



Fe 含量对 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的显微结构和烧蚀性能的影响

苗春茂, 孙 威, 熊 翔, 张红波, 徐永龙

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 为了改善 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀性能, 采用反应熔渗法(RMI)在 1850 °C 制得一种新型耗散耐热 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料, 并研究熔渗母料中 Fe 含量的变化对该复合材料显微结构和烧蚀性能的影响。结果表明: 随着熔渗母料中 Fe 含量的升高, 复合材料的密度呈现先降低后增加的趋势。当 Fe 含量超过 6%(摩尔分数)时, 沿垂直无纬布方向, 复合材料中出现独立于 SiC 和 ZrC 之间的 Fe_xSi_yC 固溶相, 其相含量随 Fe 含量的升高而增多; 沿平行无纬布方向, 复合材料中发现众多以灰色 Fe_xSi_yC 相间隔的“团粒型”排布的 ZrC 相, 其粒径约为 10 μm 。通过对不同 Fe 含量的 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀性能进行表征, 结果表明, 当 Fe 含量为 8.5%(摩尔分数)时, Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀性能最佳, 质量烧蚀率和线烧蚀率分别为 2.3×10^{-3} g/s 和 0.7×10^{-3} mm/s, 相比纯 C/C-ZrC-SiC 复合材料分别降低 3.6×10^{-3} g/s 和 3.61×10^{-3} mm/s。其优异的抗烧蚀性能主要得益于低熔 Fe_xSi_y 相的耗氧耗热和 SiO_2 熔体补偿, 促使样品表面形成一层致密、低氧透过率的富 SiO_2 层, 避免基体的进一步烧蚀。

关键词: C/C-ZrC-SiC 复合材料; 反应熔渗法; Fe_xSi_y ; 显微结构; 烧蚀性能

文章编号: 1004-0609(2021)-04-0836-11

中图分类号: TB332

文献标志码: A

引文格式: 苗春茂, 孙 威, 熊 翔, 等. Fe 含量对 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的显微结构和烧蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 836-846. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39776

MIAO Chun-mao, SUN Wei, XIONG Xiang, et al. Effect of Fe content on microstructure and ablation properties of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 836-846. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-39776

采用反应熔渗法(RMI)制备的 C/C-ZrC-SiC 复合材料, 结合了 C/C 复合材料优异的力学性能和陶瓷基体良好的耐高温特性和热稳定性, 具有低密度、耐烧蚀以及优异的高温力学性能等优点, 广泛应用于航空航天关键热结构材料, 如火箭喉衬、超高声速飞行器舵、翼前缘等^[1-5]。其中, 在 C/C-ZrC-SiC 复合材料内添加 SiC 的目的是提高 C/C 复合材料较低温度条件下的抗氧化性能。通过 SiC 在高温服役环境下形成具有低氧透过率、自愈合作用的 SiO_2 熔体, 可防止氧气扩散至基体内部, 避免基体碳相的进一步氧化。同时, 熔体的液相挥

发还能进一步降低表面烧蚀温度^[6-9]。引入超高温陶瓷相 ZrC 的目的在于该陶瓷相具有高熔点(3540 °C)、低密度和良好地耐腐蚀性能等优点。形成的超高温 ZrO_2 还能够有效起到耐超高温火焰冲刷的骨架作用, 弥补了 SiC 在超高温环境下(2000 °C 以上)的快速液化和挥发问题。从而避免复合材料被过度烧蚀, 提高复合材料整体烧蚀能力^[10-13]。因此, 采用 RMI 法向 C/C 复合材料中同时引入 SiC 和 ZrC 相后, 制备的 C/C-ZrC-SiC 复合材料具备较为良好的抗氧化性和烧蚀性能^[14-16]。

随着对反应熔渗制备的 C/C-ZrC-SiC 复合材料

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U19A2099); 中国科学院炭材料重点实验室(KLCMKFJJ2005)

收稿日期: 2020-09-24; 修订日期: 2020-11-30

通信作者: 孙 威, 研究员, 博士; 电话: 13808478540; E-mail: sunweimse@csu.edu.cn

的进一步深入研究,发现该类复合材料中不可避免地有低熔点单质 Si 的残留^[17]。低熔点硅化物在高温服役环境下的快速挥发、被剥蚀将在基体表面形成氧侵蚀的通道,严重影响复合材料的抗烧蚀性能。为了解决这一问题,进一步提高 C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能,前人在 C/C-ZrC-SiC 复合材料熔渗料中加入第三元素,如 Mo、Cr 等,形成金属硅化物 Me_xSi_y 以取代单质 Si^[8]。考虑到与 C/C 基体的润湿性,Fe 元素可作为实现消除残余 Si 相的优秀选择之一^[18-22]。首先 Fe 元素与碳纤维、Si 元素的润湿性良好^[23],Fe 熔体渗入 C/C 复合材料内的难度系数小。其次,Fe 熔点介于 Zr 和 Si 之间,且根据 Fe-Zr-Si 三元相图^[22],Fe 与 Zr 在 1500 °C 开始形成低熔点的合金相,因此 Fe 元素的加入能促使 C/C 复合材料在较低反应熔渗温度下形成较多的超高温耐烧蚀陶瓷 ZrC 相^[24-25]。第三,Fe 与 Si 的中间产物 Fe_xSi_y 主要包括 FeSi、FeSi₂、Fe₃Si 和 Fe₅Si₃ 等 4 种类型,其熔点均低于 SiC 和 ZrC。因此在烧蚀过程中,低熔点 Fe_xSi_y 相能优先发生热物理烧蚀,消耗样品表面大量热量,从而降低烧蚀面温度,有效减缓 SiC 相所形成的自愈合 SiO₂ 熔体的蒸发;与此同时, Fe_xSi_y 相也能为样品表面提供高黏度 SiO₂ 熔体。因此,Fe 作为第三元素参与熔渗,有可能改善 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀性能。

国内外学者已展开了对 Fe_xSi_y 改性 C/C-SiC 复合材料的部分研究。CACCIA 等^[26]研究了 Fe 含量对 FeSi₂ 改性 C/C-SiC 复合材料力学性能和热机械性能的影响。肖鹏等^[27]研究了 Fe_xSi_y 改性 C/C-SiC 复合材料的制备及力学性能。但关于 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的抗烧蚀性能研究较少。因此,本文以不同比例的 Fe、Zr 和 Si 混合粉末为熔渗料、C/C 复合材料为坯体,采用反应熔渗法(RMI)制备 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料。通过对不同 Fe 含量的 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直和平行无纬布两种方向的微观结构进行表征,对比分析熔渗母料中 Fe 含量的变化对其物相组成、显微结构、熔渗机理和界面形成的影响规律,并得出其特有的熔渗模型。此外,分别对 4 种不同 Fe 含量的 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀率和烧蚀形貌进行表征,研究熔渗母料中 Fe 含量的变化对烧蚀性能的影响,并探讨其烧蚀机理。

1 实验

1.1 试样制备

本实验采用 2.5D 针刺多孔 C/C 复合材料作为基体,基体密度约为(1.30±0.04) g/cm³,开孔率约为 22%。C/C 复合材料由整体针刺毡预制体经 CVI 过程增密得到,具体制备工艺见文献[14]。如表 1 所列,采用 Zr-Si-Fe 混合粉末作为熔渗剂,其 Zr、Si、Fe 的摩尔比分别为 10:21.6:1、10:21.6:2、10:21.6:3 和 10:21.6:7。混合粉末通过滚筒式球磨机球磨 24 h 后鼓风烘干制得,球磨转速为 50 r/min。采用石墨坩埚为反应容器,将 C/C 复合材料分别包埋于各类 Zr-Si-Fe 混合粉末中,最后将石墨坩埚置于烧结炉中进行反应熔渗。升温速度为 10 °C/min,熔渗温度为 1850 °C,保温时间为 2 h,熔渗气氛为氩气。对反应熔渗后的复合材料进行线切割,分别沿垂直和平行无纬布层方向,得到尺寸为 d 30 mm×10 mm 的圆块样品。

1.2 性能检测

采用 X 射线衍射光谱分析仪(D/max 2550, Rigaku, 日本)分析材料的物相组成。采用带有能谱分析仪的扫描电子显微镜(Nova Nano 230, Fei, 美国)观察材料的物相分布与界面形貌。采用 DR6130 氧乙炔焰烧蚀仪(GJB323A-96)对样品的烧蚀性能进行检测。烧蚀枪喷嘴内径为 2 mm,烧蚀火焰和样品角度为 90°,试样初始表面到火焰喷嘴距离为 20 mm,氧气压力和流量分别为 0.4 MPa 和 1.960 L/s,乙炔压力和流量分别为 0.095 MPa 和 0.696 L/s。表面烧蚀温度为 2500 °C,烧蚀时间为 30 s,烧蚀试样的尺寸为直径 30 mm×10 mm,样品的质量烧蚀率和烧蚀率分别由式(1)和(2)计算:

$$R_m = \frac{\Delta m}{t} \quad (1)$$

$$R_l = \frac{\Delta l}{t} \quad (2)$$

式中: R_m 和 R_l 分别是样品质量烧蚀率和线烧蚀率; Δm 是样品烧蚀前后的质量变化; Δl 是样品烧蚀前后的厚度变化; t 是烧蚀时间。

2 结果与讨论

2.1 熔渗效果分析

表 1 所列为不同 Fe 含量的 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的密度与孔隙率。为了研究不同 Fe 含量的熔渗母料对复合材料熔渗效果的影响,本研究控制了熔渗母料中 Zr、Si 的摩尔比不变,仅改变 Fe 含量。由表 1 可知,随着熔渗料中 Fe 含量的增加,样品的密度呈现先降低后升高的趋势。其中, ZSF2 的密度最低(仅为 2.6 g/cm^3),说明该成分下复合材料的熔渗效果最差。

2.2 微观结构表征

2.2.1 沿垂直无纬布方向 Fe 含量的影响

图 1 所示为 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直无纬布方向的 XRD 谱。由图 1 可知, ZSF1 的物相由 C、ZrC 和 SiC 组成; ZSF2、ZSF3 和 ZSF4 的物相分别由 C、ZrC、SiC 和 Fe_xSi_y 组成。ZSF1、ZSF3 和 ZSF4 中 ZrC 的衍射峰强度最高,而 ZSF2 中 C 的衍射峰强度最高。随着熔渗母料中 Fe 含量的升高, ZrC 和 SiC 的衍射峰强度均呈现先降低后升高的趋势。

图 2 所示为 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直无纬布方向的微观形貌。由图 2 可知,4 种样品均出现白色相、浅黑色相和深黑色相。结合能谱显示,白色相由元素 Zr 和 C 组成,浅黑色相由元素 Si 和 C 组成,深黑色相由元素 C 组成。结合 XRD 谱可知,白色相为 ZrC,浅黑色相为 SiC,深黑色相为基体碳纤维束。由图 2(b)~(d)可知, ZSF2、ZSF3 和 ZSF4 还夹杂着灰色陶瓷相,独立于 SiC 和 ZrC 之间,而 ZSF1 中不存在该相(见图 2(a))。对图 2(c)中灰色相(Point 1)进行能谱分析发现,该

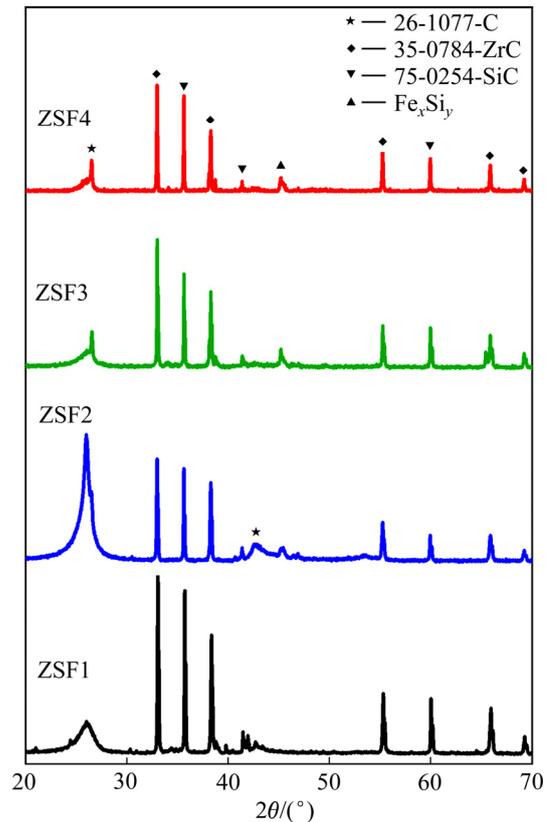


图 1 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直无纬布方向的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites along vertical direction of weft free cloth

相由元素 Fe、Si 和 C 组成。XRD 谱中并未检测出同时包含 Fe、Si、C 三种元素的物相的衍射峰,仅存在 Fe_xSi_y 的衍射峰,因此灰色相可能为 Fe_xSi_y 与 C 或 SiC 的固溶相。随着 Fe 含量的升高, Fe_xSi_y 固溶相的面积呈现增大的趋势,证明 Fe_xSi_y 的含量随 Fe 含量的增加而升高。ZSF4 中 Fe_xSi_y 固溶相的分布较为连续,其分布面积相比本样品中 SiC 相的面积大,沿纤维束方向该相的最大长度超过 $200 \mu\text{m}$ 。

表 1 不同配比的 Zr-Si-Fe 混合粉末熔渗所得复合材料的密度与孔隙率

Table 1 Density and porosity of composites prepared by infiltration of Zr-Si-Fe powders with different proportions

Sample No.	Mole fraction of Fe/%	$n(\text{Zr}):n(\text{Si}):n(\text{Fe})$	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosity/%
ZSF1	3	10:21.6:1	3.01 ± 0.02	1.71 ± 0.01
ZSF2	6	10:21.6:2	2.60 ± 0.05	5.62 ± 0.04
ZSF3	8.5	10:21.6:3	3.38 ± 0.01	4.89 ± 0.02
ZSF4	18	10:21.6:7	3.46 ± 0.01	6.01 ± 0.02

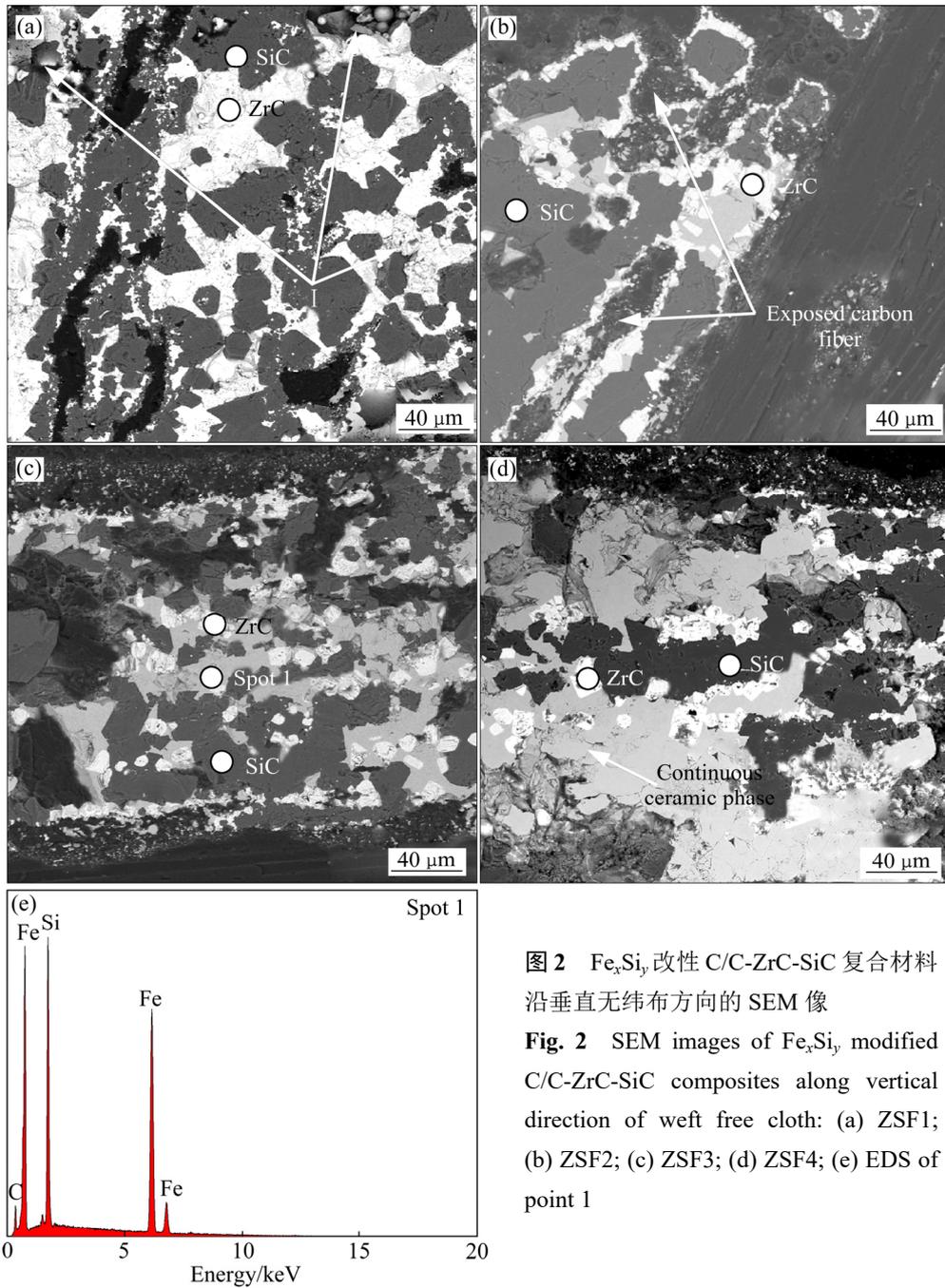


图 2 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直无纬布方向的 SEM 像
Fig. 2 SEM images of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites along vertical direction of weft free cloth: (a) ZSF1; (b) ZSF2; (c) ZSF3; (d) ZSF4; (e) EDS of point 1

图 2(b)~(d)显示, 随着熔渗母料中 Fe 含量的升高, 沿垂直无纬布方向 SiC 相由不规则的多边形转变为长条形, ZrC 相由不规则的多边形转变为方形或椭圆形。ZSF2、ZSF3 和 ZSF4 中 ZrC 颗粒的尺寸相近, 平均粒径约为 10~20 μm 。该颗粒具有两种不同的位置排布方式, 一种是集中分布于 Fe_xSi_yC 固溶相内部, 靠近 Fe_xSi_yC 固溶相与 SiC 晶粒或碳纤维的相界面的位置; 另一种为随机分布于尺寸较大的 SiC 晶粒内部。由此可知, Fe 参与熔渗反应过

程并对 SiC 和 ZrC 的形核和排布产生了显著的作用。

2.2.2 沿平行无纬布方向 Fe 含量的影响

图 3 所示为 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿平行无纬布方向的 XRD 谱。与垂直无纬布方向不同, 沿平行无纬布方向的 ZSF1、ZSF3 和 ZSF4 中 SiC 的衍射峰强度最高。ZSF1 的 XRD 谱中出现 $ZrSi_2$ 的衍射峰, 表明 ZSF1 中有低熔硅化物残留。ZSF2 中可观察到 Fe_3C 的衍射峰, 与陶瓷相含量较少有关。

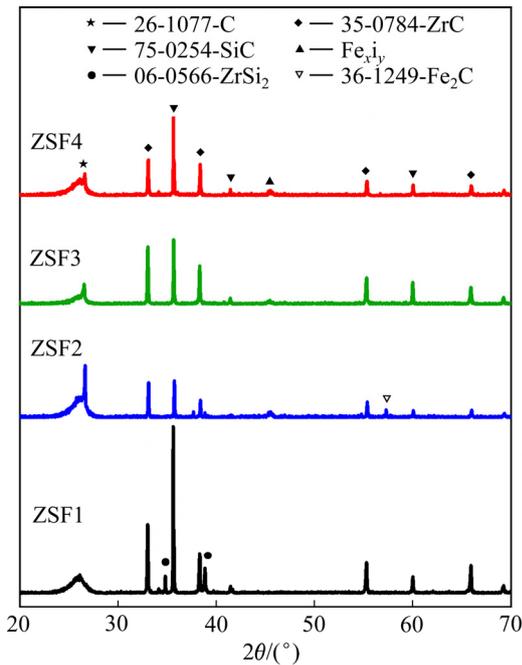


图3 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿平行无纬布方向的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composite along parallel direction of weft free cloth

图4所示为 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿平行无纬布方向的微观形貌。由图4(a)可知, ZSF1 存在面积较小的 $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}$ 固溶相, 其包围的 ZrC 相呈现与其他三种样品中 ZrC 相相似的形状、尺寸和排布方式。由图4(b)、(c)和(d)可知, 沿平行无纬布方向 ZSF2、ZSF3 和 ZSF4 中 ZrC 相同样具有与垂直无纬布方向相同的两种排布方式。

不同于其他样品, 从图4(c)可以发现, 结合能谱发现, ZSF3 中还发现众多“团粒型”排布的 ZrC 相。“团粒型” ZrC 颗粒之间主要以灰色 $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}$ 相间隔, 并与 SiC 具有明显区别。ZrC 颗粒的粒径约为 $10\ \mu\text{m}$ 。该复合材料中存在三种界面结构: ZrC 与 SiC 的相界面、ZrC 与 $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}$ 固溶相的相界面以及 SiC 与 $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}$ 固溶相的相界面。与图2(a)中 I 型界面相比, 图4(b)中 II 型界面和图4(d)中 III 型界面匹配程度更高, 更加平滑, 凹坑等缺陷明显减少。随着熔渗母料中 Fe 含量的升高, 复合材料中 ZrC 与 SiC 的相界面数量逐渐减少, $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}$ 固溶相与 ZrC、SiC 的相界面数量逐渐增多。

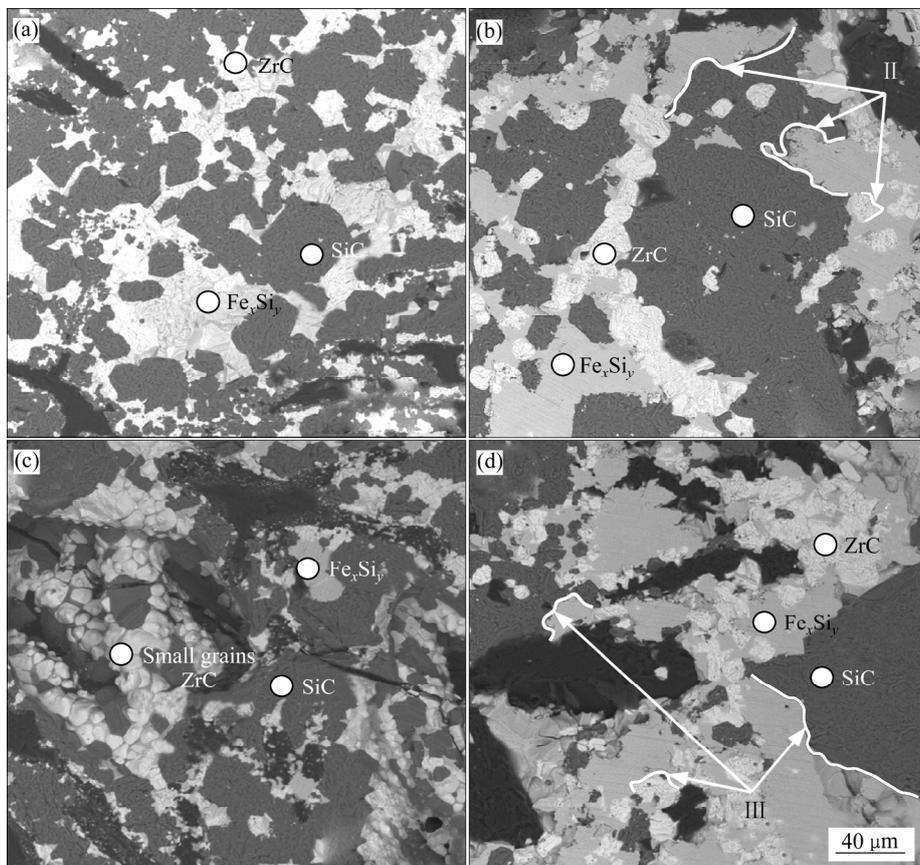


图4 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿平行无纬布方向的 SEM 像

Fig. 4 SEM images of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composite along parallel direction of weft free cloth: (a) ZSF1; (b) ZSF2; (c) ZSF3; (d) ZSF4

2.3 反应熔渗过程分析

2.3.1 熔渗反应热力学分析

图 5 所示为 Zr-Si-Fe-C 体系部分反应式吉布斯自由能随温度变化曲线。

在 1400 °C 左右, 混合粉末中 Si 达到熔点, 率先熔化, 并分别与 C、Fe 以及 Zr 发生反应(见式(3)~(8))。由于在该熔渗温度范围, Si 熔体的黏度和 C/C 基体的润湿性好^[25], 所以 Si 熔体在基体内部纤维束周围优先进行与 C 的反应, 在热解炭界面上形成了 SiC 层。由 Zr-Fe-Si 三元相图^[23]可知, Fe 与 Si 的中间产物 Fe_xSi_y 主要包括 FeSi、FeSi₂、Fe₃Si 和 Fe₅Si₃ 等 4 种类型。从图 4 可以发现, 随着温度的逐渐升高, 从 1400 °C 至 1850 °C 之间, Fe 与 Si 反应形成 Fe₅Si₃ 的吉布斯自由能最负。Fe_xSi_y 在该熔渗温区形成并进入熔体, 大量残留的 Si 单质被 Fe 所反应及消耗。



需要指出的是, Fe 不仅可以与 Si 发生反应, 同时 Fe 可以与 Zr 的反应形成较低熔点的 FeZr_2 (见式(10))。在 1500 °C 左右, Fe 熔化进入熔体, 发生与 C 和 Zr 的反应(见式(9)~(10))。Fe 在单质 Si 存在时不形成碳化物^[24], 因此与 C 的反应基本不发生。在该熔渗温度范围, 大量高熔点的 Zr 单质被 Fe 熔体所反应形成较低熔点的 FeZr_2 。接着在 1650 °C 左右, ZrSi_2 和 FeZr_2 熔化, 发生与 C 的反应(见式(11)~(12)), 在基体内部开始形成 ZrC^[28]。此时, 熔体中含有 Fe、Zr 和 Si 三种元素。最后在 1850 °C 时 Zr 熔化, 导致熔体熔点出现变化。若此时熔体熔点较低, 则熔渗反应可以继续, 基体内发生 Zr 与 C 的反应(见式(13))。由图 5 可知, Zr 与 C 的反应在热力学上优于 Si 与 C 的反应。

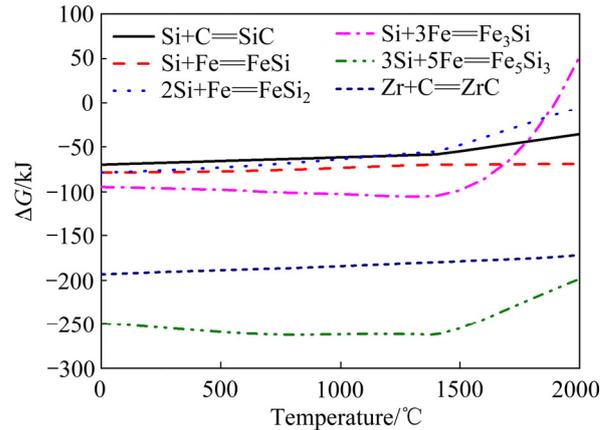
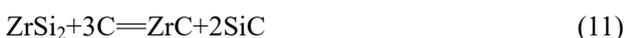


图 5 Zr-Si-Fe-C 体系部分反应式吉布斯自由能随温度变化曲线

Fig. 5 Variation curve with temperature of Gibbs free energy of partial reaction for Zr-Si-Fe-C system



2.3.2 熔渗模型

图 6 所示为 Fe_xSi_y -ZrC-SiC 改性 C/C 复合材料熔渗机理模型图。结合复合材料熔渗后的微观形貌及反应热力学分析可知, 当 Fe 含量极低时, 基体内部的熔渗反应受 Zr 和 Si 反应主导, 主要以较低熔点的 ZrSi_2 合金熔体进入 C/C 基体。复合材料中物相以 ZrC 和 SiC 陶瓷相为主。随着 Fe 含量逐渐升高, 部分 Fe 首先与 Si 反应形成少量 Fe_xSi_y , 并随着 ZrSi_2 合金熔体进入 C/C 基体。此时, 复合材料中的主要成分为 ZrC、SiC 和 $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}$ (见式(4)~(7))。

需要指出的是, 由于 Fe 和 Si 之间的反应优先于 Fe 和 Zr 之间的反应, 所以当 Fe 含量达到 6%(摩尔分数)时, Fe 与 Si 的反应大量消耗了 Si 单质, 导致熔渗体系中的 ZrSi_2 的熔体含量显著减少, 而剩余的 Fe 不足与 Zr 形成低熔 FeZr_2 相。由此可见, 残留高熔点 Zr 单质难以熔渗进入 C/C 基体, 导致 ZSF2 复合材料密度最低^[29]。

但随着 Fe 含量的继续升高, 大量的 Fe 与 Zr 发生反应, 熔渗体系主要以低熔点的 FeZr_2 和 Fe_xSi_y 熔体进入 C/C 基体并发生反应, 在复合材料中形成富 Fe 相包裹 ZrC 的形貌(见图 2(d)和图 4(d))。由于 ZrC 在 Fe 熔体中溶解度较小, ZrC 将优先在 $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}$ 中析出, 并呈现“团粒型”分布^[28]。

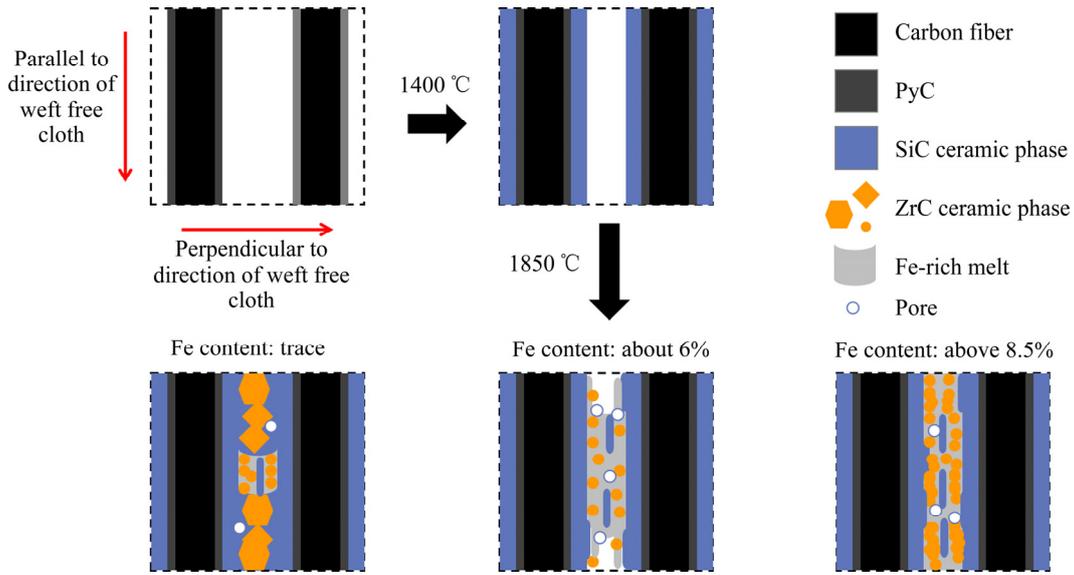


图 6 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的熔渗机理模型图

Fig. 6 Model diagram of infiltration mechanism of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites

2.4 烧蚀机理分析

表 2 所列为不同 Fe 含量的 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料以及未改性的 C/C-ZrC-SiC 复合材料经 30 s 烧蚀后的质量烧蚀率和线烧蚀率。结果表明,添加 Fe 元素对 C/C-ZrC-SiC 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率具有显著影响。随着 Fe 含量的增加,复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率均呈现下降趋势,在 Fe 含量为 8.5%时,该复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀最佳,分别为 2.3×10^{-3} g/s 和 0.7×10^{-3} mm/s。当 Fe 含量进一步增加至 18%时,该复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率相比 Fe 含量为 8.5%时的复合材料高。

表 2 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的烧蚀率

Table 2 Ablation results of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites

Sample No.	Mass loss, $\Delta m/g$	Mass ablation rate/ (10^{-3} g·s $^{-1}$)	Line ablation rate/ (10^{-3} mm·s $^{-1}$)
ZSF1	0.114	3.8	4.2
ZSF2	0.105	3.5	3.8
ZSF3	0.068	2.3	0.7
ZSF4	0.072	2.4	0.8
C/C-ZrC-SiC	0.177	5.9	4.31

图 7 所示为 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直无纬布方向烧蚀表面的 XRD 谱。ZSF1 的烧蚀表面仅能检测出 ZrO_2 相; ZSF2 的烧蚀表面能同时检测出 ZrO_2 和 SiC 相; 而 ZSF3 和 ZSF4 的烧蚀

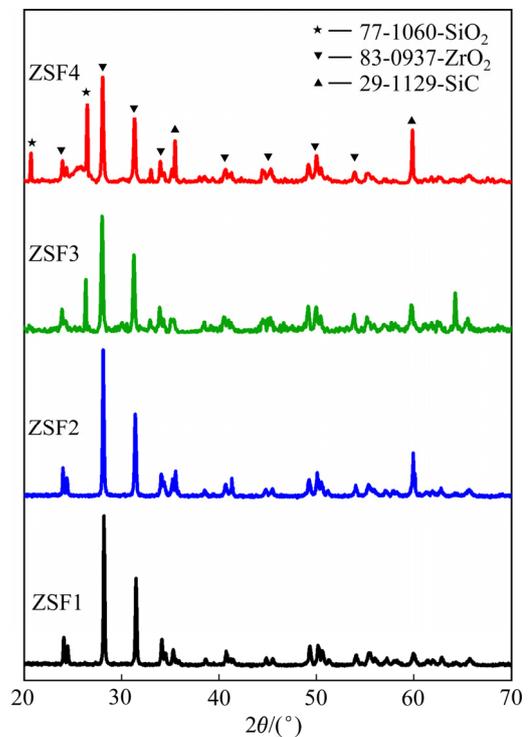


图 7 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直无纬布方向的烧蚀表面的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of ablative surface along vertical direction of weft free cloth in Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites

表面的除了上述两种物相外, 还能检测出 SiO_2 相。

图 8 所示为不同 Fe 含量的 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀中心区表面的微观形貌。如图 8(a)和(b)所示, ZSF1 和 ZSF2 烧蚀中心区的氧化物主要由白色疏松 ZrO_2 和灰色 SiO_2 组成。 ZrO_2 主要起到耐烧蚀骨架作用, 防止 SiO_2 熔体过度流失及被剥蚀。但可以观察到, ZSF2 中 ZrO_2 十分破碎, 表面 SiO_2 剩余量少。结合 XRD 分析可知, ZSF2 表面氧化层剥蚀最为严重, 烧蚀后内部部分碳化物裸露。随着 Fe 含量逐渐增加, 如图 8(c)和(d)

所示, 烧蚀中心区孔隙逐渐减少, 钎基陶瓷逐渐致密化, ZSF4 表面形成了致密的 $ZrFeSiO$ 相(见图 8(e))。

由于烧蚀过程中材料表面受到高速、高压和高温的烧蚀火焰冲刷, 样品表面的氧化物实际受到氧化膜增长-机械冲刷两个相互竞争的综合效应。一方面复合材料表面能够形成氧化层, 或多或少地为基体提供保护, 使烧蚀率随氧化膜的增大而下降。另一方面, 烧蚀火焰冲刷有去除材料表面效果, 因此, 材料表面氧化层将损耗或被剥蚀。

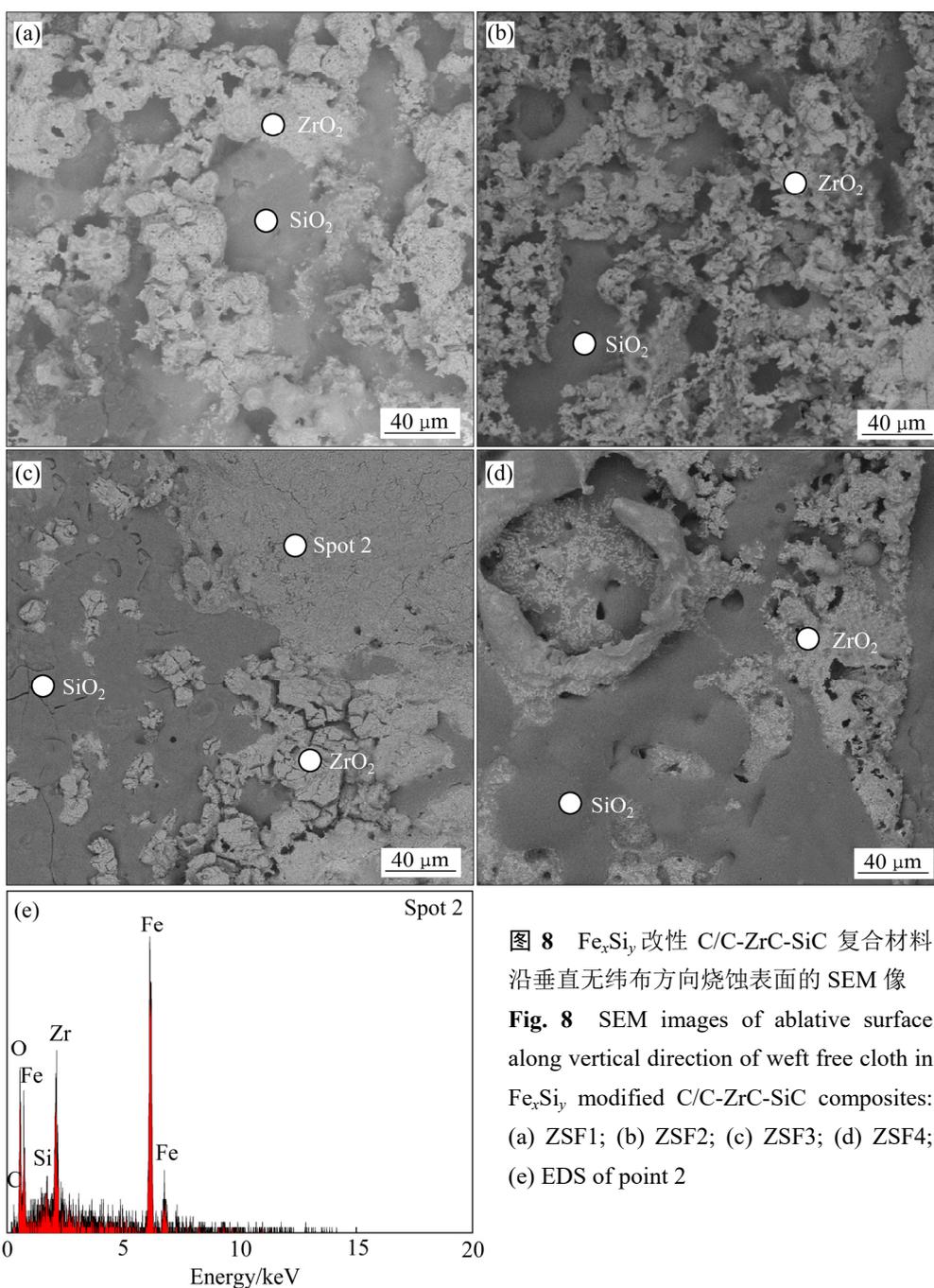


图 8 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直无纬布方向烧蚀表面的 SEM 像
 Fig. 8 SEM images of ablative surface along vertical direction of weft free cloth in Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites: (a) ZSF1; (b) ZSF2; (c) ZSF3; (d) ZSF4; (e) EDS of point 2

结合 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀表面的 XRD 谱和烧蚀中心区域显微形貌可推断主要复合材料表面的主要烧蚀反应如下:

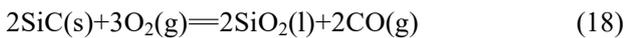
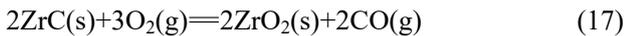
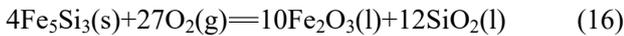


图 9 所示为 Zr-Si-Fe 体系部分烧蚀反应吉布斯自由能随温度变化曲线。在烧蚀过程中,以 ZSF1 为例,由于材料中仅存微量 Fe,抗烧蚀主体为 ZrC 和 SiC。氧化形成的高熔点 ZrO_2 起到抗烧蚀骨架作用,而 SiO_2 主要起到液相自愈合及挥发降温作用,随着 SiO_2 逐渐消耗,剩余的疏松多孔 ZrO_2 难以防护基体。对于 ZSF2 而言,由于表面孔隙和空洞等缺陷较多,同时,这些缺陷部位在烧蚀过程中会放大,形成氧入侵通道。但随着材料 Fe 含量的增加,其烧蚀机理发生改变。 $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{C}$ 相氧化过程中可额外增加自愈合熔体。一方面, Fe_xSi_y 发生热物理化学反应,氧化物的熔融和挥发将消耗表面大量热量,从而降低烧蚀表面的温度,延缓基体的进一步烧蚀,此时 Fe_xSi_y 发挥耗氧耗热的作用;另一方面, Fe_xSi_y 为烧蚀表面提供自愈合的 SiO_2 熔体,其与 SiC 的氧化产物 SiO_2 和 ZrC 的氧化产物 ZrO_2 共同形成玻璃相保护膜,阻止氧气进入基体内部。由图 9 可

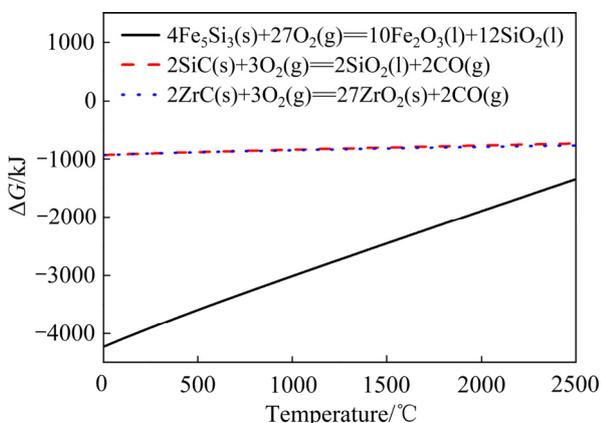


图 9 Zr-Si-Fe 体系部分烧蚀反应吉布斯自由能随温度变化曲线

Fig. 9 Variation curve with temperature of Gibbs free energy of partial ablation reaction for Zr-Si-Fe system

知,在玻璃相保护膜的形成过程中, Fe_xSi_y 氧化反应的发生优于 SiC 和 ZrC 的氧化反应。

但过量的低熔物相的添加也会降低表面抗火焰冲刷能力。受高速高压高温火焰冲刷, ZrO_2 无法形成致密连续的网络结构,大量低熔的 Fe_2O_3 和 SiO_2 将快速被冲刷及剥蚀。导致表面氧化层的破坏。因此,含 Fe 量最高的 ZSF4 烧蚀性能并没有显著提高。C/C-ZrC-SiC 复合材料随着 Fe 含量的增加,整体抗烧蚀性能呈现先提升后下降趋势。

3 结论

1) 在 1850 °C 下,采用反应熔渗法能成功制备出一种新型 Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料。随着熔渗料中 Fe 含量的增加,复合材料的密度呈现先降低后增加的趋势。当熔渗母料中 Fe 含量为 18% 时,复合材料密度最高,为 3.46 g/cm³。

2) 随着熔渗母料中 Fe 含量的升高, Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料沿垂直和平行无纬布方向均出现 Fe_xSi_y 和 C、SiC 的混合相(Fe-Si-C 相)。当 Fe 含量超过 6% 时,复合材料中 ZrC 相由不规则的多边形转变为粒径约为 10 nm 的球状团粒。

3) 随着熔渗母料中 Fe 含量的升高, Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料的质量和线烧蚀率总体呈现先升高后下降趋势。其中,样品 ZSF3 的抗烧蚀能力最佳,质量烧蚀率为 2.3×10^{-3} g/s,线烧蚀率为 0.7×10^{-3} mm/s,相比未改性的 C/C-ZrC-SiC 复合材料分别下降了 3.6×10^{-3} g/s 和 3.61×10^{-3} mm/s。当 Fe 含量为 8.5% 时, Fe_xSi_y 改性 C/C-ZrC-SiC 复合材料烧蚀表面能一层连续、致密、低氧透过率且自修复的富 SiO_2 保护层,其抗烧蚀性能得到明显改善。

REFERENCES

- [1] WANG J, CAO Y B, LIN D, et al. Effect of infiltration temperature on the composition and mechanical property of RMI C/C-SiC composite[J]. Materials Science Forum, 2015, 816: 71-77.
- [2] YANG X, SU Z, HUANG Q, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C-ZrC-SiC composites fabricated by reactive melt infiltration with Zr, Si mixed powders[J].

- Journal of Materials Science & Technology, 2013, 29(8): 702–710.
- [3] RAN L P, YI M Z, CHEN B. Influence of different C/C performs on microstructure of C/C-SiC composites fabricated by RMI[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005(8): 1208–1213.
- [4] 全永刚. Si-Zr二元系合金反应熔渗改性C/C复合材料及其性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2015.
- TONG Yong-gang. Preparation and properties of modified C/C composite by Si-Zr alloyed melt infiltration[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2015.
- [5] HU Lin, LI Wei, LI Xin-chao, et al. Fabrication and microstructure of C/C-ZrC-SiC and C/C-HfC-ZrC-SiC composites[C]// International Conference On Composite Materials. 2017: 1.
- [6] HUANG J F, WANG B, LI H J, et al. A MoSi_2/SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 834–839.
- [7] WANG D, ZENG Y, XIONG X, et al. Ablation behavior of ZrB_2 -SiC protective coating for carbon/carbon composites[J]. Ceramics International, 2015, 41(6): 7677–7686.
- [8] FU Q G, JING J Y, TAN B Y, et al. Nanowire-toughened transition layer to improve the oxidation resistance of SiC-MoSi₂-ZrB₂ coating for C/C composites[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 259–266.
- [9] FENG T, LI H J, HU M H, et al. Anti-oxidation property of the ZrB_2 -SiC-Si-coated low-density C/C composites[J]. Surface Engineering, 2016, 34(1): 1–6.
- [10] LI Q, DONG S, WANG Z, et al. Fabrication and properties of 3-D $\text{C}_f/\text{SiC-ZrC}$ composites, using ZrC precursor and polycarbosilane[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(4): 1216–1219.
- [11] XIONG X, WANG Y L, LI G D, et al. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites[J]. Corrosion Science, 2013, 77: 25–30.
- [12] ZOU L, WALI N, YANG J M, et al. Microstructural development of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(6): 1527–1535.
- [13] ZOU L, WALI N, YANG J M, et al. Microstructural characterization of a C_f/ZrC composite manufactured by reactive melt infiltration[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011, 8(2): 329–341.
- [14] CHANG Y, SUN W, XIONG X, et al. Microstructure and ablation behaviors of a novel gradient C/C-ZrC-SiC composite fabricated by an improved reactive melt infiltration[J]. Ceramics International, 2016, 42(15): 16906–16915.
- [15] 蒋进明. $\text{C}_f/\text{ZrC-SiC}$ 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 Jin-ming. Preparation and properties of $\text{C}_f/\text{ZrC-SiC}$ ultra high temperature ceramic composite[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2012.
- [16] OPEKA M M, TALMY I G, WUCHINA E J, et al. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(13/14): 2405–2414.
- [17] RAHAMAN M N. Ceramic processing and sintering[M]. 2nd ed. New York: CRC Press, 2003.
- [18] ZHU D, GAO M, PAN H, et al. Reactive infiltration processing of SiC/Fe-Si composites using preforms made of coked rice husks and SiC powder[J]. Ceramics International, 2013, 39(4): 3831–3842.
- [19] 陈俊红, 谢静, 孙加林, 等. Fe-Si₃N₄-C 体系中 Fe 元素的作用机理[J]. 耐火材料, 2009, 43(3): 179–182.
- CHEN Jun-hong, XIE Jing, SUN Jia-lin, et al. Effect mechanism of Fe in Fe-Si₃N₄-C system[J]. Naihuo Cailiao, 2009, 43(3): 179–182.
- [20] AIGBODION V S, HASSAN S B. Effects of silicon carbide reinforcement on microstructure and properties of cast Al-Si-Fe/SiC particulate composites[J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 447(1/2): 355–360.
- [21] 田甜, 孙威, 熊翔, 等. Fe基高温合金涂层封填C/C-ZrC-SiC复合材料的制备及抗烧蚀机制[J]. 复合材料学报, 2019, 36(7): 1691–1699.
- TIAN Tian, SUN Wei, XIONG Xiang, et al. Preparation and ablative mechanism of C/C-ZrC-SiC composites filled with Fe-based superally coating[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(7): 1691–1699.
- [22] STEIN F, SAUTHOFF G, PALM M. Experimental determination of intermetallic phases, phase equilibria, and invariant reaction temperatures in the Fe-Zr system[J]. Journal of Phase Equilibria, 2002, 23(6): 480–494.
- [23] WANG C P, HU Y, YANG S Y, et al. Experimental investigation of phase equilibria in the Fe-Si-Zr ternary system[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2013, 34(4): 277–288.
- [24] 吴皇, 易茂中, 周文艳, 等. ZrC-Cu-C/C复合材料的烧蚀性能及烧蚀机制[J]. 复合材料学报, 2017, 34(1): 152–159.
- WU Huang, YI Mao-zhong, ZHOU Wen-yan, et al. Ablation property and mechanism of ZrC-Cu-C/C composites[J]. Acta

- Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(1): 152–159.
- [25] ZHOU W Y, RAN L P, PENG K, et al. Microstructure and ablation property of a carbon/carbon-ZrC composite fabricated by reactive melt infiltration with Zr/Cu powder mixture[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18(1): 162–168.
- [26] CAMARANO A, CACCIA M, MOLINA J M, et al. Effects of Fe addition on the mechanical and thermo-mechanical properties of SiC/FeSi₂/Si composites produced via reactive infiltration[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(9): 10726–10733.
- [27] 肖鹏, 周伟, 李专, 等. Fe_xSi_y改性 C/C-SiC 制动材料的制备及其性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011(9): 2613–2619.
- XIAO Peng, ZHOU Wei, LI Zhuan, et al. Manufacture and characterization of Fe_xSi_y modified C/C-SiC composites[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2011(9): 2613–2619.
- [28] JIANG M, OIKAWA K, IKESHOJI T, et al. Thermodynamic calculations of Fe-Zr and Fe-Zr-C systems[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2001, 22(4): 406–417.
- [29] 郝安林, 郝振华, 孙威, 等. Si-Mo-Zr 反应熔渗改性 C/C 复合材料的微观结构与烧蚀性能[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 285–293.
- HAO An-lin, HAO Zhen-hua, SUN Wei, et al. Microstructure and ablation properties of Si-Mo-Zr modified C/C composites by reactive melt infiltration[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(2): 285–293.

Effect of Fe content on microstructure and ablation properties of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites

MIAO Chun-mao, SUN Wei, XIONG Xiang, ZHANG Hong-bo, XU Yong-long

(State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To improve the ablation performance of C/C-ZrC-SiC composites, a new type of dissipative heat-proof Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites was prepared by the reactive infiltration method (RMI) at 1850 °C, and the effect of Fe content in the infiltration masterbatch on the microstructure and ablation properties was studied. The results indicate that, with the increase of Fe content, the density of the composites first decreases and then increases. When the Fe content exceeds 6% (mole fraction), the Fe_xSi_yC solid solution phase independent of SiC and ZrC appears in the vertical weft free direction, and the phase content increases with the increase of Fe content along the parallel weft free direction, many “granular” ZrC phases separated by gray Fe_xSi_yC are found in the composites, and the particle size is about 10 μm. The ablative properties of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites with different Fe content were characterized. The results show that the ablative properties of Fe_xSi_y modified C/C-ZrC-SiC composites are the best when the Fe content is 8.5% (mole fraction), and the mass ablative rate and linear ablative rate are 2.3×10^{-3} g/s and 0.7×10^{-3} mm/s, respectively. Compared with the pure C/C-ZrC-SiC composites, the ablation rate was reduced by 3.6×10^{-3} g/s and 3.61×10^{-3} mm/s, respectively. Its excellent ablation resistance is mainly due to the oxygen and heat consumption of low melting Fe_xSi_y phase and the compensation of SiO₂ melt, which promotes the formation of a dense SiO₂ rich layer with low oxygen permeability on the surface of the sample to avoid further ablation of the matrix.

Key words: C/C-ZrC-SiC composites; reactive infiltration method; Fe_xSi_y; microstructure; ablation performance

Foundation item: Project(U19A2099) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (KLCMKFJJ2005) supported by the CAS Key Laboratory of Carbon Materials, China

Received date: 2020-09-24; **Accepted date:** 2020-11-30

Corresponding author: SUN Wei; Tel: +86-13808478540; E-mail: sunweimse@csu.edu.cn

(编辑 王超)