# 新型含锆聚碳硅烷制备 C/C-SiC-ZrC

# 复合材料及烧蚀性能

# 朱世步, 孟祥利, 张强, 朱阳, 杨星, 闫联生, 张晓虎

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

摘要:目的 提高 C/C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能。方法 通过交联固化-碳化工艺获得新型含结聚碳硅烷 (Polyzirconocenecarbosilane, PZCS)裂解产物。采用 FT-IR、XPS、TG、XRD、SEM 等分析手段表征 PZCS 先驱体基本结构和固化、裂解产物结构及元素分布等。以 PZCS 为溶液浸渍先驱体,通过 PIP 工艺制备得到 C/C-SiC-ZrC 复合材料,采用氧乙炔烧蚀试验表征其抗烧蚀性能。结果 PZCS 陶瓷先驱体经过交联固化工艺 能够显著提高其陶瓷产率。TG 结果表明,980 ℃时陶瓷产率达 66.37%,所得陶瓷粉末为分散均匀的 SiC-ZrC 复相陶瓷。C/C-SiC-ZrC 复合材料经过氧乙炔试验烧蚀 600 s 后,其线烧蚀率为 0.0067 mm/s,表现出良好的 抗烧蚀性能。结论 SiC-ZrC 复相陶瓷基体烧蚀过程中,氧化形成 SiO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub>等氧化物涂层,氧化物隔离层 能够隔离氧气和热量,阻止其向复合材料内部进一步扩散,可有效提高复合材料烧蚀性能。 关键词:含结聚碳硅烷; PIP 工艺; C/C-SiC-ZrC 复合材料;烧蚀性能 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.006 中图分类号: TQ174.79 文献标识码: A 文章编号: 1672-9242(2019)10-0032-08

# Preparation and Ablation Behavior of C/C-SiC-ZrC Composite by Novel Polyzirconocenecarbosilane

ZHU Shi-bu, MENG Xiang-li, ZHANG Qiang, ZHU Yang, YANG Xing, YAN Lian-sheng, ZHANG Xiao-hu (Xi'an Aerospace composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

**ABSTRACT: Objective** To improve the ablation property of C/C-SiC composites. **Methods** The novel polyzirconocenecarbosilane (PZCS) precursor was pyrolyzed through cross-linked and carbonization procedure. The structure, cross-linked, crystal-line structure and element distribution of pyrolyzed ceramic of PZCS precursor were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). C/C-SiC-ZrC composite was prepared by precursor infiltration and pyrolysis with PZCS as a precursor. The ablation resistance property was characterized through oxyacetylene ablation test. **Results** It was obvious that the ceramic yield of PZCS precursor was improved after cross-lined and carbonization process. The TG result showed that the ceramic yield at 980 °C was about 66.37%, and the received ceramic was well-distributed ZrC-SiC multi-phase ceramic. After the C/C-SiC-ZrC composite was ablated by oxyacetylene flame for 600 s, its linear ablation was 0.0067 mm/s, showing very good anti-ablation performance. **Conclusion** The formation of ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> layer during the ablation of SiC-ZrC multiphase ceramic matrix acted as an effective oxygen and heat barrier, preventing oxygen and heat from diffusing into composite, which could enhance its ablation property efficiently.

收稿日期: 2019-01-11; 修订日期: 2019-02-19

基金项目:国防基础科研项目(JCKY2017203C041)

作者简介:朱世步(1986—),男,福建人,博士,高级工程师,主要研究方向为陶瓷基复合材料制备及应用。

通讯作者:孟祥利(1980—),男,陕西人,高级工程师,主要研究方向为陶瓷基复合材料制备技术。

**KEY WORDS:** polyzirconocenecarbosilane (PZCS); precursor infiltration and pyrolysis (PIP); C/C-SiC-ZrC composites; ablation property

随着飞行器飞行速度的提高,飞行器超燃冲压发 动机、表面热结构材料部件(如鼻锥、前缘)等,将 承受超过 2000 ℃的高温<sup>[1-2]</sup>,对高温热结构材料的性 能提出了更高的要求。虽然 C/C 复合材料具有低密 度、低热膨胀系数、高比强、优异的高温强度、良好 的抗热震和抗烧蚀性能等优势,但是其较差的抗氧化 性能限制了它们在高温氧化环境中的应用。C/SiC 复 合材料在 1600 ℃以下具有优异的抗氧化性能,但当 温度高于 2000 ℃时,SiC 的氧化形式将从被动氧化 转变为主动氧化,SiC 通过与氧气直接反应,生成气 态 SiO,气体的挥发显著降低了材料的抗氧化性能, 难以适应 2000 ℃以上环境的服役需求<sup>[3-4]</sup>。因此,研 究抗热冲击、抗氧化烧蚀的新型耐高温复合材料具有 重要的应用价值。

研究表明,在 C/C 复合材料内引入超高温陶瓷基 体能够有效改善复合材料的整体抗氧化性能[5-9]。碳 化锆(ZrC)作为典型的超高温陶瓷,其熔点高达 3540 ℃,同时具有高硬度(5.5 GPa)、较低的密度 (6.56 g/cm<sup>3</sup>)和低热膨胀系数、优异的热传导和电 传导性能等优势。此外其氧化生成的 ZrO2 也同样具 有高熔点和低密度的特性,因此,ZrC 陶瓷在航空航 天等高温领域显示出很大的应用潜力<sup>[10-12]</sup>。然而,在 相对较低的温度下, ZrC 陶瓷的抗氧化性能较差, C/C-SiC-ZrC复合材料能够有效克服 ZrC 低温抗氧化 性差的不足,受到广泛关注。当前,C/C-SiC-ZrC复 合材料的制备方法主要包括先驱体浸渍裂解法 (PIP)<sup>[13-16]</sup>、反应熔渗法(RMI)<sup>[17-18]</sup>、浆料浸渍 法(SI)<sup>[19]</sup>等。在这些工艺方法中,PIP法可通过对 陶瓷先驱体分子链结构设计,进而达到对最终热解产 物的结构、组成和性能调控的目的。同时, PIP 工艺 还具有低温成形对纤维损伤小,可以制备形状复杂的 异形件等优点,因此受到研究者的广泛关注,并得到 了相应的实际应用。

采用碳化锆先驱体,通过 PIP 工艺在 C/C-SiC 复合材料引入 ZrC 陶瓷,能够使 ZrC 陶瓷相在复合材料基体内相对均匀分布,得到综合性能优异的复合材料。如 Li 等<sup>[20-21]</sup>采用中科院过程工程研究所制备的碳化锆先驱体混合聚碳硅烷先驱体制备了 C/ZrC-SiC 复合材料,结果表明,复合材料具有良好的力学和烧蚀性能。虽然通过交替使用碳化锆、碳化硅先驱体或者将二者混合浸渍-裂解能够得到 C/ZrC-SiC 复合材料,但是过程较为繁琐,原材料浪费较为严重。因此,研究 ZrC-SiC 复相陶瓷先驱体用于 PIP 工艺制备 C/ZrC-SiC 复合材料具有重要的应用价值。文中针对新型含锆聚碳硅烷(Polyzirconocenecarbosilane,

PZCS)的交联固化、高温裂解(1000 ℃和1500 ℃) 过程等开展应用研究,同时以此为基础,采用 PIP 法制备了 C/C-SiC-ZrC 复合材料,并考察了其抗烧 蚀性能。

# 1 试验

#### 1.1 原材料及实验过程

聚锆碳硅烷(Polyzirconocenecarbosilane, PZCS) 由中国科学院过程工程研究所提供。取一定量的 PZCS 溶液, 在一定温度和氮气气氛下固化 2 h, 得到 固化后先驱体。取一定量的 PZCS 先驱体放入石墨坩 埚中,在保护气氛下进行热处理分解,以一定的升温 速率分别升温至 1000 ℃和 1500 ℃,并保温 2 h,得 到裂解陶瓷粉末。C/C-SiC-ZrC 复合材料的制备采用 "CVI+PIP"相结合的工艺,首先以 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>为碳源, N2气为载气, 以初始密度为 0.45 g/cm3 的碳布网胎针 刺预制体为增强体,通过化学气相渗透工艺(Chemical Vapor Infiltration, CVI)在940℃条件下沉积热 解碳于针刺预制体内,得到低密度 C/C 复合材料坯 体。再将溶解于二甲苯的 PZCS 先驱体溶液作为浸渍 剂,采用先驱体浸渍裂解工艺(Precursor Infiltration and Pyrolysis, PIP)将 SiC-ZrC 陶瓷基体引入低密度 C/C 坯体。经过多次循环 PIP 工艺, 当连续 2 次致密 质量增量小于 0.5%后,完成致密工艺,最后得到密 度约为 1.83 g/cm<sup>3</sup>的 C/C-SiC-ZrC 复合材料。

#### 1.2 性能测试

采用 PerkinElimer 2000 型红外分光光度计进行 红外光谱分析 (FT-IR),采用溴化钾压片,波数范围 为 400~4000 cm<sup>-1</sup>。X-射线光电子能谱测试在 Thermo K-Alpha 光电子能谱仪上完成。差热分析(TG/DTA) 采用 TG209F3 型(NETZSCH, 德国) TG 热分析仪, N<sub>2</sub>气保护,升温速率为 10 ℃/min,升温区间为室温 至 980 ℃。X-射线衍射分析在德国 Bruker 公司生产 的 D8 Advance 型 XRD 衍射仪上分析, 扫描范围为 10°~80°。参照 GJB 323A—96, 通过氧乙炔烧蚀试验 表征 C/C-SiC-ZrC 复合材料的高温抗氧化烧蚀性能。 其中,火焰热流密度 3200 kW/m<sup>2</sup>,氧气和乙炔的流 量分别为 1.12、0.83 L/s , 氧气及乙炔分压为 0.4、 0.095 MPa, 烧蚀时间为 600 s。在德国 Bruker 公司生 产的 D8 Advance 型 XRD 衍射仪上进行 X-射线衍射 分析,扫描范围为 10°~80°。采用 JEOL JSM-64690LV (JEOL)型扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料 的微观形貌,并用能谱(EDS)分析复合材料的元素

组成。

# 2 结果及分析

### 2.1 PZCS 先驱体结构及陶瓷化

首先通过对聚碳硅烷先驱体 (PCS) 和 PZCS 先 驱体进行红外光谱测试,对比分析了两者的分子结 构,如图1所示。位于2950 cm<sup>-1</sup>和2890 cm<sup>-1</sup>的吸收 峰为 Si-CH3 中 C-H 的伸缩振动峰; 1400 cm<sup>-1</sup> 和 1250 cm<sup>-1</sup>的吸收峰分别为Si--CH3中C---H的弯曲振 动和 CH<sub>2</sub> 的变形吸收峰; 1360 cm<sup>-1</sup> 和 1020 cm<sup>-1</sup> 的吸 收峰分别归属于 Si-CH2-Si 中 C-H 的伸缩振动和 Si--CH2-Si 中 CH2的摆动, 而 2100 cm<sup>-1</sup> 吸收峰则 属于 Si-H 伸缩振动, 在 PCS 和 PZCS 图谱中均出 现上述归属于 PCS 先驱体的特征吸收峰。PCS 的 FTIR 图谱中, A<sub>(Si-H)</sub>/A<sub>(Si-CH3)</sub>吸光度比值明显高于 PZCS 图谱。说明在 PZCS 合成反应中, Si-H 键是 主反应基团,反应是以消耗 Si-H 键进行的,使得 PZCS 中的 Si-H 键含量明显低于 PCS。同时,在 PZCS 图谱中,出现了位于 3106 cm<sup>-1</sup> 和 1438 cm<sup>-1</sup> 的 特征吸收峰,由于 PZCS 的合成采用的是以二茂锆为 催化剂的插入聚合反应,因此分析认为此处吸收峰分 别属于茂基中C-H和C-C的伸缩振动。表明在PCS 分子链中成功引入了锆元素, PZCS 先驱体包含 Si 的 C 分子主链,同时含有 Si-CH<sub>3</sub>、Si-CH<sub>2</sub>-Si、 Si—H和Cp基团。



为了进一步分析 PZCS 先驱体中各元素的结合状态,对 PZCS 先驱体进行了 X-射线光电子能谱分析 (XPS)。由 XPS 全谱分析(见图 2)可知, PZCS 先驱体除了具有 O1s(532.3 eV)、C1s(284.8 eV)、 Si2s(153 eV)和 Si2p(101.9 eV)结合能峰外,还 具有 Zr 3d 轨道结合能峰,说明 PZCS 中含有 C、H、 O、Si、Zr 等元素。对 Zr 3d 轨道结合能峰进行高分 辨谱图分析可以发现,其结合能峰型不是对称结构, 说明其是多种化学键的耦合。进一步对其进行高斯拟 合分析可以得知, Zr 3d 轨道结合能峰包含 Zr—O—C (184.9 eV)、Zr—O(182.7 eV)和 Zr—C(181.5 eV)
化学键,说明 Zr 元素成功引入 PZCS 分子链中。结 合 FT-IR 的分析结果可以得知, PZCS 先驱体包含 Si —C 分子主链,同时含有 Si—CH<sub>3</sub>, Si—CH<sub>2</sub>—Si, Si —H、Zr—O—C, Zr—O、Zr—C 以及 Cp 基团。



图 2 PZCS 先驱体 XPS 图谱

为了更接近实际浸渍-固化-裂解的工艺过程,首 先,将 PZCS 先驱体在设定的程序下进行升温,并在 300 ℃高温固化一定时间,得到固化后的 PZCS 先驱 体。对比分析了固化前后 PZCS 先驱体的 FITR 图谱, 如图 3a 所示。经交联固化后,固化产物中 Si—H 键 (位于 2100 cm<sup>-1</sup>的伸缩振动峰)的强度明显降低, 固化产物中的 Si—H 伸缩吸收峰(2100 cm<sup>-1</sup>)与 Si —CH<sub>3</sub> 振动吸收峰(1250 cm<sup>-1</sup>)的吸光度比由 0.51 下降至 0.32。这是因为在先驱体固化阶段发生 Si—H 键之间的偶合脱氢反应(见式 1),反应形成 Si—Si 键桥联结构,先驱体形成三维空间网络结构,PZCS 先驱体逐渐形成不溶的固体。同时由于 Si—Si 键不稳 定,在后续进一步升温处理过程中会发生 Kumada 重 排反应。

 $\equiv Si - H + H - Si \equiv \rightarrow \equiv Si - Si \equiv +H_2 \quad (1)$ 

接着分析了经过固化的 PZCS 先驱体的 TG 曲线,如图 3b 所示。固化前后 PZCS 先驱体的热分解曲线基本一致,固化后 PZCS 先驱体在 980 ℃的陶瓷 产率为 71.24%,明显高于未固化 PZCS 先驱体

(53.2%)。结合固化质量保留率(PZCS 先驱体的固 化质量保留率为93.16%),可计算出PZCS 先驱体的 陶瓷产率为66.37%。固化后 PZCS 先驱体由于已经 经历了聚合物的交联和固化阶段,其在室温至300℃ 阶段基本没有质量损失发生。随着温度的升高,PZCS 先驱体经历侧链有机官能团的断裂分解、有机物向无 机物转变等阶段。800~980℃阶段,PZCS 从有机物 向无机物的转变基本完成,产物为均一的无定形无 机物,该阶段先驱体的质量损失较小,基本处于稳 定状态。





为了分析 PZCS 在不同温度热解产物的相结构及 组成,对热解产物进行了 XRD 表征,结果如图 4 所 示。由结果可知,谱线中 33.2°、38.5°、55.6°、66.3° 处的衍射峰分别归属于面心立方结构 ZrC 的(111)、 (200)、(220)、(311)、(222)晶面(JCPDS no. 35-0784)<sup>[22]</sup>。 1000 ℃条件热解产物 XRD 谱线没有发现晶态 SiC 结 构,其组成主要是 ZrC 结构和无定形 SiC。同时,ZrC 晶体衍射峰强度较低,半峰宽较大,表明产物 ZrC 陶 瓷结晶程度较低,ZrC 晶粒具有较小的尺寸。结合 Scherrer 公式计算<sup>[23]</sup>,ZrC 晶粒尺寸大约为 9.1 nm。 随着热解温度升高至 1500 ℃,XRD 图谱上发现新的 衍射峰,分别为 35.7°、60.2°、71.9°,归属于 β-SiC 结构的(111)、(220)、(311)晶面<sup>[24]</sup>。结果表明,在 1500 ℃下, 无定形 SiC 转化为晶态 SiC。归属于 ZrC 晶体的衍射峰强度增强,同时衍射峰变得更加尖锐, 表明在此温度下热解, ZrC 的结晶程度升高, 晶粒进 一步长大。由 XRD 结果可知,新型 PZCS 先驱体在 合适的温度下热解能够得到 ZrC-SiC 复相陶瓷,同时 结合 EDS 元素分布谱图(见图 5)分析发现,在 1000 ℃和 1500 ℃裂解得到的陶瓷粉末,其 C、Si、Zr 元 素呈现出均匀分布, Zr 元素均匀地分散在所得陶瓷 粉末中。在此温度下,裂解产物主要是均匀分布的 ZrC和 SiC 陶瓷相,形成均匀的复相 SiC-ZrC 陶瓷。 不同的温度裂解先驱体,在扫描电镜及元素面扫描结 果上没有明显的差别,得到的均是 ZrC-SiC 复相陶瓷 材料,其中 ZrC 陶瓷相在复相陶瓷中的占比约为 9.5%~12.8%。由以上结果可见, PZCS 是制备 ZrC-SiC 陶瓷基复合材料的理想候选先驱体之一。



#### 2.2 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀性能

采用 PIP 工艺制备得到的 C/C-SiC-ZrC 复合材 料,由宏观照片可知(见图6),试样整体呈灰黑色, 外观质地均一,表面较为平整,肉眼观察无明显裂纹, 表面质感较为脆硬,仔细观察能见到纤维束。由 C/C-SiC-ZrC 复合材料表面 SEM 图(见图 7a)可知, 其表面具有少量裂纹,外表孔隙相对较少,形成较致 密的陶瓷基体。通过氧乙炔焰烧蚀实验分析了 C/C-SiC-ZrC 复合材料的抗烧蚀性能,并与 C/C-SiC 复合材料在相同条件下的抗烧蚀性能进行对比分析。 烧蚀实验中,氧乙炔焰温度约 2700~2800 ℃。烧蚀过 程中, C/C-SiC-ZrC 复合材料的表面温度在很短时间 内达到平衡。烧蚀后表面覆盖着一层不均匀的白色物 质(见图 6),在试样中心处形成烧蚀坑,这是氧乙 炔火焰直接烧蚀的位置,因此在整个试样表面,中心 处烧蚀最严重。烧蚀后表层形貌呈颗粒状,但未发现 纤维的裸露和破坏,说明基体氧化层对纤维起到了很 好的保护作用。C/C-SiC-ZrC 复合材料的线烧蚀率为



图 5 不同温度下 PZCS 裂解 SiC-ZrC 多相陶瓷元素分布及 SEM 形貌



图 6 烧蚀前后 C/C-SiC-ZrC 复合材料的数码照片



a 烧蚀前



**b** 烧蚀后 图 7 烧蚀前后 C/C-SiC-ZrC 复合材料的表面 SEM 形貌 0.0067 mm/s,而相同条件下 C/C-SiC 复合材料的线烧 蚀率为 0.010 mm/s。烧蚀后的微观形貌表明, C/C-SiC-ZrC 复合材料表面形成了多孔状物质(见图 7b),没有内部纤维的裸露现象,也没有明显的脱落 等。对比烧蚀前后复合材料的 XRD 图谱可以发现, C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀后主要出现了 ZrO<sub>2</sub>的特征 衍射峰(见图 8),表明表面覆盖的白色物质含有 ZrO<sub>2</sub>。



图 8 烧蚀前后 C/C-SiC-ZrC 复合材料的 XRD 图谱

烧蚀后, C/C-SiC-ZrC 复合材料中心区域形貌和 元素面分布如图 9 所示。材料在烧蚀过程中,烧蚀中 心区域面临高速气流的冲刷,从而使得材料表面的混 合物覆盖层形成不均匀的多孔结构,部分覆盖层被气 流冲刷而流失。从整体微观结构来看,并没有发现裸 露的纤维,形成的氧化物覆盖层对纤维起到较好的保 护作用,材料内部基体没有受到氧化作用。由元素面 分布图可知,复合材料烧蚀后,烧蚀区域表面主要存 在 C、Zr、Si和 O 元素。烧蚀中心区温度高于 2700 ℃,



图 9 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀后中心区形貌及元素分布

ZrC 氧化形成稳定存在的 ZrO<sub>2</sub>, 而 SiC 氧化物 SiO<sub>2</sub> 的沸点为 2230 ℃, SiO<sub>2</sub>部分气化被高温气流冲刷流 失, 留下多孔结构的 ZrO<sub>2</sub>形貌。ZrO<sub>2</sub>氧化层发挥着 隔离氧化气氛和热扩散的作用,阻止复合材料基体进 一步氧化烧蚀。

C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀过渡区形貌和元素面 分布如图 10 所示。材料在烧蚀过程中,烧蚀过渡区 域温度低于中心区域,同时受到气流冲刷也较弱,材 料表面的氧化物较为紧密。观察其元素面分布图可以 发现,材料在烧蚀后其表面主要为C、Zr、Si和O元 素。烧蚀后,材料表面 Si、O 两种元素占绝大部分, C、Zr 含量极少。烧蚀过渡区温度较低,SiO<sub>2</sub>熔融形 成流动玻璃态 SiO<sub>2</sub>流动相,可以弥补 Zr 系陶瓷氧化 物 ZrO<sub>2</sub>熔融前固体颗粒之间的粘结力,提高 ZrO<sub>2</sub>颗 粒之间的作用力。SiO<sub>2</sub>与 ZrO<sub>2</sub>形成的共熔体,在高 温高速气流作用下,形成连续外部 SiO<sub>2</sub>包裹 ZrO<sub>2</sub>颗 粒的熔融保护层,有效隔离氧化气氛形成抗氧化层, 阻止复合材料基体中的 ZrC、SiC、C 等组元的进一 步氧化,因此元素扫描中没有明显的 C 和 Zr 元素。 C/C-SiC-ZrC 复合材料的烧蚀包含高温下复杂的热-



图 10 C/C-SiC-ZrC 复合材料烧蚀后过渡区形貌及元素分布

物理、热-化学及机械剥蚀耦合过程。在烧蚀过程中可能发生以下主要化学反应<sup>[25-27]</sup>:

 $C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ (2)  $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ (3)

 $2\operatorname{SiC}(s) + 3\operatorname{O}_2(g) \to 2\operatorname{SiO}_2(l) + 2\operatorname{CO}(g)$ (4)

 $2\operatorname{SiO}_2(l) + \operatorname{CO}(g) \to \operatorname{SiO}(g) + \operatorname{CO}_2(g)$ (5)

 $\operatorname{SiO}_2(l) \to \operatorname{SiO}_2(g)$  (6)

$$2ZrC(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2ZrO_2(l) + 2CO(g)$$
(7)

当烧蚀发生时,复合材料表面温度短时间内急剧 升高,氧化性气氛与表面 SiC、ZrC 陶瓷基体发生反 应产生 ZrO<sub>2</sub>和 SiO<sub>2</sub>。在温度相对较低区域,熔融态 的 SiO<sub>2</sub> 形成连续致密的涂层,能够发挥隔离氧化性 气氛的作用,阻碍热气流进一步侵蚀内部纤维<sup>[28]</sup>。此 外,在高温下 SiO<sub>2</sub>和 ZrO<sub>2</sub>能够相互烧结在一起形成 致密层,形成有效的隔热层,阻止热传导及火焰超高 温热气流向内扩散。根据上述反应, SiO<sub>2</sub> 沸点约为 2230℃,当烧蚀中心区复合材料表面温度进一步升 高,部分液态 SiO2 在高温下可能发生气化消耗, SiO2 将失去其抗氧化保护涂层作用,具有低蒸汽压和高黏 度的 ZrO₂ 层在超过 2000 ℃环境下仍然具有很好的稳 定性,主要靠 ZrO2 氧化层发挥隔离氧化性气氛和热 扩散的作用。因此烧蚀中心区冷却后, ZrO2 主要为多 孔状结构, SiO<sub>2</sub>和 SiC 主要分布在靠近碳基体层。这 种 SiC-ZrC 复相陶瓷氧化形成的梯度 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiC 混合陶瓷层能够有效提高材料的抗烧蚀性能<sup>[29]</sup>。

# 3 结论

锆元素成功引入聚碳硅烷分子链,得到新型含锆 聚碳硅烷。PZCS 先驱体分子链包含 Si—CH<sub>3</sub>、Si— CH<sub>2</sub>—Si、Si—H和 Cp 等基团。PZCS 先驱体在 980 ℃ 的陶瓷产率为 66.37%。在相对较低温度(1000 ℃) 热解,得到非晶态 SiC 和晶态 ZrC 陶瓷粉末。当热解 温度提升至 1500 ℃,得到结晶程度较好的 SiC 和 ZrC 晶体。采用新型聚锆碳硅烷(PZCS)先驱体经 PIP 工艺能够获得 C/C-SiC-ZrC 复合材料。所得复合材料 具有良好的抗烧蚀性能,氧-乙炔火焰烧蚀 600 s 的线 烧蚀率为 0.0067 mm/s。烧蚀过程中形成的熔融态的 SiO<sub>2</sub>结合 SiC、ZrO<sub>2</sub>形成连续致密的连续层,能够有 效阻止复合材料受到进一步的烧蚀。

#### 参考文献:

[1] PARTHASARATHY T A, PETRY M D, CINIBULK M K, et al. Thermal and Oxidation Response of UHTC Leading Edge Samples Exposed to Simulated Hypersonic Flight Conditions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(3): 907-915.

- [2] OPEKA M M, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Oxidation-based Materials Selection for 2000 °C+ Hypersonic Aerosurfaces: Theoretical Considerations and Historical Experience[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5887-5904.
- [3] PAVESE M, FINO P, BADINI C, et al. HfB<sub>2</sub>/SiC as a Protective Coating for 2D C<sub>f</sub>/SiC Composites: Effect of High Temperature Oxidation on Mechanical Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 2059-2067.
- [4] LIU L,LI H J,WEI F,et al. Ablation in Different Heat Fluxes of C/C Composites Modified by ZrB<sub>2</sub>-ZrC and ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC Particles[J]. Corrosion Science, 2013(74): 159-167.
- [5] SHEN X T, LI K Z, LI H J, et al. Microstructure and Ablation Properties of Zirconium Carbide Doped Carbon/Carbon Composites[J]. Carbon, 2010, 48(2): 344-351.
- [6] ZHAO D, ZHANG C R, HU H F, et al. Preparation and Characterization of Three-dimensional Carbon Fiber Reinforced Zirconium Carbide Composite by Precursor Infiltration and Pyrolysis Process[J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2089-2093.
- [7] ZHANG M Y, LI K Z, SHI X H, et al. Effects of Low-temperature Thermal Cycling Treatment on the Microstructures, Mechanical Properties and Oxidation Resistance of C/C-ZrC-SiC Composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 721: 28-35.
- [8] ZHAO Z Z, LI K Z, LI W, et al. Preparation, Ablation Behavior and Mechanism of C/C-ZrC-SiC and C/C-SiC Composites[J]. Ceramics International, 2018, 44(7): 7481-7490.
- [9] ZHAO Z Z, LI K Z LIU Q, et al. Enhanced Anti-ablation Performance of Carbon/Carbon Composites Modified with ZrC-SiC[J]. Vacuum, 2018, 156: 123-127.
- [10] XIE C M, CHEN M W, WEI X, et al. Synthesis and Microstructure of Zirconium Carbide Formed from Polymeric Precursor Pyrolysis[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(3): 866-869.
- [11] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G et al. Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(5): 1347-1364.
- [12] WANG Z, DONG S M, DING Y S, et al. Mechanical Properties and Microstructures of Ct/SiC-ZrC Composites Using T700SC Carbon Fibers as Reinforcements[J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 695-700.
- [13] LI QG, DONG SM, WANG Z, et al. Fabrication and Properties of 3-D C<sub>f</sub>/SiC–ZrC Composites, Using ZrC Precursor and Polycarbosilane[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(4): 1216-1219.
- [14] CHEN SA, ZHANG CR, ZHANG YD, et al. Mechanism of Ablation of 3D C/ZrC–SiC Composite under an Oxyacetylene Flame[J]. Corrosion Science, 2013, 68: 168-175.

- [15] ZHAO Z Z, LI K Z, KOU G, et al. Mechanical Properties and Ablation Behavior of C/C-ZrC and C/C-ZrC-SiC Composites Prepared by Precursor Infiltration and Pyrolysis Combined with Chemical Vapor Infiltration[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 23191-23201.
- [16] WU H T, ZHANG Q, ZHANG L. Effect of ZrC Content on the Properties of Biomorphic C-ZrC-SiC Composites Prepared Using Hybrid Precursors of Novel Organometallic Zirconium Polymer and Polycarbosilane[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 890-897.
- [17] LI Z Q, LI H J, ZHANG S Y, et al. Effect of Reaction Melt Infiltration Temperature on the Ablation Properties of 2D C/C-SiC-ZrC Composites[J]. Corrosion Science, 2012, 58: 12-19.
- [18] ZHAO Z Z, LI K Z, LI W, et al. Ablation Behavior of C/C-ZrC-SiC Composites Prepared by Reactive Melt Infiltration under Oxyacetylene Torch at Two Heat Fluxes[J]. Ceramics International, 2018, 44(14): 17345-17358.
- [19] LI Q G, DONG S M, WANG Z, et al. Fabrication and Properties of 3-D Cf/ZrC-SiC Composites Via In-situ Reaction[J]. Ceramic International, 2014, 40(1): 2483-2488.
- [20] LI Q G, DONG S M, WANG Z, et al. Microstructures and Mechanical Properties of 3D 4-directional C<sub>f</sub>/ZrC-SiC Composites Using ZrC Precursor and Polycarbosilane[J]. Materials Science and Engineering B, 2013, 178(18): 1186-1190.
- [21] LI Q G, ZHOU H J, DONG S M, et al. Fabrication of a ZrC-SiC Matrix for Ceramic Matrix Composites and Its Properties[J]. Ceramic International, 2012, 38(5): 4379-4384.

- [22] WANG X F, LIU J C, HOU F, et al. Synthesis of ZrC-SiC Powders from Hybrid Liquid Precursors with Improved Oxidation Resistance[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(1): 197-204.
- [23] WU H T, ZHANG W G, ZHANG J H. Pyrolysis Synthesis and Microstructure of Zirconium Carbide from New Preceramic Polymers[J]. Ceramic International, 2014, 40(4): 5967-5972.
- [24] LI H B, ZHANG L T, CHENG L F, et al. Polymer-ceramic Conversion of a Highly Branched Liquid Polycarbosilane for Silicon-carbide-based Ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(8): 2806-2811.
- [25] LI K Z, XIE J, FU Q G, et al. Effects of Porous C/C Density on the densification Behavior and Ablation Property of C/C-ZrC-SiC Composites[J]. Carbon, 2013, 57: 161-168.
- [26] XIE J, LI K Z, LI H J, et al. Ablation Behavior and Mechanism of C/C-ZrC-SiC Composites under an Oxyacetylene Torch at 3000 °C[J]. Ceramics International, 2013, 39(4): 4171-4178.
- [27] JIA Y J, YAO X Y, SUN J J, et al. Effect of ZrC Particle Size on the Ablation Resistance of C/C-ZrC-SiC Composites[J]. Materials & Design, 2017, 129: 15-25.
- [28] WANG Y G, ZHU X J, ZHANG L T, et al. C/C-SiC-ZrC Composites Fabricated by Reactive Melt Infiltration with Si0.87Zr0.13 Alloy[J]. Ceramic International, 2012, 38(5): 4337-4343.
- [29] LIU C X, CAO L X, CHEN J X, et al. Microstructure and Ablation Behavior of SiC coated C/C-SiC-ZrC Composites Prepared by a Hybrid Infiltration Process[J]. Carbon, 2013, 65: 196-205.