

DOI: 10.20189/j.cnki.CN/61-1527/E.202502004

细编穿刺 C/C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能

王首豪^{1,2,3}, 余安南¹, 张兆甫^{1,2,3*}, 葛 强⁴, 孙建涛^{1,2,3}, 李瑞珍^{1,2,3}

(1. 西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025;

2. 陕西省航天复合材料重点实验室, 陕西 西安 710025;

3. 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心, 陕西 西安 710089;

4. 中国空气动力研究与发展中心超高速空气动力研究所, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 以碳纤维纱穿刺叠层铺放的缎纹碳布为纤维预制体, 采用化学气相渗透法 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 结合先驱体浸渍裂解法 (Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP) 制备了细编穿刺 C/C-SiC 复合材料, 在 (3.2 ± 0.32) MW/m² 氧-乙炔焰作用下考核了 C/C-SiC 复合材料在碳布叠层和穿刺方向上的抗烧蚀性能, 用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 对材料烧蚀表面及剖面的微观形貌进行表征与分析。结果表明: 在 60 s 氧-乙炔焰考核后, C/C-SiC 复合材料碳布叠层方向和穿刺方向的线烧蚀率分别为 (1.67 ± 0.23) $\mu\text{m/s}$ 和 (2.39 ± 0.22) $\mu\text{m/s}$, 质量烧蚀率分别为 (2.33 ± 0.09) mg/s 和 (1.46 ± 0.19) mg/s; 当热流方向垂直于复合材料碳布叠层方向时, SiC 基体氧化后生成的 SiO₂ 在碳纤维束及邻近基体表面形成较为连续的氧化膜, 可有效阻挡高温热流对材料内部的进一步氧化烧蚀; 当热流方向平行于复合材料碳布叠层方向时, 穿刺纱中 SiC 分布较少, 使得碳纤维在高温有氧环境下发生显著烧蚀, 诱发穿刺纱端部出现明显氧化烧蚀凹坑; 基体 SiC 分布方式和复合材料微结构特征是细编穿刺 C/C-SiC 复合材料在不同方向上表现出抗烧蚀性能差异的主要因素。

关键词: C/C-SiC 复合材料; 细编穿刺; 碳布叠层方向; 穿刺纱方向; 抗烧蚀性能

中图分类号: V435

文献标志码: A

文章编号: 2097-2741(2025)02-029-10

Ablative Resistance of Fine-weave Pierced C/C-SiC Composites

WANG Shouhao^{1,2,3}, YU Annan¹, ZHANG Zhaofu^{1,2,3*},

GE Qiang⁴, SUN Jiantao^{1,2,3}, LI Ruizhen^{1,2,3}

(1. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Aerospace Composites, Xi'an 710025, China;

3. National and Local Union Engineering Research Center of High-performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089, China;

4. Hypervelocity Aerodynamics Institute of China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, China)

收稿日期: 2025-02-02

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB3403500)

第一作者: 王首豪 (1989—), 男, 博士, 主要从事陶瓷基复合材料性能优化仿真研究。E-mail: shwang1213@foxmail.com

***通信作者:** 张兆甫 (1990—), 男, 博士, 主要从事先进陶瓷基热结构材料制备及工艺优化。E-mail: dutzzf@foxmail.com

引用格式: 王首豪, 余安南, 张兆甫, 等. 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能[J]. 火箭军工程大学学报, 2025, 39 (2): 29-38. WANG Shouhao, YU Annan, ZHANG Zhaofu, et al. Ablative resistance of fine-weave pierced C/C-SiC composites[J]. Journal of Rocket Force University of Engineering, 2025, 39 (2): 29-38.

ABSTRACT: Fine-weave pierced C/C-SiC composites were fabricated via a combined process of CVI (Chemical Vapor Infiltration) and PIP (Precursor Infiltration and Pyrolysis) by piercing stacked carbon cloths with carbon fiber yarns. The ablative resistance of C/C-SiC in carbon cloth stacking and piercing directions were evaluated under the (3.2 ± 0.32) MW/m² oxyacetylene ablation test. The ablative surface and cross-section of the composites were characterized by SEM (Scanning Electron Microscope). The results show that the linear ablative rates of the the C/C-SiC composites in the stacking and piercing directions are (1.67 ± 0.23) $\mu\text{m/s}$ and (2.39 ± 0.22) $\mu\text{m/s}$, respectively; while the mass ablative rates are (2.33 ± 0.09) mg/s and (1.46 ± 0.19) mg/s, respectively. When the heat flux is perpendicular to the carbon cloth stacking direction of the composites, the SiO₂ generated after the oxidation of the SiC matrix forms a relatively continuous oxide film on the surface of the carbon fiber bundle and the adjacent matrix. It can effectively block further oxidation and ablation of the material via a high-temperature heat flux. When the heat flux is parallel to the carbon cloth stacking direction of the composites, the less SiC distribution in the pierced yarn causes the carbon fiber to significantly ablate in the high-temperature oxidizing environment, resulting in obvious ablation pits at the end of the pierced carbon. The distribution mode of the SiC matrix and the microstructural characteristics of the composites are the main factors responsible for the differences in the ablation resistance of the fine-weave pierced C/C-SiC composites in different directions.

KEYWORDS: C/C-SiC composites; fine-weave pierced; carbon cloth stacking direction; piercing direction; ablative resistance

碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料 (C/SiC 或 C/C-SiC) 具有高比强度、优异的高温结构稳定性和耐烧蚀性能, 在高超声速飞行器鼻锥、翼前缘以及姿轨控发动机喉栓等热结构部位, 作为高温有氧苛刻复杂环境热防护材料展现出巨大应用潜力^[1-3]。剧烈的气动加热是飞行器热防护系统安全服役面临的关键问题, 对材料的抗氧化烧蚀性能和力学性能提出了严苛要求^[4]。其中, 碳纤维预制体结构和制备工艺是 C/C-SiC 复合材料力学性能及烧蚀性能的直接影响因素, 深入开展 C/C-SiC 复合材料抗烧蚀性能、力学性能等研究有助于推动热防护系统结构设计和优化^[5]。

因碳纤维预制体结构上的差异, 导致 C/C-SiC 复合材料中纤维体积分数、SiC 基体分布方式及其含量等各不相同, 从而致使其力学性能产生较大差别。魏琰斌等^[5]制备了缝合结构与针刺结构的 C/C-SiC 复合材料, 通过实验得出缝合结构 C/C-SiC 复合材料的平均弯曲强度为 (271.86 ± 30.54) MPa 高于针刺结构复合材料的 (158.66 ± 12.93) MPa。其主要原因是针刺结构 C/C-SiC 复合材料纤维体积含量较低, 长直纤维的完整性较差, 造成复合材料承载性能下降。Ni 等^[6]以无纬布/网胎 $0^\circ/90^\circ$ 交替叠层的 3D 针刺碳纤维预制体

为增强相, 制备得到的 C/C-SiC 复合材料弯曲强度和弯曲模量分别为 (170.72 ± 12.58) MPa 和 (30.29 ± 6.55) GPa。林荣等^[7]制备了以针刺碳纤维预制体为增强体的 C/C-SiC 复合材料, 其最大弯曲强度可达 196.7 MPa。王玲玲等^[8]以 T700-12K 碳纤维单向布和网胎制成的针刺预制体为增强体, 采用化学气相渗透法 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 混合工艺制备了 C/C-SiC 复合材料, 其弯曲强度为 197 MPa, 且加载过程表现出明显的韧性断裂模式。Xu 等^[9]以 T800 无纬布 $0^\circ/90^\circ$ 叠层且辅以短切纤维为原材料, 通过针刺方式形成碳纤维预制体, 在等温化学气相渗透法 (Isothermal Chemical Vapor Infiltration, ICVI) 过程中引入高织构碳基体后进行液硅熔渗, 从而制备得到 C/C-SiC 复合材料, 其弯曲强度为 344.74 MPa, 弯曲模量为 40.91 GPa。Ma 等^[10]以 T300 碳纤维缝合 T700 展宽平纹碳布为预制体, 通过 CVI+PIP 的方式制备了 C/C-SiC 复合材料, 其弯曲强度高达 (425 ± 23) MPa, 对应的弯曲模量为 (37 ± 3) GPa, 剪切强度为 (27 ± 2) MPa。以上研究表明, C/C-SiC 复合材料的力学性能因碳纤维预制体结构的不同而表现出明显差异。

C/C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能与碳纤维预

制体结构同样具有强依赖性。Ge 等^[11]以 2D 碳纤维无纬布 0°/90° 叠层针刺为预制体, 采用 CVI+PIP 的复合工艺制备了 C/C-SiC 复合材料, 在氧-乙炔焰 30 s 考核条件下, 材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.038 9 mm/s 和 0.009 1 g/s。Cui 等^[12]以 2D 针刺碳纤维毡为预制体制备了 C/C-SiC 复合材料, 在氧-乙炔焰 20 s 烧蚀测试后, 材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.002 mm/s 和 0.007 3 g/s。王玲玲等^[13]采用 CVI+PIP 混合工艺制备了三维针刺 C/C-SiC 复合材料, 材料的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.004 3 mm/s 和 0.001 4 g/s。聂景江等^[14]以 T300-3K 碳纤维为三维针刺碳纤维毡预制体, 采用 CVI 法制备了三维针刺 C/C-SiC 复合材料, 其线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.028 mm/s 和 0.004 7 g/s。以上研究表明, 碳纤维预制体结构对 C/C-SiC 复合材料线烧蚀率和质量烧蚀率具有显著影响。C/C-SiC 复合材料因碳纤维预制体中纤维的方向性而表现出不同程度的各向异性, 使得最终复合材料的力学及抗烧蚀性能具有一定的方向依赖性, 但以上研究均未对复合材料不同方向的性能进行对比研究。

细编穿刺 C/C-SiC 复合材料碳布叠层方向 (X-Y 向) 和穿刺纱方向 (Z 向) 的纤维占比不同, 使得复合材料中碳纤维及 SiC 基体含量、分布存在明显差异, 进而影响复合材料 X-Y 向和 Z 向抗烧蚀性能。由于细编穿刺 C/C-SiC 复合材料在 X-Y 向和 Z 向存在明显各向异性特征, 较针刺及针刺缝合结构预制体更为显著, 这使得细编穿刺 C/C-SiC 复合材料在不同方向上的抗烧蚀性能差异对飞行器外形的完整性及服役过程整体气动特性具有显著影响, 明确其 X-Y 向和 Z 向的抗烧蚀性能差异及氧化损伤机制对优化飞行器热防护系统结构设计具有重要意义。截止目前, 文献 [15-16] 就细编穿刺 C/C 复合材料的热学及烧蚀性能进行了研究, 但针对细编穿刺 C/C-SiC 复合材料在不同方向上的抗烧蚀性能及其差异的研究鲜有报道。

基于此, 本文采用 CVI+PIP 工艺方法制备得到细编穿刺 C/C-SiC 复合材料, 基于氧-乙炔焰烧蚀测试方法, 研究了复合材料在 X-Y 向和 Z 向上的抗烧蚀性能, 通过扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 表征复合材料烧蚀前后微观形貌, 揭示了细编穿刺 C/C-SiC 复合材料在不同方向上的烧蚀损伤机制, 为材料结构及

性能优化提供了数据支撑。

1 材料制备及性能表征

1.1 材料制备

以 T300 碳纤维纱穿刺 0°/90° 交替叠层铺放的 T700-12K 碳纤维缎纹布, 制得密度为 0.75 g/cm³ 的碳纤维预制体。在 (950±20) °C、3~6 kPa 条件下, 以 C₃H₆ 为气源、N₂ 为载气, 采用 CVI 工艺对碳纤维预制体进行碳质密, 得到密度为 1.1 g/cm³ 的 C/C 多孔体。最后, 以聚碳硅烷为陶瓷前驱体, 经数周期浸渍—固化—裂解, 最终制备得到密度为 1.85 g/cm³、孔隙率为 5.2% 的细编穿刺 C/C-SiC 复合材料。

1.2 性能表征

将 C/C-SiC 复合材料分别沿碳布叠层方向和穿刺纱方向加工成直径为 30 mm、厚度为 10 mm 的圆柱状试样, 并将烧蚀试样分别命名为 CS-X-Y 和 CS-Z。参照 GJB 323B-2018, 采用氧-乙炔烧蚀试验方法测试 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向和 Z 向线烧蚀率。

C/C-SiC 复合材料氧-乙炔烧蚀测试示意图 1 所示。其中, 氧气压力为 0.4 MPa, 流量为 1.752 m³/h; 乙炔压力为 0.095 MPa, 流量为 0.876 m³/h。氧-乙炔枪口到试样烧蚀表面中心距离为 20 mm, 烧蚀时间为 60 s。

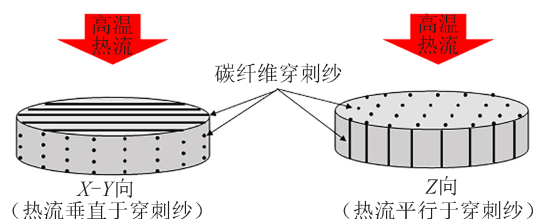


图 1 C/C-SiC 复合材料氧-乙炔烧蚀测试示意

Fig. 1 Schematic of oxyacetylene ablation test of C/C-SiC composites

试验前后, 用千分表 (分辨率为 0.01 mm) 测量材料烧蚀中心厚度, 用电子天平 (分辨率为 0.1 mg) 测量材料质量。复合材料的线烧蚀率 R_L 和质量烧蚀率 R_m 分别为

$$R_L = (d_0 - d_1) / t \quad (1)$$

$$R_m = (m_0 - m_1) / t \quad (2)$$

式中: d_0 和 d_1 分别为试样烧蚀前后中心厚度, 单位为 mm; m_0 和 m_1 分别为烧蚀前后试样重量, 单位为 g; t 为烧蚀时间, 单位为 s。

采用阿基米德排水法测试材料密度和开孔率,采用 KYKY-EM6900 型扫描电子显微镜对烧蚀前后的微观形貌进行观测。

2 结果与讨论

2.1 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向和 Z 向烧蚀性能

细编穿刺 C/C-SiC 复合材料在氧-乙炔烧蚀试验前后的宏观形貌如图 2 所示。从 C/C-SiC 复合材料烧蚀后的宏观形貌可以看出,烧蚀表面可分为 3 个烧蚀分区,分别为中心区 ($r < 5$ mm)、过渡区 ($5 \leq r < 11$ mm) 和边缘区 ($r \geq 11$ mm)。

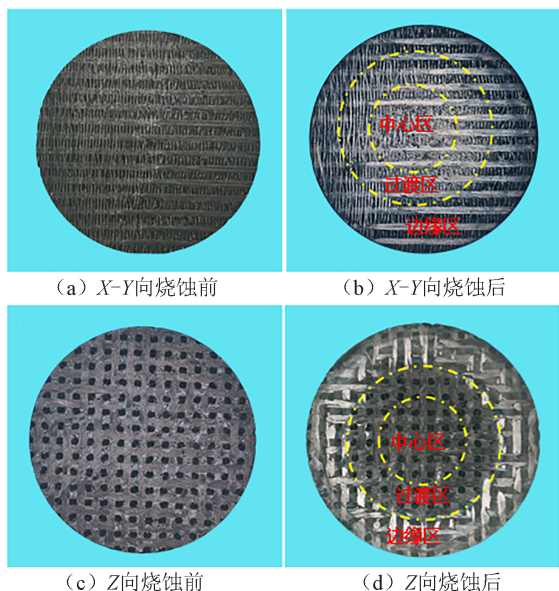


图 2 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料烧蚀前后宏观形貌
Fig. 2 Macroscopic morphologies of fine-weave pierced C/C-SiC composites before and after oxyacetylene ablation test

经 X-Y 向烧蚀后的 C/C-SiC 复合材料,在中心区和过渡区内出现了明显的白色氧化产物附着现象;在烧蚀边缘区, C/C-SiC 复合材料表面则呈现出轻微的白色氧化产物附着现象。对于 C/C-SiC 复合材料 Z 向,由图 2 (d) 可以看出,烧蚀表面也呈现出明显的烧蚀分区,但白色氧化物附着现象并不十分明显。其中,在烧蚀中心区表面 $r < 5$ mm 范围内出现了明显烧蚀凹坑;沿半径方向 5~11 mm 范围内的穿刺纱端部有明显的烧蚀痕迹。C/C-SiC 复合材料表面出现明显的氧化烧蚀分区,这主要与氧-乙炔火焰产生的温度场分布特点有关。

根据 GJB 323B-2018 氧-乙炔烧蚀试验测试要求,建立了氧-乙炔焰热流场二维轴对称模型,如图 3 所示。在 ANSYS ICEM 中采用结构化网格划分计算域,为避免氧-乙炔燃烧计算不收敛,计算域下边界长度设置为烧蚀试样半径的 3 倍,即 45 mm。计算域共计 5 471 个节点、5 628 个四边形单元。采用 Fluent 提供的组分输运和单级化学反应模型对氧-乙炔焰热流场进行计算。

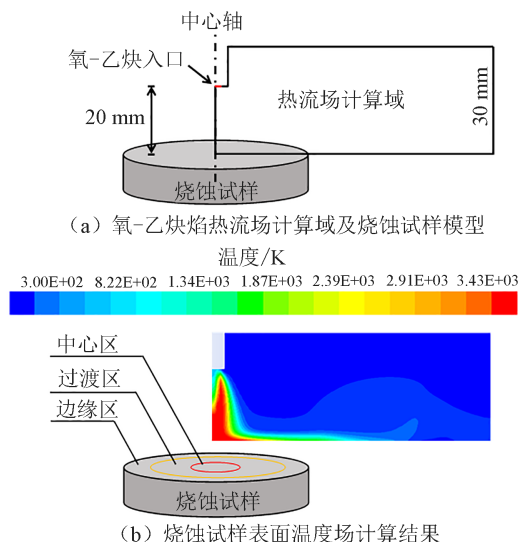


图 3 氧-乙炔焰热流场计算模型及其仿真结果
Fig. 3 Calculation model of oxyacetylene flux and the simulation results

从图 3 (b) 中氧-乙炔焰热流场计算结果可以看出,氧-乙炔焰中心温度可达 3 100 ℃,试样表面温度在中心区域达到最高,之后沿半径方向逐渐减小。氧-乙炔焰产生的温度场分布特点是造成 C/C-SiC 烧蚀表面出现明显烧蚀分区(中心区、过渡区和边缘区)的主要原因。由于作用在试样表面中心区域温度最高,材料发生的热化学反应最为激烈,同时中心点对应氧-乙炔火焰在材料表面的滞止压力(材料表面压力最高值),导致中心区域的材料发生氧化烧蚀后生成的氧化物在高速气流冲刷作用下发生机械剥蚀,进一步加剧了中心区域材料的氧化烧蚀。细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向和 Z 向的烧蚀率如表 1 所示。

表 1 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料不同方向烧蚀率
Table 1 Ablative rates of fine-weave pierced C/C-SiC composites in different directions

试样	线烧蚀率/($\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	质量烧蚀率/($\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$)
CS-X-Y	1.67 ± 0.23	2.33 ± 0.09
CS-Z	2.39 ± 0.22	1.46 ± 0.19

从表1可以看出, 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向和 Z 向的线烧蚀率分别为 $(1.67 \pm 0.23) \mu\text{m/s}$ 和 $(2.39 \pm 0.22) \mu\text{m/s}$, 质量烧蚀率分别为 $(2.33 \pm 0.09) \text{g/s}$ 和 $(1.46 \pm 0.19) \text{g/s}$ 。C/C-SiC 复合材料 X-Y 向线烧蚀率明显低于 Z 向线烧蚀率, 而质量烧蚀率则相反。这主要是因为当热流作用在材料 X-Y 向时, 表层 SiC 氧化后快速生成连续的 SiO_2 氧化层, 阻挡了氧化性气氛对材料内部的进一步氧化烧蚀, 但表层 SiO_2 在高速气流冲刷下部分流失, 造成了材料整体失重; 当热流作用在材料 Z 向时, 由于穿刺纱端部出现烧蚀凹坑, SiC 氧化后未能在材料表面形成连续 SiO_2 氧化层, 氧化性气氛沿烧蚀凹坑向材料内部持续扩散, 造成穿刺纱及临近 SiC 基体持续氧化。因此, 在高温热流氧化侵蚀和冲刷的综合作用下, 复合材料 X-Y 向较 Z 向线烧蚀率低, 而质量烧蚀率高。

2.2 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料烧蚀前后的表面形貌

细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向烧蚀后的中心区域表面形貌如图4所示。

从图4(a)可以看出, 在复合材料中心区域出现了 Z 向碳纤维穿刺纱整体烧蚀后留下的凹槽, 而 X-Y 面内的碳纤维束表面则出现一些微小的烧蚀孔洞, 烧蚀后材料中心区域表面被相对完整的氧化物所包覆。图4(b)为图4(a)中黄色虚线中间区域的局部放大影像, 进一步观察 Z 向碳纤维穿刺纱整体烧蚀后留下的凹槽可以发现, 凹槽表面被一层连续的 SiO_2 氧化层所覆盖, 同时表面也

出现一些微小气孔。图4(c)中区域1位于叠层碳布之间, 可观察到 X-Y 面内穿刺纱末端被相对连续的 SiO_2 氧化层所包覆, 并可观察到明显的气孔, 而区域2则主要是被连续的 SiO_2 氧化膜所覆盖, 如图4(d)所示。同时, 进一步观察 X-Y 面内的碳纤维束末端, 发现其表面的氧化物呈现出明显的玻璃态, 且 SiO_2 氧化物熔融后因内部气泡破裂而留下明显的孔洞如图4(e)所示。基体 SiC 在高温热流作用下, 与氧气发生反应生成 SiO_2 。同时, 碳纤维也与高温来流发生反应, 生成 CO_2 气体。当 SiO_2 熔融后形成连续氧化层时, 材料内部反应产生的气体将被隔离在材料内部, 当气体压力足够大时, 气泡破裂后将在 SiO_2 表面形成微孔^[17]。此外, SiO_2 氧化膜在烧蚀结束后快速降温的过程中, 由于与碳纤维及 SiC 的热膨胀系数存在差异, 造成 SiO_2 氧化膜出现微裂纹, 如图4(f)所示。连续 SiO_2 氧化层的存在可降低或减缓高温氧化性气氛向材料内部的进一步侵袭, 从而避免内部材料发生严重氧化损伤^[18-19]。

细编穿刺 C/C-SiC 复合材料经 Z 向烧蚀后的中心区域表面形貌如图5所示。

从图5(a)可以看出, 与高温氧化性气氛接触的碳纤维穿刺纱端部出现了明显的烧蚀凹坑, X-Y 面内的碳纤维束则呈现出整体机械剥蚀的痕迹。进一步观察 X-Y 面内的碳纤维束, 片状机械剥蚀造成烧蚀区域出现比较明显的凹坑。同时, 观察碳纤维穿刺纱端部, 由图5(c)可以看出, 纤维发生了比较严重的氧化损伤, 除观察到端部

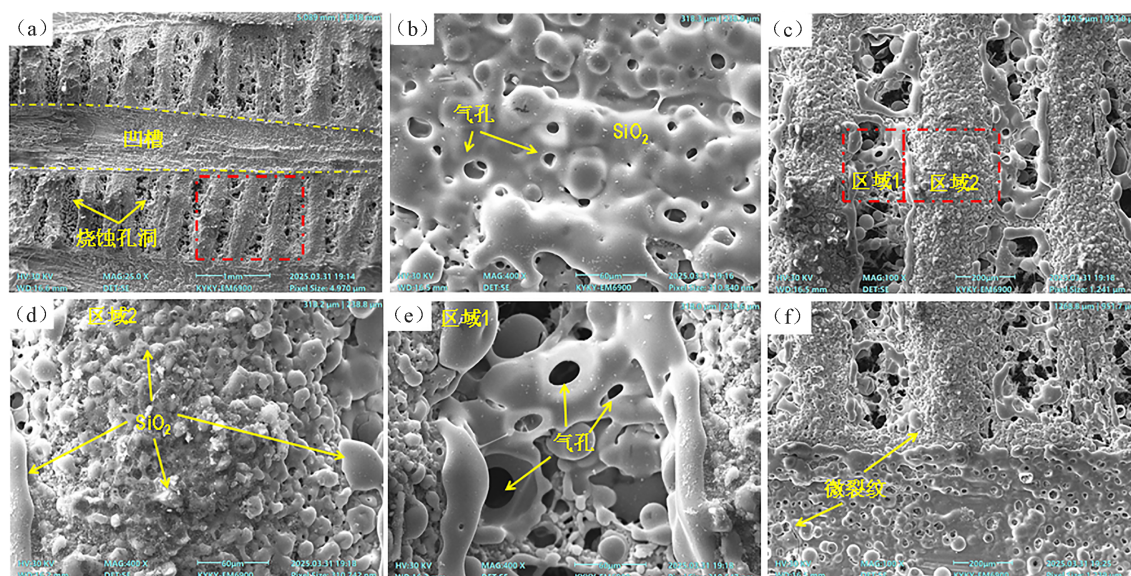


图4 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向烧蚀中心区域表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of fine-weave pierced C/C-SiC composites in X/Y direction

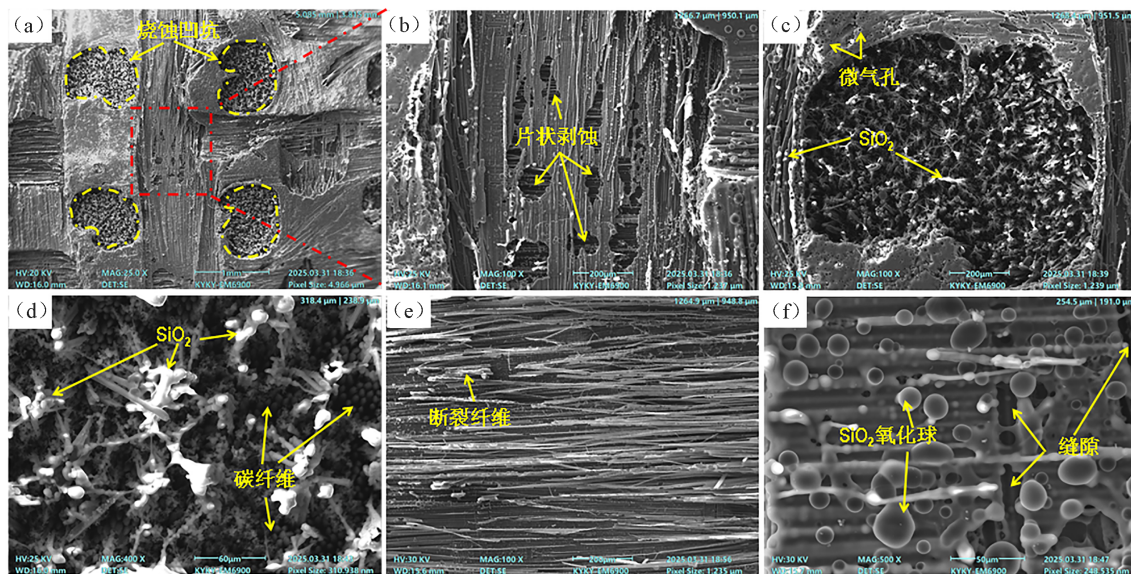


图 5 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 Z 向烧蚀中心区域表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of fine-weave pierced C/C-SiC composites in Z direction

有少量的 SiO_2 外, 凹坑底部仍可观察到未氧化的纤维如图 5 (d) 所示。X-Y 面内碳布部分区域除发生片状机械剥蚀外, 还观察到断裂的纤维和纤维整体变细的情况如图 5 (e) 所示。这主要是因为高速热流冲击作用下, 纤维与氧化性气氛发生反应, 一方面氧化反应使纤维强度发生下降, 在剪切力作用下发生断裂; 另一方面整个纤维暴露在高温氧化性气氛下, 与氧气的剧烈反应使得纤维直径变小。因此, X-Y 面内的纤维出现整体变细且有部分纤维发生断裂。此外, 在图 5 (d) 中可以看出, X-Y 面内有部分纤维表面出现了 SiO_2 氧化球和缝隙, 这主要是基体 SiC 氧化后发生熔融, 高速气流冲刷导致 SiO_2 氧化物发生流动, 在烧蚀结束后快速降温的过程中 SiO_2 发生收缩, 聚集部分则形成微球, 而随着继续降温, SiO_2 氧化层会出现微裂缝, 这与 X-Y 向烧蚀中心区域微裂缝及微球形成机制类似。

综上所述, 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向氧化后氧化物在材料表面分布较为均匀, 与之相比, 复合材料 Z 向烧蚀中心区域的氧化损伤则呈现出非连续状态。这主要是因为烧蚀中心区域, 碳纤维穿刺纱中的 SiC 基体含量较少, 与高温有氧气氛接触时, 纤维首先发生氧化, 生成 CO_2 气体, 造成纤维发生氧化损伤。同时, 在高温高速氧-乙炔焰气流的剪切作用下, 加剧了发生氧化损伤纤维的断裂, 进而造成 X-Y 面内碳纤维束发生片状机械剥蚀。相邻 SiC 基体氧化后生成 SiO_2 , 随着高温有氧化热流的持续加热 SiO_2 发生熔

融, 被高温高速氧-乙炔焰气流冲刷至边缘。

2.3 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料烧蚀损伤机制

试样 CS-X-Y 烧蚀后的剖面微观形貌如图 6 所示。

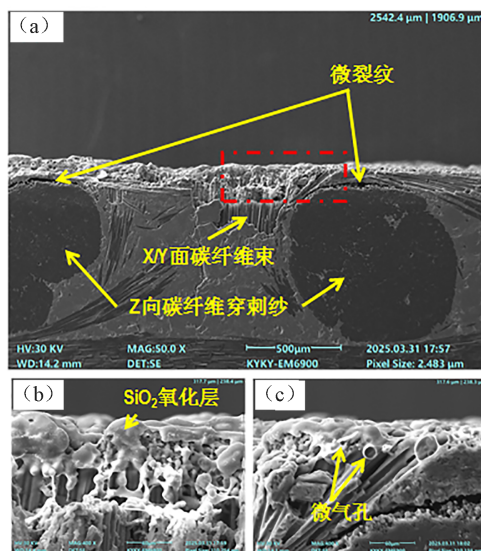


图 6 试样 CS-X-Y 烧蚀剖面微观形貌

Fig. 6 Cross-section morphologies of CS-X/Y after ablation

从图 6 (a) 可以看出, 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料经 X-Y 向烧蚀后表面出现相对完整的 SiO_2 氧化膜。由于碳纤维穿刺纱径向热膨胀系数与 SiO_2 热膨胀系数不同, 致使部分氧化层在降温过程中与原始材料层发生热失配, 进而诱发裂纹。进一步观察发现, X-Y 面内的碳纤维束端部因烧蚀量差异呈现出明显的高低差, 靠近烧蚀表面的

纤维端部有较为连续的 SiO_2 氧化层以及氧化层内部气泡破裂之后形成的微孔, 其微观形貌如图 6 (b)、(c) 所示。

由于 SiO_2 具有较低的导热系数和极低的氧扩散系数^[20-21], 连续氧化膜的存在将有效阻挡高温氧化性气氛向材料内部氧化侵蚀, 来流氧化性气体组元必须溶解在 SiO_2 中并扩散至原始材料表面^[22-23]才能诱发原始复合材料的进一步氧化烧蚀, 这也是 Si 基复合材料较 C 基复合材料具有更好抗氧化烧蚀性能的原因之一。

试样 CS-Z 烧蚀后的剖面微观形貌如图 7 所示。从图 7 (a) 可以看出, 材料烧蚀后表面出现了 SiO_2 氧化物, 但并未形成连续的 SiO_2 氧化层, 且碳纤维穿刺纱末端出现明显烧蚀, 呈现出如图 7 (b) 所示的典型“尖笋状”。

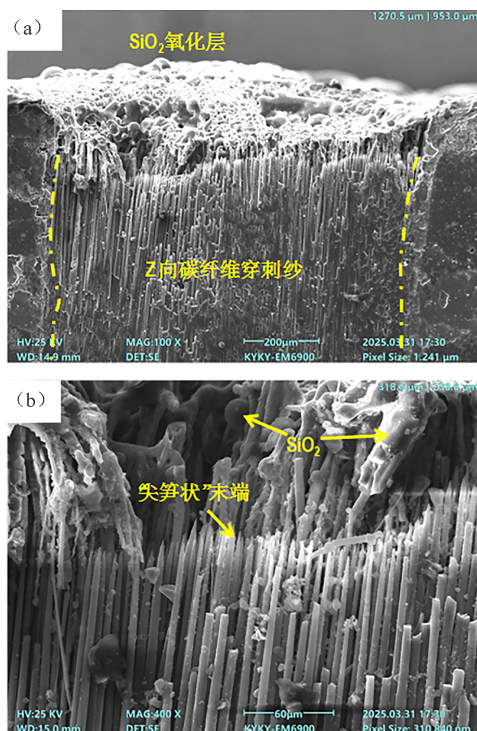


图 7 试样 CS-Z 烧蚀剖面微观形貌

Fig. 7 Cross-section morphologies of CS-Z after ablation

由于碳纤维表面通过 CVI 的方式引入了一层热解碳, 热解碳包裹在碳纤维表面, 可以有效缓解纤维与 SiC 陶瓷基体之间的热失配问题, 同时降低材料制备过程中的热应力积聚, 进而避免或减少材料内部的微裂纹、孔隙等缺陷的发生^[22-24]。在引入热解碳的同时, 由于碳纤维较热解碳具有更加优异的抗氧化性^[25-27], 因此, 当高温氧化性气氛同时作用在纤维和热解碳表面时, 热解碳先于碳纤维发生氧化反应, 最终导致碳纤维的末端

呈现出“尖笋状”的形貌^[28]。

与细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向抗烧蚀性能相比, Z 向发生烧蚀时由于未形成较为连续的 SiO_2 氧化膜, 在氧-乙炔焰热流作用下, 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 Z 向中的碳纤维穿刺纱将持续暴露在高温氧化性气氛中发生氧化烧蚀, 最终造成试样 CS-Z 的线烧蚀率较大。

细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向和 Z 向的氧化烧蚀损伤机理模型, 如图 8 所示。

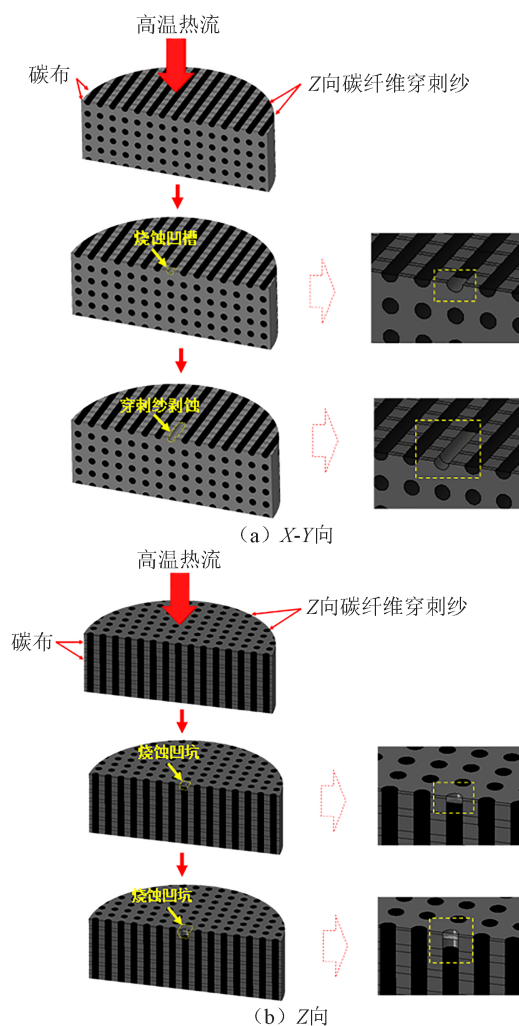
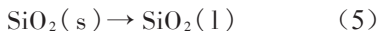
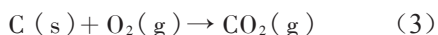


图 8 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料不同方向烧蚀机理模型

Fig. 8 Ablation mechanisms of fine-weave pierced C/C-SiC composites in different directions

氧-乙炔焰燃烧性质主要由氧气和乙炔气的流量比决定^[29-32], 通常可分为碳化焰、中性焰和氧化焰, 火焰性质影响氧-乙炔焰的热场温度、热流密度等。本文氧-乙炔烧蚀考核实验中的氧气与乙炔流量比设置为 2:1, 产生的火焰为氧化焰, 这意味着作用在烧蚀试样表面的气氛中含有一定量的氧化性组分。因此, 在高温有氧环境下, 由于

碳纤维在 450 ℃ 以上即开始发生明显氧化^[33], 随着高温气流的持续作用, 基体 SiC 与氧-乙炔焰中未参与反应的 O₂ 发生反应生成 SiO₂。烧蚀过程中 C 相的碳纤维、热解碳和基体相的 SiC 发生的热化学^[34-35]反应为



在细编穿刺 C/C-SiC 复合材料叠层方向上, X-Y 向纤维束在织布机上通过互相交织形成平面碳布, Z 向穿刺纱是通过置换预设于一定厚度平面碳布中的 Z 向钢针矩阵所形成。穿刺过程中 Z 向纤维束受到周向挤压作用, 导致陶瓷前驱体在后续 PIP 过程中向穿刺纱内部浸渍出现困难, 因此最终复合材料中 Z 向穿刺纱内部的 SiC 基体分布较少。

从图 8 可以看出, 当高温氧化性热流作用在材料表面时, Z 向碳纤维穿刺纱将整体暴露在氧化性气氛下, 烧蚀中心位置的纤维将首先发生氧化, 产生的烧蚀凹槽将随着热流的持续作用而变大。同时, Z 向碳纤维穿刺纱发生氧化烧蚀后, 烧蚀中心区域的高速热流将加速碳纤维的氧化烧蚀, 可能会造成部分纤维发生机械剥蚀。此外, 与碳纤维穿刺纱相邻的 SiC 基体也会发生氧化烧蚀生成 SiO₂。随着烧蚀的继续进行, 反应生成的 SiO₂ 增多且部分发生熔融, 熔融 SiO₂ 在超过其熔点的温度下黏度较低^[36], 在高速热流剪切力的作用下发生流动, 覆盖在烧蚀中心材料表面。连续 SiO₂ 氧化层的存在可以有效阻挡热流和氧化性气氛对内部材料的进一步氧化侵蚀, 因此细编穿刺 C/C-SiC 复合材料在 X-Y 向上表现出较好的抗氧化烧蚀性能。

当热流平行于细编穿刺 C/C-SiC 复合材料穿刺纱方向时, 如前所述, 预制体成型工艺特点决定了 SiC 陶瓷基体在碳纤维穿刺纱中的含量较低, 因此当高温热流平行作用在穿刺纱端部时, 碳纤维在高温氧化性气氛下迅速发生氧化形成烧蚀凹坑, 同时, 碳基体发生氧化后使得相邻纤维之间出现孔隙, 为氧化性气氛向材料内部的扩散提供了通道。随着烧蚀的持续进行, 高温氧化性气氛沿着纤维之间的缝隙使内部材料发生持续氧化。在与高温氧化性气氛直接接触的纤维末端, 热解碳氧化最为严重, 发生氧化烧蚀后导致所生成的 CO₂ 溢出, 而纤维末端则在气流冲刷下逐渐氧化, 最终形成“尖笋状”烧蚀形貌。

总体来看, 预制体微观结构特征以及由此造成的 SiC 在复合材料内部的分布方式和含量的差异是造成细编穿刺 C/C-SiC 复合材料 X-Y 向与 Z 向表现出抗烧蚀性能差异的主要原因。考虑到细编穿刺 C/C-SiC 复合材料微观结构和 SiC 基体分布差异性, 当热流作用在材料 X-Y 向时, 由于碳布层间及碳布内 X-Y 向纤维束搭接部分的 SiC 基体聚集, 基体氧化后生成的 SiO₂ 更容易形成连续氧化膜, 使得 X-Y 向碳纤维结构较为完整, 氧化损伤较弱。当热流作用在材料 Z 向时, 由于 X-Y 向碳纤维束和 Z 向穿刺纱的束内 SiC 基体含量较低, 碳纤维束承受高温热流氧化和冲刷时生成的 SiO₂ 不足以形成连续氧化膜来进一步保护碳纤维, 因此, 复合材料 Z 向氧化烧蚀损伤严重, 线烧蚀率较高。

3 结论

本文以碳纤维纱穿刺叠层铺放缎纹碳布为纤维预制体, 采用 CVI 结合 PIP 工艺制备了细编穿刺 C/C-SiC 复合材料, 研究了 C/C-SiC 在 X-Y 向和 Z 向上的抗烧蚀性能, 揭示了其在不同方向的氧化烧蚀损伤机制, 得出的主要结论如下。

1) 细编穿刺 C/C-SiC 复合材料碳布叠层方向较穿刺纱方向具有更优异的抗烧蚀性能。两个方向的线烧蚀率分别为 $(1.67 \pm 0.23) \mu\text{m/s}$ 和 $(2.39 \pm 0.22) \mu\text{m/s}$, 质量烧蚀量分别为 $(2.33 \pm 0.09) \text{mg/s}$ 和 $(1.46 \pm 0.19) \text{mg/s}$ 。

2) 基体 SiC 分布方式和复合材料微结构特征是影响细编穿刺 C/C-SiC 复合材料不同方向抗烧蚀性能的主要因素。X-Y 向纤维束及邻近基体表面在烧蚀作用下会形成较为连续的 SiO₂ 氧化膜, 可有效抵挡高温氧化性热流对材料内部的进一步侵蚀损伤; Z 向氧化后形成的 SiO₂ 氧化膜连续性较差, 是造成其抗氧化性能较差的主要原因。

参考文献

- [1] DIDENKO A, ASTAPOV A. Advances in the carbon-ceramic composites oxidation and ablation resistance: a review[J]. International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, 2025, 8(1): 87-126.
- [2] JING T T, XIN Y P, ZHANG L, et al. Application of carbon fiber-reinforced ceramic composites in active thermal protection of advanced propulsion

- systems: a review[J]. The Chemical Record, 2023, 23(4): e202300022.
- [3] PADTURE N P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion[J]. Nature Materials, 2016, 15(8): 804-809.
- [4] 邢亚娟, 孙波, 高坤, 等. 航天飞行器热防护系统及防热材料研究现状[J]. 宇航材料工艺, 2018, 48(4): 9-15.
- XING Y J, SUN B, GAO K, et al. Research status of thermal protection system and thermal protection materials for aerospace vehicles[J]. Aerospace Materials & Technology, 2018, 48(4): 9-15.
- [5] 魏琰斌, 王雅雷, 熊翔, 等. 不同预制体结构制备 C/C-SiC 复合材料的微观结构演变及力学性能[J]. 材料工程, 2024, 52(10): 127-138.
- WEI Y B, WANG Y L, XIONG X, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of C/C-SiC composites prepared with different prefabricated structures[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(10): 127-138.
- [6] NI Y L, LUO R Y, LUO H. Fabrication and mechanical properties of 3D Cf/C-SiC-TiC composites prepared by RMI[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 798: 784-789.
- [7] 林荣, 罗瑞盈, 罗浩. C/C 预制体密度和反应温度对 RMI 法制备 C/C-SiC 复合材料力学性能和微观结构的影响[J]. 合成材料老化与应用, 2018, 47(1): 51-57, 123.
- LIN R, LUO R Y, LUO H. Effects of density of C/C preform and reaction temperature on the mechanical properties and microstructure of C/C-SiC composites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2018, 47(1): 51-57, 123.
- [8] 王玲玲, 嵇阿琳, 高亚奇, 等. 固体冲压发动机喷管用 C/C-SiC 复合材料[J]. 航空材料学报, 2017, 37(1): 80-85.
- WANG L L, JI A L, GAO Y Q, et al. C/C-SiC composites for nozzle of solid propellant ramjet[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2017, 37(1): 80-85.
- [9] XU J, GUO L, WANG H, et al. Mechanical property and toughening mechanism of 2.5D C/C-SiC composites with high textured pyrocarbon interface[J]. Ceramics International, 2021, 47(20): 29183-29190.
- [10] MA X, CHEN S A, MEI M, et al. Microstructure and mechanical behaviors of T700 carbon fiber reinforced C/SiC composites via precursor infiltration and pyrolysis[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 666: 238-244.
- [11] GE H L, ZHANG L, FENG F J, et al. Comparative ablation behaviors of 2D needled C/SiC and C/SiC-ZrC composites[J]. Coatings, 2024, 14(4): 480.
- [12] CUI Y, LI A, 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.
- [13] 王玲玲, 嵇阿琳, 黄寒星, 等. 三维针刺 C/C-SiC 复合材料的烧蚀性能[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(4): 532-535, 540.
- WANG L L, JI A L, HUANG H X, et al. Ablation properties of three dimensional needled C/C-SiC composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2012, 35(4): 532-535, 540.
- [14] 聂景江, 徐永东, 张立同, 等. 化学气相渗透法制备三维针刺 C/SiC 复合材料的烧蚀性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1238-1242.
- NIE J J, XU Y D, ZHANG L T, et al. Ablation properties of three dimensional needled C/SiC composites by the chemical vapor infiltration[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(10): 1238-1242.
- [15] 吴小军, 杨杰, 杨云鹏, 等. 细编穿刺 C/C 喉衬材料烧蚀微结构及损伤机理[J]. 固体火箭技术, 2022, 45(4): 594-600.
- WU X J, YANG J, YANG Y P, et al. Ablative microstructure and damage mechanism of the fine weave pierced C/C throat material[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2022, 45(4): 594-600.
- [16] 石友安, 贺立新, 邱波, 等. 碳布叠层穿刺复合材料多尺度传热特性研究[J]. 航空学报, 2016, 37(4): 1207-1217.
- SHI Y A, HE L X, QIU B, et al. Multiscale heat transfer analysis of Z-directional carbon fiber reinforced braided composites[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2016, 37(4): 1207-1217.
- [17] 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.
- [18] WANG J R, XIE W H, YAN H, et al. Study on multi-scale ablation behavior of C/SiC composites under high-energy CW laser irradiation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(7): 4524-4535.
- [19] FANG D, CHEN Z F, SONG Y D, et al. Morphology and microstructure of 2.5 dimension C/SiC composites ablated by oxyacetylene torch[J].

- Ceramics International, 2009, 35(3): 1249-1253.
- [20] CHARPENTIER L, BALAT-PICHELIN M, AUDUBERT F. High temperature oxidation of SiC under helium with low-pressure oxygen part1: sintered α -SiC[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(12): 2653-2660.
- [21] IOVINO G, AGNELLO S, GELARDI F M, et al. Diffusive equilibrium properties of O_2 in amorphous SiO_2 nanoparticles probed via dependence of concentration on size and pressure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(31): 18044-18050.
- [22] JIN X C, FAN X L, LU C S, et al. Advances in oxidation and ablation resistance of high and ultra-high temperature ceramics modified or coated carbon/carbon composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(1): 1-28.
- [23] ZUO H M, RUAN F T, WANG H J, et al. Advances in ablation or oxidation mechanisms and behaviors of carbon fiber-reinforced Si-based composites[J]. Molecules, 2023, 28(16): 6022.
- [24] 杨晓辉, 李克智, 白龙腾, 等. 不同热解碳界面层厚度 C/ZrC-SiC 复合材料烧蚀性能及其机理[J]. 材料研究学报, 2022, 36(7): 489-499.
- YANG X H, LI K Z, BAI L T, et al. Ablation properties and mechanisms of C/ZrC-SiC composites with pyrolytic carbon interlayer of different thickness[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2022, 36(7): 489-499.
- [25] 李伟, 方国东, 李玮洁, 等. 碳纤维增强复合材料微观烧蚀行为数值模拟[J]. 力学学报, 2019, 51(3): 835-844.
- LI W, FANG G D, LI W J, et al. Numerical simulation of micro-ablation behavior for carbon fiber reinforced composites[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2019, 51(3): 835-844.
- [26] LAMOUROUX F, BOURRAT X, NASALAIN R, et al. Structure/oxidation behavior relationship in the carbonaceous constituents of 2D-C/PyC/SiC composites[J]. Carbon, 1993, 31(8): 1273-1288.
- [27] 朱强强, 范金娟, 邬冠华. Cf/SiC 复合材料的氧化及抗氧化技术研究进展[J]. 失效分析与预防, 2018, 13(1): 54-59, 66.
- ZHU Q Q, FAN J J, WU G H. Research progress of oxidation and oxidation resistance of Cf/SiC composites[J]. Failure Analysis and Prevention, 2018, 13(1): 54-59, 66.
- [28] 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.
- PAN Y S, XU Y D, CHEN Z F, et al. Ablation properties analysis of 2D C/SiC composites[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(1): 17-21.
- [29] LÖWE A G, HARTLIER A T, BRAND J, et al. Diamond deposition in low-pressure acetylene flames: in situ temperature and species concentration measurements by laser diagnostics and molecular beam mass spectrometry[J]. Combustion and Flame, 1999, 118(1-2): 37-50.
- [30] 周燕萍, 魏莉萍, 郑会保, 等. 氧-乙炔烧蚀试验中热流密度的计算[J]. 宇航计测技术, 2011, 31(6): 12-14.
- ZHOU Y P, WEI L P, ZHENG H B, et al. Calculation on heat flux density in oxyacetylene flame test[J]. Journal of Astronautic Metrology and Measurement, 2011, 31(6): 12-14.
- [31] 周燕萍, 魏莉萍, 郑会保, 等. 复合材料有效烧蚀焓计算模型实验研究[J]. 宇航计测技术, 2012, 32(2): 27-29.
- ZHOU Y P, WEI L P, ZHENG H B, et al. Experimental research of calculate model on the effective enthalpies of ablation of composite[J]. Journal of Astronautic Metrology and Measurement, 2012, 32(2): 27-29.
- [32] SHEN X T, LI K Z, LI H J, et al. The effect of zirconium carbide on ablation of carbon/carbon composites under an oxyacetylene flame[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 105-112.
- [33] REN J C, ZHANG Y L, FU Y Q, et al. Effects of the second phase on the microstructure and ablation resistance of HfC coating on C/C composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 344: 250-258.
- [34] BENFDILA A, ZEKENTES K. On silicon carbide thermal oxidation[J]. African Physical Review, 2010, 4: 25-30.
- [35] DAS D, FARJAS J, ROURA P. Passive-oxidation kinetics of SiC microparticles[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(7): 1301-1305.
- [36] KAJIHARA K, KAMIOKA H, HIRANO M, et al. Interstitial oxygen molecules in amorphous SiO_2 . III. Measurements of dissolution kinetics, diffusion coefficient, and solubility by infrared photoluminescence[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(1): 013529.

(编辑: 于福兴)