



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103402948 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201180059547. 3

(22) 申请日 2011. 12. 05

(30) 优先权数据

1060361 2010. 12. 10 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2011/052867 2011. 12. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/076797 FR 2012. 06. 14

(73) 专利权人 赫拉克勒斯公司

地址 法国勒海兰

专利权人 法国国家科学研究中心

(72) 发明人 A·S·安德烈亚尼 F·勒比亚

A·普隆 J·泰博 A·索韦罗谢

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟 朱慧宁

(51) Int. Cl.

C04B 35/56(2006. 01)

C04B 35/58(2006. 01)

C04B 41/50(2006. 01)

C04B 41/51(2006. 01)

C04B 35/515(2006. 01)

C04B 35/66(2006. 01)

F02K 9/32(2006. 01)

F02K 9/97(2006. 01)

(56) 对比文件

C.-M. CHEN et al..HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF LaB6-ZrB2 EUTECTIC IN SITU COMPOSITE.《Acta mater.》.1999, 第 47 卷(第 6 期), 摘要, 第 1945 页右栏第 2 段.

D. W. MCKEE. OXIDATION BEHAVIOR AND PROTECTION OF CARBON/CARBON COMPOSITES.《Carbon》.1987, 第 25 卷(第 4 期), 第 551-557 页.

E. L. Courtright et al..Oxidation of Hafnium Carbide and Hafnium Carbide with Additions of Tantalum and Praseodymium.《Oxidation of Metals》.1991, 第 36 卷(第 5/6 期), 摘要, 第 436 页第 3-7 段.

Fei Peng et al..Oxidation Resistance of Fully Dense ZrB2 with SiC, TaB2, and TaSi2 Additives.《J. Am. Ceram. Soc.》.2008, 第 91 卷(第 5 期), 第 1489-1494 页.

Jinping Li et al..Effect of Rare Earth Elements on the Valence Electron Structure and Properties of ZrB2 Ceramics.《Science of Advanced Materials》.2009, 第 1 卷(第 3 期), 第 269-275 页.

Kyoung Hun Kim et al..The effect of lanthanum on the fabrication of ZrB2 - ZrC composites by spark plasma sintering.《Materials Characterization》.2003, 第 50 卷第 31-37 页.

审查员 李璐

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

能够在氧化介质中承受高温的材料和部件及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及耐火材料,所述耐火材料能够在氧化介质中承受高温,所述耐火材料包含至少:第一组分,所述第一组分为钨或钨的非氧化化合物,或者为至少两种选自钨或钨的非氧化化合物的金属和/或化合物的混合物;第二组分,所述第

二组分为硼或硼的非氧化化合物,或者为硼和硼的非氧化化合物的混合物;第三组分,所述第三组分为稀土元素(RE)或稀土元素(RE)的非氧化化合物,或者为稀土元素(RE)和稀土元素(RE)的非氧化化合物的混合物,其中 RE 选自钪、钇和镧系元素。所述材料不包含任何硅或硅化合物。

1. 一种在氧化介质中在高于 2000℃ 的温度下使用部件的方法,所述方法包括:

a) 提供耐火部件或复合材料部件,所述耐火部件由耐火材料形成,所述复合材料部件至少部分由碳构成并且具有由耐火材料构成的保护涂层,形成所述耐火部件或所述复合材料部件的保护涂层的耐火材料能够在氧化介质中承受高温,所述耐火材料的特征在于,其包含至少:

- 铪或铪的非氧化化合物,或者铪和铪的非氧化化合物的混合物;
- 硼或硼的非氧化化合物,或者硼和硼的非氧化化合物的混合物;和
- 稀土元素 RE 或稀土元素 RE 的非氧化化合物,或者稀土元素 RE 和稀土元素 RE 的非氧化化合物的混合物,其中 RE 选自钪、钇和镧系元素;和
- 所述耐火材料不包含硅或硅的化合物,

所述耐火材料构造为由于形成稀土元素 RE 的液体氧化物而形成自愈液相,

b) 在氧化介质中在高于 2000℃ 的温度下使用所述耐火部件或所述复合材料部件,从而由于形成稀土元素 RE 的液体氧化物而在所述耐火材料中形成自愈液相。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述耐火材料在步骤 a) 中包含所述稀土元素 RE 的硼化物,和所述耐火材料在步骤 a) 中包含至少金属形式的铪,或碳化物或氮化物或硼化物形式的铪。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述耐火材料在步骤 a) 中包含所述稀土元素 RE 的氮化物,所述耐火材料在步骤 a) 中包含至少一种铪的硼化物和至少一种铪的非氧化化合物,所述铪的非氧化化合物为铪的氮化物或铪的碳化物。

4. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述耐火材料在步骤 a) 中包含铪和稀土元素 RE 的硼化物或碳化铪和稀土元素 RE 的硼化物。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述耐火材料在步骤 a) 中包含铪和稀土元素硼化物 DyB_4 , 其中 Dy 对应于稀土元素镱,或者所述耐火材料在步骤 a) 中包含铪的碳化物和稀土元素硼化物 DyB_4 , 其中 Dy 对应于稀土元素镱。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述耐火材料在步骤 a) 中进一步包含至少钽或钽的非氧化化合物,或者铌或铌的非氧化化合物,或者锆或锆的非氧化化合物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在步骤 a) 中提供复合材料部件,所述复合材料部件至少部分由碳构成并且具有由耐火材料构成的保护涂层,且其中所述复合材料部件构成由热结构复合材料制成的火箭发动机元件并且至少在其内表面上具有所述保护涂层。

能够在氧化介质中承受高温的材料和部件及其制备方法

背景技术

[0001] 本发明涉及制备特别在空气、蒸汽的存在下,更通常在包含氧气或氧气化合物的任何气相或液相的存在下,能够在氧化介质中承受高温的材料。

[0002] 本发明特别涉及制备适合提供能够在氧化介质中承受高温的保护的耐火材料部件。本发明还涉及在氧化介质中对热结构复合材料提供抗高温的保护,所述热结构复合材料至少部分由碳制成,构成这种材料的纤维增强件的纤维通常为碳纤维,并且还有可能使这种部分或全部由碳制成或者由非碳材料制成的材料基质致密化。本发明更特别地(非唯一地)涉及碳/碳(C/C)热结构复合材料,所述碳/碳(C/C)热结构复合材料由用碳基质致密化的碳纤维增强件构成。

[0003] 热结构复合材料的特征在于使得它们适于构成结构部件的它们的机械性能,以及它们在高温下保持这些机械性能的能力。然而,当它们包含碳时,复合材料的主要缺点在于在空气或氧化介质中从 400° C 开始氧化,并且部分丧失它们的热结构性能。

[0004] 对于低于 2000° C 的温度,目前存在许多用于至少部分由碳或石墨制成的部件的抗氧化保护涂层。下表给出可以根据所考虑使用的最大温度而使用的保护涂层的实例。

[0005]

最大使用温度	抗氧化保护
700°C	B ₂ O ₃
850°C	Zn ₂ P ₂ O ₇
1250°C-1300°C	SiC+(钡铝硼硅酸盐 (SABB)+MoSi ₂)+(SABB+Y ₂ O ₃)
1500°C	钇的硅酸盐 SiC+(镁铝硼硅酸盐 (SABM)+MoSi ₂) SiC+Al ₂ O ₃ +富铝红柱石
1600°C	SiC+钇的硅酸盐+SiO ₂ C+SiC+Si ₃ N ₄

[0006]

1700°C-1800°C	氮化硅 碳化硅
---------------	------------

[0007] 然而,高于上表中所示的温度,更不用说高于 2000° C,能产生不利于保护效果的许多现象。特别可提及如下问题:呈现热不稳定性和机械不稳定性的氧化物,针对氧气扩散的差的保护,以及涂层和基体之间的分离导致沿着待保护的碳基体和保护涂层之间的界面氧化。

[0008] 没有简单的体系满足所有这些限制。已经设想多相体系用于在高温下保护热结构复合材料(例如 C/C),例如特别是如文献 US5420084 中所述的硼化铪(HfB₂)或硼化锆(ZrB₂),已经发现它们是保护材料的良好候选,因为它们特别具有如下品质:

[0009] • 约 3200° C 的熔融温度；

[0010] • 低比重(6.09 和 10.5)；

[0011] • 高硬度；

[0012] • 高导电性和导热性；

[0013] • 高耐热冲击性；和

[0014] • 在高温下良好的耐氧化性。

[0015] 在氧化气氛中， ZrB_2 和 HfB_2 形成在高于 2000° C 的温度下为多孔的耐火氧化物和液相 B_2O_3 (熔融温度约 450° C)。然而，当温度高于 1800° C 时，液相 B_2O_3 几乎完全蒸发。为了导致形成更少的挥发性液相，已经将耐火化合物 SiC (Td=2730° C) 加入 ZrB_2 和 HfB_2 从而获得在高温下更稳定的液体硼硅酸盐，同时仍然具有流入耐火氧化物层的孔的能力。通过将 SiC 加入 HfB_2 和 ZrB_2 ，这些化合物的氧化导致由 HfO_2 或 ZrO_2 制成的多孔耐火骨架，所述多孔耐火骨架承受高温并且在其表面上涂覆由 SiO_2 构成的粘性液相，所述粘性液相具有降低氧气通过氧化物层扩散的量，并且因此降低保护材料的氧化速度的性能。

[0016] 二氧化硅的熔融温度为约 1700° C 且沸腾温度为 2700° C。在高于 2000° C 的温度下，二氧化硅为液体形式。各种研究已经表明，初始 SiO_2 层的形成极迅速地进行(准瞬时成核)。此外，氧化反应导致与一摩尔 SiO_2 相比于一摩尔 SiC 的摩尔体积变化相关的材料体积大幅增加。此外，其热膨胀系数较小，因此提供与其他耐火氧化物层良好的热相容性，所述其他耐火氧化物层具有的热膨胀系数通常显著高于复合材料的热膨胀系数。二氧化硅中的这种明显体积增加和低氧气渗透性解释了 SiO_2 的保护性质，所述 SiO_2 针对氧气扩散构成有效的屏障。这构成了钝化氧化的特定实例。

[0017] 在通过混合 $(Zr/Hf)B_2$ 和 SiC 而制造的各种体系中，包含 20 体积 %SiC (即 (Zr 或 Hf)/Si 原子比例等于 2.7) 的体系呈现与包含碳的复合材料的粘合和抗氧化之间的良好折中。粘合通过复合材料及其涂层之间的化学和热机械相容性得以增强。SiC 的低热膨胀系数接近碳的热膨胀系数。因此，加入 SiC 使得有可能改进热机械相容性并因此避免出现微裂纹。然而，在湿润或干燥氧化气氛下和 / 或在高温下，二氧化硅蒸发且该钝化层的生长变得极为有限。因此，在低压下，有可能发生从 SiC 的钝化氧化至活化氧化的转变。

[0018] 在高于 2000° C 的温度下，这种体系的有效保护减弱，因为碳化硅的活化氧化产生气态 SiO 并且造成包含至少 HfO_2 或 ZrO_2 的耐火氧化物骨架中的孔再次打开。

[0019] 对保护在高于 2000° C 的温度下在氧化介质中使用的部件仍存在需求。

[0020] 这特别适用于火箭发动机元件或涡轮式航空发动机元件，其中产生并通过喷嘴喷射的蒸汽和二氧化碳形成湿润和氧化的条件。重返大气层的车辆防热罩中也存在该保护问题。

发明内容

[0021] 本发明的目的是提供耐火材料，所述耐火材料在极低压力(≥ 1 帕斯卡(Pa))直至较高压力值(>30 兆帕斯卡(MPa))的范围内的压力条件下，能够承受高温，特别是能够在高于或等于 2000° C 的温度下承受氧化。

[0022] 该目的通过这样的材料实现，所述材料的特征在于其包含至少：

[0023] • 第一组分，所述第一组分对应于铪或铪的非氧化化合物，或者对应于至少两种这

些金属和 / 或化合物的混合物 ;

[0024] • 第二组分,所述第二组分对应于硼或硼的非氧化化合物,或者对应于硼和硼的非氧化化合物的混合物 ;和

[0025] • 第三组分,所述第三组分对应于稀土元素 RE (RE 表示包括钇(Y)、钪(Sc)和镧系元素的稀土元素)或稀土元素 RE 的非氧化化合物(即稀土元素的碳化物、硼化物或氮化物),或者对应于稀土元素 RE 和稀土元素 RE 的非氧化化合物的混合物 ;和

[0026] • 所述材料不包含硅或硅的化合物。

[0027] 如上所解释的,这种材料构成非氧化体系,其中硅有利地被第三组分替换,所述第三组分不经受活化氧化但是由于存在 B_2O_3 和 / 或有可能形成第三组分的液体氧化物而保持自愈液相。此外,本发明的材料呈现极好的耐火性质,因为在保护氧化物层中,第三组分的氧化物形成复合物,所述复合物包含钎氧化物、氧化物、界限(或中间)化合物、固溶体或允许保护氧化物层的热机械稳定性增加的过结构。

[0028] 在本发明的第一方面,所述材料包含第三组分的硼化物以及金属形式或碳化物、硼化物、或氮化物形式的钎,或甚至是多种这些元素和 / 或这些化合物的混合物。

[0029] 在本发明的第二方面,所述材料包含所述稀土元素 RE 的氮化物,所述材料还包含硼化钎和钎的非氧化化合物,或甚至是多种这些化合物的混合物。在该情况下,尽管硼不以独立方式提供,然而有可能调节硼和钎的量。通过以两种化合物的形式(一种形式为硼化物)提供钎,有可能首先通过使用硼化钎调节硼的量,其次通过使用第二化合物调节钎的量,所述第二化合物可以特别是氮化物或碳化物。

[0030] 在本发明的第三方面,所述材料包含钎和稀土元素 RE 的硼化物或碳化钎和稀土元素 RE 的硼化物。特别地,所述材料可以包含钎和稀土元素硼化物 DyB_4 , 其中 Dy 对应于镧系族稀土元素镱,或钎的碳化物和稀土元素硼化物 DyB_4 , 其中 Dy 对应于镧系族稀土元素镱。

[0031] 根据本发明的特定特征,钽或钽的非氧化化合物,或者铌或铌的非氧化化合物,或者锆或锆的非氧化化合物,或甚至多个这些金属和 / 或化合物的混合物也可以加入上述三种组分从而提供额外的稳定液相。

[0032] 本发明还提供耐火部件,所述耐火部件能够在氧化气氛中承受高温,所述部分的特征在于其由本发明的耐火材料构成。

[0033] 本发明还提供热结构复合材料部件,所述热结构复合材料部件至少部分由碳构成并且具有在氧化介质中在高温下提供保护的涂层,所述部件的特征在于,所述保护层由本发明的至少一种耐火材料构成。该部件可以特别构成由 C/C 复合材料制成的火箭发动机元件并且至少在其内表面上具有所述保护层。

[0034] 本发明还提供由耐火材料制备部件的方法,所述耐火材料能够在氧化介质中承受高温,所述方法的特征在于其包括 :

[0035] 制备组合物,所述组合物包含至少 :

[0036] • 第一组分,所述第一组分对应于钎或钎的非氧化化合物,或者对应于至少两种选自钎和 / 或钎的非氧化化合物的金属和 / 或化合物的混合物 ;

[0037] • 第二组分,所述第二组分对应于硼或硼的非氧化化合物,或者对应于硼和硼的非氧化化合物的混合物 ;和

[0038] • 第三组分,所述第三组分对应于稀土元素 RE 或稀土元素 RE 的非氧化化合物,或

者对应于稀土元素 RE 和稀土元素 RE 的非氧化化合物的混合物；

[0039] 所述组合物不包含硅或硅化合物；和

[0040] 使所述组合物成形并且使所述组合物致密化。

[0041] 本发明还提供制备保护层的方法，所述保护层能够在氧化介质中承受高温，所述层置于复合材料部件上，所述复合材料部件至少部分由碳构成，所述方法包括：

[0042] 在所述部件上施加组合物，所述组合物包含至少：

[0043] • 第一组分，所述第一组分对应于铪或铪的非氧化化合物，或者对应于至少两种选自铪和 / 或铪的非氧化化合物的金属和 / 或化合物的混合物；

[0044] • 第二组分，所述第二组分对应于硼或硼的非氧化化合物，或者对应于硼和硼的非氧化化合物的混合物；和

[0045] • 第三组分，所述第三组分对应于稀土元素 RE 或稀土元素 RE 的非氧化化合物，或者对应于稀土元素 RE 和稀土元素 RE 的非氧化化合物的混合物；

[0046] • 所述组合物不包含硅或硅化合物；和

[0047] • 使所述组合物成形并且使所述组合物致密化。

[0048] 在本发明的第一方面，所述组合物包含第三组分的硼化物以及金属形式或碳化物、硼化物、或氮化物形式的铪，或甚至是多种这些金属和 / 或这些化合物的混合物。

[0049] 在本发明的第二方面，所述组合物包含所述稀土元素 RE 的氮化物，所述材料还包含铪的硼化物和铪的非氧化化合物，或甚至是多种这些化合物的混合物。

[0050] 在本发明的第三方面，所述组合物包含铪和稀土元素 RE 的硼化物或碳化铪和稀土元素 RE 的硼化物。特别地，所述组合物可以包含铪和稀土元素硼化物 DyB_4 ，其中 Dy 对应于稀土元素镱，或碳化铪和稀土元素硼化物 DyB_4 ，其中 Dy 对应于稀土元素镱。

[0051] 除了上述三种组分之外，所述组合物可以包含钽或钽的非氧化化合物，或者铌或铌的非氧化化合物，或者锆或锆的非氧化化合物，或甚至是多种这些金属和 / 或化合物的混合物。

[0052] 根据本发明的特定特征，在制备耐火材料部件和用于由热结构复合材料（例如 C/C）制成的部件的保护涂层的方法中，通过快速烧结或者通过放电等离子体烧结（SPS）使组合物致密化。

附图说明

[0053] 通过参考所附附图以及作为非限制性实施例给出的本发明具体实施方案的如下描述知晓其他特征和有利发明，其中：

[0054] • 图 1A 和 1B 为分别显示由本发明的保护材料覆盖的 C/C 复合物丸粒在氧化介质中在暴露于高温热通量之后的平面图和剖面图的照片；

[0055] • 图 2A 和 2B 为分别显示由本发明的保护材料覆盖的 C/C 复合物丸粒在氧化介质中在暴露于高温热通量之后的平面图和剖面图的照片；

[0056] • 图 3 为显示由本发明的材料制成的丸粒在氧化介质中在暴露于高温热通量之后的平面图的照片；

[0057] • 图 4 为显示由本发明的材料制成的丸粒在氧化介质中在暴露于高温热通量之后的平面图的照片；和

[0058] • 图 5 为显示由本发明的材料制成的丸粒在氧化介质中在暴露于 高温热通量之后的平面图的照片。

具体实施方式

[0059] 本发明提出一种新型耐火材料,如上所述,所述耐火材料通过形成结构体系适于在氧化介质中承受高于 2000°C 的温度,在使用时所述结构体系形成保护氧化物层。

[0060] 本发明的材料可以用于形成耐火部件,所述耐火部件在例如用于重返大气层的车辆防热罩的条件下使用。本发明的材料也可以用作包含至少一些碳的热结构复合材料部件(例如 C/C 复合部件)的保护涂层,所述热结构复合材料部件要在氧化介质,例如特别是火箭发动机喷嘴的喉管或特别是涡轮式航空发动机的部件中暴露于高温($>2000^{\circ}\text{C}$)。

[0061] 本发明的耐火材料包含至少三种组分。第一组分对应于铪或锆,或铪或锆之一的非氧化化合物,或者甚至是两种或更多种这些金属和 / 或化合物的混合物。锆优选以非金属形式使用,因为金属形式的锆呈现低热稳定性。第二组分对应于硼或硼的非氧化化合物,或甚至是它们的混合物。第三组分对应于稀土元素 RE(其中缩写 RE 表示包括钇(Y)、钪(Sc)和镧系元素的稀土元素)或稀土元素 RE 的非氧化化合物(特别是稀土元素的碳化物、硼化物或氮化物),或甚至是稀土元素 RE 和稀土元素 RE 的非氧化化合物的混合物。稀土元素优选以非金属形式使用,因为金属形式的稀土元素呈现低热稳定性。

[0062] 第一组分和第三组分之间的原子比例严格大于 0 且小于或等于 25(第一组份 / 第三组份 >0 且 ≤ 25),而第二组分和第三组分之间的原子比例严格大于 0 且小于或等于 60(第二组份 / 第三组份 >0 且 ≤ 60)。

[0063] 本发明的材料不包含硅或硅的化合物,如例如 SiC,从而避免材料的活化氧化。

[0064] 当以化合物形式提供时,上述三种组分为非氧化形式使得本发明的保护耐火材料形成初始非氧化体系。因此,在高温氧化介质中使用之前,本发明的材料不包含任何已经形成的氧化物,氧化物仅在材料使用中形成。初始形成的氧化物,即在制备时已经存在于材料中的氧化物,通常呈现高膨胀系数和低导热性,因此它们对热冲击敏感。在 起初包含这种氧化物的材料的使用过程中,材料的温度升高将造成氧化物中的热冲击,这可能造成材料中的破裂和 / 或剥落。通过本发明的材料避免了所述缺点,因为氧化物仅在当材料在氧化介质中使用时温度升高的过程中形成。

[0065] 在使用中,即在氧化介质中在从数百摄氏度延伸至大于 2000°C 的温度范围中,材料体系的组分本身或彼此之间形成保护氧化物,所述保护氧化物允许由本发明的材料构成的部件或保护涂层保持机械完整性和耐火性质。

[0066] 如上所述,选择铪或锆是因为它们对应于用于由本发明的材料形成的体系的极好的碱性组分,特别是因为它们的氧化物的高熔融温度(约 3000°C)和因为它们的高耐热冲击性。

[0067] 本发明的材料体系中包含硼允许以液体形式形成氧化硼 B_2O_3 ,所述氧化硼 B_2O_3 适于密封在铪的保护氧化物(HfO_2)或锆的保护氧化物(ZrO_2)中可能产生的孔和裂纹。

[0068] 根据本发明,不存在硅和任何硅化合物,并且有利地,它们在本发明的保护材料中被第三组分替换。第三组分用于赋予和保证材料极好的耐火性质,因为该第三组分的氧化物在包含铪或锆的氧化物的保护氧化物层中起作用从而形成氧化物、界限(或中间)化合

物、固溶体或有可能使保护氧化物层的热机械稳定性增加的结构。

[0069] 在适于与锆形成非氧化体系的稀土元素中,可以特别提及:镧(La);钕(Nd);钐(Sm);铕(Eu);钆(Gd);铽(Er);镝(Dy);镨(Lu);铋(Yb);钇(Y)和铈(Ho);和铪(Sc)。这些组分的氧化物具有高于 2000° C 的熔融温度。它们能够在低于 2000° C 的温度下与 B₂O₃ 形成界限化合物。

[0070] 此外,在高于 2000° C 的温度下,La、Nd、Sm、Eu、Er 和 Y 的氧化物与 ZrO₂ 构成本发明的中间化合物。

[0071] 在适于与铪形成非氧化体系的稀土元素中,可以特别提及:镧(La);钕(Nd);钐(Sm);铕(Eu);钆(Gd);铽(Er);镝(Dy);镨(Lu);铋(Yb);钇(Y);铈(Ho);和铪(Tm)。这些组分的氧化物具有高于 2000° C 的熔融温度。它们能够在低于 2000° C 的温度下与 B₂O₃ 形成界限化合物。此外,在高于 2000° C 的温度下,La、Nd、Sm、Eu 和 Gd 的氧化物与 HfO₂ 构成本发明的中间化合物。

[0072] 第三组分的氧化物可以为固体或液体形式并且可以任选在低温下与 B₂O₃ 形成界限化合物。在加入组分的氧化物和氧化硼之间的界限化合物在低温下的存在当在高温下为液态时,可以造成保持在这两种化合物之间的强化学亲和力并且可以限制 B₂O₃ 相的蒸发。

[0073] 此外,例如钽或钽的非氧化化合物(例如 TaC),或者例如甚至是铌或铌的非氧化化合物(例如 NbC),或甚至是锆或锆化合物(当锆并非已经存在于第一组分中时),或甚至是这些金属和 / 或化合物的混合物,也可以加入上述三种组分从而在体系中提供额外的稳定液相。在氧化介质中在高温下的试验表明液体氧化物 Ta₂O₅ 是非常热稳定的。在 T_{bb}=2250° C 的黑体温度下,至少 50% 或甚至是 70% 的所形成的 Ta₂O₅ 维持凝聚状态。表面上液相的形成是有限的,因此有助于增加氧化物层的耐火性质。

[0074] 本发明的材料可以特别由包含至少上述三种组分的粉末混合物的组合物制成。举例说明,可市售购得且适用于制造本发明的材料的粉末的特征列于下表中。

[0075]

化合物	供应商	粒径 (μm)	纯度 (%)
Hf	Alfa Aesar	44	99.6
HfB ₂	Neyco	44	99.9
ZrB ₂	Neyco	44	99.5
HfC	Alfa Aesar	44	99.5
ZrC	ABCR GmbH & Co	44	99
GdN	Neyco	250	Gd ₂ O ₃ Gd 的氢氧化物
GdB ₆	Cerac	44	99.9
YbN	Neyco	250	Yb ₂ O ₃ Yb 的氢氧化物
DyB ₄	Cerac	250	99.5

[0076] 粉末混合物在例如通过在模具中冷压(造粒)成形之后通过快速烧结或者通过放电等离子体烧结 (SPS) 进行致密化。快速烧结或 SPS 是与常规热压相似的方法,其也可用

于使成形组合物致密化。“快速烧结”包括受压热处理同时经过电流,所述电流用于通过在晶粒之间形成键合从而加强部件而不使其完全熔融。这种通过材料扩散实现的焊接伴随致密化,即伴随孔隙率的降低,并且伴随硬化,致使与成形制品粘合。

[0077] 将成形为从而具有待制备的部件形状的组合物插入封闭室中,所述封闭室允许在烧结过程中施加单向压力。适于进行这种快速烧结的设备特别由供应商 Sumitomo Electric Industries 出售并且其允许样品在从环境温度延伸直至 2000° C 的温度范围内经受(3.3 毫秒(ms)) DC 脉冲电流(通常 0 - 10 伏特(V), 1 千安培(kA) -5kA) 并且施加数十兆帕斯卡(高达 150MPa)的压力。快速烧结通常在真空中进行,但是也有可能在惰性气氛(氮气、氩气)中进行。

[0078] 通过快速烧结,相同的烧结周期可以用作本发明的耐火材料的不同组合物的致密化参考,仅最终烧结温度需要根据烧结组分的耐火性质而变化。

[0079] 例如,烧结周期选择的温度参数可以是:在 3 分钟(min)内升高至 600° C,然后以 100° C/min 的速度升高至烧结温度,然后维持该温度 5min,最后在 30min 内降低至 600° C,然后停止加热。

[0080] 在该周期的过程中,从温度开始升高至 600° C 逐渐施加 100MPa 的压力,从而关闭大部分剩余的孔并且避免烧结之后材料中不均匀的致密化。因此,从烧结开始时,可以获得普遍致密化的材料,其中晶粒之间的接触良好。

[0081] 受控的冷却允许热源的剩余应力松弛并且允许存在的相的结构变化,同时也避免材料中裂纹和微裂纹的存在。下表给出本发明的材料组合物中使用的一些组分的烧结气氛、熔融温度值、烧结温度值的实例。

[0082]

化合物	T _m (° C)	T _{烧结} (° C)	烧结气氛
Hf	2222	1300	真空
HfC	3890	2000	真空
HfB ₂	3250	2000	真空
ZrC	3550	2000	真空
ZrB ₂	3060	2000	真空
DyB ₄	>2000	≥ 1700	真空
GdB ₆	>2000	≥ 1700	真空

[0083]

GdN	>1600	1600	氩气
-----	-------	------	----

[0084] 使用的模具和活塞由石墨制成并且它们通过石墨片与密实粉末形式的组合物分离从而避免任何粘合。

[0085] 当使用快速烧结从而在由热结构复合材料(例如 C/C)制成的部件周围制备保护层时,将 C/C 复合部件放置在烧结模具中的粉末床(对应于由本发明的材料组成的组分的粉末混合物)上,然后用相同粉末覆盖从而使其完全位于由快速烧结制成的部件的中心。然而,如果需要,由热结构复合材料(例如 C/C)制成的部件的仅一部分表面需要用本发明的材料覆盖,例如当仅需要保护其一部分表面时。

[0086] 根据本发明的能够在氧化介质中承受高温的耐火材料的单片式部件和保护涂层也可以通过常规烧结或者通过等离子喷涂或者通过物理气相沉积(PVD)制成。

[0087] 下述二表给出由通过上述操作条件下由快速烧结致密化的各种粉末组合物获

得的材料中的 X 射线衍射而确定的密实度和相的实例,所述表中还列出了烧结温度。

[0088]

粉末组合物	(Hf,Zr)/Dy 原子比例	T _{烧结} (°C)	密实度 (%)	主衍射相
Hf+DyB ₄	1.35	≥1300	85	Hf, DyB ₄ , HfB ₂ , DyB ₂
Hf+DyB ₄	2.7	≥1300	90	Hf, DyB ₄ , HfB ₂ , DyB ₂
Hf+DyB ₄	8.1	≥1300	93	Hf, DyB ₄ , HfB ₂
Hf+DyB ₄	24.3	≥1300	95	Hf
HfC+DyB ₄	1.35	≥1700	85	HfC, DyB ₄ , HfB ₂ , DyB ₂ (弱)
HfC+DyB ₄	2.7	≥1700	85	HfC, DyB ₄ , HfB ₂
ZrC+DyB ₄	2.7	≥1700	84	ZrC, DyB ₄ , ZrB ₂ , DyB ₂ (弱)
HfC+DyB ₄	8.1	≥1700	85	HfC, DyB ₄ , HfB ₂ (弱)

[0089]

粉末组合物	(Hf,Zr)/Gd 原子比例	T _{烧结} (°C)	密实度 (%)	主衍射相
Hf+GdB ₆	2.7	1300	90	Hf, GdB ₆ , HfB ₂ , Gd ₂ B ₅

[0090]

HfC+GdB ₆	2.7	1700	91	HfC, GdB ₆ , HfB ₂ ,
ZrC+GdB ₆	2.7	1700	98	GdC ₂ ZrC, GdB ₆ , ZrB ₂ , GdC ₂
HfC+GdB ₆	8.1	1700	90	HfC, HfB ₂ , GdC ₂

[0091] 试验

[0092] 为了验证本发明的耐火材料的效果,制备如下样品:

[0093] • C/C 复合物丸粒,所述 C/C 复合物丸粒具有 10 毫米(mm)的直径,2mm 的厚度,和 1.2 克每立方厘米(g/cm³)的密度,具有通过上述快速烧结置于其上的根据本发明的能够在氧化介质中承受高温的耐火材料的保护涂层,所述样品最终成为直径为 15mm 且厚度为 5mm 的丸粒(试验 1 和 2);和

[0094] • 通过上述快速烧结制备根据本发明的在氧化介质中能够承受高温的耐火材料的固体丸粒,样品为直径为 50mm 且厚度为 5mm 的丸粒(试验 3 至 5)。

[0095] 然后在环境空气中在日光炉中试验以这种方式制备的样品的氧化,其中样品在最大温度下持续 3 分钟的停顿过程中经受 15.5 兆瓦每平方米(MW/m²)的太阳辐射通量。

[0096] 试验 1

[0097] 下表和图 1A 和 1B 的照片显示了包含 C/C 复合物丸粒且具有 Hf+DyB₄ (2.7) 材料

(即 Hf 和 DyB₄ 的混合物, Hf/Dy 原子比例等于 2.7) 的保护涂层的样品所获得的结果, 样品在上述条件下成形和试验。在下表中, Tbb、 Δm 、Ec 和 Eo 分别对应于暴露的黑体温度值、质量变化指征、消耗材料的厚度值和 C/C 复合物上 Hf+DyB₄ 材料的氧化层的厚度值。

[0098]

材料	Hf+DyB ₄ (2.7)
Tbb (° C)	2800
Δm	$\Delta m > 0$
Ec (mm)	2.1 ± 0.2
Eo (mm)	0.3 ± 0.2

[0099] 试验 2

[0100] 下表和图 2A 和 2B 的照片显示了包含 C/C 复合物丸粒且具有 HfC+DyB₄ (2.7) 材料(即 Hf 和 DyB₄ 的混合物, Hf/Dy 原子比例等于 2.7) 的保护涂层的样品所获得的结果, 样品在上述条件下成形和试验。在下表中, Tbb、 Δm 、Ec 和 Eo 分别对应于暴露的黑体温度值、质量变化指征、消耗材料的厚度值和 C/C 复合物上 HfC+DyB₄ 材料的氧化层的厚度值。

[0101]

材料	HfC+DyB ₄ (2.7)
Tbb (° C)	2800
Δm	$\Delta m < 0$
Ec (mm)	2.2 ± 0.2
Eo (mm)	0.5 ± 0.2

[0102] 正如通过照片和试验 1 和 2 中消耗的材料厚度方面的结果可见, 表面涂层(即样品暴露于太阳辐射通量的表面) 的退化有限, 因此证明在氧化气氛中在高温下, 对于在达到的最大温度(特别是 2800° C) 下不小于 3min 时间的暴露, 由材料提供的保护的强度和可靠性。这些试验也表明由涂层构成的出色保护, 因为样品在氧化介质中暴露于太阳辐射通量之后, C/C 复合物样品保持完整。

[0103] 对于在氧化介质中承受高温的能力, 可以用完全由试验 1 和 2 的保护材料形成的相似样品获得相同的结果。

[0104] 试验 3

[0105] 下表和图 3 显示了包含 Hf+GdB₆ (2.7) 材料(即 Hf 和 GdB₆ 的混合物, Hf/Gd 原子比例等于 2.7) 的单片式丸粒的样品所获得的结果, 样品在上述条件下成形和试验。在下表中, Tbb、 Δm 、Ec 和 Eo 分别对应于暴露的黑体温度值、质量变化指征、消耗材料的厚度值和 Hf+GdB₆ 材料的氧化层的厚度值。

[0106]

材料	Hf+GdB ₆ (2.7)
Tbb (° C)	2150
Δm	$\Delta m > 0$
Ec (mm)	0.8 ± 0.1
Eo (mm)	1.5 ± 0.2

[0107] 试验 4

[0108] 下表和图 4 显示了包含 HfC+GdB₆ (2.7) 材料的单片式丸粒的样品所获得的结果, 样品在上述条件下成形和试验。在下表中, Tbb、 Δm 、Ec 和 Eo 分别对应于暴露的黑体温度值、质量变化指征、消耗材料的厚度值和 HfC+GdB₆ 材料的氧化层的厚度值。

[0109]

材料	HfC+GdB ₆ (2.7)
Tbb (° C)	2150
Δ m	Δ m<0
Ec (mm)	0.65±0.05
Eo (mm)	0.85±0.1

[0110] 试验 5

[0111] 下表和图 5 显示了包含 ZrC+GdB₆ (2.7) 材料的单片式丸粒的样品所获得的结果, 样品在上述条件下成形和试验。在下表中, Tbb、Δ m、Ec 和 Eo 分别对应于暴露的黑体温度值、质量变化指征、消耗材料的厚度值和 ZrC+GdB₆ 材料的氧化层的厚度值。

[0112]

材料	ZrC+GdB ₆ (2.7)
Tbb (° C)	2050
Δ m	Δ m<0
Ec (mm)	0.7±0.1
Eo (mm)	0.5±0.1

[0113] 正如通过试验 3 至 5 中消耗的材料厚度方面的结果可见, 表面涂层(即样品暴露于太阳辐射通量的表面)的退化有限, 因此证明在氧化气氛中在高温下, 对于在达到的最大温度(特别是 2050° C 至 2150° C)下不小于 3min 时间的暴露, 由材料提供的保护的强度和可靠性。在图 3 至 5 的照片中也可见样品极好地承受试验, 因为它们保持了它们的结构完整性。

[0114] 在极高的温度下, 在体系中加入硼化物形式的钐使得有可能在氧化体系中提供液相。在不低于 2150° C 的黑体温度下或者在高于 2300° C 的真实温度下, 该液相可以密封 HfO₂ 多孔耐火骨架端表面处的孔。这因此可以限制氧气通过氧化物层的扩散。

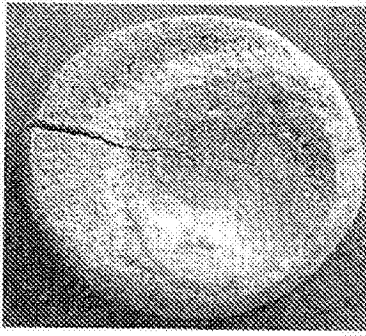


图 1A



图 1B

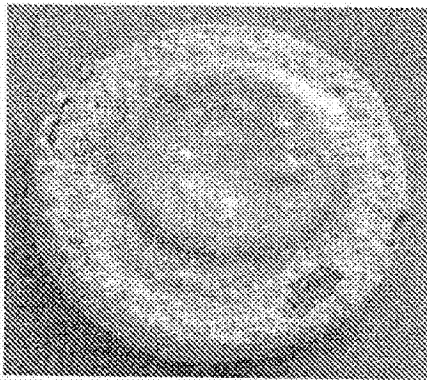


图 2A

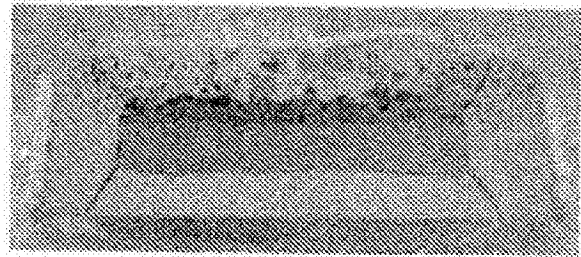


图 2B

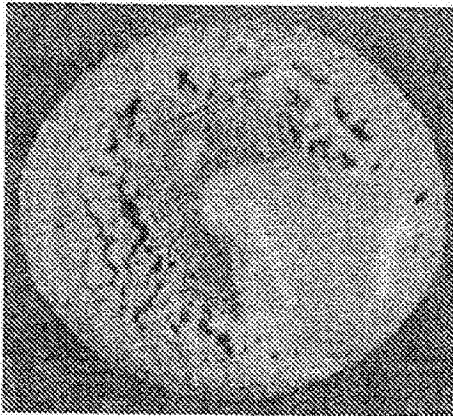


图 3

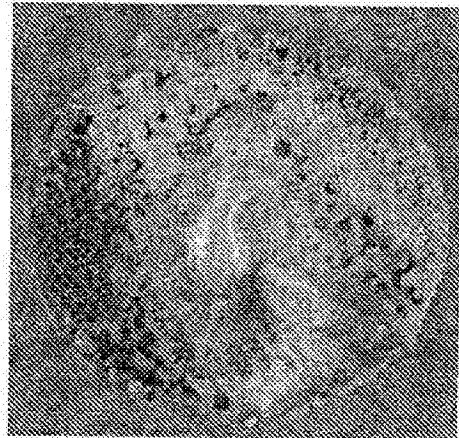


图 4

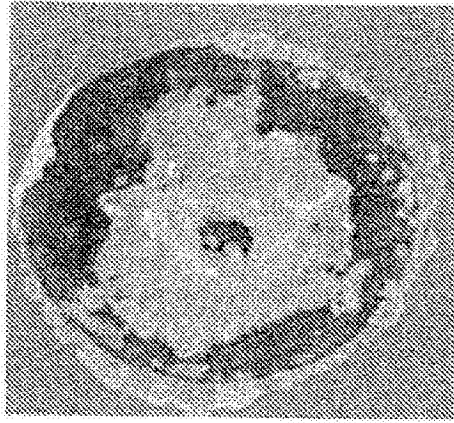


图 5