硼硅酸盐玻璃的涂层试样在抗氧化测

试后表面都出现了不同程度的破坏,表面存在较多的孔洞,孔洞的存在破坏了  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  氧化产物的完整性,且进一步导致内部的硼硅酸盐玻璃大量溢出,最终覆盖在表面的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  氧化产物上。

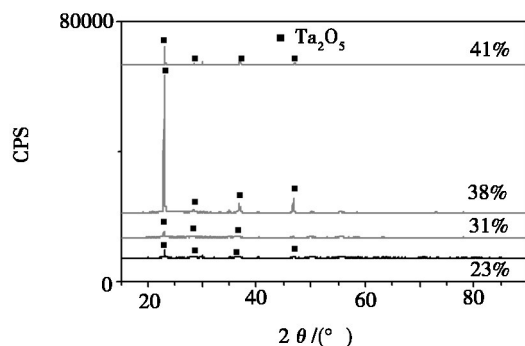


图 3 不同硼硅酸盐玻璃含量的  $\text{TaSi}_2$ - $\text{MoSi}_2$  玻璃涂层的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern on the surface of  $\text{TaSi}_2$ - $\text{MoSi}_2$  borosilicate glass coatings with different content of borosilicate glass

### 2.4 涂层 SEM 分析

图 4、图 5 分别给出了不同含量硼硅酸盐玻璃的  $\text{TaSi}_2$ - $\text{MoSi}_2$  硼硅酸盐玻璃涂层试样 1 500℃ 循环 25 次,氧化总时间达 125 min 后的横截面和表面 SEM 图,从 SEM 图可以看出硼硅酸盐玻璃含量占 38wt% 的  $\text{TaSi}_2$ - $\text{MoSi}_2$  玻璃涂层内部致密且最完整,没有出现孔洞和贯穿性裂纹,且表面形成了致密完整的氧化薄膜,厚度在 50  $\mu\text{m}$  左右。而硼硅酸盐玻璃含量为 23wt% 的涂层截面出现了最明显的破坏,涂层内部和表面存在较多的孔洞,通过分析可知,可能由于硼硅酸盐玻璃含量较少,所以它无法完全封填  $\text{TaSi}_2$  和  $\text{MoSi}_2$  粒子间的间隙,且含量较多的  $\text{TaSi}_2$  和  $\text{MoSi}_2$  在一定程度上限制了硼硅酸盐玻璃的流动性,使得多孔陶瓷内部的气体以气泡的形式不断向涂层外表面扩散,且气体会进一步带硼硅酸盐玻璃向外表面溢出,最终在涂层内部留下了许多孔洞,加速了涂层的破坏和失效。

从图 4(b)(d)横截面的 SEM 图观察可知当硼硅酸盐玻璃含量较多时,涂层内部孔洞主要集中在涂层表面氧化薄膜上,而涂层内部几乎没有孔洞,可以推知这种现象的产生可能是由于 SiCO 多孔陶瓷隔热复合材料内部少量气体以冒泡的形式向涂层表面扩散,最终在表面的氧化薄膜上留下孔洞缺陷所致,从图 5 (b)(d)中可以看到随着热循环次数的进行,涂层中产生了许多裂纹,且这些裂纹会朝着孔洞方向延伸,同时从图 4(b)涂层的截面 SEM 图可以看出这些裂纹贯穿了整个涂层,对涂层造成了严重的破坏。

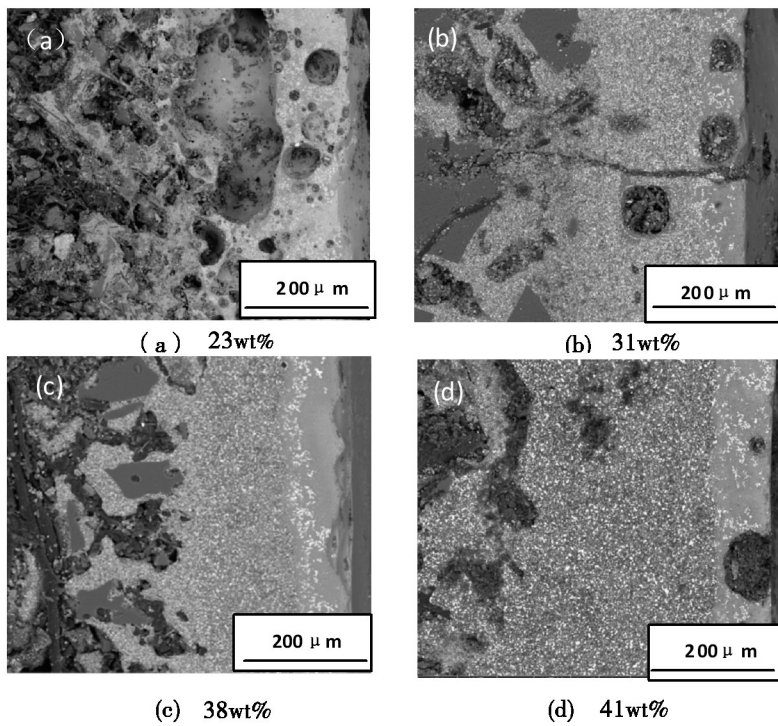


图 4 不同硼硅酸盐玻璃含量的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>玻璃涂层的横截面 SEM 图

Fig. 4 Cross-sectional SEM image of TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> borosilicate glass coatings with different content of borosilicate glass

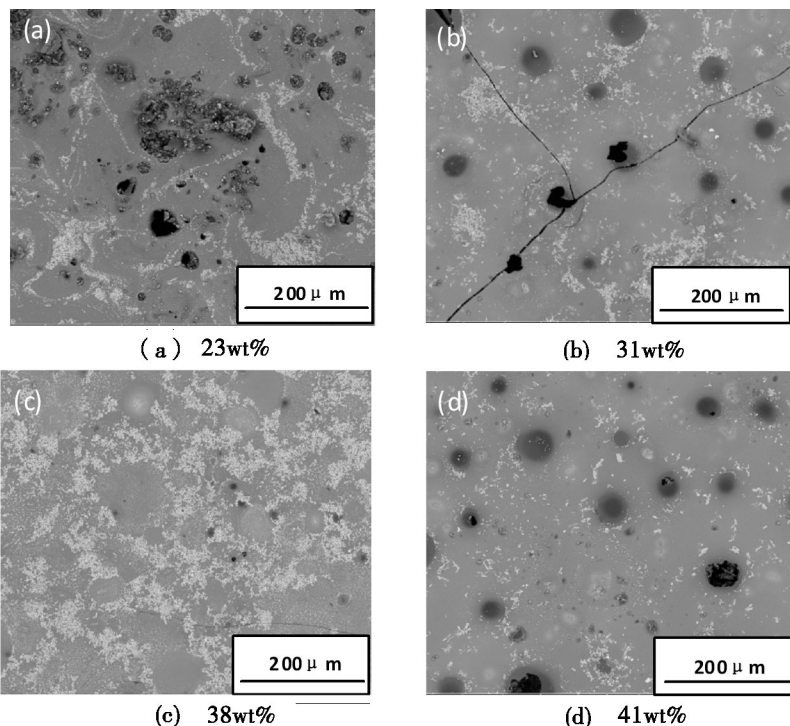


图 5 不同硼硅酸盐玻璃含量的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>玻璃涂层的表面 SEM 图

Fig. 5 Surface SEM image of TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> borosilicate glass coatings with different content of borosilicate glass

### 3 结论

(1) 冷热循环 25 次, 氧化总时间达 125 min 后, 硼硅酸盐玻璃含量占 38wt% 的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层表面具有最少的裂纹和孔洞, 失重率为 -2.1%, 表明该复合涂层具有最好的抗氧化抗热震性能。

(2) 适中含量的硼硅酸盐玻璃使涂层具有一定

的黏度且适中含量的 MoSi<sub>2</sub> 和 TaSi<sub>2</sub> 通过氧化后在涂层表面覆盖了一定厚度的氧化薄膜, 两者的共同作用有效的阻止了 SiCO 多孔陶瓷隔热复合材料内部气体向外溢出造成的孔洞缺陷, 这是硼硅酸盐玻璃含量占 38% 的 TaSi<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> 硼硅酸盐玻璃涂层具有最好的抗氧化抗热震性能的关键所在。

(下转第 53 页)

### 2.3 两种工艺的制孔效率分析

SiC<sub>f</sub>/SiC 复合材料的增强体与基体均为 SiC, 而 SiC 具有高的硬度以及耐磨性, 这就导致采用硬质合金钻头进行钻削制孔时, 存在非常严重的刀具磨损问题, 从而导致制孔过程中需要频繁进行刀具更换。刀具的频繁更换一方面大大提高了制孔成本, 另一方面也大大降低了制孔效率。以用规格为  $\Phi 2.5$  mm 的硬质合金钻头制孔为例, 刀具通常在连续钻削到第 8 个孔左右时即出现制孔质量明显下降或直接发生崩刃断刀等状况。更换刀具的时间占据了相当一部分制孔时间。

激光制孔为非接触式的, 这避免了刀具磨损的问题, 所以激光制孔具有连续大量制孔的能力, 借助数控机床等设备容易实现大量的点阵孔的自动化加工, 可以大大提高制孔效率。

### 3 结论

(1) 钻削制孔工艺制得的孔径锥度很小而具有较高孔径精度, 激光制孔工艺制得的孔则存在明显的锥度; 钻削制孔时若刀具更换不及时可导致所制孔径逐渐变小, 激光制孔则可获得较为稳定的孔径。

(2) 钻削制孔主要存在毛刺崩边等缺陷, 孔壁较为粗糙; 激光制孔因热影响区的存在而使内壁表面出现分层、裂纹等缺陷, 但孔壁较为平整。

(3) 钻削制孔因刀具磨损严重而需频繁更换刀具, 不利于提高制孔效率; 激光制孔不存在刀具磨损问题从而更易实现高效率的自动化制孔。

#### 参考文献

[1] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报, 2007(2): 1-6.

(上接第 45 页)

#### 参考文献

[1] BHARADWAJ L, FAN Y, ZHANG L, et al. Oxidation behavior of a fully dense polymer-derived amorphous silicon carbonitride ceramic[J]. Journal of American ceramic society, 2004, 87: 483-486.

[2] PAOLO C J. Mechanical properties of siliconoxycarbide ceramic foams[J]. Journal of American ceramic society, 2001, 84(10): 2245-251.

[3] RANGARAJAN S, ASWATH P B. Role of precursor chemistry on synthesis of Si-O-C and Si-O-C-N ceramics by polymer pyrolysis[J]. Material science, 2011, 46: 2201-2211.

[4] PANTANO C G, SINGH A K, HANXI ZHANG. Silicon oxycarbide glasses[J]. Journal of Sol-Gel Science And Technology, 1999, 14: 7-25.

[5] WALTERA S, SORARUA G D, BREQUEL H, et al. Microstructural and mechanical characterization of sol gel-derived

[2] 严春雷, 刘荣军, 曹英斌, 等. 超高温陶瓷基复合材料制备工艺研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(4): 7-11.

[3] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料——模拟、表征与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

[4] 马彦, 马青松, 陈朝辉. 连续纤维增强陶瓷基复合材料国外应用研究进展[J]. 材料导报, 2007(S1): 401-404.

[5] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(2): 155-170.

[6] 卜泳, 许国康, 肖庆东. 飞机结构件的自动化精密制孔技术[J]. 航空制造技术, 2009, 24: 61-64.

[7] 张文武, 张天润, 焦健. 陶瓷基复合材料加工工艺简评[J]. 航空制造技术, 2014(6): 45-49.

[8] 焦健, 王宇, 邱海鹏, 等. 陶瓷基复合材料不同加工工艺的表面形貌分析研究[J]. 航空制造技术, 2014, 06: 89-92.

[9] 毕铭智. C/SiC 复合材料钻、铣加工技术的试验研究[D]. 大连理工大学, 2013.

[10] 王奔, 高航, 毕铭智, 等. C/E 复合材料螺旋铣削制孔方法抑制缺陷产生的机理[J]. 机械工程学报, 2012, 15: 173-181.

[11] 孙明, 史一宁, 邱海鹏, 等. PIP 法制备陶瓷基复合材料构件的弯曲性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011(S1): 631-634.

[12] CHEN M W, QIU H P, JIAO J, et al. Preparation of high performance SiC<sub>f</sub>/SiC composites through PIP process[J]. Key Engineering Materials. 2013, 544: 43-47.

[13] 张保国, 田欣利, 余安英, 等. 工程陶瓷材料激光加工原理及应用研究进展[J]. 现代制造工程, 2012(10): 5-10.

[14] 袁根福, 曾晓雁. 硬脆性无机材料激光成形加工研究与应用现状[J]. 激光与光电子学进展, 2002(6): 47-51.

Si-O-C glasses[J]. Journal of the European ceramic society, 2002, 22: 2389-2400.

[6] PAOLO C. Engineering porosity in polymer-derived ceramics[J]. Journal of European Ceramic Society, 2008, 28: 1389-1395.

[7] DIFIORE R R, KATVALA V W, LEISER D B, et al. High efficiency tantalum-based ceramic composite structures[P]: B32B702, 7767305. 2010-08-03.

[8] 王重海, 刘瑞祥, 周长灵, 等. 非烧蚀热防护材料研究现状及发展趋势[J]. 现代技术陶瓷, 2014(2): 3-8.

[9] DAVID A S, DANIEL B L, DAVID A S, et al. Light-weight TUFROC TPS for hypersonic vehicles[R]. AIAA, 7945, 2006: 7-8.

[10] LIU Y Q, SHAO G, TSAKIROPOULOS P. on the Oxidation behavior of MoSi<sub>2</sub>[J]. Intermetallics, 2001(9): 125-136.