

C/C 复合材料 SiC 涂层强冲蚀环境的烧蚀性能研究

姚栋嘉, 李贺军, 张守阳, 李克智, 王永杰

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)



李贺军

摘要: 采用低压化学气相沉积法在碳纤维增强碳基(C/C)复合材料表面制备了碳化硅(SiC)涂层, 借助 XRD 与 SEM 对 SiC 涂层的微观结构进行了分析, 采用划痕仪测试了 SiC 涂层的结合力, 研究了涂覆涂层后的 C/C 复合材料在强冲蚀条件下的烧蚀性能, 分析了 SiC 涂层在强冲蚀条件下的失效机理。结果表明: LPCVD 法制备的 SiC 涂层结构完整, 无裂纹, 无缺陷; 涂层的结合力较弱, 为 5 N; C/C 复合材料烧蚀 600 s 后涂层大部分区域保持完好, 冲刷最强位置涂层遭到破坏; 机械剥蚀是在强冲蚀条件下 SiC 涂层失效的主要原因。

关键词: 炭/炭复合材料; 碳化硅涂层; 抗烧蚀

中图分类号: V438 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0610-05

Anti-Ablation Property of SiC Coating on C/C Composites at High Speed

YAO Dongjia, LI Hejun, ZHANG Shouyang, LI Kezhi, WANG Yongjie

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: To protect carbon/carbon (C/C) composites against ablation at high speed airflow, SiC coating was prepared on the surface of C/C composites by low pressure chemical vapor deposition. The microstructure of the as-received coating was analyzed by XRD and SEM. The binding force between the coating and composites was tested by scratch tester. The ablation behaviors of the coated samples at high speed airflow were studied. The results show that the as-received SiC coating possesses a crack-free structure. The binding force is 5 N, which is weak between the coating and composites. After ablation for 600 s, most region of the coating remain intact, the coating where the airflow scoured the most severely is damaged. Mechanical denudation is the main reason of the coating's failure at high speed airflow.

Abstract: C/C composites; SiC coating; anti-ablation

1 前言

近年来, 近空间飞行器成为国际空间领域研究的前沿和热点。近空间飞行器通常处在高温、高过载等复杂环境下, 以超声速、超高声速再入大气层, 为了使飞行器内部元件正常工作, 顺利再入大气层, 解决防热问题就显得至关重要。C/C 复合材料具有密度低、比模量高、比强度大、热膨胀系数低、抗烧蚀、抗热震、耐高温等优异性能, 是具有代表性的热防护材料^[1-4]。

然而, 在有氧环境下, 温度高于 400℃ 时 C 会迅速氧化, 温度愈高, 氧化愈明显, 不利于 C/C 复合材料

直接作为热防护材料。所以, 必须在 C/C 复合材料表面添加抗氧化层^[5]。SiC 材料具有抗高温、蠕变速率小、导热性能好等特点, 在空气介质的高温环境中, SiC 材料表面上将生成 SiO₂, 高温熔融态的 SiO₂ 在基底表面形成一层保护膜, 阻止材料继续被氧化。在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层, 可以提高复合材料的抗氧化和抗烧蚀性能^[6-7]。

评价材料耐烧蚀性能的试验方法主要有氧-乙炔烧蚀、等离子体烧蚀、电弧风洞烧蚀、用试片在透明窗发动机中进行模拟试验测量等。而其中最准确可信的方法是在模拟工况条件下的小型发动机中进行测试, 这种方法比较接近真实工作条件^[8]。

本研究采用低压化学气相沉积法(LPCVD)在 C/C 复合材料表面制备 SiC 涂层。采用模拟近空间飞行器飞行条件下的实验发动机对 C/C 复合材料 SiC 涂层进行强冲蚀测试, 研究了涂层烧蚀前后的微观形貌, 分析了强

收稿日期: 2015-03-26

第一作者: 姚栋嘉, 男, 1983 年生, 博士研究生

通讯作者: 李贺军, 男, 1957 年生, 教授, 博士生导师, Email: lihejun@nwpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.17

冲蚀条件下的烧蚀机理。

2 实验

将密度为 1.81g/cm^3 的 C/C 复合材料加工成尺寸为 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 16\text{mm}$ 的方形试样, 用 400#砂纸打磨, 在无水乙醇中超声波清洗后在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干备用。采用 LPCVD 法^[9], 在 C/C 复合材料表面沉积 SiC。

用 XRD 分析涂层的相组成, 用 SEM 和 EDS 分别分析涂层的微观结构和元素分布。采用 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪测试涂层的结合力。加载速度为 100 N/m , 终点载荷为 100 N , 划痕速度为 4 mm/min , 划痕长度为 1 cm 。

烧蚀实验采用模拟工况条件下的实验发动机, 其原理示意图如图 1 所示, 主要有燃气发生器、收缩管、喷管等部件构成。实验状态参数为: 推进剂为含铝 17% Al 的复合推进剂, 燃气温度为 $1800\text{ }^\circ\text{C}$, 燃气总压为 4 MPa , 燃气流速为 3 马赫(Ma)。燃气流冲蚀夹角为 45° , 烧蚀时间为 600 s 。

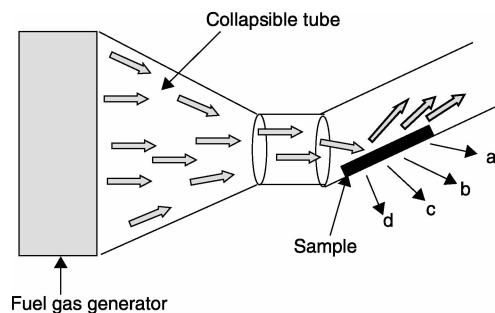


图1 烧蚀试验发动机原理示意图

Fig. 1 Configuration of ablation test motor

3 结果与讨论

3.1 涂层的微观结构 XRD 和 SEM 分析

图2为 C/C 复合材料 SiC 涂层表面的 XRD 图谱。涂层成分均一, 为 β 相 SiC。图3为 C/C 复合材料 SiC 涂层表面及截面的 SEM 照片。由图 3a 可以看出, SiC 涂层均

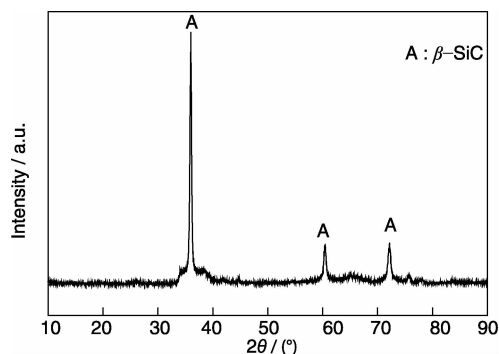


图2 CVD-SiC 涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the CVD-SiC coatings

匀地铺敷在 C/C 基体表面, 涂层致密, 没有明显的缺陷和裂纹。从 3b 可以看出, SiC 涂层厚度约有 $10\text{ }\mu\text{m}$, 且涂层与基体界面结合良好, 无明显裂纹及孔洞。

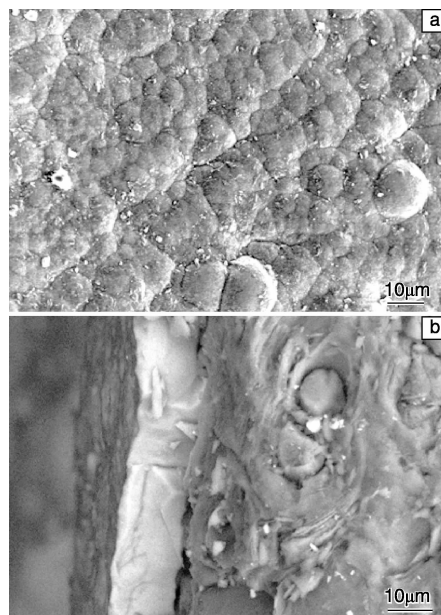


图3 CVD-SiC 涂层的表面(a)及横截面(b)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of surface (a) and cross-section (b) of CVD-SiC coatings

3.2 涂层的结合力分析

图4为 SiC 涂层的划痕声发射曲线(4a)以及 SEM 照片(4b), 从图4可以看出, SEM 观测结果与声发射曲线

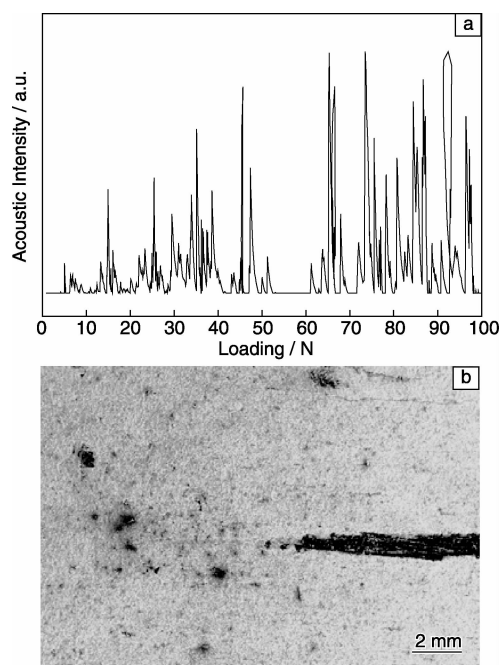


图4 SiC 涂层的声发射曲线(a)及划痕 SEM 照片(b)

Fig. 4 Curve of acoustic emission (a) and SEM image (b) of SiC coatings scored

结果基本吻合,当载荷增至 5 N 时,发射信号突然增大,此载荷值对应涂层的临界载荷,即涂层的结合力为 5N。由图 5b 可以看出,在初始阶段,划痕表面光滑,没有任何剥落的迹象,同时声发射强度较低。由于压头加载力增加进入涂层内部后,在尖端处产生应力集中,因此划痕表面开始出现一些细小的微裂纹。当载荷增加到 5N 时,声信号发生突变,涂层划痕处出现连续剥落。由于涂层剥落,当压头接触到 C/C 基体材料, C/C 为多孔材料,声信号出现连续波动。

3.3 涂层强冲蚀条件下的烧蚀行为

图 5 为涂层试样在强冲蚀条件下烧蚀后的宏观形貌。图 5 中所示 a, b, c, d 与图 1 中试样所示位置对应。由图可知,涂层整体保持完好,表面由左到右大部分区域比较平整,右下侧边缘处较为粗糙,局部出现大孔洞(图中 d 处),孔洞处基体材料部分遭到破坏。结合图 1 所示,说明在烧蚀过程中,燃气气流冲刷作用应从试样的左部向右方向前进,在孔洞形成的地方受到燃气的压力和冲击最强,导致涂层失效,基体遭到破坏。大部分区域涂层保持完好。

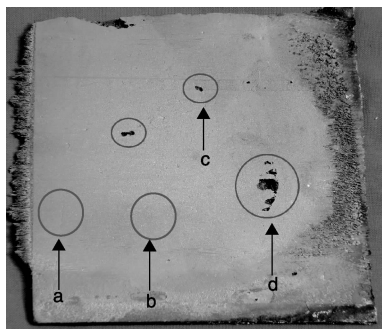


图 5 SiC 涂层 C/C 复合材料烧蚀后的宏观照片
Fig. 5 Macro-photo of C/C composites coated with SiC after ablation

对烧蚀后的试样(图 5)取不同烧蚀部位 a、b、c、d 处分别进行 SEM 分析。图 6 为试样 a 位置的微观形貌。其中图 6b 为图 6a 圆圈处的放大图。由图 6a 可以看出,涂层表面被一层白色物质所覆盖,且涂层表面裂纹较烧蚀前(图 3)有明显的增加。图 6b 中可以明显看到没有被白色物质覆盖,涂层形貌完好,没有被氧化的痕迹。覆盖在涂层表面的白色物质厚薄不均,散落在涂层表面。由于在烧蚀过程中, a 位置气流相对较小,承压及冲击较低,主要受到冲击过程中的热震作用,产生机械剥蚀^[10-12],才会出现涂层中裂纹增多的现象,而白色物质是由于 a 位置处于气流的下端,其他位置烧蚀过程中产生的产物经气流冲刷聚集在 a 区域所产生的,而白色物质在涂层表面的覆盖也有效的阻止了涂层的氧化。

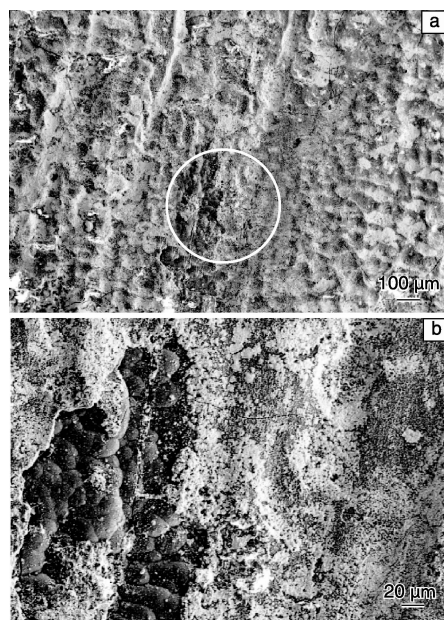


图 6 SiC 涂层烧蚀后试样 a 位置的 SEM 照片(a)及图 6a 中圆圈处的放大像(b)

Fig. 6 SEM images of SiC coating of a area in sample after ablation (a) and magnification of ring area in figure 6a (b)

图 7 为试样 b 位置的微观形貌及 EDS 图谱。由图 7a 可知,涂层表面出现了如图中箭头所指方向的沟槽,白色粉体在涂层表面的存在特点也证明了沟槽的走向。沟槽的出现证明了涂层在烧蚀过程中受到了高速气流及粒子流的冲刷。从高倍照片图 7b 中可以看出,涂层表面出现了玻璃膜,在玻璃膜表面有大量白色物质覆盖,涂层裂纹变大,微小裂纹增多。对图 7b 中 A、B 位置用 EDS 分别测试其元素分布,如图 7c、d 所示。白色物质主要成分有 Al, O, Si, C, 而玻璃态物质的主要成分有 C, Si, O。这说明试样 b 位置发生了热化学烧蚀。烧蚀过程中,涂层表面温度为 1 800 ℃,高速气流带来的 O 与涂层发生氧化反应,该反应主要由氧气在涂层表面的扩散控制^[2],反应生成 SiO₂, SiO₂ 在该温度条件下呈现出玻璃态膜覆盖在涂层表面。而白色物质则是高速气流及粒子流冲刷,从其它位置带来的 SiO₂ 及推进剂产生的 Al₂O₃ 粒子堆积在玻璃膜表面而形成的。对照烧蚀前涂层的 XRD 图谱分析, SiC 涂层在热化学烧蚀过程中主要发生如下反应:



在烧蚀过程中, SiC 涂层不断的被氧化为 SiO₂, 不断的消耗高温燃气中的氧,而铺展在涂层表面的玻璃态膜,也阻挡了氧气的进入,有效的保护了基体材料。而且由于在强冲蚀条件下,部分生成的 SiO₂ 被高速燃气吹离涂层表面,虽然削弱了涂层的厚度,但也消耗了燃气的能量,从而保护了基体材料。

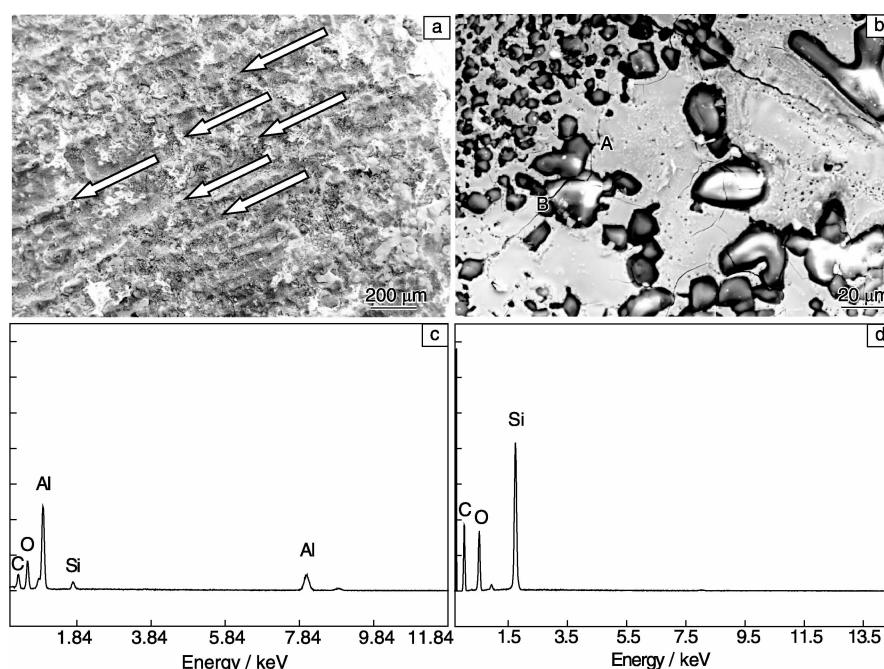


图7 SiC 涂层烧蚀后试样 b 位置的 SEM 像及 EDS 谱: (a) 低倍, (b) 高倍, (c) 图 7b 中 A 点的 EDS 图谱, (d) 图 7b 中 B 点的 EDS 图谱

Fig. 7 SEM images and EDS spectra of SiC coating in b area of sample after ablation: (a) low magnification, (b) high magnification, (c) EDS spectrum of A spot in figure 7b, and (d) EDS spectrum of B spot in figure 7b

图 8 为试样 c 位置的 SEM 照片, 其中图 8b 为图 8a 圆圈处的放大照片。由图 8a 可知, 涂层表面被冲刷所形成的沟槽更为清晰, 裂纹也明显增多, 涂层依然完整, 局部出现小烧蚀坑。由图 8b 可知, 烧蚀坑周边均为不同粗

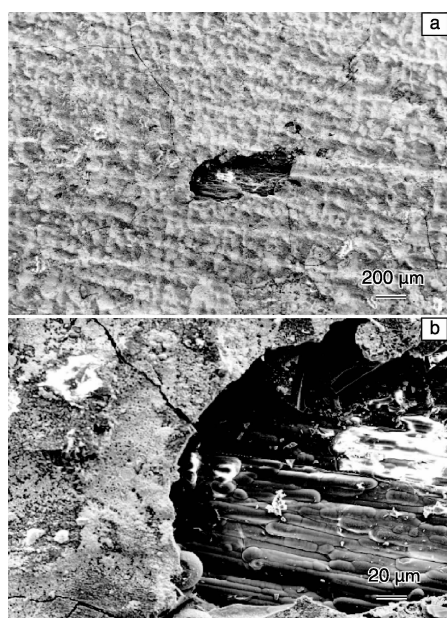


图 8 SiC 涂层烧蚀后试样 c 位置低倍(a)和高倍(b)SEM 照片

Fig. 8 SEM images of SiC coating in c area of sample after ablation:

(a) low magnification and (b) high magnification

细的裂纹, 而坑内仍发现有涂层存在, 并未出现基体裸露在外。这是由于涂层结合力较弱, 只有 5N, 试样 c 位置气流的冲刷及高压更为强烈, 结合较弱的涂层在气流冲刷下裂纹不断增多, 导致局部区域出现“掉皮”现象, 即结合较差的涂层剥落。但是在烧蚀坑内没有发现基体被烧蚀的情况。

图 9 为试样 d 位置的 SEM 照片, 即试样冲刷烧蚀最为集中的地方, 由于受到气流的压力、粒子的冲击及高温的综合作用最为强烈, 所以该处的涂层(图 9a 所示)与试样 c 处相比, 剥落的更多, 而且基体材料被烧蚀, 出现较大烧蚀坑。结合图 5 所示, 可以看出涂层彻底失效, 出现烧蚀坑, 基体材料被破坏。由图 9b 可以看出, 基体材料中的热解碳几乎完全被烧蚀, 仅剩碳纤维, 这也说明 C/C 复合材料的烧蚀过程中, 热解碳与碳纤维并非同步烧蚀, 热解碳优先烧蚀, 碳纤维次之。

试样 d 位置为烧蚀条件最为苛刻的地方, 其烧蚀过程受到了机械剥蚀、热化学烧蚀及热物理烧蚀等多种烧蚀作用共同的影响, 其中高压及高速粒子流冲击造成的热震, 使得机械剥蚀在烧蚀过程中对涂层的失效影响最大。

综上所述, 在强冲蚀条件下, 不同的烧蚀位置,

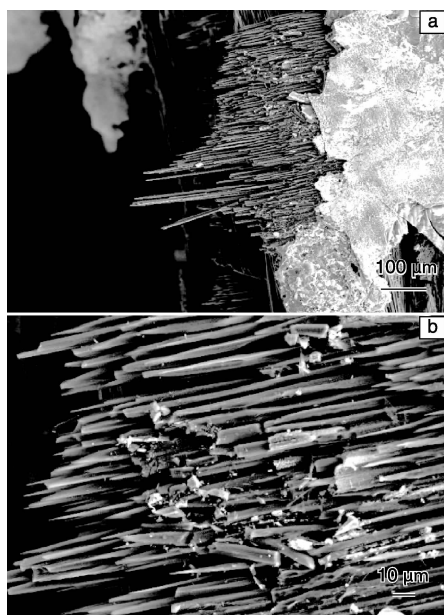


图9 SiC涂层烧蚀后d位置的SEM像: (a)低倍, (b)高倍
Fig. 9 SEM images of SiC coating in d area of sample after ablation: (a) low magnification and (b) high magnification

SiC涂层的烧蚀机理各不相同, 试样a位置受到以冲刷为主的机械剥蚀的影响较为明显, b位置则主要以热化学烧蚀为主, c、d位置受到气流的冲刷和高压的作用更为明显, 其中d位置涂层失效是多种烧蚀作用共同影响的结果。由于CVD涂层与基体的结合力较差, 机械剥蚀在该强冲蚀条件下对SiC涂层的影响最大, 在冲刷最为集中的区域, 涂层遭到破坏, 基体材料被烧蚀严重。

SiC涂层强冲蚀条件下的烧蚀机理为: 涂层的不同烧蚀位置均受到了机械剥蚀的作用, 越靠近冲蚀集中区域, 涂层越受到3种烧蚀作用的共同影响。由于烧蚀环境为强压高速气流环境, 且涂层结合力较弱, 机械剥蚀是涂层烧蚀失效的主要原因。

4 结 论

(1) 采用LPCVD法在C/C复合材料表面制备的SiC涂层与基体的结合力为5 N。

(2) SiC涂层在1 800 °C, 燃气压强为4 MPa, 流速为3 Ma的模拟工况条件下, 烧蚀时间为600 s, 烧蚀过后, SiC涂层大部分区域可以有效保护基体材料, 而冲蚀

最为集中的区域涂层则受到破坏, 基体被部分烧蚀。

参考文献 References

- [1] Fitzer E, Manocha L M. *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites* [M]. Berlin: Springer, 1998.
- [2] Li Hejun(李贺军). 炭/炭复合材料[J]. *New Carbon Materials* (新型碳材料), 2001, 16(2): 79-80.
- [3] Yao Dongmei(姚冬梅), Su Hong(苏红), Zhang Jingpeng(张景鹏), et al. 预制体及基体对C/C复合材料性能的影响[J]. *Journal of Solid Rocket Technology* (固体火箭技术), 2007, 30(1): 64-67.
- [4] Weisssha H, Engleberg I. High Temperature Properties of Ablative Composites - I[J]. *J Adv Mater*, 1997, 28: 16.
- [5] Fu Qiangang(付前刚), Li Hejun(李贺军), Li Kezhi(李克智). C/C复合材料抗氧化涂层SiC/SiC-MoSi₂的制备与抗氧化性能[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2009, 45(4): 503-506.
- [6] Hou Dangshe(侯党社), Li Kezhi(李克智), Li Hejun(李贺军). C/C复合材料SiC-TaSi₂/MoSi₂抗氧化复合涂层研究[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 2008, 44(3): 331-335.
- [7] Fu Qiangang, Li Hejun, Li Kezhi. SiC Whisker-Toughened MoSi₂-SiC-Si Coating to Protect Carbon/Carbon Composites Against Oxidation[J]. *Carbon*, 2006, 44: 1 866.
- [8] He Hongqing(何洪庆), Wang Simin(王思民), Niu Songgao(牛嵩高), et al. 固体火箭喷管中的烧蚀控制机制[J]. *Journal of Solid Rocket Technology* (固体火箭技术), 1993, 16(3): 31-36.
- [9] Ken-ichi Murooka, Iwao Higashikawa, Yoshio Gomei. Growth Rate and Deposition Process of Silicon Carbide Film by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition[J]. *J Cryst Grow*, 1996, 169: 485-490.
- [10] Li Cuiyan(李翠艳), Li Kezhi(李克智). HfC改性炭/炭复合材料的烧蚀性能[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2006, 35(2): 365-368.
- [11] Pan Yusong(潘育松), Xu Yongdong(徐永东), Chen Zhaofeng(陈照峰). 2D C/SiC复合材料烧蚀性能分析[J]. *Ordnance Material Science and Engineering* (兵器材料科学与工程), 2006, 29(1): 17-20.
- [12] Shen Xuetao, Li Kezhi, Li Hejun. Microstructure and Ablation Properties of Zirconium Carbide Doped Carbon/Carbon Composites [J]. *Carbon*, 2010, 48: 344-351.

(编辑 易毅刚)