

SiC/ZrC 前驱体配比对 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀性能的影响

张 贤^{1,2} 董志军² 张 旭² 方登科³ 李轩科^{1,2}

(1 武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

(2 武汉科技大学, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 武汉 430081)

(3 湖北三江航天红阳机电有限公司, 孝感 432100)

文 摘 以不同质量比 SiC/ZrC 有机前驱体混合溶液为浸渍剂, 采用前驱体浸渍裂解法(PIP) 制得 C/C-SiC-ZrC 复合材料。对 C/C-SiC-ZrC 复合材料的组成、微观结构及烧蚀性能进行了分析和测试, 探讨了 SiC/ZrC 前驱体配比对复合材料烧蚀性能的影响。结果表明, 随着 ZrC 含量的增加, 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率呈现出先减小后增大的趋势。采用质量比为 1:3 的 SiC/ZrC 前驱体混合溶液制备的 C/C-SiC-ZrC 复合材料具有相对较好的烧蚀性能, 试样在氧乙炔焰下 3 000℃ 烧蚀 20 s, 其质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 -0.65 mg/s 和 21 μm/s。SiC-ZrC 复相陶瓷中 ZrC 含量过低或过高均不利于提高其氧化稳定性, 而 ZrC 含量适中的 SiC-ZrC 复相陶瓷具有较好的氧化稳定性。

关键词 C/C 复合材料, 聚碳硅烷, ZrC 前驱体, 前驱体浸渍裂解, 烧蚀性能

中图分类号: TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.01.011

Effect of SiC/ZrC Precursor Ratio on Ablation Property of C/C-SiC-ZrC Composites

ZHANG Xian^{1,2} DONG Zhijun² ZHANG Xu² FANG Dengke³ LI Xuanke^{1,2}

(1 The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

(2 The Hubei Province Key Laboratory of Coal Conversion & New Carbon Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

(3 Hubei Sanjiang Hongyang Co., Ltd., Xiaogan 432100)

Abstract The C/C-SiC-ZrC composites were prepared by precursor impregnation and pyrolysis method (PIP) using different mass ratio of PCS/PZC as impregnant. The microstructure and the ceramic phase distribution of the C/C-SiC-ZrC composites before and after ablation were examined. And the effect of SiC/ZrC precursor ratio on the ablation property of the C/C-SiC-ZrC composites was analyzed. The results show that the mass ablation rate and linear ablation rate of the C/C-SiC-ZrC composites were decreased firstly and increased subsequently with the increasing of the content of ZrC. The composite possessing the relatively best ablation performance was fabricated with the impregnant with the mass ratio of PCS/PZC = 1:3. After ablation on oxyacetylene flame with the surface temperature of 3 000℃, the mass ablation rate and linear ablation rate of the sample are -0.65 mg/s and 21 μm/s, respectively. Too much or less ZrC in SiC-ZrC multiphase ceramics is not favorable to the oxidation stability of the samples. Therefore, appropriate ZrC may be better.

Key words C/C composites, Polycarbosilane, ZrC precursor, Precursor impregnation and pyrolysis, Ablation property

收稿日期: 2015-07-29

基金项目: 国家自然科学基金(No. 91016003; No. 51372177; No. 51352001)

作者简介: 张贤, 1987 年出生, 博士研究生, 主要从事 C/C 复合材料及其抗氧化涂层研究工作。E-mail: zxian821@163.com

通讯作者: 李轩科, E-mail: xkli8524@sina.com

0 引言

C/C 复合材料广泛应用于航天航空领域,火箭发动机喉衬、燃烧室、飞行器头锥和机翼前缘等热结构部件^[1-2]均采用抗氧化 C/C 或 C/SiC 复合材料。随着航天航空领域的不断发展,C/C 复合材料的工作环境日趋恶劣,要求其具备耐超高温、抗烧蚀、抗粒子冲刷等优良性能^[3]。C/C 复合材料在高温有氧环境中易被氧化而导致其力学性能急剧下降。为了提高 C/C 复合材料的抗烧蚀和抗粒子冲刷性能,国内外科研人员采用基体改性和表面涂层技术分别制备了 C/C-SiC 和 SiC 涂层 C/C 复合材料,但是这两种材料只能在中低温环境使用^[4],需要对其进行改性以进一步提高其烧蚀性能。研究发现,在 C/C 复合材料中引入 ZrC 陶瓷,利用其高熔点(3 540℃)、高强度和耐冲刷性可以有效改善其烧蚀性能^[5]。由于 ZrC 具有较高的断裂脆性、较差的抗热震性以及与碳材料热匹配性差,使其难以单独用于 C/C 复合材料的改性。通常采用 SiC-ZrC 复相陶瓷来改性 C/C 复合材料,以充分发挥 SiC 和 ZrC 陶瓷的协同抗氧化和抗烧蚀作用^[6]。

将 SiC-ZrC 复相陶瓷引入 C/C 复合材料的方法主要有料浆涂布法^[7]、浸渗微粉法^[8]和反应熔体浸渗法^[9-10]。料浆涂布和浸渗微粉法虽然操作简单,但是 ZrC 微粉的颗粒尺寸大,难以在料浆或溶液中分散均匀,导致 SiC 和 ZrC 陶瓷的协同抗氧化作用难以充分发挥。反应熔体浸渗法虽然能有效地解决 ZrC 在材料中分布的均匀性,但是容易损伤碳纤维而造成材料力学性能下降。

近年来,文献[11-13]报道采用前驱体浸渍裂解法将 SiC-ZrC 复相陶瓷引入 C/C 复合材料,陶瓷组分在 C/C 复合材料的孔隙中均匀分布,对碳基体和碳纤维无损伤作用,制备的 C/C-SiC-ZrC 复合材料兼具良好的力学性能和烧蚀性能。然而,迄今为止,有关 SiC 和 ZrC 陶瓷的相对含量对 C/C 复合材料烧蚀性能影响的研究鲜有报道。本文以不同质量比的 SiC/ZrC 前驱体溶液为浸渍剂,采用前驱体浸渍裂解法制备 C/C-SiC-ZrC 复合材料。系统研究 SiC/ZrC 前驱体配比对复合材料的组成、微观形貌及烧蚀性能的影响,探讨 C/C-SiC-ZrC 复合材料的高温抗烧蚀机制。

1 实验

1.1 原料

碳纤维预制体,针刺叠层碳毡,宜兴天鸟高新技术股份有限公司;浸渍剂沥青,济宁碳素集团有限公

司;SiC 前驱体,聚碳硅烷(PCS),软化点为 170 ~ 220℃,分子量为 800 ~ 2 000,在 N₂ 气氛中 1 000℃ 热处理后残重率 ≥ 57%,苏州赛力菲陶纤有限公司;ZrC 前驱体(PZC),72wt% 二甲苯溶液,中国科学院过程工程研究所。

1.2 C/C-SiC-ZrC 的制备

碳纤维预制体经过多次沥青浸渍和碳化循环制得密度约为 1.6 g/cm³ 的 C/C 复合材料。C/C 复合材料经 3 000℃ 石墨化处理作为基材备用。将 PCS 与 PZC 按一定质量比(3:1、1:1、1:3、1:5)配成 50wt% 的二甲苯溶液,分别用于浸渍上述 C/C 复合材料,将浸渍后 C/C 复合材料试样在 Ar 气氛保护下 1 600℃ 裂解 0.5 h,重复上述浸渍-裂解工艺 15 次,制得不同陶瓷相含量的 C/C-SiC-ZrC 复合材料,其密度为 1.80 ~ 1.90 g/cm³。所制备的 C/C-SiC-ZrC 试样按所用前驱体 PCS/PZC 质量比分别标记为 SZ31、SZ11、SZ13 和 SZ15。

1.3 分析表征和性能测试

1.3.1 分析表征

采用 Philips X'Pert Pro MPD 型转靶 X 射线衍射仪对 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀前后表面的物相组成进行分析,采用阳极 Cu 靶(Cu-K α , $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$),工作电压为 40 kV,电流为 30 mA。采用 FEI 香港有限公司 Nova 400 Nano SEM 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀前后的微观结构和形貌特征进行观察,测试电压为 30 kV。试样的能谱(EDS)分析采用英国 Le350 PentafETx-3 型能谱仪,测试电压为 30 kV。

1.3.2 抗烧蚀性能测试

依据 GJB323A—1996^[14] 进行氧乙炔焰烧蚀试验。将氧乙炔焰垂直冲刷圆形试样表面,使材料稳定烧蚀 20 s,烧蚀时试样表面的温度由红外测温仪检测。试验结束后测量烧蚀前后的试样厚度和质量变化,并计算出试样的线烧蚀率和质量烧蚀率。

2 结果分析与讨论

2.1 C/C-SiC-ZrC 的组成和微观结构

图 1 为采用不同 SiC/ZrC 前驱体质量比的溶液浸渍热解制备的 C/C-SiC-ZrC 表面的 XRD 谱图。可以看出,复合材料表面主要由 C、ZrC 和 SiC 组成,没有出现 SiO₂ 和 ZrO₂ 的特征峰,这表明混合前驱体在高温裂解过程中碳热还原反应进行得比较充分。试样 SZ31 表面 C 的衍射峰明显强于其他试样,这可能是由于试样表面热解形成的陶瓷涂层较薄或者不完整,部分区域有碳纤维或碳基体裸露在外所致。

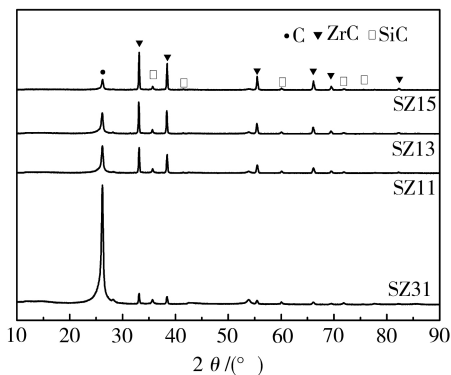


图1 C/C-SiC-ZrC 复合材料表面的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of surface of C/C-SiC-ZrC composites

图2为试样SZ31的SEM照片及相应区域的面扫描能谱图。从图2(a)中可以看出,C/C复合材料经过多次浸渍和热解处理后,在其表面形成了一层结构较为致密的陶瓷涂层,在高倍扫描电镜下可以观察到涂层表面存在明显的龟裂[图2(b)]。由于SiC-

ZrC 复相陶瓷涂层与基体碳线胀系数不一致,试样表面有部分区域陶瓷涂层在热应力作用下从基体碳表面脱落,导致基体碳裸露在外,因而试样表面的 XRD 谱图中出现了较强的碳的衍射峰。

从图2(c)可以看出,陶瓷相主要由 Si 元素组成,含有较少的 Zr 元素,基本无 O 元素。从图2(d)可以看出,材料内部存在较多的孔洞,其表面黏附有大量晶须状陶瓷相[图2(e)],这是由于 PCS 在高温裂解过程中产生的 CO 和 SiO 气体在相对密闭的孔隙中富集,从而气相生长形成的晶须状 SiC^[15-16],从图2(f)可以证实晶须为 SiC。这些 SiC 晶须的存在可以对复合材料起到增强增韧的作用^[17]。SZ11 的微观形貌和 SZ31 较为类似,只不过 SZ11 表面的陶瓷相龟裂状况较 SZ31 有所好转,材料表面没有明显的陶瓷相剥落痕迹。

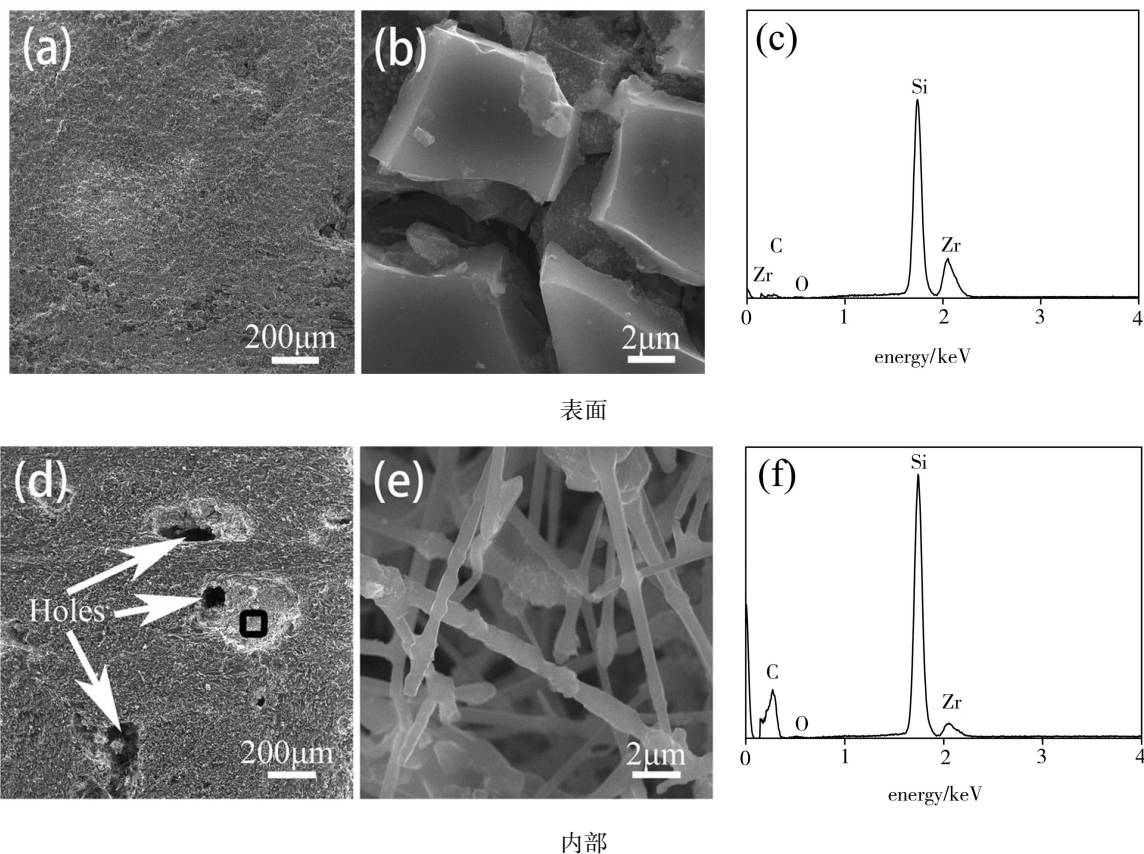


图2 SZ31 的 SEM 照片及相应区域的面扫描能谱图

Fig. 2 SEM images and EDS spectra of the sample SZ31

图3为SZ13表面和内部截面的SEM照片。从图3(a)、3(b)中可看出,材料表面由细小的陶瓷颗粒形成致密均匀的陶瓷涂层,没有碳纤维或碳基体裸露在外,部分区域存在一些微裂纹和孔隙。随着ZrC含量的增加,形成了尺寸为200 nm左右陶瓷颗粒,这些明显细化的陶瓷相可以大大减少陶瓷涂层因龟裂

严重而从材料表面剥落的情况。从图3(e)可以看出,孔洞表面依然覆盖着颗粒状和晶须状的陶瓷相。从图3(c)、(f)可以看出,材料主要由C、Si、Zr元素组成,几乎不含O元素。所制备C/C-SiC-ZrC复合材料内部Si元素的相对含量均高于材料表面的,其形成原因与SZ31的类似。随着ZrC前驱体用量的增

加, SZ13 陶瓷相中的 Zr 元素含量明显增加。

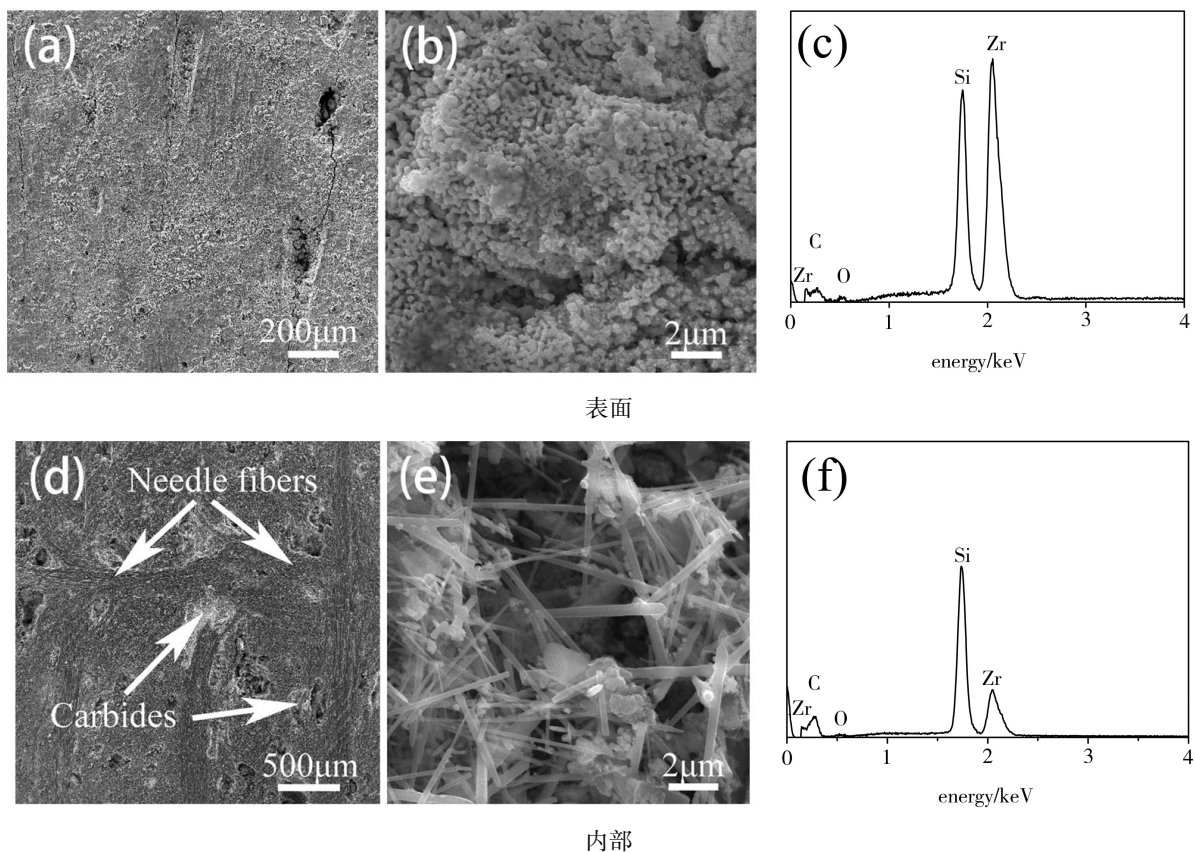


图 3 SZ13 的 SEM 照片及相应区域的面扫描能谱图

Fig. 3 SEM images and EDS spectra of the sample SZ13

2.2 C/C-SiC-ZrC 的抗烧蚀性能

图 4 为所制备 C/C-SiC-ZrC 烧蚀后表面的 XRD 谱图,可以看出,烧蚀后的试样表面主要由 SiO_2 、 ZrO_2 和 C 组成,没有发现 SiC 和 ZrC 相。其中 $2\theta = 26^\circ$ 左右的衍射峰为 C 的(002)衍射峰与 SiO_2 主强峰的叠加峰。

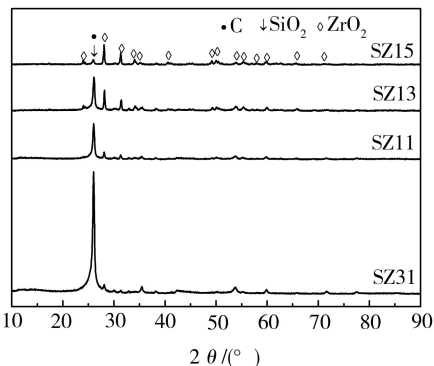


图 4 C/C-SiC-ZrC 烧蚀后表面的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of surface of C/C-SiC-ZrC composites after ablation

图 5 为 C/C-SiC-ZrC 烧蚀后的宏观形貌。图中白色圆圈标示出烧蚀试样的三个典型区域,由中心往外依次为:中心区、过渡区和边缘区。

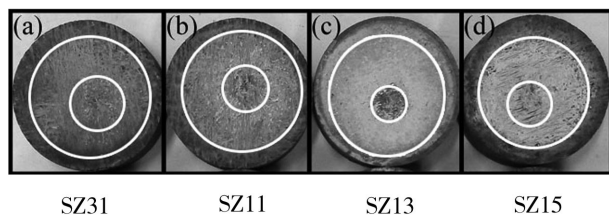


图 5 C/C-SiC-ZrC 烧蚀后的光学照片

Fig. 5 Optical photograph of C/C-SiC-ZrC composites after ablation

可以看出,随着 ZrC 含量的增加,试样烧蚀中心区面积先减小后增大,试样表面的颜色由灰黑色逐渐变为灰白色,表面结构的致密性先变好后变差。其中,试样 SZ13 烧蚀中心区面积最小,表面结构最为致密、平整且没有明显的冲刷痕迹。从其烧蚀实验结果(表 1)可以看出,随着 ZrC 先驱体用量的增加,复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率均呈现出先降低后增高的趋势。SZ13 烧蚀性能明显要优于其他试样,其质量烧蚀率为 -0.65 mg/s ,线烧蚀率为 $21 \mu\text{m/s}$ 。质量烧蚀率为负值,说明陶瓷相的氧化增重大于基体碳的烧蚀失重。当 ZrC 含量进一步增加时,虽然材料质量烧蚀率仍为负,这是由于 ZrC 含量高,其氧化增重明显且 SiO_2 挥发损失少,但是其线烧蚀率急剧下降,

材料的烧蚀性能较差。

表 1 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀实验结果

Tab. 1 Ablation results of the C/C-SiC-ZrC composites

试样	烧蚀深度/mm	质量烧蚀率/mg·s ⁻¹	线烧蚀率/μm·s ⁻¹
SZ31	0.70	3.25	35.0
SZ11	0.45	3.20	22.5
SZ13	0.42	-0.65	21.0
SZ15	0.73	-0.05	36.5

图 6 为 SZ31 烧蚀后表面的 SEM 照片和面扫描能谱图。从图 6(a) 中可以看出, 烧蚀中心区碳纤维与碳基体非常平整, 陶瓷氧化物熔体在气流的高速冲

刷下流动到材料孔隙周围。SiC 在超过 3 000℃ 的烧蚀温度下容易分解, 且其氧化产物 SiO₂ 容易升华逸散, 故而材料表面的碳纤维和碳基体受气流机械剥蚀严重而呈刀削状^[18]。试样过渡区[图 6(d)、(e)]出现较多的气孔结构, 这是由于 SiC 和 ZrC 发生热化学反应生成 SiO₂ 和 ZrO₂, 并释放出 CO 气体。SiO₂ 由于熔点较低优先发生流动, 被内部高压气体鼓动到材料表面, 且由于 CO 和 SiO₂ 气体的逃逸形成大量的孔洞。在边缘区, 大部分区域则依然为颗粒状, 其氧含量明显低于过渡区, 说明材料边缘区烧蚀温度较低, 主要是受热化学烧蚀作用影响。

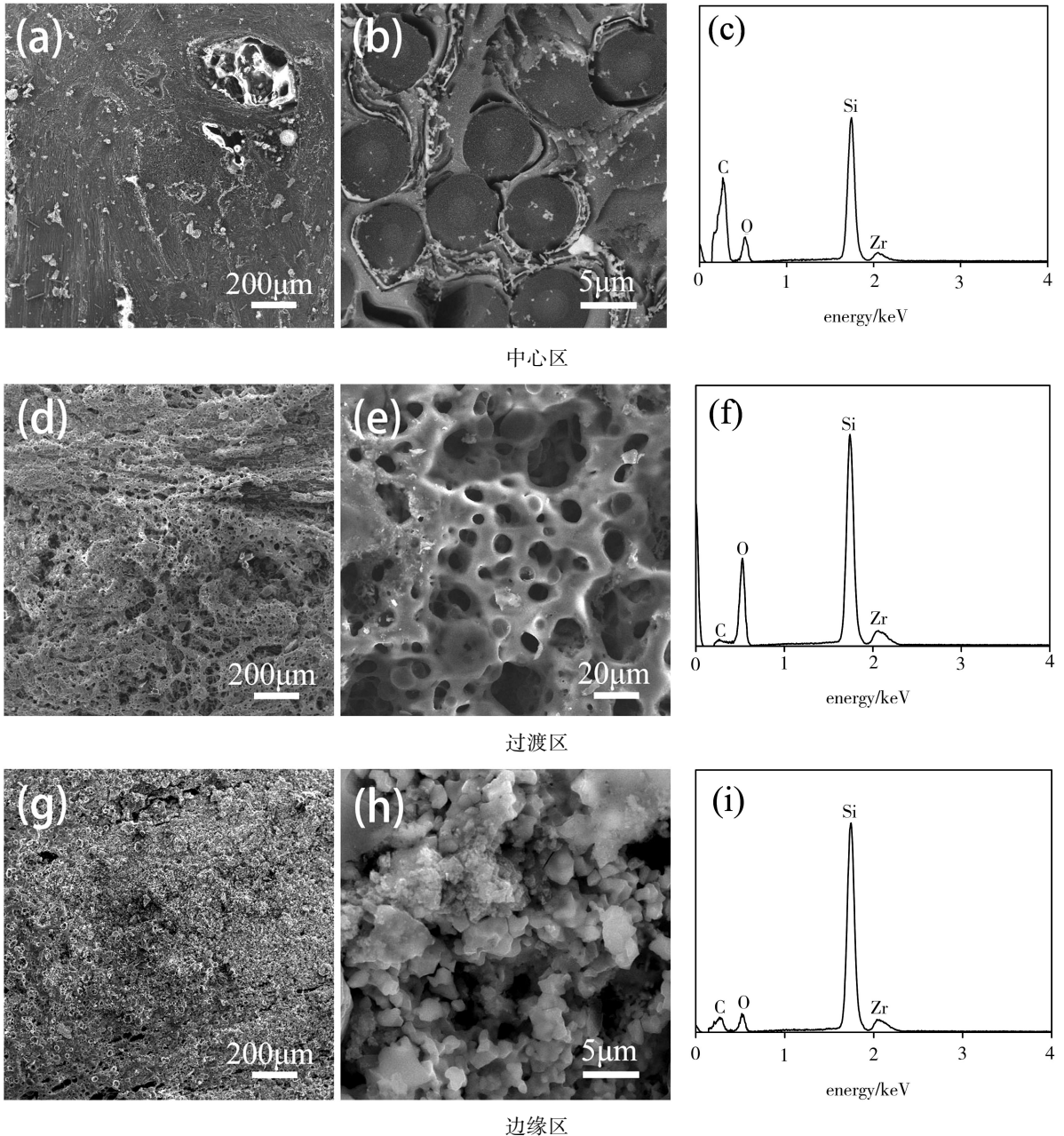


图 6 SZ31 烧蚀后表面的 SEM 照片及相应区域的面扫描能谱图

Fig. 6 SEM images of the sample SZ31 after ablation

图 7 为 SZ13 烧蚀后表面各区域的 SEM 照片及面扫描能谱, 可以看出, 烧蚀中心的陶瓷氧化物熔体

较 SZ31 明显增多,更多的 SiO_2 和 ZrO_2 混合熔融体被气流冲刷到材料的裂缝和孔隙中,有效地阻止了氧化性气流快速进入材料内部。从图 7(b)中可以看出,平行于烧蚀焰方向的碳纤维呈钝头状,且碳纤维周围的碳基体呈现薄的片层状,片层之间填充着颗粒状的陶瓷。基体之间的陶瓷相能部分阻挡氧化性气流对材料的热机械损伤,降低材料的烧蚀速率。较高 ZrC 含量的试样烧蚀中心陶瓷残留量较多,说明增加 ZrC 含量对于减弱陶瓷氧化物的热物理烧蚀和机械剥蚀具有重要作用^[19]。从 SZ13 烧蚀过渡区的能谱分析可知,连续光滑的灰黑色区域为 SiO_2 富集区,呈

颗粒状的灰白色区域为 ZrO_2 富集区,整个过渡区没有明显的气孔结构,说明较高含量 ZrC 的引入能有效减少因 SiO_2 升华造成的缺陷。边缘区[图 7(h)]陶瓷相的烧蚀同样不明显。从对应区域的面扫描能谱图中可以看出,除了中心区域外,过渡区和边缘区均没有检测到明显的 C 峰,说明过渡区和边缘基本无碳裸露出来。图 7(f)中 Si、Zr 强度比明显大于图 7(i)中的,是因为烧蚀过程中过渡区的温度高于边缘区,而 SiO_2 的熔点低于 ZrO_2 的熔点, SiO_2 先发生熔融并受饱和蒸气压的作用而流动到陶瓷相表面,从而造成过渡区表面 Si 的相对含量较高。

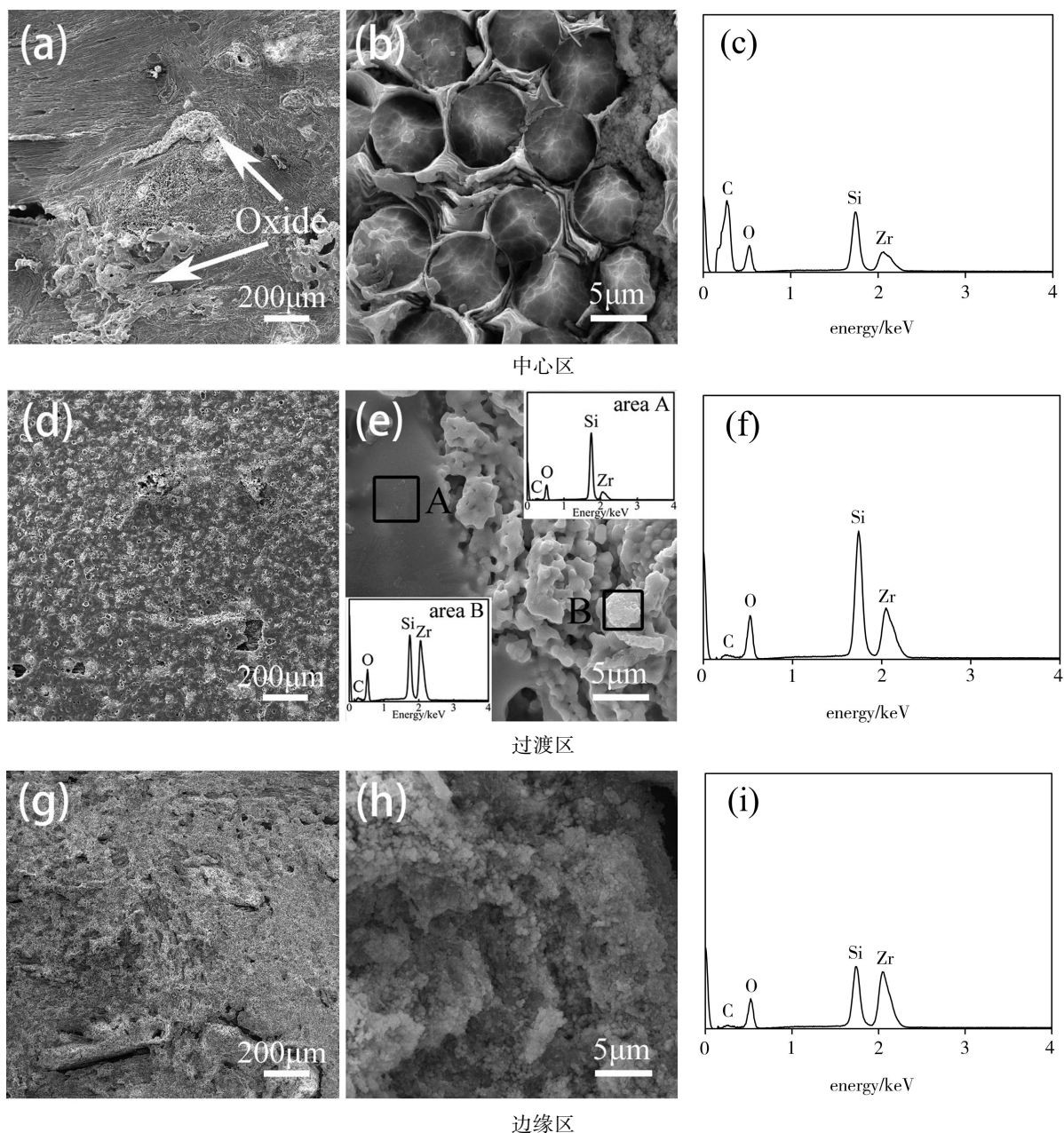


图 7 SZ13 烧蚀后的 SEM 照片及相应区域的面扫描能谱图

Fig. 7 SEM images of the sample SZ13 after ablation

图 8 为 SZ15 烧蚀后中心区和过渡区的 SEM 照片,可以看出,中心区依然残留有大量陶瓷相,但是这些陶瓷相并不连续,许多区域因烧蚀而形成沟槽和裂

纹。过渡区具有类似的情况,部分区域碳纤维裸露出来而被烧蚀成笋尖状。说明当 ZrC 相对含量过高时,陶瓷涂层在烧蚀过程中无法形成连续的玻璃膜涂层,

致使碳纤维和碳基体裸露出来,从而削弱了材料的烧蚀性能。

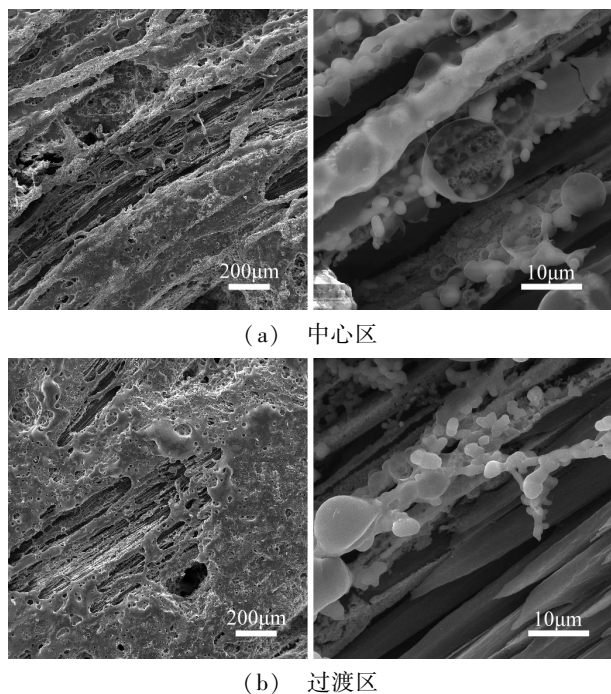


图8 SZ15 烧蚀后的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of the sample SZ15 after ablation

3 结论

(1)以较高密度 C/C 复合材料为骨架,用前驱体浸渍裂解法制备出了不同碳化物陶瓷含量的 C/C-SiC-ZrC 复合材料,其密度为 $1.8 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ 。

(2)C/C-SiC-ZrC 复合材料经过超高温氧乙炔焰烧蚀 20 s 后,其质量烧蚀率和线烧蚀率均呈现出随 ZrC 含量的增加而先降低后升高的趋势。其中,以质量比 PCS/PZC=1:3 前驱体制备的 C/C-SiC-ZrC 复合材料的烧蚀性能最为优异,其质量烧蚀率为 -0.65 mg/s ,线烧蚀率为 $21 \text{ }\mu\text{m/s}$ 。

(3)一定含量的 ZrC 陶瓷有助于减少 SiC-ZrC 复相陶瓷的裂纹和高温烧蚀时 SiC 陶瓷的升华损失;但 ZrC 含量过高时,不利于形成连续的氧化物玻璃膜而造成材料烧蚀性能下降。

参考文献

[1] VIGNOLES G L, LACHAUD J, ASPA Y, et al. Ablation of carbon-based materials: multiscale roughness modeling [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(9):1470-1477.

[2] SMEACETTO F, SALVO M, FERRARIS M. Oxidation protective multilayer coatings for carbon-carbon composites [J]. *Carbon*, 2002, 40(4):583-587.

[3] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI A. Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(19):5887-5904.

[4] LEE Y J, JOO H J. Ablation characteristics of carbon

fiber reinforced carbon (CFRC) composites in the presence of silicon carbide (SiC) coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004 (180/181):286-289.

[5] PIERSON H O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications* [M]. USA: Noyes Publications, 1996.

[6] 武海棠, 魏玺, 于守泉, 等. 整体抗氧化 C/C-ZrC-SiC 复合材料的超高温烧蚀性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2011, 26(8):853-857.

[7] 王其坤, 胡海峰, 陈朝辉. 先驱体转化法制备 2D C/SiC-ZrC 复合材料中 ZrC 含量对材料结构性能影响研究 [J]. *航空材料学报*, 2009, 29(4):72-76.

[8] DAVID P, ROMAIN L, SIRINE C, et al. From trimethylvinylsilane to ZrC-SiC hybrid materials [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31:2687-2690.

[9] LI Z Q, LI H J, LI W, et al. Preparation and ablation properties of ZrC-SiC coating for carbon/carbon composites by solid phase infiltration [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258:565-571.

[10] SHI X H, HUO J H, ZHU J L, et al. Ablation resistance of SiC-ZrC coating prepared by a simple two-step method on carbon fiber reinforced composites [J]. *Corrosion Science*, 2014, 88:49-55.

[11] LIU C X, CAO L X, CHEN J W, et al. Microstructure and ablation behavior of SiC coated C/C-SiC-ZrC composites prepared by a hybrid infiltration process [J]. *Carbon*, 2013, 65:196-205.

[12] LI K Z, XIE J, FU Q G, et al. Effects of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites [J]. *Carbon*, 2013, 57:161-168.

[13] XIE J, LI K Z, LI H J, et al. Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC-SiC composites under an oxyacetylene torch at 3000°C [J]. *Ceramics International*, 2013, 39:4171-4178.

[14] GJB323A-1996. 烧蚀材料烧蚀实验方法 [S]. 1996.

[15] YAJIMA S, HASEGAWA Y, HAYASH J, et al. Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor [J]. *Journal of Materials Science*, 1978, 13:2569-2576.

[16] 杨星, 崔红, 闫联生, 等. 高温处理对 PCS 裂解 SiC 基体的微晶形态及 C/C-SiC 材料性能的影响 [J]. *固体火箭技术*, 2012, 35(1):127-131.

[17] ZHANG P, HU P, ZHANG X H, et al. Processing and characterization of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_w$ ultra-high temperature ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472:358-362.

[18] 李照谦, 李贺军, 曹翠微, 等. C/C 复合材料 ZrC/SiC 抗烧蚀涂层性能研究 [J]. *固体火箭技术*, 2011, 34(1):105-108.

[19] 张伟刚. 碳/碳复合材料的宽温域自愈合抗氧化 [J]. *中国材料进展*, 2011, 30(11):25-31.