

特约专栏

超高温陶瓷基复合材料的改性和烧蚀行为

段刘阳, 罗磊, 王一光

(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: 高超音速飞行器热防护系统需要超高温陶瓷基复合材料, 基于 C/SiC 复合材料的涂层和基体耐高温、抗烧蚀改性是制备超高温陶瓷基复合材料的有效方法。简述了 C/SiC 复合材料的制备方法和烧蚀性能, 并在此基础上综述了超高温陶瓷单一组元和多元复合组元对 C/SiC 复合材料涂层及基体改性的研究进展及其烧蚀行为, 指出难熔金属硼化物和碳化物, 如 ZrB_2 、 ZrC 、 TaC 、 HfC 等单一或复合组元, 可有效提高 C/SiC 复合材料高温抗氧化和抗烧蚀性能。针对未来往返飞行器对材料重复烧蚀的需求, 初步阐述了基于 C/SiC 复合材料的超高温陶瓷基复合材料改性方法, 并给出了在氧乙炔焰下重复烧蚀结果。

关键词: 超高温陶瓷基复合材料; 涂层改性; 基体改性; 烧蚀

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)10-0762-08

Modification and Ablation Behaviors of Ultrahigh Temperature Ceramic Matrix Composites

DUAN Liuyang, LUO Lei, WANG Yiguang

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

Abstract: The development of hypersonic vehicles requires ultrahigh temperature ceramic matrix composites (UHTCMCs) for their thermal protection system. The effective way to fabricate the UHTCMCs is to enhance the ablation resistance of coatings and matrix of C/SiC composites. In this paper, we briefly introduced the fabrication of C/SiC composites and their ablation behaviors. The modification of the coatings and matrix of C/SiC composites by adding single- or multi-UHTC components was reviewed, and their ablation behaviors as well. The results indicated that the refractory borides or carbides, such as ZrB_2 , ZrC , TaC and HfC , which were good candidates to enhance the high temperature resistance and the ablation resistance. Base on the requirements of multiple ablation resistance for future reentry vehicles, the modification of UHTCMCs to meet these requirements was also reported. The preliminary results of multiple ablation under oxyacetylene torch flame were given.

Key words: ultrahigh temperature ceramic matrix composites; coating modification; matrix modification; ablation

1 前言

高超音速飞行器的发展受到了越来越多国家的重视。近年来, 美国相继试飞了 X-33, X-43A 和 X51-A 等多种型号的超超音速飞行器。尤其是 X-43A 更是达到了 9.68 Ma 的飞行速度, 成为世界上速度最快的吸气式动力飞行器^[1]。而热防护系统(Thermal Protection System, TPS)则是决定高超音速飞行器安全的关键因素。因此, 热防护材料

成为高超音速飞行器发展的基础, 备受各国重视。

目前热防护系统材料主要有: 高温合金, 金属基复合材料, 树脂基复合材料, C/C 复合材料, C/SiC 复合材料, 难熔金属碳化物、硼化物等^[2]。而 C/SiC 复合材料因其低密度、抗热震、高比强、耐高温、抗氧化等优异性能而成为在该领域最有前景的热防护结构材料之一^[3]。美国 X-38 上的许多关键部件如: 热防护板、机翼前缘、头锥和襟翼等都应用了 C/SiC 复合材料^[4]。英国 Hotel 航天飞机和法国 Sanger 航天飞机的热防护系统等也采用了 C/SiC 复合材料^[5]。

然而, 高超音速飞行器的发展对热防护系统材料提出了更高的要求。实验表明, 高超音速飞行器在大气中以 5 马赫速度飞行时, 其鼻锥和机翼前缘部分的温度可

收稿日期: 2015-04-09

第一作者: 段刘阳, 男, 1990 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王一光, 男, 1973 年生, 教授, 博士生导师, Email:
wangyiguang@nwpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.10.03

达2 000 ℃^[6]。但SiC在高于1 700 ℃时即会发生主动氧化而失去对碳纤维的保护,从而导致材料快速失效,影响了C/SiC复合材料在高超音速飞行器热防护材料领域的应用^[7]。如何在保留C/SiC复合材料优异性能的情况下,提高其高温抗氧化和抗烧蚀性能,成为国内外学者研究的重点。超高温陶瓷(Ultrahigh Temperature Ceramics, UHTCs)具有熔点高,热膨胀系数小,热稳定性好等突出的优点而被广泛用来改性C/SiC复合材料,提高其高温抗氧化和抗烧蚀性能^[8],形成超高温陶瓷基复合材料(Ultrahigh Temperature Ceramic Matrix Composites, UHTCMCs)。

本文将简述C/SiC及其烧蚀行为,并在此基础上综述超高温陶瓷基复合材料改性的研究进展,并对超高温陶瓷基复合材料重复烧蚀改性的初步研究进行阐述。

2 C/SiC复合材料的制备和烧蚀行为

2.1 C/SiC复合材料的制备

C/SiC复合材料的制备方法主要有化学气相渗透/沉积法(Chemical Vapor Infiltration/Deposition, CVI/CVD),先驱体浸渍热解法(Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)和反应熔体浸渗法(Reactive Melt Infiltration, RMI)。

CVI工艺是先预制体的纤维表面沉积一层热解碳(PyC)作为界面相,再在一定温度(800~1 000 ℃)和减压(几kPa~10 kPa)下,使反应物(一般选三氯甲基硅烷为气源,氩气为稀释气体,氢气为载气)进入预制体内部,发生化学反应生成SiC基体^[9-11]。该方法的主要优点是,制备的复合材料力学性能好,可控制复合材料界面、基体成分和微观结构,可近净成型,是目前唯一商业化的制备方法。PIP工艺^[12-14]也需在预制体纤维表面沉积一层热解碳界面层,然后将SiC聚合物先驱体通过真空压力浸渍的方式浸渗到预制体中,再在一定温度下交联固化、裂解。重复浸渍裂解这个过程直到材料达到一定的致密度。SiC聚合物先驱体一般选择聚碳硅烷(PCS)。该方法的主要优点是先驱体可设计性,可通过向先驱体中添加活性填料(如Ti, Al, Cr等)实现对C/SiC基体的改性^[15]。RMI工艺主要是在高温(1 400 ℃~1 600 ℃)真空下,使Si以熔融态进入C/C预制体,并与C原位反应生成SiC,最后得到C/SiC复合材料。该方法的主要优点是制备周期短,设备简单,成本低,得到的C/SiC复合材料致密度高(孔隙率可低于3%)^[16]。

为了克服单一制备方法的缺点,通常还将几种制备方法结合起来,相互补充,以达到快速致密化的目的。如闫联生等^[17]将CVI和PIP方法结合起来,达到了快速致密化的目的。

2.2 C/SiC复合材料的烧蚀行为

烧蚀考核有氧乙炔焰,甲烷风洞,电弧风洞和等离子体风洞等方法^[18-20]。氧乙炔烧蚀因其设备简单,操作简便,成本低,烧蚀温度高而被广泛采用。在该方法中一般采用线烧蚀率和质量烧蚀率来表征材料的烧蚀性能。

C/SiC复合材料的抗烧蚀性能和制备方法、孔隙率、纤维体积分数、编织方式等因素有关。聂景江^[21]等的研究表明,孔隙率越低,烧蚀性能越好。根据文献[18, 21-23],按GJB323A-96标准,C/SiC的线烧蚀率一般在 1.0×10^{-2} mm/s这个数量级。而C/SiC复合材料的烧蚀形貌基本相同,大致可分为3个区域:烧蚀中心区、烧蚀过渡区、烧蚀边缘,分别如图1a、b、c所示^[24]。图1d则是边缘区的EDS分析结果。不同区域所表现的烧蚀机理不同。

烧蚀中心区的烧蚀形貌为典型的尖笋状(图1a)。这是因为该区域温度最高,可达3 000 ℃。而SiC的熔点为2 380 ℃,升华温度为2 700 ℃,C纤维的升华温度远高于3 000 ℃。因此,SiC在烧蚀过程中会快速升华,C纤维则处于不完全升华的状态。此外,烧蚀中心所受压力最大,燃气冲刷也最为严重。C纤维在失去SiC基体保护后,在燃气冲刷下被严重烧蚀,出现尖笋状形貌。因此,烧蚀中心区的烧蚀机理主要以升华和冲刷为主。

烧蚀过渡区出现典型的主动氧化而产生的鼓泡及气泡破裂形貌(图1b)。这是因为该区域温度比烧蚀中心区小,约为1 700~2 000 ℃。该温度下,SiC不会升华,但会发生主被动氧化生成气态的SiO。气态的SiO在表面逸出时会导致烧蚀表面出现鼓泡及气泡破裂形貌。因此,烧蚀过渡区的烧蚀以主动氧化烧蚀为主。

烧蚀边缘区形貌基本保持了沉积SiC的形貌(图1c),而EDS表明其组成为SiO₂,在此区域SiC发生了被动氧化。这是由于该区域温度最低(<1 700 ℃),该区域SiC在烧蚀过程中氧化形成SiO₂保护层,不易被冲刷。致密SiO₂层覆盖在SiC基体的表面,阻碍了SiC基体的进一步烧蚀。因此,该区域的烧蚀率较低,主要以被动氧化为主。

从以上可以看出,C/SiC复合材料在较低的温度下(<1 700 ℃),因SiC被动氧化生成具有保护作用的SiO₂而具有较好的抗烧蚀性能。然而,高超音速飞行器热防护系统需要承受高达2 000 ℃以上的高温,在此温度范围内,SiC的烧蚀会迅速增大,需要发展超高温陶瓷基复合材料以满足高超音速飞行器热防护系统对材料的需求。这主要通过C/SiC复合材料的基础上,对涂层和基体进行改性^[25-26]而实现,提高其高温抗氧化和抗烧蚀性能。

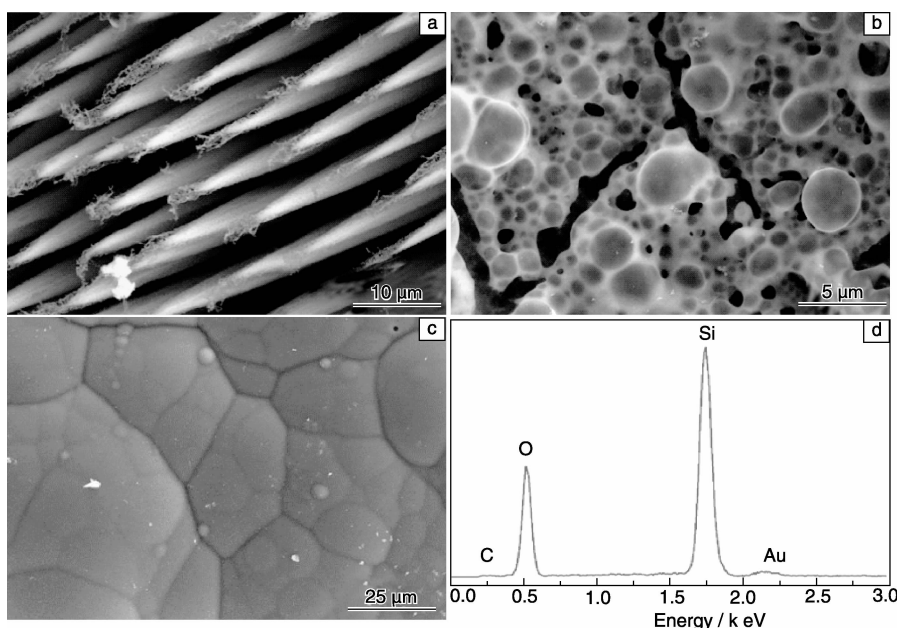


图 1 C/SiC 复合材料氧乙炔焰烧蚀后的 SEM 照片及 EDS 谱^[24]: (a) 烧蚀中心区, (b) 烧蚀过渡区, (c) 边缘区, (d) 边缘区 EDS 谱

Fig. 1 SEM micrographs and EDS spectrum of oxyacetylene ablated C/SiC composites^[24]: (a) ablation center, (b) ablated transitional zone, (c) ablation edge, and (d) EDS spectrum of the ablation edge

3 C/SiC 复合材料的涂层改性

3.1 单层涂层改性

意大利航空航天研究中心(CIRA)用等离子喷涂的方法在 C/SiC 表面制备出 ZrB_2 涂层,并用等离子风洞考核其烧蚀性能,取得了良好的效果^[27]。美国 Ultramet 公司研究出 HfC、TaC 和 ZrC 等涂层,提高了 C/SiC 的抗氧化性^[28]。在国内,刘巧沐等^[24]用 CVD 方法在 C/SiC 表面制备出 ZrC 涂层,并用甲烷风洞考核了其烧蚀性能,在一定程度上提高了 C/SiC 的抗氧化和抗烧蚀性能。赵丹等^[29]用反应法制备出 ZrB_2 涂层,并用氧乙炔焰考核了其烧蚀性能。结果表明,涂层改性的 C/SiC 复合材料线烧蚀率基本为零,而未改性的 C/SiC 烧蚀率为 0.064 mm/s。然而,单一涂层对 C/SiC 的抗氧化和抗烧蚀性能提高有限。这是因为超高温陶瓷涂层提高 C/SiC 抗烧蚀性的主要机理是生成超高温陶瓷氧化物,如 ZrO_2 、 HfO_2 等,覆盖在基体表面,起到了隔热降温的作用,减少了基体 C/SiC 的烧蚀。但在低温氧化或烧蚀过程中,生成的 ZrO_2 、 HfO_2 等为疏松多孔结构,不能形成致密的抗氧化保护层。为此, Pavese 等^[30]用浆料涂刷法在 2D C/SiC 表面制备出 HfB₂-SiC 混合涂层,并在 1 600 °C 下氧化 30 min 后测得其力学性能,其强度仍可达初始强度的 80% 以上。但其并未考核该涂层的抗烧蚀性能。李厚补等^[31]分别用

浆料涂刷制备出 ZrB_2 -SiC 混合涂层,并用氧乙炔焰考核其抗烧蚀性能。结果表明, ZrB_2 -SiC 混合涂层复合材料的抗烧蚀性能和纯 SiC 涂层复合材料的抗烧蚀性能相似。这主要是因为, ZrB_2 -SiC 混合涂层在氧乙炔烧蚀条件下,由于烧蚀温度较高,与 ZrB_2 起结合作用的 SiC 快速升华,导致 ZrB_2 或其氧化物 ZrO_2 在失去 SiC 结合后,会迅速被高速气流冲出试样表面,从而失去对复合材料的保护,材料的烧蚀性能基本没有提高。

3.2 多层涂层

混合涂层虽然可以提高 C/SiC 复合材料的抗氧化性能,但对其抗烧蚀性能提高有限。因此,国内外学者还研究了在 C/SiC 复合材料表面制备多层涂层。

Ultramet 公司用 CVD 法制备出 HfC/SiC 交替涂层,微观形貌如图 2 所示^[28]。该涂层可在 1 799 °C 下长时间(数小时), 2 093 °C 下短时间使用,在 5.95 MW/m² 的热流密度下的线烧蚀率可降低到 5×10^{-3} mm/s,大大提高了 C/SiC 抗氧化和抗烧蚀性能。Blum 等^[32]用浆料涂刷结合 PIP 法制备出 ZrB_2 /SiC 和 ZrB_2 /ZrC/SiC 涂层,涂层厚度达 100 μm,有效地提高了 C/SiC 的抗氧化性能。

在国内,刘巧沐^[24,33]用 CVD 法在 C/SiC 表面制备了 SiC/ZrC/SiC 交替涂层,考核了其抗氧化和抗烧蚀性能,并研究了 ZrC 涂层厚度对 C/SiC 复合材料抗烧蚀性能的影响。结果表明,在 SiC/ZrC/SiC 涂层体系中, ZrC 涂层越厚,其抗烧蚀性能提高就越不明显,甚至有可能降低

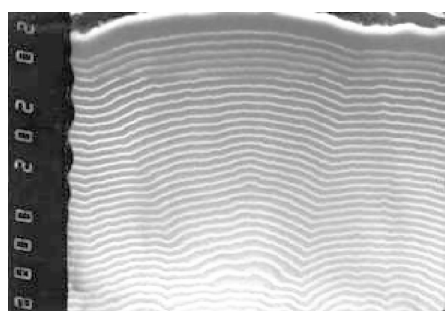


图 2 Ultramet 公司用 CVD 法制备的 HfC/SiC 涂层截面的 SEM 照片, ($\times 1\,500$)^[28]

Fig. 2 SEM image of cross-section of HfC/SiC coating prepared by CVD process in Ultramet, ($\times 1\,500$)^[28]

材料的抗烧蚀性能。这是因为随着 ZrC 涂层厚度的增加, 不同涂层的残余热应力增大, 导致微裂纹宽度增加, 使得材料更易烧蚀。Xiang 等^[34]用浆料涂刷结合 CVD 法在 C/SiC 表面制备出 ZrC/SiC 涂层, 并用氧乙炔焰考核其烧蚀性能。结果表明 ZrC/SiC 涂层可使 C/SiC 复合材料的线烧蚀率降低 59.5%, 质量烧蚀率降低 50.3%。Wen 等^[35]用等离子喷涂法制备了 W/ZrC 涂层(内层为 W, 外层为 ZrC), 使 C/SiC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低 56.7% 和 38.2%。除 ZrC 外, 含 ZrB₂ 的涂层也是研究热点。吴定星等^[36]用浆料涂刷和脉冲 CVD 法制备了 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层, 并研究了其在 1 500 °C 下的抗氧化性能。结果表明, 涂层复合材料在 1 500 °C 氧化 25 h 后增重 2.5%, 表现出优异的抗氧化性能。Xiang 等^[37]用 PIP, 浆料涂刷结合 CVD 的方法在 C/SiC 表面制备出 (ZrB₂-SiC)/SiC 涂层, 并用氧乙炔焰考核其烧蚀性能。结果表明该涂层可使 C/SiC 复合材料线烧蚀率和质量烧蚀率分别降低 62.1% 和 46.1%, 较大地提高了材料的抗烧蚀性能。

4 C/SiC 复合材料的基体改性

4.1 单相基体改性

刘雯等^[38]用浆料涂刷法制备了 2D C/SiC-ZrB₂ 复合材料, 并用氧乙炔焰考核其烧蚀性能, 测得其线烧蚀率为 0.066 mm/s。童长青等^[39]用浆料浸渍(SI)和 PIP 方法制备出 2D C/SiC-ZrB₂ 复合材料, 并用甲烷风洞和氧乙炔焰考核其烧蚀性能, 得到了类似的结果。王其坤等^[40]利用 SI 结合 PIP 法制备二维 C/SiC-ZrB₂ 复合材料, 并研究了 ZrB₂ 的含量对材料烧蚀性能的影响。结果表明, C/SiC-ZrB₂ 的烧蚀率随 ZrB₂ 含量的升高而降低。Hu 等^[41-42]用 PIP 法制备出 C/SiC-ZrB₂ 复合材料, 并研究了

ZrB₂ 含量对烧蚀性能的影响, 得到了类似的结果。除 ZrB₂ 外, ZrC 也常用来改性 C/SiC 复合材料。朱晓娟等^[43]用 RMI 法制备了 C/SiC-ZrC 复合材料, 并用氧乙炔焰考核了其烧蚀性能, 测得其线烧蚀率约为 -0.004 mm/s, 大大提高了 C/SiC 复合材料的抗烧蚀性能。Li 等^[44]用 PIP 法制备出 2D C/SiC-ZrC 复合材料, 并用氧丙烷焰考核其烧蚀性能, 测得其线烧蚀率约为 0.003 mm/s。Feng 等^[45]分别用 SI 和 PIP 法制备了 C/SiC-ZrC 复合材料, 并在电弧风洞下考核了其烧蚀性能, 取得了良好效果。王其坤^[46]还研究了 ZrC 含量对材料烧蚀性能的影响。结果表明, 随着 ZrC 含量的增加, C/SiC-ZrC 复合材料烧蚀率降低, ZrC 体积含量为 33.3% 的试样, 在氧乙炔焰烧蚀 60 s 后, 测得其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.004 mm/s 和 0.006 g/s。这和 Chen 等^[47]的研究结果相似。后者同样用 SI 结合 PIP 法制备了 2D C/SiC-TaC 复合材料, 并研究了 TaC 含量对材料烧蚀性能的影响。结果表明, 材料的烧蚀性能随着 TaC 含量的升高先上升, 后降低。当 TaC 体积含量为 30.5% 时, 材料的烧蚀性能最好, 在氧乙炔焰烧蚀 60 s 后, 测得其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.013 mm/s 和 0.017 g/s。此外, 严敏等^[48]还用 PIP 方法制备出 C/SiC-HfC 复合材料, 氧乙炔焰烧蚀 120 s 后, 测得其线烧蚀率为 9.1×10^{-4} mm/s, 质量烧蚀率为 1.3×10^{-3} g/s。这比 C/SiC 的抗烧蚀性能(线烧蚀率为 0.06 mm/s, 质量烧蚀率为 0.01 g/s)有了较大提高。

不同超高温陶瓷改性提高 C/SiC 复合材料抗烧蚀性能的机理相似。以朱晓娟等用 RMI 法制备的 3D C/SiC-ZrC 复合材料为例^[49]。该材料在氧乙炔焰烧蚀 20 s 后, 烧蚀微观形貌如图 3 所示, 图 3a、b、c 分别表示烧蚀中心区、过渡区和烧蚀边缘的形貌。烧蚀中心区并未出现针状严重烧蚀形貌。这是因为虽然该区域温度较高, 气流冲刷严重, SiC 快速升华, 但 ZrC 氧化生成的 ZrO₂ 为熔融态, 不易被气流带走。熔融态的 ZrO₂ 包覆在 ZrC 和纤维表面, 阻止了其进一步氧化, 提高了 C/SiC 复合材料的抗氧化性; ZrC 熔点较高, 在该温度下仍为固态, 对 ZrO₂ 起到了稳固的作用, 降低其流失速率, 又提高 C/SiC 的抗机械剥蚀性能。这两方面的共同作用提高了 C/SiC 的抗烧蚀性能。烧蚀过渡区, 出现典型的孔洞烧蚀特征。这是由于 SiC 主动氧化生成的 SiO 气体逸出产生的。但相对于图 1b, 材料没有出现明显的液体特征。这说明 ZrO₂ 起到了固定熔融态 SiO₂, 降低其流失速率的作用。在烧蚀边缘, 温度较低, ZrC 氧化生成的 ZrO₂ 为固态多孔结构, SiO₂ 填充在 ZrO₂ 骨架间隙, 共同覆盖在基体表面, 阻止材料进一步氧化和冲刷。

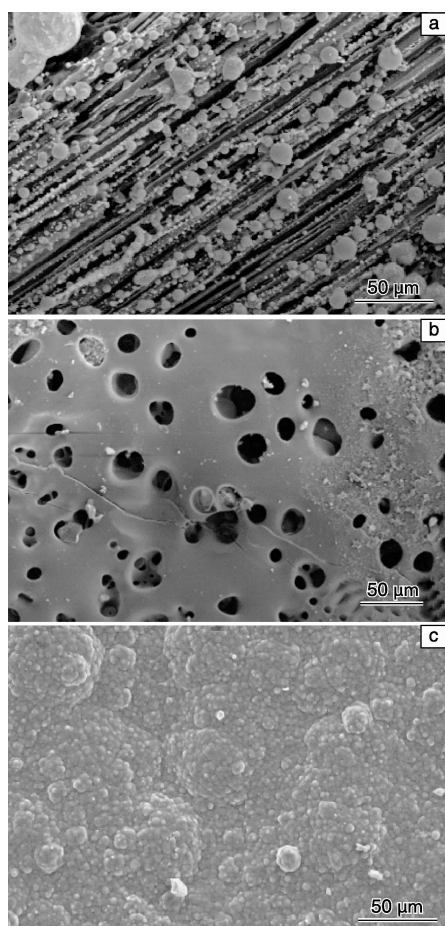


图3 RMI法制备的C/SiC-ZrC复合材料氧乙炔焰烧蚀后SEM照片: (a)烧蚀中心区, (b)烧蚀过渡区, (c)烧蚀边缘

Fig. 3 SEM micrographs of C/SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration ablated by oxyacetylene: (a) ablation center, (b) ablated transitional zone, and (c) ablation edge

4.2 复相陶瓷改性

单相超高温陶瓷改性提高了C/SiC复合材料的烧蚀性能,但仍存在一些不足。如难熔金属硼化物被氧化后生成的 B_2O_3 在高温下快速升华,在高温下形成难熔金属氧化物的疏松多孔结构,不能进一步阻挡基体氧化。难熔金属碳化物在低温下抗氧化性较差,这是因为难熔金属碳化物氧化温度较低(如ZrC氧化温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,HfC的氧化温度只有 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[50],低温氧化后形成的氧化物为疏松多孔结构,不能进一步阻挡基体氧化。

因此,为了进一步提高C/SiC复合材料的抗烧蚀性能,研究者开始用复相陶瓷改性C/SiC复合材料。复相陶瓷改性C/SiC的制备方法有:反应熔体渗透法,先驱体浸渍裂解法,浆料浸渍法以及以上工艺的组合。

李璐璐等^[51-52]用浆料涂刷结合CVI工艺制备出2D C/SiC-ZrB₂-TaC复合材料,并用氧乙炔焰考核了其烧蚀性能。其烧蚀中心区的微观形貌如图4a所示,图4b则

为单纯ZrB₂改性C/SiC复合材料氧乙炔焰烧蚀中心区形貌^[52]。单相ZrB₂改性的C/SiC复合材料烧蚀中心区纤维锐化,纤维间无基体填充,材料烧蚀较为严重。而2D C/SiC-ZrB₂-TaC复合材料烧蚀中心区虽有针状纤维露出,但数量较少,纤维间有固体氧化物填充,材料表现出较低的烧蚀程度。这是由于TaC氧化生成的 Ta_2O_5 在 $2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上即为液态,在ZrO₂熔化前填充在ZrO₂和纤维间隙,提高了材料的抗氧化性和抗烧蚀性能。

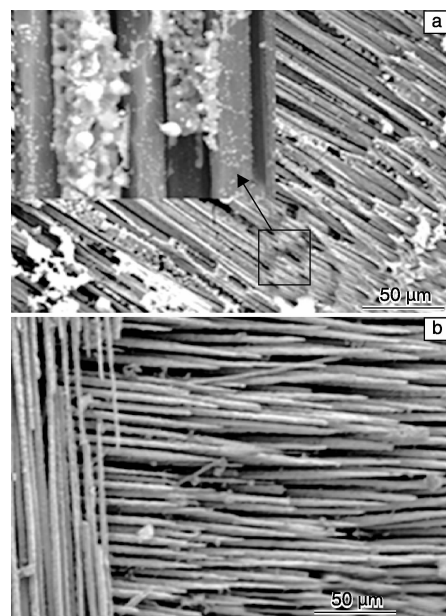


图4 2D C/SiC-ZrB₂-TaC和2D C/SiC-ZrB₂复合材料氧乙炔焰烧蚀中心区的SEM照片^[52]: (a) 2D C/SiC-ZrB₂-TaC, (b) 2D C/SiC-ZrB₂

Fig. 4 SEM micrographs of 2D C/SiC-ZrB₂-TaC and 2D C/SiC-ZrB₂ composites ablated by oxyacetylene^[52]: (a) 2D C/SiC-ZrB₂-TaC and (b) 2D C/SiC-ZrB₂

此外,皮慧龙等^[53]用浆料浸渍结合反应熔体渗透法制备出2D C/SiC-ZrB₂-ZrC复合材料,并用氧乙炔焰考核其烧蚀性能。最终测得其线烧蚀率为 0.002 mm/s 。Li等^[54]则用PIP方法制备出3D C/SiC-ZrB₂-ZrC复合材料,并在等离子风洞下考核了其抗烧蚀性能,结果表明,ZrB₂-ZrC复相陶瓷改性C/SiC复合材料具有优异的抗氧化和抗烧蚀性能。

4.3 重复烧蚀改性

为了降低成本,高超音速飞行器希望热防护系统能够重复使用。因此除提高复合材料抗烧蚀温度外,提高UHTCMs复合材料的重复烧蚀性能也是研究的热点之一。以ZrB₂和ZrC改性为例,高温生成的ZrO₂具有支撑和保护基体的作用。但ZrO₂存在三种晶型,在不同温度下可以相互转变。烧蚀时形成的ZrO₂,在冷却过程中会

由立方晶转变为四方晶，最后转变为单斜晶。在由四方晶转变为单斜晶的过程中，密度将由 $6.10\text{g}/\text{cm}^3$ 变为 $5.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。密度的变化将带来 3.25% 的体积变化。同时，在高温下试样表面熔融态的 SiO_2 因冲刷而流失，不能固定表层的 ZrO_2 。这最终导致试样表面的 ZrO_2 冷却后为疏松多孔结构，且力学性能较差^[55]。该结构在低温下容易脱落，无法满足重复烧蚀的需求。因此，稳定 ZrO_2 结构，抑制其晶型转变成为提高材料的可重复烧蚀性能的主要途径。

Labrincha 等^[56]在研究超高温陶瓷时发现，加入稀土元素 La 可以与 ZrO_2 形成锆酸镧。锆酸镧熔点高，且不存在相变。因此可以起到抑制 ZrO_2 的晶型转变的作用，

提高材料的可重复烧蚀性。据此，罗磊等^[57]通过 RMI 方法制备了 3D C/SiC-ZrC-La 复合材料，并研究了其在氧乙炔火焰条件下的可重复烧蚀性。测得 3 次线烧蚀率和质量烧蚀率如表 1 所示。3 次烧蚀后试样烧蚀中心区形貌依次为图 5a、b、c。

表 1 C/SiC-ZrC-La 复合材料 3 次氧乙炔火焰烧蚀率^[59]

Table 1 Ablation rate of C/SiC-ZrC-La composites after three times oxyacetylene ablation^[59]

Ablation rate	1st	2nd	3rd
Linear ablation rate/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	0.009 33	~0.002	0.01
Mass ablation rate/ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$	0.001 197	0.000 86	0.001 167

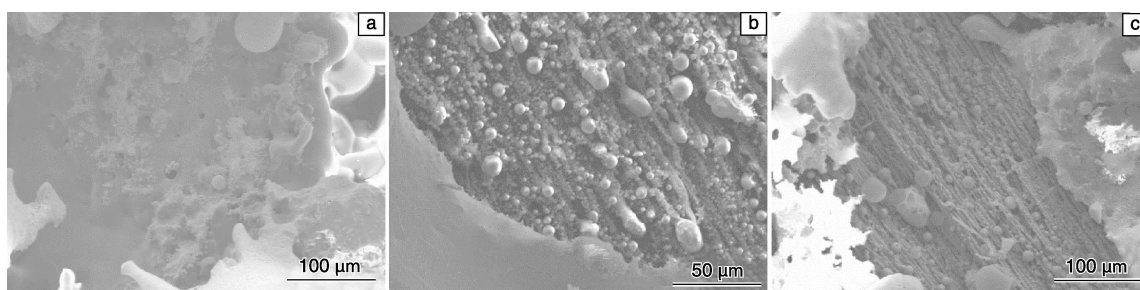


图 5 C/SiC-ZrC-La 复合材料经 3 次烧蚀后中心区的 SEM 照片^[59]: (a) 第 1 次烧蚀, (b) 第 2 次烧蚀, (c) 第 3 次烧蚀

Fig. 5 SEM micrographs of 3D C/SiC-ZrC-La composites ablated by three times oxyacetylene ablation^[59]: (a) 1st ablation, (b) 2nd ablation, and (c) 3rd ablation

从图 5 可以看出，C/SiC-ZrC-La 复合材料经过第 1 次烧蚀后并没有纤维露出，第 2 次烧蚀开始有纤维露出。第 3 次烧蚀的烧蚀率仍优于未改性的 C/SiC 复合材料。经过 3 次烧蚀后，纤维表面仍有熔融态物质保护，试样保持了良好的完整性。该研究表明，La 元素的加入有效地提高了 C/SiC-ZrC 复合材料的可重复烧蚀性能。

5 结 语

高超音速飞行器的发展对其热防护系统材料提出了更高的要求。C/SiC 复合材料虽有较好的抗氧化和抗烧蚀性能，但已不能满足高超音速飞行器发展的需要，要发展超高温陶瓷基复合材料。这主要通过对 C/SiC 复合材料进行基体和涂层改性实现，提高其抗氧化和抗烧蚀性能。经过多年的研究，超高温陶瓷基复合材料的抗烧蚀性能已经获得较大进步，而其重复烧蚀的研究才刚刚开始，还需大量的研究工作。

参考文献 References

[1] Yang Yazheng (杨亚政), Li Songnian (李松年), Yang Jialing (杨嘉陵). 高超音速飞行器及其关键技术简论[J]. *Advances in Mechanics* (力学进展), 2007, 37(4): 537–548.

[2] Savino R, Fumo D S M D S, Paterna D, *et al.* Aerothermodynamic Study of UHTC-Based Thermal Protection Systems[J]. *Aerospace Science and Technology*, 2005, 9(2): 151–160.

[3] Zhang Litong (张立同), Cheng Laifei (成来飞). 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2007, 24(2): 1–6.

[4] Mühlratzer A, Pfeiffer H. CMC Body Flaps for the X-38 Experimental Space Vehicle[C]. // *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures; A: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. John Wiley & Sons, Inc., 2002: 331–338.

[5] Naslain R R. SiC-Matrix Composites: Nonbrittle Ceramics for Thermo-Structural Application[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, 2(2): 75–84.

[6] Glass D E. Ceramic Matrix Composite (CMC) Thermal Protection Systems (TPS) and Hot Structures for Hypersonic Vehicles [C]. // *15th AIAA Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*. Dayton: 2008, 28: 1–36.

[7] Christin F. Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2002, 4(12): 903–912.

[8] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-Based Materials

- Selection for 2000°C + Hypersonic Aero Surfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(19): 5 887 – 5 904.
- [9] Xu Y, Zhang L. Three-Dimensional Carbon/Silicon Carbide Composites Prepared by Chemical Vapor Infiltration[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 80(7): 1 897 – 1 900.
- [10] Xu Y, Zhang L, Cheng L, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Three-Dimensional Carbon/Silicon Carbide Composites Fabricated by Chemical Vapor Infiltration[J]. *Carbon*, 1998, 36(7): 1 051 – 1 056.
- [11] Nie J, Xu Y, Zhang L, et al. Microstructure and Tensile Behavior of Multiply Needled C/SiC Composite Fabricated by Chemical Vapor Infiltration[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(1): 572 – 576.
- [12] Zhou C C, Zhang C R, Hu H F, et al. Preparation of 3D-C_f/SiC Composites at Low Temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 488(1): 569 – 572.
- [13] Berbon M Z, Dietrich D R, Marshall D B, et al. Transverse Thermal Conductivity of Thin C/SiC Composites Fabricated by Slurry Infiltration and Pyrolysis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(10): 2 229 – 2 234.
- [14] Yan Bo(严波). *Investigation of PIP Process and Ablating-Resistance of SiC Matrix Composites Reinforced by Carbon Fibers* (PIP 法制备碳纤维增强碳化硅复合材料及其烧蚀性能的研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2008.
- [15] Xiong Liangping(熊亮萍), Xu Yunshu(许云书). 陶瓷先驱体聚合物的应用[J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2007, 19(4): 567 – 574.
- [16] Wang J, Lin M, Xu Z, et al. Microstructure and Mechanical Properties of C/C – SiC Composites Fabricated by a Rapid Processing Method[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29(14): 3 091 – 3 097.
- [17] Yan Liansheng(闫联生), Li Hejun(李贺军), Cui Hong(崔红), et al. “CVI + 压力 PIP” 混合工艺制备低成本 C/SiC 复合材料[J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2006, 21(3): 664 – 670.
- [18] Nie Jingjiang(聂景江), Xu Yongdong(徐永东), Zhang Litong(张立同), et al. 化学气相渗透法制备三维针刺 C/SiC 复合材料的烧蚀性能[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐学报), 2007, 34(10): 1 238 – 1 242.
- [19] Pan Yusong(潘育松), Xu Yongdong(徐永东), Chen Zhaofeng(陈照峰), et al. 碳/碳化硅燃气舵的烧蚀及抗热震性[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2006, 16(6): 976 – 981.
- [20] Panerai F, Helber B, Chazot O, et al. Surface Temperature Jump beyond Active Oxidation of Carbon/Silicon Carbide Composites in Extreme Aero Thermal Conditions[J]. *Carbon*, 2014, 71: 102 – 119.
- [21] Nie Jingjiang(聂景江), Xu Yongdong(徐永东), Chen Zhaofeng(陈照峰), et al. 2D C/SiC 复合材料烧蚀性能分析[J]. *Ordinance Material Science and Engineering* (兵器材料科学与工程), 2006, 29(1): 17 – 21.
- [22] Xiang Y, Li W, Wang S, et al. Ablative Property of ZrC-SiC Multilayer Coating for PIP-C/SiC Composites under Oxy-Acetylene Torch[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(4): 2 893 – 2 897.
- [23] Wang Yi(王毅). *Processing and Ablation Performance of TaC (ZrB₂) Modified C/SiC composites* (TaC(ZrB₂) 改性 C/SiC 复合材料的制备与抗烧蚀性能研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2011.
- [24] Liu Qiaomu(刘巧沐). *Preparation and Application of Zirconium Carbide by Chemical Vapor Deposition* (化学气相沉积碳化锆的制备与应用基础)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2011.
- [25] Tong Changqing(童长青). *Processing, Structure and Performance of Matrix Modified C/SiC Composites* (C/SiC 复合材料基体改性工艺方法、结构与性能)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2007.
- [26] Xiang Yang(向阳). *Fabrication and Properties Investigation on Ultra High Temperature Ceramics Coatings of C_f/SiC Composites* (C_f/SiC 复合材料超高温陶瓷涂层的制备及性能研究)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008.
- [27] Tului M, Marino G, Valente T. Plasma Spray Deposition of Ultra High Temperature Ceramics[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(5): 2 103 – 2 108.
- [28] http://www.ultramet.com/ceramic_protective_coatings.html
- [29] Zhao Dan(赵丹), Zhang Changrui(张长瑞), Zhang Yudi(张玉娣), et al. 反应法制备硼化锆耐超高温涂层[J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2011, (9): 902 – 906.
- [30] Pavese M, Fino P, Badini C, et al. HfB₂/SiC as a Protective Coating for 2D C_f/SiC Composites: Effect of High Temperature Oxidation on Mechanical Properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(10): 2 059 – 2 067.
- [31] Li Houbo(李厚补). *Fundamental Research on Application of a Highly Branched Polycarbosilane* (液态超支化聚碳硅烷的应用基础研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2009.
- [32] Blum Y, Marschall J, Kleebe H J. Low Temperature, Low Pressure Fabrication of Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs). AFRL-ML-WP-TR-2006 – 4200, 2006.
- [33] Liu Q M, Zhang L T, Liu J, et al. The Oxidation Behavior of SiC-ZrC-SiC Coated C/SiC Minicomposites at Ultrahigh Temperatures[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, volume 93(12): 3 990 – 3 992(3).
- [34] Xiang Y, Li W, Wang S, et al. Ablative Property of ZrC/SiC Multilayer Coating for PIP-C/SiC Composites under Oxy-Acetylene Torch[J]. *Ceramics International*, 2012, 38: 2 893 – 2 897.
- [35] Wen B, Ma Z, Liu Y B, et al. Supersonic Flame Ablation Resistance of W/ZrC Coating Deposited on C/SiC Composites by Atmos-

- phere Plasma Spraying[J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 11 825 – 11 830.
- [36] Wu Dingxing(吴定星), Dong Shaoming(董绍明), Ding Yusheng(丁玉生), *et al.* C_f/SiC 复合材料 SiC/(ZrB₂-SiC/SiC)₄ 涂层的制备及性能研究[J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报), 2009, (4): 836 – 840.
- [37] Xiang Y, Li W, Wang S, *et al.* ZrB₂/SiC as a Protective Coating for C/SiC Composites: Effect of High Temperature Oxidation on Mechanical Properties and Anti-Ablation Property[J]. *Composites Part B; Engineering*, 2013, 45: 1 391 – 1 396.
- [38] Wang Y G, Liu W, Cheng L F, *et al.* Preparation and Properties of 2D C/ZrB₂-SiC Ultra High Temperature Ceramic Composites[J]. *Materials Science and Engineering; A*, 2009, 524(1): 129 – 133.
- [39] Tong Changqing(童长青), Cheng Laifei(成来飞), Liu Yongsheng(刘永胜), *et al.* 2D C/SiC-ZrB₂ 复合材料的烧蚀性能[J]. *Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报), 2012, 32(2): 69 – 74.
- [40] Wang Qikun(王其坤), Hu Haifeng(胡海峰), Chen Zhaohui(陈朝辉), *et al.* 先驱体转化法制备 2DC/SiC-ZrB₂ 复合材料及其性能[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica* (复合材料学报), 2009(1): 108 – 112.
- [41] Hu H F, Wang Q K, Chen Z F, *et al.* Preparation and Characterization of C/SiC-ZrB₂ Composites by Precursor Infiltration and Pyrolysis Process[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(3): 1 011 – 1 016.
- [42] Chen S A, Hu H F, Zhang Y D, *et al.* Effects of High-Temperature Annealing on the Microstructure and Properties of C/SiC-ZrB₂ Composites[J]. *Materials & Design*, 2014, 53: 791 – 796.
- [43] Wang Y G, Zhu X J, Zhang L T, *et al.* C/C-SiC-ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with Si_{0.87}Zr_{0.13} Alloy[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5): 4 337 – 4 343.
- [44] Li Q G, Dong S M, He P, *et al.* Mechanical Properties and Microstructures of 2D C_f/ZrC-SiC Composites Using ZrC Precursor and Polycarbosilane[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(7): 6 041 – 6 045.
- [45] Feng Q, Wang Z, Zhou H J, *et al.* Microstructure Analysis of C_f/SiC-ZrC Composites in both Fabrication and Plasma Wind Tunnel Testing Processes[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 1 199 – 1 204.
- [46] Wang Qikun(王其坤), Hu Haifeng(胡海峰), Chen Zhaohui(陈朝辉). 先驱体转化法制备 2D C/SiC-ZrC 复合材料中 ZrC 含量对材料结构性能影响研究[J]. *Journal of Aeronautical Materials* (航空材料学报), 2009, 29(4): 72 – 76.
- [47] Chen S A, Hu H F, Zhang Y D, *et al.* Effects of TaC Amount on the Properties of 2D C/SiC-TaC Composites Prepared via Precursor Infiltration and Pyrolysis[J]. *Materials & Design*, 2013, 51: 19 – 24.
- [48] Yan M, Li H J, Fu Q G, *et al.* Ablative Property of C/C-SiC-HfC Composites Prepared via Precursor Infiltration and Pyrolysis under 3 000 °C Oxyacetylene Torch[J]. *Acta Metallurgica Sinica* (English Letters), 2014, 27(6): 981 – 987.
- [49] Zhu Xiaojuan(朱晓娟). *Ultra-High Temperature Ceramic Matrix Composites Prepared by Reactive Melt Infiltration* (反应熔体渗透法制备超高温陶瓷基复合材料)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2012.
- [50] Sheehan J E. Oxidation Protection for Carbon Fiber Composites[J]. *Carbon*, 1989, 27(5): 709 – 715.
- [51] Li L L, Wang Y G, Cheng L F, *et al.* Preparation and Properties of 2D C/SiC-ZrB₂-TaC Composites[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(3): 891 – 896.
- [52] Li Lulu(李璐璐). *Study on C/SiC Composites Modified by ZrB₂-TaC* (ZrB₂-TaC 改性 C/SiC 复合材料)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2011.
- [53] Pi H L, Fan S W, Wang Y G. C/SiC – ZrB₂ – ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with ZrSi₂ Alloy[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(8): 6 541 – 6 548.
- [54] Li Q G, Dong S M, Wang Z, *et al.* Fabrication and Properties of 3-D C_f/ZrB₂-ZrC-SiC Composites via Polymer Infiltration and Pyrolysis[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(5): 5 937 – 5 941.
- [55] Liu Jun(刘军), Xiong Xiang(熊翔), Wang Jianying(王军营), *et al.* 耐超高温材料研究[J]. *Aerospace Materials & Technology* (宇航材料工艺), 2005, 35(1): 6 – 9.
- [56] Labrincha J A, Frade J R, Marques F M B. La₂Zr₂O₇ Formed at Ceramic Electrode/YSZ Contacts[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(14): 3 809 – 3 815.
- [57] Luo Lei(罗磊). *Preparation and Properties of Re-ablatable C/SiC-ZrC-La/Y Composites* (可重复烧蚀 C/SiC-ZrC-La/Y 复合材料的制备及其性能研究)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014.

(编辑 易毅刚)