

文章编号: 1001-2486(2007)04-0027-05

三维石英纤维增强氮化物基复合材料的烧蚀性能及显微结构*

姜勇刚, 张长瑞, 曹峰, 王思青, 胡海峰, 齐共金

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:采用先驱体转化法制备了三维石英纤维增强氮化物基复合材料(3D SiO₂/Si₃N₄-BN),用等离子射流烧蚀方法研究了复合材料的烧蚀性能,运用扫描电镜及能谱仪对烧蚀表面微观形貌进行了观察和分析。结果表明氮化物基复合材料在高压高热等离子体烧蚀下线烧蚀率为0.91mm/s,石英纤维熔融并被吹除带走了大量的热量,熔融层抑制了基体的机械剥蚀。基体由于强度高、升华温度高,延缓了熔融层的吹除,表明氮化物基复合材料是一种良好的耐高温烧蚀透波材料。

关键词:石英纤维;氮化物基复合材料;烧蚀性能;显微结构

中图分类号:TQ174.1;TB35 **文献标识码:**A

Ablation Performance and Microstructure of Three-dimensional Silica Fibers Reinforced Nitride Composites

JIANG Yong-gang, ZHANG Chang-rui, CAO Feng, WANG Si-qing, HU Hai-feng, QI Gong-jin

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Three-dimensional silica fibers reinforced nitride matrix composites (3D SiO₂/Si₃N₄-BN) were prepared through repeated infiltration and pyrolysis. The ablation performance of the composites was evaluated by arc jet. The ablation surface and microstructures were studied by scanning electron microscope (SEM) and Energy dispersive spectroscopy (EDS). The results show that the 3D SiO₂/Si₃N₄-BN composites have a low linear ablation rate of 0.91mm/s under high pressure and heat flux. Silica fibers fused and more heat was absorbed before the fused layer was swept off and the matrix eroding velocity reduced for the protective melt layer. On the other hand, the fused layer was prevented from eroding from the ablation surface as a result of the matrix with high mechanical property and sublimation temperature. The nitride composite is a high-temperature ablation resistance material for its low recession rate under high thermal load.

Key words: silica fibers; nitride composites; ablation performance; microstructure

天线罩(窗)是保护天线在恶劣环境条件下能够正常工作的一种设施。再入条件下飞行器的天线罩(窗)要求材料在高温高速热流冲击下具有良好的力学、抗烧蚀及透波性能。石英陶瓷、氮化硅、氮化硼是最常用的三种天线罩(窗)候选材料,但石英陶瓷熔点较低,耐雨蚀性差;氮化硅介电常数高,氮化硅和氮化硼再入条件下电气性能差。三种材料上述缺点限制它们单独使用时的应用范围^[1]。数十年来,国内外研究者广泛开展了颗粒(Si₃N₄^[2]、AlN^[3]、AlN-BN^[4]、BN^[5])或纤维(BN_f^[6-7]、SiO_{2f}^[8-11])增强陶瓷基透波复合材料的研究,实现了相关材料性能的优势互补,研究重点集中于透波材料的力学和介电性能。在前期工作中^[12],我们采用先驱体转化法制备了一种新型的石英纤维织物增强氮化物基复合材料,研究表明氮化物基复合材料具有优异的力学性能、介电性能和烧蚀性能。本文在前述工作基础上,采用等离子体射流烧蚀方法进一步研究了材料高温下的耐烧蚀性能,并结合SEM、EDS等微观分析手段对烧蚀表面进行了分析。

* 收稿日期:2006-12-01

基金项目:国防科技大学研究生创新基金资助项目(0603)

作者简介:姜勇刚(1979—),男,博士生。

1 实验

1.1 原材料及其复合材料制备

石英纤维为荆州菲利华石英玻璃有限公司生产,复合材料预制件为三维石英纤维织物,由北京玻璃纤维研究设计院编织而成,纤维体积分数约 51% (实测)。先驱体聚硅硼氮烷 (Polyborosilazane, PBSZ) 是本实验室改进 Su Kai 等人^[13]的工艺合成的。全氢聚氮硅烷 (Perhydropolysilazane, PHPS) 以吡啶作溶剂,通过卤硅烷氨解法合成^[14],硼吡嗪 (borazine) 由 $H_3N \cdot BH_3$ 热缩合得到^[15]。先驱体 PBSZ 在 800°C 氨气氛围下裂解,其陶瓷产率大于 80%。

三维石英织物增强氮化物基复合材料的制备工艺流程如图 1 所示。首先对预制件进行预处理,去除纤维表面胶并阻止纤维与基体在高温裂解过程中可能发生的界面反应,然后采用真空浸渍法使先驱体充满预制件,经惰性气氛保护下交联固化 ($100 \sim 200^\circ\text{C}$, $3 \sim 6 \text{ h}$),最后在 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 氨气中裂解,先后进行 4 个浸渍裂解周期以使复合材料达到较高的密度 (1.69 g/cm^3)。

1.2 烧蚀率的测定

本实验在电弧加热器上进行。从电弧加热器流出的高温等离子射流 (温度达 3500°C 以上),经过一个曲线型轴对称超声速喷管加速,以一定的马赫数流出喷管,以 90° 角冲烧到圆柱面上对试样进行烧蚀。

分别进行了状态 1 (常压低热流)、状态 2 (常压高热流) 和状态 3 (高压高热流) 等 3 个状态的烧蚀试验,烧蚀时间 10 s 。定义线烧蚀率为试样烧蚀深度与烧蚀时间之比。每个试样测三个点的线烧蚀率,取平均值作为该试样的线烧蚀率。

1.3 材料显微结构与表面形貌测定

采用 JSM-5600LV 型扫描电镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS) 观察和分析材料烧蚀后表面显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 材料的烧蚀性能

表 1 所示为氮化物基复合材料在等离子体射流烧蚀下的烧蚀性能。从表 1 可以看出,氮化物基复合材料在高速气流直接作用下,具有较低的线烧蚀率。随着烧蚀热流密度的提高,氮化物基复合材料的线烧蚀率增大。如状态 3 的热流密度高,且热流气体的压力为状态 1 和状态 2 的两倍,状态 3 试样的烧蚀环境最为恶劣,因此其线烧蚀率最高。文献^[16]认为,特氟隆的质量烧蚀率与气体热流密度的平方根成正比。由于本试验成本较高,目前还没有取得足够的烧蚀数据对此进行分析,因此本文中试样线烧蚀率与射流热流密度、恢复焓、压力等的关系还有待于进一步研究。

表 1 3D $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN 复合材料烧蚀性能

Tab. 1 Ablation performance of the 3D $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN composites

Model No.	Condition 1		Model No.	Condition 2		Model No.	Condition 3	
	Recession rate/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$			Recession rate/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$			Recession rate/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	
	Single	Average		Single	Average		Single	Average
2-7		0.18	2-1	0.34		2-2	0.91	
2-8	0.20	0.19	2-4	0.31	0.32	2-2	0.91	
2-9	0.19		2-6	0.32		2-5	0.92	

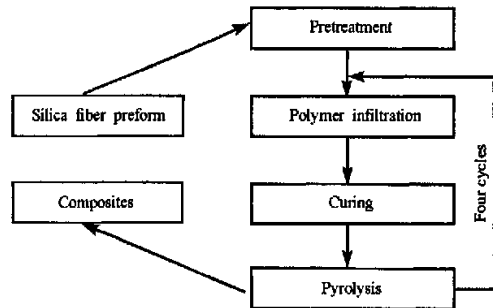


图 1 氮化物基复合材料制备工艺流程图

Fig. 1 Process flow for preparing 3D $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN

2.2 材料烧蚀形貌

2.2.1 烧蚀后的宏观形貌

图2为样品试验后的照片。从图2可以看出,样品烧蚀面有一白色烧蚀过渡层。热流密度增加后,烧蚀层厚度逐渐降低,状态3基本看不出烧蚀过渡层的存在。这是由于复合材料在受热吸收足够高的热量之后,石英纤维熔融并黏附于烧蚀表面,当热流量提高后,表面的熔融层流失量增加,特别由于状态3的烧蚀气体压力与热流密度剧增,石英纤维熔融后即被高速气流冲走流失,因此在烧蚀面基本观察不到熔融层的存在。状态1和状态2的试样烧蚀表面平坦,状态3的烧蚀表面相对不平整,有一些很小的凹坑和台阶,原因是状态1、状态2驻点压力较低气流以层流为主^[17],状态3试样驻点压力高,气流以湍流为主。石英纤维编织结构防止高速热流将基体材料从表面吹除,保持了材料的形状。所有烧蚀试样无任何裂纹等被破坏的现象,说明氮化物基复合材料表现出优异的抗热震性能。

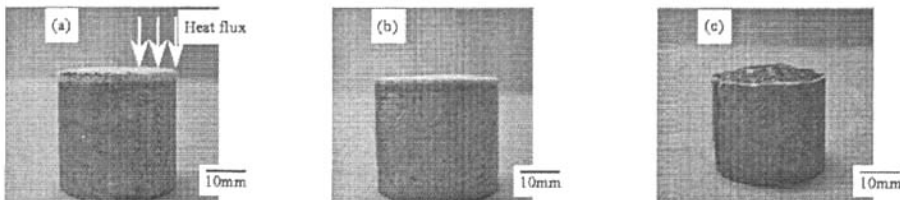


图2 烧蚀试验后试样的宏观形貌:(a)状态1,(b)状态2,(c)状态3

Fig.2 Macrophotos of the ablation specimens after ablation test: (a) condition 1; (b) condition 2; (c) condition 3

2.2.2 烧蚀后的微观形貌

(1)常压等离子体射流烧蚀形貌

图3(a)~图3(f)为复合材料低压热流烧蚀形貌。二氧化硅的熔融温度约 1700°C ,在高温等离子体射流作用下,石英纤维很快熔融。由图3(a)可以看出,由于石英熔融后粘度较大,熔融层粘附于烧蚀表面。当等离子气流压力较小时,具有较高的粘度的熔融层大部分粘附于烧蚀表面,小部分被吹除。熔融层基本能够连接在一起形成片状熔融层结构,不能分辨气流流场方向。随着热流密度的提高,烧蚀面表面粘附的石英熔融层逐渐减少,且熔融层沿气流方向粘附于烧蚀表面(图3(b))。这说明当等离子体气流热流密度提高后,石英熔融层粘附力下降,熔融层吹除加速,此时粘附于表面的熔融层分布比较分散。

对图3(b)中针刺状物质进行放大观察,如图3(c)所示,针刺状物呈凹槽状。图3(d)是图3(c)中所框区域局部放大,凹槽表面光滑,其半径约为 $8\mu\text{m}$,与石英纤维的直径相当,可以解释为:复合材料纤维束中纤维与纤维之间空隙为基体填充,石英纤维在受到燃气流持续加热后熔融并脱离纤维束中的基体表面,而基体成份中的氮化硼升温温度接近 3000°C ,无明显的熔融点,留下的基体成针刺状。对凹槽表面(图3(d)中虚框位置)进行EDS分析知,表面成分为 SiO_2 ,可以解释为石英纤维熔融后在高速气流作用下对基体中的孔隙进行了堵塞,堵塞使暴露在气流中的基体受到一定的保护,对基体的剥蚀产生一定的抑制作用。此外,图3(b)~图3(d)显示烧蚀表面有熔融层及很多熔融微珠,熔融层在气流和基体间隔离,降低了射流对基体的剥蚀,同时熔融层和熔融微珠被高速射流吹除时,可带走大量的热量,提高了材料的烧蚀性能。

图3(e)左下方为块状基体,面积较大。这是由于纤维束间具有较大的孔隙,在复合材料制备过程中,经过先驱体浸渍、交联,先驱体对大的孔隙进行填充,在裂解烧成后形成大块基体。图3(e)所框位置基体进一步放大(图3(f))后发现,基体中存在着大量的平均直径 $2\mu\text{m}$ 的孔隙,这是由于烧成过程中小分子溢出所致。从图3(e)~图3(f)中还可以看出,石英纤维熔融后部分被吹除,而氮化物基体在高温高压气流下仍保持着形状,这是由于基体中的氮化硅在高温下仍有较高的强度,高温下高强度基体减少了气流对石英液态熔融层的冲刷力量,提高了氮化物基复合材料的耐烧蚀性能。

(2)高压高热流烧蚀形貌

图4所示为高压高热流(状态3)烧蚀后不同烧蚀表面区域微观形貌。当热流密度、压强足够高时,

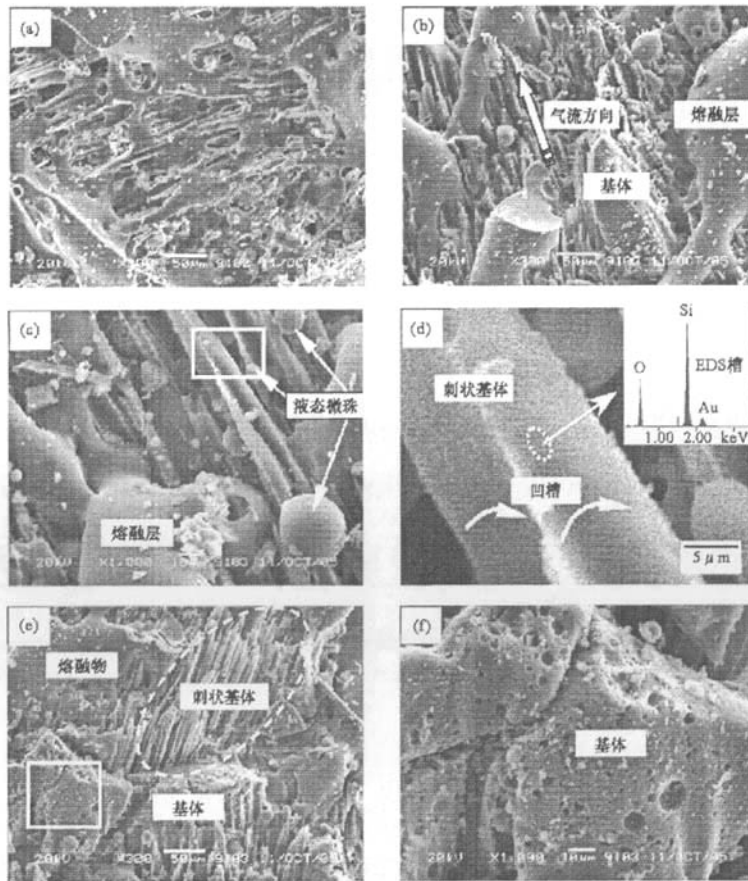


图3 低压等离离子体气流烧蚀表面形貌:(a)状态1,(b)~(f)状态2

Fig.3 SEM micrographs of the 3D $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ composites under low pressure:(a)Condition 1, (b)~(f)Condition 2

在较大的气动剪切力下石英熔融层大部分被吹除,如图4(a)显示仅有少量的熔融层留在烧蚀表面。图4(b)在视野范围内没有熔融层及针刺状基体存在,说明此时的等离离子体高速热流在烧蚀面产生的气动剪切力足够大,使视野范围内的石英熔融层基本被吹除,从图中也不能分辨气流流场方向。图4(b)中箭头所指位置放大可以发现凹槽,为石英纤维熔融后被吹除而留下的凹槽,无针刺状基体,这可能是烧蚀过程中形成的针刺状基体被高速射流剥离(吹断)的缘故。

图4(c)也是在状态3下复合材料的烧蚀表面形貌。对比图4(b)与图4(c)发现,图4(c)视野中有少量比较分散的熔融层存在,说明此烧蚀过程中气流以湍流为主,作用在两个区域的气动剪切力不一致,图4(c)所示区域气动剪切力较小。将图4(c)中C1、C2、C3、C4位置分别放大,可以知道此烧蚀状态下,烧蚀表面由凹槽、孔洞、折断的纤维等结构组成,由于此烧蚀状态气流压力很大,凹槽表面、孔洞中不再有二氧化硅熔融层,部分无基体保护或与基体界面结合力较小的纤维在熔融前即折断被吹除。

3 结论

(1)由先驱体转化法通过交联、裂解等工艺经过4个循环周期即可以得到三维石英纤维增强氮化物基复合材料,该材料在高压高热流等离离子体气流烧蚀下线烧蚀率为 0.91mm/s ,烧蚀后试样保持完好,具有优异的耐烧蚀及抗热震性能。

(2)氮化物基复合材料烧蚀时石英纤维熔融层部分黏附于烧蚀表面,隔离了射流和氮化物基体的接触,连同基体中高温下仍具有较高强度的氮化硅,两者抑制了射流气动剪切力对基体材料的剥蚀。高压

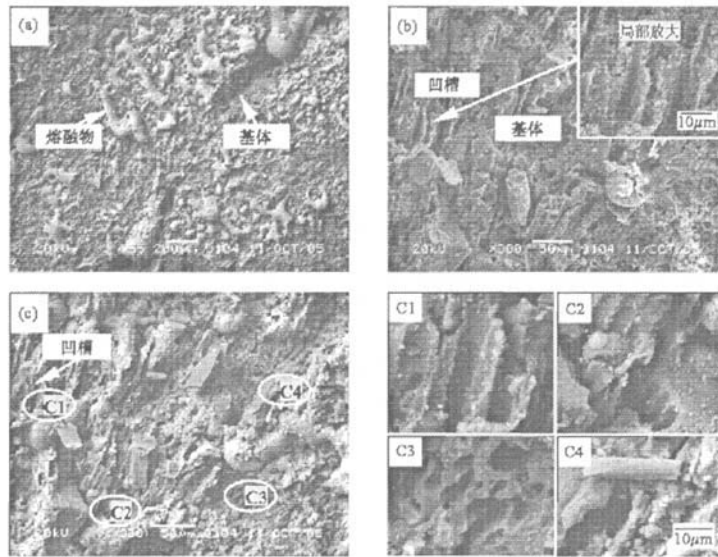


图4 高压等离子体气流(状态3)烧蚀表面形貌

Fig.4 SEM micrographs of the 3D $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN composites of condition 3 under high pressure

高热流烧蚀时,石英熔融层退移到氮化物基体内部,受突出的基体保护,熔融二氧化硅表面所受到气动剪切力随着退移深度增加而迅速减小,且温度也随之降低,气动吹除程度得到抑制。烧蚀过程中基体与石英熔融层相互保护是氮化物基复合材料具有优异烧蚀性能的原因。

参考文献:

- [1] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰, 等. 陶瓷基复合材料天线罩制备工艺进展[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(5): 632-638.
- [2] 姚俊杰, 李包顺, 黄校先, 等. SiO_2 - Si_3N_4 复合材料的力学性能及其增韧机理[J]. 无机材料学报, 1997, 12(1): 47-53.
- [3] 吴洁华, 郭景坤, 李包顺. SiO_2 -AlN 复合材料的制备及其性能研究[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(6): 701-708.
- [4] 吴洁华, 郭景坤, 李包顺. SiO_2 -AlN-BN 复合材料的制备和性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(4): 365-370.
- [5] Wen G, Wu G L, Lei T Q, et al. Co-enhanced SiO_2 -BN Ceramics for High-temperature Dielectric Applications [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2000, 20(11): 1923-1928.
- [6] Place T M. Properties of BN-3DX, a 3-dimensional Reinforced Boron Nitride Composite [C]//Proceedings of the 13th Symposium on Electromagnetic Windows, Georgia Institute of Technology Atlanta, Georgia. 1976: 17-22.
- [7] Guo J K, Huang X X, Li B S. The Second China-US Bilateral Seminar on Inorganic Materials Research Held in Gaithersburg [C]//USA, 1987.
- [8] Gilreath M C, Castellow S L. High Temperature Dielectric Properties of Candidate Space-shuttle Thermal Protection System and Antenna-window Materials [R]. NASA TND-7523. Washington: NASA, 1974: 1-53.
- [9] 陈虹, 张联盟, 李勇, 等. 三维编织 SiO_2 基复合材料性能的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(10): 918-922.
- [10] 温广武, 雷廷权, 周玉. 石英玻璃基复合材料的研究进展[J]. 材料工程, 2002(1): 40-43.
- [11] Qi G J, Zhang C R, Hu H F, et al. Fabrication of High Performance 3D $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ Composite Via Perhydropolysilazane Infiltration and Pyrolysis [J]. Sci. China, Ser. F, Eng. Mater. Sci., 2005, 48(6): 685-691.
- [12] Jiang Y G, Zhang C R, Cao F, et al. Fabrication of High Performance 2.5D $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ -BN Composites for High-temperature Application [J]. Adv. Eng. Mater., 2007(1-2): 114-116.
- [13] Su K, Edward E R, Gregg A Z, et al. Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of Borazine-modified Hydridopolysilazanes: New Polymeric Precursors to SiNCB Ceramic Composites [J]. Chem. Mater. 1993, (5): 547-556.
- [14] Isoda T, Kaya H, Nishii H, et al. Perhydropolysilazane Precursors to Silicon Nitride Ceramics [J]. J. Inorgan. Organomet. Polym., 1992, 2(1): 151-160.
- [15] Hough W V, Guibert C R, Hefferan G T. Method for the Synthesis of Borazine [P]. United States Patent, 4150097, Apr. 17, 1979.
- [16] Nevin K H, Carrol F G. Feasibility of Standard Evaluation Procedures for Ablation Materials [R]. NASA CR-379, 1966.
- [17] 王俊山, 李仲平, 敖明, 等. 掺杂难熔金属碳化物对炭/炭复合材料烧蚀微观结构的影响[J]. 新型炭材料, 2005, 20(2): 97-102.

