

引入 TaSi₂ 对 ZrB₂-20%SiC 抗氧化性能的影响

吴 坤 徐 林 杨文彬 张 寅 张大海

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 将 TaSi₂ 引入到 ZrB₂-20%SiC 中得到 ZrB₂-10%SiC-10%TaSi₂, 并在 1 000、1 200、1 500 和 1 650℃ 有氧条件下分别氧化 5、15 和 30 min。复合材料通过热压烧结法制备(1 950℃/30 MPa/30 min), 并通过 XRD 及 SEM 等方法对氧化后的质量变化及微观结构进行了分析。结果表明, TaSi₂ 的引入提高了 ZrB₂-20%SiC 的致密度和力学性能, 但是在 1 200℃ 以上温度氧化时, ZrB₂-10%SiC-10%TaSi₂ 的抗氧化性有所降低。

关键词 TaSi₂, ZrB₂-20%SiC, 力学性能, 抗氧化性能

中图分类号: TB3

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2017.03.009

Effects of Ta-Additions on the Oxidation of ZrB₂-20%SiC

WU Kun XU Lin YANG Wenbin ZHANG Yin ZHANG Dahai

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract TaSi₂ was added into ZrB₂-20%SiC to get ZrB₂-10%SiC-10%TaSi₂. Then composites were oxidized in stagnant air at 1000℃, 1200℃, 1500℃ and 1650℃ for 5 min, 15 min, 30 min. The composites were prepared by hot pressed sintering (1950℃/30 MPa/30 min) and analyzed by X-ray diffraction and SEM. The weight change due to oxidation and microstructure were recorded. The results show the density and mechanical properties are increased by adding TaSi₂ into ZrB₂-20%SiC, but the oxidation resistance of ZrB₂-10%SiC-10%TaSi₂ is decreased above 1200℃.

Key words TaSi₂, ZrB₂-20%SiC, Mechanical property, Oxidation resistance

0 引言

近些年,随着航空航天技术的迅猛发展以及未来空天一体化的实际需求,许多国家将高超声速飞行器作为重点发展方向,我国也在该领域投入了大量人力和科研资源。但是在高超声速以及大气层再入等各种复杂的极端环境下,飞行器的前缘和鼻锥等部位会由于和大气发生的剧烈摩擦,从而导致飞行器表面材料产生极高的温度^[1-3],这就对飞行器关键部件的热防护材料系统提出了更高的要求。超高温陶瓷复合材料具有较高的熔点和优越的抗氧化性能,在高温环境下依然能保持良好的化学稳定性,因此它是目前能够适用于高温极端环境下的优选材料之一。超高温陶瓷主要包括一些过渡族金属的难熔硼化物、碳化物和氮化物,如 ZrB₂、HfB₂、TiB₂、TaN、HfN、TaC、HfC、ZrC 等,它们的熔点均在 3 000℃ 以上,并在极端环境中可以保持稳定的物理和化学性

质^[4-6]。

ZrB₂基陶瓷被广泛用于制备超高温陶瓷及其复合材料^[5]。但是其熔点高(约 3 050℃),烧结困难,在高温下非常容易氧化,其氧化产物强度不高,影响了其在含氧环境下的使用^[7]。一般情况下, ZrB₂ 在 1 100℃ 以下生成的氧化层具有有良好的抗氧化性能,但温度高于 1 200℃ 时,其抗氧化性能减弱^[8]。SiC 的添加对 ZrB₂基陶瓷的抗氧化性能和综合性能是最优的,氧化生成的 SiO₂可覆盖在材料表面或填充形成骨架结构 ZrO₂ 的孔隙,起到比较好的抗氧化保护作用^[9]。此外,不同的添加剂对超高温陶瓷材料抗氧化性能影响很大,其中 Ta 元素的引入对复合材料中、低温抗氧化性能非常有利,然而在 1 800℃ 以上可能对材料的抗氧化性能不利^[10]。

本文通过将 TaSi₂ 引入到 ZrB₂-20%SiC 超高温陶瓷复合材料中,着重研究了 Ta 元素对复合材料显

收稿日期:2016-12-15;修回日期:2017-03-10

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划),2015CB655200

第一作者简介:吴坤,1987 年出生,硕士,工程师,主要从事热防护复合材料的制备和工艺的研究。E-mail:179180878@qq.com

微结构及抗氧化性能的影响,尤其是在不同温度氧化条件下的氧化增重率变化,为后续研究 ZrB_2 基陶瓷复合材料的改性及优化积累了相关数据。

1 实验

1.1 原料

$TaSi_2$ ($1 \sim 3 \mu m$, 99.5%) 和 ZrB_2 ($1 \sim 2 \mu m$, 99.5%) 均为华威锐科公司。

1.2 仪器设备

ZT-70-23Y 真空热压烧结炉,上海晨鑫电炉有限公司;TSX-7.5-12 高温马弗炉,西尼特电炉有限公司;D8 Avanced X 射线衍射仪,德国布鲁克公司;Apollo 300 扫描电子显微镜,英国 Camscan/Oxford/Quorum 公司。

1.3 测试与分析

试样的密度采用阿基米德法测量,相对密度为实际密度与理论密度的比值;弯曲强度按 DqES 483—2016 测试;断裂韧性采用单边切口梁法 (SENB) 测定;硬度采用数显小负荷维氏硬度计测试,试样表面经抛光处理,选用的载荷为 1 kg,保持时间为 20 s。

采用高温马弗炉对试样进行氧化实验,温度设计为 1 000、1 200、1 500 和 1 650 $^{\circ}C$,保温时间分别为 5、15 和 30 min。通过 XRD 对得到的试样成分进行表征分析;通过 SEM 对于材料的弯曲实验断口和氧化后微观结构形貌变化进行观察。

1.4 试样制备

采用质量比分别为 80:20 (ZrB_2 :SiC) 和 80:10:10 (ZrB_2 :SiC: $TaSi_2$) 的比例对粉体进行配料、混料,混料采用湿混球磨工艺完成,记两种材料名 ZrB_2 -20%SiC 和 ZrB_2 -10%SiC-10% $TaSi_2$ (简记为 ZS 和 ZST)。球磨的介质为无水乙醇,球为不同直径(3~

10 mm) 的 ZrO_2 球,球磨罐为装有四氯乙烯内衬的不锈钢罐。充分混匀后,进行干燥,干燥过程中注意低温、分阶段,防止粉体发生二次团聚。干燥后需要对混合粉体进行研磨处理,消除干燥过程中的软团聚,提高粉体的均匀性。

采用真空热压炉对得到的混合粉体进行热压。升温速率 10~15 $^{\circ}C/min$,温度通过热电偶和比色测温计来测量,热压炉的最高使用温度可达 2 300 $^{\circ}C$;机械泵与扩散泵联抽真空,工作室真空度可达到 $10^{-2} Pa$ 。将混合好的的粉末放入石墨模具(内径为 $\Phi 50 mm$) 中。在装料前用 BN 涂料涂在模具内侧,之后将装有混好粉末的模具放入热压炉内进行烧结。具体的烧结工艺参数为,1 950 $^{\circ}C/30 MPa/30 min$,保证最高温加压,降温保压,随炉降温,烧结工艺曲线见图 1。

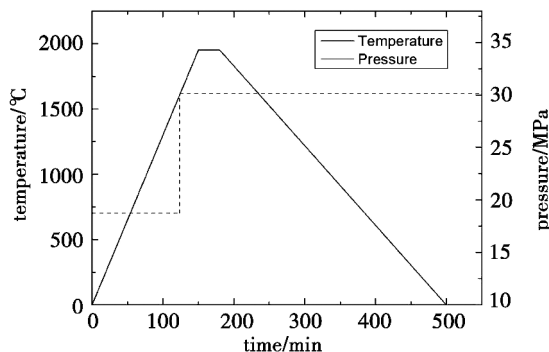


图 1 热压烧结工艺曲线

Fig.1 Process curve of hot pressing sintering

2 结果与讨论

2.1 材料表征与力学性能

对热压制备的两种陶瓷材料进行 XRD 分析,图谱如图 2 所示。材料的物相较为单一,均检测到主相和添加相,没有发现明显的衍生相产生,尽管引入 10% 的 $TaSi_2$,但是在 XRD 图谱中并不明显。

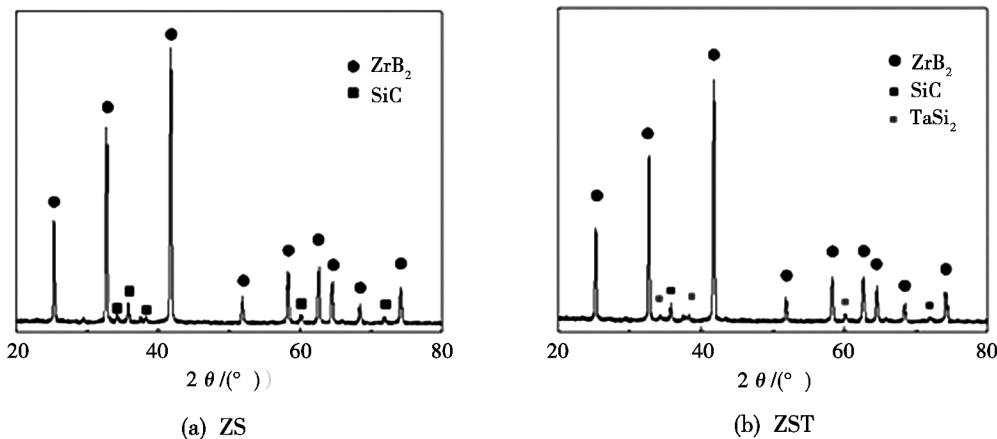


图 2 陶瓷试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the ceramic samples

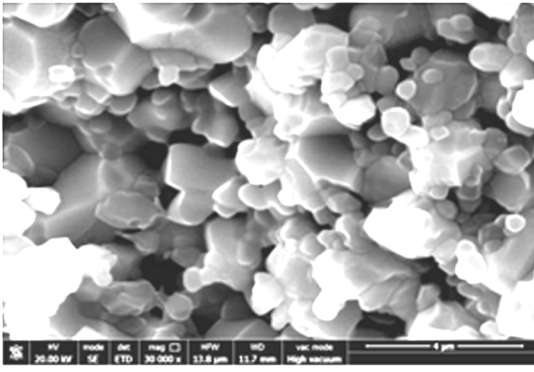
对制备的两种材料的微观结构进行观察,如图 3 所示。材料的晶粒度与原始粉末相当($\sim 2 \mu m$),引

入 $TaSi_2$ 之后,材料的相对密度有了明显的提高,从 84.5% 提高到了 99.6%,其力学性能如表 1 所示。理

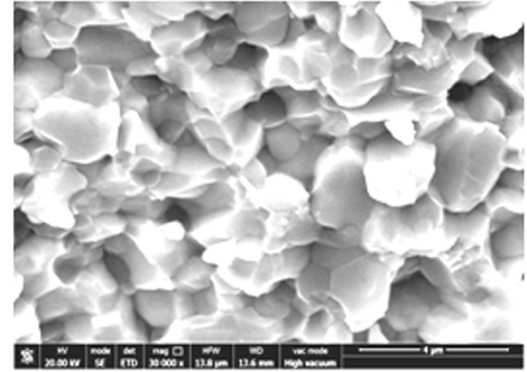
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 3 期

论研究表明 TaSi₂ 的引入,会在烧结温度条件下与 ZrB₂ 表面的氧化膜层发生化学反应,从而促进了物质的扩散与迁移^[11],进而提高材料的致密度。从表 1 中可以看出,TaSi₂ 的引入确实提高了材料的致密度,

同时还提高了材料的弯曲强度和模量,并具有更高的断裂韧性。由图 3 可以看出,材料的断裂形式均表现为沿晶和穿晶混合断裂模式。



(a) ZS



(b) ZST

图 3 ZS 和 ZST 微观形貌

Fig.3 Micromorphology of ZS and ZST

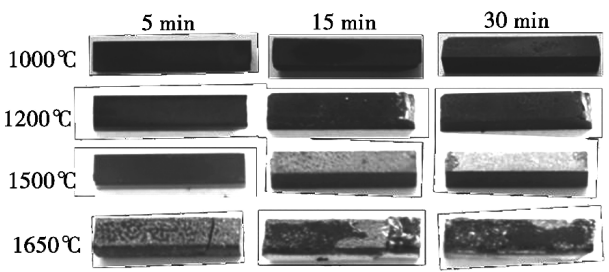
表 1 复合材料的相对密度及力学性能

Tab.1 Relative density and mechanical properties of the composites

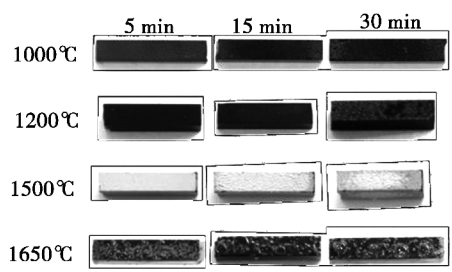
试样	相对密度/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	断裂应变/%	断裂韧度/MPa·m ^{1/2}
ZS	84.5	316	252	0.12	3.96
ZST	99.6	574	430	0.13	6.19

2.2 抗氧化性能

在 1 000、1 200、1 500 和 1 650℃ 有氧条件下,对制备的两种材料氧化 5、15 和 30 min,图 4 为氧化后宏观形貌变化的照片。



(a) ZS



(b) ZST

图 4 ZS 和 ZST 氧化后宏观形貌

Fig.4 Morphology of ZS and ZST after oxidation

可以看出随着氧化温度的升高,材料表面氧化程度加剧,在 1 500℃ 以上时,两种材料的表层都很快析出宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 3 期

出了白色的 ZrO₂ 层;此外,ZST 在 5 min 后就可以观察到明显的氧化现象,说明在 1 500℃ 及以上温度下 ZST 的抗氧化性能有所降低,材料更容易被氧化。

为了验证材料氧化后表层组织成分,对 ZST 在 1 500℃ 氧化 30 min 后的横截面进行能谱分析,如图 5 所示。可以看出,氧化膜的最外层白色物质主要为 ZrO₂,氧化层中间部分的黑色物质主要为 SiO₂,而最底层中的主要成分为未氧化的 ZrB₂ 和少量的 TaSi₂,表明在 ZST 中确实成功的引入了 TaSi₂。

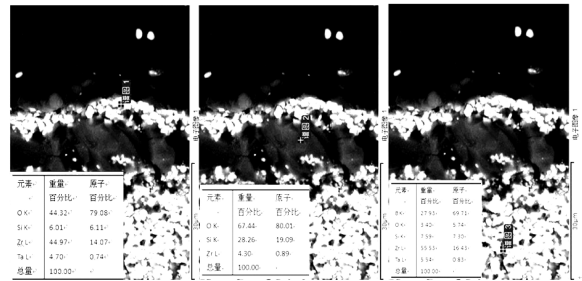


图 5 ZST (1 500℃) 氧化层能谱分析

Fig.5 Energy spectrum analysis of ZST (1 500°C) cross-section after oxidation

对不同温度下,不同时间氧化过后的试样进行称重,得到氧化后的质量变化情况,如表 2 所示。所有试样基本都表现为氧化后的质量增重,增重速率均在 10⁻⁶ g/cm²·s 量级,证明在实验过程中复合材料发生了氧化反应,且总的氧化增重大于氧化失重。从表 2 中还可以看出,随着氧化时间的延长,氧化增重速率逐渐降低。这是由于在氧化初期,材料表层的基体成分被迅速氧化成氧化物,吸收了很多氧原子,从而增重效果明显;而氧化后期,材料表层中与氧气直接接触的 ZrB₂ 和 SiC 等物质都已经被氧化消耗殆尽,同时

材料表面形成了一层厚实的氧化膜,阻碍了氧气进一步在基体内扩散,从而起到了抗氧化作用,氧化增重率降低。

表 2 材料的氧化增重率

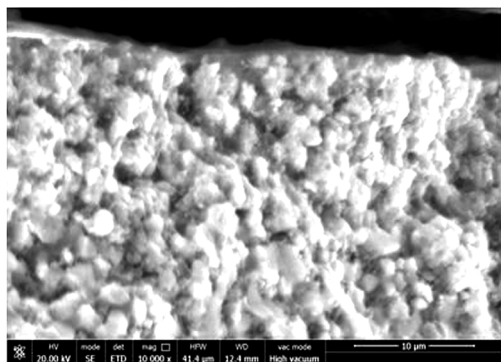
Tab.2 Weight gain rate after oxidation of the composites

温度/℃	材料	氧化增重率/ $\mu\text{g}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{s})^{-1}$		
		5min	15min	30min
1000	ZS	4.05	2.50	1.40
1000	ZST	2.68	1.16	0.60
1200	ZS	1.67	0.89	0.64
1200	ZST	1.83	1.13	0.61
1500	ZS	1.06	0.50	0.43
1500	ZST	2.57	1.36	1.13
1650	ZS	0.27	0.05	-0.16
1650	ZST	3.64	2.11	1.21

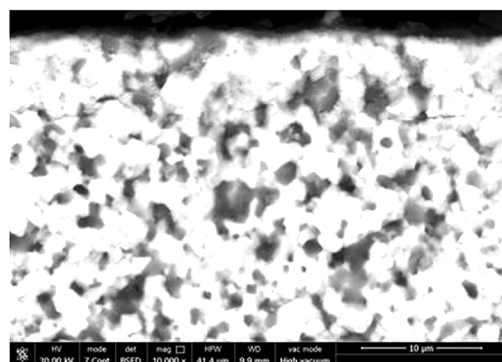
对比表 2 中的 ZS 和 ZST 氧化增重率(以同样氧化 5 min 后为例)可以得知,在 1 000℃ 时氧化,ZST 的氧化增重率更低,TaSi₂ 的引入提高了抗氧化性能

(ZS 为 4.05,ZST 为 2.68);然而随着氧化温度的升高(1 200、1 500 和 1 650℃),加入 TaSi₂ 对材料的抗氧化性能并没有益处,反而材料的氧化增重率有所提高(1 200℃ 下:ZS 为 1.67,ZST 为 1.83、1 500℃ 下:ZS 为 1.06,ZST 为 2.57、1 650℃ 下:ZS 为 0.27,ZST 为 3.64),氧化程度加剧,且随着温度的升高,抗氧化性能减弱的更为明显。

图 6 为在 1 000 和 1 500℃ 下氧化 30 min 后两种材料的氧化层微观结构。在 1 000℃ 时找不到外部玻璃相(Si、B、O)氧化层,只能观察到白色的 ZrO₂ 层,说明氧化程度较低;1 500℃ 氧化温度下,则可以看到不同厚度的玻璃相和 ZrO₂ 氧化层。因此,随着氧化温度的升高,两种材料的氧化程度越来越高,氧化层逐渐增厚。对比两种材料在 1 500℃ 下氧化后截面微观照片(图 6 中的 c 和 d)可知,引入 TaSi₂ 后材料的抗氧化性能没有提升,反而材料的氧化层厚度增加了约 10 μm ,这与表 2 所示的两种材料的氧化增重率结果相符。



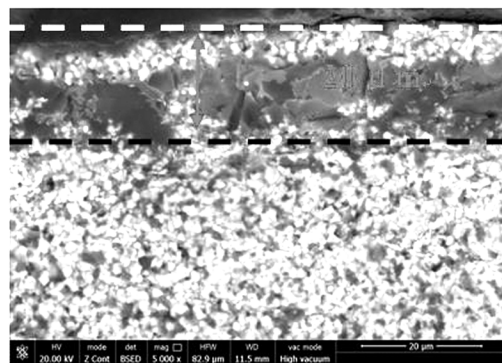
(a) ZS,1 000℃



(b) ZST,1 000℃



(c) ZS,1 500℃



(d) ZST,1 500℃

图 6 ZS 和 ZST 在 1 000、1 500℃ 下的氧化层

Fig.6 Cross-section after oxidation of ZS and ZST under 1 000℃, 1 500℃

3 结论

通过热压烧结法,得到了 ZS(ZrB₂-20%SiC)和 ZST(ZrB₂-10%SiC-10%TaSi₂)两种复合材料,并利用 XRD 和 SEM 对材料组分及微观形貌进行了分析和观察。10%的 TaSi₂ 的引入提高了 ZrB₂-20%SiC 的致密度和力学性能,弯曲强度提高了约 80%。在 1 000℃ 时

氧化,ZST 的氧化增重率更低,TaSi₂ 的引入提高了抗氧化性能(氧化增重率:ZS 为 4.05,ZST 为 2.68);随着氧化温度的升高(1 200、1 500 和 1 650℃),加入 TaSi₂ 对材料的抗氧化性能并没有益处,反而材料的氧化增重率有所提高(1 200℃ 下:ZS 为 1.67,ZST 为 1.83、1 500℃ 下:ZS 为 1.06,ZST 为 2.57、1 650℃ 下:ZS 为 0.27,ZST 为 3.64),氧化程度加剧,且随着温度的升高,抗氧化性能减弱的更为明显。

