HfB₂-HfC-SiC 改性 C/C 复合材料的超高温烧蚀 性能研究

魏玺,李捷文,张伟刚

(中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室,北京 100190)

摘要:目的 制备 HfB₂-HfC-SiC 复相陶瓷改性 C/C 复合材料,并探究该材料的超高温烧蚀性能。方法 采 用化学气相渗透结合前驱体浸渍热解工艺制备 HfC-SiC 复相陶瓷改性 C/C 复合材料(C/C-HfC-SiC)和 HfB₂-HfC-SiC 复相陶瓷改性 C/C 复合材料(C/C-HfB₂-HfC-SiC),采用大气等离子烧蚀实验研究材料的 超高温烧蚀性能。结果 C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB₂-HfC-SiC 复合材料 2200 ℃线烧蚀率分别为 1.54×10³, 1.38×10⁻³ mm/s。结论 复合材料具有独特的微结构特征,亚微米级的 HfB₂和 HfC 基体均匀弥散分布在 SiC 基体中。复合材料表面原位生成的液相 SiO₂和固相 HfO₂复合氧化物膜,既可以抵抗高速气流的冲 蚀,又可以抵抗氧化性气氛的向内扩散,是复合材料具有优异超高温抗烧蚀性能的主要原因。 关键词: C/C 复合材料;基体改性;HfB₂;HfC;烧蚀性能 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.03.002 中图分类号:TJ04;TB321 文献标识码:A

文章编号: 1672-9242(2016)03-0012-06

Ablation Behaviors of HfB₂-HfC-SiC Ceramic Modified C/C Composites at Ultra-high Temperature

WEI Xi, LI Jie-wen, ZHANG Wei-gang

(State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT: Objective To fabricate HfB₂-HfC-SiC ceramic modified C/C composites and investigate the ablation performance of the composites at ultra-high temperature. **Methods** Chemical vapor infiltration (CVI) combined with precursor impregnation & pyrolysis (PIP) method were used to fabricate HfC-SiC ceramic modified C/C composites(C/C-HfC-SiC) and HfB₂-HfC-SiC ceramic modified C/C composites(C/C-HfB₂-HfC-SiC). Atmospheric plasma torch was used to investigate the ablation performance of the composites. **Results** Linear ablation rates of C/C-HfC-SiC and C/C-HfB₂-HfC-SiC composites at 2200 °C were 1.54×10^{-3} mm/s and 1.38×10^{-3} mm/s respectively. **Conclusion** The composites had unique microstructural

作者简介:魏玺(1979—),男,山西大同人,博士,副研究员,主要研究方向为陶瓷基复合材料。

通讯作者:张伟刚(1968—),男,山东寿光人,博士,研究员,主要研究方向为高温复合材料与涂层。

收稿日期: 2016-01-28; 修订日期: 2016-02-26

Received: 2016-01-28; Revised: 2016-02-26

基金项目:国家自然科学基金(51272251,51402300)

Foundation: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51272251 and 51402300)

Biography: WEI Xi (1979—), Male, from Datong, Shanxi, Ph. D, Associate professor, Research focus: ceramic matrix composites.

Corresponding author: ZHANG Wei-gang (1968—), Male, from Shouguang, Shandong, Ph.D, Professor, Research focus: high temperature composites and coatings.

features, with nano-sized HfB_2 and HfC particles uniformly distributed in SiC phase. The liquid-phase SiO_2 and the solid-phase HfO_2 composite oxides film in situ formed on the surface of the composites could resist not only the erosion of high-speed gas flow, but also the inward diffusion of oxidative gases, which was the main cause for the excellent ablation resistance of the composites at ultra-high temperature.

KEY WORDS: C/C composites; matrix modification; HfB2; HfC; ablation performance

C/C 复合材料具有密度低、热膨胀系数小、比 强高、比模高、耐热冲击、耐烧蚀和耐冲刷等一系 列优异性能,是目前极少数可在 2000 ℃以上保持 较高力学性能的材料之一,在航空航天和民用领域 具有广阔的应用前景^[1]。C/C 复合材料最大的缺陷 是抗氧化性能差,若无有效的抗氧化措施,在高温 氧化环境中长时间使用必将引起灾难性后果。目 前,实现 C/C 复合材料抗氧化的方法主要有两种: 在复合材料表面制备抗氧化涂层;基体改性技术, 即在 C/C 复合材料内部引入抗氧化组分,使材料整 体具有较强的抗氧化能力^[2-3]。

通过引入抗氧化的陶瓷组分进行基体改性,会 大幅提高 C/C 复合材料的抗氧化、抗烧蚀性能,已 成为 C/C 复合材料应用的一种常规有效手段^[4-8]。 在低温防氧化阶段,常见的改性组分包括 B₄C, B₂O₃, BN 等,中温防氧化阶段为 SiC, SiO₂, Si₃N₄ 等,高温防氧化阶段为 ZrC, ZrB₂, MoSi₂, HfC, HfB₂, TaC 等超高温陶瓷。C/C 复合材料应用在 1800 ℃以上的氧化性环境时,通常是将超高温陶 瓷与 SiC 同时引入,形成复相陶瓷的改性基体。可 以通过化学气相渗透(CVI)、前驱体浸渍热解 (PIP)、浆料浸渗(SI)等方法引入到 C/C 复合材 料内部,从而达到基体改性的目的。

文中采用化学气相渗透工艺制备了密度可控的低密度 C/C 复合材料,采用前驱体浸渍热解工艺 将 HfC-SiC 和 Hf B₂-HfC-SiC 复相陶瓷基体引入 C/C 复合材料中,研究了 C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB₂-HfC-SiC 复合材料的组成结构和超高温 烧蚀性能,并对材料的烧蚀机理进行了分析。

1 实验

1.1 复合材料制备

选用二维针刺 T300 炭纤维预制体(宜兴市天 鸟高新技术有限公司),纤维体积分数为 17%。首 先采用 CVI 工艺在炭纤维表面沉积一层热解炭基 体,CVI 工艺如下:丙烷为碳源,沉稳温度为 950 ℃, 总压为 10 kPa, 气体流量为 4 L/min, 并 控制停留时间小于1 s。制备的低密度 C/C 复合材 料的密度为 0.86±0.01 g/cm³, 而后采用 PIP 法在低 密度 C/C 复合材料内部分别引入 HfC-SiC 和 HfB₂-HfC-SiC 改性基体。采用中国科学院过程工 程研究所自行研制的聚铪烷和聚铪硼烷为 HfC 和 HfB₂陶瓷有机前驱体,聚碳硅烷为 SiC 有机前驱 体。将上述前驱体共混于二甲苯溶液中形成 HfC-SiC 或 HfB2-HfC-SiC 复相陶瓷有机前驱体。 采用真空浸渍的方法,通过毛细管力将复相陶瓷有 机前驱体引入低密度 C/C 复合材料的孔隙中,而后 通过在大气环境中 120 ℃交联和高温热解得到 HfC-SiC 和 HfB₂-HfC-SiC 复相陶瓷改性基体。热 解工艺: 氩气气氛, 热解温度为 1500 ℃, 保温时 间为2h,升温速率2℃/min。重复上述 PIP 过程 14次,得到 C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB2-HfC-SiC 复 合材料的密度分别为 3.96, 3.58 g/cm³。

1.2 表征与测试方法

采用阿基米德排水法测试材料的密度及开孔 率。采用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪和 JSM-5800 扫描电子显微镜(SEM)对烧蚀后材料 的物相组成、显微组织和成分进行分析。大气等离 子烧蚀实验在实验室的高频等离子炬烧蚀试验机 上进行,试样尺寸为30mm×30mm×10mm。试验 条件:电弧电压为(65±5)V、电弧电流为(440±10) A、加热器功率约30kW、氩气压力为40MPa、氩 气流量为0.6 L/min、喷嘴直径为8mm、烧蚀温度 为2200 ℃。采用300 s烧蚀后的质量烧蚀率和线 烧蚀率来表征材料的抗烧蚀性能。

2 结果与讨论

C/C-HfC-SiC 的 XRD 图谱如图 1 所示,可以 看出,经过 1500 ℃热处理后,聚铪烷和聚碳硅烷 已经分别完全反应转化为 HfC 和 SiC,XRD 分析 显示基体的主要物质为 HfC,SiC 和 C。 C/C-HfB₂-HfC-SiC 的 XRD 图谱如图 2 所示,可以 看出,经过 1500 ℃热处理后,聚铪烷、聚铪硼烷 和聚碳硅烷已经分别完全反应转化为 HfC, HfB₂ 和 SiC, XRD 分析显示基体的主要物质为 HfC, HfB₂, SiC 和 C。



图 2 C/C-HfB₂-HfC-SiC 复合材料的 XRD 图谱 Fig.2 XRD pattern of C/C-HfB₂-HfC-SiC composite

C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB2-HfC-SiC 复合材料 的微观结构照片分别如图 3 和图 4 所示,图中黑色 部分为炭纤维和热解炭基体,灰色部分为 SiC 基 体, 白色部分为 HfC 基体和 HfB2基体。可以看出, HfC-SiC 和 HfB2-HfC-SiC 复相陶瓷基体呈现出纳 米均匀弥散分布的特征, HfC 基体和 HfB2基体相 的特征尺寸为 50~200 nm。一般认为, 超高温陶瓷 相与 SiC 相的尺寸越小,分散越均匀,则复相陶瓷 的抗烧蚀性能越好^[9-10]。纳米/亚微米 HfC 和 HfB₂ 颗粒均匀分散到 SiC 相中,这种特有的微结构对提 高复合材料的抗烧蚀和抗氧化性能极为有利,这是 通过其他常规方法难以得到的。例如,通过浆料浸 渗等固相法引入到 C/C 复合材料内部的超高温陶 瓷颗粒通常大小为 1~5 μm 之间。该研究所引入超 高温陶瓷颗粒的尺寸比传统方法引入的小一个数 量级,因而超高温陶瓷相与 SiC 相的接触面积比传 统方法的大两个数量级(与直径平方之比成反比),

因此超高温陶瓷相与 SiC 相的协同抗氧化、抗烧蚀 作用将会有极大的提升。



a 单丝纤维填充情况



b 复相陶瓷基体放大照片

图 3 C/C-HfC-SiC 复合材料 SEM 照片 Fig.3 SEM pictures of C/C-HfC-SiC composites



a 单丝纤维填充情况



b 复相陶瓷基体放大照片

图 4 C/C-HfB2-HfC-SiC 复合材料 SEM 照片 Fig.4 SEM pictures of C/C-HfB2-HfC-SiC composites

复合材料经大气等离子烧蚀后的宏观形貌如 图 5 所示。可以看出,烧蚀后的试样保持完整,没 有裂纹出现,烧蚀中心出现浅的烧蚀凹坑,烧蚀中 心表面覆盖一层白色氧化物膜,可知复合材料在测 试过程中能承受住急剧升温以及迅速冷却的大温 度梯度冲击,表现出良好的抗热震性能。通过烧蚀 前后试样的质量和厚度变化,可计算出 C/C-HfC-SiC复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分 别为 1.54×10⁻³ mm/s 和 1.38×10⁻³ g/s, C/C-HfB2-HfC-SiC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别 为 0.40×10⁻³ mm/s 和 0.14×10⁻³ g/s。与此对应的 C/C-SiC 复合材料(炭纤维预制体的体积分数为 17%, 低密度 C/C 复合材料的密度为 0.7 g/cm³, 聚 碳硅烷为 SiC 源, PIP 法制备, 密度为 1.85 g/cm³) 对比样品的线烧蚀率为 1.18×10^{-2} mm/s,比 C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB2-HfC-SiC 复合材料的线 烧蚀率大一个数量级。以上结果表明,所研制的 C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB2-HfC-SiC 复合材料均表 现出优异的抗烧蚀性能。



a C/C-HfC-SiC



b C/C-HfB₂-HfC-SiC



复合材料烧蚀后烧蚀中心的微观形貌如图 6 所示,图 7 为图 6 中不同区域的 EDS 分析。从图 6 可以看出,复合材料烧蚀中心表面看不到裸露的炭 纤维,烧蚀后在表面形成一层复相陶瓷膜,由白色 的富 HfO₂相和灰色的富 SiO₂相嵌套而成。HfC 及 HfB2的氧化产物 HfO2同 SiC 氧化产物 SiO2相比, 具有低饱和蒸汽压,高熔融蒸发热,因此能够承受 高温烧蚀而不会大量汽化流失。结合 HfO₂-SiO₂二 元相图可知,在超高温环境中,会有部分 HfO2与 熔融的 SiO2 反应形成黏稠的玻璃态共熔体牢牢附 着在材料表面,封填表面的开气孔,阻止氧化性气 氛深入基体。在烧蚀过程中,原位生成的固相 HfO2 与液相 SiO₂协同作用,形成了既抗冲蚀(固相 HfO₂ 钉扎作用)又抗氧化(液相 SiO₂ 封孔作用)的自 愈合抗氧化、抗冲刷保护层,是复合材料具有优异 抗烧蚀性能的主要原因。从图6还可以看出,表面 氧化膜中存在着一些气孔、缺陷和裂纹。表面氧化 膜会与复合材料发生反应,并且反应速率随着温度 的升高而成指数升高。因此,表面氧化物与复合材 料间的超高温界面反应所产生的大量气体造成了 上述缺陷和气泡。从表面氧化物膜的不同区域 EDS 谱图(图7)可以看出,灰色区域和白色区域均有 Hf,Si和O的信号峰,表明上述两个区域是由HfO2 和 SiO2 嵌套而成的。从图 7 中 Si 和 Hf 峰的相对 强度对比可知, 灰色区域富含 SiO₂, 而白色区域富 含 HfO₂₀



a C/C-HfC-SiC



b C/C-HfB₂-HfC-SiC





图 7 复合材料烧蚀中心的 EDS 分析 Fig.7 EDS patterns of the marked zones in Fig. 6

C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB2-HfC-SiC 复合材料 的烧蚀过程包含了一系列高温物理与化学过程。烧 蚀机理主要包括物理剥离与化学侵蚀,物理剥离主 要指在烧蚀过程中高速高压的烧蚀气体产生的剪 切力所导致的复合材料表面物质的剥离或脱落,化 学侵蚀是指发生在材料表面与烧蚀气体的多相化 学反应。复合材料在烧蚀过程中发生的物理化学反 应主要有: C+(s) +O₂(g) → CO(g), HfB₂(s) +O₂(g) \rightarrow HfO₂(s) +B₂O₃(g), HfC(s) +O₂(g) \rightarrow HfO₂(s), SiC (s) $+O_2(g) \rightarrow SiO_2(l) +CO(g)$, SiC (s) $+O_2(g)$ \rightarrow SiO (g) +CO (g), SiO₂ (l) \rightarrow SiO₂ (g), HfO₂ (s)+ $SiO_2(s) \rightarrow HfSiO_4(s), HfSiO_4(s) \rightarrow HfO_2(s) + SiO_2$ (s), HfO_2 (s) \rightarrow HfO_2 (dissolved in SiO₂), HfO_2 (dissolved in SiO₂) \rightarrow HfO₂ (s),包括炭纤维和热解 炭的氧化、超高温陶瓷基体相的氧化、SiC 基体相 的被动氧化和主动氧化等。

C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB₂-HfC-SiC 复合材料 在高温氧化环境中的自愈合抗氧化通过以下几个 步骤实现:复合材料表面的炭相氧化形成由复相陶 瓷基体组成的脱碳层;在脱碳层中发生氧气向复合 材料内部的气相扩散以及气体产物(CO)的逸出;复 相陶瓷基体的大量氧化引起的体积膨胀使气相扩 散通道减小,最终使得氧气由分子扩散转变为 Knudsen 扩散,扩散系数大幅降低,并随着孔径的 减小而减小;高温下熔融 SiO₂与固态 HfO₂以及部 分 HfSiO₄ 覆盖在复合材料的表面,氧气的向内扩 散进一步由气相扩散转变为凝固态扩散过程,由于 氧在玻璃态陶瓷中的扩散系数极小(1000 ℃时, 在熔融 SiO₂中为 6×10⁻¹⁴ cm²/s),从而实现了复合 材料的自愈合抗氧化。

3 结论

1) C/C- HfC-SiC 和 C/C-HfB₂-HfC-SiC 复合材 料具有独特的微结构特征,亚微米级的 HfB₂和 HfC 基体均匀弥散分布在 SiC 基体中。

2) C/C-HfC-SiC 和 C/C-HfB₂-HfC-SiC 复合材 料具有优异的超高温抗烧蚀性能,2200 ℃大气等 离子烧蚀环境中的线烧蚀率分别为 1.54×10⁻³, 0.40×10⁻³ mm/s,比 C/C-SiC 复合材料对比样品的 线烧蚀率小一个数量级。

3)复合材料表面原位生成的液相 SiO₂和固相 HfO₂ 组成的自愈合抗氧化复相氧化物膜,既可以 抵抗高速气流的冲蚀,又可以抵抗氧化性气氛的向 内扩散,是复合材料具有优异的超高温、抗烧蚀性 能的主要原因。

参考文献:

- 张伟刚. 化学气相沉积——从烃类气体到固体碳[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 230—272.
 ZHANG Wei-gang. Chemical Vapor Deposition—From Hydrocarbon Gases to Solid Carbon[M]. Beijing: Science Press, 2007: 230—272.
- [2] 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.
 ZHANG Wei-gang. Self-healing Oxidation Resistance of C/C Composite Covering a Broader Temperatures Range

[J]. Materials China, 2011, 30(11): 25-31.

- [3] 杨星,崔红,阎联生. C/C 复合材料基体改性研究现状
 [J]. 材料导报, 2007, 21(8): 22—29.
 YANG Xing, CUI Hong, YAN Lian-sheng. Review of the Study on the Matrix Modification of C/C Composites[J]. Materials Review, 2007, 21(8): 22—29.
- [4] CORRAL E, WALKER L. Improved Ablation Resistance of C–C Composites Using Zirconium Diboride and Boron Carbide[J]. J Eur Cerma Soc, 2010, 30: 2357–2364.
- [5] TANG S, DENG J, WANG S, et al. Ablation Behaviors of Ultra-high Temperature Ceramic Composites[J]. Mater Sci & Eng A, 2007, 465(1/2): 1–7.
- [6] 崔红,苏君明,李瑞珍. 添加难熔金属碳化物提高 C/C 复合材料抗烧蚀性能的研究[J].西北工业大学学报,2000,18(4):669—673.
 CUI Hong, SU Jun-ming, LI Rui-zhen. On Improving Anti-ablation Property of Multi-matrix C/C to Withstand 3700 K[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2000, 18(4): 669—673.
- [7] ZHANG Wei-gang, XIE Chang-ming, WEI Xi, et al.

MAX Phase and Ultra-high Temperature Ceramics for Extreme Environments[M]. America: IGI Global, 2013.

- [8] 魏玺,闫连生,崔红,等.ZrB₂-SiC复相陶瓷改性 C/C 复合材料烧蚀性能研究[C]// 第十二届全国新型炭材料 学术研讨会论文集.长沙:中国科学院山西煤炭化学 研究所, 2015.
 WEI Xi, YAN Lian-sheng, CUI Hong, et al. Ablation Behaviors of C/C-ZrB₂-SiC Composites[C]// 12th New Carbon Material Conference of China. Changsha: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [9] HU P, WANG G, WANG Z. Oxidation Mechanism and Resistance of ZrB₂-SiC Composites[J]. Corrosion Sci, 2009, 51: 2724–2732.
- [10] WEI Xi, ZHANG Wei-gang, GE Min. Polymer-derived ZrC-SiC Composite Ceramic Powders[C]// 39th International Conference on Advanced Ceramics and Composites. Daytona: Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, 2015.