新材料新工艺・

锆组元改性 C_f/SiC 的制备及烧蚀性能

孙同臣 于新民 王 涛 赵英民 裴雨辰

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 通过对 C₁/SiC 复合材料基体进行改性制备了碳纤维增韧的超高温陶瓷基复合材料,并研究了其 结构形式及组分比例对高温抗氧化耐烧蚀性能的影响。电弧风洞的测试结果表明:经过超高温陶瓷改性的 C₁/SiC 复合材料的抗氧化耐烧蚀性能明显提高,其中陶瓷基体中 ZrC 含量约为 40wt% 时,高温抗氧化耐烧蚀 性能提高尤为显著,其在 600 s 来流条件为 2 400 K/Ma0.6/0.5 MPa 的电弧风洞考核试验条件下,质量烧蚀率 仅为 7.37×10⁻⁵ g/(cm²·s),有望满足超燃冲压发动机燃烧室的使用要求。

关键词 复合材料,超高温陶瓷,抗氧化

中图分类号:TB33 DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.008

Preparation and Anti-Ablation Property of C_f/SiC Composites Modified by Zirconium Element

SUN Tongchen YU Xinmin WANG Tao ZHAO Yingmin PEI Yuchen

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract Carbon fiber reinforced ultrahigh temperature ceramic composites were prepared by introducing ultrahigh temperature ceramic into the matrix of C/SiC composites. The effect of microstructure and content of ultrahigh temperature ceramic on the antioxidant properties of the composites at high temperature was studied. The antioxidant properties of the composites are tested by arc wind tunnel, and the results indicated that the composites' anti-ablation property at high temperature could be highly improved by the matrix modification of ultrahigh temperature ceramic, especially for the composite modified by high content (40wt%) of ZrC. The mass ablation rate of C/ZrC composites is 7.37×10^{-5} g/(cm² · s) under the arc wind tunnel condition of 2 400 K/*Ma*0.6/0.5 MPa for 600 s. This composite could be a candidate material for scramjet application.

Key words Composite, Ultra high temperature ceramic, Antioxidation

0 引言

超燃冲压发动机是当前世界范围内高超声速飞 行器研制的热点和难点之一,其燃烧室工作温度可达 2500~3000 K,壁面温度高,热流密度大,含氧、含水 的高速气流冲刷和热烧蚀对燃烧室材料提出了很高 的要求。其中,被动热防护方案(热结构)是目前超 燃冲压发动机燃烧室的主要研制方案之一,在该方案 中,传统的金属材料已很难满足此类要求,陶瓷基复 合材料有望满足此类发动机燃烧室的使用要求,有利 于简化发动机的结构设计,提高构件的高温稳定性和 可靠性,并减轻结构质量提高发动机的推重比。 根据文献[1-3]报道,在已有的陶瓷基复合材料 中,C_f/SiC复合材料具有优良的耐高温、抗氧化等综 合性能,欧洲 Hermes 航天飞机和美国的 X-38 飞行 器都采用了大量的 C_f/SiC 复合材料热结构件,有机 身面板、翼前缘、升降副翼和头锥帽等。C_f/SiC 陶瓷 基复合材料在1 500℃以下,可以长寿命服役,但是 C_f/SiC 材料在1 500℃以上的长时抗氧化技术,特别 是在燃烧室的含水氧化气氛下的抗氧化技术尚不成 熟,无法达到超燃冲压发动机燃烧室的使用要求。

对 C_r/SiC 材料进行超高温陶瓷基体改性,能够提高材料的抗氧化耐烧蚀性能,改善其在高温有氧环境

收稿日期:2015-04-20

作者简介:孙同臣,1981年出生,博士,高级工程师,主要从事高温热结构材料研究工作。E-mail: suntongchen@ iccas. ac. cn

中的可靠性和稳定性^[4-5]。国外已经在这方面取得了 相当大的进步^[6-7],采用料浆浸渍法制备的 C_f/SiC-HfB₂ 复合材料可以承受 2 000℃高温。Ultramet 公司 采用熔渗法制备的 C_f/ZrC 燃烧室经过了多次 30 s/2 399℃的点火试验,试验完成后燃烧室结构完整。

本文拟在低密度 C/C 复合材料的基础上,通过 SiC、Zr 组元基体改性制备 Zr 组元改性 C_f/SiC 复合 材料,研究不同形式的超高温陶瓷以及陶瓷组分比例 对其高温抗氧化耐烧蚀性能的影响规律。

1 试验

1.1 原材料

碳纤维针刺预制体:江苏天鸟高科技有限公司; 聚碳硅烷:苏州赛力菲陶纤有限公司;锆系陶瓷先驱 体:中国科学院化学研究所。

1.2 仪器设备

电弧加热亚声速矩形湍流导管试验装置,中国航 天科技集团公司第十一研究院。电弧风洞试验状态 如表1所示。

表1 风洞考核试验状态

Tab.1 S	tates of	arc wind	tunnel	test
---------	----------	----------	--------	------

状态	来流总温/K	其他参数
1#	2100	<i>Ma</i> 0.6/0.5MPa
2#	2200	<i>Ma</i> 0.6/0.5MPa
3#	2300	<i>Ma</i> 0.6/0.5MPa
4#	2400	<i>Ma</i> 0.6/0.5MPa
5#	2000(有5wt%水)	<i>Ma</i> 0.6/0.5MPa
6#	2300(有5wt%水)	<i>Ma</i> 0.6/0.5MPa

1.3 试样制备

Zr 组元改性 C_r/SiC 复合材料平板试验件的研制路线见图 1。



图 1 Zr 组元改性 C_f /SiC 复合材料研制技术路线

Fig. 1 Preparation routes of ultrahigh temperature ceramic composites

超高温陶瓷 Zr 组元可以存在的形式主要有 ZrO₂、ZrC 和 ZrB₂ 三种,以低密度 C/C 复合材料为主 体,复合 Zr 组元基体和 SiC 基体,完成 Zr 组元改性 C_f/SiC 复合材料的研制。通过如图 1 所示的工艺流 程,制备出如表2所示的几类复合材料。

表 2 Zr 组元改性 C_f /SiC 复合材料技术状态

Tab. 2 States of different ultrahigh temperature

ceramic composites

编号	样品名称	改性基体	改性基体含量/wt%
1#	C _f /SiC	-	-
2#	$C_f/SiC-ZrO_2$	ZrO_2	8 ~ 10
3#	C _f /SiC-ZrC	ZrC	8 ~ 10
4#	C _f /ZrC	ZrC	~40
5#	$C_f/SiC-ZrB_2$	ZrB_2	8 ~ 10
6#	C _f /ZrB ₂	ZrB_2	~ 40

2 结果与讨论

2.1 结构形式对 C_r/SiC 耐烧蚀性能的影响

采用尺寸为100 mm×100 mm×8 mm 的复合材料 平板进行风洞试验(表1)。按照1*状态进行考核的 试验结果如表3 所示,3*试样的质量烧蚀率和最大线 烧蚀深度最小,2*和5*试样的质量烧蚀率相当,但2* 试样的烧蚀深度要稍大一些。

表 3 试验状态 1[#]考核试验结果

Tab. 3 Results of ultrahigh temperature ceramic composites under state 1 of arc wind tunnel

试片	时间/s	质量烧蚀率/	最大线烧蚀深度/
		$g\boldsymbol{\cdot}(\mathrm{cm}^{-2}\boldsymbol{\cdot}\mathrm{s}^{-1})$	mm
2#	600	1.62×10^{-5}	0.5
3#	600	6.41×10 ⁻⁶	0.2
5#	600	2.83×10 ⁻⁵	~0.3

图 2 给出了风洞试验 1 后试样 2[#]、3[#]和 5[#]的表面 宏观形貌。可见,3[#]试样的烧蚀最轻,而 2[#]和 5[#]试样 的烧蚀较严重。在此状态下,样品表面的温度为 1 993~2 200 K,由图 2 可见,3 种复合材料表面的 SiC 涂层有所剥蚀,基体没有明显的变化。

从图 3 可见,2[#]试样烧蚀中心(涂层剥蚀掉的区域)的 C 纤维已经裸露出来并被烧蚀成为孔洞,而 3[#] 和 5[#]试样烧蚀中心的 C 纤维尚无裸露,说明 2[#]试样 复合材料基体的超高温抗氧化耐冲刷能力要略逊。



(a) 2[#]试样 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2015 年 第4期



(b) 3[#]试样



(c) 5[#]试样
图 2 三种改性后 C_f/SiC 复合材料烧蚀后的宏观形貌
Fig. 2 Surface structures of sample 2[#],3[#],5[#] after tested under arc wind tunnel



(a) 2#试样







(c) 5[#]试样
图 3 2[#],3[#],5[#]试样烧蚀后的表面 SEM 图像
Fig. 3 SEM pictures of sample 2[#]、3[#]、5[#] after tested under arc wind tunnel

进一步提高考核试验温度,按照风洞试验 2[#]状态的条件进行考核,试验结果如表 4 所示,1[#]试样由 于试验安排方面的原因,最终只考核到 400 s,其质量 烧蚀率较低,但局部的烧蚀深度比 3[#]试样的大。而 5[#]试样出现较大的烧蚀坑,其质量烧蚀率较大。

表4 2[#]和3[#]状态的考核试验结果

Tab. 4 Results of ultrahigh temperature ceramic composites under state $2^{\#}$ and $3^{\#}$ of arc wind tunnel

试片 状态	时间/s	质量烧蚀率/	最大线烧蚀深度/	
		$g \cdot (cm^{-2} \cdot s^{-1})$	mm	
1#	2#	400	1.0×10^{-5}	0.5
3#	2#	600	2.09×10^{-5}	0.2~0.3
5#	2#	600	7.73×10 ⁻⁵	2.7
3#	3#	600	3.09×10 ⁻⁵	0.44
5#	3#	600	1.14×10^{-4}	4.68

图4给出了2[#]状态风洞试验后1[#]、3[#]、5^试样的表 面宏观形貌。在该种试验状态下,1*和3*试样的烧蚀 较轻微,而5[#]试样的烧蚀较严重。对比1[#]、3[#]、5^试样 在风洞试验 2*状态考核后烧蚀中心表面的 SEM 照片 (图5)。可见,烧蚀后3种材料表面微观形貌差别不 大,由于此时试验温度和热流密度进一步提高,样品 基体都出现氧化现象和 C 纤维烧蚀现象,其中,3*和 5[#]两个样品的表面均附着白色玻璃态物质,经EDS 分析,该玻璃态物质为氧化硅和氧化锆,这是基体经 过氧化之后产生的。而在1*试样表面并未发现该玻 璃态物质,这说明 C./SiC 复合材料基体经过高温氧 化产生SiO₂(液态)和SiO(气态),SiO₂在该温度下黏 度较低,被气流冲刷,并未留在样品表面起到保护作 用。而在3[#]和5[#]两个试样,由于基体氧化产生ZrO₂, 此时 ZrO, 黏度较大, 液态 SiO, 能够与其一起附着在 样品表面起到液相保护膜的作用。而在5*试样中 ZrB, 氧化产生 ZrO, 和 B,O,,由于 B,O, 沸点较低,在 该种考核条件下 B₂O₃ 从样品表面挥发逃逸,造成样

— 37 —

品表面的液相保护膜破裂,因此,5*试样的烧蚀率相 对较大。



3#试样 (b) 图 4 1[#].3[#].5[#]试样烧蚀后的宏观形貌

Surface structures of sample $1^{#}, 3^{#}, 5^{#}$ after tested under arc wind tunnel Fig. 4



(b) 3[#]试样 图 5 1[#].3[#].5[#]试样烧蚀后的 SEM 照片

5#试样 (c)

Fig. 5 SEM pictures of sample 1[#], 3[#], 5[#] after tested under arc wind tunnel

进一步提高来流温度至2300 K,对比3[#]和5[#]试 样在3*状态考核后的烧蚀表面形貌(图6)。在该种 考核条件下的试验结果规律是与2*状态的考核结果



(a) 3[#]试样

是一致的.5*试样的烧蚀率相对较大,原因与之前讨 论一致。



(b) 5[#]试样

图 6 3[#]和 5[#]试样烧蚀后的表面形貌

Fig. 6 Surface structures of sample 3[#] and 5[#] after tested under arc wind tunnel

综上分析,经过超高温陶瓷改性的 C./SiC 复合 材料的高温有氧环境下的使用温度明显提高,其中 ZrC 改性的 C_f/SiC 复合材料性能提高尤为显著。

2.2 组分比例对 C_f/SiC 耐烧蚀性能的影响

为了更准确的模拟燃烧室工作环境,在电弧风洞 试验考核中引入了水分,其试验结果见表5。

在5*状态下,3*试样的烧蚀率非常低,这是因为

在该状态下,样品表面温度较低(约为1850K),样 品表面涂层未发生氧化反应,只是表面的 SiC 涂层有 所剥蚀,说明在该温度条件下,该材料的基体稳定性 较好,表面的SiC涂层起到较好的保护作用,水、氧未 渗入到材料基体中。而当来流温度提高到 2 300 K 时,样品表面温度较高,大约在2150K,样品表面涂 层和基体材料开始发生氧化反应,样品出现烧蚀,烧

— 38 —

蚀率较大。

调整改性复合材料内部超高温陶瓷组分比例,4[#] 试样在6[#]状态下通过了600 s 的考核,烧蚀率为10⁻⁵ g/(cm²·s)量级。对比3[#]和4[#]试样烧蚀后的表面形 貌(图7)。3[#]试样烧蚀面烧蚀深度很深,表面基本上 没有玻璃态氧化物的存在,碳纤维裸露在最外层,呈 现为典型的烧蚀针状结构。而在4[#]试样表面存在玻 璃态氧化物,并呈现连续的结构,对材料基体和碳纤 维进行保护,因此其烧蚀率较低。分析原因在于:加 入水分后,由于水的存在,OH⁻离子对氧化物薄膜的 扩散和侵蚀能力更强,导致试样表面氧化物的保护膜 被破坏,因此样品的烧蚀率非常大。对比3[#]和4[#]两



(a) 3[#]试样

种试样,4[#]试样中 SiC 含量相对较低,此时烧蚀表面 玻璃态氧化物主要是 ZrO₂,因此其表面的氧化物薄 膜在该条件下能够保持相对完整,对材料基体的保护 作用更强。

表 5 试验 5[#]和 6[#]状态的考核试验结果

Tab. 5 Results of ultrahigh temperature ceramic composites under state $5^{\#}$ and $6^{\#}$ of arc wind tunnel

试片	状态	时间/s	质量烧蚀率/ g•(cm ⁻² •s ⁻¹)	最大线烧蚀深度/mm
3#	5#	600	2.79×10 ⁻⁵	0.05
3#	6#	223	2.15×10 ⁻³	$\triangle d$:6.45
4#	6#	600	7.36×10 ⁻⁵	0.4



(b) 4[#]试样

图 7 3[#]和 4[#]试样烧蚀后的表面形貌 Fig. 7 Surface microstructures of sample 3[#] and 4[#] after tested under arc wind tunnel

进一步提高 C/ZrC 复合材料的考核试验温度, 条件为 2 400 K/Ma0.6/0.5 MPa/无水、600 s,其质量 烧蚀率为 7.37×10⁻⁵ g/(cm²·s),最大线烧蚀深度为 0.8 mm,该材料呈现很好的高温抗氧化耐烧蚀性能。 3 结论

通过超高温陶瓷对 C_r/SiC 复合材料进行基体改性,制备了不同形式的超高温陶瓷改性的 C_r/SiC 复合材料以及不同组分比例的超高温陶瓷改性 C_r/SiC 复合材料。利用电弧风洞对其进行试验考核研究其高温抗氧化耐烧蚀性能。结果表明,经过超高温陶瓷改性的 C_r/SiC 复合材料的高温有氧环境下的使用温度明显提高,其中 ZrC 改性的 C_r/SiC 复合材料性能提高尤为显著,其中 ZrC 占陶瓷基体含量 40wt%的 C_r/ZrC 复合材料能够通过 2 400 K/Ma0.6/0.5 MPa/ 无水和 2 300 K/Ma0.6/0.5 MPa/5% H₂O 两个状态600 s 的电弧风洞试验考核,考核后试片结构完整,线烧蚀率<10⁻³ mm/s。后续继续调整超高温陶瓷组分比例及其微观结构,加上高温抗氧化涂层的辅助,改性制备 C_r/SiC 复合材料,其有望满足超燃冲压发动机燃烧室的使用要求。

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2015 年 第4 期

参考文献

[1] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合[M]. 北京:化学 工业出版社,2009

[2] Alting J, Grauer F, Hagemann G, et al. Hot-firing of an Advanced 40 kN Thrust Chamber[R]. AIAA 2001–3260

[3] Hald H. Operational limits for reusable space transportation systems due to physical boundaries of C/SiC materials[J]. Aerospace Science and Technology, 2003(7): 551

[4] 杨飞宇,张幸红,韩杰才,等. ZrB₂-SiC 和 C_f/ZrB₂-SiC 超高温陶瓷基复合材料烧蚀机理的研究[J]. 无机材料学报,2008,23(4):734

[5] 肖汉宁,黄启忠,杨巧勤. C-SiC-TiC-TiB₂ 复合材料的抗氧化性研究[J]. 无机材料学报,1998,13(4):629

[6] Robinson R C, Lorincz J A. Characterization of an ultrahigh temperature ceramic composite [R]. NASA/TM-2004 -213085

[7] Levinea S R, Opilab E J, Halbige M C, et al. Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002(22): 2757

(编辑 吴坚)