

颗粒冲蚀对注射法制备 C/C-ZrC-SiC 复合材料 抗烧蚀性能的影响研究

刘天宇, 付前刚, 程春玉

(西北工业大学 陕西省碳/碳复合材料工程技术研究中心, 西安 710072)

摘要: **目的** 采用 ZrC 和 SiC 复相陶瓷对 C/C 复合材料进行改性, 研究改性后的复合材料受到颗粒冲蚀破坏的烧蚀行为。**方法** 采用注射法将 ZrC 和 SiC 复相陶瓷先驱体引入到等温化学气相渗透法 (ICVI) 制备的低密度 C/C 复合材料中, 再通过高温热处理、ICVI 的方法制备出 ZrC 和 SiC 复相陶瓷改性的 C/C(C/C-ZrC-SiC) 复合材料, 随后对制备的复合材料进行高速颗粒冲击实验破坏, 并对破坏后的试样进行氧乙炔火焰烧蚀, 研究其烧蚀行为。**结果** 改性后的复合材料线冲蚀率和质量冲蚀率分别为 253.1 $\mu\text{m/s}$ 和 79.8 mg/s , 相较于同孔隙率的 C/C 复合材料分别降低了 49.2% 和 61%。颗粒冲蚀破坏后 C/C-ZrC-SiC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 4.26 $\mu\text{m/s}$ 和 1.44 mg/s , 相比于同孔隙率的 C/C 复合材料, 分别降低了 37% 和 39%。**结论** 由于引入的 ZrC 和 SiC 陶瓷相的硬度大于碳基体, C/C-ZrC-SiC 复合材料在受到高速颗粒的冲击时, 能通过硬质陶瓷相起到抗冲击作用, 使得改性后的复合材料抗冲蚀性能大幅度提高。受到颗粒冲蚀破坏后的 C/C-ZrC-SiC 复合材料内部仍存在超高温陶瓷相, 烧蚀过程中能够形成 ZrO_2 骨架结构和 SiO_2 球形颗粒, 进而有效保护碳纤维和热解碳基体。

关键词: C/C 复合材料; 基体改性; ZrC; SiC; 颗粒冲蚀; 高温烧蚀性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.002

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)10-0008-08

Effects of Particle Impacting on Ablation Property of C/C-ZrC-SiC Composites Via Injection Method

LIU Tian-yu, FU Qian-gang, CHENG Chun-yu

(Shaanxi Province C/C Composites Technology Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT: Objective To study the ablation behavior of modified composites damaged by particle impacting by modifying C/C composites with ZrC and SiC composite ceramics. **Methods** C/C composites were prepared by Isothermal Chemical vapor Infiltration (ICVI), and the precursors of ZrC and SiC ceramics were introduced into C/C composites by injection. Then the C/C-ZrC-SiC composites were prepared by heat-treatment and ICVI. The ablation resistance of the composites damaged by particle erosion was tested by high-speed particle impacting and oxyacetylene torch tests. **Results** The linear erosion rate and mass erosion rate of the modified material were 253.1 $\mu\text{m/s}$ and 79.8 mg/s respectively, which were 49.2% and 61% lower than those of the C/C composites with the same porosity. The linear ablation rate and mass ablation rate of the composites damaged by par-

收稿日期: 2019-05-22; 修订日期: 2019-06-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51572223, 51872239)

作者简介: 刘天宇 (1993—), 男, 河南驻马店人, 博士研究生, 主要研究方向为超高温陶瓷改性碳/碳复合材料技术。

通讯作者: 付前刚 (1979—), 男, 安徽六安人, 博士, 教授, 主要研究方向为高温抗氧化涂层技术、碳/碳复合材料基体改性技术、碳和碳化硅纳米材料的制备、表征与应用。

particle erosion were 4.26 $\mu\text{m/s}$ and 1.44 mg/s respectively, which were 37% and 39% lower than those of the C/C composites with the same porosity. **Conclusion** The hardness of ZrC and SiC ceramics is higher than that of carbon matrix, and its ceramic phase in the composite plays a role of impact resistance, which greatly improves the erosion resistance of the modified composites. There are still high-temperature ceramics phase in the C/C-ZrC-SiC composites damaged by particle impacting. The formed ZrO_2 skeleton structure and SiO_2 spherical particles in the composites can protect the carbon fibers and pyrolytic carbon matrix efficiently.

KEY WORDS: C/C-ZrC-SiC composites; matrix modification; ZrC; SiC; particle erosion; high temperature ablation property

碳/碳 (C/C) 复合材料由于具有密度低、热膨胀系数低、比强度和比模量高、抗热震性能好等一系列优异性能, 被认为是航空航天等极端环境中最有潜力的热结构部件候选材料之一^[1-2]。由于其在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上的有氧环境中易氧化, 限制了其在先进航空航天系统中超高温环境下的应用。

为了提高 C/C 复合材料的抗氧化和抗烧蚀性能, 将碳化物、硼化物等超高温陶瓷相引入多孔低密度 C/C 复合材料中, 制备出超高温陶瓷改性的 C/C(C/C-UHTCs) 复合材料, 被证明是一种有效的改善方法^[3-6]。根据文献报道, SiC、ZrC 不仅具有良好的高温抗氧化性能, 而且与碳材料具有良好的相容性, 因此这两种陶瓷在改性 C/C 复合材料中的应用最为广泛^[3,6,7-9]。截至目前, 制备 C/C-UHTCs 复合材料的方法包括前驱体浸渍-裂解法 (PIP)、热压技术 (HP)、料浆法、反应熔融渗透法 (RMI) 等, 但是这些方法均存在一定的局限性。例如 PIP 制备时间较长, HP 和 RMI 制备温度过高, 导致碳纤维力学性能受损^[10-12]。与上述方法相比, 前驱体注射裂解方法具有制备过程简单、操作方便、制备周期短等优点。

在实际应用的环境中, C/C 复合材料不仅需经受高温、高速火焰的烧蚀, 而且还可能存在高速颗粒对材料的冲蚀, 而对于颗粒冲蚀复合材料的抗烧蚀性能

这方面的研究, 目前开展较少。为了能够模拟 C/C 复合材料在实际应用环境中的服役行为, 文中对制备的 C/C-ZrC-SiC 复合材料进行颗粒冲蚀试验, 再进行氧乙炔烧蚀试验测试, 对其冲蚀和烧蚀机理进行分析。

1 试验

1.1 复合材料的制备

C/C-ZrC-SiC 复合材料的制备工艺流程如图 1 所示。首先以甲烷 (CH_4) 为前驱体, 采用等温化学气相渗透法 (ICVI) 对密度为 0.45 g/cm^3 的二维针刺碳纤维毡预制体进行沉积 (图 1a—b), 沉积后的 C/C 复合材料密度为 $0.5\sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 。ICVI 工艺: 甲烷流量为 $60\sim 100 \text{ L/h}$, 沉积温度和沉积压力分别为 $1050\sim 1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $5\sim 10 \text{ kPa}$ 。将 ZrC 聚合物前驱体和 SiC 聚合物前驱体 (质量比为 1:1) 溶解于二甲苯溶剂中, 制备出均质溶液。之后采用注射器将该溶液注入至低密度 C/C 复合材料中 (图 1c), 再将其置于 $80\sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 2~4 h, 在 $1400\sim 1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 氩气保护的环境下热处理 1~2 h, 使样品的密度增加到 0.9 g/cm^3 。再以 CH_4 为碳源, 采用 ICVI 的方法对上述样品进行致密化处理 (图 1d), 所得到的最终样品的密度为 $1.8\sim 2.0 \text{ g/cm}^3$ 。

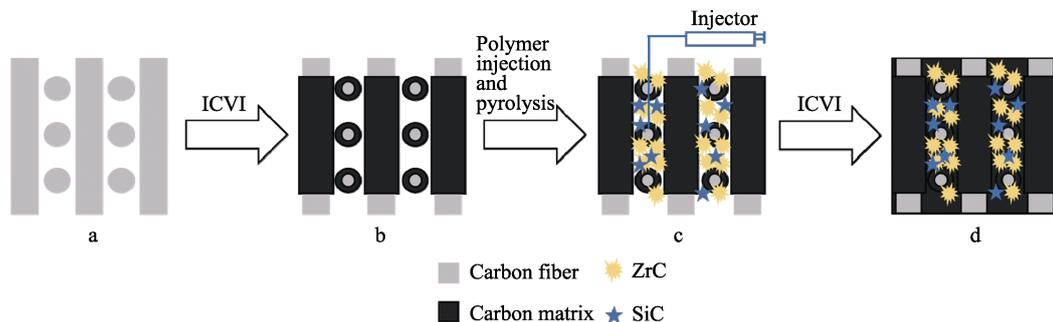


图 1 C/C-ZrC-SiC 复合材料的制备工艺流程

1.2 表征方法

采用阿基米德法测试复合材料的密度和开孔率, 通过 JSM-6460 扫描电子显微镜观察材料的微观形貌, 采用能谱仪 (EDS) 对材料进行元素分析, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料进行物相组成分析。

1.3 冲蚀测试与烧蚀测试

在颗粒冲蚀测试和烧蚀试验中, 采用直径为 30 mm、高为 10 mm 的圆柱形试样。

1) 在颗粒冲蚀测试中, 采用 1010FK 型喷砂机, 直径为 1~2 mm 的氧化铝颗粒, 流量为 $0.24 \text{ m}^3/\text{min}$,

枪口内径为 5 mm, 喷嘴和样品之间距离为 10 mm。线冲蚀率和质量冲蚀率根据式 (1)、(2) 进行计算:

$$R_{el} = \frac{d_{e0} - d_{e1}}{t} \quad (1)$$

$$R_{em} = \frac{m_{e0} - m_{e1}}{t} \quad (2)$$

式中: R_{el} 为线冲蚀率; R_{em} 为质量冲蚀率; d_{e0} 、 d_{e1} 分别为测试前后试样中心区的厚度; m_{e0} 、 m_{e1} 分别为测试前后试样的质量; t 为测试时间。为了提高测试结果的准确率, 线冲蚀率和质量冲蚀率均为 3 个试样的平均值。

2) 在烧蚀测试中, 整套测试系统主要包括氧乙炔火焰枪、控制柜、气流输送装置等。根据 GJB 332A—96^[13], 氧乙炔火焰的热流密度为 2.38 MW/m², 氧气和乙炔的压力分别为 0.4、0.095 MPa, 氧气和乙炔的流量分别为 0.24、0.18 L/s。枪口内径为 2 mm, 测试过程中, 枪口与垂直放置的试样表面的距离为 10 mm, 烧蚀时长为 90 s。根据式 (3)、(4) 计算测试试样的线烧蚀率和质量烧蚀率:

$$R_{al} = \frac{d_{a0} - d_{a1}}{t} \quad (3)$$

$$R_{am} = \frac{m_{a0} - m_{a1}}{t} \quad (4)$$

式中: R_{al} 为线冲蚀率; R_{am} 为质量冲蚀率; d_{a0} 、

d_{a1} 分别为测试前后试样中心区的厚度; m_{a0} 、 m_{a1} 分别为测试前后试样的质量; t 为测试时间。为了提高测试结果的准确率, 线烧蚀率和质量烧蚀率均为 3 个试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌演变

图 2a、b 分别为引入超高温陶瓷相的 C/C 复合材料进行高温热处理后的表面背散射照片和 XRD 图谱。从图 2a 中可以看出, 制备的试样为疏松多孔结构, 通过对不同的颜色区域进行 EDS 分析发现, 白色相由 Zr 元素和 C 元素组成, 灰色相由 Si 元素和 C 元素组成, 黑色相为 C 元素。结合 XRD 图谱 (图 2b) 分析可知, 经过热处理后, 超高温陶瓷的聚合物前驱体转化为 ZrC 和 SiC。当 C/C-ZrC-SiC 复合材料孔隙率为 9.3% 时, 超高温陶瓷相在复合材料横截面中的分布状态如图 2c 所示。可以看出, UHTCs 的含量有沿注入方向 (即为图中箭头方向) 逐渐降低的趋势。从图 2d、e 中可以看出, ZrC 和 SiC 陶瓷相呈现出不同的形貌特征状态, SiC 陶瓷相以颗粒形式分散在碳纤维之间, 而 ZrC 陶瓷相附着在热解碳 (PyC) 及 SiC 陶瓷颗粒表面, 或以小颗粒的形式分散在碳纤维之间。

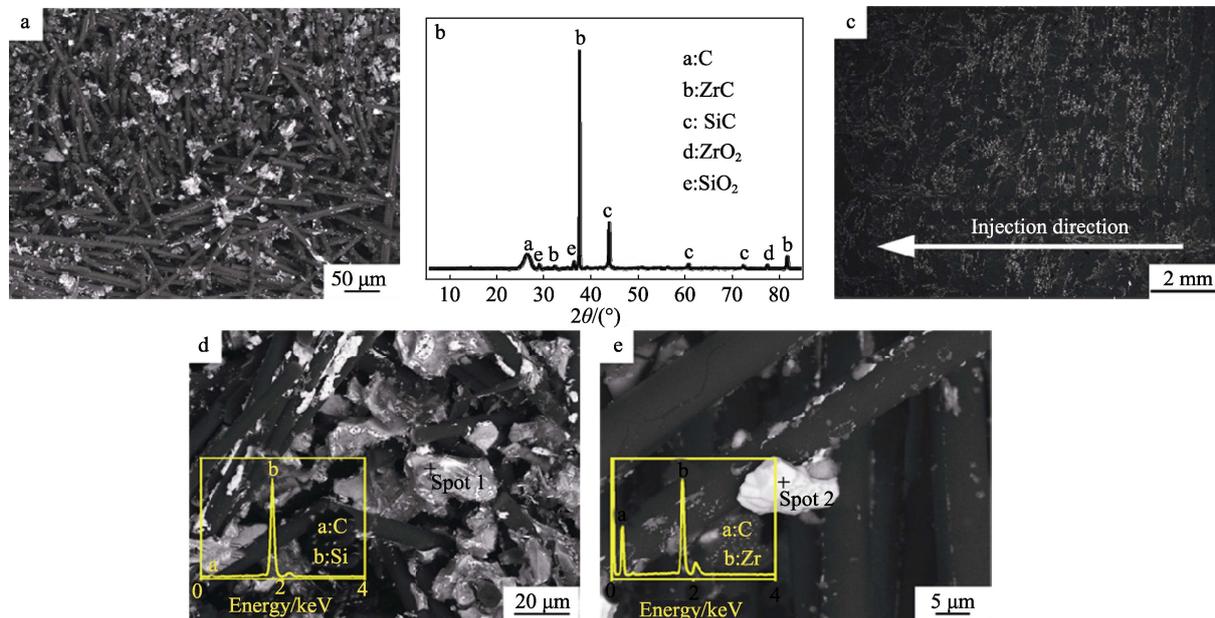


图 2 制备过程中改性材料的微观形貌图及 XRD 图谱

2.2 抗冲蚀性能分析

为了探究 C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗冲蚀性能, 在相同冲蚀条件下, 对具有相同孔隙率的 C/C-ZrC-SiC 和 C/C 复合材料进行颗粒冲击测试。C/C-ZrC-SiC 和 C/C 复合材料在颗粒冲蚀前后的宏观照片如图 3 所示, 可以看出, 两种复合材料都受

到了严重的损伤, 在中心区域明显出现冲蚀凹坑。测试结果见表 1, 10 s 高速颗粒冲击后, C/C-ZrC-SiC 复合材料的线冲蚀率和质量冲蚀率与同孔隙率的 C/C 复合材料相比, 分别降低了 49.2% 和 61%。

图 4 为颗粒冲蚀后 C/C-ZrC-SiC 复合材料不同位置的 SEM 照片。由于 Al₂O₃ 颗粒对试样的冲击, 试样中形成许多孔洞, 如图 4a 所示。从图 4b 中可以观

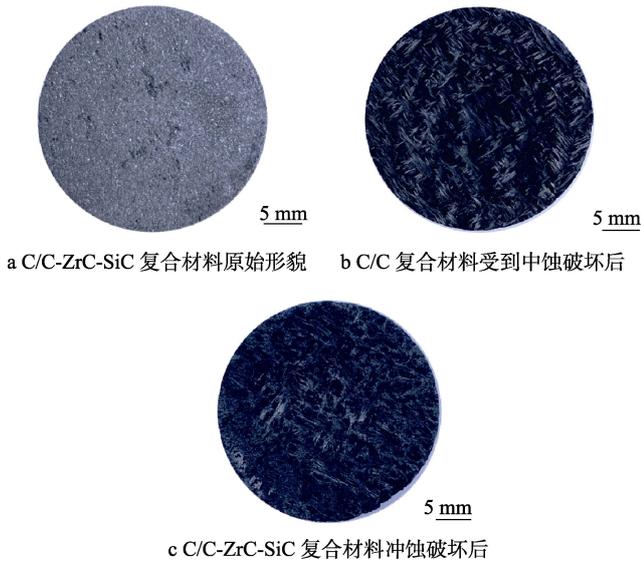


图 3 C/C-ZrC-SiC 和 C/C 复合材料在颗粒冲蚀前后的宏观形貌

表 1 颗粒冲蚀试验后试样的线冲蚀率和质量冲蚀率

	冲蚀时间/s	线冲蚀率/ ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	质量冲蚀/ ($\times 10^{-3}\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
C/C	10	498.8	204.8
C/C-ZrC-SiC	10	253.1	79.8

观察到，纤维束被打断，且其断面从中心到边缘呈阶梯状分布，也有部分 PyC 由于 Al_2O_3 颗粒的冲击从碳纤维表面剥离。此外，图 4c 给出了颗粒冲蚀后颗粒周边的微观形貌，可以观察到凹坑周边的裂纹。通过数据对比和对图片的观察分析可以推断，硬度是影响材料线冲蚀率和质量冲蚀率的因素之一。ZrC 和 SiC 陶瓷的硬度高于 PyC，在 C/C-ZrC-SiC 复合材料受到颗粒冲蚀时起到强化 C/C 作用。当颗粒高速撞击试样表面时，C/C-ZrC-SiC 复合材料中超高温陶瓷相对试样起到一定的保护作用，超高温陶瓷相的尺度在 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ 之间，在复合材料中能够起到抗颗粒冲蚀的作用。

2.3 抗烧蚀性能分析

为了探究受到冲蚀破坏后 C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能，采用氧乙炔火焰烧蚀系统对受到破坏的 C/C-ZrC-SiC 复合材料以及具有相同孔隙率且受到相同破坏的 C/C 复合材料进行了烧蚀测试，测试过程中氧乙炔火焰垂直于圆柱形试样表面。为了探究颗粒冲蚀对材料烧蚀性能的影响，对未受到冲蚀破坏的复合材料进行了相同的烧蚀性能测试。

2.3.1 冲蚀破坏前

烧蚀测试过程如图 5a 所示。烧蚀测试后，C/C-ZrC-SiC 复合材料的宏观形貌如图 5b 所示。从颜色的变化可以推断烧蚀程度与火焰中心的距离有关，

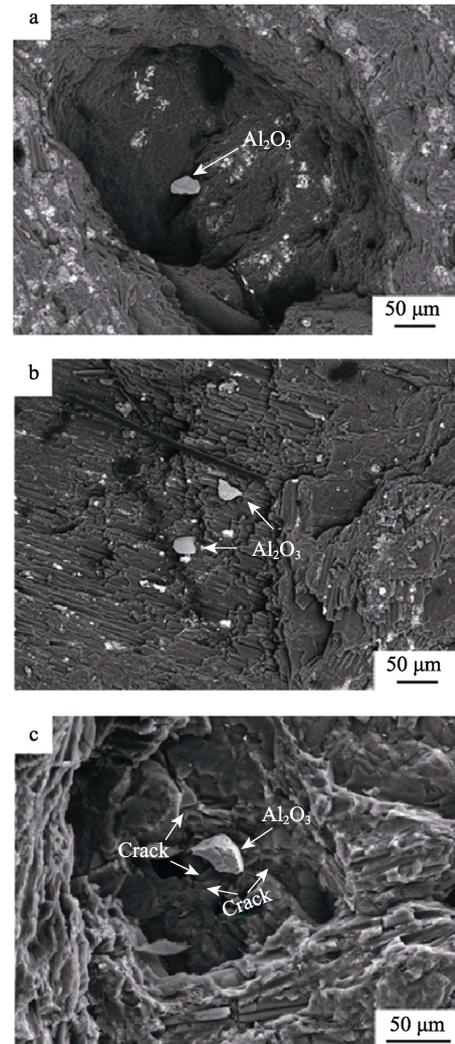
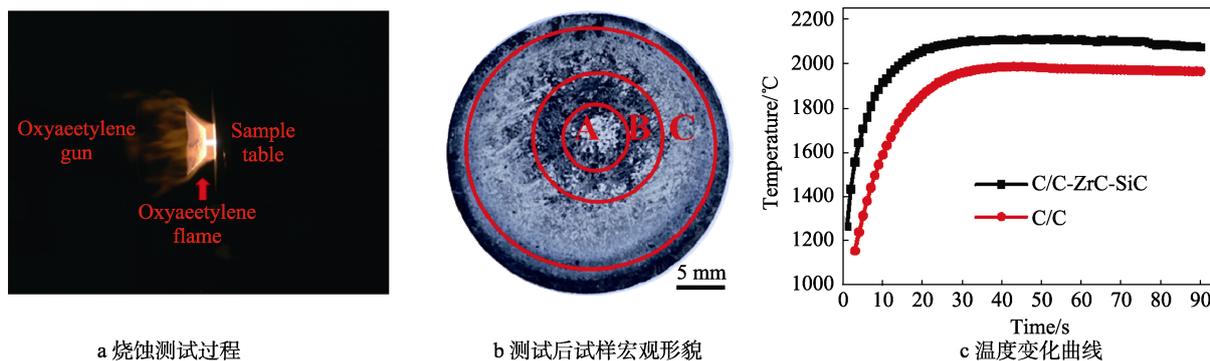


图 4 C/C-ZrC-SiC 复合材料受到颗粒冲蚀破坏后的微观形貌

根据样品表面出现的不同颜色，可以将其分为三个环形区域，分别标记为 A、B 和 C，烧蚀最严重的为区域 A。通过计算，C/C-ZrC-SiC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 $4.03\ \mu\text{m}/\text{s}$ 和 $1.39\ \text{mg}/\text{s}$ ，与 C/C 复合材料相比，分别降低了 37% 和 37.5%。表 2 列出了其他超高温陶瓷改性 C/C 复合材料的抗烧蚀性能，例如 C/C-SiC、C/C-ZrB₂-ZrC-SiC 和 C/C-ZrB₂-SiC。通过对比发现，本试验方法制备的 C/C-ZrC-SiC 样品，抗烧蚀性能得到有效提高。

烧蚀过程中，C/C-ZrC-SiC 复合材料和 C/C 复合材料的烧蚀表面中心区温度变化如图 5c 所示。可以发现，C/C-ZrC-SiC 复合材料的表面中心区温度高于 C/C 复合材料，在烧蚀过程中，C/C-ZrC-SiC 复合材料试样表面中心区最高温度为 $2115\ ^\circ\text{C}$ 。烧蚀后，C/C-ZrC-SiC 复合材料表面三个不同区域的微观形貌如图 6a—e 所示，可以观察到三种不同的颜色。通过 EDS 和 XRD 图谱（见图 6f）分析，可以推断出白色区域为 ZrO_2 ，灰色区域为 SiO_2 和 SiC，黑色区域为 C。



a 烧蚀测试过程

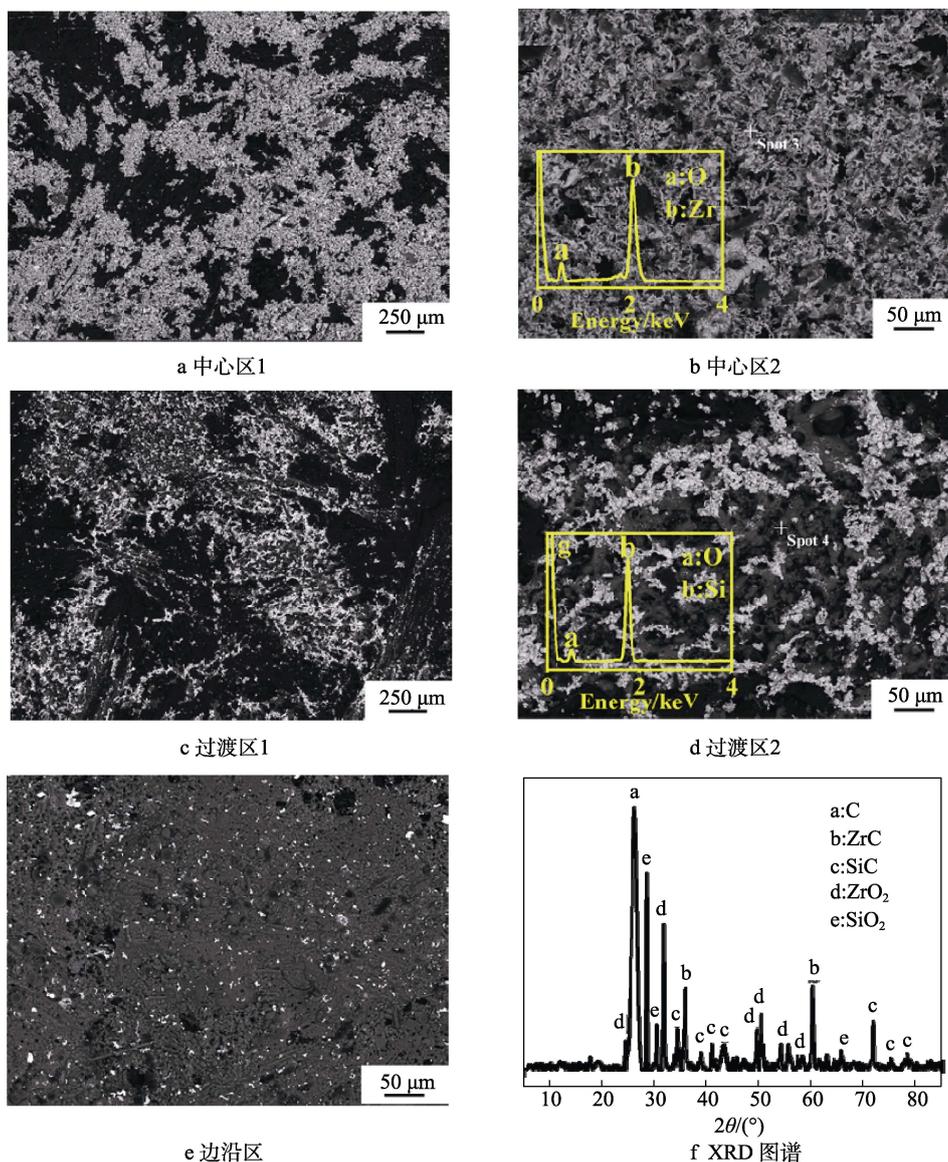
b 测试后试样宏观形貌

c 温度变化曲线

图5 试样烧蚀测试

表2 利用不同工艺制备出不同超高温陶瓷组元改性C/C复合材料的相关性能

	制备工艺	密度/(g·cm ⁻³)	热流密度/(MW·m ⁻²)	烧蚀时间/s	线烧蚀率/(μm·s ⁻¹)
C/C-SiC ^[14]	PIP	1.88	2.38	60	~7
C/C-ZrB ₂ -ZrC ^[15]	PIP	1.89	2.38	60	~6.8
C/C-ZrB ₂ -SiC ^[16]	RMI	2.25	2.38	60	6.72
C/C-ZrC-SiC	注射法	2.32	2.38	90	4.03



a 中心区1

b 中心区2

c 过渡区1

d 过渡区2

e 边沿区

f XRD 图谱

图6 改性材料烧蚀后试样不同区域微观形貌图及 XRD 图谱

图 6a、b 为 A 区域的微观形貌, 可以看出, 有一层珊瑚状疏松结构的 ZrO_2 覆盖在试样表面。在烧蚀过程中, 这层覆盖层对基体起到了保护的作用。由于 A 区域为氧乙炔火焰烧蚀的中心位置, 该区域的温度最高, 受到的热流冲击最大, 导致大量的 ZrC 转化为 ZrO_2 。SiC 在 $1627\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的环境中会快速氧化生成 SiO_2 , 并转化为气态, 使得 A 区域形成了 ZrO_2 疏松珊瑚状骨架结构。在 B 区域中, 如图 6c、d 所示, 该区域温度与 A 区域相比有明显降低, 试样表面有未形成玻璃膜的 SiO_2 球和一些珊瑚状 ZrO_2 的存在。相较于区域 A 和区域 B, 区域 C 表现出完全不同的形貌状态, 如图 6e 所示。C 区域温度相对较低, 气流冲刷的程度也比较小, 使得这一部分易形成以 SiO_2 为主的玻璃层结构, 且有少量 ZrO_2 分散在 SiO_2 覆盖层中。

2.3.2 冲蚀破坏后

将颗粒冲蚀破坏后的 C/C-ZrC-SiC 复合材料和 C/C 复合材料分别进行了烧蚀性能测试, 所得到的线烧蚀率和质量烧蚀率列于表 3。从表 3 中可得, 烧蚀 90 s 后, C/C-ZrC-SiC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 $4.26\text{ }\mu\text{m/s}$ 和 1.44 mg/s , 比 C/C 复合材料分别降低了 37% 和 39%。这表明受到颗粒破坏后, C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能优于同等条件下

的 C/C 复合材料。

表 3 冲蚀破坏后试样的线烧蚀率和质量烧蚀率

	烧蚀时间/s	线烧蚀率/ ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	质量烧蚀率/ ($\times 10^{-3}\text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$)
C/C	90	6.79	2.36
C/C-ZrC-SiC	90	4.26	1.44

烧蚀测试后, 复合材料的宏观形貌如图 7 所示。可以看出, C/C-ZrC-SiC 复合材料和 C/C 复合材料中, 烧蚀最严重的区域位于颗粒冲蚀最严重的区域。对于 C/C-ZrC-SiC 复合材料, 距离烧蚀中心的不同位置出现不同颜色, 可分为三个区域, 标记为 D、E 和 F。烧蚀测试后试样的微观形貌、XRD 图谱和烧蚀实验过程中试样表面中心区温度变化曲线如图 8 所示。通过对比发现, 受到破坏的 C/C-ZrC-SiC 复合材料和 C/C 复合材料烧蚀后存在较大差异。与 2.3.1 中未受到颗粒冲蚀破坏的试样进行对比可以发现, 受到破坏后的试样中存在大量的凹痕、空洞、裂纹和折断的碳纤维。这些位置更容易发生氧化, 而由于 C/C-ZrC-SiC 复合材料内部含有 ZrC 和 SiC 陶瓷相, 所以表现出的抗烧蚀性能优于同等条件下的 C/C 复合材料。

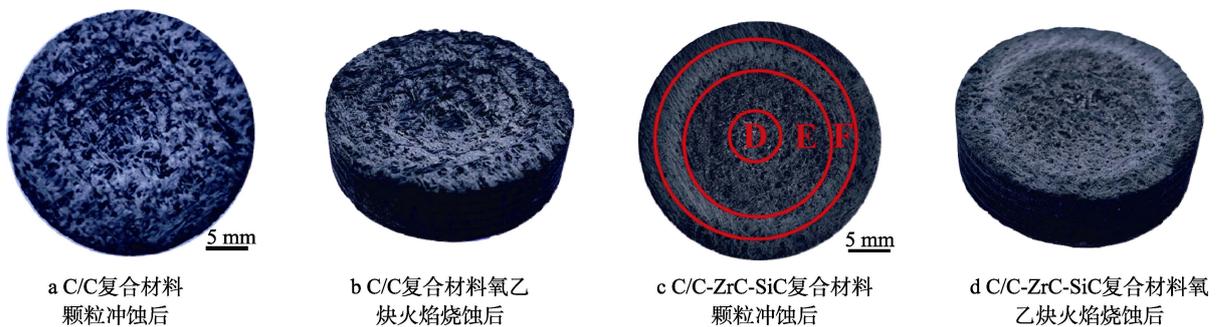


图 7 不同复合材料受到颗粒冲蚀、氧乙炔火焰烧蚀后的宏观形貌

将图 6 和图 8 进行对比可以发现, ZrO_2 在 D 区域中以附着在 SiO_2 上的方式存在, 不同于 A 区域中的珊瑚状结构。这是由于超高温陶瓷相在引入过程中, 其含量从表面到底面逐渐减少, 从而导致内部存在的陶瓷相较少, 不能形成连续珊瑚状 ZrO_2 结构。D 区域凹坑边缘有较多裂纹, 这些裂纹是受到颗粒冲蚀破坏后产生的, 之后又由于氧乙炔火焰烧蚀与热冲击而逐渐扩大。对比图 8a、b 可以发现, 受到冲蚀破坏后, C/C 复合材料烧蚀后的裂纹与 C/C-ZrC-SiC 复合材料中所产生的较为相似。

如图 8e 所示, 颗粒冲蚀破坏后, C/C-ZrC-SiC 复合材料在烧蚀过程中试样表面中心区最高温度为 $2043\text{ }^\circ\text{C}$ 。通过对比图 5c 与图 8e 可以发现, C/C 复合材料的烧蚀中心区温度曲线基本稳定, 而受到颗粒冲蚀破坏的 C/C-ZrC-SiC 复合材料的温度曲线要明显低

于未破坏材料。从图 4 中可以看出, Al_2O_3 颗粒对于试样的高速冲蚀破坏导致试样中纤维被打断, 试样表面产生较多的小孔, 而这些碳纤维、PyC 的缺陷导致试样容易被氧化。此外, 在 C/C 内部的超高温陶瓷相含量相对较少, 而 C 的相对含量较多, ZrC 和 SiC 陶瓷的热导率小于 C, ZrC 和 SiC 氧化释放出来的热量多于 C 氧化释放出的热量, 导致冲蚀后 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀表面中心区温度较低。

颗粒冲蚀测试后, 试样表面产生较多缺陷, 在氧乙炔火焰烧蚀过程中, 环境中存在较多氧化性物质, 如 O_2 、O、 CO_2 、 H_2O 和 OH。由于缺陷的存在, 这些物质与碳或碳化物之间会发生更多的氧化反应, 导致严重的化学腐蚀。

根据 EDS 和 XRD 图谱分析, 可能发生的反应总结如下^[17-18]:

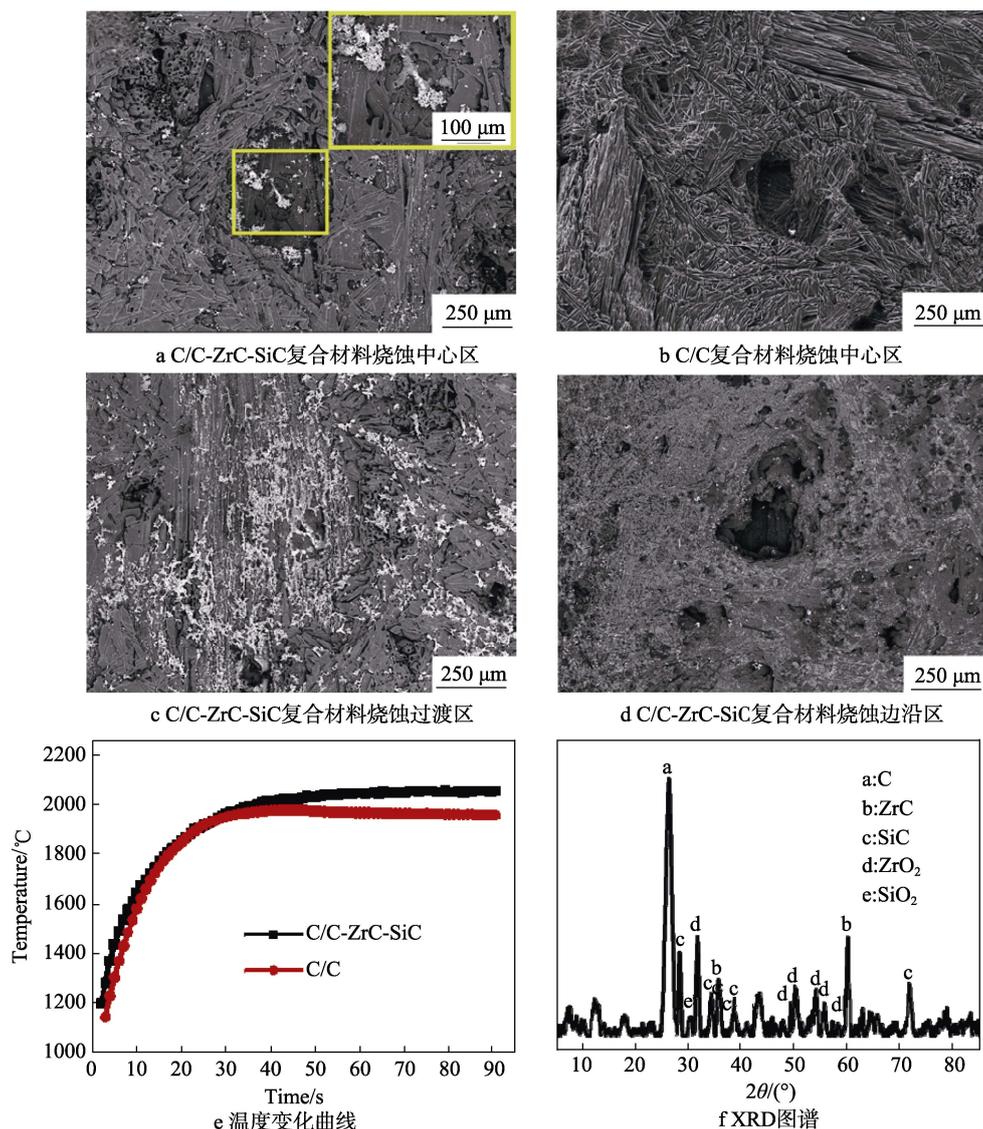
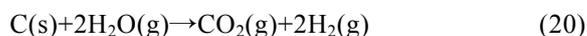
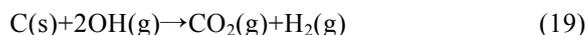
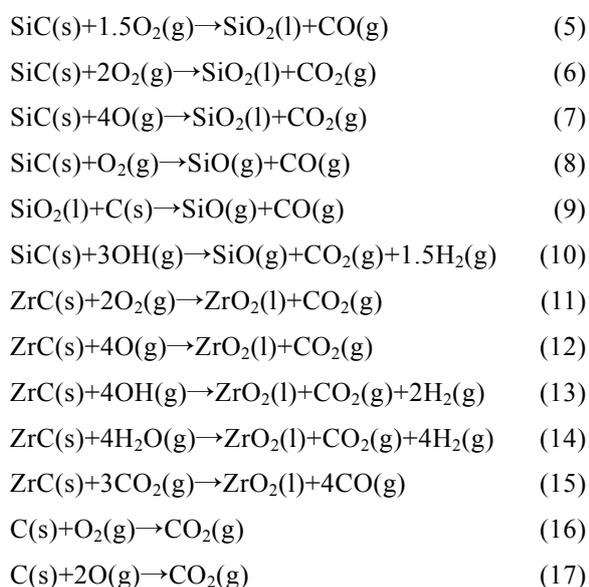


图 8 改性材料受到颗粒冲蚀、烧蚀后试样不同区域微观形貌图、XRD 图谱及烧蚀过程中试样中心区温度变化曲线



由图 5c 和图 8e 可得,这两种情况下 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀最高温度为 2115 °C 和 2043 °C,利用 HSC 软件计算方程 (5) — (20) 得出在 2115 °C 和 2043 °C 的吉布斯自由能,见表 4。吉布斯自由能数值越小,说明该反应越容易发生。将表 4 中的数据进行对比,可以发现,在高温环境下,大部分 ZrC 和 SiC 氧化反应(反应式(5) — (15))的吉布斯自由能低于 C 的氧化反应(反应式(16) — (20))。因此 ZrC 和 SiC 陶瓷能够在烧蚀过程中优先于碳发生氧化反应,对碳纤维和 PyC 起到保护作用。此外, ZrC 和 SiC 的氧化产物 ZrO₂ 和 SiO₂,能够在一定程度上形成保护层,进一步防止氧化性物质扩散而导致氧化行

为的发生。

表 4 化学反应方程式 (5) — (20) 在 2115 °C 和 2043 °C 下的吉布斯自由能 kJ/mol

编号	2115 °C	2043 °C
(5)	-764	-769
(6)	-842	-853
(7)	-1224	-1254
(8)	-559	-547
(9)	-114	-91
(10)	-650	-647
(11)	-868	-878
(12)	-1250	-1279
(13)	-884	-898
(14)	-414	-407
(15)	-556	-542
(16)	-396	-396
(17)	-587	-597
(18)	-240	-228
(19)	-404	-406
(20)	-169	-1601

3 结论

利用注射法将 ZrC 和 SiC 陶瓷前驱体一次性引入到低密度多孔 C/C 复合材料中, 并通过高温热处理和致密化的过程, 制备出孔隙率为 9.3% 的 C/C-ZrC-SiC 复合材料。该复合材料的线冲蚀率和质量冲蚀率与相同孔隙率的 C/C 复合材料相比, 分别降低了 49.2% 和 61%。这是由于引入的 ZrC 和 SiC 陶瓷相的硬度大于碳基体, 且 C/C-ZrC-SiC 复合材料中超高温陶瓷相比较小, 能够起到粒子增强作用。颗粒冲蚀破坏后的 C/C-ZrC-SiC 复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率与同等条件下的 C/C 复合材料相比, 分别降低了 37% 和 39%。这是因为 C/C-ZrC-SiC 复合材料即使受到破坏, 其烧蚀过程中内部仍能够形成 ZrO_2 骨架结构和 SiO_2 球形颗粒, 对碳纤维和 PyC 起到保护作用。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] SHEEHAN J E, BUESKING K W, SULLIVAN B J. Carbon-Carbon Composites[J]. Annual Review of Materials Science, 1994, 24: 19-44.
- [3] FU Q G, ZHUANG L, REN Q W, et al. Carbon Nanotube-toughened Interlocking Buffer Layer to Improve the Adhesion Strength and Thermal Shock Resistance of SiC Coating for C/C-ZrC-SiC Composites[J]. Journal of Materials, 2015, 1(3): 245-252.
- [4] GHOSH D, SUBHASH G, BOURNE G R. Inelastic De-

formation under Indentation and Scratch Loads in a ZrB_2 -SiC Composite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(14): 3053-3061.

- [5] NISAR, ARIHARAN S, VENKATESWARAN T, et al. Oxidation Studies on TaC Based Ultra-high Temperature Ceramic Composites under Plasma Arc Jet Exposure[J]. Corrosion Science, 2016, 109: 50-61.
- [6] YANG X, HUANG Q Z, SU Z A, et al. Ablative Property and Mechanism of C/C-ZrB₂-ZrC-SiC Composites Reinforced by SiC Networks under Plasma Flame[J]. Corrosion Science, 2016, 107: 9-20.
- [7] CHEN Z S, LI H J, LI K Z, et al. Influence of Grain Size on Wear Behavior of SiC Coating for Carbon/Carbon Composites at Elevated Temperatures[J]. Materials & Design, 2014, 53: 412-418.
- [8] 兰昊, 张伟刚, 黄传兵, 等. Cf/SiC 复合材料表面 HfO_2 涂层的制备及其抗热冲击性能研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 25-30.
- [9] YAN C L, LIU R J, CAO Y B, et al. Ablation Behavior and Mechanism of C/ZrC, C/ZrC-SiC and C/SiC Composites Fabricated by Polymer Infiltration and Pyrolysis Process[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 131-141.
- [10] 魏玺, 李捷文, 张伟刚. HfB_2 - HfC -SiC 改性 C/C 复合材料的超高温烧蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 12-17.
- [11] STADELMANN R, LUGOVY M, ORLOVSKAYA N, et al. Mechanical Properties and Residual Stresses in ZrB_2 -SiC Spark Plasma Sintered Ceramic Composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 37: 1527-1537.
- [12] ZHANG Y L, LI H J, HU Z X, et al. Microstructure and Oxidation Resistance of Si-Mo-B Coating for C/SiC Coated Carbon/Carbon Composites[J]. Corrosion Science, 2013, 72: 150-155.
- [13] GJB 323A—96, 烧蚀材料烧蚀试验方法[S].
- [14] LIU L, LI H J, FENG W, et al. Effect of Surface Ablation Products on the Ablation Resistance of C/C-SiC Composites under Oxyacetylene Torch[J]. Corrosion Science, 2013, 67: 60-66.
- [15] LIU L, LI H J, FENG W, et al. Ablation in Different Heat Fluxes of C/C Composites Modified by ZrB_2 -ZrC and ZrB_2 -ZrC-SiC Particles[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 159-167.
- [16] LIU Y, FU Q G, WANG B B, et al. The Ablation Behavior and Mechanical Property of C/C-SiC-ZrB₂ Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration[J]. Ceramics International, 2017, 43: 6138-6147.
- [17] CUI Y Y, LI A J, LI B, et al. Microstructure and Ablation Mechanism of C/C-SiC Composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(2): 171-177.
- [18] ZAPATA-SOLVAS E, JAYASEELAN D D, BROWN P M, et al. Effect of La_2O_3 Addition on Long-term Oxidation Kinetics of ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC Ultra-high Temperature Ceramics[J]. Journal of the European Society, 2014, 34(15): 3535-3548.