

TaC 涂层的氧化特征与氧化机制

李国栋, 熊 翔, 黄伯云, 曾玉林

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 用在空气中氧化、氧炔焰超高温烧蚀等方法对 TaC 涂层在不同温度的氧化特征与氧化机制进行研究。研究表明: TaC 在 508 °C 以上开始氧化, 在 508~690 °C 时氧化产物为六角 Ta_2O_3 固溶体, 690~900 °C 时氧化产物转化为斜方 Ta_2O_5 晶体, 900~1 500 °C 时氧化产物为斜方 Ta_2O_5 , 其形态为龟裂或多孔烧结态, 未能形成对 TaC 的隔离保护膜; 1 500 °C 氧化时出现部分 Ta_2O_5 液相与 Ta_2O_5 斜方相共存的现象; 在氧炔焰超高温 2 300 °C 烧蚀时形成大量的 Ta_2O_5 熔体液膜, 熔体与 TaC 的润湿性很好。TaC 涂层由低温无熔体情况下界面反应控制机制变为氧通过熔体溶解与扩散的控制机制。

关键词: TaC 涂层; 氧化特征; 氧化机理; 活化氧化

中图分类号: TQ 050.4

文献标识码: A

Oxidized characteristic and oxidized mechanism of TaC coating

LI Guo-dong, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun, ZENG Yu-lin

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The oxidized characteristic and oxidized mechanism of TaC coating at different temperatures were studied through oxidation in air, ultra-high temperature ablation by oxyacetylene torch and so on. The results show that TaC starts to be oxidized at above 508 °C, TaC oxidation product is hexagonal Ta_2O_3 solid solution at 508~690 °C. The solid solution transforms into the orthorhombic Ta_2O_5 crystal at 690~900 °C. The oxidation product is orthorhombic Ta_2O_5 at 900~1 500 °C whose shape is chapped or porous sintered condition, and the isolation protective film to the TaC coating is not formed. The partial Ta_2O_5 liquid phase and the Ta_2O_5 orthorhombic coexist after oxidation on the surface of TaC coating at 1 500 °C. The massive Ta_2O_5 melt fluid film occurs by ultrahigh temperature ablation of oxyacetylene torch at 2 300 °C. With good wettability between Ta_2O_5 melt body and TaC coating, the oxidized mechanism of the TaC coating becomes into oxygen dissolution-diffusion control mechanism through the melt from the interface reaction control mechanism between oxygen and TaC coating without Ta_2O_5 melt at low temperature.

Key words: TaC coating; oxidized characteristic; oxidized mechanism; active oxidation

碳化钽(TaC)熔点很高, 具有高温强度高、抗冲刷性能好、耐腐蚀和化学稳定性强等特点, 并与 C/C 材料具有良好的化学相容性及机械相容性, 因而, TaC 涂层是 C/C 复合材料的理想涂层之一^[1-4]。一些发达国家已将其用于固体火箭发动机(SRM)喷管的喉衬、

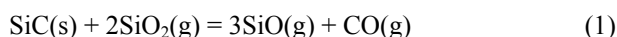
宇宙飞船的头锥以及航天飞机的襟翼等关键部位抗氧化、抗烧蚀防护。黄海明等^[5-6]对含 TaC 的 C/C 复合材料进行了研究, 结果表明含 TaC 的 C/C 复合材料的抗烧蚀性能优于 C/C 复合材料。李国栋等^[7-9]对 TaC 涂层的制备进行了研究。与其他碳化物一样, 在氧化

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB600908); 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3073); 湖北省教育厅基金资助项目(D200525004)

收稿日期: 2006-06-29; **修订日期:** 2006-10-11

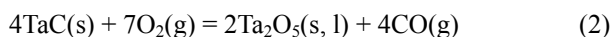
通讯作者: 李国栋, 博士, 教授; 电话: 0731-8836864, 13087317973; E-mail: lgd63@163.com

环境下,在一定温度下, TaC 也会发生氧化反应^[10],其氧化与烧蚀直接影响 TaC 涂层的应用^[11-13],所以,对 TaC 涂层氧化形态与氧化机理的研究具有重要意义。碳化物的氧化是碳化物与氧化性气体如 O₂、H₂O 和 CO₂ 等反应失去碳生成氧化物的过程,也是结构重新排列过程,伴随着一系列的物理化学变化。生成物的结构、形态及环境状况对内层碳化物的氧化速度与氧化动力学机理具有决定性的影响。如 SiC 在 1 200~1 700 °C 的氧化环境能生成透氧系数很低的 SiO₂ 玻璃保护膜, SiC 的氧化机制被氧在 SiO₂ 膜扩散机制控制,因而 SiC 氧化速度低于未形成 SiO₂ 玻璃保护膜低温区(800~1 100 °C)的氧化速度;在 1 775 °C 以上时, SiO₂ 与 SiC 发生下列反应^[13-16],称为活化氧化:



所以, SiO₂ 与 SiC 在超高温区(>1 800 °C)的化学相容性差,当产生的气体总压力大于大气压力(或环境压力)时,就会使 SiO₂ 膜破裂,从而限制了 SiC 的使用温度范围。

TaC 涂层在高温富氧条件下(如 O₂ 的分压较大)氧化一般生成 Ta₂O₅:



但在弱氧化条件下(如 O₂ 的分压较小),其生成产物则较复杂,产物众多,可能的产物为 Ta₂O、TaO、TaO₂、Ta_{0.97}O₂、Ta_{0.83}O₂、Ta_{0.8}O₂ 和 Ta₂O₃ 等。在 O₂ 分压很低时,则可能生成气态 TaO 和 TaO₂^[7]。所以,氧化产物的结构与形态特别是氧化产物致密程度及其与 TaC 的连接状态对 TaC 的氧化速度与氧化机理起着至关重要的作用。

本文作者着重研究 TaC 在富氧环境下的氧化产物、形态及其氧化机理。

1 实验

1.1 TaC 起始氧化温度测试

采用粒度为 1.5~5.0 μm 的 TaC 粉末在流动速度为 40 mL/min 流动的氧气中进行差热分析,试验仪器为差热天平系统(WCT-ZA, 北京光学仪器厂)。

1.2 TaC 涂层(或粉末)氧化实验

称量试样,将试样放入达到指定温度、有流动空气管式炉中氧化指定时间,取出,冷却后立即称量。

1.3 氧炔焰氧化烧蚀试验

设备由氧炔焰气割设备改装而成,采用大号割炬, O₂ 和 C₂H₂ 的体积比为 4:1。测试前先用石墨块测定火焰温度,其方法如下:点燃割炬,保持 O₂ 和 C₂H₂ 的体积基本不变,逐渐增大气体流量,对准包有保温材料小石墨块加热,稳定后用红外高温计测定被加热部位的温度。校对几次温度,使温度无波动后,固定氧炔焰流量、高度与被测点位置,移开测温石墨块,将放有测试样品的同样大小的石墨块移到被测点位置,记录烧蚀时间与温度。当达到烧蚀时间时,迅速移开测试样品,自然冷却后,进行测试分析。

1.4 形貌观测和物相确定

用体式镜、光学显微镜、扫描电镜(JSM-6360L)观察涂层表面与断面的结构形貌;用日本理学 D/max2550VB⁺18kW X 射线衍射仪测定。

2 结果与分析

2.1 TaC 中低温氧化分析

将粒度为 1.5~5.0 μm 的 TaC 粉末在流动速度为 40 mL/min 的氧气中进行 DTA-TG 分析,结果如图 1 所示。由图 1 可看出:氧化起始温度为 508 °C, 508~950 °C 为 TaC 氧化放热反应区间,其中在 690 °C 和 849 °C 有 2 个放热峰,690 °C 时的放热峰高,且在 508~690 °C 之间 DTA 曲线陡,斜率大,说明 TaC 粉体在 508~690 °C 之间氧化反应更为剧烈。相对应的热重曲线分为 2 个阶段:508~690 °C 区间 TG 曲线斜率大,增质率为 9.02%,为快速氧化增质区;690~900 °C 区间的斜率小,为慢速氧化增质区,增质率为 5.16%。

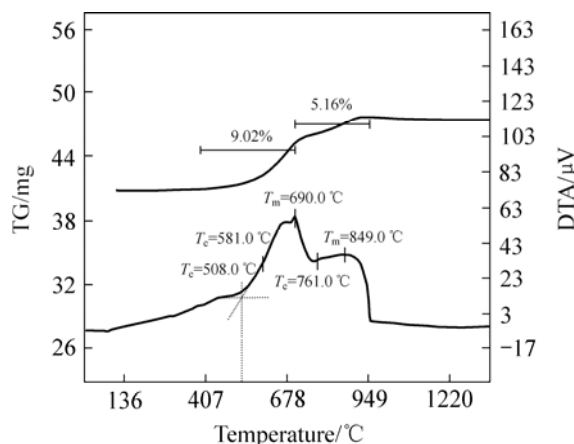


图 1 TaC 粉体在空气中的氧化 DTA-TG 曲线

Fig.1 DTA-TG curves of TaC powder oxidized in flowing air

在所测温度范围内, TaC 无相变。因此, 2 个放热峰和 2 种增质速率反映了 TaC 不同的氧化反应机制。

将 TaC 粉末各 5 g 分别在 690 °C 和 900 °C 的流动空气环境下氧化 90 min, 氧化后迅速称量, 增质率分别为 9.04% 和 18.89%。用 X 衍射进行物相测试, 结果如图 2 和图 3 所示。

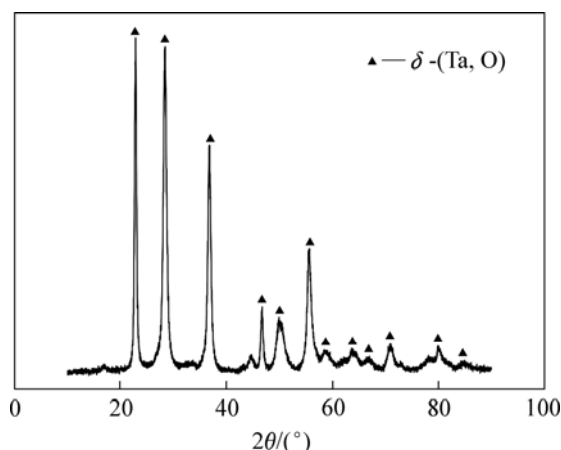


图 2 TaC 粉末在 690 °C 氧化后的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of TaC powder oxidized at 690 °C

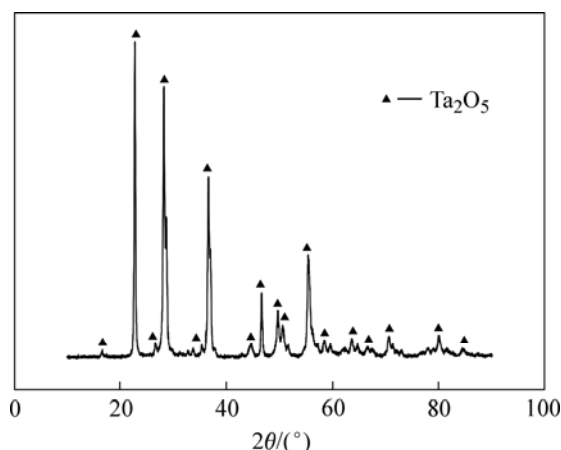


图 3 TaC 涂层在 900 °C 氧化产物的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of TaC coating oxidized at 900 °C

由图 2 可知, 该曲线与标准 PDF 图谱(19-1299)完全吻合, 且无 TaC 等其他物质衍射峰, 说明 TaC 在 690 °C 的氧化产物结构为 δ -(Ta, O) 六方固溶体。

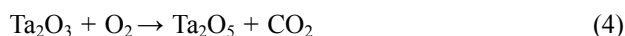
由图 3 可知, 该曲线与标准 PDF 图谱(25-0922)完全吻合, 且无 TaC 等其他物质衍射峰, 说明 TaC 在 900 °C 的氧化产物的结构为斜方 Ta_2O_5 晶体。

由于 2 个温度氧化的产物都无 TaC, 说明 TaC 完全氧化, 但它们的增质率相差很大, 所以, 只有氧化产物不同。

500~690 °C 时,



690~900 °C 时,



按照反应(2)和(3), TaC 完全氧化为 Ta_2O_5 和 Ta_2O_3 的氧化增质率分别为 18.80% 和 9.02%, 与 900 °C 和 690 °C 经 90 min 氧化实际增质率非常接近。这说明在 900 °C 后氧化的产物为 Ta_2O_5 , 690 °C 时氧化产物 δ -(Ta, O) 六角固溶体就是 Ta_2O_3 , 因而在 690~900 °C 的氧化过程则是 $\text{Ta}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$ 的过程。由于氧化生成 Ta_2O_5 的粉体非常细小、疏松, 极易吸潮, 实验误差可能是粉体吸潮增质引起的。而 TG 测试误差则很可能是六角 Ta_2O_3 氧化成斜方 Ta_2O_5 后体积变化很大, 造成 Ta_2O_5 从样品舟中部分散落引起的。

尽管 PDF 卡片没有 Ta_2O_3 的 X 衍射图谱, 但从钽的核外电子排布为 $5d^3 6s^2$, 常见化合价为 +3 和 +5, 以及同族元素钒的氧化存在 V_2O_3 和 V_2O_5 2 种氧化物 (V_2O_3 还是很好的催化剂), 可以判定钽的氧化物也存在 Ta_2O_3 , 只是 Ta_2O_3 不是很稳定的氧化物, 很容易转变为 Ta_2O_5 。因为 5d 轨道与 6s 轨道的能级非常接近, $6s^2$ 上的电子很容易被激发到 5d 轨道形成 $5d^5$ 半充满状态, 所以, Ta_2O_5 是稳定的氧化物, 而 Ta_2O_3 不是很稳定的氧化物, 只在较低的温度范围内存在。

从图 1 可看出, 在 508~690 °C, DTA 与 TG 曲线比较陡, 在这个温度区间氧化速度较快, 而在 690~900 °C 区间的 DTA 与 TG 曲线比较平稳, 由 Ta_2O_3 进一步氧化为 Ta_2O_5 的过程变缓。

2.2 TaC 涂层高温氧化特征

图 4 所示为 TaC 涂层在流动空气中氧化前后的 SEM 像, 其中, 图 4(a)和(b)所示为 CVD TaC 涂层氧化前的 SEM 像。可以看出, 涂层厚度较大 (314 μm), 表面颗粒粗大, 堆积疏松。从基体到表面, 涂层依次可分为细晶致密柱状晶区 (<150 μm , 图 4(b) 中 1 区)、致密针状晶体区 (150~250 μm , 图 4(b) 中 2 区) 和表层疏松针状晶体区 (>250 μm , 图 4(b) 中 3 区) 3 部分。各层的 TaC 结构较均匀, 无明显的过渡界面, 无表面裂纹和层间裂纹, 表层疏松而内部致密, 且与基体连接紧密。

图 4(c)和(d)所示为 CVD TaC 涂层在 1 000 °C 的流动空气中氧化 10 min 后的 SEM 像。由图可见, 涂层表面有不均匀氧化现象, 这是涂层不均匀多孔表面造成的。在一些较大、较深孔隙处或裂纹处的氧化速度较快, 氧化物较多, 在其他位置氧化只能从表面氧化,

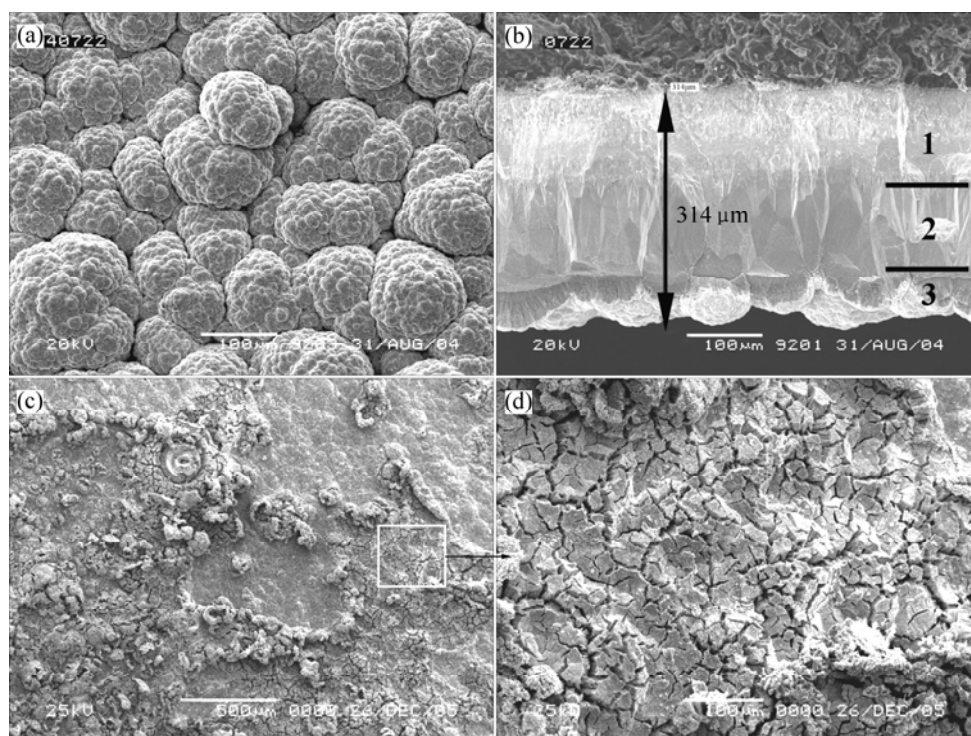


图 4 TaC 涂层氧化前后的 SEM 像

Fig.4 SEM images of TaC coating before and after oxidation: (a) Surface of TaC coating before oxidation; (b) Transect of TaC coating before oxidation; (c) Surface oxidized of TaC coating at 1 000 °C for 10 min in flowing air; (d) Part surface of Fig.4(c)

氧化速度较慢。涂层整体覆盖一薄层灰白的氧化物, 经 XRD 测定, 灰白的氧化物为斜方 Ta_2O_5 晶体, 与 900 °C 时 TaC 粉体氧化生成的 Ta_2O_5 晶体结构相同。图 4(d)所示为图 4(c)的局部放大像, 可看出 TaC 氧化后生成的 Ta_2O_5 有众多细小裂纹。这可能是: 1) 氧化生成的 Ta_2O_5 超细粉体在高温下烧结收缩形成的裂纹; 2) 由于 Ta_2O_5 晶体膨胀系数大, 在冷却过程中产生的龟裂。

图 5 所示为 TaC 涂层在 1 200 °C 氧化 10 min 后的 SEM 像。由于涂层较薄, 涂层已全部氧化, 而且大部分脱落, 基体露出并开始氧化, 样品有一定的质量损失。与 1 000 °C 氧化的情形很相似, 生成的氧化物有很多大小不同的裂纹, 未发现较完整的 Ta_2O_5 薄膜。

图 6 所示为 TaC 在 1 500 °C 氧化 10 min 后的 SEM 像。由图可见, 涂层的表面附有已脱落的氧化物, 这是由于在氧化实验时, 试样从室温突然被放入 1 500 °C 高温的炉内, 大热梯度使涂层颗粒表面局部崩裂, 氧化卷曲。涂层氧化形态仍是多裂纹, 而且多孔, 并可清晰地看到由纳米或亚微米颗粒长大为微米级颗粒的烧结界面(图 6(c)), 说明裂纹和孔洞是氧化生成的 Ta_2O_5 粉体在高温条件烧结收缩形成的。氧化后有大颗

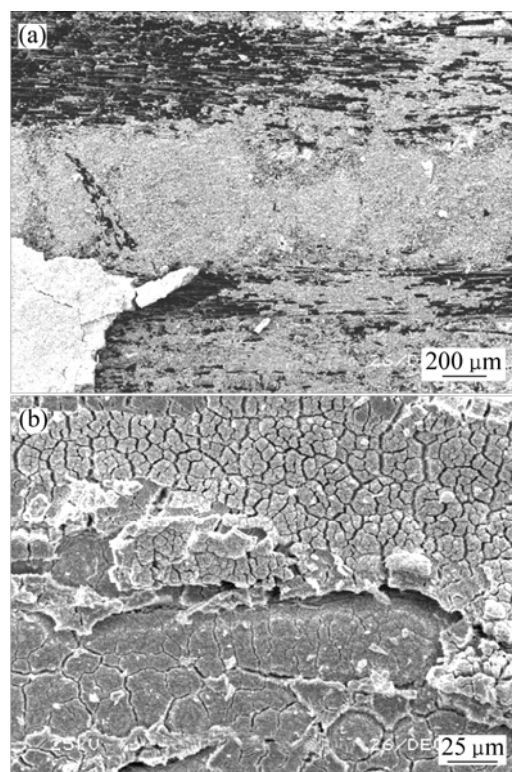


图 5 TaC 涂层在 1 200 °C 氧化 10 min 时的 SEM 像

Fig.5 SEM images of TaC coating oxidized at 1 200 °C for 10 min in flowing air

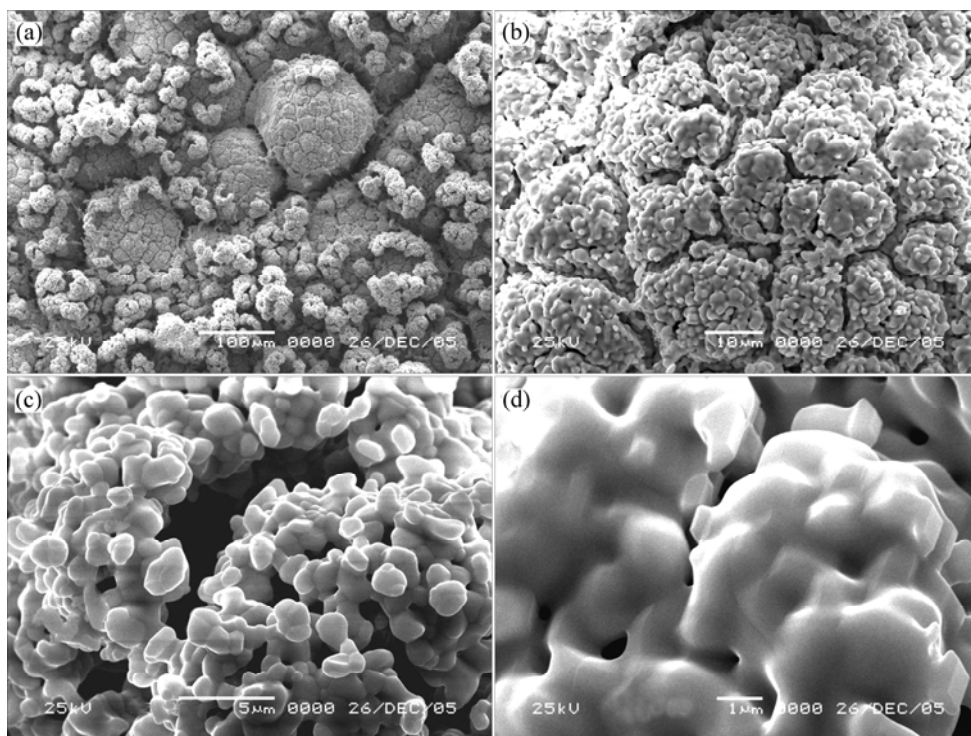


图 6 TaC 涂层在 1 500 °C 氧化 10 min 时的 SEM 像

Fig.6 SEM images of TaC coating oxidized at 1 500 °C for 10 min in flowing air

粒间的缝隙(图 6(a)和(b))和颗粒内的孔隙(图 6(c)和(d))。从图 6(d)还可看到,颗粒间已有一定的熔体,熔体将多个颗粒润湿聚集,形成若干个聚集体,聚集体间有较多孔洞或间隙,聚集体内也有少量孔洞,在涂层表面未形成致密阻氧层。因此,1 500 °C 时的氧化速度仍然是由 TaC 表面氧化反应机制控制。

图 7 所示为 TaC 涂层在 1 000 和 1 500 °C 氧化 10 min 后的 XRD 谱。由图可看出,1 500 °C 时氧化产物由斜方、四方和 1 种尚未命名的 Ta₂O₅ 晶体类型组成;

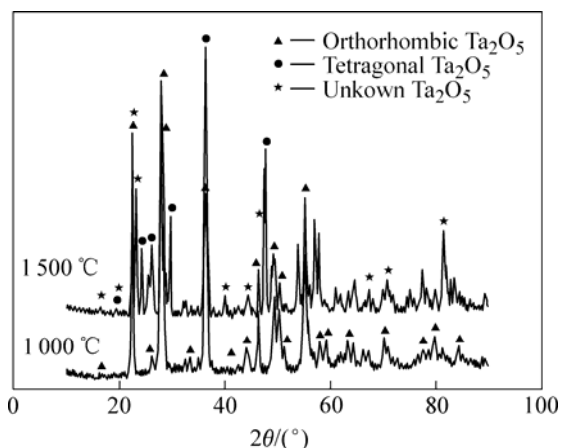


图 7 TaC 涂层氧化后的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of TaC coating oxidized in flowing air

而在 1 000 °C (或 900~1 200 °C, 见图 3) 左右时, 氧化产物只有斜方 Ta₂O₅ 晶体。这说明在 1000 °C 和 1 500 °C 时的氧化机制和 Ta₂O₅ 晶体的形成过程不同。

2.3 TaC 涂层超高温氧化特征

图 8 所示为 TaC 涂层于 2 300 °C 氧炔焰烧蚀 60 s 后的 SEM 像。可见, 试样有较明显的增质, 涂层表面生成白色多孔且有一定透明度的玻璃状物质。与氧化前的涂层(图 4(a)和(b))对比, 可清楚地看到, 原来凹凸不平的表面烧蚀后变得较为平整, 并覆盖一层熔体物质。这是由于 TaC 涂层在烧蚀过程中生成了 Ta₂O₅ 熔体(Ta₂O₅ 熔点 1 890 °C), 在表面张力作用下熔体流动形成较为完整的液膜。这层熔体物质对颗粒间隙和裂纹具有填充与封堵作用。熔体表面有少量的气孔和裂纹, 边缘位置有翘起的含有气孔的熔体与 Ta₂O₅ 混合壳层。这是在冷却过程中, 表面的熔体与未熔化 Ta₂O₅ 混合壳层收缩、翘曲变形造成的。

整个烧蚀与冷却过程没有出现涂层崩落和较大的裂纹, 说明所制备的 TaC 具有较好的抗热冲击性能。由烧蚀涂层的自然断面(图 8(b))可看出, 烧蚀后的涂层与基体的连结性仍然很好, 除少量的 Ta₂O₅ 熔体在

冷却时形成的裂纹外, 涂层整体无严重脱落。熔体表面的 XRD 谱如图 9 所示, 发现熔体中有四方 Ta_2O_5 晶体(含有少量斜方 Ta_2O_5 晶体及 1 个未知名的 Ta_2O_5 晶体), 说明熔体在冷却过程中已经析晶。

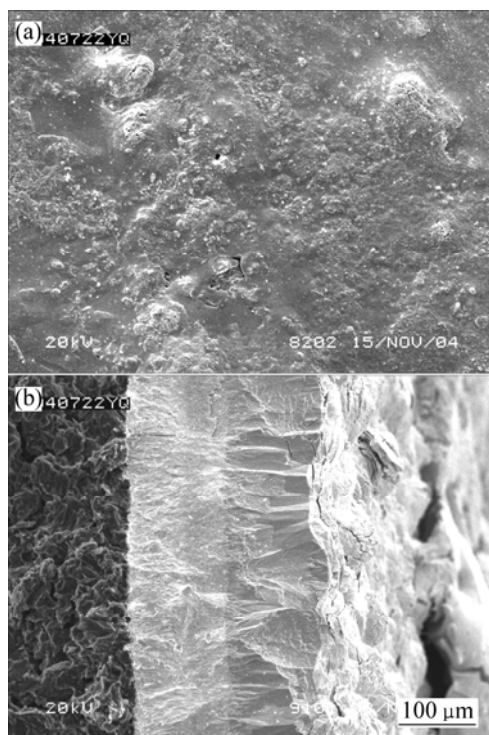


图 8 TaC 涂层在 2 300 °C 氧炔焰烧蚀 60 s 后的 SEM 像
Fig.8 SEM images of TaC coating ablated in oxyacetylene torch at 2 300 °C for 60 s: (a) Surface; (b) Transect

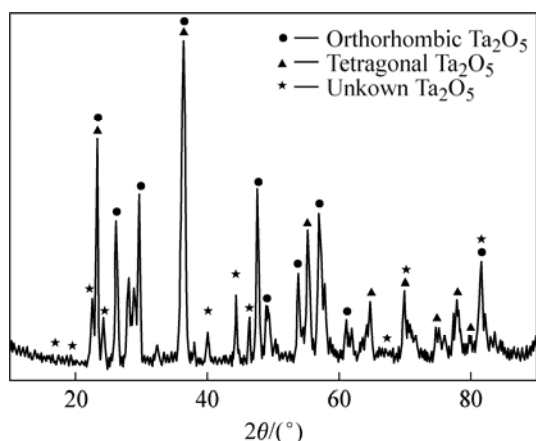


图 9 TaC 涂层在 2 300 °C 氧炔焰烧蚀后的 XRD 谱
Fig.9 XRD pattern of TaC coating oxidized at 2 300 °C in flowing air

2.4 TaC 涂层氧化机理分析

将 TaC 在 1 500 °C 氧化 10 min 后的 XRD 谱与该 TaC 涂层在 2 300 °C 氧炔焰氧化 60 s 后的 XRD 谱(图 8)进行比较可知, 尽管两者的氧化温度、时间和氧化

环境都不同, 氧化形貌也相差甚远, 但两样品的主要衍射峰相同, 其他衍射峰也非常接近。因此, 两者的物相组成相同, 具有相似的形成机制。对比分析 900~2 300 °C 时 TaC 的氧化过程, 可将 TaC 的氧化分为无 Ta_2O_5 液相存在条件下的氧化和有 Ta_2O_5 液相存在条件下的氧化, 其氧化模式为:

无 Ta_2O_5 液相时:

$\text{TaC} \rightarrow \text{TaC}_x\text{O}_y \rightarrow (\text{Ta}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5) \text{ 纳米粉} \rightarrow (\text{Ta}_2\text{O}_5) \text{ 烧结体(斜方)}$;

有 Ta_2O_5 液相时:

$\text{TaC} \rightarrow \text{TaC}_x\text{O}_y \rightarrow (\text{Ta}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5) \text{ 纳米粉} \rightarrow (\text{部分 } \text{Ta}_2\text{O}_5 \text{ 液相}) \text{ 烧结体(斜方)} \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5 \text{ 液相析出新的晶体(四方+未命名)}$ 。

在 1 200 °C 以下的氧化过程为无 Ta_2O_5 液相存在的氧化过程, 氧化是碳不断失去, 氧不断向 TaC 表面扩散, 在 TaC 与 Ta_2O_5 之间形成一个氧化过渡界面——氧化过渡层。激光烧蚀证明了过渡层的存在^[11], 过渡层由钽、碳和氧三者组成(TaC_xO_y), 并有较多的孔隙。因此, 氧化过程是结构重排过程, 氧化后首先生成细小的六角固溶体 Ta_2O_3 , 进一步氧化为斜方 Ta_2O_5 纳米晶体。 Ta_2O_5 纳米晶体表面能大, 能够进行固相烧结, 在烧结过程中, 体积收缩形成细小的裂纹或孔洞, 为进一步氧化提供通道。因而, 随着温度的提高, 氧化速度快速升高。当氧化温度提高到 1 500 °C 左右时, 氧化生成的纳米级 Ta_2O_5 晶体因熔点降低而熔化, 出现 Ta_2O_5 液相, 液相的润湿和表面张力的作用, 使 Ta_2O_5 晶体相互靠近, 形成液相与晶体相共存聚集体。由于温度大大低于 Ta_2O_5 晶体的熔点(1 890 °C), 过冷度大, 因而液态的 Ta_2O_5 易析晶, 液态的 Ta_2O_5 可在原来的斜方晶体上继续生长, 也可自行成核生长生成新的晶体(四方+未命名), 熔体越多, 形成的新晶体越多, 即多种晶体的出现是液态 Ta_2O_5 析晶引起的。

从图 6 可看到, 尽管出现了液相与晶体相共存的聚集体, 但由于熔体少, 聚集体间仍然有很多孔隙和孔洞, 聚集体内也有一定的孔洞, 没有形成完整的阻挡空气的隔离液膜。因而, 在 1 500 °C 的氧化机制同 1 200 °C 时的氧化机制一样, 仍然是氧化反应控制为主氧化机制。由于 TaC 自身被氧化速度随温度升高而加快, 因此, TaC 涂层在 900~1 500 °C 时, 对 C/C 材料的抗氧化性能随温度升高而降低。

TaC 涂层在 2 300 °C 氧炔焰烧蚀后(图 8)可形成较为完整的 Ta_2O_5 液膜。由于液膜的阻隔作用, 燃气中的氧等氧化剂不能直接与 TaC 接触反应, TaC 的进一步氧化只有通过表面 Ta_2O_5 液膜熔体的溶解与扩散进行, 因此, TaC 的氧化机制转变为氧的溶解扩散控

制机制。这一结论与激光烧蚀的结论相同^[11], 是 TaC 涂层能在超高温环境下具有抗氧化、耐烧蚀性能的主要原因。这与多孔 C/C 基体的氧化机制^[12]完全不同。

由 SiC 在 1 500 °C 氧化时的 SEM 像(图 10)可知, SiC 在 1 200~1 700 °C 表面生成致密的玻璃态 SiO₂ 保护膜。由于 SiO₂ 膜的透氧系数低, 一旦表面生成 SiO₂ 保护膜后, 其余的 SiC 就被包裹隔离起来, 因此, SiC 涂层具有良好的抗氧化性能, 可在 1 600 °C 氧化 100 h 以上而基本不发生质量损失^[13-16]。而 TaC 涂层在 900~1 600 °C 氧化气氛中, 表面生成的 Ta₂O₅ 析晶能力强, 且有晶体相变, 在析晶过程中不能形成致密的氧化物保护膜, 透氧系数高, 因此, TaC 涂层抗氧化性能较差。

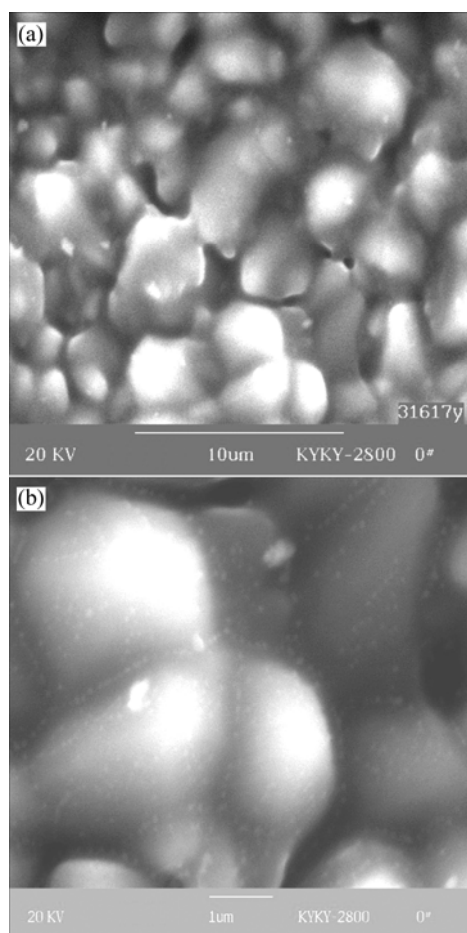
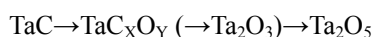


图 10 SiC 涂层在 1 500 °C 氧化 30 min 后的 SEM 像

Fig.10 Surface images of SiC coating oxidized at 1 500 °C for 30 min

2.5 TaC 氧化的热力学分析

由上述实验可知, 在低于 Ta₂O₅ 熔点的富氧环境下, TaC 的氧化模式为

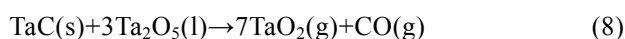
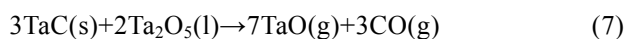
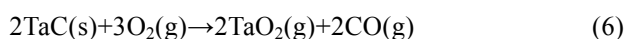


生成 Ta₂O₃ 与 Ta₂O₅ 的过程为结构重组过程, 其形态为疏松的粉状或半烧结晶态物质(见图 6), 孔隙较多, 因而氧气很容易扩散到 TaC 表面, 反应速度由化学反应的进程控制, 即化学反应控制机制。反应速度随温度的升高而提高。

当温度高于 Ta₂O₅ 的熔点, TaC 涂层表面有大量 Ta₂O₅ 熔体存在时, TaC 的氧化则变为氧通过熔体溶解扩散到达过渡区, 整个反应进程由氧溶解扩散控制机制控制。随着熔体的含量增加, 到达 TaC/Ta₂O₅ 氧化反应界面的氧的分压急剧下降。由于钽有多种氧化物, 在不同的氧浓度下, TaC 的氧化产物不同, 因而, TaC 涂层的氧化可能按下列方式多步进行:

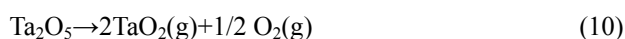


并且上述过程也可能是可逆的。如果有活化氧化发生, 必然在 TaC 与 O₂ 或 Ta₂O₅ 之间发生下列反应之一, 生成气态 TaO 或 TaO₂:



根据热力学计算, 反应(2)、(5)和(6)在 2 000~3 500 °C 时反应自由能依次减小, 且为较大的负值(3 500 °C 以上的热力学数据不全), 因而在超高温条件下, 反应(2)总是优先进行, 而反应(5)和(6)只能在氧分压很低时才可能发生。而反应(7)和(8)的自由能 $\Delta G > 0$, 所以, 反应(7)和(8)不能发生, 即在超高温下, TaC 能与 Ta₂O₅ 稳定共存。这说明在没有氧或氧分压极低的情况下, Ta₂O₅ 也能稳定存在于 TaC 的表面, 不会发生类似于 SiC 在连续致密的 SiO₂ 膜形成时出现活化氧化的情况。

反应(5)和(6)的反应实质是 Ta₂O₅ 的分解, 生成 TaO 或 TaO₂ 的反应, 即反应(5)和(6)不是独立反应。而反应(2)的自由能具有很大的负值($\Delta G < -10^7$ J/mol), 所以, 反应(5)和(6)发生的几率非常小。



根据热力学计算, 反应(9)和(10)在 3 500 °C 时, 气体 O₂ 的分压分别为 2.50×10^{-5} Pa 和 7.92×10^{-12} Pa, 生成物气体的总压远远低于大气压, 不能使 Ta₂O₅ 的液膜破裂。所以, 反应(5)和(6)或(9)和(10)实际上是不能进行的。

正是在超高温氧化条件下, TaC 的氧化物 Ta₂O₅ 等能够与 TaC 稳定共存, 不产生活化氧化反应, 尽管

在 1 500 °C 以下, TaC 涂层的抗氧化、抗烧蚀性能较差, 但仍能创造超高温条件下对 C/C 基体保护的 TaC/Ta₂O₅ 的微环境, 使 TaC 成为 C/C 基体超高温 (>2 000 °C) 条件下抗氧化、抗烧蚀性强的涂层。

3 结论

1) TaC 在 508 °C 以上开始氧化, 氧化产物在 508~690 °C 时为六方 Ta₂O₃ 固溶体, 在 690~900 °C 时转化为斜方 Ta₂O₅ 晶体。在 900~1 500 °C 时 TaC 的氧化产物主要为斜方 Ta₂O₅, 其形态为龟裂或多孔烧结态, 未能形成对 TaC 的隔离保护膜。TaC 氧化为界面反应机制控制。

2) TaC 涂层在 1 500 °C 氧化时出现部分 Ta₂O₅ 液相与 Ta₂O₅ 斜方晶相共存的现象, 在涂层的表面有较多的孔洞或间隙, 未能形成致密的氧化阻挡层。因此, 1 500 °C 时 TaC 的氧化速度仍然是由 TaC 表面氧化反应机制控制。

3) TaC 的氧化物 Ta₂O₅ 能与 TaC 稳定共存, 不产生活氧化反应; TaC 在 2 300 °C 氧炔焰烧蚀时形成大量 Ta₂O₅ 熔体, 熔体与 TaC 的润湿性很好, 在涂层表面形成致密氧化阻挡层。TaC 涂层的氧化机制由界面反应控制机制变为氧通过熔体溶解与扩散的控制机制。

REFERENCES

- [1] Westwood M E, Webster J D. Review oxidation protection for carbon fiber composites[J]. J Mater Sci, 1996, 31: 1389-1397.
- [2] Laub B. Thermo chemical Ablation of tantalum carbide loaded carbon-carbons[R]. New York: AIAA, AIAA-80-1476.
- [3] 郭全贵, 宋进仁, 刘 朗, 等. 碳材料高温氧化防护陶瓷涂层体系研究进展[J]. 宇航材料工艺, 1998(2): 11-16.
GUO Quan-gui, SONG Jin-ren, LIU Lang, et al. Development of ceramic coating system for air oxidation protection of carbonaceous material at high temperature[J]. Aerospace Materials & Technology, 1998(2): 11-16.
- [4] Teghil R, Alessio L D, DeMaria G, et al. Pulsed laser deposition and characterization of TaC films[J]. Applied Surface Science, 1995, 86: 190-195.
- [5] 黄海明, 杜善义, 施惠基. 含钽(Ta)C/C 复合材料烧蚀分析[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 13-16.
HUANG Hai-ming, DU Shan-yi, SHI Hui-ji. Ablation of carbon-carbon composites with tantalum[J]. Acta Material Compositae Sinica, 2003, 20(3): 13-16.
- [6] 崔 红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J]. 西北工业大学学报, 2000, 18(4): 669-673.
- [7] 李国栋, 熊 翔, 黄伯云. 温度对 CVD-TaC 涂层组成、形貌与结构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 565-571.
LI Guo-dong, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun. Effect of temperature on composition, surface morphology and microstructure of CVD-TaC coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(4): 565-571.
- [8] LI Guo-dong, XIONG Xiang, HUANG Bai-yun. Microstructure characteristic and formation mechanism for crackfree TaC coating on C/C composite[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(12): 1206-1213.
- [9] 何捍卫, 周科朝, 熊 翔. C/C 复合材料抗烧蚀涂层的制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(5): 490-493.
HE Han-wei, ZHOU Ke-chao, XIONG Xiang. Preparation of anti-ablation coating for C/C composites[J]. Rare Metal Material and Engineering, 2004, 33(5): 490-493.
- [10] 马福康, 丘向东, 贾厚生, 等. 钽与钼[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997: 144-145.
MA Fu-kang, QIU Xiang-dong, JIA Hou-sheng, et al. Niobium and Tantalum[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1997: 144-145.
- [11] 李国栋, 熊 翔. C/C 复合材料基 TaC 涂层低功率激光烧蚀特征[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(3): 155-159.
LI Guo-dong, XIONG Xiang. Characteristics of TaC coatings ablated by low power laser[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 10(3): 155-159.
- [12] 廖寄乔, 黄伯云, 石 刚, 等. C/C 复合材料开孔孔隙度和比表面积对其氧化性能的影响[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2002, 33(5): 500-504.
LIAO Ji-qiao, HUANG Bai-yun, SHI Gang, et al. Influence of porosity and specific surface area on the oxidation resistance of C/C composites[J]. J Cent South Univ Technol, 2002, 33(5): 500-504.
- [13] Westwood M E, Webster J D, Day R J, et al. Oxidation on protection for carbon fiber composites[J]. J Mater Sci, 1996, 31: 1389-1397.
- [14] Lee Y J, Joo H J. Ablation characteristics of carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites in the presence of silicon carbide (SiC) coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2004(180-181): 286-289.
- [15] 陈肇友. Si-C-O 复杂体系中的化学反应[J]. 耐火材料, 2003, 37(6): 311-315.
CHEN Zhao-you. Chemical reaction in Si-C-O complex system[J]. Refractories, 2003, 37(6): 311-315.
- [16] McCauley R A. 陶瓷腐蚀[M]. 高 南, 张启富, 顾宝珊, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
McCauley R A. Corrosion of Ceramics[M]. GAO Nan, ZHANG Qi-fu, GU Bao-shuan, transl. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2003.

(编辑 陈灿华)