

烧蚀产物 ZrO_2 对 ZrC 改性 C/C 复合材料烧蚀的影响

沈学涛, 李克智, 李贺军, 兰逢涛, 冯涛

(西北工业大学 陕西省炭/炭复合材料工程技术研究中心, 超高温复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

摘要: 采用 ZrOCl_2 溶液浸渍法把含锆组元引入碳纤维预制体, 结合热梯度化学气相渗透、高温石墨化工艺制备了 ZrC 改性 C/C 复合材料. 用氧-乙炔烧蚀测试材料的烧蚀性能, XRD 测试材料烧蚀前后的物相组成, 采用 SEM 观察材料的微观形貌. 烧蚀结果表明: 随着烧蚀次数的增加, 若每次烧蚀后不去除 ZrO_2 , 材料的线、质量烧蚀率先增加后减小的趋势, 最后趋于稳定; 若每次烧蚀后去除 ZrO_2 , 材料的线、质量烧蚀率均呈增大的趋势. 产物 ZrO_2 的蒸发吸收了材料烧蚀表面的热量, 减缓了火焰对烧蚀表面的冲蚀, 材料的线烧蚀率减小, 然而, ZrO_2 的蒸发会增加材料的质量损失速度, 导致材料的质量烧蚀率增大.

关键词: ZrC ; C/C 复合材料; 烧蚀; 氧-乙炔

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Effect of ZrO_2 from the Oxidation of ZrC on Ablation of ZrC Modified Carbon/Carbon Composites

SHEN Xue-Tao, LI Ke-Zhi, LI He-Jun, LAN Feng-Tao, FENG Tao

(C/C Composites Technology Research Center, National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Zirconium-containing carbon fiber preform was prepared by ZrOCl_2 aqueous solution impregnation. ZrC modified carbon/carbon (C/C) composites were obtained by a series of procedures combined with densification by thermal gradient chemical vapor infiltration (TCVI) and high-temperature graphitization. The ablation properties were tested in an oxyacetylene torch. The phase composition and morphology of the composites were investigated by XRD and SEM, respectively. Results show that, with increasing ablation times, the linear and mass ablation rates increase firstly and then decrease, remain constant finally when ZrO_2 is not removed after each ablation. Meanwhile, the linear and mass ablation rates increase with the ablation time in case of removing ZrO_2 after each ablation. The evaporation of ZrO_2 will absorb heat and relieve erosion from oxyacetylene flame on the ablated surface of the specimen, and also accelerate the mass loss of the specimen, which leads to the decrease of the linear ablation rate and increase of mass ablation rate of the composites.

Key words: ZrC ; C/C composites; ablation; oxyacetylene

C/C 复合材料是新材料领域重点研究和开发的一种新型高温结构材料, 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^[1-3], 已成为固体火箭发动机喉衬、载入飞行器头锥的首选材料^[3,4]. 随着新型航天器以及固体火

箭发动机的发展, 其热端部件用 C/C 复合材料必须具有更优异的耐高温、耐腐蚀、耐粒子冲刷和保持完整的气动外形能力. 国内外有关资料表明, 把难熔金属碳化物添加到 C/C 复合材料中可以提高材料的耐烧蚀、耐冲刷能力^[5-9], 相关研究报道了难熔金属碳

收稿日期: 2008-12-18, 收到修改稿日期: 2009-03-16

基金项目: 高等学校学科创新引智计划资助 (B08040); 陕西省教育厅专项科研计划 (07JK178); 西北工业大学研究生创业种子基金 (Z200811)

作者简介: 沈学涛 (1981-), 男, 博士研究生. E-mail: shenxt@163.com

通讯联系人: 李克智, 教授. E-mail: likezhi@nwpu.edu.cn

化物种类^[5-8,10]、含量^[5,7]、结构状态^[7,10]等对材料烧蚀性能的影响,而忽略了烧蚀产物对难熔金属碳化物改性 C/C 复合材料烧蚀行为的影响,且在这方面的研究鲜有报道。

本研究结合难熔金属化合物浸渍,热梯度化学气相渗透(TCVI)快速致密化和高温石墨化工艺制备了 ZrC 改性的 C/C 复合材料,采用氧-乙炔烧蚀测试了材料的烧蚀性能,以烧蚀 60s 为烧蚀单元,研究了烧蚀次数以及烧蚀产生的 ZrO₂ 对材料烧蚀性能及行为的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

通过针刺技术,把碳纤维无纬布和网胎交叉叠层,两层无纬布间交叉 90°放置,穿刺形成碳纤维体积分率约为 10% 的针刺整体炭毡预制体^[11]。

把质量为 m_0 的针刺整体炭毡预制体(0.20g/cm³)浸泡在一定浓度的 ZrOCl₂ 溶液中,浸渍 8~12h 后在 100~140℃ 下烘干,把含锆炭毡放在高温炉(N₂ 气氛)中 500~600℃ 热处理,使含锆化合物转化为 ZrO₂,热处理后的含锆炭毡进行称重后,进行 TCVI 热解碳致密化工艺,最后进行 2500℃ 石墨化处理。

首先设定材料中 ZrC 的质量百分含量,然后在假定材料最终密度为某一定值的条件下,可以根据体积和密度公式估算材料的最终质量,进而通过公式(1)预先估算材料中应加入 ZrO₂ 的质量。用 Sartorius CP224S 型电子天平(精度为 0.1mg)测定材料在各个制备工艺阶段的质量,通过控制 ZrOCl₂ 溶液浓度和对炭毡的浸渍次数可以控制引入炭毡中 ZrO₂ 的质量(其转化为 ZrC 的质量可以计算)。然后通过实测的材料最终质量来矫正 ZrC 在材料中的实际百分含量。

$$\text{ZrC}(\text{wt}\%) = 0.838 \times \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_0 为浸渍前炭毡的质量, m_1 为含锆炭毡 500~600℃ 热处理后的质量, $m_1 - m_0$ 为添加到炭毡中 ZrO₂ 的质量, m 为制备材料的最终质量, 0.838 是 ZrO₂ 转化为 ZrC 的质量比。

1.2 烧蚀实验

用氧-乙炔烧蚀机测定材料的烧蚀性能,用 WGG2-323 型光学高温计(上海自动化仪表三厂)测定火焰的温度(约 2800~3000℃),烧蚀开始时,喷枪将约 2800~3000℃ 的焰流以 90°角冲蚀试样中心,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 0.01mm)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,试样的最终烧蚀率为三个试样的平均值。

(1) 线烧蚀率测定:用测厚仪(精确到 0.01mm)测定试样烧蚀前后厚度的变化 Δd , $R_L = \Delta d / \Delta t$ 即是试样的线烧蚀率。

(2) 质量烧蚀率测定:用电子天平(精确到 0.1mg)测定试样烧蚀前后的质量变化 Δm , 试样的质量烧蚀率 $R_m = \Delta m / \Delta t$ 。

实验采用 ZrC 改性 C/C 复合材料试样的表观密度为 1.76g/cm³,材料的孔隙率为 9% 左右(排水法测定),ZrC 的质量百分含量为 2.50wt%,试样大小为 $\phi 30\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。烧蚀条件:喷嘴到试样中心的距离为 10mm,氧气气压为 0.4MPa,流量为 0.42L/s;乙炔气压为 0.095MPa,流量为 0.31L/s;热流为 4.2MW/m²。

为了检测 ZrC 烧蚀产物对材料烧蚀性能的影响及其作用机制,采用两种方案测试材料的烧蚀性能:

方案 1:以 $\Delta t = 60\text{s}$ 为单位时间段对材料进行烧蚀,每隔 60s 取出试样测试一次材料的烧蚀率;

方案 2:先测试试样烧蚀 60s 后的烧蚀率,然后用 240#砂纸对烧蚀表面进行打磨,除去试样表面生成的白色物质,然后再以 $\Delta t = 60\text{s}$ 为单位时间段对试样的同一烧蚀表面进行烧蚀,测量出其烧蚀率,重复以上步骤并测定砂纸打磨后材料在不同烧蚀次数中的烧蚀率。

1.3 测试手段

用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro MPD)测试材料烧蚀前后的物相组成,用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6460 和 Supra 55)测试材料烧蚀后的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 材料组成及烧蚀结果分析

图 1 是 ZrC 改性 C/C 复合材料背散射电子照片,可以看出白色相 ZrC 在基体中的分布比较均匀。根据材料烧蚀前点能谱(图 1(b))及 XRD 图谱(图 2)分析,石墨化后材料中的 ZrO₂ 与 C 完全反应转变为 ZrC。

图 3 是 ZrC 改性 C/C 复合材料试样采用方案 1 烧蚀前后的宏观照片,可以看出,烧蚀前试样表面比较平整,而经过 6 次(60s × 6)氧-乙炔烧蚀后,材料烧蚀表面变得粗糙,出现烧蚀凹坑,且凹坑区域有白色物质附着(图 3(b)),结合 X-ray 衍射图谱(图 2)可知,此白色物质主要是 ZrO₂ 相。

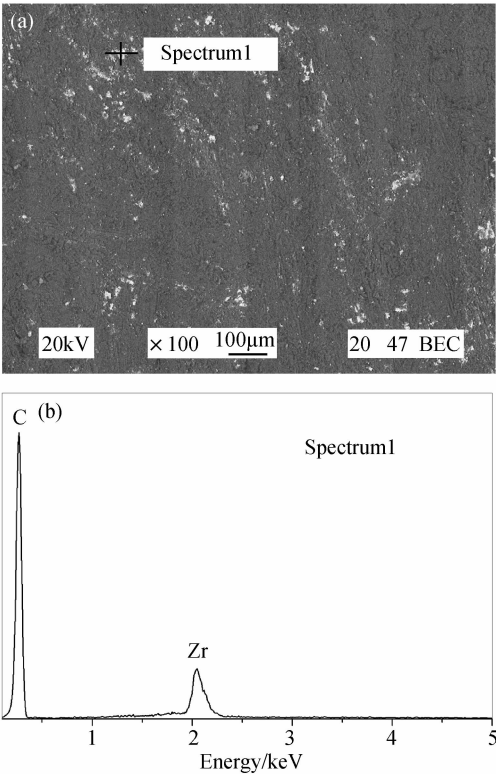


图1 (a)ZrC 改性 C/C 复合材料背散射电子照片及(b)点能谱
Fig.1 (a) Backscattered SEM image of ZrC modified C/C composites and (b) EDS spectrum corresponding to area 1, marked in Fig.1 (a)

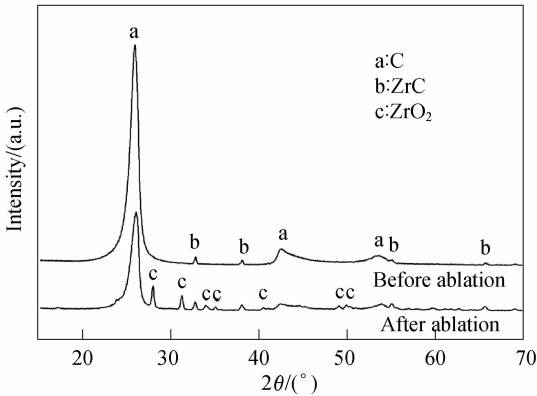


图2 ZrC 改性 C/C 复合材料烧蚀前后的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of ZrC modified C/C composites before and after ablation

图4是烧蚀次数(烧蚀60s为1次)对材料线烧蚀率和质量烧蚀率的影响曲线. 可知, 随着烧蚀次数的增加, 每次烧蚀在不去除生成的 ZrO_2 的情况下(方案1), 材料的线烧蚀率先线性增加, 然后减小, 有趋于恒定的趋势, 材料的质量烧蚀率先线性增大后有一个快速增加, 随后减小, 最后烧蚀率也有趋于恒定的趋势, 烧蚀达到平衡; 若每次烧蚀后去除烧蚀表面生成的 ZrO_2 (方案2), 在所烧蚀的次数内, 材料

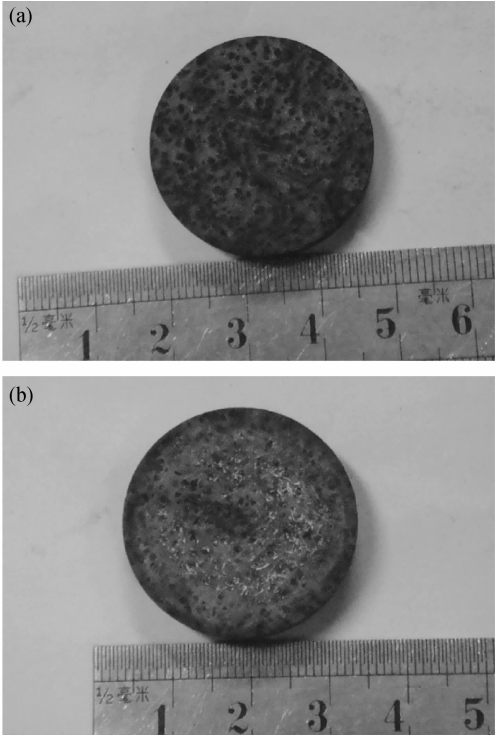


图3 试样烧蚀前后的宏观照片
Fig.3 Macrophotograph of ZrC modified C/C specimen
(a) Before ablation; (b) After ablation for 6 \times 60s

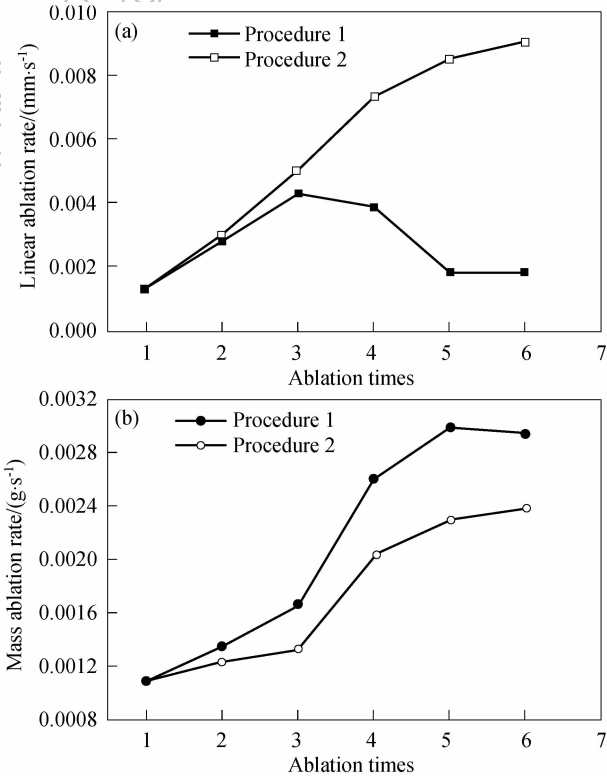


图4 烧蚀次数对材料线烧蚀率(a)和质量烧蚀(b)的影响曲线
Fig.4 Relationship between linear ablation rate (a), mass ablation rate (b) and ablation times of ZrC modified C/C composites

的线烧蚀率线性增大后缓慢增加,且烧蚀各个阶段均大于未去除 ZrO_2 时材料的线烧蚀率,由此可知,烧蚀过程中 ZrO_2 的生成减小了材料的线烧蚀率. 材料质量烧蚀率先线性增大,接着有一个快速增大后趋于缓慢增加趋势,在烧蚀阶段内,与未去除 ZrO_2 时(方案 1)材料的质量烧蚀率有相同的趋势,但其小于未去除 ZrO_2 时材料的质量烧蚀率,说明 ZrO_2 的存在在加大了材料的质量烧蚀率.

2.2 烧蚀形貌分析

图 5 是 ZrC 改性 C/C 复合材料初次烧蚀 60s 后的 SEM 图像,可以看出,烧蚀后碳基体表面变得异常粗糙,有蜂窝状的孔洞,碳纤维和基体之间被孔隙隔开,纤维顶端呈针尖状,没有基体附着,由此可以推断纤维与基体的界面处是烧蚀的薄弱环节,纤维的抗烧蚀性能优于基体.

图 6(a)和(b)分别是 ZrC 改性 C/C 复合材料按照方案 1 和方案 2 烧蚀 6 次后的 SEM 照片. 可以看出,与材料初次烧蚀 60s(图 5)时相比,经多次烧蚀后纤维和基体严重剥离,纤维间、纤维基体间都被大孔隙隔离,裸露的针尖状纤维变的更细长,基体被烧蚀成圆筒薄壁“蛋卷”结构,且这种“蛋卷”结构还出现了“碎裂”现象,露出了羽片状内壁. 说明随着烧蚀次数的累加,材料的烧蚀更加严重,烧蚀沿着基体间、纤维基体间界面向基体和纤维两个方向延伸,导致纤维变细,基体变薄;对比两方案烧蚀形貌,图 6(a)中纤维和基体表面明显有疏松 ZrO_2 附着,基体间的孔隙比图 6(b)中的孔隙小,但图 6(b)中基体的“蛋卷”结构更完整. 形成图 6(a)、(b)不同烧蚀形貌的机制解释如下:材料在烧蚀过程中,材料中的 ZrC 被氧化为 ZrO_2 ,随着烧蚀次数的增多,对于方案 1 来说,对应于连续增加烧蚀时间,附着在材料表面的 ZrO_2 也在一定程度上增多,然而由于材料中 ZrC 的含量较少,再加上 ZrO_2 (熔点为 2677°C ^[12-13]),小于氧-

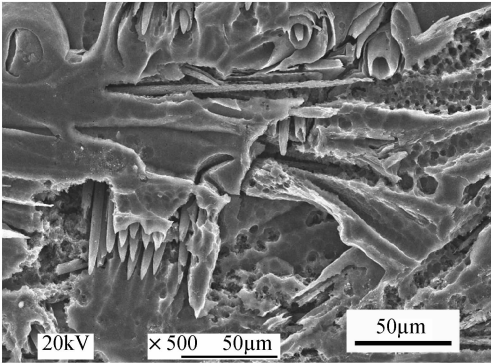


图 5 ZrC 改性 C/C 复合材料烧蚀 60s (60s × 1) 后的 SEM 照片
Fig. 5 SEM image of ZrC modified C/C composites ablated for 60s (60s × 1)

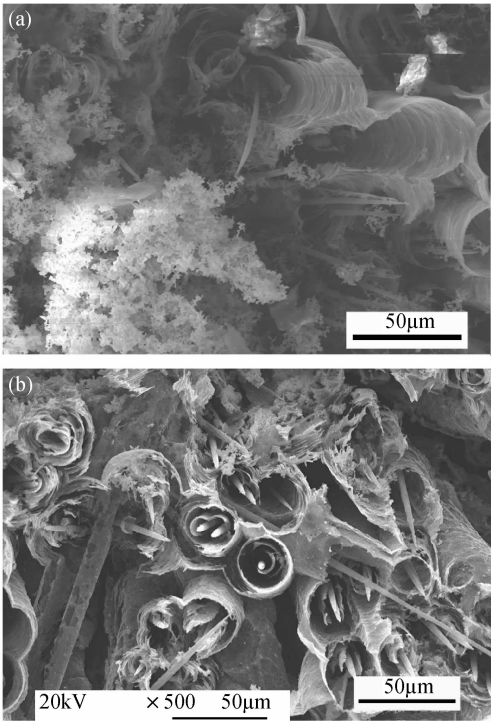
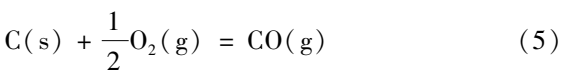
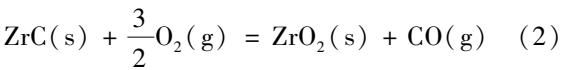


图 6 ZrC 改性 C/C 复合材料烧蚀 6 次后的 SEM 照片
Fig. 6 SEM image of ZrC modified C/C composites ablated for six times
(a) According to procedure 1; (b) According to procedure 2

乙炔火焰温度)的蒸发,产生的 ZrO_2 只能形成不连续的团聚体附着在烧蚀表面(图 3(b),图 6(a)). 因采用方案 2 时,每烧蚀 60s 后会打磨掉烧蚀产物,从而图 6(b)中几乎看不到 ZrO_2 的存在,而且新的烧蚀表面因得不到前次烧蚀生成的 ZrO_2 对氧-乙炔火焰冲蚀的缓冲作用,造成材料烧蚀后形成一些较大孔隙.

2.3 烧蚀行为分析

烧蚀是材料在高温、高压、高速燃气环境冲刷下发生的材料侵蚀、损失现象,它涉及到一系列复杂的热机械、热物理和热化学作用^[14-15],其中包括材料的熔化、升华、化学反应以及机械剥蚀等. 根据 ZrC 改性 C/C 烧蚀后的 XRD 图谱(图 2)及烧蚀结果分析,其烧蚀过程中可能发生的化学反应为:



由材料烧蚀形貌图 3(b)的分析结果可知,材料中存在的缺陷(孔洞、裂纹)以及界面(碳基体间界面、纤维基体界面等)是烧蚀的薄弱环节. 烧蚀沿着这些薄弱环节向四周扩展延伸,随着烧蚀的进行,材

料中的孔洞变大,碳基体间、纤维基体间被烧蚀形成的孔隙隔开,且纤维变细端头部变成针尖状,烧蚀缺陷及活性点增多,材料的烧蚀率在累积的 180s (60s×3, 方案1)段内增大. 烧蚀过程中,材料中的 C 被氧化成 CO 气体(公式5), ZrC 被氧化成 ZrO_2 (公式2),在氧-乙炔火焰的冲蚀下,形成的部分液态 ZrO_2 蒸发带走了材料烧蚀表面的热量或者会从材料的表面飞溅出去. 当生成的 ZrO_2 达到一定量时,材料的烧蚀达到一个平衡,烧蚀率减小达到一个平衡值后趋于稳定. 而采用方案2时,每次烧蚀形成的 ZrO_2 只是本次烧蚀 60s 单元时间内形成的, ZrO_2 的量非常少,不能大量消耗氧-乙炔火焰对烧蚀表面冲蚀的热量,所以材料的烧蚀率呈增大趋势.

由图3(b)可知,烧蚀形成的 ZrO_2 的量不足以在烧蚀表面形成一层膜阻挡火焰对材料的冲蚀,虽然 ZrO_2 被火焰冲蚀从烧蚀表面飞溅会导致材料质量烧蚀率的增加,但其飞溅既不能阻挡火焰冲蚀,也不能带走大量的热,即 ZrO_2 飞溅损失不会使材料的线烧蚀率降低,所以这些都不是造成方案1材料的线烧蚀率比方案2小,质量烧蚀率比方案2高的原因. 其主要的原因是:产物 ZrO_2 的蒸发,试样的质量损失速度会迅速增大,质量烧蚀率增大,同时蒸发作用带走了氧-乙炔火焰冲蚀烧蚀表面的热量,降低了火焰对烧蚀材料表面的热冲击,从而减缓了对材料的冲蚀,致使烧蚀材料的后退速度降低,线烧蚀率降低.

3 结论

1) 采用 $ZrOCl_2$ 溶液浸渍法把含锆化合物引入碳纤维预制体,经 TCVI 致密化、高温石墨化工艺制备了 ZrC 改性 C/C 复合材料,并用氧-乙炔烧蚀测试了材料的烧蚀性能. 结果表明,在每次烧蚀后不去除 ZrO_2 的情况下,随着烧蚀次数的增加,材料的线、质量烧蚀率先增加后减小,最后烧蚀率趋于恒定;若每次烧蚀后去除烧蚀表面的 ZrO_2 ,材料的线、质量烧蚀

率呈增加的趋势.

2) 每次烧蚀后不去除 ZrO_2 时材料的线烧蚀率均小于去除 ZrO_2 时的线烧蚀率,而质量烧蚀率均大于去除 ZrO_2 时的质量烧蚀率.

3) 烧蚀产物 ZrO_2 的蒸发会带走氧-乙炔火焰冲蚀烧蚀材料的热量,减小对材料的热冲击,减缓了对材料的冲蚀,使材料的线烧蚀率降低;另一方面, ZrO_2 的蒸发会增加材料的质量损失速度,导致材料的质量烧蚀率增大.

参考文献:

[1] Fitzer E, Manocha L M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Berlin: Springer, 1998: 250-319.

[2] Douarche N, Rouby D, Peix G, et al. Carbon, 2001, **39**(10): 1455-1465.

[3] 李贺军. 新型炭材料, 2001, **16**(2): 79-80.

[4] Berdoyes M. Snea Propulsion Solide Advanced Technology SRM Nozzles. History and Future. In: 42nd Joint Propulsion Conference and Exhibit, Sacramento, CA, US 2006, AIAA 2006-4596.

[5] 李翠艳, 李克智, 欧阳海波, 等. 稀有金属材料与工程, 2006, **35**(suppl. 2): 365-368.

[6] Choury J J. Carbon-carbon Materials for Nozzles of Solid Propellant Rocket Motors. In: 12th Propulsion Conference, Palo Alto, CA 1976, AIAA-76-609.

[7] 李淑萍, 李克智, 郭领军, 等(LI Shu-Ping, et al). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2008, **23**(6): 1155-1158.

[8] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 西北工业大学学报, 2000, **18**(4): 669-673.

[9] 苏君明. 新型炭材料, 1996, **11**(4): 18-23.

[10] 王俊山, 李仲平, 许正辉, 等. 宇航材料工艺, 2006(2): 50-55.

[11] Cai Y Z, Xu Y D, Li B, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 2009, **29**(3): 497-503.

[12] Tong Q F, Shi J L, Song Y Z, et al. Carbon, 2004, **42**(12/13): 2495-2500.

[13] Li X T, Shi J L, Zhang G B, et al. Mater. Lett., 2006, **60**(7): 892-896.

[14] Lee Y J, Joo H J. Surf. Coat. Tech., 2004, **180-181**: 286-289.

[15] Cho D, Yoon B I. Compos. Sci. Tech., 2001, **61**(2): 271-280.