

先驱体转化制备 ZrO_2 改性 SiC 陶瓷的氧化行为研究

Oxidation Behavior of ZrO_2 -doped Silicon Carbide
Ceramics by Precursor Infiltration Pyrolysis Technique

王生学, 李 伟, 陈朝辉

(国防科技大学 航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其
复合材料重点实验室, 长沙 410073)

WANG Sheng-xue, LI Wei, CHEN Zhao-hui

(Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites
Laboratory, College of Aerospace and Materials Engineering, National
University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

摘要: 采用先驱体转化法, 以聚碳硅烷、二乙烯基苯和正丁醇锆为原料高温裂解制备了 ZrO_2 改性的 SiC 陶瓷材料, 结合 XRD, SEM 和 EDS 能谱等测试方法, 研究 ZrO_2 的添加对材料氧化行为的影响。结果表明: ZrO_2 引入后, SiC 陶瓷材料在 1600°C 开始氧化, 表面生成了 SiO_2 阻氧层阻止气体逸出, 宏观上形成气泡, 到 1700°C 材料氧化较严重, 表面变得凹凸不平, 出现较多空洞, 并且存在一定程度的失重; 1700°C 氧化后, 含 ZrO_2 的材料表面和内部均有一定程度的氧化, 表面的主要成分为 SiO_2 , 内部有部分 SiC 发生了氧化, 两种材料氧化层呈梯度分布; 在高温氧化过程中, ZrO_2 会发生由四方相向单斜相的相变, SiC 对 ZrO_2 的相变具有抑制作用, 而材料氧化后生成的 SiO_2 则无法抑制 ZrO_2 的相变。

关键词: ZrO_2 ; SiC 陶瓷; 先驱体转化法; 氧化行为

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)08-0045-06

Abstract: ZrO_2 modified silicon carbide (SiC) ceramics was fabricated with polycarbosilane, divinylbenzene and zirconium *n*-butoxide by precursor infiltration pyrolysis technique, and oxidation behavior was investigated by means of XRD, SEM and EDS. The results showed that after impregnation of ZrO_2 , the SiC ceramics began to be oxidized at 1600°C , and bubbles appeared on the surface because of SiO_2 oxidation resistant layer formed. When oxidized at 1700°C , the ceramics showed severe oxidation, with several pits at the surface and a certain mass loss; both of the surface and inner of the ceramics were oxidized after oxidation at 1700°C , and the mostly component of the surface was SiO_2 , meanwhile, SiC in the inner was partly oxidized to SiO_2 , both of the oxidation layers of the two ceramics were gradient; The transformation from the tetragonal phase to the monoclinic phase of ZrO_2 happened at high temperature during oxidation, the existence of SiC can prevent this phase transformation while SiO_2 can't.

Key words: ZrO_2 ; SiC ceramic; precursor infiltration pyrolysis; oxidation behavior

C_f/SiC 复合材料具有高比强、高比模、高可靠性、耐高温等优异性能, 在航空航天领域具有广阔的应用前景^[1]。其中, SiC 陶瓷作为 C_f/SiC 复合材料的基体, 具有力学性能良好、使用温度高、导热系数大、热膨胀系数小等优异性能, 被认为是在 1900°C 内使用的最具前途的高温结构陶瓷^[2-5]。但是, SiC 基体抗氧化能力有限, 导致 C_f/SiC 复合材料在有氧环境下最高使用温度一般低于 1600°C , 这就极大限制了 C_f/SiC 复合材料在耐超高温结构材料领域的进一步推广应

用^[6-8], 故急需寻找提高其耐高温性能的途径。目前常用的方式是将耐高温材料引入 C_f/SiC 复合材料。

ZrO_2 是具有代表性的金属氧化物, 是目前研究较热门的一种耐高温材料, 它具有较高的熔点 (2700°C), 并且具有天然的抗氧化性, 文献报道^[9], SiC 在高温下氧化生成 SiO_2 , 可以与 ZrO_2 形成玻璃状混合物覆盖在材料表面, 从而有效阻止 O_2 进入材料内部, 提高材料的抗氧化性。本工作采用先驱体浸渍-裂解工艺 (Precursor Infiltration Pyrolysis Technique, PIP), 将

ZrO₂ 引入 SiC 陶瓷基体, 对其氧化行为进行研究, 探索提高 C_f/SiC 复合材料的耐高温抗氧化性能的方法。

1 实验

1.1 材料制备

主要原料为聚碳硅烷 (Polycarbosilane, PCS)、二乙烯基苯 (Divinylbenzene, DVB)、正丁醇锆 (Zirconium *n*-Butoxide, C₁₆H₃₆O₄Zr, ≥85% 的正丁醇溶液)。

将 PCS 和正丁醇锆按一定比例混合, 加入一定量 DVB 作为交联剂。用电子搅拌机搅拌溶解, 然后将溶液在 150℃ 下交联固化 4h, 将交联产物在 N₂ 气氛中 1200℃ 裂解, 得到裂解产物后, 加入 10% PCS 作为黏结剂, 压制坯体, 经 1200℃ 裂解得到 ZrO₂ 改性的 SiC 陶瓷材料, 用同样比例的原料混合液对坯体进行反复浸渍、裂解, 得到具有一定致密性的陶瓷材料坯体。同时, 以同样的工艺条件制备不含锆的 SiC 坯体作为对比样, 对比样和含锆样分别记为 S0-1 和 SZ-2。

1.2 氧化实验

将两种材料分别在 KBF1700 型箱式炉中进行 1000, 1200, 1400, 1500, 1600℃ 和 1700℃ 氧化, 升温速率为 15℃/min。每次氧化实验结束后, 将材料冷却、称重, 分析氧化后质量变化, 并对氧化后的坯体进行物相和形貌分析。

1.3 性能分析与表征

采用 TTRⅢ型 X 射线衍射仪进行物相组成分析; 采用 Quanta-200 EDAX 型扫描电镜进行微观形貌分析和各成分含量分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化前材料的组成和结构

图 1 是氧化前 S0-1, SZ-2 以及正丁醇锆裂解产物的物相组成分析, 可以看出, 氧化前, S0-1 成分为 SiC, SZ-2 中含有 SiC 和 ZrO₂ 两种成分, 并且 ZrO₂ 以四方相 (tetragonal zirconia, t-ZrO₂) 存在, 而正丁醇锆的裂解产物仅存在单斜相 (monoclinic zirconia, m-ZrO₂)。

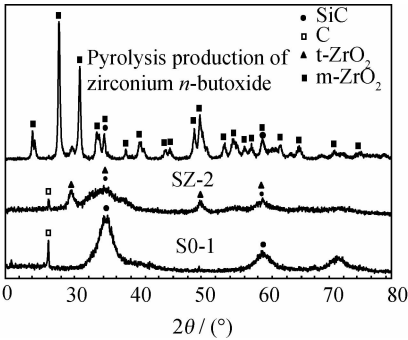


图 1 氧化前两种材料以及正丁醇锆裂解产物的 XRD 分析
Fig. 1 XRD of S0-1, SZ-2 and pyrolysis production of zirconium *n*-butoxide before oxidation

ZrO₂ 的相变温度为 1170℃, 高于此温度 ZrO₂ 以四方相存在, 随着温度降低至 1170℃ 以下, ZrO₂ 会转变为单斜相^[10]。而图 1 的结果表明, 降至常温下的材料中 ZrO₂ 依然以四方相存在, 这说明 SiC 的存在抑制了 ZrO₂ 的相变。

2.2 不同温度下氧化后材料的宏观形貌和质量变化

图 2 是材料在不同温度下氧化的宏观形貌图。可以看出, S0-1 在 1700℃ 之前未发现明显氧化, 而 SZ-2

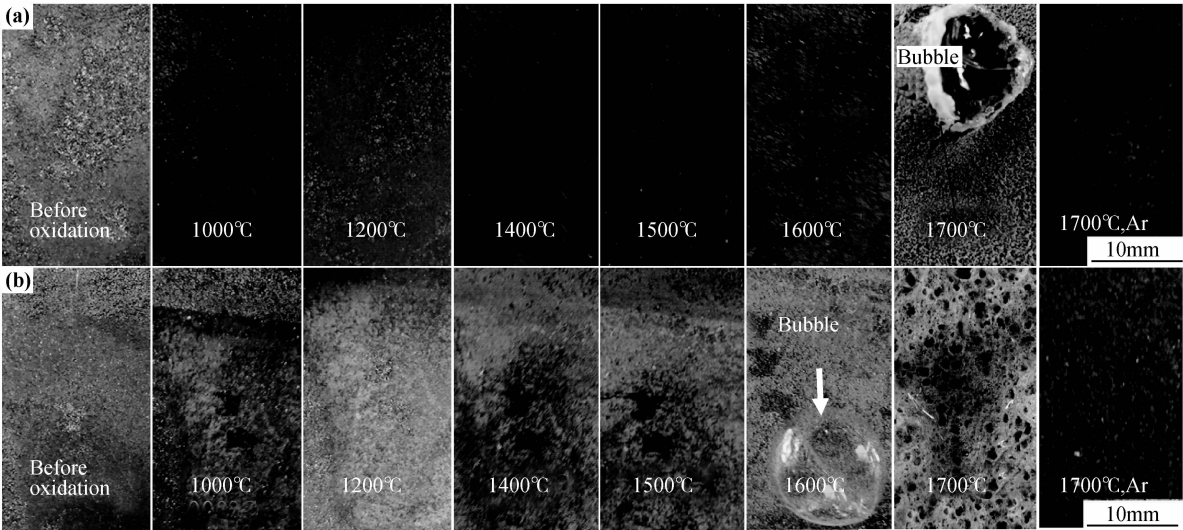


图 2 两种材料在不同温度下氧化后的宏观形貌 (a) S0-1; (b) SZ-2
Fig. 2 Photographs of the surface for S0-1(a) and SZ-2(b) ceramics after oxidation

在 1600℃ 就开始出现氧化, 表面出现气泡, 经 XRD 分析(图 3)可知, 气泡成分为 SiO₂, 说明在氧化过程中材料表面生成了黏流状玻璃态的 SiO₂ 层, 阻止内部气体向外逸出。

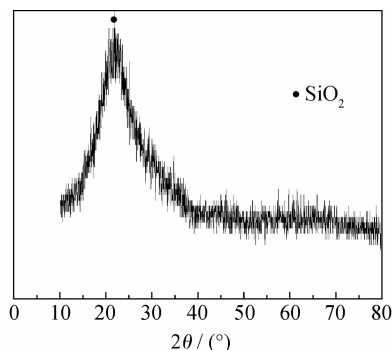


图 3 SZ-2 在 1600℃ 氧化后生成气泡的 XRD 分析

Fig. 3 XRD of the bubble on the surface of SZ-2 after oxidation at 1600℃

1700℃ 后, 二者的宏观表面形貌都发生明显变化, 表面变得凹凸不平, 甚至出现裂口。S0-1 在 1700℃ 氧化后出现了裂口, 但外层致密连续状物质阻挡了氧化生成的气态物质流出, 形成气泡; SZ-2 氧化后表面塌陷, 并形成疏松多孔的结构。

图 4 为两种材料在不同温度下氧化的质量变化。可以看出, 1000~1600℃, 二者的质量变化较平缓, 均在 5% 以内。1000℃ 下 S0-1 出现氧化失重, 这可能是由于材料中 C 的氧化导致, 而 1200~1700℃ 时材料的质量不断增加, 可以推测 1700℃ 以下主要发生 SiC 转化为 SiO₂ 的反应, 因而增重。而 1700℃ 氧化后, 材料质量较 1600℃ 氧化后有所降低, 说明 1700℃ 以上的氧化造成 Si 的流失。

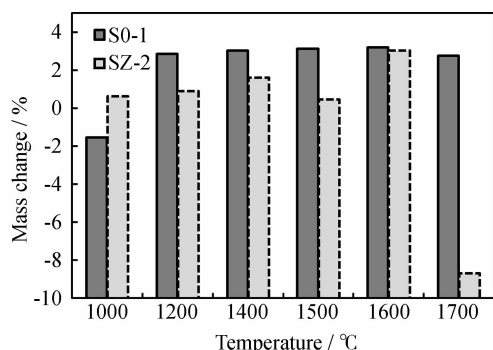


图 4 两种材料在不同温度下氧化的质量变化

Fig. 4 Mass change of S0-1 and SZ-2 after oxidation at different temperatures

与 S0-1 相比, SZ-2 在 1000~1600℃ 也是以氧化增重为主, 而 1700℃ 氧化后, 出现较大失重。由于在

氧化条件下, C 与 ZrO₂ 在 1600℃ 的碳热还原反应受到抑制, 故氧化过程中 Zr 依然是以 ZrO₂ 的形式存在, 由文献可知^[10], ZrO₂ 在高温下会发生相变导致体积变化, 而生成的 SiO₂ 在高温下具有一定的流动性, 难以抑制其相变发生, 故 ZrO₂ 与 SiC 之间会出现较多孔隙, 无法在材料表面形成致密的阻氧层, 为氧气的扩散提供了通道, 因此氧化后宏观上表现为塌陷, 氧化失重严重。然而, 将材料在 1700℃、Ar 气氛下保温 1h, 发现表面形貌无明显变化(图 2)。这是因为在 Ar 下没有 SiC 的氧化, 无法生成 SiO₂, SiC 对 ZrO₂ 的相变具有抑制作用。

2.3 氧化后材料的微观形貌及物相组成分析

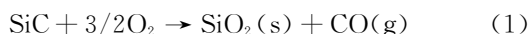
图 5~8 为 1700℃ 氧化后材料表面和内部的微观形貌以及物相分析。可以看出, 1700℃ 氧化后二者均在表面形成致密的连续状物质, 由图 5 和图 7 的 EDS 能谱分析可知此物质主要为 SiO₂, 同时, 材料的表面均出现凹坑和孔隙, 这是由于生成物蒸发的缘故。材料内部均为疏松结构。

图 7 的 SZ-2 表面以 SiO₂ 为主, 说明 SiO₂ 比 ZrO₂ 更易集中在材料表面, 这是因为 SiC 首先氧化生成 SiO, 蒸汽压较大, 向外扩散, 与 O₂ 发生再次氧化生成 SiO₂, 而 ZrO₂ 不会挥发, 只能沉积在材料内部, 由图 7 和图 8 可知, 氧化后 SZ-2 中 ZrO₂ 主要以单斜相存在, 说明氧化后 ZrO₂ 发生四方相向单斜相的马氏体相变, 这种相变会导致体积发生变化。由能谱分析, 氧化后 S0-1 内部含 Si, O, C 三种元素, 其含量分别为 33.33% (质量分数, 下同), 13.23% 和 53.44%, 可以推测其内部为 SiC 和 SiO₂ 的混合物, 说明 SiO₂ 保护了 SiC 不被继续氧化, 起到阻氧层的作用; 而 SZ-2 内部含 Zr, Si, O 三种元素, 说明氧化后 SZ-2 内部以 SiO₂ 和 ZrO₂ 为主, SiC 已经基本氧化完全, 说明由于 ZrO₂ 发生相变, 产生的体积膨胀将引发基体内部开裂, 形成微观氧扩散通道, 导致材料内部氧化严重。

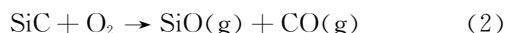
2.4 氧化机理分析

在氧化过程中, ZrO₂ 具有天然的抗氧化性, 主要发生 C 和 SiC 的氧化反应, C 在较低的温度便氧化为气体逸出, 故在 1000~1600℃ 主要发生 SiC 的氧化, SiC 在高温下氧化主要有两种方式^[11,12]。

较低温度和高氧分压下, 发生惰性氧化, 形成 SiO₂ 保护膜:



较高温度和低氧分压下, 发生活性氧化, 形成大量 SiO 蒸汽逸出, 而无法形成 SiO₂ 保护膜, 导致 SiC 被严重腐蚀:



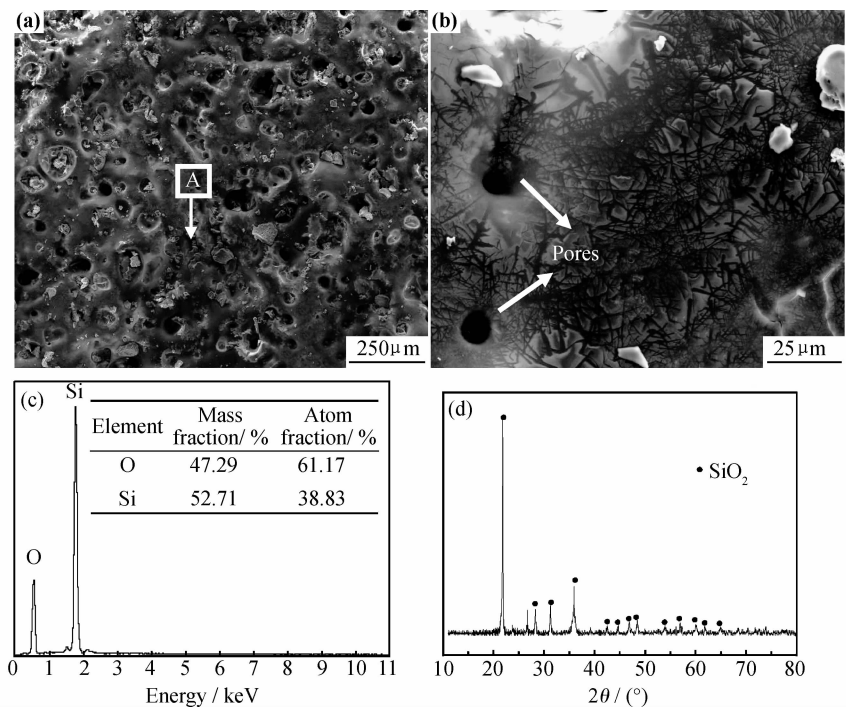


图 5 1700℃氧化后 S0-1 的表面微观形貌及物相分析 (a),(b)SEM 照片;(c)图 5(a)‘A’区域的 EDS 能谱分析;(d)XRD 分析
Fig. 5 XRD and SEM images of the surface for S0-1 after oxidation at 1700℃
(a),(b)SEM images;(c)EDS analysis in the region ‘A’ of fig. 5(a);(d)XRD diffraction pattern

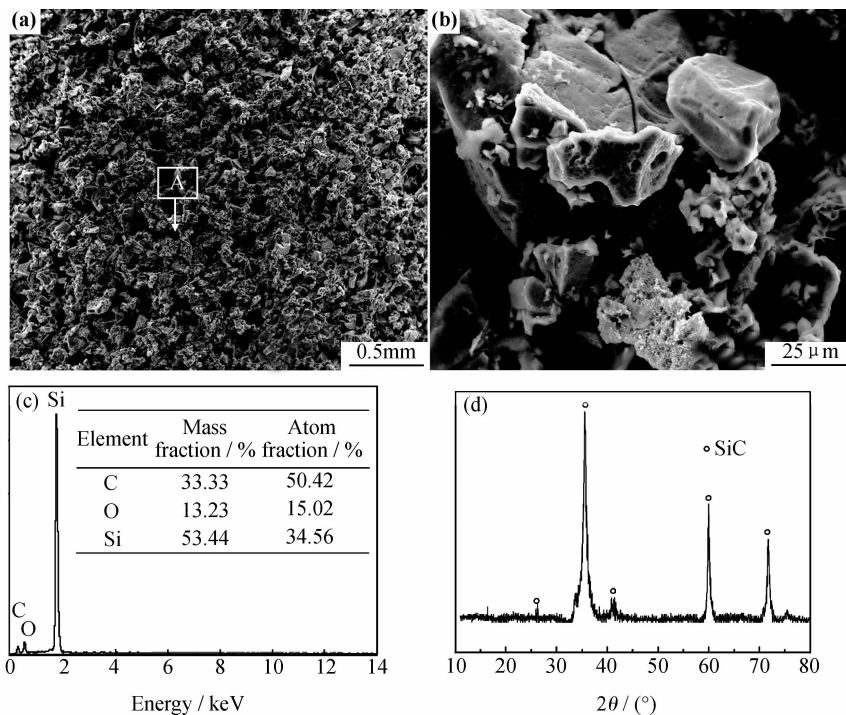


图 6 1700℃氧化后 S0-1 的内部微观形貌及物相分析 (a),(b)SEM 照片;(c)图 6(a)‘A’区域的 EDS 能谱分析;(d)XRD 分析
Fig. 6 XRD and SEM images of the inner for S0-1 after oxidation at 1700℃
(a),(b)SEM images;(c)EDS analysis in the region ‘A’ of fig. 6(a);(d)XRD diffraction pattern

由于在升温过程中先发生惰性氧化,故材料质量不断增加,氧化生成 SiO₂,阻止了气体进入和流出,同时 SiO₂ 层也降低了内部 SiC 材料的氧分压,故随着温度升高,开始发生活性氧化生成气态 SiO,随着 SiO 逸

出,与空气的接触面增大,又开始氧化生成 SiO₂。而在 1600~1700℃后,由于 SiO₂ 也具有一定的挥发趋势,故会有一部分 SiO 逸出,导致失重。加入 ZrO₂ 后,由于其相变导致了体积变化,致使 ZrO₂ 与 SiC 结

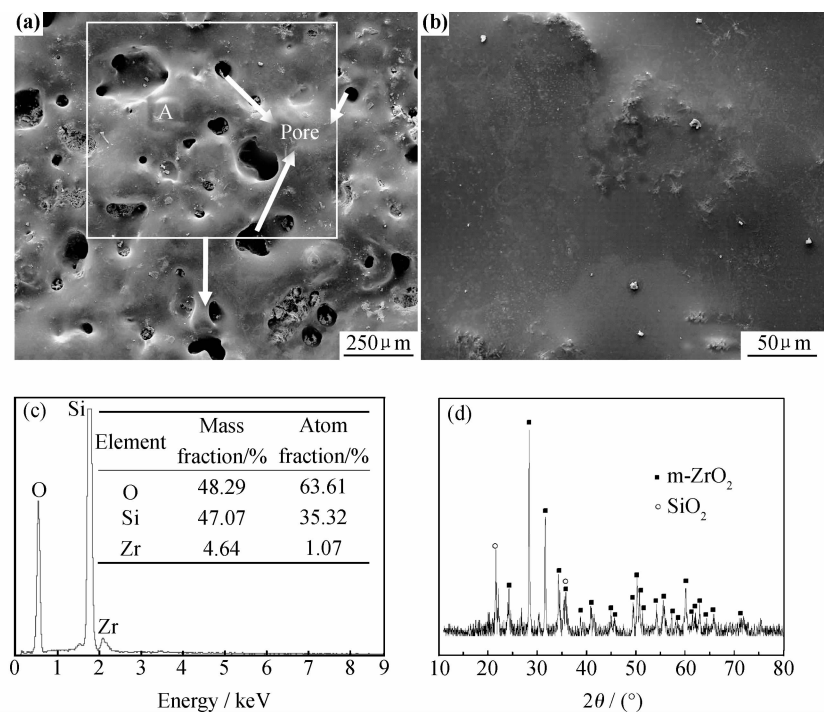


图 7 1700℃氧化后 SZ-2 的表面微观形貌及物相分析 (a),(b)SEM 照片;(c)图 7(a)‘A’区域的 EDS 能谱分析;(d)XRD 分析
Fig. 7 XRD and SEM images of the surface for SZ-2 after oxidation at 1700℃
(a),(b)SEM images;(c)EDS analysis in the region ‘A’ of fig. 7(a);(d)XRD diffraction pattern

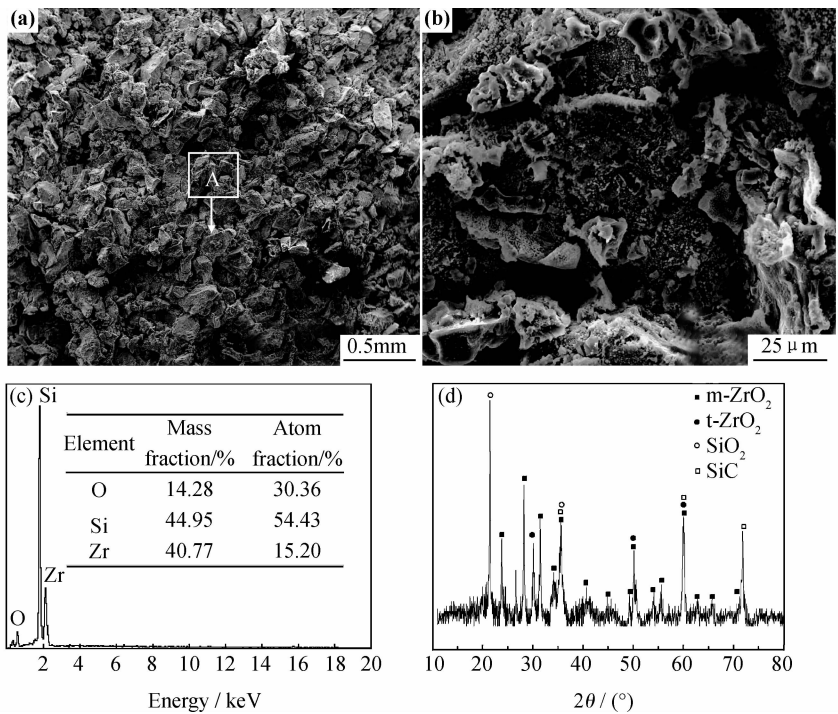


图 8 1700℃氧化后 SZ-2 的内部微观形貌及物相分析 (a),(b)SEM 照片;(c)图 8(a)‘A’区域的 EDS 能谱分析;(d)XRD 分析
Fig. 8 XRD and SEM images of the inner for SZ-2 after oxidation at 1700℃
(a),(b)SEM images;(c)EDS analysis in the region ‘A’ of fig. 8(a);(d)XRD diffraction pattern

合处出现较大孔隙,为 O_2 进入提供了更多的渠道,并且 ZrO_2 的氧扩散系数相对较大,故在 1700℃氧化条件下,其失重较大。由扫描电镜及 EDS 能谱分析可知,材料最外层为 SiO_2 , ZrO_2 主要分布在内部,可以

推测材料可能形成梯度结构,故对材料剖面不同深度作 EDS 能谱分析,如图 9 所示,可以看出, S0-1 由表及里 O 含量逐渐降低, C 含量逐渐增多, Si 变化不明显,可以推测生成了表面为 SiO_2 、内部为 SiC 的梯度结

构,生成 SiO_2 对 SiC 具有保护作用; SZ-2 的元素分布为由表及里 O 含量逐渐降低,Zr 含量逐渐增多,而 C 先减少后增多,说明 SiO_2 富集在表面,中间层为 ZrO_2 和一部分 SiO_2 ,最内层为未氧化的 SiC 和 ZrO_2 ,构建氧化后两种材料的梯度模型,如图 10 所示。但是由上述实验结果可知,由于 ZrO_2 的相变导致 SiO_2 和 ZrO_2 结合不紧密,未能形成有效的保护层, SZ-2 主要依靠外层的 SiO_2 来阻止氧气的进入,对材料内部进行保护。

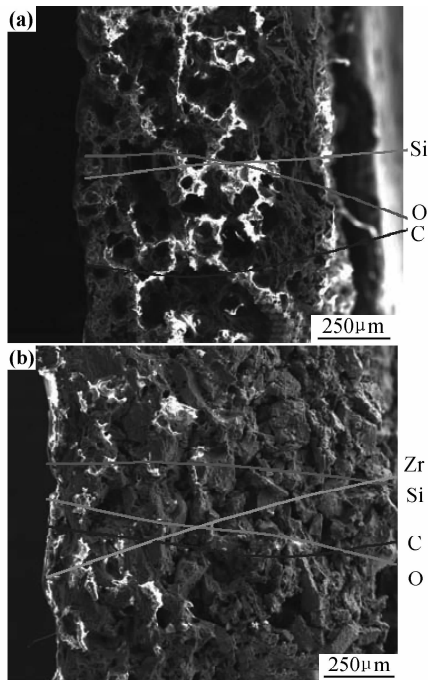


图 9 1700℃氧化后两种材料的剖面微观形貌及元素组成
(a)S0-1;(b)SZ-2

Fig. 9 SEM and element composition of the section plane for S0-1(a) and SZ-2(b) after oxidation at 1700℃

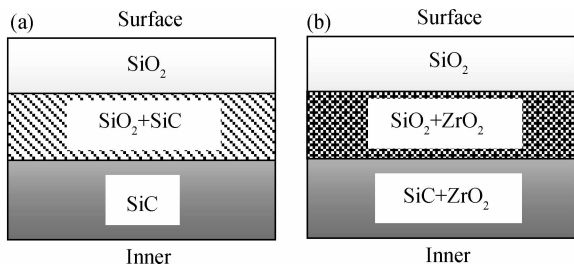


图 10 氧化后 S0-1(a)和 SZ-2(b)的梯度模型

Fig. 10 Model of the oxidation layers of S0-1(a) and SZ-2(b)

3 结论

(1)氧化过程主要发生 SiC 的氧化,随着温度升高,首先发生惰性氧化生成 SiO_2 ,导致材料质量增加,随着 SiO_2 的生成材料表面被覆盖,逐渐开始发生活性氧化生成 SiO ,材料质量下降。氧化后材料呈梯度分布,最外

层为 SiO_2 ,其次是 ZrO_2 ,内部主要成分为 SiC 和 ZrO_2 。

(2)在氧化过程中, ZrO_2 发生四方相向单斜相的马氏体相变,造成的材料体积发生变化,导致 SiC 和 ZrO_2 之间产生孔隙,使 O_2 更容易进入材料内部。

(3)在 SiC 陶瓷中引入 ZrO_2 ,由于 ZrO_2 发生相变导致难以形成 SiO_2 玻璃相保护膜,及 SZ-2 含 SiC 量相对较少,故生成 SiO_2 层也较少,无法有效阻止氧气的进入,因此,高熔点、高黏度、低氧扩散玻璃相的形成是下一步研究的关键问题。

参考文献

- [1] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engine sand nuclear reactors: an overview [J]. Compos Sci Technol, 2004, 64(2): 155-170.
- [2] JEMET J F, LAMICQ P J. Composite thermo-structures: an overview of the french experiences [J]. Bordeaux: Woodhead, 1993. 215-229.
- [3] 吉洪亮,张长瑞,周新贵,等. 先驱体浸渍裂解制备多孔 C/SiC 复合材料及渗透性研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2008, 13(1): 45-49.
- [4] 杨国威,胡海峰,张长瑞,等. 先驱体转化法制备 2D C/C-ZrB₂ 复合材料及其性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(8): 50-53.
- [5] 李斌,张长瑞,曹峰,等. 高超音速导弹天线罩设计与制备中的关键问题分析[J]. 科技导报, 2006, 24(8): 28-30.
- [6] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Oxidation-based materials selection for 2000℃+ hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 5887-5904.
- [7] KODAMA H, SAKAMOTO H, MIIYOSHI T. High-tech ceramics view points and perspectives[J]. Am Ceram Soc, 1989, 72: 551-556.
- [8] 王其坤,胡海峰,简科,等. 先驱体转化法 2D C_f/SiC-Cu 复合材料制备及其性能研究[J]. 新型碳材料, 2006, 21(2): 151-155.
- [9] DAS B P, PANNEERSELVAM M, RAO K J. A novel microwave route for the preparation of ZrC-SiC composites [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2003, 173(1): 196-202.
- [10] 闫洪,窦明民,李和平. 二氧化锆陶瓷的相变增韧机理和应用[J]. 陶瓷学报, 2000, 21(1): 46-50.
- [11] VAUGHN W L, MAAHS H G. Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air[J]. Am Ceram Soc, 1990, 73(6): 1540-1543.
- [12] GULBRANSEN E A, ANDREW K F, BRASSART F A. The oxidation of silicon carbide at 1150℃ to 1400℃ and at 9×10^{-3} to 5×10^{-3} torr oxygen pressure[J]. J Electrochem Soc, 1966, 113(1-6): 1311-1314.

基金项目:国家自然科学基金重大专项资助(90916002)

收稿日期:2011-06-01;修订日期:2012-02-23

作者简介:王生学(1988—),男,硕士研究生,从事陶瓷基复合材料研究,联系地址:湖南省长沙市国防科技大学一院 CFC 重点实验室(410073),E-mail:wsx871121@126.com