

浆料浸渍法制备 C/C-SiC-ZrB₂ 超高温复合材料及其 烧蚀性能研究

樊乾国¹, 崔红^{1,2}, 闫联生¹, 张强¹, 孟祥利¹, 杨星¹

(1. 西安航天复合材料研究所, 西安 710025; 2. 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心, 西安 710089)

摘要: 采用浆料浸渍法引入 ZrB₂ 微粉作为耐超高温相, 以碳纤维为增强体, 以热解炭和 SiC 为基体, 制备了 ZrB₂ 含量不同的耐超高温 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料; 通过电弧风洞考核材料的抗烧蚀性能, 通过 XRD、SEM 和 EDS 分析材料的烧蚀机理。结果表明: 在 Ma 6 电弧风洞条件下, C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的抗烧蚀性能优于 C/C-SiC, 且随着 ZrB₂ 含量的增加, 抗烧蚀性能随之提高; 在高温阶段形成的 ZrO₂-SiO₂ 玻璃态熔融层起到了抗氧化烧蚀的作用。

关键词: 超高温复合材料; C/C-SiC-ZrB₂; 烧蚀性能; 烧蚀机理

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Ablation Resistance Properties of Ultra-high Temperature Composites C/C-SiC-ZrB₂ by Slurry Impregnation Method

FAN Qian-Guo¹, CUI Hong^{1,2}, YAN Lian-Sheng¹, ZHANG Qiang¹, MENG Xiang-Li¹, YANG Xing¹

(1. Xi'an Aerospace Composite Material Institute, Xi'an 710025, China; 2. National and Local Union Engineering Research Center of High-performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089, China)

Abstract: The ultra-high-temperature composites C/C-SiC-ZrB₂ were prepared by slurry impregnation method. The composites consist of the carbon fiber as the reinforced phase, C and SiC as the matrix, and the micro-particle ZrB₂ as the ultra high temperature phase. The ablation resistance properties of the composites were assessed by arc wind tunnel testing. The ablation mechanism was studied through XRD, SEM and EDS measurements. The results indicate that compared with C/C-SiC composites, the C/C-SiC-ZrB₂ composites show better ablation resistance properties, and the properties increase with the content of ZrB₂ increase. A ZrO₂-SiO₂ glassy melting layer formed at high temperature plays an important role in antioxidant ablation.

Key words: ultra-high-temperature composites; C/C-SiC-ZrB₂ increase; ablation resistance properties; ablation mechanism

热防护技术是飞行器设计与制造的关键技术之一, 其材料性能好坏关系到飞行器的安全^[1]。随着新一代飞行器的发展, 对热防护材料提出了更为苛刻的要求, 如更长寿命、更高温度和结构功能一体化等^[2]。C/SiC 和 C/C-SiC 复合材料是一类耐高温材料, 在热防护领域得到了广泛应用。但其高温长时间抗烧蚀性能差, 难以满足新一代飞行器对热防护材料性能的需求^[3-4]。采用超高温陶瓷 ZrB₂(或 ZrC)进行基体改性是提高 C/SiC 和 C/C-SiC 复合材料使用温度和使用寿命的有效途径^[5-8]。如何将超高温陶瓷引

入基体是制备超高温陶瓷改性 C/SiC 和 C/C-SiC 复合材料的关键。通常的做法有三种^[9-12]: 一是在低密度的 C/SiC 复合材料中浸渍含 ZrB₂ 微粉的树脂; 二是在预制体针刺过程中逐层播撒 ZrB₂ 微粉; 三是在炭布上逐层涂刷含 ZrB₂ 微粉的树脂后模压成型。三者均能引入一定量的 ZrB₂ 微粉, 但前面两者引入量有限, 后者虽能引入较多的 ZrB₂ 微粉, 但不适于在针刺预制体中引入 ZrB₂ 微粉, 这都限制了 ZrB₂ 改性 C/SiC 和 C/C-SiC 复合材料抗烧蚀性能的进一步提高。

本研究将含有超高温陶瓷的浆料直接浸渍碳纤维针刺预制体,在预制体中引入超高温陶瓷,而后采用化学气相沉积法和液相浸渍裂解法分别引入裂解炭和 SiC 基体,对复合材料进行致密化。期望保证针刺预制体结构完整的同时做到微粉含量可控,简化工艺以便于工程化应用。按此方法,本研究在针刺预制体中浸渍 ZrB₂ 浆料,制备了不同 ZrB₂ 含量的 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料(0~9.2vol%),研究了 ZrB₂ 含量对 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料烧蚀性能的影响,并探讨了 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料在电弧风洞烧蚀环境下的烧蚀机理。

1 实验部分

1.1 复合材料的制备

采用 T700-12K 碳纤维无纬布和网胎(纤维长度 60~70 mm)制成针刺预制体,体积密度约为 0.45 g/cm³。将一定量的 ZrB₂ 微粉(丹东化工研究所有限责任公司,平均粒径 10 μm,纯度≥90%)同分散剂及蒸馏水混合均匀后作为浆料。在浸渍装置中先真空浸渍后加压浸渍,使浆料快速渗入预制体内部,将试样在真空干燥炉内 100 ℃下干燥,而后称得预制体的增重,以 ZrB₂ 理论密度为准,计算预制体中 ZrB₂ 含量,当达到所需 ZrB₂ 含量后,采用 CVI-C 工艺对预制体进行致密化,达到一定密度后,采用 PIP-SiC 工艺作进一步致密,直到材料增重率小于 1%。SiC 基体采用聚碳硅烷(PCS,国防科技大学)高温裂解制得。

1.2 烧蚀性能测试

利用电弧风洞模拟 Ma 6 气流环境考核材料的烧蚀性能,气流温度 2300 K、驻点压力 0.65 MPa、工作时间 600 s,用质量烧蚀率来表征材料的抗烧蚀性能。试样尺寸为 100 mm×100 mm×5 mm。

1.3 分析与表征

采用排水法测量材料的密度及孔隙率,金相显微镜观察 ZrB₂ 微粉在预制体中的分布特征,D8 advance 型 X 射线衍射仪分析材料的物相组成(Cu 射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,2θ=10°~80°),JEOL JSM-64690LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察材料烧蚀后形貌,EDS 能谱分析烧蚀表面的元素组成。

2 结果与分析

2.1 材料组成及微粉分布特征

表 1 是不同 ZrB₂ 含量的 C/C-SiC-ZrB₂ 试样的组

表 1 不同 ZrB₂ 含量的 C/C-SiC-ZrB₂ 试样的组成
Table 1 Component of C/C-SiC-ZrB₂ samples

Samples	Density /(g·cm ⁻³)	Porosity /%	Component/vol%			
			Carbon fiber	C	SiC	ZrB ₂
ZB-0	1.89	9.9	30.9	25.0	34.2	0
ZB-1	2.05	11.1	30.1	24.5	31.2	3.1
ZB-2	2.07	11.3	29.5	24.3	28.9	6.0
ZB-3	2.11	12.1	29.1	24.0	25.6	9.2

成。按照 ZrB₂ 含量由低到高,将四种复合材料试样分别记为 ZB-0、ZB-1、ZB-2、ZB-3。从表 1 可以看出,未引入 ZrB₂ 的试样 ZB-0 孔隙率较低,仅为 9.9%,引入 ZrB₂ 后试样的孔隙率略有提高,但试样的密度反而明显提高(>2.0 g/cm³)。这是由于 ZrB₂ 的密度远高于 SiC 和裂解炭的密度所致。

为了便于观察 ZrB₂ 微粉在预制体中的分布特征,将浆料法浸渍后的预制体浸渍呋喃树脂进行固化处理,处理后的试样采用金相显微镜观察(图 1)发现,ZrB₂ 在预制体无纬布平面(XY 面)呈均匀分布(图 1(a)),在针刺方向(XZ 面)呈外高内低的梯度分布(图 1(b))。此外,因表层 ZrB₂ 含量较高,在后续的致密过程中易形成致密层,造成内层形成较多孔隙,故 ZB-1、ZB-2 和 ZB-3 试样孔隙率较高。

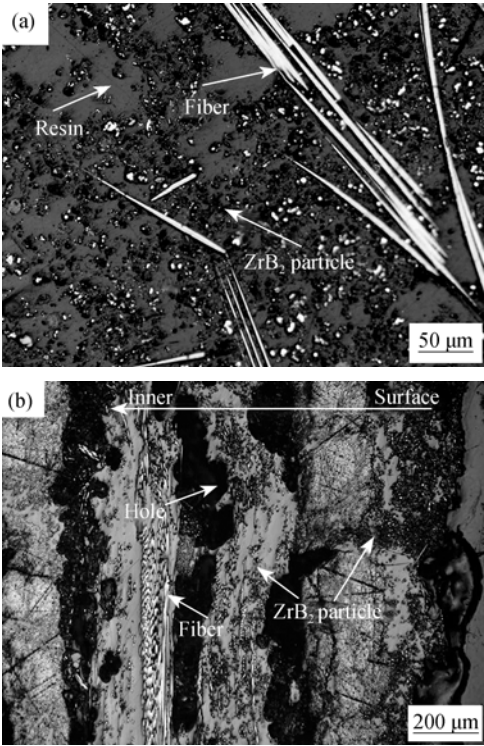


图 1 ZrB₂ 微粉在预制体中的分布特征图
Fig.1 Images of distribution of ZrB₂ micro-particle in the pre-form
(a)XY plane; (b)XZ plane

2.2 ZrB₂ 含量对 C/C-SiC-ZrB₂ 烧蚀性能的影响

图 2 是不同 ZrB₂ 含量的 C/C-SiC-ZrB₂ 试样电弧风洞烧蚀后的质量烧蚀率。从图 2 可以看出, 随着 ZrB₂ 含量的增加, 材料的质量烧蚀率呈下降趋势, 其中 ZB-3 质量烧蚀率最低, 其值为 $3.5 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 表明 ZB-3 的耐超高温抗烧蚀性能最佳。

图 3 是不同 ZrB₂ 含量的 C/C-SiC-ZrB₂ 试样烧蚀表面宏观形貌。从图中可以看出, 加入 ZrB₂ 微粉的试样烧蚀性能明显优于未加入 ZrB₂ 微粉的试样。如图 3 (a)所示, 没有加入 ZrB₂ 微粉的试样 ZB-0 即 C/C-SiC 表面出现了严重的烧蚀, 表层被剥蚀, 碳纤维完全裸露, 质量烧蚀率高达 $5 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

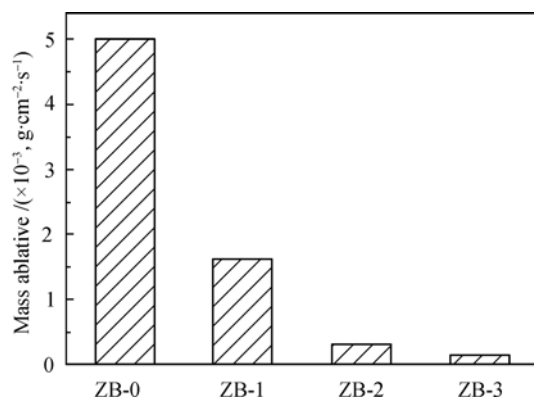


图 2 不同 ZrB₂ 含量的 C/C-SiC-ZrB₂ 试样的质量烧蚀率
Fig. 2 Mass ablation rate of C/C-SiC-ZrB₂ samples with various ZrB₂ content

表明没有加入 ZrB₂ 微粉的 C/C-SiC 试样在此考核环境中抗烧蚀性能较差。

从图 3(b)中可以看出, 当试样 ZB-1 中加入少量的 ZrB₂ 微粉, 烧蚀后的表面仍有大面积基体被气流冲刷掉, 但烧蚀程度比 ZB-0 轻, 表明加入 ZrB₂ 微粉可以提高材料的抗烧蚀性能。

从图 3(c)中可以看出, 试样 ZB-2 中的 ZrB₂ 微粉比 ZB-1 多, 烧蚀后表面多处小面积被剥蚀, 露出了碳纤维, 其他区域形成了泡沫状, 出现了大量的孔洞。造成严重烧蚀的原因是: ZrB₂ 含量仍然较低, 在高温高速气流的冲刷下, 熔融物不能及时填补气体扩散后留下的气孔, 无法在烧蚀表面形成完整的熔融层, 不能阻止氧与材料内部活性物质的接触, 从而导致材料表面产生了严重的烧蚀。

从图 3(d)中可以看出, 试样 ZB-3 中加入的 ZrB₂ 微粉最多, 烧蚀表面形成较为完整、致密的玻璃态熔融层, 有效地保护了材料, 其质量烧蚀率最低, 仅为 $3.5 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, 表明试样 ZB-3 抗烧蚀性能最佳。

2.3 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的烧蚀机理

C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料试样 ZB-3 抗烧蚀性能最佳, 对其进行物相组成和微观分析, 并探讨 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的烧蚀机理。

从试样 ZB-3 烧蚀表面中心区的微观形貌图(图 4)可知, 试样烧蚀后表面形成了比较理想的玻璃态物质。EDS 能谱分析(图 5)表明, 该玻璃态物质含有 Zr、

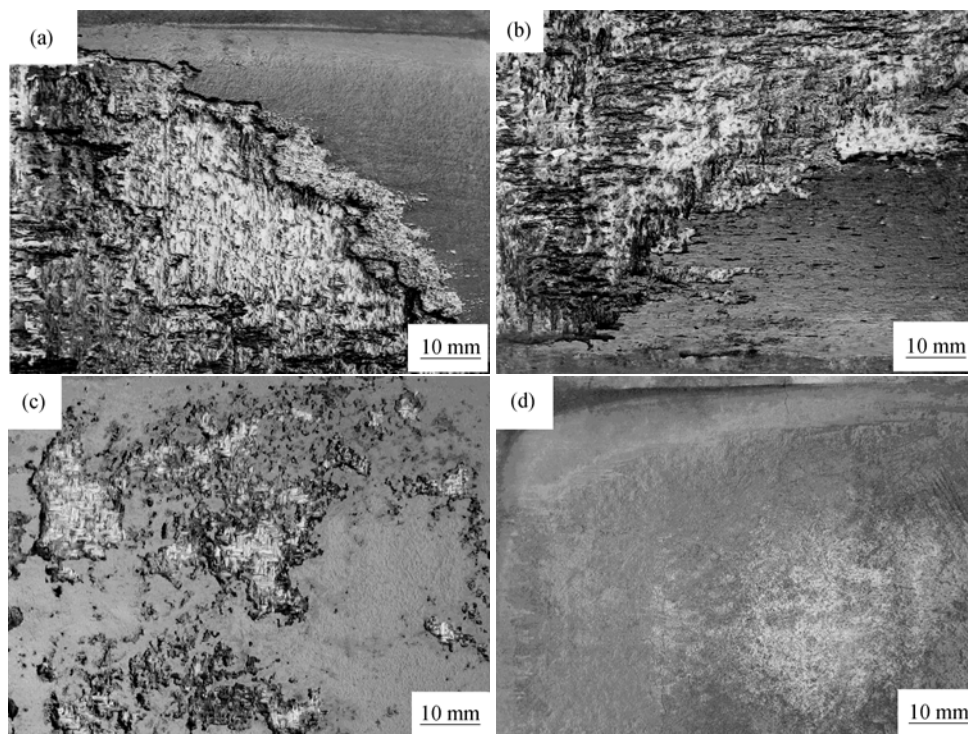


图 3 不同 ZrB₂ 含量的试样烧蚀后表面宏观形貌
Fig. 3 Surface macro-morphologies of ablated samples with various ZrB₂ contents
(a) ZB-0; (b) ZB-1; (c) ZB-2; (d) ZB-3

Si、C、O 四种元素。为了进一步确定烧蚀产物的物相组成, 对其进行 XRD 分析。图 6 是 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料烧蚀后的 XRD 图谱, 图中出现了典型的强而尖锐的 ZrO₂ 衍射峰, 表明材料中的 ZrB₂ 氧化烧蚀后生成了 ZrO₂, 且结晶度非常高。此外, 图谱中还出现了较弱的 SiC 和 SiO₂ 的衍射峰, 表明在烧蚀过程中 SiC 氧化成 SiO₂。图谱中没有出现 B₂O₃ 的衍射峰, 这可能是因为 B₂O₃ 的熔点较低(熔点 450 °C), 在 1200 °C 左右开始气化损失, 试样表面无法保留大量的 B₂O₃^[13]。从 ZrO₂-SiO₂ 的二元系相图可知, 当温度在 1000~1946 K 时, 能够形成 ZrSiO₄; 当温度高于 1956 K 时, ZrSiO₄ 消失, 只有 ZrO₂ 和液相的 SiO₂ 共存^[14-15]。本研究采用电弧风洞烧蚀考核材料的烧蚀性能, 试样表面中心区的温度高达 2500 K, 远远超过 ZrSiO₄ 出现的温度范围, 这也是风洞烧蚀产物的 XRD 图谱中没有发现 ZrSiO₄ 峰的原因。因此, EDS 分析结合 XRD 图谱可知 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料试样 ZB-3 烧蚀后表面形成的玻璃态的物质是 ZrO₂-SiO₂。

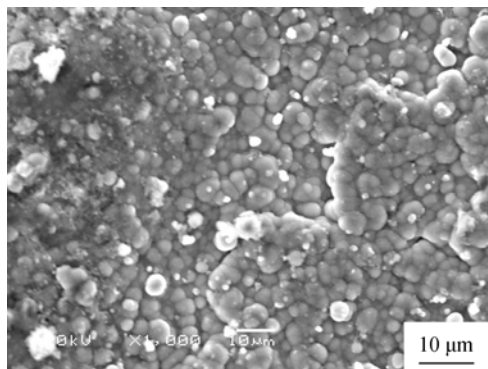


图 4 试样 ZB-3 烧蚀表面中心区的微观形貌

Fig. 4 SEM images of center section of ablated surface of ZB-3 samples

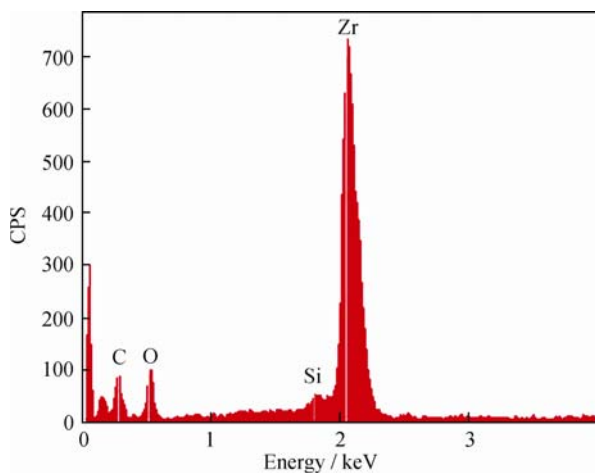


图 5 试样 ZB-3 烧蚀表面中心区的 EDS 分析

Fig. 5 EDS analysis of center section of ablated surface of ZB-3 samples

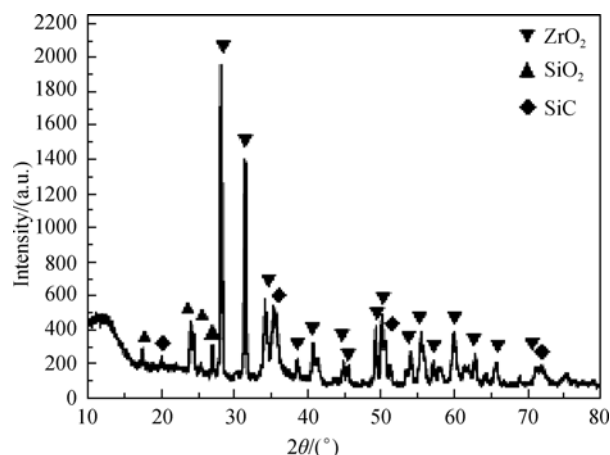
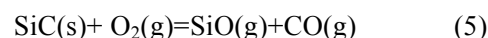
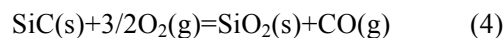
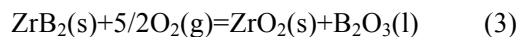
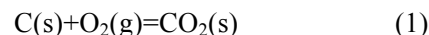


图 6 C/C-SiC-ZrB₂ 试样烧蚀后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of ablated surface of C/C-SiC-ZrB₂ samples

通过热力学计算, 研究 C-SiC-ZrB₂ 复合材料在风洞烧蚀条件下可能发生的化学反应, 主要包括以下几个^[6,16]:



由此可以认为 C/C-SiC-ZrB₂ 复合材料的烧蚀过程为: 当材料表面接触到等离子体气流后, 材料表面的温度急剧升高, 表层的裂解碳基体和碳纤维迅速被氧化, 以 CO 和 CO₂ 气体的形式排出, 在表层留下少量的气孔。随着温度的升高, ZrB₂ 开始氧化, 生成 ZrO₂ 和 B₂O₃, 由于 B₂O₃ 的熔点较低, 所以 B₂O₃ 可以形成玻璃态的熔融物铺展在材料表面, 部分熔融物在压力的作用下沿材料表面的气孔渗入材料内部。随着材料表面的温度继续升高, B₂O₃ 部分被蒸发和冲刷掉。当温度达到 1000 °C 时, 基体中的 SiC 开始氧化, 以惰性氧化为主, 生成 SiO₂ 和 CO, SiO₂ 熔融后弥补了 B₂O₃ 被消耗后留下的孔洞, 与剩余的 B₂O₃ 一起形成 B₂O₃-SiO₂ 玻璃态的熔融层, 阻止氧扩散到材料内部, 从而阻止了材料被烧蚀^[17]。随着温度进一步升高, B₂O₃ 蒸发和升华速率加快, 与此同时当高压气流的气动剪切力大于熔融层的黏附力时熔融层被气流冲刷, 熔融层逐渐被破坏。随着材料表面温度继续升高, ZrO₂ 开始熔融, 形成 ZrO₂-SiO₂ 玻璃态的熔融层, 由于 ZrO₂ 熔融后粘度较 SiO₂ 高, 可以起到钉扎的作用, 从而提高了 ZrO₂-SiO₂ 熔融层的黏附力, 抵抗了高温高压气流的冲刷, 减缓了氧扩散到材料内部的速率, 进而有效地阻止了材料被烧蚀。

3 结论

1) 通过浆料浸渍法能够制备出不同 ZrB_2 含量的 C/C-SiC- ZrB_2 复合材料。

2) 在电弧风洞条件下, C/C-SiC- ZrB_2 复合材料的抗烧蚀性能优于 C/C-SiC, 且随着 ZrB_2 含量的增加, 抗烧蚀性能随之提高。

3) 在高温阶段形成的 ZrO_2 - SiO_2 玻璃态熔融层, 不仅抵抗了高温高压气流的冲刷, 而且阻止了氧进一步扩散到材料内部, 从而起到了抗氧化烧蚀的作用。

参考文献:

- [1] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation based materials selection for 2000 °C + hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience. *Journal of Materials Science*, 2004, **39**(19): 5887-5904.
- [2] Alain L, Patrick S, Alain A, *et al.* Ceramic Matrix Composites to make Breakthroughs in Aircraft Engine Performance. 50th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, California, AIAA2009-2675.
- [3] Pavese M, Fino P, Badini C, *et al.* HfB_2/SiC as a protective coating for 2D C_f/SiC composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, 2008 **202**(10): 2059-2067.
- [4] HAN Jie-Cai, HU Ping, ZHANG Xing-Hong, *et al.* Advances on ultra-high temperature materials. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, **28**(4): 289-294.
- [5] 向阳. C_f/SiC 复合材料超高温陶瓷涂层的制备及性能研究. 长沙: 国防科学技术大学博士论文, 2008.
- [6] 王其坤. 先驱体浸渍裂解工艺制备 $\text{C}_f/\text{UHTC}_p/\text{SiC}$ 复合材料及其性能研究. 长沙: 国防科技大学博士论文, 2008.
- [7] TANG Su-Fang, DENG Jing-Yi, WANG Shi-Jun, *et al.* Ablation behaviors of ultra-high temperature ceramic composites. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **465**(1/2): 1-7.
- [8] YAN Fei-Yu, ZHANG Xing-Hong, HAN Jie-Cai, *et al.* Ablation mechanism of ZrB_2 -SiC and $\text{C}_{sf}/\text{ZrB}_2$ -SiC ultra-high temperature ceramic composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(4): 734-738.
- [9] WANG Qi-Kun, HU Hai-Feng, CHEN Zhao-Hui. Effects of ZrC content on microstructure and properties of 2D C/SiC-ZrC composites via precursor infiltration and pyrolysis. *Journal of Aeronautical Materials*, 2009, **29**(4): 72-76.
- [10] Wang Yi-Guang, LIU Wen, CHENG Lai-Fei, *et al.* Preparation and properties of 2D C/ZrB₂-SiC ultra high temperature ceramic composites. *Materials Science and Engineering A*, 2009, **524**(1/2): 129-133.
- [11] TONG Chang-Qing, CHENG Lai-Fei, YIN Xiao-Wei, *et al.* Processin of 2D C/SiC-ZrB₂ composites by slurry infiltration and reactive melt infiltration. *Journal of Aeronautical Materials*. 2009, **29**(4): 77-80.
- [12] TANG Su-Fang, DENG Jing-Yi, WANG Shi-Jun, *et al.* Fabrication and characterization of an ultra-high-temperature carbon fiber-reinforced ZrB_2 -SiC matrix composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(10): 3320-3322.
- [13] TANG Su-Fang, DENG Jing-Yi, WANG Shi-Jun, *et al.* Comparison of thermal and ablation behaviors of C/SiC composites and C/ZrB₂-SiC composites. *Corrosion Science*, 2009, **51**(1): 54-61.
- [14] HAN Jie-Cai, Hu Ping, ZHANG Xing-Hong, *et al.* Oxidation-resistant ZrB_2 -SiC composites at 2200 °C. *Composites Science and Technology*, 2008, **68**(3/4): 799-806.
- [15] GAO Dong, ZHANG Yue, XU Chun-Lai, *et al.* Formation mechanism of zircon phase in ZrB_2 -SiC ceramic composites during oxidation. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(4): 433-437.
- [16] HU Ping, WANG Guo-Lin, WANG Zhi. Oxidation mechanism and resistance of ZrB_2 -SiC composites. *Corrosion Science*, 2009, **51**(11): 2724-2732.
- [17] WU Ding-Xing, DONG Shao-Ming, DING Yu-Sheng, *et al.* Preparation and property of SiC/(ZrB_2 -SiC/SiC)₄ anti-oxidation aotatings for C_f/SiC composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24**(4): 836-839.