

飞行器热防护系统用超高温硼化物/碳化物复相陶瓷材料研究

许春来 石晓斌

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 综述了超高温难熔金属硼化物/碳化物复相陶瓷材料的研究现状,分析了目前存在的问题,提出了今后的发展方向。

关键词 超高温,复相陶瓷材料,硼化物,碳化物

Advances on Ultra-High Temperature Composite Ceramics Used in Heat Defending Systems of Aircrafts

Xu Chunlai Shi Xiaobin

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The present status of research and application of ultra-high temperature materials such as refractory metal diboride/carbide ceramic composites is summarized. The existing problems were analyzed, and the research tendency in the future is put forward.

Key words Ultra-high Temperature, Composite ceramics, Diboride, Carbide

0 引言

超高温材料(UHTMs)指的是高温环境下(大于2 400℃)以及反应气氛(原子氧环境)中能够保持物理和化学稳定性的一种特殊材料^[1]。超高温材料具有高温强度和高温抗氧化性,能够适应超高速长时飞行、大气层再入、跨大气层飞行和火箭推进系统等极端环境,可用于飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机热端等各种关键部位或部件^[1-3]。

目前使用的超高温材料主要包括难熔金属、C/C复合材料和SiC基复合材料(C-SiC和SiC-SiC)。其中难熔金属(Re、W、Mo)易成型、抗热震性好、断裂韧性高,但密度高、高温抗氧化性和抗蠕变差;C/C复合材料的高温结构性能优异,但抗氧化性差,为了提高的C/C复合材料的抗氧化性能,已研制出抗氧化涂层,但涂层和C/C复合材料之间的线胀系数不匹配问题始终得不到解决,且高温下两者极易反应,因而循环寿命较短;SiC基复合材料的使用温度则只能达到1 600℃。

20世纪70年代,美国空军首次开发了UHTCs,主要包括难熔金属Zr、Hf和Ta的硼化物、碳化物。这类材料具有熔点高、热导率高、弹性模量高的特性,

并能在高温下保持很高的强度,同时还具有良好的抗热震性和适中的线胀系数(表1),代表了在2 000℃以上可用的候选材料,是至今为止超高温领域最有前途的材料之一。

表1 难熔金属硼化物、碳化物的部分物理参数^[4]

Tab.1 Physical parameters of refractory metal borides and carbides

陶瓷	熔点/℃	硬度/GPa	线胀系数/ $10^{-6}K^{-1}$
ZrC	3420	26	6.7
HfC	3928	27	6.6
TaC	3983	25	6.3
SiC	2600	31	4.7
ZrB ₂	3060	23	6.9
HfB ₂	3250	29	5.7
TaB ₂	3100	25	5.1

1 硼化物/碳化物复相陶瓷材料研究

HfB₂、ZrB₂、WB、TiB₂、ThB₄等具有2 000℃以上的熔点,高温下稳定,在真空和稀薄气体中可以使用到2 500℃附近。在氧化气氛氧化,但生成物B₂O₃和金属氧化物会附在表面形成有黏性的固体和液体层,防止进一步氧化。

收稿日期:2010-12-15

作者简介:许春来,1979年生,博士,高级工程师,主要从事超高温陶瓷基复合材料的研究。E-mail: xuchunlai@tsinghua.org.cn

研究表明^[5-6],在这些复合陶瓷中,富硼化物和含铪陶瓷的性能较好,其脆性和室温强度可以通过合理选择原材料的组分、纯度和颗粒度来克服(表2),它们的共价键很强的特性决定了很难烧结和致密化。

表2 硼化物基超高温陶瓷材料的力学性能^[5-8]

Tab.2 Mechanical properties of boride-based ultra-high temperature ceramics

成分/vol%	相对密度/%	弹性模量/GPa	断裂韧度/MPa·m ^{1/2}	弯曲强度/MPa
85ZrB ₂ +15MoSi ₂	100	-	3.8±0.1	-700(25℃)
95.4ZrB ₂ +4.6AlN	93	407	3.1±0.5	580±80(25℃),200±5(1200℃)
95ZrB ₂ +5Si ₃ N ₄	98	419	3.8±0.1	600±90(25℃),240±30(1200℃)
91HfB ₂ +9Si ₃ N ₄	100	439	3.8±0.1	480±50(25℃),155±5(1200℃)
70HfB ₂ +20SiC+10AlN	97	-	5.2	386(25℃);525(500℃);469(980℃)
80HfB ₂ +20SiC	98	-	4.45±0.32	391(25℃);497(1127℃);356(1327℃)

1.1 ZrB₂陶瓷

ZrB₂熔点高达到3060℃,强共价键结构,决定了它们很难烧结和致密化,需要添加烧结助剂制备ZrB₂陶瓷。

西班牙 Seville 大学和意大利 CNR-IRTEC^[7]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。

另一方面,单相 ZrB₂在1200℃以下具有良好的抗氧化性,这是由于液态 B₂O₃玻璃相的生成,起到了

为了改善其烧结性,提高致密度,可通过提高反应物的表面能、降低生成物的晶界能、提高材料的体扩散率、延迟材料的蒸发、加快物质的传输速率、促进颗粒的重排及提高传质动力学来解决。

良好的抗氧化保护作用。在1200℃以上时,B₂O₃快速蒸发,从而降低了它作为一种扩散障碍的效用,ZrB₂将会发生快速氧化。

1.2 掺杂有 TiB₂颗粒/B₄C 颗粒的 ZrB₂陶瓷

为了提高 ZrB₂陶瓷的高温性能,尤其是抗氧化性,意大利 CNR-IRTEC^[8]分别制备了掺杂有 TiB₂和 B₄C 颗粒的 ZrB₂陶瓷,并与单一的 ZrB₂陶瓷进行了对比。研究表明掺杂有第二相的 ZrB₂陶瓷比单一的具有更好的力学性能(表3)。掺杂有 B₄C 颗粒的 ZrB₂陶瓷,由于氧化产物可在材料的表面形成保护膜,故抗氧化性比单一的 ZrB₂陶瓷有大幅度的提高(图1)。

表3 掺杂有 TiB₂/B₄C 颗粒的 ZrB₂陶瓷主要性能^[10]

Tab.3 Properties of zirconium diboride ceramics with addition of titanium boride and boron carbide

成分/wt%	弹性模量 /GPa	断裂韧度 /MPa·m ^{1/2}	弯曲强度 /MPa	线胀系数 /10 ⁻⁶ K ⁻¹
96ZrB ₂ +4Ni	496	2.8±0.3	371±24(25℃),624±37(800℃),237±3(1000℃)	7.49(800℃),7.70(1000℃),7.51(1300℃)
55ZrB ₂ +41TiB ₂ +4Ni	439	4.3±0.3	599±167(25℃),582±28(800℃),250±14(1000℃)	7.79(800℃),8.25(1000℃),8.63(1300℃)
83ZrB ₂ +13B ₄ C+4Ni	448	4.5±0.3	643±86(25℃),573±99(800℃),148±10(1000℃)	7.20(800℃),7.72(1000℃),8.25(1300℃)

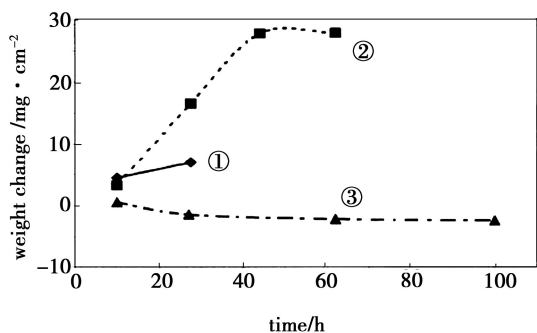


图1 掺杂有 TiB₂颗粒/B₄C 颗粒的 ZrB₂陶瓷在1000℃的氧化失重

Fig.1 Weight change due to oxidation at 1000℃ of three tested materials

- ①-96wt% ZrB₂+4wt% Ni;
- ②-55wt% ZrB₂+41wt% TiB₂+4wt% Ni;
- ③-83wt% ZrB₂+13wt% B₄C+4wt% Ni.

1.3 Zr(Hf)B₂-SiC 陶瓷

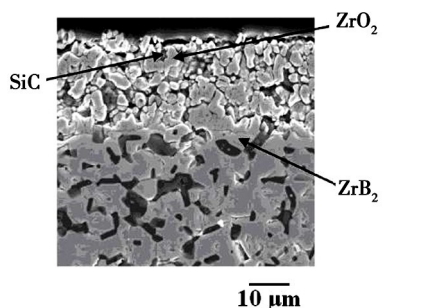
在 ZrB₂陶瓷中加入 SiC,可以显著提高材料的抗氧化性能。这是因为在高温时可形成玻璃相的硅酸盐来覆盖材料的表层,在1600℃以下具有良好的保护作用。当温度继续升高时,就得依靠 ZrO₂进行保护。图2所示为 NASA Glenn 实验室研究的 ZrB₂+20vol% SiC 材料在各个具有代表性的推进环境中(氧的分压和总压力都很高的环境中)的氧化产物分析^[9]。

同时,意大利 La Sapienza 大学^[10]也进行了 SiC-ZrB₂材料的设计和测试,研究认为在1900℃以下 SiC-ZrB₂材料能够通过自愈合作用提高材料抗氧化性能,原因在于材料氧化后形成产物 SiO₂在材料外表面,而另一产物 ZrO₂在材料内表面的结构。

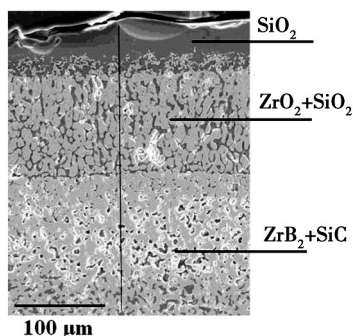
自此,ZrB₂-SiC 材料的研究受到越来越多的关注。美国 Sandia National Laboratories 与新墨西哥大学的研究^[11]表明,ZrB₂-SiC 材料具有很高的强度

(超过 1 GPa)和抗氧化性,这种材料可在 30 s 内从室温上升到 2 200℃ 而不被破坏,表现出良好的抗热震性。在电弧加热器测试中,ZrB₂-SiC 材料表现出良好的抗氧化性和热冲击性能。在达到 1 800℃ 并保持 300 s 后,材料表面仅形成了一层非常薄且连续的氧化层。

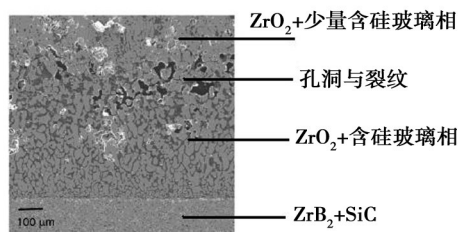
美国 NASA 艾姆斯研究中心还专门做了增强 C/C 复合材料与零烧蚀超高温陶瓷材料(ZrB₂+20vol% SiC)的对比烧蚀试验。结果表明,在相同情况下,超高温陶瓷烧蚀量为 10 mg,增强 C/C 复合材料烧蚀量 1.31 g,两者相差 131 倍,显示了超高温陶瓷材料的优越性。美国 NASA Glenn 研究中心也研制出了 ZrB₂-SiC 复合陶瓷,用作锥前缘材料,可多次使用,最高使用温度可达 2 015.9℃,高出使用时所产生的最高温度 1 990℃(速度为 10 马赫)。



(a) 1 370℃



(b) 1 627℃



(c) 1 927℃

图 2 不同温度下 10 个 10 min 的氧化循环后氧化产物分析
Fig. 2 Components of oxidation products at different temperature holding on 10 minutes for 10 circles

与 ZrB₂的情况相同,美国 ELORET Corporation 与 NASA Ames 研究中心^[12]通过热压获得了 HfB₂-20vol% SiC 超高温陶瓷,性能测试结果显示,与该中
<http://www.yhclgy.com> 宇航材料工艺 2011 年 第 2 期

心早期的工作 (SHARP-B2) 相比,硬度基本不变,室温弯曲强度得到了大幅度的提高,热导率下降。烧蚀性能的测试,采用了高、低两种不同热流,持续时间都是 10 min。在低热流下, SiC 的惰性氧化对材料表面稳态起了非常重要的作用,表面温度维持在 1 700℃ 左右;对于高热流材料的表面温度显著提高,在 300 s 后达到一种稳态,温度达到 2 400℃,温度的提高归因于表面形成一层厚的 HfO₂ 多孔层,它改变了表面的催化特性、辐射率和热导率。温度进一步升高受阻是由于材料中 SiC 发生持续、活性氧化,这能从试验后的材料存在耗尽 SiC 的区域得到证实。

类似的,意大利 CIRA^[13] 分别对 Zr-B-Si-C 和 Zr-Hf-B-Si-C 两个体系进行了针对性的研究。体系 A 的原料为: ZrB₂+SiC+烧结助剂;体系 B 的原料为: ZrB₂+HfB₂+SiC+烧结助剂。两个体系中的 SiC 含量均为 15vol%。采用热等静压成型、热压烧结,所制得的材料具备较低的表面接触反应效率、良好的力学性能和抗热震性。

1.4 添加过渡族元素或化合物的 Zr(Hf)B₂-SiC 陶瓷

尽管硼化物有潜在的卓越性能,但杂质和第二相的引入及烧结助剂的存在,将会影响晶界相成分,从而降低陶瓷的高温稳定性及可服役的最高温度。故有必要对 Zr(Hf)B₂-SiC 陶瓷基复合材料进行改进。

俄罗斯的 Konstantinovsk Glass Works^[14] 通过添加阳离子磁场强度高的过渡族元素或化合物(如 Cr⁴⁺、Ti⁴⁺、Nb⁵⁺、V⁴⁺ 和 Ta⁵⁺ 等),进一步提高 ZrB₂-SiC 或 HfB₂-SiC 陶瓷的抗氧化性。

对于 Hf 和 Zr 的硼化物,在高温下主要依靠 ZrO₂ 和 HfO₂ 提供抗氧化保护。但 ZrO₂ 和 HfO₂ 在较低的氧分压下,会有不按化学计量形成的氧化物,从而使其存在大量的氧点阵空位,使得氧在 ZrO₂ 和 HfO₂ 中迅速传输。而这种改性的硼化物陶瓷氧化后,会在硼酸盐表面形成相应的氧化物,含 IV-VI 族过渡金属的硼酸盐或硅酸盐有利于玻璃相的分离。材料体系中的玻璃相不混溶会显著提高液相线温度并增加其黏稠度。根据 Stokes-Einstein 关系可知,扩散率与黏稠度成反比,黏稠度提高会降低通过氧化层中的氧扩散率。提高液相线温度和黏稠度的另一个好处是抑制氧化硼的挥发,进而提高了材料的使用温度。

同时,这种阳离子还必须来自一种难熔相以及它对应的氧化物也必须是难熔的。最好的候选物是 Ta。美国 NASA, Glenn Research Center^[15] 在 ZrB₂-20vol% SiC 体系中引入 Ta 元素。原料经真空炉中热压,2 000℃,保温 1 或 2 h。得到的复合材料性能测试结果显示,材料的抗氧化性得到提高,氧化速率减

小到 1 627℃ 下可循环氧化 >10 次。

美国 Naval Surface Warfare Center^[16] 也研究了将 20vol% TaB₂ 加入到 ZrB₂-20vol% SiC 的情况。结果表明, TaB₂ 的加入大大提高了其抗氧化性, 在 1 627℃ 的空气中经过 10 个 10 min 的循环, 表面没有发生严重的氧化, 而是形成一层致密的氧化膜。

1.5 Zr(Hf)B₂/ZrC/SiC 陶瓷

美国 NASA 在研究 ZrB₂/SiC 和 HfB₂/SiC 材料的基础上, 又系统研究 ZrB₂/ZrC/SiC 三元复合陶瓷, SiC 的体积分数为 16%, 且保持不变, 而 ZrB₂ 与 ZrC 在 20% -64% 变化。结果表明, 三元陶瓷的综合性能要比以前的 ZrB₂/SiC 和 HfB₂/SiC 性能优异, 最好的配方是 ZrB₂/ZrC/SiC 三组元的体积分数为 64:20:16。四种典型配方的陶瓷性能比较见表 4^[17]。

同样, 美国 Naval Surface Warfare Center^[16] 也制备了 ZrB₂/ZrC/SiC 复合材料, 试验证明该复合材料可以对材料提供在 2 200℃ 氧化环境中的保护。

表 4 Zr(Hf)B₂/ZrC/SiC 陶瓷体系性能对比^[17]

Tab.4 List of properties of Zr(Hf)B₂/ZrC/SiC ceramics

成分/vol%	烧蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	表面最高温度/℃
64ZrB ₂ +20ZrC+16SiC	-0.98	2010
64ZrC+20ZrB ₂ +16SiC	-6.8	2100
80ZrB ₂ +20SiC	-18	2200
80HfB ₂ +20SiC	-3.5	1810

2 存在问题及改进方向

(1) 硼化物/碳化物复相陶瓷材料的抗氧化性提高是增大材料应用空间的主要条件, 除现有的添加高温玻璃相, 掺杂过渡族元素或化合物等手段外, 还可考虑多种途径:

(a) 通过对材料进行高温预氧化处理, 使表面形成一层致密的氧化膜;

(b) 超高温陶瓷的氧化物在相变点时会发生显著的氧化, 通过添加一些能够抑制相变且不会造成氧传输速率提高的元素;

(c) 研制抗氧化涂层。

(2) 超高温陶瓷具有高熔点、高热导率、高电导率和良好的化学稳定性, 可以在高超声速的极端条件下工作。但是这种材料的主要问题是低的断裂韧性和抗热震性。

(3) 硼化物/碳化物复相陶瓷体系难以得到应用的原因在于缺乏一种可以循环批量制造的方法。实验室通过热压法得到的材料可以满足性能要求, 但应用于大尺寸异形构件的制造还有待解决。

参考文献

[1] Fahrenholtz W G, Hilmas G E. NSF - AFOSR joint workshop on future ultra-high temperature materials [R]. NSF Grant DMR-0403004

[2] Upadhyaya K, Yang J M, Hoffmann W P. Materials for

ultra-high temperature structural applications [J]. Am. Ceram. Soc. Bull, 1997, 76(12): 51-56

[3] Bronson A, Ma Y T, Mutso R. Compatibility of refractory metal boride/oxide composites at ultra-high temperatures [J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139(11): 3183-3196

[4] 萨姆索落夫. 难熔化合物手册. 北京: 中国工业出版社, 1965: 145-289

[5] Monteverde F, Bellosi A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behavior and microstructure of zirconium diboride [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 223-228

[6] Monteverde F, Bellosi A. Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂ [J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(7): 508-512

[7] Melendez Martinez J, Nguéz-Rodríguez A D, Monteverde F B. Characterization and high temperature mechanical properties of zirconium boride-based materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 2543-2549

[8] Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and properties of zirconium-diboride-based materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 279-288

[9] Stanley R, Levine E, Elizabeth J, Opilab, Michael C Halbig. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 2757-2767

[10] Cecilia Bartuli, Teodoro Valente, Mario Tului. Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 260-273

[11] Ron Loehman, Dale Zschiesche. Ultra-high temperature ceramics for hypersonic vehicle applications [R]. Sandia National Laboratories, Ceramic Materials Dept. Albuquerque, N. Mex, 2001

[12] Gasch M, Ellerby D, Irby E. Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra-high temperature ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5925-5937

[13] Scatteia L, Balat Pichelin M, Monteverde F. Surface properties and oxidation behaviour of ultra-high temperature ceramics for sharp leading edges [R]. IAC-06-C2.4.04

[14] Varshal B G. A structural model of immiscibility of silicate glass-forming melts [J]. Glass Phys. Chem., 1993, 19: 218-225

[15] Levine S R, Opila E J. Tantalum addition to zirconium diboride for improved oxidation resistance [R]. NASA/TM-2003-212483

[16] Talmy I G. High temperature corrosion and materials chemistry [J]. Electrochem. Soc., 2001, 12: 144-149

[17] Opeka Mark M, Talmy G, Zaykoski James A. Mechanical, thermal and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 2405-2414

(编辑 任涛)

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2011年 第2期