

多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化烧蚀涂层的制备及性能研究

王 辉，王焕宁，朱时珍，柳彦博，刘 玲，马 壮

(北京理工大学 冲击环境材料技术国家级重点实验室，北京 100081)

摘 要：为提高多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料的耐烧蚀性设计了含玻璃的双层结构陶瓷涂层，内层为浆料烧结法制备的 ZrB_2 -SiC-玻璃涂层，外层为大气等离子喷涂技术制备的 ZrB_2 -MoSi₂-玻璃涂层。利用 XRD 和 SEM 对涂层的相结构和微观形貌进行分析，采用氧-乙炔火焰对涂层进行烧蚀试验。结果表明，内涂层玻璃相含量为 30% 时封孔效果较好，在 1300 °C 下烧结 2 h 可得到致密的内涂层。采用优化后的等离子喷涂工艺可以制备与内涂层结合性良好的外涂层。涂层表面温度在 1500 °C 以下时具有良好的抗烧蚀性能。烧蚀氧化形成以 SiO₂ 为填充相，ZrO₂、ZrSiO₄ 为支撑相的致密层，封填孔洞，有效保护了基体材料。

关键词：抗氧化烧蚀涂层；涂层结构；浆料烧结法；等离子喷涂；烧蚀试验

中图分类号：TG174.442

文献标识码：A

文章编号：1002-185X(2018)S1-159-05

多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料由于具有热传导系数低、质轻的优点在航空航天热防护系统中有巨大的应用前景^[1]。然而多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料疏松多孔，不耐热冲刷，有氧环境中，它存在抗氧化性能差的问题^[2]。现有的抗氧化方法主要有基体改性法、纤维涂层法和表面涂层法 3 种。其中表面涂层法是碳基复合材料实现高温长时抗氧化的主要方法，研究最广泛，抗氧化效果也最为显著。常用的涂层体系有玻璃涂层和陶瓷涂层。C. Isola^[3]采用硼硅酸盐玻璃作为抗氧化涂层，实验证明硼硅酸盐涂层在 1200 °C 下氧化 20 h 内保持稳定。高栋、周海军、Guo Weiming^[4-6]等人通过在超高温陶瓷 ZrB_2 体系中添加 SiC，可以更好地与 C_f /SiC 基体相容，有效提高了基体的抗热震性和抗烧蚀性。中科院上海陶瓷所的 Yaran Niu 等学者^[7]在前人用 LPPS（低压等离子喷涂）制备出性能良好的单相 MoSi₂ 基础上，进一步用 LPPS 工艺制备出 ZrB_2 -MoSi₂ 复合涂层，MoSi₂ 作增强相。结果显示经 1500 °C，15 h 的静态高温氧化后，增重明显少于 ZrB_2 -30%（体积分数）SiC 涂层及单相 ZrB_2 涂层。本实验以改善多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化烧蚀性能为目的，成功设计并制备出了含玻璃相的双层复合陶瓷涂层。为该材料在航空热防护系统中应用提供理论依据。

1 涂层设计、制备及表征

由于多孔碳纤维增强陶瓷基复合材料基体疏松、多孔，故以封填孔洞，提高基体致密性为目的，采用浆料烧结法制备 ZrB_2 -SiC-玻璃内涂层。 ZrB_2 -SiC 作为超高温陶瓷材料具有优异的性能，在高温有氧的条件下， ZrB_2 极易被氧化生成 B_2O_3 与 ZrO_2 ， B_2O_3 在 1000 °C 以下具有良好的流动性，可以形成液态保护膜，但是在 1200 °C 显著挥发。SiC 热膨胀系数较低，可与基体材料相匹配。设计了 ZrB_2 -20%（体积分数）SiC-玻璃的浆料进行刷涂烧结。

将 ZrB_2 、SiC 和玻璃粉按照表 1 中的配比进行混合，并根据玻璃相含量的不同分别命名为 ZS-G10、ZS-G20 和 ZS-G30。以 TMAH 为分散剂，PVA 为粘结剂，去离子水为分散介质球磨 6 h，制备浆料并刷涂于经预处理后的 15 mm×15 mm 的基体上，经室温干燥，分别于 1000、1300、1400、1500 °C 下烧结得到 ZrB_2 -SiC-玻璃内涂层。

表 1 内涂层配方

Table 1 Internal coating formulation (ω/%)

Sample	ZrB ₂	SiC	Glass	Total
ZS-G10	79.54	10.46	10	100
ZS-G20	70.70	9.30	20	100
ZS-G30	61.87	8.13	30	100

收稿日期：2017-07-11

作者简介：王 辉，女，1990 年生，硕士，北京理工大学材料学院，北京 100081，电话：010-68912712，E-mail: 375033948@qq.com

MoSi₂ 作为中高温自愈合材料, MoSi₂ 氧化生成的 SiO₂ 和 B₂O₃ 形成硼硅玻璃相, 降低 B₂O₃ 挥发, 同时具有良好的流动性可以形成液态保护膜。通过调研文献可知, 超高温陶瓷 ZrB₂-30%(体积分数)MoSi₂, 抗氧化效果最佳。为进一步提高涂层的自愈合抗氧化性能, 额外添加硼硅酸盐玻璃。

将 ZrB₂、MoSi₂ 和玻璃粉按照表 2 中的配比进行混合, 并根据玻璃相含量的不同分别命名为 ZM-G15 和 ZM-G30。将用 2 种配比的粉体制备的浆料喷雾造粒得到复合造粒粉, 再通过感应等离子球化设备对造粒粉进行致密化处理。最后将得到的球化粉在制备好的 ZrB₂-SiC-玻璃(30%)内涂层表面进行等离子喷涂, 得到 ZrB₂-MoSi-玻璃外涂层。

通过 S-4800 型扫描电子显微镜观察内外涂层表面、截面的微观形貌。对双层结构复合陶瓷涂层, 采用氧-乙炔焰进行烧蚀考核, 考核时间为 300 s, 考核距离为 70、80、100 mm。利用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪分析涂层烧蚀前后的物相变化, 探索烧蚀机理。

2 结果与讨论

2.1 ZrB₂-SiC-玻璃内涂层形貌

2.1.1 烧结温度对涂层微观形貌的影响

图 1 是 ZrB₂-SiC-玻璃内涂层的截面形貌。由图 1a 可知, 1000 °C 烧结时, 涂层并未渗入基体, 有些地方甚至有空隙, 说明烧结不完全, 烧结温度偏低。图 1b 中涂层在 1300 °C 下烧结, 涂层与基体相互渗透, 结合。是比较良好的烧结状态。图 1c 中涂层在 1400 °C 下烧结, 涂层与基体相互渗透, 界面模糊。说明玻璃相渗入更多。图 1d 中在 1500 °C 下涂层与基体界面重新变得清晰, 部分区域结合情况不好, 有孔隙。说明温度过高, 玻璃相有部分挥发, 只剩下陶瓷相。总体而言, 随着烧结温度的提高, 涂层与基体间的相互结合、渗透情况越来越紧密, 这对结合强度的提高是有利的。但是温度过高又出现界面清晰, 玻璃相挥发的

情况。

图 2a 是在 1000 °C 烧结得到的涂层表面形貌。图中棱角分明的是陶瓷颗粒, 但颗粒之间未产生烧结, 而是通过玻璃相的粘性流动将各颗粒粘在一起。由于玻璃相并未流平, 属于不均匀粘结。图 2b 中, 1300 °C 烧结下各颗粒产生了一定程度的烧结, 并且有玻璃相填充于陶瓷骨架的孔隙中, 包裹陶瓷颗粒产生较好的密封性, 这是期待得到的涂层显微形貌。图 2c 中, 1400 °C 烧结下各颗粒产生了一定程度的烧结, 但涂层致密度不高, 孔隙较多。证明硼硅玻璃在 1400 °C 下烧结发生了流失。图 2d 中, 1500 °C 烧结陶瓷颗粒烧结程度得到了提高, 但是玻璃相大量流失, 涂层多孔并不致密。

综上所述, 最后选定合适的烧结温度为 1300 °C。

2.1.2 玻璃相含量对内涂层微观形貌的影响

不同玻璃相含量的各浆料在 1300 °C 下烧结得到的涂层的表面显微形貌如图 3 所示。

观察发现, 玻璃粉含量为 10% (ZS-G10) 的浆料制备得到的涂层中由于玻璃相含量太少, 涂层的大部分区域陶瓷颗粒间的孔隙没有被玻璃相完全填充, 孔隙较多, 致密度较低。随着玻璃粉含量逐渐升高, 陶瓷颗粒间逐渐被玻璃相填充, 致密性得到较大提高。致密性提高对涂层阻氧有利, 故选用玻璃含量 30% 为最佳配比。

表 2 外涂层配方

Table 2 Outer coating formulations (wt%)				
Sample No.	ZrB ₂	MoSi ₂	Glass	Total
ZM-G15	58.93	26.07	15	100
ZM-G30	48.53	21.47	30	100

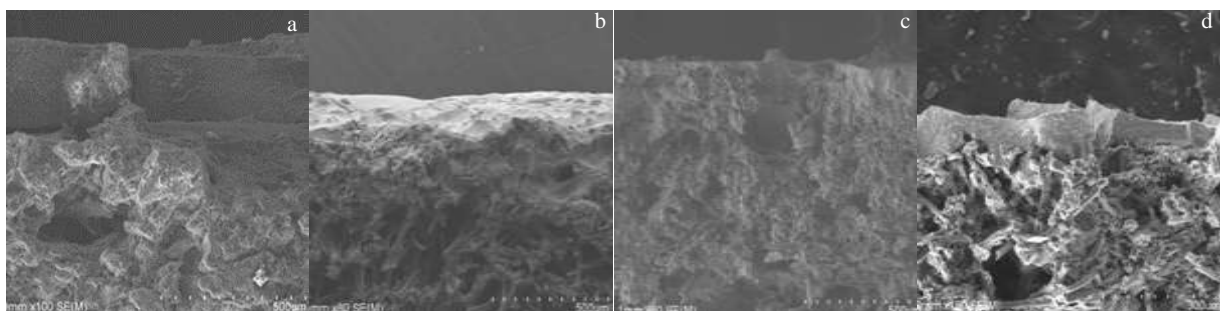


图 1 不同烧结温度下 ZrB₂-SiC-玻璃内涂层的截面形貌

Fig.1 Section morphologies of ZrB₂-SiC-glass internal coating sintered at different temperatures: (a) 1000 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, and (d) 1500 °C

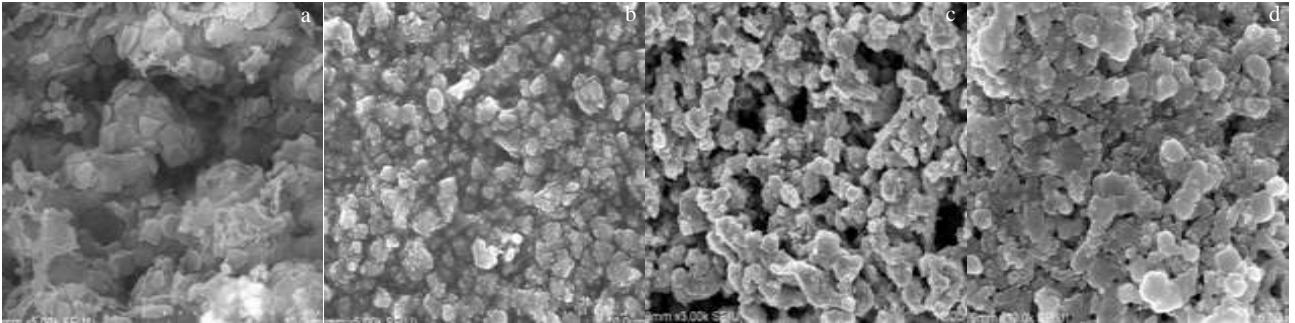


图 2 不同烧结温度下 ZrB₂-SiC-玻璃内涂层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of ZrB₂-SiC-glass internal coating: (a) 1000 °C, (b) 1300 °C, (c) 1400 °C, and (d) 1500 °C

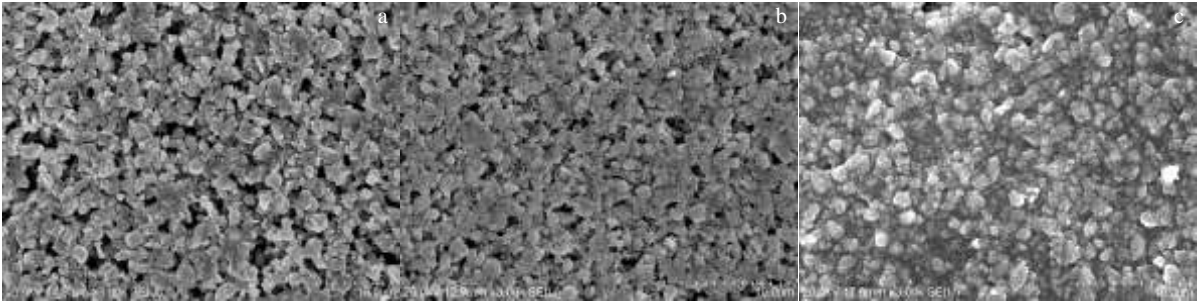


图 3 不同玻璃相含量下内涂层的显微形貌

Fig.3 Morphologies of internal coatings with different glass contents: (a) 10%, (b) 20%, and (c) 30%

2.2 ZrB₂-MoSi₂-玻璃外涂层形貌

根据前文研究，选用优化后玻璃相含量为 30%、烧结温度为 1300 °C 工艺制备内涂层。并在此基础上利用大气等离子喷涂制备 ZrB₂-MoSi₂-玻璃外涂层。

图 4 为 ZM-G15 和 ZM-G30 两种球化粉在已经制备了 ZrB₂-SiC-玻璃内涂层的基体上等离子喷涂制备得到 ZrB₂-MoSi₂ 外涂层的表面和截面形貌。从图 4b、4d 中可以看出，两种喷涂粉末所制备的涂层都具有典型的层状结构，熔融微粒逐层铺展叠加，这是等离子喷涂工艺所决定的。从图 4a、4c 对比可以看出，相同

工艺参数下进行喷涂，ZM-G30 熔化较为充分，ZM-G15 有较多的未熔颗粒。这是因为玻璃相的熔点要远低于 Zr-Mo 陶瓷相，在同样温度环境下，复合粉体中玻璃相多，更有利于被加热到熔融态，而 ZM-G15 粉体颗粒的变形铺展程度不如 ZM-G30，涂层表面结构的致密度也不如 ZM-G30。

2.3 抗烧蚀性能分析

图 5 为玻璃相含量为 30% 的 ZrB₂-MoSi₂-玻璃涂层试样在不同距离下经氧乙炔火焰烧蚀前后的宏观、微观形貌照片。

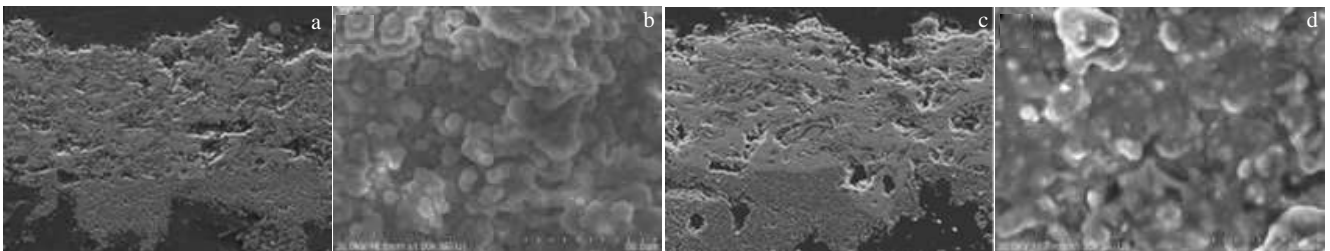


图 4 大气等离子喷涂外涂层表面与截面形貌

Fig.4 Surface (a, c) and section (b, d) morphologies of outer coatings deposited by APS: (a, b) ZM-G15 coating; (c,d) ZM-G30 coating

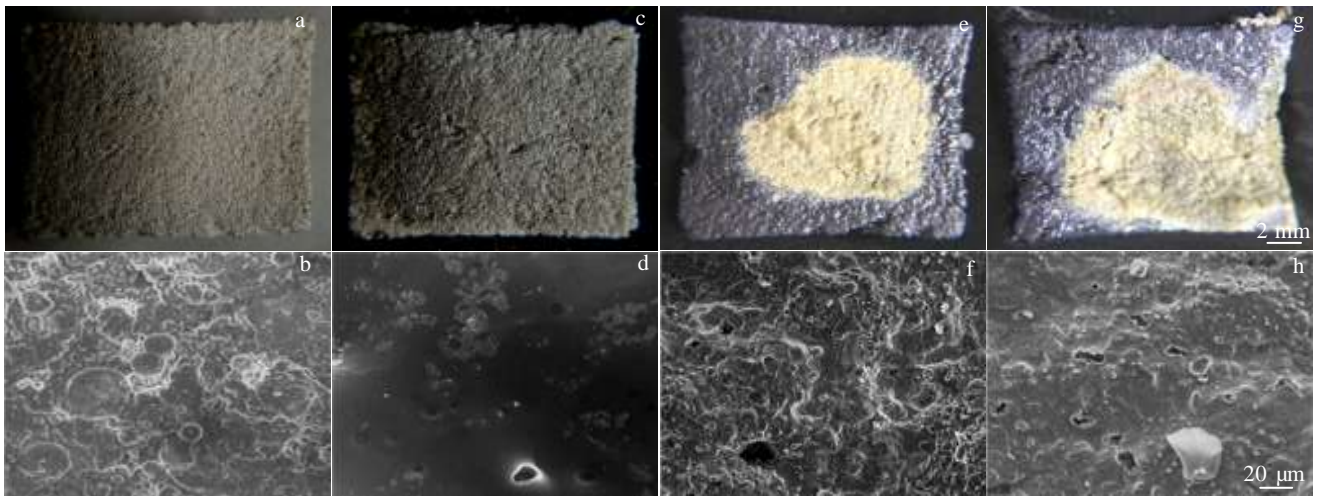


图 5 ZrB₂-MoSi₂-玻璃涂层经氧乙炔火焰 (OAF)烧蚀前后宏观、微观形貌

Fig.5 Macroscopic (a, c, e, g) and microscopic (b, d, f, h) morphologies of ZrB₂-MoSi₂-glass coatings: (a, b) before OAF ablation; and after OAF ablation with distance of 100 mm (c, d), 80 mm (e, f), and 70 mm (g, h)

利用红外测温仪对涂层表面进行检测，当烧蚀距离为 100 mm 时，涂层表面温度可达 1500 °C，涂层烧蚀后颜色由暗灰色变亮，如图 5c 所示。微观形貌如图 5d 所示，玻璃相封闭性较好，涂层致密。说明该烧蚀距离下玻璃相封填孔洞效果较好，未被高温气流冲走。烧蚀距离为 80 mm 时，涂层表面温度可达 1700 °C，如图 5e 所示。涂层整体平整，中心区域颜色变成黄色，没有烧蚀坑。该现象是由于烧蚀过程中生成 MoO₃ 所致。从微观上看，如图 5f 所示，玻璃相含量相比 100 mm 烧蚀距离下有所下降，陶瓷相增多。说明此温度下玻璃相有所挥发。烧蚀距离为 70 mm 时，涂层表面温度可达 1800 °C，如图 5g 所示，烧蚀中心区出现烧蚀坑，面积约为 100 mm²，烧蚀深度约为 1 mm。微观上如图 5 h 所示，孔洞增多，玻璃相大量挥发。说明温度过高，此时基体有部分损坏。

图 6 是 ZrB₂-MoSi₂-玻璃涂层试样不同距离烧蚀后的 XRD 图谱。烧蚀之前涂层物相主要是 ZrB₂ 和 MoSi₂，喷涂过程中发生轻微氧化，有 ZrO₂ 生成。烧蚀距离为 100 mm 时，主要物相是 ZrO₂、ZrSiO₄、MoB。此时，涂层表面温度可达 1500 °C，在这样高的烧蚀温度下，ZrB₂ 和 MoSi₂ 迅速发生氧化反应，B₂O₃ 和 MoO₃ 的蒸气压很高，因此迅速挥发。另外 SiO₂ 与 ZrO₂ 发生反应生成 ZrSiO₄，该氧化产物有效阻止了氧气的进一步渗入^[8]。XRD 图谱中可以发现有 MoB 的衍射

峰，Mario Tului 等人^[9]的研究表明，在等离子喷涂过程中 MoSi₂ 会通过反应生成 MoB，他们的研究中通过模拟的方法计算出了在氧化环境下，如果氧分压小于 10⁻⁵ Pa，Mo 元素会以 MoB 或者金属 Mo 的形式保留在涂层中，而如果氧分压大于 10⁻⁵ Pa，会生成 MoO₃ 挥发掉。在本实验中，OAF 烧蚀后涂层的 XRD 图谱中有 MoB 的峰，说明在涂层内氧分压较低，表面氧化生成的玻璃相具有很好的阻氧能力。当烧蚀距离为 80 mm 时，温度达到 1700 °C，涂层中主要物相是 ZrO₂、SiC，未见 ZrSiO₄，说明 ZrSiO₄ 发生氧化。出现 SiC 的衍射峰，可能原因是外层经氧化后轻微暴露出内层成分所致。随着烧蚀距离进一步减小，表面温度达到 1800 °C，涂层主要物相相比于 1700 °C 不变，此时 MoSi₂ 挥发尽，同时 ZrSiO₄ 分解成 ZrO₂，涂层出现烧蚀坑，基体受损，涂层失效。综上所述，说明涂层表面温度在 1500 °C 时具有良好的抗烧蚀性能，短时可耐受 1700 °C 高温。

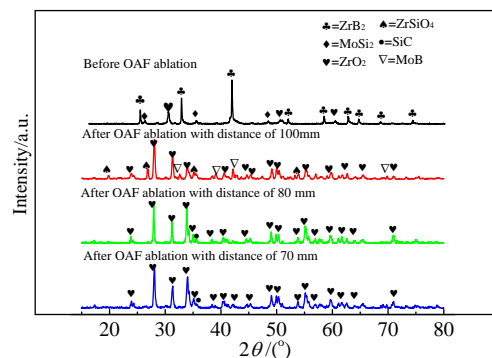


图 6 不同烧蚀距离下 ZrB_2 - $MoSi_2$ -玻璃涂层 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of ZrB_2 - $MoSi_2$ -glass coating ablated by OAF with different distances

3 结 论

1) 采用 ZrB_2 、 SiC 、玻璃粉体制备内涂层, 玻璃相含量为 30% 时封孔效果较好, 在 1300 °C 下烧结 2 h 可得到烧结致密的内涂层。

2) 利用 ZrB_2 、 $MoSi_2$ 、玻璃粉体制备外涂层, 并采用大气等离子喷涂工艺可以制备出外涂层, 玻璃相含量为 30% 时制备的涂层组织较致密。

3) 制备的涂层在表面温度 1500 °C 及以下时具有良好的抗烧蚀性能, 短时可耐受 1700 °C 高温。形成以 SiO_2 为填充相, ZrO_2 、 $ZrSiO_4$ 为支撑相的氧化层, 封填孔洞, 阻止进一步氧化, 有效保护了基体材料。当温度为 1800 °C 时, $MoSi_2$ 挥发尽, 同时 $ZrSiO_4$ 分解成 ZrO_2 , 涂层失效。

参考文献 References

- [1] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 5887
- [2] Costil S, Lukat S, Verdy C *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011(5): 68
- [3] Isola C, Appendino P, Bosco F *et al. Carbon*[J], 1998, 36(7-8): 1213
- [4] Gao Dong(高 栋), Zhang Yue(张 跃), Xu Chunlai(许春来) *et al. Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报)[J], 2011, 26(4): 433
- [5] Wu Dingxing(吴定星), Dong Shaoming(董绍明), Ding Yusheng(丁玉生) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2013, 28(3): 256
- [6] Guo Weiming, Zhang Guojun. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2010, 30: 2387
- [7] Niu Yaran, Wang Hongyan, Li Hong *et al. Ceramics International*[J], 2013, 39: 9773
- [8] Guo S Q, Mizuguchi T, Ikegami M *et al. Ceramics International* [J], 2011, 37(2): 585
- [9] Tului Mario, Lionetti Stefano, Pulci Giovanni *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205: 1065

Preparation and Performance of Anti-Oxidation Ablative Coating of Porous Carbon Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composite

Wang Hui, Wang Huanning, Zhu Shizhen, Liu Yanbo, Liu Ling, Ma Zhuang

(National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To improve the oxidation ablation resistance of porous carbon fiber reinforced ceramic matrix composite, double-layer structure ceramic coating was designed, and the ZrB_2 - SiC -glass internal coating was prepared by a slurry sintering method, while the ZrB_2 - $MoSi_2$ -glass coating was prepared by atmospheric plasma spraying in the outer layer. The phase structure and morphology of the coating were examined by XRD and SEM, and the coating was ablated by oxygen-acetylene flame. It is shown that the sealing effects is better when the glass content of the inner coating is 30% and dense inner coating can be obtained by sintering at 1300 °C for 2 h. Outer coating having good adhesion with the inner coating was prepared by using optimized plasma spraying. The anti-erosion performance of the coating is good when surface temperature is below 1500 °C. Ablation oxidation forms a dense layer with SiO_2 as the filling phase, ZrO_2 , $ZrSiO_4$ as the supporting phase, and the pores are sealed which effectively protect the substrate material.

Key words: anti-oxidation ablation coating; coating structure; slurry sintering method; plasma spraying; ablation test

Corresponding author: Zhu Shizhen, Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68912712, E-mail: zhuzs@bit.edu.cn