

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20190103.001

反应熔渗制备 ZrC-SiC/(C/C)复合材料 组织结构及耐烧蚀性能

孙泽旭, 周哲, 张贝, 易君, 易茂中*, 冉丽萍

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用反应熔渗法(RMI)制备出密度为 3.288 g/cm³ 的 ZrC-SiC/(C/C)复合材料, 采用 SEM-EDS、XRD 和 TEM 等分析手段研究了 ZrC-SiC/(C/C)复合材料的微观组织结构。结果表明: 陶瓷相填充充分且均匀分布在 C/C 复合材料基体中, 其内部组织主要由 ZrC、SiC、热解炭(PyC)和碳纤维(CF)组成。熔渗剂反应充分, 复合材料内部未检测到残余未反应金属 Zr、Si。采用氧乙炔烧蚀设备检测 ZrC-SiC/(C/C)复合材料在 2 500℃下, 烧蚀时间分别为 30 s、60 s 和 90 s 的烧蚀性能, 其质量烧蚀率分别为 5.667 mg/s、2.907 mg/s 和 3.030 mg/s, 线烧蚀率分别为 1.001 μm/s、4.662 μm/s 和 4.450 μm/s。试验结果表明, 在高温烧蚀过程中, ZrC-SiC/(C/C)复合材料烧蚀中心区陶瓷相逐渐氧化生成 ZrO₂ 和 SiO₂; 生成的 ZrO₂ 和 SiO₂ 混合物保护并填充复合材料烧蚀孔隙, 阻止氧化反应向材料内部进行, 有效提高了材料的烧蚀性能。

关键词: C/C 复合材料; 反应熔渗(RMI); ZrC-SiC/(C/C); 烧蚀性能; 烧蚀机制

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2019)10-2371-09

Microstructure and ablation properties of ZrC-SiC/(C/C) composite prepared by reaction melting infiltration

SUN Zexu, ZHOU Zhe, ZHANG Bei, YI Jun, YI Maozhong*, RAN Liping

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Reaction melt infiltration (RMI) was adopted to prepare ZrC-SiC/(C/C) composites with a density of 3.288 g/cm³. The analysis methods such as SEM-EDS, XRD and TEM were used to discuss the microstructure of ZrC-SiC/(C/C) composites. The results show that the ceramic phase has been fully and uniformly filled in the matrices of C/C composites, whose internal structure mainly consists of ZrC, SiC, pyrolytic carbon(PyC) and carbon fiber(CF). The infiltrant reacted fully and no residual metals Zr and Si were detected in the composites. The ablation properties of ZrC-SiC/(C/C) composites were determined at 2 500℃ after ablation for 30 s, 60 s and 90 s with the oxyacetylene ablation equipment. The mass ablation rates are 5.667 mg/s, 2.907 mg/s and 3.030 mg/s and the linear ablation rates are 1.001 μm/s, 4.662 μm/s and 4.450 μm/s. Test ablation results show that the ceramic phase in the ablation center of ZrC-SiC/(C/C) composites is gradually oxidized to produce ZrO₂ and SiO₂ during the high-temperature ablation. The resulting binary glassy mixture protects and fills the ablation pores of the composites, so as to avoid the occurrence of oxidation reaction in the composites and improve the ablation properties of such materials effectively.

Keywords: C/C composite; reaction melting infiltration (RMI); ZrC-SiC/(C/C); ablation resistance; ablation mechanism

随着航天飞行器飞行速度越来越快, 服役条件 越来越苛刻, 对材料提出了更高的要求^[1]。因此,

收稿日期: 2018-10-18; 录用日期: 2018-12-02; 网络出版时间: 2019-01-07 13:49

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190103.001>

基金项目: 长时抗氧化碳/碳复合材料×××研究(442202××××)

通讯作者: 易茂中, 博士, 教授, 研究方向为碳碳复合材料、碳陶复合材料 E-mail: yimaozhong@126.com

引用格式: 孙泽旭, 周哲, 张贝, 等. 反应熔渗制备 ZrC-SiC/(C/C)复合材料组织结构及耐烧蚀性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(10): 2371-2379.

SUN Zexu, ZHOU Zhe, ZHANG Bei, et al. Microstructure and ablation properties of ZrC-SiC/(C/C) composite prepared by reaction melting infiltration[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(10): 2371-2379 (in Chinese).

制备可靠性更高、耐烧蚀抗氧化性能更优^[2]、可多次重复使用的材料是未来的发展趋势^[3]。载人航天飞行器重返大气层时,其速度高达 1 700 m/s,在飞行器前缘形成强激波,空气被强烈压缩,压力、温度急剧上升^[4],飞行器的鼻锥、机翼前缘和燃烧室等部位要经受瞬时超高温(2 000~3 000℃)、大热流(数十兆瓦到数百兆瓦)的严酷热环境^[5],为满足材料在此环境下的服役需求,亟需开展对材料耐超高温、耐烧蚀、抗氧化的研究^[6]。

将超高温陶瓷相,单一陶瓷如 ZrC、HfC、ZrB₂、TiC^[7]等,多元陶瓷 ZrB₂、TiC、ZrC^[8]和 SiC 等引入到 C/C 复合材料从而提高复合材料的烧蚀性能已成为当今的研究热点。其中,ZrC 陶瓷具有高熔点(3 540℃)、高强度、高硬度及良好的抗热震性能,是一种性能优异的超高温陶瓷材料^[9];而 SiC 具有高比强度和比模量,与碳基体热膨胀系数(α -SiC 为 $3.8\sim5.12\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;热解炭(PyC)为 $1.0\sim2.0\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)相差不大,可有效缓解复合材料在制备和使用过程中出现的热膨胀系数失配性问题^[10]。因此,将 ZrC-SiC 二元陶瓷相引入 C/C 复合材料中,是提高其耐烧蚀性能的理想方法之一^[11]。目前,ZrC-SiC/(C/C)复合材料的制备方法主要有反应熔渗法(RMI)^[12]和前驱体浸渍裂解法(PIP)^[13]等。其中 PIP 法具有工艺简单、材料结构可设计性好、制备的材料成分均匀和纯度高等特点。胡海峰等^[14]通过 PIP 法制备 ZrC-SiC/(C/C)复合材料,研究多孔 C/C 坯体密度对材料烧蚀性能的影响,发现初始密度为 1.21 g/cm³ 时,材料的孔隙率和陶瓷含量适中,表现出更优异的耐烧蚀性能。杨鑫等^[15]通过 PIP 法制备的 ZrC-SiC/(C/C)复合材料经氧乙炔火焰烧蚀后,样品表面出现三个烧蚀区域,且各区域烧蚀机制不同。孙威等^[16]研究陶瓷前驱体配比其中 ZrC 含量对 ZrC-SiC/(C/C)复合材料烧蚀性能的影响,发现随 ZrC 含量的增加,材料的烧蚀率先减小后增大,其与烧蚀过程中产生的黏稠 ZrO₂-SiO₂ 玻璃态氧化膜密切相关。在超高温有氧环境下,材料成分、结构随烧蚀温度和时间不断变化而不断变化^[17]。但 PIP 法制备的材料内部生成的陶瓷颗粒由于热膨胀系数不同会导致材料开裂,且 PIP 方法制备周期长、设备要求高^[18]、难以达到对材料进行复杂构型的近净成型等缺点^[19],采用反应熔渗法可以有效减少这些问题。本文以低密度 C/C 复合材料为坯体,选取

Zr、Si 元素粉末按照一定的配比经球磨后制备反应熔渗剂,通过反应熔渗法制备 ZrC-SiC/(C/C)复合材料,研究不同烧蚀时间对复合材料烧蚀性能的影响及该复合材料在氧乙炔焰下的烧蚀情况,并探讨了烧蚀过程的反应行为。

1 实验材料及方法

以聚丙烯腈基(PAN)碳纤维(CF)针刺无纬布为预制体,然后通过化学气相渗透(CVI)得到密度为 1.4 g/cm³ 开孔率为 23.2%的 C/C 复合坯体。将已制备好的 C/C 复合坯体经过切割、清洗得到 $\Phi 30\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的原始坯体,再将坯体经过清洗干燥得到试验原始坯体。试验中的金属粉末原料为 Zr 粉(北京利承创欣金属材料科技有限公司,纯度为 99.0%)、Si 粉(北京兴荣源有限公司,纯度 99.9%)。按照 Zr:Si 质量比 95:5 配制熔渗剂。采用反应熔渗法制备 ZrC-SiC/(C/C)复合材料。工艺流程为:将准备好的原始 C/C 坯体放置于石墨坩埚后加入熔渗剂。装入真空炉(ZT-80-22 上海晨华公司)中进行反应熔渗处理,反应熔渗温度为 1 900℃,真空度为 $1\times10^{-3}\text{ Pa}$ 。

参照军用标准 GJB323A—1996^[20],采用氧乙炔焰烧蚀仪进行烧蚀性能测定,烧蚀方向为平行于试样的针刺方向,火焰中心温度设置为 2 500℃。烧蚀实验具体条件见表 1。

表 1 氧乙炔焰烧蚀实验条件

Table 1 Oxyacetylene flame ablation experimental conditions

	Project	Parameter
O ₂	Flux/(L·h ⁻¹)	1 512
	Pressure/MPa	0.4
	Purity/%	≥99.2
C ₂ H ₂	Flux/(L·h ⁻¹)	1 116
	Pressure/MPa	0.095
	Purity/%	≥98

采用精密电子天平称量试样质量,精度为 0.1 mg;采用测厚仪测量试样烧蚀中心的厚度,精度为 0.01 mm。计算质量烧蚀率 $R_m(\text{mg/s})$ 和线烧蚀率 $R_L(\text{mm/s})$:

$$R_m = (m_0 - m_1)/t \tag{1}$$

$$R_L = (L_0 - L_1)/t \tag{2}$$

式中: m_0 和 m_1 分别为烧蚀前后试样的质量(mg); L_0 和 L_1 分别为烧蚀前后试样中心的厚度(mm); t 为烧蚀时间(s)。

采用 Advance D8(Bruker, 瑞士)X 射线衍射仪对样品进行物相分析,确定熔渗及烧蚀前后的材料

物相组成。采用 FEI Helios Nanolab 扫描电镜(FEI, 美国)分析熔渗与烧蚀试样的表面形貌和微观结构, 确定熔渗后试样的元素组成和分布。采用聚焦离子束(FIB)方法制备 TEM 样品。使用透射电镜 Titan G2 60-300(FEI, 美国)对试样的微观结构进行观察。

2 结果与讨论

2.1 反应熔渗后的 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料内部的组织结构

图 1 为 C/C 复合材料反应熔渗前后试样金相照片。与图 1(a) C/C 复合材料原始坯体相比, ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的陶瓷相填充原始坯体孔隙, 坯体更致密。图 2 是 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的 XRD 图谱。分别从平行于无纬布方向、垂直于

无纬布方向、熔渗结壳对样品进行 XRD 检测。可知, 经 RMI 改性后的材料内部构成主要有 3 相, 分别为 C、ZrC 和 SiC 相。由于熔渗剂中 Si 的含量较低, 因此 SiC 相的衍射峰强度较小。由于试样平行无纬布方向的截面陶瓷相含量较高, ZrC 相的衍射峰明显, 说明在熔渗过程中 Zr 与基体反应生成了大量的 ZrC 陶瓷相。而垂直无纬布方向的截面中 C 的衍射峰较强, 陶瓷相含量较低。此外, 熔渗后坯体内部若残留有未反应的金属, 会影响复合材料的高温力学性能和热稳定性, 而衍射图谱中无残余 Zr、Si 的衍射峰存在, 且在图 2(c)熔渗后试样表层也未检测到金属 Zr, 说明坯体和熔渗剂的反应基本进行完毕, 无 Zr、Si 残余。

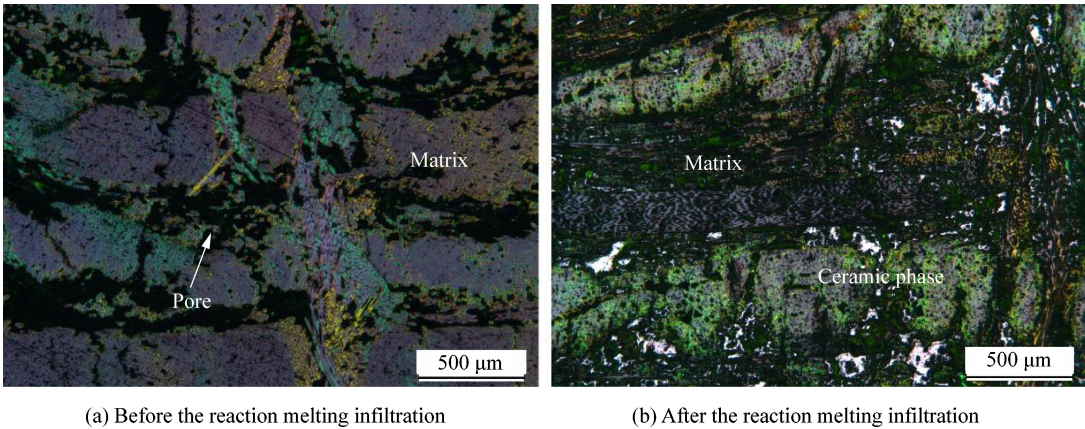


图 1 C/C 复合材料熔渗前后金相照片

Fig. 1 Metallographic photographs of C/C composites before and after reaction melting infiltration

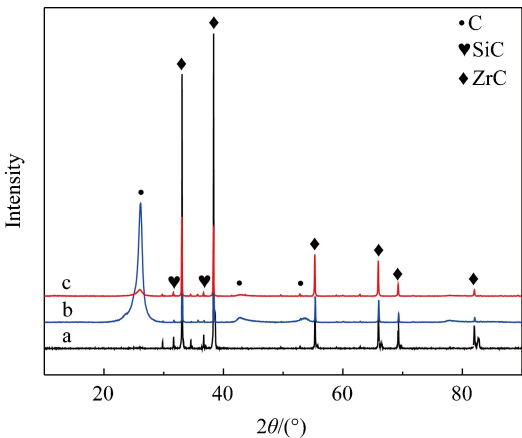


图 2 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of ZrC-SiC/(C/C) composite

(a—Parallel weftless cloth; b—Vertical to the weftless cloth; c—Surface)

图 3 为样品的背散射(BSE)图像。复合材料内部主要由衬度较低黑色相、灰色相与衬度较高的

白色相组成, 其中白色相连续致密, 分布于黑色相周围, 而灰色相较少。结合 XRD 图谱、BSE 图像分析可知, 黑色相中 C 含量较高, 为 PyC 或 CF; 灰色相中 Si 含量较高, 而白色相中 Zr 含量较高, 分别为基体碳与熔体反应生成的 SiC 相和 ZrC 相。反应熔渗的过程中材料内部优先生成 SiC 相, 后生成 ZrC 相填充整个坯体内部, 呈现 PyC-SiC-ZrC 内部组织结构, SiC 作为 ZrC 和 PyC 中间夹层有效地改善了 ZrC 陶瓷相与基体碳之间的结合程度, 缓解了 ZrC 与基体碳之间的热膨胀系数不匹配。通过 TEM 分析 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料中陶瓷相与 CF 表面 PyC 的界面结构。图 4 为 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的 TEM 试样在 HAADF 模式下的 Mapping 分析结果。材料内部主要由 PyC、SiC 和 ZrC 三相组成, 紧邻黑色 PyC 表面的陶瓷相为 SiC, SiC 层外部为衬度较高的 ZrC 相。结合图 3 的 BSE 图像及图 4 的 HAADF 图像可知, SiC 优先贴近 PyC 基体生成,

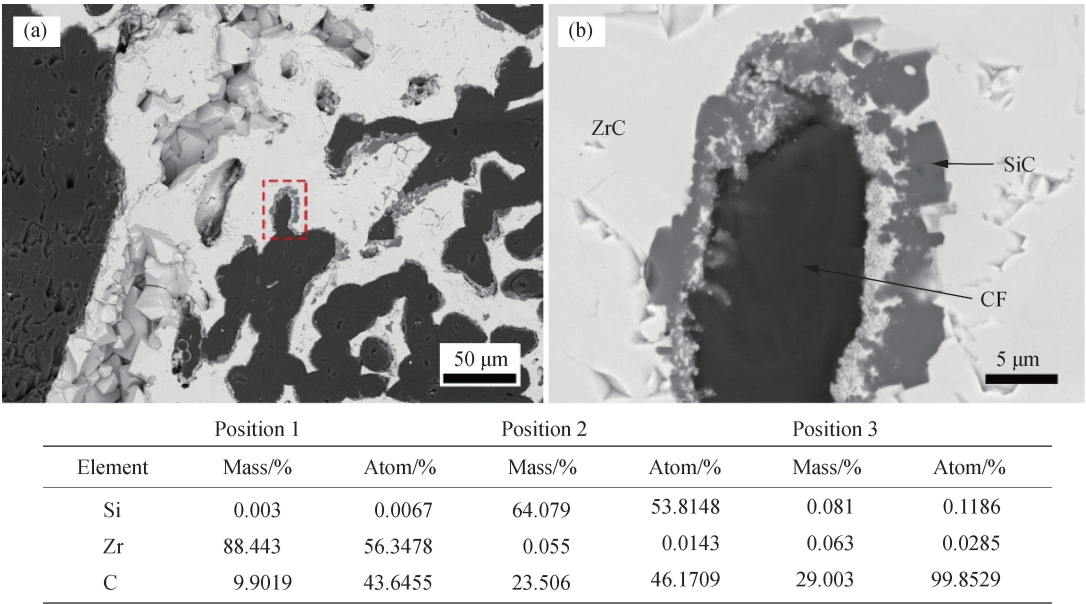


图 3 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料内部组织背散射电子图像及 EDS 图谱
Fig. 3 Backscattered electron images and EDS spectrum of ZrC-SiC/(C/C) composites

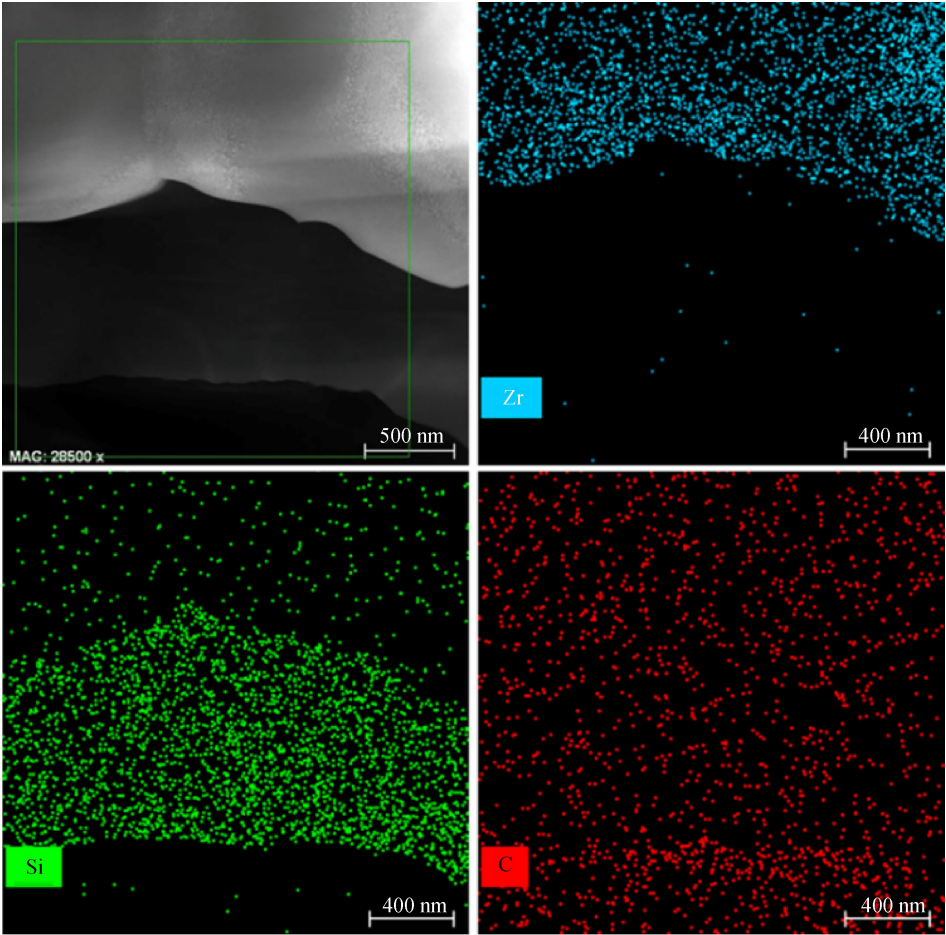


图 4 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的高角度环形暗场相 Mapping 元素分析结果
Fig. 4 High-angle annular dark field elements mapping analysis result of ZrC-SiC/(C/C) composites

相分布较均匀, 并且 SiC 改善了基体与 ZrC 相的结合程度。减少了熔渗反应过程中由于陶瓷相的热膨胀系数不同而导致的材料内部产生的缺陷, 从而提高了材料的耐烧蚀性能。

图 5 为碳化物陶瓷相和 PyC 的界面高分辨图像。由图 5(b)和图 5(c)可知, 陶瓷相与 PyC 的界面状态良好, 达到原子尺度上的紧密结合, 靠近 PyC 界面处碳原子的排列由错乱转向为有序, 说明

此区域为 C 原子与熔体 Si 原子发生扩散反应生成 SiC 的过渡层, 且该过渡层与碳化物陶瓷相的生长及界面应力也有一定的关系。C/SiC/ZrC 陶瓷相间的界面十分清晰, 同样形成原子级紧密结合。由此表明 RMI 工艺制备的 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料中各相具有较好的界面结合, 推测陶瓷相/PyC、陶瓷各相之间的界面能够传递热量并在烧蚀过程中保持稳定。

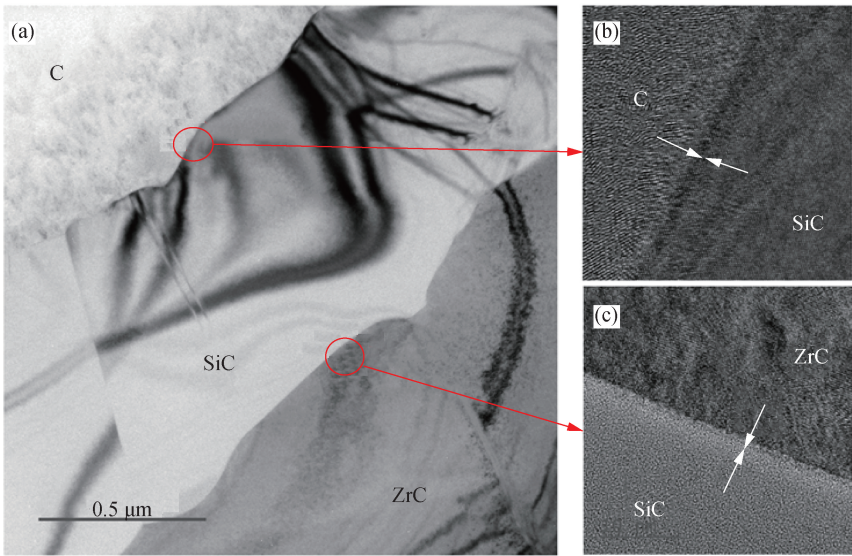


图 5 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料界面高分辨图像
Fig. 5 HRTEM images of the ZrC-SiC/(C/C) composites

2.2 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料烧蚀后宏观形貌及烧蚀性能

ZrC-SiC/(C/C) 复合材料烧蚀后试样表面的宏观形貌如图 6 所示。材料未产生宏观裂纹, 即未发生烧蚀破坏, 试样表面出现白色烧蚀产物, 烧蚀程度从试样边缘到中心区域逐步增大。由 B1-B3 (30 s、60 s 和 90 s) 试样可知, 在 2 500℃ 烧蚀温度下, 随烧蚀时间的延长, 烧蚀面积不断扩大, 烧蚀产物明显增多。烧蚀中心区局部出现裸露的 CF, 周围形成了白色不连续分布的烧蚀层及部分淡黄色烧蚀产物, 结构较疏松。表 2 中的数据显示, 原始未经改性后的 C/C 坯体与 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率的差距, 直观地反映了经过改性后的材料具有更好的抗烧蚀性能。

2.3 烧蚀时间对 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料耐烧蚀性能及微观结构影响

图 7 为不同烧蚀时间 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料烧蚀试样表面的 XRD 图谱。烧蚀后的复合材料主要存在 ZrO_2 、 SiO_2 、ZrC 和 C 四相。当烧蚀温度为

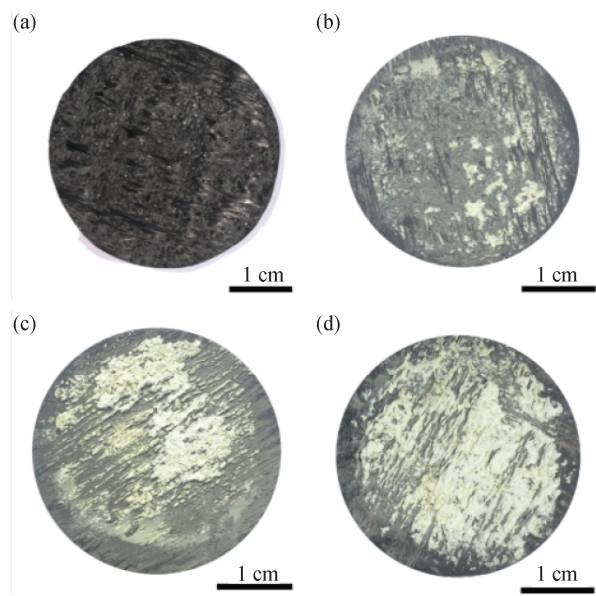


图 6 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料不同烧蚀时间样品表面宏观形貌
Fig. 6 Macroscopic surface morphologies of ZrC-SiC/(C/C) composite samples with different ablation time ((a) No ablation; (b) 30 s; (c) 60 s; (d) 90 s)

表 2 原始 C/C 复合材料和 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率

Table 2 Line ablation rate and mass ablation rate of the C/C composite and ZrC-SiC/(C/C) composite

Ablation time/s	C/C		ZrC-SiC/(C/C)	
	Mass ablation rate	Line ablation rate	Mass ablation rate	Line ablation rate
	$R_m/(\text{mg}\cdot\text{s}^{-1})$	$L_m/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$R_m/(\text{mg}\cdot\text{s}^{-1})$	$L_m/(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
30	7.88	6.12	5.667	1.001
60	7.18	6.02	2.907	4.662
90	8.33	6.97	3.030	4.450

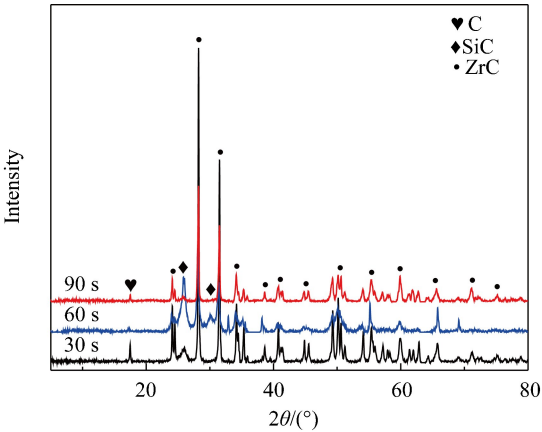


图 7 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料不同烧蚀时长样品的烧蚀产物 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of ablation product of ZrC-SiC/(C/C) composite with different ablation time

2 500℃时,随着烧蚀时间的增加,ZrC 和 C 衍射峰消失,ZrO₂ 衍射峰强度逐渐增大,表明陶瓷相逐渐参与氧化烧蚀,暴露出的基体碳快速发生氧化消失,且 ZrC 陶瓷相发生机械剥蚀并且脱离试样表面。当烧蚀时间由 30 s 达到 60 s 时 SiO₂ 衍射峰强度明显增大,当烧蚀时间为 90 s 时 SiO₂ 的峰强又继续减弱,说明烧蚀时间到 60 s 时 SiC 大量氧化生成 SiO₂,随着烧蚀时间的延长达到 90 s 时由于材料中 SiC 相含量较少,故随着烧蚀时间的延长 SiC 全部转化为 SiO₂ 继而 SiO₂ 挥发消失。而当烧蚀时间达到 90 s 时,仅检测到 ZrO₂ 相,说明此时试样表面的 SiO₂ 熔体已大量蒸发流失,ZrO₂ 颗粒和熔体则较稳定,仍保留在试样表面。因此,当烧蚀温度和材料成分一定时,随烧蚀时间的延长,氧化产物 ZrO₂ 和 SiO₂ 的含量增加,其中 ZrO₂ 较稳定不易流失。图 8 为 ZrC-SiC 复合材料不同烧蚀时间试样表面的 SEM 图像。当烧蚀时间大于 60 s 时,烧蚀中心有熔融态 ZrO₂ 生成,但受烧蚀时间的影响,ZrO₂ 烧蚀层的形貌和结构也存在明显差异。

图 8 为在 2 500℃ 烧蚀温度下 ZrC-SiC/(C/C)

复合材料烧蚀时间为 90 s 时的 SEM 图像。试样可观察到大量由于基体和纤维烧蚀断裂而产生的孔洞,试样中心出现较小的凹坑,凹坑边缘处 CF 分布杂乱。CF 表面覆有白色块状颗粒,根据 XRD 和 EDS 检测结果为氧化产物 ZrO₂,其结构较疏松,且分布不连续。ZrO₂ 烧蚀层的高倍形貌为片层状,存在较多孔洞,推断该烧蚀过程中试样表面仅形成少量 ZrO₂ 颗粒和局部微熔区,无法完全覆盖烧蚀中心区域。当烧蚀时间为 90 s 时,试样的白色团块状 ZrO₂ 的含量增加,烧蚀沿 CF 的轴向扩展,在图 8(d)中 CF 变细,呈明显的针尖状,其烧蚀尖端受到氧乙炔焰的强烈冲蚀而发生断裂。CF 表面包裹有连续的烧蚀融化层,可减少 CF 与氧乙炔焰的直接接触;烧蚀 90 s 时,随烧蚀时间延长,熔融态 ZrO₂ 的含量增加并逐渐完整致密,可流动封填基体部分缺陷,降低表面烧蚀层的粗糙度,从而有效减轻烧蚀对试样表面的烧蚀破坏。ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的质量损失率呈减小趋势,存在氧化增重从而质量烧蚀率减少,而线损失率变化较平稳。在 2 500℃ 烧蚀温度和 90 s 烧蚀时间下烧蚀层由团块状颗粒转变为局部微熔区,ZrO₂ 熔体逐渐连续、致密填充烧蚀过程中烧蚀产生的裂纹缺陷从而提高材料的耐烧蚀性能。

2.4 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的烧蚀机制

ZrC-SiC/(C/C) 复合材料在氧乙炔焰的冲蚀下进行耐烧蚀性能测试,试样在烧蚀过程中受热化学烧蚀和机械剥蚀的共同作用。ZrC-SiC/(C/C) 复合材料中各相将发生一系列化学反应,其中包括 C 的氧化:



根据相关的热力学数据对以上各反应进行热力学计算^[21],得到烧蚀过程中各反应的吉布斯自由能变化与温度的关系曲线,如图 9 所示。当烧蚀温度为 2 000~3 600℃ 时,ZrC-SiC/(C/C) 复合材料

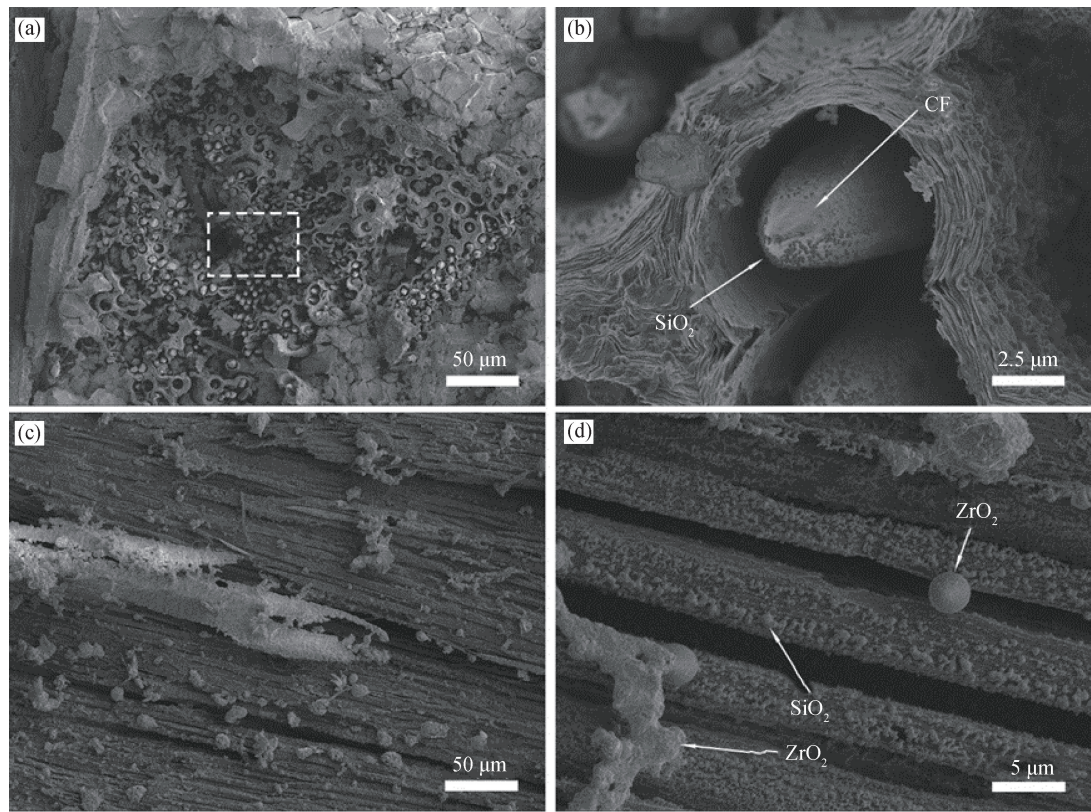


图 8 烧蚀时间 90 s 时 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料的烧蚀形貌
Fig. 8 Ablation morphologies of ZrC-SiC/(C/C) composites in 90 seconds

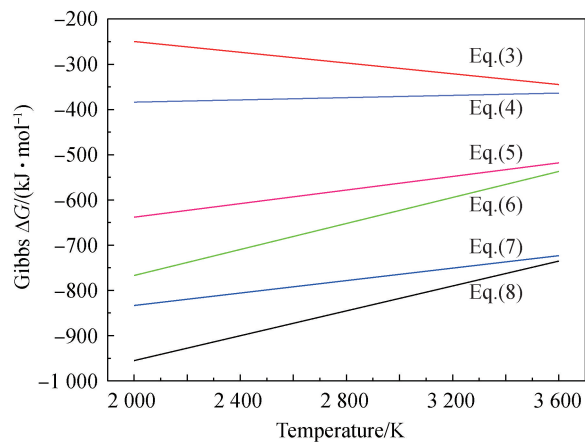
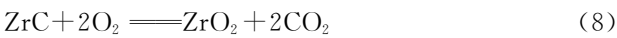
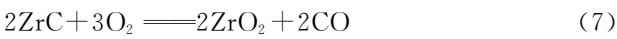


图 9 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料烧蚀反应过程吉布斯自由能变化
Fig. 9 Gibbs energy of ZrC-SiC/(C/C) composites change during ablation reaction

中 ZrC 和 SiC 氧化反应的吉布斯自由能变化较低, 反应容易进行, 陶瓷相将优先基体碳发生氧化。

此外, 由于氧乙炔焰中心温度最高可达 3 000℃, SiO₂ 的熔点(1 700℃)、沸点(2 230℃)及 ZrO₂ 的熔点(2 710℃), 在烧蚀过程中存在相变化:
 $2\text{SiC} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$ (5)
 $2\text{SiC} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$ (6)



根据烧蚀表面烧蚀区域划分, 如图 10 所示, 试样的烧蚀表面可分为三个区域: 烧蚀中心区、烧蚀过渡区和烧蚀边缘区。不同烧蚀区域的烧蚀机制存在差异。

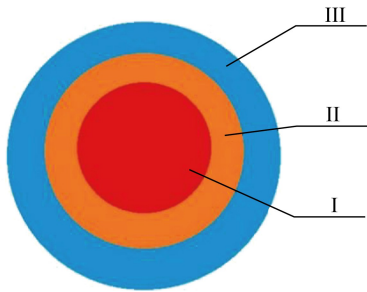


图 10 ZrC-SiC/(C/C) 复合材料烧蚀区域示意图
Fig. 10 Diagram of ablation area of ZrC-SiC/(C/C) composites

2.4.1 烧蚀中心区 I

在高速含 O₂ 流的冲蚀下烧蚀中心区域的火焰温度最高, 试样表面的烧蚀破坏最严重。试样中 SiC 的含量较少, 其氧化产物 SiO₂ 在高温下具有较大的饱和蒸气压, 将快速蒸发脱离烧蚀表面并带走

部分热量。试样烧蚀中心区形成分布不连续的 ZrO_2 微熔区。 ZrO_2 熔体的饱和蒸气压较低,黏度较大,在火焰冲刷下较稳定、不易损失,部分未熔化的 ZrO_2 颗粒对表面的 ZrO_2 熔体也起到了钉扎作用。烧蚀中心区的烧蚀机制主要是由热化学烧蚀和机械剥蚀共同控制。

2.4.2 烧蚀过渡区 II

烧蚀过渡区的烧蚀温度有所降低,未形成熔融态 ZrO_2 。团块状 ZrO_2 不能流动封填基体内部的孔洞和凹坑,从而形成疏松多孔的烧蚀层。同时,烧蚀温度也低于 SiO_2 的沸点, SiO_2 熔体的蒸发流失减弱,受热应力和表面张力作用会自动收缩形成球形颗粒。烧蚀过渡区的烧蚀机制为热化学烧蚀和机械剥蚀。

2.4.3 烧蚀边缘区 III

烧蚀边缘区域气流的冲刷作用减弱,试样表面的机械剥蚀较少,烧蚀温度低于 SiO_2 的熔点,部分从烧蚀中心区流失的 SiO_2 会在温度较低的烧蚀边缘区沉积,但固态 ZrO_2 和 SiO_2 颗粒均不能在试样烧蚀表面铺展形成致密保护层,其多孔结构成为 O_2 侵入的通道。烧蚀边缘区的烧蚀机制以热化学烧蚀为主。

3 结 论

(1) 通过反应熔渗工艺制备 $\text{ZrC-SiC}/(\text{C}/\text{C})$ 复合材料。反应熔渗生成的陶瓷相填充 C/C 坯体内部孔隙,热解炭(PyC)与陶瓷相的界面结合良好。熔体与碳纤维(CF)表面的 PyC 接触后优先析出 ZrC 和 SiC 颗粒夹杂层,之后生成不连续 SiC 薄层,C 原子扩散通过上述反应层在 SiC/熔体界面处继续反应生成连续致密的 ZrC 层。

(2) 在反应熔渗的过程中,先生成 SiC 相,后生成 ZrC 相填充整个坯体内部,呈现 PyC-SiC-ZrC 内部组织结构,且各相界面结合良好,原子间排布紧密,SiC 作为 ZrC 和 PyC 中间夹层有效地改善了 ZrC 陶瓷相与基体碳之间的结合程度,提高了 ZrC 与 PyC 的润湿性,缓解材料内部 ZrC 与 PyC 的热膨胀系数的不匹配,有利于提高材料的烧蚀性能。

(3) 在材料的烧蚀过程中随着烧蚀时间延长,陶瓷相的氧化增重抵消部分烧蚀失重,材料的质量烧蚀率呈逐渐减小趋势,而线烧蚀率的变化较平稳。 $\text{ZrC-SiC}/(\text{C}/\text{C})$ 复合材料在 $2\ 500^\circ\text{C}$ 最终的烧蚀产物主要为 ZrO_2 ,且试样表面无明显烧蚀坑,相

比原始 C/C 复合材料,当烧蚀时间为 90 s 时,质量烧蚀率降低了 63.63%,线烧蚀率降低了 36.15%,故 $\text{ZrC-SiC}/(\text{C}/\text{C})$ 复合材料耐烧蚀性能优异。

参考文献:

- [1] ZENG Y, WANG D, XIONG X, et al. Ablation-resistant carbide $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{C}_{0.74}\text{B}_{0.26}$ for oxidizing environments up to 3000°C [J]. Nature Communications, 2017, 8: 15836.
- [2] 吴皇, 易茂中, 周文艳, 等. $\text{ZrC-Cu-C}/\text{C}$ 复合材料的烧蚀性能及烧蚀机制[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 152-159.
WU H, YI M Z, ZHOU W Y, et al. Ablation property and mechanism of $\text{ZrC-Cu-C}/\text{C}$ composites[J]. Acta Materials Compositae Sinica, 2017, 34(1): 152-159 (in Chinese).
- [3] ZHOU Z, SUN Z, GE Y, et al. Microstructure and ablation performance of SiC-ZrC coated C/C composites prepared by reactive melt infiltration[J]. Ceramics International, 2018, 44(7): 8314-8321.
- [4] 杨德军, 李旭东. C/C 复合材料的热化学烧蚀和温度场耦合分析[J]. 复合材料学报, 2013, 30(2): 213-219.
YANG D J, LI X D. Coupling analysis of temperature field and thermo-chemical ablation of carbon/carbon composite[J]. Acta Materials Compositae Sinica, 2013, 30(2): 213-219 (in Chinese).
- [5] 陈招科, 熊翔, 黄伯云, 等. 含 PyC-TaC-PyC 复合界面 C/C 材料的氧乙炔焰烧蚀行为[J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 155-161.
CHEN Z K, XIONG X, HUANG B Y, et al. Ablation behaviors of C/C composites with pyrocarbon (PyC)-TaC-PyC multi-interlayers in oxyacetylene flame[J]. Acta Materials Compositae Sinica, 2009, 26(3): 155-161 (in Chinese).
- [6] 李炜. 碳纤维增强抗氧化复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2013(S1): 289-294.
LI W. Research progress on carbon fibrous reinforced oxidation-resistant composites[J]. Acta Materials Compositae Sinica, 2013(S1): 289-294 (in Chinese).
- [7] 曾毅. Zr-Ti 合金反应熔渗改性 C/C 复合材料的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
ZENG Y. Investigation of C/C composite modified by Zr-Ti alloy using reactive melt infiltration[D]. Changsha: Central South University, 2013 (in Chinese).
- [8] 汪沅, 周哲, 龚洁明, 等. C/C 复合材料表面反应熔渗法制备 SiC-ZrC 涂层的组织与结构[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2017(6): 760-766.
WANG Yuan, ZHOU Zhe, GONG Jieming, et al. Microstructure of SiC-ZrC coating on C/C composite prepared by reactive melting infiltration[J]. Materials Science and Engineer of Powder Metallurgy, 2017(6): 760-766 (in Chinese).
- [9] CHEN S A, ZHANG C, ZHANG Y, et al. Mechanism of ablation of 3D C/ZrC-SiC composite under an oxyacetylene

flame[J]. Corrosion Science, 2013, 68(Complete): 168-175.

[10] CHENG C, LI H, FU Q, et al. A SiCnw/PyC-toughened ZrB₂-SiC coating for protecting Si-SiC coated C/C composites against oxidation[J]. Applied Surface Science, 2018, 457: 360-366.

[11] CHEN S, LI G, HU H, et al. Microstructure and properties of ablative C/ZrC-SiC composites prepared by reactive melt infiltration of zirconium and vapour silicon infiltration[J]. Ceramics International, 2017, 43(3): 3439-3442.

[12] WANG Y, ZHU X, ZHANG L, et al. Reaction kinetics and ablation properties of C/C-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration[J]. Ceramics International, 2011, 37(4): 1277-1283.

[13] LIU C, CAO L, CHEN J, 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.

[14] HU H, WANG Q, CHEN Z, et al. Preparation and characterization of C/SiC-ZrB₂ composites by precursor infiltration and pyrolysis process[J]. Ceramics International, 2010, 36(3): 1011-1016.

[15] YANG X, SU Z, HUANG Q, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration with Zr, Si mixed powders[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(8): 702-710.

[16] CHANG Y, SUN W, XIONG X, et al. Microstructure and ablation behaviors of a novel gradient ZrC-SiC/(C/C) composite fabricated by an improved reactive melt infiltration[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16906-16915.

[17] DJUGUM R, SHARP K. The fabrication and performance of C/C composites impregnated with TaC filler[J]. Carbon, 2017, 115: 105-115.

[18] HUANG D, ZHANG M, HUANG Q, et al. Ablation mechanism of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC composite fabricated by polymer infiltration and pyrolysis with preform of Cf/ZrB₂[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 551-559.

[19] JAYASEELAN D D, DE SÁ R G, BROWN P, et al. Reactive infiltration processing (RIP) of ultra high temperature ceramics (UHTC) into porous C/C composite tubes[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(3): 361-368.

[20] 国防科学技术工业委员会. 烧蚀材料烧蚀试验方法: GJB323A—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996

Commission of Science Technology and Industry for National Defense. Test methods for ablation of ablators: GJB323A—1996[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996 (in Chinese).

[21] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

YE D L, HU J H. Practical handbook of thermodynamic data for materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002 (in Chinese).