

# RMI 法制备穿刺 C/C-SiC 复合材料的 微结构及烧蚀性能

吴小军, 刘明强, 张兆甫, 谢 栋, 郭春园

(西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025)

**摘 要:** 以无纬布/网胎 0°/90° 叠层穿刺三维四向预制体为增强体, 采用化学气相渗透 (chemical vapor infiltration, CVI)、树脂浸渍碳化 (polymer infiltration carbonization, PIC) 与反应熔渗 (reactive melt infiltration, RMI) 复合工艺制备穿刺 C/C-SiC 复合材料, 研究其微观组织及在 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 焰中的烧蚀行为。结果表明: 无纬布、穿刺纤维束由 CVI+PIC 制备的碳基体填充而形成致密 C/C 区域, RMI 生成的 SiC 主要位于网胎层中, 其含量为 37.3% (质量分数)。复合材料表面因过量硅化而形成了 SiC 富集层。当烧蚀距离为 20 mm、O<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2:1 时, 烧蚀 600 s 后材料 X-Y、Z 向线烧蚀率分别为 0.8×10<sup>-4</sup>、3.6×10<sup>-4</sup> mm/s, 比先驱体浸渍裂解 (polymer infiltration pyrolysis, PIP) 工艺制备 C/C-SiC 材料烧蚀率小 1 个数量级。烧蚀面 SiC 富集层保护及被动氧化作用是材料具有优异抗氧化烧蚀性能的主要原因。随烧蚀距离由 20 mm 向 10 mm 减小, 复合材料烧蚀率先缓慢变化后快速增大, 烧蚀率快速增长阶段复合材料发生主动氧化烧蚀。

**关键词:** 反应熔渗; C/C-SiC 复合材料; 氧乙炔烧蚀; 微结构

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4023-08

C/C-SiC 复合材料具有轻质、比模量高、比强度高、耐高温以及优异的抗氧化和耐烧蚀性能, 已成为 2000 °C 以下氧化、烧蚀工况下航天飞行器外防热、冲压发动机内防热构件的重要候选材料<sup>[1-3]</sup>。C/C-SiC 复合材料的主要制备方法有化学气相渗透 (chemical vapor infiltration, CVI)、先驱体浸渍裂解 (polymer infiltration pyrolysis, PIP) 和反应熔渗 (reactive melt infiltration, RMI) 工艺, 其中 RMI 工艺因具有周期短、成本低等突出优点, 已成为工程化 C/C-SiC 防热材料极具竞争力的制造途径。德国航天中心以二维叠层碳布为增强体, 经浸渍酚醛树脂、模压、热解及 RMI 工艺途径制备的 C/C-SiC 材料已成功用作 X-43A、X-37B、HyFly 等高超声速飞行器的头锥/襟翼、超燃冲压发动机的燃烧室等热端部件<sup>[4-6]</sup>。国内学者多以密度 0.40~0.50 g/cm<sup>3</sup> 的碳纤维针刺预制体为增强体, 开展 C/C-SiC 材料反应熔渗制备工艺和材料性能的研究工作。相比二维叠层预制体和针刺预制体, 三维四向细编穿刺结构具有更加优异的整体结构性能和更高的纤维含量<sup>[7]</sup>, 能赋予 C/C-SiC 复合材料更高的性能。但文献中关于穿刺 C/C-SiC 复合材料, 尤其是反应熔渗工艺制备穿刺 C/C-SiC 材料及性能的研究鲜见报道。

本研究以三维四向细编穿刺预制体为增强体, 采用 CVI 联合树脂浸渍碳化 (polymer infiltration carbonization, PIC) 工艺途径制备 C/C 坯体, 经反应熔渗获得穿刺 C/C-SiC 复合材料。表征复合材料的微观结构, 重点研究氧乙炔条件下不同烧蚀温度对复合材料烧蚀性能的影响, 分析其烧蚀机理。

## 1 实 验

将碳纤维无纬布 (Tory T-700 12K) 与网胎 (面密度 50 g/m<sup>2</sup>) 预针刺, 在平面方向按 0°/90° 交替叠层无纬布, 至一定厚度时按 2.4 mm 的间距沿轴向穿刺碳纤维束 (Tory T-700 18K), 获得穿刺预制体 (密度 0.76 g/cm<sup>3</sup>), 预制体结构示意图见图 1。以 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 为碳源气体, 在 900~950 °C、3~6 kPa 条件对穿刺预制体进行 CVI 增密, 制备密度为 1.20~1.25 g/cm<sup>3</sup> 的多孔 C/C 复合材料; 以残碳值为 55%~60% 的糠酮树脂为先驱体进行 PIC 增密, 使 C/C 多孔材料密度达到 1.35~1.45 g/cm<sup>3</sup>。按照图 1 烧蚀方向分别加工 X-Y 向、Z 向氧乙炔烧蚀试样, 试样尺寸为 Φ30 mm×10 mm, 采用 RMI 工艺在 1600~1650 °C、1~100 Pa 条件对烧蚀试样进行硅化, 得到穿刺 C/C-SiC 烧蚀材料。

收稿日期: 2020-11-13

基金项目: 国家自然科学基金 (21676163); 中国航天青年拔尖人才项目 (2019.1-2021.12)

作者简介: 吴小军, 男, 1978 年生, 博士, 研究员, 西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025, E-mail: wuxiaojun308@163.com

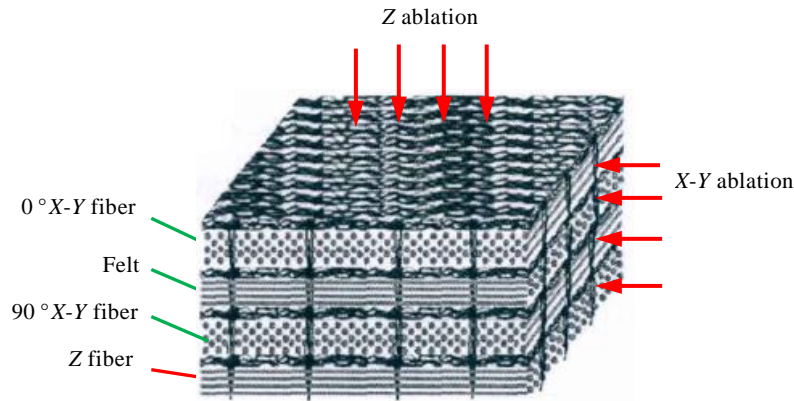


图 1 穿刺预制体结构及氧乙炔烧蚀方向示意图

Fig.1 Schematic diagram of puncture preform structure and oxyacetylene ablation direction

采用氧乙炔烧蚀试验机测试 C/C-SiC 材料长时间抗氧化烧蚀性能, 烧蚀枪喷嘴内径 2 mm, 试样尺寸为  $\Phi 30 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ , 氧气与乙炔流量比为 2:1, 烧蚀时间 600 s, 采用红外仪测试烧蚀温度。按照上述条件, 分别将火焰喷嘴与试样表面中心距离调节为 20、15、13、10 mm (GJB 323B-2018 烧蚀距离), 进行穿刺 C/C-SiC 材料 X-Y 向、Z 向氧乙炔烧蚀测试 (烧蚀方向见图 1)。烧蚀实验前后, 分别用千分表和电子天平测量试样的烧蚀中心厚度与质量, 线烧蚀率和质量烧蚀率分别按照式 (1) 和式 (2) 计算:

$$R_l = \frac{(l_0 - l_t)}{t} \quad (1)$$

$$R_m = \frac{(m_0 - m_t)}{t} \quad (2)$$

式中:  $R_l$  和  $R_m$  分别为线烧蚀率和质量烧蚀率;  $l_0$  和  $l_t$  分别为烧蚀前后中心厚度;  $m_0$  和  $m_t$  分别是烧蚀前后试样质量;  $t$  为烧蚀时间。

采用医学显微 CT ( $\mu$ -CT)、光学显微镜和扫描电子显微镜观察材料的微观组织结构, 通过阿基米德排水法测试材料的开孔率和密度。采用 XRD 和氧化腐蚀法分别对材料的物相组成进行定性和定量分析, 氧化腐蚀具体步骤为<sup>[8]</sup>: 将体积为 1~1.5 cm<sup>3</sup> 的穿刺 C/C-SiC 样品在 700 °C 空气气氛下氧化 10 h, 去除 C, 再用体积比为 4:1 的 HNO<sub>3</sub>、HF 混合液对样品进行腐蚀 48 h, 去除 Si, 其余为 SiC, 计算得到 C、Si、SiC 的质量分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 C/C-SiC 的物相组成和微观结构

表 1 为 C/C-SiC 复合材料的物理性能。可知, 反应熔渗制备的 C/C-SiC 复合材料具有较高密度 (1.95 ± 0.02) g/cm<sup>3</sup> 和低开孔率 (3.7 ± 0.2)%, 表明液

表 1 C/C-SiC 材料物理性能

Table 1 Physical property of C/C-SiC

Density/g cm <sup>-3</sup>	Porosity/%	Content, $\omega$ /%		
		C	SiC	Si
1.95 ± 0.02	3.7 ± 0.2	59.5	37.3	3.2

硅能对穿刺结构 C/C 坯体实现有效渗透和陶瓷化致密。腐蚀法定量分析 SiC 含量为 37.3%, 这比针刺 C/C-SiC 材料低<sup>[9]</sup>, 主要是因为穿刺预制体纤维含量 (42vol%) 比针刺 (22vol%~30vol%) 高, 使参与反应的 C 基体偏少, 但高的纤维含量有利于材料综合热机械性能的提升。反应熔渗后残留 Si 仅有 3.2%, 这说明液硅渗透 C/C 坯体后与 C 基体进行了充分的反应, 证明 C/C 坯体制备及 RMI 工艺设计合理。

图 2 为穿刺 C/C-SiC 复合材料结构和 SEM 微观形貌及 EDS 分析。反应熔渗后形成的 SiC 呈条带状, 与 C/C 亚结构单元叠层交替分布 (图 2a)。通过 CVI+PIC 工艺可以使无纬布层和穿刺纤维束密实填充、形成高密度 C/C 单元 (图 2b), 然而无纬布间网胎层经碳基体致密后仍较疏松 (图 2b), 这恰为液硅提供了渗透通道, 其与网胎层中的基体碳反应后形成 SiC 基体。由图 2c 纤维形貌可以更清晰地发现网胎层中的 SiC 基体, 而无纬布与穿刺纤维中没有发现 SiC, 说明高致密态 C/C 单元仍然完整、未被液硅侵蚀, 保证了碳纤维的增强增韧作用。由图 2d 可知复合材料表面有大量类 SiC 晶体的富集层, 经过 EDS 分析其成分为 SiC。反应熔渗过程由于液 Si 与 C 基体良好润湿性能<sup>[10]</sup>以及液 Si 在孔隙内部毛细渗透过程的重力阻碍<sup>[11]</sup>, 因此液 Si 更易浸渗材料表面, 使材料表面 C 基体/纤维进行充分硅化, 而形成表面致密 SiC 层, 这有利于材料抗氧化烧蚀性能的提升。

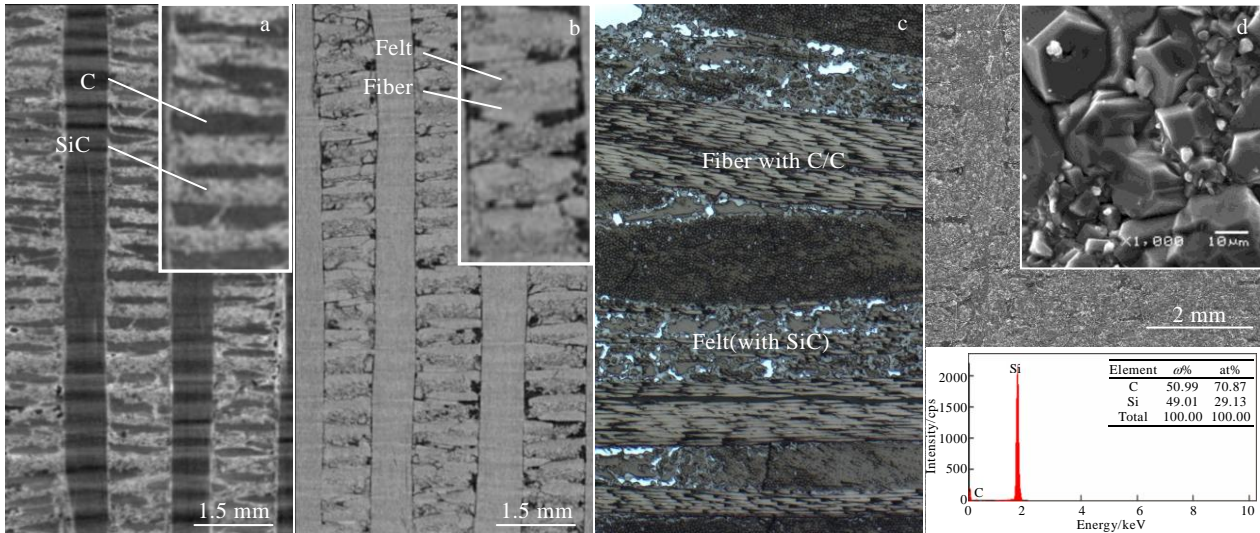


图 2 穿刺复合材料内部 C/C-SiC μ-CT 及 C/C 坯体 μ-CT, C/C-SiC 光学结构及表面, C/C-SiC SEM 形貌和 EDS 分析

Fig.2 Microstructures inside of the punctured composite: C/C-SiC μ-CT (a), C/C preform μ-CT (b), and C/C-SiC OM (c); SEM surface morphology of C/C-SiC and EDS analysis result of SiC (d)

### 2.2 氧乙炔烧蚀性能

在烧蚀距离为 20 mm、O<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2:1 条件下, 烧蚀 600 s 后 C/C-SiC 复合材料烧蚀率见图 3, 其中试样烧蚀面温度为 1840~1853 °C。复合材料 X-Y 向、Z 向线烧蚀率分别为 0.8×10<sup>-4</sup>、3.6×10<sup>-4</sup> mm/s, 质量烧蚀率为 3×10<sup>-5</sup>、7×10<sup>-5</sup> g/s, 这比相同试验条件下 PIP 工艺制备 C/C-SiC 复合材料的烧蚀率<sup>[12,13]</sup>低 1 个数量级, 表明本实验制备的穿刺结构 C/C-SiC 复合材料具有优异的抗氧化烧蚀性能。烧蚀后材料微观形貌见图 4。可以看出, 试样表面平整、没有烧蚀凹坑 (图 4a), 局部区域存在微米级烧蚀孔洞 (图 4b, 孔径约 210 μm), 但纤维没有烧蚀裸露。从图 4c 局部放大形貌可以看

出, 烧蚀后材料表面被熔融态 SiO<sub>2</sub> 覆盖, SiO<sub>2</sub> 是氧化性烧蚀气氛 (O<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2:1 时, 烧蚀火焰为氧化焰) 下 SiC 发生氧化烧蚀的主要产物<sup>[12,13]</sup>, 由于烧蚀过程试样表面温度大于 SiO<sub>2</sub> 的熔点 (1670 °C), 因此氧化生成的 SiO<sub>2</sub> 呈熔融态, 其因低氧弥散系数可以有效阻止氧向烧蚀面扩散, 延缓材料的氧化烧蚀速率。图 5 为烧蚀后试样表面 XRD 图谱。烧蚀后试样表面的主要物质为 SiC、SiO<sub>2</sub> 和 Si, 其中 SiO<sub>2</sub> 是氧化产物、Si 为 RMI 工艺残余物, 而在 XRD 图谱中没有观察到 C 基体/纤维特征峰, 说明烧蚀面只有 SiC 的氧化消耗, 与图 4 SEM 未见纤维裸露的分析一致。结合烧蚀形貌和 XRD 结果推断, 1840~1853 °C 富氧工况下, 反应熔渗 C/C-SiC 复合材料 600 s 烧蚀过程只有表面 SiC 富集层的氧化烧蚀, 由于 SiC 在氧化焰中耐烧蚀性能优于 C/C-SiC 材料或 C 纤维/基体<sup>[14]</sup>, 以及 1840~1853 °C 烧蚀过程液态 SiO<sub>2</sub> 膜的氧阻隔作用, 使反应熔渗 C/C-SiC 材料具有优异的耐烧蚀性能。而且由于 600 s 烧蚀后复合材料表面 SiC 层仍保持完整 (图 4a), 表明 1840~1853 °C 烧蚀工况下 C/C-SiC 复合材料具有更持久的抗烧蚀能力。

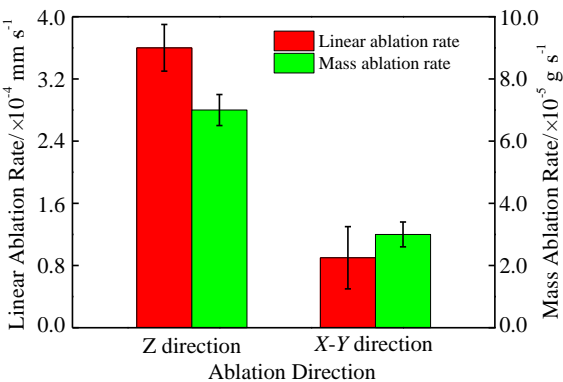


图 3 烧蚀距离为 20 mm 烧蚀 600 s 后烧蚀率

Fig.3 Ablation rate of C/C-SiC composites after ablation for 600 s at 20 mm distant

### 2.3 烧蚀距离对烧蚀性能的影响

穿刺 C/C-SiC 复合材料线烧蚀率随烧蚀距离 (20、15、13、10 mm) 的变化见图 6, 相应距离下烧蚀温度分别为 1840~1853 °C、1956~1975 °C、2060~2074 °C、2235~2250 °C。随烧蚀距离减小, 烧蚀温度持续上升, 而烧蚀率先缓慢变化后快速增加, 两者间的变化并不呈一致关系。20 到 15 mm, 烧蚀率缓慢增加,



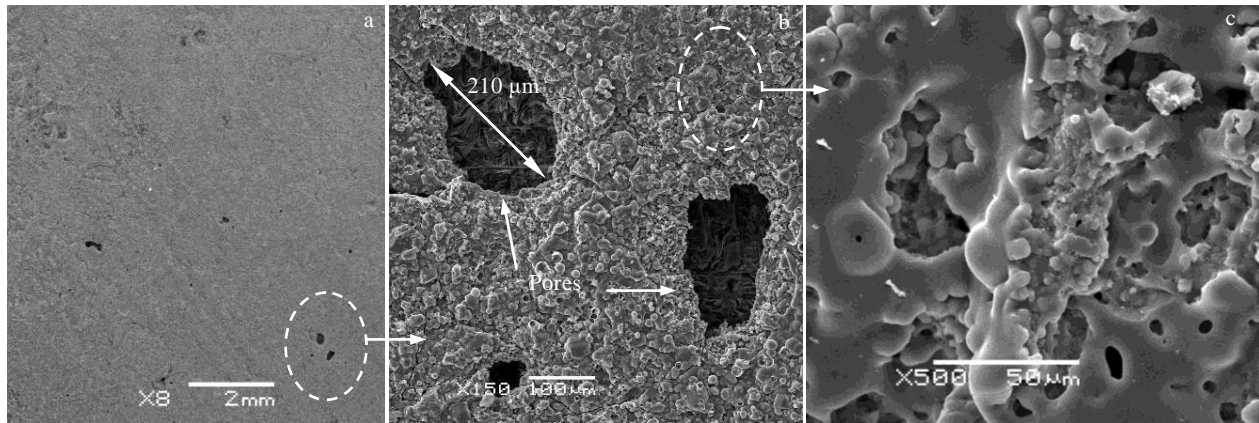


图 4 烧蚀距离为 20 mm 烧蚀 600 s 后 C/C-SiC 复合材料形貌

Fig.4 OM (a) and SEM (b, c) morphologies of C/C-SiC composites after ablation for 600 s at ablation distance of 20 mm

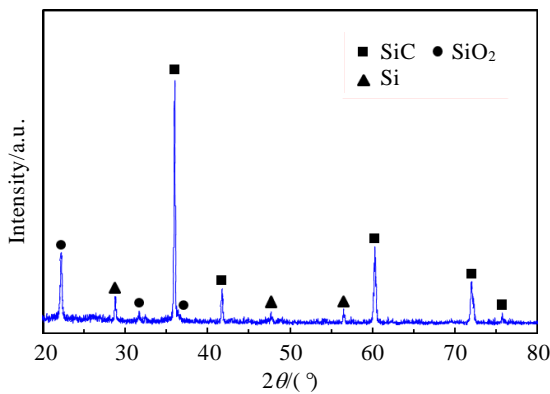


图 5 氧乙炔 20 mm 烧蚀 600 s 后 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of sample and oxyacetylene ablated for 600 s at ablation distance of 20 mm

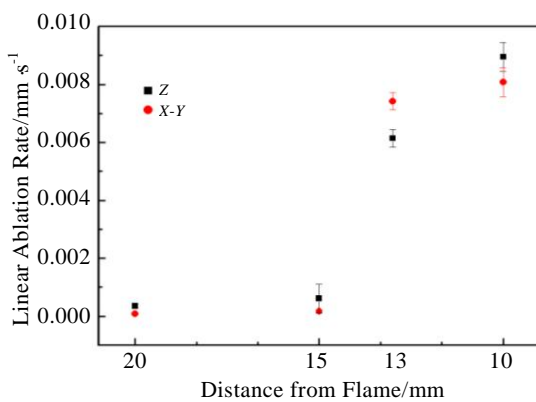


图 6 不同烧蚀距离下材料的烧蚀率

Fig.6 Ablation rate of C/C-SiC composites at different ablation distances

1956~1975 °C (15 mm 距离) 烧蚀 600 s 后 X-Y、Z 向线烧蚀率分别为  $1.8 \times 10^{-4}$ 、 $6.2 \times 10^{-4}$  mm/s, 其仍维持  $10^{-4}$  数量级的低烧蚀水平 (与 20 mm 距离烧蚀水平相当)。13 到 10 mm 距离下, 材料的烧蚀率快速增加 (图 6), 烧蚀距离减小为 10 mm 时, X-Y、Z 向线烧蚀率分别为  $8.1 \times 10^{-3}$ 、 $8.9 \times 10^{-3}$  mm/s, 其已达  $10^{-3}$  量级水平。

不同距离 (15、13 mm) 下试样烧蚀微观形貌见图 7。烧蚀距离为 15 mm 时, 烧蚀后 X-Y 面被熔融态 SiO<sub>2</sub> 覆盖、没有纤维裸露, 烧蚀表面平整, 局部区域有宏观狭缝缺陷 (长 8 mm, 见图 7a), 说明 SiC 富集层已出现了宏观损伤; 烧蚀后 Z 向烧蚀样中心出现了冲刷沟槽, 该区域 SiC 富集层已烧蚀破坏, 但槽处铺层纤维仅为轻度烧蚀 (图 7b), 由此推断 SiC 富集层是烧蚀末期破坏的。由图 7b 可知, Z 向试样烧蚀中心穿刺纤维仍呈凸起状, 没有明显烧蚀痕迹, 表明 Z 向纤维仍受 SiC 保护, 说明烧蚀后 Z 向试样中心 SiC 富集层为局部性破坏。尽管 15 mm 距离下复合材料仍具有优异的耐烧蚀性能, 但结合烧蚀形貌综合分析, 1956~1975 °C 烧蚀 600 s 后已接近穿刺 C/C-SiC 复合材料低烧蚀水平的极限。当烧蚀距离减小为 13 mm 时, 烧蚀后 SiC 层破坏, 试样表面形成了 4.7~4.9 mm 的深坑 (Z 向试样见图 7c, 其中 X-Y 试样烧蚀宏观形貌见图 8), 烧蚀中心大量纤维烧蚀外露, 并已产生了深度烧蚀 (图 7c、7d)。可见 2060~2074 °C 时复合材料的烧蚀明显加剧, 这与图 6 烧蚀结果一致, 主要原因可能是烧蚀距离减小引起了复合材料氧化烧蚀机制的变化。由图 7 还可发现, 烧蚀后 Z 向面穿刺纤维烧蚀凹陷 (图 7c), 其比周围区域烧蚀更严重, X-Y 面烧蚀形貌呈条纹状, 可以发现纤维层也是呈凹陷态 (图 7d), 说明氧乙炔环境下, SiC 耐烧蚀性能优于 C 纤维/基体。

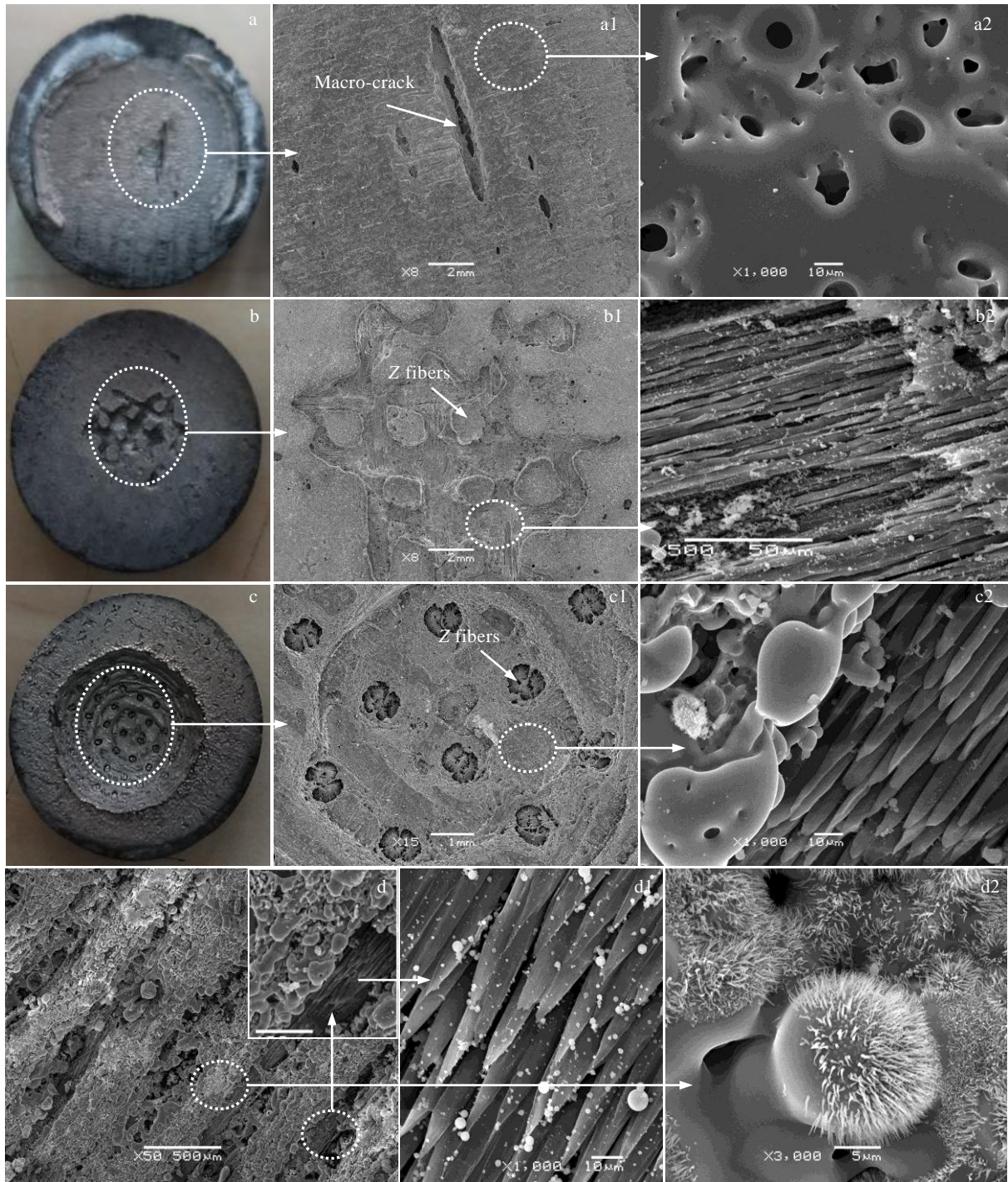
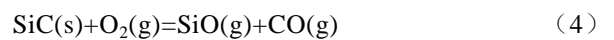
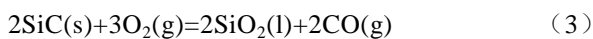


图 7 烧蚀距离 15 mm 时 XY 向和 Z 向及 13 mm 距离下 Z 向和 X-Y 向的 C/C-SiC 复合材料烧蚀形貌

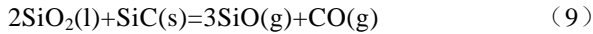
Fig.7 Ablation morphologies of C/C-SiC composites in the XY direction (a) and Z direction (b) at the ablation distance of 15 mm and in the Z direction (c) and XY direction (d) at 13 mm

2.4 烧蚀机理分析

富氧环境下，C/C-SiC 复合材料烧蚀过程其 SiC 基体、C 纤维/基体以及少量残余 Si 可能发生以下主要化学反应<sup>[15-18]</sup>：







根据烧蚀环境条件的变化, C/C-SiC 复合材料的烧蚀过程可能出现以不同反应为主导的主动氧化和被动氧化 2 种氧化烧蚀机制。出现被动氧化反应时, SiC 与 O<sub>2</sub> 发生反应 (3) 生成固态或液态 SiO<sub>2</sub> 抗氧化膜, 覆盖于材料表面阻止氧气与材料进一步反应。而出现主动氧化反应时, SiC 与 O<sub>2</sub> 反应生成气态 SiO 和 CO, 材料发生快速烧蚀。Zhang 等<sup>[19]</sup>基于热化学平衡方法建立了任意比例 C/SiC 材料的主被动氧化烧蚀模型, 结果显示对于一定氧分压及材料组分, 主动氧化烧蚀与被动氧化烧蚀转换存在一定的转换温度。国内学者<sup>[20,21]</sup>通过热力学计算得出氧乙炔烧蚀测试中, C/C-SiC 复合材料的氧化主导反应转换温度在 1967 °C 左右。本实验 C/C-SiC 复合材料烧蚀性能测试过程中氧乙炔火焰 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 比例 (1:2) 不变, 即氧分压一定, 则烧蚀距离所引起的烧蚀温度变化是决定材料主动氧化烧蚀与被动氧化烧蚀转变的重要因素。

根据测试结果分析, 当烧蚀距离为 20 mm 时, 材料表面温度为 1840~1853 °C, 此时材料处于反应 (3) 所主导的被动氧化烧蚀过程, 材料表面的富 SiC 层可以形成有效的 SiO<sub>2</sub> 连续抗氧化膜, 从而使材料表现出优异的抗氧化烧蚀性能。而随烧蚀距离接近至 15 mm 时, 材料表面烧蚀温度达到 1956~1975 °C, 处于热力学计算的主被动氧化转换温度, 反应 (3)、(4) 将同时存在, 材料同时存在主动及被动氧化烧蚀, 此时由

于气态物质的增加, 材料表面 SiO<sub>2</sub> 抗氧化膜的完整性被破坏, 材料抗烧蚀性能下降。

而当烧蚀距离进一步缩短至 13、10 mm 时, 材料表面温度提高至 2060~2074 °C、2235~2250 °C, 从而使 SiC 完全进入以反应 (4) 为主导的主动氧化烧蚀, 气态产物 (SiO) 会快速逃逸, 使材料表面富 SiC 层破坏, 反应 (7)、(8)、(9) 同时发生, 复合材料持续暴露在富氧高温环境下, 造成材料内部纤维及基体失去保护而造成大量烧蚀, C/C-SiC 抗烧蚀性能出现显著下降。

为进一步验证 C/C-SiC 主动氧化烧蚀过程, 在 13 mm 烧蚀距离条件下测试了不同烧蚀时间材料表面形貌状态变化, 材料不同烧蚀率条件下的烧蚀形貌及烧蚀率如图 8 所示。

可以看出, 在烧蚀过程初期, 直至 200 s 时材料表面仍较平整, 说明 SiC 富集层还未破坏, 材料仍能受到较好防护。烧蚀测试进行至 300 s 后, 烧蚀中心出现了烧蚀浅坑, 说明此时富集层已完全破坏并开始了 C/C-SiC 材料的烧蚀, 烧蚀凹坑随时间延长逐渐加深。从图 8 烧蚀数据可知, 100、200 s 时材料的线烧蚀率较 300 s 之后稍低, 但都在同一量级 (10<sup>-3</sup>) 水平, 证明经液硅熔渗后材料内部形成的 SiC 基体在材料发生主动氧化烧蚀过程中, 仍能使材料表现出接近 SiC 表面防护层的抗烧蚀能力。此外, 200 s 烧蚀后材料表面 SiO<sub>2</sub> 层存在大量的孔洞 (图 8b), 明显不同于 20、

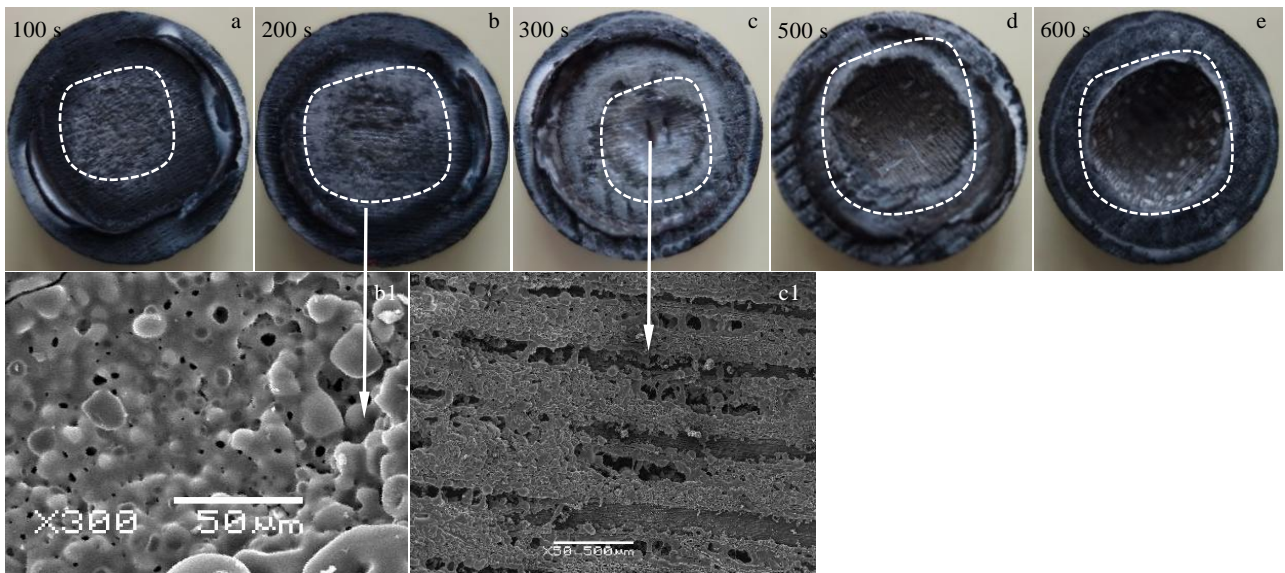


图 8 氧乙炔 13 mm 烧蚀不同时间及不同线烧蚀率时 C/C-SiC 复合材料的微观形貌

Fig.8 Micro-morphologies of C/C-SiC composites with different oxyacetylene ablation time and linear ablation rate at an ablation distance of 13 mm: (a) 100 s, 1.1×10<sup>-3</sup> mm/s; (b) 200 s, 1.9×10<sup>-3</sup> mm/s; (c) 300 s, 5.8×10<sup>-3</sup> mm/s; (d) 500 s, 6.9×10<sup>-3</sup> mm/s; and (e) 600 s, 7.4×10<sup>-3</sup> mm/s

15 mm 距离下的烧蚀形貌(图4、图7),这也进一步证明此时反应(4)所主导的材料主动氧化烧蚀过程造成更多气态物质生成,材料表面难以形成完整有效的SiO<sub>2</sub>抗氧化保护层,从而造成材料内部出现快速烧蚀。

### 3 结论

1) 采用RMI工艺制备了密度 $1.95 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ 的穿刺C/C-SiC复合材料。RMI工艺生成的SiC基体主要位于网胎层中,含量37.3%,而无纬布、穿刺纤维束由CVI+PIC碳基体填充形成致密C/C区域。复合材料表面因液硅优先渗透和过量硅化而形成了SiC富集层。

2) RMI工艺制备穿刺C/C-SiC复合材料具有优异的抗氧化耐烧蚀性能。烧蚀距离为20 mm、O<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=2:1条件,烧蚀600 s后X-Y、Z向线烧蚀率分别为 $0.8 \times 10^{-4}$ 、 $3.6 \times 10^{-4}$  mm/s,相应的质量烧蚀率为 $3 \times 10^{-5}$ 、 $7 \times 10^{-5}$  g/s,比PIP工艺制备C/C-SiC材料烧蚀率小一个数量级。

3) 随烧蚀距离由20 mm向10 mm减小,材料烧蚀率先缓慢变化后快速增大。当烧蚀距离为20~15 mm(烧蚀温度1886~1990 °C)时线烧蚀率缓慢增加且保持 $10^{-4}$ 量级的低烧蚀水平,600 s烧蚀后复合材料表面SiC富集层仍保持较完整。SiC发生被动氧化,被动氧化产物SiO<sub>2</sub>对烧蚀面的保护,以及表面SiC富集层的防护是复合材料具有优异的抗氧化烧蚀性能的主要原因。当烧蚀距离为13到10 mm(烧蚀温度2060~2230 °C)时材料的线烧蚀率显著增大到 $10^{-3}$ 量级水平,烧蚀后SiC富集层破坏、试样中心产生烧蚀深坑。SiC发生主动快速氧化,氧化产物SiO呈气态无法有效保护烧蚀表面造成复合材料烧蚀率的显著增加。

#### 参考文献 References

- [1] Cheng L F, Zhang L T, Mei H *et al.* *Journal of Shanghai University, Natural Science Edition*[J], 2014, 20(1): 15
- [2] Krenkel W, Berndt F. *Material Science and Engineering A*[J], 2005, 412(1-2): 177
- [3] Wang Dewen(王德文), Li Cong(李聪), Meng Dongrong(孟东容) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(7): 2317
- [4] Krenkel W editor. *Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced*

*Ceramics and Their Applications*[M]. Weinheim: WILEY-VCH, 2008: 73

- [5] Li Z Y, Li L H, Zheng R H *et al.* *Journal of Propulsion Technology*[J], 2011, 32(5): 698
- [6] Cui Hong(崔红), Yan Liansheng(闫联生), Liu Yongqiong(刘勇琼) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2011, 30(11): 13
- [7] Ji A L, Li H J, Cui H *et al.* *Journal of Inorganic Materials*[J], 2010, 25(9): 994
- [8] Frie M, Krenkel W, Brandt R *et al.* *High Temperature Ceramic Matrix Composites*[M]. Weinheim: John Wiley & Sons, Ltd, 2001: 328
- [9] Wang L L, Ji A L, Huang H X *et al.* *Journal of Solid Rocket Technology*[J], 2012, 35(4): 532
- [10] Li Z, Liu Y Z, Zhang B G *et al.* *Tribology International*[J], 2016, 93: 220
- [11] Kumar S, Kumar A, Devi R *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2009, 29(12): 2651
- [12] Wang L S, Xiong X, Xiao P. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*[J], 2002, 7(4): 300
- [13] Zuo Z Y, Li H, Wang S L *et al.* *Journal of Inorganic Materials*[J], 2017, 32(11): 1141
- [14] Wang L L, Ji A L, Ji L L *et al.* *Aerospace Materials and Technology*[J], 2014(3): 51
- [15] Li Y, Xiao P, Shi Y *et al.* *Composites: Part A*[J], 2017(95): 315
- [16] Chen Z K, Xiong X, Li G D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(22): 9217
- [17] Williams P A, Sakidja R, Perepezko J H *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2012, 32(14): 3875
- [18] Xue L, Su Z A, Yang X *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 94: 165
- [19] Zhang H J, Kang H L. *Journal of Astronautics*[J], 2019, 40(2): 223
- [20] Cui Y Y, Li A J, Li B *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2014, 32(2): 171
- [21] Zhao Shuang(赵爽), Yang Feiyue(杨飞跃), Chen Guobing(陈国兵) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1256

## Microstructure and Ablation Properties of the Pierced C/C-SiC Composites Prepared by Reactive Melt Infiltration

Wu Xiaojun, Liu Mingqing, Zhang Zhaofu, Xie Dong, Guo Chunyuan  
(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** The C/C-SiC composites were prepared by chemical vapor infiltration (CVI) combined with polymer infiltration carbonization (PIC) and reactive melt infiltration (RMI) using pierced non-woven carbon fiber felt preform. The microstructure and ablation properties were investigated. The results show that non-woven carbon fiber cloth and pierced carbon fiber bundle are filled with carbon matrix prepared by CVI and PIC to form dense C/C microstructure. SiC matrix is mainly located in the felt after RMI process and the content is 37.3wt%. SiC-rich layer is formed on the surface of the composites. When the ablation distance is 20 mm and the flow ratio of oxygen and acetylene is 1:2, the ablation rates on X-Y and Z directions of the composites are  $0.8 \times 10^{-4}$  and  $3.6 \times 10^{-4}$  mm/s, respectively. The excellent ablation performance could be owing to the passive oxidation of SiC-rich layer on the surface. With the ablation distance decreasing from 20 mm to 10 mm, the ablation rate of the composites changes slowly and then increases rapidly, because of the active oxidation ablation of the composites.

**Key word:** reactive melt infiltration (RMI); C/C-SiC composites; oxyacetylene ablation; microstructure

---

Corresponding author: Wu Xiaojun, Ph. D., Researcher, Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, P. R. China,  
E-mail: wuxiaojun308@163.com