

基体改性抗氧化碳材料的高温氧化性能研究

冯志海, 张中伟

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

摘要: 目的 研究 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相组元改性碳材料在 1800 °C 以上氧化气氛中的氧化性能。方法 利用感应加热高温氧化测试装置测试抗烧蚀性能, 通过 SEM, XRD 等手段对氧化产物的组成、氧化层的微观结构进行分析。结果 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相组元的引入可以大大降低碳材料的氧化速率, 在 1800 °C 和 2100 °C 高温氧化条件下, C- $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 材料和纯碳材料的氧化动力学均遵循线性规律。结论 基体改性抗氧化碳材料具有良好的高温抗氧化性能。

关键词: 碳材料; 基体改性; 高温; 氧化行为

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.03.015

中图分类号: TJ04 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)03-0093-05

High-temperature Oxidation Behavior of Matrix-modified Anti-oxidation Carbon Materials

FENG Zhi-hai, ZHANG Zhong-wei

(Aerospace Materials and Technology Research Institute, Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the oxidation behaviors of matrix-modified carbon materials with $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ at above 1800 °C in 100 kPa air. **Method** The ablation resistance was tested using the induced heating high-temperature oxidation apparatus, and the microstructure of the oxidation layer and the components of oxides were analyzed by SEM and XRD. **Results** The oxidation rate of carbon materials was greatly reduced after introducing $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ multiphase. The oxidation dynamic behavior of both the $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ modified carbon material and the pure carbon material followed the linear law. **Conclusion** The oxidation resistance of matrix-modified carbon materials was significant under ultra-high temperature oxidation conditions.

KEY WORDS: carbon materials; matrix modification; high temperature; oxidation behavior

高性能碳材料, 如石墨和碳/碳复合材料, 由于其分解温度高、密度低和热膨胀系数 (CTE) 小, 尤其是其力学性能随着温度升高不下降反而升高的特性, 已广泛应用于航天和航空等领域^[1-4], 如导弹端头帽、固体火箭发动机喷管、飞机刹车盘、航天飞机鼻锥帽、翼前缘等。在氧化环境中, 碳材料在 450 °C 以上便遭受严重的氧化^[5]。随着温度的升高氧化速率加快, 这种快速的氧化将导致大量的质量损

失, 进而致使材料强度退化, 甚至失效。为了改善碳材料的抗氧化性能, 研究者发展了陶瓷颗粒改性的抗氧化碳材料^[6-7]。陶瓷颗粒在碳材料内部充当抗氧化组分作用, 当陶瓷颗粒被氧化时会形成一层氧化膜, 该层氧化膜能够有效地抑制氧向材料内部的扩散, 进而保护碳材料免受深度氧化。由于过渡金属碳化物和硼化物 (如 ZrB_2 , ZrC , HfB_2 , HfC , TaC 等) 具有熔点高 (3000 °C 以上), 且在高温下的热稳

收稿日期: 2016-01-11; 修订日期: 2016-02-19

Received: 2016-01-11; Revised: 2016-02-19

作者简介: 冯志海 (1965—), 男, 北京人, 博士, 研究员, 主要研究方向为功能结构一体化复合材料。

Biography: FENG Zhi-hai (1965—), Male, from Beijing, Ph. D., Resercher, Research focus: functional integration structure composite materials.

定性好等优点,因此被用作添加剂^[8]。

有关基体改性抗氧化碳材料的研究较多^[9-12],但由于氧化设备限制对温度和环境模拟的逼真度受到很大影响。目前,广泛用于评价抗氧化性能的手段主要有:马弗炉、氧-乙炔焰、等离子火焰和电弧或等离子体风洞等。利用它们来精细研究材料的氧化行为时,上述技术仍存在一些缺点。马弗炉受发热体限制,只能长时间测试 1650 °C,或在 1800~2000 °C 短时使用,其他几种手段虽然可以测试较高温度,但对影响材料氧化的关键因素(如氧分压和温度)难以精确控制。另外,还存在着如成本高和准备周期长等不足。感应加热是一种快速加热方法,已利用感应加热的方法实现超高温材料(UHTMs)的超高温加热,并具有快速加热和便捷控制气氛总压及氧分压的超高温氧化设备^[13]。实验已经证实,采用感应加热的方式,在尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的碳材料样品表面的温度可达 2450 °C,甚至更高,而且氧分压和气体总压在 $10 \sim 10^5 \text{ Pa}$ 范围内可调。对于碳材料高温氧化行为的研究,感应加热方法表现出很好的综合优势。

文中通过热压法制备了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相组元改性碳材料,在感应加热设备上进行了不同温度、不同氧分压的氧化性能测试,研究了陶瓷组分对碳材料氧化性能的影响,并讨论了这些材料的氧化机制。

1 实验

1.1 材料制备

利用热压法制备了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相组元改性碳材料(简称 $\text{C-ZrB}_2\text{-SiC}$ 材料)。所用原料为:纯度达 99% 的石墨, ZrB_2 和 SiC 粉末(粒径约为 $10 \mu\text{m}$)。将石墨粉和 ZrB_2 , SiC 粉以质量比为 76:18:6 混合。混合料粉装置于石墨模具中,升温至 2000 °C,压力为 50 MPa。最后,材料在 2500 °C 下进行石墨化,详细的工艺方法见文献[14]。所制备的 $\text{C-ZrB}_2\text{-SiC}$ 中 ZrB_2 , SiC 的质量分数分别为 18%, 6%, 体密度为 2.10 g/cm^3 , 纯碳材料的体密度为 1.90 g/cm^3 。

1.2 氧化测试和样品表征

将样品切割为 $\phi 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的圆柱状试样。氧化测试在感应加热设备中进行,测试温度为 1800, 2100 °C,氧化气氛为 100 kPa 空气和 20 kPa

纯氧。通过调整电源的输出功率,样品表面的温度可以控制在 $\pm 30 \text{ °C}$ 的精度内,氧化性能以圆柱形样品的半径损失率进行表示。

$$V_r = r_t - r_0 \quad (1)$$

式中: r_0 和 r_t 分别为氧化前和氧化 t 时间后试样的半径, mm; t 为氧化时间, s。

氧化后样品的表面形貌采用装配有能量分散谱仪系统(EDS, INCA, Oxford Instrument, U.K.)的 SUPRA 35 扫描电子显微镜(SEM, LEO, Germany)进行观察。样品的氧化产物通过 XRD (Rigaku D/max-2400, Japan)进行表征。

2 结果

2.1 氧化动力学

抗氧化组元在碳材料基体中的分散性会影响其抗氧化性能,因此初始材料用扫描电镜观察了组元在材料基体中的分布状态。纯碳和 $\text{C-ZrB}_2\text{-SiC}$ 材料的微观组织结构照片如图 1 所示,可以看出,这两种材料中抗氧化组分在石墨基体内的分散较为均匀,呈弥散式分布。

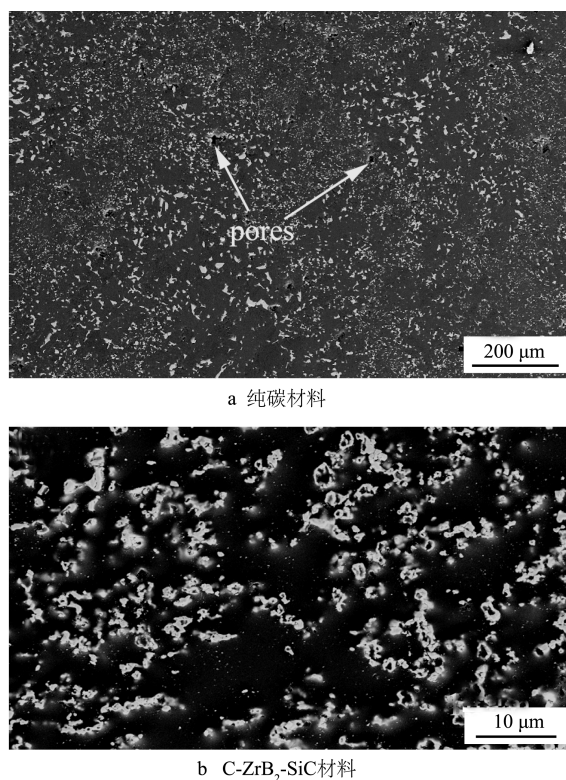


图 1 纯碳和 $\text{C-ZrB}_2\text{-SiC}$ 材料的显微形貌

Fig.1 The microstructure of $\text{C-ZrB}_2\text{-SiC}$ and C materials

利用感应加热高温氧化装置研究了 C-ZrB₂-SiC 材料在 1800, 2100 °C 下空气以及 20 kPa 氧气中的氧化行为, 纯碳材料在 1800, 2100 °C 下的平均径向氧化速率分别为 3.4×10^{-3} , 4.3×10^{-3} mm/s, C-ZrB₂-SiC 在 1800, 2100 °C 下的平均径向氧化速率分别为 1.0×10^{-3} , 2.9×10^{-3} mm/s。纯碳和 C-ZrB₂-SiC 材料的氧化动力学曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 在高温氧化条件下, 纯碳材料和 C-ZrB₂-SiC 材料的半径损失值都随时间呈近线性变化关系, 只是直线的斜率 (C-ZrB₂-SiC 材料曲线斜率小) 不同。这表明, 添加 ZrB₂+SiC 复相组元在很大程度上降低了碳材料的氧化速率。另外, 随着试验温度的提高, 材料的氧化速率增加, 但 C-ZrB₂-SiC 材料的氧化速率仍低于纯碳材料, 进一步验证了复相抗氧化组分在更高温度下仍具有较好的氧化防护效能。

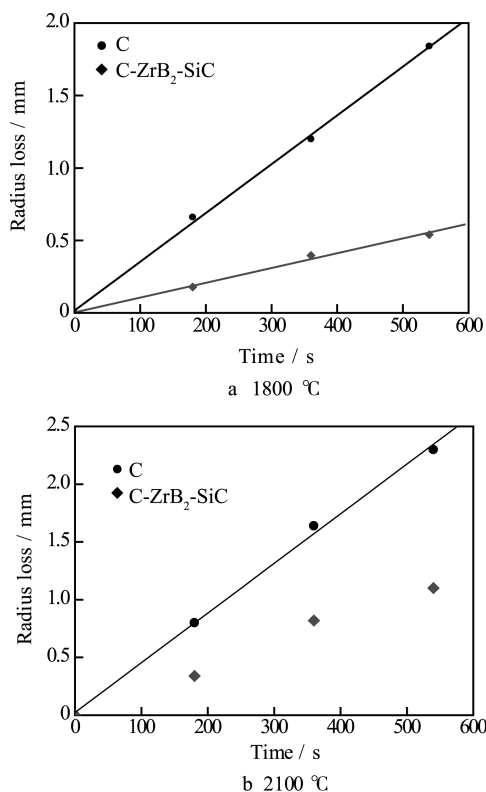


图 2 纯碳和 C-ZrB₂-SiC 材料的氧化动力学曲线
Fig.2 The oxidation kinetics of C-ZrB₂-SiC and C material

为了说明气氛总压在高温氧化过程中的影响作用, 利用现有设备气氛可控、压强可调的便利条件在 2100 °C 下研究了纯碳材料和 C-ZrB₂-SiC 材料在 100 kPa 空气中以及 20 kPa 氧气中的氧化行为, 纯碳的半径损伤率分别为 4.06×10^{-3} , 6.49×10^{-3} mm/s, C-ZrB₂-SiC 材料的半径损伤率分别为

2.14×10^{-3} , 4.52×10^{-3} mm/s。材料的氧化动力学曲线如图 3 所示, 可以看出, 无论是纯碳材料还是 C-ZrB₂-SiC 材料, 在空气中的氧化速率都要低于 20 kPa 氧气下的氧化速率。在空气和 20 kPa 氧气中 C-ZrB₂-SiC 材料的氧化速率比纯碳材料分别降低了 52 % 和 32 %。另外, 与空气条件相比, 纯碳材料和 C-ZrB₂-SiC 材料在 20 kPa 氧气中的氧化速率分别提高了 48 % 和 110 %。

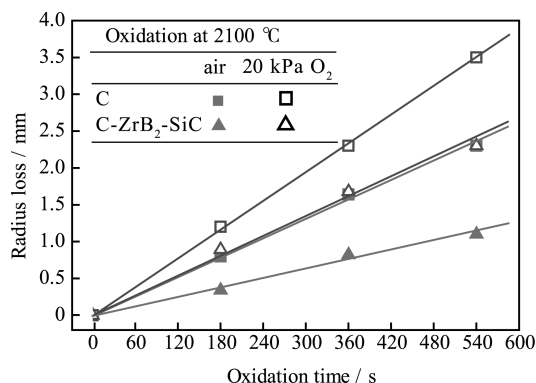


图 3 2100 °C 下在空气和 20 kPa 氧气中 C 和 C-ZrB₂-SiC 材料的氧化动力学曲线

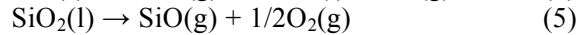
Fig.3 The oxidation kinetics curves of C and C-ZrB₂-SiC materials in air and 20 kPa oxygen at 2100 °C

2.2 氧化行为

对于纯碳材料, 在高温氧化性气氛中, 根据方程 (2) 碳原子与氧发生反应并生成挥发性的 CO, 氧化过程随着碳的持续消耗而继续进行。



对 C-ZrB₂-SiC 材料, 除了碳以外抗氧化组元同样与氧发生反应, 该反应由于氧的向内扩散而发生在基体-氧化膜界面。



在这些氧化产物中, 气态的 CO 和 SiO 被直接释放至氧化性气氛中。B₂O₃ 和 SiO₂ 的熔点分别约为 450 °C 和 1720 °C, 低于试验氧化温度, 因此这两种氧化物以液体形式存在于恒温氧化过程中。B₂O₃ 由于其高的蒸汽压而易于挥发。ZrO₂ 的熔点为 2725 °C, 高于试验氧化温度。因此, 在 1800 °C 和 2100 °C 下, 热力学上 *t*-ZrO₂ 较 *m*-ZrO₂ 稳定, 因此 C-ZrB₂-SiC 材料氧化过程中应有 *t*-ZrO₂ 生成, 如图 4 所示。在氧化后的冷却过程中, 1170 °C 以下 *t*-ZrO₂ 开始向 *m*-ZrO₂ 转变。由于冷却速度非常快, 仍有一部分 *t*-ZrO₂ 能被保留至室温。在 C-ZrB₂-SiC 表面, 除了

固态 ZrO_2 之外, 亦有熔融态的 SiO_2 生成, 并且大多数的 B_2O_3 挥发完全。这是由于在此氧化温度下, SiO_2 没有 B_2O_3 那么容易挥发, 而且 ZrO_2 的多孔骨架结构可以束缚住一些液态 SiO_2 。

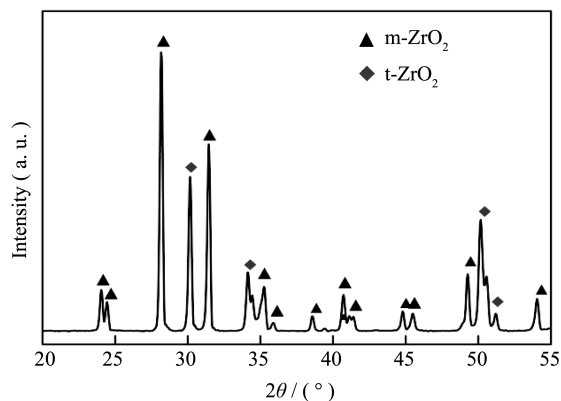


图4 C-ZrB₂-SiC 在 2100 °C 氧化后氧化层的 XRD 谱图
Fig.4 The XRD pattern of C-ZrB₂-SiC oxidation layer after 2100 °C oxidation

C-ZrB₂-SiC 材料在 1800 °C 和 2100 °C 氧化后的表面形貌照片如图 5 所示, 可以看出, 在 1800 °C 氧化后, C-ZrB₂-SiC 表面形成了一层多孔的熔融玻

璃相。通过能谱证实, 该玻璃相主要成分是氧化硅, 氧化硅的熔点为 1728 °C, 在这一温度下形成的玻璃相能够有效地填充在多孔的氧化锆中, 使氧化锆覆盖在碳材料本体表面, 减少了碳与氧的接触面积, 并有效阻挡了氧气的向内扩散, 因此有利于提高碳材料的抗氧化性能。在 2100 °C 及更高温度下氧化后的表面形貌中并没有发现玻璃相, 反而形成主要以颗粒态堆积存在的氧化物, 并伴有大量的孔洞, 能谱和 XRD 结果表明其主要成分为 ZrO_2 相(如图 4 所示)。颗粒堆积的 ZrO_2 层存在许多孔洞等缺陷, 为氧气向内扩散提供了通道, 造成部分本体材料暴露在氧化环境中, 这也间接地说明了 C-ZrB₂-SiC 在 2100 °C 氧化速率明显比 1800 °C 高的原因。

一旦在材料表面形成了氧化膜, 接下来的氧化过程便按如下三步进行: ①气氛中的氧传输至氧化膜表面; ②氧渗透过氧化膜到达基体/氧化膜界面; ③在基体/氧化膜界面上氧化反应依方程(2)——(6)进行。对于纯碳材料而言, 由于表面没有氧化膜生成, 因此只有①和③发生^[15]。

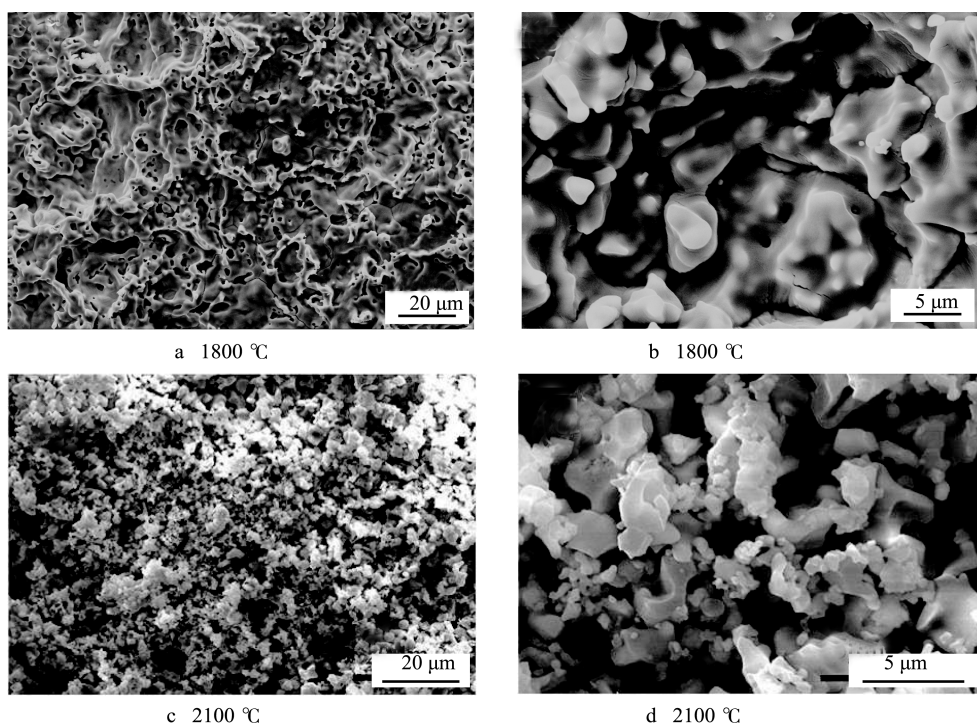


图5 C-ZrB₂-SiC 氧化后的表面形貌
Fig.5 The surface topography of C-ZrB₂-SiC after oxidation

尽管 C-ZrB₂-SiC 在 2100 °C 空气中氧化和在 20 kPa 氧气中氧化的表面形貌没有差别, 但其氧化速率却是显著不同的, C-ZrB₂-SiC 在 2100 °C 空气中和 20 kPa 氧气中氧化 540 s 后的截面形貌照片如图

6 所示。需要指出的是, 由于表面膜呈多孔结构, 在采用冷镶嵌法制备截面样品时, 树脂渗入并填充了其中的气孔(深灰色区域)。从图 6 中可以看出, 氧化层为单层的氧化物, 其主要成分为 ZrO_2 , 氧

化层中的气孔多为贯穿性通孔(这是内部本体碳氧化形成 CO 向外逸出造成的),氧化层与本体的界面较不平整。20 kPa 氧气条件下氧化后的氧化层厚度约为 140 μm ,而空气中的氧化层厚度为 70 μm ,仅为前者的 1/2,这一结果与二者的氧化动力学是一致的(如图 3 所示)。

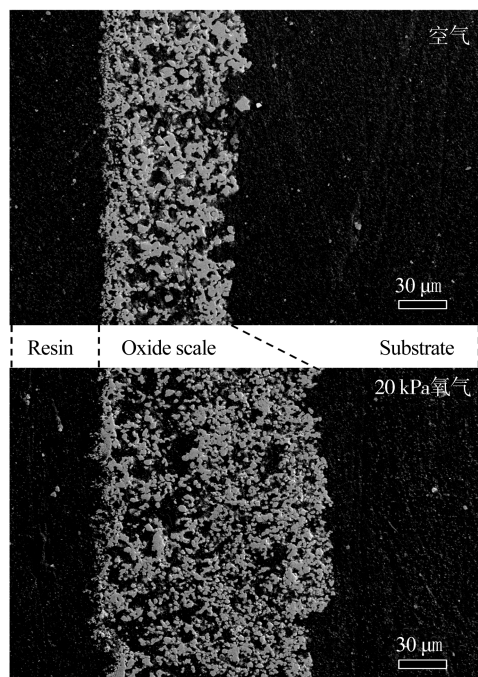


图 6 C-ZrB₂-SiC 在 2100 °C 氧化 540 s 后截面形貌
Fig.6 The section morphology of C-ZrB₂-SiC after 540 s oxidation at 2100 °C

3 结论

利用感应加热方法详细研究了 C-ZrB₂-SiC 材料在 1800 °C 和 2100 °C 下 100 kPa 空气中和 20 kPa 氧气中的氧化行为。得到以下结论。

1) ZrB₂-SiC 复相组元的引入可以大大降低碳材料的氧化速率,在 1800, 2100 °C 高温氧化条件下,C-ZrB₂-SiC 材料和纯碳材料的氧化动力学均遵循线性规律,都随着氧化温度的升高氧化速率显著增加。

2) 在同一氧分压下,气体总压影响着氧化速率。2100 °C 下,纯碳材料和 C-ZrB₂-SiC 材料在 20 kPa 氧气中的氧化速率均比在 100 kPa 空气中高。

3) C-ZrB₂-SiC 材料高温氧化的速率控制步骤为氧通过多孔氧化膜的快速通道向内扩散。玻璃状 SiO₂ 的存在填充了一些微裂纹和孔洞,抑制了氧向内的扩散。

参考文献:

- [1] MANOCHA L M. High Performance Carbon-Carbon Composites[J]. Sadhana, 2003, 28(1): 349—358.
- [2] 李翠云, 李辅安. 碳/碳复合材料的应用研究进展[J]. 化工新型材料, 2006, 34(3): 18—20.
LI Cui-yun, LI Fu-an. Study on Application of Carbon/Carbon Composites[J]. New Chemical Materials, 2006, 34(3): 18—20.
- [3] 康永, 柴秀娟. 碳/碳复合材料的性能和应用进展[J]. 合成材料老化与应用, 2010, 39(3): 38—40.
KANG Yong, CHAI Xiu-juan. The Research Progress on the Carbon/Carbon Composites' Properties and Applications[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2010, 39(3): 38—40.
- [4] 梁波, 易建政, 周志强, 等. 飞行器防热研究概况及其发展趋势[J]. 装备环境工程, 2008, 5(4): 41—44.
LIANG Bo, YI Jian-zheng, ZHOU Zhi-qiang, et al. General Situation and Development Trend of Aircraft Thermal Protection Research[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(4): 41—44.
- [5] SHEEHAN J E, BUESKING K W, SULLIVAN B J. Carbon-Carbon Composites[J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 24: 19—44.
- [6] Choury J. Carbon-Carbon Materials for Nozzles of Solid Propellant Rocket Motors[C]// Propulsion Conference, 1976.
- [7] SAVAGE G. The Properties of Carbon-Carbon Composites[M]. Berlin: Springer Netherlands, 1993.
- [8] ZHANG X H, HU P, HAN J C. Structure Evolution of ZrB₂-SiC during the Oxidation in Air[J]. Journal of Materials Research, 2008, 23(7): 1961—1972.
- [9] BUCKLEY J D. Carbon-Carbon Material and Composites[M]. New Jersey: Noyes Publications, 1993: 229—262.
- [10] LOBIONDO N E, JONES L E, CLARE A G. Halogenated Glass Systems for the Protection of Structural Carbon-Carbon Composites[J]. Carbon, 1995, 33(4): 499—508.
- [11] KIM C, GRUMMON D S, GOTTSTEIN G. Processing and Interface Characteristics of Graphite Fiber Reinforced Tantalum Carbide Matrix Composites[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1991, 25(10): 2351—2356.
- [12] AIAA. Recent Developments in Ultra High Temperature Ceramics at NASA Ames[C]// Aiaa/Dlr/Dglr International Space Planes & Hypersonic Systems & Technologies Conference, 2009.
- [13] XU J J, LI M S, FANG X L, et al. A Novel Ultra-high Temperature Oxidation Technique in Flowing Gas with Controlled Oxygen Partial Pressure[J]. Frontiers of Materials Science in China, 2010, 4(3): 266—270.
- [14] ZHANG Z W, NAN C W, XU J J, et al. Oxidation Behaviors of C-ZrB₂-SiC Composite at 2100 °C in Air[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2014(12): 1223—1229.
- [15] BUCKLEY J D. Carbon-Carbon-An Overview[J]. Ceram Bull, 1988, 67(2): 364—368.