

特约专栏

# 聚合物浸渍裂解法制备 C/C-ZrC-SiC 复合材料的氧化行为及抗烧蚀性能研究

庄磊, 付前刚, 李贺军, 张佳平

(西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 采用热梯度化学气相渗透和聚合物浸渍裂解法制备了 ZrC-SiC 改性 C/C 复合材料 (C/C-ZrC-SiC), 借助 SEM、XRD 等手段研究了该复合材料的微观形貌与相组成, 并对其在 1 500 °C 恒温静态空气环境、室温至 1 400 °C 变温过程的氧化行为以及氧乙炔抗烧蚀性能进行了研究。结果表明: 室温~1 400 °C 动态氧化时 C/C-ZrC-SiC 复合材料出现增重→缓慢失重→剧烈失重→稳定 4 个过程; 在 1 500 °C 静态氧化时, C/C-ZrC-SiC 出现增重→缓慢失重→动态稳定→剧烈失重→稳定 5 个过程。ZrC 和 SiC 优先氧化分别生成 ZrO<sub>2</sub> 骨架和 SiO<sub>2</sub> 玻璃层包裹基体和碳纤维, 一定程度上减缓了基体和碳纤维的氧化。经过 1 200 s 氧乙炔烧蚀, 材料线烧蚀率和质量烧蚀率分别为  $9.27 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $6.67 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在烧蚀过程中, 试样表面能形成一个 ZrO<sub>2</sub> 外层/SiO<sub>2</sub> 内层的双层结构保护膜。ZrO<sub>2</sub> 骨架层能减缓烧蚀火焰对材料内部的热力学和热化学烧蚀, 而致密的 SiO<sub>2</sub> 层能够弥合材料的裂纹、孔洞等缺陷, 阻挡有氧气氛进一步进入材料内部, 使材料表现出优异的抗烧蚀性能。

**关键词:** C/C-ZrC-SiC 复合材料; 氧化; 热重; 抗烧蚀性能

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)06-0425-07

## Oxidation Behavior and Ablation Resistance of C/C-ZrC-SiC Composites Prepared by Polymer Infiltration and Pyrolysis

ZHUANG Lei, FU Qiangang, LI Hejun, ZHANG Jiaping

(Science and Technology on Thermostructural Composite Materials Laboratory, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** C/C-ZrC-SiC composites were prepared by thermal gradient chemical vapor infiltration (TCVI) and precursor infiltration and pyrolysis (PIP) process. The microstructures and phase compositions of C/C-ZrC-SiC composites after oxidation were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. Isothermal oxidation behavior at 1 500 °C, dynamic oxidation behavior from room temperature to 1 400 °C and long-term ablation resistance of the composites were investigated. The results show that dynamic oxidation behavior from room temperature to 1 400 °C can be divided into four stages: mass gain, slow mass loss, severe mass loss and constant. While the isothermal oxidation behavior of C/C-ZrC-SiC at 1 500 °C can be divided into five stages: mass gain, slow mass loss, constant, severe mass loss and constant. ZrC and SiC trend to be oxidized preferentially and generate ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, which wrap and protect C/C matrix and fibers partly. After ablated for 1 200 s by oxyacetylene flame, the linear and mass ablation rates of composites are  $9.27 \times 10^{-4} \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $6.67 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> are formed by the oxidation of ZrC and SiC, respectively. ZrO<sub>2</sub> can alleviate the thermal-physical and thermal-chemical erosion caused by the oxyacetylene torch, and dense SiO<sub>2</sub> glassy film can seal the defects such as cracks and holes, leading to a good ablation resistance of C/C-ZrC-SiC composites.

**Key words:** C/C-ZrC-SiC composites; oxidation; thermogravimetric analysis; ablation resistance

### 1 前言

C/C 复合材料具有一系列优良的性能, 如低密度、高比强度、高比刚度、高热稳定性、耐烧蚀、耐腐蚀和摩擦系数稳定等, 使其在航天、航空、冶金、交通等方面备受青睐<sup>[1-4]</sup>。但是 C/C 复合材料在高温有氧环境下抗氧化性能不佳, 氧化失重后引起 C/C 复合材料的力学

收稿日期: 2015-03-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51221001)

第一作者: 庄磊, 男, 1990 年生, 硕士研究生

通讯作者: 付前刚, 男, 1979 年生, 教授, 博士生导师, Email: fuqiangang@nwpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.06.02

性能明显下降。据报道<sup>[5]</sup>, 当 C/C 复合材料氧化失重 2% ~ 5% 时, 其力学性能下降达 40% ~ 50%, 严重限制了其在高温有氧环境中的应用。解决高温氧化问题是充分发挥 C/C 复合材料潜能的前提。现阶段 C/C 复合材料在 1 000 °C 以上使用, 氧化保护方式主要是在其表面制备抗氧化涂层<sup>[6-8]</sup>。目前主流的涂层体系中起重要作用的物质是硅基陶瓷<sup>[9]</sup>, 其在 1 200 ~ 1 600 °C 的温度区间内能与 O<sub>2</sub> 反应生成具有一定的流动性的 SiO<sub>2</sub> 玻璃层, 该玻璃层具有极小的氧扩散系数(1 200 °C 下仅为  $1.4 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ), 能有效阻止氧向材料内部扩散, 同时填补涂层表面裂纹。但硅基陶瓷涂层在超高温(1 600 °C 以上)并带有机械冲刷的烧蚀环境中的表现并不尽人意, 其主要问题是 SiO<sub>2</sub> 在 1 600 °C 以上粘度急剧降低, 在机械冲刷的作用下会导致涂层快速剥落<sup>[10]</sup>。因此寻找在更高温度、更苛刻环境下对 C/C 复合材料进行有效防护的方法迫在眉睫。

在 C/C 复合材料中引入超高温陶瓷(UHTCs)是一种有效提高该材料高温性能的方法<sup>[11]</sup>。相比于抗氧化涂层, 基体改性在短时间、超高温(2 000 °C 以上)并带有机械冲刷的抗烧蚀方面表现更加优异。制备 C/C-UHTCs 复合材料的方法主要有热压法<sup>[12]</sup>、料浆浸渍法<sup>[13]</sup>、化学气相沉积法(CVI)<sup>[14]</sup>、聚合物浸渍裂解法(PIP)<sup>[15-16]</sup>。热压法由于需要在高压环境下进行, 会对碳纤维造成一定程度损伤, 破坏纤维的增韧效果; 料浆浸渍法制备的复合材料无法保证均匀性, 容易出现料浆团聚现象; CVI 法制备成本高, 周期长, 并且容易在预制体表面结壳。聚合物浸渍裂解法是利用有机高分子的流动性渗入预制体中, 再在高温下裂解转化制备复合材料的方法, 该方法制备的复合材料具有成分均匀、纯度高等优点。

ZrC 具有高熔点(3 540 °C)、高强度、低蒸发率的特点, 是一种颇具应用前景的超高温陶瓷, 已作为改性组元用于提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能, 并显示出良好效果<sup>[17]</sup>。但目前针对 ZrC 体系改性 C/C 复合材料的研究主要集中于短时间(< 200 s)、超高温(氧乙炔火焰、电弧风洞等)和带有机械冲刷的烧蚀考核环境, 对其在较长时间(> 200 s)烧蚀环境下及高温静态氧化、室温至高温动态氧化环境中的氧化服役行为研究甚少。作为一种高温环境下服役的耐热材料, 除需具备优异的短时间抗烧蚀性能, 往往还要求在较长时间烧蚀环境、高温氧化环境、室温至高温动态循环环境下能够可靠使用。为了进一步探究 ZrC 体系改性 C/C 复合材料的抗氧化及抗烧蚀性能, 本文以 C/C-ZrC-SiC 复合材料作为研究对象, 考察了其在 1 500 °C 的恒温静态空气环境、室温至 1 400 °C 变温过程中的氧化行为以及长时间烧蚀环境下的服役情况, 并分析了其氧化和烧蚀机理。

## 2 实验

### 2.1 C/C-ZrC-SiC 复合材料的制备

首先, 选用密度为 0.45 g/cm<sup>3</sup> 的 2D 针刺碳毡, 通过热梯度化学气相渗透法对碳毡进行致密化, 得到密度为 0.9 g/cm<sup>3</sup> 的 C/C 复合材料。然后, 将有机锆前驱体与聚碳硅烷前驱体按照质量比为 3:1 的比例混于二甲苯中<sup>[18]</sup>, 制成浸渍前驱体。接着将先前制备好的 C/C 复合材料浸于前驱体中, 抽真空约 30 min 后取出试样, 置于 80 °C 烘箱中烘干 24 h。当试样中最大增重量与前一次浸渍质量相比小于 2% 时, 进行 1 500 °C 热处理, 使有机前驱体裂解转化成 ZrC 和 SiC。循环以上工艺, 最终制备成密度约为 2.1 g/cm<sup>3</sup> 的 C/C-ZrC-SiC 复合材料。

### 2.2 氧化和热重实验

采用 METTLER TOLEDO TGA/SDTA851e 热重分析仪对半径为 2 mm 的球状 C/C-ZrC-SiC 试样进行热重实验。试样在常压空气环境下以 10 °C/min 的速率加热至 1 400 °C。热重分析仪记录试样质量的连续变化情况。

为了研究 C/C-ZrC-SiC 复合材料在 1 500 °C 静态空气中的氧化行为, 首先将试样加工成 10 mm × 10 mm × 10 mm 的块状试样, 然后将加工好的试样放入 1 500 °C 的电阻加热炉中, 定期从炉中取出试样。待试样冷却至室温后, 用精度为 ±0.1 mg 的电子天平称量其质量<sup>[19]</sup>。利用公式(1)计算氧化失重率。

$$\Delta W = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $m_0$  和  $m_1$  分别为氧化前和后的质量。

### 2.3 微观结构表征

借助配备有能谱分析的扫描电子显微镜(SEM, JSM6460, JEOL Ltd., Mitaka, Japan)分析氧化前后 C/C-ZrC-SiC 复合材料的微观形貌和元素分布。采用 X 射线衍射仪(XRD, X-Pert Pro, PANalytical, Almelo, the Netherlands)分析试样氧化前后的物相变化。

## 3 结果与讨论

### 3.1 C/C-ZrC-SiC 复合材料微观结构

图 1a 为 C/C-ZrC-SiC 复合材料氧化前的背散射 SEM 照片。图中白色区域经 EDS 分析(图 1b)可知为 SiC-ZrC 复相陶瓷, 陶瓷相充分填补在网胎层的空隙中, 表明有机前驱体流动性良好, 有机锆前驱体与聚碳硅烷前驱体经 1 500 °C 裂解后已分别转化成 ZrC 和 SiC, 且无其它杂质产生。图 1a 中的黑色区域经 EDS 分析(图 1c)可知为碳纤维和其表面附着的热解碳。热解碳能有效保护纤维在浸渍裂解的过程中不受损伤, 使碳纤维的增强作用得以发挥。

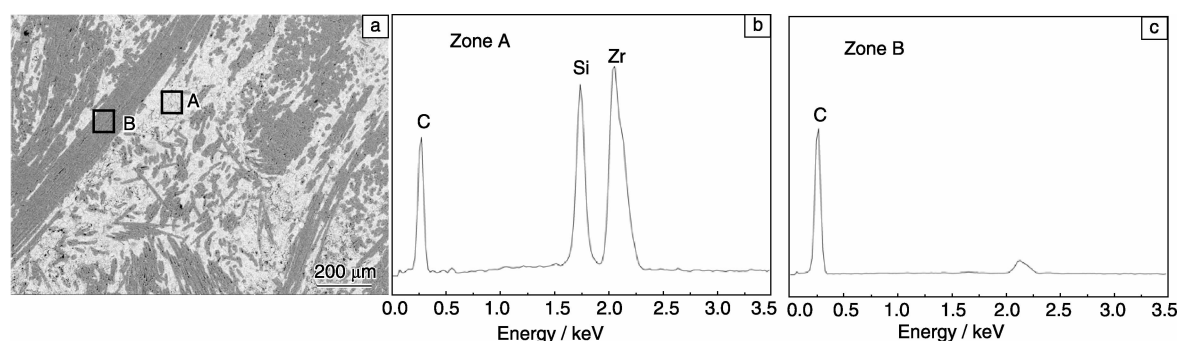


图1 C/C-ZrC-SiC 复合材料表面背散射 SEM 照片(a)和 EDS 分析(b~c)

Fig. 1 Surface backscattered electron SEM image of the C/C-ZrC-SiC composites (a), EDS analysis (b~c)

### 3.2 C/C-ZrC-SiC 复合材料在室温→1 400 °C 变温过程的氧化行为

C/C-ZrC-SiC 复合材料从室温升至 1 400 °C 过程的 TG 曲线如图 2 所示。分析可知, 复合材料的氧化过程可分为以下 4 个阶段: 560 ~ 600 °C、600 ~ 800 °C、800 ~ 1000 °C、1000 ~ 1400 °C, 分别用 A、B、C、D 表示。当温度缓慢升高至 A 区域时, 试样开始出现缓慢增重现象。图 3 给出了 C/C-ZrC-SiC 复合材料与氧气可能发生的反应的吉布斯自由能变化曲线, 由图可知, 由于在 600 °C 时 ZrC、SiC 与氧气反应的吉布斯自由能较碳低得多, 故 ZrC、SiC 的氧化起始温度明显低于碳<sup>[10]</sup>, 碳基体和纤维在该温度下氧化反应速率明显低于 ZrC、SiC 陶瓷, 故试样表现出增重的趋势。当温度继续升高至 B 区域时, 虽然 ZrC、SiC 进一步氧化增重, 但碳基体与纤维的氧化开始占据主导地位, ZrC、SiC 氧化造成的增重不足以弥补碳基体和纤维的氧化失重, 试样呈现缓慢失重的现象。当温度进一步升高至 C 区域时, ZrC 和 SiC 已经基本氧化完全, 其增重量与碳纤维和基体的大量氧化失重相比已经显得微乎其微, 试样表现出较为严重的失重现象。随

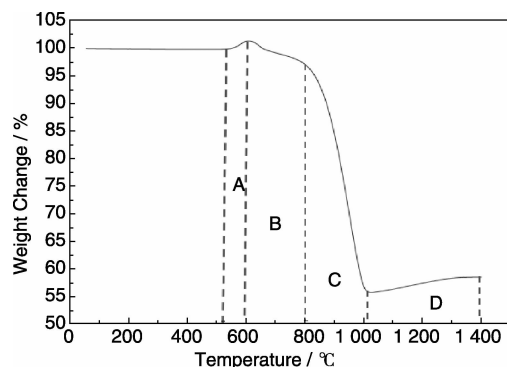


图2 C/C-ZrC-SiC 复合材料从室温升温至 1 400 °C 过程的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of the C/C-ZrC-SiC composites with the increasing temperature from room temperature to 1 400 °C

后试样质量先缓慢增加, 之后维持恒定, 如图 2 中所示的 D 区域。此阶段碳基体已经完全被氧化, 仅剩少量的或氧化不完全的陶瓷相继续氧化, 随后进入质量稳定期, 试样内已无物质再与氧气发生强烈反应。室温→1400 °C 过程热重结果表明, 试样质量随温度的变化情况与陶瓷相和碳的氧化程度相关。陶瓷相优先于碳氧化, 使试样氧化前期出现增重现象, 但当温度进一步升高, 碳的氧化便会凸显, 使试样出现失重。

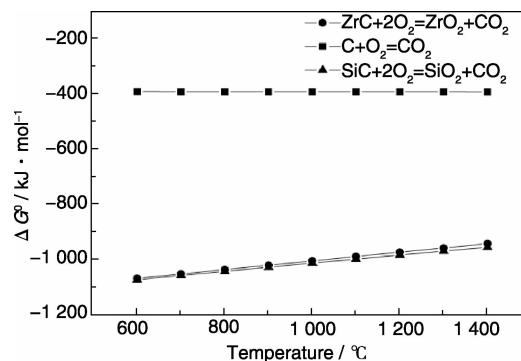


图3 C/C-ZrC-SiC 复合材料在 600 ~ 1 400 °C 与氧气可能发生的反应的吉布斯自由能变化

Fig. 3 The Gibbs-free-energy changes of reactions between C/C-ZrC-SiC composites and O<sub>2</sub> from 600 to 1 400 °C

### 3.3 C/C-ZrC-SiC 复合材料在 1 500 °C 恒温下的氧化行为

C/C-ZrC-SiC 复合材料在 1 500 °C 恒温条件下的氧化失重曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 试样氧化主要分为以下 5 个阶段: (1) 0 ~ 8 min, 试样增重, 氧化失重量与时间基本呈线性关系, 表明在此过程中, C/C-ZrC-SiC 复合材料的氧化增重率为一恒定值; (2) 8 ~ 12 min, 试样表现出氧化失重; (3) 12 ~ 36 min 阶段, 试样的失重量维持在一个恒定值附近, 表明这一时间段内氧化失重速度缓慢, 质量变化不明显; (4) 36 ~ 40 min 阶段, 试样氧化失重加剧; (5) 40 ~ 48 min 阶

段, 试样的失重维持在一个恒定值, 表明这段时间内复合材料的氧化速率较为缓慢。

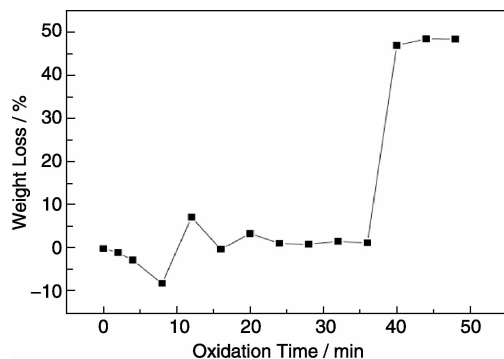


图4 C/C-ZrC-SiC 复合材料在 1 500 °C 空气中氧化失重曲线

Fig. 4 Isothermal oxidation curve of the C/C-ZrC-SiC composites in air at 1 500 °C

图 5 为 C/C-ZrC-SiC 复合材料在 1 500 °C 下氧化不同时间后的 XRD 图谱。从图 5 中可知, 试样氧化 2 min 后, 试样中的 SiC、ZrC 相已经部分氧化生成  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SiO}_2$ , ZrC 和 SiC 的氧化增重弥补了碳基体和纤维氧化所造成的失重, 故试样在此阶段表现出增重现象。对比 8 min 和 12 min 的 XRD 图谱可看出, 当氧化继续进行,  $\text{ZrO}_2$  及  $\text{SiO}_2$  的波峰有所增强, 由此可推断  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  相逐渐增多。而当氧化进行 36 min 后, 试样中已无 ZrC 和 SiC 相, 仅能检测出  $\text{ZrO}_2$  及  $\text{SiO}_2$  相, 表明 ZrC 和 SiC 已经氧化完全。在氧化进行至 40 min 时, 试样中  $\text{ZrO}_2$  及  $\text{SiO}_2$  相的

衍射峰有所减弱, 同时出现了  $\text{ZrSiO}_4$  相的衍射峰, 表明发生了反应  $\text{ZrO}_2(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{ZrSiO}_4(\text{s})$ 。

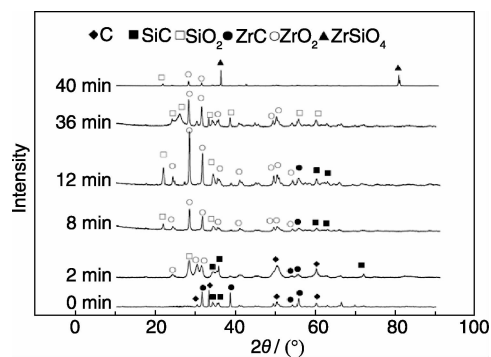


图5 C/C-ZrC-SiC 复合材料 1 500 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the C/C-ZrC-SiC composites after oxidation at 1 500 °C for different time

图 6 为 C/C-ZrC-SiC 复合材料 1 500 °C 氧化不同时间后表面的 SEM 照片。图 6b 为试样氧化 8 min 后表面的 SEM 照片, 相比于未氧化的表面形貌(图 6a), 试样表面氧化后形成了较多微孔和微裂纹。这主要是由于所制备的 C/C-ZrC-SiC 复合材料的气孔率较大, 约为 19%<sup>[18]</sup>, 这些气孔容易成为氧气扩散的通道, 导致复合材料快速氧化。此外, 当试样从 1 500 °C 降至室温称重时, ZrC 和 SiC 氧化生成的  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的热膨胀系数与碳基体不匹配, 造成试样表面形成了较多微裂纹。随着氧化时间延长至 12 min, 如图 6c 所示, 微裂纹明显增多, 部分微裂

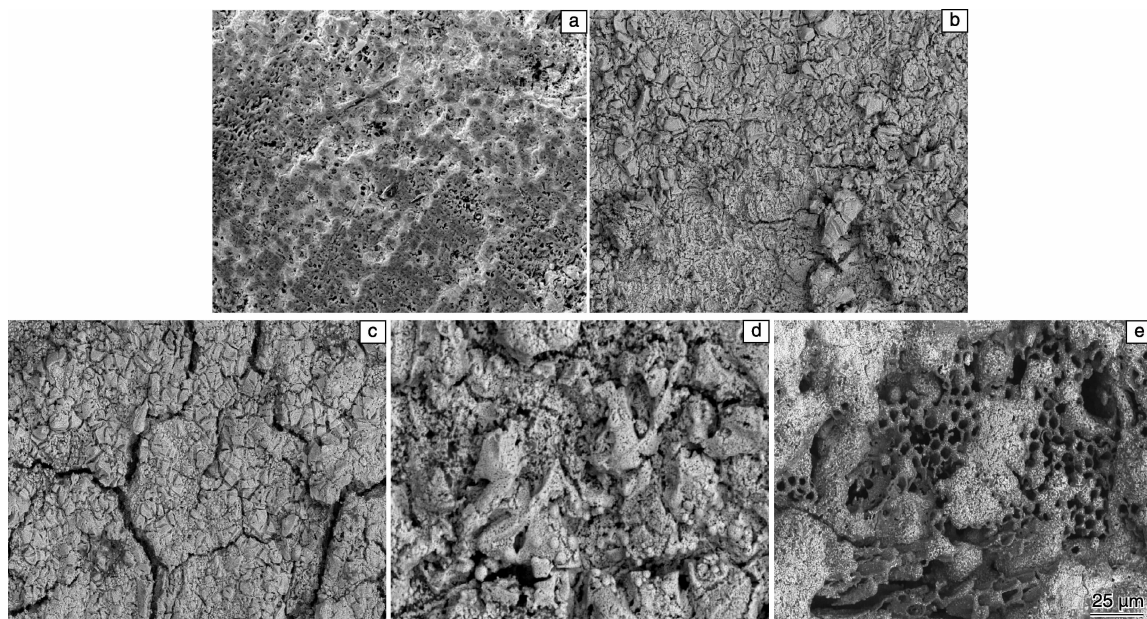


图6 C/C-ZrC-SiC 复合材料 1 500 °C 氧化不同时间的表面 SEM 照片: (a) 0 min, (b) 8 min, (c) 12 min, (d) 36 min, (e) 40 min

Fig. 6 Surface SEM images of the C/C-ZrC-SiC composites after oxidation at 1 500 °C for different time: (a) 0 min, (b) 8 min, (c) 12 min, (d) 36 min, and (e) 40 min

纹尺寸扩大形成大尺寸裂纹，造成内部的碳基体氧化加剧，试样表现出失重现象。当氧化实验进行 36 min 后，如图 6d 所示，试样表面出现大量孔洞，这些孔洞为碳纤维所在部位，碳纤维被氧化后形成凹陷，同时裂纹进一步增大形成沟壑，表明此时碳纤维和碳基体已经发生了严重的氧化。图 6e 为氧化 40 min 后的 SEM 照片，此时试样表面裂纹进一步增大，原有的大裂纹及沟壑相互贯通，裂纹增宽、加深。碳基体被氧化后留下蜂窝状陶瓷相，材料的氧化进一步加剧。

为分析 C/C-ZrC-SiC 复合材料在 12 ~ 36 min 阶段氧化失重曲线出现平台的现象，对试样氧化 36 min 后的截面微观形貌和成分进行了分析，结果如图 7 所示。一方面由于 SiO<sub>2</sub> 在高于 1 200 ℃ 会形成熔融态玻璃相<sup>[9]</sup>，伴随着 ZrO<sub>2</sub> 骨架附着在基体和碳纤维上，起到填补空隙、孔洞和阻氧的作用；另一方面 ZrC 和 SiC 的氧化增重能在一定程度上弥补碳基体的氧化失重，故氧化 12 ~ 36 min 阶段试样出现动态氧化平台。

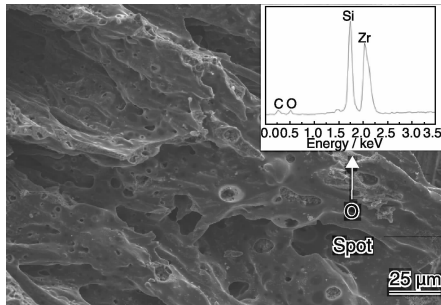


图 7 C/C-ZrC-SiC 复合材料 1 500 ℃ 氧化 36 min 后的截面 SEM 照片(a)和 EDS 分析(b)

Fig. 7 Cross section SEM image (a) and EDS analysis (b) of the C/C-ZrC-SiC composites after oxidation at 1 500 ℃ for 36 min

### 3.4 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀性能及烧蚀机理分析

表 1 所示为 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀性能，可以看出，随着烧蚀时间的延长，材料的线烧蚀量和质量烧蚀量逐渐减小。图 8 为材料分别烧蚀 300，600，1200 s 后的 XRD 图谱，烧蚀后表面主要由 ZrO<sub>2</sub> 组成。图 9a-c 分别为烧蚀 300，600 以及 1200 s 后的宏观形貌，可以看出试样经过氧乙炔火焰烧蚀后，表面均形成了一层白色的氧化膜。在烧蚀过程中，试样表面中心区域温度达到 2 140 ℃，除此之外，烧蚀时其中心区还要承受高速燃气流的冲刷。图 9d 是烧蚀 300 s 后试样中心区的 SEM 照片，可以看出表面有一定的孔洞和微裂纹，这是由于氧乙炔焰作用在试样中心部位温度最高，气流速度最快，是热力学烧蚀和热化学烧蚀共同作用的结果。

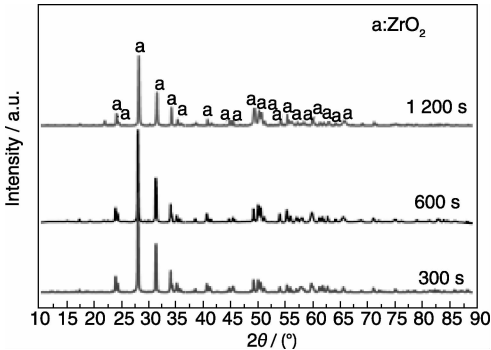


图 8 试样烧蚀 300，600，1 200 s 后的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of specimens ablated for 300，600，1 200 s

表 1 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀性能

Table 1 Ablation properties of C/C-ZrC-SiC composites

Ablation time /s	Linear ablation rate / $\times 10^{-4}$ mm $\cdot$ s <sup>-1</sup>	Mass ablation rate / $\times 10^{-4}$ g $\cdot$ s <sup>-1</sup>
300	12.34	9.32
600	10.78	7.23
1 200	9.27	6.67

烧蚀过程中，SiC 氧化反应生成的 SiO<sub>2</sub> 一部分在高温下不断地挥发，另一部分由于其粘度变低被氧乙炔气流吹走，故材料表面留下大量的 ZrO<sub>2</sub>。同时材料内部产生的 CO、CO<sub>2</sub>、SiO 气体逸出，在表面留下孔洞和微裂纹。除此以外，燃气流的冲刷也会加速孔洞的产生。这些孔洞和裂纹暴露出新的自由表面，形成了气体扩散通道，进而引起了试样表面和内部的进一步烧蚀。图 9e 为烧蚀 600 s 后试样中心区的 SEM 照片，可以看出试样中心区的孔洞增多，烧蚀凹坑变得明显。由于烧蚀表面的缺陷(孔洞、裂纹)是烧蚀的薄弱环节，烧蚀会沿着这些薄弱环节向四周扩展延伸。随着烧蚀的进行，材料中的孔洞会逐渐变大。尽管在烧蚀环境下 SiC 氧化生成 SiO<sub>2</sub> 在高温下持续不断的挥发会带走大量的热量，从而减小氧乙炔火焰对材料表面的冲击，降低材料表面的温度，但 ZrC 氧化生成的少量 ZrO<sub>2</sub> 不足以在烧蚀表面形成一层致密氧化膜阻挡火焰对材料的冲蚀。

图 9f 为烧蚀 1 200 s 后试样中心区的 SEM 照片，可以看出试样中心区的凹坑直径变大，材料的烧蚀更加严重。图 9g 是图 9f 的局部放大图，可以看出中心区的 ZrO<sub>2</sub> 结构较为松散，有大量孔洞存在，ZrO<sub>2</sub> 呈现出“骨架”结构。烧蚀火焰沿着这些孔洞进一步向基体内部扩展，使得烧蚀凹坑不断增大。

为了进一步研究 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀行为，将烧蚀后材料表面形成的氧化物去除。图 10 为烧蚀 1 200 s 试样表面氧化物去除后中心区的 SEM 照片。从图

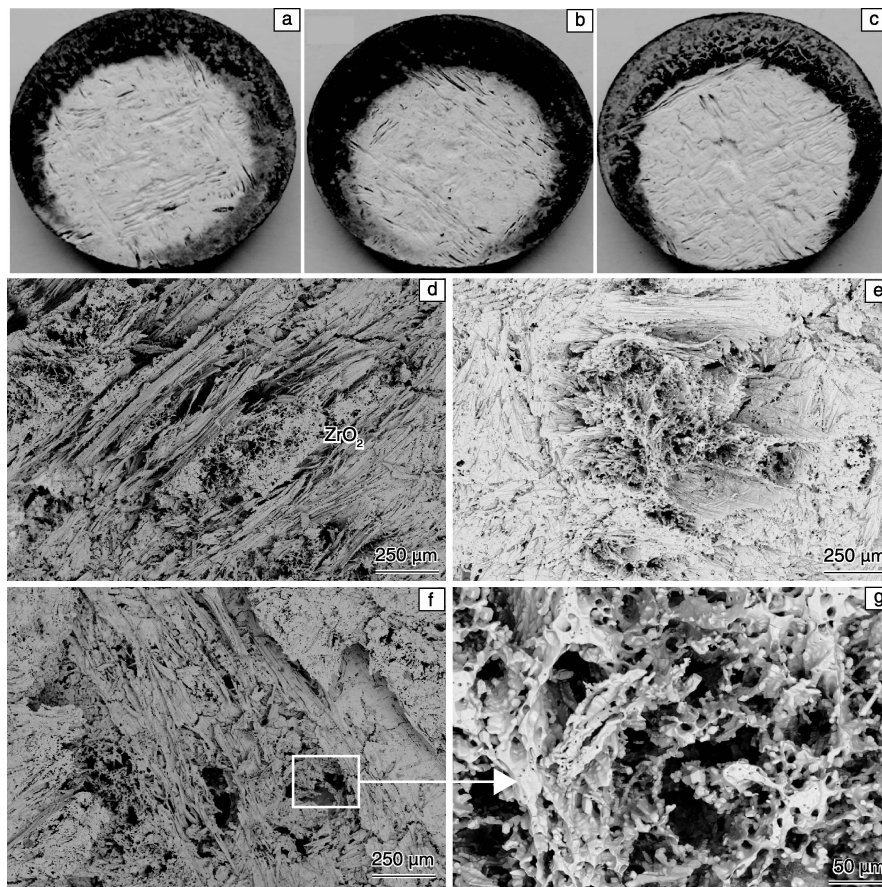


图 9 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀后的宏观照片及 SEM 照片 : (a, d) 300 s, (b, e) 600 s, (c, f, g) 1200 s

Fig. 9 The macrophotographs and SEM images of C/C-ZrC-SiC composites after ablation for: (a, d) 300 s, (b, e) 600 s and (c, f, g) 1200 s

10 中可以看出, 将表层  $\text{ZrO}_2$  骨架去除后, 底层的  $\text{SiO}_2$  暴露出来。由此可以推断, 材料在烧蚀过程中能形成一个  $\text{ZrO}_2$  外层/ $\text{SiO}_2$  内层的双层结构保护膜。 $\text{ZrO}_2$  骨架层能减缓烧蚀火焰对材料内部的热力学和热化学烧蚀; 而

致密的  $\text{SiO}_2$  层能够弥合材料的裂纹、孔洞等缺陷, 阻挡氧化性气氛进一步进入材料内部。故随着烧蚀时间的延长, 氧化物保护层逐步致密、增厚, 阻挡氧化性气氛向材料内部的扩散, 材料的线烧蚀和质量烧蚀率得以降低。

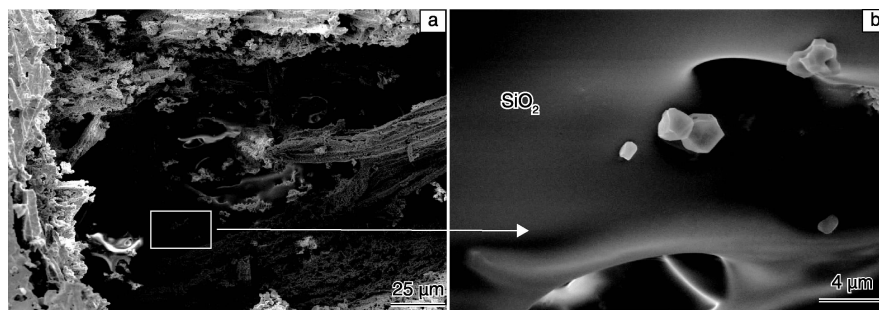


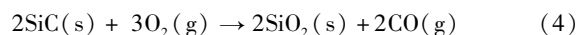
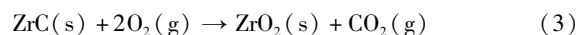
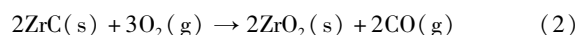
图 10 试样烧蚀 1200 s 后去除中心区表面氧化物后的 SEM 照片

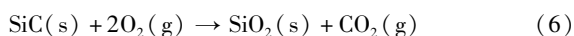
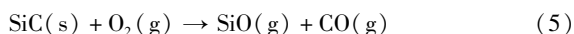
Fig. 10 Surface SEM image of specimen after ablation for 1200 s and being cleaned by gas flow

烧蚀是材料在高温、高压和高速燃气条件下发生的一种表面侵蚀和质量迁移现象, 是燃气对材料产生的热物理、热化学和热机械作用的综合结果, 伴随着材料的熔化、蒸发、升华、氧化、分解和机械剥落等。C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀机理涉及到材料的热化学烧蚀、

热物理烧蚀和机械剥蚀。

在烧蚀中心区域发生了如下反应:





烧蚀中心区对应火焰的中心, 此处温度最高。改性 C/C 复合材料表面受高温、高速燃气流的剧烈冲击, 所受到气流的冲刷最为严重, SiC 相被氧化成液态的  $\text{SiO}_2$ , ZrC 相被氧化成  $\text{ZrO}_2$ 。 $\text{SiO}_2$  的熔点为  $1\,670\text{ }^\circ\text{C}$ , 随着烧蚀的进行, 试样表面温度增高,  $\text{SiO}_2$  开始熔化, 液态的  $\text{SiO}_2$  具有抑制氧化和弥补缺陷的作用, 降低了 C/C 复合材料的热化学烧蚀; 与此同时, 烧蚀产生的气体不断增加, 导致液态  $\text{SiO}_2$  蒸汽压逐渐加大而蒸发,  $\text{SiO}_2$  的蒸发吸收了大量火焰冲蚀试样表面的热量, 降低了火焰对碳的消耗。而  $\text{ZrO}_2$  熔点高达  $2\,677\text{ }^\circ\text{C}$ , 在烧蚀温度下其粘度大, 可以粘附在材料表面, 保护材料内部不被进一步烧蚀。同时  $\text{ZrO}_2$  是一种优异的热障材料, 可以降低热量和氧化性气氛向材料内部扩散传递, 因此 C/C-ZrC-SiC 复合材料表现出优异的抗烧蚀性能。

## 4 结 论

(1) 采用聚合物浸渍裂解法制备了 ZrC-SiC 改性 C/C 复合材料, 有机先驱体经真空浸渍与高温裂解后生成复相陶瓷, 可充分填补在低密度 C/C 复合材料的空隙中。C/C-ZrC-SiC 复合材料在室温  $\sim 1\,400\text{ }^\circ\text{C}$  的动态氧化行为包括增重 $\rightarrow$ 缓慢失重 $\rightarrow$ 快速失重 $\rightarrow$ 稳定 4 个阶段, 在  $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$  的恒温氧化过程氧化行为依次为增重 $\rightarrow$ 缓慢失重 $\rightarrow$ 动态稳定 $\rightarrow$ 快速失重 $\rightarrow$ 稳定 5 个阶段。

(2) ZrC 和 SiC 的氧化自由能变化远低于 C 的氧化自由能变化, ZrC 和 SiC 优先氧化形成  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  在高于  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  会形成熔融态的玻璃相, 伴随着  $\text{ZrO}_2$  骨架附着在基体和 C 纤维上, 起到填补空隙、孔洞和部分阻氧的作用。

(3) C/C-ZrC-SiC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率随着烧蚀时间的延长而降低。在烧蚀过程中, 试样表面会形成一个  $\text{ZrO}_2$  外层/ $\text{SiO}_2$  内层的双层结构保护膜。 $\text{ZrO}_2$  骨架层能减缓烧蚀火焰对材料内部的热力学和热化学烧蚀; 而致密的  $\text{SiO}_2$  层能够弥合材料的裂纹、孔洞等缺陷, 阻挡有氧气氛进一步进入材料内部, 使材料表现出优异的抗烧蚀性能。

## 参考文献 References

- [1] Fu Qiangang (付前刚), Li Hejun (李贺军), Shen Xuetao (沈学涛), et al. 国内 C/C 复合材料基体改性研究进展[J]. *Materials China* (中国材料进展), 2011, 30(11): 6-12.
- [2] Jacobson N S, Curry D M. Oxidation Microstructure Studies of Reinforced Carbon/Carbon[J]. *Carbon*, 2006(44): 1142-1150.
- [3] Silvestroni L, Guicciardi S, Melandri C, et al. TaB<sub>2</sub>-Based Ceramics: Microstructure, Mechanical Properties and Oxidation Resistance[J]. *European Ceramic Society*, 2013(33): 2953-2959.
- [4] Silvestroni L, Bellosi A, Melandri C, et al. Microstructure and

Properties of HfC and TaC-Based Ceramics Obtained by Ultrafine Powder[J]. *European Ceramic Society*, 2011(31): 19-27.

- [5] Ohtani S, Sato Y. Influence of Boron Ion Implantation on the Oxidation Behavior of CVD-SiC Coated Carbon-Carbon Composites[J]. *Carbon*, 2000(38): 501-507.
- [6] Ge Yicheng, Yang Lingyun, Wu Shuai, et al. Influence of Heat-Treatment on Oxidation-Resistance of Phosphate-Coating for C/C Composite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014(24): 455-461.
- [7] Fu Qiangang, Li Hejun, Wang Yongjie, et al. Multilayer Oxidation Protective Coating for C/C Composites from Room Temperature to  $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010(204): 1831-1835.
- [8] Chu Yanhui, Li Hejun, Fu Qiangang, et al. Oxidation Protection of C/C Composites with a Multilayer Coating of SiC and Si + SiC + SiC Nanowires[J]. *Carbon*, 2012(50): 1280-1288.
- [9] Hou Dangshe (侯党社), Li Kezhi (李克志), Li Hejun (李贺军), et al. C/C 复合材料 SiC-TaSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 抗氧化复合涂层研究[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2008, 44(3): 331-335.
- [10] Liu Lei, Li Hejun, Wei Feng, et al. Ablation in Different Heat Fluxes of C/C Composites Modified by ZrB<sub>2</sub>-ZrC and ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC Particles[J]. *Corrosion Science*, 2013(74): 159-167.
- [11] Yan Xin, Su Zhean, Huang Qizhong, et al. Microstructure and Mechanical Properties of C/C-ZrC-SiC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with Zr, Si Mixed Powders[J]. *Ceramics International*, 2013(29): 702-710.
- [12] Grigoriev O N, Galanov B A, Lavrenko V A, et al. Oxidation of ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrSi<sub>2</sub> Ceramics in Oxygen[J]. *European Ceramic Society*, 2010, 30(11): 2397-2405.
- [13] Wei Lianfeng, Li Kezhi, Wu Heng, et al. Preparation and Ablation Properties of SiC Modified C/C Composites[J]. *Journal of Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(2): 251-255.
- [14] Tong Yonggang, Bai Shuxin, Chen Ke, et al. C/C-ZrC Composite Prepared by Chemical Vapor in Filtration Combined with Alloyed Reactive Melt Infiltration[J]. *Ceramics International*, 2012(38): 5723.
- [15] Li Qinggang, Zhou Haijun, Dong Shaoming, et al. Fabrication and Properties of 3-D C<sub>f</sub>/SiC-ZrC Composites Using ZrC Precursor and Polycarbosilane[J]. *Ceramics International*, 2012(38): 6041-6045.
- [16] Wu Shi, Chen Lai, Qin Lin, et al. Ablation Properties of C/C-SiC Composites by Precursor Infiltration and Pyrolysis Process[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2008, 36(7): 973-977.
- [17] Liu Chunxuan, Cao Liuxu, Chen Jianxun, et al. Microstructure and Ablation Behavior of SiC Coated C/C-SiC-ZrC Composites Prepared by a Hybrid Infiltration Process[J]. *Carbon*, 2013(65): 196-205.
- [18] Xie Jing, Li Kezhi, Li He, et al. Ablation Behavior and Mechanism of C/C-ZrC-SiC Composites under an Oxyacetylene Torch at  $3\,000\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Ceramics International*, 2013(39): 4171-4178.
- [19] Ren Xuanru, Li Hejun, Fu Qiangang, et al. TaB<sub>2</sub>-SiC-Si Multi-phase Oxidation Protective Coating for SiC-Coated Carbon/Carbon Composites[J]. *Ceramics International*, 2013(33): 2953-2959.

(编辑 惠琼)