

## (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料的烧蚀性能

左亚卓, 李 红, 王少雷, 杨 敏, 任慕苏, 孙晋良

(上海大学 材料学院, 复合材料研究中心, 上海 200072)

**摘 要:** 将 SiC 纤维毡与 C 纤维毡交替层叠, 通过针刺工艺制备(C-SiC)<sub>f</sub>/C 预制体, 采用化学气相渗透与前驱体浸渍裂解复合工艺(CVI+PIP)制备(C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料, 研究(C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 焰烧蚀性能。利用 SEM、EDS 和 XRD 对烧蚀前后材料的微观结构和物相组成进行分析, 探讨材料抗烧蚀机理。结果表明: (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料表现出更优异的耐烧蚀性能。烧蚀 750 s 后, (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料的线烧蚀率为 1.88 μm/s, 质量烧蚀率为 2.16 mg/s。与 C/C 复合材料相比, 其线烧蚀率降低了 64.5%, 质量烧蚀率降低了 73.5%; SiC 纤维毡在烧蚀中心区表面形成的网络状保护膜可以有效抵御高温热流对材料的破坏; 在烧蚀过渡区和烧蚀边缘区形成的熔融 SiO<sub>2</sub> 能够弥合材料的裂纹、孔洞等缺陷, 阻挡氧化性气氛进入材料内部, 使材料表现出优异的抗烧蚀性能。

**关 键 词:** (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料; SiC 纤维; H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 焰烧蚀; SiO<sub>2</sub> 保护膜

中图分类号: TB332 文献标识码: A

## Ablation Behavior of (C-SiC)<sub>f</sub>/C Composites

ZUO Ya-Zhuo, LI Hong, WANG Shao-Lei, YANG Min, REN Mu-Su, SUN Jin-Liang

(Research Center of Composite Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** (C-SiC)<sub>f</sub>/C preform was prepared by needle-punching technology, which SiC fiber felts and C fiber felts were laminated alternately. Then (C-SiC)<sub>f</sub>/C preform was densified by chemical vapor infiltration and impregnation with resin to prepare (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites. H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flame ablation behavior of (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites was investigated. Phase composition and microstructure of the (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites before and after ablation were characterized by XRD, SEM and EDS, respectively. The results indicate that (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites exhibit excellent anti-ablation resistance. After ablation for 750 s by H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flame, linear ablation and mass ablation rates of (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites are as low as 1.88 μm/s and 2.16 mg/s, respectively. Compared with C/C composites, linear ablation and mass ablation rates of (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites decrease by 64.5% and 73.5%, respectively. It is found that in the high temperature ablation process, the networking-shaped protective film formed by SiC fiber felts on the surface of the ablation center zone effectively protects materials from high temperature thermal damage. Molten SiO<sub>2</sub> in the ablation transitional and marginal zone can heal cracks, holes and other defects, and effectively prevent oxidizing atmosphere into the materials, leading to excellent anti-ablation performance.

**Key words:** (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites; SiC fiber; H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> flame ablation; SiO<sub>2</sub> protective film

收稿日期: 2017-01-06; 收到修改稿日期: 2017-03-21

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2016YFE0111200)

International S&T Cooperation Program of China(ISTCP)(2016YFE0111200)

作者简介: 左亚卓(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: zuoyazhuo@163.com

通讯作者: 李 红, 副研究员. E-mail: lihong2007@shu.edu.cn

C/C 复合材料具有优异耐高温、抗热震和抗烧蚀性能,被广泛用于火箭发动机喉衬、飞行器鼻锥等高温结构部件<sup>[1]</sup>。但 C/C 复合材料从 400℃ 左右开始氧化,500℃ 以上氧化加剧,从而降低了 C/C 复合材料的力学性能,限制了 C/C 复合材料在有氧环境下的使用<sup>[2]</sup>。为了进一步提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能,往往在碳基体内添加难熔碳化物(SiC、TaC、HfC、ZrC 等)<sup>[3-6]</sup>。与其它碳化物相比, SiC 的热膨胀系数与碳材料接近,高温下与 O<sub>2</sub> 反应生成氧弥散系数低的无定型 SiO<sub>2</sub>,覆盖在材料表面,可以有效阻碍氧向材料内部的渗透<sup>[7-10]</sup>。

目前在 C/C 复合材料中引入 SiC 相主要制备方法有化学气相渗透法(CVI)、反应熔渗法(RMI)和前驱体浸渍裂解法(PIP)等<sup>[11]</sup>。此外,研究者还将 SiC 纳米纤维和 SiC 纳米线引入到 C/C 复合材料中。Wen 等<sup>[12]</sup>制备出 SiCNW-C/C 复合材料,研究其在 600~900℃ 的抗氧化性能,结果表明: SiC 纳米纤维在相邻的碳布层间起到桥接作用,有助增强层间基体的粘结性,抑制快速氧化通道的形成,从而提高材料的抗氧化性能。Yang 等<sup>[13]</sup>在 C/C-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料中引入 SiC 纳米线,研究其烧蚀性能,结果表明: SiC 纳米线在烧蚀过程中形成的网络状结构可以提高保护膜的韧性和耐热震荡能力。本实验主要将 SiC 纤维毡与 C 纤维毡交替层叠,通过针刺技术制备(C-SiC)<sub>f</sub>/C 预制体,然后采用 CVI 和 PIP 复合工艺制备(C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料。采用 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 焰对材料进行烧蚀试验,研究材料的烧蚀性能,根据各物质在反应过程中的吉布斯自由能变化分析材料抗烧蚀行为。

## 1 实验方法

将 SiC 纤维毡和 C 纤维毡进行交替针刺,以丙烯为碳源通过 CVI 沉积热解碳,当材料密度达到 1.5 g/cm<sup>3</sup> 左右时,采用 PIP 法用糠酮树脂进行补充增密得到(C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料,具体的过程如图 1 所示。此外,以 C 纤维毡为预制体,采用 CVI+PIP 复合工艺致密,制备 C/C 复合材料。(C-SiC)<sub>f</sub>/C 和 C/C 复合材料基本参数如表 1 所示。

采用 H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 焰烧蚀考核(C-SiC)<sub>f</sub>/C 和 C/C 复合材料的烧蚀性能,重点研究 SiC 纤维对材料耐烧蚀性能的影响。氢气流量为 7.6 L/min,氧气流量为 4.6 L/min,氢气和氧气的混合比率为 1.65,采用红外测温仪测定火焰温度约为 2800℃,烧蚀示意图如图 2 所示。

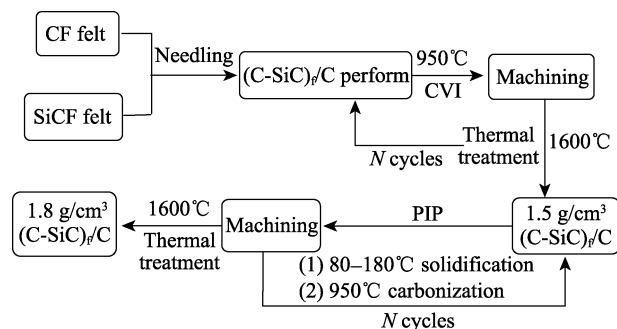


图 1 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料制备流程图

Fig. 1 Processing scheme of manufacturing (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites

表 1 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料与 C/C 复合材料基本参数

Table 1 Basic parameters of (C-SiC)<sub>f</sub>/C and C/C composites

Sample	Structure	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Open porosity	Mass fraction of SiC/%
(C-SiC) <sub>f</sub> /C	CF felt/SiCF felt	1.80	8.0%	5%~6%
C/C	CF felt	1.80	5.1%	0

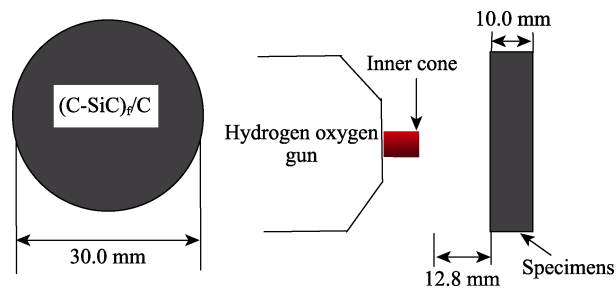


图 2 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀测试图

Fig. 2 Illustrations of the (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites ablation test

试样的线烧蚀率  $R_l$  和质量烧蚀率  $R_m$  计算公式分别为:

$$R_l = (l_0 - l_1)/t \quad (1)$$

$$R_m = (m_0 - m_1)/t \quad (2)$$

式中:  $l_0$  和  $l_1$  分别为试样烧蚀前后的厚度, mm;  $m_0$  和  $m_1$  分别为试样烧蚀前后的质量, g;  $t$  为试样烧蚀的时间, s。

用阿基米德法测量试样的密度及开孔率; SU-1510 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样的显微结构,使用能谱仪(EDS)对试样进行元素分析;用 3KWD/MAX 型 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行物相分析(Cu 靶)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相组成和微观结构

图 3 是(C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料的 XRD 图谱,由图

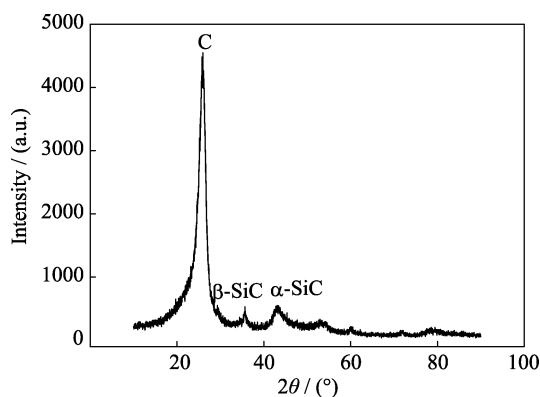


图 3  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD pattern of  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  composites

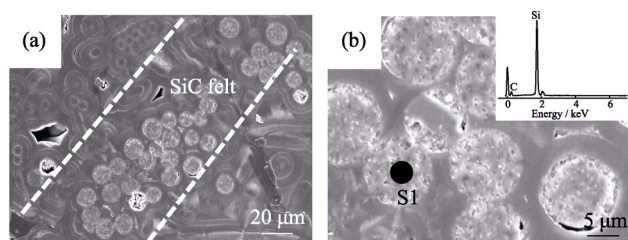


图 4  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料截面形貌照片和 EDS 谱图(插图)  
Fig. 4 Cross-sectional morphologies and EDS spectrum (insert) of  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  composites  
(a) Low magnification; (b) High magnification

可知, 材料由 C、 $\alpha$ -SiC 和  $\beta$ -SiC 三种物相组成, 未出现其它物相衍射峰。图 4 为  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料截面照片, 从图 4(a)可以看出, SiC 纤维在材料体系内部存在层状分布特征; 从图 4(b)可以看出, 热解碳包裹着 SiC 纤维, 纤维内部出现了粉化, 纤维与热解碳存在空隙。在制备  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料过程中, 为了消除材料内部的热应力, 对材料进行高温热处理, 导致 SiC 纤维内部的 SiC 晶粒不断长大, 使纤维中析出来微小的 SiC 颗粒<sup>[14-15]</sup>。烧蚀过程中, 这些微小的 SiC 颗粒更容易被氧化生成熔融的  $\text{SiO}_2$ , 对材料起保护作用。

## 2.2 烧蚀性能

表 2 为  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料的烧蚀结果。烧蚀 750 s 后,  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料的线烧蚀率为  $1.88 \times 10^{-3} \text{ mm/s}$ , 质量烧蚀率为  $2.16 \times 10^{-3} \text{ g/s}$ 。与 C/C 复合材料相比较,  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料线烧蚀率降低了 64.5%, 质量烧蚀率降低了 73.5%。

表 2  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  与 C/C 复合材料的线烧蚀率与质量烧蚀率  
Table 2 Linear and mass ablation rates of  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  and C/C

Samples	Ablation time/s	Linear ablation rate/ $(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	Mass ablation rate/ $(\text{mg} \cdot \text{s}^{-1})$
$(\text{C-SiC})_f/\text{C}$	750	1.88	2.16
C/C	750	5.29	8.14

图 5 是  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  和 C/C 复合材料烧蚀后的宏观形貌照片, 由图 5 可知,  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料表面有一层覆盖物, 中心区覆盖物明显增多, 更致密; 而 C/C 复合材料表面中心区形成烧蚀坑, 表面出现大量孔隙。将烧蚀后  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料表面分为 I、II 和 III 三个区, 其中, I 区为烧蚀中心区, II 区为烧蚀过渡区, III 区为烧蚀边缘区。每个区域存在很大差异, 分别对  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料烧蚀后的三个区域进行微观观察。

### 2.2.1 烧蚀中心区

图 6 是  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料烧蚀中心区表面 SEM 图片。从图 6(a)中可以看出, 中心区表面形成不均匀网络状保护膜, 存在一些烧蚀孔洞。由 EDS 分析, 网络状保护膜主要由 SiC 和  $\text{SiO}_2$  组成。

烧蚀中心区的温度最高及所承载压力最强, 在烧蚀过程中, 中心区的 SiC 颗粒通过表面熔融的  $\text{SiO}_2$  相互连接(如图 6(c)和 6(d)所示), 随着烧蚀时间延长, 中心区温度变高, SiC 升华, 处在氧化性气氛( $\text{H}_2$  与  $\text{O}_2$  流量比为 0.605, 火焰为氧化焰)中的 SiC 也发生氧化, 其产物为气态的 SiO 和  $\text{SiO}_2$  又被高速气流带走, 在表面留下圆孔(如图 6(b)所示), SiC 的侵蚀速率随温度的升高而加强, 加速了 SiC 的氧化。在冷却过程中, SiC 表面会被  $\text{SiO}_2$  包裹着。因此, 在烧蚀中心区存在一些烧蚀孔洞, 很难形成连续致密的保护膜。

烧蚀后的  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料中心区仍有覆盖物和少量的孔隙(如图 5(a)所示), 这与中心区表面形成的网络状保护膜(如图 6(a)所示)有关。首先, SiC 网络状结构可以使材料表面应力均匀分配, 提高膜的抗热冲击能力, SiC 网络结构可以作为保护膜的增强骨架, 进一步提高保护膜的抗冲刷能力; 其次, SiC 网络结构可以形成热传播通道, 提高烧蚀中心区的传热效率, 降低材料表面温度和缩小温度梯度, 减缓由热压引起的结构破坏; 最后, SiC 网络状结构

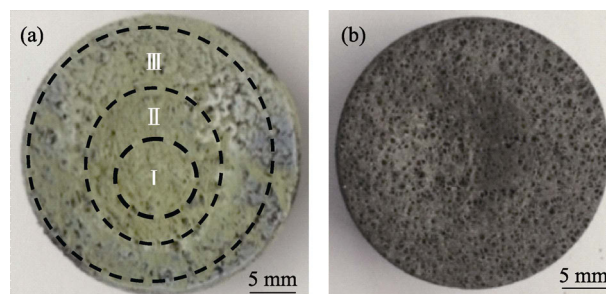


图 5 复合材料烧蚀后宏观形貌照片  
Fig. 5 Surface macrographs of  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  composites after ablation  
(a)  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$ ; (b) C/C



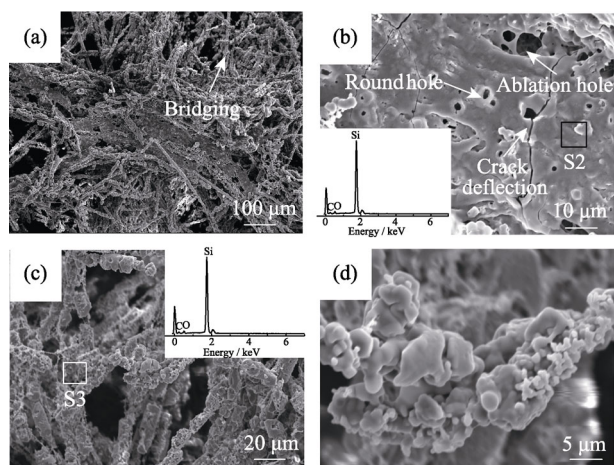


图 6 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀中心区 SEM 照片和 EDS 谱图(插图)

Fig. 6 SEM images and EDS spectrum (insert) of the ablation center zone in (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites

(a) Low magnification; (b,d) High magnification

可以提高中心区保护膜的机械性能, 由于裂纹偏转和桥接增韧机制(如图 6(a)和图 6(b)所示)可以消耗大量能量, 减小保护膜的结构破坏。

### 2.2.2 烧蚀过渡区

图 7 为(C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀过渡区表面 SEM 照片, 可以看出, 表面无裸露的 C 纤维, 烧蚀面连续, 表面凹凸不平, 无裂纹, 表面的颗粒光滑圆润, 形状各异, 彼此堆砌, 形成架空后的空隙。由 EDS 分析, 过渡区的保护膜主要由 SiO<sub>2</sub> 组成。与烧蚀中心区相比较, 烧蚀过渡区的温度和压强有所降低, 而 SiC 氧化后生成的熔融态 SiO<sub>2</sub>, 不断消耗高温燃气中的氧, 熔融态的 SiO<sub>2</sub> 附着在材料表面, 愈合了孔隙和裂纹, 可阻断氧化气体向内扩散的通道。随着烧蚀时间延长, 过渡区的温度升高, SiO<sub>2</sub> 粘度降低, 与基体粘附力减弱, 部分直接被高温气

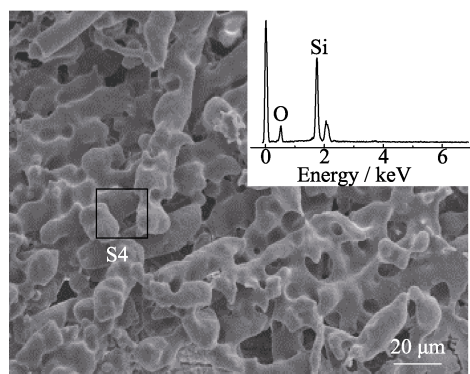


图 7 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀过渡区的 SEM 照片和 EDS 谱图(插图)

Fig. 7 SEM image and EDS spectrum (insert) in ablation transitional zone in (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites

流吹掉, 无法形成致密 SiO<sub>2</sub> 保护膜。但消耗了燃气的能量, 保护了基体材料。

### 2.2.3 烧蚀边缘区

图 8 为(C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀边缘区表面不同位置 SEM 照片。从图 8(a)可以看出, 保护膜连续致密, 不存在圆孔和裂纹。由 EDS 分析, 烧蚀边缘区保护膜由 SiO<sub>2</sub> 组成, 该区域距烧蚀中心远, 材料的表面温度和所承受的压强低。烧蚀边缘区温度低, 与周围的空气充分接触, 氧含量较高。因此, SiC 氧化后生成熔融的 SiO<sub>2</sub> 聚集在一起, 形成连续致密保护膜, 覆盖在材料表面, 不易被冲刷。由于 SiO<sub>2</sub> 氧扩散系数很低, 熔融态的 SiO<sub>2</sub> 覆盖在材料表面, 形成连续致密的 SiO<sub>2</sub> 保护膜, 可以有效地阻碍氧向材料内部的渗透, 减小高温热气流对材料表面的破坏。

图 8(b)是烧蚀边缘区边缘位置微观形貌, 从图中可以看出, Z 向针刺碳纤维受到比较剧烈的烧蚀, 纤维变尖变细, 热解碳层变薄, 出现了“包鞘”结构。烧蚀边缘区边缘位置的烧蚀轻微, 裸露出很少的 SiC 纤维。在烧蚀过程中, 氧化生成的 SiO<sub>2</sub> 很容易被气流冲刷带走, 无法对材料起保护作用。碳纤维和热解碳之间存在界面, 而这些界面容易成为氧化活性点, 在高温下首先发生热化学烧蚀, 导致纤维与热解碳之间的缝隙越来越大, 出现“包鞘”结构。

对(C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀边缘区、烧蚀过渡区和烧蚀中心区进行元素分析(如图 9 所示), 3 个区域烧蚀产物中都含有 O 元素, 这说明在烧蚀过程中, 均有氧化反应发生。比较 3 个区域各元素的质量分数可知: 烧蚀边缘区 O 元素质量分数最高, 而烧蚀中心区最低, 表明烧蚀边缘区产物中有大量 SiO<sub>2</sub>; 而烧蚀中心区温度高, 压强大, SiC 氧化成气态 SiO 和 SiO<sub>2</sub> 被气流冲刷带走, 导致 O 元素质量分数迅速降低, 说明烧蚀中心区比边缘区被烧蚀得严重多。

### 2.3 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料抗烧蚀机理研究

H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 焰的温度约为 3000 K, 计算过程中考虑

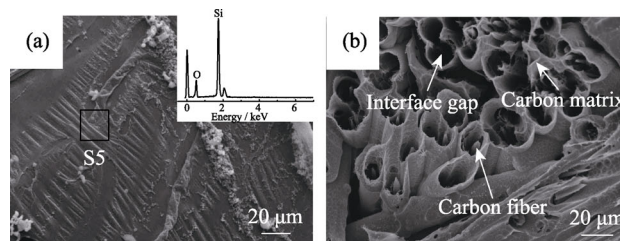


图 8 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀边缘区不同位置 SEM 照片和 EDS 谱图(插图)

Fig. 8 SEM images and EDS spectrum (insert) of ablation marginal zone at different places in (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites  
(a) Near the transitional zone; (b) Edge of the marginal zone

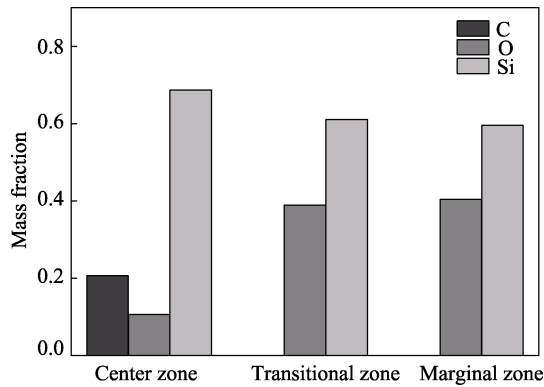


图 9 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀样品元素分析结果  
Fig. 9 Element analysis of (C-SiC)<sub>f</sub>/C composite ablation sample

到生成物与反应物的熔、沸点, 表 3 列出了烧蚀过程中 C 和 SiC 的主要化学反应, 查热力学数据手册得到相关物质的热力学参数<sup>[16]</sup>, 计算反应的吉布斯自由能变化。

图 10 给出了不同温度下 C 和 SiC 可能发生反应的吉布斯自由能随温度的变化。吉布斯自由能越低, 化学反应的趋势越大。根据图 10 可知, 从室温到 3000 K, 与 C 的氧化反应相比, SiC 的氧化反应(R2、R3、R4 和 R5)的吉布斯自由能变化( $\Delta G$ )较低, 反应较易进行。从图 10 还可以看出, 当  $T > 2240$  K

表 3 C 和 SiC 在烧蚀过程中主要发生的反应  
Table 3 Main reactions occurred in thermo-chemical ablation process

No.	Reaction
1	$\text{SiC(s)} \rightarrow \text{SiC(l)}$
2	$2/3\text{SiC(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2/3\text{SiO}_2\text{(s)} + 2/3\text{CO(g)}$ $2/3\text{SiC(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2/3\text{SiO}_2\text{(l)} + 2/3\text{CO(g)}$ $2/3\text{SiC(l)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2/3\text{SiO}_2\text{(g)} + 2/3\text{CO(g)}$
3	$1/2\text{SiC(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 1/2\text{SiO}_2\text{(s)} + 1/2\text{CO}_2\text{(g)}$ $1/2\text{SiC(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 1/2\text{SiO}_2\text{(l)} + 1/2\text{CO}_2\text{(g)}$ $1/2\text{SiC(l)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 1/2\text{SiO}_2\text{(g)} + 1/2\text{CO}_2\text{(g)}$
4	$\text{SiC(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{SiO(g)} + \text{CO(g)}$
5	$2/3\text{SiC(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2/3\text{SiO(g)} + 2/3\text{CO}_2\text{(g)}$
6	$\text{SiO}_2\text{(l)} \rightarrow \text{SiO}_2\text{(g)}$
7	$\text{SiO}_2\text{(l)} + \text{CO(g)} \rightarrow \text{SiO(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$
8	$\text{SiO}_2\text{(l)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{SiO(g)} + \text{CO(g)}$
9	$1/3\text{SiO}_2\text{(l)} + \text{C} \rightarrow 1/3\text{SiC(s)} + 2/3\text{CO(g)}$ $1/3\text{SiO}_2\text{(g)} + \text{C} \rightarrow 1/3\text{SiC(s)} + 2/3\text{CO(g)}$ $1/3\text{SiO}_2\text{(g)} + \text{C} \rightarrow 1/3\text{SiC(l)} + 2/3\text{CO(g)}$
10	$1/2\text{SiO}_2\text{(l)} + \text{C} \rightarrow 1/2\text{SiC(s)} + 1/2\text{CO}_2\text{(g)}$ $1/2\text{SiO}_2\text{(g)} + \text{C} \rightarrow 1/2\text{SiC(s)} + 1/2\text{CO}_2\text{(g)}$ $1/2\text{SiO}_2\text{(g)} + \text{C} \rightarrow 1/2\text{SiC(l)} + 1/2\text{CO}_2\text{(g)}$
11	$\text{SiC(s)} + 2\text{SiO}_2\text{(l)} \rightarrow 3\text{SiO(g)} + \text{CO}$ $\text{SiC(l)} + 2\text{SiO}_2\text{(g)} \rightarrow 3\text{SiO(g)} + \text{CO}$
12	$\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$
13	$2\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{CO(g)}$
14	$\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

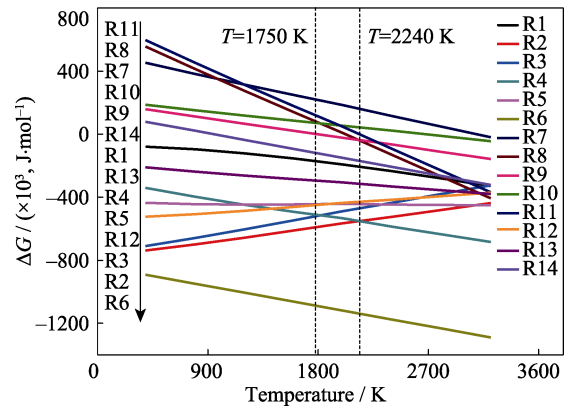


图 10 C 和 SiC 氧化过程中吉布斯自由能随温度变化  
Fig. 10 Changes of Gibbs-free-energy for the oxidation of SiC and C

时, R4、R2 和 R5 的吉布斯自由能变化较低, 其中 R4 的吉布斯自由能最低, 这说明在烧蚀中心区处于熔融状态的 SiC 不断地与  $\text{O}_2$  发生反应, 生成气态的  $\text{CO}$ 、 $\text{SiO}$  和  $\text{SiO}_2$  可能对材料本身造成侵蚀, 不利于阻碍  $\text{O}_2$  的扩散。因此, 从图 6(b)可以看到很多气泡圆孔, 这主要是气相产物造成的。在  $1750 \text{ K} < T < 2240 \text{ K}$  范围, R2、R4 和 R3 的吉布斯自由能变化较低, 其中 R2 的吉布斯自由能最低。在  $T < 1750 \text{ K}$  范围, R2 和 R3 的吉布斯自由能变化较低, 其中 R4 的吉布斯自由能最低。因此 R2 和 R3 为烧蚀过渡区和烧蚀边缘区主要化学反应, 这些反应的产物绝大多数为固态或液态, 有利于阻碍氧气的扩散。

在  $\text{H}_2\text{-O}_2$  焰的烧蚀条件下, 材料的烧蚀模型如图 11 所示: 第一层为基体层, 此层除了传热而使温度升高外, 无化学变化; 第二层为反应层, 此层主要是 SiC 纤维毡、碳纤维和基体碳与氧化性气体反应生成  $\text{SiO}_2$  或  $\text{CO}$  等产物; 第三层为烧蚀层, 由于与燃气流接触, 温度最高, 这里的  $\text{SiO}_2$  在燃气流垂直冲刷和剪切力的作用下会流失。燃气流中含氧组分一方面氧化裸露的纤维, 另一方面将通过扩散与内层材料发生热化学反应。随着烧蚀加剧, 不断进行反应层转化为烧蚀层, 基体层转化为反应层的动态周期性变化过程。

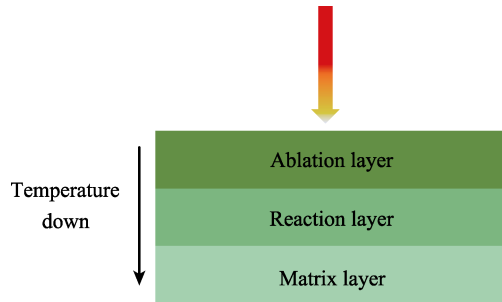


图 11 (C-SiC)<sub>f</sub>/C 复合材料烧蚀模型  
Fig. 11 Ablation model of (C-SiC)<sub>f</sub>/C composites

### 3 结论

1) 与 C/C 复合材料相比较,  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料抗烧蚀性能明显提高。

2) 在烧蚀过程,  $(\text{C-SiC})_f/\text{C}$  复合材料在烧蚀中心区表面形成的 SiC 网络状保护膜可以有效地减小机械剥蚀对材料的破坏。

3) 在烧蚀过渡区和烧蚀边缘区形成的熔融  $\text{SiO}_2$  能够弥合材料的裂纹和孔洞等缺陷, 阻挡氧化性气氛进入材料内部, 使材料表现出优异的抗烧蚀性能。

4) 烧蚀中心区由于温度和压强最高, 复合材料的烧蚀主要是升华和机械剥蚀, 并伴有氧化; 烧蚀过渡区和烧蚀边缘区热化学反应起主要作用。

### 参考文献:

- [1] LI H J. C/C composites. *New Carbon Materials*, 2001, **16**(2): 79–80.
- [2] WINDHORSE T, DLOUNT G. C/C composites: a summary of recent developments and application. *Materials and Design*, 1997, **18**(1): 11–15.
- [3] WANG Y, CHEN Z F, YU S J, *et al.* Ablation behavior and mechanism analysis of C/SiC composites. *Journal of Materials Research and Technology*, 2016, **5**(2): 170–182.
- [4] WANG Y, XU Y D, WANG Y G, *et al.* Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC. *Materials Letters*, 2010, **64**(19): 2068–2071.
- [5] XUE L, SU Z A, YANG X, *et al.* Microstructure and ablation behavior of C/C-HfC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis. *Corrosion Science*, 2015, **94**(5): 165–170.
- [6] LI K Z, XIE J, LI H J, *et al.* Ablative and mechanical properties of C/C-ZrC composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis process. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, **31**(1): 77–82.
- [7] LIU L, LI H J, HAO K, *et al.* Effect of SiC location on the ablation of C/C-SiC composites in two heat fluxes. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, **31**(4): 345–354.
- [8] CUI Y Y, LI A J, LI B, *et al.* Microstructure and ablation mechanism of C/C-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34**(2): 171–177.
- [9] WEI L F, LI K Z, WU F, *et al.* Preparation and ablation properties of SiC modified C/C Composites. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, **39**(2): 251–255.
- [10] YANG X, HU H F, ZHANG Y D, *et al.* Thermal shock properties of 3D-C/SiC composites prepared via polymer infiltration pyrolysis (PIP). *Ceramics International*, 2014, **40**(7): 9087–9094.
- [11] ZHANG Z, HAO Z B, YAN L S. Preparation methods and application of C/C-SiC composites. *Carbon*, 2008, **2**: 29–35.
- [12] WEN S Q, LI K Z, SONG Q, *et al.* Enhancement of the oxidation resistance of C/C composites by depositing SiC nanowires onto carbon fibers by electrophoretic deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **618**(1): 336–342.
- [13] YANG X, HUANG Q Z, SU Z A, *et al.* Ablative property and mechanism of C/C-ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC composites reinforced by SiC networks under plasma flame. *Corrosion Science*, 2016, **107**(6): 9–20.
- [14] TOSHIHIRO I, HIROSHI O. Defect control of SiC polycrystalline fiber synthesized from poly-aluminocarbosilane. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(15): 3657–3662.
- [15] FONG C X, XUE J G, SONG Y C. The progress of research on silicon carbide fiber. *Hi-Tech Fiber & Application*, 2003, **28**(1): 15–19.
- [16] 实用化学手册编写组. 实用化学手册. 北京: 科学出版社, 2001.