

# 3D C/SiC - TaC 复合材料烧蚀性能及机理

王毅 徐永东 张立同 成来飞

(西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室,西安 710072)

**文 摘** 采用浆料浸渗结合化学气相浸渗 SiC 工艺制备出高体积分数 TaC 的 3D C/SiC - TaC 复合材料。采用氧 - 乙炔烧蚀试验研究其烧蚀性能,利用 SEM 和 XRD 对烧蚀后材料的微观结构和相组成进行表征,并分析复合材料的抗烧蚀机理。结果表明:TaC 在高温高速氧 - 乙炔焰作用下,形成玻璃态的黏滞 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相,对 C/SiC 基体起到封填表面开气孔的作用,阻碍氧化性气氛进入试样内部,从而达到抗高温氧化,提高复合材料的抗烧蚀能力的目的;在超高温阶段,TaC 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 共同起到抗烧蚀作用。

**关键词** 3D C/SiC - TaC, 烧蚀, 烧蚀机理

## Ablation Resistance Properties and Mechanism of 3D C/SiC - TaC Composites

Wang Yi Xu Yongdong Zhang Litong Cheng Laifei

(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** 3D C/SiC - TaC composites were fabricated by slurry infiltration combined with chemical vapor SiC infiltration process. The ablation resistance property was investigated by oxyacetylene flame ablation method. The composition and microstructure of the ablated samples were characterized by XRD and SEM respectively. The result indicate that the addition of TaC to C/SiC matrix and glass state of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> formed under high temperature and high speed oxygen-acetylene can improve anti-ablation performance at ultra-high temperature.

**Key words** 3D C/SiC - TaC, Ablation resistance, Ablation mechanism

### 1 引言

C/SiC 复合材料具有耐高温、低密度、高强度、耐烧蚀、抗冲刷、抗热震和低线胀系数等优点,但由于 SiO<sub>2</sub> 与 SiC 基体高温下发生反应, SiO<sub>2</sub> 抗氧化膜的反应消耗导致基体丧失抗氧化能力,从而限制 C/SiC 复合材料在 1 600℃ 以上的应用。难熔金属碳化物具有高熔点和良好的抗热震、抗氧化能力,在超高温下可以在基体表面形成抗氧化膜,降低氧化气氛向基体中的扩散速度,因此在 C/SiC 复合材料内添加合适的难熔金属和难熔金属化合物成为提高 C/SiC 在超高温阶段抗烧蚀能力的有效方法,如利用 Cu 的发汗冷却作用提高 C/SiC 复合材料的烧蚀性能;将 ZrB<sub>2</sub>、HfB<sub>2</sub>、ZrC、SiB<sub>4</sub> 等难熔金属化合物引入 C/SiC 复合材料,提高 C/SiC 复合材料烧蚀性能<sup>[1~8]</sup>。

TaC 具有高熔点(3 880℃),高硬度(显微硬度 15.67 GPa),低热导率,抗热震能力好等优点,同时 TaC 化学性质稳定,抗氧化能力较强<sup>[5]</sup>。本文采用浆

料浸渗结合 CVI - SiC 工艺制备出高体积分数 TaC 的 3D C/SiC - TaC 复合材料,通过氧 - 乙炔烧蚀实验对其抗烧蚀能力进行研究,以此来探索在超高温环境下应用的可能性。

### 2 实验

#### 2.1 复合材料的制备

以整体 3D 针刺毡作为纤维预制体(厚度 10 mm,直径 Φ100 mm, C<sub>f</sub> 体积分数 10%),将 TaC 粉体(宁夏东方钽业,平均粒径 1 μm, FTAC - 1)同分散剂及蒸馏水球磨 24 h 混合均匀后作为料浆,浆料中 TaC 质量分数为 20%。在料浆浸渗装置内加压浸渗,浆料在压力作用下快速渗入预制体内部,将试样在真空干燥炉内 120℃ 下干燥,而后称得到针刺毡增加的质量,以 TaC 理论密度为准计算毡内 TaC 体积,假设针刺毡在压滤过程中整体体积未变,从而得到毡内 TaC 体积分数,当达到所需 TaC 体积分数后,采用 CVI - SiC 工艺对预制体进行致密化。SiC 基体以

收稿日期:2008 - 10 - 31; 修回日期:2008 - 12 - 11

作者简介:王毅,1981 年出生,博士,主要从事陶瓷基复合材料方面的研究。E-mail: wangyi.nwpu@gmail.com

$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 为气源,氩气为稀释气体,氢气为载气,以鼓泡的方式将反应物带入反应室,沉积温度为 $1\ 000^\circ\text{C}$ ,系统总压力为 $5\sim 10\ \text{kPa}$ 。

## 2.2 氧-乙炔烧蚀实验

利用氧-乙炔焰对 $3\text{D C/SiC-TaC}$ 复合材料的烧蚀性能按GJB323A—96<sup>[9]</sup>要求进行测试。烧蚀条件:喷嘴直径 $2\ \text{mm}$ ;烧蚀角 $90^\circ$ ;氧乙炔枪口到试样表面中心的距离 $10\ \text{mm}$ ;氧气气压 $0.4\ \text{MPa}$ ;乙炔气压 $95\ \text{kPa}$ ;氧气流量 $0.42\ \text{L/s}$ ;乙炔流量 $0.31\ \text{L/s}$ ,热流密度 $(4\ 186.8 \pm 418.68)\ \text{kW/m}^2$ 。试样尺寸 $\Phi 30\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ 。

## 2.3 分析与表征

烧蚀实验后烧蚀产物用Rigaku-D/max-2400 X射线衍射仪( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ,管压 $40\ \text{kV}$ ,管电流 $100\ \text{mA}$ )分析相组成,烧蚀产物微观形貌用JSM-6700F扫描电子显微镜分析。

## 3 结果与分析

### 3.1 $3\text{D C/SiC-TaC}$ 复合材料的烧蚀性能

图1为TaC体积分数分别为 $5\%$ 、 $10\%$ 、 $15\%$ 的 $3\text{D C/SiC-TaC}$ 复合材料的氧-乙炔烧蚀实验结果。

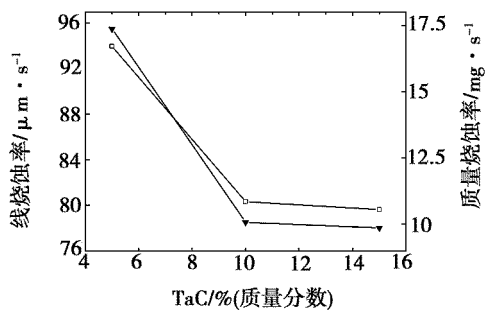


图1 不同TaC体积分数 $3\text{D C/SiC-TaC}$ 复合材料线烧蚀率及质量烧蚀率

Fig.1 Linear and mass ablation rates of  $3\text{D C/SiC-TaC}$  composites with various TaC volume fractions

结果显示,随着TaC体积分数的上升, $3\text{D C/SiC-TaC}$ 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率都呈现明显下降趋势。在实际工艺中发现,当TaC体积分数约为 $10\%$ 左右时,一方面可以保证TaC颗粒有足够的孔隙,确保CVI-SiC能够充分渗透到颗粒间,确保TaC颗粒之间有足够的结合强度,使SiC-TaC基体能够承受高速气流的冲刷,从而提高复合材料抗机械剥蚀能力,同时TaC的含量能够满足抗烧蚀的需要,从而整体上提高的复合材料的抗烧蚀能力。TaC体积分数约为 $5\%$ 时,复合材料内TaC含量较低,难以充分发挥其抗高温烧蚀的作用。TaC体积分数约为 $15\%$ 时,颗粒堆积过于致密,缺乏足够的渗透孔隙,影响CVI致密化过程,整体致密化程度不高,导致TaC提高抗烧蚀性能的作用不明显。因此,TaC体积分数

约为 $10\%$ 已经可以满足抗烧蚀的需要。

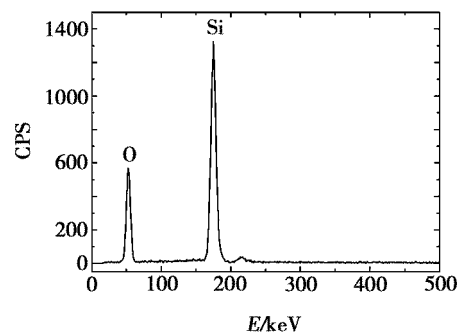
### 3.2 $3\text{D C/SiC-TaC}$ 复合材料的烧蚀形貌

采用SEM对 $3\text{D C/SiC-TaC}$ 复合材料烧蚀后形貌进行分析。按照烧蚀区域的不同,将烧蚀表面分为烧蚀边缘和烧蚀中心两部分。

图2为烧蚀试样表面边缘微观形貌及EDS分析,从图2(a)可见,试样边缘部分表面较完整,烧蚀程度较轻,随着靠近烧蚀中心,出现明显玻璃态物质,对图中区域物质进行EDS分析[图2(b)],结果显示该区域主要含有Si、O元素。此处氧-乙炔焰温度较低、流速较小,且CVI得到的SiC层较厚,因此在边缘区域主要以SiC的氧化为主。



(a) 微观形貌



(b) EDS

图2 烧蚀试样表面边缘微观形貌及EDS分析

Fig.2 SEM and EDS of edge section of ablated samples surface

图3为烧蚀中心区域SEM照片,从图3(a)可见,烧蚀中心区域出现明显的烧蚀坑,这是由于氧-乙炔焰作用在试样中心部位温度最高,气流速度最快,热力学烧蚀和热化学烧蚀共同发生作用<sup>[10~11]</sup>,中心部分承受最为苛刻的烧蚀环境。同时由于CVI-SiC工艺的局限,芯部TaC颗粒间结合能力较差,有部分TaC颗粒未参与反应即被气流带走,形成局部基体缺陷,在基体内部形成烧蚀驻点,加剧氧-乙炔焰对基体的烧蚀。从图3(b)、(c)可见,有致密组织覆盖在基体,EDS结合XRD分析显示该物相为 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 。在氧-乙炔焰作用下,TaC氧化生产玻璃态 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,封填表面的开气孔,阻止氧化性气氛深入基体。

同时,从图3(d)可见,玻璃态的  $Ta_2O_5$  对裸露的  $C_r$  也

起到包覆作用,保证基体的完整性。

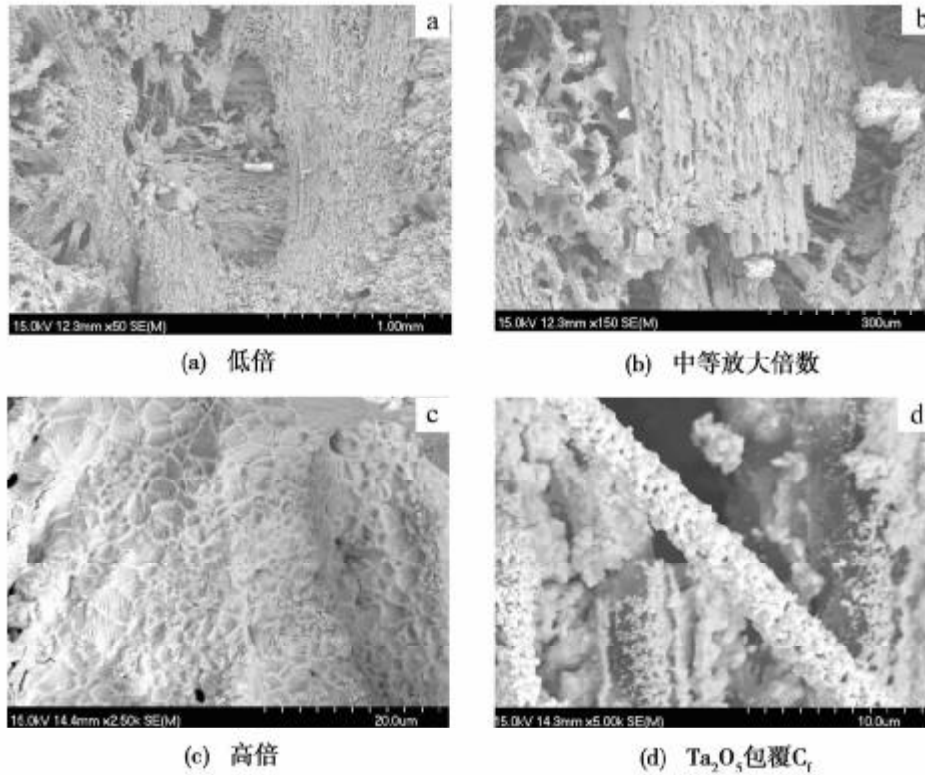


图3 烧蚀试样烧蚀中心区域微观形貌

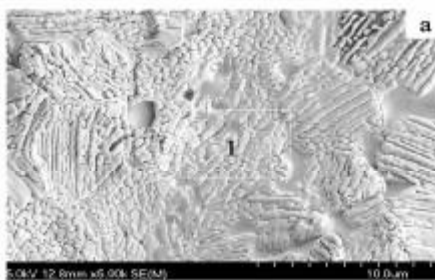
Fig.3 SEM of center section of ablated samples surfaces

图4 为试样中心区域致密相 SEM 照片及 EDS 分析, EDS 结合 XRD 数据可见,中心致密区相为正交相  $Ta_2O_5$ ,而  $Ta_2O_5$  多棱状特殊形貌应与  $TaC$  在转变到  $Ta_2O_5$  发生体积变化,及试样在 20 s 内从室温  $\rightarrow$  3 500 $^{\circ}C$  高温  $\rightarrow$  室温的剧烈热冲击有密切关系。

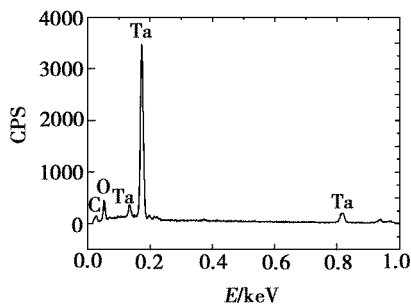
### 3.3 3D C/SiC - TaC 复合材料的抗烧蚀机理

在 C/C、C/SiC 材料抗烧蚀机理以及 TaC 氧化行为基础上<sup>[11-17]</sup>,提出 3D C/SiC - TaC 复合材料的抗烧蚀机理。

图5 为 3D C/SiC - TaC 复合材料中心部位烧蚀物质 XRD 图谱,从中可知主要物质为正交相  $Ta_2O_5$  及 TaC,由于  $Ta_2O_5$ 、TaC 为主要相,衍射峰强度较高,且  $SiO_2$  在此温度范围为非晶相,难以通过 XRD 分析将  $SiO_2$  物相识别出。通过热力学计算,研究 3D C/SiC - TaC 复合材料在氧 - 乙炔烧蚀条件下各种反应进行的可能性。



(a) 微观形貌



(b) EDS

图4 烧蚀试样烧蚀中心区域 EDS 分析

Fig.4 EDS of center section of ablated samples

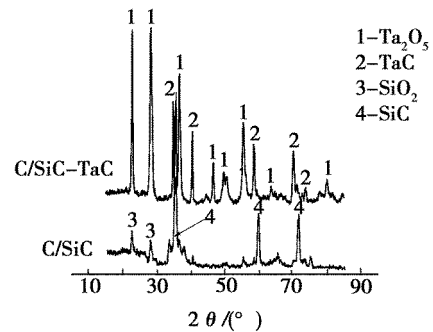
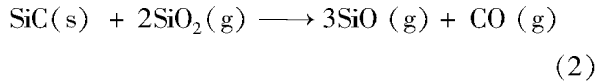
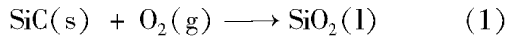


图5 烧蚀中心 XRD 物相分析

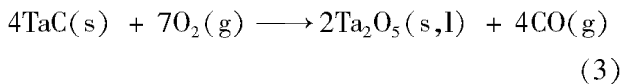
Fig.5 XRD pattern of surface of ablated samples

在氧 - 乙炔烧蚀条件下,首先发生的反应的是表层的 SiC 涂层被氧化,随温度升高可发生的主要反应

方程式如下:



其中式(2)导致高温氧化环境下,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiC}$  大量被反应掉, 从而丧失对基体的保护能力, 这也是  $\text{SiC}$  基材料难以在  $1600^\circ\text{C}$  以上使用的原因之一。随着温度升高, 气流冲刷剥蚀能力加剧, 表层  $\text{SiC}$  涂层逐渐消耗完全, 露出  $\text{SiC}-\text{TaC}$  基体, 此时主要反应为  $\text{TaC}$  的氧化, 并伴随  $\text{SiC}$  的氧化, 文献[18]指出, 高温氧化条件下  $\text{TaC}$  发生的反应为:



$\text{TaC}$  氧化生成的  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  具有较低的蒸气压, 在超高温阶段( $2000^\circ\text{C}$  以上)呈现玻璃态, 可以对基体表面裂纹起到再封填作用。热力学计算显示  $\text{TaC}$  不会发生类似反应(2), 即  $\text{SiC}$  高温氧化中的活化反应, 说明  $\text{TaC}$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  可以在超高温阶段共存, 共同起到抗烧蚀作用。

#### 4 结论

(1) 采用浆料浸渗结合  $\text{CVI}-\text{SiC}$  工艺制备出高体积分数的  $\text{TaC}$  的  $3\text{D C/SiC}-\text{TaC}$  复合材料。

(2) 在超高温( $2000^\circ\text{C}$  以上)阶段, 玻璃态  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  对基体表面起到裂纹弥补, 阻止氧化性气氛深入基体内部的左右, 达到抗烧蚀, 提高高温下  $\text{C/SiC}$  材料使用能力的目的。

(3) 在超高温阶段,  $\text{TaC}$  和  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  共同起到抗烧蚀作用。

#### 参考文献

- 1 刘军, 熊翔, 王建营等. 耐超高温材料研究. 宇航材料工艺, 2005; 35(1): 6~9
- 2 徐强, 张幸红, 韩杰才等. 先进高温材料的研究现状和展望. 固体火箭技术, 2002; 25(3): 51~55
- 3 韩杰才, 胡平, 张幸红等. 超高温材料的研究进展. 固体火箭技术, 2005; 28(4): 289~294
- 4 Kameleshwar Upadhyay, Jenn-Ming Yang, Wesley P. Hoffman. Advanced materials for ultrahigh temperature structural applications. The American Ceramic Society Bulletin, 1997; 12: 51~56

5 Watcher. Krik-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth edition. US: John Wiley & Sons. Inc., 1991; 23:332

6 王其坤, 胡海峰, 简科等. 先驱体转化法制备  $2\text{D C}_f/\text{SiC}-\text{Cu}$  复合材料及其性能. 新型炭材料, 2006; 21(2): 151~155

7 Tong ChangQing, Cheng Laifei, Yin Xiaowei et al. Oxidation behavior of  $2\text{D C}/\text{SiC}$  composite modified by  $\text{SiB}_4$  particles in inter bundle pores. Compos. Sci. Technol., 2008; 68: 602~607

8 Pavese M, Fino P, Badrin C et al.  $\text{HfB}_2/\text{SiC}$  as a protective coating for  $2\text{D C}_f/\text{SiC}$  composites: Effect of high temperature oxidation on mechanical properties. Surf. Coat. Technol., 2008; 202: 2059~2067

9 GJB323A—96. 烧蚀材料烧蚀试验方法. 中华人民共和国国家军用标准. 1996:10

10 聂景江, 徐永东, 张立同等. 化学气相渗透法制备三维针刺  $\text{C/SiC}$  复合材料的烧蚀性能. 硅酸盐学报, 2006; 34(10): 1238~1242

11 潘育松, 徐永东, 陈照峰等.  $2\text{D C/SiC}$  复合材料烧蚀性能分析. 兵器材料科学与工程, 2006; 29(1): 17~20

12 孙冰, 林小树, 刘小勇等. 硅基材料烧蚀模型研究. 宇航学报, 2003; (3): 282~286

13 易法军, 梁军, 孟松鹤等. 防热复合材料的烧蚀机理与模型研究. 固体火箭技术, 2002; 25(3): 48~56

14 Nesselov V V, Goldin V D, Kostin G F. Ablation characteristics of thermal protective materials based on carbon fiber reinforced composites. Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2003; 39(3): 309~315

15 韩杰才, 徐强, 张巍等. 混杂  $\text{C/C}$  复合材料的烧蚀性能. 稀有金属材料与工程, 2007; 39(1): 805~807

16 田玲, 范雪琪, 陈来等.  $\text{C/C}-\text{B}-\text{SiC}$  复合材料的烧蚀性能研究. 固体火箭技术, 2007; 30(3): 256~259

17 Young Jae Lee, Hyeok Jong Joo. Ablation characteristics of carbon fiber reinforced carbon (CFRC) composites in the presence of silicon carbide ( $\text{SiC}$ ) coating. Surface and Coatings Technology, 2004; 180-181: 286~289

18 李国栋, 熊翔, 黄伯云等.  $\text{TaC}$  涂层的氧化特征与氧化机制. 中国有色金属学报, 2007; 17(3): 360~367

(编辑 任涛)