

特约专栏

基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料 抗烧蚀性能研究

孟祥利^{1,2}, 崔红², 闫联生², 张强², 宋麦丽², 朱阳²

(1. 西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072)

(2. 西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025)

摘要:以碳化钨有机前驱体、硼化钨有机前驱体和聚碳硅烷混合溶液为浸渍剂,采用化学气相渗透(CVI)和液相浸渍-裂解(PIP)工艺制得了准3D C/C-HfC-HfB₂-SiC 碳陶复合材料。采用电弧风洞结合扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射分析(XRD)对复合材料的结构及氧化失效行为进行了初步探讨。结果表明,高密度的基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料具有良好的抗烧蚀性能,复合材料在2300 K/600 s 电弧风洞(含水5%)试验条件下的质量烧蚀率和线烧蚀率分别仅为 1.22×10^{-6} g/(cm²·s) 和 1.33×10^{-5} mm/s。密度和温度对复合材料抗烧蚀性能影响较大,密度从2.63 g/cm³ 增加到3.75 g/cm³ 时,复合材料在2300 K 条件下的线烧蚀率降低了3个数量级,当温度从2300 K 升高的2400 K 时,高密度复合材料的线烧蚀率增加了约1000倍,烧蚀过程中高密度的复合材料表面容易形成更为致密的氧化膜是其具有良好的抗氧化性能的重要因素。

关键词: C/C-HfC-HfB₂ 复合材料; 电弧风洞; 抗烧蚀; 前驱体浸渍裂解

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)11-0655-04

Ablation Behaviors of Matrix Modified C/C-HfC-HfB₂-SiC Composites

MENG Xiangli^{1,2}, CUI Hong², YAN Liansheng², ZHANG Qiang²,
SONG Maili², ZHU Yang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: The quasi three dimension carbon/carbon-hafnium carbide-hafnium diboride-silicon carbide (3D C/C-HfC-HfB₂-SiC) composites, which made use of a hybrid precursor contained polycarbosilane and organic HfB₂ polymeric precursor and organic HfC polymeric precursor, were prepared through chemical vapor infiltration (CVI) and then treated by precursor infiltration and pyrolysis (PIP) process. The components and microstructures of the ablated samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis, respectively. The results show that C/C-HfC-HfB₂-SiC composites with high density have wonderful anti-ablation properties. After ablation at 2300 K (5% H₂O contained) for 600 s via arc heated wind tunnel test, the mass and linear ablative rate is as low as 1.22×10^{-6} g/(cm²·s) and 1.33×10^{-5} mm/s, respectively. Density and temperature were two very important factors to anti-ablation of the composites. The linear ablative rate of the composites decreased three orders of magnitude when density of the composites increased from 2.63 g/cm³ to 3.75 g/cm³. And the linear recession rate rised by one thousand times from 2300 K to 2400 K. It is found that during ultra-high temperature stage, a high density membrane could easier got on the surface of the high density composites. It could effectively cover the ablation surface and therefore promote its anti-ablation property.

Key words: C/C-HfC-HfB₂-SiC composites; arc heated wind tunnel test heated; anti-ablation; precursor infiltration and pyrolysis

收稿日期: 2013-06-01

第一作者: 孟祥利, 男, 1980年生, 高级工程师, 博士研究生

通信作者: 崔红, 女, 1969年生, 研究员, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.11.03

1 前言

高温惰性环境下, C/C 复合材料具有高强度、高模

量、良好的断裂韧性,是理想的高温工程材料。但 C/C 复合材料极易氧化,限制了其应用范围^[1-2]。高温热压陶瓷耐高温和抗氧化性能优异,但无法克服热压陶瓷材料固有的缺点,如断裂功小、脆性大、断裂伸长率极小^[3]等,又因超高温陶瓷难以成形大型复杂形状部件,应用范围也受到了一定程度的限制。通过在 C/C 复合材料中引入陶瓷相,形成碳陶复合材料,一方面克服了热压陶瓷的缺点,另一方面可解决 C/C 复合材料的易氧化问题。较为成熟的碳陶复合材料 C/C-SiC (或 C/SiC) 复合材料氧化环境下的使用温度较低^[4],短时间不超过 2 000 ℃,长时间使用温度为 1 650 ℃。新一代飞行器(如高超声速飞行器燃烧室)需要长时间(300 ~ 1 000 s)耐高温(2 300 K 以上)、抗氧化、抗烧蚀的轻质材料,通过在 C/C 复合材料的基础之上引入难熔金属碳化物、硼化物(如 ZrC、HfC、ZrB₂、HfB₂ 等)是最有效途径之一,已成为各国研究者的热点^[5-7]。

本文通过高压液相前驱体浸渍裂解工艺,制备出基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 多元碳陶复合材料,并初步探讨了该复合材料的抗烧蚀性能及烧蚀机理。

2 实验部分

2.1 材料制备

先将预制品高温处理,然后通过化学气相渗透技术制备出低密度 C/C 复合材料(密度 1.2 g/cm³),再通过液相浸渍-裂解实现材料的致密化,经高温稳定化处理加工成测试所需试样尺寸。

2.2 测试方法及设备

物相组成:采用 D8 advance 型 X 射线衍射仪分析材料的物相组成, Cu 靶。

显微结构分析:采用 JEOL JSM-64690LV (JEOL) 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察纤维、复合材料的表面及烧蚀后形貌。

材料表层元素分析:采用能谱分析 (EDS) 烧蚀后材料表层的元素组成。

烧蚀性能测试:采用电弧风洞考核材料的烧蚀性能,采用线烧蚀率(采用烧蚀前后试样厚度的变化率)和质量烧蚀率表征材料的抗烧蚀性能。

3 结果与讨论

3.1 电弧风洞试验结果

表 1 和图 1 给出 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料试样在 2 300 K/5% H₂O 和 2 400 K/5% H₂O (质量分数) 条件下电弧风洞考核试验结果。从表 1 可见,密度为 2.63 g/cm³ 的 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料 2 300 K/5% H₂O 条件下经历 200 s 的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 1.28×10^{-3} g/(cm²·s) 和 2.25×10^{-2} mm/s, 烧蚀严重(见图 1a); 当复合材料的密度变为 3.75 g/cm³ 时,相同电弧风洞试验条件下材料的质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 1.22×10^{-6} g/(cm²·s) 和 1.33×10^{-5} mm/s, 烧蚀率降低率 3 个数量级,材料表面仅仅由灰黑色变为灰白色(见图 1c),说明密度对 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料的抗烧蚀性能影响极大(密度为 2.63 g/cm³ 的复合材料采用常压浸渍裂解工艺制备,密度为 3.75 g/cm³ 的复合材料采用高压浸渍裂解工艺制备)。随着温度的升高,基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料在风洞实验环境下的烧蚀率快速增大,密度为 2.63 g/cm³ 和密度为 3.75 g/cm³ 的复合材料均发生严重烧蚀(见图 1b 和图 1d),说明温度

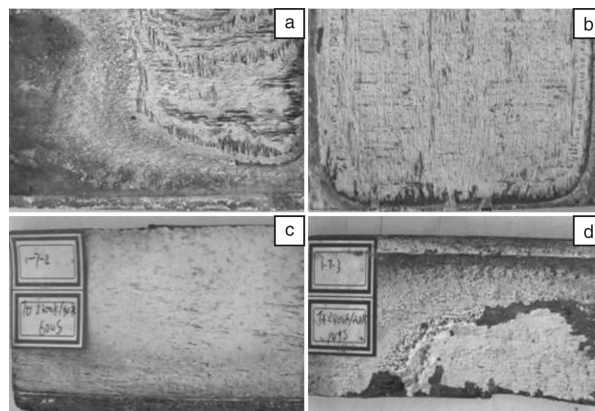


图 1 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料风洞试验后宏观形貌: (a) 1#, 2 300 K/5% H₂O/200 s, (b) 2#, 2 400 K/5% H₂O/75 s, (c) 3#, 2 300 K/5% H₂O/600 s, (d) 4#, 2 400 K/5% H₂O/149 s

Fig. 1 demonstrated the morphologies of C/C-HfC-HfB₂-SiC composites after arc heated wind tunnel test

表 1 基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料电弧风洞烧蚀试验结果

Table 1 the arc tunnel test result of C/C-HfC-HfB₂-SiC composites

Samples number	Density/g · cm ⁻³	Test environment	Time/s	Mass ablative rate/g · cm ⁻² · s ⁻¹	linear ablative rate/mm · s ⁻¹
1#	2.63	2 300 K/5% H ₂ O	200	1.28×10^{-3}	2.25×10^{-2}
2#	2.63	2 400 K/5% H ₂ O	75	4.44×10^{-3}	3.73×10^{-2}
3#	3.75	2 300 K/5% H ₂ O	600	1.22×10^{-6}	1.33×10^{-5}
4#	3.75	2 400 K/5% H ₂ O	149	1.55×10^{-3}	1.54×10^{-2}

对基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料的抗烧蚀性能影响也很大, 该材料满足 2 300 K 以下温度的长时间抗氧化烧蚀。

3.2 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料烧蚀分析

3.2.1 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料烧蚀后物相分析

图 2 给出了 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料在 2 300 K/5% H₂O 和 2 400 K/5% H₂O 电弧风洞试验条件下烧蚀后复合材料主烧蚀区 XRD 图谱。从图 2 中可见, 复合材料主烧蚀区成分为 C、SiC、HfC 和 HfO₂, SiO₂ 峰与 HfO₂ 重叠, 无法区分。说明在这两种条件下, 化学反应产物相同。烧蚀结果产生较大差异可能是由于温度升高, 氧化反应速度增快和(或)烧蚀界面的材料相发生变化。

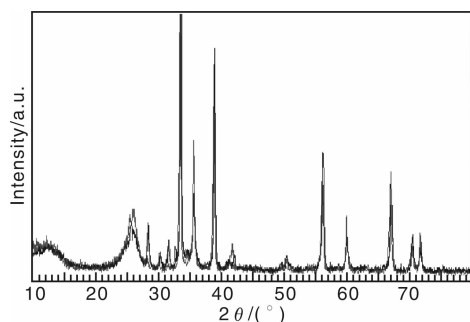


图 2 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料 2 300 K/5% H₂O 和/2 400 K/5% H₂O 风洞试验条件下 XRD 图谱

Fig. 2 XRD diagrams of C/C-HfC-HfB₂-SiC composites under 2 300 K/5% H₂O and 2 400 K/5% H₂O arc heated wind tunnel test

3.2.2 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料烧蚀后微观分析

图 3 给出了密度为 3.75 g/cm³ 的基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料 2 300 K/5% H₂O (质量分数)/600 s 电弧风洞试验后主烧蚀区烧蚀表面及垂直于烧蚀表面的截面 SEM 图。从图 3a 可见, 主烧蚀区表面形成了一层致密的氧化膜, 复合材料主烧蚀区中的碳纤维完好(见图 3b), 未见氧化痕迹, 说明复合材料烧蚀表面形成的氧化膜可有效阻挡氧化性气氛向复合材料深层的扩散, 因此复合材料具有良好的抗氧化烧蚀性能。

图 4 给出了密度为 2.63 g/cm³ 的基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料 2 300 K/5% H₂O/200 s 电弧风洞试验后主烧蚀区烧蚀表面及垂直于烧蚀表面的截面 SEM 图。从图 4 可见, 主烧蚀区出现纤维裸露微区(图 4a)、疏松微区和瘤状微区(图 4b)。瘤状微区即为致密的氧化膜, 而疏松微区为非致密的氧化产物, 该氧化产物易被风动的强大气流剥蚀, 继而使得碳纤维裸露, 而裸露的碳纤维在高温下很容易氧化, 继而造成宏观上的烧蚀。

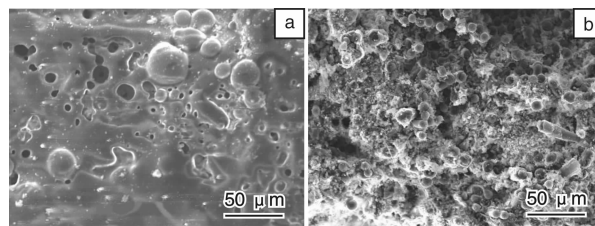


图 3 C/C-HfC-HfB₂-SiC (2 300 K/600 s/5% H₂O/600 s) SEM 图: (a) 表面形貌, (b) 截面形貌

Fig. 3 SEM of C/C-HfC-HfB₂-SiC composites at 2 300 K tunnel test for 600 seconds: (a) surface morphology and (b) cross sections

对比图 3 可知, 高密度的 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料在风洞试验过程中更容易形成致密的氧化膜, 这是低密度复合材料与高密度复合材料在 2 300 K/5% H₂O 条件下抗烧蚀性能存在很大差异的主要原因。

从图 4c 和 4d 可见, 材料内层的碳纤维完好, 说明在 2 300 K/5% H₂O 条件下, C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料的烧蚀同样也是“逐层推进”的, 可推断该材料在此条件下不同时间间隔内烧蚀率近似相等, 复合材料在服役过程中不会发生瞬间突然失效的现象。

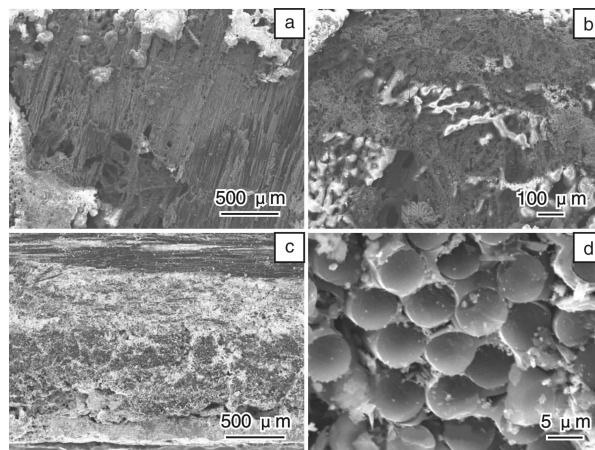


图 4 C/C-HfC-HfB₂-SiC (2 300 K/5% H₂O/200 s) SEM 图: (a, b) 表面形貌, (c, d) 截面形貌

Fig. 4 SEM of C/C-HfC-HfB₂-SiC composites at 2 300 K/5% H₂O tunnel test for 200 seconds: (a) to (b) surface morphology and (c) to (d) cross sections

图 5 给出了 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料(4#试样) 2 400 K/5% H₂O /149 s 电弧风洞试验后主烧蚀区 SEM 照片(因 2#试样的 SEM 照片与之相似, 略去)。从图 5 可见, 主烧蚀区同样为纤维裸露微区(图 5b)、疏松微区(图 5c)和瘤状微区。与 2 300 K 试验后的材料相比, 纤维裸露微区的面积较大, 瘤状微区的面积相对较小, 由于瘤状微区不连续, 故不能有效阻止氧化性气氛对碳纤维的腐蚀, 随着纤维的氧化烧蚀, 瘤状微区的氧化膜

易被风洞气流剥蚀, 这个过程形成了该条件下材料的失效模式。

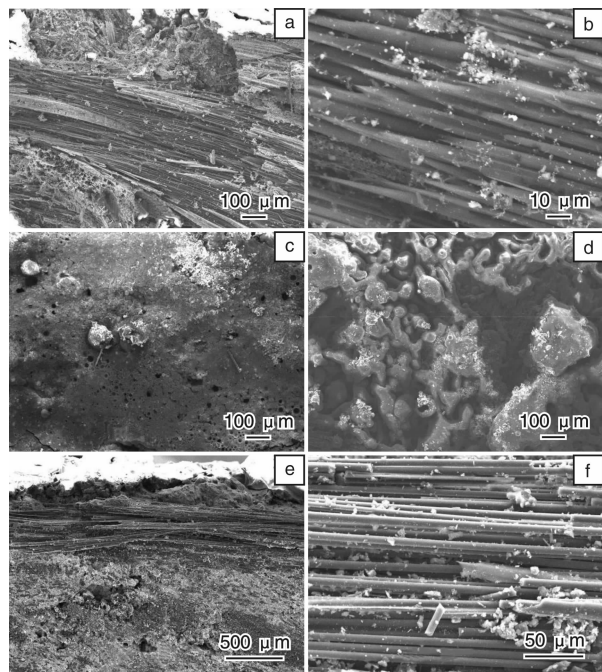


图 5 基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料 2 400 K 风洞试验后 SEM 图: (a, d) 表面形貌, (e, f) 截面形貌

Fig. 5 SEM of C/C-HfC-HfB₂-SiC composites at 2 400 K tunnel test:

(a) to (d) surface morphology and (e) to (f) cross sections

4 结 论

(1) 密度为 3.75 g/cm³ 的基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料 2 300 K 水氧耦合电弧风洞试验环境下具有优异的长时间抗烧蚀性能, 600 s 电弧风洞 (含水 5%) 试验材料的质量烧蚀率和线烧蚀率仅为 1.22 ×

10⁻⁶ g/(cm² · s) 和 1.33 × 10⁻⁵ mm/s。

(2) 低密度 (2.63/cm³) 基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料的抗烧蚀性能较差的主要原因是形成的致密氧化膜 (瘤状微区) 不连续。

(3) 温度对基体改性 C/C-HfC-HfB₂-SiC 复合材料的抗烧蚀性能影响大, 当温度从 2 300 K 升高到 2 400 K, 高密度复合材料的线烧蚀率提高了 3 个数量级。

参考文献 References

- [1] Chu Y H, Fu Q G, Li H J, *et al.* Influence of SiC Nanowires on the Properties of SiC Coating for C/C Composites between Room Temperature and 1 500 °C [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53: 3 048 - 3 053.
- [2] Paul A, Venugopal S, Binner J G P. UHTC-Carbon Fibre Composites: Preparation, Oxyacetylene Torch Testing and Characterisation [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33: 423 - 432.
- [3] Hu P, Wang G, Wang Z. Oxidation Mechanism and Resistance of ZrB₂-SiC Composites [J]. *Corrosion Sci*, 2009, 51: 2 724 - 2 732.
- [4] Yan L S, Cui H. Carbon Cloth Reinforced Polyarylacetylene Ablative Materials [J]. *Advanced Materials*, 2007, (3): 22 - 25.
- [5] David E, Glass. Ceramic Matrix Composite (CMC) Thermal Protection Systems (TPS) and Hot Structures for Hypersonic Vehicles [R]. Ohio: University of Dayton, 2008.
- [6] Sun W, Xiong X, Huang B Y, *et al.* ZrC Ablation Protective Coating for Carbon/Carbon Composites [J]. *Carbon*, 2009, 47 (14): 3 368 - 3 371.
- [7] Shen X T, Li K Z, Li H J. Microstructure and Ablation Properties of Zirconium Carbide Doped Carbon/Carbon Composites [J]. *Carbon*, 2010, 48: 344 - 351.