

文章编号: 1001-2486(2011)06-0129-05

### 3 维 C/SiC-ZrC 复合材料的制备及其性能研究\*

赵丹, 张长瑞, 胡海峰, 张玉娣

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要:**针对超高温环境应用需求,采用化学气相渗透工艺(CVI)与先驱体浸渍-裂解工艺(PIP)联用制备了3维碳纤维增强SiC-ZrC基复合材料(C/SiC-ZrC),并研究了SiC含量对C/SiC-ZrC复合材料力学性能、抗氧化性能和抗烧蚀性能的影响。结果表明,随着SiC含量的增加,C/SiC-ZrC复合材料的强度逐渐降低,静态抗氧化性能提高,在氧乙炔焰烧蚀环境下的质量烧蚀率和线烧蚀率先降低后增加。复合材料抗氧化性和抗烧蚀性的变化与氧化和烧蚀过程中生成的SiO<sub>2</sub>熔体有关。

**关键词:** C/SiC-ZrC; 复合材料; 力学性能; 抗氧化; 抗烧蚀

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

## Preparation and Characterization of Three-dimensional Carbon Fiber Reinforced SiC-ZrC Composites

ZHAO Dan, ZHANG Chang-ru, HU Hai-feng, ZHANG Yu-di

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

**Abstract:** Three-dimensional carbon fiber reinforced SiC-ZrC composites (C/SiC-ZrC) were prepared by chemical vapor infiltration (CVI) combined with precursor infiltration and pyrolysis (PIP) process for ultra high temperature application, and the properties of C/SiC-ZrC composites with different SiC contents were investigated. The results show that with the of increased the SiC content, the flexural strength of the composites decreased gradually, the oxidation properties increased, and the mass loss rate and linear recession rate in oxyacetylene torch environment decreased first and then increased. The changes of the oxidation and ablation properties were caused by the formation of SiO<sub>2</sub> glass.

**Key words:** C/SiC-ZrC; composites; mechanical property; oxidation resistance; ablation resistance

飞行器飞行速度的提高对飞行器鼻锥、机翼前缘和发动机喉衬等热结构部件的耐温性能提出了严峻的挑战。如航天飞行器再入大气层时,速度高达30 Ma,形成的强激波导致温度和压力急剧上升,飞行器鼻锥、翼前缘等部位要经受瞬时超高温(2000~3000℃)、大热流的恶劣环境;又如高性能固体火箭发动机中高能推进剂燃烧时产生高温高速气流对喉衬剧烈冲刷,导致喉衬的严重烧蚀,影响发动机效率。工作环境的恶化要求材料能够耐超高温、抗烧蚀、抗冲刷。目前广泛使用的C/SiC、C/C等复合材料在超高温强冲刷环境下会因为剧烈的氧化和烧蚀而破坏,已不能满足超高温环境的使用要求。

ZrC陶瓷以其高熔点(3400℃)、高硬度、优异的化学稳定性和抗烧蚀性能在超高温领域受到了广泛关注。采用连续碳纤维增强ZrC陶瓷不仅可

以发挥ZrC优异的高温性能,同时赋予了材料良好的断裂韧性和抗热震性能,在超高温领域具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。但是由于ZrC极易氧化,需要引入SiC来改善其静态抗氧化性能。

目前,连续碳纤维增强ZrC或SiC-ZrC复合材料的制备方法研究较少。由于制备工艺的局限性,研究主要集中在1维或2维纤维增强复合材料<sup>[2-6]</sup>,尚未发现关于3维C/ZrC-SiC复合材料的制备以及C/SiC-ZrC复合材料抗烧蚀性能的报道。

本文采用CVI+PIP工艺制备了3维碳纤维增强SiC-ZrC复合材料(C/SiC-ZrC),研究了SiC含量对C/SiC-ZrC复合材料结构、力学性能、静态抗氧化性能和抗烧蚀性能的影响。

\* 收稿日期:2011-04-23

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划资助项目(90816020)

作者简介:赵丹(1983—),女,博士生。

# 1 实验

## 1.1 主要原料

碳纤维布采用吉林碳素厂生产的粗纱平纹布,丝束 3k,厚度 0.33mm。ZrC 先驱体由  $Zr(OC_4H_9)_4$  与二乙烯基苯 (DVB) 按照一定比例混合得到<sup>[7]</sup>。

## 1.2 实验过程

将碳纤维布裁成 60 mm × 180 mm 大小后,叠层

至 4 mm 厚,采用 3k 碳纤维束按照 3 mm × 3 mm 间距穿刺得到 3 维纤维预制体。

复合材料的制备过程如下:以  $CH_4SiCl_3$  和  $H_2$  为原料,以 Ar 为载气,采用 CVI 法在增强体中引入 SiC,沉积温度 ~ 1200°C。随后将预制件真空浸渍 ZrC 先驱体,150°C 保温 2h 交联固化,1600°C 保温 1h 裂解。重复该浸渍 - 交联 - 裂解过程至得到 C/SiC-ZrC 复合材料。控制沉积时间,制备了不同 SiC 含量的 C/SiC-ZrC 复合材料(表 1)。

表 1 不同沉积时间的复合材料的密度及力学性能

Tab. 1 Densities and mechanical properties of the composites with different deposited times

试样	沉积时间/h	SiC 体积比/%	孔隙率 体积比/%	密度 /g · cm <sup>-3</sup>	氧化前			氧化后	
					$\sigma_f$ /MPa	E/GPa	$K_{IC}$ /MPa · m <sup>1/2</sup>	$\sigma_f$ /MPa	E/GPa
C/ZrC	0	0	35.7	1.92	253.6	42.3	14.5	25.7	4.3
C/SiC-ZrC1	1	0.3	35.5	1.97	252.4	40.0	13.6	29.4	4.5
C/SiC-ZrC2	2	2.3	37.4	1.93	240.4	42.2	7.6	44.9	7.7
C/SiC-ZrC5	5	8.3	35.7	1.91	190.6	33.5	10.8	89.8	15.0

## 1.3 分析与测试

采用阿基米得 (Archimede) 方法测试复合材料的密度和孔隙率。

采用 CSS - 1101 系列电子万能试验机测试试样的室温力学性能。采用三点弯曲法测试复合材料的弯曲强度 ( $\sigma_f$ ),试样尺寸 3.5mm (高) × 4mm (宽) × 65mm (长),跨距 50mm,加载速率 0.5mm/s。弯曲模量 (E) 由载荷 - 位移曲线计算得到。采用单边切口梁法测试复合材料的断裂韧性 ( $K_{IC}$ ),试样尺寸 4mm × 8mm × 40mm,切口深 4mm,跨距 30mm,加载速率 0.2mm/min。

在马弗炉中测试复合材料的静态抗氧化性能。将炉温升至 1200°C 以后,放入复合材料试样,空气中保温 0.5h 后,取出试样,在空气中自然冷却,测试氧化后的力学性能。

根据 GJB 323 - 96A,采用氧乙炔焰烧蚀法测试复合材料的抗烧蚀性能<sup>[8]</sup>。试样大小 30mm × 30mm × 5mm,烧蚀时间 90s。

采用 SEM (S4800 Hitachi) 观察样品形貌。

尚未达到平衡,影响了 SiC 的沉积速度。沉积 1h 后,沉积炉内状态逐渐稳定, SiC 的沉积速度与之前相比有了明显提高,此时预制件质量约以每小时 11.4% 的速度增加。

CVI 初期, SiC 先以碳纤维为基底,在纤维表面开始沉积。随着沉积的进行, SiC 层厚度增加,纤维间的距离逐渐减小,当距离减小到一定程度后, SiC 开始在纤维间沉积,并逐渐形成 SiC 基体。图 1 为不同沉积时间时,碳纤维表面 SiC 层的形貌。经过 1h 的沉积后,纤维表面覆盖了一层粗糙的 SiC 层,厚度约 0.05  $\mu$ m。涂层较脆,容易碎裂并从纤维表面剥落。经过 2h 的沉积后, SiC 层厚度达 0.5  $\mu$ m 左右,涂层紧挨着纤维表面生长,并保持了纤维表面的沟槽起伏。经过 5h 的 CVI 后,纤维表面的沟壑已经基本被填平, SiC 层表面光

# 2 结果与讨论

## 2.1 CVI 对预制件及纤维的影响

CVI 法制备 SiC 后,纤维预制件的质量增加。经过了 1h 的沉积后,预制件的质量增加了 2.7%,而 2h 和 5h 则分别增加了 14.1% 和 48.4%。沉积开始后的第一个小时,预制件的增重率较低,这是由于沉积开始时,沉积炉内的状态

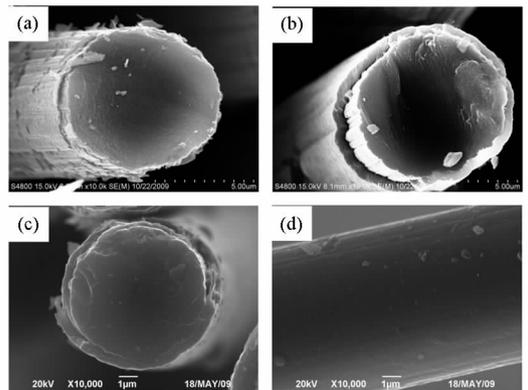


图 1 纤维表面不同沉积时间的 SiC 层 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of the SiC coatings with different deposition times (a) 1h; (b) 2h; (c) (d) 5h

滑,厚度约为 $0.7\mu\text{m}$ 。与沉积2h相比,经过5h的沉积后,虽然预制件的质量有较大的增长,但SiC层的厚度却并没有太大变化,说明在2h以内, SiC主要沉积在纤维表面,而沉积5h时,大部分SiC形成于碳纤维之间的空隙位置。

## 2.2 C/SiC-ZrC 复合材料密度及力学性能分析

C/SiC-ZrC 复合材料的组成和密度如表1所示。随着沉积时间的延长, C/SiC-ZrC 复合材料中SiC含量快速增长。沉积5h后, C/SiC-ZrC5 中SiC的体积分数达到8.3%。所有复合材料的孔隙率均相对较大,达到35%以上,其主要原因是ZrC先驱体的陶瓷产率相对较低<sup>[7]</sup>,且由阿基米德方法测得此时复合材料中的开孔率已降至10%以下,继续致密化对提高复合材料的密度作用不大。致密化完成后, C/ZrC 试样密度为 $1.92\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。由于引入了致密的SiC,沉积1h后得到的C/SiC-ZrC1 复合材料密度有了一定的提高。但是随着沉积时间的延长,复合材料的密度缓慢下降,其原因是随着沉积的进行, SiC沉积成为基体,并导致材料内部出现大量闭孔,同时在预制件表面结壳,不利于后期沉积气体和PIP过程中先驱体的浸入,导致材料致密度不高。沉积时间越长,影响越严重,试样密度越低。

表1还列出了C/SiC-ZrC复合材料的力学性能。C/ZrC 复合材料力学性能最好,随着沉积时间的延长,复合材料的弯曲强度逐渐降低。C/SiC-ZrC1 与C/ZrC 强度相当,而C/SiC-ZrC2 及C/SiC-ZrC5 的弯曲强度却分别下降了5.2%和24.8%。C/ZrC、C/SiC-ZrC1 和C/SiC-ZrC2 复合材料的弯曲模量均为40GPa左右,但是C/SiC-ZrC5 的模量却下降至33.5GPa。沉积时间对复合材料断裂韧性的影响最为明显,其中C/SiC-ZrC2 最低,仅为 $7.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

复合材料的载荷-位移曲线如图2所示。在加载的初始阶段,载荷线性增长,材料发生弹性变形。比较C/ZrC、C/SiC-ZrC1 和C/SiC-ZrC2 复合材料的载荷-位移曲线,3种材料均在载荷达到210N左右时,开始发生塑性变形。根据Halverson提出的纤维/基体应力传递模型,此时复合材料基体中开始出现微裂纹<sup>[9]</sup>。随后各复合材料的断裂行为出现了明显的区别。C/ZrC 复合材料由于纤维的桥联作用继续承载,在载荷达到最大值后纤维断裂并从基体中拔出,载荷呈阶梯状逐渐下降。C/SiC-ZrC1 在基体中出现裂纹后,裂纹也出现了扩展、偏转,载荷增大,但是载荷达到最大值后复合材料直接断裂,无纤维拔出。

而C/SiC-ZrC2 在基体中出现裂纹后,立即发生整体破坏,呈脆性断裂。C/SiC-ZrC5 复合材料韧性较好,随着位移的增加,载荷呈阶梯状缓慢下降。

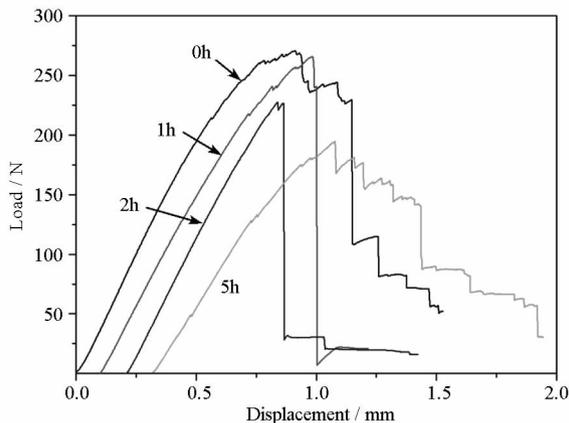


图2 C/SiC-ZrC 复合材料的载荷-位移曲线  
Fig. 2 Load-displacement curves of the C/SiC-ZrC composites

C/SiC-ZrC 复合材料的断口形貌如图3所示。C/ZrC 断口有大量的纤维拔出,拔出纤维表面粘附有部分的基体。C/SiC-ZrC1 和C/SiC-ZrC2 断面平整,无纤维拔出。其中, C/SiC-ZrC1 试样纤维与基体之间存在裂纹,裂纹沿着纤维和基体之间的界面扩展,所以其断裂韧性仅略有降低。C/SiC-ZrC2 复合材料中则无裂纹存在。C/SiC-ZrC5 中几乎所有的纤维/基体界面处均有缝隙存在,纤维/涂层界面结合强度较低,断面上有较多的纤维拔出,但拔出的纤维长度较短,表面干净。

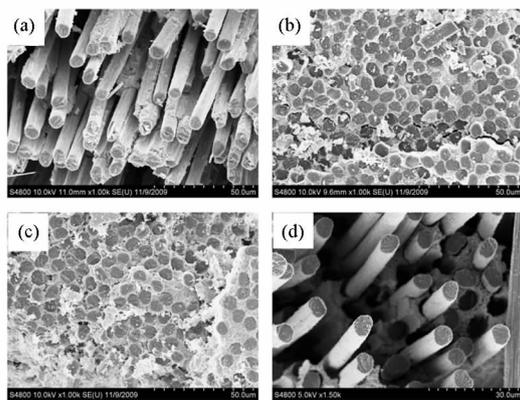


图3 不同沉积时间的C/SiC-ZrC 复合材料断口形貌  
Fig. 3 SEM micrographs on the fracture surface of the C/SiC-ZrC composites with different deposited times

(a) 0h; (b) 1h; (c) 2h; (d) 5h

不同沉积时间的复合材料断裂行为和力学性能差别较大,原因主要有以下几个方面:

(1) SiC 与碳纤维的热膨胀系数不同。SiC 的热膨胀系数( $4.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )高于碳纤维径向的热膨胀系数( $1 \sim 2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )<sup>[10-11]</sup>。对于2h以

内的 CVI 过程, SiC 主要沉积在纤维表面, 为分散相, 所以冷却过程中, SiC 沿着纤维径向发生体积收缩, 纤维在径向承受压应力, 涂层环向承受较大的拉应力, 纤维与涂层之间界面结合强度升高。强的界面结合不利于裂纹的扩展和纤维的拔出, 导致材料断裂韧性降低。经过了 5h 的 CVI 后, 预制件中形成了大量的 SiC 基体, 并与纤维表面 SiC 层紧密相连, 成为一体。由于基体 SiC 含量相对较高, 冷却过程中 SiC 向基体方向收缩, 将 SiC 层拉离纤维, 使 SiC 层与纤维间界面结合强度降低, 不利于载荷在纤维与基体之间传递, 复合材料的强度急剧降低, 但是有利于裂纹的扩展和纤维拔出, 复合材料的韧性提高。

(2) SiC 为脆性陶瓷, 对裂纹较为敏感。当基体中的裂纹扩展到纤维表面 SiC 层时, 由于脆性涂层内应力以及强界面结合的作用, 裂纹易直接穿过涂层, 并扩展到纤维, 最终导致纤维直接剪断, 强度降低。

(3) 随着沉积的进行, 在复合材料内部形成了闭孔, 阻碍了复合材料的致密化, 疏松的基体不能有效地传递载荷。同时, 孔隙会引起应力集中, 导致材料强度降低。

(4) 沉积原料  $\text{CH}_4\text{SiCl}_3$  和沉积产物中的 HCl 在高温会对纤维造成腐蚀, 降低纤维性能。

以上因素的影响均会随着沉积时间的延长而加剧, 使复合材料的性能降低。

### 2.3 抗氧化性能

C/SiC-ZrC 复合材料在空气中  $1200^\circ\text{C}$  静态氧化 0.5h 后的强度和模量见表 1。随着复合材料中 SiC 含量的提高, 氧化后复合材料的强度和模量降低的幅度单调减少。C/SiC-ZrC5 的氧化后强度保留率约 47.1%, 远高于 C/ZrC 复合材料。复合材料静态抗氧化性能的改善主要是由于 SiC 在氧化过程中形成了玻璃态  $\text{SiO}_2$ 。ZrC 在空气中易被氧化为疏松的  $\text{ZrO}_2$ , 不能阻止内部材料的进一步氧化。引入 SiC 后, 氧化形成的玻璃态  $\text{SiO}_2$  具有很强的流动性, 填充了表面氧化层中的孔隙, 阻止了氧气的渗入, 提高了复合材料的抗氧化性能。

### 2.4 抗烧蚀性能

C/SiC-ZrC 复合材料的抗烧蚀性能见表 2。氧乙炔焰烧蚀过程中, 复合材料表面温度达到  $2000^\circ\text{C}$  以上。随着 SiC 含量的提高, 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率先降后增。

表 2 C/SiC-ZrC 复合材料的抗烧蚀性能

Tab. 2 Ablation properties of the C/SiC-ZrC composites

试样	表面最高温度/ $^\circ\text{C}$	质量烧蚀率/ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$	线烧蚀率/ $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
C/ZrC	2085	0.0127	0.0178
C/SiC-ZrC1	2066	0.0110	0.0116
C/SiC-ZrC2	2068	0.0082	0.0142
C/SiC-ZrC5	2031	0.0097	0.0187

图 4 为 C/SiC-ZrC 复合材料烧蚀 90s 以后的微观形貌。无 SiC 基体的 C/ZrC 复合材料烧蚀中心区域覆盖了一层较厚的稳定的熔融层, 周围温度相对较低的位置基体被烧蚀形成了疏松多孔结构(图 4(a))。引入 SiC 后, 复合材料烧蚀后形成了截然不同的微观形貌。在烧蚀中心区域, C/SiC-ZrC 复合材料烧蚀表面仅覆盖了一层很薄的熔融层, 可以清晰地看见内部的材料(图 4(b))。

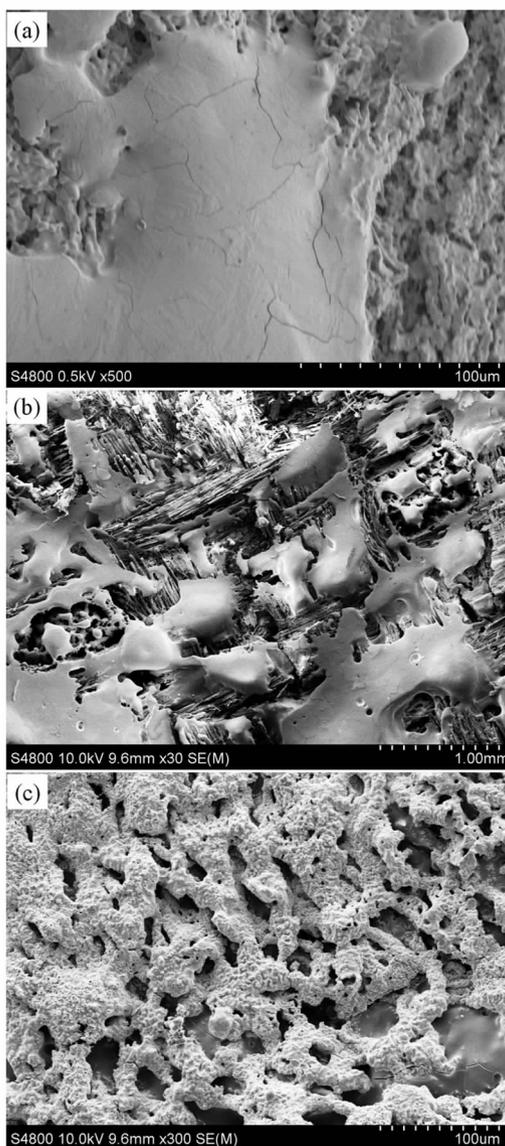


图 4 C/ZrC 及 C/SiC-ZrC 复合材料烧蚀后微观形貌  
Fig. 4 SEM micrographs of C/ZrC and C/SiC-ZrC composites after ablation for 90s

在烧蚀区域四周,氧化层则呈现出颗粒堆积结构,在颗粒状氧化层的下方有连续的熔融层存在(图4(c))。

C/SiC-ZrC 复合材料烧蚀率及形貌变化与其烧蚀机理有关。对于 C/ZrC 复合材料,烧蚀过程中碳(碳纤维及少量的基体碳)氧化消失,ZrC 基体被氧化成疏松的  $ZrO_2$ ,不能保护内部材料,在温度达到  $ZrO_2$  熔点以前产生了严重的烧蚀失重,质量烧蚀率较高。烧蚀中心温度达到  $ZrO_2$  熔点后, $ZrO_2$  熔融,由于  $ZrO_2$  熔体的黏度较高,不易被冲刷流失,在烧蚀中心形成了稳定的熔融保护层,而周围区域由于温度相对较低,未达到  $ZrO_2$  熔点,所以继续保持了原来的疏松多孔结构。由于  $ZrO_2$  大量熔融并铺展,排除了原本存在于  $ZrO_2$  中的孔隙,体积收缩,所以 C/ZrC 复合材料线烧蚀率偏高。

引入 SiC 后, SiC 被氧化成  $SiO_2$ 。从  $ZrO_2$ - $SiO_2$  二元相图<sup>[12]</sup>可知,  $ZrO_2$  与  $SiO_2$  混合物的共熔点仅约  $1750^\circ\text{C}$ 。所以  $ZrO_2$  与  $SiO_2$  的混合物在相对较低的温度下熔融,熔体与未熔融的  $ZrO_2$  粉末混合形成泥浆,铺展在材料表面,起到了一定的保护作用。但是随着温度继续升高,泥浆中由于存在  $SiO_2$  而黏度降低,中心区域的泥浆在高速气流的冲刷下流失,形成了图 4b 所示的结构;周围区域的泥浆中  $SiO_2$  由于高温而气化挥发,形成了颗粒状结构,不能继续保护材料,但是由于热传导等原因,在颗粒结构以下温度较低,  $SiO_2$  仍然存在,形成了熔融保护层。所以,添加 SiC 后,氧化生成的  $SiO_2$  保护了内部材料, C/SiC-ZrC1 和 C/SiC-ZrC2 的质量烧蚀率逐渐下降;但随着 SiC 含量的进一步增加, SiC 对复合材料的保护能力并没有太大的提高,反而在温度达到  $SiO_2$  的沸点以后,  $SiO_2$  挥发带来的质量损失增加,导致 C/SiC-ZrC5 的质量烧蚀率增加。复合材料的线烧蚀主要是烧蚀产物在高速气流下被冲刷引起的。添加 SiC 后,随着  $SiO_2$  含量增加,泥浆黏度降低,在高速气流冲刷下流失加剧,复合材料线烧蚀率随之增加。

### 3 结论

采用 CVI + PIP 工艺制备了 C/SiC-ZrC 复合材料,并研究了 SiC 含量对 C/SiC-ZrC 复合材料性能的影响。得到了以下结论:

1) 随着 CVI 的进行, SiC 先在纤维表面沉积,随后在纤维之间沉积形成 SiC 基体,并在材料

内部形成大量闭孔,复合材料密度先增加后降低。

2) 由于沉积过程对复合材料界面、孔隙和纤维性能的影响,随着 CVI 时间的增加,复合材料的强度逐渐降低。不含 SiC 基体的 C/ZrC 复合材料力学性能最优,其强度为  $253.6\text{ MPa}$ ,断裂韧性为  $14.5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

3) 随着 SiC 含量的增加,氧化形成的  $SiO_2$  增多,复合材料的静态抗氧化性提高。

4) 由于  $SiO_2$  熔体具有低的熔点和黏度,所以随着 SiC 含量的增加,复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率先降低后升高。

### 参考文献:

- [1] Das B P, Panneerselvam M, Rao K J. A Novel Microwave Route for the Preparation of ZrC-SiC Composites[J]. J. Solid State Chem., 2003, 173 (1): 196-202.
- [2] Wang Z, Dong S M, Zhang X Y, et al. Fabrication and Properties of  $C_f$ /SiC-ZrC Composites [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91(10): 3434-3436.
- [3] Li H B, Zhang L T, Cheng L F, et al. Fabrication of 2D C/ZrC-SiC Composite and its Structural Evolution Under High-temperature Treatment Up to  $1800^\circ\text{C}$  [J]. Ceram. Int., 2009, 35(7): 2831-2836.
- [4] 王其坤,陈朝辉,胡海峰,等. 难熔金属化合物掺杂对先驱体转化 2D C/SiC 复合材料抗氧化性能影响[J]. 航空材料学报,2008,28(5):68-72.
- [5] Zou L, Wali N, Yang J, et al. Microstructural Development of a  $C_f$ /ZrC Composite Manufactured by Reactive Melt Infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society. 2010, 30: 1527-1535.
- [6] Padmavathi N, Kumari S, Prasad V V B, et al. Processing of Carbon-fiber Reinforced (SiC + ZrC) Mini-composites by Soft-solution Approach and Their Characterization [J]. Ceram. Int., 2009, 35(8): 3447-3454.
- [7] Zhao D, Zhang C R, Hu H F, et al. A Simple Way to Prepare Precursors for Zirconium Carbide[J]. J. Mater. Sci., 2010, 45: 6401-6405.
- [8] GJB 323A-96. 烧蚀材料烧蚀实验方法[S]. 1996.
- [9] Halverson H G. Durability of Ceramic Matrix Composites at Elevated Temperatures: Experimental Studies and Predictive Modeling[D]. Blacksburg, VA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.
- [10] 张长瑞,郝元恺. 陶瓷基复合材料——原理、工艺、性能与设计[M]. 长沙:国防科技大学出版社,2001:181-182.
- [11] 郝元恺,肖加余. 高性能复合材料学[M]. 北京:化学工业出版社,2004:37-38.
- [12] Butterman W C, Foster W R. Zircon Stability and the  $ZrO_2$ - $SiO_2$  Phase Diagram [J]. The Am Mineral 1967, 52: 880-885.