

ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料的氧化行为分析

彭易发¹, 李争显^{1,2}, 汪欣², 刘林涛²

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 对 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料氧化行为进行热力学分析, 对氧化形成的氧化层进行物相分析和显微结构分析。结果表明: 在 1000~1400 °C 的反应温度范围内, ZrB₂ 氧化生成 ZrO₂、B₂O₃ 玻璃相, 氧化产物 ZrO₂ 与 SiO₂ 反应生成 ZrSiO₄, 当温度低于 1177 °C (1450 K) 时, 氧化层主要包括 ZrO₂、B₂O₃ 玻璃相、ZrSiO₄。当氧化温度超过 1177 °C (1450 K) 时, B₂O₃ 玻璃相蒸发, 此时 SiO₂ 玻璃相具有良好的流动性, 氧化层主要包括 ZrO₂、SiO₂ 玻璃相、ZrSiO₄。氧化过程中的反应产物 B₂O₃ 玻璃相、ZrSiO₄ 和流动性良好的 SiO₂ 玻璃相, 对氧气向基体的扩散均起到了良好的阻碍作用。

关键词: ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料; 热力学; 氧化

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1168-06

现代飞行器, 如宇宙飞船、人造卫星、火箭、导弹、超音速飞机等, 正在朝着高推力、高速度、远距离的方向发展, 进而对材料的抗高温性能提出了很高的要求, 例如火箭鼻锥, 超音速飞机机翼前沿, 需要在 2000~2400 °C 的中性或氧化环境下工作^[1]。这使得超高温材料的发展需求越来越迫切。过渡族金属硼化物材料 ZrB₂ 被认为是最有潜力的超高温陶瓷材料而成为研究热点^[2,3]。但是单相 ZrB₂ 材料存在熔点高, 难以烧结致密化, 防护温度范围低等缺点^[1]。玻璃陶瓷是一种含有大量残余玻璃相的多晶材料, 与纯玻璃相比, 玻璃陶瓷拥有更高的机械强度, 更高的熔点, 更好的抗疲劳性^[4]。另外, 高温下, 玻璃陶瓷中大量的流动性玻璃相可以及时填充进材料的裂纹、孔洞等缺陷中, 起到自愈合的作用。将玻璃陶瓷引入 ZrB₂ 中不仅可以降低烧结温度, 还可以扩大 ZrB₂ 的防护温度范围, 提高其高温抗氧化性。

SiO₂-Al₂O₃-ZnO-CaO-ZrO₂-TiO₂ 基玻璃陶瓷因具有良好的耐热腐蚀性, 被广泛地运用到难熔金属高温防护领域中^[5,6]。本研究将 SiO₂-Al₂O₃-ZnO-CaO-ZrO₂-TiO₂ 基玻璃陶瓷添加到 ZrB₂ 粉末中, 通过无压烧结的方法制得 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料, 并对该材料的氧化行为

进行了热力学分析, 讨论了不同温度下的氧化反应方式及反应产物, 并对氧化层的氧化防护机理进行了分析。

1 实验

将玻璃陶瓷粉末(粒径 3~5 μm)和 ZrB₂ 粉末(粒径 3~5 μm)按 1:9 的比例在玛瑙罐中球磨, 球磨时间为 20 h, 球磨频率为 350 Hz。玻璃陶瓷的成分如表 1。

将球磨好的粉末置于冷等静压机中压实, 压强为 150 MPa, 保压时间为 10 min, 在大气环境中进行烧结, 烧结温度为 1100 °C, 保温时间为 30 min, 升温速率为 10 °C/min, 将烧结得到的 ZrB₂-玻璃陶瓷块体切割成 10 mm×10 mm×5 mm 的试样片, 依次用 400#, 800#, 1200# 的 SiC 砂纸将其表面打磨抛光, 放置于无水乙醇中超声波清洗 30 min, 然后在烘箱中充分干燥, 置于马弗炉中进行不同温度和时间的恒温氧化实验, 最后迅速冷却至室温。采用日本理学株式会社(Rigaku)生产的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对氧化前后试样表面进行物相分析, 采用日本电子株式会社生产的 JSM-6460 钨灯丝扫描电子显微镜对氧化后试样表面形貌进行观察。实验温度范围为 1000~1400 °C。

表 1 玻璃陶瓷的成分

Table 1 Composition of the glass-ceramic

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	ZrO ₂	TiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Balance
Content, ω/%	58.26	5.98	9.00	3.66	5.29	2.75	4.66	3.40	7.00

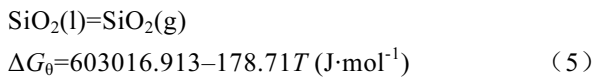
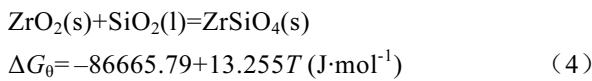
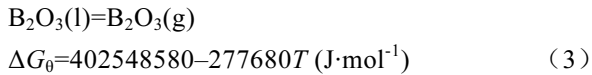
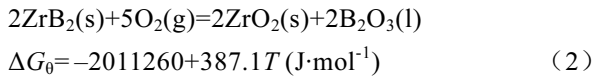
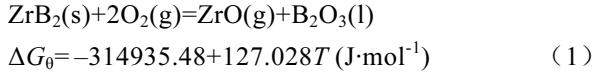
收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51501155)

作者简介: 彭易发, 男, 1991 年生, 硕士, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: 1548435129@qq.com

2 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料氧化过程的热力学分析

ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料在大气中 298~2000 K 的温度下主要存在以下化学反应方式,通过查询热力学数据表^[7],可以计算出标准反应吉布斯自由能 ΔG_0 与温度 T 的关系:



由图 1 可见,在 1000 °C (1273 K)~1400 °C (1673 K) 的温度范围内,反应 (1) 和反应 (2) 的标准反应吉布斯自由能 ΔG_0 都小于 0,反应都有可能发生,但是对于同样的反应物来说,相同环境下氧化动力学条件相似,此时标准反应吉布斯自由能 ΔG_0 越小,反应趋势越大,因此 ZrB₂ 在该温度段主要与氧气反应生成 ZrO₂ 和 B₂O₃ (式 2)。而对于反应 (3) 来说,当温度 $T=1177$ °C (1450 K) 时, $\Delta G_0=0$,当 $T>1177$ °C (1450 K) 时, $\Delta G_0<0$,反应开始发生,但是考虑到反应过程中 B₂O₃ 气体的分压问题, $\Delta G_T=402548580-277680T+RT\ln(P_{\text{B}_2\text{O}_3}/P_0)$, $P_{\text{B}_2\text{O}_3}/P_0<1$, B₂O₃ (l) 的蒸发反应在低于 1450 K 的温度下就开始发生。对于反应 (4),在 1000 °C (1273 K)~1400 °C (1673 K) 的温度段,都有 $\Delta G_0<0$,反应可以发生,所以反应产物 ZrSiO₄ 在该

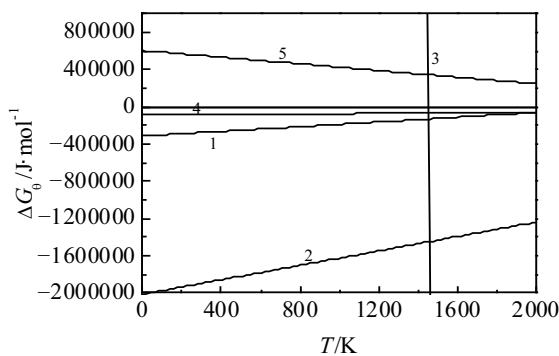


图 1 标准反应吉布斯自由能 ΔG_0 与温度 T 的关系图

Fig.1 Relationship between the standard Gibbs free energy ΔG_0 and the temperature T

温度段始终存在。对于反应 (5),在 1000 °C (1273 K)~1400 °C (1673 K) 的温度段, $\Delta G_0>0$,反应不发生,所以氧化过程中, SiO₂ 要么以与 ZrO₂ 发生反应生成 ZrSiO₄ 的形式被消耗掉,要么以玻璃态的形式流动地分布在陶瓷氧化层。所以在低温范围内,氧化后材料表面主要产物有 ZrO₂, B₂O₃(l), ZrSiO₄, 在高温范围内随着玻璃相 B₂O₃ 的蒸发,材料表面氧化产物主要有 ZrO₂ 和 ZrSiO₄,随着反应时间的延长, SiO₂ 玻璃相会被慢慢消耗,而 ZrSiO₄ 的产量会越来越多。

3 结果与讨论

3.1 氧化层产物物相分析

图 2 为不同状态 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料表面 XRD 图谱。由图 2a 可知,制备态的 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料主要由 ZrB₂ 相和少量的 SiO₂ 相组成。图 3 为 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1000 °C 氧化 1 h 试样表面区域的 XPS 分析中 B 1s 高分辨谱,从图谱中可以发现, B 1s 峰值很明显,位于结合能 193.2 eV 处,对应了 B₂O₃ 中 B 1s 的结合能,因此可以认为 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料在氧化过程中生成了 B₂O₃ 相,结合图 2b 可知, ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料分别在 1000, 1200, 1400 °C 氧化 5 h,陶瓷表面反应产物主要有 ZrSiO₄ 和 ZrO₂ 相,说明反应 (2),反应 (4) 在实验温度范围内均会发生,这与热力学推算结果一致。图 2c 反应了 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1400 °C 不同氧化时间的反应产物变化,当反应时间为 1 h 时,反应产物中只出现了 ZrO₂,未发现 ZrSiO₄,这可能是由于反应时间短, ZrSiO₄ 在形核并未长大,当反应时间为 5 h 时,反应产物中的 ZrSiO₄ 开始被检测到,随着反应时间的延长, ZrSiO₄ 的衍射峰强度在增加,说明在反应过程中 ZrSiO₄ 的量不断增加,这是由于 ZrSiO₄ 在形核长大过程中,不断有 ZrO₂ 和 SiO₂ 向 ZrSiO₄ 相转化导致的。ZrSiO₄ 的氧渗透率远远低于 ZrO₂,可以有效地提高材料的高温氧化防护性能^[8]。

3.2 氧化层产物显微结构分析

图 4 为 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1000 °C 氧化 1 h 试样表面形貌。当氧化时间为 1 h 时,氧化层表面由玻璃相和细小的短柱状晶体组成,玻璃相大量地分布在氧化层表面。结合图 5 的 EDS 能谱分析可知,玻璃相为 B₂O₃,细小的短柱状晶粒为 ZrO₂。

图 6 为 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1000 °C 氧化 5 h 表面形貌及 EDS 元素面扫描。结合图 2b 可知,当氧化温度为 1000 °C,氧化时间为 5 h 时,氧化层表面主要由大小均匀的颗粒状 ZrO₂、ZrSiO₄ 和少量的 B₂O₃ 玻璃组成,其中 B₂O₃ 玻璃分布在 ZrO₂ 和 ZrSiO₄ 晶粒

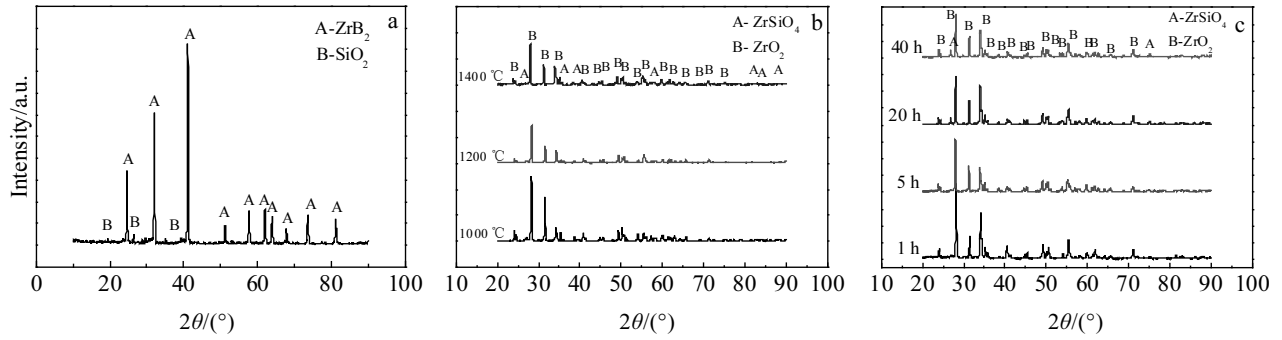


图 2 不同状态 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料表面 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the surface of the ZrB₂-glass ceramic composite in different state: (a) the original sample, (b) different temperatures for 5 h, and (c) 1400 °C for different time

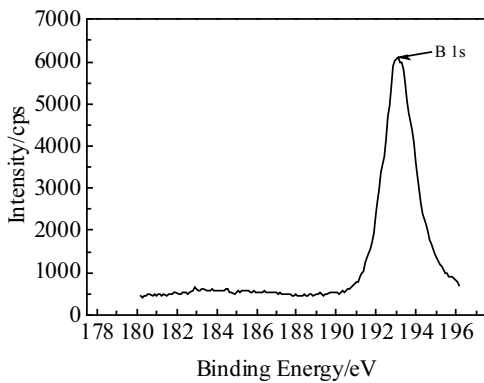


图 3 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1000 °C 氧化 1 h 试样表面的 B 1s 谱

Fig.3 B 1s spectrum of the ZrB₂-glass ceramic composite surface after 1000 °C/1 h oxidation

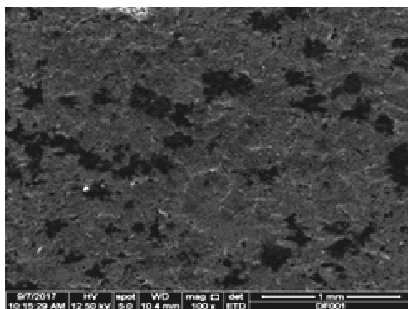


图 4 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1000 °C 氧化 1 h 试样表面形貌
Fig.4 Surface morphology of ZrB₂-glass ceramic composite after 1000 °C/1 h oxidation

的间隙中，相对于氧化时间为 1 h 的试样表面，B₂O₃ 玻璃相大大减少，这是由 B₂O₃ 玻璃相在 1000 °C 蒸

发所导致的。实验结果与热力学推算中反应 (2)，反应 (3) 和反应 (4) 的结果相一致，即在低温阶段，ZrB₂ 发生氧化反应，生成玻璃相的 B₂O₃ 和 ZrO₂ 晶粒，随着反应时间增加，B₂O₃ 玻璃相蒸发，说明在低于 1177 °C (1450 K) 的条件下，由于 P_{B₂O₃} 低于标准蒸气压，B₂O₃ 玻璃相确实发生反应 (3) 大量蒸发。部分氧化生成的 ZrO₂ 晶粒与材料中的 SiO₂ 发生反应生成 ZrSiO₄。

图 7 为 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1400 °C 氧化 5 h 表面形貌及 EDS 能谱。结合图 7 和图 2c 可知，当氧化温度为 1400 °C，氧化时间为 5 h 的时候，氧化层表面主要由 SiO₂ 玻璃相、ZrO₂ 以及少量的 ZrSiO₄ 组成。氧化层表面分布着大量平整光滑的 SiO₂ 玻璃相，其间零散分布着大小不均的岛状 ZrO₂ 晶粒，氧化层表面连续致密，无裂纹孔洞，这种现象的出现有 2 个原因，一方面是 ZrB₂ 在高温阶段氧化速度增加，ZrB₂ 被大量消耗，表面出现氧化后留下的不均匀的凹坑和孔洞，另一方面是 SiO₂ 在 1200 °C 以上温度有着良好的流动性^[9]，及时填充了 ZrB₂ 氧化留下的凹坑和孔洞，所以这一温度段表面主要由平整的 SiO₂ 玻璃和 ZrB₂ 氧化后生成的 ZrO₂ 颗粒以及少量的 ZrSiO₄ 组成。

图 8 为 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1400 °C 氧化不同时间表面形貌。由图 8 可知，ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料在 1400 °C 氧化不同时间，氧化层表面均连续致密，无裂纹或孔洞，结合图 2c 可知，氧化层表面主要由玻璃相 SiO₂、氧化物 ZrO₂ 和反应产物 ZrSiO₄ 组成，随着反应时间的延长，SiO₂ 玻璃相逐渐减少，ZrO₂ 和 ZrSiO₄ 晶粒不断增多，粒径不断增大，这是因为随着反应时间的不断增加，反应 (2)，(3)，(4) 不断进行，反应 (2) 生成的 ZrO₂ 不断形核长大，促使 ZrO₂ 数量不断增多，反应 (4) 不断消耗着 SiO₂，促使玻璃相 SiO₂ 不断向 ZrSiO₄ 相进行转化，导致氧化层表面 SiO₂ 玻璃相的减

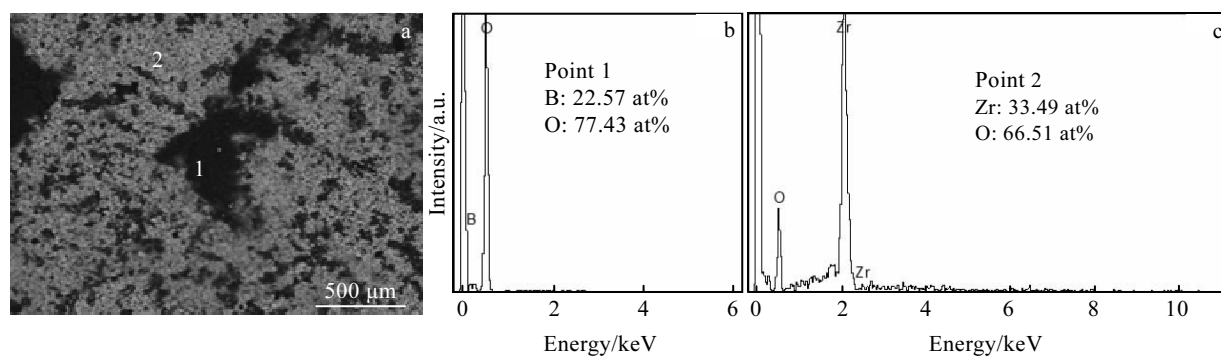


图 5 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1000 °C 氧化 1 h 试样表面背散射电子照片及 EDS 能谱

Fig.5 Backscattered electron image (a) and EDS spectra of point 1 (b), point 2 (c) for ZrB₂-glass ceramic composite after 1000 °C/1 h oxidation

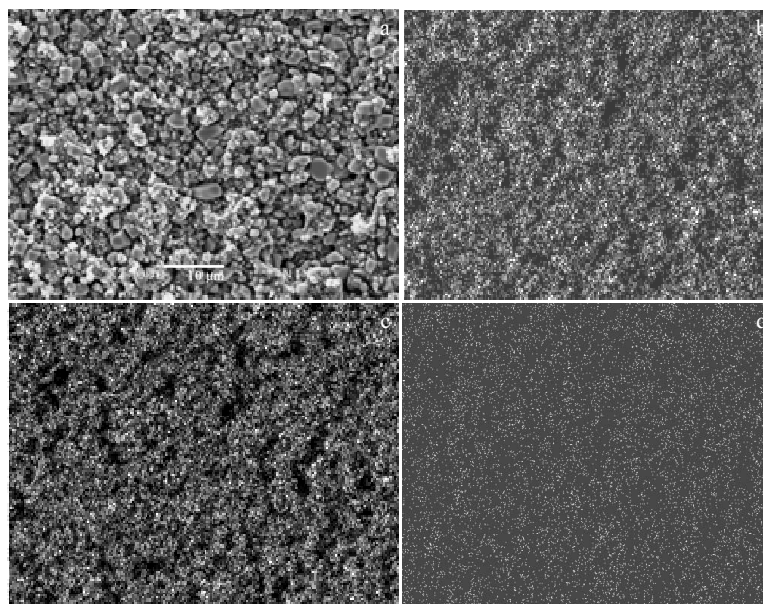


图 6 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1000 °C 氧化 5 h 表面形貌及 EDS 元素面扫描

Fig.6 Surface morphology (a) and EDS element maps of ZrB₂-glass ceramic composite after 1000 °C/5 h oxidation: (b) O, (c) Zr, and (d) B

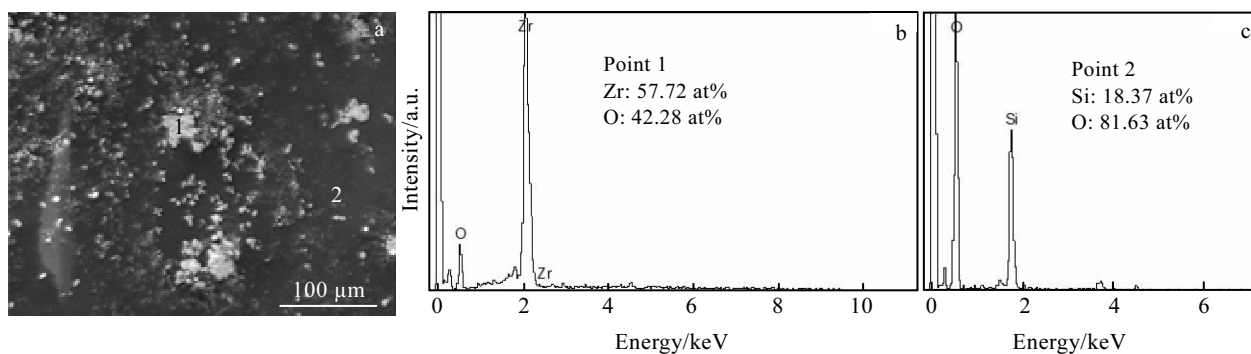


图 7 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1400 °C 氧化 5 h 表面形貌及 EDS 能谱

Fig.7 Surface morphology (a) and EDS spectra of point 1 (b), point 2 (c) for ZrB₂-glass ceramic composite after 1400 °C/5 h oxidation

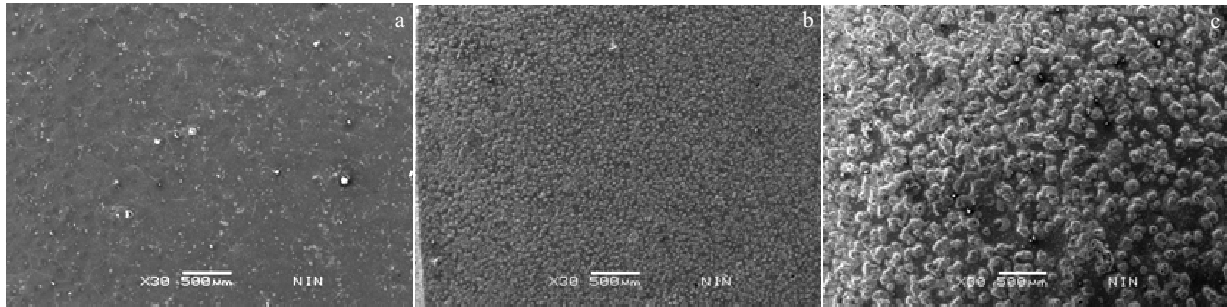


图 8 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料 1400 °C 氧化不同时间的表面形貌

Fig.8 Surface morphologies of ZrB₂-glass ceramic composite after oxidation at 1400 °C for different time: (a) 1 h, (b) 5 h, and (c) 20 h

少, ZrSiO₄ 晶粒增加。这与热力学计算结果相吻合。

4 氧化层防护机理

由上文分析结果做出 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料氧化层防护机理模型^[2], 如图 9 所示。在 1000~1177 °C (1450 K) 的低温氧化范围内, 氧化层主要包括氧化产物 ZrO₂, 氧化生成玻璃相 B₂O₃, 反应产物 ZrSiO₄, 此时, 流动的 B₂O₃ 玻璃相主要分布在氧化产物 ZrO₂ 相和反应产物 ZrSiO₄ 相周围及时填充氧化过程中形成的裂纹与孔洞, 阻碍了氧气通过裂纹孔洞进入基体与氧化层界面处发生氧化反应, 此温度阶段 SiO₂ 玻璃相流动性差, 无法及时填充氧化过程中形成的缺陷, 所以在低温氧化过程中, 主要是 ZrB₂ 氧化生成的 B₂O₃ 玻璃相对材料进行防护。在 1177 °C (1450 K)~1400 °C 的高温氧化范围内, ZrB₂ 氧化生成的 B₂O₃ 玻璃相蒸发, 此温度范围, SiO₂ 玻璃相具有良好的流动性, 氧化层主要包括氧化产物 ZrO₂、玻璃相 SiO₂ 和反应产物 ZrSiO₄。SiO₂ 玻璃相粘度大, 具有极低的氧渗透率, 大量的 SiO₂ 玻璃相覆盖在氧化层表面, 可以及时填充

ZrB₂ 氧化过程中形成的凹坑、孔洞、裂纹等缺陷, 起到良好的自愈合效果, 有效地阻止了氧向基体的扩散, 另外, 这一温度段反应产物 ZrSiO₄ 的数量增加, 对氧化层的防护起到了积极作用^[10]。

5 结论

1) ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料在 1000~1400 °C 的温度范围内均会发生氧化, ZrB₂ 和氧气反应生成 ZrO₂ 和玻璃态 B₂O₃, 与此同时, 氧化生成的 ZrO₂ 继续与 SiO₂ 发生反应, 形成 ZrSiO₄, 在标准情况下, 当温度超过 1177 °C (1450 K) 时, 玻璃态 B₂O₃ 会转变为气态挥发, 实际上, 由于反应产物 P_{B₂O₃} 远低于标准蒸气压, 当温度低于 1177 °C (1450 K) 时, 玻璃态 B₂O₃ 的气化挥发反应就已经发生。

2) 在 1000~1177 °C (1450 K) 的低温氧化区间, 氧化层主要由 ZrB₂ 氧化生成的 ZrO₂ 相, B₂O₃ 玻璃相以及少量 ZrSiO₄ 相组成, 其中 B₂O₃ 相均匀分布在 ZrO₂ 晶粒和 ZrSiO₄ 晶粒周围, 在 1177 °C (1450 K)~1400 °C 的高温氧化区间, 氧化层主要由 ZrB₂ 氧化生成的 ZrO₂ 相, 反应产物 ZrSiO₄ 和流动性良好的 SiO₂ 玻璃相组成, 随着氧化时间的增加, ZrO₂ 和 ZrSiO₄ 晶粒数量不断增加, 晶粒直径变大。

3) 在低温氧化区间, 氧化层主要通过流动性的 B₂O₃ 玻璃相及时填充氧化层中的裂纹孔洞等缺陷来阻碍氧向基体的扩散, 随着温度增加, B₂O₃ 玻璃相蒸发, SiO₂ 流动性增强, 低氧渗透率的 SiO₂ 玻璃相覆盖在氧化层表面及时填充氧化过程中形成的裂纹孔洞等缺陷起到防护作用。

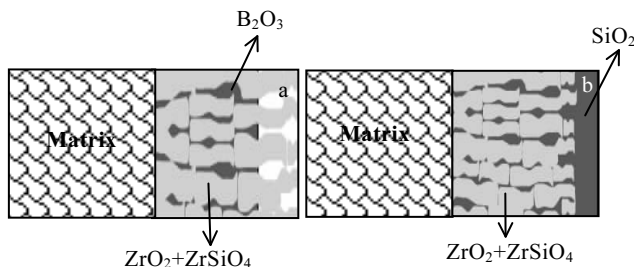


图 9 ZrB₂-玻璃陶瓷复合材料氧化层防护机理模型

Fig.9 Model of the protection mechanism of the oxidation scale of ZrB₂-glass ceramic composite: (a) 1000~1177 °C and (b) 1177~1400 °C

参考文献 References

[1] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. *Journal of Materials*

- Science*[J], 2004, 39(19): 5887
- [2] Parthasarathy T A, Rapp R A, Opeka M *et al. Acta Materialia* [J], 2007, 55(17): 5999
- [3] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2007, 90(5): 1347
- [4] Wang Xin, Chen Minghui, Zhu Shenglong *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2013, 96(5): 1456
- [5] Tang Zhaolin, Wang Fuhui, Wu Weitao. *Materials Science & Engineering A*[J], 2000, 276(1-2): 70
- [6] Shen Mingli, Zhu Shenglong, Chen Minghui *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2011, 94(8): 2436
- [7] Ye Dalun(叶大伦). *Thermodynamic Data Manual for Practical Inorganic Matter*(实用无机物热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981
- [8] 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
- [9] Fu Qiangang, Li Hejun, Wang Yongjie *et al. Corrosion Science* [J], 2009, 51(10): 2450
- [10] Sun Can, Li Hejun, Fu Qiangang *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2013, 22(4): 525

Oxidation Behavior of the ZrB₂-Glass Ceramics Composite

Peng Yifa¹, Li Zhengxian^{1,2}, Wang Xin², Liu Lintao²

(1. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The oxidation behavior of the ZrB₂-glass ceramic composite was analyzed by thermodynamics. The analysis results show that the ZrB₂ is oxidated to form ZrO₂ and B₂O₃ glass phase, in which ZrSiO₄ is formed by the reaction of ZrO₂ with SiO₂ within the temperature ranging from 1000 °C to 1400 °C. Below 1177 °C (1450 K), the oxidation scale mainly contains ZrO₂, ZrSiO₄ and B₂O₃ glass phase. Above 1177 °C (1450 K), the B₂O₃ glass will have an evaporation, and such high temperature also leads to a good fluidity of SiO₂ glass phase. At the same time, the oxidation scale mainly contains ZrO₂, ZrSiO₄ and SiO₂ glass. The oxidation product B₂O₃ glass, the compact ZrSiO₄ and the fluid SiO₂ are all effective hindrances to the oxygen diffusion to the matrix.

Key words: ZrB₂-glass ceramic composite; thermodynamics; oxidation

Corresponding author: Li Zhengxian, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231077, E-mail: lizx@c-nin.com