

耐超高温材料研究

刘 军^{1,2} 熊 翔² 王建营³ 黄伯云²

(1 国防科技大学一院 CFC室,长沙 410073)

(2 中南大学粉末冶金研究院,长沙 410083)

(3 总装备部军事医学研究所,北京 100101)

文 摘 综述了可用于 2 200 ~ 3 000 高温环境下难熔金属、陶瓷及碳/碳复合材料等研究进展和各种材料的优缺点;介绍了提高材料性能所采取的方法,指出了耐超高温材料研究的发展方向。

关键词 难熔金属,陶瓷,碳/碳复合材料

Research Progress in Materials for Ultra High-temperature Application

Liu Jun^{1,2} Xiong Xiang² Wang Jianying³ Huang Baiyun²

(1 Key lab of CFC, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

(2 Institute of Powder Metallurgy, Central South of University, Changsha 410083)

(3 Institute of Military Medicine, Department of General Amment, Beijing 100101)

Abstract The research progress of materials, such as refractory metals, ceramic and carbon fiber reinforced carbon composites for ultra-high temperature application, is summarized in this paper. In addition, methods adopted to improve oxidation resistance and future trends of materials research are also introduced.

Key words Refractory metals, Ceramic, C/C composites

1 前言

高性能推进剂的使用使得发动机燃气温度、燃烧室压力及热传导速度也相应提高,这对所用材料性能也提出了严格要求。寻求在 2 200 ~ 3 000 高温环境中稳定工作的耐超高温材料成为材料工作者的研究目标^[1],其中主要有难熔金属、陶瓷及 C/C 复合材料。

2 难熔金属

在难熔金属、陶瓷及 C/C 复合材料中,难熔金属是最早进行研究和得到应用的耐高温材料。部分难熔金属熔点见图 1, W 熔点在所有金属中最高,达 3 500。为了进一步提高材料性能,在钨制品中渗入 Cu,高温下 W 渗 Cu 材料中通过 Cu 挥发带走热

量,降低 W 表面温度, Cu 起着发汗剂的作用。

近来有在 W 渗 Cu 材料掺入 ThO₂、HfC、ZrC 提高 W 强度和抗热震性能研究报道^[2]。由于 W 密度较大 (18.6 g/cm³),并且抗氧化性较差,目前仅从性能方面衡量, Re 是最优秀的。Re 具有较高熔点 (仅次于 W 熔点),且具有较高的高温强度、耐磨损,抗热震性能优秀^[3];但 Re 成本高、资源很贫乏,抗氧化性低。为改善 Re 的抗氧化性,有人在 Re 表层涂覆 Ir,能够经受从室温到 2 200 万次以上热疲劳循环实验^[4]。Ta 一般和 Hf 共同使用, Ta - Hf 有较高的强度和较好的氧化性^[4]。同样, Mo、Nb 也是得到大量使用的难熔金属材料,如 Nb 用做火箭姿态调节器喷管,但它们的高温强度、抗腐蚀和耐磨性同

收稿日期:2004 - 07 - 22;修回日期:2004 - 10 - 13

基金项目:国家“863 高技术项目(2002AA305207),国家自然科学基金项目(50302015)

作者简介:刘军,1968 年出生,博士,主要从事陶瓷纤维及复合材料的研究工作

W、Re相比仍有较大差距^[5]。

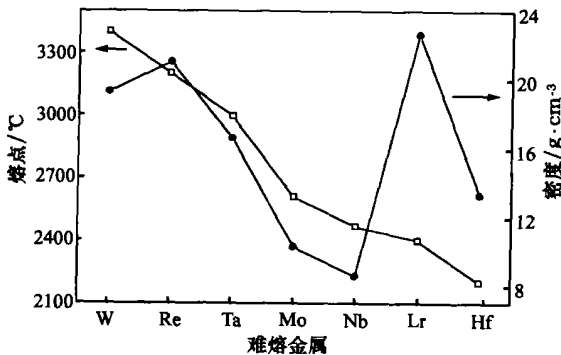


图 1 难熔金属的熔点与密度

Fig 1 Melting point and density of refractory metals

Ir的线膨胀系数与Mo、W、Ta非常接近,且具有较好的抗氧化性,这可使其作为氧化阻挡层; Ir还用在C/C复合材料上,因为到2100左右, Ir与C不形成碳化物,约在1900以下, C在Ir中扩散非常慢^[6]。

3 陶瓷

陶瓷用作超高温材料的研究是从上世纪90年代开始。陶瓷都具有较高熔点,但考虑到对材料高温强度、蠕变、热膨胀和抗热震等方面的要求,能在超高温环境下使用的陶瓷并不多。在这里介绍目前研究较多的两种陶瓷。

3.1 HfC陶瓷

HfC有关性质见表1,从表中可以看出, HfC具有较高熔点、相对低的线膨胀系数、较高的硬度;能较好满足超高温环境下使用要求;缺点主要表现为抗氧化性能相对要差一些,尽管比碳材料抗氧化性能好。有关HfC在不同温度段的氧化情况已有大量研究报道,一般可将其氧化情况分为高、低温两个范围^[8, 9]。首先是1400以下, HfC氧化层可分为外部有孔层和内部无孔层;无孔层区碳含量高于有孔层,有孔层厚度随氧化时间线性增加。1400以下HfC氧化属于化学反应控制阶段。第二个阶段是1400~2100,氧化反应进入气体扩散控制阶段。HfC在氧化后可分为三层,从外到内依次是:HfO₂层、还原碳层、碳层。但2100以上的抗氧化研究很少见到报道。为了改善HfC抗氧化性,有研究者采用在HfC内加入TaC的方法,这种做法类似于在Hf中加入Ta改善Hf抗氧化性。1800下, HfC/宇航材料工艺 2005年第1期

TaC氧化形成内层为HfO₂、外层为Ta₂O₅的结构;而在1800以上,形成内层为HfO₂、外层为Ta₂Hf₂O₉的结构,提高HfC抗氧化性^[10]。也有采用在HfC内加入HfB₂、SiC的方法。HfB₂的熔点为3250,在高温有氧环境下, HfB₂发生下面的化学反应: HfB₂+O₂→HfO₂+B₂O₃,利用生成的B₂O₃与SiO₂形成玻璃相阻止氧的渗透和促进材料表面裂纹愈合,达到抗氧化目的。还有采用在HfC中加入PrC₂,通过高温下氧化生成Hf₂Pr₂O₇这种结构提高HfC抗氧化性,据称可以提供比单纯HfO₂更好的保护^[11]。有人研究了采用CVD方法以裂解碳、HfC和SiC分别作为C/C复合材料的底层、扩散阻挡层和氧化保护层,但未见其材料性能的报道^[12]。

表 1 部分碳化物、硼化物的性能^[7]

Tab 1 Properties of several carbides and borides

陶瓷	熔点 / °C	硬度 / GPa	线膨胀系数 / 10 ⁻⁶ K ⁻¹
ZrC	3420	26	6.7
HfC	3928	27	6.6
TaC	3983	25	6.3
SiC	2600	31	4.7
ZrB ₂	3060	22.5	6.9
HfB ₂	3250	29	5.7
TaB ₂	3100	25	5.1

3.2 ZrC、ZrB₂陶瓷

ZrC具有与HfC类似的性质。ZrC高温氧化物为ZrO₂, ZrO₂熔点较高,达2700,并且可以在氧化气氛中使用,可做为超高温材料使用。但ZrO₂在温度发生变化时,结构转变带来体积变化。ZrO₂在低温时为单斜晶,密度为5.56 g/cm³;高温为四方结晶,密度为6.10 g/cm³。这样单斜与四方两种晶型在相互转化时,伴随着9%的体积变化^[13]。尽管可通过加入诸如CaO、MgO、Y₂O₃、CeO₂等氧化物的方法得到结构稳定的固溶体,但是同时也降低了材料的使用温度,带来材料高温性能下降的问题。所以, ZrC更多可做为一种高温下耐磨损、抗冲刷填充剂与其它材料配合使用。相比之下, ZrB₂抗氧化性要好于ZrC。ZrB₂熔点也较高,达到3060。有人研究了以Ni为烧结助剂制备ZrB₂陶瓷,研究表明Ni的引入可提高ZrB₂陶瓷材料室温的韧性、强度和模

量,但在高温环境下,材料的强度下降。原因可能是富 Ni 的晶界相在高温下熔化与氧反应形成玻璃相为氧提供了扩散通道,导致材料高温性能下降^[14]。还有人研究了以 Ni 为烧结助剂制备的 ZrB_2 陶瓷和掺杂有 B_4C 颗粒的 ZrB_2 陶瓷,研究表明掺杂有 B_4C 颗粒的 ZrB_2 陶瓷比单一的 ZrB_2 陶瓷具有更好的抗氧化性,这归因于材料表面的氧化物^[15]。 ZrB_2 氧化物之一 B_2O_3 在相对低的温度下为玻璃状物质,这层玻璃状物质可对材料表面裂纹起愈合和遮盖作用;但当温度进一步升高 (>1100) 时, B_2O_3 大量挥发,这时玻璃状物质转化为多孔状,不能再对材料提供保护。因此通过类似于提高 HfC 抗氧化性的方法,有人采取加 SiC 的方法,来改善 ZrB_2 抗氧化性^[16],研究表明:在 $1300 \sim 1500$, SiC 的加入可提高 ZrB_2 抗氧化性。有研究认为 $ZrB_2/ZrC/SiC$ 复合材料可以对材料提供在 2200 高温氧化环境中的保护^[17]。最近 NASA 在其 SHARP 项目进行了 SiC - ZrB_2 材料的设计和测试^[18],认为在 1900 以下 SiC - ZrB_2 材料能够通过自愈合作用提高材料抗氧化性能^[18],原因在于材料氧化后产物 SiO_2 在材料外表面,而另一产物 ZrO_2 在材料内表面,这种结构的形成能够有效提高材料抗氧化性。

目前已有关于用于火箭发动机的 HfC 部件的报道,HfC 的研究要领先于 ZrC、 ZrB_2 的研究。

4 C/C 复合材料

C/C 复合材料具有一系列优异性能:高比模量,高比强度,耐烧蚀及耐热冲击,热膨胀小,抗热震性优良,密度低,摩擦性能好和磨损率低等^[19]。但这些优势性能只在惰性气氛下才能保持,在空气中 500 以上,C/C 复合材料就会发生明显氧化,因此防止氧化是其作热结构材料所必须解决的关键问题。有人将保护方法分为三类^[20]:浸渍法、涂层法、自愈合法。

浸渍法是在 C/C 复合材料中渗入抗氧化组分,如磷酸、磷酸盐等,达到抗氧化目的^[21],但这种材料仅仅适应 1000 下氧化环境。而采用涂层方法可以提高材料的高温抗氧化性能,如采用 CVD、Sol-Gel 或其它方法在 C/C 复合材料表面涂覆 SiC、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 等,Smeacetto 进行了 C/C 复合材料涂层梯度涂层工作^[22, 23]。通过在 C/C 复合材料表面形成内层为 B_4C 颗粒分散的 Ba - B - Si 玻璃涂层,

中间 SiC 涂层,而外部为 Y_2O_3 分散的 Ba - B - Si 涂层提高 C/C 复合材料抗氧化性能,在 1300 下、 150 h 失重不超过 1%。Joshi 研究了 Si - Hf - Cr、Si - Zr - Cr 和 Si - Ti 体系涂层^[24],表明了可提供在 1600 下长时间保护。Soo-Jin Park 研究了 $Mo-Si_3$ 涂层提高 C/C 复合材料抗氧化性作用在于促使材料裂纹愈合和形成的氧扩散阻挡层^[25]。Webster 进行了 Y_2SiO_5 和 $Y_2Si_2O_7$ 涂层研究工作,其研究表明该体系涂层在 1600 可对 C/C 复合材料提供较好的保护^[26]。Noriyuki 也进行了 Y_2SiO_5 涂层研究,采用了等离子喷涂的方法,并研究了材料在 1800 下抗氧化性能^[27]。目前众多的研究仍集中在 B 系、Si 系涂层,通过 B、Si 化合物与其它氧化物或难熔化合物如 ZrO_2 、 Y_2O_3 、Hf、Ta 等形成复合物提高 C/C 复合材料抗氧化性能。各种涂层适用温度由低到高顺序为:磷酸盐、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 (包括 Spinel 和 Mullite)、 ZrO_2 、 HfO_2 。Ir - Re 涂层使用温度与 ZrO_2 相当。第三种方法——自愈合法,自愈合抗氧化是通过制备颗粒陶瓷增强碳基复合材料而实现的,在高温氧化环境中,材料表面的非氧化陶瓷颗粒被氧化,生成玻璃薄膜,覆盖在材料表面,起到自愈合抗氧化的效果。

5 结束语

在耐超高温材料领域,W、Ne、Mo 和 C/C 复合材料目前已经走向应用,但由于材料自身抗氧化和某些性能问题,这些材料还需要做进一步研究;而难熔的 ZrC、HfC、TaC 等材料还处于实验研究阶段,初步结果表明:这些难熔碳化物材料可能在未来的超高温环境中得到应用。为研制出优秀的耐超高温材料,我们认为需要做好下面一些工作。

(1) 目前没有一种单一材料能满足在各个温度下力学、热学和抗氧化性能要求,因此今后一个重要研究方向是复合材料,如以碳纤维为增强相,引入其它难熔基体或通过涂层方法提高 C/C 复合材料的抗氧化性以及抗机械剥蚀性能。通过对材料的复合,实现对材料各方面的要求。

(2) 材料的复合可能达到集各种材料优点的目的,但由于各种材料在热物理性能方面的不一致导致在复合中存在热失配的问题,因此需要进行理论研究,强化材料、涂层的优化设计和高温下的材料行为研究。

参考文献

- 1 Kameleshwar Upahya, Yang J M, Hoffman W P. Materials for ultrahigh temperature structural application. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1997; 76(1): 51 ~ 56
- 2 宋桂明, 孟庆昌, 王玉金, 周玉. TiC和 ZrC颗粒增强钨基复合材料的烧蚀研究. *固体火箭技术*, 2001; 24(2): 48 ~ 53
- 3 Sheman A, Tuffias R H, Kaplan R B. The properties and applications of rhenium produced by CVD. *JOM*, 1991; 20(7): 20 ~ 23
- 4 Rosenberg S D, Schoenman L. New generation of high-performance engines for spacecraft propulsion. *J. Propul and Power*, 1994; 10(1): 40 ~ 46
- 5 德 K H, 马图哈主编, 丁道云编译. 非铁合金的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1997: 236 ~ 237
- 6 Criscione J M, Mercuri R A, Schram E P, Smith A W, Volk H F. High temperature protective coatings for graphite. Technical Document Report No. ML-TDR-64-173, Part II, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, January 1965
- 7 萨姆索洛夫 B. 难熔化合物手册. 北京: 中国工业出版社, 1965: 145 ~ 289
- 8 Shinada, Shiro Nakajima, Kenichiro Inagaki, Michio. Oxidation of single crystals of hafnium carbide in a temperature range of 600 ° to 900 °C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997; 80: 1749 ~ 1756
- 9 Bargeron C B, Benson R C, Jette A N, Phillips J E. Oxidation of hafnium carbide in the temperature range 1400 ~ 2060 °. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993; 76: 1040 ~ 1046
- 10 Wang C R, Yang J M, Hoffman W. Thermal stability of refractory carbide/boride composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2002; 74: 272 ~ 281
- 11 Courtright E L, Prater J T, Holcomb G R, Pierre St G R, Rapp R A. Oxidation of hafnium carbide and hafnium carbide with additions of tantalum and praseodymium. *Oxid Met.*, 1991; 36: 423 ~ 437
- 12 Wunder V, Popovska N, Wegner A, Emig G, Arnold W. Multilayer coatings on CFC composites for high temperature application. *Surface and Coatings Technology*, 1998; 100 ~ 101: 329 ~ 332
- 13 张长瑞, 郝元恺. 陶瓷基复合材料. 长沙: 国防科技大学出版社, 2001: 321 ~ 322
- 14 Melendez-Martinez J J, Niguez-Rodriguez A D, Monteverde F B, Melandri B C, Portu G D. Characterisation and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002; 22: 2543 ~ 2549
- 15 Monteverde F, Belbosi A, Guicciardi S. Processing and properties of zirconium-diboride-based materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002; 22: 279 ~ 288
- 16 Tripp W C, Davis H H, Graham H C. Effect of an SiC addition on the oxidation of ZrB₂. *Ceram. Bull.*, 1973; 52: 612 ~ 616
- 17 Opeka Mark M, Talmy G, Zaykoski, James A. Mechanical, thermal and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999; 19: 2405 ~ 2414
- 18 Cecilia Bartuli, Teodoro Valente, Mario Tului. Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2002; 155: 260 ~ 273
- 19 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1997: 254 ~ 255
- 20 张伟刚, 成会明, 沈祖洪, 周本濂. 炭材料抗氧化研究进展. *炭素*, 1997; 20(2): 1 ~ 6
- 21 Weiming L, Chung D D L. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. *Carbon*, 2002; 40(4): 1249 ~ 1254
- 22 Smeacetto F, Salvo M, Ferraris M. Oxidation protective multilayer coatings for carbon-carbon composites. *Carbon*, 2002; 40(2): 583 ~ 587
- 23 Smeacetto Federico, Ferraris Monica, Salvo Milena. Multilayer coating with self-sealing properties for carbon-carbon composites. *Carbon*, 2003; 41(11): 2105 ~ 2111
- 24 Joshi A, Lee J S. Coatings with particulate dispersions for high temperature oxidation protection of carbon and C/C composites. *Composites, Part A*, 1997; 28: 181 ~ 189
- 25 Park Soojin, Seo Minkang. The effects of MoSi₂ on the oxidation behavior of carbon/carbon composites. *Carbon*, 2001; 39(4): 1229 ~ 1235
- 26 Webster J D, Westwood M E, Hayes F H, Day R J. Oxidation protection coatings for C/SiC based on Y₂SiO₅. *Key Engineering Materials*, 1997; 132 ~ 136: 1641 ~ 1644
- 27 Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals, 1999; 63: 118 ~ 125

(编辑 任涛)