

特约专栏

C/C 复合材料 Ta_2O_5 -TaC/SiC 抗氧化抗 烧蚀涂层研究

姚栋嘉, 李贺军, 付前刚, 陶 珺, 王永杰

(西北工业大学 碳/碳复合材料工程技术研究中心, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用包埋法和低压化学气相沉积(CVD)法在碳/碳(C/C)复合材料表面依次制备了 Ta_2O_5 -TaC 内涂层和 SiC 外涂层, 用 X 射线衍射分析(XRD)、扫描电镜(SEM)及电子能谱(EDS)对涂层的相组成、微观形貌和元素组成进行了分析, 研究了涂覆涂层后 C/C 复合材料在 1 500 °C 静态空气中的防氧化性能及在氧-乙炔烧蚀中的抗烧蚀性能。结果表明: 采用两步法制得的 Ta_2O_5 -TaC/SiC 复合涂层结构致密, 该复合涂层有效提高了 C/C 复合材料的抗氧化和抗烧蚀性能; Ta_2O_5 -TaC/SiC 复合涂层在 1 500 °C 静态空气环境下可对 C/C 复合材料有效保护 100 h 以上; 涂层试样在氧乙炔烧蚀环境中烧蚀 60 s 表明涂层可将 C/C 复合材料的线烧蚀率降低 47.07%, 质量烧蚀率降低 29.20%。

关键词: C/C 复合材料; CVD-SiC 涂层; Ta_2O_5 -TaC 涂层; 抗氧化; 抗烧蚀

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2011)11-0001-05

Ta_2O_5 -TaC/SiC Multilayer Coating for Protecting C/C Composites against Oxidation and Ablation

YAO Dongjia, LI Hejun, FU Qiangang, TAO Jun, WANG Yongjie

(Carbon/Carbon Composites Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: To improve the property of anti-oxidation and anti-ablation of carbon/carbon (C/C) composites at high temperature, Ta_2O_5 -TaC inner layer and SiC outer layer were prepared on the surface of C/C composites by pack cementation and chemical vapor deposition, respectively. Micro-structure of as-prepared coating was analyzed by XRD and SEM. The coated specimens were tested in static air atmosphere at 1 500 °C and oxyacetylene ablation to research their properties of anti-oxidation and anti-ablation. The results show that Ta_2O_5 -TaC/SiC multilayer coating could prevent C/C matrix from oxidation in static air atmosphere at 1 500 °C over 100h. The linear and mass ablative rates of coated specimens could be reduced by 47.07% and 29.20% respectively after an oxyacetylene ablation test for 60 s, indicating that Ta_2O_5 -TaC/SiC multilayer coating could effectively improve the anti-ablation property of C/C composites.

Key words: C/C composites; CVD-SiC coating; Ta_2O_5 -TaC coating; anti-oxidation; anti-ablation

1 前 言

喉衬是固体火箭发动机非常关键的部件, 对发动机性能和工作安全性均有重要影响。C/C 复合材料具有优异的抗热震性能和抗烧蚀性能, 尤其是采用 C/C 复合材料制成的喉衬内型面烧蚀较均匀、光滑, 烧蚀后没有台阶或凹坑产生, 有利于提高喷管的效率, 该材料成为目前制备喉衬的最佳材料^[1-2]。固体火箭发动机环境下喉衬的烧蚀是一个非常复杂的过程, 包含了热化学烧蚀、机械剥蚀、粒子侵蚀^[3], 尤其是高性能固体火箭发动机对喉衬材料的烧蚀性能提出了更高的要求。国外有

资料表明, 把难熔化合物加入到复合基体中, 将有效提高材料的耐烧蚀性能。美、俄等国已有关于 C-TaC 复合基体烧蚀机理方面的报道^[4], 对其改善 C/C 复合材料的烧蚀性能有充分的肯定^[5]。

碳化钽(TaC)属于典型难熔金属碳化物, 具有高熔点(3 880 °C)、低热导率、抗热震能力好和化学性质稳定等优点^[6], 是优异的抗烧蚀材料之一。目前为了对 TaC 抗烧蚀的应用进行研究, 主要通过化学气相沉积(CVD)制备 C/C-TaC 及 C/C 涂层^[7-8], 或者采用液相先驱体法制备 C/C-TaC 复合材料^[9], 但这些方法都存在制备周期较长, 工艺过程难以控制等缺点, 而且研究其静态氧化的报道较少。

本研究采用制备工艺简单的包埋法制备 Ta_2O_5 -TaC 涂层, 而后采用 CVD 法在 Ta_2O_5 -TaC 涂层表面制备 SiC

收稿日期: 2011-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(50832004, 51072166)

通信作者: 李贺军, 男, 1957 年生, 博士, 教授

外涂层, 研究该复合涂层的显微结构, 考察涂层在高温静态空气中的抗氧化能力, 以及在氧乙炔烧蚀环境下的烧蚀性能。

2 实验方法

2.1 涂层的制备

基体为 2D-C/C 复合材料, 由碳纤维与热解碳组成, 密度为 1.72 g/cm^3 , 尺寸分别为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (氧化实验用样) 和 $\Phi 30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ (烧蚀实验用样)。用 100 号砂纸磨去尖角, 再用 400 号砂纸打磨抛光, 在无水乙醇中超声波清洗后在 100°C 烘箱中烘干备用。

TaC/SiC 多层复合涂层由包埋和 CVD 两步法制备, 即首先以 Ta_2O_5 ($36 \mu\text{m}$), C 粉为原始粉料, 采用包埋法在 C/C 复合材料表面制备 TaC 内涂层; 再用甲基三氯硅烷为前驱体, 采用 CVD 法制备 SiC 外涂层。

2.2 烧蚀实验

采用氧-乙炔烧蚀试验机测定材料的烧蚀性能, 用 WGG1-323 型光学高温计测定火焰的温度 (约 3000°C), 通过测量试样烧蚀时间、烧蚀前后试样的厚度 (CH-10-AT 型测厚仪, 最小分度值为 0.01 mm) 和质量变化来计算材料的烧蚀率, 试样的烧蚀率用线烧蚀率和质量烧蚀率进行表征。

线烧蚀率计算方法如公式 1 所示。

$$R_L = \frac{\Delta d}{\Delta t} \quad (1)$$

式中, Δd 为试样烧蚀前后厚度的变化, Δt 为烧蚀时间。

质量烧蚀率计算方法如公式 2 所示。

$$R_m = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (2)$$

式中, Δm 为试样烧蚀前后质量的变化, Δt 为烧蚀时间。

烧蚀条件: 喷嘴到试样中心的距离为 10 mm , 氧气分压为 0.4 MPa , 流量为 0.42 L/s , 乙炔分压为 0.095 MPa , 流量为 0.31 L/s , 热流为 4.2 MW/m^2 。

2.3 氧化实验

涂层试样在 1500°C 静态空气中进行氧化实验, 定期从炉内取出试样, 放置于室温空气中直接冷却, 用精度为 0.1 mg 的电子天平称重, 按氧化失重百分率来评价涂层抗氧化能力。利用公式 3 计算试样的氧化失重。

$$\Delta W = (m_0 - m_1) / m_0 \quad (3)$$

式中, m_0 和 m_1 分别是试样氧化前和氧化后的质量。

采用 X'pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD, CuK_α) 分析涂层的相组成, 采用带电子能谱 (EDS) 的 JSM-6460 型扫描电镜 (SEM) 分析涂层的微观形貌与元

素组成。

3 结果和讨论

3.1 涂层的物相分析

图 1 是包埋法制备的内涂层的 XRD 图谱。可以看出, 涂层中含有 TaC, Ta_2C , TaO_2 , Ta_2O 相。国外已有研究表明^[10], Ta_2O_5 与碳黑经干法球磨后的混合物在 1450°C 时能够发生碳热还原反应, 生成 TaC。图 1 中 TaC 的出现也证明了这一点。而其它相的出现, 说明在包埋法制备 TaC 的过程中, 发生了不完全反应。文献表明^[11], 在实际碳热还原温度 ($1300 \sim 2100^\circ\text{C}$) 下, 由于 Ta_2C 的标准生成自由焓比 TaC 的小得多 (约小 $52 \sim 57 \text{ kJ/mol}$), 因此, 在反应中容易出现 Ta_2C 。从 Ta-C 相图 (图 2)^[6] 可以看出, 在包埋过程中, 可能发生如下反应:

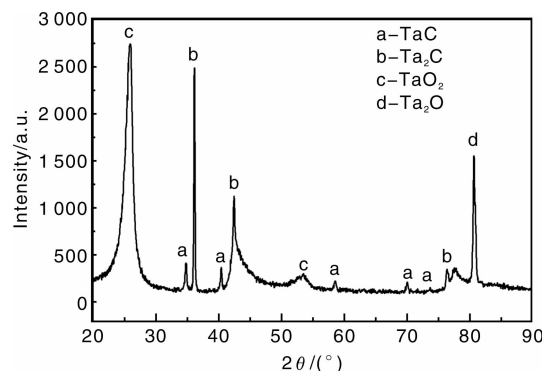
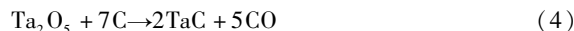


图 1 C/C 复合材料内涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the inter-layer coating of C/C composites

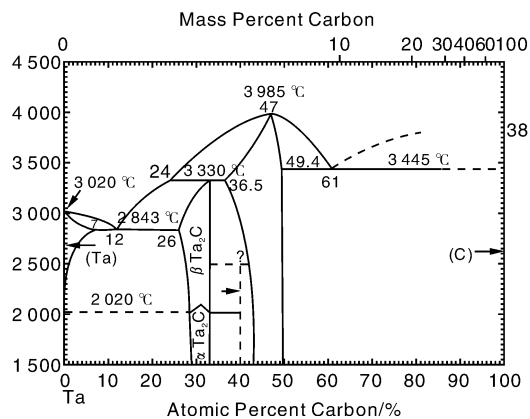


图 2 Ta-C 相图

Fig. 2 Ta-C phase diagram

图 3 为低压 CVD 法制备的 SiC 外涂层的表面形貌及 XRD 图谱。由图可以看出, 外涂层非常致密, 涂层凹凸不平, 这是由于包埋内涂层表面不平整造成的。由 XRD 图谱分析可知, 涂层成分均一, 为 β -SiC 相。涂层表面有微裂纹存在, 这是由于沉积温度高于 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 沉积结束后试样在降温过程中热应力释放而产生的。微

裂纹的产生为氧化及烧蚀过程中氧气的进入提供了通道。

图 4 为涂层的截面形貌及 EDS 分析结果, 由图可知, TaC-SiC 内外涂层间结合良好, 无明显裂纹。涂层厚度约为 $200\text{ }\mu\text{m}$, 内层白色物质经 EDS 分析, 主要含 Ta, C 及 O 元素。

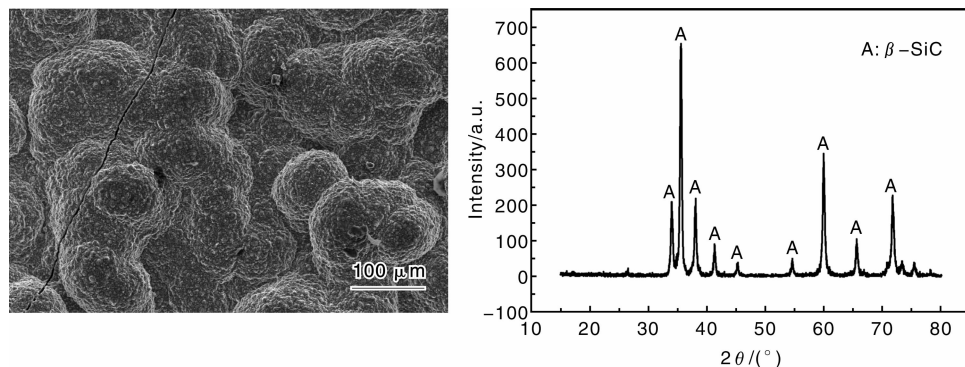


图 3 C/C 复合材料 SiC 外涂层的表面 SEM 相及 XRD 图谱

Fig. 3 SEM image and XRD pattern of the surface of the outer-layer coating

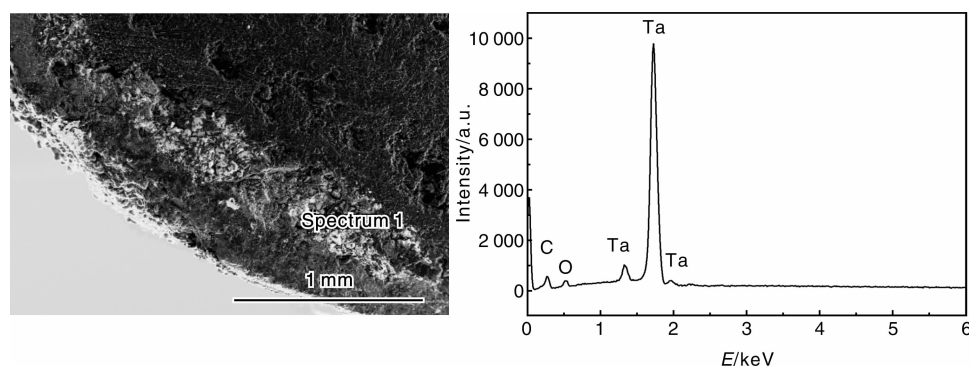


图 4 涂层的截面 SEM 照片及 EDS 分析

Fig. 4 SEM image and EDS pattern of the cross-section of the coating

3.2 涂层的防氧化性能

图 5 为单一 SiC 涂层与复合涂层试样在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 静态空气中的氧化失重曲线。可以看出, 单一的 SiC 涂层试样在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 静态空气中氧化 50 h 的失重率超过 4%, 氧化时间超过 60 h 后, 试样氧化失重速率明显较高。这是由于采用 CVD 法制备 SiC 涂层的过程中, 涂层表面会产生微裂纹, 氧能通过这些裂纹不断扩散至 C/C 基体表面, 并与之反应使试样不断失重。而复合涂层在氧化最初阶段的氧化失重与单一 SiC 涂层氧化失重类似, 而后保持较低的失重速率, 氧化 100 h 后试样失重达到 5.2%。与单一 CVD 涂层在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 静态氧化性能相比, 有明显的提高。这是由于在氧化的初始阶段, 外涂层表面存在裂纹, 氧以裂纹为通道, 不断造成涂层内部的氧化, 而 TaC 涂层可以不断地消耗氧, 有效缓解了

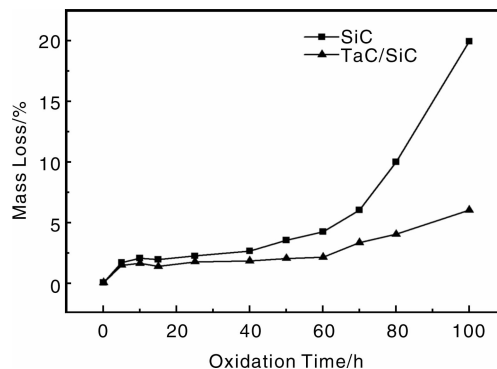


图 5 涂层试样 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 等温氧化失重曲线

Fig. 5 Isothermal oxidation curves of the coated C/C samples with different coatings at $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$

氧与基体的接触。随着氧化时间的增加, 外涂层形成熔

融态 SiO_2 膜,有效消除了裂纹,阻挡氧的进入,从而提高了 C/C 复合材料的抗氧化性能。

图 6 为氧化后涂层试样表面形貌及 EDS 图谱。其中 6a 图谱对应表面形貌中白色物质的成分分析结果,而 6b 图谱对应灰色物质的成分分析结果。由图 6 可知, SiC 涂层在氧化后形成 SiO_2 玻璃相, SiO_2 薄膜具有极低的氧扩散速率($1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时仅为 $1.4 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$),其在试样表面的形成,可以有效阻止氧的扩散。 Ta 的氧化物镶嵌于玻璃相之中,多出现在大裂纹附近。涂层表面裂纹较多,微裂纹为氧化过后降温过程中玻璃相应力释放而产生,大裂纹则是涂层制备过程中产生的裂纹,这是导致涂层失效的主要原因。

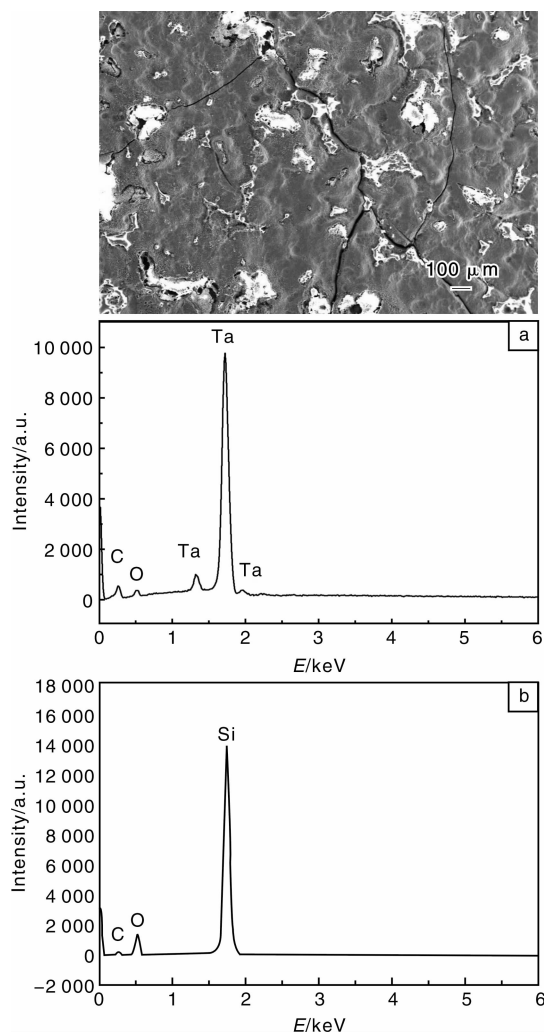


图 6 涂层试样经 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化后的表面 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig. 6 SEM image and EDS patterns of the surface of the C/C sample after oxidation at $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$

3.3 涂层的防烧蚀性能

表 1 为涂层试样氧乙炔烧蚀 60 s 的烧蚀性能结果。

对比没有涂层的 C/C 试样,涂层试样的线烧蚀率降低了 47.07% ,质量烧蚀率降低了 29.20% 。烧蚀率的降低说明该涂层有助于提高 C/C 材料的抗烧蚀能力。

表 1 涂层试样氧乙炔烧蚀 60 s 的烧蚀性能结果

Table 1 Ablation properties of coated samples

Sample	Linear ablation/ $\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	Mass ablation/ $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$
C/C	14.17	3.66
Coated C/C	6.67	1.07

烧蚀过程是一个机械剥蚀和热物理、化学反应耦合作用控制下的复杂过程^[2]。图 7 为涂层试样烧蚀 60 s 后的微观形貌,其中,图 7a 为烧蚀过渡区的形貌,图 7b 为烧蚀中心的烧蚀形貌。由图可知, $3\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下烧

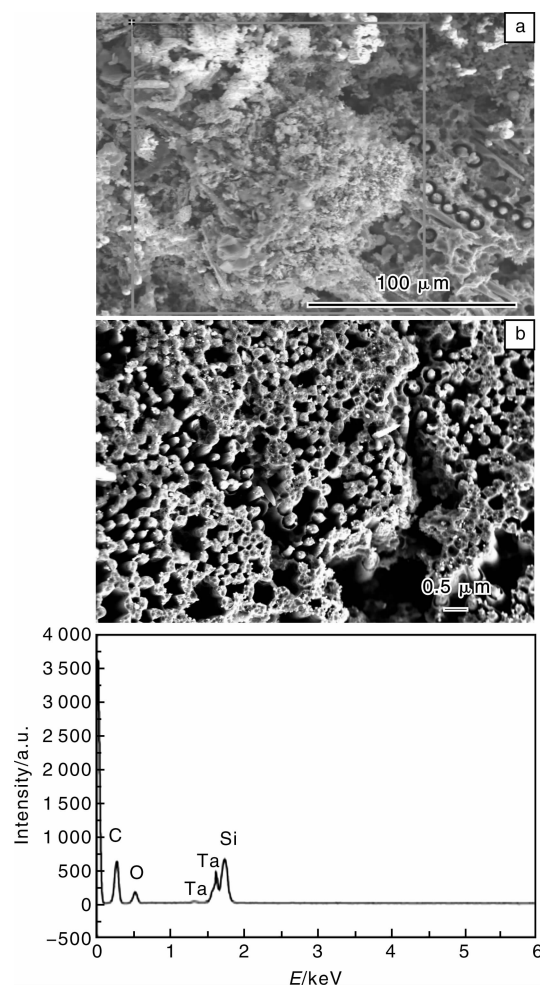


图 7 涂层试样烧蚀 60 s 后的表面 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig. 7 SEM images and EDS pattern of the surface of the sample after ablation for 60 s

蚀 60 s 后,烧蚀中心的涂层基本剥离,基体裸露,基体材料基本保持完好,部分纤维被消耗,留下孔洞,基体材料本身的孔隙处烧蚀严重。而烧蚀过渡区,涂层完好,并出现“聚集”现象,这一现象说明,在烧蚀过程

中, 由于机械剥离作用, 烧蚀中心的涂层材料在遭受氧化的同时不断被吹向试样的边缘区域, 从而在过渡区聚集。对“聚集”颗粒进行 EDS 分析表明, 主要元素为 Ta, C, O, Si, 这说明在烧蚀过程中, 有 Ta 和 Si 的氧化物不断生成, Ta₂O₅ 具有低的饱和蒸汽压, 高溶解热 (201.6 kJ/mol)^[6], 能够承受高温烧蚀而不会大量气化流失, 同时在熔化过程中能够吸收大量热量, 从而降低试样表面温度, 进而最终减弱氧乙炔焰的烧蚀^[12]。

4 结 论

(1) 采用包埋和低压 CVD 两步法可在 C/C 复合材料表面制备结构致密的 Ta₂O₅-TaC/SiC 多层复合涂层。

(2) Ta₂O₅-TaC/SiC 多层涂层在 1 500 °C 静态空气中可对 C/C 复合材料有效保护 100 h。

(3) 在氧乙炔烧蚀环境下烧蚀 60 s, Ta₂O₅-TaC/SiC 多层涂层可以将 C/C 复合材料的线烧蚀率降低 47.07%, 质量烧蚀率降低 29.20%, 有效地提高了 C/C 复合材料的抗烧蚀性能。

参考文献 References

- [1] Li Hejun(李贺军). 炭/炭复合材料[J]. *New Carbon Materials* (新型炭材料), 2001, 16(2): 79-80.
- [2] Berdoyeds M. *Sneoma Propulsion Solide Advanced Technology SRM Nozzles History and Future*[C]. Sacramento: 42nd Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2006: AIAA 2 006-4 596.
- [3] Yi Fanian(易法军), Liang Jun(梁 军), Meng Songhe(孟松鹤), *et al.* 耐热复合材料的烧蚀机理与模型研究[J]. *Journal of Solid Rocket Technology* (固体火箭技术), 2000, 23(4): 48-56.
- [4] Yin Sheng(殷 声). *Modern Ceramic Technology and Its Applications*(现代陶瓷及其应用技术)[M]. Beijing: Science and Technology Press, 1990.
- [5] Laub B. *Thermochemical Ablation of Tantalum Carbide Loaded Carbon-Carbons*[M]. New York: AIAA, 1980.
- [6] Ma Qingfang(马庆芳), Fang Rongsheng(方荣生). *Practical Manual on Physical Properties*(实用物理性质手册)[M]. Beijing: Agricultural Machinery Press(农业机械出版社), 1986.
- [7] Chen Z K, Xiong X, Huang B Y, *et al.* Phase Composition and Morphology of TaC Coating on Carbon Fibers by Chemical Vapor Infiltration [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(23): 8 248-8 254.
- [8] Brian R, Jane C, Mark P. *Oxidation Resistant HfC-TaC Rocket Thruster for High Performance Propellants* [R]. Cleveland: NASA, 1999.
- [9] Xiang H, Xu Y D, Zhang L T, *et al.* Synthesis and Microstructure of Tantalum Carbide and Carbon Composite by Liquid Precursor Route[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(4): 339-342.
- [10] Preiss H, Schultze D, Klobes P. Formation of NbC and TaC from Gel-Derived Precursors[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17(12): 1 423-1 435.
- [11] He Hanwei(何捍卫), Zhou Kechao(周科朝), Xiong Xiang(熊 翔). C/C 复合材料抗烧蚀 TaC 涂层的制备[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2004, 33(5): 490-493.
- [12] Wang Yi(王 毅), Xu Yongdong(徐永东), Xie Chongbo(谢翀博), *et al.* 三维针刺 C/(SiC-TaC) 复合材料的烧蚀性能及烧蚀机理[J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2009, 37(10): 1 718-1 723.