

文章编号: 1007-8827(2018)05-0434-08

## 稀土镧催化热解二甲苯制备炭/炭 复合材料的烧蚀与氧化性能

邓海亮<sup>1,2</sup>, 郑金煌<sup>3</sup>, 曹军宁<sup>3</sup>, 姚冬梅<sup>3</sup>, 崔红<sup>3</sup>, 张晓虎<sup>1,3</sup>, 苏红<sup>3</sup>

(1. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002;

2. 安徽工业大学 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;

3. 西安航天复合材料研究所, 陕西 西安 710025)

**摘要:** 采用薄膜沸腾(CVI)法,以LaCl<sub>3</sub>催化热解二甲苯、浸渍树脂及热处理后获得密度为1.72~1.73 g/cm<sup>3</sup>的炭/炭(C/C)复合材料。应用氧-乙炔火焰和静态空气氧化法测试材料的烧蚀与氧化性能,XRD、SEM研究烧蚀及氧化后产物相组成与形貌。结果表明,随着催化剂含量由0升高至15 wt%,材料的烧蚀和氧化失重率先减小后增大。高温氧化环境中表面形成的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层可减缓材料的氧化,催化生长的纳米丝状碳增强了基体抗剥蚀能力,使得催化剂添加后材料的烧蚀和氧化性能较未添加时分别降低7.6%~15.2%和10.7%~20.0%,氧化失重率减少17.7%~38.5%。催化剂含量为6 wt%和10 wt%下材料的性能较佳;含量超过10 wt%后,基体中各向同性结构热解炭较厚,导致材料抗烧蚀与氧化性能降低。热处理温度由1 800 ℃升高至2 250 ℃时,材料的抗烧蚀氧化性能提高。

**关键词:** C/C复合材料;稀土镧;烧蚀;氧化

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

收稿日期: 2018-07-25; 修回日期: 2018-09-29

基金项目:国家自然科学基金(51202233);装备预研基金(9140A12060514HT43190)。

通讯作者:邓海亮,博士,教授. E-mail: dhl221@126.com

## Ablation and oxidation resistance properties of C/C composites densified by xylene pyrocarbon using LaCl<sub>3</sub> as a catalyst and resin carbon

DENG Hai-liang<sup>1,2</sup>, ZHENG Jin-huang<sup>3</sup>, CAO Jun-ning<sup>3</sup>, YAO Dong-mei<sup>3</sup>,  
CUI Hong<sup>3</sup>, ZHANG Xiao-hu<sup>1,3</sup>, SU Hong<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China;

Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education,

Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China;

3. Xi'an Aerospace Composite Research Institute, Xi'an 710025, China)

**Abstract:** Carbon/carbon composites with densities of 1.72-1.73 g/cm<sup>3</sup> were prepared by densification with pyrocarbon produced from xylene using a LaCl<sub>3</sub>-catalyzed film boiling chemical vapor infiltration method, followed by resin impregnation, carbonization and graphitization. The ablation and oxidation resistance of the composites were respectively tested by an oxyacetylene torch and air oxidation methods. The phase composition and morphology of the ablated and oxidized surfaces were studied by XRD and SEM, respectively. Results show that the ablation rate and oxidation loss exhibit minima at catalyst contents from 0 to 15 wt%. During the ablation and oxidation, the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film formed from La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxidation protects the composites from further oxidation. Catalytically-formed carbon nanofilaments prevent mechanical separation of the carbon fibers from the matrix. As a result, mass ablation and volume ablation rates and the weight loss of the composites due to oxidation are decreased by 7.6%-15.2%, 10.7%-20.0% and 17.7%-38.5%, respectively compared with those formed without the catalyst. The composites produced at catalyst contents of 6 and 10 wt% have higher ablation and oxidation resistance than samples with 0, 3 and 15 wt% contents. Both the thicker isotropic pyrocarbon when the catalyst content is more than 10 wt% and the lower fraction of carbon nanofilaments when the catalyst content is less than 6 wt% are unfavorable for the improvement of the ablation and oxidation resistance properties. The ablation and oxidation resistance of the composites are improved by graphitization from 1 800 ℃ to 2 250 ℃.

**Key words:** Carbon/carbon composites; Rare earth La; Ablation; Oxidation

**Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (51202233); Equipment Advanced Research Foundation of China (9140A12060514HT43190).

Author introduction: DENG Hai-liang, Ph. D., Professor. E-mail: dhl221@126.com

## 1 前言

炭/炭(C/C)复合材料因密度低、比强度高、耐烧蚀、高温力学性能优异等特性成为火箭喷管与再入空间飞行器隔热系统的首选材料,其中良好的耐烧蚀性能是该材料应用的关键<sup>[1,2]</sup>。C/C复合材料的烧蚀主要涉及热化学侵蚀与机械剥蚀,即炭的氧化、升华及局部剥落。基体改性是提高材料烧蚀性能的重要途径之一,原理在于利用难熔金属化合物烧蚀高温下形成的氧化物膜减弱热化学侵蚀<sup>[2,3]</sup>。然而,基体改性往往伴随着材料力学性能的降低,即在获得较好耐热化学侵蚀的同时损害抗机械剥蚀能力<sup>[4,5]</sup>,限制了耐烧蚀性能的提升。

纳米丝状碳(NFC)拥有超高的强度,作为辅助增强相添加或生长于C/C复合材料,可以诱导粗糙层(RL)结构热解炭(PyC)的沉积、增强基体及改善纤维/基体的界面结合,进而提高材料的力学、导热与耐磨等性能<sup>[6-9]</sup>,降低机械剥蚀。催化化学气相渗透(CVI)是NFC增强C/C复合材料的重要制备技术,但该方法常用的过渡族金属催化剂及其碳化物熔点偏低,高温热处理或烧蚀高温下易熔而破坏基体的结构,无法延缓热化学侵蚀沿界面沿纤维和基体方向推进,不利于材料的耐烧蚀性能提升。稀土元素独特的物理化学性质,笔者以 $\text{LaCl}_3$ 为催化剂热解二甲苯快速制备出NFC增强的C/C复合材料。研究表明,稀土化合物颗粒及原位生长NFC显著提高了材料的力学性能,并使材料在较低热处理温度下具有高石墨化度和热导率、稳定的摩擦系数及低的磨损<sup>[10]</sup>。与常用的抗烧蚀剂 $\text{ZrC}$ (熔点 $3\,540\text{ }^\circ\text{C}$ )相比, $\text{LaCl}_3$ 的熔点( $2\,360\text{ }^\circ\text{C}$ )虽然偏低,但在氧化环境中极易消耗氧而生成高熔点 $\text{La}_2\text{O}_3$ ( $2\,310\text{ }^\circ\text{C}$ ),可能具有与 $\text{ZrO}_2$ (熔点 $2\,680\text{ }^\circ\text{C}$ )相似的作用。为了探究稀土催化制备C/C复合材料的特性,笔者重点研究 $\text{LaCl}_3$ 含量及热处理对材料烧蚀与氧化性能的影响,并分析烧蚀和氧化机制。

## 2 实验

### 2.1 材料制备

以聚丙烯腈基炭纤维针刺毡为预制体,初始密度约 $0.55\text{ g/cm}^3$ ,尺寸为 $\Phi 130\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 。该预制体由长纤维无纬布与短纤维网胎交替叠层,相邻无纬布层按 $0^\circ/90^\circ$ 排布,叠层方向针刺形成准三维结构。前

驱体二甲苯( $\text{C}_8\text{H}_{10}$ )的纯度大于99.0%。氯化镧用作催化剂,其为含水化合物, $\text{LaCl}_3$ 含量大于45.0%。

将氯化镧溶于乙醇,应用超声波震荡与电泳沉积耦合的方法分散于纤维表面,干燥后获得 $\text{LaCl}_3$ 质量分数分别为0.3%、6%、10%、15%的预制体。将预制体置于薄膜沸腾CVI炉,在 $1\,000\sim 1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积40~45 h密度达 $1.67\sim 1.72\text{ g/cm}^3$ 。随后浸渍树脂及高温处理得到密度 $1.72\sim 1.73\text{ g/cm}^3$ 的C/C复合材料。薄膜沸腾CVI炉结构及工艺过程见文献<sup>[6,13]</sup>。

### 2.2 测试方法

应用Leica DLMP型激光显微镜研究材料的显微结构,应用Panalytical X'Pert PRO MPD型X射线衍射仪(XRD)分析材料晶体参数、烧蚀及氧化后的物相组成,并按式(1)计算石墨化度(g)。在CMT 5304-30 kN型万能试验机上测试材料的三点弯曲强度( $\sigma_f$ )与层间剪切强度(LSS),试样的尺寸及测试方法见文献<sup>[14]</sup>。应用ZEISS JSM-6460型扫描电镜(SEM)观察试样烧蚀和氧化表面的形貌,能谱仪(EDS)分析局部位置的化学组成。

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $d_{002}$ 为(002)晶面的层间距(nm),0.3440和0.3354分别为完全未石墨化炭和理想石墨晶体的层间距(nm)。

材料的烧蚀性能应用氧-乙炔火焰测定,依据烧蚀前后试样的质量和最大厚度变化计算质量与线烧蚀率。烧蚀试样的尺寸为 $\Phi 29.5\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。烧蚀枪喷嘴直径2 mm,其距试样初始表面10 mm。测试时氧气压力为0.40 MPa,流量0.42 L/s,乙炔压力为0.095 MPa,流量0.31 L/s,火焰射流方向与材料针刺方向一致,烧蚀时间120 s,应用红外双色测温仪测定试样烧蚀中心表面的温度。将边长为20 mm的立方体试样置于温度为 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉内,每隔0.5 h取出试样并称重,以氧化损失的质量分数评价材料在静态空气中的氧化性能。

## 3 结果与讨论

### 3.1 基本特性

不同催化剂含量下材料的特性见表1。含量为0 wt%和3 wt%时,纤维周围的基体主要为RL结构PyC,3 wt%下基体内出现NFC;含量增至6 wt%

后, NFC 增多, 但催化剂表面积碳及气相形核导致纤维表面出现一层各向同性 (ISO) 结构 PyC, 外层为 RL 结构, 高催化剂含量下 ISO 层较厚, 稀土化合物呈颗粒状镶嵌于基体及其与纤维界面<sup>[10-12]</sup>。材料经 CVI 致密后的密度接近最终值, 故 PyC 层外侧的树脂炭较少。随着催化剂含量的升高, 材料的石墨化度、弯曲和层间剪切强度先增大后减小, 6 wt% 下数值较高。添加催化剂后石墨化度增大与稀土产生催化石墨化有关; 含量超过 10 wt% 后, 石墨化度减小归因于基体中较厚的难石墨化 ISO 结构 PyC。NFC 对基体的增强及裂纹在稀土颗粒处的偏转是材料力学性能提高的重要原因<sup>[11]</sup>。随着热处理温度的升高, 石墨化度增大而力学性能降低。材料的

致密化特性、微观结构与力学性能详见文献<sup>[10,11]</sup>。

### 3.2 烧蚀性能

图 1 为材料的质量与线烧蚀率变化。催化剂含量由 0 增大至 15 wt% 时, 烧蚀率先减小后增大。较低热处理温度下, 催化制备材料的质量与线烧蚀率较未添加时分别降低 7.6% ~ 15.2% 和 10.7% ~ 20.0%。热处理温度升高至 2 250 °C 后, 质量与线烧蚀率较 1 800 °C 时降低 8.5% ~ 11.1% 和 9.6% ~ 13.8%; 进一步提高温度至 2 500 °C, 烧蚀率略微增大。催化剂含量 6 wt% 和 10 wt% 下材料的烧蚀率相近且较低, 2 250 °C 处理后质量烧蚀率约为 6.1 mg/s 和 23.1 mg/s。

表 1 不同催化剂含量下材料的基体结构、物理力学性能

Table 1 Matrix microstructure, physical and mechanical properties of the composites prepared at different catalyst contents.

LaCl <sub>3</sub> content / wt%	Density / g·cm <sup>-3</sup>	PyC texture	Treatment temperature / °C	ρ / g·cm <sup>-3</sup>	σ <sub>c</sub> / MPa	ILSS / MPa
0	1.68/1.72	RL	1800	20.1	173.5±14.5	23.5±3.0
			2250	39.7	145.3±13.5	19.2±2.5
3	1.72/1.73	RL	1800	28.0	206.5±15.3	32.4±2.7
			2250	67.4	171.5±14.7	25.8±2.5
6	1.71/1.73	RL+ISO	1800	33.5	125.5±15.5	-
			2250	60.4	227.7±15.8	36.6±3.0
10	1.69/1.72	RL+ISO	1800	26.5	193.2±15.6	28.7±2.7
			2250	49.3	212.4±16.3	33.2±2.8
15	1.67/1.72	RL+ISO	1800	63.5	165.4±15.1	24.5±2.0
			2250	25.1	132.6±14.6	-
15	1.67/1.72	RL+ISO	1800	25.1	189.7±14.0	27.1±3.0
			2250	42.6	149.0±15.0	20.9±2.6

Note: the left and right values of the symbol ‘/’ denote the density after CVI densification and the final density of the composites, respectively.

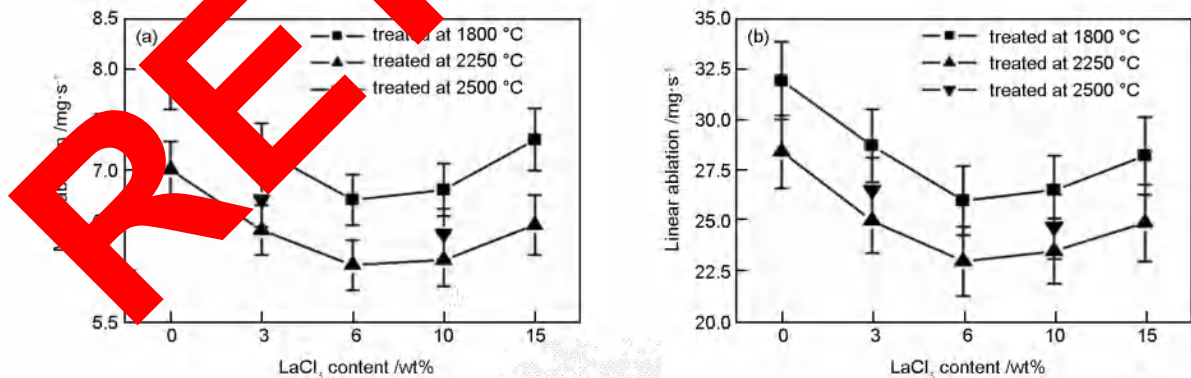


图 1 不同 LaCl<sub>3</sub> 含量下材料的烧蚀性能: (a) 质量烧蚀率, (b) 线烧蚀率

Fig. 1 Ablation properties of the composites produced at different LaCl<sub>3</sub> contents: (a) mass ablation rate and (b) linear ablation rate.

图 2 为材料烧蚀面中心的 SEM 形貌。烧蚀表面可以看出垂直方向的针刺纤维和平行方向叠层纤维。由于纤维/基体界面的缺陷多, 易成为氧化活性点, 导致该部位在烧蚀气流氧化及冲刷下形成孔隙, 纤维头部呈锥形; 叠层纤维与火焰垂直, 烧蚀表现为

PyC 沿界面的氧化和剥落及纤维局部优先烧蚀变细。催化剂含量为 0 时, 纤维/基体界面的孔隙较大 (图 2a)。含量升高至 6 wt% 时, 界面孔隙减小, 纤维表面及界面孔隙覆盖有含 La、O 元素的丝状和颗粒状物质 (图 2b 和 2c)。XRD 分析表明, 该丝状和

颗粒状物为  $\text{LaC}_2$  氧化生成的  $\text{La}_2\text{O}_3$  (图 3a 和 3b)。烧蚀环境中丝状结构的形成可能遵循氧化物辅助生长机理, 即  $\text{La}_2\text{O}_3$  液滴粘附在烧蚀区成为形核位置, 随着 La 和 O 原子的不断融入, 液滴达到过饱和而析出固态  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 固-液界面沿一定晶面方向推移而

生长丝状结构<sup>[14,15]</sup>, 并在顶端形成  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒。含量为 10 wt% 时,  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒增多, 叠层纤维局部被  $\text{La}_2\text{O}_3$  覆盖(图 2d), 减弱了氧在材料内部的扩散与侵蚀, 使界面孔隙进一步减小。含量为 15 wt% 时, 界面孔隙及  $\text{La}_2\text{O}_3$  颗粒增大。

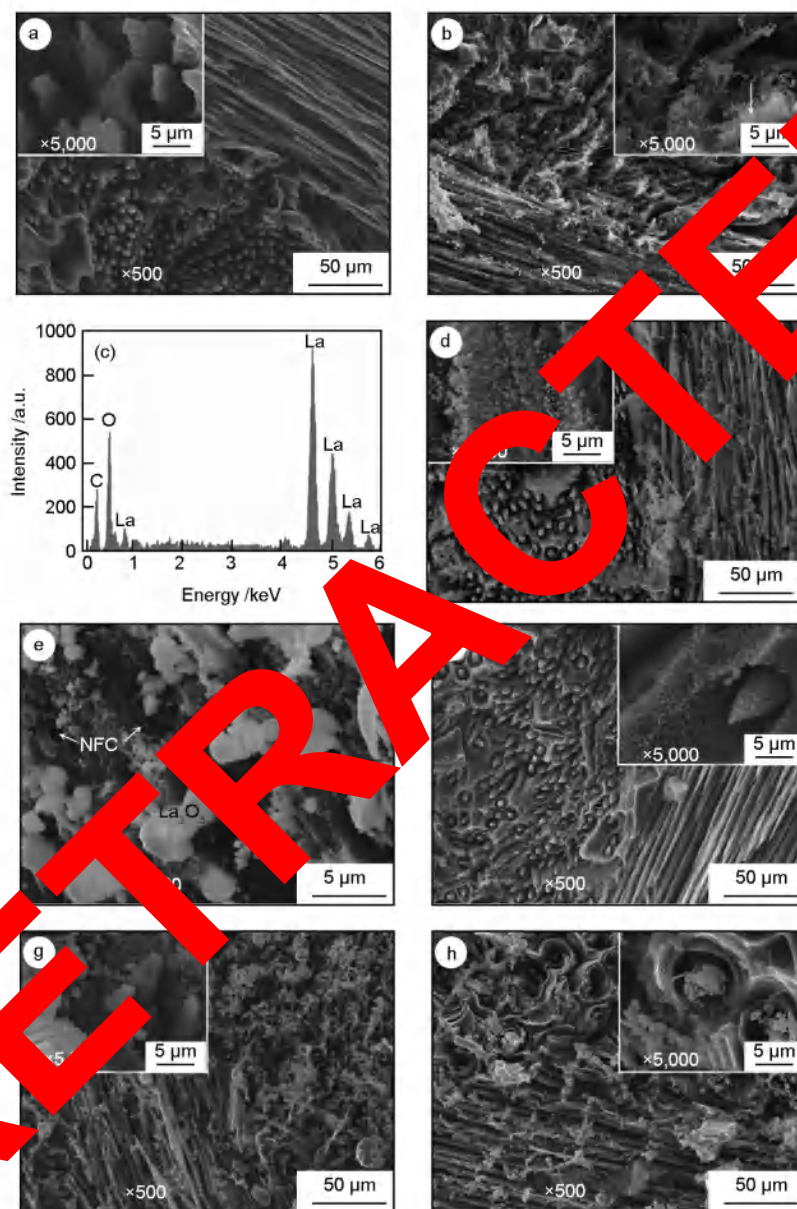


图2 不同  $\text{LaCl}_3$  含量下材料烧蚀面中心的 SEM 形貌:(a)0 wt%, (b, c)6 wt%, (d-f)10 wt%, (g, h)15 wt%; (c)为(b)中箭头所指相的 EDS 图, (f)和(h)的处理温度分别为 2 500 °C 和 2 250 °C, 其它为 1 800 °C

Fig. 2 SEM micrographs of ablation center for the composites prepared at  $\text{LaCl}_3$  content of (a) 0 wt%, (b, c) 6 wt%, (d-f) 10 wt%, (g, h) 15 wt%; (c) EDS result of the particle denoted by an arrow in Fig. 2b; the treatment temperature is 1 800 °C except for Fig. 2f treated at 2 500 °C and Fig. 2h treated at 2 250 °C.

在催化制备的 C/C 复合材料中, NFC 主要生长于纤维/基体界面及其附近的基体<sup>[11]</sup>。但界面在烧蚀环境下易形成孔隙, 并覆盖有丝状和颗粒状

$\text{La}_2\text{O}_3$ , 故很难观察到 NFC。从图 2e 可知, 未完全烧蚀的基体内发现 NFC, 说明其具有降低基体剥蚀的作用。由图 2e 和 2g 可知, 大颗粒  $\text{La}_2\text{O}_3$  呈层片状结

构,易分层和剥落,且高催化剂含量下缺陷高、强度低的 ISO 结构 PyC 较厚,在烧蚀气流中易产生氧化和剥蚀,致使含量为 15 wt% 时界面孔隙增大,烧蚀率升高。热处理温度升高至 2 250 °C 时,材料的石墨化度增大,意味着结构缺陷和氧化活性点减少,界面孔隙相应减小(图 2h),质量和线烧蚀率降低。热处理温度增至 2 500 °C 后,尽管材料的石墨化度得到提升,但 LaC<sub>2</sub> 的熔融流失导致其在材料表层的含量降低(图 3a),不利于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面层的形成及界面孔隙减小(图 2f),加之材料强度的衰减降低了抗机械剥蚀能力,因而烧蚀率较 2 250 °C 时增大。

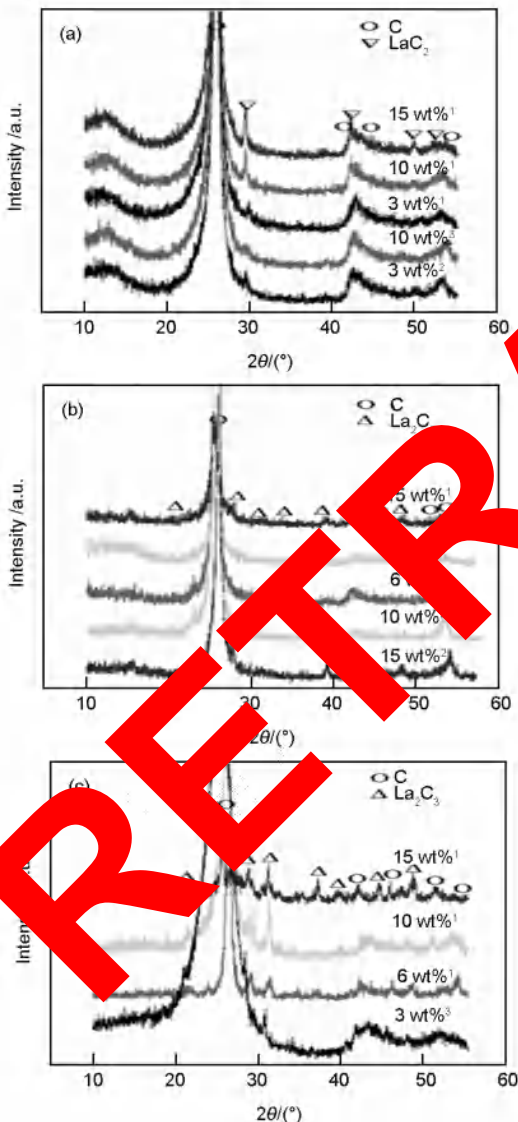


图 3 不同 LaCl<sub>3</sub> 含量下材料的 XRD 图谱:

(a) 实验前, (b) 烧蚀后和 (c) 氧化后,

上标 1, 2 和 3 分别指 1 800, 2 250 及 2 500 °C 处理后的结果

Fig. 3 XRD patterns of the composites prepared at different

LaCl<sub>3</sub> contents: (a) pre-experiments, (b) after ablation,

(c) after oxidation; the superscripts 1, 2, and 3 denote the treatment temperatures 1 800, 2 250 and 2 500 °C, respectively.

### 3.3 氧化性能

图 4 为材料的氧化失重曲线。随着催化剂含量的升高,材料的氧化失重率先减小后增大,并与氧化时间呈近似线性关系。添加催化剂改善了材料的抗氧化性能,1 800 °C 热处理条件下氧化 4.5 h 的失重率较未添加时降低 17.7% ~ 38.5%。热处理温度提高至 2 250 °C 时,氧化失重率降低,含量 0 和 10 wt% 下的失重率分别减小 8.0% 和 1%。催化剂含量为 10 wt% 时,材料抗氧化性能提高,氧化 4.5 h 的失重率为 23.7% (处理温度 2 250 °C)。

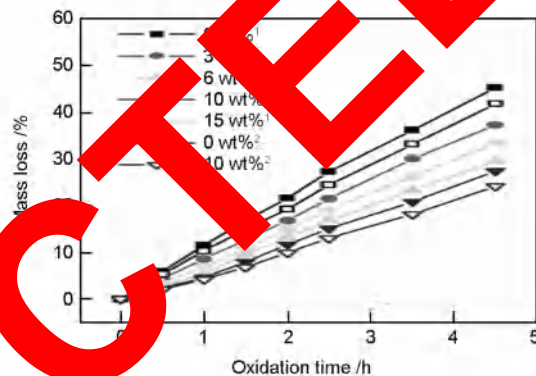


图 4 不同 LaCl<sub>3</sub> 含量下材料的氧化失重曲线,

1 和 2 分别指 1 800 °C 与 2 250 °C 处理后的结果

Fig. 4 Oxidation loss of the composites prepared at different LaCl<sub>3</sub> contents, in which the superscripts 1 and 2 denote the treatment temperatures at 1 800 and 2 250 °C, respectively.

图 5 为材料氧化 4.5 h 后的 SEM 形貌。催化剂含量为 0 时,针刺纤维/基体界面氧化形成大量孔隙,叠层纤维因本身及基体的氧化而粗细不均,基体出现较多的氧化凹坑(图 5a)。含量为 3 wt% 时,氧化表面形成一层主要含 C 元素的丝状物质(图 5b 和 5c),即原位生长的 NFC,其顶端存在催化剂颗粒,说明 NFC 在薄膜沸腾 CVI 大的热梯度和反应物浓度梯度驱动下按顶端模式生长<sup>[6]</sup>;氧化表面出现颗粒状 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。含量升高至 6 wt% 后,表面被颗粒状和丝状 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 覆盖(图 5d、5e 和 3c),可延缓氧沿纤维/基体界面的扩散,降低氧化。丝状结构 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形成可能归因于其粘附在 NFC 表面及氧化物辅助生长机理。催化剂含量提高至 10 wt% 时,颗粒状和丝状 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增多(图 5f),材料的氧化失重率较小。但由于该层较疏松,且 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒呈现层片状结构,可能产生分层脱落,因此可应用 SiO<sub>2</sub> 等与之形成结合紧密的玻璃层,以进一步提升材料的抗氧化性能。含量提高至 15 wt% 时,材料中结构缺陷多、抗氧化能力差的 ISO 结构 PyC 较厚,导致氧化

失重率增大。热处理温度升至 2 250 °C 后,材料抗氧化性能提高与其石墨化度增大、结构缺陷和氧化

活性点减少有关。

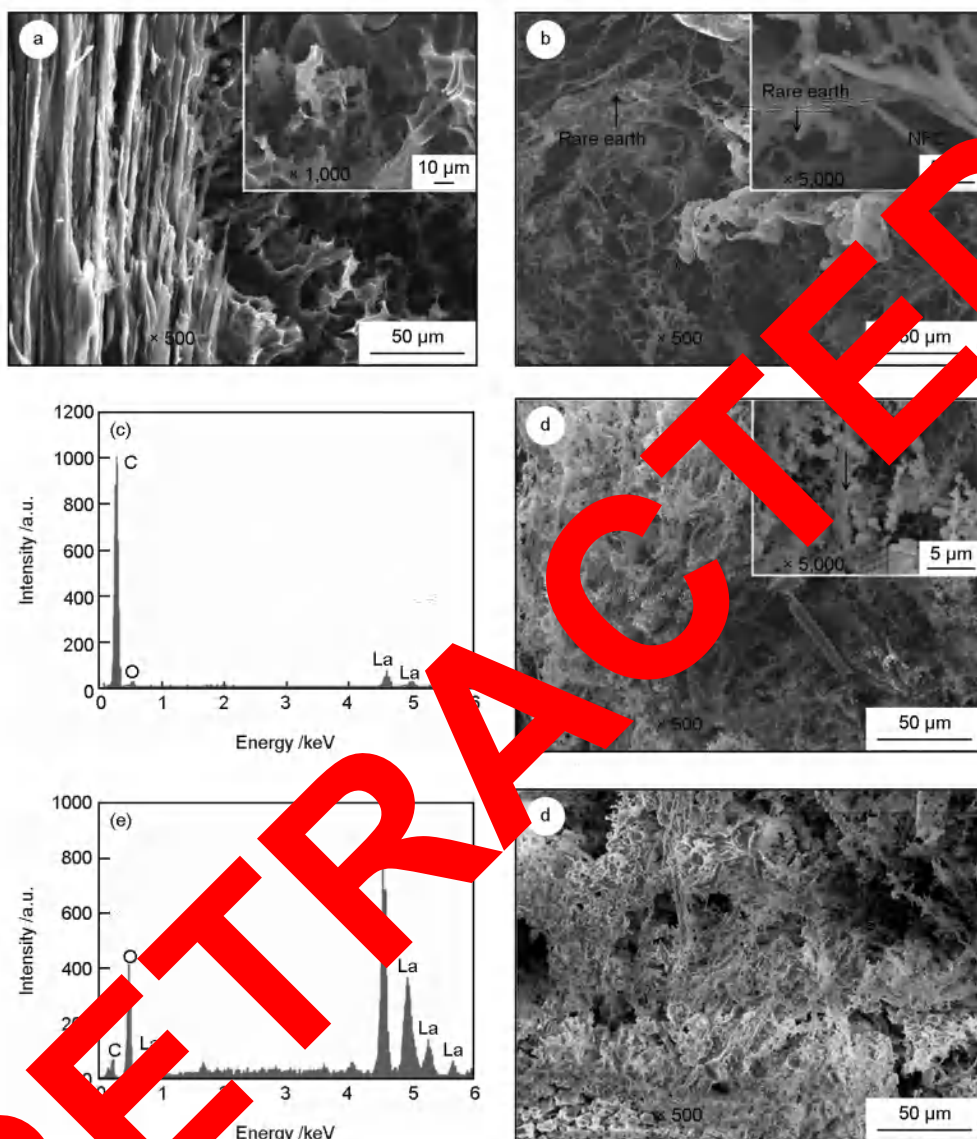


图 5 不同 LaCl<sub>3</sub> 含量下材料氧化 4.5 h 后的 SEM 形貌:(a)0 wt% ,(b, c)3 wt% ,(d, e)6 wt% ,(f)10 wt% ; (c)和(e)分别为(b)中 NFC 及 d 中箭头所指相的 EDS 图;热处理温度为 1 800 °C  
 Fig. 5 SEM morphology of the composites produced at different LaCl<sub>3</sub> contents after 4.5 h oxidation; (a) 0 wt% , (b, c) 3 wt% , (d, e) 6 wt% , and (f) 10 wt% ; (c, e) are the EDS results of NFC in Fig. 5b and white phase denoted by an arrow in Fig. 5d, respectively; the treatment temperature is 1 800 °C.

### 3.4 烧蚀与氧化行为

C/C 复合材料的烧蚀主要涉及热化学侵蚀与机械剥蚀<sup>[2]</sup>。热化学侵蚀指高温气流下材料表面的氧化和升华,其中氧化主要产生于界面等缺陷部位,使基体厚度减小,纤维变细且头部呈锥形;机械

剥蚀为烧蚀气流冲刷及热应力作用下材料表面的颗粒状或块状剥落。从图 6 可以看出,烧蚀面中心的最高温度随着催化剂含量的升高而降低,并低于炭升华温度,说明氧化为热化学侵蚀的主要形式。

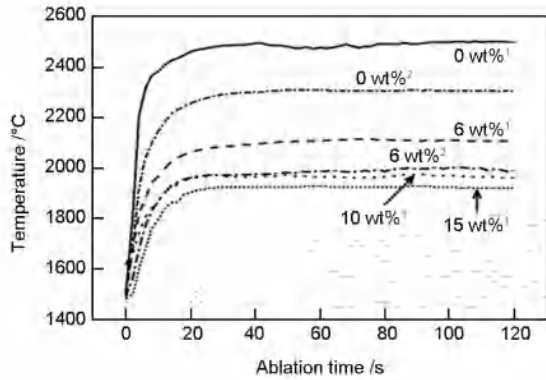
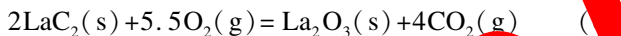
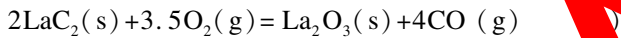
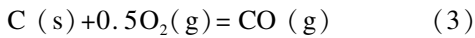
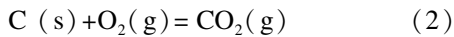


图 6 不同 LaCl<sub>3</sub> 含量下材料烧蚀面中心的温度, 1 和 2 分别指热处理温度 1 800 °C 与 2 250 °C

Fig. 6 Temperatures of ablation center for the composites prepared at different LaCl<sub>3</sub> contents; the superscripts 1 and 2 denote the treatment temperatures at 1 800 and 2 250 °C, respectively.

基于烧蚀和氧化面的物相组成(图 3), 添加稀土镧制备的材料主要发生如下氧化反应:



根据文献[16]所列的热力学数据, 得到上述反应吉布斯自由能与温度的关系如图 7 可以看出, LaC<sub>2</sub> 氧化生成 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的自由能远小于 C 氧化生成 CO 或 CO<sub>2</sub> 的自由能, 意味着材料表面的 LaC<sub>2</sub> 在氧化气氛中将消耗部分 O<sub>2</sub> 而优先生成 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 延缓了材料的氧化及 O<sub>2</sub> 物质沿 LaC<sub>2</sub>/基体界面的扩散, 使界面孔隙相对未添加催化剂时减小, 加之 NFC 和丝状结构 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有增强材料表层及提高基体抗机械剥蚀能力的作用, 因此材料的抗烧蚀性能提

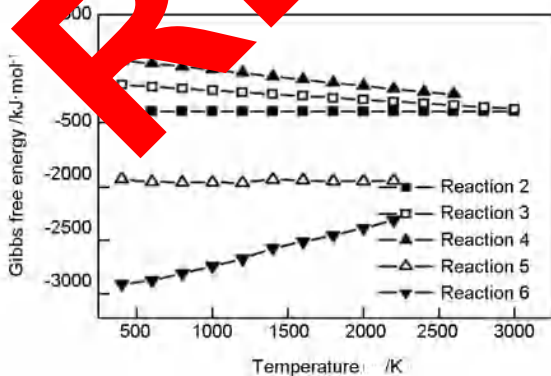


图 7 烧蚀过程中各反应 Gibbs 自由能变化与温度的关系

Fig. 7 Gibbs free energy as a function of temperature for the reactions in ablation testing of the composites.

升。由反应(5)和(6)可知, LaC<sub>2</sub> 氧化生成 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, 反应式中固相质量不变, 说明材料抗氧化性能的提升主要源于丝状和颗粒状 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面层减弱了氧沿界面的扩散与侵蚀。

烧蚀过程中, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面层不仅可以减缓材料的氧化, 而且具有一定的隔热效果<sup>[17]</sup>, 阻碍热量从材料表面向内部传递。此外, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒呈层片状结构, 其被烧蚀气流冲刷飞溅出材料表面, 从而具有与 Cu 相似的“发汗冷却”作用, 这可能是低催化剂含量下烧蚀面温度较低的原因。由于氧化速率与温度呈正向关系, 烧蚀面二次表面温度升高有利于减弱材料的氧化, 提升抗烧蚀性能。对比图 1a 和 4 可知, 添加催化剂材料氧化速率的降低幅度小于氧化失重率, 这主要是由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层在烧蚀气流冲刷下产生的机械剥蚀。

#### 4 结论

随着催化剂 LaCl<sub>3</sub> 含量由 0 升高至 15 wt%, 材料的抗烧蚀氧化失重率先减小后增大。添加催化剂明显改善了材料的抗烧蚀氧化性能, 质量和线烧蚀率分别较未添加时分别降低 7.6% ~ 15.2% 和 10.7% ~ 20.0%, 氧化 4.5 h 的失重率减少 17.7% ~ 38.5%。在高温氧化环境中, LaC<sub>2</sub> 优先氧化形成丝状和颗粒状 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面层是材料抗烧蚀氧化性能提升的重要原因; 原位生长的 NFC 增强了基体抗剥蚀能力, 有利于材料耐烧蚀性能的提升。

热处理温度由 1 800 °C 提高至 2 250 °C 时, 材料的抗烧蚀氧化性能升高, 质量与线烧蚀率分别降低 8.5% ~ 11.6% 和 9.6% ~ 13.8%; 继续升高处理温度至 2 500 °C, 则抗烧蚀性能降低。催化剂含量 6 wt% 和 10 wt% 下材料性能较高, 2 250 °C 处理后质量与线烧蚀率为 6.1 mg/s 和 23.0 μm/s, 含量 10 wt% 下氧化 4.5 h 的失重率约 23.7%。含量超过 10 wt% 后, 基体中较厚的 ISO 结构 PyC 导致材料的抗烧蚀氧化性能降低。

#### 参考文献

[1] 苏君明, 周绍建, 李瑞珍, 等. 工程应用 C/C 复合材料的性能分析与展望[J]. 新型炭材料, 2015, 30(4): 106-114. (SU Jun-ming, ZHOU Shao-jian, LI Rui-zhen, et al. A review of carbon-carbon composites for engineering applications [J]. New Carbon Materials, 2015, 30(4): 106-114.)

[2] 付前刚, 张佳平, 李贺军. 抗烧蚀 C/C 复合材料研究进展[J]. 新型炭材料, 2015, 30(2): 97-105. (FU Qian-gang, ZHANG Jia-ping, LI He-jun. Advances in the

- ablation resistance of C/C composites [J]. *New Carbon Materials*, 2015, 30 (2): 97-105. )
- [3] Zeng Y, Xiong X, Li G D, et al. Microstructure and ablation behavior of carbon/carbon composites infiltrated with Zr-Ti [J]. *Carbon*, 2013, 54: 300-309.
- [4] Li K Z, Xie J, Fu Q G, et al. Effect of porous C/C density on the densification behavior and ablation property of C/C-ZrC-SiC composites [J]. *Carbon*, 2013, 57: 161-168.
- [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] Li K Z, Deng H L, Cui H, et al. Floating catalyst chemical vapor infiltration of nanofilamentous carbon reinforced carbon/carbon composites -Densification behavior and matrix microstructure [J]. *Carbon*, 2014, 75: 353-365.
- [7] Xiao P, Lu X, Liu Y, et al. Effect of in situ grown carbon nanotubes on the structure and mechanical properties of unidirectional carbon/carbon composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(7-8): 319-323.
- [8] Li J S, Luo R Y, Yan Y. Effect of carbon nanofibers on the infiltration and thermal conductivity of carbon/carbon composites [J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46(9): 1437-1442.
- [9] 卢雪峰, 肖鹏. 纳米碳纤维改性对 C/C 复合材料摩擦磨损的影响[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(1): 55-61. (LU Xue-feng, XIAO Peng. Effect of carbon nanofiber modification on the tribological properties of C/C composites [J]. *New Carbon Materials*, 2016, 31(1): 55-61.)
- [10] Li K Z, Deng H L, Li H J, et al. Microstructure and mechanical properties of carbon/carbon composites infiltrated with Zr-Ti [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 529(1): 177-183.
- [11] 邓海亮, 郑金煌, 殷忠, 等. 稀土镧催化热解二甲苯制备 C/C 复合材料及其微观结构与力学性能[J]. *新型炭材料*, 2016, 31(5): 510-517. (DENG Hai-liang, ZHENG Jin-huang, YIN Zhong-yi, et al. Microstructure and mechanical properties of C/C composites densified from xylene pyrolysis using rare earth La as catalyst [J]. *New Carbon Materials*, 2016, 31(5): 510-517.)
- [12] Deng H L, Li K Z, Cui H, et al. Floating catalyst chemical vapor infiltration of nanofilamentous carbon reinforced carbon/carbon composites-Tribological behavior and wear mechanism [J]. *Tribology International*, 2018, 121: 231-240.
- [13] 邓海亮, 李克智, 李贺军, 等. 薄膜催化双热源加热法制备 C/C 复合材料及其致密化性能[J]. *新型炭材料*, 2013, 28(6): 442-447. (DENG Hai-liang, LI Ke-zhi, LI He-jun, et al. Densification of C/C composites using thin film boiling chemical vapor infiltration with two heaters [J]. *New Carbon Materials*, 2013, 28(6): 442-447.)
- [14] Yang X, Wang Q Z, Sun M, et al. Resistance to oxidation and ablation of SiC coating on graphite prepared by chemical vapor reaction [J]. *Corrosion Science*, 2013, 75: 16-27.
- [15] 叶大伦, 殷建华, 李贺军, 等. Growth mechanism of silica nanowires without a metal catalyst via oxyacetylene torch ablation [J]. *Materials Letters*, 2012, 74: 118-120.
- [16] 叶大伦, 殷建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 175-730. (YE Da-lun, HU Jian-hua. Handbook of Practicality Inorganic Thermodynamics [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 175-730.)
- [17] 杨鑫, 苏哲安, 黄启忠, 等. C/C-ZrC 复合材料高温氧乙炔焰烧蚀性能及机理研究[J]. *中国材料进展*, 2011, 30(11): 32-38. (YANG Xin, SU Zhe-an, HUANG Qi-zhong, et al. Ablation behavior and mechanism of C/C-ZrC composites under oxyacetylene torch flame [J]. *Materials China*, 2011, 30(11): 32-38.)