

三维针刺 C/SiC 在等离子焰中的烧蚀行为

聂景江 徐永东 张立同 成来飞 马军强

(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)

摘 要 采用 CVI 制备了三维针刺 C/SiC 复合材料,利用等离子烧蚀对复合材料的烧蚀性能进行了分析。结果表明:复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 131.3 $\mu\text{m/s}$ 和 74.2 g/s,对应的标准偏差分别为 4.9 $\mu\text{m/s}$ 和 4.7 mg/s。微结构观察显示烧蚀表面不同区域其烧蚀机理不同,烧蚀中心以升华烧蚀为主,过渡区主要是升华烧蚀和等离子流的剪切剥蚀为主,而烧蚀边缘则以热氧化为主。

关键词 三维针刺,C/SiC,等离子烧蚀

Plasma Arc Ablation Behavior of 3D Needled C/SiC Composites

Nie Jingjiang Xu Yongdong Zhang Litong Cheng Laifei Ma Junqiang

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

Abstract 3D needled C/SiC composites were prepared by chemical vapor infiltration process. And the ablation behavior of the composites was investigated by plasma arc. Results showed that the linear ablation rate and mass ablation rate were 131.3 $\mu\text{m/s}$ and 74.2 mg/s, with standard deviations of 4.9 $\mu\text{m/s}$ and 4.7 mg/s respectively. Microstructural observations revealed that the ablation processes were varied at different position. At the ablation center, the ablation of the composites was dominated by sublimation. Between the ablation center and the edge, the ablation of the composites was the coupled result of sublimation and shearing peel-off by plasma flow. At the edge, the ablation of the composites was dominated by thermo-oxidation.

Key words 3D needle, C/SiC, Plasma arc ablation

1 前言

C/SiC 复合材料是一种新型结构材料,具有低密度、高强度、耐高温、抗烧蚀和抗冲刷等优异性能,同时具有比 C/C 复合材料更好的抗氧化性,在高超声速冲压发动机燃烧室上有广阔的应用前景^[1~3]。制备 C/SiC 复合材料的增强体有多种,如 2D 碳布叠层、2.5D 和 3D 编织结构以及多向编织结构等^[1,4~5]。2D 碳布叠层的 C/SiC 复合材料具有较好的面内力学性能,但其层间力学性能低、易分层的缺点限制了其应用范围。多维编织结构显著改善了复合材料的层间力学性能,也保留了面内力学性能优异的特点,但其编织工艺复杂、成本高,并且不适合制备壁厚不均匀的构件(如:喷管喉衬)^[1]。

三维针刺碳毡由于在厚度方向上引入了碳纤维,而具有较高的层间剪切强度,并能制备板状、筒状和

钟罩状等不同形状、厚度从 1~100 mm 的大型复杂构件。因此近年来受到广泛的关注并逐步应用于航空航天等领域,例如:重复使用飞行器热防护面板、固体火箭发动机喷管喉衬、高超声速冲压发动机燃烧室以及喷管延伸段等。有望取代金属等传统材料,成为轻质化热结构和热防护材料。在这些使用环境中,对材料的烧蚀性能要求极高。航天飞行器在高温等恶劣环境下,如洲际导弹鼻锥再入大气层时,经受 7 000~8 000 K 超高温、几十兆瓦热流密度、粒子云高速侵蚀、突防中遇到的核辐射和动能拦截等。又如固体和液体火箭发动机喷管受到的高温高速燃气流冲刷,喉衬温度可达 3 000~3 500 $^{\circ}\text{C}$,时间历程为几秒至十几秒。目前评价材料烧蚀性能的试验方法主要有氧-乙炔焰喷吹、等离子体喷吹、电弧风洞等。氧-乙炔喷吹法和等离子喷吹法装置简单、成本低、操作方便

收稿日期:2008-09-20

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划重点项目(9040501);国家杰出青年科学基金(50425208)

作者简介:聂景江,1978 年出生,博士研究生,主要从事 C/SiC 陶瓷复合材料环境性能研究。E-mail:jingjiangnie@126.com

等优点,是对材料进行模拟烧蚀实验的两种十分简便有效的方法。但是,等离子喷吹法能够实现比氧乙炔焰更为苛刻的试验条件。

制备 C/SiC 复合材料有多种方法,而化学气相渗透(CVI)是一种最为实用有效的方法,其显著特点是能在较低温度(900~1100℃)制备近净尺寸的高温结构件,并能从微观尺度上对界面相、化学成分及晶体取向进行设计。本文利用等离子体喷吹法对 CVI 制备的三维针刺 C/SiC 复合材料的烧蚀性能进行研究,并对烧蚀后的烧蚀表面形貌进行了观察分析。

2 试验

2.1 三维针刺毡预制体

采用日本 Toray 公司的 T700-12K 碳纤维束制备三维针刺碳纤维预制体,具体方法是将 0° 无纬布、网胎、90° 无纬布、胎网依次循环叠加,然后用接力式针刺技术在垂直于铺层方向上,将胎网中的碳纤维引入相邻铺层中,使相邻铺层间紧密结合在一起(图 1)。预制体体积分数为 30%,无纬布与网胎的比例为 3:1。针刺密度为 30~35 针/cm²。

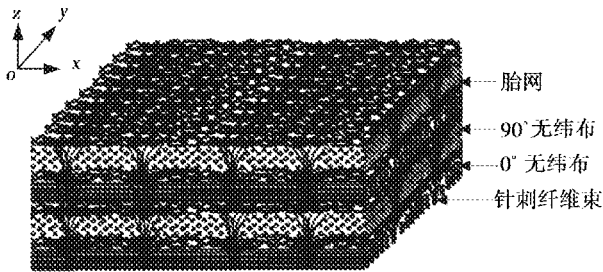


图 1 三维针刺过程以及预制体示意图

Fig. 1 Schematic of 3D needled process and fibrous preform

2.2 C/SiC 试样的制备

先用 CVD 在预制体纤维表面制备一层裂解碳(PyC)作为界面相,再利用 CVI 技术进行致密化^[6]。PyC 界面相的制备以丙烯为源材料,氩气为稀释气体,沉积温度为 880℃,系统总压为 3~10 kPa。SiC 基体以 CH₃SiCl₃ 为源物质,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 1000℃,系统总压为 5~10 kPa。将所得复合材料切成尺寸为 Φ30 mm × 10 mm 的试样,然后用 CVD 技术在试样表面沉积一层 SiC 涂层。

2.3 烧蚀试验

等离子烧蚀试验按照 GJB323A-96 在西安航天复合材料研究所进行,烧蚀时间为 20 s。烧蚀试验前后,分别用千分表(分辨率:0.01 mm)和电子天平(分辨率:0.1 mg)测量试样的烧蚀中心厚度与质量,线烧蚀率和质量烧蚀率按照以下两式计算:

$$R_l = \frac{l_0 - l_t}{t} \quad (1)$$

$$R_m = \frac{m_0 - m_t}{t} \quad (2)$$

式中:R_l和 R_m分别为线烧蚀率和质量烧蚀率;l₀和 l_t分别为烧蚀前后烧蚀中心厚度;m₀和 m_t分别为烧蚀前后试样质量;t 为烧蚀时间。

2.4 微观结构分析

采用排水法对复合材料的密度和气孔率进行测量,利用扫描电镜对烧蚀表面的形貌进行观察分析。

3 结果及讨论

3.1 复合材料结构特征

C/SiC 复合材料的平均密度为 2.19 g/cm³,开孔率为 10.5%。图 2 为复合材料的显微结构照片,复合材料中不可避免的存在着孔隙。这些孔隙可分为两类:一类尺寸为几十到几百微米,主要分布在胎网纤维、无纬布纤维和针刺纤维束交界处以及胎网层内的纤维束之间;第二类其尺寸为几微米到十几微米,主要分布在无纬布纤维束内部的纤维之间。这些孔隙在宏观上是圆形的,在微观上存在一定的锐角,这些锐角的形成与三维针刺预制体中孔隙的形态以及 CVI 工艺的致密化过程密切相关。在碳纤维预制体中,无纬布纤维束、胎网纤维束和针刺纤维束之间的孔隙较大且呈不规则的多边形,本身存在较多的锐角;而纤维束内部的孔隙主要是纤维单丝的堆积造成的,在某些部位由于缺少单丝而导致排列缺陷,从而留下略大的孔隙。

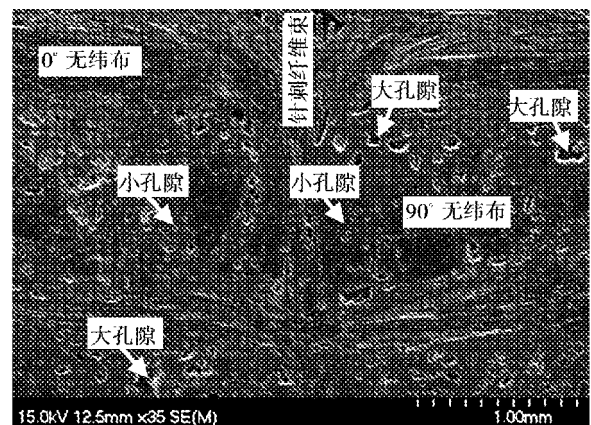


图 2 三维针刺 CVI-C/SiC 复合材料的微观结构

Fig. 2 Microstructure of 3D needled CVI-C/SiC composites

3.2 烧蚀结果分析

表 1 给出了三维针刺 C/SiC 复合材料的烧蚀结果。可以看出,三维针刺 C/SiC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率都比较低,并且波动幅度分别不超过 3.8% 和 6.3%,这表明复合材料的烧蚀性能比较稳定。在复合材料的制备过程中产生的气孔和微缺陷,导致了其烧蚀率有一定的差异。从表 1 中还可以看出,复合材料的烧蚀率随着孔隙的减小而降低。孔隙

率的减小主要从以下两个方面降低了材料的烧蚀率：(1) 随着孔隙的减小,燃气在复合材料中的通道也减少,因而复合材料的烧蚀减弱;(2) 随着孔隙的减小,复合材料的密度增加,材料在相同烧蚀条件下,烧蚀相同的厚度时,密度大的材料吸收的热量要比密度小的材料吸收的热量多,这就导致材料在以相同的烧蚀机制吸收相同的热量时,密度大的材料其线烧蚀率必然降低,即气孔率小的材料其线烧蚀率必然降低。

表 1 三维针刺 C/SiC 复合材料的烧蚀结果

试样	孔隙率/%	$R_l/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$R_m/\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$
1#	12.3	0.137	0.0796
2#	11.4	0.128	0.0716
3#	7.7	0.129	0.0714
平均值	10.5	0.1313	0.0742
标准差	2.4	0.0049	0.0047

3.3 烧蚀表面微结构分析

图 3 为烧蚀表面的宏观形貌。烧蚀中心出现明显的凹坑,主要留下纤维骨架,并且有大量的孔洞产生。根据烧蚀表面的宏观形貌和等离子流对烧蚀表面的作用程度,将烧蚀表面分成 A、B 和 C 三个区域。其中, A 区域为试样表面中心,对应等离子流中心,是温度最高的部位,烧蚀最严重。B 为过渡区域,受到等离子流的作用减弱。而 C 为边缘区域,受等离子流的影响最小。

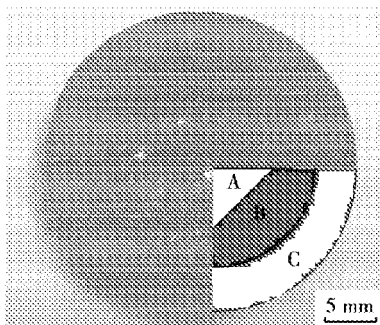


图 3 烧蚀表面宏观形貌及分区示意图

Fig. 3 Macrostructure of ablated surface and schematic illustration of eroded specimen indicating three different sections by SEM observations

3.3.1 烧蚀中心区域

图 4 是烧蚀中心区域的 SEM 照片。可以观察到部分横向纤维骨架,没有发现竖直的针刺纤维束,而两侧的烧蚀孔洞清晰可见,并且 SiC 基体基本烧蚀完,烧蚀表面附着有较多的烧蚀产物。这表明在烧蚀中心区域,碳纤维比 SiC 基体耐烧蚀。这是由于 SiC 基体的升华温度为 2 700℃,碳纤维的升华温度远高于 3 000℃^[7~9]。这表明在材料的烧蚀中心(4 000℃

左右),SiC 基体处于完全升华的状态,碳纤维处于不完全升华的状态。另外,碳纤维的升华潜热为 59.75 MJ/kg, SiC 的升华潜热为 19.83 MJ/kg,因此在相同的热环境中,吸收相同的热量时,将有更多的 SiC 基体升华,并且碳纤维处于 SiC 基体的包围之中。因此在烧蚀中心 SiC 基体的烧蚀比碳纤维严重。

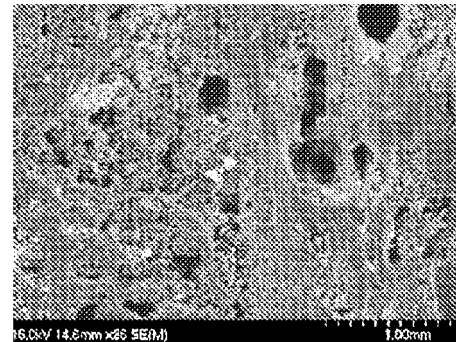
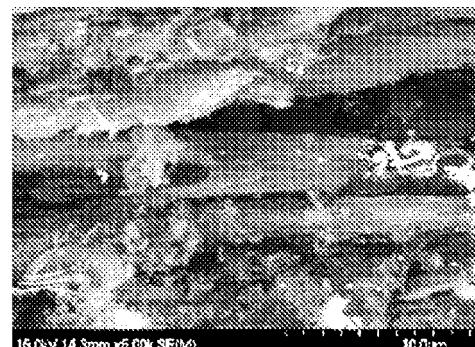


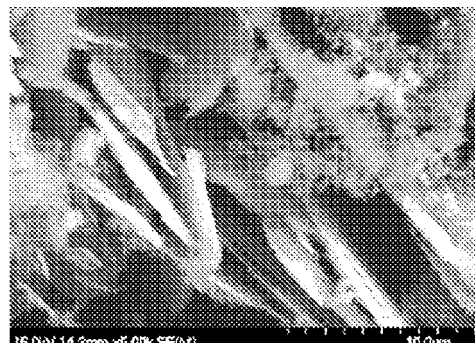
图 4 烧蚀表面中心区域宏观形貌

Fig. 4 Macrostructure of ablated surface at ablation center

对横向纤维束及其附近区域进一步观察发现:表层横向纤维烧蚀较为严重,纤维呈锥形,表层有较多的凹坑产生[图 5(a)],主要是由于纤维本身的微小缺陷,在烧蚀过程中烧蚀更快,烧蚀后留下明显凹坑。横向纤维束两侧的表层附着有大量的片层状残留物,并有少量珠状和絮状氧化产物附着于片状物上面[图 5(b)]。



(a) 横向纤维



(b) 横向纤维束附近

图 5 中心区域烧蚀表面的微观结构

Fig. 5 Microstructure of ablated surface at ablation center

这些片状物是由于烧蚀过程中,碳纤维被等离子流冲刷时剥离所致。碳纤维由层状石墨微晶组成,在等离子流冲刷下,发生一定程度剥离,有片层状产物附着于烧蚀表面。少量珠状和絮状物主要是在烧蚀过程中,C和SiC的热氧化所致。C的氧化产物为CO和CO₂,而SiC基体的氧化产物为SiO和SiO₂,烧蚀过程也许会气化逸走,但在烧蚀结束时,在冷却过程中也会发生氧化,会有少量的氧化产物附着于烧蚀表面。因此,在烧蚀中心,复合材料的烧蚀主要是升华烧蚀和等离子流的机械剥蚀,并伴随有热氧化。

3.3.2 烧蚀过渡区域

图6、图7分别为烧蚀表面过渡区域的宏观和微观形貌。

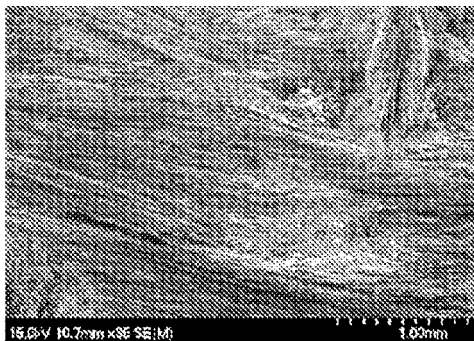
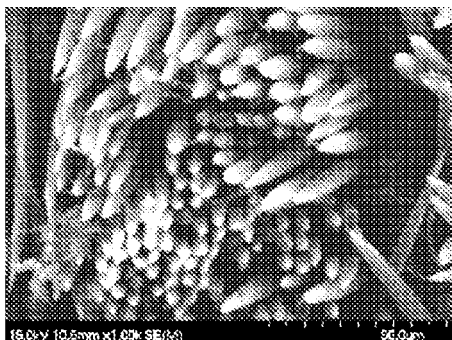
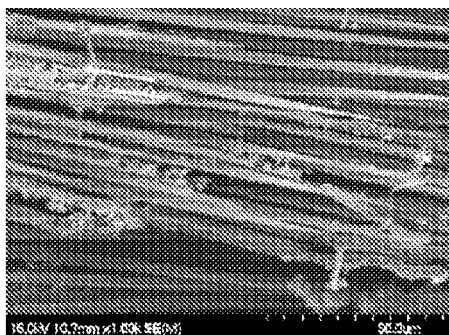


图6 烧蚀表面过渡区域宏观形貌

Fig.6 Macrostructure of ablated surface at transitional field between ablation center and edge



(a) 针刺纤维



(b) 横向纤维束

图7 过渡区域烧蚀表面的微观结构

Fig.7 Microstructure of ablated surface at transitional field

由图可以观察到大量的纤维骨架,纤维之间有部分SiC基体残留,并有部分珠状和絮状物附着于纤维骨架上。这是因为等离子流对烧蚀过渡区域影响有所降低,从而使得该部位复合材料的烧蚀机理有所变化。在过渡区,温度有所下降,不足以使得碳纤维升华,但可使SiC基体升华,因而烧蚀后表层碳纤维骨架得以保留下来[图7(a)],而大量的SiC基体被烧蚀掉。另外,虽然温度有所下降,但等离子流在该区域与复合材料烧蚀表面平行,因此对复合材料表面的剪切作用也最大,在该区域还有等离子流对复合材料的剪切剥蚀作用。在烧蚀过渡区域,还伴随有C和SiC热氧化发生,因而留下少量的珠状和絮状氧化产物。因此,在烧蚀过渡区域,复合材料的烧蚀主要是SiC基体的升华,并伴随有热氧化和等离子流的剪切剥蚀作用。

3.3.3 烧蚀表面边缘区域

图8为复合材料烧蚀表面边缘区域的宏观形貌,图9为微观形貌。试样表面的SiC涂层和竖直方向的针刺碳纤维被完全烧蚀掉,如图9(a)所示,但大量的SiC基体和少量的横向碳纤维保留了下来,如图9(b)所示。在该区域,等离子流对复合材料的作用最小。但该区域的温度仍较高,同时受到一定的剪切作用而发生机械剥蚀,因此SiC涂层的烧蚀较为严重。

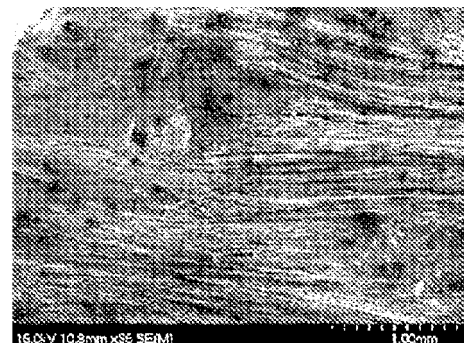
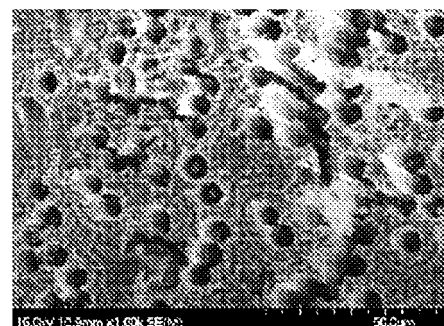
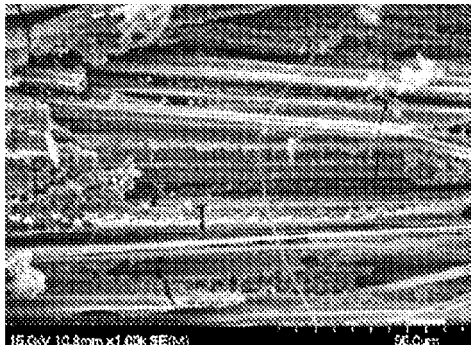


图8 烧蚀表面边缘区域宏观形貌

Fig.8 Macrostructure of ablated surface at ablation edge



(a) 针刺纤维



(b) 横向纤维

图9 边缘区域烧蚀表面的微观结构

Fig.9 Microstructure of ablated surface at ablation edge

另一方面,该区域与周围的空气充分接触,氧含量较高,因此热氧化较为严重,而在高温下, SiC 的抗氧化性能要比 C 的抗氧化性能优异,因而当表面的 SiC 涂层烧蚀完后,暴露的碳纤维便被迅速氧化掉。因此在该区域的烧蚀先是 SiC 涂层的热氧化和机械剥蚀,然后是下层碳纤维的氧化,并伴随有 SiC 基体的热氧化。

4 结论

(1)利用 CVI 法制备的三维针刺 C/SiC 复合材料的平均密度和开孔率分别为 2.19 g/cm^3 和 10.5%。复合材料在等离子流下的平均线烧蚀率和质量烧蚀率分别是 $131.3 \text{ }\mu\text{m/s}$ 和 74.2 g/s ,且烧蚀离散性较小,分别不超过 3.8% 和 6.3%。

(2)在烧蚀表面不同区域,烧蚀形貌和机理均不相同:在烧蚀中心以升华烧蚀为主,并伴随有热氧化;在过渡区域,烧蚀是 SiC 基体的升华、复合材料的热

氧化以及等离子流的剪切剥蚀的综合作用的结果;在烧蚀边缘区域,当 SiC 涂层烧蚀完后,下层材料的烧蚀主要是碳纤维的快速热氧化为主,并伴随有 SiC 基体的氧化和等离子流的剪切剥蚀。

参考文献

- 1 Christin F. Design, fabrication, and application of thermostructural composites (TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC composites. *Adv. Eng. Mater.*, 2002;4(12):903~912
- 2 张建艺. 陶瓷基复合材料在喷管上的应用. *宇航材料工艺*, 2000;30(4):14~16
- 3 宋桂明, 周玉, 王玉金等. 固体火箭发动机喉衬材料. *固体火箭技术*, 1998;21(002):51~55
- 4 Ma J Q, Xu Y D, Zhang L T et al. Microstructure characterization and tensile behavior of 2.5D C/SiC composites fabricated by chemical vapor infiltration. *Scripta Mater.*, 2006;54(11):1967~1971
- 5 Xu Y D, Zhang L T. Three-dimensional carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration. *J Am. Ceram. Soc.*, 1997;80(7):1897~1900
- 6 Xu Y D, Zhang L T, Cheng L F et al. Microstructure and mechanical properties of three-dimensional carbon/silicon carbide composites fabricated by chemical vapor infiltration. *Carbon*, 1998;36(7~8):1051~1056
- 7 Ylward G H, Findlay T J V. 周宁怀译. SI 化学数据表. 北京:高等教育出版社, 1985:24~60
- 8 符斌. 常用化学手册. 北京:地质出版社, 1997:9~106
- 9 王克秀. 固体火箭发动机复合材料基础. 北京:宇航出版社, 1994:182~182

(编辑 吴坚)