

石墨电极表面氩弧熔覆原位合成 ZrB_2 -SiC/Si 抗氧化涂层

王振廷^{1,2}, 朱士奎¹, 冯帆¹

(1. 徐州工程学院 江苏省大型工程装备检测与控制重点建设实验室, 徐州 221008;
2. 黑龙江科技大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150022)

摘要: 为了增强石墨在高温条件下的抗氧化性, 采用氩弧熔覆技术, 以硅粉、锆粉和 B_4C 粉为原料在石墨电极表面制备原位合成 ZrB_2 -SiC/Si 抗氧化涂层。利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)对涂层进行组织分析和物相分析, 并对涂层的抗氧化性能进行了测试和研究。结果表明, 涂层由 ZrB_2 、SiC 和 Si 组成, 高温下氧化生成 ZrO_2 和 SiO_2 , 阻止涂层材料进一步的氧化。抗氧化涂层与石墨基体结合良好, 无气孔裂纹等缺陷, 涂层中竹节状的 ZrB_2 枝晶与颗粒状的 SiC 分布均匀, 在 1 500 ℃ 条件下灼烧 10 h, 氧化失重仅为 0.72%。

关键词: 氩弧熔覆; 原位合成; 抗氧化涂层

中图分类号: TG 174, TG 444^{+.7} 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2015)08-0055-04

0 序 言

石墨因其具有良好的耐高温性、导电导热性、润滑性以及优异的抗热震性而被广泛的应用在冶金、化工、机械、医疗器械、汽车、核能、航空航天等行业。但是石墨在高温下易氧化, 超过 500 ℃ 即会发生明显的氧化反应, 且随着温度的升高, 氧化反应急剧增加。如今国内每年要消耗大量石墨电极, 为了减少石墨电极的消耗, 如何提高石墨在高温下的抗氧化能力成为了当前研究的热点。近年来许多国内外专家都对石墨电极抗氧化做了一定的研究, 并取得了一定的成果。提高石墨电极抗氧化能力的方法主要有基体抗氧化法和涂层法。基体抗氧化法指在石墨基体中加入氧化抑制剂, 提高基体的抗氧化能力, 涂层法指在石墨电极表面制备一层抗氧化涂层, 防止氧气进入从而保护基体不被氧化。涂层法被公认为是改善碳材料抗氧化性能最简单有效的方法。近年来抗氧化涂层得到国内外学者的广泛研究^[1]。Ren 等人^[2]利用 B_2O_3 、 ZrO 、Si、C 粉在 C/C 复合材料表面制备 ZrB_2 -SiC/SiC 双层抗氧化涂层。该涂层在 1 500 ℃ 条件下可有效保护复合材料长达 550 h。Zhou 等人^[3]等在碳材料表面制备出 ZrB_2 -SiC 双层

抗氧化涂层, 该涂层在 1 500 ℃ 条件下仍具有优异的抗氧化性能。制备涂层的方法有化学气相沉积法, 等离子喷涂法, 涂刷法和溶胶-凝胶法等。氩弧熔覆技术多用于改善基体耐磨性能^[4-6], 利用氩弧熔覆技术在石墨电极表面制备抗氧化涂层在国内外少有报告。试验采用氩弧熔覆技术, 用硅粉、锆粉和 B_4C 粉为原料在石墨电极表面制备原位合成抗氧化涂层, 并对其抗氧化性能进行了研究和分析。

1 试验方法

采用石墨作为基体材料, 使用 NH77 精密数控线切割机床将试样切成尺寸为 50 cm × 10 cm × 10 cm 的短棒, 并将每个面打磨平整。采用硅粉、锆粉和 B_4C 作为涂层材料。硅粉粒度为 20 μm , 纯度为 99.9%。锆粉粒度为 10 μm , 纯度为 99.9%。 B_4C 粉粒度为 30 ~ 50 μm , 纯度为 99.5%。

首先在石墨电极上涂覆一层硅粉, 涂覆厚度为 1 mm, 使用 MW3000 型数字焊接机进行氩弧熔覆, 熔覆电流为 120 A, 熔覆电压为 12 V, 熔覆速度为 5 mm/s, 氩气流量为 8 L/min。熔覆完成后将试样表面打磨平, 为后续熔覆做准备。将 B_4C 和锆粉按质量比为 2:1 均匀混合, 将混合后的粉末涂覆在试样表面, 涂覆厚度为 1 mm, 涂覆后自然晾干 24 h。熔覆参数为熔覆电流 130 A, 熔覆电压 12 V, 熔覆速度 8 mm/s, 氩气流量 8 L/min。

收稿日期: 2014-08-29

基金项目: 江苏省大型工程装备检测与控制重点建设实验室开放课题资助项目 (JSKLED201201); 黑龙江省教育厅科学技术研究资助项目 (12541705)

使用扫描电子显微镜对熔覆层进行组织观察，并使用自带的能谱仪对涂层进行成分分析。使用 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析。使用线切割机床将涂层切下，放在 KSL1600X 型高温热处理炉对涂层进行高温氧化试验，测定涂层的抗氧化性能。每隔 2 h 将试样从炉中取出，冷却至室温后使用 AB265-S 电子天平（精度 0.000 01 g）上精确称量涂层氧化前后的质量并计算出试样的失重率。将试样加热到 1 500 °C 取出，放入到室温水中冷却，循环 5 次，测试涂层的抗热震性。

2 试验结果及分析

2.1 涂层组织结构分析

图 1 为涂层横截面扫描电镜形貌，图 2 为图 1 中 X 区域的放大。由图 1 可知，涂层致密均匀且与基体结合良好，结合处没有裂纹、孔洞等缺陷。第一次熔覆时，预先涂覆的硅与碳生成大量的 SiC，故涂层底部存在大量的黑色颗粒。第二次熔覆时，涂层中生成白色枝晶，两个熔覆层之间没有明显的分界线。距表面较近的熔覆层中枝晶生长的方向沿熔池纵向方向，且枝晶较大。由于石墨具有良好的导热

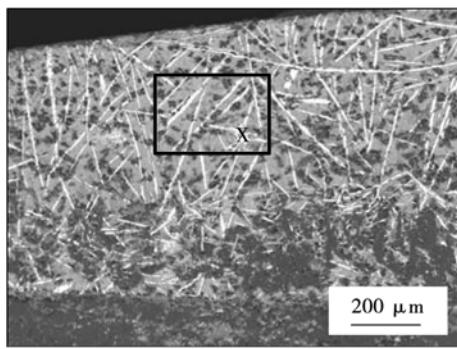


图 1 熔覆层的横截面

Fig. 1 Cross section of coating

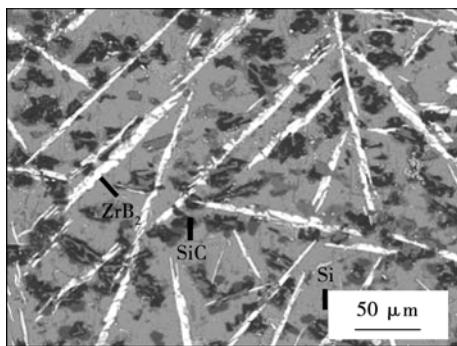


图 2 熔覆层组织

Fig. 2 Structure of coating

性，靠近基体的熔覆层底部冷却速度较快，枝晶来不及长大，与熔覆层上部相比，枝晶较细且短。

由图 2 可知，涂层中弥散分布大量的白色竹节状的枝晶和黑色颗粒，且分布比较均匀。白色竹节状枝晶长几十到数百微米不等，宽 10 μm，黑色颗粒大小约 20 μm 左右。黑色颗粒大部分依附在白色枝晶上，少数颗粒分布在距枝晶较近的位置。

2.2 涂层能谱分析

图 3 为涂层不同部位的能谱分析结果。图 4 为涂层的 XRD 图谱。通过能谱分析可得，白色竹节状枝晶富含 Zr 和 B 元素，黑色颗粒富含 Si 和 C 元素，灰色基底富含 Si 元素。结合图 3 的 XRD 图谱可得，白色竹节状枝晶为 ZrB₂，黑色颗粒为 SiC，灰色基底为硅。熔覆过程中 Zr 与 B₄C 结合生成棒状 ZrB₂，而 C 元素与 Si 元素结合生成 SiC，由于熔覆过程时间短，冷却速度快，熔覆层凝固迅速，C 元素的扩散时间短，故 SiC 大部分依附在 ZrB₂ 两侧生成。

2.3 涂层氧化结果

图 5 为试样的氧化失重曲线。通过图 5 可以看出熔覆抗氧化涂层在 1 500 °C 条件下氧化 10 h 后，氧化失重仅为 0.72%，远远低于未熔覆试样。失重率曲线先有少许上升，然后下降。氧化失重率曲线比较平稳，没有出现较大的波动，说明涂层抗氧化性能比较稳定，不会因时间的变长而突然下降。

2.4 涂层抗氧化机理

涂层的氧化反应主要有 ZrB₂ 的氧化，SiC 的氧化和硅的氧化。查阅《无机物热力学数据手册》^[7] 可知，在有氧条件下，抗氧化涂层中可能存在的氧化反应有以下几种。

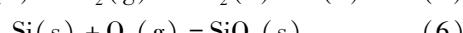
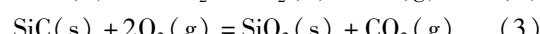
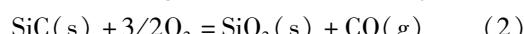


图 6 为以上各式的化学反应标准自由能温度曲线。在 1 500 °C 的试验温度下，以上各式中的吉布斯自由能小于零，所以反应都能进行。但式(1)、式(2)、式(6)的吉布斯自由能更小，故在相同的氧化条件下式(1)、式(2)、式(6)优先反应。

在高温氧化试验中，ZrB₂ 首先被氧化生成 ZrO₂ 和 B₂O₃，形成氧化膜防止 ZrB₂ 继续氧化，此阶段试样增重。随着氧化的进行，SiC 氧化生成非晶态的 SiO₂^[8]，B₂O₃ 在高温下大量蒸发。气体挥发后形成的空隙被玻璃态的 SiO₂ 填充^[9]，防止缺陷的生成，这使抗氧化涂层本身在高温氧化条件下具有一定的

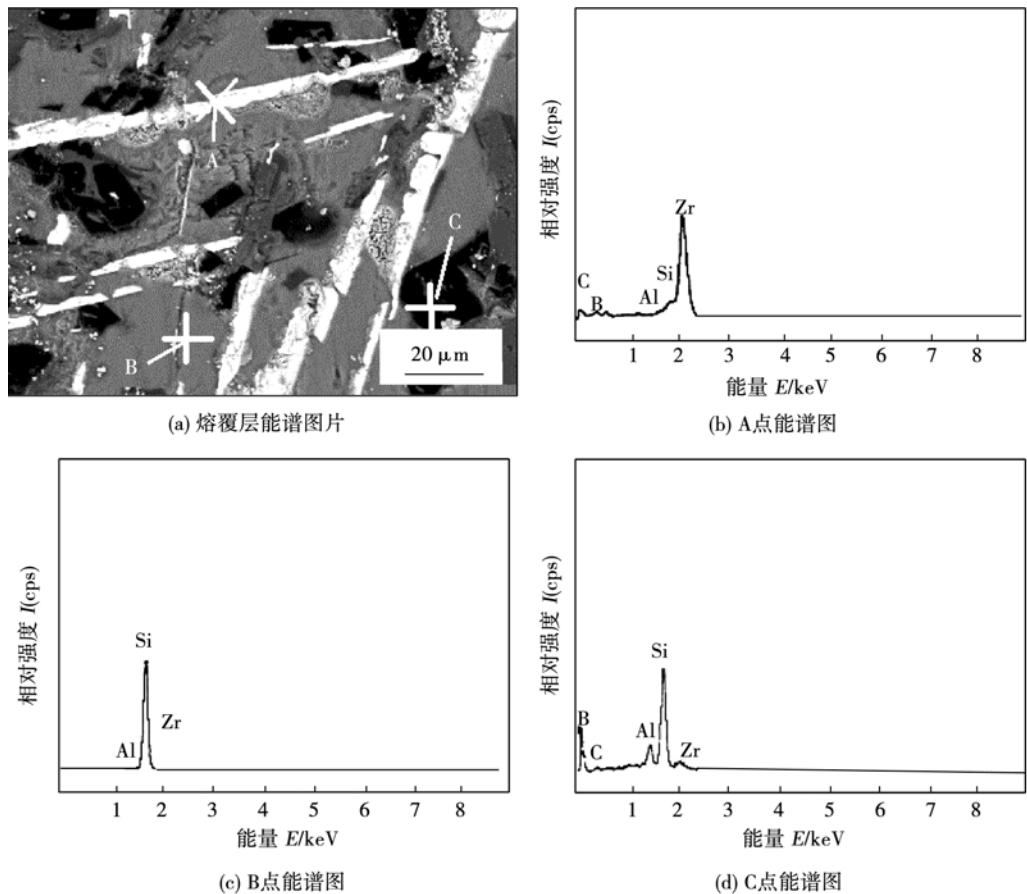


图3 涂层的能谱分析结果
Fig. 3 Energy spectrum of coating

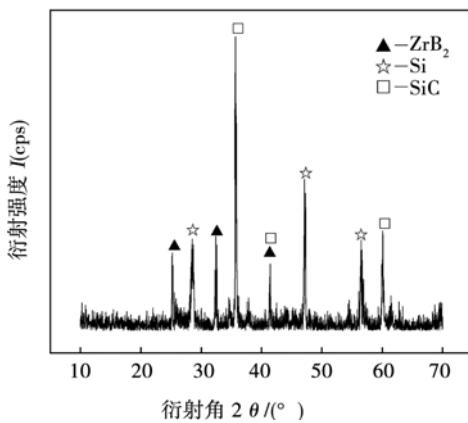


图4 涂层的XRD衍射图谱
Fig. 4 XRD of coating

自修复能力。SiO₂的粘度大,熔点高,氧气的扩散系数低,抗氧化能力强,能有效的阻止氧气向内部扩散,保护基体材料不被氧化,从而提高涂层的抗氧化能力。此外氧化产物ZrO₂能与非晶态SiO₂发生反应生成ZrSiO₄^[10],抑制B₂O₃的挥发。ZrSiO₄是一种高温抗氧化晶相,可在1700℃下保持稳定,ZrSiO₄的存在使涂层的抗氧化性相比较于单相的ZrB₂涂

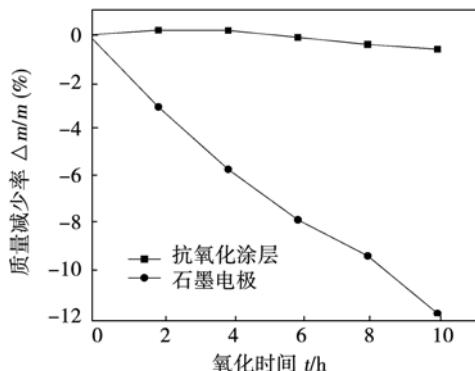


图5 涂层的氧化失重曲线
Fig. 5 Oxidation weight loss curve of coating

层得到进一步的提升。

抗氧化涂层与基体的结合状况以及涂层中裂纹的数量均会对抗氧化涂层的保护作用产生影响。不良的结合方式以及裂纹等缺陷的存在会大大降低抗氧化涂层对基体的保护作用。由于硅的线膨胀系数和石墨相近,预先在石墨电极表面熔覆一层硅可改善抗氧化涂层与石墨基体的结合状况,避免熔覆时产生裂纹等缺陷。硅作为过渡层可有效的解决基体与涂层线膨胀系数不匹配的情况,在急冷急热的条

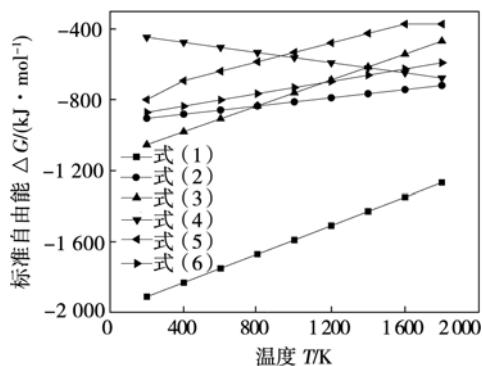


图6 化学反应标准自由能温度曲线

Fig. 6 Free energy of oxidation reaction versus temperature

件下,减少裂纹的生成。试样在经过5次1500℃空冷至25℃条件下的热震循环试验后,涂层仍未出现明显裂纹。

3 结 论

(1) 通过氩弧熔覆技术,以硅粉、锆粉和 B_4C 粉为原料可在石墨电极表面制备 ZrB_2 - SiC/Si 抗氧化涂层。涂层组织均匀致密,与基体结合良好,无裂纹等宏观缺陷。

(2) ZrB_2 - SiC/Si 抗氧化涂层具有优异的抗氧化能力,经过1500℃条件下氧化10 h,氧化失重仅为0.72%。

(3) ZrB_2 - SiC/Si 抗氧化涂层具有良好的抗热震性能,经过5次热震循环试验后无明显裂纹。

参考文献:

- [1] Wang Z, Wu Z J, Shi G D. The oxidation behaviors of a ZrB_2 - SiC - ZrC ceramic original research article [J]. Solid State Sciences, 2011, 13(3): 534-538.
- [2] Ren X R, Li H J, Chu Y H, et al. Preparation of oxidation protective ZrB_2 - SiC coating by in-situ reaction method on SiC -coated carbon/carbon composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 247(25): 61-67.
- [3] Zhou H J, Gao L, Wang Z, et al. ZrB_2 - SiC oxidation protective coating on C/C composites prepared by vapor silicon infiltration-process [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(4): 915-919.
- [4] 王振廷, 丁元柱, 梁刚. 钛合金表面氩弧熔覆原位合成 TiB_2 - TiN 涂层组织及耐磨性能 [J]. 焊接学报, 2011, 32(12): 105-108.
- Wang Zhenting, Ding Yuanzhu, Liang Gang. Microstructure and wear resistance of in-situ synthesis TiB_2 - TiN particulates of composite coating reinforced titanium alloy surface by argon arc cladding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(12): 105-108.
- [5] 王振廷, 高红明, 梁刚, 等. $Ti6Al4V$ 合金表面氩弧熔覆原位合成 TiC - TiB_2 增强钛基复合涂层组织与耐磨性 [J]. 焊接学报, 2014, 35(11): 51-54.
- Wang Zhenting, Gao Hongming, Liang Gang, et al. Microstructure and wear resistance of Ti-based composite coating reinforced by in-situ synthesized TiC and TiB_2 particulates on surface of $Ti6Al4V$ alloy with arc cladding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(11): 51-54.
- [6] 陈丽丽, 王振廷, 杨德云. 原位自生 ZrC - ZrB_2 /铁基氩弧熔覆层 [J]. 焊接学报, 2014, 35(12): 89-92.
- Chen lili, Wang Zhenting, Yang Deyun. In-situ synthesis of Fe-based ZrC - ZrB_2 composite coating produced by GTAW [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(12): 89-92.
- [7] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [8] 吴定星, 董绍明, 丁玉生, 等. Cf/SiC 复合材料 $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)4$ 涂层的制备及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2009, 24(4): 836-840.
- Wu Dingxing, Dong Shaoming, Ding Yusheng, et al. Preparation and property of $SiC/(ZrB_2-SiC/SiC)4$ anti-oxidation coatings for Cf/SiC composites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(4): 836-840.
- [9] 田庭燕, 张玉军, 孙峰, 等. ZrB_2 - SiC 复合材料抗氧化性能研究 [J]. 陶瓷, 2006(5): 19-21.
- Tian Tingyan, Zhang Yujun, Sun Feng, et al. Study on oxidation resistance of ZrB_2 - SiC composite [J]. Ceramic, 2006(5): 19-21.
- [10] 穆晓岑. ZrB_2 - SiC/C 复合陶瓷的制备及其性能研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2012.

作者简介: 王振廷,男,1965年出生,博士,教授,硕士研究生导师。主要从事耐磨材料方面的科研和教学工作。发表论文30余篇。Email: wangzt2002@163.com