

# 我国碳纤维增强 SiC 基复合材料抗烧蚀改性进展研究

黄德欣<sup>1</sup>, 邱海鹏<sup>2</sup>, 刘善华<sup>2</sup>

(1. 中国航发沈阳发动机研究所, 沈阳 110015;

2. 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

**[摘要]** 碳纤维增强 SiC 基复合材料(C/SiC)因具有耐高温、抗氧化、高比强和高比模等优点,被认为是代替高温合金作为热结构材料最有潜力的备选材料之一。由于碳纤维抗氧化性能差以及 SiC 基体在超高温烧蚀环境下氧化产物易挥发等问题,需要对 C/SiC 复合材料进行抗烧蚀改性。目前,针对 C/SiC 复合材料抗烧蚀改性的途径主要有优化碳纤维预制体结构和增加复合材料的致密度、采用超高温陶瓷改性 SiC 基体以及在复合材料表面制备抗烧蚀涂层。综述了国内关于 C/SiC 复合材料抗烧蚀改性的研究工作,同时提出了抗烧蚀改性制备工艺过程中面临的关键问题,为 C/SiC 复合材料抗烧蚀改性研究提供了思路。

**关键词:** 碳纤维; SiC 基体; 复合材料; 抗烧蚀改性; 涂层

## Domestic Progress in Modified Ablation Resistance Property for Carbon Fiber Reinforced SiC Matrix Composites

HUANG Dexin<sup>1</sup>, QIU Haipeng<sup>2</sup>, LIU Shanhua<sup>2</sup>

(1. AECC Shenyang Engine Research Institute, Shenyang 110015, China;

2. AVIC Composite Corporation Ltd., Beijing 101300, China)

**[ABSTRACT]** Carbon fiber reinforced SiC matrix composites (C/SiC) are considered one of the most potential alternative materials for high temperature alloy due to a series of advantages, such as the high temperature resistance, oxidation resistance, high specific strength and high specific modulus, etc. However, the ablation resistance property of C/SiC composites should be modified because the oxidation of carbon fiber and the volatilization of SiC matrix oxidation products under the ablation environments. At present, the methods for improving ablation resistance property of the C/SiC composites mainly focus on optimizing the carbon fiber preform structure and enhancing the density for composites, modifying the SiC matrix with ultra high temperature ceramics and fabricating anti-ablative coatings at the surface of C/SiC composites. Several domestic research work of modified ablation resistance C/SiC composites were reviewed and summarized, and the key problems faced for the preparation process of modified C/SiC composites were also proposed at the same time, which could provide a train of thought for the modified C/SiC composites research.

**Keywords:** Carbon fiber; SiC matrix; Composite; Ablation resistance modification; Coating

**DOI:**10.16080/j.issn1671-833x.2018.05.095

碳纤维增强 SiC 基复合材料(C/SiC)因集成了碳纤维和 SiC 基体各自的优点,具有耐高温、高比强、高比模、抗氧化和抗烧蚀等一系列优异性能,可满足 1650℃以内长寿命(数百小时)、1650~2200℃有限寿命(数十小时)、2200~2800℃瞬时寿命(数十秒)的使用要求,其应用包括航空发动机、火箭发动机和空天飞行器热防护系统等领域<sup>[1-6]</sup>。然而,在高马赫数氧化烧蚀环境下,C/SiC 复

合材料需承受机械载荷、热冲击载荷、氧化侵蚀以及气流冲刷等综合作用,虽然在高温氧化环境下 SiC 基体表面氧化形成 SiO<sub>2</sub> 保护膜起到一定的抗氧化作用,但 SiO<sub>2</sub> 保护膜在高速燃气烧蚀作用下很容易被气流冲刷带走,使 SiC 基体和碳纤维暴露在氧化烧蚀环境中, SiC 基体与碳纤维的进一步氧化最终导致复合材料整体破坏失效<sup>[7-8]</sup>。因此,需要对 C/SiC 复合材料进行抗烧蚀改性。

目前,针对 C/SiC 复合材料抗氧化烧蚀改性的方法主要包括优化纤维预制体结构和增加复合材料的致密度、利用超高温陶瓷改性 SiC 基体以及在复合材料表面制备抗烧蚀涂层等。本文综述了国内针对 C/SiC 复合材料抗烧蚀改性的最新研究进展,并对 C/SiC 复合材料抗烧蚀改性研究的发展进行了展望。

### 1 预制体结构及 SiC 基体致密化改性

C/SiC 复合材料纤维预制体结构一般包括二维结构(2D,如平纹、斜纹和缎纹等)、二维半结构(2.5D)、三维针刺结构(3DN)、三维编织(3D)等结构形式。2D C/SiC 复合材料纤维预制体因各层纤维布之间无编织纱线,导致层间强度低,易分层;2.5D C/SiC 复合材料纤维预制体因在厚度方向上加入一定体积分数的编织纬纱,增加了层间结合力,层间剪切强度得到提高;3D C/SiC 复合材料纤维预制体是一种立体编织结构形式,其编织结构有一定的可设计性,可制备三维四向或三维多向复合材料,但该结构的复合材料具有一定的各向异性,复合材料的纤维轴向性能好、径向性能差。殷晓光<sup>[9]</sup>研究了纤维预制体结构对 C/SiC 复合材料抗烧蚀性能的影响,研究表明,由于 3D C/SiC 复合材料中 SiC 基体的完整性较好,使得其抗烧蚀性能优于 2D C/SiC 和 2.5D C/SiC 复合材料的抗烧蚀性能。潘育松等<sup>[10]</sup>采用化学气相渗透工艺(CVI)工艺制备了 2D C/SiC 复合材料,研究了复合材料的致密度对复合材料烧蚀性能的影响规律,研究表明,复合材料的抗烧蚀性能随着 CVI C/SiC 复合材料密度的增加而提高,如表 1<sup>[10]</sup>所示。但是笔者认为受复合材料致密化工艺的限制,其密度达到一定值后,很难进一步增加,采用增加致密性的方法来提高复合材料的抗烧蚀性能,不会改变复合材料烧蚀率的数量级,需要进一步引入其他改性方法。

### 2 超高温陶瓷改性 C/SiC 复合材料基体

超高温陶瓷改性 C/SiC 复合材料基体是指在 SiC 基体中加入抗烧蚀组元以提高复合材料的抗烧蚀性能,其抗烧蚀改性机理是 SiC 基体和抗烧蚀组元在高温下氧化后在复合材料表面形成一层玻璃状氧化膜,避免氧化性气氛进一步向复合材料内部扩散以保护纤维、界面和基体,同时氧化保护膜还应具备一定的抗冲刷能力,进而提高材料的抗烧蚀性能。常用的超高温陶瓷改性组元包括 ZrC、TaC、HfC、ZrB<sub>2</sub> 和 HfB<sub>2</sub> 等<sup>[11-13]</sup>。SiC 基体改性的方法主要包括固相复合法、溶液浸渍法、化学气相渗透法(CVI)、前躯体浸渍裂解法(PIP)和反应溶体渗透法(RMI)等<sup>[14-18]</sup>。但是研究发现,C/SiC 复合材料

的基体改性大多采用上述方法中的一种或多种复合方法<sup>[19-20]</sup>。

#### 2.1 固相复合法及其复合工艺

固相复合法是将超高温陶瓷抗烧蚀组元以固相颗粒的形式直接引入复合材料内部进行改性。汤素芳等<sup>[21]</sup>以 ZrB<sub>2</sub> 微粉为抗烧蚀组元,在二维纤维预制体成型阶段与 ZrB<sub>2</sub> 微粉混合,通过 CVI 工艺制备了热解碳(PyC)界面层,而后通过 CVI 工艺制备了改性 C/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料,在电弧风洞烧蚀环境下考核,研究表明,与 C/SiC 复合材料相比,由于引入了超高温陶瓷相,C/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料表面烧蚀温度降低 50℃左右,ZrB<sub>2</sub>-SiC 基体氧化后在复合材料表面形成致密的氧化膜,使复合材料表现出零烧蚀现象,且复合材料考核后结构完整,其改性前后的复合材料烧蚀结果如表 2<sup>[21]</sup>所示。

Fang 等<sup>[22]</sup>采用 CVI 结合固相复合技术分别将 ZrO<sub>2</sub> 和 ZrB<sub>2</sub> 粉末引入到 C/SiC 复合材料中,研究了改性前后复合材料在 1700~1800℃氧-乙炔环境(干氧和水氧,600s)下的烧蚀行为,结果表明,在干氧烧蚀环境下 C/SiC-ZrO<sub>2</sub> 和 C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料的烧蚀率相当,且均远小于 C/SiC 复合材料的烧蚀率。但是,在水氧烧蚀环境下,C/SiC-ZrO<sub>2</sub> 和 C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料的烧蚀率均高于未改性的 C/SiC 复合材料,其改性前后的复合材料在两种环境下的烧蚀结果如表 3<sup>[22]</sup>所示。

Wang 等<sup>[23]</sup>采用 CVI 结合固相复合技术将 TaC 微粉引入到 C/SiC 复合材料中以改性复合材料的抗氧化烧蚀性能,采用氧-乙炔烧蚀试验进行考核,结果表明,

表1 不同密度2D C/SiC复合材料的烧蚀性能

试样编号	密度 / (g·cm <sup>-3</sup> )	线烧蚀率 / (×10 <sup>-2</sup> mm·s <sup>-1</sup> )
1	1.75	3.8
2	1.76	3.3
3	1.81	2.3

表2 C/SiC和C/ZrB<sub>2</sub>-SiC复合材料烧蚀测试结果

复合材料	最大表温 /℃	质量烧蚀率 / (g·s <sup>-1</sup> )
C/SiC	1231	6.82×10 <sup>-5</sup>
C/ZrB <sub>2</sub> -SiC-1	1183	-1.14×10 <sup>-4</sup>
C/ZrB <sub>2</sub> -SiC-2	1193	-1.14×10 <sup>-4</sup>

表3 C/SiC复合材料改性前后在干氧/水氧烧蚀环境下的烧蚀性能

类型	C/SiC	C/SiC-ZrO <sub>2</sub>	C/SiC-ZrB <sub>2</sub>
	干氧 / 水氧	干氧 / 水氧	干氧 / 水氧
质量烧蚀率 / (mg·s <sup>-1</sup> )	2.05/0.55	1.90/1.20	1.91/1.00
烧蚀时间 /s	600	600	600
平均温度 /℃	1760/1740	1756/1737	1757/1729

TaC 氧化后形成的液相  $Ta_2O_5$  可以封填基体的束间孔隙、裂纹以及孔洞缺陷,避免复合材料组元进一步氧化烧蚀, TaC 和  $Ta_2O_5$  可限制热量传递并降低烧蚀率,稳定的 SiC-TaC 基体可以提高复合材料的高温稳定性,其改性前后的复合材料烧蚀性能如表 4<sup>[23]</sup> 所示。

## 2.2 溶液浸渍法及其复合工艺

溶液浸渍法的工艺流程是,首先将抗烧蚀组元配制成料浆,然后通过真空或加压的方法将料浆溶液浸渍到复合材料内部,而后通过高温处理得到改性的抗烧蚀基体。樊乾国等<sup>[24]</sup> 首先将  $ZrB_2$  微粉配置成浆料,采用浸渍法将含  $ZrB_2$  微粉的料浆引入到针刺碳纤维预制体内部,真空干燥处理后,采用 CVI 工艺制备 C 基体,而后浸渍 SiC 前躯体(聚碳硅烷, PCS),高温裂解后得到 C/C-SiC- $ZrB_2$  复合材料。通过在浆料中调整  $ZrB_2$  粉体的含量,制备了不同  $ZrB_2$  含量的 C/C-SiC- $ZrB_2$  复合材料,并研究了改性前后以及  $ZrB_2$  含量对 C/C-SiC- $ZrB_2$  复合材料抗烧蚀性能的影响规律,研究表明,与未改性的 C/C-SiC 复合材料相比, C/C-SiC- $ZrB_2$  复合材料的抗烧蚀性能良好,烧蚀环境下 C/C-SiC- $ZrB_2$  复合材料表面氧化后形成的玻璃态  $ZrO_2$ - $SiO_2$  氧化膜是其抗烧蚀性能提高的关键,且 C/C-SiC- $ZrB_2$  复合材料的抗烧蚀性能随着  $ZrB_2$  含量的增加而提高,如图 1<sup>[24]</sup> 所示。

童长青等<sup>[25]</sup> 同样将  $ZrB_2$  陶瓷粉制备成料浆对 C/SiC 复合材料进行改性,与文献 [24] 不同的是,其首先采用 CVI 法制备多孔 C/SiC 复合材料,而后将  $ZrB_2$  料浆浸渍到多孔的 C/SiC 复合材料内部,最后以 PCS 为前躯体采用 PIP 工艺得到改性的 C/SiC- $ZrB_2$  复合材料。其研究表明,与 CVI C/SiC 复合材料相比,改性后的 C/SiC- $ZrB_2$  复合材料线烧蚀率反而降低,该结果可能与其具体的制备工艺有关。此外,其研究结果还表明,复合材料抗氧化涂层对复合材料的烧蚀性能至关重要,涂层越致密,抗烧蚀性能越好。

## 2.3 前躯体浸渍裂解法及其复合工艺

前躯体浸渍裂解法(PIP)是指利用陶瓷有机前躯体浸渍复合材料多孔体,然后高温热解制备出超高温陶瓷改性的复合材料。王玲玲等<sup>[26]</sup> 以有机硅锆和聚碳硅烷为前躯体制备改性 C/C-SiC- $ZrC$  复合材料,首先采用 CVI 工艺在针刺碳纤维预制体上沉积 C 基体,然后采用 PIP 工艺在多孔 C/C 复合材料内部浸渍 SiC 前躯体 PCS 和  $ZrC$  前躯体混合液,在高温下裂解后制得 C/C-SiC- $ZrC$  复合材料。结果表明,与仅有多孔 C/C 复合材料内部浸渍 PCS 后裂解制备的 C/C-SiC 复合材料相比, C/C-SiC- $ZrC$  复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别下降了 44% 和 25%。分析表明,在超高温阶段,改性复合材料的  $ZrC$  基体和 SiC 基体氧化后生成的黏稠状二元

玻璃态  $ZrO_2$ - $SiO_2$  氧化膜是其抗烧蚀性能提高的主要原因,其改性前后复合材料烧蚀结果如表 5<sup>[26]</sup> 所示。

赵丹等<sup>[27]</sup> 首先在 3D 碳纤维预制体表面采用 CVI 工艺制备多孔 C/SiC 复合材料,通过控制 CVI 工艺时间得到不同 SiC 含量的 C/SiC 复合材料,而后将多孔 C/SiC 复合材料放入真空浸渍炉内浸渍  $ZrC$  前躯体,高温裂解后制得 C/SiC- $ZrC$  复合材料,研究表明,虽然 C/SiC- $ZrC$  复合材料的静态氧化性能随着 CVI SiC 基体含量的增加而提高,但是在氧-乙炔焰烧蚀环境下,由于 SiC 氧化生成的  $SiO_2$  的熔点和黏度较低,容易挥发和剥落,导致改性复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率随着 CVI SiC 基体的增加呈现出先降低后增加的趋势。

Yan 等<sup>[28]</sup> 首先采用热梯度 CVI 工艺在碳纤维预制体内制备多孔 C/C 复合材料,然后采用 PIP 工艺在多孔 C/C 复合材料内浸渍有机含铅前躯体和聚碳硅烷先驱体,制备了 C/C-SiC-HfC 复合材料。研究表明,在 3000℃ 氧-乙炔烧蚀环境下考核 120s 后,与未改性的 C/C-SiC 复合材料相比, C/C-HfC-SiC 复合材料的线性烧蚀率和质量烧蚀率远低于未改性的 C/C-SiC 复合材料,分别为  $9.1 \times 10^{-4} \text{ mm/s}$  和  $1.3 \times 10^{-3} \text{ g/s}$ ,改性复合材料中的 HfC 氧化后在表面形成玻璃态的  $HfO_2$  膜起到抗氧化烧蚀作用,一方面减少了热量传递,另一方面阻止氧向复合材料内部进一步扩散。

表4 C/SiC和C/SiC-TaC复合材料的烧蚀性能

试样	线烧蚀率 / ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	密度 / ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	开孔率 / %
C/SiC	0.083	2.37	10
C/SiC-TaC	0.038	3.03	13

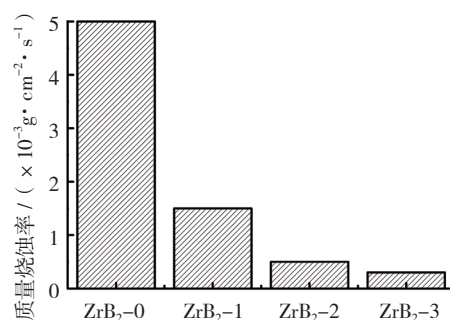


图1 不同 $ZrB_2$ 含量C/C-SiC- $ZrB_2$ 的质量烧蚀率

Fig.1 Mass ablation rate of C/C-SiC- $ZrB_2$  composites with various  $ZrB_2$  contents

表5 C/C-SiC和C/C-SiC-ZrC复合材料烧蚀结果

试样	烧蚀时间 / s	线性烧蚀率 / ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	质量烧蚀率 / ( $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ )	烧蚀深度 / mm
C/C-SiC	600	0.0048	0.0016	2.90
C/C-SiC-ZrC	600	0.0027	0.0012	1.63

郭倩<sup>[29]</sup>首先在 2.5D 碳纤维预制体表面通过热解法制备了一层 2 μm 厚的碳界面层,然后采用 CVI 工艺制备了 1 μm 厚的 SiC 涂层,然后将不同质量配比的 ZrC 和 SiC 前躯体混合液浸渍到纤维预制体内部,高温裂解后制得不同 ZrC 和 SiC 含量的 C/ZrC-SiC 复合材料,最后在复合材料的表面沉积 SiC 涂层,得到改性的 C/ZrC-SiC 复合材料。研究表明, C/ZrC-SiC 复合材料的 SiC 涂层在 2430℃、600s 的等离子风洞烧蚀环境下被快速氧化消耗; C/ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能与 ZrC 基体的含量正相关, ZrC 含量越高复合材料的抗烧蚀性能越好。

#### 2.4 反应熔体渗透法及其复合工艺

反应熔融浸渗(RMI)法是熔融金属或合金通过毛细现象渗入多孔复合材料内部并进行原位反应的一种复合材料制备方法。蒋进明<sup>[30]</sup>采用 RMI 法将 Zr-Si 合金渗入多孔 C/C-SiC 复合材料内制备了 C/ZrC-SiC 复合材料并研究了其抗烧蚀性能。研究表明,在 2727℃ 氧-乙炔烧蚀环境下考核 30s 后,与 PIP 法制备的 C/SiC 复合材料相比, RMI 法制备 C/ZrC-SiC 复合材料的质量烧蚀率和线性烧蚀率分别降低了 70% 和 65%。

有学者采用 CVI 工艺结合 TiC 料浆浸渗和 RMI 工艺制备了 C/SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 复合材料<sup>[31-35]</sup>,研究表明,料浆中的 TiC 可与熔融的 Si 直接反应生成 TiSi<sub>2</sub> 和 SiC, TiSi<sub>2</sub> 可以溶解到液态 Si 中,形成富 Si 的 Ti-Si 合金, Ti-Si 合金与碳进一步反应后生成含较多碳空位的 TiC 晶粒,从而促使 TiC 孪晶形成并析出 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 抗烧蚀组元。与 C/SiC 复合材料相比,氧乙炔焰考核后 C/SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 的质量烧蚀率和线性烧蚀率分别从 (10.3 ± 0.8) mg/s 和 (0.042 ± 0.004) mm/s 下降至 (6.3 ± 0.3) mg/s 和 (0.024 ± 0.002) mm/s; 烧蚀过程中 C/SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 表面会被大量氧化物 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 堆积所形成的氧化膜所覆盖,氧化膜能够阻挡氧气向内扩散并缓冲气流的冲刷作用,从而使得 C/SiC-Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 表现出更好的抗烧蚀性能。Wang 等<sup>[34-35]</sup>首先采用 CVI 工艺制备多孔 C/C-SiC 复合材料,然后采用 RMI 工艺利用 Si-Zr 合金制备了 SiC-ZrC 梯度结构的 C/C-SiC-ZrC 复合材料,并研究了复合材料形成的抗烧蚀性能,结果表明 C/C-SiC-ZrC 的线烧蚀率仅为 -0.004mm/s,研究表现出良好的抗烧蚀性能。马妍<sup>[36]</sup>采用原位反应法,以硅粉、锆粉、碳化硼和酚醛树脂为原材料,以碳纤维为增强体制备出 C/ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料,研究表明,在烧蚀试验考核后, C/ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料表面无明显的破坏和损耗,纤维保护完好,无裸露现象,制备的复合材料可承受超高温和粒子冲刷的双重考验。

### 3 抗烧蚀涂层改性

抗烧蚀涂层改性是指在复合材料表面制备抗烧蚀防护涂层,涂层应满足:(1)阻止氧化性气氛向复合材料内部扩散;(2)涂层的热膨胀系数与复合材料的热膨胀系数相匹配,且两者可形成较强的结合力以避免因热膨胀失配而造成涂层的剥落;(3)涂层氧化后的氧化产物具有一定的流动性,可愈合裂纹;(4)涂层氧化产物不易挥发;(5)涂层本身及涂层氧化产物应具有一定的抗冲刷能力,以延长涂层保护复合材料的作用。

目前,纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化烧蚀涂层的制备方法主要包括涂刷法、包埋法、化学气相沉积法(CVD)、等离子喷涂法(PS)和电泳沉积法(ED)等<sup>[37-39]</sup>。

涂刷法是将含涂层材料的料浆均匀涂在复合材料表面,干燥后于高温下烧结形成涂层的一种制备方法。包埋法是将复合材料包埋于待沉积物质或其化合物中,通过高温下包埋物的熔解向基体内部渗透或与基体发生化学反应制备涂层的方法。向阳<sup>[40]</sup>采用涂刷法在 C/SiC 复合材料表面制备了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 抗烧蚀涂层,其设计理念是以 ZrB<sub>2</sub>、SiC 和单质 B 为原材料,加入黏结剂后涂刷于 C/SiC 复合材料表面,然后经低温固化和高温烧结后在复合材料表面得到 ZrB<sub>2</sub>-SiC 超高温涂层,研究表明,当 ZrB<sub>2</sub>、SiC 和单质 B 的质量分数分别为 60%、4% 和 4% 时(其余 32% 为黏结剂),制备的抗烧蚀涂层效果最佳。此外,向阳<sup>[40]</sup>还采用包埋法,利用 Si-Zr 合金在 C/SiC 复合材料表面制备 ZrC-Zr<sub>2</sub>Si 抗烧蚀复合涂层(ZrC 和 Zr<sub>2</sub>Si 为外层, ZrC 为内层),研究表明,当 Si-Zr 合金的质量分数为 60% 时(其余为 30% 的黏结剂和 10% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),涂层的抗氧化效果最好。此外,通过硼化处理可使得 ZrC-Zr<sub>2</sub>Si 复合涂层转变为 ZrB<sub>2</sub> 涂层,显示了其涂层设计理念的新颖性。

刘巧沐等<sup>[41]</sup>采用 CVD 工艺分别在由 3 种不同工艺制备的 C/SiC 复合材料(PIP C/SiC、SI-PIP C/SiC、CVI C/SiC)表面沉积了 ZrC 抗烧蚀涂层,其研究表明,在 1800℃ 甲烷风洞环境下考核 1800s 后,与 PIP C/SiC-ZrC 和 SI-PIP C/SiC-ZrC 复合材料相比, CVI C/SiC-ZrC 复合材料的烧蚀性能最好。

文波等<sup>[42]</sup>针对 C/SiC 复合材料服役环境特征及其对抗烧蚀涂层性能需求的不同,针对不同温度段,采用 PS 工艺在 C/SiC 复合材料表面设计并制备了不同的抗氧化烧蚀涂层体系: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 中高温(1000~1600℃)涂层体系、TiC 高温(1600~2000℃)涂层体系以及 ZrC 超高温(2000~3000℃)涂层体系,表征了不同涂层体系的微结构和成分,考察了涂层在氧-乙炔火焰作用下的耐烧蚀性能并系统分析了涂层的烧蚀防护机制。

## 4 结论

国内关于 C/SiC 复合材料的抗氧化烧蚀性能的改性研究主要集中在优化纤维预制体结构和增加复合材料的致密度、基体改性以及抗氧化烧蚀涂层改性 3 个方面,这些研究成果丰富了 C/SiC 复合材料抗烧蚀改性的机理与途径,但仍有众多关键问题亟待解决,主要表现在:

(1) 增加 C/SiC 复合材料预制体结构的维数和 C/SiC 复合材料的密度,可使 C/SiC 复合材料的烧蚀性能相对提高,但不会改变复合材料烧蚀率的数量级,需要进一步引入其他改性方法。

(2) 现有的基体改性技术一般采用一种或多种不同基体制备工艺改性,存在制造周期长、工艺成本高、稳定性差等缺点,尤其是在 CVI 和 PIP 过程中部分前驱体处理和改性基体制备过程中会产生毒性尾气等污染问题,因此后续的研究应集中在缩短改性制备周期和提高改性工艺稳定性,并在有毒、有害气体排放前增加废气吸附和过滤装置以减少对环境的污染。

(3) 抗烧蚀涂层改性存在的主要问题是抗烧蚀涂层与 C/SiC 复合材料的表面相容性、热膨胀匹配性、涂层高温稳定性等关键技术尚未得到彻底解决,特别是在高温烧蚀环境下,需要进一步提高涂层的致密性和耐冲刷性。此外,如何提高涂层的可设计性以及采用涂层与基体改性相结合的抗烧蚀改性技术应是下一步的研究重点。

## 参考文献

- [1] 张立同,成来飞,徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003, 46(1): 23-32.
- [2] ZHANG Litong, CHENG Laifei, XU Yongdong. Progress in research work of new CMC-SiC[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2003, 46(1): 23-32.
- [3] 栾新刚,姚改成,梅辉,等. C/SiC 复合材料在航空发动机环境中损伤机理研究[J]. 航空制造技术, 2014, 57(6): 93-99.
- [4] LUAN Xingang, YAO Gaicheng, MEI Hui, et al. Damage mechanisms of C/SiC composite materials in simulated aeroengine environment[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57(6): 93-99.
- [5] BEYER S, STROBEL F, KNABE H. Development and testing of C/SiC components for liquid rocket propulsion applications[C]// Los Angeles: 35th Joint Propulsion Conference and Exhibit, 1999.
- [6] TRIANTOU K I, MERGIA K, PEREZ B, et al. Thermal shock performance of carbon-bonded carbon fiber composite and ceramic matrix composite joints for thermal protection re-entry applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 111: 270-278.
- [7] JAYASEELAN D D, XIN Y, VANDEPERRE L, et al. Development of multilayered thermal protection system (TPS) for aerospace applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 79: 392-405.
- [8] GOGU C, BAPANAPALLI S K, HAFTKA R T, et al. Comparison of materials for an integrated thermal protection system for spacecraft reentry[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2009, 46(3): 501-513.
- [9] 王文彬,李江,魏祥庚,等. 固体/液体火箭发动机环境下 3D C/SiC 喉衬烧蚀性能实验[J]. 西北工业大学学报, 2011, 29(4): 598-602.
- [10] WANG Wenbin, LI Jiang, WEI Xiangeng, et al. Experimentally studying ablation properties of 3D C/SiC throat-insert for solid rocket motor or liquid rocket engine[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2011, 29(4): 598-602.
- [11] 刘小冲,成来飞,张立同,等. C/SiC 复合材料在空间环境中的性能研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(9): 127-130.
- [12] LIU Xiaochong, CHENG Laifei, ZHANG Litong, et al. Research progress on properties of the C/SiC composites under the space environment[J]. Materials Reviews, 2013, 27(9): 127-130.
- [13] 殷晓光. C/SiC 陶瓷基复合材料的力学及高温性能研究[D]. 北京:清华大学, 2011.
- [14] YIN Xiaoguang. Study on mechanic and high-temperature properties of C/SiC ceramic based composites[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011.
- [15] 潘育松,徐永东,陈照峰,等. 2D C/SiC 复合材料烧蚀性能分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(1): 17-21.
- [16] PAN Yusong, XU Yongdong, CHEN Zhaofeng, et al. Ablation properties analysis of 2D C/SiC composites[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(1): 17-21.
- [17] ZOLI L, SCITI D. Efficacy of a ZrB<sub>2</sub>-SiC matrix in protecting C fibres from oxidation in novel UHTCMC materials[J]. Materials and Design, 2017, 113: 207-213.
- [18] MALLIK M, KAILATH A J, RAY K K, et al. Effect of SiC content on electrical, thermal and ablative properties of pressureless sintered ZrB<sub>2</sub>-based ultrahigh temperature ceramic composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(2): 559-572.
- [19] PIENTI L, SILVESTRONI L, LANDI E, et al. Microstructure, mechanical properties and oxidation behavior of TaC- and HfC-based materials containing short SiC fiber[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 1367-1377.
- [20] PAUL A, VENUGOPAL S, BINNER J G P, et al. UHTC-carbon fibre composites: preparation, oxyacetylene torch testing and characterization[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(2): 423-432.
- [21] UHLMANN F, WILHELMI C, SCHMIDT-WIMMER S, et al. Preparation and characterization of ZrB<sub>2</sub> and TaC containing C<sub>f</sub>/SiC composites via Polymer-Infiltration-Pyrolysis process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(5): 1955-1960.
- [22] KÜTEMEYER M, SCHOMER L, HELMREICH T, et al. Fabrication of ultra high temperature ceramic matrix composites using a reactive melt infiltration process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(15): 3647-3655.
- [23] AHMADI Z, NAYEBI B, ASL M S, et al. Fractographical characterization of hot pressed and pressureless sintered SiAlON-doped ZrB<sub>2</sub>-SiC composites[J]. Materials Characterization, 2015, 102: 137-145.
- [24] ASL M S, GOLMOHAMMADI F, KAKROUDI M G, et al. Synergetic effects of SiC and Csf in ZrB<sub>2</sub>-based ceramic composites. Part I: densification behavior[J]. Ceramics International, 2016, 42(3): 4498-4506.
- [25] LI L L, WANG Y G, CHENG L F, et al. Preparation and

properties of 2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub>-TaC[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(3): 891-896.

[20] WANG Z, DONG S M, ZHANG X Y, et al. Fabrication and properties of C<sub>f</sub>/SiC-ZrC composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(11): 3434-3436.

[21] 汤素芳, 邓景屹, 王石军, 等. 超高温耐热材料烧蚀机理研究, 从 C/C、C/C-UHTC 到 C/SiC、C/ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合材料[C]//中国空间科学学会空间材料专业委员会 2009 学术交流会论文集. 北京: 科学出版社, 2009.

TANG Sufang, DENG Jingyi, WANG Shijun, et al. Ultra high temperature thermal protection materials ablation mechanism research, from C/C, C/C-UHTC to C/SiC and C/ZrB<sub>2</sub>-SiC composites [C]//Proceedings of China's Space Science Society and Space Materials Professional Committee of Academic Communication. Beijing: Science Press, 2009.

[22] FANG X F, LIU F S, SU H Q, et al. Ablation of C/SiC, C/SiC-ZrO<sub>2</sub> and C/SiC-ZrB<sub>2</sub> composites in dry air and air mixed with water vapor[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 2985-2991.

[23] WANG Y, XU Y D, WANG Y G, et al. Effects of TaC addition on the ablation resistance of C/SiC[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(19): 2068-2071.

[24] 樊乾国, 崔红, 闫联生, 等. 浆料浸渍法制备 C/C-SiC-ZrB<sub>2</sub> 超高温复合材料及其烧蚀性能研究[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(9): 1014-1018.

FAN Qianguo, CUI Hong, YAN Liansheng, et al. Ablation resistance properties of ultra-high temperature composites C/C-SiC-ZrB<sub>2</sub> by slurry impregnation method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(9): 1014-1018.

[25] 童长青, 成来飞, 刘永胜, 等. 2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub> 复合材料的烧蚀性能[J]. *航空材料学报*, 2012, 32(2): 69-74.

TONG Changqing, CHENG Laifei, LIU Yongsheng, et al. Ablation properties of 2D C/SiC-ZrB<sub>2</sub> composite[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2012, 32(2): 69-74.

[26] 王玲玲, 嵇阿琳, 崔红, 等. ZrC 改性 C/C-SiC 复合材料的力学和抗烧蚀性能[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(2): 373-378.

WANG Lingling, JI Alin, CUI Hong, et al. Mechanical and anti-ablative performance of C/C-SiC composites modified by ZrC[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(2): 373-378.

[27] 赵丹, 张长瑞, 胡海峰, 等. 3 维 C/SiC-ZrC 复合材料的制备及其性能研究[J]. *国防科技大学学报*, 2011, 33(6): 129-133.

ZHAO Dan, ZHANG Changrui, HU Haifeng, et al. Preparation and characterization of three-dimensional carbon fiber reinforced SiC-ZrC composites[J]. *Journal of National University of Defense Technology*, 2011, 33(6): 129-133.

[28] YAN M, LI H J, FU Q G, et al. Ablative property of C/C-SiC-HfC composites prepared via precursor infiltration and pyrolysis under 3000°C oxyacetylene torch[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2014, 27(6): 981-987.

[29] 郭倩. C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 复合材料抗氧化烧蚀性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.

GUO Qian. Investigation on oxidative ablation resistance of C<sub>f</sub>/ZrC-SiC composites[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.

[30] 蒋进明. C<sub>f</sub>/ZrC-SiC 耐超高温陶瓷基复合材料的制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2012.

JIANG Jinming. Preparation and properties of C<sub>f</sub>/ZrC-SiC ultra high temperature ceramic composite[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2012.

[31] FAN X M, YIN X W, WANG L, et al. Synthesis of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-based materials by reactive melt infiltration[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 45: 1-7.

[32] 范晓孟. Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 改性 C/SiC 复合材料的性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.

FAN Xiaomeng. Investigation on the properties of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> modified C/SiC composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015.

[33] WANG L, YIN X W, FAN X M, et al. Ti<sub>3</sub>Si(Al)C<sub>2</sub>-based ceramics fabricated by reactive melt infiltration with Al<sub>70</sub>Si<sub>30</sub> alloy[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(6): 1493-1499.

[34] WANG Y G, ZHU X J, ZHANG L T, 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.

[35] WANG Y G, ZHU X J, ZHANG L T, et al. C/C-SiC-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with Si<sub>0.87</sub>Zr<sub>0.13</sub> alloy[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(5): 4337-4343.

[36] 马妍. 原位反应法制备 C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC 复合材料及性能研究[D]. 济南: 济南大学, 2014.

MA Yan. Study on the synthesis and properties of C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC composites by in-situ reaction[D]. Jinan: University of Jinan, 2014.

[37] OUYANG H B, LI C Y, HUANG J F, et al. Self-healing ZrB<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> oxidation resistance coating for SiC coated carbon/carbon composites[J]. *Corrosion Science*, 2016, 110: 265-272.

[38] MAKURUNJE P, MONTEVERDE F, SIGALAS I. Self-generating oxidation protective high-temperature glass-ceramic coatings for C<sub>f</sub>/C-SiC-TiC-TaC UHTC matrix composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(10): 3227-3239.

[39] VERDON C, SZWEDEK O, JACQUES S, et al. Hafnium and silicon carbide multilayer coating for the protection of carbon composites[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 230: 124-129.

[40] 向阳. C<sub>f</sub>/SiC 复合材料超高温陶瓷涂层的制备及性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2008.

XIANG Yang. Fabrication and properties investigation an ultra high temperature ceramic coatings of C<sub>f</sub>/SiC[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2008.

[41] 刘巧沐, 张立同, 成来飞, 等. C/SiC-ZrC 复合材料在甲烷燃气环境中的氧化行为[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(4): 107-111.

LIU Qiaomu, ZHANG Litong, CHENG Laifei, et al. Oxidation behaviors of C/SiC-ZrC composites in a CH<sub>4</sub> combustion gas environment [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(4): 107-111.

[42] 文波. C<sub>f</sub>/SiC 基体等离子喷涂耐烧蚀涂层性能与防护机理研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2014.

WEN Bo. Study on ablation resistance and protection mechanism of coatings deposited by plasma spraying for C/SiC composites[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014.

通讯作者: 黄德欣, 硕士、高级工程师, 研究方向为航空发动机强度和材料应用, E-mail: dexin\_h@163.com。

(责编 逸飞)